



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101675097 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 14

(21) 申请号 200880014328. 1

(22) 申请日 2008. 04. 16

(30) 优先权数据

60/915, 137 2007. 05. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/060432 2008. 04. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02008/137262 EN 2008. 11. 13

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 朱弼忠

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08G 77/58 (2006. 01)

C08K 7/26 (2006. 01)

C08J 5/00 (2006. 01)

C09D 183/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5166287 A, 1992. 11. 24, 权利要求 1-7, 说明书第 6 栏第 29-50 行, 实施例 1.

WO 2008/013611 A1, 2008. 01. 31, 权利要求 1-7, 说明书第 [0005]-[0094] 段, 第 [0103]-[0106] 段.

CN 1543664 A, 2004. 11. 03, 权利要求 1-4, 说明书第 1 页第 5 段至第 2 页第 6 段, 实施例 1-6.

DE 4033157 A1, 1992. 04. 16, 权利要求 1-9, 说明书第 1 页第 40-45 行.

FR 2564470 A1, 1985. 11. 22, 权利要求 1-13, 说明书第 3 页第 10-14 行.

审查员 公琳洁

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

增强的有机硅树脂膜

(57) 摘要

一种包含至少两个聚合物层的增强的有机硅树脂膜, 其中至少一个聚合物层包含至少一种含二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物, 和至少一个聚合物层包含碳纳米材料。

1. 一种包含至少两个聚合物层的增强的有机硅树脂膜,其中至少一个聚合物层包含至少一种含通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物,其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基;a 为 0、1 或 2,和 b 为 0、1、2 或 3;和至少一个聚合物层包含碳纳米材料。

2. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中每个聚合物层的厚度为 0.01-1000 μm 。

3. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中该膜包含 2-10 个聚合物层。

4. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中碳纳米材料选自碳纳米颗粒、纤维碳纳米材料和层状碳纳米材料中的至少一种。

5. 根据权利要求 4 的增强的有机硅树脂膜,其中碳纳米材料包含碳纳米纤维。

6. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中碳纳米材料为氧化的碳纳米材料。

7. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中基于聚合物层的总重量,在聚合物层中的碳纳米材料的浓度为 0.001-50% (w/w)。

8. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中至少一个聚合物层包含选自碳纳米材料和纤维增强剂中至少一种的增强剂。

9. 根据权利要求 8 的增强的有机硅树脂膜,其中纤维增强剂包括玻璃纤维。

10. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂包含至少 5mol% 通式 (I) 的二甲硅氧烷单元。

11. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂除了包含通式 (I) 的二甲硅氧烷单元之外还包含其他硅氧烷单元。

12. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂的通式为:
 $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II),其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基;a 为 0、1 或 2;b 为 0、1、2 或 3;v 为 0.01-1;w 为 0-0.84;x 为 0-0.99;y 为 0-0.99;z 为 0-0.95;和 $v+w+x+y+z = 1$ 。

13. 根据权利要求 1 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂包含通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元和颗粒形式的硅氧烷单元,其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基;a 为 0、1 或 2;和 b 为 0、1、2 或 3。

14. 根据权利要求 13 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂包含 10-70mol% 通式 (I) 的二甲硅氧烷单元。

15. 根据权利要求 13 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂除了包含通式 (I) 的二甲硅氧烷单元和颗粒形式的硅氧烷单元之外还包含其他硅氧烷单元。

16. 根据权利要求 13 的增强的有机硅树脂膜,其中有机硅树脂包含 1-80mol% 的具有颗粒形式的硅氧烷单元。

17. 根据权利要求 13 的增强的有机硅树脂膜,其中颗粒的中值粒径为 0.001-500 μm 。

18. 根据权利要求 13 的增强的有机硅树脂膜,其中颗粒选自二氧化硅颗粒、有机硅树脂颗粒、硅氧烷弹性体颗粒和金属多硅酸盐颗粒。

增强的有机硅树脂膜

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2007 年 5 月 1 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 60/915, 137 的权益。美国临时专利申请序列号 No. 60/915, 137 在此通过参考引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及一种增强的有机硅树脂膜, 和更特别地涉及一种包含至少两个聚合物层的增强的有机硅树脂膜, 其中至少一个聚合物层包含至少一种含二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物, 和至少一个聚合物层包含碳纳米材料。

[0004] 发明背景

[0005] 有机硅树脂因其独特的性能结合而可应用于各种应用, 其中所述性能包括高的热稳定性、良好的抗湿性、优良的挠性、高的抗氧化性、低的介电常数和高的透明度。例如, 有机硅树脂在机动车、电子、建筑、用具和航空工业上广泛用作保护或介电涂层。

[0006] 尽管可使用有机硅树脂涂料来保护、绝缘或粘结各种基底, 但自立式有机硅树脂膜具有有限的用途, 这归因于低的撕裂强度、高的脆度、低的玻璃化转变温度和高的热膨胀系数。因此, 需要具有改进的机械与热性能 of 自立式有机硅树脂膜。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及一种包含至少两个聚合物层的增强的有机硅树脂膜, 其中至少一个聚合物层包含至少一种含二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物, 和至少一个聚合物层包含碳纳米材料。

[0009] 本发明的增强的有机硅树脂膜具有低的热膨胀系数, 并呈现高的抗热致裂纹性。

[0010] 本发明的增强的有机硅树脂膜用于要求膜具有高的热稳定性、柔性、机械强度和透明度的应用中。例如, 该有机硅树脂膜可以用作挠性显示器、太阳能电池、挠性电子板、触摸屏、防火壁纸和抗冲击窗户的一体组件。该膜还适用于透明或不透明电极的合适基底。

[0011] 发明详述

[0012] 此处所使用的术语“二甲硅氧烷单元”是指通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的有机硅化合物单元, 其中 R^1 、 a 和 b 如下所定义。而且, 术语“mol% 的具有通式 (I) 的二甲硅氧烷单元”定义为在有机有机硅树脂内具有通式 (I) 的二甲硅氧烷单元的摩尔数与在该树脂内硅氧烷单元和二甲硅氧烷单元的总摩尔数之比乘以 100。此外, 术语“mol% 的具有颗粒形式的硅氧烷单元”定义为在该树脂内具有颗粒形式的硅氧烷单元的摩尔数与在该树脂内硅氧烷单元和二甲硅氧烷单元的总摩尔数之比乘以 100。

[0013] 本发明的增强的有机硅树脂膜包含至少两个聚合物层, 其中至少一个聚合物层包含至少一种含通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物, 其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 为 0、1 或 2, b 为 0、1、2 或 3; 和至少一个聚合物层包含碳纳米材料。

[0014] 增强的有机硅树脂膜的每个聚合物层典型地厚度为 0.01-1000 μm , 或者

5-500 μm , 或者 10-100 μm 。

[0015] 增强的有机硅树脂膜的每个聚合物层可包含热塑性聚合物或热固性聚合物。热塑性或热固性聚合物可以是均聚物或共聚物。此外,该热塑性或热固性聚合物可以是硅氧烷聚合物或有机聚合物。此处和以下使用的术语“热塑性聚合物”是指具有加热时转化为流(可流动)态且冷却时变硬(非流动)的性能的聚合物。而且,术语“热固性聚合物”是指加热时不转化为流态的固化的(即交联的)聚合物。

[0016] 热塑性聚合物的实例包括但不限于热塑性硅氧烷聚合物如聚(二苯基硅氧烷-共-苯基甲基硅氧烷);和热塑性有机聚合物如聚烯烃、聚砜、聚丙烯酸酯和聚酰亚胺。

[0017] 热固性聚合物的实例包括但不限于热固性硅氧烷聚合物如固化的硅氧烷弹性体、硅氧烷凝胶和固化的有机硅树脂;和热固性有机聚合物如环氧树脂、固化的氨基树脂、固化的聚氨酯、固化的聚酰亚胺、固化的酚醛树脂、固化的氰酸酯树脂、固化的双马来酰亚胺树脂、固化的聚酯和固化的丙烯酸树脂。

[0018] 增强的有机硅树脂膜的相邻的聚合物层在众多物理和化学性能中至少一种不同,包括厚度、聚合物组成、交联密度和碳纳米材料的浓度或其他增强剂。

[0019] 增强的有机硅树脂膜典型地包含 1-100 个聚合物层,或者 1-10 个聚合物层,或者 2-5 个聚合物层。

[0020] 增强的有机硅树脂膜的至少一个聚合物层包含至少一种含通式为 $\text{O}_{(3-a)/2}\text{R}_a\text{Si}-\text{SiR}_b\text{O}_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元有机硅树脂的固化产物,其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, a 为 0、1 或 2, 和 b 为 0、1、2 或 3。此处使用的术语“至少一种有机硅树脂的固化产物”是指至少一种有机硅树脂的交联产物,该产物具有三维网络结构。有机硅树脂、该树脂的制备方法和该有机硅树脂的固化产物的制备方法如下描述在本发明的增强的有机硅树脂的制备方法中。

