



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101848960 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 29

(21) 申请号 200880110771. 9

C09D 4/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 03

C09D 183/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/00 (2006. 01)

60/979, 446 2007. 10. 12 US

C08K 7/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/075093 2008. 09. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/048694 EN 2009. 04. 16

(71) 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 朱弼忠

(74) 专利代理机构 北京市德恒律师事务所

11306

代理人 孙征

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006. 01)

C08L 83/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 1 页

(54) 发明名称

强化的硅酮树脂膜和纳米纤维填充的硅酮组合物

(57) 摘要

一种强化硅酮树脂膜含有至少一个聚合物层,其中至少一个聚合物层含有至少一种硅酮树脂的固化产物,而至少一个聚合物层含有氧化铝纳米纤维,其中该纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃的氧化铝;而纳米纤维填充的硅酮组合物含有这种氧化铝纳米纤维。

1. 一种含有至少一个聚合物层的强化硅酮树脂膜,其中所述聚合物层的至少之一含有至少一种硅酮树脂的固化产物,所述聚合物层的至少之一含有氧化铝纳米纤维,其中所述纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝。

2. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中每一所述聚合物层所具有的厚度为 0.01 至 1000 μ m。

3. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述膜具有 1 至 10 个聚合物层。

4. 根据权利要求 3 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述膜具有 1 个聚合物层。

5. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述氧化铝纳米纤维未进行处理。

6. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述氧化铝纳米纤维进行了处理。

7. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述氧化铝纳米纤维含有 0 至 100% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 100% 至 0% (w/w) 的 γ -Al₂O₃。

8. 根据权利要求 7 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述氧化铝纳米纤维含有 30% 至 99% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 70% 至 1% (w/w) 的 γ -Al₂O₃。

9. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中基于所述聚合物层的总重量,在所述聚合物层中的所述氧化铝纳米纤维的所述含量为 0.001% 至 50% (w/w)。

10. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述聚合物层的至少之一含有一种纤维强化材料。

11. 根据权利要求 10 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述纤维强化材料选自纺织纤维,无纺纤维和单纤维。

12. 根据权利要求 11 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述纤维强化材料包括玻璃纤维。

13. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述硅酮树脂具有化学式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I), 其中每一 R^1 独立地是 C₁ 至 C₁₀ 烷基或 C₁ 至 C₁₀ 卤素取代的烷基,二者都是无脂族不饱和性的,每一 R^2 独立地是 R^1 或烯基, w 为 0 至 0.95, x 为 0 至 0.95, y 为 0 至 1, z 为 0 至 0.9, y+z 为 0.1 至 1, 而 w+x+y+z = 1, 条件是所述硅酮树脂的每个分子具有平均至少两个硅键合烯基基团。

14. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述硅酮树脂具有化学式 $(R^1R^3_2SiO_{1/2})_w(R^3_2SiO_{2/2})_x(R^3SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), 其中每一 R^1 独立地是 C₁ 至 C₁₀ 烷基或 C₁ 至 C₁₀ 卤素取代的烷基,二者都是无脂族不饱和性的,每一 R^3 独立地是 R^1 或 -H, w 为 0 至 0.95, x 为 0 至 0.95, y 为 0 至 1, z 为 0 至 0.9, y+z 为 0.1 至 1, 而 w+x+y+z = 1, 条件是所述硅酮树脂的每个分子具有平均至少两个硅键合氢原子。

15. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述硅酮树脂具有化学式 $(R^4R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III), 其中每一 R^4 独立地是 C₁ 至 C₁₀ 烷基或 C₁ 至 C₁₀ 卤素取代的烷基,每一 R^5 独立地是 R^4 , -H, -OH 或可水解基团, w 为 0 至 0.95, x 为 0 至 0.95, y 为 0 至 1, z 为 0 至 0.9, y+z 为 0.1 至 1, 而 w+x+y+z = 1, 条件是所述硅酮树脂的每个分子具有平均至少两个硅键合氢原子,羟基或可水解基团。

16. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜,其中所述硅酮树脂具有化学式 $(R^7R^8_2SiO_{1/2})_w(R^8_2SiO_{2/2})_x(R^8SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (IV), 其中每一 R^7 独立地是 C₁ 至 C₁₀ 烷基, C₁ 至 C₁₀ 卤素取代的烷基,或 -OR⁶, 其中 R^6 是 C₁ 至 C₈ 烷基或 C₁ 至 C₈ 卤素取代的烷基,每一 R^8 独立地是 R^1 , -H, 或辐射敏感基团, w 为 0 至 0.95, x 为 0 至 0.95, y 为 0 至 1, z 为 0 至 0.9,

$y+z$ 为 0.1 至 1, 而 $w+x+y+z = 1$, 条件是所述硅酮树脂的每个分子具有平均至少两个硅键合的辐射敏感基团。

17. 根据权利要求 1 所述的强化硅酮树脂膜, 其中所述硅酮树脂具有化学式 $(R^1R^{11}_2SiO_{1/2})_w(R^{11}_2SiO_{2/2})_x(R^{11}SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(V)$, 其中每一 R^1 独立地是 C_1 至 C_{10} 烷基或 C_1 至 C_{10} 卤素取代的烷基, 二者都是无脂族不饱和性的; 每一 R^{11} 独立地是 R^1 , 烯基, 炔基, 丙烯酰氧基烷基, 或取代的丙烯酰氧基烷基; w 为 0 至 0.95, x 为 0 至 0.95, y 为 0 至 1, z 为 0 至 0.9, $y+z$ 为 0.1 至 1, 而 $w+x+y+z = 1$ 。

18. 一种纳米纤维填充的硅酮组合物, 包含:

(A) 含有硅酮树脂的可固化硅酮组合物; 和

(B) 氧化铝纳米纤维, 其中所述纳米纤维含有至少一种选自 $\gamma-AlO(OH)$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 的氧化铝。

19. 根据权利要求 18 所述的纳米纤维填充的硅酮组合物, 进一步含有溶剂, 条件是当所述可固化硅酮组合物是可氢化硅烷化固化的硅酮组合物时, 所述溶剂是非质子溶剂。

20. 根据权利要求 18 所述的纳米纤维填充的硅酮组合物, 其中所述可固化硅酮组合物选自可氢化硅烷化固化的硅酮组合物, 可缩合固化的硅酮组合物, 可辐射固化的硅酮组合物和可过氧化物固化的硅酮组合物。

21. 根据权利要求 18 所述的纳米纤维填充的硅酮组合物, 其中, 基于所述纳米纤维填充的硅酮组合物的总重量, 所述氧化铝纳米纤维的含量为 0.001% 至 50% (w/w)。

强化的硅酮树脂膜和纳米纤维填充的硅酮组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有 2007 年 10 月 12 日提交的在 35 U.S.C. § 119(e) 之下的美国临时专利申请序列号 60/979446 的受益,美国临时专利申请序列号 No. 60/979446 结合于本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种强化的硅酮树脂膜,而更具体而言涉及一种含有至少一个聚合物层的强化硅酮树脂膜,其中至少一个聚合物层含有至少一种硅酮树脂的固化产物,而至少一个聚合物层含有氧化铝纳米纤维,其中纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝。本发明也涉及一种纳米纤维填充的硅酮组合物,所述硅酮组合物包含含有硅酮树脂的可固化硅酮组合物,和氧化铝纳米纤维。

背景技术

[0004] 硅酮树脂由于其独特的性能组合,包括高热稳定性、良好耐湿性、优异的柔软性、高耐氧性、低介电常数和高透明性而应用于各种应用中。例如,硅酮树脂广泛地用作汽车、电子、建筑、电器和航空航天工业保护层或介质层(绝缘层)。

[0005] 尽管硅酮树脂涂层可以用于保护、绝缘或键合各种基底,但是自支撑硅酮树脂膜由于撕扯强度低,脆性高,玻璃化温度低和热膨胀系数高而应用有限。因此,仍需要改进机械和热性质的自支撑硅酮树脂膜。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种含有至少一个聚合物层的强化硅酮树脂膜,其中至少一个聚合物层含有至少一种硅酮树脂的固化产物,而至少一个聚合物层含有氧化铝纳米纤维,纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝。

[0007] 本发明也涉及一种纳米纤维填充的硅酮组合物,包含:

[0008] (A) 含有硅酮树脂的可固化硅酮组合物;和

[0009] (B) 氧化铝纳米纤维,其中该纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝。

[0010] 本发明的强化硅酮树脂膜具有低热膨胀系数,并展示出热致开裂的高抗性。

[0011] 本发明的强化硅酮树脂膜所适用的应用中,需要具有高的热稳定性,柔软性,机械强度和透明性。例如,硅酮树脂膜可以用作柔性显示器,太阳能电池,柔性电子板,触摸屏,耐火墙纸和抗冲视窗的组成部件。这种膜也是透明或不透明电极的合适基底。

附图说明

[0012] 图 1A、1B 和 1C 是实施例 3 的强化硅酮树脂膜在热处理后的平面视图(即顶视图)的显微照片。

具体实施方式

[0013] 正如本文中所用的术语“水软铝石”是指具有化学式 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 的 γ -氢氧化铝氧化物 (aluminum oxide hydroxide), 而反之亦然。

[0014] 根据本发明强化硅酮树脂膜含有至少一个聚合物层, 其中至少一个聚合物层含有至少一种硅酮树脂的固化产物, 而至少一个聚合物层含有氧化铝纳米纤维, 其中这种纳米纤维含有至少一种选自 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的氧化铝。

[0015] 强化硅酮树脂膜的每一聚合物层典型地所具有的厚度为 $0.01\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$, 可替代地为 $5\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$, 可替代地为 $10\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0016] 强化硅酮树脂膜的每一聚合物层可以含有热塑性聚合物或热固性聚合物。热塑性或热固性聚合物可以是均聚物或共聚物。热塑性或热固性聚合物可以是硅酮聚合物或有机聚合物。正如本文中此处和以下所用, 术语“热塑性聚合物”是指具有当加热时转化成流体 (可流动的) 状态而冷却时变成刚性 (不可流动的) 状态的性质的聚合物。而且, 术语“热固性聚合物”是指在加热时不转化成流体状态的已固化 (即, 交联的) 聚合物。

[0017] 热塑性聚合物的实例包括但不限于, 热塑性硅酮聚合物, 如聚 (二苯基硅氧烷-共-苯基甲基硅氧烷); 和热塑性有机聚合物, 如聚烯烃, 聚砜, 聚丙烯酸酯和聚醚酰亚胺。

[0018] 热固性聚合物的实例包括但不限于, 热固性硅酮聚合物, 如固化硅酮弹性体, 硅酮凝胶和固化硅酮树脂; 和热固性有机聚合物, 如环氧树脂, 固化氨基树脂, 固化聚氨酯, 固化聚醚酰亚胺, 固化酚醛树脂, 固化氰酸酯树脂, 固化双马来酰亚胺树脂, 固化聚酯, 和固化丙烯酸树脂。

[0019] 强化硅酮树脂膜的临近聚合物层, 在许多物理和化学性质, 包括厚度, 聚合物组成, 交联密度和碳纳米材料或其它强化材料的密集度中至少之一是不同的。

[0020] 强化硅酮树脂膜典型地含有 $1\text{--}100$ 个聚合物层, 可替代地 $1\text{--}10$ 个聚合物层, 可替代地 $2\text{--}5$ 聚合物层。

[0021] 强化硅酮树脂膜的至少一个聚合物层含有至少一种硅酮树脂的固化产物。正如本文中所用的术语“至少一种硅酮树脂的固化产物”是指至少一种硅酮树脂的交联产物, 产物具有三维的网状结构。硅酮树脂, 制备这种树脂的方法和制备硅酮树脂的固化产物的方法, 都描述于以下制备本发明的强化硅酮树脂膜的方法中。

[0022] 强化硅酮树脂膜的至少一个聚合物层含有氧化铝纳米纤维。正如本文中所用的术语“氧化铝纳米纤维”是指氧化铝纤维丝和具有小于约 400nm 的平均宽度的纤维丝聚集体, 如采用以下实施例部分中所描述的方法通过透射电镜 (TEM) 测定。氧化铝纳米纤维可以含有纤维丝, 或纤维丝和聚集体的混合物, 正如通过 TEM 测定。术语“纤维丝”看起来是单根的纤维, 即当用 TEM 观察时看起来并没有亚结构。聚集体包含两根或更多根相关纤维丝。而且, 在聚集体中的纤维丝典型地基本相互平行排列。

[0023] 纤维丝典型地具有的宽度为 $1\text{--}20\text{nm}$, 可替代地为 $1\text{--}10\text{nm}$ 。可替代地为 $2\text{--}6\text{nm}$, 其中纤维丝的宽度为纤维丝的最大直径。

[0024] 聚集体典型地具有的平均宽度为 $4\text{--}400\text{nm}$, 可替代地为 $10\text{--}300\text{nm}$, 可替代地为 $50\text{--}200\text{nm}$, 其中聚集体的宽度为纤维丝长轴垂直方向测定的聚集体最大尺寸。

[0025] 氧化铝纳米纤维,基于纳米纤维的总(干)重量,典型地含有 0-100% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 100%-0% (w/w) 的 γ -Al₂O₃,可替代地 30%-99% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 70%-1% (w/w) 的 γ -Al₂O₃,可替代地 40%-60% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 60%-40% (w/w) 的 γ -Al₂O₃,这通过 X-射线衍射测定。而且, γ -AlO(OH) 重量百分数和 γ -Al₂O₃ 重量百分数之和为 100% (w/w)。氧化铝纳米纤维的干重可以通过在 150℃ 大气压下加热分散体的样品 1 小时而除去溶剂进行测定。

[0026] 氧化铝纳米纤维可以是未处理的纳米纤维或通过按照以下所述用有机硅化合物处理含有氧化铝纳米纤维和溶剂的分散体而制备的处理过的纳米纤维。有机硅化合物可以是除了如与水反应而产生强酸的卤代硅烷的化合物之外的典型地用于处理氧化硅填充剂的任何有机硅化合物。合适的有机硅化合物和处理分散体的方法是在以下制备本发明氧化铝分散体的方法中描述的有机硅化合物和方法。

