

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 77/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816616.7

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100547014C

[22] 申请日 2002.7.18 [21] 申请号 02816616.7
[30] 优先权

[32] 2001.7.28 [33] GB [31] 0118473.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008545 2002.7.18

[87] 国际公布 WO2003/011944 英 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.24

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 P·切瓦里尔 区端力

[56] 参考文献

US6084050A 2000.7.4

JP2000-231001A 2000.8.22

JP7-082378A 1995.3.28

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

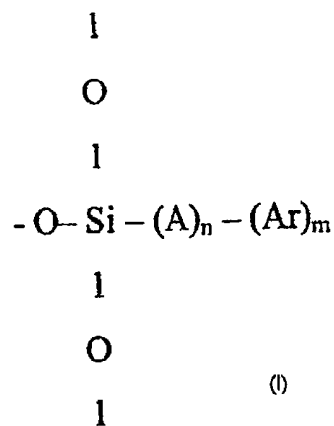
权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

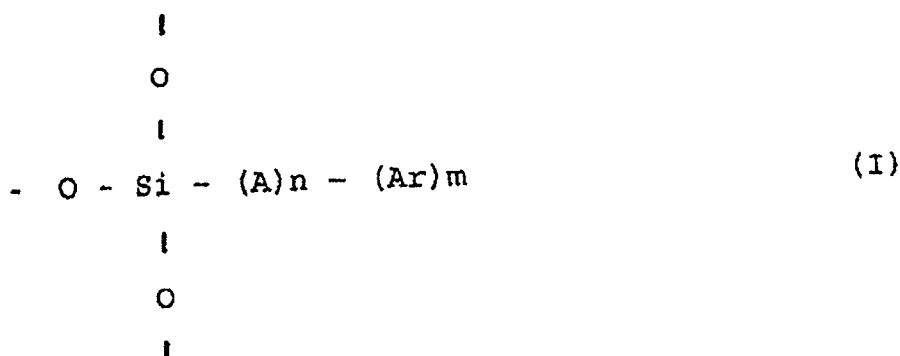
高折射率聚硅氧烷及其制备

[57] 摘要

高折射率的聚硅氧烷包括通式(I)的硅氧烷 T 单元, 式中, A 表示具有 1-4 碳原子的亚烷基, n = 0 或 1, m 为至少 1, 且 Ar 为被至少一个碘、溴或氯原子取代的芳基, 或者是多核芳族基团。本发明包括具有通式为 $(Ar)_m - (A)_n SiCl_3$ 的用于形成高折射率的聚硅氧烷的氯硅烷。



1. 高折射率的聚硅氧烷, 其特征在于所述聚硅氧烷包括下述通式的硅氧烷 T 单元:



式中, A 表示具有 1-4 个碳原子的亚烷基, $n=0$ 或 1, m 为 1, 且 Ar 为被至少一个碘、溴或氯原子取代的多核芳族基团。

2. 权利要求 1 的聚硅氧烷, 其特征在于所述聚硅氧烷的硅氧烷单元的至少 20% 具有通式 (I)。

3. 权利要求 1 或 2 的聚硅氧烷, 其特征在于所述聚硅氧烷的硅氧烷单元的至少 10% 为 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元。

4. 权利要求 1 或 2 的聚硅氧烷, 其特征在于 Ar 是被取代的萘基、蒽基、菲基或芘基。

5. 权利要求 1 或 2 的聚硅氧烷, 其特征在于所述聚硅氧烷还包含选自链烯基、Si-H 基团、环氧烷基、氨烷基和 Si-OH 基团的可固化的基团。

6. 在基材上形成高折射率的层的方法, 包括用权利要求 1-5 任一项的高折射率的聚硅氧烷对基材进行涂布, 并使涂层固化。

7. 高折射率的制品的生产方法, 包括使权利要求 1-5 任一项的高折射率的聚硅氧烷形成制品, 并使该制品固化。

高折射率聚硅氧烷及其制备

本发明涉及高折射率硅氧烷聚合物(聚硅氧烷)及其制备。目前,对光学用途的具有更高折射率的聚合物和树脂的需求正日益增加。

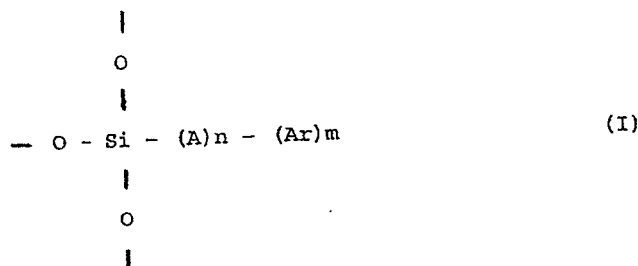
以前已描述了增加硅氧烷聚合物和玻璃折射率的两种主要方法。第一种方法是将二氧化硅或聚有机硅氧烷与折射率增加剂如二氧化钛或二氧化锆混合,或如 WO-A-99/19266 所述,使二氧化硅或硅氧烷/硅酸盐前体与烷氧化钛进行反应,或者如 JP-A-11-310755 所述,与 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ 复合溶胶反应。然而,由于多相性(氧化物颗粒的散射效应),最终无机材料的折射率可能低于期待值。此外,对于某些光学应用,脆性玻璃或者共-无机材料将难以处理,并且并不总是能够满足机械方面的要求。

