



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204119 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280070705.X

专利权人 道康宁东丽株式会社

(22)申请日 2012.12.20

(72)发明人 尼子雅章 S·斯维尔

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104204119 A

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(43)申请公布日 2014.12.10

代理人 周靖 郑霞

(30)优先权数据

61/581,852 2011.12.30 US

(51)Int.Cl.

G08G 77/44(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.26

(56)对比文件

US 3294737, 1966.12.27,

CN 101484503 A, 2009.07.15,

CN 101792529 A, 2010.08.04,

CN 1990521 A, 2007.07.04,

EP 1801163 A1, 2007.06.27,

US 2011/0062424 A1, 2011.03.17,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071011 2012.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/101674 EN 2013.07.04

(73)专利权人 道康宁公司

审查员 蔡畅

地址 美国密歇根州

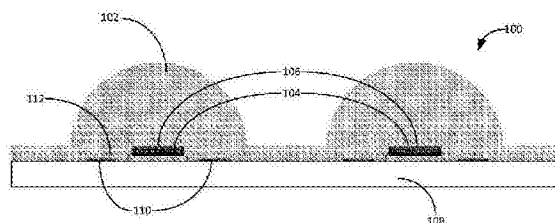
权利要求书3页 说明书39页 附图5页

(54)发明名称

固态灯和形成方法

(57)摘要

本发明公开了一种光学组件,所述光学组件包括光学器件和包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物。在一些实施例中,所述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,并且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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;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0.5至25摩尔%硅烷醇基团。 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。至少30%的所述非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联,并聚集成纳米域。每个线型嵌段连接至至少一个非线性嵌段。



1. 一种形成光学组件的方法,所述光学组件包括光学器件和包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物,所述方法包括结合所述光学器件和所述组合物以形成所述光学组件的步骤,其中所述树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000克/摩尔的重均分子量且具有0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[\equiv \text{SiOH}]$,并且所述树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物包含:

40至90摩尔%的以线性嵌段排列的由式 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 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 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$;以及

10至60摩尔%的以非线性嵌段排列的由式 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 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;

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,其中所述纳米域是指包含所述树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的所述组合物内的那些相区,所述相区在所述组合物内已相分离,并且具有尺寸为1至100纳米的至少一个维度,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,其中所述光学组件包括固态灯。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光学器件包括相干光源或不相干光源/部分相干光源。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光学器件包括不相干光源/部分相干光源。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述不相干光源/部分相干光源包括LED。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结合的步骤包括熔融所述组合物使得所述组合物设置在所述光学器件上。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述组合物与所述光学器件直接接触。

8. 根据权利要求1所述的方法,还包括提供所述组合物在溶剂中的溶液的步骤。

9. 根据权利要求8所述的方法,还包括在结合所述光学器件和所述组合物的所述步骤之前移除所述溶剂以形成所述组合物的步骤。

10. 根据权利要求9所述的方法,还包括在移除所述溶剂的所述步骤之后和在结合所述光学器件和所述组合物的所述步骤之前使所述组合物形成片材的步骤。

11. 根据任一项前述权利要求所述的方法,还包括固化所述组合物的步骤。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述固化包括缩合固化。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述固化的步骤在高于所述组合物的熔融温度的温度下发生。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光学组件包含荧光体。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述组合物包含荧光体。

16. 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 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}]$ 。

17. 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。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中 R^2 为苯基。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物具有大于1.0MPa的抗张强度和大于

20%的断裂伸长率百分比。

20.根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物具有25℃至200℃的熔融流动温度。

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

22.根据权利要求15所述的方法,其中所述组合物在120℃下具有10Pa至500,000Pa的储能模量(G')并且在120℃下具有10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'')。

23.根据权利要求15或16所述的方法,其中所述组合物在200℃下具有10Pa至100,000Pa的储能模量(G')并且在200℃下具有5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。

24.根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物具有使用ASTM D1003所测得的大于95%的透光率。

25.根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物具有大于1.4的折射率。

26.根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含超强碱。

27.根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含稳定剂。

28.一种光学组件,所述光学组件包括光学器件和包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物,其中所述树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000克/摩尔的重均分子量且具有0.5至25摩尔%的硅烷醇基团[$\equiv\text{SiOH}$],并且所述树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物包含:

40至90摩尔%的以线性嵌段排列的由式 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 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 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$;以及

10至60摩尔%的以非线性嵌段排列的由式 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 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;

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,其中所述纳米域是指包含所述树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的所述组合物内的那些相区,所述相区在所述组合物内已相分离,并且具有尺寸为1至100纳米的至少一个维度,并且其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

29.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述光学组件包括固态灯。

30.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述光学器件包括相干光源或不相干光源/部分相干光源。

31.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述光学器件包括不相干光源/部分相干光源。

32.根据权利要求31所述的光学组件,其中所述不相干光源/部分相干光源包括LED。

33.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物在所述光学器件上熔融使得所述组合物设置在所述光学器件上。

34.根据权利要求33所述的光学组件,其中所述组合物与所述光学器件直接接触。

35.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物是固化的。

36.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述光学组件包含荧光体。

37.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物包含荧光体。

38.根据权利要求28所述的光学组件,其中所述二甲硅烷氧基单元具有式 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$

SiO_{2/2}】。

39. 根据权利要求28所述的光学组件,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。

40. 根据权利要求28所述的光学组件,其中R²为苯基。

41. 根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物具有大于1.0MPa的抗张强度和大于20%的断裂伸长率百分比。

42. 根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物具有25℃至200℃的熔融流动温度。

43. 根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物在25℃下具有0.01MPa至500MPa的储能模量(G')并且在25℃下具有0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'')。

44. 根据权利要求43所述的光学组件,其中所述组合物在120℃下具有10Pa至500,000Pa的储能模量(G')并且在120℃下具有10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'')。

45. 根据权利要求43所述的光学组件,其中所述组合物在200℃下具有10Pa至100,000Pa的储能模量(G')并且在200℃下具有5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。

46. 根据权利要求28至45中任一项所述的光学组件,其中所述组合物具有使用ASTM D1003所测得的大于95%的透光率。

47. 根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物具有大于1.4的折射率。

48. 根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物包含超强碱。

49. 根据权利要求28所述的光学组件,其中所述组合物包含稳定剂。

固态灯和形成方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年12月30日提交的美国临时专利申请序列号61/581,852的权益,所述专利申请的全部公开内容以引用的方式并入,视同在本文中完全示出。

背景技术

[0003] 光学组件(例如固态灯)可使用封装涂层以保护光学器件(例如发光二极管(LED))免受环境因素的影响。此类保护涂层可为光学透明的或大致透明的以提高此类光学器件的效率。此外,这些保护涂层还可有利地为相对较硬的、耐用的、持久的,并且易于施加。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种光学组件(如,固态灯)和形成此类组件的方法。在一些实施例中,光学组件包括光学器件(例如发光二极管)和组合物。在一些实施例中,组合物为固体。在其他实施例中,组合物的折射率大于1.4。在另外的实施例中,组合物包含有机硅氧烷嵌段共聚物。在另外的实施例中,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。在其他实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物包含以线性嵌段排列的40至90摩尔%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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 。在一些实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物还包含以非线性嵌段排列的10至60摩尔%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。此外,在其他实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物包含0.5至25摩尔%硅烷醇基团 $[≡SiOH]$ 。在这些式中, 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。在另外的实施例中,至少30%的非线性嵌段与另一个非线性嵌段交联。在其他另外的实施例中,非线性嵌段聚集成纳米域。此外,在一些实施例中,每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。在一些实施例中,形成光学组件(如,固态灯)的方法包括结合光学器件(如,发光二极管)和组合物以形成光学组件的步骤。

[0005] 在实施例1中,本发明涉及形成光学组件的方法,所述光学组件包括光学器件和包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物,所述方法包括结合光学器件和组合物以形成光学组件的步骤。

[0006] 在实施例2中,本发明涉及实施例1的方法,其中树脂-线性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,并且包含:

[0007] 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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

[0008] 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;并且

[0009] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;

[0010] 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;

[0011] 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

[0012] 其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

[0013] 在实施例3中,本发明涉及实施例1的方法,其中光学组件包括固态灯。

[0014] 在实施例4中,本发明涉及实施例1的方法,其中光学器件包括相干光源或不相干光源/部分相干光源。

[0015] 在实施例5中,本发明涉及实施例1的方法,其中光学器件包括不相干光源/部分相干光源。

[0016] 在实施例6中,本发明涉及实施例5的方法,其中不相干光源/部分相干光源包括LED。

[0017] 在实施例7中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中结合步骤包括熔融组合物使得组合物设置在光学器件上。

[0018] 在实施例8中,本发明涉及实施例7的方法,其中组合物与光学器件直接接触。

[0019] 在实施例9中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,还包括提供组合物在溶剂中的溶液的步骤。

[0020] 在实施例10中,本发明涉及实施例9的方法,还包括在结合光学器件和组合物的步骤之前移除溶剂以形成组合物的步骤。

[0021] 在实施例11中,本发明涉及实施例10的方法,还包括在移除溶剂的步骤之后和在结合光学器件和组合物的步骤之前使组合物形成为片材的步骤。

[0022] 在实施例12中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,还包括固化组合物的步骤。

[0023] 在实施例13中,本发明涉及实施例12的方法,其中固化包括缩合固化。

[0024] 在实施例14中,本发明涉及实施例12的方法,其中固化步骤在高于组合物的熔融温度的温度下发生。

[0025] 在实施例15中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中光学组件包含荧光体。

[0026] 在实施例16中,本发明涉及实施例15的方法,组合物包含荧光体。

[0027] 在实施例17中,本发明涉及实施例2-16中任一项的方法,其中二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

[0028] 在实施例18中,本发明涉及实施例2-17中任一项的方法,其中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。

[0029] 在实施例19中,本发明涉及实施例2-18中任一项的方法,其中 R^2 为苯基。

[0030] 在实施例20中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物具有大于1.0MPa的抗张强度和大于20%的断裂伸长率百分比。

[0031] 在实施例21中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物具有25℃至200℃的熔融流动温度。

[0032] 在实施例22中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物在25℃下具有0.01MPa至500MPa的储能模量(G')并且在25℃下具有0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'')。

[0033] 在实施例23中,本发明涉及实施例16的方法,其中组合物在120℃下具有10Pa至

500,000Pa的储能模量(G')并且在120℃下具有10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'')。

[0034] 在实施例24中,本发明涉及实施例16或实施例17的方法,其中组合物在200℃下具有10Pa至100,000Pa的储能模量(G')并且在200℃下具有5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。

[0035] 在实施例25中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物具有大于95%的透光率,如使用ASTM D1003测定。

[0036] 在实施例26中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物具有大于1.4的折射率。

[0037] 在实施例27中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物包含超强碱。

[0038] 在实施例28中,本发明涉及前述实施例中任一项的方法,其中组合物包含稳定剂。

[0039] 在实施例29中,本发明涉及光学组件,所述光学组件包括光学器件和包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物。

[0040] 在实施例30中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中树脂-线性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,并且包含:

[0041] 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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$;

[0042] 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;并且

[0043] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[≡SiOH]$;

[0044] 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;

[0045] 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

[0046] 其中每个线性嵌段连接至至少一个非线性嵌段。

[0047] 在实施例31中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中光学组件包括固态灯。

[0048] 在实施例32中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中光学器件包括相干光源或不相干光源/部分相干光源。

[0049] 在实施例33中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中光学器件包括不相干光源/部分相干光源。

[0050] 在实施例34中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中不相干光源/部分相干光源包括LED。

[0051] 在实施例35中,本发明涉及实施例29或34中任一项的光学组件,其中组合物在光学器件上熔融使得组合物设置在光学器件上。

[0052] 在实施例36中,本发明涉及实施例35的光学组件,其中组合物与光学器件直接接触。

[0053] 在实施例37中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中组合物是固化的。

[0054] 在实施例38中,本发明涉及实施例29的光学组件,其中光学组件包含荧光体。

[0055] 在实施例39中,本发明涉及实施例29或37中任一项的光学组件,其中组合物包含荧光体。

[0056] 在实施例40中,本发明涉及实施例29-39中任一项的光学组件,其中二甲硅烷氧基单元具有式 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 。

- [0057] 在实施例41中,本发明涉及实施例29-40中任一项的光学组件,其中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。
- [0058] 在实施例42中,本发明涉及实施例29-41中任一项的光学组件,其中 R^2 为苯基。
- [0059] 在实施例42中,本发明涉及29-42中任一项的光学组件,其中组合物具有大于1.0MPa的抗张强度和大于20%的断裂伸长率百分比。
- [0060] 在实施例44中,本发明涉及29-43中任一项的光学组件,其中组合物具有25℃至200℃的熔融流动温度。
- [0061] 在实施例45中,本发明涉及实施例29-44中任一项的光学组件,其中组合物在25℃下具有0.01MPa至500MPa的储能模量(G')并且在25℃下具有0.001MPa至250MPa的损耗模量(G'')。
- [0062] 在实施例46中,本发明涉及实施例45的光学组件,其中组合物在120℃下具有10Pa至500,000Pa的储能模量(G')并且在120℃下具有10Pa至500,000Pa的损耗模量(G'')。
- [0063] 在实施例47中,本发明涉及实施例45或46的光学组件,其中组合物在200℃下具有10Pa至100,000Pa的储能模量(G')并且在200℃下具有5Pa至80,000Pa的损耗模量(G'')。
- [0064] 在实施例48中,本发明涉及实施例29-47中任一项的光学组件,其中组合物具有大于95%的透光率,如使用ASTM D1003测定。
- [0065] 在实施例49中,本发明涉及实施例29-48中任一项的光学组件,其中组合物具有大于1.4的折射率。
- [0066] 在实施例50中,本发明涉及实施例29-49中任一项的光学组件,其中组合物包含超强碱。
- [0067] 在实施例51中,本发明涉及实施例29-49中任一项的光学组件,其中组合物包含稳定剂。

附图说明

- [0068] 通过参考以下具体实施方式并结合附图描述,将认识到本发明的其他优点,同时更好地理解本发明。
- [0069] 图1为可被包括在固态灯中或可形成固态灯的光学组件100的抽象实例的图像。
- [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的抽象实例。
- [0071] 图3为一系列封装LED在重新流动之前和重新流动之后的照片,如实例2中所述。顶部行显示了正常的显微图像,并且下面的行显示了交叉偏振的显微图像。
- [0072] 图4为电线开路速率随各实例的热循环次数变化的曲线图。
- [0073] 图5为实例2中所述的固体组合物的透射模式光学显微图。该显微图显示了均匀地分散在其中的荧光体。
- [0074] 图6为实例2中所述的固体组合物的反射模式光学显微图。该显微图显示了均匀地分散在其中的荧光体。
- [0075] 图7为示出了制备光学组件(例如固态灯)的方法的流程图。

