



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104603192 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201380046484. 7

(22) 申请日 2013. 09. 20

(30) 优先权数据

2012-208699 2012. 09. 21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/076886 2013. 09. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/046309 EN 2014. 03. 27

(71) 申请人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大川直 儿岛和彦 古川晴彦

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 汤慧华 郑霞

(51) Int. Cl.

C08K 3/22(2006. 01)

C08L 83/04(2006. 01)

H01L 33/56(2006. 01)

C08K 9/06(2006. 01)

权利要求书3页 说明书30页

(54) 发明名称

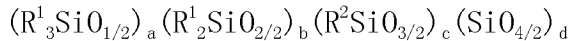
可固化有机硅组合物及使用其的半导体密封材料和光学半导体装置

(57) 摘要

本发明公开了一种可固化有机硅组合物,所述有机硅组合物包含:由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷: $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^2SiO_{2/2})_b(R^2SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$ (其中所述R¹部分是烷基基团、烯基基团、苯基基团或氢原子;所述R²部分是由R¹表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是所述分子中的所述R¹和所述R²部分中的至少一者是烯基基团或氢原子并且所述分子中的至少一个R²部分是缩合的多环芳族基团或具有缩合的多环芳族基团的基团;并且a、b、c和d是满足如下关系式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);以及具有至多500nm的平均粒度和至少1.55的折射率的金属氧化物微粒。

1. 一种可固化有机硅组合物, 包含:

(A) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



(其中, 所述 R^1 部分是烷基基团、烯基基团、苯基基团或氢原子; 所述 R^2 部分是由 R^1 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团, 前提条件是所述分子中的所述 R^1 和所述 R^2 部分中的至少一者是烯基基团或氢原子并且所述分子中的至少一个 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团; 并且 a 、 b 、 c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);

和

(B) 具有不大于 500nm 的累积平均粒度且对于 25°C 下 633nm 波长的光具有不小于 1.55 的折射率的金属氧化物微粒。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中所述组分 (A) 是有机聚硅氧烷, 其中所述式中至少 50 摩尔%的所述 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的可固化有机硅组合物, 其中所述组分 (A) 是有机聚硅氧烷, 其中所述式中至少 50 摩尔%的所述 R^2 部分是萘基基团。

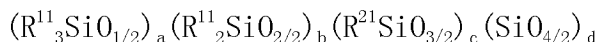
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可固化有机硅组合物, 还包含: (C) 有机硅化合物, 所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为 $(n+1)$ (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团; 且

在所述分子中具有其中所述硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烷基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团, 所述官能团经由化合价为 $(n+1)$ 的官能团键合至硅原子)。

5. 根据权利要求 4 所述的可固化有机硅组合物, 其中所述组分 (B) 包含已通过所述组分 (C) 进行表面处理的金属氧化物微粒。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化有机硅组合物, 其中固化后的所述折射率为至少 1.55。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的可固化有机硅组合物, 包含: (A1) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



(其中所述 R^{11} 部分是烷基基团、烯基基团或苯基基团; 所述 R^{21} 部分是由 R^{11} 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团, 前提条件是所述分子中的所述 R^{11} 和所述 R^{21} 部分中的至少一者是烯基基团并且所述分子中至少 50 摩尔%的所述 R^{21} 部分是萘基基团; 并且 a 、 b 、 c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);

(B) 具有不大于 200nm 的累积平均粒度和不小于 1.55 的折射率的金属氧化物微粒;

(C) 有机硅化合物,所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且

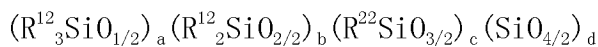
在所述分子中具有其中所述硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至硅原子);

(D1) 每个分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷;和

(E) 硅氢加成反应催化剂。

8. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的可固化有机硅组合物,包含:

(A2) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



(其中所述 R^{12} 部分是烷基基团、苯基基团或氢原子;所述 R^{22} 部分是由 R^{12} 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是所述分子中的所述 R^{12} 和所述 R^{22} 部分中的至少一者是氢原子并且所述分子中至少 50 摩尔%的所述 R^{22} 部分是萘基基团;并且 a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);

(B) 具有不大于 200nm 的累积平均粒度和不小于 1.55 的折射率的金属氧化物微粒;

(C) 有机硅化合物,所述有机硅化合物在所述分子中具有至少一种结构,其包含直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团;且在所述分子中具有其中所述硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至硅原子);

(D2) 每个分子中具有至少两个烯基基团的有机聚硅氧烷;和

(E) 硅氢加成反应催化剂。

9. 根据权利要求 4 至 8 中任一项所述的可固化有机硅组合物,其中所述组分 (C) 是具有如下基团的有机硅化合物:所述分子中的烯基基团或硅键合的氢原子;和

直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的硅键合的可水解基团或羟基基团。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的可固化有机硅组合物,还包含 (F) 荧光材料。

11. 一种固化产物,所述固化产物通过固化根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的可固化有机硅组合物产生。

12. 一种半导体密封材料,包含根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的可固化有机硅组合物。

13. 一种光学半导体装置,所述光学半导体装置通过用根据权利要求 1 至 10 中任一项

所述的可固化有机硅组合物覆盖或密封光学半导体元件而形成。

可固化有机硅组合物及使用其的半导体密封材料和光学半导体装置

技术领域

[0001] 本专利申请要求 9 月 21 日提交的日本专利申请 No. 2012-208699 的优先权, 该专利申请的内容以引用方式并入本文。

[0002] 本发明涉及能产生具有优异透明性和高折射系数的固化产物的可固化有机硅, 以及使用其的半导体密封材料和光学半导体装置。

背景技术

[0003] 由于其在透明性和耐热性方面的优异性, 可固化有机硅组合物用作 LED 的密封剂、透镜的原材料等等。为了增加固化产物的折射率, 通常将芳基基团诸如苯基基团或萘基基团引入用作结构组分的有机聚硅氧烷中。例如, 专利文献 1 至 4 中提出了这样的有机聚硅氧烷: 其具有缩合的多环芳族基团诸如萘基基团、蒽基基团或菲基基团作为 T 单元, 即作为由如下通式表示的硅氧烷中的 R: $\text{RSiO}_{3/2}$ 。然而, 此类有机聚硅氧烷并未由于硅氢加成反应而形成具有高折射率、高透明性或优异耐热性的固化产物。

[0004] 另外, 专利文献 5 中提出了这样的有机聚硅氧烷: 其具有缩合的多环芳族基团诸如萘基基团、蒽基基团或菲基基团作为 D 单元, 即作为由如下通式表示的硅氧烷中的 R: $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ 。然而, 此类有机聚硅氧烷具有这样的问题: 随着固化产物的折射率增加, 固化产物通常变得坚硬且易碎, 因此削弱了固化产物的机械特性和耐热性。

[0005] 为了解决这些问题, 在专利文献 6 中, 本申请人提出了一种可固化有机硅组合物, 其中由 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷中至少 50 摩尔%的 R 部分是缩合的多环芳族基团诸如萘基基团或含有缩合的多环芳族基团的基团, 并且当通过硅氢加成反应固化时由于调整了硅氧烷单元的含量, 其可形成具有高折射率、高透明性和优异耐热性的固化产物。然而, 虽然该文献中描述了各种荧光材料和无机填料诸如二氧化硅的添加, 但没有提及或建议对其进行表面处理。此外, 没有提及或建议通过使用具有高折射率的金属氧化物微粒进一步改善折射率。

[0006] 另一方面, 在光学材料应用诸如发光二极管 (LED) 中, 金属氧化物微粒近年来已用于确保或改善发光二极管的功能。然而, 由于金属氧化物微粒在未处理状态下具有高表面亲水性, 微粒可能会聚集并导致其他疏水树脂等等在基体中分散不良。具体地讲, 具有高折射率且粒度如此小以致可忽略光散射的金属氧化物微粒可用于获得具有高折射率的光学材料, 但难以将这些细小光学构件精细且稳定地分散到具有高疏水性的有机硅树脂中。因此, 已提出若干处理方法以解决这些问题 (参见专利文献 7 至 11)。

[0007] 然而, 光学材料的已知表面处理剂不包含键合至硅和硅氧烷部分的特定官能团, 并且其表面处理性能并不令人满意。此外, 已知表面处理剂的硅氧烷部分主要由具有低折射率的硅烷或二甲基有机硅部分组成, 并且没有提及或建议自身具有高折射率的表面处理剂或自身具有高折射率的表面处理剂的概念。另外, 在描述这些已知表面处理剂的文献中没有提及或建议具有特定官能团、具有高总折射率并且具有能与疏水树脂反应的官能团的

表面处理剂。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2008-024832

[0011] 专利文献 2 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2009-203463

[0012] 专利文献 3 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2009-280666

[0013] 专利文献 4 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2010-007057

[0014] 专利文献 5 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2000-235103

[0015] 专利文献 6 :日本专利申请 No. 2011-151312 (在本申请的时间未公布)

[0016] 专利文献 7 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2011-026444

[0017] 专利文献 8 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2010-241935

[0018] 专利文献 9 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2010-195646

[0019] 专利文献 10 :日本未经审查的专利申请公布 No. 2010-144137

[0020] 专利文献 11 :W02010/026992

发明内容

[0021] 技术问题

[0022] 本发明的一个目标是提供可固化有机硅组合物,所述可固化有机硅组合物含有表现出高折射率的金属氧化物微粒并且当通过硅氢加成反应固化时能形成具有高折射率、高透明性、优异耐热性和低水蒸气渗透率的固化产物。本发明的另一个目标是提供具有高折射率、高透明性和优异耐热性的固化产物。本发明的又一个目标是使用该可固化有机硅组合物提供高度可靠的光学半导体装置。

[0023] 问题的解决方案

[0024] 作为旨在实现上述目标的深入研究的结果,本发明人完成了本发明。即,本发明的可固化有机硅组合物通过硅氢加成反应而固化并且包含:由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0025] $(R^1_3SiO_{1/2})_a (R^1_2SiO_{2/2})_b (R^2SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d$

[0026] (其中 R^1 部分是烷基基团、烯基基团、苯基基团或氢原子; R^2 部分是由 R^1 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是分子中的 R^1 和 R^2 部分中的至少一者是烯基基团或氢原子并且分子中的至少一个 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团;并且 a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);

[0027] 和

[0028] (B) 具有至多 500nm 的累积平均粒度且对于 25°C 下 633nm 波长的光具有至少 1.55 的折射率的金属氧化物微粒。

[0029] 本发明的目标更优选地通过可固化有机硅组合物实现,在所述可固化有机硅组合物中用作组分 (B) 的金属氧化物微粒使用 (C) 有机硅化合物进行表面处理,所述有机硅化合物具有直接地或经由官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、硅键合的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且在分子中具有其中硅原子键合

至其他硅氧烷单元的至少一种结构。此外,本发明的目标优选地通过可固化有机硅组合物的固化产物以及用固化产物覆盖或密封光学半导体元件而形成的光学半导体装置来实现。

[0030] 具体地讲,本发明的目标通过以下来实现:

[0031] “[1] 一种可固化有机硅组合物,包含:

[0032] (A) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0033] $(R^1_3SiO_{1/2})_a (R^1_2SiO_{2/2})_b (R^2SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d$

[0034] (其中, R^1 部分是烷基基团、烯基基团、苯基基团或氢原子; R^2 部分是对 R^1 部分列举的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是分子中的 R^1 和 R^2 部分中的至少一者是烯基基团或氢原子并且分子中的至少一个 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团;并且 a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$)。

[0035] 和

[0036] (B) 具有至多 500nm 的累积平均粒度且对于 25°C 下 633nm 波长的光具有至少 1.55 的折射率的金属氧化物微粒。

[0037] [2] 根据 [1] 的可固化有机硅组合物,其中组分 (A) 是有机聚硅氧烷,其中式中至少 50 摩尔%的 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。

[0038] [3] 根据 [1] 或 [2] 的可固化有机硅组合物,其中组分 (A) 是有机聚硅氧烷,其中式中至少 50 摩尔%的 R^2 部分是萘基基团。

[0039] [4] 根据 [1] 至 [3] 中任一项的可固化有机硅组合物,还包含 (C) 有机硅化合物,所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且

[0040] 在分子中具有其中硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至硅原子)。

[0041] [5] 根据 [4] 的可固化有机硅组合物,其中组分 (B) 包含通过组分 (C) 进行表面处理的金属氧化物微粒。

[0042] [6] 根据 [1] 至 [5] 中任一项的可固化有机硅组合物,其中固化后的折射率为至少 1.55。

[0043] [7] 根据 [1] 至 [6] 中任一项的可固化有机硅组合物,包含:(A1) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0044] $(R^{11}_3SiO_{1/2})_a (R^{11}_2SiO_{2/2})_b (R^{21}SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d$

[0045] (其中 R^{11} 部分是烷基基团、烯基基团或苯基基团; R^{21} 部分是由 R^{11} 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是分子中的 R^{11} 和 R^{21} 部分中的至少一者是烯基基团并且分子中至少 50 摩尔%的 R^{21} 部分是萘基基团;并且 a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);

