



(10) 授权公告号 CN 113260659 B

(45) 授权公告日 2023.05.05

(21) 申请号 202080008113.X

(22) 申请日 2020.01.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113260659 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(30) 优先权数据  
62/795,672 2019.01.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.07.06

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2020/014378 2020.01.21

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/154272 EN 2020.07.30

(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 S·J·登特 R·G·施密特

(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 胡嘉倩 郭辉

(51) Int.Cl.  
C08G 77/12 (2006.01)  
C08G 77/20 (2006.01)  
C08G 77/00 (2006.01)  
C08L 83/04 (2006.01)

(56) 对比文件  
焦剑. 高聚物的高弹性.《高分子物理》. 西北工业大学出版社, 2015, (第1版), 第235页.

审查员 陈旭娟

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

可固化有机硅组合物及其固化产物

(57) 摘要

本发明公开了一种可固化有机硅组合物。该可固化有机硅组合物包含：(A)基本上由 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机硅树脂，其中每个R相同或不同，并且独立地选自不含脂族不饱和键的卤素取代或未取代的一价烃基团；(B)每分子具有至少两个烯基基团并且在所述有机聚硅氧烷中不含 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的有机聚硅氧烷；(C)每分子具有至少三个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷；以及(D)氢化硅烷化催化剂。可固化有机硅组合物可被固化以形成除低模量之外具有高拉伸强度的固化产物。

1. 一种可固化有机硅组合物,所述可固化有机硅组合物包含:

(A) 40质量份至60质量份的由 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机硅树脂,其中每个R相同或不同,并且独立地选自不含脂族不饱和键的卤素取代或未取代的一价烃基团,并且所述有机硅树脂中 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比具有0.6至1.5的值;

(B) 60质量份至40质量份的有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷每分子具有至少两个烯基基团并且在所述有机聚硅氧烷中不含 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元,前提条件是组分(A)和(B)的总量为100质量份;

(C) 每分子具有至少三个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷,所述有机硅氧烷的量足以提供1.0至3.0范围内的组分(C)的硅原子键合的氢原子与组分(B)中的烯基基团的摩尔比;

(D) 氢化硅烷化催化剂,所述氢化硅烷化催化剂的量足以引发此组合物的固化;以及

(F) 每分子具有两个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷,所述有机硅氧烷的量使得在组分(C)和(F)中的总硅原子键合的氢原子中,所述有机硅氧烷中的硅原子键合的氢原子不超过40摩尔%。

2. 根据权利要求1所述的可固化有机硅组合物,其中组分(C)包含:由 $R_2HSiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机硅树脂,其中每个R被独立地选择并且如上所述,并且所述有机硅树脂中 $R_2HSiO_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比具有1.5至4.0的值。

3. 根据权利要求1或2所述的可固化有机硅组合物,所述可固化有机硅组合物还包含:

(E) 反应抑制剂,所述反应抑制剂的量足以控制固化此组合物。

4. 根据权利要求1或2所述的可固化有机硅组合物,所述可固化有机硅组合物用于注塑中。

5. 一种固化产物,所述固化产物通过固化根据权利要求1至3中任一项所述的可固化有机硅组合物而获得。

6. 根据权利要求5所述的固化产物,其中所述固化产物的硬度小于肖氏A 15,并且所述拉伸强度大于150psi。

## 可固化有机硅组合物及其固化产物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年1月23日提交的美国临时专利申请号62/795,672的优先权和所有优点,该专利申请的内容以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及可固化有机硅组合物以及通过固化此组合物而获得的固化产物。

### 背景技术

[0004] 可固化有机聚硅氧烷组合物由于它们独特的性质而广泛用于各种行业中,所述独特的性质包括优异的电绝缘、优异的热稳定性和优异的透明性。具体地,可通过氢化硅烷化反应而固化并且含有有机硅树脂的可固化有机硅组合物是已知的。

[0005] 例如,US 4,882,398 A公开了一种可固化有机硅组合物,其包含:二有机乙烯基甲硅烷氧基封端的二有机聚硅氧烷、基本上由 $\text{SiO}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 和 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 单元组成的有机硅树脂,其中 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 和 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 单元的组合与 $\text{SiO}_2$ 单元的摩尔比为0.6至1.1,并且具有1.5至3.5重量%的乙烯基基团、有机氢硅氧烷和氢化硅烷化催化剂;并且US 8,859,693 B2和US 8,853,332 B2两者公开了可固化有机硅组合物,该可固化有机硅组合物包含:每分子具有至少两个烯基基团的二烷基聚硅氧烷、包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元的有机硅树脂、每分子具有至少三个硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷、以及氢化硅烷化催化剂。

