



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103201318 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201180053371.0

(22)申请日 2011.09.21

(30)优先权数据

61/385,446 2010.09.22 US

61/537,146 2011.09.21 US

61/537,151 2011.09.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/052513 2011.09.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/040302 EN 2012.03.29

(73)专利权人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 J·B·霍斯特曼 S·斯维尔

(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 高瑜 郑霞

(51)Int.Cl.

C08G 77/14(2006.01)

C08G 77/26(2006.01)

C08G 77/48(2006.01)

C08G 77/54(2006.01)

H01L 23/29(2006.01)

H01L 33/56(2006.01)

H01L 21/67(2006.01)

(56)对比文件

US 3639155 A, 1972.02.01, 实施例1, 3, 权利要求1.

US 3576905 A, 1971.04.27, 说明书第4, 6, 7 栏, 实施例1.

审查员 庞明娟

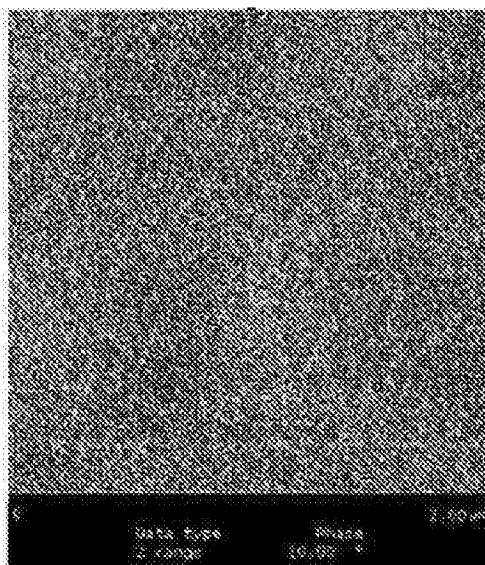
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种通过如下步骤制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的方法:在第一步骤中使封端的线型有机硅氧烷与有机硅氧烷树脂反应形成树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物。然后在第二步骤中使所得的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物交联,以使所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的平均分子量充分地增加至少50%。由本发明所公开的方法制备的所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物可提供光学固体组合物,所述组合物可被视为“可再加工的”。



1. 一种制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的方法,所述方法包括:

I)使

a)具有如下式的线型有机硅氧烷:



其中每个 $R^1$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基,

$n$ 为10至400, $q$ 为1,

$E$ 为 $CH_3(C=O)O-$ 基团,和

b)在其式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂,其中每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烷基,

在c)有机溶剂中反应,

以形成树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物;

其中选择步骤I中所用的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物,并且

其中至少95重量%的步骤I中所添加的所述线型有机硅氧烷掺入进所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物中,

II)添加具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷,其中 $R^5$ 是 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_8$ 卤素取代的烷基, $X$ 为可水解基团,且 $q$ 为0、1或2,并且使来自步骤I)的所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物反应以使所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的所述三甲硅烷氧基单元充分交联以使所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的平均分子量 $M_w$ 增加至少50%,其中所添加的有机硅烷的量提供每摩尔所述有机硅氧烷树脂上的Si 2至15摩尔%的有机硅烷的摩尔化学计量比,

III)任选地,进一步加工所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物以增强贮存稳定性和/或光学透明度,

IV)任选地,移除所述有机溶剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅烷为烷基三乙酰氧基硅烷。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述烷基三乙酰氧基硅烷为甲基三乙酰氧基硅烷和乙基三乙酰氧基硅烷的混合物。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中步骤III通过使来自步骤II的所述树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物与水反应并移除乙酸来进行。

5. 根据上述权利要求中任一项所述的方法,其中所述有机硅氧烷树脂为倍半硅氧烷树脂。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅氧烷树脂具有至少10摩尔%的硅烷醇含量。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中 $R^2$ 为甲基或苯基。

8. 根据权利要求5所述的方法,其中 $R^2$ 为苯基。

9. 根据权利要求5所述的方法,其中 $R^2$ 为萘基。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中 $R^1$ 为甲基或苯基。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线型有机硅氧烷具有式 $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$ 。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述线型有机硅氧烷具有式  $(\text{CH}_3)_q(\text{E})_{(3-q)}\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}]_n\text{Si}(\text{E})_{(3-q)}(\text{CH}_3)_q$ 。

13. 一种树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物, 其是通过上述权利要求中任一项制备的。

14. 一种形成涂层的方法, 所述方法包括将权利要求13所述的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的膜施加在表面上, 并将所述膜固化形成涂层。

15. 一种固体组合物, 其包含权利要求13所述的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物。

## 制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于2010年9月22日提交的美国专利申请No.61/385446、于2011年9月21日提交的美国专利申请No.61/537,146、以及于2011年9月21日提交的美国专利申请No.61/537,151的优先权。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的方法。

### 背景技术

[0004] 在许多新兴技术领域一直需要鉴别保护性和/或功能性涂层。例如,大多数发光二极管(LED)和太阳能电池板使用封装涂层来保护光伏电池免受环境因素的影响。这种保护性涂层必须是光学透明的以确保这些器件的最大效率。此外,这些保护性涂层还必须坚韧、耐用、持久,且还易于施加。本领域中已知多种基于有机硅(silicone)的组合物可在多种电子器件和太阳能装置中用作保护性涂层,因为有机硅素以其耐用性而著称。

[0005] 目前用于提供保护性电子器件涂层的许多有机硅组合物依赖于在产品组合物中需要催化剂的固化机理。例如,含有烯基官能有机聚硅氧烷和有机氢硅氧烷的有机硅组合物的铂金属催化固化是本领域十分常用的。然而,由这些硅氢加成固化体系所产生的后续涂层仍有痕量的催化剂保留在最终产品中。此外,固化化学需要一定量的羟基存在于硅氧烷聚合物上。残余的催化剂以及烃交联的存在可能会限制这类涂层的热稳定性和/或长期耐用性。

[0006] 因而,需要鉴别光学透明而又保持坚韧和耐用性的基于有机硅的封装剂。具体地讲,需要鉴别能在各种电子器件或照明设备的制造中提供使用便利的基于有机硅的涂层。理想的是,该有机硅组合物应被视为“可再加工的”,因为在较高加工温度下初始涂层可在设备体系结构周围重新流动。另外,涂层或其他固体材料可最初由具有某些物理性质的有机硅组合物形成,但具有足够的反应性以在高温下进一步固化而提供具有另一组物理性质的涂层。

### 发明内容

[0007] 本发明提供可描述为“树脂-线型”有机硅氧烷嵌段共聚物的有机硅氧烷共聚物。本发明的方法提供可产生光学透明涂层的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物。树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物及随后由其衍生而来的固体组合物可被视为“可再加工的”。

[0008] 本发明涉及制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的方法,所述方法包括:

[0009] I)使

[0010] a)具有如下化学式的线型有机硅氧烷:

[0011]  $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ ,

[0012] 其中每个 $R^1$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基,

- [0013] n为10至400,q为0、1或2,
- [0014] E为含有至少一个碳原子的可水解基团,和
- [0015] b)在其化学式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂,其中每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烷基,
- [0016] 在c)有机溶剂中反应
- [0017] 以形成树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物;
- [0018] 其中选择步骤I中所用的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物,并且
- [0019] 其中至少95重量%的步骤I中所添加的线型有机硅氧烷掺入进该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物中,
- [0020] II)使来自步骤I)的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物反应以使该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元充分交联以使树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的平均分子量增加至少50%,
- [0021] III)任选地,进一步加工树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物以增强贮存稳定性和/或光学透明度,
- [0022] IV)任选地,移除该有机溶剂。
- [0023] 本发明还涉及通过本文所述方法制备的树脂-线型有机硅氧烷共聚物组合物,及随后由这些组合物衍生形成的固体组合物。

## 附图说明

- [0024] 图1-实例3的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的薄膜的AFM,示出了分散的纳米尺寸粒子
- [0025] 图2-代表性的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的流变曲线,其证实“可再加工性”行为
- [0026] 图3-实例10的固体树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的薄切片的TEM(使用冰冻切片术)

## 具体实施方式

- [0027] 本发明的方法提供本文描述为“树脂-线型”有机硅氧烷嵌段共聚物的有机聚硅氧烷。
- [0028] 有机聚硅氧烷是含有独立选自如下的甲硅烷氧基单元的聚合物: $(R_3SiO_{1/2})$ 、 $(R_2SiO_{2/2})$ 、 $(RSiO_{3/2})$ 或 $(SiO_{4/2})$ 甲硅烷氧基单元,其中R可以是任何有机基团。这些甲硅烷氧基单元通常分别称为M、D、T和Q单元。这些甲硅烷氧基单元可以多种方式组合以形成环状、直链或支链的结构。取决于有机聚硅氧烷中的甲硅烷氧基单元的数目和类型,所得的聚合物结构的化学和物理性质有所变化。“线型”有机聚硅氧烷通常主要含D或 $(R_2SiO_{2/2})$ 甲硅烷氧基单元,其导致作为具有不同粘度的流体的聚二有机硅氧烷,这取决于聚二有机硅氧烷中的D单元的数目所指示的“聚合度”或“dp”。当大多数甲硅烷氧基单元选自T或Q甲硅烷氧基单元时,得到“树脂”有机聚硅氧烷。当主要采用T甲硅烷氧基单元来制备有机聚硅氧烷

时,所得的有机硅氧烷通常是指“倍半硅氧烷树脂”。有机聚硅氧烷中的T或Q甲硅烷氧基单元含量增加,通常导致聚合物具有增加的硬度和/或玻璃状性质。“树脂”有机聚硅氧烷因而具有较高的 $T_g$ 值,例如硅氧烷树脂通常具有高于50℃的 $T_g$ 值。

