



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114729190 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 201980102099.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2019.11.25

C08L 83/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2019/120546 2019.11.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/102621 EN 2021.06.03

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 黄焱 D·巴格瓦格 曹中伟

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280
专利代理师 徐舒

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

阻燃聚硅氧烷组合物

(57) 摘要

一种组合物含有：(a) 聚硅氧烷；和 (b) 分散在聚硅氧烷中的相对于组合物重量计0.15重量百分比或更多且85重量百分比或更少的氧化锌颗粒，其具有小于1微米且大于1纳米的平均粒度，如使用激光衍射粒度分析仪测定为粒径分布的体积加权中值。

1. 一种组合物,所述组合物包含:(a) 聚硅氧烷;和(b) 分散在所述聚硅氧烷中的相对于组合物重量计0.15重量百分比或更多且85重量百分比或更少的氧化锌颗粒,其具有小于1微米且大于1纳米的平均粒度,如使用激光衍射粒度分析仪测定为粒径分布的体积加权中值。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚硅氧烷是反应性聚硅氧烷,所述反应性聚硅氧烷包含选自由以下组成的组的一个官能团或多于一个官能团的任何组合:硅烷醇基团、烷氧基基团、环氧基基团、甲硅烷基氢化物基团和含碳-碳不饱和键的基团。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物选自硅氢加成反应体系、硅氢加成反应产物、聚硅氧烷缩合反应体系和聚硅氧烷缩合反应产物。

4. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述组合物还含有铂或锡催化剂。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物还包含基于组合物重量计50重量百分比至95重量百分比的选自由以下组成的组的导热填料:SiO₂、铝、Al₂O₃、MgO、TiO₂、ZrO₂、AlN、SiC、BN、Al(OH)₃、Mg(OH)₃、CaCO₃、石墨、粘土或它们的任何组合。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物不含具有四烷氧基硅烷涂层、四烷氧基硅烷的部分水解缩合产物或它们的组合的氧化锌。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述氧化锌粉末的浓度在相对于组合物重量计0.15重量百分比至4.5重量百分比的范围内。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物含有基于组合物重量计小于10重量百分比的阻燃剂。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物含有相对于组合物重量计小于10重量百分比的卤化化合物;相对于组合物体积小于计30体积百分比的金属水合物、相对于组合物重量计小于1.0重量百分比的铂、铑和铱的有机络合物;不含红磷,并且不含膨胀型硅橡胶制剂,所述膨胀型硅橡胶制剂包含粘结剂、发泡剂和酸源,所述粘结剂、发泡剂和酸源在加热到所述组合物可燃的温度时起泡。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述聚硅氧烷为反应体系的一部分或为反应体系的反应产物。

阻燃聚硅氧烷组合物

背景技术

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在UL 94测试中达到V0等级的包含纳米级氧化锌颗粒的聚硅氧烷组合物。

[0002] 背景技术

[0003] 期望改善聚硅氧烷组合物的阻燃性能。特别地,期望获得在UL94测试中达到V0等级的聚硅氧烷组合物。改善聚硅氧烷组合物的阻燃性能的方法包括将10重量百分比或更多的负载量的卤化阻燃剂、大于30体积百分比的浓度的金属氢化物、至少1重量百分比的负载量的过渡金属络合物、或者包含粘结剂、发泡剂和酸源的共混物的膨胀组分掺入到聚硅氧烷聚合物组合物中(参见例如,在2007软管制造商会议(2007Hose Manufacturers Conference)中提供的Timpe、David C.、橡胶和塑料新闻,6月11-12,2007年,Cleveland, OH)。

[0004] 然而,鉴定一种添加剂,该添加剂可充分改善聚硅氧烷聚合物组合物的阻燃性能,以在UL 94测试中达到V0等级,而无需添加膨胀组分或上述浓度的添加剂,这将是本领域的进步。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种对于聚硅氧烷组合物在UL 94测试中达到V0等级而无需添加膨胀组分、10重量百分比(重量%)或更多的卤化阻燃剂、30体积百分比(体积%)或更多的金属氢化物、或者1重量%或更多的过渡金属络合物的解决方案。

[0006] 令人惊讶地,已经出乎意料地发现,在聚硅氧烷聚合物组合物中包含0.15重量百分比或更多的、具有小于1微米的平均粒度的氧化锌(ZnO)粉末为组合物提供了足够的阻燃性能,以使其能够在UL 94测试中达到V0等级,而无需膨胀组合物、10重量%或更多的卤化阻燃剂、30体积%或更多的金属氢化物、或者1重量%或更多的过渡金属络合物。值得注意的是,其它金属氧化物粉末显示无法达到与ZnO粉末相同的效果。

[0007] 在第一方面,本发明为一种组合物,该组合物包含:(a)聚硅氧烷;和(b)分散在聚硅氧烷中的相对于组合物重量计0.15重量百分比或更多且85重量百分比或更少的氧化锌颗粒,其具有小于1微米且大于1纳米的平均粒度,如使用激光衍射粒度分析仪测定为粒径分布的体积加权中值。

[0008] 本发明可用于例如聚硅氧烷密封剂和涂层制剂以及电子器件中的封装剂或间隙填充剂。

具体实施方式

[0009] 当未用测试方法编号表示日期时,测试方法是指截至本文档的优先权日的最新测试方法。对测试方法的引用包括对测试协会和测试方法编号两者的引用。以下测试方法缩

