



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1704437 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200510073553.0

(22) 申请日 2005.06.02

(30) 优先权数据

10/860,198 2004.06.03 US

(73) 专利权人 撒姆欧碟公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 E·J·布洛克

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 沙捷 刘蕾

(56) 对比文件

王箴. 化工辞典 4. 化学工业出版社, 2001, 339.

审查员 田振

(51) Int. Cl.

*C08G 77/20* (2006.01)

*C08K 5/541* (2006.01)

*G01R 1/067* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

具有空间位阻的反应剂在单组分硅氧烷固化体系中的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种用于聚硅氧烷产物的一组分或单组分固化体系。该固化体系包括具有用于与交联反应剂反应的不饱和有机官能团的硅氧烷反应剂。该固化体系还包括具有用于与硅氧烷反应剂不饱和有机基团交联的硅氢化物基团的交联反应剂。硅氧烷反应剂的不饱和官能团,或交联反应剂的硅氢化物基团、或者两者都具有空间位阻。在催化剂存在下,硅氧烷反应剂与具有空间位阻的硅氢化物交联反应剂一起混合,形成单组分固化体系。本发明还提供了制造该聚硅氧烷产物的方法。

1. 一种制备传感器膜的方法,所述方法包括:

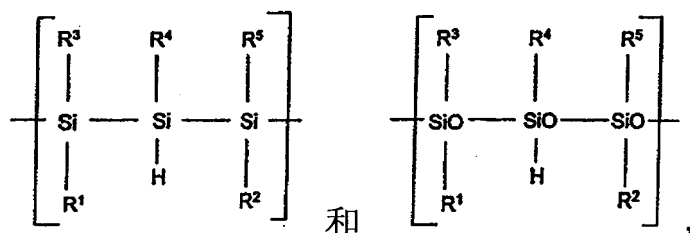
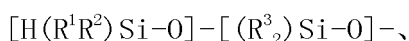
(a) 将具有用于交联的官能团的硅氧烷反应剂、含有用于交联的硅烷官能团的交联反应剂、催化剂和大量传导性颗粒混合成基质混合物,其中所述硅氧烷反应剂的所述用于交联的官能团、所述交联反应剂的所述硅烷官能团、或者两者都具有空间位阻,且其中所述基质混合物的适用时间超过 24 小时;

(b) 将所述硅氧烷反应剂与所述交联反应剂进行交联反应,其中相比于硅氧烷的不具有空间位阻的官能团与不具有空间位阻的硅烷官能团的交联反应速度,在所述硅氧烷反应剂、所述交联反应剂、或两者上的所述空间位阻官能团,降低了所述基质混合物中所述交联反应的速度;

(c) 将所述基质混合物应用于传感器探针;以及

(d) 制成聚硅氧烷基质产物。

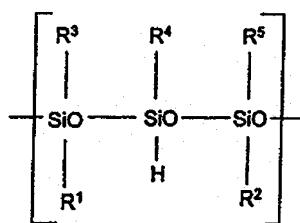
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述交联反应剂的所述硅烷官能团具有空间位阻,并且由选自以下的通式代表:



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个包括具有 3 个或更多个碳原子的非反应性有机基团,所述非反应性有机基团独自地选自:直链烷基、支链烷基、芳香基、和其混合物;而其中每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独自地选自:非反应性有机基团和氢。

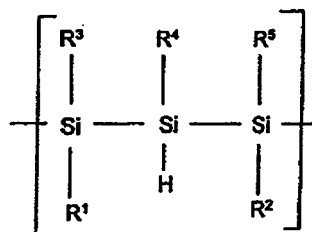
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独自地选自:丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、烷基苯基和苯丙基。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述具有空间位阻的硅烷官能团由以下通式代表:



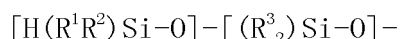
其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个包括具有 3 个或更多个碳原子的非反应性有机基团,所述非反应性有机基团独自地选自:直链烷基、支链烷基、芳香基、和其混合物;而其中 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独自地选自:非反应性有机基团和氢。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述具有空间位阻的硅烷官能团由以下通式代表:



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个包括具有 3 个或更多个碳原子的非反应性有机基团, 所述非反应性有机基团独自地选自: 直链烷基、支链烷基、芳香基、和其混合物; 而其中 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独自地选自: 非反应性有机基团和氢。

6. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中所述具有空间位阻的硅烷官能团是末端基团, 由以下通式代表:



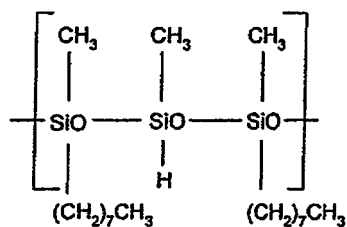
其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个包括具有 3 个或更多个碳原子的非反应性有机基团, 所述非反应性有机基团独自地选自: 直链烷基、支链烷基、芳香基、和其混合物; 而其中每个 R<sup>3</sup> 分别选自: 非反应性有机基团和氢。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂含有选自: 钌、铂、钨、镍、钴或其混合物的金属。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂含有选自: (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl、[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub>、(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>、Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 和铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷的化合物。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法, 其中所述硅氧烷反应剂包括聚辛基甲基二甲基硅酮共聚物。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述硅氧烷反应剂包括乙烯基甲基硅氧烷-辛基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物, 其中所述乙烯基甲基硅氧烷-辛基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物包括不饱和烃基官能团, 所述不饱和烃基官能团含有乙烯基基团, 所述交联反应剂含有具有以下通式的所述硅烷官能团:



其中所述催化剂包括铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷。

11. 一种形成用于传感器的传感器膜的聚硅氧烷基质产品, 其由根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法形成。

## 具有空间位阻的反应剂在单组分硅氧烷固化体系中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硅氧烷聚合物,更具体地,涉及硅氧烷聚合物的加成固化体系。

### 背景技术

[0002] 硅氧烷聚合物(也称为“硅酮”聚合物)是一种广泛应用的稳定的聚合物。硅氧烷聚合物可通过多种反应机理形成,通常分为两类:溶剂型(高分子量固体的溶剂分散体)和室温硫化型(RTV)。RTV可进一步分为RTV-I和RTV-II两类。RTV-I是一种硅氧烷固化体系,它通过暴露于水进行固化,是典型的单一成分体系。RTV-II体系是典型的二组分制剂,通常在所有成分混合后,能够于室温中固化。已知RTV-II是一种加成固化(或加成交联)机理。在加成固化体系中,硅氧烷材料通过聚硅氧烷上的脂肪族不饱和基团与键连在硅上的氢,在通常是铂化合物的催化剂存在下反应(氢化硅烷化)而交联。一旦基本组分彼此相引入,交联反应立刻开始。因此,加成固化硅酮材料几乎专有地以二组分制剂而制备,该二组分制剂将交联剂硅烷(SiH)与含有脂肪族不饱和官能团的硅氧烷反应物材料分离,便于在产品形成时进行控制。

[0003] 二组分加成交联性硅氧烷材料的应用存在某些缺陷,例如,需要增加后续和附加的处理和混合步骤,以及附加的生产设备。另外,将分离组分混合后,原料在室温下的适用时间有限。因此,需要在混合后立即处理,对附加的混合步骤进行质量控制,经常清理储存罐,检测各单元,以及维护设备,因为这些原料就会形成胶体附着于容器壁上。

[0004] 由于这些缺陷,人们进行了许多尝试以提供作为单组分体系的加成交联硅酮材料。由于交联所需的所有组分被放在一起,为了抑制过早发生交联,人们尝试了多种方法。目前应用抑制化合物来抑制催化剂活性,并通过加入该抑制化合物来增加加成交联材料体系的适用时间。尽管能够通过选择此抑制剂的种类和含量理想地增加适用时间,但该抑制剂的使用能够导致室温中交联速率降低,因此需要应用更高的起始温度。此外,可能会导致最终产物交联不足或低固化状态。另外,由于需要购买其他成分以及增加了附加的处理和加工步骤,使用抑制化合物提高了制造硅氧烷材料的成本。

[0005] 其他提供单组分加成固化硅氧烷体系的尝试,包括将铂催化剂密封在一层保护层内,该保护层直到混合物被加热时才破裂。但发现这一体系价格昂贵,而且催化剂不会均匀分散在混合物中,由此降低了效率。因此需要一种单一加成固化聚硅氧烷体系,该体系不但经济,而且延长了混合后的适用时间,从而能够以一种工业可行的方式进行加工。

### 发明内容

[0006] 一方面,本发明包括一个单组分加成可固化聚硅氧烷体系,该体系包括至少具有一个用于交联反应的不饱和有机官能团的硅氧烷反应剂;含有用于交联反应的硅烷基团的交联反应剂,其中硅氧烷反应剂的不饱和有机官能团和交联反应剂的硅烷中,至少一个或者两个都具有空间位阻。该单组分加成可固化聚硅氧烷体系还含有催化剂。

[0007] 另一方面,本发明包括通过单组分加成固化制造聚硅氧烷聚合物的方法。该方法

包括：将含有具有用于交联的官能团的硅氧烷聚合物的聚氧烷反应剂，含有用于交联的硅烷官能团的交联反应剂，和催化剂混合成单组分混合物，其中硅氧烷反应剂的官能团和交联反应剂的硅烷中，至少一个或者两个都具有空间位阻。交联反应在该硅氧烷反应剂与该交联反应剂之间进行，相比于不具有空间位阻的硅氧烷与不具有空间位阻的交联反应剂的交联反应速度，其中的空间位阻官能团降低了交联反应速度。

[0008] 另一方面，本发明提供了一种制造传感器膜的方法，该方法包括：将具有用于交联的官能团的硅氧烷反应剂，含有用于交联的硅烷官能团的交联反应剂，催化剂和大量的传导性颗粒混合在一起而形成基质混合物，其中硅氧烷反应剂的官能团和交联反应剂的硅烷中，至少一个或者两个都具有空间位阻。该方法进一步包括将硅氧烷反应剂与交联反应剂进行交联反应，其中，与作为对照的硅氧烷非空间位阻官能团和非空间位阻硅烷官能团的交联反应速度相比，硅氧烷反应剂和 / 或交联反应剂的具有空间位阻的官能团，降低了基质混合物中交联反应的速度。该基质混合物应用于传感器探针上，并形成聚硅氧烷基质产物。

