



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101120054 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200680005133. 1

C08L 83/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 02. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1232057 A, 1999. 10. 20, 全文.

60/653, 305 2005. 02. 16 US

US 20030175533 A1, 2003. 09. 18, 权利要求书、说明书 [0010] 段、实施例 1、说明书 [0008]

(85) PCT 申请进入国家阶段日

段、实施例 2.

2007. 08. 16

WO 2003104329 A1, 2003. 12. 18, 权利要求书、应用例 1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2006/003535 2006. 02. 01

审查员 梁爽

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/088645 EN 2006. 08. 24

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

专利权人 陶氏康宁东丽株式会社

(72) 发明人 D·柏利 D·E·凯特索里斯

M·苏托 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.

B32B 25/20 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

增强的有机硅树脂膜及其制备方法

(57) 摘要

一种制备增强的有机硅树脂膜的方法, 该方法包括下述步骤: 在含有机硅树脂的可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂; 和固化浸渍的纤维增强剂的可缩合固化的有机硅组合物中的有机硅树脂; 其中增强的有机硅树脂膜包含 10-99% (w/w) 固化的有机硅树脂和膜的厚度为 15-500 微米; 和根据该方法制备的增强的有机硅树脂膜。

1. 一种制备增强的有机硅树脂膜的方法,该方法包括下述步骤:

在含有有机硅树脂的可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂;和

固化浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂;其中增强的有机硅树脂膜包含 10-99% (w/w) 的固化的有机硅树脂和膜的厚度为 15-500 微米且增强的有机硅树脂膜具有挠性使得该膜可在直径小于或等于 3.2mm 的圆柱形钢心轴上弯曲且没有龟裂,其中根据 ASTM 标准 D522-93a 的方法 B 测定挠性。

2. 权利要求 1 的方法,其中可缩合固化的有机硅组合物包含通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 是 R^1 、-H、-OH 或可水解基团, w 为 0-0.8, x 为 0-0.6, y 为 0-0.99, z 为 0-0.35, $w+x+y+z = 1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 为 0.2-0.99,和 $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0-0.8,条件是当 y 为 0 时, $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0.05-0.8,和该有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团。

3. 权利要求 1 的方法,其中可缩合固化的有机硅组合物包含:(A) 在水、缩合催化剂和有机溶剂存在下通过使选自 (i) 通式 $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II) 的有机硅树脂和 (ii) (i) 的可水解前体中的有机硅化合物与通式为 $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5$ (III) 的硅橡胶反应形成可溶性反应产物而制备的橡胶改性的有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, R^4 是 R^1 、-OH 或可水解基团, R^5 是 R^1 或可水解基团, m 为 2-1000, w 为 0-0.8, x 为 0-0.6, y 为 0-0.99, z 为 0-0.35, $w+x+y+z = 1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 为 0.2-0.99,和 $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0-0.8,条件是当 y 为 0 时, $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0.05-0.8,和有机硅树脂 (II) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团,硅橡胶 (III) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的可水解基团,和硅橡胶 (III) 内与硅键合的可水解基团与有机硅树脂 (II) 内与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔比为 0.01-1.5;和 (B) 缩合催化剂。

4. 权利要求 1 的方法,其中浸渍纤维增强剂的步骤包括 (i) 施加可缩合固化的有机硅组合物到隔离衬垫上,形成有机硅膜;(ii) 在该膜内包埋纤维增强剂;(iii) 使包埋的纤维增强剂脱气;和 (iv) 施加所述有机硅组合物到脱气的包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂。

5. 权利要求 1 的方法,其中浸渍纤维增强剂的步骤包括:(i) 在第一隔离衬垫上沉积纤维增强剂;(ii) 在可缩合固化的有机硅组合物内包埋纤维增强剂;(iii) 使包埋的纤维增强剂脱气;和 (iv) 施加所述有机硅组合物到脱气的包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂。

6. 权利要求 1 的方法,其中纤维增强剂是织造织物或非织造织物,和浸渍纤维增强剂的步骤包括使织物穿过可缩合固化的有机硅组合物。

7. 通过权利要求 1 的方法制备的增强的有机硅树脂膜。

8. 权利要求 1 的方法,还包括在至少一部分增强的有机硅树脂膜上形成涂层。

9. 通过权利要求 8 的方法制备的增强的有机硅树脂膜。

增强的有机硅树脂膜及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 无

发明领域

[0003] 本发明涉及一种制备增强的有机硅树脂膜的方法,和更特别地,涉及一种方法,该方法包括在含有有机硅树脂的可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂,和固化该浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂。本发明还涉及通过本发明的方法制备的增强的有机硅树脂膜。

[0004] 发明背景

[0005] 可利用有机硅树脂独特的性能结合而将其用于各种应用中,其中所述性能包括高的热稳定性、良好的耐湿性、优良的挠性、高的耐氧性、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、器具和航空工业中广泛用作保护或介电涂层。

[0006] 尽管可使用有机硅树脂涂层来保护、绝缘或粘结各种基底,但独立式有机硅树脂膜因其低的撕裂强度、高的脆度、低的玻璃化转变温度和高的热膨胀系数导致具有受局限的应用。因此,需要具有改进的机械和热性能 of 独立式有机硅树脂膜。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及一种制备增强的有机硅树脂膜的方法,该方法包括下述步骤:

[0009] 在含有有机硅树脂的可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂;和

[0010] 固化浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂;其中增强的有机硅树脂膜包含 10-99% (w/w) 的固化的有机硅树脂和膜的厚度为 15-500 微米。

[0011] 本发明还涉及根据前述方法制备的增强的有机硅树脂膜。

[0012] 与由相同的有机硅组合物制备的未增强的有机硅树脂膜相比,本发明的增强的有机硅树脂膜具有低的热膨胀系数、高的拉伸强度和高的模量。此外,尽管增强和未增强的有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度,但增强膜在相应于玻璃化转变的温度范围内显示出小得多的模量变化。

