

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510116044.1

[51] Int. Cl.

C08G 77/04 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379794C

[22] 申请日 2005.10.27

[21] 申请号 200510116044.1

[30] 优先权

[32] 2004.10.27 [33] US [31] 60/622,653

[73] 专利权人 伦斯勒工业学院

地址 美国纽约

[72] 发明人 詹姆斯·V·克里韦洛

[56] 参考文献

US2004/0076391A1 2004.4.22

CN1511182A 2004.7.7

US3197432 1965.7.27

US2004/0116593A1 2004.6.17

CN1171415A 1998.1.28

审查员 袁海滨

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 10 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

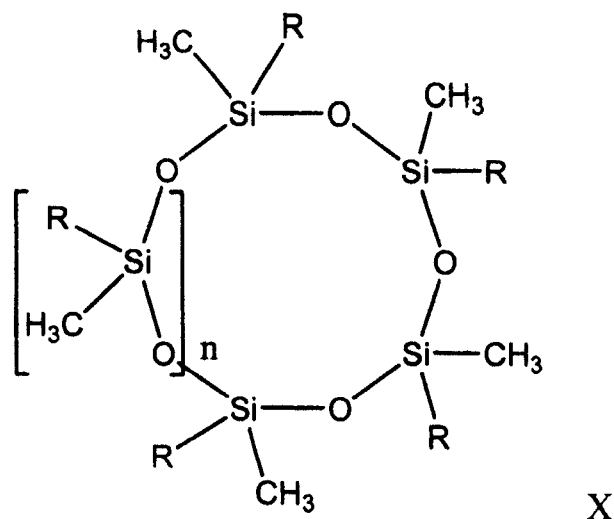
硅氧烷基聚合物及其组合物、发光装置以及
硅氧烷基聚合物用于发光二极管的方法

[57] 摘要

本发明涉及硅氧烷基聚合物及聚合物组合物、
制备硅氧烷基聚合物及聚合物组合物的方法及其用
于发光二极管(LED)的方法。

1. 一种聚合物，其通过使 a 和 b 在贵金属硅氢化催化剂存在下反应制得，其中：

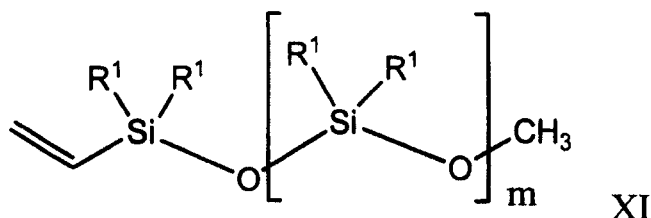
a 为式 X 的环硅氧烷低聚物：



其中 n 是 0~6 的整数；

R 在每次出现时独立地选自 H、烷基和卤烷基，条件是至少两个 R 必须是 H；

b 为式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物：



其中 m 是 2~20 的整数；

对于每个硅氧烷单元而言，R¹ 在每次出现时独立地选自 CH₃、OCH₃、OCH₂CH₃、乙烯基及其它单元[-O-SiR¹₂-]_q-OCH₃，其中 q 是 2~20 的整数；

条件是至少一个 R¹ 必须是含乙烯基的单元，在 25°C 下所述乙烯基硅氧烷低聚物的粘度为 10 厘泊~10,000 厘泊，烷氧基与 Si 原子的

比例为 0.004 : 1~1.5 : 1。

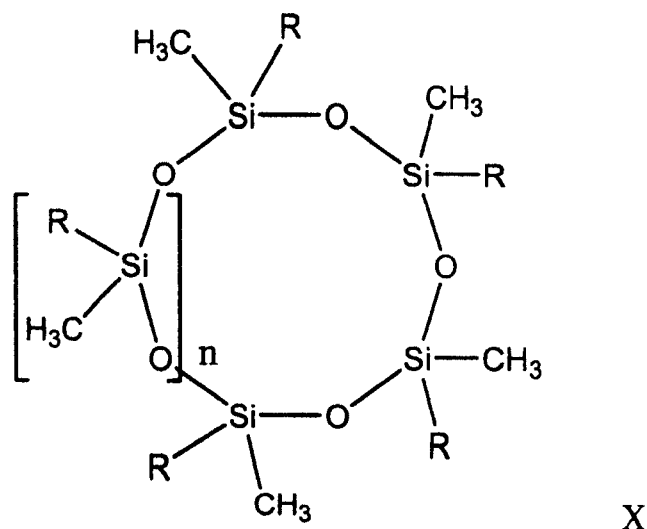
2. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其中所述贵金属硅氢化催化剂选自氯铂酸、 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 催化剂、Ashby 催化剂 $\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{MeSiO}]_4\}_3\text{Pt}$ 、三(三苯基膦)氯化铑(I)催化剂、聚合物结合三(三苯基膦)氯化铑(I)催化剂、三(三苯基膦)氯化铱(I)、氯铂酸/辛醇络合物、铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物催化剂、铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物、双(苄腈)二氯化钨(II)、四(三苯基膦)钨(0)、2,4-戊二酮酸钨、2,4-戊二酮酸铱、环辛二烯氯化铱、Pt 金属、Pd 金属、Rh 金属、Ir 金属以及它们的组合。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其通过如下方法制备, 其中在 $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下所述环硅氧烷低聚物在 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 存在下与所述乙烯基硅氧烷低聚物反应。

4. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其中 n 是 1。

5. 一种聚合物组合物, 其通过使 a、b 和 c 在贵金属硅氢化催化剂存在下反应制得, 其中:

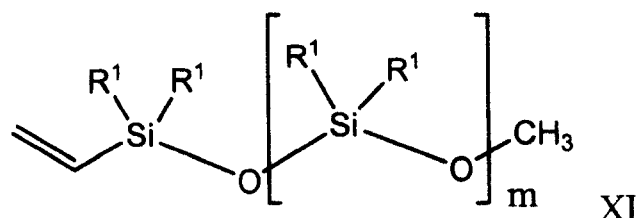
a 为式 X 的环硅氧烷低聚物:



其中 n 是 0~6 的整数；

R 在每次出现时独立地选自 H、烷基和卤烷基，条件是至少两个 R 必须是 H；

b 为式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物：



其中 m 是 2~20 的整数；

对于每个硅氧烷单元而言，R¹ 在每次出现时独立地选自 CH₃、OCH₃、OCH₂CH₃、乙烯基及其它单元[-O-SiR¹₂-]_q-OCH₃，其中 q 是 2~20 的整数；

条件是至少一个 R¹ 必须是含乙烯基的单元，在 25°C 下所述乙烯基硅氧烷低聚物的粘度为 10 厘泊~10,000 厘泊，烷氧基与 Si 原子的比例为 0.004 : 1~1.5 : 1；且

c 为填料，

所述聚合物组合物的折射率为 1.3~2.5。

6. 如权利要求 5 所述的聚合物组合物，其中所述填料选自平均粒度为 0.1~10.0 微米的硼、硅、钛、铝、锆、锡、锶和锌的氧化物。

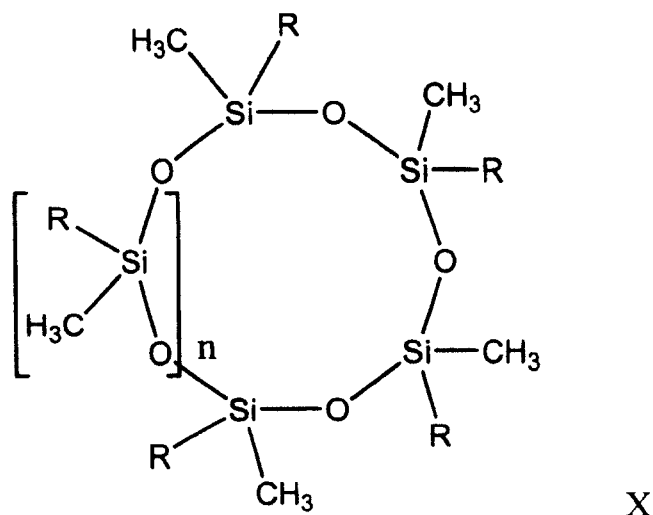
7. 如权利要求 5 所述的聚合物组合物，其中所述填料占所述聚合物组合物的 5 重量%~60 重量%。

8. 如权利要求 5 所述的聚合物组合物，当将所述聚合物曝露至 140°C 温度下 1,000 小时时，在 450 - 470 nm 范围内所述聚合物的光透射降低小于 10%。

9. 如权利要求 5 所述的聚合物组合物, 其通过如下方法制备, 其中在 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下所述环硅氧烷低聚物在 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 存在下与所述乙烯基硅氧烷低聚物反应。

10. 一种预聚物混合物, 其包含:

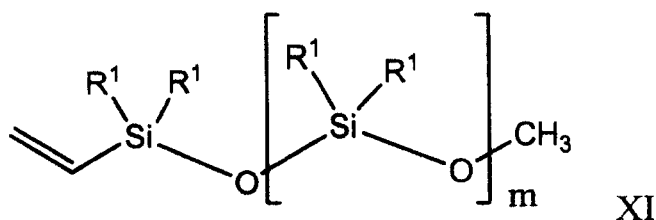
a) 式 X 的环硅氧烷低聚物:



其中 n 是 0~6 的整数;

R 在每次出现时独立地选自 H、烷基和卤烷基, 条件是至少两个 R 必须是 H, 和

b) 式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物:



其中 m 是 2~20 的整数;

对于每个硅氧烷单元而言, R^1 在每次出现时独立地选自 CH_3 、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、乙烯基及其它单元 $[-\text{O}-\text{SiR}^1_2-]_q-\text{OCH}_3$, 其中 q 是 2~20 的整数;

条件是至少一个 R^1 必须是含乙烯基的单元, 所述乙烯基硅氧烷

低聚物的粘度为 10 厘泊~10,000 厘泊，烷氧基与 Si 原子的比例为 0.004 : 1~1.5 : 1。

11. 如权利要求 10 所述的预聚物混合物，其还包含贵金属硅氢化催化剂。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的预聚物混合物，其还包含填料。

13. 如权利要求 12 所述的预聚物混合物，其中所述填料选自平均粒度为 0.1~10.0 微米的硼、硅、钛、铝、锆、锡、锑和锌的氧化物。

14. 如权利要求 13 所述的预聚物混合物，其还包含其它成分，其中所述其它成分在所述预聚物混合物中的总含量小于 10 重量%。

15. 如权利要求 11 所述的预聚物混合物，其中所述贵金属硅氢化催化剂选自氯铂酸、 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 催化剂、Ashby 催化剂 $\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{MeSiO}]_4\}_3\text{Pt}$ 、三(三苯基膦)氯化铑(I)催化剂、聚合物结合的二(三苯基膦)氯化铑(I)催化剂、三(三苯基膦)氯化铱(I)、氯铂酸/辛醇络合物、铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物催化剂、铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物、双(苄腈)二氯化钨(II)、四(三苯基膦)钨(0)、2,4-戊二酮酸钨、2,4-戊二酮酸铱、环辛二烯氯化铱、Pt 金属、Pd 金属、Rh 金属、Ir 金属以及它们的组合。

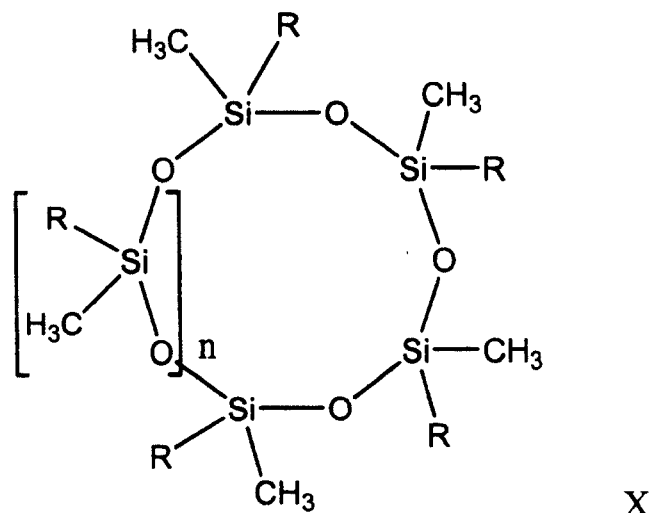
16. 如权利要求 11 所述的预聚物混合物，其中所述贵金属硅氢化催化剂是 Karstedt 催化剂 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 。

17. 一种发光装置，其包括：

基底；

发光二极管，所述发光二极管与所述基底可操作地结成一体；及包封所述发光二极管的聚合物组合物，所述聚合物组合物包含通过使 a 和 b 在贵金属硅氢化催化剂存在下反应制得的聚合物，其中：

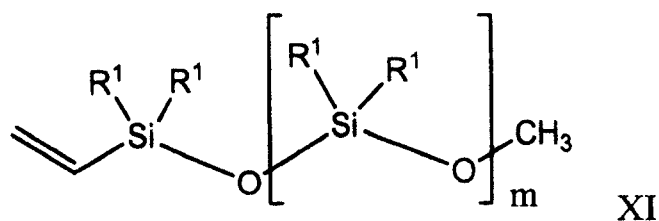
a 为式 X 的环硅氧烷低聚物：



其中 n 是 0~6 的整数；

R 在每次出现时独立地选自 H、烷基和卤烷基，条件是至少两个 R 必须是 H；

b 为式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物：



其中 m 是 2~20 的整数；

对于每个硅氧烷单元而言，R¹ 在每次出现时独立地选自 CH₃、OCH₃、OCH₂CH₃、乙烯基及其它单元[-O-SiR¹₂-]_q-OCH₃，其中 q 是 2~20 的整数；

条件是至少一个 R¹ 必须是含乙烯基的单元，所述乙烯基硅氧烷低聚物的粘度为 10 厘泊~10,000 厘泊，烷氧基与 Si 原子的比例为

0.004 : 1~1.5 : 1。

18. 如权利要求 17 所述的发光装置，其中 n 是 1。

19. 如权利要求 17 所述的发光装置，其中当将所述聚合物组合
物曝露至 140°C 温度下 1,000 小时时，在 450 - 470 nm 范围内所述聚
合物组合物的光透射降低小于 10%。

20. 如权利要求 17 所述的发光装置，其中所述聚合物组合物还
包含填料。

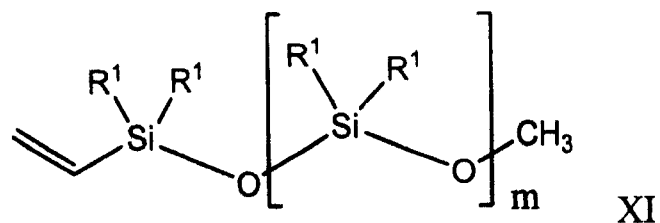
21. 如权利要求 17 所述的发光装置，其中所述聚合物组合物的
折射率为 1.3~2.5。

22. 如权利要求 20 所述的发光装置，其中所述填料选自平均粒
度为 0.1~10.0 微米的硼、硅、钛、铝、锆、锡、锶和锌的氧化物。

23. 如权利要求 20 所述的发光装置，其中所述填料占所述聚合
物的 5 重量%~60 重量%。

24. 一种制备聚合物包封的发光二极管的方法，其包括：

提供在 25°C 下粘度为 10 厘泊~10,000 厘泊并具有多个乙烯基官
能团的式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物：

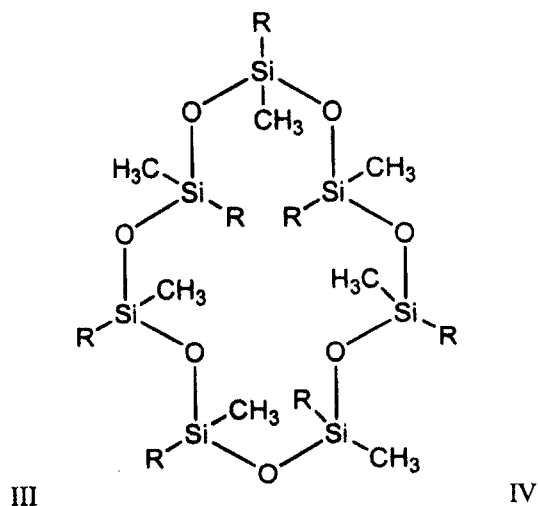
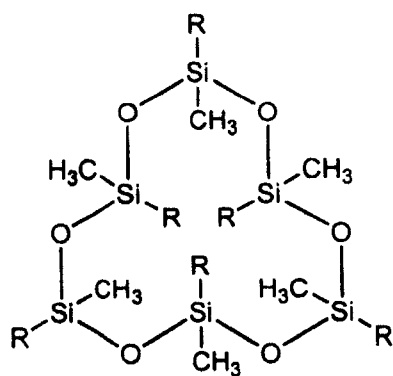
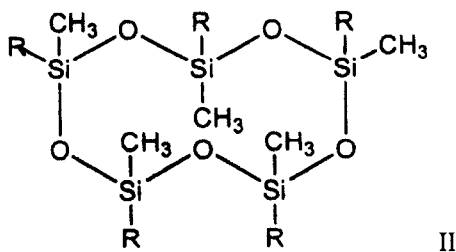
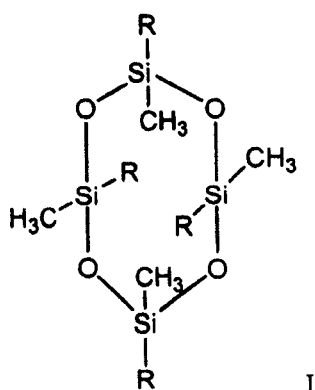


