



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104411769 B

(45)授权公告日 2016.11.30

(21)申请号 201380029925.2

(22)申请日 2013.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104411769 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据
10-2012-0082685 2012.07.27 KR
10-2013-0089712 2013.07.29 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/006795 2013.07.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/017884 KO 2014.01.30

(73)专利权人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 高敏镇 郑宰昊 崔范圭 柳民儿

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 李静 黄丽娟

(51)Int.Cl.
C08L 83/04(2006.01)
C08G 77/04(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)
G02F 1/1335(2006.01)

(56)对比文件
US 2007/0287014 A1,2007.12.13,

审查员 孙兴春

权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

可固化组合物

(57)摘要

本发明涉及一种可固化组合物及其用途。所述可固化组合物中的一个实例能够表现出优异的可加工性和可操作性。并且,所述可固化组合物在固化后表现出优异的光提取效率、硬度、耐热冲击性、抗湿性、气体渗透性和粘合性。而且,所述固化组合物即使在苛刻条件下也表现出长期稳定的可靠耐久性,在表面不产生白化和粘性。

1. 一种可固化组合物, 包含:

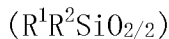
包含聚有机硅氧烷的聚合产物, 所述聚有机硅氧烷包含芳基和具有脂族不饱和键的官能团; 和

中空纤维形状的填料,

其中, 所述中空纤维形状的填料的纵横比为50以上。

2. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述聚有机硅氧烷包含式2的单元和式3的单元:

[式2]



[式3]

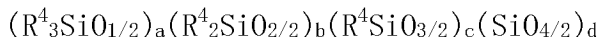


其中, R^1 和 R^2 各自独立地为环氧基或一价烃基, R^3 为芳基。

3. 根据权利要求2所述的可固化组合物, 其中, 式2的单元的摩尔数(M_2)与式3的单元的摩尔数(M_3)的比例(M_2/M_3)为0.3至2.0。

4. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述聚有机硅氧烷具有式4的平均经验式:

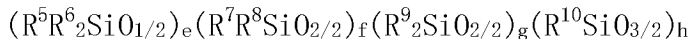
[式4]



其中, 在至少一个 R^4 为烯基且至少一个 R^4 为芳基的情况下, R^4 各自独立地为环氧基或一价烃基; a和b各自为正数, c和d各自为0或正数, $b/(b+c+d)$ 为0.7至1。

5. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 聚有机硅氧烷具有式5的平均经验式:

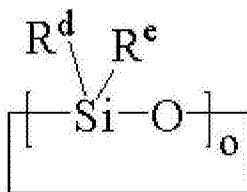
[式5]



其中, R^5 为一价烃基, R^6 为具有1至4个碳原子的烷基, R^7 和 R^8 各自独立地为烷基、烯基或芳基, R^9 为芳基, e为正数, f、g和h各自为0或正数, $(f+g)/(f+g+h)$ 为0.7至1。

6. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述聚合产物为包含式6的化合物的混合物的聚合产物:

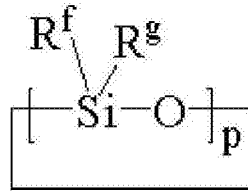
[式6]



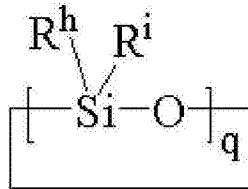
其中, R^d 和 R^e 各自独立地为环氧基或一价烃基, o为3至6。

7. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述聚合产物为包含式7的化合物和式8的化合物的混合物的聚合产物,

[式7]



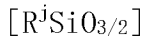
[式8]



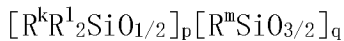
其中, R^f 和 R^g 各自为环氧基或烷基, R^h 和 R^i 各自为环氧基或芳基, p 为3至6的数, q 为3至6的数。

8. 根据权利要求6或7所述的可固化组合物, 其中, 所述混合物还包含具有式9或式10的平均经验式的聚有机硅氧烷:

[式9]



[式10]



其中, R^j 、 R^k 和 R^m 各自独立地为环氧基或一价烃基, R^l 为具有1至4个碳原子的烷基, p 为1至3, q 为1至10。

9. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述中空纤维形状的填料的单股内径或外径为0.5nm至1,000nm。

10. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述中空纤维形状的填料满足公式1:

[公式1]

$$|X-Y| \leq 0.1$$

其中, X 为不包含中空纤维形状的填料的可固化组合物或其固化产物的折射率, Y 是中空纤维形状的填料的折射率。

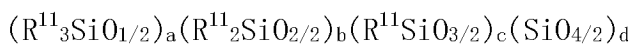
11. 根据权利要求10所述的可固化组合物, 其中, 所述中空纤维形状的填料的折射率为1.45以上。

12. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 所述中空纤维形状的填料为伊毛缟石或多水高岭土。

13. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中, 相对于100重量份的聚有机硅氧烷, 所述中空纤维形状的填料的含量为0.5重量份至70重量份。

14. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 还包含: 具有式12的平均经验式的聚有机硅氧烷:

[式12]

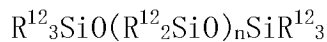


其中, 在至少一个 R^{11} 为烯基且至少一个 R^{11} 为芳基的情况下, R^{11} 各自独立地为环氧基或一价烃基; a 为正数, b 为0或正数, c 为正数, d 为0或正数, $b/(b+c+d)$ 小于0.65, $c/(c+d)$ 为0.8

