

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95146112

※ 申請日期： 95.12.8

※IPC 分類： C08L 83/04 (2006.01)

C08J 57/8 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

聚矽氧樹脂薄膜，其製法及經奈米材料填充之聚矽氧組合物  
SILICONE RESIN FILM, METHOD OF PREPARING SAME, AND  
NANOMATERIAL-FILLED SILICONE COMPOSITION

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商道康寧公司

DOW CORNING CORPORATION

代表人：(中文/英文)

亞倫 路蓋特

LUDGATE, ALLAN C.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密蘭市西薩爾茲堡路2200號

2200 W. SALZBURG ROAD, MIDLAND, MICHIGAN 48686-0994,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克 費雪  
FISHER, MARK
2. 朱弼忠  
ZHU, BIZHONG

國 籍：(中文/英文)

1. 美國                      U.S.A.
2. 中華人民共和國      P.R.C.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年01月19日；60/760,261

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

一種製備聚矽氧樹脂薄膜之方法，該方法包含以經奈米材料填充之聚矽氧組合物(其中包含可縮合固化聚矽氧組合物及碳奈米材料)來塗佈一釋放襯墊，及將該經塗佈之釋放襯墊的該聚矽氧樹脂予以固化；一種根據前述方法製備之聚矽氧樹脂薄膜及一種經奈米材料填充之聚矽氧組合物。

## 六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

● 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備聚矽氧樹脂薄膜之方法，且更特定言之係關於一種包含用經奈米材料填充之聚矽氧組合物(其中包含可縮合固化聚矽氧組合物及碳奈米材料)塗佈釋放襯墊，及將經塗佈之釋放襯墊的聚矽氧樹脂予以固化之方法。本發明亦係關於一種根據前述方法所製備之聚矽氧樹脂薄膜，且係關於一種經奈米材料填充之聚矽氧組合物。

### 【先前技術】

聚矽氧樹脂由於其特性之獨特組合而可用於多種應用中，該等特性包括高熱穩定性、良好防潮性、極佳可撓性、高抗氧性、低介電常數及高透明度。舉例而言，聚矽氧樹脂係廣泛用作汽車、電子、建築、電氣設備及航天工業中之保護塗層或介電塗層。

儘管聚矽氧樹脂塗層可用於保護、隔離或結合多種基板，但由於低撕裂強度、高脆度、低玻璃轉移溫度及高熱膨脹係數，獨立式聚矽氧樹脂薄膜用途有限。因此，需要具有改良機械特性及熱特性之獨立式聚矽氧樹脂薄膜。

### 【發明內容】

本發明係關於一種製備聚矽氧樹脂薄膜之方法，該方法包含以下步驟：

用經奈米材料填充之聚矽氧組合物來塗佈釋放襯墊，其中該聚矽氧組合物包含：

包含聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團，及

碳奈米材料；及

將經塗佈之釋放襯墊之聚矽氧樹脂予以固化。

本發明亦係關於一種根據上述方法所製備之聚矽氧樹脂薄膜。

本發明進一步係關於一種經奈米材料填充之聚矽氧組合物，其包含：

包含聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解之基團；及

碳奈米材料。

相較於由不含碳奈米材料之相同聚矽氧組合物所製備的聚矽氧樹脂薄膜，本發明之聚矽氧樹脂薄膜具有低熱膨脹係數、高抗張強度及高模數。而且，儘管經填充(亦即含有碳奈米材料)及未經填充之聚矽氧樹脂薄膜具有相當之玻璃轉移溫度，但前一薄膜展現在對應於玻璃轉移之溫度範圍內模數上之較小變化。

本發明之聚矽氧樹脂薄膜係用於需要具有高熱穩定性、可撓性、機械強度及透明度之薄膜的應用中。舉例而言，聚矽氧樹脂薄膜可用作可撓式顯示器、太陽能電池、可撓式電子板、觸摸式顯示幕、耐火壁紙及耐撞擊窗之整體組份。該薄膜亦為透明或不透明電極之合適基板。

### 【實施方式】

如本文所用，術語"基團 $R^2$ 在聚矽氧樹脂中為氫、羥基或可水解基團的mol%"定義為聚矽氧樹脂中經矽結合之氫、羥基或可水解基團的莫耳數與樹脂中基團 $R^2$ 的莫耳總數之比率，乘以100。此外，術語"基團 $R^4$ 在聚矽氧樹脂中為氫、羥基或可水解基團的mol%"定義為聚矽氧樹脂中經矽結合之氫、羥基或可水解基團的莫耳數與樹脂中基團 $R^4$ 的莫耳總數之比率，乘以100。

本發明之經奈米材料填充之聚矽氧組合物包含：

包含聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團；及

碳奈米材料。

可縮合固化聚矽氧組合物可為任何含有聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團。通常該可縮合固化聚矽氧組合物包含上述聚矽氧樹脂及視情況之具有經矽結合之可水解基團的交聯劑及/或縮合催化劑。

可縮合固化聚矽氧組合物之聚矽氧樹脂通常為含有與M及/或D矽氧烷單元組合的T矽氧烷單元或T及/或Q矽氧烷單元之共聚物。此外，聚矽氧樹脂可為經橡膠改質之聚矽氧樹脂(下文關於可縮合固化聚矽氧組合物之第二實施例描述)。

根據第一實施例，可縮合固化聚矽氧組合物包含具有式



$(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$ 之聚矽氧樹脂，其中 $R^1$ 為 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烴基或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 經鹵素取代之烴基， $R^2$ 為 $R^1$ 、 $-H$ 、 $-OH$ 或可水解之基團， $w$ 為0至0.8， $x$ 為0至0.6， $y$ 為0至0.99， $z$ 為0至0.35， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 為0.2至0.99且 $w+x/(w+x+y+z)$ 為0至0.8，若 $y$ 為0，則 $w+x/(w+x+y+z)$ 為0.05至0.8，且該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、烴基或可水解基團。

由 $R^1$ 表示之烴基及經鹵素取代之烴基通常具有1至10個碳原子，或者1至6個碳原子，或者1至4個碳原子。含有至少3個碳原子之非環烴基及經鹵素取代之烴基可具有分枝或未分枝結構。由 $R^1$ 表示之烴基之實例包括(但不限於)：烷基，諸如甲基、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、壬基及癸基；環烷基，諸如環戊基、環己基及甲基環己基；芳基，諸如苯基及萘基；烷芳基，諸如甲苯基及二甲苯基；芳烷基，諸如苯甲基及苯乙基；烯基，諸如乙烯基、烯丙基及丙烯基；芳基烯基，諸如苯乙烯基及苯烯丙基；及炔基，諸如乙炔基及丙炔基。由 $R^1$ 表示之經鹵素取代之烴基的實例包括(但不限於)3,3,3-三氟丙基、3-氟丙基、氟苯基、二氟苯基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基及2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基。

