



(21)申請案號：112108573

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/05 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

B29C35/02 (2006.01)

(30)優先權：2022/04/13

美國

63/330,348

(71)申請人：美商陶氏有機矽公司 (美國) DOW SILICONES CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：格雷斯曼 馬汀 GRASMANN, MARTIN (US)；杜肯納 艾馬內利 DUQUESNE,

EMMANUEL (BE)；朱 弼忠 ZHU, BIZHONG (US)；哈克尼斯 布萊恩

HARKNESS, BRIAN (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

矽氫化可固化聚醚調配物

(57)摘要

本發明係關於一種加成反應可固化聚醚組成物，其含有：(a)每分子具有平均 1.4 個或更多不飽和碳-碳鍵的聚醚；(b)一或多種矽氫官能性聚矽氧烷交聯劑，該交聯劑不含苯基且包含 90 莫耳百分比或更多的以下矽氧烷單元之組合： $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{SiO}_{4/2}$ 、及可選地 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，其中每分子 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目係 2 個或更多，每分子 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元之平均數目係一個或更多，且每分子 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目使得 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之數目除以 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 與 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之總和小於 0.7；其中 R^3 在每次出現時獨立地選自具有 1 至 8 個碳原子的烴基；及(c)矽氫化催化劑；其中在該加成反應可固化聚醚組成物中之 SiH/C=C 的莫耳比在 0.3 至 10 之範圍內。

An addition reaction curable polyether composition containing: (a) a polyether with an average of 1.4 or more unsaturated carbon-carbon bonds per molecule; (b) one or more silyl-hydride functional polysiloxane crosslinker that is free of phenyl groups and that comprises 90 mole-percent or more of a combination of the following siloxane units: $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{SiO}_{4/2}$ and optionally $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ where the average number per molecule of $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ units is 2 or more, the average number per molecule of $\text{SiO}_{4/2}$ units is one or more and the average number per molecule of $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units is such that the number of $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units divided by the sum of $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ and $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units is less than 0.7; where R^3 is independently in each occurrence selected from hydrocarbyl groups having from one to 8 carbon atoms; and (c) a hydrosilylation catalyst; where the molar ratio of SiH/C=C in the addition reaction curable polyether composition is in a range of 0.3 to 10.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 矽氫化可固化聚醚調配物

【英文發明名稱】 HYDROSILYLATION CURABLE POLYETHER

FORMULATIONS

【中文】

本發明係關於一種加成反應可固化聚醚組成物，其含有：(a)每分子具有平均1.4個或更多不飽和碳-碳鍵的聚醚；(b)一或多種矽氫官能性聚矽氧烷交聯劑，該交聯劑不含苯基且包含90莫耳百分比或更多的以下矽氧烷單元之組合：

$\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{SiO}_{4/2}$ 、及可選地 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，其中每分子 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目係2個或更多，每分子 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元之平均數目係一個或更多，且每分子 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目使得 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之數目除以 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 與 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之總和小於0.7；其中 R^3 在每次出現時獨立地選自具有1至8個碳原子的烴基；及(c)矽氫化催化劑；其中在該加成反應可固化聚醚組成物中之 SiH/C=C 的莫耳比在0.3至10之範圍內。

【英文】

An addition reaction curable polyether composition containing: (a) a polyether with an average of 1.4 or more unsaturated carbon-carbon bonds per molecule; (b) one or more silyl-hydride functional polysiloxane crosslinker that is free of phenyl groups and that comprises 90 mole-percent or more of a combination of the following siloxane units: $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{SiO}_{4/2}$ and optionally $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ where the average number per molecule of $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ units is 2 or more, the average number per molecule of $\text{SiO}_{4/2}$ units is one or more and the average number per molecule of $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units is such that the number of $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units divided by the sum of

第1頁，共2頁(發明摘要)

$\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ and $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units is less than 0.7; where R^3 is independently in each occurrence selected from hydrocarbyl groups having from one to 8 carbon atoms; and (c) a hydrosilylation catalyst; where the molar ratio of $\text{SiH}/\text{C}=\text{C}$ in the addition reaction curable polyether composition is in a range of 0.3 to 10.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 矽氫化可固化聚醚調配物

【英文發明名稱】 HYDROSILYLATION CURABLE POLYETHER

FORMULATIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種加成反應可固化聚醚組成物，其不需要苯基官能化之聚矽氧交聯劑作為相容交聯劑。

【先前技術】

【0002】 矽烷改質之聚合物(SMP)係一類由以矽烷基封端之有機聚合物主鏈組成的材料。SMP可用於調配黏著劑及密封劑，諸如室溫可硫化(RTV)密封劑，利用矽烷末端基團之反應性固化。目前可用的兩種類型之SMP係矽烷封端之聚醚(STPE)及矽烷改質之聚胺基甲酸酯(STPU)。矽烷封端之聚醚傾向於提供比矽烷封端之聚胺基甲酸酯更低的模數及更好的耐久性，因此其通常更理想，尤其在密封劑應用中。

