



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111051461 B

(45) 授权公告日 2022.04.26

---

(21) 申请号 201880052319.5  
(22) 申请日 2018.08.21  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 111051461 A  
(43) 申请公布日 2020.04.21  
(30) 优先权数据  
    62/548558 2017.08.22 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2020.02.12  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/US2018/047125 2018.08.21  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02019/040383 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 G·卢 N·谢泼德 R·托马斯  
    M·奥尔森  
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
    11256  
    代理人 吴亦华  
(51) Int.Cl.  
    C09J 183/14 (2006.01)  
(56) 对比文件  
    CN 104968748 A, 2015.10.07  
    CN 104968751 A, 2015.10.07  
    CN 104968749 A, 2015.10.07  
    US 2015045520 A1, 2015.02.12  
    审查员 任淑杰

---

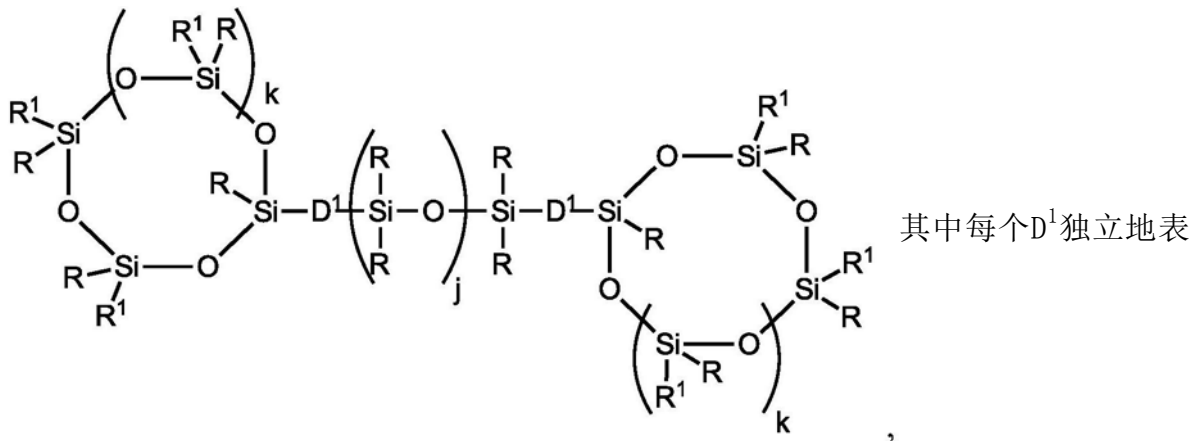
权利要求书6页 说明书26页

(54) 发明名称  
    双重固化粘合剂组合物及其制备和使用方  
    法

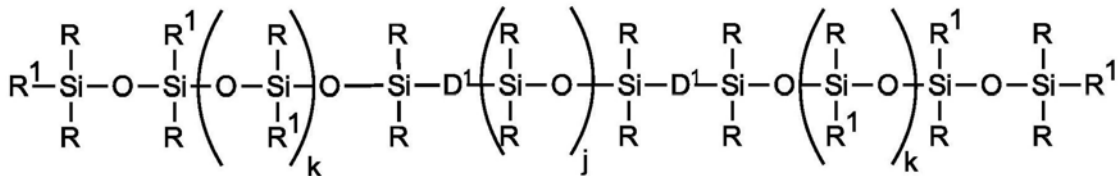
(57) 摘要  
    本发明公开了双重固化(缩合和自由基反  
    应)粘合剂组合物,其可用于电子器件应用。

1. 一种粘合剂组合物, 包含:

A) 聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷, 其包含一个或多个下式的单元:



示具有2至18个碳原子的二价烃基团; 每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团, 每个R<sup>1</sup>独立地表示甲基丙烯酰基官能烷基基团或丙烯酰基官能烷基基团, 下标j为0至2,000,000, 并且每个下标k独立地为1至12;



其中每个D<sup>1</sup>独立地表示具有2至18个碳原子的二价烃基团; 每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团, 每个R<sup>1</sup>独立地表示甲基丙烯酰基官能烷基基团或丙烯酰基官能烷基基团, 下标j为0至2,000,000, 并且每个下标k独立地为1至12;

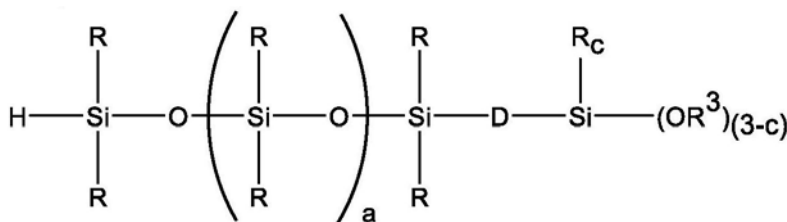
B) 聚烷氧基封端树脂聚合物共混物, 其包含以下物质的反应产物:

i) 包含式 (R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>) 和 (SiO<sub>4/2</sub>) 的单元的硅氧烷树脂, 其中每个R<sup>2</sup> 独立地为单价烃基团, 前提条件是每分子中至少一个R<sup>2</sup> 具有末端脂族不饱和基团, 其中所述硅氧烷树脂具有的 (R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>) 单元与 (SiO<sub>4/2</sub>) 单元的摩尔比在0.5:1至1.5:1的范围内,

ii) 包含式 (R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>ii</sub> 和 (R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>hh</sub> 的单元的聚二有机硅氧烷, 其中R<sup>2</sup> 如上所述, 下标hh为20至1000并且下标ii具有2的平均值;

iii) 烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物, 所述烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物具有一个或多个下面的单元式:

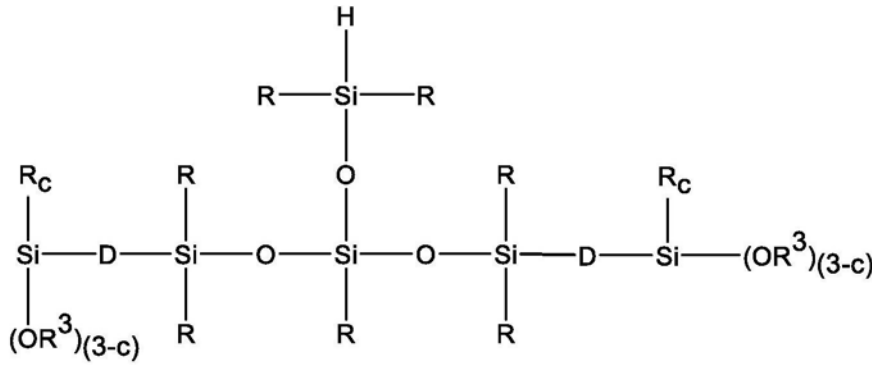
式 (V):



其中下标a为0至20的整数, 下标c为0或1, 每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团, 每个R<sup>3</sup>独立地为具有1至18个碳原子的单

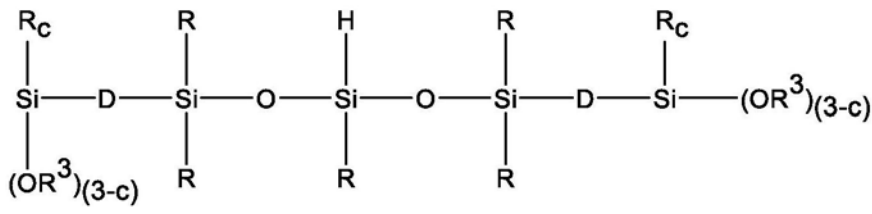
价烃基团,并且D为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团;

式 (VIII) :



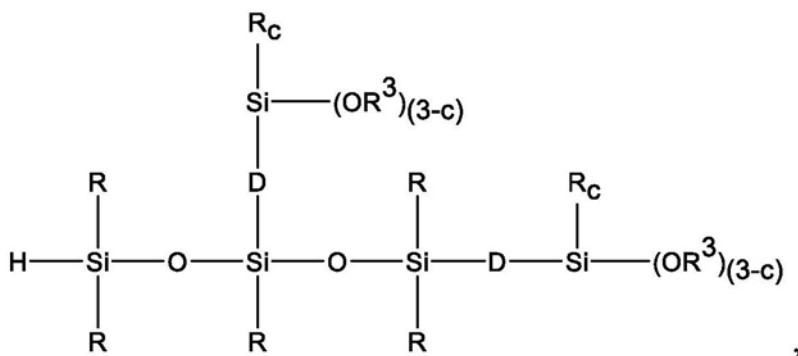
其中下标c为0或1,每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团,每个R<sup>3</sup>独立地为具有1至18个碳原子的单价烃基团,并且每个D独立地为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团;

式 (XI) :



其中下标c为0或1,每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团,每个R<sup>3</sup>独立地为具有1至18个碳原子的单价烃基团,并且每个D独立地为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团;

式 (XII) :



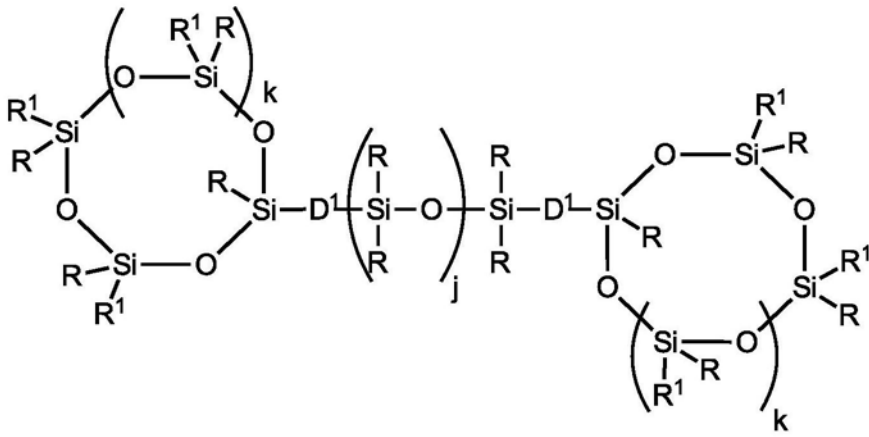
其中下标c为0或1,每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团,每个R<sup>3</sup>独立地为具有1至18个碳原子的单价烃基团,并且每个D独立地为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团;以及iv) 选择性硅氢加成反应催化剂;

C) 缩合反应催化剂;以及

D) 自由基引发剂。

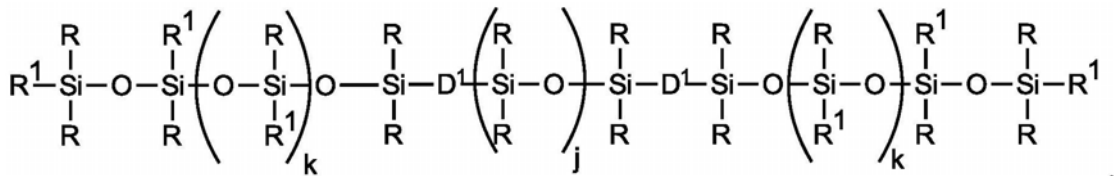
2. 根据权利要求1所述的组合物,还包含一种或多种选自下列的附加原料:E) 双重固化化合物,F) 粘合增进剂,G) 抗蚀剂,H) 流变改性剂,I) 干燥剂,J) 交联剂,K) 填料,L) 隔离物,M) 酸清除剂,N) 硅醇官能聚二有机硅氧烷,O) 荧光光学增白剂,P) 链转移剂,Q) (甲基)丙烯酸酯单体,R) 聚烷氧基封端的聚二有机硅氧烷,S) 着色剂,以及E)、F)、G)、H)、I)、J)、K)、L)、M)、N)、O)、P)、Q)、R)和S)中的两种或更多种。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中A)所述聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷具有下式:



其中下标j为0至2,000,000,并且每个下标k独立地为1至12。

4. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中A)所述聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷具有下式:



其中下标j为0至2,000,000,并且每个下标k独立地为1至12。

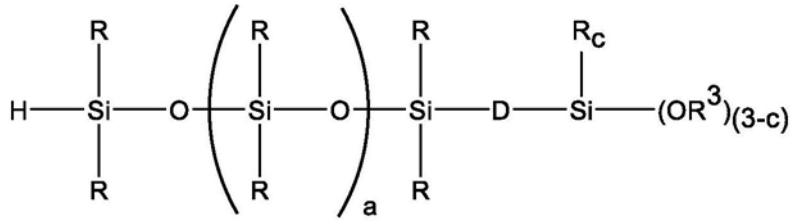
5. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B i) 具有3摩尔%至30摩尔%的乙烯基基团。

6. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B ii) 为选自下列的聚二有机硅氧烷:

- i) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,
- ii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷),
- iii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷,
- iv) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷),
- v) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷,
- vii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷),
- viii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷),
- ix) 苯基,甲基,乙烯基-甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,
- x) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,

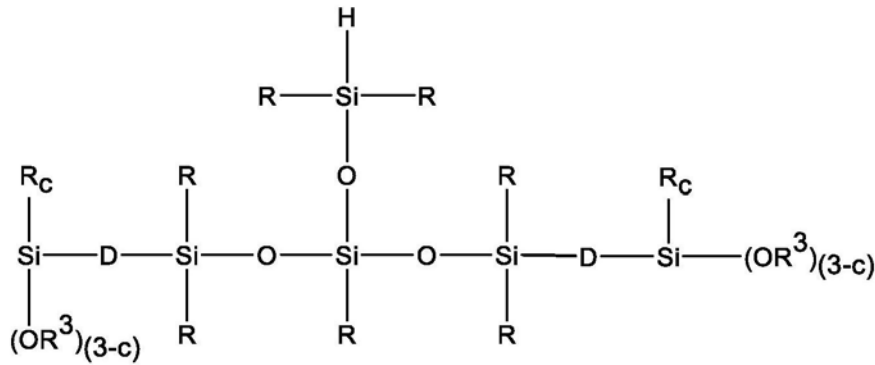
xi) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷),  
 xii) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚甲基己烯基硅氧烷,  
 xiii) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷),  
 xiv) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基己烯基硅氧烷  
 xvi) 二甲基乙炔基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷)  
 xvii) i)、ii)、iii)、iv)、v)、vi)、vii)、viii)、ix)、x)、xi)、xii)、xiii)、xiv)、xv)、和  
 xvi) 中的两种或更多种的组合。

7. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B iii) 包含式(V)的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物:



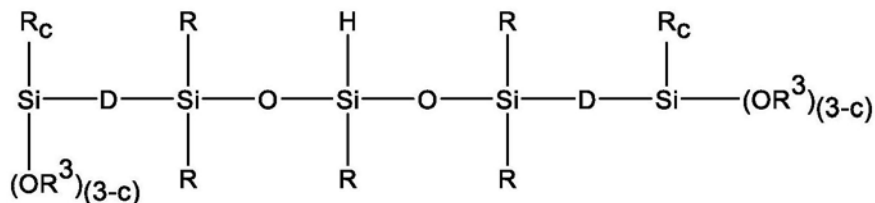
其中R以及下标a和c如上所述,D为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团。

8. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B iii) 包含式(VIII)的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物,其中式(VIII)为:

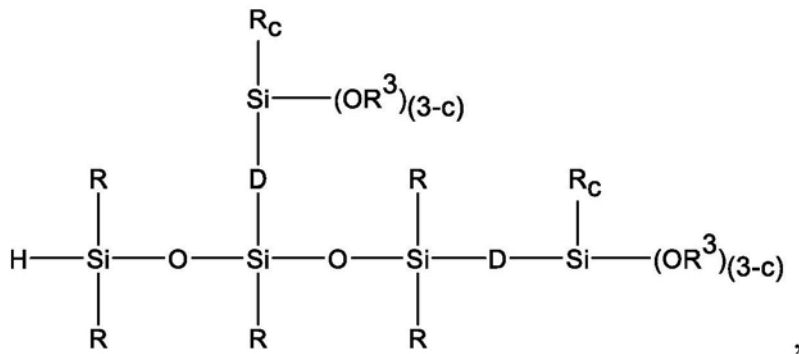


其中R以及下标c如上所述,每个D独立地为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团。

9. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B iii) 包含式(XI)、式(XII)、或它们的组合的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物,其中式(XI)为



并且式(XII)为



其中R以及下标c如上所述。

10. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B) iv) 包含下式的钴络合物:  $[\text{Co}(\text{R}^5)_x(\text{R}^6)_y(\text{R}^7)_w]_z$ , 其中量  $(w+x+y) = 4$ ; 下标z为1至6; 每个 $\text{R}^5$ 为选自一氧化碳(CO)、异氰化物 $\text{CNR}^8$ 、氰基烷基 $\text{NCR}^8$ ,  $\text{NO}^+$  (称为亚硝酰基或亚硝鎊离子) 或氰基( $\text{CN}^-$ )的配体, 其中每个 $\text{R}^8$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基基团; 前提条件是当 $\text{R}^5$ 带正电时, 将存在带负电的抗衡阴离子, 并且当 $\text{R}^5$ 带负电时, 存在带正电的抗衡阳离子; 每个 $\text{R}^6$ 独立地为膦配体, 前提条件是当下标 $y > 0$ 时, 则下标z为至少2; 并且每个 $\text{R}^7$ 为阴离子配体。

11. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B) iv) 包含下式的铱络合物:  $[\text{Ir}(\text{R}^9)_{xx}(\text{R}^{10})_{yy}]_{zz}$ , 其中下标xx为1或2,  $\text{R}^9$ 为1,5-环辛二烯配体或2,5-降冰片二烯配体, 下标yy为0、1或2,  $\text{R}^{10}$ 为可在小于有机氢硅氧烷低聚物的沸点的温度下活化络合物的配体, 并且下标zz为1或2。

12. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料B) iv) 包含具有选自(c1)和(c2)的式的二膦铑螯合物, 其中

(c1) 为  $[(\text{R}^4(\text{R}^{11})_2\text{P})_2]\text{Rh}(\text{R}^{12})_2$ , 其中每个 $\text{R}^4$ 独立地为二价烃基团, 每个 $\text{R}^{11}$ 独立地为单价烃基团, 并且每个 $\text{R}^{12}$ 为带负电的配体; 并且

(c2) 为  $[(\text{R}^4(\text{R}^{11})_2\text{P})_2]\text{Rh}(\text{R}^{14})\text{R}^{13}$ , 其中 $\text{R}^{13}$ 为阴离子, 并且 $\text{R}^{14}$ 为供体配体。

13. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料C) 选自: a) 羧酸的正锡盐; b) 有机羧酸的锡(II)盐; c) 羧酸的亚锡盐。

14. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料D) 选自偶氮化合物或有机过氧化物化合物。

15. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料C) 选自: i) 二月桂酸二丁基锡, ii) 二月桂酸二甲基锡, iii) 二(正丁基)双酮锡, iv) 二乙酸二丁基锡, v) 马来酸二丁基锡, vi) 二乙酰丙酮二丁基锡, vii) 二甲氧基二丁基锡, viii) 三辛酸甲氧甲酰苯基锡, ix) 二辛酸二丁基锡, x) 二甲酸二丁基锡, xi) 三蜡酸异丁基锡, xii) 二丁酸二甲基锡, xiii) 二新癸酸二甲基锡, xiv) 二新癸酸二丁基锡, xv) 酒石酸三乙基锡, xvi) 二苯甲酸二丁基锡, xvii) 三-2-乙基己酸丁基锡, xviii) 二乙酸二辛基锡, xix) 辛酸锡, xx) 油酸锡, xxi) 丁酸锡, xxii) 环烷酸锡, xxiii) 二甲基二氯化锡; xxiv) 二乙酸锡(II), xxv) 二辛酸锡(II), xxvi) 二乙基己酸锡(II), xxvii) 二月桂酸锡(II); xxix) 油酸亚锡, xxxii) 硬脂酸亚锡, xxxiii) 环烷酸亚锡, xxxiv) 己酸亚锡, xxxv) 琥珀酸亚锡, 以及i)至xxxvi)中的两者或更多者的组合。

16. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中原料C) 是选自如下的有机钛化合物: i) 钛酸四正丁酯, ii) 钛酸四异丙酯, iii) 钛酸四叔丁酯, iv) 钛酸四(2-乙基己基)酯, v) 钛酸

乙酰丙酮酯螯合物,vi) 钛酸乙酰乙酸乙酯螯合物,vii) 钛酸三乙醇胺酯螯合物,以及i)、ii)、iii)、iv)、v)、vi) 以及vii) 中的两者或更多者的组合。

17. 根据权利要求10所述的粘合剂组合物,其中所述膦配体是二苯基双膦烷烃配体。

## 双重固化粘合剂组合物及其制备和使用方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 根据35 U.S.C. §119 (e), 本申请要求提交于2017年8月22日的美国临时专利申请号62/548558的优先权。美国临时专利申请号62/548558据此以引用方式并入本文。

### 技术领域

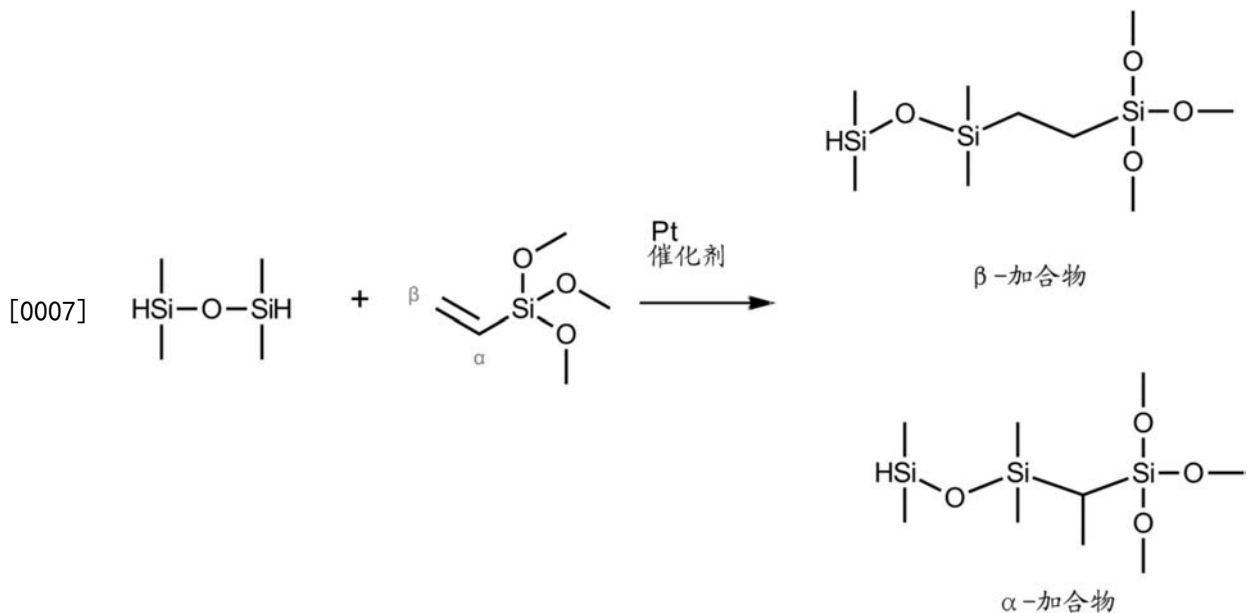
[0003] 本发明公开了一种粘合剂组合物。粘合剂组合物具有双重(自由基和缩合)固化体系。粘合剂组合物包含簇合官能聚有机硅氧烷和聚烷氧基官能聚有机硅氧烷原料。

### 背景技术

[0004] (甲基)丙烯酸类自由基可固化组合物通常具有以下缺点:块体固化速度快于通向空气的表面,这导致未固化或固化不足的液状层。潜在机制被认为是空气中的氧气可淬灭自由基的传播,导致表面上的交联的物理延迟。一般来讲,聚合物(甲基)丙烯酸酯可比小分子(甲基)丙烯酸酯更易受氧抑制的影响。与甲基丙烯酸酯相比,丙烯酸酯可更易于氧抑制。

[0005] 可商购获得的(甲基)丙烯酸类粘合剂可采用硅醇缩合固化以减轻氧抑制。已提出了包含自由基固化和基于硅醇的缩合固化两者的双重固化体系。在该体系中,氧抑制在一定程度上减少,但仍不能令人满意。为了引入烷氧基甲硅烷基基团,缩合固化组分包含用三甲氧基甲硅烷基乙基四甲基二硅氧烷(也称为ETM转换器)处理的有机硅树脂。

[0006] 传统上,ETM转换器通过Pt催化的硅氢加成合成。在以下所示反应方案中,乙烯基三甲氧基硅烷与1,1,3,3-四甲基二硅氧烷利用铂催化剂发生的硅氢加成反应产生了作为混合物的ETM转换器,该混合物包含作为反应产物的 $\alpha$ -加合物支化异构体和 $\beta$ -加合物线性异构体。



[0008] 然而,该方法存在的缺点在于选择性导致了65/35摩尔比的 $\beta$ -加合物/ $\alpha$ -加合物。此外,在不立即除去或失活Pt催化剂的情况下,将发生“过硅氢加成”,导致其中氢封端的有

机硅氧烷低聚物上的两个氢原子与乙烯基三甲氧基硅烷分子反应的副产物(即 $\alpha\alpha$ 加合物, $\alpha\beta$ 加合物, $\beta\alpha$ 加合物和/或 $\beta\beta$ 加合物)。

[0009] 通过上述途径制备的包含有机硅树脂和用ETM转换器封端的聚合物的粘合剂在一些应用中仍表现出不令人满意的表面润湿和/或固化速度。工业上需要改善的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物固化以形成具有更快固化速度、改善的表面固化或两者的粘合剂。

## 发明内容

[0010] 一种粘合剂组合物,包含:

[0011] A) 聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷,

[0012] B) 聚烷氧基封端的树脂聚合物共混物,

[0013] C) 缩合反应催化剂,和

[0014] D) 自由基引发剂。

## 具体实施方式

[0015] 原料A)

[0016] 在上述粘合剂组合物中,A) 聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷,其包含下式的单元: $(R_2R^1SiO_{1/2})_{aa}(RR^1SiO_{2/2})_{bb}(R_2SiO_{2/2})_{cc}(RSiO_{3/2})_{dd}(SiO_{4/2})_{ee}((R_{ff})O_{(3-ff)/2}SiD^1SiR_{ff}O_{(3-ff)/2})_{gg}$ ,其中每个 $D^1$ 独立地表示具有2至18个碳原子的二价烃基团;每个R独立地表示具有1至18个碳原子的单价烃基团或具有1至18个碳原子的单价卤代烃基团,每个 $R^1$ 独立地表示甲基丙烯酰基官能烷基基团或丙烯酰基官能烷基基团,下标 $aa \geq 0$ ,下标 $bb \geq 0$ ,量 $(aa+bb) \geq 4$ ,下标 $cc > 0$ ,下标 $dd \geq 0$ ,下标 $ee \geq 0$ ,下标 $ff$ 为0、1、或2,下标 $gg \geq 2$ 。

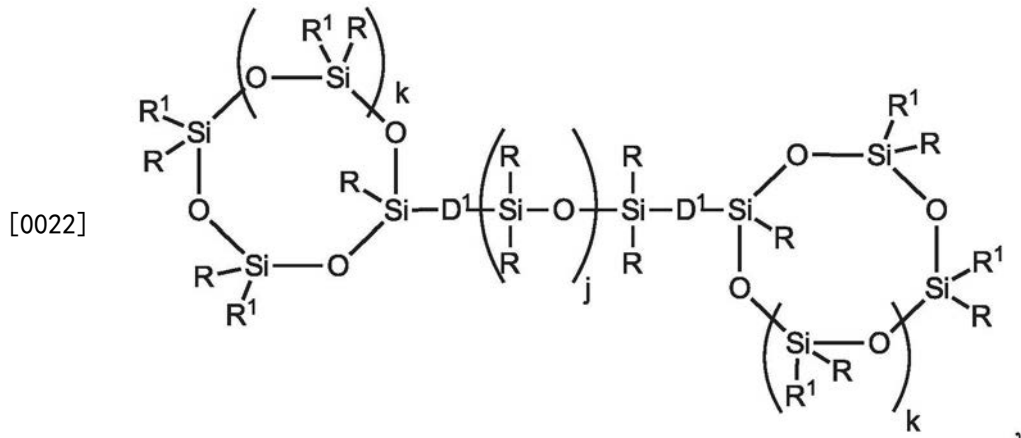
[0017] 每个R独立地为一价烃基团(如下文所定义)或一价卤代烃基团(如下文所定义)。单价烃基团和单价卤代烃基团可具有1至18个碳原子。适用于R的单价烃基团包括但不限于烷基基团和芳基基团。合适的烷基基团的示例为甲基、乙基、丙基、丁基和己基。合适的芳基基团的示例为苯基、甲苯基、二甲苯基和苯基-甲基。

