(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103298887 A
(43)申请公布日 2013.09.11

(21)申请号 201280005205.8
(22)申请日 2012.01.10
(30)优先权数据
61/436,214 2011.01.26 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.07.12
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2012/020699 2012.01.10
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/102852 EN 2012.08.02
(71)申请人 道康宁公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 德瑞布·埃都·巴瓦格尔
凯利·梅辛 伊丽莎白·伍德
(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
代理人 牟静芳 郑霞
(51)Int.Cl.
C08L 83/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

高温稳定的导热材料

(57)摘要

本文公开了导热材料的组合物、制备方法和用途，所述导热材料包含可通过硅氢加成而固化的有机硅组合物、导热填料和酞菁。所述新型组合物在固化后甚至在保持在高温下较长时间时，仍保持着其所需的柔韧性。

CN 103298887 A

1. 一种组合物，其包含：

(A) 有机烷基聚硅氧烷，所述有机烷基聚硅氧烷平均在一个分子中具有至少 0.1 个硅键合的烯基；

(B) 聚有机硅氧烷，所述聚有机硅氧烷平均在一个分子中具有至少 2 个硅键合的氢原子；

(C) 硅氢加成反应催化剂，所述硅氢加成反应催化剂的量足以引发所述组合物 (A) 和 (B) 的固化；

(D) 导热填料；以及

(E) 添加剂，所述添加剂选自不含金属和含金属的酞菁化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述添加剂是含金属的酞菁化合物。

3. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中所述金属是铜。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物，其中所述含铜的酞菁化合物是 29H,31H- 酞菁根 (2-)-N29,N30,N31,N32 铜。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述导热填料选自氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属颗粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌，以及它们的组合。

6. 一种通过固化权利要求 1 至 5 中任一项所述的组合物而制备的固化有机硅。

7. 一种包含根据权利要求 6 所述的固化有机硅的热界面材料。

8. 根据权利要求 7 所述的热界面材料，其中所述材料包括涂布有所述固化有机硅的载体。

9. 根据权利要求 8 所述的热界面材料，其中所述热界面材料散发热。

10. 一种增加导热有机聚硅氧烷组合物的稳定性的方法，所述方法包括将酞菁化合物添加到所述可固化有机聚硅氧烷组合物的步骤。

11. 一种将热从第一组分传导至第二组分的方法，其中所述第一组分具有高于所述第二组分的温度，并且使根据权利要求 7 所述的热界面材料与所述第一组分和所述第二组分接触。

12. 一种将热从第一组分散发出去的方法，其中使根据权利要求 9 所述的热界面材料与所述第一组分接触。

高温稳定的导热材料

背景技术

[0001] 交叉引用

[0002] 根据美国法典第 35 篇第 119(e) 节的规定，本申请要求提交于 2011 年 1 月 26 日的美国临时专利申请序列号 61/436214 的权益。美国临时专利申请序列号 61/436214 据此以引用方式并入本文。

[0003] 导热凝胶和密封剂是柔软且适形的高传导材料，用于将热从发热电子元件转移出去。重要的是这些材料的物理特性(例如硬度和柔韧性)在电子元件的使用寿命期间得以保留，从而保护电子装置并保持与导热基底的良好接触。然而，经常发现，在长时间暴露于 90 至 150℃范围内温度的情况下，导热凝胶或密封剂的硬度可能显著增大，并且所述凝胶或密封剂的有效性下降(因为它们开始无法与所述电子元件保持紧密接触)。导热凝胶和密封剂在通常为有机硅氧烷弹性体的基质中具有高填量的导热填料。虽然有机硅氧烷弹性体基质在 90 至 150℃范围内的温度下是稳定的，但是据信由于存在填料(以及来自该填料的大量表面区域)，随着时间推移，会出现可能导致硬度增大的许多副反应。

[0004] 因此，对于在长时间暴露于高温后仍保持柔软和适形的导热凝胶和密封剂，存在尚未满足的需求。

[0005] 酞菁化合物和这些化合物的金属衍生物已被用作有机硅树脂和有机硅氧烷组合物中的染料，其随后要么通过使用有机过氧化物并加热、要么通过使羟基封端的聚二有机硅氧烷与烷基硅酸盐或有机氢硅氧烷发生反应而固化形成弹性体。公开酞菁化合物的该用法的参考文献包括美国专利 No. 3,364,161、英国专利 No. 1,470,465，以及日本专利公布 No. 1/279,981 和 No. 62/223,788。

[0006] 在存在热和电离辐射的情况下，使用士林蓝、三联苯、酞菁或金属酞菁赋予指定类型的有机硅弹性体抗降解性在英国专利 No. 893,399 中提出。在存在作为催化剂的羧酸或胺的金属盐的情况下，使用有机过氧化物、硫或烷基硅盐酸使所述弹性体固化。美国专利 No. 2,723,964 教导了使用多环苯型化合物(例如铜酞菁和靛蓝染料)来提高使用有机过氧化物固化的有机硅弹性体的热稳定性。

[0007] 如 U. S. 5,153,244 中所教导，将酞菁添加至有机硅弹性体以提高固化的有机硅弹性体的压缩形变值是已知的。

发明内容

[0008] 发明者发现，掺入基于酞菁根的染料对防止导热聚硅氧烷材料在之前记录的高温下随时间推移而出现硬度增加有巨大的有利影响。

[0009] 本发明的一个方面是包含以下组分的组合物：(A) 有机烷基聚硅氧烷，其平均在一个分子中具有至少 0.1 个硅键合的烯基；(B) 有机聚硅氧烷，其平均在一个分子中具有至少 2 个硅键合的氢原子；(C) 硅氢加成反应催化剂，其量足以引发组合物 (A) 和 (B) 的固化；(D) 导热填料；以及 (E) 添加剂，其选自不含金属和含金属的酞菁化合物。

[0010] 在一些实施例中，所述添加剂是含金属的酞菁化合物。具体地讲，所述金属是铜。

更具体地讲，所述含铜的酞菁化合物是 29H,31H- 酞菁根 (2-)-N29,N30,N31,N32 铜。

[0011] 在一些实施例中，本发明的组合物的导热填料选自氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属颗粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌以及它们的组合。

[0012] 本发明的另一方面是通过固化之前段落中所述的组合物而制备的固化有机硅。本发明的又一方面是增加导热聚有机硅氧烷组合物的稳定性的方法，其包括将酞菁化合物添加至可固化聚有机硅氧烷组合物的步骤。本发明还提供了将热从第一组分传导至第二组分的方法，其中将包含通过固化上述含酞菁化合物的组合物而获得的有机硅材料的组合物与所述第一组分和所述第二组分接触。