[0046] (B) 具有至多 200nm 的累积平均粒度和至少 1.55 的折射率的金属氧化物微粒；

[0047] (C) 有机硅化合物,所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且

[0048] 在分子中具有其中硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至硅原子)；

[0049] (D1) 每个分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷；和

[0050] (E) 硅氢加成反应催化剂。

[0051] [8] 根据 [1] 至 [6] 中任一项的可固化有机硅组合物,包含:(A2) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷：

[0052] $(R^{12}_3SiO_{1/2})_a (R^{12}_2SiO_{2/2})_b (R^{22}SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d$

[0053] (其中 R^{12} 部分是烷基基团、苯基基团或氢原子； R^{22} 部分是由 R^{12} 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是分子中的 R^{12} 和 R^{22} 部分中的至少一者是氢原子并且分子中至少 50 摩尔%的 R^{22} 部分是萘基基团；并且 a、b、c 和 d 是满足下列公式的数： $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$)；

[0054] (B) 具有至多 200nm 的累积平均粒度和至少 1.55 的折射率的金属氧化物微粒；

[0055] (C) 有机硅化合物,所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且

[0056] 在分子中具有其中硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至硅原子)；

[0057] (D2) 每个分子中具有至少两个烯基基团的有机聚硅氧烷；和

[0058] (E) 硅氢加成反应催化剂。

[0059] [9] 根据 [4] 至 [8] 中任一项的可固化有机硅组合物,其中组分 (C) 是具有如下基团的有机硅化合物：分子中的烯基基团或硅键合的氢原子；和

[0060] 直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的硅键合的可水解基团或羟基基团。

[0061] [10] 根据 [1] 至 [9] 中任一项的可固化有机硅组合物,还包含 (F) 荧光材料。

[0062] [11] 一种固化产物,其通过固化 [1] 至 [10] 中任一项所述的可固化有机硅组合物产生。

[0063] [12] 一种半导体密封材料,包含根据 [1] 至 [10] 中任一项的可固化有机硅组合物。

[0064] [13] 一种光学半导体装置,其通过用根据 [1] 至 [10] 中任一项的可固化有机硅组合物覆盖或密封光学半导体元件而形成。”

[0065] 本发明的有利效果

[0066] 根据本发明,可以提供可固化有机硅,所述可固化有机硅含有表现出高折射率的金属氧化物微粒并且当通过硅氢加成反应固化时能形成具有高折射率、高透明性、优异耐热性和低水蒸气渗透率的固化产物。具体地讲,可以提供可固化有机硅组合物,所述可固化有机硅组合物在固化后能形成具有至少 1.55 的高折射率的有机硅固化产物。另外,根据本发明,可以提供具有高折射率、高透明性、优异耐热性和低水蒸气渗透率的固化产物。此外,根据本发明,可以使用该可固化有机硅组合物提供高度可靠的光学半导体装置。

具体实施方式

[0067] 本发明的可固化有机硅组合物包含 (A) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0068] $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^2SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0069] 和 (B) 具有至多 200nm 的累积平均粒度和在 25°C 下至少 1.55 的折射率的金属氧化物微粒,并且可固化有机硅组合物通过硅氢加成反应而固化。

[0070] <组分 (A)>

[0071] 首先,组分 (A) 是本发明的可固化有机硅组合物的主要组分,并且是能通过硅氢加成反应形成具有高折射率的有机硅固化产物的组分。该组分与本申请人在日本专利申请 No. 2011-151312 中提出的可固化有机硅组合物的主要组分相同。

[0072] 在该式中, R^1 部分是烷基基团、烯基基团、苯基基团或氢原子。 R^1 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团和丁基基团。其中,甲基基团是优选的。 R^1 的烯基基团的例子包括乙烯基基团、烯丙基基团和丁烯基基团。其中,乙烯基基团是优选的。

[0073] 在该式中, R^2 是烷基基团、烯基基团、苯基基团、氢原子,或者是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。 R^2 的烷基基团的例子包括由 R^1 表示的基团。 R^2 的烯基基团的例子包括由 R^1 表示的基团。 R^2 的缩合的多环芳族基团的例子包括萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团以及氢原子被替换为如下基团的此类缩合的多环芳族基团:烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等;烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等;或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。 R^2 的缩合的多环芳族基团优选地是萘基基团。 R^2 的含有缩合的多环芳族基团的基团的例子包括含有缩合的多环芳族基团的烷基基团,诸如萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒽基乙基基团、菲基乙基基团、芘基乙基基团等等;以及缩合的多环芳族基团中的氢原子被替换为如下基团的此类基团:烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等;烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等;或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。

[0074] 此外,在该式中,一分子中的 R^1 或 R^2 部分中的至少一者是烯基基团或氢原子。此外,在该式中,一分子中的至少一个 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。优选地,一分子中至少 50 摩尔%的 R^2 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。

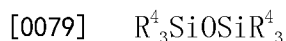
[0075] 此外,在该式中,a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$,以及 $a+b+c+d = 1$ 。优选地,a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.05 \leq a \leq 0.7, 0 \leq b \leq 0.4, 0.3 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$,以及 $a+b+c+d = 1$ 。特别优选地,

a、b、c 和 d 是满足下列公式的数： $0.1 \leq a \leq 0.6, 0 \leq b \leq 0.3, 0.4 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$ ，以及 $a+b+c+d = 1$ 。当 a 的值低于上述范围的下限时，所得有机聚硅氧烷从液态变为固态，并且处理性和可加工性下降。另一方面，如果 a 超过上述范围的上限，则所得固化产物的透明性下降。此外，当 b 超过上述范围的上限时，所得固化产物出现粘性。此外，如果 c 小于上述范围的下限，则所得固化产物的折射率可明显下降。另一方面，如果 c 超过上述范围的上限，则固化产物变得过分刚性且易碎。此外，如果 d 超过上述范围的上限，则固化产物变得极其刚性且易碎。

[0076] 制备该类型有机聚硅氧烷的方法被示例为在存在酸或碱的情况下如下物质的水解和缩合反应的方法：由如下通式表示的硅烷化合物 (I)：



[0078] 由如下通式表示的二硅氧烷 (II)：



[0080] 和 / 或由如下通式表示的硅烷化合物 (III)：



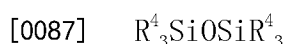
[0082] 由如下通式表示的硅烷 (I)：



[0084] 是用于将缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团引入所得有机聚硅氧烷的原材料。在该式中， R^3 是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。 R^3 的缩合的多环芳族基团的例子包括萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团以及氢原子被替换为如下基团的此类缩合的多环芳族基团：烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等；烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等；或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。其中，萘基基团是优选的。 R^3 的含有缩合的多环芳族基团的基团的例子包括含有缩合的多环芳族基团的烷基基团，诸如萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒽基乙基基团、菲基乙基基团、芘基乙基基团等等；以及缩合的多环芳族基团中的氢原子被替换为如下基团的此类基团：烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等；烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等；或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。此外，在该式中，X 是烷氧基基团、酰氧基基团、卤素原子或羟基基团。X 的烷氧基基团的例子包括甲氧基基团、乙氧基基团和丙氧基基团。X 的酰氧基基团的例子包括乙酰氧基基团。X 的卤素原子的例子包括氯原子和溴原子。

[0085] 该类型的硅烷化合物 (I) 被示例为烷氧基硅烷，诸如萘基三甲氧基硅烷、蒽基三甲氧基硅烷、菲基三甲氧基硅烷、芘基三甲氧基硅烷、萘基三乙氧基硅烷、蒽基三乙氧基硅烷、菲基三乙氧基硅烷、芘基三乙氧基硅烷等等；酰氧基硅烷，诸如萘基三乙酰氧基硅烷、蒽基三乙酰氧基硅烷、菲基三乙酰氧基硅烷、芘基三乙酰氧基硅烷等等；卤代硅烷，诸如萘基三氯硅烷、蒽基三氯硅烷、菲基三氯硅烷、芘基三氯硅烷等等；以及羟基硅烷，诸如萘基三羟基硅烷、蒽基三羟基硅烷、菲基三羟基硅烷、芘基三羟基硅烷等等。

[0086] 另外，由如下通式表示的二硅氧烷 (II)：



[0088] 是用于将硅氧烷的 M 单元引入所得有机聚硅氧烷中的原材料。在该式中， R^4 部分是烷基基团、烯基基团或苯基基团。 R^4 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团和丙基基团。其中，甲基基团是优选的。 R^4 的烯基基团的例子包括乙烯基基团、烯丙基基团和丁烯基

基团。其中,乙烯基基团是优选的。

[0089] 该类型的二硅氧烷 (II) 被示例为 1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二苯基-二甲基二硅氧烷、1-乙烯基-五甲基二硅氧烷、1-乙烯基-1,3-二苯基-三甲基二硅氧烷、以及 1,3-二苯基-四甲基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷;并且该二硅氧烷 (II) 优选地是具有烯基基团的二硅氧烷。

[0090] 另外,由如下通式表示的二硅氧烷 (II):



[0092] 是用于在所得有机聚硅氧烷中引入硅氧烷的 M 单元的原材料。在该式中, R^4 与上述基团同义。在该式中, X 与上述基团同义。

[0093] 该类型的硅烷化合物 (III) 被示例为烷氧基硅烷,诸如二甲基乙烯基甲氧基硅烷、甲基苯基乙烯基甲氧基硅烷、二苯基乙烯基甲氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、甲基苯基乙烯基乙氧基硅烷、二苯基乙烯基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷等等;酰氧基硅烷,诸如二甲基乙烯基乙酰氧基硅烷、甲基苯基乙烯基乙酰氧基硅烷、二苯基乙烯基乙酰氧基硅烷、三甲基乙酰氧基硅烷、二甲基苯基乙酰氧基硅烷等等;卤代硅烷,诸如二甲基乙烯基氯硅烷、甲基苯基乙烯基氯硅烷、二苯基乙烯基氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基苯基氯硅烷等等;以及硅烷醇,诸如二甲基乙烯基硅烷醇、甲基苯基乙烯基硅烷醇、二苯基乙烯基硅烷醇等等;并且该硅烷化合物 (III) 优选地是具有烯基基团的硅烷化合物。

[0094] 可视需要,可将由如下通式表示的硅烷化合物 (IV):

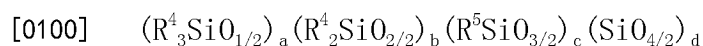


[0096] 用作上述制备方法中的反应物。在该式中, R^4 与上述基团同义。在该式中, X 与上述基团同义。在该式中,“n”是 2 至 4 的整数。

[0097] 该类型的硅烷化合物 (IV) 被示例为烷氧基硅烷,诸如三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基二苯基甲氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等等;乙酰氧基硅烷,诸如三甲基乙酰氧基硅烷、甲基二苯基乙酰氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、甲基苯基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷等等;卤代硅烷,诸如三甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、四氯硅烷等等;以及羟基硅烷,诸如三甲基硅烷醇、甲基二苯基硅烷醇、甲基二苯基硅烷醇、二甲基二羟基硅烷、甲基苯基二羟基硅烷、二苯基二羟基硅烷、甲基三羟基硅烷、苯基三羟基硅烷等等。

[0098] 此外,在制备方法中,在制备方法的反应中使用的组分 (II) 至组分 (IV) 中的至少一者必须具有烯基基团。

[0099] 该制备方法的特征为在存在酸或碱的情况下执行硅烷化合物 (I)、二硅氧烷 (II) 和 / 或硅烷化合物 (III) 且视需要还有硅烷化合物 (IV) 的水解和缩合反应。各组分的投料比率是使得所得有机聚硅氧烷具有如下平均单元式的比率:



[0101] 也就是说,在该式中, R^4 与上述基团同义。 R^5 是由 R^3 表示的基团或者是由 R^4 表示

的基团。然而,一分子中的 R^4 和 R^5 部分中的至少一者是烯基基团。一分子中的至少一个 R^5 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。此外,在该式中, a 、 b 、 c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$ 。

[0102] 可使用的酸被示例为盐酸、乙酸、甲酸、硝酸、草酸、硫酸、磷酸、多磷酸、聚羧酸、三氟甲磺酸和离子交换树脂。此外,所用的碱被示例为无机碱,诸如氢氧化钾、氢氧化钠等等;以及有机碱化合物,诸如三乙胺、二乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氨水、四甲基氢氧化铵、具有氨基基团的烷氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷等等。

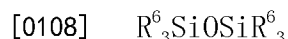
[0103] 此外,有机溶剂可用于制备方法。所用的有机溶剂被示例为醚、酮、醋酸酯、芳族或脂族烃、 γ -丁内酯等等;以及两种或更多种类型的此类溶剂的混合物。优选的有机溶剂被示例为丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单叔丁醚、 γ -丁内酯、甲苯和二甲苯。

[0104] 为了加快制备方法中各组分的水解和缩合反应,优选地添加水或者水和醇的混合溶液。甲醇和乙醇是醇的优选例子。通过加热来促进该反应,并且如果使用有机溶剂,则优选地在有机溶剂的回流温度下执行反应。