写和标识符适用于本文:ASTM是指美国材料与试验协会;EN是指欧洲标准;DIN是指德国标准化学会;ISO是指国际标准化组织;并且UL是指美国保险商实验室。

[0010] 由产品的商品名标识的产品是指在2019年10月1日可以那些商品名获得的组合物。

[0011] “多个”是指两个或更多个。“和/或”意指“和,或作为替代形式”。除非另外指明,否则所有范围均包括端值。除非另行指出,否则所有重量百分比(重量%)相对于组合物重量计,并且所有体积百分比(体积%)相对于组合物体积计。除非另有说明,否则分子量是以道尔顿为单位的数均分子量,数均分子量使用四氢呋喃洗脱液(流量为1毫升/分钟)、差示折射率检测器(在35°C下)和16个窄聚苯乙烯标准物(跨越580Da至2,300Da的分子量范围),通过凝胶渗透色谱法将100微升浓度为15毫克/毫升的样品先注射到Polymer Labs PLgel 5微米保护柱(50毫米×7.5毫米)后注射到两根Polymer Labs PLgel 5微米Mixed-C柱(300毫米×7.5毫米)上来测定。在25°C下在具有52号转子的Brookfield DV-III锥板粘度计上以0.1RPM至50RPM测量粘度。

[0012] 本发明为一种组合物,该组合物包含聚硅氧烷和分散在聚硅氧烷中的氧化锌(ZnO)颗粒。

[0013] ZnO颗粒的特征在于具有小于1微米、优选地为0.90微米或更小、更优选地为0.80微米或更小、0.70微米或更小、0.60微米或更小、0.50微米或更小,并且可为0.40微米或更小、0.30微米或更小、0.25微米或更小、0.20微米或更小、0.15微米或更小的平均粒度,并且同时具有大于1纳米、优选地为0.01微米或更大、0.02微米或更大、0.03微米或更大、0.04微米或更大、0.05微米或更大、以及甚至0.10微米或更大的平均粒度。使用来自Malvern Instruments的Mastersizer™3000激光衍射粒度分析仪将本文颗粒的平均粒度测定为粒径分布的体积加权中值(D50)。

[0014] 令人惊讶地,已经发现,当ZnO颗粒具有1微米或更大的平均粒度时,它们在赋予聚硅氧烷组合物以阻燃性能方面的效果显著低于平均粒度在较小的目前指定范围内的ZnO颗粒。为了在配制期间处理和分散的实际目的,期望平均粒度大于1纳米。

[0015] ZnO颗粒可进行表面处理或不进行表面处理。可能期望使用具有表面处理的ZnO颗粒,该表面处理有利于分散在聚硅氧烷或聚硅氧烷前体中(用于反应体系)。然而,由ZnO颗粒赋予的阻燃性能不需要对ZnO颗粒进行表面处理。例如,ZnO可以不含四烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合产物。此外,整个组合物可不含具有四烷氧基硅烷涂层和/或其部分水解缩合产物的ZnO颗粒。实际上,该组合物可不含四烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合产物。

[0016] ZnO颗粒可不含除锌和氧之外的原子。例如,ZnO颗粒可不含如存在于ZnO/SiO₂复合颗粒中的二氧化硅(SiO₂)复合颗粒。

[0017] ZnO颗粒以0.15重量%或更高的浓度存在于组合物中,并且可以0.20重量%或更高、0.25重量%或更高、0.30重量%或更高、0.40重量%或更高、0.50重量%或更高、0.60重量%或更高、0.75重量%或更高、1.0重量%或更高、1.25重量%或更高、1.50重量%或更高、1.75重量%或更高、2.0重量%或更高、2.5重量%或更高、3.0重量%或更高、3.5重量%或更高、4.0重量%或更高、甚至4.5重量%或更高的浓度存在。如果ZnO颗粒以低于0.15重量%的浓度存在,则它们将不会赋予硅组合物以足够的阻燃性能(在不存在其它阻燃剂的情况下),以使组合物能够在UL94测试中达到V0等级。在UL94测试中达到V0等级所需的ZnO

颗粒的量没有已知的上限,因为通常ZnO存在越多,阻燃性能越好。实际上,在ZnO颗粒以本文所述的下限浓度之一存在的同时,ZnO颗粒以95重量%或更低、90重量%或更低、80重量%或更低、70重量%或更低、60重量%或更低、50重量%或更低、40重量%或更低、30重量%或更低、25重量%或更低、20重量%或更低、15重量%或更低、10重量%或更低、5重量%或更低、4.5重量%或更低、4.0重量%或更低、3.5重量%或更低、3.0重量%或更低、2.5重量%或更低、2.0重量%或更低、1.5重量%或更低、或者甚至1.0重量%或更低的浓度存在。重量%相对于组合物的重量计。

[0018] ZnO颗粒分散到聚硅氧烷中。“聚硅氧烷”是沿其主链包含多个硅氧烷单元的聚合物。硅氧烷单元通常被识别为:具有 $(R_3SiO_{1/2})$ 的通式结构的“M型”、具有 $(R_2SiO_{2/2})$ 的通式结构的“D型”、具有 $(R_1SiO_{3/2})$ 的通式结构的“T型”和具有 $(SiO_{4/2})$ 的通式结构的“Q型”。氧的下标指示有多少氧键与硅原子结合,其中另一半键与硅氧烷单元之外的部分结合。每个“R”基团独立地选自氢和/或含碳部分,诸如,例如氢、羟基、烷基基团(诸如甲基和苯基)、取代的烷基基团、烷氧基基团和取代的烷氧基基团。一些典型的R基团包括氢、甲基和苯基。

[0019] 在本发明的最广泛的预期技术范围内,聚硅氧烷没有限制并且含有硅氧烷单元和那些硅氧烷单元上的R组分的任何组合。聚硅氧烷期望地为反应性聚硅氧烷,这意味着聚硅氧烷包括反应性基团,诸如硅烷醇和/或碳-碳不饱和基团(例如,烯基或炔基基团)。例如,聚硅氧烷可以是反应性聚硅氧烷,其包含选自由以下组成的组中的任何一个官能团或多于一个官能团的任何组合:硅烷醇基团、烷氧基基团、环氧基基团、含碳-碳不饱和键的基团和甲硅烷基氢化物基团。