具体实施方式

- [0076] 本公开提供了一种光学组件(如,固态灯)和形成该组件的方法。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、礼貌照明灯(courtesy lighting)、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(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。

[0077] 光学器件可包括相干光源(例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(例如发光二极管(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)。

[0078] 图1为可被包括在固态灯中或可形成固态灯的光学组件100的抽象实例的图像。光学组件包括由本文公开的组合物制成的封装件102、光学器件104(例如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。光学器件104被配置成从光学表面106发出光,例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。

[0079] 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的抽象实例。封装件202覆盖光学器件204(例如LED)。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。

[0080] 光学组件100、200仅为示例性的而非限制性的。各种光学组件可用本文所公开的材料根据各种方法形成。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。

[0081] 本文所述的一些实施例的光学组件还可包括本领域中已知的通常与光学组件(包括固态灯)有关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。

[0082] 光学组件还可包括基板和/或覆板。在一些情况下,基板可对光学组件的后表面提供保护,然而在一些情况下,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同时包括柔软且柔韧的部分。基板和/或覆板可以是透光的,可以是不透明的,或可以是不透光的(即,可以是光不可通过的)。在一些实施例中,覆板是透光的。在一个实施例中,基板和/或覆板包括玻璃。在另一个实施例中,基板和/或覆板包括金属箔、聚酰亚胺、乙烯-醋酸乙烯共聚物、和/或有机含氟聚合物(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。

[0083] 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。在一些实施例中,基板是承重的。在一些实施例中,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。在一些实施例中,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。在一些实施例中,第二基板(如,充当覆板的第二基板)是透光的(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(例如雨、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。

[0084] 此外,光学组件还可包括一个或多个粘结层。一个或多个粘结层可设置在基板上,以例如使发光二极管粘附至基板。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。

[0085] 在一些实施例中,光学组件可包含荧光体。荧光体不受限制并且可包括本领域中已知的任何荧光体。在一个实施例中,荧光体由主体材料和激活剂制成,例如铜激活硫化锌和银激活硫化锌。合适但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、氮氧化物、硫化物、硒化物、卤化物或硅酸盐;或锌、镉、锰、铝、硅或各种稀土金属的此类氧化物、氮化物、氮氧化物、硫化物、硒化物、卤化物或硅酸盐的组合。另外的合适的荧光体包括但不限于Zn₂SiO₄:Mn(硅锌矿)、ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Ag、ZnS:Ag+ZnS:Cu+Y₂O₂S:Eu、ZnO:Zn、KCl、ZnS:Ag,Cl或ZnS:Zn、(KF,MgF₂):Mn、(Zn,Cd)S:Ag或(Zn,Cd)S:Cu、Y₂O₂S:Eu+Fe₂O₃、ZnS:Cu,Al、ZnS:Ag+Co-on-Al₂O₃、(KF,MgF₂):Mn、(Zn,Cd)S:Cu,Cl、ZnS:Cu或ZnS:Cu,Ag、MgF₂:Mn、(Zn,Mg)F₂:Mn、Zn₂SiO₄:Mn,As、ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Cu、Gd₂O₂S:Tb、Y₂O₂S:Tb、Y₃Al₅O₁₂:Ce、Y₂SiO₅:Ce、Y₃Al₅O₁₂:Tb、ZnS:Ag,Al、ZnS:Ag、ZnS:Cu,Al或ZnS:Cu,Au,Al、(Zn,Cd)S:Cu,Cl+(Zn,Cd)S:Ag,Cl、Y₂SiO₅:Tb、Y₂O₂S:Tb、Y₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce、Y₃(Al,Ga)₅O₁₂:Tb、InBO₃:Tb、InBO₃:Eu、InBO₃:Tb+InBO₃:Eu、InBO₃:Tb+InBO₃:Eu+ZnS:Ag、(Ba,Eu)Mg₂Al₁₆O₂₇:(Ce,Tb)MgAl₁₁O₁₉、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu,Mn、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu(II)、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu,Mn、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu(II),Mn(II)、Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉:Ce,Tb、Zn₂SiO₄:Mn,Sb₂O₃、CaSiO₃:Pb,Mn、CaWO₄(白钨矿)、CaWO₄:Pb、MgWO₄、(Sr,Eu,Ba,Ca)₅(PO₄)₃Cl、Sr₅Cl(PO₄)₃:Eu(II)、(Ca,Sr,Ba)₃(PO₄)₂Cl₂:Eu、(Sr,Ca,Ba)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu、Sr₂P₂O₇:Sn(II)、Sr₆P₅B₂₀:Eu、Ca₅F(PO₄)₃:Sb、(Ba,Ti)₂P₂O₇:Ti、3Sr₃(PO₄)₂·SrF₂:Sb,Mn、Sr₅F(PO₄)₃:Sb,Mn、Sr₅F(PO₄)₃:Sb,Mn、LaPO₄:Ce,Tb、(La,Ce,Tb)PO₄:(La,Ce,Tb)PO₄:Ce,Tb、Ca₃(PO₄)₂·CaF₂:Ce,Mn、(Ca,Zn,Mg)₃(PO₄)₂:Sn、(Zn,Sr)₃(PO₄)₂:Mn、(Sr,Mg)₃(PO₄)₂:Sn、(Sr,Mg)₃(PO₄)₂:Sn(II)、Ca₅F(PO₄)₃:Sb,Mn、Ca₅(F,Cl)(PO₄)₃:Sb,Mn、(Y,Eu)₂O₃·Y₂O₃:Eu(III)、Mg₄(F)GeO₆:Mn、Mg₄(F)(Ge,Sn)O₆:Mn、Y(P,V)O₄:Eu、YVO₄:Eu、Y₂O₂S:Eu、3.5MgO·0.5MgF₂·GeO₂:Mn、Mg₅As₂O₁₁:Mn、SrAl₂O₇:Pb、LaMgAl₁₁O₁₉:Ce、LaPO₄:Ce、SrAl₁₂O₁₉:Ce、BaSi₂O₅:Pb、SrFB₂O₃:Eu(II)、SrB₄O₇:Eu、Sr₂MgSi₂O₇:Pb、MgGa₂O₄:Mn(II)、Gd₂O₂S:Tb、Gd₂O₂S:Eu、Gd₂O₂S:Pr、Gd₂O₂S:Pr,Ce,F、Y₂O₂S:Tb、Y₂O₂S:Eu、Y₂O₂S:Pr、Zn(0.5)Cd(0.4)S:Ag、Zn(0.4)Cd(0.6)S:Ag、CdWO₄、CaWO₄、MgWO₄、

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 、 Au 、 $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$ 、 Cu 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、葱、EJ-212、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 $\text{LiF}/\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 LiF/ZnSCu 、 Al 、 Au ，以及它们的组合。

[0086] 荧光体可存在于光学组件(如,固态灯)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。在另一个实施例中,荧光体存在于固体组合物(即,包含有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物)自身中。

[0087] 返回进行参考,固体组合物是“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,固体组合物可为小球、带状物、片材、立方体等。固体组合物的维度不受限制,使得膜、片材、小球等可具有任何维度。

[0088] 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:

[0089] 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,

[0090] 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,

[0091] 0.5至25摩尔%的硅烷醇基团 $[\equiv\text{SiOH}]$;

[0092] 其中:

[0093] R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,

[0094] R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;

[0095] 其中:

[0096] 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 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$,

[0097] 三甲硅烷氧基单元 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 排列成非线性嵌段,每个非线性嵌段具有至少500克/摩尔的分子量,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至少一个非线性嵌段;并且

[0098] 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,并且在25℃下为固体。

[0099] 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 $(\text{R}_3\text{SiO}_{1/2})$ 、 $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})$ 、 $(\text{RSiO}_{3/2})$ 或 $(\text{SiO}_{4/2})$ 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 $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})$ 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℃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。当主要使用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被称为“树脂”或“倍半硅氧烷树脂”。增加有机聚硅氧烷中的T甲硅烷氧基单元或Q甲硅烷氧基单元的量通常得到具有增加的硬度和/或玻璃状性质的聚合物。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℃的 T_g 值,如,大于50℃、大于60℃、大于70℃、大于80

℃、大于90℃或大于100℃。在一些实施例中,硅氧烷树脂的 T_g 为约60℃至约100℃,如,约60℃至约80℃、约50℃至约100℃、约50℃至约80℃或约70℃至约100℃。

[0100] 本文所用的“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“嵌段”共聚物,与“无规”共聚物相对。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(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”。

[0101] 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,这些纳米域形成与由具有D单元的线性嵌段形成的相分离的相,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 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ (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。

[0102] 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。

[0103] 上述二甲硅烷氧基单元式中的 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基。该烷基可以独立地为烷基、芳基或烷芳基基团。如本文所用,烷基还包括卤素取代的烷基,其中卤素可为氯、氟、溴或它们的组合。 R^1 可以是 C_1 至 C_{30} 烷基基团,或者 R^1 可以是 C_1 至 C_{18} 烷基基团。或者 R^1 可以是 C_1 至 C_6 烷基基团,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。或者 R^1 可以是甲基。 R^1 可以是芳基基团,例如苯基、萘基或蒽基基团。或者, R^1 可以是上述烷基或芳基基团的任何组合。或者, R^1 是苯基、甲基或这二者的组合。

[0104] 上述三甲硅烷氧基单元式中的每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。如本文所用,烷基还包括卤素取代的烷基,其中卤素可为氯、氟、溴或它们的组合。 R^2 可以是芳基基团,例如苯基、萘基、蒽基基团。或者, R^2 可以是烷基基团,例如甲基、乙基、丙基或丁基。或者, R^2 可以是上述烷基或芳基基团的任何组合。或者, R^2 是苯基或甲基。

[0105] 有机硅氧烷嵌段共聚物可含有另外的甲硅烷氧基单元,例如M甲硅烷氧基单元、Q甲硅烷氧基单元、其他独特的D或T甲硅烷氧基单元(如具有非 R^1 或 R^2 的有机基团),只要该有机硅氧烷嵌段共聚物含有如上所述的二甲硅烷氧基和三甲硅烷氧基单元摩尔份数。换言之

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。

[0106] 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 $[≡SiOH]$,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。

[0107] 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。

[0108] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中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,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。

[0109] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中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,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。

[0110] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中的有机硅氧烷嵌段共聚物包含

0.5至25摩尔%硅烷醇基团 $[≡SiOH]$ (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。

[0111] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中的有机硅氧烷嵌段共聚物中的二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 排列成平均具有10至400个二甲硅烷氧基单元(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)的线性嵌段。

[0112] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中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(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。

[0113] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中的有机硅氧烷嵌段共聚物中的至少30%的非线性嵌段彼此交联,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。

[0114] 在一些实施例中,以固体形式包含在固体组合物中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,以固体形式

包含在固体组合物中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,以固体形式包含在固体组合物中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。

[0115] 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。

[0116] 在一些实施例中,上述有机硅氧烷嵌段共聚物例如通过浇注该嵌段共聚物在有机溶剂(如,苯、甲苯、二甲苯或它们的组合)中的溶液的膜并使该溶剂蒸发而以固体形式分离。在这种情况下,上述有机硅氧烷嵌段共聚物可作为包含约50重量%至约80重量%固体(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来提供。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,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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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(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。

[0120] 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,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。

[0121] 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。因此,源于本发明有机硅氧烷共聚物的涂层可具有至少95%的可见光光学透射率,如,至少96%、至少97%、至少98%、至少99%、或100%的可见光透射率。如本文所用,术语“可见光”包括波长大于350nm的光。

[0122] 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℃,或者小于0℃,或者甚至小于-20℃)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℃,或者大于40℃,或者甚至大于50℃)的“硬链段”。

[0123] 本发明树脂-线性有机聚硅氧烷嵌段共聚物的优点是它们可处理数次,因为处理温度($T_{处理}$)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, $T_{处理} < T_{固化}$ 。然而,当采用的 $T_{处理}$ 高于 $T_{固化}$ 时,该有机硅氧烷共聚物将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,例如疏水性、高温稳定性、抗潮/抗UV性。

[0124] 在一个实施例中,将线性软嵌段硅氧烷单元,如,聚合度(dp) >2 (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(如,硅烷醇封端的有机硅氧烷嵌段共聚物)与硅烷(例如甲基三乙氧基硅烷和/或甲基三胍硅烷)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(如,玻璃化转变温度 $< 25^\circ\text{C}$ 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基团(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%(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 $dp > 2$ (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 $\text{Ph}_2\text{-D}/\text{Me}_2\text{-D}$ > 20 摩尔%(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 $\text{Ph}_2\text{-D}/\text{Me}_2\text{-D}$ 的摩尔比为约3/7。在一些实施例中, $\text{Ph}_2\text{-D}/\text{Me}_2\text{-D}$ 摩尔比为约1/4至约1/2,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(如,玻璃化转变温度 $> 25^\circ\text{C}$ 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。

[0125] 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专利申请No. PCT/US2012/069701和2012年12月14日提交的美国临时专利申请No. 61/570,477,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。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。

[0126] 本文所用的术语“超强碱”是指具有非常高的碱度的化合物,例如二异丙基胺基

锂。术语“超强碱”还包括由两种(或更多种)碱混合而形成的碱,从而产生具有固有新性质的新型碱性物质。术语“超强碱”并不一定是指热力学和/或动力学比另一个更强的碱。相反,在一些实施例中,其是指通过结合若干不同碱的特性而产生的碱性试剂。术语“超强碱”还包括相对于1,8-双-(二甲氨基)-萘具有较高绝对质子亲和力($\text{APA}=245.3$ 千卡/摩尔)和固有气相碱度($\text{GB}=239$ 千卡/摩尔)的任何物质。

[0127] 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。

[0128] 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、脒、胍和多环聚胺。有机超强碱还包括其中反应性金属已经替换为杂原子上的氢,所述杂原子例如氧(不稳定的醇盐)或氮(金属酰胺,例如二异丙基胺基锂)。在一些实施例中,超强碱催化剂为脒化合物。

[0129] 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。

[0130] 有机金属超强碱包括但不限于有机锂和有机镁(格氏试剂)化合物。在一些实施例中,以使其为非亲核的所必需的程度阻碍有机金属超强碱。

[0131] 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。此类混合超强碱的非限制性例子为施洛瑟碱(或曼弗雷德-施洛瑟碱),其是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与任一单独试剂相比更大反应性的混合聚集体,并具有与叔丁醇钾相比显著不同的性质。