[0021] 增强的有机硅树脂膜的至少一个聚合物层包含碳纳米材料。碳纳米材料可以是具有小于约 200nm 的至少一个物理尺寸(例如粒径、纤维直径、层厚)的任何碳材料。碳纳米材料的实例包括但不限于三个尺寸小于约 200nm 的碳纳米颗粒,例如量子点、中空球和球碳;两个尺寸小于约 200nm 的纤维碳纳米材料,如纳米管(例如,单壁纳米管和多壁纳米管)和纳米纤维(例如,轴向排列的小片和鲑骨状或鱼骨状纳米纤维);和一个尺寸小于约 200nm 的层状碳纳米材料,如碳纳米小片(例如,膨胀石墨和石墨烯片材)。碳纳米材料可以是导电或半导电的。

[0022] 碳纳米材料也可以是通过在升高的温度下用氧化酸或酸的混合物处理前述碳纳米材料而制备的氧化的碳纳米材料。例如,可通过在 40-150°C 的温度下在浓硝酸和浓硫酸(1 : 3v/v, 25ml/g 碳)的混合物中加热该材料 1-3 小时,从而氧化该碳纳米材料。

[0023] 碳纳米材料可以是单一的碳纳米材料或包含至少两种不同碳纳米材料的混合物,其中的各碳纳米材料如上所述。

[0024] 基于聚合物层的总重量,聚合物层中的碳纳米材料的浓度典型地为 0.0001-99% (w/w), 或者 0.001-50% (w/w), 或者 0.01-25% (w/w), 或者 0.1-10% (w/w), 或者 1-5% (w/w)。

[0025] 制备碳纳米材料的方法是本领域众所周知的。例如,可使用至少一种下述方法制

备碳纳米颗粒（例如球碳）和纤维碳纳米材料（例如纳米管和纳米纤维）：电弧放电、激光烧蚀和催化化学气相沉积。在电弧放电法中，在两个石墨棒之间的电弧放电根据气体氛围产生单壁纳米管、多壁纳米管和球碳。在激光烧蚀法中，在管式炉内用激光辐照负载有金属催化剂的石墨靶，产生单壁和多壁纳米管。在催化化学气相沉积法中，在 500-1000℃ 的温度（和不同压力）下将含碳的气体或气体混合物引入到含有金属催化剂的管式炉中，产生碳纳米管和纳米纤维。可通过石墨的插层或剥落，制备碳纳米小片。

[0026] 除了热塑性或热固性聚合物，该增强的有机硅树脂膜的至少一个聚合物层可以进一步包含选自碳纳米材料、纤维增强材料及其混合物的增强剂。

[0027] 纤维增强剂可以是包含纤维的任何增强剂，条件是该增强剂具有高的模量和高的拉伸强度。纤维增强剂在 25℃ 下的杨氏模量典型地为至少 3GPa。例如，该增强剂在 25℃ 下的杨氏模量典型地为 3-1,000GPa，或者 3-200GPa，或者 10-100GPa。此外，该增强剂在 25℃ 下的拉伸强度典型地为至少 50MPa。例如，该增强剂在 25℃ 下的拉伸强度典型地为 50-10,000MPa，或者 50-1,000MPa，或者 50-500MPa。

[0028] 纤维增强剂可以是织造织物，例如布料；非织造织物，例如垫或粗纱；或松散（单根）纤维。在增强剂内的纤维的形状典型地为圆柱形且直径为 1-100 μm，或者 1-20 μm，或者 1-10 μm。松散纤维可以是连续的（这意味着纤维以通常未断裂的方式在整个增强的有机硅树脂膜内延伸），或可以被短切。

[0029] 典型地在之前热处理纤维增强剂，以除去有机污染物。例如，典型地在空气中，在升高的温度下，例如在 575℃ 下加热纤维增强剂合适的时间段，例如 2 小时。

[0030] 纤维增强剂的实例包括但不限于含玻璃纤维、石英纤维、石墨纤维、尼龙纤维、聚酯纤维、聚芳基酰胺纤维如 **Kevlar®** 和 **Nomex®**、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维和碳化硅纤维的增强剂。

[0031] 基于聚合物层的总重量，聚合物层中的纤维增强剂的浓度典型地为 0.1-95% (w/w)，或者 5-75% (w/w)，或者 10-40% (w/w)。

[0032] 当该增强的有机硅树脂膜的一个或多个聚合物层包含碳纳米材料和纤维增强剂的混合物时，基于聚合物层的总重量，混合物的浓度典型地为 0.1-96% (w/w)，或者 5-75% (w/w)，或者 10-40% (w/w)。

[0033] 增强的有机硅树脂膜的聚合物层可以如以下制备本发明的增强的有机硅树脂膜的方法中的描述制备。

[0034] 可通过如下方法制备增强的有机硅树脂膜，该方法包括：形成第一聚合物层；和在第一聚合物层上形成至少一个另外的聚合物层；其中至少一个聚合物层包含至少一种含二甲硅氧烷单元的有机硅树脂的固化产物，和至少一个聚合物层包含碳纳米材料。第一聚合物层和另外的聚合物层如上针对增强的有机硅树脂膜的聚合物层所描述和例举。

[0035] 在制备增强的有机硅树脂膜的方法的第一步中，第一聚合物层形成在隔离衬垫上。

[0036] 隔离衬垫可以是任何刚性或柔性的材料，该材料具有第一聚合物层在不损坏的情况下可以从其上除去的表面。隔离衬垫的实例包括但不限于硅；石英；溶凝石英；氧化铝；陶瓷；玻璃；金属箔；聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯；氟碳聚合物如聚四氟乙烯和聚氟乙烯；聚酰胺如尼龙；聚酰亚胺；聚酯如聚（甲基丙烯酸甲酯）；

环氧树脂；聚醚；聚碳酸酯；聚砜；和聚醚砜。隔离衬垫也可以是具有用脱模剂如有机硅脱模剂处理过的表面的以上列举的材料。

[0037] 可以使用各种方法形成第一聚合物层，这取决于聚合物层的组成。例如，当第一聚合物层包含热塑性聚合物时，可以通过如下形成该层：(i) 使用含热塑性聚合物的流态组合物涂布隔离衬垫和 (ii) 将涂布的隔离衬垫中的热塑性聚合物转化成固态。

[0038] 在前述形成第一聚合物层的方法的步骤 (i) 中，如上所述，用包含热塑性聚合物的流态组合物涂布隔离衬垫。

[0039] 包含热塑性聚合物的组合物可以是包含热塑性聚合物的任何流（即液）态组合物。此处使用的术语“流态热塑性聚合物”是指聚合物为熔融态或溶于有机溶剂中。例如，该组合物可以包含在聚合物熔点 (T_m) 或玻璃化转变温度 (T_g) 以上的熔融态热塑性聚合物，或者该组合物可以包含热塑性聚合物和有机溶剂。

[0040] 组合物中的热塑性聚合物如上面针对第一增强的有机硅树脂膜所描述和列举。热塑性聚合物可以是单一热塑性聚合物或包含两种或更多种不同热塑性聚合物的混合物（即共混物）。例如，该热塑性聚合物可以是聚烯烃共混物。

[0041] 有机溶剂可以是不与热塑性聚合物反应并且可与聚合物混溶的任何质子、非质子或偶极非质子有机溶剂。有机溶剂的实例包括但不限于饱和脂族烃如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷；脂环族烃如环戊烷和环己烷；芳族烃如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯；环醚如四氢呋喃 (THF) 和二噁烷；酮如甲基异丁基酮 (MIBK)；卤代烷烃如三氯乙烷；卤代芳族烃如溴苯和氯苯；和醇如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1,1-二甲基-1-乙醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇和辛醇。

[0042] 有机溶剂可以是单一有机溶剂或包含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，其中的每种如上所描述和列举。

[0043] 包含热塑性聚合物的组合物可进一步包含如上所描述和列举的碳纳米材料。

[0044] 可以使用常规的涂布技术如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出或筛网印刷，将包含热塑性聚合物的流态组合物涂布在隔离衬垫上。组合物的用量足以形成厚度为 0.01-1000 μm 的第一聚合物层。

[0045] 在前述方法的步骤 (ii) 中，将涂布的隔离衬垫中的热塑性聚合物转化成固态。当用于涂布隔离衬垫的组合物包含熔融态热塑性聚合物时，可通过使聚合物冷却到液-固转变温度 (T_g 或 T_m) 以下，例如室温，将热塑性聚合物转化成固态。当用于涂布隔离衬垫的组合物包含热塑性聚合物和有机溶剂时，可以通过去除至少一部分溶剂，将热塑性聚合物转化成固态。可以通过使溶剂在室温下蒸发或通过将涂层加热到中等温度，例如在聚合物的固-液转变温度以下，去除有机溶剂。

[0046] 形成第一聚合物层的方法（其中该层包含热塑性聚合物）可在步骤 (i) 之后和步骤 (ii) 之前进一步包括将第二隔离衬垫施加到第一步的涂布的隔离衬垫上以形成组件，并压缩该组件。可压缩该组件，以除去过量的组合物和 / 或夹带的空气，并降低涂层的厚度。可使用常规的设备如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层压调辊，压缩该组件。典型地，在 1,000Pa-10MPa 的压力和从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 到 200°C 的温度下压缩该组件。

