



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204862 B

(45)授权公告日 2018.04.27

(21)申请号 201380014205.9

(22)申请日 2013.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104204862 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据

61/613,118 2012.03.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/031259 2013.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/142243 EN 2013.09.26

(73)专利权人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 大卫·J·德沙泽尔 S·斯维尔

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

G02B 1/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 104159726 A, 2014.11.19,

CN 104254575 A, 2014.12.31,

CN 104204119 A, 2014.12.10,

US 2012065343 A1, 2012.03.15,

WO 2011084250 A2, 2011.07.14,

CN 1961026 A, 2007.05.09,

CN 1319191 A, 2001.10.24,

审查员 胡欢

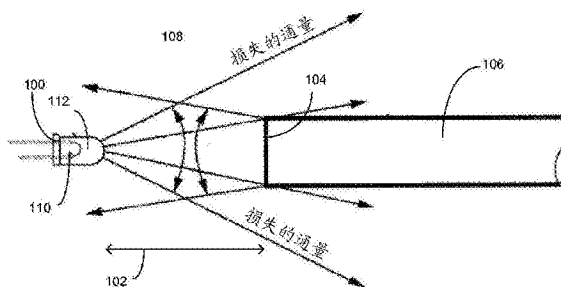
权利要求书4页 说明书31页 附图14页

(54)发明名称

光导及相关光组件

(57)摘要

本发明涉及一种光导,所述光导具有大于90%的透射率、大于1.4的折射率以及小于10的雾度百分比。所述光导还包含具有至少20,000g/mol的重均分子量的有机硅氧烷嵌段共聚物。所述有机硅氧烷嵌段共聚物包含以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$ 。 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基并且 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。此外,至少30%的所述非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域。



1. 一种光组件,包括:

光源;以及

光导,所述光导包含有机硅氧烷嵌段共聚物,并具有被构造成接收来自所述光源的光的第一表面以及被构造成发射沿着所述光导的长度传输的光的第二表面;

其中:

所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量并包含:

以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及

0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;

其中每个 R^1 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,并且每个 R^2 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基,

其中至少30%的所述非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域,并且

其中每个线性嵌段交联到至少一个非线性嵌段。

2. 根据权利要求1所述的光组件,其中所述第一表面形成被构造成至少部分地容纳所述光源的凹口。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述光源与所述第一表面物理接触。

4. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述光导被形成为不规则的三维形状。

5. 根据权利要求4所述的光组件,其中所述不规则的三维形状包括弯曲。

6. 根据权利要求4所述的光组件,其中所述不规则的三维形状包括棱柱。

7. 根据权利要求4所述的光组件,其中所述不规则的三维形状包括楔形。

8. 根据权利要求4所述的光组件,其中所述不规则的三维形状包括靠近所述第一表面的第一横截面,以及靠近所述第二表面的第二横截面,所述第一横截面不同于所述第一横截面。

9. 根据权利要求8所述的光组件,其中所述第一横截面和所述第二横截面中的至少一个为圆形和矩形中的至少一个。

10. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述光导包括多个第一表面,所述多个第一表面被构造成接收光。

11. 根据权利要求10所述的光组件,还包括多个光源。

12. 根据权利要求11所述的光组件,其中所述多个光源的每一个与所述第一表面之一相关。

13. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,还包括多个光源,所述多个光源被构造成发射至少部分地由所述第一表面接收的光。

14. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,还包括多个第二表面,所述多个第二表面被构造成发射传输所述光导的长度的光。

15. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述第二表面为漫射出口。

16. 根据权利要求15所述的光组件,其中所述漫射出口通过蚀刻工艺形成。

17. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述光导具有热稳定性,使得其在空气氛围中暴露于250℃超过700分钟后具有小于5重量%的总重量损失。

18. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述光导具有针对表面反射校正的大于95%的透射率、大于1.4的折射率以及小于10的雾度百分比。

19. 根据权利要求1和2中任一项所述的光组件,其中所述光源包括光发射器和保护构件。

20. 根据权利要求19所述的光组件,其中所述保护构件由所述嵌段共聚物构成。

21. 一种光导,包含:

形成为不规则的三维形状的有机硅氧烷嵌段共聚物,所述三维形状具有被构造成接收光的第一表面以及被构造成发射传输所述光导的长度的光的第二表面,所述嵌段共聚物具有热稳定性,使得其具有在空气氛围中暴露于250℃超过700分钟后小于5重量%的总重量损失、针对表面反射校正的大于95%的透射率、大于1.4的折射率以及小于10的雾度百分比;

其中:

所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量并包含:

以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及

0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[=SiOH]$;

其中每个 R^1 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,并且每个 R^2 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基,

其中至少30%的所述非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域,并且其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

22. 根据权利要求21所述的光导,其中所述不规则的三维形状包括弯曲。

23. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,其中所述不规则的三维形状包括棱柱。

24. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,其中所述不规则的三维形状包括楔形。

25. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,其中所述不规则的三维形状包括靠近所述第一表面的第一横截面,以及靠近所述第二表面的第二横截面,所述第一横截面不同于所述第二横截面。

26. 根据权利要求25所述的光导,其中所述第一横截面和所述第二横截面的至少一个为圆形横截面和矩形横截面的至少一个。

27. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,其中所述光导包括多个第一表面,所述多个第一表面被构造成接收光。

28. 根据权利要求27所述的光导,还包括多个光源。

29. 根据权利要求28所述的光导,其中所述多个光源的每一个与所述第一表面之一相关。

30. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,还包括多个光源,所述多个光源被构造

成发射至少部分地由所述第一表面接收的光。

31. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,还包括多个第二表面,所述多个第二表面被构造成发射传输所述光导的长度的光。

32. 根据权利要求21和22中任一项所述的光导,其中所述第二表面为漫射出口。

33. 根据权利要求32所述的光导,其中所述漫射出口通过蚀刻工艺形成。

34. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及三甲硅烷氧基单元的梯度。

35. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元、三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

36. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

37. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

38. 根据权利要求34所述的光导,其中所述二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

39. 根据权利要求34所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包含至少30重量%的二甲硅烷氧基单元。

40. 根据权利要求34所述的光导,其中 R^2 为苯基。

41. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有大于1.0MPa的拉伸强度以及大于20%的断裂伸长百分比,它们各自根据ASTM D412独立地测定。

42. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有25℃至200℃的溶体流动温度。

43. 根据权利要求21所述的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有:

在25℃下0.01MPa至500MPa的储能模量(G')以及在25℃下0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'');

在120℃下10Pa至500,000Pa的储能模量(G')以及在120℃下10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'');或者

在200℃下10Pa至100,000Pa的储能模量(G')以及在200℃下5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。

44. 一种包括光源以及设置在所述光源上的光导的制品,所述光导具有针对表面反射校正的大于90%的透射率、大于1.4的折射率以及小于10的雾度百分比,并包含有机硅氧烷嵌段共聚物,所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量并包含:

以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及

0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[=SiOH]$;

其中 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,而 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;

其中至少30%的所述非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域,并且

其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

45. 根据权利要求44所述的制品, 其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及三甲硅烷氧基单元的梯度。

46. 根据权利要求44所述的制品, 其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元、三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

47. 根据权利要求44所述的制品, 其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

48. 根据权利要求44所述的制品, 其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

49. 根据权利要求44至48中任一项所述的制品, 其中所述二甲硅烷氧基单元具有式 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}]$ 。

50. 根据权利要求44至48中任一项所述的制品, 其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包含至少30重量%的二甲硅烷氧基单元。

51. 根据权利要求44至48中任一项所述的制品, 其中 R^2 为苯基。

52. 一种用于制备根据权利要求21所述的光导的方法, 所述方法包括形成所述有机硅氧烷嵌段共聚物。

光导及相关光组件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年3月20日提交的美国临时专利申请No. 61/613,118的权益,该临时专利申请的整个公开内容以引用方式并入,如同在本文完整示出一样。

技术领域

[0003] 本公开整体涉及用于将光从光源传输到一定距离处的点的光导。

背景技术

[0004] 光导用于一系列的功能,包括照明、背光、标牌以及显示目的。光导可以多种不同的方式构造,包括由注塑的或机加工的透明塑料部件(诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA))构造,其中诸如荧光灯或发光二极管的光源诸如通过机械附接而整合在一起。从光源发出的光通过内反射而被引导通过光导。在各种例子中,内反射是全内反射。

[0005] 光源与光导的耦合越佳,通常从光源至光导的相对端的透光率会更有效率。在一些应用中,光发射至光导的平面之中以增加性能。在其他应用中,将光导的长度最大程度减小以增加性能。然而,最大程度减小光导的长度还会例如通过在光源附近产生暗点和/或更强光的区域而减弱光的均匀性。

[0006] 除了产生光以外,光源还产生热。为此,许多光导被设计成耐热的。然而,这样做的话,此类光导有时将体积大而笨重,从而增加生产和制造成本。此外,光导的堆积体积可对光学性质造成不利的影响。而且,在加热/老化之后,PMMA往往会物理降解。因此,有机会开发改进的光导。

发明内容

[0007] 本公开提供用于以最小的吸收损失将光从光源传输至一定距离处的点的光导。该光导具有针对表面反射而校正的大于90%的透射率、大于1.4的折射率以及小于10的雾度百分比。该光导还包含具有至少20,000g/mol的重均分子量的有机硅氧烷嵌段共聚物。有机硅氧烷嵌段共聚物包含以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 。有机硅氧烷嵌段共聚物还包含以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量。此外,有机硅氧烷嵌段共聚物包含0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$ 。在这些式中, R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基并且 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。此外,至少30%的非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域。此外,每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。本公开还提供制品,其包括光源和设置在光源上的光导。本公开的光导具有改善的厚度控制,并可以最小的吸收损失将光从光源传输至一定距离处的点。另外,该光导可高效地并具有成本效益地形成。此外,在热老化之后,该光导具有低雾度以及优异的热稳定性和物理性质。

[0008] 实施例1涉及光组件,其包括:

- [0009] 光源;以及
- [0010] 光导,其包含有机硅氧烷嵌段共聚物,并具有被构造成接收来自光源的光的第一表面以及被构造成发射沿着光导的长度传输的光的第二表面;
- [0011] 其中:
- [0012] 有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量并包含:
- [0013] 以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;
- [0014] 以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及
- [0015] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;
- [0016] 其中每个 R^1 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,并且每个 R_2 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基,
- [0017] 其中至少30%的非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域,并且
- [0018] 其中每个线性嵌段交联到至少一个非线性嵌段。
- [0019] 实施例2涉及实施例1的光组件,其中第一表面形成被构造成至少部分地容纳光源的凹口。
- [0020] 实施例3涉及实施例1或2中任一项的光组件,其中光源与第一表面物理接触。
- [0021] 实施例4涉及实施例1至3中任一项的光组件,其中光导被形成为不规则的三维形状。
- [0022] 实施例5涉及实施例4的光组件,其中不规则的三维形状包括弯曲。
- [0023] 实施例6涉及实施例4或5中任一项的光组件,其中不规则的三维形状包括棱柱。
- [0024] 实施例7涉及实施例4至6中任一项的光组件,其中不规则的三维形状包括楔形。
- [0025] 实施例8涉及实施例4至7中任一项的光组件,其中不规则的三维形状包括靠近第一表面的第一横截面,以及靠近第二表面的第二横截面,第一横截面不同于第二横截面。
- [0026] 实施例9涉及实施例8的光组件,其中第一横截面和第二横截面中的至少一个为圆形和矩形中的至少一个。
- [0027] 实施例10涉及实施例1至9中任一项的光组件,其中光导包括多个第一表面,这些表面被构造成接收光。
- [0028] 实施例11涉及实施例10的光组件,其进一步包括多个光源。
- [0029] 实施例12涉及实施例11的光组件,其中所述多个光源的每一个与所述第一表面之一相关。
- [0030] 实施例13涉及实施例1至10中任一项的光组件,其进一步包括多个光源,这些光源被构造成发射至少部分地由第一表面接收的光。
- [0031] 实施例14涉及实施例1至13中任一项的光组件,其进一步包括多个第二表面,这些表面被构造成发射传输光导的长度的光。
- [0032] 实施例15涉及实施例1至14中任一项的光组件,其中第二表面为漫射出口。
- [0033] 实施例16涉及实施例15的光组件,其中漫射出口通过蚀刻工艺形成。
- [0034] 实施例17涉及实施例1至16中任一项的光组件,其中光导具有热稳定性,使得其在空气氛围中暴露于250℃超过700分钟后具有小于5重量%的总重量损失。

[0035] 实施例18涉及实施例1至17中任一项的光组件,其中光导具有针对表面反射校正的大于约95%的透射率、大于约1.4的折射率以及小于约10的雾度百分比。

[0036] 实施例19涉及实施例1至18中任一项的光组件,其中光源包括光发射器和保护构件。

[0037] 实施例20涉及实施例19的光组件,其中保护构件由嵌段共聚物构成。

[0038] 实施例21涉及光导,其包含:

[0039] 形成为不规则的三维形状的有机硅氧烷嵌段共聚物,该三维形状具有被构造成接收光的第一表面以及被构造成发射传输光导的长度的光的第二表面,该嵌段共聚物具有热稳定性,使得其具有在空气氛围中暴露于250℃超过700分钟后小于5重量%的总重量损失、针对表面反射校正的大于约95%的透射率、大于约1.4的折射率以及小于约10的雾度百分比;

[0040] 其中:

[0041] 有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量并包含:

[0042] 以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

[0043] 以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及

[0044] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;

[0045] 其中每个 R^1 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,并且每个 R_2 在每次出现时均独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基,

[0046] 其中至少30%的非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域,并且

[0047] 其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

[0048] 实施例22涉及实施例21的光导,其中不规则的三维形状包括弯曲。

[0049] 实施例23涉及实施例21或22中任一项的光导,其中不规则的三维形状包括棱柱。

[0050] 实施例24涉及实施例21至23中任一项的光组件,其中不规则的三维形状包括楔形。

[0051] 实施例25涉及实施例21至24中任一项的光组件,其中不规则的三维形状包括靠近第一表面的第一横截面,以及靠近第二表面的第二横截面,第一横截面不同于第二横截面。

[0052] 实施例26涉及实施例25的光导,其中第一横截面和第二横截面中的至少一个为圆形横截面和矩形横截面的至少一个。

[0053] 实施例27涉及实施例21至26中任一项的光组件,其中光导包括多个第一表面,这些表面被构造成接收光。

[0054] 实施例28涉及实施例27的光组件,其进一步包括多个光源。

[0055] 实施例29涉及实施例28的光组件,其中所述多个光源的每一个与所述第一表面之一相关。

[0056] 实施例30涉及实施例21至29中任一项的光组件,其进一步包括多个光源,这些光源被构造成发射至少部分地由第一表面接收的光。

[0057] 实施例31涉及实施例21至30中任一项的光组件,其进一步包括多个第二表面,这些表面被构造成发射传输光导的长度的光。

- [0058] 实施例32涉及实施例21至31中任一项的光组件,其中第二表面为漫射出口。
- [0059] 实施例33涉及实施例32的光组件,其中漫射出口通过蚀刻工艺形成。
- [0060] 实施例34涉及实施例21的光组件,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及三甲硅烷氧基单元的梯度。
- [0061] 实施例35涉及实施例21的光组件,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元、三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。
- [0062] 实施例36涉及实施例21的光组件,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。
- [0063] 实施例37涉及实施例21的光组件,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。
- [0064] 实施例38涉及实施例34至37中任一项的光导,其中所述二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。
- [0065] 实施例39涉及实施例34至37中任一项的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包含至少30重量%的二甲硅烷氧基单元。
- [0066] 实施例40涉及实施例34至39中任一项的光导,其中 R^2 为苯基。
- [0067] 实施例41涉及实施例21至40中任一项的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有大于1.0MPa的拉伸强度以及大于20%的断裂伸长百分比,它们各自根据ASTM D412独立地测定。
- [0068] 实施例42涉及实施例21至41中任一项的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有25℃至200℃的溶体流动温度。
- [0069] 实施例43涉及实施例21至42中任一项的光导,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有:
- [0070] 在25℃下0.01MPa至500MPa的储能模量(G')以及在25℃下0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'');
- [0071] 在120℃下10Pa至500,000Pa的储能模量(G')以及在120℃下10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'');或者
- [0072] 在200℃下10Pa至100,000Pa的储能模量(G')以及在200℃下5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。
- [0073] 实施例44涉及一种制品,其包括光源以及设置在所述光源上的光导,所述光导具有针对表面反射校正的大于90%的透射率、大于1.4的折射率以及小于10的雾度百分比,并包含有机硅氧烷嵌段共聚物,其具有至少20,000g/mol的重均分子量并包含:
- [0074] 以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;
- [0075] 以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量;以及
- [0076] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;
- [0077] 其中 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烃基,而 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烃基;
- [0078] 其中至少30%的非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域,并且
- [0079] 其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

[0080] 实施例45涉及实施例44的制品,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及三甲硅烷氧基单元的梯度。

[0081] 实施例46涉及实施例44的制品,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元、三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

[0082] 实施例47涉及实施例44的制品,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括三甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

[0083] 实施例48涉及实施例44的制品,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包括二甲硅烷氧基单元以及硅烷醇基团的梯度。

[0084] 实施例49涉及实施例44至48中任一项的制品,其中所述二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

[0085] 实施例50涉及实施例44至48中任一项的制品,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包含至少30重量%的二甲硅烷氧基单元。

[0086] 实施例51涉及实施例44至48中任一项的制品,其中 R^2 为苯基。

[0087] 实施例52涉及用于制备实施例1至20中任一项的光组件的方法。

[0088] 实施例53涉及用于制备实施例21至51中任一项的光导的方法。

附图说明

[0089] 将认识到本发明的其他优点,因为参考结合附图所描述的以下“具体实施方式”,可以更好地理解本发明的其他优点,在这些附图中:

[0090] 图1A是从光源损失的通量的图解。

[0091] 图1B是产生通过透镜并进入光导的光的LED灯的示意图。

[0092] 图2是包括设置在光导内的光源的光组件的示意图。

[0093] 图3是光导的透视图。

[0094] 图4是光导的示意图,该光导包括具有基本上光滑、平坦的表面的近端。

[0095] 图5是光导的示意图,该光导包括光滑、凹形的末端。

[0096] 图6是光导的示意图,该光导包括凹形的末端。

[0097] 图7是光导的示意图,该光导包括置于光源上方的光滑、平坦的入口端。

[0098] 图8是光导的示意图。

[0099] 图9是光导的示意图,该光导包括弯曲。

[0100] 图10是光导的示意图,该光导包括四十五(45)度的棱柱反射器。

[0101] 图11A-B是楔形平面光导的示意图。

[0102] 图12是透射反射式液晶显示器(LCD)的透视图。

[0103] 图13是直角平面楔形光导的透视图。

[0104] 图14是直角平面楔形光导的侧视图。

[0105] 图15是光源的示意图,该光源设置在直角平面光导之中。

[0106] 图16A-16C是三个不同的不规则形状的光导的透视图。

[0107] 图17A和17B是两个不同的不规则形状的光导的透视图。

[0108] 图18A和18B分别是蛇形、矩形光导的透视图和示意图。

[0109] 图19是四个光导的阵列的透视图。

[0110] 图20是四个蛇形子构件的阵列的透视图。

[0111] 图21A和21B是光通过光导的两个例子的示意图。

[0112] 图22A和22B是从光导发出的宽和窄辐射图案的示意图。

具体实施方式

[0113] 光源:

[0114] 本文所述的光源无特别限制,并且可以包括或为发光构件,其可进一步定义为固态灯、发光二极管(LED)、荧光灯、白炽灯、卤素灯等。LED无特别限制,并可进一步描述为半导体LED、有机LED、聚合物LED、量子点LED、红外线LED、可见光LED(包括彩色和白光)、紫外线LED以及它们的组合中的一者或多者。此外,还有沿着多条轴发光的LED和其他固态灯,即,横向或垂直地发光的光源。例如,可以包括在Z轴上发光的表面发射激光器(SEL)。光源还可以包括一个或多个在本领域中已知为通常与诸如LED的固态灯相关的部件。例如,光源可包括一个或多个驱动器、光学器件、散热片、外壳、透镜、电源、固定装置、电线、电极、电路等等。

[0115] 本文所公开的光源可不同地包括保护构件,所述保护构件被构造成将发光构件与环境条件隔离或以其他方式保护发光构件不受环境条件影响,并在某些例子中作为一个整体调节来自光源的光的发射。保护构件可以为诸如玻璃灯泡的结构或诸如在荧光灯、白炽灯、卤素灯和某些LED及其他固态灯中熟知的其他玻璃结构。或者,保护构件可以为被构造成封装固态灯的封装件。在各种例子中,封装件可以具有本文所公开的相同或类似有机硅氧烷嵌段共聚物。设想有其他保护构件。然而,在包括保护构件的光源的所有情况下,应理解保护构件是光源的整体部件,并在结构上和机械上与光导分开且有所区别。在保护构件由本文所公开的有机硅氧烷嵌段共聚物制成的各种例子中,保护构件可为约一(1)毫米或几毫米厚至约一(1)厘米厚。横向发光的光源可无需封装件或可利用相当薄的荧光体层来代替封装件。

[0116] 光导:

[0117] 本文所述的光导可由本文所公开的有机硅氧烷嵌段共聚物制成或以其他方式将之包含在内。此类嵌段共聚物可具有热稳定性,这允许所得的光导在不发生热降解的情况下相对接近于各种光源或与之直接接触。因此,本文所公开的光导可具有针对表面反射校正的大于约九十五(95)%的透射率、大于约1.4的折射率以及小于十(10)的雾度百分比,同时能够随着时间的推移维持那些性质,甚至在光源非常接近光导或与之直接接触的情况下。虽然本文所公开的光导可由此类嵌段共聚物制成或以其他方式将之包含在内,但是应理解,光导可由任何具有合适的光透射性质以及热稳定性的材料制成(例如,在空气氛围中暴露于250℃超过700分钟后表现出最小总重量损失的材料,诸如,小于5重量%的总重量损失)。此类材料在W02012/040453中有所公开,该专利以引用方式并入,如同在本文完整示出一样。

[0118] 本文所述的光导在尺寸或形状上无限制,并可以为薄片、膜、板或具有多种几何形状中的任一种。光导可具有整体或部分均匀的尺寸或不均匀的尺寸。在各种实施例中,光导(和/或其单独的薄片或形状)具有10μm至2mm、10μm至1mm、10μm至0.5mm、10μm至100μm、50μm至100μm、10μm至50μm、10μm至90μm、20μm至80μm、30μm至70μm、40μm至60μm、或约50μm的厚

度。

[0119] 本文所公开的光导可具有适于光导预期目的的多种长度中的任一种。例如,光导可在相对短的距离上用于紧密相间的电子部件之间的数据通信,并因此可以为(1)厘米长或更短。或者,光导可用于在诸如数千米的长距离上传输光。

[0120] 各种光导可提供相对高效的通量耦合从而以相对低的吸收损失将光从光源传入光导,以提供通过光导至出口的相对高的透光率和/或以相对低的吸收损失提供来自光导的相对高的光输出。光导通常(特别是横截面)可制成多种形状中的任一种,如圆柱形(椭圆形)、矩形(正方形)、圆锥形(尺寸从入口端至出口端增加)或任何特殊形状(例如,箭头、星形、弦月等)。对具有角的矩形和特殊形状而言,角可具有大于0.5mm的半径,以最大程度提高角的照明。光导的形状可沿着其长度逐渐改变,即,从入口端容纳灯的圆形至出口端的正方形。光导的形状可以为规则或不规则的、对称或不对称的、几何或非几何的等。

[0121] 图1A是从光源100损失的通量的图解。在各种例子中,光源100为LED灯,但是本领域中已知的多种光源中的任一种均可用于本文。如图所示,光源100置于相距光导106的近端104的距离102处。在各种例子中,由于距离102之故,通量108可通过离开光导106的近端104的反射或通过完全未入射在光导106的近端104上的发射光而损失。

[0122] 光源100包括光发射器110和保护构件112。光发射器110可以为LED本身或在特定情况下利用任何发光技术。保护构件112可具有与光导106相同或不同的材料,但机械上和物理上与光导106有所区别。

[0123] 图1B是产生通过透镜200并进入光导106的光的LED灯的图解。相对于图1A所示的通量损失可通过以下方式加以解决:将从光源100发射的光用透镜聚焦,以使得光撞击在光导106的近端104。

[0124] 图2是包括设置在光导202内的光源100的光组件200的示意图。在各种例子中,光导202可由任何材料形成,其具有针对表面反射校正的大于约九十五(95)%的透射率、大于约1.4的折射率以及小于十(10)的雾度百分比,同时能够随着时间的推移维持那些性质,甚至在光源100设置在光导202内的情况下。在一个例子中,光导202基本上或完全由如本文所公开的有机硅氧烷嵌段共聚物形成。

[0125] 如图所示,光导202包括凹口或腔体204,光源100位于或可座置于其中。腔体204可使光导202成为不规则的三维形状。光源100的电触点206延伸到光导202的近端208之外。如图所示,在光源100座置于光导202中的情况下,从光源100发射的光210全部或几乎全部地经内反射并传输至光源100的远端212。

[0126] 如图所示,保护构件112与光导202物理接触,但维持在物理上和机械上与光导202有所区别。或者,可在保护构件112与光导202之间设置间隙,但光源100仍可至少部分地位于凹口204之内。保护构件112可制造成光源100的一部分且不论光导202的制造方式。在各种例子中,保护构件112之间的机械区别可通过拆卸光组件200来观察,其中保护构件112可保持与光源100相关联,而光导202可与光源100分开。在各种例子中,保护构件112和光导202由本文所公开的有机硅氧烷嵌段共聚物构成。

[0127] 在一个替代例子中,光源100可不包括保护构件112。在这样的例子中,光发射器110可相对于光导202设置。在这样的例子中,光导202可不提供与保护构件110的可预期保护程度相同的抵抗环境条件的保护程度。另外,拆卸光组件200可在机械上将光导202与光

发射器110分开。

[0128] 任选地,光导202在第一区域214与第二区域216之间包括折射率梯度。在各种例子中,折射率梯度可通过本文详细公开的方法产生。梯度可在区域214、216之间连续,可在区域214、216之间的某点处骤变或为其组合。

[0129] 图3为光导300的透视图。如图所示,光导300在近端302具有圆形横截面,并在远端304具有矩形轮廓,从而产生不规则的三维形状。如图所示,光导300包括第一区域306,其具有圆形横截面;第二区域308,其具有矩形横截面;以及过渡区域310,其中圆形横截面经过过渡区域310的长度逐渐演变成矩形横截面。在各种例子中,光导300不具有第一区域306和第二区域308,取而代之的是从近端302至远端304逐渐演变。

[0130] 光导300可根据包括挤出、模制等多种工艺中的任一种形成。光导300包括凹口或腔体312,诸如光源100的光源(未示出)可座置于其中。图4为光导400的示意图,该光导包括具有基本上光滑、平坦的表面404的近端402。如图所示,光导400非常接近光源406,以致在本领域中已知的用于光源的替代材料可因从光源406吸收的热而降解。在一个例子中,光源406为相干光源(诸如激光),并且基本上直接将光引导至表面404中,其中光在光导400内基本上或完全地发生内反射。在这样的例子中,虽然不一定仅限于相干光源406,但是光导400可有效地从光源406传输光,尽管光源406的位置相距光导400一定的距离。

[0131] 图5是光导500的示意图,该光导包括光滑、凹形的末端502。如图所示,光源504置于凹口或腔体502内,但在空间上与光导500分开且无物理接触。在所示的例子中,光源504为非相干光源,且多方向性地发光。在所示的例子中,光源504所发射的光基本上但非完全地被光导500捕获。

[0132] 图6是光导600的示意图,该光导包括凹形末端602。在各种例子中,与具有平坦表面的光源相比,凹形末端602可被构造成增强通量耦合以及从光源604的光捕获。如图所示,光源604电力地和机械地耦合至基板606。如图所示,光源604不与光导600物理接触。

[0133] 图7是光导700的示意图,该光导包括置于光源704上方的光滑、平坦的入口端702。如图所示,光源置于被构造成固定光源704并提供至少部分地与环境条件的隔离的发光组件706(诸如保护构件)之内。如图所示的光源704包括多个发光元件708,诸如LED。

[0134] 图8是光导800的示意图。光导800可与光导300类似或相同,其进一步包括漫射出口端802,从而导致从光导800的末端802发射的光的散射。如图所示,光源804设置在光导800中的凹口或腔体806之内。

[0135] 图9是光导900的示意图,该光导包括弯曲902,诸如九十(90)度的弯曲。虽然示出了九十(90)度的弯曲902,但是应当理解,光导900可形成为具有多种弯曲角度中的任一种。如图所示,光源904座置于光导中的凹口或腔体906之内,并且光导900包括漫射出口端908。

[0136] 如图所示,弯曲半径等于或大于光导900的直径910的两倍。光导不包括圆形轮廓的例子可具有等于或大于光导的厚度的两倍的弯曲半径。如图所示,该构造相比于小于光导直径的两倍的弯曲半径可产生相对更少的光损失。然而,应当理解,弯曲半径小于光导的直径910或厚度的两倍的光导肯定会用于某些例子中。

[0137] 图10是光导1000的示意图,该光导包括四十五(45)度的棱柱反射器1002。棱柱反射器1002可在光导1000内产生光的相对尖锐的内反射和重新定向。光源1004设置为与光导1000的近端1006接触。远端1008包括漫射出口。

[0138] 图11A是楔形平面光导1100的示意图,该光导包括通常将光反射离开发光表面1104的基本上平的表面1102。在各种例子中,平坦表面1102提供发射光的大体上均匀的分布。如图所示,光导1100包括被构造成座置光源1108的凹口或腔体1106。

[0139] 图11B是楔形弯曲光导1110的示意图,该光导包括通常将光反射离开发光表面1114的基本上弯曲的表面1112。如图所示,弯曲表面1112提供发射光的大体上呈对数的分布。如图所示,光导1110包括被构造成座置光源1118的凹口或腔体1116。图12是透射反射式液晶显示器(LCD)1200的透视图。如图所示,LCD 1200利用楔形平面光导1202来作为屏幕1204的背光。如图所示,光导1202不包括用来座置多个光源1206的任何凹口。基本上平的表面1208被构造成将光反射离开发光屏幕1204。

[0140] 图13是直角平面楔形光导1300的透视图。光导1300利用两个反射表面1302、1304以及漫射表面1306以引导漫射光使之基本上平行于来自光源1308的光的发射。

[0141] 图14是直角平面楔形光导1300的侧视图。

[0142] 图15是光源1500的示意图,该光源设置在直角平面光导1502之中。光导1502可包括被构造成座置光源1500的凹口或腔体1504。

[0143] 图16A-16C是三个不同的不规则形状的光导1600A、1600B、1600C的透视图,这些光导设置在三个独立的光源1602的上方。

[0144] 图17A和17B是两个不同的不规则形状的光导1700A、1700B的透视图,这些光导设置在多个光源1602的上方。

[0145] 图18A和18B分别是蛇形、矩形光导1800的透视图和示意图。如图所示,光导1800包括漫射表面1802,光导1800设置在光源1600的上方。

[0146] 图19是四个光导1902的阵列1900的透视图。光导1902通常为管状。光导1902通过支撑结构1904加以固定。支撑结构1904可由与光导1902相同的材料制成或通过被构造成固定光导1902的替代材料制成。

[0147] 图20是四个蛇形子构件2002的阵列2000的透视图。光导2002包括通过与光导2002相同的材料形成的固定构件2004。如图所示,阵列2000为一体结构。

[0148] 图21A和21B是光通过光导2100A、2100B的两个例子的示意图,其各自包括设置在其中的光源2102。如图所示,光导2100A、B分别为窄的和宽的,并包括漫射表面2104A、B。如图所示,宽光导2100B可比窄光导2100A更广地漫射光。

[0149] 图22A和22B是从设置在光源2202上方的光导2200发出的宽和窄辐射图案的示意图。

[0150] 应注意,这些图示出了光源和光导的各种组合。所示的例子不是限制性的,并且光导和光源的各种组合可在所示的例子之间和之中形成。本文所公开的光导可以为不规则形状的,因为光导的形状可以不是薄片或其他常规的三维形式。在各种例子中,在本领域中已知的其他不规则形状之中,如本文所示的具有弯曲、曲线、棱柱、楔形、支撑结构、不同横截面和/或凹口或腔体的光导可被理解为具有不规则三维形状。

[0151] 如上所示,来自光源的通量可耦合至光导的入口端,以允许在光可被有效地传输及利用之前,以与本领域中已知的光导相比相对微弱的吸收损失进行光捕获(即,允许光进入光导)。最典型地,当将光源设置在光导附近或设置在光导之内时,通量耦合和捕获可相对有效。在各种例子中,光源设置得离光导越远,则通量耦合会变得越低效。

[0152] 如图所示,在各种例子中,光源设置在光导外部,并且有效的通量耦合和光捕获可在来自光源的辐射图案与光导的接受图案角度匹配时发生。如相对于图1B所示,透镜也可用于通量耦合,以将来自光源的通量聚焦到光导的入口端上。如在各种例子中所示,光源可设置在光导之内。由于部分地归因于各种光导的材料而消除或最大程度地减小菲涅耳损失,通量捕获可以为全部或接近全部。

[0153] 在各种所示的例子中,光导具有一个或多个平行于从光源行进的光的方向的侧面。所述一个或多个侧面可以为光滑或基本上光滑的,以实现全内反射或基本上全内反射。光导的一个或多个侧面可以包括涂料或其他涂层以增加内反射,并反射小于临界角的对角线光线,否则可能会使此类光线从光导逃逸。

[0154] 如图所示,光导可具有一个或多个入口端(例如,近端)以及一个或多个出口端(例如,远端),其中来自光源的光分别从中进出。光导的一个或多个入口和/或出口端可以为光滑、波状或以其他方式成形的,以促进来自各种光源的光捕获,允许光线以可最大程度降低反射和散射的方式进入光导并根据需要退出光导。光导的出口端可不同地为光滑、波状或漫射的。漫射出口端可在整个表面上具有随机的临界角,以提供光线可逃逸的高概率,并且还促进产生宽辐射图案的光线的散射。

[0155] 如图所示,光导可以为弯曲的或曲线的。在一个例子中,弯曲半径等于或大于光导的两倍厚度或两倍直径。这样的构造相比于小于光导直径的两倍的弯曲半径可产生相对更少的光损失。光线反射可在极少或无损失的情况下遵循半径弯曲的光滑轮廓。如图所示,可通过使用如图10所示的反射棱柱设计来实现尖锐的直角方向改变。

[0156] 本文所公开的各种光导可根据各种工艺形成。在一个例子中,光导由本文详细公开的有机硅氧烷嵌段共聚物熔融加工而成。有机硅氧烷嵌段共聚物可从多种起始形式熔化,包括粒料、球状体、带状物、薄片、立方体、粉末(例如,具有不超过500 μm 的平均粒度的粉末,包括具有约5至约500 μm 、约10至约100 μm 、约10至约50 μm 、约30至约100 μm 、约50至约100 μm 、约50至约250 μm 、约100至约500 μm 、约150至约300 μm 或约250至约500 μm 的平均粒度的粉末)、小片、片剂等。光导可具有蚀刻进光导材料本身或以其他方式包含在其中的特征。在各种例子中,凹口和漫射表面可通过蚀刻工艺形成。

[0157] 光导可如何形成的另一个例子是通过有机硅氧烷嵌段共聚物的膜的形成。此类膜可通过浇铸有机溶剂中的有机硅氧烷嵌段共聚物溶液并允许溶剂蒸发而形成。此类膜可具有例如约20微米至约2mm、约30微米至约1mm或约40微米至约800微米的厚度范围。膜可通过移除溶剂并产生固体形式(例如膜)的任何方法制成。例如,膜可通过使用狭缝模具涂布、凹版涂布、卷对卷加工技术等形成。此类卷对卷技术(热压印)还可用来在光导上形成光提取特征。此类光提取特征还可以印刷、划线等至光导之上。

[0158] 有机硅氧烷嵌段共聚物:

[0159] 光导包含有机硅氧烷嵌段共聚物,并且术语“光导”和“有机硅氧烷嵌段共聚物”可在一些实施例中彼此互换。有机硅氧烷嵌段共聚物可描述为固体组合物。该固体组合物可具有两个玻璃化转变温度(T_g),一个与软嵌段组分相关,一个与硬嵌段组分相关。如本文所用, T_g 可使用差示扫描量热仪(DSC)来评估。例如,可使用TA Instruments Q2000(DSC)来测量玻璃化转变温度(T_g)。在一些例子中,使用氮作为吹扫气体(25mL/min)将10mg样品以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行加热。 T_g 可使用半外插切线的台阶中点来计算。在一些例子中,固体组合物的两

个玻璃化转变温度的较高者为-30至200、0至130、25至150、或40至120℃。在高于两个玻璃化转变温度的该较高者的温度下,固体组合物软化并可流动。在各种实施例中,固体组合物的两个玻璃化转变温度中的较低者为-130℃至25℃、-130℃至0℃、-130℃至-10℃。

[0160] 回顾有机硅氧烷嵌段共聚物,该共聚物还可以描述为“树脂-线性”有机硅氧烷嵌段共聚物。

[0161] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量(M_w)、或者至少40,000g/mol的重均分子量、或者至少50,000g/mol的重均分子量、或者至少60,000g/mol的重均分子量、或者至少70,000g/mol的重均分子量或者至少80,000g/mol的重均分子量。在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物具有约20,000g/mol至约250,000g/mol或约100,000g/mol至约250,000g/mol的重均分子量(M_w),或者约40,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约80,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约70,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约60,000g/mol的重均分子量。在其他实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物的重均分子量为40,000至100,000、50,000至90,000、60,000至80,000、60,000至70,000、100,000至500,000、150,000至450,000、200,000至400,000、250,000至350,000、或250,000至300,000g/mol。在其他实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物具有40,000至60,000、45,000至55,000、或约50,000g/mol的重均分子量。重均分子量可用凝胶渗透色谱(GPC)技术来测定。