[0132] 无机超强碱包括具有小的高电荷阴离子的盐类化合物。无机超强碱的非限制性例子包括氮化锂以及碱金属和碱土金属氢化物(包括氢化钾和氢化钠)。此类物质由于强的阳离子-阴离子相互作用而不溶于所有溶剂,但这些材料的表面是高反应性的并且可使用浆料。

[0133] 在本发明的某些实施例中,超强碱催化剂为有机超强碱,例如上文描述的或本领域中已知的任何有机超强碱。

[0134] 在另外的实施例中,超强碱催化剂包括:

[0135] 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),(CAS#6674-22-2)

[0136] 1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD),(CAS#5807-14-7)

[0137] 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO),(CAS#280-57-9)

[0138] 1,1,3,3-四甲基胍(TMG),(CAS#80-70-6)

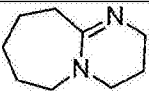
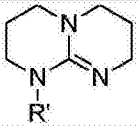
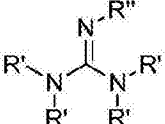
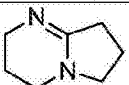
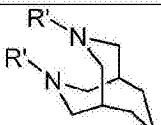
[0139] 1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN),(CAS#3001-72-7)

[0140] 7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD),(CAS#84030-20-6)

[0141] 或它们的组合。

[0142] 这些中每一者的结构如下所示:

[0143]

	DBU
	TBD (当 R' = H 时) MTBD (当 R' = CH ₃ 时)
	DABCO
	TMG (当 R' = CH ₃ 并且 R'' = H 时)
	DBN
	双咪啉 (当 R' = H 时)

[0144] 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”广义地是指直链或支链饱和烃基。烷基基团的例子包括但不限于直链烷基基团,包括甲基、乙基、正丙基、正丁基;以及支链烷基基团,包括异丙基、叔丁基、异戊基、新戊基等等。在一些实施例中,烃基为甲基。

[0145] 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,添加的量是催化有效量,其可根据所选择的超强碱,以及线性-树脂共聚物组合物中的残余硅烷醇基团的浓度而改变,尤其是根据树脂组分上残余硅烷醇基团的量,并且具体地讲,组合物中“游离树脂”组分上的硅烷醇量而改变。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,对于共聚物固体来计算催化剂水平。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,超强碱在用于可固化组合物的相同有机溶剂中稀释。

[0146] 在一些实施例中,超强碱(在其最广泛的意义上说)可被认为是硅烷醇缩合增强剂并且可充当缩合催化剂。在一些实施例中,硅烷醇缩合增强剂可基本上存在于相分离的树脂富集相,并且增强该相中的硅烷醇缩合,从而减少该相中反应性硅烷醇基团的摩尔%。不受理论的束缚,据信超强碱被认为是与存在于相分离的树脂富集相中的树脂的酸性SiOH基团进行非常强烈的交互作用。在一些实施例中,当硅烷醇缩合增强剂与例如在有机硅氧烷嵌段共聚物富集相中相比,与相分离的树脂富集相的相容性(如,可溶性)较大时,硅烷醇缩合增强剂将更可能存在于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的相容性较小时,其不太可能存在于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%,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%,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%。

[0147] 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专利申请No. PCT/US2012/067334和2011年12月2日提交的美国临时专利申请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、含硅小分子或它们的组合。

[0148] 不希望受到任何理论束缚,稳定剂组分可起到缩合催化剂的作用。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(如,在合成结束时)用诸如氯化钙的盐或诸如金属螯合物(如,乙酰丙酮镁或 $\text{Al}(\text{acac})_3$)的催化剂处理大大增加了产品的稳定性。这是令人惊奇且意料之外的,因为预计催化剂可减小硅烷醇官能化的共聚物的架藏稳定性。然而,不受理论束缚,据信在一些情况下,稳定剂可优先地溶于相分离的树脂富集相,并提高存在于该相中的硅烷醇基团的缩合。因为该相(即,树脂富集相)主要包含残余“游离树脂”,因此该相的缩合可随后增加含有树脂-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(如,基于20摩尔%苯基-倍半硅氧烷树脂和184dp聚二甲基硅氧烷计,也称为“PDMS”)将具有大约80°C的流动起始,然后在大于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-线性材料将使其固化温度显著地从120°C增加至180°C。

[0149] 总而言之,在一些实施例中,稳定剂(在其最广泛的意义上说)可被认为是硅烷醇缩合增强剂(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存在于相分离的树脂富集相,并且增强该相中的硅烷醇缩合,从而减少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例如在有机硅氧烷嵌段共聚物富集相中相比,与相分离的树脂富集相的相容性(如,可溶性)较大时,硅烷醇缩合增强剂将更可能存在于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的相容性较小时,其不太可能存在于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%,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%,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%。

[0150] 稳定剂ii)与如上所述的有机硅氧烷嵌段共聚物i)结合。它们结合的方法可有所变化并且不受限制,但通常将稳定剂添加至树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物或含有嵌段共聚物的组合物。或者,通过下文中进一步描述的方法来制备含有双组分的可固化组合物。

[0151] 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

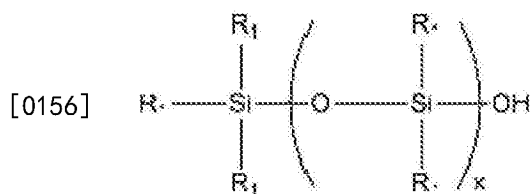
不限于镁盐和钙盐。镁盐的非限制性例子包括氯化镁。钙盐的非限制性例子包括氯化钙。例如,氯化钙提高了树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的有机溶液的稳定性。与碱土金属盐以及或者本文公开的其他稳定剂有关的增强的稳定性可通过监测使树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液在稍微高温(例如40℃,更多细节参见实例)下凝胶化所需要的时间来评估。与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物结合的碱土金属盐的量可有所变化,但通常每100重量份本文所述一些实施例的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物添加1至100、或者5至50、或者10至25重量份碱土金属盐。

[0152] 在另一个实施例中,稳定剂包含金属螯合物,例如金属乙酰丙酮化物(acac)。适合作为稳定剂的代表性金属乙酰丙酮络合物包括但不限于乙酰丙酮铝、乙酰丙酮锂、乙酰丙酮钬、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮锰、乙酰丙酮钙和乙酰丙酮镁络合物。与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物结合的金属螯合物的量可有所变化,但通常基于在含有树脂-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来选择该量。组合物中的金属浓度可以百万分之一(ppm)来表示。通常含有树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物中的金属浓度为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。

[0153] 在其他实施例中,稳定剂包含硼化合物。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的影响硅烷醇缩合反应的任何硼化合物(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、 $(C_6H_5)B(OH)_2$ 和任何其他含有芳族基团的硼酸,包括4-甲酰基苯硼酸、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-乙氧羰基苯基)硼酸、(3-氟-5-异丙氧基苯基)硼酸、(3-氟-5-甲氧羰基苯基)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、(4-甲氧基-3-三氟甲基苯基)硼酸等等。参阅,例如http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/special-offers/boronic-acid.html?cm_sp=Insite-_-ChemSynth-_-BoronicAcidPromo了解另外的包含芳族基团的其他硼酸。

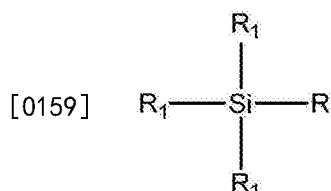
[0154] 含有B-OH单元的硼酸衍生物化合物的量或已知的影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量可有所变化,但通常所选择的量基于含有B-OH单元的硼酸衍生物化合物的OH基团、或已知的影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物组合物的树脂组分上的Si-OZ含量(Si-OH或Si-烷氧基的量)的摩尔比。通常含有B-OH单元的硼酸衍生物化合物的OH基团、或已知的影响硅烷醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的Si-OZ含量的摩尔比为0.1/50,或者0.5/20,或者1/10。在一些实施例中,含有B-OH单元的硼酸衍生物化合物的OH基团、或已知的影响硅烷醇缩合反应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,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。

[0155] 在一些实施例中,稳定剂包含含硅小分子。如本文所用,术语“含硅小分子”包括但不限于下式的化合物:



[0157] 其中每个R₁是相同的或不同的,并且可为C₁-C₃₀烷基,如前面所定义的基团。此类含硅小分子的非限制性例子包括Ph₂MeSiOH和Ph₃SiOH。

[0158] 术语“含硅小分子”还包括下式的硅烷:



[0160] 其中每个R₁是相同的或不同的,并且可为C₁-C₃₀烷基,如前面所定义的基团;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)。

[0161] 如本文所用,术语“小分子”是指不超过1000克/摩尔的分子。

[0162] 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(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。

[0163] 在一些实施例中,可用的含硅小分子的量小于15重量%,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,可用的含硅小分子的量为约0.1重量%至约10重量%,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%。

[0164] 固体组合物的非限制性物理性质:

[0165] 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(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。

[0166] 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(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。

[0167] 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。

[0168] 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(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(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(例如挡风玻璃)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。

[0169] 该固体组合物可通过某些物理性质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,固体组合物可具有1.0MPa至约10MPa(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,固体组合物可具有约20%至约90%(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。

[0170] 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,例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,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(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%,如约10%至约50%、约25%至约60%、约40%至约60%或约50%至约75%。

[0171] 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(例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(例如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仪测量,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,还可将该固体组合物的FLOW与该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。

[0172] 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,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℃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,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,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,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,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。

[0173] 在一另外的实施例中,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。

[0174] 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的涂层或固体后,能够在低于 $T_{\text{固化}}$ 的温度下在该装置结构体系周围重新流动。该特征对于封装各种电子装置是十分有利的。

[0175] 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(例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,该嵌段共聚物上存在这些硅烷醇基团使得具有进一步反应性,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。

[0176] 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。

[0177] 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的储能模量(G')和0.001MPa至250MPa的损耗模量(G''),或者在25℃下具有0.1MPa至250MPa的储能模量(G')和0.01MPa至125MPa损耗模量(G''),或者在25℃下具有0.1MPa至200MPa的储能模量(G')和0.01MPa至100MPa的损耗模量(G'')。

[0178] 含有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的储能模量(G')和10Pa至500,000Pa的损耗模量(G''),或者在120℃下具有20Pa至250,000Pa的储能模量(G')和20Pa至250,000Pa的损耗模量(G''),或者在120℃下具有30Pa至200,000Pa的储能模量(G')和30Pa至200,000Pa的损耗模量(G'')。

[0179] 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的储能模量(G')和5Pa至80,000Pa的损耗模量(G''),或者在200℃下可具有20Pa至75,000Pa的储能模量(G')和10Pa至65,000Pa的损耗模量(G''),或者在200℃下可具有30Pa至50,000Pa的储能模量(G')和15Pa至40,000Pa的损耗模量(G'')。

[0180] 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。

[0181] 可固化有机硅组合物:

[0182] 本公开还提供了可固化有机硅组合物。该可固化有机硅组合物包含上述有机硅氧烷嵌段共聚物。在一些实施例中,该可固化有机硅组合物还包含有机溶剂。在一些实施例中,术语“可固化有机硅组合物”还包括在溶剂中或与溶剂结合的固体组合物的组合。在一些实施例中,有机溶剂为芳香族溶剂,例如苯、甲苯或二甲苯。

[0183] 本文所述一些实施例的可固化组合物还可包含有机硅氧烷树脂(如,不是嵌段共聚物的一部分的游离树脂)。这些组合物中存在的有机硅氧烷树脂通常将是用于制备该有机硅氧烷嵌段共聚物的有机硅氧烷树脂。因此,有机硅氧烷树脂在其式中可包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元(如,至少70摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,至少80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,至少90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,或100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元;或60–100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元,60–90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元或70–80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元),其中每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。或者,该有机硅氧烷树脂为倍半硅氧烷树脂、或者苯基倍半硅氧烷树脂。

[0184] 当可固化组合物包含有机硅氧烷嵌段共聚物、有机溶剂和任选的有机硅氧烷树脂时,每种组分的量可有所变化。本发明可固化组合物中的有机硅氧烷嵌段共聚物、有机溶剂和任选的有机硅氧烷树脂的量可有所变化。本公开的可固化组合物可包含:

[0185] 40至80重量%如上所述的有机硅氧烷嵌段共聚物(如,40至70重量%、40至60重量%、40至50重量%);

[0186] 10至80重量%有机溶剂(如,10至70重量%、10至60重量%、10至50重量%、10至40重量%、10至30重量%、10至20重量%、20至80重量%、30至80重量%、40至80重量%、50至80重量%、60至80重量%或70至80重量%);并且

[0187] 5至40重量%有机硅氧烷树脂(如,5至30重量%、5至20重量%、5至10重量%、10至40重量%、10至30重量%、10至20重量%、20至40重量%或30至40重量%)。

[0188] 使得这些组分的重量%的和不超过100%。在一个实施例中,该可固化组合物基本上由上述有机硅氧烷嵌段共聚物、所述有机溶剂和所述有机硅氧烷树脂组成。在该实施例中,这些组分的重量%总和为100%或接近100%。在该实施例中,对于上文刚才提及的实施例的术语“基本上由…组成”描述的是,可固化有机硅组合物不含有机硅或不是本公开的有机硅氧烷嵌段共聚物或有机硅氧烷树脂的有机聚合物。

[0189] 可固化有机硅组合物还可包含固化催化剂。固化催化剂可选自本领域中已知可影响有机硅氧烷的(缩合)固化的任何催化剂,例如各种锡或钛催化剂。缩合催化剂可以是通常用于促进硅键合的羟基(=硅烷醇)基团缩合而形成Si–O–Si键的任何缩合催化剂。例子

包括但不限于胺、铅、锡、钛、锌和铁的络合物。

[0190] 在一个实施例中,将线性软嵌段硅氧烷单元,如,聚合度(dp)>2(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(如,硅烷醇封端的有机硅氧烷嵌段共聚物)与硅烷(例如甲基三乙酰氧基硅烷和/或甲基三胍硅烷)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(如,玻璃化转变温度<25℃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基团(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%(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(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Ph₂-D/Me₂-D>20摩尔%(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Ph₂-D/Me₂-D的摩尔比为约3/7。在一些实施例中,Ph₂-D/Me₂-D摩尔比为约1/4至约1/2,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(如,玻璃化转变温度>25℃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。

[0191] 形成固体组合物的方法:

[0192] 本发明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(例如苯基-T树脂)与一个或多个(硅烷醇)封端的硅氧烷(例如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,例如用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,固体组合物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(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)中描述的和/或公开的PCT专利申请No. W02012/040302、W02012/040305、W02012/040367、W02012/040453、和W02012/040457中描述的一种或多种组分反应来形成,所有专利申请均以引用方式明确地并入本文。在另一个实施例中,该方法可包括任何上述专利申请所述的一个或多个步骤。