[0029] 本文所用的“树脂-线型有机硅氧烷共聚物”是指含有“线型”D甲硅烷氧基单元以及与之组合的“树脂”T或Q甲硅烷氧基单元的有机聚硅氧烷。本发明的方法提供为“嵌段”共聚物而非“无规”共聚物的有机硅氧烷共聚物。此外,本文所用的“树脂-线型有机硅氧烷共聚物”是指含有D和T单元的有机聚硅氧烷,其中D单元主要键合在一起形成具有10至400个D单元的“线型嵌段”。T单元主要彼此键合形成支化聚合物链,其称为“非线型嵌段”。当提供固体形式的嵌段共聚物时,大量的这些非线型嵌段可进一步聚集形成“纳米域”。

[0030] 用于制备树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的本发明方法包括:

[0031] I)使

[0032] a)具有如下化学式的线型有机硅氧烷:

[0033]  $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ ,

[0034] 其中每个 $R^1$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基,

[0035]  $n$ 为10至400, $q$ 为0、1或2,

[0036]  $E$ 为含有至少一个碳原子的可水解基团,和

[0037] b)在其化学式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂其中每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烷基,

[0038] 在c)有机溶剂中反应

[0039] 以形成树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物;

[0040] 其中选择步骤I中所用的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物,并且

[0041] 其中至少95重量%的步骤I中所添加的线型有机硅氧烷掺入进该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物中,

[0042] II)使来自步骤I)的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物反应以使该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元充分交联以使树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的平均分子量( $M_w$ )增加至少50%,

[0043] III)任选地,进一步加工树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物以增强贮存稳定性和/或光学透明度,

[0044] IV)任选地,移除该有机溶剂。

[0045] 本方法中的第一个步骤涉及使:

[0046] a)具有如下化学式的线型有机硅氧烷:

[0047]  $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ ,

[0048] 其中每个 $R^1$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基,

[0049]  $n$ 为10至400, $q$ 为0、1或2,

[0050]  $E$ 为含有至少一个碳原子的可水解基团,和

[0051] b)在其化学式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂其中每个 $R^2$ 独立地为芳基或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基,

[0052] 在c)有机溶剂中反应

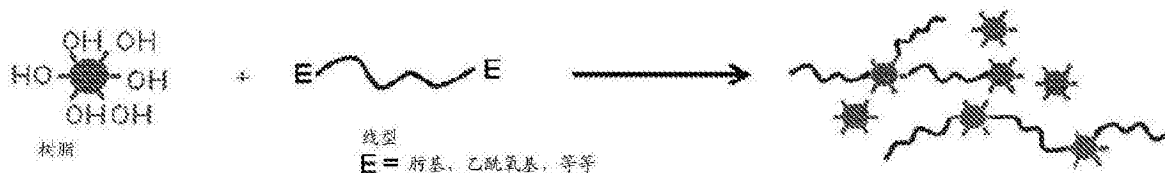
[0053] 以形成树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物；

[0054] 其中选择步骤I中所用的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物,并且

[0055] 其中至少95重量%的步骤I中所添加的线型有机硅氧烷掺入进该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0056] 该方法的第一个步骤的反应可大致根据如下示意图表示：

[0057]



[0058] 该有机硅氧烷树脂上的多个OH基团与线型有机硅氧烷上的可水解基团(E)反应,以形成树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物和H-(E)化合物。步骤I中的反应可视为该有机硅氧烷树脂和该线型有机硅氧烷之间的缩合反应。

[0059] 线型有机硅氧烷

[0060] 本发明方法的步骤I中的组分a)是具有如下化学式的线型有机硅氧烷： $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ ,其中每个 $R^1$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基,下标“n”可视为该线型有机硅氧烷的聚合度(dp)且可为10至400,下标“q”可为0、1或2,并且E为含有至少一个碳原子的可水解基团。尽管组分a)被描述为具有式 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ 的线型有机硅氧烷,但本领域技术人员认识到,可将少量的备选的甲硅烷氧基单元(如 $T(R^1SiO_{3/2})$ 甲硅烷氧基单元)掺入进该线型有机硅氧烷中且仍用作组分a)。同样,该有机硅氧烷因具有大部分的 $D(R^1_2SiO_{2/2})$ 甲硅烷氧基单元而可被视为“主要”是线型的。此外,用作组分a)的线型有机硅氧烷可以是数种线型有机硅氧烷的组合。

[0061] 上面的线型有机硅氧烷化学式中的 $R^1$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基。该烷基可以独立地为烷基、芳基或烷芳基。 $R^1$ 可以是 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基,或者 $R^1$ 可以是 $C_1$ 至 $C_{18}$ 烷基。或者 $R^1$ 可以是 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。或者 $R^1$ 可以是甲基。 $R^1$ 可以是芳基,例如苯基、萘基或蒽基。或者, $R^1$ 可以是上述烷基或芳基的任何组合。或者, $R^1$ 是苯基、甲基或这二者的组合。

[0062] E可选自含有至少一个碳原子的任何可水解基团,但通常E选自烷基、环氧基、羧基、氨基或酰胺基。或者,E可具有式 $R^1C(=O)O-$ 、 $R^1_2C=N-O-$ 或 $R^4C=N-O-$ ,其中 $R^1$ 是如上文所定义的,且 $R^4$ 为亚烷基。在一个实施例中,E为 $H_3CC(=O)O-$ (乙酰氧基)且q为1。在一个实施例中,E为 $(CH_3)(CH_3CH_2)C=N-O-$ (甲基乙基酮基)且q为1。

[0063] 在一个实施例中,该线型有机硅氧烷具有如下化学式： $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$ ,其中E、n和q是如上文所定义的。

[0064] 在一个实施例中,该线型有机硅氧烷具有如下化学式： $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$ ,其中E、n和q是如上文所定义的。

[0065] 用于制备适合用作组分a)的线型有机硅氧烷的方法是已知的。通常,使末端为硅

烷醇的聚二有机硅氧烷与“封端”(endblocking)化合物如烷基三乙酰氧基硅烷或二烷基酮肟反应。通过对该封端反应的化学计量比进行调整使得添加足够量的封端化合物来与该聚二有机硅氧烷上的全部硅烷醇基团反应。通常,每摩尔聚二有机硅氧烷上的硅烷醇基团使用一摩尔该封端化合物。或者,可使用稍微摩尔过量如1至10%过量的封端化合物。通常在水条件下进行该反应以使该硅烷醇聚二有机硅氧烷的缩合反应最小化。通常,通过将末端为硅烷醇的聚二有机硅氧烷和封端化合物在水条件下溶解于有机溶剂中,并让其在室温下或在高温(最高至该溶剂的沸点)下反应。

[0066] 有机硅氧烷树脂

[0067] 本发明方法中的组分b)是在其化学式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂,其中每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基。该有机硅氧烷树脂可含有任何量的其他M、D和Q甲硅烷氧基单元和它们的任何组合,前提是有机硅氧烷树脂含有至少70摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或者该有机硅氧烷树脂含有至少80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或者该有机硅氧烷树脂含有至少90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或者该有机硅氧烷树脂含有至少95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元。可用作组分b)的有机硅氧烷树脂包括称为“倍半硅氧烷”树脂的那些。

[0068] 每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基。 $R^2$ 可以是芳基,例如苯基、萘基、蒽基。或者, $R^2$ 可以是烷基,例如甲基、乙基、丙基或丁基。或者, $R^2$ 可以是上述烷基或芳基的任何组合。或者, $R^2$ 是苯基或甲基。

[0069] 该有机硅氧烷树脂的分子量( $M_w$ )不限,但通常为1000至10,000,或者1500至5000g/mol。

[0070] 本领域技术人员认识到,含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂将固有地具有一定浓度的Si-OZ,其中Z可以是氢(即硅烷醇)、烷基(从而OZ为烷氧基),或者OZ也可以是任何如上所述的“E”可水解基团。以有机硅氧烷树脂上存在的全部甲硅烷氧基的摩尔百分数表示的Si-OZ含量可通过 $^{29}Si$ 核磁共振(NMR)测定。有机硅氧烷树脂上存在的OZ基团的浓度将取决于制备模式以及对该树脂的后续处理而变化。通常,适用于本发明方法的有机硅氧烷树脂的硅烷醇(Si-OH)含量将具有至少5摩尔%、或者至少10摩尔%、或者25摩尔%、或者40摩尔%、或者50摩尔%的硅烷醇含量。

[0071] 含有至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂以及制备它们的方法是本领域已知的。它们通常通过在有机溶剂中水解硅原子上具有三个可水解基团(如卤素或烷氧基)的有机硅烷来制备。用于制备倍半硅氧烷树脂的代表性例子可在US5075103中找到。此外,许多有机硅氧烷树脂可商购获得并作为固体(薄片或粉末)或溶解于有机溶剂中销售。可用作组分b)合适的非限制性市售有机硅氧烷树脂包括:Dow Corning<sup>®</sup>217片状树脂(Flake Resin)、233片、220片、249片、255片、Z-6018片(密歇根州米德兰的道康宁公司)。

[0072] 本领域技术人员还认识到,含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元和硅烷醇含量的有机硅氧烷树脂还可保留水分子,尤其是在潮湿条件下。因此,通常有利的是,通过在步骤I反应之前“干燥”有机硅氧烷树脂去除树脂上存在的多余水。这可通过如下步骤实现:将有机硅氧烷树脂溶解于有机溶剂中,加热至回流,并通过分离技术(例如迪安-斯脱克分水器或等同方法)去除水。