[0162] 在一些实施例中,如使用ASTM E-903-96或规定了如何使用CIE C类光源测量透光率的ASTM D1003的修改版本所测定,光导(以及例如有机硅氧烷嵌段共聚物)具有针对表面反射校正的大于90、90.5、91、91.5、92、92.5、93、93.5、94、94.5、95、95.5、96、96.5、97、97.5、98、98.5、99或99.5%的透射率。在该修改版本中,C类光源被作为积分球分光光度计的一部分的宽带紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)光源和单色器取代。积分球分光光度计的例子为Varian Cary 5000,其具有200至1700nm的测量范围。在该修改版本中,透射率测量值通过下列程序针对反射损失进行校正。包括直接透射和漫透射的全透射 T_t 、包括光谱反射和漫反射的全反射 R_t 的测量值用于通过 $A=1-T_t-R_t$ 来计算吸收 A 。使用下式计算由于单通过样品而产生的经校正的反射 R_c :

$$[0163] \quad R_c = \frac{-(1+T_t^2+2R_t-R_t^2)+\sqrt{(1+T_t^2+2R_t-R_t^2)^2+4(R_t-2)R_t}}{2(R_t-2)}$$

[0164] 然后使用下式计算经校正的透射 T_c :

$$[0165] \quad T_c = 1 - \frac{[(R_c * A) - A]}{[(R_c * A) + R_c - 1]}$$

[0166] 如使用ASTM D542所测定,光导还可以具有大于1.4、1.44、1.5或者大于1.55的折射率。在一些实施例中,光导具有大于2.5的折射率。在其他实施例中,固体组合物具有约1.4至约2.5,例如约1.5至约2.5、约1.7至约2.4、约1.4至约1.7或约1.9至约2.3的折射率。折射率可采用使用632.8nm的氦氖光源以及以“体积指数”模式运行的Metricon 2010棱镜耦合器来测定。光导还可以表现出代表散射程度的小于10、9、8、7、6、5、4、3、2或1的雾度百分比,如使用ASTM D1003所测定。光导还可以表现出约0.5至约50、约1至约10的断裂拉伸

强度(MPa)。在光导的热老化(例如,在225℃下约1000小时)之前和/或之后,可将前述值应用于各种非限制性实施例。

[0167] 光导还可以具有大于1.0MPa、或者大于1.5MPa、或者大于2MPa、或者大于10MPa、或者大于20MPa、或者大于30MPa、或者大于40MPa的初始断裂拉伸强度。在一些实施例中,固体组合物可具有1.0MPa至约50MPa,例如约1.5MPa至约10MPa、约2MPa至约10MPa、约5MPa至约10MPa、约7MPa至约10MPa、约10MPa至约50MPa、或约25MPa至约50MPa的初始拉伸强度。在一些实施例中,固体组合物可具有大于40%、或者大于50%、或者大于75%的断裂(或破裂)伸长百分比。在一些实施例中,固体组合物可具有约20%至约90%,例如约25%至约50%、约20%至约60%、约40%至约60%、约40%至约50%、或约75%至约90%的断裂(或破裂)伸长百分比。本文所用的拉伸强度和断裂伸长百分比根据ASTM D412测量。

[0168] 在热老化后,光导可保持某些物理性质,诸如拉伸强度和断裂伸长百分比。在一个实施例中,在例如225℃下热老化约1000小时后,光导的拉伸强度保持在其初始值的20%内、或者10%内、或者5%内。在一些实施例中,在例如225℃下热老化约1000小时后,光导的拉伸强度保持在其初始值的约20%至约1%内,例如其初始值的约10%至约1%、约10%至约5%、或约5%至约1%内。在一些实施例中,热老化可通过在空气循环烘箱内在高温下加热样品并持续较长的一段时间(例如,在约150–300℃下约50至约10,000小时)来进行。在一些实施例中,在例如225℃下热老化约1000小时后,光导的拉伸强度保持在其初始值的约1%内或保持与其初始值相同。在其他实施例中,在200℃下热老化1000小时后,断裂伸长百分比为至少10%、或者50%、或者75%。在一些实施例中,在200℃下热老化1000小时后,断裂伸长百分比为约10%至约90%,如约10%至约50%、约25%至约60%、约40%至约60%、或约50%至约75%。

[0169] 在一个实施例中,光导可描述为“可熔融加工的”。在此实施例中,光导可在高温(例如,在“熔化”或加热至高于 T_g 时)下表现出流体行为。熔体流动温度可通过用市售仪器测量随贮存温度变化的储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗角正切值($\tan\delta$)来测定。例如,市售的流变仪(诸如TA仪器公司(TA Instruments)的ARES-RDA,其具有2KSTD标准球铰弹簧换能器,带有强制对流烘箱)可用于测量随温度变化的储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗角正切值。可将试件(例如宽8mm,厚1mm)加载在平行板之间并使用小应变振荡流变学测量,同时在25℃至300℃范围内以2℃/分钟(频率为1Hz)使温度升温。可将流动起始计算为 G' 下降时的拐点温度(例如,流动),120℃时的粘度报告为对可熔融加工性的度量,固化起始计算为 G' 上升时的起始温度(例如,固化)。在一些实施例中,光导的流动还将与光导中的非线性链段(即,树脂组分)的玻璃化转变温度相关。或者,光导的“可熔融加工性”、固化程度和/或固化速率可通过各种温度下的流变测量来测定。在又一个实施例中,光导可具有25℃至200℃、或者25℃至160℃、或者50℃至160℃的熔体流动温度。

[0170] 在各种实施例中,光导具有在25℃下从0.01MPa至500MPa的储能模量(G')以及从0.001MPa至250MPa的损耗模量(G''),或者在25℃下从0.1MPa至250MPa的储能模量(G')以及从0.01MPa至125MPa的损耗模量(G''),或者在25℃下从0.1MPa至200MPa的储能模量(G')以及从0.01MPa至100MPa的损耗模量(G'')。在其他实施例中,光导具有在120℃下从10Pa至500,000Pa的储能模量(G')以及从10Pa至500,000Pa的损耗模量(G''),或者在120℃下从20Pa至250,000Pa的储能模量(G')以及从20Pa至250,000Pa的损耗模量(G''),或者在120℃

下从30Pa至200,000Pa的储能模量(G')以及从30Pa至200,000Pa的损耗模量(G'')。在另外其他实施例中,光导具有在200℃下从10Pa至100,000Pa的储能模量(G')以及从5Pa至80,000Pa的损耗模量(G''),或者在200℃下从20Pa至75,000Pa的储能模量(G')以及从10Pa至65,000Pa的损耗模量(G''),或者在200℃下从30Pa至50,000Pa的储能模量(G')以及从15Pa至40,000Pa的损耗模量(G'')。可熔融加工性可使得有机硅氧烷嵌段共聚物/光导能够围绕各种装置架构回流,例如,在初始涂布之后或在将有机硅氧烷嵌段共聚物设置在装置上之后。此特征可有益于各种经封装的电子装置。

[0171] 在一些实施例中,光导达到损耗角正切值=1的时间在150℃下为约3至约5小时,例如在150℃下为约3至约5分钟、在150℃下为约10至约15分钟、在150℃下为约10至约12分钟、在150℃下为约8至约10分钟、在150℃下为约30分钟至约2.5小时、在150℃下为约1小时至约4小时、或在150℃下为约2.5小时至约5小时。在其他实施例中,损耗角正切值=1在150℃下为约3至约60秒,例如在150℃下为约3至约30秒、在150℃下为约10至约45秒、在150℃下为约5至约50秒、在150℃下为约10至约30秒、或在150℃下为约30秒至约60秒。在另外其他实施例中,损耗角正切值=1在120℃下为约5至约1200秒,例如在120℃下为约20至约60秒、在120℃下为约20至约600秒、在120℃下为约60至约1200秒、在120℃下为约5至约100秒、在120℃下为约10至约60秒、或在120℃下为约30秒至约60秒。

[0172] 在一些实施例中,光导具有在120℃下大于100厘沓或在120℃下大于10,000厘沓、在120℃下大于5000厘沓、或在120℃下大于1000厘沓的粘度,并且在一些情形中,可具有无穷大的粘度。在一些实施例中,固体组合物具有在120℃下约100厘沓至约10,000厘沓的粘度;例如,在120℃下约1000厘沓至约5000厘沓、在120℃约500厘沓至约2000厘沓、在120℃下约2000厘沓至约5000厘沓、或约5000厘沓至约10,000厘沓的粘度。

[0173] 在一些实施例中,光导具有以下特性中的一个或多个,在一些情况下具有以下特性中的全部:抗黄化、抗光吸收损耗、具有增强的韧性、具有优异的热稳定性、在加工中表现出优异的柔性(例如,B阶段的膜可预固化,但在固化后可重新流动)、和/或在一些情况下,表现出对许多类型的表面的粘附性而不需要增粘剂。此外,本文所述的一些实施例的光导可保持其折射率,甚至在操纵并定制其机械性质时亦是如此。此外,可使用PDMS树脂-线性物,其中线性和树脂嵌段具有相异的折射率(例如RI Me₂-D=1.41,而RI Ph-T=1.56)。此外,可定制光导以具有可匹配或类似于覆板(诸如挡风玻璃)的折射率的高折射率,这将提高效率。此外,在一些实施例中,固体组合物提供优异的熔体流动性以及架藏稳定性。

[0174] 例如,本文所述的例子的有机硅氧烷嵌段共聚物称为“树脂-线性”有机硅氧烷嵌段共聚物,并包含独立地选自(R₃SiO_{1/2})、(R₂SiO_{2/2})、(RSiO_{3/2})或(SiO_{4/2})甲硅烷氧基单元的甲硅烷氧基单元,其中R可以为任何有机基团。这些甲硅烷氧基单元通常分别被称为M、D、T和Q单元。这些甲硅烷氧基单元可以按各种方式组合以形成环状、线性或支化的结构。取决于有机聚硅氧烷中的甲硅烷氧基单元的数目和类型,所得的聚合物结构的化学和物理性质有所变化。例如,“线性”有机聚硅氧烷可主要包含D或(R₂SiO_{2/2})甲硅烷氧基单元,这产生聚二有机硅氧烷,其为取决于聚二有机硅氧烷中的D单元的数量所指示的“聚合度”或DP而具有不同粘度的流体。“线性”有机聚硅氧烷可具有低于25℃的玻璃化转变温度(T_g)。当大部分甲硅烷氧基单元选自T或Q甲硅烷氧基单元时,得到“树脂”有机聚硅氧烷。当T甲硅烷氧基单元主要用于制备有机聚硅氧烷时,所得的有机硅氧烷通常称为“树脂”或“倍半硅氧烷树

脂”。增加T或Q甲硅烷氧基单元在有机聚硅氧烷中的量可产生具有增加的硬度和/或玻璃状性质的聚合物。“树脂”有机聚硅氧烷因此具有较高的 T_g 值,例如硅氧烷树脂通常具有大于40℃,例如大于50℃、大于60℃、大于70℃、大于80℃、大于90℃或大于100℃的 T_g 值。在一些实施例中,硅氧烷树脂的 T_g 为约60℃至约100℃,例如约60℃至约80℃、约50℃至约100℃、约50℃至约80℃、或约70℃至约100℃。

[0175] 如本文所述,“有机硅氧烷嵌段共聚物”或“树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物”(这些术语在本文中可互换使用)是指含有“线性”D甲硅烷氧基单元结合“树脂”T甲硅烷氧基单元的有机聚硅氧烷。在一些实施例中,有机硅氧烷共聚物是与“无规”共聚物完全不同的“嵌段”共聚物。因此,本文所述的“树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物”是指包含D和T甲硅烷氧基单元的有机聚硅氧烷,其中D单元(即 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 单元)主要键合在一起以形成在一些实施例中平均具有10至400个D单元(例如平均约10至约350个D单元、约10至约300个D单元、约10至约200个D单元、约10至约100个D单元、约50至约400个D单元、约100至约400个D单元、约150至约400个D单元、约200至约400个D单元、约300至约400个D单元、约50至约300个D单元、约100至约300个D单元、约150至约300个D单元、约200至约300个D单元、约100至约150个D单元、约115至约125个D单元、约90至约170个D单元、或约110至约140个D单元)的聚合物链,其在本文称为“线性嵌段”。

[0176] T单元(即 $[R^2SiO_{3/2}]$)主要相互键合而形成支化聚合物链,其称为“非线性嵌段”。在一些实施例中,当提供嵌段共聚物的固体形式时,大量的这些非线性嵌段可进一步聚集而形成“纳米域”。在一些实施例中,这些纳米域形成与具有D单元的线性嵌段所形成的相分开的相,使得形成富含树脂的相。在一些实施例中,二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 以线性嵌段排列,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ (如平均约10至约400个D单元、约10至约300个D单元、约10至约200个D单元、约10至约100个D单元、约50至约400个D单元、约100至约400个D单元、约150至约400个D单元、约200至约400个D单元、约300至约400个D单元、约50至约300个D单元、约100至约300个D单元、约150至约300个D单元、约200至约300个D单元、约100至约150个D单元、约115至约125个D单元、约90至约170个D单元、或约110至约140个D单元),并且三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 以分子量为至少500g/mol的非线性嵌段排列,并且至少30%的非线性嵌段彼此交联。

[0177] 本公开的有机硅氧烷嵌段共聚物包含:

[0178] (A) 以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

[0179] (B) 以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的分子量;以及

[0180] (C) 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$ 。

[0181] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物中至少30%的非线性嵌段彼此交联,例如至少40%的非线性嵌段彼此交联;至少50%的非线性嵌段彼此交联;至少60%的非线性嵌段彼此交联;至少70%的非线性嵌段彼此交联;或至少80%的非线性嵌段彼此交联。在其他实施例中,约30%至约80%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约60%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约50%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约40%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约80%的非线性嵌段彼此交联;

约40%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约60%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约50%的非线性嵌段彼此交联;约50%至约80%的非线性嵌段彼此交联;约50%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约55%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约50%至约60%的非线性嵌段彼此交联;约60%至约80%的非线性嵌段彼此交联;或约60%至约70%的非线性嵌段彼此交联。

[0182] 上述式可替代性地描述为 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a[R^2SiO_{3/2}]_b$,其中下标a和b表示有机硅氧烷嵌段共聚物中的甲硅烷氧基单元的摩尔分率。在这些式中,a可从0.4变化至0.9,或者从0.5变化至0.9,或者从0.6变化至0.9。另外,在这些式中,b可从0.1变化至0.6,或者从0.1变化至0.5,或者从0.1变化至0.4。

[0183] 在每次出现时,上述二甲硅烷氧基单元式中的每个 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基。该烷基可独立地为烷基、芳基或烷芳基。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。在每次出现时,每个 R^1 可独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为 C_1 至 C_{18} 烷基。或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为 C_1 至 C_6 烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为甲基。在每次出现时,每个 R^1 可独立地为芳基,诸如苯基、萘基或蒎基。或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为前述烷基或芳基的任何组合。或者在每次出现时,每个 R^1 独立地为苯基、甲基或两者的组合(例如,一个 R^1 可以为甲基,而另一个 R^1 可以为苯基)。

[0184] 在每次出现时,在上述三甲硅烷氧基单元式中的每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。在每次出现时,每个 R^2 可独立地为芳基,诸如苯基、萘基、蒎基。或者在每次出现时,每个 R^2 可独立地为烷基,诸如甲基、乙基、丙基或丁基。或者在每次出现时,每个 R^2 可独立地为前述烷基或芳基的任何组合。或者在每次出现时,每个 R^2 独立地为苯基或甲基。

[0185] 有机硅氧烷嵌段共聚物可含有另外的甲硅烷氧基单元,诸如M甲硅烷氧基单元、Q甲硅烷氧基单元、其他独特的D或T甲硅烷氧基单元(如具有非 R^1 或 R^2 的有机基团),只要该有机硅氧烷嵌段共聚物含有如上所述的二甲硅烷氧基和三甲硅烷氧基单元摩尔分率。换言之,由下标a和b所指定的摩尔分率之和不一定必须总和为1。 $a+b$ 的和可小于1以计入可能存在于该有机硅氧烷嵌段共聚物中的其他甲硅烷氧基单元的量。例如, $a+b$ 的和可大于0.6、大于0.7、大于0.8、大于0.9、大于0.95、或大于0.98或0.99。

[0186] 在一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物基本上由上述重量百分比的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元和式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元组成,同时还包含0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$,其中 R^1 和 R^2 如本文所述。因而,在该实施例中, $a+b$ 之和(当用摩尔分率来表示该共聚物中的二甲硅烷氧基和三甲硅烷氧基单元的量时)大于0.95,或者大于0.98。此外,在该实施例中,术语“基本上由...组成”描述了有机硅氧烷嵌段共聚物不含未在本文中描述的其他硅氧烷单元。

[0187] 在一个实施例中,该有机硅氧烷嵌段共聚物含有至少30重量%的二甲硅烷氧基单元、或者至少50重量%、或者至少60重量%、或者至少70重量%的二甲硅烷氧基单元。有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基和三甲硅烷氧基单元的量可根据每一者在该嵌段共聚物中的重量%来描述。在一个实施例中,二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ 。在又一个实施例中,二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

[0188] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物包含40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元,例如50至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;60至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;65至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;70至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;或80至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;40至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;40至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;40至60摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;40至50摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;50至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;50至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;50至60摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;60至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;60至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元;或70至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元。

[0189] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物包含10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元,例如10至20摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;10至30摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;10至35摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;10至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;10至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;20至30摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;20至35摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;20至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;20至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;20至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;30至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;30至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;30至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;40至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元;或40至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元。

[0190] 如本文所述,式 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a[R^2SiO_{3/2}]_b$ 以及使用摩尔分率的相关式不限制二甲硅烷氧基 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和三甲硅烷氧基 $[R^2SiO_{3/2}]$ 单元在有机硅氧烷嵌段共聚物中的结构顺序。相反,这些式为描述这两种单元在有机硅氧烷嵌段共聚物中的相对量提供非限制性的表示法,依照上文通过下标a和b描述的摩尔分率。有机硅氧烷嵌段共聚物中的各种甲硅烷氧基单元的摩尔分率以及硅烷醇含量可通过 ^{29}Si NMR技术测定。

[0191] 回顾硅烷醇基团($\equiv SiOH$),在一些实施例中存在于有机硅氧烷嵌段共聚物中的硅烷醇基团的量从0.5至35摩尔%的硅烷醇基团 $\equiv SiOH$ 、或者从2至32摩尔%的硅烷醇基团 $\equiv SiOH$ 或者从8至22摩尔%的硅烷醇基团 $\equiv SiOH$ 变化。硅烷醇基团可存在于有机硅氧烷嵌段共聚物内的任何甲硅烷氧基单元中。上述量代表有机硅氧烷嵌段共聚物中的硅烷醇基团的总量。在一个实施例中,摩尔多数的硅烷醇基团键合到三甲硅烷氧基单元,即,嵌段共聚物的树脂组分。

[0192] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物包含0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $\equiv SiOH$ (例如0.5至5摩尔%、0.5至10摩尔%、0.5至15摩尔%、0.5至20摩尔%、5至10摩尔%、5至15摩尔%、5至20摩尔%、5至25摩尔%、10至15摩尔%、10至20摩尔%、10至25摩尔%、15至20摩尔%、15至25摩尔%、或20至25摩尔%)。

