



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379153 B

(45) 授权公告日 2011.12.28

(21) 申请号 200780004343.3

C07F 17/02 (2006.01)

(22) 申请日 2007.01.10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/764,502 2006.02.02 US

CN 1528000 A, 2004.09.08,

CN 1528000 A, 2004.09.08,

US 4537829 A, 1985.08.27,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.08.01

TW 200418964 A, 2004.10.01,

EP 0358452 A2, 1990.03.14,

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/000631 2007.01.10

US 6046283 A, 2000.04.04,

US 5581008 A, 1996.12.03,

(87) PCT申请的公布数据

W02007/092118 EN 2007.08.16

US 5281455 A, 1994.01.25,

审查员 王华

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 M·菲舍尔 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.

C09D 183/04 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

有机硅树脂膜,其制备方法和纳米材料填充的有机硅组合物

(57) 摘要

制备有机硅树脂膜的方法,该方法包括下述步骤:用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫,其中该有机硅组合物包含:(i) 含有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物,和(ii) 碳纳米材料;和在足以固化该有机硅树脂的剂量下,将涂层暴露于波长为 150-800nm 的辐射线下;根据前述方法制备的有机硅树脂膜;和纳米材料填充的有机硅组合物。

1. 一种纳米材料填充的有机硅组合物,其包含:

含 (A) 通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, 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 $0.01-0.8$,条件是所述有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基;或 (A') 通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^5 是 R^1 或 $-H$, 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 $0.01-0.8$,条件是所述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;和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物,和

碳纳米材料。

2. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物,其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含:(A) 通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂;(B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂 (A);和 (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

3. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物,其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含:(A') 通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的有机硅树脂;(B') 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂 (A');和 (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

4. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物,其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含:(A) 通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂;(B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂;(C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂;和 (D) 通式选自下述的硅橡胶:(i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV) 和 (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V);其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$,下标 a 和 b 各自的数值为 $1-4$, 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 $0.01-0.8$,条件是所述有机硅树脂和硅橡胶 (D) (i) 各自每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基,硅橡胶 (D) (ii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,和硅橡胶 (D) 内与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (A) 内与硅键合的链烯基的摩尔比为 $0.01-0.5$ 。

5. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物,其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含:(A') 通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的有机硅树脂;(B') 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂;(C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂;和 (D) 通式选自下述的硅橡胶:(i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV) 和 (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V);其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$,下标 a 和 b 各自的数值为 $1-4$, 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 $0.01-0.8$,条件是所述有机硅树脂

和硅橡胶 (D) (ii) 各自每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子, 硅橡胶 (D) (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 和硅橡胶 (D) 内与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (A') 内与硅键合的氢原子的摩尔比为 0.01-0.5。

6. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物, 其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含: (A'') 通过在氢化硅烷化催化剂和任选地有机溶剂存在下使通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂与通式为 $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5$ (VI) 的硅橡胶反应以形成可溶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, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$, 下标 c 的数值为大于 4 到 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 0.01-0.8, 条件是有机硅树脂 (I) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 硅橡胶 (VI) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子, 和硅橡胶 (VI) 内与硅键合的氢原子同有机硅树脂 (I) 内与硅键合的链烯基的摩尔比为 0.01-0.5; (B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述橡胶改性的有机硅树脂; 和 (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

7. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物, 其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含: (A'') 通过在氢化硅烷化催化剂和任选地有机溶剂存在下使通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的有机硅树脂与通式为 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ (VII) 的硅橡胶反应以形成可溶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, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$, 下标 d 的数值为大于 4 到 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 0.01-0.8, 条件是有机硅树脂 (III) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子, 硅橡胶 (VII) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 和硅橡胶 (VII) 内与硅键合的链烯基同有机硅树脂 (III) 内与硅键合的氢原子的摩尔比为 0.01-0.5; (B') 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述橡胶改性的有机硅树脂; 和 (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

8. 前述任何一项权利要求的纳米材料填充的有机硅组合物, 其中可氢化硅烷化固化的有机硅组合物进一步包含 (E) 反应性稀释剂, 所述反应性稀释剂包括 (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基和在 25°C 下的粘度为 0.001-2Pa. s 的有机基硅氧烷, 其中 (E) (i) 的粘度不大于有机硅组合物中的有机硅树脂的粘度的 20%, 且所述有机基硅氧烷的通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, m 为 0-0.8, $n = 0-1$, $p = 0-0.25$, $q = 0-0.2$, $m+n+p+q = 1$, 和 $m+n$ 不等于 0, 条件是当 $p+q = 0$ 时, n 不等于 0, 和链烯基并不全部是端基, 和 (ii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子和在 25°C 下的粘度为 0.001-2Pa. s 的有机基氢硅氧烷, 其用量足以提供在 (E) (ii) 中的 0.5-3mol 与硅键合的氢原子/mol 在 (E) (i) 中的链烯基, 其中所述有机基氢硅氧烷的通式为 $(HR^1_2SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$, 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和键, s 为 0.25-0.8, t 为 0-0.5, v 为 0-0.3, $s+t+v = 1$, 和 $t+v$ 不等于 0。

9. 权利要求 2、4 或 6 的纳米材料填充的有机硅组合物,其中组分 (B) 的有机基硅化合物是通式为 $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II) 的有机基氢聚硅氧烷树脂,其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^4 是 R^1 或具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基, 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 0.01-0.8,条件是至少 50mol% 的 R^4 基是有机基甲硅烷基烷基。

10. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物,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。

11. 权利要求 1 的纳米材料填充的有机硅组合物,其中基于纳米材料填充的有机硅组合物的总重量,碳纳米材料的浓度为 0.001-50% (w/w)。

12. 一种制备有机硅树脂膜的方法,该方法包括下述步骤:

用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫,其中该有机硅组合物包含:

含 (A) 通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (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,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, 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 0.01-0.8,条件是所述有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基;或 (A') 通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 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,二者均不含脂族不饱和键, R^5 是 R^1 或 -H, 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 0.01-0.8,条件是所述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;和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物,和

碳纳米材料;和

在足以固化该有机硅树脂 (A) 或 (A') 的剂量下,将涂层暴露于波长为 150-800nm 的辐射线下。

13. 权利要求 12 的方法,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。

14. 权利要求 12 的方法,其中基于纳米材料填充的有机硅组合物的总重量,碳纳米材料的浓度为 0.001-50% (w/w)。

15. 权利要求 12 的方法,进一步包括在有机硅树脂膜的至少一部分上形成涂层。

16. 权利要求 15 的方法,其中涂层是固化的有机硅树脂。

17. 根据权利要求 12 或 14 的方法制备的有机硅树脂膜。

有机硅树脂膜,其制备方法和纳米材料填充的有机硅组合物

相关申请的交叉参考

[0001] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2006 年 2 月 2 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 60/764502 的权益, 美国临时专利申请序列号 No. 60/764502 在此通过参考引入。

发明领域

[0002] 本发明涉及制备有机硅树脂膜的方法, 和更特别地涉及包括下述步骤的方法: 用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫, 所述纳米材料填充的有机硅组合物包含 (i) 含有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物, 和 (ii) 碳纳米材料; 和在足以固化所述有机硅树脂的剂量下, 将涂层暴露于波长为 150-800nm 的辐射线下。本发明还涉及根据前述方法制备的有机硅树脂膜, 和纳米材料填充的有机硅组合物。

发明背景

[0003] 有机硅树脂因其独特的性能结合, 其中包括高的热稳定性、良好的抗湿性、优良的挠性、高的抗氧性、低的介电常数和高的透明度, 因此可用于各种应用上。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。

[0004] 尽管有机硅树脂涂层可用于保护、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自立式有机硅树脂膜。

发明概述

[0005] 本发明涉及制备有机硅树脂膜的方法, 该方法包括下述步骤: 用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫, 其中该有机硅组合物包含: 含每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物, 和碳纳米材料; 和在足以固化所述有机硅树脂的剂量下, 将涂层暴露于波长为 150-800nm 的辐射线下。

[0006] 本发明还涉及根据前述方法制备的有机硅树脂膜。

[0007] 本发明进一步涉及纳米材料填充的有机硅组合物, 它包含: 含每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物, 和碳纳米材料。

[0008] 与由不含所述碳纳米材料的相同有机硅组合物制备的有机硅树脂膜相比, 本发明的有机硅树脂具有低的热膨胀系数、高的拉伸强度和高的模量。此外, 尽管填充 (即含碳纳米材料) 和未填充的有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度, 但在对应于玻璃化转变的温度范围内, 前一膜显示出较小的模量变化。

[0009] 本发明的有机硅树脂膜可用于要求具有高热稳定性、挠性、机械强度和透明度的

膜的应用上。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的整体组件。该膜还是透明或不透明电极用的合适基底。

