



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946314 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280056431. 9

代理人 牟静芳 郑霞

(22) 申请日 2012. 02. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 83/04 (2006. 01)

61/543, 985 2011. 10. 06 US

C08K 5/00 (2006. 01)

H01L 21/56 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/024498 2012. 02. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/052147 EN 2013. 04. 11

(71) 申请人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

申请人 道康宁韩国有限公司

(72) 发明人 德瑞布·E·巴瓦格尔 玄大涉

凯利·J·梅辛 肯特·R·拉森

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

具有改善的热稳定性的凝胶

(57) 摘要

本发明公开了一种凝胶,所述凝胶具有改善的热稳定性并且为 (A) 每个分子平均具有至少 0.1 个硅键合的烯基的有机聚硅氧烷和 (B) 每个分子平均具有至少 2 个硅键合的氢原子的交联剂的硅氢加成反应产物。(A) 和 (B) 在存在 (C) 硅氢加成催化剂和 (D) 酞菁的情况下通过硅氢加成进行反应。(D) 酞菁基于 (A) 和 (B) 的总重量计以约 0.05 至约 30 重量%的量存在。所述凝胶的硬度小于约 1500 克,所述硬度在 225℃下热老化 1000 小时后测得,所述硬度以将 TA-23 探针插入所述凝胶 3mm 的深度所需的重量计算得到。

1. 一种凝胶,所述凝胶具有改善的热稳定性并且为以下组分的所述硅氢加成反应产物:

(A) 有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷每分子平均具有至少 0.1 个硅键合的烯基;并且

(B) 交联剂,所述交联剂每分子平均具有至少 2 个硅键合的氢原子;

其中 (A) 和 (B) 在存在以下组分的情况下通过硅氢加成进行反应;

(C) 硅氢加成催化剂,和

(D) 酞菁,所述酞菁以基于 (A) 和 (B) 的总重量计约 0.05 至约 30 重量%的量存在,并且

其中 (A) 和 (B) 任选地在存在 (C) 和 (D) 的情况下与 (E) 有机硅液反应,

其中 (A) 和 (B) 任选地在存在 (C)、(D) 和 (E) 的情况下反应,并且其中所述凝胶的硬度小于约 1500 克,所述硬度在 225°C 下热老化 1000 小时后测得,所述硬度以将 TA-23 探针插入所述凝胶 3mm 的深度所需的重量计算得到。

2. 根据权利要求 1 所述的凝胶,其中所述 (D) 酞菁或其卤盐包含金属。

3. 根据权利要求 2 所述的凝胶,其中所述金属为过渡金属。

4. 根据权利要求 2 所述的凝胶,其中所述金属选自铁、镁、钴和铜。

5. 根据权利要求 2 所述的凝胶,其中所述卤盐被进一步定义为酞菁氯化物并且包含所述金属。

6. 根据权利要求 4 所述的凝胶,其中所述 (D) 酞菁选自 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 铁、29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 镁; 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 钴和 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 铜。

7. 根据权利要求 1 所述的凝胶,其中 (E) 被进一步定义为官能化有机硅液,所述硅氢加成反应产物被进一步定义为 (A)、(B) 和 (E) 的硅氢加成反应产物,并且 (A)、(B) 和 (E) 在存在 (C) 和 (D) 的情况下通过硅氢加成进行反应。

8. 根据权利要求 1 所述的凝胶,其中所述硬度在热老化后初始地降低。

9. 根据权利要求 2 所述的凝胶,其中所述 (D) 酞菁包含基于所述凝胶的总重量计至少 40,000ppm 的金属,所述重量使用电感耦合等离子体和 ASTM/UOP714-07 测定。

10. 根据权利要求 1 所述的凝胶,所述凝胶的硬度小于 40 克,所述硬度在热老化后初始地降低,其中所述酞菁以基于 (A) 和 (B) 的总重量计 0.1 至 2 重量%的量存在并且包含选自铁、镁、钴和铜的金属,并且其中 (A) 和 (B) 以使得硅键合的氢原子与硅键合的烯基基团的比率小于约 1.3:1 的量存在。

11. 一种电子制品,包括电子元件和根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的凝胶。

12. 一种绝缘栅双极型晶体管,包括芯片和根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的凝胶,其中所述凝胶包封所述芯片。

具有改善的热稳定性的凝胶

技术领域

[0001] 本发明整体涉及为具有改善的热稳定性的硅氢加成反应产物的凝胶以及包含该凝胶的电子制品。

背景技术

[0002] 典型的有机硅具有优异的应力缓冲特性、电特性、耐热性和耐气候性并且可用于许多应用中。在许多应用中,有机硅可用于从产热电子元件转移热。然而,当用于包括电极和小电线的高性能电子制品时,在暴露于长的工作周期和高热之后,典型的有机硅往往硬化、变得易碎以及开裂。硬化和开裂破坏或毁坏电极和电线,从而导致电气故障。因此,仍然存在开发改善的有机硅的契机。

发明内容

[0003] 本发明提供了具有改善的热稳定性的凝胶。该凝胶为 (A) 每分子平均具有至少 0.1 个硅键合的烯基基团的有机聚硅氧烷和 (B) 每分子平均具有至少 2 个硅键合的氢原子的交联剂的硅氢加成反应产物。(A) 和 (B) 在存在 (C) 硅氢加成催化剂和 (D) 酞菁的情况下通过硅氢加成进行反应。(D) 酞菁基于 (A) 和 (B) 的总重量计以约 0.05 至约 30 重量% 的量存在。(A) 和 (B) 可以任选地在存在 (C) 和 (D) 的情况下与 (E) 有机硅液反应。或者, (A) 和 (B) 任选地在存在 (C)、(D) 和 (E) 的情况下反应。此外,凝胶的硬度小于约 1500 克,该硬度在 225°C 下热老化 1000 小时后测量,该硬度以将 TA-23 探针插入凝胶 3mm 的深度所需的重量计算得到。本发明还提供了包括电子元件和设置在电子元件上的凝胶的电子制品。

[0004] (D) 酞菁使得凝胶即使在广泛地热老化之后仍保持低的杨氏模量(即,低的硬度和粘度特性)。杨氏模量在下文中简称为“模量”。保持低模量的凝胶在暴露于长的工作周期和高热之后更不易于硬化、变得易碎和开裂,从而降低用于电子制品时任何电极或电线将被损坏的机率,从而降低电气故障发生的机率。

具体实施方式

[0005] “发明内容与优点”和说明书摘要以引用方式并入本文。

[0006] 术语“硅氢加成反应产物”描述 (A) 和 (B) 在存在 (C) 和 (D) 的情况下通过硅氢加成反应进行反应。反应中 (C) 和 (D) 均不被消耗(即,它们不是反应物),但可参与反应。此外, (A) 和 (B) 可以任选地在存在 (C) 和 (D) 的情况下与 (E) 有机硅液反应。或者, (A) 和 (B) 任选地在存在 (C)、(D) 和 (E) 的情况下反应。此外,可根本不包含或使用 (E)。(A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 中的每一个在下文有更详细的描述。