[0018] 每个 $R^1$ 独立地表示甲基丙烯酰基官能化烷基基团或丙烯酰基官能化烷基基团。适用于 $R^1$ 的基团包括甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯,2-乙基己基丙烯酸酯和2-乙基己基甲基丙烯酸酯。

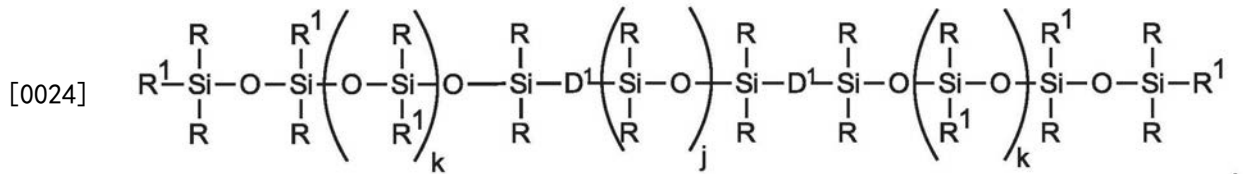
[0019] 每个 $D^1$ 独立地表示具有2至18个碳原子的二价烃基团。另选地,每个 $D^1$ 可选自亚烷基诸如亚乙基或亚丙基、亚芳基诸如亚苯基或亚芳烷基。另选地,每个 $D^1$ 可为亚烷基基团,诸如亚乙基或亚丙基。

[0020] 在以上单元式中,下标 $aa \geq 0$ ,下标 $bb \geq 0$ ,量 $(aa+bb) \geq 4$ ,下标 $cc > 0$ ,下标 $dd \geq 0$ ,下标 $ee \geq 0$ ,下标 $ff$ 为0、1、或2,下标 $gg \geq 2$ 。另选地,量 $(aa+bb)$ 可为 $\geq 6$ 。另选地,量 $(aa+bb)$ 可为 $\geq 8$ 。所谓的术语“聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能硅氧烷”是指硅氧烷具有直链或支链的硅氧烷主链结构,并且在硅氧烷的末端和/或侧链位置中存在彼此在空间上接近的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯官能团。硅氧烷具有总共至少4个甲基丙烯酸酯加丙烯酸酯官能团,并且它们中的至少两个彼此紧邻,即它们是“簇合的”。

[0021] 另选地,A) 聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷可具有下式:



[0023] 其中R、R<sup>1</sup>和D<sup>1</sup>如上所述。下标j为0至2,000,000,并且每个下标k独立地为1至12(即,使得每个环具有4至15个硅原子)。另选地,下标j为5至500,000,或者5至100,000,或者5至50,000,或者10至50,000,或者10至10,000,或者10至5,000,或者20至2,000。另选地,下标k为1至8,或者1至6,或者1至4,或者1至2,或者k=1。另选地,A)聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷可具有下式:



[0025] 其中R、R<sup>1</sup>、D<sup>1</sup>以及下标j和k如上所述。

[0026] 聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷可通过已知的方法制备,诸如美国专利申请公布2016/0009865中所公开的。本文所用的聚(甲基)丙烯酸酯簇合官能聚有机硅氧烷可为原料的硅氢加成反应产物,所述原料包含:

[0027] a) 每分子具有平均至少两个硅键合的脂族不饱和基团的聚有机硅氧烷;

[0028] b) 每分子具有平均4至15个硅原子的有机氢硅氧烷,其中原料b)具有硅键合的氢原子;

[0029] 前提条件是原料a)中的脂族不饱和基团与原料b)中的硅键合的氢原子的摩尔比为1:3至1:20;以及

[0030] c) 反应性物质,所述反应性物质每分子具有至少一个脂族不饱和基团以及选自丙烯酸酯官能基团和甲基丙烯酸酯官能基团的一个或多个自由基可固化基团。

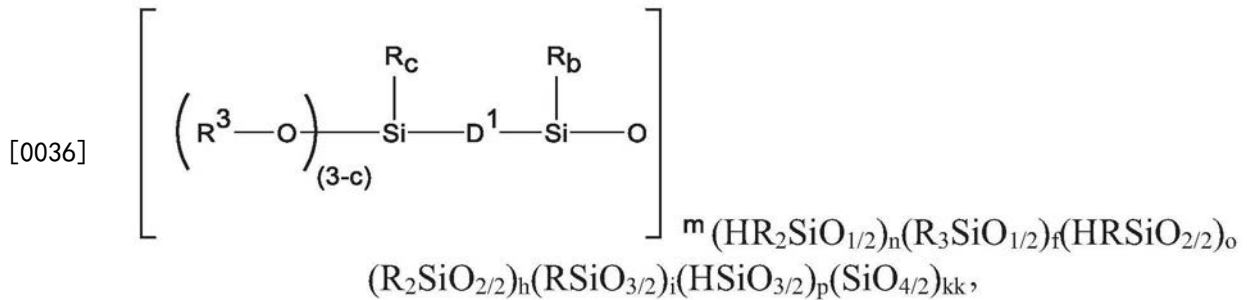
[0031] 原料B)

[0032] 上述粘合剂组合物中的原料B)为聚烷氧基封端的树脂聚合物共混物。所述聚烷氧基封端的树脂聚合物共混物包含以下物质的反应产物:

[0033] i) 包含式(R<sup>2'</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)和(SiO<sub>4/2</sub>)的单元的硅氧烷树脂,其中每个R<sup>2'</sup>独立地为单价烃基团,前提条件是每分子中至少一个R<sup>2'</sup>具有末端脂族不饱和基团,其中所述硅氧烷树脂具有的(R<sup>2'</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)单元(M单元)与(SiO<sub>4/2</sub>)单元(Q单元)的摩尔比在0.5:1至1.5:1的范围内(M:Q比率),

[0034] ii) 包含式(R<sup>2'</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>ii</sub>和(R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>hh</sub>的单元(D单元)的聚二有机硅氧烷,其中下标hh为20至1000并且下标ii具有2的平均值,以及

[0035] iii) 烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物, 所述烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物具有单元式:



[0037] 其中R和D<sup>1</sup>如上所述, 每个R<sup>3</sup>独立地为如上针对R所述的单价烃基团, 下标b为0或1, 下标c为0, 下标f、h、i、和k具有的值使得5 ≥ f ≥ 0, 5 ≥ h ≥ 0, 下标i为0或1, 下标kk为0或1, 下标m > 0, 并且量 (m+n+f+o+h+i+p+kk) ≤ 50, 前提条件是封端剂中的所有D基团中的 > 90 摩尔%为线性的; 以及

[0038] iv) 硅氢加成反应催化剂。

[0039] 原料i)

[0040] 用于制备原料B) 的硅氧烷树脂为: i) 包含式 (R<sup>2'</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>) 和 (SiO<sub>4/2</sub>) 的单元的硅氧烷树脂, 其中每个R<sup>2'</sup>独立地为单价烃基团, 前提条件是每分子中至少一个R<sup>2'</sup>具有末端脂族不饱和基团, 其中所述硅氧烷树脂具有的 (R<sup>2'</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>) 单元 (M单元) 与 (SiO<sub>4/2</sub>) 单元 (Q单元) 的摩尔比在0.5:1至1.5:1的范围内 (M:Q比率), 原料i) 可包含平均3摩尔%至30摩尔%, 或者0.1摩尔%至30摩尔%, 或者0.1摩尔%至5摩尔%, 或者3摩尔%至100摩尔%的脂族不饱和基团。用于R<sup>2'</sup>的脂族不饱和基团可具有2至18个碳原子。用于R<sup>2'</sup>的脂族不饱和基团可为烯基基团、炔基基团或它们的组合。硅氧烷树脂中脂族不饱和基团的摩尔%为树脂中含不饱和基团的硅氧烷单元的摩尔数与树脂中硅氧烷单元的总摩尔数的比率乘以100。用于R<sup>2'</sup>的其余单价烃基团可为例如具有1至18个碳原子的烷基或芳基基团。

[0041] 制备树脂的方法在本领域中是已知的。例如, 可以通过使用至少一种含烯基的封端剂处理由Daudt等人所述的二氧化硅水溶胶封端方法生成的树脂共聚物, 来制备树脂。Daudt等人所述的方法在美国专利2,676,182中有所公开。

[0042] Daudt等人的方法涉及使二氧化硅水溶胶在酸性条件下与可水解的三有机硅烷 (诸如三甲基氯硅烷)、硅氧烷 (诸如六甲基二硅氧烷) 或它们的混合物反应, 以及回收具有M单元和Q单元的共聚物。所得的共聚物通常包含2重量%至5重量%的羟基基团。

[0043] 该硅氧烷树脂通常包含小于2%的硅键合的羟基, 并可通过如下方法制备: 将Daudt等人所述的产物与含不饱和有机基团的封端剂和不含脂族不饱和基团的封端剂以足以在最终产物中提供3摩尔%至30摩尔%的不饱和有机基团的量进行反应。封端剂的示例包括但不限于硅氮烷、硅氧烷和硅烷。合适的封端剂在本领域中是已知的, 并且示例于美国专利4,584,355、4,591,622; 和4,585,836中。单一封端剂或此类试剂的混合物可用于制备用作原料i) 的硅氧烷树脂。

[0044] 原料ii)

[0045] 用于制备原料B) 的聚二有机硅氧烷包含下式的单元: (R<sup>2'</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>ii</sub> 和 (R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>hh</sub> (D单元), 其中R和R<sup>2'</sup>如上所述, 下标hh为20至1000并且下标ii具有2的平均值。

[0046] 另选地,原料ii)可包含下式的聚二有机硅氧烷:

[0047] 式(I'):  $R_2R^2SiO(R_2SiO)_a(RR^2SiO)_bSiR_2R^2$ ,

[0048] 式(I' I):  $R_3SiO(R_2SiO)_c(RR^2SiO)_dSiR_3$ ,

[0049] 或者(I')和(II')两者的组合;

[0050] 其中R如上所述,并且每个 $R^2$ 独立地为如上针对 $R^2$ 所述的具有末端脂族不饱和基团的单价烃基团。下标a可为0或正数。另选地,下标a具有至少2的平均值。另选地,下标a可具有2至2000范围内的值。下标b可为0或正数。另选地,下标b可具有在0至2000范围内的平均值。下标c可为0或正数。另选地,下标c可具有在0至2000范围内的平均值。下标d具有至少2的平均值。另选地,下标d可具有在2至2000范围内的平均值。另选地,每个R为单价烃基团,其示例为烷基诸如甲基和芳基诸如苯基。另选地, $R^2$ 的示例为烯基基团诸如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基;以及炔基基团,诸如乙炔基和丙炔基。

[0051] 原料ii)可包含聚二有机硅氧烷,诸如

[0052] i) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,

[0053] ii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷),

[0054] iii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷,

[0055] iv) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷),

[0056] v) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷,

[0057] vi) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷),

[0058] vii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷),

[0059] viii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷),

[0060] ix) 苯基,甲基,乙烯基-甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,

[0061] x) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,

[0062] xi) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷),

[0063] xii) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚甲基己烯基硅氧烷,

[0064] xiii) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷),

[0065] xiv) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基己烯基硅氧烷

[0066] xv) 二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷),

[0067] xvi) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷),或

[0068] xvii) i)、ii)、iii)、iv)、v)、vi)、vii)、viii)、ix)、x)、xi)、xii)、xiii)、xiv)、xv)、和xvi)中的两种或更多种的组合。

[0069] 制备适于用作原料ii)的聚二有机硅氧烷的方法是本领域熟知的,原料ii)用于制备原料B),诸如对应有有机卤代硅烷的水解和缩合或环状聚二有机硅氧烷的平衡。

[0070] 原料iii)

[0071] 原料iii)为烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物。原料iii)可以通过包括如下步骤的方法制备:

[0072] 1) 使包含以下物质的原料反应:

[0073] (a) 以下单元式(I)的聚有机氢硅氧烷低聚物:

[0074]  $(HR_2SiO_{1/2})_e(R_3SiO_{1/2})_f(HRSiO_{2/2})_g(R_2SiO_{2/2})_h(RSiO_{3/2})_i(HSiO_{3/2})_j(SiO_{4/2})_{kk}$ ,其中R如上所述,并且下标e、f、g、h、i、j、和kk具有的值使得 $5 \geq e \geq 0, 5 \geq f \geq 0, 10 \geq g \geq 0, 5 \geq$

$h \geq 0$ , 下标  $i$  为 0 或 1,  $5 \geq jj \geq 0$ , 下标  $kk$  为 0 或 1, 前提条件是量  $(e+g+jj) \geq 2$ , 并且量  $(e+f+g+h+i+jj+kk) \leq 50$ ;

[0075] (b) 下式 (II) 的脂族不饱和烷氧基硅烷:

[0076]  $R^2(R_c)Si(OR^3)_{(3-c)}$ , 其中  $R$  和  $R^2$  如上所述, 每个  $R^3$  独立地为具有 1 至 8 个碳原子的单价烃基团, 并且下标  $c$  为 0 或 1; 以及

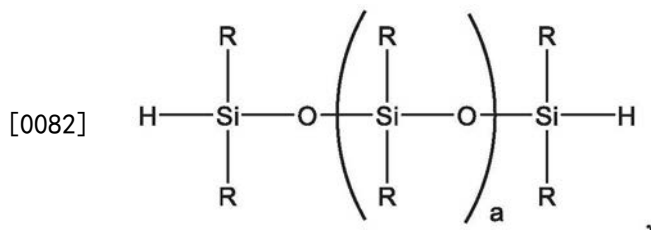
[0077] (c) 选择性的硅氢加成催化剂; 以及

[0078] 任选地 2) 分离步骤 1) 中制备的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物。