附图说明

[0013] 图 1 示出，导热聚有机硅氧烷组合物的硬度以温度依赖的方式随时间推移而增大。

[0014] 图 2 示出，添加酞菁化合物阻止了硬度增大。

具体实施方式

[0015] 1. 可固化聚有机硅氧烷组合物。本发明提供了一种可通过硅氢加成而固化的聚有机硅氧烷组合物，所述组合物包含酞菁化合物以形成导热的有机硅组合物，所述有机硅组合物甚至在长时间暴露于高温后仍保持其柔韧性。所述组合物包含 :(A) 有机烷基聚硅氧烷，其平均在一个分子中具有至少 0.1 个硅键合的烯基基团 ;(B) 有机聚硅氧烷，其平均在一个分子中具有至少 2 个硅键合的氢原子 ;(C) 硅氢加成反应催化剂，其量足以引发组合物 (A) 和 (B) 的固化 ;(D) 导热填料 ;以及 (E) 稳定添加剂，其选自不含金属和含金属的酞菁化合物。所述组合物可任选地包含额外组分，这些组分将另外的功能赋予所述组合物和所述组合物的固化材料。

[0016] 固化后的导热有机聚硅氧烷材料具有在高温下随时间推移而硬化的趋势。稳定添加剂延迟或防止该硬度增大的进程。本发明提供了可用作稳定添加剂的酞菁化合物。

[0017] 组分 (A)- 基体聚合物

[0018] 构成组分 (A) 的有机烷基聚硅氧烷聚合物在一个分子中平均包含至少 2 个硅键合的烯基基团。所述有机烷基聚硅氧烷可以具有线型分子结构，或在一定程度上的分枝线型或枝状体分子结构。其可以是单一聚合物、共聚物或者两种或更多种聚合物的混合物的形式。

[0019] 组分 (A) 的硅键合的烯基基团的例子为乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、或庚烯基基团，其中优选的是乙烯基、烯丙基或己烯基基团。一个分子中可存在不止一种烯基。组分 (A) 中的脂肪族不饱和有机基团可位于末端位置、侧链位置或末端位置和侧链位置二者兼有。

[0020] 组分 (A) 中的剩余硅键合的有机基团可以是不含脂肪族不饱和基团的单价有机基团。这些单价有机基团可以具有至少一个和多达 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、16、18 和 20 个碳原子，其例如但不限于烷基基团例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基和十八烷基 ;环烷基基团例如环戊基和环己基 ;芳香族 (芳基) 基团例如苯

基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基；以及 3,3,3,- 三氟丙基或类似的卤代烷基基团。在某些实施例中，所述有机基团为甲基或苯基基团。

[0021] 端基可以是如之前段落中所述的烷基或芳基基团，以及烷氧基基团（例子为甲氧基、乙氧基、或丙氧基基团）或羟基基团。

[0022] 组分 (A) 的某些示例性分子可以通过下式来描述：

[0023] 式 (I)：$R^1_2R^2SiO(R^1_2SiO)_d(R^1R^2SiO)_eSiR^1_2R^2$，

[0024] 式 (II)：$R^1_3SiO(R^1_2SiO)_f(R^1R^2SiO)_gSiR^1_3$，或者

[0025] 它们的组合。

[0026] 在式 (I) 和 (II) 中，每个 R^1 独立地为不含脂肪族不饱和基团的单价有机基团，而每个 R^2 独立地为脂肪族不饱和有机基团。下标 d 的平均值为至少 0.1，通常为至少 0.5，更通常为至少 0.8，并最通常为至少 2，或者下标 d 可具有在 0.1 至 2000 范围内的值。下标 e 可以是 0 或正数。或者，下标 e 可以具有在 0 至 2000 范围内的平均值。下标 f 可以是 0 或正数。或者，下标 f 可以具有在 0 至 2000 范围内的平均值。下标 g 的平均值为至少 0.1，通常为至少 0.5，更通常为至少 0.8，并最通常为至少 2。或者，下标 g 可以具有在 0.1 至 2000 范围内的平均值。适合为 R^1 的单价有机基团包括（但不限于）烷基，例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基；环烷基，例如环戊基和环己基；以及芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基。每个 R^2 独立地为脂肪族不饱和单价有机基团，其例子为烯基基团，诸如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或庚烯基基团。

[0027] 用作组分 (A) 的示例性分子为：

[0028] 在两个分子末端均用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷；

[0029] 在两个分子末端均用甲基苯基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷；

[0030] 甲基苯基硅氧烷与在两个分子末端均用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0031] 甲基乙烯基硅氧烷与在两个分子末端均用三甲基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0032] 甲基乙烯基硅氧烷与在两个分子末端均用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0033] 在两个分子末端均用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的甲基 (3,3,3- 三氟丙基) 聚硅氧烷；

[0034] 甲基 (3,3,3- 三氟丙基) 硅氧烷与在两个分子末端均用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0035] 甲基乙烯基硅氧烷与在两个分子末端均用硅烷醇基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0036] 甲基乙烯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷与在两个分子末端均用硅烷醇基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；或者

[0037] 由下式代表的硅氧烷单元构成的有机硅氧烷共聚物：$(CH_3)_3SiO_{1/2}$、$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$、$CH_3SiO_{3/2}$ 和 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$。

[0038] 组分 (A) 可以是一种单一基体聚合物或包含两种或更多种基体聚合物的组合，所述两种或更多种基体聚合物在以下性质中至少有一项不同：结构、粘度、平均分子量、硅氧

烷单元和序列。

[0039] 适于用作组分 (A) 的聚有机烷基硅氧烷流体的制备方法，例如，对应有机卤代硅烷的水解和缩合或环状聚二有机硅氧烷的平衡，是本领域已知的。

[0040] 除了上述聚二有机硅氧烷，组分 (A) 还可以包含树脂，例如基本上由 $R^x SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成的 MQ 树脂，基本上由 $R^x SiO_{3/2}$ 单元和 $R^x{}_2SiO_{2/2}$ 单元组成的 TD 树脂，基本上由 $R^x SiO$ 单元和 $R^x SiO_{3/2}$ 单元组成的 MT 树脂，基本上由 $R^x SiO_{1/2}$ 单元、$R^x SiO_{3/2}$ 单元和 $R^x{}_2SiO_{2/2}$ 单元组成的 MTD 树脂，或者它们的组合。R^x 表示任何单价有机基团，例如但不限于单价烃基和单价卤代烃基。单价烃基(包括但不限于)烷基，例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基；环烷基，例如环己基；烯基，例如乙烯基、丙烯基、丁烯基和己烯基；炔基，例如乙炔基、丙炔基和丁炔基；以及芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基。

[0041] 组分 (B) - 交联剂

[0042] 组分 (B) 包括硅烷或有机聚硅氧烷(所述有机聚硅氧烷平均在一个分子中具有至少 2 个硅键合的氢原子)，其与组分 (A) 的烷基发生硅氢加成反应，因此出现交联并使组分 (A) 固化。组分 (B) 可具有线型、分枝、部分分枝的线型、环状、枝状体或树脂分子结构。组分 (B) 中硅键合的氢原子可以位于末端位置、侧链位置或末端位置和侧链位置二者兼有。

[0043] 组分 (B) 相对于组分 (A) 的量应当是足以使组分 (B) 中 SiH 基团与组分 (A) 中脂肪族不饱和有机基团的摩尔比(通常指 SiH:Vi 比率)在 10:1 至 0.1:1 的范围内，具体取决于所需的所述组合物的固化产物的性质。在某些实施例中，SiH:Vi 比率在 3:1 的范围内，而在其他实施例中，该比率为约 2:1 或约 0.3:1；优选地为 1.5:1 至 0.5:1。