[0007] (A) 有机聚硅氧烷 :

[0008] (A) 有机聚硅氧烷可以是单个聚合物或者可以包括下述性质中至少有一项不同的两种或更多种聚合物:结构、粘度、平均分子量、硅氧烷单元和顺序。(A) 有机聚硅氧烷平均

每个单独的聚合物分子具有至少 0.1 个硅键合的烯基基团,即,平均每 10 个单独的聚合物分子具有至少一个硅键合的烯基基团。更通常地,(A) 每分子有机聚硅氧烷平均具有 1 个或多个硅键合的烯基。在多个实施例中,(A) 每分子有机聚硅氧烷平均具有至少 2 个硅键合的烯基基团。(A) 有机聚硅氧烷可具有直链形式或支化的直链形式或枝状体形式的分子结构。(A) 有机聚硅氧烷可为或可包括均聚物、共聚物或者两种或更多种聚合物的组合。(A) 有机聚硅氧烷还可被定义为有机烷基聚硅氧烷。

[0009] (A) 有机聚硅氧烷的硅键合的烯基基团不受具体限制,但通常被定义为乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或庚烯基基团中的一者或多者。每个烯基基团可相同或不同并且各自可独立地选自所有其他烯基。每个烯基基团可以是端基或侧基。在一个实施例中,(A) 有机聚硅氧烷包含端烯基和侧烯基基团。

[0010] (A) 有机聚硅氧烷也可包含硅键合的有机基团,包括但不限于不含脂肪族不饱和基团的单价有机基团。这些单价有机基团可具有至少一个和多达 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、16、18 和 20 个碳原子,并且例如但不限于烷基基团,例如甲基、乙基以及丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和二十烷基的异构体;环烷基基团,如环戊基和环己基;芳香族(芳基)基团,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯乙基;以及 3,3,3-三氟丙基和类似的卤代烷基基团。在某些实施例中,所述有机基团为甲基或苯基基团。

[0011] (A) 有机聚硅氧烷也可包含端基,该端基可被进一步定义为如上所述的烷基或芳基基团,和/或以甲氧基、乙氧基或丙氧基为例的烷氧基基团,或羟基基团。

[0012] 在多个实施例中,(A) 有机聚硅氧烷可具有以下式中的一个:

[0013] 式(I): $R^1R^2SiO(R^1SiO)_d(R^1R^2SiO)_eSiR^1R^2$,

[0014] 式(II): $R^1_3SiO(R^1SiO)_f(R^1R^2SiO)_gSiR^1_3$,或者

[0015] 它们的组合。

[0016] 在式(I)和(II)中,每个 R^1 独立地为不含脂肪族不饱和基团的单价有机基团,而每个 R^2 独立地为脂肪族不饱和有机基团。合适的 R^1 的单价有机基团包括但不限于具有 1 至 20、1 至 15、1 至 10、5 至 20、5 至 15 或 5 至 10 个碳原子的烷基基团,如甲基、乙基以及丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十一烷基和十八烷基的异构体;环烷基基团,如环戊基和环己基;以及芳基基团,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯乙基。每个 R^2 独立地为脂肪族不饱和单价有机基团,其例子为烯基基团,例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或庚烯基基团。还可以设想到, R^2 可包含卤素原子或卤素基团。

[0017] 在多个实施例中,下标“d”具有至少 0.1、至少 0.5、至少 0.8 或至少 2 的平均值。或者,下标“d”可具有为 0 的平均值或在 0.1 至 2000 范围内的平均值。下标“e”可以是 0 或正数。此外,下标“e”可具有在 0 至 2000 范围内的平均值。下标“f”可以是 0 或正数。此外,下标“f”可具有在 0 至 2000 范围内的平均值。在多个实施例中,下标“g”具有至少 0.1、至少 0.5、至少 0.8 或至少 2 的平均值。或者,下标“g”可具有在 0.1 至 2000 或 1 至 2000 范围内的平均值。

[0018] 在多个实施例中,(A) 有机聚硅氧烷被进一步定义为烯基二烷基甲硅烷基封端的聚二烷基硅氧烷,其自身可被进一步定义为乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。(A) 有机聚硅氧烷可被进一步定义为在一个或两个分子末端用二甲基乙烯基硅氧基基

团封端的二甲基聚硅氧烷。在一个或两个分子末端用甲基苯基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷；甲基苯基硅氧烷与在一个或两个分子末端用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；二苯基硅氧烷与在一个或两个分子末端用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物，甲基乙烯基硅氧烷与在一个或两个分子末端用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；在一个或两个分子末端用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)聚硅氧烷；甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷与在一个或两个分子末端用二甲基乙烯基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；甲基乙烯基硅氧烷与在一个或两个分子末端用硅烷醇基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；甲基乙烯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷与在一个或两个分子末端用硅烷醇基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物；或由下式表示的由硅氧烷单元构成的有机硅氧烷共聚物： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{PhSiO}_{2/2}$ 、 $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ 和 $(\text{CH}_3)\text{Ph}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 。

[0019] (A) 有机聚硅氧烷还可包含树脂，例如被定义为包含 $\text{R}^x\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元、基本上由其组成或由其组成的 MQ 树脂，被定义为包含 $\text{R}^x\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{R}^x_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元、基本上由其组成或由其组成的 TD 树脂，被定义为包含 $\text{R}^x_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}^x\text{SiO}_{3/2}$ 单元、基本上由其组成或由其组成的 MT 树脂，被定义为包含 $\text{R}^x_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{R}^x\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $\text{R}^x_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元、基本上由其组成或由其组成的 MTD 树脂或它们的组合。 R^x 表示任何单价有机基团，例如但不限于单价烃基和单价卤代烃基。单价烃基包括但不限于具有 1 至 20、1 至 15、1 至 10、5 至 20、5 至 15 或 5 至 10 个碳原子的烷基基团，例如甲基、乙基以及丙基、丁基、叔丁基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基的异构体；环烷基基团，如环己基；烯基基团，例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基；炔基基团，例如乙炔基、丙炔基以及丁炔基；以及芳基基团，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯乙基。在一个实施例中，(A) 有机聚硅氧烷不含卤素原子。在另一个实施例中，(A) 有机聚硅氧烷包含一个或多个卤素原子。