【0003】 SMP組成物經由聚縮合固化，因此其需要水分來固化。通常，SMP組成物之聚縮合固化利用大氣水分來固化。此意味著必須有大氣水分存在才能實現固化。另外，此意味著水分必須穿透至SMP組成物中才能實現徹底固化。因此，SMP組成物之固化速率取決於可用水分及水分可穿透至SMP材料中之速率。當大氣水分低（諸如乾旱地區）時，固化難以實現。即使存在大氣水分時，水分滲透至SMP材料中通常係緩慢的，因此徹底固化可能需要數小時至數天才能實現。當基於SMP之調配物所處的位置需要大氣水分經過漫長的擴散

路徑才能到達調配物時，水分的滲透就變得更加成問題。聚縮合固化SMP組成物之另一個缺點為其在固化時產生揮發性有機化合物(VOC)，諸如甲醇。

【0004】 期望發現目前可用之SMP組成物之替代方案，其藉由除聚縮合以外之機制固化，以避免對水分之需求及VOC副產物之產生。特定言之，期望鑑別藉由除聚縮合以外之機制固化之加成固化矽烷改質之聚醚組成物。一種替代選擇係使用加成固化化學（諸如矽氫化）來固化。聚醚組成物之矽氫化化學的一個挑戰是實現與聚醚組分及聚矽氧交聯劑組分之相容性，該兩種組分均在組成物中，因此其為可混溶的。此挑戰已在先前技術中藉由在聚矽氧交聯劑上併入苯基以增加相容性來解決。然而，由於製造之複雜性，故含苯基之聚矽氧材料係昂貴的。因此，期望識別一種加成反應可固化聚醚組成物，其不需要苯基官能化之聚矽氧交聯劑，但具有彼此相容之組分，且在80攝氏度(°C)下90分鐘內及較佳在25°C下24小時內固化。

【發明內容】

【0005】 本發明提供一種加成反應可固化聚醚組成物，其不需要苯基官能化之聚矽氧交聯劑，但具有彼此相容之組分。該加成反應可固化聚醚組成物可在80攝氏度(°C)下90分鐘內固化，且在一些情況下，可在25°C下24小時內固化。事實上，整個組成物可不含苯基官能化之聚矽氧交聯劑，且甚至可完全不含苯基官能化之組分。

【0006】 本發明係由於發現相對於樹脂中之所有矽氧烷單元，包含90莫耳百分比(mol%)或更多且可包含95 mol%或更多、甚至99 mol%或更多、甚至100 mol%之 $\text{SiO}_{4/2}$ 、 $\text{H}(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{1/2}$ 及可選地 $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ 矽氧烷單元之組合的矽氫

第2頁，共 18 頁(發明說明書)

(silyl hydride)官能性聚矽氧樹脂，其中mol%相對於總矽氧烷單元且較佳地SiH官能性聚矽氧烷中之所有共聚單元，與烯基官能性聚醚及適合的交聯劑相容於無苯基矽烷改質之聚醚組成物中，藉由加成化學而非聚縮合固化。

【0007】 在第一態樣中，本發明係一種加成反應可固化聚醚組成物，其包含：(a)每分子具有平均1.4個或更多不飽和碳-碳鍵的聚醚；(b)一種或多於一種矽氫官能性聚矽氧烷交聯劑之組合，該交聯劑不含苯基且包含90莫耳百分比或更多的以下矽氧烷單元之組合： $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{SiO}_{4/2}$ 、及可選地 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，其中每分子 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目係2個或更多，每分子 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元之平均數目係一個或更多，且每分子 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目使得 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之數目除以 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 與 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之總和小於0.7；其中 R^3 在每次出現時獨立地選自具有1至8個碳原子的烴基；及(c)矽氫化催化劑；其中在該加成反應可固化聚醚組成物中之 $\text{SiH}/\text{C}=\text{C}$ 的莫耳比在0.3至10之範圍內。

【0008】 在第二態樣中，本發明係一種使用前述態樣之加成反應可固化聚醚組成物之方法，該方法包含：將該加成反應可固化聚醚組成物安置於另一材料上，並接著藉由加熱至80攝氏度或更高來固化該加成反應可固化聚醚組成物。

【0009】 本發明之加成反應可固化聚醚組成物作為可用作例如密封劑或黏著劑之組成物係有用的。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0010】 測試方法係指當測試方法編號未指明日期時，截至本文之優先權日期為最新的測試方法。對測試方法之提及含有提及測試協會及測試方法編號兩者。以下測試方法縮寫及識別符應用於本文中：ASTM係指美國測試與材料協會；EN係指歐洲標準(European Norm)；DIN係指德國標準化學會(Deutsches Institut für Normung)；及ISO係指國際標準組織(International Organization for Standards)。

