(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110997814 B
(45)授权公告日 2022.08.23

(21)申请号 201880051799.3

(22)申请日 2018.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110997814 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(30)优先权数据
62/549661 2017.08.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/045341 2018.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/040265 EN 2019.02.28

(73)专利权人 美国陶氏有机硅公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 M·卡明斯 S·登特
J·麦克唐纳 J·施泰因布雷歇尔
M·斯特朗 B·塔夫特
C·惠特莉

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 郭辉 胡嘉倩

(51)Int.Cl.
C08L 83/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 101356238 A,2009.01.28
US 4562096 A,1985.12.31
CN 104448839 A,2015.03.25
CN 104448839 A,2015.03.25
CN 104419208 A,2015.03.18
WO 2017087351 A1,2017.05.26
CN 105733269 A,2016.07.06
US 2011098400 A1,2011.04.28
CN 104603181 A,2015.05.06
US 2007106016 A1,2007.05.10
JP 2002309092 A,2002.10.23
CN 105518076 A,2016.04.20
JP 2016155967 A,2016.09.01
DE 10210014 A1,2003.09.25
蒋立纯.LED封装用有机硅材料的合成与表征.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2014,(第8期),第B016-86页.
汪洁等.高折射率有机硅LED封装材料研究进展.《高分子通报》.2016,(第6期),第15-22页.

审查员 吴迪

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

可注塑的有机硅组合物

(57)摘要

本发明提供了一种可注塑的组合物,其包含:A)有机硅树脂(I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$,其中$R^1$、$R^2$和$R^3$为烃基、烃氧基或羟基,$R^2$或$R^3$中的至少一者为烯基,下标a、b和c各自>0,并且a+b+c=1,B)基于A)和B)的重量计,0%至90%(w/w)的有机硅树脂(II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$,其中$R^4$为烃基、烃氧基或羟基,$R^4$中的至少一个为烯基,下标d和e各自>0,并且d+e=1,C)硅氧烷聚合物,其具有式(III),$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$,其中$R^{5-7}$为烃基或羟基,$R^{5-7}$中的至少一者为烯基,下标f和g各自>0,并且f+g=1,D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂,以及E)硅氢加成催化剂,其中硅键合的氢原子与碳-碳双键的比率为1.2至2.2。

CN 110997814 B

1.一种可注塑的有机硅组合物,包含:

A)有机硅树脂,其具有平均式(I)

(I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$,

其中每个R^1、R^2和R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基,并且R^2或R^3中的至少一者为烯基,并且下标a、b和c各自>0,并且a+b+c=1,

B)具有平均式(II)的有机硅树脂

(II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$,

其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基,并且R^4中的至少一个为烯基,并且下标d和e各自>0,并且d+e=1,

C)硅氧烷聚合物,其具有平均式(III)

(III)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$,

其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基,并且R^{5-7}中的至少一者为烯基,并且下标f和g各自>0,并且f+g=1

D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂,以及

E)硅氢加成催化剂,

其中硅键合的氢原子与碳-碳双键的比率为1.2至2.2;

基于(A)和(B)的重量计,可注塑的有机硅组合物中(A)的含量在75质量%至100质量%的范围内;

基于(A)和(B)的重量计,可注塑的有机硅组合物中(B)的含量在0质量%至25质量%的范围内;和

基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计,可注塑的有机硅组合物中(C)的含量在45质量%至60质量%的量。

2.根据权利要求1所述的组合物,还包含抑制剂。

3.根据权利要求2所述的组合物,其中所述抑制剂为具有4至10个碳原子的支链不饱和醇。

4.根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中每个R^1独立地为甲基或羟基,每个R^2独立地为乙烯基或甲基,每个R^3为甲基,每个R^4独立地为乙烯基或羟基,并且每个R^5独立地为乙烯基、甲基或羟基,并且其中所述硅键合的氢原子与碳-碳双键的比率为1.5至2.2。

5.根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中所述有机硅交联剂符合式(III)