[0079] 可用于制备 iii) 上述烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物的方法中的成分 (a) 为单元式 (III) 的聚有机氢硅氧烷低聚物:

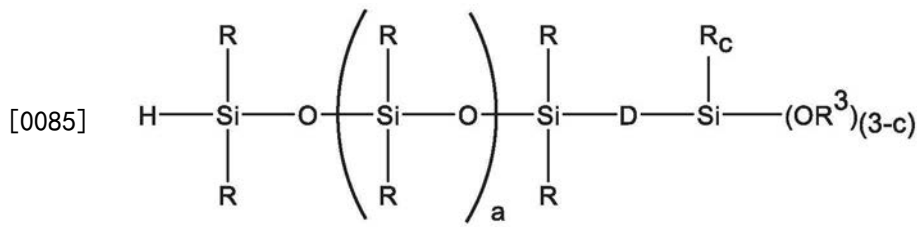
[0080]  $(HR_2SiO_{1/2})_e(R_3SiO_{1/2})_f(HRSiO_{2/2})_g(R_2SiO_{2/2})_h(RSiO_{3/2})_i(HSiO_{3/2})_{jj}(SiO_{4/2})_{kk}$ , 其中  $R$  如上所述, 下标  $e, f, g, h, i, jj$ 、和  $kk$  具有的值使得  $5 \geq e \geq 0, 5 \geq f \geq 0, 10 \geq g \geq 0, 5 \geq h \geq 0$ , 下标  $i$  为 0 或 1,  $5 \geq jj \geq 0$ , 下标  $kk$  为 0 或 1, 前提条件是量  $(e+g+jj) \geq 2$ , 并且量  $(e+f+g+h+i+jj+kk) \leq 50$ 。

[0081] 在一个另选的实施方法中, 成分 (a) 为式 (IV) 的  $\alpha, \gamma$ -氢封端的有机氢硅氧烷低聚物:



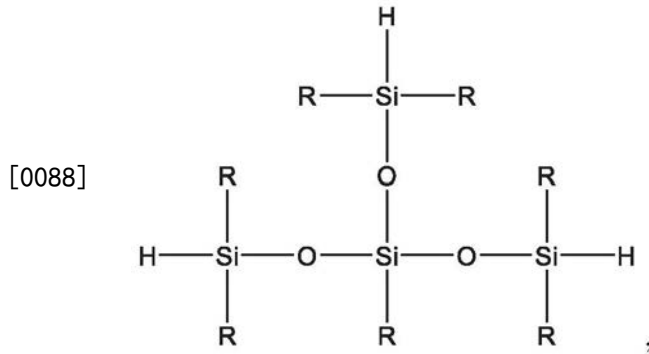
[0083] 其中每个  $R$  独立地为 1 至 6 个碳原子的烷基基团、6 至 10 个碳原子的芳基基团、1 至 6 个碳原子的卤代烷基基团、或 6 至 10 个碳原子的卤代芳基基团; 并且下标  $a$  为最高至 20 的整数。另选地, 下标  $a$  为 0 至 20, 或者下标  $a$  为 0 至 10; 或者下标  $a$  为 0 至 5; 或者下标  $a$  为 0 或 1。另选地, 下标  $a$  可为 2 至 10; 或者下标  $a$  为 2 至 5。合适的有机氢硅氧烷低聚物的示例包括 1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六乙基三硅氧烷、以及 1,1,3,3-四乙基二硅氧烷。另选地, 成分 (a) 可为 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

[0084] 当在该方法中使用式 (IV) 的有机氢硅氧烷低聚物时, 产物包含式 (V) 的产生的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物:



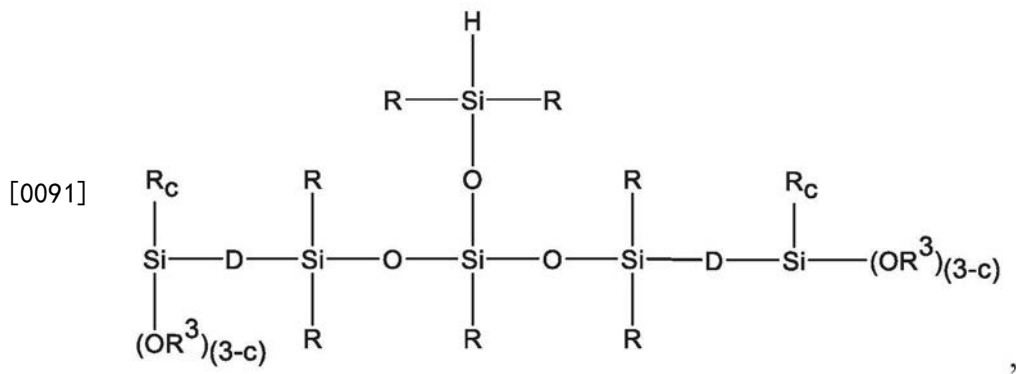
[0086] 其中  $R$  以及下标  $a$  和  $c$  如上所述,  $D$  为具有 2 至 18 个碳原子的二价烃基团, 前提条件是  $D$  中的  $>90$  摩尔% 为线性二价烃基团。

[0087] 在一个另选的实施方法中, 成分 (a) 有机氢硅氧烷低聚物具有单元式 (VI):  $(HR_2SiO_{1/2})_3(R_2SiO_{2/2})_q(RSiO_{3/2})$ , 其中下标  $q$  为 0 至 3。该单元式的聚有机氢硅氧烷低聚物可具有式 (VII):



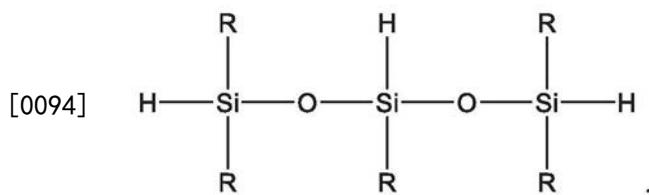
[0089] 其中R如上所述。此类有机氢硅氧烷低聚物的示例包括式  $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_3$  ( $\text{PrSiO}_{3/2}$ ) 的硅氧烷,其中Me表示甲基并且Pr表示丙基。

[0090] 当上述方法中用于成分 (a) 的有机氢硅氧烷低聚物具有单元式 (VI) 时,产物包含式 (VIII) 的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物,其中式 (VIII) 为:

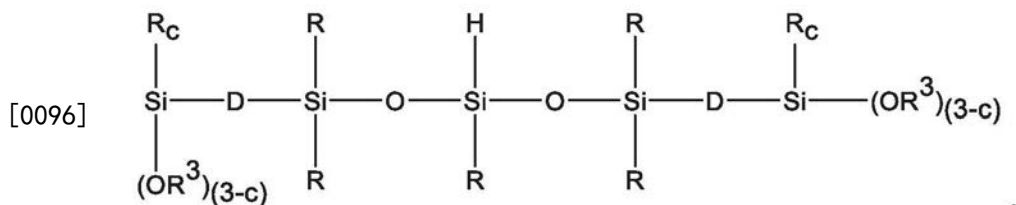


[0092] 其中R以及下标c如上所述,每个D独立地为具有2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是D中的>90摩尔%为线性二价烃基团。

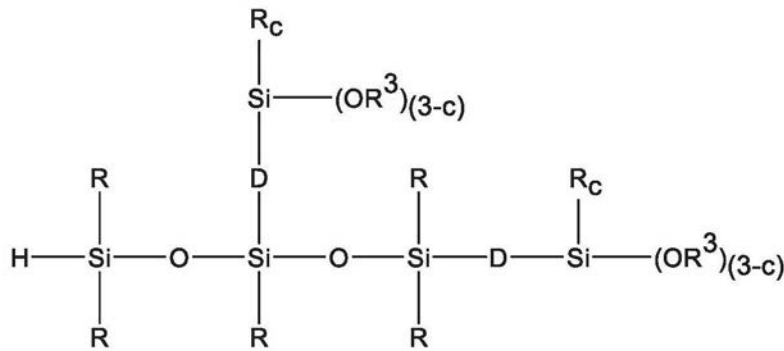
[0093] 在本发明的一个另选的实施方案中,成分 (a) 有机氢硅氧烷低聚物可具有单元式 (IX):  $(\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2})_2$   $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_q$   $(\text{HRSiO}_{2/2})_r$ ,其中R如上所述,下标q为0至3,并且下标r为0至3。在该实施方案中,有机氢硅氧烷低聚物可具有式 (X):



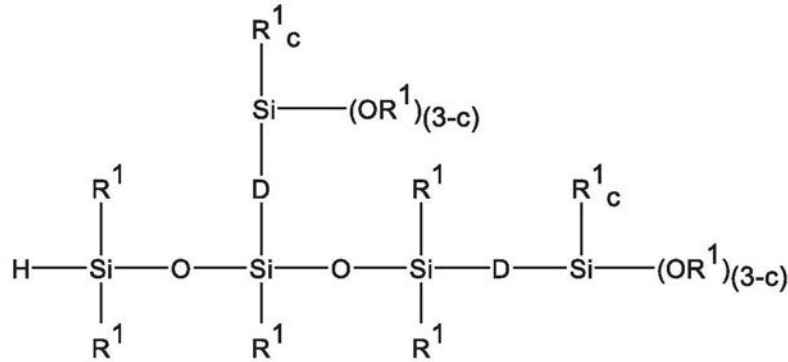
[0095] 其中R如上所述。此类有机氢硅氧烷低聚物的示例包括1,1,3,5,5-五甲基三硅氧烷。在该实施方案中,产物包含式 (XI)、式 (XII)、或它们的组合的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物,其中式 (XI) 为



[0097] 并且式 (XII) 为



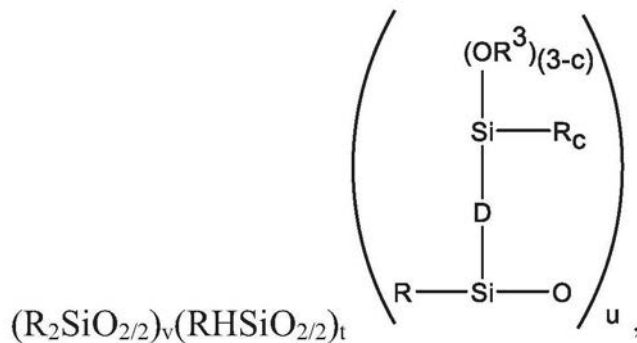
[0098]



[0099] 其中R以及下标c如上所述。

[0100] 在一个另选的实施案中,成分a)有机氢硅氧烷低聚物是环状的。环状有机氢硅氧烷低聚物可具有单元式:  $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_v(\text{RHSiO}_{2/2})_s$ , 其中R如上所述,下标  $s \geq 3$ , 并且下标  $v \geq 0$ 。另选地,下标s可为3至14;或者3至9,或者3至6,或者3至5,或者4。另选地,下标v可为0至14;或者0至9,或者0至6,或者0至5,或者0。当该环状有机氢硅氧烷低聚物用作成分(a)时,则产物可包含以下单元式的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物:

[0101]



[0102] 其中R、 $\text{R}^3$ 、D、以及下标c和v如上所述,下标t为0或更大,下标u为1或更大,并且量  $(t+u) = s$ 。

[0103] 可用于上述方法中的成分(b)为式(II)的脂族不饱和烷氧基硅烷:  $\text{R}^2(\text{R}_c)\text{Si}(\text{OR}^3)_{(3-c)}$ , 其中R、 $\text{R}^2$ 、和 $\text{R}^3$ 以及下标c如上所述。另选地,每个 $\text{R}^3$ 可为1至12个碳原子、或者1至6个碳原子、或者1至4个碳原子、或者1至2个碳原子的单价烃基团。另选地,每个 $\text{R}^3$ 可为甲基。

[0104] 成分(b)可包含脂族不饱和烷氧基硅烷,其示例为二烷氧基硅烷,诸如二烯基二烷氧基硅烷;三烷氧基硅烷,诸如烯基三烷氧基硅烷;或它们的组合。合适的脂族不饱和烷氧

基硅烷的示例包括乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、己烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、己烯基甲基二甲氧基硅烷、己烯基三乙氧基硅烷、以及它们的组合,或者乙烯基三甲氧基硅烷。

[0105] 成分(a)和成分(b)以1:1至>1:1,或者大于或等于1,即(a):(b)比率 $\geq$ 1:1的成分(a):成分(b)的相对摩尔量存在。另选地,(a):(b)比率可在5:1至1:1,或者2:1至1:1,或者1.5:1至1:1的范围内。不受理论的束缚,认为成分(a)相对于成分(b)的摩尔过量可有利地影响产物的收率。

[0106] 可用于制备原料iii)的方法中的成分(c)为选择性的硅氢加成催化剂。在一个实施方案中,成分(c)为钴络合物。钴络合物具有式: $[\text{Co}(\text{R}^5)_x(\text{R}^6)_y(\text{R}^7)_w]_z$ ,其中量 $(w+x+y)=4$ ,并且下标z为1至6。每个 $\text{R}^5$ 为选自一氧化碳(CO)、异氰化物( $\text{CNR}^8$ )、氰基烷基( $\text{NCR}^8$ ), $\text{NO}^+$ (称为亚硝酰基或亚硝鎓离子)或氰基( $\text{CN}^-$ )的配体,其中每个 $\text{R}^8$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基基团。用于 $\text{R}^5$ 的带正电的亚硝酰基配体使催化剂带正电。当 $\text{R}^5$ 带正电时,将存在带负电的抗衡阴离子,诸如卤素原子(例如Cl或Br),四氟硼酸根,六氟磷酸根或三氟甲磺酸根。带负电的氰基配体使催化剂带负电荷。当 $\text{R}^5$ 带负电时,存在带正电的抗衡阳离子,诸如钠,钾,四丁基铵或双(三苯基磷化氢)亚胺鎓。