[0073] 选择步骤I的反应中所用的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物。组分a)和b)中存在的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的摩尔%可容易用 $^{29}Si$  NMR技术测定。该起始摩尔%则决定步骤I中所用的组分a)和b)的质量。

[0074] 所选的组分a)和b)的量还应确保有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团对所添加的线型有机硅氧烷摩尔过量。因而,应添加足量的有机硅氧烷树脂以潜在地与步骤I中所添加的全部线型有机硅氧烷反应。照此,使用摩尔过量的有机硅氧烷树脂。所用的量可通过考虑每摩尔线型有机硅氧烷所用的有机硅氧烷树脂的摩尔数来确定。为了示例一种典型的计算方法,详细描述了下面实例3中所用的组分a)和b)的量。在实例3中,使用28重量%的数均分子量(Mn)为约1,200g/mol的DowCorning<sup>®</sup> 217片状树脂以及使用72重量%的Mn为约13,500g/mol的、末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27)。当DowCorning<sup>®</sup> 217片状树脂用于该共聚物中时,获得比率为4.38的树脂分子与PDMS分子之比 $[(28/1200)/(72/13500)]$ ,照此提供了过量的树脂分子来将全部PDMS分子反应成共聚物。

[0075] 如上文所论述的,步骤I中实现的反应是线型有机硅氧烷的可水解基团与有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团之间的缩合反应。需要在所形成的树脂-线型有机硅氧烷共聚物的树脂组分上保留足够量的硅烷醇基团以在本发明方法的步骤II中进一步反应。通常,至少10摩尔%、或者至少20摩尔%、或者至少30摩尔%的硅烷醇应保留在本发明方法的步骤I中所制备的树脂-线型有机硅氧烷共聚物的三甲硅烷氧基单元上。

[0076] 用于使上述(a)线型有机硅氧烷与(b)有机硅氧烷树脂反应的反应条件没有具体限制。通常,选择反应条件来实现a)线型有机硅氧烷与b)有机硅氧烷树脂之间的缩合型反应。下面“实例”中描述了多个非限制性实施例和反应条件。在一些实施例中,(a)线型有机硅氧烷和(b)有机硅氧烷树脂在室温下反应。在其他实施例中,(a)与(b)在超过室温的温度下反应,并且该温度范围高达约50℃、75℃、100℃,或甚至高达150℃。或者,(a)与(b)可以在溶剂回流时一起反应。在其他实施例中,(a)与(b)在低于室温5℃、10℃或甚至超过10℃的温度下反应。在其他实施例中,(a)与(b)的反应时间为1、5、10、30、60、120或180分钟,或甚至更长。通常,(a)和(b)在惰性气氛(如氮气或稀有气体)下反应。或者,(a)和(b)可在包括一些水蒸汽和/或氧气的气氛下反应。此外,(a)与(b)可以在任何尺寸的容器内并采用任何设备(包括混合器、旋涡振荡器、搅拌器、加热器等)进行反应。在其他实施例中,(a)与(b)在一种或多种有机溶剂(可以为极性或非极性的)中反应。通常,使用芳族溶剂如甲苯、二甲苯、苯等。溶解于有机溶剂中的有机硅氧烷树脂的量可以变化,但通常应选择该量来使该线型有机硅氧烷的链延伸或该有机硅氧烷树脂的过早缩合最小化。

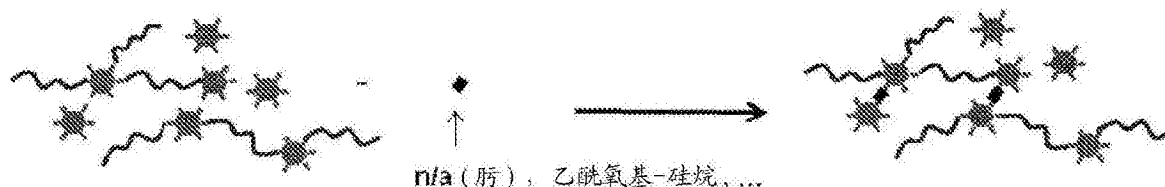
[0077] 组分a)和b)的添加顺序可以变化,但通常将线型有机硅氧烷添加至有机硅氧烷树脂溶解于有机溶剂中的溶液。据信该添加顺序可增强线型有机硅氧烷上的可水解基团与有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团的缩合,同时使该线型有机硅氧烷的链延伸或该有机硅氧烷树脂的过早缩合最小化。

[0078] 步骤I中的反应进程以及树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的形成可通过多种分析技术(如凝胶渗透色谱法(GPC)、红外辐射(IR)或 $^{29}Si$ NMR)来监测。通常,让步骤I中的反应持续直至至少95重量%的步骤I中添加的线型有机硅氧烷掺入进该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0079] 本发明方法的第二个步骤涉及使来自步骤I)的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物进一步反应以交联该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元来使该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的分子量增加至少50%、或至少60%、或70%、或至少80%、或至少90%、或至少100%。

[0080] 该方法的第二个步骤的反应可大致根据如下示意图表示：

[0081]



[0082] 本发明人相信步骤II的反应可交联步骤I中形成的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基嵌段,这将增加该嵌段共聚物的平均分子量。本发明人还相信,三甲硅烷氧基嵌段的交联可提供具有聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段的嵌段共聚物,其最终可有助于在该嵌段共聚物的固体组合物中形成“纳米域”。换句话讲,当该嵌段共聚物以固体形式(如薄膜或固化涂层)分离时,该聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段可相分离。该嵌段共聚物中聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段以及含有该嵌段共聚物的固体组合物中“纳米域”的后续形成,可导致这些组合物的光学透明度增强以及提供其他与这些材料相关的物理性质有益效果。

[0083] 步骤II中的交联反应可通过多种化学机理和/或部分来实现。例如,该嵌段共聚物中的非线型嵌段的交联可由该共聚物的非线型嵌段中存在的残余硅烷醇基团缩合而引起。该嵌段共聚物中的非线型嵌段的交联还可在“游离树脂”组分与非线型嵌段之间发生。由于在制备该嵌段共聚物的步骤I中使用过量的有机硅氧烷树脂,“游离树脂”组分可存在于嵌段共聚物组合物中。该游离树脂组分可与非线型嵌段通过非线型嵌段上和游离树脂上存在的残余硅烷醇基团的缩合而交联。该游离树脂可通过与作为交联剂添加的较低分子量化合物反应而提供交联,如下文所描述的。

[0084] 本发明方法的步骤II可在形成步骤I的树脂-线型有机硅氧烷时同时进行,或涉及分开的反应,在该分开的反应中已对条件进行修改来实现步骤II反应。步骤II反应可在与步骤I相同的条件下进行。在这种情况下,当树脂-线型有机硅氧烷共聚物形成时,步骤II反应继续进行。或者,用于步骤I)的反应条件延续至进一步的步骤II反应。或者,可改变反应条件,或添加另外的成分来实现步骤II反应。

[0085] 本发明人已发现,步骤II反应条件可取决于对起始线型有机硅氧烷中所用的可水解基团(E)的选择。当线型有机硅氧烷中的(E)是脞基时,可以在与步骤I相同的反应条件下进行步骤II反应。也就是说,当在步骤I中形成线型-树脂有机硅氧烷共聚物时,将通过缩合树脂组分上存在的硅烷醇基团继续进行反应,从而进一步增加树脂-线型有机硅氧烷共聚物的分子量。不希望受任何理论的束缚,本发明人相信,当(E)是脞基时,来源于步骤I中的反应的水解脞基(例如甲基乙基酮脞基)可充当步骤II反应的缩合催化剂。同样,步骤II反应可在与步骤I相同的条件下同时进行。换句话讲,当树脂-线型有机硅氧烷共聚物在步骤I中形成时,其还可在相同的反应条件下进一步反应,通过共聚物树脂组分上存在的硅烷醇基团的缩合反应进一步增加其分子量。然而,当该线型有机硅氧烷上的(E)是乙酰氧基时,

所得的水解基团(乙酸)不充分催化步骤II)反应。因而,在该情况中,步骤II反应可用另外的组分增强来实现该树脂-线型有机硅氧烷共聚物的树脂组分的缩合,如下面实施例中描述的。

[0086] 在本发明方法的一个实施例中,在步骤II)期间添加具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷,其中 $R^5$ 是 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_8$ 卤素取代的烷基, $X$ 为可水解基团,且 $q$ 为0、1或2。 $R^5$ 为 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_8$ 卤素取代的烷基,或者 $R^5$ 为 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基,或者苯基,或者 $R^5$ 为甲基、乙基或甲基和乙基的组合。 $X$ 是任何可水解基团,或者 $X$ 可为如上文所定义的E、卤素原子、羟基(OH)或烷氧基。在一个实施例中,该有机硅烷是烷基三乙酰氧基硅烷,例如甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷或这二者的组合。市售的代表性烷基三乙酰氧基硅烷包括ETS-900(密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp., Midland, MI))。可用于本实施例中的其他合适的非限制性有机硅烷包括:甲基-三(甲基乙基酮氧基)硅烷(MTO)、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四肟基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二甲基二肟基硅烷、甲基三(甲基甲基酮肟基)硅烷。

[0087] 当在步骤II)期间添加时,具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷的量有所变化,但应该根据该方法中所用的有机硅氧烷树脂的量。所用硅烷的量应提供每摩尔有机硅氧烷树脂上的Si2至15摩尔%的有机硅烷的摩尔化学计量比。此外,控制步骤II)期间添加的具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷以确保化学计量比不会消耗有机硅氧烷嵌段共聚物上的全部硅烷醇基团。在一个实施例中,选择步骤II中添加的有机硅烷的量以提供含有0.5至35摩尔%的硅烷醇基团[ $\equiv SiOH$ ]的有机硅氧烷嵌段共聚物。

