



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104159726 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201380013063.4

(22)申请日 2013.01.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104159726 A

(43)申请公布日 2014.11.19

(30)优先权数据
61/586,988 2012.01.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/021707 2013.01.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/109607 EN 2013.07.25

(73)专利权人 道康宁公司
地址 美国密歇根州
专利权人 道康宁东丽株式会社

(72)发明人 S·斯维尔 尼子雅章 吉田伸

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
代理人 周靖 郑霞

(51)Int.Cl.
B29D 11/00(2006.01)
B29C 35/02(2006.01)

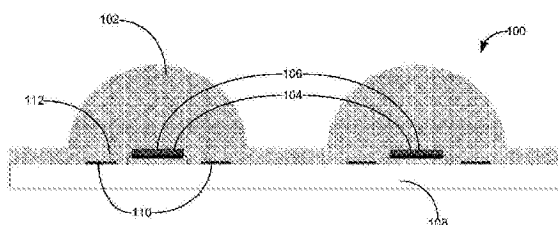
(56)对比文件
CN 1374550 A, 2002.10.16, 说明书第12页
第3-8段, 第14页第3、5段和第15页第1、2段和图
1A-1D, 2.
CN 1131089 A, 1996.09.18, 权利要求书和
图1A, 1B.
CN 101611502 A, 2009.12.23, 全文.
CN 101765494 A, 2010.06.30, 全文.

审查员 梁嘉宝
权利要求书2页 说明书29页 附图9页

(54)发明名称
光学制品及形成方法

(57)摘要

本发明提供了一种形成光学制品(100)的方法,所述方法包括将有机硅组合物(102, 202)施加到表面上的步骤,其中所述有机硅组合物为固体并具有大于室温的玻璃化转变温度。将所述有机硅组合物加热至处于或高于所述玻璃化转变温度的温度,从而使得所述有机硅组合物流动。所述有机硅组合物在所述加热后冷却时形成透光片。



1. 一种形成光学组件的方法,包括:

将有机硅组合物施加到光学器件的光学表面上,其中所述有机硅组合物为固体并具有高于室温的玻璃化转变温度;以及

将所述有机硅组合物加热至处于或高于所述玻璃化转变温度的温度,从而使得所述有机硅组合物流动;

其中所述有机硅组合物在所述加热后冷却时形成透光片,且所述有机硅组合物包含重均分子量为至少20,000克/摩尔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:

40至90摩尔%以线性嵌段排列的由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

10至60摩尔%以非线性嵌段排列的由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500克/摩尔的重均分子量;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重量%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。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅组合物为片,其中所述片具有主表面,并且其中将所述片紧靠所述光学表面放置包括将所述片的所述主表面紧靠所述光学表面放置。

3. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述光学器件及所述有机硅组合物的至少一部分放置在模具中。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中施加所述有机硅组合物包括在将所述光学器件放置在所述模具中之后将所述有机硅组合物紧靠所述光学器件的所述光学表面放置。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述有机硅组合物被定位在所述光学表面与隔离衬片之间。

6. 根据权利要求5所述的方法,还包括将所述模具的第一构件紧靠所述模具的第二构件夹紧,其中所述模具的所述第一构件和所述第二构件形成腔体;并且

其中将所述光学器件和所述有机硅组合物放置在所述模具中包括将所述光学器件和所述有机硅组合物定位为使得在夹紧所述模具的所述第一构件和所述第二构件时所述光学器件及所述有机硅组合物的至少一部分容纳在所述腔体内。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述隔离衬片靠近所述模具的第一构件,而所述光学器件靠近所述模具的第二构件。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中放置所述片包括在已将所述光学器件放置在模具中之后将所述有机硅组合物紧靠所述光学表面放置。

9. 根据权利要求8所述的方法,还包括在夹紧所述模具的第一构件和第二构件时加热所述片。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述片靠近所述模具的第一构件,而所述光学器件靠近所述模具的第二构件,并且其中所述模具的所述第一构件被配置成在加热所述片时

使所述片形成为预定的构型。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述预定的构型为镜片。

12. 根据权利要求8所述的方法,其中所述片具有第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面,并且还包括将隔离衬片施加到所述片的所述第一主表面,其中将所述片紧靠所述光学表面放置包括将所述第二主表面紧靠所述光学表面放置。

13. 根据权利要求12所述的方法,还包括通过将所述隔离衬片与所述片分离而将所述光学组件从所述模具中取出。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述透光片没有两个或更多个肉眼可见的气泡。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述透光片具有使用ASTMD1003测定的至少95%的透光率。

16. 根据权利要求1所述的方法,还包括通过缩合反应固化所述有机硅组合物。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述固化在高于所述有机硅组合物的所述玻璃化转变温度的温度下发生。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅组合物具有大于1.4的折射率。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物包含至少30重量%二甲硅烷氧基单元。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中 R^2 为苯基。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅组合物具有使用ASTM D412测定的大于1.0MPa的抗张强度和大于20%的断裂伸长率百分比。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅组合物的所述玻璃化转变温度为25°C至200°C。

24. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硅组合物在25°C下具有0.01MPa至500MPa的储能模量(G')并且在25°C下具有0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'')。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述有机硅组合物在120°C下具有10Pa至500,000Pa的储能模量(G')并且在120°C下具有10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'')。

26. 根据权利要求24或25所述的方法,其中所述有机硅组合物在200°C下具有10Pa至100,000Pa的储能模量(G')并且在200°C下具有5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中所述透光片具有10微米至1毫米的厚度。

28. 根据权利要求1所述的方法,其中所述透光片为单层。

29. 根据权利要求1所述的方法,其中所述透光片包含两个或更多个层。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中第一最外层具有至少1.4的折射率并包含荧光体,并且其中第二最外层具有至少1.4的折射率。

31. 一种复合光学组件,所述复合光学组件包含通过根据前述权利要求中任一项所述的方法各自独立地形成的第一透光片和第二透光片,其中所述第一透光片为所述复合光学组件的第一最外层,而所述第二透光片为所述复合光学组件的第二最外层。

光学制品及形成方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年1月16日提交的标题为“METHOD OF FORMING A LIGHT TRANSMITTING SHEET OF A SOLID STATE LIGHT”(形成固态灯的透光片的方法)的美国临时专利申请序列号61/586,988的权益,所述专利申请的全部公开内容以引用方式并入,视同在本文中完全示出。

技术领域

[0003] 本公开整体涉及形成光学制品的方法。更具体地讲,该方法包括将固体有机硅组合物加热至处于或高于玻璃化转变温度的温度从而使得有机硅组合物流动的步骤。

背景技术

[0004] 许多制品诸如固态灯和太阳能板均使用封装件形成以保护其免受环境因素的影响。此类封装件是光学透明的以提高透光效率,并且可多方面地为坚韧的、耐用的、持久的且易于施加的。固态灯和太阳能板中所用的许多封装件依赖于需要催化剂诸如铂催化剂的固化机理。这些有机硅封装件中的许多还需要烃基存在以进行固化。然而,残留的催化剂和烃交联可能会限制这些有机硅封装件的热稳定性和/或长期耐用性。

[0005] 此外,封装件中的许多是通过将液体分配到模具中并将液体加热以形成封装件而形成的。液体的使用往往会使得封装件中形成气泡,这会降低或破坏商业实用性。为此,这些封装件必须保持远离任何粉尘、过量空气流等。因此,仍然存在改进的机会。

发明内容

[0006] 本公开提供了形成光学制品的方法。该方法包括将有机硅组合物施加到表面上的步骤,其中有机硅组合物为固体并具有玻璃化转变温度。该方法还包括将有机硅组合物加热至处于或高于玻璃化转变温度的温度从而使得有机硅组合物流动的步骤。有机硅组合物可以具有大于1.4的折射率,并且包含重均分子量为至少20,000克/摩尔的有机硅氧烷嵌段共聚物。有机硅氧烷嵌段共聚物可以包含以线性嵌段排列的40至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示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可以包含以非线性嵌段排列的10至60摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500克/摩尔的重均分子量。有机硅氧烷嵌段共聚物还可以包含0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$ 。在上式中, 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。此外,至少30重量%的非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域。另外,每个线性嵌段可以连接至至少一个非线性嵌段。

[0007] 在实施例1中,本发明涉及形成光学制品的方法,该方法包括:将有机硅组合物(例如,包含“树脂-线性”有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物)施加到表面上,其中有机硅组合物为固体并具有大于室温的玻璃化转变温度;以及将有机硅组合物加热至处于或高于玻璃化转变温度的温度,从而使得有机硅组合物流动;其中有机硅组合物在加热后冷却时形

成透光片。

[0008] 在实施例2中,本发明涉及实施例1的方法,其中表面为光学器件的光学表面。

[0009] 在实施例3中,本发明涉及实施例2的方法,其中有机硅组合物为粒料、球状体、带状物、片、立方体、粉末、膜、小片或薄片。

[0010] 在实施例4中,本发明涉及实施例3的方法,其中有机硅组合物为片,其中片具有主表面,并且其中将片紧靠光学表面放置包括将片的主表面紧靠光学表面放置。

[0011] 在实施例5中,本发明涉及实施例2的方法,还包括将光学器件及有机硅组合物的至少一部分放置在模具中。

[0012] 在实施例6中,本发明涉及实施例5的方法,其中施加有机硅组合物包括在将光学器件放置在模具中之后将有机硅组合物紧靠光学器件的光学表面放置。

[0013] 在实施例7中,本发明涉及实施例6的方法,其中有机硅组合物定位在表面与隔离衬片之间。

[0014] 在实施例8中,本发明涉及实施例7的方法,还包括将模具的第一构件紧靠模具的第二构件夹紧,其中模具的第一构件和第二构件形成腔体;并且其中将光学器件和有机硅组合物放置在模具中包括将光学器件和有机硅组合物定位为使得在夹紧模具的第一构件和第二构件时光学器件及有机硅组合物的至少一部分容纳在腔体内。

[0015] 在实施例9中,本发明涉及实施例8的方法,其中隔离衬片靠近模具的第一构件,而光学器件靠近模具的第二构件。

[0016] 在实施例10中,本发明涉及实施例1的方法,其中表面为模具的表面。

[0017] 在实施例11中,本发明涉及实施例10的方法,还包括相对于光学器件的光学表面固定所述片,以至少部分地形成光学组件。

[0018] 在实施例12中,本发明涉及实施例11的方法,其中固定所述片包括在已将光学器件放置在模具中之后将有机硅组合物紧靠光学表面放置。

[0019] 在实施例13中,本发明涉及实施例12的方法,还包括将模具的第一构件紧靠模具的第二构件夹紧,其中模具的第一构件和第二构件形成腔体;并且其中将光学器件和片放置在模具中包括将光学器件和片定位为使得在夹紧模具的第一构件和第二构件时光学器件及片的至少一部分容纳在腔体内。

[0020] 在实施例14中,本发明涉及实施例13的方法,还包括在夹紧模具的第一构件和第二构件时加热所述片。

[0021] 在实施例15中,本发明涉及实施例14的方法,其中加热所述片是相对于光学表面压缩模塑所述片、相对于光学表面注射传递模塑所述片和相对于光学表面层合所述片中的至少一者的一部分。

[0022] 在实施例16中,本发明涉及实施例13的方法,其中所述片靠近模具的第一构件,而光学器件靠近模具的第二构件,并且其中模具的第一构件被配置成在加热片时使所述片形成为预定的构型。

[0023] 在实施例17中,本发明涉及实施例16的方法,其中预定的构型为镜片。

[0024] 在实施例18中,本发明涉及实施例12的方法,其中所述片具有第一主表面和与第一主表面相对的第二主表面,并且还包括将隔离衬片施加到片的第一主表面,其中将片紧靠光学表面放置包括将第二主表面紧靠光学表面放置。

[0025] 在实施例19中,本发明涉及实施例18的方法,还包括通过将隔离衬片与所述片分离而将光学组件从模具中取出。

[0026] 在实施例20中,本发明涉及实施例1的方法,其中透光片基本上不含可见气泡。

[0027] 在实施例21中,本发明涉及实施例1或20的方法,其中透光片具有至少95%的透光率,如使用ASTM D1003测定。

[0028] 在实施例22中,本发明涉及任何前述实施例的方法,还包括通过缩合反应固化有机硅组合物。

[0029] 在实施例23中,本发明涉及实施例22的方法,其中固化在高于有机硅组合物的玻璃化转变温度的温度下发生。

[0030] 在实施例24中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中有机硅组合物具有大于1.4的折射率。

[0031] 在实施例25中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中光学制品为光学检测器。

[0032] 在实施例26中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中有机硅组合物包含重均分子量为至少20,000克/摩尔的有机硅氧烷嵌段共聚物并且包含:

[0033] 以线性嵌段排列的40至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

[0034] 以非线性嵌段排列的10至60摩尔%由式 $[R_2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500克/摩尔的重均分子量;以及

[0035] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;

[0036] 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;

[0037] 其中至少30重量%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

[0038] 其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

[0039] 在实施例27中,本发明涉及实施例26的方法,其中二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

[0040] 在实施例28中,本发明涉及实施例26或27的方法,其中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。

[0041] 在实施例29中,本发明涉及实施例26至28的方法,其中 R^2 为苯基。

[0042] 在实施例30中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中有机硅组合物具有大于1.0MPa的抗张强度和大于20%的断裂伸长率百分比,如使用ASTM D412测定。

[0043] 在实施例31中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中有机硅组合物的玻璃化转变温度为25°C至200°C。

[0044] 在实施例32中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中有机硅组合物在25°C下具有0.01MPa至500MPa的储能模量(G')并且在25°C下具有0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'')。

[0045] 在实施例33中,本发明涉及实施例32的方法,其中有机硅组合物在120°C下具有10Pa至500,000Pa的储能模量(G')并且在120°C下具有10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'')。

[0046] 在实施例34中,本发明涉及实施例32或33的方法,其中有机硅组合物在200°C下具有10Pa至100,000Pa的储能模量(G')并且在200°C下具有5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。

[0047] 在实施例35中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中透光片具有10微米至1毫米的厚度。

[0048] 在实施例36中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中透光片为单层。

[0049] 在实施例37中,本发明涉及任何前述实施例的方法,其中透光片包含两个或更多个层。

[0050] 在实施例38中,本发明涉及实施例26的方法,其中第一最外层具有至少1.4的折射率并包含荧光体,并且其中第二最外层具有至少1.4的折射率。

[0051] 在实施例39中,本发明涉及复合制品,所述复合制品包含通过任何前述实施例的方法各自独立地形成的第一透光片和第二透光片,其中第一透光片为复合制品的第一最外层,而第二透光片为复合制品的第二最外层。

附图说明

[0052] 通过参考以下具体实施方式并结合附图描述,将认识到本公开的其他优点,同时更好地理解本公开。

[0053] 图1为光学组件的抽象例子。

[0054] 图2为光学组件的抽象例子。

[0055] 图3A-3D示出了制备光学组件的方法。

[0056] 图4A-4E示出了制备光学组件的方法。

[0057] 图5A-5E为本公开的又一个实施例的方法示意图。

[0058] 图6A和6B为用于制备透光片的模塑表面的轮廓。

[0059] 图7为有机硅组合物的小圆顶的三维显微图像。

[0060] 图8为有机硅组合物的大圆顶的三维显微图像。

[0061] 图9A为圆顶剥离的图像。

[0062] 图9B为空隙的图像。

[0063] 图9C为溢流的图像。

[0064] 图10为制备光学制品的流程图。

具体实施方式

[0065] 本公开提供了光学制品诸如光学组件(例如,固态灯)或透光片,以及形成该光学制品的方法。在一些实施例中,光学组件包括发光二极管和为固体的组合物(下文称为“固体组合物”)。在一些实施例中,光学组件可在各种已知的应用中,光耦合器、光网络和数据传输、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(例如,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。

[0066] 光学器件可包括相干光源,诸如本领域中已知的各种激光,以及不相干光源/部分相干光源,诸如发光二极管(LED)和各种类型的LED,包括半导体LED、有机LED、聚合物LED、量子点LED、红外LED、可见光LED(包括色光和白光)、紫外LED,以及它们的组合。

[0067] 图1为光学组件100诸如固态灯的抽象例子。光学组件包括由本文公开的固体有机硅组合物制成的封装件102、光学器件104诸如LED,每个光学器件均具有光学表面106并且均定位在基板108上。封装件102可以是透光片的形式。透光片可以是大致平坦的(诸如在下文的光学组件200中)或者可以是如相对于封装件102所示的镜片或其他大致非平坦构型的形式。