[0107] 每个 $\text{R}^6$ 独立地为膦配体,其示例为二苯基双膦烷烃配体,诸如二苯基双膦乙烷(dppe)或二苯基双膦甲烷(dppm)。当下标 $y>0$ 时,则下标z可为至少2。

[0108] 每个 $\text{R}^7$ 为配体,例如,阴离子配体诸如卤化物(例如, $\text{Br}^-$ ,或 $\text{Cl}^-$ ),醇盐或相关的含氧化合物( $\text{OR}^8$ ,或乙酰基丙酮酸盐),酰胺( $\text{NR}^8_2$ ),1至18个碳原子的烷基基团,或氢化物(H)。在一些情况下,需要活化络合物以除去该配体。可通过用氢化物诸如 $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ 处理,或用银盐或碱金属诸如钠或锂还原来活化卤化物,其中Et表示乙基基团。醇盐或酰胺可在与含氢硅烷(与单独的含氢硅烷或在催化反应中与含氢硅烷)反应时活化。对于烷基配体(阴离子碳配体,诸如 $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^-$ ,其中Me表示甲基基团,或 $\text{Me}^-$ ,或丁基),也可以在使用含氢硅烷时活化这些。

[0109] 氢化物配体通常以催化剂的活性形式存在。当 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 被用作催化剂时,期望原位活化以形成 $\text{Co}(\text{H})(\text{CO})_4$ 。

[0110] 当使用钴络合物时,制备本文所述原料iii)的方法可在1大气压力或更高的大气压力下进行。另选地,该方法可在1个大气压至1.5个大气压下进行。步骤1)可在0°C至150°C、或者20°C至150°C、或者30°C至150°C、或者50°C至100°C下进行。用于在步骤1)中加热的温度取决于各种因素,包括所选择的压力,然而,加热可在至少20°C下进行,以确保反应充分迅速进行至实际。加热期间的温度的上限不是关键性的,并且取决于所选择的成分,即,上限应使得成分不会从被选择用于执行所述方法的反应器中蒸发出来。另选地,加热可为250°C至150°C,或者30°C至100°C。所选择的确切温度取决于各种因素,包括催化剂上存在的配体的选择。例如,当使用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 时,反应温度可更低,诸如0°C至50°C。当催化剂包含dppm或dppe配体时,这可赋予催化剂改善的储存稳定性并允许较高的反应温度。例如,当催化剂为 $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (dppm),其可在室温下储存,而 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 可分解,除非贮存在低温下(通常<0°C)。

[0111] 另选地,成分(c)可为下式的铱络合物: $[\text{Ir}(\text{R}^9)_{xx}(\text{R}^{10})_{yy}]_{zz}$ ,其中下标xx为1或2, $\text{R}^9$ 为1,5-环辛二烯配体或2,5-降冰片二烯配体,下标yy为0至2,或者0或1, $\text{R}^{10}$ 为可活化的配

体,并且下标 $zz$ 为1或2。另选地,下标 $zz=2$ 。关于 $R^{10}$ 的活化可通过任何便利的方法进行,诸如在小于有机氢硅氧烷低聚物的沸点的温度下加热,添加银盐,或通过本文所述方法的步骤1)中的光化学或电化学方法。适用于 $R^{10}$ 的配体的示例包括卤素原子, $\beta$ 酮酯配体,卤代 $\beta$ 酮酯配体,烷氧基配体,氰基烷基配体,芳基配体和杂芳基配体。合适的卤素原子的示例包括溴(Br)、氯(Cl)和碘(I)。另选地,卤素原子可为Cl。 $\beta$ 酮酯配体的示例包括乙酰丙酮(acac)。卤代 $\beta$ 酮酯的示例包括六氟乙酰丙酮(hfacac)。烷氧基配体的示例包括甲氧基、乙氧基和丙氧基。另选地,烷氧基配体可为甲氧基。合适的氰基烷基配体的示例包括 $CH_3CN$ 、乙腈和四氢呋喃(THF)。合适的芳基配体的示例包括苯基、苄基、或茚基。合适的杂芳基配体的示例包括吡啶。

[0112] 适用于成分(c)的示例性铱催化剂包括但不限于[Ir(I)CODCl-二聚体、Ir(I)CODacac、Ir(I)COD<sub>2</sub>BARF、Ir(I)COD(OMe)-二聚体、Ir(I)COD(hfacac)、Ir(I)COD( $CH_3CN$ )<sub>2</sub>、Ir(I)COD(吡啶)、Ir(I)COD(茚,基)以及它们的混合物;其中COD表示1,5-环辛二烯基团, BARF表示四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸酯,acac表示乙酰丙酮,并且hfacac表示六氟乙酰丙酮。

[0113] 当使用铱络合物时,用于制备原料iii)的方法的步骤1)可在氧化剂诸如氧气( $O_2$ ),有机氧化剂诸如醌,或无机氧化剂诸如氧化物(如例如在DE 102005030581中所述)的存在下进行。另选地,稳定剂可为过量添加的二烯或聚烯,以进一步稳定Ir催化剂以允许更好的总体性能(如例如WO 2008107332 A1,EP1156052 B1,EP1633761 B1,EP1201671 B1,DE10232663 C1中所述)。

[0114] 该方法可在1大气压力或更高的大气压力下进行。另选地,该方法可在1个大气压至1.5个大气压下进行。步骤1)可在0°C至150°C、或者50°C至150°C、或者60°C至150°C、或者50°C至100°C下进行。用于在步骤1)中加热的温度取决于各种因素,包括所选择的压力,然而,加热可在至少70°C下进行,以确保反应充分迅速进行至实际。加热期间的温度的上限不是关键性的,并且取决于所选择的成分,即,上限应使得成分不会从被选择用于执行所述方法的反应器中蒸发出来。另选地,加热可为70°C至150°C,或者70°C至100°C。

[0115] 另选地,成分(c)可为螯合的二膦铑络合物。螯合的二膦铑络合物可具有式(c1): $[R^4(R^{11}P)_2RhR^{12}]_2$ ,式(c2): $[R^4(R^{11}P)_2Rh(R^{14})]R^{13}$ ,或它们的混合物。在式(c1)和式(c2)中的每个中,每个 $R^4$ 独立地为二价烃基团,每个 $R^{11}$ 独立地为单价烃基团,并且每个 $R^{12}$ 独立地为带负电的配体,并且每个 $R^{13}$ 独立地为阴离子。用于 $R^4$ 的二价烃基团可为1至6个碳原子的亚烷基基团。另选地, $R^4$ 可为亚甲基、亚乙基或亚己基;或者 $R^4$ 可为亚乙基。

[0116] 用于 $R^{11}$ 的单价烃基团可为烷基基团或芳基基团,如下文所述。另选地,用于 $R^{11}$ 的烷基基团可为甲基、乙基或丙基。适于 $R^{11}$ 的芳基基团的示例有但不限于苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和2-苄乙基。另选地, $R^{11}$ 可为乙基基团或苯基基团。

[0117] 适于 $R^{12}$ 的带负电的配体的示例包括卤素原子、烷氧基配体、芳基配体、以及杂芳基配体。合适的卤素原子的示例包括溴(Br)、氯(Cl)和碘(I)。另选地,卤素原子可为Cl。烷氧基配体的示例包括甲氧基、乙氧基和丙氧基。另选地,烷氧基配体可为甲氧基。合适的芳基配体的示例包括苯基、苄基、或茚基。

[0118]  $R^{13}$ 为阴离子。另选地,阴离子可被本领域的技术人员称为“弱配位阴离子”或“非配位阴离子”,包括高氯酸根、三氟甲磺酸根、四氟硼酸根、四苯基硼酸根、四(五氟苯基)硼酸

根、甲基三(五氟苯基)硼酸根、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸根、六氟铈酸根、六氟磷酸根、 $[Al(C(CF_3)_3)_4]^-$ 、碳硼烷诸如 $[HCB_{11}Me_5Br_6]^-$  (其中Me表示甲基)。

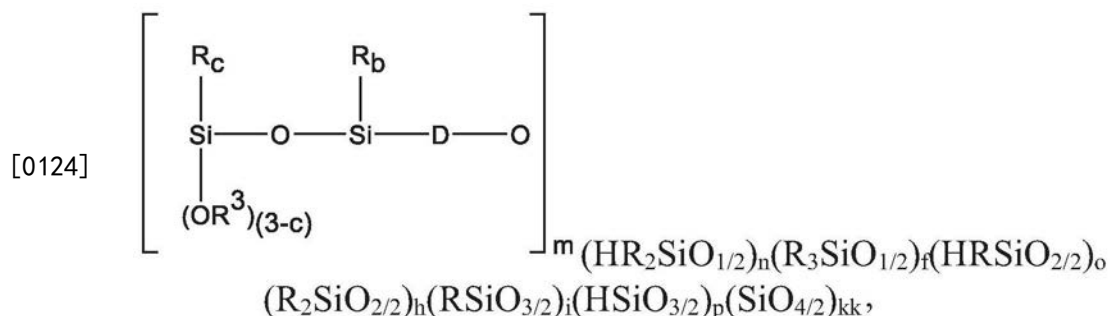
[0119] 在式(c2)中,  $R^{14}$ 表示供体配体。适当的供体配体为腈诸如乙腈、环化或非环化醚诸如四氢呋喃或二乙醚、二甲基亚砷、烯烃诸如1,2-顺-环辛烯或1-辛烯或乙烯、二烯诸如1,5-环辛二烯或2,5-降冰片二烯或1,5-己二烯、酮诸如乙酮、或炔烃诸如乙炔或1,2-二苯乙炔。

[0120] 适于成分(c)的示例性铈催化剂包括但不限于[1,2-双(二苯基膦)乙烷]二氯二铈和[1,2-双(二乙基膦)乙烷]二氯二铈、以及它们的混合物。

[0121] 当将铈催化剂用于成分(c)时,用于制备原料iii的方法可在惰性条件下进行,即其中用于所述成分的容器在反应之前用惰性气体诸如氮气吹扫。所用的低聚物可通过与碱性 $Al_2O_3$ 接触来纯化,以降低步骤1)之前的酸浓度。该方法可在1大气压力或更高的大气压力下进行。另选地,该方法可在1个大气压至1.5个大气压下进行。步骤1)可在 $0^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 、或者 $50^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 、或者 $60^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 、或者 $50^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 下进行。用于在步骤1)中加热的温度取决于各种因素,包括所选择的压力,然而,加热可在至少 $70^\circ C$ 下进行,以确保反应充分迅速进行至实际。加热期间的温度的上限不是关键性的,并且取决于所选择的成分,即,上限应使得成分不会从被选择用于执行所述方法的反应器中蒸发出来。另选地,加热可为 $70^\circ C$ 至 $150^\circ C$ ,或者 $70^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 。

[0122] 上述方法的步骤1)中所用的成分(c)的量取决于多种因素,包括被选择用于成分(a)的具体的聚有机氢硅氧烷低聚物、被选择用于成分(b)的具体的脂族不饱和烷氧基硅烷、以及在不使被选择用于成分(a)的聚有机氢硅氧烷低聚物煮干的情况下混合物能够被加热达到的温度。然而,基于成分(a)和(b)的合并重量,成分(c)的量可足以在混合物中提供百万分之一(ppm)至100ppm,或者5ppm至80ppm,或者5ppm至20ppm的摩尔量的钴金属。不受理论的束缚,据认为,在催化剂加载到该范围的上端时,收率可由于凝胶形成为副产物而降低,但对式(IV)的化合物的选择性仍然有利。该方法还可任选地包括使催化剂失活或移除催化剂。然而,在适当的催化剂负载量下,可以省略使催化剂失活或移除催化剂的步骤。

[0123] 上述方法的步骤1)产生了包含烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物的产物。烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物具有单元式(X):



[0125] 其中

[0126]  $R, R^3$ 、以及下标c、f、h、i和kk如上所述,下标b为0至2,  $m > 0$ , 并且量 $(m+n+o+p) = (e+g+jj)$ , 并且每个D独立地为2至18个碳原子的二价烃基团,前提条件是在步骤1)中产生的所有D基团中的 $>90$ 摩尔%是线性的。本文所述的方法提供的益处在于,相比于使用其他催化剂的现有方法,该烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物以高 $\beta$ -加合物化合物(即其中D为线

性)选择性产生,且不含或含较低量的对应 $\alpha$ -加合物化合物。

[0127] 上述方法的步骤1)中的成分形成均一或异质的混合物。例如,除了上述成分(a),(b)和(c)之外,一种或多种附加成分可任选地用于本文所述的方法和组合物中。当存在附加成分时,所述附加成分可为(d)溶剂或(e)稳定剂,或(d)和(e)二者。

[0128] 成分(d)是能够被添加到本文所述方法的步骤1)中所用的混合物中的溶剂。成分(a)、(b)和/或(c)中的一者或多者可提供在溶剂中。例如,可使成分(c)溶解于已被添加到步骤1)的混合物中的溶剂中。溶剂可促进反应物与催化剂的接触、混合物的流动和/或特定成分诸如催化剂的引入。用于本文的溶剂是有助于混合物成分的流化但基本上不与这些成分的任一者反应的那些。溶剂的选择可基于成分在混合物中的溶解性以及挥发性。溶解性是指溶剂足以溶解混合物的成分。挥发性是指溶剂的蒸气压。如果溶剂太易挥发(具有过高蒸气压),则溶剂不能在加热期间保留在溶液中。然而,如果溶剂挥发性不足(过低蒸气压),则溶剂可能难以从产物中除去或者从烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物中分离出来。

[0129] 溶剂可为有机溶剂。有机溶剂可为芳香烃,诸如苯、甲苯、或二甲苯、或它们的组合。成分(d)可为一种溶剂。另选地,成分(d)可包含两种或更多种不同的溶剂。

[0130] 溶剂的量可取决于多种因素,包括所选的具体溶剂以及选择用于混合物的其他成分的量 and 类型。然而,基于混合物的重量计,溶剂的量的范围可为0%至99%,或当存在时1%至99%,或者2%至50%。