发明详述

[0010] 此处所使用的术语“不含脂族不饱和键”是指烃基或卤素取代的烃基不含脂族碳-碳双键或碳-碳三键。此外,术语“mol%在有机硅树脂内的 R^2 基是链烯基”定义为在有机硅树脂内与硅键合的链烯基的摩尔数与在该树脂内 R^2 基的总摩尔数之比乘以100。此外,术语“mol%在有机基氢聚硅氧烷树脂内的 R^4 基是有机基甲硅烷基烷基”定义为在有机基氢聚硅氧烷树脂内与硅键合的有机基甲硅烷基烷基的摩尔数与在该树脂内 R^4 基的总摩尔数之比乘以100。再进一步地,术语“mol%在有机硅树脂内的 R^5 基是氢”定义为在有机硅树脂内与硅键合的氢原子的摩尔数与在该树脂内 R^5 基的总摩尔数之比乘以100。

[0011] 本发明的纳米材料填充的有机硅组合物包含:含每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物,和碳纳米材料。

[0012] 可氢化硅烷化固化的有机硅组合物可以是含每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的任何可氢化硅烷化固化的有机硅组合物。典型地,可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含:前述有机硅树脂;用量足以固化所述有机硅树脂的有机基硅化合物,其中所述有机基硅化合物每一分子平均具有能同所述有机硅树脂内的与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子反应的至少两个与硅键合的氢原子或与硅键合的链烯基;和催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

[0013] 可氢化硅烷化固化的有机硅组合物中的有机硅树脂典型地为含T和/或Q硅氧烷单元结合M和/或D硅氧烷单元的共聚物。此外,有机硅树脂可以是以下针对可氢化硅烷化固化的有机硅组合物的第五和第六实施方案所述的橡胶改性的有机硅树脂。

[0014] 根据第一个实施方案,可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含(A)通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I)的有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, 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0.01-0.8,条件是所述有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基;(B)每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂;和(C)催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

[0015] 组分(A)是通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I)的至少一种有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, 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0.01-0.8,条件是所述有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基。

[0016] R^1 表示的烃基和卤素取代的烃基不含脂族不饱和键且典型地具有1-10个碳原子,或者1-6个碳原子。含有至少3个碳原子的无环的烃基和卤素取代的烃基可具有支化或未支化的结构。 R^1 表示的烃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，例如甲苯基和二甲基苯基；和芳烷基，例如苄基和苯乙基。R¹表示的卤素取代的烃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。

[0017] R²表示的链烯基可以相同或不同，典型地具有2-约10个碳原子，或者2-6个碳原子，且例举但不限于乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基和辛烯基。

[0018] 在有机硅树脂的通式(1)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)之比典型地为0.2-0.99，或者0.5-0.95，或者0.65-0.9。此外，w+x/(w+x+y+z)之比典型地为0.01-0.80，或者0.05-0.5，或者0.1-0.35。

[0019] 典型地，至少50mol%，或者至少65mol%，或者至少80mol%在有机硅树脂内的R²基是链烯基。

[0020] 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1000-3000，其中通过凝胶渗透色谱法，使用折射指数检测仪和有机硅树脂(MQ)标准物，测定分子量。

[0021] 有机硅树脂在25℃下的粘度典型地为0.01-100,000Pa·s，或者0.1-10,000Pa·s，或者1-100Pa·s。

[0022] 有机硅树脂典型地含有小于10% (w/w)，或者小于5% (w/w)，或者小于2% (w/w)的与硅键合的羟基，这通过²⁹Si NMR来测定。

[0023] 有机硅树脂含有R¹SiO_{3/2}单元(即T单元)和/或SiO_{4/2}单元(即Q单元)结合R¹R²SiO_{1/2}单元(即M单元)和/或R₂SiO_{2/2}单元(即D单元)，其中R¹和R²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树脂和MTQ树脂，和MDTQ树脂、DQ树脂、MQ树脂、DTQ树脂、MTQ树脂或MDQ树脂。

[0024] 有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂： $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ， $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ， $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$ ， $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$ ，和 $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ，其中Me是甲基，Vi是乙烯基，Ph是苯基，在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外，在前述式中，没有规定单元的序列。

[0025] 组分(A)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，其中各有有机硅树脂如上所述。

[0026] 制备有机硅树脂的方法是本领域众所周知的；许多这些树脂可商购。典型地通过在有机溶剂例如甲苯内共水解氯代硅烷前体的合适混合物，制备有机硅树脂。例如，可通过在甲苯内共水解通式为R¹R²SiCl的化合物和通式为R¹SiCl₃的化合物，制备基本上由R¹R²SiO_{1/2}单元和R¹SiO_{3/2}单元组成的有机硅树脂，其中R¹和R²如上所定义和例举。分离含水盐酸和有机硅水解物，并用水洗涤所述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”所述树脂到必要的粘度。视需要,可进一步在有机溶剂中用缩合催化剂处理所述树脂,以降低与硅键合的羟基的含量。或者,含除了氯以外的例如 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ 和 $-\text{SCH}_3$ 的可水解基团的硅烷可在共水解反应中用作起始材料。树脂产品的性能取决于硅烷的类型、硅烷的摩尔比、缩合程度、和加工条件。

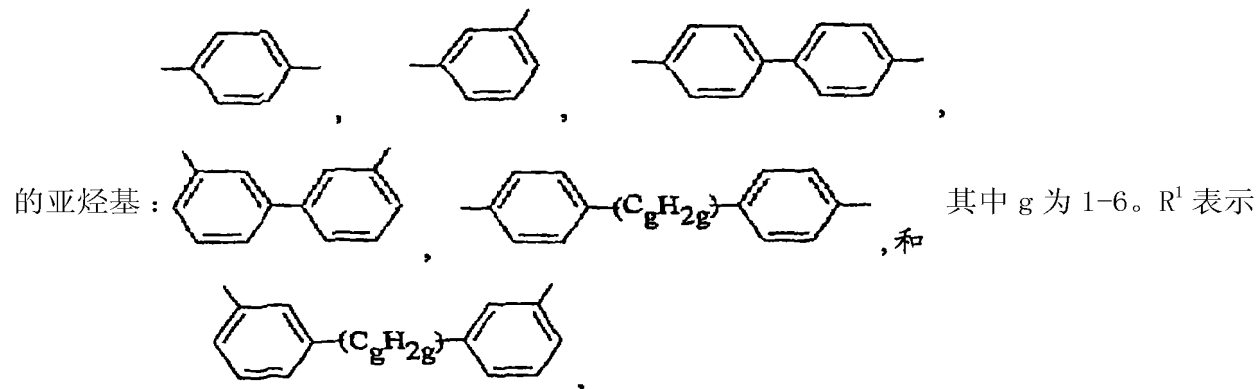
[0027] 组分 (B) 是每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的至少一种有机基硅化合物,其用量足以固化组分 (A) 的有机硅树脂。

[0028] 有机基硅化合物每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,或者每一分子平均具有至少三个与硅键合的氢原子。通常理解的是当组分 (A) 中以每一分子计链烯基的平均数和组分 (B) 中以每一分子计与硅键合的氢原子的平均数之和大于 4 时,发生交联。

[0029] 有机基硅化合物可以是有机基氢硅烷或有机基氢硅氧烷。有机基氢硅烷可以是甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷或聚硅烷。类似地,有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机基硅化合物的结构可以是直链、支链、环状或树脂状的。环硅烷和环硅氧烷典型地具有 3-12 个硅原子,或者 3-10 个硅原子,或者 3-4 个硅原子。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中,与硅键合的氢原子可位于末端、侧链,或同时位于末端和侧链位置上。

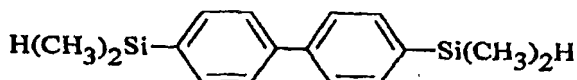
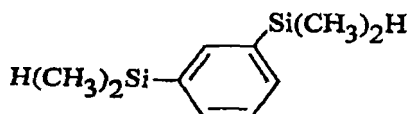
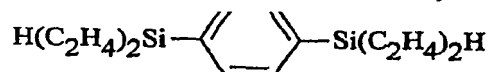
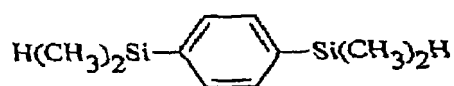
[0030] 有机氢硅烷的实例包括但不限于二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对-二甲基甲硅烷基)苯基]醚、1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷、1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯、1,3,5-三甲基-1,3,5-丙硅烷、聚(甲基亚甲硅烷基)亚苯基和聚(甲基亚甲硅烷基)亚甲基。

[0031] 有机基氢硅烷也可具有下式 $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$, 其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键,和 R^3 是具有选自以下的通式的不含脂族不饱和键

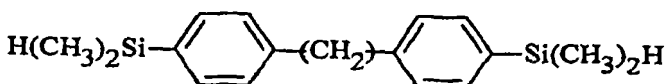
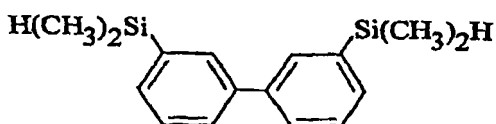


