

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

含有鹼土金屬之含芳基基團的矽氧烷組合物

ARYL GROUP-CONTAINING SILOXANE COMPOSITIONS

INCLUDING ALKALINE EARTH METAL

本發明大體上係關於含芳基基團之矽氧烷組合物，且更特定言之係關於含有鹼土金屬之含芳基基團的矽氧烷組合物。

在背光行業中，發光器件在其置放於顯示器後方時主要用於賦予顯示器(諸如液晶顯示器(LCD))較佳觀看特性。近年來，發光器件用於一般照明行業中以用於燈泡、燈、閃光燈等。背光行業與一般照明行業中之習知發光器件均展現冷白光。冷白光之特徵為當與傾向於具有較暖色調之自然日光或白熾光相比時具有藍色色調。

習知發光二極體(LED)含有複數個LED。LED可具有各種類型。在此項技術中，LED亦可稱為半導體二極體、晶片或晶粒。在某些實施例中，發光器件可進一步含有至少一個與LED間隔開之補充色發光二極體。該器件進一步含有與LED間隔開之發光層。在此項技術中，該等配置可稱為「遠程封裝」構造。該等封裝可具有可彼此相同或不同之各種LED及/或發光層之不同組合。

另外，發光器件通常進一步含有安置於LED與發光層之間的介入層。介入層可與至少一個(或所有)LED及/或發光層直接接觸。通常，介入層夾在LED與發光層之間。

在某些器件中，介入層為光學透明的(或不會發生散射)且因此亦可稱為囊封層，有時或者稱為囊封件或囊封件層。通常，囊封層不含任何發光化合物以使得不會散射/干涉LED及/或發光層所發射之光，

然而，在其他器件中，囊封層含有發光化合物而以所需方式散射/干涉光。囊封層適用於保護發光層及/或LED。在一些器件中，囊封層安置於發光層上方且與發光二極體相對。應瞭解，發光器件可進一步含有一或多個安置於各或所有LED上方之囊封層。

另外，發光器件亦可含有安置於與LED相對之發光層上方的透光罩。透光罩在使用時通常與發光層間隔開。透光罩可由各種材料形成且可由與發光層之主體材料之材料相同或不同之材料形成。舉例而言，透光罩可由玻璃、環氧樹脂或聚碳酸酯形成。透光罩在使用時適用於保護發光層及LED。

發光器件亦可含有至少一個鄰接於至少一個(或所有)LED安置之反射器。反射器通常與發光層之至少一部分間隔開。反射器可具有各種形狀，且通常具有盤形、拋物線形或截頭圓錐形。LED通常安置於反射器中間；然而，LED亦可自中心偏移。反射器可由各種材料(諸如金屬)形成。各種類型之金屬可用於形成反射器且亦可使用其他材料，其限制條件為其提供一定程度之反射。反射器適用於將LED及視情況存在之發光層所發射之光向外遠離器件引導。

另外，發光器件亦可含有任何數量之其他額外組件，該等組件通常與習知發光器件連接。舉例而言，發光器件可含有散熱片。另外，發光器件可為電路板、焊線機、子基板及/或透鏡。電路板在使用時可經程式化以含有照明控制件，諸如調光器、光感器及預設定時器。該等控制件尤其適用於遠程封裝。

如上所述，囊封層在使用時較佳為光學透明的及/或不會發生散射。為達成該等特性，囊封層可由各種材料(含有與發光層之主體材料相同或不同之材料)形成。可用於形成囊封層之一種例示性組合物為含芳基基團之矽氧烷組合物，其作為在矽氫化催化劑存在下每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷與每分子具有至少兩個矽鍵結氫原

子之有機聚矽氧烷之反應產物而形成，其中該等有機聚矽氧烷中之一者或兩者含有芳基官能基。矽氫化催化劑(有時一般被稱為鉑催化劑或鉑型催化劑)促進跨越不飽和鍵之矽鍵結氫基之矽氫化(加成)反應。

由該等含芳基基團之矽氧烷組合物形成之囊封層為所需的，因為其在150°C或150°C以下之溫度下固化且具有約1.55之光折射率，且因為其提供障壁特性以保護LED免受水、氧化或其他腐蝕性化合物影響。

然而，此等含芳基基團之矽氧烷組合物之一個缺點為其在空氣中於170°C及170°C以上之溫度下褪色(亦即黃化)。認為該褪色係由於此等組合物之芳基組分氧化形成發色團。該等發色團之存在會吸收特定波長之光且因此可減少發光器件之光輸出或改變輸出光之顏色。

【發明內容】

本發明提供一種含芳基基團之矽氧烷組合物，其包含在(D)矽氫化催化劑存在下以下之反應產物：(A)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷；(B)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；及(C)包含鹼土金屬之熱穩定組合物；其中組分(A)或(B)中之至少一者含有至少一個芳基基團。

本發明亦提供一種含芳基基團之矽氧烷組合物，其包含在(C1)矽氫化催化劑存在下以下之反應產物：(A1)含鹼土金屬之有機聚矽氧烷，其包含M、D、T及/或Q單元且每分子具有至少兩個烯基，其中該至少兩個烯基僅經由M單元及/或經由D單元連接；及(B1)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；其中組分(A1)或(B1)中之至少一者含有至少一個芳基基團。

在此等含芳基基團之矽氧烷組合物中之任一者中含有鹼土金屬在該等組合物固化時減少在空氣中於170°C及170°C以上之溫度下所得組合物之褪色現象。另外，在此等組合物中含有鹼土金屬不更改或改

變形成該等組合物之固化條件且不會不利地影響該等固化組合物之物理特性。因此，含芳基基團之矽氧烷組合物理想地適用作保護發光器件中之LED的囊封層，其中在該發光器件中需要一致光透射。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

除非另外指明，否則冠詞『一(a/an)』及『該(the)』各指一或多。除非另外指明，否則本申請案中之所有量、比率及百分比係以重量計。

本發明係針對在不更改或者改變形成加成固化之含芳基基團之矽氧烷組合物之固化條件且不會不利地影響所得固化組合物之物理特性的情況下減少該等固化組合物在高溫下之褪色現象的方法。本發明亦針對含芳基基團之矽氧烷組合物。另外，本發明亦針對該等含芳基基團之矽氧烷組合物作為保護發光器件中之LED的囊封層的之用途，其中在該發光器件中需要一致光學透射率(亦即一致光透射)。

為達成使加成固化之含芳基基團之矽氧烷組合物在空氣中於諸如170°C及170°C以上之高溫下的該褪色現象減少(亦即使其穩定)，在含芳基基團之矽氧烷組合物形成期間，向其中引入鹼土金屬。在某些實施例中，將鹼土金屬以與通常用於形成含芳基基團之矽氧烷組合物之組分共反應的熱穩定組合物形式引入含芳基基團之矽氧烷組合物中。或者，使鹼土金屬在製備通常用於形成含芳基基團之矽氧烷組合物之組分中之一者期間共反應。下文描述引入鹼土金屬以形成含芳基基團之矽氧烷組合物的各方法。

在一例示性實施例中，本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物至少含有以下組分：(A)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷；(B)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；(C)包含鹼土金

