

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880002938.X

[51] Int. Cl.

*C08G 77/48 (2006.01)*

*C09D 183/14 (2006.01)*

*B29C 70/50 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年12月2日

[11] 公开号 CN 101595166A

[22] 申请日 2008.1.25

[21] 申请号 200880002938.X

[30] 优先权

[32] 2007. 2. 6 [33] US [31] 60/899,845

[86] 国际申请 PCT/US2008/000979 2008.1.25

[87] 国际公布 WO2008/097435 英 2008.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.23

[71] 申请人 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

代理人 王 健

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

有机硅树脂、有机硅组合物、涂覆基材和增强有机硅树脂膜

[57] 摘要

含有二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元的有机硅树脂；含有有机硅树脂的有机硅组合物；包括有机硅树脂的固化产物或氧化产物的涂覆基材；和增强有机硅树脂膜。

1. 有机硅树脂，包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元，其中每个  $R^1$  独立地是-H、烷基或取代的烷基；a 为 0、1 或 2；和 b 为 0、1、2 或 3。
2. 根据权利要求 1 所述的有机硅树脂，其中该树脂包含 10-70 摩尔%的具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元。
3. 根据权利要求 1 所述的有机硅树脂，其中该树脂包含 1-80 摩尔%的具有颗粒形式的硅氧烷单元。
4. 根据权利要求 1 所述的有机硅树脂，其中该颗粒具有 0.001-500 $\mu m$  的中值粒径。
5. 根据权利要求 1 所述的有机硅树脂，其中该颗粒选自二氧化硅颗粒、有机硅树脂颗粒、有机硅弹性体颗粒和金属聚硅酸盐颗粒。
6. 有机硅组合物，包括：
  - (A) 至少一种根据权利要求 1 所述的有机硅树脂；和
  - (B) 有机溶剂。
7. 根据权利要求 6 所述的有机硅组合物，还包括交联剂和缩合催化剂中的至少一种。
8. 涂覆基材，包括：  
基材；和  
该基材上的涂层，其中该涂层是有机硅树脂的固化产物或氧化产物，该有机硅树脂包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元，其中每个  $R^1$  独立地是-H、烷基或取代的烷基；a 为 0、1 或 2；和 b 为 0、1、2 或 3。
9. 根据权利要求 8 所述的涂覆基材，其中该涂层具有 0.01-20 $\mu m$  的厚度。

10. 增强有机硅树脂膜，包含：

至少一种有机硅树脂的固化产物，该有机硅树脂包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元，其中每个  $R^1$  独立地是-H、烷基或取代的烷基；a 为 0、1 或 2；和 b 为 0、1、2 或 3；和

包埋在该固化产物中的纤维增强体。

11. 根据权利要求 10 所述的增强有机硅树脂膜，其中该膜具有 10-3000 $\mu m$  的厚度。

12. 根据权利要求 10 所述的增强有机硅树脂膜，其中该树脂包含 10-70 摩尔%的具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元。

13. 根据权利要求 10 所述的增强有机硅树脂膜，其中该树脂包含 1-80 摩尔%的具有颗粒形式的硅氧烷单元。

14. 根据权利要求 10 所述的增强有机硅树脂膜，其中该颗粒具有 0.001-500 $\mu m$  的中值粒径。

15. 根据权利要求 10 所述的增强有机硅树脂膜，其中该颗粒选自二氧化硅颗粒、有机硅树脂颗粒、有机硅弹性体颗粒和金属聚硅酸盐颗粒。

16. 根据权利要求 10 所述的增强有机硅树脂膜，其中该纤维增强体选自织造织物、非织造织物和散开的纤维。

17. 根据权利要求 16 所述的增强有机硅树脂膜，其中该纤维增强体包括玻璃纤维。

## 有机硅树脂、有机硅组合物、涂覆基材和增强有机硅树脂膜

### 与相关申请的交叉引用

[0001]无

### 技术领域

[0002]本发明涉及有机硅树脂并且更具体地涉及含有二(甲硅氧烷)单元(disilyloxane units)和具有颗粒形式的硅氧烷单元的有机硅树脂。本发明还涉及含有有机硅树脂的有机硅组合物、包括有机硅树脂的固化产物或氧化产物的涂覆基材和增强有机硅树脂膜。

### 背景技术

[0003]由于它们独特的性能组合,包括高热稳定性、良好的耐湿性、优异的挠性、高抗氧性、低介电常数和高透明度,有机硅树脂在各种用途中使用。例如,有机硅树脂广泛用作汽车、电子、建筑、器械和航空航天工业中的保护或介电涂料。

[0004]尽管有机硅树脂涂料能够用于保护、绝缘或粘结各种基材,但由于低撕裂强度、高脆性、低玻璃化转变温度和高热膨胀系数,自立式有机硅树脂膜具有有限的效用。因此,需要具有改进的机械和热性能自立式有机硅树脂膜。

### 发明内容

[0005]本发明涉及有机硅树脂,其包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元,其中每个  $R^1$  独立地是-H、烷基或取代的烷基; a 为 0、1 或 2; 和 b 为 0、1、2 或 3。

[0006]本发明还涉及有机硅组合物,其包括上述有机硅树脂和有机溶剂。

[0007]本发明还涉及涂覆基材,其包括基材和该基材上的涂层,其中该涂层是上述有机硅树脂的固化产物或氧化产物。

[0008]本发明还涉及增强有机硅树脂膜,其包括上述有机硅树脂的固化

产物和包埋在该固化产物中的纤维增强体。

[0009]本发明的有机硅树脂在各种有机溶剂中可溶并且基本上无凝胶。此外，该有机硅树脂能固化以产生对各种基材显示良好粘合性的涂层。

[0010]本发明的有机硅组合物能够方便地配方设计为具有良好贮存稳定性的单部分组合物。此外，能够通过常规的高速方法例如旋涂、印刷、喷涂、照相凹版涂布和缝隙式模涂布将该组合物施涂于基材。

[0011]涂覆基材的涂层展现出非常低的表面粗糙度、对热诱导开裂的高耐性和低拉伸强度。

[0012]与由相同的有机硅组合物制备的未增强有机硅树脂膜相比，本发明的增强有机硅树脂膜具有低热膨胀系数、高拉伸强度和高模量。此外，尽管增强和未增强有机硅树脂膜具有同等的玻璃化转变温度，但增强膜在对应于玻璃化转变的温度范围内展现出小得多的模量变化。

[0013]本发明的增强有机硅树脂膜可用于需要膜具有高热稳定性、挠性、机械强度和透明性的用途。例如，该有机硅树脂膜可用作柔性显示器、太阳能电池、柔性电子板、触摸屏、阻燃壁纸和抗冲击窗的不可缺的部件。该膜还是透明或非透明电极的适合基材。