[0020] (B) 交联剂：

[0021] (B) 交联剂每分子平均具有至少 2 个硅键合的氢原子，并且可被进一步定义为或包含硅烷或硅氧烷，例如聚有机硅氧烷。在多个实施例中，(B) 交联剂每分子可包含 2、3 或甚至大于 3 个硅键合的氢原子。(B) 交联剂可具有直链的、支链的或部分支化的直链、环状、枝状体或树脂的分子结构。硅键合的氢原子可以是端基或侧基。或者，(B) 交联剂可包含硅键合的氢原子端基和侧基。

[0022] 除硅键合的氢原子之外，(B) 交联剂也可包含不含不饱和脂族键的单价烃基，例如甲基、乙基以及丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基的异构体，或类似的烷基基团，如具有 1 至 20、1 至 15、1 至 10、5 至 20、5 至 15 或 5 至 10 个碳原子的烷基基团；环戊基、环己基或类似的环烷基基团；苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基基团；苄基、苯乙基或类似的芳烷基基团；或 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基或类似的卤代烷基基团。优选的是烷基和芳基基团，尤其是甲基和苯基基团。

[0023] (B) 交联剂也可包含硅氧烷单元，所述硅氧烷单元包括但不限于 $\text{HR}^3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HR}^3\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^3\text{SiO}_{3/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元。在前述式中，每个 R^3 独立地选自不含脂族不饱和基团的单价有机基团。在各个实施例中，(B) 交联剂包括或为由下式表示的化合物：

[0024] 式 (III) $\text{R}^3_3\text{SiO}(\text{R}^3\text{SiO})_h(\text{R}^3\text{HSiO})_i\text{SiR}^3_3$ ，

[0025] 式 (IV) $R^3HSiO(R^3SiO)_j(R^3HSiO)_kSiR^3H$,

[0026] 或它们的组合。

[0027] 在上式 (III) 和 (IV) 中, 下标“h”具有在 0 至 2000 范围内的平均值, 下标“i”具有在 2 至 2000 范围内的平均值, 下标“j”具有在 0 至 2000 范围内的平均值, 并且下标“k”具有在 0 至 2000 范围内的平均值。每个 R^3 独立地为单价有机基团。合适的单价有机基团包括具有 1 至 20、1 至 15、1 至 10、5 至 20、5 至 15 或 5 至 10 个碳原子的烷基基团, 例如甲基、乙基以及丙基、丁基、叔丁基、戊基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基和十八烷基的异构体; 环烷基, 如环戊基和环己基; 烯基, 例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基; 炔基, 例如乙炔基、丙炔基和丁炔基; 以及芳基, 例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基。

[0028] (B) 交联剂还可被进一步定义为在两个分子末端均用三甲基硅氧基基团封端的甲基氢聚硅氧烷; 甲基氢硅氧烷与在两个分子末端均用三甲基硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物; 在一个或两个分子末端用二甲基氢硅氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷; 在一个或两个分子末端用二甲基氢硅氧基基团封端的甲基氢聚硅氧烷; 甲基氢硅氧烷与在一个或两个分子末端用二甲基氢硅氧基基团封端的二甲基硅氧烷的共聚物; 环状甲基氢聚硅氧烷; 和 / 或由下式表示的由硅氧烷单元构成的有机硅氧烷: $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 和 $SiO_{4/2}$; 四 (二甲基氢硅氧基) 硅烷或甲基 - 三 (二甲基氢硅氧基) 硅烷。

[0029] 另外可以设想 (B) 交联剂可为或包括下述性质中至少有一项不同的两种或更多种有机氢聚硅氧烷的组合: 结构、平均分子量、粘度、硅氧烷单元和顺序。(B) 交联剂也可包括硅烷。具有相对低聚合度 (DP) (如, DP 在 3 至 100 范围内) 的二甲基氢硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷通常被称为扩链剂, 而 (B) 交联剂的一部分可为或可包括扩链剂。在一个实施例中, (B) 交联剂不含卤素原子。在另一个实施例中, (B) 每分子交联剂包含一个或多个卤素原子。可以设想凝胶整体可不含卤素原子或者可包含卤素原子。

[0030] (C) 硅氢加成催化剂:

[0031] (C) 硅氢加成催化剂不受具体限制, 并且可以是本领域中任何已知的硅氢加成催化剂。在一个实施例中, (C) 硅氢加成催化剂包括选自铂、铑、钌、钯、钨或铱的铂族金属、它们的有机金属化合物或它们的组合。在另一个实施例中, (C) 硅氢加成催化剂被进一步定义为细小铂金属粉末、铂黑、二氯化铂、四氯化铂; 氯铂酸、醇改性的氯铂酸、氯铂酸六水合物; 以及此类化合物的复合物, 例如烯烃的铂复合物、羰基的铂复合物、烯基硅氧烷 (如, 1, 3- 二乙烯基四甲基二硅氧烷) 的铂复合物、低分子量有机聚硅氧烷 (例如 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷) 的铂复合物、氯铂酸与 β - 二酮的复合物、氯铂酸与烯烃的复合物以及氯铂酸与 1, 3- 二乙烯基四甲基二硅氧烷的复合物。

[0032] 或者, (C) 硅氢加成催化剂可被进一步定义为铑化合物, 例如由下式表示的那些: $RhX_3[(R^4)_2S]_3$; $(R^5_3P)_2Rh(CO)X$ 、 $(R^5_3P)_2Rh(CO)H$ 、 $Rh_2X_2Y_4$ 、 $H_fRh_g(En)_hCl_i$ 或 $Rh[O(CO)R]_{3-j}(OH)_j$, 其中每个 X 独立地为氢原子、氯原子、溴原子或碘原子, 每个 Y 独立地为甲基基团、乙基基团或类似的烷基基团、CO、 C_6H_{14} 或 $0.5C_8H_{12}$; 每个 R^4 独立地为甲基、乙基、丙基或类似的烷基基团; 环庚基、环己基、环戊基或类似的环烷基基团; 或苯基、二甲苯基或类似的芳基基团; 每个 R^5 独立地为甲基基团、乙基基团或类似的烷基基团; 苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基基团, 甲氧基、乙氧基或类似的烷氧基基团, 其中每个“En”为乙烯、丙烯、丁烯、己烯或类似的烯烃; 下标“f”为 0 或 1; 下标“g”为 1 或 2; 下标“h”为 1 至 4 的整数; 下标“i”为

2、3 或 4；下标“j”为 0 或 1。具体地讲，铑化合物的合适的非限制性例子为 $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 、 $\text{RhCl}_3[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{OCCH}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$ 和 $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 。

