



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103987785 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201280058107.0

(22)申请日 2012.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103987785 A

(43)申请公布日 2014.08.13

(30)优先权数据
10-2011-0124659 2011.11.25 KR
10-2012-0134553 2012.11.26 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2012/010063 2012.11.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/077700 KO 2013.05.30

(73)专利权人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(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.
C08L 83/04(2006.01)
C08K 5/54(2006.01)
C08G 77/04(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)
H01L 33/00(2006.01)

审查员 叶坤

权利要求书3页 说明书18页

(54)发明名称

可固化组合物

(57)摘要

本申请涉及一种可固化组合物及其用途。所述可固化组合物的实例能够表现出优异的可加工性与可操作性。固化后,所述可固化组合物表现优异的光提取效率、抗裂性、硬度、耐热冲击性、以及粘合性。所述组合物可以提供在苛刻条件下表现出稳定的长期耐久性和可靠性,并且没有白化现象或表面粘着性等的固化产物。

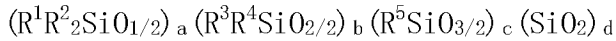
1. 一种制备可固化组合物的方法,所述可固化组合物包含:

(A) 具有式1的平均组成式的有机聚硅氧烷;和

(B) 包含与硅原子结合的氢原子的有机聚硅氧烷,

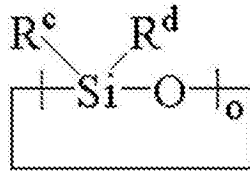
其中所述方法包括:通过使包含式5的化合物和由式6或式7的平均组成式表示的有机聚硅氧烷的混合物反应,制备所述有机聚硅氧烷(A),然后使所制备的有机聚硅氧烷(A)和包含与硅原子结合的氢原子的有机聚硅氧烷(B)混合:

[式1]

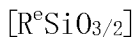


其中,在 R^1 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为烯基的前提下, R^1 为具有至少两个碳原子的一价烷基, R^2 为具有1至4个碳原子的烷基, R^3 和 R^4 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基, R^5 为具有1至20个碳原子的烷基或具有6至25个碳原子的芳基; a 为正数, b 为0或正数, c 为正数, d 为0或正数, b/a 为5或大于5, b/c 为5或大于5;

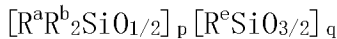
[式5]



[式6]



[式7]



其中, R^a 为具有至少两个碳原子的一价烷基, R^b 为具有1至4个碳原子的烷基, R^c 至 R^e 各自独立地为具有6至25个碳原子的芳基、具有1至20个碳原子的烷基或具有至少两个碳原子的一价烷基, o 为3至6, p 为1至3, q 为1至10。

2. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(A)中的烯基与该有机聚硅氧烷(A)中的硅原子的摩尔比 A_k/Si 为0.02至0.2。

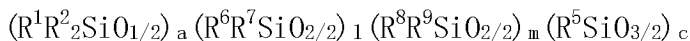
3. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(A)中的芳基与该有机聚硅氧烷(A)中的硅原子的摩尔比 A_r/Si 为0.3或大于0.3。

4. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,式1的 $b/(a+b+c+d)$ 为0.5或大于0.5。

5. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,式1的 $b/(b+c)$ 为0.5或大于0.5。

6. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(A)具有式2的平均组成式:

[式2]

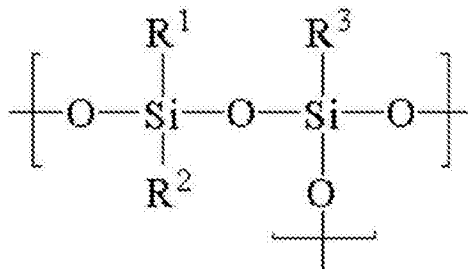


其中,在 R^1 、 R^7 、 R^8 和 R^9 中的至少一个为烯基的前提下, R^1 、 R^2 和 R^5 与式1中所定义的相同, R^6 为具有6至25个碳原子的芳基, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2

至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基;并且当a+1+m+c被设定成1时,a为0.01至0.10,1为0至0.90,m为0至0.90,c为0.01至0.30,(1+m)/a为5或大于5,(1+m)/c为5或大于5。

7. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(A)包括式3的结构:

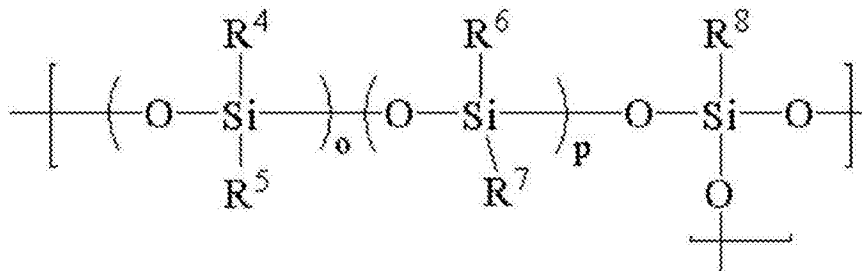
[式3]



其中,R¹至R³各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基。

8. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(A)包括式4的结构:

[式4]



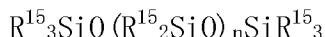
其中,R⁴至R⁸各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基,o为0至300,p为0至300。

9. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,在所述有机聚硅氧烷(A)的¹H-NMR光谱中,源自与硅原子结合的烷氧基的峰面积OR与源自与硅原子结合的烯基的面积Ak之比OR/Ak为0.05或小于0.05。

10. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(A)具有通过KOH滴定获得的0.05mgKOH/g或小于0.05mgKOH/g的酸值。

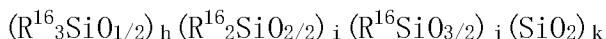
11. 根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述有机聚硅氧烷(B)为式9的化合物或具有式10的平均组成式的化合物:

[式9]



其中,在一个或至少两个R¹⁵为氢原子,并且至少一个R¹⁵为芳基的前提下,R¹⁵各自独立地为氢或一价烃基;并且n为1至100,

[式10]

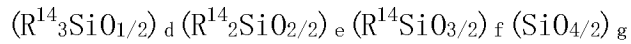


其中,在一个或至少两个R¹⁶为氢原子,并且至少一个R¹⁶为芳基的前提下,R¹⁶各自独立

地为氢或一价烃基;并且,在i与k不同时为0的前提下,当h+i+j+k被设定成1时,h为0.1至0.8,i为0至0.5,j为0.1至0.8,k为0至0.2。

12.根据权利要求1所述的制备可固化组合物的方法,其中,所述可固化组合物还包含具有式11的平均组成式的有机聚硅氧烷:

[式11]



其中,在至少一个R¹⁴为烯基,并且至少一个R¹⁴为芳基的前提下,R¹⁴各自独立地为一价烃基或环氧基;并且,在f与g不同时为0,(d+e)/(d+e+f+g)为0.2至0.7,e/(e+f+g)为0.3或小于0.3,f/(f+g)为0.8或大于0.8的前提下,当d+e+f+g被调整为1时,d为0.05至0.5,e为0至0.3,f为0.6至0.95,g为0至0.2。

可固化组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及一种可固化组合物及其用途。

背景技术

[0002] 发光二极管(LED),尤其是发射波长为大约250至550nm的蓝光或紫外线(UV)LED,是使用诸如GaN、GaAlN、InGaN或InAlGaN的GaN类化合物半导体的高亮度产品。此外,通过将红光LED和绿光LED与蓝光LED结合的方法,可以形成高质量的全彩色图像。例如,已知一种通过将蓝光或UVLED与荧光物质结合而制备白光LED的技术。这种LED目前广泛用作液晶显示器(LCD)的背光或普通照明。

[0003] 目前广泛地使用具有高粘合性和优异机械耐久性的环氧树脂作为LED封装剂。然而,所述环氧树脂具有较低的蓝光或紫外线区域透光率,以及低耐光性。因此,例如,专利文件1至3公开了解决上述问题的技术。然而上述参考文献公开的封装剂不具有足够的耐光性。