[0193] 或者,该方法可包括以下步骤:提供在溶剂中的组合物(如,包含溶剂的可固化有机硅组合物),然后移除溶剂以形成固体组合物。溶剂可通过任何已知的处理技术移除。在一个实施例中,形成包含有机硅氧烷嵌段共聚物的膜并且使溶剂从可固化有机硅组合物中蒸发,从而形成膜。使该膜经受高温和/或减压将加速溶剂移除和后续的固体组合物形成。或者,可使可固化有机硅组合物通过挤出机以移除溶剂并提供带状或丸粒形式的固体组合物。还可使用在防粘膜上进行的涂布操作,如在狭缝式涂布、辊衬刮刀涂布(knife over roll coating)、棒涂或凹版涂布中。另外,卷对卷涂布操作可用于制备固体膜。在涂布操作中,可将隧道炉(conveyer oven)或其他加热和排出溶液的装置用于驱离溶剂并获得固体组合物。

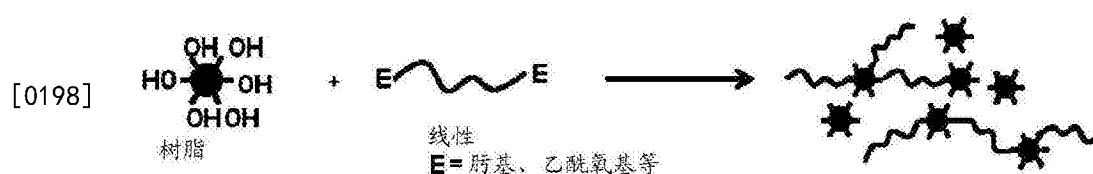
[0194] 形成有机硅氧烷嵌段共聚物的方法:

[0195] 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。在一个实施例中,线性有机硅氧烷具有式 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$,其中每个 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基, n 为10至400, q 为0、1或2, E 为包含至少一个碳原子的可水解基团。在另一个实施例中,每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。在另一个实施例中,选择用于步骤I的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物。在甚至另外的实施例中,至少95重量%的步骤I中添加的线性有机硅氧烷掺入到该有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0196] 在另一个实施例中,本方法包括II)使来自步骤I)的有机硅氧烷嵌段共聚物反应以例如使有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元交联和/或使有机硅氧烷嵌段共聚物的重均分子量(M_w)增加至少50%的步骤。另外的实施例包括进一步处理有机硅氧烷嵌段共聚物以增加贮存稳定性和/或光学透明度的步骤和/或移除有机溶剂的任选步骤。

[0197] 第一个步骤的反应可大致根据如下示意图表示:



[0199] 其中有机硅氧烷树脂上的各种OH基团(即, $SiOH$ 基团)可与线性有机硅氧烷上的可水解基团(E)反应以形成有机硅氧烷嵌段共聚物和 $H-(E)$ 化合物。步骤I中的反应可被描述为该有机硅氧烷树脂和该线性有机硅氧烷之间的缩合反应。

[0200] (a)线性有机硅氧烷:

[0201] 本发明方法的步骤I中的组分a)是具有下式的线性有机硅氧烷: $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$,其中每个 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,下标“ n ”可视为该线性有机硅氧烷的聚合度(dp)且可为10至400,下标“ q ”可为0、1或2,并且 E 为包含至少一个碳原子的可水解基团。尽管组分a)被描述为具有式 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ 的线性有机硅氧烷,但本领域技术人员认识到,可将少量的替代甲硅烷氧基单元(如 $T(R^1SiO_{3/2})$ 甲硅烷氧基单元)掺入到该线性有机硅氧烷中且仍用作组分a)。同样,该有机硅氧烷因具有大部分的 $D(R^1_2SiO_{2/2})$ 甲硅烷氧基单元而可被视为“主要”是线性的。此外,用作组分a)的线性有机硅氧烷可以是数种线性有机硅氧烷的组合。另外,用作组分a)的线性有机硅氧烷可包含硅烷醇基团。在一些实施例中,用作组分a)的线性有机硅氧烷包含约0.5至约5摩尔%硅烷醇基团,如,约1摩尔%至约3摩尔%、约1摩尔%至约2摩尔%、或约1摩尔%至约1.5摩尔%硅烷醇基团。

[0202] 上面的线性有机硅氧烷化学式中的 R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基。该烷基可以独立地为烷基、芳基或烷芳基基团。如本文所用,烷基还包括卤素取代的烷基,其中卤素可为氯、氟、溴或它们的组合。 R^1 可以是 C_1 至 C_{30} 烷基基团,或者 R^1 可以是 C_1 至 C_{18} 烷基基团。或者 R^1 可以是 C_1 至 C_6 烷基基团,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。或者 R^1 可以是甲基。 R^1 可以是芳基基团,例如苯基、萘基或蒽基基团。或者, R^1 可以是上述烷基或芳基基团的任何组合。或者, R^1 是苯基、甲基或这二者的组合。

[0203] E 可选自含有至少一个碳原子的任何可水解基团。在一些实施例中, E 选自肟基、环氧基、羧基、氨基、酰胺基或它们的组合。或者, E 可具有式 $R^1C(=O)O-$ 、 $R^1_2C=N-O-$ 或 $R^4C=N-$

O-, 其中 R^1 是如上文所定义的, 并且 R^4 为烃基。在一个实施例中, E为 $H_3CC(=O)O-$ (乙酰氧基)且 q 为1。在一个实施例中, E为 $(CH_3)(CH_3CH_2)C=N-O-$ (甲基乙基酮基)且 q 为1。

[0204] 在一个实施例中, 该线性有机硅氧烷具有如下化学式:

[0205] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$, 其中E、 n 和 q 是如上文所定义的。

[0206] 在一个实施例中, 该线性有机硅氧烷具有如下化学式:

[0207] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$, 其中E、 n 和 q 是如上文所定义的。

[0208] 用于制备适合用作组分a)的线性有机硅氧烷的方法是已知的。在一些实施例中, 硅烷醇封端的聚二有机硅氧烷与“封端”化合物(例如烷基三乙酰氧基硅烷或二烷基酮肟)反应。通常, 通过对该封端反应的化学计量比进行调整使得添加足够量的封端化合物来与该聚二有机硅氧烷上的全部硅烷醇基团反应。通常, 每摩尔聚二有机硅氧烷上的硅烷醇基团使用一摩尔该封端化合物。或者, 可使用稍微摩尔过量如1至10%过量的封端化合物。通常, 在无水的条件下进行该反应以使该硅烷醇聚二有机硅氧烷的缩合反应最少。通常, 通过将末端为硅烷醇的聚二有机硅氧烷和封端化合物在无水的条件下溶解于有机溶剂中, 并让其在室温下或在高温(如, 最高至该溶剂的沸点)下反应。

[0209] (b)有机硅氧烷树脂:

[0210] 本发明方法中的组分b)是在其式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂, 其中每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烃基。如本文所用, 烃基还包括卤素取代的烃基, 其中卤素可为氯、氟、溴或它们的组合。 R^2 可以是芳基基团, 例如苯基、萘基、蒽基基团。或者, R^2 可以是烷基基团, 例如甲基、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。

[0211] 该有机硅氧烷树脂可含有任何量的其他M、D和Q甲硅烷氧基单元和它们的任何组合, 前提是有机硅氧烷树脂含有至少70摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元, 或者有机硅氧烷树脂含有至少80%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元, 或者有机硅氧烷树脂含有至少90摩尔% of $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元, 或者有机硅氧烷树脂含有至少95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元。在一些实施例中, 该有机硅氧烷树脂含有约70至约100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元, 如约70至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元、约80至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元或约90至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元。可用作组分b)的有机硅氧烷树脂包括称为“倍半硅氧烷”树脂的那些。

[0212] 有机硅氧烷树脂的重均分子量(M_w)是不受限制的, 但在一些实施例中, 在1000至10,000、或者1500至5000克/摩尔的范围内。

[0213] 本领域技术人员认识到, 含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂将固有地具有一定浓度的Si-OZ, 其中Z可以是氢(即, 硅烷醇)、烷基(从而OZ为烷氧基基团), 或者OZ也可以是任何如上所述的“E”可水解基团。以有机硅氧烷树脂上存在的全部甲硅烷氧基基团的摩尔百分数表示的Si-OZ含量可容易地通过 ^{29}Si NMR测定。有机硅氧烷树脂上存在的OZ基团的浓度将取决于制备模式以及对该树脂的后续处理而变化。在一些实施例中, 适用于本发明方法的有机硅氧烷树脂的硅烷醇(Si-OH)含量将具有至少5摩尔%、或者至少10摩尔%、或者25摩尔%、或者40摩尔%、或者50摩尔%的硅烷醇含量。在其

他实施例中,硅烷醇含量为约5摩尔%至约60摩尔%,如,约10摩尔%至约60摩尔%、约25摩尔%至约60摩尔%、约40摩尔%至约60摩尔%、约25摩尔%至约40摩尔%或约25摩尔%至约50摩尔%。

[0214] 含有至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元的有机硅氧烷树脂以及制备它们的方法在本领域中是已知的。它们通常通过在有机溶剂中水解硅原子上具有三个可水解基团(如卤素或烷氧基基团)的有机硅烷来制备。制备倍半硅氧烷树脂的代表性例子可存在于美国专利No.5,075,103。此外,许多有机硅氧烷树脂可商购获得并作为固体(薄片或粉末)或溶解于有机溶剂中销售。可用作组分b)合适的非限制性市售有机硅氧烷树脂包括:Dow Corning[®] 217片状树脂(Flake Resin)、233片、220片、249片、255片、Z-6018片(密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland MI))。

[0215] 本领域技术人员还认识到,含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 甲硅烷氧基单元和硅烷醇含量的有机硅氧烷树脂还可保留水分子,尤其是在潮湿条件下。因此,通常有利的是,通过在步骤I反应之前“干燥”有机硅氧烷树脂去除树脂上存在的多余水。这可通过如下步骤实现:将有机硅氧烷树脂溶解于有机溶剂中,加热至重新流动,并通过分离技术(例如迪安-斯脱克分水器或等同方法)去除水。

[0216] 选择步骤I的反应中所用的a)和b)的量,以提供具有40至90摩尔%二甲硅烷氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%三甲硅烷氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物。组分a)和b)中存在的二甲硅烷氧基单元和三甲硅烷氧基单元的摩尔%可使用²⁹Si NMR技术容易地测定。该起始摩尔%则决定步骤I中所用的组分a)和b)的质量。

[0217] 在一些实施例中,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,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。

[0218] 在一些实施例中,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,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。

[0219] 所选的组分a)和b)的量还可形成有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团对所添加的线性有机硅氧烷的量的摩尔过量。因此,可添加足量的有机硅氧烷树脂以潜在地与步骤I)中所添加的全部线性有机硅氧烷反应。照此,使用摩尔过量的有机硅氧烷树脂。所用的量可通过考虑每摩尔线性有机硅氧烷所用的有机硅氧烷树脂的摩尔数来确定。

[0220] 如上文所论述的,步骤I中实现的反应是线性有机硅氧烷的可水解基团与有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团之间的缩合反应。需要在所形成的树脂-线性有机硅氧烷共聚物的树脂组分上保留足够量的硅烷醇基团以在本发明方法的步骤II中进一步反应。在一些实施例中,至少10摩尔%、或者至少20摩尔%、或者至少30摩尔%的硅烷醇可保留在本发明方法的步骤I中所制备的树脂-线性有机硅氧烷共聚物的三甲硅烷氧基单元上。在一些实施例中,约10摩尔%至约60摩尔%(如,约20摩尔%至约60摩尔%或约30摩尔%至约60摩尔%)可保留在本发明方法的步骤I中所制备的树脂-线性有机硅氧烷共聚物的三甲硅烷氧基单元上。

[0221] 使上述(a)线性有机硅氧烷与(b)有机硅氧烷树脂反应的反应条件不受限制。在一些实施例中,选择反应条件来实现a)线性有机硅氧烷与b)有机硅氧烷树脂之间的缩合型反应。下面“实例”中描述了多个非限制性实施例和反应条件。在一些实施例中,(a)线性有机硅氧烷和(b)有机硅氧烷树脂在室温下反应。在其他实施例中,(a)与(b)在超过室温的温度下反应,并且该温度范围高达约50℃、75℃、100℃,或甚至高达150℃。或者,(a)与(b)可以在溶剂重新流动时一起反应。在其他实施例中,(a)与(b)在低于室温5℃、10℃或甚至超过10℃的温度下反应。在其他实施例中,(a)与(b)的反应时间为1、5、10、30、60、120或180分钟,或甚至更长。通常,(a)和(b)在惰性气氛(如氮气或稀有气体)下反应。或者,(a)和(b)可在包含一些水蒸汽和/或氧气的气氛下反应。此外,(a)与(b)可以在任何尺寸的容器内并采用任何设备(包括混合器、旋涡振荡器、搅拌器、加热器等)进行反应。在其他实施例中,(a)与(b)在一种或多种有机溶剂(可以为极性或非极性的)中反应。通常,使用芳族溶剂如甲苯、二甲苯、苯等。溶解于有机溶剂中的有机硅氧烷树脂的量可以变化,但可选择该量来使该线性有机硅氧烷的链延伸或该有机硅氧烷树脂的过早缩合最少。

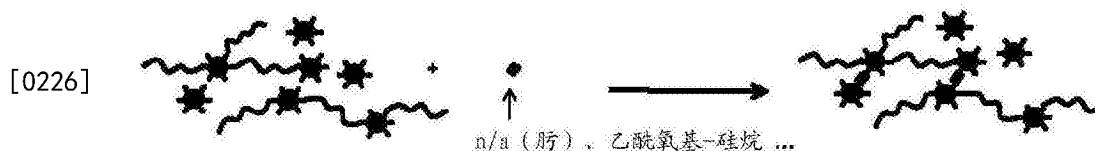
[0222] 组分a)和b)的添加顺序可有所变化。在一些实施例中,将线性有机硅氧烷添加至有机硅氧烷树脂溶解于有机溶剂中的溶液。据信该添加顺序可增强线性有机硅氧烷上的可水解基团与有机硅氧烷树脂上的硅烷醇基团的缩合,同时使该线性有机硅氧烷的链延伸或该有机硅氧烷树脂的过早缩合最少。在其他实施例中,将有机硅氧烷树脂添加至线性有机硅氧烷溶解于有机溶剂中的溶液。