#### 具体实施方式

[0014]本文中使用的术语“二(甲硅氧烷)单元”是指具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的有机硅单元，其中  $R^1$ 、 $a$  和  $b$  如下定义。此外，术语“二(甲硅氧烷)单元的摩尔%”定义为有机硅树脂中具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元的摩尔数与该树脂中硅氧烷单元和二(甲硅氧烷)单元的摩尔数之和的比乘以 100。此外，术语“具有颗粒形式的硅氧烷单元的摩尔%”定义为该树脂中具有颗粒形式的硅氧烷单元的摩尔数与该树脂中硅氧烷单元和二(甲硅氧烷)单元的摩尔数之和的比乘以 100。

[0015]根据本发明的有机硅树脂包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元，其中每个  $R^1$  独立地是-H、烷基或取代的烷基； $a$  为 0、1 或 2；和  $b$  为 0、1、2 或 3。

[0016]由  $R^1$  表示的烷基通常具有 1-10 个碳原子，或者 1-6 个碳原子，或

者 1-4 个碳原子。含有至少三个碳原子的无环烃基可以具有支化或未支化的结构。烃基的例子包括,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;芳烷基,例如苜基和苯乙基;链烯基,例如乙烯基、烯丙基和丙烯基;芳烯基,例如苯乙烯基和肉桂基;和炔基,例如乙炔基和丙炔基。

[0017]由  $R^1$  表示的取代的烃基可以含有一个或多个相同或不同的取代基,条件是取代基不防止醇解产物、水解产物或有机硅树脂的形成。取代基的例子包括,但不限于, $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCH_2CH_2OR^3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-OC(=O)R^2$ 、 $-C(=O)NR^3$ , 其中  $R^2$  是  $C_1$ - $C_8$  烃基和  $R^3$  是  $R^2$  或  $-H$ 。

[0018]由  $R^2$  表示的烃基通常具有 1-8 个碳原子,或者 3-6 个碳原子。含有至少三个碳原子的无环烃基可以具有支化或未支化的结构。烃基的例子包括,但不限于,未支化或支化的烷基,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,例如苜基和苯乙基;链烯基,例如乙烯基、烯丙基和丙烯基;芳烯基,例如苯乙烯基;和炔基,例如乙炔基和丙炔基。

[0019]有机硅树脂包含具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元。有机硅树脂通常包含至少 1 摩尔%具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元。例如,有机硅树脂通常包含 1-99 摩尔%,或者 10-70 摩尔%,或者 20-50 摩尔%的具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元。

[0020]除了具有式 (I) 的二(甲硅氧烷)单元外,有机硅树脂通常包含至多 99 摩尔%的具有颗粒形式的硅氧烷单元。例如,有机硅树脂通常含有 0.0001-99 摩尔%,或者 1-80 摩尔%,或者 10-50 摩尔%的具有颗粒形

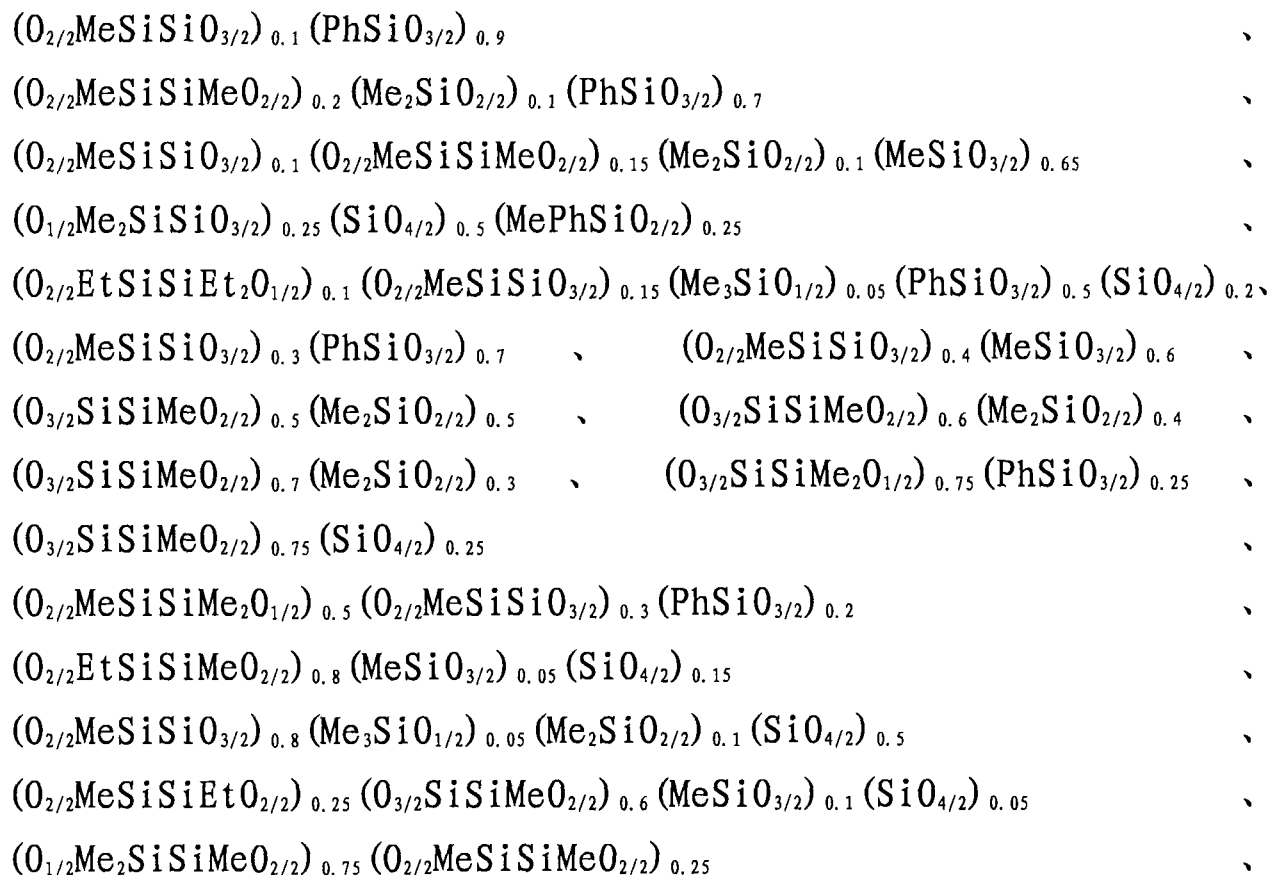
式的硅氧烷单元。颗粒的组成和性质以下在有机硅树脂的制备方法中说明。

[0021]除了具有式(I)的单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元外,有机硅树脂可以含有至多 98.9 摩尔%、或者至多 90 摩尔%、或者至多 60 摩尔%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,具有选自以下的式的单元:  $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 和  $SiO_{4/2}$ , 其中  $R^1$ 如上所述和例示。

[0019]有机硅树脂通常具有 200-500,000、或者 500-150,000、或者 1,000-75,000、或者 2,000-12,000 的数均分子量,其中该分子量通过使用折射率检测器和聚苯乙烯标准试样的凝胶渗透色谱确定。

