



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104812841 B

(45)授权公告日 2017.08.29

(21)申请号 201380060840.0

(22)申请日 2013.10.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104812841 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(30)优先权数据
2012-239671 2012.10.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/079653 2013.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/069610 EN 2014.05.08

(73)专利权人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 饭村智浩 须藤通孝 西岛一裕
竹内香须美 古川晴彦 森田好次

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

C08L 83/04(2006.01)

H01L 23/29(2006.01)

C08G 77/20(2006.01)

C08G 77/12(2006.01)

审查员 杨士霞

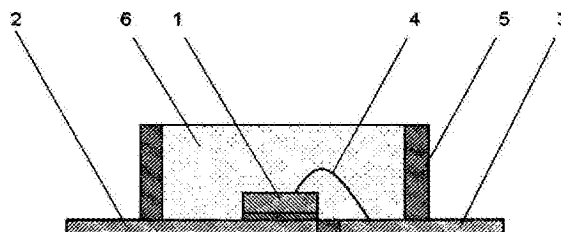
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

可固化有机硅组合物、其固化产物及光学半
导体器件

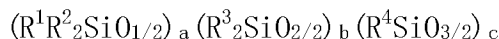
(57)摘要

本发明涉及一种可固化有机硅组合物,其包含:(A)在分子中具有至少两个烯基基团并且由平均单元式表示的有机聚硅氧烷;(B)在分子中具有至少两个烯基基团并且不具有硅键合的氢原子的直链有机聚硅氧烷;(C)由通式表示的有机硅氧烷(C₁)、在分子中具有至少两个硅键合的氢原子并且由平均单元式表示的有机聚硅氧烷(C₂)、或组分(C₁)与(C₂)的混合物;以及(D)硅氢加成反应催化剂。所述可固化有机硅组合物形成具有高折射率和低透气性的固化产物。



1. 一种可固化有机硅组合物, 包含:

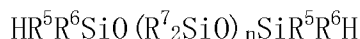
(A) 在分子中具有至少两个烯基基团并由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^1 是具有2至12个碳的烯基基团; R^2 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团; R^3 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、或苯基基团; R^4 是具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团; 并且a、b和c是满足以下条件的数值: $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq c < 0.9$ 并且 $a+b+c=1$;

(B) 占该组合物0至50质量%的量的在分子中具有至少两个烯基基团并且不具有硅键合的氢原子的直链有机聚硅氧烷;

(C) 由以下通式表示的有机硅氧烷 (C_1):



其中, R^5 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团; R^6 是相同或不同的, 并且各自为具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团; R^7 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团或苯基基团; 并且n是0或1,

其量使得该组分中的硅键合的氢原子的数值为0.1至5摩尔每1摩尔的组分(A)和(B)中的总烯基基团; 以及

(D) 有效量的硅氢加成反应催化剂。

2. 根据权利要求1所述的可固化有机硅组合物, 其中组分(A)中的 R^4 是苯基基团或萘基基团。

3. 根据权利要求1所述的可固化有机硅组合物, 其中组分(C)中的 R^6 是苯基基团或萘基基团。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的可固化有机硅组合物, 还包含(E)粘附赋予剂, 所述粘附赋予剂的含量为0.01至10质量份每100份组分(A)至(D)的总质量。

5. 一种固化产物, 其通过固化权利要求1至4中任一项所述的可固化有机硅组合物而得到。

6. 一种光学半导体器件, 包括由权利要求1至4中任一项所述的可固化有机硅组合物的固化产物所密封的光学半导体元件。

可固化有机硅组合物、其固化产物及光学半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化有机硅组合物、通过固化该组合物得到的固化产物、以及使用该组合物得到的光学半导体器件。

[0002] 本发明要求提交于2012年10月30日的日本专利申请No. 2012-239671的优先权,该专利申请的内容以引用方式并入本文中。

背景技术

[0003] 可固化有机硅组合物用于光学半导体器件诸如发光二极管(LED)中的光学半导体元件的密封材料和保护涂层材料。然而,由于可固化有机硅组合物的固化产物表现出高透气性,在此类固化产物在表现出高光强度并生成大量热量的高亮度LED中使用,则会出现诸如由腐蚀性气体引起的密封材料的变色和由镀在LED基板上的银的腐蚀引起的亮度降低之类的问题。

[0004] 因此,日本未经审查的专利申请公开No. 2012-052045提出了包含具有甲基苯基乙烯基硅氧烷单元的支链有机聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷和加成反应催化剂的可固化有机硅组合物,作为形成具有低透气性的固化产物的可固化有机硅组合物。

[0005] 然而,日本未经审查的专利申请公开No. 2012-052045建议通过在可固化有机硅组合物中具有含烯基基团的有机聚硅氧烷的分子结构来降低固化产物的透气性,但未建议通过具有作为交联剂的有机氢聚硅氧烷的分子结构来降低固化产物的透气性。

[0006] 本发明的一个目标是提供形成具有高折射率和低透气性的固化产物的可固化有机硅组合物。另外,本发明的另一个目标是提供具有高折射率和低透气性的固化产物,并且提供具有优异可靠性的光学半导体器件。

发明内容

[0007] 本发明的可固化有机硅组合物的特征在于包含:

[0008] (A) 在分子中具有至少两个烯基基团并由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0009] $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_a(R^3_2SiO_{2/2})_b(R^4SiO_{3/2})_c$

[0010] 其中, R^1 是具有2至12个碳的烯基基团; R^2 是相同或不同的,并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团; R^3 是相同或不同的,并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、或苯基基团; R^4 是具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团;

[0011] 并且a、b和c是满足以下条件的数值: $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq c < 0.9$ 并且 $a+b+c=1$;

[0012] (B) 占该组合物0至70质量%的量的在分子中具有至少两个烯基基团并且不具有硅键合的氢原子的直链有机聚硅氧烷;

[0013] (C) 由以下通式表示的有机硅氧烷(C_i):

[0014] $\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}(\text{R}^7_2\text{SiO})_n\text{SiR}^5\text{R}^6\text{H}$

[0015] 其中, R^5 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团; R^6 是相同或不同的, 并且各自为具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团; R^7 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团或苯基基团; 并且 n 是0至100的数值,

[0016] 在分子中具有至少两个硅键合的氢原子并由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷 (C_2):

[0017] $(\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2})_d(\text{HR}^5_2\text{SiO}_{1/2})_e(\text{R}^7_2\text{SiO}_{2/2})_f(\text{R}^6\text{SiO}_{3/2})_g$

[0018] 其中, R^5 、 R^6 和 R^7 与以上所述的那些同义; 并且 d 、 e 、 f 和 g 是满足以下条件的数值:
 $0.01 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、

[0019] $0 \leq f \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq g < 0.9$ 并且 $d+e+f+g=1$,

[0020] 或组分 (C_1) 与 (C_2) 的混合物, 其量使得该组分中的硅键合的氢原子的数值为0.1至5摩尔每1摩尔的组分 (A) 和 (B) 中的总烯基基团;

[0021] 以及

[0022] (D) 有效量的硅氢加成反应催化剂。

[0023] 通过固化上述可固化有机硅组合物来形成本发明的固化产物。

[0024] 本发明的光学半导体器件的特征在于通过可固化有机硅组合物的固化产物来密封光学半导体元件。

[0025] 本发明的效果

[0026] 本发明的可固化有机硅组合物的特征在于形成具有高折射率和低透气性的固化产物。此外, 本发明的固化产物的特征在于具有高折射率和低透气性, 并且本发明的光学半导体器件的特征在于表现出优异可靠性。

附图说明

[0027] 图1是作为本发明的光学半导体器件的一个例子的LED的剖视图。

具体实施方式

[0028] 首先, 将详细描述本发明的可固化有机硅组合物。

[0029] 组分 (A) 的有机聚硅氧烷是本发明组合物的基础化合物, 其在分子中具有至少两个烯基基团, 并且由以下平均单元式表示:

[0030] $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_a(\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2})_b(\text{R}^4\text{SiO}_{3/2})_c$

