



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522838 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200780037236. 0

(22) 申请日 2007. 08. 16

(30) 优先权数据

60/849, 728 2006. 10. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/018313 2007. 08. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02008/042056 EN 2008. 04. 10

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

专利权人 陶氏康宁东丽株式会社

(72) 发明人 D·卡佐利斯 E·麦克奎斯顿

M·须藤

(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)

(56) 对比文件

WO 2006088646 A1, 2006. 08. 24,

US 4460640 A, 1984. 07. 17,

EP 0936250 A2, 1999. 08. 18,

审查员 王华

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

有机硅树脂膜及其制备方法

(57) 摘要

一种制备有机硅树脂膜的方法,该方法包括:用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫,其中填充的硅氧烷组合物包含可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物和阻燃剂填料;施加第二隔离衬垫到涂布的第一隔离衬垫上,形成组件;(iii) 压缩该组件;和固化压缩的组件中的有机硅树脂;其中该有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米;和有机硅树脂膜。

1. 一种制备有机硅树脂膜的方法,该方法包括:

(i) 用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫,其中填充的硅氧烷组合物包含:

包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的可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物,和

选自氢氧化铝、热解法氧化铝、熔凝硅石、硅灰石、及其混合物的阻燃剂填料;

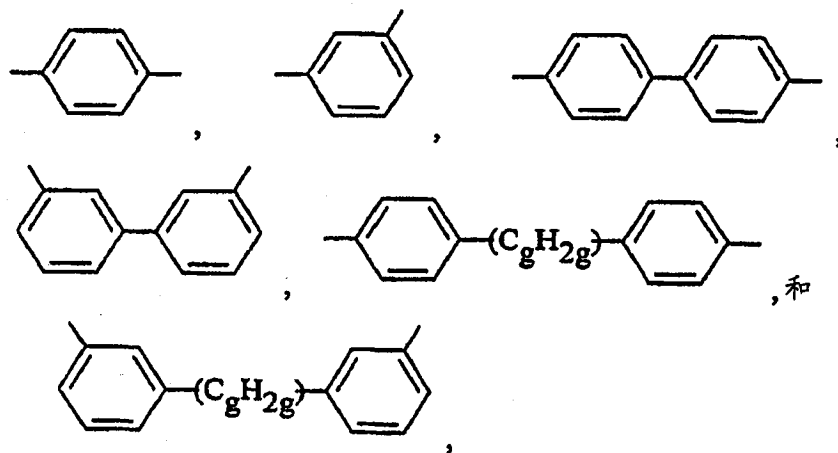
(ii) 施加第二隔离衬垫到涂布的第一隔离衬垫上,形成组件;

(iii) 压缩该组件;和

(iv) 固化压缩的组件中的有机硅树脂;其中该有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。

2. 权利要求 1 的方法,其中可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含 (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  $C_1-C_{10}$  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, $w+x+y+z = 1$ , $y+z$  为 0.2-0.99,和  $w+x$  为 0.01-0.8,条件是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) 用量足以固化所述有机硅树脂的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;和 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

3. 权利要求 2 的方法,其中有机基硅化合物的通式为  $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ ,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,和  $R^3$  是化学式选自下述的不含脂族不饱和键的亚烷基:



其中  $g$  为 1-6。

4. 权利要求 1 的方法,其中可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含 (A') 通式为  $(R^1R^4SiO_{1/2})_w(R^4SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II) 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, $R^4$  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, $w+x+y+z = 1$ , $y+z$  为 0.2-0.99,和  $w+x$  为 0.01-0.8,条件是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') 用量足以固化所述有机硅树脂的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;和 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

5. 权利要求 1 的方法,其中有机硅树脂膜的厚度为 15-300 微米。

6. 权利要求 1 的方法,其中阻燃剂填料是氢氧化铝。

7. 通过权利要求 1 的方法制备的有机硅树脂膜。

8. 一种有机硅树脂膜,它包括:

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至少一种有机硅树脂的固化产物;和

选自氢氧化铝、热解法氧化铝、熔凝硅石、硅灰石、及其混合物的阻燃剂填料;其中有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。

9. 权利要求 8 的有机硅树脂膜,其中该有机硅树脂的通式为  $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (I), 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, $w+x+y+z = 1$ , $y+z$  为 0.2-0.99,和  $w+x$  为 0.01-0.8,条件是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。

10. 权利要求 8 的有机硅树脂膜,其中该有机硅树脂的通式为  $(R^1R^4SiO_{1/2})_w(R^4SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II), 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  $-H$ , $w$  为 0-0.8, $x$  为 0-0.6, $y$  为 0-0.99, $z$  为 0-0.35, $w+x+y+z = 1$ , $y+z$  为 0.2-0.99,和  $w+x$  为 0.01-0.8,条件是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。

11. 权利要求 8 的有机硅树脂膜,其中该有机硅树脂膜的厚度为 15-300 微米。

12. 权利要求 8 的有机硅树脂膜,其中阻燃剂填料是氢氧化铝。

## 有机硅树脂膜及其制备方法

### 相关申请的交叉参考

[0001] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2006 年 10 月 5 日提交的美国临时申请号 60/849728 的权益, 美国临时申请号 60/849728 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, 更特别地涉及包括下述步骤的方法: 用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫, 所述填充的硅氧烷组合物包含可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物和阻燃剂填料; 施加第二隔离衬垫到涂布的第一隔离衬垫上, 形成组件; 压缩该组件; 和固化该压缩的组件中的有机硅树脂; 其中该有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。本发明还涉及有机硅树脂膜。

### 发明背景

[0003] 有机硅树脂因其性能的独特结合(其中包括高的热稳定性、良好的耐湿性、优良的挠性、高的耐氧性、低的介电常数和高的透明度)而可用于各种应用中。例如, 在机动车、电子、建筑、用具和航空工业中, 有机硅树脂广泛地用作保护或介电涂层。