屬之熱穩定組合物；及(D)矽氫化催化劑，其中組分(A)或組分(B)、或組分(A)與組分(B)含有至少一個芳基基團。

更特定言之，含芳基基團之矽氧烷組合物包含在(D)存在下組分(A)、(B)及(C)之反應產物。

在某些實施例中，組分(B)中之矽鍵結氫原子與組分(A)中之烯基之莫耳比(亦即SiH/Vi莫耳比)為大於或等於1/1，或者為1/1至3/1，或者為1/1至1.2/1。

含芳基基團之矽氧烷組合物之組分(A)為每分子含有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷。組分(A)之烯基可以如下基團為代表：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基及庚烯基，其中乙烯基為最佳。組分(A)中烯基之鍵結位置可位於分子末端及/或分子鏈側。除烯基以外可包含於組分(A)中之矽鍵結基團可包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或類似烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯、吡啶基、噻吩基或類似芳基或芳族基；苯甲基、苯乙基或類似芳烷基；苯基噻吩基、苯氧基苯基、芪基(stilbenzyl)、二苯基及/或氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或類似鹵化烷基。其中，甲基及苯基為最佳。

組分(A)可具有直鏈、分支鏈、環狀、網狀或部分分支鏈線性結構，其含有式 $R_3SiO_{1/2}$ 之矽烷氧基單元(「M單元」)及/或式 $R_2SiO_{2/2}$ 之單元(「D單元」)及/或式 $RSiO_{3/2}$ 之單元(「T單元」)及/或式 $SiO_{4/2}$ 之單元(「Q單元」)。在此等式中，R表示單價烴基，更特定言之，由前述烷基、烯基、芳基、芳烷基及鹵化烷基例示。

前述組分(A)可由以下化合物例示：兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基聚矽氧烷；兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基芳基矽氧烷、甲基乙烯基矽氧烷及二甲基矽

氧烷之共聚物；兩個分子末端用二甲基乙炔基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷；兩個分子末端用二甲基乙炔基矽烷氧基封端之甲基乙炔基聚矽氧烷；兩個分子末端用二甲基乙炔基矽烷氧基封端之甲基乙炔基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用二甲基乙炔基矽烷氧基或者用苯基甲基乙炔基矽氧烷基或二苯基乙炔基矽氧烷基封端之甲基芳基矽氧烷、甲基乙炔基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1R^2SiO_{2/2}$ 及 $R^1SiO_{3/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1R^2SiO_{2/2}$ 及 $R^2SiO_{3/2}$ ；或前述有機聚矽氧烷中之兩者或兩者以上之混合物。在上式中， R^1 可表示除烯基以外之單價烴基，諸如前述烷基、芳基、芳烷基及鹵化烷基。此外，在上式中， R^2 可表示類似於上列烯基之烯基。上式中之烯基不受特別限制但通常定義為乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基或環己烯基中之一或多者。各烯基可相同或不同且各可獨立地選自所有其他烯基。

組分(B)為每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷。組分(B)中矽鍵結氫原子之鍵結位置可位於分子末端及/或分子鏈側。組分(B)之矽鍵結基團可由不含脂族不飽和碳-碳鍵之單價烴基(諸如前述烷基、芳基、芳烷基及鹵化烷基)例示。甲基及苯基為最佳。組分(B)可具有直鏈、分支鏈、環狀、網狀或部分分支鏈線性分子鏈結構，其具有式 $R'_3SiO_{1/2}$ 及/或 $R'_2SiO_{2/2}$ 及/或 $R'SiO_{3/2}$ 及/或式 $SiO_{4/2}$ 之矽烷氧基單元(亦即M、D、T及/或Q單元)。在上式中， R' 表示氫原子或不含脂族不飽和碳-碳鍵之單價烴基，諸如前述烷基、芳基、芳烷基及鹵化烷基。當組分(A)由式 $RSiO_{3/2}$ 之矽烷氧基單元及/或式 $SiO_{4/2}$ 之

矽烷氧基單元組成時，(B)組分應較佳具有直鏈或部分分支鏈線性分子鏈結構。

對25℃下組分(B)之黏度無特殊限制。然而，為使固化聚矽氧體之機械強度及可固化聚矽氧組合物之處理條件較佳，建議25℃下之黏度在5至100,000 mPa·s範圍內。

前述組分(B)可由以下化合物例示：兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基氫聚矽氧烷；兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基氫聚矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基芳基矽氧烷、甲基氫矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用二甲基氫矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷；兩個分子末端用二甲基氫矽烷氧基封端之甲基芳基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用二甲基氫矽烷氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2HSiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1_2HSiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1HSiO_{2/2}$ 及 $R^1SiO_{3/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1HSiO_{2/2}$ 及 $HSiO_{3/2}$ ；或前述有機聚矽氧烷中之兩者或兩者以上之混合物。在上式中， R^1 可表示除烯基以外之單價烴基，諸如上文所提及之單價烴基。上式中之烯基不受特別限制但通常定義為乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基或環己烯基中之一或多者。各烯基可相同或不同且各可獨立地選自所有其他烯基。

在本發明之組合物中，應以足以固化組合物且提供足以與組分(A)中之烯基官能基反應且消耗該官能基之足夠SiH基團之量來使用組分(B)。為確保充分固化而不降低機械強度，應以每100重量份組分(A) 0.1至100重量份之量來使用組分(B)。

組分(C)為熱穩定組合物，其以足以減少所得含芳基基團之鉑催化之矽氧烷組合物在空氣中於170°C及170°C以上之溫度下的褪色現象之量添加。

在某些實施例中，熱穩定組合物(C)作為(i)鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物與(ii)至少一種具有與鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物反應之官能基的含矽化合物的反應產物形成。

組分(C)之鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物(i)通常可由式(I)： $M(OH)_2 \cdot pH_2O$ 表示，其中M表示鹼土金屬且p在0至8範圍內。

在某些實施例中，鹼土金屬M為鋇或鋇，或者鋇。在某些實施例中，鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物(i)係根據式(II)： $Ba(OH)_2 \cdot pH_2O$ ，其中p為0至2。

在某些實施例中，含矽化合物(ii)可為矽烷醇官能性含矽化合物，諸如矽烷醇官能性矽烷或矽氧烷。在其他實施例中，含矽化合物(ii)可為烷氧基官能性含矽化合物，諸如烷氧基官能性矽烷或矽氧烷。在其他實施例中，含矽化合物(ii)可為氯官能性含矽化合物，諸如氯官能性矽烷或矽氧烷。在其他實施例中，含矽化合物(ii)含有矽烷醇官能性含矽化合物與烷氧基官能性含矽化合物之任何組合。在其他實施例中，含矽化合物(ii)含有氯官能性含矽化合物之任何組合。

在某些實施例中，組分(ii)含有至少一種下式(III)之含矽化合物： $R^2_n(X)_ySiO_{((4-n-y)/2)}$ 。在此等實施例中，下標n自0.8至2.2變化且下標y在0.01至3範圍內。此外， R^2 可個別地表示氫原子或不含脂族不飽和碳-碳鍵之單價烴基，諸如烷基、芳基、芳烷基及鹵化烷基。在某些實施例中，各 R^2 個別地為甲基或芳基基團。在某些此等實施例中，芳基基團為苯基。另外， R^2 可個別地表示具有脂族不飽和碳-碳鍵之