的烃基和卤素取代的烃基如以上针对组分 (A) 的有机硅树脂所定义和列举的。

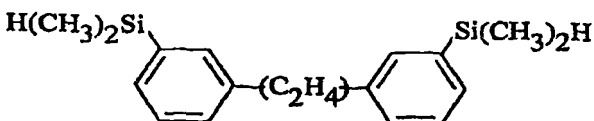
[0032] 其中 R^1 和 R^3 如上所述和列举的通式为 $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ 的有机基氢硅烷的实例包



括但不限于具有下式的硅烷：



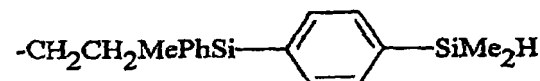
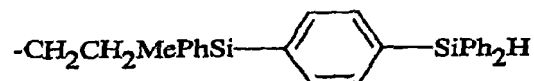
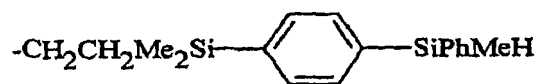
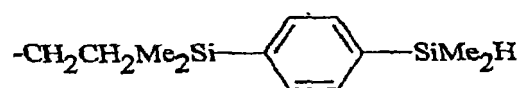
和



[0033] 有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷、1,3,5-三甲基环三硅氧烷、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷)、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷)、二甲基氢甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷),和基本上由 $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的树脂,其中 Me 是甲基。

[0034] 有机基氢硅氧烷也可以是通式为 $(\text{R}^1\text{R}^4\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^4\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II) 的有机基氢聚硅氧烷树脂,其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键, R^4 是 R^1 或具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基,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 0.01-0.8,条件是至少 50mol% 的 R^4 基是有机基甲硅烷基烷基。

[0035] R^1 表示的烃基和卤素取代的烃基如以上针对组分 (A) 的有机硅树脂所定义和例举的。 R^4 表示的有机基甲硅烷基烷基的实例包括但不限于具有下式的基团：



$e_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMePhH}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhH}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiPh}_2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhC}_n\text{H}_{2n}\text{SiPh}_2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhC}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiMePhH},$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiPh}(\text{OSiMePhH})_2$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和下标 n 的数值为 2-10。

[0036] 在有机基氢聚硅氧烷树脂的式 (II) 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, $y+z/(w+x+y+z)$ 之比典型地为 0.2-0.99, 或者 0.5-0.95, 或者 0.65-0.9。此外, $w+x/(w+x+y+z)$ 之比典型地为 0.01-0.80, 或者 0.05-0.5, 或者 0.1-0.35。

[0037] 典型地, 至少 50mol%, 或者至少 65mol%, 或者至少 80mol% 在有机基氢聚硅氧烷树脂内的 R^4 基是具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基基。

[0038] 有机基氢聚硅氧烷树脂的数均分子量 (Mn) 典型地为 500-50,000, 或者 500-10,000, 或者 1000-3000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物, 测定分子量。

[0039] 有机基氢聚硅氧烷树脂典型地含有小于 10% (w/w), 或者小于 5% (w/w), 或者小于 2% (w/w) 的与硅键合的羟基, 这通过 $^{29}\text{SiNMR}$ 来测定。

[0040] 有机基氢聚硅氧烷树脂含有 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元 (即 T 单元) 和 / 或 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元 (即 Q 单元) 结合 $\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元 (即 M 单元) 和 / 或 $\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元 (即 D 单元), 其中 R^1 和 R^4 如上所述和例举的。例如, 有机基氢聚硅氧烷树脂可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂和 MTQ 树脂, 和 MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。

[0041] 有机基氢聚硅氧烷树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂: $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.12}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.88}$, $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.83}$, $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.66}$, $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$, 和 $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.08}((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, C_6H_4 表示对亚苯基, 和在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外, 在前述式中, 没有规定单元的序列。

[0042] 组分 (B) 可以是单一的有机基硅化合物或含两种或更多种不同的有机基硅化合物的混合物, 其中各有机基硅化合物如上所述。例如, 组分 (B) 可以是单一的有机基氢硅

烷,两种不同的有机基氢硅烷的混合物,单一的有机基氢硅氧烷,两种不同的有机基氢硅氧烷的混合物,或者有机基氢硅烷和有机基氢硅氧烷的混合物。特别地,组分(B)可以是基于组分(B)的总重量含至少0.5% (w/w) 或者至少50% (w/w) 或者至少75% (w/w) 具有式(II)的有机基氢聚硅氧烷树脂与有机基氢硅烷和/或有机基氢硅氧烷的混合物,其中后一有机基氢硅氧烷不同于所述有机基氢聚硅氧烷树脂。

[0043] 组分(B)的浓度足以固化(交联)组分(A)的有机硅树脂。组分(B)的确切量取决于所需的固化程度,其通常随着组分(B)内的与硅键合的氢原子的摩尔数与组分(A)内的链烯基的摩尔数之比增加而增加以每摩尔组分(A)内的链烯基计,组分(B)的浓度典型地足以提供0.4-2摩尔与硅键合的氢原子,或者0.8-1.5摩尔与硅键合的氢原子,或者0.9-1.1摩尔与硅键合的氢原子。

[0044] 制备含与硅键合的氢原子的有机硅化合物的方法是本领域众所周知的。例如,可通过使格氏试剂与烷基卤或芳基卤反应制备有机基氢硅烷。特别地,可通过在乙醚内用镁处理通式为 R^3X_2 的芳基二卤化物以生产相应的格氏试剂,然后用通式为 HR^1_2SiCl 的氯代硅烷处理该格氏试剂,制备通式为 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 的有机基氢硅烷,其中 R^1 和 R^3 如上所述和列举的。

[0045] 制备有机基氢硅氧烷的方法,例如水解和缩合有机基卤代硅烷也是本领域众所周知的。

[0046] 另外,可在(c)氢化硅烷化催化剂和任选地(d)有机溶剂存在下,通过使(a)通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I)的有机硅树脂与(b)每一分子平均具有2-4个与硅键合的氢原子且分子量小于1000的有机硅化合物反应,制备具有式(II)的有机基氢聚硅氧烷树脂,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, 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0.01-0.8,条件是有机硅树脂(a)每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基,和在(b)内的与硅键合的氢原子与在(a)内的链烯基的摩尔比为1.5-5。

[0047] 有机硅树脂(a)如以上针对有机硅组合物中的组分(A)所述和列举的。有机硅树脂(a)可以相同或不同于在可氢化硅烷化固化的有机硅组合物内用作组分(A)的有机硅树脂。

[0048] 有机硅化合物(b)是每一分子平均具有2-4个与硅键合的氢原子的至少一种有机硅化合物。或者,有机硅化合物每一分子平均具有2-3个与硅键合的氢原子。有机硅化合物的分子量典型地小于1000,或者小于750,或者小于500。在有机硅化合物内所述与硅键合的有机基团选自烷基和卤素取代的烷基,其中二者均不含脂族不饱和键,它如以上针对组分(A)的有机硅树脂的通式中的 R^1 所述和列举的。

[0049] 有机硅化合物(b)可以是有机基氢硅烷或有机基氢硅氧烷。有机基氢硅烷可以是甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷或聚硅烷。类似地,有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机硅化合物的结构可以是直链、支链或环状。环硅烷和环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子,或者3-10个硅原子,或者3-4个硅原子。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中,与硅键合的氢原子可位于末端、侧链,或同时位于端基和侧链位置上。

[0050] 有机基氢硅烷的实例包括但不限于二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对-二甲基

甲硅烷基)苯基]醚、1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷、1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯和1,3,5-三甲基-1,3,5-丙硅烷。有机基氢硅烷也可具有下式 $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$, 其中 R^1 和 R^3 如上所述和列举的。

[0051] 有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷、1,3,5-三甲基环三硅氧烷。

[0052] 有机基硅化合物(b)可以是单一的有机基硅化合物或含两种或更多种不同有机基硅化合物的混合物,其中各有机基硅化合物如上所述。例如,组分(B)可以是单一的有机基氢硅烷,两种不同的有机基氢硅烷的混合物,单一的有机基氢硅氧烷,两种不同的有机基氢硅氧烷的混合物,或有机基氢硅烷和有机基氢硅氧烷的混合物。

[0053] 制备有机基氢硅烷的方法,例如以上所述的格氏试剂与烷基卤或芳基卤反应,是本领域众所周知的。类似地,制备有机基氢硅氧烷的方法,例如水解和缩合有机基卤代硅烷是本领域众所周知的。

[0054] 氢化硅烷化催化剂(c)可以是包含铂族金属(即,铂、铑、钌、钯、铱和铱)或含铂族金属的化合物的任何公知的氢化硅烷化催化剂。优选地,铂族金属是铂,这基于它在氢化硅烷化反应中具有高的活性。

[0055] 氢化硅烷化催化剂包括氯铂酸和某些含乙烯基的有机基硅氧烷的络合物,如 Willing 在美国专利 No. 3419593 中所述,在此通过参考将其引入。一种这类催化剂是氯铂酸和1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的反应产物。

