



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104220902 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201380015908.3

(22)申请日 2013.02.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104220902 A

(43)申请公布日 2014.12.17

(30)优先权数据

61/596,959 2012.02.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/025126 2013.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/119796 EN 2013.08.15

(73)专利权人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

专利权人 道康宁东丽株式会社

(72)发明人 尼子雅章 G·B·加德纳

S·斯维尔 吉田真宗

(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.

G02B 1/04(2006.01)

(56)对比文件

W0 2005067524 A2,2005.07.28,

W0 2011084250 A2,2011.07.14,

W0 2011094250 A2,2011.08.04,

CN 101631833 A,2010.01.20,

EP 1927634 A1,2008.06.04,

Hartney M.A. and Novembre A.E..poly

(methylstyrene-dimethylsiloxane) block copolymer as bilevel resists.《1985 microlithography conferences.

International Society for Optics and Photonics》.1985,

审查员 罗联源

权利要求书3页 说明书42页 附图5页

(54)发明名称

梯度聚合物结构和方法

(57)摘要

本发明涉及一种光学制品,所述光学制品包含含有机硅的组合物。所述有机硅组合物包括具有第一折光率的第一区域和具有第二折光率的第二区域。所述第一折光率不同于所述第二折光率。

1. 一种光学制品, 包含:

含有机硅的组合物, 其包括

第一区域, 所述第一区域具有第一折光率; 和

第二区域, 所述第二区域具有不同于所述第一折光率的第二折光率, 其中所述含有机硅的组合物包括至少一种树脂-线性组合物, 所述至少一种树脂-线性组合物包含有机硅氧烷嵌段共聚物, 其中所述有机硅氧烷嵌段共聚物含有:

40摩尔%至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元,

10摩尔%至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元,

0.5摩尔%至25摩尔%的硅醇基团 $[≡SiOH]$;

其中:

R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基,

R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;

其中:

所述二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 以线性嵌段排列, 每个线性嵌段平均具有10至400个二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$,

所述三硅氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 以具有至少500g/mol的分子量的非线性嵌段排列, 所述非线性嵌段的至少30%彼此交联并主要以纳米域聚集在一起, 每个线性嵌段连接到至少一个非线性嵌段; 并且

所述有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量, 并在25℃下为固体。

2. 根据权利要求1所述的光学制品, 其中所述含有机硅的组合物包含:

第一组合物, 所述第一组合物具有所述第一折光率并对应于所述第一区域; 和

第二组合物, 所述第二组合物具有所述第二折光率并对应于所述第二区域, 所述第二组合物不同于所述第一组合物。

3. 根据权利要求2所述的光学制品, 其中所述第一组合物具有第一材料浓度, 并且所述第二组合物具有不同于所述第一浓度的第二材料浓度。

4. 根据权利要求3所述的光学制品, 其中所述材料包含: 二硅氧基单元、三硅氧基单元和/或硅醇基团之一; 添加剂; 来自所述第一和/或第二组合物的合成的副产物; 或它们的组合。

5. 根据权利要求3所述的光学制品, 其中所述材料包含层状和/或球形的特征。

6. 根据权利要求3所述的光学制品, 其中所述材料包含不规则形状的和/或圆柱形的特征。

7. 根据权利要求3所述的光学制品, 其中所述材料为第一材料, 并且其中所述第一和第二组合物还具有不同于所述第一材料的第二材料, 其中所述第一和第二浓度基于所述第一材料相对于所述第二材料的浓度。

8. 根据权利要求7所述的光学制品, 其中所述第一和第二材料各自选自包含下列各项的组: 二硅氧基单元、三硅氧基单元和/或硅醇基团; 添加剂; 来自所述第一和/或第二组合物的合成的副产物; 或它们的组合。

9. 根据权利要求7所述的光学制品, 其中所述第一和第二材料各自选自包含层状和/或球形的特征的组。

10. 根据权利要求7所述的光学制品,其中所述第一和第二材料各自选自包含不规则形状的和/或圆柱形的特征的组。

11. 根据权利要求1所述的光学制品,其中所述第一区域为限定第一主平面的第一层的至少一部分,并且所述第二区域为限定第二主平面的第二层的至少一部分,其中所述第一和第二主平面相对于彼此基本上平行。

12. 根据权利要求11所述的光学制品,其中所述第一层与所述第二层接触。

13. 根据权利要求11所述的光学制品,还包括具有第三折光率的第三区域,所述第三区域位于所述第一区域与所述第二区域之间,所述第三折光率具有在所述第一折光率的值与所述第二折光率的值之间的值。

14. 根据权利要求13所述的光学制品,其中所述第三区域包含第三组合物,所述第三组合物为所述第一组合物和所述第二组合物的组合。

15. 根据权利要求14所述的光学制品,其中所述第三组合物至少部分地通过将热施加到所述第一和第二组合物而形成。

16. 根据权利要求15所述的光学制品,其中所述第三组合物包含所述第一和第二组合物的混合物。

17. 根据权利要求14所述的光学制品,其中所述第三组合物至少部分地通过将溶剂施加到至少所述第一组合物而形成。

18. 根据权利要求11所述的光学制品,其中所述含有机硅的组合物还包括具有第三组合物的第三层,所述第三组合物具有第三折光率,其中所述第三层具有相对于所述第一和第二主平面基本上平行的第三主平面。

19. 根据权利要求1所述的光学制品,其中所述含有机硅的组合物在所述第一区域与所述第二区域之间具有折光率浓度梯度。

20. 根据权利要求19所述的光学制品,其中所述含有机硅的组合物形成具有第一主表面和第二主表面的片材,其中所述第一区域邻近所述第一主表面,并且所述第二区域邻近所述第二主表面。

21. 根据权利要求20所述的光学制品,其中所述折光率浓度梯度从所述第一主表面延伸到所述第二主表面。

22. 根据权利要求1-21中任一项所述的光学制品,其中所述含有机硅的组合物包括熔融含有机硅的组合物。

23. 一种光学组合件,包括:

根据权利要求1-22中任一项所述的光学制品;以及

具有光学表面的光学器件,其中所述光学制品被构造成根据所述第一和第二折光率来折射入射到所述光学表面的光。

24. 根据权利要求23所述的光学组合件,其中所述光学制品为封装件。

25. 一种用于制备根据权利要求1-22中任一项所述的光学制品的方法,包括:

形成含有机硅的组合物,所述第一区域具有第一折光率;以及

形成含有机硅的组合物,所述第二区域具有不同于所述第一折光率的第二折光率。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中形成所述第一区域包括形成具有所述第一折光

率的第一组合物,其中形成所述第二区域包括形成具有所述第二折光率的第二组合物,所述第二组合物不同于所述第一组合物,并且所述方法还包括:

相对于所述第二组合物固定所述第一组合物。

27. 根据权利要求25所述的方法,其中形成所述第一区域和形成所述第二区域同时进行。

28. 一种用于制备根据权利要求23或24所述的光学组合件的方法,包括:

形成含有机硅的热熔体的第一区域,所述第一区域具有第一折光率;

形成含有机硅的热熔体的第二区域,所述第二区域具有不同于所述第一折光率的第二折光率;以及

相对于光学器件的光学表面固定含有机硅的组合物,其中所述含有机硅的组合物被构造成根据所述第一和第二折光率来折射入射到所述光学表面的光。

梯度聚合物结构和方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2012年2月9日提交的美国临时专利申请No.61/596,959的权益,该临时专利申请以引用方式并入,如同在本文完整示出一样。

技术领域

[0003] 本发明整体涉及梯度聚合物结构及相关方法。

背景技术

[0004] 诸如光学发射器、光学检测器、光学放大器等光学器件可经由光学表面发射或接收光。对于各种这样的器件,光学表面可以是或可以包括电子组件或可能对环境条件敏感的其他组件。诸如光电子器件(通常包括发光二极管(LED)、激光二极管和光传感器)的某些光学器件可包括固态电子组件,如果不进行保护,这些固态电子组件可能易受电短路或来自环境条件的其他损害的影响。如果不进行保护,即使是可能不会立即受到影响的光学器件也可能随时间而劣化。此外,此类光学器件可包括光学表面,诸如发射或检测光的光学表面,相比于空气或其他环境气体可具有相对高的折光率的光学表面。

发明内容

[0005] 已开发了一种光学制品,诸如可以为聚合物结构或可以包括聚合物结构的光学制品,可以用作防御环境因素的封装件以及折光率梯度中的至少一者的光学制品,所述折光率梯度有利于从光学器件的相对高折光率的光学表面过渡到空气。在多种例子中,光学制品为含有机硅的组合物。在一些实施例中,含硅组合物为含有机硅的热熔融组合物。本文描述的多种例子和实施例的“热熔融”组合物可以为反应性的或非反应性的。反应性热熔融材料为可以化学固化的热固性产品,其在固化之后具有高强度,并在室温下耐流动(即高粘度)。热熔融组合物的粘度往往随着温度的变化而显著变化,从相对低的温度(例如在室温或低于室温)下的高度粘稠变化到当温度向足够高于工作温度(诸如室温)的目标温度增加时的相当低的粘度。在多种例子中,目标温度为200℃。由于相比于在室温或室温附近,组合物在升高的温度(例如在约50至200℃的温度)下的粘性明显更低,因此通常在升高的温度(例如高于室温的温度,例如高于50℃的温度)下将反应性或非反应性热熔融组合物施加到基板。在一些情况下,在升高的温度下将热熔融组合物以可流动的物质施加到基板,然后仅通过冷却使其快速“再固化”。其他施加方法包括在室温下将热熔融材料的片材施加到例如基板或覆板上,之后进行加热。

[0006] 在多种例子中,聚合物结构为例如在室温下为固体的组合物或包含所述组合物,并且可以为层状聚合物结构。在多种其他例子中,聚合物结构包含折光率大于约1.4的组合物。在另外其他例子中,聚合物结构包含有机硅氧烷嵌段共聚物。当聚合物结构包含有机硅氧烷嵌段共聚物时,该嵌段共聚物在一些例子中具有至少20,000g/mol的重均分子量。在一些例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物可包含以线性嵌段排列的40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$

的二硅氧基单元,每个线性嵌段平均具有10至400个二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 。在其他例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物还可以包含以非线性嵌段排列的10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元,每个非线性嵌段具有至少500g/mol的重均分子量。在另外其他例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物可包含0.5至25摩尔%的硅醇基团 $[≡SiOH]$ 。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。另外,在多种例子中,至少30%的非线性嵌段可与另一非线性嵌段交联。在其他多种例子中,非线性嵌段可在纳米域中聚集。在另外其他例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物的每个线性嵌段可连接到至少一个非线性嵌段。相比于本领域已知的各种层状聚合物结构,本发明的层状聚合物结构可具有改进的厚度控制。

附图说明

- [0007] 图1为具有第一和第二区域的规格化的光学制品的侧面轮廓。
- [0008] 图2为具有浓度梯度的规格化的光学制品的侧面轮廓。
- [0009] 图3为具有第一和第二层的规格化的光学制品的侧面轮廓。
- [0010] 图4为具有第一和第二层的规格化的光学制品的侧面轮廓。
- [0011] 图5为具有三个层的规格化的光学制品的侧面轮廓。
- [0012] 图6为具有浓度梯度的规格化的光学制品的侧面轮廓。
- [0013] 图7为光学组合件的抽象例子。
- [0014] 图8为光学组合件的抽象例子。
- [0015] 图9A和9B为层合到LED上的萘基-T-PhMe (实例7) 和34重量%Ph-T-PDMS (实例11) 的照片。
- [0016] 图10A和10B为层状组合物的照片。
- [0017] 图11为用于制备光学制品的流程图。

具体实施方式

[0018] 图1为规格化的光学制品100的侧面轮廓,诸如聚合物结构,诸如可用作光学组合件(如下)中的封装件。如图所示,光学制品100为平板(厚度未示出),但多种光学制品100可成型为其他形状和形式,诸如透镜等。在一个例子中,光学制品100包含含有机硅的组合物102或由含有机硅的组合物102构成,如本文所详细公开。光学制品100的含有机硅的组合物102中包括第一区域104和第二区域106。第一区域104具有第一折光率,而第二区域106具有不同于第一折光率的第二折光率。在第一区域104与第二区域106之间,第一区域104和第二区域106限定了从第一区域104延伸到第二区域106的梯度,诸如折光率梯度。根据其使用情况的需要或要求,可选择具有不同第一和第二折光率的光学制品100。

[0019] 虽然为了图解的目的将区域104、106显示为具有明显可辨别的二维高度108和宽度110,但是区域104、106以及本文所公开的其他区域相对于光学制品100通常可以更小或更大。具体地讲,虽然区域104、106的宽度110可与光学制品的宽度共延或基本上共延,但是区域104、106的高度108可相对较小。在梯度的间隔尺寸较小的多种例子中,包含相同或基本上相同的折光率的区域104、106的高度可以仅为一个分子或几个分子。应当理解,随着区域104、106和本文所公开的其他例子中的所有区域的高度108减小,更多的区域可包括在组合物102中以限定更高间隔尺寸的梯度,其中每个区域具有不同的折光率。在具有连续折光

率梯度的组合物102中,所述区域的高度108可几乎为无穷小。

[0020] 在多种示例性例子中,组合物102的区域104、106具有大于1.4的折光率,并且可以具有大于1.44、1.5、1.54或者大于1.55的折光率,诸如使用ASTM D542测得。在一些例子中,组合物具有大于2.5的折光率。在其他实施例中,组合物102的一个或多个区域104、106具有约1.4至约2.5的折光率,例如约1.5至约2.5、约1.7至约2.4、约1.4至约1.7或约1.9至约2.3的折光率。

[0021] 示例性光学制品100通过本文所公开的可能机制而在不同的区域104、106中具有不同的折光率。所得的折光率梯度可在多种例子中为渐变的,或可以包括突变。所得的折光率可源于在每个区域104、106中使用不同的组合物(例如,在一个区域中的包含 $[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 线性部分和 $[\text{PhSiO}_{3/2}]$ 树脂部分的有机硅氧烷嵌段共聚物组合物,以及在不同区域中的包含 $\text{PhMeSiO}_{2/2}$ 线性部分和 $[\text{PhSiO}_{3/2}]$ 树脂部分的不同的有机硅氧烷嵌段共聚物组合物);可源于在每个区域104、106中相同组合物的不同浓度;可源于在每个区域内组合物的某些组分的浓度或摩尔量的梯度或者从一个区域至下一区域的梯度(例如,式 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 的二硅氧基单元和/或式 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 的三硅氧基单元的摩尔百分比的梯度);可源于在一个区域中存在/不存在添加剂或来自组合物的合成的副产物(例如,源自掺入本文所述的树脂-1有机硅氧烷嵌段共聚物中的线性组分的合成的 PhMe -环状副产物)以及在不同区域中存在/不存在不同的添加剂或来自组合物的合成的副产物(例如,第一区域可包含稳定剂(诸如本文所述的稳定剂),而第二区域可包含与第一区域中所含的稳定剂不同的稳定剂或者可完全不含稳定剂);可源于在每个区域中存在/不存在于组合物中的某些特征的尺寸或类型的差异(例如,第一区域可含有给定尺寸或尺寸分布的层状特征,而第二区域可含有给定尺寸或尺寸分布的球形特征);或者在一个区域中的组合物相对于在第二区域中的组合物之间的前述差异的任何组合。在每个区域104、106中不同组合物的使用者可来自相对于彼此固定的不同材料的层。在一些实施例中,如本文所用的术语“一个区域”或“多个区域”可泛指通过树脂-线性嵌段共聚物的非线性嵌段的聚集而形成的“纳米域”。纳米域的形态可以为形状规则的或不规则的。例如,纳米域的形态可以为球形、圆柱形、管形,并在一些情况中为如上所述的层状。

[0022] 在多种例子中,光学制品100的厚度为约0.5微米至五(5)毫米(例如50至约100微米、约50至约75微米、约60至约90微米、约75至约100微米、约0.3至约1.5毫米、约0.5至约1.3毫米、约1至约1.5毫米或约0.75至约1.5毫米)。

[0023] 图2为包含含有机硅的组合物202的规格化的光学制品200的侧面轮廓。组合物202具有第一区域204和第二区域206,第一区域204具有第一折光率,第二区域206具有不同于第一折光率的第二折光率。第一区域204具有第一组合物,第一组合物与第二区域206的第二组合物相比包含不同浓度的组合物202。如图所示,在第一区域204和第二区域206中组合物202的浓度由虚线208表示,从而表明第二区域206相比于第一区域具有更高浓度的组合物202。在这样的例子中,第二区域206相比于第一区域204将具有更高的折光率。