[0031] 在该式中, R^1 是具有2至12个碳的烯基基团, 其例子包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团、庚烯基基团、辛烯基基团、壬烯基基团、癸烯基基团、十一碳烯基基团、以及十二碳烯基基团, 并且优选地是乙烯基基团。

[0032] 另外, R^2 是相同或不同的, 并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团。 R^2 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团, 并且甲基基团是优选的。另外, R^2 的烯基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同烯基基团。其中乙烯基基团是优选的。另外, R^2 的芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基

团、苣基基团、以及通过将 these 芳基基团中的氢原子用烷基基团诸如甲基基团或乙基基团、烷氧基基团诸如甲氧基基团或乙氧基基团、和卤素原子诸如氯原子或溴原子取代所得到的基团,并且苯基基团或萘基基团是优选的。另外, R^2 的芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、萘基乙基基团、萘基丙基基团、苊基乙基基团、菲基乙基基团、苣基乙基基团、以及通过将 these 芳烷基基团中的氢原子用烷基基团诸如甲基基团或乙基基团、烷氧基基团诸如甲氧基基团或乙氧基基团、和卤素原子诸如氯原子或溴原子取代所得到的基团。

[0033] 另外, R^3 是相同或不同的,并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、或苯基基团。 R^3 的烷基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同烷基基团,并且烷基基团优选地是甲基基团。 R^3 的烯基基团的例子包括针对上述 R^1 所述的相同烯基基团,并且烯基基团优选地是乙烯基基团。

[0034] 另外, R^4 是具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团。 R^4 的芳基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同芳基基团,并且芳基基团优选地是苯基基团或萘基基团。另外, R^4 的芳烷基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同芳烷基基团。

[0035] 另外,a、b和c是满足以下条件的数值:

[0036] $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq c < 0.9$ 并且 $a+b+c=1$,优选地是满足以下条件的数值: $0.05 \leq a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.4 \leq c < 0.85$ 并且 $a+b+c=1$,并且更优选地是满足以下条件的数值: $0.05 \leq a \leq 0.4$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.45 \leq c < 0.8$ 并且 $a+b+c=1$ 。这是因为如果a不小于上述范围的下限,则固化产物的透气性得以降低,并且如果a不大于上述范围的上限,则固化产物中几乎不会出现粘性。另外,如果b不大于上述范围的上限,则固化产物的硬度是良好的并且可靠性得以改善。另外,如果c不小于上述范围的下限,则固化产物的折射率是良好的,并且如果c不大于上述范围的上限,则固化产物的机械特性得以改善。

[0037] 组分(A)的有机聚硅氧烷由上述平均单元式表示,但可包含由式 $R^7_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由式 $R^8SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元、或由式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元,只要不损害本发明的目标即可。此外, R^7 是相同或不同的,并且各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团。 R^7 的烷基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同烷基基团。另外, R^7 的芳基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同芳基基团。另外, R^7 的芳烷基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同芳烷基基团。另外, R^8 是具有1至12个碳的烷基基团或具有2至12个碳的烯基基团。 R^8 的烷基基团的例子包括针对上述 R^2 所述的相同烷基基团。另外, R^8 的烯基基团的例子包括针对上述 R^1 所述的相同烯基基团。此外,组分(A)的有机聚硅氧烷可包含硅键合的烷氧基基团,诸如甲氧基基团、乙氧基基团或丙氧基基团、或硅键合的羟基基团,只要不损害本发明的目标即可。

[0038] 用于制备这种类型的有机聚硅氧烷的方法的例子是在存在酸或碱的情况下对由以下通式(I)表示的硅烷化合物:

[0039] R^4SiX_3

[0040] 以及由以下通式(II-1)表示的二硅氧烷:

[0041] $R^1R^2_2SiOSiR^1R^2_2$

[0042] 和/或由以下通式(II-2)表示的硅烷化合物:

[0043] $R^1R^2_2SiX$

[0044] 进行水解和缩合反应的方法。

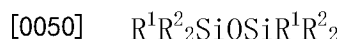
[0045] 由以下通式 (I) 表示的硅烷化合物:



[0047] 是用于将由式 $R^4SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元引入有机聚硅氧烷中的原材料。在该式中, R^4 是具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团, 其与上文所述的基团同义, 并且优选地是苯基基团或萘基基团。此外, 在该式中, X 是烷氧基基团、酰氧基基团、卤素原子或羟基基团。 X 的烷氧基基团的例子包括甲氧基基团、乙氧基基团和丙氧基基团。 X 的酰氧基基团的例子包括乙酰氧基基团。 X 的卤素原子的例子包括氯原子和溴原子。

[0048] 这种类型的硅烷化合物的例子包括烷氧基硅烷, 诸如苯基三甲氧基硅烷、萘基三甲氧基硅烷、蒎基三甲氧基硅烷、菲基三甲氧基硅烷、苊基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、萘基三乙氧基硅烷、蒎基三乙氧基硅烷、菲基三乙氧基硅烷、和苊基三乙氧基硅烷; 酰氧基硅烷, 诸如苯基三乙酰氧基硅烷、萘基三乙酰氧基硅烷、蒎基三乙酰氧基硅烷、菲基三乙酰氧基硅烷、和苊基三乙酰氧基硅烷; 卤代硅烷, 诸如苯基三氯硅烷、萘基三氯硅烷、蒎基三氯硅烷、菲基三氯硅烷、和苊基三氯硅烷; 以及羟基硅烷, 诸如苯基三羟基硅烷、萘基三羟基硅烷、蒎基三羟基硅烷、和苊基三羟基硅烷。

[0049] 另外, 由以下通式 (II-1) 表示的二硅氧烷:



[0051] 是用于将由式 $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元引入有机聚硅氧烷中的原材料。在该式中, R^1 是相同或不同的, 各自为具有2至12个碳的烯基基团, 并且其例子与上述基团相同。另外, R^2 是相同或不同的, 各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团, 并且其例子与上述基团相同。

[0052] 这种类型的二硅氧烷的例子包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二苯基-1,3-二甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四乙基二硅氧烷、1,1,3,3-四乙烯基-1,3-二甲基二硅氧烷、以及1,1,1,3,3,3-六乙烯基二硅氧烷。

[0053] 另外, 由以下通式 (II-2) 表示的硅烷化合物:



[0055] 也是用于将由式 $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元引入有机聚硅氧烷中的原材料。在该式中, R^1 是相同或不同的, 各自为具有2至12个碳的烯基基团, 并且其例子与上述基团相同。另外, R^2 是相同或不同的, 各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有2至12个碳的烯基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团, 并且其例子与上述基团相同。此外, 在该式中, X 是烷氧基基团、酰氧基基团、卤素原子或羟基基团; 并且其例子与上述基团相同。

[0056] 这种类型的硅烷化合物的例子包括烷氧基硅烷, 诸如甲基苯基乙烯基甲氧基硅烷、二甲基乙烯基甲氧基硅烷、二乙基乙烯基甲氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、二乙基乙烯基乙氧基硅烷、甲基二乙烯基甲氧基硅烷、和三乙烯基甲氧基硅烷; 酰氧基硅烷, 诸如二甲基乙烯基乙酰氧基硅烷、二乙基乙烯基乙酰氧基硅烷、甲基二乙烯基乙酰氧基硅烷、和三乙烯基乙酰氧基硅烷; 卤代硅烷, 诸如二甲基乙烯基氯硅烷、二乙基乙烯基氯硅烷、甲基二乙烯基氯硅烷、和三乙烯基氯硅烷; 以及羟基硅烷, 诸如二甲基乙烯基羟基硅烷、二乙基乙烯基羟基硅烷、甲基二乙烯基羟基硅烷、和三乙烯基羟基硅烷。

[0057] 在上述制备方法中, 如果需要, 可以使如下物质反应: 用于将由式 $R^7_3SiO_{1/2}$ 表示的

硅氧烷单元引入有机聚硅氧烷中的硅烷化合物或二硅氧烷、用于将由式 $R^8SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元引入有机聚硅氧烷中的硅烷化合物、或用于将由式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元引入有机聚硅氧烷中的硅烷化合物或硅烷低聚物。在该式中, R^7 是相同或不同的,各自为具有1至12个碳的烷基基团、具有6至20个碳的芳基基团、或具有7至20个碳的芳烷基基团,并且其例子与上述基团相同。另外, R^8 是具有1至12个碳的烷基基团或具有2至12个碳的烯基基团,并且其例子与上文所述的基团相同。

