



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104066771 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201280067981.0

CO8K 5/549(2006.01)

(22)申请日 2012.11.26

CO8L 83/04(2006.01)

H01L 23/29(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104066771 A

(56)对比文件

CN 101431139 A,2009.05.13,

(43)申请公布日 2014.09.24

Hongying Li et al..A novel and facile method for direct synthesis of cross-linked polysiloxanes by anionic ring-opening copolymerization with Ph₁₂-POSS/D₄/Ph₈D₄.《Polymer》.2005,第46卷(第14期),

(30)优先权数据

10-2011-0124658 2011.11.25 KR

10-2012-0134554 2012.11.26 KR

Hongying Li et al..A novel and facile method for direct synthesis of cross-linked polysiloxanes by anionic ring-opening copolymerization with Ph₁₂-POSS/D₄/Ph₈D₄.《Polymer》.2005,第46卷(第14期),

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.24

Hongying Li et al..Direct Synthesis and Characterization of Crosslinked Polysiloxanes via Anionic Ring-Opening Copolymerization with Octaisobutyl-

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/010064 2012.11.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/077701 KO 2013.05.30

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Octamethylcyclotetrasiloxane.《Journal of Applied Polymer Science》.2006,第102卷(第4期),

(73)专利权人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

审查员 吴珣

(72)发明人 崔范圭 高敏镇 文明善 郑宰昊

姜大昊 金珉均 赵炳奎

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

11327

代理人 李静 黄丽娟

(51)Int.Cl.

CO8G 77/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

制备有机聚硅氧烷的方法

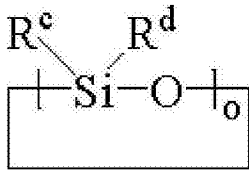
(57)摘要

本申请涉及一种制备有机聚硅氧烷的方法。本申请的示例性方法能够有效地制备在分子结构中同时具有源自三官能硅氧烷单元的支链交联结构和源自双官能硅氧烷单元的足够长的直链结构的有机聚硅氧烷。该示例性方法使得合成的有机聚硅氧烷能够具有足够高的分子量,并且可以通过将有机聚硅氧烷中诸如烷氧基或羟基的官能团的比例减小至最低限度而有效地制备具有优异物理性质的目标产物。

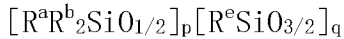
CN 104066771 B

1. 一种制备半导体装置的方法,包括:用包含有机聚硅氧烷的组合物封装半导体元件,其中,所述有机聚硅氧烷通过如下方法制备,该方法包括使包含由下面化学式1表示的化合物和具有下面化学式3的平均组成式的有机聚硅氧烷的混合物反应:

[化学式1]



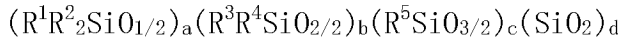
[化学式3]



其中, R^a 为含有至少2个碳原子的一价烃基, R^b 为含有1至4个碳原子的烷基, R^c 至 R^e 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基、含有1至20个碳原子的烯基或含有6至25个碳原子的芳基, o 在3至6的范围内, p 在1至3的范围内, q 在1至10的范围内,

其中,所述有机聚硅氧烷具有下面化学式7的平均组成式:

[化学式7]



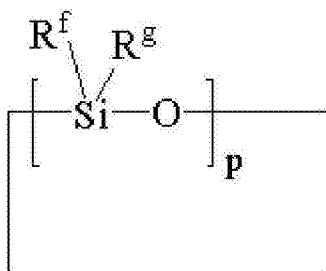
其中, R^1 为含有至少2个碳原子的一价烃基, R^2 为含有1至4个碳原子的烷基, R^3 和 R^4 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基、含有2至20个碳原子的烯基或含有6至25个碳原子的芳基, R^5 为含有1至20个碳原子的烷基或含有6至25个碳原子的芳基,条件是 R^1 、 R^3 和 R^4 中的至少一个表示烯基; a 为正数, b 为正数, c 为正数, d 为0或正数,条件是 b/a 等于或大于5, b/c 等于或大于5,

其中,如通过KOH滴定而计算出的,具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷的酸值为0.05mg KOH/g以下。

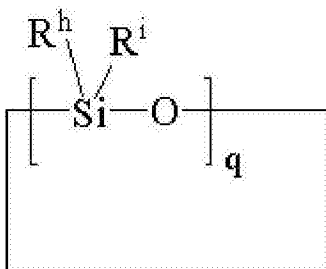
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述一价烃基为烷基、烯基或芳基。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述化学式1的化合物为由下面化学式4表示的化合物和由下面化学式5表示的化合物的混合物:

[化学式4]



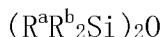
[化学式5]



其中, R^f 和 R^g 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基, R^h 和 R^i 各自独立地为含有6至25个碳原子的芳基, p 为3至10的整数, q 为3至10的整数。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述混合物还包含由下面化学式6表示的化合物:

[化学式6]



其中, R^a 为含有至少2个碳原子的一价烷基, R^b 为含有1至4个碳原子的烷基。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述混合物的反应在碱催化剂的存在下进行。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 所述碱催化剂为金属氧化物、金属硅烷醇化物或季铵化合物。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述混合物的反应在溶剂中进行。

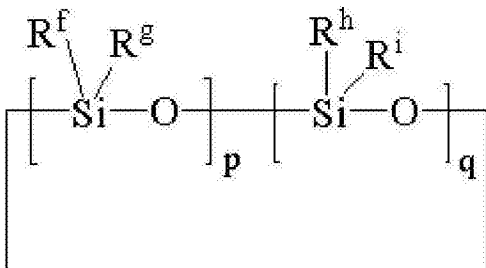
8. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 所述溶剂为脂族烃类溶剂、芳族溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂或酰胺类溶剂。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述混合物的反应在 $0^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 的温度下进行。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述混合物的反应进行1至72小时。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述反应的产物包含由下面化学式11表示的化合物:

[化学式11]



其中, R^f 和 R^g 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基, R^h 和 R^i 各自独立地为含有6至25个碳原子的芳基, p 为0至10的整数, q 为0至10的整数。