如本文所用之術語"可水解基團"意謂在自室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $100^\circ\text{C}$ 之任何溫度下在催化劑存在或不存在下經矽結合之基團與水在若干分鐘(例如30分鐘)內反應形成矽醇基(Si-OH)。由 $R^2$ 表示之可水解基團之實例包括(但不限於)-Cl、-Br、-OR<sup>3</sup>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>3</sup>、CH<sub>3</sub>C(=O)O-、Et(Me)C=N-O-、CH<sub>3</sub>C(=O)N(CH<sub>3</sub>)-及-ONH<sub>2</sub>，其中R<sup>3</sup>為C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烴基或C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>經鹵素取代之烴基。

由R<sup>3</sup>表示之烴基及經鹵素取代之烴基通常具有1至8個碳原子，或者3至6個碳原子。含有至少3個碳原子之非環烴基及經鹵素取代之烴基可具有分枝或未分枝結構。由R<sup>3</sup>表示之烴基之實例包括(但不限於)：未分枝及分枝烷基，諸如甲基、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、庚基及辛基；環烷基，諸如環戊基、環己基及甲基環己基；苯基；烷芳基，諸如甲苯基及二甲苯基；芳烷基，諸如苯甲基及苯乙基；烯基，諸如乙烯基、烯丙基及丙烯基；芳基烯基，諸如苯乙烯基；及炔基，諸如乙炔基及丙炔基。由R<sup>3</sup>表示之經鹵素取代之烴基的實例包括(但不限於)3,3,3-三氟丙基、3-氟丙基、氯苯基及二氯苯基。

在聚矽氧樹脂之式(I)中，下標w、x、y及z為莫耳分率。下標w通常具有0至0.8、或者0.02至0.75、或者0.05至0.3之值；下標x通常具有0至0.6、或者0至0.45、或者0至

0.25之值；下標 $y$ 通常具有0至0.99、或者0.25至0.8、或者0.5至0.8之值；下標 $z$ 通常具有0至0.35、或者0至0.25、或者0至0.15之值。而且，比率 $y+z/(w+x+y+z)$ 通常為0.2至0.99，或者0.5至0.95，或者0.65至0.9。此外，比率 $w+x/(w+x+y+z)$ 通常為0至0.80，或者0.05至0.5，或者0.1至0.35。此外，當 $y$ 為0時， $w+x/(w+x+y+z)$ 為0.05至0.8，或者0.1至0.5。

通常，聚矽氧樹脂中至少10 mol%、或者至少50 mol%、或者至少80 mol%之基團 $R^2$ 為氫、羥基或可水解基團。

聚矽氧樹脂通常具有500至50,000、或者500至10,000、或者1,000至3,000之數量平均分子量( $M_n$ )，其中使用低角度雷射光散射偵測器或折射率偵測器及聚矽氧樹脂(MQ)標準藉由凝膠滲透層析法來測定分子量。

在25°C下聚矽氧樹脂之黏度通常為0.01至100,000 Pa·s、或者0.1至10,000 Pa·s、或者1至100 Pa·s。

聚矽氧樹脂可含有與 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 單元(亦即M單元)及/或 $R^2SiO_{2/2}$ 單元(亦即D單元)組合之 $R^2SiO_{3/2}$ 單元(亦即T單元)或 $R^2SiO_{3/2}$ 單元(亦即T單元)及/或 $SiO_{4/2}$ 單元(亦即Q單元)，其中 $R^1$ 及 $R^2$ 係如上所描述且例證。舉例而言，聚矽氧樹脂可為T樹脂、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂及MTQ樹脂，及MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂或MDQ樹脂。

聚矽氧樹脂之實例包括(但不限於)具有下式之樹脂：

$(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.8}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$ 、  
 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.33}$ 、 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$   
 $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}$   
 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 及 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}$   
 $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.5}$ ，其中Me為甲基，Ph為苯基，括號外之數字下標表示莫耳分率，且下標n具有使得聚矽氧樹脂具有500至50,000之數量平均分子量的值。而且在前述式中，單元之順序未經規定。

可縮合固化聚矽氧組合物之第一實施例可包含單一聚矽氧樹脂或包含兩種或兩種以上不同聚矽氧樹脂的混合物，各聚矽氧樹脂均如上所述。

製備含有經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團的聚矽氧樹脂之方法已在此項技術中為吾人所熟知；此等樹脂之多種為市售樹脂。通常藉由在諸如甲苯之有機溶劑中共水解矽烷前驅物之適當混合物來製備聚矽氧樹脂。舉例而言，可藉由在甲苯中共水解具有式 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiX}$ 之矽烷與具有式 $\text{R}^2\text{SiX}_3$ 之矽烷來製備聚矽氧樹脂，其中 $\text{R}^1$ 為 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烴基或 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 經鹵素取代之烴基， $\text{R}^2$ 為 $\text{R}^1$ 、 $-\text{H}$ 或可水解基團，且X為可水解基團，其限制條件為當 $\text{R}^2$ 為可水解基團時，X在水解反應中比 $\text{R}^2$ 更具反應性。分離鹽酸水溶液與聚矽氧水解產物，且用水洗滌水解產物以移除殘餘酸，且在中性縮合催化劑存在下加熱以使得樹脂"稠化"(亦即縮合)至所需黏度。若必要，則可在有機溶劑中用縮合催化劑進一步處理樹脂以減少經矽結合之羥基的含量。

可縮合固化聚矽氧組合物之第一實施例可包含如下所述之添加成份，其限制條件為該成份不防止聚矽氧樹脂固化以形成具有低熱膨脹係數、高抗張強度及高模數之固化聚矽氧樹脂。添加成份之實例包括(但不限於)增黏劑、染料、顏料、抗氧化劑、熱穩定劑、UV穩定劑、阻燃劑、流動控制添加劑、有機溶劑、交聯劑及縮合催化劑。

