



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459582 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201480078028.5

(22)申请日 2014.04.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106459582 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2014/075414 2014.04.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/157914 EN 2015.10.22

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 王亚明 周围 崔伟 吴庆 金舟
关铮

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

(51)Int.Cl.

C08L 83/00(2006.01)

C08L 7/00(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

C08L 11/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101570680 A,2009.11.04,

CN 101724377 A,2010.06.09,

CN 102504547 A,2012.06.20,

US 6548763 B2,2003.04.15,

JP 2003155398 A,2003.05.27,

US 2007237912 A1,2007.10.11,

审查员 刘晓波

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

可固化有机硅组合物

(57)摘要

本发明提供了一种可固化组合物,所述可固化组合物包含RTV有机硅和向所述组合物提供初始强度的非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体,其中所述有机硅与所述橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:2至15:1的范围内。所述可固化组合物除了具有良好的导热性能、紫外和热老化性能、电绝缘性能和粘合性能还具有改善的处理和施用特性。

1. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含室温可硫化(RTV)有机硅和向所述组合物提供初始强度的非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体,其中所述RTV有机硅与所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:2至15:1的范围内。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有10,000g/mol至3,000,000g/mol的Mn。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有100,000g/mol至2,000,000g/mol的Mn。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有500,000g/mol至2,000,000g/mol的Mn。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有10,000cps或更大的粘度。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有50,000cps至2,000,000cps的粘度。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有100,000cps至1,500,000cps的粘度。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅具有300,000cps至1,000,000cps的粘度。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述RTV有机硅包含选自以下的至少一种:羟基有机硅树脂、烷氧基有机硅树脂以及它们的组合。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述烷氧基有机硅树脂包含选自以下的至少一种:甲氧基有机硅树脂、乙氧基有机硅树脂以及它们的组合。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体具有在100℃下至少10的门尼粘度。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体具有在100℃下在20至200范围内的门尼粘度。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体具有在100℃下在40至150范围内的门尼粘度。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体具有在100℃下在50至100范围内的门尼粘度。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体包含选自以下的至少一种:丁基橡胶、含氟弹性体(FKM)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)、乙丙橡胶(EPR)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、聚氨酯橡胶(PUR)、天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、聚丁二烯橡胶(BR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)、聚硫橡胶(PSR)、氯醇橡胶(CO)以及它们的组合。

16. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体包含选自以下的至少一种:丁基橡胶、含氟弹性体(FKM)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)以及它们的组合。

17. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物为条带状或橡皮泥状的形式。

18. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物具有在100℃下在3至100范围内的门尼粘度。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中所述RTV有机硅与所述橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:1.5至10:1的范围内。

20. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中所述RTV有机硅与所述橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:1至5:1的范围内。

21. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中所述RTV有机硅与所述橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1.5:1至3:1的范围内。

22. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,所述组合物还包含至少一种选自以下的组分:交联剂、催化剂、共交联剂、增强材料、粘合促进剂、颜料、调色剂、阻燃剂、表面改性剂、增稠剂、流变改性剂以及它们的组合。

23. 根据权利要求22所述的组合物,其中所述交联剂包含选自以下的至少一种:甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三(异丙氧基)硅烷、甲基三甲基乙基酮肟硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四乙氧基硅烷和乙基三乙酰氧基硅烷。

24. 根据权利要求22所述的组合物,其中所述催化剂包含选自以下的至少一种:钛络合物、二乙酸二丁基锡、(四甲基胍基)丙基三乙氧基硅烷、二月桂酸二丁基锡和辛酸亚锡。

25. 根据权利要求22所述的组合物,其中所述增强材料包含选自以下的至少一种:热解法二氧化硅、 CaCO_3 、氧化钛、云母以及它们的组合。

26. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,所述组合物还包含至少一种选自以下的组分: γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷、炭黑、DecaBDE和三氧化铋。

27. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量计,所述RTV有机硅的量为20重量%至50重量%。

28. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量计,所述橡胶和/或弹性体的量为5重量%至40重量%。

29. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为0.1重量%至20重量%。

30. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为1重量%至10重量%。

31. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为3重量%至8重量%。

32. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为0.5重量%至10重量%。

33. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为1重量%至8重量%。

34. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为2重量%至6重量%。

35. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量为10重量%至300重量%。

36. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量计,所述增强材料的量为30重量%至240重量%。

37. 根据权利要求22所述的组合物,其中基于所述RTV有机硅的量计,所述增强材料的量为60重量%至180重量%。

38. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,所述组合物为可自熔的、可延展的和/或柔性的。

39. 一种制品,所述制品由根据权利要求1至18中任一项所述的组合物获得或能够由其获得。

40. 根据权利要求39所述的制品,所述制品为垫、板、膜、棒、条带、糊剂或橡皮泥的形状。

41. 根据权利要求39所述的制品,所述制品通过使根据权利要求1至18中任一项所述的组合物经受挤出或压延来获得。

42. 根据权利要求39所述的制品,所述制品为真空密封的或防潮密封的。

43. 一种装置,所述装置包括根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,所述组合物已经受固化。