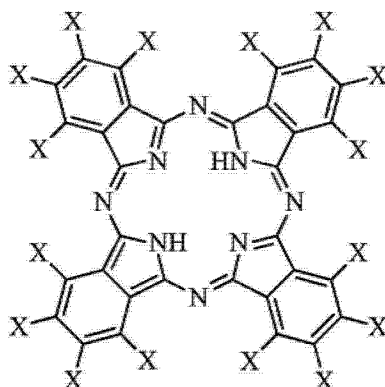
[0033] (C) 硅氢加成催化剂还可被进一步定义为由下式表示的铱基化合物： $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{En})_2]_2$ 或 $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{Dien})]_2$ ，其中每个“Z”为氯原子、溴原子、碘原子，或甲氧基基团、乙氧基基团或类似的烷氧基基团；每个“En”为乙烯、丙烯、丁烯、己烯或类似的烯烃；并且“Dien”为（环辛二烯）四（三苯基）。(C) 硅氢加成催化剂还可以是钯、钯黑与三苯基膦的混合物。

[0034] (C) 硅氢加成催化剂和 / 或上述化合物中的任何一者可微封装于树脂或蜡模或核壳型结构，或者可被混合并嵌入热塑性有机树脂粉末，如甲基丙烯酸甲酯树脂、碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、有机硅树脂或类似树脂。通常，(C) 硅氢加成催化剂以基于 (A) 和 (B) 的总重量计 0.01 至 1,000ppm、或者 0.1 至 500ppm、或者 1 至 500ppm、或者 2 至 200、或者 5 至 150ppm 的量存在 / 使用。

[0035] (D) 酞菁：

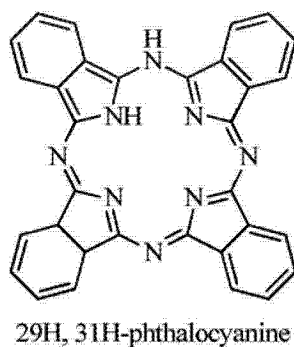
[0036] (D) 酞菁可包含金属或者可不含金属。或者，可以使用不止一种酞菁，其中第一酞菁包含金属而第二酞菁不含金属。本公开的 (D) 酞菁的合适的非限制性例子由如下所示化学结构表示，其中每个 X 独立地为氢或卤素原子，如氯、溴和碘

[0037]



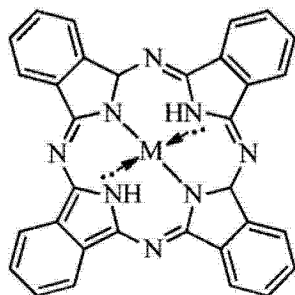
[0038] 或者，X 可被进一步定义为 R 基团，即有机基团，如脂族或芳族基团。在一个实施例中，(D) 酞菁被进一步定义为具有以下结构并且在本领域中已知为 29H, 31H-酞菁：

[0039]



[0040] 或者，(D) 酞菁可包含金属并且可具有类似于以下结构的结构：

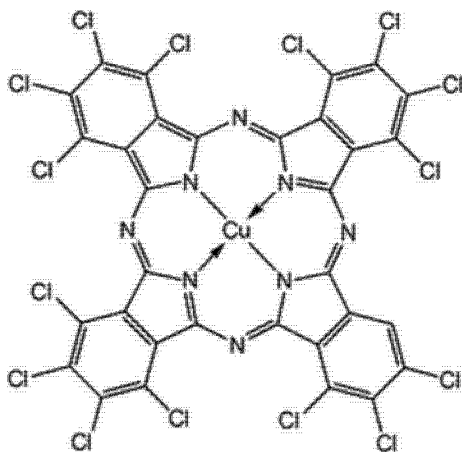
[0041]



[0042] 其中 M 为金属,如过渡金属,选自铁、镁、钴和铜的金属,或选自铜、镍、钴、铁、铬、锌、铂和钯的金属,以及与金属形成配位键的氮原子的孤对电子。在另一个实施例中, M 为选自铁、镁、钴和铜的金属。

[0043] 或者, (D) 酞菁可选自 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 铁; 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 镁; 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 钴和 29H, 31H- 酞菁根 (2-)-N29, N30, N31, N32 铜。或者, (D) 酞菁可被进一步定义为卤盐, 如金属酞菁氯化物、溴化物或碘化物。铜卤盐的非限制性结构如下所示:

[0044]



[0045] (D) 酞菁通常具有约 0.05 至约 10 μm 、约 0.05 至约 5 μm 、约 0.05 至约 3 μm 或约 0.5 至 1.6 μm 的粒度。在多个实施例中, 粒度为如下所示 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 25\%$ 、 $\pm 30\%$ 等。

[0046] 表 1

[0047]

粒子体积%	粒度 (μm)
10	.620
20	.698
30	.762
40	.823
50	.887

60	. 960
70	1. 051
80	1. 173
90	1. 368
100	1. 560

[0048] (D) 酞菁基于 (A) 和 (B) 的总重量计以约 0.05 至约 30 重量%的量存在。还可以设想, (D) 酞菁可以基于 (A) 和 (B) 的总重量计约 0.05 至约 5、约 0.1 至约 5、约 0.1 至约 1、约 0.05 至约 1、约 0.1 至 2、约 1 至约 5、约 2 至约 4、约 2 至约 3、约 5 至约 25、约 10 至约 20 或约 15 至约 20 重量%的量存在。

[0049] 还可以设想, (D) 酞菁自身和 / 或凝胶整体可具有大于每一百万重量份 (D) 酞菁和 / 或凝胶自身的 1,000、1,500、2,500、5,000、7,500、10,000、12,500、15,000、17,500、20,000、25,000、30,000、35,000、40,000、45,000、50,000、55,000 或甚至更高重量份的金属 (如铜或上述任何其他金属) 浓度。在一个实施例中, (D) 酞菁和 / 或凝胶具有大于约 30,000ppm 的金属浓度。在另一个实施例中, (D) 酞菁和 / 或凝胶具有大于约 40,000ppm 的金属浓度。

[0050] (E) 有机硅液:

[0051] 凝胶还可以使用 (E) 有机硅液形成。(E) 有机硅液或者可被描述为官能化有机硅液和 / 或非官能化有机硅液中的仅一者或其混合物。在一个实施例中, (E) 还被定义为聚二甲基硅氧烷, 其为非官能化的。在另一个实施例中, (E) 还被定义为乙烯基官能化聚二甲基硅氧烷。术语“官能化有机硅液”通常描述流体经过官能化以在硅氢加成反应中反应, 即, 包含不饱和基团和 / 或 Si-H 基团。然而, 可以设想除一个或多个不饱和的和 / 或 Si-H 基团之外或在不存在一个或多个不饱和的和 / 或 Si-H 基团的情况下, 流体可包含一个或多个额外的官能团。在各个非限制性实施例中, (E) 如在美国专利 No. 6,020,409、No. 4,374,967 和 / 或 No. 6,001,918 中的一个或多个中所述, 所述专利中的每一个均明确地以引用方式并入本文。(E) 未特别限于任何结构或粘度。

