



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916324 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280060057.3

(22) 申请日 2022.09.19

(30) 优先权数据

63/249047 2021.09.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/043968 2022.09.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/055596 EN 2023.04.06

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M·E·加纳 B·W·塔夫特

M·卡明斯

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

C08L 83/06 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

C08G 77/04 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

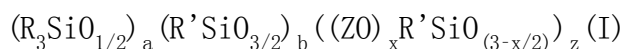
可固化聚硅氧烷组合物和由其制备的光学平滑膜

(57) 摘要

一种可固化组合物含有：(a) 15重量%至73重量%的乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂；(b) 0.5重量%至5重量%的乙烯基官能二硅氧烷；(c) 2wt%至25wt%的硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂；以及(d) 每百万重量份1重量份至10重量份的来自铂氢化硅烷化催化剂的铂；其中(a)和(b)的浓度总和为至少35重量%；重量%值是相对于可固化组合物的重量；并且该可固化组合物不含炔醇氢化硅烷化抑制剂。

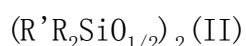
1. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含:

(a) 15重量%至73重量%的乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂,所述乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂具有700道尔顿至1900道尔顿范围内的重均分子量,并且具有平均化学结构(I):



其中至少一个R为具有1至8个碳原子的末端烯基基团,下标x在每次出现时独立地选自0至2范围内的值,下标a为0.15至0.35范围内的值并且下标b为0.65至0.85范围内的值,下标z在0至0.10范围内并且下标a、b和z的总和为1.0;

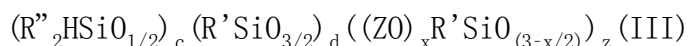
(b) 0.5重量%至5重量%的乙烯基官能二硅氧烷,所述乙烯基官能二硅氧烷具有250道尔顿-500道尔顿范围内的重均分子量并且具有化学结构(II):



其中至少一个R是具有1至8个碳原子的末端烯基基团;

(c) 2wt%至25wt%的硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂,

所述硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂具有500道尔顿至1200道尔顿范围内的重均分子量,并且具有(III)的平均化学结构:



其中下标x在每次出现时独立地选自0至2范围内的值,下标c具有0.5至0.7范围内的值并且下标d具有0.3至0.5范围内的值,下标z在0至0.10范围内,并且其中下标c、d和z的总和为1.0;

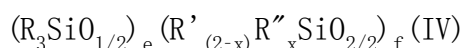
(d) 基于可固化组合物的重量,每百万重量份1重量份至10重量份的来自铂氢化硅烷化催化剂的铂,

其中:

根据上述要求,R在每次出现时独立地选自由以下组成的组:具有1至8个碳原子的烷基基团和具有1至8个碳原子的末端烯基基团;R'在每次出现时独立地选自芳基基团;R''在每次出现时独立地选自具有1至8个碳原子的烷基基团;Z在每次出现时独立地选自由氢和烷基基团以及R基团组成的组;下标a-d和z是指含有硅氧烷单元的分子中对应的硅氧烷单元的摩尔比;

(a) 和 (b) 的浓度总和为至少35重量%;重量%值是相对于可固化组合物的重量;并且所述可固化组合物不含炔醇氢化硅烷化抑制剂。

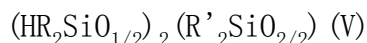
2. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物还包含大于0重量%且同时65重量%或更少的直链烯基官能聚有机硅氧烷,所述直链烯基官能聚有机硅氧烷具有300道尔顿至9000道尔顿范围内的重均分子量和化学结构(IV):



其中R在每次出现时独立地选自具有1至8个碳原子的烷基基团和末端烯基基团,条件是在每个 $(R_3SiO_{1/2})$ 单元中至少一个R是末端烯基基团,R'选自芳基基团,并且R''选自具有1至8个碳原子的烷基基团,下标x具有在0至1范围内的平均值,下标e具有0.03至0.97的值,下标e和f是含有所述硅氧烷单元的所述分子中相关硅氧烷单元的摩尔比,下标e和f的值总和是1.0,并且重量%是相对于可固化组合物重量。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物还包含大

于0重量%且同时25重量%的甲硅烷基氢化物官能直链有机硅氧烷,所述甲硅烷基氢化物官能直链有机硅氧烷具有250道尔顿-500道尔顿范围内的重均分子量并且具有化学结构(V):

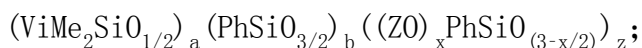


其中R在每次出现时独立地选自具有1至8个碳原子的烷基基团,并且R'选自芳基基团。

4. 根据任一前述权利要求所述的可固化组合物,其中SiH与末端烯基基团的摩尔比在0.8至3.0的范围内。

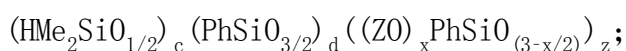
5. 根据任一前述权利要求所述的可固化组合物,其中:

(i) 化学结构(I) 具有以下化学结构:

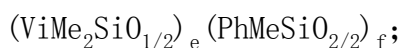


(ii) 化学结构(II) 具有以下化学结构: $(\text{ViMePhSiO}_{1/2})_2$;

(iii) 化学结构(III) 具有以下化学结构:



(iv) 化学结构(IV), 当存在时, 具有以下化学结构:



(v) 化学结构(V), 当存在时, 具有以下化学结构:



其中“Vi”是指乙烯基基团, “Ph”是指苯基基团, 并且“Me”是指甲基基团。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的可固化组合物, 其中所述可固化组合物不含硅氧烷分子, 所述硅氧烷分子含有相对于所述硅氧烷分子中的硅原子的摩尔数大于3mol%的含环氧基的基团。

7. 一种用于使根据任一前述权利要求所述的可固化组合物固化的方法, 所述方法包括形成所述可固化组合物的膜, 然后将所述膜加热到高于100摄氏度的温度以形成经固化的聚合物膜。

8. 一种经固化的聚合物膜, 所述经固化的聚合物膜包括根据权利要求1至6中任一项所述的组合物的经固化的聚合物膜。

9. 根据权利要求8所述的经固化的聚合物膜, 其中所述膜的特征在于: 当使用589纳米波长的光测量时具有1.50或更大的折射率、25微米-500微米范围内的厚度, 并且其中所述膜具有光学平滑的主表面。

10. 根据权利要求8或9所述的经固化的聚合物膜, 所述膜还包括以使得将光引导到所述膜的边缘中的方式与所述膜耦合的光源。

可固化聚硅氧烷组合物和由其制备的光学平滑膜

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化聚硅氧烷组合物、用于将该可固化聚硅氧烷组合物尤其固化成光学平滑膜的方法以及由该可固化聚硅氧烷组合物制成的光学平滑膜。

背景技术

[0002] 光导可用于将光从光发射器定向透射到特定的期望位置。与透镜(这些透镜将光透射穿过该制品的厚度尺寸)相比,光导通过将光引导到光导制品的边缘中,并且然后当光透射穿过光导通过该制品的长度和/或宽度尺寸到达光导的相对边缘时在光导制品内内部地反射光来进行使用。光导制品对表面粗糙度和折射率具有较严格的要求,以便当光传输通过光导时最大化维持在光导制品内的光。表面粗糙度和不足的折射率可导致光通过光导表面损失,因为光在光导制品内行进的同时从那些表面内部反射。光可被有效地引导通过围绕光导内的其他对象的曲折或复杂路径并且在期望的位置发射。光导广泛用于移动电话、电视和显示电子器件中。

[0003] 由于较高的成本和较低的折射率,聚甲基硅氧烷不是常用的光导介质。聚甲基硅氧烷通常具有约1.4的折射率,而更常见的光导材料如聚碳酸酯(“PC”)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(“PMMA”)通常具有大于1.5的折射率,其中折射率值在20摄氏度下使用589纳米波长的光测量。期望的是材料具有大于1.50的折射率以在作为光导的材料内更有效地转移光。然而,还期望使用聚硅氧烷材料作为光导介质,因为该聚硅氧烷材料的固有稳定性诸如热稳定性是已知的。

[0004] 在某些光导应用中,光导需要是具有大约25微米至500微米厚度的膜。此类应用的示例包含户外显示电子器件、前光电子显示器、美观或环境照明、汽车重点照明以及其中照明需要从薄和/或柔性区域(即,一片光)发射的其他应用。这种膜具有其自己独特的挑战。例如,膜需要具有相对的主表面,这些主表面是光学平滑的,或者光可以沿着表面的粗糙特征从光导散射出去。如果表面具有通过小于25纳米的值 R_a 来表征的粗糙度,则该表面是“光学平滑的”,其中“ R_a ”是在表面上的任何1.0毫米长的线中遇到的特征高度的算术平均值-除了有意粗糙化以将光从表面漫射出去的那些区域之外。光导膜可以包括有意粗糙化的图案,诸如文字或数字,以将光从光导中漫射出去,并且这些光导膜有意不是光学平滑的。然而,膜的其余部分应当是光学平滑的,以在除了有意漫射出去的区域之外的区域中最大限度地减少从主表面漫射出去光。

[0005] 此外,膜必须固化到足够高的模量以便可处理,这意味着该膜必须固化到大于15分牛顿*米($\text{dN}\cdot\text{m}$)扭矩的刚度,如通过ASTM D5289-19a测量的。进一步期望适于制备这种膜的可固化组合物在25摄氏度($^{\circ}\text{C}$)下具有至少一小时的工作时间,其中工作时间是组合物粘度加倍所需的时间。

发明内容

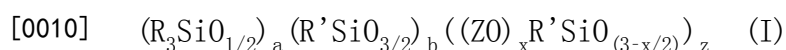
[0006] 本发明通过提供一种可固化聚硅氧烷组合物来提供对上述问题中的每个问题的

解决方案,该可固化聚硅氧烷组合物可被浇铸并固化成膜,当在20摄氏度(°C)下使用589纳米波长的光测量时,该膜具有1.50或更大的折射率,厚度为25微米至500微米,具有小于25纳米的表面粗糙度 R_a 值,具有大于15dN*m的固化刚度。此外,当在超过100°C的温度下在开放空气中(其中主表面暴露于空气)固化时,可固化组合物可形成此类膜。可固化组合物在25°C下还具有至少一小时的工作时间。

