



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073897 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480018883. 7

(22) 申请日 2014. 02. 13

(30) 优先权数据

2013-027857 2013. 02. 15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/053959 2014. 02. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/126265 EN 2014. 08. 21

(71) 申请人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 佐川贵志 尼子雅章 伊藤真树

须藤通孝 饭村智浩

(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 高瑜 郑霞

(51) Int. Cl.

C08L 83/04(2006. 01)

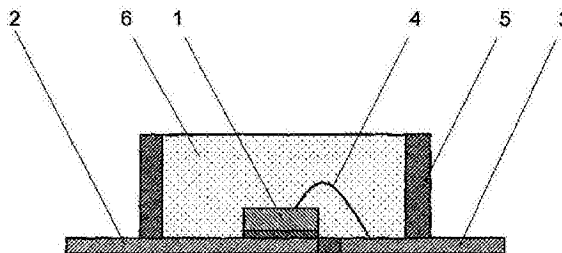
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

可固化有机硅组合物、其固化产物及光学半导体器件

(57) 摘要

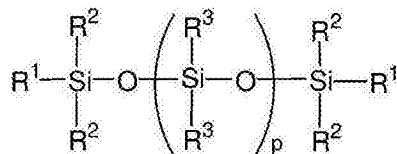
本发明涉及一种可固化有机硅组合物,其包含:(A)在分子中具有至少两个烯基基团的有机聚硅氧烷;(B)由通式表示的有机聚硅氧烷;(C)在分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷;(D)磷光剂;以及(E)硅氢加成反应催化剂;涉及一种通过使所述组合物固化而获得的固化产物;以及涉及一种光学半导体器件,其中将发光元件用上述组合物的固化产物密封或涂布。所述可固化有机硅组合物具有优异的流动性并固化形成磷光剂在其中均匀分散且具有高折射率的固化产物。



1. 一种可固化有机硅组合物, 包含:

(A) 在分子中具有至少两个烯基基团且不包含下述组分 (B) 的有机聚硅氧烷;

(B) 由以下通式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^1 是相同或不同的, 并且各自为具有 2 至 12 个碳的烯基基团; R^2 是相同或不同的, 并且各自为具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团; R^3 是相同或不同的, 并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团; 并且 p 是 1 至 100 的整数;

(C) 一定量的在分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷, 所述量使得组分 (C) 中的硅键合的氢原子的量为组分 (A) 和 (B) 中每 1 摩尔的总烯基基团的 0.1 至 5 摩尔;

(D) 磷光剂; 以及

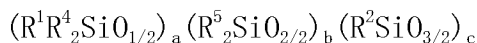
(E) 有效量的硅氢加成反应催化剂;

组分 (A) 的含量为 20 质量% 至 80 质量%, 组分 (B) 的含量为 0.1 质量% 至 20 质量% 且组分 (D) 的含量为 0.1 质量% 至 70 质量%, 每一者均相对于组分 (A) 至 (E) 的总量而言。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中:

组分 (A) 为:

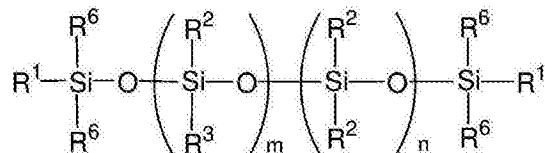
(A₁) 在分子中具有至少两个烯基基团并由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^1 是具有 2 至 12 个碳的烯基基团, R^2 是具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, R^4 是相同或不同的并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 2 至 12 个碳的烯基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, R^5 是相同或不同的并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 2 至 12 个碳的烯基基团或苯基基团, 并且 a 、 b 和 c 为满足以下条件的数值:

$0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq c < 0.9$ 且 $a+b+c = 1$; 或

组分 (A₁) 与 (A₂) 由以下通式表示的有机聚硅氧烷的混合物:

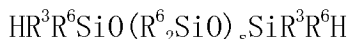


其中, R^1 和 R^2 与上述基团同义, R^3 是具有 1 至 12 个碳的烷基基团, R^6 是相同或不同的且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, m 为 1 至 100 的整数, 并且 n 为 0 至 50 的整数, 其中 $m \geq n$ 且 $1 \leq m+n \leq 100$, 组分 (A₂) 的含量相对于组分 (A) 至 (E) 的总量为至多 50 质量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的可固化有机硅组合物, 其中:

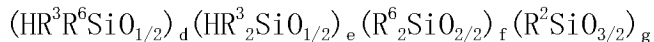
组分 (C) 为

(C₁) 由以下通式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^3 是相同或不同的并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团, R^6 是相同或不同的并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, 并且 s 为 0 至 100 的整数,

(C_2) 在分子中具有至少两个硅键合的氢原子的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^2 是具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, R^3 和 R^6 与上述基团同义, 并且 d 、 e 、 f 、 g 是满足以下条件的数值: $0.01 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq g < 0.9$ 且 $d+e+f+g = 1$, 或组分 (C_1) 和 (C_2) 的混合物。

4. 根据权利要求 2 所述的可固化有机硅组合物, 其中组分 (A_1) 中的 R^2 是苯基基团或萘基基团。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的可固化有机硅组合物, 其中组分 (B) 中的 R^2 是苯基基团或萘基基团。

6. 根据权利要求 3 所述的可固化有机硅组合物, 其中组分 (C_1) 中的至少一个 R^6 是苯基基团或萘基基团。

7. 根据权利要求 3 所述的可固化有机硅组合物, 其中组分 (C_2) 中的 R^2 是苯基基团或萘基基团。

8. 根据权利要求 3 所述的可固化有机硅组合物, 其中在组分 (C_1) 与 (C_2) 的混合物中, 组分 (C_1) 与组分 (C_2) 的质量比率为 0.5 : 9.5 至 9.5 : 0.5。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的可固化有机硅组合物, 还包含 (F) 粘附赋予剂, 所述粘附赋予剂的量为 0.01 至 10 质量份每 100 份总质量的组分 (A) 至 (D)。

10. 一种固化产物, 其通过固化权利要求 1 至 9 中任一项所述的可固化有机硅组合物制备。

11. 一种光学半导体器件, 包括由权利要求 1 至 9 中任一项所述的可固化有机硅组合物的固化产物密封或涂布的发光元件。

可固化有机硅组合物、其固化产物及光学半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化有机硅组合物,通过使该组合物固化而形成的固化产物,以及使用该组合物生产的光学半导体器件。

[0002] 本发明要求于 2013 年 2 月 15 日提交的日本专利申请 No. 2013-027857 的优先权,其内容以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 为了通过改变从光学半导体器件中的发光元件诸如发光二极管(LED)发出的光的波长而获得所需波长的光,借助含有磷光剂的可固化有机硅组合物来密封或涂布上述发光元件是已知的技术(参见日本未经审查的专利申请公开 No. 2002-314142 和 2004-359756)。

[0004] 然而,含有磷光剂的可固化有机硅组合物使得磷光剂可在储存期间沉淀并分离且磷光剂可在组合物通过加热而固化时因组合物粘度降低而沉淀并分离,这意味着所得的光学半导体器件可面临诸如色彩不均匀性或色移的问题。因此,已提出另外使用纳米粒子以便抑制可固化有机硅组合物中磷光剂的沉淀和分离(参见日本未经审查的专利申请公开 No. 2011-222718)。

[0005] 然而,含有磷光剂和纳米粒子两者的可固化有机硅组合物表现出流动性的显著降低,这意味着可发生诸如在发光元件灌封和密封或涂布期间的放电变化不令人满意的问题。