[0004] 尽管可使用有机硅树脂涂层来保护、绝缘或粘结各种基底, 但自立式有机硅树脂膜的用途有限, 这是因为其撕裂强度低、脆度高、玻璃化转变温度低、热膨胀系数高和可燃性高。因此, 需要具有改进的机械、热和可燃性的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: (i) 用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫, 其中填充的硅氧烷组合物包含: 包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的可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物, 和阻燃剂填料; (ii) 施加第二隔离衬垫到涂布的第一隔离衬垫上, 形成组件; (iii) 压缩该组件; 和 (iv) 固化压缩的组件中的有机硅树脂; 其中该有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。

[0006] 本发明还涉及根据前述方法制备的有机硅树脂膜。

[0007] 本发明进一步涉及一种有机硅树脂膜, 它包括: 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至少一种有机硅树脂的固化产物; 和阻燃剂填料; 其中有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。

[0008] 与由不存在阻燃剂填料的相同硅氧烷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、高的模量和低的可燃性。

[0009] 本发明的有机硅树脂膜可用于其中要求膜具有低可燃性、高热稳定性、高挠性、高机械强度和透明度的应用中。例如, 有机硅树脂膜可用作挠性显示器、太阳能电池、挠性电子板、飞行器的侧面内板和天花板、触摸屏、阻燃壁纸和抗冲击窗的一体组件。该膜还是透明或不透明电极的合适基底。

## 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“在有机硅树脂内 mol% R<sup>2</sup> 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该树脂内 R<sup>2</sup> 基的总摩尔数之比乘以 100。此外,术语“在有机硅树脂内 mol% R<sup>4</sup> 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该树脂内 R<sup>4</sup> 基的总摩尔数之比乘以 100。

[0011] 本发明制备有机硅树脂膜的方法包括:(i) 用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫,其中该填充的硅氧烷组合物包含:包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的可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物,和阻燃剂填料;(ii) 施加第二隔离衬垫到涂布的第一隔离衬垫上,形成组件;(iii) 压缩该组件;和(iv) 固化压缩的组件中的有机硅树脂;其中该有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。

[0012] 在制备有机硅树脂膜的方法的步骤(i)中,用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫,其中该填充的硅氧烷组合物包含:包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的可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物,和阻燃剂填料。

[0013] 第一隔离衬垫可以是如下所述在固化有机硅树脂之后在没有因脱层而损坏的情况下有机硅树脂膜可从中除去的任何硬质或软质材料。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;氟烃聚合物,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。隔离衬垫也可以是表面用剥离剂例如硅氧烷剥离剂处理过的以上例举的材料。

[0014] 可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物可以是包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的任何可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物。典型地,可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含前述有机硅树脂;用量足以固化该有机硅树脂的有机基硅化合物,其中该有机基硅化合物每一分子平均具有至少两个能与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与硅键合的氢原子或与硅键合的链烯基;和催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0015] 可氢化硅烷化固化的硅氧烷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。例如,该有机硅树脂可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂和 MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。

[0016] 有机硅树脂的数均分子量(M<sub>n</sub>)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,测量分子量。

[0017] 有机硅树脂在 25°C 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。

[0018] 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 <sup>29</sup>Si NMR 来测定。

[0019] 根据一个实施方案,可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含(A)通式为

( $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ )<sub>w</sub>( $R^2_2SiO_{2/2}$ )<sub>x</sub>( $R^1SiO_{3/2}$ )<sub>y</sub>( $SiO_{4/2}$ )<sub>z</sub>(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, $w+x+y+z = 1$ , $y+z$  为 0.2-0.99,和  $w+x$  为 0.01-0.8,条件是该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) 用量足以固化该有机硅树脂的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;和 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0020] 组分 (A) 是通式为 ( $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ )<sub>w</sub>( $R^2_2SiO_{2/2}$ )<sub>x</sub>( $R^1SiO_{3/2}$ )<sub>y</sub>( $SiO_{4/2}$ )<sub>z</sub>(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, $w+x+y+z = 1$ , $y+z$  为 0.2-0.99,和  $w+x$  为 0.01-0.8,条件是该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。

[0021] 用  $R^1$  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 个碳原子的无环烃基和卤素取代的烃基可具有支化或未支化的结构。用  $R^1$  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,例如甲苯基和二甲苯基;和芳烷基,例如苄基和苯乙基。用  $R^1$  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。

[0022] 用  $R^2$  表示的链烯基可以相同或不同,它典型地具有 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。

[0023] 在有机硅树脂的式 (I) 中,下标  $w$ 、 $x$ 、 $y$  和  $z$  是摩尔分数。下标  $w$  的数值典型地为 0-0.8,或者 0.02-0.75,或者 0.05-0.3;下标  $x$  的数值典型地为 0-0.6,或者 0-0.45,或者 0-0.25;下标  $y$  的数值典型地为 0-0.99,或者 0.25-0.8,或者 0.5-0.8;下标  $z$  的数值典型地为 0-0.35,或者 0-0.25,或者 0-0.15。此外, $y+z$  之和典型地为 0.2-0.99,或者 0.5-0.95,或者 0.65-0.9。此外, $w+x$  之和典型地为 0.01-0.80,或者 0.05-0.5,或者 0.1-0.35。

[0024] 典型地,在有机硅树脂内至少 50mol% 或者至少 65mol% 或者至少 80mol% 的  $R^2$  基是链烯基。

[0025] 具有式 (I) 的有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂:  
 $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$  和  $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,其中 Me 是甲基,Vi 是乙烯基,Ph 是苯基,和在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外,在前述式中,没有规定单元顺序。