12. 根据权利要求1所述的方法, 还包括: 将在所述反应的产物中包含的重均分子量为800以下的低分子量物质的含量控制至等于或少于30重量%的含量。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷中, 如在 1H NMR波谱中所观察到的, 源自与硅原子连接的烷氧基的峰面积相对于源自与硅原子连接的烯基的峰面积的面积比等于或小于0.05。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述半导体元件是发光元件。

制备有机聚硅氧烷的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及制备有机聚硅氧烷的方法。

背景技术

[0002] 制备有机聚硅氧烷的代表性方法,为使含有诸如烷氧基的水解基团的有机硅烷或有机硅氧烷脱水并缩合的方法。例如,专利文献1公开了一种制备有机聚硅氧烷的方法,所述方法包括:使二硅氧烷、二烷氧基二有机硅烷和三烷氧基有机硅烷脱水,然后使该二硅氧烷、二烷氧基二有机硅烷和三烷氧基有机硅烷缩合。

[0003] 然而,采用此方法难以有效制备具有所需结构的有机聚硅氧烷。例如,采用该方法无法容易地制备具有包含双官能硅氧烷单元的足够长直链结构的聚硅氧烷。并且,采用该方法无法容易地实现具有双官能硅氧烷单元的硅原子与三官能硅氧烷单元的硅原子通过氧原子直接连接的结构聚硅氧烷。

[0004] 在此方法中,难以由所制备的有机聚硅氧烷中去除参与脱水和缩合反应的官能团,例如羟基或诸如烷氧基的水解官能团。然而,残留的官能团可以对所制备的有机聚硅氧烷的物理性质产生不利的影响。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] (专利文献1)美国专利No.4046795

发明内容

[0008] 技术问题

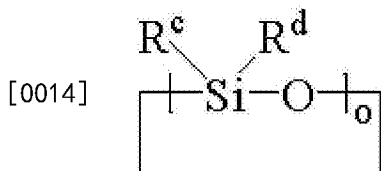
[0009] 本申请提供一种制备有机聚硅氧烷的方法。

[0010] 技术方案

[0011] 示例性的制备方法可以包括:使包含具有环状结构的硅氧烷化合物和具有笼形结构或部分笼形结构或含有三官能硅氧烷单元的有机聚硅氧烷的混合物反应。就此而言,所述混合物可以包含具有环状结构的硅氧烷化合物、具有笼形结构的有机聚硅氧烷、具有部分笼形结构的有机硅氧烷和含有三官能硅氧烷单元的有机聚硅氧烷中的全部,或者可以包含具有环状结构的硅氧烷化合物和上述其它组分中的至少一种或两种。根据一个示例性实施方案,所述混合物的反应可以为开环聚合反应。

[0012] 所述具有环状结构的硅氧烷化合物的实例可以包括由下面化学式1表示的化合物。并且,所述具有笼形结构或部分笼形结构或含有三官能硅氧烷单元的有机聚硅氧烷的实例可以包括由下面化学式2或化学式3的平均组成式表示的有机聚硅氧烷:

[0013] [化学式1]



[0015] [化学式2]

[0016] $[R^eSiO_{3/2}]$

[0017] [化学式3]

[0018] $[R^aR^b_2SiO_{1/2}]_p[R^eSiO_{3/2}]_q$

[0019] 在化学式1至3中, R^a 为含有至少2个碳原子的一价烃基, R^b 为含有1至4个碳原子的烷基, R^c 至 R^e 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基、含有1至20个碳原子的烯基或含有6至25个碳原子的芳基, o 为3至6的整数, p 为1至3的整数, q 为1至10的整数。

[0020] 在本说明书中, 由预定的平均组成式表示的有机聚硅氧烷包括: 有机聚硅氧烷由该预定的平均组成式表示的单一组分构成的情况; 以及有机聚硅氧烷由至少两种组分的混合物或反应产物的混合物构成, 并且反应产物中两种组分的平均组成由该预定的平均组成式表示的情况。

[0021] 当具有部分笼形结构和/或含有单元T的有机聚硅氧烷与具有环状结构的硅氧烷化合物反应时, 可以合成具有所需结构且物理性质如分子量也控制在所需范围内的有机聚硅氧烷。根据所述方法, 由于形成有机聚硅氧烷的单体组分不含有可缩合的官能团, 因此也可以通过将合成的有机聚硅氧烷中与硅原子连接的官能团(例如烷氧基或羟基)的比例减小至最低限度来制备具有优异物理性质的目标产物。

[0022] 在本说明书中, 术语“一价烃基”可以是指来自碳原子和氢原子构成的有机化合物或其衍生物的一价残基。所述一价烃基含有1或2个碳原子。根据另一个示例性实施方案, 该一价烃基可以为含有1至25个碳原子或2至25个碳原子的一价烃基。例如, 可用于本文中一价烃基可以包括烷基、烯基或芳基。

[0023] 除非在本说明书中另外特别限定, 术语“烷基”可以是指含有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的烷基。所述烷基可以具有直链、支链或环状结构, 并且任选地可以被一个或多个取代基取代。

[0024] 除非在本说明书中另外特别限定, 术语“烯基”可以是指含有2至20个碳原子、2至16个碳原子、2至12个碳原子、2至8个碳原子或2至4个碳原子的烯基。所述烯基可以具有直链、支链或环状结构, 并且任选地可以被一个或多个取代基取代。

[0025] 除非在本说明书中另外特别限定, 术语“芳基”可以是指来自含有苯环且具有2个或更多个苯环连接或耦合的结构的化合物或其衍生物的一价残基。即, 术语“芳基”的范围除了通常称作芳基的芳基外, 一般还可以包括芳烷基或芳基烷基。例如, 所述芳基可以为含有6至25个碳原子、6至21个碳原子、6至18个碳原子或6至13个碳原子的芳基。该芳基的实例可以包括: 苯基、二氯苯基、氯苯基、苯乙基、苯丙基、苄基、甲苯基、二甲苯基或萘基。例如, 本文中可以使用苯基。