【0011】 「多個（種）」意謂二或更多個（種）。「及/或」意謂「及，或作為替代例」。除非另外指示，否則所有範圍包括端值。

【0012】 本文中之化學結構指示環氧丙烷單元係 $[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]$ ，但應理解且意欲使化學結構不限於該環氧丙烷之方向。例如，環氧丙烷單元可係 $[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]$ 、 $[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]$ 、或兩個方向之組合。

【0013】 矽氧烷單元可藉由名稱M、D、T或Q表徵。M係指具有式「 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 」之矽氧烷單元。D係指具有式「 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 」之矽氧烷單元。T係指具有式「 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 」之矽氧烷單元。Q係指具有式「 $\text{SiO}_{4/2}$ 」之矽氧烷單元。除非另外陳述或指示，否則結合至M、D及T單元之矽原子的非氧基團係甲基。值得注意的是，具有「1/2」倍數下標的氧原子指示氧將指定原子橋接至第二原子，其中亦用具有「1/2」倍數下標的氧指定第二原子。例如， $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})(\text{SiO}_{4/2})$ 、或MQ係指M單元與Q單元結合，其中M單元的矽原子與Q單元的矽原子之間共享一個氧原子。 $\frac{1}{2}$ 倍數下標指示有多少個氧原子與矽氧烷單元的矽原子處於此種共享的鍵結構型。

【0014】 提及具有後綴「-型」之矽氧烷單元名稱係指其中任何一個或多於一個甲基實際上是R基團之矽氧烷單元，其中R係除甲基以外之基團，諸如烴基、烷氧基、或烴基。烴基通常含有1至8個碳原子。舉例而言，R可係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、或辛基。

【0015】 矽氧烷單元可包括作為指示與矽原子結合以代替烷基之基團的上標。例如，「 M^H 型」單元係指一個R基團經氫置換的M型單元： $((R^H)_2HSiO_{1/2})$ 。「 M^H 」單元係指一個甲基經氫原子置換的M單元： $((CH_3)_2HSiO_{1/2})$ 。 T^{Ph} 單元係指甲基經苯基置換之T單元。

【0016】 使用M、D、T、Q縮寫之聚矽氧烷的化學式名稱通常具有與單元指示項相關之下標，可指代矽氧烷單元相對於分子中所有矽氧烷單元之平均莫耳比或分子中相關矽氧烷單元之平均數目。當與矽氧烷單元相關之下標大於或等於一時，則該下標係指分子中彼等矽氧烷單元之平均數目。當與矽氧烷單元相關之下標小於一時，則該下標係指矽氧烷單元相對於分子中所有矽氧烷單元之莫耳數的平均莫耳比。不存在下標意味著下標值係一。

【0017】 本發明之加成反應可固化聚醚組成物包含具有不飽和碳-碳鍵之聚醚，其較佳呈烯丙基及/或甲基烯丙基官能基之形式。聚醚可係直鏈或分支鏈的，或係直鏈及分支鏈聚醚之組合。聚醚可不含苯基。聚醚具有每分子平均1.4個或更多、較佳1.6個或更多、1.7個或更多、甚至1.8個或更多，且可具有平均2.0個或更多不飽和碳-碳鍵，同時通常具有每分子平均5個或更少、4個或更少、3個或更少、甚至2個或更少不飽和碳-碳鍵。通常，不飽和碳-碳鍵係碳-碳雙鍵(C=C)。

【0018】 聚醚不受特別限制，且可使用各種聚醚。其典型實例包括具有重複(-R¹-O-)單元之主鏈的聚醚，其中-R¹-表示二價伸烷基。聚醚可具有一種重複單元或多種重複單元，亦即，R¹可在重複單元中相同或不同。聚醚可係直鏈聚合物或分支鏈聚合物。聚醚可且通常含有少量其他單元，其可能會或可能不會沿著聚合物鏈重複出現。其他單元可來自例如用於合成聚合物之起始劑。起始劑可係可催化聚合聚醚前驅物之任何化學物種。適合起始劑之實例包括甘油及1,4-丁二醇。

【0019】 聚醚之主鏈較佳係聚氧丙烯（亦即上述-R¹-係-CH₂CH(CH₃)-）。自商業可用性及可加工性之角度來看，具有聚氧丙烯作為主鏈之聚醚係有利的。聚醚中除不飽和碳-碳鍵基團外之所有區域較佳具有聚氧伸烷基骨架，但該區域亦可含有其他結構單元。在此情況下，聚合物中聚醚骨架之總量相對於聚醚之重量較佳係80 wt%或更多，更佳90 wt%或更多。聚醚之數目平均分子量較佳係3000或更高，甚至5000或更高，同時自室溫下之可加工性及黏著特性之角度來看，通常係50000或更低，較佳40000或更低。數目平均分子量小於3000之聚醚通常會使固化產物更脆，而數目平均分子量超過50000之聚醚更黏稠，導致可加工性劣化。加成反應可固化聚醚組成物可包含具有不同分子量之聚醚之組合，此在需要或期望廣泛分子量分佈之特性時可係所欲的。上述分子量係由凝膠滲透層析(GPC)確定之聚苯乙烯之數目平均分子量。不飽和碳-碳雙鍵基團至聚醚之鍵不受特別限制，且其實例包括烯基醚之直接鍵、酯鍵、碳酸酯鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、及其類似物。

