(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118946615 A
(43)申请公布日 2024.11.12

(21)申请号 202380028884.9
(22)申请日 2023.02.13
(30)优先权数据
63/324178 2022.03.28 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/012907 2023.02.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/191962 EN 2023.10.05
(71)申请人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
申请人 美国陶氏有机硅公司
(72)发明人 A·沙 李占杰 J·苏尔
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08G 77/12(2006.01)
C08G 77/20(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

快速低温固化可模塑有机硅组合物

(57)摘要

一种两部分可固化有机硅组合物,其含有作为单独部分的:(a)第一部分,其具有作为第一部分预混物的氢化硅烷化反应产物的烯基官能化预聚物,该第一部分预混物含有铂氢化硅烷化催化剂、烯基官能化线性聚有机硅氧烷、烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷和线性SiH官能化增链剂;和(b)第二部分,其具有线性烯基官能化聚有机硅氧烷、树脂状烯基官能化聚有机硅氧烷、树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂和氢化硅烷化固化抑制剂;其中烯基官能化和SiH官能化组分存在于该两部分可固化有机硅组合物中以便提供1.4或更小的SiH/C=C比;并且其中该组合物含有6重量百万分率或更少的铂和0.01重量百分比或更多的氢化硅烷化固化抑制剂,其中浓度基于该第一部分和该第二部分的组合重量。

CN 118946615 A

1.一种两部分可固化有机硅组合物,包含作为单独部分的:

(a)第一部分,其包含作为第一部分预混物的氢化硅烷化反应产物的烯基官能化预聚物,所述第一部分预混物包含:

i.铂氢化硅烷化催化剂,

ii.烯基官能化线性聚有机硅氧烷,

iii.烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷,以及

iv.线性SiH官能化增链剂,其每分子具有平均2个SiH基团,并且当具有100或更大的DP时以0.25重量百分比或更大并且同时5重量百分比或更小的浓度存在,并且当具有小于100的DP时以小于5重量百分比的浓度存在,其中重量百分比相对于第一部分和第二部分的组合重量;和

(b)第二部分,其包含:

i.线性烯基官能化聚有机硅氧烷;

ii.树脂状烯基官能化聚有机硅氧烷;

iii.树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂;和

iv.氢化硅烷化固化抑制剂;

其中烯基官能化组分和SiH官能化组分存在于所述两部分可固化有机硅组合物中,以便提供1.4或更小的所述两部分可固化有机硅组合物的SiH/C=C比;并且

其中所述组合物含有6重量百万分率或更少的铂和0.01重量百分比或更多的氢化硅烷化固化抑制剂,其中浓度基于所述第一部分和所述第二部分的组合重量。

2.根据权利要求1所述的两部分可固化有机硅组合物,其中所述第二部分不含仅在$HMeSiO_{2/2}$硅氧烷单元上具有SiH官能团的线性聚有机硅氧烷。

3.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中相对于所述第一部分预混物中烯基官能化线性聚有机硅氧烷和树脂状聚有机硅氧烷的组合重量,所述第一部分预混物中烯基官能化线性聚有机硅氧烷的浓度在40重量百分比至60重量百分比的范围内。

4.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中相对于所述第二部分的重量,所述第二部分中烯基官能化线性聚有机硅氧烷的浓度在40重量百分比至60重量百分比的范围内。

5.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中基于所述第二部分的重量,所述第二部分中树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷的浓度在10重量百分比至15重量百分比的范围内。

6.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中所述烯基官能化聚有机硅氧烷是乙烯基官能化聚有机硅氧烷。

7.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中:

(a)所述第一部分预混物和所述第二部分中的所述烯基官能化线性聚有机硅氧烷各自具有平均化学组成(I):

$[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_d$(I)其中Vi是指乙烯基基团,Me是指甲基基团,下标d是分子中$Me_2SiO_{2/2}$单元的平均数并且具有在450至550范围内的值;

(b)所述第一部分和所述第二部分中的所述烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷各自具有

平均化学式(II)：

$[ViMe_2SiO_{1/2}]_{m'}[Me_2SiO_{1/2}]_m[SiO_{4/2}]_q[HO_{1/2}]_n$(II)其中Vi是指乙烯基基团,Me是指甲基基团,下标是指相关基团相对于所有所列基团的平均摩尔比,m'具有0.05至0.10范围内的值,m具有0.40至0.50范围内的值,q具有0.40至0.50范围内的值,并且n具有0.00至0.05范围内的值。