[0020]有机硅树脂通常含有 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,基于树脂的总重量,其由  $^{29}Si$  NMR 确定。

[0021]有机硅树脂的实例包括,但并不限于,具有以下式的树脂:



$(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.5}$ 、  
 $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.8}$  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，该树脂含有颗粒形式的硅氧烷单元，并且括号外的数字下标表示摩尔分数。而且，在上述式中，没有指定单元的顺序。

[0022] 有机硅树脂可以如下制备：(i) 在有机溶剂的存在下使至少一种具有式  $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$  的卤代乙硅烷和，任选地，至少一种具有式  $R^1_bSiZ_{4-b}$  的卤代硅烷与至少一种具有式  $R^4OH$  的醇反应以生成醇解产物，其中每个  $R^1$  独立地是 -H、烷基或取代的烷基， $R^4$  是烷基或环烷基，Z 为卤素， $a=0, 1$  或  $2$ ，和  $b=0, 1, 2$  或  $3$ ；(ii) 在硅氧烷颗粒的存在下在  $0-40^\circ C$  的温度下使该醇解产物与水反应以生成水解产物；和 (iii) 加热该水解产物以生成树脂。

[0023] 在制备有机硅树脂的方法的步骤 (i) 中，在有机溶剂的存在下使至少一种具有式  $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$  的卤代乙硅烷和，任选地，至少一种具有式  $R^1_bSiZ_{4-b}$  的卤代硅烷与至少一种具有式  $R^4OH$  的醇反应以生成醇解产物，其中每个  $R^1$  独立地是 -H、烷基或取代的烷基， $R^4$  是烷基或环烷基，Z 为卤素， $a=0, 1$  或  $2$ ，和  $b=0, 1, 2$  或  $3$ 。本文中使用的术语“醇解产物”是指通过用基团  $-OR^4$ ，其中  $R^4$  如下所述和例示，将卤代乙硅烷和存在时的卤代硅烷中的与硅键合的卤素原子（一个或多个）替代而形成的产物。

[0024] 卤代乙硅烷是至少一种具有式  $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$  的卤代乙硅烷，其中  $R^1$ 、 $a$  和  $b$  如以上对于有机硅树脂所述和例示，和 Z 为卤素。由 Z 表示的卤素原子的实例包括 -F、-Cl、-Br 和 -I。

[0025] 卤代乙硅烷的实例包括，但并不限于，具有下式的乙硅烷：  
 $Cl_2MeSiSiMeCl_2$ 、 $Cl_2MeSiSiMe_2Cl$ 、 $Cl_3SiSiMeCl_2$ 、 $Cl_2EtSiSiEtCl_2$ 、  
 $Cl_2EtSiSiEt_2Cl$ 、 $Cl_3SiSiEtCl_2$ 、 $Cl_3SiSiCl_3$ 、 $Br_2MeSiSiMeBr_2$ 、  
 $Br_2MeSiSiMe_2Br$ 、 $Br_3SiSiMeBr_2$ 、 $Br_2EtSiSiEtBr_2$ 、 $Br_2EtSiSiEt_2Br$ 、  
 $Br_3SiSiEtBr_2$ 、 $Br_3SiSiBr_3$ 、 $I_2MeSiSiMeI_2$ 、 $I_2MeSiSiMe_2I$ 、 $I_3SiSiMeI_2$ 、  
 $I_2EtSiSiEtI_2$ 、 $I_2EtSiSiEt_2I$ 、 $I_3SiSiEtI_2$  和  $I_3SiSiI_3$ ，其中 Me 为甲基，



Et 为乙基。

[0026] 卤代乙硅烷可以是单一的卤代乙硅烷或者包含两种或更多种不同卤代乙硅烷的混合物，各自具有式  $Z_{3-a}R^1_bSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ ，其中  $R^1$ 、 $Z$ 、 $a$  和  $b$  如上所述和例示。

[0027] 制备卤代乙硅烷的方法在本领域中公知；这些化合物中的许多可商购。如 WO 03/099828 中所述，卤代乙硅烷还可以由制造甲基氯硅烷的直接法 (Direct Process) 中制备的沸点大于  $70^\circ\text{C}$  的残渣中得到。直接法残渣的分馏产生含有氯乙硅烷的混合物的甲基氯乙硅烷流。

[0028] 任选的卤代硅烷是至少一种具有式  $R^1_bSiZ_{4-b}$  的卤代硅烷，其中每个  $R^1$  独立地是  $-H$ 、烷基或取代的烷基， $Z$  为卤素，和  $b=0, 1, 2$  或  $3$ 。

[0029] 卤代硅烷的实例包括，但并不限于，具有下式的硅烷： $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 $HSiBr_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $MeSiBr_3$ 、 $EtSiBr_3$ 、 $Me_2SiCl_2$ 、 $Et_2SiCl_2$ 、 $Me_2SiBr_2$ 、 $Et_2SiBr_2$ 、 $Me_3SiCl$ 、 $Et_3SiCl$  和  $Me_3SiBr$ 、 $Et_3SiBr$ ，其中  $Me$  是甲基和  $Et$  是乙基。

[0030] 卤代硅烷可以是单一的卤代硅烷或者包含两种或更多种不同卤代硅烷的混合物，各自具有式  $R^1_bSiZ_{4-b}$ ，其中  $R^1$ 、 $Z$  和  $b$  如上所述和例示。此外，制备卤代硅烷的方法在本领域中公知；这些化合物中的许多可商购。

[0031] 醇是至少一种具有式  $R^4OH$  的醇，其中  $R^4$  是烷基或环烷基。醇的结构可以是线型或支化。此外，醇中的羟基可以与伯、仲或叔碳原子连接。

[0032] 由  $R^4$  表示的烷基通常具有 1-8 个碳原子，或者 1-6 个碳原子，或者 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的烷基可以具有支化或未支化的结构。烷基的实例包括，但并不限于，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。

[0033]  $R^2$  表示的环烷基通常具有 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，但并不限于，环戊基、环己基和甲基环己基。

[0034]醇的实例包括，但并不限于，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。醇可以是单一的醇或者包含两种或更多种不同醇的混合物，各自如上所述和例示。

[0035]有机溶剂可以是在本方法的条件下不与卤代乙硅烷、卤代硅烷或有机硅树脂产物反应并且与卤代乙硅烷、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。该有机溶剂可以与水不混溶或混溶。本文中使用的术语“不混溶”是指 25°C 下水在溶剂中的溶解度小于约 0.1g/100g 溶剂。有机溶剂也可以是与卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷反应的具有式 R<sup>4</sup>OH 的醇，其中 R<sup>4</sup>如上所述和例示。

[0036]有机溶剂的实例包括，但并不限于，饱和脂族烃例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷；脂环烃例如环戊烷和环己烷；芳香烃例如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯；环状醚例如四氢呋喃 (THF) 和二噁烷；酮例如甲基异丁基酮 (MIBK)；卤代烷烃例如三氯乙烷；卤代芳香烃例如溴苯和氯苯；和醇例如甲醇、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。