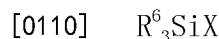
[0105] 此外,有机聚硅氧烷的另一种制备方法的特征为在存在酸的情况下执行如下物质的水解和缩合反应:由如下通式表示的硅烷化合物 (I):



[0107] 由如下通式表示的二硅氧烷 (V):



[0109] 和 / 或由如下通式表示的硅烷化合物 (VI):

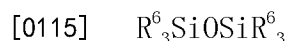


[0111] 由如下通式表示的硅烷 (I):



[0113] 是用于将缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团引入所得有机聚硅氧烷的原材料。在该式中, R^3 是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团;并且其例子与上述基团相同。此外, X 是烷氧基基团、酰氧基基团、卤素原子或羟基基团;并且其例子与上述基团相同。此类硅烷化合物 (I) 的例子与上述化合物相同。

[0114] 另外,由如下通式表示的二硅氧烷 (V):



[0116] 是用于在所得有机聚硅氧烷中引入硅氧烷的 M 单元的原材料。在该式中, R^6 部分是烷基基团、苯基基团或氢原子。 R^6 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团和丙基基团。

[0117] 该类型的二硅氧烷 (V) 被示例为 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷、1, 3-二苯基-1, 3-二甲基二硅氧烷、1, 1, 3, 3, 3-五甲基二硅氧烷、1, 3-二苯基-1, 3, 3-三甲基二硅氧烷、1, 3-二苯基-四甲基二硅氧烷、以及六甲基二硅氧烷;并且该二硅氧烷 (V) 优选地是具有硅键合的氢原子的二硅氧烷。

[0118] 另外,由如下通式表示的硅烷化合物 (VI):



[0120] 也是用于在所得有机聚硅氧烷中引入硅氧烷的 M 单元的原材料。在该式中, R^6 与上述基团同义。在该式中, X 与上述基团同义。

[0121] 该类型的硅烷化合物 (VI) 被示例为烷氧基硅烷, 诸如二甲基甲氧基硅烷、甲基苯基甲氧基硅烷、二苯基甲氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、甲基苯基乙氧基硅烷、二苯基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷等等; 酰氧基硅烷, 诸如二甲基乙酰氧基硅烷、甲基苯基乙酰氧基硅烷、二苯基乙酰氧基硅烷、三甲基乙酰氧基硅烷、二甲基苯基乙酰氧基硅烷等等; 卤代硅烷, 诸如二甲基氯硅烷、甲基苯基氯硅烷、二苯基氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基苯基氯硅烷等等; 以及硅烷醇, 诸如二甲基硅烷醇、甲基苯基硅烷醇、二苯基硅烷醇等等。硅烷化合物 (VI) 优选地是具有硅键合的氢原子的硅烷化合物。

[0122] 可视需要, 可使由如下通式表示的硅烷化合物 (VII) :

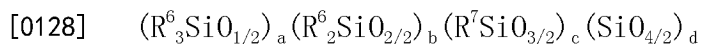


[0124] 在制备方法中反应。在该式中, R^6 与上述基团同义。在该式中, X 与上述基团同义。在该式中, “n” 是 2 至 4 的整数。

[0125] 该类型的硅烷化合物 (VII) 被示例为烷氧基硅烷, 诸如三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基二苯基甲氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等等; 乙酰氧基硅烷, 诸如三甲基乙酰氧基硅烷、甲基二苯基乙酰氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、甲基苯基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷等等; 卤代硅烷, 诸如三甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、四氯硅烷等等; 以及羟基硅烷, 诸如三甲基硅烷醇、甲基二苯基硅烷醇、甲基二苯基硅烷醇、二甲基二羟基硅烷、甲基苯基二羟基硅烷、二苯基二羟基硅烷、甲基三羟基硅烷、苯基三羟基硅烷等等。

[0126] 此外, 制备方法的反应中使用的组分 (V) 至组分 (VII) 中的至少一种组分必须具有硅键合的氢原子。

[0127] 该制备方法的特征在于在存在酸的情况下使用硅烷化合物 (I)、二硅氧烷 (V) 和/或硅烷化合物 (VI) 且视需要还有硅烷化合物 (VII) 执行水解和缩合反应。各组分的投料比率是使得所得有机聚硅氧烷具有如下平均单元式的比率:



[0129] 即, 在该式中, R^6 是与上述基团同义的基团, 并且 R^7 是由 R^3 表示的基团或者是由 R^6 表示的基团。然而, 一分子中的 R^6 或 R^7 部分中的至少一者是氢原子, 并且一分子中的至少一个 R^7 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。此外, 在该式中, a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$ 。

[0130] 可使用的酸被示例为强酸, 诸如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、多磷酸、三氟甲磺酸等等; 羧酸, 诸如乙酸、甲酸、草酸、聚羧酸等等; 以及羧酸酐, 诸如乙酸酐等等。

[0131] 此外, 有机溶剂可用于制备方法。所用有机溶剂的例子与上述溶剂相同。

[0132] 为了加快制备方法中各组分的的水解和缩合反应, 优选地添加水或者水和醇的混合溶液。甲醇和乙醇是醇的优选例子。通过加热来促进该反应, 并且如果使用有机溶剂, 则优

选地在有机溶剂的回流温度下执行反应。

[0133] [组分 (B)]

[0134] 用作组分 (B) 的金属氧化物微粒是本发明的特征组分。由于微粒具有高折射率并且如此小以致可忽略光散射,微粒可进一步改善所得有机硅固化产物的折射率和透明性。具体地讲,如下文所述,这些金属氧化物微粒具有比苯基改性的有机硅或萘基改性的有机硅固化产物甚至更高的折射率,因此可相对容易地获得固化后具有至少 1.55 的折射率的固化产物。

[0135] 从含有粒子的有机硅固化产物的透明性角度看,此类金属氧化物微粒的累积平均粒度为至多 500nm,特别优选 1 至 200nm,并且甚至更优选 1 至 150nm。此外,如果目标是改善光学材料的光学、电磁和机械特性,这些金属氧化物微粒可为(且优选地为)具有 10 至 100nm 晶体直径的纳米晶粒子或半导体纳米晶粒子。另一方面,当金属氧化物微粒的平均粒度超过上述上限时,光散射变得不可以忽略,并且可能无法实现改善折射率或透明性的目标。

[0136] 此处,“累积平均粒度”是在用动态光散射粒度分布仪测量时使用累积方法作为相关性计算方法由信号强度计算的微粒的平均粒度,并且可例如通过常规方法根据动态光散射方法测量粒度分布来计算。除非另外指明,否则“粒度”或“平均粒度”在下文中是指“累积平均粒度”。在本申请的发明的实验实例中,累积平均粒度使用 Zeta 电位及粒度分析仪 ELSZ-2(由大冢电子株式会社(Otsuka Electronics Co.,Ltd.)制造)来测量。

[0137] 组分 (B) 的金属氧化物对于 25°C 下 633nm 波长的光具有至少 1.55、优选至少 1.70 并且特别优选 1.90 的折射率。此类金属氧化物的例子包括钛酸钡、氧化锆、氧化铝(矾土)、氧化钛、钛酸锶、锆钛酸钡、氧化铈、氧化钴、铟锡氧化物、氧化铅、氧化钇、氧化锡、氧化铋以及氧化铁。具体地讲,从产生至少 2.0 折射率的光学特性和电特性角度看,含有选自钛、锆和钡的至少一种类型金属元素的金属氧化物是优选的。

[0138] 具体地讲,氧化锆具有相对较高的折射率(折射率:1.9 至 2.4),并且因此可用于需要高折射率和高透明性的光学材料应用。相似地,钛酸钡具有高介电常数和高折射率(折射率:2.4)并且可用于在光学上和电磁上将性能赋予有机硅固化产物。

[0139] 由于含有上述组分 (A) 和 (B),本发明的可固化有机硅组合物可形成在固化后具有至少 1.55 的高折射率的有机硅固化产物。此外,可以通过使用组分 (A) 提供具有优异耐热性和低水蒸气渗透率的固化产物。另外,根据组分 (B) 和其他填料的选择,本发明的可固化有机硅组合物可提供导热或导电的固化产物。

[0140] 此外,本发明的可固化有机硅组合物优选地含有表面处理剂-具体地讲,包含有机硅化合物的表面处理剂。表面处理金属氧化物微粒诸如钛酸钡使得将金属氧化物微粒精细且稳定地分散在疏水有机硅树脂中成为可能,并且能实现与未处理微粒相比更稳定的大规模配混。因此,优点在于能显著改善所得固化产物的光学特性(具体地讲,高折射率)和电磁特性。

[0141] <组分 (C)>

[0142] 具体地讲,本发明的可固化有机硅组合物优选地含有有机硅化合物,所述有机硅化合物在分子中具有键合至硅原子的特定官能团,并且在分子中具有其中其他硅氧烷单元键合至硅原子的至少一种结构。该有机硅化合物具有直接地或在水解后与光学材料的

表面相互作用的位点,以及在同一分子中提供源于硅基聚合物的特性的位点,并且可因此显著改善金属氧化物微粒在可固化有机硅组合物中的分散性。此外,本发明的有机硅化合物优选地具有至少 1.45 的折射率,该折射率比主要由甲基硅氧烷单元组成的有机硅化合物的折射率高,这就获得了这样的优点:所得有机硅固化产物的折射率不会减小并且透明性不会丧失。另外,本发明的有机硅化合物优选地还含有能与有机硅组合物进行硅氢加成反应的官能团,这就获得了这样的优点:经表面处理的金属氧化物微粒等等能稳定分散在可固化树脂中并且可大量地配混。此外,由于由硅氧烷键(Si-O-Si)、亚烷基硅烷(silalkylene)键等等组成的结构具有优异的热稳定性,不可能出现诸如使用有机硅化合物处理的金属氧化物微粒或含有金属氧化物微粒的光学装置的泛黄或变色的问题,这就获得了这样的优点:耐热性得以改善。

[0143] 更具体地讲,本发明的有机硅化合物是这样的有机硅化合物,所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为(n+1)(n为等于1或更大的数)的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且

[0144] 在分子中具有其中硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构(其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为(n+1)的官能团键合至硅原子)。另外,该有机硅化合物优选地具有在25°C下至少1.45的折射率,并且在分子中还含有硅氢加成反应性官能团。

[0145] 本发明的有机硅化合物的第一特征是有机硅化合物具有直接地或经由化合价为(n+1)(n为等于1或更大的数)的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团。通过与金属氧化物微粒的表面相互作用,该官能团可对金属氧化物微粒表面上的本发明的有机硅化合物进行对齐、改性或形成键,并且从而对表面的特性进行改性。这种与表面的相互作用是由官能团的极性引起的与材料表面的相互作用或成键反应、由末端羟基基团引起的氢键的形成、或由可水解官能团引起的与材料表面的成键反应,并且可在目标金属氧化物微粒形成期间或之后施加这些相互作用。具体地讲,在对未处理状态下具有高表面亲水性的金属氧化物微粒进行处理时,材料表面与这些官能团之间的相互作用较强,这就具有这样的优点:即使在使用少量时,也可实现优异的表面改性效应。

[0146] 这些官能团直接地或经由化合价为(n+1)(n为等于1或更大的数)的官能团键合至硅原子,但官能团是羟基基团(硅烷醇基团)的情形例外,从表面改性效应的角度看所述官能团优选地经由化合价为(n+1)的官能团键合至硅原子。化合价为(n+1)的官能团可为化合价为2或更高的连接基团,并且优选地是化合价为2或更高的烃基基团,其可含有杂原子(N、Si、O、P、S等等)。化合价为(n+1)的官能团也可为化合价为3或更高的连接基团,并且其中两种或更多种类型的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的相同或不同官能团键合至连接基团的结构(例如,具有其中经由三价官能团键合两个羧基基团的结构的高度极性官能团)包括在本发明的范围内。

[0147] 更具体地讲,化合价为 (n+1) 的官能团是可含有选自氮、氧、磷和硫的杂原子的直链或支链的亚烷基基团、化合价为 2 或更高的亚芳基基团、化合价为 2 或更高的亚烯基基团、化合价为 2 或更高的亚炔基基团、(聚)硅氧烷单元、亚烷基硅烷单元等等,并且优选地是化合价为 2 或更高的烃基基团,官能团 (Q) 在亚烷基部分或除亚烷基部分以外的部分中键合至所述烃基基团,官能团 (Q) 选自硅原子或高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物。化合价为 (n+1) 的官能团优选地是化合价为 2 至 4 的官能团并且特别优选地是二价官能团。

[0148] 直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的该官能团键合至硅原子的官能团 (Q) 包括键合至例如亚烷基部分的官能团 (Q), 并且由下列结构式表示。该结构可为式中亚烷基部分的一些氢原子被卤素原子诸如氟取代的卤化亚烷基结构, 并且亚烷基部分的结构可为直链或支链结构。