[0026] 当将对于烷基的限定应用于含有至少2个碳原子的一价烃基时, 碳原子数目的下限可以为2。

[0027] 在化学式3中, 含有1至4个碳原子的烷基可以为直链、支链或环状烷基, 并且任选

地可以被一个或多个取代基取代。在化学式3的平均组成式中, R^b 可以为例如甲基。

[0028] 在本说明书中,任选地可以取代所述一价烃基、烷基、烯基或芳基的取代基的实例可以包括卤素、环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基、硫醇基或上述一价烃基(包括含有1个碳原子的烃基),但本申请并不局限于此。

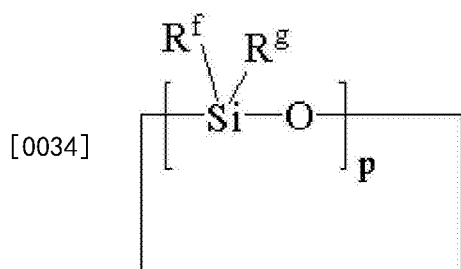
[0029] 在化学式1至3中,所述一价烃基和含有1至4个碳原子的烷基的具体种类,以及 o 、 p 和 q 的数值可以例如根据所要制备的有机聚硅氧烷的具体种类来进行确定。

[0030] 根据一个示例性实施方案,化学式1中的 R^c 和 R^d 中的至少一个可以为芳基。该芳基任选地可以被一个或多个取代基取代。根据一个示例性实施方案,化学式2或化学式3中的 R^e 可以为芳基。该芳基任选地可以被一个或多个取代基取代。 R^c 、 R^d 和 R^e 的芳基的实例可以例如包括苯基、甲苯基、二甲苯基或萘基。通常而言,可以使用苯基,但本申请并不局限于此。

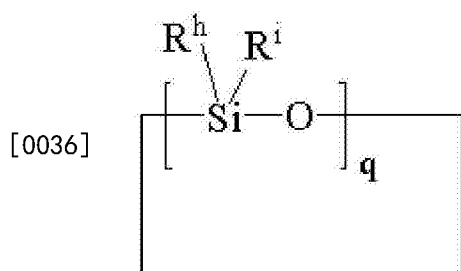
[0031] 基于100重量份的具有环状结构的硅氧烷化合物,所述混合物可以包含1至80重量份、1至70重量份、1至60重量份、1至50重量份、1至40重量份或1至30重量份含量的具有笼形和/或部分笼形结构或含有三官能硅氧烷单元的有机聚硅氧烷。上述有机聚硅氧烷含量仅为一个示例性实施方案,并且可以例如鉴于所需的有机聚硅氧烷结构而进行改变。除非在本说明书中另外特别限定,单位“重量份”是指各组分之间的重量比。

[0032] 根据一个示例性实施方案,可以使用由下面化学式4表示的化合物和由下面化学式5表示的化合物作为所述化学式1的化合物,即具有环状结构的硅氧烷化合物。通过使用这种化合物,可以有效制备具有所需结构的有机聚硅氧烷。

[0033] [化学式4]



[0035] [化学式5]



[0037] 在化学式4和化学式5中, R^f 和 R^g 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基, R^h 和 R^i 各自独立地为含有6至25个碳原子的芳基, p 为3至10的整数, q 为3至10的整数。

[0038] 对于上述化学式4和化学式5的化合物的使用比例没有特别限制,并且可以鉴于有机聚硅氧烷的反应性或所需结构来进行选择。

[0039] 根据一个示例性实施方案,所述混合物还可以包含作为反应产物的由下面化学式6表示的化合物。

[0040] [化学式6]

[0041] $(R^aR^b_2Si)_2O$

[0042] 在化学式6中, R^a 为含有至少2个碳原子的一价烃基, R^b 为含有1至4个碳原子的烷基。

[0043] 在化学式6中, 所述一价烃基和含有1至4个碳原子的烷基的具体实例如化学式1至3中所列, 且 R^a 和/或 R^b 的具体种类可以例如根据所需的有机聚硅氧烷结构来进行确定。

[0044] 基于100重量份的具有环状结构的硅氧烷化合物, 所述混合物中可以包含1至70重量份、1至60重量份、1至50重量份、1至40重量份、1至30重量份或1至20重量份含量的化学式6的化合物。上述化学式6的化合物含量仅为一个示例性实施方案, 并且可以例如鉴于所需的有机聚硅氧烷结构而进行改变。

[0045] 根据一个示例性实施方案, 所述混合物的反应可以在催化剂的存在下进行。

[0046] 例如, 可以使用碱催化剂作为所述催化剂。所述碱催化剂的适合的实例可以包括金属氧化物如KOH、NaOH或CsOH, 包含碱金属化合物和硅氧烷的金属硅烷醇化物(metal silanolate), 或季铵化合物如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵, 但本申请并不局限于此。

[0047] 所述催化剂的使用量可以鉴于所需的反应性来合适地进行选择。根据一个示例性实施方案, 基于100重量份的混合物, 所述催化剂的使用量可以为0.01至30重量份、0.01至25重量份、0.01至20重量份、0.01至15重量份、0.01至10重量份或0.03至5重量份, 但本申请并不局限于此。

[0048] 根据一个示例性实施方案, 所述混合物的反应可以采用无溶剂反应(neat reaction)来进行, 必要时也可以在合适溶剂的存在下进行。可以将所述混合物和催化剂适当混合并用作溶剂。并且, 可以使用任何种类的溶剂, 只要该溶剂不影响反应性即可。可用于本文中的溶剂的实例可以包括: 脂族烃类溶剂, 例如正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、2, 2, 4-三甲基戊烷、环己烷或甲基环己烷; 芳族溶剂, 例如苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、乙基苯或甲基乙基苯; 酮类溶剂, 例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、环己酮、甲基环己酮或乙酰丙酮; 醚类溶剂, 例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、乙醚、正丙醚、异丙醚、二甘醇二甲醚、二氧芑(dioxin)、二甲基二氧芑(dimethyl dioxin)、乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚或丙二醇二甲醚; 酯类溶剂, 例如碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯或乙二醇二乙酸酯; 或者酰胺类溶剂, 例如N-甲基吡咯烷酮、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或N,N-二乙基乙酰胺, 但本申请并不局限于此。