[0058] 这种类型的硅烷化合物的例子包括烷氧基硅烷,诸如三甲基甲氧基硅烷、乙基二甲基甲氧基硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷、甲基二苯基甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、二甲基苯基乙氧基硅烷、乙基二甲基乙氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、和四乙氧基硅烷;乙酰氧基硅烷,诸如三甲基乙酰氧基硅烷、甲基二苯基乙酰氧基硅烷、和四乙酰氧基硅烷;卤代硅氧烷,诸如三甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、和四氯硅烷;以及羟基硅烷,诸如三甲基羟基硅烷、二甲基苯基羟基硅烷、和甲基二苯基羟基硅烷。另外,这种类型的硅烷低聚物的例子包括四甲氧基硅烷的部分水解产物和四乙氧基硅烷的部分水解产物。

[0059] 在上述制备方法中,在存在酸或碱的情况下对硅烷化合物(I)、二硅氧烷(II-1)和/或硅烷化合物(II-2)以及必要时其他硅烷化合物或硅烷低聚物进行水解和缩合反应。

[0060] 可使用的酸的例子有盐酸、乙酸、甲酸、硝酸、草酸、硫酸、磷酸、多磷酸、多羧酸、三氟甲烷磺酸、以及离子交换树脂。此外,所利用的碱的例子有无机碱,诸如氢氧化钾、氢氧化钠等;和有机碱化合物,诸如三乙胺、二乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氨水、四甲基氢氧化铵、具有氨基基团的烷氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0061] 此外,可在制备方法中使用有机溶剂。所利用的有机溶剂的例子有醚、酮、醋酸酯、芳族或脂族烃、和 γ -丁内酯;以及此类溶剂中的两种或更多种类型的混合物。优选的有机溶剂的例子有丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单叔丁醚、 γ -丁内酯、甲苯、以及二甲苯。

[0062] 为了加速制备方法中各组分的水解和缩合反应,优选地加入水或水与醇的混合溶液。甲醇、乙醇和异丙醇是醇的优选例子。如果使用有机溶剂并且通过加热促进该反应,则该反应优选地在有机溶剂的回流温度下进行。

[0063] 组分(B)是用于为固化产物赋予柔软性、延展性和柔韧性的任选组分,并且是分子中具有至少两个烯基基团并且不具有硅键合的氢原子的直链有机聚硅氧烷。组分(B)中的烯基基团的例子包括具有2至12个碳的烯基基团,诸如乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团、庚烯基基团、辛烯基基团、壬烯基基团、癸烯基基团、十一碳烯基基团、以及十二碳烯基基团,并且乙烯基基团是优选的。组分(B)中除烯基基团之外键合至硅原子的基团包括具有1至12个碳的烷基基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团、和十二烷基基团;具有6至20个碳的芳基基团,诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团、以及通过将这些芳基基团中的氢原子用烷基基团诸如甲基基团或乙基基团、烷氧基基团诸如甲氧基基团和乙氧基基团、和卤素原子诸如氯原子和溴原子取代所得到的基团;具有7至20个碳的芳烷基基团,诸如苄基基团、苯乙基基团、萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒽基乙基基团、菲基乙基基团、芘基乙基基团、以及通过将这

些芳烷基基团中的氢原子用烷基基团诸如甲基基团或乙基基团、烷氧基基团诸如甲氧基基团和乙氧基基团、和卤素原子诸如氯原子和溴原子取代所得到的基团；以及具有1至12个碳的卤代烷基基团，诸如氯甲基基团和3,3,3-三氟丙基基团，并且优选地是甲基基团或苯基基团。

[0064] 这种类型的组分(B)的例子包括在两个分子末端均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷与甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、在两个分子末端均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、在两个分子末端均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物、在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷、在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物、以及这些有机聚硅氧烷中的两种或更多种的混合物。

[0065] 在本发明组合物中，组分(B)的含量为相对于本发明组合物的0至70质量%，优选地0至50质量%，并且更优选地0至40质量%。这是因为如果组分(B)的含量不大于上述范围的上限时，可以为固化产物赋予柔软性、延展性和柔韧性而不增加固化产物的透气性，并且也可以改善通过使用本发明组合物制备的光学半导体器件的可靠性。

[0066] 组分(C)是本发明组合物的交联剂并且是由以下通式表示的有机硅氧烷(C₁)：

[0067] $\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}(\text{R}^7_2\text{SiO})_n\text{SiR}^5\text{R}^6\text{H}$

[0068] 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷(C₂)：

[0069] $(\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2})_d(\text{HR}^5_2\text{SiO}_{1/2})_e(\text{R}^7_2\text{SiO}_{2/2})_f(\text{R}^6\text{SiO}_{3/2})_g$

[0070] 或上述组分(C₁)和(C₂)的混合物。

[0071] 在组分(C₁)中，R⁵是相同或不同的，各自为具有1至12个碳的烷基基团，其例子包括与针对上述R²所述相同的烷基基团，并且优选地是甲基基团。另外，R⁶是相同或不同的，并且各自为具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团。R⁶的芳基基团的例子包括针对上述R²所述的相同芳基基团，并且芳基基团优选地是苯基基团或萘基基团。另外，R⁶的芳烷基基团的例子包括针对上述R²所述的相同芳烷基基团。另外，R⁷是相同或不同的，并且各自为具有1至12个碳的烷基基团或苯基基团。R⁷的烷基基团的例子包括针对上述R²所述的相同烷基基团。其中甲基基团是优选的。另外，n是0至100的数值，并且为了使组合物表现出优异的处理/可加工性，优选地是0至30的数值，并且更优选地0至10的数值。另外，为了改善组合物的处理/可加工性并降低固化产物的透气性，优选地是n为1至10的数值并且分子中的至少一个R⁷是苯基基团。

[0072] 对于这种类型的组分(C₁)，用于制备上述通式中的n为1或更高的有机硅氧烷的方法的例子是在存在酸或碱的情况下对由以下通式表示的硅烷化合物(III-1)：

[0073] R^7_2SiX_2

[0074] 由以下通式表示的环状硅氧烷化合物(III-2)：

[0075] $(\text{R}^7_2\text{SiO})_m$

[0076] 或由以下通式表示的直链有机聚硅氧烷(III-3)：

[0077] $\text{HO}(\text{R}^7_2\text{SiO})_n\text{R}^7_2\text{SiOH}$

[0078] 以及由以下通式表示的二硅氧烷(IV-1)：

[0079] $\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiOSiR}^5\text{R}^6\text{H}$

[0080] 和/或由以下通式表示的硅烷化合物(IV-2)：

[0081] $\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiX}$

[0082] 进行水解和缩合反应。

[0083] 在该式中， R^5 是具有1至12个碳的烷基基团，并且其例子与上述基团相同。另外， R^6 是具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团，并且其例子与上述基团相同。另外， R^7 是相同或不同的，各自为具有1至12个碳的烷基基团或苯基基团，并且其例子与上述基团相同。此外，在该式中，X是烷氧基基团、酰氧基基团、卤素原子或羟基基团，并且其例子与上述基团相同。另外，m是3至20的数值并且n'是1至100的数值。

[0084] 这种类型的组分(III-1)的例子包括烷氧基硅烷，诸如苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、和二乙基二乙氧基硅烷；卤代硅烷，诸如二苯基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、和二乙基二氯硅烷；以及羟基硅烷，诸如二苯基二羟基硅烷、二甲基二羟基硅烷、和二乙基二羟基硅烷。

[0085] 另外，这种类型的环状硅氧烷化合物(III-2)的例子包括环状二甲基硅氧烷、环状苯基甲基硅氧烷和环状二苯基硅氧烷。

[0086] 另外，这种类型的直链有机聚硅氧烷(III-3)的例子包括在两个分子末端均被硅醇基团封端的二甲基聚硅氧烷、在两个分子末端均被硅醇基团封端的苯基甲基聚硅氧烷、以及在两个分子末端均被硅醇基团封端的二苯基聚硅氧烷。