舉例而言，聚矽氧組合物可進一步包含交聯劑及/或縮合催化劑。交聯劑可具有式 $R^3_qSiX_{4-q}$ ，其中 $R^3$ 為 $C_1$ 至 $C_8$ 烴基或 $C_1$ 至 $C_8$ 經鹵素取代之烴基， $X$ 為可水解基團且 $q$ 為0或1。由 $R^3$ 表示之烴基及經鹵素取代之烴基及由 $X$ 表示的可水解基團係如上所描述且例證。

交聯劑之實例包括(但不限於)：烷氧基矽烷，諸如 $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 及 $Si(OC_3H_7)_4$ ；有機乙醯氧基矽烷，諸如 $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$ 及 $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ ；有機亞胺基氧基矽烷，諸如 $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 、 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 及 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ ；有機乙醯胺基矽烷，諸如 $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 及

$C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$ ；胺基矽烷，諸如  $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$  及  $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$ ；及有機胺基氧基矽烷。

交聯劑可為單一矽烷或兩種或兩種以上不同矽烷之混合物，各矽烷均如上所述。而且，在此項技術中製備三功能及四功能矽烷之方法已為吾人所熟知；此等矽烷之多種為市售矽烷。

若存在，則交聯劑在聚矽氧組合物中之濃度足以固化(交聯)聚矽氧樹脂。交聯劑之精確量取決於所要固化程度，其通常隨著交聯劑中經矽結合之可水解基團的莫耳數與聚矽氧樹脂中經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團的莫耳數的比率增加而增加。通常，交聯劑之濃度足以提供聚矽氧樹脂中每莫耳經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團 0.2 至 4 莫耳經矽結合之可水解基團。交聯劑之最佳量可易藉由常規實驗測定。

如上所述，可縮合固化聚矽氧組合物之第一實施例可進一步包含至少一縮合催化劑。縮合催化劑可為任何通常用於促進經矽結合之羥基(矽烷醇)縮合形成 Si-O-Si 鍵之縮合催化劑。縮合催化劑之實例包括(但不限於)胺；及鉛、錫、鋅及鐵與羧酸之錯合物。詳言之，縮合催化劑可選自錫(II)及錫(IV)化合物，諸如二月桂酸錫、二辛酸錫及四丁基錫，及諸如四丁醇鈦之鈦化合物。

若存在，則縮合催化劑之濃度通常為以聚矽氧樹脂之總重量計 0.1 至 10% (w/w)，或者 0.5 至 5% (w/w)，或者 1 至 3% (w/w)。

根據第二實施例，可縮合固化聚矽氧組合物包含(A)經橡膠改質之聚矽氧樹脂，其藉由使選自(i)具有式 $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II)之聚矽氧樹脂及(ii)(i)之可水解前驅物的有機矽化合物，與具有式 $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3$ (III)之聚矽氧橡膠在水、縮合催化劑及有機溶劑存在下反應以形成可溶性反應產物來製備，其中 $R^1$ 為 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烴基或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 經鹵素取代之烴基， $R^4$ 為 $R^1$ 、 $-OH$ 或可水解基團， $R^5$ 為 $R^1$ 或可水解基團， $m$ 為2至1,000， $w$ 為0至0.8， $x$ 為0至0.6， $y$ 為0至0.99， $z$ 為0至0.35， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 為0.2至0.99且 $w+x/(w+x+y+z)$ 為0至0.8，其限制條件為當 $y$ 為0時， $w+x/(w+x+y+z)$ 為0.05至0.8，聚矽氧樹脂(II)每分子具有平均至少兩個經矽結合之羥基或可水解基團，聚矽氧橡膠(III)每分子具有平均至少兩個經矽結合之可水解基團，且聚矽氧橡膠(III)中經矽結合之可水解基團與聚矽氧樹脂(II)中經矽結合之羥基或可水解基團的莫耳比為0.01至1.5；及(B)縮合催化劑。

組份(A)為經橡膠改質之聚矽氧樹脂，其藉由使選自(i)具有式 $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II)之至少一種聚矽氧樹脂及(ii)(i)之可水解前驅物的有機矽化合物，與具有式 $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3$ (III)之至少一種聚矽氧橡膠在水、縮合催化劑及有機溶劑存在下反應以形成可溶性反應產物來製備，其中 $R^1$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $y+z/(w+x+y+z)$ 及 $w+x/(w+x+y+z)$ 係如上述關於具有式(I)之

聚矽氧樹脂所描述且例證，由 $R^4$ 及 $R^5$ 表示之可水解基團係如上述關於 $R^2$ 所描述且例證，且 $m$ 具有2至1,000之值，其限制條件為聚矽氧樹脂(II)每分子具有平均至少兩個經矽結合之羥基或可水解基團、聚矽氧橡膠(III)每分子具有平均至少兩個經矽結合之可水解基團且聚矽氧橡膠(III)中經矽結合之可水解基團與聚矽氧樹脂(II)中經矽結合之羥基或可水解基團之莫耳比為0.01至1.5。如本文所用，術語"可溶性反應產物"意謂用於製備組份(A)之反應的產物可與有機溶劑混溶且不形成沉澱物或懸浮物。

聚矽氧樹脂(i)中至少10 mol%、或者至少50 mol%、或者至少80 mol%之基團 $R^4$ 通常為羥基或可水解基團。

聚矽氧樹脂(i)通常具有500至50,000、或者500至10,000、或者1,000至3,000之數量平均分子量( $M_n$ )，其中使用低角度雷射光散射偵測器或折射率偵測器及聚矽氧樹脂(MQ)標準藉由凝膠滲透層析法來測定分子量。

在25°C下聚矽氧樹脂(i)之黏度通常為0.01至100,000 Pa·s，或者0.1至10,000 Pa·s，或者1至100 Pa·s。

聚矽氧樹脂(i)可含有與 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 單元(亦即M單元)及/或 $R^4_2SiO_{2/2}$ 單元(亦即D單元)組合之 $R^4SiO_{3/2}$ 單元(亦即T單元)或 $R^4SiO_{3/2}$ 單元(亦即T單元)及/或 $SiO_{4/2}$ 單元(亦即Q單元)，其中 $R^1$ 及 $R^4$ 係如上所描述且例證。舉例而言，聚矽氧樹脂(i)可為T樹脂、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂及MTQ樹脂，及MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂或MDQ樹脂。



適於用作聚矽氧樹脂(i)之聚矽氧樹脂之實例包括(但不限於), 具有下式之樹脂:

$(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}$   
 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 及 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$   
 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.2}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}$ , 其中Me為甲基, Ph為苯基, 括號外之數字下標表示莫耳分率, 且下標n具有使得聚矽氧樹脂具有500至50,000之數量平均分子量的值。而且在前述式中, 單元之順序未經規定。