[0056] 氢化硅烷化催化剂也可以是包含在其表面上具有铂族金属的固体载体的负载型氢化硅烷化催化剂。可以例如通过过滤反应混合物,方便地分离负载型催化剂与所述有机基氢聚硅氧烷树脂产物。负载型催化剂的实例包括但不限于在碳上的铂、在碳上的钯、在碳上的钌、在碳上的铑、在二氧化硅上的铂、在二氧化硅上的钯、在氧化铝上的铂、在氧化铝上的钯和在氧化铝上的钌。

[0057] 有机溶剂(d)是至少一种有机溶剂。有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与有机硅树脂(a)、有机基硅化合物(b)或有机基氢聚硅氧烷树脂反应且可与组分(a)、(b)和所述有机基氢聚硅氧烷树脂混溶的任何非质子或双极性非质子有机溶剂。

[0058] 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,例如甲基异丁基酮(MI BK);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(d)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,其中各有机溶剂如上所述。

[0059] 反应可在适合于氢化硅烷化反应的任何标准的反应器内进行。合适的反应器包括玻璃和特氟隆为衬里的玻璃反应器。优选地,反应器配有搅动例如搅拌设备。此外,优选地,反应在不存在湿气的情况下在惰性氛围例如氮气或氩气中进行。

[0060] 可按照任何顺序结合有机硅树脂、有机基硅化合物、氢化硅烷化催化剂和任选地有机溶剂。典型地,在引入有机硅树脂(a)和任选地有机溶剂(d)之前,结合有机基硅化合物(b)和氢化硅烷化催化剂(c)。

[0061] 典型地在0-150°C的温度下,或者从室温($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)到115°C下进行反应。当温度小于0°C时,反应速度典型地非常缓慢。

[0062] 反应时间取决于几个因素,例如有机硅树脂和有机基硅化合物的结构和温度。在从室温($\sim 23\pm 2^\circ\text{C}$)到 150°C 的温度下,反应时间典型地为1-24小时。可通过常规实验,使用以下实施例部分中列出的方法确定最佳反应时间。

[0063] 在有机基硅化合物(b)中与硅键合的氢原子与在有机硅树脂(a)中的链烯基的摩尔比典型地为1.5-5,或者1.75-3,或者2-2.5。

[0064] 氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以催化有机硅树脂(a)与有机基硅化合物(b)的加成反应。典型地,基于有机硅树脂(a)与有机基硅化合物(b)的结合重量,氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以提供0.1-1000ppm铂族金属,或者1-500ppm铂族金属,或者5-150ppm铂族金属。在0.1ppm以下的铂族金属下,反应速度非常缓慢。使用大于1000ppm的铂族金属不会导致反应速度的显著增加,因此是不经济的。

[0065] 基于反应混合物的总重量,有机溶剂(d)的浓度典型地为0-99% (w/w),或者30-80% (w/w),或者45-60% (w/w)。

[0066] 在可氢化硅烷化固化的有机硅组合物的第一个实施方案中,可在没有分离或纯化的情况下,使用有机基氢聚硅氧烷树脂,或者可通过常规的蒸发方法,分离所述树脂与大部分所述溶剂。例如,可在降低的压力下加热所述反应混合物。而且,当制备所述有机基氢聚硅氧烷树脂所使用的氢化硅烷化催化剂是以上所述的负载型催化剂时,可通过过滤所述反应混合物,容易地分离所述树脂与氢化硅烷化催化剂。

[0067] 可氢化硅烷化固化的有机硅组合物中的组分(C)是至少一种光活化的氢化硅烷化催化剂。光活化的氢化硅烷化催化剂可以是当暴露于波长为150-800nm的辐射线时能够催化组分(A)与组分(B)的氢化硅烷化反应的任何氢化硅烷化催化剂。所述光活化的氢化硅烷化催化剂可以是包含铂族金属或含铂族金属的化合物的任何公知的氢化硅烷化催化剂。铂族金属包括铂、铑、钯、钼、钨和铱。典型地,铂族金属是铂,这基于它在氢化硅烷化反应中高的活性。在本发明的有机硅组合物中使用的特定的光活化的氢化硅烷化催化剂的合适性可容易地通过常规实验使用以下实施例部分的方法确定。

[0068] 光活化的氢化硅烷化催化剂的实例包括但不限于: β -二酮根合铂(II)络合物,例如双(2,4-戊二酮根)合铂(II)、双(2,4-己二酮根)合铂(II)、双(2,4-庚二酮根)合铂(II)、双(1-苯基-1,3-丁二酮根)合铂(II)、双(1,3-二苯基-1,3-丙二酮根)合铂(II)、双(1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮根)合铂(II);(η -环戊二烯基)三烷基铂络合物,例如(Cp)三甲基铂、(Cp)乙基二甲基铂、(Cp)三乙基铂、(氯-Cp)三甲基铂和(三甲基甲硅烷基-Cp)三甲基铂,其中Cp表示环戊二烯基;三氮烯氧化物-过渡金属络合物,例如 $\text{Pt}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNOCH}_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNNOC}_6\text{H}_{11}]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{p-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{NNNOC}_6\text{H}_{11}]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3]_4$ 、1,5-环辛二烯。 $\text{Pt}[\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNNOC}_6\text{H}_{11}]_2$ 、1,5-环辛二烯。 $\text{Pt}[\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3]_2$ 、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}[\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNNOC}_6\text{H}_{11}]$ 和 $\text{Pd}[\text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3]_2$,其中x为1、3、5、11或17;(η -二烯烃)(σ -芳基)铂络合物,例如(η^4 -1,5-环辛二烯基)二苯基铂、(η^4 -1,3,5,7-环辛四烯基)二苯基铂、(η^4 -2,5-降冰片二烯基)二苯基铂、(η^4 -1,5-环辛二烯基)双-(4-二甲基氨基苯基)铂、(η^4 -1,5-环辛二烯基)双-(4-乙酰基苯基)铂,和(η^4 -1,5-环辛二烯基)双-(4-三氟甲基苯基)铂。优选地,光活化的氢化硅烷化催化剂是 β -二酮根合铂(II)络合物,和更优选所述催化剂是双(2,4-戊二酮根)合铂(II)。

[0069] 组分 (C) 可以是单一的光活化的氢化硅烷化催化剂或含两种或更多种不同的光活化的氢化硅烷化催化剂的混合物。

[0070] 当暴露于下文方法中所述的辐射线下时,组分 (C) 的浓度足以催化组分 (A) 与 (B) 的加成反应。基于组分 (A) 与组分 (B) 的结合重量,组分 (C) 的浓度足以典型地提供 0.1-1000ppm 铂族金属,或者 0.5-100ppm 的铂族金属,或者 1-25ppm 的铂族金属。在 1ppm 以下的铂族金属下,固化速度非常缓慢。使用大于 100ppm 的铂族金属不导致固化速度的显著增加,和因此是不经济的。

[0071] 光活化的氢化硅烷化催化剂的制备方法是本领域众所周知的。例如,Guo 等人报道了制备 β -二酮根合铂(II)络合物的方法(Chemistry of Materials,1998,10,531-536)。在美国专利 No. 4510094 中公开了制备(η -环戊二烯基)三烷基铂络合物的方法。在美国专利 No. 5496961 中公开了制备三氮烯氧化物-过渡金属络合物的方法。并且,在美国专利 NO. 4530879 中教导了制备(η -二烯基)(σ -芳基)铂络合物的方法。

[0072] 根据第二个实施方案,可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含(A')通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III)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,二者均不含脂族不饱和键, R^5 是 R^1 或-H, 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0.01-0.8,条件是所述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;(B')每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂;和(C)催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

[0073] 组分(A')是通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III)的至少一种有机硅树脂,其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^5 是 R^1 或-H, 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0.01-0.8,条件是所述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。在式(III)中, R^1 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $y+z/(w+x+y+z)$ 和 $w+x/(w+x+y+z)$ 如以上针对具有式(I)的有机硅树脂所述和例举的。

[0074] 典型地,至少50mol%,或者至少65mol%,或者至少80mol%在有机硅树脂内的 R^5 基是氢。

[0075] 所述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1000-3000,其中通过凝胶渗透色谱法,使用折射指数检测仪和有机硅树脂(MQ)标准物,测定分子量。

[0076] 所述有机硅树脂在25℃下的粘度典型地为0.01-100,000Pa.s,或者0.1-10,000Pa.s,或者1-100Pa.s。

[0077] 所述有机硅树脂典型地含有小于10%(w/w),或者小于5%(w/w),或者小于2%(w/w)与硅键合的羟基,这通过 ^{29}Si NMR来测定。

[0078] 有机硅树脂含有 $R^5SiO_{3/2}$ 单元(即T单元)和/或 $SiO_{4/2}$ 单元(即Q单元)结合 $R^1R^5_2SiO_{1/2}$ 单元(即M单元)和/或 $R^5_2SiO_{2/2}$ 单元(即D单元)。例如,有机硅树脂可以是DT树脂、MT树脂、MDT树脂、DTQ树脂和MTQ树脂、和MDTQ树脂、DQ树脂、MQ树脂、DTQ树脂、MTQ树脂或MDQ树脂。

[0079] 适合于用作组分(A')的有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂:

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, $(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}$, 和 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{H}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外, 在前述式中, 没有规定单元的序列。