(III)$[R^8{}_3SiO_{1/2}]_h[R^9{}_2SiO_{2/2}]_i[R^{10}SiO_{3/2}]_j[SiO_{4/2}]_k$,

其中每个R^8独立地为烃基或氢,每个R^9独立地为具有1至10个碳原子的烃基,每个R^{10}独立地为烃氧基或羟基,下标h+i+j+k=1,h>0,k>0,i≥0,j≥0。

6.根据权利要求5所述的组合物,其中R^8表示两个甲基基团和氢,下标j=0并且i=0。

7.根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅氢加成催化剂包含铂的化合物。

8.一种制备可注塑的有机硅组合物的方法,所述方法包括:

使如下组分混合:

A)有机硅树脂,其具有平均式(I)

(I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$,

其中每个R^1、R^2和R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧

基、或羟基，并且R^2或R^3中的至少一者为烯基，并且下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1，

B)具有平均式(II)的有机硅树脂

(II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$，

其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^4中的至少一个为烯基，并且下标d和e各自>0，并且d+e＝1，

C)硅氧烷聚合物，其具有平均式(II)

(II)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$，

其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基，并且R^{5-7}中的至少一者为烯基，并且下标f和g各自>0，并且f+g＝1

D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂，以及

E)硅氢加成催化剂，

以形成所述可注塑的组合物；

基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(A)的含量在75质量％至100质量％的范围内；

基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(B)的含量在0质量％至25质量％的范围内；和

基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(C)的含量在45质量％至60质量％的量。

9.一种注塑组合物的方法，所述方法包括：

将可注塑的有机硅组合物注射到模具中，所述可注塑的有机硅组合物包含：

A)有机硅树脂，其具有平均式(I)

(I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$，

其中每个R^1、R^2和R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^2或R^3中的至少一者为烯基，并且下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1，

B)具有平均式(II)的有机硅树脂

(II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$，

其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^4中的至少一个为烯基，并且下标d和e各自>0，并且d+e＝1，

C)硅氧烷聚合物，其具有平均式(III)

(III)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$，

其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基，并且R^{5-7}中的至少一者为烯基，并且下标f和g各自>0，并且f+g＝1

D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂，以及

E)硅氢加成催化剂，

以及使所注射的可模塑组合物经受足以固化所注射的可模塑组合物的条件；

基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(A)的含量在75质量％至100质量％的范围内；

基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(B)的含量在0质量％至25质量％的范围内；和

基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(C)的含量在45质量％至60质量％的量。

10.一种注塑制品，包括：

通过注塑可注塑的有机硅组合物制备的制品，所述可注塑的有机硅组合物包含：

A)有机硅树脂，其具有平均式(I)

(I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$，

其中每个R^1、R^2和R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^2或R^3中的至少一者为烯基，并且下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1，

B)具有平均式(II)的有机硅树脂

(II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$，

其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^4中的至少一个为烯基，并且下标d和e各自>0，并且d+e＝1，

C)硅氧烷聚合物，其具有平均式(II)

(II)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$，

其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基，并且R^{5-7}中的至少一者为烯基，并且下标f和g各自>0，并且f+g＝1

D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂，以及E)硅氢加成催化剂；

基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(A)的含量在75质量％至100质量％的范围内；

基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(B)的含量在0质量％至25质量％的范围内；和

基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(C)的含量在45质量％至60质量％的量。

可注塑的有机硅组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 无。

技术领域

[0003] 本发明整体涉及可注塑的组合物，其包含有机硅氧烷树脂和具有烯基基团的聚合物、具有硅键合的氢的有机硅交联剂、以及硅氢加成催化剂，其中硅键合的氢原子与碳-碳双键的比率为1.2至2.2。

背景技术

[0004] 继续开发由注塑制成的制品。在设计新制品时，必须开发新模具、材料和模塑工艺以应对这些新设计所提出的新挑战。为新制品设计所开发的材料包括可注射固化的有机硅。已开发出有机硅以制备具有良好物理特性的制品，并且所述材料具有抵抗天气、氧化和紫外线辐射的优异稳定性的有益效果。