聚矽氧樹脂(i)可為單一聚矽氧樹脂或包含兩種或兩種以上不同聚矽氧樹脂之混合物, 各聚矽氧樹脂均具有式(II)。

在此項技術中製備適於用作聚矽氧樹脂(i)之聚矽氧樹脂的方法已為吾人所熟知; 此等樹脂之多種為市售樹脂。舉例而言, 通常藉由在諸如甲苯之有機溶劑中使矽烷前驅物之適當混合物共水解來製備聚矽氧樹脂, 如上述關於具有式(i)之聚矽氧樹脂所描述。

有機矽化合物亦可為(ii)具有式(II)之聚矽氧樹脂之可水解前驅物。如本文所用之術語"可水解前驅物"係指具有可水解基團之矽烷, 該等矽烷適於用作製備具有式(II)之聚矽氧樹脂之起始物質(前驅物)。該等可水解前驅物可由式 $\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiX}$ 、 $\text{R}^4_2\text{SiX}_2$ 、 $\text{R}^4\text{SiX}_3$ 及 $\text{SiX}_4$ 來表示, 其中 $\text{R}^1$ 為 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烴基或 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 經鹵素取代之烴基,  $\text{R}^4$ 為 $\text{R}^1$ 或可水解基團且X為可水解基團。可水解前驅物之實例包括(但不限於)具有以下式之矽烷:

$\text{Me}_2\text{ViSiCl}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 、 $\text{MeSi(OEt)}_3$ 、 $\text{PhSiCl}_3$ 、 $\text{MeSiCl}_3$ 、 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{PhMeSiCl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{PhSi(OMe)}_3$ 、 $\text{MeSi(OMe)}_3$ 、 $\text{PhMeSi(OMe)}_2$ 及 $\text{Si(OEt)}_4$ ，其中Me為甲基，Et為乙基且Ph為苯基。

在此項技術中製備具有可水解基團之矽烷之方法已為吾人所熟知；此等化合物之多種為市售化合物。

在聚矽氧橡膠之式(III)中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^5$ 係如上所描述且例證，且下標m通常具有2至1,000、或者4至500、或者8至400之值。

具有式(III)之聚矽氧橡膠的實例包括(但不限於)具有下式之聚矽氧橡膠：

$(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{55}\text{Si(OEt)}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{16}\text{Si(OEt)}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{386}\text{Si(OEt)}_3$ 及 $(\text{EtO})_2\text{MeSiO}(\text{PhMeSiO})_{10}\text{SiMe(OEt)}_2$ ，其中Me為甲基且Et為乙基。

具有式(III)之聚矽氧橡膠可為單一聚矽氧橡膠或包含兩種或兩種以上不同聚矽氧橡膠之混合物，各聚矽氧橡膠均具有式(III)。舉例而言，聚矽氧橡膠可包含具有約15之dp(聚合度)(藉由式III中m值來表示)的第一聚矽氧橡膠及具有約350之dp的第二聚矽氧橡膠。

在此項技術中製備含有經矽結合之可水解基團的聚矽氧橡膠之方法已為吾人所熟知；此等化合物之多種為市售化合物。

用於製備組份(A)之經橡膠改質的聚矽氧樹脂之縮合催化劑係如上述關於可縮合固化聚矽氧組合物的第一實施例

所描述且例證。詳言之，鈦化合物為合適之用於製備組份(A)之縮合催化劑。

有機溶劑為至少一種有機溶劑。如下所述，有機溶劑可為任何非質子性或偶極非質子性有機溶劑，其在用於製備組份(A)之條件下不與有機矽化合物、聚矽氧橡膠或經橡膠改質之聚矽氧樹脂反應，且可與前述組份混溶。

有機溶劑之實例包括(但不限於)飽和脂肪烴，諸如正戊烷、己烷、正庚烷、異辛烷及十二烷；環脂族烴，諸如環戊烷及環己烷；芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯及均三甲苯；環醚，諸如四氫呋喃(THF)及二噁烷；酮，諸如甲基異丁基酮(MIBK)；鹵化烷烴，諸如三氯乙烷；及鹵化芳族烴，諸如溴苯及氯苯。有機溶劑可為單一有機溶劑或包含兩種或兩種以上不同有機溶劑之混合物，各有機溶劑均如上所述。

可以任何順序合併有機矽化合物、聚矽氧橡膠、縮合催化劑及有機溶劑。通常，在引入縮合催化劑之前合併有機矽化合物、聚矽氧橡膠及有機溶劑。

聚矽氧橡膠中經矽結合之可水解基團與具有式(II)之聚矽氧樹脂中經矽結合之羥基或可水解基團的莫耳比通常為0.01至1.5，或者0.05至0.8，或者0.2至0.5。

反應混合物中水之濃度取決於有機矽化合物中基團 $R^4$ 的性質及聚矽氧橡膠中經矽結合之可水解基團的性質。當有機矽化合物含有可水解基團時，水濃度足以影響有機矽化合物及聚矽氧橡膠中可水解基團之水解。舉例而言，經合

併之有機矽化合物及聚矽氧橡膠中每莫耳可水解基團的水濃度通常為0.01至3莫耳，或者0.05至1莫耳。當有機矽化合物不含有可水解基團時，則反應混合物中僅需要痕量(例如，100 ppm)之水。痕量之水通常存在於反應物及/或溶劑中。

縮合催化劑之濃度足以催化有機矽化合物與聚矽氧橡膠之縮合反應。縮合催化劑之濃度通常為以有機矽化合物之重量計0.01至2% (w/w)，或者0.01至1% (w/w)，或者0.05至0.2% (w/w)。

有機溶劑之濃度通常為以反應混合物之總重量計10至95% (w/w)，或者20至85% (w/w)，或者50至80% (w/w)。

反應通常在室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $180^\circ\text{C}$ 或室溫至 $100^\circ\text{C}$ 之溫度下進行。

反應時間取決於多種因素，包括有機矽化合物及聚矽氧橡膠之結構及溫度。通常使組份反應一段時期以足夠完成縮合反應。此意謂使組份反應直至原先存在於聚矽氧橡膠中之至少95 mol%、或至少98 mol%、或至少99 mol%之經矽結合的可水解基團在縮合反應中消耗，其藉由 $^{29}\text{Si}$  NMR光譜測定法確定。在室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $100^\circ\text{C}$ 之溫度下反應時間通常為1至30 h。使用以下實例部分所述之方法藉由常規實驗可確定最佳反應時間。