[0052] 如上所述, (E) 在硅氢加成反应中可以或可以不作为与 (A) 和 (B) 的反应物。在一个实施例中, (E) 为官能化有机硅液并且在存在 (C) 和 (D) 的情况下与 (A) 和 / 或 (B) 反应。换言之讲, 硅氢加成反应产物还可被定义为 (A)、(B) 和 (E) 官能化有机硅液的硅氢加成反应产物, 其中 (A)、(B) 和 (E) 在存在 (C) 和 (D) 的情况下通过硅氢加成进行反应。在另一个实施例中, (A) 和 (B) 在存在 (C)、(D) 和 (E) 非官能化有机硅液的情况下通过硅氢加成进行反应。或者, 可以根本不使用 (E)。

[0053] (A) 至 (E) 中的一者或多者可混合在一起以形成混合物, 并且该混合物可进一步与 (A) 至 (E) 中的剩余组分进行反应以形成凝胶, 其中 (E) 作为混合物中的任选组分或作为剩余组分。换言之讲, (A) 至 (E) 中的一者或多者的任何组合可与 (A) 至 (E) 中的一者或多者的任何其他组合反应, 只要形成凝胶即可。

[0054] 还可以设想, 本发明 (A) 有机聚硅氧烷、(B) 交联剂、(C) 硅氢加成催化剂和 / 或

(D) 酞菁中的一者或多者可如 2011 年 1 月 26 日提交的美国临时申请 No. 61/436, 214 中所述, 该申请明确地以引用方式并入本文但不对本公开构成限制。

[0055] 任选的添加剂 :

[0056] (A) 至 (E) 中的任何一者或多者或包含 (A) 至 (E) 中两者或更多者的混合物可独立地与一种或多种添加剂混合, 所述添加剂包括但不限于颜料 (如黑色颜料)、抑制剂、间隙剂、导电和 / 或导热和 / 或非传导填料、增强和 / 或非增强填料、填料处理剂、增粘剂、溶剂或稀释剂、表面活性剂、助熔剂、酸受体、硅氢加成稳定剂、诸如热稳定剂和 / 或紫外稳定剂的稳定剂、紫外敏化剂、阻燃剂等等。在一个实施例中, 使用黑色颜料掩盖热老化后的颜色变化。上述添加剂的例子在 2011 年 1 月 26 日提交的美国临时申请 No. 61/436, 214 中所述, 该申请明确地以引用方式并入本文但不对本公开构成限制。还可以设想, (A) 至 (C) 中的一者或多者或添加剂中的任何一者或多者可如 PCT/US2009/039588 中所述, 该专利也明确地以引用方式并入本文。还可以设想, 本公开的凝胶和 / 或电子制品可不含上述添加剂中的任何一种或多种。

[0057] 凝胶 :

[0058] 如下所述使用 TA-23 探针测量和计算硬度。凝胶的硬度小于约 1500 克, 该硬度在 225°C 下热老化 1000 小时后测定。在一个可供选择的实施例中, 凝胶的硬度小于约 1500 克, 该硬度在 225°C 下热老化 500 小时后测定。在其他可供选择的实施例中, 凝胶的硬度小于 1400、1300、1200、1100、1000、900、800、700、600、500、400、300、200、100、90、80、70、60、50、40、30 或 20 克, 该硬度在 225°C 或 250°C 下热老化 250 小时、500 小时或 1000 小时后测定。在多个实施例中, 凝胶的硬度小于 105、小于 100、小于 95、小于 90、小于 85、小于 80、小于 75、小于 70、小于 65、小于 60、小于 55、小于 50、小于 45、小于 40、小于 35、小于 30、小于 25 或小于 20 克, 该硬度在 225°C 下热老化 500 小时后测定。还可以设想, 可使用不同但类似的热老化时间和温度测定凝胶的硬度。与传统思维相反, 凝胶的硬度通常在热老化后初始地降低。可以设想, 凝胶的硬度可在热老化后保持比先前更低, 或可最终增至更大的硬度, 但通常仅在长时间热老化后。在多个实施例中, 这些硬度值具有 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 25\%$ 、 $\pm 30\%$ 等的变化。

[0059] 以将 TA-23 探针插入凝胶 3mm 的深度所需的重量计算硬度。更具体地讲, 用于计算硬度的方法使用了通用 TA.XT2 物性分析仪 (可从纽约州斯卡斯代尔纹理技术公司 (Texture Technologies Corp., Scaresdale, NY) 商购获得) 或其等同物和 TA-23 (0.5 英寸左右) 探针。该物性分析仪具有 55 磅的冲击力并且以 1.0mm/s 的速度移动探针。触发值为 5 克, 设定选项以重复直至计数并将计数设定为 5, 测试输出为峰值, 在受压时测定力, 并且容器为 4 盎司宽口圆形玻璃瓶。所有测量均在 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 和 $50\% \pm 4\%$ 的相对湿度下进行。更具体地讲, 制备凝胶样品并固化、冷却至室温 ($25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$), 并在室温下稳定至少 0.5 小时、2 至 3 小时, 或直至达到稳定的硬度。然后将样品放置到测试台上探针正下方。然后根据制造商操作说明书用上述具体参数对通用 TA.XT2 质构分析仪编程。在凝胶表面不同点获得 5 个独立的测量值。记录 5 个独立的测量值的中值。在获得每个测量值后用柔软纸巾将测试探针擦拭干净。在 95% 置信水平下所记录值的可重复性 (即, 两个独立结果的最大差值) 不应超过 6g。通常, 样品的厚度足以确保压缩样品时, 力测量值不受瓶底或测试台表面影响。进行测量时, 探针通常不在样品侧面 0.5 英寸范围内。

[0060] 还可以设想,凝胶可具有大于或等于约 20 的渗透值,该渗透值在 225℃ 下老化 1000 小时后由 JIS K2220(1/4 锥体)方法或 ASTM D1403 测定。在多个其他实施例中,凝胶具有 20 至 200、40 至 120 或 20 至 30 的渗透值,该渗透值在 225℃ 下老化 1000 小时后由 JIS K2220(1/4 锥体)方法或 ASTM D1403 测定。

[0061] (A) 至 (D) 和任选地 (E) 的组合在反应前形成凝胶,其粘度通常小于约 100,000、75,000、50,000、25,000 或 10,000 厘泊,该粘度在 25℃ 下使用 Brookfield DV-II+ 锥板粘度计(采用适于粘度的转子,如转子 CP-52)以 50rpm 测定。在多个实施例中,(A) 至 (D) (和任选地 (E)) 的组合在反应前形成凝胶,其粘度小于 9,500、小于 9,000、小于 8,500、小于 8,000、小于 7,500、小于 7,000、小于 6,500、小于 6,000、小于 5,500、小于 5,000、小于 4,500、小于 4,000、小于 3,500、小于 3,000、小于 2,500、小于 2,000、小于 1,500、小于 1,000、小于 500、小于 400、小于 300、小于 200、小于 100、小于 90、小于 80、小于 70、小于 60、小于 50、小于 40、小于 30、小于 20 或小于 10 厘泊,该粘度在 25℃ 下使用 Brookfield DV-II+ 锥板粘度计(具有适于粘度的转子,如转子 CP-52)以 50rpm 测定。