[0006] 本发明的目标是提供一种可固化有机硅组合物,其具有优异的流动性并固化形成磷光剂在其中均匀分散且具有高折射率的固化产物。另外,本发明的另一目标是提供一种磷光剂在其中均匀分散且具有高折射率的固化产物以及提供一种具有极低色彩不均匀性或色移的光学半导体器件。

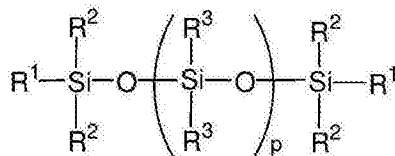
发明内容

[0007] 本发明的可固化有机硅组合物包含:

[0008] (A) 在分子中具有至少两个烯基基团且不包含下述组分(B)的有机聚硅氧烷;

[0009] (B) 由以下通式表示的有机聚硅氧烷:

[0010]



[0011] 其中, R¹是相同或不同的,并且各自为具有 2 至 12 个碳的烯基基团;R²是相同或不同的,并且各自为具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团;R³是相同或不同的,并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团;并且 p 是 1 至 100 的整数;

[0012] (C) 一定量的在分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷, 该量使得组分 (C) 中的硅键合的氢原子的量为组分 (A) 和 (B) 中每 1 摩尔的总烯基基团的 0.1 至 5 摩尔;

[0013] (D) 磷光剂; 以及

[0014] (E) 有效量的硅氢加成反应催化剂;

[0015] 其中组分 (A) 的含量为 20 质量% 至 80 质量%, 组分 (B) 的含量为 0.1 质量% 至 20 质量% 且组分 (D) 的含量为 0.1 质量% 至 70 质量%, 每一者均相对于组分 (A) 至 (E) 的总量而言。

[0016] 本发明的固化产物通过使上述可固化有机硅组合物固化而形成。

[0017] 本发明的光学半导体器件的特征在于使用上述可固化有机硅组合物的固化产物来密封或涂布发光元件。

[0018] 本发明的效果

[0019] 本发明的可固化有机硅组合物的特征在于具有优异的流动性并固化形成磷光剂在其中均匀分散且具有高折射率的固化产物。另外, 本发明的固化产物的特征在于具有均匀分散在其中的磷光剂且具有高折射率。此外, 本发明的光学半导体器件的特征在于具有极低色彩不均匀性或色移。

附图说明

[0020] 图 1 是作为本发明的光学半导体器件的例子的 LED 的剖视图。

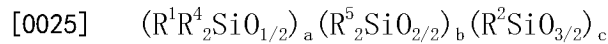
具体实施方式

[0021] 首先, 将详细描述本发明的可固化有机硅组合物。

[0022] 组分 (A) 为本发明组合物的主要组分, 并为在分子中具有至少两个烯基基团的有机聚硅氧烷。组分 (A) 中的烯基基团的例子包括具有 2 至 12 个碳的烯基基团, 诸如乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团、庚烯基基团、辛烯基基团、壬烯基基团、癸烯基基团、十一碳烯基基团和十二碳烯基基团, 而乙烯基基团是优选的。另外, 组分 (A) 中的除键合到硅原子的烯基基团以外的基团的例子包括具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团和具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团。烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团, 而甲基基团是优选的。芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团, 以及通过将把这些芳基基团中的氢原子用烷基基团 (诸如甲基基团或乙基基团)、烷氧基基团 (诸如甲氧基基团或乙氧基基团) 和卤素原子 (诸如氯原子或溴原子) 取代所得到的基团, 而苯基基团和萘基基团是优选的。另外, 芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、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, 以及通过将把这些芳烷基基团中的氢原子用烷基基团 (诸如甲基基团或乙基基团)、烷氧基基团 (诸如甲氧基基团或乙氧基基团) 和卤素原子 (诸如氯原子或溴原子) 取代所得到的基团。

[0023] 这种类型的组分 (A) 的分子结构可以为直链的、部分支化的直链的、支链的、树脂状的等, 并且可以为两种或更多种类型的这些分子结构的混合物。

[0024] 这种类型的组分 (A) 的例子为 (A₁) 在分子中具有至少两个烯基基团且由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷：



[0026] 在该式中, R¹是具有 2 至 12 个碳的烯基基团, 其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、庚烯基基团、辛烯基基团、壬烯基基团、癸烯基基团、十一碳烯基基团和十二碳烯基基团, 并优选地为乙烯基基团。

[0027] 在该式中, R²是具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团。R²的芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团, 以及将这些芳基基团的氢原子用烷基基团 (诸如甲基基团和乙基基团)、烷氧基基团 (诸如甲氧基基团和乙氧基基团) 或卤素原子 (诸如氯原子和溴原子) 取代的基团。其中, 苯基基团和萘基基团是优选的。R²的芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、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, 以及将这些芳烷基基团的氢原子用烷基基团 (诸如甲基基团和乙基基团)、烷氧基基团 (诸如甲氧基基团和乙氧基基团) 或卤素原子 (诸如氯原子和溴原子) 取代的基团。

[0028] 该式中, R⁴是相同或不同的, 并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 2 至 12 个碳的烯基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团。R⁴的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。其中, 甲基基团是优选的。R⁴的烯基基团的例子包括针对 R¹所述的相同基团。其中, 乙烯基基团是优选的。R⁴的芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团, 以及将这些芳基基团的氢原子用烷基基团 (诸如甲基基团和乙基基团)、烷氧基基团 (诸如甲氧基基团和乙氧基基团) 或卤素原子 (诸如氯原子和溴原子) 取代的基团。其中, 苯基基团和萘基基团是优选的。R⁴的芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、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, 以及将这些芳烷基基团的氢原子用烷基基团 (诸如甲基基团和乙基基团)、烷氧基基团 (诸如甲氧基基团和乙氧基基团) 或卤素原子 (诸如氯原子和溴原子) 取代的基团。

[0029] 在该式中, R⁵是相同或不同的, 并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 2 至 12 个碳的烯基基团、或苯基基团。R⁵的烷基基团的例子包括针对 R⁴所述的相同烷基基团, 并且烷基基团优选地为甲基基团。R⁵的烯基基团的例子包括针对 R¹所述的相同基团。其中, 乙烯基基团是优选的。

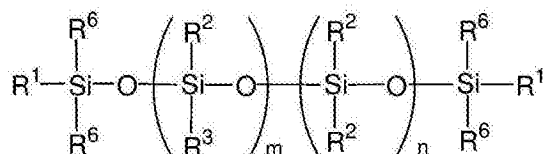
[0030] 在该式中, a、b 和 c 分别为满足以下条件的数值: $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.7$, $0.1 \leq c < 0.9$ 且 $a+b+c = 1$, 优选地满足以下条件的数值: $0.05 \leq a \leq 0.45$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.4 \leq c < 0.85$ 且 $a+b+c = 1$, 甚至更优选地满足以下条件的数值: $0.05 \leq a \leq 0.4$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0.45 \leq c < 0.8$ 且 $a+b+c = 1$ 。这是因为如果 a 的值不小于上述范围的下限, 则固化产物的透气性降低, 并且如果 a 的值不大于上述范围的上限, 则固化产物中几乎不会出现粘性。这还因为当 b 的值小于或等于上述范围的上限时, 固化产物的硬度是有利的, 并且可靠性改善。这还因为当 c 的值大于或等于上述范围的下限时, 固化产物的折射率是有利的, 并且当 c 的值小于或等于上述范围的上限时, 固化产物的机械特性改善。