[0020] 聚硅氧烷可以是反应体系的一部分。期望地,聚硅氧烷是反应体系中的包括可与聚硅氧烷反应的组分的反应性聚硅氧烷。反应体系是可经历化学反应以形成反应产物的一组反应物。例如,反应体系可包括与一种或多种其它组分反应以形成反应产物的反应性聚硅氧烷。一种或多种其它组分中的任一种组分也可以是聚硅氧烷。ZnO可分散在反应体系的一种或多于一种聚硅氧烷中以形成本发明的组合物。聚硅氧烷也可以是反应体系的反应产物。当ZnO颗粒分散在反应体系的聚硅氧烷中时,通常将ZnO颗粒分散在反应体系的反应产物中,该反应产物也为聚硅氧烷。本发明以反应体系和反应体系的反应产物的形式特别有价值,以赋予作为反应体系的聚硅氧烷反应产物、本身通常包含一种或多于一种聚硅氧烷的反应体系的填缝剂、密封剂、涂层、包封剂和粘合剂阻燃性能。

[0021] 可含有聚硅氧烷和/或可产生聚硅氧烷反应产物的反应体系的反应体系示例的一个示例是硅氢加成反应体系,其产生硅氢加成反应产物。硅氢加成反应体系包括具有甲硅烷基氢化物官能团的反应物(通常是反应性聚硅氧烷)和具有碳-碳不饱和键(通常是乙烯基或烯丙基基团)的反应物(与具有甲硅烷基氢化物官能团的反应性聚硅氧烷相同或不同的反应性聚硅氧烷)。甲硅烷基氢化物官能团与碳-碳不饱和键反应,通常在存在硅氢加成催化剂的情况下与碳-碳不饱和键反应,以跨不饱和键连接。含甲硅烷基氢化物的反应物可以是聚硅氧烷,以及/或者含碳-碳不饱和基团的反应物可以是聚硅氧烷。如本文所述的ZnO颗粒可分散在任一种反应物或两种反应物的聚硅氧烷中,以形成在本发明范围内的组合物。也就是说,甲硅烷基氢化物官能反应物可以是具有如本文所述的ZnO颗粒的聚硅氧烷,ZnO颗粒以如本文所述的浓度分散在聚硅氧烷中以形成本发明的组合物。另选地或除此之外,含碳-碳不饱和键的反应物可以是具有如本文所述的ZnO颗粒的聚硅氧烷,ZnO颗粒以如

本文所述的浓度分散在聚硅氧烷中以形成本发明的组合物。当硅氢加成反应体系反应以形成作为聚硅氧烷的硅氢加成反应产物时,如果该反应产物具有如本文所述的分散在聚硅氧烷反应产物中的ZnO颗粒,则该反应产物可以是本发明的组合物。

[0022] 用作硅氢加成反应体系中的反应性聚硅氧烷的合适的甲硅烷基氢化物官能聚硅氧烷的示例包括二甲基、甲基氢硅氧烷,三甲基甲硅烷氧基封端(CAS号68037-59-2);氢封端的二甲基硅氧烷(CAS号70900-21-9);氢封端的二甲基氢硅氧烷(CAS号690113-23-6);三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基氢硅氧烷(CAS号63148-57-2);三乙基甲硅烷氧基封端的聚乙基氢硅氧烷(CAS号24979-95-1);和氢化物封端的甲基氢硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物(CAS号115487-49-5)。

[0023] 在硅氢加成反应体系中用作反应性聚硅氧烷的合适的含碳-碳不饱和键的聚硅氧烷的示例包括乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(CAS号68083-19-2);2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷(CAS号2554-06-5);具有四(乙烯基二甲基甲硅烷氧基)硅烷的二甲基环化合物(CAS号316374-82-0);乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(CAS号68951-96-2);乙烯基封端的三氟丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(CAS号68951-98-4);乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,三甲基甲硅烷氧基封端(CAS号67762-94-1);乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,乙烯基封端(CAS号68083-18-1);乙烯基甲氧基硅氧烷均聚物(CAS号131298-48-1)。

[0024] 硅氢加成反应催化剂在本领域中是众所周知的,它们中的任何一种都可用于包含本发明的组合物的硅氢加成反应体系中,包括作为本发明的组合物中的组分。合适的硅氢加成反应催化剂包括基于过渡金属(诸如铂、铑、钯)的催化剂。硅氢加成催化剂的示例包括基于铂的Speier催化剂、基于铂的Karstedt催化剂和基于铑的Wilkinson催化剂。一种特别期望的催化剂是可以DOWSIL™4000Catalyst商购的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂复合物(DOWSIL是陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的商标)。

[0025] 可含有反应性聚硅氧烷和/或可产生聚硅氧烷反应产物的反应体系的另一示例是反应以产生缩合反应产物的缩合反应体系。缩合反应体系包括具有羟基和/或烷氧基官能团的反应物,并且通常是缩合反应催化剂。反应物可包括反应性聚硅氧烷。具有羟基和/或烷氧基官能团的反应性聚硅氧烷可与如本文所述的ZnO颗粒组合以形成作为本发明的组合物的缩合反应反应物。当缩合反应体系的反应物包括ZnO颗粒并经历缩合反应时,缩合反应产物可以是具有分散在其中的ZnO颗粒的聚硅氧烷,并且因此可以是本发明的组合物。