[0062] 本公开还提供了形成凝胶的方法。该方法可包括提供 (A) 有机聚硅氧烷、(B) 交联剂、(C) 硅氢加成催化剂和 (D) 酞菁(和/或 (E)) 的步骤,以及将 (A) 至 (D) (和任选地 (E)) 混合在一起的步骤。方法也可包括在存在 (C) 和 (D) 以及任选地 (E) 的情况下通过硅氢加成反应对 (A) 和 (B) 进行固化或部分固化的步骤。还可以设想 (A) 和 (B) 可与上述添加剂或上文或以引用方式并入本文的文献的任一者中所述的其他单体或聚合物中的一者或多者反应或固化或在其存在的情况下反应或固化。

[0063] 通常,(A) 和 (B) (或 (A)、(B) 和抑制剂以及任选地 (E)) 以使得硅键合的氢原子与硅键合的烯基的比率小于约 1.3:1 的量存在和/或反应。或者,该比率可为约 1:1 或小于约 1:1。在其他实施例中,该比率小于 0.9:1、0.8:1、0.7:1、0.6:1 或 0.5:1。

[0064] 在其他实施例中,凝胶的硬度小于 40 克,该硬度在热老化后初始地降低,酞菁以基于 (A) 和 (B) 的总重量计以 0.1 至 2 重量%的量存在并且包含选自铁、镁、钴和铜的金属,并且 (A) 和 (B) 以使得硅键合的氢原子与硅键合的烯基的比率小于约 1.3:1 的量存在。

[0065] 电子制品:

[0066] 本公开还提供了电子制品(下文称为“制品”)。该制品可以是电力电子制品。该制品包括电子元件和设置在电子元件上的凝胶。凝胶可设置在电子元件上,使得凝胶部分或完全包封电子元件。或者,电子制品可包括电子元件和第一层。凝胶可夹在电子元件和第一层之间,可设置在第一层上并与第一层直接接触,和/或设置在电子元件上并与电子元件直接接触。如果凝胶设置在第一层上并与第一层直接接触,凝胶还可设置在电子元件上但可在凝胶和电子元件之间包括一个或多个层或结构。凝胶可以平坦构件、半球状小片、凸状构件、角锥体和/或圆锥体形式设置在电子元件上。电子元件可被进一步定义为芯片,如硅片、GaN 芯片或碳化硅芯片,一条或多条电线、一个或多个传感器、一个或多个电极等等。

[0067] 电子制品没有具体限制并且可被进一步定义为绝缘栅双极型晶体管(IGBT)、整流器如肖特基二极管、PiN 二极管、混合 PiN/肖特基(MPS)整流器和结势垒二极管、双极面结型晶体管(BJT)、半导体闸流管、金属氧化物场效应晶体管(MOSFET)、高电子迁移率晶体管(HEMT)、静电感应晶体管(SIT)、功率晶体管等等。电子制品还可被进一步定义为电源模块,其包括上述用于电源转换器、逆变器、升压器、牵引力控制系统、工业电机控制系统、电力分

配和输送系统的器件中的一者或多者。电子制品还可被进一步定义为包括上述器件中的一者或多者。

[0068] 此外,第一层没有具体限制并且可被进一步独立地定义为半导体、电介质、金属、塑料、碳纤维网片、金属箔、打孔金属箔(网片)、填充或未填充塑料膜(如聚酰胺片、聚酰亚胺片、聚萘二甲酸乙二醇酯片、聚对苯二甲酸乙二醇酯聚酯片、聚砒片、聚醚酰亚胺片或聚苯硫醚片),或机织或非织造基材(如玻璃纤维布、玻璃纤维网片或芳纶纸)。或者,第一层可被进一步定义为半导体和/或介电膜。

[0069] 本公开还提供了一种形成电子制品的方法。该方法可包括上述形成凝胶的步骤、提供凝胶的步骤和/或提供电子元件的步骤中的一者或多者。或者,可独立于电子元件形成凝胶并随后将其设置在电子元件上。

[0070] 实例

[0071] 根据本公开形成一系列凝胶(凝胶 1-10)。还形成了 2 个比较凝胶(比较凝胶 1 和 2)但其不包括本公开的酞菁。评估凝胶 1-10 和比较凝胶 1 和 2 中的每一个,以测定初始硬度、热老化后的硬度以及粘度。

[0072] 用于形成凝胶中的每一个的组成成分和上述评估的结果在下表 2 中示出。更具体地讲,将相等重量份的部分 A 和部分 B 混合并脱气以形成混合物。然后将该混合物倾注到铝杯中并在 150°C 下固化 1 小时以形成凝胶。随后,冷却凝胶并根据上文详述的方法测定初始硬度和粘度。然后,热老化凝胶并再次评估在 225°C 下热老化 1000 小时后的硬度。在表 2 中,部分 A 中示出的所有重量百分比均基于部分 A 的总重量计。部分 B 中示出的所有重量百分比均基于部分 B 的总重量计。下面所有测试中示出的凝胶硬度值表示相应凝胶的 5 个独立的测量值的平均值。

[0073] 表 2

[0074]

	凝胶 1	凝胶 2	凝胶 3	凝胶 4	凝胶 5
部分 A					
(A)有机聚硅氧烷	约 89 重量%	约 89 重量%	约 89 重量%	约 89 重量%	约 89 重量%
(C)硅氢加成催化剂	约 40ppm	约 40ppm	约 40ppm	约 40ppm	约 40ppm
(D)酞菁	约 1% Fe(III)(Pc)	约 1% Mg(Pc)	约 1% Co(Pc)	约 1% Cu(Pc)	约 1% Cu(Pc) 氯化物
(E)非反应性有机硅液	约 10%	约 10%	约 10%	约 10%	约 10%
部分 B					
(A)有机聚硅氧烷	约 88 重量%	约 88 重量%	约 88 重量%	约 88 重量%	约 88 重量%
(B)交联剂	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%
(E)非反应性有机硅液	约 10%	约 10%	约 10%	约 10%	约 10%
抑制剂	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%
凝胶的物理性质					
热老化前的 初始硬度(g)	约 34g	约 31g	约 36g	约 34g	约 37g
热老化后的 最终硬度(g)	约 20g	约 29g	约 62g	约 205g	约 121g
粘度 (厘泊, 25°C下)	600	600	600	600	600

[0075] 表 2(续)

[0076]