[0005] 设计人员一直在生产越来越复杂的制品设计以满足应用要求。这些复杂的设计在已知的可注射固化的有机硅组合物中暴露出缺陷。新型复杂设计的制品需要具有许多必须被填充的腔体的复杂模具。已知的可注射固化的有机硅可能存在在固化开始之前完全填充这些腔体的问题，从而干扰适当的腔体填充并导致模塑制品的缺陷。模塑制品中的缺陷导致模塑制品的一些应用中的显著问题。例如，光透射的显著失真可由光学应用(诸如模塑的汽车前照灯透镜)的缺陷引起。

[0006] 当用于延迟固化以允许时间在粘度和模量太显著地增加之前足够地填充复杂模具的腔体时，改变可注射固化的有机硅组合物的固化特性的已知方法失败了。例如，由于例如在相同温度下更长的保持时间用于抑制剂的蒸发或反应，因此添加抑制剂或降低催化剂负荷增加了生产周期。因此，需要新型可注塑的有机硅组合物，其允许修改可注塑的有机硅组合物的固化诱导时间，以允许使用复杂的模具进行注塑以制备复杂的制品。此外，需要能够通过修改组合物的有机硅组分的百分比来调整组合物的固化诱导时间，以调整模具设计的变化复杂性。

发明内容

[0007] 本发明涉及一种可注塑的组合物，其包含：

[0008] A)有机硅树脂，其具有平均式(I)

[0009] (I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$，

[0010] 其中每个R^1、R^2和R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^2或R^3中的至少一者为烯基，并且下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1，

[0011] B)基于A)和B)的重量计，0％至90％(w/w)的具有平均式(II)的有机硅树脂

[0012] (II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$，

[0013] 其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、

或羟基，并且R^4中的至少一个为烯基，并且下标d和e各自>0，并且d+e＝1，

[0014] C)硅氧烷聚合物，其具有平均式(III)

[0015] (III)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$，

[0016] 其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基，并且R^{5-7}中的至少一者为烯基，并且下标f和g各自>0，并且f+g＝1

[0017] D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂，以及

[0018] E)硅氢加成催化剂，

[0019] 其中硅键合的氢原子与碳-碳双键的比率为1.2至2.2。

[0020] 本发明还涉及一种制备所述可注塑的有机硅组合物的方法，所述方法包括将所述可注塑的有机硅组合物的组分混合，涉及一种形成注塑的有机硅制品的方法，所述方法包括注塑所述可注塑的有机硅组合物，以及涉及通过模塑所述可注塑的有机硅组合物而制备的注塑制品。

[0021] 本发明的组合物具有延迟的固化诱导时间，从而允许在注塑工艺中更有效地填充复杂模具的模腔，同时在延迟的诱导期之后还呈现出快速固化完成，使得该组合的效果能够在由可注塑的有机硅组合物制备的制品中实现良好的模塑循环时间和较小的变形和/或缺陷。

具体实施方式

[0022] 本发明提供了一种可注塑的有机硅组合物，其包含：

[0023] A)有机硅树脂，其具有平均式(I)

[0024] (I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$，

[0025] 其中每个R^1、R^2和R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^2或R^3中的至少一者为烯基，并且下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1，

[0026] B)基于A)和B)的重量计，0％至90％(w/w)的具有平均式(II)的有机硅树脂

[0027] (II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$，

[0028] 其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^4中的至少一个为烯基，并且下标d和e各自>0，并且d+e＝1，

[0029] C)硅氧烷聚合物，其具有平均式(III)

[0030] (III)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$，

[0031] 其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基，并且R^{5-7}中的至少一者为烯基，并且下标f和g各自>0，并且f+g＝1

[0032] D)每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂，以及

[0033] E)硅氢加成催化剂，

[0034] 其中硅键合的氢原子与碳-碳双键的比率为1.2至2.2。

[0035] 有机硅树脂A)具有平均式(I)

[0036] (I)$[R^1{}_3SiO_{1/2}]_a[R^2R^3SiO_{2/2}]_b[SiO_{4/2}]_c$，

[0037] 其中每个R^1、R^2、R^3独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^2或R^3中的至少一者为烯基，并且下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1。