8.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中所述增链剂具有平均化学式(III)：

$[Me_3SiO_{1/2}]_{m'}[HMe_2SiO_{1/2}]_{m''}[Me_2SiO_{2/2}]_{d'}[MeHSiO_{2/2}]_{d''}$(III)其中Me是指甲基基团,下标指示每个分子中相关硅氧烷单元的平均数,下标d'具有5至200范围内的平均值并且下标d"是0或一,条件是m'和m"的总和是2,并且m"和d"的总和是2,使得分子具有平均2个甲硅烷基-氢化物基团。

9.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中树脂状甲硅烷基-氢化物官能化聚有机硅氧烷交联剂具有平均化学式(IV)：

$(HMe_2SiO_{1/2})_a(Me_2SiO_{2/2})_b(SiO_{4/2})_c(HO_{1/2})_d$(IV)其中Me是指甲基基团,下标指示分子中相关硅氧烷单元的平均摩尔比,下标a具有0.01至0.05范围内的平均值,下标b具有0.50至0.70范围内的平均值,下标c具有0.20至0.40范围内的平均值,并且下标d具有0.00至0.05范围内的平均值。

10.根据任一前述权利要求所述的两部分可固化有机硅组合物,其中所述两部分可固化有机硅组合物具有1.0或更大并且同时1.26或更小的平均SiH/C＝C。

快速低温固化可模塑有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种两部分可固化可模塑有机硅组合物。

[0002] 引言

[0003] 可光学模塑的有机硅组合物可用于例如制造汽车头灯。然而,可光学模塑的有机硅组合物通常需要在150摄氏度(℃)或更高范围内的温度下固化。期望确定一种可在110℃或更低的温度下固化的可光学模塑的有机硅组合物,使得可使用其他聚合物(诸如聚碳酸酯)而不必在共模塑工艺中加热到它们的熔融温度以上。特别地,期望在110℃或更低的温度下实现“快速”固化,其中关于固化的“快速”和相关术语被定义为在移动模流变仪测试(下文定义)中在60秒或更短时间内实现一分牛顿*米(dNm)或更大的粘度。

[0004] 可光学模塑的有机硅组合物可以是可氢化硅烷化固化的组合物。氢化硅烷化反应的固化可通过增加固化时间而在110℃或更低的温度下发生,但这将不能满足快速固化的需要。

[0005] 减少氢化硅烷化反应的固化时间的其他方法是提高铂催化剂的浓度,降低抑制剂浓度或提高硅-氢化物(SiH)交联剂浓度。然而,以相对于组合物重量提供大于6重量百万分率(ppm)的浓度使用铂催化剂倾向于导致所得反应产物随时间推移不期望地变黄。将抑制剂浓度降低至相对于组合物重量低于0.01重量百分比(wt%)减少了组合物的贮存期或工作时间,并且可能不期望地导致在注塑过程中的过早固化。将甲硅烷基氢化物基团(SiH)的摩尔浓度相对于直接或间接与有机硅(C=C)键合的烯基基团的摩尔浓度增加至大于约1.6的摩尔比(SiH/C=C比)可导致可光学模塑的有机硅组合物随时间推移而不期望地变脆。

[0006] 因此,期望并且将推进光学可模塑的有机硅配制物领域以鉴定可模塑的有机硅组合物,其可在110℃或更低的温度下通过氢化硅烷化快速固化,而不需要基于组合物重量大于6ppm的铂或基于组合物重量小于0.01wt%的抑制剂,并且具有小于1.6的SiH/C=C比。

发明内容

[0007] 本发明提供可模塑的有机硅组合物,其可在110℃或更低的温度下通过氢化硅烷化快速固化,而不需要基于组合物重量大于6ppm的铂或基于组合物重量小于0.01wt%的抑制剂,并且具有小于1.6的SiH/C=C比。

[0008] 本发明是以下发现的结果:用包含第一部分和第二部分的两部分可固化组合物可以实现期望的特征,其中:

[0009] (a)第一部分是通过烯基官能化线性和烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷与线性硅-氢化物(SiH)官能增链剂的氢化硅烷化反应制备的烯基官能化预聚物组合物;和

[0010] (b)第二部分包含树脂状和线性烯基官能化聚有机硅氧烷、树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂和氢化硅烷化固化抑制剂。

[0011] 发现本发明的部分是发现对两部分组合物的第一部分的要求,特别是关于烯基官能化预聚物的特征。例如,当SiH官能化增链剂具有小于100的聚合度(DP)时,则基于第一部分和第二部分的组合重量在形成预聚物时增链剂的浓度必须小于5wt%,或者第一部分的

粘度将太高(高于50,000毫帕*秒)而不能与第二部分混合。另外,已发现第二部分需要不含具有仅作为$HMeSiO_{2/2}$硅氧烷单元的SiH官能团的线性聚有机硅氧烷,因为此类线性聚有机硅氧烷在第一个60秒期间减慢固化。