[0149] $-Q$

[0150] $-C_rH_{2r-t_1}-C_{s1}H_{(2s1+1-n)}Q_n$

[0151] $-C_rH_{2r}-\{T-C_{s2}H_{(2s2-n1)}Q_{n1}\}_{t_2}-T-C_{s3}H_{(2s3+1-n2)}Q_{n2}$

[0152] $-C_rH_{2r}-\{T-C_{s2}H_{(2s2-n3)}Q_{n3}\}_{t_3}-T-C_{s3}H_{2s3+1}$

[0153] $-C_rH_{2r}-\{T-C_{s2}H_{(2s2-n4)}Q_{n4}\}_{t_4}-T-Q$

[0154] [其中 Q 是与上述相同的基团;

[0155] r 是 1 至 20 范围内的数;

[0156] s1 是 1 至 20 范围内的数;

[0157] s2 是 0 至 20 范围内的数;

[0158] s3 是 1 至 20 范围内的数;

[0159] n 是与上述相同的数;

[0160] t1、t2 或 t4 是等于 0 或更大的数;且

[0161] t3 是等于 1 或更大的数。

[0162] 然而, $(n1 \times t2 + n2)$ 、 $(n3 \times t3)$ 和 $(n4 \times t4 + 1)$ 分别是满足 n 的数;且 T 部分独立地为单键、具有 2 至 20 个碳原子的亚烯基基团、具有 6 至 22 个碳原子的亚芳基基团、或由 $-CO-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-P-$ 、 $-NH-$ 、 $-SiR^9_2-$ 和 $-[SiR^9_2O]_{t_5}-$ 表示的二价连接基团 (其中 R9 部分独立地为烷基基团或芳基基团, 并且 t5 是 1 至 100 范围内的数)。

[0163] 化合价为 (n+1) 的官能团特别优选地是二价连接基团, 其例子包括二价烃基基团 ($-Z^1-$) 或

[0164] 由 $-A-(R^{D2}_2SiO)_{e1}R^{D2}_2Si-Z^1-$ 表示的基团。

[0165] 此处, A 和 Z^1 独立地为二价烃基基团并且优选地是具有 2 至 20 个碳原子的亚烷基基团。

[0166] R^{D2} 是烷基基团或芳基基团并且优选地是甲基基团或苯基基团。

[0167] e1 是 1 至 50 范围内、优选 1 至 10 范围内的数, 并且特别优选 1。

[0168] 上述 Q 是选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、硅键合的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团。

[0169] 具体而言, 高度极性官能团是含有杂原子 (O、S、N、P 等等) 的极性官能团, 其能与

基底表面或存在于基底表面上的反应性官能团（包括亲水基团）相互作用以使有机硅化合物与基底表面键合或对齐，从而有助于表面的改性。此类高度极性官能团的例子包括具有聚氧化亚烷基基团、氰基基团、氨基基团、亚氨基基团、季铵基团、羧基基团、酯基团、酰基基团、羰基基团、硫醇基团、硫醚基团、砷基团、硫酸氢盐基团、磺酰基基团、醛基团、环氧基团、酰胺基团、脲基团、异氰酸酯基团、磷酸基团、氧基磷酸基团、以及羧酸酐基团等等的官能团。这些高度极性官能团优选地是衍生自胺、羧酸、酯、酰胺、氨基酸、肽、有机磷化合物、磺酸、硫代羧酸、醛、环氧化合物、异氰酸酯化合物或羧酸酐的官能团。

[0170] 含有羟基基团的基团是具有硅烷醇基团、醇式羟基基团、酚式羟基基团或聚醚羟基基团的亲水官能团，其通常引起与作为无机物质 (M) 的基底表面的脱水缩合或与之形成一个或多个氢键，以便使有机硅化合物与基底表面键合或对齐，从而有助于表面的改性。具体例子包括键合至硅原子的硅烷醇基团、单价或多价醇式羟基基团、糖醇式羟基基团、酚式羟基基团、以及在末端具有 OH 基团的聚氧化亚烷基基团。这些优选地是衍生自羟基硅烷、单价或多价醇、酚、聚醚化合物、(聚)甘油化合物、(聚)缩水甘油醚化合物、或亲水糖类的官能团。

[0171] 含有硅原子的可水解基团是具有键合至硅原子的至少一个可水解基团的官能团并且不受到特别限制，只要基团是至少具有与硅原子直接偶联的单价可水解原子（通过与水反应产生硅烷醇基团的原子）或与硅原子直接偶联的单价可水解基团（通过与水反应产生硅烷醇基团的基团）的甲硅烷基基团即可。此类含有硅原子的可水解基团水解产生硅烷醇基团，并且该硅烷醇基团通常引起与作为无机物质 (M) 的基底表面的脱水缩合，从而形成由 Si-O-M (基底表面) 组成的化学键。这些含有硅原子的可水解基团中的一个或两个或更多个可存在于本发明的有机硅化合物中，并且当存在两个或更多个基团时，基团可属于相同或不同类型。

[0172] 含有硅原子的可水解基团的优选例子是由 $-\text{SiR}^{35}\text{X}_{3-f}$ 表示的含有硅原子的可水解基团。在该式中， R^{35} 是烷基基团或芳基基团，X 是选自烷氧基基团、芳氧基基团、烯氧基基团、酰氧基基团、肟基基团、氨基基团、酰胺基团、巯基基团、氨氧基基团和卤素原子的可水解基团，并且 f 是 0 至 2 的数。更具体地讲，X 是选自如下的可水解基团：烷氧基基团，诸如甲氧基基团、乙氧基基团和异丙氧基基团；烯氧基基团，诸如异丙烯氧基基团；酰氧基基团，诸如乙酰氧基基团和苯甲酰氧基基团；肟基基团，诸如甲基乙基酮肟基基团；氨基基团，诸如二甲氨基基团和二乙氨基基团；酰胺基团，诸如 N-乙基乙酰胺基团；巯基基团；氨氧基基团和卤素原子，并且具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基基团、(异)丙烯氧基基团或氯是优选的。

[0173] 另外， R^{35} 优选地是甲基基团或苯基基团。这些含有硅原子的可水解基团的具体例子包括但不限于三氯甲硅烷基基团、三甲氧基甲硅烷基基团、三乙氧基甲硅烷基基团、二甲氧基甲硅烷基基团、以及二甲基甲氧基甲硅烷基基团。

[0174] 上述高度极性官能团、含有羟基基团的基团和含有硅原子的可水解基团的金属盐衍生物是其中一些醇式羟基基团、有机酸基团诸如羧基基团、或 -OH 基团诸如硅烷醇 (silanol) 基团、磷酸基团、或磺酸基团与金属形成盐结构的官能团。特别优选的例子包括碱金属盐诸如钠盐、碱土金属盐诸如镁盐和铝盐。在这些金属盐衍生物中，官能团中的 -O⁻ 部分与基底表面静电相互作用或形成氢键以便使有机硅化合物与基底表面键合或对齐，从而有助于表面的改性。

[0175] 官能团 (Q) 特别优选地是选自如下的基团: 羧基基团、醛基基团、磷酸基团、硫醇基团、磺基基团、醇式羟基基团、酚式羟基基团、氨基基团、酯基团、酰胺基团、聚氧化亚烷基基团、以及由 $-\text{SiR}^{35}_f\text{X}_{3-f}$ 表示的含有硅原子的可水解基团 (其中 R^{35} 是烷基基团或芳基基团, X 是选自烷氧基基团、芳氧基基团、烯氧基基团、酰氧基基团、酮酸酯 (ketoxymate) 基团和卤素原子的可水解基团, 并且 f 是 0 至 2 的数) 或其金属盐衍生物。具体地讲, 当使用本发明的有机硅化合物后处理选自荧光微粒、金属氧化物微粒、金属微粒、纳米晶结构和量子点的一个或多个细小光学构件的表面以便改善其分散性时, 优选地使用羧基基团、单价或多价醇式羟基基团、聚氧化亚烷基基团、以及由 $-\text{SiR}^5_f\text{X}_{3-f}$ 表示的含有硅原子的可水解基团。

[0176] 本发明的有机硅化合物的第二特征是具有直接地或经由化合价为 $(n+1)$ (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合的官能团 (Q) 的硅原子, 该硅原子键合至由 $\text{R}^{31}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{R}^{31}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^{31}\text{SiO}_{3/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$ 中的一者表示的硅氧烷单元。在该硅氧烷部分中, 键合至硅原子的其他硅氧烷单元可进一步经由二价官能团诸如硅氧烷键 (Si-O-Si) 或亚烷基硅烷键而键合至其他硅原子或其他官能团, 这使得为本发明的有机硅化合物赋予源于疏水硅聚合物等等的特性成为可能。更具体地讲, 本发明的有机硅化合物经由选自上述高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团 (Q) 而与金属氧化物微粒的表面相互作用, 并且表面的性质诸如疏水性、良好分散性和分散稳定性被源于硅聚合物的特性所改性。另外, 通过该部分显著改善了整个可固化有机硅组合物的亲和力, 这就实现了大量根据光学材料应用的无机微粒组分诸如金属氧化物微粒的配混。

[0177] 在该式中, R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团, 所述官能团经由化合价为 $(n+1)$ 的官能团键合至硅原子。此处, 取代或未取代的单价烃基基团优选独立地为具有 1 至 10 个碳原子的烷基基团、具有 2 至 10 个碳原子的烯基基团、或具有 6 至 22 个碳原子的芳基基团或芳烷基基团, 并且例子包括直链的、支链的或环状的烷基基团, 诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、环戊基和己基; 烯基基团, 诸如乙烯基基团、丙烯基基团、丁基基团、戊基基团和己烯基基团; 苯基基团和萘基基团。 R^{31} 在工业上优选地是氢原子、甲基基团、乙烯基基团、己烯基基团、苯基基团或萘基基团。另外, 键合至 R^{31} 的这些基团的碳原子的氢原子可至少部分地被卤素原子诸如氟取代。此外, 经由化合价为 $(n+1)$ 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团和其金属盐衍生物的官能团是与上述那些相同的基团。

[0178] 本发明的有机硅化合物优选地对于整个分子在 25°C 下具有至少 1.45 的折射率。由于主要由甲基硅氧烷单元组成的有机硅化合物具有小于 1.45 的折射率, 此类化合物可因表面处理而降低基底的折射率或对配混的可固化树脂的透明性具有不利影响等等, 但本发明的有机硅化合物的优点在于与通常所知的表面处理剂相比, 所述化合物可提供具有更高折射率和更好透明性的有机硅固化产物。本发明的有机硅化合物优选地具有至少 1.49 且更优选至少 1.50 的折射率 (在 25°C 和 590nm 下测量的值), 但具有在 1.50 至 1.60 范围内的折射率的有机硅化合物是特别优选的。此外, 可通过增加构成所有硅原子键合的官能团的选自苯基基团、缩合的多环芳族基团和含有缩合的多环芳族基团的基团的各基团的比率, 来设计具有至少 1.60 的高折射率的有机硅化合物。

[0179] 用于设计本发明有机硅化合物的折射率以便落在上述范围内的方法可使用在分子中具有金属原子与硅原子之间的键的含有金属的有机硅化合物以提供高折射率,但工业上优选的是将能提供高折射率的含有芳环的有机基团作为硅键合的官能团引入。具体地讲,优选的是本发明的有机硅化合物中至少 30 摩尔%的所有硅键合的官能团是选自苯基基团、缩合的多环芳族基团和含有缩合的多环芳族基团的基团的基团,并且这使得容易地设计具有至少 1.45 的折射率的有机硅化合物成为可能。官能团 (Q) 中的硅原子除外,更优选的是至少 40 摩尔%的键合至分子中所有硅原子的单价官能团是选自苯基基团、缩合的多环芳族基团和含有缩合的多环芳族基团的基团的基团,并且特别优选的是 40 至 80 摩尔%是苯基基团或萘基基团。有机硅化合物的折射率随着所引入的这些官能团的比率增加而增加,并且其中引入了相同数量的萘基基团的有机硅化合物往往表现出比其中引入了相同数量的苯基基团的有机硅化合物更高的折射率。

[0180] 由于具有上述结构,本发明的有机硅化合物在分子中具有至少两个硅原子,但从基底表面的改性角度看,优选的是本发明的有机硅化合物在分子中具有 2 至 1000 个硅原子。然而,当官能团 (Q) 是含有硅原子的可水解基团时,优选的是除官能团 (Q) 中的硅原子外,在分子中具有 2 至 1000 个硅原子。此处,除官能团 (Q) 中的硅原子外的有机硅化合物中的硅原子数量更优选的是 2 至 500 个原子。2 至 200 个原子的范围是更优选的,并且 2 至 100 个原子的范围是特别优选的。

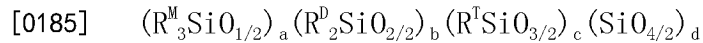
[0181] 具体地讲,组分 (C) 优选地用于对用作组分 (B) 的金属氧化物微粒进行表面处理,并且优选地用于进行后处理以便改善其分散性,因此本发明有机硅化合物中的硅原子数量更优选地是 3 至 500 个原子并且甚至更优选地在 5 至 200 个原子的范围内,并且 7 至 100 个原子的范围是特别优选的。此外,根据用于处理的组分 (B) 的类型、尺寸和处理方法,本发明的组分 (C) 可使用具有相对较大数量硅原子的有机硅化合物和具有相对较小数量硅原子的有机硅化合物。