[0044] 组分 (B) 的除硅键合的氢原子之外的硅键合的基团可以由不包含不饱和脂族键的单价烃基表示，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基或类似的烷基基团；环戊基、环己基或类似的环烷基基团；苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基基团；苄基、苯乙基或类似的芳烷基基团；或 3,3,3- 三氟丙基、3- 氯丙基或类似的卤代烷基基团。优选的是烷基和芳基基团，尤其是甲基和苯基基团。

[0045] 组分 (B) 可包含硅氧烷单元，其包括但不限于 $HR^3{}_2SiO_{1/2}$、$R^3{}_3SiO_{1/2}$、$HR^3SiO_{2/2}$、$R^3{}_2SiO_{2/2}$、$R^3SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 单元。在前述式中，每个 R^3 独立地选自不含脂肪族不饱和基团的单价有机基团。

[0046] 组分 (B) 可包括下式的化合物

[0047] (III) $R^3{}_3SiO(R^3{}_2SiO)_h(R^3HSiO)_iSiR^3{}_3$，

[0048] (IV) $R^3{}_2HSiO(R^3{}_2SiO)_j(R^3HSiO)_kSiR^3{}_2H$，

[0049] 或者它们的组合。

[0050] 在上式 (III) 和 (IV) 中，下标 h 具有在 0 至 2000 范围内的平均值，下标 i 具有在 2 至 2000 范围内的平均值，下标 j 具有在 0 至 2000 范围内的平均值，并且下标 k 具有在 0 至 2000 范围内的平均值。每个 R^3 独立地为单价有机基团。合适的单价有机基团包括烷基，例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基和十八烷基；环烷基，例如环戊基和环己基；烯基，例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基；炔基，例如乙炔基、丙炔基和丁炔基；以及芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基。

[0051] 可用作组分 (B) 的示例性分子为：

[0052] 在两个分子末端均用三甲基硅氧基基团封端的甲基氢聚硅氧烷；

[0053] 甲基氢硅氧烷与在两个分子末端均用三甲基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0054] 在两个分子末端均用二甲基氢硅氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷；

[0055] 在两个分子末端均用二甲基氢硅氧基基团封端的甲基氢聚硅氧烷；

[0056] 甲基氢硅氧烷与在两个分子末端均用二甲基氢硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；

[0057] 环状甲基氢聚硅氧烷；

[0058] 由下式表示的硅氧烷单元构成的有机硅氧烷：$(CH_3)_3SiO_{1/2}$、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$和$SiO_{4/2}$；四（二甲基氢硅氧基）硅烷或甲基-三（二甲基氢硅氧基）硅烷。

[0059] 组分 (B) 可以是两种或更多种有机氢聚硅氧烷的组合，所述两种或更多种有机氢聚硅氧烷在下述性质中至少有一项是不同的：结构、平均分子量、粘度、硅氧烷单元和序列。组分 (B) 可包括硅烷。具有相对低聚合度（如，DP 在 3 至 50 范围内）的二甲基氢硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷通常被称为扩链剂，而组分 (B) 的一部分可以是扩链剂。

[0060] 适于用作组分 (B) 的线型、分枝和环状有机氢聚硅氧烷的制备方法（例如有机卤代硅烷的水解和缩合）是本领域熟知的。适于用作组分 (B) 的有机氢聚硅氧烷树脂的制备方法也是熟知的，其在美国专利 5,310,843、4,370,358 和 4,707,531 中进行了示例。

[0061] 组分 (C) - 硅氢加成催化剂

[0062] 组分 (C) 是加速硅氢加成反应的催化剂。合适的硅氢加成催化剂是本领域已知的，并且可商购获得。组分 (C) 可以包含选自铂、铑、钌、钯、锇或铱金属的铂系金属，或它们的有机金属化合物，或它们的组合。

[0063] 组分 (C) 的用量使得按重量单位计，铂系金属在组分 (A) 和组分 (B) 总重量的每一份中的含量范围为 0.01 至 1,000ppm、或者 0.1 至 500ppm、或者 1 至 500ppm、或者 2 至 200，或者 5 至 150ppm。

[0064] 组分 (C) 的例子为细小铂金属粉末、铂黑、二氯化铂、四氯化铂；氯铂酸、醇改性的氯铂酸、氯铂酸六水合物；以及所述化合物的复合物，例如烯烃的铂复合物、羰基的铂复合物、烯基硅氧烷（如 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷）的铂复合物、低分子量有机聚硅氧烷（例如 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷）的铂复合物、氯铂酸与_-二酮的复合物、氯铂酸与烯烃的复合物以及氯铂酸与 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的复合物。

[0065] 组分 (C) 还可以是铑化合物，例如下式表示的那些：$RhX_3[(R^4)_2S]_3$；$(R^5{}_3P)_2Rh(CO)X$、$(R^5{}_3P)_2Rh(CO)H$、$Rh_2X_2Y_4$、$H_fRh_g(En)_hCl_i$或$Rh[O(CO)R]_{3-j}(OH)_j$（其中 X 指氢原子、氯原子、溴原子或碘原子；Y 指甲基基团、乙基基团或类似的烷基基团，CO、C_8H_{14} 或 $0.5C_8H_{12}$；R^4 指甲基、乙基、丙基或类似的烷基基团，环庚基、环己基或类似的环烷基基团，或苯基、二甲苯基或类似的芳基基团；R^5 指甲基、乙基或类似的烷基基团，苯基、甲苯基“二甲苯基或类似的芳基基团，甲氧基、乙氧基或类似的烷氧基基团；“En”指乙烯、丙烯、丁烯、己烯或类似的烯烃；“f”是 0 或 1；“g”是 1 或 2；“h”是 1 至 4 的整数；“i”是 2、3 或 4；并且“j”是 0 或 1）。更具体地讲，铑化合物是 $RhCl(Ph_3P)_3$、$RhCl_3[S(C_4H_9)_2]_3$、$[Rh(O_2CCH_3)_2]_2$、$Rh(O\ CCH_3)_3$、$Rh_2(C_8H_{15}O_2)_4$、$Rh(C_5H_7O_2)_3$、$Rh(C_5H_7O_2)(CO)_2$ 和 $Rh(CO)[Ph_3P](C_5H_7O_2)$。

[0066] 组分 (C) 还可以是下式表示的铱系催化剂：$Ir(OOCCH_3)_3$、$Ir(C_5H_7O_2)_3$、$[Ir(Z)(En)_2]_2$ 或 $[Ir(Z)(Dien)]_2$（其中“Z”指氯原子、溴原子、碘原子，或甲氧基基团、乙氧基基团

或类似的烷氧基基团；“En”指乙烯、丙烯、丁烯、己烯或类似的烯烃；并且“Dien”指环辛二烯四（三苯基））。组分 (C) 还可以是钯，以及钯黑和三苯基膦的混合物。

[0067] 这些复合物可以在树脂基质或核壳型结构中被微囊化，或可以与热塑性有机树脂粉末混合并嵌入其中，所述热塑性有机树脂粉末由甲基丙烯酸甲酯树脂、碳酸盐树脂、聚苯乙烯树脂、有机硅树脂或类似的树脂构成。

