



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104755542 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201380055790.7

(22)申请日 2013.09.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104755542 A

(43)申请公布日 2015.07.01

(30)优先权数据

61/698,088 2012.09.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/057769 2013.09.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/039414 EN 2014.03.13

(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 刘军航 吴平凡 白峰

大卫·A·伊利塔洛

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

C08J 9/12(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

C08G 77/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2011192564 A1, 2011.08.11,

US 4418157 A, 1983.11.29,

CN 101490144 A, 2009.07.22,

审查员 乌兰

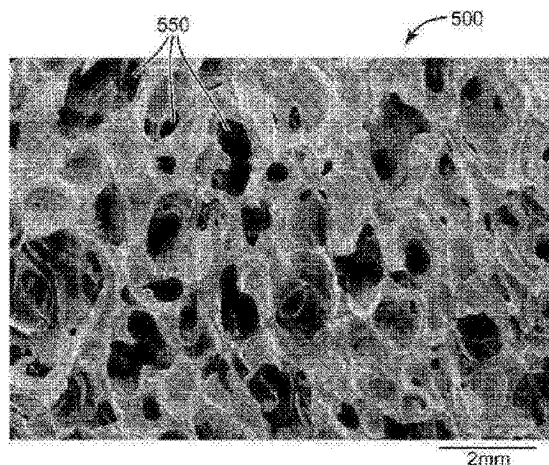
权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54)发明名称

有机硅组合物及相关方法

(57)摘要

本发明提供了可基本上不含化学发泡剂或其副产物的交联有机硅泡沫。这些泡沫可由可聚合有机硅组合物制备,所述可聚合有机硅组合物包含MQ-水团簇和有机硅流体,所述MQ-水团簇包含硅酸盐MQ树脂和一定量的分散在硅酸盐MQ树脂中的水,其中所述MQ-水团簇和有机硅流体共同提供具有连续和不连续相的逆乳液,所述连续相包含有机硅流体并且所述不连续相包含MQ-水团簇。所述泡沫可通过以下方法制备:向硅酸盐MQ树脂中分散水以提供MQ-水团簇;向有机硅流体中分散稳定的MQ-水团簇以获得具有MQ-水团簇作为不连续相并且有机硅流体作为连续相的有机硅逆乳液;通过放出MQ-水团簇中的水来使有机硅乳液发泡以提供蜂窝状结构;以及使有机硅乳液聚合。



1. 一种可聚合有机硅组合物,其包含:

由硅酸盐MQ树脂和一定量的分散在所述硅酸盐MQ树脂中的水构成的MQ-水团簇,所述量的范围为所述MQ-水团簇的总重量的1%至99%;以及

有机硅流体,其中所述MQ-水团簇和有机硅流体共同提供具有连续和不连续相的逆乳液,所述连续相包含所述有机硅流体并且所述不连续相包含所述MQ-水团簇。

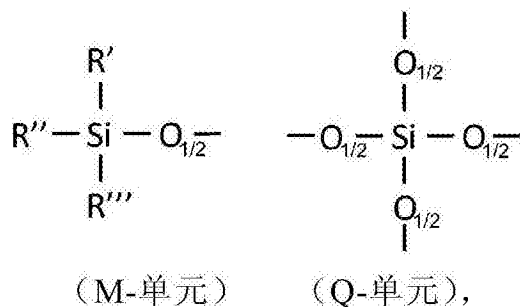
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述MQ-水团簇在环境温度和压力下在至少1小时的时间内是稳定的。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述有机硅流体包含聚二甲基硅氧烷低聚物。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述有机硅流体包含至少部分地聚合的有机硅聚乙二酰胺。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含用于使所述乳液聚合的催化剂,所述催化剂包含3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅酸盐MQ树脂包含三维硅酸盐网络,所述三维硅酸盐网络包含具有以下示出的化学结构的M单元和Q-单元:



其中R'、R''和R'''中的每一者为甲基或羟基基团,R'、R''和R'''中的至少一者为羟基基团。

7. 一种发泡有机硅制品,所述制品通过使根据权利要求1-6中任一项所述的组合物聚合来提供。

8. 一种制备有机硅泡沫的方法,其包括:

向硅酸盐MQ树脂中分散一定量的水以提供MQ-水团簇;

向有机硅流体中分散所述MQ-水团簇以获得具有所述MQ-水团簇作为不连续相并且所述有机硅流体作为连续相的有机硅逆乳液;以及

通过放出所述MQ-水团簇中的水来使所述有机硅逆乳液发泡以提供蜂窝状结构。

9. 根据权利要求8所述的方法,其还包括使所述有机硅乳液聚合。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述有机硅流体包含至少部分地聚合的有机硅树脂。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述有机硅流体还包含与所述有机硅树脂均匀混合的共溶剂,其中使所述有机硅乳液发泡还包括放出所述共溶剂。

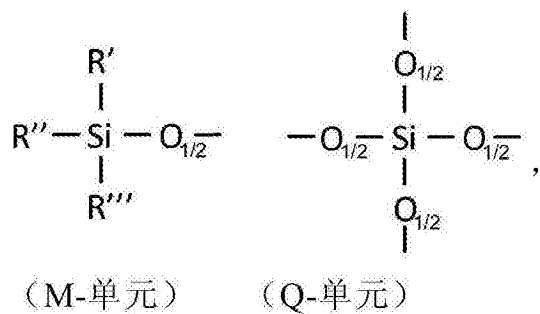
12. 根据权利要求8中所述的方法,其中所述有机硅乳液中的全部空隙通过放出所述MQ-水团簇中的水来提供。

13. 根据权利要求9所述的方法,其中使所述有机硅乳液聚合和使所述有机硅乳液发泡是单独地开动的。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述有机硅乳液在使所述有机硅乳液发泡之前已聚合。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述有机硅乳液的至少一些聚合与所述有机硅乳液的发泡同时进行。

16. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述硅酸盐MQ树脂包含三维硅酸盐网络, 所述三维硅酸盐网络包含具有以下示出的化学结构的M单元和Q-单元:



其中R'、R''和R'''中的每一者为甲基或羟基基团, R'、R''和R'''中的至少一者为羟基基团。

有机硅组合物及相关方法

技术领域

[0001] 本发明提供了与聚合物泡沫有关的组合物、制品和方法。所述聚合物泡沫更具体地为有机硅泡沫,并任选地具有弹性体特性。

背景技术

[0002] 有机硅为基于交替的硅和氧原子的链或网络的合成聚合物。还被称为聚合硅氧烷或聚硅氧烷,有机硅具有化学通式 $[R_2SiO]_n$,其中R为有机基团如甲基、乙基或苯基。在化学上,这些材料具有无机硅-氧主链($\cdots Si-O-Si-O-Si-O\cdots$),有机侧基连接到硅原子。有机硅因其作为电气绝缘体、防水剂、橡胶和树脂的用途而广为人知。

[0003] 泡沫可具有开孔微结构或闭孔微结构。开孔泡沫具有通常彼此相交的空隙,从而形成渗透过材料的路径。与闭孔泡沫相比,这些泡沫往往是柔软且可压缩的。开孔泡沫密度还通常比闭孔泡沫低并且在一定程度上较便宜,因为每单位体积需要较少的材料。另一方面,闭孔泡沫使用隔离开的空隙,所述空隙不彼此连通。因此,这些泡沫往往更坚实并且抗压缩。此外,气体和流体不能穿过闭孔泡沫,使得闭孔泡沫可用于其中不希望水的吸收的某些绝缘应用中。

[0004] 可使用各种方法来制备发泡聚合物。一些方法涉及物理或化学发泡剂的使用。物理发泡剂通常为挥发性的液体,其可用来在基质中创造空隙,从而产生蜂窝状(或发泡)材料。常见的物理发泡剂包括氯氟烃、氢氯氟烃、烃和液体二氧化碳。化学发泡剂使用一种或多种产生气体的化学反应来使泡沫发泡。一种示例性的化学发泡剂为粉状氢化钛,其可用来通过在升高的温度下分解成钛和氢气而制备金属泡沫。其它发泡方法也已被引入实践中,包括机械起泡、可溶性填料的提取以及中空球和/或多孔颗粒的使用。

[0005] 有机硅材料一般具有低导热性、低化学反应性、低毒性、良好的氧化稳定性和良好的热稳定性(即,它们的性质在宽的温度范围内不会显著改变)。这些性质使得它们在需要耐高温、低发烟和/或高的生物相容性的热-声、电绝缘和密封应用中特别有用。这些包括例如医疗应用及飞机、船舶和铁路系统中的运输应用。当与实心有机硅弹性体相比时,基于其降低的材料成本,有机硅泡沫还提供潜在的成本节约。

发明内容

[0006] 使用发泡剂、起泡、填料和中空或多孔颗粒来在泡沫中创造空隙的潜在缺点之一在于可能向泡沫材料中引入杂质。在其中此类杂质可能导致不利的化学或生物反应的应用中,这可能成问题。这些方法中的一些面临的另一限制在于在使材料发泡的步骤和泡沫材料的聚合之间缺乏独立性。如果这些过程同时发生,则要获得期望的孔眼大小和/或获得合适的孔眼大小分布可能在技术上具有挑战性。