經橡膠改質之聚矽氧樹脂可不經分離或純化用於可縮合固化聚矽氧組合物之第二實施例中或可藉由習知蒸發方法將樹脂自最常用溶劑分離。舉例而言，可使反應混合物在

減壓下加熱。

可縮合固化聚矽氧組合物之第二實施例之組份(B)為至少一種縮合催化劑，其中該催化劑如上文關於聚矽氧組合物之第一實施例所描述且例證。詳言之，鋅化合物及胺適於用作目前聚矽氧組合物之組份(B)。

組份(B)之濃度通常為以組份(A)之重量計0.1至10% (w/w)，或0.5至5% (w/w)，或1至3% (w/w)。

如下所述，可縮合固化聚矽氧組合物之第二實施例可包含之額外成份，其限制條件為該成份不防止聚矽氧樹脂固化以形成具有低熱膨脹係數、高抗張強度及高模數之固化聚矽氧樹脂。額外成份之實例包括(但不限於)增黏劑、染料、顏料、抗氧化劑、熱穩定劑、UV穩定劑、阻燃劑、流動控制添加劑、交聯劑及有機溶劑。

舉例而言，可縮合固化聚矽氧組合物之第二實施例可進一步包含具有式 $R^3_qSiX_{4-q}$ 之交聯劑，其中 $R^3$ 、X及q如上文關於第一實施例之交聯劑所描述且例證。交聯劑可為單一矽烷或兩種或兩種以上不同矽烷之混合物，各矽烷均如上所述。

若存在，則交聯劑在可縮合固化聚矽氧組合物中之濃度足以固化(交聯)組份(A)之經橡膠改質的聚矽氧樹脂。交聯劑之精確量取決於所要固化程度，其通常隨著交聯劑中經矽結合之可水解基團的莫耳數與經橡膠改質之聚矽氧樹脂中經矽結合之羥基或可水解基團的莫耳數的比率增加而增加。通常，交聯劑之濃度足以提供經橡膠改質的聚矽氧樹

脂中每莫耳經矽結合之羥基或可水解基團 0.2 至 4 莫耳經矽結合之可水解基團。交聯劑之最佳量可易藉由常規實驗來測定。

經奈米材料填充之聚矽氧組合物的碳奈米材料可為任何具有小於約 200 nm 之至少一物理尺寸(例如顆粒直徑、纖維直徑、層厚度)的碳材料。碳奈米材料之實例包括(但不限於)具有小於約 200 nm 之三維尺寸的碳奈米顆粒，諸如量子點、中空球體及富勒烯；具有小於約 200 nm 之二維尺寸之纖維性碳奈米材料，諸如奈米管(例如，單壁奈米管及多壁奈米管)及奈米纖維(例如，軸對齊、薄層及人字形或魚骨形纖維)；及具有小於約 200 nm 之一維尺寸的層化碳奈米材料，諸如碳奈米薄層(例如膨脹石墨(exfoliated graphite)及石墨薄片)。該碳奈米材料可為導電或半導體的。

碳奈米材料亦可為經氧化之碳奈米材料，其藉由在高溫下用氧化性酸或酸混合物處理前述碳奈米材料來製備。舉例而言，藉由在 40 至 150°C 之溫度下於濃硝酸及濃硫酸的混合物(1:3 v/v，每公克碳 25 mL)中加熱材料可使碳奈米材料氧化。

碳奈米材料可為單一碳奈米材料或包含至少兩種不同碳奈米材料之混合物，各碳奈米材料均如上所述。

碳奈米材料之濃度通常為以經奈米材料填充之聚矽氧組合物的總重量計 0.0001 至 99% (w/w)，或者 0.001 至 50% (w/w)，或者 0.01 至 25% (w/w)，或者 0.1 至 10% (w/w)，或

者 1 至 5% (w/w)。

在此項技術中製備碳奈米材料之方法已為吾人所熟知。舉例而言，使用以下方法之至少一者可製備碳奈米顆粒(例如富勒烯)及纖維性碳奈米材料(例如奈米管及奈米纖維)：電弧放電、雷射切除及催化性化學氣相沈積。在電弧放電方法中，電弧放電在兩個石墨棒之間產生，其視氣氛、單壁奈米管、多壁奈米管及富勒烯而定。在雷射切除方法中，使裝載有金屬催化劑之石墨靶在管式爐內用雷射照射來製備單壁及多壁奈米管。在催化性化合物氣相沈積方法中，將含碳氣體或氣體混合物在 500 至 1000°C 的溫度(及不同壓力)下引入含有金屬催化劑之管式爐內來製備碳奈米管及奈米纖維。藉由石墨之插入及剝離可製備碳奈米薄層。

經奈米材料填充之聚矽氧組合物可為在單一部分中含有聚矽氧樹脂及碳奈米材料之單部分組合物，或者在兩種或兩種以上部分中包含此等組份之多部分組合物。當聚矽氧組合物含有縮合催化劑時，組合物通常為其中聚矽氧樹脂及縮合催化劑以單獨部分存在之兩組份組合物。

製備本發明之聚矽氧樹脂薄膜之方法包含以下步驟：

用經奈米材料填充之聚矽氧組合物來塗佈釋放襯墊，其中該聚矽氧組合物包含：

包含聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團，及

碳奈米材料；且

固化經塗佈之釋放襯墊之聚矽氧樹脂。

在製備聚矽氧樹脂薄膜之方法的第一步驟中，用經奈米材料填充之聚矽氧組合物塗佈釋放襯墊，其中經奈米材料填充之聚矽氧組合物係如上所描述且例證。

釋放襯墊可為任何如下所述之具有一表面之硬質或可撓性材料，在聚矽氧樹脂固化後可藉由分層無損壞的自該表面移除聚矽氧樹脂薄膜。此等釋放襯墊之實例包括(但不限於)矽、石英；熔融石英；氧化鋁；陶瓷；玻璃；金屬箔；聚烯烴，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及聚對苯二甲酸乙二醇酯；氟碳聚合物，諸如聚四氟乙烯及聚氟乙烯；諸如耐綸之聚醯胺；聚醯亞胺；諸如聚(甲基丙烯酸甲酯)之聚酯；環氧樹脂；聚醚；聚碳酸酯；聚砜及聚醚砜。釋放襯墊亦可為如上所例證之具有一經脫模劑(諸如聚矽氧脫模劑)處理之表面的材料。