[0068] 在一些实施例中,本文所述实施例的透光片为透射所有波长的辐射的片,所有波长的辐射包括紫外(UV)辐射;可见光;以及红外(IR)辐射。在一些实施例中,透光片透射可见光,所述可见光包括波长大于350nm的光。

[0069] 光学器件104被配置成从光学表面106发出光,诸如通常垂直于光学表面106。封装件102可通过将组合物热压和压缩模塑至光学器件104来形成,如在具有圆顶形状腔体的模具中所示。如图所示的光学组件100还包括电极和/或电耦合器110和来自光学器件104的电线接头112。如图所示,封装件102的组合物与光学器件104直接接触,使得至少在一个位置中封装件102和光学器件104之间没有其他组合物或材料。在各种替代例子中,可将一种或多种另外的材料设置在封装件102和光学器件104之间。

[0070] 图2为可被包括在固态灯中或可形成固态灯的光学组件200的抽象例子。封装件202覆盖光学器件204,诸如LED。封装件202为透光片形式的固体有机硅组合物。光学器件204具有光学表面206,在操作LED期间从该光学表面发出光。应当注意,光学组件并不限于固态灯。在某些例子中,光学器件204为光学检测器,而光学表面206接收而不是发出光。如图所示的光学器件204电耦合至电极(未示出)并且电耦合在电极之间,所述电极分别定位在第一基板208和相对于第一基板208至少部分分离的第二基板210上。

[0071] 光学组件100,200仅为示例性的而非限制性的。可以根据各种方法用本文所公开的材料形成各种固态灯、光学检测器和其他光学组件。光学组件可形成为各种规格并用于各种目的中的任何一种。

[0072] 光学组件还可以包括不同于上述透光片的通常与光学组件相关的本领域中已知的一个或多个层或部件。例如,光学组件可包括一个或多个驱动器、光学器件、散热器、外壳、镜片、电源、固定装置、电线、电极、电路等等。

[0073] 光学组件还通常包括也不同于透光片的基板和/或覆板。基板可对光学组件的后表面提供保护,而覆板可对光学组件的前表面提供保护。基板和覆板可以相同或可以不同,并且各自可以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性的部分。基板和/或覆板可以是透光的,可以是不透明的,或可以是不透光的(即,可以是光不可通过的)。通常,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/或有机含氟聚合物(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氧化材料(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。

[0074] 基板和/或覆板可以是承重的或非承重的,并且可以被包括在光学组件的任何部

分中。通常,基板是承重的。基板可以是光学组件的“底层”,其通常设置在发光二极管后面并充当机械支承件。或者,光学组件可包括第二或另外的基板和/或覆板。基板可以是光学组件的底层,而第二基板可以是顶层并充当覆板。通常,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)并且定位在基板的顶部。第二基板可用于保护光学组件不受环境条件诸如雨、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,并且用来保护光学组件的前表面。

[0075] 另外,光学组件还可以包括也不同于透光片的一个或多个粘结层。一个或多个粘结层可设置在基板上,以使发光二极管粘附到基板上。在一个实施例中,光学组件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。

[0076] 此外,光学组件可以包括荧光体。荧光体不受特别的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活化剂制成,诸如铜活化硫化锌和银活化硫化锌。合适但不受限的主体材料包括锌、镉、锰、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 $Zn_2SiO_4:Mn$ (硅锌矿)、 $ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Ag$ 、 $ZnS:Ag+ZnS:Cu+Y_2O_2S:Eu$ 、 $ZnO:Zn,KCl$ 、 $ZnS:Ag,Cl$ 或 $ZnS:Zn,(KF,MgF_2):Mn,(Zn,Cd)S:Ag$ 或 $(Zn,Cd)S:Cu,Y_2O_2S:Eu+Fe_2O_3$ 、 $ZnS:Cu,Al$ 、 $ZnS:Ag+Co-on-Al_2O_3,(KF,MgF_2):Mn,(Zn,Cd)S:Cu,Cl$ 、 $ZnS:Cu$ 或 $ZnS:Cu,Ag,MgF_2:Mn,(Zn,Mg)F_2:Mn,Zn_2SiO_4:Mn,As$ 、 $ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Cu,Gd_2O_2S:Tb,Y_2O_2S:Tb,Y_3Al_5O_{12}:Ce,Y_2SiO_5:Ce,Y_3Al_5O_{12}:Tb,ZnS:Ag,Al$ 、 $ZnS:Ag,ZnS:Cu,Al$ 或 $ZnS:Cu,Au,Al,(Zn,Cd)S:Cu,Cl+(Zn,Cd)S:Ag,Cl,Y_2SiO_5:Tb,Y_2O_2S:Tb,Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce,Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb,InBO_3:Tb,InBO_3:Eu,InBO_3:Tb+InBO_3:Eu,InBO_3:Tb+InBO_3:Eu+ZnS:Ag,(Ba,Eu)Mg_2Al_{16}O_{27}、(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}、BaMgAl_{10}O_{17}:Eu,Mn、BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu(II)、BaMgAl_{10}O_{17}:Eu,Mn、BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu(II)、Mn(II)、 $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}:Ce,Tb,Zn_2SiO_4:Mn,Sb_2O_3,CaSiO_3:Pb,Mn,CaWO_4$ (白钨矿)、 $CaWO_4:Pb,MgWO_4,(Sr,Eu,Ba,Ca)_5(P_4O_{10})_3Cl,Sr_5Cl(P_4O_{10})_3:Eu(II)、(Ca,Sr,Ba)_3(P_4O_{10})_2Cl_2:Eu,(Sr,Ca,Ba)_{10}(P_4O_{10})_6Cl_2:Eu,Sr_2P_2O_7:Sn(II)、Sr_6P_5B_{20}:Eu,Ca_5F(P_4O_{10})_3:Sb,(Ba,Ti)_2P_2O_7:Ti,3Sr_3(P_4O_{10})_2、SrF_2:Sb,Mn,Sr_5F(P_4O_{10})_3:Sb,Mn,Sr_5F(P_4O_{10})_3:Sb,Mn、LaPO_4:Ce,Tb,(La,Ce,Tb)PO_4;(La,Ce,Tb)PO_4:Ce,Tb,Ca_3(P_4O_{10})_2、CaF_2:Ce,Mn,(Ca,Zn,Mg)_3(P_4O_{10})_2:Sn,(Zn,Sr)_3(P_4O_{10})_2:Mn、(Sr,Mg)_3(P_4O_{10})_2:Sn、(Sr,Mg)_3(P_4O_{10})_2:Sn(II)、 $Ca_5F(P_4O_{10})_3:Sb,Mn,Ca_5(F,Cl)(P_4O_{10})_3:Sb,Mn、(Y,Eu)_2O_3,Y_2O_3:Eu(III)、Mg_4(F)GeO_6:Mn,Mg_4(F)(Ge,Sn)O_6:Mn、Y(P,V)O_4:Eu,YVO_4:Eu、Y_2O_2S:Eu,3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn,Mg_5As_2O_{11}:Mn,SrAl_2O_7:Pb,LaMgAl_{11}O_{19}:Ce,LaPO_4:Ce、SrAl_{12}O_{19}:Ce、BaSi_2O_5:Pb,SrFB_2O_3:Eu(II)、SrB_4O_7:Eu,Sr_2MgSi_2O_7:Pb,MgGa_2O_4:Mn(II)、Gd_2O_2S:Tb,Gd_2O_2S:Eu,Gd_2O_2S:Pr,Gd_2O_2S:Pr,Ce,F、 $Y_2O_2S:Tb,Y_2O_2S:Eu,Y_2O_2S:Pr,Zn(0.5)Cd(0.4)S:Ag,Zn(0.4)Cd(0.6)S:Ag,CdWO_4,CaWO_4,MgWO_4,Y_2SiO_5:Ce,YAlO_3:Ce,Y_3Al_5O_{12}:Ce,Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce,CdS:In,ZnO:Ga,ZnO:Zn,(Zn,Cd)S:Cu,Al,ZnS:Cu,Al,Au,ZnCdS:Ag,Cu、ZnS:Ag、葱,EJ-212,Zn_2SiO_4:Mn,ZnS:Cu,NaI:Tl,CsI:Tl,LiF/ZnS:Ag,LiF/ZnScu,Al,Au$,以及它们的组合。$$$

[0077] 荧光体可存在于光学组件的任何部分中。在一个实施例中,荧光体存在于镜片中。在另一个实施例中,荧光体存在于层中。在又一个实施例中,荧光体存在于固体组合物本身

中,如下文更详细地描述。荧光体可存在于透光片中。

[0078] 透光片使用包括将固体有机硅组合物施加至表面的步骤的方法形成。在各种例子中,表面为光学器件的光学表面之一,并且所得的透光片作为光学组件诸如光学组件100, 200的组件的一部分在原位形成。在此类例子中,可将固体有机硅组合物施加到多种固体形式的光学表面上,如下文详细公开的。在各种另外的例子中,形成透光片而不考虑光学组件。在此类例子中,透光片可由下文公开的各种固体有机硅组合物形成,此后透光片可随后应用于可使用透光片(包括但不必限于光学组件)的多种情况。

[0079] 有机硅组合物为固体(下文被描述为“固体组合物”)。固体组合物为“固体”,如本领域中所理解的。例如,固体组合物具有结构刚性、抗形状变化或体积变化,并且不是液体或凝胶。在一个例子中,固体组合物为膜。或者,固体组合物可以是粒料、球状体、带状物、片、立方体、粉末(例如,平均粒度不大于500 μm 的粉末,包括具有以下平均粒度的粉末: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)等。固体组合物的尺寸没有特别限制。换句话讲,膜、片、粒料等可以具有任何尺寸。在各种实施例中,固体组合物如2011年12月30日提交的美国临时专利申请序列号61/581,852和2012年12月30日提交的PCT申请No. PCT/US2012/071011中所述,所述两份专利申请据此以引用方式明确地并入本文。

[0080] 固体组合物通常具有两个玻璃化转变温度(T_g),一个与软嵌段组分相关,而一个与硬嵌段组分相关。如本文所用,使用差示扫描量热仪(DSC)对 T_g 进行评估。例如,可以使用TA Instruments Q2000(DSC)测量玻璃化转变温度(T_g)。通常使用氦气作为吹扫气体(25mL/min),以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热10mg样品。 T_g 通常使用半外推切线处的台阶中点进行计算。通常,固体组合物的两个玻璃化转变温度中的较高者为-30至200、0至130、25至150、或40至120 $^{\circ}\text{C}$ 。在高于两个玻璃化转变温度中的较高者的温度下,固体组合物软化并流动。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 $^{\circ}\text{C}$ 至25 $^{\circ}\text{C}$ 、-130 $^{\circ}\text{C}$ 至0 $^{\circ}\text{C}$ 、或-130 $^{\circ}\text{C}$ 至-10 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0081] 固体组合物包含也可被描述为“树脂-线性”有机硅氧烷嵌段共聚物的有机硅氧烷嵌段共聚物。有机硅氧烷嵌段共聚物包含:

[0082] 40至90摩尔%由式 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元,

[0083] 10至60摩尔%由式 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元,

[0084] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[\equiv\text{SiOH}]$;

[0085] 其中:

[0086] R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,

[0087] R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;

[0088] 其中:

[0089] 二甲硅烷氧基单元 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 排列成线性嵌段,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$,

[0090] 三甲硅烷氧基单元 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 排列成具有至少500克/摩尔的分子量的非线性嵌段,至少30%的非线性嵌段彼此交联并且主要聚集在一起成纳米域,每个线性嵌段连接至少一个非线性嵌段;并且有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000克/摩尔的重均分子量,并在25 $^{\circ}\text{C}$ 下为固体。

[0091] 本文描述的一些实施例的有机硅氧烷嵌段共聚物被称为“树脂-线性”有机硅氧烷嵌段共聚物,并且包括独立地选自 $(R_3SiO_{1/2})$ 、 $(R_2SiO_{2/2})$ 、 $(RSiO_{3/2})$ 、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常常分别称为M、D、T和Q单元。这些甲硅烷氧基单元可以按多种方式组合以形成环状、直链或支链的结构。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”有机聚硅氧烷通常主要包含D或 $(R_2SiO_{2/2})$ 甲硅烷氧基单元,其得到作为具有不同粘度的流体的聚二有机硅氧烷,这取决于聚二有机硅氧烷中的D单元的数目所指示的“聚合度”或DP。“线性”有机聚硅氧烷通常具有低于 $25^{\circ}C$ 的玻璃化转变温度(T_g)。当大多数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。当主要采用T甲硅烷氧基单元来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”。增加有机聚硅氧烷中的T或Q甲硅烷氧基单元的量通常导致聚合物具有增加的硬度和/或玻璃状性质。因此,“树脂”有机聚硅氧烷具有较高的 T_g 值,例如硅氧烷树脂通常具有大于 $40^{\circ}C$,例如大于 $50^{\circ}C$ 、大于 $60^{\circ}C$ 、大于 $70^{\circ}C$ 、大于 $80^{\circ}C$ 、大于 $90^{\circ}C$ 或大于 $100^{\circ}C$ 的 T_g 值。在一些实施例中,硅氧烷树脂的 T_g 为约 $60^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$,例如约 $60^{\circ}C$ 至约 $80^{\circ}C$ 、约 $50^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 、约 $50^{\circ}C$ 至约 $80^{\circ}C$ 、或约 $70^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 。

[0092] 如本文所用,“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”是指含有“线性”D甲硅烷氧基单元以及与之组合的“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”共聚物相对的“嵌段”共聚物。同样,所公开的实施例的“树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物”是指含有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)的聚合物链,其在本文称为“线性嵌段”。

[0093] T单元(即, $[R^2SiO_{3/2}]$)主要彼此键合形成支化聚合物链,其称为“非线性嵌段”。在一些实施例中,当提供固体形式的嵌段共聚物时,大量的这些非线性嵌段可进一步聚集形成“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离的相,使得形成树脂富集相。在一些实施例中,二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 排列成线性嵌段,每个线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ (例如约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 $[R^2SiO_{3/2}]$ 排列成具有至少500克/摩尔的分子量的非线性嵌段,并且至少30%的非线性嵌段彼此交联。

[0094] 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份数。在这些式中,a可为0.4至0.9,或者0.5至0.9,

或者0.6至0.9。另外,在这些式中,b可为0.1至0.6,或者0.1至0.5,或者0.1至0.4。

[0095] 上述二甲硅烷氧基单元式中的 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烃基。该烃基可以独立地为烷基、芳基或烷芳基。如本文所用,烃基也包括卤素取代的烃基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。 R^1 可以是 C_1 至 C_{30} 烷基,或者 R^1 可以是 C_1 至 C_{18} 烷基。或者 R^1 可以是 C_1 至 C_6 烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。或者 R^1 可以是甲基。 R^1 可以是芳基,诸如苯基、萘基或蒎基。或者, R^1 可以是上述烷基或芳基的任何组合。或者, R^1 是苯基、甲基或两者的组合。

[0096] 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} 烃基。如本文所用,烃基也包括卤素取代的烃基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。 R^2 可以是芳基,诸如苯基、萘基、蒎基。或者, R^2 可以是烷基,诸如甲基、乙基、丙基或丁基。或者, R^2 可以是上述烷基或芳基的任何组合。或者, R^2 是苯基或甲基。

[0097] 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(例如具有非 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份数。换言之,由下标a和b所指定的摩尔份数之和不一定必须总和为1。 $a+b$ 的和可小于1以允许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。

[0098] 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由式 $R^1_2SiO_{2/2}$ 表示的二甲硅烷氧基单元和由式 $R^2SiO_{3/2}$ 表示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[$\equiv SiOH$],其中 R^1 和 R^2 如上所述。因此,在该实施例中, $a+b$ 之和(当用摩尔份数来代表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。

[0099] 如本文所述,式 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a[R^2SiO_{3/2}]_b$ 以及使用摩尔份数的相关式,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描述的摩尔份数。有机硅氧烷嵌段共聚物中的各种甲硅烷氧基单元的摩尔份数以及硅烷醇含量可通过 ^{29}Si 核磁共振(NMR)技术测定。