[0006] 熟知的是,上述可固化有机硅组合物可用于注塑中。然而,通过固化此类可固化有机硅组合物获得的固化产物具有高拉伸强度和高模量。

[0007] US 5,373,078 A公开了向高粘度液体可固化有机硅组合物添加至多40重量%的包含 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_2$ 单元的非反应性液体有机硅树脂降低了组合物的粘度,而对固化产物的物理性质,特别是拉伸强度、伸长率和抗撕强度没有任何显著的不利影响。然而,通过固化此类可固化有机硅组合物而获得的固化产物也具有高拉伸强度和高模量。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:美国专利4,882,398A

[0011] 专利文献2:美国专利8,853,332B2

[0012] 专利文献3:美国专利8,859,693B2

[0013] 专利文献4:美国专利5,373,078A

### 发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 本发明的一个目的是提供一种可固化有机硅组合物,该可固化有机硅组合物形成除低模量之外具有高拉伸强度的固化产品。此外,本发明的另一个目的是提供除低模量之

外具有高拉伸强度的固化产物。

#### [0016] 问题的解决方案

[0017] 本发明还涉及一种可固化有机硅组合物,该可固化有机硅组合物包含:

[0018] (A) 约40质量份至约60质量份的基本上由 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机硅树脂,其中每个R相同或不同,并且独立地选自不含脂族不饱和键的卤素取代或未取代的一价烃基团,并且所述有机硅树脂中 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比具有约0.6至约1.5的值;

[0019] (B) 约60质量份至约40质量份的有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷每分子具有至少两个烯基基团并且在所述有机聚硅氧烷中不含 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元,前提条件是组分(A)和(B)的总量为100质量份;

[0020] (C) 每分子具有至少三个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷,所述有机硅氧烷的量足以提供约1.0至约3.0范围内的组分(C)的硅原子键合的氢原子与组分(B)中的烯基基团的摩尔比;以及

[0021] (D) 氢化硅烷化催化剂,所述氢化硅烷化催化剂的量足以引发此组合物的固化。

[0022] 在各种实施方案中,组分(C)包含:基本上由 $R_2HSiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机硅树脂,其中每个R被独立地选择并且如上所述,并且有机硅树脂中 $R_2HSiO_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比具有约1.5至约4.0的值。

[0023] 在各种实施方案中,可固化有机硅组合物还包含:(E) 反应抑制剂,该反应抑制剂的量足以控制固化此组合物。

[0024] 在各种实施方案中,可固化有机硅组合物还包含:(F) 每分子具有两个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷,所述有机硅氧烷的量使得在组分(C)和(F)中的总硅原子键合的氢原子中,所述有机硅氧烷中的硅原子键合的氢原子不超过约40摩尔%。

[0025] 在各种实施方案中,可固化有机硅组合物用于注塑中。

[0026] 本发明还涉及通过固化上述可固化有机硅组合物而获得的固化产物。

[0027] 在各种实施方案中,固化产物具有小于肖氏A15的硬度和大于150psi(磅力/平方英寸;其中1psi=约6.89476千帕(kPa))的拉伸强度。

#### [0028] 发明效果

[0029] 本发明的可固化有机硅组合物的特征在于形成除低模量之外具有高拉伸强度的固化产物。此外,本发明的固化产物的特征在于除低模量之外具有高拉伸强度。

#### [0030] 定义

[0031] 术语“包含”或“含有”在本文中以其最广泛的意义使用,意指并且涵盖“包括”、“基本上由...组成”和“由...组成”的概念。使用“例如”、“举例来说”、“诸如”和“包括”来列出示例性示例,不意味着仅限于所列出的示例。因此,“例如”或“诸如”意指“例如,但不限于”或“诸如,但不限于”并且涵盖其他类似或等同的示例。如本文所用,术语“约”用于合理地涵盖或描述通过仪器分析测量或作为样品处理的结果的数值的微小变化。此类微小变化可以为数值的大约 $\pm 0-25$ 、 $\pm 0-10$ 、 $\pm 0-5$ 或 $\pm 0-2.5\%$ 。另外,术语“约”当与值的范围相关时适用于两个数值。另外,术语“约”甚至在未明确说明时也适用于数值。