可使用習知塗佈技術(諸如旋塗法、浸漬法、噴塗法、刷塗法或絲網印刷法)以經奈米材料填充之組合物來塗佈釋放襯墊。如下所述，在該方法之第二步驟中，聚矽氧組合物之量足以形成具有1至500  $\mu\text{m}$ 厚度的固化聚矽氧樹脂薄膜。

以下所述的製備聚矽氧樹脂薄膜之方法可進一步包含(在固化之第二步驟之前)，施用第二釋放襯墊至第一步驟之經塗佈釋放襯墊以形成一總成，其中該第二釋放襯墊與塗層接觸，且壓製該總成。可壓製該總成來移除過量聚矽



氧組合物及/或陷入之空氣，且降低塗層厚度。可使用諸如不銹鋼滾筒、液壓機、橡膠滾筒或層壓滾筒裝置之習知設備壓製該總成。通常在1,000 Pa至10 MPa之壓力下及在室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $50^\circ\text{C}$ 之溫度下壓製該總成。

在製備聚矽氧樹脂薄膜之方法的第二步驟中，使經塗佈之釋放襯墊之聚矽氧樹脂固化。用於固化聚矽氧樹脂之條件取決於樹脂中經矽結合之基團的性質。舉例而言，當聚矽氧樹脂不含有經矽結合之氫原子或可水解基團時，藉由加熱塗層可使聚矽氧樹脂固化(亦即交聯)。舉例而言，通常可藉由在 $50$ 至 $250^\circ\text{C}$ 之溫度下加熱1至50 h之時間來固化聚矽氧樹脂。當經奈米材料填充之聚矽氧組合物包含縮合催化劑時，聚矽氧樹脂通常可在較低溫度(例如，室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $200^\circ\text{C}$ )下固化。

而且，當聚矽氧樹脂含有經矽結合之氫原子(例如聚矽氧組合物之第一實施例之聚矽氧樹脂)時，可藉由在 $100$ 至 $450^\circ\text{C}$ 之溫度下使塗層暴露於濕氣或氧氣中0.1至20 h之時間使聚矽氧樹脂固化。當經奈米材料填充之聚矽氧組合物含有縮合催化劑時，聚矽氧樹脂通常可在較低溫度(例如，室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $400^\circ\text{C}$ )下固化。

此外，當聚矽氧樹脂含有經矽結合之可水解基團時，可藉由在室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $250^\circ\text{C}$ 之溫度(或者 $100$ 至 $200^\circ\text{C}$ )下使塗層暴露於濕氣中1至100 h之時間使聚矽氧樹脂固化。舉例而言，通常可藉由使塗層在約室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $150^\circ\text{C}$ 之溫度下暴露於30%之相對濕度中歷時0.5至72 h之時間來固

化聚矽氧樹脂。可藉由向組合物施加熱、暴露於高濕度下及/或添加縮合催化劑來加速固化。

聚矽氧樹脂可在大氣壓力或低大氣壓力下固化。舉例而言，當塗層未封閉於第一與第二釋放襯墊之間時，聚矽氧樹脂通常在大氣壓力下在空氣中固化。或者，當塗層封閉於第一與第二釋放襯墊之間時，聚矽氧樹脂通常在減壓下固化。舉例而言，聚矽氧樹脂可在1,000至20,000 Pa或者1,000至5,000 Pa之壓力下加熱。可使用習知真空袋法來減壓固化聚矽氧樹脂。在一典型方法中，在經塗佈之釋放襯墊上施加一瀉放器(例如聚酯)，在該瀉放器上施加一通風孔(例如耐綸、聚酯)，在該通風孔上施加一裝備有真空噴嘴之真空袋薄膜(例如耐綸)，用帶子密封總成，向密封總成施加真空(例如，1,000 Pa)且必要時如上所述加熱真空總成。

該方法可進一步包含自釋放襯墊分離經固化之聚矽氧樹脂之步驟。藉由自釋放襯墊機械剝離薄膜可自釋放襯墊分離經固化之聚矽氧樹脂。

本發明之方法可進一步包含在聚矽氧樹脂薄膜之至少一部分上形成一塗層。塗層之實例包括(但不限於)：藉由使氫化矽烷化固化聚矽氧樹脂或可縮合固化聚矽氧樹脂固化所製備之固化聚矽氧樹脂；藉由固化有機倍半氧矽烷樹脂之溶膠所製備之固化聚矽氧樹脂；無機氧化物，諸如氧化錒、氧化錫、二氧化矽及二氧化鈦；無機氮化物，諸如氮化矽及氮化鎵；金屬，諸如銅、銀、金、鎳及鉻；及矽，諸如非

晶矽、微晶矽及多晶矽。

本發明之聚矽氧樹脂薄膜通常包含10至99% (w/w)、或者30至95% (w/w)、或者60至95% (w/w)、或者80至95% (w/w)之固化聚矽氧樹脂。而且，聚矽氧樹脂薄膜通常具有1至500  $\mu\text{m}$ 、或者15至500  $\mu\text{m}$ 、或者15至300  $\mu\text{m}$ 、或者20至150  $\mu\text{m}$ 、或者30至125  $\mu\text{m}$ 之厚度。

聚矽氧樹脂薄膜通常具有可撓性，以使得該薄膜可在具有小於或等於3.2 mm直徑之圓柱形鋼心軸上彎曲而不破裂，其中如ASTM標準D522-93a方法B中所述來測定可撓性。

聚矽氧樹脂薄膜具有低線性熱膨脹係數(CTE)、高抗張強度及高模數。舉例而言，在室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )至 $200^\circ\text{C}$ 之溫度下薄膜通常具有0至80  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 、或者0至20  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 、或者2至10  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 之CTE。而且，在 $25^\circ\text{C}$ 下該薄膜通常具有5至200 MPa、或者20至200 MPa、或者50至200 MPa之抗張強度。此外，在 $25^\circ\text{C}$ 下該聚矽氧樹脂薄膜通常具有0.3至10 GPa、或者1至6 GPa、或者3至5 GPa之楊氏模數。

聚矽氧樹脂薄膜之透明度取決於多個因素，諸如固化聚矽氧樹脂之組成、薄膜厚度及碳奈米材料之類型及濃度。在電磁波譜之可見區域中，聚矽氧樹脂薄膜通常具有至少50%、或者至少60%、或者至少75%、或者至少85%之透明度(透射率%)。