[0100] 在一些实施例中,固体形式和固体组合物中所含的有机硅氧烷嵌段共聚物包含40至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元,例如50至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;60至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;65至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;70至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;或80至90摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;40至80摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;40至70摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;40至60摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;40至50摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;50至80摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;50至70摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;50至60摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;60至80摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;60至70摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元;或70至80摩尔%由式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 表示的二甲硅烷氧基单元。

[0101] 在一些实施例中,固体形式和固体组合物中所含的有机硅氧烷嵌段共聚物包含10至60摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元,例如10至20摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;10至30摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;10至35摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;10至40摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;10至50摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;20至30摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;20至35摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;20至40摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;20至50摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;20至60摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;30至40摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;30至50摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;30至60摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;40至50摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元;或40至60摩尔%由式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 表示的三甲硅烷氧基单元。

[0102] 在一些实施例中,固体形式和固体组合物中所含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 $[≡SiOH]$ (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%)。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。

[0103] 在一些实施例中,固体形式和固体组合物中所含的有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 排列成线性嵌段,所述线性嵌段平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元,例如约10至约400个二甲硅烷氧基单元;约10至约300个二甲硅烷氧基单元;约10至约200个二甲硅烷氧基单元;约10至约100个二甲硅烷氧基单元;约50至约400个二甲硅烷氧基单元;约100至约400个二甲硅烷氧基单元;约150至约400个二甲硅烷氧基单元;约200至约400个二甲硅烷氧基单元;约300至约400个二甲硅烷氧基单元;约50至约300个二甲硅烷氧基单元;约100至约300个二甲硅烷氧基单元;约150至约300个二甲硅烷氧基单元;约200至约300个二甲硅烷氧基单元;约100至约150个二甲硅烷氧基单元;约115至约125个二甲硅烷氧基单元;约90至约170个二甲硅烷氧基单元或约110至约140个二甲硅烷氧基单元。

[0104] 在一些实施例中,固体形式和固体组合物中所含的有机硅氧烷嵌段共聚物中的非线性嵌段具有至少500克/摩尔,例如至少1000克/摩尔、至少2000克/摩尔、至少3000克/摩尔或至少4000克/摩尔的数均分子量;或具有约500克/摩尔至约4000克/摩尔、约500克/摩尔至约3000克/摩尔、约500克/摩尔至约2000克/摩尔、约500克/摩尔至约1000克/摩尔、约1000克/摩尔至2000克/摩尔、约1000克/摩尔至约1500克/摩尔、约1000克/摩尔至约1200克/摩尔、约1000克/摩尔至3000克/摩尔、约1000克/摩尔至约2500克/摩尔、约1000克/摩尔至约4000克/摩尔、约2000克/摩尔至约3000克/摩尔或约2000克/摩尔至约4000克/摩尔的分子量。

[0105] 在一些实施例中,固体形式和固体组合物中所含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。

[0106] 在一些实施例中，固体形式和固体组合物中所含的有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000克/摩尔的重均分子量(M_w)，或者至少40,000克/摩尔的重均分子量，或者至少50,000克/摩尔的重均分子量，或者至少60,000克/摩尔的重均分子量，或者至少70,000克/摩尔的重均分子量，或者至少80,000克/摩尔的重均分子量。在一些实施例中，固体形式和固体组合物中所含的有机硅氧烷嵌段共聚物具有约20,000克/摩尔至约250,000克/摩尔或约100,000克/摩尔至约250,000克/摩尔的重均分子量(M_w)，或者约40,000克/摩尔至约100,000克/摩尔的重均分子量，或者约50,000克/摩尔至约100,000克/摩尔的重均分子量，或者约50,000克/摩尔至约80,000克/摩尔的重均分子量，或者约50,000克/摩尔至约70,000克/摩尔的重均分子量，或者约50,000克/摩尔至约60,000克/摩尔的重均分子量。在其他实施例中，固体形式和固体组合物中所含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300,000克/摩尔。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50,000克/摩尔的重均分子量。

[0107] 在一些实施例中，本文所述一些实施例的有机硅氧烷嵌段共聚物的数均分子量(M_n)为约15,000至约50,000克/摩尔、约15,000至约30,000克/摩尔、约20,000至约30,000克/摩尔或约20,000至约25,000克/摩尔。

[0108] 在一些实施例中，将前述有机硅氧烷嵌段共聚物例如通过以下方式以固体形式分离：浇注嵌段共聚物在有机溶剂(例如苯、甲苯、二甲苯或它们的组合)中的溶液的膜，并使溶剂蒸发。在这些条件下，可以含有约50重量%至约80重量%固体例如约60重量%至约80重量%、约70重量%至约80重量%或约75重量%至约80重量%固体的有机溶剂中的溶液提供前述有机硅氧烷嵌段共聚物。在一些实施例中，溶剂为甲苯。在一些实施例中，此类溶液将具有在25℃下约1500厘沱至约4000厘沱的粘度，例如在25℃下约1500厘沱至约3000厘沱、约2000厘沱至约4000厘沱或约2000厘沱至约3000厘沱的粘度。

[0109] 在干燥或形成固体后，嵌段共聚物的非线性嵌段进一步聚集在一起形成“纳米域”。如本文所用，“主要聚集”是指有机硅氧烷嵌段共聚物的大部分非线性嵌段存在于固体组合物的某些区域，即本文所述的“纳米域”。如本文所用，“纳米域”是指固体嵌段共聚物组合物内的那些相区，所述相区在固体嵌段共聚物组合物内已相分离，并且至少一个维度尺寸为1至100纳米。该纳米域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，该纳米域的形状可以是规则的或不规则的。该纳米域可以是球形、管形，以

及在一些情形中为层状形状。

[0110] 在另外的实施例中,上述固体有机硅氧烷嵌段共聚物含有第一相和不相容的第二相,该第一相主要含有如上文所定义的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$,该第二相主要含有如上文所定义的三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$,非线性嵌段充分聚集成与第一相不相容的纳米域。

[0111] 当固体组合物由本文所述的一些实施例的有机硅氧烷嵌段共聚物的可固化组合物形成时,在一些实施例中,该固体组合物还包含有机硅氧烷树脂(例如,不是嵌段共聚物的一部分的游离树脂),有机硅氧烷树脂还主要聚集在纳米域内。

[0112] 本公开固体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以及纳米域的特征,可用某些分析技术明确测定,诸如透射电子显微镜(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。

[0113] 或者,该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以及纳米域的形成,可通过表征由来源于本发明有机硅氧烷嵌段共聚物的涂层的某些物理性质来暗示。例如,本发明有机硅氧烷共聚物可提供可见光光学透射率大于95%的涂层。本领域技术人员认识到,仅在可见光能够通过这样一种介质且不被尺寸大于150纳米的粒子(或如本文所用的域)衍射时该光学透明度是可能的(而不是两相的折射率匹配)。当粒度或域进一步降低时,该光学透明度可进一步改善。因而,源于本发明的有机硅氧烷共聚物的涂层可具有至少95%的可见光透光率,例如至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或100%的可见光透光率。如本文所用,术语“可见光”包括350nm以上波长的光。

[0114] 本发明的固体组合物可包含相分离的“软”链段和“硬”链段,其分别来自于线性D单元的嵌段和非线性T单元嵌段的聚集体。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,线性链段可被描述为通常具有低 T_g (例如小于25°C,或者小于0°C,或者甚至小于-20°C)的“软”链段。线性链段通常在多种条件下保持“流体”状行为。相反,非线性嵌段可被描述为具有较高的 T_g 值(例如大于30°C,或者大于40°C,或者甚至大于50°C)的“硬链段”。

[0115] 本发明的树脂-线性有机聚硅氧烷嵌段共聚物的优点在于它们可加工数次,因为加工温度($T_{加工}$)低于最终固化该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,当采用的 $T_{加工}$ 高于 $T_{固化}$ 时,该有机硅氧烷共聚物将会固化并实现高温稳定性。因而,本发明树脂-线性有机聚硅氧烷嵌段共聚物提供“可再加工”的显著优点以及通常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。

[0116] 在一个实施例中,将线性软嵌段硅氧烷单元,例如,聚合度(dp)>2(例如,dp>10、dp>50、dp>100、dp>150、或dp为约2至约150、dp为约50至约150、或dp为约70至约150)的线性软嵌段硅氧烷单元接枝至具有高于室温的玻璃化转变温度的线性或树脂的“硬嵌段”硅氧烷单元。在相关的实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物(例如,硅烷醇封端的有机硅氧烷嵌段共聚物)与硅烷诸如甲基三乙酰氧基硅烷和/或甲基三肟硅烷反应,然后与硅烷醇官能化的苯基倍半硅氧烷树脂反应。在其他实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物包含一个或多个软嵌段(例如,玻璃化转变温度<25°C的嵌段)和一个或多个线性硅氧烷“预聚物”嵌段,在一些实施例中,该预聚物嵌段包含作为侧链的芳基(例如,聚(苯基甲基硅氧烷))。在另一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物包含的PhMe-D含量>20摩尔%(例如,>30摩尔%、>40摩尔%、>50

摩尔%、或约20至约50摩尔%、约30至约50摩尔%、或约20至约30摩尔%); PhMe-D $dp > 2$ (例如, $dp > 10$ 、 $dp > 50$ 、 $dp > 100$ 、 $dp > 150$ 、或 dp 为约2至约150、 dp 为约50至约150、或 dp 为约70至约150); 和/或 $Ph_2-D/Me_2-D > 20$ 摩尔% (例如, > 30 摩尔%、 > 40 摩尔%、 > 50 摩尔%、或约20至约50摩尔%、约30至约50摩尔%、或约20至约30摩尔%), 其中 Ph_2-D/Me_2-D 的摩尔比为约3/7。在一些实施例中, Ph_2-D/Me_2-D 摩尔比为约1/4至约1/2, 例如约3/7至约3/8。在其他实施例中, 有机硅氧烷嵌段共聚物包含一个或多个硬嵌段(例如, 玻璃化转变温度 $> 25^\circ C$ 的嵌段)和一个或多个线性或树脂硅氧烷, 例如苯基倍半硅氧烷树脂, 其可用于形成非粘性膜。

[0117] 在一些实施例中, 包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物还包含超强碱催化剂。参见例如2012年12月14日提交的PCT申请No. PCT/US2012/069701和2012年12月14日提交的美国临时申请No. 61/570, 477, 所述申请的全文以引用方式并入, 视同在本文中完全示出。术语“超强碱”和“超强碱催化剂”在本文中可互换使用。在一些实施例中, 包含超强碱催化剂的固体组合物与没有超强碱催化剂的类似组合物相比表现出增强的固化速率、改善的机械强度和提高的热稳定性。

[0118] 术语“超强碱”在本文用于指代具有非常高的碱度的化合物, 诸如二异丙基氨基锂。术语“超强碱”还涵盖导致具有固有新特性的新碱性物质的两种(或更多种)碱的混合物所产生的碱。术语“超强碱”并不一定意指热力学上和/或动力学上比另一者更强的碱。相反, 在一些实施例中, 其表示通过合并若干不同碱的特性而产生碱性试剂。术语“超强碱”还涵盖具有相对于1, 8-双(二甲氨基)萘更高的绝对质子亲和力($APA = 245.3$ 千卡/摩尔)和固有气相碱度($GB = 239$ 千卡/摩尔)的任何物质。

[0119] 超强碱的非限制性例子包括有机超强碱、有机金属超强碱和无机超强碱。

[0120] 有机超强碱包括但不限于含氮化合物。在一些实施例中, 含氮化合物还具有低亲核性和相对温和的使用条件。含氮化合物的非限制性例子包括磷腈、脘、胍和多环聚胺。有机超强碱还包括在杂原子上的氢被替换为反应性金属的化合物, 诸如在氧上(不稳定的醇盐)或在氮上(金属酰胺, 诸如二异丙基氨基锂)。在一些实施例中, 超强碱催化剂为脘化合物。

[0121] 在一些实施例中, 术语“超强碱”是指有机超强碱, 其具有至少两个氮原子和约0.5至约11的 pK_b , 如在水中测量的。例如, pK_b 为约0.5至约10、约1至约5、约6至约11、约3至约5、约0.5至约3或约2至约5, 如在水中测量的。就 pK_a 而言, 在一些实施例中, 超强碱具有约3至约13.5的 pK_a , 如在水中测量的。例如, pK_a 为约5至约10、约5至约10、约8至约13.5、约6至约8、约10至约12或约9至约12, 如在水中测量的。例如, 1, 4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(也称为DABCO)的 pK_a 为2.97和8.82(因为其包含两个氮); 并且1, 8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(也称为DBU)的 pK_a 为约12。参见例如http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pka_table.pdf。

[0122] 有机金属超强碱包括但不限于有机锂和有机镁(格式试剂)化合物。在一些实施例中, 有机金属超强碱的位阻达到使其成为非亲核性的所必要的程度。

[0123] 超强碱还包括有机超强碱、有机金属超强碱和/或无机超强碱的混合物。这样的混合超强碱的非限制性例子为Schlosser碱(或Lochmann-Schlosser碱), 其为正丁基锂和叔丁醇钾的组合。正丁基锂和叔丁醇钾的组合形成混合的比任何一种单独的试剂具有更大反应性并具有与叔丁醇钾相比明显不同的性质的聚集体。

[0124] 无机超强碱包括具有小、高度带电的阴离子的类盐化合物。无机超强碱的非限制性例子包括氮化锂以及碱和碱土金属氢化物,包括氢化钾和氢化钠。这样的物质由于强阳离子-阴离子相互作用而不溶于所有溶剂,但这些材料的表面为高度反应性的并且可以使用浆液。

[0125] 在本发明中的某些实施例中,超强碱催化剂为有机超强碱,诸如如上所述或本领域已知的任何有机超强碱。

[0126] 在另一个实施例中,超强碱催化剂包含:

[0127] 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),(CAS号6674-22-2)

[0128] 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD),(CAS号5807-14-7)

[0129] 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO),(CAS号280-57-9)

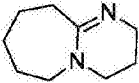
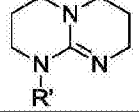

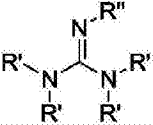
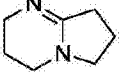
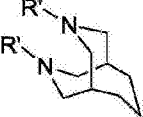
[0130] 1,1,3,3-四甲基胍(TMG),(CAS号80-70-6)

[0131] 1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN),(CAS号3001-72-7)

[0132] 7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD),(CAS号84030-20-6)

[0133] 或它们的组合。

[0134] 其每一个的结构如下所示:

		DBU
[0135]		TBD (当 R'=H 时) MTBD (当 R'=CH ₃ 时)
		DABCO
[0136]		TMG (当 R'=CH ₃ 并且 R''=H 时)
		DBN
		双哌啉(Bispidine) (当 R'=H 时)

[0137] 其中每个R'是相同的或不同的,并且为氢或C₁-C₅烷基;并且R''为氢或C₁-C₅烷基。如本文所用,术语“C₁-C₅烷基”广义地指代直链或支链饱和烃基。烷基的例子包括但不限于包括甲基、乙基、正丙基、正丁基在内的直链烷基;和包括异丙基、叔丁基、异戊基、新戊基等在内的支链烷基。在一些实施例中,烃基是甲基。

[0138] 固体组合物中超强碱催化剂的量可有所变化并且不受限制。通常,加入的量为催化有效量,其可以根据所选超强碱以及线性-树脂共聚物组合物中残余硅烷醇基团的浓度(尤其是树脂组分上的残余硅烷醇基团的量,特别是组合物中“游离树脂”组分上的硅烷醇量)而变化。固体组合物中超强碱催化剂的量通常以百万分之一(ppm)来测量。具体地讲,催化剂的水平就共聚物固体而言进行计算。添加到可固化组合物中的超强碱催化剂的量基于

固体组合物中存在的树脂-线性嵌段共聚物含量(按重量计)计,可在0.1至1,000ppm、或者1至500ppm、或者10至100ppm的范围内。为了便于测量并添加至本发明组合物,超强碱催化剂在添加至固体组合物之前可在有机溶剂中稀释。通常,将超强碱在与用于固化性组合物中的相同的有机溶剂中稀释。