[0027] 氧化铝纳米纤维的实例包括但不限于,含有 100% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 0% (w/w) 的 γ -Al₂O₃ 的纳米纤维,含有 99% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 1% (w/w) 的 γ -Al₂O₃ 的纳米纤维,含有 90% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 10% (w/w) 的 γ -Al₂O₃ 的纳米纤维,以及通过用有机硅化合物处理前述氧化铝纳米纤维而制备的处理过的纳米纤维。

[0028] 氧化铝纳米纤维可以是单型纳米纤维或含有至少一种以下性质不同的纳米纤维的混合物:尺寸,形状, γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 重量比,或处理类型或程度。

[0029] 聚合物层中氧化铝纳米纤维的浓度,基于所述聚合物层的总重量,典型地为 0.001%-50% (w/w),可替代地 0.1%-10% (w/w),可替代地 0.5%-5% (w/w)。

[0030] 氧化铝纳米纤维可以按照以下在制备本发明的强化硅酮树脂膜中的描述进行制备。

[0031] 除了热塑性或热固性聚合物之外,强化硅酮树脂膜的至少一个聚合物层可以进一步含有纤维强化材料。

[0032] 纤维强化材料可以是任何含有纤维的强化材料,条件是这些强化材料具有高模数和高拉伸强度。纤维强化材料典型地具有 25℃ 下的杨氏模量至少 3GPa。例如,这种强化材料典型性地具有 25℃ 下杨氏模量至少 3-1,000GPa,可替代地 3-200GPa,可替代地 10-100GPa。而且,这种强化材料典型地具有 25℃ 下的拉伸强度至少 50MPa。例如,这种强化材料典型地具有 25℃ 下的拉伸强度至少 50-10,000MPa,可替代地 50-1,000MPa,可替代地 50-500MPa。

[0033] 纤维强化材料可以是纺织纤维,例如,织物;无纺纤维,例如,垫子或粗纱;或散(单个)纤维。在强化材料中的纤维典型地是圆柱形而具有直径 1-100 μ m,可替代地 1-20 μ m,可替代地 1-10 μ m。散纤维可以是连续的,是指纤维以普通未断模式,或未中断地延伸通过整个强化硅酮树脂膜。

[0034] 纤维强化材料在用于除去有机污染物之前典型地进行过热处理。例如,纤维强化材料典型地在空气中在高温,例如 575℃ 下加热一段合适的时间,例如 2 小时。

[0035] 纤维强化材料的实例包括但不限于,含有玻璃纤维的强化材料;石英纤维;石墨纤维;尼龙纤维;聚酯纤维;芳族聚酰胺纤维,如 Kevlar® 和 Nomex®;聚乙烯纤维;聚丙烯纤维;和碳化硅纤维。

[0036] 在聚合物层中的纤维强化材料含量(集中度,浓度),基于所述聚合物层的总重

量,典型地为 0.1% -95% (w/w),可替代地 5% -75% (w/w),可替代地 10% -40% (w/w)。

[0037] 当强化硅酮树脂膜的一层或多层聚合物层含有氧化铝纳米纤维和纤维强化材料的混合物时,混合物的浓度,基于所述聚合物层的总重量,典型地为 0.1% -96% (w/w),可替代地 5% -75% (w/w),可替代地 10% -40% (w/w)。

[0038] 强化硅酮树脂膜的聚合物层可以按照以下在制备本发明的强化硅酮树脂膜的方法中的描述进行制备。

[0039] 强化硅酮树脂膜可以按照包括形成至少一个聚合物层的方法进行制备,其中至少一个聚合物层包含至少一种硅酮树脂的固化产物,而至少一个聚合物层包含氧化铝纳米纤维,其中纳米纤维包含至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝。第一聚合物层和任何其它的一层或多层聚合物层正如以上对于强化硅酮树脂膜的描述和举例说明。

[0040] 在制备强化硅酮树脂膜的方法中,形成了至少一个聚合物层。第一聚合物层可以采用各种方法形成,包括涂层法,挤出法,吹模制法,共挤出法和双轴拉伸法,这要根据聚合物层的组成而定。例如,当第一聚合物层含有热塑性聚合物(即,含有至少两层聚合物层的强化硅酮树脂膜)时,则该层可以通过(i)用含有流体状态热塑性聚合物的组合物对释放衬底(release liner)进行涂覆和(ii)将涂覆的散衬底的热塑性聚合物转化成固体转态而形成。

[0041] 在形成第一聚合物层的前述方法的步骤(i)中,释放衬底用处于流体状态的含有热塑性聚合物的组合物进行涂覆。

[0042] 释放衬底可以是任何具有第一聚合物层可以移走而不会损坏的表面的刚性或柔软材料。释放衬底的实例包括但不限于,硅,石英;熔融石英;氧化铝;陶瓷;玻璃;金属箔;聚烯烃,如聚乙烯,聚丙烯,聚苯乙烯,和聚对苯二甲酸乙二酯;氟碳聚合物,如聚四氟乙烯和聚氟乙烯;聚酰胺,如尼龙;聚酰亚胺;聚酯,如聚(甲基丙烯酸甲酯);环氧树脂;聚醚;聚碳酸酯;聚砜;和聚醚砜。释放衬底也可以,正如以上的举例说明,是一种具有用脱模剂如硅酮脱模剂处理的表面的物质。

[0043] 含有热塑性聚合物的组合物可以是任何含有流体(即,液体)形态的热塑性聚合物的组合物。正如本文中所用的术语“流体态的热塑性聚合物”是指处于熔融状态或溶解于有机溶剂中的聚合物,例如,组合物可以含有超过聚合物熔点(T_m)或玻璃化温度(T_g)的熔融状态的热塑性聚合物,或组合物可以含有热塑性组合物和有机溶剂。

[0044] 组合物的热塑性聚合物是正如以上对于强化硅酮树脂膜进行描述和举例说明的热塑性聚合物。热塑性聚合物可以是单种热塑性聚合物或含有两种或多种不同热塑性聚合物的混合物(即,掺混物)。

[0045] 有机溶剂可以是任何质子的、非质子的或偶极非质子的有机溶剂,且不与热塑性聚合物反应并与这种聚合物可混溶。有机溶剂的实例包括但不限于,饱和的脂肪烃,如正戊烷,己烷,正庚烷,异辛烷和十二烷;脂环烃,如环戊烷和环己烷;芳香烃,如苯,甲苯,二甲苯和均三甲苯;环醚,如四氢呋喃(THF)和二噁烷;酮,如甲基异丁基酮(MIBK);卤代烷,如三氯甲烷;卤代芳烃,如溴苯和氯苯;和醇,如甲醇,乙醇,1-丙醇,2-丙醇,1-丁醇,2-丁醇,2-甲基-1-丁醇,1,1-二甲基-1-乙醇,戊醇,己醇,环己醇,庚醇和辛醇。

[0046] 有机溶剂可以是单种有机溶剂或含有两种或多种不同有机溶剂的混合物,每一种如同以上的描述和举例说明。

[0047] 含有热塑性聚合物的组合物可以进一步含有氧化铝纳米纤维,如以上的描述和举例说明。

[0048] 当含有热塑性聚合物的组合物含有氧化铝纳米纤维时,该组合物可以通过将含有 30% -99.9% (w/w) 溶剂和 0.1% -70% (w/w) 悬浮于这种溶剂中的氧化铝纳米纤维的氧化铝分散体,和处于流体态的热塑性聚合物混合而进行制备,其中纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝。热塑性聚合物典型地溶解于有机溶剂中。

[0049] 氧化铝分散体含有至少一种溶剂。溶剂可以是水,有机溶剂,或水和有机溶剂的混合物。有机溶剂可以是任何并不与氧化铝纳米纤维反应或不会有害地影响分散体稳定性的非极性或极性(质子的,非质子的或偶极非质子的)溶剂。而且,有机溶剂可以完全与水混溶,部分与水混溶或不与水混溶。

[0050] 溶剂的实例包括但不限于,饱和的脂肪烃,如正戊烷,己烷,正庚烷,异辛烷和十二烷;脂环烃,如环戊烷和环己烷;芳香烃,如苯,甲苯,二甲苯和均三甲苯;环醚,如四氢呋喃(THF)和二噁烷;酮,如甲基异丁基酮(MIBK);卤代烷,如三氯甲烷;卤代芳烃,如溴苯和氯苯;醇,如甲醇,乙醇,1-丙醇,2-丙醇,1-丁醇,2-丁醇,2-甲基-1-丁醇,1,1-二甲基-1-乙醇,戊醇,己醇,环己醇,庚醇和辛醇;和水。而且,溶剂可以是单种有机溶剂或含有两种或多种不同有机溶剂的混合物,每一种如同以上的描述和举例说明。

[0051] 溶剂的浓度,基于氧化铝分散体的总重量,典型地为 30% -99.9% (w/w),可替代地 50% -99% (w/w),可替代地 80% -98% (w/w)。

[0052] 氧化铝分散体含有悬浮于溶剂中的氧化铝纳米纤维,其中纳米纤维如以上对于本发明强化硅酮树脂膜的描述和举例说明。正如本文中所述的术语“悬浮”是指纳米纤维在室温下而不存在搅拌下分散于整个溶剂中。

[0053] 在氧化铝分散体中的氧化铝纳米纤维浓度,基于氧化铝分散体的总重量,典型地为 0.1% -70% (w/w),可替代地 0.5% -50% (w/w),可替代地 1% -20% (w/w)。纳米纤维的重量可以通过在大气压于 150°C 下加热分散体样品 1 小时而除去溶剂进行测定。

[0054] 分散体的氧化铝纳米纤维可以按照以下制备本发明氧化铝分散体的方法中的描述进行制备。

[0055] 氧化铝分散体可以含有其它成分,条件是该成分不会有害地影响分散体的稳定性。其它成分的实例包括但不限于,分散剂和或羧酸。

[0056] 氧化铝分散体可以进一步含有至少一种促进分散体形成,如以下所述,和/或稳定分散体的分散剂。分散剂的实例包括但不限于,表面活性剂。表面活性剂可以是典型应用于制备和/或稳定乳液的任何阴离子的,阳离子的,非离子的或两性表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于,羧酸烷基酯,如硬脂酸钠和硬脂酸钾和十四酸钠;不饱和和羧酸盐,如油酸钠;乙氧基羧酸酯;硫酸烷基酯,如十二烷基硫酸钠;醇醚硫酸盐,如十二烷基 3-摩尔醚硫酸钠;烷基芳基磺酸盐,如烷基苯磺酸钠;萘和烷基萘磺酸盐;乙氧基磺酸盐,如壬基酚 2-摩尔乙氧基化乙磺酸钠; α -烯烃磺酸盐;磺基琥珀酸盐,如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠;烷基磷酸盐;和烷基醚磷酸盐。

[0057] 阳离子表面活性剂的实例包括但不限于,烷基三甲基氯化铵,二烷基二甲基氯化铵,烷基二甲基苄基氯化铵;和聚环氧乙烷改性的阳离子表面活性剂,如十二烷基甲基聚环氧乙烷氯化铵。

[0058] 非离子表面活性剂的实例包括但不限于,醇乙氧基化物,如己氧乙二醇单醚(hexaoxy 乙基 ene glycol mono 醚),聚氧乙烯十六烷基醚,聚氧乙烯月桂基醚,和聚氧乙烯硬脂基醚;烷基苯酚乙氧基化物;脂肪酸乙氧基化物,如单硬脂酸甘油酯和硬脂酸聚氧乙烯酯;单烷醇酰胺乙氧基化物;失水山梨醇酯,如单棕榈酸失水山梨醇酯和以商标名 **Span®** (ICI) 销售的表面活性剂;失水山梨醇酯乙氧基化物,如聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯和以商标名 **Tween®** (ICI) 销售的表面活性剂;胺乙氧基化物;环氧乙烷-环氧丙烷共聚物,如以商标名 Pluronic (Wyandotte) 和 Synperonic PE (ICI) 销售的表面活性剂;二醇酯;甘油和聚甘油酯;葡糖苷和聚葡糖苷;蔗糖酯,和含有聚氧乙烯基的改性硅油。

[0059] 两性表面活性剂的实例包括但不限于,氨基酸;N- 烷基甜菜碱,如月桂基酰胺基丙基二甲基甜菜碱;N- 烷基氨基丙酸酯;磺基甜菜碱;和 N- 烷基氨基二丙酸酯。

[0060] 表面活性剂的浓度,基于氧化铝分散体的总重量,典型地为 0.1% -20% (w/w),可替代地 0.5% -15% (w/w),可替代地 1% -5% (w/w)。

[0061] 正如上所述,氧化铝分散体可以进一步包含至少一种羧酸。这种羧酸是如下在制备氧化铝分散体的方法中所描述的和举例说明的羧酸。羧酸可以是单种羧酸或含有两种或多种不同羧酸的混合物。

[0062] 羧酸的浓度,基于氧化铝分散体的总重量,典型地为 0.1% -40% (w/w),可替代地 0.5% -15% (w/w),可替代地 2% -10% (w/w)。

[0063] 氧化铝分散体可以通过 (i) 加热包含含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝的氧化铝纤维,水和一种羧酸的混合物而产生分散体和残余物,其中分散体含有悬浮于水中的氧化铝纳米纤维;和 (ii) 从残余物分离出分散体。

[0064] 在制备氧化铝分散体的方法的步骤 (i) 中,包含含有至少一种选自 γ -AlO(OH) 和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝的氧化铝纤维,水和一种羧酸的混合物经过加热而产生分散体和残余物,其中分散体含有悬浮于水中的氧化铝纳米纤维。