[0047] 形成第一聚合物层的方法（其中该层包含热塑性聚合物）可进一步包括重复步骤 (i) 和 (ii) 以增加聚合物层的厚度，条件是每个涂布步骤使用相同的组合物。

[0048] 当第一聚合物层包含热固性（即交联的）聚合物时，可通过（i）使用含热固性聚合物的可固化组合物涂布隔离衬垫和（ii）固化涂布的隔离衬垫中的热固性聚合物，从而形成该层。

[0049] 在前述形成第一聚合物层的方法的步骤（i）中，如上所述，用含热固性聚合物的可固化组合物涂布隔离衬垫。

[0050] 包含热固性聚合物的可固化组合物可以是任何含热固性聚合物的可固化组合物。此处和以下使用的术语“热固性聚合物”是指具有固化（即，交联）时永久变硬（不流动）性能的聚合物。可固化组合物典型地含有热固性聚合物和另外的成分，如有机溶剂、交联剂和 / 或催化剂。

[0051] 包含热固性聚合物的可固化组合物的实例包括但不限于可固化硅氧烷组合物如可氢化硅烷化固化硅氧烷组合物、可缩合固化硅氧烷组合物和可过氧化物固化硅氧烷组合物；可固化聚烯烃组合物如聚乙烯和聚丙烯组合物；可固化聚酰胺组合物；可固化环氧树脂组合物；可固化氨基树脂组合物；可固化聚氨酯组合物；可固化聚酰亚胺组合物；可固化聚酯组合物；和可固化丙烯酸树脂组合物。

[0052] 包含热固性聚合物的可固化组合物也可以是可固化硅氧烷组合物，所述硅氧烷组合物包含(A) 含通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂，其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基，a 为 0、1 或 2，和 b 为 0、1、2 或 3；和 (B) 有机溶剂。

[0053] 组分 (A) 为至少一种含通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂，其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基；a 为 0、1 或 2；和 b 为 0、1、2 或 3。

[0054] 用 R^1 表示的烷基典型地具有 1-10 个碳原子，或者 1-6 个碳原子，或者 1-4 个碳原子。含至少 3 个碳原子的无环烷基可具有支化或非支化结构。烷基的实例包括但不限于：烷基如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基；环烷基如环戊基、环己基和甲基环己基；芳基如苯基和萘基；烷芳基如甲苯基和二甲苯基；芳烷基如苯甲基和苯乙基；链烯基如乙烯基、烯丙基和丙烯基；芳基链烯基如苯乙烯基和肉桂基；和炔基如乙炔基和丙炔基。

[0055] 用 R^1 表示的取代的烷基可含有一个或多个相同或不同的取代基，条件是该取代基不妨碍形成醇解产物、水解物或有机硅树脂。取代基的实例包括但不限于 -F、-Cl、-Br、-I、-OH、-OR²、-OCH₂CH₂OR³、-CO₂R³、-OC(=O)R²、-C(=O)NR³，其中 R² 为 C₁-C₈ 烷基和 R³ 为 R² 或 -H。

[0056] 用 R^2 表示的烷基典型地具有 1-8 个碳原子，或者 3-6 个碳原子。含至少 3 个碳原子的无环烷基可具有支化或非支化结构。烷基的实例包括但不限于非支化和支化烷基如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基和辛基；环烷基如环戊基、环己基和甲基环己基；苯基；烷芳基如甲苯基和二甲苯基；芳烷基如苯甲基和苯乙基；链烯基如乙烯基、烯丙基和丙烯基；芳烯基如苯乙烯基；和炔基如乙炔基和丙炔基。

[0057] 有机硅树脂典型地包含至少 1mol% 的具有通式 (I) 的二甲硅氧烷单元。例如，该有机硅树脂典型地包含 1-100mol%，或者 5-75mol%，或者 10-50mol% 的具有通式 (I) 的二甲硅氧烷单元。

[0058] 除了具有通式 (I) 的二甲硅氧烷单元, 该有机硅树脂可以含有至多 99mol% 的其他硅氧烷单元。其他硅氧烷单元的实例包括但不限于具有选自以下通式的硅氧烷单元: $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$, 其中 R^1 如上所描述和例举。

[0059] 有机硅树脂的数均分子量典型地为 200-500,000, 或者 500-150,000, 或者 1,000-75,000, 或者 2,000-12,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用折射指数检测仪和聚苯乙烯标准物, 测定分子量。

[0060] 基于树脂的总重, 有机硅树脂典型地含有 1-50% (w/w), 或者 5-50% (w/w), 或者 5-35% (w/w), 或者 10%-35% (w/w), 或者 10-20% (w/w) 的与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 测定。

[0061] 根据第一个实施方案, 有机硅树脂具有通式 $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), 其中每个 R^1 独立地为 -H、羟基或取代的羟基; a 为 0、1 或 2; b 为 0、1、2 或 3; v 为 0.01-1; w 为 0-0.84; x 为 0-0.99; y 为 0-0.99; z 为 0-0.95; 和 $v+w+x+y+z = 1$ 。

[0062] 用 R^1 表示的羟基和取代的羟基如上所描述和例举。

[0063] 在有机硅树脂的通式 (II) 中, 下标 v、w、x、y 和 z 为摩尔分数。下标 v 的数值典型地为 0.01-1, 或者 0.2-0.8, 或者 0.3-0.6; 下标 w 的数值典型地为 0-0.84, 或者 0.1-0.6, 或者 0.2-0.4; 下标 x 的数值典型地为 0-0.99, 或者 0.1-0.8, 或者 0.2-0.6; 下标 y 的数值典型地为 0-0.99, 或者 0.2-0.8, 或者 0.4-0.6; 和下标 z 的数值典型地为 0-0.95, 或者 0.1-0.7, 或者 0.2-0.5。

[0064] 具有通式 (II) 的有机硅树脂的实例包括但不限于具有以下通式的树脂: $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.9}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.2}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.7}, (O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.15}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.65}, (O_{1/2}Me_2SiSiO_{3/2})_{0.25}(SiO_{4/2})_{0.5}(MePhSiO_{2/2})_{0.25}, (O_{2/2}EtSiSiEtO_{1/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.15}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(PhSiO_{3/2})_{0.5}(SiO_{4/2})_{0.2}, (O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.7}, (O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.6}, (O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.5}(Me_2SiO_{2/2})_{0.5}, (O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(Me_2SiO_{2/2})_{0.4}, (O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.7}(Me_2SiO_{2/2})_{0.3}, (O_{3/2}SiSiMeO_{1/2})_{0.75}(PhSiO_{3/2})_{0.25}, (O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.25}, (O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_{0.5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.2}, (O_{2/2}EtSiSiMeO_{2/2})_{0.8}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.15}, (O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.8}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.5}, (O_{2/2}MeSiSiEtO_{2/2})_{0.25}(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.05}, (O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.25}, (O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.5}, (O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.8}, 和 $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.4}$, 其中 Me 为甲基, Et 为乙基, Ph 为苯基, 树脂含有颗粒形式的硅氧烷单元, 和括号外的数字下标表示摩尔分数。而且, 在前述通式中, 没有规定单元顺序。$

[0065] 第一个实施方案的有机硅树脂可通过如下制备: (i) 在有机溶剂存在下使通式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的至少一种卤代二硅烷和任选的至少一种通式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷与通式 R^4OH 的至少一种醇反应, 产生醇解产物, 其中每个 R^1 独立地为 -H、羟基或取代的羟基, R^4 为烷基或环烷基, Z 为卤素, a = 0、1 或 2, 和 b = 0、1、2 或 3; (ii) 在 0-40°C 温度下使该醇解产物与水反应, 产生水解物; 和 (iii) 加热该水解物, 产生树脂。

[0066] 在制备有机硅树脂的方法的步骤 (i) 中, 在有机溶剂存在下使通式为 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的至少一种卤代二硅烷和任选地通式为 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的至少一种卤代硅烷与

通式为 R^4OH 的至少一种醇反应,产生醇解产物,其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, R^4 为烷基或环烷基, Z 为卤素, $a = 0, 1$ 或 2 , 和 $b = 0, 1, 2$ 或 3 。此处使用的术语“醇解产物”是指通过用基团 $-OR^4$ 取代卤代二硅烷和(若存在的话)卤代硅烷内与硅键合的卤素原子形成的产物,其中 R^4 如下所述和例举。

[0067] 卤代二硅烷是通式为 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的至少一种卤代二硅烷,其中 R^1 如上所述和例举, Z 为卤素, $a = 0, 1$ 或 2 , 和 $b = 0, 1, 2$ 或 3 。用 Z 表示的卤素原子的实例包括 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 和 $-I$ 。