[0088] 本发明方法中的步骤III是可任选的,且涉及进一步处理树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物来增强贮存稳定性和/或光学透明度。本发明所用的短语“进一步处理”是指所形成的树脂-线型有机硅氧烷共聚物的任何进一步的反应或对其的处理以增强其贮存稳定性和/或光学透明度。步骤II中所制备的树脂-线型有机硅氧烷共聚物可仍含有显著量的反应性“OZ”基团(即 $\equiv SiOZ$ 基团,其中Z是如上所定义的)和/或X基团(其中当具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷用于步骤II中时X被引入该嵌段共聚物中)。在该阶段树脂-线型有机硅氧烷共聚物上存在的OZ基团可以是最初存在于树脂组分上的硅烷醇基团,或者当具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷用于步骤II中时可源自该有机硅烷与硅烷醇基团的反应。本发明人相信,在贮存期间这种“OZ”或X基团可进一步反应,从而限制架藏稳定性,或在最终应用期间减弱树脂-线型有机硅氧烷共聚物的反应性。或者,残余的硅烷醇基团的进一步反应可进一步增强树脂域的形成并改善该树脂-线型有机硅氧烷共聚物的光学透明度。因而,可进行任选的步骤III以进一步使步骤II中制备的有机硅氧烷嵌段共聚物上存在的OZ或X反应以改善贮存稳定性和/或光学透明度。用于步骤III的条件可根据线型组分和树脂组分的选择、它们的量以及所用的封端化合物而有所变化。下文描述了某些实施例。

[0089] 在该方法的一个实施例中,步骤III通过使来自步骤II的树脂-线型有机硅氧烷与水反应并移除该方法中形成的任何小分子化合物如乙酸来进行。在该实施例中,该树脂-线型有机硅氧烷共聚物通常由其中E为乙酰氧基的线型有机硅氧烷产生,和/或在步骤II中使用乙酰氧基硅烷。尽管不希望受任何理论的束缚,但本发明人相信,在该实施例中,步骤II中形成的树脂-线型有机硅氧烷含有显著量的可水解 $Si-O-C(O)CH_3$ 基团,其可限制该树脂-线型有机硅氧烷共聚物的贮存稳定性。因而,可将水添加至由步骤II形成的树脂-线型有机

硅氧烷共聚物(其将水解大多数 $\text{Si-O-C(O)CH}_3$ 基团以进一步联接三甲硅烷氧基单元),并移除乙酸。所形成的乙酸,以及任何过量的水,可通过已知的分离技术移除。该实施例中添加的水量可以不同,但通常每总固形物(以反应介质中的树脂-线型有机硅氧烷共聚物计),添加10重量%、或者5重量%。

[0090] 在本方法的一个实施例中,步骤III通过使来自步骤II的树脂-线型有机硅氧烷与选自醇、肟或三烷基甲硅烷氧基化合物的封端化合物反应来进行。在该实施例中,树脂-线型有机硅氧烷共聚物通常由其中E为肟基的线型有机硅氧烷制备。封端化合物可以是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或该系列中的其他物质。或者,该醇为正丁醇。该封端化合物还可以是三烷基甲硅烷氧基化合物,如三甲基甲氧基硅烷或三甲基乙氧基硅烷。封端化合物的量可以变化,但相对于反应介质中的树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物固形物,通常在3至15重量%之间。

[0091] 本发明方法的步骤IV是可任选的,并且涉及移除步骤I和II的反应中所用的有机溶剂。有机溶剂可通过任何已知的技术移除,但通常涉及在大气条件下或在减压下将该树脂-线型有机硅氧烷共聚物组合物在高温下加热。

[0092] 本发明还涉及通过上述任何方法制备的树脂-线型有机硅氧烷共聚物组合物,及随后由这些组合物衍生形成的固体组合物。

[0093] 含有该树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可通过将溶剂从上述有机硅氧烷嵌段共聚物组合物移除而制备。溶剂可通过任何已知的处理技术移除。在一个实施例中,形成含有该有机硅氧烷嵌段共聚物的可固化组合物的薄膜,并让溶剂从该薄膜蒸发。使该薄膜经受高温和/或减压将加速溶剂移除和后续的固体可固化组合物形成。或者,可将该可固化组合物通过挤出机以移除溶剂而提供带状或丸粒形式的固体组合物。还可使用在防粘膜上进行的涂布操作,如在狭缝式涂布、辊衬刮刀涂布(knife over roll)、棒涂或凹版涂布中。另外,卷对卷涂布操作可用于制备固体薄膜。在涂布操作中,可将隧道炉(conveyer oven)或其他加热和排出溶剂的手段用于驱离溶剂而获得最终的固体薄膜。

[0094] 尽管不希望受任何理论的束缚,但本发明人相信,当形成该嵌段共聚物的固体组合物时上述有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的结构顺序可使该共聚物具有某些独特的物理性质特征。例如,该共聚物中的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的结构顺序可提供固体涂层,所述固体涂层允许高的可见光光学透射率。该结构顺序还可使得该有机硅氧烷嵌段共聚物能流动且在加热时固化,而在室温下保持稳定。还可使用层压技术对它们进行处理。这些性质可用于为各种电子制品提供涂层以改善耐候性和耐久性,而同时成本低且具有节能的简易工序。

[0095] 本发明还涉及上述有机硅氧烷嵌段共聚物的固体形式和源于包含所述有机硅氧烷嵌段共聚物的上述可固化组合物的固体组合物。

[0096] 上述有机硅氧烷嵌段共聚物可例如通过浇注该嵌段共聚物在有机溶剂中的溶液的薄膜并让该溶剂蒸发而以固体形式分离。在干燥或形成固体后,嵌段共聚物的非线型嵌段进一步聚集在一起形成“纳米域”。如本文所用,“主要聚集”是指有机硅氧烷嵌段共聚物的大部分非线型嵌段存在于固体组合物的某些区域,即本文所述的“纳米域”。如本文所用,“纳米域”是指固体嵌段共聚物组合物内的那些相区,所述相区在固体嵌段共聚物组合物内已相分离,并且至少一个维度尺寸为1至100纳米。该纳米域形状方面可有所变化,只要该纳

米域的至少一个维度尺寸为1至100纳米。因而,该纳米域的形状可以是规则的或不规则的。该纳米域可以是球形、管形,以及在一些情形中为层状形状。

[0097] 在一另外的实施例中,上述固体有机硅氧烷嵌段共聚物含有第一相和不相容的第二相,该第一相主要含有上文所定义的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ ,该第二相主要含有上文所定义的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ ,非线型嵌段充分聚集成与第一相不相容的纳米域。

[0098] 当固体组合物由如上所述的该有机硅氧烷嵌段共聚物的可固化组合物(其还含有有机硅氧烷树脂)形成时,该有机硅氧烷树脂还主要在纳米域内聚集。

[0099] 本公开固体嵌段共聚物中的甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的结构顺序以及纳米域的表征,可用某些分析技术明确测定,如透射电子显微镜(TEM)技术、原子力显微技术(AFM)、小角中子散射、小角X射线散射和扫描电子显微技术。含有代表性有机硅氧烷嵌段共聚物(实例3)的固体涂层的AFM图像在图1中示出。该图像用轻敲模式(tapping mode)获得,示出了相位角。较浅色区域对应含有非线型嵌段的纳米域,而较暗区域对应线型嵌段富集相。

[0100] 或者,该嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的结构顺序以及纳米域的形成,可通过表征由来源于本发明有机硅氧烷嵌段共聚物的涂层的某些物理性质来暗示。例如,本发明有机硅氧烷共聚物可提供可见光光学透射率大于95%的涂层。本领域技术人员认识到,仅在可见光能够通过这样一种介质且不被尺寸大于150纳米的粒子(或如本文所用的域)衍射时是该光学透明度可能的(而不是两相的折射率匹配)。当粒度或域进一步降低时,该光学透明度可进一步改善。因而,源于本发明有机硅氧烷共聚物的涂层具有至少95%的可见光光学透射率。

[0101] 在一些方面,从概念上来讲本发明树脂-线型有机硅氧烷嵌段共聚物可与有机热塑性弹性体(TPE)相比较。TPE具有相隔离的“软”和“硬”聚合物嵌段。含有本发明树脂-线型有机聚硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可被视为含有相分离的“软”和“硬”链段,分别来源于线型D单元的嵌段和非线型T单元嵌段的聚集体。这些相应的软链段和硬链段可通过它们不同的玻璃化转变温度( $T_g$ )来表征。因而,树脂-线型有机硅氧烷的线型链段因通常具有低的 $T_g$ ,例如低于25°C,或者低于0°C,或者甚至低于-20°C而可视为“软”链段。因而,该线型链段将试图在所得的有机硅氧烷嵌段共聚物组合物中维持其“流体”样行为。相反,有机硅氧烷共聚物中的非线型嵌段因通常具有较高的 $T_g$ 值,例如高于30°C,或者高于40°C,或者甚至高于50°C而可比作“硬链段”。

[0102] 本发明树脂-线型有机聚硅氧烷嵌段共聚物的优点是可对它们进行若干次加工,前提是加工温度( $T_{加工}$ )小于使有机硅氧烷嵌段共聚物最终固化所需的温度( $T_{固化}$ ),即前提是 $T_{加工} < T_{固化}$ 。然而,当 $T_{加工} > T_{固化}$ 时,有机硅氧烷共聚物将固化并实现高温稳定性。因而,本发明树脂-线型有机聚硅氧烷嵌段共聚物提供“可再加工”的显著优点以及通常与有机硅相关的有益效果,例如疏水性、高温稳定性、抗潮/抗UV性。

