

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/50 (2006.01)

[21] 申请号 200580035821.8

[43] 公开日 2007年9月26日

[11] 公开号 CN 101044208A

[22] 申请日 2005.10.31

[21] 申请号 200580035821.8

[30] 优先权

[32] 2004.11.19 [33] US [31] 60/629,460

[32] 2005.1.27 [33] US [31] 60/647,608

[32] 2005.2.11 [33] US [31] 60/652,445

[32] 2005.2.15 [33] US [31] 60/653,032

[86] 国际申请 PCT/US2005/039377 2005.10.31

[87] 国际公布 WO2006/055232 英 2006.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.19

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 B·祝

[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

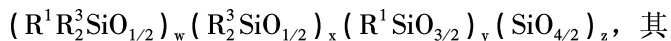
权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 2 页

[54] 发明名称

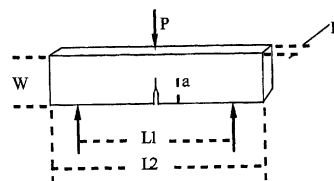
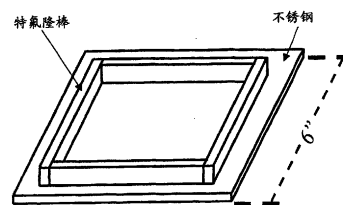
有机基氢聚硅氧烷树脂和聚硅氧烷组合物

[57] 摘要

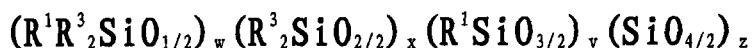
具有下述通式 (I) 的有机基氢聚硅氧烷树脂:



其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基, w 是 $0 - 0.8$, x 是 $0 - 0.6$, y 是 $0 - 0.99$, z 是 $0 - 0.35$, $w + x + y + z = 1$, $y + z / (w + x + y + z)$ 是 $0.2 - 0.99$, $w + x / (w + x + y + z)$ 是 $0.01 - 0.8$, 和至少 $50mol\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基烷基; 含有该树脂的聚硅氧烷组合物, 和通过固化该聚硅氧烷组合物获得的固化的有机硅树脂。



1. 具有下述通式的有机基氢聚硅氧烷树脂:



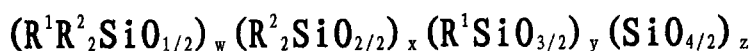
其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基, w 是 $0-0.8$, x 是 $0-0.6$, y 是 $0-0.99$, z 是 $0-0.35$, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$, $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$, 和至少 $50mol\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基。

2. 权利要求 1 的有机基氢聚硅氧烷树脂, 其中在树脂内至少 $65mol\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基。

3. 权利要求 1 或 2 的有机基氢聚硅氧烷树脂, 其中树脂的数均分子量为 $500-10,000$ 。

4. 一种聚硅氧烷组合物, 它包括:

(A) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷树脂, 其中该树脂的通式为:



其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^2 是 R^1 或者链烯基, w 是 $0-0.8$, x 是 $0-0.6$, y 是 $0-0.99$, z 是 $0-0.35$, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$, $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$, 和至少 $50mol\%$ 的 R^2 基是链烯基;

(B) 用量足以固化该组合物的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 其中该有机基硅化合物包括至少 $0.5\%(w/w)$ 通式为 $(R^1R^3_2SiO_{1/2})_w (R^3_2SiO_{2/2})_x (R^1SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$ 的有机基氢聚硅氧烷树脂, 其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基, w 是 $0-0.8$, x 是 $0-0.6$, y 是 $0-0.99$, z 是 $0-0.35$, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$, $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$, 和至少 $50mol\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基; 和

(C) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

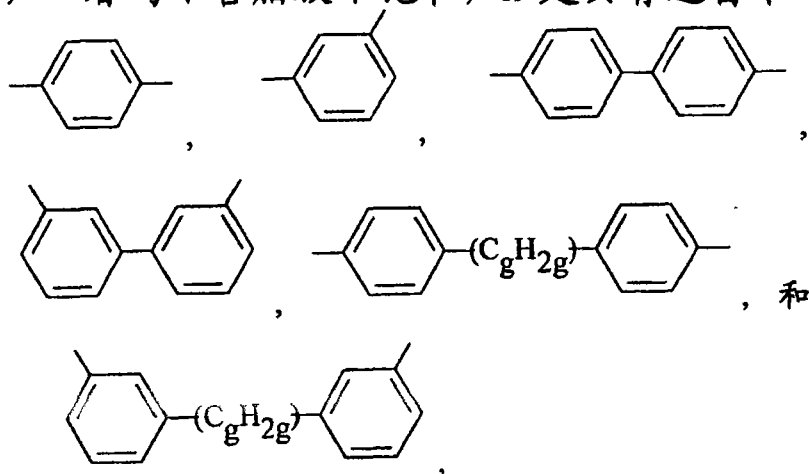
5. 权利要求 4 的聚硅氧烷组合物, 其中在组分 (A) 的有机基聚硅氧烷树脂内至少 65mol% 的 R^2 基是链烯基。

6. 权利要求 4 的聚硅氧烷组合物, 其中组分 (A) 的有机基聚硅氧烷树脂的数均分子量为 500-10,000。

7. 权利要求 4 的聚硅氧烷组合物, 其中组分 (B) 包括至少 50% (w/w) 的有机基氢聚硅氧烷树脂。

8. 权利要求 7 的聚硅氧烷组合物, 其中组分 (B) 是有机基氢聚硅氧烷树脂。

9. 权利要求 4 的聚硅氧烷组合物, 其中有机基硅化合物是通式为 $HR^1_2Si-R^4-SiR^1_2H$ 的有机基氢硅烷, 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或者 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^4 是具有选自下述通式的亚烷基:



其中 g 为 1-6。

10. 权利要求 4 的聚硅氧烷组合物, 进一步包括 (D) 反应性稀释剂, 其包括 (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基和在 25°C 下粘度为 $0.001-2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的有机基硅氧烷, 其中 (D) (i) 的粘度不大于聚硅氧烷组合物中组分 (A) 的粘度的 20%, 且该有机基硅氧烷的通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, 其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或者 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^2 是 R^1 或者链烯基, m 是 $0-0.8$, $n=0-1$, $p=0-0.25$, $q=0-0.2$, $m+n+p+q=1$, $m+n$ 不等于 0, 条件是当 $p+q=0$ 时, n 不等于 0, 和链烯基并不全部是端基, 和 (ii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子且在 25°C 下的粘度为

0.001-2Pa·s 的有机基氢硅氧烷，其中以 (D) (i) 内的每 mol 链烯基计，其用量足以在 (D) (ii) 内提供 0.5-3mol 与硅键合的氢原子，其中该有机基氢硅氧烷的通式为 $(HR^1_2SiO_{1/2})_s (R^1SiO_{3/2})_t (SiO_{4/2})_v$ ，其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和， s 为 0.25-0.8， t 为 0-0.5， v 为 0-0.3， $s+t+v=1$ ，和 $t+v$ 不等于 0。

有机基氢聚硅氧烷树脂和聚硅氧烷组合物

相关申请的交叉参考

[0001]本申请是PCT申请，它要求2004年11月19日提交、目前悬而未决的美国临时申请No. 60/629460；2005年1月27日提交、目前悬而未决的美国临时专利申请No. 60/647608；2005年2月11日提交、目前悬而未决的美国临时专利申请No. 60/652445；和2005年2月15日提交、目前悬而未决的美国临时专利申请No. 60/653032的优先权。美国临时专利申请No. 60/629460、60/647608、60/652445和60/653032在此通过参考引入。

发明领域

[0002]本发明涉及有机基氢聚硅氧烷树脂，和更特别地涉及含有具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基的有机基氢聚硅氧烷树脂。本发明还涉及含有该树脂的聚硅氧烷组合物和通过固化该组合物制备的固化的有机硅树脂。

发明背景

[0003]聚硅氧烷因其独特的性能结合，其中包括高的热稳定性、良好的耐湿性、优良的挠性、高的离子纯度、低的 α 粒子发射和对各种基底良好的粘合性，因此可用于各种应用。例如，聚硅氧烷广泛用于机动车、电子、建筑、器具和航空工业。

[0004]含有机基聚硅氧烷树脂、有机基氢硅氧烷和氢化硅烷化催化剂的聚硅氧烷组合物是本领域已知的。有机基聚硅氧烷树脂典型地是含有T和/或Q硅氧烷单元结合M和/或D单元的共聚物。然而，这种组合物固化形成具有相对低的断裂韧度的聚硅氧烷产品，从而使得它们对于一些应用，例如纤维增强的复合材料、层间电介质和耐磨涂层来说是不令人满意的。