[0031] 组分 (A₁) 由上述平均单元式表示, 但在不削弱本发明目标的范围内也可以具有由

式 $R^6_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由式 $R^7SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元或由式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元。在该式中, R^6 是相同或不同的, 并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团。 R^6 的烷基基团的例子包括针对 R^3 所述的相同烷基基团。 R^6 的芳基基团的例子包括针对 R^2 所述的相同芳基基团。 R^6 的芳烷基基团的例子包括针对 R^2 所述的相同芳烷基基团。在该式中, R^7 是具有 1 至 12 个碳的烷基基团或具有 2 至 12 个碳的烯基基团。 R^7 的烷基基团的例子包括针对 R^3 所述的相同烷基基团。 R^7 的烯基基团的例子包括针对 R^1 所述的相同基团。另外, 组分 (A) 可含有硅键合的烷氧基基团 (诸如甲氧基基团、乙氧基基团或丙氧基基团) 或硅键合的羟基基团, 只要不损害本发明的目标即可。

[0032] 组分 (A) 可以为上述组分 (A_1) 与 (A_2) 由以下通式表示的有机聚硅氧烷的混合物:

[0033]



[0034] 在该式中, R^1 是相同或不同的, 并且各自为具有 2 至 12 个碳的烯基基团, 其例子与上述基团同义, 并且乙烯基基团是优选的。

[0035] 在该式中, R^2 是相同或不同的, 并且各自为具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, 其例子与上述基团同义, 并且优选地为苯基基团或萘基基团。

[0036] 在该式中, R^3 是具有 1 至 12 个碳的烷基基团, 其例子与上述基团同义, 并且优选地为甲基基团。

[0037] 在该式中, R^6 是相同或不同的, 并且各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团, 其例子与上述基团同义, 并且优选地为甲基基团、乙烯基基团、苯基基团或萘基基团。

[0038] 在该式中, m 是 1 至 100 的整数且 n 是 0 至 50 的整数, 其中 $m \geq n$ 且 $1 \leq m+n \leq 100$ 。优选地, m 是 1 至 75 的整数且 n 是 0 至 25 的整数, 其中 $m \geq n$ 且 $1 \leq m+n \leq 75$, 并且更优选地, m 是 1 至 50 的整数且 n 是 0 至 25 的整数, 其中 $m \geq n$ 且 $1 \leq m+n \leq 50$ 。这是因为当 m 的值大于或等于上述范围的下限时, 固化产物的折射率变高, 并且当 m 的值小于或等于上述范围的上限时, 组合物的可处理性改善。

[0039] 组分 (A_2) 由上述通式表示但在不损害本发明目标的范围内也可具有硅键合的烷氧基基团, 诸如甲氧基基团、乙氧基基团或丙氧基基团, 或硅键合的羟基基团。

[0040] 这种类型的组分 (A_2) 的例子包括有机聚硅氧烷, 诸如下述那些。此外, 在该式中, Me、Vi 和 Ph 分别表示甲基基团、乙烯基基团和苯基基团, m' 是 1 至 100 的整数, 并且 n' 是 1 至 50 的整数, 其中 $m' \geq n'$ 且 $m' + n' \leq 100$ 。

[0041] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{m'} SiMe_2Vi$

[0042] $MePhViSiO(MePhSiO)_{m'} SiMePhVi$

[0043] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{m'} (Ph_2SiO)_{n'} SiMe_2Vi$

[0044] $MePhViSiO(MePhSiO)_{m'} (Ph_2SiO)_{n'} SiMePhVi$

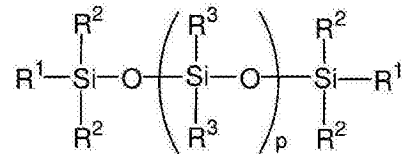
[0045] $Ph_2ViSiO(MePhSiO)_{m'} SiPh_2Vi$

[0046] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_m'(\text{Ph}_2\text{SiO})_n'\text{SiPh}_2\text{Vi}$

[0047] 在本发明的组合物中,组分(A₂)的含量相对于组分(A)至(E)的总量优选地为至多50质量%且更优选地为至多30质量%。这是因为如果组分(A₂)的含量小于或等于上述范围的上限,则固化产物的机械特性良好。另外,组分(A₂)的含量相对于组分(A)至(E)的总量优选地为至少5质量%。这是因为如果组分(A₂)的含量为大于或等于上述范围的下限,则固化产物的柔韧性改善。

[0048] 组分(B)是充当磷光剂的分散剂且由以下通式表示的有机聚硅氧烷:

[0049]



[0050] 这种类型的组分(B)有助于通过使本发明的组合物固化而获得的固化产物的表面的平滑化且有助于抑制光学半导体器件中的色彩不均匀性和色移。

[0051] 在该式中,R¹是相同或不同的,并且各自为具有2至12个碳的烯基基团,其例子与上述基团同义,并且优选地为乙烯基基团。

[0052] 在该式中,R²是相同或不同的,并且各自为具有6至20个碳的芳基基团或具有7至20个碳的芳烷基基团,其例子与上述基团同义,并且优选地为苯基基团或萘基基团。

[0053] 在该式中,R³是相同或不同的,并且各自为具有1至12个碳的烷基基团,其例子与上述基团同义,并且优选地为甲基基团。

[0054] 在该式中,p是1至100的整数,优选地1至50的整数,并且更优选地1至20的整数。这是因为如果p的值不低于上述范围的下限,则磷光剂在本发明的组合物中的分散性良好,并且如果p的值不大于上述范围的上限,则本发明的组合物的透明性改善。

[0055] 组分(B)由上述通式表示,但在不损害本发明目标的范围内也可具有硅键合的烷氧基基团,诸如甲氧基基团、乙氧基基团或丙氧基基团;甲基苯基甲硅烷氧基单元;二苯基甲硅烷氧基单元;具有含1至12个碳的烷基基团、芳基基团或芳烷基基团的T单元;或硅键合的羟基基团。

[0056] 这种类型的组分(B)的例子包括有机聚硅氧烷,诸如下述那些。此外,在该式中,Me、Vi和Ph分别表示甲基基团、乙烯基基团和苯基基团,p'是1至100的整数,并且q'是1至50的整数,其中p' ≥ q'且p'+q' ≤ 100。

[0057] $\text{MePhViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{p'}\text{SiMePhVi}$

[0058] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{q'}\text{SiPh}_2\text{Vi}$

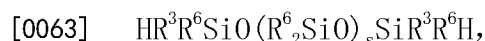
[0059] 在本发明的组合物中,组分(B)的含量相对于组分(A)至(E)的总量在0.1质量%至20质量%的范围内,且优选地在0.1质量%至15质量%的范围内。这是因为如果组分(B)的含量不小于上述范围的下限,则可向有机硅固化产物赋予磷光剂分散性且容易使通过将本发明的组合物固化而获得的固化产物的表面平滑化,并且如果组分(B)的含量不大于上述范围的上限,则固化产物的透明性良好。

[0060] 组分(C)为本发明的组合物的交联剂,并且为在分子中具有至少两个硅键合的氢原子的有机聚硅氧烷。组分(C)中的除键合到硅原子的氢原子以外的基团的例子包括具