第二种方法是制备含苯基的硅氧烷。折射率可在 1.43-1.55 之间调节的苯基烷基硅氧烷,例如,描述于 US-A-5233007, WO-A-93/19074, WO-A-94/08557 和 US-A-5384383 中。目前需要更高折射率的硅氧烷,特别是在 633 纳米光波长测量的大于 1.56 的折射率的硅氧烷。

JP-A-2000-235103 描述了由硅氧烷树脂组成的、折射率为 1.55 或更大的光学元件,所述硅氧烷树脂包含被取代或未被取代的芳基或芳烷基。所述芳基的例子是五氯苯基,苊基和三溴苯基。所述芳基通常以式 $\text{Z}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的二有机基硅氧烷(D)单元的形式引入,式中 Z 为被取代或未被取代的芳基。

US-A-6084050 描述了由耐热、低损耗、低双折射的硅氧烷材料组成的热-光学装置,所述材料包含氘化苯基或者卤化苯基。

一方面,本发明提供高折射率的聚硅氧烷,它包括下式的硅氧烷 T 单元:



式中, A 表示具有 1-4 碳原子的亚烷基; $n=0$ 或 1; m 至少为 1; 且 Ar 是被至少一个碘、溴或氯原子取代的芳基, 或者是多核芳基。

我们发现, 基于所述硅氧烷 T 单元的聚硅氧烷具有高的折射率并且易于加工处理, 例如, 它们可溶解于有机溶剂中并在基材上流铸和固化以在基材上形成高折射率层。基于 T 单元的聚硅氧烷通常具有比基于 D 单元的聚硅氧烷更高的折射率。虽然理论上, 在基于 D 单元的聚硅氧烷中, 可能包括更高比例的折射率改性基团, 但这样的聚硅氧烷不易加工处理以在基材上形成高折射率层。

另一方面, 本发明提供高折射率聚硅氧烷的制备方法, 其特征在于包含 $\text{Ar}'(\text{R})_x\text{SiO}_{(3-x/2)}$ 单元的芳基聚硅氧烷与氯、溴或碘反应, 式中 Ar' 是芳基, 每个 X 独立地表示烷基、芳基、卤代烷基、烷氧基或氢, 且 $x=0, 1$ 或 2。

再一方面, 本发明提供高折射率聚硅氧烷另一制备方法, 其特征在于包含 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n(\text{R})_x\text{SiO}_{(3-x/2)}$ 单元和 $\text{HSiO}_{3/2}$ 单元的芳基氢硅氧烷树脂用碱进行处理从而使至少一些 $\text{HSiO}_{3/2}$ 单元缩合形成 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元, 式中 Ar、A、 m 和 n 如权利要求 1 中所述, 每个 R 独立地表示烷基、芳基、卤代烷基、烷氧基或氢或式 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n-$ 的基团; 且 $x=0, 1$ 或 2。

本发明包括具有式 $(\text{Ar})_m(\text{A})_n\text{SiCl}_3$ 的新的氯硅烷, 式中 Ar, A, m 和 n 如上定义。

本发明还包括式 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n(\text{R}')_x\text{SiCl}_{(3-x)}$ 的氯硅烷的制备方法, 其中, Ar、A、 m 和 n 如权利要求 1 所定义; 每个 R' 独立地表示烷基、芳基、或卤代烷基, 且 $x=0, 1$ 或 2, 其特征在于: 在叔胺的存在下, 使式 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n\text{Cl}$ 的有机氯化物与式 $\text{H}(\text{R}')_x\text{SiCl}_{(3-x)}$ 的氯硅烷反应。另外, 本发明还包括高折射率聚硅氧烷的制备方法, 其特征在于: 在水和偶极非质子溶剂的存在下, 使如上制备的式 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n(\text{R}')_x\text{SiCl}_{(3-x)}$ 的

至少一种氯硅烷,或式 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n(\text{R}')_x\text{SiCl}_{(3-x)}$ 的至少一种氯硅烷非必需地与另一种氯硅烷一起进行水解和缩合。

在基团 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n$ 中, Ar 可为被至少一个碘、溴或氯原子取代的芳基,例如为取代的苯基,或者为多核芳族基团。取代芳基 Ar 的例子包括碘苯基,二碘苯基,溴苯基,二溴苯基,氯苯基,二氯苯基和三氯苯基。通常,在包含所述取代基的聚硅氧烷折射率的增加方面,在芳基中碘的取代比溴的取代具有大得多的作用,而溴的取代又比氯的取代具有明显更大的作用。因此,特别优选的是其中 Ar 为被至少一个碘原子取代的苯基的聚硅氧烷。Ar 的芳基非必需地包含另外的取代基,例如一个或更多个烷基,如甲基或乙基。