[0026] 可以是缩合反应体系中的反应物的合适羟基官能聚硅氧烷的示例包括二甲基硅氧烷,羟基封端(CAS号70131-67-8);硅烷醇封端的聚二苯基硅氧烷(CAS号63148-59-4);硅烷醇-三甲基甲硅烷基改性的Q树脂(CAS号56275-01-5)。

[0027] 可以是缩合反应体系中的反应物的合适的烷氧基官能聚硅氧烷的示例包括二甲基硅氧烷,三甲氧基甲硅烷氧基封端(CAS号142982-20-5);二甲基硅氧烷,单-三甲氧基硅烷氧基-和三甲基甲硅烷氧基封端(CAS号472976-92-4);二甲基硅氧烷,三甲基甲硅烷氧基封端(CAS号63148-62-9)。

[0028] 用于缩合反应体系的合适的缩合反应催化剂的示例在最广泛的范围内包括通常已知用于缩合反应的任何缩合反应催化剂。通常缩合反应催化剂是基于锡的催化剂、酸或碱。合适的基于锡的催化剂的示例包括二乙酸二丁基锡、三辛二酸羧甲氧基苯基锡、三辛酸

异丁基锡、二丁酸二甲基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二乙基锡、二苯甲酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二乳酸二丁基锡、酒石酸三乙基锡、乙酸三丁基锡、乙酸三苯基锡、丙烯酸三环己基锡、对苯二甲酸三甲苯基锡、乙酸三正丙酯。

[0029] 令人惊讶地且出乎意料地,本发明的组合物可在UL94测试中达到V0等级而无需通常已知的阻燃剂。与本领域教导的聚硅氧烷阻燃组合物相比,本发明的组合物可在UL94测试中达到V0等级,即使其特征在于以下中的任何一种或多于一种的组合:

[0030] (a) 含有小于10重量%、或者甚至5重量%或更少、2重量%或更少、1重量%或更少、或者甚至不含卤化化合物;和/或

[0031] (b) 含有小于30体积%、或者甚至20体积%或更少、10体积%或更少、5体积%或更少、2体积%或更少、1体积%或更少、或者甚至不含金属水合物;和/或

[0032] (c) 含有小于1.0重量%、或者甚至0.75重量%或更少、0.5重量%或更少、0.25重量%或更少、0.10重量%或更少、或甚至不含铂、铑和铱的有机络合物;和/或

[0033] (d) 不含膨胀型硅橡胶、或者甚至不含任何膨胀型包装,其中膨胀型硅橡胶和膨胀型包装通常包含粘结剂、发泡剂和酸源,它们在加热到组合物可燃的温度时起泡;和/或

[0034] (e) 不含红磷;和/或

[0035] (f) 不含硅酸盐;和/或

[0036] (g) 含有10重量%或更少、甚至9重量%或更少、8重量%或更少、

[0037] 7重量%或更少、5重量%或更少、4.5重量%或更少、4重量%或更少、3.5重量%或更少、3重量%或更少、2重量%或更少、甚至1重量%或更少的阻燃添加剂。

[0038] 本发明的组合物可不含除本文所述的ZnO颗粒之外的颗粒添加剂,或者除了本文所述的ZnO颗粒之外,本发明的组合物还可包含颗粒添加剂(“附加的颗粒添加剂”)。例如,本发明的组合物可不含除本文所述的ZnO颗粒之外的金属氧化物,或者还可含有尺寸比本文所述的ZnO颗粒的尺寸大的ZnO颗粒,或者甚至可含有除ZnO之外的金属氧化物。

[0039] 期望本发明的组合物是导热组合物,这意味着其具有大于0.5瓦特/米开尔文(W/m*K)的热导率,如通过ISO 22007-2:2015部分2测试方法在22°C下测量所测定的。为了增强热导率,本发明的组合物可包含附加的颗粒添加剂,该附加的颗粒添加剂是导热颗粒,诸如选自自由以下组成的组的任何一种或多于一种导热填料的任何组合:二氧化硅(SiO₂)、铝、氧化铝(Al₂O₃)、氧化镁(MgO)、二氧化钛(TiO₂)、二氧化锆(ZnO₂)、氮化铝(AlN)、碳化硅(SiC)、氮化硼(BN)、三氢氧化铝(Al(OH)₃)、三氢氧化镁(Mg(OH)₃)、碳酸钙(CaCO₃)、石墨和粘土。

[0040] 当存在附加的颗粒添加剂(诸如导热填料)时,它们通常以95重量%或更低、90重量%或更低、85重量%或更低、80重量%或更低、75重量%或更低、70重量%或更低、65重量%或更低、60重量%或更低、55重量%或更低、或者甚至50重量%或更低的浓度存在,同时通常以相对于组合物的重量的10重量%或更高、20重量%或更高、30重量%或更高、40重量%或更高、50重量%或更高、甚至60重量%或更高的浓度存在。

[0041] 实施例

[0042] 硅氢加成示例

[0043] 表1标识用于实施例1至3和比较例A至H的硅氢加成示例中的组分。

[0044] 使用10升Turello混合器制备如表2和表3中所述的部分A和部分B组合物。

[0045] 对于部分A组合物,将指定量的VFP1加载到混合器中,并且在0.4立方米/小时的氮

气流下以20转/分钟 (RPM) 混合5分钟。添加指定量的石英粉末、ZnO、Al₂O₃和/或TiO₂并且再搅拌15分钟。在真空下加热至80摄氏度 (°C) 持续一小时。冷却至22°C并添加硅氢加成催化剂。

[0046] 对于部分B组合物,将指定量的VFP1加载到单独的混合器罐中,并且在0.4立方米/小时的氮气流下以20RPM混合5分钟。添加指定的石英粉末和ZnO组分并且再搅拌15分钟。在真空下加热至95°C持续一小时。冷却至22°C并且添加指定量的VFP2和SHFP1并混合。