相較於由不含碳奈米材料之相同聚矽氧組合物所製備的聚矽氧樹脂薄膜，本發明之聚矽氧樹脂薄膜具有低熱膨脹

係數、高抗張強度及高模數。而且，儘管經填充(亦即含有碳奈米材料)及未經填充之聚矽氧樹脂薄膜具有相當之玻璃轉移溫度，但前一薄膜通常展現在對應於玻璃轉移之溫度範圍內模數上之較小變化。

本發明之聚矽氧樹脂薄膜係用於需要具有高熱穩定性、可撓性、機械強度及透明度之薄膜的應用中。舉例而言，聚矽氧樹脂薄膜可用作可撓式顯示器、太陽能電池、可撓式電子板、觸摸式顯示幕、耐火壁紙及耐撞擊窗之整體組份。該薄膜亦為透明或不透明電極之合適基板。

#### 實例

呈現以下實例以更好地說明本發明之經奈米材料填充的聚矽氧組合物、方法及聚矽氧樹脂薄膜，但不考慮為隨附申請專利範圍中所述來限制本發明。除非另外指出，否則實例中所報導之所有份及百分比均以重量計。在實例中使用以下方法及材料：

#### 機械特性之量測

使用MTS Alliance RT/5測試幀(裝備有100-N荷重計)量測楊氏模數、抗張強度及斷裂時之抗張應變。在室溫( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )下測定實例4及5之測試樣品的楊氏模數、抗張強度及抗張應變。

將測試樣品裝載入兩個間隔25 mm之氣動夾具內且以1 mm/min之十字頭速度拉伸。連續收集裝載及位移資料。取裝載位移曲線之初始部分中之最陡斜率作為楊氏模數。楊氏模數(GPa)、抗張強度(MPa)及抗張應變(%)之報導值

各表示由相同聚矽氧樹脂薄膜在不同啞鈴型測試樣品上所作的三組量測的平均數。

根據以下方程式利用裝載位移曲線上之最高點來計算抗張強度：

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

其中：

$\sigma$  = 抗張強度，MPa，

F = 最高壓力，N，

w = 測試樣品之寬度，mm，及

b = 測試樣品之厚度，mm。

根據以下方程式藉由以初始分離除以測試之前與之後的夾具分離之差額來估斷裂時之計抗張應變：

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

其中：

$\varepsilon$  = 斷裂時之抗張應變，%，

$l_2$  = 夾具之最終分離，mm，及

$l_1$  = 夾具之初始分離，mm。

由 Pyrograf Products, Inc. (Cedarville, Ohio) 出售之 Pyrograf<sup>®</sup>-III 級 HHT-19 碳奈米纖維為具有 100 至 200 nm 之直徑及 30,000 至 100,000 nm 之長度的經熱處理 (高達 3000°C) 碳奈米纖維。

由 Dupont Teijin Films (Hopewell, VA) 出售之 Melinex<sup>®</sup> 516 為具有 100  $\mu$ m 厚度之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜，其經預處理以便滑動。

由 SDC Technologies, Inc. (Anaheim, CA) 出售之 SDC MP101 Crystal Coat Resin 為含有 31% (w/w) 聚矽氧樹脂之溶液，該聚矽氧樹脂大體上由甲醇、2-丙醇、水及乙酸(約 1-2%)之混合物中之  $\text{MeSiO}_{3/2}$  單元及  $\text{SiO}_{4/2}$  單元組成。

由 Dow Corning Corporation (Midland, MI) 出售之 Dow Corning® 4-3136 Binder Resin 為二甲苯中之矽烷醇功能聚矽氧樹脂，其中該樹脂具有式  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.10}$  且該樹脂含有約 2 至 3% (w/w) 之經矽結合之羥基(矽烷醇)。

由 Dow Corning Corporation (Midland, MI) 出售之 Dow Corning® 805 Resin 為二甲苯中之含有 50% (w/w) 矽烷醇功能聚矽氧樹脂的溶液，其中該樹脂具有式  $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.39}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.07}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.19}$  且該樹脂含有約 1% (w/w) 之經矽結合之羥基(矽烷醇)。

由 Dow Corning Corporation (Midland, MI) 出售之 Dow Corning® Y-177 Catalyst 為正丁醇及甲苯中之羧酸鋅(約 6%)鹽與 2-乙基己酸膽鹼酯(約 3%)之混合物。

#### 實例 1

此實例證明經化學氧化之碳奈米纖維之製備。在裝備有冷凝器、溫度計、經鐵氟龍塗佈之磁性攪拌棒及溫度控制器之 500 mL 三頸燒瓶中，連續合併 Pyrograf®-III 碳奈米纖維 (2.0 g)、12.5 ml 濃硝酸及 37.5 ml 濃硫酸。使混合物加熱至 80°C 且在此溫度下保持 3 h。接著藉由使燒瓶置於一加侖桶內之乾冰層上來冷卻混合物。將混合物倒入含有耐綸膜

(0.8  $\mu\text{m}$ )之布赫納漏斗(Buchner funnel)內且藉由真空過濾收集碳奈米纖維。用去離子水多次洗滌殘留在膜上之奈米纖維直至濾液之pH值等於洗滌水的pH值。在最後洗滌之後，將碳奈米纖維再保留在漏斗內15 min，同時連續施用真空。接著使承載於濾紙膜上之奈米纖維置於100°C之烘箱內1 h。自濾紙膜移除碳奈米纖維且將其儲存於乾燥密封玻璃瓶內。

#### 實例 2

在玻璃瓶中合併實例1之經氧化的碳奈米纖維(0.155 g)及50.0 g之SDC MP101 Crystal Coat Resin。將瓶置於超音波浸泡劑中30 min。接著使混合物經受2000 rpm之離心，歷時30 min。使上層分散物(1.0 g)與6.0 g甲基異丁基酮中之4.0 g Dow Corning<sup>®</sup> 4-3136 Binder Resin的10.0 g溶液合併。接著使混合物經受1500 rpm之離心，歷時30 min。將上層清液轉移至潔淨瓶且在50°C之真空(45 mm Hg)下保持90 min以移除大多數之甲基異丁基酮。

#### 實例 3

在玻璃瓶中合併實例1之經氧化碳奈米纖維(0.015 g)與5.7 g甲基異丁基酮中之10.6 g Dow Corning<sup>®</sup> 805 Resin的16.3 g溶液。將瓶置於超音波浸泡劑中115 min。接著使混合物經受1500 rpm之離心，歷時30 min。將上層清液轉移至潔淨瓶且在50°C之真空(45 mm Hg)下保持90 min以移除大多數之甲基異丁基酮。