[0005]文献中报道了改进固化的有机硅树脂断裂韧度的各种方

法。例如，Katsoulis 等人的美国专利 No. 5747608 公开了橡胶改性的硬质有机硅树脂，它包括有机基聚硅氧烷树脂和硅橡胶的共聚反应产物。'608 专利尤其公开了可加成固化的有机硅树脂组合物。

[0006]Katsoulis 等人的美国专利 No. 6310146 公开了可氢化硅烷化反应固化的组合物，它包括倍半硅氧烷共聚物、甲硅烷基封端的烃和氢化硅烷化反应催化剂。'146 专利还教导了固化的倍半硅氧烷树脂具有改进的强度和韧度且没有显著损失模量。

[0007]Zhu 的美国专利 No. 6509423 公开了一种有机硅树脂组合物，它包括 (A) 100 重量份每一分子平均含有大于两个链烯基且具有小于 1.5mol% 与硅键合的羟基的有机基聚硅氧烷树脂，(B) 用量足以固化该组合物的有机基氢硅烷，(C) 有效量的无机填料，和 (D) 催化量的氢化硅烷化催化剂。'423 专利教导了聚硅氧烷组合物固化形成热膨胀系数低且断裂韧度优异的聚硅氧烷产品。

[0008]Li 等人的美国专利 No. 6689859 公开了一种可氢化硅烷化反应固化的组合物，它包括 a) 倍半硅氧烷聚合物，(b) 硅烷和/或硅氧烷交联化合物的混合物，和 c) 氢化硅烷化反应催化剂。'859 专利教导，该可固化的组合物固化形成断裂韧度和强度高且没有损失弹性模量的固化的树脂。

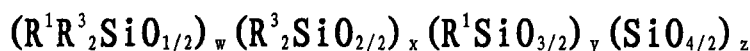
[0009]Li 等人的美国专利 No. 6646039 公开了一种可氢化硅烷化反应固化的组合物，它包括 a) 倍半硅氧烷聚合物，b) 交联化合物，c) 氢化硅烷化反应催化剂，和 d) 具有在其上形成的表面涂层的胶态二氧化硅。'039 专利教导，该可固化组合物固化形成断裂韧度和强度高且没有损失弹性模量和玻璃化转变温度的固化的树脂。

[0010]尽管前述参考文献公开了固化形成断裂韧度高的聚硅氧烷产品的聚硅氧烷组合物，但该组合物对于要求较高粘度和较低流动性的一些应用例如模塑和封装来说是不令人满意的。

[0011]因此，需要一种具有较高粘度的可氢化硅烷化加成固化的聚硅氧烷组合物，它固化形成具有优异断裂韧度的聚硅氧烷产品。

发明概述

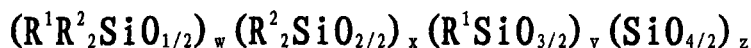
[0012]本发明涉及具有下述通式的有机基氢聚硅氧烷树脂：



其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和， R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基， w 是 $0-0.8$ ， x 是 $0-0.6$ ， y 是 $0-0.99$ ， z 是 $0-0.35$ ， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$ ， $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$ ，和至少 $50mol\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基烷基。

[0013]本发明还涉及聚硅氧烷组合物，它包括：

(A) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷树脂，其中该树脂的通式为：



其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和， R^2 是 R^1 或者链烯基， w 是 $0-0.8$ ， x 是 $0-0.6$ ， y 是 $0-0.99$ ， z 是 $0-0.35$ ， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$ ， $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$ ，和至少 $50mol\%$ 的 R^2 基是链烯基；

(B) 用量足以固化该组合物的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物，其中该有机基硅化合物包括至少 $0.5\%(w/w)$ 通式为 $(R^1R^3_2SiO_{1/2})_w (R^3_2SiO_{2/2})_x (R^1SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$ 的有机基氢聚硅氧烷树脂，其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和， R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基， w 是 $0-0.8$ ， x 是 $0-0.6$ ， y 是 $0-0.99$ ， z 是 $0-0.35$ ， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$ ， $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$ ，和至少 $50mol\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基烷基；和

(C) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0014]本发明进一步涉及通过固化前述聚硅氧烷组合物制备的固化的有机硅树脂。

[0015]本发明的聚硅氧烷组合物具有许多优点，其中包括低的VOC(挥发性有机化合物)含量和可调节的固化。此外，取决于特定应用的要求，该聚硅氧烷组合物的粘度可在宽范围内变化。重要的是，与

含有非树脂的有机基硅氢化物而不是本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂的类似组合物相比，该聚硅氧烷组合物典型地具有更高的粘度。

[0016]本发明的聚硅氧烷组合物对于许多应用来说不要求有机溶剂，因此具有非常低的VOC含量。于是，该聚硅氧烷组合物避免了与溶剂基组合物有关的健康、安全和环境危害。另外，与溶剂基聚硅氧烷组合物相比，本发明的无溶剂组合物在固化过程中典型地经历更少的收缩。

[0017]此外，当聚硅氧烷组合物中的有机基硅化合物组分(B)包括100% (w/w)有机基氢聚硅氧烷树脂时，该组合物具有尤其低的挥发性。结果，在组合物内与硅键合的氢原子与链烯基之比在储存和施加到基底上的过程中保持稳定。

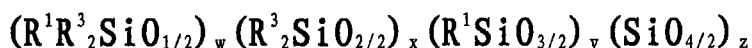
[0018]另外，本发明的聚硅氧烷组合物在从室温到适当升高的温度之间的温度下快速地固化且没有形成可检测的副产物，结果产生具有高的断裂韧度的固化的有机硅树脂。事实上，可通过调节催化剂和/或任选的抑制剂的浓度来方便地调节聚硅氧烷组合物的固化速度。

[0019]本发明的聚硅氧烷组合物尤其在电子领域中具有许多用途。例如，可使用该聚硅氧烷组合物将小片固定到印刷电路板上，封装电子器件，填充散热片和电子器件之间的间隙，将散热片固定到电子器件上，或者在电力变压器或者转化器中封装绕丝。特别地，该聚硅氧烷组合物可用于将电子组件粘结到挠性或硬质基底上。

发明详述

[0020]此处所使用的术语“不含脂族不饱和的烃基”是指不含脂族碳-碳双键或者碳-碳三键的烃基。此外，术语“mol%R³基是有机基甲硅烷基烷基”定义为在有机基氢聚硅氧烷树脂内与硅键合的有机基甲硅烷基烷基的摩尔数与R³基的摩尔总数之比乘以100。此外，术语“mol%R²基是链烯基”定义为在有机基聚硅氧烷树脂内与硅键合的链烯基的摩尔数与R²基的摩尔总数之比乘以100。

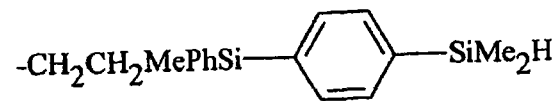
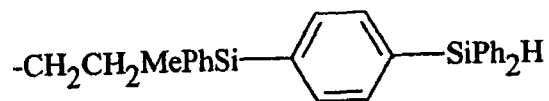
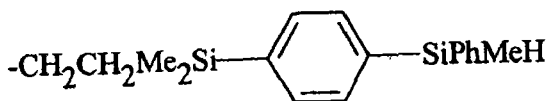
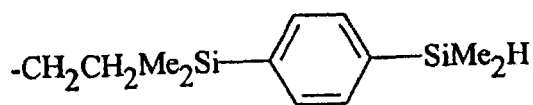
[0021]本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂具有下述通式：

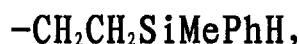
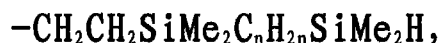


其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基, w 是 $0-0.8$, x 是 $0-0.6$, y 是 $0-0.99$, z 是 $0-0.35$, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 是 $0.2-0.99$, $w+x/(w+x+y+z)$ 是 $0.01-0.8$, 和至少 $50\text{mol}\%$ 的 R^3 基是有机基甲硅烷基烷基。

[0022] R^1 表示的烷基和卤素取代的烷基不含脂族不饱和, 且典型地具有 $1-10$ 个碳原子, 或者 $1-6$ 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基和卤素取代的烷基可具有支化或未支化的结构。 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。 R^1 表示的卤素取代的烷基的实例包括但不限于: $3,3,3$ -三氟丙基、 3 -氟丙基、氟苯基、二氟苯基、 $2,2,2$ -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。

[0023] R^3 表示的有机基甲硅烷基烷基的实例包括但不限于具有下述通式的基团:





$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiPh}(\text{OSiMePhH})_2$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和下标 n 的数值为 2-10。

[0024]在有机基氢聚硅氧烷树脂的通式中, 下标 w、x、y 和 z 是摩尔分数。下标 w 的数值典型地为 0-0.8, 或者 0.02-0.75, 或者 0.05-0.3; 下标 x 的数值典型地为 0-0.6, 或者 0-0.45, 或者 0-0.25; 下标 y 的数值典型地为 0-0.99, 或者 0.25-0.8, 或者 0.5-0.8; 下标 z 的数值典型地为 0-0.35, 或者 0-0.25, 或者 0-0.15。此外, $y+z/(w+x+y+z)$ 之比典型地为 0.2-0.99, 或者 0.5-0.95, 或者 0.65-0.9。此外, $w+x/(w+x+y+z)$ 之比典型地为 0.01-0.80, 或者 0.05-0.5, 或者 0.1-0.35。

[0025]典型地, 在有机基氢聚硅氧烷树脂内, 至少 50mol%, 或者至少 65mol%, 或者至少 80mol% R^3 基是有机基甲硅烷基烷基。

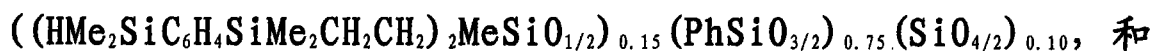
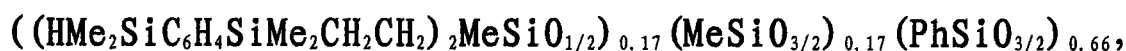
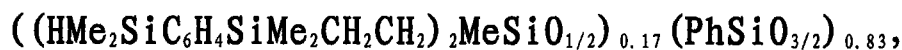
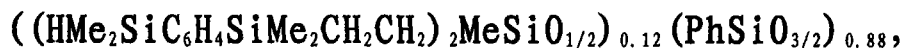
[0026]有机基氢聚硅氧烷树脂的数均分子量 (M_n) 典型地为 500-50,000, 或者 500-10,000, 或者 1,000-3,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用小角激光散射检测仪, 来测定分子量。

[0027]有机基氢聚硅氧烷树脂典型地含有小于 10% (w/w), 或者小于 5% (w/w), 或者小于 2% (w/w) 的与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 来测定。

[0028]有机基氢聚硅氧烷树脂含有 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元 (即, T 单元) 和/或 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元 (即, Q 单元) 结合 $\text{R}^1\text{R}^3_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元 (即, M 单元) 和/或 $\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元 (即, D 单元), 其中 R^1 和 R^3 如以上定义和例举。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。

[0029]有机基氢聚硅氧烷树脂的实例包括但不限于具有下述通式的树脂：



$\left((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2} \right)_{0.08} \left((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2) \text{Me}_2\text{SiO}_{1/2} \right)_{0.06} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$ ，其中 Me 是甲基，Ph 是苯基，C₆H₄ 表示对亚苯基，和在括号以外的数字下标表示摩尔分数。此外，在前述通式中，未规定单元的序列。

[0030]可通过在 (c) 氢化硅烷化催化剂和任选地 (d) 有机溶剂存在下，使 (a) 通式为 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w (\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y (\text{SiO}_{4/2})_z$ 的有机基聚硅氧烷树脂与 (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 1000 的有机基硅化合物反应，来制备有机基氢聚硅氧烷树脂，其中 R¹ 是 C₁ - C₁₀ 烷基或者 C₁ - C₁₀ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和，R² 是 R¹ 或者链烯基，w 是 0-0.8，x 是 0-0.6，y 是 0-0.99，z 是 0-0.35，w+x+y+z=1，y+z/(w+x+y+z) 是 0.2-0.99，w+x/(w+x+y+z) 是 0.01-0.8，和至少 50mol% 的 R² 基是链烯基，和在 (b) 内与硅键合的氢原子与 (a) 内链烯基的摩尔比为 1.5-5。

[0031]有机基聚硅氧烷树脂 (a) 的通式为 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w (\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y (\text{SiO}_{4/2})_z$ ，其中 R¹、w、x、y 和 z 如以上对于本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂的定义和例举，和 R² 是 R¹ 或者链烯基。

[0032]R² 表示的链烯基可以相同或不同，它典型地具有 2 - 约 10 个碳原子，或者 2 - 6 个碳原子，且例举但不限于乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基和辛烯基。

[0033]典型地，在有机基聚硅氧烷树脂 (a) 内至少 50mol%，或者至少 65mol%，或者至少 80mol% 的 R² 基是链烯基。

[0034]有机基聚硅氧烷树脂 (a) 的数均分子量 (M_n) 典型地为

500-50,000, 或者 500-10,000, 或者 1,000-3,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用小角激光散射检测仪, 来测定分子量。

[0035] 有机基聚硅氧烷 (a) 在 25 °C 下的粘度典型地为 0.01-100,000 Pa·s, 或者 0.1-10,000 Pa·s, 或者 1-100 Pa·s。

[0036] 有机基聚硅氧烷树脂 (a) 典型地含有小于 10% (w/w), 或者小于 5% (w/w), 或者小于 2% (w/w) 的与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 来测定。

[0037] 有机基聚硅氧烷树脂 (a) 含有 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元 (即, T 单元) 和/或 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元 (即, Q 单元) 结合 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 单元 (即, M 单元) 和/或 $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ 单元 (即, D 单元), 其中 R^1 和 R^2 如以上定义和例举的一样。例如, 有机基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。

[0038] 适合于用作有机基聚硅氧烷树脂 (a) 的有机基聚硅氧烷树脂的实例包括但不限于具有下述通式的树脂: $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$, 和 $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基, 和在括号以外的数字下标表示摩尔分数。

[0039] 制备有机基聚硅氧烷树脂的方法是本领域公知的; 许多这些树脂可商购。典型地通过在有机溶剂例如甲苯内共水解氯代硅烷前体的合适混合物, 来制备有机基聚硅氧烷树脂。例如, 通过在甲苯内共水解通式为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}$ 的化合物和通式为 R^1SiCl_3 的化合物, 来制备基本上由 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元组成的有机基聚硅氧烷树脂, 其中 R^1 和 R^2 如以上定义和例举。分离含水盐酸和硅氧烷的水解物, 并用水洗涤水解物, 除去残留的酸, 并在温和的缩合催化剂存在下加热, 来“增稠”树脂到所要求的粘度。视需要, 可进一步在有机溶剂内用缩合催化剂处理树脂, 以降低与硅键合的羟基的含量。或者, 可将含有除了氯以外, 例如 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$

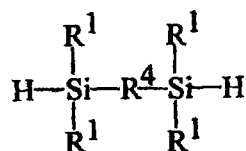
和 $-\text{SCH}_3$ 的可水解基团的硅烷用作在共水解反应中的起始材料。树脂产品的性能取决于硅烷的类型、硅烷的摩尔比、缩合度和工艺条件。

[0040]有机基硅化合物(b)是每一分子平均具有2-4个与硅键合的氢原子的至少一种有机基硅化合物。或者,该有机基硅化合物每一分子平均具有2-3个与硅键合的氢原子。该有机基硅化合物的分子量典型地小于1,000,或者小于750,或者小于500。在有机基硅化合物内的与硅键合的有机基团选自烷基和卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和,正如以上在有机基氢聚硅氧烷树脂的通式内对于 R^1 所描述和例举。

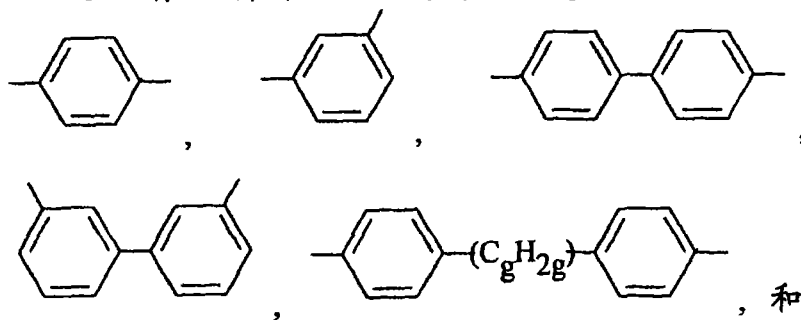
[0041]有机基硅化合物(b)可以是有机基氢硅烷或者有机基氢硅氧烷。有机基氢硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。类似地,有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机基硅化合物的结构可以是直链、支链或环状结构。环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子,或者3-10个硅原子,或者3-4个硅原子。在聚硅烷和聚硅氧烷中,与硅键合的氢原子可以位于末端、侧链,或者同时在末端和侧链这两个位置处。