[0026] 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,其中的各种如上所述。

[0027] 制备含与硅键合的链烯基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,制备这种有机硅树脂。例如,可通过在甲苯内共水解通式为  $R^1R^2_2SiCl$  的化合物和通式为  $R^1SiCl_3$  的化合物,制备基本上由  $R^1R^2_2SiO_{1/2}$  单元和  $R^1SiO_{3/2}$  单元组成的有机硅树脂,其中  $R^1$  和  $R^2$  如

上所定义与例举。分离含水盐酸和硅氧烷水解物,并用水洗该水解物,以除去残留的酸,并在温和的缩合催化剂存在下加热,以“稠合”该树脂到所要求的粘度。视需要,可在有机溶剂内用缩合催化剂进一步处理该树脂,以降低与硅键合的羟基的含量。或者,在共水解反应中,含除了氯以外的可水解基团例如  $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{NHCOCH}_3$  和  $-\text{SCH}_3$  的硅烷可用作起始材料。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。

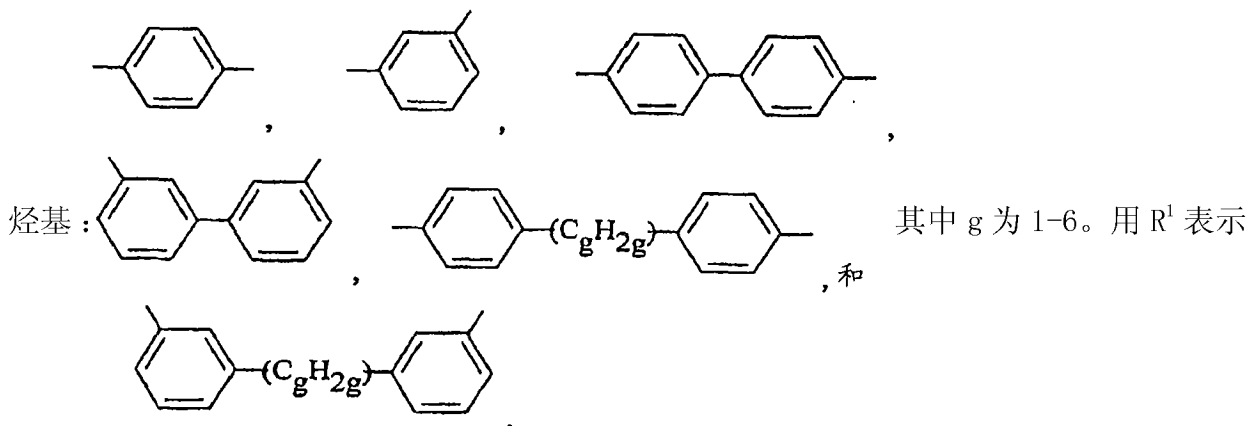
[0028] 组分 (B) 是用量足以固化组分 (A) 的有机硅树脂的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的至少一种有机基硅化合物。

[0029] 该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,或者每一分子具有至少三个与硅键合的氢原子。通常要理解,当组分 (A) 中每一分子具有的链烯基的平均数和组分 (B) 中每一分子具有的与硅键合的氢原子的平均数之和大于 4 时,发生交联。

[0030] 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单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。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、环状或树脂结构。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、侧基、或者同时在末端和侧基位置上。

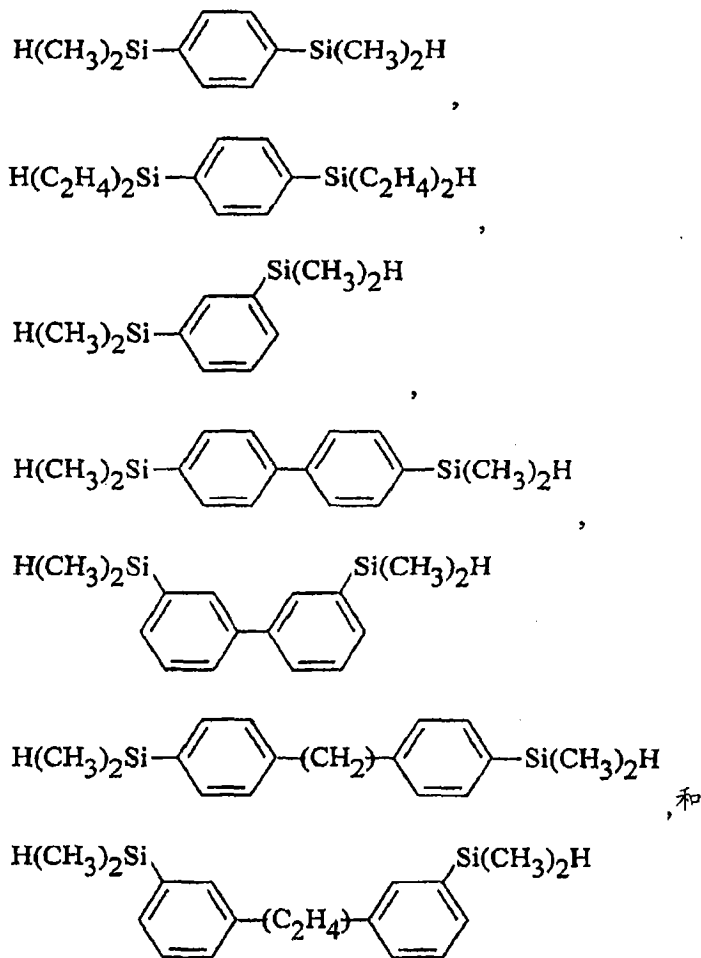
[0031] 有机基氢硅烷的实例包括但不限于二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对二甲基甲硅烷基)苯基]醚、1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷、1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯、1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅烷、聚(甲基亚甲硅烷基)亚苯基和聚(甲基亚甲硅烷基)亚甲基。