[0013] 本发明的增强的有机硅树脂膜可用于要求膜具有高的热稳定性、挠性、机械强度和透明度的应用中。例如,所述有机硅树脂膜可用作挠性显示器、太阳能电池、挠性电子板、触摸屏、阻燃壁纸和抗冲击窗户的整体组件。所述膜也是用于透明或不透明电极的合适基底。

[0014] 发明详述

[0015] 制备本发明的增强的有机硅树脂膜的方法包括下述步骤:

[0016] 在含有有机硅树脂的可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂;和

[0017] 固化浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂;其中增强的有机硅树脂膜包含 10-99% (w/w) 的固化的有机硅树脂和膜的厚度为 15-500 微米。

[0018] 在制备增强的有机硅树脂膜的方法的第一步中,在含有有机硅树脂的可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂。

[0019] 可缩合固化的有机硅组合物可以是含有机硅树脂的任何可缩合固化的有机硅组合物。这种组合物典型地含有具有与硅键合的羟基或可水解基团的有机硅树脂和任选地具有与硅键合的可水解基团的交联剂和 / 或缩合催化剂。该有机硅树脂典型地是含 T 硅氧烷单元或 T 和 / 或 Q 硅氧烷单元并结合 M 和 / 或 D 硅氧烷单元的共聚物。此外, 该有机硅树脂可以是以下第二实施方案的有机硅组合物中所述的橡胶改性的有机硅树脂。

[0020] 根据第一个实施方案, 可缩合固化的有机硅组合物包含通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂, 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 是 R^1 、-H、-OH 或可水解基团, w 为 0-0.8, x 为 0-0.6, y 为 0-0.99, z 为 0-0.35, $w+x+y+z = 1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 为 0.2-0.99, 和 $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0-0.8, 条件是当 y 为 0 时, $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0.05-0.8, 和该有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团。

[0021] R^1 表示的烷基和卤素取代的烷基典型地具有 1-10 个碳原子, 或者 1-6 个碳原子, 或者 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基和卤素取代的烷基可具有支化或未支化的结构。 R^1 表示的烷基的实例包括但不限于: 烷基, 例如甲基、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, 例如环戊基、环己基和甲基环己基; 芳基, 例如苯基和萘基; 烷芳基, 例如甲苯基和二甲苯基; 和芳烷基, 例如苄基和苯乙基; 链烯基, 例如乙烯基、烯丙基和丙烯基; 芳基链烯基, 例如苯乙烯基和肉桂基; 和炔基, 例如乙炔基和丙炔基。 R^1 表示的卤素取代的烷基的实例包括但不限于 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基、二氯苯基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基和 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基。

[0022] 此处所使用的术语“可水解基团”是指在从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 到 $100^\circ C$ 的任何温度下, 在不存在催化剂的情况下, 在数分钟内, 例如在 30 分钟内, 与硅键合的基团与水反应, 形成硅烷醇 (Si-OH) 基。 R^2 表示的可水解基团的实例包括但不限于: -Cl、-Br、-OR³、-OCH₂CH₂OR³、CH₃C(=O)O-、Et(Me)C=N-O-、CH₃C(=O)N(CH₃)- 和 -ONH₂, 其中 R^3 是 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 卤素取代的烷基。

[0023] R^3 表示的烷基和卤素取代的烷基典型地具有 1-8 个碳原子, 或者 3-6 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基和卤素取代的烷基可具有支化或未支化的结构。 R^3 表示的烷基的实例包括但不限于: 未支化和支化的烷基, 例如甲基、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, 例如环戊基、环己基和甲基环己基; 苯基; 烷芳基, 例如甲苯基和二甲苯基; 芳烷基, 例如苄基和苯乙基; 链烯基, 例如乙烯基、烯丙基和丙烯基; 芳基链烯基, 例如苯乙烯基; 和炔基, 例如乙炔基和丙炔基。 R^3 表示的卤素取代的烷基的实例包括但不限于 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基和二氯苯基。

[0024] 在有机硅树脂的通式 (I) 中, 下标 w 、 x 、 y 和 z 是摩尔分数。下标 w 的数值典型地为 0-0.8, 或者 0.02-0.75, 或者 0.05-0.3; 下标 x 的数值典型地为 0-0.6, 或者 0-0.45, 或者 0-0.25; 下标 y 的数值典型地为 0-0.99, 或者 0.25-0.8, 或者 0.5-0.8; 下标 z 的数值典型地为 0-0.35, 或者 0-0.25, 或者 0-0.15。此外, $y+z/(w+x+y+z)$ 典型地为 0.2-0.99, 或

者 0.5-0.95, 或者 0.65-0.9。此外, $w+x/(w+x+y+z)$ 典型地为 0-0.80, 或者 0.05-0.5, 或者 0.1-0.35。再进一步地, 当 y 为 0 时, $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0.05-0.8, 或者 0.1-0.5。

[0025] 典型地, 在有机硅树脂内至少 50mol% 或者至少 65mol% 或者至少 80mol% 的 R^2 基是氢、羟基或可水解基团。

[0026] 有机硅树脂的数均分子量 (Mn) 典型地为 500-50,000, 或者 500-10,000, 或者 1,000-3,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用小角激光散射检测仪或者折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物来测定分子量。

[0027] 在 25°C 下有机硅树脂的粘度典型地为 0.01-100,000Pa. s, 或者 0.1-10,000Pa. s, 或者 1-100Pa. s。

[0028] 有机硅树脂可含有 $R^2SiO_{3/2}$ 单元 (即 T 单元) 或 $R^2SiO_{3/2}$ 单元 (即 T 单元) 和 / 或 $SiO_{4/2}$ 单元 (即 Q 单元) 结合 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 单元 (即 M 单元) 和 / 或 $R^2SiO_{2/2}$ 单元 (即 D 单元), 其中 R^1 和 R^2 如上所述和例举。例如, 有机硅树脂可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂、MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。