[0065] 混合物含有的氧化铝纤维,基于纤维的总重量,含有 0-100% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 100%-0% (w/w) γ -Al₂O₃,可替代地 30%-99% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 70%-1% (w/w) 的 γ -Al₂O₃,可替代地 40%-60% (w/w) 的 γ -AlO(OH) 和 60%-40% (w/w) 的 γ -Al₂O₃。氧化铝纤维的组合物可以采用 X- 射线衍射测定。而且, γ -AlO(OH) 的重量百分数和 γ -Al₂O₃ 的重量百分数之和为 100% (w/w)。

[0066] 正如本文中所用的术语“氧化铝纤维”是指含有纤维的氧化铝颗粒。这种颗粒典型地具有中值 (median) 粒径 0.1-400 μ m,可替代地 10-150 μ m。与分散体的氧化铝纳米纤维不一样,如上所述,如果不连续搅拌,氧化铝纤维将不会保持悬浮于溶剂中。

[0067] 本发明方法的氧化铝纤维可以通过在 450°C 下加热含有软水铝石 (γ -AlO(OH)) 的氢氧化铝纤维,含有软水铝石和 γ -Al₂O₃ 的混合物,或软水铝石和三氢氧化铝,Al(OH)₃ 的混合物而进行制备。正如本文中所用的术语“氢氧化铝纤维”是指含有纤维的氢氧化铝颗粒。颗粒典型地具有中值粒径 0.1-400 μ m,可替代地 10-150 μ m。

[0068] 氢氧化铝纤维典型地在大气压下以 450-800°C 的温度加热足够时间而将任何 Al(OH)₃ 转化成软水铝石和可选地将至少部分软水铝石转化成 γ -Al₂O₃。可替代地,氢氧化铝纤维可以在 400-600°C,可替代地 450-550°C 的温度下加热。

[0069] 随着在给定时间加热温度在 450-800°C 的范围内增加,氧化铝纤维中 γ -Al₂O₃

的浓度也增加。加热时间取决于氢氧化铝纤维的组成和温度。典型地,氢氧化铝纤维在 450-800 °C 的温度下加热 10-240 分钟而产生的氧化铝纤维含有 0.01 % -95 % (w/w) 的 γ -Al₂O₃。含有软水铝石和 γ -Al₂O₃ 的氧化铝纤维也由 Argonide Corporation (Sanford, FL) 以商标名 **NanoCeram®** γ -氧化铝纤维进行商业销售。

[0070] 氢氧化铝纤维可以采用本领域内已知的各种方法进行制备。例如,氢氧化铝纤维可以通过如美国专利 6,838,005B2 的描述,在空气或氮气下铝导线的电极爆炸 (electroplosion); 如美国专利 3,031,417 的描述,在自压下加热用乙酸或甲酸碳酸化、水化的氧化铝凝胶; 或如美国专利 2,915,475 的描述,在强酸存在下加热氧化铝的含水分散体,而进行制备。含有软水铝石和 γ -Al₂O₃ 的氢氧化铝纤维也由 Argonide Corporation (Sanford, FL) 以商标名 **NanoCeram®** 软水铝石纤维进行商业销售。

[0071] 混合物含有至少一种羧酸。羧酸典型地可溶于水或水和水溶性醇的混合物。羧酸典型地具有 1-6 个碳原子。羧酸可以是单羧酸或二羧酸。

[0072] 羧酸的实例包括但不限于,单羧酸,如甲酸,乙酸,三氟乙酸,丙酸; 和二羧酸,如丁酸,草酸,丙二酸和琥珀酸。羧酸可以是单种羧酸或含有两种或多种不同羧酸的混合物,每一种羧酸如上所述。

[0073] 混合物可以进一步含有至少一种水溶性醇,如甲醇,乙醇和丙醇。

[0074] 混合物可以在任何适用于在回流条件下实施水解反应的标准反应器中进行加热。合适的反应器包括玻璃反应器和特氟龙衬底的玻璃反应器。优选反应器配备搅拌装置,如进行搅拌。混合物可以在空气或惰性气氛如氮气或氩气中进行加热。

[0075] 氧化铝纤维、水和羧酸可以按任何次序进行组合。典型地,将氧化铝纤维搅拌下加入水中,接着加入乙酸。

[0076] 混合物中水的浓度为使水重量对氧化铝纤维重量的比典型地为 0.5-1000,可替代地为 5-500,可替代地为 20-100 的浓度。

[0077] 混合物中氧化铝纤维的浓度,基于混合物的总重量,典型地为 0.1 % -70 % (w/w),可替代地为 1 % -50 % (w/w),可替代地为 2 % -20 % (w/w)。纤维的重量可以通过在大气压力下于 150 °C 加热混合物的样品 1 小时而除去溶剂进行测定。

[0078] 在混合物中羧酸的浓度为使酸中的羧基 (COOH) 摩尔数与氧化铝纤维的摩尔数之比典型地位 0.1-20,可替代地为 0.5-10,可替代地为 1-5 时的浓度。正如上所述,氧化铝纤维含有 γ -Al(OH) 和 γ -Al₂O₃。然而,正如本文中所用术语“氧化铝纤维的摩尔数”是指基于简化化学式 Al₂O₃ 的氧化铝纤维的摩尔数。

[0079] 反应典型地在混合物的沸点和环境压力下回流而进行实施。当温度低于混合物沸点时,氧化铝分散体的形成速率就典型地非常慢。

[0080] 加热时间取决于几个因素,如羧酸对氧化铝纤维的摩尔比,水对氧化铝纤维的重量比和温度。反应时间在环境压力下等于混合物熔点的温度下典型地为 1-164 小时,可替代地为 10-48 小时。最佳反应时间可以通过常规的实验采用以下是不分提出的方法就可以确定。

[0081] 在制备氧化铝分散体的方法的步骤 (ii) 中,分散体从残余物中分离出来。合适的方法实例包括但不限于,滗析,过滤和离心。例如,分散体可以从残余物中通过混合物以 2000rpm (半径 = 6 英寸) 离心 30 分钟而分离出来。

[0082] 制备氧化铝分散体的方法可以进一步包括在步骤 (ii) 之后,用有机溶剂稀释所分离的分散体或用有机溶剂(水溶性或水不溶性的)代替所分离的分散体中的至少部分水。后者可以通过将有机溶剂加入分离的分散体中而形成第二混合物,并将所得的第二混合物蒸馏除去至少部分水而进行实施。可替代地,水可以在从所分离的分散体中移除羧酸之后进行替换,如下所述。

[0083] 有机溶剂可以是完全与水互溶,部分互溶或不溶且不与氧化铝分散体在本发明方法的条件下反应的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。优选有机溶剂与水形成最低恒沸物。如果有有机溶剂并未与水形成恒沸物,则有机溶剂优选具有超过水沸点的沸点。否则,有机溶剂可以在蒸馏期间被完全除去。有机溶剂正如以上对于本发明分散体的描述和举例说明。有机溶剂可以是单一有机溶剂或含有两种或多种不同有机溶剂,如以上定义的每一种有机溶剂的混合物。

[0084] 制备氧化铝分散体的方法可以进一步包括在步骤 (ii) 之后从分离的分散体移除羧酸。羧酸可以采用传统方法,如用阴离子交换树脂和蒸馏处理分散体而从分散体中移除。例如,羧酸可以通过蒸馏分散体并定期向分散体中加水恢复初始体积而从分散体中除去。可替代地,羧酸可以在用有机溶剂代替至少部分水之后从分散体中除去。

[0085] 制备氧化铝分散体的方法进一步包括用有机硅化合物处理分离的分散体而产生处理的氧化铝纳米纤维。有机硅化合物可以是常用于处理氧化硅纤维除了卤代硅烷之外的任何有机硅化合物。有机硅化合物的实例包括但不限于,有机硅氧烷,如羟基封端的二甲基硅氧烷寡聚物,六甲基二硅氧烷和四甲基二乙氧基二硅氧烷;有机硅氮烷,如六甲基二硅氮烷,六甲基环三硅氮烷;和有机烷氧基硅烷,如甲基三甲氧基硅烷,乙氧基三甲氧基硅烷,乙氧基三乙氧基硅烷,3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。有机硅化合物可以是单一的有机硅化合物或含有两种或多种不同的有机硅化合物的混合物,每一种如以上的描述。

[0086] 有机硅化合物的浓度为使有机硅化合物重量与氧化铝纳米纤维重量之比典型地为 0.01-10,可替代地为 0.1-5,可替代地为 0.5-2 时的浓度。氧化铝纳米纤维的重量是指在环境压力下于 150°C 加热分散体样品 1 小时而获得的纳米纤维干重。

[0087] 含有氧化铝纳米纤维的分离的分散体可以用有机硅化合物通过将分散体和有机硅化合物在中等温度下进行处理/例如,前述组分典型地在温度为 0-90°C 下混合 0.5-24 小时的一段时间。

[0088] 可替代地,分离的含氧化铝纳米纤维的分散体可以用有机硅化合物通过将氧化铝分散体、有机硅化合物和水不溶性有机溶剂混合而产生含有纳米纤维的有机相和水相;并从水相中分离出有机相而进行处理。含有氧化铝纳米纤维的有机相可以从水相中通过不连续搅拌混合物而容许混合物分成两层并除去水或有机层而进行分离。可替代地,含氧化铝纳米纤维的有机相可以从水相通过混合物蒸馏而除去水或有机溶剂,实现分离。

[0089] 制备氧化铝分散体的方法可以进一步包括用分散剂处理分离出的分散体。分散剂如以上对于本发明分散体的描述和举例说明的那些。可替代地,分散体可以在替代部分水和/或除去部分羧酸之后,如以上所述,用分散剂进行处理。

[0090] 释放衬底可以采用传统涂覆技术,如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出或丝网印刷以用含有流体状的热塑性聚合物涂覆。组合物的用量足以形成厚度为 0.01-1000 μm 的第一聚

合物层。

[0091] 在前述方法的步骤 (ii) 中,涂覆的释放衬底的热塑性聚合物转化成固态。当组合物用于涂覆含有熔体态热塑性聚合物的释放衬底时,热塑性聚合物可以通过容许聚合物冷却至低于液-固转化温度 (T_g 或 T_m),例如室温,而转化成固态。当用于涂覆释放衬底的组合物含有热塑性聚合物和有机溶剂时,热塑性聚合物可以通过除去至少部分溶剂而转化成固态。有机溶剂可以通过容许溶剂室温蒸发或通过加热涂层至中等温度,例如低于聚合物液-固转化温度而除去。

[0092] 形成第一聚合物层的方法,其中该层含有热塑性聚合物,可以进一步包括在步骤 (i) 之后而在步骤 (ii) 之前向第一步涂覆的释放衬底施加第二释放衬底而形成组装结构,并压缩该组装结构。该组装结构经过压缩而除去过量的组合物和 / 或截留空气,并降低涂层厚度。该组装结构可以采用传统的设备如不锈钢辊、水压、橡胶辊或层压辊装置进行压缩。该组装结构典型在 1,000Pa-10MPa 的压力下于室温 ($-23 \pm 2^\circ\text{C}$)- 200°C 的温度下进行加压压缩。

[0093] 含有热塑性聚合物的第一聚合物层的形成方法,可以进一步包括重复步骤 (i) 和步骤 (ii) 而增加聚合物层的厚度,条件是对于每一涂覆步骤采用相同的组合物。

[0094] 当第一聚合物层含有热固 (即,交联的) 聚合物时,该层可以通过 (i) 用含有热固聚合物的可固化组合物涂覆释放衬底和 (ii) 固化所涂覆的释放衬底的热固聚合物而形成。

[0095] 在紧接前述形成第一聚合物层的方法的步骤 (i) 中,如上所述,释放衬底用含热固聚合物的可固化组合物涂层。

[0096] 含热固聚合物的可固化组合物可以是含有热固聚合物的任何可固化组合物。如本文中此处和以下所用的术语“热固聚合物”是指当聚合物固化 (即,交联) 时具有永久变成刚性 (非可流动的) 性能的聚合物。可固化组合物典型地含有热固聚合物和其它成分,如有机溶剂,交联剂和 / 或催化剂。

[0097] 含有热固聚合物的可固化组合物实例包括但不限于,可固化硅酮组合物,如可氢化硅烷化固化的硅酮组合物,可缩合固化的硅酮组合物和可过氧化物固化的硅酮组合物;可固化聚烯烃组合物,如聚乙烯和聚丙烯组合物;可固化聚酰胺组合物;可固化环氧树脂组合物;可固化氨基树脂组合物;可固化聚氨酯组合物;可固化聚酰亚胺组合物;可固化聚酯组合物;和可固化丙烯酸树脂组合物。

[0098] 可固化硅酮组合物可以是含有至少一种硅酮树脂的任何可固化硅酮组合物。可固化硅酮组合物及其制备方法在本领域内是众所周知的。可固化硅酮组合物的实例包括但不限于,可氢化硅烷化固化的硅酮组合物,可缩合固化的硅酮组合物,可辐射固化的硅酮组合物和可过氧化物固化的硅酮组合物。

[0099] 可固化硅酮组合物的硅酮树脂可以含有 T 硅氧烷单元, T 和 Q 硅氧烷单元,或组合 M 和 / 或 D 硅氧烷单元的 T 和 / 或 Q 硅氧烷单元。例如,硅酮树脂可以是 T 树脂, TQ 树脂, MT 树脂, DT 树脂, MDT 树脂, MQ 树脂, DQ 树脂, MDQ 树脂, MTQ 树脂, DTQ 树脂,或 MDTQ 树脂。

[0100] 硅酮树脂典型地含有可以在催化剂存在或不存在下进行反应而形成硅酮树脂的固化产物的硅键合反应活性基团。硅键合反应活性基团的实例包括但不限于, -H, 烯基, 炔基, -OH, 可水解基团, 烯基醚, 丙烯酰氧基烷基, 取代的丙烯酰氧基烷基和环氧-取代的有