[0182] 从对表面进行改性的角度看,优选的是至少 50 摩尔%的键合至硅原子的所有单价官能团是单价烃基基团,并且特别优选的是至少 75 摩尔%的键合至硅原子的所有单价官能团是单价烃基基团。此外,优选的是本发明有机硅化合物中具有直接地或经由化合价为 $(n+1)$ (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合的官能团 (Q) 的硅原子 (官能团 (Q) 中的硅原子除外) 的数量是不大于分子中所有硅原子 (官能团 (Q) 中的硅原子除外) 数量的 $1/3$ 的数量。从对光学材料的表面进行数量的改性的角度看,该数量优选地是分子中所有硅原子数量的至多 $1/5$,更优选至多 $1/10$,并且特别优选至多 $1/20$ 。此时,优选的是至少 90 摩尔%的键合至硅原子的所有单价官能团是单价烃基基团,并且优选的是至少 30 摩尔%是选自苯基基团、缩合的多环芳族基团和含有缩合的多环芳族基团的基团的基团。其他单价烃基基团优选地选自甲基基团、乙烯基基团和己烯基基团。从折射率的角度看,特别优选的是 40 至 80 摩尔%的所有单价官能团是苯基基团或萘基基团。

[0183] 有机硅化合物对经表面处理的金属氧化物微粒的表面进行对齐、改性或键合,但由于此时在通过硅氢加成反应固化的组合物中具有反应性位点,化合物有效地掺入到每个处理基底的固化体系中,这就获得了这样的优点:分散稳定性和配混稳定性得以改善。因此,本发明的有机硅化合物优选地在分子中具有硅氢加成反应性官能团。该官能团的数量、类型和键合位点不受限制,但优选地在分子中具有至少一个官能团,并且硅氢加成反应性

官能团的例子包括硅键合的氢原子、烯基基团和酰氧基基团。具体地讲,在本发明中,优选地在分子中具有 1 至 10 个硅氢加成反应性官能团,并且化合物优选地含有硅键合的氢原子或具有 2 至 10 个碳原子的烯基基团、或在聚硅氧烷部分的末端或侧链处具有 3 至 12 个碳原子的酰氧基基团。

[0184] 此类有机硅化合物可采用直链、支链、网状(网络)或环状分子结构,并且由下列平均结构式表示,包括其中化合物含有由分子中硅氧烷键或亚烷基硅烷键的 Si 部分之间的二价官能团介导的键的情形。



[0186] 在该式中, R^M 、 R^D 和 R^T 独立地为

[0187] 单价烃基基团;氢原子;羟基基团;烷氧基基团;由上述 $-Z-(Q)_n$ 表示的具有官能团(Q)的基团,所述官能团(Q)选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物,它们直接地或经由化合价为(n+1)的官能团键合至硅原子;或键合至其他硅氧烷单元的 Si 原子的二价官能团。此处,单价烃基基团是与上述相同的基团,并且键合至其他硅氧烷单元的 Si 原子的二价官能团的例子包括但不限于具有 2 至 20 个碳原子的亚烷基基团和具有 8 至 22 个碳原子的亚芳烷基基团。从工业角度和对光学材料的表面进行改性的角度看,优选的是至少 50 摩尔%的所有 R^M 、 R^D 和 R^T 部分是单价烃基基团,并且特别优选的是至少 75 摩尔%是单价烃基基团。另外,为了改善折射率,优选的是至少 30 摩尔%的所有 R^M 、 R^D 和 R^T 部分选自苯基基团、缩合的多环芳族基团和含有缩合的多环芳族基团的基团。另外,甚至更优选的是所有 R^M 、 R^D 和 R^T 部分中的至少一者是硅氢加成反应性官能团。

[0188] 所有 R^M 、 R^D 和 R^T 部分中的至少一者是具有官能团(Q)的基团,所述官能团(Q)选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物,它们直接地或经由化合价为(n+1)的官能团键合至硅原子,其中 n 是等于 1 或更大的数, a 至 d 分别是 0 或正数,并且 a+b+c+d 是 2 至 1000 范围内的数。此处, a+b+c+d 优选地是 2 至 500 并且更优选地是 2 至 100。另外,当用于对细小光学构件的表面进行后处理以便改善其分散性时, a+b+c+d 更优选地是 3 至 500,甚至更优选地在 5 至 200 的范围内,并且特别优选地在 7 至 100 的范围内。此时,在上述平均结构式中具有官能团(Q)的硅原子的数量(x, 官能团(Q)中的硅原子除外)优选地是等于 a+b+c+d 的至多 1/3 的数量。从对光学材料的表面进行改性的角度看,该数量更优选地是 a+b+c+d 的至多 1/5,甚至更优选至多 1/10,并且特别优选至多 1/20。

[0189] 本发明的有机硅化合物特别优选地具有由直链或支链硅氧烷键或亚烷基硅烷键组成的基本疏水的主链硅氧烷结构,并且具有官能团(Q),所述官能团(Q)选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物,它们直接地或经由化合价为(n+1)的官能团键合至侧链(包括经由亚烷基硅烷键等等支化的结构)或末端的硅原子。此时,为了赋予提高的疏水性等等,可以(且优选地)采用分子设计,使得化合物具有重度支化的硅氧烷树枝状结构或具恒定链长的硅氧烷大分子单体结构。这些疏水硅氧烷结构和主链硅氧烷结构优选地通过二价烃基基团诸如亚烷基硅烷键合。

[0190] 此类有机硅化合物由下列平均结构式表示。



[0192] 在该式中, R^{M1} 、 R^{D1} 和 R^{T1} 独立地为选自如下的基团:

[0193] 单价烃基基团;氢原子;羟基基团;烷氧基基团;由 $-Z^1-Q$ 表示的基团,其具有经由二价官能团 (Z^1) 键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团 (Q);

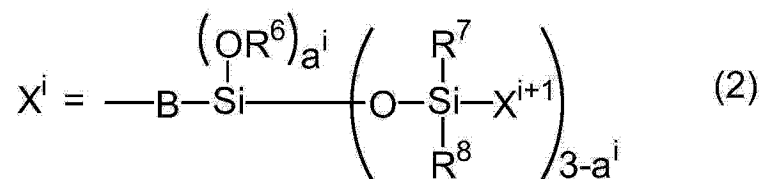
[0194] 由 $-A-(R^{D2}_2SiO)_{e1}R^{D2}_2Si-Z^1-Q$ 表示的基团 (其中 A 是二价烃基基团, R^{D2} 是烷基基团或苯基基团, $e1$ 是 1 至 50 范围内的数, 并且 Z^1 和 Q 是与上述相同的基团);

[0195] 由 $-A-(R^{D2}_2SiO)_{e1}SiR^{M2}_3$ 表示的基团 (其中 A 和 R^{D2} 是与上述相同的基团, R^{M2} 是烷基基团或苯基基团, 并且 $e1$ 是与上述相同的数);或者

[0196] 由 $-O-Si(R^{D3})_2-X^1$ 表示的基团 (其中 R^{D3} 是具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团或苯基基团, 并且 X^1 是由 $i = 1$ 时的下列通式 (2) 表示的甲硅烷基烷基基团):

[0197] 式:

[0198]



[0199] (其中 R^6 是氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团、或苯基基团, 并且 R^7 或 R^8 是氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团、或苯基基团; B 是由 C_rH_{2r} 表示的直链或支链亚烷基基团; r 是 2 至 20 的整数;

[0200] i 代表由 X^1 表示的甲硅烷基烷基基团的层级, 其在层级的数量为 c 时是 1 至 c 的整数; 层级的数量 c 为 1 至 10 的整数; a^i 在 i 为 1 时是 0 至 2 的整数, 并且在 i 为 2 或更大时是小于 3 的数; X^{i+1} 在 i 小于 c 时是甲硅烷基烷基基团, 并且在 $i = c$ 时是甲基基团 ($-CH_3$)。

[0201] 此处, 单价烃基基团是与上述相同的基团, 并且用作 A 的二价烃基基团的例子包括但不限于具有 2 至 20 个碳原子的亚烷基基团和具有 8 至 22 个碳原子的亚芳烷基基团。另外, 由 X^1 表示的甲硅烷基烷基基团已知是一种碳硅氧烷树枝状结构, 其例子是使用聚硅氧烷结构作为骨架并且具有其中硅氧烷键和亚烷基硅烷键交替排列的高度支化的结构的基团, 如日本未经审查的专利申请公布 No. 2001-213885 中所述。

[0202] 优选的是至少 50 摩尔%的所有 R^{M1} 、 R^{D1} 和 R^{T1} 部分是单价烃基基团, 并且由 $-Z^1-(Q)_n$ 表示的至少一个基团或由 $-A-(R^{D2}_2SiO)_{e1}R^{D2}_2Si-Z^1-(Q)_n$ 表示的基团包含在分子中。此外, 为了改善折射率, 优选的是至少 30 摩尔%的所有 R^{M1} 、 R^{D1} 和 R^{T1} 部分是选自苯基基团、缩合的多环芳族基团和含有缩合的多环芳族基团的基团的基团, 并且特别优选的是 40 至 80 摩尔%是苯基基团或萘基基团。另外, 优选的是所有 R^M 、 R^D 和 R^R 部分中的至少一者是硅氢加成反应性官能团, 并且特别优选的是 1 至 10 个部分是硅键合的氢原子、具有 2 至 10 个碳原子的烯基基团、或具有 3 至 12 个碳原子的酰氧基基团。

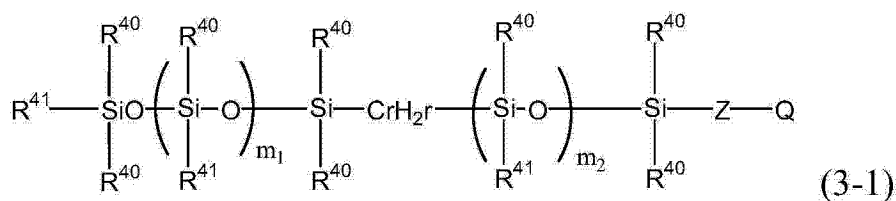
[0203] $a1$ 至 $d1$ 分别是 0 或正数, 并且 $a1+b1+c1+d1$ 是 2 至 500 范围内的数。另外, 分子 (包括经由其他二价烃基基团支化的硅氧烷部分) 中的硅原子的数量在 2 至 1000 的范围内。具体地讲, 当使用本发明的有机硅化合物对选自荧光微粒、金属氧化物微粒、金属微粒、纳米晶结构和量子点的一个或多个细小光学构件的表面进行后处理以便改善其分散性

时,本发明有机硅化合物中的硅原子数量优选地被确定为使得 $a1+b1+c1+d1$ 是 3 至 500 范围内的数并且有机硅化合物中的硅原子数量是至多 500 范围内的数。此外,更优选的是 $a1+b1+c1+d1$ 是 5 至 200 范围内的数并且有机硅化合物中的硅原子数量是至多 200 个原子范围内的数量。最优选的是 $a1+b1+c1+d1$ 是 7 至 100 范围内的数并且有机硅化合物中的硅原子数量是至多 100 个原子范围内的数量。此时,在上述平均结构式中具有官能团 (Q) 的硅原子的数量 (x, 官能团 (Q) 中的硅原子除外) 优选地是等于有机硅化合物中硅原子数量至多 1/3 的数量。从对光学材料的表面进行改性的角度看,该数量更优选地是有机硅化合物中硅原子数量的至多 1/5, 甚至更优选至多 1/10, 并且特别优选至多 1/20。

[0204] 本发明的此类有机硅化合物具有由直链或支链硅氧烷键或亚烷基硅烷键组成的、由下列结构式 (3-1) 至 (3-5) 表示的基本疏水的主链硅氧烷结构, 其例子包括具有官能团 (Q) 的有机硅化合物, 所述官能团 (Q) 选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物, 它们直接地或经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至侧链 (包括经由亚烷基硅烷键等等支化的结构) 或末端的硅原子。

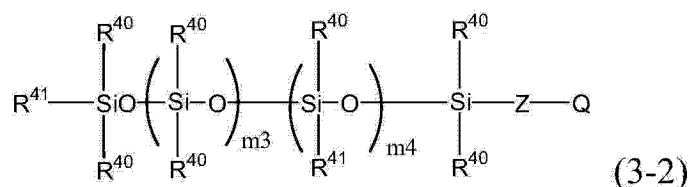
[0205] 式:

[0206]



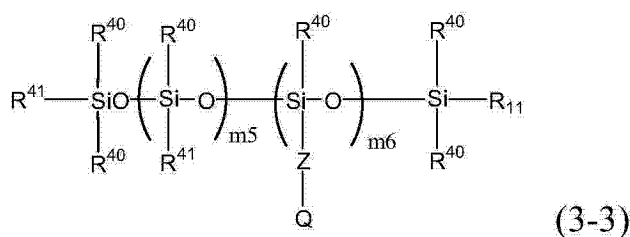
[0207] 式:

[0208]



[0209] 式:

[0210]



[0211] 式:

[0212]

地是 1 至 400 范围内的数, 并且 m_5 和 m_4 特别优选地分别是 0 至 300 和 1 至 10 范围内的数。另外, 为了改善硅氢加成反应可固化的有机硅树脂中的配混稳定性, 特别优选的是由 R^{41} 表示的至少一个官能团是具有 2 至 22 个碳原子的烯基基团或氢原子。此外, 为了增加有机硅化合物的折射率, 优选的是至少 40 摩尔%的所有 R^{40} 和 R^{41} 部分是苯基基团或萘基基团。另外, 由 $-Z-Q$ 表示的基团键合至其上的硅原子的数量优选地是等于由式 (3-3) 表示的有机硅化合物中的硅原子 (官能团 (Q) 中的硅原子除外) 数量的至多 $1/3$ 的数量, 并且从对光学材料进行改性的角度看, 更优选地是等于有机硅化合物中的硅原子数量至多 $1/5$ 的数量。

[0219] 在式 (3-4) 中, m_7 是等于 0 或更大的数, m_8 和 m_9 分别是等于 1 或更大的数, 并且 m_{10} 是 1 至 50 范围内的数。优选的是 $m_7+m_8+m_9$ 是 2 至 400 范围内的数。还优选的是 m_7 是 2 至 200 范围内的数并且 m_8 或 m_9 分别是 1 至 100 范围内的数。在式 (3-4) 中, r 是 1 至 20 范围内的数, 并且优选地是 2 至 12 范围内的数。另外, 为了改善硅氢加成反应可固化的有机硅树脂中的配混稳定性, 特别优选的是由 R^{41} 表示的至少一个官能团是具有 2 至 22 个碳原子的烯基基团或氢原子。此外, 为了增加有机硅化合物的折射率, 优选的是至少 40 摩尔%的所有 R^{40} 和 R^{41} 部分是苯基基团或萘基基团。另外, 由 $-Z-Q$ 表示的基团键合至其上的硅原子的数量优选地是等于由式 (3-4) 表示的有机硅化合物中的硅原子 (官能团 (Q) 中的硅原子除外) 数量的至多 $1/3$ 的数量, 并且从对光学材料进行改性的角度看, 更优选地是等于有机硅化合物中的硅原子数量至多 $1/5$ 的数量。

[0220] 由式 (3-5) 表示的结构在分子中具有碳硅氧烷树枝状结构, 其中 m_{11} 是等于 0 或更大的数, m_{12} 是等于 1 或更大的数, 并且 m_{13} 是等于 1 或更大的数。优选的是 $m_{11}+m_{12}+m_{13}$ 是 2 至 400 范围内的数, 并且特别优选的是 m_{11} 是 2 至 200 范围内的数并且 m_8 或 m_9 分别是 1 至 100 范围内的数。在式 (3-5) 中, r 是 1 至 20 范围内的数, 并且优选地是 2 至 12 范围内的数。另外, 为了改善硅氢加成反应可固化的有机硅树脂中的配混稳定性, 特别优选的是由 R^{41} 表示的至少一个官能团是具有 2 至 22 个碳原子的烯基基团或氢原子。此外, 为了增加有机硅化合物的折射率, 优选的是至少 40 摩尔%的所有 R^{40} 和 R^{41} 部分是苯基基团或萘基基团。另外, 由 $-Z-Q$ 表示的基团键合至其上的硅原子的数量优选地是等于由式 (3-5) 表示的有机硅化合物中的硅原子 (官能团 (Q) 中的硅原子除外) 数量的至多 $1/3$ 的数量, 并且从对光学材料进行改性的角度看, 更优选地是等于有机硅化合物中的硅原子数量至多 $1/5$ 的数量。

[0221] 本发明的有机硅化合物的制备方法不受到特别限制, 但所述化合物可通过例如如下方式获得: 使分子中具有反应性基团诸如烯基基团、氨基基团、卤素原子或氢原子并且优选地具有至少 1.45 的折射率的硅氧烷原材料与具有在存在催化剂的情况下能与上述官能团 (Q) 反应的基团的有机化合物或有机硅化合物反应。通过调整硅氧烷原材料的结构与具有官能团 (Q) 的化合物的反应比率, 可以调整引入分子中的官能团数量并且留下硅氢加成反应性官能团诸如烯基基团。

[0222] 在本发明的可固化有机硅组合物中, 组分 (B) 优选地由通过组分 (C) 进行表面处理的金属氧化物微粒组成。用于处理组分 (B) 的表面的方法的例子包括在从室温到 200°C 的温度下喷涂组分 (C) 或其溶液 (包含分散在有机溶剂中的产物) 同时用搅拌器搅拌组分 (B) 然后干燥混合物的方法; 在搅拌器 (包括研磨装置诸如球磨机或喷磨机、超声分散装置等等) 中混合金属组分 (B) 和组分 (C) 或其溶液然后干燥混合物的方法; 以及将处理剂加

入溶剂中,分散粉末使得粉末被表面吸附,然后干燥并烧结混合物的处理方法。另一个例子是添加构成本发明可固化有机硅的其他有机硅组分(组分(A)等等)、组分(B)和组分(C)然后原位处理表面的方法(一体共混方法)。当处理组分(B)的表面时,所添加的组分(C)的量优选地是每100重量份的组分(B)0.1至500质量份,特别优选1.0至250质量份,并且最优选在5.0至100质量份的范围内。具体地讲,当组分(B)是具有至多数十nm的小粒度的细小光学构件时,优选的是将至少100质量份的组分(C)加入100质量份的组分(B)中。

[0223] 在上述表面处理方法中,用于搅拌组分(B)和(C)的装置不受到特别限制,并且也可在单独的阶段使用两种或更多种类型的分散装置。用于分散和搅拌的装置的具体例子包括均质混合机、桨式混合机、亨舍尔混合机、管路混合机、均质分散机、螺旋桨式搅拌机、真空捏和机、匀化器、捏和机、溶解器、高速分配器、砂磨机、辊磨机、球磨机、管磨机、锥磨机、振荡式球磨机、高速摆动球磨机、喷磨机、磨碎机、戴诺磨、GP磨机、湿法雾化装置(由杉野机械公司(Sugino Machines)制造的Altimizer等等)、超声分散装置(超声匀化器)、珠磨机、班伯里密炼机、石臼磨机和磨石型粉碎机。具体地讲,为了将无机粒子分散成具有至多100nm的平均粒度的细小粒子,用超声分散装置或珠磨机进行的分散是优选的,所述超声分散装置或珠磨机借助由微细小珠的摩擦引起的剪切力来促进分散。此类珠磨机的例子包括由寿工业株式会社(Kotobuki Industries(Ltd.))制造的“Ultra Apex Mill”(商品名)和由芦沢铁工株式会社(Ashizawa Fine Tech(Ltd.))制造的“Star Mill”(商品名)。所用的小珠优选地是玻璃珠、氧化锆珠、氧化铝珠、磁珠、苯乙烯珠等等。当使用超声分散装置时,优选的是使用具有至少300W的额定输出的超声匀化器。这些超声匀化器可从日本精机株式会社(Nippon Seiki Co.,Ltd.)、三井电气精机株式会社(Mitsui Electric Co.,Ltd.)等等商购获得。

[0224] 此外,当组分(C)是分子中具有至少一个缩合反应性官能团或硅氢加成反应性官能团的有机硅化合物时,所述组分可不仅用作组分(B)的表面处理剂,还与组分(A)一样用作组合物主要试剂的部分。具体而言,按照添加在作为本发明可固化有机硅组合物的分子中具有至少一个缩合反应性官能团或硅氢加成反应性官能团的上述有机硅化合物、用作交联剂反应性有机硅、基底和固化反应催化剂以及原位处理光学材料的表面的方法(一体共混方法),可使整个组合物固化。具体地讲,由于本发明的有机硅化合物相对于有机硅材料具有优异的配混稳定性,当材料具有至少1.50的高折射率时,在固化反应后基底在固化产物中的分散性和热稳定性是特别有利的,这就获得了这样的优点:整个固化产物是均匀的并且具有高折射率。

[0225] 例如,通过如下方式制备包含经本发明有机硅化合物表面处理的组分(B)的可固化有机硅组合物包括在本发明的优选实施例中:均匀地混合组分(A)、组分(B)、分子中具有至少一个烯基基团或酰氧基基团的组分(C)、每个分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷、以及硅氢加成反应催化剂,并且通过加热等等使组合物固化。

[0226] <可固化有机硅组合物>

[0227] 本发明的可固化有机硅组合物含有组分(A)、组分(B)和优选的组分(C),但由于组合物可通过硅氢加成反应而固化,组合物通常还含有在每个反应性分子中具有至少两个硅氢加成反应性官能团的(D)有机聚硅氧烷以及(E)硅氢加成反应催化剂。

[0228] 可固化有机硅组合物的组成的例子如下,具体取决于组分(A)是具有烯基基团的(A1)还是具有硅键合的原子的(A2)。

[0229] 例如,当组分(A)具有烯基基团时,例子是至少包含如下的可固化有机硅组合物:

[0230] (A1)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0231] $(R^{11}_3SiO_{1/2})_a(R^{11}_2SiO_{2/2})_b(R^{21}SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0232] (其中 R^{11} 部分是烷基基团、烯基基团或苯基基团; R^{21} 部分是由 R^{11} 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团,前提条件是分子中的 R^{11} 和 R^{21} 部分中的至少一者是烯基基团并且分子中至少50摩尔%的 R^{21} 部分是萘基基团;并且a、b、c和d是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$,以及 $a+b+c+d = 1$);

[0233] (B)具有至多200nm的平均粒度和至少1.55的折射率的金属氧化物微粒;

[0234] (C)有机硅化合物,所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为(n+1)(n为等于1或更大的数)的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,并且

[0235] 在分子中具有其中硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构(其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团,所述官能团经由化合价为(n+1)的官能团键合至硅原子);

[0236] (D1)每个分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷;和

[0237] (E)硅氢加成反应催化剂。

[0238] 组分(A1)的有机聚硅氧烷由如下平均单元式表示:

[0239] $(R^{11}_3SiO_{1/2})_a(R^{11}_2SiO_{2/2})_b(R^{21}SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0240] 在该式中, R^{11} 部分是烷基基团、烯基基团或苯基基团。 R^{11} 的烷基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。其中,甲基基团是优选的。 R^{11} 的烯基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。其中,乙烯基基团是优选的。

[0241] 此外,在该式中, R^{21} 是由 R^{11} 表示的基团,或者是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。 R^{21} 的烷基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。 R^{21} 的烯基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。 R^{21} 的缩合的多环芳族基团的例子包括萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团以及氢原子被替换为如下基团的此类缩合的多环芳族基团:烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等;烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等;或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。 R^{21} 的缩合的多环芳族基团优选地是萘基基团。 R^{21} 的含有缩合的多环芳族基团的基团的例子包括含有缩合的多环芳族基团的烷基基团,诸如萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒽基乙基基团、菲基乙基基团、芘基乙基基团等等;以及缩合的多环芳族基团中的氢原子被替换为如下基团的此类基团:烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等;烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等;或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。

[0242] 此外,在该式中,一分子中的 R^{11} 或 R^{21} 部分中的至少一者是烯基基团。而且,在该式中,一分子中的至少一个 R^{21} 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的

基团。优选地,一分子中至少 50 摩尔%的 R^{21} 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。

[0243] 此外,在该式中,a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$,以及 $a+b+c+d = 1$ 。优选地,a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.05 \leq a \leq 0.7, 0 \leq b \leq 0.4, 0.3 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$,以及 $a+b+c+d = 1$ 。特别优选地,a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.1 \leq a \leq 0.6, 0 \leq b \leq 0.3, 0.4 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$,以及 $a+b+c+d = 1$ 。当 a 小于上述范围的下限时,所得组合物的处理性和可加工性下降。另一方面,如果 a 超过上述范围的上限,则所得固化产物的透明性下降。此外,当 b 超过上述范围的上限时,所得固化产物出现粘性。此外,如果 c 小于上述范围的下限,则所得固化产物的折射率可明显下降。另一方面,如果 c 超过上述范围的上限,则所得固化产物变得过分刚性且易碎。此外,如果 d 超过上述范围的上限,则所得固化产物变得极其刚性且易碎。

[0244] 组分 (B) 和 (C) 是与上述相同的组分。

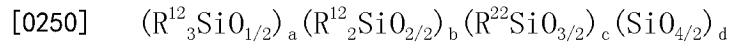
[0245] 不对组分 (D1) 的有机聚硅氧烷进行特别限制,只要有机聚硅氧烷具有硅键合的氢原子即可。硅键合的氢原子在组分 (D1) 中的键合位置的例子为分子链末端和 / 或分子侧链。组分 (D1) 中键合至硅原子的其他基团被示例为烷基基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团等等;芳基基团,诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团等等;芳烷基基团,诸如苄基基团、苯乙基基团等等;以及卤化烷基基团,诸如氯甲基基团、3-氯丙基基团、3,3,3-三氟丙基基团等等;并且此类其他基团优选地是甲基基团或苯基基团。组分 (B) 可具有直链、支链、环状、网状、或部分支化的直链分子结构。