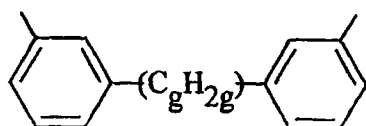
[0042]有机基氢硅烷的实例包括但不限于:二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对二甲基甲硅烷基)苯基]醚、1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷、1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯和1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅烷。

[0043]有机基氢硅烷也可以是具有下述通式的有机基氢硅烷:



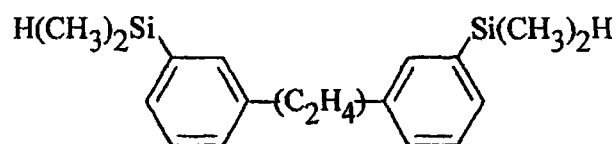
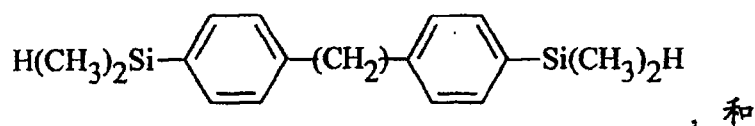
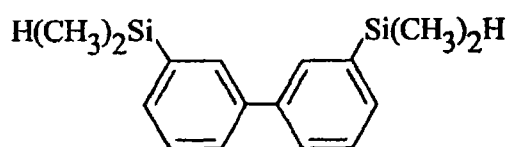
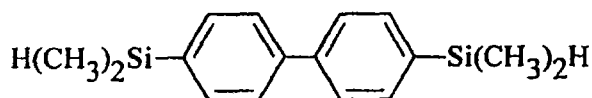
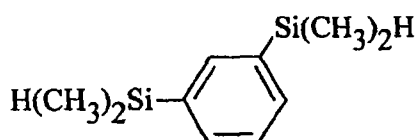
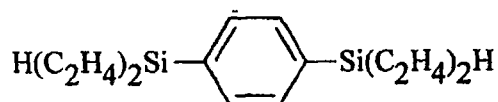
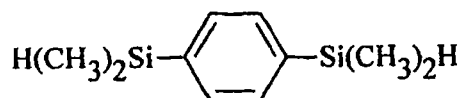
其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或者 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和, R^4 是具有选自下述通式的亚烷基:





其中 g 为 1-6。R¹ 表示的烃基和卤素取代的烃基如以上对于本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂定义和例举。

[0044] 有机基氢硅烷的实例包括但不限于具有下述通式的化合物：



[0045] 制备有机基氢硅烷的方法，例如格氏试剂与烷基或芳基卤化物的反应，是本领域公知的。例如，可通过在醚中用镁处理通式为 R¹X₂ 的芳基二卤化物，产生相应的格氏试剂，然后用通式为 HR¹₂SiCl 的氯代硅烷处理格氏试剂，来制备通式为 HR¹₂Si-R¹-SiR¹₂H 的有机基氢

硅烷，其中 R^1 和 R^4 如以上定义和例举。

[0046] 有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基二硅氧烷、苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷和 1, 3, 5-三甲基环三硅氧烷。

[0047] 制备有机基氢硅氧烷的方法，例如水解和缩合有机基卤代硅烷，是本领域公知的。

[0048] 有机基聚硅氧烷 (b) 可以是单一的有机基硅化合物或者包括两种或更多种不同的有机基硅化合物(其中各自如上所定义)的混合物。例如，有机基硅化合物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，或者有机基氢硅烷和有机基氢硅氧烷的混合物。

[0049] 氢化硅烷化催化剂 (c) 可以是包括铂族金属(即，铂、铑、钌、钯、铱和锇)或者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高的活性，铂族金属优选是铂。

[0050] 氢化硅烷化催化剂包括在 Willing 在美国专利 No. 3419593 中公开的氯铂酸和一些含乙烯基的有机基硅氧烷的络合物，在此通过参考将其引入。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。

[0051] 在本发明方法的一个实施方案中，氢化硅烷化催化剂是含有在其表面上具有铂族金属的固体载体的负载型催化剂。可方便地例如通过过滤反应混合物，来分离负载型催化剂与有机基氢聚硅氧烷产物。负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。

[0052] 有机溶剂 (d) 是至少一种有机溶剂。该有机溶剂可以在本发明方法的条件下不与有机基聚硅氧烷 (a)、有机基硅化合物 (b) 或有机基氢聚硅氧烷反应，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双极性非质子有机溶剂。

[0053] 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(d)可以是单一的有机溶剂或者含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，其中各有机溶剂如上所定义。

[0054]可在适合于氢化硅烷化反应的任何标准反应器内进行反应。合适的反应器包括玻璃和特氟隆内衬的玻璃反应器。优选地，反应器配有搅动(例如搅拌)设备。此外，优选地，在惰性氛围，例如氮气或氩气中，在不存在湿气下，进行反应。

[0055]可按照任何顺序结合有机基聚硅氧烷、有机硅化合物、氢化硅烷化催化剂、和任选地有机溶剂。典型地，在引入氢化硅烷化催化剂(c)之前，结合有机基聚硅氧烷(a)、有机硅化合物(b)和任选地有机溶剂(d)。

[0056]反应典型地在0-150℃的温度下或者在室温(~23℃)-115℃下进行。当温度小于0℃时，反应速度典型地非常缓慢。

[0057]反应时间取决于数个因素，例如有机基聚硅氧烷树脂和有机硅化合物的结构，以及温度。在从室温到150℃的温度下，反应时间典型地为1-24小时。可通过常规实验，使用在以下的实施例部分中列出的方法，确定最佳的反应时间。

[0058]在有机硅化合物(b)内与硅键合的氢原子与在有机基聚硅氧烷树脂(a)内的链烯基的摩尔比典型地为1.5-5，或者1.75-3，或者2-2.5。

[0059]氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以催化有机基聚硅氧烷树脂(a)与有机硅化合物(b)之间的加成反应。典型地，基于有机基聚硅氧烷树脂(a)和有机硅化合物(b)的组合重量，氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以提供0.1-1000ppm铂族金属，或者1-500ppm铂族金属，或者5-150ppm铂族金属。低于0.1ppm的铂族金属时，反应速度非常缓慢。使用高于1000ppm的铂族金属将导致反应速度没有明显的增加，

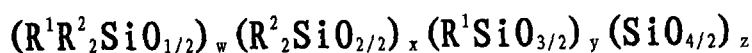
因此是不经济的。

[0060]基于反应混合物的总重量，有机溶剂(d)的浓度典型地为0-99%(w/w)，或者30-80%(w/w)，或者45-60%(w/w)。

[0061]如下所述，可在没有分离或者纯化的情况下，在聚硅氧烷组合物中使用有机基氢聚硅氧烷树脂，或者可通过常规的蒸发方法，分离该树脂与大多数溶剂。例如，可以在减压下加热反应混合物。此外，当制备有机基氢聚硅氧烷树脂所使用的氢化硅烷化催化剂是以上所述的负载型催化剂时，可容易地通过过滤反应混合物，来分离该树脂与氢化硅烷化催化剂。然而，当有机基氢聚硅氧烷树脂没有与制备该树脂所使用的氢化硅烷化催化剂分离时，该催化剂可用作聚硅氧烷组合物中的组分(C)。

[0062]本发明的聚硅氧烷组合物包括：

(A)每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷树脂，其中该树脂的通式为：



其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和， R^2 是 R^1 或者链烯基， w 是 0-0.8， x 是 0-0.6， y 是 0-0.99， z 是 0-0.35， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 是 0.2-0.99， $w+x/(w+x+y+z)$ 是 0.01-0.8，和至少 50mol% 的 R^2 基是链烯基；

(B)用量足以固化该组合物的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物，其中该有机基硅化合物包括至少 0.5% 通式为 $(R^1R^3SiO_{1/2})_w (R^3SiO_{2/2})_x (R^1SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$ 的有机基氢聚硅氧烷树脂，其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和， R^3 是 R^1 或者具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基， w 是 0-0.8， x 是 0-0.6， y 是 0-0.99， z 是 0-0.35， $w+x+y+z=1$ ， $y+z/(w+x+y+z)$ 是 0.2-0.99， $w+x/(w+x+y+z)$ 是 0.01-0.8，和至少 50mol% 的 R^3 基是有机基甲硅烷基烷基；和

(C)催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0063]组分(A)是至少一种有机基聚硅氧烷树脂，其中该树脂如以

