



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101165099 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200710180280.9

审查员 姜海燕

(22) 申请日 2007.10.15

(30) 优先权数据

60/851,945 2006.10.16 US

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 G·卡纳里昂 D·W·莫斯利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1424363 A1, 2004.06.02, 权利要求及说明书 [0004] [0006] [0021].

权利要求书 3 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

热稳定的芳基聚硅氧烷组合物

(57) 摘要

揭示了一种可固化的芳基硅氧烷组合物。还揭示了一种热稳定性的固化的芳基聚硅氧烷组合物,以及由所述可固化的芳基硅氧烷组合物制备所述热稳定性固化的芳基聚硅氧烷组合物的方法。还揭示了一种包封的半导体器件,以及用所述热稳定性的固化的芳基聚硅氧烷涂敷半导体器件的半导体元件、以制备该包封的半导体器件的方法。

1. 一种固化的芳基聚硅氧烷组合物,其包含:

A. 亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷,其包含:

至少两个硅-桥连亚烷基部分;

至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基,所述含量是以所述亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计;

B. 硅氢化催化剂,

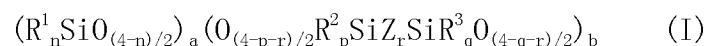
所述硅氢化催化剂是包含选自铂,铑,钯,以及它们的组合的第 VIII 族元素的金属或金属化合物;

所述硅氢化催化剂及其任意衍生物的总含量为至少 0.1ppm 至小于 0.6ppm,所述硅氢化催化剂及其任意衍生物的总含量是以固化的芳基聚硅氧烷组合物的重量为基准计,以第 VIII 族元素的当量值表示;

所述固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200°C、在空气中热老化 14 天的过程中不会发生变色,即是说,使用 CIE 1976L*a*b*D₆₅/10 颜色测试法测得,加热老化之后的 0.6 毫米厚的固化芳基聚硅氧烷组合物试样的 CIE b 值不大于 2.0,其中 D₆₅ 是 65° 照射角,10 是 10° 观察角。

2. 如权利要求 1 所述的固化的芳基聚硅氧烷组合物,其特征在于:

所述亚烷基桥连芳基聚硅氧烷由平均组成式 I 表示,



式中:

对于各 $(R^1_n SiO_{(4-n)/2})$ 单元:

下标 n 独立地等于 0,1,2 或 3;

对于各 $(O_{(4-p-r)/2} R^2_p Si Z_r Si R^3_q O_{(4-q-r)/2})$ 单元:

下标 p 等于 0,1,2 或 3;

下标 q 等于 0,1,2 或 3;

$p+q = 0$ 至 $[8-(2r+1)]$;

下标 r = 1,2 或 3;

Z 选自 $-CHR^4CHR^5-X_s-$, 亚芳基,取代亚芳基,以及它们的组合,其中:

$-CHR^4CHR^5-X_s-$ 是硅桥连的亚烷基部分;

X 独立地选自亚甲基、苯基、取代苯基,以及它们的组合;

下标 s = 0 或 1;

R^4 和 R^5 独立地选自氢原子和烷基;

R^1 , R^2 和 R^3 选自烯基、氢原子、芳基、烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、其它烃类基团,以及它们的组合;

对下标 a 和 b 进行选择,使得分别符合 $(R^1_n SiO_{(4-n)/2})$ 单元和 $(O_{(4-p-r)/2} R^2_p Si Z_r Si R^3_q O_{(4-q-r)/2})$ 单元的摩尔分数;

$0 < a < 1$; $0 < b < 1$;

$a+b = 1$ 。

3. 如权利要求 2 所述的固化的芳基聚硅氧烷组合物,其特征在于,至少 70 摩尔%至 100 摩尔%的 R^1 、 R^2 和 R^3 的组合选自乙烯基、氢原子、甲基、苯基、萘基、苯氧基苯基、以及它

们的组合。

4. 制备如权利要求 1 所述的固化的芳基聚硅氧烷组合物的方法,该方法包括以下步骤:

A. 提供:

i) 芳基烯基聚硅氧烷,其包含:

至少两个与硅键合的烯基;

至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基,所述芳基含量是以所述芳基烯基聚硅氧烷的与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计的;

ii) 氢化硅化合物,其包含:

至少两个与硅键合的氢原子;

0 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基,所述芳基的含量是以所述氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计的;

iii) 硅氢化催化剂;

B. 将所述芳基烯基聚硅氧烷、氢化硅化合物和硅氢化催化剂组合起来,制备可固化的芳基硅氧烷组合物;

C. 使所述可固化的芳基硅氧烷组合物固化,以形成所述固化的芳基聚硅氧烷组合物;

D. 任选地通过包括选自以下的步骤的技术对所述固化的芳基聚硅氧烷组合物进行纯化:除去至少一部分的硅氢化催化剂;使至少一部分的硅氢化催化剂失活;以及它们的组合,

其中:

所述硅氢化催化剂是包含选自铂,铑,钯,以及它们的组合的第 VIII 族元素的金属或金属化合物;

所述硅氢化催化剂的含量为至少 0.1ppm 至小于 0.6ppm,所述硅氢化催化剂的含量是以可固化的芳基硅氧烷组合物的重量为基准计,以第 VIII 族元素的当量值表示;

所述固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200°C、在空气中热老化 14 天的过程中不会发生变色,也即是说,使用 CIE 1976L*a*b*D₆₅/10 颜色测试法测得,加热老化之后的 0.6 毫米厚的固化芳基聚硅氧烷组合物试样的 CIE b 值不大于 2.0,其中 D₆₅ 是 65° 照射角,10 是 10° 观察角。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,该方法还包括以下步骤:

E. 提供包括半导体元件的半导体器件;

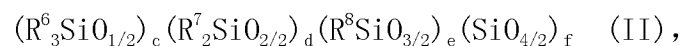
F. 通过包括选自以下步骤的技术,在至少一个半导体元件的至少一个表面上形成涂层:

在固化步骤之前或过程中,将所述可固化的芳基硅氧烷组合物施涂在所述表面上;

将固化的芳基聚硅氧烷组合物施涂在所述表面上;

以及它们的组合。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述芳基烯基聚硅氧烷用平均组成式 II 表示,



式中:

$R^6_3SiO_{1/2}$, $R^7_2SiO_{2/2}$, $R^8SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 分别为 M- 单元、D- 单元、T- 单元和 Q- 单元, 所有这些单元均为初级硅氧烷单元;

对下标 c, d, e 和 f 进行选择, 以分别符合 $R^6_3SiO_{1/2}$, $R^7_2SiO_{2/2}$, $R^8SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的摩尔分数;

$$0.001 \leq c \leq 1; 0 \leq d \leq 0.999; 0 \leq e \leq 0.50; 0 \leq f \leq 0.10;$$

$$c+d+e+f = 1;$$

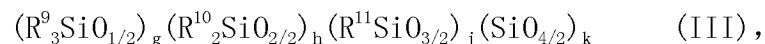
以芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计, 所述芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的烯基的含量为至少 0.1 摩尔% 至不大于 60 摩尔%;

以芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计, 所述芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的芳基的含量为至少 10 摩尔% 至不大于 99.9 摩尔%;

R^6 - R^8 选自烯基, 氢原子, 芳基, 烷基, 羟基, 烷氧基, 芳氧基, 其它烃类基团, 以及它们的组合。

7. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述氢化硅化合物包括选自以下的氢化硅化合物, 以及它们的组合:

i) 具有平均组成式 III 的氢化硅化合物,



式中

$R^9_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{10}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{11}SiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ 分别为 M- 单元、D- 单元、T- 单元和 Q- 单元, 这些单元均为初级硅氧烷单元;

对下标 g, h, j 和 k 进行选择, 使其分别符合 $R^9_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{10}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{11}SiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ 的摩尔分数;

$$0.001 \leq g \leq 1; 0 \leq h \leq 0.999; 0 \leq j \leq 0.50; 0 \leq k \leq 0.10;$$

$$g+h+j+k = 1;$$

以氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计, 所述氢化硅化合物中与硅键合的氢原子的含量为至少 0.1 摩尔% 至不大于 60 摩尔%;

以氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计, 所述氢化硅化合物中与硅键合的芳基的含量为至少 10 摩尔% 至不大于 99.9 摩尔%;

R^9 - R^{11} 选自烯基, 氢原子, 芳基, 烷基, 羟基, 烷氧基, 芳氧基, 其它烃类基团, 以及它们的组合;

ii) 具有下式 IV 的氢化硅化合物:



式中:

$$m = 1 \text{ 或 } 2;$$

R^{12} 选自烯基, 芳基, 烷基, 羟基, 烷氧基, 芳氧基, 其它烃类基团, 以及它们的组合。

8. 一种包封的半导体器件, 其包括半导体元件, 所述半导体元件中的一种或多种涂敷有如权利要求 1 所述的固化的芳基聚硅氧烷组合物。

热稳定的芳基聚硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的芳基硅氧烷组合物, 涉及由其制备热稳定的固化的芳基聚硅氧烷组合物的方法, 还涉及该热稳定的固化的芳基聚硅氧烷组合物, 还涉及包封的半导体器件, 还涉及通过用所述热稳定的固化的芳基聚硅氧烷组合物涂敷半导体器件的半导体元件, 从而制备所述包封的半导体器件的方法。

背景技术

[0002] 人们正在开发的用于工业和民用照明应用的下一代高强度发光二极管 (LED) 将会需要新的包封剂种类。目前尚无能够在长期 (10000-100000 小时) 和高温 (100-200℃) 的操作条件下连续工作而不会损失所需特征的可用的包封剂替代品。目前可得到的环氧化物聚合包封剂在用于高强度 LED 的严酷操作条件下会发生人们所无法接受的变黄和降解。另外, 优选可能也需要新的候选包封剂能够与目前的包封剂生产方法相容。

[0003] 已经发现一类聚硅氧烷在用作高强度发光器件的包封剂的时候, 具有优于环氧聚合物的优点。甲基取代的聚硅氧烷在处于空气中的高温条件下时, 对抵制降解和伴随的变色具有特别强的能力。但是甲基取代的聚硅氧烷的这种特性被其组成固有的特性 -- 低折射率 ($RI \sim 1.41$) 抵消无余。固定在 LED 发光层叠体的高折射率发光表面 ($RI \sim 2.5$) 上的低折射率甲基取代聚硅氧烷会产生一个界面, 该界面能够有效地阻碍光线从所述 LED 层叠体中产生光的位置向需要照明的外部环境的发射。

[0004] 由于减小 LED 层叠体 (stack) 和包封剂之间的折射率之差能够增加离开 LED 层叠体的光, 从而提高 LED 的效率, 因此人们需要提高聚硅氧烷的折射率。一种增大聚硅氧烷折射率的方法是在硅原子上连接芳基。在硅原子上连接芳基可以将聚硅氧烷的折射率增大到 1.5-1.62。因此, 当芳基取代的聚硅氧烷用作 LED 的包封剂的时候, 相对于甲基取代的聚硅氧烷, 芳基取代的聚硅氧烷能够提供优异的光通量效率。

[0005] 不幸的是, 已知芳基聚硅氧烷在温和至中等的加速加热老化条件下会变黄, 在剧烈的加速加热老化条件下会变成棕色。这种降解使得芳基聚硅氧烷不适合用作高强度 LED 的包封剂。专利公开第 W02005/033207 A1 号揭示了含量为 0.1-500ppm 的 Pt 便足以催化包含芳族取代基的可固化有机聚硅氧烷组合物发生硅氢化作用。W02005/033207 A1 进一步揭示了使用铂含量高于该范围上限 (即 Pt 金属含量大于 500ppm) 的催化剂固化这些芳基有机聚硅氧烷的时候, 可能会导致所得的固化产物具有各种颜色的问题。尽管提出在芳基有机聚硅氧烷物质固化的过程中, Pt 金属的含量上限应约为 500ppm, 但是对于铂金属含量等于或低于 500ppm 的样品, 其在升高的温度下在空气中加速老化的时候, 未发现任何有害的影响。当使试验实例固化并测试其透光率损失的时候, 这些实例在 150℃ 固化 1 小时, 然后在 150℃ 加热老化 100 小时。固化和老化都在热空气回流烘箱中进行。当然, 由于没有在长时间高亮度 LED 应用条件的温度下进行加速加热老化, 因此并没有关于 Pt 金属含量 0.1-500ppm 范围内的全部含量均可、均不可或其中一部分可以促进芳基有机聚硅氧烷在高亮度 LED 使用条件下存留下来的描述。

[0006] 我们惊讶地发现,包含芳基乙烯基聚硅氧烷和氢化硅化合物、以及含量为至少 0.005ppm 至不大于 3.0ppm 的硅氢化催化剂的可固化的芳基硅氧烷组合物,在固化的时候可制得一种固化的芳基聚硅氧烷组合物,该固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200℃ 的空气中加速热老化两周的过程中不会发生变色,所述芳基乙烯基聚硅氧烷和氢化硅化合物中的至少一种包含一种或多种芳基,所述硅氢化催化剂的含量是以可固化的芳基硅氧烷组合物中硅氧烷的总重量为基准计,以第 VIII 族元素的当量值表示。