[0024] 组合物202的浓度可基于在给定体积的区域204、206中的材料总量中组合物202的百分比。在多种例子中,该浓度基于二硅氧基单元、三硅氧基单元和硅醇基团中的至少一者的存在,如本文所公开。在一个例子中,组合物包含二硅氧基单元和三硅氧基单元的梯度。在另一个例子中,组合物包含二硅氧基单元、三硅氧基单元和硅醇基团的梯度。在又一个例

子中,组合物包含三硅氧基单元和硅醇基团的梯度。在再一个例子中,组合物包含二硅氧基单元和硅醇基团的梯度。在这些例子中,还可以想到二硅氧基和/或三硅氧基单元上的取代基的梯度。例如,二硅氧基单元上的甲基和苯基取代基的浓度可存在梯度,使得沿着例如有机硅氧烷嵌段共聚物组合物的线性部分的不同区段存在相比于苯基更高的甲基浓度。此外,折光率不同的有机硅组合物可用于制备组合物梯度。例如,折光率为1.43的苯基-T-PDMS树脂-线性物可与折光率为1.56的苯基-T-PhMe树脂-线性物组合(例如,成层)以产生梯度。可被组合以产生梯度的其他组合物包括但不限于萘基-T-PhMe树脂线性物与苯基-T-PhMe树脂线性物(例如45重量%的Ph-T-120dp PhMe)或苯基-T-PDMS(例如34重量%的Ph-T-PDMS)中的任何一者。此类例子可提供从高折光率光学器件(诸如LED)至空气表面的相对平稳的过渡。可加以组合以产生梯度的另外其他组合物包括含氟树脂线性组合物(例如45重量%的甲基-T树脂和55重量%的99dp三氟丙基硅氧烷),诸如2012年3月9日提交的美国临时专利申请No.61/608,732中所公开的那些,该专利的整个公开内容以引用方式并入,如同在本文完整示出一样。

[0025] 图3为包含含有机硅的组合物302的规格化的光学制品300的侧面轮廓。组合物302具有第一区域304和第二区域306,第一区域304具有第一折光率,第二区域306具有不同于第一折光率的第二折光率。如图所示,第一区域304为材料的第一层308的组件,而第二区域306为材料的第二层310的组件。第一层308和第二层310彼此接触,但是在诸如本文所公开的替代性例子中,层308、310可诸如通过替代性材料或组合物而彼此分开。在多种例子中,第一区域304与第一层308共延,并且第二区域306与第二层310共延。如图所示,第一层308和第二层310分别限定第一主平面312和第二主平面314,所述第一和第二主平面相对于彼此平行。

[0026] 如图所示,层308、310均为含有机硅的组合物(共同由组合物302表示),但各自具有不同的化学性质(例如固化化学性质)。在两个层均为组合物302的例子中,在两个层308、310之间组合物302的各种性质可以不同,以便提供不同的折光率,但仍然为本文所公开的含有机硅的组合物302。

[0027] 层308、310可根据本领域已知的多种方法相对于彼此固定。如图所示,层308、310具有在层308、310之间的分界线312。在这样的例子中,层308、310可以以在层308、310之间提供极少混合或不提供混合的方式相对于彼此固定。这样的布置可作为一个整体在光学制品300中提供相对急剧的折光率变化,诸如可用于促进穿过光学制品300的光的内反射。

[0028] 图4为包含含有机硅的组合物402的规格化的光学制品400的侧面轮廓。组合物402具有第一区域404和第二区域406,第一区域404具有第一折光率,第二区域406具有不同于第一折光率的第二折光率。如图所示,第一区域404为材料的第一层408的组件,而第二区域406为材料的第二层410的组件。

[0029] 与光学制品300相反,光学制品400的层408、410在第三区域/层412中组合,所述第三区域/层412为第一层408和第二层410的组合。这样的第三区域412可通过施加热或溶剂(例如具有比甲苯更高的沸点的溶剂,诸如均三甲苯和二甲苯)或者混合各个层408、410的每一个的一部分而形成。在第三区域412内,构成各个层408、410的材料可相对于彼此具有不同的浓度,从而在第三区域412内产生梯度。在第三区域412内的这种梯度可根据第一层408和第二层410的组合物的混合方式而为规则的或不规则的。第三区域412内的一种或多

种折光率可以为相同的,或为第一层404与第二层406的折光率之间的某值。

[0030] 图5为包含含有机硅的组合物502的规格化的光学制品500的侧面轮廓。组合物502具有第一区域504、第二区域506和第三区域508,第一区域504具有第一折光率,第二区域506具有不同于第一折光率的第二折光率,第三区域508具有不同于第一和第二折光率的第三折光率。如图所示,第一区域504为材料的第一层510的组件,第二区域506为材料的第二层512的组件,而第三区域为材料的第三层514的组件。

[0031] 层510、512、514可根据本文所公开的方法而相对于彼此固定,并且区域504、506、508可根据本文的公开内容而与它们各自的层510、512、514相关。在多种例子中,第一区域504、第二区域506和第三区域508产生渐变的梯度,其中第一折光率小于第二折光率,而第二折光率小于第三折光率。在替代性例子中,可诸如通过使第二折光率大于第一和第三折光率中的任一者而在组合物502内转变梯度。如层510、512、514所示,夹层可在整个具有多个另外层的光学制品500中使用。

[0032] 图6为包含含有机硅的组合物602的规格化的光学制品600的侧面轮廓。组合物602具有第一区域604和第二区域606,第一区域604具有第一折光率,第二区域606具有不同于第一折光率的第二折光率。组合物600还包括在第一区域604与第二区域606之间的梯度区域608。梯度区域可包括连续梯度。连续梯度诸如通过延伸穿过第一区域604和第二区域606可延伸超过所标记的梯度区域608。在多种例子中,梯度区域608从光学制品600的第一主表面610延伸到光学制品600的第二主表面612。在这样的例子中,第一区域604和第二区域606可包括延伸穿过组合物602的连续梯度的一部分。

[0033] 在一些特定的例子中,组合物102的区域104、106(为了简洁起见,在本文提及组合物102和相关区域104、106时,这种提及应被理解为包括本文所公开的组合物和区域的一些或全部)在一个区域中包含Ph-T-PhMe,而在另一区域中包含Ph-T-PhMe。在一些例子中,这两个区域彼此直接接触。在一些例子中,含Ph-T-PhMe的区域之一为高折光率Ph-T-PhMe区域。如本文所用,术语“高折光率”是指约1.5至约1.58(例如约1.55至约1.58或约1.56至约1.58)的折光率。在其他例子中,将Ph-T-PhMe层之一固化。在一些例子中,Ph-T-PhMe区域之一具有约50至约100微米(例如约50至约75微米、约60至约90微米或约75至约100微米)的厚度。在其他例子中,Ph-T-PhMe区域之一具有约0.3至约1.5毫米(例如约0.5至约1.3毫米、约1至约1.5毫米或约0.75至约1.5毫米)的厚度。在另外其他例子中,Ph-T-PhMe之一包含荧光体。

[0034] 在一些例子中,组合物102的区域104、106在一个区域中包含Ph-T-PhMe,在另一区域中包含Ph-T-PDMS。在一些例子中,这两个区域彼此直接接触。在一些例子中,Ph-T-PhMe区域为高折光率Ph-T-PhMe区域。在一些例子中,Ph-T-PhMe区域具有约50至约100微米(例如约50至约75微米、约60至约90微米或约75至约100微米)的厚度。在其他例子中,Ph-T-PDMS区域具有约0.3至约1.5毫米(例如约0.5至约1.3毫米、约1至约1.5毫米或约0.75至约1.5毫米)的厚度。在另外其他例子中,Ph-T-PhMe区域包含荧光体。

[0035] 在一些例子中,组合物102的区域104、106在一个区域中包含Ph-T-PhMe,在另一区域中包含Np-T-PhMe。在一些例子中,这两个区域彼此直接接触。在一些例子中,Ph-T-PhMe区域为高折光率Ph-T-PhMe区域。在一些例子中,Np-T-PhMe区域为超高折光率Np-T-PhMe区域。如本文所用,术语“超高折光率”是指大于1.58(例如大于1.65、大于1.75、约1.6至约

2.5、约1.75至约2或约1.65至约2)的折光率。在其他例子中,Ph-T-PhMe区域具有约0.3至约1.5毫米(例如约0.5至约1.3毫米、约1至约1.5毫米或约0.75至约1.5毫米)的厚度。在其他例子中,Np-T-PhMe区域具有约50至约100微米(例如约50至约75微米、约60至约90微米或约75至约100微米)的厚度。在另外其他例子中,Np-T-PhMe层包含荧光体。

[0036] 光学组合件

[0037] 本文所公开的光学组合件可具有多种构造。例如,光学组合件可仅包括光学器件和光学制品(诸如用作封装件的层状聚合物结构)。或者,光学组合件本身可被理解为包含具有如上所述的折光率梯度的组合物的光学制品。

[0038] 光学组合件可用在多种已知的应用中,诸如在光伏面板和其他光能产生装置、光耦合器、光学网络和数据传输、仪表面板和开关、门控光源、转弯和停止信号、家用电器、VCR/DVD/立体声/音频/视频装置、玩具/游戏设备、安全设备、开关、建筑照明、引导标示(信道字母)、机器视觉、零售展示、应急照明、霓虹光源和光源泡更换、手电筒、重点照明全彩视频、单色留言板中、在交通、铁路和航空应用中、在移动电话、个人数字助理(PDA)、数码相机、手提电脑中、在医疗器械、条形码扫描仪、色彩&货币传感器、编码器、光学开关、光纤通信,以及它们的组合中。

[0039] 光学器件可包括相干光源(诸如本领域已知的各种激光)以及不相干光源(诸如发光二极管(LED)和各种类型的发光二极管,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。

[0040] 图7为光学组合件700(诸如固态光源)的抽象例子。光学组合件包括封装件702,所述封装件至少部分地由具有梯度的含硅组合物制成,诸如光学制品100、200、300、400、500、600中的任一者。封装件702封装光学器件704,诸如LED,光学器件各自具有光学表面706并各自位于基板708上。封装件702可以为片材的形式。片材可以为大致平坦的(诸如在以下光学组合件800中),或者可以为透镜或其他通常不平坦的构造的形式,诸如相对于封装件702所示。

[0041] 在一些实施例中,本文所述的实施例的光源为传播所有辐射波长(包括紫外(UV)辐射、可见光和红外(IR)辐射)的片材。在一些实施例中,封装件702传播可见光,可见光包括波长大于350nm的光。

[0042] 光学器件704被构造成从光学表面706发出光,诸如通常垂直于光学表面706。封装件702可通过将组合物热压和压缩模塑至光学器件704来形成,如在具有圆顶状腔体的模具中所示。如图所示的光学组合件700还包括电极和/或电耦合器710和来自光学器件704的电线接头712。如图所示,封装件702的组合物与光学器件704直接接触,使得至少在一个位置中封装件702和光学器件704之间没有其他组合物或材料。在多种替代例子中,可将一种或多种另外的材料设置在封装件702和光学器件704之间。

[0043] 封装件702包括基于本文所公开的至少一种光学制品的梯度。如图所示,相对于光学表面706在远侧的第一区域714具有第一折光率,而相对于光学表面706在近侧的第二区域716具有不同于第一折光率的第二折光率。在一个例子中,由于光学表面706的折光率可相对较高,因此第二折光率可高于第一折光率,诸如根据本文所公开的各种折光率关系。

[0044] 图8为可包括在固态光源中或可形成固态光源的光学组合件800的抽象例子。封装件802覆盖光学器件804(诸如LED)。封装件802为透光片材形式的固体有机硅组合物。光学

器件804具有光学表面806,在操作LED期间从该光学表面发出光。应当注意,光学组合件并不限于固态光源。在某些例子中,光学器件804为光学检测器,而光学表面806接收而不是发出光。如图所示的光学器件804电耦合至电极(未示出)并且电耦合在电极之间,所述电极分别位于第一基板808和相对于第一基板808至少部分分离的第二基板810上。

[0045] 与光学组合件700一样,封装件802包括基于本文所公开的至少一种光学制品的梯度。如图所示,相对于光学表面806在远侧的第一区域812具有第一折光率,而相对于光学表面806在近侧的第二区域814具有不同于第一折光率的第二折光率。在一个例子中,由于光学表面806的折光率可相对较高,因此第二折光率可高于第一折光率。

[0046] 光学组合件700、800仅为示例性的而非限制性的。各种固态光源、光学检测器和其他光学组合件可根据各种方法用本文所公开的材料形成。光学组合件可形成为各种规格并用于各种目的中的任何一种。

[0047] 光学组合件也可以包括通常与光学组合件相关的与前述封装件不同的本领域已知的一个或多个层或组件。例如,光学组合件可包括一个或多个驱动器、光学器件、散热器、外壳、透镜、电源、固定装置、电线、电极、电路等等。

[0048] 光学组合件通常还包括也不同于光学制品的基板和/或覆板。基板可为光学组合件的后表面提供保护,而覆板可为光学组合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。作为另外一种选择,基板和/或覆板可以包括坚硬且刚性的部分,并且同时包括柔软且柔性的部分。基板和/或覆板可以是透光的,可以是不透明的,或者可以是不透光的(即,可以是光不可通过的)。通常,覆板是透光的。在一个实施例中,基板和/或覆板包括玻璃。在另一个实施例中,基板和/或覆板包括金属箔、聚酰亚胺、乙烯-醋酸乙烯共聚物和/或有机含氟聚合物(包括但不限于乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE))、Tedlar[®]、聚酯/Tedlar[®]、Tedlar[®]/聚酯/Tedlar[®]、单独的或涂覆有硅和氧化材料(SiO_x)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),以及它们的组合。在一个实施例中,基板还可定义为PET/SiO_x-PET/Al基板,其中x的值为1至4。

[0049] 基板和/或覆板可以是承重的或非承重的,并且可以包括在光学组合件的任何部分中。通常,基板为承重的。基板可以是光学组合件的“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,光学组合件可包括第二或另外的基板和/或覆板。基板可以是光学组合件的底层,而第二基板可以是顶层并充当覆板。通常,第二基板(例如,充当覆板的第二基板)是透光的(例如可见光、紫外光和/或红外光)并且设置在基板的顶部。第二基板可用于保护光学组合件不受环境条件(诸如雨、雪和热)的影响。在一个实施例中,第二基板充当覆板,并且是透光的刚性玻璃面板,并且用来保护光学组合件的前表面。

[0050] 此外,光学组合件还可以包括也不同于光学制品的一个或多个粘结层。所述一个或多个粘结层可设置在基板上,以将发光二极管粘附至基板。在一个实施例中,光学组合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、粘胶、液体、糊剂、树脂或固体。在一个实施例中,粘结层为膜。