[0038] 由R^{1-3}表示的烃基基团通常具有1至10个、或者1至6个碳原子、或者1至4个碳原子、

或者1个碳原子。含有至少3碳原子的无环烃基基团可具有支链或非支链的结构。由R^{1-3}表示的烃基基团的示例包括但不限于烷基，诸如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基；环烷基，诸如环戊基、环己基和甲基环己基；芳基，诸如苯基和萘基；烷芳基，诸如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，诸如苄基和苯乙基；烯基，诸如乙烯基、烯丙基和丙烯基、丁烯基、己烯基和oxtenyl；芳基烯基，诸如苯乙烯基和桂皮基；以及炔基(诸如乙炔基和丙炔基)。

[0039] 由R^{1-3}表示的烃氧基基团具有式-Oalk，其中O为氧，并且alk为具有1至10个碳原子，或者1至6个碳原子，或者1至4个碳原子的烷基。由alk表示的烷基基团的示例包括但不限于上文针对R^{1-3}例示的那些。由R^{1-3}表示的烷氧基基团的示例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

[0040] (A)中的R^2或R^3中的至少一者或者至少2者为烯基，或者C_{1-6}烯基，或者C_{1-4}烯基，或者乙烯基、丙烯基或丁烯基。

[0041] 有机硅树脂(A)具有约0.10至约4.5重量％的碳-碳双键(或者乙烯基)含量，约0.2至约2.0重量％的来自硅烷醇基团的OH含量，以及约2,000至约25,000g/mol的数均分子量。在一个实施方案中，(A)包含约0.5至约4.0重量％的乙烯基含量，约0.4至约1.8重量％的硅烷醇上的OH含量，以及约2,000至约22,000g/mol的质均分子量。在另一个实施方案中，(A)包含约0.5至约3.5重量％的乙烯基含量，约0.6至约1.5重量％的归因于硅烷醇的OH含量，以及约3,000至约22,000g/mol的质均分子量。本领域的技术人员将知道如何测定乙烯基含量、OH含量和质均分子量。

[0042] 在有机硅树脂的式(I)中，下标a、b、c和d表示树脂中每个单元的平均数。下标a、b和c各自>0，并且a+b+c＝1。下标a具有0.001至0.9，或者0.001至0.5的值。下标b具有0.001至0.9，或者0.01至0.50，或者0.28至0.37的值。下标c具有0.1至0.9，或者0.2至0.85，或者0.5至0.75的值。

[0043] 基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(A)的含量在(A)的约10质量％至约100质量％的范围内，或者更具体地为(A)的约50质量％至约99质量％的量，或甚至更具体地为(A)的约75质量％至约95质量％的量。

[0044] 有机硅树脂(B)包含具有平均式(II)的有机硅树脂

[0045] (II)$[R^4{}_3SiO_{1/2}]_d[SiO_{4/2}]_e$，

[0046] 其中每个R^4独立地为具有1至10个碳原子的烃基、具有1至10个碳原子的烃氧基、或羟基，并且R^4中的至少一个为烯基，并且下标d和e各自>0，并且d+e＝1。

[0047] 由R^4表示的烃基和烃氧基基团如上文对(A)所述。(B)中的由R^4表示的基团中的至少一个或者至少两个为烯基，或者C_{1-6}烯基，或者乙烯基、丙烯基或丁烯基，或者乙烯基或丙烯基，或者乙烯基。

[0048] 本领域中技术人员将知道如何制备有机硅树脂(A)。

[0049] 在有机硅树脂(B)的式(II)中，下标d和e表示树脂中每个单元的平均数。下标d和e各自>0，并且d+e＝1。下标d具有大于0，或者0.1至0.9，或者0.1至0.5的值。下标e具有大于0，或者0.1至0.9，或者0.1至0.50的值。

[0050] 有机硅树脂(B)具有约0.10至约4.5重量％的乙烯基含量，约0.2至约2.0重量％的

归因于硅烷醇的OH含量，以及约2,000至约25,000g/mol的数均分子量。更具体地，(B)包含约0.5至约4.0重量％的乙烯基含量，约0.4至约1.8重量％的硅烷醇上的OH含量，以及约2,000至约22,000g/mol的质均分子量。甚至更具体地，(B)包含约0.5至约3.5重量％的乙烯基含量，约0.6至约1.5重量％的归因于硅烷醇的OH含量，以及约3,000至约22,000g/mol的质均分子量。本领域的技术人员将知道如何测定乙烯基含量、OH含量和质均分子量。