[0032] 一般来讲,如本文所用,在值的范围内的连字符“-”或破折号“-”为“至”或“到”;“>”为“高于”或“大于”;“ $\geq$ ”为“至少”或“大于或等于”;“<”为“低于”或“小于”;并且“ $\leq$ ”为

“至多”或“小于或等于”。前述的专利申请、专利和/或专利申请公开中的每一者各自在一个或多个非限制性实施方案中明确地全文以引用方式并入文本。

[0033] 应当理解,所附权利要求不限于具体实施方式中描述的专门和特定的化合物、组合物或方法,其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施方案之间变化。就本文为描述各种实施方案的特定特征或方面而依赖的任何马库什群组而言,应当理解,可以从独立于所有其它马库什成员的相应的马库什群组的每个成员获得不同、特殊和/或意料之外的结果。马库什组的每个成员可以被单独地和/或组合地依赖,并且为所附权利要求范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0034] 还应当理解,在描述本发明的各种实施方案时依赖的任何范围和子范围独立地且共同地落入所附权利要求的范围内,并且应理解为描述和设想包括其中的整数值和/或分数值在内的所有范围,即使本文未明确写出这样的值。本领域的技术人员将容易认识到,列举的范围和子范围充分地描述了本发明的各种实施方案并使它们成为可能,并且这样的范围和子范围可以被进一步描绘成相关的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一等。仅作为一个示例,“0.1至0.9”的范围可以被进一步描绘为下三分之一(即0.1至0.3)、中三分之一(即0.4至0.6)和上三分之一(即0.7至0.9),其单独地且共同地在所附权利要求的范围内,并且可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。此外,就诸如“至少”、“大于”、“小于”、“不超过”等限定或修饰范围的语言而言,应当理解,此类语言包括子范围和/或上限或下限。作为另一个示例,“至少10”的范围本质上包括至少10至35的子范围、至少10至25的子范围、25至35的子范围等,并且每个子范围可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。最后,在所公开的范围内的独立数值可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。例如,“1至9”的范围包括诸如3的各个单个的整数,以及诸如4.1的包括小数点(或分数)的单个数,其可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。

## 具体实施方式

[0035] <可固化有机硅组合物>

[0036] 首先,将详细描述本发明的可固化有机硅组合物。

[0037] 组分(A)为有机硅树脂,其基本上由 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成。在该式中,每个R相同或不同,并且独立地选自不含脂族不饱和键的卤素取代或未取代的一价烃基团。由R表示的烃基团的示例包括具有1至12个碳的烷基基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团;具有6至12个碳原子的芳基基团,诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团和萘基基团;具有7至12个碳的芳烷基基团,诸如苄基基团、苯乙基基团和苯丙基基团;以及卤代烷基,诸如3-氯丙基和3,3,3-三氟丙基。在某些实施方案中,每个R独立地为烷基基团。在另外的实施方案中,每个R为甲基基团。

[0038] 有机硅树脂中 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比具有约0.6至约1.5的值,或者约0.7至约1.2的值,或者约0.8至约1.1的值。这是因为当比率在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。

[0039] 在各种实施方案中,通过凝胶渗透色谱法基于标准聚苯乙烯计,组分(A)的数均分子量( $M_n$ )在3,000至7,000的范围内,或者在4,000至6,000的范围内。这是因为,当组分(A)的分子量在上述范围内时,所得的组合物可固化以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。

[0040] 组分(A)的含量为每100质量份的组分(A)和(B)的总量约40质量份至约60质量份,或者约45质量份至约60质量份,或者约45质量份至约55质量份。这是因为当组分(A)的含量在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。另外,当含量大于上述范围的上限时,所得组合物在环境温度下具有实质上高的粘度,少量的溶剂或增塑剂将极大地影响组合物的粘度,并且无论组合物含有多少树脂,残余溶剂都将影响粘度。

[0041] 组分(B)为每分子具有至少两个烯基基团并且在所述有机聚硅氧烷中不含 $\text{SiO}_{4/2}$ 硅氧烷单元的有机聚硅氧烷。烯基基团的示例包括具有2至12个碳原子的烯基基团,诸如乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团、庚烯基基团、辛烯基基团、壬烯基基团、癸烯基基团、十一碳烯基基团和十二碳烯基基团。组分(B)中烯基基团的键合位置不受特别限制,并且其示例包括分子末端和/或分子的侧链。