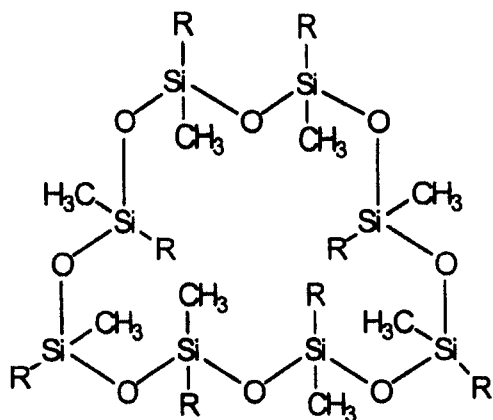
其中 m 是 2~20 的整数；对于每个硅氧烷单元而言， R^1 在每次出现时独立地选自 CH_3 、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、乙烯基及其它单元 $[-O-SiR^1_2-]_q-OCH_3$ ，其中 q 是 2~20 的整数；条件是至少一个 R^1 必须是含乙烯基的单元，烷氧基与 Si 原子的比例为 0.004 : 1~1.5 : 1；

提供贵金属硅氢化催化剂；及

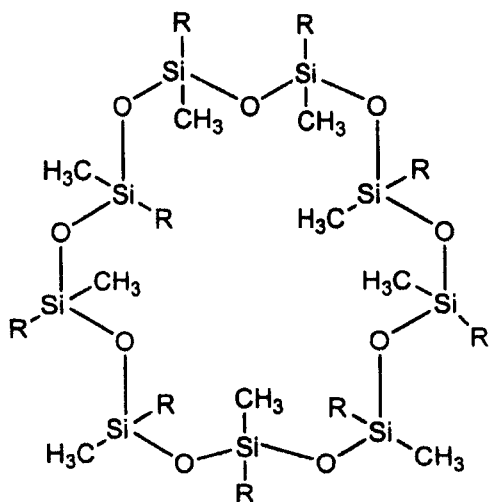
提供选自结构 I、结构 II、结构 III、结构 IV、结构 V、结构 VI

和结构 VII 的环硅氧烷低聚物：

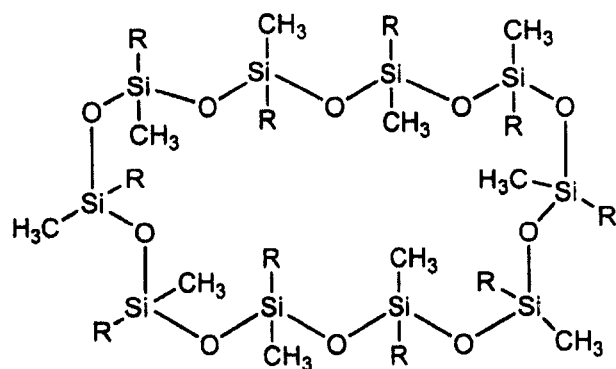




V



VI



VII

其中 R 在每次出现时独立地选自 H、烷基和卤烷基，条件是至少两个 R 必须是 H；

混合所述式XI的乙烯基硅氧烷低聚物、所述贵金属硅氢化催化剂和所述环硅氧烷低聚物，得到混合物；

将所述混合物涂覆至发光二极管；及

固化所述混合物，形成聚合物包封的发光二极管。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其中所述固化包括采用选自加热炉固化、红外固化、热板固化、热模具固化和它们的组合的固化方法。

26. 如权利要求 24 所述的方法，其中所述混合物还包含填料材料。

27. 一种制备聚合物包封的发光二极管的方法，其包括：

提供权利要求 10 所述的预聚物混合物；

将所述预聚物混合物涂覆至发光二极管；及

固化所述预聚物混合物，形成聚合物包封的发光二极管。

28. 如权利要求 27 所述的方法，其中所述固化包括采用选自加热炉固化、红外固化、热板固化、热模具固化和它们的组合的固化方法。

硅氧烷基聚合物及其组合物、发光装置以及硅氧烷基聚合物用于发光二极管的方法

下面的发明由美国能源部资助，合同号为 DE-FC26-01NT41203，由政府支持来完成。政府具有一定权利。

相关申请的交叉参照

本申请要求 2004 年 10 月 27 日提交的美国临时申请 60/622,653 的优先权，其全部内容在此引入作为参考。

技术领域

本发明涉及硅氧烷基聚合物及聚合物组合物，制备硅氧烷基聚合物及聚合物组合物的方法，及其用于发光二极管(LED)的方法。

背景技术

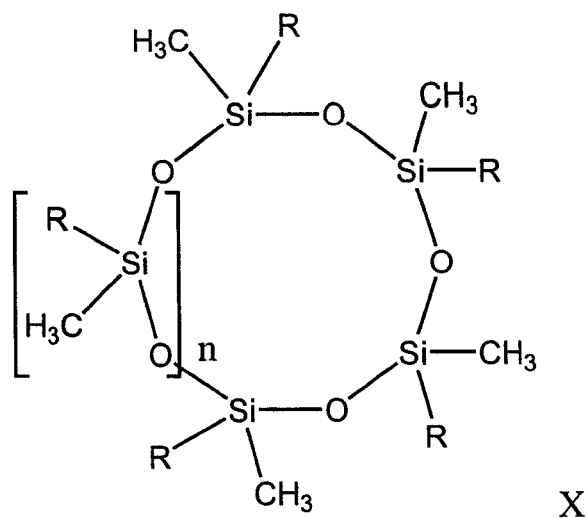
工业和居民照明应用中，正在研发的下一代高强度发光二极管(LED)需要新型的密封剂。现有技术中没有密封剂可以满足长期(10,000 小时 - 100,000 小时)和高温(100°C- 200°C)的操作条件。

现在使用的环氧密封剂及其它聚合物密封剂在高强度 LED 所用的剧烈操作条件下发生不可接受的变黄和降解。此外，任何备选的密封剂必须在与现有密封剂制造方法相似和相容的条件下制备。需要可以克服至少一种上述缺陷的聚合物和聚合物膜及其用于 LED 的方法。

发明内容

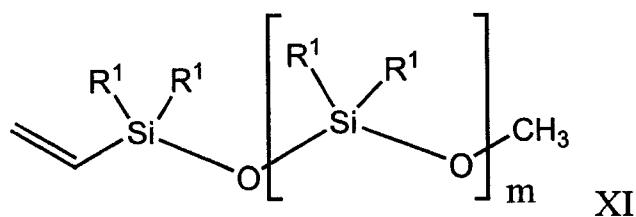
本发明一个方面涉及一种聚合物，其通过使

a)式 X 的环硅氧烷低聚物:



与

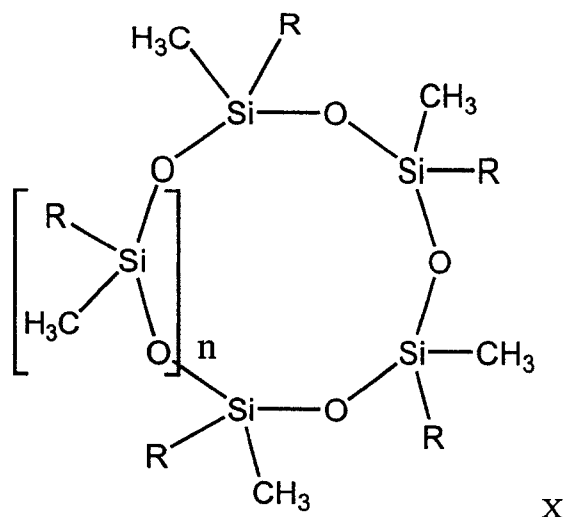
b)式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物:



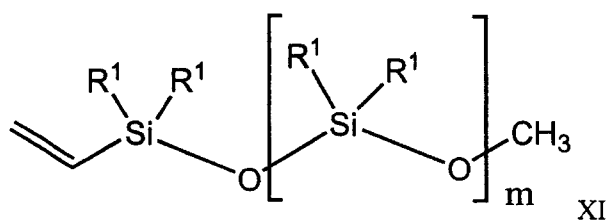
在贵金属硅氢化催化剂存在下反应制得。在低聚物 X 中, n 是 0~6 的整数。R 在每次出现时独立地选自 H、甲基、烷基和卤烷基, 条件是至少两个 R 必须是 H。在低聚物 XI 中, m 是 2~20 的整数。对于每个硅氧烷单元而言, R¹ 在每次出现时独立地选自 CH₃、OCH₃、OCH₂CH₃、乙烯基及其它单元[-O-SiR¹₂-]_q-OCH₃, 其中 q 是 2~20 的整数。至少一个 R¹ 必须是含乙烯基的单元。在 25°C 下所述乙烯基硅氧烷低聚物的粘度为 10 厘泊~10,000 厘泊, 烷氧基与 Si 原子的比例为 0.004:1~1.5:1。

本发明第二方面涉及通过使:

a. 式 X 的环硅氧烷低聚物:



与 b. 式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物:



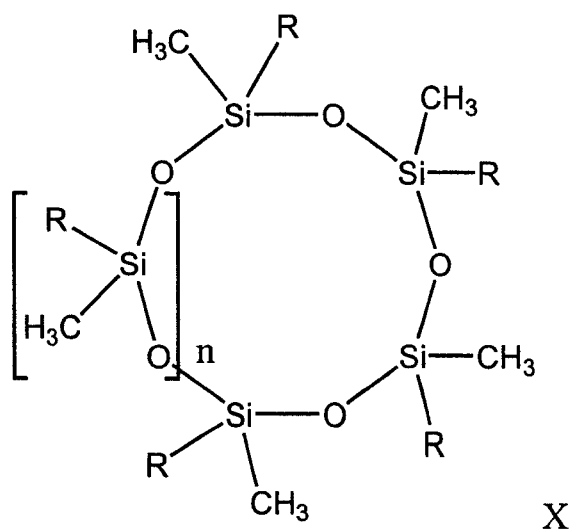
及 c. 填料

在贵金属硅氢化催化剂存在下反应制得的聚合物组合物。

所述聚合物组合物的折射率为 1.3~2.5。

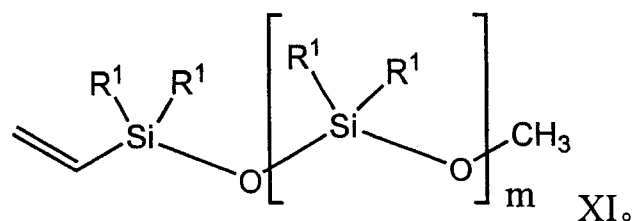
本发明第三方面涉及一种预聚物混合物，其包括：

a) 式 X 的环硅氧烷低聚物：



和

b)式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物:



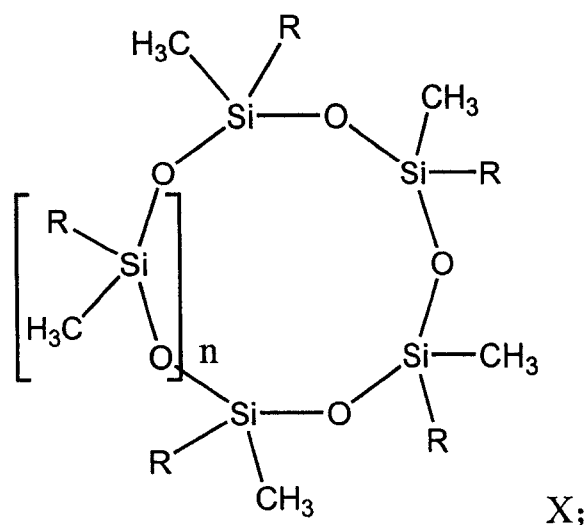
本发明第四方面涉及一种发光装置，其包括：

基底；

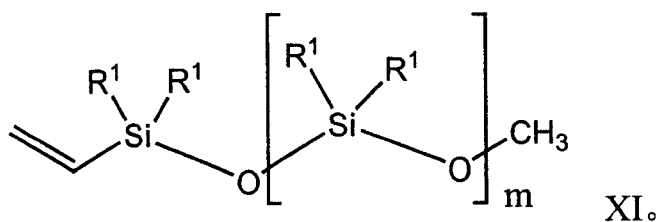
发光二极管(LED)，所述 LED 与所述基底可操作地结成一體；及

包封所述 LED 的聚合物组合物，所述聚合物组合物包含通过使 a 和 b 在贵金属硅氢化催化剂存在下反应制得的聚合物，其中：

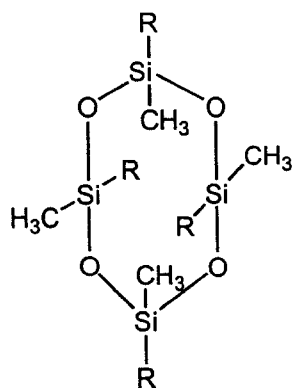
a 为式 X 的环硅氧烷低聚物：



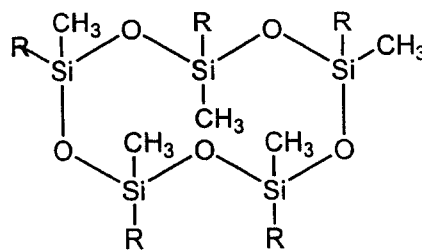
B 为式 XI 的乙烯基硅氧烷低聚物：



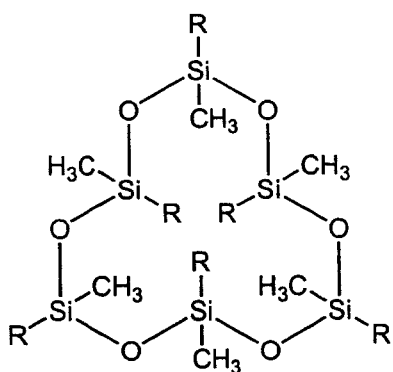
本发明第五方面涉及一种制备聚合物包封的发光二极管的方法，包括：提供在 25°C 下粘度为 10~10,000cp 并具有多个乙烯基官能团的乙烯基硅氧烷低聚物；提供贵金属硅氢化催化剂；及提供选自结构 I、结构 II、结构 III、结构 IV、结构 V、结构 VI 和结构 VII 的环硅氧烷低聚物：



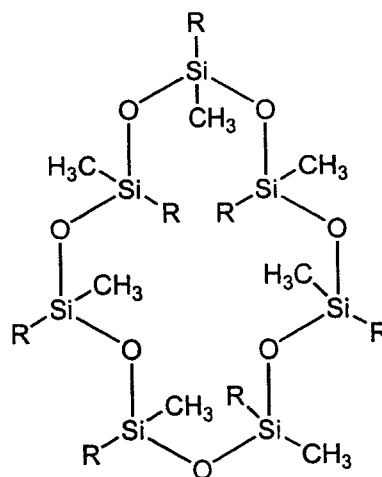
I



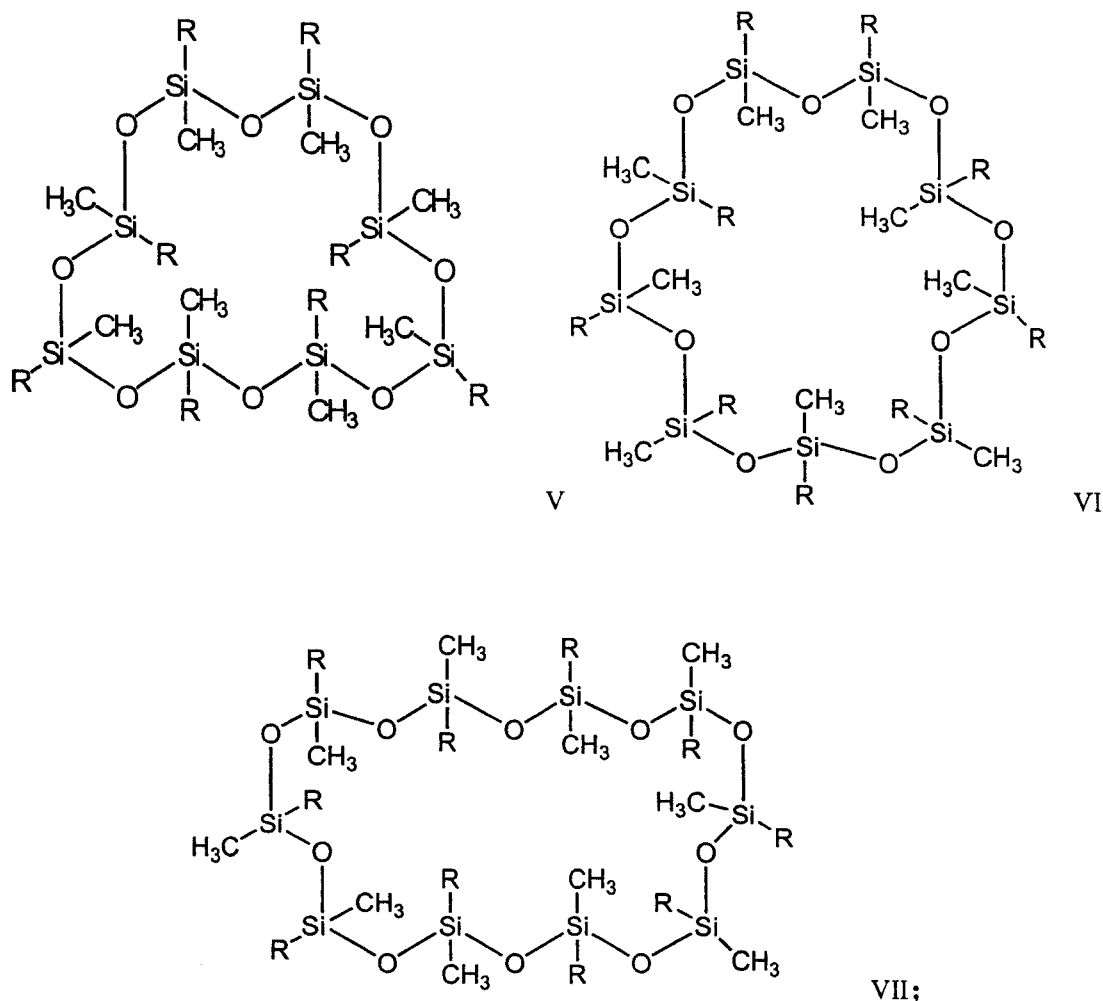
II



III



IV



混合所述乙烯基硅氧烷低聚物、所述贵金属硅氢化催化剂和所述环硅氧烷低聚物，得到混合物；将所述混合物涂覆至发光二极管(LED)；及固化所述混合物，形成聚合物包封的LED。