[0068] 卤代二硅烷的实例包括但不限于具有以下通式的二硅烷: $Cl_2MeSiSiMeCl_2$ 、 $Cl_2MeSiSiMe_2Cl$ 、 $Cl_3SiSiMeCl_2$ 、 $Cl_2EtSiSiEtCl_2$ 、 $Cl_2EtSiSiEt_2Cl$ 、 $Cl_3SiSiEtCl_2$ 、 $Cl_3SiSiCl_3$ 、 $Br_2MeSiSiMeBr_2$ 、 $Br_2MeSiSiMe_2Br$ 、 $Br_3SiSiMeBr_2$ 、 $Br_2EtSiSiEtBr_2$ 、 $Br_2EtSiSiEt_2Br$ 、 $Br_3SiSiEtBr_2$ 、 $Br_3SiSiBr_3$ 、 $I_2MeSiSiMeI_2$ 、 $I_2MeSiSiMe_2I$ 、 $I_3SiSiMeI_2$ 、 $I_2EtSiSiEtI_2$ 、 $I_2EtSiSiEt_2I$ 、 $I_3SiSiEtI_2$ 和 I_3SiSiI_3 , 其中 Me 为甲基和 Et 为乙基。

[0069] 卤代二硅烷可以是单一的卤代二硅烷或包含两种或更多种不同卤代二硅烷的混合物,其中每个的通式为 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$, 其中 R^1 、 Z 、 a 和 b 如上所描述和例举。

[0070] 制备卤代二硅烷的方法是本领域众所周知的;许多这些化合物可以商购。而且,可在在制备甲基氯代硅烷的直接方法中生产的沸点大于 $70^\circ C$ 的残渣获得卤代二硅烷,如 W003/099828 中所教导。精馏直接法的残渣得到含氯代二硅烷的混合物的甲基氯代二硅烷物流。

[0071] 任选的卤代硅烷是通式为 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的至少一种卤代硅烷,其中 R^1 、 Z 和 b 如上所述和例举。

[0072] 卤代硅烷的实例包括但不限于具有以下通式的硅烷: $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 $HSiBr_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $MeSiBr_3$ 、 $EtSiBr_3$ 、 Me_2SiCl_2 、 Et_2SiCl_2 、 Me_2SiBr_2 、 Et_2SiBr_2 、 Me_3SiCl 、 Et_3SiCl 和 Me_3SiBr 、 Et_3SiBr , 其中 Me 为甲基和 Et 为乙基。

[0073] 卤代硅烷可以是单一的卤代硅烷或包含两种或更多种不同卤代硅烷的混合物,其中每个的通式为 $R^1_bSiZ_{4-b}$, 其中 R^1 、 Z 和 b 如上所描述和例举。此外,制备卤代硅烷的方法是本领域众所周知的;许多这些化合物可商购。

[0074] 醇是通式为 R^4OH 的至少一种醇,其中 R^4 为烷基或环烷基。醇的结构可以是直链或支链。而且,醇内的羟基可连接到伯、仲或叔碳原子上。

[0075] 用 R^4 表示的烷基典型地具有 $1-8$ 个碳原子,或者 $1-6$ 个碳原子,或者 $1-4$ 个碳原子。含至少 3 个碳原子的烷基可具有支化或非支化结构。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、 1 -甲基乙基、丁基、 1 -甲基丙基、 2 -甲基丙基、 $1, 1$ -二甲基乙基、戊基、 1 -甲基丁基、 1 -乙基丙基、 2 -甲基丁基、 3 -甲基丁基、 $1, 2$ -二甲基丙基、 $2, 2$ -二甲基丙基、己基、庚基和辛基。

[0076] 用 R^4 表示的环烷基典型地具有 $3-12$ 个碳原子,或者 $4-10$ 个碳原子,或者 $5-8$ 个碳原子。环烷基的实例包括但不限于环戊基、环己基和甲基环己基。

[0077] 醇的实例包括但不限于甲醇、乙醇、 1 -丙醇、 2 -丙醇、 1 -丁醇、 2 -丁醇、 2 -甲基- 1 -丁醇、 $1, 1$ -二甲基- 1 -乙醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇和辛醇。醇可以是单一醇或包含两种或更多种不同醇的混合物,其中每种如上所描述和例举。

[0078] 有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与卤代二硅烷、卤代硅烷和有机硅树脂

反应且可与卤代二硅烷、卤代硅烷和有机硅树脂混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。有机溶剂可以与水互不相溶或混溶。此处使用的术语“互不相溶”是指在 25°C 下在溶剂内水的溶解度小于约 0.1g/100g 溶剂。有机溶剂也可以是与卤代二硅烷和任选的卤代硅烷反应的通式为 R^4OH 的醇，其中 R^4 如上所述和例举。

[0079] 有机溶剂的实例包括但不限于饱和脂族烃如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷；脂环族烃如环戊烷和环己烷；芳族烃如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯；环醚如四氢呋喃 (THF) 和二噁烷；酮如甲基异丁基酮 (MIBK)；卤代烷烃如三氯乙烷；卤代芳族烃如溴苯和氯苯；和醇如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1,1-二甲基-1-乙醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇和辛醇。

[0080] 有机溶剂可以是单一有机溶剂或包含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，其中每种如上所描述和例举。

[0081] 可在适合于例如使卤代硅烷与醇接触的任何标准的反应器中进行卤代二硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应以产生醇解产物。合适的反应器包括玻璃反应器和特氟隆衬里的玻璃反应器。优选地，反应器配有搅动例如搅拌设备。

[0082] 可以按照任何顺序结合卤代二硅烷、任选的卤代硅烷、醇和有机溶剂。典型地，通过添加醇到卤代二硅烷、任选的卤代硅烷和有机溶剂的混合物中，在有机溶剂存在下结合卤代二硅烷和任选的卤代硅烷与醇。反向添加，即添加硅烷到醇中也是可以的。典型地允许作为反应中的副产物生成的氯化氢气体（例如 HCl）从反应容器流入到酸中和阱内。

[0083] 对于配有有效的搅拌设备的 1000mL 的反应容器来说，醇添加到卤代二硅烷和任选的卤代硅烷中的速度典型地为 5ml/min-50ml/min。当添加速度太慢时，反应时间不必要地延长。当添加速度太快时，氯化氢气体地剧烈放出可能是危险的。

[0084] 典型地在室温（ $\sim 23\pm 2^\circ\text{C}$ ）下进行卤代二硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应。然而，可在较低或较高温度下进行该反应。例如，可在 10°C - 60°C 的温度下进行该反应。

[0085] 反应时间取决于数个因素，其中包括卤代二硅烷和任选的卤代硅烷的结构以及温度。典型地进行反应的时间足以完成醇解卤代二硅烷和任选的卤代硅烷。此处使用的术语“完成醇解”是指至少 85mol% 的最初存在于结合的卤代二硅烷和任选的卤代硅烷内的与硅键合的卤素原子被 $-OR^4$ 基取代。例如在 $10-60^\circ\text{C}$ 的温度下，反应时间典型地为 5-180 分钟，或者 10-60 分钟，或者 15-25 分钟。可通过常规实验，使用以下实施例部分列出的方法，测定最佳的反应时间。

[0086] 基于反应混合物的总重量，在反应混合物中卤代二硅烷的浓度典型地为 5-95% (w/w)，或者 20-70% (w/w)，或者 40-60% (w/w)。

[0087] 卤代硅烷与卤代二硅烷的摩尔比典型地为 0-99，或者 0.5-80，或者 0.5-60，或者 0.5-40，或者 0.5-20，或者 0.5-2。

[0088] 醇与结合的卤代二硅烷和卤代硅烷中的与硅键合的卤素原子的摩尔比典型地为 0.5-10，或者 1-5，或者 1-2。

[0089] 基于反应混合物的总重量，有机溶剂的浓度典型地为 0-95% (w/w)，或者 5-88% (w/w)，或者 30-82% (w/w)。

[0090] 在该方法的步骤 (ii) 中，在 $0-40^\circ\text{C}$ 的温度下使醇解产物与水反应，产生水解物。

[0091] 典型地通过添加醇解产物到水中，结合醇解产物与水。反向添加，即添加水到醇解

产物中也是可以的。然而,反向添加可能导致形成主要的凝胶。

[0092] 对于配有有效的搅拌设备的 1000mL 的反应容器来说,醇解产物添加到水中的速度典型地为 2ml/min-100ml/min。当添加速度太慢时,反应时间不必要地延长。当添加速度太快时,反应混合物可能形成凝胶。

[0093] 典型地在 0-40°C 的温度下,或者 0-20°C,或者 0-5°C 下进行步骤 (ii) 的反应。当温度小于 0°C 时,反应速度典型地非常缓慢。当温度大于 40°C 时,反应混合物可能形成凝胶。

[0094] 反应时间取决于数个因素,其中包括醇解产物的结构以及温度。典型地进行反应的时间足以完成水解醇解产物。此处使用的术语“完成水解”是指在醇解产物内最初存在的至少 85mol% 与硅键合的基团 $-OR^4$ 被羟基取代。例如,在 0-40°C 的温度下,反应时间典型地为 0.5min-5 小时,或者 1min-3 小时,或者 5min-1 小时。可通过常规实验,使用以下实施例部分列出的方法,测定最佳的反应时间。

[0095] 水在反应混合物中的浓度典型地足有进行醇解产物的水解。例如,水的浓度典型地为 1 摩尔-50 摩尔,或者 5 摩尔-20 摩尔,或者 8 摩尔-15 摩尔/摩尔在醇解产物内的与硅键合的基团 $-OR^4$ 。