[0037]有机溶剂可以是单一的有机溶剂或者包含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，各自如上所述和例示。

[0038]产生醇解产物的卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应可以在适合使例如卤代硅烷与醇接触的任何标准反应器中进行。适合的反应器包括玻璃和 Teflon 衬里的玻璃反应器。优选地，该反应器装备有搅拌装置，例如搅拌器。

[0039]可以以任何顺序将卤代乙硅烷、任选的卤代硅烷、醇和有机溶剂结合。典型地，通过将醇添加到卤代乙硅烷、任选的卤代硅烷和有机溶剂中，在有机溶剂的存在下将卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷与醇结合。相反的添加，即将硅烷（一种或多种）添加到醇中也是可以的。通常将反应中作为副产物产生的卤化氢气体（例如 HCl）从反应容器通入酸中和器中。

[0040]对于配备有高效搅拌装置的 1000-mL 反应容器，将醇添加到卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷中的速率通常为 5 mL/min-50 mL/min。当该添加的速率太低时，反应时间不必要地延长。当该添加速率太快时，卤化氢的剧烈放出可能是危险的。

[0041]卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应通常在室温 ( $\sim 23 \pm 2$  °C) 下进行。但是，可以在较低或较高的温度下进行该反应。例如，可以在 10°C-60°C 的温度下进行该反应。

[0042]反应时间取决于几个因素，包括卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷的结构和温度。反应通常进行足以完成卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷的醇解的时间量。本文中使用的术语“完成醇解”是指用基团-OR<sup>2</sup> 将最初存在于该卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷两者中的与硅键合的氢原子的至少 85 摩尔%替代。例如，在 10-60°C 的温度下，反应时间通常为 5-180 分钟，或者 10-60 分钟，或者 15-25 分钟。最佳反应时间可以由使用以下实施例部分中示出的方法的常规实验确定。

[0043]反应混合物中卤代乙硅烷的浓度通常为 5-95% (w/w)，或者 20-70% (w/w)，或者 40-60% (w/w)，基于反应混合物的总重量。

[0044]卤代硅烷与卤代乙硅烷的摩尔比通常为 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。

[0045]醇与卤代乙硅烷和卤代硅烷两者中与硅键合的卤素原子的摩尔比通常为 0.5-10，或者 1-5，或者 1-2。

[0046]有机溶剂的浓度通常为 0.01-95% (w/w)，或者 5-88% (w/w)，或者 30-50% (w/w)，基于反应混合物的总重量。

[0047]在该方法的步骤 (ii) 中，在 0-40°C 的温度下在硅氧烷颗粒的存在下使醇解产物与水反应以生成水解产物。

[0048]本方法的硅氧烷颗粒可以是任何包含硅氧烷单元的颗粒。硅氧烷单元可以由下式表示： $R^1_2SiO_{1/2}$  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  $R^1$  如上所述和例示。

[0049]硅氧烷颗粒通常具有 0.001-500 $\mu$ m、或者 0.01-100 $\mu$ m 的中值粒径 (基于质量)。

[0050] 尽管硅氧烷颗粒的形状并不关键，但优选具有球形的颗粒，原因在于与具有其他形状的颗粒相比，它们通常赋予有机硅组合物更小的粘度增加。

[0051] 硅氧烷颗粒的实例包括，但并不限于，包含  $\text{SiO}_{4/2}$  单元的二氧化硅颗粒，例如胶体二氧化硅、分散热解（气相法）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，例如包含  $\text{MeSiO}_{3/2}$  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  $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$  单元的有机硅弹性体颗粒，例如包含聚（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；和其中  $\text{R}^1$  如上所述和例示。

[0052] 硅氧烷颗粒也可以是具有式  $(\text{M}^a\text{O}_{a/2})_x(\text{SiO}_{4/2})_y$  的金属聚硅酸盐，其中 M 是具有电荷 +a 的金属阳离子，其中 a 是 1-7 的整数，x 具有大于 0 且小于等于 0.01 的值，y 具有大于等于 0.99 且小于 1 的值，并且它们的和  $x+y=1$ 。金属的实例包括，但并不限于，碱金属例如钠和钾；碱土金属例如铍、镁和钙；过渡金属例如铁、锌、铬和钴；和铝。金属聚硅酸盐的实例包括具有式  $(\text{Na}_2\text{O})_{0.01}(\text{SiO}_2)_{0.99}$  的聚硅酸盐。

[0053] 硅氧烷颗粒还可以是通过用有机硅化合物处理上述颗粒的表面而制备的处理过的硅氧烷颗粒。有机硅化合物可以是通常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，但并不限于，有机氯硅烷例如甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷和三甲基一氯硅烷；有机硅氧烷例如羟基封端的二甲基硅氧烷低聚物、六甲基二硅氧烷和四甲基二乙氧基二硅氧烷；有机硅氮烷例如六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷；和有机烷氧基硅烷例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-缩水甘油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。

[0054] 本方法的硅氧烷颗粒可以包括单一种类的硅氧烷颗粒或两种或更多种不同种类的硅氧烷颗粒，它们在以下性质的至少一种上不同：组成、表面积、表面处理、粒径和颗粒形状。

[0055] 制备有机硅树脂颗粒和有机硅弹性体颗粒的方法在本领域是公知

的。例如，有机硅树脂颗粒可以通过在含水碱性介质中烷氧基硅烷（一种或多种）的水解-缩合而制备，如美国专利 No. 5, 801, 262 和美国专利 No. 6, 376, 078 中例示。有机硅弹性体颗粒可以通过如下方式制备：将固化性有机聚硅氧烷组合物喷雾干燥和固化，如日本专利申请 No. 59096122 中所述；将固化性有机聚硅氧烷组合物水乳液喷雾干燥，如美国专利 No. 4, 761, 454 中公开；将液体硅橡胶微悬浮体的乳液固化，如美国专利 No. 5, 371, 139 中公开；或将交联硅橡胶弹性体粉碎。

[0056] 通常通过将醇解产物添加到水和硅氧烷颗粒的混合物中而将该醇解产物与水结合。相反的添加，例如将水添加到醇解产物中也可以。但是，相反的添加会导致占统治地位的凝胶的形成。

[0057] 对于配备有高效搅拌装置的 1000-mL 反应容器，将醇解产物添加到水和硅氧烷颗粒的混合物中的速率通常为 2 mL/min.-100 mL/min.。当该添加的速率太低时，反应时间不必要地延长。当添加速率太快时，反应混合物可能形成凝胶。

[0058] 步骤 (ii) 的反应通常在 0-40°C、或者 0-20°C、或者 0-5°C 的温度下进行。当该温度低于 0°C 时，反应的速率通常非常低。当该温度高于 40°C 时，反应混合物可能形成凝胶。