[0080] 组分 (A') 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, 其中各有有机硅树脂如上所述。

[0081] 制备含有与硅键合的氢原子的有机硅树脂的方法是本领域众所周知的; 许多这些树脂可商购。典型地通过在有机溶剂例如甲苯内共水解氯代硅烷前体的合适混合物, 制备有机硅树脂。例如, 可通过在甲苯内共水解通式为 $\text{R}^1\text{R}^5\text{SiCl}$ 的化合物和通式为 R^5SiCl_3 的化合物, 制备基本上由 $\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ 单元组成的有机硅树脂, 其中 R^1 和 R^5 如上所定义和例举的。分离含水的盐酸和有机硅水解物, 并用水洗涤所述水解物, 除去残留的酸, 并在温和的非碱性缩合催化剂存在下加热以“稠化”所述树脂到必要的粘度。视需要, 可进一步在有机溶剂中用非碱性的缩合催化剂处理所述树脂, 以降低与硅键合的羟基的含量。或者, 包含除了氯以外例如 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 NHCOCCH_3 和 $-\text{SCH}_3$ 的可水解基团的硅烷可在共水解反应中用作起始材料。树脂产品的性能取决于硅烷的类型、硅烷的摩尔比、缩合程度、和加工条件。

[0082] 组分 (B') 是每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的至少一种有机硅化合物, 其用量足以固化组分 (A') 的有机硅树脂。

[0083] 有机硅化合物每一分子平均包含至少两个与硅键合的链烯基, 或者每一分子包含至少三个与硅键合的链烯基。通常理解的是, 当组分 (A') 中以每一分子计与硅键合的氢原子的平均数和组分 (B') 中以每一分子计与硅键合的链烯基的平均数之和大于 4 时发生交联。

[0084] 有机硅化合物可以是有机硅烷或有机硅氧烷。有机硅烷可以是甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷或聚硅烷。类似地, 有机硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机硅化合物的结构可以是直链、支链、环状或树脂状的。环硅烷和环硅氧烷典型地具有 3-12 个硅原子, 或者 3-10 个硅原子, 或者 3-4 个硅原子。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中, 与硅键合的链烯基可位于末端、侧链, 或同时位于末端和侧链位置上。

[0085] 适合于用作组分 (B') 的有机硅烷的实例包括但不限于具有下式的硅烷: Vi_4Si 、 PhSiVi_3 、 MeSiVi_3 、 PhMeSiVi_2 、 Ph_2SiVi_2 和 $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和 Vi 是乙烯基。

[0086] 适合于用作组分 (B') 的有机硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的硅氧烷: $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$ 和 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_2$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和 Vi 是乙烯基。

[0087] 组分 (B') 可以是单一的有机硅化合物或含两种或更多种不同的有机硅化合物的混合物, 其中各有有机基硅化合物如上所述。例如, 组分 (B') 可以是单一的有机硅烷, 两种不同的有机硅烷的混合物, 单一的有机硅氧烷, 两种不同的有机硅氧烷的混合物, 或有机硅烷和有机硅氧烷的混合物。

[0088] 组分 (B') 的浓度足以固化 (交联) 组分 (A') 的有机硅树脂。组分 (B') 的确切量取决于所需的固化程度, 其通常随着组分 (B') 内的与硅键合的链烯基的摩尔数与组分 (A') 内的与硅键合的氢原子的摩尔数之比增加而增加。以每摩尔组分 (A') 内的

与硅键合的氢原子计,组分(B')的浓度典型地足以提供 0.4-2 摩尔的与硅键合的链烯基或者 0.8-1.5 摩尔的与硅键合的链烯基,或者 0.9-1.1 摩尔的与硅键合的链烯基。

[0089] 制备含有与硅键合的链烯基的有机硅烷和有机硅氧烷的方法是本领域众所周知的;许多这些化合物可商购。

[0090] 有机硅组合物的第二实施方案中的组分(C)如以上针对第一实施方案的组分(C)所述和列举的。

[0091] 根据第三实施方案,可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含:(A)通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂;(B)每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机硅化合物,其用量足以固化所述有机硅树脂;(C)催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂;和(D)通式选自下述的硅橡胶:(i) $R^1R^2SiO(R^2SiO)_aSiR^2R^1$ (IV) 和 (ii) $R^5R^1SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1R^5$ (V);其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$,下标 a 和 b 各自的数值为 1-4, 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 0.01-0.8,条件是所述有机硅树脂和硅橡胶(D)(i)每一分子各自平均具有至少两个与硅键合的链烯基;硅橡胶(D)(ii)每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,和在硅橡胶(D)内与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂(A)内与硅键合的链烯基的摩尔比为 0.01-0.5。

[0092] 有机硅组合物的第三实施方案中的组分(A)、(B)和(C)如以上针对第一实施方案所述和列举的。

[0093] 组分(B)的浓度足以固化(交联)组分(A)的有机硅树脂。当组分(D)是(D)(i)时,组分(B)的浓度使得组分(B)中与硅键合的氢原子的摩尔数与组分(A)和(D)(i)中的与硅键合的链烯基的摩尔数之和之比典型地为 0.4-2,或者 0.8-1.5,或者 0.9-1.1。此外,当组分(D)是(D)(ii)时,组分(B)的浓度使得组分(B)和组分(D)(ii)中的与硅键合的氢原子的摩尔数之和与组分(A)中的与硅键合的链烯基的摩尔数之比典型地为 0.4-2,或者 0.8-1.5,或者 0.9-1.1。

[0094] 组分(D)是通式选自下述的硅橡胶:(i) $R^1R^2SiO(R^2SiO)_aSiR^2R^1$ (IV) 和 (ii) $R^5R^1SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1R^5$ (V);其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$,下标 a 和 b 各自的数值为 1-4,条件是硅橡胶(D)(i)每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基;和硅橡胶(D)(ii)每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子。

[0095] 组分(D)(i)是通式为 $R^1R^2SiO(R^2SiO)_aSiR^2R^1$ (IV) 的至少一种硅橡胶,其中 R^1 和 R^2 如以上所述和列举的,和下标 a 的数值为 1-4,条件是硅橡胶(D)(i)每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基。或者,下标 a 的数值为 2-4 或 2-3。

[0096] 适合于用作组分(D)(i)的硅橡胶的实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_aSiMe_2Vi$ 、 $ViMe_2SiO(Ph_2SiO)_aSiMe_2Vi$ 和 $ViMe_2SiO(PhMeSiO)_aSiMe_2Vi$,其中 Me 是甲基, Ph 是苯基,和 Vi 是乙烯基,和下标 a 的数值为 1-4。

[0097] 组分(D)(i)可以是单一的硅橡胶或含两种或更多种不同硅橡胶的混合物,其中各硅橡胶具有式(I V)。

[0098] 组分(D)(ii)是通式为 $R^5R^1SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1R^5$ (V) 的至少一种硅橡胶,其中 R^1 和

R^5 如以上所述和例举的,和下标 b 的数值为 1-4,条件是硅橡胶 (D) (ii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子。或者,下标 b 的数值为 2-4 或 2-3。

[0099] 适合于用作组分 (D) (ii) 的硅橡胶的实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $HMe_2SiO(Me_2SiO)_bSiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_bSiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(PhMeSiO)_bSiMe_2H$ 和 $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2(Me_2SiO)_2SiMe_2H$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和下标 b 的数值为 1-4。

[0100] 组分 (D) (ii) 可以是单一的硅橡胶或含两种或更多种不同硅橡胶的混合物, 其中各硅橡胶具有式 (V)。

[0101] 硅橡胶 (D) 中与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (A) 内与硅键合的链烯基的摩尔比典型地为 0.01-0.5, 或者 0.05-0.4, 或者 0.1-0.3。

[0102] 制备含与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的硅橡胶的方法是本领域众所周知的; 许多这些化合物可商购。

[0103] 根据第四个实施方案, 可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含 (A') 通式为 $(R^1R^5SiO_{1/2})_w(R^5SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的有机硅树脂, (B') 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述有机硅树脂; (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂; 和 (D) 通式选自下述的硅橡胶: (i) $R^1R^2SiO(R^2SiO)_aSiR^2R^1$ (IV) 和 (ii) $R^5R^1SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1R^5$ (V); 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$, 下标 a 和 b 各自的数值为 1-4, 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 0.01-0.8, 条件是所述有机硅树脂和硅橡胶 (D) (ii) 每一分子各自平均具有至少两个与硅键合的氢原子; 硅橡胶 (D) (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 和在硅橡胶 (D) 内与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (A') 内与硅键合的氢原子的摩尔比为 0.01-0.5。

[0104] 有机硅组合物的第四个实施方案中的组分 (A')、(B') 和 (C) 如以上针对第二个实施方案所述和例举的, 和第四个实施方案中的组分 (D) 如以上针对第三个实施方案所述和例举的。