單價烴基，諸如烯基，含有乙烯基。

另外，式(III)之X包含與組分(i)反應之官能基且為選自H、鹵基、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{NHR}^3$ 、 $-\text{NR}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{OOC-R}^3$ 、 $\text{O-N}=\text{CR}^3\text{R}^4$ 、 $\text{O-C}(\text{=CR}^3\text{R}^4)\text{R}^5$ 及 $-\text{NR}^3\text{COR}^4$ 之經獨立選擇之可水解基團，其中 R^3 、 R^4 及 R^5 各獨立地選自H及 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 烴基，且其中 R^3 及 R^4 可視情況在烷胺基中形成環胺。

在某些此等實施例(其中含矽化合物(ii)為矽烷醇官能性含矽化合物)中，式(III)之X含有至少一個OH基團。在相關實施例中，式(III)之各個別X為OH基。

在某些此等實施例(其中含矽化合物(ii)為烷氧基官能性含矽化合物)中，式(III)之X含有至少一個 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基。在相關實施例中，式(III)之各個別X為 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基。

在含矽化合物(ii)為氯官能性含矽化合物之實施例中，可水解基團X限於Cl。

在某些實施例(其中式(III)之可水解基團X為Cl(亦即其中組分(ii)為氯官能性含矽化合物))中，熱穩定性組合物(C)可作為氯官能性含矽化合物與鹼土金屬氧化物(i')(與鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物相反)之反應產物形成。例示性鹼土金屬氧化物(i')含有氧化鋇或氧化鋇。

為形成組分(C)，將含矽化合物(ii)與組分(i)或(i')混合且加熱至足以使組分(i)或(i')分散於矽化合物(ii)中之溫度，諸如 70°C 至 200°C 。在此溫度下，組分(i)或(i')及(ii)反應以經由縮合型反應形成(鹼土金屬-O-Si)鍵，其可藉由傅里葉變換紅外光譜法(FTIR)證實(例如，當鹼土金屬為鋇時，Ba-O-Si鍵作為 918 cm^{-1} 下之新穎吸收峰呈現)。縮合型反應之副產物(對於矽烷醇基為水，對於烷氧基為醇或對於氯基為HCl)在此反應期間揮發或以其他方式移除。所形成之副產物取決於含

矽化合物(ii)上可水解基團X之官能基。當所得組合物(C)之鹼金屬含量為組分(C)總重量之0.1至25重量%(其可藉由感應耦合電漿質譜(ICP)量測)時，含矽化合物(ii)與組分(i)或(i')於70°C至200°C之溫度下之反應完全。組合物(C)中之鹼土金屬可存在於(鹼土金屬-O-Si鍵)中，或緊密接近鍵結之鹼土金屬的殘餘未反應組分(i)或(i')中。

在某些實施例中，含芳基基團之矽氧烷組合物中組分(C)之量經設定以使得鹼土金屬含量佔含芳基基團之矽氧烷組合物之總重量的約0.1至5重量%，或者含芳基基團之矽氧烷組合物之總重量的約1重量%。換言之，鹼土金屬含量佔一百萬份含芳基基團之矽氧烷組合物的1至5000份。

組分(D)為促進本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物之加成固化的矽氫化催化劑。

(D)矽氫化催化劑不受特別限制且可為此項技術中已知之任何矽氫化催化劑。

在一個實施例中，(D)矽氫化催化劑含有選自鉑、銻、釷、鈹、鐵或銱之鉑族金屬、其有機金屬化合物或其組合。在另一實施例中，(D)矽氫化催化劑另外定義為精細鉑金屬粉末、鉑黑、二氯化鉑、四氯化鉑；氯鉑酸、醇改質氯鉑酸、六水合氯鉑酸；及該等化合物之錯合物，諸如烯烴之鉑錯合物、羰基之鉑錯合物、烯基矽氧烷之鉑錯合物(例如1,3-二乙基四甲基二矽氧烷)、低分子量有機聚矽氧烷之鉑錯合物(例如1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷)、氯鉑酸與 β -二酮之錯合物、氯鉑酸與烯烴之錯合物及氯鉑酸與1,3-二乙基四甲基二矽氧烷之錯合物。

或者，(D)矽氫化催化劑可另外定義為銻化合物，諸如由下式表示之銻化合物： $\text{RhX}_3[(\text{R}^4)_2\text{S}]_3$ ； $(\text{R}^5_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Q}$ 、 $(\text{R}^5_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ 、 $\text{Rh}_2\text{Q}_2\text{Y}_4$ 、 $\text{HfRh}_g(\text{En})_h\text{Cl}_i$ 或 $\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}]_{3-j}(\text{OH})_j$ ，其中各Q獨立地為氫

原子、氯原子、溴原子或碘原子，各Y獨立地為甲基、乙基或類似烷基、CO、C₈H₁₄或0.5 C₈H₁₂；各R⁴獨立地為甲基、乙基、丙基或類似烷基；環庚基、環己基或類似環烷基；或苯基、二甲苯基或類似芳基基團；各R⁵獨立地為甲基、乙基或類似烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或類似芳基基團；甲氧基、乙氧基或類似烷氧基，其中各「En」為乙烯、丙烯、丁烯、己烯或類似烯烴；下標「f」為0或1；下標「g」為1或2；下標「h」為1至4之整數；下標「i」為2、3或4；且下標「j」為0或1。銠化合物之尤其適合但非限制性實例為RhCl(Ph₃P)₃、RhCl₃[S(C₄H₉)₂]₃、[Rh(O₂CCH₃)₂]₂、Rh(OCCH₃)₃、Rh₂(C₈H₁₅O₂)₄、Rh(C₅H₇O₂)₃、Rh(C₅H₇O₂)(CO)₂及Rh(CO)[Ph₃P](C₅H₇O₂)。

(D)矽氫化催化劑亦可另外定義為由下式表示之銥族化合物：Ir(OOCCH₃)₃、Ir(C₅H₇O₂)₃、[Ir(Z)(En)₂]₂或[Ir(Z)(Dien)]₂，其中各「Z」為氯原子、溴原子、碘原子或甲氧基、乙氧基或類似烷氧基；各「En」為乙烯、丙烯、丁烯、己烯或類似烯烴；且「Dien」為(環辛二烯)肆(三苯基)。(D)矽氫化催化劑亦可為鈹、鈹黑與三苯膦之混合物。(D)矽氫化催化劑及/或前述化合物中之任一者可微囊封於樹脂基質或核-殼型結構中，或可混合且嵌入熱塑性有機樹脂粉末(例如甲基丙烯酸甲脂樹脂、碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚矽氧樹脂或類似樹脂)中。

可使用之兩種非限制性例示性矽氫化催化劑為施佩爾氏催化劑(Speier's catalyst)((C₃H₆)Pt^{II}Cl₂)₂)或卡斯特氏催化劑(Karstedt's catalyst)(鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物溶液)。