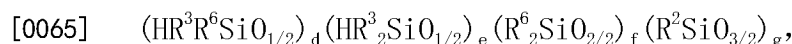
有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团和具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团。烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团，而甲基基团是优选的。芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团，以及通过将上述芳基基团中的氢原子用烷基基团（诸如甲基基团或乙基基团）、烷氧基基团（诸如甲氧基基团或乙氧基基团）和卤素原子（诸如氯原子或溴原子）取代所得到的基团，而苯基基团和萘基基团是优选的。另外，芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、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，以及通过将上述芳烷基基团中的氢原子用烷基基团（诸如甲基基团或乙基基团）、烷氧基基团（诸如甲氧基基团或乙氧基基团）和卤素原子（诸如氯原子或溴原子）取代所得到的基团。

[0061] 这种类型的组分 (C) 的分子结构可以为直链、部分支化的直链、支链、树脂状等，并且可以为两种或更多种类型的这些分子结构的混合物。

[0062] 这种类型的组分 (C) 优选地为： (C_1) 由以下通式表示的有机硅氧烷：



[0064] (C_2) 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷：



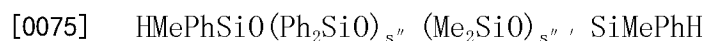
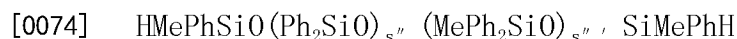
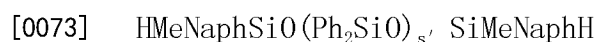
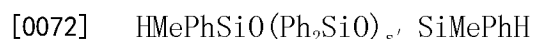
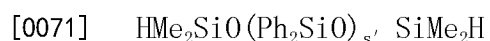
[0066] 或组分 (C_1) 和 (C_2) 的混合物。

[0067] 在组分 (C_1) 中，式中的 R^3 是相同或不同的，各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团，其例子与上述基团同义，并且优选地为甲基基团。

[0068] 另外，在组分 (C_1) 中，式中的 R^6 是相同或不同的，各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团，其例子与上述基团同义，并且优选地为甲基基团、苯基基团或萘基基团。尤其优选的是，组分 (C_1) 中的至少一个 R^6 为苯基基团或萘基基团。

[0069] 另外，在组分 (C_1) 中，式中的 s 为 0 至 100 的整数，并且为使本发明的组合物的处理性和可加工性优异，优选地为 0 至 30 的整数，并且更优选地为 0 至 10 的整数。

[0070] 这种类型的组分 (C_1) 的例子包括有机硅氧烷，诸如下述那些。此外，式中的 Me、Ph 和 Naph 分别表示甲基基团、苯基基团和萘基基团， s' 是 1 至 100 的整数，并且 s'' 和 s''' 各自为 1 或更大的整数，但 $s'' + s'''$ 之和为 100 或更小的整数。



[0076] 另外，在组分 (C_2) 中，式中的 R^2 是具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团，其例子与上述基团同义，并且优选地为苯基基团或萘基基团。

[0077] 另外，在组分 (C_2) 中，式中的 R^3 是相同或不同的，各自为具有 1 至 12 个碳的烷基基团，其例子与上述基团同义，并且优选地为甲基基团。

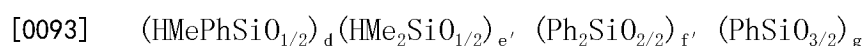
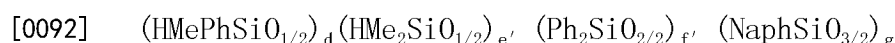
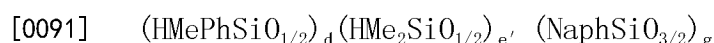
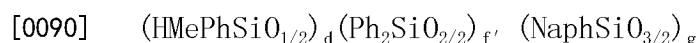
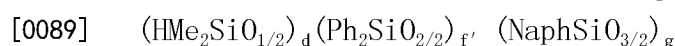
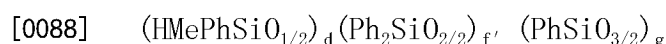
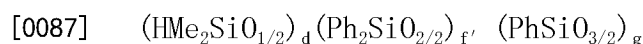
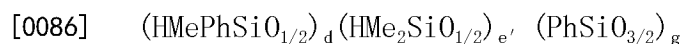
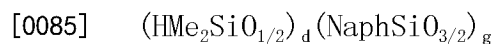
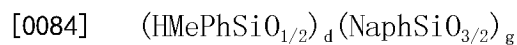
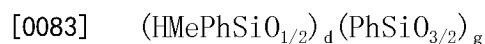
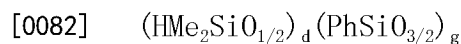
[0078] 另外，在组分 (C_2) 中，式中的 R^6 是相同或不同的，各自为具有 1 至 12 个碳的烷基

基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团或具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团,其例子与上述基团同义,并且优选地为甲基基团、苯基基团或萘基基团。

[0079] 另外,在组分 (C₂) 中,式中的 d、e、f 和 g 为满足以下条件的数值: $0.1 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq g < 0.9$ 且 $d+e+f+g = 1$, 并且优选地 $0.2 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.4$ 、 $0 \leq f < 0.5$ 、 $0.25 \leq g < 0.7$ 且 $d+e+f+g = 1$ 。这是因为如果 d 的值不小于上述范围的下限,则固化产物的透气性降低,并且如果 d 的值不大于上述范围的上限,则固化产物具有适当的硬度。另外,如果 e 的值不大于上述范围的上限,则固化产物的折射率改善。另外,如果 f 的值不大于上述范围的上限,则固化产物具有适当的硬度,并且使用本发明的组合物制备的光学半导体器件的可靠性改善。另外,如果 g 的值不小于上述范围的下限,则固化产物的折射率增大,并且如果 g 的值不大于上述范围的上限,则固化产物的机械强度改善。

[0080] 这种类型的组分 (C₂) 的分子量不受特别限制,但从组合物的处理 / 可加工性以及固化产物的机械强度角度看,通过凝胶渗透色谱法测得的以标准聚苯乙烯计的质量平均分子量优选地是 500 至 10,000, 并且更优选地是 500 至 2,000。

[0081] 这种类型的组分 (C₂) 的例子包括有机聚硅氧烷,诸如下述的那些。此外,下文各式中的 Me、Ph 和 Naph 分别表示甲基基团、苯基基团和萘基基团,并且 d、e'、f' 和 g 是满足以下条件的数值: $0.1 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 < e' \leq 0.5$ 、 $0 < f' \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq g < 0.9$ 且 $d+e'+f'+g = 1$ 。



[0094] 组分 (C) 可为上述组分 (C₁)、上述组分 (C₂)、或上述组分 (C₁) 与上述组分 (C₂) 的混合物。在使用上述组分 (C₁) 与上述组分 (C₂) 的混合物的情况下,混合比率不受特别限制,但优选的是上述组分 (C₁) 的质量:上述组分 (C₂) 的的质量的比率为 0.5 : 9.5 至 9.5 : 0.5。

[0095] 在本发明的组合物中,对于每 1 摩尔组分 (A) 和 (B) 中的总烯基基团,组分 (C) 的含量范围使得组分 (C) 中的硅原子键合的氢原子在 0.1 摩尔至 5 摩尔的范围内并且优选地在 0.5 摩尔至 2 摩尔的范围内。这是因为当组分 (C) 的含量大于或等于上述范围的下限时,组合物充分固化,并且当该含量小于或等于上述范围的上限时,固化产物的耐热性改善,从而使得可改善使用该组合物产生的光学半导体器件的可靠性。