[0051] 基于(A)和(B)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(B)的含量在(B)的约0质量％至约90质量％的范围内，或者更具体地为(A)的约1质量％至约50质量％的量，或甚至更具体地为约5质量％至约25质量％的量。

[0052] 本领域中技术人员将知道如何制备有机硅树脂(B)。

[0053] 硅氧烷聚合物(C)具有平均式(III)

[0054] (III)$[R^5{}_3SiO_{1/2}]_f[R^6R^7SiO_{2/2}]_g$，

[0055] 其中每个R^{5-7}独立地为具有1至10个碳原子的烃基、或羟基，并且R^{5-7}中的至少一者或者至少两者为烯基，下标f和g各自>0，并且f+g＝1。

[0056] 由R^{5-7}表示的烃基基团如上对式(I)中的R^{1-3}所定义。R^{5-7}中的至少一者为烯基，或者C_{1-10}---烯基，或者C_{1-6}烯基，或者乙烯基、丙烯基或丁烯基，或者乙烯基。该烯基在硅氧烷聚合物(B)上的位置可包括但不限于在分子链上的末端位置和/或侧链(即，不在末端位置)位置，或者末端位置，或者侧链位置。

[0057] 在一个示例性实施方案中，(C)为在每个分子中具有平均至少两个烯基基团的二烷基聚硅氧烷。在另一个示例性实施方案中，(C)为二有机聚硅氧烷，并且可包括但不限于在两个分子链末端被二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷、在两个分子链末端被二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、在两个分子链末端被三甲基硅氧基基团封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、在两个分子链末端被三甲基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物，或它们中的任何两者或更多者的组合。

[0058] 在一个示例性实施方案中，在25℃下(C)的粘度为约100毫帕秒(mPa·s)至约2,000,000mPa·s，或者约1,000mPa·s至约500,000mPa·s。当(C)为两种或更多种烯基官能化聚有机硅氧烷(这些烯基官能化聚有机硅氧烷可包括高粘度和低粘度烯基官能的聚有机硅氧烷)的混合物时，在25℃下该混合物的粘度为约1,000mPa·s至约200,000mPa·s。粘度是有机硅工业中熟知的参数，其中有机硅按粘度出售。因此，本领域中技术人员将知道如何测定有机硅材料的粘度。

[0059] 基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(C)的含量在(C)的约30质量％至约80质量％的范围内，或者更具体地为(C)的约40质量％至约70质量％的量，或甚至更具体地为约45质量％至约60质量％的量。

[0060] 本领域中技术人员将知道如何制备硅氧烷聚合物(C)。满足(C)的要求的许多聚合物是商业销售的。如本文所用，硅氧烷聚合物和聚硅氧烷是同义的。

[0061] 本发明的可固化有机硅组合物还包含每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅交联剂(D)。有机硅交联剂(D)包括但不限于有机氢低聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷、聚有机氢硅氧烷，或它们中的任何两种或更多种的组合。

[0062] 在一个示例性实施方案中，(D)是任何两种或更多种聚有机氢硅氧烷的组合，其不

同之处在于以下参数中的至少一种:氢化硅的含量(SiH)、分子结构和组成(例如M($R_3SiO_{1/2}$)、D($R_2SiO_{2/2}$)、T($RSiO_{3/2}$)、Q($SiO_{4/2}$)单元以及它们的比率;侧官能团、分子架构、聚合物侧链的支链)、粘度、平均分子量和分子量分布、硅氧烷单元的数目以及具有两种或更多种类型的不同硅氧烷单元的序列。

[0063] 在另一个示例性实施方案中,(D)为具有平均每分子具有至少两个硅键合的氢原子的SiH官能的有机硅氧烷交联剂,并且其中(D)选自单聚有机氢硅氧烷;或两种或更多种聚有机氢硅氧烷的组合,其不同之处在于以下中的至少一种:结构、粘度、平均分子量、硅氧烷单元的数目和序列。SiH官能的意指在有机硅氧烷中具有硅键合的氢原子。