[0032] 有机基氢硅烷也可具有通式  $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ , 其中  $\text{R}^1$  是  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  烃基或  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  卤素取代的烃基,二者均不含脂族不饱和键,和  $\text{R}^3$  是化学式选自下述的不含脂族不饱和键的亚



的烃基和卤素取代的烃基如上针对组分 (A) 的有机硅树脂定义和例举的一样。

[0033] 其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^3$  如上所述和例举的通式为  $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$  的有机基氢硅烷包括但不限于具有下式的硅烷:



[0034] 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。

[0035] 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,其中的各种如上所述。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。

[0036] 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) 中与硅键合的氢原子的摩尔数与组分 (A) 中链烯基的摩尔数之比增加而增加。以每摩尔在组分 (A) 中的链烯基计,组分 (B) 的浓度典型地足以提供 0.4-2mol 与硅键合的氢原子,或者 0.8-1.5mol 与硅键合的氢原子,或者 0.9-1.1mol 与硅键合的氢原子。

[0037] 制备含与硅键合的氢原子的有机基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或芳基卤反应,制备有机基氢硅烷。特别地,可通过在醚中用镁处理通式为  $\text{R}^3\text{X}_2$  的芳基二卤化物,以生产相应的格氏试剂,然后用通式为  $\text{HR}^1_2\text{SiCl}$  的氯代硅烷处理该格氏试剂,制备通式为  $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$  的有机基氢硅烷,其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^3$  如上所述和例



举的一样。

[0038] 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。

[0039] 可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物中的组分(C)是促进组分(A)与组分(B)加成反应的至少一种氢化硅烷化催化剂。氢化硅烷化催化剂可以是任何众所周知的氢化硅烷化催化剂,它包括铂族金属,含铂族金属的化合物,或微胶囊化的含铂族金属的催化剂。铂族金属包括铂、铑、钌、钨、钼和铱。基于在氢化硅烷化反应中的高活性,优选铂族金属是铂。

[0040] 优选的氢化硅烷化催化剂包括氯铂酸和一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 中公开的,在此通过参考引入。优选的这类催化剂是氯铂酸与 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的反应产物。

[0041] 氢化硅烷化催化剂也可以是微胶囊化的含铂族金属的催化剂,该催化剂包括包封在热塑性树脂内的铂族金属。含微胶囊化氢化硅烷化催化剂的组合物在环境条件下稳定较长的时间段,典型地数月或更长,但在热塑性树脂的熔点或软化点以上的温度下相对快速地固化。微胶囊化的氢化硅烷化催化剂及其制备方法是本领域众所周知的,如美国专利 No. 4766176 及其引证的参考文献中和美国专利 No. 5017654 中列举的。

[0042] 组分(C)可以是单一的氢化硅烷化催化剂或含至少一种性能例如结构、形式、铂族金属、络合配体和热塑性树脂不同的两种或更多种不同催化剂的混合物。

[0043] 组分(C)的浓度足以催化组分(A)与组分(B)的加成反应。典型地,基于组分(A)和(B)的结合重量,组分(C)的浓度足以提供 0.1-1000ppm 铂族金属,优选 1-500ppm 铂族金属,和更优选 5-150ppm 铂族金属。铂族金属在 0.1ppm 以下,固化速度非常缓慢,使用大于 1000ppm 铂族金属没有导致固化速度显著增加,因此是不经济的。

[0044] 根据另一实施方案,可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含(A')通式为  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II) 的有机硅树脂,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  $-H$ ,  $w$  为 0-0.8,  $x$  为 0-0.6,  $y$  为 0-0.99,  $z$  为 0-0.35,  $w+x+y+z = 1$ ,  $y+z$  为 0.2-0.99, 和  $w+x$  为 0.01-0.8, 条件是该有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子;(B')用量足以固化该有机硅树脂的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;和(C)催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0045] 组分(A')是通式为  $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$  (II) 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, $R^4$  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,  $w+x+y+z = 1$ ,  $y+z$  为 0.2-0.99, 和  $w+x$  为 0.01-0.8, 条件是该有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子。在有机硅树脂的通式(II)中, $R^1$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $y+z$  和  $w+x$  如上针对具有式(I)的有机硅树脂所述和列举的一样。

[0046] 典型地,在有机硅树脂内至少 50mol% 或者至少 65mol% 或者至少 80mol%  $R^4$  基是氢。

[0047] 具有式(II)的有机硅树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂: $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(HMeSiO_{2/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}$  和  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.1}(H_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.4}(PhSiO_{3/2})_{0.4}$ , 其中 Me 是甲基,Ph 是苯基,和在括号外的数值下标表示摩尔

分数。此外,在前述式中,没有规定单元顺序。

[0048] 组分(A')可以是单一的有机硅树脂或含两种或更多种不同有机硅树脂的混合物,其中的各种如上所述。

[0049] 制备含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 $R^1R^4_2SiCl$ 的化合物和通式为 $R^4SiCl_3$ 的化合物,制备基本上由 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 单元和 $R^4SiO_{3/2}$ 单元组成的有机硅树脂,其中 $R^1$ 和 $R^4$ 如上所定义与例举。分离含水盐酸和硅氧烷水解物,并用水洗该水解物,以除去残留的酸,并在温和的非碱性缩合催化剂存在下加热,以“稠合”该树脂到所要求的粘度。视需要,可在有机溶剂内用非碱性缩合催化剂进一步处理该树脂,以降低与硅键合的羟基的含量。或者,在共水解反应中,含除了氯以外的可水解基团例如 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-NHCOCH_3$ 和 $-SCH_3$ 的硅烷可用作起始材料。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。

[0050] 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基硅化合物,其用量足以固化组分(A')的有机硅树脂。