[0103] 在一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可被视为“可熔融加工”。在该实施例中,固体组合物(例如由含有有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液的薄膜形成的涂层)在高温下(即“熔融”时)表现出流体行为。有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物的“可熔融加工”特征可通过测定固体组合物的“熔融流动温度”(即当固体组合物表现出液体行为时)

来监测。具体而言,熔融流动温度可通过用市售仪器测量随温度变化的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和损耗角正切值来测定。例如,市售的流变仪(例如TA仪器公司(TA Instruments)的ARES-RDA,其具有2KSTD标准球较弹簧换能器,带有强制对流烘箱)可用于测量随温度变化的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和损耗角正切值。可将试件(通常宽8mm,厚1mm)加载在平行板之间并用小应变振荡流变仪测量,同时以2°C/分钟将温度从25°C上升至300°C(频率为1Hz)。关于有机硅氧烷共聚物的典型流变曲线在图2中示出。可将流动起始计算为 $G'$ 下降时的拐点温度(标为FLOW),120°C时的粘度报告为对可熔融加工性的度量,固化起始计算为 $G'$ 上升时的起始温度(标为CURE)。通常,还可将该固体组合物的FLOW与该有机硅氧烷嵌段共聚物中的非线性链段(即树脂组分)的玻璃化转变温度相关。

[0104] 在一另外的实施例中,该固体组合物可表征为具有25°C至200°C,或者25°C至160°C,或者50°C至160°C的熔融流动温度。

[0105] 本发明人相信,可熔融加工性有益效果使得该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在于装置上形成初始的涂层或固体后,能在该装置结构体系周围重新流动。该特征对于封装各种电子装置是十分有利的。

[0106] 在一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可被视为“可固化”。在该实施例中,通过进一步固化嵌段共聚物,可使固体组合物(例如由含有有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液的薄膜形成的涂层)发生另外的物理性质变化。如上文所论述的,本发明有机硅氧烷嵌段共聚物含有一定量的硅烷醇基团。本发明人相信,该嵌段共聚物上存在这些硅烷醇基团使得具有进一步反应性,即固化机理。固化时,固体组合物的物理性质可进一步改变,如下面某些实施例中所论述的。

[0107] 或者,该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物的“可熔融加工性”和/或固化可在各温度下进行流变学测量来测定。

[0108] 含有该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在25°C下可具有0.01MPa至500MPa的储能模量( $G'$ )和0.001MPa至250MPa的损耗模量( $G''$ ),或者在25°C下具有0.1MPa至250MPa的储能模量( $G'$ )和0.01MPa至125MPa损耗模量( $G''$ ),或者在25°C下具有0.1MPa至200MPa的储能模量( $G'$ )和0.01MPa至100MPa的损耗模量( $G''$ )。

[0109] 含有有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在120°C下具有10Pa至500,000Pa的储能模量( $G'$ )和10Pa至500,00Pa的损耗模量( $G''$ ),或者在120°C下具有20Pa至250,000Pa的储能模量( $G'$ )和20Pa至250,000Pa的损耗模量( $G''$ ),或者在120°C下具有30Pa至200,000Pa的储能模量( $G'$ )和30Pa至200,000Pa的损耗模量( $G''$ )。

[0110] 含有有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在200°C下可具有10Pa至100,000Pa的储能模量( $G'$ )和5Pa至80,00Pa的损耗模量( $G''$ ),或者在200°C下具有20Pa至75,000Pa的储能模量( $G'$ )和10Pa至65,000Pa的损耗模量( $G''$ ),或者在200°C下具有30Pa至50,000Pa的储能模量( $G'$ )和15Pa至40,000Pa的损耗模量( $G''$ )。

#### [0111] 实例

[0112] 将如下实例包括在内以阐述本发明的优选实施例。本领域的技术人员应该理解,随后的实例中公开的技术代表本发明人发现在实践本发明中表现良好的技术,因而可视为构成其实践的优选模式。然而,根据本公开本领域的技术人员应该理解,可以在所公开的具体实施例中做出许多改变且仍可获得类似或相同的结果而不脱离本发明的精神和范围。所

有的百分数为重量%。除非另外指明,否则所有的测量均在23℃下进行。

[0113] 表征技术

[0114]  $^{29}\text{Si}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR谱

[0115] 通过将约3克无溶剂树脂-线型产物(通过将样品在室温下干燥过夜制备)、1g  $\text{CDCl}_3$ 和4克0.04M  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的 $\text{CDCl}_3$ 溶液称取进小瓶中并彻底混合来制备树脂-线型产物的NMR样品。然后将样品转移进无硅NMR管中。用Varian Mercury400MHz NMR获取图谱。通过将4g样品稀释进4克0.04M  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的 $\text{CDCl}_3$ 溶液中来制备诸如217片和末端为硅烷醇的PDMS之类的其他材料的NMR样品。

[0116]  $^{13}\text{C}$  NMR实验以如下方式进行。将样品置于16mm玻璃NMR管中。将5mm NMR管放置进16mm管内并填充锁场溶剂。在12或20分钟信号平均时段中获取 $^{13}\text{C}$  DEPT NMR。在1H工作频率为400MHz的Varian Inova NMR谱仪上获取数据。

[0117] 树脂-线型产物的硅烷醇含量由 $^{29}\text{Si}$  NMR谱中的T(Ph,0Z)区和T(Ph,0Z2)区的积分值计算。T(烷基)基团被视为完全缩合(假定)并从T(Ph,0Z)区扣除。T(烷基)含量通过将 $^{29}\text{Si}$  NMR得出的D(Me<sub>2</sub>)积分值乘以比率(偶联剂Si摩尔数/合成配方中所用PDMS的Si摩尔数)来计算。来自217片的异丙氧基未从0Z值扣除,因为其浓度低。因此,假定总0Z=总0H。

[0118] GPC分析

[0119] 在合格级THF中以0.5%w/v浓度制备样品,用0.45um PTFE注射器式滤器过滤,相对于聚苯乙烯标准品进行分析。用于分子量测定的相对校准(三阶拟合)是基于分子量为580至2,320,000道尔顿的16种聚苯乙烯标准品。色谱分离设备由配备有真空除气器的Waters2695分离模块、Waters2410示差折射仪和前面接有保护柱的两根(300mm×7.5mm) Polymer Laboratories Mixed C柱(分子量分离范围为200至3,000,000)组成。使用1.0mL/min程序流速的合格级THF进行分离,将进样体积设置为100mL并将柱和检测器加热至35℃。收集25分钟的数据并使用Atlas/Cirrus软件进行处理。

[0120] 为了测定游离树脂含量,将较低分子量处的游离树脂峰积分以得到面积百分比。

[0121] 流变学分析

[0122] 将来自特拉华州纽卡斯尔(New Castle,DE19720)的TA仪器公司的带有强制对流烘箱的市售流变仪(具有2KSTD标准球铰弹簧换能器的ARES-RDA)用于测量随温度变化的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和损耗角正切值。将试件(通常宽8mm,厚1mm)加载在平行板之间并用小应变振荡流变仪测量,同时以2℃/分钟将温度从25℃上升至300℃(频率为1Hz)。

[0123] 为了表征共聚物,将流动起始计算为 $G'$ 下降时的拐点温度(标为FLOW),120℃时的粘度将报告为对可熔融加工性的度量,固化起始计算为 $G'$ 上升时的拐点温度(标为CURE)。

[0124] 有机硅氧烷共聚物的典型流变曲线在图1中示出。本文所公开的代表性实例的流变学评价结果在下面进一步总结于表1中。

[0125] 光学透明度

[0126] 光学透明度评价为波长为约350-1000纳米的光的透射率百分比,其是透过本发明组合物的浇注片材的1mm厚样品来测量。一般来讲,具有至少95%的透射率百分比的样品被视为是光学透明的。

[0127] 实例1(参考)

[0128] 末端为硅烷醇的PDMS的封端工序(使用1.05/1比率的MT0/SiOH)

[0129] 使甲苯(60.0g)和184dp末端为硅烷醇的聚二甲基硅氧烷或PDMS(43.07g, 0.580mol Si,道康宁(Dow Corning)SFD750)的溶液与甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷MTO(2.0g,0.00663mol,盖勒斯特(Gelest))发生封端反应。其通过如下方式在氮气氛下的手套箱中制备(当天):添加MTO到末端为硅烷醇的PDMS中并在室温下混合2小时。

[0130] 实例2(参考)

[0131] 末端为硅烷醇的PDMS的乙酰氧基封端(1.05/1比率的ETS900/SiOH)

[0132] 使甲苯(80.0g)和184dp末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27,43.2g, 0.581mol Si)的溶液与烷基三乙酰氧基硅烷(道康宁(Dow Corning)ETS-900,4.54g, 0.0195mol Si)发生封端反应。其通过如下方式在氮气氛下的手套箱中制备(当天):添加ETS-900到末端为硅烷醇的PDMS中并在室温下混合2小时。

[0133] 实例3

[0134] 使用基于184dp PDMS的、末端为乙酰氧基的PDMS制备树脂-线型产物

[0135] 组成:( $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ )<sub>0.83</sub>( $\text{PhSiO}_{3/2}$ )<sub>0.16</sub>(28重量%苯基-T)