机基团。

[0101] 硅酮树脂典型地具有的重均分子量 (M_w) 为 500-1,000,000, 可替代地为 1,000-100,000, 可替代地为 1,000-50,000, 可替代地为 1,000-20,000, 可替代地为 1,000-10,000。其中分子量通过凝胶渗透色谱采用折射率检测器和聚苯乙烯标准进行测定。

[0102] 可氢化硅烷化固化的硅酮组合物典型地包含, 每分子平均具有两个硅键合烯基基团或硅键合氢原子的硅酮树脂; 用量足以固化硅酮树脂的有机硅化合物, 其中有机硅化合物每分子平均具有可以与硅酮树脂中硅键合烯基基团和硅键合氢原子反应的至少两个硅键合氢原子或硅键合烯基基团; 和催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0103] 根据第一实施方式, 可氢化硅烷化固化的硅酮组合物包含, (A) 具有化学式 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的硅酮树脂, 其中每一 R^1 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, 二者都无脂族不饱和性 (二者都不是脂族不饱和的), 每一 R^2 独立地是 R^1 或烯基, w 为 0-0.95, x 为 0-0.95, y 为 0-1, z 为 0-0.9, $y+z$ 为 0.1-1, 而 $w+x+y+z=1$, 条件是所述硅酮树脂每分子平均具有至少两个硅键合烯基基团; (B) 用量足以固化硅酮树脂而每分子平均具有至少两个硅键合氢原子的有机硅化合物; 和催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0104] 组分 (A) 是具有化学式 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 的至少一种硅酮树脂, 其中每一 R^1 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, 二者都无脂族不饱和性, 每一 R^2 独立地是 R^1 或烯基, w 为 0-0.95, x 为 0-0.95, y 为 0-1, z 为 0-0.9, $y+z$ 为 0.1-1, 而 $w+x+y+z=1$, 条件是所述硅酮树脂每分子平均具有至少两个硅键合烯基基团。

[0105] 由 R^1 表示的烷基和卤素取代的烷基是无脂族不饱和性的, 且典型地具有 1-10 个碳原子, 可替代地具有 1-6 碳原子。含有至少 3 碳原子的脂族烷基和卤素取代的烷基可以具有分枝或不分枝的结构。由 R^1 表示的烷基实例包括但不限于, 烷基, 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, 如环戊基, 环己基和甲基环己基; 芳基, 如苯基和萘基; 烷芳基, 如甲苯基和二甲苯基; 和芳烷基, 如苄基和苯乙基。由 R^1 表示的卤素取代烷基实例包括但不限于, 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。

[0106] 由 R^2 表示的烯基基团, 可以是相同的或不同的, 典型地具有 2-约 10 碳原子, 可替代地具有 2-6 碳原子, 而代表性的有, 但不限于, 乙烯基, 烯丙基, 丁烯基, 己烯基和辛烯基。

[0107] 在硅酮树脂的化学式 (I) 中, 下标 w , x , y 和 z 都是摩尔分数。下标典型地具有 0-0.95, 可替代地为 0-0.8, 可替代地为 0-0.2; 下标 x 典型地具有 0-0.95, 可替代地为 0-0.8, 可替代地为 0-0.5; 下标 y 典型地具有 0-1, 可替代地为 0.3-1, 可替代地为 0.5-1; 下标 z 典型地具有 0-0.9, 可替代地为 0-0.5, 可替代地为 0-0.1; 而 $y+z$ 的和典型地具有 0.1-1, 可替代地为 0.2-1, 可替代地为 0.5-1, 可替代地为 0.8-1。

[0108] 硅酮树脂中 R^2 基团典型地至少 50mol%, 可替代地至少 65mol%, 可替代地至少 80mol% 是烯基。术语“硅酮树脂中 R^2 基团的 xx mol% 是烯基”定义为硅酮树脂中硅键合烯基的摩尔数与树脂中 R^2 基团的总摩尔数之比乘以 100。

[0109] 硅酮树脂典型地含有低于10% (w/w),可替代地低于5% (w/w),可替代地低于2% (w/w) 的硅键合羟基,这由 ^{29}Si NMR测定。

[0110] 适用于用作组分(A)的硅酮树脂实例包括但不限于,具有以下化学式的树脂: $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{phSiO}_{3/2})_{0.75}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$,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,而括号外的数值下标表示摩尔分数。而且在前述化学式中,单元序列并未明确指出。

[0111] 组分(A)可以是单一的硅酮树脂或含有两种或多种不同硅酮树脂的混合物,每一种如以上的描述。

[0112] 制备含硅键合烯基基团的硅酮树脂的方法在本领域内是众所周知的;许多这些树脂可以商购获得。这些树脂典型地通过在有机溶剂如甲苯中共水解氯硅烷前体的合适混合物而进行制备。例如,基本上由 $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 单元构成的硅酮树脂可以通过在甲苯中共水解具有化学式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}$ 的化合物和具有化学式 R^2SiCl_3 的化合物进行制备,其中 R^1 和 R^2 如上的定义和举例说明。盐酸水溶液和硅酮水解产物经过分离并用水冲洗水解产物而除去残余的酸,并在温和缩合催化剂存在下加热而“稠化(body)”树脂至所需的粘度。如果需要,树脂可以进一步用缩合催化剂在有机溶剂中处理而降低硅键合羟基含量。可替代地,含有除了氯,如 $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHCOCCH_3 和 $-\text{SCH}_3$ 之外的可水解基团的硅烷,可以用作共水解反应的起始原料。树脂产物的性质取决于硅烷的类型,硅烷的摩尔比,缩合程度和加工条件。

[0113] 组分(B)是用量足以固化组分(A)的硅酮树脂且每分子平均具有至少两个硅键合氢原子的至少一种有机硅化合物。

[0114] 有机硅化合物,每分子平均具有至少两个硅键合氢原子,可替代地每分子具有至少三个硅键合氢原子。一般而言,应该理解到,当组分(A)中每分子烯基平均数和组分(B)中每分子硅键合氢原子平均数之和超过4时就会发生交联。

[0115] 有机硅化合物可以是有机氢硅烷或有机氢硅氧烷。有机氢硅烷可以是单硅烷,二硅烷,三硅烷,或聚硅烷。类似地,有机氢硅氧烷可以是二硅氧烷,三硅氧烷,或聚硅氧烷。有机硅化合物的结构可以是直链的,支链的,环状的,或树脂状的。环硅烷和环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子,可替代地具有3-10个硅原子,可替代地具有3-4个硅原子。在非环状聚硅烷和聚硅氧烷中,硅键合氢原子可以定位于末端,下垂物,或同时在末端和下垂物位置。

[0116] 有机氢硅烷的实例包括但不限于,二苯基硅烷,2-氯乙基硅烷,二[(对二甲基硅烷基)苯基]醚,1,4-二甲基二硅烷基乙烷,1,4-二(二甲基硅烷基)苯,1,3,5-三(二甲基硅烷基)苯,1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅烷,聚(甲基亚甲硅基)亚苯基和聚(甲基亚甲硅基))亚甲基。

[0117] 有机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 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元构成的树脂,其中Me是甲基。

[0118] 可氢化硅烷化固化的硅酮组合物的组分 (C) 是促进组分 (A) 与组分 (B) 发生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众所周知的任何含有铂族金属的氢化硅烷化催化剂, 含有铂族金属的化合物, 或微胶囊化含铂族金属的催化剂。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, 优选铂族金属是铂。

[0119] 优选的氢化硅烷化催化剂包括氯铂酸和某些含乙烯基的有机硅氧烷的络合物, 这种催化剂公开于 Willing 的美国专利 3, 419, 593 中, 其结合于本文中作为参考。这类型的优选催化剂是氯铂酸与 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷的反应产物。

[0120] 氢化硅烷化催化剂也可以是含有在热塑性树脂中胶囊化的铂族金属的微胶囊化含铂族金属的催化剂。含有微胶囊化氢化硅烷化催化剂的组合物在环境条件下长时间, 典型地为几个月或更长是稳定的, 而在温度超过热塑性树脂的熔点或软化点时固化相当迅速。微胶囊化氢化硅烷化催化剂及其制备方法在本领域内是众所周知的, 如在美国专利 4, 766, 176 及其引述的文献; 和美国专利 5, 017, 654 中的举例说明。

[0121] 组分 (C) 可以是单一的氢化硅烷化催化剂或含有至少一种性质如结构, 形式, 铂族金属, 络合配体和热塑性树脂不同的两种或多种催化剂的混合物。

[0122] 组分 (C) 的浓度足以催化组分 (A) 和组分 (B) 的加成反应。典型地, 组分 (C) 的浓度, 基于组分 (A) 和组分 (B) 的组合重量, 足以提供 0. 1-1000ppm 的铂族金属, 优选 1-500ppm 的铂族金属, 而更优选 5-150ppm 的铂族金属。固化速率在铂族金属低于 0. 1ppm 时非常慢。使用超过 1000ppm 的铂族金属时导致固化速率增加不明显, 而因此是不经济的。

[0123] 根据第二实施方式, 氢化硅烷化 - 可固化硅酮组合物包含 (A') 具有化学式 $(R^1R^3_2SiO_{1/2})_w(R^3_2SiO_{2/2})_x(R^3SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II) 的硅酮树脂, 其中每一 R^1 独立地是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者都无脂族不饱和性, 每一 R^3 独立地是 R^1 或 $-H$, w 为 0-0. 95, x 为 0-0. 95, y 为 0-1, z 为 0-0. 9, $y+z$ 为 0. 1-1, 而 $w+x+y+z = 1$, 条件是硅酮树脂每分子平均具有至少两个硅键合氢原子; (B') 用量足以固化硅酮树脂且每分子平均具有至少两个硅键合烯基基团的有机硅化合物; 和 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

[0124] 组分 (A') 是具有化学式 $(R^1R^3_2SiO_{1/2})_w(R^3_2SiO_{2/2})_x(R^3SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II) 的至少一种硅酮树脂, 其中每一 R^1 独立地是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 二者都无脂族不饱和性, 每一 R^3 独立地是 R^1 或 $-H$, w 为 0-0. 95, x 为 0-0. 95, y 为 0-1, z 为 0-0. 9, $y+z$ 为 0. 1-1, 而 $w+x+y+z = 1$, 条件是硅酮树脂每分子平均具有至少两个硅键合氢原子。在化学式 (II) 中, R^1 , w , x , y , z 和 $y+z$ 如对于具有化学式 (I) 硅酮树脂进行的描述和举例说明。

[0125] 硅酮树脂中 R^3 基团典型地至少 50mol%, 可替代地至少 65mol%, 可替代地至少 80mol% 是氢。术语“硅酮树脂中 R^3 基团的 mol% 是氢”定义为硅酮树脂中硅键合氢原子的摩尔数与树脂中 R^3 基团的总摩尔数之比乘以 100。

[0126] 硅酮树脂典型地含有低于 10% (w/w), 可替代地低于 5% (w/w), 可替代地低于 2% (w/w) 的硅键合羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 进行测定。

[0127] 适用于用作组分 (A') 的硅酮树脂实例包括但不限于, 具有以下化学式的树脂:

[0128] $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$, $(HMeSiO_{2/2})(PhSiO_{3/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}$, 和 $(Me_3SiO_{1/2})_{0.1}(H_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.4}(PhSiO_{3/2})_{0.4}$ 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 而括号外的数值下标表示摩尔分数。而且, 在前述化学式中, 单元序列并未明确指出。

[0129] 组分 (A') 可以是单一的硅酮树脂或含有两种或多种不同硅酮树脂的混合物, 每

一种如以上的描述。

[0130] 制备含硅键合氢原子的硅酮树脂的方法在本领域内是众所周知的；许多这些树脂可以商购获得。这些树脂典型地通过在有机溶剂如甲苯中共水解氯硅烷前体的合适混合物而进行制备。例如，基本上由 $R^1R^3SiO_{3/2}$ 单元和 $R^3SiO_{3/2}$ 单元构成的硅酮树脂可以通过在甲苯中共水解具有化学式 R^1R^3SiCl 的化合物和具有化学式 R^3SiCl_3 的化合物进行制备，其中 R^1 和 R^3 如上的定义和举例说明。盐酸水溶液和硅酮水解产物经过分离并用水冲洗水解产物而除去残余的酸，并在温和缩合催化剂存在下加热而“稠化”树脂至所需的粘度。如果需要，树脂可以进一步用缩合催化剂在有机溶剂中处理而降低硅键合羟基含量。可替代地，含有除了氯，如 $-Br$ ， $-I$ ， $-OCH_3$ ， $-OC(O)CH_3$ ， $-N(CH_3)_2$ ， $NHCOCH_3$ 和 $-SCH_3$ 之外的可水解基团的硅烷，可以用作共水解反应的起始原料。树脂产物的性质取决于硅烷的类型，硅烷的摩尔比，缩合程度和加工条件。

[0131] 组分 (B') 是用量足以固化组分 (A') 的硅酮树脂且每分子平均具有至少两个硅键合烯基基团的至少一种有机硅化合物。

[0132] 有机硅化合物，每分子平均具有至少两个硅键合烯基基团，可替代地每分子具有至少三个硅键合烯基。一般而言，应该理解到，当组分 (A') 中每分子硅键合氢原子平均数和组分 (B') 中每分子硅键合烯基平均数之和超过 4 时就会发生交联。

[0133] 有机硅化合物可以是有机氢硅烷或有机氢硅氧烷。有机氢硅烷可以是单硅烷，二硅烷，三硅烷，或聚硅烷。类似地，有机氢硅氧烷可以是二硅氧烷，三硅氧烷，或聚硅氧烷。有机硅化合物的结构可以是直链的，支链的，环状的，或树脂状的。环硅烷和环硅氧烷典型地具有 3-12 个硅原子，可替代地具有 3-10 个硅原子，可替代地具有 3-5 个硅原子。在非环状聚硅烷和聚硅氧烷中，硅键合氢原子可以定位于末端，下垂物，或同时在末端和下垂物位置。