[0087] 另外，这种类型的二硅氧烷(IV-1)的例子包括1,3-二苯基-1,3-二甲基二硅氧烷、1,3-二萘基-1,3-二甲基二硅氧烷、以及1,3-二蒎基-1,3-二甲基二硅氧烷。

[0088] 另外，这种类型的硅烷化合物(IV-2)的例子包括烷氧基硅烷，诸如甲基苯基甲氧基硅烷、甲基萘基甲氧基硅烷、蒎基甲基甲氧基硅烷、甲基苯基乙氧基硅烷、甲基萘基乙氧基硅烷、和蒎基甲基乙氧基硅烷；乙酰氧基硅烷，诸如甲基苯基乙酰氧基硅烷、甲基萘基乙酰氧基硅烷、和蒎基甲基乙酰氧基硅烷；氯硅烷，诸如甲基苯基氯硅烷、甲基萘基氯硅烷、和蒎基甲基氯硅烷；以及羟基硅烷，诸如甲基苯基羟基硅烷、甲基萘基羟基硅烷、和蒎基甲基羟基硅烷。

[0089] 可使用的酸的例子有盐酸、乙酸、甲酸、硝酸、草酸、硫酸、磷酸、多磷酸、多羧酸、三氟甲烷磺酸、以及离子交换树脂。

[0090] 能够使用的碱的例子包括氢氧化物，诸如氢氧化钠和氢氧化钾；氧化物，诸如氧化镁和氧化钙；以及卤化氢清除剂，诸如三乙胺、二乙胺、氨、甲基吡啶、吡啶和1,8-双(二甲基氨基)萘。

[0091] 此外，可在制备方法中使用有机溶剂。能够使用的有机溶剂的例子包括芳族烃、脂族烃、以及其2种或更多种类型的混合物。优选的有机溶剂的例子包括甲苯和二甲苯。

[0092] 为了加速制备方法中各组分的水解和缩合反应，优选地加入水或水与醇的混合溶液。甲醇和乙醇是醇的优选例子。如果使用有机溶剂并且通过加热促进该反应，则该反应优选地在有机溶剂的回流温度下进行。

[0093] 这种类型的组分 (C₁) 的例子包括有机硅氧烷, 诸如下述的那些。此外, 下式中的 Me、Ph 和 Naph 分别表示甲基基团、苯基基团和萘基基团, n' 是 1 至 100 的数值, n'' 和 n''' 各自为 1 或更高的数值, 并且 n''+n''' 为 100 或更低的数值。

[0094] $\text{HMeNaphSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{n'}\text{SiMeNaphH}$

[0095] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{n'}\text{SiMePhH}$

[0096] $\text{HMeNaphSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{n'}\text{SiMeNaphH}$

[0097] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{n''}(\text{MePh}_2\text{SiO})_{n'''}\text{SiMePhH}$

[0098] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{n''}(\text{Me}_2\text{SiO})_{n'''}\text{SiMePhH}$

[0099] 另外, 在组分 (C₂) 中, R⁵ 是相同或不同的, 各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团, 并且其例子与上述基团相同。另外, R⁶ 是相同或不同的, 各自为具有 6 至 20 个碳的烷基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, 并且其例子与上述基团相同。另外, R⁷ 是相同或不同的, 各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团或苯基基团, 并且其例子与上述基团相同。另外, d、e、f 和 g 是满足以下条件的数值: $0.1 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq g < 0.9$ 并且 $d+e+f+g=1$, 并且优选地是满足以下条件的数值: $0.2 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.4$ 、 $0 \leq f < 0.5$ 、 $0.25 \leq g < 0.7$ 并且 $d+e+f+g=1$ 。这是因为如果 d 不小于上述范围的下限, 则固化产物的透气性得以降低, 并且如果 d 不大于上述范围的上限, 则固化产物具有适当的硬度。另外, 如果 e 不大于上述范围的上限, 则固化产物的折射率得以改善。另外, 如果 f 不大于上述范围的上限, 则固化产物具有适当的硬度并且使用本发明组合物制备的光学半导体器件的可靠性得以改善。另外, 如果 g 不小于上述范围的下限, 则固化产物的折射率增加, 并且如果 g 不大于上述范围的上限, 则固化产物的机械强度得以改善。

[0100] 这种类型的组分 (C₂) 的分子量不受特别限制, 但从组合物的处理/可加工性以及固化产物的机械强度角度看, 通过凝胶渗透色谱法测得的以标准聚苯乙烯计的质量平均分子量优选地是 500 至 10,000, 并且更优选地是 500 至 2,000。

[0101] 用于制备组分 (C₂) 的这种类型的有机聚硅氧烷的方法的例子是在存在酸的情况下对由以下通式表示的硅烷化合物 (V):

[0102] R^6SiX_3

[0103] 以及由以下通式表示的二硅氧烷 (IV-1):

[0104] $\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}(\text{SiR}^5\text{R}^6)_n\text{H}$

[0105] 和/或由以下通式表示的硅烷化合物 (IV-2):

[0106] $\text{HR}^5\text{R}^6\text{SiX}$

[0107] 进行水解和缩合反应。

[0108] 在该式中, R⁵ 是具有 1 至 12 个碳的烷基基团, 并且其例子与上述基团相同。另外, R⁶ 是具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, 并且其例子与上述基团相同。此外, 在该式中, X 是烷氧基基团、酰氧基基团、卤素原子或羟基基团; 并且其例子与上述基团相同。

[0109] 这种类型的硅烷化合物 (V) 的例子包括烷氧基硅烷, 诸如苯基三甲氧基硅烷、萘基三甲氧基硅烷、蒎基三甲氧基硅烷、菲基三甲氧基硅烷、苊基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、萘基三乙氧基硅烷、蒎基三乙氧基硅烷、菲基三乙氧基硅烷、和苊基三乙氧基硅烷; 酰氧基硅烷, 诸如苯基三乙酰氧基硅烷、萘基三乙酰氧基硅烷、蒎基三乙酰氧基硅烷、菲基

三乙酰氧基硅烷、和苊基三乙酰氧基硅烷；卤代硅烷，诸如苯基三氯硅烷、萘基三氯硅烷、蒎基三氯硅烷、菲基三氯硅烷、和苊基三氯硅烷；以及羟基硅烷，诸如苯基三羟基硅烷、萘基三羟基硅烷、蒎基三羟基硅烷、菲基三羟基硅烷、和苊基三羟基硅烷。

[0110] 另外，这种类型的二硅氧烷 (IV-1) 的例子包括上述相同的二硅氧烷。这种类型的硅烷化合物 (IV-2) 的例子与上述硅烷化合物相同。

[0111] 在上述制备方法中，如果需要，则可使由以下通式表示的二硅氧烷 (VI-1)：

[0112] $\text{HR}^5_2\text{SiOSiR}^5_2\text{H}$

[0113] 和/或由以下通式表示的硅烷化合物 (VI-2)：

[0114] HR^5_2SiX

[0115] 彼此反应。在该式中， R^5 是具有1至12个碳的烷基基团，并且其例子与上述基团相同。

[0116] 此外，这种类型的二硅氧烷 (VI-1) 的例子包括1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

[0117] 此外，这种类型的硅烷化合物 (VI-2) 的例子包括二甲基甲氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基乙酰氧基硅烷、以及二甲基氯硅烷。

[0118] 在上述制备方法中，如果需要，则可使由以下通式表示的硅烷化合物：

[0119] R^5_3SiX

[0120] 由以下通式表示的硅烷化合物：

[0121] $\text{R}^5_2\text{R}^6\text{SiX}$

[0122] 由以下通式表示的硅烷化合物：

[0123] $\text{R}^5\text{R}^6_2\text{SiX}$

[0124] 由以下通式表示的硅烷化合物：

[0125] R^6_3SiX

[0126] 或由以下通式表示的硅烷化合物：

[0127] SiX_3

[0128] 彼此反应。在该式中， R^5 是具有1至12个碳的烷基基团，并且其例子与上述基团相同。另外， R^6 是具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团，并且其例子与上述基团相同。