[0193] 在有机硅氧烷嵌段共聚物的树脂组分上存在的硅烷醇基团可允许有机硅氧烷嵌段共聚物在高温下进一步反应或固化或允许其交联。非线性嵌段的交联可通过多种化学机理和/或部分来实现。例如,有机硅氧烷嵌段共聚物中的非线性嵌段的交联可由该有机硅氧

烷嵌段共聚物的非线性嵌段中存在的残余硅烷醇基团缩合而引起。

[0194] 有机硅氧烷嵌段共聚物内的非线性嵌段的交联还可以在“游离树脂”组分与非线性嵌段之间发生。由于在制备有机硅氧烷嵌段共聚物的过程中使用过量的有机硅氧烷树脂，“游离树脂”组分可存在于有机硅氧烷嵌段共聚物中。游离树脂组分可与非线性嵌段通过非线性嵌段中和游离树脂组分中存在的残余硅烷醇基团的缩合而交联。游离树脂组分或者可通过与较低分子量的化合物(诸如,如本文所述的用作交联剂的那些)发生反应而提供交联。游离树脂当存在时的含量可以为本文所述实施例的有机硅氧烷嵌段共聚物的约10重量%至约20重量%,例如本文所述实施例的有机硅氧烷嵌段共聚物的约15重量%至约20重量%。

[0195] 或者,在制备有机硅氧烷嵌段共聚物期间可添加某些化合物以交联非树脂嵌段。这些交联化合物可包括具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷,其可在形成有机硅氧烷嵌段共聚物的过程中使用(参见例如如本文所述的方法的步骤II)。在前述式中, R^5 在一些实施例中为 C_1 至 C_8 烷基或 C_1 至 C_8 卤素取代的烷基, X 在一些实施例中为可水解基团,并且 q 为0、1或2。 R^5 或者可以为 C_1 至 C_8 卤素取代的烷基、 C_1 至 C_8 烷基、苯基或甲基、乙基、或甲基和乙基的组合。 X 可以为任何可水解基团、肟基、乙酰氧基、卤素原子、羟基(OH)或烷氧基。在一个实施例中,该有机硅烷是烷基三乙酰氧基硅烷,诸如甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷或两者的组合。市售的代表性烷基三乙酰氧基硅烷包括ETS-900(密歇根州米德兰道康宁公司(Dow Corning Corp., Midland, MI))。可用作交联剂的其他合适的、非限制性的有机硅烷包括甲基-三(甲基乙基酮肟)硅烷(MTO)、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四肟硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二甲基二肟硅烷、甲基三(甲基甲基酮肟)硅烷。在一些实施例中,在有机硅氧烷嵌段共聚物内的交联为硅氧烷键 $=Si-O-Si=$,其由硅烷醇基团的缩合产生。

[0196] 有机硅氧烷嵌段共聚物中的交联量可通过诸如用GPC技术测定有机硅氧烷嵌段共聚物的平均分子量来估计。在一些实施例中,交联有机硅氧烷嵌段共聚物将增加平均分子量。因而,给定有机硅氧烷嵌段共聚物的平均分子量、线性甲硅烷氧基组分的选择(即,通过聚合度所指示的链长)和非线性嵌段的分子量(其可主要受到用于制备有机硅氧烷嵌段共聚物的有机硅氧烷树脂的选择控制),可估计交联程度。

[0197] 有机硅氧烷嵌段共聚物可例如通过浇铸有机硅氧烷嵌段共聚物在有机溶剂中的溶液的膜并让溶剂蒸发而以固体形式分离。该固体形式可描述为光导。在各种实施例中,与有机硅氧烷嵌段共聚物溶液分离的固体形式可具有例如约20微米至约2mm;约30微米至约1mm或约40微米至约800微米的厚度范围。膜可通过移除溶剂并产生固体形式(例如膜)的任何方法制成。例如,膜可通过使用狭缝模具涂布、凹版涂布、卷对卷加工技术等形成。或者,有机硅氧烷嵌段共聚物的固体形式可通过将固体共聚物加热到树脂组分的玻璃化转变温度之上并以熔体进行加工而形成。例如,使固体有机硅氧烷嵌段共聚物通过挤出机或三辊磨机可得到熔融体,随后可将之转移至冷却表面,诸如冷却的不锈钢辊、冷却水之类的气体或氮气吹扫之类的气体。通过诸如狭缝模具涂布或熔体挤出方法的两种溶液浇铸方法,可将固体有机硅氧烷嵌段共聚物施加到隔离衬片上,诸如硅化PET或氟化衬片。这些衬片通常为光滑的,但也可经纹理化,例如在抗反射表面中或作为抗反射表面。另外,随后的包括真空层合的加工步骤可受益于粗糙化表面的施加。以此方式,可更容易地抽空到真空。另外,

粗糙化的膜可置于LED装置/光源上并在其上移动。

[0198] 在干燥或形成固体时,有机硅氧烷嵌段共聚物的非线性嵌段在一些实施例中聚集在一起形成“纳米域”。如本文所用,“主要聚集”描述大多数(例如大于50%、大于60%、大于75%、大于80%、大于90%;约75%至约90%、约80%至约90%、或约75%至约85%)有机硅氧烷嵌段共聚物的非线性嵌段在一些实施例中存在于固体组合物的某些区域中,本文将之称为“纳米域”。如本文所用,“纳米域”描述固体组合物内的相区域,其为相分离的并具有至少一个尺寸在1至100纳米的维度,例如长度、宽度、深度或高度。纳米域在形状方面可有所变化,只要该纳米域的至少一个维度尺寸为1至100纳米。因而,纳米域的形状可以是规则的或不规则的。纳米域可以是球形、管形,以及在一些情形中为层状形状。

[0199] 有机硅氧烷嵌段共聚物(例如固体组合物)可包含第一相和不相容的第二相,第一相主要包含二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 而第二相主要包含三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$,其中非线性嵌段聚集成与第一相不相容的纳米域。

[0200] 二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的结构顺序以及纳米域的特征可用诸如以下的分析技术测定:透射电子显微镜(TEM)技术、原子力显微技术(AFM)、小角中子散射、小角X射线散射和扫描电子显微技术。

[0201] 或者,有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基和三甲硅烷氧基单元的结构顺序以及纳米域的形成可通过测定固体组合物的某些物理性质来推断(例如,在将有机硅氧烷嵌段共聚物用作涂层时)。在一个实施例中,由有机硅氧烷嵌段共聚物和/或固体组合物形成的涂层具有大于95%的可见光透光率。当可见光能够通过介质而不被粒度大于150纳米的粒子(或如本文所用的域)衍射时,这样的光学透明度是可能的。随着粒度(域)减小,光学透明度可以增加。

[0202] 有机硅氧烷嵌段共聚物可包含相分离的“软”和“硬”链段,它们分别由线性D单元的嵌段以及非线性T单元的嵌段的聚集体产生。这些相应的软链段和硬链段可通过不同的玻璃化转变温度(T_g)来测定或推断。因此,线性链段可描述为“软”链段。在各种实施例中,软链段具有低 T_g ,例如小于25℃、或者小于0℃、或者甚至小于-20℃。线性链段可在多种条件下保持“流体”状行为。反之,非线性嵌段可描述为“硬链段”。在各种实施例中,硬链段具有较高的 T_g 值,例如大于30℃、或者大于40℃、或者甚至大于50℃。

[0203] 在各种实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物可经数次加工,因为加工温度($T_{加工}$)小于最终固化有机硅氧烷嵌段共聚物所需的温度($T_{固化}$),即 $T_{加工} < T_{固化}$ 。然而,当采用大于 $T_{固化}$ 的 $T_{加工}$ 时,有机硅氧烷嵌段共聚物将固化并实现高温稳定性。因而,本发明的树脂-线性有机聚硅氧烷嵌段共聚物提供“可再加工的”显著优点以及可与有机硅相关的有益效果,诸如疏水性、高温稳定性、抗潮/抗UV性。

[0204] 在一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物为“可固化的”。在该实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物可通过使有机硅氧烷嵌段共聚物固化而发生进一步的物理性质变化。如上所述,有机硅氧烷嵌段共聚物包含一定量的硅烷醇基团。这些硅烷醇基团的存在可容许进一步的反应性,例如固化机理。在固化时,可进一步改变有机硅氧烷嵌段共聚物的物理性质。

[0205] 当形成有机硅氧烷嵌段共聚物时,如上所述的有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的结构顺序可使该有机硅氧烷嵌段共聚物具有某些独特的物理性质特征。例如,有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单

元的结构顺序可允许高可见光透光率。该结构顺序还可使得该有机硅氧烷嵌段共聚物能流动且在加热时固化,而在室温下保持稳定。还可使用层合技术来加工甲硅烷氧基单元。这些性质可用于为各种电子制品提供涂层以改善耐候性和耐久性,同时提供成本低且具有节能的简易工序。

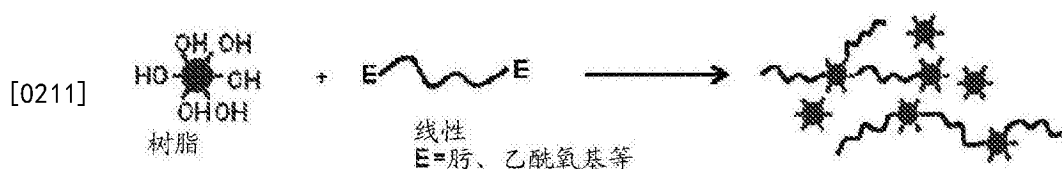
[0206] 在一些实施例中,通过本文所公开的潜在机理,光导在不同的区域中具有不同的折射率。所得的折射率梯度可在各种例子中为渐变的,或可包括骤变。所得的折射率可源于在光导的每个区域中使用不同的组合物(例如,在一个区域中的包含 $[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 线性部分和 $[\text{PhSiO}_{3/2}]$ 树脂部分的有机硅氧烷嵌段共聚物组合物,以及在不同区域中的包含 $[\text{PhMeSiO}_{2/2}]$ 线性部分和 $[\text{PhSiO}_{3/2}]$ 树脂部分的不同的有机硅氧烷嵌段共聚物组合物);可源于在每个区域中相同组合物的不同浓度;可源于每个区域中或从一个区域到下一个中组合物的某些组分的浓度或摩尔量的梯度(例如,式 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 的二甲硅烷氧基单元和/或式 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 的三甲硅烷氧基单元和/或硅烷醇基团的摩尔百分比的梯度,使得存在二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的梯度;二甲硅烷氧基单元、三甲硅烷氧基单元和硅烷醇基团的梯度;三甲硅烷氧基单元和硅烷醇基团的梯度;或二甲硅烷氧基单元和硅烷醇基团的梯度);可源于在一个区域中存在/不存在添加剂或来自组合物的合成的副产物(例如,源自掺入本文所述的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物中的线性组分的合成的PhMe-环状副产物)以及在不同区域中存在/不存在不同的添加剂或来自组合物的合成的副产物;可源于在每个区域中存在于组合物中的某些特征的尺寸或类型的差异(例如,第一区域可含有给定尺寸或尺寸分布的层状特征,而第二区域可含有给定尺寸或尺寸分布的球形特征);或者在一个区域中的组合物相对于在第二区域中的组合物之间的前述差异的任何组合。在一些实施例中,如本文所用的术语“一个区域”或“多个区域”可泛指通过有机硅氧烷嵌段共聚物的非线性嵌段的聚集而形成的“纳米域”。纳米域的形态可以为形状规则的或不规则的。例如,纳米域的形态可以为球形、圆柱形、管形,并在一些情况中为如本文所提出的层状。

[0207] 形成有机硅氧烷嵌段共聚物的方法:

[0208] 有机硅氧烷嵌段共聚物可使用包括以下步骤的方法形成:I)使a)线性有机硅氧烷和b)在其式中包含至少60摩尔%的 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂在c)溶剂中反应。在一个实施例中,线性有机硅氧烷具有式 $\text{R}^1_q(\text{E})_{(3-q)}\text{SiO}(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_n\text{Si}(\text{E})_{(3-q)}\text{R}^1_q$,其中每个 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基, n 为10至400, q 为0、1或2, E 为包含至少一个碳原子(例如一至十个碳原子;一至五个碳原子;一至四个碳原子;或一至三个碳原子)的可水解基团。在另一个实施例中,每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。在另一个实施例中,选择用于步骤I的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物。在甚至另外的实施例中,至少95重量%的步骤I中添加的线性有机硅氧烷掺入到该有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0209] 在再一个实施例中,该方法包括II)使来自步骤I)的有机硅氧烷嵌段共聚物反应以例如使有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元交联和/或使有机硅氧烷嵌段共聚物的重均分子量(M_w)增加至少50%的步骤。另外的实施例包括进一步加工有机硅氧烷嵌段共聚物以增加贮存稳定性和/或光学透明度的步骤和/或移除有机溶剂的任选步骤。

[0210] 第一个步骤的反应可大致根据如下示意图表示:



[0212] 其中有机硅氧烷树脂上的各种OH基团(即, SiOH基团)可与线性有机硅氧烷上的可水解基团(E)反应以形成有机硅氧烷嵌段共聚物和H-(E)化合物。步骤I中的反应可被描述为该有机硅氧烷树脂和该线性有机硅氧烷之间的缩合反应。

[0213] (a) 线性有机硅氧烷:

[0214] 本发明工艺的步骤I中的组分a)是具有式 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^2_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ 的线性有机硅氧烷,其中每个 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,下标“n”可视为线性有机硅氧烷的聚合度(dp)并且可以从10变化至400,下标“q”可以为0、1或2,并且E为包含至少一个碳原子的可水解基团。虽然组分a)被描述为具有式 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^2_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ 的线性有机硅氧烷,但本领域的技术人员认识到,可将少量的替代甲硅烷氧基单元(如 $T(R^1SiO_{3/2})$ 甲硅烷氧基单元)掺入到该线性有机硅氧烷中且仍用作组分a)。因此,有机硅氧烷因具有大多数D($R^2_2SiO_{2/2}$)甲硅烷氧基单元而可被视为“主要”是线性的。此外,用作组分a)的线性有机硅氧烷可以是数种线性有机硅氧烷的组合。另外,用作组分a)的线性有机硅氧烷可包含硅烷醇基团。在一些实施例中,用作组分a)的线性有机硅氧烷包含约0.5至约5摩尔%的硅烷醇基团,例如约1摩尔%至约3摩尔%、约1摩尔%至约2摩尔%或约1摩尔%至约1.5摩尔%的硅烷醇基团。

[0215] 在每次出现时,上述线性有机硅氧烷式中的每个 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基。该烷基可独立地为烷基、芳基或烷芳基。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。在每次出现时,每个 R^1 可独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为 C_1 至 C_{18} 烷基。或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为 C_1 至 C_6 烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为甲基。在每次出现时,每个 R^1 可独立地为芳基,诸如苯基、萘基或蒽基。或者在每次出现时,每个 R^1 可独立地为前述烷基或芳基的任何组合。或者在每次出现时,每个 R^1 独立地为苯基、甲基或两者的组合(例如,一个 R^1 可以为甲基,而另一个 R^1 可以为苯基)。

[0216] E可选自含有至少一个碳原子的任何可水解基团。在一些实施例中,E选自肟基、环氧基、羧基、氨基、酰胺基或它们的组合。或者,E可以具有式 $R^1C(=O)O-$ 、 $R^1_2C=N-O-$ 或 $R^4C=N-O-$,其中 R^1 如上文所定义,并且 R^4 为烷基。在一个实施例中,E为 $H_3CC(=O)O-$ (乙酰氧基)且q为1。在一个实施例中,E为 $(CH_3)(CH_3CH_2)C=N-O-$ (甲基乙基肟基)并且q为1。

[0217] 在一个实施例中,该线性有机硅氧烷具有如下式:

[0218] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$,其中E、n和q是如上文所定义的。

[0219] 在一个实施例中,该线性有机硅氧烷具有如下式:

[0220] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$,其中E、n和q是如上文所定义的。

[0221] 用于制备适合用作组分a)的线性有机硅氧烷的工艺是已知的。在一些实施例中,使硅烷醇封端的聚二有机硅氧烷与诸如烷基三乙酰氧基硅烷或二烷基肟基的“封端”化合

物反应。可通过对该封端反应的化学计量比进行调整使得添加足量的封端化合物来与该聚二有机硅氧烷上的全部硅烷醇基团反应。在一些实施例中,每摩尔聚二有机硅氧烷上的硅烷醇基团使用一摩尔该封端化合物。或者,可使用稍微摩尔过量如1至10%过量的封端化合物。可在无水条件下进行该反应以使该硅烷醇聚二有机硅氧烷的缩合反应最小化。在一些实施例中,将末端为硅烷醇的聚二有机硅氧烷和封端化合物在无水条件下溶于有机溶剂中,并让其在室温下或在高温(如,最高至该溶剂的沸点)下反应。

[0222] (b) 有机硅氧烷树脂:

[0223] 本发明工艺中的组分b) 为在其式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂,其中每个 R^2 在每次出现时独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。在每次出现时,每个 R^2 可独立地为芳基,诸如苯基、萘基、蒽基。或者在每次出现时,每个 R^2 可独立地为烷基,诸如甲基、乙基、丙基或丁基。或者在每次出现时,每个 R^2 可独立地为前述烷基或芳基的任何组合。或者在每次出现时,每个 R^2 独立地为苯基或甲基。

[0224] 有机硅氧烷树脂可含有任何量和组合形式的其他M、D和Q甲硅烷氧基单元,前提条件是有机硅氧烷树脂含有至少70摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或者有机硅氧烷树脂含有至少80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或者有机硅氧烷树脂含有至少90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或者有机硅氧烷树脂含有至少95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元。在一些实施例中,有机硅氧烷树脂含有约70至约100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,例如约70至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元、约80至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元、或约90至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元。可用作组分b) 的有机硅氧烷树脂包括称为“倍半硅氧烷”树脂的那些。

[0225] 有机硅氧烷树脂的重均分子量(M_w)是不受限制的,但在一些实施例中,在1000至10,000、或者1500至5000g/mol的范围内。

[0226] 本领域的技术人员认识到,含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂将固有地具有一定浓度的Si-OZ,其中Z可以是氢(即硅烷醇)、烷基(使得OZ为烷氧基),或者OZ也可以是任何如上所述的“E”可水解基团。以有机硅氧烷树脂上存在的全部甲硅烷氧基的摩尔百分比表示的Si-OZ含量可容易地通过 ^{29}Si NMR测定。有机硅氧烷树脂上存在的OZ基团的浓度将取决于制备模式以及对该树脂的后续处理而变化。在一些实施例中,适用于本发明工艺的有机硅氧烷树脂的硅烷醇(Si-OH)含量将具有至少5摩尔%、或者至少10摩尔%、或者25摩尔%、或者40摩尔%、或者50摩尔%的硅烷醇含量。在其他实施例中,硅烷醇含量为约5摩尔%至约60摩尔%,例如约10摩尔%至约60摩尔%、约25摩尔%至约60摩尔%、约40摩尔%至约60摩尔%、约25摩尔%至约40摩尔%、或约25摩尔%至约50摩尔%。