[0009] 已发现本发明的组合物和方法，与现有技术中使用的硅氧烷加成固化体系和组合物相比，包括下列的一种或多种优势：降低起始交联反应速度，通过消除两组分固化体系从而提高效率，改善对交联过程的控制，改善加成固化硅氧烷体系的可加工性、工业效率和实用性。本发明的进一步用途，优势和实施方式，通过本文提出的具体实施方式而明确说明。

### 具体实施方式

[0010] 在评阅本发明提出的具体实施方式时，必须考虑到下列定义和非限制性指示。本文所使用的标题（例如“技术领域”、“背景技术”和“发明内容”）和副标题（例如“聚硅氧烷聚合物产物”、“硅氧烷反应剂”、“交联反应剂”、“催化剂”、“附加组分”，和“方法”）仅仅是在本发明的公开内容中对主题的一般性总结，而不是为了限制本发明的内容或其任何方面。特别地，“背景技术”中公开的主题可以在本发明范围内包括各方面技术，但是不构成对现有技术的复述。“发明内容”中公开的主题不是对本发明整个范围或其任何具体实施方式的详尽或完全的公开。本说明书的一部分中对具有特殊效用的材料的分类或讨论是为了方便，而不应该推论出该材料在用于任何特定组合物时，必须按照本文对它的分类必要地或唯一地起作用。

[0011] 本文引用的任何参考技术不构成现有技术，或与本文公开的发明的专利性具有任何关联。在背景技术中对所引用的参考内容的任何讨论，仅仅是为了提供这些参考技术的作者所做结论的一般性概括，而不构成对这些参考内容精确性的确认。本说明书的具体实施方式部分中，所有引用的参考技术完整地引入本文以供参考。

[0012] 尽管说明书或任何特定的实施例说明了本发明的实施方式，其只是用于举例说明，而不是为了限制本发明的范围。此外，对于多个具有确定特征的实施方式的复述，不是为了排除其它具有附加特征的实施方式，或者其它结合了这些确定特征的不同组合的实施方式。特定实施例是用于举例说明如何制造和使用本发明的组合物和方法，除非另作明确说明，这些特定实施例不是为了陈述本发明的特定实施方式是否被制备或检测。

[0013] 本文所用的词语“优选的”和“优选地”是指在特定条件下，具有某种优势的本发明的实施方式。然而，在同样的或其他条件下，其他实施方式也可以是优选的。而且，对一

个或更多个优选实施方式的叙述,并不意味着其他实施方式无用,也不是为了将其他实施方式排除出本发明的范围。

[0014] 本文所用的词语“包括”或类似的词,并不是为了限制,由此,对列出项目的叙述并不排除也能够用于本发明的材料、组合物、设备和方法的类似项目。

[0015] 除非另作说明,本文所指的所有组分的百分比,均为总组合物的重量百分比。

[0016] 当用“大约”来修饰数值时,是指计算或测量过程允许数值存在微小的不精确(接近精确值;大约或合理的近似值;几乎)。如果由于某种原因,按照常规方式“大约”所提供的这种不精确不能被本领域的技术人员所理解,那么本文所使用的“大约”的值的可能偏差达到5%。

[0017] 本发明提供了一组分或单组分固化体系,从而制成硅氧烷聚合物产物。在基本上一个步骤中将所有反应物同时引入的固化体系,在现有技术中一般被认知为“一组分”或“单组分”固化体系。本发明的一个方面是降低交联/固化反应速度,从而使单组分固化体系可行。降低的反应速度意味着,相比于现有技术可能的固化体系(即硅氧烷反应剂和交联反应剂中之一或两者的官能团不具有空间位阻),更长的处理期限。

[0018] 由此,本发明提供了一种单组分加成固化聚硅氧烷体系,该体系包括:至少具有一个用于交联反应的不饱和有机官能团的硅氧烷反应剂;含有用于交联反应的硅烷官能团的交联反应剂;和催化剂,其中硅氧烷反应剂的不饱和有机官能团和交联反应剂的硅烷官能团中,至少一个或者两者都具有空间位阻。当不局限于本发明的作用机理时,相信不饱和有机官能团和/或硅烷官能团上的空间位阻官能团,通过氯化物的Si-H键或不饱和乙烯基的Si-CH=CH<sub>2</sub>键附近的侧基提供空间阻碍,从而产生一个能量活化障碍来降低交联反应速度。因此,较慢的反应速度使得反应原料可以同时结合,随后在一个长的期限内对该材料进行后续的处理。与传统的二组分体系(具有非空间位阻的反应剂)不同,后者交联反应发生得太迅速,不能允许在形成聚硅氧烷最终产物之前的处理过程中混合和任何实质的延误。因此,根据本发明的原则,单组分可固化聚硅氧烷体系,可以在反应成分相互混合后的较长时间后,进行处理和操作,这通过消除双重组分体系和伴随的混合和处理体系提供了极大的生产便利。