上在本发明的有机基氢聚硅氧烷的制备方法中对于有机基聚硅氧烷树脂(a)所述和例举。组分(A)可与以下所述制备组分(B)的有机基氢聚硅氧烷树脂所使用的有机基聚硅氧烷树脂相同或者是不同的树脂。

[0064]组分(A)可以是单一的有机基聚硅氧烷树脂或者含至少一种下述性能不同的两种或更多种不同的有机基聚硅氧烷树脂的混合物：结构、粘度、平均分子量、硅氧烷单元和序列。

[0065]组分(B)是用量足以固化该组合物的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的至少一种有机基硅化合物，其中该有机基硅化合物包括至少 0.5% (w/w) 以上所述和所例举的本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂。

[0066]基于组分(B)的总重量，组分(B)典型地包括至少 0.5% (w/w)，或者至少 50% (w/w)，或者至少 75% (w/w) 的以上所述和所例举的本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂。在聚硅氧烷组合物的一个实施方案中，组分(B)是本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂(即，组分(B)包括 100% (w/w) 的有机基氢聚硅氧烷树脂)。

[0067]有机基硅化合物每一分子平均含有至少两个与硅键合的氢原子，或者每一分子平均含有至少 3 个与硅键合的氢原子。通常要理解，当在组分(A)内每一分子的链烯基的平均数和组分(B)内每一分子的与硅键合的氢原子的平均数之和大于 4 时，发生交联。

[0068]除了本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂以外的有机基硅化合物典型地为有机基氢硅烷和有机基氢硅氧烷。有机基氢硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。类似地，有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机基硅化合物的结构可以是直链、支链或环状结构。环硅氧烷典型地具有 3-12 个硅原子，或者 3-10 个硅原子，或者 3-4 个硅原子。在聚硅烷和聚硅氧烷中，与硅键合的氢原子可位于末端、侧链或者同时位于末端和侧链这两个位置上。

[0069]有机基氢硅烷的实例包括但不限于二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对二甲基甲硅烷基)苯基]醚、1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷、1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯、1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅烷、聚(甲

基亚甲硅烷基)亚苯基和聚(甲基亚甲硅烷基)亚甲基。有机基氢硅烷也可具有通式： $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^4-\text{SiR}^1_2\text{H}$ ，其中 R^1 和 R^4 如在制备本发明的有机基氢聚硅氧烷的方法中对于有机基硅化合物 (b) 所描述和例举。

[0070] 有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基二硅氧烷、苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷、1, 3, 5-三甲基环三硅氧烷、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷)、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷)、二甲基氢甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷)，和基本上由 $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的树脂，其中 Me 是甲基。

[0071] 组分 (B) 可以是单一的有机基硅化合物或者含两种或更多种不同的有机基硅化合物的混合物，其中各有机基硅化合物如上所述。例如，组分 (B) 可以是单一的本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂，两种这样树脂的混合物，或者有机基氢聚硅氧烷树脂和有机基氢硅烷和/或有机基氢硅氧烷的混合物。

[0072] 组分 (B) 的浓度足以固化(交联)该组合物。组分 (B) 的确切量取决于所需的固化程度，其通常随着组分 (B) 内与硅键合的氢原子的摩尔数与组分 (A) 内链烯基的摩尔数之比而增加。以组分 (A) 内的每 mol 链烯基计，组分 (B) 的浓度足以提供 0.5-2mol 与硅键合的氢原子，或者 0.8-1.8mol 与硅键合的氢原子，或者 1.0-1.2mol 与硅键合的氢原子。

[0073] 制备含有与硅键合的氢原子的有机基硅化合物的方法是本领域公知的。例如，可通过使格氏试剂与烷基或芳基卤化物反应，制备有机基氢聚硅烷。制备有机基氢聚硅氧烷的方法，例如水解和缩合有机基卤代硅烷，是本领域公知的。

[0074] 组分 (C) 是促进组分 (A) 与组分 (B) 加成反应的至少一种氢化硅烷化催化剂。氢化硅烷化催化剂可以是任何公知的氢化硅烷化催化剂，所述催化剂包括铂族金属，含铂族金属的化合物，或者微胶囊化的含铂族金属的催化剂。铂族金属包括铂、铑、钌、钇、铱和钕。基于其在氢化硅烷化反应中高的活性，铂族金属优选是铂。

[0075] 优选的氢化硅烷化催化剂包括 Willing 在美国专利 No. 3419593 中公开的氯铂酸和一些含乙烯基的有机基硅氧烷的络合物, 在此通过参考将其引入。优选的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。

[0076] 氢化硅烷化催化剂也可以是微胶囊化的含有铂族金属的催化剂, 包括包胶在热塑性树脂内的铂族金属。含有微胶囊化的氢化硅烷化催化剂的组合物在环境条件下稳定长的时间段, 典型地为数月或者更长, 但在高于热塑性树脂的熔点或软化点的温度下相对快速地固化。微胶囊化的氢化硅烷化催化剂及其制备方法是本领域公知的, 例举在美国专利 No. 4766176 和在其内引证的参考文献以及美国专利 No. 5017654 中。

[0077] 组分 (C) 可以是单一的氢化硅烷化催化剂或者含至少一种性能 (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。

[0078] 组分 (C) 的浓度足以催化组分 (A) 与组分 (B) 的加成反应。典型地, 基于组分 (A) 和 (B) 的结合重量, 组分 (C) 的浓度足以提供 0.1-1000ppm 的铂族金属, 优选 1-500ppm 的铂族金属, 和更优选 5-150ppm 的铂族金属。低于 0.1ppm 的铂族金属时, 固化速度非常缓慢。使用高于 1000ppm 的铂族金属将导致固化速度没有明显的增加, 因此是不经济的。

[0079] 聚硅氧烷组合物可包括额外的成分, 条件是该成分没有妨碍组合物固化形成以上所述的具有高的断裂韧度的有机硅树脂。额外的成分的实例包括但不限于: 氢化硅烷化催化剂抑制剂, 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膦; 粘合促进剂, 例如在美国专利 Nos. 4087585 和 5194649 中公开的粘合促进剂; 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; 有机溶剂; 和反应性稀释剂。

[0080] 例如, 聚硅氧烷组合物可含有 (D) 反应性稀释剂, 所述反应

性稀释剂包括 (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基和在 25℃ 下粘度为 0.001 - 2Pa·s 的有机基硅氧烷, 其中组分 (D) (i) 的粘度不大于聚硅氧烷组合物中组分 (A) 的粘度的 20%, 且该有机基硅氧烷的通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_m(R^2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, 其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^2 是 R^1 或者链烯基, m 是 0-0.8, $n=0-1$, $p=0-0.25$, $q=0-0.2$, $m+n+p+q=1$, $m+n$ 不等于 0, 条件是当 $p+q=0$ 时, n 不等于 0, 和链烯基并不全部是端基, 和 (ii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子且在 25℃ 下的粘度为 0.001-2Pa·s 的有机基氢硅氧烷, 其中以每 mol (D) (i) 内的链烯基计, 其用量足以在 (D) (ii) 内提供 0.5-3mol 与硅键合的氢原子, 其中该有机基氢硅氧烷的通式为 $(HR^1SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$, 其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, s 为 0.25-0.8, t 为 0-0.5, v 为 0-0.3, $s+t+v=1$, 和 $t+v$ 不等于 0.

[0081] 组分 (D) (i) 是每一分子平均具有至少两个链烯基且在 25℃ 下的粘度为 0.001-2Pa·s 的至少一种有机基硅氧烷, 其中 (D) (i) 的粘度不大于聚硅氧烷组合物中组分 (A) 的粘度的 20%, 且有机基硅氧烷的通式为 $(R^1R^2SiO_{1/2})_m(R^2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, 其中 R^1 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或者 $C_1 - C_{10}$ 卤素取代的烷基, 二者均不含脂族不饱和, R^2 是 R^1 或者链烯基, m 是 0-0.8, $n=0-1$, $p=0-0.25$, $q=0-0.2$, $m+n+p+q=1$, 和 $m+n$ 不等于 0, 条件是当 $p+q=0$ 时, n 不等于 0, 和链烯基并不全部是端基 (即, 在有机基硅氧烷内并非所有的链烯基在 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 单元内)。此外, 有机基硅氧烷 (D) (i) 可具有直链、支链或环状结构。例如, 当在有机基硅氧烷 (D) (i) 通式内的下标 m 、 p 和 q 各自等于 0 时, 该有机基硅氧烷是有机基环硅氧烷。