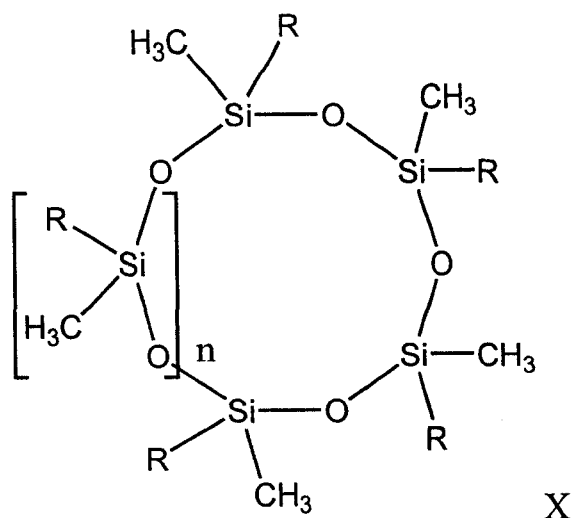
本发明第六方面涉及一种制备聚合物包封的发光二极管(LED)的方法，其包括：提供上述预聚物混合物；将所述预聚物混合物涂覆至LED；及固化所述预聚物混合物，形成聚合物包封的LED。

具体实施方式

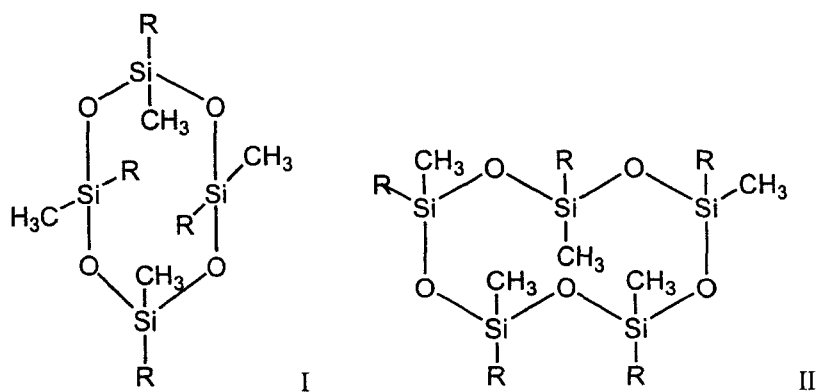
在本说明书中，在第一次引入时对术语和取代基定义，并保持它们的定义。

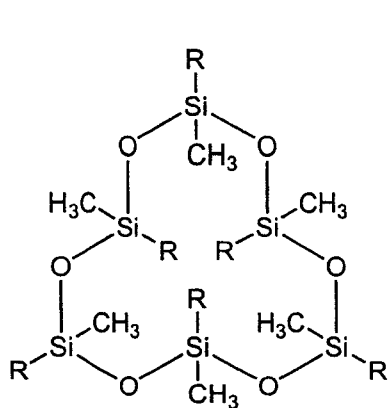
本发明提供通过使环硅氧烷低聚物和乙烯基硅氧烷低聚物在贵金

属硅氢化催化剂存在下反应制得的聚合物。所述环硅氧烷低聚物由式 X 表示。

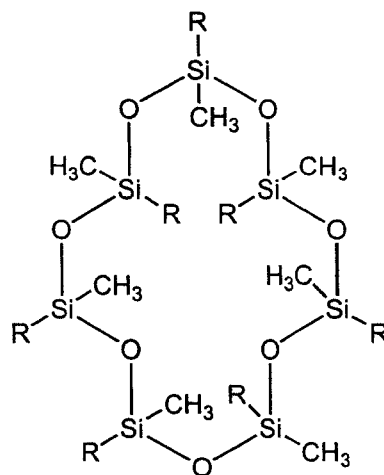


变量 n 是 0~6 的整数。取代基 R 在每次出现时可以独立地选自氢、甲基、烷基、卤烷基，条件是至少两个 R 必须是 H 。变量 n 也可以从下限 0、1、2 或 3 变到上限 4、5 或 6。变量 n 的所有范围均包括端值并且可以组合。可用于本发明实施方案的环硅氧烷低聚物包括例如但不限于结构 I、II、III、IV、V、VI 和 VII:

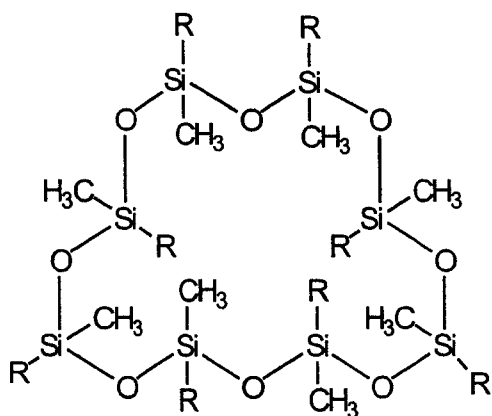




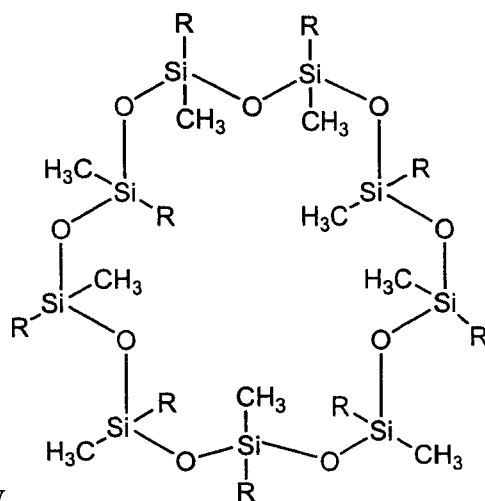
III



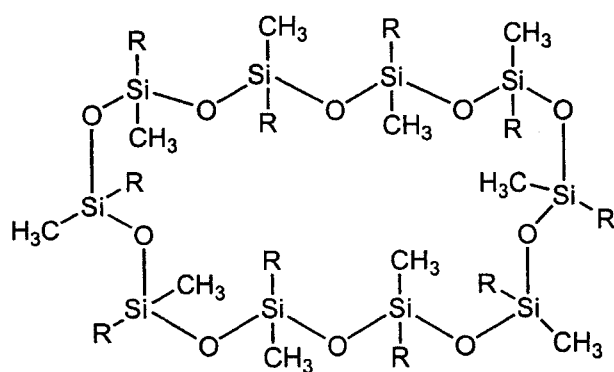
IV



V



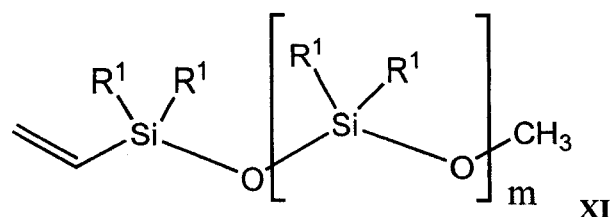
VI



VII.

在上述结构中没有表示立体或几何异构体。可以使用化合物 I-VII 的纯异构体或异构体混合物。

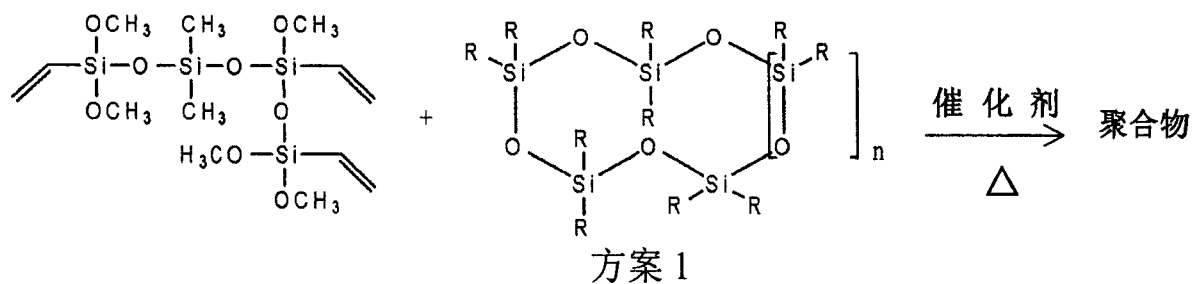
乙烯基硅氧烷低聚物由式 XI 表示。



变量 m 是 2~20 的整数，对于每个硅氧烷单元而言，取代基 R^1 在每次出现时可以独立地选自 CH_3 、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、乙烯基及其它单元 $[-O-SiR^1_2-]_q-OCH_3$ ，条件是至少一个 R^1 必须是含乙烯基单元；在 $25^\circ C$ 下乙烯基硅氧烷低聚物的粘度为 10 厘泊(cp)~10,000cp；且烷氧基与 Si 原子的比例为 0.04 : 1~1.5 : 1。