[0029] 有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂:

[0030] $(MeSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_n$ 、 $(Me_3SiO_{1/2})_{0.8}(SiO_{4/2})_{0.2}$ 、 $(MeSiO_{3/2})_{0.67}(PhSiO_{3/2})_{0.33}$ 、 $(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.40}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 、 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 和 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.5}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和在括号外侧的数字下标表示摩尔分数, 且下标 n 的数值使得有机硅树脂的数均分子量为 500-50,000。此外, 在前述通式中, 没有规定单元序列。

[0031] 第一实施方案的可缩合固化的有机硅组合物可以包含单一的有机硅树脂或含两种或更多种不同的有机硅树脂的混合物, 其中的各有机硅树脂如上所述。

[0032] 制备含与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团的有机硅树脂的方法是本领域公知的; 这些树脂中的许多是可商购的。典型地通过在有机溶剂例如甲苯内共水解硅烷前体的合适混合物, 来制备有机硅树脂, 例如, 可通过在甲苯内共水解通式为 R^1R^2SiX 的硅烷和通式为 R^2SiX_3 的硅烷, 来制备有机硅树脂, 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 是 R^1 、-H 或可水解基团, 和 X 是可水解基团, 条件是当 R^2 是可水解基团时, X 在水解反应内的反应性大于 R^2 。分离含水盐酸和有机硅水解物, 并用水洗涤水解物, 以除去残留的酸, 并在温和的缩合催化剂存在下加热, 以“稠化”(即缩合)树脂到所要求的粘度。视需要, 可在有机溶剂内用缩合催化剂进一步处理树脂, 以降低与硅键合的羟基的含量。

[0033] 第一实施方案的可缩合固化的有机硅组合物可包含额外的成分, 条件是该成分不妨碍有机硅树脂固化形成如下所述的具有低的热膨胀系数、高的拉伸强度和高模量的固化的有机硅树脂。额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; 有机溶剂; 交联剂和缩合催化剂。

[0034] 例如, 有机硅组合物可进一步包含交联剂和 / 或缩合催化剂。交联剂的通式可以是 R^3SiX_{4-q} , 其中 R^3 是 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 卤素取代的烷基, X 是可水解基团, 和 q 为 0 或 1。 R^3 表示的烷基和卤素取代的烷基以及 X 表示的可水解基团如上所述和例举。

[0035] 交联剂的实例包括但不限于: 烷氧基硅烷, 例如 $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$ 、

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ；有机基乙酰氧基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ，和 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ ；有机基亚氨基氧基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[\text{O}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}[\text{O}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ；有机基酰胺基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ ；氨基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(s-\text{C}_4\text{H}_9)]_3$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ ；和有有机基氨氧基硅烷。

[0036] 交联剂可以是单一的硅烷或两种或更多种不同的硅烷的混合物，其中的各硅烷如上所述。此外，制备三和四官能的硅烷的方法是本领域公知的，这些硅烷中的许多是可商购的。

[0037] 若存在的话，则在有机硅组合物内的交联剂的浓度足以固化（交联）有机硅树脂。交联剂的确切量取决于所需的固化程度，其随着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氢原子、羟基或可水解基团的摩尔数之比增加而增加。典型地，交联剂的浓度足以提供以每摩尔在有机硅树脂内的与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团计 0.2-4mol 与硅键合的可水解基团。可通过常规实验容易地确定交联剂的最佳量。

[0038] 如上所述，第一实施方案的可缩合固化的有机硅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以及铅、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）的化合物，例如二月桂酸锡、二辛酸锡和四丁基锡；和钛化合物，例如四丁醇钛。

[0039] 若存在的话，则缩合催化剂的浓度基于有机硅树脂的总重量典型地为 0.1-10% (w/w)，或者 0.5-5% (w/w)，或者 1-3% (w/w)。

[0040] 当如上所述的有机硅组合物含有缩合催化剂时，该组合物典型地为两部分组合物，其中有有机硅树脂和缩合催化剂在分开的部分内。

[0041] 根据第二个实施方案，可缩合固化的有机硅组合物包含：(A) 在水、缩合催化剂和有机溶剂存在下通过使选自 (i) 通式 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^4\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II) 的有机硅树脂和 (ii) (i) 的可水解前体中的有机基硅化合物与通式为 $\text{R}^5_3\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_m\text{SiR}^5_3$ (III) 的硅橡胶反应形成可溶性反应产物而制备的橡胶改性的有机硅树脂，其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基， R^4 是 R^1 、-OH 或可水解基团， R^5 是 R^1 或可水解基团， m 为 2-1000， w 为 0-0.8， x 为 0-0.6， y 为 0-0.99， z 为 0-0.35， $w+x+y+z = 1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 为 0.2-0.99，和 $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0-0.8，条件是当 y 为 0 时， $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0.05-0.8，和有机硅树脂 (II) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团，硅橡胶 (III) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的可水解基团，和硅橡胶 (III) 内与硅键合的可水解基团与有机硅树脂 (II) 内与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔比为 0.01-1.5；和 (B) 缩合催化剂。

[0042] 组分 (A) 是在水、缩合催化剂和有机溶剂存在下通过使选自 (i) 通式 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^4\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II) 的至少一种有机硅树脂和 (ii) (i) 的可水解前体中的有机基硅化合物与通式为 $\text{R}^5_3\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_m\text{SiR}^5_3$ (III) 的至少一种硅橡胶反应形成可溶性反应产物而制备的橡胶改性的有机硅树脂，其中 R^1 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $y+z/(w+x+y+z)$ 和 $w+x/$