【0020】 聚醚可係例如直鏈或分支鏈烯丙基或甲基烯丙基封端之聚環氧丙烷或其組合。期望的是，該聚合物係選自以下三種例示性聚醚中之任一者或多於一種的任何組合：

第一，具有平均化學結構(I)之三分支鏈聚環氧丙烷：



其中：

m的值係在一給定聚醚區段中環氧丙烷單元的平均數目，且對於三個聚醚區段中之各者可相同或不同，其限制條件為三個聚醚區段中之各者的m值大於零，且所有三個m值之總和的平均值係60或更大、80或更大、100或更大、125或更大、150或更大、200或更大、250或更大、300或更大、350或更大、375或更大、385或更大、甚至400或更大，同時係1000或更小、750或更小、700或更小、600或更小、500或更小、400或更小、或甚至385或更小或更小；及

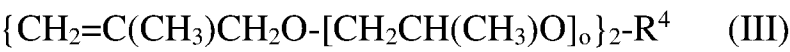
R²係三價烴基，意味著其係連接有三個聚醚鏈之烴基。例如，R²可具有化學結構-CH(CH₂)-，在各「-」處連接聚醚鏈。

第二，具有平均化學結構(II)之二烯丙基封端之聚環氧丙烷：



其中R⁴係二價烴基，較佳含有一或多個且可含有2個或更多、3個或更多、4個或更多、5個或更多、6個或更多、7個或更多、甚至8個或更多，同時通常含有10個或更少、9個或更少、8個或更少、7個或更少、6個或更少、5個或更少、4個或更少、甚至3個或更少的碳原子；且下標n係在自R⁴延伸出來的兩個聚環氧丙烷基團中之各者中環氧丙烷單元的平均數目，且可在每次出現時獨立地具有10或更大、20或更大、50或更大、60或更大、75或更大、100或更大、甚至125或更大的平均值，同時通常具有1600或更小、1400或更小、1200或更小、1000或更小、750或更小、500或更小、250或更小、200或更小的平均值，且可具有175或更小、150或更小、100或更小、75或更小、70或更小、甚至65或更小的平均值。一個特別理想的R⁴二價烴基係：-CH(CH₃)CH₂-。

第三，具有平均化學結構(III)之二甲基烯丙基封端之聚環氧丙烷：



其中R⁴係二價烴基，較佳含有一或多個且可含有2個或更多、3個或更多、4個或更多、5個或更多、6個或更多、7個或更多、甚至8個或更多，同時通常含有10個或更少、9個或更少、8個或更少、7個或更少、6個或更少、5個或更少、4個或更少、甚至3個或更少的碳原子；且下標o係在自R⁴延伸出來的兩個聚環氧丙烷基團中之各者中環氧丙烷單元的平均數目，且可在每次出現時獨立地具有10或更大、20或更大、50或更大、60或更大、65或更大、75或更大、100或更大、甚至125或更大的平均值，同時通常具有

1600或更小、1400或更小、1200或更小、1000或更小、750或更小、500或更小、250或更小、200或更小的平均值，且可具有175或更小、150或更小、100或更小、75或更小、甚至70或更小的平均值。一個特別理想的 R^4 二價烴基係： $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 。

【0021】 加成反應可固化聚醚組成物亦包含一種或多於一種矽氫(SiH)官能性聚矽氧烷交聯劑的組合。值得注意的是， SiH 官能性聚矽氧烷交聯劑不含苯基。

【0022】 SiH 官能性聚矽氧烷交聯劑包含90莫耳百分比($\text{mol}\%$)或更多，且可包含95 $\text{mol}\%$ 或更多、甚至99 $\text{mol}\%$ 或更多、甚至100 $\text{mol}\%$ 之以下矽氧烷單元之組合，其中 $\text{mol}\%$ 相對於總矽氧烷單元且較佳地 SiH 官能性聚矽氧烷交聯劑中之所有共聚單元： $\text{SiO}_{4/2}$ 、 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 及可選地 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 。各 R^3 在每次出現時獨立地選自具有一或多個且可具有2個或更多、3個或更多、4個或更多、5個或更多、6個或更多、甚至7個或更多，同時通常具有8個或更少、7個或更少、6個或更少、5個或更少、4個或更少、3個或更少、或甚至2個或更少碳原子的烴基。各 R^3 可相同或同一分子中可具有不同 R^3 基團。理想地，各 R^3 係甲基。