[0134] 适用用作组分 (B') 的有机硅烷实例包括但不限于具有以下化学式的硅烷：

[0135] Vi_4Si ， $PhSiVi_3$ ， $MeSiVi_3$ ， $PhMeSiVi_2$ ， Ph_2SiVi_2 和 $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$ ，其中 Me 是甲基，Ph 是苯基，而 Vi 是乙烯基。

[0136] 适用用作组分 (B') 的有机硅氧烷实例包括但不限于具有以下化学式的硅氧烷：

[0137] $PhSi(OSiMe_2Vi)_3$ ， $Si(OSiMe_2Vi)_4$ ， $MeSi(OSiMe_2Vi)_3$ 和 $Ph_2Si(OSiMe_2Vi)_2$ ，其中 Me 是甲基，Ph 是苯基，而 Vi 是乙烯基。

[0138] 组分 (B') 可以是单一的有机硅化合物或含有两种或多种不同的有机硅化合物的混合物，每一种如以上的描述。例如，组分 (B') 可以是单一的有机硅烷，两种不同有机硅烷的混合物，单一的有机硅氧烷，两种不同的有机硅氧烷的混合物，或一种有机硅烷和一种有机硅氧烷的混合物。

[0139] 组分 (B') 的浓度足以固化（交联）组分 (A') 的硅酮树脂。组分 (B') 的精确用量取决于固化所需程度，这一般随着组分 (B') 中硅键合烯基基团的摩尔数与组分 (A') 中硅键合氢原子摩尔数的比率增加而增加。组分 (B') 的浓度典型地对每摩尔组分 (A') 中硅键合氢原子，足以提供 0.4-2mol 硅键合烯基基团，可替代地提供 0.8-1.5mol 硅键合烯基基团，可替代地提供 0.9-1.1mol 硅键合烯基基团。

[0140] 制备含有硅键合烯基基团的有机硅烷和有机硅氧烷的方法在本领域内是众所周知的；许多这些化合物是可商购获得的。

[0141] 可氢化硅烷化固化的硅酮组合物的第二实施方式的组分 (C) 如以上对于第一实施方式的组分 (C) 的描述和举例说明。

[0142] 本发明方法的可氢化硅烷化固化的硅酮组合物可以包含其它成分,条件是这些成分不会妨碍硅酮组合物发生固化而形成如以上所述的电子封装的第一界面涂层。其它成分的实例包括但不限于,氢化硅烷化催化剂抑制剂,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;增粘剂,如在美国专利 4,087,585 和 5,194,649 中教导的增粘剂;染料;颜料;抗氧化剂;热稳定剂;UV 稳定剂;阻燃剂;流量控制添加剂;和稀释剂,如有机溶剂和反应活性稀释剂。

[0143] 可缩合固化的硅酮组合物典型地包含每分子平均具有至少两个硅键合氢原子,羟基或可水解基团的硅酮树脂和具有硅键合可水解基团的可选交联剂和 / 或缩合催化剂。

[0144] 根据一个实施方式,可缩合固化的硅酮组合物包含具有化学式 $(R^4R^5SiO_{1/2})_w(R^5SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) 的硅酮树脂,其中每一 R^4 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基,每一 R^5 独立地是 R^4 或 -H, -OH 或可水解基团, w 为 0-0.95, x 为 0-0.95, y 为 0-1, z 为 0-0.9, $y+z$ 为 0.1-1, 而 $w+x+y+z = 1$, 条件是所述硅酮树脂每分子平均具有至少两个硅键合氢原子,羟基或可水解基团。在化学式 (III) 中, w, x, y, z 和 $y+z$ 如以上对于具有化学式 (I) 的硅酮树脂的描述和举例说明。

[0145] 烷基和卤素取代的烷基基团由 R^4 表示,典型地具有 1-10 个碳原子,可替代地具有 1-6 碳原子,可替代地具有 1-4 碳原子。脂族烷基和卤素取代的烷基含有至少 3 碳原子,可以具有枝化或未枝化的结构。烷基基团的实例包括但不限于,烷基,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,如环戊基,环己基和甲基环己基;芳基,如苯基和萘基;烷芳基,如甲苯基和二甲苯基;芳烷基,如苄基和苯乙基;烯基,如乙烯基,烯丙基和丙烯基;芳基烯基,如苯乙烯基和肉桂基;和炔基,如乙炔基和丙炔基。卤素取代的烷基基团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。

[0146] 正如本文中所用的术语“可水解基团”是指可以与水在从室温 ($-23 \pm 2^\circ\text{C}$) 至 100°C 之间的任何温度下于催化剂存在或不存在下几分钟,如 30min 内发生反应而形成硅烷醇 (Si-OH) 基团的硅键合基团。 R^5 表示的可水解基团的实例包括但不限于, -Cl, -Br, -OR⁶, -OCH₂CH₂OR⁶, CH₃C(=O)O-, Et(Me)C=N-O-, CH₃C(=O)N(CH₃)- 和 -ONH₂, 其中 R^6 是 C_1 - C_8 的烷基或 C_1 - C_8 的卤素-取代的烷基。

[0147] 由 R^6 表示的烷基和卤素取代的烷基基团典型地具有 1-8 碳原子,可替代地具有 3-6 碳原子。脂族烷基和卤素取代的烷基含有至少 3 碳原子,可以具有枝化或未枝化的结构。烷基的实例包括但不限于,未枝化和枝化的烷基,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,如环戊基,环己基和甲基环己基;苯基;烷芳基,如甲苯基和二甲苯基;芳烷基,如苄基和苯乙基;烯基,如乙烯基,烯丙基和丙烯基;芳基烯基,如苯乙烯基;和炔基,如乙炔基和丙炔基。卤

素取代的烃基基团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。

[0148] 典型地,硅酮树脂中基团 R^5 的至少 2mol%,可替代地至少 10mol%,可替代地至少 30mol%是氢,羟基或可水解基团。术语“硅酮树脂中基团 R^5 的 mol%是氢,羟基或可水解基团”定义为硅酮树脂中硅键合氢,羟基或可水解基团的摩尔数与树脂中的基团 R^5 的摩尔数之比乘以 100。

[0149] 具有化学式 (III) 的硅酮树脂实例包括但不限于,具有以下化学式的树脂:
 $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$, $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$, $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.8}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$, $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.33}$, $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$, $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$, 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,而下标 n 所具有的值是使硅酮树脂具有 500-1,000,000 的重均分子量的取值。而且,在所述化学式中,单元序列并未明确指出。

[0150] 可缩合固化的硅酮组合物可以包含单一的硅酮树脂或含有两种或多种不同硅酮树脂的混合物,每一种如以上的描述。

[0151] 制备含有硅键合氢原子,羟基或可水解基团的硅酮树脂的方法在本领域内是众所周知的;许多这些树脂都可以商购获得。硅酮树脂典型地通过在有机溶剂,如甲苯中共水解硅烷前体的合适混合物而进行制备。例如,硅酮树脂可以通过在甲苯中共水解具有化学式 $R^4R^5\text{SiX}$ 的化合物和具有化学式 $R^5\text{SiX}_3$ 的化合物而进行制备,其中 R^4 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基或和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基卤素取代的烃基, R^5 是 R^4 , -H 或可水解基团,而 X 是可水解基团,条件是当 R^5 是可水解基团时 X 比 R^5 更具有水解反应活性。盐酸水溶液和硅酮水解产物经过分离并用水冲洗水解产物而除去残余的酸,并在温和缩合催化剂存在下加热而“稠化”(即,缩合)树脂至所需的粘度。如果需要,树脂可以进一步用缩合催化剂在有机溶剂中处理而降低硅键合羟基含量。

[0152] 可缩合固化的硅酮组合物可以包含其它成分,条件是这些成分不会妨碍硅酮组合物发生固化而形成如以上所述的电子封装的第一界面涂层。其它成分的实例包括但不限于,增粘剂;染料;颜料;抗氧化剂;热稳定剂;UV 稳定剂;阻燃剂;流量控制添加剂;有机溶剂,交联剂和缩合催化剂。

[0153] 例如,可缩合固化的硅酮组合物可以进一步包括交联剂和 / 或缩合催化剂。交联剂可以具有化学式 $R^6_q\text{SiX}_{4-q}$, 其中 R^6 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 卤素取代的烃基, X 是可水解基团,而 q 是 0 或 1。由 R^6 表示的烃基和卤素 - 取代的烃基基团,如以上的描述和举例说明。

[0154] 而且,由 X 表示的可水解基团如以上对于 R^5 的描述和举例说明。

[0155] 交联剂的实例包括但不限于,烷氧基硅烷,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 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$; 有机乙酰氧基硅烷,如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$; 有机亚氨氧基硅烷,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 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$; 有机乙酰胺基硅烷,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,如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s-C}_4\text{H}_9)]_3$ 和

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$; 和有机氨氧基硅烷。

[0156] 交联剂可以是单一的硅烷或两种或不同硅烷的混合物,每一种如以上的描述。而且制备三-和四-官能性硅烷的方法在本领域内是众所周知的;许多这些硅烷是商购可获得的。

[0157] 当存在时,在硅酮组合物中交联剂的浓度足以固化(交联)该硅酮树脂交联剂的精确用量取决于所需的固化程度,这一般随着交联剂中硅键合可水解基团摩尔数与硅酮树脂中硅键合氢原子,羟基或可水解基团摩尔数之比的增加而增加。典型地,交联剂的浓度对于每摩尔硅酮树脂中的硅键合氢原子,羟基或可水解基团,足以提供 0.2-4mol 硅键合可水解基团。交联剂的最佳用量可以通过常规实验方法而易于确定。

[0158] 如上所述,可缩合固化的硅酮组合物可以进一步包括至少一种缩合催化剂。这种缩合催化剂可以是典型地用于促进硅键合羟基(硅烷醇)基团缩合而形成 Si-O-Si 连接基的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于,胺;和铅、锡、锌和铁与羧酸的络合物。具体而言,这种缩合催化剂可以是选自锡(II)和锡(IV)化合物,如二月桂酸锡,二辛酸锡和四丁基锡;和钛化合物,如四丁氧基钛。

[0159] 当存在时,缩合催化剂的浓度,基于硅酮树脂的总重量,典型地为 0.1%-10% (w/w),可替代地为 0.5%-5% (w/w),可替代地为 1%-3% (w/w)。

[0160] 可辐射固化的硅酮组合物典型地包含每分子平均具有至少两个硅键合辐射敏感基团的硅酮树脂和可选的光引发剂。

[0161] 根据一个实施方式,可辐射固化的硅酮组合物包含具有化学式 $(\text{R}^7\text{R}^8\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^8_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^8\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (IV) 的硅酮树脂的固化产物,其中每一 R^7 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基,或 $-\text{OR}^6$,其中 R^6 是 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_8 卤素取代的烷基,每一 R^8 独立地是 R^1 或 $-\text{H}$,或辐射敏感基团, w 为 0-0.95, x 为 0-0.95, y 为 0-1, z 为 0-0.9, $y+z$ 为 0.1-1,而 $w+x+y+z=1$,条件是硅酮树脂每分子平均具有至少两个硅键合辐射敏感基团。在化学式 (IV) 中, R^6 , w , x , y , z 和 $y+z$ 如以上的描述和举例说明。而且, R^7 表示的烷基和卤素取代的烷基基团如以上对于 R^4 的描述和举例说明。

[0162] R^8 表示的辐射敏感基团的实例包括但不限于,丙烯酰氧基烷基,取代的丙烯酰氧基烷基,烯基醚基团,烯基和环氧-取代的有机基团。正如本文中所述的术语“辐射敏感基团”是指当暴露于波长为 150-800nm 的辐射时在自由基或阳离子光引发剂存在下形成反应活性物种,例如,自由基或阳离子的基团。

[0163] R^8 表示的丙烯酰氧基烷基基团的实例包括但不限于,丙烯酰氧基甲基,2-丙烯酰氧基乙基,3-丙烯酰氧基丙基和 4-丙烯酰氧基丁基。

[0164] R^8 表示的取代丙烯酰氧基烷基基团的实例包括但不限于,甲基丙烯酰氧基甲基,2-甲基丙烯酰氧基乙基和 3-甲基丙烯酰氧基丙基。

[0165] R^8 表示的烯基醚基团的实例包括但不限于,具有该化学式 $-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$,其中 R^9 是 C_1 - C_{10} 亚烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的亚烷基

[0166] 由 R^9 表示的亚烷基典型地具有 1-10 个碳原子,可替代地具有 1-6 碳原子,可替代地具有 1-4 碳原子。亚烷基基团的实例包括但不限于,亚烷基如亚甲基,亚乙基,丙烷-1,3-二基,2-甲基丙烷-1,3-二基,丁烷-1,4-二基,丁烷-1,3-二基,戊烷-1,5-二基,戊烷-1,4-二基,己烷-1,6-二基,辛烷-1,8-二基和癸烷-1,10-二基;亚环烷基如环己

烷-1,4-二基;亚芳基如亚苯基。卤素取代的亚烃基基团的实例包括但不限于,二价烃基团其中一个或多个氢原子被卤素,如氟、氯和溴取代,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0167] R^8 表示的烯基基团的实例包括但不限于,乙烯基,烯丙基,丙烯基,丁烯基和己烯基。

[0168] 正如本文中所用的术语“环氧-取代的有机基团”是指其中氧原子,这种环氧取代基,直接连接至碳链或环体系的两个邻近碳原子的单价有机基团。 R^8 表示的环氧-取代的有机基团实例包括但不限于,2,3-环氧丙基,3,4-环氧丁基,4,5-环氧戊基,2-缩水甘油醚氧基乙基,3-缩水甘油醚氧基丙基,4-缩水甘油醚氧基丁基,2-(3,4-环氧环己基)乙基,3-(3,4-环氧环己基)丙基,2-(3,4-环氧-3-甲基环己基)-2-甲基乙基,2-(2,3-环氧环戊基)乙基和3-(2,3-环氧环戊基)丙基。