(w+x+y+z) 如以上对于通式 (I) 的有机硅树脂所述和例举, R^4 和 R^5 表示的可水解基团如以上对于 R^2 所述和例举, 和 m 的数值为 2-1000, 条件是有机硅树脂 (II) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团, 硅橡胶 (III) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的可水解基团, 和硅橡胶 (III) 内与硅键合的可水解基团与有机硅树脂 (II) 内与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔比为 0.01-1.5。此处所使用的术语“可溶性反应产物”是指用于制备组分 (A) 的反应的产物可混溶在有机溶剂内且不形成沉淀或悬浮液。

[0043] 典型地, 在有机硅树脂 (i) 内至少 50mol% 或者至少 65mol% 或者至少 80mol% 的 R^4 基是羟基或可水解基团。

[0044] 有机硅树脂 (i) 的数均分子量 (M_n) 典型地为 500-50,000, 或者 500-10,000, 或者 1,000-3,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用小角激光散射检测仪或者折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物来测定分子量。

[0045] 在 25 °C 下有机硅树脂 (i) 的粘度典型地为 0.01-100,000Pa. s, 或者 0.1-10,000Pa. s, 或者 1-100Pa. s。

[0046] 有机硅树脂 (i) 可含有 $R^4SiO_{3/2}$ 单元 (即 T 单元) 或 $R^4SiO_{3/2}$ 单元 (即 T 单元) 和 / 或 $SiO_{4/2}$ 单元 (即 Q 单元) 结合 $R^1R^4SiO_{1/2}$ 单元 (即 M 单元) 和 / 或 $R^4SiO_{2/2}$ 单元 (即 D 单元), 其中 R^1 和 R^4 如上所述和例举。例如, 有机硅树脂 (i) 可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂、MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。

[0047] 适合于用作有机硅树脂 (i) 的有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂:

[0048] $(MeSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 和 $(PhSiO_{3/2})_{0.3}(SiO_{4/2})_{0.1}(Me_2SiO_{2/2})_{0.2}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.4}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和在括号外侧的数字下标表示摩尔分数, 且下标 n 的数值使得有机硅树脂的数均分子量为 500-50,000。此外, 在前述通式中, 没有规定单元序列。

[0049] 有机硅树脂 (i) 可以是单一的有机硅树脂或含两种或更多种不同的有机硅树脂的混合物, 其中的各有机硅树脂具有通式 (II)。

[0050] 制备适合于用作有机硅树脂 (i) 的有机硅树脂的方法是本领域公知的; 这些树脂中的许多是可商购的。例如, 可典型地通过在有机溶剂例如甲苯内共水解硅烷前体的合适混合物, 制备有机硅树脂, 如以上对于具有通式 (I) 的有机硅树脂所述。

[0051] 有机硅化合物也可以是 (ii) 具有通式 (II) 的有机硅树脂的可水解前体。此处所使用的术语“可水解前体”是指具有可水解基团的硅烷, 它适合于用作制备具有通式 (II) 的有机硅树脂的起始材料 (前体)。可水解前体可用通式 R^1R^4SiX 、 $R^4_2SiX_2$ 、 R^4SiX_3 和 SiX_4 表示, 其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, R^4 是 R^1 或可水解基团, X 是可水解基团。可水解前体的实例包括但不限于具有下式的硅烷: Me_2SiCl 、 Me_3SiCl 、 $MeSi(OEt)_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 Me_2SiCl_2 、 $PhMeSiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 Ph_2SiCl_2 、 $PhSi(OMe)_3$ 、 $MeSi(OMe)_3$ 、 $PhMeSi(OMe)_2$ 和 $Si(OEt)_4$, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, 和 Ph 是苯基。

[0052] 制备具有可水解基团的硅烷的方法是本领域公知的, 许多这些化合物是可商购的。

[0053] 在通式 (III) 的硅橡胶中, R^1 和 R^5 如上所述和例举, 和下标 m 的数值典型地为 2-1000, 或者 4-500, 或者 8-400。

[0054] 具有通式 (III) 的硅橡胶的实例包括但不限于具有下式的硅橡胶:

[0055] $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{55}Si(OEt)_3$ 、 $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{16}Si(OEt)_3$ 、 $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{386}Si(OEt)_3$ 和 $(EtO)_2MeSiO(PhMeSiO)_{10}SiMe(OEt)_2$, 其中 Me 是甲基, 和 Et 是乙基。

[0056] 具有通式 (III) 的硅橡胶可以是单一的硅橡胶或含两种或更多种不同的硅橡胶的混合物, 其中的各硅橡胶具有通式 (III)。例如, 硅橡胶可包括 dp(聚合度)(它在通式 III 中用 m 的值表示) 为约 15 的第一硅橡胶和 dp 为约 350 的第二硅橡胶。

[0057] 制备含与硅键合的可水解基团的硅橡胶的方法是本领域公知的, 这些化合物中的许多是可商购的。

[0058] 在制备组分 (A) 的橡胶改性的有机硅树脂中所使用的缩合催化剂如以上对于第一实施方案的可缩合固化的有机硅组合物所述和例举。特别地, 钛化合物在制备组分 (A) 中是合适的缩合催化剂。

[0059] 有机溶剂是至少一种有机溶剂。该有机溶剂可以是在如下所述制备组分 (A) 的条件下不与有机基硅化合物、硅橡胶或橡胶改性的有机硅树脂反应且与前述组分混溶的任何非质子或双极性非质子有机溶剂。

[0060] 有机溶剂的实例包括但不限于: 饱和脂族烃, 例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷; 脂环族烃, 例如环戊烷和环己烷; 芳烃, 例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯; 环醚, 例如四氢呋喃 (THF) 和二噁烷; 酮类, 例如甲基异丁基酮 (MIBK); 卤代烷烃, 例如三氯乙烷; 和卤代芳烃, 例如溴苯和氯苯。有机溶剂可以是单一的有机溶剂或含两种或更多种不同的有机溶剂的混合物, 其中的各有机溶剂如上所定义。