[0051] 有机基硅化合物每一分子平均含有至少两个与硅键合的链烯基,或者每一分子具有至少三个与硅键合的链烯基。通常要理解,当组分(A')中每一分子具有的与硅键合的氢原子的平均数和组分(B')中每一分子具有的链烯基的平均数之和大于4时,发生交联。

[0052] 有机基硅化合物可以是有机基硅烷或有机基硅氧烷。有机基硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。类似地,有机基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、环状或树脂结构。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、侧基、或者同时在末端和侧基位置上。

[0053] 适合于用作组分(B')的有机基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 $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$ ,其中Me是甲基,Ph是苯基,和Vi是乙烯基。

[0054] 适合于用作组分(B')的有机基硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的硅氧烷: $PhSi(OSiMe_2Vi)_3$ 、 $Si(OSiMe_2Vi)_4$ 、 $MeSi(OSiMe_2Vi)_3$ 和 $Ph_2Si(OSiMe_2Vi)_2$ ,其中Me是甲基,Ph是苯基,和Vi是乙烯基。

[0055] 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,其中的各种如上所述。例如,组分(B')可以是单一的有机基硅烷,两种不同的有机基硅烷的混合物,单一的有机基硅氧烷,两种不同的有机基硅氧烷的混合物,或有机基硅烷和有机基硅氧烷的混合物。

[0056] 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')中与硅键合的链烯基的摩尔数与组分(A')中与硅键合的氢原子的摩尔数之比增加而增加。以每摩尔在组分(A')中的与硅键合的氢原子计,组分(B')的浓度典型地足以提供0.4-2mol与硅键合的链烯基,或者0.8-1.5mol与硅键合的链烯基,或者0.9-1.1mol与硅键合的链烯基。

[0057] 制备含与硅键合的链烯基的有机基硅烷和有机基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。

[0058] 可氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物的第二个实施方案中的组分 (C) 与以上针对第一个实施方案中的组分 (C) 所述和列举的一样。

[0059] 填充的硅氧烷组合物中的阻燃剂填料可以是赋予本发明的有机硅树脂膜阻燃性 (即抑制火焰着火和 / 或扩散) 的任何无机填料, 这通过与其他各方面相同但未填充的有机硅树脂膜相比, 含阻燃剂的有机硅树脂膜的较低热释放速度值来证明。可如以下实施例部分所述测定热量释放速度。

[0060] 阻燃剂填料的比表面积典型地为  $0.1-300\text{m}^2/\text{g}$ , 和优选表面积为  $0.1-50\text{m}^2/\text{g}$ , 这通过使用 Brunauer-Emmett-Teller (B. E. T.) 方法来测定。

[0061] 阻燃剂填料的中值粒度 (以质量为基础) 典型地为  $0.1-500$  微米, 或者  $0.1-100$  微米。

[0062] 尽管阻燃剂填料颗粒的形状不是关键的, 但优选形状为球形的颗粒, 因为与具有其他形状的颗粒相比, 它们通常赋予硅氧烷组合物较小的粘度增加。

[0063] 无机填料的实例包括但不限于: 天然二氧化硅, 例如结晶二氧化硅, 结晶二氧化硅粉和硅藻土; 合成二氧化硅, 例如熔凝硅石、硅胶、热解法二氧化硅和沉淀二氧化硅; 硅酸盐, 例如云母、硅灰石 (偏硅酸钙)、长石和霞石正长岩; 金属氧化物, 例如氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化铁、氧化铍、氧化铬、氧化钛和氧化锌; 金属氮化物, 例如氮化硼、氮化硅和氮化铝; 金属碳化物, 例如碳化硼、碳化钛和碳化硅; 炭黑; 碱土金属碳酸盐, 例如碳酸钙; 碱土金属硫酸盐, 例如硫酸钙、硫酸镁和硫酸钡; 二硫酸钼; 硫酸锌; 高岭土; 滑石; 玻璃纤维; 玻璃珠, 例如中空玻璃微球和实心玻璃微球; 金属氢氧化物, 例如氢氧化镁和水合氧化铝 (氢氧化铝); 和石棉。

[0064] 阻燃剂填料也可以是通过用有机基硅化合物处理前述无机填料表面制备的处理过的阻燃剂填料。有机基硅化合物可以是处理二氧化硅填料典型地使用的任何一种有机基硅化合物。有机基硅化合物的实例包括但不限于有机基氯代硅烷, 例如甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷和三甲基单氯硅烷; 有机基硅氧烷, 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; 有机基硅氮烷, 例如六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷; 和有机基烷氧基硅烷, 例如甲基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧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。

[0065] 阻燃剂填料可以是单一的阻燃剂填料或含两种或更多种不同阻燃剂填料的混合物, 其中的各种如上所述。

[0066] 基于填充的硅氧烷组合物的总重量, 在填充的硅氧烷组合物内阻燃剂填料的浓度典型地为  $2-95\%$  (w/w), 或者  $20-60\%$  (w/w), 或者  $20-40\%$  (w/w), 或者  $25-40\%$  (w/w)。

[0067] 本发明方法的填充的硅氧烷组合物可包含额外的成分, 条件是这些成分不妨碍硅氧烷组合物固化形成低可燃性的固化的有机硅树脂, 所述低可燃性通过低的热量释放来证明。额外的成分的实例包括但不限于氢化硅烷化催化剂的抑制剂, 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、乙氧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; 颜料; 抗氧化剂; 热稳定剂; UV 稳定剂; 阻燃剂; 流动控制剂; 和稀释剂, 例如有机溶剂和反应性稀释剂。

[0068] 填充的硅氧烷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、氢化硅烷化催化剂和阻燃剂填料的单部分组合物,或者可以是在两个或更多个部分内含有这些组分的多部分组合物。