#### [0019] 聚硅氧烷聚合物产物

[0020] 本发明的加成固化体系优选制造聚硅氧烷聚合物产物。本文所使用的“聚硅氧烷”是一种交联聚合物,其具有硅和氧的基本骨架,以及可以相同或不同的有机侧链组成基团,该交联聚合物通常用重复结构单元-[O-Si(RR')]<sub>n</sub>-表示,其中R和R'可以是相同或不同的侧链组成基团,n可以是大于2的任意值,用于标明聚合物骨架中重复结构单元(structure repeating unit, SRU)的重复数。SRU是一种表示未定长度聚合物的聚合结构的方法,通常引入一个或更多个常规代替名称的多化合价基团,如本领域的技术人员所知,这些多化合价基团通常加上前缀“聚”。另外,硅氧烷聚合物在本领域也被认知为“硅酮”聚合物。优选的硅氧烷聚合物是交联的,并且包括均聚物和共聚物。术语“共聚物”通常指两个或更多个单体相互聚合而成的聚合结构,包括例如由三个单体结合形成的三元共聚物的聚合物。“均聚物”指含有单一单体的聚合物。硅氧烷聚合物可以包括聚杂硅氧烷,其中侧基和/或结构重复单元可以是不同实体(具有不同的侧链组成基团),例如,由象征性的SRU通式-[O-Si(RR')]<sub>n</sub>-(O-Si(R''R'''))<sub>m</sub>表示的硅氧烷共聚物,其中R和R'是与R''和R'''不

同的侧基。而且, R 和 R' 也可以互不相同, 同样 R'' 和 R''' 也是如此。

[0021] 如上面所讨论的, 根据本发明的聚硅氧烷聚合物产物, 优选通过加成固化机理制造, 其中, 交联反应通过氢化物功能化的交联反应剂, 在硅氧烷反应剂的乙烯基上的加成反应(氢化硅烷化)而进行, 该反应一般由金属催化剂或金属催化复合物所推动。

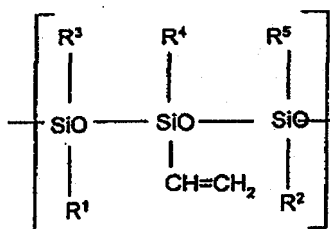
#### [0022] 硅氧烷反应剂

[0023] 根据本发明的某些实施方式, “硅氧烷反应剂”通常定义为至少具有一个用于在交联反应中与交联反应剂反应的不饱和有机官能团的硅氧烷聚合物。硅氧烷反应剂聚合物具有硅和氧的基本骨架, 以及可以相同或不同的有机侧链组成基团, 该硅氧烷反应剂聚合物通常用重复结构单元  $-O-Si(RR')_n-$  表示, 其中 R 和 R' 可以是相同或不同的侧链组成基团, n 可以是大于 2 的任意值, 用于标明聚合物骨架中 SRU 的重复数。在硅氧烷反应剂聚合物中, 优选至少一个侧链组成基团是能够在随后的交联反应中反应的官能团。在本发明的某些优选实施方式中, 硅氧烷聚合物具有不饱和有机官能团, 该官能团与氢化物基团通过氢化硅烷化机理进行交联, 该不饱和有机官能团通常为含有不饱和碳-碳键的烃基官能团, 例如烯基或炔基。硅氧烷反应剂中优选的官能团是具有含碳-碳双键乙烯基的不饱和烯。因此, 一个可用于本发明的硅氧烷反应剂的例子由 SRU  $[-O-Si(CH_3)(CHCH_2)-$  表示, 其中 R<sup>1</sup> 选自含乙烯基的乙基  $(HC=CH_2)$ , R<sub>2</sub> 为甲基  $(CH_3)$ 。在本发明的一个实施方式中, 将作为不具有空间位阻的硅氧烷反应剂的硅氧烷反应剂, 加入单组分固化体系, 其中不饱和有机官能团无空间位阻。在此实施方式中, 优选交联反应剂硅烷中的至少一些部分具有空间位阻。

[0024] 在本发明的另一实施方式中, 硅氧烷反应剂的不饱和有机官能团具有空间位阻。所谓“空间位阻”是指发生在分子内的一种空间效应, 该空间效应是由于乙烯基硅-碳键中的硅原子附近的分子取代基, 发生拥挤而产生的。特别地, 空间效应被认为是反应剂与产物之间的空间能量变化, 它表现为反应速度的变化。在本发明中, 理想的空间效应是空间减少或阻碍。空间位阻对反应性的影响通常分为三种主要效应类型: 诱导效应(极化)、共振效应和空间效应。大多数情况下, 两种或三种效应在分子结构中起作用而促成空间位阻, 并且很难准确区分三种效应中究竟哪一种影响观测到的反应速度的变化。当不局限于本发明的作用机理时, 一般相信在交联反应剂分子的同一硅原子(键连于交联官能团的同一硅原子)或邻近硅原子上连接外形庞大或巨大的取代基, 该大型基团阻碍外部的反应基团接近反应官能团, 从而导致反应速度的降低。另外, 该大型基团可以通过诱导或共振效应改变反应官能团(例如乙烯基基团)的反应性。根据本发明的原则, 交联反应速度显著降低, 由此延长了反应物相互混合后的加工适用期限。

[0025] 依据本发明的某些实施方式, 可以将具有空间位阻的不饱和有机官能团的硅氧烷反应剂引入硅烷(具有键连硅原子的骨架)或硅氧烷(具有交替硅-氧原子的骨架)中。在一个实施方式中, 硅氧烷反应剂的具有空间位阻的不饱和有机基团(乙烯基)的 SRU 具有以下象征性的通式:

[0026]



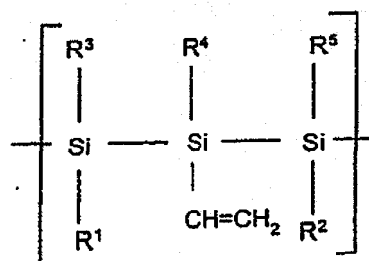
[0027] 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个都含有不反应的大型有机取代基团。“大型”是指有机基团含有 3 个或更多碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在各种实施方式中,该有机基团含有从 3 至 20,从 4 至 15 或从 5 至 10 个碳原子。同时,有机基团优选非反应性的,由此,其不具有反应性而干扰或与硅氧烷反应剂的官能团反应。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 优选独自地选择。在一些实施方式中,R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是独特和不同的有机基团,而在另一些实施方式中,R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是相同的有机基团。

[0028] R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 优选选自下列基团:取代或非取代的直链烷基、支链烷基、芳基、芳香基、和其混合物。特别优选的非反应性有机基团包括丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、烷基苯基、环戊基、和苯丙基。当大型有机基团 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 被取代后,侧链取代基可以引入极性原子或分子,例如,氟、氯、溴、氧、氮、或硫,只要该有机基团对硅氧烷的官能团保持非反应性即可。这些非反应性大型有机基团的例子包括丁基化芳氧基丙基、N-吡咯烷酮丙基、氰基丙基、苄基三甲基氯化铵、和羟基烷基。

[0029] 另外,R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 每个独自地选自非反应性有机基团和氢。正如本领域的技术人员所知,根据理想的反应速度和体系设计,如果 R<sup>4</sup> 选为氢,R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 可以选为上述的大型非反应性有机基团,由此在双官能化的硅分子上提供了另外的具有空间位阻的氢化物,或者 R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 可以选为更传统的小有机基团,从而可以加快总的交联速度。

[0030] 在本发明的另一实施方式中,具有空间位阻的氢化物由以下通式代表:

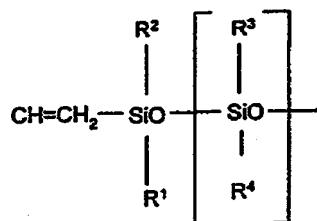
[0031]



[0032] 其分子骨架为硅烷,而 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 包括具有 3 个或更多碳原子的非反应性有机基团。在某些实施方式中,非反应性有机基团含有少于约 20 个碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在各种实施方式中,该有机基团含有从 3 至 20,从 4 至 15 或从 5 至 10 个碳原子。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独自地按照上述实施方式同样的方式选择,可选自取代或非取代的直链烷基、支链烷基、芳基、芳香基、和其混合物。同样,R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独自地选自非反应性有机基团和氢。

[0033] 另外,可以将氢化物官能团引入分子的末端,或者如上述两个实施方式所示,引入分子骨架中。由此,在另一实施方式中,具有空间位阻的氢化物处于硅氧烷反应剂分子的末端,并且可以由以下通式表示:

[0034]



[0035] 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 包括具有 3 个或更多碳原子的非反应性有机基团。在某些实施方式中,非反应性有机基团含有少于约 20 个碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在各种实施方式中,该有机基团含有从 3 至 20,从 4 至 15 或从 5 至 10 个碳原子。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 的选择与前述实施方式相同,并且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独自地选自取代或非取代的直链烷基、支链烷基、芳基、芳香基、和其混合物。另外,每个各自的 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独自地选自非反应性有机基团和氢。在此实施方式中,尽管大型有机取代基与键合氢化物的同一硅原子连接,其提供了氢化物的实体屏障。

[0036] 如本领域的技术人员所知,硅氧烷反应剂分子的具有空间位阻的不饱和有机官能团的上述任何一个实施方式可以相互混合,从而形成不同分子的混合物,最终生成硅氧烷反应剂,该硅氧烷反应剂与交联反应剂上的硅烷官能团反应。另外,根据体系设计,可以将低浓度的更传统的硅氧烷反应剂化合物(不具有空间位阻的)加入具有空间位阻的硅氧烷反应剂中,从而提高交联反应速度。而且,如本领域的技术人员所知,具有不饱和有机官能团的硅氧烷反应剂的至少一部分、具有硅烷官能团的交联反应剂的至少一部分、或两者都具有空间位阻官能团,可以用于优化交联反应速度。加入单组分固化体系中的硅氧烷反应剂的浓度,优选占排除填充剂或添加剂后的总重量的约 1 至约 75%。

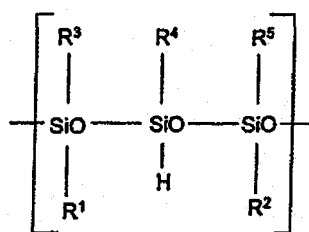
[0037] 如本领域的技术人员所知,通过常规方法进行聚合,将大型非反应性有机侧基引入本发明的硅氧烷反应剂分子。此在乙烯基附近具有两个大型侧基的硅分子,优选通过引入反应性官能团(例如环氧、胺、巯基、异丁烯酸酯/丙烯酸酯、乙酰氧基、氯;氢化物或乙烯基;或羟基)而功能化,从而促进其通过聚合引入硅酮骨架,例如通过本领域已知的常规方法。当大型非反应性侧基引入分子后,这种新生成的具有空间位阻的不饱和有机官能团,可以在加成固化单组分体系中作为硅氧烷反应剂。