通常，以(A)及(B)及(C)之總重量計，(D)矽氫化催化劑以0.01至1,000 ppm(百萬分率)、或者0.1至500 ppm或者1至500 ppm、或者2至100 ppm之量存在/使用。

在另一例示性實施例中，如上所述，與先前實施例中經由熱穩

定組合物(C)引入鹼土金屬相反，經由在製備已用於形成含芳基基團之矽氧烷組合物之組分中之一者期間共反應併入鹼土金屬。

因此，在某些實施例中，本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物含有以下組分：(A1)含有M、D、T及/或Q單元且每分子具有至少兩個烯基之含鹼土金屬之有機聚矽氧烷，其中至少兩個烯基僅經由M單元及/或經由D單元連接；(B1)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；及(C1)矽氫化催化劑，其中組分(A1)或組分(B1)，或組分(A1)與組分(B1)含有至少一個芳基基團。

更特定言之，含芳基基團之矽氧烷組合物包含在(C1)存在下組分(A1)與(B1)之反應產物。

如上所述，組分(A1)為包含M、D、T及/或Q單元且每分子具有至少兩個烯基之含鹼土金屬之有機聚矽氧烷，其中至少兩個烯基僅經由M單元及/或經由D單元連接。

在某些實施例中，組分(A1)作為(a)鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物與(b)至少一種式(IV)： $R^{11}_n(X^2)_ySiO_{((4-n-y)/2)}$ 之含矽化合物之反應產物形成。

組分(A1)之鹼土金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水合物(a)可通常由式(V)： $M(OH)_2 \cdot pH_2O$ 表示，其中M表示鹼土金屬且p在0至8範圍內。

在某些實施例中，鹼土金屬M包含鋇或鋇，或者鋇。在某些實施例中，氫氧化鋇或氫氧化鋇水合物係根據式(VI)： $Ba(OH)_2 \cdot pH_2O$ ，其中p為0至2。

在某些實施例中，如上所述，組分(b)為式(IV)： $R^{11}_n(X^2)_ySiO_{((4-n-y)/2)}$ 之含矽化合物。在此等實施例中，下標n在0.8至2.2範圍內且下標y在0.01至3範圍內。此外， R^{11} 可個別地表示氫原子或不含脂族不飽和碳-碳鍵之單價烴基，諸如烷基、芳基、芳烷基及鹵化烷基。在某些

實施例中，各 R^{11} 個別地為甲基或芳基基團。在某些此等實施例中， R^{11} 之芳基基團為苯基。另外，至少兩個經由M單元及/或D單元連接於矽原子之 R^{11} 基團為具有脂族不飽和碳-碳雙鍵之單價烴，諸如烯基或更佳乙烯基。在某些實施例中，至少兩個烯基各為乙烯基。

在某些實施例中，式(IV)之含矽化合物中所含之至少20莫耳%烯基經由M單元連接，而其餘烯基經由D單元連接。更特定言之，在某些實施例中，式(V)之矽氧烷中所含之至少20莫耳%乙烯基經由M單元連接，而其餘乙烯基經由D單元連接。

另外，式(IV)之 X^2 包含與組分(a)反應之官能基且為選自H、鹵基、 $-OR^{12}$ 、 $-NHR^{12}$ 、 $-NR^{12}R^{13}$ 、 $-OOC-R^{12}$ 、 $O-N=CR^{12}R^{13}$ 、 $O-C(=CR^{12}R^{13})R^{14}$ 及 $-NR^{12}COR^{13}$ 之經獨立選擇之可水解基團，其中 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 各獨立地選自H及 C_1-C_{22} 烴基，且其中 R^{12} 及 R^{13} 可視情況在烷胺基中形成環胺。

在某些此等實施例(其中式(IV)之含矽化合物為矽烷醇官能性含矽化合物)中，式(IV)之 X^2 含有至少一個OH基團。在相關實施例中，式(IV)之各個別 X^2 為OH基團。

在某些此等實施例(其中式(IV)之含矽化合物為烷氧基官能性含矽化合物)中，式(IV)之 X^2 含有至少一個 C_1-C_4 烷氧基。在相關實施例中，式(IV)之各個別 X^2 為 C_1-C_4 烷氧基。

在某些實施例中，式(IV)之含矽化合物可為矽烷醇官能性含矽化合物，諸如矽烷醇官能性矽烷或矽氧烷。在其他實施例中，式(IV)之含矽化合物可為烷氧基官能性含矽化合物，諸如烷氧基官能性矽烷或矽氧烷。在其他實施例中，式(IV)之含矽化合物可為氯官能性含矽化合物，諸如氯官能性矽烷或矽氧烷。在其他實施例中，式(IV)之含矽化合物含有矽烷醇官能性含矽化合物與烷氧基官能性含矽化合物之任何組合。在其他實施例中，根據式(IV)之含矽化合物含有氯官能性含

矽化合物之任何組合。

在式(IV)之含矽化合物為氯官能性含矽化合物之實施例(其中)，可水解基團 X^2 限於Cl。

前述組分(b)可由以下化合物例示：兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基聚矽氧烷；兩個分子末端用三甲基矽烷氧基封端之甲基芳基矽氧烷、甲基乙烯基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷；兩個分子末端用二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基乙烯基聚矽氧烷；兩個分子末端用二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物；兩個分子末端用二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基芳基矽氧烷、甲基乙烯基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1R^2SiO_{2/2}$ 及 $R^1SiO_{3/2}$ ；由下式所表示之矽烷氧基單元組成之有機聚矽氧烷共聚物： $R^1R^2SiO_{2/2}$ 及 $R^2SiO_{3/2}$ ；或前述有機聚矽氧烷中之兩者或兩者以上之混合物。在上式中， R^1 可表示除烯基以外之單價烴基，諸如前述烷基、芳基、芳烷基及鹵化烷基。此外，在上式中， R^2 可表示類似於上列烯基之烯基。上式中之烯基不受特別限制但通常定義為乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基或環己烯基中之一或多者。各烯基可相同或不同且各可獨立地選自所有其他烯基。

在某些實施例(其中式(IV)之可水解基團 X^2 為Cl)中，組分(A1)可作為組分(b)與鹼土金屬氧化物(a')(與鹼土金屬氫氧化物或鹼土氫氧化物水合物(a)相反)之反應產物形成。例示性鹼土金屬氧化物(a')含有氧

化鋇或氧化鋇。

組分(B1)為每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷。組分(B1)之組成為上文對於組分(B)所述之相同組成且在此不進行重複。

在本發明之組合物中，應以足以固化組合物且提供足以與組分(A1)中之烯基官能基反應且消耗該官能基之足夠SiH基團之量來使用組分(B1)。為確保充分固化而不降低機械強度，應以每100重量份組分(A1) 0.1至100重量份之量來使用組分(B1)。

組分(C1)為促進本發明組合物固化之矽氫化催化劑。組分(C1)之組成與上文對於組分(D)所述之組成相同且在此不進行重複。

在本發明之組合物中，應以足以促進含芳基基團之矽氧烷組合物之固化的量來使用組分(C1)。詳言之，在本發明之組合物中，較佳以使組分(C1)中所含之金屬鉑之量(重量單位)處於0.1至500 ppm範圍內、更佳在1至50 ppm範圍內之量使用組分(C1)。