[0007] 该解决方案是探索聚硅氧烷材料的特定组合的结果,这些聚硅氧烷材料可被浇铸以形成膜,然后通过氢化硅烷化固化以获得具有前述性质的膜(“目标膜”)。值得注意的是,已知通过在聚硅氧烷上包括芳基基团,折射率可增加至甚至高于1.50的值。然而,在探索本发明的过程期间发现,当在高于100°C的温度下固化且主表面暴露于空气时,芳基官能聚硅氧烷可具有固化成具有光学平滑主表面的膜的问题。本发明是探索特定组合物的结果,该特定组合物当暴露于空气时能够固化成光学平滑的主表面,同时还实现目标膜的其他性质。

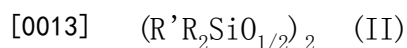
[0008] 在第一方面,本发明是一种可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0009] (a) 15重量%至73重量%的乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂,该乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂具有700道尔顿至1900道尔顿范围内的重均分子量,并且具有平均化学结构(I):



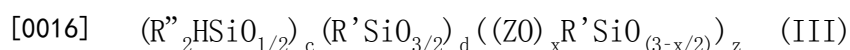
[0011] 其中至少一个R为具有1至8个碳原子的末端烯基基团,下标x在每次出现时独立地选自0至2范围内的值,下标a为0.15至0.35范围内的值并且下标b为0.65至0.85范围内的值,下标z在0至0.10范围内并且下标a、b和z的总和为1.0;

[0012] (b) 0.5重量%至5重量%的乙烯基官能二硅氧烷,该乙烯基官能二硅氧烷具有250道尔顿-500道尔顿范围内的重均分子量并且具有化学结构(II):



[0014] 其中至少一个R是具有1至8个碳原子的末端烯基基团;

[0015] (c) 2wt%至25wt%的硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂,该硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂具有500道尔顿至1200道尔顿范围内的重均分子量,并且具有(III)的平均化学结构:



[0017] 其中下标x在每次出现时独立地选自0至2范围内的值,下标c具有0.5至0.7范围内的值并且下标d具有0.3至0.5范围内的值,下标z在0至0.10范围内,并且其中下标c、d和z的总和为1.0;

[0018] (d) 基于可固化组合物的重量,每百万重量份1重量份至10重量份的来自铂氢化硅烷化催化剂的铂;

[0019] 其中:根据上述要求,R在每次出现时独立地选自由以下组成的组:具有1至8个碳原子的烷基基团和具有1至8个碳原子的末端烯基基团;R'在每次出现时独立地选自芳基基团;R''在每次出现时独立地选自具有1至8个碳原子的烷基基团;Z在每次出现时独立地选自由氢和烷基基团以及R基团组成的组;下标a-d和z是指含有硅氧烷单元分子中对应的硅氧烷单元的摩尔比;(a)和(b)的浓度总和为至少35重量%;重量%值是相对于可固化组合物的重量;并且该可固化组合物不含炔醇氢化硅烷化抑制剂。

[0020] 在第二方面,本发明是一种用于使第一方面的可固化组合物固化的方法,该方法包括形成该可固化组合物的膜,然后将该膜加热到高于100摄氏度的温度以形成经固化的聚合物膜。

[0021] 在第三方面,本发明是一种经固化的聚合物膜,该经固化的聚合物膜包括第一方面的组合物的经固化的聚合物膜。

[0022] 值得注意的是,已知透明硅氧烷组合物是用于填充模具空隙或作为半导体元件上的涂层的各种组合物。然而,这些申请没有解决获得硅氧烷组合物的光学平膜的难题,也没有鉴定可用于制备光学平膜(诸如本文所述的目标膜)的组合物。

具体实施方式

[0023] 当未用测试方法编号表示日期时,测试方法是指截至本文档的优先权日的最新测试方法。对测试方法的引用包括对测试协会和测试方法编号两者的引用。以下测试方法缩写和标识适用于本文:ASTM是指ASTM国际协会方法;EN是指欧洲标准;DIN是指德国标准化学会;ISO是指国际标准化组织;并且UL是指美国保险商实验室。

[0024] 由产品的商品名标识的产品是指在本文档的优先权日可以那些商品名获得的组合物。

[0025] “多个”是指两个或更多个。“和/或”意指“和,或作为替代形式”。除非另外指明,否则所有范围均包括端值。

[0026] “烷基”是指可通过移除氢原子而衍生自烷烃的烃基团。烷基可为直链的或支链的。

[0027] 除非另有说明,否则“分子量”是指重均分子量。通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物相对于聚苯乙烯标准物的重均分子量。将用于GPC分析的聚合物样品制备为甲苯中的稀溶液,并且在分析前使用0.45微米聚四氟乙烯过滤器过滤溶液。使用高压液相色谱法(HPLC)级四氢呋喃作为洗脱液,并且通过维持在35℃下的两个聚合物实验室(Polymer Labs)5微米混合C柱运行。

[0028] 使用装备有人造蓝宝石棱镜和发光二极管(LED)光源的鲁道夫(Rudolph)研究分析J257系列自动折射计测量可固化组合物的“折射率”或“RI”。在20℃下使用589纳米光测量折射率。对于本文的组合物,假定可固化组合物的RI等于使用该可固化组合物制备的所得经固化的聚合物膜的RI,因此固化膜的RI值对应于用于制备该经固化的聚合物膜的可固化组合物的RI值。为了实际测量膜上的RI,使用MetriCon棱镜耦合器。