[0139] 在一些实施例中,超强碱(以其最广泛的意义)可被视为硅烷醇缩合增强剂并可充当缩合催化剂。在一些实施例中,硅烷醇缩合增强剂可基本上留在相分离的树脂富集相中并增强该相中的硅烷醇缩合,从而降低该相中反应性硅烷醇基团的摩尔%。不受理论的束缚,据信,超强碱被认为与留在相分离的树脂富集相中的树脂的酸性SiOH基团非常强烈地相互作用。在一些实施例中,当硅烷醇缩合增强剂与相分离的树脂富集相的相容性(例如,可溶性)高于例如在有机硅氧烷嵌段共聚物富集相中的相容性时,硅烷醇缩合增强剂将更可能留在相分离的树脂富集相中,并且当硅烷醇缩合增强剂与相分离的树脂富集相不太相容时,硅烷醇缩合增强剂将不太可能留在相分离的树脂富集相中。在一些实施例中,如果超强碱不存在,则相对于存在于相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%,相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%减小约25%,例如,减小约35%、减小约45%、减小约55%、减小约65%、减小约75%、减小约85%、或减小约95%。在一些实施例中,如果超强碱不存在,则相对于存在于相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%,相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%减小约25%至约95%,例如约25%至约55%、约25%至约75%、约35%至约75%、约55%至约95%、或约55%至约85%。

[0140] 在一些实施例中,包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物还包含稳定剂。参见例如2012年11月30日提交的PCT申请No. PCT/US2012/067334和2011年12月2日提交的美国临时申请No. 61/566,031,所述专利申请的全文以引用方式并入,视同在本文中完全示出。如上所述,将稳定剂添加至树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物以提高包含有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物的架藏稳定性和/或其他物理性质。稳定剂可选自碱土金属盐、金属螯合物、硼化合物、含硅小分子或其组合。

[0141] 尽管不希望受任何理论的束缚,但是稳定剂组分可表现为缩合催化剂。例如,在本文所述一些实施例的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的合成过程中(例如,在合成结束时)用诸如氯化钙的盐或诸如金属螯合物(例如,乙酰丙酮镁或Al(acac)₃)的催化剂处理大大增加了产品的稳定性。这是令人吃惊且出人意料的,因为预计催化剂将降低硅烷醇官能化共聚物的架藏稳定性。然而,虽然不受理论的束缚,但是据信,在一些情况下,稳定剂可优先溶于相分离的树脂富集相中,并增强存在于该相中的硅烷醇基团的缩合。由于该相(即,树脂富集相)主要包含残留的“游离树脂”,因此该相的缩合随后可增加含有树脂-线性嵌段共聚物的基质的固化温度。例如,在不存在本文所述一些实施例的稳定剂的情况下,具有弹性体行为的典型树脂-线性材料(例如,基于20摩尔%苯基-倍半硅氧烷树脂和184dp聚二甲基硅氧烷,也称为“PDMS”)将具有大约80°C的流动起始,然后在大约120°C处由存在于树脂嵌段上的残余硅烷醇基团进一步缩合固化,从而产生具有2-5MPa的抗张强度和200-600%的断裂伸长率的材料。包含稳定剂的相同树脂-线性材料的固化温度将从120°C大大增至180°C。

[0142] 总之,在一些实施例中,稳定剂(以其最广泛的意义)可被视为硅烷醇缩合增强剂(即,缩合催化剂)。在一些实施例中,硅烷醇缩合增强剂可基本上留在相分离的树脂富集相

中并增强该相中的硅烷醇缩合,从而降低该相中反应性硅烷醇基团的摩尔%。在一些实施例中,当硅烷醇缩合增强剂与相分离的树脂富集相的相容性(例如,可溶性)高于例如在有机硅氧烷嵌段共聚物富集相中的相容性时,硅烷醇缩合增强剂将更可能留在相分离的树脂富集相中,并且当硅烷醇缩合增强剂与相分离的树脂富集相不太相容时,硅烷醇缩合增强剂将不太可能留在相分离的树脂富集相中。在一些实施例中,如果稳定剂不存在,则相对于存在于相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%,相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%减小约25%,例如,减小约35%、减小约45%、减小约55%、减小约65%、减小约75%、减小约85%、或减小约95%。在一些实施例中,如果稳定剂不存在,则相对于存在于相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%,相分离的树脂富集相中的反应性硅烷醇基团的摩尔%减小约25%至约95%,例如,约25%至约55%、约25%至约75%、约35%至约75%、约55%至约95%、或约55%至约85%。

[0143] 将稳定剂ii)与如上所述的有机硅氧烷嵌段共聚物i)合并。它们的合并方法可以变化且无限制,但是通常将稳定剂加入树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物或包含嵌段共聚物的组合物中。或者,包含这两种组分的可固化组合物可通过下文进一步描述的方法制备。

[0144] 在一个实施例中,稳定剂包括碱土金属盐。如本文所用,术语“碱土金属盐”包括但不限于镁盐和钙盐。镁盐的非限制性例子包括氯化镁。钙盐的非限制性例子包括氯化钙。例如,氯化钙增强树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的有机溶液的稳定性。与碱土金属盐以及本文所公开的其他稳定剂相关的增强的稳定性可通过以下方式评估:监测在略微升高的温度下(诸如40°C,有关进一步的详细信息,参见实例)树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液凝胶化所需的时间。与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物合并的碱土金属盐的量可有所变化,但通常每100重量份本文所述一些实施例的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物添加1至100、或者5至50、或者10至25重量份碱土金属盐。

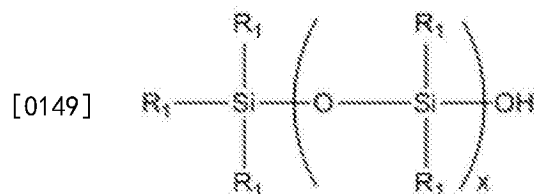
[0145] 在另一个实施例中,稳定剂包括金属螯合物,诸如金属乙酰基丙酮酸盐(acac)。适合作为稳定剂的代表性金属乙酰基丙酮酸盐复合物包括但不限于铝、锂、钒、镍、钴、锰、钙和镁乙酰基丙酮酸盐复合物。与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物合并的金属螯合物的量可以变化,但通常的是,该量的选择基于在含有树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物中提供一定的金属浓度。组合物中的金属浓度可以份每一百万份(ppm)表示。通常的是,在含有树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物中的金属浓度在1至1000ppm、或者10至500ppm、100至400ppm、50至300ppm、50至250ppm、50至100ppm、100至250ppm、150至250ppm、150至200ppm或者200至300ppm之间变化。

[0146] 在其他实施例中,稳定剂包括硼化合物。在一些实施例中,硼化合物包括硼酸的衍生物(即, $B(OH)_3$ 的衍生物)、含有B-OH单元的化合物、或已知影响硅烷醇缩合反应的任何硼化合物(例如氮化硼和氧化硼)。在一个实施例中,稳定剂为硼酸衍生物。硼酸衍生物包括但不限于硼酸,包括异丁烯硼酸、(2-甲基丙基)硼酸、苯基硼酸、 $(C_6H_5)B(OH)_2$ 的硼酸,以及任何其他含有芳族基团的硼酸,包括4-乙酰基苯基硼酸、2-羟基-3-甲基苯基硼酸、(2,6-二甲氧基-4-甲基苯基)硼酸、(2-氟-5-甲氧基羰基苯基)硼酸、(3-氯-2-甲基苯基)硼酸、(3-乙氧基-5-氟苯基)硼酸、(3-氟-5-乙氧基羰基苯基)硼酸、(3-氟-5-异丙氧基苯基)硼酸、(3-氟-5-甲氧基羰基苯基)硼酸、(3-氟-5-甲基苯基)硼酸、(3-甲氧基-5-(三氟甲基)苯基)硼酸、(3-叔丁基-5-甲基苯基)硼酸、(4-溴-2,5-二甲基苯基)硼酸、(4-氟-3-甲氧基苯基)硼酸、

酸、(4-甲氧基-3-三氟甲基苯基)硼酸等等。有关另外其他含芳族基团的硼酸,参见例如 http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/special-offers/boronic-acid.html?cm_sp=Insite_-ChemSynth_-BoronicAcidPromo。

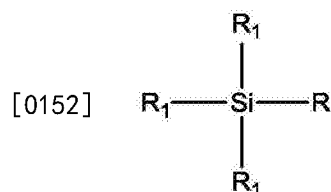
[0147] 硼酸衍生物、包含B-OH单元的化合物的量或已知影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量可以变化,但通常的是,所选的量基于硼酸衍生物、包含B-OH单元的化合物的OH基团或已知影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物组合物的树脂组分上的Si-OZ含量(Si-OH或Si-烷氧基的量)的摩尔比。通常的是,硼酸衍生物、包含B-OH单元的化合物的OH基团或已知影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的Si-OZ含量的摩尔比为0.1/50、或者0.5/20、或者1/10。在一些实施例中,硼酸衍生物、包含B-OH单元的化合物的OH基团或已知影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的Si-OZ含量的摩尔比为0.1/50至1/10,例如0.1/50至0.5/20、0.5/20至1/10或0.5/20至5/20。在一些实施例中,硼酸衍生物包括苯基硼酸。

[0148] 在一些实施例中,稳定剂包括含硅小分子。如本文所用,术语“含硅小分子”包括但不限于下式的化合物:



[0150] 其中每个R₁是相同的或不同的,并且可以为C₁-C₃₀烷基,如之前所定义的基团。此类含硅小分子的非限制性例子包括Ph₂MeSiOH和Ph₃SiOH。

[0151] 术语“含硅小分子”还包括下式的硅烷:



[0153] 其中每个R₁是相同的或不同的,并且可以为C₁-C₃₀烷基,如之前所定义的基团;并且R为R₁或氢。此类硅烷的非限制性例子包括但不限于三苯基硅烷(Ph₃SiH)和四苯基硅烷(Ph₄Si)。

[0154] 如本文所用,术语“小分子”是指不超过1000克/摩尔的分子。

[0155] 在一些实施例中,含硅小分子稳定剂与一种或多种其他稳定剂结合使用。例如,含硅小分子可与碱土金属盐、金属螯合物或硼化合物结合使用。在一些实施例中,含硅小分子与金属螯合物(例如Al(acac)₃)结合使用。在一些实施例中,在制备/合成本文所述一些实施例的嵌段共聚物的过程中添加含硅小分子稳定剂。在其他实施例中,在已经制备/合成本文所述一些实施例的嵌段共聚物之后添加含硅小分子稳定剂。

[0156] 在一些实施例中,可以使用的含硅小分子的量小于15重量%,例如小于10重量%、小于5重量%、小于2重量%、小于1重量%或小于0.5重量%。在一些实施例中,可以使用的含硅小分子的量为约0.1重量%至约10重量%,例如约0.1重量%至约0.5重量%、约0.25重量%至约1重量%、约1重量%至约5重量%、约2重量%至约10重量%或约2重量%至约5重

量%。

[0157] 固体组合物的非限制性物理性质：

[0158] 本文所述一些实施例的固体组合物的物理性质不受限制。在一些实施例中，固体组合物具有在120℃大于100厘沓或在120℃大于1000厘沓、在120℃大于5000厘沓或在120℃大于10,000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℃约100厘沓至约10,000厘沓（例如，在120℃约1000厘沓至约5000厘沓、在120℃约500厘沓至约2000厘沓、在120℃约2000厘沓至约5000厘沓或约5000厘沓至约10,000厘沓）的粘度。

[0159] 在一些实施例中，固体组合物具有大于1.4的折射率并且可具有大于1.44、1.5、1.54，或者大于1.55的折射率，如使用ASTM D542测定。在一些实施例中，固体组合物具有大于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。

[0160] 在其他实施例中，固体组合物具有大于50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98或99或约100%的透光率。透光率通常采用ASTM E-903-96或ASTM D1003的改良版本进行测定，其中ASTM D1003规定了如何使用C类光源测量透光率。在改良版本中，将C类光源替换为产生太阳光谱（即，AM 1.5G光谱）的光源。相比于ASTM D1003方法，在改良版的方法中光谱透射率值还与反射损失无关。采用Varian Cary 5000在200-1700nm之间采集测量结果。

[0161] 在一些实施例中，本文所述一些实施例的固体组合物具有下列特性中的一者或多者，在一些情况下具有下列全部特性：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、在处理过程中表现出优异的柔韧性（例如，可预固化B阶段的膜，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，本文所述一些实施例的固体组合物可保持其折射率，甚至在操作并定制其机械性质时亦是如此。此外，可使用PDMS树脂-线性，其中线性和树脂嵌段具有不同的折射率（例如RI Me₂-D = 1.41，而RI Ph-T = 1.56）。此外，可定制固体组合物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，这提高了效率。此外，在一些实施例中，固体组合物提供优异的熔融流动性以及架藏稳定性。

[0162] 该固体组合物可通过某些物理性质诸如抗张强度和断裂伸长率百分比表征。源于上述有机硅氧烷嵌段共聚物的本发明固体组合物可具有大于1.0MPa、或者大于1.5MPa、或者大于2MPa的初始抗张强度。在一些实施例中，该固体组合物可具有1.0MPa至约10MPa例如约1.5MPa至约10MPa、约2MPa至约10MPa、约5MPa至约10MPa、或约7MPa至约10MPa的初始抗张强度。源于上述有机硅氧烷嵌段共聚物的本发明固体组合物可具有大于40%、或者大于50%、或者大于75%的初始断裂（或破裂）伸长率百分比。在一些实施例中，该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）伸长率百分比。本文所用的抗张强度和断裂伸长率百分比根据ASTM D412测量。

[0163] 在一些实施例中，本发明的实施例的固体组合物在热老化时保持某些物理性质，诸如抗张强度和断裂伸长率百分比。在一个实施例中，当固体组合物在200℃下热老化1000小时后，其抗张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，当固体组合物在200℃下热老化1000小时后，其抗张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,约150-300℃持续约50至约10,000小时)来进行。在一些实施例中,当固体组合物在200℃下热老化1000小时后,其抗张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,当在200℃下热老化1000小时后,断裂伸长率百分比为至少10%、或者50%、或者75%。在一些实施例中,当在200℃下热老化1000小时后,断裂伸长率百分比为约10%至约90%,例如约10%至约50%、约25%至约60%、约40%至约60%、或约50%至约75%。

[0164] 在一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可被视为“可熔融加工”。在该实施例中,固体组合物(诸如由含有有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液的薄膜形成的涂层)在高温下(即“熔融”时)表现出流体行为。有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物的“可熔融加工”特征可通过测定固体组合物的“熔融流动温度”(即当固体组合物表现出液体行为时)来监测。具体而言,熔融流动温度可通过用市售仪器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标准球较弹簧换能器,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(通常宽8mm,厚1mm)加载在平行板之间并用小应变振荡流变学测量,同时以2℃/分钟将温度从25℃上升至300℃(频率为1Hz)。可将流动起始计算为 G' 下降时的拐点温度(标为FLOW),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(标为CURE)。通常,还将固体组合物的FLOW与有机硅氧烷嵌段共聚物中的非线性链段(即树脂组分)的玻璃化转变温度相关联。

[0165] 在一些实施例中,损耗角正切值等于1是在150℃下约3至约5小时,例如在150℃下约3至约5分钟,在150℃下约10至约15分钟,在150℃下约10至约12分钟,在150℃下约8至约10分钟,在150℃下约30分钟至约2.5小时,在150℃下约1小时至约4小时,或在150℃下约2.5小时至约5小时。在其他实施例中,例如,当使用超强碱时,损耗角正切值等于1是在150℃下约3至约60秒,例如,在150℃下约3至约30秒,在150℃下约10至约45秒,在150℃下约5至约50秒,在150℃下约10至约30秒,或在150℃下约30秒至约60秒。在其他实施例中,例如,当使用超强碱时,损耗角正切值等于1是在120℃下约5至约1200秒,例如,在120℃下约20至约60秒,在120℃下约20至约600秒,在120℃下约60至约1200秒,在120℃下约5至约100秒,在120℃下约10至约60秒,或在120℃下约30秒至约60秒。

[0166] 在另外的实施例中,该固体组合物可表征为具有25℃至200℃,或者25℃至160℃,或者50℃至160℃的熔融流动温度。

[0167] 据信,可熔融加工性有益效果使得该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在于装置上形成初始涂层或固体后,能够在低于 $T_{\text{融}}^{\text{融}}$ 的温度下围绕装置架构重新流动。该特征对于封装各种电子器件是十分有利的。