在某些實施例中，組分(B1)中矽鍵結氫原子與組分(A1)中烯基之莫耳比(亦即SiH/Vi莫耳比)為大於或等於1/1、或者1/1至3/1、或者1/1至1.2/1。

在任何上述實施例中，在此等含芳基基團之矽氧烷組合物中含有鹼土金屬減少在空氣中於170°C及170°C以上之溫度下加成固化之含芳基基團之矽氧烷組合物之褪色現象。在此等含芳基基團之矽氧烷組合物中含有鹼土金屬不更改或改變形成該等固化組合物之固化條件且不會不利地影響該等固化組合物之物理特性。換言之，由本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物形成之加成固化組合物為穩定的加成固化含芳基基團之矽氧烷組合物。值得注意的是，本發明之含有鹼土金屬之含芳基基團之矽氧烷組合物仍在150°C或150°C以下之溫度下固化且固化組合物仍具有約1.55之光折射率且仍提供障壁特性以保護LED免受

水、氧化或其他腐蝕性化合物影響。因此，本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物理想地適用作保護需要一致光透射之發光器件中之LED的囊封層。

在某些其他實施例中，例如在含芳基基團之矽氧烷組合物用作於發光器件之囊封件組合物(亦即其中囊封件組合物形成保護發光器件中之LED的囊封層)或者用於形成半導體組件之實施例中，組合物中通常含有其他成分。該等其他成分可為固化囊封層提供其他物理特性或在塗覆及固化之前為含芳基基團之矽氧烷組合物提供其他處理特性。

可獨立地含於本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物中的其他成分之非限制性清單含有(但不限於)：矽氫化抑制劑、無機磷光體、間隔劑、導熱性及/或非導熱性填充劑、增強及/或非增強填充劑、導電及/或非導電性填充劑、填充劑處理劑、黏著促進劑、塑化劑、溶劑或稀釋劑、潤濕劑、界面活性劑、表面鈍化劑、助熔劑、抗微生物劑、聚矽氧流體、聚矽氧蠟、流變改質劑(諸如增稠劑或觸變劑或防沈降或抗垂流劑)、增黏劑、酸受體、矽氫化穩定劑、諸如熱穩定劑及/或UV穩定劑之穩定劑、顏料、染料及其類似物。前述添加劑之實例描述於Bhagwagar等人之WO 2012/102852 A1中，該案以引用的方式明確併入本文中但不限制本發明。亦預期本發明之凝膠及/或電子物品可不含任何前述添加劑中之一或多者。下文更詳細描述一些此等添加劑。

可添加矽氫化抑制劑以調節本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物的適用期。該等抑制劑可為炔醇，諸如1-乙炔基-1-羥基環己烷、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、苯基丁炔醇、乙炔醇、3-甲基-3-戊炔-1-炔、3,5-二甲基-3-己炔-1-炔、異氰脲酸三烯丙酯、聚乙炔基矽氧烷及有機磷化合物，及反丁烯二酸

酯或順丁烯二酸酯。矽氫化抑制劑可佔含芳基基團之矽氧烷組合物的1至1000 ppm(亦即每1百萬份含芳基基團之矽氧烷組合物1至1000份矽氫化抑制劑)、或者5至2000 ppm、或者10至500 ppm。

可向含芳基基團之矽氧烷組合物中添加任何無機磷光體以製造發白光半導體組件，該無機磷光體含有摻雜Ce之YAG磷光體；含有至少一種選自Y、Lu、Sc、La、Gd及Sm之元素及至少一種選自Al、Ga及In之元素的摻雜鈾之石榴石磷光體，諸如YAG:Ce($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$)；及其他摻雜有稀土之石榴石，諸如 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Y}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ ；以及摻雜有稀土之鹼土金屬硫化物，諸如 $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Na}, \text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cl}, \text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{SrSe}:\text{Ce}^{3+}$ 。摻雜有稀土之硫代鎳酸鹽，例如 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ，及摻雜有稀土之鋁酸鹽，諸如 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YGaO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}(\text{Al},\text{Ga})\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ ，及摻雜有稀土之正矽酸鹽 $\text{M}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (M:Sc, Y, Sc)，諸如 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ，及所有釷化合物、鈦化合物或鐳化合物。

此磷光體固體可為微米尺寸或奈米尺寸之粉末(物體)。其表面可經改質或未經改質。其可為混合物或調配物中僅使用一種。其可溶於或不溶於聚矽氧調配物中。其可摻雜於其他固體載劑上且接著添加至固體調配物中。

磷光體含量可為含芳基基團之矽氧烷組合物之總重量的0至60重量%、或者1至60重量%、或者3至50重量%。

可用於本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物中之例示性填充劑含有二氧化矽粉末，諸如煙霧狀二氧化矽、沈澱二氧化矽及二氧化矽氣凝膠。在某些實施例中，可用各種試劑(諸如有機氯矽烷、有機二矽氫烷及環狀有機聚矽氫烷)處理二氧化矽粉末之表面。可含於本發明之含芳基基團之矽氧烷組合物中之其他例示性填充劑含有經表面處理或未經表面處理之氧化鋁粉末。填充劑可為含芳基基團之矽氧烷組

合物之總重量的0.1至20重量%。

此外，含芳基基團之矽氧烷組合物可含有以含芳基基團之矽氧烷組合物之總重量的0.1至20重量%之量添加的玻璃微囊。

可在無其他物質存在下或在一或多種溶劑或稀釋劑存在下製備含芳基基團之矽氧烷組合物，該一或多種溶劑或稀釋劑經添加以降低組合物之黏度以進行加工及塗覆。溶劑或稀釋劑可為醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇或正丙醇；酮，諸如丙酮、甲基乙基酮或甲基異丁基酮；芳族烴，諸如苯、甲苯或二甲苯；脂族烴，諸如庚烷、己烷或辛烷；二醇醚，諸如丙二醇甲基醚，二丙二醇甲基醚、丙二醇正丁基醚、丙二醇正丙基醚或乙二醇正丁基醚；鹵化烴，諸如二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷或二氯甲烷、氯仿、二甲亞砷、二甲基乙腈、四氫呋喃、石油溶劑、礦物油精或石腦油。溶劑或稀釋劑在使用時可佔含芳基基團之矽氧烷組合物之總重量的5%至70%。

本發明之可固化含芳基基團之矽氧烷組合物可藉由簡單地混合組分(A)-(D)或(A1)-(C1)及任何其他添加劑形成。可整份提供可固化含芳基基團之矽氧烷組合物，但出於儲存穩定性原因，較佳以兩份或兩份以上、較佳以兩份提供可固化組合物。兩份組合物可隨後在其使用前以所需比例混合。在兩份或兩份以上可固化含芳基基團之矽氧烷組合物上以適當方式分配該等組分以促進儲存穩定性很重要。因此，可以多種方法調配合芳基基團之矽氧烷組合物，其限制條件為將矽氫化催化劑((D)或(C1))與每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷((B)或(B1))分開儲存。各別組分及添加劑中之每一者之預反應組合亦可用於兩份系統中。舉例而言，如某些實施例中所述之組分(A)及(D)及/或(C)可在與上述組分(B)及/或(A)及/或(C)混合前預形成且儲存。再舉例而言，組分(A1)及(C1)可在與上述組分(B1)及/或(A1)混合之前預形成及儲存。