[0029] 膜的“表面粗糙度”通过值“ R_a ”来表征,该值是表面上任何1.0毫米长的线条所遇到的特征高度的算术平均值,如使用装备有5x物镜的Zygo New View 7300白光干涉仪评估的。

[0030] “光学平滑”是指对于未有意粗糙化以漫射光的那些表面部分,具有小于25纳米的表面粗糙度 R_a 值的膜。这种 R_a 值对应于根据塑料工业协会(Plastics Industry Association)标准SPI A-1的塑料的注塑精加工的最高光泽标准。

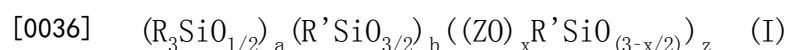
[0031] 膜的“主表面”是指具有最大平面表面积的表面,其中平面表面积是指投影到平面上以便忽略表面纹理的表面的表面积。膜通常具有由膜的厚度分开的相对主表面。

[0032] 膜的“边缘”是指沿着膜的尺寸连接膜的相对主表面的膜的外部界限。

[0033] 使用具有3°锥体(CPA-52Z-Brookfield)的Brookfield DV-II锥板粘度计和使得扭矩读数在给定设置下为流变仪的最大扭矩值的40%-60%的每分钟转数来确定可固化组合物在25℃下的粘度。

[0034] 一方面,本发明是一种可固化组合物。可固化组合物能够经历交联可固化组合物的组分的固化反应。本发明能够在存在铂氢化硅烷化催化剂的情况下通过乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂、乙烯基官能二硅氧烷和硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂的氢化硅烷化反应固化。

[0035] 乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂具有以下平均化学结构(I):



[0037] 其中:

[0038] R在每次出现时独立地选自以下组成的组:具有1至8个碳原子的烷基基团和具有1至8个碳原子的烯基基团。在乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂中,至少一个R基团,优选地两个或更多个R基团选自具有1至8个碳原子的末端烯基基团。优选地,R的末端烯基基团是乙烯基("Vi"),并且烷基基团选自甲基("Me")基团、乙基基团和丙基基团。

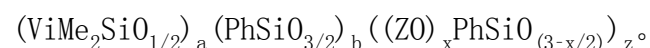
[0039] R'在每次出现时独立地选自芳基基团,优选地选自苯基("Ph")基团和苄基基团组成的组。

[0040] Z在每次出现时独立地选自氢和R基团,优选地选自氢("H")基团、甲基基团和乙基基团组成的组。

[0041] 下标x在每次出现时独立地选自0至2范围内的值,并且可以是0、1或2。

[0042] 下标a、b和z是指含有硅氧烷单元的分子中对应的硅氧烷单元的摩尔比,并且对于化学结构(I),a、b和z的总和为1.0。下标a是0.15至0.35范围内的值,并且可以是0.15或更大、0.20或更大、0.25或更大、甚至0.30或更大,而同时是0.35或更小并且可以是0.30或更小、0.25或更小、甚至0.20或更小。下标b是0.65至0.85范围内的值,并且可以是0.65或更大、0.70或更大、0.75或更大、甚至0.80或更大,而同时是0.85或更小、0.80或更小、0.75或更小、甚至0.70或更小。下标z是在0至0.10范围内的值,并且可以是0或更大、甚至0.05或更大,而同时是0.10或更小并且可以是0.05或更小。

[0043] 期望地,乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂具有以下化学结构:



[0044] 该乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂具有700道尔顿至1900道尔顿(Da)范围内的重均分子量(Mw),并且可具有以下Mw:700Da或更大、800Da或更大、900Da或更大、1000Da或更大、1100Da或更大、1200Da或更大、1300Da或更大、1400Da或更大、1500Da或更大、1600Da或更大、1700Da或更大或甚至1800Da或更大,而同时1900Da或更小、1800Da或更小、1700Da或更小、1600Da或更小、1500Da或更小、1400Da或更小、1300Da或更小、1200Da或更小、1100Da或更小、1000Da或更小、900Da或更小或甚至或更小。

[0045] 可固化组合物中的乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂的浓度在15重量%至73重量%(wt%)的范围内,并且可以是15wt%或更大、20wt%或更大、25wt%或更大、30wt%或更大、35wt%或更大、40wt%或更大、45wt%或更大、50wt%或更大、55wt%或更大、60wt%或更大或甚至70wt%或更大,而同时是73wt%或更小、70wt%或更小、65wt%或更小、60wt%或更小、55wt%或更小、50wt%或更小、45wt%或更小、40wt%或更小、35wt%

或更小、30wt %或更小、25wt %或更小或甚至20wt %或更小,其中wt %基于可固化组合物重量。

[0046] 乙烯基官能二硅氧烷具有以下平均化学结构(II):

[0047] $(R'R_2SiO_{1/2})_2$ (II)

[0048] 其中R和R'如上文所定义,条件是至少一个R是具有1至8个碳原子的末端烯基基团。期望地,乙烯基官能二硅氧烷具有以下化学结构: $(ViMePhSiO_{1/2})_2$ 。