[0096] 在制备有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 中,加热水解物,产生有机硅树脂。典型地在 40-100°C 的温度下,或者 50-85°C 下,或者 55-70°C 下加热水解物。典型地加热水解物的时间段为足以产生数均分子量为 200-500,000 的有机硅树脂。例如,典型地,在 55°C-70°C 的温度下加热水解物 1-2 小时的时间段。

[0097] 该方法可进一步包括回收有机硅树脂。当步骤 (iii) 的混合物含有与水互不混溶的有机溶剂如四氢呋喃时,可通过分离含树脂的有机相与水相,从反应混合物中回收有机硅树脂。可通过停止搅拌混合物,允许混合物分成两层,和除去水相或有机相,从而进行分离。典型地用水洗涤有机相。水可进一步包含中性的无机盐如氯化钠,以最小化在洗涤过程中水和有机相之间形成乳液。中性无机盐在水中的浓度可以为最多达到饱和。可通过使有机相与水混合,使该混合物分成两层,和除去水层,从而洗涤有机相。典型地用独立的部分水洗涤有机相 1-5 次。每次洗涤水的体积典型地为有机相体积的 0.5-2 倍。可通过常规方法,例如搅拌或摇动,进行混合。可在没有进一步分离或纯化的情况下使用该有机硅树脂,或者可通过常规的蒸发方法将树脂与大多数溶剂分离。

[0098] 当步骤 (iii) 的混合物含有与水混溶的有机溶剂(例如,甲醇)时,可通过分离有机硅树脂与水溶液,从反应混合物中回收该树脂。例如,可通过在大气压或亚大气压下蒸馏混合物,进行分离。典型地在 40-60°C,或者 60-80°C 的温度下,在 0.5kPa 的压力下进行蒸馏。

[0099] 或者,可通过用与水互不混溶的有机溶剂如甲基异丁基酮提取含树脂的混合物,从而从水溶液中分离有机硅树脂。可在没有进一步分离或纯化的情况下使用该有机硅树脂,或者可通过常规的蒸发方法将树脂与大多数溶剂分离。

[0100] 根据第二个实施方案,有机硅树脂包含通式为 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1bO_{(3-b)/2}$ (I) 的二甲硅氧烷单元,和具有颗粒形状的硅氧烷单元,其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基; a 为 0、1 或 2;和 b 为 0、1、2 或 3。用 R^1 表示的烷基和取代的烷基如上所描述和例举。

[0101] 第二个实施方案的有机硅树脂包含通式 (I) 的二甲硅氧烷单元和具有颗粒形式

的硅氧烷单元。该有机硅树脂典型地包含至少 1mol% 的通式 (I) 的二甲硅氧烷单元。例如, 该有机硅树脂典型地包含 1-99mol%, 或者 10-70mol%, 或者 20-50mol% 的通式 (I) 的二甲硅氧烷单元。

[0102] 除了通式 (I) 的二甲硅氧烷单元, 第二个实施方案的有机硅树脂典型地包含至多 99mol% 的具有颗粒形式的硅氧烷单元。例如, 该有机硅树脂典型地含有 0.0001-99mol%, 或者 1-80mol%, 或者 10-50mol% 的具有颗粒形式的硅氧烷单元。颗粒的组成和性能以下描述在制备有机硅树脂的方法中。

[0103] 除了通式 (I) 的单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元, 第二个实施方案的有机硅树脂可以含有至多 98.9mol%, 或者至多 90mol%, 或者至多 60mol% 的其他硅氧烷单元 (即不具有颗粒形式的硅氧烷单元)。其他硅氧烷单元的实例包括但不限于选自以下通式的单元 $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$, 其中 R^1 如上所描述和例举。

[0104] 第二个实施方案的有机硅树脂的实例包括但不限于具有以下通式的树脂: $(O_{2/2}MeSiSiMeO_{3/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.9}$, $(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.2}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.15}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.65}$, $(O_{1/2}Me_2SiSiO_{3/2})_{0.25}(SiO_{4/2})_{0.5}(MePhSiO_{2/2})_{0.25}$, $(O_{2/2}EtSiSiEtO_{1/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.15}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(PhSiO_{3/2})_{0.5}(SiO_{4/2})_{0.2}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.6}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.5}(Me_2SiO_{2/2})_{0.5}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(Me_2SiO_{2/2})_{0.4}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.7}(Me_2SiO_{2/2})_{0.3}$, $(O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_{0.75}(PhSiO_{3/2})_{0.25}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.25}$, $(O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_{0.5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.2}$, $(O_{2/2}EtSiSiMeO_{2/2})_{0.8}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.15}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.8}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.5}$, $(O_{2/2}MeSiSiEtO_{2/2})_{0.25}(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.05}$, $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.25}$, $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.5}$, $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.8}$, 和 $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.4}$, 其中 Me 为甲基, Et 为乙基, Ph 为苯基, 树脂含有颗粒形式的硅氧烷单元, 和括号外的数字下标表示摩尔分数。而且, 在前述通式中, 没有规定单元顺序。

[0105] 可以通过如下制备第二个实施方案的有机硅树脂, (i) 在有机溶剂存在下使通式为 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的至少一种卤代二硅烷和任选的通式为 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的至少一种卤代硅烷与通式为 R^4OH 的至少一种醇反应, 产生醇解产物, 其中每个 R^1 独立地为 -H、烷基或取代的烷基, R^4 为烷基或环烷基, Z 为卤素, $a = 0, 1$ 或 2 , 和 $b = 0, 1, 2$ 或 3 ; (ii) 在 $0-40^\circ C$ 的温度下, 在硅氧烷颗粒的存在下使该醇解产物与水反应, 产生水解物; 和 (iii) 加热该水解物, 产生树脂。

[0106] 制备第二个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (i) 如上面制备第一个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (i) 所描述。

[0107] 在制备第二个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (ii) 中, 在 $0-40^\circ C$ 的温度下, 在硅氧烷颗粒的存在下使该醇解产物与水反应, 产生水解物。

[0108] 本发明方法的硅氧烷颗粒可以是包含硅氧烷单元的任何颗粒。硅氧烷单元可以用以下通式表示: $R^1_2SiO_{1/2}$ 单元 (M 单元)、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 单元 (D 单元)、 $R^1SiO_{3/2}$ 单元 (T 单元) 和 $SiO_{4/2}$ 单元 (Q 单元), 其中 R^1 如上所述和例举。

[0109] 该硅氧烷颗粒的中值粒度 (基于质量) 典型地为 $0.001-500 \mu m$, 或者 $0.01-100 \mu m$ 。

[0110] 尽管对硅氧烷颗粒的形状没有要求,但优选球形颗粒,因为与其他形状的颗粒相比,它们通常使硅氧烷组合物的粘度较小增加。

[0111] 硅氧烷颗粒的实例包括但不限于包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的二氧化硅颗粒如胶态二氧化硅、分散的煅烧(锻制)二氧化硅、沉淀二氧化硅和凝聚二氧化硅;包含 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元的有机硅树脂颗粒如包含 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元的颗粒、包含 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 单元的颗粒和包含 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的颗粒;和包含 $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的硅氧烷弹性体颗粒如包含聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷)和聚(氢-甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷)的交联产物的颗粒;其中 R^1 如上所述和例举。

[0112] 硅氧烷颗粒也可以是通式为 $(\text{M}^{+a}\text{O}_{a/2})_x(\text{SiO}_{4/2})_y$ 的金属多硅酸盐,其中 M 为具有电荷 +a 金属阳离子,其中 a 为 1-7 的整数, x 的值为大于 0 到 0.01, y 的值为 0.99- 小于 1, 和 $x+y = 1$ 。金属的实例包括但不限于碱金属如钠和钾;碱土金属如铍、镁和钙;过渡金属如铁、锌、铬和锆;和铝。金属多硅酸盐的实例包括通式为 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.01}(\text{SiO}_2)_{0.99}$ 的多硅酸盐。

[0113] 硅氧烷颗粒也可以是处理过的硅氧烷颗粒,其通过用有机硅化合物处理上述颗粒的表面而制备。有机硅化合物可以是典型地用于处理二氧化硅填料的任何有机硅化合物。有机硅化合物的实例包括但不限于有机氯代硅烷如甲基三氯代硅烷、二甲基二氯代硅烷和三甲基单氯代硅烷;有机基硅氧烷如羟基封端的二甲基硅氧烷低聚体、六甲基二硅氧烷和四甲基二乙基二硅氧烷;有机基硅氮烷如六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷;和有机基烷氧基硅烷如甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0114] 本发明方法的硅氧烷颗粒可以包含单一类型的硅氧烷颗粒或下列性能中的至少一种不同的两种或更多种不同类型的硅氧烷颗粒,所述性能为组成、表面积、表面处理、粒度和颗粒形状。