#### [0038] 交联反应剂

[0039] 通过加成固化(例如氢化硅烷化)进行交联除了需要硅氧烷反应剂外,还需要交联(固化)反应剂和催化剂。该交联反应剂优选与硅氧烷反应剂中至少一些不饱和官能侧基上的可接近官能团反应。在本发明的某些实施方式中,优选的交联反应剂包括含有空间位阻硅烷官能团的交联化合物。

[0040] 根据本发明的某些实施方式,具有空间位阻硅烷的交联反应剂可以引入硅烷(具有键连硅原子的骨架)或者硅氧烷(具有交替硅-氧原子的骨架)中。在一个实施方式中,交联反应剂的具有空间位阻的氢化物的 SRU 具有以下象征性的通式:

[0041]



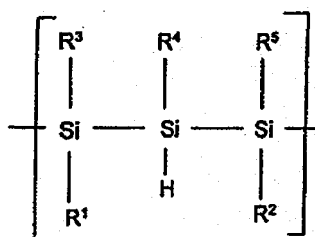
[0042] 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个都含有不反应的大型有机取代基团。“大型”是指有机基团含有 3 个或更多碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在各种实施方式中,该有机基团含有从 3 至 20,从 4 至 15 或从 5 至 10 个碳原子。同时,有机基团优选非反应性的,由此,其不具有反应性而干扰或与硅氧烷反应剂的官能团反应。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 优选独自地选择。在一些实施方式中,R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是独特和不同的有机基团,而在另一些实施方式中,R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是相同的有机基团。

[0043] R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 优选选自下列基团:取代或非取代的直链烷基、支链烷基、芳基、芳香基、和其混合物。特别优选的非反应性有机基团包括丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、烷基苯基、环戊基、和苯丙基。当大型有机基团 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 被取代后,侧链取代基可以引入极性原子或分子,例如,氟、氯、溴、氧、氮、或硫,只要该有机基团对硅氧烷的官能团保持非反应性即可。这些非反应性大型有机基团的例子包括丁基化芳氧基丙基、N-吡咯烷酮丙基、氰基丙基、苄基三甲基氯化铵、和羟基烷基。

[0044] 另外,R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 每个独自地选自非反应性有机基团和氢。正如本领域的技术人员所知,根据理想的反应速度和体系设计,如果 R<sup>4</sup> 选为氢,R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 可以选为上述的大型非反应性有机基团,由此在双官能化的硅分子上提供了另外的具有空间位阻的氢化物,或者 R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 可以选为更传统的小有机基团,从而可以加快总的交联速度。

[0045] 在本发明的另一实施方式中,具有空间位阻的氢化物由以下通式代表:

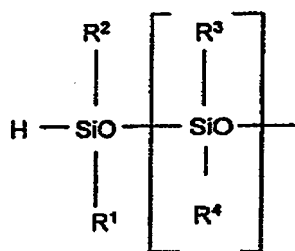
[0046]



[0047] 其分子骨架为硅烷,而 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 包括具有 3 个或更多碳原子的非反应性有机基团。在某些实施方式中,非反应性有机基团含有少于约 20 个碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在各种实施方式中,该有机基团含有从 3 至 20,从 4 至 15 或从 5 至 10 个碳原子。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独自地按照上述实施方式同样的方式选择,可选自取代或非取代的直链烷基、支链烷基、芳基、芳香基、和其混合物。同样,R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独自地选自非反应性有机基团和氢。

[0048] 另外,可以将氢化物官能团引入分子的末端,或者如上述两个实施方式所示,引入分子骨架中。由此,在另一实施方式中,具有空间位阻的氢化物处于交联反应剂分子的末端,并且可以由以下通式表示:

[0049]



[0050] 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 包括具有 3 个或更多碳原子的非反应性有机基团。在某些实施方式中,非反应性有机基团含有少于约 20 个碳原子。在某些实施方式中,大型有机基团含有少于约 20 个碳原子。在各种实施方式中,该有机基团含有从 3 至 20,从 4 至 15 或从 5 至 10 个碳原子。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 的选择与前述实施方式相同,并且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独自地选自取代或非取代的直链烷基、支链烷基、芳基、芳香基、和其混合物。另外,每个各自的 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独自地选自非反应性有机基团和氢。在此实施方式中,尽管大型有机取代基与键合氢化物的同一硅原子连接,其提供了氢化物的实体屏障。

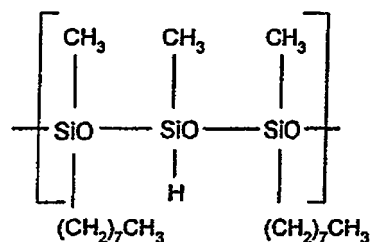
[0051] 如本领域的技术人员所知,具有空间位阻的硅烷分子的上述任何一个实施方式可以相互混合,从而形成不同分子的混合物,并生成交联反应剂,该交联反应剂与硅氧烷反应剂上的不饱和官能团反应。另外,根据体系设计,可以将低浓度的更传统的交联硅烷化合物(不具有空间位阻的)加入交联反应剂中,从而提高交联反应速度。本发明的交联反应剂分子中,氢化物官能团的百分比可以从大约 2% 至大约 98% 范围内变动。然而,交联反应剂分子中优选的氢化物官能团百分比在大约 2 至大约 45% 之间。加入单组分固化体系中的交联反应剂的浓度,优选占排除填充剂或添加剂后的总重量的约 1 至约 75%。