【0023】 一般而言， SiH 官能性聚矽氧烷交聯劑含有每分子平均一或多個、2個或更多、3個或更多、4個或更多、5個或更多、6個或更多、10個或更多、15個或更多、甚至20個或更多，同時通常40個或更少、30個或更少、25個或更少、20個或更少、甚至15個或更少的 $\text{SiO}_{4/2}$ 矽氧烷單元。

【0024】 一般而言，SiH官能性聚矽氧烷交聯劑含有每分子平均2個或更多且可含有3個或更多、4個或更多、5個或更多、6個或更多、10個或更多、15個或更多、甚至20個或更多，同時通常含有40個或更少且可含有30個或更少、25個或更少、20個或更少、15個或更少、10個或更少、8個或更少、7個或更少、6個或更少、甚至5個或更少的 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元。

【0025】 一般而言，SiH官能性聚矽氧烷交聯劑含有每分子平均零個或更多、一個或更多且可含有2個或更多、3個或更多、4個或更多、5個或更多、6個或更多、10個或更多、甚至20或更多，同時通常含有30個或更少且可含有20個或更少、15個或更少、10個或更少、8個或更少、7個或更少、6個或更少、甚至5個或更少 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元，其限制條件為每分子 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目係使得 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之數目除以 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 與 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之總和小於0.7，且可係0.6或更小、0.5或更小、0.4或更小、0.3或更小、0.2或更小、0.1或更小、或甚至零。

【0026】 矽氧烷「樹脂」含有T型及Q型矽氧烷單元，且通常含有非完全縮合的Q型、T型及有時具有「-OZ」基團之D型矽氧烷單元，其中Z係選自H或具有一或多個、或兩個或更多且同時8個或更少、通常6個或更少碳原子之烷基。一般而言，以樹脂中矽氧烷單元之莫耳數計，矽氧烷樹脂中-OZ基團之濃度係5莫耳百分比(mol%)或更低。在本文中，「樹脂」被假定為以樹脂中之矽氧烷單元之莫耳數計含有至多5 mol%，即使在樹脂之配方中未指定-OZ組分。

【0027】 具有烯丙基及/或甲基烯丙基官能基之聚醚與SiH官能性聚矽氧烷交聯劑之相對濃度使得在加成反應可固化聚醚組成物中之SiH/C=C鍵的莫耳

比係0.3或更大，較佳0.4或更大，且可係0.5或更大、0.6或更大、0.7或更大、0.8或更大、0.9或更大、1或更大、甚至1.5或更大，同時期望係10或更小、較佳9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、甚至5或更小、4或更小、甚至3或更小。

【0028】 加成反應可固化聚醚組成物進一步包含矽氫化催化劑。通常，矽氫化催化劑係基於鉑之矽氫化催化劑。基於鉑之矽氫化催化劑包括化合物及錯合物，諸如鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷（卡斯特催化劑 (Karstedt's catalyst)）、鉑-羰基錯合物、鉑環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、乙醯基丙酮酸(acac)鉑、環戊二烯基烷基鉑、鉑黑、鉑化合物，諸如氯鉑酸、六水合氯鉑酸、氯鉑酸及單羥基醇之反應產物、雙(乙基乙醯乙酸)鉑、雙(乙醯基丙酮酸)鉑、二氯化鉑及鉑化合物與烯烴或低分子量有機聚矽氧烷的錯合物或微囊封於基質或核殼型結構中之鉑化合物。催化劑可係負載型Pt催化劑，其中Pt金屬顆粒或化合物吸附在或吸收至諸如碳或氧化鋁之載體材料。矽氫化催化劑可係包括具有低分子量有機聚矽氧烷之鉑錯合物之溶液的一部分，該低分子量有機聚矽氧烷包括具有鉑之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物。此等錯合物可微囊封於樹脂基質中。其他過渡或惰性金屬化合物亦可用作矽氫化催化劑，例如二- μ -羰基二- π -環戊二烯基二鎳。

【0029】 加成反應可固化聚醚組成物可進一步包含或不含擴鏈劑組分，其含有每分子平均兩個SiH基團且不含SiO_{4/2}矽氧烷單元。擴鏈劑可包含或不含苯基。作為一實例，擴鏈劑可具有平均化學組成： $\text{HR}^3_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiR}^3_2\text{H}$ ，其中「Ph」係指苯基且R³如上文所定義，且較佳係甲基。擴鏈劑之濃度通常係加

成反應可固化聚醚組成物重量之2 wt%或更少，且可係1.8 wt%或更少、1.6 wt%或更少、1.4 wt%或更少、1.2 wt%或更少、1.0 wt%或更少、0.8 wt%或更少、0.6 wt%或更少、0.3 wt%或更少、0.1 wt%或更少或甚至0 wt%。