[0136] 将5L四颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片, 280.0g,2.050mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),1000.0g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层。将该迪安-斯脱克装置预装甲苯。将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,添加末端为二乙酰氧基的PDMS的溶液。该末端为二乙酰氧基的PDMS用甲苯(500.0g)、184dp末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27,720.0g, 9.690mol Si)和50/50蒸馏MTA/ETA(23.77g,0.1028mol Si)根据实例2制备。在108℃下将末端为二乙酰氧基的PDMS快速添加至苯基倍半硅氧烷水解物溶液。将该反应混合物回流加热3小时15分钟。在该阶段,添加50/50蒸馏MTA/ETA(22.78g,0.0984mol Si)并将该混合物回流1小时。添加去离子水(36.2g),然后在不移除水的情况下将该反应混合物回流加热1小时。然后用迪安-斯脱克装置通过共沸蒸馏移除水。在移除大部分水(约109℃)后,继续加热2小时。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并在室温下蒸发溶剂过夜制备)是光学透明的。所得的片材在室温下为粗糙的(grabby)弹性体。

[0137] 产物分子量=237,000(排除游离树脂),OZ=6.31摩尔%

[0138] 实例4

[0139] 使用末端为乙酰氧基的PDMS制备树脂-线型产物;

[0140] 组成:基于184dp PDMS的( $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ )<sub>0.79</sub>( $\text{PhSiO}_{3/2}$ )<sub>0.19</sub>(32重量%苯基-T)

[0141] 将1L三颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片, 51.2g,0.374mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),160.0g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层。将该迪安-斯脱克装置预装甲苯。将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,添加末端为二乙酰氧基的PDMS的溶液。该末端为二乙酰氧基的PDMS通过使用甲苯(76.11g)、184dp末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27,108.8g, 1.46mol Si)和ETS-900在甲苯中的50重量%溶液(道康宁(Dow Corning),7.79g,0.0168mol Si)根据实例2制备。在108℃下将末端为二乙酰氧基的PDMS快速添加至苯基倍半硅氧烷水解物溶液。将该反应混合物回流加热2小时。在该阶段添加ETS-900在甲苯中的50重量%溶液

(道康宁(Dow Corning), 12.6g, 0.0271mol Si)并将该混合物回流1小时。添加去离子水(30mL)并用迪安-斯脱克装置通过共沸蒸馏移除水相。将该程序再重复2次以降低乙酸浓度。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并在室温下蒸发溶剂过夜制备)是光学透明的。所得的片材在室温下为粗糙的(grabby)弹性体。

[0142] 产物分子量=144,000(排除游离树脂), OZ=6.56摩尔%

[0143] 实例5

[0144] 使用末端为乙酰氧基的PDMS制备树脂-线型产物

[0145] 组成:基于184dp PDMS的 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.75}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.22}$ (36重量%苯基-T)

[0146] 将1L三颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片, 64.8g, 0.473mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific), 180.0g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和衔接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层。将该迪安-斯脱克装置预装甲苯。将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后, 添加末端为二乙酰氧基的PDMS的溶液。该末端为二乙酰氧基的PDMS通过使用甲苯(85.88g)、184dp末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27, 115.2g, 1.55mol Si)和ETS-900在甲苯中的50重量%溶液(道康宁(Dow Corning), 8.25g, 0.0177mol Si)根据实例2制备。在108℃下将末端为二乙酰氧基的PDMS快速添加至苯基倍半硅氧烷水解物溶液。将该反应混合物回流加热2小时。在该阶段添加ETS-900在甲苯中的50重量%溶液(道康宁(Dow Corning), 18.17g, 0.0391mol Si)并将该混合物回流1小时。添加去离子水(30mL)并用迪安-斯脱克装置通过共沸蒸馏移除水相。将该程序再重复2次以降低乙酸浓度。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并在室温下蒸发溶剂过夜制备)是光学透明的。所得的片材在室温下为粗糙的(grabby)弹性体。

[0147] 产物分子量=169,000(排除游离树脂), OZ=7.71摩尔%

[0148] 实例6

[0149] 使用末端为乙酰氧基的PDMS制备树脂-线型产物

[0150] 组成:基于184dp PDMS的 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.72}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.26}$ (40重量%苯基-T)

[0151] 将1L三颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片, 64.0g, 0.467mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific), 201.1g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和衔接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层。将该迪安-斯脱克装置预装甲苯。将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后, 添加末端为二乙酰氧基的PDMS的溶液。该末端为二乙酰氧基的PDMS用甲苯(96.0g)、184dp末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27, 96.0g, 1.29mol Si)和ETS-900(道康宁(Dow Corning), 3.44g, 0.0148mol)根据实例2制备。在108℃下将末端为二乙酰氧基的PDMS快速添加至苯基倍半硅氧烷水解物溶液。将该反应混合物回流加热2小时。在该阶段添加烷基三乙酰氧基硅烷(道康宁(Dow Corning)ETS-900, 7.28g, 0.0313mol Si)并将该混合物回流1.5小时。添加去离子水(30mL)并用迪安-斯脱克装置通过共沸蒸馏移除水相。浇注片材具有光雾度, 因此添加更多烷基三乙酰氧基硅烷(1.93g, 0.00830mol Si), 然后将该混合物回流加热1小时。添加去离子水(30mL)并用迪安-斯脱克装置通过共沸蒸馏移除水相。将该步骤再重复2次以降低乙酸浓度。所得的片材在室温下为光学透明的光滑弹性体。

[0152] 产物分子量=148,000(排除游离树脂),OZ=8.80摩尔%

[0153] 实例7

[0154] 使用末端为肟基的PDMS形成有机硅氧烷嵌段共聚物

[0155] 使用末端为肟基的PDMS形成有机硅氧烷嵌段共聚物,并且该有机硅氧烷嵌段共聚物具有大约21摩尔%的苯基-T单元(其对应于约34重量%的苯基-T单元)。更具体地讲,向500mL的三颈圆底烧瓶中装入苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片,20.4, 0.149mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),61.2g),形成混合物。烧瓶装配有温度计、特氟隆搅拌桨和预先填充有甲苯并附接到水冷式冷凝器的迪安-斯脱克装置。然后施加氮气覆盖层。将油浴用于加热。

[0156] 将混合物回流加热30分钟,随后将其冷却至100℃。此时,加入采用上述方法形成的肟基封端的PDMS的溶液。更具体地讲,使用78.8g甲苯、39.6g以硅烷醇为末端的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27,184dp)以及1.84g MT0(得自盖勒斯特(Gelest))形成肟基封端的PDMS。在100℃下,将肟基-PDMS迅速加入苯基倍半硅氧烷水解物中,回流加热2.5小时,然后加入正丁醇(6g,飞世尔科技公司(Fisher Scientific))并再回流加热3小时。这时,通过蒸馏将一些挥发物除去,从而将固体含量增加至约40重量%。随后,将混合物冷却至室温。本文形成的有机硅氧烷嵌段共聚物为光学透明且无色的。然后将有机硅氧烷嵌段共聚物倾倒在平坦表面上并在室温下蒸发溶剂过夜,从而形成浇注片材。浇注片材看起来也是光学透明的。本实例的有机硅氧烷嵌段共聚物形成后,通过<sup>29</sup>Si NMR对其进行分析,确认其结构为具有7.52摩尔%OR<sup>3</sup>的(Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.783</sub>(MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.009</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.208</sub>,其中R<sup>3</sup>如上文所述。

[0157] 实例8

[0158] 使用末端为肟基的PDMS形成有机硅氧烷嵌段共聚物

[0159] 使用末端为肟基的PDMS形成有机硅氧烷嵌段共聚物,并且该有机硅氧烷嵌段共聚物具有大约34摩尔%的苯基-T单元(其对应于约48重量%的苯基-T单元)。更具体地讲,向1L的三颈圆底烧瓶中装入苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片,57.6g, 0.420mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),175.0g),形成混合物。烧瓶装配有温度计、特氟隆搅拌桨和预先填充有甲苯并附接到水冷式冷凝器的迪安-斯脱克装置。然后施加氮气覆盖层。将油浴用于加热。

[0160] 将混合物回流加热30分钟,随后将其冷却至100℃。此时,加入采用上述方法形成的肟基封端的PDMS的溶液。更具体地讲,使用105.0g甲苯、62.4g以硅烷醇为末端的PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S21,45dp)以及11.7g MT0(得自盖勒斯特(Gelest))形成肟基封端的PDMS。在100℃下,将肟基-PDMS迅速加入苯基倍半硅氧烷水解物中,回流加热1小时,然后加入正丁醇(12.0g,飞世尔科技公司(Fisher Scientific))并再回流加热3小时。随后,将混合物冷却至室温。本文形成的有机硅氧烷嵌段共聚物为光学透明的。然后将有机硅氧烷嵌段共聚物倾倒在平坦表面上并在室温下蒸发溶剂过夜,从而形成浇注片材。浇注片材看起来为光学透明的。本实例的有机硅氧烷嵌段共聚物形成后,通过<sup>29</sup>Si NMR对其进行分析,确认其结构为具有16.0摩尔%OR<sup>3</sup>的(Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.633</sub>(MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.029</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.338</sub>,其中R<sup>3</sup>如上文所述。

[0161] 实例9

[0162] 使用末端为肟基的PDMS形成有机硅氧烷嵌段共聚物

[0163] 使用末端为肟基的PDMS形成有机硅氧烷嵌段共聚物,并且该有机硅氧烷嵌段共聚物具有大约18摩尔%的苯基-T单元(其对应于约28重量%的苯基-T单元)。更具体地讲,向500mL的三颈圆底烧瓶中装入苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片,16.8g, 0.123mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),51.4g),形成混合物。烧瓶装配有温度计、特氟隆搅拌桨和预先填充有甲苯并附接到水冷式冷凝器的迪安-斯脱克装置。然后施加氮气覆盖层。将油浴用于加热。