[0007] 本文提供的发泡有机硅制品、组合物和方法使用水作为物理发泡剂。虽然水是挥发性的液体,但通常难以使用水作为发泡剂,因为其通常与有机聚合物不相容并且往往形成快速发生相分离的不稳定系统。令人惊奇的是,发现衍生自四烷氧基硅烷(Q-单元)和三

甲基乙氧基硅烷(M-单元)的有机硅前体(称为“MQ”树脂)可有效地吸收显著量的水而获得稳定的MQ-水团簇。因为水可随后通过蒸发移除,故此MQ-水团簇可充当发泡剂来提供发泡有机硅结构。

[0008] 在一个方面,提供了一种有机硅泡沫。所述有机硅泡沫包含:聚硅氧烷和硅酸盐树脂的交联有机硅网络,所述有机硅网络基本上不含任何化学发泡剂或其副产物;以及包埋在有机硅网络中以提供蜂窝状结构的多个空隙。

[0009] 在另一个方面,提供了一种可聚合的有机硅组合物,其包含:由硅酸盐MQ树脂和一定量的分散在硅酸盐MQ树脂中的水构成的MQ-水团簇,所述量的范围为MQ-水团簇的总重量的约1%至约99%;和有机硅流体,其中所述MQ-水团簇和有机硅流体共同提供。

[0010] 在另一个方面,提供了一种制备有机硅泡沫的方法,其包括:向硅酸盐MQ树脂中分散一定量的水以提供MQ-水团簇;向有机硅流体中分散稳定的MQ-水团簇以获得具有MQ-水团簇作为不连续相而有机硅流体作为连续相的有机硅逆乳液;以及通过放出MQ-水团簇中的水来使有机硅乳液发泡以提供蜂窝状结构。

附图说明

[0011] 图1示出了一个示例性实施例中的树脂组分的化学结构。

[0012] 图2为示出了用来制备本发明的一个示例性实施例的步骤的框图。

[0013] 图3为示出了用来制备本发明的另一个示例性实施例的步骤的框图。

[0014] 图4为示出了用来制备本发明的另一个示例性实施例的步骤的框图。

[0015] 图5为使用图2的步骤制得的有机硅泡沫试样的显微图。

[0016] 图6为图5中的有机硅泡沫在更高放大倍数下的显微图。

具体实施方式

[0017] 在本专利申请全文的若干地方,通过实例列表提供指导,实例可用于多种组合中。在每一种情形下,所列举的列表仅作为代表性群组,而不应被理解为排他性列表。

[0018] 通过端点表述的任何数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0019] 术语“一个”、“一种”、“所述”、“至少一种(个)”和“一种(个)或多种(个)”可互换使用。因此,例如,包括提供“一种”泡沫制品的步骤的方法可理解为指该方法包括提供“一种或多种”泡沫制品的步骤。

[0020] 本发明的制品、组件、套件和方法与有机硅泡沫有关。这些泡沫衍生自能够聚合并然后干燥以提供成品泡沫材料的可聚合组合物。在优选的实施例中,可聚合组合物继而为稳定的有机硅乳液,其至少包含硅酸盐MQ树脂、有机硅流体和一定量的水。任选地,所述乳液可还含有其它组分,包括但不限于颜料、染料、抗氧化剂、催化剂、引发剂、表面活性剂、增粘剂、增塑剂、交联剂、填料颗粒、阻燃剂、抗微生物剂、流变改性剂、相容的流体、不相容的流体和中空微球。成品有机硅泡沫通常含有上面提到的MQ树脂和有机硅流体的聚合类似物。

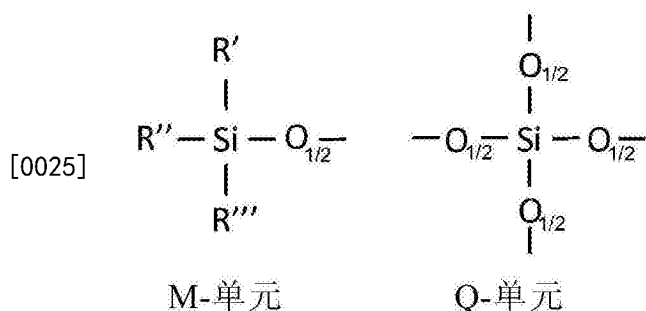
[0021] 如本文所用,术语“有机硅”包括含有具有二烷基或二芳基硅氧烷($-\text{SiR}_2\text{O}-$)重复单元的单元的聚合物。基于硅氧烷的聚合物可为多嵌段共聚物或聚硅氧烷聚合物。术语硅

氧烷和有机硅可互换地使用。

[0022] MQ树脂

[0023] 硅酸盐树脂包括由某些结构单元构成的树脂。这些结构单元可包括例如具有结构 R_3SiO- 的单价(“M”)单元、具有结构 $R_2SiO_2=$ 的二价(“D”)单元、具有结构 $RSiO_3\equiv$ 的三价(“T”)单元、具有结构 $=SiO_4=$ 的四价(“Q”)单元以及它们的组合,其中R通常或为甲基($-CH_3$)或羟基($-OH$)基团。在低到中等分子量有机硅树脂的配制中,这些单元是有效的构筑砌块。常见的有机硅树脂包括由D-和T-单元(DT树脂)或由M-和Q-单元(MQ树脂)构筑的树脂。许多其它组合(例如,MDT、MTQ和QDT)也是可能的并且已被用于工业应用中以及可用于本文提供的制品中。广义地说,可组合这些硅酸盐单元以提供具有通式 $R_nSiX_mO_y$ 的支化的笼状低聚硅氧烷,其中R为非反应性取代基(例如甲基基团),X为官能团如H、OH、Cl或OR。

[0024] 就MQ树脂而言,每个M-单元通常键合到Q-单元并且每个Q-单元通常键合到至少一个其它Q-单元。发现MQ树脂具有允许使用水作为物理发泡剂的发泡应用的特定性质。在优选的实施例中,MQ树脂中的至少一些包含三维硅酸盐网络,所述三维硅酸盐网络包含如下M-和Q-单元:



[0026] ,其中R'、R''和R'''中的每一者为甲基或羟基基团并且R'、R''和R'''中的至少一者为羟基基团。在上面的M-单元中,例如,R'、R''和R'''中确切地一个可为羟基基团,而剩余的两个为甲基基团。或者,上述R'、R''和R'''中确切地两个可为羟基基团,而剩余的一个为甲基基团。作为另一种替代方案,上述R'、R''和R'''中的全部三个可为羟基基团。

[0027] 图1示出了一种示例性的MQ树脂,其具有由数字100广义地指定的化学结构。如图所示,结构100包含如上所定义的M-单元102和Q-单元104。

[0028] MQ树脂可以是基本上纯净的。换句话说讲,MQ树脂可基本上仅含如上所定义的M-单元102和Q-单元104。然而,这样的树脂可能在其制造中存在限制并且仅含少量的杂质。此方面在涉及与皮肤的接触的医疗应用中可能是重要的,在这样的应用中,保留在泡沫中的小分子可能诱导不期望的患者反应。在一些情况下,杂质自身可能是可聚合的物质——例如,其它化学单元如上文所定义的D-单元或T-单元。在一个优选的实施例中,MQ树脂以堆积密度为约0.25克每立方厘米并且平均粒度为约10微米的粉末的形式提供。

[0029] 在一个优选的实施例中,M-单元102和Q-单元104分别以至少约1比20、至少约1比5、至少约1比3、至少约1比2或至少约3比5的化学计量比存在。

[0030] 如果需要,可通过使MQ树脂与六甲基二硅氮烷反应来减少MQ树脂中羟基基团(或硅醇基团)的含量。此反应可用催化剂如三氟乙酸促进。三甲基氯硅烷或三甲基甲硅烷基乙酰胺可与MQ树脂反应而无需催化剂。作为该反应的结果,基于MQ树脂的总重量计,羟基基团的含量可减少至多约5%、至多约3%、至多约1.5%、至多约1.2%或至多约1%。

[0031] 在其它实施例中,MQ树脂可代表基本上由一种或多种其它化学单元如D-单元或T-单元或其它结构单元构成的共聚物。

[0032] 合适的硅酸盐树脂如上文描述的那些可得自来源如密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI)、俄亥俄州哥伦布的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Columbus, OH)和德国慕尼黑的威凯化学品公司(Wacker Chemie AG, München, GERMANY)。

[0033] 作为另一种替代方案,可将MQ树脂与一种或多种其它相容的树脂共混以形成均匀或稳定的共混物。与MQ树脂不同的相容树脂可包括例如含D-单元或T-单元的硅酸盐树脂。

[0034] 在一些实施例中,MQ树脂为增粘的聚合物。例如,可将MQ树脂分散或溶解在有机硅基质中以调节组合物的流变性。组合物中MQ树脂的量也可影响所得有机硅泡沫的粘着性或“粘性”。