下标 q 是 2~20 的整数。变量 m 和下标 q 也可以从下限 2、3、4 或 5 变化到上限 10、15、17、18 或 20。 m 和 q 的所有上述范围均包括端值并且可以组合。乙烯基硅氧烷低聚物的粘度可以为：10-10,000 cp；20-1,000 cp；50-600 cp；及 150-500 cp。所有粘度范围均包括端值并且可以组合。乙烯基硅氧烷低聚物中烷氧基与 Si 原子的比例可以为：0.004 : 1~1.5 : 1；0.02 : 1~1.3 : 1；0.1 : 1~1.2 : 1；及 0.5 : 1~0.7 : 1。

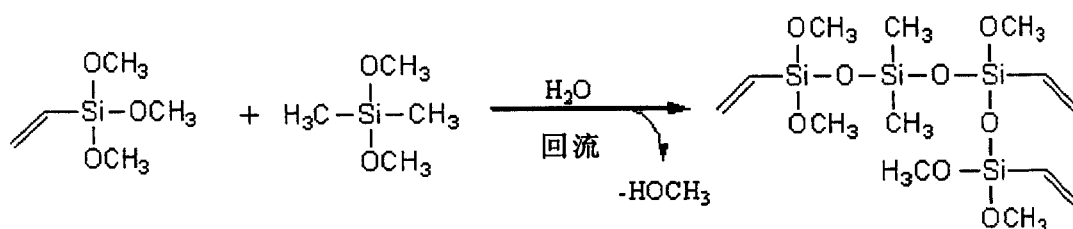
如方案 1 所示，通过在贵金属硅氢化催化剂存在下，使乙烯基硅氧烷低聚物与含 Si-H 的环硅氧烷低聚物聚合来制备聚合物。方案 1 中的乙烯基硅氧烷低聚物反应物仅是示例性的，而不是限制乙烯基硅氧烷低聚物的结构。



本发明聚合物的折射率为 1.39~1.5。当聚合物被用于包封例如 LED

时,技术人员通常试图使固化的聚合物的 R.I.与 LED 的 RI 匹配。折射率为 1.3~1.5 是聚合物的正常范围,折射率为 1.39~1.45 和 1.39~1.41 更常见。所有上述范围均包括端值并且可能组合。当薄膜曝露于 140°C 温度下 1,000 小时时,在 450 – 470 nm 范围内薄膜的光透射降低还典型地小于 10%。加热在鼓风炉中进行。

方案 2 中通过在水存在下缩合乙烯基三烷氧基硅烷与二烷基二烷氧基硅烷组成乙烯基硅氧烷低聚物。乙烯基三烷氧基硅烷与二烷基二烷氧基硅烷的摩尔比为 2.0 : 1~1 : 20; 1.5 : 1~1 : 10; 及 1.1 : 1.0~1 : 5。所有范围均包括端值并且可以组合。缩合反应得到具有多个乙烯基官能团的无色透明低分子量的硅氧烷低聚物,即乙烯基硅氧烷低聚物。缩合反应中的水量会影响缩合度。从而水量会影响乙烯基硅氧烷低聚物的分子量。



方案 2

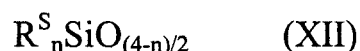
方案 2 中所示的缩合反应产物仅是示例性的,而不是限制乙烯基硅氧烷低聚物的结构。应该认识到,通过上述溶胶-凝胶反应制得的乙烯基硅氧烷低聚物事实上可以由直链重复单元、支链重复单元、环状重复单元及其组合组成。

硅氧烷原料的缩合可以使用或不使用缩合催化剂。可以使用酸性或碱性缩合催化剂来提高缩合反应速率。可以使用的酸性缩合催化剂包括例如盐酸、乙酸、草酸、高氯酸、对甲苯磺酸、甲基磺酸、三氟甲基磺酸、磷酸和硫酸。可以使用的碱性缩合催化剂包括例如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胍、4-二甲基氨基吡啶、1,7-二氮杂双环

[4.3.0.]壬烷和 1,4-二氮杂双环辛烷。通过减压除去醇副产物可以进一步加速缩合反应。

方案 2 中的反应物可以包括其它含硅氧烷成分，如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二乙氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、二乙氧基二甲氧基硅烷等。

除了上述式 XI 外，乙烯基硅氧烷低聚物也可以由本发明实施方案中的一般组成式 XII 来表示。



式 XII 中 n 表示 R^S 与 Si(硅原子)的比例，其中 R^S 总体上代表所有的烷氧基、甲基和乙烯基取代基 R^1 ，上述式 XI 的终端烷氧基多一个 1 个乙烯基。 R^1 的例子包括 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、甲基和乙烯基。变量 n 可以从下限 1.4、1.7、2.0 或 2.1 变化到上限 2.3、2.5、2.6 或 2.7。可以使用核磁共振谱测定乙烯基硅氧烷低聚物中烷氧基取代基与 Si 原子的比例。

在本发明的硅氢化-聚合反应中，乙烯基硅氧烷低聚物的乙烯基与环硅氧烷低聚物的 Si-H 基团的当量比(即乙烯基当量比 Si-H 当量)为：0.5 : 1.0~2.0 : 1.0；0.8 : 1.0~1.2 : 1.0；及 0.9 : 1.0~1.1 : 1.0。所有范围均包括端值并且可以组合。通过在贵金属硅氢化催化剂存在下使环硅氧烷低聚物和乙烯基硅氧烷低聚物反应制得的聚合物，上述说明不意味着乙烯基硅氧烷低聚物和环硅氧烷低聚物的官能团按化学计量量反应。

环硅氧烷低聚物和乙烯基硅氧烷低聚物间的反应在贵金属硅氢化催化剂存在下进行。术语贵金属硅氢化催化剂意图包括含有至少一种贵金属的化合物和络合物，其中化合物或络合物用作双键硅氢化的催化剂。该术语也包括元素贵金属。

尽管铑不总是作为贵金属，但是在本发明中，除非另有所指，Rh 化合物、络合物和元素 Rh 将被称作贵金属，并被认为落入术语贵金属

的定义内，该定义包括 Pd、Pt、Ir 和 Rh。

在本发明实施方案中，环硅氧烷低聚物与乙烯基硅氧烷低聚物反应中所用的贵金属硅氢化催化剂可以包括但不限于氯铂酸、Karstedt 催化剂 ($\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$)、Ashby 催化剂 $\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{MeSiO}]_4\}_3\text{Pt}$ 、Wilkinson 催化剂[三(三苯基膦)氯化铑(I)]、聚合物结合的 Wilkinson 催化剂、三(三苯基膦)氯化铱(I)、氯铂酸/辛醇络合物、铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物(Ashby-Karstedt 催化剂)、铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷络合物、双(苄腈)二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯(0)、2,4-戊二酮酸钯、2,4-戊二酮酸铱、环辛二烯氯化铱、Pt 金属、Pd 金属、Rh 金属、Ir 金属以及它们的组合。

Karstedt 催化剂通常与上述环硅氧烷低聚物和乙烯基硅氧烷低聚物在温度和时间可变的反应条件下一起使用。反应可以在 $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下进行。反应也可以在 $60^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ ； $70^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ ；及 $90^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ 的温度下进行。所有这些温度范围均包括端值并且可以组合。

贵金属硅氢化催化剂具有较高效率，并且通常仅需要百万分之几 (ppm) 的量进行聚合。在本发明的实施方案中，可以存在 1-100 ppm 的贵金属硅氢化催化剂用以促进乙烯基硅氧烷低聚物与环硅氧烷低聚物聚合。可以存在的贵金属硅氢化催化剂量可以是 5-80 ppm、10-60 ppm 和 20-40 ppm。贵金属硅氢化催化剂的所有范围均包括端值并且可以组合。

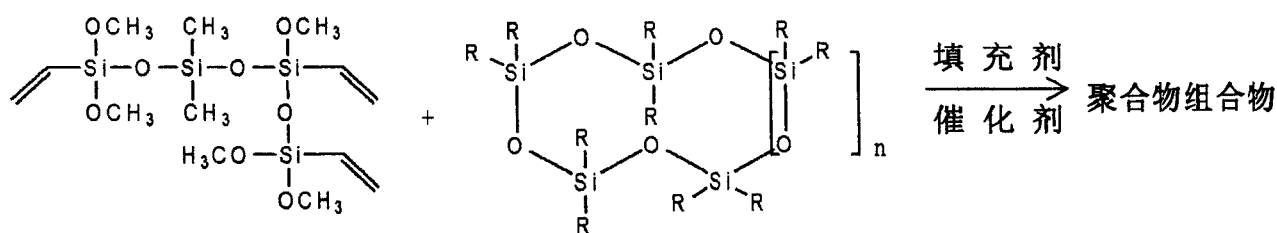
在选择贵金属硅氢化催化剂量时，本领域技术人员会认识到，可以使用上述范围内的任何量贵金属硅氢化催化剂，包括端值和/或可以组合，用以促进乙烯基硅氧烷低聚物和环硅氧烷低聚物的聚合，并且由于不存在残余的催化剂，聚合物产物不会变色。

