

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880010592.8

[51] Int. Cl.

B32B 17/10 (2006.01)

C03C 27/12 (2006.01)

B32B 37/10 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B30B 5/02 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月10日

[11] 公开号 CN 101646559A

[22] 申请日 2008.2.21

[21] 申请号 200880010592.8

[30] 优先权

[32] 2007.2.22 [33] US [31] 60/891,165

[32] 2007.12.12 [33] US [31] 61/007,418

[86] 国际申请 PCT/US2008/002304 2008.2.21

[87] 国际公布 WO2008/103419 英 2008.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.28

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 朱弼忠 C·A·费尔班克

R·L·泰布勒 N·P·葛瑞尔

[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

代理人 张 钦

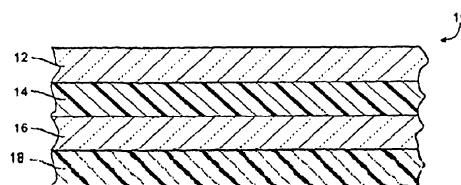
权利要求书 3 页 说明书 40 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有优良的耐火性和抗冲击性的复合制品及其制备方法

[57] 摘要

复合制品包括第一玻璃层，硅氧烷层，第二玻璃层，和有机层。硅氧烷层与第一玻璃层相邻地布置。硅氧烷层包括固化的硅氧烷组合物。第二玻璃层与硅氧烷层相邻地布置，与第一玻璃层隔开并与之基本上平行。有机层与第二玻璃层相邻地布置，与硅氧烷层隔开并与之基本上平行。有机层包括固化的有机组合物。制备含第一玻璃层和与第一玻璃层相邻地布置的聚合物层的复合制品的方法包括提供双隔室的腔室。该腔室包括第一隔室和通过聚合物隔板隔开的第二隔室。可通过隔室之间的压差控制隔板。施加压力到硅氧烷层和第一玻璃层中的至少一个与聚合物隔板上。



1. 一种复合制品，它包括：

第一玻璃层；

与所述第一玻璃层相邻地布置且包括固化的硅氧烷组合物的硅氧烷层；

与所述硅氧烷层相邻地布置、与所述第一玻璃层隔开且与之基本上平行的第二玻璃层；和

与所述第二玻璃层相邻地布置、与所述硅氧烷层隔开且与之基本上平行的有机层，所述有机层包括固化的有机组合物。

2. 权利要求1的复合制品，其中所述硅氧烷层进一步定义为含纤维增强剂的增强的硅氧烷层。

3. 权利要求2的复合制品，其中用所述固化的硅氧烷组合物浸渍所述纤维增强剂。

4. 前述任何一项权利要求的复合制品，其中所述固化的硅氧烷组合物进一步定义为氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物。

5. 权利要求1-3任何一项的复合制品，其中所述固化的硅氧烷组合物进一步定义为缩合固化的硅氧烷组合物。

6. 权利要求5的复合制品，其中所述缩合固化的硅氧烷组合物进一步包括粒状形式的无机填料。

7. 权利要求1-3任何一项的复合制品，其中所述固化的硅氧烷组合物进一步定义为自由基固化的硅氧烷组合物。

8. 前述任何一项权利要求的复合制品，其中所述硅氧烷组合物包括在固化之前至少一个官能团，用以粘附所述固化的硅氧烷组合物到所述第一玻璃层上。

9. 权利要求8的复合制品，其中所述至少一个官能团选自硅烷醇基、烷氧基、环氧基、氯化硅基、乙酰氧基、及其组合。

10. 权利要求1-7任何一项的复合制品，进一步包括置于所述硅氧烷层和所述第一玻璃层之间的粘合剂层。

11. 权利要求 10 的复合制品, 其中所述粘合剂层包括硅氧烷基粘合剂。

12. 前述任何一项权利要求的复合制品, 进一步包括置于所述有机层和所述第二玻璃层之间的粘合剂层。

13. 前述任何一项权利要求的复合制品, 其中所述固化的有机组合物包括有机聚合物。

14. 权利要求 13 的复合制品, 其中所述有机聚合物选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚四氟乙烯、聚砜、及其组合。

15. 权利要求 13 或 14 的复合制品, 其中基于所述有机层的总重量, 所述有机聚合物以至少 20wt% 的用量存在于所述固化的有机组合物内。

16. 前述任何一项权利要求的复合制品, 进一步包括与所述有机层相邻地布置、与所述第二玻璃层隔开且与之基本上平行的第三玻璃层。

17. 前述任何一项权利要求的复合制品, 根据 ASTM E 119-05a、ASTM E 2010-01 和 ASTM E2074-00 中的至少一种方法, 它具有至少 20 分钟的防火等级。

18. 前述任何一项权利要求的复合制品, 根据 ANSI Z26.1, 它耐受从至少 6 英尺的高度下落的 5lb 钢球的冲击。

19. 一种制造复合制品的方法, 该复合制品包括第一玻璃层和与第一玻璃层相邻地布置的聚合物层, 所述方法包括下述步骤:

提供具有第一隔室和被聚合物隔板隔开的第二隔室的双隔室腔室, 所述聚合物隔板能通过隔室之间的压差控制在腔室内;

在第一隔室内布置第一玻璃层;

与第一玻璃层相邻地布置聚合物层; 和

用聚合物隔板施加压力到聚合物层和第一玻璃层中的至少一层上。

20. 权利要求 19 的方法, 其中施加机械压力的步骤包括在第一隔

室和第二隔室之间产生压差。

21. 权利要求 20 的方法，其中产生压差的步骤包括给第一隔室抽真空。

22. 权利要求 19-21 任何一项的方法，进一步包括在施加机械压力的步骤之前给第二隔室抽真空的步骤。

23. 权利要求 22 的方法，进一步包括在维持第二隔室内真空的同时给第一隔室抽真空的步骤。

24. 权利要求 19-23 任何一项的方法，进一步包括在第一隔室内提供加热元件的步骤。

25. 权利要求 24 的方法，进一步包括在用聚合物隔板维持聚合物层和第一玻璃层中的至少一层上压力的同时，采用加热元件加热复合制品的步骤。

具有优良的耐火性和抗冲击性的复合制品及其制备方法

相关申请

[0001]本专利申请分别要求 2007 年 2 月 22 日和 2007 年 12 月 12 日提交的美国临时申请 Nos. 60/891165 和 61/007418 的权益和所有优点。

发明背景

1. 发明领域

[0002]本发明一般地涉及具有优良的冲击强度和耐火性的复合制品。更具体地，本发明涉及具有给复合制品提供抗冲击性和耐火性的层的复合制品。

2. 现有技术的说明

[0003]已知防火玻璃和窗户用于住宅、商业和工业建筑以及消费用具和机动车工业上用以防止火焰、烟雾或大量的热通过建筑物蔓延或者在空间内例如在烘箱内夹带热或火焰。防火玻璃和窗户典型地被评定为 30、60、90 或 120 分钟，这取决于当防火玻璃和窗户暴露于导致从开始起 30 分钟之后 843℃ 的暴露温度，60 分钟之后 926℃，120 分钟之后 1010℃ 和 240 分钟之后 1093℃ 的预定着火条件下时防火玻璃和窗户需要花费多长时间破坏。例如，当窗户暴露于以上预定的着火条件下超过 30 分钟时，30 分钟等级的玻璃或窗户破坏。破坏的可能情况包括允许火焰穿透的通孔，能在离玻璃或窗户一定距离处使没有直接暴露于火焰条件下的玻璃或窗户的一侧（即，玻璃或窗户未暴露的一侧）上放出使棉球着火的热气，在玻璃或窗户未暴露的一侧上出现火焰且持续，外部温度超过要求，或者在软管水流冲击下玻璃或窗户坍塌，这取决于在特定的地理位置上特定等级的规定。

[0004]进行了许多工作来开发具有足够防火等级的防火玻璃和窗户。防火玻璃典型地由一系列层形成，其中包括常规的玻璃层和提供

玻璃耐火性的层。使用过许多不同的材料，来形成提供耐火性的层，然而，形成提供耐火性的层所使用的许多材料具有缺点。例如，当使用碳基材料，特别地基于材料内所有分子的总重量，具有大于 50 重量份碳的主要碳基材料形成提供耐火性的层时，该材料最终将释放出过量的烟雾和有毒气体。

[0005]与当使用主要碳基材料时相比，没有释放出这么多烟雾和有毒气体的其他非碳基材料也用于提供耐火性的层。例如，在防火窗户中提供耐火性的层内使用无机硅基材料。无机硅基材料的具体实例包括在 Gelderie 等人的美国专利 No. 6159606 中公开的碱金属聚硅酸盐水合物，在 Mennig 等人的美国专利 No. 5716424 中公开的通过水解和缩合硅酸盐获得的组合物，和在德国专利申请 No. 2826261 中公开的硅氧烷弹性体。尽管无机硅基材料将烧焦，但与主要碳基材料相比，无机硅基材料产生较少的烟雾和有毒气体。然而，包括由硅基材料形成的层的已有的防火窗户制造极其费劳力，笨重，和有时当在加热下发生故障时，不能充分地维持结构完整性。更具体地，一旦由于加热在防火窗户内形成裂口时，该防火窗户易于发生机械故障。对于其中使用火焰防护或耐火透明制品的其他应用来说，存在类似的缺陷。实例包括防火门和幕墙。

[0006]由于已有的防火玻璃和窗户存在缺陷，因此有利的是提供下述复合制品，所述复合制品具有优良的冲击强度和耐火性，重量较轻，容易制造，和甚至在加热下复合制品出现故障之后，还能维持优良的结构完整性。

发明概述和优点

[0007]本发明提供一种复合制品，它包括第一玻璃层，硅氧烷层，第二玻璃层和有机层。硅氧烷层与第一玻璃层相邻地布置。硅氧烷层包括固化的硅氧烷组合物。第二玻璃层与硅氧烷层相邻地布置，且与第一玻璃层隔开并基本上平行。有机层与第二玻璃层相邻地布置，且与硅氧烷层隔开并基本上平行。有机层包括固化的有机组合物。

[0008]本发明还提供制造复合制品的方法，该复合制品包括第一

玻璃层和与第一玻璃层相邻地布置的聚合物层。对于该方法来说，提供双隔室的腔室。该腔室包括第一隔室和通过聚合物隔板隔开的第二隔室。隔板能通过隔室之间的压差控制在腔室内。第一玻璃层置于第一隔室内。硅氧烷层与第一玻璃层相邻地布置。用聚合物隔板施加压力到硅氧烷层和第一玻璃层中的至少一个上。

[0009]由于在复合制品内存在硅氧烷层和有机层二者，因此，该复合制品显示出优良的耐火性和优良的冲击强度的结合。再者，由于存在硅氧烷层，因此，甚至由于加热导致形成裂口通过窗格之后，复合制品保持优良的结构完整性和抗坍塌。正因为如此，本发明的复合制品可适合于除了要求优良的冲击强度还要求优良的耐火性的承重应用，这采用现有技术的复合制品是不可能的。

[0010]关于制造复合制品的方法，使用聚合物隔板隔开隔室的双隔室腔室使得能通过聚合物隔板通过仅仅改变两个隔室之间的压力来施加压力，这将提供加工效率和所得复合制品一致的质量。通过隔室之间的压差控制聚合物隔板的能力具有以下进一步详细地描述的其他加工优点。

附图简述

[0011]本发明的其他优点将容易被理解，因为当结合附图考虑时，通过参考下述详细说明，这些将更好地得到理解。

[0012]图 1 是本发明的复合制品的截面侧视图。

[0013]图 2 是本发明的复合制品的另一实施方案的截面侧视图，和

[0014]图 3 是本发明方法的一个实施方案的示意图。

发明详述

[0015]参考附图，其中相同的数字在数幅附图中表示相应的部件，复合制品在图 1 中通常以 10 表示。复合制品 10 具有优良的冲击强度和优良的耐火性，且可用于住宅、商业和工业建筑工业以及消费用具和机动车工业上，用以防止火焰、烟雾或大量热量通过建筑物蔓延或者在空间内例如在烘箱内夹带热量或火焰。本发明的复合制品 10 也可