[0035] 有机硅流体

[0036] 有机硅流体代表用来制备有机硅泡沫的前体组合物的另一主要组分。所述有机硅流体优选与MQ树脂化学上相容的可聚合有机硅流体。所述有机硅流体可以是低聚的或聚合的。低聚物或聚合物通常包含一个或多个反应性硅醇基团。在一个优选的实施例中,有机硅流体包括硅醇封端的聚二甲基硅氧烷低聚物。

[0037] 聚二甲基硅氧烷低聚物优选是可流动的,但不限于任何特定的范围或分子量分布。聚二甲基硅氧烷可具有例如至少约5,000g/mol、至少约15,000g/mol、至少约25,000g/mol、至少约30,000g/mol、至少约35,000g/mol或至少约40,000g/mol的平均分子量。在上端,聚二甲基硅氧烷可具有例如至多约500,000g/mol、至多约200,000g/mol、至多约170,000g/mol、至多约160,000g/mol、至多约155,000g/mol或至多约150,000g/mol的平均分子量。适合于此应用的聚二甲基硅氧烷低聚物包括由宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest Inc. (Morrisville, PA))以商品名“DMS S51”和“DMS S33”提供的那些。

[0038] 引发剂和催化剂

[0039] 在一些实施例中,可存在引发剂和催化剂中的一者或二者。聚合有机硅泡沫中使用的引发剂包括光敏性引发剂或“光引发剂”和热敏性引发剂(或热引发剂)二者。

[0040] 光引发剂可通过产生自由基、阳离子和能够引发聚合反应的其它物质来快速且高效地响应光源。用来激活光引发剂的光可为例如紫外或可见光。优选地,本发明中使用的光引发剂在约200至约800纳米、更优选约250至约600纳米、最优选约250至约450纳米的波长下吸收。

[0041] 光引发剂可被包含在MQ-水团簇中、有机硅流体中或二者中。本领域已知的合适光引发剂包括苝基缩酮、 α -羟烷基苯甲酮、 α -氨基烷基苯甲酮和酰基氧化膦。具体的引发剂包括2,4,6-[三甲基苯甲酰二膦]氧化物与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的组合(可以商品名DAROCUR4265得到(德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF Corporation, Ludwigshafen, GERMANY))) ; 苝基二甲基缩酮(可以商品名IRGACURE 651得到(巴斯夫公司(BASF Corporation))) ; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(可以商品名DAROCUR 1173得到(巴斯夫公司(BASF Corporation))) ; 2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-丙-1-酮(可以商品名IRGACURE 907得到(BASF)) ; 低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮](可以商品名ESACURE KIP EM得到(意大利阿尔比扎泰的宁柏迪公司(Lamberti S.p.A.,

Albizzate, ITALY)); 和双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦(可以商品名IRGACURE 819得到(巴斯夫公司(BASF Corporation)))。其它合适的引发剂包括例如已发布的美国专利5,545,676(Palazzotto等人)中所公开的那些。

[0042] 一种或多种光引发剂可以其可溶于其中的相的至少约0.05重量%、至少约0.1重量%、至少约0.2重量%、至少0.3重量%或至少约0.5重量%存在。此外,一种或多种光引发剂可占其可溶于其中的相的至多约10重量%、至多约8重量%、至多约5重量%、至多约2.5重量%或至多约1重量%。

[0043] 较低量的光引发剂允许光线更好地穿透乳液,这可使聚合进行到泡沫层中更深处。然而,如果聚合在含氧环境中进行,则必须有足够的引发剂来引发聚合和克服氧阻聚。

[0044] 本发明的乳液体系中可使用热引发剂代替光引发剂或在除光引发剂外还使用热引发剂。可用的热引发剂包括例如偶氮化合物、过氧化物、二烷基和二酰基过氧化物、氢过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧缩酮、过氧酯、过氧羧酸盐、过硫酸钾、过氧异丁酸叔丁酯和2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)和其它氧化还原类型的引发剂。热引发剂可存在于MQ-树脂中或有机硅流体相中,并可独立于光引发剂引入(在意味着仅热聚合的体系中)。

[0045] 另选地或除所述引发剂之外,催化剂也可能有益于加速泡沫的聚合反应。此类催化剂的一个例子为3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES),其可得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)。APTES与含硅物质反应产生氨基丙基取代基。优选地,当需要加速聚合反应时,将APTES与MQ树脂混合。在一些实施例中,使用APTES来实现乳液的室温聚合而无需引发剂。

[0046] 在一些实施例中,催化剂以整个有机硅乳液的至少约0.0001重量%、至少约0.005重量%或至少约0.01重量%的量存在。此外,催化剂可以整个有机硅乳液的至多约5重量%、至多约0.5重量%或至多约0.1重量%的量存在。

[0047] 然而,由于有机硅泡沫还可能通过电子束暴露来聚合,故不需要此类催化剂或引发剂。示例性的有机硅泡沫乳液和有机硅泡沫制品基本上不含任何催化剂或引发剂。

[0048] 填料和添加剂

[0049] 虽然不必要,但本文的发泡制品任选地含有一种或多种填料或其它添加剂。有利地,此类添加剂可有助于“裁剪”泡沫的刚度或提供增强的脆性、韧性和/或强度。某些填料,例如刚性和可膨胀微球,自身为发泡剂,并且在一些实施例中可与所提供的发泡制品共混以进一步减小泡沫密度。此共混步骤可例如在聚合有机硅泡沫之前进行。

[0050] 在一些实施例中,泡沫包含玻璃泡。玻璃泡为具有薄玻璃壁的中空刚性微球并通常具有0.1至0.5克每立方厘米的平均密度,平均直径在5至250微米的范围内。优选地,玻璃泡在整个泡沫中均匀分散,但这不是必需的。可用的玻璃泡包括可以商品名“3M SCOTCHILITE GLASS BUBBLES”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)的玻璃泡(例如,牌号K1、K15、S15、S22、K20、K25、S32、K37、S38HS、K46、A16/500、A20/1000和D32/4500);以商品名“Q-CELL HOLLOW SPHERES”得自宾夕法尼亚州马尔文的波特工业公司(Potters Industries Inc., Malvern, PA)的玻璃泡(例如,牌号30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023和5028);和以商品名“SIL-CELL”得自伊利诺斯州霍治金斯的Silbrico公司(Silbrico Corp., Hodgkins, IL)的玻璃泡(例如,牌号SIL 35/34、SIL-32、

SIL-42和SIL-43)。玻璃泡向有机硅基质中的引入见述于美国专利6,746,761 (Janoff) 和6,892,817 (Janoff) 中。

[0051] 本文描述的泡沫制品任选地包含可膨胀微球,所述微球以聚合物壳包围能够实质性地增大体积的芯材料为特征。示例性的微球具有丙烯腈聚合物壳,芯材料为例如丙烷、丁烷、戊烷、异丁烯、新戊烷或它们的组合。在将微球加热到合适的温度后,壳将软化并且芯材料将膨胀到充气的聚合物泡沫中。在冷却时,壳将再次硬化并抵抗坍塌,从而保持微球的放大的尺寸。市售的可膨胀微球包括可以商品名“MICROPEARL”得自德国杜塞尔多夫的汉高公司(Henkel AG&Co., Düsseldorf, GERMANY)的微球(例如,牌号F30、F80和F100)和阿克苏-诺贝尔公司(Akzo-nobel)以商品名EXPANCEL出售的微球(例如,“Expancel 551”、“Expancel 461”和“Expancel 091”)。

[0052] 在一些实施例中,所提供的泡沫基本上不含任何微球。

[0053] 也可加入其它微粒填料来增加泡沫材料的强度或韧性。这些微粒填料包括例如二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、石英粉、铝氧化物、铝硅酸盐、有机蜡、氧化锌、氧化镁、脂族羧酸的盐、异氰酸酯的反应产物、烷基酰胺以及它们的组合。

[0054] 最后,有机硅泡沫材料可包含任何多种非微粒添加剂。可用于所述泡沫的其它已知添加剂包括例如增粘剂、增塑剂、染料、阻燃剂、流变改性剂和表面活性剂。

[0055] 制备方法

[0056] 图2为框图,示出了制备有机硅泡沫的一种代表性方法中的步骤。框200示出了向MQ树脂中分散水以形成稳定的MQ-水团簇的第一步。这可通过向一定量的MQ树脂粉末中加入合适的量的水并搅动该固-液混合物以机械破碎水滴来完成。此类搅动可使用一种或多种方法实现,包括但不限于高速混合、共混、搅拌、摇动、剪切和超声混合。如果需要,可调节MQ树脂的粒度以增大或减小水沿其结合到MQ树脂中的表面积。

[0057] 令人惊奇地发现,MQ树脂能够缔合显著的量的水以形成稳定的MQ树脂/水粉末团簇(或“MQ-水团簇”)。相对于MQ树脂的量而言水的量可部分地根据所得泡沫材料的期望密度来确定。在一些实施例中,硅酸盐MQ树脂中水的量为MQ-水团簇的总重量的至少约70%、至少约60%、至少约50%、至少约40%、至少约30%、至少约20%、至少约10%、至少约5%、至少约1%或至少约0.5%。在一些实施例中,硅酸盐MQ树脂中水的量为至多约0.5%、至多约5%、至多约10%、至多约20%、至多约30%、至多约40%、至多约50%、至多约60%或至多约70%。任选地,MQ树脂吸收足够的量的水以提供呈饱和状态的MQ-水团簇。在此饱和状态下,不能再向MQ-水团簇中加入更多量的水而不引起水从MQ-水团簇的宏观相分离,尽管反复地进行机械搅动。