在某些此等實施例中，主要成分及/或添加劑之組合可預混合且儲存以供後續使用，其限制條件為該等組分及/或添加劑之混合物實質上不反應且因此在儲存上穩定。

為形成發光器件之囊封層，用於形成上述含芳基基團之矽氧烷組合物之成分中之每一者(含有任何其他成分)可於機械混合器中混合在一起以形成混合物，或者可用刮勺手工混合以形成混合物。機械混合可為任何適合類型之工業混合器，諸如行星混合器、Ross混合器、Hobart混合器、漿式混合器、V型摻合器、帶式摻合器、雙錐體摻合器、高剪切混合器、筒型摻合器(含有牙科混合器)、渦旋混合器、捏合混合器(諸如捏合機)及輥式混合器或其類似混合器。

所得液體混合物可隨後藉由澆注、或藉由塗佈機(刷塗、噴塗)、或藉由工業分配機(諸如澆口夾具、壓縮機、注射器、擠壓機或其類似分配機)分配於基板上(諸如發光器件上之LED上)或模具中或器件中。

液體混合物可隨後藉由熱及/或藉由光及/或藉由水分及/或藉由輻射及/或藉由乾燥而凝固為固體。隨後藉由加熱該凝固混合物至50至250°C、或者70至200°C、或者100至160°C之固化溫度後維持2分鐘至10小時、或者10分鐘至2小時來使混合物固化以形成穩定的含芳基基團之矽氧烷組合物。

因此，熟習此項技術者可理解且瞭解本文所教示之發明，呈現以下實例，應瞭解此等實例不應用於限制本發明隨附申請專利範圍中可見之本發明之範疇。

比較實例

1.評估PhMe矽氧烷流體(Dow Corning 710)中之含鋇熱穩定組合物

A.製備鋇熱穩定組合物

在具有機械攪拌器及熱油浴之敞口燒瓶中，將設定量之

Ba(OH)₂·8H₂O固體添加至約50公克二甲基矽烷醇封端之苯基甲基矽氧烷流體(M^{OH}-D^{Ph}_{2.8}-M^{OH})中且混合形成分散液。將此混合分散液保持在130-140℃下30-45分鐘以形成無色均一溶液，接著冷卻，獲得產物(樣品1-7，如以下表1中所示)。隨著鋇含量增加至12.5 wt%鋇，無色樣品自透明無色液體轉化為混濁糊狀物。FTIR光譜證實在產物分子中存在Ba-O-Si鍵，因為在918 cm⁻¹出現新峰。藉由ICP光譜儀量測鋇含量。

產物之反應條件及關鍵特徵概述於下表1中。

樣品編號	[Ba]/[SiOH] (mol/mol)	進料之 Ba 含量(Wt%)	Ba 含 量 (Wt%)ICP	外觀	溫度(℃)下之流動 穩定性
1	0.024	0.11	0.116	透明、無色 液體	在25℃下流動極佳
2	0.022	1.06	1.06	透明、無色 液體	在 25℃ 下流動較 佳；在40℃下流動 極佳
3	0.088	3.95	4.02	略微混濁、 無色液體	在25℃下流動；在 40℃下流動較佳
4	0.133	5.70	5.78	混濁、無色 液體	在 25℃ 下流動緩 慢；在50℃下流動 較佳
5	0.171	7.07	7.11	混濁、無色 液體	在 25℃ 下流動緩 慢；在50℃下流動 較佳
6	0.272	10.3	10.3	混濁、無色 液體	在 70℃ 下流動緩 慢；在95℃下流動 較佳
7	0.355	12.5	12.6	混濁、無色 糊漿	保持糊狀直至118 ℃

表1證實樣品1及2提供足以如下文進一步描述在芳基矽氧烷組合物中評估之光學清晰性。

B.評估含有鋇熱穩定組合物之苯基矽氧烷流體的褪色現象

將0.6公克樣品1或樣品2引入20公克苯基矽氧烷流體(Dow Corning® 710流體)中以獲得34 ppm(使用樣品1)及310 ppm(使用樣品2)之鋇含量。在使用或不使用5 ppm鉑((1)施佩爾氏催化劑；Pt(II)錯合

物(於異丙醇中之 $(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, $[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2]_2$)或(2)卡斯特氏催化劑： $\text{Pt}(0)$ 錯合物， $\text{Pt}^0_2(\text{DVTMDS})_3$)之情況下製備樣品。所製備之樣品概述於下表2中。

所得樣品(實例A1-A3、B1-B3及C1-C3)在室溫下均為透明、無色液體混合物。在空氣存在下使所得樣品曝露於235℃ 5小時。使用UV-Vis光譜儀(Shimadzu UV-2401)量測老化液體樣品之光透射。將液體樣品於450 nm(此區域中之吸光率與黃化一致)下之透射標準化為800 nm(即使在黃化材料之情況下亦為高透射區)下之透射。使用各樣品之透射百分比(450/800下之T%)進行褪色現象評估。450/800下之T%值欲高表明在450 nm下吸光率愈小且因此黃色外觀愈少。結果提供於下表3中：

表2

實例	描述	鹼土金屬含量(Wt%)	鹼土金屬含量(份/100萬份組合物)	所存在之鉑金屬(份/100萬份組合物)
A1	Dow Corning® 710 流體	0%	0 ppm	無
A2	含樣品1之Dow Corning® 710流體	0.116%	34 ppm	無
A3	含樣品2之Dow Corning® 710流體	1.06%	310 ppm	無
B1	Dow Corning® 710 流體及鉑催化劑(II)	0%	0 ppm	Pt(II) - 5 ppm
B2	Dow Corning® 710 流體及鉑催化劑(II)及樣品1	0.116%	34 ppm	Pt(II) - 5 ppm
B3	Dow Corning® 710 流體及鉑催化劑(II)及樣品2	1.06%	310 ppm	Pt(II) - 5 ppm
C1	Dow Corning® 710 流體及鉑催化劑(0)	0%	0 ppm	Pt (0) - 5 ppm
C2	Dow Corning® 710 流體及鉑催化劑(0)及樣品1	0.116%	34 ppm	Pt (0) - 5 ppm

C3	Dow Corning® 710 流體及鉑催化劑 (0)及樣品2	1.06%	310 ppm	Pt (0) - 5 ppm
----	--	-------	---------	----------------

表3

實例	描述	初始顏色 (450/800 下之 T%)	在235℃下5小時老化後 的顏色(450/800下之T%)
A1	Dow Corning® 710流體	97.2	98.4
A2	含樣品1之Dow Corning® 710流體	95.1	99.4
A3	含樣品2之Dow Corning® 710流體	97.2	97.5
B1	Dow Corning® 710流體及 鉑催化劑(II)	96.7	56.9
B2	Dow Corning® 710流體及 鉑催化劑(II)及樣品1	97.6	77.0
B3	Dow Corning® 710流體及 鉑催化劑(II)及樣品2	95.0	92.6
C1	Dow Corning® 710流體及 鉑催化劑(0)	96.7	35.1
C2	Dow Corning® 710流體及 鉑催化劑(0)及樣品1	95.8	70.6
C3	Dow Corning® 710流體及 鉑催化劑(0)及樣品2	95.4	90