发明内容

[0007] 本发明的一个方面涉及一种固化的芳基聚硅氧烷组合物,其包含:

[0008] A. 亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷,其包含:

[0009] 至少一种硅-桥连亚烷基部分;

[0010] 至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基,所述含量是以所述亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计;

[0011] B. 硅氢化催化剂,所述硅氢化催化剂是包含选自铂,铑,钯,以及它们的组合的第 VIII 族元素的金属或金属化合物;

[0012] 所述硅氢化催化剂及其任意衍生物的总含量为至少 0.005ppm 至不大于 3.0ppm,所述硅氢化催化剂及其任意衍生物的总含量是以固化的芳基聚硅氧烷组合物的重量为基准计,以第 VIII 族元素的当量值表示;

[0013] 所述固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200℃、在空气中热老化 14 天的过程中不会发生变色,也即是说,用 CIE 1976L*a*b*D₆₅(照射角)/10(观察角)颜色测试法测得,加热老化之后的 0.6 毫米厚的固化芳基聚硅氧烷组合物试样的 CIE b 值不大于 2.0。

[0014] 本发明第二方面涉及制备本发明第一方面的固化的芳基聚硅氧烷组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0015] A. 提供:

[0016] i) 芳基烯基聚硅氧烷,其包含:

[0017] 至少两个与硅键合的烯基;

[0018] 至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基,所述芳基含量是以所述芳基烯基聚硅氧烷的与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计的;

[0019] ii) 氢化硅 (hydrido silicon) 化合物,其包含:

[0020] 至少两个与硅键合的氢原子;

[0021] 0 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基,所述芳基的含量是以所述氢化硅 (hydrido silicon) 化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计的;

[0022] iii) 硅氢化催化剂;

[0023] B. 将所述芳基烯基聚硅氧烷、氢化硅化合物和硅氢化催化剂组合起来,制备可固化的芳基硅氧烷组合物;

[0024] C. 使所述可固化的芳基硅氧烷组合物固化,以形成所述固化的芳基聚硅氧烷组合物;

[0025] D. 任选地通过包括选自以下的步骤的技术对所述固化的芳基聚硅氧烷组合物进行纯化:除去至少一部分的硅氢化催化剂;使至少一部分的硅氢化催化剂失活;以及它们

的组合,

[0026] 其中:

[0027] 所述硅氢化催化剂是包含选自铂, 铑, 钯, 以及它们的组合的第 VIII 族元素的金属或金属化合物;

[0028] 所述硅氢化催化剂的含量为至少 0.005ppm 至不大于 3.0ppm, 所述硅氢化催化剂的含量是以可固化的芳基聚硅氧烷组合物的重量为基准计, 以第 VIII 族元素的当量值表示;

[0029] 所述固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200°C、在空气中热老化 14 天的过程中不会发生变色, 也即是说, 使用 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ D₆₅(照射角)/10(观察角)颜色测试法测得, 加热老化之后的 0.6 毫米厚的固化芳基聚硅氧烷组合物试样的 CIE b 值不大于 2.0。

[0030] 本发明的第三方面涉及一种包封的半导体器件, 其包括半导体元件, 所述半导体元件中的一种或多种涂敷有本发明第一方面的固化的芳基聚硅氧烷组合物。

具体实施方式

[0031] 本说明书的术语包括本文具体提到的词、它们的衍生词以及具有类似含义的词。

[0032] 在本文中, 以下术语具有以下定义:

[0033] 在此说明书中, 除非另外特别说明, 词语“一个”和“一种”表示“至少一个(种)”。

[0034] “范围”。在本文中, 范围以上限和下限表示。可能存在一个或多个下限以及独立的一个或多个上限。特定的范围是通过选择一个下限以及一个上限来确定的。而所选定的下限和上限定义该特定范围的边界。所有能够通过该方式限定的范围都包括端值且可以互相组合, 这意味着任意的下限可以与任意的上限组合, 用来限定范围。

[0035] “与硅键合的有机基团”是与硅原子键合的有机基团, 其中“有机基团”包含至少一个碳原子, 或者是氢原子。

[0036] “与硅键合的芳基”是包含一个直接与硅原子键合的芳环碳原子的芳基。其它与硅键合的有机基团包括例如: “与硅键合的亚烷基”; “与硅键合的氢原子”; “与硅键合的烷氧基”; “与硅键合的芳烷氧基”; 以及“与硅键合的羟基”。

[0037] 在本文中, 术语“摩尔百分数”和“摩尔%”可互换使用。特定硅化合物(例如硅氧烷或硅烷)的“与硅键合的芳基的摩尔%”是该硅化合物中包含的与硅键合的芳基的摩尔数除以所有的与硅键合的有机基团的摩尔数。例如, 对于包含 8 个与硅键合的芳基以及 2 个与硅键合的氢原子的氢化硅化合物, 以所述氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总量为基准计, 总共 10 个与硅键合的有机基团包含 80 摩尔%的与硅键合的芳基。

[0038] “包含烯键式不饱和基团的芳基聚硅氧烷”(“芳基烯基聚硅氧烷”)包含至少两个与硅键合的烯键式不饱和基团, 以及至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基, 所述含量以所述芳基乙烯基聚硅氧烷中的与硅键合的有机基团总量为基准计。在本文中, 术语“烯基”是“烯键式不饱和基团”的缩写。因此, 应理解烯丙基(即其中碳-碳双键与 -CH₂- 基团或 -CHR- 基团紧邻的基团)包括在术语“烯基”的范围之内。

[0039] “氢化硅化合物”包含至少两个与硅键合的氢原子以及 0 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%的与硅键合的芳基, 所述含量是以氢化硅化合物中包括氢原子在内的与硅键合的有机基团的总量为基准计。

[0040] 术语“初级硅氧烷单元”表示包含单个硅原子的聚硅氧烷的一部分, 所述硅原子

直接连接于 1-4 个氧原子,这些氧原子又各自与相邻的初级硅氧烷单元中另外的硅原子键合。例如, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 是包含两个初级硅氧烷单元的聚硅氧烷。各初级硅氧烷单元包含与三个甲基和一个氧键合的单个硅原子,使得氧原子与两个硅原子键合。在下文中,将 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 中的两个初级硅氧烷单元各自称为“M 单元”。在第二实施例中, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 也是包含两个初级硅氧烷单元的聚硅氧烷,这两个初级硅氧烷单元各自包含与相同的单个氧原子键合的单个硅原子,该氧原子又与第二个硅原子相键合。羟基中的氧原子不与第二个硅原子键合,因此为了确定该氧原子所属的初级硅氧烷单元究竟是 M 单元还是 D 单元的时候,该氧原子不作为第二氧原子计数。因此,所述羟基作为与硅键合的有机基团处理,其所属的初级硅氧烷单元是 M 单元。

[0041] “聚硅氧烷”是包含至少两个初级硅氧烷单元的硅氧烷。

[0042] 术语“M-单元”表示聚硅氧烷的初级硅氧烷单元,其中该单元的硅与单个紧邻的 $-\text{O}-\text{Si}-$ 部分连接,且为通过共价键与该 $-\text{O}-\text{Si}-$ 部分的氧原子键合。

[0043] 类似地,术语“D 单元”,“T 单元”和“Q 单元”分别表示硅氧烷的初级硅氧烷单元,该单元的硅原子与两个、三个或四个紧邻的 $-\text{O}-\text{Si}-$ 部分相连,且为通过共价键与前述 $-\text{O}-\text{Si}-$ 部分的氧原子相连。

[0044] 术语“ppm”意味着“百万分之分数”,意味着“每一百万重量份中所占之重量分数”。ppm 是以重量为基准计的。因此,组合物 y 中特定组分 x 的含量是用组分 x 的重量除以组合物 y 的重量,然后乘以一百万而得到的。例如,如果 1000 克固化的芳基聚硅氧烷组合物中包含 0.002 克的铂金属,则以所述固化的芳基聚硅氧烷组合物的总重量为基准计, Pt 金属含量为 2ppm。

[0045] “硅氢化催化剂”包含选自铂,铑,钯,钌、铱或其组合的第 VIII 族元素,能够催化烯键式不饱和基团中双键上的 $\text{Si}-\text{H}$ 基团加成。

[0046] “高 RI 纳米颗粒”是折射率 (“RI”) 为至少 1.8 至不大于 3.5 的颗粒。多个高 RI 纳米颗粒的“平均粒径”为至少 1 纳米至不大于 30 纳米。

[0047] “第 VIII 族元素当量值”表示硅氧烷组合物中硅氢化催化剂的含量,以该硅氧烷组合物中第 VIII 族元素的含量计算。例如,如果本身包含 50 重量%的第 VIII 族元素的特定硅氢化催化剂在硅氧烷组合物中的含量为 10ppm,则该组合物中硅氢化催化剂的含量“以第 VIII 族元素当量值表示”为 5ppm。

[0048] “可固化的芳基硅氧烷组合物”包括:芳基亚烷基聚硅氧烷;氢化硅化合物;以及含量为至少 0.005ppm 至不大于 3.0ppm 的硅氢化催化剂,所述硅氢化催化剂的含量是以可固化的芳基硅氧烷组合物中硅氧烷的总重量为基准计,以第 VIII 族元素的当量值表示。所述可固化的芳基硅氧烷组合物在固化的时候制得在加速加热老化测试过程中不会发生变色的固化的芳基聚硅氧烷组合物。

[0049] 一种合适的“硅-桥连亚烷基部分”是“ $-\text{CHR}^4\text{CHR}^5-\text{X}_s-$ ”,其中通过硅氢化源自碳-碳不饱和键的两个碳原子中的至少一个(即与 R^4 键合的碳原子)与亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷的硅原子共价键合。另一个碳原子(即与 R^5 键合的碳原子)可以直接与另一个硅键合(下标 $s=0$)或通过 X 与另一个硅键合(下标 $s=1$),其中 X 选自亚甲基、苯基和取代苯基。通过这种方式,形成了较大的“ $\text{Si}-\text{CHR}^4\text{CHR}^5-\text{X}_s-\text{Si}$ 部分”。本发明亚烷基桥连的聚硅氧烷必须包括至少一个硅-桥连的亚烷基部分。

[0050] “亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷”是固化的芳基聚硅氧烷组合物的一种组分。“亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷”是包括以下部分的聚硅氧烷：至少两个硅-桥连亚烷基部分；至少一个源自芳基亚烷基聚硅氧烷的单元；至少一个源自氢化硅化合物的单元。以所述亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总量为基准计，其中包含至少 10 摩尔%至 100 摩尔%的与硅键合的芳基。亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷可包括“活性的与硅键合的有机基团”，其包括与硅键合的亚烷基、与硅键合的氢原子、与硅键合的烷氧基、与硅键合的芳烷氧基、与硅键合的羟基、以及它们的组合。或者，亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷可不包括活性的与硅键合的有机基团。

[0051] “封闭剂”包括能够与至少一种活性的与硅键合的有机基团反应的单独的“封闭部分”。当需要减少预期的亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中这样的活性的与硅键合的有机基团的数量时，将封闭剂加入可用来制备所述预期亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷的相应的“可固化的芳基硅氧烷组合物”。通常在固化前将所述封闭剂加入所述可固化的芳基硅氧烷组合物。或者所述封闭剂可以在固化过程中、或固化之后加入，或者可以在固化步骤之前、过程中和之后的各种时间加入一些部分的所述封闭剂。本领域技术人员可以认识到，在固化开始后加入“封闭剂”的可行性将取决于一些因素，例如生长的或完全形成的亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷的交联程度，以及固化过程中和固化之后，所述可固化的芳基硅氧烷组合物中封闭剂的溶解度和迁移率，所有这些因素都会影响封闭剂扩散的能力，从而影响均匀性。术语“封闭的”意味着固化的或固化中的可固化的芳基硅氧烷组合物的活性的与硅键合的有机基团，已经与能够与该活性基团反应的封闭剂反应。“封闭反应”通常会形成新的非活性、或活性较小的（即“封闭的”）端基。本领域技术人员能够理解，根据亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷、封闭剂、其它反应物质的特性、它们各自的相对量、以及“封闭反应”的其它细节（例如时间、温度和混合），所有的或一部分的所述活性的与硅键合的有机基团可被“封闭”。

[0052] “固化的芳基聚硅氧烷组合物”包括：亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷；以及含量为至少 0.005ppm 至不大于 3.0ppm 的硅氢化催化剂，所述硅氢化催化剂的含量是以可固化的芳基聚硅氧烷组合物的重量为基准计，以第 VIII 族元素的当量值表示。所述固化的芳基聚硅氧烷组合物在本发明的加速加热老化测试过程中不会发生变色。