[0058] 通过机械搅拌、剪切或摇动水/MQ树脂混合物,观察到水滴破碎成越来越小的滴,直到它们从肉眼前完全消失。观察到所得MQ-水团簇呈具有固体粉末的特征但含有相当大量的液体水的稳定相。“稳定”相的存在可通过MQ-水团簇不显著地回复到宏观上分离的水和MQ-团簇(或MQ树脂)的相而从视觉上证实。为获得可再现的泡沫性质,优选MQ-水团簇在环境条件下在超过制备成品有机硅泡沫所需的时间的时间段上是稳定的。环境条件代表温度为约25摄氏度(77华氏度)并且压力为约101千帕(14.7磅每平方英寸)的环境。

[0059] 在一些实施例中,当经受环境条件至少约1小时、至少约2小时、至少约4小时、至少约6小时、至少约12小时、至少约24小时、至少约2天、至少约5天、至少约1星期、至少约2星期

或至少约1个月时, MQ-水团簇是稳定的。

[0060] 再次看图2, 框202示出了向有机硅流体中分散MQ-水团簇以提供可聚合的前体组合物的步骤。当MQ-水团簇呈固体微粒形式时, 如这里, 前体组合物往往为逆乳液。此类乳液可具有例如与稳定的油包水乳液类似的结构, 其中水相(或含水相)是不连续的, 并且油相是连续的。然而, 作为一种替代方案, 水相和油相可取而代之地形成双连续乳液, 在其中, 水相和油相二者都是连续的。

[0061] 在一个优选的实施例中, 有机硅流体以足以提供稳定的有机硅乳液同时还提供合适的泡沫密度的量存在。例如, 有机硅流体可占整个组合物的至少约99重量%、至少约90重量%、至少约80重量%、至少约70重量%、至少约60重量%、至少约50重量%、至少约40重量%、至少约30重量%或至少约20重量%。同样, 有机硅流体可占整个组合物的至多约20重量%、至多约30重量%、至多约40重量%、至多约50重量%、至多约60重量%、至多约70重量%、至多约80重量%、至多约90重量%或至多约99重量%。

[0062] 有机硅流体充分地可流动以产生具有MQ-水团簇的稳定逆乳液。如前面所提到, 特别有用的有机硅流体包括部分或完全可溶于MQ树脂中的聚二甲基硅氧烷低聚物。

[0063] 虽然不需要, 但也可在有机硅流体中包含催化剂以通过施加热或通过用具有合适的波长范围的光辐照以实现前体组合物的后续聚合。对于在聚合反应的促进中有效的催化剂, 其通常可溶于有机硅流体中。

[0064] 在一些实施例中, 当经受环境条件至少约1小时、至少约2小时、至少约4小时、至少约6小时、至少约12小时、至少约24小时、至少约2天、至少约5天、至少约1星期、至少约2星期或至少约1个月时, 前体组合物是稳定的。

[0065] 框204示出了热发泡和聚合前体组合物以获得成品有机硅泡沫(框206)的步骤。有机硅泡沫的孔筋包含衍生自有机硅树脂与MQ-树脂的双连续混合物的有机硅聚合物。在此示例性的方法中, 前体组合物为框202的步骤中所获得的有机硅逆乳液。

[0066] 图3示出了图2中所述制备方法中的变型形式。同框200、202中一样, 可将合适的水分散到MQ树脂中以形成稳定的团簇(框300), 然后可将MQ-团簇分散到有机硅流体中以形成逆乳液(框302)。如框304中所示, 然后可将逆乳液涂布到支承幅材上。

[0067] 如本文所用, “幅材”是指用作可聚合前体组合物的基材的合适支承膜。幅材可以是静止的或动态的。如果是动态的, 则前体组合物作为支承膜上的层的涂布可促进有机硅泡沫的连续(或卷到卷)制造。如果需要, 在发泡或聚合之前使支承膜(例如, 聚酯对苯二甲酸酯支承膜)与组合物直接接触。在其它实施例中, 将组合物设置在介于幅材与组合物之间的衬片(例如, 含氟有机硅离型衬片)上。在其它的实施例中, 可将在两侧上都设置了衬片(“封闭面”)的前体组合物的层附接到支承膜并在例如约6.1米/分钟(20英尺/分钟)的固定速度下传送。

[0068] 框306示出了使有机硅乳液发泡的步骤。该发泡步骤例如通过放出位于MQ-水团簇的间隙中的一些或全部水来进行。随着水转化成水蒸气, 将在乳液中形成极小的微观气泡, 这些气泡可在成品有机硅泡沫中提供多个空隙。气泡可通过调整泡沫的温度或压力来引起。

[0069] 使有机硅乳液经受升高的温度可能是使乳液发泡的有效方式。这可通过将泡沫加热到略高于水的沸点, 例如高于约100℃, 高于约105℃, 高于约110℃, 高于约120℃或高于

约130℃来实现。取决于乳液上方的环境空气压力,可能需要较高或较低的温度。也可通过使乳液经受部分真空来使有机硅乳液发泡。在一些实施例中,使用温度和压力的一些组合来引起组合物的发泡。

[0070] 在通过放出MQ-水团簇中的一些或全部水来使有机硅乳液发泡后,然后如框306中所示使发泡的有机硅乳液聚合。聚合为化学反应,通过该化学反应,乳液的低聚或单体组分交联到一起形成有机硅聚合物。此有机硅聚合物本质上为分子网络并可显示弹性体性质。聚合的方法包括热诱导的反应以及通过辐照诱导的那些。

[0071] 在一些实施例中,通过电子束(“E-束”)辐照来辐照涂布幅材的乳液以使有机硅泡沫聚合。E-束通过生成自由基、离子基和其它活性物质来诱导聚合,其中所述活性物质化合成长链聚合物。其使用可能是有利的,因为其允许基本上不含另外的引发剂或催化剂的泡沫的聚合。如本文所用,如果组合物不包含“有效量”的催化剂或引发剂,则组合物“基本上不含催化剂和引发剂”。有利地,此方法提供了制备可适用于不刺激皮肤的应用的洁净、无毒泡沫的潜能。此类泡沫可用于伤口敷料及其它医疗应用中。不含另外的引发剂或催化剂也将避免因这些化学品中的一种或多种而向泡沫材料中引入不期望的偏色的可能性。

[0072] E-束聚合所采用的程序是众所周知的,但聚合设置可能随设备而异。本领域技术人员可针对所用设备限定剂量校正模型。可得到各种市售的电子束发生设备。在一些实施例中,辐照可在CB-300型电子束发生装置(可得自马萨诸塞州威尔明顿的能源科学公司(Energy Sciences, Inc., Wilmington, MA))上进行。

[0073] 在其它实施例中,涂布幅材的乳液的聚合通过暴露于 γ 射线来实现。作为一个优点,通过 γ 射线辐照的聚合可提供较厚的泡沫,因为 γ 射线能够比E-束穿透到乳液中更深处。市售的 γ 辐照设备包括例如用于医疗产品的灭菌应用中使用的哪些。

[0074] 可使用E-束聚合和 γ 射线聚合的组合来使乳液聚合。例如,在一些实施例中,涂层可通过暴露于E-束辐照来部分聚合并通过 γ 射线辐照进一步聚合。关于E-束和 γ 射线聚合的更多详情可见于W02010/056541(Liu等人)和W02010/056543(Liu等人)中。

[0075] 在一些实施例中,可将未聚合材料的样品施加到一个衬片,而相对的表面(“开放面”)上没有衬片。可使未聚合材料暴露于从一侧穿过隔离衬片的E-束辐照。为制备单层层合粘合剂型条带,单程通过电子束可为足够的。较厚的样品在通过条带的横截面上可能表现出聚合梯度,因此在这些情况下可能有利的是使未聚合材料从两侧暴露于电子束辐照。电子束聚合的其它方面在例如美国专利公开2011/0206923(Liu等人)中有所描述。

[0076] 使有机硅乳液聚合的另一种替代方式是使用如上文在“引发剂和催化剂”部分中描述的合适引发剂、催化剂或二者通过热措施进行。由于发泡步骤也可通过使有机硅乳液经受升高的温度来实现,故有机硅乳液的至少一些聚合可与有机硅乳液的发泡同时发生。如果这些过程同时发生,则聚合反应可在充分地慢的速率下发生以便在有机硅聚合物达到其胶凝点(即,其中化学交联体系从粘稠液体转向尺寸稳定的材料的状态)之前乳液已基本上发泡。另选地,聚合可在比发泡过程快的速率下发生。如果是这样,一些或全部发泡可在达到胶凝点之后进行,并导致随着水从乳液放出而使泡沫的有机硅孔筋伸展。