[0069] 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硅氧烷组合物中的各组分、阻燃剂填料和任何任选的成分,制备单部分的填充硅氧烷组合物。尽管各种组分的添加顺序不是关键的,但若硅氧烷组合物要立即使用的话,则优选在低于约 30°C 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,可通过在每一部分内结合各组分,制备多部分的填充硅氧烷组合物。

[0070] 可通过本领域已知的任何技术,例如研磨、共混和搅拌,在间歇或者在连续工艺内实现混合。通过各组分的粘度和最终的硅氧烷组合物的粘度来决定特定的设备。

[0071] 可使用常规的涂布技术,例如浸涂、喷涂、刷涂或筛网印刷,用填充的硅氧烷组合物涂布第一隔离衬垫。在以下所述的方法的步骤 (iv) 中,硅氧烷组合物的用量足以形成厚度为 1-500 微米的固化的有机硅树脂膜。

[0072] 在制备有机硅树脂膜的方法中的步骤 (ii) 中,将第二隔离衬垫施加到涂布的第一隔离衬垫上,形成组件。

[0073] 第二隔离衬垫与以上对于本发明方法的第一隔离衬垫所述和例举的一样。第二隔离衬垫可以与第一隔离衬垫相同或不同。

[0074] 可人工或者通过使用商业涂布设备,将第二隔离衬垫施加到涂布的第一隔离衬垫上。

[0075] 在本发明方法的步骤 (iii) 中,压缩组件。典型地压缩组件,以除去过量的硅氧烷组合物和 / 或夹带的空气,以降低涂层厚度,并获得均匀厚度的涂层。可使用常规的设备,例如不锈钢辊、液压机、橡胶辊、压料辊或层压辊组来压缩组件。典型地在 1000Pa-10MPa 的压力下和在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )-50°C 的温度下压缩组件。

[0076] 在制备有机硅树脂膜的方法中的步骤 (iv) 中,固化压缩的组件中的有机硅树脂。可通过暴露膜到环境温度或升高的温度下,固化压缩的组件中的有机硅树脂。典型地在大气压下,将涂布的隔离衬垫暴露于室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ )-250°C 的温度下,或者室温 -200°C 下,或者室温 -150°C 下。将涂布的隔离衬垫暴露于特定的温度下的时间长度应足以固化 (交联) 该有机硅树脂。例如,典型地暴露涂布的隔离衬垫于 140-200°C 的温度下 0.1-3 小时。

[0077] 该方法可进一步包括分离固化的有机硅树脂与隔离衬垫的步骤。可通过机械地从隔离衬垫上剥离膜,从而分离固化的有机硅树脂与隔离衬垫。

[0078] 本发明的有机硅树脂膜包括: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至少一种有机硅树脂的固化产物;和阻燃剂填料;其中该有机硅树脂膜的厚度为 1-500 微米。

[0079] 有机硅树脂膜包括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至少一种有机硅树脂的固化产物,其中该有机硅树脂如以上针对本发明方法所述和例举的一样。此处所使用的术语“有机硅树脂的固化产物”是指具有三维网络结构的交联的有机硅树脂。

[0080] 有机硅树脂膜还包括至少一种阻燃剂填料,其中填料如以上针对本发明方法所述和例举的一样。

[0081] 基于有机硅树脂膜的总重量,有机硅树脂膜典型地包括 2-95% (w/w) 或者 20-60% (w/w) 或者 20-40% (w/w) 或者 25-40% (w/w) 的阻燃剂填料。

[0082] 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。

[0083] 有机硅树脂膜的挠性典型地使得该膜可在直径小于或等于 3.2mm 的圆柱形钢轴上弯曲且没有龟裂,其中根据 ASTM 标准 D522-93a,方法 B 所述,测定挠性。

[0084] 该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,在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) -200 $^\circ\text{C}$  的温度下,该膜的 CTE 典型地为 50-200  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ,或者 50-150  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ,或者 60-100  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。此外,该膜在 25 $^\circ\text{C}$  下的拉伸强度典型地为 5-200MPa,或者 10-100MPa,或者 15-75MPa。此外,有机硅树脂膜的杨氏模量在 25 $^\circ\text{C}$  下为 0.5-10GPa,或者 1-6GPa,或者 1-3GPa。

[0085] 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,和阻燃剂填料的类型与浓度。在电磁光谱的可见光区域内,该有机硅树脂膜的透明度 (%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%。

[0086] 与仅仅缺少阻燃剂填料的类似有机硅树脂膜相比,本发明的有机硅树脂膜具有低的可燃性,这通过低的热量释放速度来证明。例如,该有机硅树脂膜的峰值热量释放速度典型地小于 60kW/m<sup>2</sup>,或者小于 50kW/m<sup>2</sup>,或者小于 40kW/m<sup>2</sup>。

[0087] 与由不含阻燃剂填料的相同硅氧烷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、高的模量和低的可燃性。

[0088] 本发明的有机硅树脂膜可用于其中要求膜具有低可燃性和高热稳定性、高挠性、高机械强度和高透明度的应用中。例如,有机硅树脂膜可用作挠性显示器、太阳能电池、挠性电子板、飞行器的侧面内板和天花板、触摸屏、阻燃壁纸和抗冲击窗的一体组件。该膜还是透明或不透明电极的合适基底。

## 实施例

[0089] 列出下述实施例,以便更好地阐述本发明的有机硅树脂膜和方法,但不解释为限制本发明,本发明的范围在所附的权利要求书中描绘。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

[0090] 使用配有 100N 测力传感器的 MTS Alliance RT/5 测试框,测量杨氏模量、拉伸强度和断裂拉伸应变。在室温 ( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 下,针对实施例 4、实施例 5 和对比例 2 的试样测定杨氏模量、拉伸强度和拉伸应变。