[0053] 本发明的固化的芳基聚硅氧烷组合物需要能够在 100-130℃、甚至更高的使用温度下、在空气中长时间（数千小时）保持稳定。因此，本发明一个特别的要求是所述固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200℃、在空气中热老化 14 天的过程中不会发生变色，也即是说，使用 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ D₆₅（照射角）/10（观察角）颜色测试法测得，加热老化之后的 0.6 毫米厚的固化芳基聚硅氧烷组合物试样的 CIE b 值不大于 2.0。这是本发明的“加速加热老化测试”。

[0054] 对于颗粒的集合（即许多颗粒）测得的“平均粒度”是使用装有 HPLC 型紫外检测器的 Matec CHDF 2000 粒度分析仪、使用毛细动力学分级技术测得的“重均粒度”，“ d_w ”。在本文中，术语“粒度”、“粒径”和“PS”可互换使用。在本文中，术语“平均粒度”、“平均粒径”、“重均粒度”、“重均粒径”和“ d_w ”可互换使用。在本文中，术语“粒度分布”和首字母缩写“PSD”可互换使用。在本领域中，用“多分散性”来衡量值的分布宽度，在此情况下为颗粒的集合测得的粒度数值。在本文中，“PSD 多分散性”是多个颗粒的粒度分布的描述。PSD

多分散性是根据下式,由重均粒度 d_w 和数均粒度 d_n 计算的:

[0055] PSD 多分散性 = $(d_w)/(d_n)$,

[0056] 其中 $d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$

[0057] $d_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$

[0058] 式中 n_i 是粒度为 d_i 的颗粒的数量。

[0059] 合成聚合物几乎总是具有不同分子量的链的混合物,即存在“分子量分布”,缩写为“MWD”。对于均聚物,分布组成的不同之处在于它们包含的单体单元的数量。描述聚合物链分布的方式也延伸到共聚物。假定存在分子量的分布,对给定样品分子量最完整的表征是测定全部的分子量分布。这种表征是通过区分分布中各组分,然后对其各自含量进行定量而进行的。一旦得到该分布,则获得一些概括性计量或描述,由其可以推导出该聚合物的分子量。

[0060] 分布中两个最常用的要素是“重均分子量”,“ M_w ”和“数均分子量”,“ M_n ”。它们的定义如下:

[0061] $M_w = \sum (W_i M_i) / \sum W_i = \sum (N_i M_i^2) / \sum N_i M_i$

[0062] $M_n = \sum W_i / \sum (W_i / M_i) = \sum (N_i M_i) / \sum N_i$

[0063] 式中:

[0064] M_i = 分布的第 i 种组分的摩尔质量

[0065] W_i = 分布的第 i 种组分的重量

[0066] N_i = 第 i 种组分的链的数量,

[0067] 求和是对该分布中所有的组分进行的。 M_w 和 M_n 通常是使用凝胶渗透色谱法,由 MWD 计算的(见试验部分)。“MWD 多分散性”等于 M_w/M_n 。

[0068] 可以根据 D. W. Van Krevelen,《聚合物性质 (Properties of Polymers)》,第三版,Elsevier,第 189-225 页,1990 中描述的众所周知的方法估计一种聚合物和另一种组分(例如另一种聚合物或溶剂或其它小分子)是否可混溶。例如, Van Krevelen 通过下式定义一种物质的总溶解度参数 (δ_t):

[0069] $\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$,

[0070] 式中 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 分别是溶解度参数的分散性分量、极性分量和氢键分量。许多溶剂、聚合物以及聚合物链段的 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 的数值是已经确定的,可使用 Van Krevelen 组合贡献法估算。例如,为了预测具有特定组成的聚合物是否能够与特定的溶剂或其它小分子(例如分子量约等于或小于 500)混溶,可以计算聚合物的 δ_t^2 和溶剂的 δ_t^2 。通常如果二者之差 $\Delta \delta_t^2$ 大于 25(即 $\Delta \delta_t^2 > 25$),则所述聚合物和溶剂不混溶。

[0071] 另外,如果需要确定具有不同组成的两种聚合物是否能够混溶,则可进行相同的计算,但是预计的关于混溶性的 $\Delta \delta_t^2$ 上限将随着一种或两种所述聚合物分子量的增大而减小。认为这种减小是与随着被混合组分分子量的增大而发生的混合熵的减小平行的。例如,对于聚合度各自为 100 的两种聚合物,如果它们混合物的 $\Delta \delta_t^2$ 为 9、甚至为 4(即 $\Delta \delta_t^2 = 3$,甚至为 2)的时候,它们可能不混溶。而分子量更高的聚合物甚至在更低的 $\Delta \delta_t^2$ 情况下也可能不混溶。希望本发明的芳基烯基聚硅氧烷和氢化硅化合物以及硅氢化催化剂可混溶在本发明的可固化的芳基硅氧烷组合物中。还希望可固化的芳基硅氧烷组合物中包含的任意封闭剂均可混溶在所述可固化的芳基硅氧烷组合物中。不希望被任何特定的理论所限

制,认为所述可固化的芳基硅氧烷组合物中组分的混溶性会导致更均匀的固化,得到比不能混溶的组分更均匀的固化的芳基聚硅氧烷组合物。为了估计具有特定组成的本发明的芳基烯基聚硅氧烷是否能够与具有另外组成的本发明特定的氢化硅化合物混溶,人们可以计算它们各自的 $\Delta \delta_i^2$ 。应当理解这些计算为本领域技术人员提供了有效的指导,显著减少了达到所需结果所需的试验的量。但是还应认识到,这些计算的结果是估算的结果,除了这些计算以外,还需要进行一些试验,以确定本发明可固化的芳基硅氧烷组合物特别优选的组成。还应理解,当可固化的芳基硅氧烷组合物的两种组分表现出边界混溶性、甚至非混溶性的时候,通过选择与这两种组分都可混溶的第三组分,可以有效地得到这三种组分均可混溶的溶液。

[0072] 本发明的硅氢化催化剂包含元素周期表第 VIII 族的元素,这些元素为金属(即零价元素形式)或金属化合物(即与一种或多种抗衡离子结合的正价态金属的形式;或有机金属络合物)的形式,所述元素选自:铂,铑,钯,钇,以及它们的组合;铂,铑,钯,以及它们的组合;钯,铂,以及它们的组合;或者铂。铂化合物的一个非限制性列表包括:铂黑;铂卤化物,例如氯化铂(II)、 $\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与环己烷的反应产物,以及氯铂酸和一元醇的反应产物(例如 Lamoreaux 催化剂);铂-烯烃络合物,例如 Karstedt 催化剂,铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物,以及铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物;铂-醇络合物;铂-醇化物络合物;铂-醚络合物;铂-醛络合物;铂-酮络合物,例如双乙酰乙酸铂;铂碳烯络合物,四氯化铂与烯烃和胺的反应产物;铂-乙烯基硅氧烷络合物,例如铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物;二氯化双-(γ -甲基吡啶)-铂;二氯化三亚甲基二吡啶-铂,二氯化二环戊二烯-铂,二氯化环辛二烯-铂;二氯化环戊二烯-铂;双(炔基)双(三苯基膦)-铂络合物;双(炔基)(环辛二烯)-铂络合物;氯化二甲基硫氧基亚乙基铂(II);以及它们的组合。所述可固化的芳基硅氧烷组合物中硅氢化催化剂的含量(以第 VIII 族元素的当量值表示)为:至少 0.005,至少 0.01,或至少 0.1ppm;且不大于 3.0,不大于 2,小于 1,小于 0.6ppm,或不大于 0.5ppm,所述含量是以可固化的芳基硅氧烷组合物的重量为基准计。所述固化的芳基聚硅氧烷组合物中类似地包含的所述硅氢化催化剂及其任意衍生物的总含量(以第 VIII 族元素的当量值表示)为:至少 0.005,至少 0.01,或至少 0.1ppm;且不大于 3.0,不大于 2,小于 1,小于 0.6ppm,或不大于 0.5ppm,所述含量是以固化的芳基聚硅氧烷组合物的总重量为基准计。另外,所述硅氢化催化剂及其衍生物含量合适的上限甚至可高达 0.45ppm(以第 VIII 族元素的当量值为基准计)。本领域技术人员将会意识到,一部分的或所有的硅氢化催化剂在固化过程中或固化之后可以转化为衍生物,包括其它催化物质以及非活性降解产物。因此,所述硅氢化催化剂及其衍生物的含量表示为第 VIII 族元素的当量。

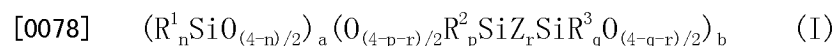
[0073] 本发明合适的硅氢化催化剂包括位于所述可固化的芳基硅氧烷组合物以及固化的芳基聚硅氧烷组合物中的单独的分子(即小分子或单独的聚合物链)。其它合适的硅氢化催化剂包括具有以下平均粒径的第 VIII 族金属纳米颗粒:其平均粒径至少为 1 纳米,至少为 2 纳米,或者至少为 5 纳米;且不大于 30 纳米,不大于 20 纳米,或者不大于 10 纳米。合适的硅氢化催化剂还可以微包封的形式使用,所述微包封包括含有所述硅氢化催化剂的极细小的热塑性树脂(例如聚酯树脂或硅酮树脂)的颗粒。所述硅氢化催化剂还可以环糊精之类的笼形化合物的形式使用。

[0074] 本发明的“与硅键合的芳基”包含任何含有至少一个芳环的基团,所述芳环可以是取代的或未被取代的,前提是芳基对固化过程中硅氢化反应的条件呈惰性,而且对加热老化测试的条件呈惰性,或者如果有活性,则不会造成固化的芳基聚硅氧烷组合物所需性质的损失,所述性质包括显色性质。与硅键合的芳基的一个非限制性列表包括:苯基;卤代苯基,例如邻氯苯基、间氯苯基、对氯苯基和二氯苯基;包含 C_1-C_{12} 烷基的烷基苯基,例如甲苯基、二甲苯基和乙基取代的苯基;苯氧基苯基,例如邻苯氧基苯基、间苯氧基苯基、以及对苯氧基苯基;杂芳基苯基,其包含与苯环键合、作为单价取代基或稠环变体的杂芳基取代基,例如为芳基酰亚胺;芳烷基,例如苄基或苯乙基;稠环芳基,例如萘基;以及它们的组合。合适的与硅键合的芳基可选自苯基、苯氧基苯基、萘基、或它们的组合。其它合适的与硅键合的芳基可以是苯基。

[0075] 本发明的芳基烯基聚硅氧烷包含至少两个与硅键合的烯基。以芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总量为基准计,芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的烯基的含量至少为 0.1 摩尔%,至少为 1 摩尔%,或至少为 5 摩尔%;且不大于 60 摩尔%,不大于 30 摩尔%,或不大于 10 摩尔%。以芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总量为基准计,芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的芳基的含量至少为 10 摩尔%,至少为 30 摩尔%,或至少为 40 摩尔%;且不大于 99.9 摩尔%,不大于 90 摩尔%,不大于 80 摩尔%,或不大于 70 摩尔%。

[0076] 与硅键合的烯基包括:乙烯基;单烯键式不饱和 C_3-C_{18} 直链、支链或环状烃,例如烯丙基、丙-1-烯-1-基、己-1-烯-1-基和己-5-烯-1-基;乙烯基取代的芳基,例如对乙烯基苯基,以及它们的组合。合适的与硅键合的烯基可选自乙烯基或烯丙基,以及它们的组合。合适的烯基还可是乙烯基。

[0077] 在本发明固化的芳基聚硅氧烷组合物中,合适的亚烷基桥连芳基聚硅氧烷由平均组成式 I 表示,



[0079] 式中:

[0080] 对于各 $(R^1_n SiO_{(4-n)/2})$ 单元:

[0081] 下标 n 独立地等于 0, 1, 2 或 3;

[0082] 对于各 $(O_{(4-p-r)/2} R^2_p Si Z_r Si R^3_q O_{(4-q-r)/2})$ 单元:

[0083] 下标 p 等于 0, 1, 2 或 3;

[0084] 下标 q 等于 0, 1, 2 或 3;

[0085] $p+q = 0$ 至 $[8-(2r+1)]$;

[0086] 下标 $r = 1, 2$ 或 3;

[0087] Z 选自 $-CHR^4CHR^5-X_s-$, 亚芳基, 取代亚芳基, 以及它们的组合, 其中:

[0088] $-CHR^4CHR^5-X_s-$ 是硅桥连的亚烷基部分

[0089] X 独立地选自亚甲基、苯基、取代苯基, 以及它们的组合;

[0090] 下标 $s = 0$ 或 1;

[0091] R^4 和 R^5 独立地选自氢原子和烷基;

[0092] R^1, R^2 和 R^3 选自烯基、氢原子、芳基、烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、其它烃类基团, 以及它们的组合;

[0093] 对下标 a 和 b 进行选择, 使得分别符合 $(R^1_n SiO_{(4-n)/2})$ 单元和 $(O_{(4-p-r)/2} R^2_p Si Z_r Si R^3_q O_{(4-q-r)/2})$