[0059] 反应时间取决于几个因素，包括醇解产物的结构和温度。反应通常进行足以完成醇解产物的水解的时间量。本文中使用的术语“完成水解”是指用羟基基团将最初存在于该醇解产物中的与硅键合的基团-OR<sup>4</sup>的至少 85 摩尔%替代。例如，在 0-40°C 的温度下，反应时间通常为 0.5 分钟-5 小时，或者 1 分钟-3 小时，或者 5 分钟-1 小时。最佳反应时间可以由使用以下实施例部分中示出的方法的常规实验确定。

[0060] 反应混合物中水的浓度通常足以实现醇解产物的水解。例如，水的浓度通常为 1 摩尔-50 摩尔，或者 5 摩尔-20 摩尔，或者 8 摩尔-15 摩尔，每摩尔醇解产物中与硅键合的基团-OR<sup>4</sup>。

[0061] 反应混合物中硅氧烷颗粒的浓度通常为 0.0001-99% (w/w)，或者 1-80% (w/w)，或者 10-50% (w/w)，基于反应混合物的总重量。

[0062] 在制备有机硅树脂的方法的步骤 (iii) 中，加热水解产物以生成

有机硅树脂。通常在 40-100°C、或者 50-85°C、或者 55-70°C 的温度下加热该水解产物。通常将该水解产物加热足以产生数均分子量为 200-500,000 的有机硅树脂的时间段。例如，在 55°C-70°C 的温度下通常将该水解产物加热 1 小时-2 小时。

[0063] 该方法可以还包括回收该有机硅树脂。当步骤 (iii) 的混合物含有与水不混溶的有机溶剂，例如四氢呋喃时，可通过将含有树脂的有机相与水相分离而从反应混合物中回收有机硅树脂。通过停止搅拌混合物，使该混合物分离成两层和除去水相或有机相来进行该分离。通常用水洗涤该有机相。水可还包含中性无机盐，例如氯化钠，以使洗涤过程中水和有机相之间乳液的形成最小化。水中中性无机盐的浓度可高达饱和。可通过将其与水混合，使该混合物分离为两层和除去该水层来洗涤有机相。通常用水的独立部分对该有机相洗涤 1-5 次。每次洗涤中水的体积通常为有机相的体积的 0.5-2 倍。可通过常规方法，例如搅拌或振动来进行该混合。可以在无进一步离析或纯化下使用该有机硅树脂或者可通过蒸发的常规方法来将树脂与大多数溶剂分离。

[0064] 当步骤 (iii) 的混合物含有与水混溶的有机溶剂（例如，甲醇）时，可通过将该树脂从水溶液分离来从反应混合物回收有机硅树脂。例如，可通过在大气压或低于大气压下进行蒸馏来进行该分离。通常在 40-60°C、或者 60-80°C 的温度下在 0.5kPa 的压力下进行该蒸馏。

[0065] 或者，可通过用与水不混溶的有机溶剂例如甲基异丁基酮萃取含有树脂的混合物来从水溶液中分离有机硅树脂。可在没有进一步离析或纯化下使用该有机硅树脂或者可以通过蒸发的常规方法从大多数溶剂中分离该树脂。

[0066] 根据本发明的有机硅组合物包含：

(A) 至少一种包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元的有机硅树脂，其中每个  $R^1$  独立地是-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。

[0067]组分(A)是以上所述和例示的本发明的有机硅树脂。组分(A)可以是单一的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,每种有机硅树脂如上所述。

[0068]有机硅组合物的组分(B)是至少一种有机溶剂。该有机溶剂可以是任何不与有机硅树脂或任何任选的成分(例如交联剂)反应并且与有机硅树脂混溶的质子、非质子或偶极非质子有机溶剂。

[0069]有机溶剂的实例包括,但并不限于,醇,例如甲醇、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;饱和脂族烃例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环烃例如环戊烷和环己烷;芳香烃例如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯;环状醚例如四氢呋喃(THF)和二噁烷;酮例如甲基异丁基酮(MIBK);卤代烷烃例如三氯乙烷;和卤代芳香烃例如溴苯和氯苯。有机溶剂可以是单一的有机溶剂或者包含两种或更多种不同有机溶剂的混合物,每种如上定义。

[0070]有机溶剂的浓度通常为0.01重量%-99.5重量%,或者40重量%-95重量%,或者60重量%-90重量%,基于有机硅组合物的总重量。

[0071]有机硅组合物可以包含另外的成分,条件是该成分不防止有机硅树脂如下所述形成固化产物或氧化产物。另外的成分的实例包括,但并不限于,粘合增进剂;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。

[0072]有机硅组合物可以进一步包含交联剂和/或缩合催化剂。该交联剂可具有式 $R^3_qSiX_{4-q}$ ,其中 $R^3$ 是 $C_1-C_8$ 烷基,X是可水解基团,和q是0或1。由 $R^3$ 表示的烷基如上所述和例示。

[0073]本文中使用的术语“可水解基团”是指在室温( $\sim 23 \pm 2^\circ C$ )到 $100^\circ C$ 的任何温度下在无催化剂存在下与硅键合的基团在几分钟,例如三十分钟内与水反应以形成硅烷醇(Si-OH)基。由X表示的可水解基团的实例包括,但并不限于, $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^3$ 、 $-OCH_2CH_2OR^4$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 和 $-ONH_2$ ,其中 $R^3$ 和 $R^4$ 如上所述和例示。

[0074]交联剂的实例包括,但并不限于,烷氧基硅烷例如 $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 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 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ；有机乙酰氨基硅烷例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 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 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ ；和有机氨基氧基硅烷。

[0075]交联剂可以是单一的硅烷或两种或更多种不同硅烷的混合物，每种如上所述。此外，制备三和四官能硅烷的方法在本领域是公知的；这些硅烷中的许多可商购。

[0076]当存在时，有机硅组合物中交联剂的浓度足以将有机硅树脂固化（交联）。该交联剂的确切量取决于所需的固化程度，固化程度通常随交联剂中与硅键合的可水解基团的摩尔数与有机硅树脂中与硅键合的羟基的摩尔数之比增加而增加。通常地，交联剂的浓度足以提供每摩尔有机硅树脂中与硅键合的羟基 0.2-4 摩尔与硅键合的可水解基团。交联剂的最佳量可容易地通过常规实验确定。

[0077]如上所述，有机硅组合物可进一步包含至少一种缩合催化剂。该缩合催化剂可以是通常用于促进与硅键合的羟基（硅烷醇）基团的缩合以形成 Si-O-Si 键的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括，但并不限于，胺；和铅、锡、锌和铁与羧酸的络合物。具体地，该缩合催化剂可选自锡（II）和锡（IV）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氧基钛。

[0078]缩合催化剂的浓度通常为 0.1-10% (w/w)，或者 0.5-5% (w/w)，或者 1-3% (w/w)，基于有机硅树脂的总重量。

[0079]当上述有机硅组合物含有缩合催化剂时，该组合物通常为两部分组合物，其中有机硅树脂和缩合催化剂在独立的部分中。

[0080]根据本发明的涂覆基材包括：



基材；和

该基材上的涂层，其中该涂层是有机硅树脂的固化产物或氧化产物，该有机硅树脂包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元，其中每个  $R^1$  独立地是-H、烃基或取代的烃基；a 为 0、1 或 2；和 b 为 0、1、2 或 3。