[0227] 含有至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂及其制备方法是本领域已知的。它们在一些实施例中通过在硅原子上具有三个可水解基团(诸如卤素或烷氧基基团)的有机硅烷在有机溶剂中水解而制备。用于制备倍半硅氧烷树脂的代表性例子可见于美国专利No. 5,075,103。此外,许多有机硅氧烷树脂可商购获得并作为固体(薄片或粉末)或溶解于有机溶剂中销售。可用作组分b) 合适的非限制性市售有机硅氧烷树脂包括:Dow Corning[®] 217片状树脂(Flake Resin)、233片、220片、249片、255片、Z-6018片(密歇

根州米德兰道康宁公司)。

[0228] 本领域技术人员还认识到,含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元和硅烷醇含量的有机硅氧烷树脂还可保留水分子,尤其是在高湿度条件下。因此,通常有利的是,通过在步骤I反应之前“干燥”有机硅氧烷树脂去除树脂上存在的多余水。这可通过如下步骤实现:将有机硅氧烷树脂溶于有机溶剂中,加热至回流,并通过分离技术(例如Dean Stark分水器等工艺)去除水。

[0229] 选择步骤I的反应中所用的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物。组分a)和b)中存在的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的摩尔%可容易地用 ^{29}Si NMR技术测定。起始摩尔%则决定步骤I中所用的组分a)和b)的质量。

[0230] 所选的组分a)和b)的量还可形成有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团对所添加的线性有机硅氧烷的量的摩尔过量。因此,可添加足量的有机硅氧烷树脂以潜在地与步骤I中所添加的全部线性有机硅氧烷反应。因此,使用摩尔过量的有机硅氧烷树脂。所用的量可通过考虑每摩尔线性有机硅氧烷所用的有机硅氧烷树脂的摩尔数来确定。

[0231] 如上文所论述的,步骤I中实现的反应是线性有机硅氧烷的可水解基团与有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团之间的缩合反应。需要在所形成的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的树脂组分上保留足量的硅烷醇基团以在本文所述工艺的步骤II中进一步反应。在一些实施例中,至少10摩尔%、或者至少20摩尔%、或者至少30摩尔%的硅烷醇可保留在本文所述工艺的步骤I中所制备的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元上。在一些实施例中,约10摩尔%至约60摩尔%(例如约20摩尔%至约60摩尔%、或约30摩尔%至约60摩尔%)可保留在本文所述工艺的步骤I中所制备的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元上。

[0232] 使上述(a)线性有机硅氧烷与(b)有机硅氧烷树脂反应的反应条件不受限制。在一些实施例中,选择反应条件来实现a)线性有机硅氧烷与b)有机硅氧烷树脂之间的缩合型反应。在本文的“实例”中描述了各种非限制性实施例和反应条件。在一些实施例中,(a)线性有机硅氧烷和(b)有机硅氧烷树脂在室温下反应。在其他实施例中,(a)与(b)在超过室温的温度下反应,并且该温度范围最高至约50℃、75℃、100℃,或甚至最高至150℃。或者,(a)与(b)可以在溶剂回流时一起反应。在其他实施例中,(a)与(b)在低于室温5℃、10℃或甚至超过10℃的温度下反应。在其他实施例中,(a)与(b)的反应时间为1、5、10、30、60、120或180分钟,或甚至更长。在一些实施例中,(a)与(b)在惰性氛围(诸如氮气或稀有气体)下反应。或者,(a)和(b)可在包括一些水蒸汽和/或氧气的氛围下反应。此外,(a)与(b)可以在任何尺寸的容器内并采用任何设备(包括混合器、旋涡振荡器、搅拌器、加热器等)进行反应。在其他实施例中,(a)与(b)在一种或多种有机溶剂(可以为极性或非极性的)中反应。代表性芳族溶剂包括甲苯、二甲苯、苯等。溶解于有机溶剂中的有机硅氧烷树脂的量可以变化,但可选择该量来使该线性有机硅氧烷的链延伸或该有机硅氧烷树脂的过早缩合最少。

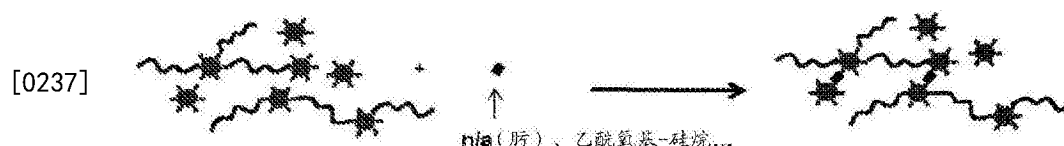
[0233] 添加组分a)和b)的顺序可以变化。在一些实施例中,将线性有机硅氧烷加入溶解在有机溶剂中的有机硅氧烷树脂的溶液。据信该添加顺序可增强线性有机硅氧烷上的可水解基团与有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团的缩合,同时使该线性有机硅氧烷的链延伸或该有机硅氧烷树脂的过早缩合最少。在其他实施例中,将有机硅氧烷树脂加入溶解在有机溶

剂中的线性有机硅氧烷的溶液。

[0234] 步骤I中的反应进度以及树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的形成可通过各种分析技术(诸如GPC、IR或²⁹Si NMR)来监测。在一些实施例中,让步骤I中的反应持续直至至少95重量%(例如,至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或100%)的步骤I中所添加的线性有机硅氧烷掺入到树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0235] 制备有机硅氧烷嵌段共聚物的工艺的步骤II)涉及使来自步骤I)的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物进一步反应以交联树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元来使树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的分子量增加至少50%、或至少60%、或70%、或至少80%、或至少90%、或至少100%。在一些实施例中,步骤II)涉及使来自步骤I)的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物进一步反应以交联树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元来使树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的分子量增加约50%至约100%,例如约60%至约100%、约70%至约100%、约80%至约100%、或约90%至约100%。

[0236] 该方法的第二个步骤的反应可大致根据如下示意图表示:



[0238] 据信,步骤II的反应使步骤I中形成的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基嵌段交联,这将增加嵌段共聚物的平均分子量。本发明人还相信,三甲硅烷氧基嵌段的交联提供了具有聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段的嵌段共聚物,其最终可有助于在该嵌段共聚物的固体组合物中形成“纳米域”。换句话讲,当该嵌段共聚物以固体形式(如膜或固化涂层)分离时,该聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段可相分离。该嵌段共聚物内的聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段以及含有该嵌段共聚物的固体组合物中“纳米域”的后续形成可导致这些组合物的光学透明度增强以及提供其他与这些材料相关的物理性质的益处。

[0239] 步骤II中的交联反应可通过多种化学机理和/或部分来实现。例如,该嵌段共聚物中的非线性嵌段的交联可由该共聚物的非线性嵌段中存在的残余硅烷醇基团缩合而引起。该嵌段共聚物内的非线性嵌段的交联还可在“游离树脂”组分与非线性嵌段之间发生。由于在制备该嵌段共聚物的步骤I中使用过量的有机硅氧烷树脂,“游离树脂”组分可存在于嵌段共聚物组合物中。该游离树脂组分可与非线性嵌段通过非线性嵌段上和游离树脂上存在的残余硅烷醇基团的缩合而交联。该游离树脂可通过与作为交联剂添加的较低分子量化合物反应而提供交联,如本文所述。

[0240] 步骤II可在形成步骤I的树脂-线性有机硅氧烷时同时进行,或涉及单独的反应,在该单独的反应中已对条件进行修改来实现步骤II反应。步骤II反应可在与步骤I相同的条件下进行。在这种情况下,当树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物形成时,步骤II反应继续进行。或者,用于步骤I)的反应条件延续至进一步的步骤II反应。或者,可改变反应条件,或添加另外的成分来实现步骤II反应。

[0241] 在一些实施例中,步骤II反应条件可取决于对起始线性有机硅氧烷中所用的可水解基团(E)的选择。当线性有机硅氧烷中的(E)是脞基基团时,可以在与步骤I相同的反应条件下进行步骤II反应。也就是说,当在步骤I中形成线性-树脂有机硅氧烷嵌段共聚物时,将通过树脂组分上存在的硅烷醇基团的缩合而继续进行反应,从而进一步增加树脂-线性有

机硅氧烷嵌段共聚物的分子量。不希望受任何理论的束缚,据信,当(E)为肟基时,来源于步骤I中的反应的水解肟基(例如甲基乙基肟基)可充当步骤II反应的缩合催化剂。因此,步骤II反应可在与步骤I相同的条件下同时进行。换句话说讲,当树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物在步骤I中形成时,其可在相同的反应条件下进一步反应,通过共聚物的树脂组分上存在的硅烷醇基团的缩合反应而进一步增加其分子量。然而,当该线性有机硅氧烷上的(E)是乙酰氧基时,所得的水解基团(乙酸)不充分催化步骤II)反应。因而,在该情况中,步骤II反应可用另外的组分增强来实现该树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的树脂组分的缩合。

[0242] 在一个实施例中,在步骤II)期间添加具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷,其中 R^5 为 C_1 至 C_8 烷基或 C_1 至 C_8 卤素取代的烷基, X 为可水解基团,并且 q 为0、1或2。 R^5 为 C_1 至 C_8 烷基或 C_1 至 C_8 卤素取代的烷基,或者 R^5 为 C_1 至 C_8 烷基或者苯基,或者 R^5 为甲基、乙基、或甲基和乙基的组合。 X 是任何可水解基团,或者 X 可以为如上文所定义的E、卤素原子、羟基(OH)或烷氧基。在一个实施例中,该有机硅烷是烷基三乙酰氧基硅烷,诸如甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷或这二者的组合。市售的代表性烷基三乙酰氧基硅烷包括ETS-900(密歇根州米德兰的道康宁公司)。可用于本实施例中的其他合适的非限制性有机硅烷包括:甲基-三(甲基乙基肟基)硅烷(MT0)、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四肟基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二甲基二肟基硅烷、甲基三(甲基甲基肟基)硅烷。

[0243] 当在步骤II)期间添加时,具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷的量可有所变化,但可基于该工艺中所用的有机硅氧烷树脂的量。所用的硅烷的量可提供的摩尔化学计量比为每摩尔有机硅氧烷树脂上的Si2至15摩尔%的有机硅烷。此外,控制在步骤II)期间所添加的具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷的量,以确保化学计量比不会消耗有机硅氧烷嵌段共聚物上的全部硅烷醇基团。在一个实施例中,选择步骤II中添加的有机硅烷的量以提供含有0.5至35摩尔%的硅烷醇基团[$\equiv SiOH$]的有机硅氧烷嵌段共聚物。

[0244] 本发明方法中的步骤III是任选的,并且包括进一步加工使用上述方法步骤形成的有机硅氧烷嵌段共聚物以提高贮存稳定性和/或光学透明度。如本文所用,短语“进一步加工”是指有机硅氧烷嵌段共聚物的任何进一步的反应或对其的处理以增强贮存稳定性和/或光学透明度。步骤II中制得的有机硅氧烷嵌段共聚物可包含一定量的反应性“OZ”基团(如 $\equiv SiOZ$ 基团,其中Z如上所述)和/或X基团(其中当将具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷用于步骤II时将X引入该有机硅氧烷嵌段共聚物)。在该阶段有机硅氧烷嵌段共聚物上存在的OZ基团可以是最初存在于树脂组分上的硅烷醇基团,或者当具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷用于步骤II中时可源自该有机硅烷与硅烷醇基团的反应。或者,残余硅烷醇基团的进一步反应可进一步增强树脂域的形成并改善有机硅氧烷嵌段共聚物的光学透明度。因而,可进行任选的步骤III以进一步使步骤II中制备的有机硅氧烷嵌段共聚物上存在的OZ或X反应以改善贮存稳定性和/或光学透明度。用于步骤III的条件可根据线性组分和树脂组分的选择、它们的量以及所用的封端化合物而有所变化。

[0245] 在该方法的一个实施例中,步骤III通过使来自步骤II的有机硅氧烷嵌段共聚物与水反应并移除该方法中形成的任何小分子化合物(例如乙酸)来进行。在该实施例中,该有机硅氧烷嵌段共聚物在一些实施例中由其中E为乙酰氧基基团的线性有机硅氧烷产生,和/或在步骤II中使用乙酰氧基硅烷。尽管不希望受任何理论的束缚,但步骤II中形成的有机硅氧烷嵌段共聚物可包含一定量的可水解 $Si-O-C(O)CH_3$ 基团,其可限制该有机硅氧烷嵌

段共聚物的贮存稳定性。因而,可将水添加至由步骤II形成的有机硅氧烷嵌段共聚物,其可水解Si-O-C(O)CH₃基团以进一步连接三甲硅烷氧基单元,并消除乙酸。所形成的乙酸以及任何过量的水可通过已知的分离技术移除。该实施例中添加的水量可有所变化,但在一些实施例中为每总固体添加10重量%或者5重量%(如基于反应介质中的有机硅氧烷嵌段共聚物)。

[0246] 在该方法的另一个实施例中,步骤III通过使来自步骤II的有机硅氧烷嵌段共聚物与选自醇、肟或三烷基甲硅烷氧基化合物的封端化合物反应来进行。在该实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物由其中E为肟基基团的线性有机硅氧烷制备。封端化合物可以是C₁-C₂₀醇,诸如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或该系列中的其他醇。或者,该醇为正丁醇。该封端化合物还可以是三烷基甲硅烷氧基化合物,如三甲基甲氧基硅烷或三甲基乙氧基硅烷。封端化合物的量可有所变化,并可以相对于有机硅氧烷嵌段共聚物在3与15重量%之间。

[0247] 在一些实施例中,步骤III包括向来自步骤II)的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物添加超强碱催化剂或稳定剂。步骤III中使用的超强碱催化剂和稳定剂的量与如上所述相同。

[0248] 步骤IV是任选的,并涉及移除步骤I和II的反应中所用的有机溶剂。有机溶剂可通过任何已知的技术移除,但在一些实施例中涉及在大气条件下或在减压下将该树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物组合物在高温下加热。在一些实施例中,不移除所有的溶剂。在该实施例中,移除至少20%、至少30%、至少40%或至少50%的溶剂,例如移除至少60%、至少70%、至少75%、至少80%、或至少90%的溶剂。在一些实施例中,移除小于20%的溶剂,例如移除小于15%、小于10%、小于5%或0%的溶剂。在其他实施例中,移除约20%至约100%的溶剂,例如移除约30%至约90%、约20%至约80%、约30至约60%、约50至约60%、约70至约80%、或约50%至约90%的溶剂。

[0249] 在另外的非限制性实施例中,本公开包括一种或多种要素、组分、方法步骤、测试方法等,如在已公布的PCT申请No. W02012/040302、W02012/040305、W02012/040367、W02012/040453和W02012/040457的一者或多者中所述,所有这些申请均以引用方式明确地并入本文。

[0250] 形成光导的方法:

[0251] 本公开还提供形成光导的方法。光导可简单地通过形成有机硅氧烷嵌段共聚物而形成。在各种实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物经过进一步加工,以形成如上文所述的薄片、形状等,从而形成光导。有机硅氧烷嵌段共聚物可使用本领域中已知的任何方法、任何上述的步骤等进行加工,以形成光导。例如,有机硅氧烷嵌段共聚物可形成薄片,然后可将薄片切成带/条,接着进行折叠或以其他方式进行操纵以形成光导。

[0252] 制品:

[0253] 本公开还提供制品,其包括光源以及设置在其上的光导。术语“设置在其上”描述可将光导设置在光源之上并与之直接接触,或可设置在光源之上但与之间隔开,但仍是设置在其上。

[0254] 制品或者可描述为固态灯,并可用于任何应用,包括但不限于仪表板和开关、门控车室照明灯、转向和停止信号、家用电器、VCR/DVD/立体声/音频/视频设备、玩具/游戏仪表、安全设备、开关、建筑照明、标牌(信道字母)、机器视觉、零售展台、紧急照明、霓虹灯和

灯泡更换、手电筒、重点照明全色视频、单色留言板、交通、轨道和航空应用、移动电话、PDA、数码相机、笔记本电脑、医疗器械、条形码阅读器、色彩传感器和货币传感器、编码器、光开关、光纤通信,以及它们的组合。

[0255] 制品也可以包括基板和/或覆板。基板可提供对制品的背面的保护,而覆板可提供对制品的正面的保护。基板和覆板可以相同或可以不同,并且各自可独立地包含本领域已知的任何合适的材料。基板和/或覆板可以是柔软且柔韧的,或者可以是坚硬且刚性的。或者,基板和/或覆板可以包括坚硬且刚性的部分,并且同时包括柔软且柔韧的部分。基板和/或覆板可以是透光的,可以是不透明的,或者可以是不透光的(即,可以是光不可通过的)。在一些实施例中,覆板是透光的。在一个实施例中,基板和/或覆板包括玻璃。在另一个实施例中,基板和/或覆板包括金属箔、聚酰亚胺、乙烯-醋酸乙烯共聚物和/或有机氟聚合物(包括但不限于乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE))、Tedlar[®]、聚酯/Tedlar[®]、Tedlar[®]聚酯/Tedlar[®]、单独的或涂覆有硅和含氧材料(SiO_x)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),以及它们的组合。在一个实施例中,基板还可定义为PET/SiO_x-PET/Al基板,其中x的值为1至4。

[0256] 基板和/或覆板可以是承重的或不承重的,并且可以包括在制品的任何部分中。在一些实施例中,基板是承重的。基板可以为制品的“底层”,也就是说,在一些实施例中,设置在发光二极管的后方,并作为机械支撑。或者,制品可包括第二或另外的基板和/或覆板。基板可以是制品的底层,而第二基板可以是顶层并充当覆板。在一些实施例中,第二基板(例如,充当覆板的第二基板)是透光的(例如可见光、紫外光和/或红外光)并且设置在基板的顶部。第二基板可用于保护制品免受环境条件(诸如雨、雪和热)的影响。在一个实施例中,第二基板充当覆板,并且是透光的刚性玻璃面板,并用来保护制品的正面。

[0257] 此外,制品还可以包括一个或多个粘结层。所述一个或多个粘结层可设置在基板上,以将发光二极管粘附至基板。在一个实施例中,制品不包括基板并且不包括粘结层。粘结层可以是对紫外光、红外光和/或可见光透明的。然而,粘结层可以是不透光的或不透明的。粘结层可以是粘性的,并且可以是凝胶、黏胶、液体、糊剂、树脂或固体。在一个实施例中,粘结层为膜。