$(4-q-r)/2$) 单元的摩尔分数；

[0094] $0 < a < 1 ; 0 < b < 1 ;$

[0095] $a+b = 1。$

[0096] 下标“a”和“b”表示摩尔分数。例如,包含 4 个 $(R^1_nSiO_{(4-n)/2})$ 单元和 6 个 $(O_{(4-p-r)}/2R^2_pSiZ_rSiR^3_qO_{(4-q-r)/2})$ 单元的亚烷基桥连芳基聚硅氧烷在式 I 中的“a”和“b”的数值分别为 0.4 和 0.6。

[0097] 在式 I 的合适的亚烷基桥连聚硅氧烷中,式 IV 的亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中的 R 基团 R^1, R^2 和 R^3 选自乙烯基、氢原子、甲基、苯基、萘基和苯氧基苯基,它们的总摩尔%至少为 70 摩尔%,至少 90 摩尔%,或至少 95 摩尔%;为 100 摩尔%,不大于 99 摩尔%,或不大于 97 摩尔%,所述含量以所述亚烷基桥连芳基聚硅氧烷的与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计。

[0098] 本发明的硅-桥连亚烷基部分是通过与硅键合的烯基与与硅键合的氢原子的硅氢化反应形成的(即通过硅氢化形成)。由于与硅键合的烯基包括:乙烯基;单烯键式不饱和和 C_3-C_{18} 直链、支链或环状烃,以及其它乙烯基取代的芳基,所以所述硅-桥连亚烷基部分的 CHR^4CHR^5 单元中包含的碳原子数通常为 2-18 个碳原子。因此, R^4 和 R^5 各自可包含 0-16 个碳原子, R^4 和 R^5 的碳原子总数为 0-16。实际上,尽管 CHR^4CHR^5 单元中通常包含 2-18 个碳原子,但是对所述 CHR^4CHR^5 单元中碳原子总数并无特别限制。

[0099] 本发明亚烷基桥连芳基聚硅氧烷的 Mn 至少为 234 克/摩尔,至少为 500 克/摩尔,或至少为 1,000 克/摩尔,没有具体的上限,前提是所述亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷可以是包含不确定的高分子量的单个交联的分子,或者是多个交联的分子。在本文中,术语“交联”意味着作为位于芳基亚烷基聚硅氧烷、氢化硅化合物和封闭剂中任意几种上的与硅键合的有机基团存在的两种与硅键合的具有互补活性(即具有互相反应的能力)的活性有机基团,反应形成交联(例如通过与硅键合的氢原子同与硅键合的乙烯基反应形成亚烷基桥)。合适的亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷的 Mn 可至少为 234 克/摩尔,至少为 500 克/摩尔,或至少为 1,000 克/摩尔;且不大于 300,000 克/摩尔,不大于 200,000 克/摩尔,不大于 50,000 克/摩尔,不大于 10,000 克/摩尔;且 MWD 多分散性,即 M_w/M_n 可至少为 1.00,至少为 1.01,至少为 1.1,或至少为 1.2;且不大于 50,不大于 20,不大于 10,或不大于 3。该领域技术人员将会进一步认识到,所述亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷可包含一种或多种非常大的交联分子(即 Mn 为 200,000,300,000,1,000,000 或无法确定的高分子量)与较小的亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷分子的混合物,使得 MWD 为双峰或多峰。

[0100] 在本发明一种合适的可固化的芳基硅氧烷组合物中,所述芳基烯基聚硅氧烷用平均组成式 II 表示,

[0101] $(R^6_3SiO_{1/2})_c(R^7_2SiO_{2/2})_d(R^8SiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f$ (II),

[0102] 式中:

[0103] $R^6_3SiO_{1/2}, R^7_2SiO_{2/2}, R^8SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 分别为 M-单元、D-单元、T-单元和 Q-单元,所有这些单元均为初级硅氧烷单元;

[0104] 对下标 c, d, e 和 f 进行选择,以分别符合 $R^6_3SiO_{1/2}, R^7_2SiO_{2/2}, R^8SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的摩尔分数;

[0105] $0.001 \leq c \leq 1 ; 0 \leq d \leq 0.999 ; 0 \leq e \leq 0.50 ; 0 \leq f \leq 0.10 ;$

[0106] $c+d+e+f = 1$;

[0107] 以芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计,所述芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的烯基的含量为至少 0.1 摩尔%至不大于 60 摩尔%;

[0108] 以芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计,所述芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的芳基的含量为至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%;

[0109] R^6-R^8 选自烯基,氢原子,芳基,烷基,羟基,烷氧基,芳氧基,其它烃类基团,以及它们的组合。

[0110] 芳基烯基聚硅氧烷的非限制性列表包括例如:乙烯基二甲基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷),乙烯基二甲基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷-共-二苯基硅氧烷),乙烯基甲基苯基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷),乙烯基甲基苯基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷-共-二苯基硅氧烷),乙烯基二甲基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷-共-乙烯基甲基硅氧烷),乙烯基二甲基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷-共-二苯基硅氧烷-共-乙烯基甲基硅氧烷),乙烯基甲基苯基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷-共-乙烯基甲基硅氧烷)、乙烯基甲基苯基甲硅烷基-封端的聚(苯基甲基硅氧烷-共-二苯基硅氧烷-共-乙烯基甲基硅氧烷);二乙烯基二苯基二甲基二硅氧烷、1,5-二乙烯基-1,5-二甲基-四苯基三硅氧烷、1,5-二乙烯基-六苯基三硅氧烷,以及它们的组合。

[0111] 以氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总量为基准计,本发明氢化硅化合物中与硅键合的氢原子的含量至少为 0.1 摩尔%,至少为 1 摩尔%,或至少为 5 摩尔%;且不大于 60 摩尔%,不大于 30 摩尔%,或不大于 10 摩尔%。以氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总量为基准计,氢化硅化合物中与硅键合的芳基的含量至少为 10 摩尔%,至少为 30 摩尔%,或至少为 40 摩尔%;且不大于 99.9 摩尔%,不大于 90 摩尔%,不大于 80 摩尔%,或不大于 70 摩尔%。

[0112] 在本发明一种合适的可固化的芳基硅氧烷组合物中,所述氢化硅化合物包括选自以下的氢化硅化合物,以及它们的组合:

[0113] i) 具有平均组成式 III 的氢化硅化合物,

[0114] $(R^9SiO_{1/2})_g(R^{10}SiO_{2/2})_h(R^{11}SiO_{3/2})_j(SiO_{4/2})_k$ (III),

[0115] 式中

[0116] $R^9SiO_{1/2}$ 、 $R^{10}SiO_{2/2}$ 、 $R^{11}SiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ 分别为 M-单元、D-单元、T-单元和 Q-单元,这些单元均为初级硅氧烷单元;

[0117] 对下标 g, h, j 和 k 进行选择,使其分别符合 $R^9SiO_{1/2}$ 、 $R^{10}SiO_{2/2}$ 、 $R^{11}SiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ 的摩尔分数;

[0118] $0.001 \leq g \leq 1$; $0 \leq h \leq 0.999$; $0 \leq j \leq 0.50$; $0 \leq k \leq 0.10$;

[0119] $g+h+j+k = 1$;

[0120] 以氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计,所述氢化硅化合物中与硅键合的氢原子的含量为至少 0.1 摩尔%至不大于 60 摩尔%;

[0121] 以氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计,所述氢化硅化合物中与硅键合的芳基的含量为至少 10 摩尔%至不大于 99.9 摩尔%;

[0122] R^9-R^{11} 选自烯基,氢原子,芳基,烷基,羟基,烷氧基,芳氧基,其它烃类基团,以及它

们的组合；

[0123] ii) 具有下式 IV 的氢化硅化合物：

[0124] $R^{12}_mSiH_{(4-m)}$ (IV)

[0125] 式中：

[0126] $m = 1$ 或 2 ；

[0127] R^{12} 选自烯基，芳基，烷基，羟基，烷氧基，芳氧基，其它烃类基团，以及它们的组合。

[0128] 本发明的芳基烯基聚硅氧烷或氢化硅化合物的 M_n 、 M_w 或 MWD 多分散性 (M_w/M_n) 并没有特别的限制。另外其可以为具有单一分子量的单独的良好限定的化合物，或者为具有链长分布、因此具有分子量分布的聚合物链的集合。通常二者中任意的 M_n 至少为 100 克/摩尔，至少为 500 克/摩尔；且不大于 50,000 克/摩尔，不大于 30,000 克/摩尔，不大于 10,000 克/摩尔，或不大于 2,000 克/摩尔。通常二者任意的 MWD 多分散性 M_w/M_n 至少为 1.00，至少为 1.01，至少为 1.1，或至少为 1.2；且不大于 20，不大于 10，或不大于 3。

[0129] 氢化硅化合物的非限制性列表包括，例如：氢化物封端的聚（苯基-（二甲基氢化甲硅烷氧基）硅氧烷），氢化物封端的聚（甲基氢化硅氧烷-共-苯基甲基硅氧烷），苯基三（二甲基甲硅烷氧基）硅烷，苯基硅烷，二苯基硅烷，1,3-二苯基-1,1,3,3-四（二甲基甲硅烷氧基）二硅氧烷，以及它们的组合。

[0130] 式 II 的 R^6 - R^8 中的任意基团可包括与硅键合的烯基， R^6 - R^8 加起来必须包含至少两个与硅键合的烯基。式 III 的 R^9 - R^{11} 中的任意基团可包括与硅键合的氢原子， R^9 - R^{11} 加起来必须包含至少两个与硅键合的氢原子。式 II 的 R^6 - R^8 、式 III 的 R^9 - R^{11} 、和式 IV 的 R^{12} 中的任意基团还可包含选自以下的与硅键合的基团：芳基；烷基；羟基；烷氧基，芳氧基；其它烃类基团；以及它们的组合。另外，本领域技术人员将会认识到，本发明的芳基烯基聚硅氧烷或氢化硅化合物可同时包含与硅键合的烯基和与硅键合的氢原子，使得：式 II 的 R^6 - R^8 中的任意基团可任选地包含一个或多个与硅键合的氢原子（“氢化基团”）；式 III 的 R^9 - R^{11} 以及式 IV 的 R^{12} 中的任意基团可任选地包括一种或多种与硅键合的烯基。烷基的非限制性列表包括：甲基， C_2 - C_{12} 烷基，其中烷基部分是直链的、支链的或环状的，例如乙基、丙基、异丙基、环己基、丁基和异丁基；卤素取代的烷基，例如 3,3,3-三氟丙基；以及烷氧基取代的烷基，例如甲氧基甲基。合适的烷基可选自甲基或乙基，以及它们的组合。合适的烷基可以是甲基。烯基包括例如乙烯基，1-己烯基，5-己烯基，烯丙基，2-己烯基和乙烯基苯基（即通过与苯环碳原子的共价键同硅键合的苯乙烯类基）。合适的烯基可选自乙烯基或烯丙基，以及它们的组合。合适的烯基可以是乙烯基。合适的烯基可包括至少一种乙烯基苯基。由于乙烯基苯基既是烯基又是芳基，在确定摩尔百分数的时候，可以同时将其计入烯基和芳基。考虑到这种明显的冲突，将以下形式体系附加于本文中：当与硅键合的基团同时为芳基和烯基的时候，该与硅键合的基团将记作烯基。例如，如果芳基烯基聚硅氧烷包含两个与硅键合的乙烯基，一个与硅键合的对乙烯基苯基，五个与硅键合的苯基，以及两个与硅键合的甲基，则以与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计，按照这种形式计算的所述与硅键合的烯基的摩尔%为 30 摩尔%，以与硅键合的有机基团的总摩尔数为基准计，按照这种形式计算的与硅键合的芳基的摩尔%为 50 摩尔%。烷氧基包括例如：甲氧基， C_2 - C_{12} 烷氧基，其中烷基部分为直链、支链或环状的，例如为乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基和叔丁氧基。合适的烷氧基可选自甲氧基或乙氧基，以及它们的组合。合适的烷氧基可以是甲氧基。芳氧

基包括例如：苯氧基；包含一个或多个与苯环连接的烷氧基、芳氧基或卤素取代基的苯氧基。本领域技术人员将会意识到，在本发明的芳基亚烷基聚硅氧烷、氢化硅化合物和亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中可包含超过上文列出的具体种类和组以外的其它烃类基团。以分子中包含的与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计，这些其它烃类基团的含量为 0 摩尔% 至不大于 10 摩尔%。甚至还可包含大于 10 摩尔% 的其它烃类基团，只要通过加速加热老化测试法测得的在固化和加热老化时的不利影响为最小或不存在即可。其它种类的烃类基团的非限制性列表包括：腈；(甲基)丙烯酸酯，酰胺，酰亚胺，以及它们的组合。