[0012] 在第一方面,本发明是一种两部分可固化有机硅组合物,其包含作为单独部分的:(a)第一部分,其包含作为第一部分预混物的氢化硅烷化反应产物的烯基官能化预聚物,该第一部分预混物包含:(i)铂氢化硅烷化催化剂,(ii)烯基官能化线性聚有机硅氧烷,(iii)烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷,和(iv)线性SiH官能化增链剂,其每分子具有平均2个SiH基团,并且当具有100或更大的DP时以0.25重量百分比或更大并且同时5重量百分比或更小的浓度存在,并且当具有小于100的DP时以小于5重量百分比的浓度存在,其中重量百分比相对于第一部分和第二部分的组合重量;和(b)第二部分,其包含:(i)线性烯基官能化聚有机硅氧烷;和(ii)树脂状烯基官能化聚有机硅氧烷,(iii)树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂,和(iv)氢化硅烷化固化抑制剂;并且其中烯基官能化组分和SiH官能化组分存在于两部分可固化有机硅组合物中,以便提供1.4或更小的两部分可固化有机硅组合物的SiH/C=C比;并且其中该组合物含有6重量百万分率或更少的铂和0.01重量百分比或更多的氢化硅烷化固化抑制剂,其中浓度基于该第一部分和该第二部分的组合重量。

[0013] 本发明的组合物可用作可模塑的有机硅配制物,其可用作可光学模塑的有机硅配制物。

具体实施方式

[0014] 当未用测试方法编号表示日期时,测试方法是指截至本文档的优先权日的最新测试方法。对测试方法的引用包括对测试协会和测试方法编号两者的引用。以下测试方法缩写和标识适用于本文:ASTM是指ASTM国际协会方法;END是指欧洲标准;DIN是指德国标准化学会;ISO是指国际标准化组织;并且UL是指美国保险商实验室。

[0015] 由产品的商品名标识的产品是指在本文档的优先权日可以那些商品名获得的组合物。

[0016] “多个”是指两个或更多个。“和/或”意指“和,或作为替代形式”。除非另外指明,否则所有范围均包括端点。

[0017] 通常通过指定聚硅氧烷中的硅氧烷单元来定义聚硅氧烷化学组成。存在四种用于形成有机硅的硅氧烷单元:$R^a{}_3SiO_{1/2}$(“M型”硅氧烷单元)、$R^a{}_2SiO_{2/2}$(“D型”硅氧烷单元)、$R^aSiO_{3/2}$(“T型”硅氧烷单元)和$SiO_{4/2}$(“Q型”硅氧烷单元)。在这些一般命名中,R^a在每次出现时可独立地为氢、烃基基团(取代或未取代的)、羟基、烷氧基或基本上任何其他与硅原子键合的基团。O是指与硅键合的氧原子,该氧原子与另一硅氧烷单元的硅原子键合。下标是1/2的倍数以反映氧与这个硅原子键合,并且在分母中也具有1/2的倍数的另一硅氧烷单元的另一硅原子,两个硅氧烷单元均反映同一氧原子的1/2的所有权。氧下标中的数字反映了多少氧与指定的硅原子键合,这些氧也与另一硅氧烷单元硅原子键合。通常,存在与硅氧烷单元本身相关的下标以指示分子中硅氧烷单元的相对量。如果与硅氧烷单元相关的下标大于一,则该下标是指分子中那些硅氧烷单元的平均数。如果与硅氧烷单元相关的下标小于一,则该下标是指对应于相关硅氧烷单元的所有硅氧烷单元的平均摩尔比。下标一通常未指明,因此如果硅氧烷单元不包括下标,则应理解为具有下标一。值得注意的是,硅氧烷单元

以嵌段形式存在,但不一定意味着嵌段聚合,而是为了方便起见以嵌段形式存在,以指示聚合物中每种硅氧烷单元的总量。

[0018] 如本文所用的硅氧烷术语使用术语“树脂”或“树脂状”来描述具有一定材料水平的硅氧烷单元支化的硅氧烷,其特征在于在单个分子中平均具有超过三个选自T型、Q型或T型和Q型硅氧烷单元的组合的硅氧烷单元。相反,“线性”硅氧烷平均含有三个或更少,优选2个或更少,更优选一个或更少,并且在单个分子中可以不含T型、Q型或T型和Q型硅氧烷单元的组合。

[0019] “聚合度”或“DP”是指硅氧烷分子中重复硅氧烷单元的平均数。例如,在下面的分子中,DP将等于下标d的值:ViMeSiO-$[Me_2SiO]_d$-SiMeVi。通过硅-29核磁共振(^{29}Si NMR)光谱法测定DP。