[0061] 可按照任何顺序结合有机基硅化合物、硅橡胶、缩合催化剂和有机溶剂。典型地, 在引入缩合催化剂之前, 结合有机基硅化合物、硅橡胶和有机溶剂。

[0062] 在硅橡胶内与硅键合的可水解基团与在具有通式 (II) 的有机硅树脂内与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔比典型地为 0.01-1.5, 或者 0.05-0.8, 或者 0.2-0.5。

[0063] 在反应混合物内水的浓度取决于在有机基硅化合物内 R^4 基的性质和在硅橡胶内与硅键合的可水解基团的性质。当有机基硅化合物含有可水解基团时, 水的浓度足以进行在有机基硅化合物和硅橡胶内的可水解基团的水解。例如, 水的浓度以每摩尔结合的有机基硅化合物和硅橡胶内的可水解基团计典型地为 0.01-3mol, 或者 0.05-1mol。当有机基硅化合物不含可水解基团时, 在反应混合物内要求仅仅痕量例如 100ppm 的水。痕量水通常存在于反应物和 / 或溶剂内。

[0064] 缩合催化剂的浓度足以催化有机基硅化合物与硅橡胶的缩合反应。典型地, 基于有机基硅化合物的重量, 缩合催化剂的浓度为 0.01-2% (w/w), 或者 0.01-1% (w/w), 或者 0.05-0.2% (w/w)。

[0065] 基于反应混合物的总重量, 有机溶剂的浓度典型地为 10-95% (w/w), 或者 20-85% (w/w), 或者 50-80% (w/w)。

[0066] 反应典型地在从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 到 $180^\circ C$ 或者从室温到 $100^\circ C$ 的温度下进行。

[0067] 反应时间取决于数个因素, 其中包括有机基硅化合物和硅橡胶的结构以及温度。典型地允许各组分反应足以完成缩合反应的时间段。这意味着允许各组分反应直到至少 95mol% 或者至少 98mol% 或者至少 99mol% 的最初存在于硅橡胶内的与硅键合的可水解基团在缩合反应中消耗掉, 这通过 ^{29}Si NMR 光谱测量。反应时间在从室温 ($\sim 23^\circ C \pm 2^\circ C$)

到 100℃ 的温度下典型地为 1-30 小时。可通过常规实验,使用以下的实施例部分中列出的方法测定最佳反应时间。

[0068] 在第二实施方案的可缩合固化的有机硅组合物中,可在没有分离或纯化的情况下使用橡胶改性的有机硅树脂,或者可通过常规的蒸发方法,从大多数溶剂中分离所述树脂。例如,可在减压下加热反应混合物。

[0069] 第二实施方案的可缩合固化的有机硅组合物中的组分 (B) 是至少一种缩合催化剂,其中该催化剂如以上对于第一个实施方案的有机硅组合物中所述和例举。特别地,锌化合物和胺适合于用作本发明的有机硅组合物中的组分 (B)。

[0070] 基于组分 (A) 的重量,组分 (B) 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)。

[0071] 第二实施方案的可缩合固化的有机硅组合物可包括额外的成分,条件是该成分不妨碍有机硅树脂固化形成如下所述的具有低的热膨胀系数、高的拉伸强度和高模量的固化的有机硅树脂。额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、交联剂和有机溶剂。

[0072] 例如,第二实施方案的可缩合固化的有机硅组合物可进一步包括通式为 $R^3_qSiX_{4-q}$ 的交联剂,其中 R^3 、 X 和 q 如以上对于第一实施方案的交联剂所述和例举。交联剂可以是单一的硅烷或含两种或更多种不同的硅烷的混合物,其中的各硅烷如上所述。

[0073] 若存在的话,在第二实施方案的可缩合固化的有机硅组合物内的交联剂的浓度足以固化(交联)组分 (A) 的橡胶改性的有机硅树脂。交联剂的确切量取决于所需的固化程度,其随着交联剂内与硅键合的可水解基团的摩尔数与橡胶改性的有机硅树脂内的与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔数之比增加而增加。典型地,交联剂的浓度足以提供以每摩尔在橡胶改性的有机硅树脂内的与硅键合的羟基或可水解基团计 0.2-4mol 与硅键合的可水解基团。可通过常规实验容易地确定交联剂的最佳量。

[0074] 第二实施方案的可缩合固化的有机硅组合物典型地为两部分组合物,其中橡胶改性的有机硅树脂和缩合催化剂在分开的部分内。

[0075] 纤维增强剂可以是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。纤维增强剂的杨氏模量在 25℃ 下典型地为至少 3GPa。例如,增强剂在 25℃ 下的杨氏模量典型地为 3-1000GPa,或者 3-200GPa,或者 10-100GPa。此外,增强剂的拉伸强度在 25℃ 下典型地为至少 50MPa。例如,增强剂的拉伸强度在 25℃ 下典型地为 50-10000MPa,或者 50-1000MPa,或者 50-500MPa。

[0076] 纤维增强剂可以是:织造织物,例如布料;非织造织物,例如毡垫或粗纱;或松散(单独)的纤维。在增强剂内的纤维的形状典型地为圆柱形,且直径为 1-100 微米,或者 1-20 微米,或者 1-10 微米。松散的纤维可以是连续的(这意味着纤维以通常未断裂的方式延伸通过整个增强的有机硅树脂膜)或者短切的。

[0077] 典型地在使用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 575℃ 下,加热纤维增强剂合适的时间段,例如 2 小时。

[0078] 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、芳族聚酰胺纤维(例如 **Kevlar®** 和 **Nomex®**)、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维和碳化硅纤维的增强剂。

[0079] 可使用各种方法,在可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂。例如,根据第一种方法,可以通过 (i) 施加可缩合固化的有机硅组合物到隔离衬垫上,形成有机硅膜;(ii) 在该膜内包埋纤维增强剂;(iii) 使包埋的纤维增强剂脱气;和 (iv) 施加有机硅组合物到脱气的包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂,从而浸渍纤维增强剂。