[0115] 制备有机硅树脂颗粒和硅氧烷弹性体颗粒的方法是本领域众所周知的。例如,可以通过在含水的碱性介质中水解-缩合烷氧基硅烷来制备有机硅树脂颗粒,如美国专利号 No. 5, 801, 262 和美国专利号 No. 6, 376, 078 中所列举的。可以通过喷雾干燥并固化可固化的有机基聚硅氧烷组合物,如日本专利申请号 No. 59096122 所描述;喷涂-干燥可固化有机基聚硅氧烷组合物水乳液,如美国专利号 No. 4, 761, 454 所公开;固化液体硅橡胶微悬浮液的乳液,如美国专利号 No. 5, 371, 139 所公开;或将交联的硅橡胶弹性体磨成粉,来制备硅氧烷弹性体颗粒。

[0116] 典型地通过添加醇解产物到水和硅氧烷颗粒的混合物中,结合醇解产物与水。反向添加,即添加水到醇解产物中也是可以的。然而,反向添加可能导致形成主要的凝胶。

[0117] 对于配有有效的搅拌设备的 1000mL 的反应容器来说,醇解产物添加到水和硅氧烷颗粒的混合物中的速度典型地为 2ml/min-100ml/min。当添加速度太慢时,反应时间不必要地延长。当添加速度太快时,反应混合物可能形成凝胶。

[0118] 反应温度、反应时间和反应混合物中水的浓度如制备第一个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (ii) 所描述。

[0119] 基于反应混合物的总重量,在反应混合物中硅氧烷颗粒的浓度典型地为 0.0001-99% (w/w), 或者 1-80% (w/w), 或者 10-50% (w/w)。

[0120] 制备第二个实施方案的有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 如上面制备第一个实施

方案的有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 所描述。此外,如上面第一个实施方案的有机硅树脂所描述,可以从反应混合物中回收第二个实施方案的有机硅树脂。

[0121] 可固化的硅氧烷组合物的组分 (A) 可以包括单一有机硅树脂或包含两种或更多种不同有机硅树脂的混合物,其中的每种如上所述。

[0122] 基于可固化硅氧烷组合物的总重量,组分 (A) 的浓度典型地为 0.01–99.99% (w/w),或者 20–99% (w/w),或者 30–95% (w/w),或者 50–80% (w/w)。

[0123] 硅氧烷组合物的组分 (B) 为至少一种有机溶剂。有机溶剂可以是不与有机硅树脂或任何任选的成分(例如,交联剂)反应且与有机硅树脂混溶的任何质子、非质子或偶极非质子有机溶剂。

[0124] 有机溶剂的实例包括但不限于:醇如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇和环己醇;饱和脂族烃如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环族烃如环戊烷和环己烷;芳族烃如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯;环醚如四氢呋喃(THF)和二噁烷;酮如甲基异丁基酮(MIBK);卤代烷烃如三氯乙烷;和卤代芳族烃如溴苯和氯苯。组分(B)可以是单一有机溶剂或包含两种或更多种不同有机溶剂的混合物,其中的每种如上所定义。

[0125] 基于可固化的硅氧烷组合物的总重量计,组分(B)的浓度典型地为 0.01–99.9 重量%,或者 40–95 重量%,或者 60–90 重量%。

[0126] 可固化的硅氧烷组合物可包含另外的成分,条件是如下所述各成分不妨碍有机硅树脂形成固化的有机硅树脂。另外的成分的实例包括但不限于粘合促进剂、染料、颜料、抗氧化剂、热稳定剂、UV 稳定剂、阻燃剂、流动控制添加剂、交联剂和缩合催化剂。

[0127] 可固化硅氧烷组合物可进一步包含交联剂和/或缩合催化剂。交联剂可以具有通式 $R^3_qSiX_{4-q}$,其中 R^3 为 C_1 – C_8 烷基,X 为可水解基团,和 q 为 0 或 1。用 R^3 表示的烷基如上所述和例举。

[0128] 此处使用的术语“可水解基团”是指在催化剂不存在的情况下、从室温($\sim 23 \pm 2^\circ C$)到 $100^\circ C$ 的任何温度下、在数分钟内例如 30 分钟内与硅键合的基团与水反应形成硅烷醇(Si-OH)基。用 X 表示的可水解基团的实例包括但不限于 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^3$ 、 $-OCH_2CH_2OR^4$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 和 $-ONH_2$,其中 R^3 和 R^4 如上所述和例举。

[0129] 交联剂的实例包括但不限于烷氧基硅烷如 $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 和 $Si(OC_3H_7)_4$;有机基乙酰氧基硅烷如 $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$ 和 $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$;有机基亚氨基氧基硅烷如 $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 、 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 和 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$;有机基乙酰胺基硅烷如 $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 和 $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$;氨基硅烷如 $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$ 和 $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$;和有机基氨基氧基硅烷。

[0130] 交联剂可以为单一的硅烷或两种或更多种不同硅烷的混合物,其中的每种如上所

述。而且,制备三官能和四官能的硅烷的方法是本领域众所周知的;许多这些硅烷可商购。

[0131] 若存在的话,交联剂在硅氧烷组合物内的浓度为足以固化(交联)有机硅树脂。交联剂的确切用量取决于所需的固化程度,其通常随交联剂内与硅键合的可水解基团的摩尔数与有机硅树脂内与硅键合的羟基的摩尔数之比增加而增加。典型地,交联剂的浓度足以提供 0.2-4 摩尔与硅键合的可水解基团/摩尔在有机硅树脂内与硅键合的羟基。可通过常规试验容易地测定交联剂的最佳量。

[0132] 如上所述,硅氧烷组合物可进一步包含至少一种缩合催化剂。缩合催化剂可以是典型地用于促进与硅键合的羟基(硅烷醇基)缩合形成 Si-O-Si 键的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于胺;和铅、锡、锌和铁与羧酸的络合物。特别地,缩合催化剂可选自锡(II)和锡(IV)化合物如二月桂酸锡、二辛酸锡和四丁锡;和钛化合物如四丁醇钛。

[0133] 基于有机硅树脂的总重量,缩合催化剂的浓度典型地为 0.1-10% (w/w),或者 0.5-5% (w/w),或者 1-3% (w/w)。

[0134] 当如上所述硅氧烷组合物含有缩合催化剂时,组合物典型地为两部分组合物,其中有机硅树脂和缩合催化剂在分开的部分内。

[0135] 包含热固性聚合物的可固化组合物可进一步包含碳纳米材料,所述碳纳米材料如上所述和列举。若存在的话,基于热固性聚合物的总重量,碳纳米材料的浓度典型地为 0.0001-99% (w/w),或者 0.001-50% (w/w),或者 0.01-25% (w/w),或者 0.1-10% (w/w),或者 1-5% (w/w)。

[0136] 可以使用常规的涂布技术如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出或筛网印刷,将包含热固性聚合物的可固化组合物涂布在隔离衬垫上。组合物的量足以在如下所述的方法的步骤(ii)中固化聚合物后,形成厚度为 0.01-1000 μm 的第一聚合物层。

[0137] 在先前形成第一聚合物层的方法的步骤(ii)中,使涂布的隔离衬垫中的热固性聚合物固化。可使用各种方法固化热固性聚合物,包括使聚合物暴露于室温、高温、水分或辐射,这取决于用于涂布隔离衬垫的可固化组合物的类型。

[0138] 当用于涂布隔离衬垫的可固化组合物为可固化硅氧烷组合物,所述可固化硅氧烷组合物包含(A)至少一种含通式(I)的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂和(B)有机溶剂时,可通过在足以固化有机硅树脂的温度下加热涂层来固化涂布的隔离衬垫中的有机硅树脂。例如,可典型地通过在 50-250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下将涂层加热 1-50 小时的时段来固化有机硅树脂。当可缩合固化硅氧烷组合物包含缩合催化剂时,可典型地在较低温度,例如室温($\sim 23\pm 2^{\circ}\text{C}$)到 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下固化该有机硅树脂。

[0139] 可在大气压或亚大气压下固化该有机硅树脂。例如,当涂层没有封闭在两个隔离衬垫之间时,典型地在大气压下在空气中固化有机硅树脂。或者,如下所述,当涂层封闭在第一和第二隔离衬垫之间时,典型地在减压下固化该有机硅树脂。例如,可在 1,000-20,000Pa,或者 1,000-5,000Pa 的压力下加热有机硅树脂。可使用常规的真空袋法,在减压下固化有机硅树脂。在典型的工艺中,在涂布的隔离衬垫上施加吸胶材料(例如聚酯),在吸胶材料上施加有微孔纸(例如,尼龙,聚酯),在有微孔纸上施加配有真空喷嘴的真空袋膜(例如尼龙),用胶带密封该组件,施加真空(例如 1,000Pa)到密封的组件上,和视需要如上所述加热该抽真空的组件。

[0140] 形成第一聚合物层的方法(其中该层包含热固性聚合物)可在步骤(i)之后和

步骤 (ii) 之前进一步包括,将第二隔离衬垫施加到第一步的涂布的隔离衬垫上形成组件,并压缩该组件。可压缩该组件,以除去过量的组合物和 / 或夹带的空气,并降低涂层的厚度。可使用常规的设备如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层压调辊,压缩该组件。典型地,在 1,000Pa-10MPa 的压力和从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 到 50°C 的温度下压缩该组件。