[0004] 已知有机硅树脂可以作为在低波长区域具有优异的耐光性的材料。然而,有机硅树脂在固化表面上具有较低的耐热性和粘着性。此外,为有效施用有机硅树脂作为LED的封装剂,需要确保诸如高折射率、抗裂性、表面硬度、粘附强度以及耐热与耐冲击性的特性。

[0005] <现有技术文件>

[0006] <专利文件1>日本专利公开No.H11-274571

[0007] <专利文件1>日本专利公开No.2001-196151

[0008] <专利文件1>日本专利公开No.2002-226551

发明内容

[0009] 技术目的

[0010] 本申请涉及一种可固化组合物及其用途。

[0011] 技术方案

[0012] 示例性可固化组合物可以包括:(A)在分子结构中具有至少一个烯基的有机聚硅氧烷(称为“有机聚硅氧烷(A)”),以及(B)具有与硅原子结合的氢原子的有机聚硅氧烷(称为“有机聚硅氧烷(B)”)。

[0013] 有机聚硅氧烷(A)可以具有式1的平均组成式:

[0014] [式1]

[0015] $(R^1R^2SiO_{1/2})_a (R^3R^4SiO_{2/2})_b (R^5SiO_{3/2})_c (SiO_2)_d$

[0016] 在式1中,在 R^1 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为烯基的前提下, R^1 为具有至少两个碳原子的一价烃基, R^2 为具有1至4个碳原子的烷基, R^3 和 R^4 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基,具有2至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基, R^5 为具有1至20个碳原子的烷基或具有6至25个碳原子的芳基;a为正数,b为0或正数,c为正数,d为0或正数,b/a为5或大于5,并且b/c为5或大于5。

[0017] 本发明所用“由某一平均组成式表示的有机聚硅氧烷”的表达方式意指所述有机聚硅氧烷为由所述某一平均组成式表示的单一组分或至少两种组分的混合物或反应产物，并且在所述混合物或反应产物中各自组分的平均组成由所述某一平均组成式表示。

[0018] 本发明所用术语“一价烃基”可以指衍生自碳和氢组成的有机化合物或其衍生物的一价残基。一价烃基包含一个或至少两个碳原子，并且可以为，例如，具有1至25或2至25个碳原子的一价烃基。一价烃基可以为，例如，烷基、烯基或芳基。

[0019] 除非另有特别定义，本发明所用术语“烷基”可以指具有1至20、1至16、1至12、1至8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，并且可以任选地被至少一个取代基取代。

[0020] 除非另有特别定义，本发明所用术语“烯基”可以指具有2至20、2至16、2至12、2至8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，并且可以任选地被至少一个取代基取代。

[0021] 除非另有特别定义，本发明所用术语“芳基”可以指具有苯环的一价残基，或衍生自包括至少两个苯环连接或稠合的结构的化合物或其衍生物的一价残基。即，在芳基的范围内，除了常规上称为芳基的芳基之外，还可以包括芳烷基或芳基烷基。所述芳基可以为具有6至25、6至21、6至18或6至13个碳原子的芳基。所述芳基可以为苯基、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，并且例如为苯基。

[0022] 当烷基的定义应用于式1的“二价烃基”时，所述碳原子数的下限可以为2。

[0023] 在式1的平均组成式中，具有1至4个碳原子的烷基可以为直链、支链或环状烷基。所述烷基可以任选地被至少一个取代基取代。在式1的平均组成式中， R^2 可以为例如甲基。

[0024] 在本说明书中，可以使用卤素、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（包括具有1个碳原子的一价烃基）作为能任选地取代一价烃基、烷基、烯基或芳基的取代基，但本申请并不限制于此。

[0025] 在式1中， R^1 、 R^3 和 R^4 中的至少一个可以为烯基。在一个实施方案中，烯基存在的量使得烯基(Ak)与有机聚硅氧烷(A)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(Ak/Si)为0.02至0.2或0.02至0.15。当将摩尔比(Ak/Si)控制为0.02或大于0.02时，可以适当地保持与另一组分(B)的反应活性，并且可以防止未反应的组分从固化产物的表面渗漏的现象。此外，当将摩尔比(Ak/Si)控制为0.2或小于0.2时，可以出色地保持固化产物的抗裂性。

[0026] 在式1的平均组成式中，a、b、c和d各自指硅氧烷单元的摩尔比，并且当其总和(a+b+c+d)设定成1时，a可以为0.01至0.210，b可以为0至0.98，c可以为0.01至0.30，d可以为0至0.3。

[0027] 由式1的平均组成式表示的有机聚硅氧烷可以包含单官能的硅氧烷单元（下文称为“M单元”），所述单元在相关领域中可能并常规地表示为 $R_3SiO_{1/2}$ ，可以包含双官能的硅氧烷单元（下文称为“D单元”），所述单元可以表示为 $R_2SiO_{2/2}$ ，可以包含三官能的硅氧烷单元（下文称为“T单元”），所述可以表示为 $RSiO_{3/2}$ ，和/或可以包含四官能的硅氧烷单元（下文称为“Q单元”），所述单元可以表示为 (SiO_2) ，并且可以包含例如M、D和T单元。

[0028] 在一个实施方案中，有机聚硅氧烷(A)在其结构中可以有衍生自T单元的结构（下文称为“交联结构”），并且具有衍生自D单元的足够长的直链结构。在示例性的有机聚硅氧烷中，式1的平均组成式中的b/c可以为5以上、7以上、8以上或10以上。此外，在所述平均

组成式中, b/a 可以为5以上、8以上或10以上。此处, b/c 的上限可以为, 但并不特别限定于例如70、60、50、40、30或25。此外, b/a 的上限可以为, 但并不特别限定于例如110、100、90、80、70、60、50或40。在式1中, $b/(a+b+c+d)$ 可以为, 例如0.5以上、0.6以上或0.7以上。 $b/(a+b+c+d)$ 的上限可以为, 但并不特别限定于小于1或0.98或小于0.98。在式1中, 例如, $b/(b+c)$ 可以为0.5以上、0.6以上或0.7以上。 $b/(b+c)$ 的上限可以为, 但并不特别限定于小于1或0.98或小于0.98。在本说明书中, 具有上述硅氧烷单元比例的有机聚硅氧烷可以称为部分交联的有机聚硅氧烷。根据一个应用, 当有机聚硅氧烷具有上述结构时, 可以表现出适当的物理性能。

[0029] 具有式1的平均组成式的有机聚硅氧烷可以包含至少一个与硅原子结合的芳基。在示例性的有机聚硅氧烷(A)中, 有机聚硅氧烷中与硅原子结合的芳基(Ar)与总硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)可以为0.3以上、0.5以上或0.7以上。在此范围内, 有机聚硅氧烷可以保持诸如折射率、光提取效率、抗裂性、硬度和粘度的优异特性。同时, (Ar/Si) 摩尔比的上限可以为例如1.5或1.3。

[0030] 在一个实施方案中, 至少一个结合至具有式1的平均组成式的有机聚硅氧烷的硅原子的芳基可以与D单元的硅原子结合。示例性有机聚硅氧烷可以包含至少一个与D单元的硅原子结合的芳基, 并且与D单元的硅原子结合的芳基(Ar-D)与有机聚硅氧烷的总硅原子(Si)的摩尔比(Ar-D/Si)可以为0.2以上、0.4以上或0.6以上。在一个实施方案中, (Ar-D/Si) 的摩尔比可以为, 但不特别限定于例如1.8或1.5。