[0042] 在组分(B)中,除烯基基团之外的硅原子键合的有机基团不受限制,并且可例示为具有1至12个碳原子的烷基基团、具有6至20个碳原子的芳基基团、具有7至20个碳原子的芳烷基基团,以及其中键合在这些基团中的一些或全部氢原子被卤素原子诸如氯原子和溴原子取代的基团。硅原子键合的有机基团的示例包括烷基基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团;芳基基团,诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒎基基团、菲基基团和芘基基团;芳烷基基团,诸如苄基基团、苯乙基基团、萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒎基乙基基团、菲基乙基基团和芘基乙基基团;以及卤代基团,诸如3-氯丙基基团和3,3,3-三氟丙基基团。在某些实施方案中,在分子中,硅原子键合的有机基团中的至少一个为芳基基团。

[0043] 组分(B)不具有 $\text{SiO}_{4/2}$ 硅氧烷单元。组分(B)的分子结构的示例包括直链和部分支化的直链。在某些实施方案中,组分(B)的分子结构为直链。

[0044] 在各种实施方案中,组分(B)为每分子具有至少两个烯基基团的烯基官能化二烷基聚硅氧烷。在某些实施方案中,(B)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。

[0045] 在各种实施方案中,组分(B)在25°C下的粘度为约100mPa·s至约2,000,000mPa·s,或者约1,000mPa·s至约500,000mPa·s。这是因为当组分(B)的粘度在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。根据ASTM D 7867的测试方法B,由具有锥/板测试几何形状的粘度计测量25°C下的粘度。

[0046] 组分(B)的含量为每100质量份的组分(A)和(B)的总量约60至约40质量份,或者约60至约45质量份,或者约55至约45质量份。这是因为当组分(B)的含量在上述范围内时,固

化有效地进行以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。

[0047] 组分(C)为每分子具有至少三个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷。组分(C)中的有机基团例示为不含脂族不饱和键的一价烃基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团和其他具有1至12个碳原子的烷基基团;苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团和具有6至12个碳原子的其它芳基基团,并且甲基基团和苯基基团是最典型的。

[0048] 组分(C)的有机硅氧烷例示为具有由二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的甲基苯基聚硅氧烷;具有由二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的甲基苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物;具有由三甲基甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的甲基苯基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物;具有由三甲基甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的甲基苯基硅氧烷-甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物;由由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;由由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;由由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;由由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;由由 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;以及以上的两种或更多种的混合物。

[0049] 同时,根据所得固化产物的优异机械性质,组分(C)包含基本上由 $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机硅树脂。

[0050] 在该式中,每个R相同或不同,并且独立地选自不含脂族不饱和键的卤素取代或未取代的一价烃基团。由R表示的烃基团的示例包括具有1至12个碳的烷基基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团;具有6至12个碳原子的芳基基团,诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团和萘基基团;具有7至12个碳的芳烷基基团,诸如苄基基团、苯乙基基团和苯丙基基团;以及卤代烷基基团,诸如3-氯丙基基团和3,3,3-三氟丙基基团。在某些实施方案中,每个R独立地为烷基基团。在另外的实施方案中,每个R为甲基基团。

[0051] 有机硅树脂中 $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $\text{SiO}_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比具有约1.5至约4.0的值,或者约1.6至约3.0的值,或者约1.8至约3.0的值。这是因为当比率在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。

[0052] 在各种实施方案中,组分(C)在25°C下的运动粘度为约 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 至约 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ ,或者约 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 至约 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 。这是因为当组分(C)的粘度在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。根据基于ASTM D 7867的方法测量25°C下的运动粘度。

[0053] 在本发明的组合物中,对于每1摩尔的组分(A)和(B)中的总烯基基团,组分(C)的含量范围使得组分(C)中的硅键合的氢原子在约1.0摩尔至约3摩尔的范围内,或者在约1.0摩尔至约2摩尔的范围内。这是因为当组分(C)的含量在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异的加热拉伸强度和低模量的固化产物。

[0054] 组分(D)为用于促进本发明组合物的固化的氢化硅烷化催化剂。组分(D)的氢化硅烷化催化剂是本领域中熟知的并且可商购获得。合适的氢化硅烷化催化剂包括但不限于包括铂、铑、钌、钨、钼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。组分(D)通常为铂基催化剂,使得本发明组合物的固化可显著加速。铂基催化剂的示例包括铂细粉、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯炔络合物和铂-羰基络合物,其中铂-烯基硅氧烷络合物为最典型的。