[0020] 使用光散射检测器、折射率检测器和粘度检测器以及聚苯乙烯标准物通过凝胶渗透色谱法测定树脂状硅氧烷的重均分子量。

[0021] “SiH/C=C比”或“SiH/C=C”是甲硅烷基氢化物氢原子与直接或间接与硅原子键合的烯基基团(优选末端烯基基团)的摩尔比。烯基基团理想地为乙烯基基团,在这种情况下,该比率通常被确定为SiH/SiVi比。通过质子核磁共振(^1H NMR)光谱法测定SiH/C=C比。通过将已知量的样品与已知量的内标(1,4-二噁烷)在氘代氯仿中组合来制备用于分析的样品。使用装备有5毫米ONeNMR探针的Aligent 400-MR NMR仪器收集光谱。使用MesReNova x64软件分析数据。通过将相关质子共振与内标的质子共振进行积分,计算烯基(C=C)和SiH基团的重量百分比。

[0022] 本发明是包含单独的第一部分和第二部分的两部分可固化有机硅组合物。两部分可固化有机硅组合物在第一部分中包含烯基官能化组分并且在第二部分中包含甲硅烷基氢化物(SiH)官能化组分。当将第一部分和第二部分混合在一起时,两部分中的烯基官能团和SiH官能团反应以固化有机硅组合物。两部分可固化有机硅组合物的第一部分和第二部分保持彼此分开,直到期望两部分有机硅组合物固化时为止,这是“单独的第一部分和第二部分”所指的。

[0023] 第一部分包含作为第一部分预混物的氢化硅烷化反应产物的烯基官能化预聚物组分,该第一部分预混物包含:铂氢化硅烷化催化剂、烯基官能化线性聚有机硅氧烷、烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷和线性SiH官能化增链剂。

[0024] 催化剂是铂氢化硅烷化催化剂。铂氢化硅烷化催化剂包括化合物和络合物,诸如铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(卡斯特催化剂(Karstedt's catalyst))、H_2PtCl_6、二-μ.-羰基二-.π.-环戊二烯基二镍、铂-羰基络合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物、乙酰丙酮铂(acac)、铂黑、铂化合物(诸如氯铂酸、六水合氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应产物、双(乙酰乙酸乙酯)铂、双(乙酰丙酮)铂、二氯化铂)和铂化合物与烯烃或低分子量聚有机硅氧烷的络合物或在基质或核壳型结构中微囊化的铂化合物。铂催化剂可为包括铂与低分子量聚有机硅氧烷的络合物的溶液的部分,这些络合物包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。这些络合物可被微囊化于树脂基质中。铂催化剂可为1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。

[0025] 理想地,铂催化剂以足够低的浓度存在,以便基于第一部分和第二部分的组合重

量提供6重量百万分率(ppm)或更少的铂。通常,来自铂催化剂的铂的浓度为2ppm或更高并且可以为3ppm或更高、4ppm或更高或甚至5ppm或更高。

[0026] 烯基官能化线性聚有机硅氧烷理想地每分子含有平均2个或更多个烯基基团。理想地,烯基官能化线性聚有机硅氧烷含有两个或更多个末端烯基基团,其中末端烯基基团与线性硅氧烷分子末端处的硅原子键合。优选地,在烯基官能化线性聚有机硅氧烷的每一端上存在至少一个烯基基团。烯基基团本身理想地是末端烯基基团,这意味着碳-碳双键(C=C)在最远离烯烃与硅原子键合的位置的两个碳原子之间。每个烯烃可以具有2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、甚至6个或更多碳原子,并且同时通常含有8个或更少、7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、甚至3个或更少碳原子。理想地,每个烯烃是乙烯基基团("Vi")。

[0027] 烯基官能化线性聚有机硅氧烷可具有平均化学组成(I):

[0028] $[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_d$(I)其中Vi是指乙烯基基团,Me是指甲基基团,下标d是分子中$(CH_3)_2SiO_{2/2}$单元的平均数并且具有300或更大、350或更大、400或更大、甚至450或更大,并且同时通常700或更小、650或更小、600或更小、或甚至550或更小的值。

[0029] 相对于第一部分预混物中烯基官能化线性聚有机硅氧烷和烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的组合重量,第一部分预混物中烯基官能化线性聚有机硅氧烷的浓度通常为40重量百分比(wt%)或更大、45wt%或更大、50wt%或更大或甚至55wt%或更大,同时通常60wt%或更小、55wt%或更小、50wt%或更小或甚至45wt%或更小。