[0246] 该类型的组分 (D1) 有机聚硅氧烷被示例为在两个分子末端处均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的甲基氢聚硅氧烷、在两个分子末端处均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷与甲基氢硅氧烷的共聚物、在两个分子末端处均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷·甲基氢硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物、在两个分子末端处均被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷、在两个分子末端处均被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物、在两个分子末端处均被二甲基氢甲硅烷氧基基团封端的甲基苯基聚硅氧烷、由通式 $R'_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和通式 $R'_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、由通式 $R'_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、由通式 $R'_HSiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、由通式 $R'SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元或式 $HSiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、以及两种或更多种此类有机聚硅氧烷的混合物。此外,该式中的 R' 是烷基基团,诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团等等;芳基基团,诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团等等;芳烷基基团,诸如苄基基团、苯乙基基团等等;或卤化烷基基团,诸如氯甲基基团、3-氯丙基基团、3,3,3-三氟丙基基团等等。

[0247] 组分 (E) 硅氢加成反应催化剂的例子包括铂基催化剂、铑基催化剂和钯基催化剂。铂基催化剂因明显促进本发明组合物固化的能力而优选。铂基催化剂的例子包括铂细粉、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷复合物、铂-烯炔复合物和铂-羰基复合物,其中铂-烯基硅氧烷复合物是优选的。

[0248] 当组分 (A) 具有硅键合的氢原子时, 该组合物的另一个例子例如是至少包含如下的可固化有机硅组合物:

[0249] (A2) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



[0251] (其中 R^{12} 部分是烷基基团、苯基基团或氢原子; R^{22} 部分是由 R^{12} 表示的基团、缩合的多环芳族基团、或含有缩合的多环芳族基团的基团, 前提条件是分子中的 R^{12} 和 R^{22} 部分中的至少一者是氢原子并且分子中至少 50 摩尔%的 R^{22} 部分是萘基基团; 并且 a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$);

[0252] (B) 具有至多 200nm 的平均粒度和至少 1.55 的折射率的金属氧化物微粒;

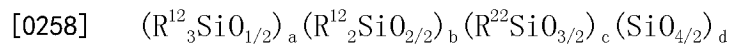
[0253] (C) 有机硅化合物, 所述有机硅化合物具有直接地或经由化合价为 (n+1) (n 为等于 1 或更大的数) 的官能团键合至硅原子的选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团, 并且

[0254] 在分子中具有其中硅原子键合至由 $R^{31}_3SiO_{1/2}$ 、 $R^{31}_2SiO_{2/2}$ 、 $R^{31}SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 表示的任何硅氧烷单元的至少一种结构 (其中 R^{31} 是取代或未取代的单价烃基基团、氢原子、卤素原子、羟基基团、烷氧基基团、或者选自高度极性官能团、含有羟基基团的基团、含有硅原子的可水解基团、或其金属盐衍生物的官能团, 所述官能团经由化合价为 (n+1) 的官能团键合至硅原子);

[0255] (D2) 每个分子中具有至少两个烯基基团的有机聚硅氧烷; 和

[0256] (E) 硅氢加成反应催化剂。

[0257] 组分 (A2) 的有机聚硅氧烷由如下平均单元式表示:



[0259] 在该式中, R^{12} 部分是烷基基团、苯基基团或氢原子。 R^{12} 的烷基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。 其中, 甲基基团是优选的。

[0260] 此外, 在该式中, R^{22} 由 R^{12} 表示或者是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。 R^{22} 的烷基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。 R^{22} 的缩合的多环芳族基团的例子包括萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团以及氢原子被替换为如下基团的此类缩合的多环芳族基团: 烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等; 烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等; 或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。 缩合的多环芳族基团优选地是萘基基团。 R^{21} 的含有缩合的多环芳族基团的基团的例子包括含有缩合的多环芳族基团的烷基基团, 诸如萘基乙基基团、萘基丙基基团、蒽基乙基基团、菲基乙基基团、芘基乙基基团等等; 以及缩合的多环芳族基团中的氢原子被替换为如下基团的此类基团: 烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等等; 烷氧基基团诸如甲氧基基团、乙氧基基团等等; 或者卤素原子诸如氯原子、溴原子等等。

[0261] 此外, 在该式中, 一分子中的 R^{12} 或 R^{22} 部分中的至少一者是氢原子。 而且, 在该式中, 一分子中的至少一个 R^{22} 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。 优选地, 一分子中至少 50 摩尔%的 R^{22} 部分是缩合的多环芳族基团或含有缩合的多环芳族基团的基团。

[0262] 此外, 在该式中, a、b、c 和 d 是满足下列公式的数: $0.01 \leq a \leq 0.8, 0 \leq b \leq 0.5,$

$0.2 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$ 。优选地, a, b, c 和 d 是满足下列公式的数: $0.05 \leq a \leq 0.7, 0 \leq b \leq 0.4, 0.3 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$ 。特别优选地, a, b, c 和 d 是满足下列公式的数: $0.1 \leq a \leq 0.6, 0 \leq b \leq 0.3, 0.4 \leq c \leq 0.9, 0 \leq d < 0.2$, 以及 $a+b+c+d = 1$ 。当 a 小于上述范围的下限时, 所得组合物的处理性和可加工性下降。另一方面, 如果 a 超过上述范围的上限, 则所得固化产物的透明性下降。此外, 当 b 超过上述范围的上限时, 所得固化产物出现粘性。此外, 如果 c 小于上述范围的下限, 则所得固化产物的折射率可明显下降。另一方面, 如果 c 超过上述范围的上限, 则所得固化产物变得过分刚性且易碎。此外, 如果 d 超过上述范围的上限, 则所得固化产物变得极其刚性且易碎。

[0263] 不对组分 (D2) 的有机聚硅氧烷进行特别限制, 只要其具有烯基基团即可。组分 (D2) 中的烯基基团的例子包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团和庚烯基基团。其中, 乙烯基基团是优选的。组分 (D2) 中键合至硅原子的非烯基基团被示例为烷基基团, 诸如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团等等; 芳基基团, 诸如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团等等; 芳烷基基团, 诸如苄基基团、苯乙基基团等等; 以及卤化烷基基团, 诸如氯甲基基团、3-氯丙基基团、3, 3, 3-三氟丙基基团等等; 并且此类非烯基基团优选地是甲基基团或苯基基团。组分 (D2) 可具有直链、支链、环状、网状、或部分支化的直链分子结构。

[0264] 该类型的组分 (D2) 的有机聚硅氧烷被示例为在两个分子末端处均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷与甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、在两个分子末端处均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、在两个分子末端处均被三甲基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷·甲基乙烯基硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物、在两个分子末端处均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基聚硅氧烷、在两个分子末端处均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、在两个分子末端处均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷与甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、在两个分子末端处均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端的二甲基硅氧烷·甲基乙烯基硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物、由通式 $R'{}_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和通式 $R''{}_2SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、由通式 $R'{}_2R''SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、由通式 $R'R''SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和通式 $R'SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元和通式 $R''SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的有机聚硅氧烷共聚物、以及两种或更多种此类有机聚硅氧烷的混合物。此外, 该式中的 R' 与上述基团同义。此外, 该式中的 R'' 是烯基基团并且被示例为乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团和庚烯基基团。

[0265] 组分 (B) 和 (C) 是与上述相同的组分, 并且 (E) 硅氢加成反应催化剂的例子是与上述相同的催化剂。

[0266] 在该组合物中, 具有硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷的含量不受到特别限制, 但该量优选地使得组合物中硅键合的氢原子相对于烯基基团的摩尔比率在 0.1 至 5 的范围内, 并且特别优选在 0.5 至 2 的范围内。

[0267] 在本发明的组合物中, 组分 (E) 的含量不受到特别限制, 只要可加快组合物的固化即可。具体而言, 该含量优选地是这样的量, 其中相对于上述组合物以重量为单位计, 组分 (E) 中的催化剂金属在 0.01 至 500ppm 的范围内, 甚至更优选在 0.01 至 100ppm 的范围

内,并且还甚至更优选在 0.01 至 50ppm 的范围内。

[0268] 本发明的组合物还可含有用于改善组合物的粘附力的粘附赋予剂。优选的粘附赋予剂是一分子中具有键合至硅原子的至少一个烷氧基基团的有机硅化合物。该烷氧基基团被示例如为甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、丁氧基基团和甲氧基乙氧基基团;并且甲氧基基团是特别优选的。此外,该有机硅化合物的键合至硅原子的非烷氧基基团被示例如为取代或未取代的单价烃基基团,诸如烷基基团、烯基基团、芳基基团、芳烷基基团、卤化烷基基团等等;缩水甘油氧基烷基基团,诸如 3- 缩水甘油氧基丙基基团、4- 缩水甘油氧基丁基基团等等;含有环氧基团的单价有机基团,诸如环氧环己基烷基基团(诸如 2-(3,4-环氧环己基)乙基基团、3-(3,4-环氧环己基)丙基基团等等)和环氧乙基烷基基团(诸如 4-环氧乙基丁基基团、8-环氧乙基辛基基团等等);含有丙烯酸基团的单价有机基团,诸如 3-甲基丙烯酰氧基丙基基团等等;以及氢原子。该有机硅化合物优选地具有硅键合的烯基基团或硅键合的氢原子。此外,由于相对于各种类型的基底赋予良好粘附力的能力,该有机硅化合物优选地在一分子中具有至少一个含有环氧基团的单价有机基团。该类型的有机硅化合物被示例如为有机硅烷化合物、有机硅氧烷低聚物和烷基硅酸酯。有机硅氧烷低聚物或烷基硅酸酯的分子结构被示例如为线性结构、部分支化的线性结构、支链结构、环状结构和网状结构。直链结构、支链结构和网状结构是特别优选的。该类型的有机硅化合物被示例如为硅烷化合物,诸如 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等等;在一分子中具有硅键合的烯基基团或硅键合的氢原子中的至少一者和至少一个硅键合的烷氧基基团的硅氧烷化合物;具有至少一个硅键合的烷氧基基团的硅烷化合物或硅氧烷化合物与在一分子中具有至少一个硅键合的羟基基团和至少一个硅键合的烯基基团的硅氧烷化合物的混合物;以及甲基聚硅酸酯(polysilicate)、乙基聚硅酸酯和含有环氧基团的乙基聚硅酸酯。

[0269] 在本发明的组合物中,该粘附赋予剂的含量不受到特别限制,但优选地在按总共 100 重量份的组合物计 0.01 至 10 重量份的范围内。

[0270] 可将反应抑制剂,例如炔醇,诸如 2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇或 2-苯基-3-丁炔-2-醇;烯炔化合物,诸如 3-甲基-3-戊烯-1-炔或 3,5-二甲基-3-己烯-1-炔;或 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷或苯并三唑作为任选的组分掺入本发明的组合物中。

[0271] 在本发明的组合物中,反应抑制剂的含量不受限制,但优选地为每 100 重量份本发明的组合物 0.0001 至 5 重量份。

[0272] 此外,本发明的组合物也可含有选自荧光微粒、金属微粒、纳米晶结构和量子点的一个或多个细小光学构件作为另外的任选组分。优选的是这些细小光学构件中的一些或所有用组分(C)进行表面处理。相似地,只要本发明的目标不受抑制,该组合物也可含有无机粉末,诸如热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、熔融二氧化硅、热解法氧化钛、石英粉、玻璃粉(玻璃珠)、氢氧化铝、氢氧化镁、氮化硅、氮化铝、氮化硼、碳化硅、硅酸钙、硅酸镁、金刚石粒子和碳纳米管;或有机树脂细粉,诸如聚甲基丙烯酸酯树脂,并且优选的是这些材料中的一些或所有用组分(C)进行表面处理。

[0273] <组分(F):荧光材料>

[0274] 特别优选的是本发明的组合物含有荧光微粒。该荧光材料被示例如为广泛用于发光

二极管 (LED) 的物质, 诸如发黄、红、绿和蓝光的荧光粉, 诸如氧化物型荧光粉、氮氧化物型荧光粉、氮化物型荧光粉、硫化物型荧光粉、硫氧化物型荧光粉等等。氧化物荧光物质的例子包括钇、铝和石榴石类型 YAG 的含有铈离子的发绿到黄光的荧光物质, 及铽、铝和石榴石类型 TAG 的含有铈离子的发黄光的荧光物质, 以及含有铈或铕离子的硅酸盐发绿到黄光的荧光物质。氮氧化物荧光物质的例子包括硅、铝、氧和氮类型 SiAlON 的含有铕离子的发红到绿光的荧光物质。氮化物荧光物质的例子包括钙、锶、铝、硅和氮类型 cousin 的含有铕离子的发红光的荧光物质。硫化物荧光物质的例子包括含有铜离子或铝离子的 ZnS 发绿光的荧光物质。硫氧化物荧光物质的例子包括含有铕离子的 Y2O2S 发红光的荧光物质。这些荧光粉可用作一种类型或者用作两种或更多种类型的混合物。