[0064] 在一个示例性实施方案中,(D)为在每个分子中平均具有至少三个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷,其中除了硅键合的氢以外,硅键合的基团为C_{1-10}烷基,该有机聚硅氧烷为提供每1摩尔合并的组分(A)、(B)和(C)中的总烯基约0.4摩尔至约4.0摩尔硅键合的氢的量。在该实施方案中,(D)为有机聚硅氧烷,其包括:(D-1)具有至少约0.7质量%的硅键合的氢并包含在每1摩尔$SiO_{4/2}$单元约1.5至约3.8摩尔$HR^8_2SiO_{1/2}$单元范围内的比率的$SiO_{4/2}$单元和$HR^8_2SiO_{1/2}$单元,R^8为组分(D)的约5质量%至约100质量%(约5质量%至约95质量%)的C_{1-10}烷基的有机聚硅氧烷;以及(D-2)组分(D)的0质量%至50质量%的直链有机聚硅氧烷,其具有至少0.1质量%的硅键合的氢,其中除了硅键合的氢以外,硅键合的基团为C_{1-10}烷基。

[0065] 基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计,可注塑的有机硅组合物中(D)的含量在(C)的约1质量%至约20质量%的范围内,或者更具体地为(C)的约1质量%至约15质量%的量,或甚至更具体地为约2质量%至约15质量%的量。

[0066] 本领域的技术人员熟悉类似(D)的有机硅交联剂,并且将知道如何制备本发明的交联化合物。许多所述的交联剂(D)可商购获得。

[0067] 如前所述,本发明的可固化有机硅组合物还包含催化量的硅氢加成催化剂,从而提供高度透明的固化有机硅材料(E)。在一个示例性实施方案中,以足以促进组合物固化的量加入(E)。(E)可包括本领域已知的并且可商购获得的硅氢加成催化剂。合适的氢化硅烷化催化剂包括但不限于包括铂、铑、钌、钯、锇或铱金属的铂族金属或它们的有机金属化合物以及它们中的任何两者或更多者的组合。在另一个实施方案中,(E)为硅氢加成催化剂,其包括铂黑,诸如氯铂酸、氯铂酸六水合物、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、二氯化铂的铂化合物以及铂化合物与烯烃或低分子量有机聚硅氧烷的络合物或微封装于基质或核-壳型结构中的铂化合物。

[0068] 在一个示例性实施方案中,(E)为硅氢加成催化剂溶液,其包括铂与低分子量有机聚硅氧烷的络合物,所述低分子量有机聚硅氧烷包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。这些络合物可以微封装于树脂基质中。在一个另选的示例性实施方案中,催化剂包括具有铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物。

[0069] 用于组分(E)的合适的硅氢加成催化剂的示例描述于例如美国专利3,159,601;3,220,972;3,296,291;3,419,593;3,516,946;3,814,730;3,989,668;4,784,879;5,036,117;和5,175,325以及EP 0 347 895B中。微封装的硅氢加成催化剂以及制备它们的方法是美国专利4,766,176和美国专利5,017,654中所举例说明的。在另一个实施方案中,铂催化剂以约100至约100,000ppm的浓度存在于具有乙烯基官能的有机聚硅氧烷的溶液中,使得

当在最终制剂中稀释时，总浓度介于约0.1和约100ppm之间。

[0070] 基于(A)、(B)、(C)和(D)的重量计，可注塑的有机硅组合物中(E)的含量为硅氢加成催化有效量，或者为约0.01ppm至5质量％，或者约1ppm至1质量％，或者约1ppm至100ppm的范围。

[0071] 在一个实施方案中，可注塑的有机硅组合物包含硅氢加成的抑制剂(F)。例如，(F)为反应抑制剂，以便调整可固化有机硅组合物的固化速率。在一个实施方案中，(F)包括但不限于炔醇，诸如2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔基-1-环己醇、苯基丁炔醇，或它们中的任何两种或更多种的组合；烯炔化合物，诸如例如3-甲基-3-戊烯-1-炔或3,5-二甲基-3-己烯-1-炔；以及例如1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷或苯并三唑。对可固化有机硅组合物中的该反应抑制剂的含量没有限制，并且该含量可根据模塑方法和固化条件而适当地选择。在一个实施方案中，(F)以基于可固化有机硅组合物的总重量计约10份每一百万份(ppm)至约10,000份每一百万份(ppm)，并且更具体地约100ppm至约5,000ppm的量存在。