[0131] 对于除乙烯基以外的适合用作式 II 的 R^6 - R^8 的与硅键合的基团，本领域技术人员将会认识到，如果结合入本发明的芳基亚烷基聚硅氧烷中，则某些这样的基团在加速加热老化测试条件下将比其它的基团更稳定。另外，对于除了氢原子以外的适合用作式 III 中的 R^9 - R^{11} 的其它与硅键合的基团，本领域技术人员将会认识到，如果结合入本发明的氢化硅化合物中，则某些这样的基团在加速加热老化测试的条件下将会比其它的基团更稳定。因此，合适的式 I 的芳基亚烷基聚硅氧烷的 R 基团 R^6 - R^8 选自乙烯基，氢原子，甲基，苯基，萘基和苯氧基苯基，它们的总摩尔% 可至少为 70 摩尔%，至少为 90 摩尔%，或至少为 95 摩尔%；为 100 摩尔%，不大于 99 摩尔%，或者不大于 97 摩尔%，所述含量以芳基亚烷基聚硅氧烷中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计。类似地，合适的式 III 的氢化硅化合物中的 R 基团， R^9 - R^{11} 选自乙烯基，氢原子，甲基，苯基，萘基和苯氧基苯基，它们的总摩尔% 可至少为 70 摩尔%，至少为 90 摩尔%，或至少为 95 摩尔%；为 100 摩尔%，不大于 99 摩尔%，或不大于 97 摩尔%（以所述氢化硅化合物中与硅键合的有机基团的总摩尔量为基准计）。

[0132] 在本发明的可固化的芳基硅氧烷组合物中，所述氢化硅化合物中与硅键合的氢原子同芳基烯基聚硅氧烷中与硅键合的烯基的摩尔比至少为 0.5，至少为 0.8，或至少为 1.0；且不大于 3.0，不大于 2.0，或不大于 1.5。

[0133] 本领域技术人员还可以理解，可以将其其它的化合物结合入芳基烯基聚硅氧烷中，结合入氢化硅化合物中，或直接结合入本发明亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷中。例如，可以将包含被间隔基团连接的两个硅原子的硅化合物结合入所述亚烷基桥连的聚硅氧烷中，所述间隔基团是亚芳基，例如 1,4-亚苯基，1,4'-亚联苯基，或取代的亚芳基。例如，可将硅亚苯基单体单元，1,4-HOSiMe₂-Ph-SiMe₂OH，结合入所述亚烷基桥连的芳基聚硅氧烷结构中，从而引入 -O-SiMe₂-Ph-SiMe₂-O- 单元。

[0134] 本发明的封闭剂包括选自以下的封闭剂：“烯基封闭剂”；“氢化物封闭剂”；“烷氧基封闭剂”，“芳烷氧基”或“羟基封闭剂”。烯基封闭剂包括“烯基封闭部分”，其为能够同与硅键合的乙烯基反应的部分。通常，烯基封闭部分是“氢化硅键”（即 Si-H 键）。烯基封闭剂示例性的例子包括：三甲基硅烷、三苯基硅烷、甲基苯基硅烷和五苯基二硅氧烷。氢化物封闭剂包括“氢化物封闭部分”，其为能够同与硅键合的氢化物基团反应的部分。通常，氢化物封闭部分是烯基。氢化物封闭剂的示例性例子包括：三甲基乙烯基硅烷、三苯基乙烯基硅烷、以及五苯基乙烯基二硅氧烷。烷氧基封闭剂包括烷氧基封闭部分，其为能够同与硅键合的烷氧基反应的部分。通常烷氧基封闭部分选自烷氧基、水或羟基，以及它们的组合。烷氧基封闭剂示例性的例子包括：三甲基甲氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷和五苯基甲氧基二硅氧烷。羟基封闭剂包括“羟基封闭部分”，其为能够同与硅键合的羟基反应的部分。通常羟基封闭部分选自烷氧基或羟基，以及它们的组合。羟基封闭剂的示例

性例子包括：三甲基甲氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷和五苯基甲氧基二硅氧烷。本领域技术人员还将认识到，本发明的封闭剂可包括除了上述封闭部分以外的封闭部分，只要这些其它的封闭剂包括能够同与硅键合的烯基、氢化物基团、烷氧基、芳烷氧基或羟基反应，而且不会对固化反应或固化的芳基聚硅氧烷组合物造成负面影响的封闭部分。

[0135] 本发明固化的芳基聚硅氧烷组合物还可包含添加剂。在固化的聚硅氧烷中可包含一种或多种添加剂，只要所述添加剂或添加剂的组合的存在不会在加速加热老化测试过程中使重要的不变黄的性质降低即可。添加剂的一个非限制性列表包括：纳米颗粒或微米颗粒尺度的填料，例如氧化铈、氧化钛、氧化硅、氧化锆、氧化铅、氧化钒、氧化镧；抗氧化剂；位阻胺光稳定剂 (HALS)；润滑添加剂；杀真菌剂；阻燃剂；对比度增强剂；紫外稳定剂；光稳定剂；表面活性剂；粘度改性剂，例如包含烷氧基的硅烷、包含烷氧基的硅酮以及环氧基硅酮；磷光体；吸收染料；荧光染料；电导性或热导性添加剂，例如碳纳米管或纳米颗粒；螯合剂或隔离剂；除酸剂；碱清除剂；以及金属钝化剂和加强剂，例如荧光粉、纳米管、纳米小球、纳米颗粒、微米小球、颜料、液晶和粘土。只要在 200℃ 的加热处理时、不变黄的重要性质能够得以保持，该添加剂便可包含在固化的芳基聚硅氧烷组合物中。

[0136] 可将高 RI 纳米颗粒或其它添加剂加入所述组合物中，以增大该复合体的折射率。这些折射率增高添加剂包括例如氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化铅、氧化钒、氧化镧、氧化锌、钨酸盐、钼酸盐、氧化铈、氧化钬、氧化钆、六苯基二硅氧烷、四苯基铅和四苯基硅烷。本发明的大量高 RI 纳米颗粒的平均粒径至少为 1 纳米，至少为 2 纳米，或至少为 5 纳米；且不大于 30 纳米，不大于 20 纳米，或者不大于 10 纳米。当固化的芳基聚硅氧烷组合物的应用需要高透光率的时候，还需要所述大量高 RI 的纳米颗粒不会使试样的透光率显著减小至低于 90%。对大量高 RI 纳米颗粒的 PSD 多分散性没有特别的限制，但是所述大量高 RI 纳米颗粒的 PSD 多分散性通常至少为 1.00，至少为 1.01，至少为 1.1，或至少为 1.2；且不大于 20，不大于 10，或不大于 3。所述 PSD 可以是单峰或多峰的。

[0137] 另外，在本发明的可固化的芳基硅氧烷组合物以及固化的芳基聚硅氧烷组合物中可包含固化抑制剂、辅助催化剂、助粘剂、表面钝化剂和用于可移动性离子型物质的钝化剂，只要在加速加热老化测试过程中，重要的不变黄的性质得以保持即可。固化抑制剂包括例如：炔醇，如 3-甲基-3-丁炔-2-醇、2-甲基-1-戊炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇和 3,7-二甲基-6-辛-1-炔-3-醇（来自 BASF 的“脱氢里哪醇”）；三唑；氢化硅烷，例如 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷；二烷基甲酰胺；烷基硫脲；甲基乙基酮肟；具有脂族三键和合适的沸点的有机硅化合物；马来单酯；马来酸二烯丙酯和乙酸乙烯酯的混合物；腈类化合物；以及磷化合物。辅助催化剂包括例如金属氧化物，如钛、锡、锆和铅的氧化物。这些相同的金属氧化物还可作为助粘剂。钝化剂通常通过降低表面能而防止与水发生相互作用，其包括例如聚[(3,3,3-三氟丙基)甲基硅氧烷]、(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基硅烷、(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷、(十三氟-1,1,2,2-四氢辛基)三甲氧基硅烷、(十三氟-1,1,2,2-四氢辛基)二甲基氯代硅烷以及 3,5-双(三氟甲基)苯基二甲基氯代硅烷。

[0138] 还可使用载体溶剂，以形成耐高温的硅酮涂料。合适的溶剂的非限制性列表包括

甲苯、二甲苯、丙酮、醚基溶剂 (dowanol (商品名)、甘醇二甲醚、烷基醚) 和卤代溶剂。所有能够与本发明的可固化的芳基硅氧烷组合物或固化的芳基聚硅氧烷组合物混溶的溶剂均可包括在所述组合物中,只要在加速加热老化测试过程中不变黄的重要性质得以保持即可。

[0139] 制备本发明固化的芳基聚硅氧烷组合物的方法包括以下步骤:将芳基烯基聚硅氧烷与氢化硅化合物、硅氢化催化剂和任选的封闭剂混合起来,制备可固化的芳基硅氧烷组合物;使所述可固化的芳基硅氧烷组合物固化,以形成所述固化的芳基聚硅氧烷组合物。本领域技术人员将会认识到,固化温度和时间可以变化,以适应具体的可固化的芳基硅氧烷组合物和硅氢化催化剂含量。通常对固化温度进行选择,使得固化的芳基聚硅氧烷组合物在数分钟至几小时的时间内,在至少 100℃、至少 120℃或至少 140℃;且不低于 220℃、不低于 200℃、或不高于 180℃的温度下形成。合适的制备固化的芳基聚硅氧烷组合物的方法还可包括高于和低于上述极值的固化温度。对于活性特别高的体系或敏感的电子器件,可能需要固化温度低于 100℃,而对于一些活性特别低、而且在固化过程中和之后对高温特别稳定的体系,可能需要固化温度高于 220℃。当然,在选择固化条件的时候,还必须考虑各可固化的芳基硅氧烷组合物的特性,例如组分的挥发性。还应理解在固化过程中固化温度可以变化。例如,固化温度可初始设定在 130℃,但是在 2 小时内程序升温至 150℃,然后在 180℃进行 8 小时的最终固化。通常芳基烯基聚硅氧烷和硅氢化催化剂在加入氢化硅化合物之前混合,以确保硅氢化催化剂在同与硅键合的氢原子发生相互作用之前均匀分散。这种在没有可容易获得的芳基烯基聚硅氧烷的情况下发生的相互作用可能会导致相互作用的产物的沉淀,使得在随后加入芳基烯基聚硅氧烷的时候难以或不可能形成均匀的完全可固化的反应混合物。还可将硅氢化催化剂与同时包含芳基烯基聚硅氧烷和氢化硅化合物的混合物相混合。

[0140] 当然,所述固化的芳基聚硅氧烷组合物可以在没有任意器件的情况下,使用本发明的固化方法形成,例如可采用:成膜和膜的固化;各种形状制品的挤出或渗出(exudation);各种形状制品(例如透镜或具有图案化表面的膜,例如光提取膜)的注塑和其它使用模具的成形。当在固化过程中存在半导体器件之类的器件时,需要对固化温度进行选择,使其不会破坏该器件。在此情况下,可以通过在固化步骤之前或固化过程中,用所述可固化芳基亚烷基聚硅氧烷组合物涂敷半导体器件的一种或多种半导体元件,对所述半导体元件进行包封,以形成包封的半导体器件。或者所述固化的芳基聚硅氧烷组合物可以以例如独立的膜的形式形成,然后施用于所述器件。

[0141] 本发明热稳定的固化的芳基聚硅氧烷组合物具有许多用途,包括底部填料(underfiller)、保护性涂料试剂、灌封剂、或者用于电气和电子产品(包括半导体)的粘合剂。对可以被包封的半导体的种类没有特别限制。例如,可以用本发明固化的芳基聚硅氧烷包封发光二极管(LED)器件。所述芳基聚硅氧烷组合物的高透光率使其特别适合用作光学应用中半导体元件内的底部填料、保护性涂料试剂、灌封剂或粘合剂。

[0142] 本发明器件的特征是,其半导体元件涂敷有固化的芳基聚硅氧烷组合物,或者涂敷有可固化的芳基硅氧烷组合物,然后原位固化。这些半导体元件的例子是用于二极管、晶体管、晶闸管、固态摄像元件、单片集成电路和混合集成电路的半导体元件。另外,这些半导体器件的例子是二极管、发光二极管(LED)、晶体管、晶闸管、光电耦合器、电荷耦合器件

(CCD)、单片集成电路 (IC)、混合集成电路、大规模和超大规模集成电路 (LSI 和 VLSI)。

[0143] 试验。在以下实施例中将详细描述本发明的一些实施方式。

[0144] 使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行分子量测定。凝胶渗透色谱法又被称为尺寸排阻色谱法, 实际上根据分布中的组分在溶液中的流体动力学尺寸 (而非其分子量) 将这些组分分离。然后用具有已知分子量和组成的标样校准该体系, 使分子量与洗脱时间相关。GPC 技术在以下文献中进行了详细讨论: Modern SizeExclusion Chromatography, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly; Wiley-Interscience, 1979, 和《A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis》, J. P. Sibilio; VCH, 1988, 第 81-84 页。