如實例 A1-A3 中所示，表 3 中之結果表明 PhMe 矽氧烷流體 (Dow Corning® 710 流體) 在不存在鉑之情況下在具有或不具有熱穩定性添加劑之情況下在高溫老化期間色穩定。然而，在作為加成固化苯基矽氧烷囊封層調配物之催化劑所用之常用裝載量的任一鉑催化劑存在下，PhMe 矽氧烷流體 (Dow Corning® 710 流體) 在老化後黃化 (參見實例 B1 及 C1)。然而，如實例 B2-B3 及 C2-C3 中所示，添加熱穩定性添加劑可極大地降低黃化量。

2. 評估在銀熱穩定性組合物中引入乙烯基之情況下的囊封層。

A. 製備含銀乙烯基矽氧烷 (RVI1)

將 300 公克二苯基二矽烷醇、90 公克苯基三甲氧基矽烷、75 公克二乙烯基二甲氧基矽烷、51.6 公克乙烯基二甲基甲氧基矽烷、1.17 公克 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 120 公克二甲苯添加至配備有機械攪拌器、冷凝

器、溫度計及加熱浴之燒瓶中。加熱混合物至回流且保持在回流溫度下5至6小時。在冷卻時，藉由活性碳黑純化液體且接著經由一個具有0.22 μm 孔徑之過濾器過濾。在85°C下在減壓下汽提過濾後之溶液3小時。獲得透明、無色、黏性液體作為最終產物(RVi1)且如藉由 ^{29}Si NMR所表徵其具有如下組成： $\text{D}^{\text{Ph}2}_{0.46}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.20}\text{D}^{\text{Vi}}_{0.19}\text{M}^{\text{Vi}}_{0.15}$ 。

B.製備含銀乙烷基矽氧烷(RVi2)

將300公克二苯基二矽烷醇、72公克乙烷基三甲氧基矽烷、93公克二乙烷基二甲氧基矽烷、1.17 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及160公克二甲苯添加至配備有機械攪拌器、冷凝器、溫度計及加熱浴之燒瓶中。加熱混合物至回流且保持在回流溫度下5至6小時。在冷卻時，藉由活性碳黑純化液體且接著經由一個具有0.22 μm 孔徑之過濾器過濾。在85°C下在減壓下汽提過濾後之溶液3小時。獲得透明、無色、黏性液體作為最終產物(RVi2)且如藉由 ^{29}Si NMR所表徵其具有如下組成： $\text{D}^{\text{Ph}2}_{0.54}\text{D}^{\text{Vi}}_{0.27}\text{T}^{\text{Vi}}_{0.19}$ 。

C.製備含有RVi1或RVi2之囊封件組合物

隨後，藉由將20重量% RVi1或RVi2添加至市售囊封件(Dow Corning® OE 6630聚矽氧LED囊封件)中來製備囊封件組合物。將另一含SiH矽氧烷($\text{M}^{\text{H}}_{0.6}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.4}$)添加至此混合物中以平衡經由RVi1或RVi2引入之額外乙烷基且因此維持1.02之總SiH/Vi莫耳比。

製備3公克所得調配物(裝載2 ppm鉑催化劑)，添加至小鋁盤中且在120°C下於強制空氣烘箱中固化。測定120°C下之膠凝時間(藉由用小木梢釘間歇性地探測樣品表面來監測之凝固時間)且在進行高溫老化前在150°C下對樣品進行後固化30分鐘。隨後在空氣中使樣品曝露於234°C 70小時(高溫老化)且使用BYK色度計測定黃化(褪色)程度，該色度計將黃化以光學方式量化為 b^* 值(其中 b^* 值愈高，偵測之黃化程度愈高)。膠凝時間及黃化測試結果展示於下表4中：

表4

樣品	添加劑及裝載量	120°C下之膠凝時間 (分鐘)	在高溫老化(234°C， 70小時)後之b*值
D(對照組)	無	1.5-2分鐘	17.3
E	(RVi1)/(M ^H _{0.6} T ^{Ph} _{0.4}) (20 wt%)	3-4分鐘	6.3
F	(RVi2)/(M ^H _{0.6} T ^{Ph} _{0.4}) (20 wt%)	24-44分鐘	7.3

表4中之結果證實相比於對照樣品(樣品D)，向囊封件組合物(樣品E及F)中引入鋇減少囊封件組合物之褪色現象。

此外，經由M單元引入乙烯基官能基(樣品E)不明顯影響膠凝時間，而經由T矽烷氧基單元併入乙烯基官能基(樣品F)明顯影響膠凝時間。

3.評估經鋇改質之囊封件組合物的褪色現象

A.製備含鋇乙烯基矽氧烷(RVi3)

在配備有攪拌器、溫度計、冷凝器、氣體入口/出口及油浴之燒瓶中添加100.0公克部分縮合苯基倍半矽氧烷樹脂(具有5重量% OH基團之T^{Ph})、28公克乙烯基二甲基甲氧基矽烷(ViMe₂SiOMe)、0.38公克氫氧化鋇水合物(Ba(OH)₂·H₂O)及80公克二甲苯。在用氮氣吹洗10分鐘後，加熱系統至回流溫度(80-81°C)且保持5小時。冷卻澄清溶液至約40°C且添加2.0公克活性碳黑粉末。在室溫下維持攪拌隔夜，其中經由具有0.45 μm孔徑之耐綸膜過濾混合物。隨後在85-87°C下在減壓下蒸發溶液約3小時以移除所有揮發性化合物。獲得呈透明、無色固體狀之最終產物(RVi3)，其具有1.5504之折射率(在80°C下)，且藉由²⁹Si NMR光譜分析確定分子組成為T^{Ph}_{0.75}M^{Vi}_{0.25}。

B.製備鋇含量減小之含鋇乙烯基矽氧烷(RVi4)

除了將氫氧化鋇水合物(Ba(OH)₂·H₂O)含量減小至0.15公克外，以與上述RVi3相同之方式製備RVi4。

C.製備及評估含有RVi3或RVi4之固化苯基矽氧烷囊封組合物

將RVi3及RVi4調配於具有表5所示之以下組成的苯基矽氧烷囊封組合物中：

表5

組分	量(份/100份調配物)
Vi封端之PhMe矽氧烷	18
RVi3或RVi4	58.5
SiH封端之四甲基二苯基三矽氧烷	20.5
M ^H _{0.6} T ^{Ph} _{0.4}	3
鉑	2.5 ppm

為評估表5之苯基矽氧烷囊封組合物，製備3公克調配物(裝載2 ppm鉑催化劑)，添加至小鋁盤中且在120℃下於強制空氣烘箱中固化。測定120℃下之膠凝時間(藉由用小木梢釘間歇性地探測樣品表面來監測之凝固時間)且在150℃下對樣品進行後固化30分鐘，隨後進行高溫老化。隨後使樣品在空氣中曝露於234℃之溫度下的高溫老化70小時且使用BYK-Gardner Spectro-guide 45/0色度計測定黃化(褪色)程度，該色度計將黃化以光學方式量化為b*值，其中b*值愈高，偵測之黃化程度愈高。膠凝時間及黃化測試結果展示於下表6中：