[0131] 该方法还可任选地包括一个或多个附加步骤。该方法还可包括以下步骤:从产物回收包含烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物的级分。因为烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物可包括彼此分离起来较困难和/或昂贵的 $\beta$ -加合物化合物(即其中D为线性)和对应的 $\alpha$ -加合物化合物(即其中D为非线性),可在上述步骤1)之后,从产物中回收包含 $\beta$ -加合物化合物和 $\alpha$ -加合物化合物两者的级分。基于级分中 $\beta$ 加合物化合物和 $\alpha$ 加合物化合物的合并量,希望该级分包含>90%的 $\beta$ 加合物混合物,或者>90%至100%的 $\beta$ 加合物混合物,或者92%至100%,或者>90%至<100%,或者92%至<100%,或者95%至<100%的 $\beta$ 加合物混合物。回收该级分可通过任何便利的方式诸如在加热下或真空下进行汽提或蒸馏或它们的组合来进行。

[0132] 包含以上 $\beta$ -加合物化合物烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物的上述级分可用于对聚有机硅氧烷树脂和包含脂族不饱和官能团的聚合物(例如,上述原料i)和ii))进行官能化。例如,式(X)的烷氧基官能有机氢硅氧烷低聚物中的SiH基团与键合到硅原料i)和原料ii)的脂族不饱和基团的硅氢加成反应将产生烷氧基官能聚有机硅氧烷树脂聚合物共混合物。该反应由原料iv)催化。

[0133] 原料iv)

[0134] 原料iv)是不同于用于制备原料iii)的催化剂的硅氢加成反应催化剂。适于催化硅氢加成反应的常规的催化剂是本领域已知的并且可商购获得。此类硅氢加成催化剂可为铂族金属,诸如铂。另选地,硅氢加成催化剂可为此类金属的化合物,例如氯铂酸、六水合氯铂酸、二氯化铂,以及所述化合物与低分子量有机聚硅氧烷的络合物或微封装于基材或芯/壳型结构中的铂化合物。铂与低分子量有机聚硅氧烷的络合物包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。这些络合物可以微封装于树脂基质中。示例性硅氢加成催化剂在美国专利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 0 347 895 B中有所描述。微封装的硅氢加成催化剂以及制备它们的方法是本领域已知的,如美国专利4,766,176和5,017,654中所举例说明的。原料的合并可在升高的温度下进行,诸如在50°C至250°C下加热。

#### [0135] 原料C)

[0136] 上述粘合剂组合物中的原料C)为缩合反应催化剂。缩合反应催化剂可选自对硅醇-硅醇缩合反应有效的常见缩合催化剂,包括有机金属化合物、胺、以及广泛的有机和无机碱和酸。有机金属化合物包括锡、钛、锌、铅、铋等的有机化合物。缩合反应催化剂可为有机锡化合物和有机钛化合物。示例性的有机锡化合物可选自:a)羧酸的正锡盐,诸如:i)二月桂酸二丁基锡,ii)二月桂酸二甲基锡,iii)二(正丁基)双酮锡,iv)二乙酸二丁基锡,v)马来酸二丁基锡,vi)二乙酰丙酮二丁基锡,vii)二甲氧基二丁基锡,viii)三辛二酸甲氧甲酰苯基锡,ix)二辛酸二丁基锡,x)二甲酸二丁基锡,xi)三蜡酸异丁基锡,xii)二丁酸二甲基锡,xiii)二新癸酸二甲基锡,xiv)二新癸酸二丁基锡,xv)酒石酸三乙基锡,xvi)二苯甲酸二丁基锡,xvii)三-2-乙基己酸丁基锡,xviii)二乙酸二辛基锡,xix)辛酸锡,xx)油酸锡,xxi)丁酸锡,xxii)环烷酸锡,xxiii)二甲基二氯化锡;b)有机羧酸的锡(II)盐,诸如:xxiv)二乙酸锡(II),xxv)二辛酸锡(II),xxvi)二乙基己酸锡(II),xxvii)二月桂酸锡(II);c)羧酸的亚锡盐,诸如:xxviii)辛酸亚锡,xxix)油酸亚锡,xxx)乙酸亚锡,xxxii)月桂酸亚锡,xxxiii)硬脂酸亚锡,xxxiiii)环烷酸亚锡,xxxiv)己酸亚锡,xxxv)琥珀酸亚锡,xxxvi)辛酸亚锡,以及i)至xxxvi)中的两者或更多者的组合,示例性的有机钛化合物可选自:i)钛酸四正丁酯,ii)钛酸四异丙酯,iii)钛酸四叔丁酯,iv)钛酸四(2-乙基己基)酯,v)钛酸乙酰丙酮酯螯合物,vi)钛酸乙酰乙酸乙酯螯合物,vii)钛酸三乙醇胺酯螯合物,以及i)、ii)、iii)、iv)、v)、vi)以及vii)中的两者或更多者的组合。

[0137] 粘合剂组合物中缩合反应催化剂的量取决于多种因素,包括其它原料的选择,是否添加任何附加原料,以及粘合剂组合物的最终用途。然而,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,缩合反应催化剂可以在0.01%至25%范围内的量存在。另选地,缩合反应催化剂可以0.1%至25%,或者0.1%至15%,或者0.5%至15%,或者0.5%至10%,或者0.1%至5%的量存在。

#### [0138] 原料D)

[0139] 上述粘合剂组合物中的原料D)为自由基引发剂。自由基引发剂可包含偶氮化合物或有机过氧化物化合物。合适的偶氮化合物包括偶氮苯、偶氮苯-p-磺酸、偶氮双二甲基戊腈、偶氮双异丁腈、以及它们的组合。合适的有机过氧化物化合物包括二烷基过氧化物、二芳基过氧化物、二酰基过氧化物、烷基氢过氧化物和芳基氢过氧化物。具体的有机过氧化物化合物的示例为过氧化苯甲酰;过氧化二苯甲酰;过氧化4-单氯苯甲酰;过氧化二异丙苯;叔丁基过氧苯甲酸;叔丁基过氧异丙苯;叔丁基氧2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷;2,4-二氯苯甲酰过氧化物;二叔丁基过氧二异丙基苯;1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;2,5-二叔丁基过氧己烷-3,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷;叔丁基过氧异丙苯;或它们中的两种或更多种的组合。

[0140] 添加到粘合剂组合物中的自由基引发剂的量取决于多种因素,包括所选择的缩合反应催化剂的类型和量以及粘合剂组合物中其它原料的选择,然而,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,自由基引发剂可以0.1%至5%,或者0.2%至3%,或者0.5%至2%的

量存在。

[0141] 附加的原料

[0142] 上述粘合剂组合物还可包含一种或多种附加原料(不同于上述原料A,B),C)和D)并且是除了上述原料A,B),C)和D)另外添加的)。附加原料选自:E)双重固化化合物,F)粘合增进剂,G)抗蚀剂,H)流变改性剂,I)干燥剂,J)交联剂,K)填料,L)隔离物,M)酸清除剂,N)硅醇官能聚二有机硅氧烷,O)荧光光学增白剂,P)链转移剂,Q)(甲基)丙烯酸酯单体,R)聚烷氧基封端的聚二有机硅氧烷,S)着色剂,以及E)、F)、G)、H)、I)、J)、K)、L)、M)、N)、O)、P)、Q)、R)和S)中的两种或更多种。

[0143] 原料E)

[0144] 上述粘合剂组合物可任选地还包含原料E)双重固化化合物。双重固化化合物为每分子具有至少一个可水解基团和至少一个自由基反应性基团的有机硅化合物。用于原料E)的有机硅化合物可包含式 $R^1_{mm}R_{nn}SiX_{(4-mm-nn)}$ 的硅烷,其中R和 $R^1$ 如上所述,X为可水解基团,下标mm为1至2,下标nn为0至2,并且量(mm+nn)为2至3。

[0145] 每个X独立地表示可水解基团,其可选自:乙酰氨基基团、酰氧基基团(诸如乙酰氧基)、烷氧基基团、酰胺基团、氨基基团、氨氧基基团、肟基基团、酮肟基基团以及甲基乙酰氨基基团。X不是羟基基团。另选地,每个X可以为乙酰氧基基团或烷氧基基团。另选地,每个X为烷氧基基团,诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基;另选地,为甲氧基。

[0146] 另选地,用于原料E)的有机硅化合物可包含具有以下单元式的聚有机硅氧烷:

[0147]  $(X_{mm}R_{(3-mm)}SiO_{1/2})_{oo}(R^1R_2SiO_{1/2})_{pp}(R_2SiO_{2/2})_{qq}(RXSiO_{2/2})_{rr}(R^1RSiO_{2/2})_{ss}(R^1SiO_{3/2})_{ww}(RSiO_{3/2})_{tt}(SiO_{4/2})_{uu}$ ,其中R、 $R^1$ 和X以及下标mm如上所述,下标oo $\geq 0$ ,下标pp $\geq 0$ ,下标qq $\geq 0$ ,下标rr $\geq 0$ ,下标ss $\geq 0$ ,下标ww $\geq 0$ ,下标tt $\geq 0$ ,并且下标uu $\geq 0$ ,前提条件是量(oo+rr) $\geq 1$ ,量(pp+ss+ww) $\geq 1$ ,并且量(oo+pp+qq+rr+ss+ww+tt+uu) $> 2$ 。另选地,下标oo为0至100,或者0至50,或者0至20,或者0至10,或者1至50,或者1至20,或者1至10。另选地,下标pp可为0至100,或者0至50,或者0至20,或者0至10,或者1至50,或者1至20,或者1至10。另选地,下标qq为0至1,000,或者0至500,或者0至200,或者0至100,或者1至500,或者1至200,或者1至100。另选地,下标rr为0至100,或者0至50,或者0至20;或者0至10,或者1至50,或者1至20,或者1至10。另选地,下标ss为0至100,或者0至50,或者0至20,或者0至10,或者1至50,或者1至20,或者1至10。另选地,下标ww为0至100,或者0至50,或者0至20,或者0至10,或者1至50,或者1至20,或者1至10。另选地,下标tt为0至1,000,或者0至500,或者0至200;或者0至100,或者1至500,或者1至200,或者1至100。另选地,下标uu为0至1,000,或者0至500,或者0至200,或者0至100,或者1至500,或者1至200,或者1至100。

[0148] 原料E)的示例包括硅烷,诸如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、和甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷。

[0149] 粘合剂组合物中双重固化化合物的量取决于多种因素,包括其它原料的选择,是否添加任何附加原料,以及组合物的最终用途。然而,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,双重固化化合物可以在0.01%至25%范围内的量存在。另选地,双重固化化合物可以0.1%至25%,或者0.1%至15%,或者0.5%至15%,或者0.5%至10%,或者0.1%至5%的

量存在。

[0150] 原料F)

[0151] 上述粘合剂组合物可任选地还包含F) 粘合增进剂。合适的粘合增进剂可包含过渡金属螯合物、烃氧基硅烷诸如烷氧基硅烷、烷氧基硅烷与羟基官能聚有机硅氧烷的组合、氨基官能硅烷或它们的组合。粘合增进剂可包含具有式 $R^{15}_{aaa}R^{16}_{bbb}Si(OR^{17})_{4-(aaa+bbb)}$ 的硅烷,其中每个 $R^{15}$ 独立地为具有至少3个碳原子的单价有机基团; $R^{16}$ 含有至少一个具有粘附促进基团(诸如氨基、环氧基、巯基或丙烯酸根基团)的SiC键合的取代基;每个 $R^{17}$ 独立地为饱和烃基团,诸如具有1至4个碳原子的烷基基团;下标aaa具有在0至2范围内的值;下标bbb为1或2;并且量(aaa+bbb)不大于3。另选地,粘合增进剂可包含以上硅烷的部分缩合物。另选地,粘合增进剂可包含烷氧基硅烷与羟基官能化聚有机硅氧烷的组合。

[0152] 另选地,粘合增进剂可包含不饱和化合物或环氧官能化化合物。粘合增进剂可包含不饱和烷氧基硅烷或环氧官能化烷氧基硅烷。例如,官能烷氧基硅烷可具有式 $R^{18}_{ccc}Si(OR^{19})_{(4-ccc)}$ ,其中下标ccc为1、2或3,或者下标ccc为1。每个 $R^{18}$ 独立地为单价有机基团,前提是至少一个 $R^{18}$ 为不饱和有机基团或环氧官能有机基团。用于 $R^{18}$ 的环氧官能有机基团的示例为3-缩水甘油氧基丙基和(环氧基环己基)乙基。用于 $R^{18}$ 的不饱和有机基团的示例为3-甲基丙烯酰氧基丙基,3-丙烯酰氧基丙基,以及不饱和单价烃基团,诸如乙烯基、烯丙基、己烯基、十一碳烯基。每个 $R^{19}$ 独立地为1至4个碳原子、或者1至2个碳原子的饱和烃基团。 $R^{19}$ 的示例为甲基、乙基、丙基和丁基。

[0153] 合适的环氧官能化烷氧基硅烷的示例包括3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、(环氧基环己基)乙基二甲氧基硅烷、(环氧基环己基)乙基二乙氧基硅烷、(环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、(环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷、以及它们的组合。合适的饱和烷氧基硅烷的示例包括乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、己烯基三甲氧基硅烷、十一碳烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、及其组合。

[0154] 另选地,粘合增进剂可包含环氧官能化硅氧烷,例如如上文所述的羟基封端的聚有机硅氧烷与环氧官能化烷氧基硅烷的反应产物,或羟基封端的聚有机硅氧烷与环氧官能化烷氧基硅烷的物理共混物。粘合增进剂可包含环氧官能化烷氧基硅烷和环氧官能化硅氧烷的组合。例如,粘合增进剂的示例有3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷与3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的反应产物的混合物、或3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷的混合物、或3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与羟基封端的甲基乙烯基/二甲基硅氧烷共聚物的混合物。

[0155] 或者,粘合增进剂可包括氨基官能化硅烷,诸如氨基官能化烷氧基硅烷,氨基官能化烷氧基硅烷的示例有: $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3$

$(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 以及它们的组合。

[0156] 另选地, 粘合增进剂可包含过渡金属螯合物。合适的过渡金属螯合物包括钛酸盐(titanates)、锆酸盐(诸如乙酰丙酮锆)、铝螯合物(诸如乙酰丙酮铝)以及它们的组合。