[0141] 形成第一聚合物层的方法 (其中该层包含热固性聚合物) 可进一步包括重复步骤 (i) 和 (ii) 以增加聚合物层的厚度,条件是每个涂布步骤使用相同的可固化组合物。

[0142] 当第一聚合物层包含热塑性聚合物和纤维增强剂时,可通过如下形成聚合物层 (a) 在包含流态热塑性聚合物的组合物中浸渍纤维增强剂和 (b) 将浸渍的纤维增强剂中的热塑性聚合物转化成固态。

[0143] 在先前形成第一聚合物层的方法的步骤 (a) 中,在包含流态热塑性聚合物的组合物内浸渍纤维增强剂。

[0144] 可使用各种方法,在包含流态热塑性聚合物的组合物内浸渍纤维增强剂。例如,根据第一方法,可通过 (i) 施加包含流态热塑性聚合物组合物到隔离衬垫上以形成膜;(ii) 在膜内包埋纤维增强剂;和 (iii) 施加组合物到包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂。

[0145] 在先前浸渍纤维增强剂的方法的步骤 (i) 中,将包含流态热塑性聚合物的组合物施加到隔离衬垫上以形成膜。隔离衬垫和组合物如上所述和例举。可使用常规的涂布技术如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出或筛网印刷,将组合物施加到隔离衬垫上。施加组合物的量为足以包埋步骤 (ii) 中的纤维增强剂,如下所述。

[0146] 在步骤 (ii) 中,将纤维增强剂包埋在膜内。纤维增强剂如上所述和例举。可通过简单地将增强剂置于膜上并允许膜的组合物饱和增强剂,从而将纤维增强剂包埋在膜内。

[0147] 在步骤 (iii) 中,将包含流态热塑性聚合物的组合物施加到包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂。可使用常规的方法,如以上针对步骤 (i) 所述的方法,将组合物施加到包埋的纤维增强剂上。

[0148] 浸渍纤维增强剂的第一方法可进一步包括步骤 (iv) 施加第二隔离衬垫到浸渍的纤维增强剂上,形成组件;和 (v) 压缩该组件。而且,第一方法可进一步包括在步骤 (ii) 之后和步骤 (iii) 之前使包埋的纤维增强剂脱气,和 / 或在步骤 (iii) 之后和步骤 (iv) 之前使浸渍的纤维增强剂脱气。

[0149] 可压缩该组件,以除去过量的组合物和 / 或夹带的空气,并降低浸渍的纤维增强剂的厚度。可使用常规的设备如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层压调辊,压缩该组件。典型地,在 1,000Pa-10MPa 的压力和从室温到 200°C 的温度下压缩该组件。

[0150] 可通过使包埋的纤维增强剂或浸渍的纤维增强剂在真空中在足以保持热塑性聚合物流态的温度下使其脱气。

[0151] 或者,根据第二方法,可通过 (i) 在隔离衬垫上沉积纤维增强剂;(ii) 在包含流态热塑性聚合物的组合物内包埋纤维增强剂;和 (iii) 施加组合物到包埋的纤维增强剂上以形成浸渍的纤维增强剂,从而在包含流态热塑性聚合物的组合物内浸渍纤维增强剂。第二种方法可进一步包括步骤 (iv) 施加第二隔离衬垫到浸渍的纤维增强剂上,形成组件;和 (v) 压缩该组件。在第二方法中,步骤 (iii)-(v) 与以上针对在包含流态热塑性聚合物的组合物内浸渍纤维增强剂的第一方法所述的一样。而且,第二方法可进一步包括在步骤 (ii)

之后和步骤 (iii) 之前使包埋的纤维增强剂脱气,和 / 或在步骤 (iii) 之后和步骤 (iv) 之前使浸渍的纤维增强剂脱气。

[0152] 在先前浸渍纤维增强剂的方法的步骤 (ii) 中,在包含流态热塑性聚合物的组合物内包埋纤维增强剂。可通过简单地用组合物覆盖增强剂,和允许该组合物饱和增强剂,从而在组合物内包埋纤维增强剂。

[0153] 此外,当纤维增强剂为织造或非织造织物时,可通过使之穿过包含流态热塑性聚合物的组合物,从而在该组合物内浸渍增强剂。织物典型地以 1-1,000cm/min 的速度穿过该组合物。

[0154] 在先前形成第一聚合物层的方法的步骤 (b) 中,将浸渍的纤维增强剂中的热塑性聚合物转化成固态。当用于涂布隔离衬垫的组合物包含熔融态热塑性聚合物时,可通过使聚合物冷却到液-固转变温度 (T_g 或 T_m) 以下,例如室温,将热塑性聚合物转化成固态。当用于涂布隔离衬垫的组合物包含热塑性聚合物和有机溶剂时,可以通过去除至少一部分溶剂,将热塑性聚合物转化成固态。可以通过使溶剂在室温下蒸发或通过将涂层加热到中等温度,例如在聚合物的固-液转变温度以下,去除有机溶剂。

[0155] 形成第一聚合物层的方法(其中该层含有包含流态热塑性树脂的组合物和纤维增强剂)可进一步包括重复步骤 (a) 和 (b) 以增加聚合物层的厚度,条件是每次浸渍使用相同的组合物。

[0156] 当第一聚合物层包含热固性聚合物和纤维增强剂时,可通过 (a') 在包含热固性聚合物的可固化组合物内浸渍纤维增强剂;和 (b') 固化浸渍的纤维增强剂中的热固性聚合物,从而形成该聚合物层。

[0157] 在先前形成第一聚合物层的方法的步骤 (a') 中,在包含热固性聚合物的可固化组合物内浸渍纤维增强剂。纤维增强剂和组合物如上所述和例举。可使用以上针对在包含热塑性聚合物的组合物内浸渍纤维增强剂所述的方法,在可固化组合物内浸渍纤维增强剂。

[0158] 在先前形成第一聚合物层的方法的步骤 (b') 中,固化浸渍的纤维增强剂中的热固性聚合物。可使用各种方法固化热固性聚合物,包括使浸渍纤维增强剂暴露于室温或高温、水分或辐射,这取决于用于浸渍纤维增强剂的可固化组合物的类型。

[0159] 当用于浸渍纤维增强剂的可固化组合物为可固化硅氧烷组合物,所述可固化硅氧烷组合物包含 (A) 至少一种含通式 (I) 的二甲硅氧烷单元的有机硅树脂和 (B) 有机溶剂时,可通过在足以固化有机硅树脂的温度下加热浸渍的纤维增强剂来固化有机硅树脂。例如,可典型地通过在 50-250°C 的温度下将浸渍的纤维增强剂加热 1-50 小时的时间段来固化有机硅树脂。当可缩合固化硅氧烷组合物包含缩合催化剂时,可典型地在较低温度,例如室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 到 200°C 的温度下固化该有机硅树脂。

[0160] 可在大气或亚大气压下固化浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂,这取决于如上所述的可在可缩合固化的硅氧烷组合物内浸渍的纤维增强剂所使用的方法。例如,当涂层没有封闭在两个隔离衬垫之间时,典型地在大气压下在空气中固化有机硅树脂。或者,当涂层封闭在第一和第二隔离衬垫之间时,典型地在减压下固化该有机硅树脂。例如,可在 1,000-20,000Pa,或者 1,000-5,000Pa 的压力下加热有机硅树脂。可使用常规的真空袋法,在减压下固化有机硅树脂。在典型的工艺中,在涂布的隔离衬垫上施加吸胶材料(例如聚

酯),在吸胶材料上施加有微孔纸(例如,尼龙,聚酯),在有微孔纸上施加配有真空喷嘴的真空袋膜(例如尼龙),用胶带密封该组件,施加真空(例如 1,000Pa)到密封的组件上,和视需要如上所述加热该抽真空的组件。

[0161] 制备第一聚合物层的方法(其中该层包含热固性聚合物和纤维增强剂)可进一步包括重复步骤(a')和(b')以增加聚合物层的厚度,条件是每次浸渍使用相同的可固化组合物。

[0162] 在制备增强的有机硅树脂膜的方法的第二步中,至少一种另外的聚合物层形成在第一聚合物层上。每个另外的聚合物层可以如形成第一聚合物层的方法中的描述形成,除非每个另外的聚合物层直接形成在存在的聚合物层上而不是隔离衬垫上。

[0163] 当第一聚合物层形成在隔离衬垫上时,制备增强的有机硅树脂膜的方法进一步包括从隔离衬垫分离第一聚合物层。第一聚合物层可在至少一种另外的聚合物层形成之前或之后从隔离衬垫分离。此外,可通过机械方式将第一聚合物层从隔离衬垫剥离开,从而将该层从隔离衬垫分离。当第一聚合物层形成在两个隔离衬垫之间时,制备增强的有机硅树脂膜的方法进一步包括在至少一种另外的聚合物层形成在第一聚合物层上之前,将第一聚合物层从隔离衬垫中的至少一个分离。

[0164] 本发明的增强的有机硅树脂膜典型地包含 1-99% (w/w),或者 10-95% (w/w),或者 30-95% (w/w),或者 50-95% (w/w) 的固化的有机硅树脂。而且,增强的有机硅树脂膜厚度典型地为 1-3000 μm ,或者 15-500 μm ,或者 15-300 μm ,或者 20-150 μm ,或者 30-125 μm 。