[0168] 在一个实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可被视为“可固化”。在该实施例中,通过进一步固化嵌段共聚物,可使固体组合物(诸如由含有有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液的薄膜形成的涂层)发生另外的物理性质变化。如上文所论述的,本发明有机硅氧烷嵌段共聚物含有一定量的硅烷醇基团。据信,在嵌段共聚物上存在这些硅烷醇基团使得具有进一步的反应性,即固化机理。固化时,固体组合物的物理性质可进一步改变,如下面某些实施例中所论述的。

[0169] 或者,该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物的“可熔融加工性”和/或固化可在各温度下进行流变学测量来测定。

[0170] 含有该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在25℃下可具有0.01MPa至500MPa范围内的储能模量(G')和0.001MPa至250MPa范围内的损耗模量(G''),或者在25℃下具有0.1MPa至250MPa范围内的储能模量(G')和0.01MPa至125MPa范围内的损耗模量(G''),或者在25℃下具有0.1MPa至200MPa范围内的储能模量(G')和0.01MPa至100MPa范围内的损耗模量(G'')。

[0171] 含有该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在120℃下具有10Pa至500,000Pa范围内的储能模量(G')和10Pa至500,000Pa范围内的损耗模量(G''),或者在120℃下具有20Pa至250,000Pa范围内的储能模量(G')和20Pa至250,000Pa范围内的损耗模量(G''),或者在120℃下具有30Pa至200,000Pa范围内的储能模量(G')和30Pa至200,000Pa范围内的损耗模量(G'')。

[0172] 含有该有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在200℃下可具有10Pa至100,000Pa范围内的储能模量(G')和5Pa至80,000Pa范围内的损耗模量(G''),或者在200℃下可具有20Pa至75,000Pa范围内的储能模量(G')和10Pa至65,000Pa范围内的损耗模量(G''),或者在200℃下可具有30Pa至50,000Pa范围内的储能模量(G')和15Pa至40,000Pa范围内的损耗模量(G'')。

[0173] 当形成固体组合物时,上述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,该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提供固体组合物,所述固体组合物允许高的可见光光学透射率。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处理甲硅烷氧基单元。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。

[0174] 返回参见在表面上施加组合物的方法步骤,施加步骤还可被定义为将固体组合物放置在表面上。可以使用本领域中已知的任何机构将固体组合物放置在表面上。例如,可将固体组合物的粒料倾倒在表面上。或者,可将一卷固体组合物展开至表面上。可将固体组合物的片放置到表面上。

[0175] 表面没有特别限制并且还可被定义为模具的表面、台板的表面或基部或支承件的表面,例如,层合或真空器件的表面。表面通常是平坦的或平面的,但也可以是弯曲的或具有平坦部分和弯曲部分。表面可以加热或不加热。

[0176] 在各种实施例中,表面被成形为使得组合物在流动之后采用所需的最终产品的形状。例如,表面可以包括隆起、丘或脊,使得最终产品形成为圆顶或镜片的隆起、丘或脊和/或可用于LED芯片阵列、半导体阵列等等。或者,表面可以包括压痕或凹面部分或孔,使得最终产品可用于LED底盘阵列、光导波片等等。

[0177] 该方法还可以包括在将组合物施加至表面的步骤之前将隔离衬片设置在表面上的步骤。隔离衬片没有特别限制并且可以是本领域中已知的。合适的但非限制性的例子包括PET衬片、特氟隆衬片等等。可以与固体组合物相同或不同的方法将隔离衬片设置或施加至表面上。

[0178] 该方法还包括将组合物加热至处于或高于玻璃化转变温度的温度从而使得组合物流动的步骤。通常,在该步骤中,玻璃化转变温度还被描述为固体组合物的第二(或较高)玻璃化转变温度。换句话说,加热组合物的步骤通常还被定义为加热至处于或高于固体组合物的第二(或较高)玻璃化转变温度的温度,从而使得固体组合物流动。然而,可以预期的是,该步骤中所述的玻璃化转变温度为固体组合物的第一(或较低)玻璃化转变温度。如果固体组合物只有一个玻璃化转变温度,那么该步骤描述加热至处于或高于该单一玻璃化转变温度的温度。如果固体组合物具有三个或更多个玻璃化转变温度,那么加热步骤可以是加热至处于或高于多个玻璃化转变温度中的任何一个或多个的温度。通常,组合物在流动时流至表面或表面的一部分上或润湿表面或表面的一部分。如本领域所熟知的,术语“流动”可以描述组合物的软化或组合物的液化。固体组合物可以流到模具中或台板上。

[0179] 加热步骤没有特别限制并且可以包括直接或间接加热。可以使用本领域中已知的任何方法来实现加热,包括但不限于使用固体、液体或气体加热,使用受热的板或台板加热,使用电机构加热等等。在一个实施例中,加热步骤包括在模具中加热。在另一个实施例中,加热步骤包括在压机中加热。在各种实施例中,加热步骤还被定义为压缩模塑、注射(传递)模塑、压延成型、压印、(真空)等。

[0180] 该方法还包括在加热步骤后冷却组合物以形成透光片的步骤。冷却步骤也没有特别限制。冷却步骤可以包括使用固体、液体或气体来冷却固体组合物。固体组合物可以仅通过暴露在大气环境中来进行冷却或者可以使用活性化步骤来进行冷却。通常,流动的受热组合物被冷却(使得它不再流动),从而固化或硬化,以形成透光片。冷却组合物的步骤之后,该方法可以包括从表面上取下透光片的步骤,例如,从压缩模塑机或从层压机等等中取下透光片。

[0181] 该方法还可以包括通过缩合反应或自由基反应固化固体组合物的步骤。固化步骤可以在低于、大约等于或高于固体组合物的玻璃化转变温度中的任何一个或多个的温度下进行。在一个实施例中,该方法包括在表面上,例如,在模具中和/或在一个台板上或两个台板之间,固化固体组合物的步骤。

[0182] 图3A-3D示出了可以使用透光片形成多个光学组件的方法。虽然本文讨论的光学组件为光学组件100,但可以使用替代性的光学组件。

[0183] 在图3A中,用于形成光学组件100的模具300包括第一构件302和第二构件304。第一构件302和第二构件304在相对于彼此夹紧和/或固定时形成腔体306,光学组件100在所述腔体中形成。如图所示,第一构件302和第二构件304形成腔体306,所述腔体306被配置成使封装件102的透光片形成为镜片的形式。可以诸如在真空下使具有附接的光学器件104的基板108相对于第二构件304定位并固定在适当的位置。

[0184] 在图3B中,透光片308和隔离衬片310定位在第一构件302与第二构件304之间,其中隔离衬片310通常靠近第一构件302,而透光片308在隔离衬片310与基板108之间。

[0185] 在图3C中,模具300被夹紧,从而使透光片308形成为镜片形式的封装件102。要强调的是,仍可将封装件102理解为透光片308,其中术语封装件102反映了透光片308现在封装光学器件104,从而形成光学组件100。所得的光学组件100可以如本文所公开的那样进行固化,诸如持续大约五(5)分钟。

[0186] 在图3D中,将第一构件302和第二构件304分开,以释放光学组件100。隔离衬片310

可以促进光学组件100从模具300中脱模。将隔离衬片310与光学组件100分开。可以通过多种方法使光学组件100相对于彼此分离。

[0187] 图4A-4E示出了可以使用透光片形成多个光学组件的方法。虽然本文讨论的光学组件为光学组件100,但可以使用替代性的光学组件。另外,虽然本文讨论的模具为模具300,但可以使用替代性的模具。

[0188] 在图4A中,透光片308和隔离衬片310定位在模具300的第一构件302与第二构件304之间,其中隔离衬片310通常靠近第一构件302,而透光片308通常靠近第二构件304。

[0189] 在图4B中,隔离衬片310设置在第一构件302上。在各种例子中,使用真空吸引器来设置隔离衬片310。在各种例子中,设置隔离衬片310还设置诸如用于光学组件100的镜片形式的透光片308。

[0190] 在图4C中,诸如在真空下,使具有附接的光学器件104的基板108相对于第二构件304定位并固定在适当的位置。

[0191] 在图4D中,模具300被夹紧,从而使作为封装件102的透光片308相对于光学器件104固定。所得的光学组件100可以如本文所公开的那样进行固化,诸如持续大约五(5)分钟。

[0192] 在图4E中,将第一构件302和第二构件304分开,以释放光学组件100。隔离衬片310可以促进光学组件100从模具300中脱模。将隔离衬片310与光学组件100分开。可以通过多种方法使光学组件100相对于彼此分离。

[0193] 图5A-5E示出了可以使用透光片形成多个光学组件的方法。虽然本文讨论的光学组件为光学组件100,但可以使用替代性的光学组件。

[0194] 在图5A中,基板108和光学器件104(未图示)相对于热板500定位。热板500定位在具有第一构件504和第二构件506的模具502中。柔性构件508诸如橡胶膜相对于第二构件506定位或为第二构件506的一体部分。透光片308相对于基板108定位。

[0195] 在图5B中,第二构件506相对于第一构件504定位,诸如通过在适当的位置夹紧第二构件506。定位后,第一构件504和第二构件506形成腔体510。在各种例子中,腔体510包括相对于彼此被柔性构件508分离和基本上隔离的第一部分512和第二部分514。

[0196] 在图5C中,使腔体510处于亚大气压力,诸如通过施加真空至腔体510。在各种例子中,亚大气压力小于大约一(1)托。如图所示,第一部分512和第二部分514均被抽空。

[0197] 在图5D中,通过释放施加至第一部分512的真空而使第一部分512处于更高的压力诸如大气压力,而第二部分514保持在亚大气压力处。所得的压差可将柔性构件508牵拉至与透光片308接触并向透光片308施加压力。另外,热板500可以施加足以使透光片308相对于基板108和光学器件104(未图示)固定的热,诸如通过如本文所公开的那样使透光片308流动和固化。

[0198] 在图5E中,将第二构件506从第一构件504上释放并任选地关闭热板500。可将所得的光学组件100从模具502中取出。

[0199] 透光片:

[0200] 图6A和6B示出了用于形成透光片308的模具600而不考虑光学组件。

[0201] 图6A示出了模具600的中间部分侧面轮廓。透光片308,诸如可通过模具600形成的透光片,被示出为容纳在模具600内。图6B示出了模具600的透视轮廓,其中透光片308未示

出。图6A和6B的模具600均包括被配置成接触透光片308的两个主表面604之一的模具表面602。模具600还包括竖直构件606,其被配置成容纳透光片308,诸如当透光片308已加热至流动时。

[0202] 模具600可以包括热源或者可以定位在烘箱内或相对于另一个热源定位。模具600可被成形用于实现透光片308的多种构型。在各种例子中,模具600可以接纳之前形成的具有第一组尺寸的发光片308或其他形式的固体有机硅组合物,然后使固体有机硅组合物模塑成不同的第二尺寸的发光片308。

[0203] 当固体组合物为例如粒料、球状体、立方体或粉末的形式时,可以对其进行熔融挤出并通过例如T形模头将其挤出成片,然后通过冷却进行硬化,从而获得膜或片。在其他实施例中,可在加热组合物并使其流动以形成例如片或膜之前将例如粒料、球状体、立方体或粉末形式的固体组合物直接施加到表面上。在一些实施例中,例如粒料、球状体、立方体或粉末形式的固体组合物在施加至表面时可以已经包含荧光体;可在将固体组合物施加至表面之前将荧光体施加至基本上相同的表面;或者可在将组合物施加至表面之后将荧光体施加至基本上相同的表面。

[0204] 透光片308本身具有三个维度,例如,长度、宽度和厚度,但这些维度没有特别限制。在各种例子中,透光片308具有10微米至1毫米或更大的厚度。或者,透光片308可以具有10至500微米、10至100微米、20至90微米、30至80微米、40至70微米、50至60微米、或500微米至1毫米的厚度。可使透光片308形成为被切割的连续片,或形成为分立的单元。

[0205] 透光片308可以具有如上文相对于固体组合物所述的相同的物理性质中的任何一者或多者,或者可以具有不同的物理性质。例如,透光片308可以具有大于50、55、60、65、70、75、80、90、95、96、97、98或99或约100%的透光率,如使用上文所述的ASTM E-903-96或ASTM D1003的修改版本测定。在各种实施例中,透光片308实质上(或基本上)不含可见气泡。如本文所用,术语“实质上(或基本上)不含可见气泡”描述透光片308没有多个(例如两个或更多个)肉眼可见的气泡。或者,透光片308可不含在5x、10x、20x、50x、100x或500x光放大率或甚至更高光放大率下可见的气泡。透光片308还可被描述为镜片,例如,用于光学组件的镜片,如上所述。

[0206] 透光片308可以是单层,例如,包含如上所述的固体有机硅组合物(固化的、部分固化的或未固化的)、基本上由其组成或由其组成的单个层。通常,术语“基本上由...组成”表示透光片308不含或基本上不含上文未描述的有机硅、有机聚合物等等。或者,透光片308还可被定义为包括两个或更多个层。在一个实施例中,两个或更多个层中的一者由上文所述的组合物形成。其他层可以包括有机硅层、有机聚合物层等等。或者,透光片308可以包括上文所述的组合物的一个或多个层。该实施例中的每个层可以与彼此中的一个或多个相同或不同,然而所有层仍可以单独为上文所述的组合物的形式/实施例。

[0207] 本公开还提供了包括透光片308的复合制品。复合制品可以包括透光片308和一个或多个另外的片,例如,一个或多个有机硅片、有机片等。在一个实施例中,复合制品包括第一最外层,该层可以包含折射率为至少1.4的组合物并可以包含荧光体。在该实施例中,复合制品可以包含中间层,该层可以包含折射率为至少1.4的组合物。此外,复合制品可以包含折射率为1.4至1.65的组合物。

[0208] 在另一个实施例中,复合制品包括各自独立地由本公开的方法形成的第一和第二

透光片308。复合制品还可以包括由本公开的方法独立地形成的第三透光片308。换句话说讲,第一、第二和第三透光片308中的每一个可以彼此相同或不同,并且各自通过本方法的实施例中的一者形成。在一个实施例中,第一透光片308为复合制品的第一最外层,而第二透光片308为复合制品的第二最外层。在另一个实施例中,第一透光片308为复合制品的第一最外层,第二透光片308为复合制品的第二最外层,而第三透光片308为夹在第一最外层和第二最外层之间的复合制品的中间层。在其他实施例中,第一最外层具有至少1.1或1.2的折射率并且包含荧光体,而第二最外层具有至少1.4的折射率。中间层可以具有至少1.3的折射率。或者,所述层中的一者或多者可以具有例如1.4至2.5、1.4至2.0、1.5至1.8、1.4至1.6、1.3至1.55、1至2.5、1.1至2.4、1.2至2.3、1.3至2.2、1.4至2.1、1.5至2.0、1.6至1.9、或1.7至1.8的折射率梯度。

[0209] 本公开还提供了可固化有机硅组合物。可固化有机硅组合物与上文所述的包含有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物不同。可用于本公开的可固化组合物的各种合适的但非限制性的实施例在2012年12月30日提交的美国临时专利申请序列号61/581,852和PCT申请No. PCT/US2012/071011中有所描述,所述两份专利均据此以引用方式明确地并入本文。可使用包括使固体组合物与溶剂合并的步骤的方法来形成可固化有机硅组合物,如上所述。该方法还可包括一个或多个步骤:引入和/或合并另外的组分诸如有机硅氧烷树脂和/或固化催化剂至固体组合物和溶剂中的一者或两者。固体组合物和溶剂可使用本领域中已知的任何方法诸如搅拌、涡旋、混合等来彼此合并和/或与任何其他组分合并。

[0210] 本公开的固体组合物可通过包括以下步骤的方法形成:使一种或多种树脂诸如苯基-T树脂与一种或多种(硅烷醇)封端的硅氧烷诸如PhMe硅氧烷反应。或者,一种或多种树脂可与一种或多种封端的硅氧烷树脂反应,诸如用MTA/ETA、MTO、ETS 900等等封端的硅烷醇封端的硅氧烷。在另一个实施例中,通过使一种或多种上述组分和/或美国临时专利申请序列号61/385,446中所述的一种或多种组分反应而形成固体组合物,所述专利申请以引用方式明确地并入本文。在又一个实施例中,该方法可以包括上述‘446专利申请中所述的一个或多个步骤。在另外的实施例中,固体组合物为如2012年12月30日提交的美国临时专利申请序列号61/581,852和PCT申请No. PCT/US2012/071011中所述,和/或固体组合物如这些专利申请所述而形成,所述两份专利申请均据此以引用方式明确地并入本文。