[0030] 烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷是聚有机硅氧烷树脂,这意味着它是每分子平均含有超过三个选自$RSiO_{3/2}$和$SiO_{4/2}$硅氧烷基团的硅氧烷单元的支化分子,其中R是烃基基团,其通常含有8个或更少碳原子,并且可以含有7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、3个或更少、甚至2个或更少碳原子,同时含有一个或多个碳原子。理想地,烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷每分子平均含有2个或更多个烯基基团,并且每分子可以含有3个或更多个烯基基团。烯基基团本身理想地是与硅原子键合的烯烃的末端烯基基团,这意味着碳-碳双键(C=C)在最远离烯烃与硅原子键合的位置的两个碳原子之间。每个烯烃可以具有2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、甚至6个或更多碳原子,并且同时通常含有8个或更少、7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、甚至3个或更少碳原子。理想地,每个烯烃是乙烯基基团。

[0031] 烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷可具有平均化学式(II):

[0032] $[ViMe_2SiO_{1/2}]_{m'}[Me_2SiO_{1/2}]_m[SiO_{4/2}]_q[HO_{1/2}]_n$ (II)

[0033] 其中Vi是指乙烯基基团,Me是指甲基基团,下标是指相关基团相对于所有所列基团的平均摩尔比,m'具有0.05至0.10范围内的值,m具有0.40至0.50范围内的值,q具有0.40至0.50范围内的值,并且n具有0.00至0.05范围内的值。

[0034] 相对于第一部分预混物中烯基官能化线性聚有机硅氧烷和烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的组合重量,第一部分预混物中烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的浓度通常为40重量百分比(wt%)或更大、45wt%或更大、50wt%或更大或甚至55wt%或更大,同时通常60wt%或更小、55wt%或更小、50wt%或更小或甚至45wt%或更小。

[0035] 理想地,第一部分中的烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的重均分子量为3000道尔顿(Da)或更大、3100Da或更大、3200Da或更大、3300Da或更大、3400Da或更大、3500Da或更

大、3600Da或更大、3700Da或更大、3800Da或更大、甚至3900Da或更大,同时通常4000Da或更小,并且可以是3900Da或更小、3800Da或更小、3700Da或更小、3600Da或更小、3500Da或更小、3400Da或更小、3300Da或更小、3200Da或更小、甚至3100Da或更小。

[0036] 线性SiH官能化增链剂是每分子平均具有2个SiH基团的聚有机硅氧烷。SiH官能化增链剂可具有平均化学式(III):

[0037] $[Me_3SiO_{1/2}]_{m'}[HMe_2SiO_{1/2}]_{m''}[Me_2SiO_{2/2}]_{d'}[MeHSiO_{2/2}]_{d''}$ (III)

[0038] 其中Me是指甲基基团,下标指示每个分子中相关硅氧烷单元的平均数,下标d'具有5至200范围内的平均值并且可以是5或更大、10或更大、20或更大、25或更大、50或更大、75或更大、100或更大、甚至150或更大,同时具有200或更小、175或更小、150或更小、125或更小、100或更小、75或更小、50或更小、甚至25或更小的值,并且下标d"是0或一,条件是m'和m"的总和是2,m"和d"的总和是2,使得该分子具有平均2个甲硅烷基氢化物基团。

[0039] 相对于第一部分和第二部分的组合重量,第一部分预混物中的SiH官能化增链剂的浓度为0.25wt%或更大,并且可以为0.5wt%或更大、1.0wt%或更大、1.5wt%或更大、2.0wt%或更大、2.5wt%或更大、3.0wt%或更大、3.5wt%或更大、4.0wt%或更大、甚至4.5wt%或更大,同时具有取决于SiH官能化增链剂的聚合度(DP)的浓度上限。当DP为100或更大时,浓度上限为5.0wt%或更小,并且可以为4.5wt%或更小、4.0wt%或更小、3.5wt%或更小、3.0wt%或更小或甚至2.5wt%或更小。当DP小于100时,上限小于5.0wt%,优选4.5wt%或更小、4.0wt%或更小、3.5wt%或更小、3.0wt%或更小、甚至2.5wt%或更小。小DP增链剂需要较低的浓度,因为当增链剂短时,所得预聚物具有较小的流动性或柔性,并且如果增链剂的浓度太高,则可导致第一部分中形成太多的粘度。

[0040] 第一部分如下制备:将第一部分预聚物的组分组合,将它们混合在一起,然后通过SiH官能化增链剂的SiH基团与烯基官能化线性聚有机硅氧烷和/或烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的烯基基团之间的氢化硅烷化反应使它们反应以形成预聚物。氢化硅烷化反应可通过使预混物凝固至少24小时而在25摄氏度(℃)下发生。另选地,氢化硅烷化反应可在高于25℃的温度下发生并且可需要少于24小时。理想地,增链剂的基本上所有SiH基团反应,但烯基基团相对于SiH基团过量,以产生具有残余烯基基团的预聚物。还预期在第一部分以及烯基官能化预聚物中存在未反应的烯基官能化线性聚有机硅氧烷和/或未反应的烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷。