[0096] 组分 (D) 是用于获得所需波长的光的磷光剂,所述所需波长的光通过改变从用本

发明的组合物的固化产物密封或涂布的发光元件发出的光的波长而实现。这种类型的组分 (D) 的例子包括例如广泛用于发光二极管 (LED) 的发黄光、红光、绿光和蓝光的磷光剂, 其由氧化物磷光剂、氧氮化物磷光剂、氮化物磷光剂、硫化物磷光剂、氧硫化物磷光剂等组成。氧化物磷光剂的例子包括包含铈离子的钇、铝和石榴石型 YAG 发绿光至黄光的磷光剂; 包含铈离子的钇、铝和石榴石型 TAG 发黄光的磷光剂; 以及包含铈或铕离子的硅酸酯发绿光至黄光的磷光剂。氧氮化物磷光剂的例子包括包含铕离子的硅、铝、氧和氮型 SiAlON 发红光至绿光的磷光剂。氮化物磷光剂的例子包括包含铕离子的钙、锶、铝、硅和氮型 CASN 发红光的磷光剂。硫化物磷光剂的例子包括包含铜离子或铝离子的 ZnS 发绿光的磷光剂。氧硫化物磷光剂的例子包括包含铕离子的 Y_2O_2S 发红光的磷光剂。这些磷光剂可用作单一类型或两种或更多种类型的混合物。

[0097] 在本发明的组合物中, 组分 (D) 的含量相对于组分 (A) 至 (E) 的总量为 0.1 质量% 至 70 质量% 且优选地为 1 质量% 至 20 质量%。

[0098] 组分 (E) 是加速本发明的组合物固化的硅氢加成反应催化剂, 其例子包括基于铂的催化剂、基于铑的催化剂以及基于钯的催化剂。特别是, 组分 (E) 优选地为基于铂的催化剂, 以使得可显著加速本发明的组合物的固化。基于铂的催化剂的例子包括铂细粉、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯基络合物和铂-羰基络合物, 而铂-烯基硅氧烷络合物是优选的。

[0099] 另外, 本发明的组合物中的组分 (E) 的含量是促进本发明的组合物固化的有效量。具体地讲, 为了使本发明的组合物令人满意地固化, 组分 (E) 的含量优选地为一定量, 使得组分 (E) 中的催化金属相对于本发明组合物的含量为以质量单位计的 0.01 至 500ppm、更优选地 0.01 至 100ppm 并且尤其优选地 0.01 至 50ppm。

[0100] 组合物也可含有 (F) 粘附赋予剂以便改善固化产物相对于组合物在固化过程期间所接触的基板的粘附性。组分 (F) 优选地为在分子中具有至少一个键合到硅原子的烷氧基基团的有机硅化合物。该烷氧基基团的示例为甲氧基基团、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到硅原子的非烷氧基基团的示例为经取代或未经取代的单价烃基团, 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; 含有环氧基基团的单价有机基团, 诸如环氧丙氧烷基基团 (诸如 3-环氧丙氧丙基基团、4-环氧丙氧丁基基团等)、环氧基环己烷基基团 (诸如 2-(3,4-环氧基环己基) 乙基基团、3-(3,4-环氧基环己基) 丙基基团等) 和环氧乙烷基烷基基团 (例如 4-环氧乙烷基丁基基团、8-环氧乙烷基辛基基团等); 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; 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, 由于能够赋予相对于各种类型基板的良好粘附, 因此该有机硅化合物优选地在分子中具有至少一个含有环氧基基团的单价有机基团。这种类型的有机硅化合物的示例为有机硅烷化合物、有机硅氧烷低聚物和硅酸烷基酯。有机硅氧烷低聚物或硅酸烷基酯的分子结构的示例为直链结构、部分支化的直链结构、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。这种类型的有机硅化合物的示例为硅烷化合物, 诸如 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基) 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; 在分子中具有硅键合的烯基基团和硅键合的氢原子中的至少一者以及至少一个硅键合的烷氧

基基团的硅氧烷化合物；硅烷化合物或具有至少一个硅键合的烷氧基基团的硅氧烷化合物与在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；以及聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯，和含有环氧基基团的聚硅酸乙酯。

[0101] 本发明的组合物中的组分 (F) 的含量不受特别限制，但相对于总 100 质量份的上述组分 (A) 至 (E) 优选地在 0.01 至 10 质量份的范围内，以便确保有利地粘附到组合物在固化过程期间所接触的基板。

[0102] 本发明的组合物可含有除组分 (C) 以外的有机氢聚硅氧烷，只要不损害本发明的目标即可。这种类型的有机氢聚硅氧烷的示例为在分子两个末端经三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷；在分子两个末端由三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物；在分子两个末端由三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基氢硅氧烷和甲基苯基硅氧烷的共聚物；在分子两个末端由二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷；在分子两个末端由二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基苯基硅氧烷的共聚物；在分子两个末端由二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷；由通式 $R'_{3}SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由通式 $R'_{2}HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物；由通式 $R'_{2}HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷共聚物；由通式 $R'HSiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和由通式 $R'SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元或由式 $HSiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组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， R' 是具有 1 至 12 个碳的烷基基团、具有 6 至 20 个碳的芳基基团、具有 7 至 20 个碳的芳烷基基团或具有 1 至 12 个碳的卤化烷基基团。 R' 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。另外， R' 的芳基基团的例子包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团，以及通过将芳基基团中的氢原子用烷基基团（诸如甲基基团或乙基基团）、烷氧基基团（诸如甲氧基基团或乙氧基基团）和卤素原子（诸如氯原子或溴原子）取代所得到的基团。另外， R' 的芳烷基基团的例子包括苄基基团、苯乙基基团、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，以及通过将芳烷基基团中的氢原子用烷基基团（诸如甲基基团或乙基基团）、烷氧基基团（诸如甲氧基基团或乙氧基基团）和卤素原子（诸如氯原子或溴原子）取代所得到的基团。另外， R' 的卤化烷基基团的例子包括氯甲基基团和 3,3,3-三氟丙基基团。

[0103] 在本发明的组合物中可掺入反应抑制剂作为任选的组分，例如，炔醇，诸如 2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇和 2-苯基-3-丁炔-2-醇；烯-炔化合物，诸如 3-甲基-3-戊烯-1-炔和 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。反应抑制剂在该组合物中的含量不受特别限制，但相对于总 100 质量份的上述组分 (A) 至 (C) 优选地在 0.0001 至 5 质量份的范围内。

[0104] 此外，在本发明的组合物中可以不损害本发明目标的水平掺入以下物质作为任选的组分：无机填充剂，诸如二氧化硅、玻璃、氧化铝或氧化锌；聚甲基丙烯酸酯树脂的有机树脂细粉等；耐热剂、染料、颜料、阻燃剂、溶剂等。

[0105] 在作为任选组分而添加的组分之中，为了充分抑制光学半导体器件中基板的银电

极或电镀银由于空气中的含硫气体而变色,可添加至少一种类型的具有 0.1nm 至 5 μm 的平均粒度的细粉,该细粉选自:表面涂有至少一种类型的选自 Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr 和稀土元素的氧化物的氧化锌细粉,表面经不具有烯基基团的有机硅化合物处理的氧化锌细粉,以及碳酸锌的水合物细粉。

[0106] 在表面涂有氧化物的氧化锌细粉中,稀土元素的例子包括钇、铈和镧。氧化锌粉末表面上的氧化物的例子包括 Al_2O_3 、AgO、 Ag_2O 、 Ag_2O_3 、CuO、 Cu_2O 、FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 Ti_3O_5 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Eu_2O_3 , 以及两种或更多种类型的这些氧化物的混合物。