[0031] 至少一个与具有式1的平均组成式的有机聚硅氧烷的硅原子结合的芳基可以与T单元的硅原子结合。

[0032] 在一个实施方案中, 所有与具有式1的平均组成式的有机聚硅氧烷的硅原子结合的芳基可以与D和/或T单元的硅原子结合, 并且满足上述摩尔比(Ar/Si和/或Ar-D/Si)。所述有机聚硅氧烷或包含该有机聚硅氧烷的封装剂可以表现出诸如折射率、光提取效率、抗裂性、硬度和粘度等优异特性。

[0033] 在一个实施方案中, 有机聚硅氧烷(A)可以为由式2的平均组成式表示的化合物。

[0034] [式2]

[0035] $(R^1R^2SiO_{1/2})_a (R^6R^7SiO_{2/2})_l (R^8R^9SiO_{2/2})_m (R^5SiO_{3/2})_c$

[0036] 在式2中, 在 R^1 、 R^7 、 R^8 和 R^9 中的至少一个为烯基的前提下, R^1 、 R^2 和 R^5 与式1中所定义的不同, R^6 为具有6至25个碳原子的芳基, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基; 并且当 $a+l+m+c$ 被设定成1时, a 为0.01至0.10, l 为0至0.90, m 为0至0.90, c 为0.01至0.30。然而, $(l+m)/a$ 为5或大于5, $(l+m)/c$ 为5或大于5。

[0037] 在式2的平均组成式中, a 、 l 、 m 和 c 各自指硅氧烷单元的摩尔比。此处, 当 $(a+l+m+c)$ 的总和被设定成1时, a 为0.01至0.10, l 为0至0.90, m 为0至0.90, c 为0.01至0.30。此外, 在式1的经验式中, l 与 m 之和由 b 表示, 并且可以控制 a 、 l 、 m 和 c 以满足式1范围中所述的摩尔比。例如, 在式2中, $(l+m)/c$ 可以为5以上、7以上、8以上或10以上。此外, 在平均组成式中, $(l+m)/a$ 可以为5以上、8以上或10以上。此处, $(l+m)/c$ 的上限可以为, 但不特别限定于, 例如70、60、50、40、30或25。此外, $(l+m)/a$ 的上限也可以为, 但不特别限定于, 例如110、100、90、80、70、60、50或40。在式2中, $(l+m)/(a+l+m+c)$ 可以为例如0.5以上、0.6以上或0.7以上。 $(l+m)/$

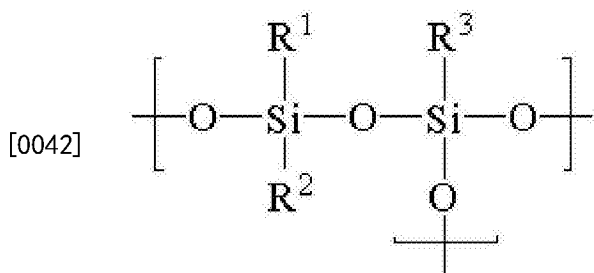
(a+1+m+c) 的上限可以为,但不特别限定于小于1或0.98或更低。在式2中, (1+m)/(1+m+c) 可以为,例如0.5以上、0.6以上或0.7以上。

[0038] (1+m)/(1+m+c) 的上限可以为,但不特别限定于小于1或0.98或更低。

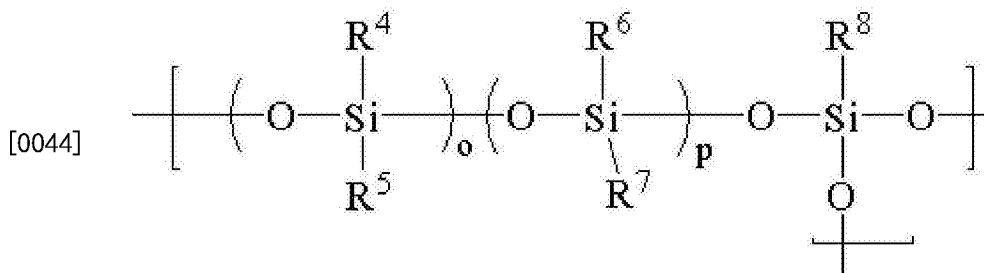
[0039] 此外,在式2的平均组成式中,1或m均不可以为0。当1或m均不为0时,1/m可以在0.4至2.0、0.4至1.5或0.5至1的范围内。

[0040] 在一个实施方案中,具有式1或2的平均组成式的有机聚硅氧烷可以包含式3或4的单元。

[0041] [式3]



[0043] [式4]



[0045] 在式3和4中,R¹至R⁸各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基或具有6至25个碳原子的芳基、o为0至300,并且p为0至300。

[0046] 示例性的有机聚硅氧烷可以包含至少一个式3或4的单元。式3或4的单元可以为形成有机聚硅氧烷的硅氧烷单元中的D单元的硅原子和T单元的硅原子经由氧原子彼此直接连接的单元。在一个实施方案中,如上所述,即使当有机聚硅氧烷为至少两种组分的混合物,并且相应组分的平均组成由式1或2的平均组成式表示时,所述有机聚硅氧烷可以包含至少一种具有式3或4的单元的单一组分。如下所述,例如通过环状硅氧烷化合物与具有笼状或部分笼状结构或T单元的有机聚硅氧烷的反应,制备包含式3或4的单元的有机聚硅氧烷。尤其是,当使用上述方法时,可制备包含式3或4的单元的有机聚硅氧烷,并且在其结构中烷氧基和羟基结合的硅原子数最小。

[0047] 在一个实施方案中,根据¹H-NMR测量所获得的光谱,具有式1或2的平均组成式的有机聚硅氧烷的(OR/Ak)比值为0.05以下、0.03以下、0.01以下或0.005以下或为0,所述OR是在由¹H-NMR测量的光谱中,源自与硅原子结合的烷氧基的峰面积,Ak源自与硅原子结合的烯基的面积(Ak)。在此范围内,有机聚硅氧烷可以表现适当的粘度,并且可以优异地保持其它物理性质。此外,此处,由¹H-NMR测量的光谱具体地根据以下示例性实施方案描述的方法而获得。

[0048] 此外,在一个实施方案中,具有式1或2的平均组成式的有机聚硅氧烷可以具有通过0.05mg KOH/g或小于0.05mg KOH/g、0.03mg KOH/g或小于0.03mg KOH/g、0.01mg KOH/g

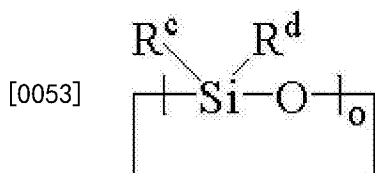
或小于0.01mg KOH/g、或0mg KOH/g的KOH滴定获得的酸值。在此范围内,有机聚硅氧烷可以表现出适当的粘度,并且可以优异地保持其它物理性质。此外,此处,通过KOH滴定获得的酸值根据以下示例性实施方案描述的方法确定。

[0049] 在一个实施方案中,具有式1或2的平均组成式的有机聚硅氧烷在25℃下可以具有2,000以上、3,000以上、4,000以上、5,000以上、7,000以上、9,000以上或9,500cP以上的粘度。在此范围内,可以适当地保持有机聚硅氧烷的可加工性和硬度。同时,粘度的上限并未特别限定,例如,粘度可以为100,000以下、90,000以下、80,000以下、70,000以下或65,000以下。

[0050] 在一个实施方案中,具有式1或2的平均组成式的有机聚硅氧烷可以具有1,500以上、2,000以上、3,000以上、4,000以上或5,000以上的重均分子量(Mw)。本发明所用“重均分子量”是指凝胶渗透色谱法(GPC)测量的相对于标准聚苯乙烯的转换值。此外,除非在本说明书中另有特别定义,术语“分子量”可以指重均分子量。在此范围内,可以适当地保持聚硅氧烷的模制性能、硬度和强度。同时,所述分子量的上限并未特别限定,并且可以为14,000以下、12,000以下或10,000以下。