[0047] 将相等重量份的部分A和部分B混合以形成反应性混合物,并且在70°C下固化30分钟以获得硅氢加成反应产物。制备厚度为125+/-5毫米厚和13.0+/-0.5毫米厚的每种组合物的硅氢加成反应产物。制备10个每种厚度的样品。在UL 94垂直定向火焰测试中,立即评估样品中的5个样品作为新鲜样品。将样品中的5个样品在70°C下老化168小时用作“老化样品”,并且然后经受UL 94垂直定向火焰测试。火焰测试结果在表4中。

[0048] 下面提供组合物和测试结果。

[0049] 表1

组分	描述	来源
乙烯基官能聚硅氧烷 1 (VFP1)	具有 430mPa*s 的标称粘度和 0.42 重量%的乙烯基的乙烯基二甲基封端的聚二甲基硅氧烷。	可以 Gelest 产品代码: DMS-V25, CAS 号: 68083-19-2 从宾夕法尼亚州莫里斯维尔东钢铁铁路 11 号的盖勒斯特 (Gelest, 11 East Steel Road, Morrisville, PA) 商购获得。19067
乙烯基官能聚硅氧烷 2 (VFP2)	2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷 (CAS 号 2554-06-5)。	可从西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich) 获得。
甲硅烷基氢化物官能聚硅氧烷 1 (SHFP1)	具有 10mPa*s 的标称粘度和 0.7 重量% Si-H 的三甲基封端的二甲基-共-氢甲基聚硅氧烷 (CAS 号 68037-59-2)	可以产品名 HMS-501 从盖勒斯特商购获得。
[0050] 纳米-ZnO	具有 0.11 微米至 0.13 微米的平均粒度的 ZnO 颗粒。	可以 Zoco 102 从 Zochem 商购获得。
微米-ZnO	具有约 5 微米的平均粒度的 ZnO 颗粒	来自 Hokusui Tech Co.,Ltd.的煅烧氧化锌。
纳米 Al ₂ O ₃	具有约 0.2 微米的平均粒度的 Al ₂ O ₃ 颗粒。	可以 ASFP-20 从日本的 Denka 有限公司 (Denka Company Limited) 商购获得。
纳米 TiO ₂	具有约 0.2 微米的平均粒度的 TiO ₂ 颗粒。	可以商品名 TIPAQUE™ R630 从石原产业公司 (Ishihara Sangyo Kaisha) 商购获得。
氢化硅烷化催化剂	1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物 (CAS 号 68478-92-2)	可以 DOWSIL™ 4000 Catalyst 从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 商购获得。
炭黑	由 50 重量%炭黑在二甲基硅氧烷中、具有 1950mPa*s 的标称粘度和	可以 SILASTIC™ CP-84 黑色颜料从陶氏化学公司 (The

[0051]		0.23 重量%乙烯基的二甲基乙烯基硅氧基封端（平均式为 $M^{Vi}D_{190}M^{Vi}$ ）组成的炭黑糊剂。	Dow Chemical Company) 商购获得。SILASTIC 是道康宁公司 (Dow Corning Corporation) 的商标。
	石英粉	具有 2.2 微米的平均粒度和约 6.0 平方米/克的 BET 表面积的二氧化硅颗粒。	可以 SilverBond CA 0020 从砂比科上海矿产有限公司 (Sibelco Shanghai Minerals Co., Ltd) 商购获得

[0052] 表2:部分A制剂

样品	部分 A 组合物中每种组分的重量%						
	氢化硅烷化 催化剂	VFPI	石英粉	微米- ZnO	纳米- ZnO	纳米- Al ₂ O ₃	纳米- TiO ₂
比较例 A	0.24	37.76	62.00	0	0	0	0
比较例 B	0.24	37.76	61.70	0.30	0	0	0
比较例 C	0.24	37.76	61.00	1.00	0	0	0
比较例 D	0.24	37.76	61.90	0	0.10	0	0
实施例 1	0.24	37.76	61.85	0	0.15	0	0
实施例 2	0.24	37.76	61.70	0	0.30	0	0
实施例 3	0.24	37.76	61.00	0	1.0	0	0
比较例 E	0.24	37.6	61.85	0	0	0.15	0
比较例 F	0.24	37.6	61.70	0	0	0.30	0
比较例 G	0.24	37.6	61.85	0	0	0	0.15
比较例 H	0.24	37.6	61.70	0	0	0	0.30

[0054] 表3:部分B制剂

样品	部分 B 组合物中每种组分的重量%								
	SHFPI	VFPI	石英粉	VFP2	炭黑	微米- ZnO	纳米- ZnO	纳米- Al ₂ O ₃	纳米- TiO ₂
比较例 A	6.00	31.10	62.00	0.40	0.50	0	0	0	0
比较例 B	6.00	31.10	61.70	0.40	0.50	0.30	0	0	0
比较例 C	6.00	31.10	61.00	0.40	0.50	1.00	0	0	0
比较例 D	6.00	31.10	61.90	0.40	0.50	0	0.10	0	0
实施例 1	6.00	31.10	61.85	0.40	0.50	0	0.15	0	0
实施例 2	6.00	31.10	61.70	0.40	0.50	0	0.30	0	0
实施例 3	6.00	31.10	61.00	0.40	0.50	0	1.0	0	0
比较例 E	6.00	31.10	61.85	0.40	0.50	0	0	0.15	0
比较例 F	6.00	31.10	61.70	0.40	0.50	0	0	0.30	0
比较例 G	6.00	31.10	61.85	0.40	0.50	0	0	0	0.15
比较例 H	6.00	31.10	61.70	0.40	0.50	0	0	0	0.30