多核芳基 Ar 可以是稠环芳基,如非必需地被取代的萘基、蒽基、菲基或芘基,或者可以是具有非稠合芳环的多核基团,如非必需地被取代的联苯基。Ar 可以是被至少一个碘、溴或氯原子取代的多核芳基,例如碘代萘基,氯代萘基,溴代萘基或(碘代苯基)苯基。

亚烷基连接(A)可以存在或不存在,即 n 的值可为 0 或 1;基团(A)对聚硅氧烷折射率的影响很小,并可根据相应聚硅氧烷制备的难易对亚烷基连接的存在与否进行选择。如果存在的话,A 优选为亚甲基,乙叉基或者乙撑基连接。m 通常为 1,但当 A 存在时,特别是当 A 具有大于 1 个碳原子时,它可被两个或更多个 Ar 基团取代。

合适的基团 $(\text{Ar})_m-(\text{A})_n$ 的例子包括 2-碘苯基,4-碘苯基,2-碘苯甲基,9-蒽基甲基,3,4-二碘苯基,5-碘萘-1-基和 4-(3-碘苯基)苯基。

本发明的聚硅氧烷优选包含至少 20%,最优选至少 50%的式(I)的硅氧烷单元。所述单元可形成高达 90%或甚至 100%的聚硅氧烷。然而,我们发现,在聚硅氧烷中存在 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元(Q 单元)将带来另外的优点。Q 基团的存在通常将更容易加工处理,以致使聚硅氧烷可溶于有机溶剂中,并且可旋涂在基材上。如果聚硅氧烷不包含 Q 基团的话,将难于将高芳基含量的聚硅氧烷加工形成良好的涂膜。另外,存在 Q 基团还将改善聚硅氧烷的热机械性能,如增加的刚性,特别是在高温下。Q

基团在聚硅氧烷中的含量优选至少 5%，最优选至少 10%，例如可高达 30 或 40%。

本发明的聚硅氧烷另外可包含二有机基硅氧烷单元(D 单元)和/或三有机基硅氧烷单元(M 单元)。所述 D 或 M 单元的通常具有式 $(R)_xSiO_{(4-x/2)}$ ，式中，每个 R 独立地表示烷基、芳基、卤代烷基、烷氧基或氢，且 $x=2$ 或 3 。芳基 R 可为未被取代的芳基，例如苯基，或者可为被至少一个碘、溴或氯原子取代的芳基，或者是如上 Ar 定义的多核芳基。聚硅氧烷可非必需地包含单有机硅氧烷单元(T 单元) $RSiO_{3/2}$ ，式中 R 为烷基、未被取代的芳基、卤代烷基、烷氧基或氢。

在本发明制备高折射率聚硅氧烷制备的一优选方法中，使包含 $Ar'(R)_xSiO_{(3-x/2)}$ 单元的芳基聚硅氧烷与氯、溴或碘反应，式中 Ar' 是芳基，每个 R 独立地表示烷基、芳基、卤代烷基、烷氧基或氢，且 $x=0, 1$ 或 2 。 Ar' 例如可以是苯基（例如，芳基聚硅氧烷可为苯基 T 树脂）、萘基、甲苯基或二甲苯基。如果芳基聚硅氧烷为 T 树脂的话，它可包含如在苯基 T 树脂中的基本上所有的 $Ar'SiO_{3/2}$ 单元，或者可为苯基烷基 T 树脂，例如苯基丙基 T 树脂，其优选包含至少 50% 的 $Ar'SiO_{3/2}$ 单元和最多 50% 的 $RSiO_{3/2}$ 单元，式中 R 为烷基。与碘反应是优选的，以获得折射率的最大增加。在特别优选的反应中，在芳基碘鎓盐的存在下，例如在(二(三氟乙酰氧基)碘代)苯 $PhI(OOCCF_3)_2$ 或者二乙酰氧基苯基碘 $PhI(OOCCCH_3)_2$ 的存在下，使芳基聚硅氧烷与碘进行反应。所述反应优选在卤化溶剂例如 CH_2Cl_2 中进行。

我们发现，当包含 $Ar'SiO_{3/2}$ 单元的芳基 T 树脂与氯、溴或碘反应时，特别是当在芳基碘鎓盐存在下与碘反应时，除 $Ar'SiO_{3/2}$ 单元以外，还将形成一些 $SiO_{4/2}$ 单元。如上所述，由于 $SiO_{4/2}$ 改善聚硅氧烷的加工性能和热机械性能，因此，这通常是有益的。在特别优选的方法中，至少 20%，且最优选至少 50% 的 $Ar'SiO_{3/2}$ 单元转化成 $ArSiO_{3/2}$ 单元，式中 Ar 为被至少一个碘、溴或氯原子取代的芳基；至少 10%，最优选至少 20% 的 $Ar'SiO_{3/2}$ 单元转化成 $SiO_{4/2}$ 单元。在 0-100℃，优选约 15-30℃ 的室温下，通过使芳基 T 树脂与 30-300% 重量的碘和 50-500% 重量的