[0072] 任选地，可注塑的有机硅组合物还可包含一种或多种另外的成分(G)。另外的成分或成分(G)的组合可包括例如硅氢加成反应抑制剂、脱模剂、填料、粘合促进剂、热稳定剂、阻燃剂、反应性稀释剂、氧化抑制剂，或它们中的任何两者或更多者的组合。

[0073] 基于来自(D)的硅键合的氢键和来自(A)、(B)和(C)的碳-碳双键，可注塑的有机硅组合物中硅键合的氢与碳-碳双键的比率为0.5至4，或者1至3，或者1.2至2.5，或者1.3至2.0，或者1.4至1.9。

[0074] 在一个实施方案中，可注塑的有机硅组合物的诱导时间是通过在指定范围内调整(A)、(B)和(C)的比率而可调的或可修改的。

[0075] 在某些实施方案中，该方法还包括加热可注塑的有机硅组合物以形成固化的产物。加热步骤还可包括例如注塑、转印模塑、浇铸、挤出、重叠注塑、压塑和腔体模塑，并且固化的产物为模塑的、浇铸的或挤出的制品，该制品包括透镜、光导、光学透明的粘合剂层或其他光学元件。

[0076] 可使用如本文所述的可注塑的有机硅组合物，通过包括使该可注塑的有机硅组合物成型并将该可注塑的有机硅组合物固化以形成固化的产物(例如用于光学装置中)的方法来制备光学装置部件。使该可注塑的有机硅组合物成型可通过注塑、传递模塑、浇铸、挤出、重叠注塑、压塑模制或腔体模塑进行，以制备模塑的、浇铸的、罐装的、分配的或挤出的制品。使该可注塑的有机硅组合物成型的方法将取决于各种因素，包括待制备的光学装置的尺寸和/或形状和所选择的组合物。

[0077] 在一个实施方案中，固化的可注塑的有机硅组合物可用于电子器件或光学装置应用。电子器件或光学装置可以是例如电耦装置、发光二极管、光导、光学照相机、光耦合器或波导。在另一个实施方案中，固化的可注塑的有机硅组合物可用于光学装置中，以有利于均匀地照明从中提取光的光学装置的表面。

[0078] 在一个实施方案中，通过固化可注塑的有机硅组合物来形成高度透明的固化有机硅产物。在另一个实施方案中，高度透明的固化有机硅产物为模塑的、浇铸的或挤出的制品。在另一个实施方案中，高度透明的固化有机硅产物包括形成具有固化有机硅层的单一制品的基底。

[0079] 在另一个实施方案中，可注塑的有机硅组合物可通过任何制造方法来施用到光学部件，这些光学部件包括但不限于透镜、反射器、片材、膜、棒和管材。该可注塑的有机硅组合物可用于电子器件、显示器、软刻蚀，以及医疗和保健装置。在一个实施方案中，可注塑的有机硅组合物用作光的漫射体或提供漫射效果。

[0080] 本发明允许基于注塑工艺中使用的模具的需要和复杂性来调整诱导时间。通过在所需参数内增加或减少诱导时间来调整诱导时间，从而在保持循环时间的同时允许在粘度和模量增加之前填充所有模具型腔，以阻止腔体填充。

[0081] 实施例

[0082] 包括了以下实施例以阐述本发明的优选的实施方案。本领域的技术人员应该理解，随后的实施例中公开的技术代表本发明人发现在实施本发明中表现良好的技术，并且因此可视为构成其实施的优选的模式。然而，根据本公开，本领域的技术人员应该理解，可以在所公开的具体实施方案中做出许多改变且仍可获得类似或相似的结果而不脱离本发明的实质和范围。除非另外指明，否则所有百分比均以重量％计。

[0083] 表1:实施例中使用的缩写的列表。

[0084]