[0082] 有机基硅氧烷 (D) (i) 的粘度在 25℃ 下典型地不大于 20%, 或者不大于 10%, 或者不大于 1% 组分 (A) 的粘度。例如, 在 25℃ 下有机基硅氧烷 (D) (i) 的粘度典型地为 0.001-2Pa·s, 或者 0.001-0.1Pa·s, 或者 0.001-0.05Pa·s。

[0083] 适合于用作有机基硅氧烷 (D) (i) 的有机基硅氧烷的实例包

括但不限于具有下述通式的有机基硅氧烷： $(\text{ViMeSiO})_3$ 、 $(\text{ViMeSiO})_4$ 、 $(\text{ViMeSiO})_5$ 、 $(\text{ViMeSiO})_6$ 、 $(\text{ViPhSiO})_3$ 、 $(\text{ViPhSiO})_4$ 、 $(\text{ViPhSiO})_5$ 、 $(\text{ViPhSiO})_6$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{ViMeSiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{ViMeSiO})_n\text{SiMe}_3$ 和 $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_4\text{Si}$ ，其中 Me 是甲基，Ph 是苯基，Vi 是乙烯基，和下标 n 的数值使得有机基硅氧烷在 25℃ 下的粘度为 0.001-2Pa·s。

[0084] 组分 (D) (i) 可以是单一的有机基硅氧烷或含两种或更多种不同的有机基硅氧烷的混合物，其中各有机基硅氧烷如上所述。制备链烯基官能的有机基硅氧烷的方法是本领域公知的。

[0085] 组分 (D) (ii) 是每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子且在 25℃ 下的粘度为 0.001-2Pa·s 的至少一种有机基氢硅氧烷，其用量足以提供相对于在 (D) (i) 内的链烯基的摩尔数为 0.5-3mol 的在 (D) (ii) 内与硅键合的氢原子，其中有机基氢硅氧烷的通式为 $(\text{HR}^1_2\text{SiO}_{1/2})_s(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_t(\text{SiO}_{4/2})_v$ ，其中 R^1 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基或者 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 卤素取代的烷基，二者均不含脂族不饱和，s 为 0.25-0.8，t 为 0-0.5，v 为 0-0.3， $s+t+v=1$ ，和 $t+v$ 不等于 0。

[0086] 有机基氢硅氧烷 (D) (ii) 在 25℃ 下的粘度典型地为 0.001-2Pa·s，或者 0.001-0.1Pa·s，或者 0.001-0.05Pa·s。

[0087] 适合于用作有机基氢硅氧烷 (D) (ii) 的有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于具有下述通式的有机基氢硅氧烷： $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 和 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ ，其中 Me 是甲基，和 Ph 是苯基。

[0088] 组分 (D) (ii) 可以是单一的有机基氢硅氧烷或者含两种或更多种不同的有机基氢硅氧烷的混合物，其中各有机基氢硅氧烷如上所述。制备有机基氢硅氧烷的方法是本领域公知的。

[0089] 以组分 (D) (i) 内的每 mol 链烯基计，组分 (D) (ii) 的浓度足以提供 0.5-3mol 与硅键合的氢原子，或者 0.6-2mol 与硅键合的氢原子，或者 0.9-1.5mol 与硅键合的氢原子。

[0090] 基于组分 (A) 和 (B) 的结合重量，在聚硅氧烷组合物内反应性稀释剂 (D) (组分 (D) (i) 和 (D) (ii) 的结合) 的浓度典型地为 0-

90% (w/w), 或者 0 - 50% (w/w), 或者 0 - 20% (w/w), 或者 0 - 10% (w/w)。

[0091] 聚硅氧烷组合物可以是在单一部分内含组分 (A) - (C) 的单部分组合物, 或者分两部分或更多部分含组分 (A) - (C) 的多部分组合物。例如, 多部分聚硅氧烷组合物可包括含一部分组分 (A) 和所有组分 (C) 的第一部分, 和含有剩余部分组分 (A) 和所有组分 (B) 的第二部分。

[0092] 典型地通过在环境温度下, 在有或无有机溶剂的辅助下, 以所述的比例结合组分 (A) - (C) 和任何任选的成分, 来制备单部分聚硅氧烷组合物。尽管各种组分的添加顺序不是关键的, 但若立即使用聚硅氧烷组合物, 则优选在低于约 30°C 的温度下, 最后添加氢化硅烷化催化剂, 以防止组合物过早固化。此外, 可通过结合对于每一部分所述的特定组分来制备多部分聚硅氧烷组合物。

[0093] 可通过本领域已知的任何技术, 例如研磨、共混和搅拌, 以间歇或者连续的工艺实现混合。通过各组分的粘度和最终的聚硅氧烷组合物的粘度来确定特定的装置。

[0094] 可将聚硅氧烷组合物施加到宽泛的各种固体基底上, 其中包括但不限于: 金属, 例如铝、金、银、锡-铅、镍、铜和铁, 及其合金; 硅; 氟烃聚合物, 例如聚四氟乙烯和聚氟乙烯; 聚酰胺, 例如尼龙; 聚酰亚胺; 环氧化物; 聚酯; 聚碳酸酯; 聚苯醚; 陶瓷; 和玻璃。

[0095] 可通过固化前述聚硅氧烷组合物来制备本发明的固化的有机硅树脂。可在从约室温到约 250°C, 优选约室温到约 200°C, 和更优选约室温到约 150°C 的温度下固化聚硅氧烷组合物合适的时间段。例如, 聚硅氧烷组合物典型地在 150°C 下固化小于约 1 小时。

[0096] 本发明的聚硅氧烷组合物具有许多优点, 其中包括低的 VOC (挥发性有机化合物) 含量和可调节的固化。此外, 取决于特定应用的要求, 该聚硅氧烷组合物的粘度可在宽范围内变化。重要的是, 与含有非树脂的有机基硅氢化物而不是本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂的类似组合物相比, 该聚硅氧烷组合物典型地具有更高的粘度。

[0097] 本发明的聚硅氧烷组合物对于许多应用来说不要求有机溶

剂，因此具有非常低的 VOC 含量。于是，该聚硅氧烷组合物避免了与溶剂基组合物有关的健康、安全和环境危害。另外，与溶剂基聚硅氧烷组合物相比，本发明的无溶剂组合物在固化过程中典型地经历较少的收缩。

[0098]此外，当聚硅氧烷组合物中的有机基硅化合物组分(B)包括 100% (w/w) 有机基氢聚硅氧烷树脂时，该组合物具有尤其低的挥发性。结果，在组合物内与硅键合的氢原子与链烯基之比在储存和施加到基底上的过程中保持稳定。

[0099]另外，本发明的聚硅氧烷组合物在从室温到适当升高的温度之间的温度下快速地固化，没有形成可检测的副产物，结果产生具有高的断裂韧度的固化的有机硅树脂。事实上，可通过调节催化剂和/或任选的抑制剂的浓度来方便地调节聚硅氧烷组合物的固化速度。

[0100]本发明的聚硅氧烷组合物尤其在电子领域中具有许多用途。例如，可使用该聚硅氧烷组合物将小片固定到印刷电路板上，封装电子器件，填充散热片和电子器件之间的间隙，将散热片固定到电子器件上，或者在电力变压器或者转化器中封装绕丝。特别地，该聚硅氧烷组合物可用于将电子组件粘结到挠性或硬质基底上。

实施例

[0101]列出下述实施例，更好地阐述本发明的有机基氢聚硅氧烷树脂和聚硅氧烷组合物，但不应当被视为限制本发明，本发明的范围通过所附权利要求书描绘。除非另有说明，在实施例中报道的所有份和百分数以重量计。在实施例中使用下述方法和材料。

制备用于测量弯曲强度和弯曲模量的试样

[0102] 将聚硅氧烷组合物倾倒在大小为 $5.0 \times 5.0 \times 0.125$ in. ($12.7 \times 12.7 \times 0.318$ cm) 且由特氟隆棒和不锈钢板制造的矩形模具内(图 1)。在 50°C 真空烘箱内，在 50mm Hg (6666Pa) 的压力下加热填充的模具约 10 分钟以使组合物脱气。在冷却到室温下之后，将模具置于强制空气烘箱内并进行下述加热循环： 60°C 下 24 小时， 100°C 下 2 小时， 160°C 下 4 小时，和 200°C 下 2 小时。使模具冷却到

室温，并取出固化的聚硅氧烷样品。

[0103]用带锯将固化的聚硅氧烷样品切割成4个相同的试样，其中各自的大小为2.0×0.5×0.125in. (5.1×1.3×0.318cm)。按序使用砂目数为320、500、800、1200、2400和4000的砂纸，用手抛光试样。按序使用粒度为1、0.1和0.05微米的氧化铝的含水分散体，用手进一步抛光试样。在80℃下干燥抛光过的试样过夜并在室温下维持至少24小时，之后进行测试。