【0030】 加成反應可固化聚醚組成物可進一步包含或不含矽氫化催化抑制劑。適合的矽氫化抑制劑之實例包括乙炔型化合物中之任一者或多於一者之任何組合，該等化合物諸如2-甲基-3-丁炔-2-醇；3-甲基-1-丁炔-3-醇；3,5-二甲基-1-己炔-3-醇；2-苯基-3-丁炔-2-醇；3-苯基-1-丁炔-3-醇；1-乙炔基-1-環己醇；1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲基矽烷；及甲基(參(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))矽烷；烯炔化合物，諸如3-甲基-3-戊烯-1-炔及3,5-二甲基-3-己烯-1-炔；三唑，諸如苯并三唑；基於胍之化合物；基於脲之化合物；基於硫醇之化合物；環烯基矽氧烷，包括甲基乙烯基環矽氧烷，諸如1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷。

【0031】 作為相對於來自催化劑之鉑的莫耳比的矽氫化催化抑制劑之濃度可係零或更多、0.5或更多、1.0或更多、5.0或更多、10或更多、20或更多、30或更多、40或更多、50或更多、甚至100或更多，同時通常係200或更少、100或更少、50或更少、40或更少、30或更少、20或更少、10或更少、5或更少，且可係1.0或更少。

【0032】 加成反應可固化聚醚組成物可進一步包含或不含「額外的」SiH官能性交聯劑，其含有每分子平均2個或更多、較佳3個或更多SiH官能基，其中額外的SiH官能性交聯劑不符合上文所描述之SiH官能性聚矽氧烷交聯劑之

資格。額外的SiH官能性交聯劑可含有Ph基團或不含Ph基團。另外，SiH官能性交聯劑可包含SiO_{4/2}矽氧烷單元或不含SiO_{4/2}矽氧烷單元。

【0033】 加成反應可固化聚醚組成物可不含具有苯基官能基之SiH官能性聚矽氧烷。SiH官能性交聯劑可係環狀或非環狀的。額外的SiH官能性交聯劑亦可係非環狀的。加成反應可固化聚醚組成物可不含環狀SiH官能性交聯劑。

【0034】 本發明進一步包括一種使用加成反應可固化聚醚組成物之方法。該方法包含：將加成反應可固化聚醚組成物安置於另一材料上，例如基板，並接著藉由加熱固化該加成反應可固化聚醚組成物，較佳加熱至80攝氏度(°C)或更高的溫度。

實例

【0035】 表1標識用於以下實例中之組分。Me係指甲基且Ph係指苯基。

表1

組分	描述	來源
聚醚 1	一種聚醚，其具有平均化學結構： $\{H_2C=CHCH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_m-OCH_2\}_2-CH-O-[CH(CH_3)CH_2O]_p-CH_2CH=CH_2$ ，其中各 m 與 p 之總和的平均值係 385。	材料可以產品名稱 HMS-752M 購自 HuangMa。
聚醚 2	一種聚醚，其具有平均化學結構： $CH_2=CHCH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_{63}-CH(CH_3)CH_2-[O(CH_3)CHCH_2]_{63}-OCH_2CH=CH_2$ 。	可以名稱 UNISAFE PKA-5230 購自 NOF。
聚醚 3	$CH_2=C(CH_3)CH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_{68}-CH(CH_3)CH_2-[O(CH_3)CHCH_2]_{68}-OCH_2C(CH_3)=CH_2$ 。	根據 US8901255 實例 1 之教示製備，但使用甲基烯丙基氯代替烯丙基氯。
SiH 交聯劑 1	平均化學結構： $Me_3SiO-[HMeSiO]_{3.7}-[Me_2SiO]_{8.7}-SiMe_3$	可以 DOWSIL™ 1-3502 聚合物購自 The Dow Chemical Company。