[0091] 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。

[0092] 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:  $\sigma$  = 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。

[0093] 杨氏模量 (MPa) 和拉伸强度 (MPa) 的报道值各自代表在由相同有机硅树脂膜制备的不同的哑铃形试样上进行三次测量的平均值。

### 热量释放速度的测量

[0094] 使用 FAR(Federal Aviation Regulation)Part25.853[a-1] (它同时确定了装置和飞行器内部材料,例如侧壁板、舱壁和货舱的失败/合格标准)规定的 Ohio State University(OSU)Rate of Heat Release Apparatus,测定有机硅树脂膜的热量释放速度(2min 和峰值)。通过粘结有机硅树脂膜到用作飞行器的装饰层压体的侧壁玻璃纤维板(其厚度为 0.125in)上,制备试样。热释放速度的报道值分别代表在含有相同有机硅树脂膜的不同试样上进行的 3-4 次测量的平均值。

[0095] 由 Almatis, Inc. (Bauxite, AZ) 销售的 Hydral<sup>®</sup> 710 是微细的高纯(99.5%)氢氧化铝粉末,其中值粒度为约 1.0 微米,密度为 2.42g/cm<sup>3</sup>,和平均表面积为 4.0m<sup>2</sup>/g(B. E. T. 方法)。

[0096] 由 Cabot Corporation (Billerica, MA) 销售的 Spectral<sup>™</sup>51 是高纯的热解法氧化铝(> 99.8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),其表面积为 55m<sup>2</sup>/g(B. E. T. 方法)和比重为 3.6。

[0097] 由 Nyco Minerals, Inc. (Willsboro, NY) 销售的 Nyad<sup>®</sup> 1250 是硅灰石(偏硅酸钙)填料,其中值粒度(粒度计)为 3.5 微米,表面积为 2.6m<sup>2</sup>/g,和长径比(L : D)为 3 : 1。

[0098] PET 膜是聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜,其厚度为 0.075mm 或者 0.1mm。

[0099] 获自 McMaster-Carr (Atlanta, Georgia) 的 Teflon<sup>®</sup> 片材是厚度为 0.005in 的 Virgin Electrical Grade Teflon<sup>®</sup> 片材。

[0100] 铂催化剂是在甲苯内含有 1000ppm 铂的氢化硅烷化催化剂。通过在大摩尔过量的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷存在下,用三苯基膦处理 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂(0)络合物,以实现约 4 : 1 的三苯基膦与铂的摩尔比,从而制备催化剂。

[0101] 有机硅树脂 A :通式为 (PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.75</sub> (ViMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.25</sub> 的有机硅树脂,其中该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。

[0102] 有机硅树脂 B :通式为 (SiO<sub>4/2</sub>)<sub>0.10</sub> (PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.75</sub> (ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>0.15</sub> 的有机硅树脂,其中该树脂的重均分子量为约 2420,数均分子量为约 1760 且含有约 1.5mol% 与硅键合的羟基。

### 实施例 1

[0103] 彻底混合有机硅树脂 A(274g)、502g 有机硅树脂 B 和 156g 甲苯。在 90-100°C 下减压加热该混合物,以除去大多数甲苯。中断真空,并将 127g 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯加入到该混合物中。压力下降到 2kPa,并维持温度在 90°C 下 30 分钟。再次中断真空并添加用量足以恢复 SiH/Vi 的摩尔比到 1 : 1 的 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯。

[0104] 使用刮刀,人工混合前述硅氧烷混合物(80g)、20g Hydral<sup>®</sup> 710 和 0.08g 三苯基膦。使用 Mikrona 齿状混合器,进一步混合各组分 10 个连续的 30 秒循环。用铂催化剂处理所得混合物,其用量足以获得 2ppm 的铂浓度。然后,使用齿状混合器,混合各组分两个连续的 30 秒循环。使用刮刀,将硅氧烷组合物置于两个 PET 膜(40.6cm×40.6cm×75 μm)之间。将相同的 PET 膜施加到涂布的 PET 膜上,并通过间隙为 0.0090in 的压料辊喂入组件。在 130°C 下加热该组件 8 分钟,然后在 145°C 下加热 30 分钟。允许层压体冷却到室温。分离有机硅树脂膜与上部的 PET 膜(剥离掉),然后分离有机硅树脂膜与下部的 PET 膜。表 1 中示出了有机硅树脂膜的热量释放性能。

### 实施例 2

[0105] 使用刮刀,人工混合有机硅树脂 A(57.9g)、12.1g 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯、0.07g 三苯基膦和 30g Hydral® 710。使用 Mikrona 齿状混合器,进一步混合各组分 10 个连续的 30 秒循环。用铂催化剂处理所得混合物,其用量足以获得 2ppm 的铂浓度。然后,使用齿状混合器,混合各组分两个连续的 30 秒循环。使用该硅氧烷组合物和实施例 1 的方法,制备有机硅树脂膜。表 1 中示出了有机硅树脂膜的热量释放性能。

### 实施例 3

[0106] 使用刮刀,人工混合有机硅树脂 A(49.6g)、10.4g 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯、0.06g 三苯基膦和 40g Hydral® 710。使用 Mikrona 齿状混合器,进一步混合各组分 10 个连续的 30 秒循环。用铂催化剂处理所得混合物,其用量足以获得 2ppm 的铂浓度。然后,使用齿状混合器,混合各组分两个连续的 30 秒循环。使用该硅氧烷组合物和实施例 1 的方法,制备有机硅树脂膜。表 1 中示出了有机硅树脂膜的热量释放性能。