[0077] 在一些实施例中,引发剂或催化剂作为有机硅液体或MQ-水团簇的组分在有机硅乳液的形成之前引入。优选地,引发剂或催化剂基本上可溶于有机硅流体(例如,聚二甲基硅氧烷、有机硅聚乙二酰胺和共溶剂)或MQ水团簇的其它组分中。一种类型的热诱导聚合涉

及到含有硅醇(-OH)基团的有机硅预聚物的组合。交联然后通过硅醇缩合形成硅氧烷交联和水来进行。

[0078] 也可使用加成反应来聚合成成品发泡制品的有机硅聚合物。当低聚物或单体一起反应而不需要其它分子的消除时发生加成反应聚合。这些反应通常在升高的温度下引发并涉及到合适的催化剂如铂金属。由于通常使用升高的温度来促使有机硅聚合物的交联以及放出水,故聚合可与发泡过程同时进行。在一个优选的实施例中,到发生了足够的交联以提供稳定的泡沫微结构时有机硅乳液已基本上发泡。

[0079] 有机硅乳液的聚合提供成品有机硅泡沫,如框310中所示。任选地,泡沫中的残余水可通过在烘箱中烘焙来移除以提供干燥的多孔有机硅泡沫。

[0080] 图4示出了与图3的方法中使用的那些具有基本上相似的步骤的一种替代方法。同刚刚描述的方法一样,将水分散到MQ树脂中(框400)、将MQ-水团簇分散到有机硅流体中以提供有机硅逆乳液(框402)并任选地将乳液涂布到幅材上(框404)。在此示例性方法中,聚合有机硅乳液(框406)和发泡有机硅乳液(框408)的步骤是反过来的,使得有机硅乳液在被发泡之前已基本上聚合。在框408的发泡步骤过程中,有机硅基质膨胀到在其下因水向水蒸气的转化所致的膨胀力被聚合了的有机硅流体的弹性所产生的压缩力抵消的总体积。从包埋在有机硅聚合物中的空隙排出水蒸气提供了成品有机硅泡沫(框410)。

[0081] 在示例性的实施例中,框406中乳液的聚合提供足以提供有机硅材料的结构完整性的交联度,同时还提供当在框410中从MQ-水团簇放出水时有机硅的至少一些非弹性变形的能力。随着有机硅伸展,其非弹性允许泡沫的膨胀的蜂窝状微结构得以保持。作为聚合结构在框408的发泡工艺过程中经历弹性和非弹性变形二者的组合的结果,泡沫的最终体积和密度可反映出泡沫的有机硅孔筋随着水蒸气从聚合的有机硅泡沫移除而一定程度的弹性回复。

[0082] 在一些实施例中,当聚合步骤(框406)在发泡步骤(框408)之前进行时成品有机硅泡沫的总体积比当发泡步骤(框408)在聚合步骤(框406)之前进行时成品有机硅泡沫的总体积要小一些。前者有机硅泡沫的密度因此高于后者的。

[0083] 上述方法的变型也是可以的。例如,有机硅流体可还包含共溶剂。共溶剂优选与有机硅流体的剩余组分混合以形成均匀的相。共溶剂可选自任何多种将溶解有机硅组分但不妨碍具有MQ-水团簇的稳定有机硅乳液的形成的溶剂。当有机硅流体包含一种或多种在环境条件下高度粘稠或甚至呈固体样的组分时,共溶剂的加入将特别有利。例如,有机硅流体可包含有机硅嵌段共聚物,例如如美国专利5,461,134(Leir等人)和7,883,652(Leir等人)中所述的部分或完全共聚的有机硅聚脲或聚乙二酰胺,其在纯净形式中基本上为固体但可溶解在共溶剂如甲苯中。

[0084] 在一个示例性的实施例中,共溶剂可以占整个有机硅流体组合物的至少约25重量%、至少约35重量%、至少约40重量%、至少约45重量%、至少约50重量%、至少约55重量%、至少约60重量%、至少约65重量%或至少约70重量%的量存在于有机硅流体中。此外,共溶剂可以占整个有机硅流体组合物的至多约25重量%、至多约35重量%、至多约40重量%、至多约45重量%、至多约50重量%、至多约55重量%、至多约60重量%、至多约65重量%或至多约70重量%的量存在于有机硅流体中。

[0085] 在混合共溶剂并引入到有机硅流体中后,可然后根据上面的方法将MQ-水团簇分

散到有机硅流体中。可在发泡步骤(框306、408)过程中放出水的同时从所得有机硅乳液放出共溶剂。

[0086] 图5示出了根据实例10(参见下面的实例)制备的一种示例性有机硅泡沫材料500的扫描电子显微图。如图所示,泡沫500具有多个孔550,这些孔基本上是互连的,从而为气体和流体提供连续的通路以渗透通过体相泡沫。

[0087] 图6示出了有机硅泡沫500的放大图像,更详细地示出了开孔550。孔550由聚合物孔筋552分开。取决于分散在MQ-水团簇中的水的相对量和分散在有机硅乳液中的MQ-水团簇的相对量,可以“裁剪”聚合物孔筋552的厚度。孔筋552的几何形状可影响整个泡沫500的机械特性,包括例如强度、脆性和取得25%的压缩变形所需的压力。

[0088] 在许多应用中,优选气泡具有受控的平均尺寸和尺寸分布。在一些实施例中,空隙具有至少约20微米、至少约50微米、至少约100微米、至少约500微米或至少约2000微米的平均尺寸。同样,空隙可具有至多约100微米、至多约500微米、至多约1000微米、至多约2000微米或至多约5000微米的平均尺寸。

[0089] 成品泡沫的密度可部分地取决于MQ-水团簇和有机硅乳液的组成。采用图2-4中给出的方法,可获得显示出至少约0.1克每立方厘米、至少约0.15克每立方厘米、至少约0.20克每立方厘米的低密度有机硅泡沫。此类泡沫可显示出至多约0.4克每立方厘米、至多约0.30克每立方厘米或至多约0.2克每立方厘米的泡沫密度。在上端,可制得显示出至少约0.5克每立方厘米、至少约0.6克每立方厘米或至少约0.7克每立方厘米的密度的泡沫。这些泡沫可显示出至多约0.9克每立方厘米、至多约0.85克每立方厘米或至多约0.7克每立方厘米的密度。

[0090] 使用前面提到的方法,可以制得其中有机硅泡沫中的基本上全部空隙通过放出MQ-水团簇中的水而提供的有机硅泡沫和发泡制品。使用位于MQ-水团簇的间隙中的水作为物理发泡剂有许多优点。

[0091] 第一,所提供的泡沫具有高度的生物相容性潜能。水是无毒的,水作为发泡剂的使用避免了化学发泡剂,后者可能在泡沫中留下残余的化学副产物。除水外,用来制备泡沫的有机硅乳液可基本上不含任何物理或化学发泡剂。结果,如此形成的有机硅泡沫可基本上为仅含有机硅和硅酸盐部分的100%有机硅。示例性的应用包括预期与皮肤长接触接触的伤口敷料。引发剂、化学发泡剂和其它潜在的刺激剂的不存在可缓解不利生物学响应的可能性。所提供的发泡有机硅材料还可用在具有固有孔隙和改善的可呼吸性的对皮肤温和的粘合剂中。

[0092] 第二,所提供的制备有机硅泡沫的方法允许有机硅乳液的发泡和聚合独立于彼此地驱动。通过避免这些步骤的搅和,可以获得改进的泡沫特性控制。如前面所描述,此有益效果可通过在受控的条件下使有机硅乳液发泡并随后使用E-束辐照来使发泡的乳液聚合并固定其蜂窝状微结构来实现。

[0093] 最后,本文公开的方法简化了制造过程,并且此类泡沫可因此比常规的有机硅泡沫更成本有效地制得。这可使有机硅泡沫在市场上获得更广泛的应用,包括用于高温和低温中的具有有机硅泡沫芯的高强度粘结应用、需要耐紫外线辐射的粘结应用、声屏障和吸收应用、要求低发烟的运输应用和用于太阳能面板应用的泡沫密封剂。

[0094] 实例

[0095] 本发明的目的和优点将通过下列实例进一步说明。虽然本文提供了具体的材料及其量,但不应当将这些理解为不当地限制本发明。除非另外指明,否则所有份数和百分比都是按重量计,并且所有分子量都是重均分子量。除非另外指明,否则所有溶剂和试剂均得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.in St.Louis,MO)。

[0096] 用于实例的材料示于表1中。

[0097] 表1

[0098]

材料	说明	来源
MQ 树脂	TMS 803 树脂	德国慕尼黑的威凯化学品公司 (Wacker Chemie AG , Germany)
S51	硅醇封端的 PDMS, DMS-S51, MW 139,000	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司(Gelest, Morrisville, PA)
S33	硅醇封端的 PDMS, DMS-S33, MW 43,500	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司(Gelest, Morrisville, PA)
S35	硅醇封端的 PDMS, DMS-S35, MW 49,000	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司(Gelest, Morrisville, PA)
APTES	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	密苏里州圣路易斯 (St. Louis, MO) 的西格玛奥德里奇公司
SPOx	有机硅聚乙二酰胺, 参见美国专利公开 2011/0092638	明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)
D200	2-组分热聚合有机硅体系	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司(Gelest, Morrisville, PA)
F065	两组分热聚合有机硅体系	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司(Gelest, Morrisville, PA)

