



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103450690 A

(43) 申请公布日 2013.12.18

(21) 申请号 201310331292.2 *C08G 77/12* (2006.01)
 (22) 申请日 2013.08.01 *C08G 77/04* (2006.01)
 (71) 申请人 广东信翼新材料股份有限公司 *C09J 183/07* (2006.01)
 地址 525027 广东省茂名市高新科技工业园 *C09J 183/06* (2006.01)
 区 28 号小区 *C09J 183/05* (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01)
 (72) 发明人 柯明新 柯松
 (74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
 公司 44102
 代理人 谢敏楠

(51) Int. Cl.
C08L 83/07 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

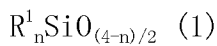
(54) 发明名称
 LED 元件用加热成型聚硅氧烷组合物

(57) 摘要
 本发明关于一种可加热硬化成型聚硅氧烷与功能填料组合物,包含:(A)含烯基的网状或链状或链状聚硅氧烷,(B)含氢基的网状或链状或链状聚硅氧烷,(C)含导热,阻燃,耐老化,耐温等各种功能填料,(D)含烯基,氢基硅烷化反应的催化剂,本发明的可加热成型硬化硅氧烷组合物适用于LED装置的基座或灯杯材料配方,可具有优异的与LED基座或灯杯同步的耐温差热冲击性、抗LED基座或灯杯与灯杯的间裂胶性及散热、阻燃、耐老化性能。

1. 一种可加热成型的聚硅氧烷组合物,其特征在于,按重量份数计,包含以下组分:

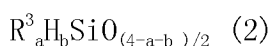
含烯基的网状或链状聚硅氧烷	80-100 份,
含硅氢键的聚硅氧烷	10-15 份,
功能填料	100-400 份,
含烯氢硅烷化反应的催化剂	50-100PPM 份。

2. 根据权利要求 1 所述的可加热成型的聚硅氧烷组合物,其特征在于,所述的含烯基的网状或链状聚硅氧烷的结构式如式(1)所示:



式中, R^1 彼此独立地为不具取代基或具取代基的单价烃基、烷氧基、羟基、苯基, n 为正数,且 $0 \leq n \leq 2$,

所述的含硅氢键的聚硅氧烷的结构式如式(2)所示:



R^3 彼此独立地为不具取代基或具取代基的单价烃基、烷氧基、羟基、苯基,但不包括烯基。

3. 根据权利要求 1 所述的可加热成型的聚硅氧烷组合物,其特征在于,所述的含烯基的网状或链状聚硅氧烷的制备方法包括以下步骤:

S1. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇及甲基苯基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物;

S2. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

S3. 然后加入浓硫酸,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压脱水得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷。

4. 根据权利要求 1 所述的可加热成型的聚硅氧烷组合物,其特征在于,所述含硅氢键的聚硅氧烷的制备方法包括以下步骤:

S1. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇、甲基苯基二甲氧基硅烷、四氢基二甲氧基二硅氧烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物;

S2. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

S3. 然后加入浓硫酸,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压脱水,得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷。

5. 根据权利要求 1 所述的可加热成型的聚硅氧烷组合物,其特征在于,所述的功能填料包括 SiC 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 ZnO_2 、 TiO_2 或阻燃剂中的一种或多种;所述的含烯氢硅烷化反应的催化剂包括铂系、钨系或铑系催化剂中的一种或多种。

6. 一种根据权利要求 1 所述的可加热成型的聚硅氧烷组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 含烯基的网状或链状聚硅氧烷的制备:

S11. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇及甲基苯基二甲氧基硅烷、乙烯基

三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物；

S12. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后，反应完成后，以水清洗至中性，再减压去除溶剂；

S13. 然后加入浓硫酸，再次减压加热脱水后，中和及以水清洗至中性，再减压脱水得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷；

S2. 含硅氢键的聚硅氧烷的制备；

S21. 取盐酸水溶液加入反应瓶中，之后再加入乙醇、甲基苯基二甲氧基硅烷、四氢基二甲氧基二硅氧烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物；

S22. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后，反应完成后，以水清洗至中性，再减压去除溶剂；

S23. 然后加入浓硫酸，再次减压加热脱水后，中和及以水清洗至中性，再减压脱水，得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷；