[0164] 将混合物回流加热30分钟,随后将其冷却至100℃。此时,加入采用上述方法形成的肟基封端的PDMS的溶液。更具体地讲,使用60.0g甲苯、43.2g以硅烷醇为末端的PDMS(盖勒斯特(Gelvest)DMS-S21,45dp)以及8.10g MT0(得自盖勒斯特(Gelvest))形成肟基封端的PDMS。在100℃下,将肟基-PDMS迅速加入苯基倍半硅氧烷水解物中,回流加热30分钟,然后加入正丁醇(6.0g,飞世尔科技公司(Fisher Scientific))并再回流加热3小时。这时,通过蒸馏将一些挥发物除去,从而将固体含量增加至约40重量%。随后,将混合物冷却至室温。本文形成的有机硅氧烷嵌段共聚物为光学透明的。然后将有机硅氧烷嵌段共聚物倾倒在平坦表面上并在室温下蒸发溶剂过夜,从而形成浇注片材。浇注片材看起来为光学透明的。本实例的有机硅氧烷嵌段共聚物具有大约为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.82}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.18}$ 的组成。

#### [0165] 实例10

##### [0166] 使用末端为乙酰氧基的PDMS制备树脂-线型产物

[0167] 将2L四颈圆底烧瓶装上道康宁(Dow Corning)217片(137.5g,1.01mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),339.3g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将加热套用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,缓慢添加末端为二乙酰氧基的PDMS的溶液(13m)。通过将50/50重量%MTA/ETA(3.71g, 0.0160mol Si)混合物添加到184dp末端为硅烷醇的PDMS(盖勒斯特(Gelvest)DMS-S27, 112.5g,1.51mol Si)溶解于甲苯(125.0g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PDMS。将溶液在氮气氛下于室温混合30分钟。添加末端为二乙酰氧基的PDMS之后,将反应混合物回流加热3小时。为引起树脂-树脂偶联,在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(23.58g, 0.102mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(42.52g)。升高温度直至回流并保持1小时,而不除去水。然后通过共沸蒸馏除去水。在除去水后,再继续回流加热2小时。然后除去挥发物(约89g),使固体含量增加至约40%。使材料冷却至室温,然后通过5.0微米过滤器加压过滤。

[0168] 经 $^{29}\text{Si}$  NMR确认,产物组成为:

[0169] 具有15.8摩尔%OZ的 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.582}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.045}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.373}$ 。

[0170] 本实例的嵌段共聚物的固体涂层的TEM图像(图3中所示)表明纳米域具有层状结构。

#### [0171] 实例11

##### [0172] 使用47dp末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷制备PhMe树脂线型产物

[0173] 组成: $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.52}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}$ (45重量%苯基-T)

[0174] 将500mL四颈圆底烧瓶装上道康宁(Dow Corning)217片(45.0g,0.329mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),70.38g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌

浆和附接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,迅速添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷的溶液。通过将50/50重量%MTA/ETA(3.34g,0.0144mol Si)混合物添加到47dp末端为硅烷醇的PhMe硅氧烷(55.0g,0.403mol Si)溶解于甲苯(29.62g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷。将溶液在氮气氛下于室温混合2小时。添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷之后,将反应混合物回流加热2小时。在该阶段,在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(6.94g,0.0300mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(15mL)。升高温度直至回流,然后通过共沸蒸馏除去水。再次将反应混合物冷却至90℃,并添加更多去离子水(15mL)。将其加热至回流,再次除去水。然后通过蒸馏除去一些甲苯(56.4g)以增加固体含量。使材料冷却至室温,然后通过5.0μm过滤器加压过滤。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并蒸发溶剂制备)是光学透明的。

[0175] 实例12

[0176] 使用140dp末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷制备PhMe树脂线型产物

[0177] 组成:(PhMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.52</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.42</sub>(45重量%苯基-T)

[0178] 将500mL四颈圆底烧瓶装上道康宁(Dow Corning)217片(45.0g,0.329mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),70.38g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,迅速添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷的溶液。通过将50/50重量%MTA/ETA(1.21g,0.00523mol Si)混合物添加到140dp末端为硅烷醇的PhMe硅氧烷(55.0g,0.404mol Si)溶解于甲苯(29.62g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷。将溶液在氮气氛下于室温混合2小时。添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷之后,将反应混合物回流加热2小时。在该阶段,在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(7.99g,0.0346mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(12mL)。升高温度直至回流,然后通过共沸蒸馏除去水。再次将反应混合物冷却至90℃,并添加更多去离子水(12mL)。将其加热至回流,再次除去水。然后通过蒸馏除去一些甲苯(56.9g)以增加固体含量。使材料冷却至室温,然后通过5.0μm过滤器加压过滤。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并蒸发溶剂制备)是光学透明的。

[0179] 实例13

[0180] 使用230dp末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷制备PhMe树脂线型产物

[0181] 组成:(PhMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.53</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.41</sub>(45重量%苯基-T)

[0182] 将500mL四颈圆底烧瓶装上道康宁(Dow Corning)217片(45.0g,0.329mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),70.38g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,迅速添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷的溶液。通过将50/50重量%MTA/ETA(0.82g,0.00355mol Si)混合物添加到230dp末端为硅烷醇的PhMe硅氧烷(55.0g,0.404mol Si)溶解于甲苯(29.62g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷。将溶液在氮

气氛下于室温混合2小时。添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷之后,将反应混合物回流加热2小时。在该阶段,在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(9.89g,0.0428mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(15mL)。升高温度直至回流,然后通过共沸蒸馏除去水。再次将反应混合物冷却至90℃,并添加更多去离子水(15mL)。将其加热至回流,再次除去水。然后通过蒸馏除去一些甲苯(57.0g)以增加固体含量。使材料冷却至室温,然后通过5.0μm过滤器加压过滤。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并蒸发溶剂制备)是光学透明的。

[0183] 实例14

[0184] 使用140dp末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷制备PhMe树脂线型产物

[0185] 组成:(PhMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.64</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.32</sub>(35重量%苯基-T)

[0186] 将500mL四颈圆底烧瓶装上道康宁(Dow Corning)217片(35.0g,0.256mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),65.0g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和联接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,迅速添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷的溶液。通过将50/50重量%MTA/ETA(1.44g,0.00623mol Si)混合物添加到140dp末端为硅烷醇的PhMe硅氧烷(65.0g,0.477mol Si)溶解于甲苯(35.0g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷。将溶液在氮气气氛下于室温混合2小时。添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷之后,将反应混合物回流加热2小时。在该阶段,在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(6.21g,0.0269mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(12mL)。升高温度直至回流,然后通过共沸蒸馏除去水。再次将反应混合物冷却至90℃,并添加更多去离子水(12mL)。将其加热至回流,再次除去水。然后通过蒸馏除去一些甲苯(54.0g)以增加固体含量。使材料冷却至室温,然后通过5.0μm过滤器加压过滤。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并蒸发溶剂制备)是光学透明的。

[0187] 实例15

[0188] 使用140dp末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷制备PhMe树脂线型产物

[0189] 组成:(PhMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.42</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.51</sub>(55重量%苯基-T)

[0190] 将500mL四颈圆底烧瓶装上道康宁(Dow Corning)217片(55.0g,0.403mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),75.77g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和联接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,迅速添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷的溶液。通过将50/50重量%MTA/ETA(0.99g,0.00428mol Si)混合物添加到140dp末端为硅烷醇的PhMe硅氧烷(45.0g,0.330mol Si)溶解于甲苯(24.23g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷。将溶液在氮气气氛下于室温混合2小时。添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷之后,将反应混合物回流加热2小时。在该阶段,在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(9.77g,0.0423mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(15mL)。升高温度直至回流,然后通过共沸蒸馏除去水。再次将反应混合物冷却至90℃,并添加更多去离子水(15mL)。将其加热至回流,再次除去水。然后通过蒸馏除去一些甲苯(56.7g)以增加固体含量。使材料冷

却至室温,然后通过5.0 $\mu$ m过滤器加压过滤。浇注片材(通过将该溶液倾注于模套中并蒸发溶剂制备)是光学透明的。

[0191] 实例16

[0192] 使用140dp末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷制备萘基树脂线型产物

[0193] 组成:45重量%萘基-T

[0194] 将50mL一颈圆底烧瓶装上2.4g萘基-T水解物树脂片(通过将使用的购自盖勒斯特(Gelest)的萘基三甲氧基硅烷水解而制备)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),5.6g)。该烧瓶配备有磁力搅拌棒和衔接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层,将迪安-斯脱克装置预先装上甲苯,并将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至108℃后,迅速添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷的溶液。通过将50/50重量%MTA/ETA(0.065g,0.00028mol Si)混合物添加到140dp末端为硅烷醇的PhMe硅氧烷(2.93g,0.0215mol Si)溶解于甲苯(6.84g)中的溶液中,来制备末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷。将溶液在氮气氛下于室温混合2小时。添加末端为二乙酰氧基的PhMe硅氧烷之后,将反应混合物回流加热2小时。此时,将下列过程重复3次:在108℃下添加50/50重量%MTA/ETA(0.21g,0.000908mol Si)。将反应混合物再回流加热1小时。将其冷却至90℃,然后添加去离子水(2mL)。升高温度直至回流,然后通过共沸蒸馏除去水。浇注片材是光学透明的。