[0145] 例如, 可根据以下步骤测定低分子量样品 (例如 10000) 的分子量信息: 将样品 (包含低分子量颗粒的水乳液) 以大约 0.1 重量% 样品 / 升 THF 的浓度溶解在 THF 中, 震荡 6 小时, 然后用 0.45 微米的 PTFE (聚四氟乙烯) 薄膜过滤器过滤。通过将 100 微升上述溶液注入保持在 40°C 的三个串联的柱子中, 进行分析。这三个柱子为: PL Gel 5100, PL Gel 51,000 和 PL Gel 510,000 各一个, 这些柱子均得自美国麻萨诸塞州, Amherst 的 Polymer Labs。用于 THF 的流动相的流速为 1 毫升 / 分钟。通过不同的折射率进行检测。该体系用窄分子量的聚苯乙烯标样进行校准。样品的聚苯乙烯 - 等价分子量通过 Mark-Houwink 校正、使用 $K = 14.1 \times 10^{-3}$ 毫升 / 克和 $a = 0.70$, 对于聚苯乙烯标样进行计算。

[0146] 用来测定与硅键合的乙烯基和与硅键合的氢原子之比的核磁共振 (NMR) 法。使用 Bruker ADVANCE™ 500 NMR 谱仪进行 NMR 分析, 提供了制剂的与硅键合的氢原子和乙烯基组分的克当量。将含硅化合物的乙烯基或氢质子积分的质子 NMR 信号与已知质量的甲苯标样的质子 NMR 积分信号相比较。然后可以重量为基准计算乙烯基或氢化物质子的量。例如, 在进行乙烯基测定的时候, 将三个乙烯基质子组合的质子信号与甲苯甲基的三个质子的信号相比较。从芳基乙烯基聚硅氧烷的特定储液取出计算量的 (重量) 芳基乙烯基聚硅氧烷, 将其与硅氢化催化剂混合。加入以体积计 (具有已知密度) 或以重量计的计算量的氢化硅化合物。

[0147] 用来测定硅氢化催化剂储液中铂浓度的 X 射线荧光 (XRF) 法。通过将已知量的硅氢化催化剂溶解在已知量的溶剂 (甲苯或二甲苯) 中来制备硅氢化催化剂储液。使用 X 射线荧光 (XRF) 光谱测定硅氢化催化剂在甲苯或二甲苯中的储液的铂浓度。XRF 测量使用 Philips PW2404 连续波长色散 XRF, 其使用已知的铂标样校准。首先将计算量的 (例如使用微量移液管移送的微升) 硅氢化催化剂储液与芳基乙烯基聚硅氧烷混合, 然后与氢化硅化合物混合, 形成可固化的芳基硅氧烷组合物。硅氢化催化剂储液以多种浓度制备。

[0148] 固化的芳基聚硅氧烷组合物的加热老化。使用 Fisher IsoTemp™ 加热炉在 200°C 的空气中, 进行不同时间的加速加热老化测试。对加速加热老化测试的严格条件进行选择以提供各种固化的芳基聚硅氧烷组合物预期所需的性能, 所述组合物需要在较低温度 (例如 150-180°C) 下长期使用时间内保持透明和无色。并非所有的制剂均能良好地老化 - 一些制剂开裂、收缩、显现出具有皱纹的表面、或者从玻璃片或微量烧杯上脱落。并非所有的制剂都具有最佳的机械性质, 但是它们显示了本发明防止形成颜色的能力范围。

[0149] 固化的芳基聚硅氧烷组合物在老化之后的紫外 - 可见 (UV-vis) 分光光谱分析。使用 Hewlett-Packard 8453 型分光光度计分析厚度约为 0.6 毫米的加热老化后的膜的颜色和光学透明度。通过从紫外 - 可见数据中减去通过测定各种样品 0 天时的数据得到的笔直

基线,校正样品的差异。

[0150] 在固化之后对固化的芳基聚硅氧烷组合物进行 CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 分析。使用 X-Rite 500 系列光密度计分析厚度约为 0.6 毫米的膜的颜色和透明度。在 CIE 测量中不对膜的厚度进行校正,但是对于特定的制剂系列,所有的样品都在各自厚度的 20% 以内。CIE 测量空间是 CIE 1976L*a*b* 空间,使用 $D_{65}/10$ 设定 (即 65° 照射角; 10° 观察角),颜色测量是通过将样品置于校正的白点之上来进行的。使用所述 CIE 1976L*a*b* 空间 D_{65} (照射角)/10 (观察角) 颜色测试法对在 200°C 的空气中加热老化 14 天的试样进行观察的时候,如果 CIE b 值等于或小于 2.0,则该试样通过了所述“加速加热老化测试”。

[0151] 材料。大部分硅氧烷单体和聚合物购自 Gelest, Inc.。溶剂和其它化学物质购自 Aldrich 或 Fisher Scientific。化学物质直接使用。将石英片或晶片用于硅氧烷样品的紫外分析,这些石英片或晶片购自 GM Associates, Inc.。铂催化剂购自 Gelest。对于 Karstedt 催化剂 (二甲苯中的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物),在所有实验中使用购自 Gelest 的低色类型。通过对铂储液进行 X 射线荧光光谱测试,计算铂浓度。在实施例 1 中,乙烯基聚合物 #2 (表中的乙烯基 #2) 购自 Aldrich (482048)。乙烯基聚合物 #3 (PMV-9925) 和氢化物 #1 (HPM-502), #2 (S1P6826), #4 (H-11), #5 (S1P6736.5) 和 #6 (S1D4582) 购自 Gelest。聚合物分子量通过凝胶渗透色谱法,使用聚苯乙烯标样测定,因此是相对分子量。

[0152] 实施例 1. 乙烯基 #1 的合成。包含与硅连接的苯基和甲基的三甲基硅封闭的芳基乙烯基聚硅氧烷的制备。

[0153] 将乙烯基三甲氧基硅烷 (76.24 克)、370.96 克二甲基二甲氧基硅烷、11.6 克 0.02N 的 HCl 和 136.92 克水加入三颈烧瓶中。反应釜内的温度从 67°C 升高到 130°C ,在 4 小时内除去馏出物。将反应混合物冷却至室温,将 120.91 克三甲基甲氧基硅烷与另外 11.6 克 0.02N 的 HCl 一起加入。该反应在 60°C 搅拌 3 小时,然后在高达 85°C 的温度下除去馏出物。为了充分地封闭所述聚合物,加入 72.86 克无水的三乙胺,然后缓慢加入 78.22 克三甲基氯代硅烷。该反应用 300 毫升己烷稀释,用 10% 的 HCl 洗涤,直至有机物的 pH 值降低至 7。然后用水洗涤有机相 (己烷),直至 pH 值为 5-6。然后在 80°C 的真空条件下对有机相进行汽提。产物为 190 克液态芳基乙烯基聚硅氧烷。

[0154] 实施例 2. 乙烯基 #4 的合成。包含与硅连接的苯基和甲基、以及包括聚合的硅亚苯基单体单元的二苯基甲基硅封闭的芳基乙烯基聚硅氧烷的制备。

[0155] 1,4-二(羟基二甲基甲硅烷基)苯 (4.08 克)、2.73 克苯基甲基二甲氧基硅烷、2.38 克甲基乙烯基二甲氧基硅烷、2.18 克二苯基甲基乙氧基硅烷、4.32 克水和 28 毫克氢氧化钾在圆底烧瓶中混合。该反应混合物进行简短的回流,然后在 $100-110^\circ\text{C}$ 的反应釜温度下 (油浴温度 120°C) 在 1.5 小时内除去甲醇。除去甲醇和一些水之后,冷却反应混合物,并用甲苯稀释。甲苯溶液用氯化铵溶液萃取两次,用去离子水萃取一次,使得 pH 值为中性。过滤有机相,用硫酸镁干燥,用旋转蒸发仪浓缩。产物为 8.09 克液体芳基乙烯基聚硅氧烷。

[0156] 实施例 3. 乙烯基 #5 的合成。包含与硅连接的苯基和甲基的三甲基乙氧基硅封闭的芳基乙烯基聚硅氧烷的制备。

[0157] 二苯基二甲氧基硅烷 (8.06 克)、6.38 克苯基甲基二甲氧基硅烷、2.37 克乙烯基三甲氧基硅烷、1.89 克三甲基乙氧基硅烷、9 克水和 105 毫克氢氧化钾在圆底烧瓶中混合。该反应在 75°C 搅拌 16 小时。然后在 100–110°C 的反应釜温度下 (油浴温度 120°C) 除去甲醇。在除去甲醇和一些水之后,加入 3.80 克的三甲基乙氧基硅烷以确保封闭,该混合物在 80°C 下搅拌 40 分钟。该反应冷却并用甲苯稀释。用氯化铵溶液萃取两次,用去离子水萃取一次,使得 pH 值呈中性。过滤有机相,用硫酸镁干燥,用旋转蒸发仪浓缩。产物为 9.98 克液体芳基乙烯基聚硅氧烷。

[0158] 实施例 4。氢化物 #3 的合成。包含与硅相连的苯基和甲基的氢化硅化合物的制备。

[0159] 将二苯基二甲氧基硅烷 (19.55 克)、6.01 克五甲基环戊硅氧烷、2 克硫酸和 4 克水加入烧瓶中,在室温下搅拌过夜。该反应通过加入 150 毫升甲苯而引起。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液萃取两次 (每次 300 毫升),用水萃取两次 (每次 300 毫升)。有机相用旋转蒸发仪汽提,制得 18 克粘性透明的聚合物。

[0160] 实施例 5。可固化的芳基硅氧烷组合物的制备和固化。

[0161] 向所述芳基乙烯基聚硅氧烷中加入溶解在甲苯或二甲苯中的一定量的硅氢化催化剂 (铂催化剂),该组分在辊式混合器上充分混合。对于粘性的乙烯基硅酮,使用己烷作为稀释剂来帮助称重和聚合物与铂催化剂的混合。在这些情况下,通过在电热炉上蒸发除去己烷,然后加入氢化硅化合物。加入氢化硅化合物,并在辊式混合器上充分混合。然后将所述制剂倒在石英片 (用于紫外-可见测量的试样) 或玻璃片 (用于 CIE 测量的试样) 上,或倒入微量玻璃烧杯中 (用于观察测量的试样)。NMR 分析提供了用于配制的氢化物组分和乙烯基组分的克当量。初始的固化温度和时间分别为 100–130°C 和 1–4 小时,对具有较慢固化特征的可固化的芳基硅氧烷组合物选择较高的温度和较长的时间。Pt 含量大于 0.2ppm 的样品在恒温电热炉上,在 100–130°C 固化长达 2.0 小时。某些低催化剂含量的制剂 (Pt 含量小于 0.2ppm) 需要在 160–180°C 的升高的温度下初始固化 0.5–4 小时。然后在 130°C 对所有进行过初始固化的样品进行 8 小时的最终固化步骤。

[0162] 表 A 实施例制剂中使用的反应物和催化剂的量。

[0163]

19	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-2	0.011	0.40
C15	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-3	0.234	8.30
C16	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-3	0.120	4.25
20	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-3	0.060	2.12
21	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-3	0.025	0.87
22	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-3	0.011	0.39
23	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.022	1	HSC-1	0.011	0.46
24	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.034	1.5	HSC-1	0.011	0.46
25	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-1	0.011	0.46
26	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.056	2.5	HSC-1	0.011	0.46
27	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.067	3	HSC-1	0.011	0.46
28	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.022	1	HSC-1	0.042	1.84
29	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.034	1.5	HSC-1	0.043	1.84
30	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.045	2	HSC-1	0.044	1.84
31	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.056	2.5	HSC-1	0.045	1.84
32	乙烯基3	0.5	氢化物2	0.067	3	HSC-1	0.045	1.84
C17	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.361	10.00
C18	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.180	5.00
33	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.036	1.00
34	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.018	0.50
35	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.0089	0.25
36	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.0037	0.10
37	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.0019	0.05
38	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.0004	0.01
39	乙烯基3	0.7	氢化物3	0.132	2	HSC-1	0.0002	0.005
C21	乙烯基4	0.32	氢化物2	0.080	1.2	HSC-1	0.35	20.2
40	乙烯基4	0.331	氢化物2	0.069	1	HSC-1	0.080	4.6
C22	乙烯基5	0.4	氢化物6	0.100	1.7	HSC-1	0.40	18.4
41	乙烯基5	0.34	氢化物6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4
42	乙烯基5	0.34	氢化物6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4
43	乙烯基5	0.34	氢化物6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4
44	乙烯基5	0.34	氢化物6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4

[0164] (a) ID = 鉴定剂。(b) Wt. = 重量。(c) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量。

[0165] (d) 1 倍意味着该溶液未被稀释, 1/10 倍、1/100 倍和 1/1000 倍意味着所述 1 倍的溶液分别被稀释了十倍、一百倍和一千倍。HSC-1 : 1 倍溶液中的 Pt 浓度 = 23050ppm ; HSC-2 : 1 倍溶液中的 Pt 浓度 = 19777ppm ; HSC-3 : 1 倍溶液中的 Pt 浓度 = 19300ppm。Pt 催化剂使用微量移液管, 从 1 倍、1/10 倍、1/100 倍和 1/1000 倍储液加入。

[0166] 表 1. 用于试验实施例的乙烯基聚硅氧烷和氢化硅化合物。

[0167]