[0099] 测试方法

[0100] 泡沫密度

[0101] 通过称取已知体积的泡沫样品来测定泡沫密度。密度为重量除以体积。

[0102] 样品

[0103] 实例1-6

[0104] 在容器中混合15g MQ树脂与30g去离子水。用DAC400FVZ高速混合机(南卡罗来纳州兰德勒姆的弗莱克特克公司(FlackTek, Landrum, SC))将其混合1.2分钟。然后摇动容器直至水滴在视觉上消失。此为MQ水团簇。

[0105] 制备58g S33硅氧烷与11g MQ树脂的混合物。向其中加入1g APTES和45g MQ水团簇。在塑料杯中通过高速混合机将其混合大约1.2分钟,以形成稳定的乳液(在这些实例中,观察到这些乳液在环境条件下稳定6个月)。然后在110℃烘箱中加热乳液24小时以产生泡沫。测得泡沫密度为0.27g/mL。此为实例1(E-1)。

[0106] 使用表2中所列组分以相似的方式制备实例2-6。

[0107] 实例7-9

[0108] 按照实例1制备实例7-9,但增加向含氟有机硅衬片(C2S含氟有机硅PET衬片,北卡罗来纳州卡里的耐恒公司(Loparex, Cary, NC))上涂布1mm厚度的有机硅混合物、然后在6Mrad和300keV下E-束聚合涂层的步骤。聚合后,通过在110℃下加热20分钟来使涂布的有机硅发泡。组成示于表2中。

[0109] 实例10

[0110] 向50g MQ树脂中加入50g去离子水。手摇直至水滴在视觉上消失。此为MQ水团簇。

[0111] 将SP0_x硅氧烷(100g)溶解在99g甲苯中。在烧杯中混合25g溶解的SP0_x与25g MQ水团簇。将其在高速混合机中于2500rpm下混合大约1.2分钟,然后在110℃下加热24小时以产生泡沫。组成示于表2中。

[0112] 实例11

[0113] 向50g MQ树脂中加入50g去离子水。手摇直至水滴在视觉上消失。此为MQ水团簇。

[0114] 使用双螺杆布拉本德(Brabender)挤出机于135℃下混合20g SP0_x与10g MQ水团簇。在混合过程中,体积膨胀使得混合物以泡沫形式离开挤出机。组成示于表2中。

[0115] 实例12:

[0116] 向15g MQ树脂中加入15g去离子水。通过DAC400FVZ高速混合机(南卡罗来纳州兰德勒姆的弗莱克特克公司(FlackTek Inc, Landrum, SC))将其混合1.2分钟,然后摇动直至水滴在视觉上消失。此为MQ水团簇。

[0117] 向33g D200(30g部分A, 3g部分B)中加入30g MQ水团簇。用DAC400FVZ将其混合1.2分钟,然后在110℃下加热24小时以产生泡沫。组成示于表2中。

[0118] 实例13

[0119] 向10g MQ树脂中加入10g去离子水。通过DAC400FVZ高速混合机(南卡罗来纳州兰德勒姆的弗莱克特克公司(FlackTek Inc, Landrum, SC))将其混合1.2分钟,然后摇动直至水滴在视觉上消失。此为MQ水团簇。

[0120] 向20g F065中加入20g MQ水团簇。用DAC400FVZ将其混合1.2分钟,然后在110℃下加热24小时以产生泡沫。组成示于表2中。

[0121] 表2:有机硅泡沫实例组成

[0122]

实例	MQ 水团簇制备		有机硅	MQ 树脂(g)	泡沫密度(g/mL)
	MQ 树脂(g)	水(g)			
E-1	15	30	S33, 58g	11	0.27
E-2	15	15	S33, 50g	10	0.24
E-3	15	16	S51, 50g	10	0.75
E-4	15	16	S51, 52g	0	0.49
E-5	25	16	S51, 52g	0	0.50
E-6	15	16	S33, 50g	0	--[a]
E-7	27	20	S51, 51g	18	--
E-8	41	20	S51, 50g	23	--
E-9	61	21	S51, 52g	29	--
E-10	50	50	SPOx, 100g	25	--
E-11	50	50	SPOx, 20g	10	--
E-12	15	15	D200, 33g	0	--
E-13	10	10	F065, 20g	0	--

[0123] [a]未测定

[0124] 比较例1

[0125] 向50g S33硅氧烷中加入17g水。将其用高速混合机于2500rpm下混合1.2分钟。产生乳状的不稳定混合物。1小时后可见水滴与有机硅流体分离。

[0126] 比较例2

[0127] 向50g S33硅氧烷中加入17g水。将其用高速混合机于2500rpm下混合1.2分钟。向该混合物中加入30g MQ和1g APTES。在110℃下加热该混合物。加热之前及过程中观察到水与有机硅流体分离。

[0128] 比较例3

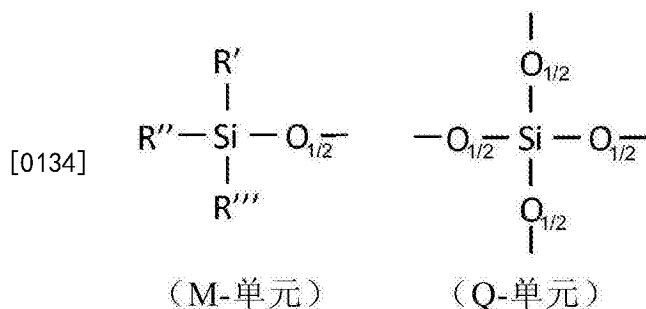
[0129] 向50g S33硅氧烷中加入15g MQ树脂。将其用高速混合机于2500rpm下混合1.2分钟,然后使其静置1小时。向其中加入15g水,然后通过高速混合机于2500rpm下混合1.2分钟。水不能结合到硅氧烷/MQ混合物中。

[0130] 还设想了一定的实施例A至AY并公开如下:

[0131] A. 一种有机硅泡沫,所述泡沫包含:聚硅氧烷和硅酸盐树脂的交联有机硅网络,所述有机硅网络基本上不含任何化学发泡剂或其副产物;以及

[0132] 包埋在有机硅网络中以提供蜂窝状结构的多个空隙。

[0133] B. 根据实施例A所述的泡沫,其中所述硅酸盐树脂包含三维硅酸盐网络,所述三维硅酸盐网络包含具有以下示出的化学结构的M单元和Q-单元:



[0135] ,其中R'、R''和R'''中的每一者为甲基或羟基基团,R'、R''和R'''中的至少一者为羟基基团。

[0136] C.根据实施例B所述的泡沫,其中M单元和Q-单元以至少约1比20的化学计量比存在。

[0137] D.根据实施例C所述的泡沫,其中M单元和Q-单元以至少约1比3的化学计量比存在。

[0138] E.根据实施例D所述的泡沫,其中M单元和Q-单元以至少约3比5的化学计量比存在。

[0139] F.根据实施例A所述的泡沫,其中MQ树脂为增粘的聚合物。

[0140] G.根据实施例A所述的泡沫,其中所述泡沫具有至多约0.85克每立方厘米的密度。

[0141] H.根据实施例G所述的泡沫,其中所述泡沫具有至多约0.4克每立方厘米的密度。

[0142] I.根据实施例H所述的泡沫,其中所述泡沫具有至多约0.2克每立方厘米的密度。

[0143] J.根据实施例A所述的泡沫,所述泡沫还包含一种或多种分散在有机硅聚合物中并选自以下的微粒填料:二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、石英粉、铝氧化物、铝硅酸盐、有机蜡、氧化锌、氧化镁、脂族羧酸的盐、异氰酸酯的反应产物和烷基酰胺。

[0144] K.根据实施例A所述的泡沫,其中所述泡沫基本上不含微球。

[0145] L.根据实施例A所述的泡沫,其中所述泡沫基本上不含任何聚合催化剂。

[0146] M.根据实施例A所述的泡沫,其中所述蜂窝状结构包含开孔微结构。

[0147] N.一种可聚合有机硅组合物,所述组合物包含:由硅酸盐MQ树脂和一定量的分散在硅酸盐MQ树脂中的水构成的MQ-水团簇,所述量的范围为MQ-水团簇的总重量的约1%至约99%;和有机硅流体,其中所述MQ-水团簇和有机硅流体共同提供具有连续和不连续相的逆乳液,所述连续相包含有机硅流体,并且所述不连续相包含MQ-水团簇。