[0223] 步骤I中的反应进程以及树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的形成可通过多种分析技术(例如凝胶渗透色谱法(GPC)、红外辐射(IR)或 ^{29}Si NMR)来监测。通常,使步骤I中的反应持续直至至少95重量%(如,至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或100%)的步骤I中添加的线性有机硅氧烷掺入到该树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0224] 本发明方法的第二个步骤涉及使来自步骤I)的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物进一步反应以交联该树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元来使该树脂-

线性有机硅氧烷嵌段共聚物的分子量增加至少50%、或至少60%、或70%、或至少80%、或至少90%、或至少100%。在一些实施例中,本发明方法的第二个步骤涉及使来自步骤I)的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物进一步反应以交联该树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基单元,从而使该树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的分子量增加约50%至约100%,如,约60%至约100%、约70%至约100%、约80%至约100%或约90%至约100%。

[0225] 该方法的第二个步骤的反应可大致根据如下示意图表示:



[0227] 据信步骤II的反应交联步骤I中形成的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三甲硅烷氧基嵌段,这将增加该嵌段共聚物的平均分子量。本发明人还相信,三甲硅烷氧基嵌段的交联提供了具有聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段的嵌段共聚物,其最终可有助于在该嵌段共聚物的固体组合物中形成“纳米域”。换句话讲,当该嵌段共聚物以固体形式(如薄膜或固化涂层)分离时,该聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段可相分离。该嵌段共聚物中聚集浓度的三甲硅烷氧基嵌段以及含有该嵌段共聚物的固体组合物中“纳米域”的后续形成,可导致这些组合物的光学透明度增强以及提供其他与这些材料相关的物理性质有益效果。

[0228] 步骤II中的交联反应可通过多种化学机理和/或部分来实现。例如,该嵌段共聚物中的非线性嵌段的交联可由该共聚物的非线性嵌段中存在的残余硅烷醇基团缩合而引起。该嵌段共聚物中的非线性嵌段的交联还可在“游离树脂”组分与非线性嵌段之间发生。由于在制备该嵌段共聚物的步骤I中使用过量的有机硅氧烷树脂,“游离树脂”组分可存在于嵌段共聚物组合物中。该游离树脂组分可与非线性嵌段通过非线性嵌段上和游离树脂上存在的残余硅烷醇基团的缩合而交联。该游离树脂可通过与作为交联剂添加的较低分子量化合物反应而提供交联,如下文所描述的。

[0229] 本发明方法的步骤II可在形成步骤I的树脂-线性有机硅氧烷时同时进行,或涉及分开的反应,在该分开的反应中已对条件进行修改来实现步骤II反应。步骤II反应可在与步骤I相同的条件下进行。在这种情况下,当树脂-线性有机硅氧烷共聚物形成时,步骤II反应继续进行。或者,用于步骤I)的反应条件延续至进一步的步骤II反应。或者,可改变反应条件,或添加另外的成分来实现步骤II反应。

[0230] 在一些实施例中,步骤II反应条件可取决于起始线性有机硅氧烷中所用的可水解基团(E)的选择。当线性有机硅氧烷中的(E)是脞基基团时,可以在与步骤I相同的反应条件下进行步骤II反应。也就是说,当在步骤I中形成线性-树脂有机硅氧烷共聚物时,将通过缩合树脂组分上存在的硅烷醇基团继续进行反应,从而进一步增加树脂-线性有机硅氧烷共聚物的分子量。不希望受任何理论的束缚,据信当(E)是脞基基团时,来源于步骤I中的反应的水解脞基基团(例如甲基乙基脞基)可充当步骤II反应的缩合催化剂。同样,步骤II反应可在与步骤I相同的条件下同时进行。换句话讲,当树脂-线性有机硅氧烷共聚物在步骤I中形成时,其还可在相同的反应条件下进一步反应,通过共聚物树脂组分上存在的硅烷醇基团的缩合反应进一步增加其分子量。然而,当该线性有机硅氧烷上的(E)是乙酰氧基基团时,所得的水解基团(乙酸)不充分催化步骤II)反应。因而,在该情况中,步骤II反应可用另

外的组分增强来实现该树脂-线性有机硅氧烷共聚物的树脂组分的缩合,如下面实施例中描述的。

[0231] 在本发明方法的一个实施例中,在步骤II)期间添加具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷,其中 R^5 为 C_1 至 C_8 烷基或 C_1 至 C_8 卤素取代的烷基, X 为可水解基团,并且 q 为0、1或2。 R^5 为 C_1 至 C_8 烷基或 C_1 至 C_8 卤素取代的烷基,或者 R^5 为 C_1 至 C_8 烷基基团,或者苯基基团,或者 R^5 为甲基、乙基或甲基和乙基的组合。 X 是任何可水解基团,或者 X 可为如上文所定义的E、卤素原子、羟基(OH)或烷氧基基团。在一个实施例中,该有机硅烷是烷基三乙酰氧基硅烷,例如甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷或这二者的组合。市售的代表性烷基三乙酰氧基硅烷包括ETS-900(密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp., Midland, MI))。可用于本实施例中的其他合适的非限制性有机硅烷包括:甲基-三(甲基乙基酮肟基)硅烷(MTO)、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四肟基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二甲基二肟基硅烷、甲基三(甲基甲基酮肟基)硅烷。

[0232] 当在步骤II)期间添加时,具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷的量可有所变化,但可基于该方法中所用的有机硅氧烷树脂的量。所用的硅烷的量可提供的摩尔化学计量比为每摩尔有机硅氧烷树脂上的Si 2至15摩尔%的有机硅烷。此外,控制步骤II)期间添加的具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷的量以确保化学计量比不会消耗有机硅氧烷嵌段共聚物上的全部硅烷醇基团。在一个实施例中,选择步骤II)中添加的有机硅烷的量以提供含有0.5至35摩尔%的硅烷醇基团[$\equiv SiOH$]的有机硅氧烷嵌段共聚物。

[0233] 本发明方法中的步骤III是任选的,并且包括进一步处理使用上述方法步骤形成的有机硅氧烷嵌段共聚物以提高贮存稳定性和/或光学透明度。如本文所用,短语“进一步处理”是指有机硅氧烷嵌段共聚物的任何进一步的反应或对其的处理以增强贮存稳定性和/或光学透明度。步骤II)中制备的有机硅氧烷嵌段共聚物可包含一定量的反应性“OZ”基团(如 $\equiv SiOZ$ 基团,其中Z如上所述)和/或X基团(其中当具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷用于步骤II)时将X引入该有机硅氧烷嵌段共聚物)。在该阶段有机硅氧烷嵌段共聚物上存在的OZ基团可以是最初存在于树脂组分上的硅烷醇基团,或者当具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷用于步骤II)中时可源自该有机硅烷与硅烷醇基团的反应。或者,残余硅烷醇基团的进一步反应可进一步增强树脂域的形成并改善有机硅氧烷嵌段共聚物的光学透明度。因而,可进行任选的步骤III)以进一步使步骤II)中制备的有机硅氧烷嵌段共聚物上存在的OZ或X反应以改善贮存稳定性和/或光学透明度。用于步骤III)的条件可根据线性组分和树脂组分的选择、它们的量以及所用的封端化合物而有所变化。

[0234] 在该方法的一个实施例中,步骤III)通过使来自步骤II)的有机硅氧烷嵌段共聚物与水反应并移除该方法中形成的任何小分子化合物(例如乙酸)来进行。在该实施例中,该有机硅氧烷嵌段共聚物通常由其中E为乙酰氧基基团的线性有机硅氧烷产生,和/或在步骤II)中使用乙酰氧基硅烷。尽管不希望受任何理论的束缚,但步骤II)中形成的有机硅氧烷嵌段共聚物可包含一定量的可水解 $Si-O-C(O)CH_3$ 基团,其可限制该有机硅氧烷嵌段共聚物的贮存稳定性。因而,可将水添加至由步骤II)形成的有机硅氧烷嵌段共聚物,其可水解 $Si-O-C(O)CH_3$ 基团以进一步联接三甲硅烷氧基单元,并移除乙酸。所形成的乙酸,以及任何过量的水,可通过已知的分离技术移除。该实施例中添加的水量可有所变化,但通常为每总固体添加10重量%、或者5重量%(如基于反应介质中的有机硅氧烷嵌段共聚物计)。

[0235] 在该方法的另一个实施例中,步骤III通过使来自步骤II的有机硅氧烷嵌段共聚物与选自醇、肟或三烷基甲硅烷氧基化合物的封端化合物反应来进行。在该实施例中,有机硅氧烷嵌段共聚物通常由其中E为肟基基团的线性有机硅氧烷制备。封端化合物可以是C₁-C₂₀醇,例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或该系列中的其他物质。或者,该醇为正丁醇。该封端化合物还可以是三烷基甲硅烷氧基化合物,如三甲基甲氧基硅烷或三甲基乙氧基硅烷。封端化合物的量可有所变化,但相对于有机硅氧烷嵌段共聚物,通常在3至15重量%之间。

[0236] 在一些实施例中,步骤III包括向来自步骤II)的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物添加超强碱催化剂或稳定剂。步骤III中使用的超强碱催化剂和稳定剂的量与如上所述相同。

[0237] 本发明方法的步骤IV是可任选的,并且涉及移除步骤I和II的反应中所用的有机溶剂。有机溶剂可通过任何已知的技术移除,但通常涉及在大气条件下或在减压下将该树脂-线性有机硅氧烷共聚物组合物在高温下加热。在一些实施例中,并非所有的溶剂均被移除。在该实施例中,至少20%、至少30%、至少40%或至少50%的溶剂被移除,如,至少60%、至少70%、至少75%、至少80%或至少90%的溶剂被移除。在一些实施例中,小于20%的溶剂被移除,如,小于15%、小于10%、小于5%或0%的溶剂被移除。在其他实施例中,约20%至约100%的溶剂被移除,如,约30%至约90%、约20%至约80%、约30%至约60%、约50%至约60%、约70%至约80%或约50%至约90%的溶剂被移除。

[0238] 在另外的非限制性实施例中,本发明包括一种或多种元素、组分、方法步骤、测试方法等,如公开的PCT专利申请No. W02012/040302、W02012/040305、W02012/040367、W02012/040453、和W02012/040457中的一者或多者所述,所有专利申请均以引用方式明确地并入本文。

[0239] 形成可固化有机硅组合物的方法:

[0240] 可使用包括使固体组合物与溶剂结合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/或结合另外的组分(例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(例如搅拌、涡旋、混合等)来彼此结合和/或与任何其他组分结合。

[0241] 形成光学组件的方法:

[0242] 本发明还提供了形成光学组件的方法。在一些实施例中,该方法包括使发光二极管和本文所述一些实施例的固体组合物结合以形成光学组件的步骤。结合的步骤不受具体限制,并且可包括或进一步限定为将发光二极管和本文所述一些实施例的固体组合物设置为彼此相邻、在彼此的顶部、和/或彼此直接接触或间接接触。例如,固体组合物可设置在发光二极管上使得其与发光二极管直接接触。或者,固体组合物可设置在发光二极管上,但与发光二极管分离或不与其直接接触,但可仍设置在发光二极管上。换句话讲,虽然固体组合物可层合或“设置在”LED上,但应当理解,在一些实施例中,可以存在使固体组合物与LED分离的一个或多个层。

[0243] 可加热固体组合物以流动、熔融、按压、(真空)层合、压缩模塑、注入传递模塑、压延、热压印、注入模塑、挤出或使固体组合物从固体变成液体或软化的固体的任何其他方法步骤。

[0244] 然后可通过上述技术中的任何一者或多者,经由喷涂、喷墨印刷、浇注、涂画、涂

布、浸涂、刷涂等等将液体或软化的固体组合物施加至发光二极管。

[0245] 在一个实施例中, 结合的步骤被进一步限定为熔融固体组合物使得固体组合物设置在发光二极管上并与其直接接触。在另一个实施例中, 结合的步骤被进一步限定为熔融固体组合物使得固体组合物设置在发光二极管上并与其间接接触。在另一个实施例中, 该方法还包括提供固体组合物在溶剂中的溶液的步骤, 如, 溶于或部分溶于溶剂。在甚至另外的实施例中, 该方法包括在结合发光二极管和固体组合物的步骤之前移除溶剂以形成固体组合物的步骤。在另一个实施例中, 该方法还包括在移除溶剂的步骤之后和在结合发光二极管和固体组合物的步骤之前使固体组合物形成为片材的步骤。

[0246] 在其他实施例中, 该方法包括通过本领域中已知的方法, 包括如通过缩合反应、自由基反应或氢化硅烷化反应来固化固体组合物的步骤。设想任何催化剂、添加剂等等可用于固化步骤。例如, 可使用酸性或碱性缩合催化剂。或者, 可使用氢化硅烷化催化剂, 例如铂催化剂。在一个实施例中, 固化步骤发生在高于固体组合物的熔融温度的温度下。或者, 固化步骤可发生在大约为固体组合物的熔融温度或低于固体组合物的熔融温度下。

[0247] 本文中描述和受权利要求保护的本发明的实施例在范围上不受在本文中公开的具体实施例的限制, 因为这些实施例是用来说明本发明的若干方面的。任何等同的实施例均旨在本发明的范围内。实际上, 根据上述说明, 除了本文已经显示和描述的那些外, 实施例的各种修改形式对于本领域的技术人员来说将是显而易见的。这样的修改形式也旨在落入所附权利要求的范围内。

[0248] 提供了说明书摘要以允许读者快速地确定本技术公开的实质。应当理解, 其并非用于解释或限制权利要求的范围或含义。

[0249] 实例

[0250] 将如下实例包括在内以阐述本发明的具体实施例。然而, 根据本公开本领域的技术人员应该理解, 可以在所公开的具体实施例中做出许多改变且仍可获得类似或相同的结果而不背离本发明的精神和范围。所有的百分数为重量%。除非另外指明, 否则所有的测量均在23°C下进行。

[0251] 表征技术

[0252] ^{29}Si 和 ^{13}C NMR谱

[0253] 通过将约3克无溶剂树脂线性组合物(通过将样品在室温下干燥过夜制备)、1克 CDCl_3 和4克0.04M $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的 CDCl_3 溶液称取进小瓶中并充分混合来制备树脂线性组合物的NMR样品。然后将样品转移进无硅NMR管中。用Varian Mercury 400MHz NMR获取图谱。通过将4克样品稀释进4克0.04M $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的 CDCl_3 溶液中来制备诸如217片和硅烷醇封端的PDMS的其他材料的NMR样品。