表6

樣品	RVi添加劑	鉬裝載量	合成固體樹脂中之鉬含量(ppm)	120℃下之膠凝時間(分鐘)	高溫老化(234℃下70小時)後之b*值
G	RVi3	.38 g	128	1.5	7.9
H	RVi4	.15 g	45	1.5	16.3

如樣品G及H證實，當相比於上表4中之樣品D時，將鉬添加至用於製造固化囊封層之囊封組合物之合成過程中使囊封層老化後之黃化減少而不顯著影響膠凝時間。

本發明以說明方式描述，且應瞭解所用術語欲具有描述性詞語之性質而非具有限制性。顯然，可根據以上教示對本發明進行許多修改及變化。因此，應瞭解，在隨附申請專利範圍之範疇內，可以除特別描述之方式以外的方式來實踐本發明。

【符號說明】

無

I648349

發明摘要

※ 申請案號：**103109269**

※ 申請日：**103/03/14**

※IPC 分類：

C08L 83/08 (2006.01)
C08G 77/22 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
H01L 33/56 (2010.01)

【發明名稱】

含有鹼土金屬之含芳基基團的矽氧烷組合物

ARYL GROUP-CONTAINING SILOXANE COMPOSITIONS
INCLUDING ALKALINE EARTH METAL

【中文】

本發明係關於一種含芳基基團之矽氧烷組合物，其係藉由在矽氫化催化劑存在下以每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷與每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷之反應產物的一部分的形式引入鹼土金屬而形成，其中該等有機聚矽氧烷中之至少一者含有芳基基團。鹼土金屬可經由熱穩定性組合物引入或者可與每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷預反應。含芳基基團之矽氧烷組合物可用作發光器件之囊封層。

【英文】

An aryl group-containing siloxane composition is formed by introducing an alkaline earth metal as a part of the reaction product of an organopolysiloxane having at least two alkenyl groups per molecule and an organopolysiloxane having at least two silicon-bonded hydrogen atoms per molecule in the presence of a hydrosilylation catalyst, wherein at least one of the organopolysiloxanes includes an aryl group. The alkaline earth metal may be introduced via a heat stability composition or may alternatively be pre-reacted with the organopolysiloxane having at least two alkenyl groups per molecule. The aryl group-containing siloxane compositions may be utilized as an encapsulating layer for a light emitting device.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種含芳基基團之矽氧烷組合物，其包含在(D)矽氫化催化劑存在下以下之反應產物：
 - (A)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷；
 - (B)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；及
 - (C)包含鋇之熱穩定組合物；其中該等成分(A)或(B)中之至少一者含有至少一個芳基基團，且該熱穩定組合物包含以下之反應產物：
 - (i)包含式： $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 之氫氧化鋇或氫氧化鋇水合物，其中p在0至8範圍內；及
 - (ii)至少一種具有與組分(i)反應之官能基的含矽化合物；其中鋇以該熱穩定組合物之總重量的0.1至25重量%範圍內之量存在。
2. 如請求項1之矽氧烷組合物，其中該至少一種含矽化合物係選自矽烷醇官能性矽氧烷、矽烷醇官能性矽烷、烷氧基官能性矽烷、烷氧基官能性矽氧烷或其任何組合。
3. 如請求項1之矽氧烷組合物，其中該至少一種含矽化合物係選自氯官能性矽氧烷、氯官能性矽烷或其任何組合。
4. 一種含芳基基團之矽氧烷組合物，其包含在(D)矽氫化催化劑存在下以下之反應產物：
 - (A)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷；
 - (B)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；及
 - (C)包含以下之反應產物之熱穩定組合物：
 - (i)鹼土金屬氧化物；及
 - (ii)至少一種包含氯官能性矽烷或氯官能性矽氧烷或其組合之

氯官能性含矽化合物；

其中該等成分(A)或(B)中之至少一者含有至少一個芳基基團。

5. 一種含芳基基團之矽氧烷組合物，其包含在(C1)矽氫化催化劑存在下以下之反應產物：

(A1)包含其中R表示烴基之 $R_3SiO_{1/2}$ (“M單元”)、 $R_2SiO_{2/2}$ (“D單元”)、 $RSiO_{3/2}$ (“T單元”)及/或 $SiO_{4/2}$ (“Q單元”)、且每分子具有至少兩個烯基之含鋁之有機聚矽氧烷，其中該至少兩個烯基僅經由該等M單元及/或經由該等D單元連接；

(B1)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷；

其中組分(A1)或(B1)中之至少一者含有至少一個芳基基團。

6. 如請求項5之矽氧烷組合物，其中該至少兩個烯基中之至少20莫耳%經由該等M單元連接且該至少兩個烯基之其餘者經由該等D單元連接。
7. 如請求項5或請求項6之矽氧烷組合物，其中組分(A1)包含以下之反應產物：

(i)包含式： $Ba(OH)_2 \cdot pH_2O$ 之氧化鋇、氫氧化鋇或氫氧化鋇水合物，其中p在0至8範圍內；及

(ii)至少一種式： $R^{11}_n(X^2)_ySiO_{((4-n-y)/2)}$ 之含矽化合物；

其中

下標n在0.8至2.2範圍內；

下標y在0.01至3範圍內；

各 X^2 個別地表示可水解基團；

各 R^{11} 個別地表示氫原子或不含脂族不飽和碳-碳鍵之單價烴基或具有脂族不飽和碳-碳鍵之單價烴基，其限制條件為任何包含脂族不飽和碳-碳鍵之 R^{11} 經由M單元及/或經由D單元連接。

8. 如請求項7之矽氧烷組合物，其中至少一個 X^2 包含Cl。
9. 如請求項1至6中任一項之矽氧烷組合物，其具有1:1至3:1之SiH/Vi莫耳比。
10. 一種如請求項1至6中任一項之含芳基基團之矽氧烷組合物的用途，其係用作發光器件之囊封層。
11. 一種形成含芳基基團之矽氧烷組合物之方法，該方法包含：

使如請求項1至4中任一項之熱穩定組合物與(A)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷及(B)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷在矽氫化催化劑存在下共反應，其中組分(A)或(B)中之至少一者含有至少一個芳基基團。
12. 一種形成含芳基基團之矽氧烷組合物的方法，該方法包含：

(a)形成包含鋇及包含其中R表示烴基之 $R_3SiO_{1/2}$ (“M單元”)、 $R_2SiO_{2/2}$ (“D單元”)、 $RSiO_{3/2}$ (“T單元”)及/或 $SiO_{4/2}$ (“Q單元”)、且每分子具有至少兩個烯基之含鋇之有機聚矽氧烷，其中該至少兩個烯基僅經由該等M單元及/或經由該等D單元連接；及

(b)使組分(a)與(i)每分子具有至少兩個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷在(ii)矽氫化催化劑存在下反應，其中組分(a)或(i)中之至少一者含有至少一個芳基基團。