[0165] 增强的有机硅树脂膜的挠性典型地使得该膜可在直径小于或等于 3.2mm 的圆柱形钢轴上完全弯曲而没有龟裂,其中根据 ASTM 标准 D522-93a,方法 B 测定所述挠性。

[0166] 增强的有机硅树脂膜具有低的线性热膨胀系数(CTE)、高的拉伸强度、高的模量和高的抗热致裂纹性。例如,在从室温($\sim 23\pm 2^\circ\text{C}$)到 200°C 的温度下,该膜的 CTE 典型地为 0-80 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$,或者 0-20 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$,或者 2-10 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。而且,该膜在 25°C 下的拉伸强度典型地为 5-200MPa,或者 20-200MPa,或者 50-200MPa。此外,增强的有机硅树脂膜在 25°C 下的杨氏模量典型地为 0.5-10GPa,或者 1-6GPa,或者 3-5GPa。

[0167] 增强的有机硅树脂膜的透明度取决于许多因素,如固化的有机硅树脂的组成、膜的厚度以及增强剂的类型和浓度。增强的有机硅树脂膜在电磁光谱的可见区域内的透明度(%透光率)典型地为至少 5%,或者至少 10%,或者至少 15%,或者至少 20%。

[0168] 本发明的增强的有机硅树脂膜可用于要求膜具有高热稳定性、柔性、机械强度和透明度的应用上。例如,该有机硅树脂膜可以用作挠性显示器、太阳能电池、挠性电子板、触摸屏、防火壁纸和抗冲击窗户的一体组件。该膜还用于透明或不透明电极的合适基底。

实施例

[0169] 列出下述实施例,以便更好地阐述本发明的增强的有机硅树脂膜和方法,但不视为限制本发明,本发明范围由所附权利要求书来描绘。除非另有说明,在实施例中报道的所有份和百分数以重量计。在实施例中使用以下方法和材料:

[0170] 由 Pyrograf Products, Inc. (Cedarville, Ohio) 出售的 **Pyrograf®**-III 等级的 HHT-19 碳纳米纤维是直径为 100-200nm 并且长度为 30,000-100,000nm 的热处理过的(至多 3000°C) 碳纳米纤维。

[0171] 二硅烷组分 A 是通过精馏在制备甲基氯代硅烷的直接方法中产生的残渣而获得的氯代二硅烷物流。基于总重量,该组分含有 $\text{Me}_4\text{Cl}_2\text{Si}_2$, 1.63% ; $\text{Me}_3\text{Cl}_3\text{Si}_2$, 33.7% 和 $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$, 63.75%。

[0172] 由 SDC Technologies, Inc. (Anaheim, CA) 出售的 SDC MP101Crystal Coat Resin 是含有 31% (w/w) 有机硅树脂的在甲醇、2-丙醇、水和乙酸 (~1-2%) 的混合物中形成的溶液,所述有机硅树脂基本由 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成。

[0173] 玻璃织物是通过在 575 °C 下加热具有平纹组织且厚度为 37.5 μm 的 106 型电玻璃织物 6 小时从而制备的热处理过的玻璃织物。未处理过的玻璃织物获自 JPS Glass (Slater, SC)。

[0174] 实施例 1

[0175] 这一实施例说明了制备化学氧化的碳纳米纤维。在配有冷凝器、温度计、Teflon 涂布的磁搅拌棒和控温器的 500mL 三颈烧瓶内按序结合 Pyrograf® -III 碳纳米纤维 (2.0g)、12.5mL 浓硝酸和 37.5mL 浓硫酸。加热混合物到 80 °C 并保持在这一温度下 3 小时。然后将烧瓶置于在 1 加仑桶内的干冰层上,冷却该混合物。将该混合物倾倒在含有尼龙膜 (0.8 μm) 的布氏漏斗内,并通过真空过滤收集碳纳米纤维。残留在膜上的碳纳米纤维用去离子水洗涤数次,直到滤液的 pH 等于洗涤水的 pH。在最后的洗涤之后,在继续施加真空的情况下,将碳纳米纤维保持在料斗内另外 15 分钟。然后将承载在过滤器膜上的纳米纤维置于 100 °C 内的烘箱内 1 小时。从过滤器膜上取出碳纳米纤维,并在干燥密封的玻璃罐内储存。

[0176] 实施例 2

[0177] 将二硅烷组分 A (15g) 与 28.6g PhSiCl_3 、120g 甲基异丁基酮和 19.48g 无水甲醇混合。允许反应产生的 HCl 从烧瓶的开口逃逸出。将液体混合物置于密封瓶中,在冰水浴中骤冷,然后转移到安装在配有搅拌器和温度计的三颈圆底烧瓶顶部的滴液漏斗中。将去离子水 (120g) 置于烧瓶内并用外部冰水浴冷却到 2-4 °C。在 10 分钟的时间段内,将滴液漏斗内的混合物连续加入到骤冷的去离子水中,在此期间混合物的温度升高 3-5 °C。在添加完之后,在冰浴内搅拌该混合物 1 小时。然后用水浴加热该烧瓶到 50-75 °C,并在该温度下保持 1 小时。允许混合物冷却到室温,然后用 10g NaCl 在 200mL 水内的溶液洗涤 4 次。在每一次洗涤之后,弃掉水相。分离有机相、离心并过滤。有机相的有机硅树脂含量为 21.25% (w/w)。

[0178] 实施例 3

[0179] 在玻璃小瓶内混合实施例 1 的氧化纳米碳纤维 (0.011g) 和 26g 实施例 2 制备的有机硅树脂。将该小瓶置于超声浴内 30 分钟。然后在 2000rpm 下对所述混合物进行离心 30 分钟。浮在表层的硅氧烷组合物用于制备增强的有机硅树脂膜,如下所述。

[0180] 实施例 4

[0181] 通过在约 5cm/s 的速度下使玻璃织物穿过组合物,用实施例 3 的硅氧烷组合物浸渍该织物 (38.1cmx8.9cm)。在通风厨内将浸渍的织物在室温下垂直悬挂 2 小时,然后在空气循环箱内,根据下述循环将其固化: 50 °C, 2 小时; 以 2.5 °C / 分从 50 °C 到 150 °C, 150 °C 0.5 小时。关闭烘箱并允许增强的有机硅树脂膜冷却到室温。

[0182] 然后用硅氧烷组合物浸渍该膜,所述硅氧烷组合物通过用 2-丙醇将 MP 101

Crystal Coat Resin 稀释到 10.35% (w/w) 的树脂制备。在通风橱内将浸渍的织物在室温下垂直悬挂整夜,然后在空气循环箱内,根据下述循环将其固化:以 1°C / 分从室温到 75°C, 75°C 1 小时;以 1°C / 分从 75°C 到 100°C, 100°C 1 小时,以 1°C / 分从 100°C 到 125°C, 125°C 1 小时;表 1 中显示出三层增强的有机硅树脂膜的机械性能。

[0183] 实施例 5

[0184] 将二硅烷组分 A (50g) 与 31g MeSiCl₃、300g 甲基异丁基酮和 80ml 无水甲醇混合。允许反应产生的 HCl 从烧瓶的开口逃逸出。将液体混合物置于密封瓶中,在冰水浴中骤冷,然后转移到安装在配有搅拌器和温度计的三颈圆底烧瓶顶部的滴液漏斗中。将去离子水 (250g) 置于烧瓶内并用外部冰水浴冷却到 2-4°C。在 10 分钟的时间段内,将滴液漏斗内的混合物连续加入到骤冷的去离子水中,在此期间混合物的温度升高 3-5°C。在添加完之后,在冰浴内搅拌该混合物 1 小时。然后用水浴加热该烧瓶到 50-75°C,并在该温度下保持 1 小时。允许混合物冷却到室温,然后用 10g NaCl 在 200mL 水内的溶液洗涤 4 次。在每一次洗涤之后,弃掉水相。分离有机相、离心并过滤。有机相的有机硅树脂含量为 13.70% (w/w)。然后在 80°C 和 5mmHg (667Pa) 的压力下浓缩有机相,产生含 27.40% (w/w) 有机硅树脂的溶液。

[0185] 实施例 6

[0186] 在玻璃小瓶内混合实施例 1 的氧化纳米碳纤维 (0.011g) 和 26g 实施例 5 制备的有机硅树脂。将该小瓶置于超声浴内 30 分钟。然后在 2000rpm 下对所述混合物进行离心 30 分钟。浮在表层的硅氧烷组合物用于制备增强的有机硅树脂膜,如下所述。

[0187] 实施例 7

[0188] 根据实施例 4 的方法制备增强的有机硅树脂膜,除了用实施例 6 的硅氧烷组合物代替实施例 3 的硅氧烷组合物。表 1 中显示出该增强的有机树脂膜的机械性能。

[0189] 表 1

[0190]

实施例	厚度 (mm)	拉伸强度 (MPa), 经向	杨氏模量 (GPa), 经向	断裂应变 (%), 经向
4	0.032	82.2	5.01	3.57
7	0.040	91.1	2.84	4.94