SiH 交聯劑 2	平均化學結構： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{HMeSiO}]_{56}-[\text{Me}_2\text{SiO}]_{34}-\text{SiMe}_3$	可以 SYL-OFF™ 12-7672 交聯劑購自 The Dow Chemical Company。
SiH 交聯劑 3	平均化學結構： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{HMeSiO}]_{50}-\text{SiMe}_3$	可以 DOWSIL™ MH1107 Fluid 20 cSt 購自 The Dow Chemical Company。
SiH 交聯劑 4	45 至 50% 甲基氫矽氧烷-苯基甲基矽氧烷共聚物氫化物封端，75 至 110 厘司(cSt)，平均化學式： $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{PhMeSiO}_{2/2}]_{20}[\text{HMeSiO}_{2/2}]_{15}$	可以 HPM 502 購自 Gelest。
SiH 交聯劑 5	甲基三(二甲基矽氧基)矽烷。平均化學結構： $[\text{HMe}_2\text{SiO}]_3\text{MeSi}$	可購自 Gelest。
SiH 交聯劑 6	苯基三(二甲基矽氧基)矽烷。平均化學結構： $[\text{HMe}_2\text{SiO}]_3\text{PhSi}$	可購自 ABCR
SiH 交聯劑 7	平均化學式： 具有至多 5 mol% $\text{Ph}(\text{OZ})\text{SiO}_{2/2}$ 之 $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_6[\text{PhSiO}_{3/2}]_4$ ，其中 Z 係選自氫及具有 1 至 8 個碳原子之烷基。	如 US7625986 中所描述製備。
SiH 交聯劑 8	平均化學式： 具有至多 5 mol% 一般由 $(\text{OZ})_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 表示的不完全縮合之 Q 組分的 $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{9.83}[\text{SiO}_{4/2}]_{5.65}$ ，其中下標 a 係 1 或 2，且 Z 係選自氫及具有 1 至 8 個碳原子之烷基。	如 US3884866 中所描述製備。
SiH 交聯劑 9	平均化學式： 具有至多 5 mol% 一般由 $(\text{OZ})_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 表示的不完全縮合之 Q 組分的 $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{3.22}[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_{4.98}[\text{SiO}_{4/2}]_{5.72}$ ，其中下標 a 係 1 或 2，且 Z 係選自氫及具有 1 至 8 個碳原子之烷基。	如 US4774310 中所描述製備。
擴鏈劑 1	1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有平均化學結構： $[\text{HMe}_2\text{SiO}]_2\text{Ph}_2\text{Si}$	可以產品編號 T3832 購自 TCI。
矽氫化催化劑 1	鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四乙基二矽氧烷	可購自 Sigma-Aldrich (CAS#68478-92-2)

【0036】 DOWSIL係The Dow Chemical Company之商標。SYL-OFF係Dow Silicones Corporation之商標。

樣本組成物之製備

【0037】 樣本組成物之組分在下表中。將聚醚組分在110攝氏度(°C)下真空乾燥12小時，且儲存在手套箱中。在手套箱內使用Flacktec SpeedMixer™

(Flacktec SpeedMixer係Flacktec, Inc.之商標)以2500轉/分鐘(RPM)將聚醚與催化劑組分組合30秒。在手套箱內添加SiH交聯劑組分，且使用Flacktec SpeedMixer™以2500 RPM混合30秒。

【0038】 樣本在敞口杯中在80°C下固化30分鐘或90分鐘，如下表中所示。

樣本組成物之表徵

【0039】 **相容性**藉由目視檢查玻璃小瓶中之組成物混合物來評估組成物之組分的相容性。「透明」或「T」混合物指示完全相容性。「朦朧」或「H」混合物指示粒子相容性。「不透明」或「O」混合物指示不混溶不相容性。

【0040】 **固化結果**在80°C下固化30分鐘及90分鐘後對各組成物進行固化評估以判定固化狀態。「1」之值被指派給「充分固化」成一塊固體材料的樣本，該材料自頂部至底部在視覺上是均勻的，用抹刀戳表面可明顯看出硬化表面。「2」之值被指派給「固化但黏性」的樣本，其係具有黏性表面之固化組成物。「3」之值被指派給黏度增加但未固化成一塊固體材料的樣本。「4」之值被指派給仍呈流體而黏度沒有顯著變化的樣本，且視為「未固化」樣本。

樣本及結果

【0041】 以下表2及表3列出各樣本之組分（以公克計）（矽氫化催化劑以每百萬重量份組成物之重量份計）以及相容性及固化之評估結果。

【0042】 表2中唯一實現相容性且甚至在80分鐘內完全固化的組成物係僅含有包括苯基官能基之SiH官能性交聯劑的組成物。

【0043】 表3中之組成物中之各者展示相容組分且在80分鐘內完全固化，有些僅在30分鐘內就達到完全固化。表3中之組成物之各者使用SiH官能性交聯劑，其不含苯基官能基且包含90莫耳百分比或更多的以下矽氧烷單元之組合： $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{SiO}_{4/2}$ 、及可選地 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，其中每分子 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目係2個或更多，每分子 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元之平均數目係一個或更多，且每分子 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目使得 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之數目除以 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 與 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之總和小於0.7；其中 R^3 在每次出現時獨立地選自具有1至8個碳原子的烴基。值得注意的是，表3包括相容性組成物，其包括此類交聯劑與表2中未實現相容性及/或固化但在與表3中之交聯劑摻合時實現相容性及/或固化之交聯劑的組合。

表2

組分	樣本						
	CE1	CE1	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
SiH 交聯劑 1	0.2223						
SiH 交聯劑 2		0.0863					
SiH 交聯劑 3			0.0506				
SiH 交聯劑 4				0.132			
SiH 交聯劑 5					0.0717		