[0055] 在各种实施方案中,组分(D)为氢化硅烷化催化剂,该氢化硅烷化催化剂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。在具体的实施方案中,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。

[0056] 用于组分(D)的合适的氢化硅烷化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。微封装的氢化硅烷化催化剂以及制备它们的方法举例说明于美国专利4,766,176和5,017,654中。

[0057] 本发明的组合物中的组分(D)的含量是促进本发明的组合物固化的有效量。具体地,为了令人满意地固化本发明的组合物,组分(D)的含量通常为一定量,由此组分(D)中的催化金属相对于本发明组合物的含量以质量单位计为约0.01ppm至约500ppm,或者约0.01ppm至约100ppm,或者约0.01ppm至约50ppm,或者约0.1ppm至约10ppm。

[0058] 在各种实施方案中,可固化有机硅组合物包含(E)反应抑制剂,以便调节可固化有机硅组合物的固化速率。在某些实施方案中,组分(E)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、或2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基环己烷-1-醇;烯炔化合物,诸如3-甲基-3-戊烯-1-炔或3,5-二甲基-3-己烯-1-炔;或1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷、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作为任选的组分掺入本发明的组合物中。

[0059] 反应抑制剂在本发明组合物中的含量不受特别限制,但如果包含的话,通常为每100质量份的上述组分(A)至(D)的总质量约0.0001质量份至约5质量份。

[0060] 任选地,可固化有机硅组合物还可包含一种或多种另外的成分。另外的成分或成分的组合可包括例如每分子具有两个硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷、脱模剂、填料、粘附性促进剂、热稳定剂、阻燃剂、反应性稀释剂、氧化抑制剂,或它们中任何两者或更多者的组合。

[0061] 具体地,鉴于所得固化产物的低硬度,组分(F)为每分子具有两个硅原子键合的氢原子的有机硅氧烷。组分(F)中的有机基团例示为不含脂族不饱和键的一价烃基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团和其他具有1至12个碳原子的烷基基团;苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团和具有6至12个碳原子的其它芳基基团,并且甲基基团和苯基基团是最典型的。

[0062] 组分(F)的有机硅氧烷例示为具有由二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的二甲基聚硅氧烷;具有由二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的甲基苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物;以及具有由二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的分子链的两个末端的二苯基聚硅氧烷。

[0063] 组分(F)的含量不受限制,但其通常为使得在组分(C)和(F)中的总硅原子键合的氢原子中,有机硅氧烷中的硅原子键合的氢原子不超过约50摩尔%的量。

[0064] 为了改善固化产物对固化期间所接触的基体材料的粘附性,本发明的组合物可含有粘附性赋予剂。在某些实施方案中,粘附性赋予剂为在分子中具有至少一个键合到硅原子的烷氧基基团的有机硅化合物。该烷氧基基团例示为甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、丁氧基基团和甲氧基乙氧基基团;并且甲氧基基团为最典型的。此外,键合到该有机硅化合物的硅原子的非烷氧基基团例示为取代或未取代的一价烃基团,诸如烷基基团、烯基基团、芳基基团、芳烷基基团、卤代烷基基团等;含环氧基的一价有机基团,诸如3-环氧丙氧丙基基团、4-环氧丙氧丁基基团或类似的环氧丙氧烷基基团;2-(3,4-环氧环己基)乙基基团、3-(3,4-环氧环己基)丙基基团或类似的环氧环己烷基基团;和4-氧杂环丙丁基基团、8-氧杂环丙辛基基团或类似的氧杂环丙烷基基团;含有丙烯酸基的一价有机基团,诸如3-甲基丙烯酰氧基丙基等;以及氢原子。该有机硅化合物通常具有硅键合的烯基基团或硅键合的氢原子。此外,由于能够赋予相对于各种类型基体材料的良好粘附性的能力,因此该有机硅化合物通常在分子中具有至少一个含有环氧基基团的一价有机基团。该类型的有机硅化合物例示为有机硅烷化合物、有机硅氧烷低聚物和硅酸烷基酯。有机硅氧烷低聚物或硅酸烷基酯的分子结构例示为直链结构、部分支化的直链结构、支链结构、环状结构和网状结构。直链结构、支链结构和网状结构是典型的。该类型的有机硅化合物例示为硅烷化合物,诸如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等;硅氧烷化合物,其在分子中具有至少一个硅键合的烯基基团或硅键合的氢原子和至少一个硅键合的烷氧基基团;具有至少一个硅键合的烷氧基基团的硅烷化合物或硅氧烷化合物与在分子中具有至少一个硅键合的羟基基团和至少一个硅键合的烯基基团的硅氧烷化合物的混合物;以及甲基聚硅酸盐、乙基聚硅酸盐和含有环氧基基团的乙基聚硅酸盐。