芳基碘鎓盐反应，可获得所述的转化率。

或者，可通过如下方法制备高折射率聚硅氧烷：其中，在水并且优选还有偶极非质子溶剂例如四氢呋喃或包含 4-7 个碳原子的酮例如甲基异丁基甲酮的存在下，使式 $(Ar)_m-(A)_n(R)_xSiCl_{(3-x)}$ 的至少一种氯硅烷非必需地与另一种氯硅烷一起进行水解并缩合，其中 Ar、A、m 和 n 如权利要求 1 所述，每个 R 独立地表示烷基、芳基、烯基、被取代的烷基、烷氧基或氢，且 $x=0, 1$ 或 2 。优选的是，所述氯硅烷为导致含 $(Ar)_m-(A)_nSiO_{3/2}$ 单元的聚硅氧烷的三氯硅烷 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ ，但另外也可以存在二氯硅烷、一氯硅烷和/或 $SiCl_4$ ，从而引入 D、M 和/或 Q 单元。如果存在被取代的烷基的话，它们可为卤代烷基，特别是氯代烷基，溴代烷基或碘代烷基，或者例如可为被活性官能团如环氧化物或氨基基团取代的烷基基团。

本发明的式 $(Ar)_m-(A)_n(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 的氯硅烷的制备方法包括：在叔胺例如三烷基胺如三乙胺或三丙胺的存在下，使式 $(Ar)_m-(A)_nCl$ 的有机氯化物与式 $H(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 的氯硅烷反应，其中，Ar、A、m 和 n 如上所述，每个 R' 独立地表示烷基、芳基、或卤代烷基，且 $x=0, 1$ 或 2 。有机氯化物和氯硅烷优选以约等摩尔量使用，或者利用过量的三氯硅烷，例如有机氯化物与三氯硅烷的摩尔比为 $1: 0.8-3.0$ 。叔胺优选以与有机氯化物至少约相等的摩尔量使用；在反应中叔胺将转化成其盐酸盐。反应优选在 $100-200^{\circ}C$ 下进行。例如，通过在三烷基胺的存在下，通过 $(Ar)_m-(A)_nCl$ 与 $HSiCl_3$ 的反应，可制得用于制备本发明的高折射率 T 树脂的三氯硅烷 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 。所述三氯硅烷 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 是新化合物。

尽管包含 $(Ar)_m-(A)_nSiO_{3/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的高折射率聚硅氧烷可通过 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 和 $SiCl_4$ 的共缩合来制备，但本发明优选的方法包括将 $HSiO_{3/2}$ 单元转化成 Q 单元。在高折射率聚硅氧烷的该制备方法中，含 $(Ar)_m-(A)_n(R)_xSiO_{(3-x/2)}$ 单元和 $HSiQ_{3/2}$ 单元的芳基氢硅氧烷用碱进行处理，从而使至少一些 $HSiO_{3/2}$ 单元缩合形成 $SiO_{4/2}$ 单元。通过在水和偶极非质子溶剂的存在下，氯硅烷 $(Ar)_m-(A)_n-SiCl_3$ 和 $HSiCl_3$

的反应,可制备含 $(Ar)_m-(A)_nSiO_{3/2}$ 和 $HSiO_{3/2}$ 单元的芳基氢硅氧烷树脂。

一种优选的碱是弱酸如羧酸的碱金属盐溶液,例如乙酸钠、磷酸氢二钠或四硼酸钠。可使用水溶液和/或有机溶剂溶液。优选的溶剂混合物包含水和与水至少部分混溶的偶极非质子溶剂。偶极非质子溶剂例如可以是具有4-7碳原子的酮,如甲基异丁基甲酮(MIBK),甲基乙基酮或者4-甲基-2-己酮,或者可以是环醚如四氢呋喃或二恶烷。或者,所述碱可以包含胺,优选叔胺,特别是三烷基胺如三乙胺或三丙胺,或者可以包含吡啶或二甲氨基丙醇。例如,所述碱可以是三乙胺的水溶液。叔胺可起碱和偶极非质子溶剂的作用,以致使碱试剂包含弱酸的碱金属盐在水和叔胺的溶剂混合物中的溶液。

$HSiO_{3/2}$ 单元至 $SiO_{4/2}$ 单元的转化率可通过控制用来处理树脂的碱的强度和浓度,树脂和碱之间的接触时间以及反应温度来加以控制。碱的强度和浓度以及处理时间和温度优选足以使至少30%的 $HSiO_{3/2}$ 单元缩合成 $SiO_{4/2}$ 单元。在某些情况下,100%的转化率是所希望的;在其它的情况下,优选较低的转化率,例如40-80%。例如,在100-110℃处理约1小时,在含水MIBK中的0.5M的乙酸钠溶液将使50%的 $HSiO_{3/2}$ 单元转化成 $SiO_{4/2}$ 单元。在25℃处理约30-40分钟,在含水三乙胺中的0.5M的乙酸钠溶液将导致50%的转化率。通过利用后一溶液,在70℃处理几小时,可获得100%的转化率。

高折射率聚硅氧烷可用于多种用途,例如光学用途,如用于显示装置的防反射涂层,内目镜和光学透镜,光学放大纤维,波导管,特别是用于光电通信,高折射率粘合剂或用于化妆品用途,例如具有增加光泽的护发组合物。