[0068] 组分 (D) - 导热填料

[0069] 组分 (D) 是导热填料。组分 (D) 可以兼具导热和导电性。或者，组分 (D) 可以是导热且电绝缘的。导热填料是本领域已知的，参见例如美国专利 6,169,142(第 4 列第 7-33 行)。组分 (D) 可以包含金属填料、无机填料、可熔填料或它们的组合。

[0070] 组分 (D) 在所述组合物中的量取决于各种因素，包括所述组合物所选择的有机硅固化机制以及组分 (D) 所选择的导热填料。然而，按组合物的体积计，组分 (D) 的量可以在 30% 至 97%、或者 50% 至 95% 的范围内。

[0071] 金属填料包括金属粒子以及在所述粒子的表面上具有多层的金属粒子。这些层可以是(例如)位于所述粒子的表面上的金属氮化物层或金属氧化物层。合适的金属填料的例子为选自以下的金属的粒子：铝、铜、金、镍、锡、银以及它们的组合，或者铝。合适的金属填料的另外的例子为在其表面上具有多层的上面列出的金属的粒子，所述多层选自氮化铝、氧化铝、氧化铜、氧化镍、氧化银以及它们的组合。例如，金属填料可包括在其表面上具有氧化铝层的铝粒子。

[0072] 无机填料的例子为缟玛瑙；三水合铝、金属氧化物例如氧化铝、氧化铍、氧化镁和氧化锌；氮化物例如氮化铝和氮化硼；碳化物例如碳化硅和碳化钨；以及它们的组合。钛酸钡、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁以及它们的组合。

[0073] 可熔填料可包括铋、镓、铟、锡或它们的合金。可熔填料还可任选地包括银、金、镉、铜、铅、锑、锌或它们的组合。合适的可熔填料的例子包括镓、铟-铋-锡合金、锡-铟-锌合金、锡-铟-银合金、锡-银-铋合金、锡-铋-铜-银合金、锡-银-铜-锑合金、锡-银-铜合金、锡-银合金、锡-银-铜-锌合金以及它们的组合。可熔填料可具有在 50℃至 250℃范围内或者 150℃至 225℃范围内的熔点。可熔填料可以是共晶合金、非共晶合金或纯金属。可熔填料可商购获得。

[0074] 导热填料粒子的形状没有特别限制，然而，圆形或球形粒子可防止在组合物中具有高填量的导热填料时粘度增至不期望的水平。导热填料的平均粒度将取决于各种因素，包括组分 (D) 所选择的导热填料的类型和添加至可固化组合物的准确量，以及所述组合物的固化产物将在其中使用的装置的粘结层厚度。在某些特定例子中，导热填料可具有在 0.1 微米至 80 微米、或者 0.1 微米至 50 微米、或者 0.1 微米至 10 微米范围内的平均粒度。

[0075] 组分 (D) 可以是单一导热填料或下述性质中至少有一项不同的两种或更多种导热填料的组合，所述性质例如为粒子形状、平均粒度、粒度分布和填料类型。在一些实施例中，可以使用金属填料和无机填料的组合，例如铝填料和氧化铝填料的组合；铝填料和氧化锌填料的组合；或者铝填料、氧化铝填料和氧化锌填料的组合。在其他实施例中，可能期望的是将具有较大平均粒度的第一传导填料与具有较小平均粒度的第二传导填料以符合最紧密堆积理论分布曲线的比例合并。一个例子是将两种具有不同平均粒度的氧化铝制剂合并。在其他实施例中，可使用具有不同粒度的不同导热填料材料，例如，具有较大平均粒度

的氧化铝与具有较小平均粒度的氧化锌的组合。或者，可能期望的是使用金属填料的组合，所述金属填料例如为具有较大平均粒度的第一铝填料和具有较小平均粒度的第二铝填料。使用具有较大平均粒度的第一填料和具有比第一填料小的平均粒度的第二填料可提高堆积效率、可降低粘度，并可提高热传递。

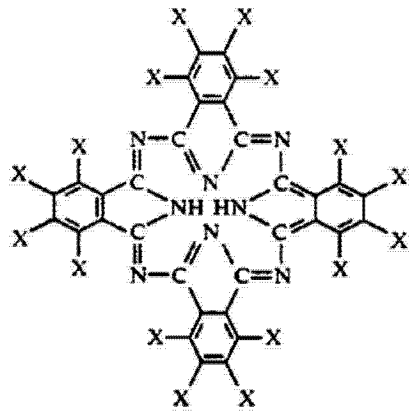
[0076] 导热填料可商购获得。例如，金属填料可购自美国纽约州尤蒂卡的美国铟泰科技公司 (Indium Corporation of America(Utica,N.Y.,U.S.A.))；美国罗得岛州普罗维登斯的阿尔科尼公司 (Arconium(Providence,R.I.,U.S.A.))；以及美国罗得岛州克兰顿斯的 AIM 焊料公司 (AIM Solder(Cranston,R.I.,U.S.A.))。铝填料可从例如美国伊利诺伊州内珀维尔的美国东洋有限公司 (Toyal America,Inc.(Naperville,Illinois,U.S.A.)) 以及美国加利福尼亚州斯托克顿的 Valimet 有限公司 (Valimet Inc.(Stockton,California,U.S.A.)) 商购获得。银填料可从美国马萨诸塞州阿特尔伯勒的美泰乐科技美国公司 (Metalor Technologies U.S.A.Corp.(Attleboro,Massachusetts,U.S.A.)) 商购获得。氧化锌，例如具有商标KADOX®和XX®的氧化锌，可从美国宾夕法尼亚州莫纳卡的美国锌公司 (Zinc Corporation of America(Monaca,Pennsylvania,U.S.A.)) 商购获得。此外，CB-A20S 和 Al-43-Me 是可从昭和电工株式会社 (Showa-Denko) 商购获得的具有不同粒度的氧化铝填料，并且 AA-04、AA-2 和 AA18 是可从住友化学株式会社 (Sumitomo Chemical Company) 商购获得的氧化铝填料。氮化硼填料可从美国俄亥俄州克利夫兰的迈图公司 (Momentive Corporation(Cleveland,Ohio,U.S.A.)) 商购获得。

[0077] 组分 (E) - 稳定添加剂

[0078] 组分 (E) 是一种颜料，其具有保持导热有机硅材料的所需物理特征(即适当的柔软性和适形性)的作用。组分 (E) 包括酞菁化合物。组分 (E) 以一定量被添加至导热聚有机硅氧烷组合物，所加的量使得以重量单位计，所述酞菁化合物在整个所述组合物的 0.01 至 5.0% 的范围内。或者，所述酞菁化合物占所述组合物的 0.05 至 0.2%。或者，酞菁化合物占所述组合物的 0.07 至 0.1%。

[0079] 合适的酞菁化合物由式 (V) 表示。

[0080]