适合于要求优良的冲击强度的应用上，这通过参考以下复合制品 10 的进一步说明来理解。

[0016]复合制品 10 包括由玻璃形成的第一玻璃层 12。第一玻璃层 12 典型地具有至少约 80% 的高透明度，然而，要理解，具有小于约 80% 透明度的玻璃层也可适合于本发明的目的。第一玻璃层 12 提供常规窗户典型的耐磨性和抗划性。

[0017]形成第一玻璃层 12 可使用的合适的玻璃的具体实例包括常见的二氧化硅基玻璃或碳基聚合物。常见的二氧化硅基玻璃的一个具体实例是钠-钙-二氧化硅玻璃。

[0018]可通过用于形成窗户层的领域已知的任何方法，形成第一玻璃层 12。典型地，第一玻璃层 12 是通过浮选方法形成的浮选玻璃，该玻璃可通过本领域已知的方法来退火，热增强，或者化学或加热回火。要理解，通过任何已知的方法形成的任何类型的玻璃适合于本发明的目的。

[0019]第一玻璃层 12 典型地厚度为约 0.002-约 1 英寸，典型地为约 0.125 英寸。第一玻璃层 12 的具体厚度取决于复合制品 10 打算的特定应用。例如，对于承重应用或其中复合制品 10 可优选耐受显著大的钝力的应用来说，第一玻璃层 12 可具有比装饰应用大的厚度。然而，要理解，本发明的复合制品 10 不限于在承重应用中使用。

[0020]复合制品 10 进一步包括硅氧烷层 14。硅氧烷层 14 给复合制品 10 提供优良的耐火性，如以下进一步详细地描述的。硅氧烷层 14 与第一玻璃层 12 相邻地布置。在一个实施方案中，硅氧烷层 14 直接粘附到第一玻璃层 12 上，即硅氧烷层 14 与第一玻璃层 12 直接接触。在另一实施方案中，粘合剂层 20 置于硅氧烷层 14 和第一玻璃层 12 之间。以下进一步详细地描述硅氧烷层 14 和第一玻璃层 12 粘附在一起的方式。

[0021]硅氧烷层 14 包括固化的硅氧烷组合物。在一个实施方案中，硅氧烷层 14 进一步定义为除了包括固化的硅氧烷组合物以外还包括纤维增强剂的增强的硅氧烷层 14。当硅氧烷层 14 包括纤维增强剂

时,典型地用固化的硅氧烷组合物浸渍纤维增强剂,即增强的硅氧烷层 14 是含纤维增强剂和固化的硅氧烷组合物的单一层。

[0022]基于硅氧烷层 14 的总重量,硅氧烷层 14 典型地具有小于约 50 重量份碳,更典型地小于约 35 重量份碳,以确保硅氧烷层 14 在燃烧过程中释放出足够低含量的烟雾和有毒气体。

[0023]在一个实施方案中,固化的硅氧烷组合物进一步定义为氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物。氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含在 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂存在下 (A) 有机硅树脂和 (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硅化合物的反应产物。本领域已知的任何氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物可适合于本发明的目的;然而,一些氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物比其他更加合适。更具体地,一些有机硅树脂 (A) 比其他更加合适。

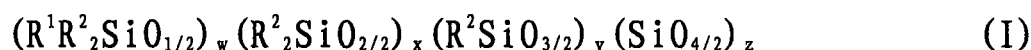
[0024]有机硅树脂 (A) 典型地具有与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子。有机硅树脂 (A) 典型地为含 $R^2SiO_{3/2}$ 单元 (即 T 单元) 和/或 $SiO_{4/2}$ 单元 (即 Q 单元) 结合 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 单元 (即 M 单元) 和/或 $R^2_2SiO_{2/2}$ 单元 (即 D 单元) 的共聚物,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键,和 R^2 是 R^1 、链烯基或氢。例如,有机硅树脂 (A) 可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂和 MTQ 树脂,和 MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。此处所使用的术语“不含脂族不饱和键”是指烷基或卤素取代的烷基不含脂族碳-碳双键或碳-碳三键。

[0025]用 R^1 表示的 C_1-C_{10} 烷基和 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基更典型地具有 1-6 个碳原子。含至少 3 个碳原子的无环烷基和卤素取代的烷基可具有支化或未支化的结构。用 R^1 表示的烷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。

[0026]用 R^2 表示的链烯基在有机硅树脂(A)内可以相同或不同,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。在一个实施方案中, R^2 主要是链烯基。在这一实施方案中,典型地至少约 50mol%、更典型地至少约 65mol%、最典型至少约 80mol%在有机硅树脂内用 R^2 表示的基团是链烯基。此处所使用的 mol%在 R^2 内的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^2 基的总摩尔数之比乘以 100。在另一实施方案中, R^2 主要是氢。在这一实施方案中,典型地至少约 50mol%、更典型地至少约 65mol%、最典型至少约 80mol%在有机硅树脂内用 R^2 表示的基团是氢。此处所使用的 mol%在 R^2 内的氢定义为在有机硅树脂内与硅键合的氢的摩尔数与该树脂内 R^2 基的总摩尔数之比乘以 100。

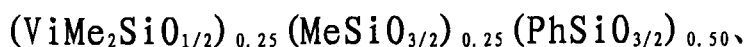
[0027]根据第一个实施方案,有机硅树脂(A)的通式为:



其中 R^1 和 R^2 如上所述和例举, w 、 x 、 y 和 z 是摩尔分数。用式(I)表示的有机硅树脂(A)每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基。更具体地,下标 w 的数值典型地为 0-约 0.9,更典型地约 0.02-约 0.75,最典型地约 0.05-约 0.3。下标 x 的数值典型地为 0-约 0.9,更典型地 0-约 0.45,最典型地 0-约 0.25。下标 y 的数值典型地为 0-约 0.99,更典型地约 0.25-约 0.8,最典型地约 0.5-约 0.8。下标 z 的数值典型地为 0-约 0.85,更典型地 0-约 0.25,最典型地 0-约 0.15。此外, $y+z/(w+x+y+z)$ 之比典型地为约 0.1-约 0.99,更典型地约 0.5-约 0.95,最典型地约 0.65-约 0.9。此外, $w+x/(w+x+y+z)$ 之比典型地为约 0.01-约 0.90,更典型地约 0.05-约 0.5,最典型地约 0.1-约 0.35。

[0028]当 R^2 主要是链烯基时,用上式(I)表示的有机硅树脂(A)

的具体实例包括但不限于具有下式的树脂:



$(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基, 括号外的数值下标表示摩尔分数, 其对应于以上针对式(I)所述的 w、x、y 或 z。在前式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0029] 当 R^2 主要是氢时, 用上式(I)表示的有机硅树脂(A)的具体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, 括号外的数值下标表示摩尔分数, 在前式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0030] 用式(I)表示的有机硅树脂(A)的数均分子量(M_n)典型地为约 500-约 50,000, 更典型地约 500-约 10,000, 最典型地约 1000-约 3000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用小角激光散射检测仪或折射指数检测仪和有机硅树脂(MQ)标准物, 测定分子量。

[0031] 用式(I)表示的有机硅树脂(A)在 25℃ 下的粘度典型地为约 0.01-约 100,000 Pa·s, 更典型地约 0.1-约 10,000 Pa·s, 最典型地约 1-约 100 Pa·s。

[0032] 用式(I)表示的有机硅树脂(A)典型地包括小于约 10% (w/w), 更典型地小于约 5% (w/w), 最典型地小于约 2% (w/w) 与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 来测定。

[0033] 用式(I)表示的有机硅树脂(A)的制备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中共水解氯代硅烷前体的合适混合物, 制备用式(I)表示的有机硅树脂(A)。例如, 可通过在甲苯中共水解通式为 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiCl}$ 的第一化合物和通式为 R^2SiCl_3 的第二化合物, 制备含 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 单元的有机硅树脂(A), 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举, 以形成含水盐酸和有机硅树

脂(A) (它是第一和第二化合物的水解物)。分离含水盐酸和有机硅树脂(A), 用水洗涤有机硅树脂(A), 以除去残留的酸, 并在温和的缩合催化剂存在下加热有机硅树脂(A), 以“稠合”有机硅树脂(A)到所需的粘度, 这是本领域已知的。

[0034]视需要, 可在有机溶剂中用缩合催化剂进一步处理有机硅树脂(A), 以降低与硅键合的羟基的含量。或者, 可共水解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 $-\text{SCH}_3$ 的第一或第二化合物, 形成有机硅树脂(A)。有机硅树脂(A)的性能取决于第一和第二化合物的类型、第一与第二化合物的摩尔比、缩合程度和加工条件。

[0035]有机基硅化合物(B)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, 当有机硅树脂(A)内每一分子具有的链烯基的平均数和有机基硅化合物(B)内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。在固化之前, 有机基硅化合物(B)的存在量足以固化有机硅树脂(A)。

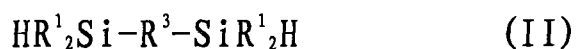
[0036]有机基硅化合物(B)可进一步定义为有机基氢硅烷、有机基氢硅氧烷、或其组合。有机基硅化合物(B)的结构可以是直链、支链、环状或树脂结构。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中, 与硅键合的氢原子可位于末端、侧链或同时位于末端和侧链位置上。环硅烷和环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子, 或者3-10个硅原子, 或者3-4个硅原子。

[0037]有机基氢硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。当 R^2 主要是链烯基时, 适合于本发明目的的有机基氢硅烷的具体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。当 R^2 主要是氢时, 适合于本发明目的的有机基氢硅烷的具体实例包括但不限于具有下式的硅烷:

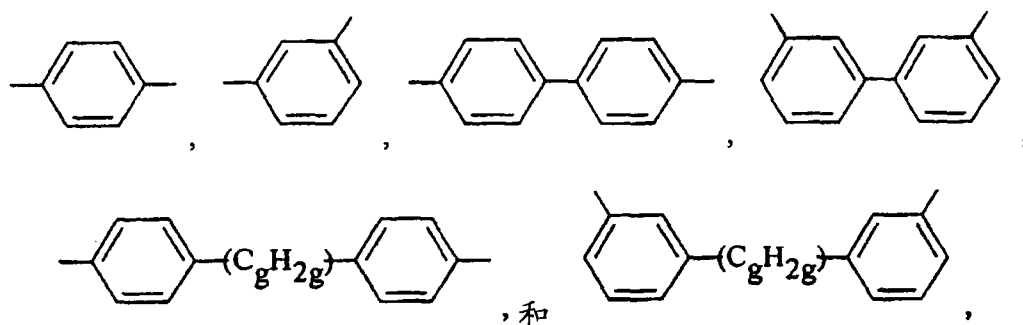
Pr_2SiH_2 、 PhSiH_3 、 MeSiH_3 、 PhMeSiH_2 、 Ph_2SiH_2 和 $(\text{HMeSiO})_4$, 其中

Pr 是丙基, Me 是甲基, 和 Ph 是苯基。

[0038] 有机基氢硅烷也可具有下式:

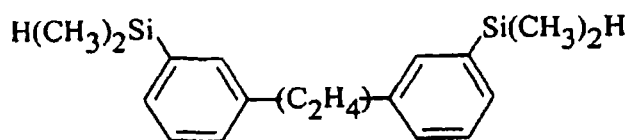
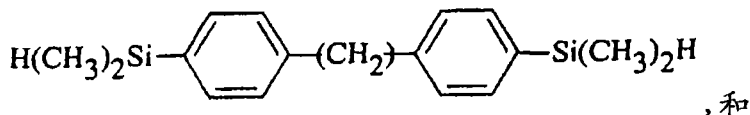
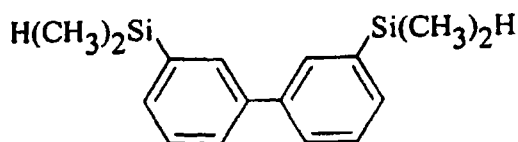
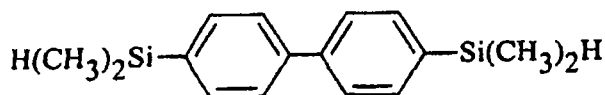
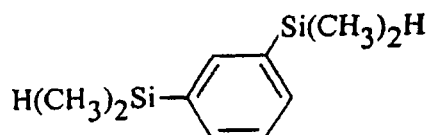
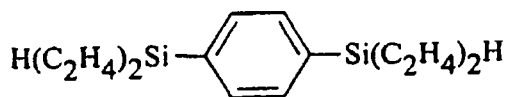
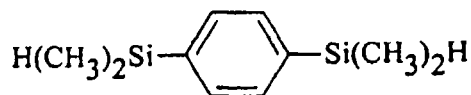


其中 R^1 如上定义和例举, 和 R^3 是不含脂族不饱和键的亚烃基, 其具有选自下述结构的通式:



其中 g 为 1-6。

[0039] 其中 R^1 和 R^3 如上所述和例举的具有式 (II) 的有机基氢硅烷的具体实例包括但不限于通式选自下述结构的有机基氢硅烷:



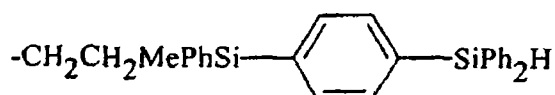
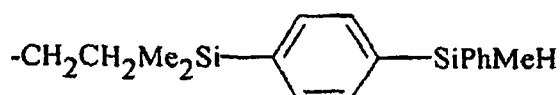
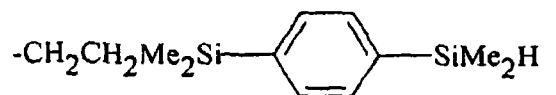
[0040] 制备有机基氢硅烷的方法是本领域已知的。例如，可通过使格氏试剂与烷基或芳基卤反应，制备有机基氢硅烷。特别地，可通过用镁在醚内处理通式为 R^3X_2 的二卤代芳基，产生相应的格氏试剂，然后用通式为 HR^1_2SiCl 的氯代硅烷处理该格氏试剂，从而制备通式为 $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ 的有机基氢硅烷，其中 R^1 和 R^3 如上所述和例举。

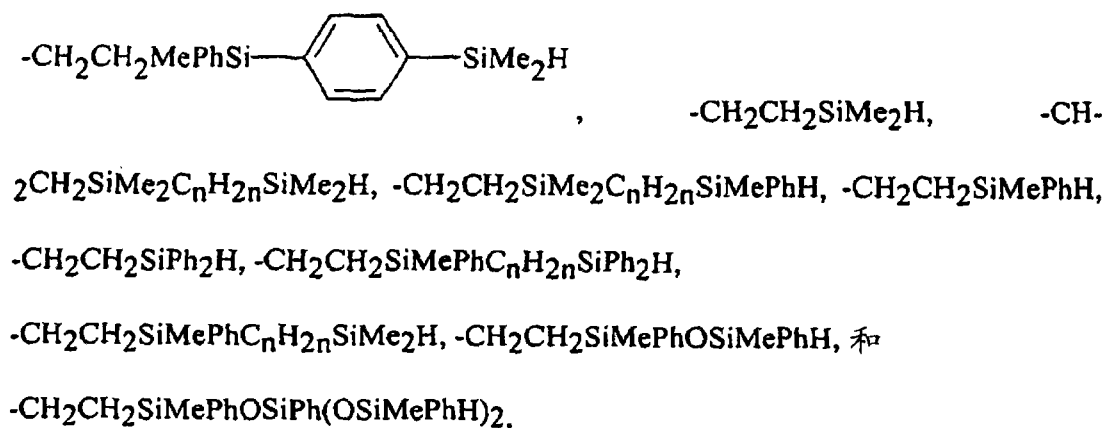
[0041] 有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。当 R^2 主要是氢时，适合于用作有机基硅化合物 (B) 的有机基硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的硅氧烷： $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 和 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ ，其中 Me 是甲基和 Ph 是苯基。

[0042]当 R^2 主要是链烯基时, 适合于本发明目的的有机基氢硅氧烷的具体实例包括但不限于 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), 和包括 $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的树脂, 其中 Me 是甲基。

[0043]有机基氢硅氧烷也可以是有有机基氢聚硅氧烷树脂。有机基氢聚硅氧烷树脂典型地为含 $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$ 单元(即 T 单元)和/或 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元(即 Q 单元)并结合 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 单元(即 M 单元)和/或 $\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元(即 D 单元)的共聚物, 其中 R^1 如上所述和例举。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。

[0044]用 R^4 表示的基团是 R^1 或者是具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基。用 R^4 表示的有机基甲硅烷基烷基包括但不限于通式选自下述结构的基团:

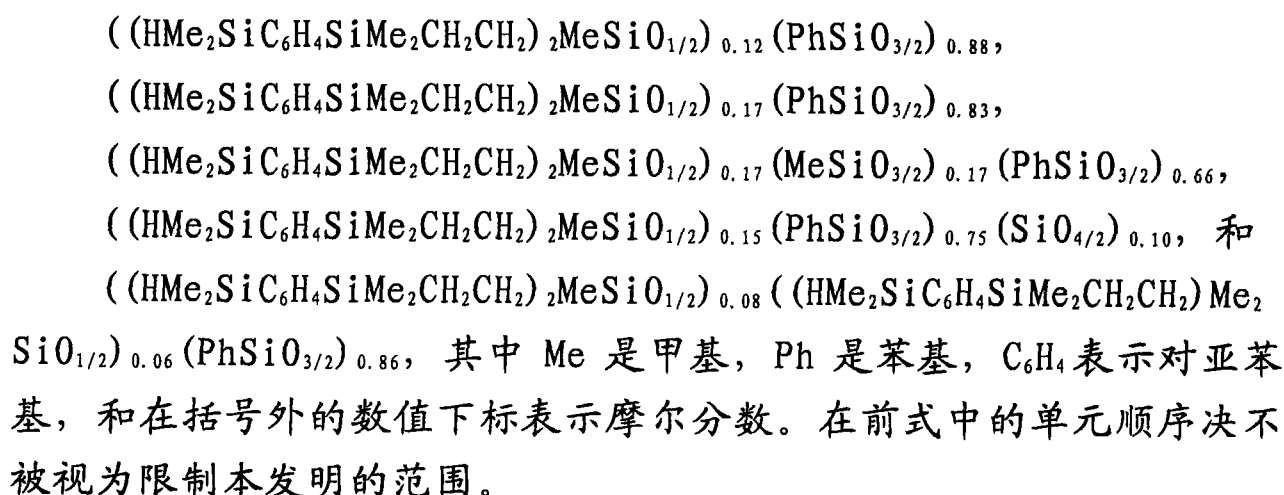




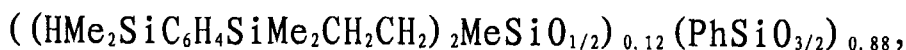
其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和下标 n 的数值为 2-10。典型地, 在有机基氢聚硅氧烷树脂中, 典型地至少约 50mol%、更典型地至少约 65mol%、最典型地至少约 80mol% 用 R^4 表示的基团是具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基。此处所使用的 mol% 在 R^4 内有机基甲硅烷基烷基定义为在有机硅树脂 (A) 内与硅键合的有机基甲硅烷基烷基的摩尔数与该树脂内 R^4 基的总摩尔数之比乘以 100。

[0045] 有机基氢聚硅氧烷树脂的通式典型地为 $(R^1R^4_2\text{SiO}_{1/2})_w(R^4_2\text{SiO}_{2/2})_x(R^4\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (III), 其中 R^1 、 R^4 、w、x、y 和 z 各自如上所述和例举。

[0046] 用上式 (III) 表示的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:



[0047] 有机基氢聚硅氧烷树脂的具体实例包括但不限于具有下式的树脂:



$((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.83}$,
 $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.66}$,
 $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$, 和
 $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.08}((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$, 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。在前式中的单元顺序决不被视为限制本发明的范围。

[0048] 可在 (c) 氢化硅烷化催化剂和任选地 (d) 有机溶剂存在下, 通过使含 (a) 通式为 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^2\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ 的用上式 (I) 表示的有机硅树脂与 (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约 1000 的有机基硅化合物的反应混合物反应, 制备具有式 (III) 的有机基氢聚硅氧烷树脂, 其中 R^1 、 R^2 、 w 、 x 、 y 和 z 各自如上定义和例举, 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 (b) 中与硅键合的氢原子与 (a) 中链烯基的摩尔比为约 1.5-约 5。有机硅树脂 (a) 与用作组分 (A) 以形成氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物的特定有机硅树脂相同或不同。

[0049] 如上所述, 有机基硅化合物 (b) 每一分子平均具有 2-4 个与硅键合的氢原子。或者, 有机基硅化合物 (b) 每一分子平均具有 2-3 个与硅键合的氢原子。同样如上所述, 有机基硅化合物 (b) 的分子量典型地小于约 1000, 更典型地小于约 750, 最典型地小于约 500。有机基硅化合物 (b) 进一步包括与硅键合的有机基团, 所述有机基团可选自烷基和卤素取代的烷基, 且二者均不含脂族不饱和键, 它们与以上针对 R^1 描述和例举的一样。

[0050] 有机基硅化合物 (b) 可以是有机基氢硅烷或有机基氢硅氧烷, 其中的各种如以上详细地定义和例举的一样。有机基硅化合物 (b) 进一步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, 有机基硅化合物 (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

机基氢硅烷与有机基氢硅氧烷的混合物。在有机基硅化合物(b)中与硅键合的氢原子与有机硅树脂(a)中链烯基的摩尔比典型地为约1.5-约5, 更典型地1.75-约3, 最典型地约2-约2.5。

[0051]氢化硅烷化催化剂(c)可以是含铂族金属(即, 铂、铑、钌、钯、铱和银)或含铂族金属的化合物的任何公知的氢化硅烷化催化剂。基于其在氢化硅烷化反应中的高活性, 铂族金属优选是铂。

[0052]适合于(c)的具体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。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。

[0053]氢化硅烷化催化剂(c)也可以是含在其金属表面上具有铂族金属的固体载体的承载型氢化硅烷化催化剂。可例如通过过滤反应混合物, 方便地分离承载型催化剂与用式(III)表示的有机基氢聚硅氧烷树脂。承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。

[0054]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)的浓度足以提供约0.1-约1000ppm 铂族金属, 更典型地约1-约500ppm 铂族金属, 最典型地约5-约150ppm 铂族金属。铂族金属在0.1ppm以下时, 反应速度非常缓慢。使用大于约1000ppm的铂族金属没有导致反应速度显著增加, 因此不经济。

[0055]有机溶剂(d)是至少一种有机溶剂。有机溶剂(d)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)或所得有机基氢聚硅氧烷树脂反应且与组分(a)、(b)和有机基氢聚硅氧烷树脂混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。

[0056]适合于本发明目的的有机溶剂(d)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(MIBK)；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含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，其中的各种如上所述。基于反应混合物的总重量，有机溶剂(d)的浓度典型地为0-约99% (w/w)，更典型地约30-约80% (w/w)，最典型地约45-约60% (w/w)。