[0129] 这种类型的硅烷化合物的例子包括烷氧基硅烷，诸如三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基二苯基甲氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、和四乙氧基硅烷；乙酰氧基硅烷，诸如三甲基乙酰氧基硅烷、甲基二苯基乙酰氧基硅烷、二甲基苯基乙酰氧基硅烷、和四乙酰氧基硅烷；卤代硅烷，诸如三甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、和四氯硅烷；以及羟基硅烷，诸如三甲基羟基硅烷、甲基二苯基羟基硅烷、和二甲基苯基羟基硅烷。

[0130] 在上述制备方法中，在存在酸的情况下对硅烷化合物 (V)、二硅氧烷 (IV-1) 和/或硅烷化合物 (IV-2) 以及必要时的二硅氧烷 (VII-1) 和/或硅烷化合物 (VII-2) 以及必要时的其他硅烷化合物进行水解和缩合反应。

[0131] 可使用的酸的例子有盐酸、乙酸、甲酸、硝酸、草酸、硫酸、磷酸、多磷酸、多羧酸、三氟甲烷磺酸、以及离子交换树脂。

[0132] 此外，可在制备方法中使用有机溶剂。能够使用的有机溶剂的例子包括芳族烃、脂

族烃、以及其两种或更多种类型的混合物。优选的有机溶剂的例子包括甲苯和二甲苯。

[0133] 为了加速制备方法中各组分的水解和缩合反应,优选地加入水或水与醇的混合溶液。甲醇和乙醇是醇的优选例子。如果使用有机溶剂并且通过加热促进该反应,则该反应优选地在有机溶剂的回流温度下进行。

[0134] 这种类型的组分(C₂)的例子包括有机聚硅氧烷,诸如下述的那些。此外,下式中的Me、Ph和Naph分别表示甲基基团、苯基基团和萘基基团,并且d、e'、f'和g是满足以下条件的数值: $0.1 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 < e' \leq 0.5$ 、 $0 < f' \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq g < 0.9$ 并且 $d + e' + f' + g = 1$ 。

[0135] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{PhSiO}_{3/2})_g$

[0136] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{NaphSiO}_{3/2})_g$

[0137] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{e'} (\text{PhSiO}_{3/2})_g$

[0138] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{Ph}_2\text{SiO}_{4/2})_{f'} (\text{PhSiO}_{3/2})_g$

[0139] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{Ph}_2\text{SiO}_{4/2})_{f'} (\text{NaphSiO}_{3/2})_g$

[0140] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{e'} (\text{NaphSiO}_{3/2})_g$

[0141] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{e'} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{f'} (\text{NaphSiO}_{3/2})_g$

[0142] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_d (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{e'} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{f'} (\text{PhSiO}_{3/2})_g$

[0143] 组分(C)可为上述组分(C₁)、上述组分(C₂)、或上述组分(C₁)与上述组分(C₂)的混合物。在使用上述组分(C₁)与上述组分(C₂)的混合物的情况下,混合比率不受特别限制,但优选的是上述组分(C₁)的质量:上述组分(C₂)的的质量的比率为0.5:9.5至9.5:0.5。

[0144] 在本发明组合物中,对于每1摩尔组分(A)和(B)中的总烯基基团,组分(C)的含量范围使得组分(C)中的硅键合的氢原子在0.1摩尔至5摩尔的范围内并且优选地在0.5摩尔至2摩尔的范围内。这是因为如果组分(C)的含量不小于上述范围的下限,则可以使组合物令人满意地固化,并且如果组分(C)的含量不大于上述范围的上限,则固化产物的耐热性得以改善并且使用本发明组合物制备的光学半导体器件的可靠性得以改善。

[0145] 另外,组分(D)是用于促进本发明组合物的固化的硅氢加成反应催化剂,并且组分(D)的例子包括铂基催化剂、铑基催化剂和钯基催化剂。组分(D)优选地为铂基催化剂,以使得可显著加速本发明组合物的固化。铂基催化剂的例子包括铂细粉、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯炔络合物和铂-羰基络合物,其中铂-烯基硅氧烷络合物是优选的。

[0146] 另外,本发明组合物中的组分(D)的含量是促进本发明组合物的固化的有效量。具体地讲,为了使本发明组合物令人满意地固化,组分(D)的含量优选地为下述量,其使得组分(D)中的催化金属相对于本发明组合物的含量为以质量单位计的0.01至500ppm、更优选地0.01至100ppm、并且尤其优选地0.01至50ppm。

[0147] 为了改善固化产物对固化期间接触的基础材料的粘附性,本发明组合物可包含(E)粘附赋予剂。优选的组分(E)是在分子中具有至少一个键合至硅原子的烷氧基基团的有机硅化合物。该烷氧基基团的例子有甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、丁氧基基团、和甲氧基乙氧基基团;并且甲氧基基团是尤其优选的。此外,该有机硅化合物的键合至硅原子的非烷氧基基团的例子有取代或未取代的单价烃基团,诸如烷基基团、烯基基团、芳基基团、芳烷基基团、卤代烷基基团等;含环氧基团的单价有机基团,诸如3-缩水甘油氧基丙基基团、4-缩水甘油氧基丁基基团、或类似的缩水甘油氧基烷基基团;2-(3,4-环氧环己基)乙

基基团、3-(3,4-环氧环己基)丙基基团、或类似的环氧环己基烷基基团;以及4-环氧乙烷基丁基基团、8-环氧乙烷基辛基基团、或类似的环氧乙烷基烷基基团;含丙烯酸基团的单价有机基团,诸如3-甲基丙烯酰氧基丙基基团等;以及氢原子。该有机硅化合物优选地具有硅键合的烯基基团或硅键合的氢原子。此外,由于赋予相对于各种类型的基础材料的良好粘附性的能力,该有机硅化合物优选地在分子中具有至少一个含环氧基团的单价有机基团。这种类型的有机硅化合物的例子有有机硅烷化合物、有机硅氧烷低聚物和烷基硅酸酯。有机硅氧烷低聚物或烷基硅酸酯的分子结构的例子有直链结构、部分支化的直链结构、支链结构、环状结构和网状结构。直链结构、支链结构和网状结构是尤其优选的。这种类型的有机硅化合物的例子有硅烷化合物,诸如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等;在分子中具有至少一个硅键合的烯基基团或硅键合的氢原子以及至少一个硅键合的烷氧基基团的硅氧烷化合物;在分子中具有至少一个硅键合的烷氧基基团的硅烷化合物或硅氧烷化合物以及在分子中具有至少一个硅键合的羟基基团和至少一个硅键合的烯基基团的硅氧烷化合物的混合物;以及聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯、和含环氧基团的聚硅酸乙酯。在本发明组合物中,组分(E)的含量不受特别限制,但为了实现对固化期间接触的基础材料的良好粘附性,对于每100份总质量的组分(A)至(D),组分(E)的含量优选地为0.01至10质量份。

[0148] 本发明组合物可包含除组分(C)之外的有机氢聚硅氧烷,只要不损害本发明的目标即可。这种类型的有机氢聚硅氧烷的例子有在两个分子末端均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的甲基氢聚硅氧烷;在两个分子末端均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷与甲基氢硅氧烷的共聚物;在两个分子末端均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷、甲基氢硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物;在两个分子末端均被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷;在两个分子末端均被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物;在两个分子末端均被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的甲基苯基聚硅氧烷;由通式 $R'_3SiO_{1/2}$ 所表示的硅氧烷单元、通式 $R'_2HSiO_{1/2}$ 所表示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 所表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;由通式 $R'_2HSiO_{1/2}$ 所表示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 所表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;由通式 $R'_2HSiO_{2/2}$ 所表示的硅氧烷单元和通式 $R'_3SiO_{3/2}$ 所表示的硅氧烷单元或式 $HSiO_{3/2}$ 所表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物;以及两种或更多种此类有机聚硅氧烷的混合物。此外, R' 是具有1至12个碳的烷基基团、具有6至20个碳的芳基基团、具有7至20个碳的芳烷基基团、或具有1至12个碳的卤代烷基基团。 R' 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。另外, R' 的芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团、以及通过将这些芳基基团中的氢原子用烷基基团诸如甲基基团或乙基基团、烷氧基基团诸如甲氧基基团或乙氧基基团、和卤素原子诸如氯原子或溴原子取代所得到的基团。另外, R' 的芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒽基乙基基团、菲基乙基基团、芘基乙基基团、以及通过将这些芳烷基基团中的氢原子用烷基基团诸如甲基基团或乙基基团、烷氧基基团诸如甲氧基基团或乙氧基基团、和卤素原子诸如氯原子或溴原子取代所得到的基团。另外, R' 的卤代烷基基团的例子包括氯甲基基团和3,3,3-三氟丙基基团。