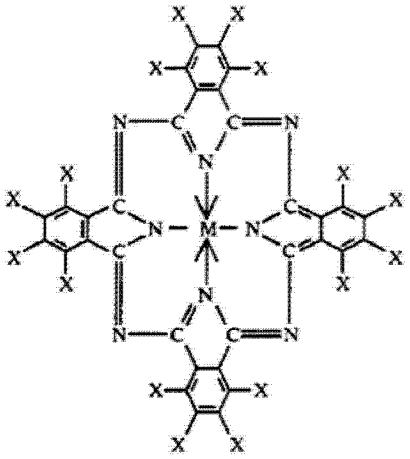


...(V)

[0081] X 各自独立地代表氢原子或卤素原子。合适的卤素原子为氯、溴和碘。优选地，所述酞菁化合物是 29H,31H- 酞菁。

[0082] 金属酞菁化合物可通过下式 (VI) 表示

[0083]



...(VI)

[0084] 在式 (VI) 中，X 具有与式 (V) 中相同的定义，并且 M 是选自铜、镍、钴、铁铬、锌、铂和钒的金属原子。[当 M 是铜时，所有的 X 是氢。] 优选的酞菁化合物是 29H,31H- 酞菁根 (2-)-N29,N30,N31,N32 铜。酞菁化合物可商购获得，例如得自美国俄亥俄州埃文湖的普立万公司 (PolyOne Corporation(Avon Lake,Ohio,USA)) 的 Stan-tone™40SP03。

[0085] 其他组分

[0086] 有机聚硅氧烷组合物可包含其他任选的组分。附加组分可选自 (F) 隔离物、(G) 增强或增容填料、(H) 填料处理剂、(I) 增粘剂、(J) 媒介物、(K) 表面活性剂、(L) 助熔剂、(M) 酸受体、(N) 硅氢加成抑制剂、(O) 额外的稳定剂(如，硅氢加成固化稳定剂、热稳定剂或 UV 稳定剂)，以及它们的组合。

[0087] (F) 隔离物

[0088] 组分 (F) 为隔离物。隔离物可以包括有机粒子、无机粒子或它们的组合。隔离物可以是导热的、导电的或二者兼有。隔离物可具有至少 25 微米一直到 125 微米的粒度。隔离物可包括单分散的小珠，例如玻璃或聚合物(如，聚苯乙烯)小珠。隔离物可以包括导热填料，例如，氧化铝、氮化铝、雾化金属粉末、氮化硼、铜和银。组分 (F) 的量取决于各种因素，包括粒度分布、在放置可固化组合物或由其制备的固化产物期间要施加的压力，以及放置期间的温度。然而，所述组合物可包含的组分 (F) 的量在 0.05% 至 2%、或者 0.1% 至 1% 的范围内。可添加组分 (F) 来控制可固化组合物的固化产物的粘结层厚度。

[0089] (G) 增强填料

[0090] 组分 (G) 是增强和 / 或增容填料。所述组合物中组分 (G) 的量取决于各种因素，包括组分 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 所选择的物质以及所述组合物的最终用途。然而，组分 (G) 的量基于所述组合物的重量计，可以在 0.1 重量 % 至 10 重量 % 的范围内。合适的增强和增容填料在本领域中是已知的，其例子为沉淀且研磨的硅石、沉淀且研磨的碳酸钙、石英、滑石、短切纤维(例如短切KEVLAR®)，或者它们的组合。

[0091] (H) 填料处理剂

[0092] 组分 (D) (导热填料)、组分 (G) (增强和 / 或增容填料)和 / 或组分 (F) (隔离物)(如果存在的话)可任选地用组分 (H) 处理剂进行表面处理。处理剂和处理方法是本领域已知的，参见例如美国专利 6,169,142 (第 4 列第 42 行至第 5 列第 2 行)。

[0093] 组分 (H) 的量可以不同，其取决于各种因素，包括组分 (D) 和 (G) 所选择的填料的类型和量，以及所述填料是用组分 (H) 原位处理还是在与所述组合物的其他组分混合之前

进行处理。然而，所述组合物可包含其量在 0.1% 至 2% 范围内的组分 (H)。

[0094] 组分 (H) 可包括具有下式的烷氧基硅烷：$R^6_mSi(OR^7)_{(4-m)}$，其中下标 m 是 1、2 或 3；或者 m 是 3。每个 R^6 独立地为单价有机基团，例如具有 1 至 50 个碳原子或者 6 至 18 个碳原子的烃基。R^6 的例子为烷基，例如己基、辛基、十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基；以及芳基，例如苄基、苯基和苯乙基。R^6 可以是饱和的或不饱和的、支链的或非支链的和未取代的。R^6 可以是饱和的、非支链的和未取代的。

[0095] 每个 R^7 可以为具有 1 至 4 个碳原子，或者 1 至 2 个碳原子的未取代饱和烃基。组分 (H) 的烷氧基硅烷的例子为己基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、四癸基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯乙基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷，以及它们的组合。

[0096] 烷氧基官能化低聚硅氧烷也可用作处理剂。烷氧基官能化低聚硅氧烷及其制备方法是本领域已知的，参见例如 EP 1 101 167 A2。例如，合适的烷氧基官能化低聚硅氧烷包括具有式 $(R^8O)_nSi(OSiR^9_2R^{10})_{(4-n)}$ 的那些。在该式中，下标 n 是 1、2 或 3，或者 n 是 3。每个 R^8 可以是烷基。每个 R^9 可以独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的饱和的和不饱和的单价烃基。每个 R^{10} 可以是具有至少 11 个碳原子的饱和的或不饱和的单价烃基

[0097] 金属填料可以用烷基硫醇（例如十八烷基硫醇和其他）和脂肪酸（例如油酸、硬脂酸）、钛酸盐、钛酸盐偶联剂、锆酸盐偶联剂以及它们的组合处理。

[0098] 用于氧化铝或钝化氮化铝的处理剂可包括烷氧基甲硅烷基官能化烷基甲基聚硅氧烷（如，$R^{11}_oR^{12}_pSi(OR^{13})_{(4-o-p)}$ 的部分水解缩合物或共水解缩合物或混合物），或其中可水解基团可包括硅氮烷、酰氧基或肟的类似材料。所有这些中，固定至 Si 的基团，例如上式中的 R^{11} 是长链不饱和的单价烃或单价芳族官能化烃。每个 R^{12} 独立地为单价烃基，并且每个 R^{13} 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的单价烃基。在上式中，下标 o 是 1、2 或 3，下标 p 是 0、1 或 2，前提条件是 o+p 的总和是 1、2 或 3。本领域的技术人员无需进行过度的实验就可以优化特定的处理剂以帮助填料分散。

[0099] (I) 增粘剂

[0100] 组分 (I) 是增粘剂。合适的增粘剂可包括具有式 $R^{14}_qSi(OR^{15})_{(4-q)}$ 的烷氧基硅烷，其中下标 q 是 1、2 或 3，或者 q 是 3。每个 R^{14} 独立地为单价有机官能团。R^{14} 可以是环氧官能团例如缩水甘油氧基丙基或（环氧环己基）乙基、氨基官能团例如氨乙基氨丙基或氨丙基、甲基丙烯酰氧基丙基，或不饱和的有机基团。每个 R^{15} 独立地为具有至少 1 个碳原子的未取代的饱和烃基。R^{15} 可具有 1 至 4 个碳原子，或者 1 至 2 个碳原子。R^{15} 的例子为甲基、乙基、正丙基和异丙基。