[0049] 乙烯基官能二硅氧烷具有在250Da至500Da范围内的Mw,并且可以具有250Da或更大、300Da或更大、350Da或更大、400Da或更大或甚至450Da或更大,而同时500Da或更小、450Da或更小、400Da或更小、350Da或更小或甚至300Da或更小的Mw。

[0050] 可固化组合物中的乙烯基官能二硅氧烷的浓度在0.5wt %至5wt %的范围内,并且可以是0.5wt %或更大、1wt %或更大、2wt %或更大、3wt %或更大或甚至4wt %或更大,而同时是5wt %或更小、4wt %或更小、3wt %或更小、2wt %或更小或甚至1wt %或更小,其中wt %相对于可固化组合物重量,条件是基于可固化组合物重量,乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂和乙烯基官能二硅氧烷的组合浓度是35wt %或更大。乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂和乙烯基官能二硅氧烷的组合浓度可例如在35wt %至78wt %的范围内,或换句话说35wt %或更大、40wt %或更大、50wt %或更大、60wt %或更大或甚至70wt %或更大,而同时78wt %或更小、75wt %或更小、70wt %或更小、65wt %或更小、60wt %或更小、50wt %或更小、甚至40wt %或更小,其中wt %相对于可固化组合物重量。

[0051] 硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂具有以下平均化学结构(III):

[0052] $(R''_2HSiO_{1/2})_c (R'SiO_{3/2})_d ((ZO)_x R'SiO_{(3-x/2)})_z$ (III)

[0053] 其中:

[0054] R'、Z和下标z在每次出现时独立地如上文所定义;

[0055] R''在每次出现时独立地选自具有1至8个碳原子的烷基基团组成的组,并且可以具有一个或多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、5个或更多个、甚至6个或更多个,而同时8个或更少个、7个或更少个、6个或更少个、4个或更少个、3个或更少个、甚至2个或更少个碳原子;

[0056] 下标x在每次出现时独立地选自0至2范围内的值,并且可以是0、1或2;

[0057] 下标c具有在0.5至0.7的范围内的值,并且可以在0.6至0.7或0.5至0.6的范围内;

[0058] 下标d具有在0.3至0.5的范围内的值,并且可以在0.3至0.4或0.4至0.4的范围内,

[0059] 并且其中下标c、d和z总和为1.0。

[0060] 期望地,硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂具有以下平均化学结构:
 $(HMe_2SiO_{1/2})_c (PhSiO_{3/2})_d ((ZO)_x PhSiO_{(3-x/2)})_z$ 。

[0061] 硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂具有在500Da至1200Da范围内的Mw,并且可以是500Da或更大、600Da或更大、700Da或更大、800Da或更大、900Da或更大、1000Da或更大或甚至1100Da或更大,而同时是1200Da或更小、1100Da或更小、1000Da或更小、900Da或更小、800Da或更小、700Da或更小或甚至600Da或更小。

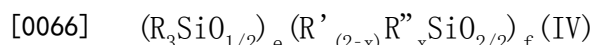
[0062] 硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂的浓度在2wt %至25wt %的范围内,并且可以是2wt %或更大、3wt %或更大、4wt %或更大、5wt %或更大、10wt %或更大、15wt %或更大或甚至20wt %或更大,而同时25wt %或更小、20wt %或更小、15wt %或更小、10wt %或更

小或甚至5wt %或更小,其中wt %相对于可固化组合物重量。

[0063] 铂氢化硅烷化催化剂可以是一种或多于一种含铂氢化硅烷化催化剂的组合。铂氢化硅烷化催化剂包括化合物和络合物,诸如铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(卡斯特催化剂(Karstedt's catalyst))、 H_2PtCl_6 、二- μ -羰基二- π -环戊二烯基二镍、铂-羰基络合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物、乙酰丙酮铂(acac)、铂黑、铂化合物(诸如氯铂酸、六水合氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应产物、双(乙酰乙酸乙酯)铂、双(乙酰丙酮)铂、二氯化铂)和铂化合物与烯烃或低分子量有机聚硅氧烷的络合物或在基质或核壳型结构中微囊化的铂化合物。铂氢化硅烷化催化剂可以是包括铂与低分子量有机聚硅氧烷的络合物的溶液的一部分,这些络合物包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。这些络合物可以被微封装于树脂基材中。该催化剂可以是1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。

[0064] 铂氢化硅烷化催化剂的浓度足以提供百万分之1至10重量份(ppm)范围内的铂浓度,并且可以是1ppm或更大、2ppm或更大、3ppm或更大、4ppm或更大、5ppm或更大、6ppm或更大、7ppm或更大、8ppm或更大或甚至9ppm或更大,而同时10ppm或更小、9ppm或更小、8ppm或更小、7ppm或更小、6ppm或更小、5ppm或更小、4ppm或更小、3ppm或更小或甚至2ppm或更小,其中ppm基于可固化组合物重量。

[0065] 任选地,可固化组合物可还包含具有平均化学结构(IV)的直链烯基官能聚有机硅氧烷:



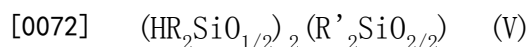
[0067] 其中R、R'和R''各自独立地选自上文给出的那些基团的定义;下标x具有在0至1范围内的平均值;下标e具有0.03至0.97的值,并且可以是0.03或更大、0.05或更大、0.10或更大、0.20或更大、

[0068] 0.30或更大、0.40或更大、0.50或更大、0.60或更大、0.70或更大、0.80或更大或甚至0.90或更大,而同时是0.97或更小、0.95或更小、0.90或更小、0.90或更小、0.80或更小、0.70或更小、0.60或更小、0.50或更小、0.40或更小、0.30或更小、0.20或更小或甚至0.10或更小;下标f被选择为使得下标e和f的总和为1.0。

[0069] 期望地,直链烯基官能聚有机硅氧烷选自具有以下两种结构范围内的化学结构的一种或多种组分: $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_e (\text{PhMeSiO}_{2/2})_f$ 以及 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}) (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}) (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})$, 其中下标e和f如上文所述。

[0070] 可固化组合物中的直链烯基官能聚有机硅氧烷的浓度在0wt %至65wt %的范围内,并且可以是0wt %或更大、10wt %或更大、20wt %或更大、30wt %或更大、40wt %或更大、50wt %或更大或甚至60wt %或更大,而同时是65wt %或更小、65wt %或更小、55wt %或更小、45wt %或更小、40wt %或更小、35wt %或更小、25wt %或更小、15wt %或更小或甚至5wt %或更小,其中wt %相对于可固化组合物重量。

[0071] 同时,可固化组合物可任选地包含具有平均化学结构(V)的甲硅烷基氢化物官能线性有机硅氧烷:



[0073] 其中R和R'各自在每次出现时独立地如上文所述。期望地,甲硅烷基氢化物官能直链有机硅氧烷具有以下化学结构: $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{PhPhSiO}_{2/2})$ 。

[0074] 可固化组合物中的甲硅烷基氢化物官能线性有机硅氧烷的浓度在0wt %至25wt %的范围内,并且可为0wt %或更大、10wt %或更大或甚至20wt %或更大,而同时是25wt %或更小、15wt %或更小或甚至5wt %或更小,其中wt %相对于可固化组合物重量。

[0075] 期望地,可固化组合物具有在0.8至3.0范围内的硅-氢化物官能团(SiH)与末端烯基基团的摩尔比,并且可以是0.8或更大、0.9或更大、1.0或更大、1.2或更大、1.4或更大、1.6或更大、1.8或更大、2.0或更大、2.2或更大、2.4或更大、2.6或更大或甚至2.8或更大,而同时期望地是3.0或更小、2.9或更小、2.7或更小、2.5或更小、2.3或更小、2.1或更小、1.9或更小、1.7或更小、1.5或更小、1.3或更小、1.1或更小或甚至1.0或更小。通过质子核磁共振(^1H NMR)光谱法测定SiH与末端烯基基团的摩尔比。通过将已知量的样品与已知量的内标(1,4-二噁烷)在氘代氯仿中组合来制备用于分析的样品。使用装备有5毫米 ^1H NMR探针的Aligent 400-MR NMR仪器收集光谱。使用MesReNova x64软件分析数据。通过将相关质子共振与内标的质子共振进行积分,计算末端烯基基团和SiH基团的重量百分比。

[0076] 期望地,可固化组合物不含硅氧烷分子,这些硅氧烷分子相对于硅氧烷分子中硅原子的摩尔数含有大于3摩尔%(mol %)、优选地2mol %或更多、甚至更优选地1mol %或更多含环氧基的基团。

[0077] 期望地,可固化组合物具有在589纳米处1.50或更大,优选地大于1.50的折射率(RI)。

[0078] 在另一方面,本发明是一种用于使本发明的可固化组合物固化成经固化的聚合物膜的方法。该方法包括形成可固化组合物的膜,然后将该膜加热到高于100摄氏度($^{\circ}\text{C}$)、优选地120 $^{\circ}\text{C}$ 或更高、甚至更优选地130 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度,以将该膜固化成经固化的聚合物膜。可固化组合物可通过任何方法形成膜,诸如旋涂到基底上或使用刮涂棒、刮刀(或任何刀片)或狭缝式模头将该可固化组合物流延成膜。例如,可将可固化组合物旋涂到硅晶片上,优选地光学平滑的硅晶片上。可替代地,可将可固化组合物安置到基底(优选地光学平滑基底)上,其中膜厚度由狭缝式模头物理偏移控制,或通过使基底上的可固化组合物在刀片或刀下通过,其中厚度由刀片或刀边缘与基底之间的间隙控制。

[0079] 固化之前且特别是固化之后的膜厚度期望地在25微米至500微米的范围内,并且可以是25微米或更大、50微米或更大、75微米或更大、100微米或更大、150微米或更大、200微米或更大、250微米或更大、300微米或更大、350微米或更大、400微米或更大、或甚至450微米或更大,而同时期望地500微米或更小、475微米或更小、425微米或更小、375微米或更小、325微米或更小、275微米或更小、225微米或更小、175微米或更小、125微米或更小、75微米或更小、或甚至50或更小。根据ASTM D1005程序C 6.3.6使用手持式数字测微计(Mitutoyo 547-526S)确定膜厚度。