[0051] 有机聚硅氧烷可以为,例如包含环状硅氧烷化合物与包括笼状结构或部分笼状结构或T单元的有机聚硅氧烷的混合物的反应产物。由式5表示的化合物可以用作环状硅氧烷化合物。此外,包括笼状结构或部分笼状结构或T单元的有机聚硅氧烷可以由式6或7的平均组成式表示。

[0052] [式5]



[0054] [式6]

[0055] $[R^eSiO_{3/2}]$

[0056] [式7]

[0057] $[R^aR^b_2SiO_{1/2}]_p [R^eSiO_{3/2}]_q$

[0058] 在式5至7中, R^a 为具有至少两个碳原子的一价烷基, R^b 为具有1至4个碳原子的烷基, R^c 至 R^e 各自独立地为具有6至25个碳原子的芳基,具有1至20个碳原子的烷基或具有至少两个碳原子的一价烷基,o为3至6,p为1至3,q为1至10。

[0059] 在式5至7中,根据具有期望结构的有机聚硅氧烷,可以确定 R^a 、 R^c 、 R^d 和 R^e 的特定种类,o、p和q的特定值,以及混合物中相应组分比例。

[0060] 当包含式5的化合物与具有式6和/或7的平均组成式的有机聚硅氧烷的混合物发生反应时,在足够分子量下,可以合成具有期望结构例如具有上述部分交联结构的有机聚硅氧烷。

[0061] 当混合物发生上述反应时,在合成的有机聚硅氧烷中,可以制得具有与硅原子结合的最小官能团例如烷氧基或羟基并因此表现优异的物理性质的期望产物。

[0062] 在一个实施方案中,所述混合物可以进一步包含由式8表示的化合物。

[0063] [式8]

[0064] $(R^a R^b)_2 Si)_2 O$

[0065] 在式8中, R^a 为具有至少两个碳原子的一价烃基, R^b 为具有1至4个碳原子的烷基。

[0066] 在式8中, 根据有机聚硅氧烷的期望结构确定 R^a 和 R^b 的特定种类以及混合物的混合比率。

[0067] 在一个实施方案中, 混合物各组分的反应可以在适当催化剂存在下进行。因此, 所述混合物还可以包含催化剂。作为可以包含于混合物中的催化剂, 可以使用例如碱催化剂。合适的碱催化剂可以为, 但并不限于金属氢氧化物, 例如KOH、NaOH或CsOH; 包括碱金属化合物和硅氧烷的硅烷醇金属; 或诸如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵的季铵化合物。

[0068] 催化剂在混合物中的比率可以考虑期望的反应活性而选择, 例如, 相对于100重量份的混合物的反应产物的总重量, 可以为0.01至30重量份或0.03至5重量份。在本说明书中, 除非另有特别定义, 单位“重量份”指组分之间的重量比。

[0069] 在一个实施方案中, 反应可以在适当的溶剂存在下进行。作为溶剂, 即二硅氧烷或有机聚硅氧烷可以与催化剂适当混合, 可以使用不干扰反应活性的任何种类的溶剂。所述溶剂可以为但不限于脂族烃类溶剂, 例如正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、2,2,4-三甲基戊烷、环己烷或甲基环戊烷; 芳族溶剂, 例如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯或甲乙苯; 酮类溶剂, 例如甲乙酮、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、二噁英(dioxine)、二甲基二噁英(dimethyldioxine)、乙烯乙二醇一甲基醚、乙烯乙二醇二甲醚、乙烯乙二醇二乙基醚、丙烯乙二醇一甲基醚或丙烯乙二醇二甲醚; 酯类溶剂, 例如碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙烯乙二醇一甲醚乙酯、丙烯乙二醇一甲醚乙酯或乙烯乙二醇二乙酯; 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。

[0070] 反应可以通过向反应产物中添加催化剂而进行。此处, 反应温度可以控制在例如0至150°C或30至130°C的范围内。此外, 反应时间可以控制在例如1小时至3天的范围内。

[0071] 可固化组合物还可以包含(B)包含一个或至少两个与硅原子结合的氢原子的有机聚硅氧烷。

[0072] 化合物(B)可以作为交联剂交联可固化组合物。各种包含与硅原子结合的氢原子(Si-H)的化合物可以用作化合物(B)。化合物(B)可以为直链、支链、环状或可交联的有机聚硅氧烷, 并且可以具有2至1,000或3至300个硅原子。

[0073] 在一个实施方案中, 化合物(B)可以为式9的化合物, 或者由式10的平均组成式表示的化合物。

[0074] [式9]

[0075] $R_3 Si O (R_2 Si O)_n Si R_3$

[0076] 在式9中, 各R各自独立地为氢或一价烃基, 一个或至少两个R为氢原子, 至少一个R为芳基; 并且n为1至100。

[0077] [式10]

[0078] $(R_3 Si O_{1/2})_h (R_2 Si O_{2/2})_i (R Si O_{3/2})_j (Si O_2)_k$

[0079] 在式10中, 各R各自独立地为氢或一价烃基, 一个或至少两个R为氢原子, 至少一个

R为芳基;并且当 $h+i+j+k$ 被设定成1时, h 为0.1至0.8, i 为0至0.5, j 为0.1至0.8, k 为0至0.2。

[0080] 式9的化合物可以为具有至少两个与硅原子结合的氢原子的直链有机聚硅氧烷,并且在式9中, n 可以为1至100、1至50、1至25、1至10或1至5。

[0081] 在一个实施方案中,与硅原子结合的氢原子(H)与化合物(B)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(H/Si)可以为0.2至0.8或0.3至0.75。当所述摩尔比控制为0.2以上或0.3以上时,可以优异地保持组合物的可固化性,当所述摩尔比控制为0.8以下或0.75以下时,可以优异地保持抗裂性以及耐热与耐冲击性。

[0082] 此外,化合物(B)可以包含至少一个芳基,并因此式9中至少一个R或式10中至少一个R可以为芳基。因此,可以有效控制固化产物的折射率和硬度。芳基存在的量使得芳基(Ar)与化合物(B)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)为0.5至1.5或0.5至1.3。由于所述摩尔比(Ar/Si)控制为0.5或大于0.5,因而固化产物的折射率和硬度可以最大化,由于所述摩尔比(Ar/Si)控制为1.5以下或1.3以下,因而可以适当保持组合物的粘度和抗裂性。

[0083] 化合物(B)在25℃下可以具有0.1至100,000、0.1至10,000、0.1至1,000或0.1至300cP的粘度。当化合物(B)具有上述粘度时,可以优异地保持组合物的可加工性和固化产物的硬度。

[0084] 化合物(B)可以具有例如小于2,000、1,000或800的分子量。当化合物(B)的分子量为1,000或大于1,000时,固化产物的强度可能降低。化合物(B)的分子量的下限没有特别限定,可以为例如250。在化合物(B)中,所述分子量可以为化合物的重均分子量或常规分子量。

[0085] 可以使用例如在相关领域中已知的常规制备方法,或与制备有机聚硅氧烷(A)相似的方法作为制备化合物(B)的方法,但本申请并不限于此。

[0086] 在一个实施方案中,化合物(B)的含量可以根据可固化组合物包含的烯基的量确定。在一个实施方案中,可以选择化合物(B)具有0.5至2.0或0.7至1.5范围内的与化合物(B)中包含的硅原子结合的氢原子(H)和可固化组合物中包含的总烯基(Ak)的摩尔比(H/Ak)。以所述摩尔比(H/Ak)可以提供一种组合物,所述组合物在固化前表现出优异的可加工性与可操作性,固化后表现优异的抗裂性、硬度、耐热与耐冲击性以及粘合性,并且在苛刻条件下不会引起白化或表面粘着性。相对于100重量份的化合物(A),化合物(B)的含量可以为例如50至500重量份,或50至400重量份。

[0087] 可固化组合物还可以包含(C)具有交联结构的有机聚硅氧烷。

[0088] 本发明所用术语“交联结构”可以指包含T单元或可能并且常规上表示为(SiO₂)的四官能的硅氧烷单元(下文称为“Q单元”)中至少一种的有机聚硅氧烷,即,非对应于具有部分交联结构的硅氧烷的硅氧烷。