[0051] 此外,光学组合件可包含荧光体。荧光体不受特别限制并且可以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。合适但非限制性的主体材料包括锌、镉、锰、铝、硅或各种稀土金属的氧化物、氮化物和氮氧化物、硫化物、硒化物、卤化物或硅酸盐。另外的合适的荧光体包括但不限于 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (硅锌矿)、 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+ (\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}+\text{ZnS}:\text{Cu}+\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 KCl 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 Cl 或 $\text{ZnS}:\text{Zn}$ 、 $(\text{KF}, \text{MgF}_2):\text{Mn}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Ag}$ 或 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Cu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}+\text{Co}-\text{on}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{KF}, \text{MgF}_2):\text{Mn}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Cu}$ 、 Cl 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Ag 、 $\text{MgF}_2:\text{Mn}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Mg}) \text{F}_2:\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 As 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+ (\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Cu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Au 、 Al 、 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Cu}$ 、 $\text{Cl}+(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Ag}$ 、 Cl 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 、 $\text{InBO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{InBO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{InBO}_3:\text{Tb}+\text{InBO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{InBO}_3:\text{Tb}+\text{InBO}_3:\text{Eu}+\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Eu}) \text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 、 $(\text{Ce}, \text{Tb}) \text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ (II)、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ (II)、 Mn (II)、 $\text{Ce}_{0.67}\text{Tb}_{0.33}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 Sb_2O_3 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}$ 、 Mn 、 CaWO_4 (白钨矿)、 $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ 、 MgWO_4 、 $(\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ba}, \text{Ca})_5 (\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Cl} (\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$ (II)、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3 (\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_{10} (\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}$ (II)、 $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{B}_{20}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_5\text{F} (\text{PO}_4)_3:\text{Sb}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}, 3\text{Sr}_3 (\text{PO}_4)_2, \text{SrF}_2:\text{Sb}, \text{Mn}, \text{Sr}_5\text{F} (\text{PO}_4)_3:\text{Sb}, \text{Mn}, \text{Sr}_5\text{F} (\text{PO}_4)_3:\text{Sb}, \text{Mn}, \text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb}) \text{PO}_4$ 、 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb}) \text{PO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ 、 Mn 、 $(\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg})_3 (\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Sr})_3 (\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3 (\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3 (\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ (II)、 $\text{Ca}_5\text{F} (\text{PO}_4)_3:\text{Sb}$ 、 Mn 、 $\text{Ca}_5 (\text{F}, \text{Cl}) (\text{PO}_4)_3:\text{Sb}$ 、 Mn 、 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (III)、 $\text{Mg}_4 (\text{F}) \text{GeO}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}_4 (\text{F}) (\text{Ge}, \text{Sn}) \text{O}_6:\text{Mn}$ 、 $\text{Y} (\text{P}, \text{V}) \text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}_5\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ 、 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ 、 $\text{SrFB}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (II)、 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ 、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ (II)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ 、 Ce 、 F 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Zn} (0.5) \text{Cd} (0.4) \text{S}:\text{Ag}$ 、 $\text{Zn} (0.4) \text{Cd} (0.6) \text{S}:\text{Ag}$ 、 CdWO_4 、 CaWO_4 、 MgWO_4 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S}:\text{Cu}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 、 Au 、 $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$ 、 Cu 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 蒽 、 $\text{EJ}-212$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 $\text{LiF}/\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 LiF/ZnSCu 、 Al 、 Au ，以及它们的组合。

[0052] 荧光体可存在于光学组合件的任何部分中。在一个实施例中，荧光体存在于透镜中。在另一个实施例中，荧光体存在于层中或上述一个或多个区域中，也就是说，存在于含有机硅的组合物本身中，如下文更详细地描述。荧光体可存在于光学制品中。

[0053] 使用包括将含有机硅的组合物施加到表面的步骤的方法形成诸如透光片材形式的光学制品。在多种例子中，表面为光学器件的光学表面之一，并且所得的透光片材作为光学组合件的组合件的一部分原位形成。在此类例子中，可以按多种固体形式将含有机硅的组合物施加到光学表面，如下文详细公开。在多种另外的例子中，不考虑光学组合件而形成透光片材。在此类例子中，透光片材可由下文所公开的各种含有机硅的组合物形成，之后，可在可能使用透光片材的多种情况中 (包括但不必定限于光学组合件) 施加透光片材。

[0054] 含有机硅的组合物为固体 (下文称为“固体组合物”)。固体组合物为如本领域所理解的“固体”。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，固体组合物可为粒料、类球体、带状物、片材、立方体、粉末 (例如，平均粒度不超过 $500\mu\text{m}$ 的粉末，包括平均粒度为约 5 至约 $500\mu\text{m}$ 、约 10 至约 $100\mu\text{m}$ 、约 10 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 30 至约 $100\mu\text{m}$ 、约 50 至约 $100\mu\text{m}$ 、约 50 至约 $250\mu\text{m}$ 、约 100 至约 $500\mu\text{m}$ 、约 150 至约 $300\mu\text{m}$ 或约 250 至约 $500\mu\text{m}$ 的粉末) 等。固体组合物的尺寸不受特别限制。换言之，膜、片材、粒料等可具有任何尺寸。在多种实施例中，固体组合物如 2011 年 12 月 30 日提交的

美国临时专利申请No.61/581,852、2012年12月30日提交的PCT申请No.PCT/US2012/071011、2012年1月16日提交的美国临时专利申请No.61/586,988以及2013年1月16日提交的PCT申请No.PCT/US2013/021707中所述,所有专利明确地以引用方式并入本文。

[0055] 固体组合物通常具有两个玻璃化转变温度(T_g),一个与软嵌段组分相关,一个与硬嵌段组分相关。如本文所用,使用差示扫描量热仪(DSC)评估 T_g 。例如,可使用TA Instruments Q2000(DSC)测量玻璃化转变(T_g)。通常,使用氦气作为吹扫气体(25mL/分钟)以20°C/分钟加热10mg样品。通常使用在外推切线的一半处的梯级中点来计算 T_g 。通常,固体组合物的两个玻璃化转变温度中的较高者为-30至200、0至130、25至150或40至120°C。在高于两个玻璃化转变温度中的较高者的温度下,固体组合物软化并流动。在多种实施例中,固体组合物的两个玻璃化转变温度中的较低者为-130°C至25°C、-130°C至0°C、-130°C至-10°C。

[0056] 组合物

[0057] 本文所述的实施例的光学制品包含含有机硅的组合物或由含有机硅的组合物构成。含有机硅的组合物包括树脂-线性组合物中的至少一种。在一些特定例子中,树脂-线性组合物包含有机硅氧烷嵌段共聚物,该有机硅氧烷嵌段共聚物含有:

[0058] 40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;

[0059] 10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;

[0060] 0.5至25摩尔%的硅醇基团 $[=SiOH]$;

[0061] 其中:

[0062] R^1 独立地为 C_1 至 C_{30} 烷基;

[0063] R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;

[0064] 其中:

[0065] 所述二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 以线性嵌段排列,每个线性嵌段平均具有10至400个二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$,

[0066] 所述三硅氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 以具有至少500g/mol的分子量的非线

[0067] 性嵌段排列,所述非线性嵌段的至少30%彼此交联并主要以纳米

[0068] 域聚集在一起,每个线性嵌段连接到至少一个非线性嵌段;并且有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量,并在25°C下为固体。

[0069] 本文所述的例子的有机硅氧烷嵌段共聚物称为“树脂-线性”有机硅氧烷嵌段共聚物,并包含独立地选自 $(R_3SiO_{1/2})$ 、 $(R_2SiO_{2/2})$ 、 $(RSiO_{3/2})$ 或 $(SiO_{4/2})$ 硅氧基单元的硅氧基单元,其中R可以为任何有机基团。这些硅氧基单元通常分别被称为M、D、T和Q单元。这些硅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硅氧基单元的数量和类型,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含D或 $(R_2SiO_{2/2})$ 硅氧基单元,该单元可产生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单元的数量所指示的“聚合度”或DP。“线性”有机聚硅氧烷通常具有低于25°C的玻璃化转变温度(T_g)。当大多数硅氧基单元选自T或Q硅氧基单元时,得到“树脂”有机聚硅氧烷。当主要采用T硅氧基单元来制备有机聚硅氧烷时,所得的有机硅氧烷通常称为“树脂”或“倍半硅氧烷树脂”。增加有机聚硅氧烷中的T或Q硅氧基单元的量通常导致聚合物具有增加的硬度和/或玻璃状性质。“树脂”有机聚硅氧烷

因此具有较高的 T_g 值,例如硅氧烷树脂通常具有大于 40°C ,如大于 50°C 、大于 60°C 、大于 70°C 、大于 80°C 、大于 90°C 或大于 100°C 的 T_g 值。在一些实施例中,硅氧烷树脂的 T_g 为约 60°C 至约 100°C ,如约 60°C 至约 80°C 、约 50°C 至约 100°C 、约 50°C 至约 80°C 或约 70°C 至约 100°C 。

[0070] 如本文所用,“有机硅氧烷嵌段共聚物”或“树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物”是指含有“线性”D硅氧基单元以及与之组合的“树脂”T硅氧基单元的有机聚硅氧烷。在一些实施例中,有机硅氧烷共聚物是与“无规”共聚物相对的“嵌段”共聚物。因此,本文所述的“树脂-有机硅氧烷嵌段共聚物”是指包含D和T硅氧基单元的有机聚硅氧烷,其中D单元(即 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 单元)主要键合在一起以形成在一些实施例中平均具有10至400个D单元(例如约10至约400个D单元、约10至约300个D单元、约10至约200个D单元、约10至约100个D单元、约50至约400个D单元、约100至约400个D单元、约150至约400个D单元、约200至约400个D单元、约300至约400个D单元、约50至约300个D单元、约100至约300个D单元、约150至约300个D单元、约200至约300个D单元、约100至约150个D单元、约115至约125个D单元、约90至约170个D单元或约110至约140个D单元)的聚合物链,其在本文称为“线性嵌段”。

[0071] T单元(即 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$)主要彼此键合而形成支化聚合物链,其被称为“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而形成“纳米域”。在一些实施例中,这些纳米域形成与具有D单元的线性嵌段所形成的相分开的相,以使得形成富含树脂的相。在一些实施例中,二硅氧基单元 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 以线性嵌段排列,每个线性嵌段平均具有10至400个二硅氧基单元 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ (例如约10至约400个D单元、约10至约300个D单元、约10至约200个D单元、约10至约100个D单元、约50至约400个D单元、约100至约400个D单元、约150至约400个D单元、约200至约400个D单元、约300至约400个D单元、约50至约300个D单元、约100至约300个D单元、约150至约300个D单元、约200至约300个D单元、约100至约150个D单元、约115至约125个D单元、约90至约170个D单元或约110至约140个D单元),并且三硅氧基单元 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 以分子量为至少 500g/mol 的非线性嵌段排列,并且至少30%的非线性嵌段彼此交联。

[0072] 上述式可替代性地被描述为 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]_a[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]_b$,其中下标a和b表示有机硅氧烷嵌段共聚物中的硅氧基单元的摩尔分数。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。

[0073] 上面的二硅氧基单元的式中的 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。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。 R^1 可以是 C_1 至 C_{30} 烷基,或者 R^1 可以是 C_1 至 C_{18} 烷基。或者 R^1 可以是 C_1 至 C_6 烷基,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,如苯基、萘基或蒽基。或者, R^1 可以是上述烷基或芳基的任何组合。或者, R^1 是苯基、甲基或两者的组合。

[0074] 上面的三硅氧基单元的式中的各 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。 R^2 可以是芳基,如苯基、萘基、蒽基。或者, R^2 可以是烷基,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。

[0075] 有机硅氧烷嵌段共聚物可含有另外的硅氧基单元,诸如M硅氧基单元、Q硅氧基单元、其他独特的D或T硅氧基单元(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硅氧基和三硅氧基单元摩尔分数。换言之,由下标a和b所指定的摩尔

分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硅氧基单元的量。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。

[0076] 在一个例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物基本上由上述重量百分比的式 $R^1_2SiO_{2/2}$ 的二硅氧基单元和式 $R^2SiO_{3/2}$ 的三硅氧基单元组成,同时还包含0.5至25摩尔%的硅醇基团 $[≡SiOH]$,其中 R^1 和 R^2 如上所述。因而,在该例子中, $a+b$ 之和(当用摩尔分数来表示该共聚物中的二硅氧基和三硅氧基单元的量时)大于0.95,或者大于0.98。此外,在该例子中,术语“基本上由…组成”描述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。

[0077] 如本文所述,式 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a[R^2SiO_{3/2}]_b$ 以及使用摩尔分数的相关式,不限制二硅氧基 $R^1_2SiO_{2/2}$ 和三硅氧基 $R^2SiO_{3/2}$ 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 描述的摩尔分数。有机硅氧烷嵌段共聚物中的各种硅氧基单元的摩尔分数以及硅醇含量可通过 ^{29}Si NMR技术测定。

[0078] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物包含40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元,例如50至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;60至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;65至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;70至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;或80至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 二硅氧基单元;40至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;40至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;40至60摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;40至50摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;50至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;50至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;50至60摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;60至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;60至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元;或70至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 二硅氧基单元。

[0079] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物包含10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元,例如10至20摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;10至30摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;10至35摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;10至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;10至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;20至30摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;20至35摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;20至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;20至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;20至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;30至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;30至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;30至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;40至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元;或40至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元。

[0080] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物包含0.5至25摩尔%的硅醇基团 $[≡SiOH]$ (例如0.5至5摩尔%、0.5至10摩尔%、0.5至15摩尔%、0.5至20摩尔%、5至10摩尔%、5至15摩尔%、5至20摩尔%、5至25摩尔%、10至15摩尔%、10至20摩尔%、10至25摩尔%、15至20摩尔%、15至25摩尔%或20至25摩尔%)。在有机硅氧烷嵌段共聚物的树脂组分上存在的硅醇基团可允许有机硅氧烷嵌段共聚物在升高的温度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醇基团缩合而引起。

[0081] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物中的二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 以线性嵌段排列,所述线性嵌段平均具有10至400个二硅氧基单元,例如约10至约400个二硅氧基单元;约10至约300个二硅氧基单元;约10至约200个二硅氧基单元;约10至约100个二硅氧基单元;约50至约400个二硅氧基单元;约100至约400个二硅氧基单元;约150至约400个二硅氧基单元;约200至约400个二硅氧基单元;约300至约400个二硅氧基单元;约50至约300个二硅氧基单元;约100至约300个二硅氧基单元;约150至约300个二硅氧基单元;约200至约300个二硅氧基单元;约100至约150个二硅氧基单元;约115至约125个二硅氧基单元;约90至约170个二硅氧基单元或约110至约140个二硅氧基单元。

[0082] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物中的非线性嵌段具有至少500g/mol例如至少1000g/mol、至少2000g/mol、至少3000g/mol或至少4000g/mol的数均分子量;或具有约500g/mol至约4000g/mol、约500g/mol至约3000g/mol、约500g/mol至约2000g/mol、约500g/mol至约1000g/mol、约1000g/mol至2000g/mol、约1000g/mol至约1500g/mol、约1000g/mol至约1200g/mol、约1000g/mol至3000g/mol、约1000g/mol至约2500g/mol、约1000g/mol至约4000g/mol、约2000g/mol至约3000g/mol或约2000g/mol至约4000g/mol的分子量。

[0083] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物中至少30%的非线性嵌段彼此交联,例如至少40%的非线性嵌段彼此交联;至少50%的非线性嵌段彼此交联;至少60%的非线性嵌段彼此交联;至少70%的非线性嵌段彼此交联;或至少80%的非线性嵌段彼此交联。在其他实施例中,约30%至约80%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约60%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约50%的非线性嵌段彼此交联;约30%至约40%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约80%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约60%的非线性嵌段彼此交联;约40%至约50%的非线性嵌段彼此交联;约50%至约80%的非线性嵌段彼此交联;约50%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约55%至约70%的非线性嵌段彼此交联;约50%至约60%的非线性嵌段彼此交联;约60%至约80%的非线性嵌段彼此交联;或约60%至约70%的非线性嵌段彼此交联。

[0084] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物具有至少20,000g/mol的重均分子量(M_w),或者至少40,000g/mol的重均分子量、或者至少50,000g/mol的重均分子量、或者至少60,000g/mol的重均分子量、或者至少70,000g/mol的重均分子量、或者至少80,000g/mol的重均分子量。在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物具有约20,000g/mol至约250,000g/mol或约100,000g/mol至约250,000g/mol的重均分子量(M_w),或者约40,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约80,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约70,000g/mol的重均分子量、或者约50,000g/mol至约60,000g/mol的重均分子量。在其他实施例中,本文所述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300,000g/mol。在另外其他实施例中,有机

硅氧烷嵌段共聚物具有40,000至60,000、45,000至55,000或约50,000g/mol的重均分子量。

[0085] 在一些实施例中,本文所述的有机硅氧烷嵌段共聚物具有约15,000至约50,000g/mol、约15,000至约30,000g/mol、约20,000至约30,000g/mol或约20,000至约25,000g/mol的数均分子量(M_n)。

[0086] 在一些实施例中,将前述有机硅氧烷嵌段共聚物例如通过以下方式以固体形式分离:浇注嵌段共聚物在有机溶剂(如苯、甲苯、二甲苯或它们的组合)中的溶液的膜,并使溶剂蒸发。在这些条件下,可作为含有约50重量%至约80重量%固体例如约60重量%至约80重量%、约70重量%至约80重量%或约75重量%至约80重量%固体的有机溶剂中的溶液提供前述有机硅氧烷嵌段共聚物。在一些实施例中,溶剂为甲苯。在一些实施例中,此类溶液将具有在25℃下约1500厘沱至约4000厘沱的粘度,例如在25℃下约1500厘沱至约3000厘沱、约2000厘沱至约4000厘沱或约2000厘沱至约3000厘沱的粘度。