[0049] 根据一个示例性实施方案, 所述混合物的反应任选地可以例如通过向混合物中加入催化剂并使催化剂与该混合物反应来进行。反应温度可以例如调节在0℃至150℃或30℃至130℃的温度内。并且, 反应时间可以例如调节在1至72小时内, 但本申请并不局限于此。

[0050] 根据一个示例性实施方案, 所述方法可以为制备交联有机聚硅氧烷的方法。在本说明书中, 术语“交联有机聚硅氧烷”可以是指通常可由 $(RSiO_{3/2})$ 表示的三官能硅氧烷单元(下文中, 称作“单元T”), 或者可以是指主要包含通常可由 (SiO_2) 表示的四官能硅氧烷单元(下文中, 称作“单元Q”)的有机聚硅氧烷。

[0051] 根据一个示例性实施方案, 所述交联有机聚硅氧烷可以具有下面化学式7的平均

组成式。

[0052] [化学式7]

[0053] $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_a(R^3R^4SiO_{2/2})_b(R^5SiO_{3/2})_c(SiO_2)_d$

[0054] 在化学式7中, R^1 为含有至少2个碳原子的一价烷基, R^2 为含有1至4个碳原子的烷基, R^3 和 R^4 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基、含有2至20个碳原子的烯基或含有6至25个碳原子的芳基, R^5 为含有1至20个碳原子的烷基或含有6至25个碳原子的芳基, 条件是 R^1 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为烯基; a 为正数, b 为0或正数, c 为正数, d 为0或正数, 条件是 b/a 等于或大于5, b/c 等于或大于5。

[0055] 在化学式7的平均组成式中, a 至 d 各自独立地表示各硅氧烷单元的摩尔比。此处, 当 $(a+b+c)$ 的总和设为1时, a 可以在0.01至0.20的范围内, b 可以在0至1.8或0至0.98的范围内, c 可以在0.01至0.30的范围内, d 可以在0至0.15的范围内。

[0056] 所述具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷可以包含: 通常可由 $(R_3SiO_{1/2})$ 表示的单官能硅氧烷单元(下文中, 称作“单元M”)、通常可由 $(R_2SiO_{2/2})$ 表示的双官能硅氧烷单元(下文中, 称作“单元D”)、单元T和/或单元Q。

[0057] 根据一个示例性实施方案, 所述有机聚硅氧烷的结构中可以含有源自单元D的足够长的直链结构, 以及源自单元T或单元Q(优选单元T)的结构(下文中, 称作“交联或支链结构”)。在示例性的有机聚硅氧烷中, 化学式7的平均组成式中的 b/c 可以等于或大于5、7、8或10。并且, 化学式7的平均组成式中的 b/a 可以等于或大于5、8或10。就此而言, 对于 b/c 的上限没有特别限制, 但可以例如为70、60、50、40、30或25。对于 b/a 的上限也没有特别限制, 但可以例如为110、100、90、80、70、60、50或40。在化学式7中, $b/(a+b+c+d)$ 可以例如等于或大于0.5、0.6或0.7。对于 $b/(a+b+c+d)$ 的上限没有特别限制, 但可以例如为小于1或者等于或小于0.98。在化学式7中, $b/(b+c)$ 可以例如等于或大于0.5、0.6或0.7。对于 $b/(b+c)$ 的上限没有特别限制, 但可以例如为小于1或者等于或小于0.98。当有机聚硅氧烷具有上述结构时, 该有机聚硅氧烷可以根据应用而显示出合适的物理性质。

[0058] 在化学式7中, R^1 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为烯基。根据一个示例性实施方案, 所述烯基存在的含量可以为, 使得化学式7的有机聚硅氧烷中包含的烯基(Ak)相对于全部硅原子(Si)的摩尔比(Ak/Si)可以在0.02至0.2或0.02至0.15的范围内。当摩尔比(Ak/Si)调节至0.02以上时, 例如, 可以在加成固化反应过程中适当保持与其它组分的反应性, 并可以防止未反应组分由固化产物的表面渗出。并且, 当摩尔比(Ak/Si)调节至0.2以下时, 使用该组分制得的固化产物的抗裂性可以保持在优异的水平上。

[0059] 根据一个示例性实施方案, 所述具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷可以含有至少一个与硅原子连接的芳基。在示例性的有机聚硅氧烷中, 该有机聚硅氧烷中包含的与硅原子连接的芳基(Ar)相对于全部硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)可以等于或大于0.3、0.5或0.7。该摩尔比(Ar/Si)的上限可以为例如1.5或1.3。

[0060] 在所述具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷中, 与硅原子连接的芳基中的至少一个可以是与单元D的硅原子连接。即, 示例性的有机聚硅氧烷可以含有至少一个与单元D的硅原子连接的芳基。在这种情况下, 有机聚硅氧烷中包含的与单元D的硅原子连接的芳基(Ar-D)相对于全部硅原子的摩尔比(Ar-D/Si)可以等于或大于0.2、0.4或0.6。根据该示例性实施方案, 对于摩尔比(Ar-D/Si)的上限没有特别限制, 并且可以为例如1.8或1.5。

[0061] 在所述具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷中,与硅原子连接的芳基中的至少一个可以是与单元T的硅原子连接。

[0062] 在所述具有化学式7的平均组成式的有机聚硅氧烷中,所有与硅原子连接的芳基都可以是与单元D和/或单元T的硅原子连接,并且还满足上述摩尔比(Ar/Si和/或Ar-D/Si)。

[0063] 根据一个示例性实施方案,所述化学式7的有机聚硅氧烷可以具有下面化学式8的平均组成式。

[0064] [化学式8]

[0065] $(R^1R^2SiO_{1/2})_a(R^6R^7SiO_{2/2})_l(R^8R^9SiO_{2/2})_m(R^5SiO_{3/2})_c$