[0101] 合适的增粘剂的例子包括缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与铝螯合物或锆螯合物的组合。用于硅氢加成可固化组合物的增粘剂的例子可在美国专利 4,087,585 和美国专利 5,194,649 中找到。可固化组合物可包含基于所述组合物的重量计 0.5% 至 5% 的增粘剂。

[0102] (J) 媒介物

[0103] 组分 (J) 是媒介物，例如溶剂或稀释剂。在制备所述组合物的过程中可添加组分 (J)，(例如) 用于帮助混合和递送。在制备好所述组合物后，可任选地移除组分 (J) 的全部或一部分。

[0104] (K) 表面活性剂

[0105] 组分 (K) 是表面活性剂。合适的表面活性剂包括有机硅聚醚、环氧乙烷聚合物、环氧丙烷聚合物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、其他非离子型表面活性剂以及它们的组合。所述组合物可包含基于所述组合物的重量计最多至 0.05% 的表面活性剂。

[0106] (L) 助熔剂

[0107] 组分 (L) 是助熔剂。所述组合物可包含基于所述组合物的重量计最多至 2% 的助熔剂。包含化学活性官能团(例如羧酸和胺)的分子可用作助熔剂。此类助熔剂可包括脂族酸,例如琥珀酸、松香酸、油酸和己二酸 ;芳族酸,例如苯甲酸 ;脂族胺及其衍生物,例如三乙醇胺、胺的盐酸盐和胺的氢溴酸盐。合适的助熔剂是本领域已知的,并且可商购获得。

[0108] (M) 酸受体

[0109] 组分 (M) 是酸受体。合适的酸受体包括氧化镁、氧化钙以及它们的组合。所述组合物可包含基于所述组合物的重量计最多至 2% 的组分 (M)。

[0110] (N) 硅氢加成稳定剂

[0111] 组分 (N) 是用于防止所述可固化组合物过早固化的硅氢加成稳定剂。在工业条件下,为了调整固化速度并改善对所述组合物的处理,该组合物还可以与炔烃醇、烯炔化合物、苯并三唑、胺类(例如四甲基乙二胺)、延胡索酸二烷基酯、延胡索酸二烯基酯、延胡索酸二烷氧基烷基酯、马来酸酯(例如马来酸二烯丙酯)以及它们的组合混合。或者,所述稳定剂可包括炔醇。以下是此类化合物的具体例子 :例如 2- 甲基 -3- 丁炔 -2- 醇、3- 甲基 -1- 丁炔 -3- 醇、3,5- 二甲基 -1- 己炔 -3- 醇、2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇、3- 苯基 -1- 丁炔 -3- 醇、1- 乙炔基 -1- 环己醇、1,1- 二甲基 -2- 丙炔基) 氧基) 三甲基硅烷、甲基 (三 (1,1- 二甲基 -2- 丙炔氧基)) 硅烷或类似的乙炔型化合物 ;3- 甲基 -3- 戊炔 -1- 烯、3,5- 二甲基 -3- 己炔 -1- 烯或类似的炔烯化合物 ;其他添加剂可包括基于肼的化合物、基于膦的化合物、基于硫醇的化合物、环烯基硅氧烷例如甲基乙烯基环硅氧烷(例如 1,3,5,7- 四甲基 -1,3,5,7- 四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7- 四甲基 -1,3,5,7- 四己烯基环四硅氧烷)、苯并三唑或类似的三氮唑。此类抑制剂在硅氢加成可固化导热有机硅弹性体组合物中的含量可以在每 100 重量份组分 (A) 中有 0.0001 至 5 重量份的范围内。合适的硅氢加成固化抑制剂在例如美国专利 3,445,420、3,989,667、4,584,361 和 5,036,117 中有所公开。

[0112] (O) 稳定剂

[0113] 组分 (O) 是额外的稳定剂。可添加使所述组合物对热、紫外线和其他物理条件稳定的增塑剂和其他已知试剂,以便进一步提高可固化和已固化组合物的稳定性。

[0114] 本领域的技术人员将认识到,当选择上述组合物的组分时,组分类型之间可能存在重叠,这是因为本文所述的某些组分可能具有不止一种功能。例如,某些烷氧基硅烷可用作填料处理剂并用作增粘剂,而某些增塑剂(例如脂肪酸酯)还可用作填料处理剂。本领域中的技术人员将能够基于各种因素区别并选择适当的组分以及它们的量,所述各种因素包括组合物的预期用途以及组合物是将被制备成单部分还是多部分组合物。

[0115] 制备所述组合物的方法

[0116] 组合物可通过包括用任何便利的方式(例如在室温或高温下混合)将全部成分混合在一起的方法制备。或者,组合物可通过以下方式制备 :将一些组分混合成第一混合物(即,部分 (a))并独立地将其他组分混合成第二混合物(即,部分 (b)),然后将这两部分混合

在一起，随即发生固化。部分 (a) 和部分 (b) 可同时包含一些相同的组分。当在高温下制备所述组合物时，制备期间的温度低于组合物的固化温度。

[0117] 当存在成分 (H) 时，组合物可任选地通过用成分 (H) 对成分 (D)(以及成分 (G)，如果有的话)进行表面处理并随后将其产物与所述组合物的其他成分混合来制备。或者，可将组合物制备成多部分组合物，例如，当不存在成分 (N) 或当组合物在使用前将被保存很长一段时间时。在多部分组合物中，交联剂和催化剂保存在分开的部分中，并且在使用组合物之间即刻将所述部分混合。例如，两部分可固化有机硅组合物可通过经由任何便利的方式(例如混合)将包括基体聚合物、催化剂、导热填料和增塑剂以及一种或多种附加成分在内的成分在基体部分中合并在一起而制备。固化剂部分可通过经由任何便利的方式(例如混合)将包括交联剂、基体聚合物、导热填料和增塑剂以及一种或多种附加成分在内的成分合并在一起而制备。所述成分可以在室温或高温下合并，具体取决于选择的固化机理。当使用两部分可固化有机硅组合物时，基体与固化剂的量的重量比可在 1:1 至 10:1 的范围内。本领域中的技术人员将能够在不进行过度实验的情况下制备所述可固化组合物。

[0118] 本文所述的组合物的配制方法使得当其固化时，将具有如以下章节所述的某些期望的特性。

[0119] 使用方法

[0120] 可配制所述组合物以形成具有在 0.2 至 7W/mK 范围内的导热率的固化有机硅。热阻抗取决于各种因素，包括固化有机硅的厚度以及成分 (D) 所选择的填料的量和类型。

[0121] 上述组合物可固化形成热界面材料 (TIM)。形成 TIM 的方法可包括 ：

[0122] 在热源和散热器之间沿着热路径插入上述组合物，2) 将组合物加热至足以使组合物固化的温度，从而形成热界面材料。

[0123] 在步骤 1) 中，可将组合物施加到热源(如，(光电)电子元件)并随后施加到散热器、可将所述组合物施加到散热器并随后施加到热源，或者可将所述组合物同时施加到热源和散热器。