[0081]该基材可以是具有平面、复合或不规则外形的任何硬质或软质材料。该基材对电磁波谱的可见区 (~400 到 ~700nm) 中的光可以为透明或不透明。此外，该基材可以是电导体、半导体或非导体。基材的实例包括，但并不限于，半导体例如硅、具有二氧化硅、碳化硅、磷化铟和砷化镓的表面层的硅；石英；熔凝石英；氧化铝；陶瓷；玻璃；金属箔；聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚萘二甲酸乙二醇酯；氟碳聚合物例如聚四氟乙烯和聚氟乙烯；聚酰胺例如尼龙；聚酰亚胺；聚酯例如聚(甲基丙烯酸甲酯)；环氧树脂；聚醚；聚碳酸酯；聚砷；和聚醚砷。

[0082]涂覆基材的涂层通常具有 0.010  $\mu m$ -20  $\mu m$ 、或者 0.050  $\mu m$ -10  $\mu m$ 、或者 0.100  $\mu m$ -5  $\mu m$  的厚度。该涂层使各种基材的不规则表面变平并且具有优异的耐热开裂性以及介电和粘合性能。

[0083]其中涂层为有机硅树脂的固化产物的涂覆基材可以通过将有机硅树脂或有机硅组合物，均如上所述，施涂到基材上以形成膜并将该膜的有机硅树脂固化而制备。可以使用常规方法例如旋涂、浸涂、喷涂、流涂、丝网印刷和辊涂将有机硅树脂或有机硅组合物施涂于基材。当存在时，在加热膜前通常使溶剂从涂覆基材挥发。可以使用任何适合挥发的手段例如简单的空气干燥、施真空或加热(到 50°C)。

[0084]可通过加热膜来使有机硅树脂固化(即交联)。例如，通常通过在 50-260°C、或者 50-250°C、或者 100-200°C 的温度下对膜进行加热来使有机硅树脂固化。当有机硅组合物包含缩合催化剂时，该有机硅树脂可通常在较低温度，例如室温 (~23  $\pm$  2°C) 到 200°C 下固化。加热的时间取决于有机硅树脂的结构，通常为 1-50 小时，或者 1-10 小时，或者 1-5 小时。可使用常规方法例如石英管炉、对流烘箱或辐射或微波能量

来加热膜。

[0085]其中涂层为有机硅树脂的氧化产物的涂覆基材可以通过将有机硅树脂或有机硅组合物，均如上所述，施涂到基材上以形成膜并将该膜的有机硅树脂氧化而制备。

[0086]可如上所述将有机硅树脂或有机硅组合物施涂到基材上。可通过在氧化剂的存在下加热膜或将膜暴露于UV辐射中而将有机硅树脂氧化。例如可通过在空气中在300-600℃的温度下加热膜来使有机硅树脂氧化。通常将该膜加热一段时间以致氧化涂层的质量比通过固化该膜的有机硅树脂而制备的涂层的质量大1-3%(w/w)。例如，通常将该膜加热0.01-1小时、或者0.01-0.2小时的时间。或者，可通过如上所述将该膜的有机硅树脂固化，然后在300-600℃的温度下加热固化的有机硅树脂来将有机硅树脂氧化。

[0087]根据本发明的增强有机硅树脂膜包含：

至少一种有机硅树脂的固化产物，该有机硅树脂包含具有式  $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I) 的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元，其中每个  $R^1$  独立地是-H、烷基或取代的烷基；a为0、1或2；和b为0、1、2或3；和

包埋在该固化产物中的纤维增强体。

[0088]该增强有机硅树脂膜包括至少一种有机硅树脂的固化产物，其中该有机硅树脂如上所述和例示。本文中使用的术语“有机硅树脂的固化产物”是指具有三维网状结构的交联有机硅树脂。

[0089]有机硅树脂的固化产物可如以下在制备本发明的增强有机硅树脂膜的方法中所述制备。

[0090]该增强有机硅树脂膜还包括包埋在有机硅树脂的固化产物中的纤维增强体。该纤维增强体可以是任何包含纤维的增强体，条件是该增强体具有高模量和高拉伸强度。该纤维增强体通常具有至少3GPa的25℃下的杨氏模量。例如，该增强体通常具有3-1,000GPa、或者3-200GPa、或者10-100GPa的25℃下的杨氏模量。此外，该增强体通常具有至少50MPa的25℃下的拉伸强度。例如该增强体通常具有50-10,000MPa、或

者 50-1,000 MPa、或者 50-500MPa 的 25℃下的拉伸强度。

[0091]该纤维增强体可以是织造织物，例如布；非织造织物，例如毡片或粗纱；或散开的（单）纤维。增强体中的纤维通常为圆柱形并且具有 1-100 μm、或者 1-20 μm、或者 1-10 μm 的直径。散开的纤维可以是连续的，意味着以大致未断裂的方式在整个增强有机硅树脂膜中延伸，或者短切的。

[0092]在使用前通常对纤维增强体进行热处理以除去有机污染物。例如，通常在空气中在升高的温度例如 575℃下将该纤维增强体加热适合的时间段，例如 2 小时。

[0093]纤维增强体的实例包括，但并不限于包括以下纤维的增强体：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。

[0094]本发明的增强有机硅树脂膜通常包括 10-99% (w/w)、或者 30-95% (w/w)、或者 60-95% (w/w)、或者 80-95% (w/w) 的固化有机硅树脂。此外，该增强有机硅树脂膜通常具有 10-3,000 μm、或者 15-500 μm、或者 15-300 μm、或者 20-150 μm、或者 30-125 μm 的厚度。

[0095]该增强有机硅树脂膜通常具有挠性以致该膜能在直径小于或等于 3.2mm 的圆柱形钢轴上弯曲而不断裂，其中挠性如 ASTM 标准 D522-93a，方法 B 中所述测定。

[0096]增强有机硅树脂膜具有低的线热膨胀系数 (CTE)、高拉伸强度和高模量。例如，该膜在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 到 200℃ 的温度下通常具有 0-80 μm/m℃、或者 0-20 μm/m℃、或者 2-10 μm/m℃ 的 CTE。此外，该膜通常具有 50-200MPa、或者 80-200 MPa、或者 100-200MPa 的 25℃下的拉伸强度。此外，该增强有机硅树脂膜通常具有 2-10GPa、或者 2-6GPa、或者 3-5GPa 的 25℃下的杨氏模量。

[0097]增强有机硅树脂膜的透明度取决于多个因素，例如固化的有机硅树脂的组成、膜的厚度和纤维增强体的折射率。在电磁波谱的可见区，增强有机硅树脂膜通常具有至少 10%、或者至少 60%、或者至少 75%、或者至少 85% 的透明度 (%透射率)。

[0098]根据本发明的增强有机硅树脂膜的制备方法包括如下步骤:

将纤维增强体浸渍于有机硅组合物中,该有机硅组合物包含(A)有机硅树脂和(B)有机溶剂,该有机硅树脂包含具有式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I)的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元,其中每个 $R^1$ 独立地是-H、烷基或取代的烷基,a为0、1或2,和b为0、1、2或3;和

将浸渍纤维增强体的有机硅树脂固化。

[0099]在增强有机硅树脂膜的制备方法的第一步中,将纤维增强体浸渍于有机硅组合物中,该有机硅组合物包含(A)有机硅树脂和(B)有机溶剂,该有机硅树脂包含具有式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$  (I)的二(甲硅氧烷)单元和具有颗粒形式的硅氧烷单元,其中每个 $R^1$ 独立地是-H、烷基或取代的烷基,a为0、1或2,和b为0、1、2或3。

[0100]增强有机硅树脂膜的制备方法中的有机硅组合物和纤维增强体均如上所述和例示。

[0101]可以使用各种方法将纤维增强体浸渍于有机硅组合物中。例如,根据第一方法,可通过(i)将上述的有机硅组合物施涂于隔离衬垫(release liner)以形成有机硅膜;(ii)将纤维增强体包埋到该膜中;(iii)对包埋纤维增强体进行脱气;和(iv)将有机硅组合物施涂到经脱气的包埋纤维增强体以形成浸渍纤维增强体。

[0102]在步骤(i)中,将上述的有机硅组合物施涂于隔离衬垫以形成有机硅膜。该隔离衬垫可以是具有如下表面的任何硬质或软质材料:在如下所述将有机硅树脂固化后能通过层离无损伤地由其除去增强有机硅树脂膜。隔离衬垫的实例包括,但并不限于,尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺。

[0103]可以使用常规的涂覆技术,例如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂或丝网印刷将有机硅组合物施涂于隔离衬垫。以足以在以下步骤(ii)中包埋纤维增强体的量施涂该有机硅组合物。

[0104]在步骤(ii)中,将纤维增强体包埋到有机硅膜中。可以通过简单地将增强体放置到该膜上并使该膜的有机硅组合物饱和该增强体来将

纤维增强体包埋在有机硅膜中。

[0105]在步骤(iii)中,对包埋纤维增强体进行脱气。可通过在室温( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )到 $60^\circ\text{C}$ 的温度下将其置于真空一段足以除去包埋增强体中残留空气的时间来将包埋纤维增强体脱气。例如,可通常通过在室温下将其置于 $1,000\text{--}20,000\text{Pa}$ 的压力中 $5\text{--}60$ 分钟来将包埋纤维增强体脱气。

[0106]在步骤(iv)中,将有机硅组合物施涂到经脱气的包埋纤维增强体以形成浸渍纤维增强体。可以使用如以上对步骤(i)所述的常规方法来将有机硅组合物施涂于经脱气的包埋纤维增强体。

[0107]第一方法可进一步包括步骤(v)将浸渍纤维增强体脱气;(vi)将第二隔离衬垫施用于该经脱气的浸渍纤维增强体以形成组件;和(vii)对该组件进行压缩。

[0108]可对该组件进行压缩以除去过量的有机硅组合物和/或残留空气,并且使浸渍纤维增强体的厚度减小。可使用常规装置例如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层压辊组压缩该组件。通常在 $1,000\text{Pa}\text{--}10\text{MPa}$ 的压力下和室温( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )到 $50^\circ\text{C}$ 的温度下压缩该组件。

[0109]或者,根据第二方法,可通过(i)将纤维增强体沉积在隔离衬垫上;(ii)如上所述将纤维增强体包埋在有机硅组合物中;(iii)将包埋纤维增强体脱气;和(iv)将有机硅组合物施涂于该经脱气的包埋纤维增强体以形成浸渍纤维增强体来将纤维增强体浸渍于有机硅组合物中。第二方法可进一步包括步骤(v)将浸渍纤维增强体脱气;(vi)将第二隔离衬垫施用于该经脱气的浸渍纤维增强体以形成组件;和(vii)对该组件进行压缩。在第二方法中,步骤(iii)-(vii)如以上对于将纤维增强体浸渍于有机硅组合物中的第一方法所述。

[0110]在步骤(ii)中,如上所述将纤维增强体包埋到有机硅组合物中。可以通过简单地用组合物覆盖增强体并使该组合物饱和该增强体来将增强体包埋在有机硅组合物中。

[0111]此外,当纤维增强体是织造织物或非织造织物时,可通过使其通过该组合物来将增强体浸渍到有机硅组合物中。通常在室温( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )下以 $1\text{--}1,000\text{cm/s}$ 的速率使该织物通过该有机硅组合物。

[0112]在增强有机硅树脂膜的制备方法的第二步中，将浸渍纤维增强体的有机硅树脂固化。可通过在 5-250℃ 的温度下将浸渍纤维增强体加热 1-50 小时的时间来使有机硅树脂固化。当有机硅组合物包含缩合催化剂时，该有机硅树脂可通常在较低温度，例如室温（ $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）到 200℃ 下固化。

[0113]取决于上述用于将纤维增强体浸渍于缩合固化性有机硅组合物中的方法，可在大气压或低于大气压下将浸渍纤维增强体的有机硅树脂固化。例如，当没有将浸渍纤维增强体封闭在第一和第二隔离衬垫之间时，通常在空气中在大气压下将有机硅树脂固化。或者，当将浸渍纤维增强体封闭在第一和第二隔离衬垫之间时，通常在减压下将有机硅树脂固化。例如，可以在 1,000-20,000Pa、或者 1,000-5,000Pa 的压力下加热有机硅树脂。可以使用常规的真空袋装法（vacuum bagging process）在减压下将有机硅树脂固化。在典型的方法中，在浸渍纤维增强体上施用泄放器（bleeder）（例如聚酯），在该泄放器上施用通气器（breather）（例如尼龙、聚酯），在该通气器上施用装备有真空喷嘴的真空袋装膜（例如尼龙），用胶带将该组件密封，对该密封的组件施真空（例如 1,000Pa）并且，如果需要，如上所述将该抽空组件加热。

[0114]增强有机硅树脂膜的制备方法可进一步包括将固化有机硅树脂与隔离衬垫（一个或多个）分离的步骤。可通过将该膜从该隔离衬垫机械剥离来将该固化有机硅树脂与该隔离衬垫分离。

[0115]本发明的有机硅树脂可溶于各种有机溶剂。例如，有机硅树脂在有机溶剂中的溶解度，取决于结构、分子量和与硅键合的羟基的含量，在室温（ $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）下通常为至少 2g/mL，或者至少 1g/mL。具体地，有机硅树脂在甲基异丁基酮中的溶解度在室温（ $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）下通常为 0.1-2g/mL，或者 0.2-1g/mL。

[0116]有机硅树脂也基本上无凝胶，如通过可见光光谱测定法确定。例如，在有机溶剂中含有 16%（w/w）第一或第二有机硅树脂的溶液，对于电磁波谱的可见区（ $\sim 400$  到  $\sim 700\text{nm}$ ）中的光，通常具有至少 60%、或者至少 80%、或者至少 90%的百分比透射率，其通过使用程长 2.54cm 的