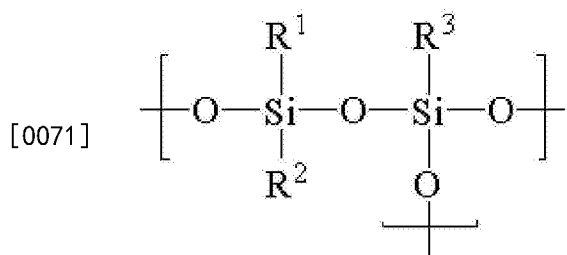
[0066] 在化学式8中, R^1 、 R^2 和 R^5 如化学式7中所定义, R^6 为含有6至25个碳原子的芳基, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基、含有2至20个碳原子的烯基或含有6至25个碳原子的芳基,条件是 R^1 、 R^7 、 R^8 和 R^9 中的至少一个为烯基;当 $(a+l+m+c)$ 的总和设为1时, a 可以在0.01至0.10的范围内, l 可以在0至0.90的范围内, m 可以在0至0.90的范围内, c 可以在0.01至0.30的范围内,条件是 $(1+m)/a$ 等于或大于5, $(1+m)/c$ 等于或大于5。

[0067] 在化学式8的平均组成式中, a 、 l 、 m 和 c 各自独立地表示各硅氧烷单元的摩尔比。此处,当 $(a+l+m+c)$ 的总和设为1时, a 在0.01至0.10的范围内, l 在0至0.90的范围内, m 在0至0.90的范围内, c 在0.01至0.30的范围内。并且,当 l 和 m 的总和设为化学式7的平均组成式中的 b 时, a 、 l 、 m 和 c 可以调节至满足如化学式7中所列的上述摩尔比。例如,化学式8中的 $(1+m)/c$ 可以等于或大于5、7、8或10。在该平均组成式中, $(1+m)/a$ 也可以等于或大于5、8或10。就此而言,对于 $(1+m)/c$ 的上限没有特别限制,但可以为例如70、60、50、40、30或25。对于 $(1+m)/a$ 的上限也没有特别限制,但可以为例如110、100、90、80、70、60、50或40。在化学式7中, $(1+m)/(a+l+m+c)$ 可以例如等于或大于0.5、0.6或0.7。对于 $(1+m)/(a+l+m+c)$ 的上限没有特别限制,但可以为小于1或者等于或小于0.98。在化学式9中, $(1+m)/(1+m+c)$ 可以例如等于或大于0.5、0.6或0.7。对于 $(1+m)/(1+m+c)$ 的上限没有特别限制,但可以为小于1或者等于或小于0.98。当有机聚硅氧烷具有上述结构时,该有机聚硅氧烷可以根据应用而显示出合适的物理性质。

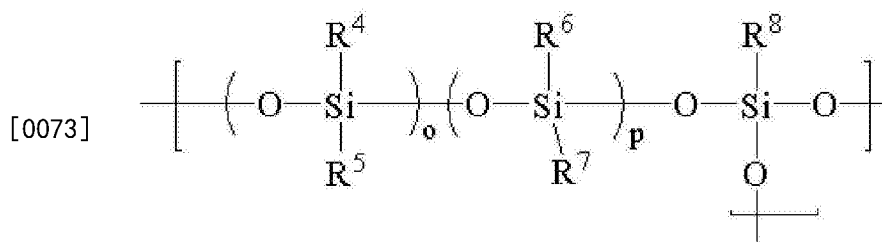
[0068] 并且,在化学式8的平均组成式中, l 和 m 不可以都为零(0)。当 l 和 m 不都为零(0)时, l/m 可以在0.4至2.0、0.4至1.5或0.5至1的范围内。

[0069] 根据一个示例性实施方案,所述具有化学式7或化学式8的平均组成式的有机聚硅氧烷可以包含由下面化学式9或化学式10表示的单元。

[0070] [化学式9]



[0072] [化学式10]



[0074] 在化学式9和化学式10中, R^1 至 R^8 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基、含有2至20个碳原子的烯基或含有6至25个碳原子的芳基, o 在0至300的范围内, p 在0至300的范围内。

[0075] 在化学式9和化学式10中, R^6 至 R^8 可以为例如芳基。

[0076] 示例性的有机聚硅氧烷可以包含至少一个化学式9或化学式10的单元。化学式9或化学式10的单元是指在形成有机聚硅氧烷的硅氧烷单元中, 单元D的硅原子与单元T的硅原子通过氧原子直接连接的单元。根据一个示例性实施方案, 当所述有机聚硅氧烷为两种或更多种组分的混合物, 并且也由如上所述化学式7或化学式8的平均组成式表示时, 该有机聚硅氧烷可以包含至少一种含有化学式9或化学式10的单元的单组分。

[0077] 根据一个示例性实施方案, 在所述具有化学式7或化学式8的平均组成式的有机聚硅氧烷中, 如在 ^1H NMR波谱中所观察到的, 源自与硅原子连接的烷氧基的峰面积(OR)相对于源自与硅原子连接的烯基的峰面积(A_k)的面积比(OR/ A_k)可以等于或小于0.05、0.03、0.01或0.005, 或者可以为0。在此面积比之内, 有机聚硅氧烷可以具有适当的粘度特性, 同时显示出其它优异的物理性质。就此而言, 采用在下面的实施例中所描述的方法, 对通过 ^1H NMR分析测得的波谱进行具体计算。

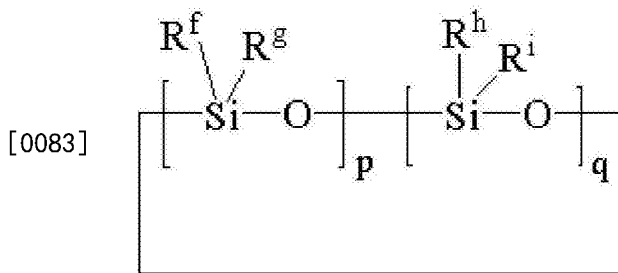
[0078] 根据一个示例性实施方案, 如通过KOH滴定而计算出的, 所述具有化学式7或化学式8的平均组成式的有机聚硅氧烷还可以具有0.05mg KOH/g以下、0.03mg KOH/g以下、0.01mg KOH/g以下或0mg KOH/g的酸值。在此酸值范围内, 有机聚硅氧烷可以具有适当的粘度特性, 同时显示出其它优异的物理性质。就此而言, 采用在下面的实施例中所描述的方法, 对通过KOH滴定测得的酸值也进行具体计算。