[0258] 此外,制品可包含荧光体。荧光体不受特别限制并且可包括本领域中已知的任何荧光体。在一个实施例中,荧光体由主体材料和激活剂制成,例如铜激活硫化锌和银激活硫化锌。合适但非限制性的主体材料包括锌、镉、镓、铝、硅或各种稀土金属的氧化物、氮化物和氮氧化物、硫化物、硒化物、卤化物或硅酸盐。另外的合适的荧光体包括但不限于Zn₂SiO₄:Mn(硅锌矿)、ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Ag、ZnS:Ag+ZnS:Cu+Y₂O₃:Eu、ZnO:Zn、KCl、ZnS:Ag、Cl或ZnS:Zn、(KF,MgF₂):Mn、(Zn,Cd)S:Ag或(Zn,Cd)S:Cu、Y₂O₃:Eu+Fe₂O₃、ZnS:Cu、Al、ZnS:Ag+Co-on-Al₂O₃、(KF,MgF₂):Mn、(Zn,Cd)S:Cu、Cl、ZnS:Cu或ZnS:Cu、Ag、MgF₂:Mn、(Zn,Mg)F₂:Mn、Zn₂SiO₄:Mn、As、ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Cu、Gd₂O₃:Tb、Y₂O₃:Tb、Y₃Al₅O₁₂:Ce、Y₂SiO₅:Ce、Y₃Al₅O₁₂:Tb、ZnS:Ag、Al、ZnS:Ag、ZnS:Cu、Al或ZnS:Cu、Au、Al、(Zn,Cd)S:Cu、Cl+(Zn,Cd)S:Ag、Cl、Y₂SiO₅:Tb、Y₂O₃:Tb、Y₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce、Y₃(Al,Ga)₅O₁₂:Tb、InBO₃:Tb、InBO₃:Eu、InBO₃:Tb+InBO₃:Eu、InBO₃:Tb+InBO₃:Eu+ZnS:Ag、(Ba,Eu)Mg₂Al₁₆O₂₇、(Ce,Tb)MgAl₁₁O₁₉、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Mn、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu(II)、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Mn、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu(II)、Mn(II)、Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉:Ce、Tb、Zn₂SiO₄:Mn、Sb₂O₃、CaSiO₃:Pb、Mn、CaWO₄(白钨矿)、CaWO₄:Pb、

MgWO₄、(Sr, Eu, Ba, Ca)₅(PO₄)₃Cl、Sr₅Cl(PO₄)₃:Eu(II)、(Ca, Sr, Ba)₃(PO₄)₂Cl₂:Eu、(Sr, Ca, Ba)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu、Sr₂P₂O₇:Sn(II)、Sr₆P₅B₂₀:Eu、Ca₅F(PO₄)₃:Sb、(Ba, Ti)₂P₂O₇:Ti、3Sr₃(PO₄)₂:SrF₂:Sb, Mn、Sr₅F(PO₄)₃:Sb, Mn、Sr₅F(PO₄)₃:Sb, Mn、LaPO₄:Ce, Tb、(La, Ce, Tb)PO₄:Ce, Tb、Ca₃(PO₄)₂:CaF₂:Ce, Mn、(Ca, Zn, Mg)₃(PO₄)₂:Sn、(Zn, Sr)₃(PO₄)₂:Mn、(Sr, Mg)₃(PO₄)₂:Sn、(Sr, Mg)₃(PO₄)₂:Sn(II)、Ca₅F(PO₄)₃:Sb, Mn、Ca₅(F, Cl)(PO₄)₃:Sb, Mn、(Y, Eu)₂O₃、Y₂O₃:Eu(III)、Mg₄(F)GeO₆:Mn、Mg₄(F)(Ge, Sn)₆O₆:Mn、Y(P, V)₄O₄:Eu、YVO₄:Eu、Y₂O₂S:Eu、3.5MgO • 0.5MgF₂ • GeO₂:Mn、Mg₅As₂O₁₁:Mn、SrAl₂O₇:Pb、LaMgAl₁₁O₁₉:Ce、LaPO₄:Ce、SrAl₁₂O₁₉:Ce、BaSi₂O₅:Pb、SrFB₂O₃:Eu(II)、SrB₄O₇:Eu、Sr₂MgSi₂O₇:Pb、MgGa₂O₄:Mn(II)、Gd₂O₂S:Tb、Gd₂O₂S:Eu、Gd₂O₂S:Pr、Gd₂O₂S:Pr, Ce, F、Y₂O₂S:Tb、Y₂O₂S:Eu、Y₂O₂S:Pr、Zn(0.5)Cd(0.4)S:Ag、Zn(0.4)Cd(0.6)S:Ag、CdWO₄、CaWO₄、MgWO₄、Y₂SiO₅:Ce、YAlO₃:Ce、Y₃Al₅O₁₂:Ce、Y₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce、CdS:In、ZnO:Ga、ZnO:Zn、(Zn, Cd)S:Cu, Al、ZnS:Cu, Al, Au、ZnCdS:Ag, Cu、ZnS:Ag、葱、EJ-212、Zn₂SiO₄:Mn、ZnS:Cu、NaI:Tl、CsI:Tl、LiF/ZnS:Ag、LiF/ZnSCu, Al, Au, 以及它们的组合。

[0259] 荧光体可存在于制品的任何部分中。荧光体可分散在固体组合物中和/或可作为制品中的离散层存在。换句话说讲, 荧光体可存在有别于固体组合物的独立层中或可与固体组合物结合, 例如, 以梯度形式, 均质地分散在各处, 或以较高的浓度存在于固体组合物的一些区域中并以较低的浓度存在于固体组合物的其他区域中。在另一个实施例中, 荧光体存在于透镜中。

[0260] 制品还可以包括隔离衬片。隔离衬片可以为本领域中已知的任何衬片, 诸如硅化PET或氟化衬片。这些隔离衬片在一些实施例中为光滑的但也可经纹理化, 例如在抗反射表面中或作为抗反射表面。

[0261] 形成制品的方法:

[0262] 本公开还提供形成制品的方法。该方法包括以下步骤: 结合光源和光导以形成制品。结合步骤无特别限制, 并且可包括或进一步定义为将光源和光导设置为彼此接近或位于彼此的顶部之上和/或直接或间接地彼此接触。例如, 光导可设置在光源之上并与之直接接触。或者, 光导可设置在光源之上, 但与之分开且不直接接触, 但仍可设置在光源之上。

[0263] 可使光导接受加热以流动、熔融、按压、(真空)层合、压缩模塑、注入传递模塑、压延、热压印、注塑、挤出或使光导从固体变成液体或软化的固体的任何其他工艺步骤。然后可通过上述技术中的任一者或多者经由喷涂、倾倒、涂画、涂布、浸涂、刷涂等等将液体或软化的光导施加到光源。

[0264] 在一个实施例中, 结合步骤被进一步定义为熔融光导使得将光导设置在光源上并与之直接接触。在另一个实施例中, 结合步骤被进一步定义为熔融光导使得光导设置在光源上并之间接触。在又一个实施例中, 该方法还包括提供固体组合物(例如光导)在溶剂中的溶液的步骤, 例如溶于或部分溶于溶剂中。在再一个实施例中, 该方法包括在结合光导和光源的步骤之前移除溶剂以形成固体组合物和光导的步骤。在又一个实施例中, 该方法还包括在移除溶剂的步骤之后且在结合光导和光源的步骤之前形成固体组合物的步骤。

[0265] 在其他实施例中, 该方法包括例如经由缩合反应、自由基反应或氢化硅烷化反应来固化固体组合物的步骤。设想任何催化剂、添加剂等等可用于固化步骤。例如, 可使用酸性或碱性缩合催化剂。或者, 可使用氢化硅烷化催化剂, 例如铂催化剂。在一个实施例中, 固

化步骤发生在高于固体组合物的熔融温度的温度下。或者,固化步骤可在大约为层的熔融温度或低于层的熔融温度下发生。

[0266] 实例

[0267] 实例1:

[0268] 试剂:

[0269]	苯基-T 树脂 (式量= 136.6g/mol Si)	1.581mol Si	216.0g
	OH-PhMe-OH (式量= 136.3g/mol Si) 1.03mol% OH	1.937mol Si 0.0200mol SiOH	264.0g
[0270]	蒸馏的 50/50 MTA/ETA 平均式量= 231.2g/mol Si	0.187mol Si	43.16g
	甲苯		720.0g

[0271] 程序:

[0272] 将甲苯 (544.0g) 和苯基-T树脂 (216.0g) 装入2L的3颈圆底烧瓶。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和联接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气层。对Dean Stark装置预充甲苯。使用加热套加热。将溶液在回流下加热30分钟,随后冷却至108℃ (罐温)。在手套箱中(当天)在氮气下通过向OH-PhMe-OH中添加甲基三乙酰氧基硅烷 (MTA) /乙基三乙酰氧基硅烷 (ETA) 并在室温下混合2小时,将甲苯 (176.0g) 和OH-PhMe-OH (264.0g) 的溶液用50/50MTA/ETA (4.84g, 0.0209mol Si) 覆盖。然后在108℃下迅速地将此溶液加入苯基-T树脂中,并在回流下加热2小时,之后冷却至108℃。然后添加额外量的50/50MTA/ETA (38.32g, 0.166mol Si), 在回流下加热2小时,接着冷却至90℃的罐温。之后添加去离子 (DI) 水 (33.63g), 在回流下加热1小时(不移除水)。然后通过加热经由共沸蒸馏移除水。之后持续回流3小时,再将溶液冷却至100℃。然后添加经过预先干燥的Darco G60炭黑 (4.80g), 在搅拌下将溶液冷却至室温,之后在室温下搅拌过夜。然后使溶液通过0.45μm的过滤器压滤,得到具有式 $D^{PhMe}_{0.519}T^{烷基}_{0.050}T^{Ph}_{0.431}$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物,其中OZ=22mol%,如通过 ^{29}Si NMR所确认。

[0273] 实例2:

[0274] 试剂:

[0275]	苯基-T 树脂 (式量= 137g/mol Si)	2.044mol Si	280.2g
	184DP 硅烷醇封端的 PDMS (式量= 74.3g/mol Si)	9.690mol Si 0.0979mol SiOH	720.0g

[0276]

~1.01mol% OH		
蒸馏的 50/50 MTA/ETA 平均式量= 231.2g/molSi	0.201mol Si	46.34g
甲苯		1500.0g
去离子水		325.7g

[0277] 程序:

[0278] 将甲苯(1000.0g)和苯基-T树脂(280.2g)装入5L的4颈圆底烧瓶。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气层。将油浴用于加热。对Dean Stark装置预充甲苯,将溶液在回流下加热30分钟,之后冷却至108℃(罐温)。然后在手套箱中(当天)在氮气下通过向硅烷醇封端的PDMS添加50/50MTA/ETA(23.77g, 0.1028mol Si)并在室温下混合30分钟,将甲苯(500.0g)和硅烷醇封端的PDMS(720.0g)的溶液用50/50MTA/ETA覆盖。然后在108℃下迅速地将此溶液加入苯基-T树脂溶液中,其中反应混合物变为不透明的,之后在19分钟内澄清。然后在回流下将反应混合物加热约3小时15分钟。然后,将50/50MTA/ETA(22.63g, 0.0979mol Si)加入反应混合物中,并在回流下加热1小时。之后将溶液冷却至100℃,并添加DI水(36.1g)。随后,在88至90℃下将溶液加热30分钟,然后在回流下加热,以经由共沸蒸馏移除水。然后将溶液在室温下留置过夜,在回流下加热2小时,之后冷却至100℃。为了降低乙酸水平,再添加126.8g的DI水,并在3.25小时的时间周期内共沸移除水。然后添加额外量的DI水(162.8g),并在4.75小时的时间周期内共沸移除。之后添加预先干燥的Darco G60炭黑(10g),在搅拌下将溶液冷却至室温,然后使其在室温下搅拌过夜。然后使溶液通过0.45μm的过滤器压滤,得到具有式 $D^{Me_2}_{0.815}T_{0.017}Ph_{0.168}$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物,其中OZ=6.56mol%,如通过 ^{29}Si NMR所确认。

[0279] 实例3:

[0280] 试剂:

[0281]

苯基-T 树脂	6.880mol Si	942.5g
---------	-------------	--------

[0282]

(式量= 137g/mol Si)		
OH-PDMS-OH (式量= 74.3g/mol Si) ~1.09mol% OH	24.62mol Si 0.2684mol OH	1829.0g
甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷 (MTO)分子量=301.46	0.2820mol	85.0g
甲苯		5147.9g
正丁醇		276.0g

[0283] 程序:

[0284] 将甲苯(3803.9g)和苯基-T树脂(942.5g)装入12L的3颈圆底烧瓶。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气层。对Dean Stark装置

预充甲苯。使用加热套加热。将溶液在回流下加热30分钟,随后冷却至108℃(罐温)。然后在氮气氛围下在5L的3颈圆底烧瓶中将甲苯(1344g)+OH-PDMS-OH(1829.0g)的溶液用MT0覆盖,并在室温下混合2小时。随后,在110℃下将此溶液加入苯基-T树脂中。该反应混合物最初为不透明的,但之后在2分钟内变为澄清。将反应混合物在回流下加热2小时10分钟。之后添加一定量的正丁醇(276.0g),并将溶液在回流下加热3小时。接着蒸馏除去甲苯(2913g),以使固体含量增至约50%。之后在65至75℃的罐温下施加约2.5小时的真空。在沉降3天后,使溶液通过5.0μm的过滤器过滤,得到具有式 $D^{Me_2}_{0.774}T^{Me}_{0.009}T^{Ph}_{0.217}$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物,其中OZ=6.23mol%,如通过 ^{29}Si NMR所确认。

[0285] 在形成实例1至3的组合物之后,对每个样品进行评估,以确定在热老化之前和之后的颜色、折射率和断裂拉伸强度。还评估了作为标准工业比较例的PMMA样品,以确定在热老化之前和之后的相同性质。这些测定的结果在下文示出。

[0286]

	实例 1	实例 2	实例 3	PMMA (比较)
热老化之前				
颜色	无	无	低	低

[0287]

折射率	1.558	1.441	1.449	1.490
断裂拉伸强度(MPa)	4	2.5	4.8	71
热老化之后 (在 225℃下 1000 小时-鼓风烘箱)				
颜色	无	无	低	低
折射率	1.558	1.441	1.449	N/A*
断裂拉伸强度(MPa)	4.5	2.4	4.7	N/A*
透光率(%)	97	98	---	N/A*
雾度(%)	4.1	---	---	N/A*

[0288] *N/A表示样品因物理降解而无法测试

[0289] 颜色通过目视检查进行评估,并与诸如Sylgard 184的常规固化PDMS进行比较。

[0290] 折射率采用使用632.8nm的氦氖激光源以及以“体积指数”模式运行的Meticon 2010棱镜耦合器进行评估。

[0291] 断裂拉伸强度使用ASTM D412进行评估。

[0292] 透光率使用上述公式进行评估。

[0293] 雾度使用ASTM D1003进行评估。

[0294] 上文所示的数据清楚地表明,本公开的实例1至3的组合物在热老化之后胜过PMMA。更具体地讲,PMMA完全降解至无法完成进一步的物理性质测试的程度。在施加到制品(例如,包括LED的那些制品)时,PMMA无法有效地用于与发热的光源直接接触或用于高热环