[0211] 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 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂在c)溶剂中反应。在各种实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物如2012年12月30日提交的美国临时专利申请序列号61/581,852和PCT申请No. PCT/US2012/071011中所述形成,所述两份专利申请均据此以引用方式明确地并入本文。

[0212] 本公开还提供了形成光学组件100,200的方法。该方法包括以下步骤:将组合物施加到表面上,将组合物加热至处于或高于玻璃化转变温度的温度从而使得有机硅组合物流动,在加热步骤之后冷却有机硅组合物以形成透光片308,以及将透光片308设置在光学器件104,204上以形成光学组件100,200。

[0213] 合并的步骤没有特别限制并且可以包括或被进一步定义为将光学器件104,204和透光片308设置为彼此相邻或彼此之上和/或彼此直接或间接接触。例如,可将透光片308设置在光学器件104,204上并与其直接接触。或者,可将透光片308设置在光学器件104,204上

但与其分离并且不与其直接接触,然而仍可以设置在光学器件104,204上。

[0214] 本公开还提供了形成用于光学组件的镜片的方法。该方法包括以下步骤:将隔离衬片308施加到模具300上,将组合物施加到模具300中的隔离衬片308上,以及压缩模塑组合物以形成镜片,其中镜片基本上不含可见气泡。

[0215] 在另外的非限制性实施例中,本公开包括如下专利申请中的一者或多者中所述的一种或多种元素、组分、方法步骤、测试方法等:美国临时专利申请序列号61/385,446(提交于2010年9月22日)、61/537,146(提交于2011年9月21日)、61/537,151(提交于2011年9月21日)、和61/537,756(提交于2011年9月22日)、和/或公布的PCT申请No. W02012/040302、W02012/040305、W02012/040367、W02012/040453、和W02012/040457,所有专利申请均以引用方式明确地并入本文。

[0216] 实例

[0217] 根据本公开形成一系列本发明的透光片。另外形成一系列比较透光片,但不是根据本公开所形成的。形成之后,评价本发明的透光片和比较透光片,以确定各种物理性质。

[0218] 实例1:

[0219] 在2L的3颈圆底烧瓶中装入544g甲苯和216g苯基-T树脂(FW=136.6克/摩尔Si; 35.0g,0.256摩尔Si)。烧瓶装配有温度计、特氟隆搅拌桨和预先填充有甲苯并附接到水冷式冷凝器的Dean Stark装置。然后施加氮气层。使用油浴在回流下将烧瓶加热30分钟。随后,将烧瓶冷却至约108°C(罐温)。

[0220] 然后制备甲苯(176g)和硅烷醇封端的PhMe硅氧烷(140dp,FW=136.3克/摩尔Si, 1.24摩尔%SiOH,264g)的溶液,并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过将50/50 MTA/ETA添加到硅氧烷中并在室温下混合2小时而用50/50 MTA/ETA(平均FW=231.2克/摩尔Si, 4.84g,0.0209摩尔Si)封端硅氧烷。然后在108°C下将封端的硅氧烷添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并回流约2小时。

[0221] 回流之后,将溶液冷却回到约108°C,并且添加额外量的50/50MTA/ETA(平均FW=231.2克/摩尔Si,38.32g,0.166摩尔Si),然后使溶液再另外回流2小时。

[0222] 然后将溶液冷却至90°C并且添加33.63g去离子水。然后将溶液在回流下加热1小时,并且通过共沸蒸馏移除水。然后将溶液另外加热3小时,再冷却至100°C。随后,加入4.8g Darco G60炭黑,并且在搅拌下将溶液冷却至室温并在室温下搅拌过夜。然后通过5.0 μ m的过滤器进行加压过滤以分离固体组合物。

[0223] 然后将50.01g固体组合物溶于甲苯中,以形成58.2%固体溶液。然后加入0.15g 1重量%的DBU催化剂/甲苯溶液,在30°C和13托下将溶液蒸馏2小时,从而获得36.05g(80.7%固体溶液)。随后,将该溶液在PET膜上浇注约1mm厚,接着在氮气氛下干燥4天。然后,将过量的溶剂在真空烘箱中于50°C和真空下进一步移除2小时。

[0224] 为了评价该组合物的模塑,将隔离膜设置在压缩模塑机(FFT1005,由TOWA株式会社(TOWA Corporation)制造)的下部模具上。下部模具具有小圆顶形状(半径:1.1mm)和大圆顶形状(半径:1.5mm)。此外,将FR-4玻璃-环氧树脂基板设置到压缩模塑机的上部模具上。然后将1.5g刚刚前面所述的组合物放置在隔离膜上。然后开始6秒脱气-真空处理,再朝向上部模具在向上的方向将下部模具完全夹紧并加压。然后使组合物在模具中在130°C和39kN下加热(并固化)5分钟,从而形成本发明的透光片。然后打开模具,并使设置在FR-4基

板上的本发明透光片从模塑机中脱出。由于模具的原因,本发明的透光片具有小圆顶形状和大圆顶形状两种。

[0225] 然后用显微镜评价小圆顶和大圆顶的外观。通过目视检查评价圆顶的剥离和从FR-4基板的溢流。未观察到圆顶剥离缺陷、空隙缺陷和溢流缺陷。获得如图7和8所示的小圆顶和大圆顶。如这些图中所示,形成的小圆顶和大圆顶均不含气泡。

[0226] 比较例1:

[0227] 然后制备包含以下组分的液体组合物:

[0228] 4.93g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0229] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 。

[0230] 0.65g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0231] $(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}(\text{MeViSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0232] 2.5g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0233] $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_{250}\text{SiMe}_2\text{Vi}$

[0234] 1.49g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0235] $\text{H Me}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$

[0236] 0.16g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0237] $(\text{H Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0238] 0.25g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0239] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.18}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.54}(\text{EpMeSiO}_{1/2})_{0.28}$,其中EP=缩水甘油氧基丙基

[0240] 0.2g具有以下平均单元分子式的硅氧烷:

[0241] 环状的 $(\text{ViSiMeO}_{1/2})_n$

[0242] 200ppm 1-乙炔基-1-环己醇。

[0243] 2ppm Pt(1.3-二乙烯基四甲基硅氧烷)络合物。

[0244] 使用真空行星搅拌机(Thinky ARV-310)以1600rpm在2kPa下将上述组分掺混2分钟。然后将1.5g组合物分配到上述下部模具中的FR-4隔离膜上。然后开始6秒脱气-真空处理,并且在向上的方向将下部模具完全夹住并加压。然后如上所述加热和固化组合物,从而形成具有大圆顶形状和小圆顶形状的比较透光片。通过显微镜和目视评价,大圆顶和小圆顶均显现出圆顶剥离缺陷和空隙缺陷。

[0245] 上述评价的结果汇总在下表1中:

[0246] 表1

	结果		
	圆顶剥离	空隙	溢流
[0247] 实例 1	否	否	否
实例 2	否	否	否
比较例 1	是	是	是

[0248] 图9A、9B和9C中分别示出了比较例1的圆顶剥离、空隙和溢流的可视化例子。

[0249] 实例2:

[0250] 为了形成实例2,将40.04g实例1的固体组合物溶解于甲苯中以形成58.1%固体溶液。然后加入0.22g 1重量%的DBU催化剂/甲苯溶液和1.40g NTAG4851、购自英特美公司

(Intematix)的荧光体颗粒以形成混合物。然后在10托下蒸馏混合物以获得54.87g总溶液。然后使用1mm的间隙在50 μ m厚的氟涂布的PET膜上将溶液浇铸成片,然后在室温下干燥两天。随后,在35 $^{\circ}$ C在N₂流下将片加热5天,然后放入50 $^{\circ}$ C的真空烘箱中2小时,从而形成厚度为大约550 μ m的本发明透光片的另一个实施例。

[0251] 然后将1.5g刚刚前面所述的组合物放置在隔离膜上。然后开始6秒脱气-真空处理,再朝向上部模具在向上的方向将下部模具完全夹紧并加压。然后使组合物在模具中在120 $^{\circ}$ C和39kN下加热(并固化)5分钟,从而形成本发明的透光片。然后打开模具,并使设置在FR-4基板上的本发明透光片从模塑机中脱出。由于模具的原因,本发明的透光片具有小圆顶形状和大圆顶形状两种。

[0252] 然后用显微镜评价小圆顶和大圆顶的外观。通过目视检查评价圆顶的剥离和从FR-4基板的溢流。未观察到圆顶剥离缺陷、空隙缺陷和溢流缺陷。

[0253] 传递模塑

[0254] 然后通过传递模塑来模塑分别具有荧光体和没有荧光体的实例2和实例1的另外的样品。更具体地讲,使用1mm的间隙在50 μ m厚的氟涂布的PET片上将实例2和实例1的样品的甲苯溶液浇铸成片,然后在室温下干燥两天。随后,在35 $^{\circ}$ C在N₂流下将片加热5天,然后放入50 $^{\circ}$ C的真空烘箱中2小时,从而形成厚度为大约550 μ m的片。

[0255] 更具体地讲,将1.5g实例2置于传递模塑设备(由山田尖端科技株式会社(APIC Yamada Corporation)制造)的传递室中,通过传递模塑施加到铝基板上并在120 $^{\circ}$ C下固化5分钟。固化之后,再通过目视检查和显微镜检查来评价固化的样品的外观,从而确定空隙和/或毛边的存在并确定是否出现任何剥离。在130 $^{\circ}$ C下用如上所述相同的工序来测试没有荧光体的实例1。这些目视评价的结果在紧接的下文中示出。

[0256]

	固化时间(分钟)	温度($^{\circ}$ C)	空隙	毛边	剥离
实例2:有荧光体	5	120	否	否	否
实例1:没有荧光体	5	130	否	否	否

[0257] 上文所列和图中所示的数据显示,代表本公开各种非限制性实施例的实例产生优于比较例所获得结果的极佳结果。本公开的实例显现出优异的物理性质,具有最少的或消除的空隙、毛边、剥离等。此外,与比较方法或比较例相比,本公开的方法往往更高效、耗时更少、更便宜、更容易而且不太复杂。通常,本公开的透光片还使黄化最小化,在处理中具有低吸收损耗、高韧性、极佳的热稳定性、柔韧性(例如,B阶段的膜),和/或在不需要或最低限度地需要增粘剂的情况下显现出与多种表面的粘附性。此外,本公开透光片往往以可靠且有效的方式形成,具有准确和精确的可重复性。

[0258] 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,本公开的许多修改形式和变型形式是可能的,并且本公开可以不按本文具体描述那样实施。

[0259] 图10为制备光学制品的流程图。在一个例子中,可以利用图10的流程图制备光学制品,诸如由有机硅组合物制备的透光片,或包括有机硅组合物的光学组件100,200(出于该例子的目的,将参考光学组件100,但也可以使用或形成任何其他光学组件)。在各种例子中,首先形成透光片,然后将其结合到光学组件100中。在各种例子中,有机硅组合物处于各种起始状态(例如、粒料、球状体、带状物、片、立方体、粉末、膜、小片或薄片),但可以利用该流程图制备本文所公开的或本领域已知的多种光学组件中的任一种。该流程图通常可包括本文所公开的各种结构和方法,或本领域中已知的任何合适的结构或方法。

[0260] 在1000处,任选地将光学器件104置于模具300,502中。

[0261] 在1002处,将有机硅组合物施加到表面106,206,602。在各种例子中,有机硅组合物为固体,并具有高于室温的玻璃化转变温度。

[0262] 在各种例子中,表面为光学器件104,204的光学表面106,206。在各种例子中,有机硅组合物为粒料、球状体、带状物、片、立方体、粉末、膜、小片或薄片。在一个例子中,有机硅组合物为片308,该片具有主表面604,并且将片308的主表面604紧靠光学器件104,204的光学表面106,206放置。在一个例子中,将有机硅组合物定位在表面106,206与隔离衬片310之间。

[0263] 在各种替代性的例子中,表面为模具600的表面602。在此类例子中,固体有机硅组合物可形成为透光片308。如上所述,有机硅组合物可以是粒料、球状体、带状物、片、立方体、粉末、膜、小片或薄片。

[0264] 在1004处,诸如有机硅组合物为片308的情况下,任选地将隔离衬片310施加至片的第一主表面604上。

[0265] 在1006处,将模具300,502的第一构件302,504紧靠模具300,502的第二构件304,506夹紧,使得模具300,502的第一构件和第二构件形成腔体306,510。在一个例子中,将光学器件104,204和有机硅组合物(例如,透光片308)放置在模具300,502中包括将光学器件104,204和有机硅组合物定位为使得在夹紧模具300,502的第一构件和第二构件时光学器件104,204及有机硅组合物的至少一部分容纳在腔体306,510内。在一个例子中,隔离衬片310靠近模具300,500的第一构件302,504,而光学器件104,204靠近模具300,502的第二构件304,506。

[0266] 在1008处,将有机硅组合物加热至处于或高于玻璃化转变温度的温度,从而使得有机硅组合物流动。在各种例子中,有机硅组合物在加热后冷却时形成透光片308。在各种例子中,有机硅组合物通过相对于光学表面104,204压缩模塑、相对于光学表面104,204注射传递模塑和相对于光学表面104,204层合中的至少一者来加热。

[0267] 在各种例子中,片308靠近模具300,502的第一构件302,504,而光学器件104,204靠近模具300,502的第二构件304,506,并且模具300,502的第一构件302,504被配置成在加热片308时使片308形成为预定的构型。在一个例子中,预定的构型为镜片102。

[0268] 在1010处,任选地将片形式的有机硅组合物相对于光学器件104,204的光学表面106,206固定,从而形成光学组件100。在各种例子中,有机硅组合物由于诸如在1008处加热有机硅组合物而被固定。