[0079] 根据一个示例性实施方案, 所述具有化学式7或化学式8的平均组成式的有机聚硅氧烷在25℃下的粘度可以为2,000cP以上、3,000cP以上、4,000cP以上、5,000cP以上、7,000cP以上、9,000cP以上或9,500cP以上。在此粘度范围内, 可以合适地保持有机聚硅氧烷的加工性能和硬度特性。同时, 对于该粘度的上限没有特别限制, 但可以例如等于或小于100,000cP、90,000cP、80,000cP、70,000cP或65,000cP。

[0080] 根据一个示例性实施方案, 所述具有化学式7或化学式8的平均组成式的有机聚硅氧烷的重均分子量(M_w)可以为1,500以上、2,000以上、3,000以上、4,000以上或5,000以上。在本说明书中, 术语“重均分子量”是指通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的相对于聚苯乙烯标准品的转换值。除非在本说明书中另外特别限定, 术语“分子量”也可以是指重均分子量。在此分子量范围内, 可以合适地保持有机聚硅氧烷的可成形性、硬度和强度特性。同时, 对于该分子量的上限没有特别限制, 但可以例如等于或小于14,000、12,000或10,000。

[0081] 根据一个示例性实施方案, 通过所述混合物的反应形成的反应产物可以包含由下面化学式11表示的化合物。

[0082] [化学式11]



[0084] 在化学式11中, R^f 和 R^g 各自独立地为含有1至20个碳原子的烷基, R^h 和 R^i 各自独立地为含有6至25个碳原子的芳基, p 为0至10或3至10的整数, q 为0至10或3至10的整数。

[0085] 化学式11的化合物是所述反应产物中包含的一种低分子量组分。在本说明书中, 术语“低分子量组分”可以是指反应产物中包含的分子量为800以下的组分。

[0086] 所述方法还可以包括: 在反应之后, 将低分子量组分, 例如包含化学式12的化合物的低分子量组分的含量调节至30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、8重量%以下或6重量%以下。通过去除这种低分子量组分, 可以制得所需的具有优异物理性质的产品。对于去除所述低分子量组分的方法没有特别限制。例如, 可以采用相关领域中已知的常规纯化方法来进行低分子量组分的去除。

[0087] 本申请的另一方面提供一种制备半导体装置的方法。示例性的制备半导体装置的方法可以包括: 用组合物封装半导体元件, 所述组合物包含采用上述方法制备的有机聚硅氧烷。

[0088] 所述组合物可以仅包含所述有机聚硅氧烷, 或者必要时, 还可以包含另一种能够固化该有机聚硅氧烷的组分, 例如羟化催化剂(如铂类催化剂), 或可用作交联剂的含有至少一个与硅原子连接的氢原子的硅氧烷化合物。

[0089] 并且, 所述组合物还可以包含增粘剂, 作为能够用于改善对金属或有机树脂的粘合性的组分。可用于本文中的增粘剂可以包括: 硅烷化合物, 该硅烷化合物含有选自烯基(即乙烯基)、(甲基)丙烯酰氧基、次甲基硅(hydrosilyl group)(SiH)、环氧基、烷氧基、烷氧甲硅烷基(alkoxysilyl group)、羰基和苯基中的一种以上, 例如两种以上的官能团; 或有机硅化合物, 例如含有2至30个硅原子(如4至20个硅原子)的环状或直链的硅氧烷, 但本申请并不局限于此。

[0090] 必要时, 所述组合物还可以包含至少一种或两种添加剂, 例如: 反应抑制剂, 如2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-苯基-3-1-丁炔-2-醇、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷或乙炔基环己烷; 无机填料, 如二氧化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛; 含有环氧基和/或烷氧甲硅烷基的碳官能性硅烷及其部分水解/缩合产物或硅氧烷化合物; 触变剂, 如可以与聚醚一起使用的热解法二氧化硅; 抗静电传导剂, 如金属粉末(例如银、铜或铝)或各种碳材料; 颜色调节剂, 如颜料或染料; 或者荧光材料。

[0091] 由所述组合物封装的半导体元件的实例可以包括: 二极管、晶体管、晶闸管、光耦合器、电荷耦合装置(CCD)、固相摄像装置、整体集成电路(IC)、混成IC、大规模集成电路(LSI)、超大规模集成电路(VLSI)和发光二极管(LED)。

[0092] 根据一个示例性实施方案, 所述半导体元件可以为LED。在这种情况下, 所述制备半导体装置的方法可以为制备LED的方法, 该方法包括用所述组合物封装发光元件。

[0093] 例如,可用于本文中的LED可以包括通过在衬底上堆叠半导体材料而形成的LED。所述半导体材料的实例可以包括GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN或SiC,但本申请并不局限于此。并且,所述衬底的实例可以包括单晶材料,例如蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO或GaN。

[0094] 在LED的制造中,必要时也可以在所述衬底与半导体材料之间形成缓冲层。可以将GaN或AlN用作所述缓冲层。对于在衬底上叠置半导体材料的方法没有特别限制。例如,可以采用诸如金属有机化学气相沉积法(MOCVD)、氢化物气相外延法(HDVPE)或全等熔体生长法(congruent melt growth)的方法来叠置半导体材料。并且,所述LED的结构可以为例如单质结(monojunction)、异质结或双异质结,比如MIS结、PN结或PIN结。此外,该LED可以以单或多量子阱结构来形成。

[0095] 根据一个示范性实施方案,所述LED的发射波长可以在例如250nm至550nm、300nm至500nm或330nm至470nm的范围内。所述发射波长可以是指主发射峰波长。当LED的发射波长设定在此波长范围内时,可以获得使用寿命更长的具有高能效和优异色再现性的白色发光二极管。