[0080] 在步骤 (i) 中,将如上所述的可缩合固化的有机硅组合物施加到隔离衬垫上,形成有机硅膜。如下所述,该隔离衬垫可以是任何硬质或挠性的材料,其具有增强的有机硅树脂膜可在有机硅树脂固化之后通过脱层而无损坏地从其上除去。隔离衬垫的实例包括但不限于尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯和聚酰亚胺。

[0081] 可使用常规的涂布技术,例如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂或筛网印刷,来施加有机硅组合物到隔离衬垫上。有机硅组合物的施加量足以在以下的步骤 (ii) 中包埋纤维增强剂。

[0082] 在步骤 (ii) 中,纤维增强剂包埋在有机硅膜内。可通过简单地放置增强剂到膜上,并允许膜中的有机硅组合物饱和增强剂,从而将纤维增强剂包埋在有机硅膜内。

[0083] 在步骤 (iii) 中,使包埋的纤维增强剂脱气。可通过在从室温 ($\sim 23\pm 2^\circ\text{C}$) 到 60°C 的温度下,将包埋的纤维增强剂置于真空下足以除去在包埋的增强剂内夹带的空气的时间段,从而使之脱气。例如,可典型地通过在室温下将包埋的纤维增强剂置于 $1000\text{--}20000\text{Pa}$ 的压力下 $5\text{--}60$ 分钟,来使之脱气。

[0084] 在步骤 (iv) 中,将有机硅组合物施加到脱气的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,如以上对于步骤 (i) 所述的,将有机硅组合物施加到脱气的包埋的纤维增强剂上。

[0085] 第一种方法可进一步包括步骤 (v) 使浸渍的纤维增强剂脱气;(vi) 施加第二隔离衬垫到脱气的浸渍的纤维增强剂上,形成组件;和 (vii) 压缩该组件。

[0086] 可压缩该组件,以除去过量的有机硅组合物和 / 或夹带的空气,和降低浸渍的纤维增强剂的厚度。可使用常规的设备,例如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层压辊装置,压缩该组件。典型地在 $1000\text{Pa}\text{--}10\text{MPa}$ 的压力下和在从室温 ($\sim 23\pm 2^\circ\text{C}$) 到 50°C 的温度下压缩该组件。

[0087] 或者,根据第二种方法,可通过 (i) 在隔离衬垫上沉积纤维增强剂;(ii) 在可缩合固化的有机硅组合物内包埋纤维增强剂;(iii) 使包埋的纤维增强剂脱气;和 (iv) 施加有机硅组合物到脱气的包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂,从而在可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂。第二种方法可进一步包括步骤 (v) 使浸渍的纤维增强剂脱气;(vi) 施加第二隔离衬垫到脱气的浸渍的纤维增强剂上,形成组件;和 (vii) 压缩该组件。在第二种方法中,步骤 (iii)–(vii) 如以上对于在可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂的第一种方法所述。

[0088] 在步骤 (ii) 中,将纤维增强剂包埋在可缩合固化的有机硅组合物内。可通过简单地用组合物覆盖增强剂,并允许该组合物饱和增强剂,从而将增强剂包埋在有机硅组合物内。

[0089] 此外,当纤维增强剂是织造或非织造织物时,可通过使增强剂穿过组合物,从而在可缩合固化的有机硅组合物内浸渍它。织物典型地在室温 ($\sim 23\pm 2^\circ\text{C}$) 下以 $1\text{--}1000\text{cm/s}$ 的速度穿过有机硅组合物。

[0090] 在制备增强的有机硅树脂膜的方法的第二步中,固化浸渍的纤维增强剂中的有机

硅树脂。固化有机硅树脂的条件取决于在树脂内与硅键合的基团的性质。例如,当浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂不含与硅键合的氢原子或可水解基团时,可通过加热浸渍的纤维增强剂,固化(即,交联)该有机硅树脂。例如,可典型地通过在 50-250°C 的温度下加热浸渍的纤维增强剂 1-50 小时的时间段,来固化该有机硅树脂。当有机硅组合物包括缩合催化剂时,可典型地在较低的温度下,例如从室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)到 200°C 的温度下,固化有机硅树脂。

[0091] 此外,当浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂含有与硅键合的氢原子(例如,第一实施方案的有机硅组合物中的有机硅树脂)时,可通过在 100-450°C 的温度下,将浸渍的纤维增强剂暴露于湿气或氧气下 0.1-20 小时的时间段,来固化该有机硅树脂。当有机硅组合物含有缩合催化剂时,可典型地在较低的温度下,例如从室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)到 400°C 的温度下,固化有机硅树脂。

[0092] 此外,当浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂含有与硅键合的可水解基团时,可通过在从室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)到 250°C 的温度下或者 100-200°C 下将浸渍的纤维增强剂暴露于湿气下 1-100 小时的时间段,来固化该有机硅树脂。例如,典型地可通过在从约室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)到 150°C 的温度下,将浸渍的纤维增强剂暴露于 30% 的相对湿度下 0.5-72 小时的时间段,来固化有机硅树脂。可通过施加热、暴露于高湿度下、和/或添加缩合催化剂到组合物中,来加速固化。

[0093] 可在大气压或低于大气压下固化浸渍的纤维增强剂中的有机硅树脂,这取决于在可缩合固化的有机硅组合物内浸渍纤维增强剂所使用的以上所述的方法。例如,当浸渍的纤维增强剂没有被封闭在第一和第二隔离衬垫之间时,典型地在大气压下在空气中固化该有机硅树脂。或者,当浸渍的纤维增强剂被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 1000-20000Pa 的压力下或者 1000-5000Pa 下加热有机硅树脂。可使用常规的真空装袋方法在减压下固化有机硅树脂。在典型的工艺中,在浸渍的纤维增强剂上施加渗料(bleeder)(例如聚酯),在渗料上施加透气材料(breather)(例如尼龙、聚酯),在透气材料上施加配有真空喷嘴的真空装袋膜(例如尼龙),用胶带密封该组件,施加真空(例如 1000Pa)到密封的组件上,并视需要如上所述加热抽真空的组件。