	ID ^a	RI ^b	Mn	苯基 ^c		甲基 ^c		乙烯基 ^c	
				摩尔%	重量%	摩尔%	重量%	摩尔%	重量%
乙烯基聚硅氧烷									
聚(二甲硅氧烷-共-乙硅基硅氧烷), 三甲基甲硅烷封端	乙烯基1	1.41	3621	0	0	93	86	7	14
聚(二甲硅氧烷-共-二苯基硅氧烷), 乙硅基二甲基甲硅烷封端	乙烯基2	1.46	9300	16	34	84	66	<1	<1
聚(苯基甲基硅氧烷), 乙硅基二甲基甲硅烷封端	乙烯基3	1.53	3360	45	72	52	26	3	2
聚(苯基甲基硅氧烷-共-乙硅基甲基硅氧烷-共-1,4(双二甲基甲硅烷基)苯甲硅氧烷), 二苯基甲基甲硅烷封端	乙烯基4	1.55	1260	28		62		10	
聚(二苯基硅氧烷-共-乙硅基硅氧烷-共-苯基甲基硅氧烷), 三甲基甲硅烷封端	乙烯基5	1.56	1470	50		42		8	
氢化硅化合物	ID ^a	RI ^b	Mn	苯基 ^c		甲基 ^c		氢 ^c	
聚(甲硅烷硅氧烷-共-苯基甲基硅氧烷), 氢化二甲基甲硅烷封端	氢化物1	1.50	3480	26	52	50	37	24	11
聚三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷	氢化物2	1.44	330 ^d	10	39	60	49	30	12
聚(甲基氢化硅氧烷-共-二苯基硅氧烷)	氢化物3	1.56	6200	44	72	28	17	28	11
聚(二甲硅氧烷), 氢化二甲基甲硅烷封端	氢化物4	1.40	2080	0	0	97	99	3	1
苯基氢化硅氧烷	氢化物5	1.56	367-611 ^d	50		0		50	
1,3-二苯基-1,1,3,3-四(二甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷	氢化物6	1.44	527 ^d	14		57		29	

[0168] (a) ID ≡ 鉴定剂 (identifier)。名称和数字用于乙烯基聚硅氧烷和氢化硅化合物。乙烯基 1 不含芳基；乙烯基 2-5 是芳基乙烯基聚硅氧烷。氢化物 4 不含芳基；氢化物 1-3、5 和 6 是芳基氢化硅化合物。(b) RI ≡ 用阿贝折射计测得的折射率。(c) 苯基、甲基、乙烯基和氢的摩尔%，该摩尔%是以特定化合物中与硅键合的所有有机基团的总量为 100 摩尔%计算的。(d) 化合物是良好限定的独立的小分子，或者是良好限定的小分子的混合物。

[0169] 表 2 用于试验实施例中的硅氢化催化剂

[0170]

硅氢化催化剂	ID ²
铂二乙烯基四甲基-二硅氧烷络合物(Karstedt)	HSC-1
铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物(Ossko)	HSC-2
铂辛醛/辛醇络合物(Lamoreaux)	HSC-3

- [0171] (a) ID ≡ 鉴定剂。HSC 表示硅氢化催化剂
- [0172] 表 3. 对不含苯基或具有低苯基含量的加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析。
- [0173]

样品 ^a	乙烯基聚 硅氧烷	氢化硅 化合物 ^b	当量 ^b Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	CIE颜色 ^c , 固化后			CIE颜色, 200℃ 67小时			CIE颜色, 200℃ 2周		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
C1	硅氧烷1	氢化物4	1.05	HSC-1	9.9	83.07	-1.05	-0.72	79.82	-1.26	2.60	76.99	-1.12	2.24
C2	硅氧烷1	氢化物4	1.05	HSC-1	5.1	83.04	-1.03	-0.64	81.25	-1.19	2.93	77.21	-1.04	0.93
C3	硅氧烷1	氢化物4	1.05	HSC-1	1.0	83.85	-1.09	-0.58	82.83	-1.22	2.31	77.47	-0.98	0.59
C4	硅氧烷1	氢化物4	1.05	HSC-1	0.46	68.55	-0.71	0.08	63.18	-0.62	1.03	64.13	-0.47	0.81
C5	硅氧烷2	氢化物2	2	HSC-1	9.9	87.77	-1.40	3.74	83.85	-1.59	14.47	82.35	-1.83	17.80
C6	硅氧烷2	氢化物2	2	HSC-1	5.1	81.80	-1.19	1.67	76.99	-1.22	4.06	85.54	-1.68	4.32
1	硅氧烷2	氢化物2	2	HSC-1	1.0	84.09	-1.01	-0.19	87.88	-1.10	0.31	83.39	-1.10	0.03
2	硅氧烷2	氢化物2	2	HSC-1	0.46	87.36	-1.06	-0.07 ^d	86.92	-1.15	0.03	86.44	-1.10	0.08

[0174] (a) 固化的聚硅氧烷组合物 C1-C4 不含苯基。(b) 固化的聚硅氧烷组合物 C5、C6、1 和 2 包含低含量的苯基。

[0175] (b) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0176] (c) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0177] (d) 三次测量平均值, 标准偏差约为 ± 0.05 。

[0178] 表 4. 加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析: 氢化硅化合物和铂含量变化。

[0179]

样品	乙烯基聚 硅氧烷	氯化硅 化合物	当量* Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	CIE颜色 ^b , 固化后			CIE颜色, 200℃67小时			CIE颜色, 200℃2周		
						L	a	b	L	s	b	L	a	b
C7	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	9.9	82.73	-1.08	2.15	80.22	-1.00	15.44	76.76	-1.94	14.70
C8	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	5.1	85.66	-1.11	2.63	81.27	-1.05	19.80	79.91	-2.36	13.30
3	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	2.5	86.18	-1.10	0.37	86.57	-1.24	0.78	86.89	-1.25	1.04
4	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	1.0	86.45	-1.08	0.19	86.72	-1.24	0.60	86.84	-1.23	0.73
5	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	0.46	86.45	-1.07	0.04	86.77	-1.09	0.21	86.76	-1.19	0.19
6	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	0.23	85.75	-1.08	0.07	86.77	-1.17	0.21	86.04	-1.24	0.39
7	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	0.12	85.60	-0.99	0.30	86.01	-1.19	0.26	84.92	-1.21	0.61
8 ^c	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	0.05	84.41	-1.09	0.14	85.20	-1.18	0.19 ^c	85.71	-1.38	1.25
C9	乙烯基3	氯化物1	2	HSC-1	9.9	86.29	-1.14	1.37	83.89	-1.50	10.26	84.76	-2.04	12.53
C10	乙烯基3	氯化物1	2	HSC-1	5.1	83.87	-0.93	0.53	84.67	-1.23	2.63	81.73	-1.39	3.84
9	乙烯基3	氯化物1	2	HSC-1	2.5	85.52	-1.10	0.15	84.85	-1.14	1.85	83.69	-1.12	1.67
10	乙烯基3	氯化物1	2	HSC-1	1.0	84.38	-1.06	0.33	86.57	-1.27	0.65	85.83	-1.08	1.18
11	乙烯基3	氯化物1	2	HSC-1	0.46	85.12	-1.06	0.27	86.78	-1.33	0.83	85.77	-1.36	1.16
12	乙烯基3	氯化物1	2	HSC-1	0.23	85.27	-1.13	0.18	85.81	-1.25	0.84	84.88	-1.29	0.77
C11	乙烯基3	氯化物5	2	HSC-1	9.9	84.79	-0.89	1.69	86.12	-1.26	5.42	75.80	-0.86	9.31
C12	乙烯基3	氯化物5	2	HSC-1	5.1	84.99	-0.69	2.94	87.00	-1.20	1.84	74.99	-0.92	2.00
13	乙烯基3	氯化物5	2	HSC-1	2.5	77.66	-0.67	0.48	84.55	-1.00	1.20	77.36	-0.72	0.75
14	乙烯基3	氯化物5	2	HSC-1	1.0	87.15	-1.07	0.21	86.45	-1.13	1.69	75.98	-0.80	2.07
15	乙烯基3	氯化物5	2	HSC-1	0.46	86.85	-1.11	0.04	87.10	-1.19	0.46	88.27	-1.11	0.54
16	乙烯基3	氯化物5	2	HSC-1	0.23	87.44	-1.02	0.02	87.76	-1.02	0.20	86.97	-1.20	1.54

[0180] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0181] (b) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0182] (c) 样品在 200℃处理 67 小时之后仍然是粘的,说明其部分固化。

[0183] 表 5. CIE 颜色分析: 在对固化的芳基聚硅氧烷组合物进行 200℃的加热老化的过程中, 作为 Pt 含量和时间函数的 b 坐标数值。

[0184]

样品	乙烯基聚 硅氧烷	氢化硅 化合物	当量 ^a Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	CIE b坐标 ^b 的数值				
						0天 ^c	3天	7天	14天	31天
C7	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-1	9.9	2.15	15.44	14.5	14.7	13.3
C8	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-1	5.1	2.63	19.8	22.05	13.3	13.6
3	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-1	2.5	0.37	0.78	0.8	1.04	1.03
4	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-1	1.0	0.19	0.6	0.66	0.73	0.63
5	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-1	0.46	0.04	0.21	0.14	0.19	0.14
6	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-1	0.23	0.07	0.21	0.34	0.39	0.40

[0185] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0186] (b) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0187] (c) 0、3、7、14 和 31 天分别对应于 0 和大约 72、168、336 和 744 小时。

[0188] 表 6 加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析 : 改变的硅氢化催化剂种类。

[0189]

样品	乙烯基 硅氧烷	氢化硅 化合物	当量 ^a Si-H	硅氢化 催化剂 ^b	Pt (ppm)	CIE颜色, 固化后			CIE颜色, 200℃67小时			CIE颜色, 200℃2周		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
C13	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-2	9.9	84.88	-1.10	2.38	83.27	-1.56	13.55	84.34	-2.37	12.10
C14	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-2	5.1	85.79	-0.98	0.88	86.48	-1.52	3.81	87.34	-1.71	3.43
17	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-2	2.5	84.95	-1.07	0.01	87.06	-1.20	0.15	88.15	-1.19	1.06
18	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-2	1.0	85.25	-0.98	0.09	85.51	-1.19	0.46	84.45	-1.32	0.72
19	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-2	0.46	85.64	-1.04	0.07	86.27	-1.22	0.22	86.62	-1.23	0.65
C15	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-3	9.9	85.60	-0.96	0.78	86.76	-1.71	6.81	84.44	-1.82	5.89
C16	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-3	5.1	85.84	-0.94	0.29	86.80	-1.51	3.41	86.82	-1.58	2.97
20	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-3	2.5	85.84	-1.01	0.07	86.85	-1.26	0.94	87.25	-1.31	1.06
21	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-3	1.0	85.92	-0.98	0.02	87.40	-1.26	0.49	87.22	-1.25	0.76
22	乙烯基3	氢化物2	2	HSC-3	0.46	85.37	-0.96	0.05	86.60	-1.18	0.25	86.66	-1.24	0.41

[0190] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0191] (b) 固化的聚硅氧烷组合物 C13、C14 和 17-19 是使用铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物 (Ossko) 固化的；固化的聚硅氧烷组合物 C15、C16 和 20-22 是使用铂辛醛 / 辛醇络合物 (Lamoreaux) 固化的。

[0192] (c) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0193] 表 7 加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析：乙烯基 / 氢化物比例和 Pt 含量变化。

[0194]

样品	乙烯基源 硅氧烷	氯化硅 化合物	当量 ^a Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	CIE颜色, 固化后			CIE颜色, 200℃67小时			CIE颜色, 200℃2周		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
23	乙烯基3	氯化物2	1	HSC-1	0.46	85.53	-1.06	0.25	86.83	-1.24	0.41	87.27	-1.40	1.11
24	乙烯基3	氯化物2	1.5	HSC-1	0.46	83.83	-1.01	0.04	86.33	-1.21	0.63	86.11	-1.24	0.76
25	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	0.46	86.70	-1.08	0.26	87.37	-1.22	0.26	87.73	-1.17	0.54
26	乙烯基3	氯化物2	2.5	HSC-1	0.46	85.18	-0.98	0.33	84.88	-1.16	0.45	86.50	-1.18	0.80
27	乙烯基3	氯化物2	3	HSC-1	0.46	84.68	-1.10	-0.23	83.74	-1.20	-0.02	85.96	-1.20	0.47
28	乙烯基3	氯化物2	1	HSC-1	1.8	85.94	-1.11	0.43	87.07	-1.44	1.10	86.22	-1.44	1.81
29	乙烯基3	氯化物2	1.5	HSC-1	1.8	84.38	-1.04	0.53	86.35	-1.40	1.30	87.23	-1.39	1.56
30	乙烯基3	氯化物2	2	HSC-1	1.8	85.91	-0.99	0.32	86.00	-1.35	1.03	87.36	-1.32	1.28
31	乙烯基3	氯化物2	2.5	HSC-1	1.8	91.76	-1.05	0.43	86.48	-1.42	1.35	86.77	-1.40	1.18
32	乙烯基3	氯化物2	3	HSC-1	1.8	83.41	-1.02	0.14	81.81	-1.27	0.89	94.58	-1.60	0.69