[0169] 硅酮树脂典型地每分子含有至少两个硅键合辐射敏感基团。一般而言,硅酮树脂中基团 R^8 的至少 50mol%,可替代地至少 65mol%,可替代地至少 80mol% 是辐射敏感基团。术语“硅酮树脂中基团 R^8 的 mol% 是辐射敏感基团”定义为硅酮树脂中硅键合辐射敏感基团的摩尔数与树脂中的基团 R^8 的摩尔数之比乘以 100。

[0170] 具有化学式 (IV) 的硅酮树脂实例包括但不限于,具有以下化学式的树脂:

[0171] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.75}$,

[0172] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.5}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.5}$,

[0173] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.33}$,

[0174] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.75}$,

[0175] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.5}$,

[0176] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.33}$,

[0177] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.72}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.03}$,

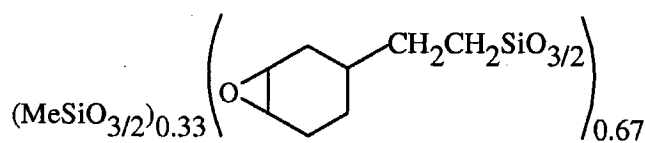
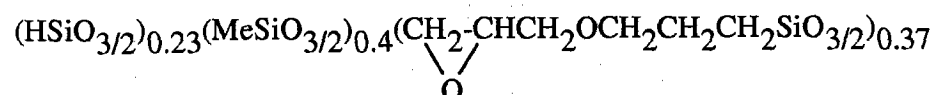
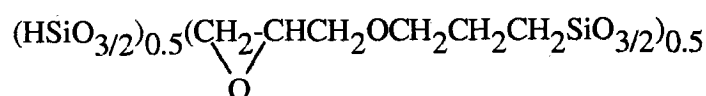
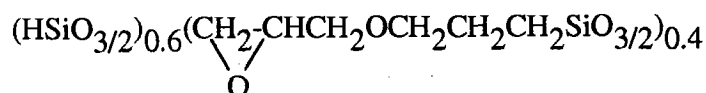
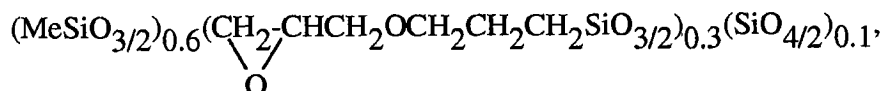
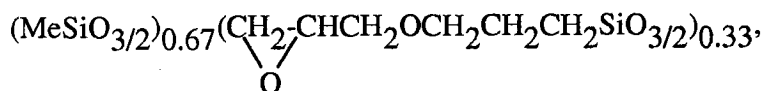
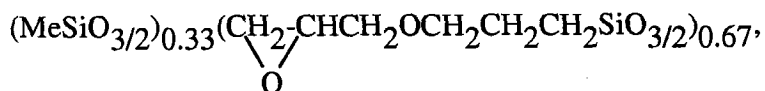
[0178] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.5}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.47}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.03}$,

[0179] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.30}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.03}$,

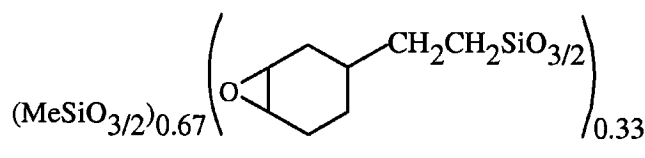
[0180] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.33}$,

[0181] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_{0.33}$,

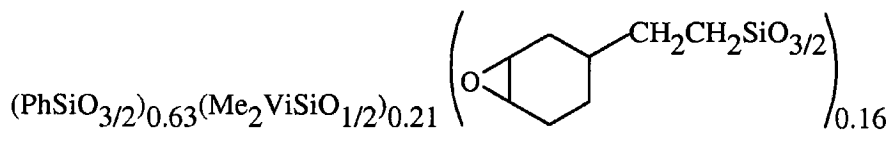
[0182]



[0183]



和

[0184] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.485} (\text{HSiO}_{3/2})_{0.485} (\text{ViSiO}_{3/2})_{0.3},$

[0185] 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, Vi 是乙烯基, 而括号外的数值下标表示摩尔分数。而且, 在前述化学式中, 单元序列并未明确指出。

[0186] 制备含有硅键合辐射敏感基团的硅酮树脂的方法在本领域内是众所周知的; 例如, 含有硅键合丙烯酰氧基烷基或取代的丙烯酰氧基烷基基团的硅酮树脂可以通过在酸和

碱催化剂存在下共水解丙烯酰氧基烷基-或取代-丙烯酰氧基烷基烷氧基硅烷和烷氧基硅烷而进行制备,如在美国专利 5,738,976 和美国专利 5,959,038 中的举例说明。可替代地,这种树脂可以通过丙烯酰氧基烷基-或取代-丙烯酰氧基烷基氯硅烷和至少一种氯硅烷发生共水解而进行生产,正如在美国专利 4,568,566 中的教导。

[0187] 含有硅键合烯基醚基团的硅酮树脂可以通过烷氧基硅烷与水在酸缩合催化剂存在下反应并随后用羟基取代的乙烯基醚和酯交换催化剂处理反应混合物而进行制备,正如在美国专利 5,861,467 中的描述。简而言之,本发明方法包括以下步骤:(I) 将 (a) 具有化学式 $R_xSi(OR^1)_{4-x}$ 的硅烷, (b) 水和 (c) 酸缩合催化剂进行反应;(II) 从步骤 (I) 的混合物中除去醇;(III) 中和步骤 (II) 的混合物;(IV) 加入具有化学式 $HO-R^2-O-CH=CH_2$ 的乙烯基醚化合物;(V) 向步骤 (IV) 的混合物中加入酯交换催化剂;和 (VI) 从步骤 (V) 的混合物中除去挥发性物质;其中 R 是具有 1-20 个碳原子的单价烃或卤代烃自由基, R^1 是具有 1-8 个碳原子的单价烷基自由基, R^2 是具有 1-20 个碳原子的二价烃或卤代烃自由基,而 x 的值为 0-3,条件是水对烷氧基自由基的摩尔比小于 0.5。

[0188] 可替代地,含有烯基醚基团的硅酮树脂可以通过将烷氧基硅烷,水和羟基-取代的乙烯基醚化合物在非酸性缩合催化剂存在下发生反应而随后用酯交换催化剂处理反应混合物而进行制备,正如在美国专利 5,824,761 中的描述。简而言之,本发明方法包括以下步骤:(I) 将 (a) 具有化学式 $R_xSi(OR^1)_{4-x}$ 的硅烷, (b) 水和 (c) 选自胺羧酸盐、重金属羧酸盐、异氰酸盐、硅醇盐、苯酚盐、硫醇盐、CaO、BaO、LiOH、BuLi、胺和氢氧化铵的非酸性缩合催化剂,和 (d) 具有化学式 $HO-R^2-O-CH=CH_2$ 的乙烯基醚化合物进行反应;(II) 从步骤 (I) 的混合物中除去醇;(III) 中和步骤 (II) 的混合物;(IV) 向步骤 (III) 的混合物中加入酯交换催化剂;和 (V) 从步骤 (IV) 的混合物中除去挥发性物质;其中 R 是具有 1-20 个碳原子的单价烃或卤代烃自由基, R^1 是具有 1-8 个碳原子的单价烷基自由基, R^2 是具有 1-20 个碳原子的二价烃或卤代烃自由基,而 x 的值为 0-3,条件是水对烷氧基自由基的摩尔比小于 0.5。

[0189] 含有硅键合烯基基团的硅酮树脂可以按照以上对于具有化学式 (I) 的硅酮树脂的描述而进行制备。

[0190] 含有硅键合环氧-取代的有机基团的硅酮树脂可以通过在有机钛酸盐催化剂存在下共水解环氧-官能性的烷氧基硅烷和烷氧基硅烷而进行制备,如美国专利 5,468,826 中的描述。可替代地,含有硅键合环氧-取代的有机基团的硅酮树脂可以通过含有硅键合氢原子的硅酮树脂与环氧-官能性烯烃在氢化硅烷化催化剂存在下发生反应而进行制备,如在美国专利 6,831,145 ;5,310,843 ;5,530,075 ;5,283,309 ;5,468,827 ;5,486,588 ;和 5,358,983 中的描述。

[0191] 可辐射固化的硅酮组合物可以含有其它成分,条件是这些成分不会妨碍硅酮树脂发生固化而形成如以上所述的电子封装的第一界面涂层。其它成分的实例包括但不限于,增粘剂;染料;颜料;抗氧化剂;热稳定剂;阻燃剂;流量控制添加剂;填充剂,包括增容和强化填充剂;有机溶剂,交联剂和光引发剂。

[0192] 例如,可辐射固化的硅酮组合物可以进一步包括至少一种光引发剂。光引发剂可以是阳离子的或自由基的光引发剂,这取决于硅酮树脂中的辐射敏感基团性质。例如,当该树脂含有烯基醚或环氧-取代的有机基团时,硅酮组合物可以进一步包括至少一种阳离子光引发剂。阳离子光引发剂可以是在一旦暴露于 150-800nm 波长的辐射时可以引发硅酮树

脂的固化（交联）的任何阳离子光引发剂。阳离子光引发剂的实例包括但不限于，鎔盐，二磺酸的芳基碘鎔盐，磺酸的三芳基鎔盐，硼酸的二芳基碘鎔盐和硼酸的三芳基鎔盐。

[0193] 合适的鎔盐包括具有选自 $R^{10}_2I^+MX_z^-$, $R^{10}_3S^+MX_z^-$, $R^{10}_3Se^+MX_z^-$, $R^{10}_4P^+MX_z^-$ 和 $R^{10}_4N^+MX_z^-$ 的化学式的盐，其中每一 R^{10} 独立地是具有 1-30 个碳原子的烃基或取代的烃基；M 是选自过渡金属、稀土金属、镧系金属、非金属，磷和硫中的一种元素；X 是卤素（例如，氯，溴，碘），而 z 具有的值是使产物 z（在 X 上电荷 +M 的氧化数）= -1 的值。烃基基团上的取代基的实例包括但不限于， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_{16} 烷基，硝基，氯，溴，氰基，羧基，巯基和杂环芳基基团，如吡啶基，噻吩基和吡喃基。由 M 表示的金属实例包括但不限于，过渡金属，如 Fe, Ti, Zr, Sc, V, Cr 和 Mn；镧系金属，如 Pr 和 Nd；其它金属，如 Cs, Sb, Sn, Bi, Al, Ga 和 In；非金属，如 B 和 As；和 P。化学式 MX_z^- 表示非碱性，非亲核性阴离子。具有化学式 MX_z^- 的阴离子实例包括但不限于， BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$ 和 $SnCl_6^-$ 。

[0194] 鎔盐的实例包括但不限于，二-二芳基碘鎔盐，如二（十二烷基苯基）碘鎔六氟砷酸盐，二（十二烷基苯基）碘鎔六氟锑酸盐和二烷基苯基碘鎔六氟锑酸盐。

[0195] 磺酸的二芳基碘鎔盐的实例包括但不限于，全氟烷磺酸的二芳基碘鎔盐，如全氟丁磺酸的二芳基碘鎔盐，全氟乙磺酸的二芳基碘鎔盐，全氟辛烷磺酸的二芳基碘鎔盐和三氟甲磺酸的二芳基碘鎔盐；和芳基磺酸的二芳基碘鎔盐，如对甲苯磺酸的二芳基碘鎔盐，十二烷基苯磺酸的二芳基碘鎔盐，苯磺酸的二芳基碘鎔盐和 3-硝基苯磺酸的二芳基碘鎔盐。

[0196] 磺酸的三芳基鎔盐的实例包括但不限于，全氟烷磺酸的三芳基鎔盐，如全氟丁磺酸的三芳基鎔盐，全氟乙磺酸的三芳基鎔盐，全氟辛磺酸的三芳基鎔盐和三氟甲磺酸的三芳基鎔盐；和芳基磺酸的三芳基鎔盐，如对甲苯磺酸的三芳基鎔盐，十二烷基苯磺酸的三芳基鎔盐，苯磺酸的三芳基鎔盐和 3-硝基苯磺酸的三芳基鎔盐。

[0197] 硼酸的二芳基碘鎔盐的实例包括但不限于，全卤芳基硼酸的二芳基碘鎔盐。硼酸的三芳基鎔盐的实例包括但不限于，全卤芳基硼酸的三芳基鎔盐。硼酸的二芳基碘鎔盐和硼酸的三芳基鎔盐在本领域内是众所周知的，正如欧洲专利申请 EP 0562922 中的举例说明。

[0198] 阳离子光引发剂可以是单一的阳离子光引发剂或含有两种或多种不同的阳离子光引发剂的混合物，每一种如以上的描述。阳离子光引发剂的浓度，基于硅酮树脂的重量，典型地为 0.01% -20% (w/w)，可替代地为 0.1% -20% (w/w)，可替代地为 0.1% -5%。

[0199] 当硅酮树脂含有丙烯酰氧基烷基，取代的丙烯酰氧基烷基或烯基基团时，硅酮组合物可以进一步包括至少一种自由基光引发剂。自由基光引发剂可以是在一旦暴露于 150-800nm 波长的辐射时可以引发硅酮树脂的固化（交联）的任何自由基光引发剂。

[0200] 自由基光引发剂的实例包括但不限于，二苯甲酮；4,4'-二（二甲基氨基）二苯甲酮；卤化二苯甲酮；苯乙酮； α -羟基苯乙酮；氯苯乙酮，如二氯苯乙酮和三氯氯苯乙酮；二烷氧基苯乙酮，如 2,2-二乙氧基苯乙酮； α -羟基烷基苯基酮，如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和 1-羟基环己基苯基酮； α -氨基烷基苯基酮，如 2-甲基-4'-(甲基硫基)-2-吗啉基苯丙酮；苯偶姻；苯偶姻醚，如苯偶姻甲基醚，苯偶姻乙基醚和苯偶姻异丁基醚；联苯酰缩醛，如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；酰基氧化膦，如二苯基（2,4,6-三甲基苯甲酰基）膦氧化物；氧杂蒽酮衍生物；硫代氧杂蒽酮衍生物；茛酮衍生物；甲基苯基乙