[0089] 在一个实施方案中,可以由式11的平均组成式表示有机聚硅氧烷(C)。

[0090] [式11]

[0091] $(R_3SiO_{1/2})_d (R_2SiO_{2/2})_e (RSiO_{3/2})_f (SiO_{4/2})_g$

[0092] 在式11中,各R各自独立地为一价烃基或环氧基。然而,至少一个R为烯基,至少一个R为芳基,并且当 $d+e+f+g$ 被调整成1时, d 为0.05至0.5, e 为0至0.3, f 为0.6至0.95, g 为0至0.2, $(d+e)/(d+e+f+g)$ 为0.2至0.7, $e/(e+f+g)$ 为0.3或小于0.3, $f/(f+g)$ 为0.8或大于0.8。

[0093] 在式11中,一个或至少两个R可以为烯基。在一个实施方案中,烯基存在的量使得

烯基(Ak)与有机聚硅氧烷(C)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(Ak/Si)为0.05至0.4或0.05至0.35。当将摩尔比(Ak/Si)控制为0.05或大于0.05时,可以适当保持与另一组分的反应活性,并且可以防止从固化产物的表面渗漏未反应的组分的现象。此外,由于摩尔比(Ak/Si)控制为0.4以下或0.35以下,因而可以优异地保持固化产物的硬度、抗裂性、耐热与耐冲击性。

[0094] 在式11中,至少一个R可以为芳基。因此,可以有效控制固化产物的折射率和硬度。芳基存在的量使得芳基(Ar)与有机聚硅氧烷(C)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)为0.5至1.5或0.5至1.2。当将所述摩尔比(Ar/Si)控制为0.5或大于0.5时,固化产物的折射率和硬度可以最大化,当将所述摩尔比(Ar/Si)控制为1.5以下或1.2以下时,可以适当保持组合物的粘度和耐热与耐冲击性。

[0095] 在式11的平均组成式中,d、e、f和g指各硅氧烷单元的摩尔比,并且当其总和被设定成1时,d为0.05至0.5,e为0至0.3,f为0.6至0.95,g为0至0.2。然而,f与g不同时为0。为最大化固化产物的强度、抗裂性和耐热与耐冲击性,此处,(d+e)/(d+e+f+g)可以控制为0.2至0.7,e/(e+f+g)可以控制为0.3或小于0.3,f/(f+g)可以控制为0.8或大于0.8。此处,e/(e+f+g)的下限可以为但不特别限定于,例如,大于0。此外,此处f/(f+g)的上限可以为但不特别限定于,例如1.0。

[0096] 有机聚硅氧烷(C)在25℃下可以具有5,000以上或10,000cP以上的粘度,并且因此可以适当保持固化前的可加工性与固化后的硬度。

[0097] 有机聚硅氧烷(C)可以具有例如800至20,000或800至10,000的分子量。当将分子量控制为800或大于800时,可以有效控制固化前的模制性能或固化后的强度,当将分子量控制为20,000以下或10,000以下时,粘度可以保持在适当的水平。

[0098] 制备有机聚硅氧烷的(C)的方法没有特别限定,但可以使用在相关领域中常规的已知方法,或与制备有机聚硅氧烷(A)相似的方法。

[0099] 例如,相对于100重量份的有机聚硅氧烷(A),有机聚硅氧烷(C)可以以50至1,000的重量份或50至700的重量份混合。当将有机聚硅氧烷(C)的重量比控制为50重量份或大于50重量份时,可以优异地保持固化产物的强度,当将有机聚硅氧烷(C)的重量比控制为1,000重量份以下或700重量份以下时,可以优异地保持抗裂性和耐热与耐冲击性。

[0100] 可固化组合物还可以包含(D)直链有机聚硅氧烷(下文称为“化合物(D)”)。此处,直链有机聚硅氧烷可以指仅包含D单元和M单元作为硅氧烷单元的有机聚硅氧烷单元。

[0101] 在一个实施方案中,直链有机聚硅氧烷可以由式12的平均组成式表示。

[0102] [式12]

[0103] $(R^{16}_3SiO_{1/2})_i (R^{17}_2SiO_{2/2})_j$

[0104] 在式12中, R^{16} 和 R^{17} 各自独立地为氢、羟基、环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基团或一价烃基。此处, R^{16} 和 R^{17} 中至少两个为烯基, R^{16} 和 R^{17} 中至少一个为芳基,并且当i+j调整为1时,i为0至0.5,j为0.5至0.98。

[0105] 在式12中,一价烃基的具体例子在式1中说明。

[0106] 在式12中, R^{16} 和 R^{17} 中至少两个为烯基。在一个实施方案中,烯基存在的量使得烷基(Ak)与有机聚硅氧烷(D)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(Ak/Si)为0.02至0.2或0.02至0.15。当将摩尔比(Ak/Si)控制为0.02或大于0.02时,可以适当地保持与组分(B)的反应活

性,固化产物的折射率和硬度可以最大化,并且可以防止未反应的组分从固化产物的表面渗漏的现象。此外,当摩尔比(Ak/Si)控制为0.2或小于0.2时,可以优异地保持固化产物的抗裂性。

[0107] 此外,在式12中, R^{16} 和 R^{17} 中至少一个可以为芳基。芳基存在的量使得芳基(Ar)与有机聚硅氧烷(D)中包含的总硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)为0.3至1.3,或0.4至1.3,并优选0.6至1.3。当将摩尔比(Ar/Si)控制为0.3或大于0.3时,固化产物的折射率和硬度可以最大化,当将摩尔比(Ar/Si)控制为1.3或小于1.3时,可以适当地保持组合物的粘度。

[0108] 在式12的平均组成式中,i和j各自为硅氧烷单元的摩尔比,并且当i和j之和调整为1时,i为0至0.5,j为0.5至0.98。

[0109] 化合物(D)在25℃下可以具有1,000至100,000或1,000至50,000cP的粘度。在此范围内,所述组合物保持在固化前适当的可加工性与可操作性以及在固化后的硬度。

[0110] 此外,化合物(D)可以具有例如1,000至50,000或1,000至30,000的分子量。当将化合物(D)的分子量控制为1,000或大于1,000时,可以提供固化后具有适当保持的粘度与优异的硬度与抗裂性的组合物。此外,当将化合物(D)的分子量控制为50,000或小于50,000时,可以适当保持组合物的粘度,可以优异地保持可加工性与可操作性。

[0111] 化合物(D)可以通过例如与组分(B)所述的相同的方法制备。

[0112] 同时,在可固化组合物中的组分(D)的混合比并未特别限定,但考虑组合物的诸如粘度的物理性质,可以适当比例混合组分(D)。

[0113] 可固化组合物可以包含颗粒,例如无机颗粒。无机颗粒具有的折射率在与组合物或其固化产物折射率之差的绝对值为0.1或小于0.1的范围内。

[0114] 当荧光物质混入组合物中时,所述颗粒可以防止在固化过程中荧光物质沉淀的问题,并强化耐热性、发热性和抗裂性,导致整体可靠性得到改善。此外,颗粒可以具有在上述范围内的折射率,并因此起到上述作用,保持组合物或其固化产物的透明度,并在施用于装置上时增强该装置的亮度。

[0115] 作为颗粒,可以使用在相关领域使用的所有种类的颗粒,所述颗粒与不含该颗粒的组合物或其固化产物之间的折射率之差的绝对值为0.1或小于0.1。所述颗粒与不含该颗粒的组合物或其固化产物之间的折射率之差的绝对值可以为0.07以下或0.05以下。例如,颗粒可以为二氧化硅(SiO_2)、有机二氧化硅、氧化铝、铝-硅氧化物(alumino silica)、氧化钛、氧化锆、氧化铯、氧化铅、五氧化二铌、五氧化二钽、氧化铟、氧化锡、铟锡氧化物、氧化锌、硅、硫化锌、碳酸钙、硫酸钡、硅铝酸盐或氧化镁,并且可以为多孔的或中空的颗粒。