	凝胶 6	凝胶 7	凝胶 8	比较凝胶 1
部分 A				
(A)有机聚硅氧烷	约 89 重量%	约 89 重量%	约 89 重量%	约 89 重量%
(C)硅氢加成催化剂	约 40ppm	约 40ppm	约 40ppm	约 40ppm
(D)酞菁	约 1% Ni (Pc)	约 1% Pc	约 1% Fe(II)(Pc)	---
(E)非反应性有机硅液	约 10%	约 10%	约 10%	---
部分 B				
(A)有机聚硅氧烷	约 88 重量%	约 88 重量%	约 88 重量%	约 88 重量%
(B)交联剂	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%	约 1.6 重量%
(E)非反应性有机硅液	约 10%	约 10%	约 10%	约 10%
抑制剂	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%	约 0.07 重量%
凝胶的物理性质				

[0077]

热老化前的 初始硬度(g)	约 40g	约 40g	约 37g	约 41g
热老化后的 最终硬度(g)	约 660g	约 990g	约 31g	约 2335g
粘度 (厘泊, 25°C下)	600	600	600	500

[0078] 表 2(续)

	凝胶 9	凝胶 10	比较凝胶 2
部分 A			
(A')有机聚硅氧烷	约 98 重量%	约 88 重量%	约 89 重量%
(C)硅氢加成催化剂	约 40ppm	约 40ppm	约 40ppm
(D)酞菁	约 2% Cu (Pc)	约 2% Cu(Pc)	---
(E')非反应性有机硅液	----	约 10 重量%	----
部分 B			
(A)有机聚硅氧烷	约 85 重量%	约 75 重量%	约 85 重量%
(B)交联剂	约 15 重量%	约 15 重量%	约 15 重量%
(E')非反应性有机硅液	----	约 10 重量%	-----
抑制剂 2	约 0.01 重量%	约 0.01 重量%	约 0.01 重量%
凝胶的物理性质			
初始渗透值(1/10mm)	81	78	81
最终渗透值(1/10mm)	63	70	0
粘度 (厘泊, 25°C下)	650	700	600

[0080] (A) 有机聚硅氧烷为二甲基乙烯基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0081] (A') 有机聚硅氧烷为具有甲基倍半硅氧烷、三甲基端基和二甲基乙烯基硅氧基端基的二甲基硅氧烷。

[0082] (B) 交联剂为三甲基硅氧基封端的二甲基甲基氢硅氧烷。

[0083] (B') 交联剂为二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷。

[0084] (C) 硅氢加成催化剂为 1, 3- 二乙烯基四甲基二硅氧烷铂络合物。

[0085] (D) 酞菁如下所示：

[0086] Fe (Pc) 为酞菁铁, 其具有化学式 $C_{32}H_{16}FeN_8$ 和 CAS 登录号 132-16-1。

[0087] Mg (Pc) 为酞菁镁, 其具有化学式 $C_{32}H_{16}MgN_8$ 和 CAS 登录号 1661-03-6。

[0088] Co (Pc) 为酞菁钴, 其具有化学式 $C_{32}H_{16}CoN_8$ 和 CAS 登录号 3317-67-7。

[0089] Cu (Pc) 为酞菁铜, 其具有化学式 $C_{32}H_{16}CuN_8$ 和 CAS 登录号 147-14-8。

[0090] Cu (Pc) 氯化物为酞菁铜氯化物, 其具有化学式 $C_{32}HCl_{15}CuN_8$ 和 CAS 登录号 1328-53-6。

[0091] Ni (Pc) 为酞菁镍, 其具有化学式 $C_{32}H_{16}NiN_8$ 和 CAS 登录号 14055-02-8。

[0092] (Pc) 为酞菁, 其具有化学式 $C_{32}H_{18}N_8$ 和 CAS 登录号 574-93-6。

[0093] Zn (Pc) 为酞菁锌, 其具有化学式 $C_{32}H_{16}ZnN_8$ 和 CAS 登录号 14320-04-8。

[0094] (E) 非反应性有机硅液为道康宁 200F 有机硅液。

[0095] (E') 非反应性有机硅液为道康宁 510 有机硅液。

[0096] 抑制剂为四甲基四乙烯基环四硅氧烷。

[0097] 抑制剂 2 为四甲基乙二胺。

[0098] 表 2 中的数据明确表明,本公开的凝胶在热老化后的硬度方面胜过比较凝胶 1 和 2。更具体地讲,凝胶 1-10 中的酞菁使得这些凝胶即使在广泛的热老化后仍保持低模量性质。

[0099] 其他凝胶评估:

[0100] 进一步评估凝胶 4 的其他样品,以测定根据上文详述的测试得到的热老化和硬度数据的可重复性。在第一组中,将凝胶 4 的样品在 225℃ 下热老化 0、70、250、500 和 1000 小时,随后对其进行评估以测定硬度。将 3 个独立组的凝胶 4 的样品热老化并评估其硬度,结果在下表 3 中示出。

[0101] 表 3

[0102]

225℃下的时间	凝胶 4 - 测试 1	凝胶 4 - 测试 2	平均硬度
0	34 克	36 克	35 克
70	30 克	31 克	31 克
250	26 克	27 克	27 克
500	36 克	40 克	38 克
1000	205 克	219 克	212 克

[0103] 进一步评估凝胶 4 的其他样品,以测定根据上文详述的测试得到的热老化和硬度数据的可重复性。在第一组中,将凝胶 4 的样品在 250℃ 下热老化 0、70、250、500 和 1000 小时,随后对其进行评估以测定硬度。将 3 个独立组的凝胶 4 的样品热老化并评估其硬度,结果在下表 4 中示出。

[0104] 表 4

[0105]

250℃下的时间	凝胶 4 - 测试 1	凝胶 4 - 测试 2	平均硬度
0	34 克	36 克	35 克
70	23 克	23 克	23 克
250	284 克	221 克	253 克
500	845 克	797 克	821 克
1000	1419 克	1345 克	1382 克

[0106] 上文示出的数据表明,与传统思维相反,本公开的凝胶的硬度在热老化后较低,但在标准方差范围内。更具体地讲,凝胶中的酞菁使得这些凝胶即使在广泛的热老化后仍保

持低模量性质。

[0107] 然后使用 2 个独立批次的 Cu(Pc) 形成凝胶 4 的其他样品,进一步评估所述样品以测定根据上文详述的测试得到的热老化和硬度数据的可重复性。在第一组中,使用第一批次 Cu(Pc) 形成凝胶 4 的 2 个样品。将一个样品在 225℃ 下热老化 1000 小时并将第二个样品在 250℃ 下热老化 1000 小时。随后评估这些样品以测定硬度。在第二组中,使用第二批次 Cu(Pc) 形成凝胶 4 的 2 个样品。将一个样品在 225℃ 下热老化 1000 小时并将第二个样品在 250℃ 下热老化 1000 小时。随后评估这些样品以测定硬度。结果在下表 5 中示出。