[0269] 在1012处,将所得的示例性光学组件100从模具300,502中取出。

[0270] 要注意的是,如果待形成的光学制品不是光学组件,那么就不必进行诸如与光学

组件100的形成有关的步骤。

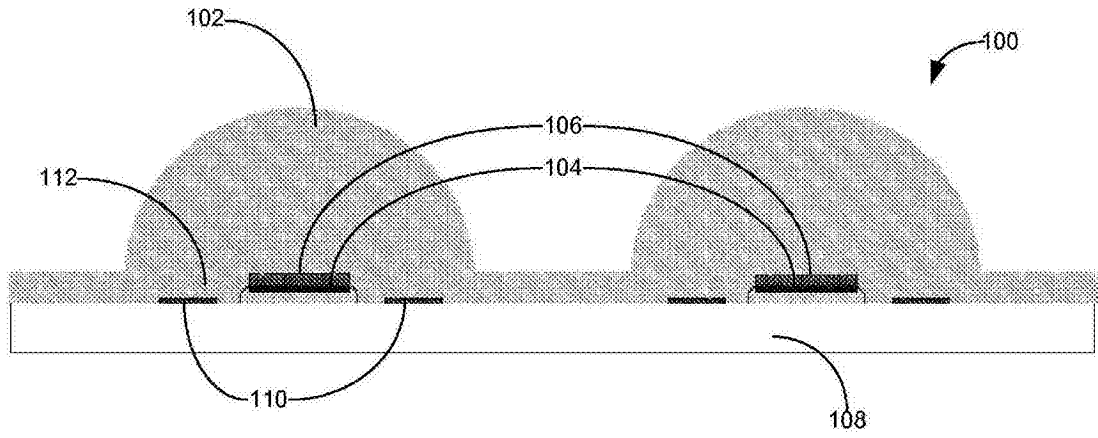


图1

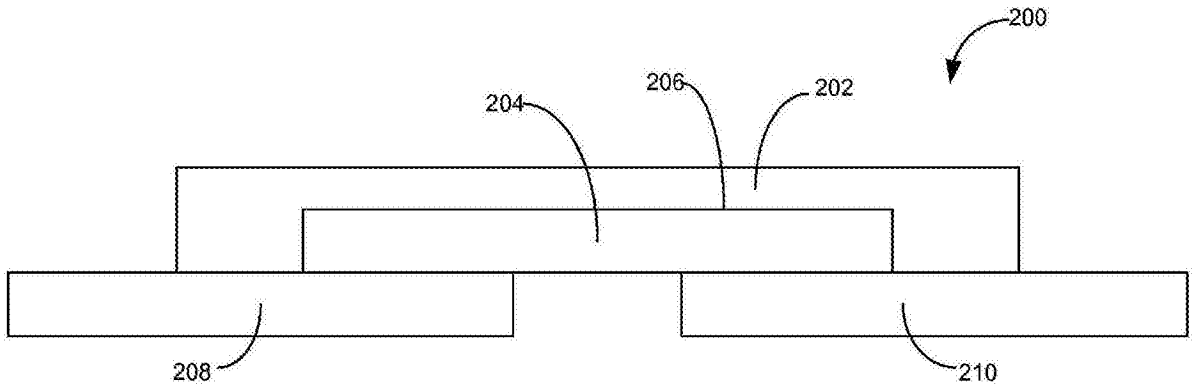


图2

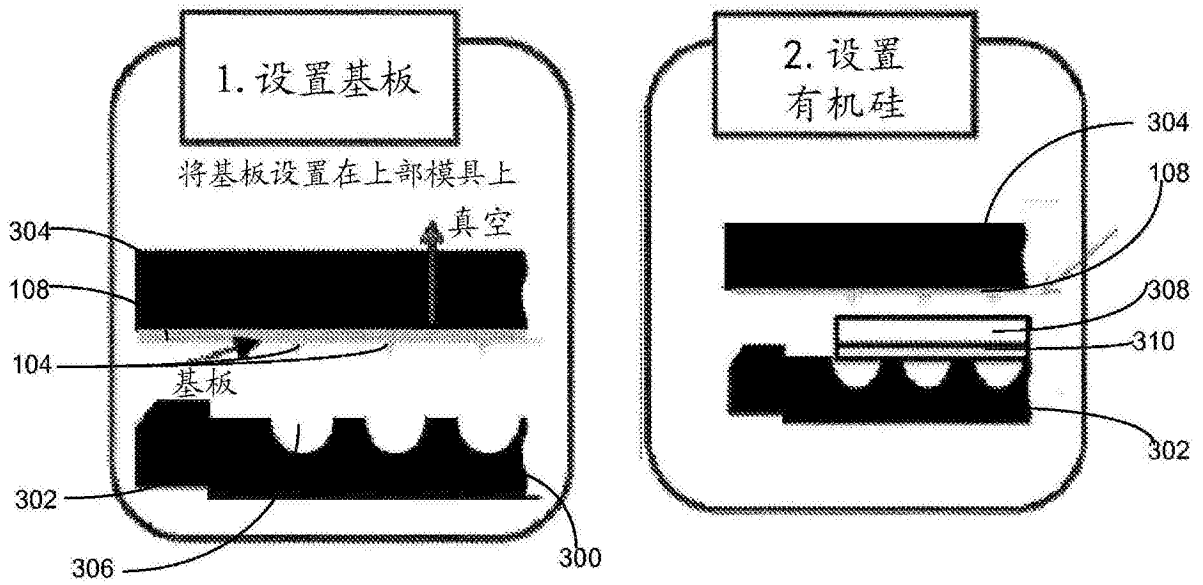


图3B

图3A

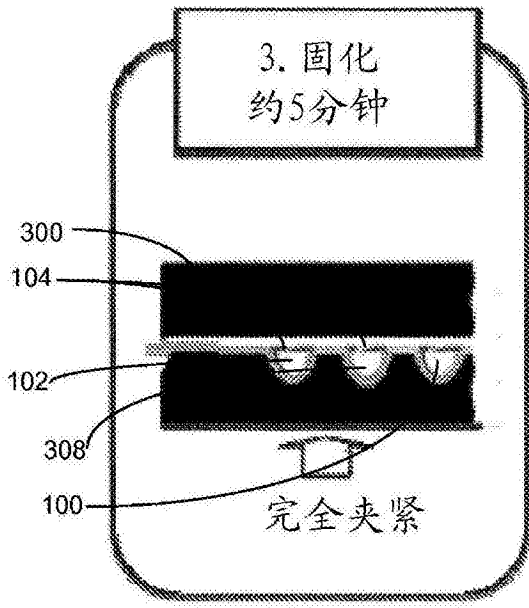


图3C

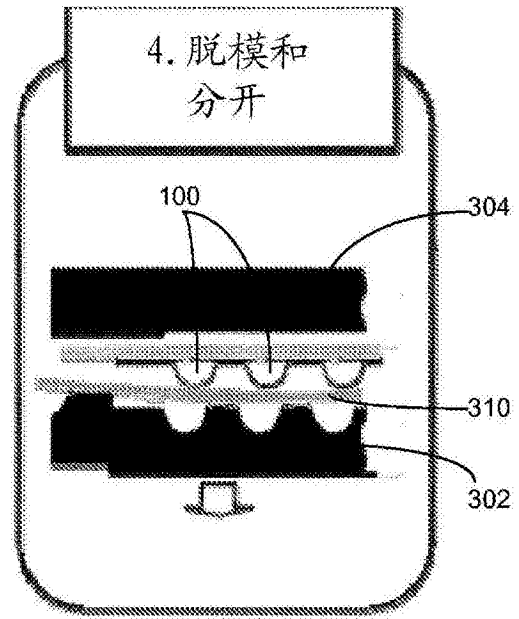


图3D

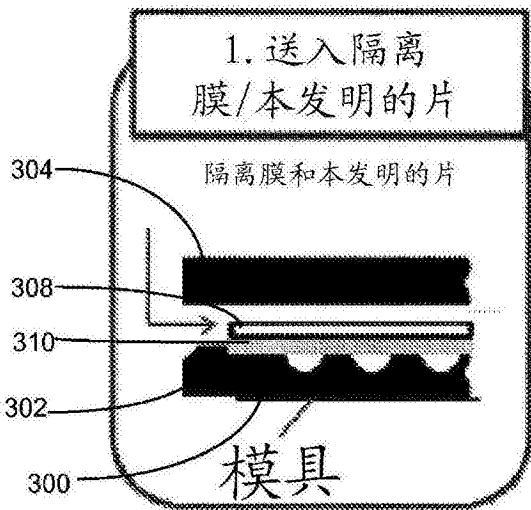


图4A

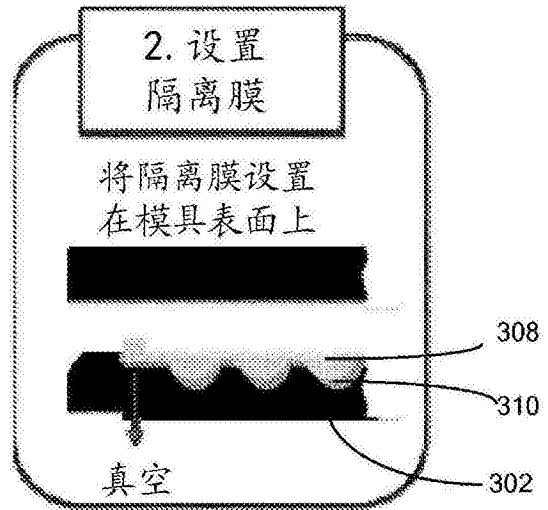


图4B

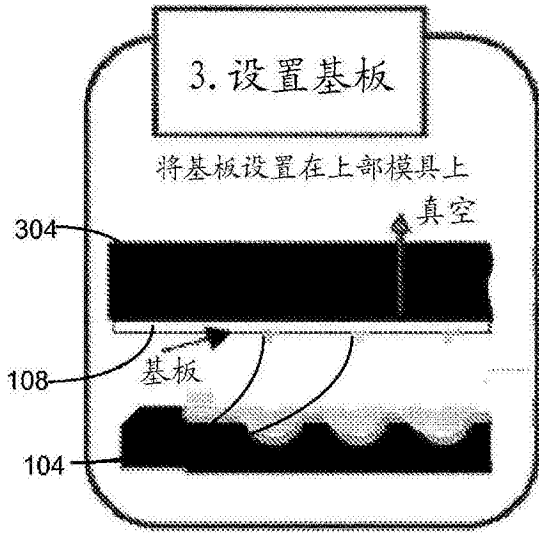


图4C

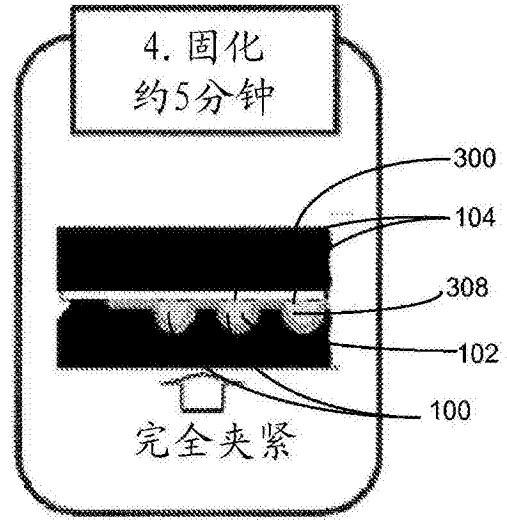


图4D

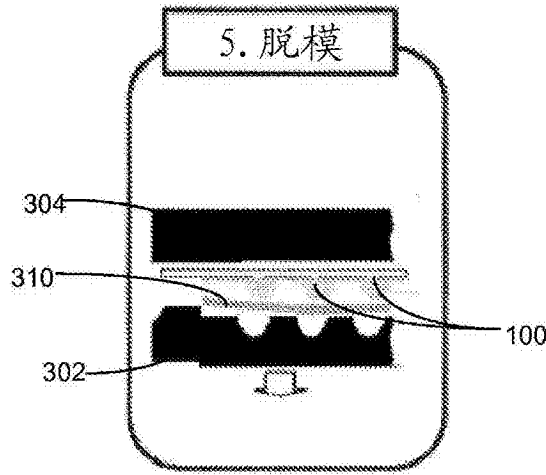


图4E