通过用本发明的高折射率聚硅氧烷对基材进行涂布并对涂层进行固化,可在基材上形成高折射率层。可使用各种固化方法。如果高折射率聚硅氧烷包含Si-H基团,那么,可在氢化硅烷化催化剂如含铂催化剂的存在下,通过与包含链烯基例如乙烯基或己烯基的固化剂反应而固化。同样地,如果高折射率聚硅氧烷包含链烯基,那么,可通过含Si-H的固化剂对其进行固化,或者使含Si-H基团的高折射率聚

硅氧烷和含链烯基的高折射率聚硅氧烷一起进行固化。如果高折射率聚硅氧烷包含活性有机基团如环氧化物或氨基基团的话,这些基团可用来进行固化。例如,环氧基团可通过多胺进行交联,其中非必需地采用加热或紫外辐射以加速固化;而氨基可通过聚环氧化合物或者聚异氰酸酯进行交联。通过如上所述方法制备的高折射率聚硅氧烷常常具有足够的 Si-H 基团,以便优选在锌催化剂和/或高温如 100-300℃ 下进行缩合固化。

通过使本发明的高折射率聚硅氧烷形成制品并对其进行固化,可制造出高折射率的制品。

本发明将通过下面实施例加以说明。

实施例 1

将 10.2 克 I_2 加入具有如下组成的混合物中: 9.0 克 T^{Ph} 树脂(通过在单相二恶烷体系中 $PhSiCl_3$ 的水解-缩合而制备)、18.94 克二(三氟乙酰氧基)碘代苯和 100 毫升 CH_2Cl_2 。在室温下对该混合物不断地搅拌 4 小时,直至碘的紫色褪色成淡红色为止。通过汽提 1/3 并添加 100 毫升 MIBK,然后再汽提另外 1/3,并且再添加 50 毫升 MIBK 而用 MIBK 溶剂交换 CH_2Cl_2 溶剂。用硫酸氢钠对 MIBK 溶液进行洗涤,然后再用水洗涤四次。利用 Dean-Stark 装置除去残余的水,以便在溶剂汽提之后获得 23.5 克白色可溶性固体。

通过 ^{29}Si 和 $^{13}CNMR$ 观察碘化苯基和部分 Si- C_{ar} 分裂。由核磁共振光谱学确定的树脂通式为 $T^{Ph(I)}_{0.75}Q_{0.25}$ 。

将高度可溶性的 $T^{Ph(I)}_{0.75}Q_{0.25}$ 树脂旋涂至硅片上,并在 150℃ 固化之后,通过光谱椭圆偏光法(Woollam, 633 纳米,该方法也用于下面的实施例 2-5)评估 RI。根据 RI 偏差低于 1% 的五个试样的平均值,观察到 1.661 的高 RI。

实施例 2

将 2.55 克 I_2 加入具有如下组成的混合物中: 3.21 克 $T^{Ph}_{0.7}T^{Pr}_{0.3}$ 苯基丙基 T 树脂(以商标 Dow Corning Z-6018 出售), 4.74 克二(三氟乙酰氧基)碘代苯, 20 毫升 CCl_4 和 50 毫升 CH_2Cl_2 。在持续搅拌下,

于室温反应 3 小时,直至碘的紫色完全褪色为止。通过汽提 1/3 并添加 50 毫升 MIBK,然后再汽提另外 1/3,之后再添加 50 毫升 MIBK 而使溶剂交换成 MIBK。在用 Dean-Stark 装置除去残余水之前,用水对有机溶液洗涤四次。然后,在真空下对 MIBK 溶剂进行汽提,得到 5.4 克白色可溶性固体。

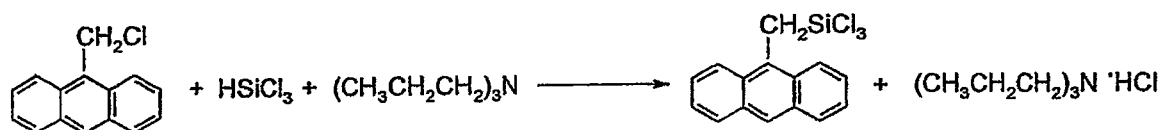
^{13}C NMR 表明,平均 1.0-1.3 个芳族碳已被碘化。 ^{29}Si NMR 再次显示出了导致 Q 子单元形成的部分 Si-C_{ar} 分裂。通过核磁共振光谱学确定的树脂通式为 $\text{T}^{\text{Ph(I)}}_{0.34}\text{T}^{\text{Pr}}_{0.31}\text{Q}_{0.35}$ 。

将可溶性 $\text{T}^{\text{Ph(I)}}_{0.34}\text{T}^{\text{Pr}}_{0.31}\text{Q}_{0.35}$ 树脂旋涂至硅片上,并在 150℃ 固化之后对 RI 进行评估。根据 RI 偏差低于 1% 的四个试样的平均值,观察到 1.691 的高 RI。