[0254] ^{13}C NMR实验以如下方式进行。将样品置于16mm玻璃NMR管中。将5mm NMR管放置进16mm管内并填充锁场溶剂。在12或20分钟信号平均时段中获取 ^{13}C DEPT NMR。在 ^1H 工作频率为400MHz的Varian Inova NMR谱仪上获取数据。

[0255] 树脂线性产物的硅烷醇含量由 ^{29}Si NMR谱中的T(Ph, OZ)区和T(Ph, OZ2)区的积分值计算。T(烷基)基团被视为完全缩合(假定)并从T(Ph, OZ)区扣除。T(烷基)含量通过将来自 ^{29}Si NMR的D(Me₂)积分值乘以比率(偶联剂Si摩尔数/合成制剂中所用的PDMS的Si摩尔数)来计算。来自217片的异丙氧基未从OZ值扣除, 因为其浓度低。因此, 假定总OZ=总OH。

[0256] GPC分析

[0257] 在合格级THF中以0.5%w/v浓度制备样品,用0.45 μ m PTFE注射器式滤器过滤,并相对于聚苯乙烯标准品进行分析。用于分子量测定的相对校准(三阶拟合)是基于分子量为580至2,320,000道尔顿的16种聚苯乙烯标准品。色谱分离设备由配备有真空除气器的Waters 2695分离模块、Waters 2410示差折射仪和前面接有保护柱的两根(300mm $\times$ 7.5mm) Polymer Laboratories Mixed C柱(分子量分离范围为200至3,000,000)组成。使用1.0mL/min程序流速的合格级THF进行分离,将进样体积设置为100mL并将柱和检测器加热至35 $^{\circ}$ C。收集25分钟的数据并使用Atlas/Cirrus软件进行处理。

[0258] 为了测定游离树脂含量,将较低分子量处的游离树脂峰积分以得到面积百分比。

[0259] 流变学分析

[0260] 将来自特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, DE 19720)的带有强制对流烘箱的市售流变仪(具有2KSTD标准球铰弹簧换能器的ARES-RDA)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。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仪测量,同时以2 $^{\circ}$ C/分钟将温度从25 $^{\circ}$ C上升至300 $^{\circ}$ C(频率为1Hz)。

[0261] 为了表征共聚物,将流动起始计算为 G' 下降时的拐点温度(标为FLOW),120 $^{\circ}$ C时的粘度将报告为对可熔融加工性的度量,固化起始计算为 G' 上升时的拐点温度(标为CURE)。

[0262] 撕裂强度

[0263] 根据ASTM D624估计撕裂强度。试件由通常测量厚度为1-2mm的固化膜冲切。如果测试类型B或类型C几何形状,则使用三个试件。如果测试类型T(裤型),则根据可用样品膜的量制备一至三个试件。在测试之前,不考虑特殊贮存,因为不期望材料受到温度或湿度中较小变化的显著影响。在环境温度和湿度下用使用Bluehill 2软件的英斯特朗公司(Instron)万能试验机测试试件。对于类型B和类型C试件,所用的测试速度为500mm/min,并且拉伸试件直至损坏。报告中值峰力/厚度。对于类型T(裤型)试件,使用50mm/min的拉伸速度,并且拉伸试件直至观察到撕裂力趋于稳定或直至发生损坏。在测试之后,可在视觉上识别力曲线的水平区域的起点和终点。然后使用软件的分析功能以计算识别区域内的平均撕裂力/厚度。如果测试超过一个试件,则报告中值读数。

[0264] 光学透明度

[0265] 光学透明度评价为波长为约350-1000纳米的光的透射率百分比,其是透过本发明组合物的浇注片材的1mm厚样品来测量。具有至少95%的透射率百分比的样品被视为是光学透明的。

[0266] 实例1:

[0267] 向500mL的四颈圆底烧瓶中装入甲苯(65.0g)和苯基-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。使用油浴在重新流动下将烧瓶加热30分钟。随后,将烧瓶冷却至约108 $^{\circ}$ C(罐温)。

[0268] 然后制备甲苯(35.0g)和硅烷醇封端的PhMe硅氧烷(140dp,FW=136.3克/摩尔Si,1.24摩尔%SiOH,65.0g,0.477摩尔Si)的溶液并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50甲基三乙酰氧基硅烷(MTA)/乙基三乙酰氧基硅烷(ETA)(平均FW=231.2克/摩

尔Si, 1.44g, 0.00623摩尔)封端硅氧烷:添加50/50 MTA/ETA至硅氧烷并且在室温下混合2小时。然后在108℃下将封端的硅氧烷添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并重新流动约2小时。

[0269] 重新流动之后,将溶液冷却回到约108℃,并且添加额外量的50/50MTA/ETA(平均FW=231.2克/摩尔Si, 6.21g, 0.0269摩尔),然后使溶液再另外重新流动1小时。

[0270] 随后,将溶液冷却至90℃,然后添加12mL的去离子水。然后将含有水的溶液加热重新流动约1.5小时以通过共沸蒸馏移除水。然后重复添加水和后续的重新流动。移除的水相的总量为约27.3g。

[0271] 随后,使一些甲苯(约54.0g)连同大部分残余乙酸一起蒸馏出来(持续约20分钟)以增加固体含量。

[0272] 然后将该溶液冷却至室温,并且使溶液通过5.0μm的过滤器加压过滤以分离固体组合物。

[0273] 通过²⁹Si NMR对固体组合物进行分析,确认其结构为具有约11.8摩尔%OZ的 $D^{\text{PhMe}}_{0.635}T^{\text{烷基}}_{0.044}T^{\text{环己基}}_{0.004}T^{\text{Ph}}_{0.317}$ 。

[0274] 实例2:

[0275] 向2L的三颈圆底烧瓶中装入甲苯(544.0g)和216.0g上述苯基-T树脂。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。施加氮气层。使用加热套以在重新流动下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0276] 制备甲苯(176.0g)和264.0g上述硅烷醇封端的PhMe硅氧烷的溶液并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50 MTA/ETA(4.84g, 0.0209摩尔Si)封端硅氧烷:添加MTA/ETA至硅氧烷并在室温下混合2小时,也如上所述。

[0277] 然后在108℃下将封端的硅氧烷添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并重新流动约2小时。

[0278] 重新流动之后,将溶液冷却回到约108℃,并且添加额外量的50/50MTA/ETA(38.32g, 0.166摩尔Si),然后使溶液再另外重新流动2小时。

[0279] 随后,将溶液冷却至90℃,然后添加33.63g的去离子水。

[0280] 然后将含有水的溶液加热重新流动约2小时以通过共沸蒸馏移除水。然后将溶液在重新流动下加热3小时。随后,将溶液冷却至100℃,然后向其加入预干燥的Darco G60炭黑(4.80g)。

[0281] 然后在搅拌下将溶液冷却至室温,然后在室温下搅拌过夜。然后使溶液通过0.45μm的过滤器加压过滤以分离固体组合物。

[0282] 通过²⁹Si NMR对固体组合物进行分析,确认其结构为具有约22.2摩尔%OZ的 $D^{\text{PhMe}}_{0.519}T^{\text{烷基}}_{0.050}T^{\text{Ph}}_{0.431}$ 。使用傅立叶红外变换(FT-IR)分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0283] 实例3:

[0284] 向500mL的三颈圆底烧瓶中装入甲苯(86.4g)和33.0g上述苯基-T树脂。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。施加氮气层。使用加热套以在重新流动下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0285] 制备甲苯(25.0g)和27.0上述硅烷醇封端的PhMe硅氧烷的溶液并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过如下方式用甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷((MTO); MW=301.46)封端

硅氧烷：添加MTA/ETA至硅氧烷并在室温下混合2小时，也如上所述。

[0286] 然后在108℃下将封端的硅氧烷添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并重新流动约3小时。如下文更详细地描述，然后由该溶液浇注成膜。通过 ^{29}Si NMR对溶液中的有机硅氧烷嵌段共聚物进行分析，确认其结构为具有约17.0摩尔% OZ的 $\text{D}^{\text{PhMe}}_{0.440}\text{T}^{\text{Me}}_{0.008}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.552}$ 。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0287] 实例4：

[0288] 向5L的四颈圆底烧瓶中装入甲苯(1000.0g)和280.2g上述苯基-T树脂。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。施加氮气层。使用加热套以在重新流动下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0289] 制备甲苯(500.0g)和720.0g硅烷醇封端的PDMS($\text{FW}=74.3$ 克/摩尔Si；约1.01摩尔% OH)的溶液并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50 MTA/ETA(23.77g, 0.1028摩尔Si)封端PDMS：添加MTA/ETA至硅氧烷并在室温下混合30分钟，也如上所述。

[0290] 然后在108℃下将封端的PDMS添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并重新流动约3小时15分钟。

[0291] 重新流动之后，将溶液冷却回到约108℃，并且添加额外量的50/50MTA/ETA(22.63g, 0.0979摩尔Si)，然后使溶液再另外重新流动1小时。

[0292] 随后，将溶液冷却至100℃，然后添加36.1g的去离子水。

[0293] 然后将含有水的溶液在88-90℃下加热约30分钟，并且然后在重新流动下加热约1.75小时以通过共沸蒸馏移除约39.6克的水。然后使溶液过夜冷却。

[0294] 随后，将溶液加热重新流动2小时，然后使其冷却至100℃。为了降低乙酸水平，添加126.8g的去离子水并且在3.25小时的时间段内共沸移除。从Dean Stark装置中移除的量约为137.3g。然后将溶液冷却至100℃。随后，添加162.8g水并且在4.75小时的时间段内共沸移除。从Dean Stark装置中移除的量约为170.7g。然后将溶液冷却至90℃，并向其加入10g Darco G60炭黑。然后在搅拌下将溶液冷却至室温，然后允许其在室温下搅拌过夜。

[0295] 然后使溶液通过0.45μm的过滤器加压过滤以分离固体组合物。

[0296] 通过 ^{29}Si NMR对固体组合物进行分析，确认其结构为具有约6.56摩尔% OZ的 $\text{D}^{\text{Me2}}_{0.815}\text{T}^{\text{烷基}}_{0.017}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.168}$ 。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0297] 实例5：

[0298] 向12L的三颈圆底烧瓶中装入甲苯(3803.9g)和942.5g上述苯基-T树脂。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。施加氮气层。使用加热套以在重新流动下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0299] 制备甲苯(1344g)和1829.0g上述刚刚提及的硅烷醇封端的PDMS的溶液并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过如下方式用MT0(甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷(85.0g, 0.2820摩尔Si))封端PDMS：添加MT0至硅氧烷并在室温下混合2小时，也如上所述。

[0300] 然后在110℃下将封端的PDMS添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并重新流动约2小时10分钟。随后，添加276.0g正丁醇，然后将溶液重新流动3小时，然后使其冷却至室温过夜。

[0301] 随后,通过蒸馏移除约2913g甲苯以使固体含量增加至约50重量%。然后在65-75℃下施加约2.5小时的真空。然后,在静置3天后将溶液通过5.0μm的过滤器过滤以分离固体组合物。

[0302] 通过 ^{29}Si NMR对固体组合物进行分析,确认其结构为具有约6.23摩尔%OZ的 $\text{D}^{\text{Me}_2}_{0.774}\text{T}^{\text{Me}}_{0.009}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.217}$ 。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0303] 实例6:

[0304] 向1L的三颈圆底烧瓶中装入甲苯(180.0g)和64.9g所述苯基-T树脂。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。施加氮气层。使用加热套以在重新流动下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0305] 制备甲苯(85.88g)和115.4g硅烷醇封端的PDMS的溶液并且在氮气氛下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50 MTA/ETA封端PDMS:添加MTA/ETA/甲苯(8.25g,0.0177摩尔Si)至硅烷醇封端的PDMS并在室温下混合2小时。

[0306] 然后在108℃下将封端的PDMS添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并重新流动约2小时。

[0307] 随后,使溶液冷却回到108℃,并且添加额外量的MTA/ETA(15.94g,0.0343摩尔Si)。然后在重新流动下将溶液加热1小时,然后冷却回到108℃。然后添加额外量的MTA/ETA/甲苯(2.23g,0.0048摩尔Si),并且使溶液再次在重新流动下加热1小时。

[0308] 随后,将溶液冷却至100℃,并且添加30mL的去离子水。将溶液再次加热重新流动,以通过共沸蒸馏移除水。将该过程重复3次。

[0309] 然后,加热溶液并且蒸馏出约30g溶剂以增加固体含量。然后将该溶液冷却至室温,并且使其通过5.0μm的过滤器过滤以分离固体组合物。

[0310] 通过 ^{29}Si NMR对固体组合物进行分析,确认其结构为具有约7.71摩尔%OZ的 $\text{D}^{\text{Me}_2}_{0.751}\text{T}^{\text{烷基}}_{0.028}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.221}$ 。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0311] 比较例1:

[0312] 将装配有底部放泄阀的1L三颈圆底预定莫顿型烧瓶装上去离子水(196.1g)。该烧瓶装配有温度计、特氟隆搅拌桨和水冷式冷凝器。向加料漏斗中装入 PhSiCl_3 (82.95g)和 PhMeSiCl_2 (58.87g)以及甲苯(142.65g)。首先以室温将该溶液缓慢地加入烧瓶。在添加至烧瓶时,溶液放热至78℃。将溶液混合15分钟。随后,移除水相并且通过水洗移除HCl。

[0313] 然后将25mL的去离子水添加至溶液并且将溶液在80℃下加热15分钟。然后移除水相,并且随后使溶液加热重新流动并且通过共沸蒸馏移除额外的水。多次重复这些步骤。

[0314] 随后,加热溶液以蒸馏溶剂并增加固体含量。然后使用旋转蒸发仪在120℃的油浴温度和约0.5mm Hg下使产品汽提至干燥并过滤以分离该产品。

[0315] 通过 ^{29}Si NMR对该产品进行分析,确认其结构为具有约44.5摩尔%(5.55重量%)的OH含量并且具有约136克/摩尔的FW的 $\text{D}^{\text{PhMe}}_{0.437}\text{T}^{\text{环己基}}_{0.007}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.556}$ 。

[0316] 比较例2:

[0317] 使用真空行星式混合机Thinky ARV-310将下述组分在2kPa下以1600rpm混合2分钟以形成液体组合物。

[0318] 组分1:平均单元分子式: $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、5.8g;

[0319] 组分2:平均单元分子式: $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_{25}\text{OSiMe}_2\text{Vi}$ 、1.8g;

[0320] 组分3:平均单元分子式: $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$ 、2.0g;