测量弯曲强度和弯曲模量

[0104]使用配有1000N测力仪的Instron 8562 Loadframe，测定聚硅氧烷试样的弯曲性能。在21℃下，使用在ASTM D 790-00中所述的三点负载体系，进行测量。

[0105]作出负载-偏移曲线，以测定试样的弯曲强度和弯曲模量。使用下述方程式计算弯曲强度：

$$\sigma_{FM} = 3PL / 2bd^2$$

其中：

σ_{FM} = 弯曲强度(在外表面的中点处的最大应力)，MPa，

P = 在负载-偏移曲线上的最大负载，N，

L = 承载间距，mm，

b = 测试的横梁 (beam) 的宽度，mm，和

d = 测试的横梁的深度，mm。

[0106]通过画出负载-偏移(应力-应变)曲线的最陡峭的起始直线部分的切线，确定聚硅氧烷试样的弯曲模量(也成为“弹性模量”)。切线的斜率被作为弯曲模量。

[0107]以MPa和GPa为单位表达的弯曲强度和弯曲模量的报道值分别代表在相同地制备的试样上进行的四次测量的平均值。

制备用于测量平面-应变断裂韧度和临界应变能释放速率的试样

[0108]将聚硅氧烷组合物倾倒在大小为5.0×5.0×0.125in. (12.7×12.7×0.318cm)且由特氟隆棒和不锈钢板制造的矩形模具内(图1)。在50℃真空烘箱内，在50mm Hg(6666Pa)的

压力下加热填充的模具约 10 分钟以使组合物脱气。在冷却到室温下之后，将模具置于强制空气烘箱内并进行下述加热循环：60℃下 24 小时，100℃下 2 小时，160℃下 4 小时，和 200℃下 2 小时。使模具冷却到室温，并取出固化的聚硅氧烷样品。

[0109]用带锯将固化的聚硅氧烷样品切割成 6 个相同的试样，其中各自的大小为 2.0×0.375×0.125in. (5.1×0.953×0.318cm)。按序使用砂目数为 320、500、800、1200、2400 和 4000 的砂纸，用手抛光试样。按序使用粒度为 1、0.1 和 0.05 微米的氧化铝的含水分散体，用手进一步抛光试样。在 80℃下干燥抛光过的试样过夜，然后在室温下维持至少 24 小时。

[0110]在样品内，在每一试样的中点处，通过机械切削，切割深度为 0.1in. (0.254cm) 的缺口。随后，通过在缺口内插入新的剃须刀片，并在刀片上轻轻地拍打，从而产生从缺口根部延伸到样品宽度约一半处的自然裂纹。图 2 示出了最终的试样的结构，其中 P 代表样品能维持的最大负载，a 代表裂纹长度，W 代表样品宽度为 0.375in. (0.953cm)，B 代表样品厚度为 0.157in. (0.399cm)，L1 代表承载间距为 1.5in. (3.81cm)，和 L2 代表样品长度为 2.0in. (5.08cm)。

平面-应变断裂韧度和临界应变能释放速率的测量

[0111]使用配有 1000N 测力仪的 Instron 8562 Loadframe，测定聚硅氧烷试样的平面-应变断裂韧度 K_{IC} 和临界应变能释放速率 G_{IC} 。在 21℃下，使用在 ASTM D 5045-99 中所述的三点弯曲体系，进行测量。试验的位移速度为 10mm/min。对于图 2 所示的几何形状和负载条件以及在承载间距与样品宽度之比 ($L1/W$) 为 4 来说，使用下述方程式计算断裂韧度：

$$K_{IC} = (P / (BW^{1/2})) f(x)$$

其中：

K_{IC} = 断裂韧度，MPa $m^{1/2}$ ，

P = 最大负载，kN，

B = 样品厚度，cm，

W =样品宽度, cm,

$$f(x) = 6x^{1/2} (1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)) / ((1+2x)(1-x)^{3/2}),$$

和

$x = a/W$, 其中 a 是裂纹长度, cm。

选择裂纹长度 a , 使得 $0.45 < a/W < 0.55$ 。

[0112] 使用下述方程式确定临界应变能释放速率:

$$G_{IC} = K_{IC}^2 / E(1 - \nu^2)$$

其中:

G_{IC} =临界应变能释放速率, N/m,

E =弯曲模量, GPa, 和

ν =泊松比, 其中认为它的数值为 0。

玻璃化转变和开始温度测量用试样的制备

[0113] 将聚硅氧烷组合物倾倒在大小为 $5.0 \times 5.0 \times 0.125$ in. ($12.7 \times 12.7 \times 0.318$ cm) 且由特氟隆棒和不锈钢板制造的矩形模具内(图 1)。在 50°C 真空烘箱内, 在 50 mm Hg (6666 Pa) 的压力下加热填充的模具约 10 分钟以使组合物脱气。在冷却到室温下之后, 将模具置于强制空气烘箱内并进行下述加热循环: 60°C 下 24 小时, 100°C 下 2 小时, 160°C 下 4 小时, 和 200°C 下 2 小时。使模具冷却到室温, 并取出固化的聚硅氧烷样品。

[0114] 用缓慢速度的金刚石锯, 将固化的聚硅氧烷样品切割成 6 个相同的试样, 其中各自的大小为 $1 \times 3 \times 20$ mm。

玻璃化转变温度和开始温度的测量

[0115] 使用 TA Instruments 2980 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA), 确定聚硅氧烷试样的 T_g 。将试样以张紧模式安放并在 -150°C 下平衡。在 1 Hz 的试验频率下, 以 $4^\circ\text{C}/\text{步}$ 的速度增加样品温度到 400°C 。使试样进行正弦式应变, 并作为输入应变和温度的函数测量拉伸力, 由其获得储能模量和损耗模量。计算损耗模量与储能模量之比 $\tan \delta$ 。样品的 T_g 被视为对应于在 $\tan \delta$ -温度曲线中 $\tan \delta$ 最大值的温度 ($^\circ\text{C}$)。或者, 玻璃化转变时的开始温度 T_0 被视为在储能模量

-温度曲线中储能模量开始下降时的温度。

粘度的测量

[0116]使用配有间隙宽度为 1mm 的 25mm 板的 Carri-Med CSL 500 平行板流变仪,测定实施例 6-8 的聚硅氧烷组合物的粘度。在控制的应力模式下,在 25℃ 的温度下操作流变仪。在 1s^{-1} 的剪切速度下测量以 Pa·s 为单位表达的粘度的报道值。使用配有热池和 SC4-31 转子的 Brookfield 旋转盘粘度计,测定实施例 5 和对比例的聚硅氧烷组合物的粘度。该仪器在 25℃ 的恒温 and 5rpm 的旋转速度下操作。

[0117]铂催化剂是在甲苯内含有 1000ppm 铂的氢化硅烷化催化剂。通过在较大摩尔过量的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷存在下,用三苯基膦处理 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂(0)络合物,以实现约 4:1 的三苯基膦与铂的摩尔比,从而制备催化剂。

实施例 1

[0118]这一实施例说明在实施例 4-8 和对比例 1 中所使用的有机基聚硅氧烷树脂的制备。在配有 Dean-Stark 分水器和温度计的三颈圆底烧瓶内结合三甲氧基苯基硅烷(200g)、四甲基二乙氧基二硅氧烷(38.7g)、去离子水(65.5g)、甲苯(256g)和三氟甲磺酸(1.7g)。在 60-65℃ 下加热该混合物 2 小时。然后加热该混合物至回流,并使用 Dean-Stark 分水器除去水和甲醇。当混合物的温度达到 80℃ 且水和甲醇的除去完全时,冷却该混合物到小于 50℃。添加碳酸钙(3.3g)和水(约 1g)到该混合物中。在室温下搅拌该混合物 2 小时,然后添加氢氧化钾(0.17g)到该混合物中。然后加热该混合物至回流,并使用 Dean-Stark 分水器除去水。当反应温度达到 120℃ 并完全除去水时,冷却混合物到低于 40℃。添加氯代二甲基乙氧基硅烷(0.37g)到该混合物中,并在室温下继续混合 1 小时。过滤该混合物,得到通式为 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 的有机基聚硅氧烷树脂在甲苯内的溶液。该树脂的重均分子量为约 1700,数均分子量为约 1440,且含有约 1mol% 与硅键合的羟基。