[0116] 所述颗粒可以具有例如1nm至50 μm 或2nm至10 μm 的平均直径。当平均直径为1nm或大于1nm时,所述颗粒可以均匀地分散在组合物中或其固化产物中,当平均直径为50 μm 或小于50 μm 时,可以有效的进行颗粒的分散,并且可以防止颗粒的沉淀。

[0117] 相对于100重量份的化合物(A)或化合物(A)与(C)的总重量,可以包含0.1至30或0.2至10重量份的所述颗粒。当所述颗粒的含量为0.1重量份或大于0.1重量份时,可以保证对荧光材料沉淀的显著抑制,或装置的可靠性的强化,当颗粒的含量为30重量份或小于30重量份时,可以优异地保持可加工性。

[0118] 组合物还可以包含氢化硅烷化催化剂。所述氢化硅烷化催化剂可以用于促进上述化合物(A)和/或(C)的烯基与结合至化合物(B)的硅原子的氢原子之间的反应。相关领域中

所有已知的常规组分都可以作为氢化硅烷化催化剂使用。铂、钯或铑类催化剂可以用作此类催化剂。在本说明书中,考虑催化剂效率可以使用铂类催化剂,可以为但不限于氯铂酸、四氯化铂、铂的烯烃复合物、铂的烯基硅氧烷复合物或铂的羰基复合物。

[0119] 氢化硅烷化催化剂的含量并没有特别限制,只要含有催化量的氢化硅烷化催化剂,即能够起到催化剂作用的量。常规上,基于铂、钯或铑的原子量,氢化硅烷化催化剂可以以0.1至500ppm或0.2至100ppm的量使用。

[0120] 在额外增强对多种基底的粘合性的方面,所述组合物还可以包含增粘剂。所述增粘剂为能够改善对组合物或固化产物的自我粘合性的组分,其尤其可以改善对金属和有机树脂的自我粘合性。

[0121] 所述增粘剂可以为,但不限于具有至少一个或两个选自诸如乙烯基的烯基、(甲基)丙烯酰氧基、氢化甲硅烷基(SiH基)、环氧基、烷氧基、烷氧基甲硅烷基、羰基和苯基;或诸如具有2至30或4至20个硅原子的环状或直链硅氧烷的官能团的硅烷。可以额外混合一种或至少两种增粘剂。

[0122] 相对于100重量份的化合物(A)或化合物(A)与(C)的总重量,所述增粘剂可以以0.1至20重量份的含量包含在组合物中。

[0123] 所述组合物还可以包含一种或至少两种添加剂,所述添加剂包括反应抑制剂,例如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,例如二氧化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛;具有环氧基和/或烷氧基甲硅烷基的碳官能化硅烷,其部分水解-缩合产物或有机聚硅氧烷;触变剂,例如能够与聚醚一同使用的雾相二氧化硅;提供导电性的试剂,例如银、铜、铝的金属粉末、或各种碳材料;或颜色调节剂,例如颜料或染料(必要时)。

[0124] 在一个实施方案中,可固化组合物还可以包含荧光物质。在此情况下,能够使用的荧光物质并未特别限定,例如,可以使用施用于发光二极管LED封装的常规种类的荧光物质以发出白光。

[0125] 本申请的另一方面提供了一种半导体装置。示例性半导体装置可以由包含所述可固化组合物的固化产物的封装剂封装。

[0126] 由封装剂封装的半导体装置的例子包括二极管、晶体管、闸流管、光电耦合器、CCD、固态图像提取二极管、单一IC、混合集成IC、LSI、VLSI或LED。

[0127] 在一个实施方案中,半导体装置可以为发光二极管。

[0128] 所述发光二极管可以是通过在基板上堆积半导体物质而形成的。半导体物质可以为,但不限于GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN或SiC。此外,可以使用单晶蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO或GaN单晶作为基板。

[0129] 此外,为了制备所述发光二极管,当必要时,可以在基板与半导体物质之间形成一层缓冲层。GaN或AlN可以用作缓冲层。在基板上堆积半导体物质的方法可以为,但不特别限于MOCVD、HDVPE或液态生长。此外,发光二极管的结构可以为例如包括MIS结、PN结和PIN结的单质结,异质结或双异质结。此外,可以使用单量子阱或多量子阱结构形成发光二极管。

[0130] 在一个实施方案中,发光二极管的发射波长可以为例如250至550nm、300至500nm或330至470nm。发射波长可以指主发射峰波长。当将发光二极管的发射波长设定在上述范

围内时,可以获得具有较长寿命、高能量效率和高色彩表现的白光发光二极管。

[0131] 发光二极管可以使用所述组合物封装。此外,发光二极管的封装可以仅用所述组合物完成,在某些情况下,另一种封装剂可以与所述组合物一同使用。当两种封装剂组合使用时,在使用所述组合物封装后,经封装的发光二极管可以由另外一种封装剂封装,或者发光二极管可以由另一种封装剂封装,然后再用所述组合物封装。环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸类树脂、脲树脂、酰亚胺树脂或玻璃可以用作另一种封装剂。

[0132] 为了用所述组合物封装发光二极管,例如,可以使用包括先将组合物注入模铸型模具,浸渍固定有发光二极管的引线框架(lead frame)并固化所述组合物的方法,或者包括将组合物注入模具(其中插有发光二极管)然后固化所述组合物的方法。可以使用分配器注射,传递模塑或注塑作为注射组合物的方法。此外,作为其它封装方法,可以在发光二极管上滴加组合物,通过丝网印刷或使用掩模涂覆所述组合物,然后固化所述组合物的方法,并且可以包括将组合物注射入杯(发光二极管通过分配器设置于其底部)中然后固化组合物的方法。

[0133] 此外,组合物可以用作将发光二极管固定至引线端子(lead terminal)或封装的模具粘接材料,或者发光二极管之上的钝化层或封装基板(必要时)。

[0134] 当有必要进行固化时,固化并未特别限定,可以通过例如将组合物保持在60至200℃下10分钟至5小时而进行,或者在适当温度适当时间下在多相中进行至少两步。

[0135] 封装剂的形状未特别限定,例如,可以为子弹型透镜形、平面形或薄膜形。

[0136] 此外,根据相关领域已知的常规方法,可以对发光二极管的性能进行额外的强化。为了强化性能,例如,可以使用在发光二极管的背部表面上设置反射层或光照聚集层的方法,在其底部形成互补着色部分的方法,在发光二极管上设置吸收比主发射峰短的波长的光的吸光层的方法,封装发光二极管并且用轻质材料模塑发光二极管的方法,将发光二极管插入待固定的通孔的方法,或者通过倒装晶片接触法使发光二极管与显示构件接触以由基板方向提取光的方法。

[0137] 发光二极管可以有效应用于,例如,液晶显示器(LCD)的背光、照明设备、各种传感器、打印机与复印机的光源、移动式量具的光源、信号灯、指示灯、显示装置、平面发光二极管的光源、显示器、装饰灯或各种照明。

[0138] 技术效果

[0139] 示例性可固化组合物表现优异的可加工性与可操作性。此外,可固化组合物在固化后表现优异的光提取效率、抗裂性、硬度、耐热与耐冲击性、以及粘合性。此外,所述组合物可以提供在苛刻条件下长时间表现出稳定耐久性、可靠性,并且没有白化现象与表面粘着性的封装剂。

具体实施方式

[0140] 下文将参照根据本申请的实施例与非根据本申请的对比实施例进一步详细说明本申请的可固化组合物,但本申请的范围并不仅限于以下实施例。

[0141] 下文中,缩写“Vi”指乙烯基,缩写“Ph”指苯基,缩写“Me”指甲基,缩写“Ep”指环氧基。

[0142] 1.有机聚硅氧烷¹H-NMR的测量

[0143] 在以下条件下进行关于有机聚硅氧烷的¹H-NMR分析:

[0144] <¹H-NMR分析>

[0145] 测量设备:Varian Unity Inova 500MHz NMR

[0146] 所用溶剂:丙酮-d6

[0147] 测量条件:

[0148] 脉冲顺序:s2pu1

[0149] 扫描宽度:8012.8Hz

[0150] 采集时间:2.045秒

[0151] 延迟时间:2秒

[0152] 脉冲宽度:45度脉冲(8.10μsec)

[0153] 扫描次数:16

[0154] 2.有机聚硅氧烷酸值的测量

[0155] 通过混合500mL的甲苯、495mL的异丙醇(IPA)和5mL的蒸馏水制备用于测量溶剂。此外,制备0.1N的KOH溶液(溶剂:IPA)作为碱溶液,制备α-萘酚苯甲醇(pH:0.8-8.2黄,10.0蓝绿)作为指示剂。随后,取大约1至2g的样品并溶解于6g的测量溶剂中,将指示剂加入其中,然后使用所述碱溶液对所得混合物进行滴定。以mg KOH/g为单位,使用完成滴定时所用碱溶液的量测量酸值。

[0156] 3.装置特性评价

[0157] 使用聚邻苯二甲酰胺(PPA)制备的3017LED封装评价装置特性。具体而言,使可固化组合物在PPA杯中分散,在70℃下保持1小时,在150℃下固化1小时,从而制备表面贴装的LED。

[0158] 之后,根据以下方法进行热与冲击测试和长期可靠性测试:

[0159] (1)热冲击测试

[0160] 所制备的LED在-40℃下保持30分钟,然后在100℃下保持30分钟,将其设定为一个循环,然后重复所述循环50次。将LED保持在室温下,通过检查剥离状态,评价其耐热冲击性。在该评价中,用相同可固化组合物制备的10个LED各自接受上述测试,剥离的LED的数目示于表1中。

[0161] (2)长期可靠性测试

[0162] 在85℃和85%的相对湿度的条件下,提供20mA的电流的同时,运行所制备的LED300小时。随后,测量了运行后最终亮度对运行前初始亮度的降低率,并且根据以下标准进行评价。

[0163] <评价标准>

[0164] ○:10%或小于10%的对初始亮度的亮度降低率

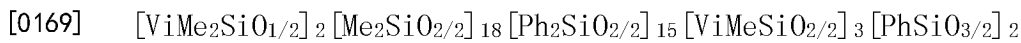
[0165] ×:10%以上的对初始亮度的亮度降低率

[0166] 合成实施例1

[0167] 将55.00g的八甲基环四硅氧烷、120.4g的八苯基环四硅氧烷、9.6g的四甲基四乙炔基环四硅氧烷、17.4g八苯基-多面低聚倍半硅氧烷(八苯基-POSS)和15.7g的二乙烯基四甲基二硅氧烷混合,并且将0.6mL的四甲基氢氧化铵(TMAH)作为催化剂混入混合物中。之后,混有催化剂的混合物在115℃下反应大约20小时。反应后从反应产物中去除低分子量物

质,从而获得由式A表示的透明油性的有机聚硅氧烷(A)。所述有机聚硅氧烷在25℃下具有35,200cP的粘度和大约5,100的分子量。此外,由¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.008。

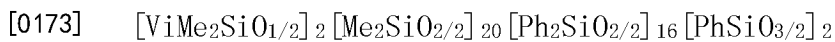
[0168] [式A]



[0170] 合成实施例2

[0171] 通过合成实施例1中说明的方法合成有机聚硅氧烷,不同的是,未使用四甲基四乙烷基环四硅氧烷,并且八苯基-POSS和二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量分别改变为8.7g和12.6g。有机聚硅氧烷由式B表示,并且呈现为透明油。有机聚硅氧烷(B)在25℃下具有19,600cP的粘度和大约5,000的分子量。此外,由¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值为大约0.009。

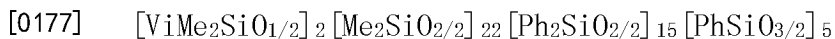
[0172] [式B]



[0174] 合成实施例3

[0175] 将60.00g的八甲基环四硅氧烷,106.96g的八苯基环四硅氧烷,17.44的八苯基-POSS和12.56g的二乙烯基四甲基二硅氧烷混合,并且将0.63mL的四甲基氢氧化铵(TMAH)作为催化剂混入混合物中。之后,混有催化剂的混合物在115℃下反应大约20小时,从而获得由式C表示的透明油性的聚硅氧烷。所述有机聚硅氧烷在25℃下具有21,000cP的粘度和大约6,400的分子量。此外,由¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.006mg KOH/g。

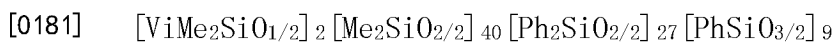
[0176] [式C]



[0178] 合成实施例4

[0179] 通过合成实施例3中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量改变为6.28g。聚硅氧烷由式D表示,并呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有58,600cP的粘度和大约9,700的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.009mg KOH/g。

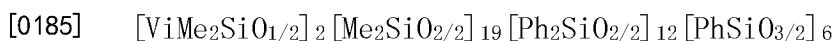
[0180] [式D]



[0182] 合成实施例5

[0183] 通过合成实施例3中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,八苯基-POSS和二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量分别改变为34.88g和15.72g。聚硅氧烷由式E表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有33,200cP的粘度和大约4,600的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.008mg KOH/g。

[0184] [式E]



[0186] 合成实施例6

[0187] 通过合成实施例3中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,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混合的量分别改变为55.00g、120.34g和

18.85g。聚硅氧烷由式F表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有24,400cP的粘度和大约4,200的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.008mg KOH/g。

[0188] [式F]

[0189] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{14} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{11} [\text{PhSiO}_{3/2}]_3$

[0190] 合成实施例7

[0191] 通过合成实施例6中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量改变为12.56g。聚硅氧烷由式G表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有47,000cP的粘度和大约5,500的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.007mg KOH/g。

[0192] [式G]

[0193] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{21} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{17} [\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0194] 合成实施例8

[0195] 通过合成实施例3中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,混合183.71g的四甲基四苯基环四硅氧烷代替八甲基环四硅氧烷和八苯基环四硅氧烷,并且二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量改变为12.10g。聚硅氧烷由式H表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有19,800cP的粘度和大约4,800的分子量。此外,由¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.008mg KOH/g。

[0196] [式H]

[0197] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{MePhSiO}_{2/2}]_{32} [\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0198] 合成实施例9

[0199] 将30.0g的八甲基环四硅氧烷,53.5g的八苯基环四硅氧烷,8.7g的八苯基-POSS和6.3g的二乙烯基四甲基二硅氧烷混合,并且将0.3mL的TMAH作为催化剂混入混合物中。之后,混有催化剂的混合物在115℃下反应大约20小时。在反应结束后,从反应产物中去除低分子量物质,从而获得由式C表示的透明油性的聚硅氧烷。所述有机聚硅氧烷在25℃下具有21,100cP的粘度和大约6,100的分子量。此外,由¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.01mg KOH/g。

[0200] [式I]

[0201] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{23} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{15} [\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0202] 合成实施例10

[0203] 通过合成实施例9中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,八苯基-POSS混合的量改变为4.4g。聚硅氧烷由式J表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有10,200cP的粘度和大约5,600的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.009mg KOH/g。

[0204] [式J]

[0205] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{24} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{16} [\text{PhSiO}_{3/2}]_2$

[0206] 合成实施例11

[0207] 通过合成实施例9中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量改变为9.4g。聚硅氧烷由式K表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下

具有12,200cP的粘度和大约4,700的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.008mg KOH/g。