上述温度范围不用于限制进行反应的温度或温度范围。技术人员可以认识到可以使用促进硅氢化并且不会使反应物及本发明的聚合物产物降解的任何温度。

此外，上述温度范围并不意味着硅氢化反应必须在恒定温度下进行。反应温度可以任何方式跃至或保持在上述温度范围（包括端值和/或经合并）以形成本发明聚合物。例如，反应可以在温度 50°C 下进行一段时间，例如 5hrs。5 小时后，温度可以升高(跃至)到 100°C，并保持 2 小时。温度可以持续升高，直到完成反应。本领域技术人员能够判断所需的温度和持续时间，聚合物化学领域的普通技术人员可以认识到这一点。

反应进行的时间可以调整。通常，反应进行 16-20 小时。然而，技术人员将认识到，随温度变化，可以调节发生聚合和形成本发明聚合物的时间。通过标准光谱仪器可以监测产物的形成，从而在反应物转换成聚合产物时终止反应。

根据本发明提供了聚合物组合物。如方案 3 所示，聚合物组合物包括上述聚合物和分散于其中的填料。



方案 3

在本发明实施方案中使用的填料包括但不限于硼、锌、锶、硅、钛、铝、锆和锡的无色氧化物。上述填料的平均粒度(即颗粒平均直径)为 0.1~10 微米；0.2~5 微米；及 0.5~1.0 微米。可以使用的其它填料包括碳纳米管、实心或空心玻璃球或石英纤维和云母片。

通常，加入填料以改变聚合物组合物的整体折射率和机械性能，如收缩特性、热膨胀系数(CTE)和硬度。填料在聚合物组合物中的含量范围为：5 重量%~60 重量%，10 重量%~50 重量%和 20 重量%~40 重量%。包括所有上述范围并且可以组合。

本发明的聚合物组合物的折射率(R.I.)为 1.3~2.5。当用组合物包封例如 LED 时，技术人员通常试图使固化的聚合物组合物的 R.I.与 LED 的 RI 匹配。折射率为 1.3~2.5 是正常范围，折射率为 1.3~2.5 和 1.5~2.0 更常见。当薄膜在 140°C 下加热 1,000 小时时，在 450 - 470 nm 范围内薄膜的光透射降低通常也小于 10%。测试样品置于鼓风机中，并在 2 周内定期取出进行目视检查。当用白色背景衬托时，表现出可察觉的黄色的样品被认为测试失败。

除了填料外，聚合物组合物还可以含有添加剂。添加剂的实例包括但不限于荧光剂、流动控制剂、平光剂、润湿剂和粘合促进剂。例如，可以加入荧光剂产生特定波长的发射光。流动控制剂、平光剂和润湿剂可用于促进聚合物组合物的处理特性。也可以包括聚合抑制剂和缓凝剂，用以控制凝胶时间，并改善聚合物组合物的处理特性。

上面说明了可以用于促进乙烯基低聚物和环硅氧烷低聚物聚合的贵金属硅氢化催化剂。

在方案 2 中可以控制许多变量，用于将方案 3 中所述的聚合物组合物的最终机械特性调节到所需要的特性。例如，可以改变方案 2 中两种反应物的摩尔比，从而得到具有较低或较高数量的乙烯基且粘度值提高或降低的乙烯基硅氧烷低聚物。树脂成分的粘度通常为 60-500 cps。当混合填料时，粘度为 100-10,000 cps。得到的粘度取决于加入的填料的种类和量，也取决于填料粒径。通过在平板粘度计上使用圆锥来测量粘度。

此外，方案 2 中的含金属的共反应物(如三甲醇铝、四乙醇钛、四甲氧基锆、四乙氧基锆、四甲醇锆、四乙醇锡、四异丙氧基铝等)可用于改变聚合物组合物的折射率。

本发明的聚合物和聚合物组合物可用作密封剂，并与基底（如 LED、光学电路、激光元件、光学组件如光耦合器、转发器、波导和纤维光粘合剂）组合。

本发明提供了一种发光装置，其包括基底、发光二极管(LED)和包封 LED 的聚合物组合物。在本发明实施方案中，基底可以是例如电路板、金属杯、陶瓷杯、金属反射镜等。此外，基底可以具有反射性能。LED 通过电子电路与基底结成一体，以正常操作 LED。此外，密封剂可用作 LED 的原位透镜。

在本发明实施方案中所用的 LED 是半导体装置，当电流通过该装置时可以发出可见光。发出的光通常处于较窄波长带。输出范围从红光(波长约 700 纳米)到蓝紫色(约 400 纳米)。如果选择适当，LED 可以发出红外光(830 纳米或更长)，这种装置通常称作红外发射二极管(IRED)。同时，当前正在研发在 UV (200-400 nm)中工作的 LED。上面说明了用于包封 LED 的聚合物组合物(密封剂)。

本发明的发光装置在苛刻环境条件下，在温度范围为 100°C~250°C 时可以工作 1,000 小时~约 100,000 小时。通常操作条件包括时间为 1,000 小时~40,000 小时，温度范围为 100°C~200°C。取决于特定的应用，确定聚合物组合物是否足以适于此目的测试方法是在 150-200°C 下加热老化固化的聚合物组合物。也可以在从 LED 发射的一定波长光存在下进行老化。在上述热氧化条件下，本发明聚合物组合物对变黄、腐蚀、机械性能损失具有较高抗性。

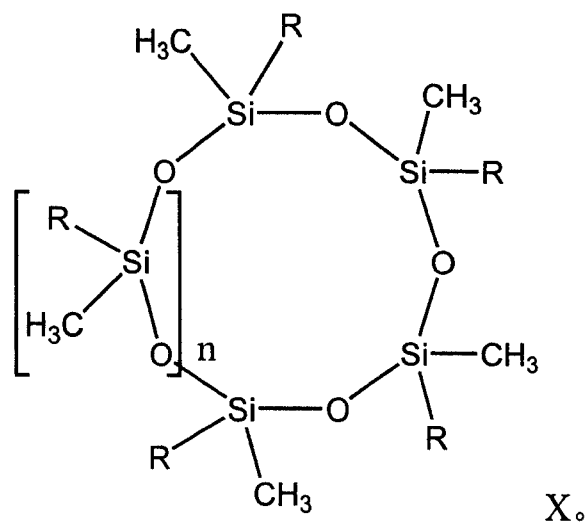
本发明提供制备聚合物包封的 LED 的方法。该方法包括提供乙烯基硅氧烷低聚物；提供贵金属硅氢化催化剂；提供环硅氧烷低聚物；混合乙烯基硅氧烷低聚物、贵金属硅氢化催化剂和环硅氧烷低聚物，得到混合物；将混合物涂覆至发光二极管(LED)；及固化混合物，形成聚合物包封的 LED。

如上所述，用于制备聚合物包封的 LED 的乙烯基硅氧烷低聚物含有多个乙烯基官能团，贵金属硅氢化催化剂和环硅氧烷低聚物中也如上所述。混合乙烯基硅氧烷低聚物、贵金属硅氢化催化剂和环硅氧烷低聚物，形成混合物。这些在本领域中都是公知的。混合物还可以包

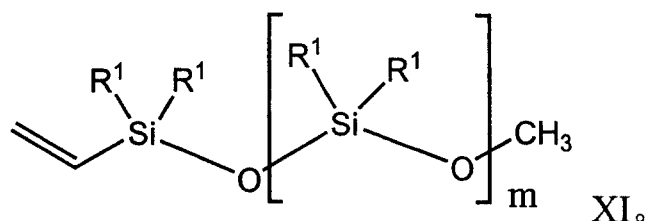
括填料材料。

上述成分可以按任何顺序混合。通常，首先混合乙烯基硅氧烷低聚物、填料材料和贵金属硅氢化催化剂。然后加入环硅氧烷低聚物。在混合步骤中任何时间都可以进行加热，以得到低粘度混合物。将混合物涂覆至 LED，然后固化。LED 可以是单个 LED 或 LED 阵列。可以使用加热炉固化、红外固化、热板固化、热模具固化和它们的组合来固化混合物。