[0119]调节溶液的体积,产生含有 79.5wt% 在甲苯内的有机基聚

硅氧烷树脂的溶液。通过测量在 150℃烘箱中干燥溶液样品 (2.0g) 1.5 小时之后的重量损失来测定溶液中的树脂浓度。

实施例 2

[0120] 这一实施例描述了 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯的制备。在配有机械搅拌器、冷凝器、两个滴液漏斗和温度计的 5 升三颈烧瓶内在氮气下结合镁 (84g) 和四氢呋喃 (406g)。将 1,2-二溴乙烷 (10g) 加入到该混合物中, 并加热烧瓶的内容物到 50 - 60℃。将四氢呋喃 (THF, 200ml) 和 1,2-二溴苯 (270g) 在 THF (526g) 内的溶液按序加入到该混合物中, 其中后者以逐滴的方式添加。在约 20 分钟之后, 中断加热, 并在约 1.5 小时的时间段内添加其余 1,2-二溴苯, 其添加速度使得维持温和的回流。在添加过程中, 周期性添加 THF, 以维持反应温度低于约 65℃。在添加 1,2-二溴苯完成之后, 添加 THF (500ml) 到该烧瓶中, 并在 65℃下加热混合物 5 小时。中断加热, 并在氮气下, 在室温下搅拌该反应混合物过夜。

[0121] 添加 THF (500ml) 到该混合物中, 并将烧瓶置于冰水浴中。插入干冰冷凝器到水冷凝器的顶部内, 并逐滴添加氯代二甲基硅烷 (440g) 到该混合物中, 其添加速度使得维持回流。在添加完成之后, 从冰水浴中取出烧瓶, 并在 60℃下加热混合物过夜。冷却该混合物到室温, 并按序用甲苯 (1000ml) 和饱和含水 NH_4Cl (1500ml) 处理。将烧瓶的内容物转移到分液漏斗中, 并用几部分水洗涤, 直到获得基本上透明的有机层。除去有机层, 在硫酸镁上干燥, 并通过蒸馏浓缩, 直到残余物的温度达到 150℃。通过真空蒸馏纯化浓缩的粗产物。在 125 - 159℃下, 在 12mmHg (1600Pa) 的压力下, 收集馏分, 得到无色液体形式的对双(二甲基甲硅烷基)苯 (140g)。通过 GC-MS、FT-IR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 鉴别产物。

实施例 3

[0122] 这一实施例说明了在实施例 4-8 中所使用的有机基氢聚硅氧烷树脂的制备。在配有搅拌器、温度计、冷凝器、加热套、温度控制器和滴液漏斗的 5 升三颈圆底烧瓶中结合 1,4-双(二甲基甲硅烷

基)苯(510g)、625g 甲苯和 12.5g 铂含量为 5%(w/w)的在碳上的铂(Pt/C)。加热该混合物到 80℃,并在剧烈搅拌下,在 2.5 小时的时间段内,向该混合物中逐滴添加 1573g 实施例 1 的有机基聚硅氧烷树脂溶液。在添加完成之后,在 80℃下加热该混合物另外 2 小时。允许混合物冷却到 40℃,然后过滤,以除去 Pt/C 催化剂。向滤液中添加 0.12g 20% 三苯基膦在甲苯内的溶液。过滤的溶液的 ^{29}Si NMR 表明来自乙烯基官能的有机基聚硅氧烷树脂中的乙烯基和来自 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯中的一半与硅键合的氢原子被消耗。通过测量在 150℃烘箱内干燥溶液的样品(2.0g)2 小时之后的重量损失测定的溶液中固体含量为 66.3%(w/w)。

实施例 4

[0123]如下所述制备实施例 5-8 和对比例 1 的聚硅氧烷组合物中的 A 部分和 B 部分:通过在 1 升圆底烧瓶内结合实施例 3 的有机基氢聚硅氧烷树脂溶液(1000g)和 697.5g 实施例 1 的有机基聚硅氧烷树脂溶液,然后在 80℃下在 5mmHg (667Pa)的真空下加热该混合物 2 小时,以除去大多数甲苯,从而制备 A 部分。通过 ^{29}Si NMR 确定的在混合物内与硅键合的氢原子与乙烯基的摩尔比为 0.93-1。

[0124]通过在 3 升圆底烧瓶内结合实施例 1 的有机基聚硅氧烷树脂溶液(1000g)和 222g 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯,然后在 80℃下在 5mmHg (667Pa)的真空下加热该混合物 2 小时,以除去大多数甲苯,从而制备 B 部分。添加额外的 1,4-双(二甲基甲硅烷基)苯到该混合物中,以实现通过 ^{29}Si NMR 确定的与硅键合的氢原子与乙烯基的摩尔比为 1.1:1。

实施例 5

[0125]在 60℃下彻底共混实施例 4 中的 A 部分(50g)和 150g B 部分。用以上所述的铂催化剂处理混合物,实现 5ppm 的铂浓度,然后使之冷却到室温。组合物的粘度为 8.1Pa·s。表 1 中示出了固化的有机硅树脂的机械和热性能。

实施例 6

[0126]在 60℃下彻底共混实施例 4 中的 A 部分(100g)和 100g B 部分。用以上所述的铂催化剂处理混合物,实现 5ppm 的铂浓度,然后使之冷却到室温。组合物的粘度为 54.8Pa·s。表 1 中示出了固化的有机硅树脂的机械和热性能。

实施例 7

[0127]在 60℃下彻底共混实施例 4 中的 A 部分(150g)和 50g B 部分。用以上所述的铂催化剂处理混合物,实现 5ppm 的铂浓度,然后使之冷却到室温。组合物的粘度为 576.2Pa·s。表 1 中示出了固化的有机硅树脂的机械和热性能。

实施例 8

[0128]在室温下,用以上所述的铂催化剂处理实施例 4 的 A 部分(200g),以实现 5ppm 的铂浓度。组合物的粘度为 3200Pa·s。表 1 中示出了固化的有机硅树脂的机械和热性能。

对比例 1

[0129]在室温下,用以上所述的铂催化剂处理实施例 4 的 B 部分(200g),以实现 5ppm 的铂浓度。组合物的粘度为 1.8Pa·s。表 1 中示出了固化的有机硅树脂的机械和热性能。

表 1

实施例	弯曲模量(Gpa)	弯曲强度(MPa)	K_{IC} (MPam ^{1/2})	G_{IC} (N/m)	T_g (°C)	T_0 (°C)
5	1.40 ± 0.07	48.45 ± 0.80	0.93 ± 0.05	619 ± 69	-	-
6	1.39 ± 0.03	45.52 ± 0.30	1.14 ± 0.05	929 ± 85	88.1	57.0
7	1.37 ± 0.04	45.93 ± 1.30	1.15 ± 0.02	958 ± 34	-	-
8	1.38 ± 0.01	46.70 ± 0.70	1.19 ± 0.06	1027 ± 101	86.2	56.1
对比例 1	1.47 ± 0.05	50.50 ± 1.40	0.92 ± 0.02	573 ± 30	92.8	64.4

-表示没有测量的数值, K_{IC} 是平面 - 应变断裂韧度, G_{IC} 是临界应变能释放速率, T_g 是玻璃化转变温度, 和 T_0 是开始温度。

图1

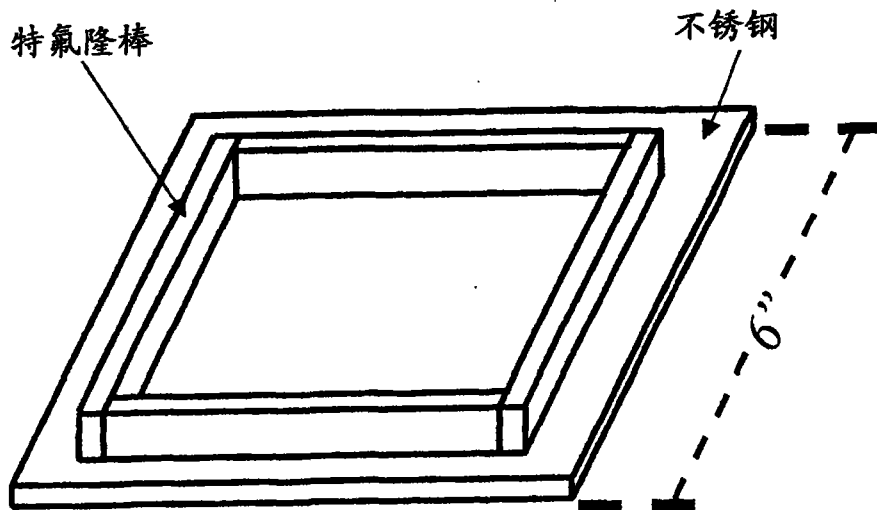


图 2