[0124] 或者，该方法可包括 ：

[0125] 1) 固化上述组合物，并随后 2) 在热源和散热器之间沿着热路径插入步骤 1) 的产物。

[0126] 在步骤 2) 中，可将步骤 1) 的产物施加到热源(如，(光电) 电子元件) 并随后施加到散热器、可将所述组合物施加到散热器并随后施加到热源，或者可将所述组合物同时施加到热源和散热器。该方法还任选地包括在步骤 1) 之前将组合物施加至载体的步骤。该方法的产物是界面材料。

[0127] 所述界面材料包括 ：1) 通过固化上述组合物制备的固化有机硅，其中所述固化有机硅形成为平坦构件、半球状小片、凸状构件、角锥体或圆锥体。

[0128] 可任选地在步骤 1) 之前将所述组合物施加至载体表面。所述载体的例子为碳纤维网片、金属箔、打孔的金属箔(网片)、填充或未填充的塑料薄膜(例如聚酰胺片材、聚酰亚胺片材、聚萘二甲酸乙二醇酯片材、聚对苯二甲酸乙二醇酯聚酯片材、聚砜片材、聚醚酰亚胺片材或聚苯硫醚片材)，或者织造或非织造基材(例如玻璃纤维布、玻璃纤维网片或芳纶纸张)。可将所述组合物涂布在所述载体的两侧上。所述界面材料还可包括 II) 覆盖与所述载体相对的固化有机硅的表面的释放片材。

[0129] 在本文所述的方法和装置中，热源可包括(光电)电子元件(例如发光二极管(LED)、半导体、晶体管、集成电路)或分立器件。散热器可包括散热片、导热板、导热盖、风扇、冷却剂循环系统或它们的组合。

[0130] 实例

[0131] 实例 1

[0132] 这些实例旨在向本领域的技术人员举例说明本发明，并且不应解释为限制权利要求书中所述的本发明的范围。使用下述原料制备这些实例中的样品。两部分混合物的部分(a)通过混合组分(A)、(C)、(D)和(H)来制备。两部分混合物的部分(b)通过混合组分(A)、(B)、(D)、(H)、(N)以及用于加色的炭黑颜料来制备。组分(A)是具有在300至1000厘沲(cSt)范围内的粘度的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。组分(B)是三甲基封端的聚(二甲基-氢硅氧烷)聚合物和在两个分子末端均用二甲基氢硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷。组分(C)是铂催化剂在有机硅液中的混合物。组分(D)是具有2μm平均粒度的氧化铝。组分(H)是正辛基三甲氧基硅烷。将3,5-二甲基-1-己炔-3-醇作为组分(N)添加。当准备使用时，将等量的部分(a)和部分(b)合并。在这两部分合并之后，所述组合物的SiH/Vi比率为0.7。氧化铝粒子占所述组合物的83重量%。催化剂铂构成组合物的180ppm，而硅氢加成稳定剂构成组合物的0.005重量%。

[0133] 实例 2- 对比结果

[0134] 通过使实例1的所述混合的组分在125℃下保持60分钟，而使实例1的组合物固化，并且固化材料的硬度根据邵氏OO型硬度计(Durometer Shore Type OO)标度(ASTM D2240)进行测量和显示。然后将固化的材料置于烘箱中，保持在恒温气氛下，最长保持50天。结果在图1中示出，图中示出了固化材料随老化温度变化的硬度改变。针对批料23178-36，分别在第4、第9、第17、第23、第33、第46和第100天在以下温度的气氛下测量硬度：50℃(◆蓝色)、70℃(■褐色)、90℃(▲绿色)、120℃(✖紫色)和150℃(✱淡蓝色)。还将固化材料保持在85℃和85%的受控湿度下(●，橙色，85/85)。如图1中所示，硬度在高温下随时间推移而增大。表1还示出了数字形式的数据。

[0135]

温度(℃)	在各温度下的天数								
	0	4	9	17	23	33	46	100	
50℃	36	38	39	37	38	38		37	
70℃	36	43	45	44	47	50	51	59	
90℃	36	57	62	64	65	64	67		
120℃	36	52	56	56	57	57	62	63	
150℃	36	44	49	54	57	62		75	
85℃/85% RH	36	33	29	30		28			

[0136] 实例 3

[0137] 如上所述制备两部分组合物样品的若干批料，不同的是在固化前通过将0.08重量%(相对于最终的合并组合物)的酞菁铜(0.2% Harwick Stan-Tone™40SP03(美国俄亥俄州普立万公司(PolyOne,Ohio,USA))蓝色颜料)混合在部分(b)中，而将其添加到一些

样品中。将固化组合物保持在 90℃和 120℃下，最长持续 37 天。通过邵氏 00 型硬度计 (Durometer Shore 00) 标度在第 3、第 7 或第 8、第 18 或第 21 以及第 34 天测量硬度。表 2a-2b 示出了含有和不含酞菁蓝色颜料的批料 23534-11 的结果。

[0138] 表 2a :样品 23534-11

[0139]

存储温度	在各温度下的存储时间（天数）				
	0	2	8	21	
90℃	32	57	77	78	
120℃	32	66	79	78	

[0140] 表 2b :添加了 0.2% Stantone Blue 的样品 23534-11

[0141]

存储温度	在各温度下的存储时间（天数）				
	0	3	7	18	34
90℃	28	29	30	29	28
120℃	28	33	32	30	29

[0142] 图 2 还示出了三种不同制备例 23534-11、11A/144B 和 148A/11B 的结果。如表和图中可看到的，包含酞菁铜的组合物（+Blue，图 2 中的橙色圆形标记）在整个试验过程中在任何温度下均保持着其柔韧性，然而不含酞菁铜的组合物（图 2 中的淡蓝标记）的硬度增大。

[0143] 实例 4

[0144] 如实例 1 中所述制备两部分组合物，不同的是，氧化铝填料为具有 35μm 平均粒度的一种类型（56.52 重量 %）与具有 2μm 平均粒度的第二类型（33.45 重量 %）的混合物，并且 SiH/Vi 比率为 0.7。所述组合物还包含作为附加组分（0.15 重量 %）的长链有机硅处理剂。如在实例 2 中那样，通过将 0.08 重量 % (相对于最终的混合组合物）的酞菁铜（0.2% Harwick Stan-Tone™40SP03 (美国俄亥俄州普立万公司 (PolyOne, Ohio, USA)) 蓝色颜料）混合在部分 (b) 中，而将其添加到一些样品中。将固化组合物保持在 90℃和 120℃下，最长持续 37 天。通过邵氏 00 型硬度计标度在第 2、第 8、第 21 以及第 37 天测量硬度。表 3a-3b 示出了结果。包含酞菁铜的组合物在整个试验过程中均保持着其柔韧性，然而不含酞菁铜的组合物的硬度增大。

[0145] 表 3a :样品 23178-58

[0146]

存储温度	在各温度下的存储时间（天数）				
	0	2	8	21	
90℃	48	67	77	85	
120℃	48	72	82	83	

[0147] 表 3b :添加了 0.2% Stantone Blue 的样品 23178-58

[0148]