实施例 3

(i) 三氯甲基硅烷基甲基蒽的制备

将 3.16 克三正丙胺(0.022 摩尔)加入具有如下组成的混合物中: 5 克氯甲基蒽(0.022 摩尔)和 4.48 克三氯硅烷(0.033 摩尔)。在 150℃ 对上述混合物回流 72 小时。用 100 毫升二乙醚萃取可溶性馏分。在过滤不溶性盐和蒸发溶剂之后,获得 6.8 克浅黄色固体(得率 85%)。 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 以及 MS(质谱)的表征证实: 根据如下反应形成了三氯甲基硅烷基蒽(AnSiCl_3):



(ii) 蒽甲基倍半硅氧烷树脂的制备

在室温下,将溶解于 10 毫升 MIBK 中的 3 克 AnSiCl_3 滴加入由 5 毫升水和 10 毫升 MIBK 组成的混合物中(反应混合物的温度升至 50-60℃)。在持续搅拌下,于 120℃ 使该混合物回流 2 小时。分离有机层并用水洗涤四次,直至中性 pH 为止。通过无水硫酸钠除去残余的水,并汽提掉溶剂,得到 3.8 克浅黄色蜡状物质,该物质易溶于通常的有机溶剂如甲苯和 MIBK 中。

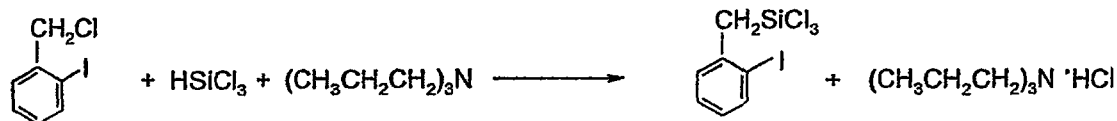
通过 ^{29}Si NMR, 在 -53.6、-62.4 和 -72.7 ppm, 分别相应于 T_1 、 T_2 和 T_3 试样的 T 区域中, 仅观察到三个峰, 这证实: 在由 ^{29}Si NMR 显示的树脂形成期间, 没有发生 Si-C 键的分裂, 并且所述树脂主要由 $\text{AnSiO}_{3/2}$ 单元组成。

将该树脂旋涂至硅片上, 并在 150℃ 固化之后对折射率 RI 进行评估。根据 RI 偏差低于 1% 的四个试样的平均值, 观察到 1.724 的高 RI。

实施例 4

(i) 2-碘苯基甲基三氯硅烷的制备

将 5.67 克三正丙胺 (0.040 摩尔) 加入如下组成的混合物中: 10.00 克 1-氯甲基-2-碘代-苯 (0.04 摩尔) 和 8.05 克三氯硅烷 (0.060 摩尔)。在 140℃ 对上述混合物回流 72 小时。用 100 毫升二乙醚萃取可溶性馏分。在过滤不溶性盐和蒸发溶剂之后, 获得 13 克淡奶油色固体 (得率 92.5%)。 ^{29}Si 、 ^{13}C 和 ^1H NMR 的表征证实: 根据下面反应形成了 2-碘苯基甲基三氯硅烷 (BzISiCl_3):



(ii) 2-碘代苯基甲基倍半硅氧烷树脂的制备

室温下, 将溶解于 20 毫升 MIBK 中的 6 克 BzISiCl_3 滴加至由 10 毫升水和 20 毫升 MIBK 组成的混合物中。将反应混合物的温度升至 50-60℃。在持续搅拌下, 于 100℃ 再使混合物回流 1 小时。分离有机层并用水洗涤四次, 直至中性 pH 为止。通过无水硫酸钠除去残余的水, 并汽提掉溶剂, 得到 7.2 克浅黄色固体, 该物质易溶于通常的有机溶剂如甲苯和 MIBK 中。

通过 ^{29}Si NMR, 在 -62.0 和 -71.7 ppm, 分别相应于 T_2 和 T_3 试样, 的 T 区域中, 观察到了两个主要峰。这表明, 在由 ^{29}Si NMR 显示的导致形成 Q 物质的树脂制备期间, 发生了 Si-C 键的分裂。通过核磁共振光谱学确定的树脂的通式为 $\text{T}^{\text{BzI}}_{0.87}\text{Q}_{0.13}$ 。

将该树脂旋涂至硅片上, 并在 150℃ 固化之后对折射率 RI 进行评

估。根据 RI 偏差低于 1% 的四个试样的平均值, 观察到 1.644 的高 RI。

实施例 5

(i) 萘甲基三氯硅烷的制备

将 40.4 克三正丙胺 (0.282 摩尔) 加入如下组成的混合物中: 50.0 克 1-氯甲基萘 (0.282 摩尔) 和 57.3 克三氯硅烷 (0.423 摩尔)。在 140 °C 对上述混合物回流 48 小时。用 200 毫升二乙醚萃取可溶性馏分。过滤不溶性盐和蒸发溶剂之后, 获得 75 克棕色固体。²⁹Si、¹³C 和 ¹H NMR 的表征证实: 根据下面反应形成了萘甲基三氯硅烷 (NapSiCl₃):