[0149] 反应抑制剂例如炔醇诸如2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇或2-苯基-3-丁炔-2-醇;烯炔化合物诸如3-甲基-3-戊烯-1-炔或3,5-二甲基-3-己烯-1-炔;或1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷或苯并三唑可作为任选组分掺入到本发明组合中。本发明组合中的反应抑制剂的含量不受特别限制,但优选地为0.0001至5质量份每100份上述组分(A)至(D)的总质量。

[0150] 此外,本发明组合可包含磷光剂作为另外的任选组分。该磷光剂的例子有广泛用于发光二极管(LED)的物质,诸如发黄光、红光、绿光和蓝光的磷光剂,诸如氧化物型磷光剂、氮氧化物型磷光剂、氮化物型磷光剂、硫化物型磷光剂、硫氧化物型磷光剂等。氧化物型磷光剂的例子包括包含铈离子的钇、铝和石榴石类YAG发绿光到黄光的磷光剂;包含铈离子的铽、铝和石榴石类TAG发黄光的磷光剂;以及包含铈或镧离子的硅酸酯发绿光到黄光的磷光剂。氮氧化物型磷光剂的例子包括包含镧离子的硅、铝、氧和氮类SiAlON发红光到绿光的磷光剂。氮化物型磷光剂的例子包括包含镧离子的钙、锶、铝、硅和氮类CASN发红光的磷光剂。硫化物型磷光剂的例子包括包含铜离子或铝离子的ZnS发绿光的磷光剂。硫氧化物型磷光剂的例子包括包含镧离子的Y₂O₂S发红光的磷光剂。这些磷光剂可用作单一类型或两种或更多种类型的混合物。本发明组合中的该磷光剂的含量不受特别限制,但优选地是相对于本发明组合物的0.1至70质量%、并且更优选地1至20质量%。

[0151] 无机填料诸如二氧化硅、玻璃、氧化铝或氧化锌;聚甲基丙烯酸酯树脂的有机树脂细粉等;耐热剂、染料、颜料、阻燃剂、溶剂等可作为任选组分以不损害本发明目标的水平掺入本发明的组合中。

[0152] 本发明的组合使得在室温或加热下发生固化,但优选的是,对组合物加热以实现快速固化。加热温度优选地为50至200℃。

[0153] 现在详细描述本发明的固化产物。

[0154] 通过固化上述可固化有机硅组合物来形成本发明的固化产物。固化产物的形式不受特别限制,并且可为例如薄片或膜的形式。固化产物可单独处理,但也可以固化产物覆盖或密封光学半导体元件的状态处理。

[0155] 现在将详细描述本发明的光学半导体器件。

[0156] 本发明的光学半导体器件的特征在于通过上述可固化有机硅组合物的固化产物来密封光学半导体元件。本发明的光学半导体器件的例子包括发光二极管(LED)、光耦合器和CCD。另外,光学半导体元件的例子包括发光二极管(LED)芯片和固态图像感测器件。

[0157] 图1是作为本发明的光学半导体器件的一个例子的单个表面安装型LED的横截面图。在图1所示的LED中,LED芯片1被贴片于引线框2上,且LED芯片1和引线框3由接合线4线接合。框材料5提供于该LED芯片1周边的周围,并且该框材料5内侧上的LED芯片1被本发明的可固化有机硅组合物的固化产物6密封。

[0158] 用于制备图1所示的表面安装型LED的方法的例子是包括如下步骤的方法:将LED芯片1贴片于引线框2;通过金属接合线4将该LED芯片1和引线框3线接合;在提供于LED芯片1周围的框材料5的内部填充本发明的可固化有机硅组合物;然后通过加热至50至200℃将可固化有机硅组合物固化。

[0159] 实例

[0160] 现在将使用实例描述本发明的可固化有机硅组合物、其固化产物和光学半导体器

件。粘度是25℃下的值。此外,在实践例中,Me、Vi、Ph、Naph和Ep分别表示甲基基团、乙烯基基团、苯基基团、萘基基团和3-缩水甘油氧基丙基基团。按照如下方式测量可固化有机硅组合物的固化产物的特性。

[0161] [固化产物的折射率]

[0162] 通过将可固化有机硅组合物在150℃下在循环热空气烘箱中加热2小时来制备固化产物。使用折射计测量该固化产物在25℃和633nm波长下的折射率。

[0163] [固化产物的水蒸汽渗透率]

[0164] 使用压制机将可固化有机硅组合物在150℃下固化2小时以制备厚度为1mm的固化膜。根据JIS Z0208的杯法在40℃的温度和90%的相对湿度下测量该固化膜的水蒸汽渗透率。

[0165] [参考实例1]

[0166] 将82.2g的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、143g的水、0.38g的三氟甲烷磺酸以及500g的甲苯置于配有搅拌器、回流冷却器和温度计的四颈烧瓶中,并在1小时的时间段内在搅拌下将524.7g的苯基三甲氧基硅烷逐滴加入烧瓶中。在逐滴加入完成后,将烧瓶的内容物加热至回流持续1小时。然后将烧瓶冷却,将下层分离,并用水洗涤甲苯溶液层3次。将314g的甲基缩水甘油氧基丙基二甲氧基硅烷、130g的水以及0.50g的氢氧化钾加入洗涤的甲苯溶液层中,并加热至回流持续1小时。接下来,蒸馏出甲醇,并通过共沸脱水移除过量的水。在加热至回流持续4小时后,将甲苯溶液冷却,用0.55g的乙酸中和,并用水洗涤3次。在移除水后,在减压下蒸馏出甲苯,从而制备粘度为8,500mPa·s并且由以下平均单元式表示的粘附赋予剂:

[0167] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.18}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.53}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_{0.29}$

[0168] [参考实例2]

[0169] 将400g (2.02mol) 的苯基三甲氧基硅烷和93.5g (0.30mol) 的1,3-二乙烯基-1,3-二苯基二甲基二硅氧烷置于反应容器中并混合,之后加入1.74g (11.6mmol) 的三氟甲烷磺酸,在搅拌下加入110g (6.1mol) 的水,并且将混合物加热至回流持续2小时。接下来,在大气压下通过加热蒸馏混合物直到温度达到85℃。接下来,加入89g的甲苯和1.18g (21.1mmol) 的氢氧化钾,并且在大气压下通过加热蒸馏混合物直到反应温度达到120℃,然后使之在该温度下反应6小时。将混合物冷却至室温,然后加入0.68g (11.4mmol) 的乙酸以进行中和反应。将所产生的盐过滤,并且通过在减压下加热将低沸点物质从所得透明溶液移除,从而制得347g (收率:98%) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0170] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$

[0171] [参考实例3]

[0172] 将892.8g (3.6mol) 的1-萘基三甲氧基硅烷和372.0g (1.2mol) 的1,3-二乙烯基-1,3-二苯基二甲基二硅氧烷置于反应容器中并混合,之后加入6.15g (41mmol) 的三氟甲烷磺酸,在搅拌下加入213.84g (11.88mol) 的水,并且将混合物加热至回流持续2小时。接下来,在大气压下通过加热蒸馏混合物直到温度达到85℃。接下来,加入435.6g的甲苯和3.28g (58.6mmol) 的氢氧化钾,并且在大气压下通过加热蒸馏混合物直到反应温度达到120℃,然后使之在该温度下反应6小时。接着将混合物冷却至室温,然后加入3.524g (58.7mmol) 的乙酸以进行中和反应。将所产生的盐过滤,并且通过在减压下加热将低沸点物质从所得透明