[0041] 两部分可固化有机硅组合物的第二部分包含线性烯基官能化聚有机硅氧烷、树脂状烯基官能化聚有机硅氧烷、树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂和氢化硅烷化固化抑制剂。第二部分理想地不含仅在$HMeSiO_{2/2}$硅氧烷单元上具有SiH官能团的线性聚有机硅氧烷。

[0042] 第二部分中的线性烯基官能化聚有机硅氧烷选自针对第一部分所述的那些,并且可以与第一部分的线性烯基官能化聚有机硅氧烷相同或不同。相对于第二部分的重量,第二部分中的烯基官能化线性聚有机硅氧烷的浓度通常为40wt%或更大、45wt%或更大、50wt%或更大或甚至55wt%或更大,同时通常为60wt%或更小、55wt%或更小、50wt%或更小或甚至45wt%或更小。

[0043] 第二部分中的树脂状烯基官能化聚有机硅氧烷选自针对第一部分所述的那些,并且可以与第一部分的树脂状烯基官能化聚有机硅氧烷相同或不同。相对于第二部分中的烯

基官能化线性聚有机硅氧烷和烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的组合重量,第二部分中的烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷的浓度通常为40重量百分比(wt%)或更大、45wt%或更大、50wt%或更大或甚至55wt%或更大,同时通常60wt%或更小、55wt%或更小、50wt%或更小或甚至45wt%或更小。

[0044] 第二部分中的树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂理想地选自具有平均化学式(IV)的一种或多种:

[0045] $(HMe_2SiO_{1/2})_a(Me_2SiO_{2/2})_b(SiO_{4/2})_c(HO_{1/2})_d$(IV)其中:

[0046] Me是指甲基基团;

[0047] 下标指示分子中相关硅氧烷单元的平均摩尔比,并且其中下标a、b、c和d的总和理想地合计为1.00;

[0048] 下标a通常具有0.01或更大、0.02或更大、0.03或更大或甚至0.04或更大的平均值,同时通常为0.05或更小,并且可以是0.04或更小、0.03或更小或甚至0.02或更小;

[0049] 下标b通常具有0.50或更大、甚至0.60或更大的平均值,并且通常具有0.70或更小、甚至0.60或更小的平均值;

[0050] 下标c通常具有0.20或更大、甚至0.30或更大的平均值,并且同时通常是0.40或更小并且可以是0.30或更小;和

[0051] 下标d具有0.00或更大的平均值,并且可以是0.01或更大、0.02或更大、0.03或更大、甚至0.04或更大,同时通常是0.05或更小、0.04或更小、0.03或更小、0.02或更小、或甚至0.01或更小。

[0052] 第二部分中的树脂状SiH官能化交联剂的浓度足以在相等重量份的第一部分和第二部分的组合中提供1.4或更小并且可以是1.3或更小、1.26或更小或甚至1.2或更小,同时理想地1.0或更大、1.1或更大,优选1.2或更大并且可以是1.3或更大的SiH官能团与烯基基团(C=C基团)的摩尔比,即SiH/C=C比。

[0053] 基于第二部分的重量,第二部分中的树脂状SiH官能化交联剂的浓度可以是例如8wt%或更大、9wt%或更大、10wt%或更大、11wt%或更大、12wt%或更大、13wt%或更大、14wt%或更大或甚至15wt%或更大,同时可以是18重量%或更小、17重量%或更小、16重量%或更小、15重量%或更小、14重量%或更小、13重量%或更小、12重量%或更小、11重量%或更小、甚至10重量%或更小。

[0054] 第二部分中的树脂状SiH官能化聚有机硅氧烷交联剂的重均分子量通常为75道尔顿(Da)或更大、100Da或更大、150Da或更大、200Da或更大、250Da或更大、300Da或更大、400Da或更大、450Da或更大、500Da或更大、550Da或更大、600Da或更大、650Da或更大、700Da或更大、750Da或更大、甚至800Da或更大,同时通常是850Da或更小、840Da或更小、830Da或更小、820Da或更小、815Da或更小、810Da或更小或甚至800Da或更小。