[0065] 在本发明的组合物中,粘附性赋予剂的含量不受特别限制,但为了实现固化期间所接触的基体材料的良好粘附性,粘附性赋予剂的含量在某些实施方案中为每100总质量份组分(A)至(D)约0.01至约10质量份。

[0066] 可将无机填料诸如二氧化硅、玻璃、氧化铝或氧化锌;聚甲基丙烯酸酯树脂等的有机树脂细粉;耐热剂、染料、颜料、阻燃剂、溶剂等作为任选组分以不损害本发明目的的水平掺入本发明的组合物中。

[0067] 在各种实施方案中,本发明的可固化有机硅组合物为可注塑的有机硅组合物。

[0068] <固化产物>

[0069] 接下来,将详细描述本发明的固化产物。

[0070] 本发明的固化产物通过使上述可固化有机硅组合物固化而获得。固化产物的形式不受特别限制,并且可为例如片材、膜或透镜的形式。可将固化产物单独处理,但也可以按固化产物覆盖或密封光学元件的状态来处理。

[0071] 在某些实施方案中,该方法还包括加热可固化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。在具体的实施方案中,利用注塑。

[0072] 实施例

[0073] 以下说明可固化有机硅组合物和其固化产品的实施例是旨在说明而非限制本发明。此外,物理性质值是在25℃下测量的值,并且如下测量固化产物的性质(硬度、拉伸强度和伸长率)。

[0074] <肖氏A硬度>

[0075] 通过在空气循环烘箱中将可固化有机硅组合物在150℃下加压固化15分钟并在150℃下后固化45分钟而获得3mm厚的固化产物。将固化产物堆叠成厚度为至少6mm以用于硬度测量。固化产物的硬度借助于由ASTM D2240规定的肖氏A硬度计来测量。

[0076] <拉伸强度>

[0077] 通过在150℃下加热60分钟固化可固化有机硅组合物来制备3mm厚的固化产物。根据ASTM D412中规定的方法测量固化产物的拉伸强度。

[0078] <伸长率>

[0079] 通过在150℃下加热60分钟固化可固化有机硅组合物来制备3mm厚的固化产物。根据ASTM D412中规定的方法测量该固化产物的伸长率。

[0080] 用于以下实施例中的用于组分(A)-(F)的材料的性质和名称如下所指示。在该式中,Me和Vi分别表示甲基基团和乙烯基基团。

[0081] 组分(A)

[0082] (a-1):由以下平均单元式表示的有机硅树脂

[0083]  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.48}(\text{SiO}_{4/2})_{0.52}$ ,其具有大约4,700的数均分子量(Mn)。

[0084] (a-2):由以下平均单元式表示的有机硅树脂

[0085]  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.47}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.05}(\text{SiO}_{4/2})_{0.48}$ ,其具有约4,600的数均分子量(Mn),以及1.9质量%的乙烯基基团含量。

[0086] 组分(B)

[0087] (b-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,其在25℃下具有大约2,000mPa·s的粘度并且具有大约0.24质量%的乙烯基基团含量。

[0088] 组分(C)

[0089] (c-1):由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷

[0090]  $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.68}(\text{SiO}_{4/2})_{0.32}$ ,其在25℃下具有大约20mm<sup>2</sup>/s的运动粘度,并且具有大约0.97质量%的硅原子键合的氢原子含量。

[0091] 组分(D)

[0092] (d-1):铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在由两个分子链末端处的二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷中的溶液,其在25℃下具有350mPa·s的粘度,并且具有0.48质量%的乙烯基基团含量(该溶液含有0.05质量%的铂)。

[0093] 组分(E)

[0094] (e-1):1-乙炔基-环己烷-1-醇

[0095] 组分(F)

[0096] (f-1):在两个分子链末端处被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷,其在25℃下具有大约10mm<sup>2</sup>/s的运动粘度,并且具有大约0.15质量%的硅原子键合的氢原