[0108] 表 5

[0109]

热老化	凝胶 4 - 第 1 批次	凝胶 4 - 第 2 批次
225℃ 下 1000 小时	28 克	219 克
250℃ 下 1000 小时	1037 克	1345 克

[0110] 上文示出的数据表明, (D) 酞菁的质量可影响结果的质量。因此, 数据间的变动很可能是由于 (D) 酞菁的质量而非由于全部公开内容本身。

[0111] 为进一步评估上述结果, 随后根据 ASTM/UOP714-07 使用电感耦合等离子体方法评估 (D) 酞菁铜的 3 个其他样品以测定不同元素的量 (ppm)。该元素分析的结果在下表 6 中示出。样品 1 和 2 为 50 重量% 母料。样品 3 为 40 重量% 母料。

[0112] 表 6

[0113]

元素	样品 1 (ppm)	样品 2 (ppm)	样品 3 (ppm)
Cu	1626	43186	40376
Ag	无 *	无 *	无 *
Al	154	19	19
B	无 *	无 *	无 *
Ba	2	11	54
Ca	87	163	192
Co	无 *	无 *	无 *
Cr	1	4	5
Fe	7	57	76
K	7	15	13

Mg	35	44	33
Mn	无 *	无 *	无 *
Mo	无 *	212	179
Na	72	222	294
Ni	无 *	5	6
P	无 *	25	55
Pb	无 *	无 *	无 *
Sn	5	70	8
Sr	无 *	1	1
Ti	无 *	5	5
V	5	无 *	无 *
Zn	4	无 *	无 *
Zr	无 *	2	无 *

[0114] * 未检测到大于 1ppm 的检测阈值的量的元素。

[0115] 然后使用这些样品形成凝胶 4 的其他样品,所述样品具有最高至 1% 的增加量的 Cu (Pc),如上所述。然后评估凝胶 4 的样品,以测定根据上文详述的测试得到的热老化和硬度数据。在第一组中,使用 Cu (Pc) 的样品 1 形成凝胶 4 的 2 个样品。将一个样品在 225℃ 下热老化 1000 小时并将第二个样品在 250℃ 下热老化 1000 小时。随后评估这些样品以测定硬度。在第二组中,使用 Cu (Pc) 的样品 2 形成凝胶 4 的 2 个样品。将一个样品在 225℃ 下热老化 1000 小时并将第二个样品在 250℃ 下热老化 1000 小时。在第三组中,使用 Cu (Pc) 的样品 3 形成凝胶 4 的 2 个样品。将一个样品在 225℃ 下热老化 1000 小时并将第二个样品在 250℃ 下热老化 1000 小时。随后评估这些样品以测定硬度。结果在下表 7 中示出。

[0116] 表 7

[0117]

热老化	凝胶 4 - 样品 1	凝胶 4 - 样品 2	凝胶 4 - 样品 3
225℃ 下 1000 小时	906 克	30 克	36 克
250℃ 下 1000 小时	1758 克	1115 克	1028 克
样品中 Cu 的量	1626ppm	43186ppm	40376ppm

[0118] 上文示出的数据明确表明,酞菁中的增加量的铜(ppm)与酞菁在改善凝胶的热稳定性方面增强的影响有关。酞菁中所述不同更高量的铜导致凝胶在热老化后具有更低的硬度。

[0119] 同样根据本公开形成其他凝胶系列(凝胶 11-14)。凝胶 11-14 根据上述工序形成并且分别包含 0.1 重量%、0.5 重量%、1 重量%和 5 重量%的 Cu(Pc) 以及 10 重量%的 200F 有机硅液。形成后,将每个凝胶在 225℃下热老化 1000 小时并随后对其进行评估以测定硬度。结果在下表 8 中示出。

[0120] 表 8

[0121]

	硬度(克)
凝胶 11 0.1 重量% Cu(Pc)	172 克
凝胶 12 0.5 重量% Cu(Pc)	28 克
凝胶 13 1 重量% Cu(Pc)	22 克
凝胶 14 5 重量% Cu(Pc)	16 克

[0122] 同样将凝胶 12-14 的独立样品在 250℃下热老化 500 小时并随后对其进行评估以测定硬度。结果在下表 9 中示出。

[0123] 表 9

[0124]

	硬度(克)
凝胶 12 0.5 重量% Cu(Pc)	885 克
凝胶 13 1 重量% Cu(Pc)	364 克
凝胶 14 5 重量% Cu(Pc)	129 克

[0125] 如下所示,同样将凝胶 14 的独立样品在 225℃或 250℃下热老化不同小时,并随后对其进行评估以测定硬度。结果在下表 10 中示出。

[0126] 表 10

[0127]

热老化时间	225℃	250℃
0	19 克	19 克
70	14 克	11 克
250	12 克	10 克
500	11 克	129 克
1000	16 克	882 克

[0128] 上文示出的数据再次进一步表明,与传统思维相反,本公开的凝胶的硬度通常在热老化后在标准方差范围内降低。更具体地讲,凝胶中的酞菁使得这些凝胶即使在广泛的热老化后仍保持低模量性质。

[0129] 甚至进一步评估凝胶 4 和 14 的样品并将其与本公开的 2 个其他凝胶(凝胶 15 和 16)进行比较。如上所述,使用 10%的非反应性有机硅液和不同量的 Cu(Pc) 形成凝胶 4 和 14。凝胶 15 和 16 分别与凝胶 4 和 14 相同,不同的是凝胶 15 和 16 不包含任何非反应性有机硅液。将凝胶 4、14、15 和 16 的不同样品在 225℃下热老化 1000 小时或在 250℃下热老化 1000 小时,然后使用上述方法进行评估以测定硬度。结果在下表 11 中示出:

[0130] 表 11

[0131]

热老化参数	凝胶 4	凝胶 14	凝胶 15	凝胶 16
225℃下 1000 小时	205 克	16 克	593 克	32 克
250℃下 1000 小时	1418 克	882 克	1867 克	1282 克

[0132] 上述数据甚至进一步表明,与传统思维相反,酞菁和非反应性液体的应用使得这些凝胶即使在广泛的热老化后仍保持低模量性质。

[0133] 上文所述的值中的一个或多个可以变动 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 25\%$ 等,只要变化保持在本公开范围内即可。可以从独立于所有其他成员的马库什 (Markush) 组的每个成员中获得意料不到的结果。每个成员可以被单独地和 / 或组合地依赖,并且为所附权利要求的范围内的具体实施例提供足够的支持。本文明确设想到独立权利要求和从属权利要求(单项从属和多项从属)的所有组合的主题。本公开的说明文字是示例性的,而不是限制性的。按照上述教导内容,本发明的许多修改形式和变型形式是可能的,并且本发明可以不按具体描述那样实施。