[0057] 表4-UL 94垂直火焰测试结果

测试标准	每个单独样 本的火焰后 时间 t1 或 t2 (秒)	对于任何事先 准备好的条件 的火焰后时间 总计 (5 个样 本的 t1+t2)	在第二次火焰施 加之后, 每个单 独样本的火焰后 时间加上发光后 时间 (t2+t3)	任何样本 火焰后或 发光后最 高至固定 夹具	通过燃 烧点火 的棉指 示剂	FR 水平	
V0 目标值	≤ 10	≤ 50	≤ 30	否	否	V0	
比较例 A	新的	≤ 8	39	7	否	否	V1
	老化的	≤ 22	101	25	否	否	
比较例 B	新的	≤ 8	35	6	否	否	V1
	老化的	≤ 24	97	18	否	否	
比较例 C	新的	≤ 9	37	8	否	否	V1
	老化的	≤ 20	88	19	否	否	
比较例 D	新的	≤ 7	32	8	否	否	V1
	老化的	≤ 16	77	15	否	否	
实施例 1	新的	≤ 6	26	6	否	否	V0
	老化的	≤ 8	36	8	否	否	
实施例 2	新的	≤ 6	25	7	否	否	V0
	老化的	≤ 8	28	6	否	否	
实施例 3	新的	≤ 5	21	6	否	否	V0
	老化的	≤ 6	23	6	否	否	
比较例 E	新的	≤ 7	45	7	否	否	V1
	老化的	≤ 17	95	17	否	否	
比较例 F	新的	≤ 5	30	2	否	否	V1
	老化的	≤ 22	78	22	否	否	
比较例 G	新的	≤ 7	42	7	否	否	V1
	老化的	≤ 12	75	8	否	否	
比较例 H	新的	≤ 8	44	3	否	否	V1
	老化的	15	82	11	否	否	

[0059] 比较例A表明,在不存在ZnO的情况下,组合物不能达到V0等级。比较例B和C表明,即使在1重量%的微米-ZnO的加载量下,组合物仍无法达到V0的等级。比较例D表明,0.1重量%的纳米-ZnO的加载量不足以达到V0的等级。实施例1至3表明,纳米-ZnO在低至0.15重量%(实施例1)且至多1重量%的加载量下达到V0的等级。从数值可明显看出,进一步增加纳米-ZnO的加载量将继续达到V0的等级。

[0060] 比较例E和F表明,纳米-Al₂O₃即使在0.30重量%的加载量下,也无法像纳米-ZnO那样能够达到V0等级。类似地,比较例G和H表明,纳米-TiO₂即使在0.30重量%的加载量下,也无法像纳米-ZnO那样能够达到V0等级。

[0061] 氧化铝填充的硅氢加成体系

[0062] 表5公开了用于制备比较例I和实施例4的组分。

[0063] 比较例I和实施例4

[0064] 使用10升Turello混合器制备如表6和表7中所述的部分A和部分B组合物。通过将相应部分A和部分B组合物的1:1重量比共混并且在120°C下固化60分钟,以获得硅氢加成反应产物,来制备比较例I和实施例4。制备厚度为125+/-5毫米厚和13.0+/-0.5毫米厚的每种组合物的硅氢加成反应产物。制备10个每种厚度的样品。在UL 94垂直定向火焰测试中,立

即评估样品中的5个样品作为新鲜样品。将样品中的5个样品在70℃下老化168小时用作“老化样品”，并且然后经受UL 94垂直定向火焰测试。下面的表8中提供了火焰测试结果。

[0065] 表5

组分	描述	来源
[0066] 乙烯基官能聚硅氧烷 3 (VFP3)	具有 2000mPa*s 的标称粘度和 0.24 重量%的乙烯基的乙烯基二甲基封端的聚二甲基硅氧烷。	可以 DMS-V31 从盖勒斯特商购获得
乙烯基官能聚硅氧烷 4 (VFP4)	具有 78mPa*s 的标称粘度和 1.25 重量%的乙烯基的乙烯基二甲基封端的聚二甲基硅氧烷。	可以 DMS-V21 从盖勒斯特商购获得
处理剂 1 (TA1)	正癸基三甲氧基硅烷	可以 SID2670.0 从盖勒斯特商购获得
处理剂 2 (TA2)	聚二甲基硅氧烷, 单三甲氧基甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基封端,	该材料可根据 US2006/0100336 中的教导合成。

	平均分子结构为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_{110}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。	
[0067] 2 微米 Al_2O_3	具有 2 微米的平均粒度的氧化铝颗粒。	可以 ALM-41-01 从日本的 Sumitomo Chemical Co.,Ltd 获得。
60 微米 Al_2O_3	具有 60 微米的平均粒度的氧化铝颗粒。	可以 A-SF-60 从中国铝协郑州轻金属研究所(ZhengZhou Light Metals Research Institute of CHIALCO)获得。
纳米-ZnO	具有 0.11 微米至 0.13 微米的平均粒度的 ZnO 颗粒。	可以 Zoco 102 从 Zochem 商购获得。
铂催化剂	1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物 (CAS 号 68478-92-2)	可以 SYL-OFF™ 4000 Catalyst 从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 商购获得。SYL-OFF 是道康宁公司 (Dow Corning Corporation) 的商标。
炭黑 (CB)	炭黑颜料	可以 DOWSIL™ 8-0084 Pigment 从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 商购获得。
蓝色颜料 (蓝色)	专有蓝色颜料	可以 40SP03 从 Harwick 商购获得
固化抑制剂	甲基(三(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))硅烷	从阿尔法化学 (Alfa Chemistry) 获得。
交联剂(XL1)	具有 19mPa*s 的标称粘度和 0.11 摩尔百分比 SiH 的三甲基封端的二甲基-共-氢甲基聚硅氧烷。	可以 J<S-071 从盖勒斯特商购获得。
交联剂(XL2)	具有 14mPa*s 的标称粘度和 0.36mol% SiH 的三甲基封端的二甲基-共-氢甲基聚硅氧烷。	可以 HMS-301 从盖勒斯特商购获得。