[0107] 在表面经有机硅化合物处理的氧化锌粉末中,有机硅化合物不具有烯基基团,并且例子包括有机硅烷、有机硅氮烷、聚甲基硅氧烷、有机氢聚硅氧烷和有机硅氧烷低聚物。具体例子包括有机氯硅烷,诸如三甲基氯硅烷、二甲基氯硅烷和甲基三氯硅烷;有机三烷氧基硅烷,诸如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;二有机二烷氧基硅烷,诸如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷;三有机烷氧基硅烷,诸如三甲基甲氧基硅烷和三甲基乙氧基硅烷;这些有机烷氧基硅烷的部分缩合物;有机硅氮烷,诸如六甲基二硅氮烷;具有硅烷醇基团或烷氧基基团的聚甲基硅氧烷、有机氢聚硅氧烷、有机硅氧烷低聚物,以及树脂类有机聚硅氧烷,其由 $R^8SiO_{3/2}$ 单元(其中 R^8 是不包括烯基基团的单价烃基团,其例子包括烷基基团诸如甲基基团、乙基基团或丙基基团,以及芳基基团诸如苯基基团)或 $SiO_{4/2}$ 单元组成且具有硅烷醇基团或烷氧基基团。

[0108] 碳酸锌的水合物细粉是水结合到碳酸锌的化合物,并且优选的化合物是在 105°C 的加热条件下保持 3 小时的重量减轻率为至少 0.1 重量%的化合物。

[0109] 氧化锌的含量以质量单位计的量在组合物的 1ppm 至 10% 的范围内,并且优选地在组合物的 1ppm 至 5% 的范围内。这是因为当该组分的含量大于或等于上述范围的下限时,充分抑制光学半导体器件中基板的银电极或电镀银因含硫气体而引起的变色,并且当该含量小于或等于上述范围的上限时,所得组合物的流动性未减弱。

[0110] 另外,组合物还可以含有基于三唑的化合物作为任选的组分,以使得能够进一步抑制基板的银电极或电镀银因空气中的含硫气体而变色。此类组分的例子包括 1H-1,2,3-三唑、2H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、1H-1,2,3-三唑、2H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑、苯并三唑、甲苯基三唑、羧基苯并三唑、羧酸 1H-苯并三唑-5-甲基酯、3-氨基-1,2,4-三唑、4-氨基-1,2,4-三唑、5-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、氯苯并三唑、硝基苯并三唑、氨基苯并三唑、环己酮 [1,2-d] 三唑、4,5,6,7-四羟基甲苯基三唑、1-羟基苯并三唑、乙基苯并三唑、萘酚三唑、1-N,N-双(2-乙基己基)-[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺、1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]苯并三唑、1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]甲苯基三唑、1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-双(2-羟基乙基)-氨基甲基]苯并三唑、1-[N,N-双(2-羟基乙基)-氨基甲基]甲苯基三唑、1-[N,N-双(2-羟基乙基)-氨基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-双(2-羟基丙基)氨基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-双(1-丁基)氨基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-双(1-辛基)氨基甲基]羧基苯并三唑、1-(2',3'-二-羟基丙基)苯并三唑、1-(2',3'-二-羧基乙基)苯并三唑、

2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-戊基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、1-羟基苯并三唑-6-羧酸、1-油酰基苯并三唑、1,2,4-三唑-3-醇、5-氨基-3-巯基-1,2,4-三唑、5-氨基-1,2,4-三唑-3-羧酸、1,2,4-三唑-3-羧酰胺、4-氨基尿唑和1,2,4-三唑-5-酮。该苯并三唑化合物的含量不受特别限制,但以质量单位计的量在组合物的0.01ppm至3%的范围内且优选地在组合物的0.1ppm至1%的范围内。

[0111] 本发明的组合物使得在室温或加热下发生固化,但优选的是,对组合物加热以实现快速固化。加热温度优选地为50至200°C。

[0112] 现在详细描述本发明的固化产物。

[0113] 本发明的固化产物通过使上述可固化有机硅组合物固化而形成。固化产物的形状无特别限制,并且例子包括片状和膜状。可将固化产物作为简单物质进行处理,或也可以按固化产物覆盖或密封光学半导体元件等的状态进行处理。

[0114] 现在将详细阐述本发明的光学半导体器件。

[0115] 本发明的光学半导体器件通过用上述可固化有机硅组合物的固化产物密封光学半导体元件而产生。本发明的此类光学半导体器件的例子包括发光二极管(LED)、光耦合器和CCD。光学半导体元件的例子包括发光二极管(LED)芯片和固态图像感测装置。

[0116] 图1示出单表面安装型LED的剖视图,其为本发明的光学半导体器件的一个例子。在图1所示的LED中,发光元件(LED芯片)1被贴片于引线框2,并且发光元件(LED芯片)1和引线框3通过接合线4打线接合。在发光元件(LED芯片)1周围提供壳体材料5,并且通过本发明的可固化有机硅组合物的固化产物6密封壳体材料5内的发光元件(LED芯片)1。

[0117] 产生图1中所示的表面安装型LED的方法的例子为以下方法:将发光元件(LED芯片)1贴片于引线框2,用金接合线4打线接合发光元件(LED芯片)1和引线框3,用本发明的可固化有机硅组合物填充在发光元件(LED芯片)1周围提供的壳体材料5的内部,然后通过50至200°C下加热而使组合物固化。

[0118] **实例**

[0119] 将在下文使用实践例详细描述本发明的可固化有机硅组合物、其固化产物和光学半导体器件。此外,在各式中,Me、Vi、Ph和Ep分别表示甲基基团、乙烯基基团、苯基基团和3-环氧丙氧丙基基团。

[0120] **[参考实例1]**

[0121] 首先,将400g(2.02mol)苯基三甲氧基硅烷和93.5g(0.30mol)1,3-二乙烯基-1,3-二苯基二甲基二硅氧烷装入反应容器中并事先进行混合。接下来,添加1.74g(11.6mmol)三氟甲烷磺酸,并添加110g(6.1mol)水然后在搅拌下热回流2小时。接下来,在大气压下通过加热而蒸馏混合物直到温度达到85°C。接下来,加入89g的甲苯和1.18g(21.1mmol)的氢氧化钾,并且在大气压下通过加热而蒸馏混合物直到反应温度达到120°C,之后使混合物在该温度下反应6小时。然后将混合物冷却至室温,并且通过加入0.68g(11.4mmol)的乙酸进行中和。过滤所产生的盐,并通过在减压下加热而从所得的透明溶液中除去低沸点物质,从而产生347g(产率:98%)由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷树脂:

[0122] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$

[0123] [参考实例 2]

[0124] 将 100g (0.233 摩尔) 由下式表示的甲基苯基聚硅氧烷:

[0125] $\text{HO}(\text{MePhSiO})_6\text{H}$

[0126] 100g 甲苯和 29.7g (0.294 摩尔) 三乙胺置于反应容器中,并在搅拌下添加 59.9g (0.245 摩尔) 乙烯基二苯基氯硅烷。在将混合物在室温下搅拌 1 小时后,将混合物加热至 50°C 并搅拌 3 小时。接下来,添加 0.38g 甲醇,然后添加水。在用水洗涤混合物后,在减压下通过加热将低沸点物质蒸馏出有机层,从而产生由下式表示的无色澄清有机聚硅氧烷(粘度:447.5mPa·s,折射率:1.567):