[0157] 另选地, 粘合增进剂可包含基于三嗪的化合物, 其具有与原料A)、原料B)、或(当存在时)原料E)、或它们中的两种或更多种反应的功能。三嗪环可以为一取代的、二取代的或三取代的, 并且取代基中的至少一个是反应的官能团。所述官能团可为自由基反应性官能团或缩合反应性官能团。具有自由基反应性官能团的三嗪化合物的示例包括三烯丙基异氰脲酸酯, 二烯丙基丙基异氰脲酸酯, 三(甲基丙烯酰氧基丙基)异氰脲酸酯, 三烯丙基氧基三嗪, 三甲基丙烯酰氧基三嗪、三丙烯酰基六氢三嗪以及三[2-(丙烯酰氧基)乙基]异氰脲酸酯。具有缩合反应性基团的三嗪化合物的示例包括2,4,6-三(甲基二甲氧基甲硅烷基)三嗪, 以及三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯。

[0158] 粘合增进剂的确切量取决于多种因素, 包括粘合剂组合物中其它原料的选择和量。然而, 粘合增进剂在存在时, 可以基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量, 以0.01重量份至50重量份, 或者0.01重量份至10重量份, 或者0.01重量份至5重量份的量添加到粘合剂组合物中。合适的粘合增进剂的示例描述于美国专利9,156,948中。

[0159] 原料G)

[0160] 粘合剂组合物可任选地还包含原料G) 抗蚀剂。合适的抗蚀剂的示例包括苯并三唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并三唑以及可商购获得的抗蚀剂, 诸如得自美国康涅狄格州诺沃克的范德比尔特公司(R.T.Vanderbilt, Norwalk, Connecticut, U.S.A)的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物(CUVAN<sup>®</sup>826)和烷基噻二唑(CUVAN<sup>®</sup>484)。合适的抗蚀剂的示例为描述于美国专利9,156,948中的那些。当抗蚀剂存在时, 基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量, 抗蚀剂的量可以为0.05%至0.5%。

[0161] 原料H)

[0162] 基于组合物中所有原料的合并重量, 粘合剂组合物可任选地还包含至多5%, 或者1%至2%的原料H) 流变改性剂。流变改性剂是可商购获得的。合适的流变改性剂的示例包括聚酰胺、氢化蓖麻油衍生物、金属皂、微晶蜡以及它们的组合。合适的流变改性剂的示例为描述于美国专利9,156,948中的那些。流变改性剂的量取决于多种因素, 包括所选的具体流变改性剂和组合物中所用的其他原料的选择。然而, 基于组合物中所有原料的合并重量, 流变改性剂的量可为0份至20份、或者1份至15份、或者1份至5份。

[0163] 原料I)

[0164] 上述组合物可任选地还包含原料I) 干燥剂。干燥剂结合各种来源中的水。例如, 干燥剂可结合缩合反应的副产物, 诸如水和醇。合适的干燥剂的示例公开于例如美国专利9,156,948中。适用于干燥剂的吸附剂的示例可为无机颗粒, 例如沸石, 诸如菱沸石、丝光沸石和方沸石; 分子筛, 诸如碱金属铝硅酸盐、硅胶、二氧化硅-氧化镁凝胶、活性炭、活性氧化铝、氧化钙以及它们的组合。吸附剂可具有10微米或更小的颗粒尺寸。吸附剂可具有足以吸



$(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、或它们的组合、以及它们的组合。合适的硅烷交联剂的示例公开于美国专利9,156,948中。

[0170] 另选地,交联剂可包含多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂,诸如其示例为二(甲基)丙烯酸酯。此类交联剂的示例为:二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、双甲基丙烯酰氧基碳酸二乙二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸二甘油酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-氮丙啶)丙酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯封端的氨基甲酸酯,其包含预聚物、聚醚二丙烯酸酯、和二甲基丙烯酸酯、以及它们的两种或更多种的组合。合适的多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂公开于例如美国专利8,304,543第11栏第46至65行中。

[0171] 当存在时,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,交联剂可以在0.1%至10%范围内的量添加。

#### [0172] 原料K)

[0173] 上述组合物可任选地还包含K) 填料。填料可包含增强性填料、增量性填料、传导性填料或它们的组合。例如,组合物可任选地还包含成分(K1) 增强填料,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,增强填料在存在时可以0.1%至95%、或者1%至60%的量添加。成分(K1) 的确切量取决于多种因素,包括组合物的反应产物的形式和是否添加任何其它填料。合适的增强性填料的示例包括增强性二氧化硅填料,诸如热解二氧化硅、二氧化硅气溶胶、二氧化硅干凝胶和沉淀二氧化硅。热解法二氧化硅是本领域已知的,并且可商购获得;例如由美国马萨诸塞州的卡伯特公司(Cabot Corporation of Massachusetts,U.S.A)以商品名CAB-0-SIL出售的热解法二氧化硅。

[0174] 基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,组合物可任选地还以0.1%至95%、或者1%至60%、或者1%至20%范围内的量包含成分(K2),即增量性填料。增量性填料的示例包括碎石英、氧化铝、氧化镁、碳酸钙(诸如沉淀碳酸钙)、氧化锌、滑石、硅藻土、氧化铁、粘土、云母、白垩、二氧化钛、氧化锆、砂石、炭黑、石墨或它们的组合。增量性填料是本领域已知的,并且可商购获得;诸如由西弗吉尼亚州伯克利斯普林斯的美国二氧化硅公司(U.S.Silica,Berkeley Springs,WV)以商品名MIN-U-SIL销售的研磨二氧化硅。合适的沉淀碳酸钙包括来自苏威公司(Solvay)的 **Winnofil<sup>®</sup>** SPM和来自苏拉威西矿业公司(SMI)的 **Ultrapflex<sup>®</sup>** 和 **Ultrapflex<sup>®</sup>** 100。合适的填料的示例描述于美国专利9,156,948中。

#### [0175] 原料L)

[0176] 上述粘合剂组合物可任选地还包含L) 隔离物。隔离物可包含有机颗粒、无机颗粒或它们的组合。隔离物可为导热的、导电的或二者兼有。隔离物可以具有所需的颗粒尺寸,例如,颗粒尺寸可以在25微米( $\mu\text{m}$ )至125 $\mu\text{m}$ 的范围内。隔离物可包含单分散的珠,诸如玻璃

或聚合物(如,聚苯乙烯)珠。隔离物可包含导热填料,诸如氧化铝、氮化铝、雾化金属粉末、氮化硼、铜和银。隔离物的量取决于多种因素,包括颗粒尺寸分布、在通过混合各部分制备的组合物或其制备的固化产物的使用过程中将施加的压力、使用过程中的温度、以及混合的组合物或其制备的固化产物的所需厚度。然而,基于组合物中所有原料的合并重量,组合物可包含0.05%至2%、或者0.1%至1%范围内的量的隔离物。

[0177] 原料M)

[0178] 上述组合物可任选地还包含M) 酸清除剂。合适的酸清除剂包括各种无机和有机化合物,其为碱性的,诸如氧化镁、氧化钙、以及它们的组合。基于组合物中所有原料的合并重量,组合物可包含0%至10%的酸清除剂。

[0179] 原料N)

[0180] 上述组合物可任选地还包含N) 硅醇官能聚二有机硅氧烷。原料N) 可包含下式的聚二有机硅氧烷:式 $\text{HOR}_2\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_{\text{eee}}((\text{HO})\text{RSiO})_{\text{fff}}\text{SiR}_2\text{OH}$ ,式 $\text{R}_3\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_{\text{ggg}}((\text{HO})\text{RSiO})_{\text{hhh}}\text{SiR}_3$ ,或它们的组合,其中R如上所述。下标eee可为0或正数。另选地,下标eee具有至少2的平均值。另选地,下标eee可具有在2至2000范围内的值。下标fff可为0或正数。另选地,下标fff可具有在0至2000范围内的平均值。下标ggg可为0或正数。另选地,下标ggg可具有在0至2000范围内的平均值。下标hhh具有至少2的平均值。另选地,下标hhh可具有在2至2000范围内的平均值。

[0181] 原料N) 可包含聚二有机硅氧烷,诸如

[0182] i) 羟基封端的聚二甲基硅氧烷,

[0183] ii) 羟基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷),

[0184] iii) 三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基羟基硅氧烷),以及

[0185] iv) i), ii) 和iii) 中的两种或更多种的组合。

[0186] 适合作为原料N) 的羟基封端的聚二有机硅氧烷可通过本领域中已知的方法来制备,诸如对应有有机卤代硅烷的水解和缩合或者环状聚二有机硅氧烷的平衡。当添加到粘合剂组合物中时,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,原料N) 可以0.1%至20%、或者0.1%至10%、或者0.1%至5%的量存在。

[0187] 原料O)

[0188] 上述粘合剂组合物可任选地还包含原料O) 光学增白剂。合适的光学增白剂是可商购获得的,诸如2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑),可作为TINOPAL 0B商购获得。当添加到组合物中时,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,光学增白剂可以0.1%至2%的量存在。

[0189] 原料P)

[0190] 上述粘合剂组合物可任选地还包含P) 链转移剂。当添加到粘合剂组合物中时,基于组合物中所有原料的合并重量,链转移剂可以0.01%至5%,或者0.01%至2%,或者0.1%至2%的量存在。

[0191] 原料Q)

[0192] 上述粘合剂组合物可任选地还包含原料Q) (甲基) 丙烯酸酯单体。(甲基) 丙烯酸酯单体的示例为丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸异冰片酯,丙烯酸四氢糠酯,环己基甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸2-乙基己酯,甲

基丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸四氢糠酯和甲基丙烯酸环己基甲酯。当添加到粘合剂组合物中时,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,(甲基)丙烯酸酯单体可以0.1%至35%,或者0.1%至25%,或者0.1%至15%,或者0.1%至10%的量存在。

[0193] 原料R)

[0194] 除了将通过制备上述原料B)制备的任何材料外,原料R)还是聚烷氧基封端的聚二有机硅氧烷。原料R)可为如上文针对原料B)所述制备的聚烷氧基封端的聚二有机硅氧烷,不同的是不包括硅氧烷树脂。另选地,原料R)可为如上所述经由铂催化的硅氢加成反应制备的聚烷氧基封端的聚二有机硅氧烷。

[0195] 原料S)

[0196] 上述粘合剂组合物可任选地还包含原料S)着色剂。着色剂可为染料或颜料,诸如炭黑。

[0197] 当选择用于上述粘合剂组合物的原料时,在成分类型之间可存在重叠,这是因为本文所述的某些原料可具有多于一种功能。例如,某些烷氧基硅烷可用作交联剂和/或粘合增进剂和/或干燥剂。某些颗粒可用作填料和隔离物。当将附加原料添加至粘合剂组合物中时,所述附加原料彼此不同。

[0198] 用于制备粘合剂组合物的方法

[0199] 上述粘合剂组合物可通过以下步骤制备:1)将原料B) i) 有机硅氧烷树脂和B) ii) 聚二有机硅氧烷合并以形成树脂聚合物共混物(RPB)。溶剂可任选地用于匀化RPB。可将原料中的一种或多种,诸如有机硅氧烷树脂,溶解或分散在溶剂诸如苯、甲苯或二甲苯中。通常,基于粘合剂组合物中所有原料的合并重量,溶剂的量可为0%至60%、或者10%至50%、或者20%至40%。如上所述的原料B) iii) 和B) iv) 可与RPB合并以形成转化的RPB。该方法还可包括:2)通过任何便利的方式诸如混合,将转化的RPB和原料A),C)和D)合并。一种或多种如上所述的附加原料E)至S)可在步骤1)、步骤2)或两者期间添加。可在20°C至150°C下合并原料。所述方法还可包括在步骤1)、步骤2)或两者中将原料在50°C至150°C,或者60°C至120°C的温度下加热。压力不是关键性的;该方法可在环境压力下执行。

[0200] 实施例

[0201] 以下实施例旨在说明本发明的一些实施方案,并且不应理解为限制权利要求书中所述的本发明的范围。表1中的原料用于这些实施例中。

[0202] 表1:原料

[0203]

缩写	名称/组合物	功能
常规的 ETM	三甲氧基甲硅烷基乙基四甲基二硅氧烷, 支化的(35%); 1-(三甲氧基甲硅烷基乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(65%)	封端剂(比较例)
线性 ETM	1-(三甲氧基甲硅烷基乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(>95%)	本发明的封端剂原料 B)iii)
树脂 1	乙烯基化 MQ 树脂, 乙烯基=1.9 重量%, Mw=17,000-22,000g/mol, 硅醇=1.5 重量%	根据权利要求 1 所述的原料 B)i)
树脂 2	乙烯基化 MQ 树脂, 乙烯基=1.8 重量%, Mw=14,000-16,000g/mol, 硅醇=0.9 重量%	根据权利要求 1 所述的原料 B)i)
RPB 1	55% PDMS 2 和 45%树脂 1 的共混物	根据权利要求 1 所述的原料 B)i)和 ii)
RPB 2	60% PDMS 1 和 40%树脂 2 的共混物	根据权利要求 1 所述的原料 B)i)和 ii)
RPB 3	65% PDMS 1 和 35%树脂 1 的共混物	根据权利要求 1 所述的原料 B)i)和 ii)
RPB 4	66% PDMS 3 和 34%树脂 1 的共混物	根据权利要求 1 所述的原料 B)i)和 ii)
Dow Corning 常规封端 RPB 1	RPB 1 和常规 ETM 的反应的产物, 生产规模,	原料 B)(比较)
转化的 RPB 1	RPB 1 和常规 ETM 的反应的产物, 实验室规模	原料 B)(比较)
转化的 RPB 2	RPB 2 和常规 ETM 的反应的产物	原料 B)(比较)
转化的 RPB 3	RPB 3 和常规 ETM 的反应的产物	原料 B)(比较)
转化的 RPB 4	RPB 4 和常规 ETM 的反应的产物	原料 B)(比较)
转化的 RPB 5	RPB 1 和线性 ETM 的反应的产物	本发明的原料 B)
转化的 RPB 6	RPB 2 和线性 ETM 的反应的产物	本发明的原料 B)
转化的 RPB 7	RPB 3 和线性 ETM 的反应的产物	本发明的原料 B)
转化的 RPB 8	RPB 4 和线性 ETM 的反应的产物	本发明的原料 B)
哑铃状物中间体	在两端具有聚二甲基硅氧烷主链和簇合的甲基丙烯酸酯的哑铃状物聚合物, DP=800-1000	本发明的原料 A)