[0195] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0196] (b) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0197] 表 8 加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析 :Pt 含量变化。

[0198]

样品	乙烯基源 硅氧烷	氯化硅 化合物	Si-H 当量*	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	CIE颜色 ^b : 固化后			CIE颜色, 200℃ 96小时			CIE颜色, 200℃ 192小时		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
C17	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	10	86.19	-0.97	0.49	84.87	-1.12	5.97	83.69	-1.30	8.64
C18	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	5	86.08	-1.00	0.27	86.84	-1.09	2.09	84.97	-1.21	2.63
33	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	1	85.60	-0.96	0.06	87.24	-1.04	0.61	85.35	-1.09	0.57
34	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.5	87.52	-0.97	0.02	86.69	-0.95	0.01	84.31	-1.03	0.09
35	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.25	87.40	-0.95	0.06	87.37	-0.96	0.00	86.10	-1.04	0.30
36	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.1	87.60	-0.93	0.17	87.60	-0.93	0.17	85.79	-1.04	0.05
37	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.05	87.41	-0.91	0.18	85.67	-0.98	0.04	86.76	-1.02	0.27
38	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.01	86.66	-1.00	0.23	86.77	-0.99	0.10	86.26	-1.03	0.16

[0199] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0200] (b) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0201] 表 9 加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析 ; 作为 Pt 含量变化的函数的 CIE b 数值

[0202]

样品	乙烯基聚 硅氧烷	氯化硅 化合物	当量 ^a Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	固化的样品在200℃加热老化, CIE b 的数值 ^b				
						0小时	96小时	192小时	329小时	930小时
C17	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	10	0.49	5.97	8.62	8.63	16.17
C18	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	5	0.27	2.09	2.63	4.22	7.36
33	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	1	0.06	0.61	0.57	0.70	0.58
34	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.5	0.02	0.01	0.09	0.61	0.25
35	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.25	0.06	0	0.30	0.49	0.28
36	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.1	0.17	0.17	0.05	0.06	0.73
37	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.05	0.18	0.04	0.27	0.52	0.41
38	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.01	0.23	0.10	0.16	0.25	0.12
39	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	0.005	0.24	0.32	0.27	0.25	0.31

[0203] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0204] (b) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0205] 表 10 加热老化固化的聚硅氧烷组合物的 CIE 分析 : 作为 Pt 含量变化的函数的 CIE b 和紫外可见数值

[0206]

样品	乙烯基聚硅氧烷	氯化硅化合物	当量* Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	固化的样品在200℃加热 老化, CIE b 的数值*		在200℃加热老化的固化样品的紫外可见光谱截断波长(纳米)	
						0小时	192小时		
C17	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	10	0.49	8.62	331	
C18	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	5	0.27	2.63	315	
33	乙烯基3	氯化物3	2	HSC-1	1	0.06	0.57	299	

[0207] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0208] (b) CIE 读数是对通过固化的聚硅氧烷组合物路径长度约 0.6 毫米的试样单次观察的读数。

[0209] 表 11 对加热老化固化的聚硅氧烷组合物的观察检测 :Pt 含量变化

[0210]

样品	乙烯基聚硅氧烷	氢化硅化合物	当量* Si-H	硅氢化催化剂	Pt (ppm)	固化后的 外观	观察给测路 径长度, 毫米	200℃的加热 老化时间, 小时	加热老化之后的外 观—1.8厘米路径 长度*
C21	乙烯基4	氢化物2	1.2	HSC-1	20	透明	约2	4	棕色
40	乙烯基4	氢化物2	1	HSC-1	4.6	透明	10	24	极微弱的棕色

- [0211] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量
- [0212] (b) 样品在直径 1.8 厘米的玻璃微量烧杯中固化。
- [0213] 表 12 加热老化之后对后处理的聚硅氧烷组合物的观察检测。
- [0214]

样品	乙烯基聚硅氧烷	氢化硅化合物	当量 ^a Si-H	硅氢化 催化剂	Pt (ppm)	固化后 的外观	200℃的加 热老化时 间, 小时	后处理方式	老化之后的颜 色—1.8厘米路 径长度 ^b
C22	乙烯基5	氢化物6	1.7	HSC-1	18	透明	24	无固化后处理	棕色
41	乙烯基5	氢化物6	1.2	HSC-1	18	透明	88	在室温下用己烷和甲苯萃取2小时 在室温下用己烷、甲苯和1滴十二烷醇萃取2小 时	浅棕/黄色
42	乙烯基5	氢化物6	1.2	HSC-1	18	透明	88		浅棕/黄色
43	乙烯基5	氢化物6	1.2	HSC-1	18	透明	88	在室温下用甲苯和氢氯化铵处理2小时, 然后萃 取溶剂	浅棕/黄色
44	乙烯基5	氢化物6	1.2	HSC-1	18	透明	88	在100℃下用苯基硅烷和甲苯处理1.5小时, 蒸去 甲苯和苯基硅烷	浅棕/黄色

[0215] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0216] (b) 样品在直径 1.8 厘米的玻璃微量烧杯中固化。

[0217] 表 13 作为固化的芳基聚硅氧烷组合物在 200℃加热老化过程中的 Pt 含量和时间的函数的近紫外区域 (300-380 纳米) 内的吸收积分。

[0218] (a) 每当量 Si- 乙烯基的 Si-H 当量

[0219] (b) 0、7、14、21、28 和 49 天分别对应于 0 小时和约等于 168、336、504、672 和 1176 小时。

[0220] 表格的解释。

[0221] 表 A 列出了用于各可固化的芳基硅氧烷组合物的乙烯基聚硅氧烷、氢化硅化合物和硅氢化催化剂的种类和用量。表 1 列出了乙烯基聚硅氧烷 1-5 (即乙烯基 #1 至乙烯基 #5) 的名称、折射率、Mn 以及与硅键合的有机基团苯基、甲基和乙烯基的量。表 1 还列出了氢化硅化合物 1-6 (即氢化物 #1 至氢化物 #6) 的名称、折射率、Mn 和与硅键合的有机基团苯基、甲基和乙烯基的量。表 2 列出了硅氢化催化剂 1-3 (即 HSC-1 至 HSC-3) 的名称。表 3-10 列出了对在 200℃ 的空气中加热固化各种时间之前和之后的各种固化的芳基聚硅氧烷组合物进行的 CIE 分析的测量结果。CIE “b” 坐标具体反映了样品中棕 / 黄色的外观。因此, 在表 3-10 中将 “b” 坐标以粗体标出, 以强调其重要性。通常, 在这些制剂中, 当 b 值大于 2.0 的时候, 可观察检测到棕色。目前所有的实施例均符合这种情况。表 10 还列出了紫外 - 可见分光光度法测量的结果, 与 CIE b 值比较。表 11 和表 12 列出了固化的芳基聚硅氧烷组合物在加热老化之前和之后的观察结果。表 13 列出了聚焦于近紫外区域的紫外 - 可见分光光谱法测量的结果。

[0222] 测试结果。

[0223] 除非另外说明, 样品在烘箱中、在 200℃ 的空气气氛下老化 (见上文所述的加热老化法)。并非所有制剂均可良好地老化 - 一些制剂发生开裂、收缩、出现有皱纹的表面、或者从玻璃片或微量烧杯上脱落。并非所有的制剂都具有最佳的机械性质, 但是由于它们显示了根据本发明可防止变色的各种样品, 所以它们均包括在内。

[0224] 加热老化固化的芳基聚硅氧烷组合物的 CIE 分析。

[0225] 样品在 200℃ 老化, 周期性地使用 CIE $L^*a^*b^*$ (1976) 测试法测定 CIE Lab, 以观察铂催化剂的含量对样品颜色的影响。表 3 显示了在 200℃ 的空气中、CIE b 坐标 (b 值) 随时间的变化。不含与硅键合的苯基的固化的聚硅氧烷组合物在 2 周后的 b 值略大于 2.0, 而该固化的芳基聚硅氧烷在 Pt 含量为 5.1ppm 的条件下, 在刚刚 67 小时之后, 便显示出高的 (不希望有的) b 值 (见样品 C5 和 C6)。对于包含与硅键合的芳基的样品, 等于和小于 1.0 的较低的 Pt 含量显示出极低的 b 值。表 4 显示了固化的芳基聚硅氧烷组合物在 67 小时和 2 周的时间内加热老化的 CIE b 坐标趋势, 所述组合物由乙烯基 #3 以及各氢化物 #2、#1 和 #5 制备, 在所有三种情况下, 使用硅氢化催化剂使得相应的 Pt 含量为 9.9 至低达 0.23ppm, 在一种情况下低达 0.05ppm。对于铂含量等于或小于 2.5ppm 的情况, CIE b 值全都低于 2.0。表 5 显示了对于比较例 C7 和 C8, 在 200℃ 的空气中加热老化 3 天以内, 都会有极高的 b 值。很重要的是要注意, 比较例 C7 和 C8 的 b 值的减小不是由于颜色的损失, 而是由于样品受到破坏, 使得难以使用 CIE 法测量颜色。硅氢化催化剂的含量满足金属相当值等于或小于 2.5ppm 的固化的芳基聚硅氧烷组合物, 即使在 31 天之后, 其 CIE b 值仍然等于或小于 1。表 6 显示了使用其它的硅氢化催化剂, 在表 3-5 中建立的低硅氢化催化剂含量条件下, 可以获得相同的对加热老化的颜色稳定性。另外, 两种硅氢化催化剂在 Pt 含量为 5.1ppm 和 9.9ppm 的条件下都具有一样的差的颜色稳定性。表 7 显示了对于一定范围的与硅键合的氢原子同与硅键合的乙烯基之比的条件下, 在 67 小时和 2 周的时间表现出极佳的颜色稳定性。表 8 又表现出另外的固化的芳基聚硅氧烷组合物在 Pt 含量为 0.01-1 的条件下, 在加热老化的过程中具有极佳的颜色稳定性, 这次的组合物使用乙烯基 #3 和氢化物 #3 制备。表 9 将表 8 的观察扩展到另外的铂含量 (即 0.005 ppm) 和更长的时间 (即 329 小时和 930 小时)。尽管 Pt 含量等于或高于 5ppm、时间为 930 小时 (即略长于 5.5 周) 情况下的 b 值

非常高,但是等于或小于 1ppm 的 Pt 含量也能保持极佳的颜色稳定性(即,即使在 5.5 周的时候,所有的 b 值都远低于 1)。

[0226] 加热老化固化的芳基聚硅氧烷组合物的紫外-可见分光光谱分析。

[0227] 对在 200℃的空气中加热老化的选定样品进行紫外-可见分光光度法分析。表 10 显示了升高的 CIE b 值与紫外可见光谱朝向较长波长的截断(cut-off)波长的移动之间的关系,所述截断波长是在近紫外区域内、吸光度第一次降至 0.5 单位的基线值时的波长。也即是说,随着紫外光波长的增大,截断点是吸光度减至 0.5 的第一个波长。表 10 的关系说明在近紫外范围内输出光的器件(例如具有近紫外能力的 UV-LED 器件)也可受益于本发明固化的芳基聚硅氧烷的包封。表 13 还说明对于低铂含量,近紫外(此处为 300-380 纳米)范围内的紫外吸收减小。表 13 的数据点是通过进行线性基线校正(即,将各种 Pt 含量下、380 纳米处 0 天的数据设定为 0 吸收)之后,对 300-380 纳米的吸收峰下方面积的积分得到的。这种步骤校正了样品之间的差异(例如略厚的石英片)。

[0228] 对加热老化固化的芳基聚硅氧烷组合物的视觉观察分析。

[0229] 观察比较两种样品,结果列于表 11。比较例 C21 使用 20ppm 的铂制备,仅在 200℃下加热老化 4 小时。观察厚度仅约 2 毫米的试样,发现其为棕色。相反地,使用 4.6ppm 的铂制备样品 40,在 200℃加热老化 24 小时。目视观察厚度 10 毫米(为比较试样厚度的 5 倍)的试样,发现其为极微弱的棕色。表 12 中的结果表明对固化的聚硅氧烷组合物的后处理会降低固化的聚硅氧烷组合物在加速加热老化过程中变色的趋势。样品 C22 和 41-44 显示了可通过将铂催化剂萃取出交联的凝胶,来减小在 200℃下产生颜色的程度。对于样品 41-44,所有的萃取过或处理过的样品的产生颜色程度都小于参比样品 C22。在 D-G 中,所用的萃取或催化剂失活方法的具体种类不会(从肉眼上来看)使得观察到的颜色程度产生差异,而仅仅是进行了萃取。例如,对于减小产生颜色的程度来说,用氢氧化铵处理似乎与用甲苯萃取的效果差不多。所有这些处理都会破坏凝胶材料,但是它们有助于检验一个原理,即 Pt 催化剂浓度对于在 200℃下产生颜色具有重要意义。