[0052] 如本领域的技术人员所知,单组分加成固化聚硅氧烷体系利用的硅烷,可以是传统的不具有空间位阻的硅烷分子,因此,可以与具有空间位阻的硅氧烷反应剂(具有空间位阻不饱和有机官能团)联合使用。

[0053] 如本领域的技术人员所知,通过常规方法进行聚合,将大型非反应性有机侧基引入本发明的交联反应剂的硅烷分子。此在氢化物基团附近具有两个大型侧基的硅分子,优选通过引入反应性官能团(例如环氧、胺、巯基、异丁烯酸酯/丙烯酸酯、乙酰氧基、氯;氢化物或乙烯基;或羟基)而功能化,从而促进其通过聚合引入硅酮骨架,例如通过本领域已知的常规方法。当大型非反应性侧基引入分子后,这种新生成的具有空间位阻的硅烷,可以在加成固化单组分体系中作为交联反应剂。

[0054] 用于本发明的具有空间位阻的氢化物的一个例子,由象征性的通式 SRU 表达:

[0055]



[0056] 其中分子骨架是硅氧烷,R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是选为辛基基团的大型有机基团,而 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 选为非反应性的甲基基团。这些具有空间位阻的交联反应剂可从 Gelest, Inc. of Tullytown, PA 买到,商品名为 HAM 301,该商品是 25-30% 的甲基氢硅氧烷-辛基甲基硅氧烷共聚物。

### [0057] 催化剂

[0058] 根据本发明的固化体系进一步含有催化剂,从而促进相邻的硅氧烷和交联反应剂链在各自官能团位点上进行氢化硅烷化交联反应。根据本发明优选的催化剂包括钌(Rh)、铂(Pt)、钯(Pd)、镍(Ni)、钴(Co)、和其混合物。最优的催化剂体系含有Pt。可行的用于氢化硅烷化的催化剂体系包括,例如:用于加强固化的铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物(platinum carbonyl cyclovinylmethylsiloxane complex),例如也可从Gelest, Inc. 获得的商业化产品 SIP 6829;例如  $(PPh_3)_3RhCl$  或者  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  的 Rh(I) 催化剂、Ni 催化剂、 $(PPh_3)PdCl_2$ 、 $Rh_2(OAc)_4$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、以及  $Co_2(CO)_8$  和其等价物。加入单组分固化体系混合物的催化剂,优选占总混合物重量的 0.05 至 1% (不包括任何填充颗粒或其它添加剂)。

### [0059] 附加组分

[0060] 本发明预期加入颗粒或无机填充剂,包括传导性颗粒,由此得到分布有大量颗粒的聚硅氧烷材料(树脂)的基质。此外,本领域技术人员所知的其他化合物和添加剂也往往加入聚硅氧烷化合物,并在本发明中关注。这些附加的添加剂可以含有抗氧化剂,例如空间位阻型苯酚抗氧化剂,包括例如 Vanox SKT、Vanox GT、Vanox 1320。

[0061] 本发明的一个重要方面是提供了在将所有反应剂一起加入单组分体系中之后,加工材料的能力。该单组分加成固化体系的处理和流动性,依赖于所有反应剂(尤其是催化剂)加入后的交联速率。与交联反应速度相关的交联度,影响混合物的粘性(交联度越大,粘性越强)。用于处理所保留的时间量通常称为“适用时间”,在本发明优选的实施方式中,适用时间超过 1 天(24 小时)。在特别优选的实施方式中,适用时间超过 168 小时或 1 周。本发明优选的实施方式提供了延长至数周或数月的适用时间。根据本发明,反应速度的延迟主要通过交联反应剂的硅烷的空间位阻来获得。

### [0062] 方法

[0063] 本发明在单组分加成固化体系中制造聚硅氧烷聚合物的一种方法包括:将具有用于交联的不饱和有机官能团的硅氧烷反应剂,具有用于交联的硅烷官能团的交联反应剂,和催化剂混合成单组分混合物,其中硅氧烷反应剂的官能团和交联反应剂的硅烷中,至少一个或者两者都具有空间位阻。交联反应在硅氧烷与交联反应剂之间进行。在反应过程中,具有空间位阻的官能团降低了单组分体系中交联反应的速度,而相比于对照的交联反应速度,其中硅氧烷的不具有空间位阻的有机官能团与交联反应剂的不具有空间位阻的硅烷官能团反应,由于缺少空间位阻,该反应具有更快的反应速度。