[0087] 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”意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、圆柱形、管形,以及在一些情形中为层状。

[0088] 在又一个实施例中,如上所述的固体有机硅氧烷嵌段共聚物含有第一相和不相容的第二相,该第一相主要含有如上文所定义的二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$,该第二相主要含有如上文所定义的三硅氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$,非线性嵌段充分聚集成与第一相不相容的纳米域。

[0089] 当固体组合物由本文所述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。

[0090] 本发明固体嵌段共聚物中的硅氧基单元和三硅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)、小角度中子散射、小角度X射线散射和扫描电子显微技术。

[0091] 或者,该嵌段共聚物中的二硅氧基单元和三硅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)衍射时是该光学透明度可能的(而不是两相的折光率匹配)。当粒度或域进一步降低时,该光学透明度可进一步改善。因而,源于本发明的有机硅氧烷共聚物的涂层可具有至少95%的可见光透光率,例如至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或100%的可见光透光率。如本文所用,术语“可见光”包括350nm以上波长的光。

[0092] 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”。

[0093] 本发明的树脂-线性有机聚硅氧烷嵌段共聚物的优点在于它们可加工数次,因为加工温度($T_{加工}$)低于最终固化该有机硅氧烷嵌段共聚物所需的温度($T_{固化}$),即 $T_{加工} < T_{固化}$ 。然而,当 $T_{加工}$ 大于 $T_{固化}$ 时,有机硅氧烷共聚物将会固化并实现高的温度稳定性。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、高的温度稳定性、抗潮/抗UV性。

[0094] 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,然后与硅醇官能化的苯基倍半硅氧烷树脂反应。在另外其他实施例中,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(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。在另外其他实施例中,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。

[0095] 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,如同在本文完整示出一样。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。

[0096] 术语“超强碱”在本文用于指代具有非常高的碱度的化合物,如二异丙基氨基锂。术语“超强碱”还涵盖导致具有新特性的新碱性物质的两种(或更多种)碱的混合物所产生的碱。术语“超强碱”并不一定意指热力学上和/或动力学上比另一者更强的碱。相反,在一些实施例中,其表示通过合并若干不同碱的特性而产生碱性试剂。术语“超强碱”还涵盖具有相对于1,8-双(二甲氨基)萘更高的绝对质子亲和力($APA=245.3$ 千卡/mol)和固有气相碱度($GB=239$ 千卡/mol)的任何物质。

[0097] 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。

[0098] 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。超强碱的非限制性例子包括磷腈、脘、胍和多环聚胺。有机超

强碱还包括在杂原子上的氢被替换为反应性金属的化合物,如在氧上(不稳定的醇盐)或在氮上(金属酰胺,如二异丙基氨基锂)。在一些实施例中,超强碱催化剂为脒化合物。

[0099] 在一些实施例中,术语“超强碱”是指具有至少两个氮原子和在水中测得的为约0.5至约11的 pK_b 的有机超强碱。例如, pK_b 在水中测得为约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。就 pK_a 而言,在一些实施例中,超强碱具有在水中测得的为约3至约13.5的 pK_a 。例如, pK_a 在水中测得为约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。例如,1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(也称为DABCO)具有2.97和8.82的 pK_a (因为其包含两个氮);以及1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(也称为DBU)具有约12的 pK_a 。参见例如http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pka_table.pdf。

[0100] 有机金属超强碱包括但不限于有机锂和有机镁(格式试剂)化合物。在一些实施例中,有机金属超强碱的位阻达到使其成为非亲核性的所必要的程度。

[0101] 超强碱还包括有机超强碱、有机金属超强碱和/或无机超强碱的混合物。这样的混合超强碱的非限制性例子为Schlosser碱(或Lochmann-Schlösser碱),其为正丁基锂和叔丁醇钾的组合。正丁基锂和叔丁醇钾的组合形成混合的比任何一种单独的试剂具有更大反应性并具有与叔丁醇钾相比明显不同的性质的聚集体。

[0102] 无机超强碱包括具有小、高度带电的阴离子的类盐化合物。无机超强碱的非限制性例子包括氮化锂以及碱和碱土金属氢化物,包括氢化钾和氢化钠。这样的物质由于强阳离子-阴离子相互作用而可溶于所有溶剂,但这些材料的表面为高度反应性的并且可以使用浆液。

[0103] 在本发明的某些实施例中,超强碱催化剂为有机超强碱,例如如上所述或本领域已知的任何有机超强碱。

[0104] 在又一个实施例中,超强碱催化剂包含:

[0105] 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU), (CAS号6674-22-2)

[0106] 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD), (CAS号5807-14-7)

[0107] 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO), (CAS号280-57-9)

[0108] 1,1,3,3-四甲基胍(TMG), (CAS号80-70-6)

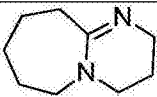
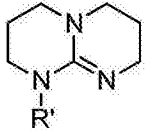
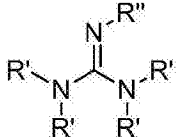
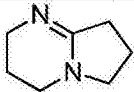
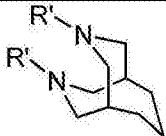
[0109] 1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN), (CAS号3001-72-7)

[0110] 7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD), (CAS号84030-20-6)

[0111] 或它们的组合。

[0112] 其每一个的结构如下所示:

[0113]

	DBU
	TBD (当 R' = H 时) MTBD (当 R' = CH ₃ 时)
	DABCO
	TMG (当 R' = CH ₃ 并且 R'' = H 时)
	DBN
	双哌啶(Bispidine) (当 R' = H 时)

[0114] 其中各R' 相同或不同,并为氢或C₁-C₅烷基;而R''为氢或C₁-C₅烷基。如本文所用,术语“C₁-C₅烷基”广义地指代直链或支链饱和烃基。烷基的例子包括但不限于包括甲基、乙基、正丙基、正丁基在内的直链烷基;和包括异丙基、叔丁基、异戊基、新戊基等在内的支链烷基。在一些实施例中,烃基是甲基。

[0115] 固体组合物中超强碱催化剂的量可有所变化并且不受限制。通常,加入的量为催化有效量,其可以根据所选超强碱以及线性树脂共聚物组合物中残余硅醇基团的浓度(尤其是树脂组分上的残余硅醇基团的量,特别是组合物中“游离树脂”组分上的硅醇量)而变化。固体组合物中超强碱催化剂的量通常以百万分之一(ppm)来测量。具体地讲,催化剂的水平就共聚物固体而言进行计算。添加到可固化组合物中的超强碱催化剂的量基于固体组合物中存在的树脂-线性嵌段共聚物含量(按重量计)计,可在0.1至1,000ppm、或者1至500ppm、或者10至100ppm的范围内。为了便于测量并添加至本发明组合物,超强碱催化剂在添加至固体组合物之前可在有机溶剂中稀释。通常,将超强碱在与用于可固化组合物中的相同的有机溶剂中稀释。

[0116] 在一些实施例中,超强碱(以其最广泛的意义)可被视为硅醇缩合增强剂并可充当缩合催化剂。在一些实施例中,硅醇缩合增强剂可基本上留在相分离的富含树脂的相中并增强该相中的硅醇缩合,从而降低该相中反应性硅醇基团的摩尔%。不受理论的束缚,可能的是,超强碱与留在相分离的富含树脂的相中的树脂的酸性SiOH基团相互作用。在一些实施例中,硅醇缩合增强剂在以下情况中将更可能留在相分离的富含树脂的相中:该硅醇缩合增强剂与该相的相容性(例如,溶解性)高于例如在富含有机硅氧烷嵌段共聚物的相中的相容性,并在以下情况中将不太可能留在相分离的富含树脂的相中:该硅醇缩合增强剂与相分离的富含树脂的相不太相容。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醇基团的摩尔%,相分离的树脂富集相中的反应性硅醇基

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，反应性硅醇基团在相分离的富含树脂的相中的摩尔%相对于不存在超强碱时将存在于相分离的富含树脂的相中的反应性硅醇基团的摩尔%降低约25%至约95%，例如约25%至约55%、约25%至约75%、约35%至约75%、约55%至约95%或约55%至约85%。

[0117] 在一些实施例中，包含树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物还包含稳定剂。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，如同在本文完整示出一样。如上所述，将稳定剂添加至树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物以提高包含有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物的架藏稳定性和/或其他物理性质。稳定剂可选自碱土金属盐、金属螯合物、硼化合物、含硅小分子或其组合。

[0118] 尽管不希望受任何理论的束缚，但是稳定剂组分可表现为缩合催化剂。例如，在本文所述的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的合成过程中用诸如氯化钙的盐或比如金属螯合物（例如乙酰丙酮镁或 $\text{Al}(\text{acac})_3$ ）的催化剂处理大大增加产品的稳定性。这是令人吃惊且出人意料的，因为预计催化剂将降低硅醇官能化共聚物的架藏稳定性。然而，虽然不受理论的束缚，但是可能的是，在一些情况下，稳定剂可优先溶于相分离的富含树脂的相中，并增强存在于该相中的硅醇基团的缩合。由于该相（即，富含树脂的相）主要包含残留的“游离树脂”，因此该相的缩合随后可增加含有树脂-线性嵌段共聚物的基质的固化温度。例如，在不存在本文所述的稳定剂的情况下，具有弹性体行为的典型树脂-线性材料（例如，基于20摩尔%的苯基-倍半硅氧烷树脂和184dp的聚二甲基硅氧烷，也称为“PDMS”）将具有约80℃的流动起点，然后在约120℃下通过留在树脂嵌段上的残余硅醇基团进一步缩合固化，从而得到拉伸强度为2-5MPa并且断裂伸长率为200-600%的材料。包含稳定剂的相同树脂-线性材料的固化温度将从120℃大大增至180℃。

[0119] 总之，在一些实施例中，稳定剂（以其最广泛的意义）可被视为硅醇缩合增强剂（即，缩合催化剂）。在一些实施例中，硅醇缩合增强剂可基本上留在相分离的富含树脂的相中并增强该相中的硅醇缩合，从而降低该相中反应性硅醇基团的摩尔%。在一些实施例中，硅醇缩合增强剂在以下情况中将更可能留在相分离的富含树脂的相中：该硅醇缩合增强剂与该相的相容性（例如，溶解性）高于例如在富含有机硅氧烷嵌段共聚物的相中的相容性，并在以下情况中将不太可能留在相分离的富含树脂的相中：该硅醇缩合增强剂与相分离的富含树脂的相不太相容。在一些实施例中，反应性硅醇基团在相分离的富含树脂的相中的摩尔%相对于不存在稳定剂时将存在于相分离的富含树脂的相中的反应性硅醇基团的摩尔%降低约25%，例如降低约35%、约45%、约55%、约65%、约75%、约85%或约95%。在一些实施例中，反应性硅醇基团在相分离的富含树脂的相中的摩尔%相对于不存在稳定剂时将存在于相分离的富含树脂的相中的反应性硅醇基团的摩尔%降低约25%至约95%，例如约25%至约55%、约25%至约75%、约35%至约75%、约55%至约95%或约55%至约85%。

[0120] 当存在时，将稳定剂与有机硅氧烷嵌段共聚物合并。它们的合并方法可以变化且无限制，但是通常将稳定剂加入树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物或包含嵌段共聚物的组合物中。或者，可制备包含这两种组分的可固化组合物。

[0121] 在一个实施例中，稳定剂包括碱土金属盐。如本文所用，“碱土金属盐”包括但不限于

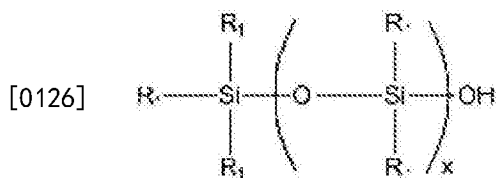
于镁盐和钙盐。镁盐的非限制性例子包括氯化镁。钙盐的非限制性例子包括氯化钙。例如，氯化钙增强树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的有机溶液的稳定性。与碱土金属盐以及本文所公开的其他稳定剂相关的增强的稳定性可通过以下方式评估：监测在略微升高的温度下（诸如40℃，有关进一步的详细信息，参见实例）树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的溶液凝胶化所需的时间。与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物合并的碱土金属盐的量可以变化，但通常的是，对应于每100重量份的本文所述的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物添加1至100、或者5至50、或者10至25重量份的碱土金属盐。

[0122] 在另一个实施例中，稳定剂包括金属螯合物，诸如金属乙酰基丙酮酸盐（acac）。适合作为稳定剂的代表性金属乙酰基丙酮酸盐复合物包括但不限于铝、锂、钒、镍、钴、锰、钙和镁乙酰基丙酮酸盐复合物。与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物合并的金属螯合物的量可以变化，但通常的是，该量的选择基于在含有树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物中提供一定的金属浓度。组合物中的金属浓度可以份每一百万份（ppm）表示。通常的是，在含有树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的组合物中的金属浓度在1至1000ppm、或者10至500ppm、100至400ppm、50至300ppm、50至250ppm、50至100ppm、100至250ppm、150至250ppm、150至200ppm或者200至300ppm之间变化。

[0123] 在其他实施例中，稳定剂包括硼化合物。在一些实施例中，硼化合物包括硼酸的衍生物（即 $B(OH)_3$ 的衍生物）、包含 $B-OH$ 单元的化合物、或已知影响硅醇缩合反应的任何硼化合物（例如氮化硼和氧化硼）。在一个实施例中，稳定剂为硼酸衍生物。硼酸衍生物包括但不限于包括异丁烯硼酸、（2-甲基丙基）硼酸、苯基硼酸、 $(C_6H_5)_3B(OH)_2$ 的硼酸，以及任何其他包含芳族基团的硼酸，包括4-甲酰基苯基硼酸、2-羟基-3-甲基苯基硼酸、（2,6-二甲氧基-4-甲基苯基）硼酸、（2-氟-5-甲氧基羰基苯基）硼酸、（3-氯-2-甲基苯基）硼酸、（3-乙氧基-5-氟苯基）硼酸、（3-氟-5-乙氧基羰基苯基）硼酸、（3-氟-5-异丙氧基苯基）硼酸、（3-氟-5-甲氧基羰基苯基）硼酸、（3-氟-5-甲基苯基）硼酸、（3-甲氧基-5-（三氟甲基）苯基）硼酸、（3-叔丁基-5-甲基苯基）硼酸、（4-溴-2,5-二甲基苯基）硼酸、（4-氟-3-甲氧基苯基）硼酸、（4-甲氧基-3-三氟甲基苯基）硼酸等。有关另外其他含芳族基团的硼酸，参见（例如）http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/special-offers/boronic-acid.html?cm_sp=Insite_-_ChemSynth_-_BoronicAcidPromo。

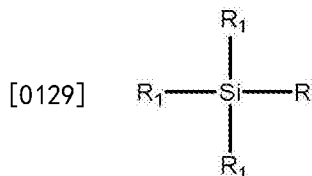
[0124] 硼酸衍生物、包含 $B-OH$ 单元的化合物的量或已知影响硅醇缩合反应的硼化合物的量可以变化，但通常的是，所选的量基于硼酸衍生物、包含 $B-OH$ 单元的化合物的 OH 基团或已知影响硅醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物组合物的树脂组分上的 $Si-OZ$ 含量（ $Si-OH$ 或 Si -烷氧基的量）的摩尔比。通常的是，硼酸衍生物、包含 $B-OH$ 单元的化合物的 OH 基团或已知影响硅醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的 $Si-OZ$ 含量的摩尔比为0.1/50、或者0.5/20、或者1/10。在一些实施例中，硼酸衍生物、包含 $B-OH$ 单元的化合物的 OH 基团或已知影响硅醇缩合反应的硼化合物的量与树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的 $Si-OZ$ 含量的摩尔比为0.1/50至1/10，例如0.1/50至0.5/20、0.5/20至1/10或0.5/20至5/20。在一些实施例中，硼酸衍生物包括苯基硼酸。

[0125] 在一些实施例中，稳定剂包括含硅小分子。如本文所用，术语“含硅小分子”包括但不限于下式的化合物：



[0127] 其中各 R_1 相同或不同并可以为 C_1 - C_{30} 烷基,如之前所定义的基团。此类含硅小分子的非限制性例子包括 $Ph_2MeSiOH$ 和 Ph_3SiOH 。

[0128] 术语“含硅小分子”还包括下式的硅烷:



[0130] 其中各 R_1 相同或不同并可以为 C_1 - C_{30} 烷基,如之前所定义的基团;并且 R 为 R_1 或氢。此类硅烷的非限制性例子包括但不限于三苯基硅烷(Ph_3SiH)和四苯基硅烷(Ph_4Si)。

[0131] 如本文所用,术语“含硅小分子”是指不超过1000g/mol的分子。

[0132] 在一些实施例中,含硅小分子稳定剂与一种或多种其他稳定剂结合使用。例如,含硅小分子可与碱土金属盐、金属螯合物或硼化合物结合使用。在一些实施例中,含硅小分子与金属螯合物(例如 $Al(acac)_3$)结合使用。在一些实施例中,在本文所述的嵌段共聚物的制备/合成过程中添加含硅小分子稳定剂。在其他实施例中,在制备/合成本文所述的嵌段共聚物后添加含硅小分子稳定剂。

[0133] 在一些实施例中,可以使用的含硅小分子的量低于15重量%,例如低于10重量%、低于5重量%、低于2重量%、低于1重量%或低于0.5重量%。在一些实施例中,可以使用的含硅小分子的量为约0.1重量%至约10重量%,例如约0.1重量%至约0.5重量%、约0.25重量%至约1重量%、约1重量%至约5重量%、约2重量%至约10重量%或约2重量%至约5重量%。

[0134] 固体组合物的非限制性物理性质:

[0135] 本文所述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厘沓的粘度;例如,在120℃约1000厘沓至约5000厘沓、在120℃约500厘沓至约2000厘沓、在120℃约2000厘沓至约5000厘沓或约5000厘沓至约10,000厘沓的粘度。

[0136] 在一些实施例中,固体组合物具有大于1.4的折光率并且可具有大于1.44、1.5、1.54,或者大于1.55的折光率,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的折光率。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)的折光率。

[0137] 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。

[0138] 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者更多者,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,B阶段的膜可预固化,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光率,甚至在操控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光率(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)的折光率的(高)折光率,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。

[0139] 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的初始拉伸强度。在一些实施例中,该固体组合物可具有1.0MPa至约10MPa例如约1.5MPa至约10MPa、约2MPa至约10MPa、约5MPa至约10MPa或约7MPa至约10MPa的初始拉伸强度。源于上述有机硅氧烷嵌段共聚物的本发明固体组合物可具有大于40%、或者大于50%、或者大于75%的初始断裂(或破裂)伸长率百分比。在一些实施例中,该固体组合物可具有约20%至约90%,例如约25%至约50%、约20%至约60%、约40%至约60%、约40%至约50%或约75%至约90%的断裂(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。

[0140] 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升高的温度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%。

[0141] 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)在升高的温度下(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标准挠曲枢轴弹簧换能器,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8毫米,厚1毫米)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,还将固体组合物的FLOW与有机硅氧烷嵌段共聚物中的非线性链段(即树脂组分)的玻璃化转变温度相关联。

[0142] 在一些实施例中,损耗角正切值=1在150℃下为约3至约5小时,例如在150℃下为约3至约5分钟、在150℃下为约10至约15分钟、在150℃下为约10至约12分钟、在150℃下为约8至约10分钟、在150℃下为约30分钟至约2.5小时、在150℃下为约1小时至约4小时或在150℃下为约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。在另外其他实施例中,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。

[0143] 在又一个实施例中,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。

[0144] 据信,可熔融加工性有益效果使得有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物在装置上形成初始涂层或固体后能在低于 $T_{\text{固化}}$ 的温度下围绕装置架构重新流动。该特征对于封装各种电子装置是十分有利的。

[0145] 在一个例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物的固体组合物可被视为“可固化的”。在该例子中,通过进一步固化嵌段共聚物,可使固体组合物(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醇基团。可能的是,在嵌段共聚物上存在这些硅醇基团使得具有进一步的反应性,即固化机理。固化时,固体组合物的物理性质可进一步改变,如下面某些实施例中所述。

[0146] 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。

[0147] 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'')。

[0148] 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'')。

[0149] 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'')。

[0150] 当形成固体组合物时,上述有机硅氧烷嵌段共聚物中的二硅氧基单元和三硅氧基

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,该共聚物中的二硅氧基单元和三硅氧基单元的结构顺序可提供允许高可见光光学透射率的固体组合物。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硅氧基单元。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。

[0151] 可固化有机硅组合物:

[0152] 本发明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。

[0153] 本文所述的可固化组合物还可以包含有机硅氧烷树脂(例如,不是嵌段共聚物一部分的游离树脂)。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 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元(如至少70摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元、至少80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元、至少90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元或100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元;或60-100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元、60-90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元或70-80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元),其中各 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。

[0154] 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。本发明的可固化组合物可含有:

[0155] 40至80重量%的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%);

[0156] 10至80重量%的有机溶剂(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%);且

[0157] 5至40重量%的有机硅氧烷树脂(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%);

[0158] 使得这些组分的重量%之和不超过100%。在一个例子中,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。在该例子中,这些组分的重量%总和为100%或接近100%。在该例子中,相对于上文刚才提及的例子的术语“基本上由...组成”描述的是,可固化有机硅组合物不含有有机硅或不是本发明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。

[0159] 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。

[0160] 在一个例子中,将线性软嵌段硅氧烷单元,如, $dp > 2$ (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。在相关的例子中,有机硅氧烷嵌段共聚物(如,硅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,然后与硅醇官能化的苯基倍半硅氧烷树脂反应。在另外其他实施例中,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(如,聚(苯基甲基硅氧烷))。在另一个例子中,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 $\text{dp}>2$ (如, $\text{dp}>10$ 、 $\text{dp}>50$ 、 $\text{dp}>100$ 、 $\text{dp}>150$ 、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。在另外其他实施例中,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。

[0161] 形成固体组合物方法:

[0162] 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等等封端的硅醇封端的硅氧烷。在另一个例子中,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申请No.61/385,446(提交于2010年9月22日)、No.61/537,146(提交于2011年9月21日)、No.61/537,151(提交于2011年9月21日)和No.61/537,756(提交于2011年9月22日)中描述的和/或已公布的PCT专利申请No.WO2012/040302、No.WO2012/040305、No.WO2012/040367、No.WO2012/040453和No.WO2012/040457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。在又一个例子中,该方法可包括任何上述专利申请所述的一个或多个步骤。

[0163] 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),然后去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去除。在一个例子中,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。使该膜经受升高的温度和/或减压将加速溶剂去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去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。

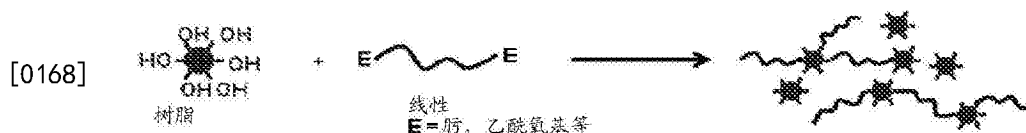
[0164] 形成有机硅氧烷嵌段共聚物的方法:

[0165] 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 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 硅氧基单元的有机硅氧烷树脂在c)溶剂中反应。在一个例子中,线性有机硅氧烷具有式 $\text{R}^1_q(\text{E})_{(3-q)}\text{SiO}(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_n\text{Si}(\text{E})_{(3-q)}\text{R}^1_q$,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。

在另一个例子中,每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。在又一个例子中,选择用于步骤I的a)和b)的量以提供具有40至90摩尔%二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%三硅氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物。在再一个例子中,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。

[0166] 在又一个例子中,该方法包括II使得自步骤I的有机硅氧烷嵌段共聚物反应例如以使有机硅氧烷嵌段共聚物的三硅氧基单元交联和/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。又一个例子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/或去除有机溶剂的任选步骤。

[0167] 第一个步骤的反应可大致根据如下示意图表示:



[0169] 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。

[0170] (a) 线性有机硅氧烷:

[0171] 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,可将少量的替代硅氧基单元(如 $T(R^1SiO_{3/2})$ 硅氧基单元)掺入到该线性有机硅氧烷中且仍用作组分a)。因此,有机硅氧烷因具有大部分 $D(R^1_2SiO_{2/2})$ 硅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%的硅醇基团,例如约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%的硅醇基团。

[0172] 上面的线性有机硅氧烷的式中的 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。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。 R^1 可以是 C_1 至 C_{30} 烷基,或者 R^1 可以是 C_1 至 C_{18} 烷基。或者 R^1 可以是 C_1 至 C_6 烷基,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,如苯基、萘基或蒽基。或者, R^1 可以是上述烷基或芳基的任何组合。或者, R^1 是苯基、甲基或两者的组合。

[0173] 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可以具有式 $R^1C(=O)O-$ 、 $R^1_2C=N-O-$ 或 $R^4C=N-O-$,其中 R^1 如上文所定义,并且 R^4 为烷基。在一个例子中,E为 $H_3CC(=O)O-$ (乙酰氧基)并且q为1。在一个例子中,E为 $(CH_3)(CH_3CH_2)C=N-O-$ (甲基乙基酮基)并且q为1。

[0174] 在一个例子中,该线性有机硅氧烷具有下式:

[0175] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$,其中E、n和q如上文所定义。

[0176] 在一个例子中,该线性有机硅氧烷具有下式:

[0177] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$,其中E、n和q如上文所定

义。

[0178] 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,使硅醇封端的聚二有机硅氧烷与诸如烷基三乙酰氧基硅烷或二烷基酮肟之类的“封端”化合物反应。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醇基团反应。通常,每摩尔聚二有机硅氧烷上的硅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。通常在水条件下进行该反应以使该硅醇聚二有机硅氧烷的缩合反应最少。通常,通过将末端为硅醇的聚二有机硅氧烷和封端化合物在水条件下溶解于有机溶剂中,并让其在室温下或在升高的温度(如,最高至该溶剂的沸点)下反应。

[0179] (b) 有机硅氧烷树脂:

[0180] 本发明工艺中的组分b)为在其式中包含至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元的有机硅氧烷树脂,其中各 R^2 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。如本文所用,烷基也包括卤素取代的烷基,其中卤素可以为氯、氟、溴或它们的组合。 R^2 可以是芳基,如苯基、萘基、蒽基。或者, R^2 可以是烷基,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。

[0181] 有机硅氧烷树脂可含有任何量和组合形式的其他M、D和Q硅氧基单元,前提是有机硅氧烷树脂含有至少70摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元,或者有机硅氧烷树脂含有至少80摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元、或者有机硅氧烷树脂含有至少90摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元、或者有机硅氧烷树脂含有至少95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元。在一些实施例中,有机硅氧烷树脂含有约70至约100摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元,如约70至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元、约80至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元或约90至约95摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元。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。

[0182] 有机硅氧烷树脂的重均分子量(M_w)无限制,但在一些实施例中在1000至10,000或者1500至5000g/mol的范围内。

[0183] 本领域的技术人员认识到,含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元的有机硅氧烷树脂可具有一定浓度的Si-OZ,其中Z可以是氢(即硅醇)、烷基(使得OZ为烷氧基),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硅氧基的摩尔百分比表示的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,适用于本发明工艺的有机硅氧烷树脂的硅醇(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%的硅醇含量。在其他实施例中,硅醇含量为约5摩尔%至约60摩尔%,例如约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%。

[0184] 含有至少60摩尔%的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元的有机硅氧烷树脂及其制备方法是本领域已知的。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)的有机硅烷来制备。用于制备倍半硅氧烷树脂的代表性例子可见于美国专利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)、233Flake、220Flake、249Flake、255Flake、Z-6018Flake (密歇根州米德兰道康宁公司 (Dow Corning Corporation, Midland MI))。

[0185] 本领域技术人员还认识到, 含有如此高的量的 $[R^2SiO_{3/2}]$ 硅氧基单元和硅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中的反应之前“干燥”有机硅氧烷树脂而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, 加热至回流, 并通过分离技术 (例如Dean Stark分离器 (Dean Stark trap) 或等同方法) 去除水。

[0186] 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%的二硅氧基单元 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 和10至60摩尔%的三硅氧基单元 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物。组分a) 和b) 中存在的二硅氧基单元和三硅氧基单元的摩尔%可容易地用 ^{29}Si NMR技术测定。起始摩尔%则决定步骤I中所用的组分a) 和b) 的质量。

[0187] 在一些实施例中, 有机硅氧烷嵌段共聚物包含40至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元, 例如50至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 60至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 65至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 70至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 或80至90摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 二硅氧基单元; 40至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 40至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 40至60摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 40至50摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 50至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 50至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 50至60摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 60至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 60至70摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 的二硅氧基单元; 或70至80摩尔%的式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 二硅氧基单元。

[0188] 在一些实施例中, 有机硅氧烷嵌段共聚物包含10至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元, 例如10至20摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 10至30摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 10至35摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 10至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 10至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 20至30摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 20至35摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 20至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 20至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 20至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 30至40摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 30至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 30至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 40至50摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元; 或40至60摩尔%的式 $[R^2SiO_{3/2}]$ 的三硅氧基单元。

[0189] 所选的组分a) 和b) 的量还应确保有机硅氧烷树脂上的硅醇基团对所添加的线性有机硅氧烷的量摩尔过量。因而, 应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。

[0190] 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%的硅醇应保留在本发明工艺的步

骤I中所制备的树脂-线性有机硅氧烷共聚物的三硅氧基单元上。在一些实施例中,约10摩尔%至约60摩尔%(例如约20摩尔%至约60摩尔%或约30摩尔%至约60摩尔%)应保留在本发明工艺的步骤I中所制备的树脂-线性有机硅氧烷共聚物的三硅氧基单元上。

[0191] 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)和(b)在超过室温以及最高至约50、75、100或甚至最高至150℃的温度下反应。或者,(a)和(b)可在该溶剂的回流下反应在一起。在另外其他实施例中,(a)和(b)在低于室温5、10或甚至超过10℃的温度下反应。在另外其他实施例中,(a)和(b)反应1、5、10、30、60、120或180分钟的时间,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)可在包括一些水蒸汽和/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,但通常应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。

[0192] 添加组分a)和b)的顺序可以变化。在一些实施例中,将线性有机硅氧烷加入溶解在有机溶剂中的有机硅氧烷树脂的溶液。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,将有机硅氧烷树脂加入溶解在有机溶剂中的线性有机硅氧烷的溶液。

[0193] 步骤I中的反应进度以及树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的形成可通过多种分析技术(如GPC、IR或 ^{29}Si NMR)来监测。通常,让步骤I中的反应持续直至至少95重量%(例如,至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或100%)的步骤I中所添加的线性有机硅氧烷掺入到树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物中。

[0194] 本发明方法的第二个步骤涉及使得自步骤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硅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,本发明工艺的第二步骤涉及进一步使得自步骤I的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物反应以交联树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三硅氧基单元从而将树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的分子量增大约50%至约100%,例如约60%至约100%、约70%至约100%、约80%至约100%或约90%至约100%。

[0195] 该方法的第二个步骤的反应可大致根据如下示意图表示:



[0197] 据信,步骤II的反应使步骤I中形成的树脂-线性有机硅氧烷嵌段共聚物的三硅氧基嵌段交联,这将增加嵌段共聚物的平均分子量。还可能的是,三硅氧基嵌段的交联可提供

具有聚集浓度的三硅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,该聚集浓度的三硅氧基嵌段可相分离。该嵌段共聚物中聚集浓度的三硅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。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 在一些实施例中,步骤II反应条件可取决于对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)是肟基时,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,将通过树脂组分上存在的硅醇基团的缩合继续进行反应,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,可能的是,当(E)为肟基时,来源于步骤I中的反应的水解肟基(例如甲基乙基肟基)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,如下面的例子中所描述。

[0201] 在本发明工艺的一个例子中,在步骤II中添加具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 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,或苯基,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。在一个例子中,该有机硅烷是烷基三乙酰氧基硅烷,诸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(密歇根州米德兰道康宁公司(Dow Corning Corp., Midland, MI))。可用于本例子中的其他合适的非限制性有机硅烷包括:甲基-三(甲基乙基肟基)硅烷(MT0)、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(甲基甲基肟基)硅烷。

[0202] 当在步骤II期间添加时,具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 的有机硅烷的量有所变化,但应基于该工

艺中所用的有机硅氧烷树脂的量。所用的硅烷的量应提供的摩尔化学计量比为每摩尔有机硅氧烷树脂上的Si对应2至15摩尔%的有机硅烷。此外,控制步骤II中所添加的具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 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醇基团。在一个例子中,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%的硅醇基团 $[=SiOH]$ 的有机硅氧烷嵌段共聚物。