存储温度	在各温度下的存储时间（天数）				
	0	2	8	21	37
90℃	48	48	49	49	46
120℃	48	48	48	48	49

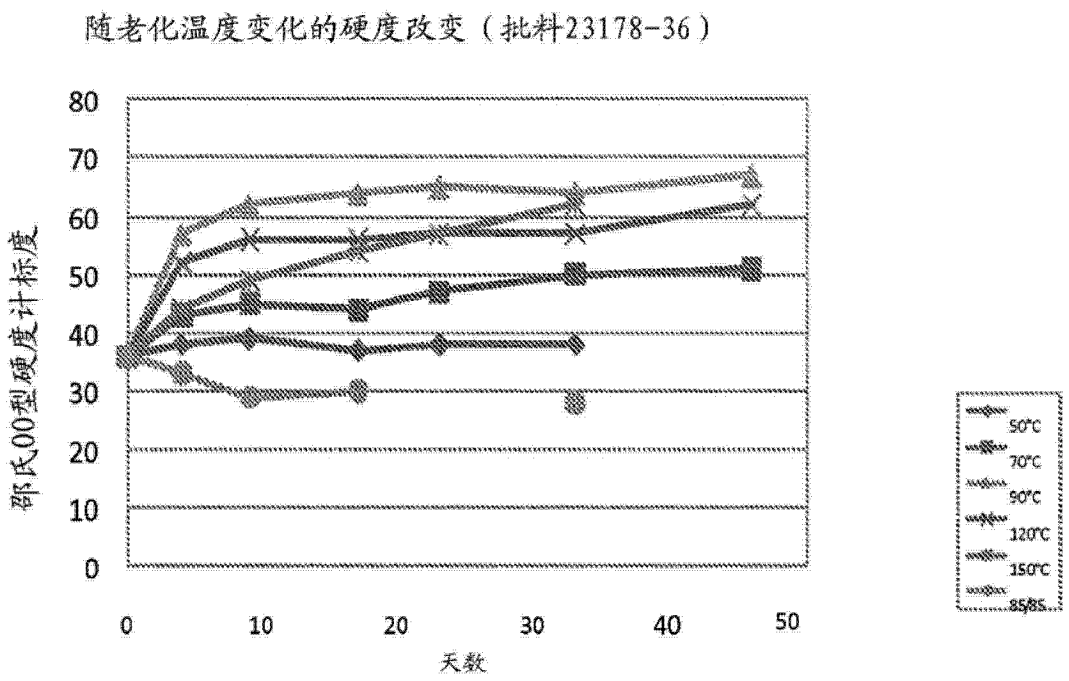

随老化温度变化的硬度改变（批料23178-36）
邵氏00型硬度计标度
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
天数
50°C
70°C
90°C
120°C
150°C
85/85

图 1

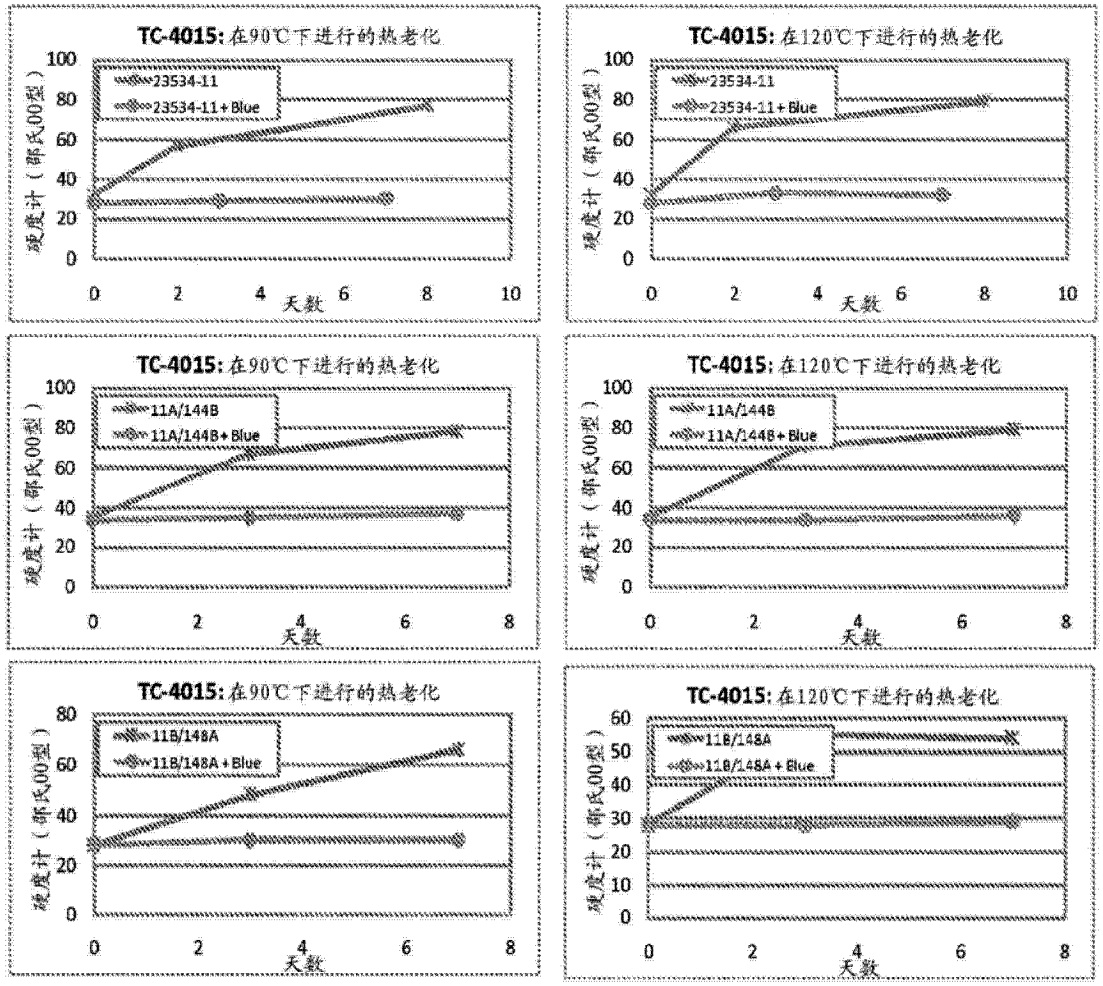

TC-4015: 在90℃下进行的热老化
硬度计（邵氏00型）
天数
23534-11
23534-11+Blue
TC-4015: 在120℃下进行的热老化
硬度计（邵氏00型）
天数
23534-11
23534-11+Blue
TC-4015: 在90℃下进行的热老化
硬度计（邵氏00型）
天数
11A/144B
11A/144B+Blue
TC-4015: 在120℃下进行的热老化
硬度计（邵氏00型）
天数
11A/144B
11A/144B+Blue
TC-4015: 在90℃下进行的热老化
硬度计（邵氏00型）
天数
11B/148A
11B/148A+Blue
TC-4015: 在120℃下进行的热老化
硬度计（邵氏00型）
天数
11B/148A
11B/148A+Blue

图 2