[0080] 当可固化组合物的膜的一个主表面与基底表面接触时,相对的主表面可暴露于空气。即使当暴露于空气时,膜的暴露的主表面也可固化成光学平滑表面。此外,当在具有光学平滑表面的基底上固化时,所得固化聚合物膜可具有均光学平滑的相对的主表面。值得注意的是,可以将有意的图案化压印或赋予到一些或全部主表面上,同时保留不存在有意的图案化的光学平滑表面。

[0081] 经固化的聚合物膜具有15分牛顿*米(dN*m)或更大的刚度,并且可以具有20dN*m或更大、25dN*m或更大、30dN*m或更大、35dN*m或更大、40dN*m或更大、45dN*m或更大、50dN*

m或更大、55dN*m或更大、60dN*m或更大、65dN*m或更大、70dN*m或更大、75dN*m或更大、80dN*m或更大、85dN*m或更大、或甚至90dN*m或更大的刚度,而同时通常具有150dN*m或更小、100dN*m或更小、75dN*m或更小、或甚至50dN*m或更小的刚度。

[0082] 经固化的聚合物膜可以是制品的一部分,其中经固化的聚合物膜还包括以使得将光引导到该膜的边缘中的方式与该膜耦合的光源。本发明的经固化的聚合物膜特别可用作光导,特别是其中光被引导到膜的边缘并在膜内透射到膜的其他边缘并且任选地从膜的一个或多个主表面的图案化部分射出的光导。在这种应用中,膜与光源“耦合”,该光源将光引导到膜的边缘。耦合可通过与发光源直接接触或通过透射来自发光源的光的光纤或其他波导材料的间接耦合来发生。

[0083] 实施例

[0084] 表1列出了以下实施例的材料。

[0085] 表1

组分	描述	来源
[0086]	A 具有 1520Da 的 Mw 和以下平均化学结构的乙烯基官能 M 封端的芳基倍半硅氧烷树脂: $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$	根据 US7863392B2 中的教导制备。
	B 具有 310Da 的 Mw 和以下平均化学结构的乙烯基官能二硅氧烷: ViMePhSiOSiMePhVi	作为产品 D5557 可购自 TCI 化学公司 (TCI Chemicals)。
	C 具有 740Da 的 Mw 和以下平均化学结构的硅-氢化物官能 M 封端的倍半硅氧烷树脂: $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{(0.6-y/2)}(\text{PhSiO}_{3/2})_{(0.4-y/2)}[(\text{OZ})(\text{Ph})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_y$ 当 Z 选自氢和烷基基团时, x 是 1 或 2, 并且 y 是 0.02-0.05。	根据 US7863392B2 中的教导制备
	D 铂氢化硅烷化催化剂: 含铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的异丙醇	奥德里奇公司 (Aldrich)
[0087]	E1 具有 2600Da 的 Mw 和以下平均化学结构的直链烯基官能聚有机硅氧烷: $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{25}$	以名称 PMV-9925 可购自盖勒斯特公司 (Gelest)。
	E2 具有 380Da 的 Mw 的直链烯基官能有机硅氧烷 1,5-二乙烯基-3,3-二苯基-1,1,5,5-四甲基三硅氧烷。	以名称 SID4609.0 可购自盖勒斯特公司。
	F 具有 332Da 的 Mw 的甲硅烷基氢化物官能直链有机硅氧烷: 1,1,5,5-四甲基-3,3,二苯基三硅氧烷。	作为产品 T3832 可从 TCI 化学公司获得
	抑制剂 2-苯基-3-丁炔-2-醇 (PBO)	可购自西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)

[0088] 通过将如下表中所示的组合物的组分(以克示出的组分量)组合到容器中,用金属抹刀手动混合,然后用高速混合器以每分钟3500转混合30秒来制备可固化组合物。确定可固化组合物的RI。还通过以下来确定可固化组合物的工作时间:在制备之后首先测量粘度并且随后每15分钟测量一次以确定粘度加倍所花费的时间——这对应于可固化组合物的工作时间。

[0089] 通过将2克-4克可固化组合物沉积到光学平滑的硅晶片(100毫米或150毫米直径的纯晶片,掺硼硅酮,测试级,0.5毫米厚,均方根表面粗糙度小于1纳米)上来制备可固化组

合物的膜,然后使用成本有效设备旋涂机以每分钟500转-1000转将可固化组合物旋涂在晶片上持续60秒,以获得厚度为25微米-500微米的均匀薄膜。

[0090] 通过将含有膜的晶片转移到设定为130℃的热板上,在露天中持续5分钟来固化可固化组合物的膜,然后使经固化的膜冷却。根据ASTM D1005程序C 6.3.6使用手持式数字测微计(Mitutoyo 547-526S)确定经固化的膜厚度。评估暴露的主表面的表面粗糙度。

[0091] 下表提供了可固化组合物的配方和那些可固化组合物的表征结果。

[0092] 本发明的组合物表现出形成经固化的聚合物膜的能力,该经固化的聚合物膜具有在589纳米处>1.5的RI,其暴露的经固化的表面的 R_a 值<24纳米,25微米-500微米的厚度,>15dN*m的刚度以及超过一小时的工作时间。