[0057]可在适合于氢化硅烷化反应的任何标准反应器内进行形成用式(III)表示的有机基氢聚硅氧烷树脂的反应。合适的反应器包括玻璃和Teflon为衬里的玻璃反应器。典型地，该反应器配有搅动例如搅拌设备。此外，典型地，在惰性氛围例如氮气或氩气下，在不存在湿气的情况下进行反应。

[0058]可按照任何顺序结合有机硅树脂(a)、有机基硅化合物(b)、氢化硅烷化催化剂(c)和任选地有机溶剂(d)。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)。典型地在0-约150℃，更典型地室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)-约115℃的温度下进行反应。当温度小于0℃时，反应速度典型地非常缓慢。反应时间取决于数个因素，例如有机硅树脂(a)和有机基硅化合物(b)的结构以及温度。在室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)-约150℃的温度下反应时间典型地为约1-约24小时。最佳的反应时间可通过常规实验来确定。

[0059]可在没有分离或纯化的情况下使用用式(III)表示的有机基氢聚硅氧烷树脂，或者可通过常规的蒸发方法分离有机基氢聚硅氧烷树脂与大多数有机溶剂(d)。例如，可减压加热反应混合物。而且，当氢化硅烷化催化剂(c)是以上所述的承载型催化剂时，可通过过滤反应混合物，容易地分离有机基氢聚硅氧烷树脂与氢化硅烷化催化剂(c)。然而，氢化硅烷化催化剂(C)可保持与有机基氢聚硅氧烷树脂混合并用作氢化硅烷化催化剂(C)。

[0060]有机基硅化合物(B)可以是单一的有机基硅化合物或含两

种或更多种不同的有机硅化合物的混合物，其中的各种如上所述。例如，有机硅化合物(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，或者有机基氢硅烷与有机基氢硅氧烷的混合物。特别地，有机硅化合物(B)可以是含基于有机硅化合物(B)的总重量，用量为至少约 0.5% (w/w)、更典型地至少约 50% (w/w)、最典型地至少约 75% (w/w) 具有式 (III) 的有机基氢聚硅氧烷树脂与进一步含有机基氢硅烷和/或有机基氢硅氧烷的有机硅化合物(B)的混合物，其中所述有机基氢硅氧烷不同于有机基氢聚硅氧烷树脂。

[0061] 有机硅化合物(B)的浓度足以固化(交联)有机硅树脂(A)。有机硅化合物(B)的确切用量取决于所需的固化程度。以每摩尔在有机硅树脂(A)内的链烯基计，有机硅化合物(B)的浓度典型地足以提供约 0.4-约 2mol 与硅键合的氢原子，更典型地约 0.8-约 1.5mol 与硅键合的氢原子，最典型地约 0.9-约 1.1mol 与硅键合的氢原子。

[0062] 氢化硅烷化催化剂(C)包括促进有机硅树脂(A)与有机硅化合物(B)之间反应的至少一种氢化硅烷化催化剂。在一个实施方案中，氢化硅烷化催化剂(C)可以是与以上针对生产有机基氢聚硅氧烷树脂所述的氢化硅烷化催化剂(c)相同。另外，氢化硅烷化催化剂(C)也可以是微包封的含铂族金属的催化剂，它包括包封在热塑性树脂内的铂族金属。微包封的氢化硅烷化催化剂及其制备方法是本领域众所周知的，例如如美国专利 No. 4766176 和其内引证的参考文献以及美国专利 No. 5017654 中所列举。氢化硅烷化催化剂(C)可以是单一的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的催化剂的混合物。

[0063] 在另一实施方案中，氢化硅烷化催化剂(C)可以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约 150-约 800nm 的辐射线下时能催化有机硅树脂(A)与有机硅化合物(B)的氢化硅烷化反应的任何氢化硅烷化催化剂。光活化

的氢化硅烷化催化剂可以是含铂族金属或含铂族金属的化合物的任何众所周知的氢化硅烷化催化剂。铂族金属包括铂、铑、钌、钯、铱和铱。基于其在氢化硅烷化反应中的高活性，铂族金属典型地为铂。可通过常规实验容易地确定在本发明的硅氧烷组合物中使用的特定光活化的氢化硅烷化催化剂的合适性。

[0064]适合于本发明目的的光活化的氢化硅烷化催化剂的具体实例包括但不限于 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、(氯代 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。典型地，光活化的氢化硅烷化催化剂是 β -二酮根合 Pt(II) 络合物，和更典型地，催化剂是双(2,4-戊二酮根)合铂(II)。氢化硅烷化催化剂(C)可以是单一的光活化氢化硅烷化催化剂或含两种或更多种不同的光活化氢化硅烷化催化剂的混合物。

[0065]制备光活化的氢化硅烷化催化剂的方法是本领域众所周知的。例如，Guo 等人(Chemistry of Materials, 1998, 10, 531-536)报道了制备 β -二酮根合 Pt(II) 的方法。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。美国专利

No. 5496961 公开了制备三氮烯氧化物-过渡金属络合物的方法。美国专利 No. 4530879 中公开了制备(η -二烯烃)(σ -芳基)铂络合物的方法。

[0066] 氢化硅烷化催化剂(C)的浓度足以催化有机硅树脂(A)与有机硅化合物(B)之间的加成反应。基于有机硅树脂(A)与有机硅化合物(B)的结合重量, 氢化硅烷化催化剂(C)的浓度足以典型地提供约 0.1-约 1000ppm 铂族金属, 更典型地约 0.5-约 100ppm 铂族金属, 最典型地约 1-约 25ppm 铂族金属。

[0067] 任选地, 氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物进一步包括(D)通式选自下述的硅橡胶:

(i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ 和 (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$, 其中 R^1 和 R^2 如上所定义和例举的一样, R^5 是 R^1 或 $-H$, 下标 a 和 b 的数值各自为 1-4, 2-4 或者 2-3, 和 w 、 x 、 y 和 z 也如以上所定义和例举的一样, 条件是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约 0.01-约 0.5。

[0068] 适合于用作组分(D) (i) 的硅橡胶的具体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, Vi 是乙烯基, 和下标 a 的数值为 1-4。硅橡胶(D) (i) 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, 其中的各种满足(D) (i) 的通式。

[0069] 适合于用作硅橡胶(D) (ii) 的硅橡胶的具体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。组分(D) (ii) 可以是单一的硅橡胶或含两种或更多

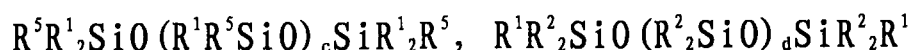
种不同的硅橡胶的混合物，其中的各种满足(D) (ii)的通式。

[0070]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典型地为约 0.01-约 0.5，更典型地约 0.05-约 0.4，最典型地约 0.1-约 0.3。

[0071]当硅橡胶(D)是(D) (i)时，有机基硅化合物(B)的浓度使得有机基硅化合物(B)内与硅键合的氢原子的摩尔数与有机硅树脂(A)和硅橡胶(D) (i)内与硅键合的链烯基的摩尔数之和的比典型地为约 0.4-约 2，更典型地约 0.8-约 1.5，最典型地约 0.9-约 1.1。此外，当硅橡胶(D)是(D) (ii)时，有机基硅化合物(B)的浓度使得有机基硅化合物(B)和硅橡胶(D) (ii)内与硅键合的氢原子的摩尔数之和与有机硅树脂(A)内与硅键合的链烯基的摩尔数的比典型地为约 0.4-约 2，更典型地约 0.8-约 1.5，最典型地约 0.9-约 1.1。

[0072]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。

[0073]在本发明的另一实施方案中，氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含在(C)催化量的氢化硅烷化催化剂存在下(A')橡胶改性的有机硅树脂和有机基硅化合物(B)的反应产物。可在氢化硅烷化催化剂(c)和任选地有机溶剂存在下，通过使有机硅树脂(A)与具有下式的硅橡胶(D) (iii)反应，制备(A')橡胶改性的有机硅树脂：



其中 R^1 和 R^5 如上所定义和例举的一样，以及 c 和 d 各自的数值为约 4 到约 1000，更典型地约 10-约 500，最典型地约 10-约 50，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，硅橡胶(D) (iii)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) (iii)内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约 0.01-约 0.5。当存在有机溶剂时，橡胶改性的有机硅树脂(A')在有机溶剂内混溶且没有形成沉淀或悬浮体。

[0074]可通过任何顺序结合有机硅树脂(A)、硅橡胶(D) (iii)、氢化硅烷化催化剂(c)和有机溶剂。典型地，在引入氢化硅烷化催化剂(c)

之前，结合有机硅树脂(A)、硅橡胶(D)(iii)和有机溶剂。

[0075]典型地在室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)-约 150°C ，或者室温到约 100°C 的温度下进行反应。反应时间取决于数个因素，其中包括有机硅树脂(A)和硅橡胶(D)(iii)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段。这意味着典型地允许各组分反应，直到至少约95mol%、更典型地至少约98mol%、最典型地至少约99mol%最初存在于硅橡胶(D)(iii)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。在室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)-约 100°C 的温度下，反应时间典型地为约0.5-约24小时。最佳反应时间可通过常规实验来确定。

[0076]硅橡胶(D)(iii)内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约0.01-约0.5，更典型地约0.05-约0.4，最典型地约0.1-约0.3。

[0077]氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以催化有机硅树脂(A)与硅橡胶(D)(iii)的加成反应。典型地，基于树脂与橡胶的结合重量，氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以提供约0.1-约1000ppm铂族金属。

[0078]基于反应混合物的总重量，有机溶剂的浓度典型地为0-约95% (w/w)，更典型地约10-约75% (w/w)，最典型地约40-约60% (w/w)。

[0079]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(A')，或者可通过常规的蒸发方法分离橡胶改性的有机硅树脂(A')与大多数溶剂。例如，可减压加热反应混合物。而且，当氢化硅烷化催化剂(c)是以上所述的承载型催化剂时，可通过过滤反应混合物，容易地分离橡胶改性的有机硅树脂(A')与氢化硅烷化催化剂(c)。然而，当没有分离橡胶改性的有机硅树脂(A')与制备橡胶改性的有机硅树脂(A')所使用的氢化硅烷化催化剂(c)时，氢化硅烷化催化剂(c)可用作氢化硅烷化催化剂(C)。

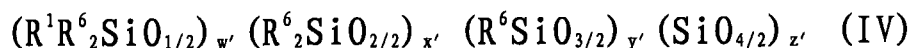
[0080]本发明的氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物可包含本领域已知的额外的成分。额外成分的实例包括但不限于氢化硅烷化催化剂的

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、乙烯基环硅氧烷和三苯基磷;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。

[0081]作为氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物的替代,缩合固化的硅氧烷组合物也适合于作为本发明的硅氧烷组合物。

[0082]缩合固化的硅氧烷组合物典型地包括具有与硅键合的羟基或可水解基团的有机硅树脂(A'')和任选地具有与硅键合的可水解基团的交联剂(B')和任选地缩合催化剂(C')的反应产物。有机硅树脂(A'')典型地是含 T 和/或 Q 硅氧烷单元结合 M 和/或 D 硅氧烷单元的共聚物。

[0083]缩合固化的硅氧烷组合物可以是本领域已知的任何缩合固化的硅氧烷组合物。然而,一些缩合固化的硅氧烷组合物可尤其适合于本发明的目的。根据一个实施方案,有机硅树脂(A'')具有下式:



其中 R^1 如上定义和例举的一样, R^6 是 R^1 、 $-H$ 、 $-OH$ 或可水解基团, 和 w' 为 0-约 0.8, 更典型地约 0.02-约 0.75, 和最典型地约 0.05-约 0.3, x' 为 0-约 0.95, 更典型地约 0.05-约 0.8, 和最典型地约 0.1-约 0.3, y' 为 0-约 1, 更典型地约 0.25-约 0.8, 和最典型地约 0.5-约 0.8, 和 z' 为 0-约 0.99, 更典型地约 0.2-约 0.8, 和最典型地约 0.4-约 0.6, 和有机硅树脂(A'')每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团。此处所使用的术语“可水解基团”是指在不存在催化剂的情况下,在室温($\sim 23 \pm 2^\circ C$)-约 $100^\circ C$ 的任何温度下,使与硅键合的基团与水在数分钟例如 30 分钟内反应,形成硅烷醇基($Si-OH$)。用 R^6 表示的可水解基团的实例包括但不限于 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^7$ 、 $-OCH_2CH_2OR^7$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 和 $-ONH_2$, 其中 R^7 是 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 卤素取代的烷基。

[0084]用 R^7 表示的烃基和卤素取代的烃基典型地具有 1-8 个碳原子，或者 3-6 个碳原子。含至少 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^7 表示的烃基的实例包括但不限于：未支化和支化的烷基，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、庚基和辛基；环烷基，例如环戊基、环己基和甲基环己基；苯基；烷芳基，例如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，例如苄基和苯乙基；链烯基，例如乙烯基、烯丙基和丙烯基；芳基烯基，例如苯乙烯基；和炔基，例如乙炔基和丙炔基。用 R^7 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、氯苯基和二氯苯基。

[0085]典型地，至少约 5mol%、更典型地至少约 15mol%、最典型地至少约 30mol% 在有机硅树脂内的 R^6 基是氢、羟基或可水解基团。此处所使用的 mol% 在 R^6 内的基团定义为在有机硅树脂 (A'') 内与硅键合的基团的摩尔数与在该有机硅树脂 (A'') 内的 R^6 基的总摩尔数之比乘以 100。

[0086]由有机硅树脂 (A'') 形成的固化的有机硅树脂的具体实例包括但不限于具有下式的固化的有机硅树脂： $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.8}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$ 、 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.33}$ 、 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 和 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.5}$ ，其中 Me 是甲基，Ph 是苯基，括号外的数值下标表示摩尔分数，下标 n 的数值使得该有机硅树脂的数均分子量为约 500-约 50,000。在前式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0087]如上所述，用式 (IV) 表示的有机硅树脂 (A'') 的数均分子量 (M_n) 典型地为约 500-约 50,000。或者，有机硅树脂 (A'') 的 M_n 可以是至少约 300，更典型地约 1000-约 3000，其中通过凝胶渗透色谱法，使用小角激光散射检测仪或者折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准

物，测定该分子量。

[0088]有机硅树脂(A'')在25℃下的粘度典型地为约0.01Pa.s至固体，更典型地约0.1-约100,000Pa.s，最典型地约1-约1000Pa.s。

[0089]用式(IV)表示的有机硅树脂(A'')的制备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中共水解氯代硅烷前体的合适混合物，制备用式(IV)表示的有机硅树脂(A'')。例如，可通过在甲苯中共水解通式为 $R^1R^6_2SiCl$ 的第一化合物和通式为 R^6SiCl_3 的第二化合物，制备含 $R^1R^6_2SiO_{1/2}$ 单元和 $R^6SiO_{3/2}$ 单元的有机硅树脂，其中 R^1 和 R^6 如上定义和例举。共水解工艺如以上针对氢化硅烷化固化的有机硅树脂所述的一样。可进一步“稠合”共水解的反应物到所需的程度，以控制可交联基的含量与粘度。

[0090]在式(IV)中Q单元可以是有机硅树脂(A'')内的离散颗粒形式。粒度典型地为约1纳米-约20微米。这些颗粒的实例包括但不限于直径为约15纳米的二氧化硅($SiO_{4/2}$)颗粒。

[0091]缩合固化的硅氧烷组合物可进一步含有无机填料，例如二氧化硅、氧化铝、碳酸钙和云母。

[0092]在另一实施方案中，缩合固化的硅氧烷组合物包含橡胶改性的有机硅树脂(A''')和其他任选的组分的反应产物。可在水、(iv)缩合催化剂和(v)有机溶剂存在下，通过使选自(i)通式为 $(R^1R^6_2SiO_{1/2})_w(R^6_2SiO_{2/2})_x(R^6SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 的有机硅树脂和(ii)(i)的可水解前体中的有机基硅化合物与(iii)通式为 $R^8_3SiO(R^1R^8SiO)_mSiR^8_3$ 的硅橡胶反应，制备橡胶改性的有机硅树脂(A''')，其中 R^1 和 R^6 如上定义和例举， R^8 是 R^1 或可水解基团，m为约2-约1000，更典型地约4-约500，最典型地约8-约400，和w、x、y和z如上所定义和例举，和有机硅树脂(i)每一分子平均具有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团，硅橡胶(iii)每一分子平均具有至少两个与硅键合的可水解基团，且硅橡胶(iii)内与硅键合的可水解基团与有机硅树脂(i)内与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔比为约0.01-约1.5，更典型地约0.05-约0.8，最典型地约0.2-约0.5。

[0093]典型地,至少约 5mol%、更典型地至少约 15mol%、最典型地至少约 30mol%在有机硅树脂(i)内的 R^6 基是羟基或可水解基团。

[0094]有机硅树脂(i)的数均分子量(M_n)典型地为至少约 300,更典型地约 500-约 10,000,最典型地约 1000-约 3000,其中通过凝胶渗透色谱法,使用小角激光散射检测仪或者折射指数检测仪和有机硅树脂(MQ)标准物,测定该分子量。

[0095]由有机硅树脂(i)形成的固化的有机硅树脂的具体实例包括但不限于具有下式的固化的有机硅树脂: $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 和

$(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.2}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 括号外的数值下标表示摩尔分数, 下标 n 的数值使得该有机硅树脂的数均分子量为约 500-约 50,000。在前式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。有机硅树脂(i)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, 其中的各种具有规定的通式。

[0096]此处所使用的术语“可水解前体”是指具有适合于用作制备有机硅树脂(i)的起始材料(前体)的具有可水解基团的硅烷。可水解的前体(ii)可用下述通式为代表: $R^1R^8_2\text{SiX}$ 、 $R^8_2\text{SiX}_2$ 、 $R^8\text{SiX}_3$ 和 SiX_4 , 其中 R^1 、 R^8 和 X 如上所定义和例举。

[0097]可水解的前体(ii)的具体实例包括但不限于具有下式的硅烷: Me_2ViSiCl 、 Me_3SiCl 、 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 、 PhSiCl_3 、 MeSiCl_3 、 Me_2SiCl_2 、 PhMeSiCl_2 、 SiCl_4 、 Ph_2SiCl_2 、 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{PhMeSi}(\text{OMe})_2$ 和 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, 和 Ph 是苯基。

[0098]硅橡胶(iii)的具体实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{55}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{16}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{386}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和 $(\text{EtO})_2\text{MeSiO}(\text{PhMeSiO})_{10}\text{SiMe}(\text{OEt})_2$, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基。

[0099]典型地在从室温($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)-约 180°C , 更典型地从室温到约 100°C 的温度下进行该反应。

[00100]反应时间取决于几个因素,其中包括有机硅树脂(i)和硅橡胶(iii)的结构以及温度。典型地允许各组分反应,其时间段足以完成缩合反应。这意味着典型地允许各组分反应直到至少约95mol%、更典型地至少约98mol%、最典型地至少约99mol%最初存在于硅橡胶(iii)内的与硅键合的可水解基团在缩合反应中消耗,这通过 ^{29}Si NMR光谱法来测定。在室温($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)-约 100°C 的温度下,反应时间典型地为约1-约30小时。可通过常规实验测定最佳反应时间。

[00101]以下进一步描述了合适的缩合催化剂(iv),且合适的有机溶剂(v)如以上的橡胶改性的有机硅树脂(A')所述的一样。缩合催化剂(iv)的浓度足以催化有机硅树脂(i)与硅橡胶(iii)的缩合反应。典型地,基于有机硅树脂(i)的重量,缩合催化剂(iv)的浓度为约0.01-约2%(w/w),更典型地约0.01-约1%(w/w),最典型地约0.05-约0.2%(w/w)。基于反应混合物的总重量,有机溶剂(v)的浓度典型地为约10-约95%(w/w),更典型地约20-约85%(w/w),最典型地约50-约80%(w/w)。

[00102]在反应混合物内水的浓度取决于在有机硅化合物内 R^8 基的性质和在硅橡胶内与硅键合的可水解基团的性质。当有机硅树脂(i)含有可水解基团时,水的浓度足以进行有机硅树脂(i)和硅橡胶(iii)内的可水解基团的水解。例如,以每摩尔结合的有机硅树脂(i)和硅橡胶(iii)内的可水解基团计,水的浓度典型地为约0.01-约3摩尔,更典型地约0.05-约1摩尔。当有机硅树脂(i)不含可水解基团时,在反应混合物内要求仅仅痕量例如100ppm的水。痕量的水通常存在于反应物和/或溶剂内。

[00103]如上所述,缩合固化的硅氧烷组合物可进一步包括交联剂(B')的反应产物。交联剂(B')的通式可以是 $\text{R}^7_q\text{SiX}_{4-q}$,其中 R^7 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 卤素取代的烷基,X是可水解基团,和q为0或1。用 R^7 表示的烷基和卤素取代的烷基以及用X表示的可水解基团如上所述和例举的一样。

[00104]交联剂(B')的具体实例包括但不限于烷氧基硅烷,例如

$\text{MeSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ，有机基乙
 酰氧基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 和
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ ；有机基亚氨基氧基硅烷，例如
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 和
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ；有机基乙酰胺基硅烷，例如
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ ；氨基硅烷，例如
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s-C}_4\text{H}_9)]_3$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ ；和有机基氨基氧基硅烷。

[00105] 交联剂 (B') 可以是单一的硅烷或含两种或更多种不同硅
 烷的混合物，其中的各种如上所述。此外制备三官能和四官能硅烷的
 方法是本领域众所周知的；许多这些硅烷可商购。

[00106] 若使用的话，在形成缩合固化的硅氧烷组合物之前，交联
 剂 (B') 的浓度足以固化 (交联) 该缩合固化的有机硅树脂。交联剂 (B')
 的确切用量取决于所需的固化程度，其通常随交联剂 (B') 内与硅键合
 的可水解基团的摩尔数与有机硅树脂 (A'') 内与硅键合的氢原子、羟基
 或可水解基团的摩尔数之比增加而增加。典型地，交联剂 (B') 的浓度
 足以提供约 0.2-约 4 摩尔与硅键合的可水解基团/摩尔在有机硅树脂
 (A'') 内与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团。可通过常规实验容易
 地测定交联剂 (B') 的最佳量。

[00107] 缩合催化剂 (C') 可以是典型地促进与硅键合的羟基 (硅烷
 醇基) 缩合形成 Si-O-Si 键所使用的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实
 例包括但不限于胺；以及铅、锡、锌和铁与羧酸的络合物。特别地，
 缩合催化剂 (C') 可以选自锡(II)和锡(IV)化合物，例如二月桂酸锡、
 二辛酸锡和四丁锡；和钛化合物，例如四丁醇钛。

[00108] 若存在的话，基于有机硅树脂 (A'') 的总重量，缩合催化

剂 (C') 的浓度典型地为约 0.1-约 10% (w/w), 更典型地约 0.5-约 5% (w/w), 最典型地约 1-约 3% (w/w)。

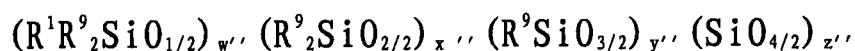
[00109] 当在缩合催化剂 (C') 存在下形成缩合固化的硅氧烷组合物时, 典型地由两部分组合物形成缩合固化的硅氧烷组合物, 其中有机硅树脂 (A'') 和缩合催化剂 (C') 在单独的部分内。