溶液移除,从而制得957.4g (收率:94.2%)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0173] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0174] [参考实例4]

[0175] 将148.8g (0.6mol)的1-萘基三甲氧基硅烷和37.2g (0.2mol)的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷置于反应容器中并混合,之后加入0.136g (0.9mmol)的三氟甲烷磺酸,在搅拌下加入35.6g (1.98mol)的水,并且将混合物加热至回流持续2小时。接下来,在大气压下通过加热蒸馏混合物直到温度达到85℃。接下来,加入62.0g的甲苯和0.194g (3.5mmol)的氢氧化钾,并且在大气压下通过加热蒸馏混合物直到反应温度达到120℃,然后使之在该温度下反应6小时。然后将混合物冷却至室温,并且通过加入0.21g (3.5mmol)的乙酸进行中和反应。将所产生的盐过滤,并且通过在减压下加热将低沸点物质从所得透明液体移除,从而制得130.0g (收率:89.9%)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0176] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0177] [参考实例5]

[0178] 将15.69g (0.0725mol)的二苯基二羟基硅烷、60g的四氢呋喃、60g的甲苯和18.35g (0.181mol)的三乙胺置于反应容器中,然后在搅拌下逐滴加入25.0g (0.159mol)的苯基甲基氯硅烷和20g的甲苯的混合溶液。在逐滴加入完成后,将混合物在室温下搅拌2小时,然后加热至回流持续1小时。然后将混合物冷却到室温,加入10.0g的甲醇,并且将混合物加热至回流持续1小时。然后将混合物冷却到室温,将所产生的盐过滤,并且通过在减压下加热将低沸点物质移除,从而制得27.1g (收率:82.0%)由下式表示的有机三硅氧烷:

[0179] $\text{HMePhSiOPh}_2\text{SiOSiMePhH}$

[0180] [参考实例6]

[0181] 将61.0g (0.25mol)的二苯基二甲氧基硅烷和0.094g (0.625mmol)的三氟甲烷磺酸置于反应容器中并且在搅拌下加热。在将混合物加热到45至50℃的同时,逐滴加入9g (0.15mol)的乙酸。在逐滴加入完成后,将混合物在50℃下加热并搅拌30分钟。将混合物加热并且在大气压下蒸馏低沸点物质直到反应温度达到80℃。然后将混合物冷却到室温,并且将24.38g (0.11mol)的1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷逐滴加入并加热直到反应温度达到45℃。然后在45至50℃下逐滴加入12g (0.2mol)的乙酸。在逐滴加入完成后,将混合物在50℃下加热并搅拌30分钟。在保持60℃或更低的温度的同时,逐滴加入10.2g (0.1mol)的乙酸酐,并且在逐滴加入完成后,将混合物在50℃下加热并搅拌30分钟。然后加入甲苯和水,并且在用水洗涤后,通过在减压下加热将低沸点物质从有机层移除,从而制得60.0g (收率:79.7%)由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0182] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMePhH}$

[0183] [参考实例7]

[0184] 将29.7g (0.15mol)的苯基三甲氧基硅烷和0.096g (0.64mmol)的三氟甲烷磺酸置于反应容器中。在搅拌下于45至50℃下加热的同时,逐滴加入6.75g (0.11mol)的乙酸,并且在逐滴加入完成后,将混合物在搅拌下于50℃下加热30分钟。通过在大气压下加热到80℃来移除反应期间产生的低沸点物质,将体系冷却到室温,并且在搅拌下将31.93g (0.12mol)的1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷逐滴加入并加热直到温度达到45℃。在45至50℃下逐滴加入13.5g (0.23mol)的乙酸,并且在逐滴加入完成后,将混合物在搅拌下于50℃下加热

30分钟。在50至60℃下逐滴加入11.48g (0.11mol)的乙酸酐,并且在逐滴加入完成后,将混合物在搅拌下于50℃下加热30分钟。然后加入甲苯和水,并且在用水洗涤后,通过在减压下加热将低沸点物质从有机层移除,从而制得38.3g (收率:74.7%)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0185] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0186] 该有机聚硅氧烷的以标准聚苯乙烯计的质量平均分子量(Mw)为 8.2×10^2 ,并且分散度(Mw/Mn)为1.06。

[0187] [参考实例8]

[0188] 将44.64g (0.18mol)的萘基三甲氧基硅烷和0.339g (2.26mmol)的三氟甲烷磺酸置于反应容器中。在搅拌下于45至50℃下加热的同时,逐滴加入12.6g (0.21mol)的乙酸,并且在逐滴加入完成后,将混合物在搅拌下于50℃下加热30分钟。通过在大气压下加热到70℃来移除反应期间产生的低沸点物质,将体系冷却到室温,并且在搅拌下将17.03g (0.066mol)的1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷逐滴加入并加热直到温度达到45℃。在45至50℃下逐滴加入7.2g (0.12mol)的乙酸,并且在逐滴加入完成后,将混合物在搅拌下于50℃下加热30分钟。在50至60℃下逐滴加入6.12g (0.06mol)的乙酸酐,并且在逐滴加入完成后,将混合物在搅拌下于50℃下加热30分钟。然后加入甲苯和水,并且在用水反复洗涤后,通过在减压下加热将低沸点物质从有机层移除,从而制得42.98g (收率:90.1%)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0189] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0190] 该有机聚硅氧烷的以标准聚苯乙烯计的质量平均分子量(Mw)为 8.0×10^2 ,并且分散度(Mw/Mn)为1.03。

[0191] [参考实例9]

[0192] 将80.01g (0.099mol)由以下通式表示的苯基甲基聚硅氧烷:

[0193] $\text{HO}(\text{MePhSiO})_6\text{H}$

[0194] 120g的甲苯和26.8g (0.262mol)的三乙胺置于反应容器中,并且在搅拌下加入34.1g (0.218mol)的苯基甲基氯硅烷和20g的甲苯的混合溶液,并在室温下搅拌2小时。然后加入4.18g (0.131mol)的甲醇,加入水,并且在用水洗涤后,通过在减压下加热将低沸点物质从有机层移除,从而制得99.2g (收率:95.6%)粘度为72.5mPa·s且折射率为1.543的无色透明液体。通过NMR分析该液体,并且发现该液体为由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0195] $\text{HMePhSiO}(\text{MePhSiO})_6\text{SiMePhH}$

[0196] [实践例1]

[0197] 将67.8质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0198] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0199] 32.2质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)的参考实例5中制备的由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0200] $\text{HMePhSiOPh}_2\text{SiOSiMePhH}$

[0201] 2质量份的参考实例1中制备的粘附赋予剂以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶

液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $2.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0202] 通过将上述可固化有机硅组合物在 150°C 下加热2小时来制备图1所示的光学半导体器件。在 50°C 、75%的相对湿度以及20ppm的硫化氢气体浓度下,对该光学半导体器件进行24小时暴露测试。当在暴露测试之前和之后测量光学半导体器件的发光效率的变化时,未观察到变化。

[0203] [实践例2]

[0204] 将67.8质量份的在参考实例2中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0205] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$

[0206] 32.2质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)的参考实例5中制备的由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0207] $\text{HMePhSiOPh}_2\text{SiOSiMePhH}$

[0208] 以及0.25质量份的铂-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $2.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0209] [实践例3]

[0210] 将63.0质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0211] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0212] 37.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)的参考实例7中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0213] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0214] 以及0.25质量份的铂-1-,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $0.9\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0215] [实践例4]

[0216] 将46.0质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0217] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0218] 15.0质量份的在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端并且粘度为 $3,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的甲基苯基聚硅氧烷、34.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.83摩尔)的参考实例6中制备的由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0219] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMePhH}$

[0220] 5.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.17摩尔)的参考实例7中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0221] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0222] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $3.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0223] [实践例5]

[0224] 将78.0质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0225] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0226] 22.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)由下式表示的有机二硅氧烷:

[0227] HMePhSiOSiMePhH

[0228] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $1.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0229] [比较例1]