[0055] 第二部分含有氢化硅烷化固化抑制剂。氢化硅烷化固化抑制剂可用于通过稳定氢化硅烷化反应物以免过早固化而提供储存稳定性。合适的固化抑制剂的示例包括以下任一种或多于一种的任何组合:乙炔类化合物,诸如2-甲基-3-丁炔-2-醇;3-甲基-1-丁炔-3-醇;3,5-二甲基-1-已炔-3-醇;2-苯基-3-丁炔-2-醇;3-苯基-1-丁炔-3-醇;1-乙炔基-1-环已醇;1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲基硅烷;以及甲基(三(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))硅烷;烯-炔化合物,诸如3-甲基-3-戊烯-1-炔和3,5-二甲基-3-已烯-1-炔;三唑类,诸

如苯并三唑;基于肼的化合物;基于膦的化合物;基于硫醇的化合物;环烯基硅氧烷,包括甲基乙烯基环硅氧烷,诸如1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷和1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四已烯基环四硅氧烷。

[0056] 氢化硅烷化固化抑制剂的浓度可以是0.01wt%或更大、0.02wt%或更大、0.03wt%或更大、0.04wt%或更大、0.05wt%或更大、0.10wt%或更大、甚至0.15wt%或更大,同时通常是0.50wt%或更小或甚至0.30wt%或更小、0.20wt%或更小、0.1wt%或更小、0.05wt%或更小、0.01wt%或更小,其中wt%相对于第二部分的重量。

[0057] 基于两部分可固化有机硅组合物的重量,氢化硅烷化固化抑制剂的浓度为0.01wt%或更大。

[0058] 两部分可固化有机硅组合物的使用通常包括将相等重量份的第一部分和第二部分混合在一起,然后使它们固化。混合等重量份不是必需的,但基于本文的组成教导是理想的。例如,混合还可以以60:40、55:45、50:50、45:55、40:60的重量份比例进行,其中比例是重量份第一部分:重量份第二部分。

[0059] 本发明提供可模塑的有机硅组合物,其可在110℃或更低的温度下通过氢化硅烷化快速固化,而不需要基于组合物重量大于6重量百万分率的来自氢化硅烷化催化剂的铂或基于组合物重量小于0.1wt%的氢化硅烷化抑制剂,并且具有小于1.6的SiH/C=C比。

[0060] 实施例

[0061] 表1提供关于用于下文所述样品的材料的信息。

[0062] 表1

[0063]

材料	描述	来源
烯基官能化线性聚有机硅氧烷 A-1	具有以下平均化学式的二甲基乙烯基硅氧烷封端的二甲基硅氧烷: $[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_{493}$	可作为 SILASTIC™ SFD-120 聚合物购自陶氏化学公司（The Dow Chemical Company）。
烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷 A-2	具有以下平均化学式的二甲基乙烯基化和三甲基乙烯基化二氧化硅: $[ViMe_2SiO_{1/2}]_{0.09}[Me_2SiO_{1/2}]_{0.42}[SiO_{4/2}]_{0.45}[HO_{1/2}]_{0.04}$，其具有 3512Da 的重均分子量和 0.12 摩尔%的乙烯基含量。	根据 US2676182 中的教导内容制备为在二甲苯中的 72wt%溶液。
线性 SiH 官能化增链剂 B-1a	具有以下平均化学式的氢封端的二甲基硅氧烷: $[HMe_2SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_{20}$	根据 US5310843 中的教导内容制备。
线性 SiH 官能化增链剂 B-1b	具有以下平均化学式的氢封端的二甲基硅氧烷: $[Me_3SiO_{1/2}][HMe_2SiO_{1/2}][Me_2SiO_{2/2}]_{25}[HMeSiO_{2/2}]$	根据 US5310843 中的教导内容制备。
线性 SiH 官能化增链剂 B-1c	二甲基硅氧烷，具有以下平均化学式的氢封端的硅氧烷: $[HMe_2O_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_7$	根据 US5310843 中的教导内容制备。
线性 SiH 官能化增链剂 B-1d	具有以下平均化学式的二甲基硅氧烷: $[Me_3SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_{23}[HMeSiO_{2/2}]_2$	根据 US5310843 中的教导内容制备。
线性 SiH 官能化增链剂 B-1e	具有以下平均化学式的氢封端的二甲基硅氧烷: $[HMe_2O_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_{118}$	根据 US5310843 中的教导内容制备。
氢化硅烷化催化剂	铂 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物。	可从西格玛奥德里奇公司（Sigma-Aldrich）获得。
树脂状 SiH 官能化聚有机硅氧烷交联剂 B-2	平均化学式: $[HMe_2SiO_{1/2}]_{0.02}[Me_2SiO_{1/2}]_{0.62}[SiO_{4/2}]_{0.30}$，其具有 0.95 摩尔%的 H 和 809 道尔顿的重均分子量。	根据 US4774310 中的教导内容制备。
线性 SiH 官能化聚有机硅氧烷交联剂 B-3	平均化学式: $[Me_3SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_{8.7}[HMeSiO_{2/2}]_{3.7}$，其具有 0.36 摩尔%的 H 和 7.2 平方毫米/秒（厘沲）的运动粘度。	根据 US3722247 中的教导内容制备。