[0203] 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中制得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 $=SiOZ$ 基团,其中Z如上所述)和/或X基团(其中当将具有式 $R^5_qSiX_{4-q}$ 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中时可源于该有机硅烷与硅醇基团的反应。或者,残余硅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。

[0204] 在该方法的一个例子中,步骤III通过使得自步骤II的有机硅氧烷嵌段共聚物与水反应并去除该方法中形成的任何小分子化合物(例如乙酸)来进行。在该例子中,该有机硅氧烷嵌段共聚物通常由其中E为乙酰氧基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,其可限定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 $Si-O-C(O)CH_3$ 基团以进一步连接三硅氧基单元,并去除乙酸。所形成的乙酸,以及任何过量的水,可通过已知的分离技术去除。该例子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)。

[0205] 在该方法的另一个例子中,步骤III通过使得自步骤II的有机硅氧烷嵌段共聚物与选自醇、肟或三烷基硅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为肟基的线性有机硅氧烷制备。封端化合物可以是 C_1-C_{20} 醇,诸如甲醇、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硅氧基化合物,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。

[0206] 在一些实施例中,步骤III包括向得自步骤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。

[0207] 本发明方法的步骤IV是可任选的,并且涉及去除步骤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去除,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升高的温度下加热。在一些实施例中,不去除所有的溶剂。在该例子中,去除至少20%、至少30%、至少40%或至少50%的溶剂,例如去除至少

60%、至少70%、至少75%、至少80%或至少90%的溶剂。在一些实施例中，去除低于20%的溶剂，例如去除低于15%、低于10%、低于5%或0%的溶剂。在其他实施例中，去除约20%至约100%的溶剂，例如去除约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。

[0208] 在另外的非限制性实施例中，本发明包括一种或多种要素、组分、方法步骤、测试方法等，如在已公布的PCT专利申请No. W02012/040302、No. W02012/040305、No. W02012/040367、No. W02012/040453和No. W02012/040457中的一者或多者中所描述的，所有专利申请均以引用方式明确地并入本文。

[0209] 形成可固化有机硅组合物的方法：

[0210] 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。

[0211] 形成光学组合件的方法：

[0212] 本发明还提供了形成光学组合件的方法。该方法包括组合发光二极管和层以形成光学组合件的步骤。组合步骤无特别限制，并且可以包括或进一步限定为将发光二极管和层紧挨彼此或彼此重叠设置，和/或彼此直接或间接接触。例如，层可设置在发光二极管上，并与发光二极管直接接触。或者，层可设置在发光二极管上，但与发光二极管分离且不与其直接接触，但可仍设置在发光二极管上。

[0213] 可加热层以流动、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、挤出或使层从固体变成液体或软化的固体的任何其他工艺步骤。

[0214] 然后可通过上述技术中的任一者或多者，经由喷涂、浇注、涂画、涂布、浸涂、刷涂等等将液体或软化的层施加到发光二极管。

[0215] 在一个例子中，组合步骤被进一步限定为使层熔融，以使得固体组合物设置在发光二极管上并与其直接接触。在另一个例子中，组合步骤被进一步限定为使层熔融，以使得层设置在发光二极管上并与其间接接触。在又一个例子中，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。在再一个例子中，该方法包括在组合发光二极管和层的步骤之前去除溶剂以形成固体组合物从而形成层的步骤。在又一个例子中，该方法还包括在去除溶剂的步骤之后并在组合发光二极管和层的步骤之前使固体组合物形成层的步骤。

[0216] 在其他实施例中，该方法包括例如经由缩合反应、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。在一个例子中，固化步骤在高于固体组合物的熔融温度的温度下发生。或者，固化步骤可在大约为层的熔融温度或低于层的熔融温度下发生。

[0217] 实例

[0218] 根据本发明形成包括固体组合物和有机硅氧烷嵌段共聚物的一系列实例。也形成了一系列比较例，但不是根据本发明。在形成之后，将实例和比较例形成片材，随后进一步评价所述片材。

[0219] 表征技术

[0220] ^{29}Si 和 ^{13}C NMR谱

[0221] 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的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的 CDCl_3 溶液而制备了诸如217Flake和硅醇封端PDMS之类的其他材料的NMR样品。

[0222] ^{13}C NMR实验以如下方式进行。将样品置于16毫米玻璃NMR管中。将5毫米NMR管放入16毫米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。

[0223] 树脂-线性产物的硅醇含量由 ^{29}Si NMR谱中的T(Ph, OZ)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)含量通过将得自 ^{29}Si NMR的D(Me2)的积分值乘以分率(偶联剂的Si摩尔数/合成配方中所用的PDMS的Si摩尔数)而计算。来自217Flake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。

[0224] GPC分析

[0225] 在合格级THF中以0.5%w/v浓度制备样品,用0.45 μm 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)基于分子量范围为580至2,320,000道尔顿的16种聚苯乙烯标准品。色谱分离设备由配有真空除气器的Waters 2695分离模块、Waters 2410示差折光仪和前面接有保护柱的两根(300毫米 $\times$ 7.5毫米)Polymer Laboratories Mixed C柱(分子量分离范围为200至3,000,000)组成。用程序设定为以1.0mL/分钟流动的合格级THF进行分离,进样体积设定为100 μL 且将柱和检测器加热至35 $^{\circ}\text{C}$ 。数据收集为25分钟并用Atlas/Cirrus软件进行处理。

[0226] 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。

[0227] 流变学分析

[0228] 将得自特拉华州纽卡斯尔TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, DE19720)的带有强制对流烘箱的市售流变仪(具有2KSTD标准挠曲枢轴弹簧换能器的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。将试样(通常宽8毫米,厚1毫米)装载在平行板之间并用小应变振荡流变仪测量,同时以2 $^{\circ}\text{C}$ /分钟将温度从25 $^{\circ}\text{C}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$ (频率为1Hz)。

[0229] 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 $^{\circ}\text{C}$ 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)。

[0230] 撕裂强度

[0231] 根据ASTM D624评价了撕裂强度。从通常为1-2毫米厚的固化膜冲切试样。如果测试类型B或类型C几何形状,则使用三个试样。如果测试类型T(裤形),则根据可用的样品膜的量制备一至三个试样。在测试前,不考虑特殊储藏情况,因为预计材料将不会受温度或湿度的小变化的明显影响。在环境温度和湿度下通过采用Bluehill 2软件的Instron通用测试仪对试样进行了测试。对于类型B和C试样,所用的测试速度为500毫米/分钟,将试样牵拉失效。记录了中位峰值力/厚度。对于类型T(裤形)试样,使用50毫米/分钟的牵拉速度,对试样进行牵拉,直到观察到撕裂力趋平或直到发生失效。在测试后,从视觉上确定了力曲线的

水平区域的起点和终点。然后,使用软件的分析功能计算了所确定区域内的平均撕裂力/厚度。如果测试了不止一个试样,则记录中位读数。

[0232] 光学透明度

[0233] 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1毫米厚样品来测量。将具有至少95%的透射百分比的样品视为光学透明的。

[0234] 实例1:

[0235] 向500mL的4颈圆底烧瓶中装入甲苯(65.0g)和苯基-T树脂(FW=136.6g/mol Si; 35.0g, 0.256mol Si)。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和预先填充有甲苯并附接到水冷式冷凝器的Dean Stark装置。然后施加氮气层。使用油浴在回流下将烧瓶加热30分钟。随后,将烧瓶冷却至约108°C(罐温)。

[0236] 然后制备甲苯(35.0g)和硅醇封端的PhMe硅氧烷(140dp, FW=136.3g/mol Si, 1.24摩尔%SiOH, 65.0g, 0.477mol Si)的溶液,并且在氮气下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50MTA/ETA(平均FW=231.2g/mol Si, 1.44g, 0.00623mol)封端硅氧烷:添加50/50MTA/ETA至硅氧烷并在室温下混合2小时。然后在108°C下将封端的硅氧烷添加到苯基-T树脂/甲苯溶液中并回流约2小时。

[0237] 回流后,将溶液冷却回到约108°C,并添加额外量的50/50MTA/ETA(平均FW=231.2g/mol Si, 6.21g, 0.0269mol),然后使溶液再回流1小时。

[0238] 随后,将溶液冷却至90°C,然后添加12mL的去离子水。然后将含有水的溶液加热至回流持续约1.5小时以通过共沸蒸馏去除水。然后重复添加水和后续的回流。去除的水相的总量为约27.3g。

[0239] 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。

[0240] 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。

[0241] 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 $D^{PhMe}_{0.635}T^{烷基}_{0.044}T^{环己基}_{0.004}T^{Ph}_{0.317}$ 。

[0242] 实例2:

[0243] 向2L的3颈圆底烧瓶中装入甲苯(544.0g)和216.0g上述苯基-T树脂。烧瓶配有温度计、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。使用电热套以在回流下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108°C(罐温)。

[0244] 制备甲苯(176.0g)和264.0g上述硅醇封端的PhMe硅氧烷的溶液并且在氮气下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50MTA/ETA(4.84g, 0.0209mol 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。

[0245] 然后在108°C下将封端的硅氧烷添加到苯基-T树脂/甲苯溶液中并回流约2小时。

[0246] 回流后,将溶液冷却回到约108°C,并添加额外量的50/50MTA/ETA(38.32g, 0.166mol Si),然后使溶液再回流2小时。

[0247] 随后,将溶液冷却至90°C,然后添加33.63g的去离子水。

[0248] 然后将含有水的溶液加热至回流持续约2小时以通过共沸蒸馏去除水。然后将溶

液在回流下加热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)。

[0249] 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。

[0250] 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^{PhMe}_{0.519}T^{烷基}_{0.050}T^{Ph}_{0.431}。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0251] 实例3:

[0252] 向500mL的3颈圆底烧瓶中装入甲苯(86.4g)和33.0g上述苯基-T树脂。烧瓶配有温度计、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。使用电热套以在回流下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0253] 制备甲苯(25.0g)和27.0g上述硅醇封端的PhMe硅氧烷的溶液并且在氮气下在手套箱中(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。

[0254] 然后在108℃下将封端的硅氧烷添加到苯基-T树脂/甲苯溶液中并回流约3小时。如下文更详细地描述,然后由该溶液浇注成膜。通过²⁹Si 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D^{PhMe}_{0.440}T^{Me}_{0.008}T^{Ph}_{0.552}。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0255] 实例4:

[0256] 向5L的4颈圆底烧瓶中装入甲苯(1000.0g)和280.2g上述苯基-T树脂。烧瓶配有温度计、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。使用电热套以在回流下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0257] 制备甲苯(500.0g)和720.0g硅醇封端的PDMS(FW=74.3g/mol Si; 约1.01摩尔%OH)的溶液并且在氮气下在手套箱中(当天)通过如下方式用50/50MTA/ETA(23.77g, 0.1028mol 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。

[0258] 然后在108℃下将封端的PDMS添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并回流约3小时15分钟。

[0259] 回流后,将溶液冷却回到约108℃,并添加额外量的50/50MTA/ETA(22.63g, 0.0979mol Si),然后使溶液再回流1小时。

[0260] 随后,将溶液冷却至100℃,然后添加36.1g的去离子水。

[0261] 然后将含有水的溶液在88-90℃下加热约30分钟,然后在回流下加热约1.75小时以通过共沸蒸馏去除约39.6克的水。然后使溶液过夜冷却。

[0262] 随后,将溶液加热到回流维持2小时,再冷却到100℃。为了降低乙酸水平,然后将126.8g去离子水加入并经3.25小时的时间共沸去除。从Dean Stark装置中去除的量为约137.3g。然后将溶液冷却至100℃。随后,将162.8g水加入并经4.75小时的时间共沸去除。从Dean Stark装置中去除的量为约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。

[0263] 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。

[0264] 通过²⁹Si 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D^{Me2}_{0.815}T^{烷基}_{0.017}T^{Ph}_{0.168}。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0265] 实例5:

[0266] 向12L的3颈圆底烧瓶中装入甲苯(3803.9g)和942.5g上述苯基-T树脂。烧瓶配有温度计、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。使用电热套以在回流下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0267] 制备甲苯(1344g)和1829.0g上文刚刚提及的硅醇封端的PDMS的溶液并且在氮气下在手套箱中(当天)通过如下方式用MT0(甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷(85.0g, 0.2820mol 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。

[0268] 然后在110℃下将封端的PDMS添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并回流约2小时10分钟。随后,添加276.0g正丁醇,然后将溶液回流3小时,然后使其冷却至室温过夜。

[0269] 随后,通过蒸馏去除约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5.0mm的过滤器过滤以分离固体组合物。

[0270] 通过²⁹Si 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D^{Me2}_{0.774}T^{Me}_{0.009}T^{Ph}_{0.217}。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0271] 实例6:

[0272] 向1L的3颈圆底烧瓶中装入甲苯(180.0g)和64.9g上述苯基-T树脂。烧瓶配有温度计、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。使用电热套以在回流下将溶液加热30分钟。然后将溶液冷却至108℃(罐温)。

[0273] 制备甲苯(85.88g)和115.4g硅醇封端的PDMS的溶液并且在氮气下在手套箱中(当天)通过如下方式用ETS 900(50重量%的甲苯溶液;平均FW=232/4g/mol Si)封端PDMS:添加ETS 900/甲苯(8.25g,0.0177mol Si)至硅醇封端的PDMS并在室温下混合2小时。

[0274] 然后在108℃下将封端的PDMS添加至苯基-T树脂/甲苯溶液并回流约2小时。

[0275] 随后,使溶液冷却回到108℃,并添加额外量的ETS900(15.94g,0.0343mol Si)。然后将溶液在回流下加热一小时,再冷却回到108℃。然后添加额外量的ETS 900/甲苯(2.23g,0.0048mol Si),并将溶液再次在回流下加热一小时。

[0276] 随后,将溶液冷却至100℃,并且添加30mL的去离子水。将溶液再次加热至回流,以通过共沸蒸馏去除水。将该过程重复3次。

[0277] 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。

[0278] 通过²⁹Si 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^{Me2}_{0.751}T^{烷基}_{0.028}T^{Ph}_{0.221}。使用FT-IR分析未在固体组合物中检测到乙酸。

[0279] 比较例1:

[0280] 将配有底部放泄阀的1L 3颈圆底预定莫顿型烧瓶装上去离子水(196.1g)。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和水冷式冷凝器。向加料漏斗中装入PhSiCl₃(82.95g)和PhMeSiCl₂(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,去除水相并且通过水洗去除HCl。

[0281] 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。然后去除水相,并且随后使溶液加热至回流并且通过共沸蒸馏去除额外的水。多次重复这些步骤。

[0282] 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0.5毫米Hg下使产物汽提至干燥并过滤以分离该产物。

[0283] 通过 ^{29}Si NMR对该产物进行分析,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136g/mol的FW的 $\text{D}^{\text{PhMe}}_{0.437}\text{T}^{\text{环己基}}_{0.007}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.556}$ 。

[0284] 比较例2:

[0285] 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。

[0286] 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;

[0287] 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;

[0288] 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;

[0289] 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;

[0290] 组分5:平均单元分子式:

[0291] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.18}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.54}(\text{EpMeSiO})_{0.28}$,其中(Ep=环氧丙氧丙基);

[0292] 0.23g;

[0293] 组分6:平均单元分子式:环 $(\text{ViSiMeO}_{1/2})_n$;0.02g;

[0294] 1-乙炔基-1-环己醇;240ppm

[0295] Pt催化剂(1,3-二乙烯基四甲基硅氧烷络合物);2ppm

[0296] 比较例3:

[0297] 比较例3使用真空行星式混合机由以下物质制备:

[0298] 乙烯基二甲基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷(平均 $M_w=60,000$);42.9份

[0299] 乙烯基二甲基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷(平均 $M_w=24,000$);14.5份

[0300] 乙烯基二甲基硅氧基和三甲基硅氧基官能化的二氧化硅;1.0份

[0301] 三甲基硅氧基官能化的二氧化硅;5.7份

[0302] 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)

[0303] $(\text{烯丙基环氧丙氧丙基-SiO}_{3/2})_{0.5}(\text{MeSiViO}_{2/2})_{0.3}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.2}$;11.7份

[0304] 形成之后,将比较例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。

[0305] 实例和比较例的评估:

[0306] 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。

[0307] 表1

[0308]

实例	模量 25°C 下 MPa	肖氏硬度 A 硬度固化	120°C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	无数据	71	1.8	6.66	121	极佳
实例 2	250	88	145	1.5	4.3	195	极佳
实例 3	无数据	无数据	422	无数据	8.5	26	良好
实例 4	1.1	36	44,000	1.0	3.5	347	极佳

[0309]

实例	模量 25°C 下 MPa	肖氏硬度 A 硬度固化	120°C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 5	无数据	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	无数据	无数据	无数据	太脆而不能评估	太脆而不能评估	差
比较例 2	16.3	80	无数据	无数据	3	50	差
比较例 3	0.2	36	无数据	无数据	4.2	500	极佳

[0310] 撕裂 (ASTM D624) 试件由通常测量厚度为1-2毫米的片材冲切。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500毫米/分钟, 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50毫米/分钟的拉伸速度, 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。

[0311] 通过将多片片材堆叠在一起制备大约6毫米厚的硬度计 (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。根据试样的尺件进行三或五次测量。在接触1秒后读取读数。报告中值读数。

[0312] 张力 (ASTM D412) 试件由通常测量厚度为1-2毫米的片材冲切。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500毫米/分钟, 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。

[0313] 膜和液体的形成和评估:

[0314] 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光源2和固态光源4-6以及比较固态光源2和3。

[0315] 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。

[0316] 实例2通过在10N-30N逐渐增加的压力和从50增至130℃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。

[0317] 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。

[0318] 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。

[0319] 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。

[0320] 在形成每个固态光源的过程中或之后,评估每个固态光源以确定折光率、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)。

[0321] 表2

[0322]

	实例/ 光源 2	实例/ 光源 4	实例/ 光源 5	实例/ 光源 6	比较例/ 光源 2	比较例/ 光源 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	无数据
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 ~ 200	无数据

[0323] 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光率。

[0324] 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。

[0325] 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。

[0326] 热循环稳定性(直至电线开路的循环次数)通过LED光源导通/断开测试来确定,其中LED的发光故障表明电线开路。

[0327] 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分钟内坡度升温至125℃,在125℃保持30分钟并在2分钟内坡度降温回至-40℃。图1显示了重新流动前后的结果。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具有优异的稳定性。未发生与基板的分层。比较例2表现出与PPA白反射板的分层,并且有时与银背板分层。与优异的热循环稳定性相结合,实例2表现出对于LED应用高度可靠的材料。

[0328] 图2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。

[0329] 另外的实例-使用3-辊研磨装置掺入到共聚物中的荧光体:

[0330] 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。

[0331] 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4中示出,并且显示均匀分散在其中的荧光体。

[0332] 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。

[0333] 另外的实例-使用溶液共混法掺入到共聚物中的荧光体:

[0334] 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%的CeYAG。在第二个样品中,添加25重量%的CeTAG。在第三个样品中,添加25重量%的EuN。用实例4的样品重复该过程。

[0335] 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。

[0336] 混合之后,然后使用可调节的下拉棒以在TEFZEL隔离衬片(52)上设置的10密耳间隙将实例2和4的每个样品下拉成膜。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的透射模式光学显微图如图3所示,并且显示均匀分散在其中的荧光体。

[0337] 实例7

[0338] 通过将甲苯(58.3g)和萘基-T树脂(221.7g的甲苯溶液=147.0g固体,0.7844mol Si)装入1L的4颈圆底烧瓶制备了包含35重量%的1500g/mol萘基-T树脂与65重量%的56dp PhMe硅氧烷的组合物。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气覆盖层,将Dean Stark装置预先装上甲苯,并将加热套用于加热。将反应混合物在回流下加热30分钟,去除了0.05mL水。使烧瓶冷却到108℃。

[0339] 将硅醇封端的PhMe硅氧烷的溶液(420.0g的甲苯溶液=273.0g硅氧烷,2.00mol Si)用50/50MTA/ETA(15.27g,0.0672mol Si)封端。其通过如下方式在氮气下的手套箱中制备(当天):向硅氧烷中添加50/50MTA/ETA并在室温下混合1小时。

[0340] 在108℃下将硅氧烷溶液快速添加至萘基-T树脂溶液。将反应混合物在回流下加热2小时,去除了0.20mL水。使反应混合物冷却至108℃。向冷却后的反应混合物中加入50/50MTA/ETA(9.91g,0.0436mol)。将该反应混合物回流加热1小时。

[0341] 将下列过程重复两次:冷却至90℃,然后添加去离子水(49mL)。在回流下加热,在1小时内经由共沸蒸馏去除水。

[0342] 蒸馏掉一些甲苯(99.3g,连同大部分剩余乙酸)以增加固体含量。使混合物冷却至室温,随后在第二天通过5.0μm过滤器压滤。

[0343] 使用得自上述过程的产物制得的膜(约0.8毫米厚)为光学透明的。

[0344] 实例8

[0345] 通过将甲苯(1088.3g)和苯基-T树脂(217Flake;1321.8g,9.68mol Si)装入12L的3颈圆底烧瓶制备了包含45重量%的Ph-T与55重量%的124dp PhMe硅氧烷的组合物。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气覆盖层,将Dean Stark装置预先装上甲苯,并将加热套用于加热。将反应混合物在回流下加热30分钟,去除了5.7g水。使烧瓶冷却到108℃。

[0346] 将硅醇封端的PhMe硅氧烷的溶液(2485.4g的甲苯溶液=1615.5g硅氧烷,11.84mol Si)用50/50MTA/ETA(28.54g,0.126mol Si)封端。其通过如下方式在氮气下的手套箱中制备(当天):向硅氧烷中添加50/50MTA/ETA并在室温下混合1小时。

[0347] 在108℃下将硅氧烷溶液快速添加至苯基-T树脂溶液。将反应混合物在回流下加热2小时,去除了10.5g水。使反应混合物冷却至108℃。向冷却后的反应混合物中加入50/50MTA/ETA(230.9g,1.02mol)。将该反应混合物回流加热1小时。

[0348] 将下列过程重复两次:冷却至90℃,然后添加去离子水(343mL)。在回流下加热,在1小时内经由共沸蒸馏去除水。去除的水相的总量:828.9g(第1个循环:424.6g,第2个循环:404.3g)。

[0349] 蒸馏掉一些甲苯(700.0g,连同大部分剩余乙酸)以增加固体含量。使混合物冷却至室温,随后在第二天通过5.0μm过滤器压滤。

[0350] NVC样品为透明的。在从烘箱中取出的片刻,未观察到浑浊。膜(约0.8毫米厚)也是透明的。

[0351] 实例9

[0352] 通过将甲苯(63.34g)和甲基-T树脂(40.50g,0.52mol Si)装入500mL的4颈圆底烧瓶制备了包含45重量%的Me-T与55重量%的117dp PhMe硅氧烷的组合物。烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气覆盖层,将Dean Stark装置预先装上甲苯,并将加热套用于加热。将反应混合物在回流下加热30分钟,去除了5.7g水。使烧瓶冷却到108℃。

[0353] 将硅醇封端的PhMe硅氧烷的溶液(76.16g的甲苯溶液=49.50g硅氧烷,0.363mol Si)用50/50MTA/ETA(1.22g,0.00528mol Si)封端。其通过如下方式在氮气下的手套箱中制备(当天):向硅氧烷中添加50/50MTA/ETA并在室温下混合1小时。

[0354] 在108℃下将硅氧烷溶液快速添加至甲基-T树脂溶液。溶液转变成浑浊,但在加热到回流的过程中变得不太浑浊。添加额外45g甲苯以降低浊度。将反应混合物在回流下加热2小时,去除了0.36mL水。使反应混合物冷却至108℃。向冷却后的反应混合物中加入50/50MTA/ETA(3.01g,0.0130mol)。将该反应混合物回流加热1小时。

[0355] 将下列过程重复两次:冷却至90℃,然后添加去离子水(12mL)。在回流下加热,在45分钟内经由共沸蒸馏去除水。蒸馏掉一些甲苯(72.4g,连同大部分剩余乙酸)以将固体含量增加至约60%。使混合物冷却至室温,随后在第二天通过5.0μm过滤器压滤。

[0356] NVC样品为透明的。在从烘箱中取出的片刻,未观察到浑浊。膜(约0.8毫米厚)也是透明的。膜易于从铝上去除。在使用50ppmDBU固化的膜上在633nm处测得的RI为1.502。

[0357] 实例10

[0358] 通过将甲苯(678.6g)和苯基-T树脂(217Flake;275.0g,2.01mol Si)装入3L的4颈圆底烧瓶制备了包含55重量%的Ph-T与45重量%的184dp PDMS的组合物。烧瓶配有温度

计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气覆盖层,将Dean Stark装置预先装上甲苯,并将加热套用于加热。将反应混合物在回流下加热30分钟,去除了0.7g水。使烧瓶冷却到108℃。

[0359] 将硅醇封端的PDMS (225.0g硅氧烷,3.03mol Si) 的甲苯 (250.0g) 溶液用50/50MTA/ETA (7.30g,0.0321mol Si) 封端。其通过如下方式在氮气下的手套箱中制备(当天):向硅氧烷中添加50/50MTA/ETA并在室温下混合30分钟。

[0360] 将硅氧烷溶液在105-109℃下经由加料漏斗缓慢加入苯基-T树脂溶液中(15.5分钟)。将反应混合物在回流下加热3小时,去除了4.0mL水。使反应混合物冷却至108℃。向冷却后的反应混合物中加入50/50MTA/ETA (46.22g,0.203mol Si)。将该反应混合物回流加热1小时。

[0361] 将下列过程重复两次:冷却至90℃,然后添加去离子水(58.3mL)。在回流下加热,在1.5小时内经由共沸蒸馏去除水。去除的水相的总量:135.9g。

[0362] 蒸馏掉一些甲苯(312.0g,连同大部分剩余乙酸)以增加固体含量。使混合物冷却至室温,随后在第二天通过5.0μm过滤器压滤。

[0363] 实例11

[0364] 除了不同的Ph-T/PDMS组合物外,使用与实例10相同的程序制备了包含34重量%的Ph-T-184dp PDMS的组合物。

[0365] 实例12

[0366] 通过将4-氯三氟甲苯(CBTF) (120.38g) 和以下甲基-T树脂(45.0g,0.582mol Si)装入500mL的4颈圆底烧瓶制备了包含45重量%的甲基-T树脂与55重量%的99dp TFP硅氧烷的组合物:甲基-T树脂 $D^{Me^2}_{0.10}T^{Me}_{0.80}T^{Ph}_{0.10}$ FW=77.3g/mol Si。

[0367] 烧瓶配有温度计、特氟隆搅拌桨和附接至水冷冷凝器的Dean Stark装置。施加氮气覆盖层,将Dean Stark装置预先装上CBTF,并将加热套用于加热。将反应混合物在回流下加热30分钟,随后冷却至138℃(罐温)。

[0368] 将硅醇封端的三氟丙基甲基硅氧烷(TFP硅氧烷)的溶液(84.62g溶液=55.00g硅氧烷,0.352mol Si)用50/50MTA/ETA (1.70g,0.00746mol Si) 封端。其通过如下方式在氮气下的手套箱中制备(前一天):向硅氧烷中添加50/50MTA/ETA并在室温下混合2小时。通过IR分析确认反应完成。

[0369] 在138℃下将硅氧烷溶液快速添加至树脂溶液。反应混合物转变成非常浑浊。添加83.3g CBTF以将固体含量降低到30%固体。反应混合物仍然浑浊。添加66.7g CBTF以将固体含量进一步降低到25%固体。反应混合物现在仅具有轻微的浊度。将反应物在回流下加热总共5小时。

[0370] 蒸馏掉一些溶剂(150.3g)以将固体含量(33分钟)增至约40%固体。让反应混合物冷却到室温。溶液高度粘稠且浑浊。添加CBTF(36.0g)以降低溶液粘度。

[0371] NVC样品为透明的。在从烘箱中取出的片刻,未观察到浑浊。在使用50ppmDBU固化的膜上在633nm处测得的RI为1.409。

[0372] 实例13

[0373] 成功形成并层合了以下双层膜(首先列出LED侧,其次列出空气侧):

[0374] 萘基-T-PhMe(实例7)和45重量%Ph-T-120dp PhMe(实例8)

[0375] 萘基-T-PhMe (实例7) 和34重量%Ph-T-PDMS (实例11)

[0376] 45重量%Ph-T-PhMe (实例8) 和34重量%Ph-T-PDMS (实例11)。

[0377] 首先使用标准溶液下来方法在经有机硅处理的PET隔离衬片上形成单层膜。对于100 μm 的目标厚度,使用10密耳的大下拉棒。在环境条件下静止几分钟之后,将膜置于70 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中超过1小时。对于萘基-T-PhMe (实例7) 和Ph-T-PhMe (实例8),获得了约100 μm 的厚度。该第一层旨在层合之后与LED芯片紧密接触。

[0378] 通过将溶液滴注至矩形“舟”中随后缓慢蒸发溶剂,制备了目标厚度为250 μm 的第二层。使用经氟处理的膜作为“舟”材料。该方法用于产生Ph-T-PhMe (实例8) 和Ph-T-PDMS (实例11)的更厚的膜。

[0379] 接着,通过使用设定在110 $^{\circ}\text{C}$ 的标准办公室用层合机产生双层膜。将两个预制的膜在经氟涂布的隔离衬片之间彼此重叠设置,并经过层合机以得到双层膜,其中层彼此粘附。

[0380] 通过标准真空层合机用以下程序层合这些双层膜:1) 预热加热板和具有软外壳的真空夹具,2) 当萘基-T-PhMe为接触LED的层时,使用85 $^{\circ}\text{C}$ 作为加热板温度。当Ph-T-PhMe为接触LED的层时,使用135 $^{\circ}\text{C}$ 作为加热板温度。显示了层合到LED上的萘基-T-PhMe (实例7) 和34重量%的Ph-T-PDMS (实例11) 的照片在图9A和9B中示出。

[0381] 实例14

[0382] 使用与实例13类似的程序制备了在较厚Ph-T-PDMS层 (实例11) 顶部的含荧光体的萘基-T-PhMe (实例7) 的薄膜。为了制备含荧光体的层,使用行星式混合器将50重量% (相对于总固体) 混合进萘基-T-PhMe溶液中。层状组合物的照片在图10A和10B中示出。

[0383] 实例15

[0384] 使用在ASTM E96-95中描述的湿杯法测量WVTR。用于进行湿杯法的特定条件:使用干燥箱产生用于水渗透的较强驱动力。下表显示了不同的单层和一个双层构造的结果:

[0385]

	Ph-T-PhMe	55 重量% Ph-T-PDMS	35 重量%萘 基-T-PhMe	34 重量% Ph-T-PDMS	萘基-T-PhMe+ 34 重 量% Ph-T-PDMS
实例	8	10	7	11	7 和 11
厚度(μm)	1000	300	215	274	157 和 263
WVTR ($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$)	20.5	91	18	143	23
1 毫米估计	20.5	84	7.4	137	18

[0386] 注意,“1毫米估计”值通过使用针对实例8中制得的材料而建立的WVTR相对于厚度的曲线获得。

[0387] 这些实例表明,可通过将阻挡层 (如萘基-T-PhMe) 并入双层膜而显著降低WVTR。

[0388] 流程图

[0389] 图11为用于制备光学制品的流程图。该流程图可与本文所包括的任何光学制品和未在本文具体公开的各种光学制品相关。另外,该流程图可任选地与光学组合件的产生 (诸如本文所公开的) 相关。

[0390] 在1100,形成含有机硅的组合物的第一区域。该第一区域具有第一折光率。在多种例子中,该第一区域通过形成含有机硅的组合物的第一层而形成,并且为含有机硅的组合物

物的第一层的至少一部分。在多种例子中,该第一层为第一组合物。在一个例子中,该第一组合物具有第一材料浓度。

[0391] 在1102,形成含有机硅的组合物的第二区域。该第二区域具有不同于第一折光率的第二折光率。在多种例子中,该第二区域通过形成含有机硅的组合物的第二层而形成,并且为含有机硅的组合物的第二层的至少一部分。在多种例子中,第一和第二区域以及(在适用的情况下)第一和第二层同时形成。在多种例子中,第二层为不同于第一组合物的第二组合物。在一个例子中,第二组合物具有不同于第一浓度的第一材料浓度。