醛酸酯;萘乙酮;蒽酮衍生物;芳香化合物的磺酰氯;和 O-酰基 α -羟基酮,如 1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟。

[0201] 自由基引发剂也可以是聚硅烷,如由 West 的美国专利 4,260,780 中定义的苯基甲基聚硅烷,其结合于本文中作为参考;由 Baney 等的美国专利 4,314,956 中定义的氨基化甲基聚硅烷,其结合于本文中作为参考;和由 West 的美国专利 4,324,901 中定义的聚硅烷基苯乙烯 (polysilastyrene),其结合于本文中作为参考。

[0202] 自由基光引发剂可以是单一的自由基光引发剂或含有两种或多种不同的自由基光引发剂的混合物。自由基光引发剂的浓度,基于硅酮树脂的重量,典型地为 0.1% -20% (w/w),可替代地为 1% -10 个% (w/w)。

[0203] 可过氧化物固化的硅酮组合物典型地包含具有硅键合不饱和基团的硅酮树脂和有机过氧化物。根据一个实施方式,可过氧化物固化的硅酮组合物包含具有化学式 $(R^1R^{11}_2SiO_{1/2})_w(R^{11}_2SiO_{2/2})_x(R^{11}SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(V)$ 的硅酮树脂,其中每一 R^1 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基,二者都无脂族不饱和性;每一 R^{11} 独立地是 R^1 , 烯基,炔基,丙烯酰氧基烷基,或取代的丙烯酰氧基烷基; w 为 0-0.95, x 为 0-0.95, y 为 0-1, z 为 0-0.9, $y+z$ 为 0.1-1,而 $w+x+y+z = 1$;和有机过氧化物。在化学式 (V) 中, R^1 , w , x , y , z 和 $y+z$ 如以上对于具有化学式 (I) 的硅酮树脂进行的描述和举例说明。

[0204] R^{11} 表示的烯基基团,可以是相同的或不同的,典型地具有 2-约 10 碳原子,可替代地具有 2-6 碳原子,而典型实例有,但不限于,乙烯基,烯丙基,丁烯基,己烯基和辛烯基。

[0205] R^{11} 表示的炔基基团,可以是相同的或不同的,典型地具有 2-约 10 碳原子,可替代地具有 2-6 碳原子,而典型实例有,但不限于,乙炔基,丙炔基,丁炔基,己炔基和辛炔基。

[0206] 在硅酮树脂的一个实施方式中,该树脂每分子平均含有至少一个烯基基团或炔基基团。

[0207] 具有化学式 (V) 的硅酮树脂的实例包括但不限于,具有以下化学式的树脂:

[0208] $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$, $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$, $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$, $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$, 和 $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$, 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基,而括号外的数值下标表示摩尔分数。而且,在前述化学式中,单元序列并未明确指出。

[0209] 硅酮树脂可以是单一的硅酮树脂或含有两种或多种不同的硅酮树脂的混合物,每一种如以上的描述。

[0210] 制备含有硅键合烯基基团或硅键合炔基基团的硅酮树脂的方法在本领域内是众所周知的;许多这些树脂都可以商购获得。这些树脂典型地通过在有机溶剂,如甲苯中共水解氯硅烷前体的合适混合物而进行制备。例如,基本由 $R^1R^{11}_2SiO_{1/2}$ 单元和 $R^{11}SiO_{3/2}$ 单元构成的硅酮树脂可以通过在甲苯中共水解具有化学式 $R^1R^{11}_2SiCl$ 的化合物和具有化学式 $R^{11}SiCl_3$ 的化合物而进行制备,其中 R^1 和 R^{11} 如以上的定义和举例说明。盐酸水溶液和硅酮水解产物经过分离并用水冲洗水解产物而除去残余的酸,并在温和缩合催化剂存在下加热而“稠化”树脂至所需的粘度。如果需要,树脂可以进一步用缩合催化剂在有机溶剂中处理而降低硅键合羟基含量。可替代地,含有除了氯,如 -Br, -I, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -N(CH₃)₂, -NHCOCH₃ 和 -SCH₃ 的可水解基团的硅烷,可以用作共水解反应的起始原料。树脂产物的性质取决于硅烷的类型,硅烷的摩尔比,缩合程度和加工条件。

[0211] 有机过氧化物的实例包括,二芳酰基过氧化物,如二苯甲酰基过氧化物,二对氯苯甲酰基过氧化物,和二-2,4-二氯苯甲酰基过氧化物;二烷基过氧化物,如二叔丁基过氧化物和2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷;二芳烷基过氧化物,如二枯基过氧化物;烷基芳烷基过氧化物,如叔丁基枯基过氧化物和1,4-二(叔丁基过氧异丙基)苯;和烷基芳酰基过氧化物,如叔丁基过氧苯甲酰,叔丁基过氧乙酸酯和叔丁基过氧辛酸酯。

[0212] 有机过氧化物的浓度,基于的重量硅酮树脂,典型地为0.1% -5% (w/w),可替代地为0.2% -2% (w/w)。

[0213] 本发明的可过氧化物固化的硅酮组合物可以含有其它成分,条件是这些成分不会妨碍硅酮组合物的硅酮树脂发生固化而形成如以上所述的电子封装的第一界面涂层。其它成分的实例包括但不限于,硅酮橡胶;聚不饱和化合物;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,如强化填充剂,增容填充剂和导电填充剂;和增粘剂。

[0214] 含有热固聚合物的可固化组合物可以进一步包括氧化铝纳米纤维,其如以上的描述和举例说明。当存在时,基于热固聚合物的总重量,纳米纤维典型地具有的浓度为0.0001% -99% (w/w),可替代地为0.001% -50% (w/w),可替代地为0.01% -25% (w/w),可替代地为0.1% -10% (w/w),可替代地为1% -5% (w/w)。

[0215] 在一个实施方式中,可固化组合物是包含含有硅酮树脂的可固化硅酮组合物;和氧化铝纳米纤维的纳米纤维填充的硅酮组合物,其中纳米纤维含有至少一种选自 γ -AlO(OH)和 γ -Al₂O₃的氧化铝。可固化硅酮组合物可以进一步包括溶剂,条件是当可固化硅酮组合物是氢化硅烷化-可固化硅酮组合物时溶剂是非质子的(即,不含键合氮或氧的氢)。

[0216] 可固化硅酮组合物和氧化铝纳米纤维如以上的描述和举例说明。纳米纤维填充的硅酮组合物中氧化铝纳米纤维的浓度,基于组合物的总重量,典型地为0.001% -50% (w/w),可替代地为0.1% -10% (w/w),可替代地为0.5% -5% (w/w)。

[0217] 含有热固聚合物和氧化铝纳米纤维的可固化组合物可以通过将以上描述的氧化铝分散体和可固化组合物进行组合而制备。如果需要,组合物可以在减压下蒸馏而除去溶剂。

[0218] 当含有热固聚合物的可固化组合物是包含含有硅酮树脂的可固化硅酮组合物,和氧化铝纳米纤维的纳米纤维填充的硅酮组合物,该组合物可以采用以上描述的方法,在氧化铝纳米纤维存在下,通过制备硅酮树脂并随后将该混合物与可固化硅酮组合物的其它成分混合组合而进行制备。

[0219] 释放衬底可以采用传统涂覆技术,如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出或丝网印刷而用含有热固聚合物的可固化组合物进行涂覆。组合物用量足以在聚合物于以下描述的方法的步骤(ii)中固化之后形成厚度为0.01-1000 μ m的第一聚合物层。

[0220] 在形成第一聚合物层的紧接前述方法的步骤(ii)中,涂覆的释放衬底的热固聚合物发生固化。热固聚合物可以采用各种方法,包括将聚合物暴露于室温,升高的温度,湿度,或辐射而进行固化,这取决于用于涂覆释放衬底的可固化组合物类型。

[0221] 当用于涂覆释放衬底的可固化组合物是含有硅酮树脂的氢化硅烷化-可固化硅酮组合物时,涂覆的释放衬底的硅酮树脂可以通过在大气压下将涂层在室温

($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)- 250°C 之间的温度,可替代地在室温至 200°C 之间的温度,可替代地在室温至 150°C 之间的温度下加热而固化。涂层加热一段足够长的时间而固化(交联)硅酮树脂。例如,涂层典型地在 $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热 $0.1\text{--}3\text{h}$ 的时间。

[0222] 当用于涂覆释放衬底的可固化组合物是包含含有硅键合羟基的硅酮树脂的可缩合固化硅酮组合物时,硅酮树脂可以通过加热涂层而进行固化(交联)。例如涂层典型地在 $50\text{--}150^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热 $1\text{--}50\text{h}$ 的一段时间。当可缩合固化的硅酮组合物包含缩合催化剂时,硅酮树脂可以典型地在较低温度,例如,室温($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)至 200°C 下进行固化。

[0223] 当用于涂覆释放衬底的可固化组合物是包含含有硅键合氢原子的硅酮树脂的可缩合固化硅酮组合物时,硅酮树脂可以通过在 $100\text{--}450^{\circ}\text{C}$ 的温度下将涂层暴露于水分或氧 $0.1\text{--}20\text{h}$ 的时间而进行固化。当可缩合固化硅酮组合物含有缩合催化剂时,硅酮树脂可以典型地在较低温度,例如,室温($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)至 400°C 下进行固化。

[0224] 当用于涂覆释放衬底的可固化组合物是包含含有硅键合可水解基团的硅酮树脂的可缩合固化硅酮组合物时,硅酮树脂可以通过在室温($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)至 250°C ,可替代地 $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ 的温度下将涂层暴露于水分 $1\text{--}100\text{h}$ 的时间而进行固化。例如,硅酮树脂可以典型地通过在约室温($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)至 150°C 的温度下将涂层暴露于 30% 的相对湿度 $0.5\text{--}72\text{h}$ 的一段时间而进行固化。固化可以通过加热,暴露于高湿度,和/或向组合物中加入缩合催化剂而进行加速。

[0225] 当用于涂覆释放衬底的可固化组合物是包含含有硅键合辐射敏感基团的硅酮树脂的可辐射固化硅酮组合物时,硅酮树脂可以通过将涂层暴露于电子束而进行固化。典型地,加速电压为约 $0.1\text{--}100\text{keV}$,真空度为约 $10\text{--}10^{-3}\text{Pa}$,电子电流为约 $0.0001\text{--}1\text{A}$,而功率变化为约 $0.1\text{W--}1\text{KW}$ 。剂量典型地为约 $100\text{ 微库仑}/\text{cm}^2\text{--}100\text{ 库仑}/\text{cm}^2$,可替代地为约 $1\text{--}10\text{ 库仑}/\text{cm}^2$ 。根据电压不同,暴露时间典型地为约 $10\text{s--}1\text{h}$ 。

[0226] 而且,当可辐射固化的硅酮组合物进一步含有阳离子或自由基引发剂时,如上所述,硅酮树脂可以通过将涂层暴露于波长为 $150\text{--}800\text{nm}$,可替代地 $200\text{--}400\text{nm}$ 的辐射以足够剂量而固化(交联)硅酮树脂。光源典型地是中等压力的汞电弧灯。辐照剂量典型地为 $30\text{--}1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,可替代地为 $50\text{--}500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。而且,涂层可以在暴露于辐射期间或之后进行外加热而增强固化速率和/或程度。

[0227] 当用于涂覆释放衬底的可固化组合物是可过氧化物固化的硅酮组合物时,硅酮树脂可以通过在室温($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)至 180°C 的温度下加热涂层 $0.05\text{--}1$ 小时的一段时间而进行固化。

[0228] 形成其中包含固性聚合物的第一聚合物层的方法,可以进一步包括,在步骤(i)之后而在步骤(ii)之前将第二释放衬底施加于第一步中涂覆的释放衬底上而形成组装结构,并压缩该组装结构。该组装结构经过压缩而除去过量的组合物和/或截留空气,并降低涂层厚度。该组装结构可以采用传统的设备如不锈钢辊、水压、橡胶辊或层压辊装置进行压缩。该组装结构典型在 $1,000\text{Pa--}10\text{MPa}$ 的压力下于室温($-23\pm 2^{\circ}\text{C}$)- 50°C 的温度下进行加压压缩。

[0229] 含有热固聚合物的第一聚合物层的形成方法,可以进一步包括重复步骤(i)和步骤(ii)而增加聚合物层的厚度,条件是针对每一涂覆步骤采用相同的组合物。

[0230] 当第一聚合物层含有热塑性聚合物和纤维强化材料时,该聚合物层可以通过(a)

在含有热固塑性聚合物的流体态组合物浸渍纤维强化材料和 (b) 将浸渍的纤维强化材料的热塑性聚合物转化成固态而形成。

[0231] 在紧接前述形成第一聚合物层的方法的步骤 (a) 中, 如上所述, 纤维强化材料在含流体态热塑性聚合物的组合物中浸渍。

[0232] 纤维强化材料可以采用各种方法浸渍于含有流体态热塑性聚合物的组合物中。例如, 根据第一方法, 纤维强化材料可以通过 (i) 将含有流体态热塑性聚合物的组合物施加到释放衬底上而成膜; (ii) 将纤维强化材料嵌埋于该膜中; 和 (iii) 将组合物施加于嵌埋的纤维强化材料而形成浸渍的纤维强化材料。

[0233] 在浸渍纤维强化材料的紧接前述方法的在步骤 (i) 中, 含有流体态热塑性聚合物的组合物应用于释放衬底而成膜。释放衬底和组合物如以上的描述和举例说明。组合物可以采用传统的涂覆技术, 如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂、挤出或丝网印刷而涂施于释放衬底。组合物施加的用量足以嵌埋以下步骤 (ii) 中的纤维强化材料。