[0096] 对于使用所述组合物封装半导体元件或发光元件的方法没有特别限制。

[0097] 根据一个示范性实施方案,使用所述组合物封装半导体元件或发光元件的方法可以例如包括:将组合物预先注入模型铸件中,将固定有元件的引线框架(lead frame)浸在该组合物中并可选择地固化该组合物的方法;或将组合物注入嵌有元件的铸件中并可选择地固化该组合物的方法。注入组合物的方法可以包括使用分配器的注射法、传递模制法或注射模制法。

[0098] 作为其它封装方法,也可以采用通过诸如滴落、镂空版印刷(stencil printing)或丝网印刷(screen printing)方法或掩模将组合物涂布在元件上,并可选择地固化该组合物的方法;或使用分配器将组合物注入下部设置有元件的杯中并可选择地固化该组合物的方法。

[0099] 当需要在封装过程中固化所述组合物时,对于固化的方法没有特别限制。例如,可以将该组合物在60℃至200℃的恒定温度下固化10分钟至5小时,或者可以通过在适当温度下进行两个以上操作适当的一段时间来进行一系列的固化过程。

[0100] 对于封装材料的形状没有特别限制。例如,可以使该封装材料形成壳形镜片、平板或薄膜的形式。

[0101] 所述封装可以如下进行。元件可以仅由所述组合物来封装,或者可以可选择地由另一种封装材料与该组合物一起封装。当这两种封装材料一起使用时,元件的封装可以通过用所述组合物封装元件并用另一种封装材料封装该组合物,或者通过用另一种封装材料封装元件并用可固化组合物封装该封装材料来进行。另一种封装材料可以包括环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸类树脂、尿素树脂、酰亚胺树脂或玻璃,但本申请并不局限于此。

[0102] 除了这种封装方法以外,可以实施现有技术中已知的另一种封装方法来进一步改善半导体装置或LED的性能。例如,改善性能的方法可以包括:在LED的后表面中安装反光层或聚光层的方法,在LED的底面上形成互补色着色单元(complementary color-tinting unit)的方法,在LED上安装用于吸收波长短于主发射峰的光的层的方法,封装LED并用硬质材料进一步模制该LED的方法,将LED插入并固定在通孔中的方法,或者采用例如倒装芯片

连接法的方法使LED与引线部件接触并从衬底方向上提取光的方法。

[0103] 例如,所述LED可以有效地应用于液晶显示装置(LCD)的背光源,照明设备,各种传感器、打印机或复印机用光源,车内仪表板、交通灯、信号灯用光源,显示装置或平面发光体、显示器、装饰品或各种灯具用光源。

[0104] 有益效果

[0105] 根据一种示例性方法,可以有效地制备在分子结构中同时具有源自三官能硅氧烷单元的直链或交联结构和源自双官能硅氧烷单元的直链结构,而且还具有足够长的直链结构的有机聚硅氧烷。根据该示例性方法,还可以合成所述有机聚硅氧烷,使其能够具有足够高的分子量,并可以通过将合成的有机聚硅氧烷中诸如烷氧基或羟基的官能团的比例减小至最低限度而有效地制备显示出优异物理性质的目标产物。

具体实施方式

[0106] 下文中,将参照实施例和比较例来详细地描述本申请。然而应当理解,下面的实施例并非用来限制本申请的范围。

[0107] 下文中,符号“Vi”表示乙烯基,符号“Ph”表示苯基,而符号“Me”表示甲基。

[0108] 并且,按照如下对物理性质进行测量。

[0109] 1. 有机聚硅氧烷的¹H-NMR测量

[0110] 在下面的条件下,对有机聚硅氧烷进行¹H-NMR分析。

[0111] <¹H-NMR分析规格>

[0112] 测量仪器:Varian Unity Inova500MHz NMR

[0113] 所用溶剂:丙酮-d₆

[0114] 测量条件:

[0115] 脉冲序列:s2pu1

[0116] 扫描宽度:8012.8Hz

[0117] 采集时间:2.045秒

[0118] 延迟时间:2秒

[0119] 脉冲宽度:45度脉冲(8.10微秒)

[0120] 扫描次数:16

[0121] 2. 有机聚硅氧烷的酸值测量

[0122] 将500mL甲苯、495mL异丙醇(IPA)和5mL水(即蒸馏水)共混,制备测量用溶剂。并且,制备0.1N的KOH溶液(包含IPA作为溶剂)作为碱溶剂(即碱溶液),并制备 α -萘酚苯甲醇(α -naphtholbenzein)(pH=0.8-8.2下为黄色,pH=10.0下为蓝绿色)作为指示剂。其后,取约1至2g试剂并溶解在6g测量用溶剂中。然后,向所得的混合物中加入指示剂,并用碱溶剂滴定。由滴定完成时所使用碱溶剂的量来计算酸值(单位:mg KOH/g)。

[0123] 实施例1

[0124] 将60.00g八甲基环四硅氧烷、106.96g八苯基环四硅氧烷、17.44g八苯基多面体低聚倍半硅氧烷(八苯基-POSS)和12.56g二乙烯基四甲基二硅氧烷混合,并将0.63mL四甲基氢氧化铵(TMAH)作为催化剂与所得混合物进行混合。其后,使该包含催化剂的混合物在115℃的温度下反应约20小时,制得透明油形式的聚硅氧烷,该聚硅氧烷由下面的化学式A表

示。该聚硅氧烷在25℃下的粘度为21,000cP,分子量为约6,400。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.006mg KOH/g。

[0125] [化学式A]

[0126] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{22}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{PhSiO}_{3/2}]_5$

[0127] 实施例2

[0128] 除了二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量为6.28g以外,以与实施例1中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式B表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为58,600cP,分子量为约9,700。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.009mg KOH/g。

[0129] [化学式B]

[0130] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{40}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{27}[\text{PhSiO}_{3/2}]_9$

[0131] 实施例3

[0132] 除了八苯基-POSS和二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量分别为34.88g和15.72g以外,以与实施例1中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式C表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为33,200cP,分子量为约4,600。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.008mg KOH/g。

[0133] [化学式C]

[0134] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{19}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{12}[\text{PhSiO}_{3/2}]_6$