子含量。

[0097] <实践例1-7和比较例1>

[0098] 将上述材料以表1中所示的量比例混合至均匀,以产生可固化有机硅组合物。将所得的组合物在150℃下加热60分钟以产生3mm厚的固化片材,其被提交以进行拉伸强度的测量。另外将组合物在150℃下加热60分钟以产生3mm厚的固化产物,其被提交以在25℃下进行硬度测量。结果在表1中给出。表1-3的每一者中的SiH/Vi比率指示组分(C)或者组分(C)和(F)中硅键合的氢的摩尔数/组分(B)中的1摩尔的乙烯基基团的比率。表1-3中的每一者中的R/P比率指示组分(A)/组分(A)和(B)的总质量的质量比。

[0099] <表1>

		比较例 1	实践例 1	实践例 2	实践例 3	实践例 4	实践例 5	实践例 6	实践例 7	
[0100]	可固化有机硅组合物 (质量份)	(a-1)	29.98	39.99	50.00	54.96	59.12	49.22	49.23	49.28
		(b-1)	68.22	58.31	48.40	43.54	39.42	49.22	49.23	29.28
		(c-1)	1.05	0.94	0.84	0.74	0.69	0.80	0.74	0.69
		(d-1)	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
		(e-1)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
SiH/Vi 比率		1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2	
R/P 比率		30	40	50	55	59	50	50	50	
肖氏 A 硬度		15.5	11.5	8.4	7.6	13.5	9.6	6.7	1.9	
拉伸强度 N/cm <sup>2</sup> (psi)		34.5 (50)	32.4 (47)	103.4 (150)	339.9 (493)	339.2 (492)	173.1 (251)	148.9 (216)	72.4 (105)	

[0101] <实践例8-11>

[0102] 将上述材料以表2中所示的量比例混合至均匀,以产生可固化有机硅组合物。将所得的组合物在150℃下加热60分钟以产生3mm厚的固化片材,其被提交以进行拉伸强度的测量。另外将组合物在150℃下加热60分钟以产生3mm厚的固化产物,其被提交以在25℃下进行硬度测量。结果在表2中给出。

[0103] <表2>

		实践例 8	实践例 9	实践例 10	实践例 11	
[0104]	可固化有机硅组合物 (质量份)	(a-1)	54.17	53.69	53.85	52.99
		(b-1)	44.32	43.93	44.06	43.35
		(c-1)	0.75	0.59	0.52	0.37
		(d-1)	0.57	0.57	0.57	0.57
		(e-1)	0.20	0.20	0.20	0.20
		(f-1)	0	1.02	1.53	2.53
SiH/Vi 比率		1.4	1.4	1.4	1.4	
R/P 比率		54	54	54	53	
肖氏 A 硬度		13.0	7.0	5.9	0	
拉伸强度 N/cm <sup>2</sup> (psi)		311.6 (452)	230.3 (334)	217.9 (316)	84.8 (123)	

[0105] <实践例12和比较例2-3>

[0106] 将上述材料以表3中所示的量比例混合至均匀,以产生可固化有机硅组合物。将所得的组合物在150℃下加热60分钟以产生3mm厚的固化产物,其被提交以进行拉伸强度和伸长率的测量。另外将组合物在150℃下加热60分钟以产生3mm厚的固化产物,其被提交以在25℃下进行硬度测量。

[0107] <表3>

		实践例 12	比较例 2	比较例 3	
[0108]	可固化有机硅组合物 (质量份)	(a-1)	39.30	34.09	28.83
		(a-2)	0	5.00	10.00
		(b-1)	58.96	58.61	58.32
		(c-1)	0.97	1.53	2.08
		(d-1)	0.57	0.57	0.57
		(e-1)	0.20	0.20	0.20
SiH/Vi 比率		1.4	1.4	1.4	
肖氏 A 硬度		12.0	18.6	27.0	
拉伸强度 N/cm <sup>2</sup> (psi)		50.3 (73)	52.4 (76)	145.5 (211)	
伸长率 (%)		318	183	154	

[0109] 工业适用性

[0110] 因为本发明的可固化有机硅组合物形成了柔性且高度透明的固化产物,其可用作可透过光(举例来说可见光、红外线、紫外线、远紫外线、x射线、激光等等)的光学构件或部件。具体地,因为通过固化本发明的可固化有机硅组合物提供的固化产物未经历由温度引起的透明性变化,该固化产物非常适合用作与高能量、高输出光相关的器件的光学构件或部件。