[0105] 组分 (B') 的浓度足以固化 (交联) 组分 (A') 的有机硅树脂。当组分 (D) 是 (D) (i) 时, 组分 (B') 的浓度使得组分 (B') 和组分 (D) (i) 中与硅键合的链烯基的摩尔数之和与组分 (A') 中与硅键合的氢原子的摩尔数之比典型地为 0.4-2, 或者 0.8-1.5, 或者 0.9-1.1。此外, 当组分 (D) 是 (D) (ii) 时, 组分 (B') 的浓度使得组分 (B') 中与硅键合的链烯基的摩尔数与组分 (A') 和组分 (D) (ii) 中的与硅键合的氢原子的摩尔数之和之比典型地为 0.4-2, 或者 0.8-1.5, 或者 0.9-1.1。

[0106] 硅橡胶 (D) 中与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (A') 内与硅键合的氢原子的摩尔比典型地为 0.01-0.5, 或者 0.05-0.4, 或者 0.1-0.3。

[0107] 根据第五个实施方案, 可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含 (A'') 通过在氢化硅烷化催化剂和任选地有机溶剂存在下使通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的有机硅树脂与通式为 $R^5R^1SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1R^5$ (VI) 的硅橡胶反应以形成可溶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, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 $-H$, c 的数值是大于 4 到 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 0.01-0.8, 条件是有机硅树脂 (I) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 硅橡胶 (VI) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子, 和在硅橡胶 (VI) 内与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (I) 内与硅键合的链烯基的摩尔比为 0.01-0.5; (B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述橡胶改性的有机硅树脂; 和 (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

[0108] 有机硅组合物的第五个实施方案中的组分 (B) 和 (C) 如以上针对第一个实施方案所述和列举的。

[0109] 组分 (B) 的浓度足以固化 (交联) 橡胶改性的有机硅树脂。组分 (B) 的浓度使得组分 (B) 和硅橡胶 (VI) 内与硅键合的氢原子的摩尔数之和与有机硅树脂 (I) 内与硅键合的链烯基的摩尔数之比典型地为 0.4-2, 或者 0.8-1.5, 或者 0.9-1.1。

[0110] 组分 (A'') 是通过在氢化硅烷化催化剂和任选地有机溶剂存在下使通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的至少一种有机硅树脂与通式为 $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5$ (VI) 的至少一种硅橡胶反应以形成可溶反应产物而制备的橡胶改性的有机硅树脂, 其中 R^1 、 R^2 、 R^5 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $y+z/(w+x+y+z)$ 、 $w+x/(w+x+y+z)$ 如上所述和列举的, 和下标 c 的数值为大于 4 到 1000。

[0111] 具有式 (I) 的有机硅树脂如以上针对有机硅组合物的第一个实施方案所述和列举的。此外, 氢化硅烷化催化剂和有机溶剂如以上在制备具有式 (II) 的有机基氢聚硅氧烷树脂的方法中所述和列举的。此处所使用的术语“可溶反应产物”是指当存在有机溶剂时, 用于制备组分 (A'') 的反应的产物可在有机溶剂内混溶且不形成沉淀或悬浮液。

[0112] 在硅橡胶的式 (VI) 中, R^1 和 R^5 如以上所述和列举的, 和下标 c 的数值典型地为大于 4 到 1000, 或者 10-500, 或者 10-50。

[0113] 具有式 (VI) 的硅橡胶的实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $HMe_2SiO(Me_2SiO)_{50}SiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}SiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(PhMeSiO)_{25}SiMe_2H$ 和 $Me_3SiO(MeHSiO)_{10}SiMe_3$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和下标表示每一类硅氧烷单元的数量。

[0114] 具有式 (VI) 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, 其中各硅橡胶具有式 (VI)。

[0115] 制备含有与硅键合的氢原子的硅橡胶的方法是本领域众所周知的; 许多这些化合物可商购。

[0116] 可以按照任何顺序结合有机硅树脂 (I)、硅橡胶 (VI)、氢化硅烷化催化剂和有机溶剂。典型地, 在引入氢化硅烷化催化剂之前结合有机硅树脂、硅橡胶和有机溶剂。

[0117] 典型地在从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 到 $150^\circ C$ 的温度下或者在室温到 $100^\circ C$ 下进行反应。

[0118] 反应时间取决于几个因素, 其中包括有机基硅树脂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氢化硅烷化反应的时间。这意味着典型地允许各组分反应, 直到至少 95mol%, 或者至少 98mol%, 或者至少 99mol% 最初存在于硅橡胶内的与硅键合的氢原子在氢化硅烷化反应中被消耗, 这通过 FTIR 光谱来测定。在从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 到 $100^\circ C$ 的温度下, 反应时间典型地为 0.5-24 小时。通过常规实验, 使用以下实施例部分中列出的方法测定最佳反应时间。

[0119] 硅橡胶 (VI) 内与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (I) 内与硅键合的链烯基的摩尔

比典型地为 0.01-0.5, 或者 0.05-0.4, 或者 0.1-0.3。

[0120] 氢化硅烷化催化剂的浓度足以催化有机硅树脂 (I) 与硅橡胶 (VI) 的加成反应。典型地, 基于所述树脂和橡胶的结合重量, 氢化硅烷化催化剂的浓度足以提供 0.1-1000ppm 的铂族金属。

[0121] 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 10-75% (w/w), 或者 40-60% (w/w)。

[0122] 在可氢化硅烷化固化的有机硅组合物的第五个实施方案中, 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, 分离所述树脂与大部分所述溶剂。例如, 可在降低的压力下加热所述反应混合物。而且, 当氢化硅烷化催化剂是以上所述的负载型催化剂时, 可通过过滤所述反应混合物而容易地分离橡胶改性的有机硅树脂与氢化硅烷化催化剂。

[0123] 根据第六个实施方案, 可氢化硅烷化固化的有机硅组合物包含 (A''') 通过在氢化硅烷化催化剂和任选地有机溶剂存在下使通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的有机硅树脂与通式为 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ (VII) 的硅橡胶反应以形成可溶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, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, R^5 是 R^1 或 -H, 下标 d 的数值为大于 4 到 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 0.01-0.8, 条件是有机硅树脂 (III) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子, 硅橡胶 (VII) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 和硅橡胶 (VII) 内与硅键合的链烯基同有机硅树脂 (III) 内与硅键合的氢原子的摩尔比为 0.01-0.5; (B') 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述橡胶改性的有机硅树脂; 和 (C) 催化量的光活化的氢化硅烷化催化剂。

[0124] 有机硅组合物的第六个实施方案中的组分 (B') 和 (C) 如以上针对第二个实施方案所述和列举的。

[0125] 组分 (B') 的浓度足以固化 (交联) 橡胶改性的有机硅树脂。组分 (B') 的浓度使得组分 (B') 和硅橡胶 (VII) 内与硅键合的链烯基的摩尔数之和与有机硅树脂 (III) 内与硅键合的氢原子的摩尔数之比典型地为 0.4-2, 或者 0.8-1.5, 或者 0.9-1.1。

[0126] 组分 (A''') 是通过在氢化硅烷化催化剂和有机溶剂存在下使通式为 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的至少一种有机硅树脂与通式为 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ (VII) 的至少一种硅橡胶反应以形成可溶反应产物而制备的橡胶改性的有机硅树脂, 其中 R^1 、 R^2 、 R^5 、w、x、y、z、 $y+z/(w+x+y+z)$ 、 $w+x/(w+x+y+z)$ 如上所述和列举的, 和下标 d 的数值为大于 4 到 1000。

[0127] 具有式 (III) 的有机硅树脂如以上针对可氢化硅烷化固化的有机硅组合物的第二个实施方案所述和列举的。此外, 氢化硅烷化催化剂和有机溶剂如以上在制备具有式 (II) 的有机基氢聚硅氧烷树脂的方法中所述和列举的。与有机硅组合物的前一实施方案中一样, 术语“可溶反应产物”是指当存在有机溶剂时, 用于制备组分 (A''') 的反应的产物可在有机溶剂内混溶且不形成沉淀或悬浮液。

[0128] 在硅橡胶的式 (VII) 中, R^1 和 R^2 如以上所述和列举的, 和下标 d 的数值典型地为 4 到 1000, 或者 10-500, 或者 10-50。

[0129] 具有式 (VII) 的硅橡胶的实例包括但不限于具有下式的硅橡胶： $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{50}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{PhMeSiO})_{25}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 和 $\text{Vi}_2\text{MeSiO}(\text{PhMeSiO})_{25}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ ，其中 Me 是甲基，Ph 是苯基，Vi 是乙烯基，和下标表示每一类型的硅氧烷单元的数目。

[0130] 具有式 (VII) 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，其中各硅橡胶具有式 (VII)。

[0131] 制备含有与硅键合的链烯基的硅橡胶的方法是本领域众所周知的；许多这些化合物可商购。

[0132] 可以按照以上针对制备有机硅组合物的第五个实施方案的组分 (A'') 所述的方式进行组分 (A''') 的制备反应，所不同的是用具有式 (III) 的树脂和具有式 (VII) 的橡胶分别替代具有式 (I) 的有机硅树脂和具有式 (VI) 的硅橡胶。在硅橡胶 (VII) 内与硅键合的链烯基同有机硅树脂 (III) 内与硅键合的氢原子的摩尔比为 0.01-0.5，或者 0.05-0.4，或者 0.1-0.3。而且，典型地允许有机硅树脂和硅橡胶反应足以完成氢化硅烷化反应的时间。这意味着典型地允许各组分反应直到至少 95mol%，或者至少 98mol%，或者至少 99mol% 最初存在于橡胶内的与硅键合的链烯基在氢化硅烷化反应中被消耗，这通过 FTIR 光谱来测定。