(ii) 萘甲基倍半硅氧烷树脂的制备

在室温下, 将溶解于 30 毫升 MIBK 中的 10 克 NapSiCl₃ 滴加入由 10 毫升水和 30 毫升 MIBK 组成的混合物中 (反应混合物的温度升至 50-60 °C)。在持续搅拌下, 于 110 °C 再使该混合物回流 3 小时。分离有机层并用水洗涤四次, 直至中性 pH 为止。通过无水硫酸钠除去残余的水, 并汽提掉溶剂, 得到 6.2 克浅黄色蜡状物, 该物质易溶于通常的有机溶剂如甲苯和 MIBK 中。

通过 ²⁹Si NMR, 在 -61.3 和 -70.7 ppm, 分别相应于 T₂ 和 T₃ 试样的 T 区域中, 观察到了两个主要峰。这表明, 在由 ²⁹Si NMR 显示的导致形成 Q 物质的树脂制备期间, 发生了 Si-C 键的分裂。通过核磁共振光谱学确定的树脂的通式为 T^{Nap}_{0.77}Q_{0.23}。

将该树脂旋涂至硅片上, 并在 150 °C 固化之后对折射率 RI 进行评估。根据 RI 偏差低于 1% 的四个试样的平均值, 观察到 1.643 的高 RI。

实施例 6-9

在室温下, 将 18 克 AnSiCl₃ (0.055 摩尔) 和 7.49 克 HSiCl₃ (0.055 摩尔) 混入 60 毫升 MIBK 中, 并经 30 分钟, 滴加入 60 毫升水、60 毫升 MIBK 和 40 毫升甲苯的混合物中。添加后, 反应混合物的温度升至 60 °C。在 110 °C 使反应混合物再回流 2 小时。分离有机层并用蒸馏

水洗涤四次，直至中性为止。从溶液中抽取生成的 $T^{An}T^H$ 树脂(也包含一些 Q 基团)的第一份(40 毫升)试样。除去残余水并汽提掉溶剂后，得到 5.0 克浅棕色固体。(实施例 6)

于 40℃，使剩余的 $T^{An}T^H$ 溶液与 100 毫升 0.5M 的乙酸钠(NaAc)水溶液进行混合。如下表 1 所示，在不同时间，从溶液体系的有机层中抽取(每次 40 毫升)不同的 $T^{An}T^HQ$ 组成的试样。在对试样洗涤四次并汽提掉残余水和溶剂之后，从这些部分的每一份中获得了约 4-5 克的浅棕色固体。(实施例 7-9)

表 1

	反应时间	T^H 转化的%	通式 (通过 ^{29}Si NMR)
实施例 6	0 小时	27.3	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.40}Q_{0.15}$
实施例 7	1 天	50.0	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.28}Q_{0.28}$
实施例 8	3 天	61.8	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.21}Q_{0.34}$
实施例 9	6 天	70.7	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.16}Q_{0.39}$

将这些 $T^{An}T^HQ$ 树脂分别旋涂至硅片上，并在 150℃ 固化之后，通过两个试样的光谱椭圆偏光法(Rudolph, 633 纳米)对折射率 RI 进行评估。如表 2 所示，对于每个实施例，利用 RI 偏差小于 1%，观察到了 1.647 和 1.704 之间的高 RI。

表 2

	组成	RI
实施例 6	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.40}Q_{0.15}$	1.647
实施例 7	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.28}Q_{0.28}$	1.692
实施例 8	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.21}Q_{0.34}$	1.702
实施例 9	$T^{An}_{0.45}T^H_{0.16}Q_{0.39}$	1.704

实施例 10-13

在室温下，将 20.00 克 BzISiCl_3 (0.057 摩尔)和 7.71 克

HSiCl₃(0.057 摩尔)混入 40 毫升 MIBK 中, 并经 30 分钟, 滴加入 60 毫升水、80 毫升 MIBK 和 40 毫升甲苯的混合物中。添加后, 反应混合物的温度升至 60℃。在 100℃使反应混合物再回流 2 小时。分离有机层并用蒸馏水洗涤四次, 直至中性为止。从溶液中抽取生成的 T^{BzI}T^H树脂(也包含一些 Q 基团)的第一份(40 毫升)试样。除去残余水并汽提掉溶剂后, 得到 5.0 克易碎的白色固体。(实施例 10)

于 40℃, 使剩余的 T^{BzI}T^H溶液与 100 毫升 0.5M 的乙酸钠(NaAc)水溶液进行混合。如下表 3 所示, 在不同时间, 从溶液体系的有机层中抽取(每次 40 毫升)不同的 T^{BzI}T^HQ 组成的试样。在对试样洗涤四次并汽提掉残余水和溶剂之后, 从这些抽取份中的每一份中获得了约 4-5 克易碎的白色固体。(实施例 11-13)

表 3

	反应时间	T ^H 转化的%	通式 (通过 ²⁹ Si NMR)
实施例 10	0 小时	26.0	T ^{BzI} _{0.50} T ^H _{0.37} Q _{0.13}
实施例 11	6 小时	40.8	T ^{BzI} _{0.51} T ^H _{0.29} Q _{0.20}
实施例 12	1 天	54.0	T ^{BzI} _{0.51} T ^H _{0.23} Q _{0.27}
实施例 13	6 天	80.0	T ^{BzI} _{0.50} T ^H _{0.10} Q _{0.40}