[0392] 在多种例子中,第一和第二组合物的材料为二硅氧基单元、三硅氧基单元和/或硅醇基团之一;添加剂;来自所述第一和/或第二组合物的合成的副产物;或它们的组合。在多种例子中,第一和第二组合物的材料具有层状和/或球形的特征。在多种例子中,第一和第二组合物的材料具有不规则形状的和/或圆柱形的特征。在多种例子中,所述材料为第一材料,并且第一和第二组合物还具有不同于第一材料的第二材料。在一个例子中,第一和第二浓度基于相对于第二材料的第一材料的浓度。

[0393] 在一个例子中,第一层限定第一主平面,而第二层限定第二主平面,并且第一和第二主平面相对于彼此基本上平行。在一个例子中,第一层与第二层接触。

[0394] 在多种例子中,该含有机硅的组合物在第一区域与第二区域之间具有折光率浓度梯度。在此类例子中,含有机硅的组合物可形成具有第一主表面和第二主表面的片材。在这样的例子中,第一区域靠近第一主表面,而第二区域靠近第二主表面。在某些例子中,浓度梯度从第一主表面延伸到第二主表面。在多种例子中,含有机硅的组合物包括树脂-线性组合物或热熔融含有机硅的组合物。

[0395] 在1104,在形成第一和第二层处,第一和第二层相对于彼此固定。在一个例子中,固定第一和第二层形成具有第三折光率的第三区域,该第三区域位于第一区域与第二区域之间,第三折光率具有介于第一折光率的值与第二折光率的值之间的值。在一个例子中,该第三区域包含第三组合物,该第三组合物为第一组合物和第二组合物的组合。在一个例子中,第三组合物至少部分地通过将热和溶剂中的至少一种施加至第一和第二组合物而形成。在一个例子中,第三组合物包含第一和第二组合物的混合物。

[0396] 在1106,任选地形成第三层。在多种例子中,第三层具有第三组合物,该第三组合物具有第三折光率。在多种例子中,第三层具有相对于第一和第二主平面基本上平行的第三主平面。

[0397] 在1108,含有机硅的组合物任选地相对于光学器件的光学表面固定,以形成光学组合件。含有机硅的组合物被构造成根据第一和第二折光率而使入射到光学表面的光折射。

[0398] 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,只要变化保持在本发明范围内即可。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。本发明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的那样实施。

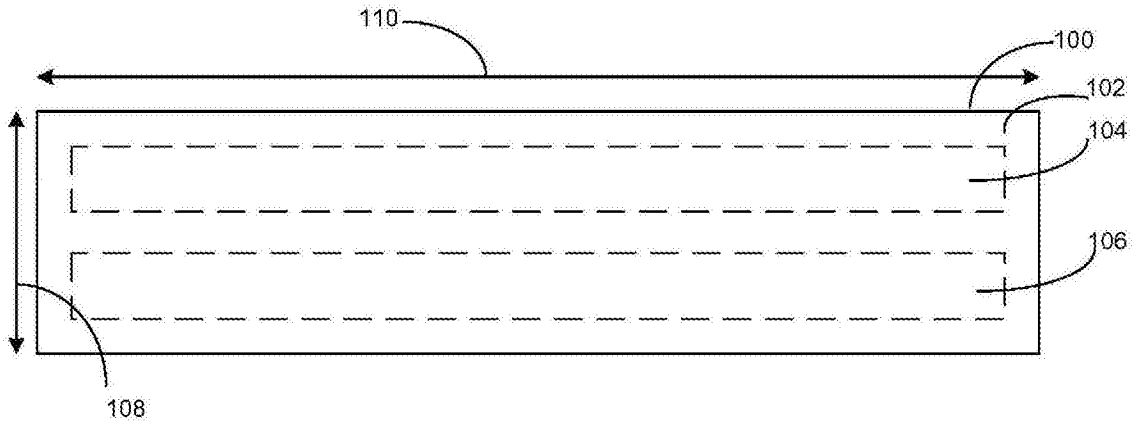


图1

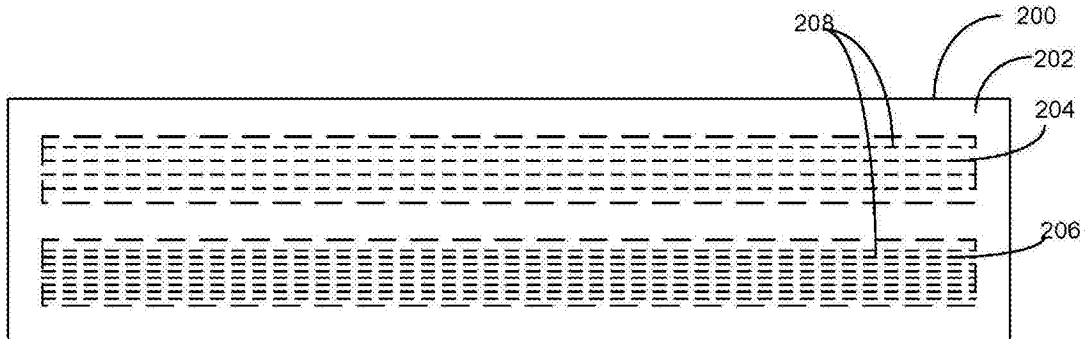


图2

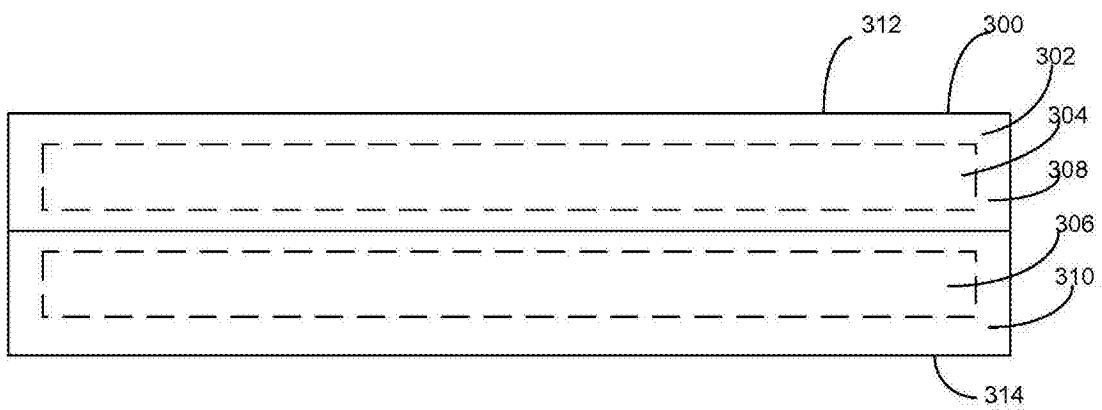


图3

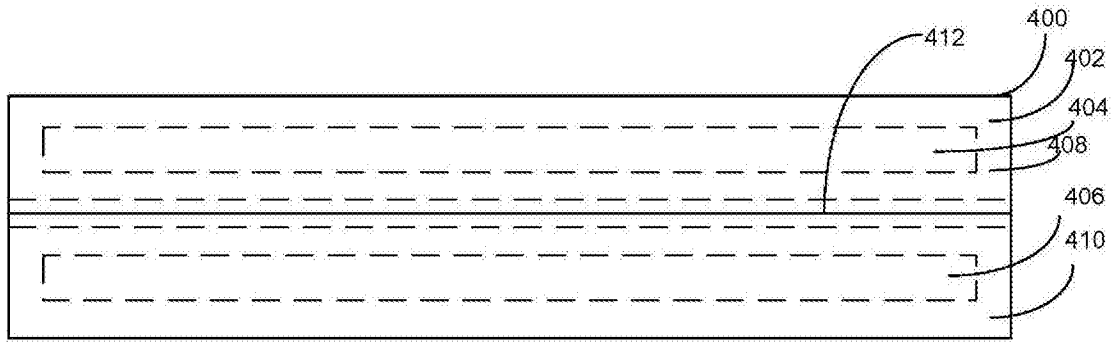


图4



图5

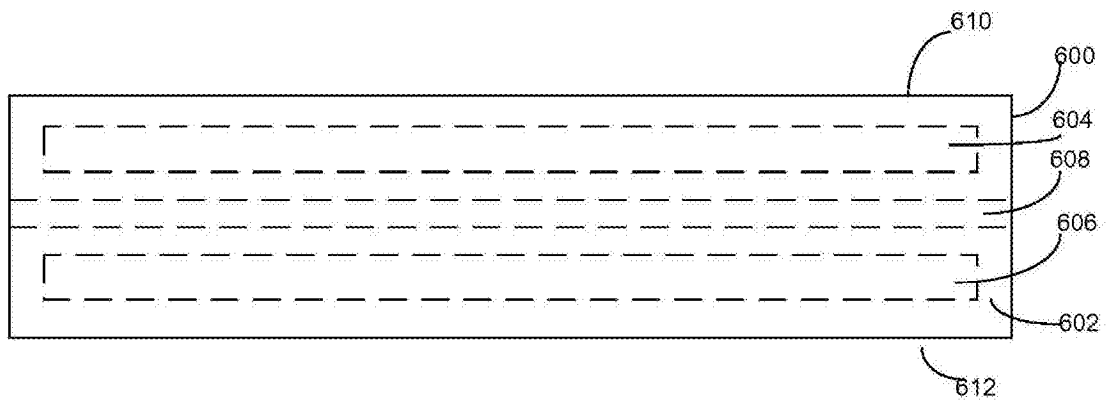


图6

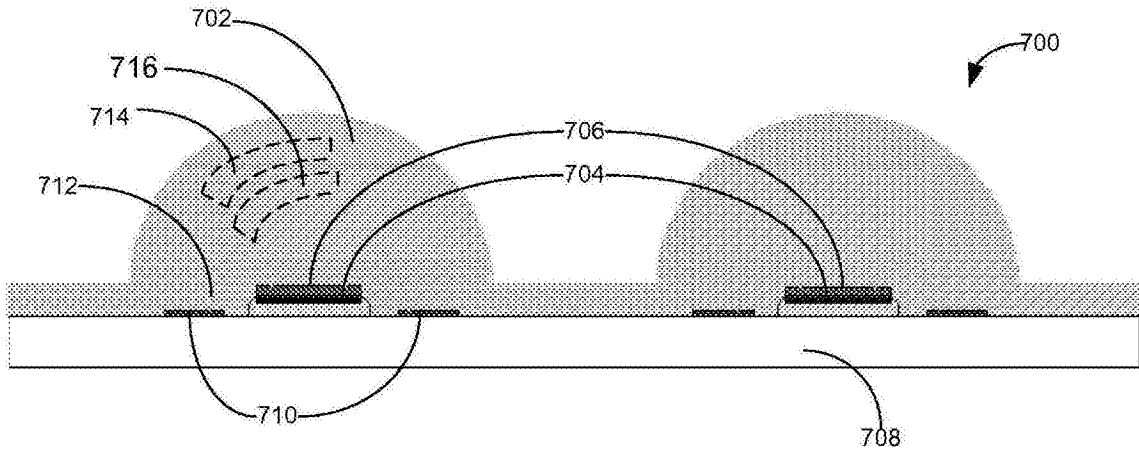


图7

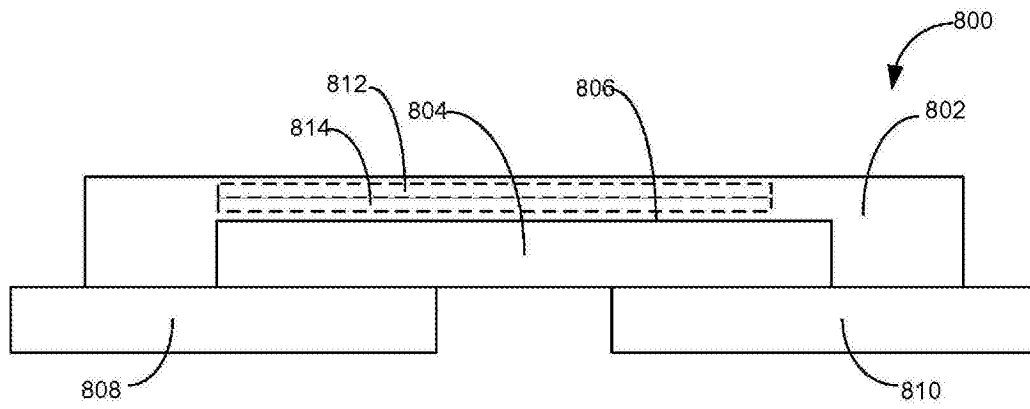


图8

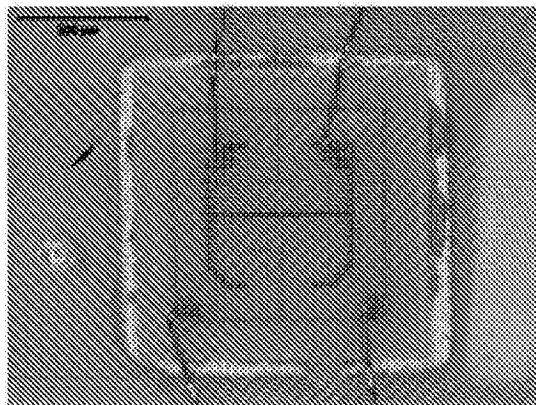


图9A

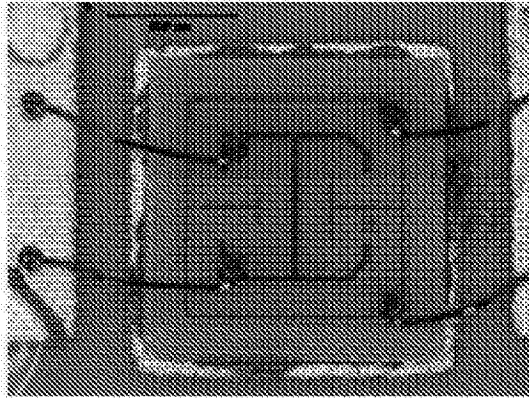


图9B

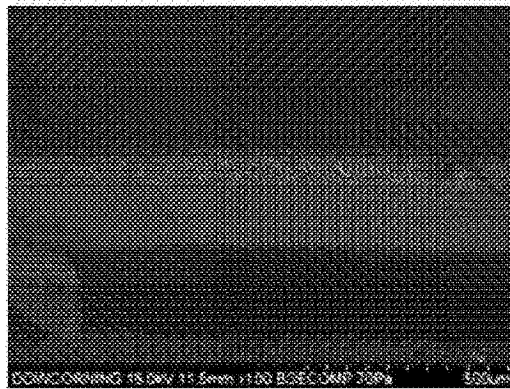


图10A

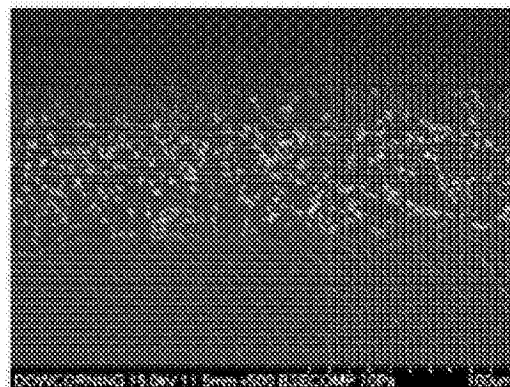


图10B

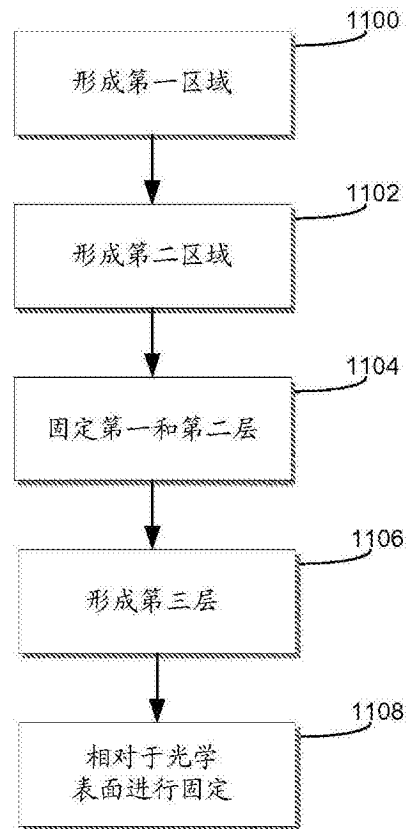


图11