S3. 将含烯基的网状或链状聚硅氧烷、含硅氢键的聚硅氧烷、功能填料和含烯氢硅烷化反应的催化剂混合后真空脱泡，即得。

7. 一种根据权利要求 1 所述的可加热成型的聚硅氧烷组合物在 LED 元件的基座或灯杯的材料上的应用。

LED 元件用加热成型聚硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚硅氧烷组合物,更具体地,涉及 LED 元件用加热成型聚硅氧烷组合物。

背景技术

[0002] 作为封装发光二极管(LED, light emitting diode)之基座或灯杯材料需能够在温度 85° C 及相对湿度 85% 之条件下经过 24 小时处理后,能耐 LED 开与关之间温差热冲击(thermo shock)而不会发生裂胶(crack),且在 LED 支架(lead frame)部份及金属部份须有良好的密着性。

[0003] 硅氧烷系材料通常很难与其他系材料有良好的粘接,并且不同材系的冷热收缩率也不相同,因而已知的基座或灯杯配方在高温、高溼之环境下容易因为粘接不牢靠或收缩率不一致而发生灯杯与封装胶之间脱离,裂胶等问题。

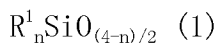
[0004] 因此本发明提出一种可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物,主要包含含烯基之网状或链状或链状聚硅氧烷,含氢基之网状或链状或链状聚硅氧烷与金属氧化物及功能材料,通过挤出机,加热模具挤出加热一次成型;该可加热成型的聚硅氧烷组合物特别适用于 LED 元件之基座或灯杯材料配方,同时可具有极佳的与同材料系封装胶的接着性,抗脱胶性,可耐高温高湿后冷热冲击性及散热,阻燃,耐老化性能。

发明内容

[0005] 本发明提供一种可加热成型的聚硅氧烷组合物,按重量份数计,包含以下组分:

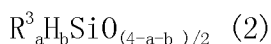
含烯基的网状或链状聚硅氧烷	80-100 份,
含硅氢键的聚硅氧烷	10-15 份,
功能填料	100-400 份,
含烯氢硅烷化反应的催化剂	50-100PPM 份。

[0006] 所述的含烯基的网状或链状聚硅氧烷的结构式如式(1)所示:



式中, R^1 彼此独立地为不具取代基或具取代基的单价烃基、烷氧基、羟基、苯基, n 为正数,且 $0 \leq n \leq 2$,

所述的含硅氢键的聚硅氧烷的结构式如式(2)所示:



R^3 彼此独立地为不具取代基或具取代基的单价烃基、烷氧基、羟基、苯基,但不包括烯基。

[0007] 所述的含烯基的网状或链状聚硅氧烷的制备方法包括以下步骤:

S1. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇及甲基苯基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物;

S2. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

S3. 然后加入浓硫酸,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压脱水得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷。

[0008] 所述含硅氢键的聚硅氧烷的制备方法包括以下步骤;

S1. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇、甲基苯基二甲氧基硅烷、四氢基二甲氧基二硅氧烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物;

S2. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

S3. 然后加入浓硫酸,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压脱水,得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷。

[0009] 所述的功能填料包括 SiC、Al₂O₃、Al(OH)₃、ZnO₂、TiO₂ 或阻燃剂中的一种或多种;所述的含烯氢硅烷化反应的催化剂包括铂系、钯系或铑系催化剂中的一种或多种。

[0010] 根据需要,再提供一种上述的可加热成型的聚硅氧烷组合物的制备方法,包括以下步骤:

S1. 含烯基的网状或链状聚硅氧烷的制备:

S11. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇及甲基苯基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物;

S12. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

S13. 然后加入浓硫酸,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压脱水得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷;

S2. 含硅氢键的聚硅氧烷的制备:

S21. 取盐酸水溶液加入反应瓶中,之后再加入乙醇、甲基苯基二甲氧基硅烷、四氢基二甲氧基二硅氧烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷得到反应混合物;

S22. 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

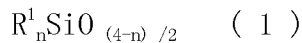
S23. 然后加入浓硫酸,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压脱水,得到含烯基之网状或链状聚硅氧烷;

S3. 将含烯基的网状或链状聚硅氧烷、含硅氢键的聚硅氧烷、功能填料和含烯氢硅烷化反应的催化剂混合后真空脱泡,即得。

[0011] 再提供一种上述的可加热成型的聚硅氧烷组合物在 LED 元件的基座或灯杯的材料上的应用。

[0012] 为了更好的解释和理解本发明,本发明再进行以下说明

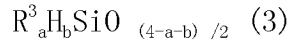
于本发明的可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物中,组成(A)含烯基的网状或链状聚硅氧烷,具有整体平均组成如结构式(1)所示:



式中, R^1 彼此独立地为不具取代基或具取代基的单价烃基、烷氧基、羟基, 其中该取代基可选自卤基、烷基、环烷基、芳基及烷氧基之组群。

[0013] 于本发明的可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物中, 组成

(B) 含硅氢键额聚硅氧烷, 具有整体平均组成如结构式(3) 所示:



式中, R^3 彼此独立地为不具取代基或具取代基的单价烃基、烷氧基、羟基, 但不包括烯基, 其中该取代基可选自卤基、烷基、环烷基、芳基及烷氧基之组群。

[0014] 根据本发明之可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物, 可添加组成

(C) 含导热, 阻燃, 耐老化, 耐温等各种功能填料, 主要包括: 碳化硅氧化铝, 氢氧化铝, 氧化锌, 氧化钛, 阻燃剂等功能材料;

于本发明中, 按(C) 组分的重量计, SiC 用量为重量比 2% 到 20%, Al_2O_3 用量为重量比 10% 到 100%, $Al(OH)_3$ 用量为重量比 5% 到 50%, ZnO_2 用量为重量比 1% 到 10%, TiO_2 用量为重量比 1% 到 10%, 阻燃剂用量为重量比 5% 到 80%;

根据本发明的可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物, 可添加组成(D) 烯氢硅烷化反应催化剂, 其系选自铂系、钯系或铑系催化剂, 该等催化剂可以单独或组合二种以上的不同催化剂使用。

[0015] 于本发明中, 组成(D) 催化剂的用量不特别受限制, 通常为有效的催化量。以整体聚硅氧烷的重量为基准, 组成(D) 催化剂的用量至多为 500 ppm, 较佳为 0.1 至 100 ppm, 更佳为 1 至 50 ppm。

[0016] 本发明之可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物主要包含含烯基之网状或链状聚硅氧烷与含烯基之网状或链状聚硅氧烷, 其于作为基座或灯杯的 LED 元件应用方面, 可具有优异的与封装材料相同的收缩率, 粘接性及耐温差冷热冲击性、抗脱胶性及稳定性。

具体实施方式

[0017] 实施例 1

实施例中的可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物适用于 LED 元件之基座或灯杯的材料配方,

1) 含烯基之网状或链状聚硅氧烷,

取 30% 盐酸水溶液 100 克加入反应瓶中, 之后再加入 400 克乙醇及甲基苯基二甲氧基硅烷 50 克、乙烯基三甲氧基硅烷 30 克、苯基三甲氧基硅烷 306 克, 二苯基二甲氧基硅烷 60 克, 六甲基二硅氧烷 15 克得到一反应混合物; 将该反应混合物于 40 到 90° C 之间进行反应 2 到 6 小时后, 反应完成后, 以水清洗至中性, 再减压去除溶剂;

然后加入浓硫酸(H_2SO_4) 5 克, 再次减压加热脱水后, 中和及以水清洗至中性, 再减压去除水份得到一含烯基之网状或链状聚硅氧烷 100 克。

[0018] 2) 含硅氢键之聚硅氧烷,

取 30% 盐酸水溶液 100 克加入反应瓶中, 之后再加入 400 克乙醇及甲基苯基二甲氧基硅烷 50 克、四氢基二甲基二硅氧烷 50 克、苯基三甲氧基硅烷 250 克, 二苯基二甲氧基硅烷 40 克, 六甲基二硅氧烷 10 克得到一反应混合物; 将该反应混合物于 40 到 90° C 之

间进行反应 2 到 6 小时后,反应完成后,以水清洗至中性,再减压去除溶剂;

然后加入浓硫酸(H_2SO_4) 5 克,再次减压加热脱水后,中和及以水清洗至中性,再减压去除水份得到一含烯基之网状或链状聚硅氧烷 100 克。

[0019] 3) 含导热,阻燃,耐老化,耐温等各种功能填料组合,

将 SiC , Al_2O_3 50 克, $Al(OH)_3$ 30 克, ZnO_2 2 克, TiO_2 5 克, 阻燃剂 30 克混合均匀后,加入旋转蒸发炉中脱掉水份。

[0020] 4) 烯氢硅烷化反应催化剂,

其系选自铂系、钯系或铑系催化剂,该等催化剂可以单独或组合二种以上之不同催化剂使用。

[0021] 实施例 2,检测方法

(1) 红墨水测试(Red ink test)