[0230] 将73.4质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0231] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0232] 26.6质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)由下式表示的有机三硅氧烷:

[0233] $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$

[0234] 2质量份的参考实例1中制备的粘附赋予剂以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $2.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0235] 通过将上述可固化有机硅组合物在 150°C 下加热2小时来制备图1所示的光学半导体器件。在 50°C 、75%的相对湿度以及20ppm的硫化氢气体浓度下,对该光学半导体器件进行24小时暴露测试。暴露测试后的发光效率比暴露测试前的发光效率大约低6%。

[0236] [比较例2]

[0237] 将76.6质量份的在参考实例2中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0238] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$

[0239] 23.4质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)由下式表示的有机三硅氧烷:

[0240] $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$

[0241] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为 $4.6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0242] [比较例3]

[0243] 将75.0质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0244] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0245] 25.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0246] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0247] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为140Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0248] [比较例4]

[0249] 将24.0质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0250] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0251] 15.0质量份的在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端并且粘度为3,000mPa·s的甲基苯基聚硅氧烷、28.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.70摩尔)由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0252] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$

[0253] 5.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.30摩尔)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0254] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0255] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为7.3Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表1中。

[0256] 表1

[0257]

类别 项目	本发明				
	实践例 1	实践例 2	实践例 3	实践例 4	实践例 5
折射率	1.57	1.56	1.56	1.57	1.56
外观	透明	透明	透明	透明	透明
水蒸汽渗透率 (g/m ² ·24h)	5.8	5.5	9.9	9.6	7.8

[0258] 表1 (续)

[0259]

类别 项目	比较例			
	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
折射率	1.55	1.56	1.55	1.55
外观	透明	透明	透明	透明
水蒸汽渗透率 (g/m ² ·24h)	11.4	6.7	11.0	10.6

[0260] 已确认,实践例1的可固化有机硅组合物具有比比较例1更低的透气性。相似地,已确认,实践例2的可固化有机硅组合物具有比比较例2更低的透气性。另外,已确认,实践例3的可固化有机硅组合物具有比比较例3更低的透气性。此外,已确认,实践例4的可固化有机硅组合物具有比比较例4更低的透气性。

[0261] [实践例6]

[0262] 将62.0质量份的在参考实例3中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0263] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.40} (\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0264] 38.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)的参考实例5中制备的由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0265] $\text{HMePhSiOPh}_2\text{SiOSiMePhH}$

[0266] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为6.7Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0267] [实践例7]

[0268] 将64.0质量份的在参考实例4中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0269] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40} (\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0270] 36.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)的参考实例5中制备的由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0271] $\text{HMePhSiOPh}_2\text{SiOSiMePhH}$

[0272] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为3.8Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0273] [实践例8]

[0274] 将45.5质量份的在参考实例4中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0275] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40} (\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0276] 15.0质量份的在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端并且粘度为3,000mPa·s的甲基苯基聚硅氧烷、19.5质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙

烯基基团为0.38摩尔)的参考实例6中制备的由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0277] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMePhH}$

[0278] 20.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.62摩尔)的参考实例8中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0279] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0280] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为13.0Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0281] [实践例9]

[0282] 将47.0质量份的在参考实例4中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0283] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0284] 38.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.78摩尔)的参考实例6中制备的由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0285] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMePhH}$

[0286] 15.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.22摩尔)的参考实例9中制备的由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0287] $\text{HMePhSiO}(\text{MePhSiO})_6\text{SiMePhH}$

[0288] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为6.5Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0289] [实践例10]

[0290] 将24.0质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0291] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0292] 29.0质量份的在参考实例4中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0293] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0294] 15.0质量份的在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端并且粘度为3,000mPa·s的甲基苯基聚硅氧烷、12.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述两种有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.38摩尔)的参考实例6中制备的由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0295] $\text{HMePhSiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMePhH}$

[0296] 20.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述两种有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.62摩尔)的参考实例8中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0297] $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0298] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为16.4Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0299] [比较例5]

[0300] 将71.0质量份的在参考实例3中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0301] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0302] 29.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0303] $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$

[0304] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为9.3Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0305] [比较例6]

[0306] 将68.5质量份的在参考实例4中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0307] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0308] 31.5质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为1摩尔)由下式表示的有机聚硅氧烷:

[0309] $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$

[0310] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为9.3Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0311] [比较例7]

[0312] 将47.0质量份的在参考实例4中制备的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0313] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$

[0314] 15.0质量份的在两个分子末端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端并且粘度为3,000mPa·s的甲基苯基聚硅氧烷、33.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.76摩尔)由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:

[0315] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$

[0316] 5.0质量份(其处于下述量,在该量下,本发明组分中的硅键合的氢原子的数值相对于上述有机聚硅氧烷和上述甲基苯基聚硅氧烷中的1摩尔乙烯基基团为0.24摩尔)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0317] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$

[0318] 以及0.25质量份的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物在1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷中的溶液(该溶液包含0.1质量%的铂)混合,从而制得粘度为16.5Pa·s的可固化有机硅组合物。评价该可固化有机硅组合物的固化产物的

折射率和水蒸汽渗透率。这些结果示于表2中。

[0319] 表2

[0320]

类别 项目	本发明				
	实践例 6	实践例 7	实践例 8	实践例 9	实践例 10
折射率	1.60	1.61	1.60	1.59	1.58
外观	透明	透明	透明	透明	透明
水蒸汽渗透率 (g/m ² ·24h)	1.9	1.8	3.4	4.3	4.2

[0321] 表2(续)

类别 项目	比较例		
	比较例 5	比较例 6	比较例 7
折射率	1.60	1.59	1.58
外观	透明	透明	透明
水蒸汽渗透率 (g/m ² ·24h)	2.4	2.9	4.7

[0323] 已确认,实践例6的可固化有机硅组合物具有比比较例5更低粘度和更低透气性的固化产物。另外,已确认,实践例7的可固化有机硅组合物具有比比较例6更低粘度和更低透气性的固化产物。

[0324] 工业适用性

[0325] 本发明的可固化有机硅组合物可用作电气或电子粘合剂、粘结剂、保护剂、涂层剂或底填料剂,具有高反应性,并且可形成具有低透气性的固化产物,因此适于用作光学半导体器件诸如发光二极管(LED)中的光学半导体元件的密封剂或保护涂层材料。

[0326] 符号描述

[0327] 1 光学半导体元件

[0328] 2 引线框

[0329] 3 引线框

[0330] 4 接合线

[0331] 5 框材料

[0332] 6 可固化有机硅组合物的固化产物

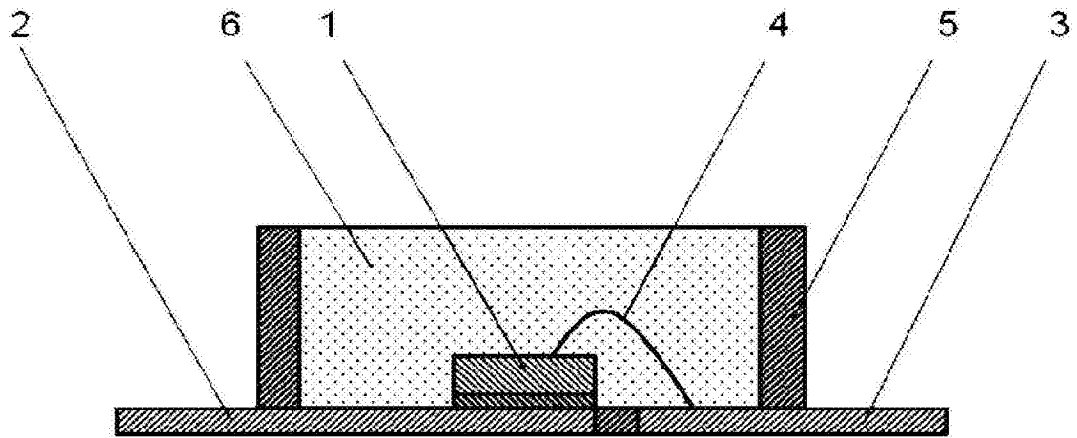


图1