- [0321] 组分4:平均单元分子式: $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$ 、0.24g;
- [0322] 组分5:平均单元分子式:
- [0323] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.18}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.54}(\text{EpMeSiO})_{0.28}$,其中(Ep=缩水甘油氧基丙基), 0.23g;
- [0324] 组分6:平均单元分子式:环 $(\text{ViSiMeO}_{1/2})_n$ 、0.02g;
- [0325] 1-乙炔基-1-环己醇;240ppm
- [0326] Pt催化剂(1,3-二乙烯基四甲基硅氧烷络合物)、2ppm
- [0327] 比较例3:
- [0328] 比较例3使用真空行星式混合机由以下物质制备:
- [0329] 乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷(平均 $M_w=60,000$);42.9份
- [0330] 乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷(平均 $M_w=24,000$);14.5份
- [0331] 乙烯基二甲基甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基官能化的二氧化硅;1.0份三甲基甲硅烷氧基官能化的二氧化硅;5.7份
- [0332] 与铂催化剂配位的1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲基二硅氧烷(对于总组合物来说Pt含量为5ppm)
- [0333] $(\text{烯丙基缩水甘油氧基丙基-SiO}_{3/2})_{0.5}(\text{MeSiViO}_{2/2})_{0.3}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.2}$;11.7份
- [0334] 形成之后,比较例3在聚醚砜涂布的膜上浇注,然后在100℃加热3分钟以形成膜。
- [0335] 实例和比较例的评估:
- [0336] 在形成上述实例中的每一个之后,评估各种样品以确定25℃下的模量、肖氏硬度A(固化的)、120℃下的熔体粘度、裤型撕裂、抗张强度、断裂伸长率和柔韧性。这些评估的结果列于下表1中

[0337]

表 1

实例	模量 25℃下 MPa	肖氏硬度 A 硬度固化	120℃下的熔体粘度, Pa.s	裤型撕裂 kN/m	抗张强度 MPa	断裂伸长率 %	柔韧性
实例 1	121	不适用	71	1.8	6.66	121	极佳
实例 2	250	88	145	1.5	4.3	195	极佳
实例 3	不适用	不适用	422	不适用	8.5	26	良好
实例 4	1.1	36	44,000	1.0	3.5	347	极佳
实例 5	不适用	56	32,000	3.4	1.5	195	极佳
实例 6	2.8	54	160,000	<0.1	6.6	366	极佳
比较例 1	太脆 而不能评估	不适用	不适用	不适用	太脆而不能评估	太脆而不能评估	差
比较例 2	16.3	80	不适用	不适用	3	50	差
比较例 3	0.2	36	不适用	不适用	4.2	500	极佳

[0338] 撕裂(ASTM D624)试件由通常测量厚度为1-2mm的片材冲切。测试类型T(裤型),则根据可用样品片材的量制备三个试件。在测试之前,不考虑特殊贮存,因为不期望片材受到

温度或湿度中较小变化的显著影响。在环境温度和湿度下用使用Bluehill 2软件的英斯特朗公司(Instron)万能试验机测试试件。对于类型B和类型C试件,所用的测试速度为500mm/min,并且拉伸试件直至损坏。报告中值峰力/厚度。对于类型T(裤型)试件,使用50mm/min的拉伸速度,并且拉伸试件直至观察到撕裂力趋于稳定或直至发生损坏。在测试之后,可在视觉上识别力曲线的水平区域的起点和终点。然后使用软件的分析功能以计算识别区域内的平均撕裂力/厚度。如果测试超过一个试件,则报告中值读数。

[0339] 通过将多片片材堆叠在一起制备大约6mm厚的硬度计(ASTM D2240)试件。测试设备包括安装在操作台上的模拟肖氏A硬度计头部,其控制力和施加速度两者。根据试样的尺寸进行三或五次测量。在接触1秒后读取读数。报告中值读数。

[0340] 张力(ASTM D412)试件由通常测量厚度为1-2mm的片材冲切。优选的试件尺寸为类型C,但可切割更小的尺寸使得可获得三个试件。在测试之前,不考虑特殊贮存,因为不期望片材受到温度或湿度中较小变化的显著影响。在环境温度和湿度下用使用Bluehill 2软件的英斯特朗公司(Instron)万能试验机测试试件。所用的测试速度为500mm/min,并且拉伸试件直至损坏。连同杨氏模量一起报告峰和断裂点处的中值伸长率和抗张强度。还导出原始应力-应变曲线以用于进一步分析和与其他材料比较。

[0341] 膜和液体的形成和评估:

[0342] 在形成上述实例中的每一个之后,将实例2和实例4-6以及比较例2和3的14.5mg样品放置在LED封装中并固化以分别形成固态灯2和固态灯4-6以及比较固态灯2和3。

[0343] LED封装为具有BridgeLux LED芯片MK04545C的TTI-5074,可从一詮精密工业公司(Chiun Precision Industry)商购获得。

[0344] 实例2通过在10N-30N逐渐增加的压力和从50-130℃增加的温度下按压的过程中处理,然后以150℃/20分钟并在160℃下后烘烤3小时来固化。

[0345] 实例4-6各自在150℃固化20分钟,在10N-30N逐渐增加的压力下按压然后在烘箱中于160℃加热3小时。

[0346] 比较例2在没有任何压力的情况下在烘箱中于150℃固化1小时。

[0347] 比较例3在压机中在10N-30N逐渐增加的压力下于150℃固化1小时,但不使用任何烘箱。

[0348] 在形成每个固态灯的过程中或之后,评估每个固态灯以确定折射率、封装过程中的电线弯曲、重新流动稳定性(分层)和热循环稳定性(直至电线开路的热循环次数)。

[0349]

表 2

	实例/ 灯 2	实例/ 灯 4	实例/ 灯 5	实例/ 灯 6	比较例/ 灯 2	比较例/ 灯 3
固化之后实例的 RI	1.56	1.44	1.45	1.45	1.54	1.41
封装过程中的电线弯曲	否	是	否	是	否	是
重新流动稳定性 (分层)	极佳	可接受的	极佳	可接受的	差	不适用
热循环稳定性 (直至电线开路的循环次数)	极佳 >1000	极佳 >1000	极佳 >1000	极佳 >1000	差 约 200	不适用

[0350] 在室温下使用Metricon Model2010/M棱镜耦合器在632.8nm波长下通过棱镜耦合方法测定折射率。

[0351] 封装过程中的电线弯曲通过显微镜观察和封装前后的比较来确定。

[0352] 重新流动稳定性(分层)通过使用具有交叉偏振滤光器的光学显微镜观察来确定,其中极少光散射的图像表明没有分层。描述词“极佳”描述没有分层的情况。描述词“可接受的”描述极少分层的情况。描述词“差”描述显著分层的情况。

[0353] 热循环稳定性(直至电线开路的循环次数)通过LED灯导通/断开测试来确定,其中LED的照明故障表明电线开路。

[0354] 更具体地讲,估计实例2的重新流动稳定性,其中单循环包括将样品在-40℃的温度下暴露30分钟,在2分钟内倾斜升温至125℃,在125℃保持30分钟并在2分钟内倾斜降温至-40℃。图3示出了在相对于示例性光学组件100重新流动之前和之后的结果。顶部行显示了正常的显微图像,并且其他行显示了交叉偏振的显微图像。与比较例2的比较(参见表2)表明实例2更稳定。未从基板中检测到分层。比较例2表现出与PPA白反射板分层,并且有时与银背板分层。

[0355] 图4表明实例2、4和6不具有焊线开路,甚至在1000次循环之后亦是如此,而比较例2在约200次循环之后表现出焊线开路。

[0356] 另外的实例-使用3-辊研磨装置掺入到共聚物中的荧光体:

[0357] 还形成另外的实例,其包括使用3-辊混合装置掺入到有机硅氧烷嵌段共聚物中的荧光体。更具体地讲,将实例2的4.988g样品放置在加热至80℃的3-辊研磨机(AIMEX BR-150HCV)上。随后,将0.497g英特美荧光体YAG荧光体(Intematix phosphor YAG phosphor)(NYAG4454)添加到有机硅氧烷嵌段共聚物以形成混合物。然后使混合物通过3-辊研磨机将荧光体掺入到有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0358] 在该过程中,荧光体不聚集并且在两个月内不会在视觉上观察到沉降。反射模式的光学显微图在图6中示出,并且显示均匀分散在其中的荧光体。

[0359] 相比之下,当使用上述方法将100份比较例2和3.5份NTAG4851掺在一起时,在24小时之后观察到荧光体完全沉降。

[0360] 另外的实例-使用溶液共混法掺入到共聚物中的荧光体:

[0361] 实例2的另外的样品以70%固体溶于甲苯以形成混合物。随后,将该混合物分成三个样品。在第一个样品中,添加25重量%CeYAG。在第二个样品中,添加25重量%CeTAG。在第三个样品中,添加25重量%EuN。用实例4的样品重复该过程。

[0362] 实例2和4的每个样品均在10mL牙科混合器杯中制备,然后充分地手动混合,然后用涡旋混合器混合约5分钟,然后超声处理约45分钟。

[0363] 混合之后,然后使用可调节的拉伸棒(draw down bar)在设置在TEFZEL隔离衬片上的10密耳间隙处将实例2和4的每个样品向下拉伸到膜中。实例2和4的每个样品在抵抗荧光体的沉降方面是极佳的。实例2的透射模式的光学显微图如图5所示,并且显示均匀分散在其中的荧光体。

[0364] 方法

[0365] 图7为示出了制备光学组件(例如固态灯)的方法的流程图。虽然将参照光学组件100讨论流程图,但该流程图可视情况应用于光学组件200或其他光学组件。该方法可使用各种合适的材料,例如在本文中所公开的。材料的形成可根据各种合适的方法。

[0366] 在700,通过将组合物加热至至少该组合物的熔融温度来熔融组合物。

[0367] 在702,将熔融组合物设置在光学器件104上。在各种例子中,设置组合物以便覆盖

或基本上覆盖光学表面106。在各种例子中,组合物与光学器件104直接接触。

[0368] 在704,在熔融组合物的替代方法中,提供组合物在溶剂中的溶液。在各种例子中,在光学器件104上或靠近光学器件104提供组合物的溶液。在各种例子中,光学器件104是相干光源或不相干光源/部分相干光源,例如LED。

[0369] 在706,将溶剂基本上从溶液中移除,留下基本上没有溶剂的组合物。

[0370] 在708,光学器件104与组合物结合。在各种例子中,组合物包含荧光体。在各种例子中,组合物是或包含超强碱和/或稳定剂。在各种例子中,组合物包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物。

[0371] 在710,固化组合物以便形成封装件102。在一个例子中,组合物通过缩合固化来固化。在一个例子中,组合物在高于组合物的熔融温度的温度下固化。在各种例子中,组合物具有25℃至200℃的熔融流动温度。

[0372] 上文所述的值中的一个或多个可以变动 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 25\%$ 等,只要变化保持在本公开范围内即可。可以从独立于所有其他成员的马库什(Markush)组的每个成员中获得意料不到的结果。每个成员可以被单独地和/或组合地依赖,并且为所附权利要求的范围内的具体实施例提供足够的支持。本文明确设想到独立权利要求和从属权利要求(单项从属和多项从属)的所有组合的主题。本公开的说明文字是示例性的,而不是限制性的。按照上述教导内容,本发明的许多修改形式和变型形式是可能的,并且本发明可以不按本文具体描述那样实施。