境。本公开的组合物可用在此类环境中且胜过PMMA。

[0295] 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本文具体描述那样实施。

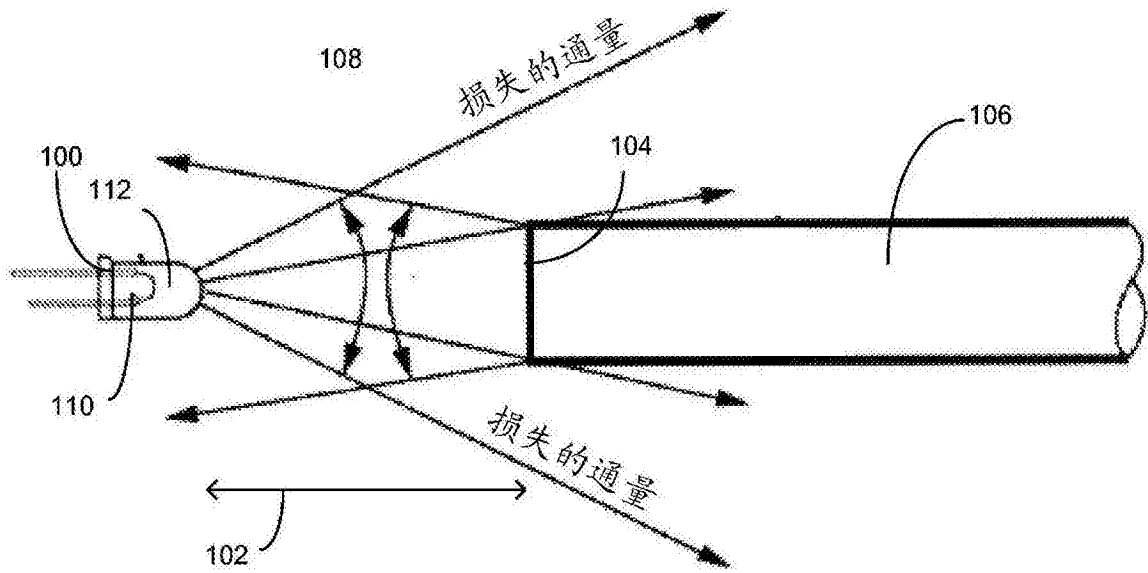


图1A

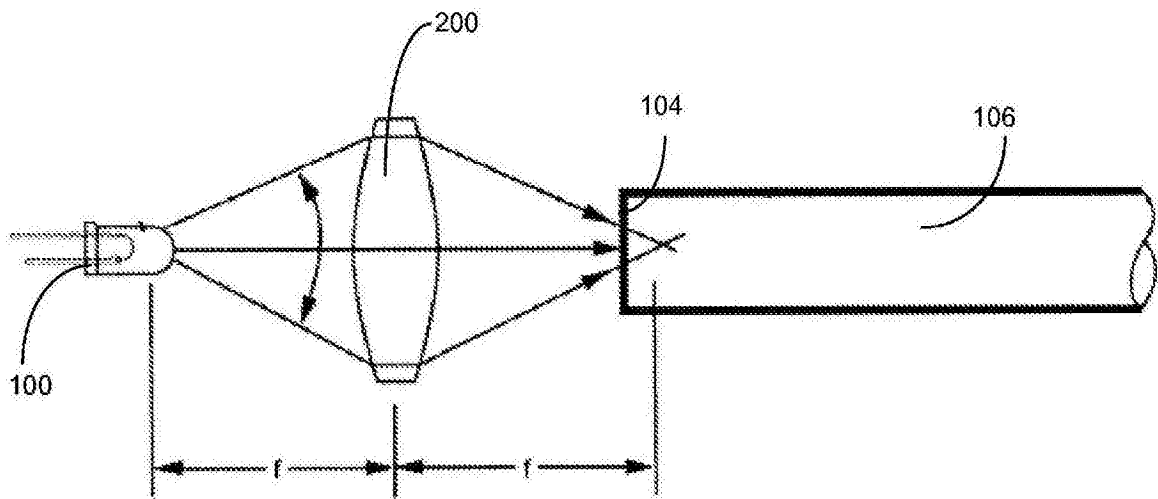


图1B

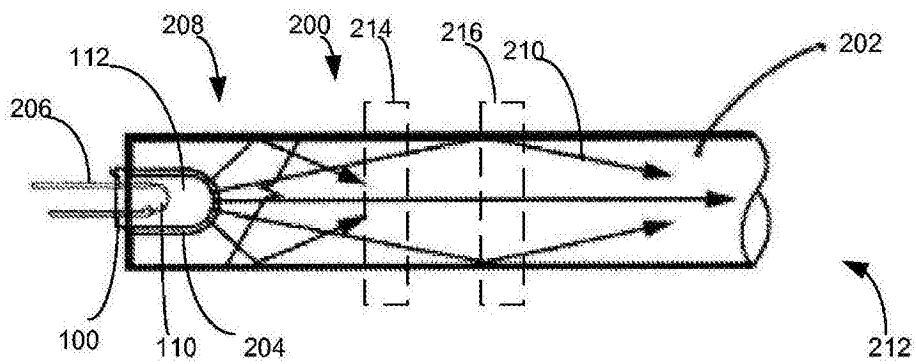


图2

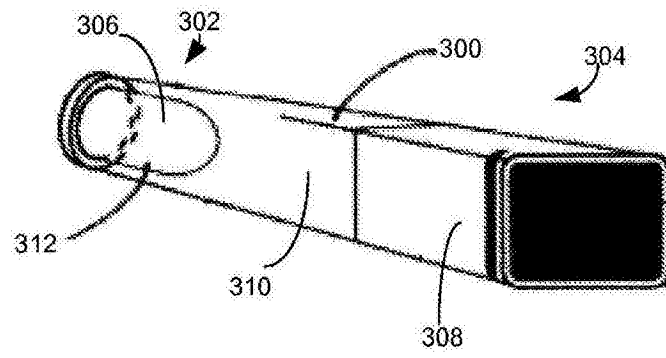


图3

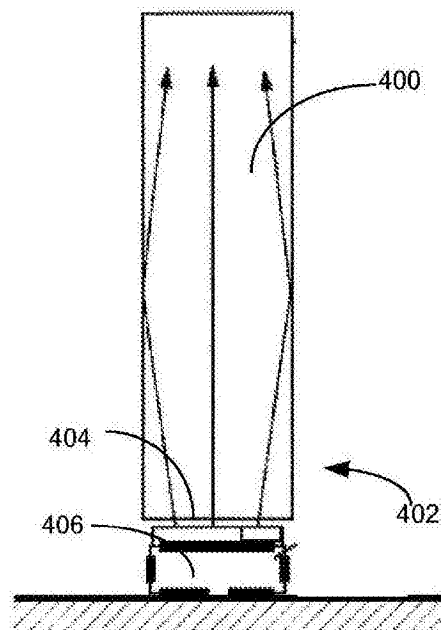


图4

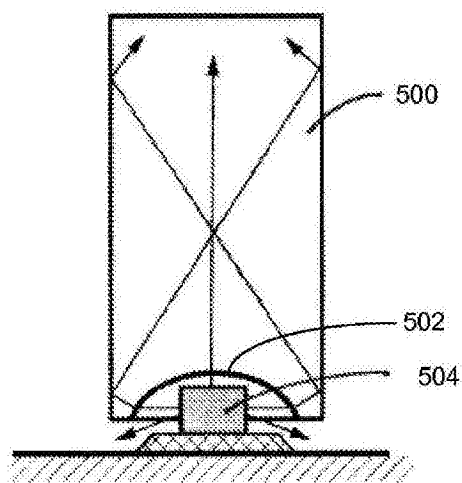


图5

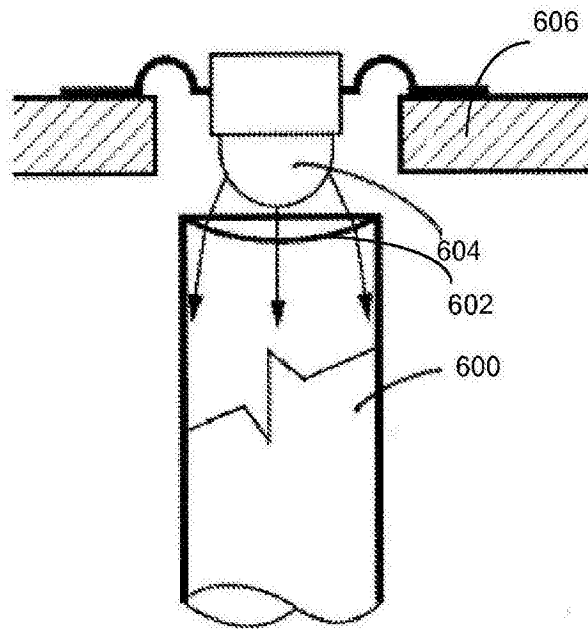


图6

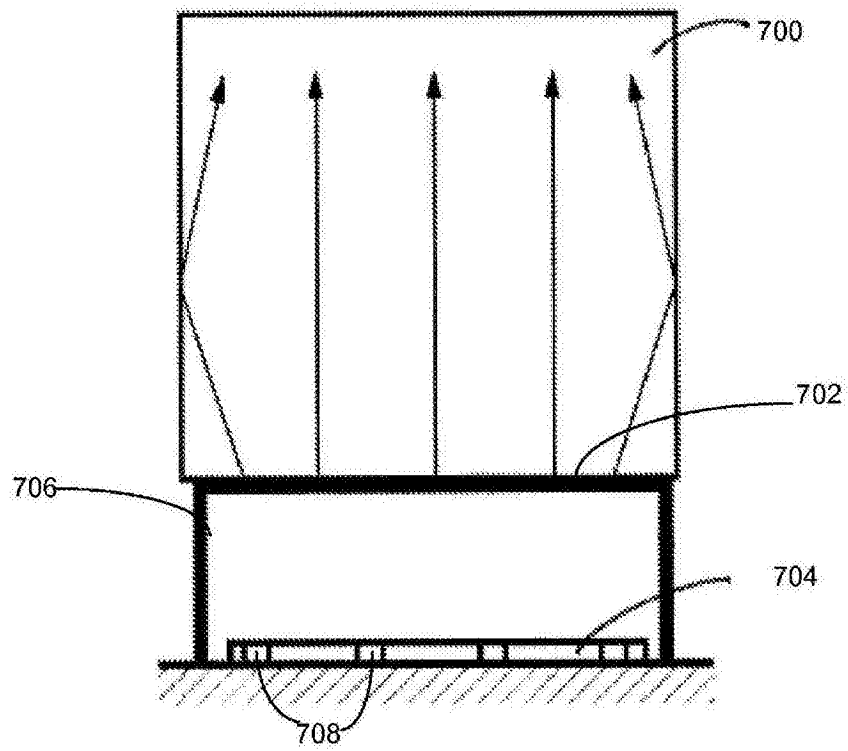


图7

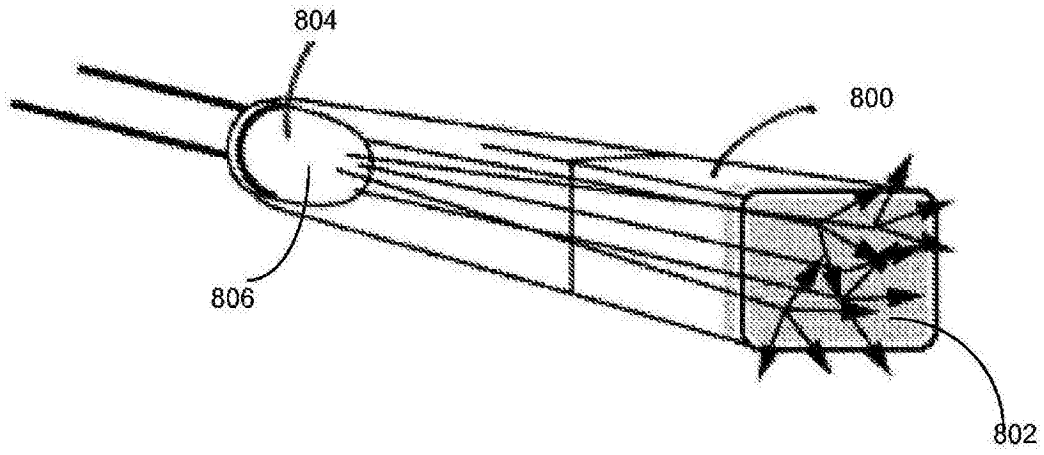


图8

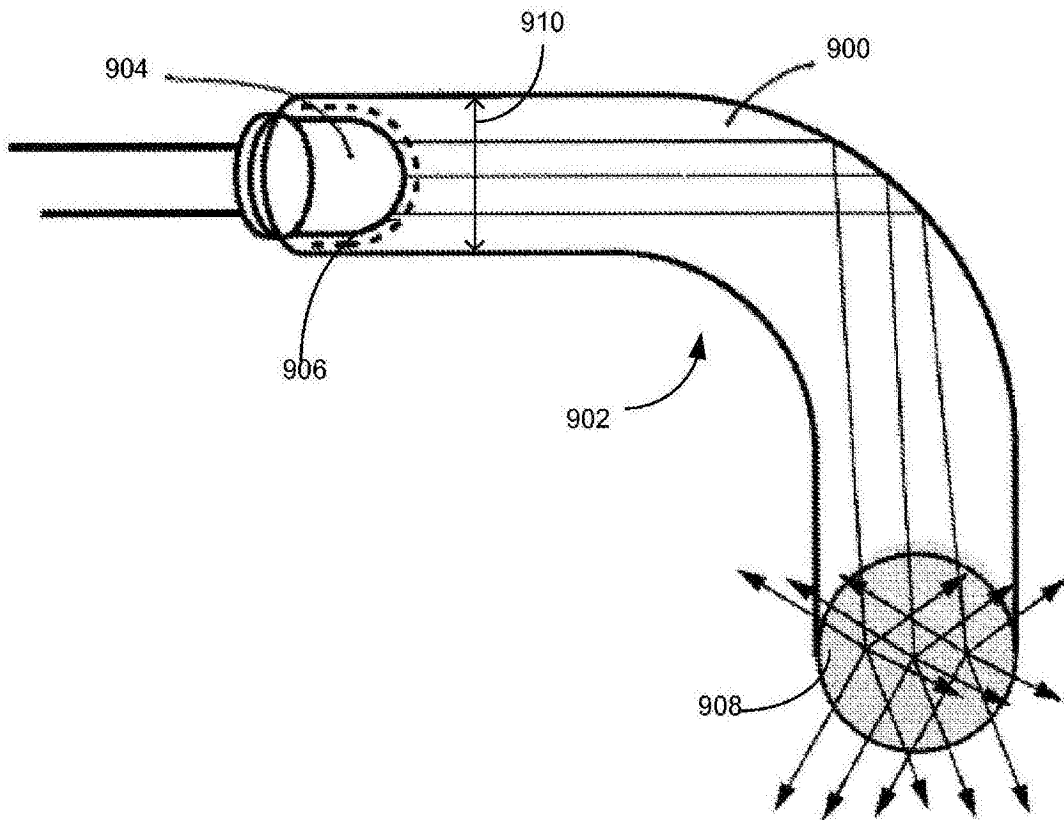


图9

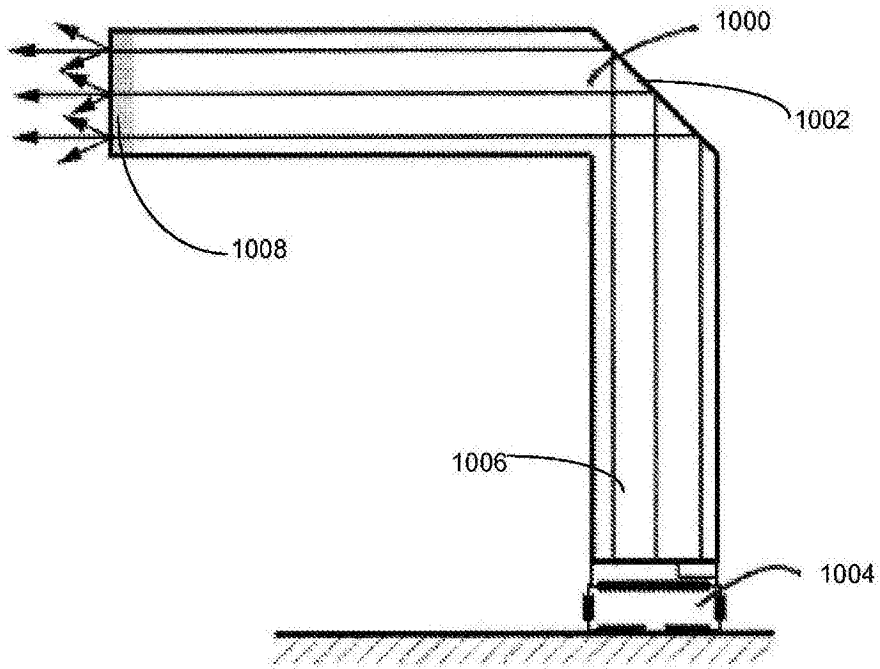


图10

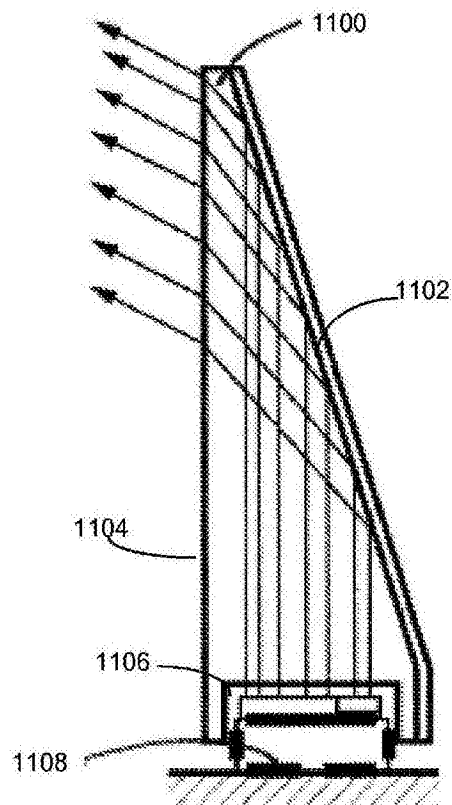


图11A

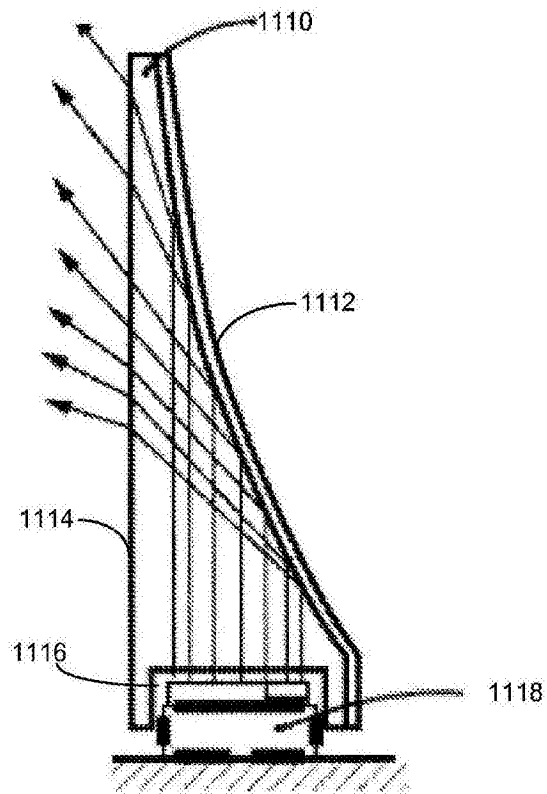


图11B

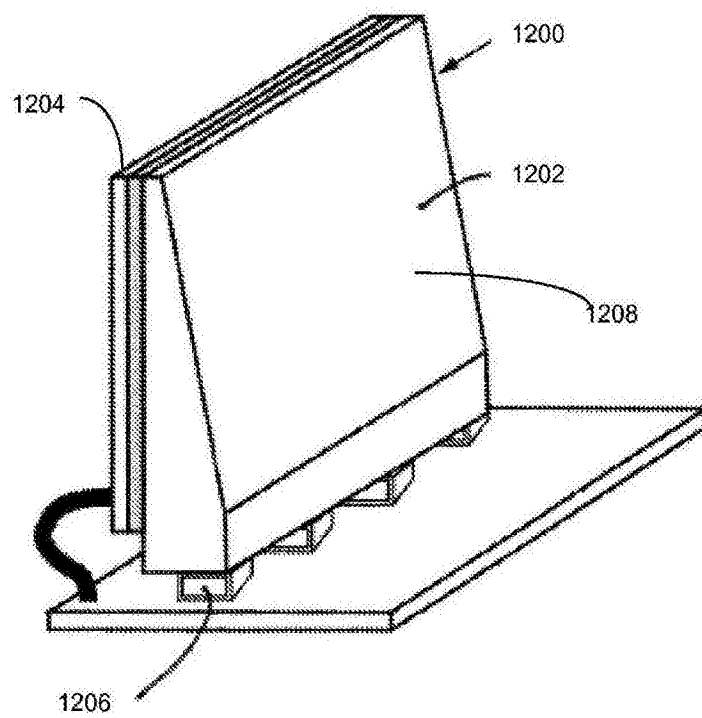


图12