[0208] [式K]

[0209] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{17} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{11} [\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0210] 合成实施例12

[0211] 通过合成实施例9中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,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混合的量分别改变为27.2g、60.2g和7.9g。聚硅氧烷由式L表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有33,200cP的粘度和大约4,600的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.007mg KOH/g。

[0212] [式L]

[0213] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{18} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{15} [\text{PhSiO}_{3/2}]_2$

[0214] 合成实施例13

[0215] 通过合成实施例9中说明的方法合成聚硅氧烷,不同的是,使用12.5g由式 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}] [\text{PhSiO}_{3/2}]_{3.5}$ 表示的分子量为1,520的聚硅氧烷代替八苯基-POSS,并且二乙烯基四甲基二硅氧烷混合的量改变为6.1g。聚硅氧烷由式M表示,并且呈现为透明油。所述聚硅氧烷在25℃下具有15,500cP的粘度和大约5,300的分子量。此外,由¹H-NMR测得的光谱中未观察到源自烷氧基的峰,并且测得的酸值大约为0.012mg KOH/g。

[0216] [式M]

[0217] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{20} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{13} [\text{PhSiO}_{3/2}]_4$

[0218] 合成实施例14

[0219] 将61.0g水和7.9mL硝酸进一步混入通过在330g的甲苯中溶解89.0g的二甲氧基二甲硅烷、148.4g的二甲氧基二苯基硅烷、14.7g的二甲氧基甲基乙烯基硅烷、15.7g的二乙烯基四甲基二硅氧烷和26.7g的苯基三甲氧基硅烷而制备的溶液中。随后,所述混合物在100℃下反应大约7小时。在反应完成后,反应溶液在室温下冷却,并用水清洗直至反应溶液变为中性。之后,将0.1g的KOH加入到溶液中,从而进行脱水缩合。反应后,使用乙酸(AcOH)中和反应溶液,水洗至中性,通过减压蒸馏去除溶剂,从而获得有机聚硅氧烷。所获得的有机聚硅氧烷由式N表示并呈现为透明油,并且具有大量的环状低分子量物质。由于其具有与低分子量物质近似的分子量,有机聚硅氧烷难以分离。此外,在¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中,源自OMe/Vi的峰面积大约为0.2,从而证实存在大量的甲氧基。此外,测得的酸值大约为0.270。反应溶液在25℃下具有2,300cP的粘度,其为非常低的数值。

[0220] [式N]

[0221] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{19} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{10} [\text{ViMeSiO}_{2/2}]_3 [\text{PhSiO}_{3/2}]_2 [\text{OMe}]_1$

[0222] 合成实施例15

[0223] 通过与合成实施例14中说明的相同方法合成有机聚硅氧烷,不同的是,使用13.4g的苯基三甲氧基硅烷代替八苯基-POSS。所合成的有机聚硅氧烷由式O表示并具有大量的环状低分子量物质。由于其具有与低分子量物质近似的分子量,有机聚硅氧烷难以分离。此外,在¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中,源自OMe/Vi的峰面积大约为0.7,从而证实存在大量的甲氧基。此外,测得的酸值大约为0.276。反应溶液具有在25℃下2,

800cP的粘度,其为非常低的数值。

[0224] [式O]

[0225] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{20} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{16} [\text{PhSiO}_{3/2}]_2 [\text{OMe}]_{1.4}$

[0226] 合成实施例16

[0227] 通过与合成实施例1中说明的相同方法合成有机聚硅氧烷,不同的是,使用12.6g的二乙烯基四甲基二硅氧烷代替八苯基-POSS。所合成的有机聚硅氧烷由式P表示,并且在25°C下具有9,800cP的粘度和大约5,200的分子量。此外,由¹H-NMR测得的有机聚硅氧烷的光谱中未观察到源自烷氧基的峰面积,并且测得的酸值大约为0.011mg。

[0228] [式P]

[0229] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2 [\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{21} [\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{17} [\text{ViMeSiO}_{2/2}]_3$

[0230] 实施例1

[0231] 由已知方法,通过将式F与H表示的化合物与合成实施例1制备的有机聚硅氧烷(A)混合,制备能够通过氢化硅烷化固化的可固化组合物(混合量:有机聚硅氧烷(A):100g,式F的化合物:5.0g,式G的化合物:50g,式H的化合物:10g)。随后,将催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)与所述组合物混合,以具有5ppm的Pt(0)含量,均匀混合所述混合物,使用消泡剂去除气泡,从而得到可固化组合物。

[0232] [式F]

[0233] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{PhMeSiO}_{2/2})_5 (\text{EpSiO}_{3/2})_3$

[0234] [式G]

[0235] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}) (\text{PhSiO}_{3/2})_3$

[0236] [式H]

[0237] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0238] 实施例2

[0239] 由已知方法,通过将式F、I与J表示的化合物与合成实施例2制备的有机聚硅氧烷(B)混合而制备能够通过氢化硅烷化固化的可固化组合物(混合量:有机聚硅氧烷(B):50g,式F的化合物:5.0g,式I的化合物:110g,式J的化合物:45g)。随后,将催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)与所述组合物混合,以具有5ppm的Pt(0)含量,均匀混合所述混合物,使用消泡剂去除气泡,从而得到可固化组合物。

[0240] [式I]

[0241] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}) (\text{PhSiO}_{3/2})_3$

[0242] [式J]

[0243] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3 (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0244] 实施例3

[0245] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例3中制备的有机聚硅氧烷(C),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0246] 实施例4

[0247] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例4中制备的有机聚硅氧烷(D),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的

化合物混合,并混合催化剂。

[0248] 实施例5

[0249] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例5中制备的有机聚硅氧烷(E),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0250] 实施例6

[0251] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例6中制备的有机聚硅氧烷(F),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0252] 实施例7

[0253] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例7中制备的有机聚硅氧烷(G),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0254] 实施例8

[0255] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例8中制备的有机聚硅氧烷(H),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0256] 实施例9

[0257] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例9中制备的有机聚硅氧烷(I),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0258] 实施例10

[0259] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例10中制备的有机聚硅氧烷(J),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0260] 实施例11

[0261] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例11中制备的有机聚硅氧烷(K),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0262] 实施例12

[0263] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例12中制备的有机聚硅氧烷(L),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0264] 实施例13

[0265] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将35g的合成实施例13中制备的有机聚硅氧烷(M),5.0g的式F的化合物,100g的式I的化合物和37g的式H的化合物混合,并混合催化剂。

[0266] 对比实施例1

[0267] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,使用合成实施例

14中制备的有机聚硅氧烷(N)代替有机聚硅氧烷(A)。

[0268] 对比实施例2

[0269] 通过与实施例2中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,使用合成实施例15中制备的有机聚硅氧烷(O)代替有机聚硅氧烷(B)。

[0270] 对比实施例3

[0271] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,使用合成实施例16中制备的有机聚硅氧烷(P)代替有机聚硅氧烷(A)

[0272] 对比实施例4

[0273] 通过与实施例1中说明的相同方法制备可固化组合物,不同的是,将140g的合成实施例16中制备的有机聚硅氧烷(P),5.0g的式F的化合物和20g的式H的化合物混合,并进一步混合催化剂。

[0274] 所测量的相应可固化组合物的物理性能示于表1中。

[0275] [表1]

	耐热与耐冲击性	可靠性
[0276] 实施例1	2/10	O
实施例2	0/10	O
实施例3	0/10	O
实施例4	0/10	O
实施例5	0/10	O
实施例6	0/10	O
实施例7	0/10	O
实施例8	0/10	O
实施例9	0/10	O
实施例10	0/10	O
[0277] 实施例11	0/10	O
实施例12	0/10	O
实施例13	0/10	O
对比实施例1	9/10	X
对比实施例2	10/10	X
对比实施例3	5/10	X
对比实施例4	10/10	X
对比实施例5	10/10	X