[0133] 本发明方法的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物可包含额外的成分，条件是所述成分不妨碍纳米材料填充的有机硅组合物中的有机硅树脂固化而形成如下所述的热膨胀系数低、拉伸强度高和模量高的有机硅树脂膜。额外的成分的实例包括但不限于氢化硅烷化催化剂抑制剂，例如 3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔基-1-环己醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、乙烯基环硅氧烷和三苯基膦；粘合促进剂，例如在美国专利 Nos. 4087585 和 5194649 中教导的粘合促进剂；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；和稀释剂，例如有机溶剂和反应性稀释剂。

[0134] 例如，可氢化硅烷化固化的有机硅组合物可含有 (E) 反应性稀释剂，所述反应性稀释剂包括 (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基并在 25°C 下的粘度为 0.001-2Pa·s 的有机基硅氧烷，其中 (E) (i) 的粘度不大于有机硅组合物中的有机硅树脂例如以上的组分 (A)、(A')、(A'') 或 (A''') 的粘度的 20%，和所述有机基硅氧烷的通式为 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_m(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_n(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_p(\text{SiO}_{4/2})_q$ ，其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和键， R^2 是 R^1 或链烯基， m 为 0-0.8， $n = 0-1$ ， $p = 0-0.25$ ， $q = 0-0.2$ ， $m+n+p+q = 1$ ，和 $m+n$ 不等于 0，条件是当 $p+q = 0$ 时， n 不等于 0 和所述链烯基并不全部是端基，和 (ii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子和在 25°C 下的粘度为 0.001-2Pa·s 的有机基氢硅氧烷，其用量足以提供 0.5-3mol 在 (E) (ii) 中的与硅键合的氢原子/mol 在 (E) (i) 中的链烯基，其中所述有机基氢硅氧烷的通式为 $(\text{HR}^1_2\text{SiO}_{1/2})_s(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_t(\text{SiO}_{4/2})_v$ ，其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和键， s 为 0.25-0.8， t 为 0-0.5， v 为 0-0.3， $s+t+v = 1$ ，和 $t+v$ 不等于 0。

[0135] 组分 (E) (i) 是每一分子平均具有至少两个链烯基且在 25°C 下的粘度为 0.001-2Pa·s 的至少一种有机基硅氧烷，其中 (E) (i) 的粘度不大于有机硅组合物中有机硅树脂的粘度的 20%，和所述有机基硅氧烷的通式为 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_m(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_n(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_p$

$\text{p}(\text{SiO}_{4/2})_q$, 其中 R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, m 为 $0\text{-}0.8$, $n = 0\text{-}1$, $p = 0\text{-}0.25$, $q = 0\text{-}0.2$, $m+n+p+q = 1$, 和 $m+n$ 不等于 0 , 条件是当 $p+q = 0$ 时, n 不等于 0 和所述链烯基并不全部是端基 (即, 并非在有机基硅氧烷内的所有链烯基在 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 单元内)。此外, 有机基硅氧烷 (E) (i) 可具有直链、支链或环状结构。例如, 当在有机基硅氧烷 (E) (i) 通式内的下标 m 、 p 和 q 各自等于 0 时, 有机基硅氧烷是有机基环硅氧烷。

[0136] 有机基硅氧烷 (E) (i) 在 25°C 下的粘度典型地为 $0.001\text{-}2\text{Pa}\cdot\text{s}$, 或者 $0.001\text{-}0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 或者 $0.001\text{-}0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。此外, 有机基硅氧烷 (E) (i) 在 25°C 下的粘度典型地不大于可氢化硅烷化固化的有机硅组合物内有机硅树脂的粘度的 20% , 或者不大于 10% , 或者不大于 1% 。

[0137] 适合于用作有机基硅氧烷 (E) (i) 的有机基硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的有机基硅氧烷: $(\text{ViMeSiO})_3$ 、 $(\text{ViMeSiO})_4$ 、 $(\text{ViMeSiO})_5$ 、 $(\text{ViMeSiO})_6$ 、 $(\text{ViPhSiO})_3$ 、 $(\text{ViPhSiO})_4$ 、 $(\text{ViPhSiO})_5$ 、 $(\text{ViPhSiO})_6$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{ViMeSiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{ViMeSiO})_n\text{SiMe}_3$ 和 $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_4\text{Si}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, Vi 是乙烯基, 和下标 n 的数值使得所述有机基硅氧烷在 25°C 下的粘度为 $0.001\text{-}2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0138] 组分 (E) (i) 可以是单一的有机基硅氧烷或含两种或更多种不同有机基硅氧烷的混合物, 其中各有机基硅氧烷如上所述。制备链烯基官能的有机基硅氧烷的方法是本领域众所周知的。

[0139] 组分 (E) (ii) 是每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子且在 25°C 下的粘度为 $0.001\text{-}2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的至少一种有机基氢硅氧烷, 其用量足以提供 $0.5\text{-}3\text{mol}$ 在 (E) (ii) 中的与硅键合的氢原子 / mol 在 (E) (i) 中的链烯基, 其中有机基氢硅氧烷的通式为 $(\text{HR}^1\text{SiO}_{1/2})_s(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_t(\text{SiO}_{4/2})_v$, 其中 R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和键, s 为 $0.25\text{-}0.8$, t 为 $0\text{-}0.5$, v 为 $0\text{-}0.3$, $s+t+v = 1$, 和 $t+y$ 不等于 0 。

[0140] 有机基氢硅氧烷 (E) (ii) 在 25°C 下的粘度典型地为 $0.001\text{-}2\text{Pa}\cdot\text{s}$, 或者 $0.001\text{-}0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 或者 $0.001\text{-}0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0141] 适合于用作有机基氢硅氧烷 (E) (ii) 的有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的有机基氢硅氧烷: $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 和 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$, 其中 Me 是甲基和 Ph 是苯基。

[0142] 组分 (E) (ii) 可以是单一的有机基氢硅氧烷或含两种或更多种不同有机基氢硅氧烷的混合物, 其中各有机基氢硅氧烷如上所述。制备有机基氢硅氧烷的方法是本领域众所周知的。

[0143] 组分 (E) (ii) 的粘度足以提供 $0.5\text{-}3\text{mol}$ 与硅键合的氢原子、或者 $0.6\text{-}2\text{mol}$ 与硅键合的氢原子、或者 $0.9\text{-}1.5\text{mol}$ 与硅键合的氢原子 / mol 组分 (E) (i) 内的链烯基。

[0144] 基于上述实施方案中有机硅树脂、组分 (A)、(A')、(A'') 或 (A''')、和有机基硅化合物、组分 (B) 或 (B') 的结合重量, 在可氢化硅烷化固化的有机硅组合物内反应性稀释剂 (E)、组分 (E) (i) 和 (E) (ii) 的结合浓度典型地为 $0\text{-}90\%$ (w/w), 或者 $0\text{-}50\%$ (w/w), 或者 $0\text{-}20\%$ (w/w), 或者 $0\text{-}10\%$ (w/w)。

[0145] 纳米材料填充的有机硅组合物中碳纳米材料可以是具有小于约 200 纳米的至少

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 200 纳米的碳纳米颗粒，例如量子点（quantum dot）、中空球和球碳；两个尺寸小于约 200 纳米的纤维碳纳米材料，例如纳米管（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 200 纳米的层状碳纳米材料，例如碳纳米小片（例如，膨胀石墨和石墨烯（graphene）片材）。碳纳米材料可以是导电或半导电的。

[0146] 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）的混合物中加热碳纳米材料 1–3 小时，从而氧化所述材料。

[0147] 碳纳米材料可以是单一的碳纳米材料或者含至少两种不同的碳纳米材料的混合物，其中各碳纳米材料如上所述。

[0148] 基于纳米材料填充的有机硅组合物的总重量，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)。

[0149] 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°C 的温度（和不同的压力）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。可通过石墨的插层和剥落，制备碳纳米小片。

[0150] 纳米材料填充的有机硅组合物可以是在单一部分内含有有机硅树脂、有机硅化合物、光活化的氢化硅烷化催化剂和碳纳米材料的单部分组合物，或者在两个或更多个部分内包含这些组分的多部分组合物。

[0151] 典型地通过在环境温度下在有或无有机溶剂辅助下以所述的比例结合可氢化硅烷化固化的有机硅组合物中的各组分、碳纳米材料和任何任选的成分，制备单部分纳米材料填充的有机硅组合物。尽管各种组分的添加顺序不是关键的，但如果有机硅组合物将要立即被使用，则优选在约 30°C 以下的温度下最后添加氢化硅烷化催化剂，以防止组合物过早固化。此外，可通过在各自部分结合所述组分，制备多部分纳米材料填充的有机硅组合物。