44. 根据权利要求43所述的装置,所述装置选自电气装置、电子装置、半导体装置和医疗装置。

45. 根据权利要求43所述的装置,其中所述组合物用水分进行固化。

46. 一种用于制备根据权利要求1至18中任一项所述的组合物的方法,所述方法包括将RTV有机硅与非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体以按重量计1:2至15:1的比率共混以形成混合物。

47. 根据权利要求46所述的方法,其中RTV有机硅与非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:1.5至10:1范围内。

48. 根据权利要求46所述的方法,其中RTV有机硅与非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:1至5:1范围内。

49. 根据权利要求46所述的方法,其中RTV有机硅与非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1.5:1至3:1范围内。

50. 根据权利要求46所述的方法,其中所述共混还包括添加至少一种选自以下的组分:交联剂、催化剂、共交联剂、增强材料、粘合促进剂、颜料、调色剂、阻燃剂、表面改性剂、增稠剂、流变改性剂以及它们的组合。

51. 根据权利要求46所述的方法,所述方法还包括将所述混合物模塑成期望的形状。

52. 根据权利要求46所述的方法,其中所述共混是在真空条件下实施的。

53. 一种使用根据权利要求39所述的制品的方法,所述方法包括将所述制品施加到待保护的表面上,以及使所述制品暴露于水分并使所述制品在水分下固化。

54. 根据权利要求53所述的方法,其中所述表面是电感应的。

可固化有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及室温可硫化 (RTV) 有机硅组合物。具体地,本发明涉及应用于电和电子元件或装置的绝缘保护中的RTV有机硅组合物。本发明还涉及由该有机硅组合物获得或可由其获得的制品,以及用于制备该组合物的方法。

背景技术

[0002] 在电气市场中,具有大量电和电子元件诸如耐张线夹、母线连接部和天线,其需要用具有包括绝缘、耐热老化、耐紫外老化和粘合强度等特性的材料进行保护。

[0003] US 5,412,324A公开了在电汇流条上的绝缘涂层,其可经受长期户外暴露。该绝缘涂层可由诸如聚氯乙烯、聚酯薄膜和环氧基树脂具体地环氧树脂的聚合物制成。

[0004] US 6,548,763B2公开了基于聚合物基体树脂的液体或糊状浇注组合物。该浇注组合物包含均匀分布的所选疏水的或防水的化合物或者包封形式的此类化合物的混合物。

[0005] US 7,232,609B2公开了基于聚合物的高电压绝缘体,其具有单组分RTV有机聚硅氧烷橡胶组合物的单一保护性涂层,所述组合物包含具有低粘度的聚二有机硅氧烷流体的主要部分。

[0006] US 7,553,901B2公开了一种用于保护电和电子部件的RTV有机硅组合物,其包含具有低粘度的有机聚硅氧烷、有机硅化合物或部分水解的缩合物、以及非芳族载有氨基的化合物,这可防止或延迟由其包封或密封的部件被含硫气体腐蚀。

[0007] 通常,有机硅涂层与环氧树脂的涂层相比具有低的反应性和低的毒性。常规使用的有机硅是HTV橡胶或RTV橡胶,所述HTV橡胶在被施用到表面上之前是经固化的或非活性的,所述RTV橡胶是活性的直至它们被施用到表面上并且通常是液体状态。

[0008] 如所已知的,在形成液体制剂中常规使用的具有低粘度的RTV有机硅不适于被施用到接头或具有特殊形状诸如尖锐外形的部件上,因为在涂覆过程中引入气泡,这将影响其绝缘性能。

发明内容

[0009] 在一个方面,本发明旨在提供一种可固化组合物,其具有包括以下中的至少一种的特性:操作和应用上的改善、热导性、电绝缘、耐紫外和热老化、以及与基材诸如金属、半导体和木材的良好粘合强度。优选地,可固化组合物的形状可根据需要改变,具有足够好的强度和优异的自熔合性能。

[0010] 因此,本发明提供了一种由具有大于10,000cps粘度的室温可硫化 (RTV) 有机硅和提供初始强度的非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体制备的可固化组合物。该可固化组合物可被形成成为具有条带状或橡皮泥状两种施用特性的制剂。

[0011] 在本发明的一个方面,提供了一种可固化组合物,其包含RTV有机硅和向组合物提供初始强度的非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体,其中有机硅与橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:2至15:1,优选在按重量计1:1.5至10:1,优选在按重量计1:1至5:1,更优选

在按重量计1.5:1至3:1的范围内。例如,有机硅与橡胶和/或弹性体的比率为按重量计2:1。

[0012] 优选地,RTV有机硅具有10,000g/mol至3,000,000g/mol,优选100,000g/mol至2,000,000g/mol,更优选500,000g/mol至2,000,000g/mol的Mn。例如,RTV有机硅具有1,000,000g/mol的Mn。“Mn”是指“数均分子量”。

[0013] 优选地,RTV有机硅具有至少10,000cps,优选10,000cps至2,000,000cps,更优选100,000cps至1,500,000cps,甚至更优选300,000cps至1,000,000cps的粘度。例如,RTV有机硅具有400,000cps或800,000cps的粘度。RTV有机硅的粘度根据ASTM D 2196-1999由旋转粘度计(布氏粘度计)来测定。