SiH 交聯劑 6						0.0883	
SiH 交聯劑 7							0.1286
聚醚 1	4	4	4	4	4	4	4
矽氫化催化劑 1 (ppm)	5	5	5	5	5	5	5
表徵							
相容性	H	O	O	T	T	T	T
30 分鐘固化	4	4	4	3	4	4	2
80 分鐘固化	3	3	3	1	4	4	2

表3

組分	樣本								
	IE1	IE1	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9
SiH 交聯劑 1				0.111					
SiH 交聯劑 2					0.043				
SiH 交聯劑 3						0.025			
SiH 交聯劑 7			0.064						
SiH 交聯劑 8	0.081	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041		0.163	0.185
SiH 交聯劑 9							0.182		
擴鏈劑 1		0.067							
聚醚 1	4	4	4	4	4	4	4		
聚醚 2								4	
聚醚 3									5
矽氫化催化劑 1 (ppm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
表徵									
相容性	T	T	T	T	T	H	H	H	T
30 分鐘固化	1	1	1	1	1	3	3	3	3
80 分鐘固化	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種加成反應可固化聚醚組成物，其包含：

- a. 每分子具有平均 1.4 個或更多不飽和碳-碳鍵的聚醚；
- b. 一種或多於一種矽氫(silyl-hydride)官能性聚矽氧烷交聯劑之組合，該交聯劑不含苯基且包含 90 莫耳百分比或更多的以下矽氧烷單元之組合： $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{SiO}_{4/2}$ 、及可選地 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，其中每分子 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目係 2 個或更多，每分子 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元之平均數目係一個或更多，且每分子 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之平均數目使得 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之數目除以 $\text{H}(\text{R}^3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 與 $(\text{R}^3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元之總和小於 0.7；其中 R^3 在每次出現時獨立地選自具有 1 至 8 個碳原子的烴基；及
- c. 矽氫化催化劑；

其中在該加成反應可固化聚醚組成物中之 $\text{SiH/C}=\text{C}$ 的莫耳比在0.3至10之範圍內。

【請求項2】如請求項1之加成反應可固化聚醚組成物，其中該加成反應可固化聚醚組成物進一步包含擴鏈劑組分，其含有每分子平均兩個矽氫基團且不含 $\text{SiO}_{4/2}$ 矽氧烷單元。

【請求項3】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中該加成反應可固化聚醚組成物進一步包含矽氫化催化抑制劑。

【請求項4】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中在該加成反應可固化聚醚組成物中之 $\text{SiH/C}=\text{C}$ 的莫耳比在0.4至5之範圍內。

【請求項5】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中該聚醚之該等不飽和碳-碳鍵係烯丙基或甲基烯丙基之部分。

【請求項6】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中該聚醚係以下聚醚中之任一者或多於一者之任何組合：

- (i) 具有平均化學結構(I)之三分支鏈聚環氧丙烷：



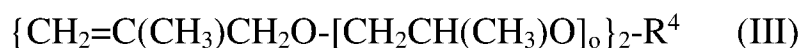
m的值係在一給定聚醚區段中環氧丙烷單元的平均數目，且對於三個聚醚區段中之各者可相同或不同，其限制條件為該等三個區段中之各者的m值大於零，且所有三個m值之總和的平均值係60或更大且同時係1000或更小，且R²係三價烴基；

- (ii) 具有平均化學結構(II)之二烯丙基封端之聚環氧丙烷：



其中R⁴係二價烴基，且下標n係在自R⁴延伸出來的兩個聚環氧丙烷基團中之各者中環氧丙烷單元的平均數目，且在每次出現時獨立地具有10或更大的平均值，同時具有1600或更小的平均值；及

- (iii) 具有平均化學結構(III)之二甲基烯丙基封端之聚環氧丙烷：



其中 R^4 係二價烴基，且下標 o 係在自 R^4 延伸出來的兩個聚環氧丙烷基團中之各者中環氧丙烷單元的平均數目，且在每次出現時獨立地具有10或更大的平均值，同時具有1600或更小的平均值。

【請求項7】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中該加成反應可固化聚醚組成物進一步包含額外的矽氫官能性交聯劑。

【請求項8】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中該加成反應可固化聚醚組成物不含亦具有苯基官能基之矽氫官能性聚矽氧烷。

【請求項9】如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物，其中該矽氫官能性交聯劑含有平均每分子5至6個 $SiO_{4/2}$ 單元、每分子4至10個 $H(R^3)_2SiO_{1/2}$ 單元、及每分子零至5個 $(R^3)_3SiO_{1/2}$ 單元，其中各 R^3 在每次出現時獨立地選自具有1至8個碳原子的烴基。

【請求項10】一種使用如前述請求項中任一項之加成反應可固化聚醚組成物之方法，該方法包含：將該加成反應可固化聚醚組成物安置於另一材料上，並接著藉由加熱至80攝氏度或更高來固化該加成反應可固化聚醚組成物。