[0135] 实施例4

[0136] 除了八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷和二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量分别为55.00g、120.34g和18.85g以外,以与实施例1中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式D表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为24,400cP,分子量为约4,200。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.008mg KOH/g。

[0137] [化学式D]

[0138] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{14}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{11}[\text{PhSiO}_{3/2}]_3$

[0139] 实施例5

[0140] 除了二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量为12.56g以外,以与实施例4中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式E表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为47,000cP,分子量为约5,500。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.007mg KOH/g。

[0141] [化学式E]

[0142] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{21}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{17}[\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0143] 实施例6

[0144] 除了共混183.71g四甲基四苯基环四硅氧烷而不使用八甲基环四硅氧烷和八苯基环四硅氧烷,以及二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量为12.10g以外,以与实施例1中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式F表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为19,800cP,分子量为约4,800。并且,在使用¹H-NMR分析测

得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.008mg KOH/g。

[0145] [化学式F]

[0146] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{MePhSiO}_{2/2}]_{32}[\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0147] 实施例7

[0148] 将30.0g八甲基环四硅氧烷、53.5g八苯基环四硅氧烷、8.7g八苯基-POSS和6.3g二乙烯基四甲基二硅氧烷混合,并将0.3mL四甲基氢氧化铵作为催化剂与所得混合物进行混合。其后,使该包含催化剂的混合物在115℃的温度下反应约20小时。反应结束后,由反应产物中去除低分子量物质,制得透明油形式的聚硅氧烷,该聚硅氧烷由下面的化学式G表示。该聚硅氧烷在25℃下的粘度为21,000cP,分子量为约6,100。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.01mg KOH/g。

[0149] [化学式G]

[0150] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{23}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0151] 实施例8

[0152] 除了八苯基-POSS共混的含量为4.4g以外,以与实施例7中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式H表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为10,200cP,分子量为约5,600。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.009mg KOH/g。

[0153] [化学式H]

[0154] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{24}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{16}[\text{PhSiO}_{3/2}]_2$

[0155] 实施例9

[0156] 除了二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量为9.4g以外,以与实施例7中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式I表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为12,200cP,分子量为约4,700。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.008mg KOH/g。

[0157] [化学式I]

[0158] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{17}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{11}[\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0159] 实施例10

[0160] 除了八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷和二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量分别为27.5g、60.2g和7.9g以外,以与实施例7中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式J表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为33,200cP,分子量为约4,600。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.007mg KOH/g。

[0161] [化学式J]

[0162] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{18}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{PhSiO}_{3/2}]_2$

[0163] 实施例11

[0164] 除了使用12.5g由化学式 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}][\text{PhSiO}_{3/2}]_{3.5}$ 表示且分子量为1,520的聚硅氧烷替代八苯基-POSS,以及二乙烯基四甲基二硅氧烷共混的含量为6.1g以外,以与实施例7中所述的相同方式合成聚硅氧烷。该聚硅氧烷由下面的化学式K表示,且以透明油的形式制得。此处,该聚硅氧烷在25℃下的粘度为15,500cP,分子量为约5,300。并且,在使用¹H-

NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.012mg KOH/g。

[0165] [化学式K]

[0166] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{13}[\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0167] 实施例12

[0168] 将75.00g八甲基环四硅氧烷、468g八苯基环四硅氧烷和17.44g具有平均组成单元 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{PhSiO}_{3/2})$ 的有机聚硅氧烷混合,并将2mL四甲基氢氧化铵(TMAH)作为催化剂与所得混合物进行共混。其后,使该包含催化剂的混合物在115℃的温度下反应约20小时,制得透明油形式的聚硅氧烷,该聚硅氧烷由下面的化学式L表示。该聚硅氧烷在25℃下的粘度为20,200cP,分子量为约1,800。并且,在使用¹H-NMR分析测得的波谱中没有观察到源自烷氧基的峰,且测得酸值为约0.006mg KOH/g。

[0169] [化学式F]

[0170] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_3[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_7[\text{PhSiO}_{3/2}]_2$

[0171] 比较例1

[0172] 将在130g甲苯中溶解97.2g二甲氧基二甲基硅烷、131.8g二甲氧基二苯基硅烷、12.6g二乙基四甲基二硅氧烷和26.6g苯基三甲氧基硅烷而制得的溶液与106.0g水和8.6mL硝酸进一步共混。其后,使所得混合物在100℃的温度下反应约7小时。反应结束时,将反应溶液在室温下冷却,并用水洗涤直至该反应溶液变为中性。接下来,将0.2g KOH加入该反应溶液中,然后进行脱水和缩合反应。在反应之后,用乙酸(AcOH)中和该反应溶液,并用水洗涤直至该反应溶液变为中性。然后,通过真空蒸馏去除溶剂,制得聚硅氧烷。制得的聚硅氧烷以不具透明性的油的形式制备,并且包含大量具有环状结构的低分子量物质。在这种情况下,该聚硅氧烷由于与所述低分子量物质的分子量接近而不易从这些低分子量物质中分离出来。如在¹H-NMR波谱中所观察到的,由于源自乙烯基的峰面积(Vi)相对于源自甲氧基的峰面积(OMe)的面积比(OMe/Vi)为约0.1,因此也证实了该结构中存在大量的甲氧基。并且,测得酸值为约0.063。发现该反应溶液在25℃下的粘度非常低,为1,300cP。

[0173] 比较例2

[0174] 除了使用26.8g苯基三甲氧基硅烷替代八苯基-POSS以外,以与实施例1中所述的相同方式合成聚硅氧烷。所合成的聚硅氧烷包含大量具有环状结构的低分子量物质。然而,该聚硅氧烷由于与所述低分子量物质的分子量接近而不易从这些低分子量物质中分离出来。如在¹H-NMR波谱中所观察到的,由于源自乙烯基的峰面积(Vi)相对于源自甲氧基的峰面积(OMe)的面积比(OMe/Vi)为约0.8,因此也证实了该结构中存在大量的甲氧基。并且,测得酸值为约0.347。发现该反应溶液在25℃下的粘度非常低,为3,100cP。