[0014] 优选地,橡胶和/或弹性体具有在100℃下至少10,优选在100℃下在20至200范围内,优选在100℃下在40至150范围内,更优选在100℃在50至100范围内的门尼粘度(ML1+4)。

[0015] 优选地,橡胶和/或弹性体包含选自以下中的至少一种:丁基橡胶、含氟弹性体(FKM)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)以及它们的组合。

[0016] 优选地,可固化组合物具有在100℃下在3至100范围内,优选在100℃下在4至60范围内,优选在100℃下在8至50范围内,更优选在100℃在15至40范围内的门尼粘度(ML1+4)。例如,可固化组合物具有在100℃下20的门尼粘度(ML1+4)。

[0017] 在一个实施方案中,根据本发明的可固化组合物还包含至少一种选自包含以下各项的组的组分:交联剂、催化剂、共交联剂、增强材料、粘合促进剂、颜料、调色剂、阻燃剂、表面改性剂、增稠剂、流变改性剂以及它们的组合。

[0018] 在本发明的另一方面,提供了一种用于制备根据本发明的可固化组合物的方法,其包括将RTV有机硅与非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体以按重量计1:2至15:1,优选在按重量计1:1.5至10:1范围内,优选在按重量计1:1至5:1范围内,更优选在按重量计1.5:1至3:1范围内的比率共混。

[0019] 在本发明的另一方面,提供了一种制品,其由根据本发明的可固化组合物获得或可由其获得。

[0020] 在本发明的另一方面,提供了一种装置,其包含根据本发明的组合物,所述组合物已经历固化。

[0021] 在本发明的另一方面,提供了一种使用根据本发明的制品的方法,其包括将制品施加到待保护的表面上,以及使制品暴露于水分以便使制品在水分下固化。

[0022] 参照以下具体实施方式和所附权利要求书,将更好地理解本发明的这些和其他特征、方面和优点。

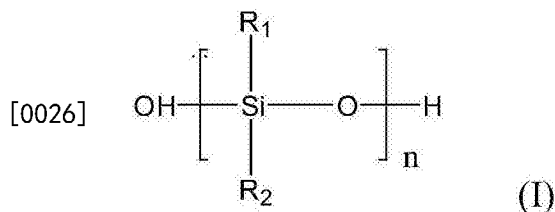
具体实施方式

[0023] 在下文中将详细地描述本发明的实施方案。

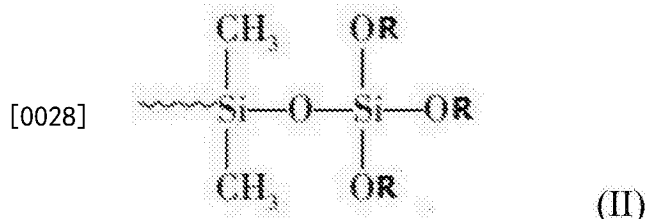
[0024] 在一个实施方案中,本发明提供了一种可固化组合物,其包含室温可硫化(RTV)有机硅和向组合物提供初始强度的非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体,其中有机硅与橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:2至15:1的范围内。

[0025] 本文所用的RTV有机硅不受具体限制,只要该RTV有机硅是活性的并且可在环境温度下通过与水分反应而交联即可。例如,RTV有机硅可包含以下中的至少一种:式(I)的羟基

封端的有机硅或包含式 (II) 的部分的烷氧基封端的有机硅

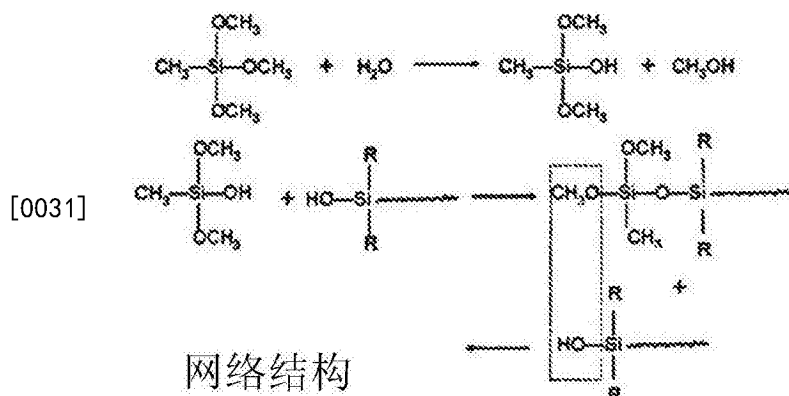


[0027] 其中R₁和R₂独立地选自H、取代或未取代的C1-12烷基、C2-12烯基、C2-12炔基、C1-12烷氧基和C6-12芳基；并且n是1,000至3,000,000,优选地100,000至2,000,000,更优选地500,000至2,000,000的整数。



[0029] 其中每个R独立地选自取代或未取代的C1-12烷基,具体地C1-10烷基,更具体地C1-6烷基,甚至更具体地甲基或乙基。

[0030] 如上文所述,RTV有机硅可在环境温度下与大气环境中存在的水分交联并固化。一般来讲,固化速率取决于环境温度和湿度以及交联剂和/或催化剂的存在。例如,羟基封端的RTV有机硅的交联反应机制一般为如下:



[0032] 交联反应具有多种不同类型诸如酮型、脞型和醇型。

[0033] 优选地,RTV有机硅包含选自以下的至少一种:羟基有机硅、甲氧基有机硅、乙氧基有机硅以及它们的组合。

[0034] RTV有机硅可具有10,000g/mol至3,000,000g/mol,优选地100,000g/mol至2,000,000g/mol,更优选地500,000g/mol至2,000,000g/mol的M_n。RTV有机硅的分子量应被选择成表现出高粘度。因此,RTV有机硅具有10,000cps或更大,优选地10,000cps至2,000,000cps,更优选地100,000cps至1,500,000cps,甚至更优选地300,000cps至1,000,000cps的粘度。例如,RTV有机硅包含具有500,000cps粘度的羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0035] 非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体向可固化组合物赋予初始强度。在组合物固化时,橡胶和/或弹性体分散遍布交联的有机硅网络,从而形成均匀的互穿聚合物网络。也可能的是橡胶和/或弹性体分散到具有连续线性结构的交联有机硅网络中。

[0036] 此外,橡胶和/或弹性体不会劣化组合物与诸如由金属制成的那些的基材表面或

结构的粘合强度。橡胶或弹性体可与RTV有机硅共混以产生基本上均匀的可固化组合物而无相分离。优选地，橡胶或弹性体是耐热的且耐老化的。

[0037] 在上下文中，“部分交联的橡胶”是指如下橡胶，其是不完全交联的，优选具有不超过90%的交联度，更优选具有不超过75%的交联度，并且最优选具有不超过50%的交联度。

[0038] 橡胶和/或弹性体可具有在100℃下至少10，优选在100℃下在20至200范围内，优选在100℃下在40至150范围内，更优选在100℃在50至100范围内的门尼粘度(ML120)。例如，橡胶和/或弹性体可具有在100℃下50的门尼粘度。门尼粘度是材料尤其是橡胶的可变形性的量度。低门尼粘度指示高变形性，反之亦然。可选择橡胶和/或弹性体的门尼粘度以使得可固化组合物易于自熔合并还具有足够的初始强度。因此，可固化组合物将具有足够的柔韧性以用于施用到球形金属表面上。

[0039] 非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体包含选自以下的至少一种：丁基橡胶、含氟弹性体(FKM)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)、乙丙橡胶(EPR)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、聚氨酯橡胶(PUR)、天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、聚丁二烯橡胶(BR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)、聚硫橡胶(PSR)和氯醇橡胶(CO)。优选地，橡胶和/或弹性体包含选自以下的至少一种：丁基橡胶、含氟弹性体(FKM)、氢化丁腈橡胶(HNBR)和乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)。

[0040] 优选地，橡胶和/或弹性体被选择成赋予附加的有益效果，诸如有利的阻燃性能、导热性能、紫外老化和热老化性能、以及电绝缘性能。例如，考虑到电绝缘、热导率、粘合强度和成本，本发明中可优选使用非交联或部分交联的丁基橡胶。

[0041] 可固化组合物可为条带状或橡皮泥状的形式。从强度和粘合性能的含义上讲，可固化组合物具有在100℃下在3至100范围内，优选在100℃下在4至60范围内，更优选在100℃下在8至40范围内的门尼粘度(ML1+4)。门尼粘度在本领域中可以普通方式进行测量。

[0042] 在上下文中，“橡皮泥状”是指如下组合物或制品，其可被捏成任何形状而不发粘，并且“条带状”是指如下橡皮泥状组合物或制品，其具有一定强度使得其可像条带一样缠绕在基材上。

[0043] 可固化组合物还可包含至少一种选自以下的组分：交联剂、催化剂、共交联剂、增强材料、粘合促进剂、颜料、调色剂、阻燃剂、表面改性剂、增稠剂、流变改性剂以及它们的组合。

[0044] 具体地，可将交联剂、催化剂和任选的共交联剂以使得RTV有机硅在暴露于水分时在短时间内形成网络结构的量加入组合物中。优选地，组合物的交联速率能够通过选择交联剂和催化剂的种类及其量来控制到允许操作员施用组合物足够时间的程度。

[0045] 交联剂可包含选自以下的至少一种：烷氧基官能固化剂、乙酰氧基官能固化剂、肟基官能固化剂、酮基官能固化剂以及它们的组合。优选地，交联剂包含选自以下的至少一种：甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三(异丙氧基)硅烷、甲基三甲氧基乙基酮肟基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四乙氧基硅烷和乙基三乙酰氧基硅烷。

[0046] 更优选地，交联剂包含至少一种烷氧基硅烷，诸如甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙

氧基硅烷。烷氧基硅烷交联剂有利地允许组合物的适度交联速率,这在一方面允许组合物在短时间内固化,并且在另一方面对于操作员施用组合物而言不会过快。

[0047] 可将交联剂以基于RTV有机硅的量计0.1重量%至20重量%,优选地1重量%至10重量%,更优选地3重量%至8重量%的量加入组合物中。

[0048] 固化催化剂包括烷基锡酯化合物诸如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡和二辛酸二丁基锡;钛酸盐和钛螯合物诸如四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、二丙氧基双(乙酰丙酮)钛和钛异丙氧基亚辛基乙二醇;有机金属化合物诸如萘酸锌、硬脂酸锌、2-乙基辛酸锌、2-乙基己酸铁、2-乙基己酸钴、2-乙基己酸锰、萘酸钴和烷氧基铝化合物;季铵盐诸如苄基三乙基乙酸铝;低级脂肪酸的碱金属盐诸如乙酸钾、乙酸钠和草酸锂;含胍基的硅烷或硅氧烷诸如四甲基胍基丙基三甲氧基硅烷、四甲基胍基丙基甲基二甲氧基硅烷、四甲基胍基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷、(四甲基胍基)丙基三乙氧基硅烷以及包含前述中的一种或多种的混合物。更优选地,催化剂包含选自以下的至少一种:钛络合物,锡盐诸如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、2-乙基己酸锡、以及它们的组合。

[0049] 其中,钛络合物优选用作本发明组合物中的催化剂,因为据发现钛络合物可与烷氧基硅烷交联剂混合并允许组合物的适度交联速率。

[0050] 可将催化剂尤其是钛络合物以基于RTV有机硅的量计0.5重量%至10重量%,优选1重量%至8重量%,更优选2重量%至6重量%的量加入组合物中。

[0051] 增强材料可被配混使得组合物在固化之前和之后具有改善的强度。此外,增强材料可增加组合物的粘度。合适的增强填料包括硅粉,热解法二氧化硅,二氧化硅气凝胶,沉淀二氧化硅,硅藻土,金属氧化物诸如氧化铁、氧化钛和氧化铝,金属氮化物诸如氮化硼和氮化铝,金属碳酸盐诸如碳酸钙、碳酸镁和碳酸锌,石棉,玻璃棉,粉末云母,粉末熔融二氧化硅,粉末合成树脂诸如聚苯乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯,等等。

[0052] 这些增强填料可以任何不会不利地影响组合物的特性的所需的量加入。例如,增强填料以基于RTV有机硅的量计10重量%至300重量%,优选30重量%至240重量%,更优选60重量%至180重量%的量加入组合物中。

[0053] 优选地,填料在使用之前先前被干燥以除去水。在一个实施方案中,增强材料包含选自以下的至少一种:热解法二氧化硅、CaCO₃、氧化钛、云母以及它们的组合。

[0054] 可将其它添加剂诸如粘合促进剂、颜料、调色剂、阻燃剂、表面改性剂、增稠剂、流变改性剂加入本发明的组合物中。在一个实施方案中,组合物包含选自以下的至少一种添加剂:γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷、炭黑、十溴联苯醚(DecaBDE)、三氧化铋以及它们的组合。

[0055] 可固化组合物可通过如下方法来制备,所述方法包括以下步骤:将RTV有机硅、非交联或部分交联的橡胶和/或弹性体共混以形成混合物,其中RTV有机硅与橡胶和/或弹性体的比率在按重量计1:2至15:1的范围内,优选在按重量计1:1.5至10:1的范围内,优选在按重量计1:1至5:1的范围内,更优选在按重量计1.5:1至3:1的范围内。共混步骤还可包括加入至少一种选自以下的组分:交联剂、催化剂、共交联剂、增强材料、粘合促进剂、颜料、调色剂、阻燃剂、表面改性剂、增稠剂、流变改性剂以及它们的组合,以及将因此均匀形成的混合物共混。该方法可包括将混合物模制成期望的形状的另外步骤。优选地,共混步骤可在真空条件下实施。

[0056] 另选地,将交联或部分交联的橡胶诸如丁基橡胶与不是活性催化剂和交联剂的组分共混,以形成第一复合材料。将RTV有机硅、增强材料和任选的不是活性催化剂和交联剂的组分与第一复合材料共混,以形成第二复合材料。然后将活性组分诸如催化剂、交联剂和粘合促进剂分散到第二复合材料中以形成可固化组合物。共混或分散可通过常规的捏合机或混合器来进行。

[0057] 根据应用的方式,可将可固化组合物模制或成型为呈垫、板、片、膜、棒、条带、浆料或橡皮泥的形式的制品。本领域中常规使用的捏合机、挤出机或压延机可用于制品的制备中。例如,片制品通过包括以下的方法获得:使根据本发明的组合物经受挤出或压延。制品可被置于防水或真空的包装中以便形成适于长期存储的封装的套件。

[0058] 应当指出的是,偶尔固化或轻微固化可在可固化组合物或制品的制备、形成、存储、递送中发生。即,本发明的可固化组合物或制品包含部分固化形式的组合物,其基本上可在环境下固化。

[0059] 可将可固化组合物或制品施用到基材的表面诸如由金属制成的电感应基材上。具体地,可固化组合物或制品尤其施用到电或电子元件中的特殊成型的构造上,诸如耐张线夹、母线连接部和天线。然后使组合物或制品在具有水分的周围环境下经受固化并获得具有经固化的层或接合部的产品。

[0060] 在下文中,从以下实施例中更完全地理解和体会本发明,并且实施例用于示出本发明且并不限制本发明。

[0061] 实施例

[0062] 除非另外指明,否则每种组分的量均基于重量份计。

[0063] 原材料

[0064] 实施例中所用的原材料列于下表1中。

[0065] 表1:实施例中所用的原材料

[0066]

原材料	化学名	基本功能	供应商
107 有机硅	羟基有机硅	聚合物基料	江苏宏达工业公司(JiangSu Hongda industrial Co.)
非交联 IIR	非交联丁基橡胶	聚合物基料	LANXESS
NBR	丁腈橡胶	聚合物基料	LANXESS
FKM	含氟弹性体	聚合物基料	LANXESS
Aerosil 8200	疏水性热解法二氧化硅	增强材料	赢创特种化学(上海)有限公司 (Evonik Degussa Specialty Chemicals (shanghai)Co. Ltd)
D62	钛络合物	催化剂	湖北新蓝天工业公司(Hubei Xinlantian Industry Co.)