[0127] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_6\text{SiPh}_2\text{Vi}$

[0128] [参考实例 3]

[0129] 首先,将 82.2g 的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、143g 的水、0.38g 的三氟甲烷磺酸以及 500g 的甲苯装入配有搅拌器、回流冷却器和温度计的 4 颈烧瓶中,并在一小时的过程中在搅拌的同时将 524.7g 的苯基三甲氧基硅烷滴入混合物中。滴加完成以后,将混合物加热回流一小时。然后将混合物冷却,并且在分离底层后,用水洗涤甲苯溶液层三次。接下来,将 314g 的甲基环氧丙氧丙基二甲氧基硅烷、130g 的水以及 0.50g 的氢氧化钾加入水洗甲苯溶液层中,并将混合物加热回流一小时。然后蒸馏出甲醇,并通过共沸脱水移除过量的水。在加热回流 4 小时后,将甲苯溶液冷却,用 0.55g 的乙酸中和,并用水洗涤 3 次。在移除水后,在减压下蒸馏出甲苯以制备粘度为 8,500mPa·s 的由以下平均单元式表示的粘附赋予剂:

[0130] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.18}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.53}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_{0.29}$

[0131] [参考实例 4]

[0132] 将 40.0g (0.045 摩尔) 由下式表示的二甲基聚硅氧烷:

[0133] $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}\text{H}$

[0134] 62.0g 甲苯和 10.9g (0.107mol) 三乙胺置于反应容器中,并在搅拌下添加 22.0g (0.090mol) 乙烯基二苯基氯硅烷。在将混合物在室温下搅拌 1 小时后,将混合物加热至 50°C 并搅拌 3 小时。然后添加水,且在用水洗涤后,通过在减压下加热而从有机层中除去低沸点物质,于是产生由下式表示的无色、透明的有机聚硅氧烷(粘度 36mPa·s,折射率 1.466):

[0135] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}\text{SiPh}_2\text{Vi}$

[0136] [参考实例 5]

[0137] 将 10g 在参考实例 4 中制备的有机聚硅氧烷、2.81g 环状二甲基硅氧烷和 0.0013g 氢氧化钾置于反应容器中、加热,并使之在 150°C 下反应 5 小时。在反应后,通过添加适量的乙酸进行中和。在减压下从中和产物中除去低沸点组分,然后将中和产物过滤而产生由下式表示的无色、透明的有机聚硅氧烷(粘度 35mPa·s,折射率 1.461):

[0138] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{17}\text{SiPh}_2\text{Vi}$

[0139] [参考实例 6]

[0140] 将 10g 在参考实例 4 中制备的有机聚硅氧烷、5.61g 环状二甲基硅氧烷和 0.0016g 氢氧化钾置于反应容器中、加热,并使之在 150°C 下反应 5 小时。在反应后,通过添加适量的乙酸进行中和。在减压下从中和产物中除去低沸点组分,然后将中和产物过滤而产生由下

式表示的无色、透明的有机聚硅氧烷（粘度 39mPa·s, 折射率 1.461）：

[0141] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{17}\text{SiPh}_2\text{Vi}$

[0142] [实践例 1 至 12 和比较例 1 至 3]

[0143] 使用下述组分制备了在表 1 中示出的可固化有机硅组合物。此外, 在表 1 中, 组分 (E) 的含量以铂金属相对于可固化有机硅组合物的含量 (ppm, 以质量单位计) 表示。

[0144] 将以下组分用作组分 (A) ：

[0145] 组分 (A-1) : 由以下平均单元式表示的有机硅树脂 ：

[0146] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.2}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.8}$ ，

[0147] 组分 (A-2) : 在参考实例 1 中制备的且由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷树脂 ：

[0148] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$

[0149] 组分 (A-3) : 由以下平均单元式表示的化合物 ：

[0150] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_4(\text{SiO}_{4/2})_1$

[0151] 组分 (A-4) : 在分子两个末端由二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端且粘度为 3,000mPa·s 的甲基苯基聚硅氧烷

[0152] 组分 (A-5) : 在参考实例 2 中制备的且由下式表示的有机聚硅氧烷 ：

[0153] $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_6\text{SiPh}_2\text{Vi}$

[0154] 组分 (A-6) : 由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷 ：

[0155] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.28}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.72}$

[0156] 将以下组分用作组分 (B)。

[0157] 组分 (B-1) : 在参考实例 4 中制备的有机聚硅氧烷

[0158] 组分 (B-2) : 在参考实例 5 中制备的有机聚硅氧烷

[0159] 组分 (B-3) : 在参考实例 6 中制备的有机聚硅氧烷

[0160] 将以下组分用作组分 (C)。

[0161] 组分 (C-1) : 由下式表示的有机三硅氧烷 ：

[0162] $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$

[0163] 组分 (C-2) : 由以下平均单元式表示的有机硅树脂 ：

[0164] $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0165] 将以下组分用作组分 (D)。

[0166] 组分 (D-1) : 基于 TAG 的磷光剂 (由英特美公司 (INTEMATIX) 制造的 NTAG 4851)

[0167] 组分 (D-2) : 基于 YAG 的磷光剂 (由英特美公司制造的 NYAG 4454)

[0168] 组分 (D-3) : 基于硅酸盐的磷光剂 (由英特美公司制造的 EY 4453)

[0169] 将以下组分用作组分 (E)。

[0170] 组分 (E-1) : 铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1,3,5,7- 四甲基 -1,3,5,7- 四乙烯基环四硅氧烷溶液 (溶液含有 0.1 质量%的铂)

[0171] 将以下组分用作粘附赋予剂。

[0172] 组分 (F-1) : 在参考实例 3 中制备的粘附赋予剂

[0173] 组分 (F-2) : 粘附赋予剂, 其在 25°C 下的粘度为 30mPa·s 且由 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷与在分子两个末端由硅烷醇基团封端的甲基乙烯基硅氧烷低聚物的缩合反应

产物组成

[0174] 将以下组分用作反应抑制剂。

[0175] 组分 (G-1) :1,3,5,7- 四甲基 -1,3,5,7- 四乙烯基环四硅氧烷

[0176] 将以下组分用作纳米粒子。

[0177] 组分 (H-1) : 平均粒径为 13 μm 的氧化铝粒子 (由日本硅胶公司 (Nippon Aerosil) 制造的 Alu C805)

[0178] 如下评估如上所述制备的可固化有机硅组合物的固化产物。

[固化产物的制备]

[0180] 制备在表 1 中示出的可固化有机硅组合物,将磷光剂以表 1 中所示的量 (份数) 添加到这些组合物中,搅拌 30 秒,然后使用由日新基公司 (Thinky) 制造的 ARV-310 行星式离心真空混合器在 1600rpm 的轨道速度、800rpm 的旋转速度和 2Pa 的真空下搅拌 2 分钟。通过以下方式制备含有磷光剂的固化产物:将 0.5g 所得的含有磷光剂的可固化有机硅组合物涂布在玻璃板 (50mm \times 50mm \times 2mm) 上,将该玻璃板置于热循环型烘箱中,经 30 分钟的时间将温度从室温增至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度 1 小时,然后冷却至室温。

[固化产物的光滑度]

[0182] 通过使用由奥林巴斯公司 (Olympus) 制造的 LEXT OLS4000 激光显微镜观察固化产物的表面来评估固化产物的光滑度,且将在固化产物的表面上出现起皱的情况评估为“X”,将在固化产物的表面上出现不均匀性的情况评估为“ Δ ”,将在固化产物的表面上几乎不出现起皱的情况评估为“O”,且将在固化产物的表面上根本不出现起皱的情况评估为“ \odot ”。