[0152] 可通过本领域已知的任何技术，例如研磨、共混和搅拌，以间歇或连续方法实现混合。通过各组分的粘度和最终的有机硅组合物的粘度来确定特定的装置。

[0153] 制备本发明的有机硅树脂膜的方法包括下述步骤：用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫，其中所述有机硅组合物包含：含每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的有机硅树脂和光活化的氢化硅烷化催化剂的可氢化硅烷化固化的有机硅组合物，和碳纳米材料；和在足以固化有机硅树脂的剂量下，将涂层暴露于波长为 150–800nm 的辐射线下。

[0154] 在制备有机硅树脂膜的方法的第一步中，用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫，其中纳米材料填充的有机硅组合物如上所述和列举的。

[0155] 隔离衬垫可以是任何刚性或柔性的材料,该材料具有在所述有机硅树脂被固化后在不存在因分层作用导致的损坏的情况下有机硅树脂膜可被从其上除去的表面。隔离衬垫的实例包括但不限于硅、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、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯;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;聚砜;和聚醚砜。隔离衬垫也可以是具有用脱模剂例如有机硅脱模剂处理过的表面的以上列举的材料。

[0156] 可使用常规的涂布技术,例如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂或丝网印刷,用纳米材料填充的有机硅组合物涂布隔离衬垫。有机硅组合物的用量足以在以下所述的方法的第二步中形成厚度为 1-500 微米的固化的有机硅树脂膜。

[0157] 在制备有机硅树脂膜的方法的第二步中,在足以固化所述有机硅树脂的剂量下,将隔离衬垫上的涂层暴露于波长典型地为 150-800nm 或者 250-400nm 的辐射线下。光源典型地为中压汞弧灯。辐射剂量典型地为 10-20,000mJ/cm²,或者 100-2000mJ/cm²。

[0158] 所述方法可进一步包括分离所述有机硅树脂膜与隔离衬垫的步骤。可通过从隔离衬垫上机械剥离所述膜,从而分离该有机硅树脂与隔离衬垫。

[0159] 本发明的方法可进一步包括在有机硅树脂膜的至少一部分上形成涂层。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而制备的固化的有机硅树脂;无机氧化物,例如氧化锡铟、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。

[0160] 本发明的有机硅树脂膜的厚度典型地为 1-500 微米,或者 15-500 微米,或者 15-300 微米,或者 20-150 微米,或者 30-125 微米。

[0161] 有机硅树脂膜的挠性典型地使得膜可在直径小于或等于 3.2mm 的圆柱形钢轴上弯曲且没有裂纹,其中根据 ASTM 标准 D522-93a,方法 B 所述,测定挠性。

[0162] 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 $^\circ\text{C}$ 的温度下,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,膜在 25 $^\circ\text{C}$ 下的拉伸强度典型地为 5-200MPa,或者 20-200MPa,或者 50-200MPa。此外,有机硅树脂膜在 25 $^\circ\text{C}$ 下的杨氏模量典型地为 0.5-10GPa,或者 1-6GPa,或者 3-5GPa。

[0163] 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,和碳纳米材料的类型与浓度。有机硅树脂膜在电磁光谱的可见光区域内的透明度(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%。

[0164] 与由不存在所述碳纳米材料的相同有机硅组合物制备的有机硅树脂膜相比,本发明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,尽管填充(即,含有碳纳米材料)和未填充的有机硅树脂膜具有相当的玻璃化转变温度,但前一膜在对应于玻璃化转变的温度范围内典型地显示出较小的模量变化。

[0165] 本发明的有机硅树脂膜可用于要求具有高的热稳定性、挠性、机械强度和透明度的膜的应用上。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的整体组件。所述膜还是透明或不透明电极用的合适基底。

实施例

[0166] 列出下述实施例,以便更好地阐述本发明的纳米材料填充的有机硅组合物、方法和有机硅树脂膜,但不应当视为限制本发明,本发明的范围在所附的权利要求中描绘。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。在实施例中使用下述方法和材料:

机械性能的测量

[0167] 使用配有 100N 测力仪的 MTS Alliance RT//5 测试框,测量杨氏模量、拉伸强度和断裂拉伸应变。在室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 下,针对实施例 4 和 5 的试样测定杨氏模量、拉伸强度和拉伸应变。

[0168] 将试样负载在隔开 25mm 的两个气动夹具内并以 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的最陡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由相同的增强的有机硅树脂膜制备的不同哑铃形试样上进行三次测量的平均值。

[0169] 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: $\sigma = F/(wb)$ 其中: σ = 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。

[0170] 根据下述方程式,通过测试之前和之后的夹具分开距离之差除以起始分开距离,近似得到断裂拉伸应变: $\epsilon = 100(l_2 - l_1)/l_1$ 其中: ϵ = 断裂拉伸应变, %, l_2 = 夹具的最终分开距离, mm, 和 l_1 = 夹具的起始分开距离, mm。

[0171] 使用配有 300W 灯泡的 Colite UV System (Colite International, Ltd.), 辐照涂布的尼龙膜。

[0172] 由 Airtech, Inc. (Huntington Beach, CA) 销售的 WN1500 Vacuum Bagging Film 是厚度为 50 微米的尼龙袋膜。

[0173] 由 Pyrograf Products, Inc. (Cedarville, Ohio) 销售的 Pyrograf[®] -III 级 HHT-19 碳纳米纤维是直径为 100-200 纳米和长度为 30,000-100,000 纳米的热处理过 (最多 3000°C) 的碳纳米纤维。

[0174] 有机硅基础成分 A: 含 82% 化学式为 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 的有机硅树脂和 18% 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯的混合物,其中在所述有机硅树脂中,树脂的重均分子量为约 1700,数均分子量为约 1440 且含有约 1mol% 与硅键合的羟基。在 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯中与硅键合的氢原子同有机硅树脂内与硅键合的乙烯基的摩尔比为 1.1 : 1, 这通过 ^{29}Si NMR 和 ^{13}C NMR 来测定。

[0175] 有机硅基础成分 B: 含 76% 化学式为 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 的有机硅树脂和 9.5% 苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷;和 14.5% 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷的混合物,其中在所述有机硅树脂中,树脂的重均分子量为约 1700,数均分子量为约 1440 且含有约 1mol% 与硅键合的羟基。在苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷中与硅键合的氢原子同有机硅树脂内与硅键合的乙烯基的摩尔比,以及在 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷内与硅键合的氢原子同与硅键合的乙烯基的摩尔比各自为 0.55 : 1, 这通过 ^{29}Si NMR 和 ^{13}C NMR 来测定。

实施例 1

[0176] 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,冷却所述混合物。将所述混合物倾倒在含有尼龙膜 (0.8 微米) 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额外 15 分钟。然后将承载在过滤器膜上的纳米纤维置于 100°C 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。

实施例 2

[0177] 在玻璃小瓶内混合实施例 1 的氧化碳纳米纤维 (0.028g) 和有机硅基础成分 A(10.04g),接着添加 3.0g 庚烷。将所述小瓶置于超声浴内 210 分钟。然后在 1500rpm 下对所述混合物进行离心 30 分钟。将上清液转移到清洁的小瓶内并保持在 50°C 和真空 (45mmHg) 下 90 分钟,以除去大部分庚烷。

实施例 3

[0178] 在玻璃小瓶内混合实施例 1 的氧化碳纳米纤维 (0.12g) 和有机硅基础成分 B(11.06g),接着添加 3.0g 庚烷。将所述小瓶置于超声浴内 210 分钟。然后在 1500rpm 下对所述混合物进行离心 30 分钟。将上清液转移到清洁的小瓶内并保持在 50°C 和真空 (45mmHg) 下 90 分钟,以除去大部分庚烷。

实施例 4

[0179] 混合实施例 2 的有机硅组合物 (5.0g) 与 0.075g 由在乳酸乙酯内的 1wt% 乙酰丙酮根合铂 (II) 组成的催化剂。使用粘结线刮涂棒 (bound wire draw coating bar),将所得组合物 (0.5g) 施加到 WN1500Vacuum Bagging Film(8 英寸 × 12 英寸) 的表面上。在约 12000mJ/m² 的剂量下,将所述涂层暴露于波长为 365nm 的辐射线下。分离所述有机硅树脂膜与所述 Bagging Film。有机硅树脂膜具有均匀的厚度 (0.03-0.05mm) 且基本上透明和不含孔隙。表 1 中示出了有机硅树脂膜的机械性能。

实施例 5

[0180] 根据实施例 4 的方法制备有机硅树脂膜,所不同的是用实施例 3 的有机硅组合物替代实施例 2 的有机硅组合物。表 1 中示出了有机硅树脂膜的机械性能。表 1

Ex.	厚度(mm)	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(MPa)	断裂拉伸应变(%)
4	0.04-0.05	-	358.9 ± 8.2	-
5	0.04	7.7 ± 1.8	476.2 ± 28.2	2.7 ± 1.7

-表示没有测量的数值。