取灌封和硬化后 LED 灯样品浸入 Merck 红墨水中,在 $80^\circ C$ 下加热 24 小时,加热完成后,取出灌封和硬化后 LED 灯样品以清水冲洗,待擦干后以光学显微镜观察有无红墨水渗入。

[0022] 0 :在光学显微镜下未观察到红墨水渗入

X :在光学显微镜下可观察到红墨水渗入

2)回焊测试(reflow test) 取灌封和硬化后 LED 灯样品,在 $260^\circ C$ 下进行回焊,每次 3 分钟,共进行 20 次,之后以光学显微镜观察。

[0023] O :在光学显微镜下未观察到裂胶、胶体起泡、灌封胶与和硬化后 LED 灯杯接着面脱附(peeling)或起泡等情形;

X :在光学显微镜下可观察到裂胶、胶体起泡、灌封胶与和硬化后 LED 灯杯等其中一种情形。

[0024] 3) 高温高湿后的冷热循环测试

取灌封和硬化后 LED 灯样品,先在 $85^\circ C/85\%$ 相对湿度之条件下放置 160 小时,再经温度 $120^\circ C$ 及 $40^\circ C$ 各 30 分钟冷热循环 1000 次。之后,以光学显微镜观察。

[0025] O :在光学显微镜下未观察到裂胶、胶体起泡、灌封胶与和硬化后 LED 灯杯接着面脱附(peeling)或起泡等情形;

X :在光学显微镜下可观察到裂胶、胶体起泡、灌封胶与和硬化后 LED 灯杯等其中一种情形。

[0026] 方案 1

取实施例 1 的(1)含烯基之网状或链状或链状聚硅氧烷 88 克;

(2) 含氢基之网状或链状或链状聚硅氧烷 10 克;

(3) 含导热,阻燃,耐老化,耐温等各种功能填料 200 克;

(4) 含烯基,氢基硅烷化反应之催化剂 50ppm.

经充分混合后再真空脱泡,以制得基座或灯杯之配方材料,并进行测试,以下为多组份的测试,结果如表 1 所示

配方组成或测试实验	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4	方案 5	方案 6	比较例 1	比较例 2
(1) (克)	88	100	100	100	100	100		
(2) (克)	10	10	15	5	10	15		

(3) (克)	200	100	200	200	400	300		
(4) (PPM)	50	50	100	100	50	200		
红墨水测试 (80° C/24h)	○	○	○	○	○	○	X	X
回焊测试 (260° C/3min, 20次)	○	○	○	○	○	○	X	X
冷热循环测试 (-40° C/120° C, 1000次)	○	○	○	○	○	○	X	X

将上述实例 1 至 6 制得的基座或灯杯配方制作成片状测试样本, 如上述所述之特性评估方法, 对各样本进行红墨水测试、回焊测试、高温高湿后的冷热循环测试 (-40° C/120° C), 评估结果如表 1 所示。

[0027] 如表 1 所示, 以本发明之可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物制得的基座或灯杯与同系封装胶配合使用实例 1 至 6, 系同时使用 (A) 聚硅氧烷为基础材料系, (B) 加入阻燃, 散热灯功能材料。加热硬化成支架或灯杯后再灌注相同材料的硅氧烷封装胶, 以光学显微镜观察并未发现有红墨水渗入, 且经回焊测试及经高温高湿后的冷热循环测试 (在 -40° C/120° C 之条件下测试) 亦未发现有脱模、脱附等情形。反观比较例 1 (PPA 灯杯) 及 2 (PET 灯杯), 分别缺少本发明之可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物, 该等红墨水测试、回焊测试、冷热循环测试之性质不佳。由此显见, 本发明之可加热成型的聚硅氧烷与功能材料组合物, 可使 LED 支架或灯杯与同系之封装胶在封装硬化后兼具相同的冷热收缩率、优异的耐脱模性、耐脱附胶性及耐温差冲击性, 且因可挤出加热成型而具有生产简便的优势, 适合应用于基座或灯杯材料或其他商业用途。

[0028] 以上, 本发明的具体实施例非意欲作为限制, 在不悖离本发明的精神与范围下可进行各种改质及改良, 本发明的范围由随附的专利申请范围指明, 及所有落在等同物的意义与范围的等效改变或修饰, 均应包含在本发明的专利范围内。