[0067]

D80	二乙酸二丁基锡	催化剂	湖北新蓝天工业公司
D10	甲基三乙酰氧基硅烷	交联剂	湖北新蓝天工业公司
D20	甲基三甲氧基硅烷	交联剂	湖北新蓝天工业公司
D30	甲基三甲基乙基酮肟硅烷	交联剂	湖北新蓝天工业公司
C1	甲基三(异丙氧基)硅烷	交联剂	迈图性能材料公司(Momentive performance material)
C2	(四甲基胍基)丙基三乙氧基硅烷	催化剂	江苏华盛新能源材料有限公司(Jiangsu HSC Corporation)
KH560	γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷	粘合促进剂	湖北新蓝天工业公司
N550	炭黑	调色剂	卡博特化工有限公司(Cabot Chemical Co., Ltd)
F1	DecaBDE 和三氧化锑 (按重量计 1:1)	阻燃剂	广州力本材料公司(Guangzhou Liben Materials Co.)
碳酸钙	CaCO_3	增强材料和表面改性剂	昆山金凯迪化工有限公司(Kunshan Jinkaidi Chemical Co.)

[0068] 制备和测试

[0069] 混合物A的制备:具有不同粘度的有机硅的选择和评估

[0070] 将同时充当增强材料和表面改性剂的107有机硅、增强材料Aerosil8200、阻燃剂F1和 CaCO_3 以如表2中所示的量在捏合机中共混以形成均匀的混合物A。混合物A1-A7表示混合物A,其中107有机硅具有不同的粘度。

[0071] 表2:混合物A的基本配方

[0072]

	具有不同粘度的 107 有机硅							Aerosil 8200	F1	CaCO_3
	5,000cps	10,000 cps	50,000 cps	100,000 cps	400,000 cps	800,000 cps	1,000,000 cps			
A 1	100							20	40	80
A 2		100						20	40	80
A 3			100					20	40	80
A 4				100				20	40	80
A 5					100			20	40	80
A 6						100		20	40	80
A 7							100	20	40	80

[0073] 对混合物A1-A7的橡皮泥状性能进行评估。具体地,在混合物可被捏合成任何形状而不发粘的情况下,将混合物分级为橡皮泥状。根据评估,具有10,000cps或更大粘度的有机硅可用于形成橡皮泥状复合材料(混合物A2至A7),而具有5,000cps粘度的有机硅将不容易产生期望的橡皮泥状复合材料(混合物A1)。

[0074] 增强材料诸如热解法二氧化硅和 CaCO_3 可增大粘度并有助于形成橡皮泥状复合材料。

[0075] 然而,尽管可使用具有增大粘度的有机硅和增强材料诸如热解法二氧化硅和 CaCO_3 ,但其难以形成条带状复合材料,这比橡皮泥状复合材料更有利于操作。

[0076] 混合物B的制备

[0077] 制备包含非交联橡胶或弹性体如丁基橡胶的混合物B,其可与混合物A共混。

[0078] 将调色剂炭黑N550和阻燃剂F1的附加部分通过捏合机在真空条件下分别以如表3中所示的量分散到非交联丁基橡胶、NBR和FKM中以形成均匀的混合物B。混合物B1-B3表示具有不同量的上述组合物的混合物B。

[0079] 表3:混合物B的基本配方

[0080]

	丁基橡胶	NBR	FKM	F1	N550
B1	100			60	10
B2		100		60	10
B3			100	60	10

[0081] 在以下实施例中将使用包含这些橡胶或弹性体的混合物B,以当与混合物A共混时提供初始强度。

[0082] 垫样本1-15的制备:不同量的混合物B的选择和评估

[0083] 将混合物A(A2、A5或A7)与包含丁基橡胶的混合物B1以如表4中所示的量共混,并且分别以基于107有机硅的重量计6%、3%和1%的量加入交联剂D20、催化剂D62和粘合促进剂KH560,以获得可固化组合物。然后可将该可固化组合物模制成期望形状的垫以匹配不同应用。在一个实施例中,可将可固化组合物模制成垫,使得获得样本1-15。

[0084] 垫样本的条带状性能通过将柔性垫缠绕在由铜制成的基材上进行评估,其中在样本为橡皮泥状并具有一定强度使得其可像条带一样缠绕在基材上的情况下,样本被分级为条带状。

[0085] 样本的自熔合性能通过捏合进行评估,其中在样本熔合而在捏合时没有对肉眼可见的标记的情况下,样本被分级为自熔合。

[0086] 具有铜基材的样本的粘合强度根据GB/T 2790-1995在以下条件下进行测量。180°剥离,1英寸宽度,50mm/s。

[0087] 表4:垫样本和相关的性能

[0088]