[0234] 在步骤 (ii) 中, 纤维强化材料嵌埋于膜中。纤维强化材料如以上的描述和举例说明。纤维强化材料可以通过简单地将纤维强化材料放置于膜中并容许膜组合物饱和强化材料而嵌埋于膜中。

[0235] 在步骤 (iii) 中, 含有流体态热塑性聚合物的组合物涂覆于嵌埋的纤维强化材料而形成浸渍的纤维强化材料。组合物可以采用传统的方法涂施于嵌埋的纤维强化材料, 如以上步骤 (i) 的描述。

[0236] 浸渍纤维强化材料的第一方法可以进一步包括 (iv) 将第二释放衬底施加于浸渍纤维强化材料而形成组装结构, 和 (v) 加压压缩该组装结构的步骤。而且, 第一方法可以进一步包括在步骤 (ii) 之后而在步骤 (iii) 之前对嵌埋的纤维强化材料进行脱气和 / 或在步骤 (iii) 之后而在步骤 (iv) 之前对浸渍的纤维强化材料进行脱气。

[0237] 组装结构可以加压压缩而除去过量的组合物和 / 或截留空气, 并降低浸渍的纤维强化材料的厚度。该组装结构可以采用传统的设备如不锈钢辊、水压、橡胶辊或层压辊装置进行压缩。该组装结构典型在 1,000Pa-10MPa 的压力下于室温 ($-23 \pm 2^{\circ}\text{C}$)-200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行加压压缩。

[0238] 嵌埋的纤维强化材料或浸渍的纤维强化材料可以通过将其经过真空在足以维持流体态热塑性聚合物的温度下进行脱气。

[0239] 可替代地, 根据第二方法, 纤维强化材料可以通过 (i) 将纤维强化材料沉积于释放衬底上; (ii) 将纤维强化材料嵌埋于含有流体态热塑性聚合物的组合物; 和 (iii) 将组合物施加于嵌埋的纤维强化材料而形成浸渍的纤维强化材料, 而浸渍于含有流体态热塑性聚合物的组合物中。第二方法可以进一步包括 (iv) 将第二释放衬底施加于浸渍纤维强化材料而形成组装结构; 和 (v) 加压压缩该组装结构的步骤。在第二方法中, 步骤 (iii)-(v) 如以上对于将纤维强化材料浸渍于含流体态热塑性聚合物的组合物中的第一方法的描述。而且, 第二方法可以进一步包括在步骤 (ii) 之后而在步骤 (iii) 之前对嵌埋的纤维强化材料进行脱气和 / 或在步骤 (iii) 之后而在步骤 (iv) 之前对浸渍的纤维强化材料进行脱气。

[0240] 在浸渍纤维强化材料的紧接前述方法的步骤 (ii) 中, 纤维强化材料嵌埋于含流体态热塑性聚合物的组合物中。纤维强化材料可以通过简单地用组合物对纤维强化材料进行涂覆并容许组合物饱和强化材料而嵌埋于组合物中。

[0241] 而且,当纤维强化材料是纺织的或无纺纤维时,强化材料可以通过将其通过组合物而浸渍于含有流体态热塑性聚合物的组合物中。纤维典型地以 1-1000cm/ 分钟的速率通过组合物。

[0242] 在形成第一聚合物层的签署方法的步骤 (b) 中,浸渍纤维强化材料的热塑性聚合物转化成固态。当用于涂覆释放衬底的组合物包含熔体态热塑性聚合物时,热塑性聚合物可以通过容许聚合物冷却至低于液-固转化温度 (T_g 或 T_m) 的温度,例如室温而转化成固态。当用于涂覆释放衬底的组合物包含热塑性聚合物和有机溶剂时,热塑性聚合物可以通过除去部分溶剂而转化成固态。有机溶剂可以通过容许溶剂在室温下蒸发或通过加热涂层至中等温度,例如低于聚合物固-液转化温度而除去。

[0243] 第一聚合物层的形成方法,其中该层包含含有流体态的热塑性聚合物的组合物,可以进一步包括重复步骤 (a) 和步骤 (b) 而增加聚合物层的厚度,条件是对于每一浸渍操作都采用相同的组合物。

[0244] 当第一聚合物层包含热固性聚合物和纤维强化材料时,聚合物层可以通过 (a') 将纤维强化材料浸渍于含热固聚合物的可固化组合物中;和 (b') 固化浸渍纤维强化材料的热固聚合物。

[0245] 在形成第一聚合物层的紧接前述方法的步骤 (a') 中,纤维强化材料浸渍于含有热固聚合物的可固化组合物中。纤维强化材料和组合物如以上的描述和举例说明。纤维强化材料可以采用以上对于将纤维强化材料浸渍于含热塑性聚合物的组合物的以上描述方法而浸渍于可固化组合物中。

[0246] 在形成第一聚合物层的紧接前述方法的步骤 (b') 中,固化浸渍纤维强化材料的热固聚合物。热固聚合物可以采用各种方法,包括将浸渍纤维强化材料暴露于室温或升高的温度,湿度,或辐射而进行固化,这取决于用于浸渍纤维强化材料的可固化组合物类型。

[0247] 当用于浸渍纤维强化材料的可固化硅酮组合物是含有硅酮树脂的可固化硅酮组合物时,树脂可以通过将浸渍的纤维强化材料暴露于形成第一聚合物层的方法中所述的条件下,其中该层包含硅酮树脂的固化产物。

[0248] 第一聚合物层的制备方法,其中该层包含热固聚合物和纤维强化材料,可以进一步包括重复步骤 (a') 和步骤 (b') 而增加聚合物层的厚度,条件是对于每一浸渍操作都采用相同的组合物。

[0249] 强化硅酮树脂膜的制备方法可以进一步包括在第一聚合物层上形成至少一个附加聚合物层。除了每一附加聚合物层直接形成于已存在的聚合物层上而不是释放衬底上之外,每一附加聚合物层可以按照以上形成第一聚合物层的方法中的描述形成。

[0250] 当第一聚合物层形成于释放衬底上时,强化硅酮树脂膜的制备方法可以进一步包括从释放衬底分离出第一聚合物层。第一聚合物层可以在至少一个附加聚合物层形成之前或之后从释放衬底分离出来。而且,第一聚合物层可以通过从释放衬底机械剥离该层而从释放衬底分离出来。当第一聚合物层形成于两释放衬底之间时,强化硅酮树脂膜的制备方法可以进一步包括在至少一个附加聚合物层形成于第一聚合物层上之前从至少一个释放衬底分离出第一聚合物层。

[0251] 本发明的强化硅酮树脂膜典型地包含 1% -99% (w/w),可替代地 10% -95% (w/w),可替代地 30% -95% (w/w),可替代地 50% -95% (w/w) 的固化硅酮树脂。而且,强化

硅酮树脂膜典型地具有 1-3000 μm , 可替代地 15-500 μm , 可替代地 15-300 μm , 可替代地 20-150 μm , 可替代地 30-125 μm 的厚度。

[0252] 强化硅酮树脂膜典型地具有的柔软度可以使该膜可以在直径小于或等于 3.2mm 的圆柱形钢心轴上而不会破裂, 其中该柔软度按照 ASTM 标准 D522-93a, 方法 B 的描述进行测定。

[0253] 强化硅酮树脂膜的线性热膨胀系数 (CTE) 低, 拉伸强度高, 模数高, 而且抗热诱导开裂性高。例如, 该膜典型地在室温 ($-23 \pm 2^\circ\text{C}$) 至 200°C 的温度下具有 0-80 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 可替代地 0-20 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 可替代地 2-10 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 的 CTE。而且, 该膜在 25°C 下典型地具有 5-200MPa, 可替代地 20-200MPa, 可替代地 50-200MPa 的拉伸强度。另外, 强化硅酮树脂膜在 25°C 下典型地具有 0.5-10GPa, 可替代地 1-6GPa, 可替代地 3-5GPa 的杨氏模量。

[0254] 强化硅酮树脂膜的透明度取决诸多因素, 如固化的硅酮树脂的组成, 膜厚度, 以及强化材料的类型和浓度。强化硅酮树脂膜在电磁光谱的可见区域典型地具有至少 5%, 可替代地至少 10%, 可替代地至少 15%, 可替代地至少 20% 的透明度 (% 透过率)。

[0255] 本发明的强化硅酮树脂膜适用于需要膜具有高热稳定性、柔软度、机械强度和透明度的应用中。例如, 硅酮树脂膜可以用作柔软显示器、太阳能电池、柔软电子板、触摸屏、耐火墙纸和抗冲击视窗的组成部件。该膜也是透明或不透明电极的合适基底物。

[0256] 实施例

[0257] 以下提供的实施例用于更好地举例说明本发明的强化硅酮树脂膜和硅酮组合物, 而不应该当作是本发明的限制, 本发明的限制范围在附加权利要求中进行界定。除非另外指出, 所有在实施例中报告的分数和百分数都是重量计的。

[0258] 乙酸对氧化铝纤维的摩尔比通过假设氧化铝纤维具有化学式 Al_2O_3 而进行计算。

[0259] 氧化铝纤维是通过在约 500°C 的空气中加热由 Argonide Corporation (Sanford, F) 销售的 NanoCeram® γ 氧化铝纤维纳米粉末 1h 而进行制备的纤维。热处理的纤维含有 96% (w/w) 的 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 和 4% (w/w) 的 γ - Al_2O_3 , 这通过 X-射线衍射进行测定。

[0260] 由 Nisan Chemical (Houston, Texas) 获得的 ORGANOSILICASOL™ IPA-ST, 是异丙醇中的胶体状氧化硅分散体, 其中胶体状氧化硅的粒径为 10-15nm。分散体含有 30% (w/w) 的 SiO_2 , 并且 pH 为 2-4, 比重为 0.96-1.02。

[0261] 玻璃纤维是通过在 575°C 下加热具有平织纹且厚度为 37.5 μm 的 106 型电工用玻璃纤维 6h 而制备的热处理玻璃纤维。未处理的玻璃纤维获自 JPS Glass (Slater, SC)。

[0262] 实施例 1

[0263] 氧化铝纤维 (2.0g), 4.4g 乙酸和 35.6g 去离子水混合于配备冷凝器、搅拌器和加热套的 100mL 圆底烧瓶中。乙酸与氧化铝纤维的摩尔比为 3.74。混合物在搅拌下加热至回混合物加热回流 120 小时并随后容许冷却至室温。随后, 混合物在 2000rpm 下离心 30 分钟。上清液分散体从残余物中分离出来。近似地, 20% (w/w) 的初始固体在含水溶剂中作为离散纳米纤维而分散。氧化铝纤维的扫描电镜照片如图 1 所示。氧化铝纤维的透射电镜照片如图 2 所示。

[0264] 实施例 2

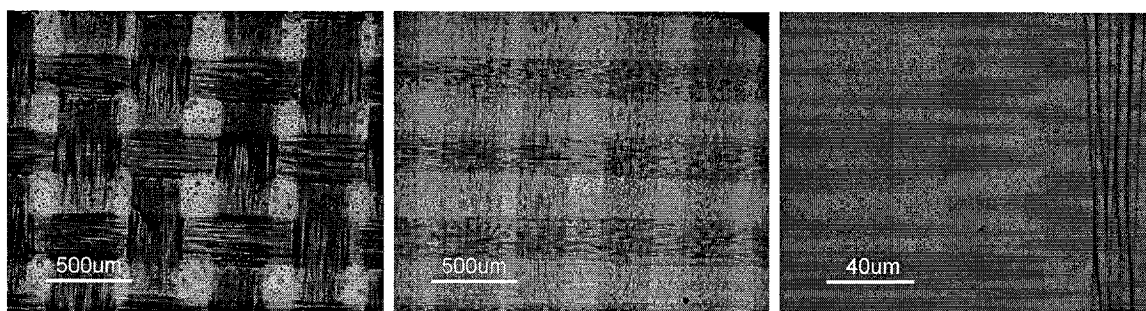
[0265] ORGANOSILICASOL™ IPA-ST (200g) 和 28g 去离子水混合于配备机械搅拌和温度计的 500mL 三口圆底烧瓶中。混合物在 2°C 的冰水浴中搅拌冷却。向混合物中加入甲基三甲

氧基硅烷 (70.72g) 和 3.48g 乙酸。混合物搅拌 3.5 小时, 此时之后, 撤去冰水浴而容许回温至室温。混合物在室温下再搅拌 14 小时。树脂溶液呈半透明状, 固含量为 24.5% (w/w), 这通过将 1.0g 样品在 150℃ 下加热而进行测定。硅酮组合物通过将树脂溶液 (8.2g) 与 50g 实施例 1 的分散体组合混合而制备。

[0266] 实施例 3

[0267] 玻璃纤维 (38.1cm×8.9cm) 用实施例 2 的硅酮组合物通过将纤维以约 5cm/s 的速率通过组合物而尽心浸渍。浸渍的纤维随后在室温下于通风橱中悬垂至干, 而随后根据以下循环在空气循环烘箱中固化: 以 1℃ / 分钟从室温至 75℃, 75℃ 下保持 1 小时; 以 1℃ / 分钟从 75℃ 至 100℃, 100℃ 下保持 1 小时; 和以 1℃ / 分钟从 100℃ 至 125℃, 在 125℃ 下保持 1 小时。关闭烘炉而容许硅酮树脂膜冷却至室温。

[0268] 强化硅酮树脂膜随后在氮气氛中于以下条件下在炉中进行热处理: 以 5℃ / 分钟从室温至 575℃, 575℃ 下保持 1 小时。关闭烘炉而容许硅酮树脂膜冷却至室温。热处理之后的膜的显微照片如图 1A, 1B 和 1C 中所示。热处理膜无开裂。



A

B

C

图 1