比色池测定。

[0117]本发明的有机硅组合物可方便地配制成具有良好贮存稳定性的单部分组合物。此外，可通过常规的高速法例如旋涂、印刷和喷涂将该组合物施涂于基材。

[0118]涂覆基材的涂层显示出非常低的表面粗糙度、对热诱导开裂的高耐性和低拉伸强度。

[0119]与由相同的有机硅组合物制备的未增强有机硅树脂膜相比，本发明的增强有机硅树脂膜具有低热膨胀系数、高拉伸强度和高模量。此外，尽管增强和未增强有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度，但增强膜在对应于玻璃化转变的温度范围中显示出小得多的模量变化。

[0120]本发明的增强有机硅树脂膜可用于需要膜具有高热稳定性、挠性、机械强度和透明性的用途中。例如，有机硅树脂膜可用作柔性显示器、太阳能电池、柔性电子板、触摸屏、阻燃壁纸和抗冲击窗的不可缺的部件。该膜还是适于透明或非透明电极的基材。

#### 实施例

[0121]示出以下实施例以更好地举例说明本发明的有机硅树脂、有机硅组合物和增强有机硅树脂膜，但不应认为限制本发明，将本发明描述在所附的权利要求中。除非另有注释，实施例中所示的全部份和百分比均为重量基准。将以下的方法和材料用于实施例：

#### 机械性能的测定

[0122]使用装备有 100-N 测力传感器的 MTS Alliance RT/5 试验框测定杨氏模量、拉伸强度和断裂时的拉伸应变。在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 下对实施例 2 的试样测定杨氏模量、拉伸强度和拉伸应变。

[0123]将试样装载到两个间隔 25mm 的气动夹具中并且以 1mm/min 的十字头速度拉伸。连续地收集载荷和位移数据。将载荷-位移曲线的初始部分中最陡的斜率作为杨氏模量。杨氏模量 (GPa)、拉伸强度 (MPa) 和拉伸应变 (%) 的所示值均表示对来自相同有机硅树脂膜的不同哑铃形试样进行的三个测定值的平均。

[0124]将载荷-位移曲线上的最高点用于根据下式计算拉伸强度：

$$\sigma = F / (wb),$$

其中:

$\sigma$  = 拉伸强度, MPa,

F = 最大力, N,

w = 试样的宽度, mm, 和

b = 试样的厚度, mm。

[0125] 通过根据下式用测试前和后夹具间距的差除以初始间距来估算断裂时的拉伸应变:

$$\varepsilon = 100 (l_2 - l_1) / l_1,$$

其中:

$\varepsilon$  = 断裂时的拉伸应变, %,

$l_2$  = 夹具的最终间距, mm, 和

$l_1$  = 夹具的初始间距, mm。

[0126] 乙硅烷组合物 A 是通过将制造甲基氯硅烷的直接法中产生的残渣的分馏得到的氯乙硅烷流。该组合物含有  $C_4H_9SiMeCl_2$ , 7.21%,  $Me_3Cl_3Si_2O$ , 0.3%,  $Me_4Cl_2Si_2$ , 8.6%,  $Me_2Cl_4Si_2O$ , 1.9%,  $C_{10}$  烃, 1.9%,  $Me_3Cl_3Si_2$ , 25.8% 和  $Me_2Cl_4Si_2$ , 52.8%, 基于总重量。

[0127] 乙硅烷组合物 B 是通过将制造甲基氯硅烷的直接法中产生的残渣的分馏得到的氯乙硅烷流。该组合物含有  $Me_4Cl_2Si_2$ , 0.1%,  $Me_3Cl_3Si_2$ , 30.9% 和  $Me_2Cl_4Si_2$ , 66.2%, 基于总重量。

[0128] 由 Nisan Chemical (Houston, Texas) 得到的 ORGANOSILICASOL™ IPA-ST 是胶体二氧化硅在异丙醇中的分散体, 其中胶体二氧化硅具有 10-15nm 的粒径。该分散体含有 30% (w/w) 的  $SiO_2$  并且具有 2-4 的 pH 和 0.96-1.02 的比重。

[0129] 可得自 JPS Glass (Slater, SC) 的 Glass Fabric 是具有平织和 37.5  $\mu m$  的厚度的未处理类型 106 电气玻璃织物 (electrical glass fabric)。

### 实施例 1

[0130] 将乙硅烷组合物 A (30g) 与 120g 的甲基异丁基酮 (MIBK) 和 38.4g



的无水甲醇混合。使由反应产生的 HCl 从烧瓶的开口脱出。将液体混合物放置在密封瓶中，在冰水浴中冷却，然后转移到配备有搅拌器和温度计的三口圆底烧瓶的顶部安装的添加漏斗中。将含有 120g 去离子水和 51.8g 的 ORGANOSILICASOL™ IPA-ST 的混合物放置到烧瓶中并且用外部冰水浴冷却到 2-4℃。用 10 分钟的时间将添加漏斗中的混合物连续地添加到该去离子水/胶体二氧化硅的冷却混合物中，在此期间混合物的温度升高 3-5℃。在完成添加后，在冰浴中将该混合物搅拌 1 小时。然后用水浴将烧瓶加热到 50-75℃ 并保持该温度 1 小时。将该混合物冷却到室温，然后用 10g NaCl 在 200mL 水中的溶液洗涤 4 次。在每次洗涤后将水相去除。将有机相分离并在 60℃ 和 2.7kPa 的压力下浓缩以生成在 MIBK 中含有 22.4% (w/w) 的有机硅树脂的溶液。树脂中 SiO<sub>4/2</sub> 单元与二(甲基氧烷)单元的摩尔比为 4.4，如 <sup>29</sup>Si NMR 所测定。

### 实施例 2

[0131] 通过以约 5cm/s 的速率使织物通过组合物，从而用实施例 1 的有机硅组合物浸渍玻璃织物 (38.1cm × 8.9cm)。然后将浸渍织物垂直悬挂在空气循环烘箱中并且通过以 5℃/min. 将该浸渍织物从室温加热到 150℃，然后将该温度保持在 150℃ 并持续 10 分钟来将有机硅树脂固化。关闭烘箱并使该增强有机硅树脂膜冷却到室温。将浸渍、固化和冷却的步骤再重复两次，不同之处在于通过以 5℃/min. 将该浸渍织物从室温加热到 200℃ 并将该温度保持在 200℃ 持续 1 小时来将有机硅树脂固化。将增强有机硅树脂膜的机械性能示于表 1。

表 1

实施 例 2	厚度 (μm)	拉伸强度 (MPa)		杨氏模量 (GPa)		断裂时应变 (%)	
		经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
2	40	49.4 ± 19.7	117.5 ± 14.9	3.30 ± 0.46	4.12 ± 0.49	2.0 ± 0.6	4.7 ± 2.0