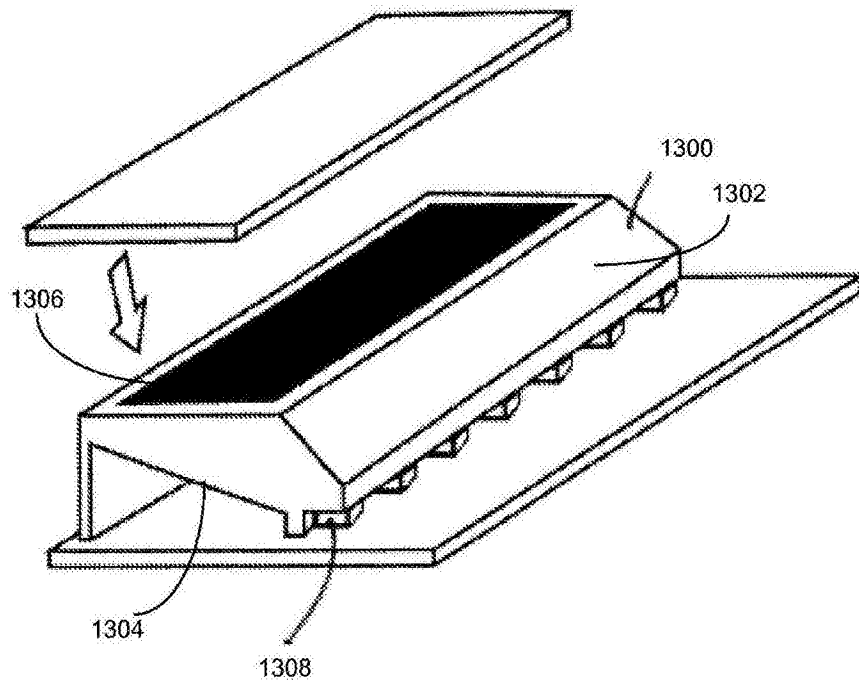


图13

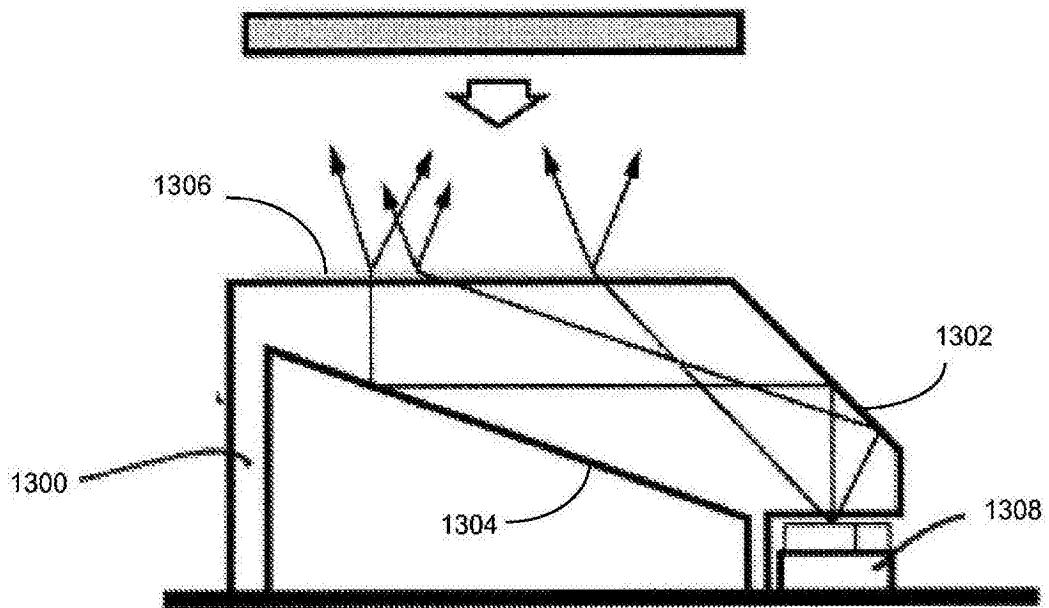


图14

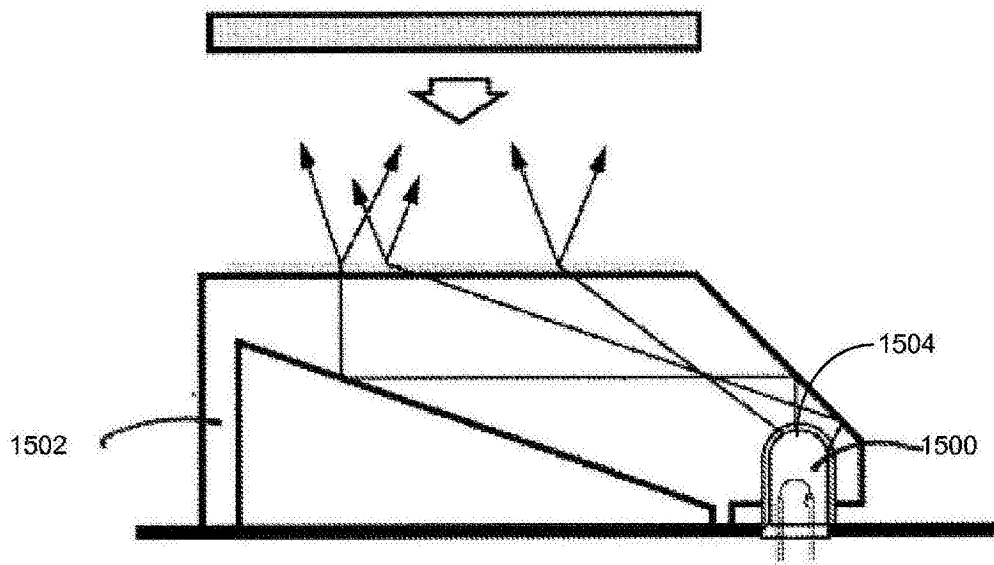


图15

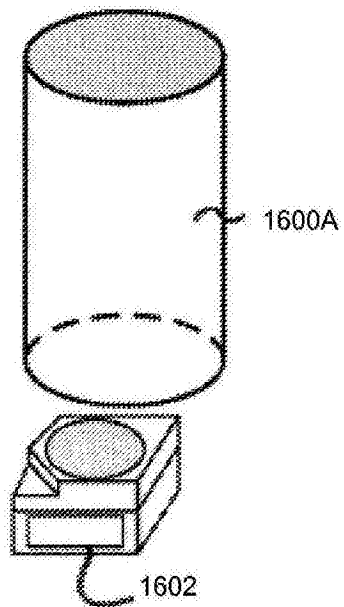


图16A

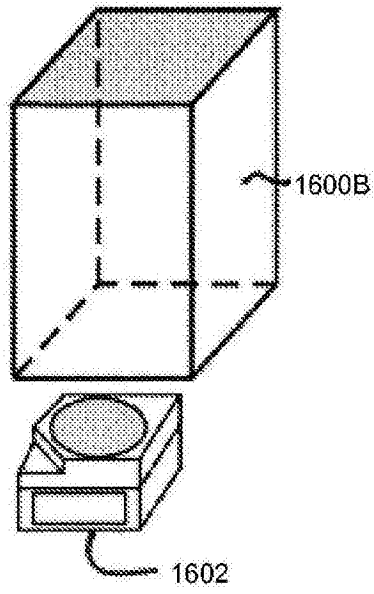


图16B

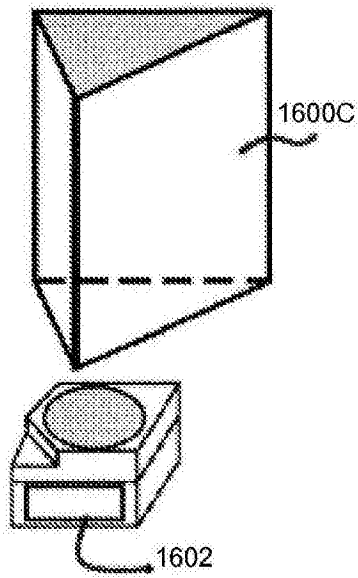


图16C

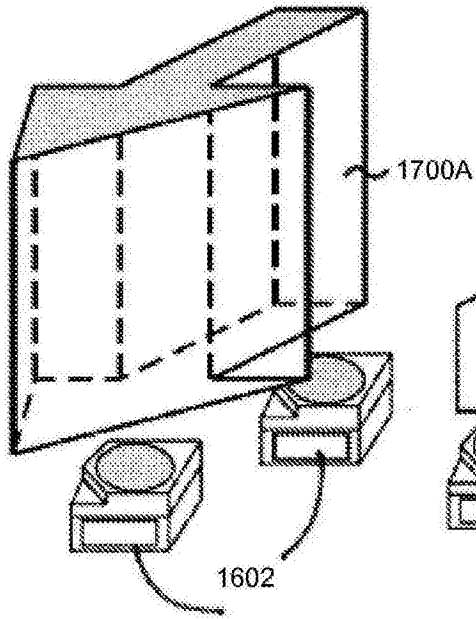


图17A

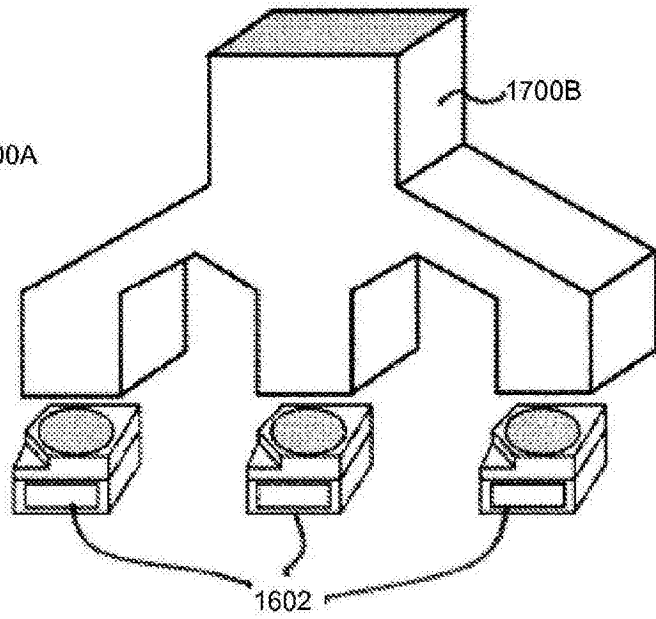


图17B

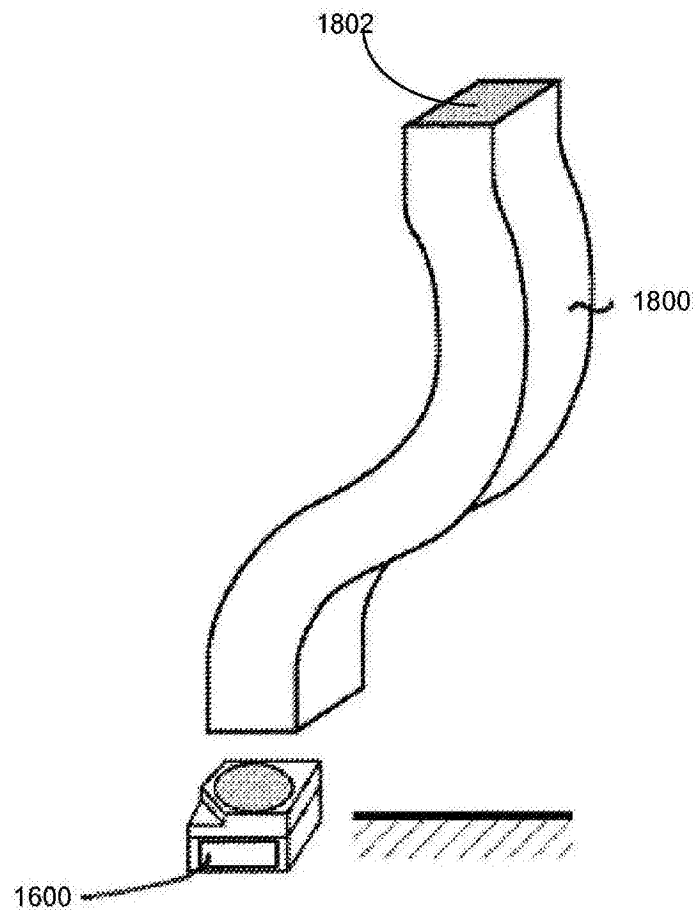


图18A

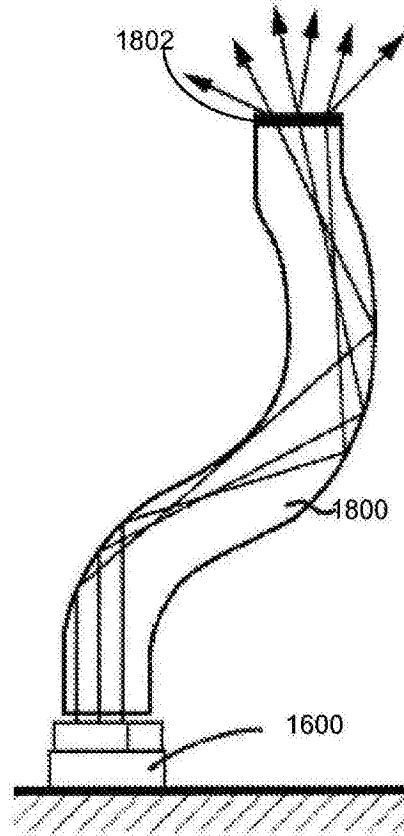


图18B

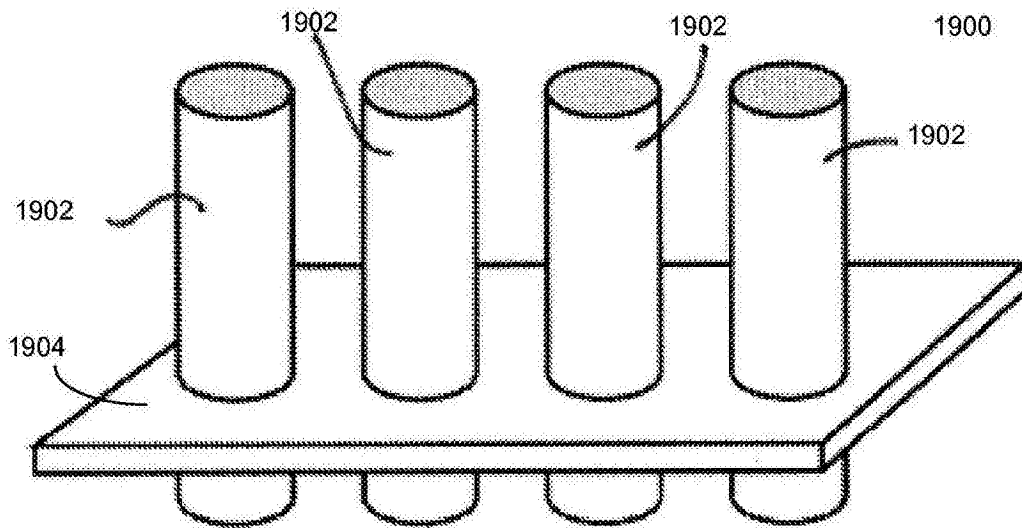


图19

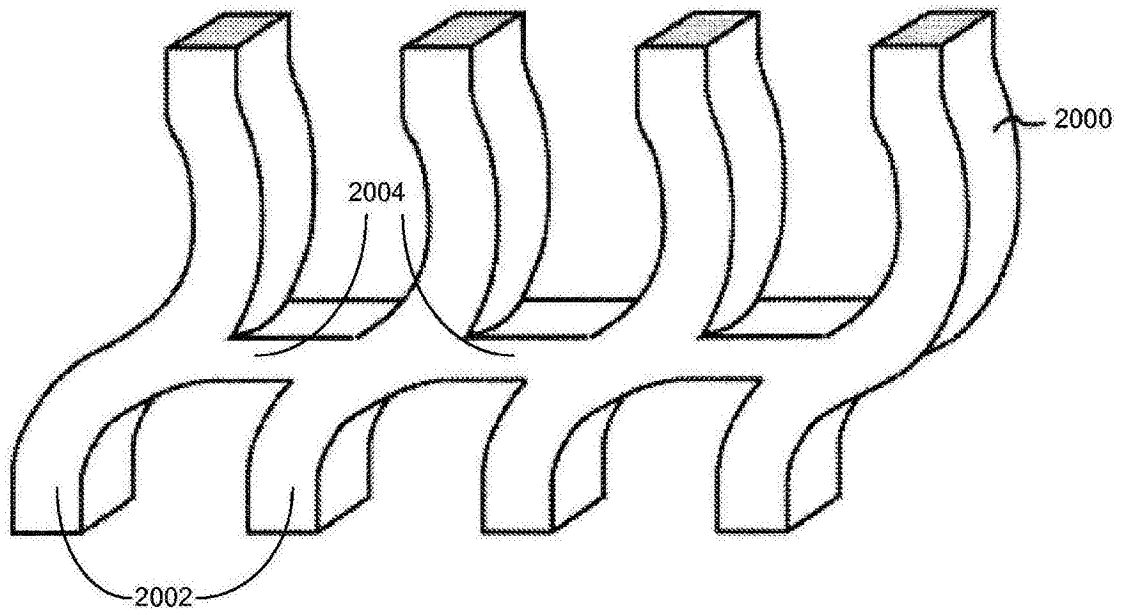


图20

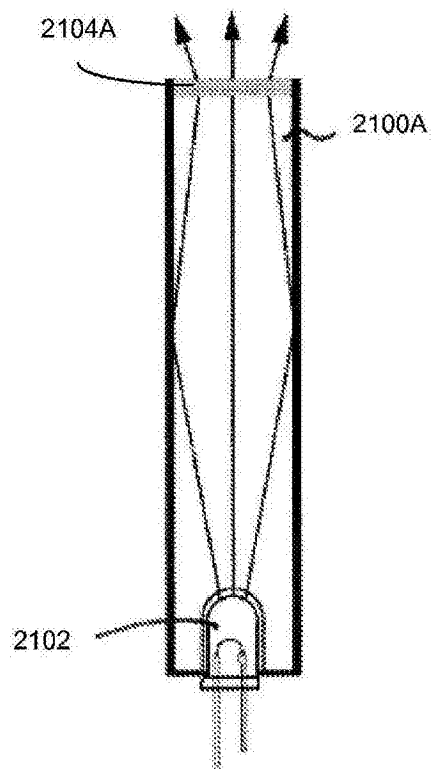


图21A

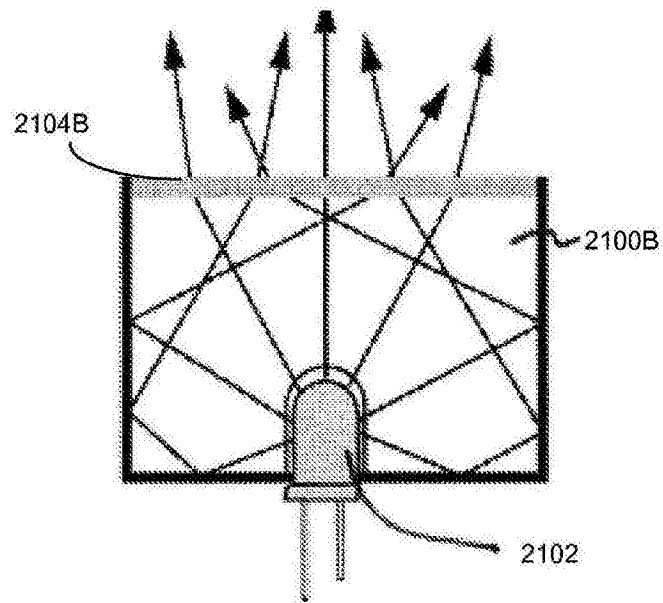


图21B

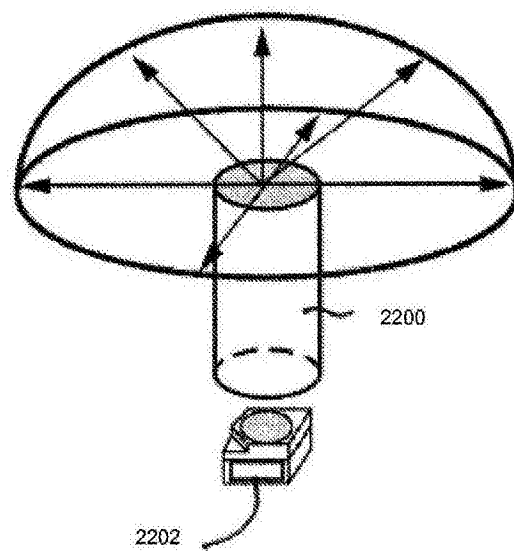


图22A

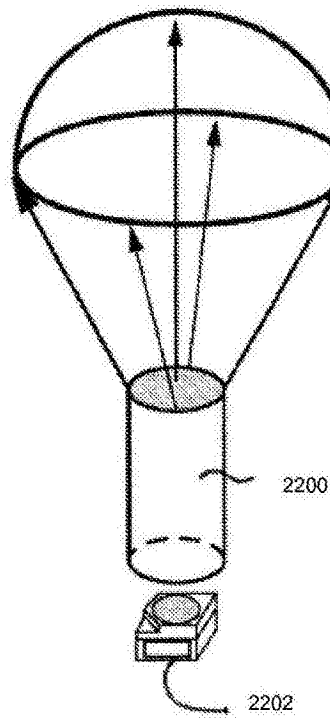


图22B