将实施例 10-12 的 T^{BzI}T^HQ 树脂分别旋涂至硅片上, 并在 150℃固化之后, 通过光谱椭圆偏光法(Rudolph, 633 纳米, 两个试样的平均值)对折射率 RI 进行评估。如表 4 所示, 对于每个实施例, 利用 RI 偏差小于 1%, 观察到了 1.612 和 1.625 之间的高 RI。

表 4

	组成	RI
实施例 10	T ^{BzI} _{0.50} T ^H _{0.37} Q _{0.13}	1.625
实施例 11	T ^{BzI} _{0.51} T ^H _{0.29} Q _{0.20}	1.612
实施例 12	T ^{BzI} _{0.51} T ^H _{0.23} Q _{0.27}	1.622

实施例 14-16

在室温下，将 30.00 克 NapSiCl_3 (0.109 摩尔) 和 14.72 克 HSiCl_3 (0.109 摩尔) 混入 60 毫升 MIBK 中，并经 40 分钟，滴加入 90 毫升水、120 毫升 MIBK 和 60 毫升甲苯的混合物中。添加后，反应混合物的温度升至 60°C 。在 100°C 使反应混合物再回流 2 小时。分离有机层并用蒸馏水洗涤四次，直至中性为止。从溶液中抽取生成的 $\text{T}^{\text{Nap}}\text{T}^{\text{H}}$ 树脂 (也包含一些 Q 基团) 的第一份 (100 毫升) 试样。除去残余水并汽提掉溶剂后，得到 10.1 克浅黄色固体。(实施例 14)

于 25°C ，使剩余的 $\text{T}^{\text{Nap}}\text{T}^{\text{H}}$ 溶液与 100 毫升 0.5M 的乙酸钠 (NaAc) 水溶液混合。如下表 5 所示，在两个不同时间，从溶液体系的有机层中抽取 (每次 70 毫升) 不同的 $\text{T}^{\text{Nap}}\text{T}^{\text{H}}\text{Q}$ 组成的试样。在对试样洗涤四次并汽提掉残余水和溶剂之后，从这些部分的每一份中获得了约 7.5-8.0 克浅黄色固体。(实施例 15-16)

表 5

	反应时间	T^{H} 转化的%	通式 (通过 ^{29}Si NMR)
实施例 14	0 小时	40.0	$\text{T}^{\text{Nap}}_{0.49}\text{T}^{\text{H}}_{0.30}\text{Q}_{0.20}$
实施例 15	1 天	44.0	$\text{T}^{\text{Nap}}_{0.50}\text{T}^{\text{H}}_{0.28}\text{Q}_{0.22}$
实施例 16	7 天	56.9	$\text{T}^{\text{Nap}}_{0.49}\text{T}^{\text{H}}_{0.22}\text{Q}_{0.29}$

将这些 $\text{T}^{\text{Nap}}\text{T}^{\text{H}}\text{Q}$ 树脂分别旋涂至硅片上，并在 150°C 固化之后，通过光谱椭圆偏光法 (Rudolph, 633 纳米; 两个试样的平均值) 对折射率 RI 进行评估。结果示于表 6 中。

表 6

	组成	RI
实施例 14	$\text{T}^{\text{Nap}}_{0.49}\text{T}^{\text{H}}_{0.30}\text{Q}_{0.20}$	1.608
实施例 15	$\text{T}^{\text{Nap}}_{0.50}\text{T}^{\text{H}}_{0.28}\text{Q}_{0.22}$	1.586
实施例 16	$\text{T}^{\text{Nap}}_{0.49}\text{T}^{\text{H}}_{0.22}\text{Q}_{0.29}$	1.581

实施例 17-碘化甲基萘树脂的制备

将 2.34 克 I_2 加入如下组成的混合物中：1.5 克 T^{An} 树脂，3.97 克二(三氟乙酰氧基)碘代-苯，和 50 毫升 CH_2Cl_2 。在室温下，持续对混合物进行搅拌，直至碘的紫色褪成深绿色为止。通过汽提掉 1/3 并添加 100 毫升 MIBK，然后再汽提另外 1/3 并再添加 50 毫升 MIBK，而将 CH_2Cl_2 溶剂交换成 MIBK。用硫酸氢钠对 MIBK 溶液进行洗涤，然后再用水洗涤四次。利用 Dean-Stark 装置除去残余的水，以便在溶剂汽提掉之后获得 2.0 克深棕色可溶性粉末。

通过 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 观察碘化甲基萘和部分 $Si-C_{ar}$ 的分裂。通过核磁共振光谱学确定的树脂的平均通式为 $T^{An(I)n}_{0.38}Q_{0.62}$ ($1 < n < 3$)。

将碘化 $T^{An(I)n}_{0.38}Q_{0.62}$ 树脂旋涂至硅片上，并在 $150^\circ C$ 固化之后，通过光谱测量的椭圆偏光法 (Woollam, 633 纳米) 对 RI 进行评估。观察到 1.770 的高折射率。