缩写	词语
G	克
Me	甲基
wt	重量
%	百分比
mol	摩尔
Hr	小时
℃	摄氏度
NA	不适用
mL	毫升
固体含量	(干燥样品的重量/初始样品的重量)×100，并且如下所述确定
Cm	厘米
dNm	分牛顿·米
Sec	秒
mPa	毫帕
Ppm	份每一百万份

[0085] 测试工序

[0086] 根据ASTM D5289在150℃下测量固化流变性达3分钟。获得以下数据：

[0087] TS1(sec)：达到1dNm所需的时间

[0088] 扭矩@30秒：30秒时的扭矩(dNm)

[0089] 峰值速率(扭矩/分钟)：在3分钟测试时间内达到的最高速率(dNm/sec)。

[0090] 用于以下实施例中的用于组分(A)-(C)的材料的性质和名称以及作为固化缓聚剂的反应抑制剂如下所示。

[0091] 组分A

[0092] a-1:由以下平均单元式给出的有机聚硅氧烷：

[0093] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.42}(ViMeSiO_{2/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.53}$，其具有约4,500的数均分子量(Mn)，约1.6质量％的乙烯基基团含量。

[0094] 组分B

[0095] b-1:由以下平均单元式给出的有机聚硅氧烷：

[0096] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}$，其具有约5,200的数均分子量(Mn)，约1.9质量％的乙烯基基团含量。

[0097] 组分C

[0098] c-1:在两个分子链末端处被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷，其具有约2,000mPa·s的粘度。

[0099] c-2:在两个分子链末端处被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷，其具有约5,000mPa·s的粘度。

[0100] c-3:在两个分子链末端处被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷，其具有40,000mPa·s的粘度。

[0101] 组分D

[0102] d-1:由平均单元式$(HMe_2SiO_{1/2})_8(SiO_{4/2})_3$给出的有机聚硅氧烷，其具有23$mm^2/s$的运动粘度和约0.96质量％的硅键合的氢原子含量。

[0103] 组分E

[0104] e-1铂催化剂:铂的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷溶液。铂金属含量为约5200ppm。

[0105] 组分F:作为固化缓聚剂的反应抑制剂

[0106] f-1:3,5-二甲基-1-辛炔-3-醇。

[0107] 实施例1-5;比较例1-3

[0108] 通过以下工序制备实施例和比较例的制剂。将烯基官能的聚二甲基硅氧烷C和溶剂化烯基官能的有机硅树脂A和/或B预共混，然后在减压和高温下汽提溶剂，以从树脂/聚合物共混物中除去所有溶剂。将烯基官能的聚二甲基硅氧烷C、烯基官能的有机硅树脂A和/或B共混物、硅氢加成催化剂E、氢官能的交联剂D和硅氢加成抑制剂F加入到普通容器中，并且以3,540转/分钟(rpm)在行星搅拌器(Hauschild SpeedMixer DAZ 150FVZ)上混合25秒。

[0109] 如上所述，在测试工序部分中对制剂进行测试。结果示出了根据本发明的组合物的延迟诱导时间。制剂和结果列于表2中。

[0110] 表2:实施例和比较例的制剂以及测试结果。

[0111]

组分	比较例#1	比较例#2	比较例#3	实施例#1	实施例#2	实施例#3	实施例#4	实施例#5
c-2	41.64							
c-3	13.91		18.00		6.48	14.4	18.00	4.32
c-1		62.69	46.32	56.21	50.94	44.49	41.56	51.48
b-1	39.59	32.29	30.86		2.52	5.6	7.00	1.68
a-1				37.47	33.96	29.66	27.71	34.32
d-1	4.6	4.24	4.03	5.62	5.40	5.15	5.03	7.50
e-1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
f-1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH:Vi 比率	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.1
催化剂 ppm	3.1	3.0	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
TS1（sec）	11.6	10.6	11.13	14.1	14.4	14.0	12.3	12.0
扭矩 @30s（dNm）	10.7	11.4	11.2	13.5	13.0	13.0	12.9	31.8
峰值速率（扭矩/sec）	54.1	62.6	62.3	61.0	60.8	61.6	57.9	156.3