[0275] 在该组合中, 荧光微粒的含量不受到特别限制, 但在组合中在 0.1 至 70 重量% 的范围内并且优选地在 1 至 20 重量% 的范围内。

[0276] 只要本发明的目标不受抑制, 该组合也可含有添加剂诸如抗氧化剂、变性剂、表面活性剂、染料、颜料、防变色剂、紫外线吸收剂、耐热剂、阻燃性赋予剂和溶剂作为其他任选组分。

[0277] 该组合物的固化在室温下或在加热时进行, 但优选地对组合物加热以使组合物快速地固化。加热温度优选地为 50 至 200°C。本发明的此类组合物可作用于电气/电子用途的粘合剂、灌封剂、保护剂、涂层剂或底填剂。具体地讲, 由于该组合物的高光学透射比, 该组合物特别适合作为用于光学应用的半导体元件中的粘合剂、灌封剂、保护剂、涂层剂或底填剂。

[0278] 现在将详细描述本发明的固化产物。

[0279] 本发明的固化产物通过固化上述可固化有机硅组合物而形成。本发明的固化产物的形状不受到特别限制, 并且例子包括片状产物和膜状产物。本发明的固化产物可单独地处理或以其覆盖或密封光学半导体元件等等的状态处理。

[0280] 现在将详细阐述本发明的光学半导体装置。

[0281] 该装置的特征在于光学半导体元件被上述可固化有机硅组合物的固化产物覆盖或密封。该光学半导体元件的例子是发光二极管 (LED) 芯片。此类光学半导体装置的例子包括发光二极管 (LED)、光电耦合器和 CCD。

[0282] 光学半导体装置可以用上述可固化有机硅组合物通过如下方式制备: 使用诸如浇铸、旋涂或辊涂或通过灌封来覆盖光学半导体元件的方法将组合物施加到适当厚度, 然后在 50 至 200°C 下加热和干燥。

[0283] 实例

[0284] 本发明的可固化有机硅组合物、固化产物和光学半导体装置将在下文中使用实例详细描述。在下述组合中, Vi 表示乙烯基基团, Me 表示甲基基团, Ph 表示苯基基团, 并且 Np 表示萘基基团。在 25°C 和 590nm 下测量液体产物的折射率并且在 25°C 和 633nm 下测量固化产物的折射率。透射比指示 580nm 波长的光在 10 μm 厚度下的透射比。合成实例中的反应的终点通过如下方式确认: 收集一部分样品并且通过红外分光光度法 (下文称为“IR 分析”) 确认反应性官能团的消耗。

[0285] 在金属氧化物微粒的分散体中, 平均粒度的定义如下。

[0286] <平均粒度>

[0287] 分散体中的金属氧化物微粒的平均粒度是使用 Zeta 电位及粒度分析仪 ELSZ-2(由大冢电子株式会社(Otsuka Electronics Co., Ltd.)制造)测量的累积平均粒度。

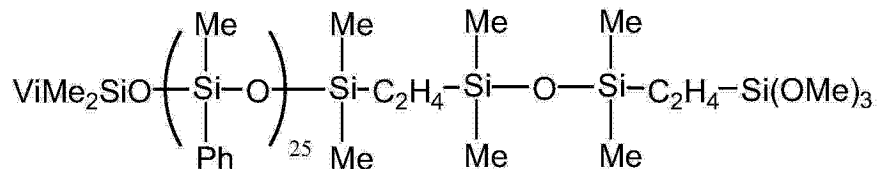
[0288] <合成实例>

[0289] 首先,将 450g(125.5 毫摩尔)由如下平均结构式表示的在两个末端处均被乙烯基二甲基硅氧烷基团封端的苯基甲基聚硅氧烷: $\text{ViMe}_2\text{Si}(\text{OSiMePh})_{25}\text{OSiMe}_2\text{Vi}$ 以一定量与铂和 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的复合物混合,使得铂金属含量是相对于反应混合物总量的 2ppm。在将混合物加热到 90℃后,将 35.4g(125.5 毫摩尔)由如下平均结构式表示的化合物:

[0290] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{OSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3)$ 滴入混合物中。在将混合物在 100℃下搅拌一小时后,取样一部分混合物并进行 IR 分析,显示出 SiH 基团被完全消耗。通过减压加热来移除低沸点物质,从而获得 483g 透明无色液体状的具有下列平均结构的亚乙基硅烷有机硅(表面处理剂 No. 1)(产率:99.5%)。

[0291] 式:

[0292]



[0293] 折射率为 1.5360。

[0294] <钛酸钡分散体的制备实例>

[0295] 首先,将 30g 具有 20nm 原生粒度的钛酸钡、3.0g 二苯基甲基硅烷醇(MeSiPh_2OH)和 16.5g 甲苯充分混合以形成糊剂。接着,在室温下减压移除甲苯,并且将混合物置于 150℃烘箱中并通过使混合物静置一小时进行处理,从而获得经二苯基甲基硅烷醇处理的钛酸钡。

[0296] 接着,将 9.9g 这种经二苯基甲基硅烷醇处理的钛酸钡、0.9g 上述表面处理剂 No. 1 和 90g 甲苯混合,并且以与实例 1 相同的方式用超声分散装置处理 1.5 小时,从而获得具有 100.9nm 累积平均粒度的分散体 1。

[0297] <氧化钛分散体的制备实例>

[0298] 首先,将 6g 具有 35nm 原生粒度的氧化钛、1.8g 上述表面处理剂 No. 1 和 90g 甲苯在烧杯中混合。将具有 300W 输出的超声分散装置(与上述相同)的顶端浸入该混合物中,并且将烧杯用冰水冷却并用超声波照射 90 分钟,同时确保液体温度不超过 40℃。在使烧杯静置 24 小时后,使用透析和具有 0.2 μm 气孔尺寸的膜滤器从分散体中移除粗粒子,从而获得分散体 2。当使用动态光散射方法用粒度测量装置测量所得氧化钛分散体时,累积平均粒度是 138.0nm。

[0299] <实例 1 至 3、比较例 1 至 3:可固化有机聚硅氧烷组合物和固化产物的评价>

[0300] 根据表 1 中所示的组合物,将其量使得钛酸钡含量为规定量的钛酸钡的分散体 1、乙烯基官能化聚有机硅氧烷、以及 SiH 官能化聚有机硅氧烷混合。接着,将 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷铂复合物以一定量混合,其中铂金属相对于固体含量以重量单位计为 2ppm,

以便制备可固化有机聚硅氧烷组合物的溶液。

[0301] 将可固化有机聚硅氧烷的该溶液滴在玻璃板上并在 70°C 下干燥一小时。在移除溶剂后,将混合物在 150°C 下加热 2 小时而获得固化产物。

[0302] 固化有机聚硅氧烷组合物的组成和固化产物的评价结果示于表 1 中。表中的 SiH/Vi 比率表示相对于总共 1 摩尔分散体的 SiH 官能化聚有机硅氧烷中的硅键合的氢原子以及可固化有机聚硅氧烷组合物中的乙烯基官能化聚有机硅氧烷中的乙烯基基团的摩尔数。

[0303] < 固化产物的折射率 >

[0304] 使用棱镜耦合器方法在室温下测量用上述方法形成的可固化有机硅组合物的固化产物的折射率。使用 632.8nm (大约 633nm) 激光源进行测量。

[0305] < 固化产物的透射比 >

[0306] 固化产物的透射比指示 580nm 波长的光在 10 μm 厚度下的透射比。

[0307] 另外,根据以下所示的标准评价每种固化产物的外观和强度。

[0308] “外观”:在视觉上评价固化产物中开裂(裂纹)存在与否。

[0309] “强度”:通过用手指触摸固化产物的表面来评价粘性存在与否。

[0310] 表 1

[0311]

| 实践例/比较例 | | 实践例 1 | 实践例 2 | 实践例 3 | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|---|
| 组合物质量% (计算的除甲苯外的固体含量) | (ViMe ₂ SiO _{1/2}) ₂₅ (PhSiO _{3/2}) ₇₅ | - | - | - | |
| | (ViPhMeSiO _{1/2}) ₄₀ (NpSiO _{3/2}) ₆₀ | 28.5 | 22.5 | 15 | |
| | ViMe ₂ SiO(PhMeSiO) ₂₀ SiMe ₂ Vi | - | - | 11 | |
| | HMe ₂ SiO(Ph ₂ SiO)SiMe ₂ H | 11.5 | - | - | |
| | HMe ₂ SiO(Ph ₂ SiO) _{2.5} SiMe ₂ H | - | 17.5 | 14 | |
| | MeSiPh ₂ OH | 5 | 5 | 5 | |
| | 表面处理剂 No.1 | 5 | 5 | 5 | |
| | 钛酸钡 | 50 | 50 | 50 | |
| SiH/Vi 比率 | | | 1.0 | 1.0 | |
| 固化产物的特性 | 折射率(633nm) | 1.719 | 1.687 | 1.642 | |
| | 外观/强度 | 裂纹 | 否 | 否 | 否 |
| | | 粘性 | 否 | 否 | 否 |

[0312]

| 实践例/比较例 | | 比较例 1 | 实践例 4 | 实践例 5 | 比较例 2 | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|---|
| 组合物质量% (计算的除甲苯外的固体含量) | (ViMe ₂ SiO _{1/2}) ₂₅ (PhSiO _{3/2}) ₇₅ | 15 | - | - | 20 | |
| | (ViPhMeSiO _{1/2}) ₄₀ (NpSiO _{3/2}) ₆₀ | - | 20 | 37 | - | |
| | ViMe ₂ SiO(PhMeSiO) ₂₀ SiMe ₂ Vi | 12 | 14 | - | 15.5 | |
| | HMe ₂ SiO(Ph ₂ SiO)SiMe ₂ H | - | - | - | - | |
| | HMe ₂ SiO(Ph ₂ SiO) _{2.5} SiMe ₂ H | 13 | 18 | 27 | 16.5 | |
| | MeSiPh ₂ OH | 5 | 4 | 3 | 4 | |
| | 表面处理剂 No.1 | 5 | 4 | 3 | 4 | |
| | 钛酸钡 | 50 | 40 | 30 | 40 | |
| SiH/Vi 比率 | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| 固化产物的特性 | 折射率(633nm) | 1.599 | 1.617 | 1.650 | 1.586 | |
| | 外观/强度 | 裂纹 | 否 | 否 | 否 | 否 |
| | | 粘性 | 否 | 否 | 否 | 否 |

[0313] < 实例 6、比较例 3 :可固化有机聚硅氧烷组合物和固化产物的评价 >

[0314] 根据表 2 中所示的组合物,将其量使得氧化钛含量为规定量的上述氧化钛分散体 2、乙烯基官能化聚有机硅氧烷、以及 SiH 官能化聚有机硅氧烷混合。接着,将 1,3- 二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂复合物以一定量混合,使得铂金属相对于固体含量以重量单位计为 2ppm,以便制备可固化有机聚硅氧烷组合物的溶液。

[0315] 将可固化有机聚硅氧烷的该溶液滴在玻璃板上并在 70℃ 下干燥一小时。在移除溶剂后,将混合物在 150℃ 下加热 2 小时而获得固化产物。

[0316] 固化有机聚硅氧烷组合物的组成和固化产物的评价结果示于表 1 中。表中的 SiH/Vi 比率表示相对于总共 1 摩尔分散体的 SiH 官能化聚有机硅氧烷中的硅键合的氢原子以及可固化有机聚硅氧烷组合物中的乙烯基官能化聚有机硅氧烷中的乙烯基基团的摩尔数。

[0317] 每种特性的评价标准与实例 1 至 5 相同。

[0318] 表 2

[0319]

| 实践例/比较例 | | 实践例 6 | 比较例 3 | |
|-----------------------|---|-------|-------|---|
| 组合物质量% (计算的除甲苯外的固体含量) | (ViMe ₂ SiO _{1/2}) ₂₅ (PhSiO _{3/2}) ₇₅ | - | 33.7 | |
| | (ViPhMeSiO _{1/2}) ₄₀ (NpSiO _{3/2}) ₆₀ | 31.2 | - | |
| | HMe ₂ SiO(Ph ₂ SiO)SiMe ₂ H | 25.5 | 23 | |
| | 表面处理剂 No.1 | 10 | 10 | |
| | 氧化钛 | 33.3 | 33.3 | |
| SiH/Vi 比率 | | | 1.0 | |
| 固化产物的特性 | 折射率(633nm) | 1.688 | 1.680 | |
| | 外观/强度 | 裂纹 | 否 | 否 |
| | | 粘性 | 否 | 否 |

[0320] 如每个实例所示,当添加等量的金属氧化物微粒时,本发明的可固化有机聚硅氧烷组合物显示出更高的折射率,并且在光学材料应用所需的物理特性方面未观察到裂纹或不利影响。