	共混比率（重量份）				性能			
	A 2	A 5	A 7	B 1	橡皮泥状	条带状	自熔合	与铜的粘附性 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$
样本 1	80			20	是	否	是	>30, 垫断开
样本 2	70			30	是	是	是	>30, 垫断开
样本 3	55			45	是	是	是	>30, 垫断开
样本 4		85		15	是	否	是	>30, 垫断开
样本 5		70		30	是	是	是	>30, 垫断开
样本 6		60		40	是	是	是	>30, 垫断开
样本 7			90	10	是	是	是	>30, 垫断开
样本 8			80	20	是	是	是	>30, 垫断开
样本 9			60	40	是	是	是	>30, 垫断开
样本 10	85			15	是	否	是	>30, 垫断开
样本 11		90		10	是	否	是	>30, 垫断开
样本 12			95	5	是	否	是	>30, 垫断开
样本 13	45			55	是	是	否	>30, 垫断开
样本 14		50		50	是	是	否	>30, 垫断开
样本 15			55	45	是	是	否	>30, 垫断开

[0089] 从表4可以看出,一定量的混合物B有助于形成具有良好条带状和自熔合性能的垫样本。据观察,混合物B的量范围与混合物A中所用的有机硅的粘度相关。

[0090] 垫样本16-39的制备:不同量的增强材料的选择和评估

[0091] 根据与上文样本2、5和8相同的程序来获得样本16-39,不同的是使用如表5中所示的不同量的增强材料诸如 CaCO_3 和热解法二氧化硅Aerosil8200。

[0092] 根据与上文针对样本1-15所述相同的方法来评估样本的铜基材的橡皮泥状、条带状和自熔合性能以及粘合强度。

[0093] 表5:具有不同量的 CaCO_3 和热解法二氧化硅的垫样本的配方和性能

[0094]

	具有不同粘度的有机硅			原材料或混合物				性能			
	10,000 cps	100,000 cps	1,000,000 cps	Aerosil 8200	F1	CaCO ₃	混合物 B1 的比 率	橡皮 泥状	条带 状	自熔 合	与铜的粘 附性 N·cm ⁻¹
样本 2	100			20	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 16	100			20	40	10	3:7	否	否	是	>30, 垫 断开
样本 17	100			20	40	40	3:7	否	否	是	>30, 垫 断开
样本 18	100			20	40	200	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 19	100			20	40	220	3:7	是	是	否	20
样本 20	100			2	40	80	3:7	是	否	是	>30, 垫 断开
样本 21	100			15	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 22	100			40	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 23	100			60	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 5		100		20	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 24		100		20	40	10	3:7	否	否	是	>30, 垫 断开
样本 25		100		20	40	40	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 26		100		20	40	180	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 27		100		20	40	210	3:7	是	是	否	18
样本 28		100		30	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 29		100		10	40	80	3:7	是	否	是	>30, 垫 断开
样本 30		100		40	40	80	3:7	是	是	是	>30, 垫

[0095]

											断开
样本 31		100		60	40	80	3:7	是	是	否	25
样本 8			100	20	40	80	2:8	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 32			100	20	40	10	2:8	否	否	是	>30, 垫 断开
样本 33			100	20	40	40	2:8	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 34			100	20	40	160	2:8	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 35			100	20	40	200	2:8	是	是	否	>30, 垫 断开
样本 36			100	30	40	80	2:8	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 37			100	5	40	80	2:8	是	否	是	>30, 垫 断开
样本 38			100	40	40	80	2:8	是	是	是	>30, 垫 断开
样本 39			100	60	40	80	2:8	是	是	否	22

[0096] 在表5中,术语“混合物B1的比率”是指混合物B1的量与有机硅连同热解法二氧化硅、F1和CaCO₃的量的比率在样本2、16至23、5、24至31中分别以按重量计3:7固定,并且该比率在样本8、32至39中分别以按重量计2:8固定。

[0097] 表5示出具有不同量的CaCO₃和热解法二氧化硅的垫样本的性能。可以看出,增强材料诸如CaCO₃和热解法二氧化硅的量有助于形成具有良好条带状和自熔合性能的垫。据观察,增强材料的量与有机硅的粘度和混合物B1的量有关。

[0098] 从表5可以看出,增强材料可用作另外的材料以改善可固化垫的初始强度。

[0099] 垫样本40-45的制备和评估。

[0100] 将包含具有1,000,000cps粘度的有机硅的混合物A7与混合物B2或B3以如表6中所示的量通过捏合机共混,并且分别以基于有机硅的重量计6%、3%和1%的量加入交联剂D20、催化剂D62和粘合促进剂KH560,以获得均匀的共混物。然后将共混物模制成期望形状的垫。

[0101] 根据与上文针对样本1-15所述相同的方法来评估样本的铜基材的橡皮泥状、条带状和自熔合性能以及粘合强度。

[0102] 表6:基于RTV/FKM、RTV/NBR的垫的配方和性能

[0103]