哑铃状物中间体		
Z-6030	甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	原料 E)具有可水解基团和自由基反应性基团的双重固化化合物有机硅化合物
聚烷氧基封端的 PDMS	具有 DP=400-500 的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷和常规 ETM 的反应产物	原料 R)聚烷氧基封端的聚二有机硅氧烷 (除了树脂聚合物共混物 B 中所提供的那些以外)
A186	$\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷	原料 F)粘合增进剂
APTMS	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	原料 F)粘合增进剂
IBTMS	异丁基三甲氧基硅烷	原料 I) & J)干燥剂和交联剂
Tinopal OB	2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑)	原料 O)荧光光学增白剂
[0204] BPO 浆料	过氧化苯甲酰(BPO), Perkadox L-50S-ps	原料 D)自由基引发剂
TAIC	三烯丙基异氰脲酸酯	原料 F)粘合增进剂
MBT	2-巯基苯并噻唑	原料 G)抗蚀剂
TNBT	钛酸三正丁酯	原料 C)缩合反应催化剂
PDMS 1	乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, DP=400-500	原料 B)ii)树脂聚合物共混物(RPB)的组分
PDMS 2	乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, DP=600-700	原料 B)ii)树脂聚合物共混物的组分
PDMS 3	乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, DP=800-1000	原料 B)ii)树脂聚合物共混物的组分
Dow Corning Q2-5161 INT	1,1,1,3,5,5,5 七甲基三硅氧烷	封端剂(参见封端树脂的说明)
比较粘合剂	哑铃状物中间体 1, 常规端封 RPB 1, BPO 和微量成分的混合物	比较粘合剂组合物可商购获得的电子粘合剂

[0205] 实施例1-转化的树脂聚合物共混物的合成:一般规程。

[0206] 在典型的合成中,将树脂聚合物共混物(84.5份),氧化镁(3.57份)和颜料(1.02份)在2-Gal Ross搅拌器中混合10分钟。向混合物中添加甲基三甲氧基硅烷(0.95份)和六甲基二硅氮烷(0.09份)。在氮气保护下将混合物进一步共混10分钟。然后,将温度升至60℃并保持30分钟。将温度升至120℃,并且将混合物在全真空(1托)下汽提60分钟。

[0207] 将混合物冷却至35℃。添加封端剂(XCF3-6105或线性ETM,5.41份)和1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(4.34份)。在氮气保护下将混合物共混10分钟。添加Karstedt催化剂(0.096份)。然后再次对该反应物进行混合10分钟。然后,将温度升至80℃并保持40分钟。一旦IR指示硅氢加成完成,就将混合物在150℃下在全真空(1托)下汽提30分钟。所得产物为浓稠液体。

[0208] 根据实施例1中的规程,使用下表2中示出的原料制备转化的RPB。

[0209] 表2

	转化的 RPB	开始 RPB	封端剂	胶凝时间*	粘度
				(分钟)	(Pa · s)@ 1%应变
[0210]	比较, 常规端封 RPB 1	RPB 1	常规	22.5	108
	比较, 转化的 RPB 1	RPB 1	常规	26.7	74.8
	比较, 转化的 RPB 1	RPB 1	常规	33.0	238
	比较, 转化的 RPB 2	RPB 2	常规	30.1	34.5
	比较, 转化的 RPB 3	RPB 3	常规	8.3	20.2
	比较, 转化的 RPB 4	RPB 4	常规	121.4	151
	转化的 RPB 5	RPB 1	线性	11.0	182
	转化的 RPB 6	RPB 2	线性	3.8	34.7
	转化的 RPB 7	RPB 3	线性	2.3	16.9
	转化的 RPB 8	RPB 4	线性	49.6	149

[0211] \*胶凝时间由具有平行板的Ares G2流变仪在20℃和50%RH下在恒定应变下测量。

[0212] 催化剂为具有1重量%负载的钛酸四正丁酯。

[0213] 实施例2-具有转化的RPB的粘合剂的配方

[0214] 在10升Turello混合器中, 加载哑铃状物中间体 (71.73份), 如上表1中所述提供的转化的RPB (19.34份), 聚烷氧基封端的PDMS (0.1份) 和Tinopal 0B (0.02份)。将混合物在10℃下混合10分钟。向均匀的混合物中添加BP0 (Perkadox L-50S-ps, 2.95份), Z-6030 (1.97份), 异氰脲酸三烯丙酯 (0.49份) 以及2-巯基苯并噻唑 (0.15份) 在A186 (0.59份) 中的溶液。将混合物在10℃下再次混合10分钟。添加钛酸三正丁酯 (0.61份) 在IBTMS (1.85份) 中的溶液和APTMS (0.11份) 在IBTMS (0.11份) 中的溶液。将制备物在10℃下再次混合10分钟。将最终产物在10℃下在200托的真空下脱气30分钟。

[0215] 根据实施例2中的规程制备的粘合剂组合物总结于表3中。

[0216] 表3:

	粘合剂	转化的RPB
比较, 工厂制备	比较粘合剂	常规封端RPB 1
比较, 实验室制备	比较粘合剂	转化的RPB 1
	新粘合剂I	转化的RPB 2
	新粘合剂II	转化的RPB 6

[0218] 实施例3-粘合剂膜的固化

[0219] 通过在铝Q板 (3.5×10英寸) 上具有50密耳间隙 (1.27mm) 的拉伸条来制备粘合剂的薄膜。将膜在100℃的空气中的烘箱中固化一小时。使膜冷却至室温保持15分钟, 然后通过冲击测试测量其表面润湿度。

[0220] 实施例4-冲击测试。

[0221] 冲击测试在跌落冲击测试仪 (Qualtech Products) 上进行。将预称重的滤纸 (Gilman, 定量, 等级2) 放置在铝Q板 (3.5×10") 上的固化粘合剂膜 (厚度: 50密耳, 1.27mm) 上。将钢块 (0.3Kg) 从30cm的高度跌落到圆柱形金属棒上, 所述金属棒在滤纸上形成印记。在滤纸的不同区域处重复该跌落几次。将滤纸小心地从样本上剥离并称重。冲击前后的差

值(以毫克为单位)称为样品的表面润湿度。

[0222] 实施例5-转化的RPB的固化速度

[0223] 在空气中在20℃和50%相对湿度(RH)下进行固化速度测试。在测试之前,将如上所述制备的转化的RPB与1重量%的钛酸三丁酯充分共混。结果表明,用线性封端剂处理的RPB的胶凝时间一般比用常规封端剂处理的那些短得多。就RPB 2而言,当用线性封端剂处理RPB时,观察到胶凝时间的数量级减少。端封的RPB的其他特性(包括粘度,分子量分布和烷氧基含量)基本上相似,而与所使用的封端剂无关。

[0224] 实施例6-转化的RPB在粘合剂制剂中的功效

[0225] 选择哑铃状物中间体1以测试新转化的RPB对表面润湿控制的功效。可商购获得的EA-7100粘合剂显示出24mg的初始表面润湿度,并且在约305小时内完全干燥。包含转化的RPB 2的粘合剂的初始表面润湿度(用常规封端剂封端)降低至16.1mg,干燥时间降低至170小时。相比之下,转化的RPB 6(用线性封端剂封端)能够将粘合剂的初始表面润湿度降低至9.3mg,并且将干燥时间降低至60小时。

[0226] 如上文实施例2和表3中所述制备的粘合剂的表面润湿度数据总结于表4中。

[0227] 表4:

[0228]

EA-7100(按商业规模制备)		EA-7100(按实验室规模制备)		新粘合剂 I		新粘合剂 II	
时间	平均润湿度	时间	平均润湿度	时间	平均润湿度	时间	平均润湿度
小时	mg	小时	mg	小时	mg	小时	mg
0	24.10	0	19.08	0	16.10	0	9.30
24	12.80	2	17.70	2	13.50	2	8.20
48	8.70	4	15.85	4	12.60	4	6.83
72	6.90	6	15.15	6	10.80	6	6.07
120	4.05	20	10.25	20	6.30	20	2.67
148	2.60	28	8.48	28	5.30	28	2.57
170	1.60	52	4.25	52	2.70	52	0.40
194	0.90	97.3	1.25	97.3	0.53	60	0
216	0.42	172	0.25	172	0		
240	0.44	196	0.03				
284	0.15						
305	0.02						

[0229] 工业适用性

[0230] 这些实施例表明,在如上所述测试的条件下,本文所述的粘合剂组合物具有更快的固化时间(如通过减少胶凝时间所示的)和改善的表面固化(如表面润湿度降低所示)。

[0231] 术语的定义和用法

[0232] 除非另外指明,否则所有量、比率和百分比均按重量计。除非另外指明,否则词语“一个”、“一种”和“所述”各指一个(一种)或多个(多种)。范围的公开内容包括范围本身以及其中所包含的任何值以及端点。例如,范围2.0至4.0的公开内容不仅包括范围2.0至4.0,而且还单独地包括2.1、2.3、3.4、3.5和4.0以及该范围中所包含的任何其他数字。此外,例如2.0至4.0的范围的公开内容包括子集例如2.1至3.5、2.3至3.4、2.6至3.7以及3.8至4.0以及该范围中所包含的任何其他子集。类似地,马库什群组(Markush group)的公开内容包括整个群组并且还包含其中所包含的任何单独成员和子群。例如,马库什群组氢原子、烷基

基团、烯基基团或芳基基团的公开内容包括单独的成员烷基；烷基和芳基子群；以及其中所包含的任何其他单独成员和子群。

[0233] “烷基”意指饱和单价烃基团。烷基的示例为但不限于甲基、乙基、丙基（例如，异丙基和/或正丙基）、丁基（例如，异丁基、正丁基、叔丁基和/或仲丁基）、戊基（例如，异戊基、新戊基和/或叔戊基）；己基、庚基、辛基、壬基和癸基，以及6个或更多个碳原子的支化的饱和单价烃基团。

[0234] “烯基”意指包含双键的单价烃基团。烯基基团的示例为但不限于乙烯基、丙烯基（例如，异丙烯基和/或正丙烯基）、丁烯基（例如，异丁烯基、正丁烯基、叔丁烯基和/或仲丁烯基）、戊烯基（例如，异戊烯基、正戊烯基和/或叔戊烯基）、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基和癸烯基，以及6个或更多个碳原子的此类支化基团。

[0235] “炔基”意指包含三键的单价烃基团。炔基基团的示例为但不限于乙炔基、丙炔基（例如，异丙炔基和/或正丙炔基）、丁炔基（例如，异丁炔基、正丁炔基、叔丁炔基和/或仲丁炔基）、戊炔基（例如，异戊炔基、正戊炔基和/或叔戊炔基）、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基和癸炔基，以及6个或更多个碳原子的此类支化基团。

[0236] “芳基”意指环状的完全不饱和烃基团。芳基的示例为但不限于环戊二烯基、苯基、蒽基和萘基。单环芳基基团可具有5至9个碳原子，或者6至7个碳原子，或者5至6个碳原子。多环芳基基团可具有10至18个碳原子，或者10至14个碳原子，或者12至14个碳原子。

[0237] “芳烷基”意指具有侧链芳基基团和/或末端芳基基团的烷基基团或具有侧链烷基基团的芳基基团。示例性芳烷基基团包括甲苯基、二甲苯基、苜基、苯乙基、苯基丙基和苯基丁基。

[0238] “碳环”和“碳环的”各自意指烃环。碳环可以为单环的，或另选地可以为稠合的多核环、桥联的多核环或螺合的多核环。单环碳环可具有3至9个碳原子，或者4至7个碳原子，或者5至6个碳原子。多环碳环可具有7至18个碳原子，或者7至14个碳原子，或者9至10个碳原子。碳环可以为饱和的或部分不饱和的。

[0239] “环烷基”意指饱和碳环。单环环烷基基团的示例为环丁基、环戊基和环己基。

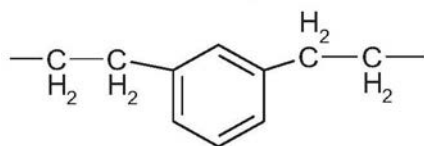
[0240] 总体来讲，术语“单价烃基团”包括烷基、烯基、芳基、芳烷基和碳环基团，如上文所定义。

[0241] “二价烃基团”包括亚烷基基团，诸如亚乙基、亚丙基（包括亚异丙基和亚正丙基）和亚丁基（包括亚正丁基、亚叔丁基和亚异丁基）；以及亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基及其支化异构体和线性异构体；亚芳基基团，诸如亚苯基；以及亚芳烷基基团，诸如：



或

[0242]



[0243] 另选地，每个二价烃基团可以为亚乙基、亚丙基、亚丁基或亚己基。另选地，每个二价烃基团可以为亚乙基或亚丙基。

[0244] “卤代烃”意指如上文所定义,但是其中键合到碳原子的一个或多个氢原子已在形式上被卤素原子取代的烃基团。例如,单价卤代烃基团可以为其中键合到碳原子的一个或多个氢原子已被卤素原子取代的烷基、烯基、芳基、芳烷基和碳环基团中的任一种。单价卤代烃基团包括卤代烷基基团、卤代碳环基基团和卤代烯基基团。卤代烷基基团包括氟化烷基基团,诸如三氟甲基(CF<sub>3</sub>)、氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基和8,8,8,7,7-五氟辛基;以及氯化烷基基团,诸如氯甲基和3-氯丙基。卤代碳环基团包括氟化环烷基基团,诸如2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基和3,4-二氟-5-甲基环庚基;以及氯化环烷基基团,诸如2,2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基。卤代烯基基团包括氯代烯丙基。