[0094] 本发明的增强的有机硅树脂膜典型地包含 10-99% (w/w) 或者 30-95% (w/w) 或者 60-95% (w/w) 或者 80-95% (w/w) 的固化的有机硅树脂。此外,增强的有机硅树脂膜的厚度典型地为 15-500 微米,或者 15-300 微米,或者 20-150 微米,或者 30-125 微米。

[0095] 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 的圆柱形钢心轴上弯曲且没有龟裂,其中根据 ASTM 标准 D522-93a 的方法 B 测定挠性。

[0096] 增强的有机硅树脂膜具有低的线性热膨胀系数(CTE)、高的拉伸强度和高的模量。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 $2-10 \mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ 。此外,该膜在 25°C 下的拉伸强度典型地为 50-200MPa, 或者 80-200MPa, 或者 100-200MPa。此外,增强的有机硅树脂膜在 25°C 下的杨氏模量典型地为 2-10GPa, 或者 2-6GPa, 或者 3-5GPa。

[0097] 增强的有机硅树脂膜的透明度取决于许多因素,例如固化的有机硅树脂的组成、膜的厚度和纤维增强剂的折射指数。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 50%, 或者至少 60%, 或者至少 75%, 或者至少 85%。

[0098] 本发明的方法可进一步包括在至少一部分增强的有机硅树脂膜上形成涂层。涂层的实例包括但不限于：通过固化可氢化硅烷化固化的有机硅树脂或可缩合固化的有机硅树脂制备的固化的有机硅树脂；通过固化有机基倍半硅氧烷树脂的溶胶制备的固化的有机硅树脂；无机氧化物，例如氧化铟锡、二氧化硅和二氧化钛；无机氮化物，例如氮化硅和氮化镓；金属，例如铜、银、金、镍和铬；和硅，例如无定形硅、微晶硅和多晶硅。

[0099] 与由相同的有机硅组合物制备的未增强的有机硅树脂膜相比，本发明的增强的有机硅树脂膜具有低的热膨胀系数、高的拉伸强度和高的模量。此外，尽管增强和未增强的有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度，但在与玻璃化转变相对应的温度范围内增强膜显示出小得多的模量变化。

[0100] 本发明的增强的有机硅树脂膜可用于要求膜具有高的热稳定性、挠性、机械强度和透明度的应用中。例如，有机硅树脂膜可用作挠性显示器、太阳能电池、挠性电子板、触摸屏、阻燃壁纸和抗冲击窗户的整体组件。该膜也是用于透明或不透明电极的合适基底。

[0101] 实施例

[0102] 列出下述实施例，以更好地阐述本发明的方法和增强的有机硅树脂膜，但不应当解释为限制本发明，本发明的范围通过所附权利要求书定义。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。在实施例中使用下述方法和材料。

[0103] 机械性能的测量

[0104] 使用配有 100-N 载荷传感器的 MTS Alliance RT/5 测试框，测量杨氏模量、拉伸强度和断裂拉伸应变。对于实施例 1-4 的试样来说，在室温（ $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）下测定杨氏模量、拉伸强度和拉伸应变。

[0105] 将试样装载在相隔 25mm 的两个气动夹钳内并以 1mm/min 的十字头速度牵拉。连续收集负载和位移数据。在负载 - 位移曲线的起始部分内最陡峭的斜率被视为杨氏模量。杨氏模量 (GPa)、拉伸强度 (MPa) 和拉伸应变 (%) 的报道值各自代表在来自相同的增强有机硅树脂膜中的不同哑铃形试样上进行三次测量的平均值。

[0106] 使用在负载 - 位移曲线上的最高点，根据下述方程式计算拉伸强度：

$$[0107] \quad \sigma = F/(wb),$$

[0108] 其中

[0109] σ = 拉伸强度, MPa

[0110] F = 最大力, N

[0111] w = 试样的宽度, mm, 和

[0112] b = 试样的厚度, mm。

[0113] 根据下述方程式，通过用测试之前和之后夹钳分开距离之差除以起始的分开距离，来近似计算断裂拉伸应变：

$$[0114] \quad \epsilon = 100(l_2 - l_1)/l_1,$$

[0115] 其中：

[0116] ϵ = 断裂拉伸应变, %

[0117] l_2 = 夹钳的最终分开距离, mm, 和

[0118] l_1 = 夹钳的起始分开距离, mm。

[0119] Airtech, International, Inc. (Huntington Beach, CA) 销售的 WN1500Vacuum

Bagging Film 是厚度为 50mm 的尼龙装袋膜。

[0120] Airtech, International, Inc. (Huntington Beach, CA) 销售的 RE234 TFP Bleeder 是厚度为 75 微米的多孔聚四氟乙烯涂布的 1080 型玻璃纤维。

[0121] Airtech, International Inc. (Huntington Beach, CA) 销售的 **Airweave®** N-7 Breather 是中等重量 7oz/yd² (237g/m²) 的高熔点聚酯透气材料。

[0122] 获自 JPS Glass (Slater, SC) 的玻璃纤维是具有平纹组织且厚度为 37.5 微米的未处理的 106 型电玻璃纤维。

[0123] 由 Nano Film Inc. (Westlake Village, CA) 销售的 **Relisse®** 2520 是脱模凝胶。

[0124] Dow Corning Corporation (Midland, MI) 销售的 Dow **Corning®** 805 树脂是含 50% (w/w) 硅烷醇官能的有机硅树脂在二甲苯内的溶液, 其中该树脂的通式为 $(\text{PhMeSiO}_{3/2})_{0.39}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.07}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.19}$ 且该树脂含有约 1% (w/w) 与硅键合的羟基 (硅烷醇基)。