	A 7	B 2	B 3	橡皮泥状	条带状	自熔合	与铜的粘附力 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$
样本 40	80	20		是	是	是	>30, 垫断开
样本 41	70	30		是	是	是	>30, 垫断开
样本 42	55	45		是	是	是	>30, 垫断开
样本 43	80		20	是	是	是	>30, 垫断开
样本 44	70		30	是	是	是	>30, 垫断开
样本 45	55		45	是	是	是	>30, 垫断开

[0104] 表6示出基于RTV/FKM、RTV/NBR的垫的性能,从表6可以看出,RTV有机硅除了与丁基橡胶也可与其他橡胶或弹性体共混并实现能与之相比的结果。

[0105] 具有不同交联剂和催化剂的垫样本46-57的制备和评估

[0106] 将包含具有1,000,000cps粘度的有机硅的混合物A7与包含丁基橡胶的混合物B1通过捏合机共混,并且以如表7中所示的量加入不同的交联剂(D10、D20、D30或C1)和催化剂(D62、D80或C2)连同粘合促进剂KH560以获得均匀的共混物。然后将共混物模制成期望形状的垫。在表7中,将包含丁基橡胶的混合物B1与混合物A7以按重量计3:7的比率共混。

[0107] 表7:具有不同交联剂和催化剂的垫的配方

[0108]

	A 7	D10	D20	D30	C1	D62	D80	C2	KH560
样本 46	100	1					0		1
样本 47	100	6					0.3		2
样本 48	100	10					0.6		3
样本 49	100		1			1			1
样本 50	100		6			3			2
样本 51	100		10			6			3
样本 52	100			1			0.1		1
样本 53	100			6			0.3		2
样本 54	100			10			0.6		3
样本 55	100				1			0.1	1

[0109]

样本 56	100				6			0.3	2
样本 57	100				10			0.6	3

[0110] 根据与上文针对样本1-15所述相同的方法来评估样本的铜基材的橡皮泥状、条带状和自熔合性能以及粘合强度。所有的样本46-57实现了能与之相比的期望结果。

[0111] 对于由这些样本获得的经固化的垫进行另外的测试,包括:

[0112] 击穿电压:根据GB/T507-2002

[0113] 阻燃性能:根据UL-94

[0114] 紫外老化性能:根据GB/T1865-1997,2000h

[0115] 热老化性能:使经固化的垫在120℃的烘箱中经受热老化2000h。然后测试老化的垫的击穿电压。大于 $20\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的击穿电压被称为通过热老化测试。

[0116] 测试结果汇总在下表8中。

[0117] 表8:具有不同交联剂和催化剂的经固化的垫的性能

[0118]

	与铜的粘合强度 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	与铝的粘合强度 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	击穿电压/ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	焙烧 延迟量	紫外 老化	热 老化/ 120°C
样本 46	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 47	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 48	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 49	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 50	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 51	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 52	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 53	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 54	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 55	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 56	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 57	N/A	N/A	20~40	V0	>2000h	>2000h

[0119] 注释:“N/A”意指经固化的垫的粘合强度不能准确测试,因为固化速度太快。

[0120] 从表8可以看出,由具有交联剂D20和催化剂D62的样本49-51获得的经固化的垫具有与固化速度有关的更佳性能。其他交联剂和催化剂也可是可用的,尽管它们在暴露于室温环境时固化太快,这将导致在施用时有麻烦。

[0121] 代表性样本的测试

[0122] 就垫的应用而言,应当考虑到与铜和铝的粘合强度、击穿电压、阻燃性、紫外老化和热老化性能。同样地,对由其他样本获得的经固化的垫也测试这些特性。一些代表性样本的测试结果汇总在下表9中。

[0123] 表9:经固化的垫的功能性能

[0124]

	与铜的粘合强度 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	与铝的粘合强度 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	击穿电压/ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	焙烧 延迟量	紫外 老化	热 老化/ 120°C
样本 2	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V0	>2000h	>2000h
样本 8	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V1~V0	>2000h	>2000h
样本 18	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V1~V0	>2000h	>2000h
样本 22	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V1~V0	>2000h	>2000h
样本 28	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V1~V0	>2000h	>2000h
样本 34	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V1~V0	>2000h	>2000h
样本 44	>30, 垫断开	>30, 垫断开	20~40	V1~V0	>2000h	>2000h

[0125] 紫外老化>2000h和热老化>2000h意指粘合强度、击穿电压和阻燃剂不明显降低并且不影响在老化后这些产品的应用。

[0126] 从表9可以看出,基于RTV/丁基橡胶的垫可获得有利的性能,包括良好的紫外老

化和热老化性能(大于2000h)、高击穿电压(大于 $20\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)和良好的阻燃性能(介于V1和V0之间)以及足够的与铜和铝的粘合强度(大于 30N/cm)。

[0127] 无需进一步描述,据信本领域的普通技术人员能够通过前述说明和上文例示性实施例来制造和利用本发明的组合物并实践受权利要求书保护的方法。

[0128] 虽然本发明的某些目前优选的实施方案已经具体描述于本文中,但其将对本发明所属领域的技术人员显然易见的是可对本文所示和所述的各种实施方案进行变型和修改而不脱离本发明的实质和范围。因此,本发明旨在仅受限至所附权利要求和法律的适用规则所需要的程度。