[0064]

氢化硅烷化固化抑制剂	1-乙炔基-1-环己醇	可从西格玛奥德里奇公司获得。

[0065] SILASTIC是道康宁公司(Dow Corning Corporation)的商标。

[0066] 样品制备

[0067] 通过形成单独的第一部分和第二部分来制备下表中所述的两部分可固化样品。通过以指定重量比组合烯基官能化线性聚有机硅氧烷A-1、烯基官能化树脂状聚有机硅氧烷A-2和线性SiH官能化增链剂B-1组分，然后在氢化硅烷化催化剂组分中共混来制备第一部分。使混合物在25℃下固化至少24小时以形成预聚物。通过将指定的组分以指定的重量比混合在一起而与第一部分分开地制备第二部分。

[0068] 样品表征

[0069] 使用以下移动模流变仪(MDR)测试方法表征样品的固化时间。

[0070] MDR测试方法

[0071] 使用Alpha Technologies Premier MDR-2000装置进行测试。将50微米厚的MYLAR™膜(MYLAR是美国杜邦帝人薄膜有限公司(DUPONT Teijin Films US)的商标)放置在数字体重计的称重盘上。将相等重量份的两部分可固化有机硅组合物的两个部分在3500转/分钟下混合在一起30秒,并且立即将约4克混合的组合物称重到MYLAR膜上。用第二个50微米厚的MYLAR膜覆盖配制物,并且将MYLAR膜之间的样品立即转移到稳态温度为110℃的MDR压盘上。将压盘紧贴在MYLAR膜上,厚度为约0.5毫米,并且在整个测试过程中以1°弧度摆动底部压盘。在110℃下每秒收集10分钟的扭矩模量值,以获得组合物固化时扭矩模量随时间变化的图。测定组合物达到1分牛顿*米(dNm)的扭矩模量需要多长时间。如果样品在60秒或更短时间内达到一个dNm扭矩模量,则认为其具有“快速固化”并通过表征。更长的时间不能表征为未能符合具有快速固化的资格。

[0072] 样品的配制物和结果示于下表中。每个样品的组分的值以克报告。

[0073]

表 2

	组分	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
第一部分	A-1（g）	49.95	44.95	44.95	44.95	49.95	49.95	47.45	49.45	47.45	47.45
	A-2（g）	49.95	44.95	44.95	44.95	49.95	49.95	47.45	49.45	47.45	47.45
	增链剂（g）	0.00	B-1c 10.00	B-1a 10.00	B-1b 10.00	0.00	0.00	B-1a 5.00	B-1b 1.00	B-1b 5.00	B-1a 5.00
	氢化硅烷化催化剂（g）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
第二部分	A-1（g）	42.89	42.89	42.89	42.89	43.995	39.825	39.825	39.825	39.825	45.08
	A-2（g）	42.89	42.89	42.89	42.89	43.995	39.825	39.825	39.825	39.825	45.08
	B-2（g）	14.03	14.03	14.03	14.03	11.82	10.52	10.52	10.52	10.52	0.00
	氢化硅烷化固化抑制剂（g）	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	增链剂（g）	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	B-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.64	9.64	9.64	9.64	9.65
SiH/C=C		1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.26	1.26	1.26	1.26	0.3
催化剂中的 ppm Pt		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
达到 1dNm 的时间（s）		73	*	*	*	67	126	84	93	110	**
合格/不合格		不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

*第一部分凝胶化或变得太粘而不能与第二部分混合

**在 10 分钟内没有固化。

[0074]

表 3

	组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9
第一部分	A-1（g）	49.70	47.45	47.45	49.45	47.45	47.45	47.45	44.95	47.45
	A-2（g）	49.70	47.45	47.45	49.45	47.45	47.45	47.45	44.95	47.45
	增链剂（g）	B-1c 0.50	B-1c 5.00	B-1a 5.00	B-1b 1.00	B-1b 5.00	B-1d 5.00	B-1e 5.00	B-1e 10.00	B-1a 5.00
	氢化硅烷化催化剂（g）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
第二部分	A-1（g）	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	43.995
	A-2（g）	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	42.89	43.995
	B-2（g）	14.03	14.03	14.03	11.82	14.03	14.03	14.03	14.03	11.82
	氢化硅烷化固化抑制剂	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	增链剂（g）	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiH/C=C		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0
催化剂中的 ppm Pt		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
达到 1dNm 的时间（s）		57	50	49	57	54	47	54	59	60
合格/不合格		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格