[0068] 比较例I

[0069] 对于部分A组合物,将指定量的乙烯基聚硅氧烷和处理剂加载到混合器中,并且在 0.4 立方米/小时的氮气流下以 20 转/分钟 (RPM) 混合 5 分钟。在混合时添加一半的 2 微米大小

的氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM继续混合10分钟。添加剩余的2-微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从混合容器的壁刮下材料并盖上盖子。加热至60℃。添加一半的60微米大小的氧化铝颗粒,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。添加剩余的60微米大小的氧化铝颗粒,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从混合容器的壁刮下材料。在真空下以45RPM继续混合60分钟。加热至130℃并且在真空下以45RPM混合30分钟。冷却至40℃,停止混合并且释放真空。从容器壁和混合器刀片下刮下材料。添加铂催化剂组分并且在氮气吹扫下以45RPM混合15分钟,然后在真空下混合30分钟。停止混合并且释放真空以获得比较例I的部分A组合物。

[0070] 对于部分B,将乙烯基聚合物、蓝色颜料、炭黑和填料处理剂加载到混合器容器中。在0.4立方米/小时的氮气吹扫下,以20RPM混合。添加一半的2微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。添加剩余的2微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从容器侧刮下材料。加热至60℃并且添加一半的60微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。添加剩余的60微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从容器的壁刮下材料。在真空下以45RPM混合60分钟。加热至130℃并且在真空下以45RPM混合30分钟。冷却至40℃,释放真空并且从容器侧刮下材料。添加固化抑制剂、扩链剂和交联剂,并且在氮气吹扫下以45RPM混合15分钟。在真空下以45RPM混合30分钟。停止混合并且释放真空以获得比较例I的部分B组合物。

[0071] 实施例4

[0072] 对于部分A组合物,将指定量的乙烯基聚合物和处理剂加载到混合器中,并且在0.4立方米/小时的氮气流下以20转/分钟(RPM)混合5分钟。在混合时添加纳米-ZnO和一半的2微米大小的氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM继续混合10分钟。添加剩余的2-微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从混合容器的壁刮下材料并盖上盖子。添加一半的60微米大小的氧化铝颗粒,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。添加剩余的60微米大小的氧化铝颗粒,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从混合容器的壁刮下材料。在真空下以45RPM继续混合60分钟。加热至130℃并且在真空下以45RPM混合30分钟。冷却至40℃,停止混合并且释放真空。从容器壁和混合器刀片下刮下材料。添加铂催化剂组分并且在氮气吹扫下以45RPM混合15分钟,然后在真空下混合30分钟。停止混合并且释放真空以获得实施例4的部分A组合物。

[0073] 对于部分B,将乙烯基聚合物和填料处理剂加载到混合器容器中。在0.4立方米/小时的氮气吹扫下,以20RPM混合。添加纳米-ZnO和一半的2微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。添加剩余的2微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从容器侧刮下材料。添加一半的60微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。添加剩余的60微米氧化铝填料,并且在氮气吹扫下以45RPM混合10分钟。停止混合并且从容器的壁刮下材料。在真空下以45RPM混合60分钟。加热至130℃并且在真空下以45RPM混合30分钟。冷却至40℃,释放真空并且从容器侧刮下材料。添加固化抑制剂、扩链剂和交联剂,并且在氮气吹扫下以45RPM混合15分钟。在真空下以45RPM混合30分钟。停止混合并且释放真空以获得实施例4的部分B组合物。

[0074] 表6:部分A制剂

[0075]

样品	部分 A 组合物中每种组分的重量%							
	VFP3	VFP4	处理剂 1	处理剂 2	2- μm Al_2O_3	60- $\delta\mu\text{m}$ Al_2O_3	纳米-ZnO	铂催化剂
比较例 I	0.29	7.06	0.38	0.37	39.03	52.78	0	0.09
实施例 4	0.29	7.06	0.38	0.37	26.39	52.78	12.64	0.09

[0076] 表7:部分B制剂

[0077]

样品	部分 B 组合物中每种组分的重量%											
	VFP3	VFP4	XL2	XLI	TA 1	TA 2	2- μm Al_2O_3	60- μm Al_2O_3	纳米-ZnO	CB	蓝色	抑制剂
比较例 I	0.47	4.14	0.18	1.58	0.38	0.33	39.03	52.78	0	0.15	0.33	0.004
实施例 4	0.47	4.14	0.18	1.58	0.38	0.33	26.39	52.78	12.64	0.15	0.33	0.004

[0078] 表8-UL 94垂直火焰测试结果

[0079]

测试标准	每个单独样 本的火焰后 时间 t1 或 t2 (秒)	对于任何事先 准备好的条件 的火焰后时间 总计 (5 个样 本的 t1+t2)	在第二次火焰施 加之后, 每个单 独样本的火焰后 时间加上发光后 时间 (t2+t3)	任何样本 火焰后或 发光后最 高至固定 夹具	通过燃烧 点火的棉 指示剂	FR 水平
V0 目标值	≤ 10	≤ 50	≤ 30	否	否	V0
比较例 I	新的 ≤ 15	59	68	否	否	V1
	老化的 ≤ 23	54	57	否	否	
实施例 4	新的 0	0	3	否	否	V0
	老化的 0	0	2	否	否	