[00110] 本发明的缩合固化的硅氧烷组合物可包含本领域已知的且以上针对氢化硅烷化固化的有机硅树脂所述的额外的成分。

[00111] 在再一实施方案中, 硅氧烷组合物可以是自由基固化的硅氧烷组合物。自由基固化的硅氧烷组合物的实例包括过氧化物固化的硅氧烷组合物, 含自由基光引发剂的辐射固化的硅氧烷组合物, 和高能辐射固化的硅氧烷组合物。典型地, 自由基固化的硅氧烷组合物包含有机硅树脂 (A''') 和任选地交联剂 (B'') 和/或自由基引发剂 (C'') (例如自由基光引发剂或有机过氧化物) 的反应产物。

[00112] 有机硅树脂 (A''') 可以是可通过选自 (i) 在自由基光引发剂存在下, 暴露有机硅树脂于波长为约 150-约 800nm 的辐射线下, (ii) 在有机过氧化物存在下, 加热有机硅树脂 (A'''), 和 (iii) 暴露有机硅树脂 (A''') 于电子束下中的至少一种方法固化 (即交联) 的任何有机硅树脂。有机硅树脂 (A''') 典型地是含 T 硅氧烷单元和/或 Q 硅氧烷单元结合 M 和/或 D 硅氧烷单元的共聚物。

[00113] 例如, 有机硅树脂 (A''') 可具有下式:



其中 R^1 如上定义和例举的一样, R^9 是 R^1 、链烯基或炔基, w'' 是 0-约 0.99, x'' 是 0-约 0.99, y'' 是 0-约 0.99, 和 z'' 是 0-约 0.85, 和 $w''+x''+y''+z''=1$ 。

[00114] 用 R^9 表示的链烯基可以相同或不同, 如以上 R^2 的说明中定义和例举的一样。

[00115] 用 R^9 表示的炔基可以相同或不同, 典型地具有 2-约 10 个碳原子, 或者 2-6 个碳原子, 且例举但不限于乙炔基、丙炔基、丁炔基、己炔基和辛炔基。

[00116]有机硅树脂(A''''')的数均分子量(M_n)典型地为至少约300,更典型地约500-约10,000,最典型地约1000-约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。

[00117]有机硅树脂(A''''')可含有小于约10% (w/w)、更典型地小于约5% (w/w)、最典型地小于约2% (w/w)与硅键合的羟基,这通过 ^{29}Si NMR来测定。

[00118]适合于本发明目的的有机硅树脂(A''''')的具体实例包括但不限于具有下式的有机硅树脂: $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$ 、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$ 、 $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, 和 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.5}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}$ 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基, 括号外的数值下标表示摩尔分数。在前式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[00119]本发明方法中的自由基固化的硅氧烷组合物可包含额外的成分,其中包括但不限于硅橡胶, 不饱和化合物, 自由基引发剂, 有机溶剂, UV 稳定剂, 敏化剂, 染料, 阻燃剂, 抗氧化剂, 填料例如增强填料、增量填料和传导填料, 和粘合促进剂。

[00120]自由基固化的硅氧烷组合物可进一步包含选自(i)每一分子具有至少一个与硅键合的链烯基的至少一种有机硅化合物, (ii)每一分子具有至少一个脂族碳-碳双键的至少一种有机化合物, 和(iii)含(i)和(ii)的混合物中的不饱和化合物的反应产物, 其中该不饱和化合物的分子量小于约500。更典型地, 该不饱和化合物的分子量小于约400或小于约300。此外, 不饱和化合物可具有直链、支链或环状结构。

[00121]有机硅化合物(i)可以是有机硅烷或有机硅氧烷。有机硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。类似地, 有机硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。环硅烷和环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子, 更典型地3-10个硅原子, 最典型地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、侧基或同时位于末端和侧基位置上。

[00122]有机基硅烷的具体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。

[00123]有机基硅氧烷的具体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，Vi 是乙烯基，和 Ph 是苯基。

[00124]有机化合物可以是每一分子含有至少一个脂族碳-碳双键的任何有机化合物，条件是该化合物不妨碍有机硅树脂(A''')固化形成有机硅树脂膜。该有机化合物可以是烯烃、二烯烃、三烯烃或聚烯烃。而且，在无环有机化合物中，碳-碳双键可位于末端、侧基或同时位于末端和侧基位置上。

[00125]有机化合物可含有除了脂族碳-碳双键以外的一个或多个官能团。合适的官能团的实例包括但不限于 $-\text{O}-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $>\text{C}=\text{C}<$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 和 $-\text{I}$ 。可通过常规实验，容易地测定在本发明的自由基固化的硅氧烷组合物中使用的特定的不饱和有机化合物的合适性。

[00126]有机化合物在室温下可具有液态或固态。此外，有机化合物在固化之前，在自由基固化的硅氧烷组合物内可以是可溶的、部分可溶或者不可溶。有机化合物的正常沸点取决于化合物的分子量、结构和官能团的数量与性质，且可在宽的范围变化。典型地，有机化合物的正常沸点大于组合物的固化温度。在其他情况下，可在固化过程中通过挥发除去显著量的有机化合物。

[00127]含脂族碳-碳双键的有机化合物的实例包括但不限于1,4-二乙烯基苯、1,3-己二烯基苯和1,2-二乙烯基环丁烷。

[00128]不饱和化合物可以是单一的不饱和化合物或含两种或更多种不同的不饱和化合物的混合物，其中的各种如上所述。例如，不饱和化合物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，有机基硅烷和有机基硅氧烷的混合物，单一的有机化合物，两种不同的有机化合物的混合物，有机基硅烷和有机化合物的混合物，或者有机基硅氧烷和有机化合物的混合物。

[00129]基于在固化之前自由基固化的硅氧烷组合物的总重量，不饱和化合物的浓度典型地为 0-约 70% (w/w)，更典型地约 10-约 50% (w/w)，最典型地约 20-约 40% (w/w)。

[00130]制备含与硅键合的链烯基的有机基硅烷和有机基硅氧烷以及含脂族碳-碳双键的有机化合物的方法是本领域众所周知的；许多这些化合物可商购。

[00131]自由基引发剂典型地是自由基光引发剂或有机过氧化物。而且，自由基光引发剂可以是当暴露于波长为约 200-约 800nm 的辐射线下时能引发有机硅树脂固化(交联)的任何自由基光引发剂。

[00132]自由基光引发剂的实例包括但不限于二苯甲酮；4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮；卤代二苯甲酮；苯乙酮； α -羟基苯乙酮；氯代苯乙酮，例如二氯苯乙酮和三氯苯乙酮；二烷氧基苯乙酮，例如 2,2-二乙氧基苯乙酮； α -羟基烷基苯酮，例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和 1-羟基环己基苯基酮； α -氨基烷基苯酮，例如 2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉基苯丙酮；苯偶姻；苯偶姻醚，例如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚和苯偶姻异丁醚；苯偶酰缩酮，例如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；酰基氧化膦，例如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦；占吨酮衍生物；噻吨酮衍生物；茛酮衍生物；甲基苯基乙醛酸；萘乙酮；蒽醌衍生物；芳族化合物的磺酰氯；和 O-酰基 α -羟基酮，例如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟。

[00133]自由基光引发剂也可以是聚硅烷，例如 West 在美国专利 No. 4260780 中定义的苯基甲基聚硅烷，其涉及苯基甲基聚硅烷的公开内容在此通过参考引入；Baney 等人在美国专利 No. 4314956 中定义的胺化甲基聚硅烷，其它涉及胺化甲基聚硅烷的公开内容在此通过参考引入；Peterson 等人在美国专利 No. 4276424 中定义的甲基聚硅烷，

其涉及甲基聚硅烷的公开内容在此通过参考引入;和 West 等人在美国专利 No. 4324901 中定义的聚硅杂苯乙烯,其涉及聚硅杂苯乙烯的公开内容在此通过参考引入。

[00134] 自由基光引发剂可以是单一的自由基光引发剂或含两种或更多种不同自由基光引发剂的混合物。基于有机硅树脂(A''')的重量,自由基光引发剂的浓度典型地为约 0.1-约 6%(w/w),更典型地约 1-约 3%(w/w)。

[00135] 自由基引发剂也可以是有机过氧化物。有机过氧化物的实例包括过氧化二芳酰,例如过氧化二苯甲酰、过氧化二对氯苯甲酰和过氧化双-2,4-二氯苯甲酰;过氧化二烷基,例如过氧化二叔丁基和 2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷;过氧化二芳烷基,例如过氧化二枯基;过氧化烷基芳烷基,例如过氧化叔丁基枯基和 1,4-双(叔丁基过氧异丙基)苯;和过氧化烷基芳酰,例如过苯甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯和过辛酸叔丁酯。

[00136] 有机过氧化物可以是单一的过氧化物或含两种或更多种不同有机过氧化物的混合物。基于有机硅树脂(A''')的重量,有机过氧化物的浓度典型地为约 0.1-约 5%(w/w),更典型地约 0.2-约 2%(w/w)。

[00137] 可在至少一种有机溶剂存在下,进一步形成自由基固化的硅氧烷组合物。有机溶剂可以是不与有机硅树脂(A''')或额外的成分反应且与有机硅树脂(A''')混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。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(MIBK);卤代烷烃,例如三氯乙烷,和卤代芳烃,例如溴苯和氯苯。有机溶剂可以是单一的有机溶剂或含两种或更多种不同有机溶剂的混合物,其中的各种如上所述。

[00138] 基于在固化之前自由基固化的硅氧烷组合物的总重量,有机溶剂的浓度典型地为 0-约 99%(w/w),更典型地约 30-约 80%(w/w),

最典型地约 45-约 60 % (w/w)。

[00139]当由一种或多种额外的成分，例如自由基引发剂，形成以上所述的自由基固化的硅氧烷组合物时，可由在单一部分内包括有机硅树脂(A''''')和任选的成分的单部分组合物，或者在两个或更多个部分内包括组分的多部分组合物，形成自由基固化的硅氧烷组合物。

[00140]除了以上所述的硅氧烷组合物以外，其他固化的硅氧烷组合物也适合于本发明的目的。例如，在 PCT 申请 No. JP2006/315901 中公开了对于本发明的目的来说合适的硅氧烷组合物，其涉及硅氧烷组合物的公开内容在此通过参考引入。此外，聚倍半硅氧烷也可以适合于本发明的目的。

[00141]如上所述，硅氧烷层 14 可以是含纤维增强剂的增强的硅氧烷层 14。纤维增强剂可以是含纤维的任何增强剂。纤维增强剂在 25℃ 下的杨氏模量典型地为至少约 3GPa。例如，该增强剂在 25℃ 下的杨氏模量典型地为约 3-约 1000GPa，更典型地约 3-约 200GPa，最典型地约 10-约 100GPa。而且，增强剂在 25℃ 下的拉伸强度典型地为至少约 50MPa。例如，该增强剂在 25℃ 下的拉伸强度典型地为约 50-约 10,000MPa，更典型地约 50-约 1000MPa，最典型地约 50-约 500MPa。

[00142]纤维增强剂可以是织造织物例如布料，非织造织物例如垫子或粗纱；或松散(单独)的纤维。增强剂内的纤维的形状典型地为圆柱形和直径为约 1-约 100 微米，更典型地约 1-约 20 微米，最典型地约 1-约 10 微米。松散纤维典型地为连续的，这意味着纤维在整个增强的硅氧烷层 14 内以通常未断裂的方式延伸。

[00143]典型地在使用之前热处理纤维增强剂，以除去有机污染物。例如，典型地在空气中，在升高的温度，例如约 575℃ 下加热纤维增强剂合适的时间段，例如约 2 小时。

[00144]适合于本发明目的的纤维增强剂的具体实例包括但不限于含玻璃纤维、石英纤维、石墨纤维、尼龙纤维、聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维，例如 Kevlar®和 Nomex®、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、碳氧化硅纤维、金属丝，例如钢丝、及其组合