[荧光物质的分散性]

[0184] 通过目视观察已涂布在玻璃板上并固化的样品来评估固化产物内磷光剂的分散性,且将磷光剂聚集并形成带形图案的情况评估为“X”,将磷光剂聚集并形成岛样图案的情况评估为“ Δ ”,将磷光剂几乎不聚集的情况评估为“O”,且将磷光剂根本不聚集的情况评估为“ \odot ”。

[表 1]

[0186]

项目 \ 类别		实践例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
可固化有机硅组合物 (质量份)	组分(A-1)	56.1	59.6	59.8	54.4	55.7	55.7	55.7	55.7
	组分(A-2)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(A-3)	1.8	0	0	1.4	0	0	0	0
	组分(A-4)	13.4	7.4	2.1	19.4	12.8	16.7	13.5	13.5
	组分(A-5)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(A-6)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(B-1)	3.0	7.4	11.7	0.25	7.0	0	0	0
	组分(B-2)	0	0	0	0	0	5.0	0	0
	组分(B-3)	0	0	0	0	0	0	7.0	7.0
	组分(C-1)	22.7	22.5	23.3	21.8	21.8	19.9	21.1	21.1
	组分(C-2)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(D-1)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	组分(D-2)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(D-3)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(E-1)*	5	5	5	5	5	5	5	5
	组分(F-1)	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	组分(F-2)	0	0	0	0	0	0	0	0
	组分(G-1)	0.5	0.5	0.5	0.25	0.2	0.2	0.2	0.2
组分(H-1)	0	0	0	0	0	0	0	0	

[0187]

组合物的粘度 (Pa·s)	3.3	3.0	2.6	1.9	3.3	2.7	2.9	2.8
固化产物的光滑度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
磷光剂的分散性	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎

[0188] [表1](续)

[0189]

项目		类别	实践例				比较例		
			9	10	11	12	1	2	3
可固化有机硅组合物 (质量份)	组分(A-1)	55.2	55.2	0	0	54.7	56.1	0	
	组分(A-2)	0	0	59.5	59.3	0	0	63.0	
	组分(A-3)	1.8	1.8	0	0	1.8	1.8	0	
	组分(A-4)	13.5	13.5	9	0	12.1	16.4	14.0	
	组分(A-5)	0	0	0	8	0	0	0	
	组分(A-6)	0	0	0	0	6.2	0	0	
	组分(B-1)	7.0	7.0	5.0	5.0	0	0	0	
	组分(B-2)	0	0	0	0	0	0	0	
	组分(B-3)	0	0	0	0	0	0	0	
	组分(C-1)	21.5	21.5	20.4	21.8	0	22.7	20.0	
	组分(C-2)	1.5	1.5	0	0	22.2	0	0	
	组分(D-1)	0	0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
	组分(D-2)	3.8	0	0	0	0	0	0	
	组分(D-3)	0	8.0	0	0	0	0	0	
	组分(E-1)*	5	5	5	5	5	5	5	
	组分(F-1)	2.5	2.5	2.4	2.4	2.5	2.5	2.5	
	组分(F-2)	0	0	0.5	0.5	0	0	0	
	组分(G-1)	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	
组分(H-1)	0	0	3.0	3.0	0	0	3.0		
组合物的粘度 (Pa·s)		2.6	2.6	2.3	1.2	2.4	3.4	2.9	
固化产物的光滑度		○	○	○	○	X	△	△	
磷光剂的分散性		○	○	○	○	X	△	△	

[0190] [实践例 13]

[0191] 将 8g 在实践例 8 和比较例 1 中制备的含有磷光剂的可固化有机硅组合物（在表 1 中示出）各自置于由武藏公司 (Musashi) 制造的 10mL 注射器中, 使用分配器将 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物涂布在 18 个 LED (由一诤精密工业公司 (I-Chiun Industry) 制造的 5730LED) 中的每一个上并用 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物在铝板上进行 200 次试验涂布, 之后将 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物涂布在 18 个 LED 中的每一个上并用 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物在铝板上进行 200 次试验涂布, 之后将 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物涂布在 18 个 LED 中的每一个上并用 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物在铝板上进行 200 次试验涂布, 之后将 5.4 μ L 含有磷光剂的可固化有机硅组合物涂布在 18 个 LED 中的每一个上, 这意味着总共涂布 72 个 LED。通过以下方式获得用含有磷光剂的有机硅固化产物密封的 LED: 将所得的 LED 置于热循环型烘箱中, 经 30 分钟的时间将温度从室温增至 150°C, 保持 150°C 的温度 1 小时, 然后冷却至室温。使用 ISP 250 积分球 (由仪器系统公司 (Instrument Systems) 制造) 和 CAS-140CT 分光计, 在 60mA 的电流下测量每个 LED, 并研究从 72 个 LED 的测量结果获得的 CIE 坐标的 y 轴变动宽度。实践例 8 中的 y 轴变动宽度为 0.012。同时, 比较例 1 的可固化有机硅组合物的 y 轴变动宽度为 0.02, 由此确认了实践例 8 的组合物显示出 40% 的变动改善。

[0192] 工业适用性

[0193] 本发明的可固化有机硅组合物是具有优异流动性且固化形成固化产物 (磷光剂

在其中均匀分散且具有高折射率)的组合物,并因此适合用作光学半导体器件中的发光元件(诸如发光二极管(LED))的密封剂或涂布剂。

[0194] 符号描述

[0195] 1 发光元件

[0196] 2 引线框

[0197] 3 引线框

[0198] 4 接合线

[0199] 5 壳体材料

[0200] 6 可固化有机硅组合物的固化产物

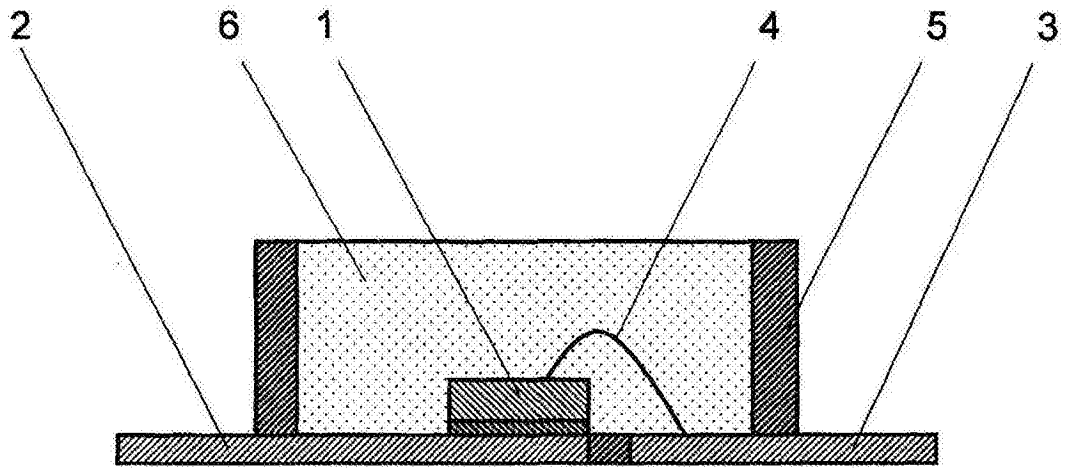


图 1