[0081] 比较例I和实施例4的结果说明,单独的 Al_2O_3 填料不会达到V0等级,但实施例4中用纳米尺寸的氧化锌代替一些 Al_2O_3 达到了V0等级。

[0082] 缩合例

[0083] 表9标识了缩合例中使用的组分。

[0084] 制备如表10和表11中所述的部分A和部分B组合物。通过具有静态混合器的2部分料筒,将每个比较例和实施例的部分A和部分B组合物的等体积份混合,以在聚四氟乙烯膜上形成3毫米厚的反应性混合物,并且在23°C下固化(持续多长时间?需要任何特定的湿度水平?)。从每种组合物中切出十个样品,用于UL 94垂直火焰测试。立即评估样品中的五个样品作为“新鲜”样品。在UL 94测试之前,在70°C下老化五个样品168小时,作为“老化”样品。火焰测试结果在表12中。

[0085] 比较例J表明,在不存在纳米-ZnO的情况下,组合物无法达到V0等级。实施例5至7表明,在组合物中包含纳米-ZnO使得组合物能够达到V0等级。

[0086] 表9

[0087]	组分	描述	来源
	Al ₂ O ₃ -1	具有约 40 微米的平均粒度的氧化铝颗粒。	可以 DAM40K 从 DENKA 公司商购获得。
	Al ₂ O ₃ -2	具有约 2 微米的平均粒度的氧化铝颗粒。	可以 ALM-41-01 从 Sumitomo Chemical Co., Ltd 商购获得。
	Al ₂ O ₃ -3	具有约 0.4 微米的平均粒度的氧化铝颗粒	可以 P172LSB 从法国的 Alteo 公司商购获得
	纳米-ZnO	具有 0.11 微米至 0.13 微米的平均粒度的 ZnO 颗粒。	可以 Zoco 102 从 Zochem 商购获得。
	羟基官能化的聚硅氧烷 (HFPS)	聚二甲基硅氧烷, 其在每个末端具有末端羟基官能团并且具有 36,000 道尔顿的平均分子量和 2,000cSt 的粘度。	可以 DMS-S32、CAS 号 70131-67-8 从盖勒斯特商购获得。
颜料	由乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷制备的颜料母料	可以 DMS-V31 从盖勒斯特 (50 重量%) 获得和 BAYFERROX 130M 从德	

[0088]			国贝叶铁 (Bayferrox) 获得
	三甲氧基甲硅烷基乙烯烷氧基官能化聚硅氧烷 (AFPS-1)	聚二甲基硅氧烷, 其在每个末端具有三个末端甲氧基官能团并且具有 13,000 道尔顿的平均分子量	根据 US4898910 的教导制备
	nDTMS	正癸基三甲氧基硅烷。CAS 号: 5575-48-4	可从西格玛奥德里奇公司获得。
	3-APTMS	3-氨基丙基三甲氧基硅烷。CAS 号: 13822-56-5	可从西格玛奥德里奇公司获得。
	1,6-TMSH	1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷。CAS 号: 87135-01-1	从盖勒斯特获得
	3-TMSPA	双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。CAS 号: 82985-35-1	可从西格玛奥德里奇公司获得。
	锡催化剂	二新癸酸二甲基锡。CAS 号: 68928-76-7	从盖勒斯特获得

[0089] 表10: 部分A制剂

样品	部分 A 组合物中每种组分的重量%					
	Al ₂ O ₃ -1	Al ₂ O ₃ -2	Al ₂ O ₃ -3	纳米-ZnO	HFPS	颜料
比较例 J	55	21.5	8	0	15.4	0.1
实施例 5	55	21.5	8	1	14.4	0.1
实施例 6	55	21.5	8	3	12.4	0.1
实施例 7	53.3	20.7	7.5	3	15.4	0.1

[0091] 表11: 部分B制剂

样品	部分 B 组合物中每种组分的重量%								
	<i>AFPS-1</i>	<i>nDTMS</i>	<i>Al₂O₃-2</i>	<i>Al₂O₃-1</i>	<i>Al₂O₃-3</i>	<i>3-APTMS</i>	<i>1,6-TMSH</i>	<i>3-TMSPA</i>	锡催化剂
[0092] 比较例 J	9.5	0.4	32.44	55.44	0	0.8	1.2	0.2	0.015
实施例 5	8.5	0.4	24.94	55.95	8	0.8	1.2	0.2	0.01
实施例 6	8.5	0.4	24.94	55.95	8	0.8	1.2	0.2	0.01
实施例 7	8.5	0.4	24.94	55.95	8	0.8	1.2	0.2	0.01

[0093] 表12:UL 94垂直火焰测试结果

测试标准	每个单独 样本的火 焰后时间 t1 或 t2 (秒)	对于任何事先 准备好的条件 的火焰后时间 总计 (5个样 本的 t1+t2)	在第二次火焰 施加之后, 每 个试样的火焰 后+发光后时 间 (t2+t3)	任何样本 火焰后或 发光后最 高至固定 夹具	通过燃烧 点火的棉 指示剂	FR 水平
V0 目标值	≤ 10	≤ 50	≤ 30	否	否	V0
[0094] 比较例 J	新的	≤ 11	≤ 66	19	否	V1
	老化的	≤ 15	≤ 70	20	否	
实施例 5	新的	≤ 8	≤ 32	11	否	V0
	老化的	≤ 10	≤ 42	11	否	
实施例 6	新的	≤ 10	≤ 39	9	否	V0
	老化的	≤ 10	≤ 35	11	否	
实施例 7	新的	≤ 9	≤ 36	9	否	V0
	老化的	≤ 8	≤ 27	8	否	