本发明提供一种预聚物混合物，其包含环硅氧烷低聚物和乙烯基硅氧烷低聚物。环硅氧烷低聚物由式 X 表示：



乙烯基硅氧烷低聚物由式 XI 表示：



所述混合物还可以包含贵金属硅氢化催化剂和/或填料及其它添加剂。预聚物混合物还可以包括其它成分，其它成分在预聚物混合物中的含量小于 10 重量%。

制备聚合物包封的发光二极管(LED)的可选择方法包括：提供预聚物混合物；将预聚物混合物涂覆至 LED，固化预聚物混合物，形成聚

合物包封的 LED。所提供的预聚物混合物如上所述。

可以将预聚物混合物加热至一定温度，该温度使得混合物粘度可控并可涂覆至单个 LED 或 LED 阵列。然而，并非一定要对预聚物混合物进行加热。如果混合物的粘度适于涂覆 LED 阵列，那么可以直接涂覆预聚物混合物。混合物被涂覆至 LED，然后固化。可以使用加热炉固化、红外固化、热板固化、热模具固化和它们的组合来固化混合物。

上述固化技术并非用来限制固化本发明实施方案中的预聚物混合物所用的固化技术的种类。本领域技术人员应认识到，使预聚物混合物成分(即环硅氧烷低聚物和乙烯基硅氧烷低聚物)发生硅氢化-聚合的任何固化技术，都可以用作本发明的固化技术。

实验

测试方法

1. 使用福特杯(Ford Cup)粘度计测量未填充的密封剂的粘度。
2. 使用 Brookfield CP-52 圆锥和平板粘度计测量填充和未填充的密封剂混合物的圆锥或平板粘度。可选择地，使用 Brookfield Spindle 型粘度计，尤其在混合物较粘稠的情况下。
3. 核磁共振(NMR)光谱用于测定烷氧基官能团与 Si 原子比。

上述烷氧基/Si 的比例测定如下：

将已知重量的乙烯基硅氧烷低聚物和干燥甲苯(精度为小数点后四位)溶解在氘代氯仿中，得到氘代氯仿溶液。使用 Bruker AMX-500 MHz NMR 光谱仪，通过 ^1H NMR 测量，积分乙烯基硅氧烷低聚物的甲氧基质子峰和甲苯的甲基质子峰。

相对于甲苯的甲基质子信号，甲氧基质子信号的化学位移 = -1.0 ppm；尽管由于四甲基硅烷干扰乙烯基硅氧烷低聚物中直接与硅原子结

合的甲基质子，而没有将四甲基硅烷用作标准，但已知的是，相对于四甲基硅烷，甲苯的甲基信号的化学位移是 3.5 ppm；因此可以计算出，相对于四甲基硅烷，乙烯基硅氧烷低聚物的甲氧基的化学位移是 2.5 ppm。

然后相对于甲苯甲基的当量数，计算乙烯基硅氧烷低聚物的甲氧基的当量数。因为形成乙烯基硅氧烷低聚物的缩合反应未改变乙烯基，而且乙烯基硅氧烷低聚物与甲苯的重量比是已知的，因此相对于甲苯的甲基乙烯基硅氧烷低聚物的乙烯基当量数也是已知的。

因为制备乙烯基硅氧烷低聚物的反应未改变硅原子数，因此相对于甲苯的甲基，乙烯基硅氧烷低聚物中的硅原子当量数也是已知的。因此，由此测试方法可以计算甲氧基当量与乙烯基当量、甲氧基当量与硅原子当量的比例。

当乙氧基作为乙烯基硅氧烷低聚物的取代基时，通过积分乙氧基的亚甲基质子或甲基质子下的峰面积，可相似地量化乙氧基。

根据此方法，测得实施例 1 的乙烯基低聚物的烷氧基/Si 比为 0.004/1。

实施例

实施例 1:

将乙烯基三甲氧基硅烷(20.7 g, 0.14 mol)和二甲基二甲氧基硅烷(33.6 g, 0.28 mol)置于 250 ml 圆底烧瓶中。加入水(17.6 ml)，溶液在 60°C 下回流 24 小时。混合物冷却至室温，形成两层。将两相混合物转移至分液漏斗。分离下层，并转移至 100 ml 圆底烧瓶，然后在旋转蒸发仪中真空干燥 3 小时。移走烧瓶，与油泵连接，除去残余的任何原料和挥发性副产物达 24 小时。得到乙烯基硅氧烷低聚物无色透明液体(96%转化率)。

乙烯基硅氧烷低聚物的聚合如下进行。将乙烯基硅氧烷低聚物(0.5

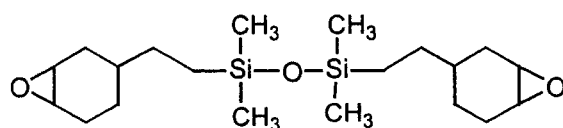
g)与 0.3 微升 Karstedt 催化剂和 0.35 g UVT Sunspheres (氧化硅, 尺寸: 7 微米)混合。然后在加热炉中在 90°C 下加热混合物 45 min, 使溶液脱气, 并降低粘度。保持加热, 加入 0.2 g 环硅氧烷低聚物, 1,3,5,7,9-五甲基环戊硅氧烷(D₅^H), 温和涡旋混合物, 以避免夹入空气。将混合物倒到 LED 阵列上, 将装置放在 90°C 鼓风炉中 18 hr。温度于 3 hr 内缓慢降至室温。包封的 LED 半透明, 坚硬, 并且交联。

在模拟高强度 LED 操作条件下, 分析各种环氧胶和其它类型的热固性树脂。最常见的问题是由于热氧化降解, 这会使树脂发生明显的颜色变化, 从黄色到深棕色。

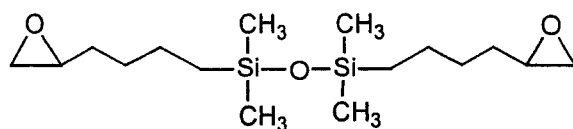
严格筛选测试后留下的唯一聚合材料是本发明的聚合物及聚合物组合物。它们具有优异的热氧化抗性, 并且即使在聚合物及聚合物组合物发生降解时, 产物通常也是无色的。

检测相应 UV 固化树脂的热氧化稳定性。具体而言, 将含有作为光引发剂的 SOC10 的环氧树酯置于小铝杯中, 然后通过中压汞灯的 UV 光照射进行聚合。表 1 给出在 140°C 下老化 2 天后对固化制剂的目视检测结果。测试样品置于鼓风炉中, 并在 2 周内定期取出进行目视检查。当用白色背景衬托时, 表现出可察觉的黄色的样品被认为测试不合格。

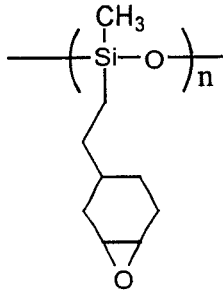
在固化前使用的一些树脂结构如下所示。



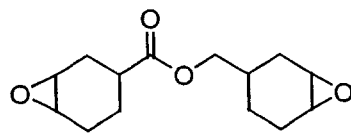
PC1000



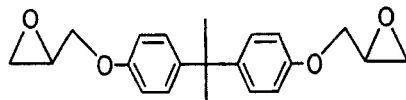
PC4000



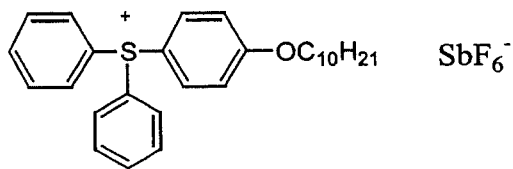
PC2003



ERL-4221E



BPADGE



SOC10 (光引发剂)

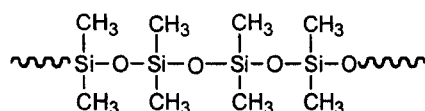
表 1
UV 固化的环氧树脂的热老化结果

单体	SOC10 (mol%)	结果
ERL-4221E	1.0	透明, 无颜色变化
PC1000	1.0	透明, 略带黄色
PC2003	0.5	透明, 略带黄色
PC1000/ BMA/MMA 共聚物*	2.0	混浊, 略带黄色
PC1000/PVB [#]	1.0	黄色
PC1000	1.5	透明, 略带黄色
BPADGE	2.0	极黄色
SF-96 硅氧烷流体	-	透明, 无色
本发明的聚合物组合物(实验#1)	-	透明, 无色

*17 重量%的甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯共聚物, #17 重量%的聚乙烯基丁缩醛。

在 140°C 下热氧化老化 10 天后, 所有样品带有明显黄色。表现出最佳性能的树脂是 ERL-4221E 和 PC1000。尽管 ERL-4221E 对变黄表现出较好的初始抗性, 但是 4 天后, 其变黄程度与其它树脂大致相同。含有加入的直链丙烯酸聚合物(共聚物 BMA/MMA)或聚乙烯基丁缩醛的制剂经热老化表现出相分离, 并产生混浊的相分离样品。

在上述筛选测试中, 分析几种聚二甲基硅氧烷(硅氧烷)树脂(例如 SF-96 硅氧烷流体)。结果非常显著。即使在 140°C 空气下 4 周(672 小时)后, 也没有观察到变黄。



具有上面结构的聚二甲基硅氧烷本身具有优异的热氧化稳定性。然而, 经长期加热, 这些树脂也发生缓慢的降解型键断裂反应。显然, 这些树脂能从筛选测试中胜出的关键在于, 尽管降解, 但是它们的降解产物没有颜色。