[0195] 比较例1

[0196] 使用末端为乙酰氧基的PDMS制备树脂-线型产物

[0197] 组成:基于184dp PDMS的 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.82}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.17}$ (28重量%苯基-T)

[0198] 将500mL三颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片,16.8g,0.123mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),60.0g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和衔接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层。将该迪安-斯脱克装置预装甲苯。将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热1小时。在将反应混合物冷却至100℃后,添加末端为乙酰氧基的PDMS的溶液。该末端为乙酰氧基的PDMS用甲苯(80.0g)、184dp末端为硅烷醇的PDMS(Dow Corning® SFD750,43.20g,0.581mol Si)和ETS-900(道康宁(Dow Corning),1.54g,0.00663mol),根据实例2制备。在100℃下将末端为乙酰氧基的PDMS快速添加至苯基倍半硅氧烷水解物溶液。将反应混合物回流加热总共11小时。在该多个小时后,干燥膜仍然为不透明的。注意:本实例表明单独的树脂-线型偶联不足以产生光学透明的树脂-线型膜。

[0199] 比较例2

[0200] KOH熔接(bodied)树脂-线型产物

[0201] 组成: $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.82}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.18}$ (29重量%Ph-T,R/L比率为4/1)

[0202] 本实例的树脂-线型共聚物使用Metevia V.L.,Polmanteer K.E.在美国专利No.3,308,203中公开的工序制备。

[0203] 将500mL三颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(18.2g,0.133mol Si)、184dP末端为硅烷醇的PDMS(45.0g,0.606mol Si)和甲苯(189.6g)。该烧瓶配备有温度计、磁力搅拌棒和衔接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。在室温下搅拌加入45.7重量%氢氧化钾(0.553g)水溶液。将反应混合物回流加热总共7.5小时,然后用干冰中和,并通过1.2 $\mu$ m过滤

器进行过滤。无溶剂产物为混浊粘滞液体。

[0204] 比较例3

[0205] 末端为乙氧基的PDMS方法：末端为三乙氧基的184dp PDMS工序

[0206] 本实例的树脂-线型共聚物使用Katsoulis D.E.、Keryk J.R.、McGarry F.J.、Zhu B.在美国专利No.5,830,950中公开的工序制备。

[0207] 将500mL三颈圆底烧瓶装上末端为硅烷醇的184dp PDMS(盖勒斯特(Gelest)DMS-S27,175.0g,2.36mol Si)和四乙氧基硅烷(TEOS)(盖勒斯特(Gelest),53.5g,0.257mol)和乙酸钾(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),0.229g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和联接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。在150℃下加热20小时。29Si NMR分析表明还剩下约44%的SiOH基团。添加更多乙酸钾(0.916g)。再在150℃加热33小时。通过1.2μm过滤器加压过滤。采用旋转蒸发仪在100℃的油浴温度和真空下将其汽提至干燥。29Si NMR分析表明不存在SiOH基团,并且无TEOS。产物的GPC分析:

[0208]

| 样品               | Mn     | Mw     | PD   |
|------------------|--------|--------|------|
| 末端为硅烷醇的184dpPDMS | 9,510  | 29,400 | 3.09 |
| 末端为三乙氧基的PDMS     | 13,300 | 32,700 | 2.46 |

[0209] 根据下列工序,使末端为三乙氧基的PDMS与苯基倍半硅氧烷水解物进一步反应。

[0210] 将500mL三颈圆底烧瓶装上苯基倍半硅氧烷水解物(道康宁(Dow Corning)217片,16.8g,0.123mol Si)和甲苯(飞世尔科技公司(Fisher Scientific),60.0g)。该烧瓶配备有温度计、特氟隆搅拌桨和联接至水冷冷凝器的迪安-斯脱克装置。施加氮气覆盖层。将该迪安-斯脱克装置预装甲苯。将油浴用于加热。将该反应混合物回流加热30分钟。在将反应混合物冷却至100℃后,添加末端为三乙氧基的PDMS(43.2g)和甲苯(80.0g)的溶液。反应混合物变为不透明。添加刚好足够的甲苯(44.1g),以使溶液变澄清。添加四正丁氧基钛酸酯(杜邦(DuPont)Tyzor TnBT,1.22g)。反应混合物变为不透明。添加刚好足够的甲苯(52.8g),以使其变澄清。回流加热总共15小时。干燥膜仍然为不透明的。

[0211] 表1

[0212]

|       | G'下降,<br>℃<br>(FLOW) | 120℃下的<br>粘度,<br>Pa·s | G'上升,<br>℃<br>(CURE) | 共聚物分<br>子量,<br>g/mol | 游离树脂<br>重量% | 域大小,<br>nm<br>(AFM) |
|-------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------|---------------------|
| 实例 3  | 50                   | 90,400                | 142                  | 237,000              | 9.4         | 12                  |
| 实例 4  | 67                   | 76,343                | 146                  | 144,000              | 13.5        | 16                  |
| 实例 5  | 70                   | 64,000                | 143                  | 169,000              | 未测量         | 20                  |
| 实例 6  | 113                  | 320,000               | 185                  | 148,000              | 未测量         | 21                  |
| 实例 7  | 100                  | 47,100                | 209                  | 97,000               | 13          | 16                  |
| 实例 8  | 54                   | 40,000                | 133                  | 未测量                  | 未测量         | <10                 |
| 实例 9  | 未测量                  | 未测量                   | 未测量                  | 未测量                  | 未测量         | <10                 |
| 实例 10 | 57                   | 1,660,000             | 158                  | 86,300               | 32          | 22                  |
| 实例 11 | 30                   | 42                    | 139                  | 59,200               | 7.8         | 未测量                 |
| 实例 12 | 63                   | 93                    | 183                  | 61,100               | 20          | 10                  |
| 实例 13 | 101                  | 11,219                | 170                  | 66,900               | 24.7        | 未测量                 |
| 实例 14 | 48                   | 72                    | 179                  | 104,000              | 14.5        | 未测量                 |
| 实例 15 | 76                   | 360                   | 196                  | 47,100               | 26.4        | 未测量                 |
| 实例 16 | 76                   | 244                   | 177                  | 未测量                  | 未测量         | 未测量                 |

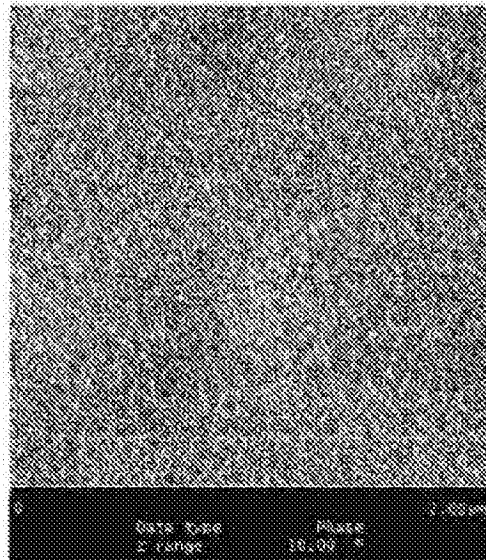


图1

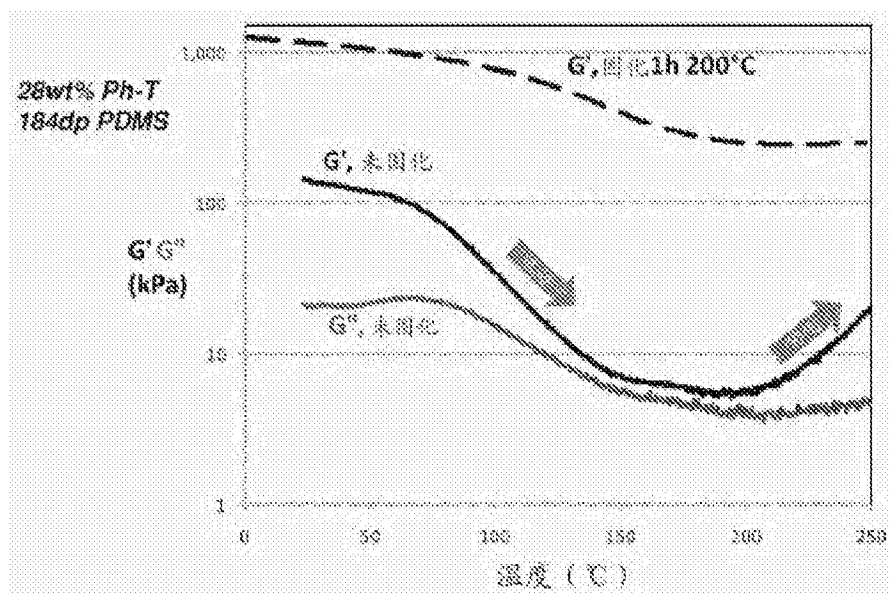


图2

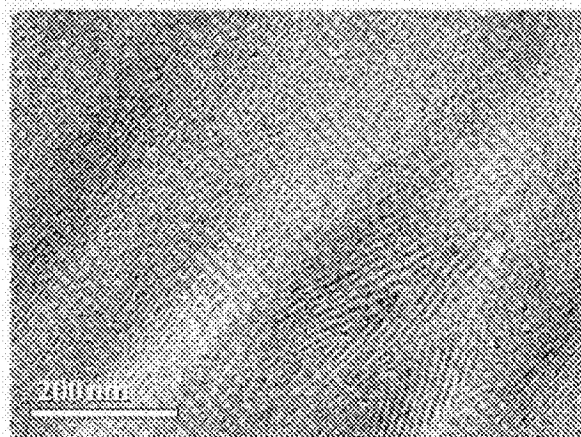


图3