的增强剂。

[00145]如上所述,典型地采用硅氧烷组合物浸渍纤维增强剂。可使用各种方法,采用硅氧烷组合物浸渍纤维增强剂。例如,可将如上所述的硅氧烷组合物施加到隔离衬垫上,形成硅氧烷膜。可使用常规的涂布技术,例如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂或筛网印刷,将硅氧烷组合物施加到隔离衬垫上。施加硅氧烷组合物,其用量足以浸渍纤维增强剂。隔离衬垫可以是任何硬质或软质的材料,该材料具有在有机硅树脂固化之后增强的硅氧烷层 14 在没有因脱层而损坏的情况下可从中除去的表面。隔离衬垫的实例包括但不限于尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯和聚酰亚胺。

[00146]然后将纤维增强剂包埋在硅氧烷膜内,于是形成包埋的纤维增强剂。可通过简单地将增强剂放置在硅氧烷膜上,并允许硅氧烷组合物浸渍增强剂,从而将纤维增强剂包埋在硅氧烷膜内。然而,要理解,可首先在隔离衬垫上沉积纤维增强剂,接着施加硅氧烷组合物到纤维增强剂上。在另一实施方案中,当纤维增强剂是织造或非织造织物时,可在没有使用隔离衬垫的情况下,通过使增强剂穿过硅氧烷组合物,用硅氧烷组合物浸渍增强剂。在这一实施方案中,典型地,在室温($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)下,使织物以约 1-约 1000cm/s 的速度穿过硅氧烷组合物。

[00147]然后任选地使包埋的纤维增强剂脱气。可在室温($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)-约 60°C 的温度下,通过将包埋的纤维增强剂置于真空下,使之脱气,其时间段足以除去包埋的增强剂内夹带的空气。例如,典型地,在室温下,可通过将包埋的纤维增强剂置于约 1000-约 20,000Pa 的压力下约 5-约 60 分钟,使之脱气。

[00148]在脱气之后,可将额外的硅氧烷组合物施加到包埋的纤维增强剂上,形成浸渍的纤维增强剂。可使用以上所述的常规方法,将硅氧烷组合物施加到脱气过的包埋的纤维增强剂上。也可出现脱气和施加硅氧烷组合物的额外循环。

[00149]也可压缩浸渍的纤维增强剂,以除去过量的硅氧烷组合物

和/或夹带的空气,并降低浸渍的纤维增强剂的厚度。可使用常规的设
备,例如不锈钢辊、液压机、橡胶辊或层压辊装置,压缩浸渍的纤维
增强剂。典型地在约 1000Pa-约 10MPa 的压力下,和在室温($\sim 23 \pm 2$
 $^{\circ}\text{C}$)到约 50°C 的温度下压缩浸渍的纤维增强剂。

[00150]在足以固化硅氧烷组合物的温度下加热浸渍的纤维增强
剂,并形成增强的硅氧烷层 14。浸渍的纤维增强剂可以在大气压、亚
大气压或超大气压下加热。典型地,在大气压下,在室温($\sim 23 \pm 2^{\circ}\text{C}$)-
约 250°C ,更典型地室温-约 200°C ,最典型地室温-约 150°C 的温度下
加热浸渍的纤维增强剂。加热浸渍的纤维增强剂,其时间段足以固化
(即交联)硅氧烷组合物。例如,典型地在约 150 -约 200°C 的温度下加
热浸渍的纤维增强剂约 0.1-约 3 小时的时间。

[00151]或者,可在真空下在约 100 -约 200°C 的温度和约 1000 -约
 $20,000\text{Pa}$ 的压力下加热浸渍的纤维增强剂约 0.5-约 3 小时,形成增强
的硅氧烷层 14。可使用常规的真空袋方法,在真空下加热浸渍的纤维
增强剂。在典型的方法中,在浸渍的纤维增强剂上施加渗料(bleeder)
(例如聚酯),在渗料上施加有微孔纸(breather)(例如,尼龙、聚酯),
在有微孔纸上施加配有真空喷嘴的真空袋膜(例如,尼龙),用胶带密
封该组件,施加真空(例如,约 1000Pa)到该密封组件上,并如上所述
加热抽空的袋子。

[00152]在另一实施方案中,当硅氧烷层 14 不包括纤维增强剂时,
可通过施加硅氧烷组合物到隔离衬垫上,形成硅氧烷膜,从而形成硅
氧烷层。可以与以上在增强的硅氧烷层 14 部分中所述相同的方式使硅
氧烷膜脱气和/或压缩。典型地,然后以与以上在增强的硅氧烷层 14
部分中所述相同的方式加热硅氧烷膜,固化硅氧烷组合物并进而形成
硅氧烷层 14。

[00153]硅氧烷层 14 的厚度取决于复合制品 10 打算的用途。典型
地,硅氧烷层 14 的厚度为至少约 1mil ,更典型地为约 2 -约 100mil ,
最典型地为约 5mil 。

[00154]如上所述,硅氧烷层 14 与第一玻璃层 12 相邻地布置。更

具体地,将硅氧烷层 14 粘附到第一玻璃层 12 上。在一个实施方案中,如图 1 所示和如上所述,硅氧烷层 14 可直接粘附到第一玻璃层 12 上。在这一实施方案中,硅氧烷组合物包含固化之前至少一个官能团,以粘附固化的硅氧烷组合物和硅氧烷层 14 到第一玻璃层 12 上。该至少一个官能团可选自但不限于硅烷醇基、烷氧基、环氧基、氢化硅基、乙酰氧基、及其组合。

[00155]为了在第一玻璃层 12 上直接粘附硅氧烷层 14,可如上所述形成硅氧烷膜。同样,当硅氧烷层 14 是增强的硅氧烷层 14 时,如上所述形成浸渍的纤维增强剂。然后在完全固化硅氧烷膜或浸渍的纤维增强剂之前,可将硅氧烷膜或浸渍的纤维增强剂置于第一玻璃层 12 上。一旦硅氧烷膜或浸渍的纤维增强剂置于第一玻璃层 12 上,则可加热硅氧烷膜或浸渍的纤维增强剂,以固化该硅氧烷组合物并形成硅氧烷层 14 或增强的硅氧烷层 14 并粘附硅氧烷层 14 或增强的硅氧烷层 14 到第一玻璃层 12 上。

[00156]在另一实施方案中,如图 2 所示,复合制品 10 可进一步包括置于硅氧烷层 14 和第一玻璃层 12 之间的粘合剂层 20。更具体地,在这一实施方案中,用粘合剂层 20 粘附硅氧烷层 14 到第一玻璃层 12 上。粘合剂层 20 典型地包括硅氧烷基粘合剂。然而,要理解,适合于粘附硅氧烷到玻璃上的任何粘合剂适合于本发明的目的。硅氧烷基粘合剂可以复合制品 10 提供进一步的耐火性,而这是使用主要碳基粘合剂时不可能的。硅氧烷基粘合剂典型地包括至少一个官能团,用于粘附粘合剂层 20 到硅氧烷层 14 上,以及粘附粘合剂层 20 到第一玻璃层 12 上。该至少一个官能团可选自但不限于硅烷醇基、烷氧基、环氧基、氢化硅基、乙酰氧基、及其组合。这种硅氧烷基粘合剂是本领域已知的。硅氧烷基粘合剂可以单部分或者多部分体系形式提供。在一个实施方案中,可由形成硅氧烷层 14 所使用的相同硅氧烷组合物形成粘合剂。

[00157]如图 1 所示,复合制品 10 进一步包括由玻璃形成的第二玻璃层 16。第二玻璃层 16 与硅氧烷层 14 相邻地布置,与第一玻璃层

12 隔开且与之基本上平行。也就是说，硅氧烷层 14 典型地夹在第一玻璃层 12 和第二玻璃层 16 之间，以保护硅氧烷层 14 避免划伤或其他损坏。第二硅氧烷层 16 可以与第一玻璃层 12 相同或不同，和形成第二玻璃层 16 所使用的玻璃可以与形成第一玻璃层 12 所使用的玻璃相同或不同。例如，第一玻璃层 12 和第二玻璃层 16 可以具有不同的厚度，且可由以上所述的不同类型的玻璃形成。硅氧烷层 14 和第二玻璃层 16 可以与粘附硅氧烷层 14 和第一玻璃层 12 相同的方式粘附。

[00158]如图 1 所示，复合制品 10 进一步包括有机层 18。该有机层 18 与第二玻璃层 16 相邻地布置，与硅氧烷层 14 隔开且与之基本上平行。有机层 18 给复合制品提供优良的冲击强度。有机层 18 包括固化的有机组合物。典型地，固化的有机组合物包括有机聚合物。合适的有机聚合物的实例包括但不限于选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚四氟乙烯、聚砜、及其组合中的那些。典型地，基于固化的有机组合物的总重量，有机聚合物以至少 20wt%，更典型地约 60-约 90wt% 的用量存在于固化的有机组合物内。有机层 18 的余量可以是其他聚合物或非聚合物组分，例如填料、颜料、增塑剂等。虽然有机层可包括其他组分，例如与以上针对增强的硅氧烷层 14 所述的纤维增强剂相同或不同的其它纤维增强剂，但有机层 18 典型地不含这种纤维增强剂。

[00159]有机层 18 的厚度典型地为至少约 0.5mil，更典型地约 1-约 500mil，最典型地约 4-约 150mil。可以与硅氧烷层 14 粘附到第一玻璃层 12 上相同的方式将有机层 18 粘附到第二玻璃层 16 上。例如，如图 2 所示，可在有机层 18 和第二玻璃层 16 之间布置额外的粘合剂层 20。粘合剂层 20 如上所述。

[00160]复合制品可进一步包括与有机层 18 相邻地布置、与第二玻璃层 16 隔开且与之基本上平行的第三玻璃层 22。也就是说，有机层 18 可夹在第二玻璃层 16 和第三玻璃层 22 之间。然而，有机层 18 通常足够抗划和抗损坏，以致于可以不需要第三玻璃层 22。然而，若存在的话，第三玻璃层可以与第一玻璃层 12 和第二玻璃层 16 相同。

[00161]尽管没有示出，但在一个实施方案中，复合制品 10 可进一步包括一层或多层的额外的硅氧烷层 14，以便给复合制品 10 提供额外的耐火性。复合制品 10 可进一步包括一层或多层额外的有机层 18，以便给复合制品 10 提供额外的冲击强度。

[00162]本发明的复合制品 10 具有优良的冲击强度。更具体地，根据 ANSI Z26.1，本发明的复合制品 10 典型地可耐受从至少约 6 英尺，更典型地约 6 英尺-约 20 英尺，最典型地约 8 英尺-约 14 英尺的高度下落的 51b 的钢球冲击。要理解，可使用不同的试验方法，例如在 ANSI Z97.1 中所述的方法，评价冲击强度。

[00163]本发明的复合制品 10 也具有优良的耐火性。更具体地，在没有软管水流冲击的情况下根据 ASTM E 119-05a、在具有软管水流冲击的情况下根据 ASTM E 2010-01、和根据 ASTM E 2074-00 中的至少一种方法，本发明的复合制品 10 的防火等级为至少 20 分钟，典型地至少 30 分钟。在硅氧烷层 14 内存在纤维增强剂进一步增强复合制品 10 的耐火性。防火等级是复合制品 10 耐火性的指示，且是当暴露于炉子提供的热量下时，需要花费多长时间在复合制品 10 内形成裂口的量度。为了根据 ASTM E 119-05a 建立防火等级，将复合制品 10 安装在炉子的一个开口上，并在炉子内启动火焰，以从室温升高炉子内部的温度到约 200°F，并逐渐增加火焰的燃料供应，产生预定的温度曲线，并在约 190 分钟的时间段最后达到约 1950°F 的温度。尽管在暴露于热量下的过程中在复合制品 10 内形成裂口，但形成复合制品 10 的玻璃层 12、18 所使用的玻璃典型地熔化，和硅氧烷层 14 典型地烧焦。