[0064] 优选混合后经过至少约 24 小时形成聚硅氧烷共聚物产物。因此,优选混合后经过至少约 24 小时进行交联反应。在某些实施方式中,聚硅氧烷共聚物产物在 168 小时(1 周)后形成。聚硅氧烷“产物”是指聚硅氧烷材料已经基本完成固化,并处于最终的交联状态(相应地,交联度基本上等同于所需交联百分比)。产物的最终形式所对应的物理状态,是不能再以工业可行的方法进行加工或处理的物理状态,因此,该物理状态基本上是固体或半固体状态。因此,本发明允许在形成最终的聚硅氧烷产物之前,对混合的单组分体系进行加工和处理。如前面所讨论的,由于单组分体系处于可处理的半固体、胶粘状态,优选其可加工时间至少为 24 小时。随后,可加工的混合物按照常规的方法进行处理,包括:混合、剪切、变形、涂抹(例如,通过刮墨刀)、塑形、层压、挤压、移印、喷雾或丝印。

[0065] 交联反应的速度依赖于空间阻碍的程度,这主要与相邻的大型反应取代基的尺寸

有关（反应速度随着实体尺寸的增加而降低）。另外，反应速度还依赖于反应温度，当温度升高时，交联反应速度就会加快。因此，可以根据处理需要，利用温度来控制反应速度。本发明的各种实施方式在环境条件下进行混合和交联反应。然而，在其他实施方式中，可以在生产和处理时，根据需要改变温度以增加或者减缓反应速度。这可能在具有高活化能的反应体系的实施方式中特别有用，可以利用热能在预定的时间引发交联反应。通过这种方式，本发明的加成固化体系提供了可以通过温度控制的“应求”固化体系。通常，这种固化 / 交联的温度范围在大约 30℃ 至大约 250℃。因此，在一个实施方式中，固化或交联步骤的实施，包括一个固化引发步骤，其中将反应剂和催化剂混合物的温度提高从而实现固化。

[0066] 在本发明的另一实施方式中，在聚硅氧烷基质形成时，将大量传导性颗粒混入单组分加成固化体系。根据颗粒的特性，包括其在基质中的分布趋势，将大量传导性颗粒以混合物总量的大约 25 至大约 75% 的量加入。优选传导性颗粒在聚合物混合物中很好地混和以均匀分布。聚合物或基质混合物可以通过本领域已知的设备进行掺合或混合，例如混合器（例如 **Banbury**<sup>®</sup> 或 **Brabender**<sup>®</sup> 混合器）、加速混合器、捏合机、单轴或双轴挤出机（例如单螺旋或双螺旋挤出机）。

[0067] 聚硅氧烷聚合物膜可用作聚合物 - 吸收化学薄膜晶体管传感器（polymer-absorption chemiresistor sensor）技术领域的产品，其中传感器中的聚合物膜暴露于含有目标分析物（化合物）的环境气氛中。对聚合物膜施加电荷。聚合物吸收目标分析物，并导致膜体积的改变，由此膜的电阻也发生改变。此外，传导性颗粒可以分布于聚合物膜上，从而在聚合物体积改变时，增加材料中电阻改变的灵敏度。将所有反应剂混合物在仍然可加工时，应用于感应器探针。优选通过常规施用方法将该混合物应用于传感器表面（例如刮墨刀、塑形、层压、挤压、移印、喷雾、或丝印）。

[0068] 研究发现，当使用现有技术的硅氧烷加成固化体系时，如果混合后将该基质混合物应用于传感器之前的这段时间过长，会发生不可接受的电阻增加。此电阻增大可能是由于聚合物材料较硬（更粘的以及高度交联的），这种较硬的聚合物材料可能会导致其与传感器组分的接触面较差。本发明改善了传感器探针环境中硅氧烷聚合物膜的性能，因为在反应剂混合后所得基质混合物在较长的时间内可加工，并在应用过程中具有相对低的粘度，因此改善了基质混合物与传感器探针之间的接触面。

#### [0069] 实施例 1

[0070] 根据本发明，通过将 75.2g 乙烯基甲基硅氧烷 - 辛基甲基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物，24.8g 商品名为 HAM 301，由 Gelest, Inc. 销售的 25-30% 甲基氢硅氧烷 - 辛基甲基硅氧烷共聚物（具有空间位阻硅烷的交联反应剂），0.45g 商品名为 SIP 6829，由 Gelest, Inc. 销售的铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷催化剂，和 56.1g 商品名为 Asahi 15HS，由日本 AsahiCarbon Co., Ltd. 销售的碳黑装入 Braebender 混合器制备样品。将该反应剂在 25℃ 混合 15 分钟形成单组分基质混合物。

[0071] 与现有技术相比，本发明的加成固化体系中的具有空间位阻的硅烷交联反应剂显示了显著增长的适用时间。由此，本发明使所有加成固化聚硅氧烷前体（具有不饱和烃基的硅氧烷、具有氢化物的交联剂、和催化剂）在单组分加成固化体系中的共同混合成为可能，该单组分加成固化体系具有工业可行的适用时间，允许在混合后，但在最终交联聚硅氧烷产物形成之前，进行长时间的必要的处理。因此，本发明通过可行的和有效的单组分加成

固化体系,提供了一种经济的方法制造聚硅氧烷化合物。

[0072] 本文提供的本发明的说明和实例实际上只是示范性的,因此,不偏离本发明要旨的变化都是包括于本发明范围内的。这些变化不能被认为是脱离本发明的精神和范围的。