### 对比例 1

[0107] 使用刮刀,人工混合有机硅树脂 B(20.0g)、17.1g 甲苯和 2.7g 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯。用铂催化剂处理所得混合物,其用量足以获得 2ppm 的铂浓度。然后,使用 Mikrona 齿状混合器,混合各组分两个连续的 30 秒循环。使用施涂器,在 PET 膜上涂布硅氧烷组合物。允许溶剂蒸发,并在 100°C 下加热涂布的膜 1 小时,然后在 150°C 下加热 2 小时。然后分离有机硅树脂膜与 PET 膜。表 1 中示出了有机硅树脂膜的热量释放性能。

### 实施例 4

[0108] 以两个相等部分的形式添加 Nyad® 1250(20.0g) 到 24.54g 有机硅树脂 A 和 5.46g 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯的 30.0g 混合物中。通过使用刮刀,用手共混该混合物,然后使用 Hauschild 齿状混合器,混合 14 秒。将铂催化剂(基于共混物的重量,0.5%)加入到该混合物中,并通过使用刮刀,用手混合各组分,然后使用 Hauschild 混合器,混合 14 秒。重复添加催化剂和混合工序 3 次。使用移液管,将硅氧烷组合物置于两个 PET 膜(40.1cm×22.9cm)之间。然后通过辊隙为 0.0100-0.0150in 和辊速为 5rpm 的可调节的两个轧制机,喂入该组件。在强制空气循环烘箱内,以 5°C/min 从室温加热层压体到 120°C,然后保持在 120°C 下 1 小时。允许层压体冷却到室温,并分离有机硅树脂膜与 PET 片材。将有机硅树脂膜置于两个 Teflon 片材之间,并在 140°C 下加热 2 小时。表 1 中示出了有机硅树脂膜的热量释放性能。

### 实施例 5

[0109] 在 Baker Perkins 混合器中,将苯基三甲氧基硅烷(1.66g)加入到 159.59g 含 93.94%有机硅树脂 A 和 6-7%甲苯的混合物中。然后将 81.74g Spectral™ 51 热解法氧化铝以 5-10g 部分的形式加入到该混合物中。在添加约一半填料之后,将 1.25g 乙烯基三甲氧基硅烷(填料处理剂)加入到该共混物中。在完成添加热解法氧化铝之后,在室温下

混合该共混物 15 分钟。

[0110] 在混合器内,在 20 分钟的时间段期间,加热共混物到 100℃。一旦样品达到 100℃,则施加真空到体系上,以除去任何残留的甲苯和 / 或处理剂。在真空 ( ~ 25in.Hg) 和在从 100-129℃ 的温度的升高温度下混合样品 40 分钟。恢复压力到大气压水平,并允许样品冷却到 ~ 100℃。一旦样品达到 ~ 100℃,则缓慢地添加有机硅树脂 A 和 1,4- 双 ( 二甲基硅烷基 ) 苯到共混物中,以实现 1 : 1 的 Si-H/Vi 比。这一工艺花费约 1 小时完成。在添加完成之后,混合该共混物额外 1 小时 10 分钟。在共混物内热解法氧化铝的最终浓度为 20.3%。

[0111] 将铂催化剂 ( 基于共混物的重量,0.5% ) 加入到前述混合物中,并使用刮刀用手混合各组分,然后使用 Hauschild 混合器混合 14 秒。重复催化剂的添加和混合工序 3 次。使用移液管,将组合物置于两个 PET 膜 (40.1cm×22.9cm) 之间。然后通过辊隙为 0.0100-0.0150in 和辊速为 5rpm 的可调节的两个轧制机,喂入该组件。在强制空气循环烘箱内,以 5℃ /min 从室温加热层压体到 120℃,然后保持在 120℃ 下 1 小时。允许层压体冷却到室温,并分离有机硅树脂膜与 PET 片材。将有机硅树脂膜置于两个 Teflon 片材之间,并在 140℃ 下加热 2 小时。表 1 中示出了有机硅树脂膜的热量释放性能。

## 对比例 2

[0112] 根据实施例 4 的方法制备有机硅树脂膜,所不同的是在制备硅氧烷组合物中省去 Nyad® 1250。表 1

实施例	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	试验表面	2 分钟时总的 HRR ( $\text{kW}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ )	峰值 HRR ( $\text{kW}/\text{m}^2$ )
1	50	1	$38.57 \pm 2.68$	$40.32 \pm 1.00$
		2	$38.15 \pm 2.59$	$31.56 \pm 2.37$
2	25	1	$37.04 \pm 2.13$	$40.19 \pm 1.76$
		2	$39.82 \pm 1.30$	$39.97 \pm 1.78$
3	50	1	$37.77 \pm 2.92$	$39.76 \pm 1.86$
		2	$40.92 \pm 3.71$	$34.26 \pm 2.71$
4	84	2	$43.74 \pm 3.35$	$33.62 \pm 0.04$
5	76	2	$53.06 \pm 3.27$	$39.86 \pm 1.94$
对比例 1	65	1	$48.98 \pm 1.52$	$41.34 \pm 1.21$
		2	$39.60 \pm 5.95$	$34.29 \pm 4.02$
	侧壁面板	1	$44.03 \pm 1.84$	$45.24 \pm 1.10$

厚度是指有机硅树脂膜的厚度,和 HRR 是指热量释放速度,和在实施例 1-5 中,试验表面是指有机硅树脂膜的暴露侧 ( 侧 1: 顶部; 侧 2: 底部 ), 或者在对比例 1 中,试验表面是指侧壁板的暴露侧 ( 侧 1: 蜂窝侧 )。表

实施例	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	拉伸强度 (MPa)	杨氏模量 (MPa)
2	4	$23.4 \pm 5.1$	$1985 \pm 270$
	5	$23.1 \pm 1.6$	$1142 \pm 73$
对比例 2	90	$21.8 \pm 0.9$	$927 \pm 53$