[00164]尽管可通过以上所述的方法制备本发明的复合制品 10，但本发明提供制备复合制品 10 的其它方法。要理解，通过下述方法制备的复合制品不限于以上所述的复合制品 10。特别地，不仅可使用下述方法制备特定的复合制品 10，而且可使用它制备含第一玻璃层和与第一玻璃层相邻地布置的聚合物层的任何复合制品，然而，为了阐述目的，在制备本发明复合制品 10 的上下文中，此处描述额外的方法。

[00165]关于额外的方法，提供双隔室的腔室 24。更具体地，腔

室 24 确定分成第一隔室 26 和第二隔室 28 的内部空间。典型地,每一隔室 26、28 包括能给各隔室 26、28 加压或抽真空的端口 30、32。

[00166]第一隔室 26 和第二隔室 28 通过聚合物隔板 34 分开。聚合物隔板 34 能通过隔室 26、28 之间的压差控制在腔室 24 内。更具体地,通过改变第一隔室 26 或第二隔室 28 的压力,可在腔室 24 的内部空间中移动聚合物隔板 34 的位置。聚合物隔板 34 典型地由在控制之后能返回到起始状态的弹性材料例如橡胶形成。

[00167]典型地,隔室 24 进一步包括加热元件 36。加热元件 36 可以置于第一隔室 26 内。提供加热元件,以加热在腔室 24 内形成的复合制品 10 并进而固化硅氧烷层 14、有机层 18 和/或粘合剂层 20。

[00168]为了通过本发明的方法制备复合制品 10,最起码将硅氧烷层 14 与第一玻璃层 12 相邻地布置。硅氧烷层 14 可以是固化状态(例如当粘合剂层 20 用于粘附第一玻璃层 12 和硅氧烷层 14 时)或未固化状态(例如当第一玻璃层 12 和硅氧烷层 14 直接粘附时)。在本发明的复合制品 10 的上下文中,复合制品 10 中各层 12、14、16、18、22 可如上所述组装,且硅氧烷层 14 和/或有机层 18 直接粘附到各玻璃层 12、16、22 上或者通过粘合剂层 20 粘附,但没有加热复合制品 10 来固化各层 14、18 内的硅氧烷组合物或有机组合物。

[00169]在第一隔室 26 内放置第一玻璃层 12,和硅氧烷层 14 与第一玻璃层 12 相邻地布置。可在与第一玻璃层 12 相邻地布置硅氧烷层 14 的步骤之前或之后,进行在第一隔室 26 内布置第一玻璃层 12 的步骤。用不同的表述方式来说,在本发明的复合制品 10 的上下文中,可在腔室 24 内组装复合制品 10,或者可在第一隔室 26 内布置第一玻璃层 12 的步骤之前组装复合制品 10。

[00170]一旦组装复合制品 10 中各层 12、14、16、18、22 并置于第一隔室 26 内,则第二隔室 28 可抽真空,以移动聚合物隔板 34 远离复合制品 10 并使第一隔室 26 的体积膨胀。然后可给第一隔室 26 抽真空,同时维持第二隔室 28 内的真空,这起到使复合制品 10 脱气的作用并在第一隔室 26 抽真空的同时维持聚合物隔板 34 在不受妨碍的位

置下。

[00171]一旦第一隔室 26 被抽真空,和进行复合制品 10 的任何脱气,则用聚合物隔板 34 施加压力到复合制品 10 上。更具体地,施加机械压力的步骤典型地包括在第一隔室和第二隔室之间产生压差。典型地,通过放空第二隔室 28 产生压差,从而引起第一隔室 26 内真空,以牵引聚合物隔板 34 与复合制品 10 直接接触。要理解,产生压差的步骤可包括在没有给第二隔室 28 抽真空的情况下,给第一隔室 26 抽真空,和可通过此处所述的方法以外的其他方法,实现用聚合物隔板 34 施加压力到复合制品 10 上。例如,可加压第二隔室 28 同时抽真空第一隔室 26。

[00172]该方法可进一步包括采用加热元件 36 加热复合制品 10 的步骤。加热步骤起到固化硅氧烷层 14 内的硅氧烷组合物,有机层 18 内的有机组合物和/或粘合剂层 20 的作用。可在用聚合物隔板 34 维持复合制品 10 上压力的同时进行加热步骤。一旦在复合制品 10 内的所需层固化,则可释放压力,并可从腔室 24 中取出复合制品 10。或者,可在释放复合制品 10 上的压力之后,进行采用加热元件 36 加热复合制品 10 的步骤。为了最有效地采用加热元件 36 加热复合制品 10,复合制品 10 典型地安装在第一隔室 26 内的加热元件 36 上。

[00173]下述实施例阐述本发明且决不视为限制本发明的范围。

实施例

[00174]通过提供一系列的玻璃层、增强硅氧烷层、有机层和粘合剂层,形成复合制品。更具体地,由厚度为约 0.125 英寸的退火的浮选玻璃形成玻璃层。增强的硅氧烷层包括固化的硅氧烷组合物和纤维增强剂。固化的硅氧烷组合物包含通过 SiH 官能的交联剂交联的乙烯基封端的苯基倍半硅氧烷树脂的反应产物,它商购于 Dow Corning Corporation of Midland, MI。纤维增强剂包括 Style 106 玻璃织物且厚度为约 1.5mil。在固化之前,粘合剂层包括约 30wt%SiVi-封端的聚二甲基硅氧烷和约 70wt%SiMe₂Vi 和 SiMe₃-封端的聚二甲基硅氧烷。在隔离衬垫上提供粘合剂层,以便允许处理粘合剂层。由约 100wt%聚

碳酸酯或约 100wt%聚甲基丙烯酸甲酯形成有机层。

[00175]采用下述层结构制备实施例：

实施例 1: G/AFA/G/ACA/G

实施例 2: G/AFA/G/AMA/G

对比例: G/AFA/G

其中 G 表示玻璃层, A 表示粘合剂层, F 表示增强的硅氧烷层, C 表示厚度为 0.125 英寸的聚碳酸酯层, 和 M 表示厚度为 0.25 英寸的聚甲基丙烯酸甲酯层。如图 3 所示, 提供双隔室的腔室 24, 并将复合制品置于腔室 24 的第一隔室 26 内。遵守图 3 所示的顺序。在该顺序最后, 加热腔室 24 的内部空间到约 120℃ 的温度并在该温度下保持约 1 小时。然后升高温度到约 150℃ 并在该温度下保持约 1 小时。然后, 在从腔室 24 中取出之前, 在腔室 24 内冷却复合制品过夜。将该复合制品安装在窗框上以供根据 ANSI Z26.1 的钢球下落测试, 其中从不同的高度处下落 5 磅的钢球并冲击复合制品, 以测定复合制品耐受这种冲击的能力。表 1 中列出了各种实施例的结果。

表 1

实施例	3 英尺冲击	6 英尺冲击	9 英尺冲击	12 英尺冲击
对比例	合格	失败	-	-
实施例 1	-	-	-	合格
实施例 2	-	-	-	合格

[00176]显然, 鉴于上述教导, 本发明的许多改性和变化是可能的, 和可在所附权利要求范围内具体地所述的以外实践本发明。

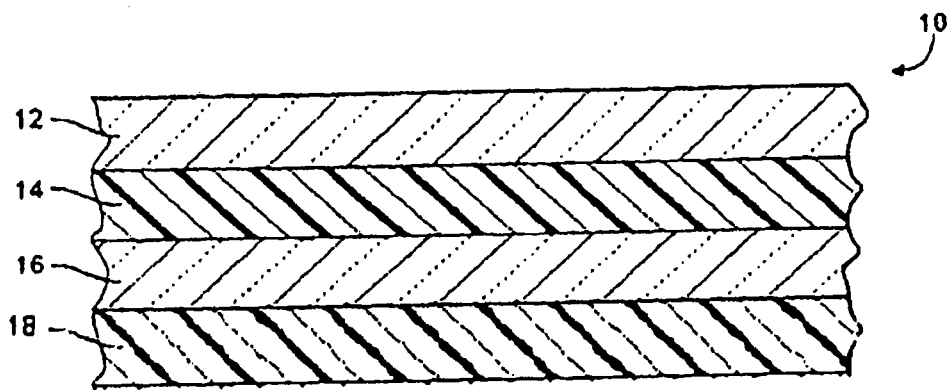


图1

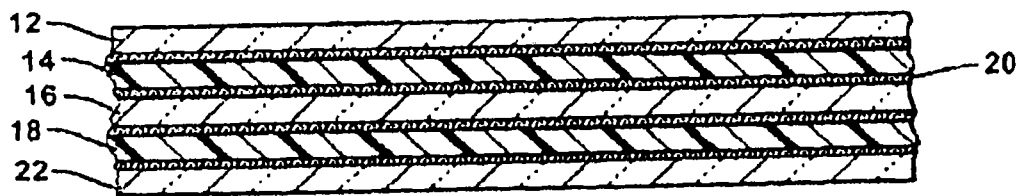


图2

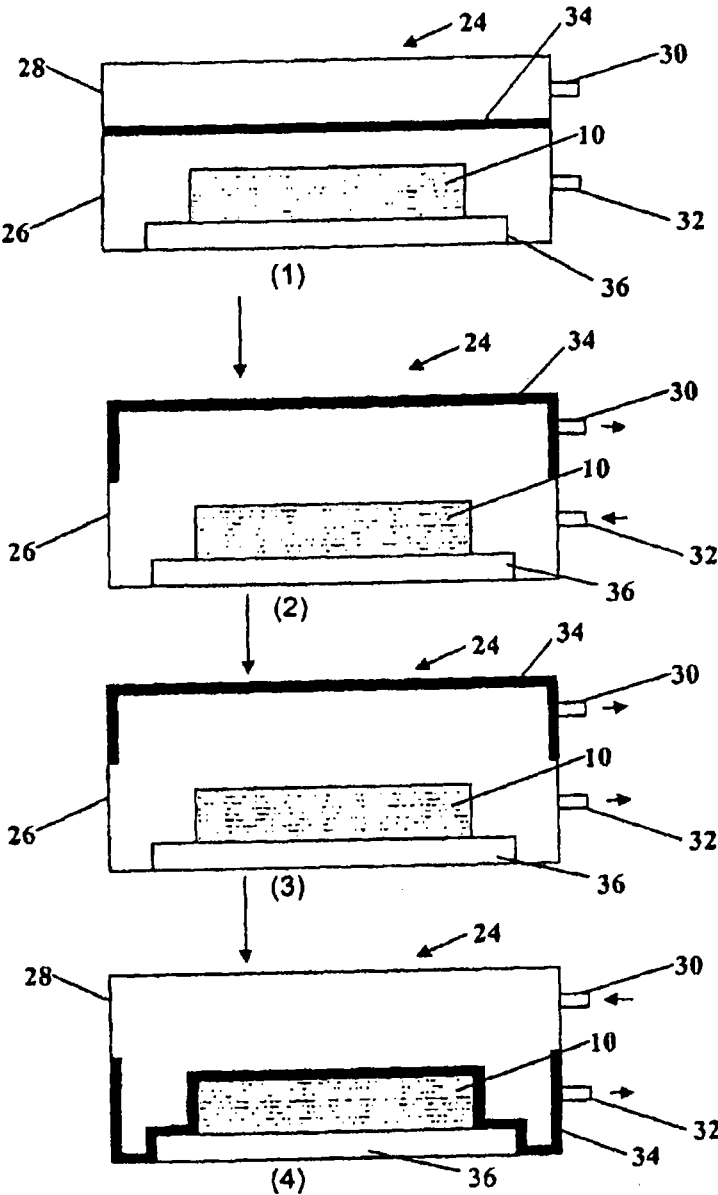


图 3