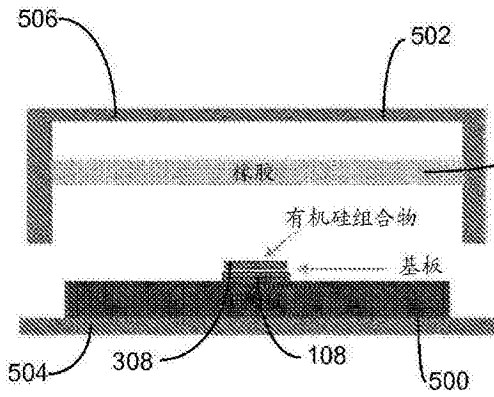


图5A

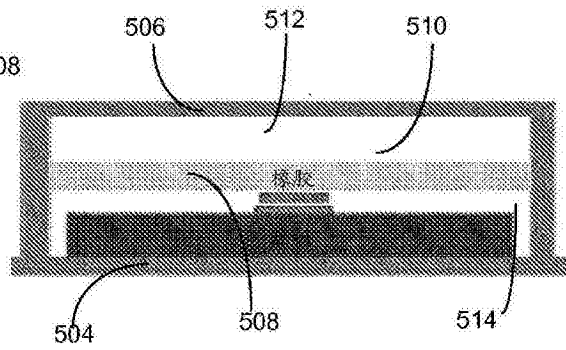


图5B

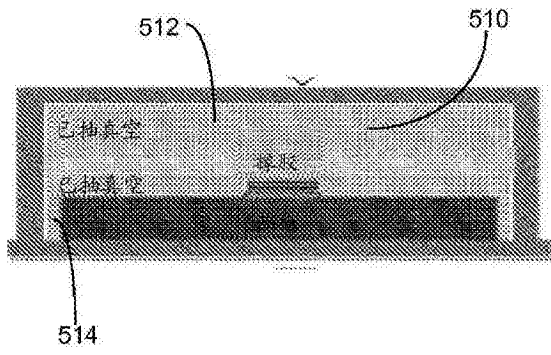


图5C

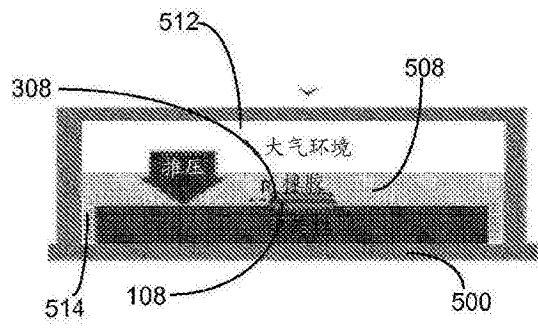


图5D

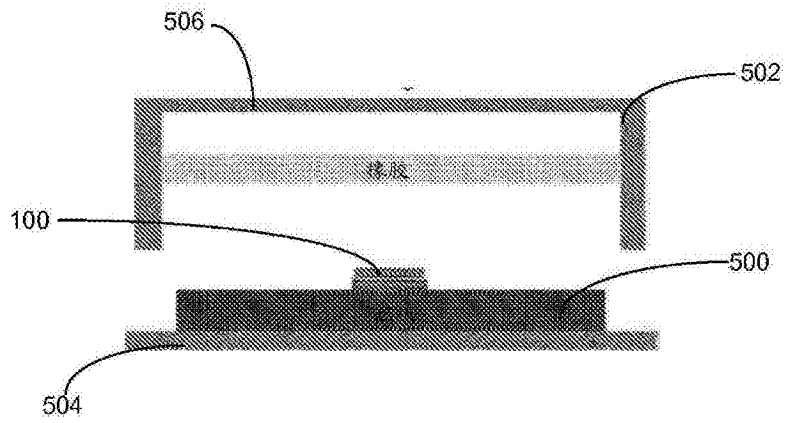


图5E

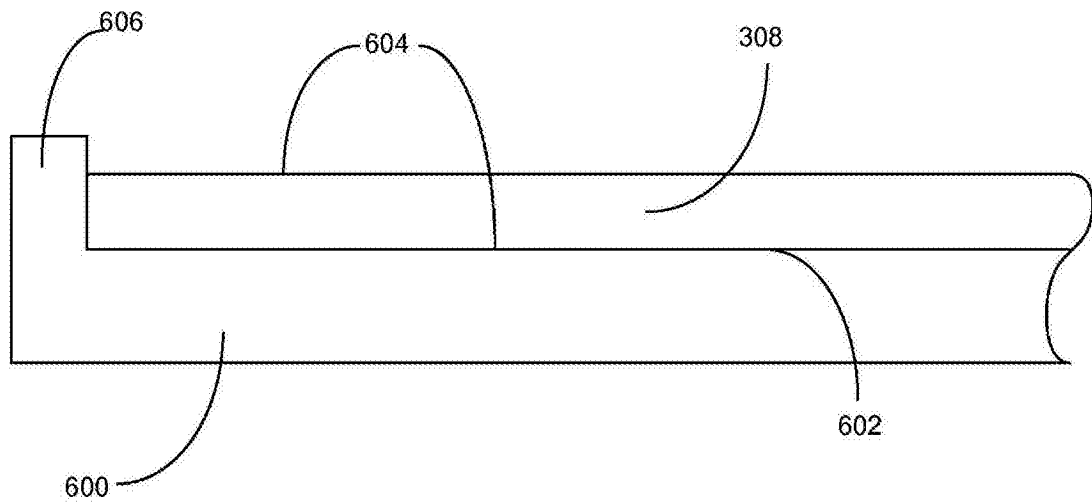


图6A

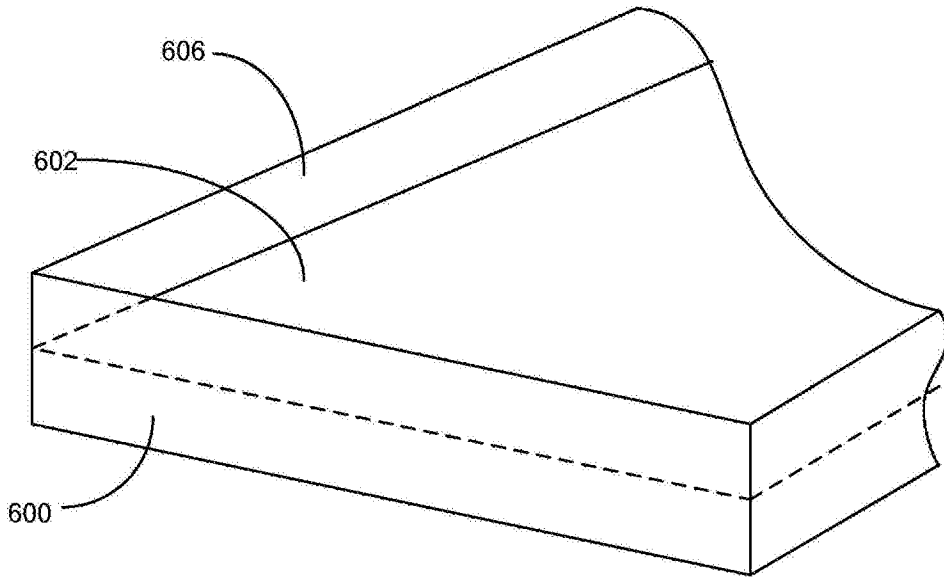


图6B

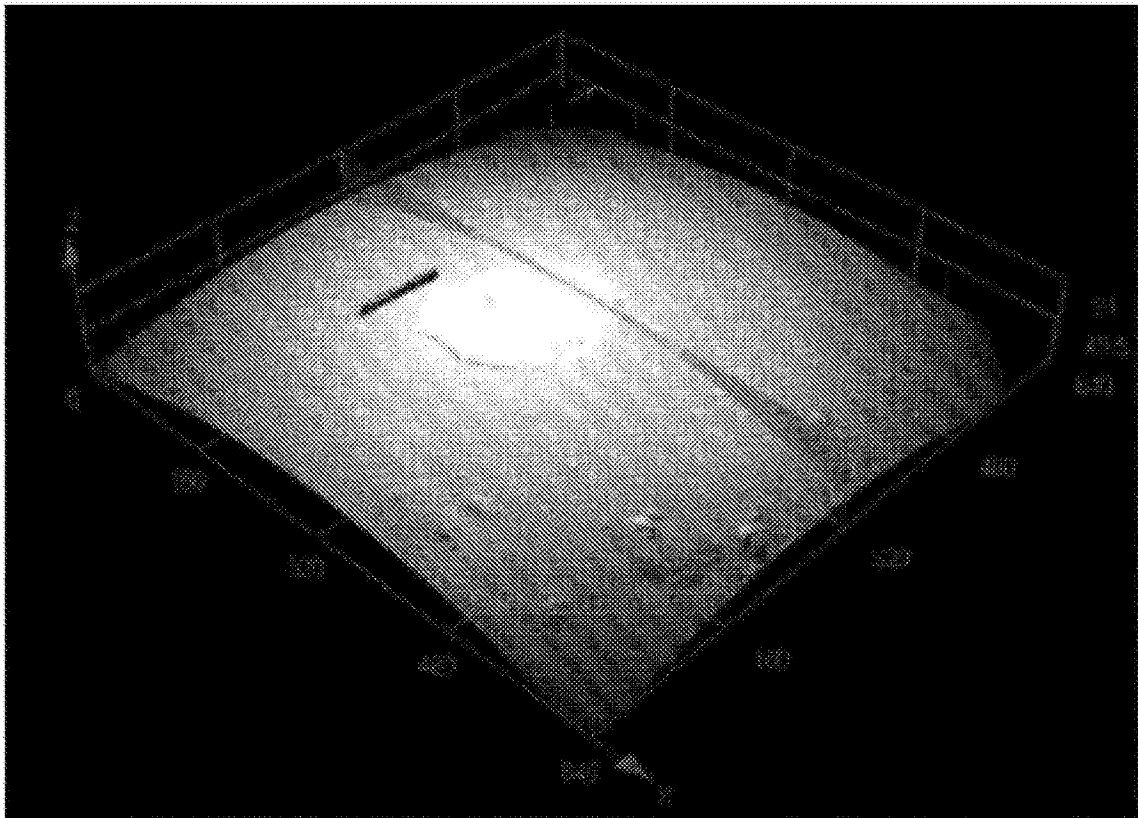


图7

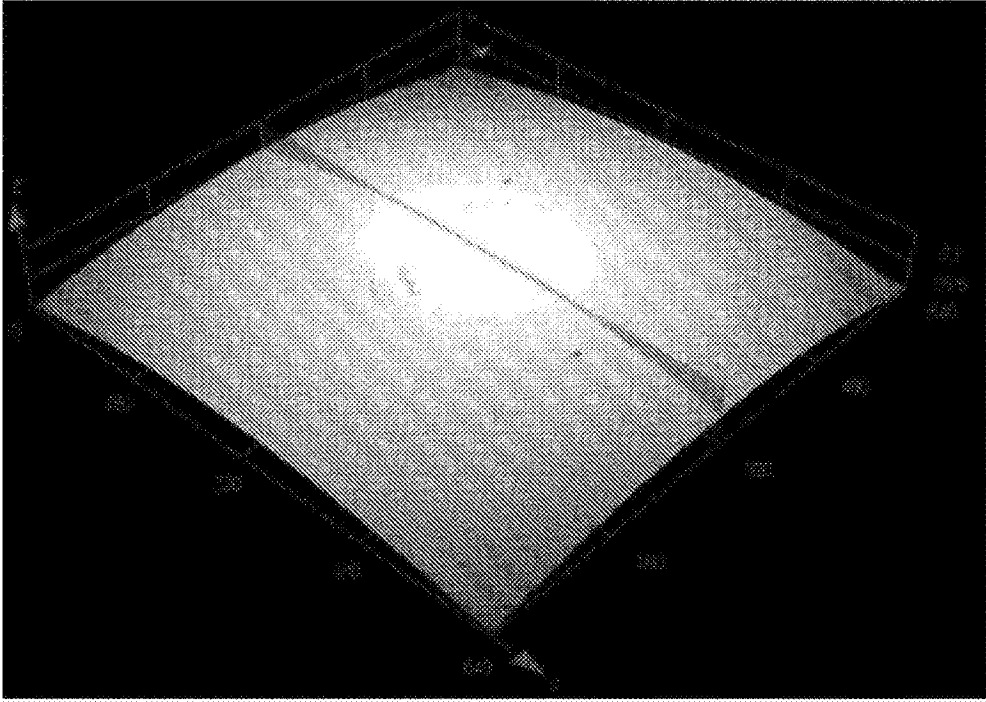


图8

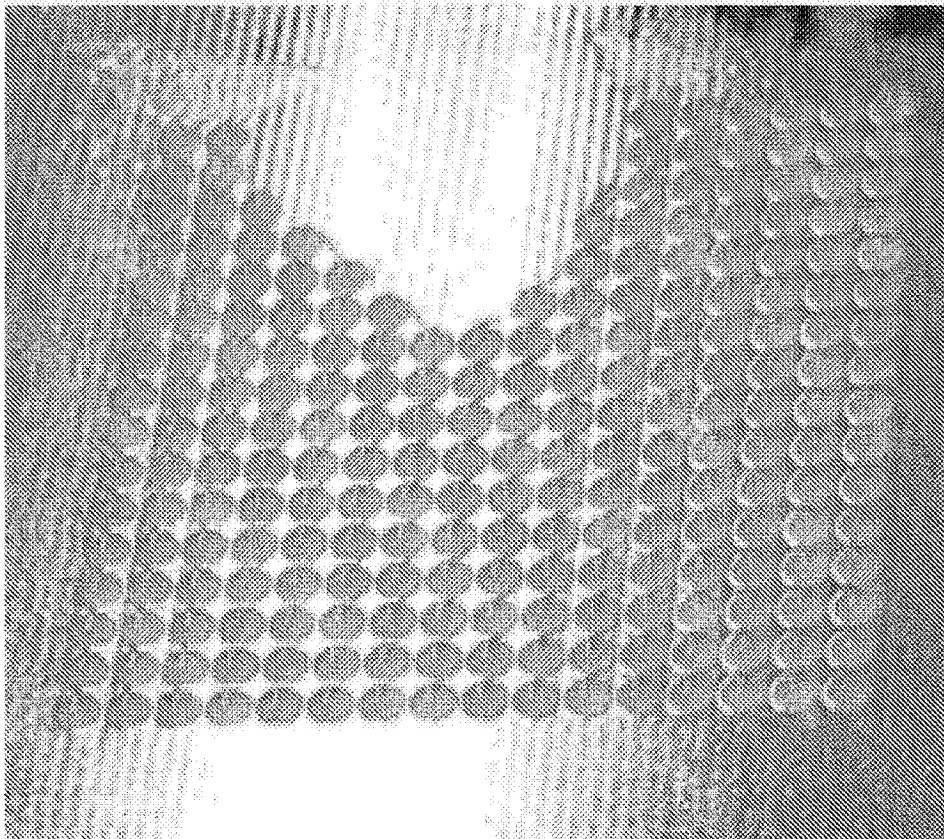


图9A

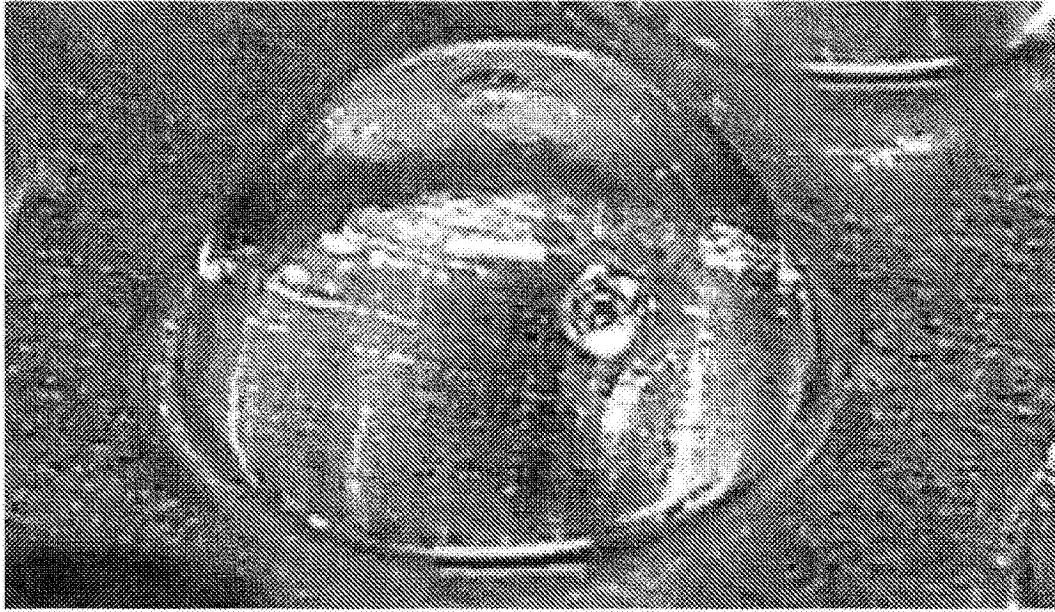


图9B

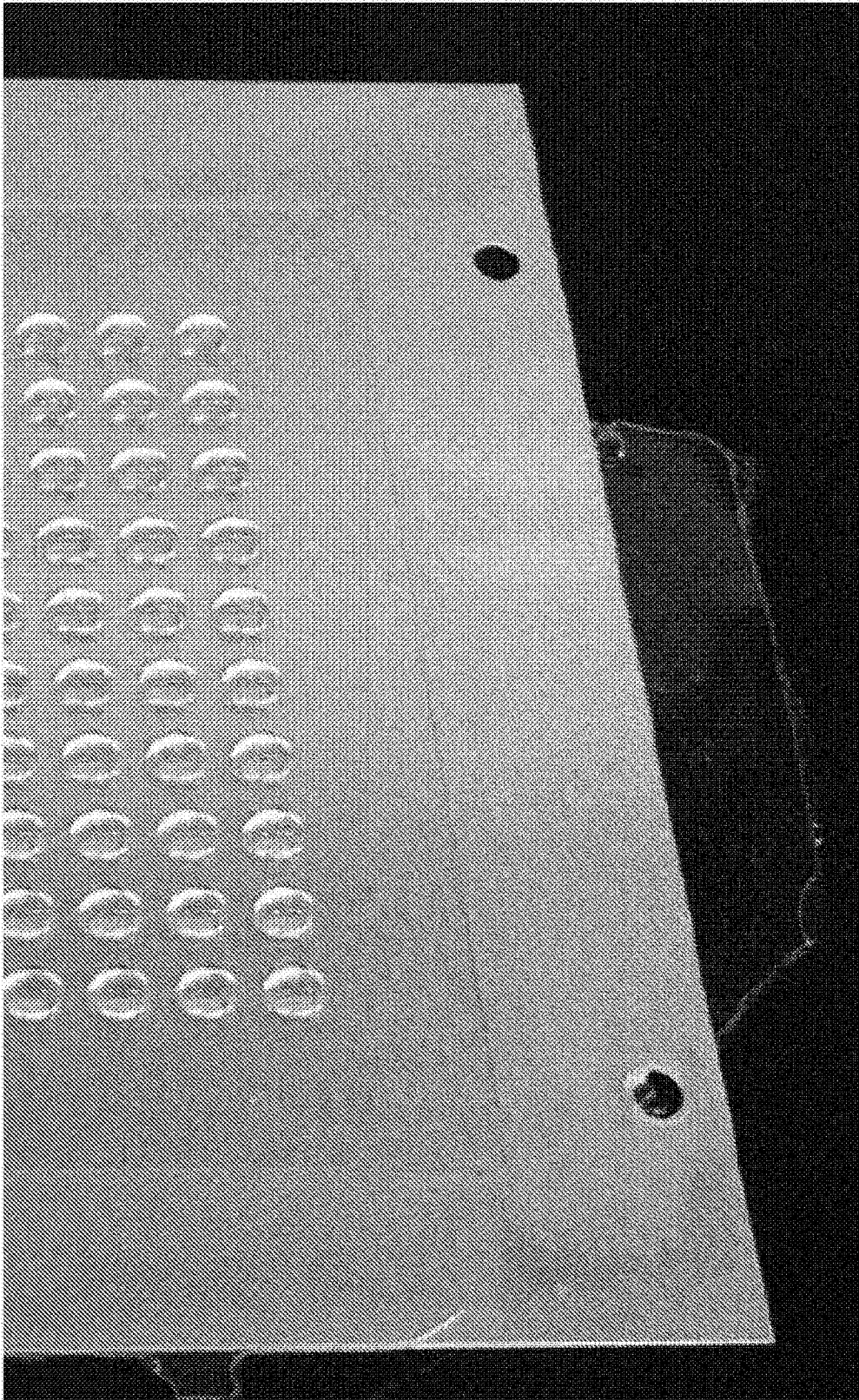


图9C

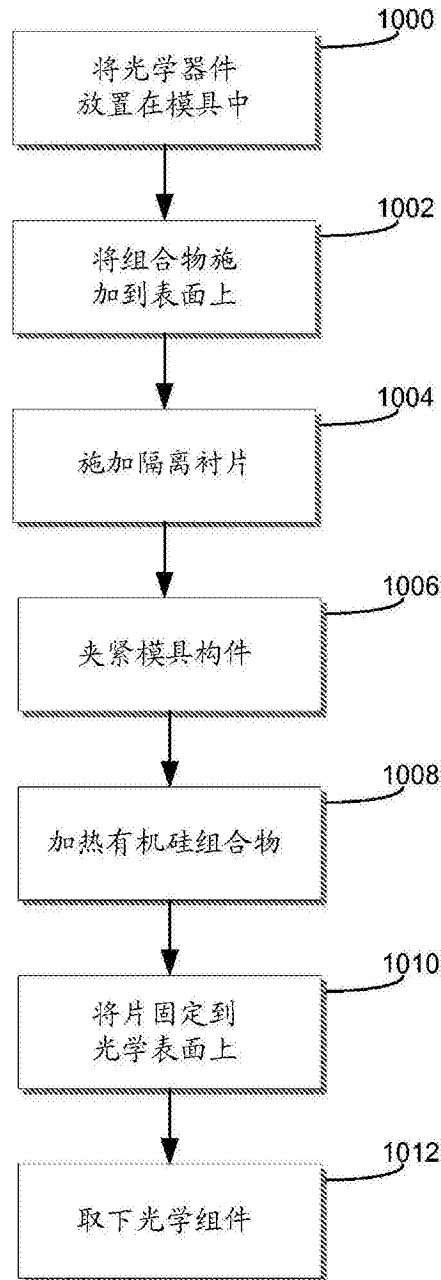


图10