#### 實例 4

使實例2之聚矽氧組合物(11.0 g)與0.05 g Dow Corning® Y-177 Catalyst混合。將所得組合物(2.0 g)塗覆於Melinex® 516 PET薄膜(8 in. x 11 in.)之經脫模劑處理的表面上。在室溫下使經塗佈之PET薄膜在通風櫥中靜置隔夜。接著，根據以下循環使經塗佈之薄膜在烘箱中加熱：以2°C/min自室溫至120°C，120°C歷時30 min，以2°C/min自120°C至160°C，160°C歷時60 min，以2°C/min自160°C至200°C，200°C歷時60 min。關掉烘箱且使經塗佈之薄膜在烘箱內冷卻至室溫。在室溫下量測經塗佈之PET薄膜及未經塗佈之PET薄膜之模數、抗張強度及斷裂時之抗張應變。藉由經塗佈之PET薄膜的值減去未經塗佈之PET薄膜的值來計算聚矽氧樹脂薄膜之相應特性(展示於表1中)。

#### 實例5

除以實例3之聚矽氧組合物替代實例2之聚矽氧組合物以外，根據實例4之方法製備聚矽氧樹脂薄膜。聚矽氧樹脂薄膜之機械特性展示於表1中。

表 1

實例	厚度 (mm)	抗張強度 (MPa)	楊氏模數 (Mpa)	斷裂時之 抗張應變 (%)
4	0.03	48.65	990.3	9.1
5	0.02	143.43	551.4	30.7



102年3月28日	修正 劃線	頁(本)
-----------	----------	------

## 十、申請專利範圍：

1. 一種經奈米材料填充之聚矽氧組合物，其包含：

包含聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團；及

碳奈米材料，其中該可縮合固化聚矽氧組合物包含具有式  $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$  之聚矽氧樹脂，或(A)經橡膠改質之聚矽氧樹脂，其藉由下法製成：使選自(i)具有式  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(II)$  之聚矽氧樹脂及(ii)(i)之可水解前驅物的有機矽化合物與具有式  $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3(III)$  之聚矽氧橡膠在水、縮合催化劑及有機溶劑存在下反應以形成可溶性反應產物，

其中  $R^1$  為  $C_1$  至  $C_{10}$  烴基或  $C_1$  至  $C_{10}$  經鹵素取代之烴基， $R^2$  為  $R^1$ 、 $-H$ 、 $-OH$  或可水解基團， $R^4$  為  $R^1$ 、 $-OH$  或可水解基團， $R^5$  為  $R^1$  或可水解基團， $m$  為 2 至 1,000， $w$  為 0 至 0.8， $x$  為 0 至 0.6， $y$  為 0 至 0.99， $z$  為 0 至 0.35， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$  為 0.2 至 0.99 且  $w+x/(w+x+y+z)$  為 0 至 0.8，其限制條件為當  $y$  為 0 時， $w+x/(w+x+y+z)$  為 0.05 至 0.8。

2. 如請求項 1 之經奈米材料填充之聚矽氧組合物，其中該聚矽氧樹脂(II)每分子具有平均至少兩個經矽結合之羥基或可水解基團，該聚矽氧橡膠(III)每分子具有平均至少兩個經矽結合之可水解基團，且聚矽氧橡膠(III)中經

矽結合之可水解基團與聚矽氧樹脂(II)中經矽結合之羥基或可水解基團的莫耳比為0.01至1.5；及該可縮合固化聚矽氧組合物包含(B)縮合催化劑。

3. 如請求項1或2之經奈米材料填充之聚矽氧組合物，其中該碳奈米材料係選自碳奈米顆粒、纖維性碳奈米材料及經層化之碳奈米材料。
4. 如請求項1或2之經奈米材料填充之聚矽氧組合物，其中該碳奈米材料之濃度為以該經奈米材料填充之聚矽氧組合物的總重量計0.001至50% (w/w)。
5. 一種製備聚矽氧樹脂薄膜之方法，該方法包含以下步驟：

用經奈米材料填充之聚矽氧組合物來塗佈一釋放襯墊，其中該聚矽氧組合物包含：

包含聚矽氧樹脂之可縮合固化聚矽氧組合物，該聚矽氧樹脂每分子具有平均至少兩個經矽結合之氫原子、羥基或可水解基團，及

碳奈米材料，其中該可縮合固化聚矽氧組合物包含具有式  $(R_1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$  之聚矽氧樹脂，或(A)經橡膠改質之聚矽氧樹脂，其藉由下法製成：使選自(i)具有式  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(II)$  之聚矽氧樹脂及(ii)(i)之可水解前驅物的有機矽化合物與具有式  $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3(III)$  之聚矽氧橡膠在水、縮合催化劑及有機溶劑存在下反應以形成可溶性

反應產物，

其中  $R^1$  為  $C_1$  至  $C_{10}$  烴基或  $C_1$  至  $C_{10}$  經鹵素取代之烴基， $R^2$  為  $R^1$ 、 $-H$ 、 $-OH$  或可水解基團， $R^4$  為  $R^1$ 、 $-OH$  或可水解基團， $R^5$  為  $R^1$  或可水解基團， $m$  為 2 至 1,000， $w$  為 0 至 0.8， $x$  為 0 至 0.6， $y$  為 0 至 0.99， $z$  為 0 至 0.35， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$  為 0.2 至 0.99 且  $w+x/(w+x+y+z)$  為 0 至 0.8，其限制條件為當  $y$  為 0 時， $w+x/(w+x+y+z)$  為 0.05 至 0.8；且

將該經塗佈之釋放襯墊之該聚矽氧樹脂予以固化。

6. 如請求項 5 之方法，其中該碳奈米材料係選自碳奈米顆粒、纖維性碳奈米材料及經層化之碳奈米材料。
7. 如請求項 5 或 6 之方法，其中該碳奈米材料之濃度為以該經奈米材料填充之聚矽氧組合物的總重量計 0.001 至 50% (w/w)。
8. 如請求項 5 之方法，其進一步包含於至少一部分之該聚矽氧樹脂薄膜上形成塗佈層。
9. 如請求項 8 之方法，其中該塗佈層為經固化之聚矽氧樹脂。
10. 一種如請求項 5 或 6 之方法製備之聚矽氧樹脂薄膜。
11. 一種如請求項 8 或 9 之方法製備之聚矽氧樹脂薄膜。