[0148] O.根据实施例N所述的组合物,其中所述水以MQ-水团簇的约2重量%至约90重量%的范围的量存在。

[0149] P.根据实施例O所述的组合物,其中所述水以MQ-水团簇的约5重量%至约80重量%的范围的量存在。

[0150] Q.根据实施例N所述的组合物,其中所述相在环境温度和压力下在至少1小时的时间内是稳定的。

[0151] R.根据实施例Q所述的组合物,其中所述相在环境温度和压力下在至少4小时的时间内是稳定的。

[0152] S.根据实施例R所述的组合物,其中所述相在环境温度和压力下在至少96小时的时间内是稳定的。

- [0153] T. 根据实施例N所述的组合物,其中所述有机硅流体包含聚二甲基硅氧烷低聚物。
- [0154] U. 根据实施例N所述的组合物,其中所述有机硅流体包含至少部分地聚合的有机硅聚乙二酰胺。
- [0155] V. 根据实施例U所述的组合物,其中所述有机硅流体还包含与有机硅聚乙二酰胺均匀混合的共溶剂。
- [0156] W. 根据实施例N所述的组合物,其中所述有机硅流体以范围为整个组合物的约5重量%至约95重量%的量存在。
- [0157] X. 根据实施例W所述的组合物,其中所述有机硅流体以范围为整个组合物的约10重量%至约85重量%的量存在。
- [0158] Y. 根据实施例X所述的组合物,其中所述有机硅流体以范围为整个组合物的约30重量%至约70重量%的量存在。
- [0159] Z. 根据实施例N所述的组合物,所述组合物还包含用于使所述乳液聚合的催化剂。
- [0160] AA. 根据实施例Z所述的组合物,其中所述催化剂包含3-氨基丙基三乙氧基硅烷。
- [0161] AB. 根据实施例AA所述的组合物,其中所述催化剂以范围为整个组合物的约0.0001重量%至约2重量%的量存在。
- [0162] AC. 一种发泡有机硅制品,所述制品通过使根据实施例N-Z中任一项所述的组合物聚合来提供。
- [0163] AD. 一种制备有机硅泡沫的方法,所述方法包括:向硅酸盐MQ树脂中分散一定量的水以提供MQ-水团簇;向有机硅流体中分散稳定的MQ-水团簇以获得具有MQ-水团簇作为不连续相而有机硅流体作为连续相的有机硅逆乳液;和通过放出MQ-水团簇中的水来使有机硅乳液发泡以提供蜂窝状结构。
- [0164] AE. 根据实施例AD所述的方法,所述方法还包括使所述有机硅乳液聚合。
- [0165] AF. 根据实施例AD至AE所述的方法,其中所述有机硅流体包含聚二甲基硅氧烷低聚物。
- [0166] AG. 根据实施例AF所述的方法,其中所述聚二甲基硅氧烷低聚物是硅醇封端的。
- [0167] AH. 根据实施例AD或AE所述的方法,其中所述有机硅流体包含至少部分地聚合的有机硅树脂。
- [0168] AI. 根据实施例AH所述的方法,其中所述有机硅流体还包含与所述有机硅树脂均匀混合的共溶剂,其中使所述有机硅乳液发泡还包括放出所述共溶剂。
- [0169] AJ. 根据实施例AH所述的方法,其中所述共溶剂包含甲苯。
- [0170] AK. 根据实施例AD-AJ中任一项所述的方法,其中所述有机硅乳液中的基本上全部空隙通过放出所述MQ-水团簇中的水而提供。
- [0171] AL. 根据实施例AD-AK中任一项所述的方法,所述方法还包括向所述有机硅流体中加入催化剂以促进所述有机硅乳液的聚合。
- [0172] AM. 根据实施例AL所述的方法,其中所述催化剂包含3-氨基丙基三乙氧基硅烷。
- [0173] AN. 根据实施例AE所述的方法,其中所述使有机硅乳液聚合和使有机硅乳液发泡是单独地驱动的。
- [0174] AO. 根据实施例AN所述的方法,其中所述有机硅乳液在使所述有机硅乳液发泡之前已基本聚合。

[0175] AP.根据实施例AN所述的方法,其中所述有机硅乳液的至少一些聚合与所述有机硅乳液的发泡同时进行。

[0176] AQ.根据实施例AD-AP中任一项所述的方法,其中放出水包括使所述有机硅乳液经受高温。

[0177] AR.根据实施例AD-AQ中任一项所述的方法,其中放出水包括使所述有机硅乳液经受部分真空。

[0178] AS.根据实施例AE、AN、AO或AP所述的方法,其中使所述有机硅乳液聚合包括辐照所述有机硅乳液。

[0179] AT.根据实施例AS所述的方法,所述方法还包括向有机硅流体中加入光引发剂,其中辐照所述有机硅乳液包括用紫外光辐照所述有机硅乳液。

[0180] AU.根据实施例AS所述的方法,其中辐照所述有机硅乳液包括电子束聚合。

[0181] AV.根据实施例AE、AN、AO或AP所述的方法,其中使所述有机硅乳液聚合包括所述有机硅乳液的缩聚。

[0182] AW.根据实施例AD-AV中任一项所述的方法,其中所述有机硅泡沫具有开孔微结构。

[0183] AX.根据实施例AD-AW中任一项所述的方法,除水外,其中所述有机硅乳液基本上不含任何物理或化学发泡剂。

[0184] AY.一种发泡有机硅制品,所述制品根据实施例AD-AX中任一项所述的方法制得。

[0185] 以上提到的所有专利和专利申请均据此明确地并入本发明。出于清楚和理解目的,已通过举例说明和实例对上述发明进行了详细描述。然而,可使用各种替代形式、修改形式和等同形式,并且不应当将上述说明视为限于由以下权利要求书及其等同形式所限定的本发明的范围内。