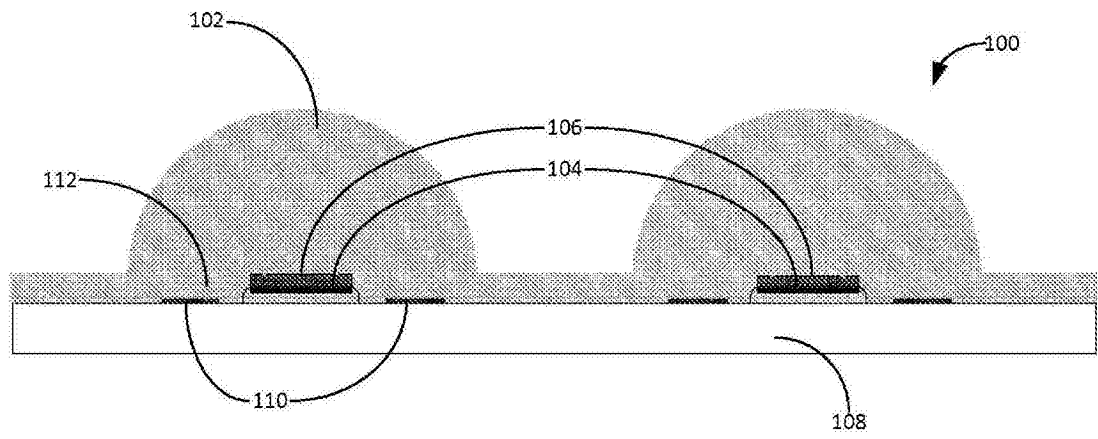


图1

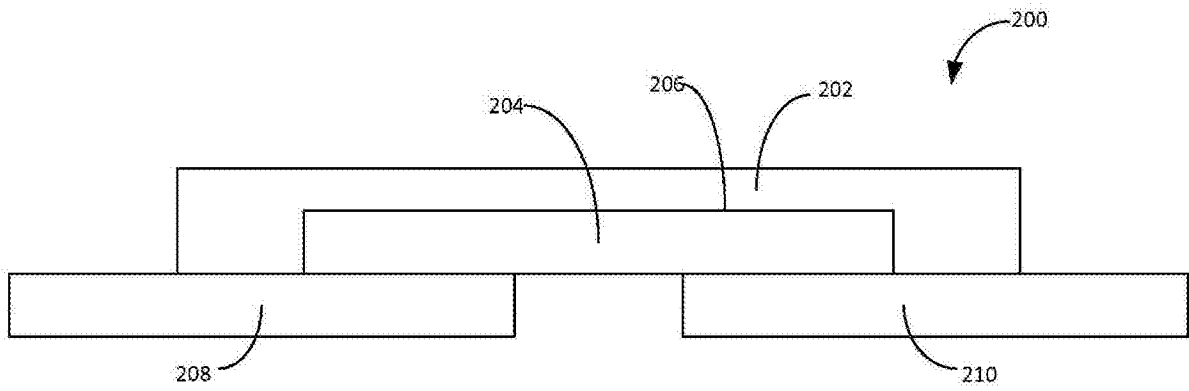


图2

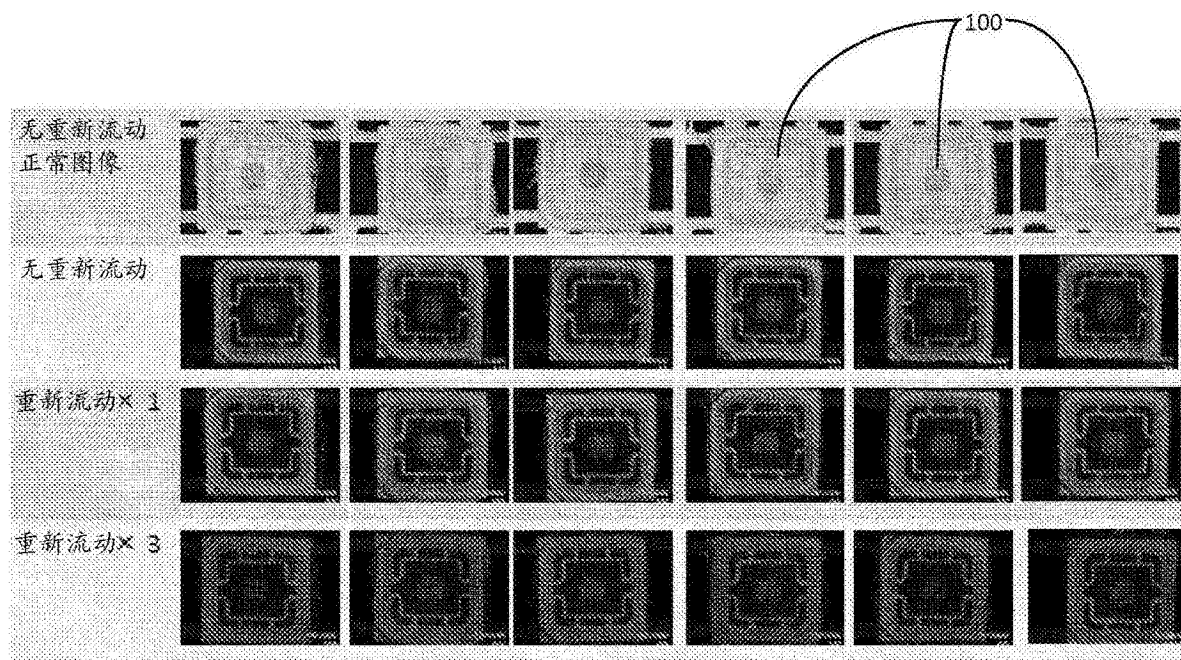


图3

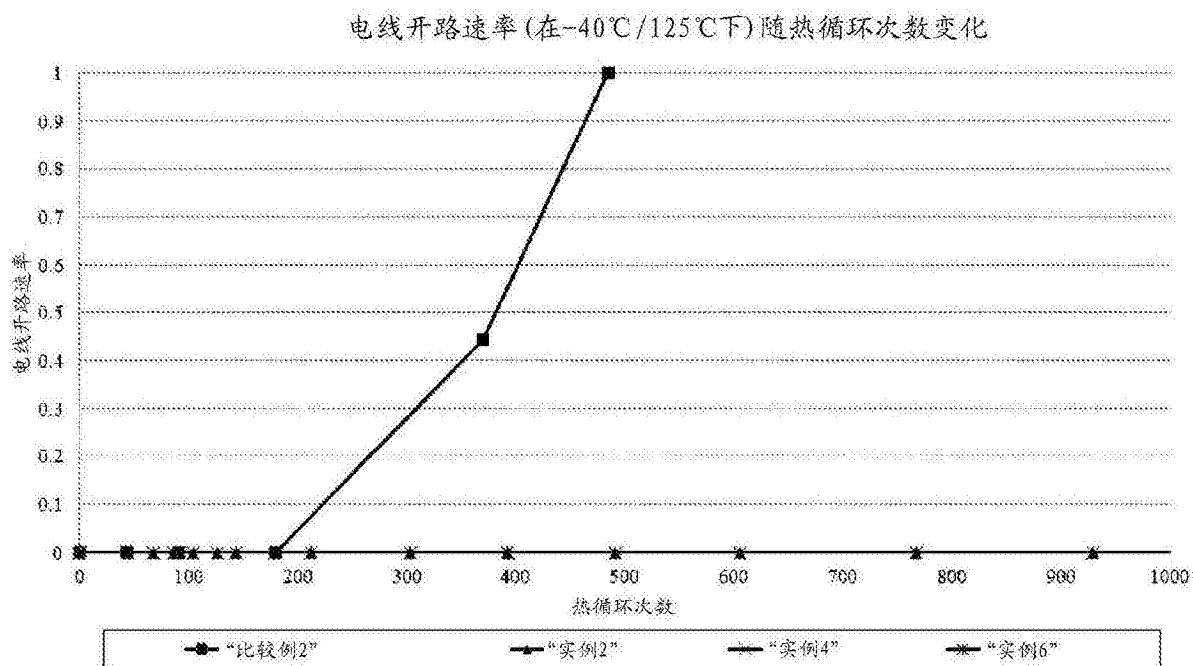


图4

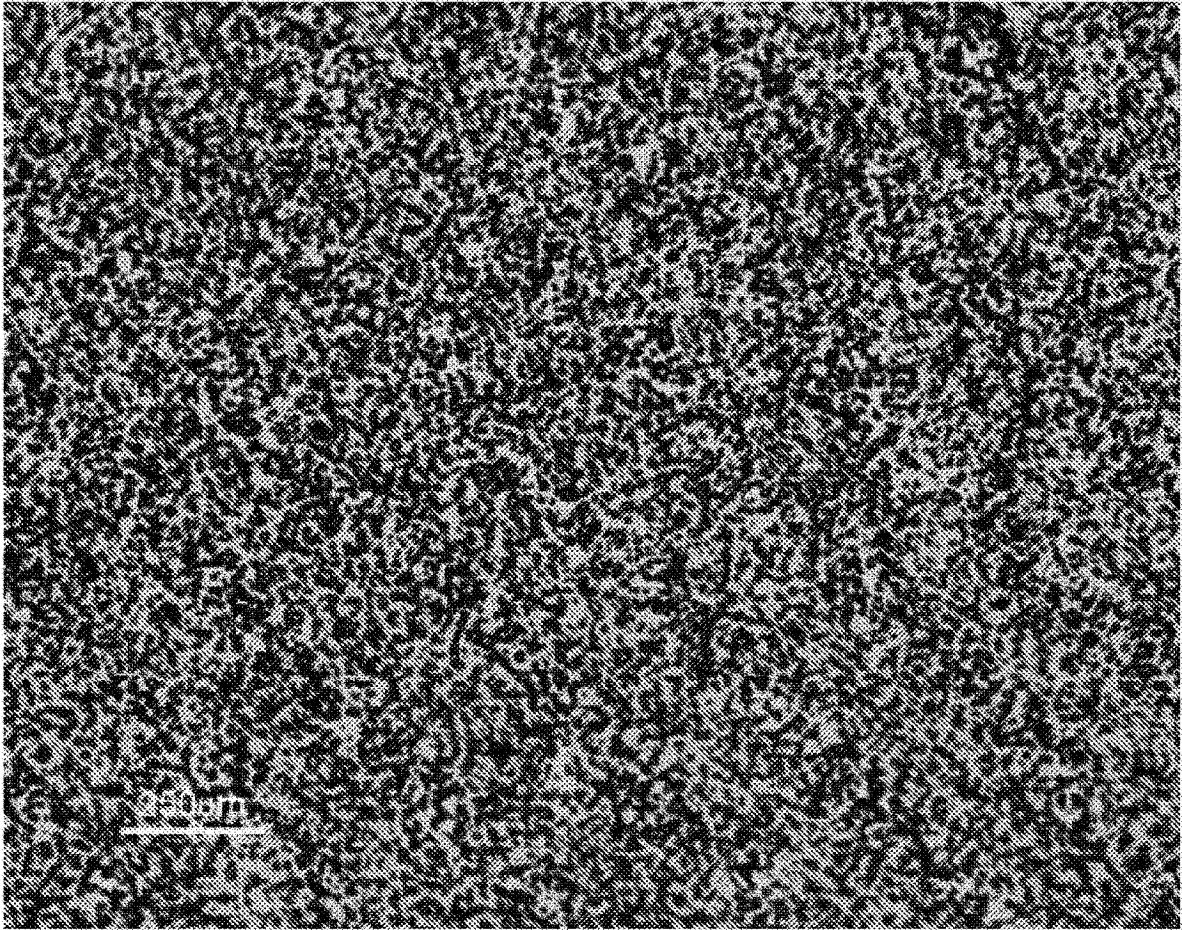


图5

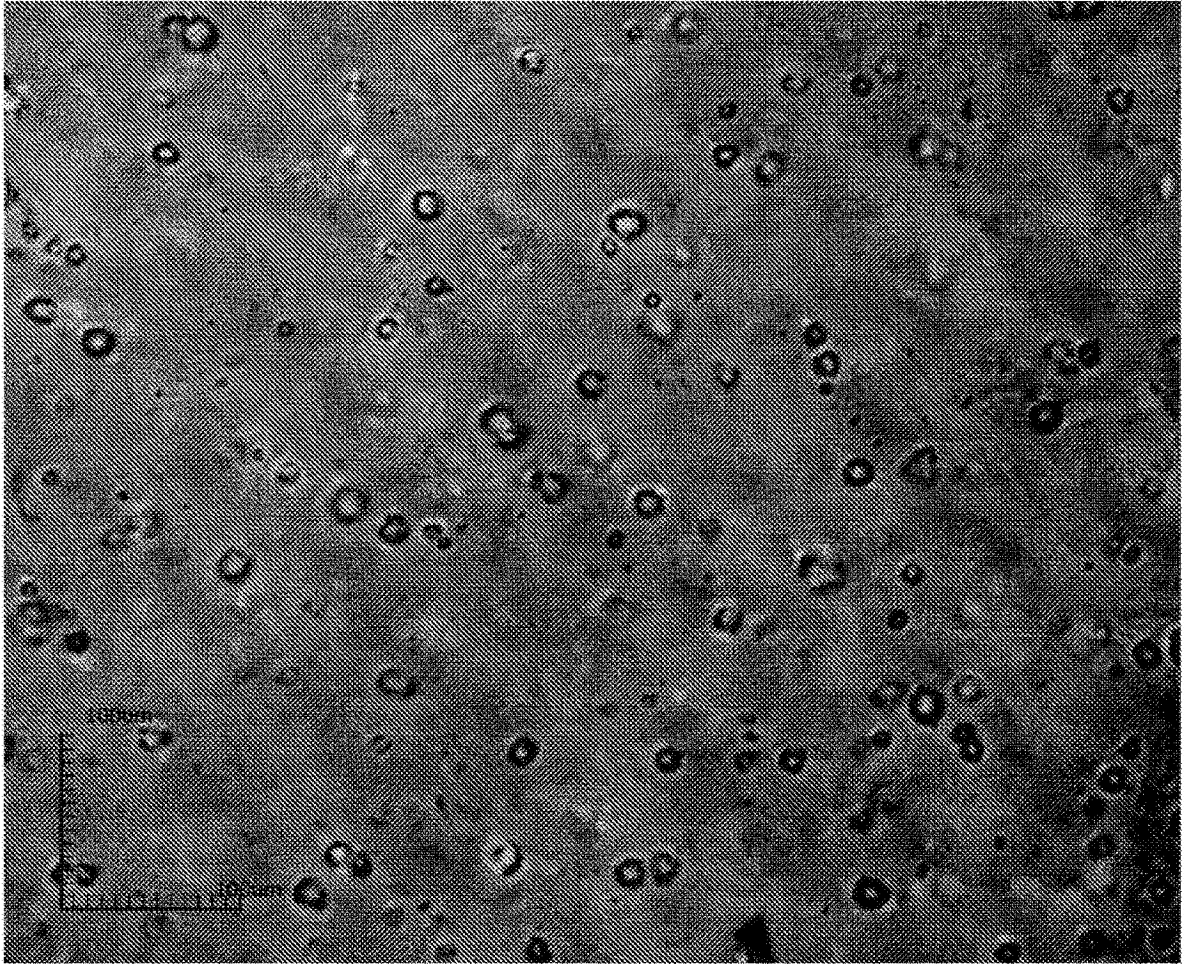


图6

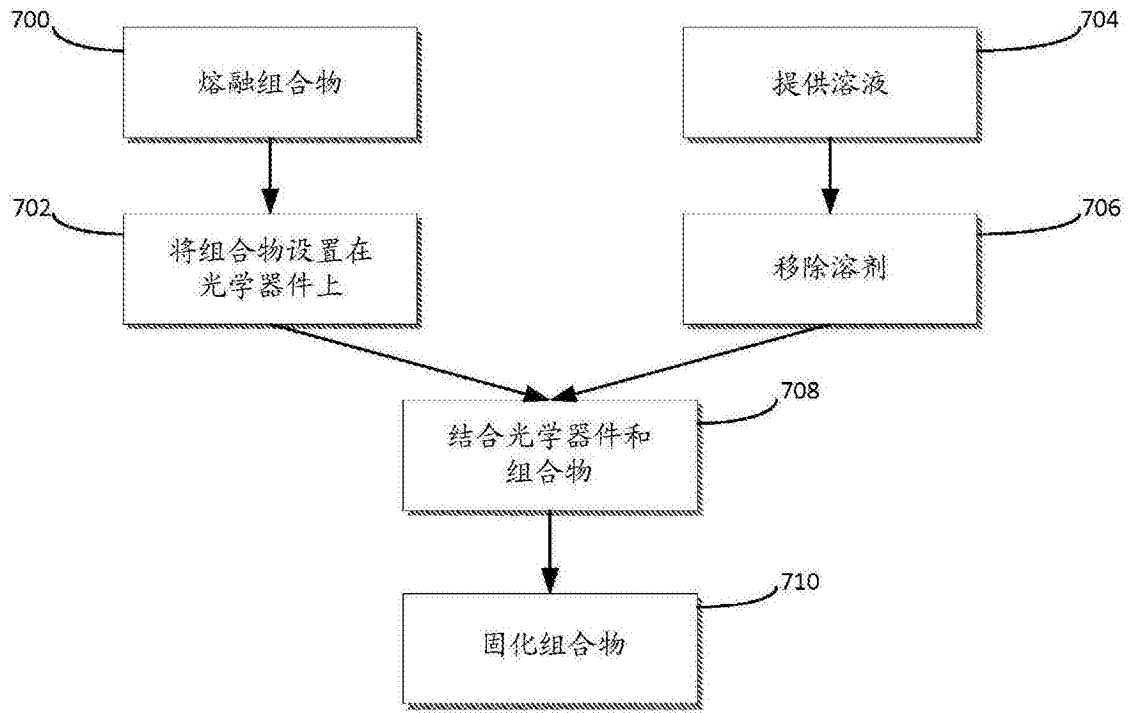


图7