[0093] 实施例A-G表明,在没有硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂的情况下,经固化的膜表现出不可接受的表面粗糙度。

[0094] 实施例H-J表明,具有<35wt%的乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂和乙烯基官能二硅氧烷的组合物产生未达到>15dN*m刚度的经固化的膜。

[0095] 实施例K表明,需要>1.9wt%的硅-氢化物官能M封端的倍半硅氧烷树脂以实现刚度>15dN*m。

[0096] 实施例L和实施例1表明,>15wt%的乙烯基官能M封端的芳基倍半硅氧烷树脂对于经固化的膜实现>15dN*m的刚度是必需的。

[0097] 实施例M-O和实施例9-11表明,在没有乙烯基官能二硅氧烷组分的情况下,可固化组合物具有小于60分钟的工作时间。

[0098] 实施例P和实施例12表明,为了在暴露的经固化的膜表面上获得光学平滑表面,本发明必须不含炔属醇氢化硅烷化抑制剂。

[0099] 实施例12-16表明,在聚合物主链上具有烷基-芳基或二芳基取代基的直链烯基官能聚有机硅氧烷可单独使用或作为共混物用于组合物中,并且产生期望的膜性质。

[0100] 实施例1-16是“光学透明的”。“光学透明度”是指400纳米(nm)处的光的透射率大于80%,并且400nm处的透射率除以800nm处的透射率的透射率比(“%T(400/800)”)大于0.7。根据ASTM D1003的方法在400nm-800nm的波长范围内用紫外/可见(UV/Vis)双光束分光光度计(Perkin Elmerλ950)测量透射率。通过用手混合反应性组合物前体,然后在高速混合器中以每分钟3500转混合30秒,并且在80℃下固化12小时来制备用于测量透射率的样品。使载玻片之间的样品固化以产生具有10毫米厚度的光学平滑表面的样品。

[0101] 例如,实施例4具有在400nm处85.1的透射率百分比(%T)和0.95的%T(400/800);实施例8具有在400nm处86.7的透射率百分比(%T)和0.95的%T(400/800);实施例10具有在400nm处87.9的透射率百分比(%T)和0.98的%T(400/800);实施例13具有在400nm处88.0的透射率百分比(%T)和0.98的%T(400/800);实施例14具有在400nm处88.5的透射率百分比(%T)和0.98的%T(400/800);实施例15具有在400nm处89.0的透射率百分比(%T)和0.98的%T(400/800);并且实施例16具有在400nm处88.0的透射率百分比(%T)和0.99的%T(400/800)。

[0102]

表 2

组分	实施 例 A	实施 例 B	实施 例 C	实施 例 D	实施 例 E	实施 例 F	实施 例 G	实施 例 H	实施 例 I	实施 例 J	实施 例 K	实施 例 L	实施 例 M	实施 例 N	实施 例 O	实施 例 P
A	58.8	60.4	61.9	63.2	65.2	66.5	73.3	0.0	0.0	29.2	45.5	10.8	71.9	71.8	67.6	63.2
B	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0.1	5.2	1
C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	6.9	5.6	1.9	25.0	14.3	14.3	13.9	13.5
D	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E1	10.0	10.0	9.9	10.0	10.0	0.0	0.0	89.5	89.6	52.4	31.3	63.2	0	0	0	9.2
F	30.2	28.6	27.2	25.8	23.8	32.5	25.7	4.7	2.5	11.8	20.3	0.0	13.8	13.8	13.3	13.1
抑制剂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05
特征																
膜厚度（微米）	60	60	110	120	130	50	80	50	50	70	110	90	NA	120	140	110
工作时间（分钟）	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	<10	<15	>60	>60
表面粗糙度 R _a （纳米）	74	32	26	30	67	42	36	<1	<1	<1	<1	5	NA	1	32	103
RI	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
刚度（dN*m）	0.24	1.8	9.7	18.9	21.8	0.95	27.4	4	6.9	14.0	9.3	5.1	98	90	45	49.6

NA-无法表征，在制备薄膜之前固化得太快。

[0103]

表 3

组分	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16
A	16.2	29.2	27.3	62.2	37.8	37.1	71.4	63.3	70.0	71.2	68.3	63.3	55.4	51.5	62.3	52
B	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1	4.2	1	1	1	1	1
C	20.2	8.9	16.3	3.5	7.2	18.9	2.6	13.5	14.6	14.2	14	13.5	15.1	17.1	15.0	17.1
D	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E1	62.6	52.3	55.5	9.7	41.8	43.0	0.0	9.2	0	0	0	9.2	4.4	4.1	0	0
E2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12.6	15.7	10.3	17.8
F	0.0	8.6	0.0	23.7	12.2	0.0	25.0	13.1	14	13.7	13.5	13.1	11.3	10.5	11.4	12.1
表征																
膜厚度（微米）	110	60	100	90	80	90	110	110	110	120	100	110	110	80	90	80
工作时间（分钟）	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60
表面粗糙度 R _a （纳米）	7	4	<1	<1	<1	<1	5	<1	1	<1	<1	1	2	4	2	<1
RI	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
刚度（dN*m）	18.6	23.1	43.9	18.4	24.3	57	33	60.5	90	98	70	60.5	40	37	51	19