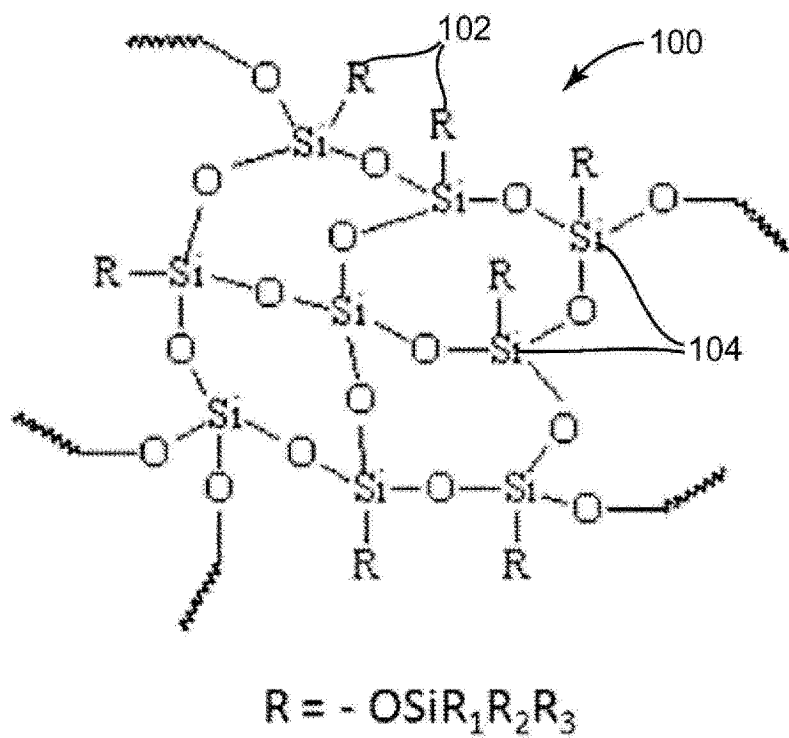


图1

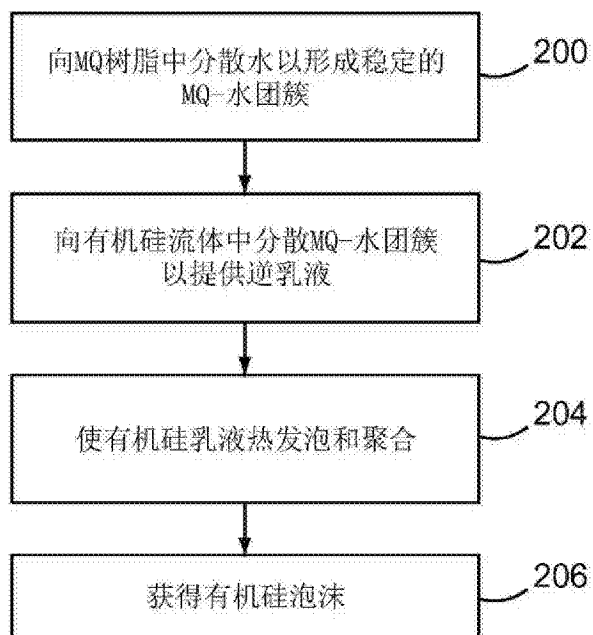


图2

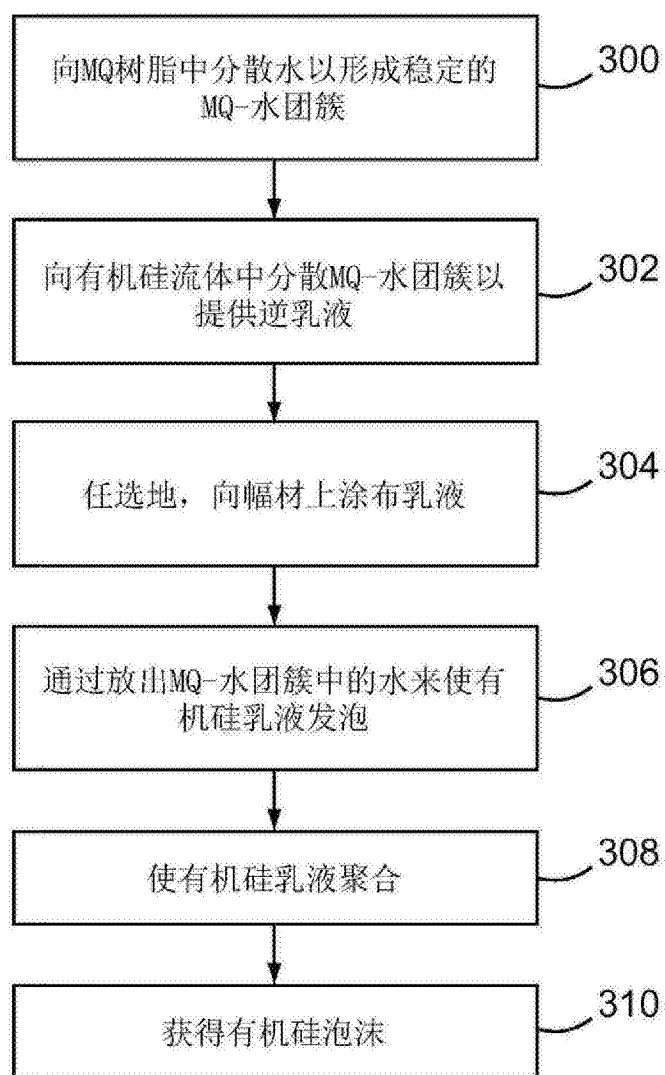


图3

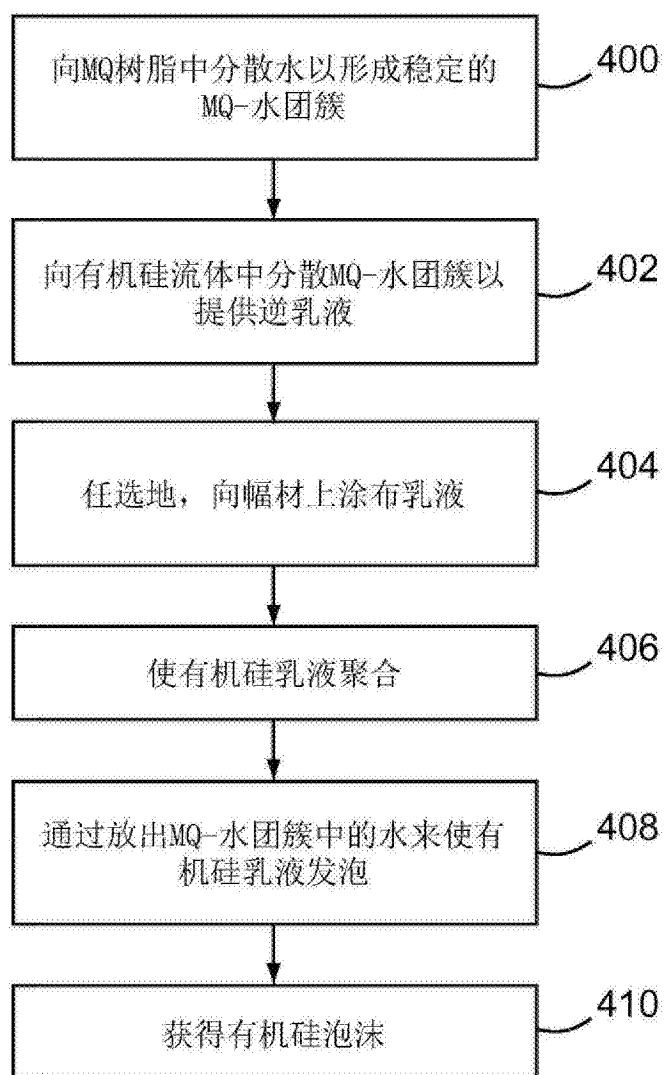


图4

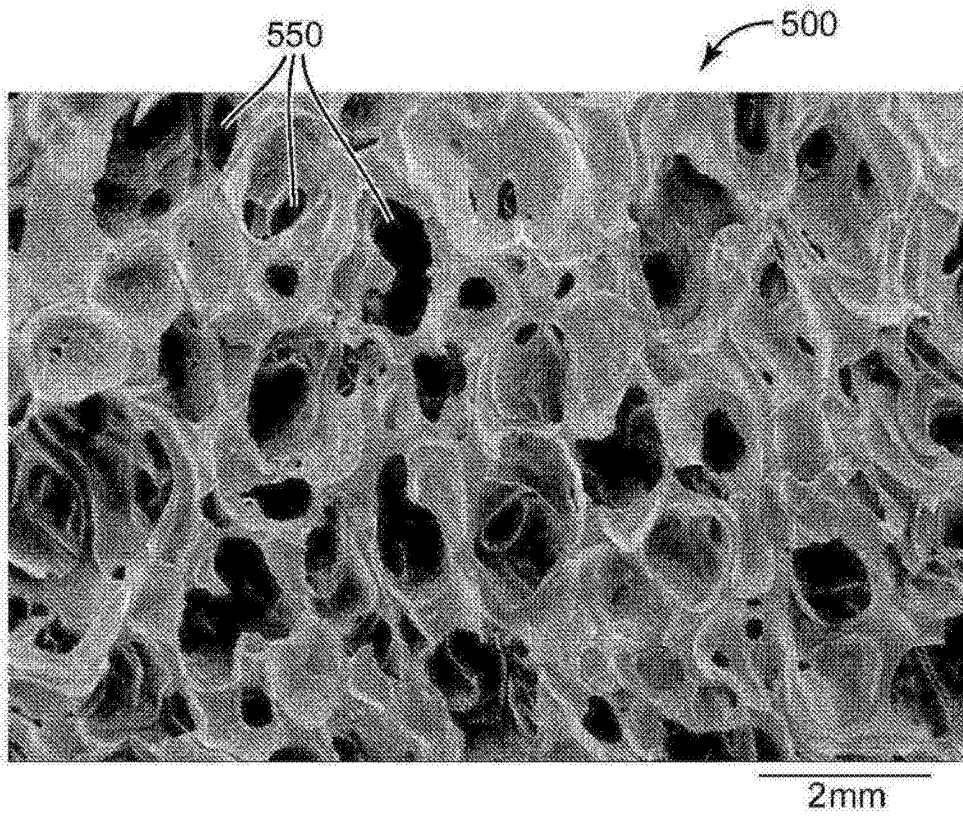


图5

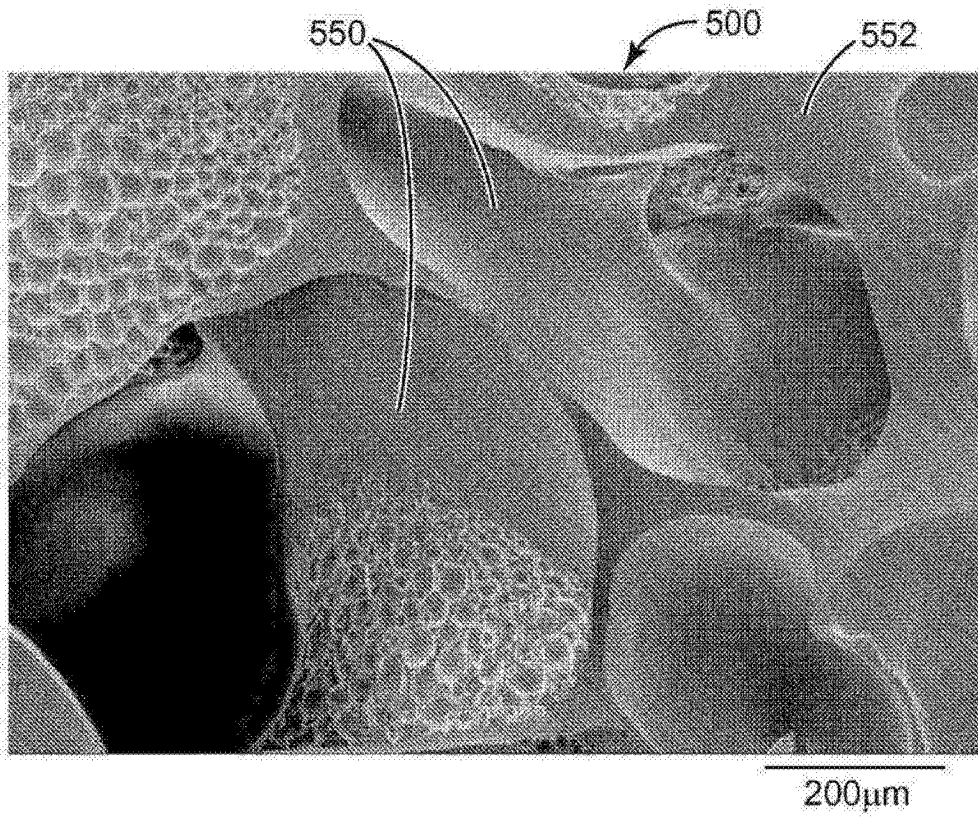


图6