[0125] SDC Technologies, Inc. (Anaheim, CA) 销售的 SDC 耐磨涂料 PF1202 是含 31% (w/w) 基本上由 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的有机硅树脂和用于涂布聚碳酸酯的添加剂在甲醇、2-丙醇和水的混合物内的溶液。

[0126] SDC Technologies, Inc. (Anaheim, CA) 销售的 SDC 耐磨涂料 MP101 是含 31% (w/w) 基本上由 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的有机硅树脂在甲醇、2-丙醇和水的混合物内的溶液。

[0127] 实施例 1

[0128] 用 **Relisse®** 2520 剥离凝胶处理玻璃板 (15.2cm×15.2cm), 使得表面疏水, 然后在温和的含水洗涤剂内洗涤处理过的玻璃, 并用水漂洗, 以除去过量的凝胶。使用 No. 24 **Mylar®** 计量棒, 将 Dow **Corning®** 805 树脂均匀地施加到玻璃板上, 形成有机硅膜。在有机硅膜上仔细地铺玻璃织物 (17.8cm×17.8cm), 使组合物有充足的时间彻底地润湿织物。然后, 在真空 (5.3kPa) 下, 在室温下使包埋的织物脱气 0.5 小时。然后将 Dow **Corning®** 805 树脂均匀地施加到脱气的包埋的织物上, 并重复脱气工序。用 RE234 TFP Bleeder 覆盖浸渍的玻璃织物。用 **Airweave®** N-7 Breather 覆盖所述 Bleeder。在所述 Breather 上施加配有真空喷嘴的 WN1500V acuum Bagging Film, 并用胶带密封该组件。将真空袋组件置于空气循环烘箱内, 并在 1000Pa 的压力下给真空袋抽真空。以 0.5°C/min 的速度加热真空袋组件到 200°C, 然后维持在 200°C 下 1 小时。关闭烘箱, 并允许组件冷却到室温。使空气进入袋内。从玻璃和聚合物层上分离增强的有机硅树脂膜。该增强膜具有均匀的厚度 (0.06-0.07mm) 且基本上透明和不含孔隙。表 1 中示出了该增强的有机硅树脂膜的机械性能。

[0129] 实施例 2

[0130] 根据实施例 1 的方法制备增强的有机硅树脂膜, 所不同的是用基本上由 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 单元组成且含约 20% (w/w) 与硅键合的羟基 (硅烷醇基) 的硅烷醇官能的有机硅树脂替代 Dow **Corning®** 805 树脂, 在 50°C 的温度下进行脱气步骤 0.5 小时, 并根据下述循环在真空下加热真空袋组件: 以 1°C/min 从室温到 100°C, 100°C 2 小时, 以 1°C/min 从 100°C 到 160°C, 160°C 2 小时, 以 1°C/min 从 160°C 到 200°C, 200°C 2 小时。表 1 中示出了该增强的

有机硅树脂膜的机械性能。

[0131] 实施例 3

[0132] 用 **Relisse®** 2520 剥离凝胶处理玻璃板 (15.2cm×15.2cm), 使得表面疏水, 然后在温和的含水洗涤剂内洗涤处理过的玻璃, 并用水漂洗, 以除去过量的凝胶。使用 No. 24 **Mylar®** 计量棒, 将 SDC 耐磨涂料 PF1202 均匀地施加到玻璃板上, 形成有机硅膜。在有机硅膜上仔细地层铺玻璃织物 (17.8cm×17.8cm), 允许组合物有充足的时间彻底地润湿织物。然后, 在真空 (5.3kPa) 下, 在 50°C 下使包埋的织物脱气 0.5 小时。然后将 SDC 耐磨涂料 PF1202 均匀地施加到脱气的包埋的织物上, 并重复脱气工序。在空气循环烘箱内, 根据下述循环加热该复合材料: 以 2.5°C /min 从室温到 75°C, 75°C 1 小时, 以 2.5°C /min 从 75°C 到 100°C, 100°C 1 小时, 以 2.5°C /min 从 100°C 到 125°C, 125°C 1 小时。关闭烘箱, 并允许该复合材料冷却到室温。表 1 中示出了该增强的有机硅树脂膜的机械性能。

[0133] 实施例 4

[0134] 通过使织物以约 5cm/s 的速度穿过组合物, 用 SDC 耐磨涂料 MP101 浸渍玻璃织物 (38.1cm×8.9cm)。然后, 在空气循环烘箱内垂直悬挂浸渍的织物, 并根据下述循环加热: 以 1°C /min 从室温到 75°C, 75°C 1 小时, 以 1°C /min 从 75°C 到 100°C, 100°C 1 小时, 以 1°C /min 从 100°C 到 125°C, 125°C 1 小时。关闭烘箱, 并使该增强的有机硅树脂膜冷却到室温。表 1 中示出了该增强的有机硅树脂膜的机械性能。

[0135] 表 1

[0136]

实 施 例	厚度(mm)	拉伸强度(MPa)		杨氏模量(GPa)		断裂应变(%)	
		经纱	纬纱	经纱	纬纱	经纱	纬纱
1	0.06-0.007	103.2 ± 6.9	10.5 ± 1.9	4.23 ± 0.08	2.11 ± 1.04	3.3 ± 0.1	8.0 ± 2.3
2	0.06-0.007	87.6 ± 5.8	87.4 ± 21.1	2.59 ± 0.32	3.61 ± 0.46	4.1 ± 0.1	-
3	0.06-0.007	92.5 ± 19.7	92.1 ± 9.9	2.65 ± 0.18	2.11 ± 0.30	4.3 ± 0.8	5.9 ± 0.8
4	0.06-0.007	114.2 ± 1.3	157.3 ± 23.2	2.87 ± 0.14	3.30 ± 0.85	6.3 ± 0.2	7.6 ± 0.7

[0137] - 表示没有测量数值。