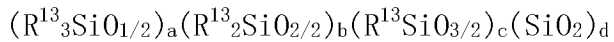
以上。

15. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 还包含: 式13的化合物或具有式14的平均经验式的化合物:

[式13]



[式14]



其中, 在至少两个 R^{12} 为氢原子且至少一个 R^{12} 为芳基的情况下, R^{12} 各自独立地为氢或一价烃基; n 为1至100; 在至少两个 R^{13} 为氢原子且至少一个 R^{13} 为芳基的情况下, R^{13} 各自独立地为氢或一价烃基; a 为正数, b 为0或正数, c 为正数, d 为0或正数。

16. 一种光学半导体, 其由经固化的权利要求1所述的可固化组合物封装。

17. 一种液晶显示器, 其在背光单元中包括权利要求16所述的光学半导体。

18. 一种照明装置, 其包括权利要求16所述的光学半导体。

可固化组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及一种可固化组合物及其用途。

背景技术

[0002] 发光二极管(LED),例如,尤其是发射波长为大约250nm至550nm的蓝光或紫外线(UV)LED,是使用诸如GaN、GaAlN、InGaN或InAlGaN的GaN类化合物半导体的高亮度产品。此外,通过将红光LED和绿光LED与蓝光LED结合的方法可以形成高质量的全色彩图像。例如,已知一种通过将蓝光或紫外线LED与荧光物质结合而制备白光LED的技术。

[0003] 此类LED广泛用作液晶显示器(LCD)的背光或用作照明。

[0004] 具有高粘合强度和优异机械耐久性的环氧树脂被广泛用作LED封装剂。然而,环氧树脂在蓝光或紫外线区域透光率较低,并且耐热耐光性低。例如,专利文献1-3提出了解决上述问题的技术。然而,上述参考文献公开的封装剂不具有足够的耐热性与耐光性。

[0005] [现有技术文献]

[0006] 专利文献1:日本专利公开号H11-274571

[0007] 专利文献2:日本专利公开号2001-196151

[0008] 专利文献3:日本专利公开号2002-226551

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本申请提供一种可固化组合物及其用途。

[0011] 技术方案

[0012] 本申请的一个方面提供一种可固化组合物,该可固化组合物包含能够通过氢化硅烷化(例如,脂族不饱和键和氢原子之间的反应)固化的组分。例如,该可固化组合物可以包含:包含聚有机硅氧烷的聚合产物,所述聚有机硅氧烷具有含有脂族不饱和键的官能团(下文称为“聚有机硅氧烷(A)”)。

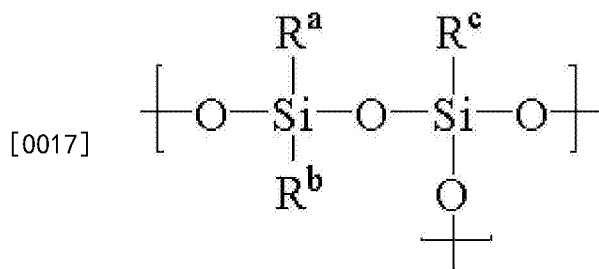
[0013] 本文所用术语“M单元”可以指单官能硅氧烷单元,在本领域中可以由 $(R_3SiO_{1/2})$ 表示,本文所用术语“D单元”可以指双官能硅氧烷单元,在本领域中可以由 $(R_2SiO_{2/2})$ 表示,本文所用术语“T单元”可以指三官能硅氧烷单元,在本领域中可以由 $(RSiO_{3/2})$ 表示,本文所用术语“Q单元”可以指四官能硅氧烷单元,可以由 $(SiO_{4/2})$ 表示。此处,R是与硅(Si)原子连接的官能团,并且可以为例如,氢原子、羟基、环氧基、烷氧基或一价烃基。

[0014] 聚有机硅氧烷(A)可以具有例如线性或部分交联的结构。术语“线性结构”可以指由M单元和D单元构成的聚有机硅氧烷的结构。此外,术语“部分交联的结构”可以指衍生自D单元并且部分引入T单元或Q单元(例如T单元)的足够长的聚有机硅氧烷线性结构。在一个实施方案中,具有部分交联结构的聚有机硅氧烷可以指聚有机硅氧烷中包含的D单元与全部D、T和Q单元的比例 $(D/(D+T+Q))$ 为0.65以上的聚有机硅氧烷。

[0015] 在一个实施方案中,具有部分交联结构的聚有机硅氧烷(A)可以包含共用一个氧

原子并彼此连接的D单元和T单元。该相连接的单元可以由例如式1表示。

[0016] [式1]



[0018] 在式1中, R^a 和 R^b 各自独立地为烷基、烯基或芳基, R^c 为烷基或芳基。

[0019] 在式1中, R^c 和 R^b 可以同时为例如烷基或芳基。

[0020] 具有部分交联结构的聚有机硅氧烷(A)可以包含至少一个式1的单元。式1的单元是指, 在形成聚有机硅氧烷(A)的硅氧烷单元中, D单元的硅原子和T单元的硅原子经由氧原子直接连接的形式。例如, 如后面将说明的, 包含式1的单元的聚有机硅氧烷可以由聚合制备, 例如, 开环聚合包含环状硅氧烷化合物的混合物。当采用该方法时, 可以制备包含式1的单元并在其结构中具有最小数量的与烷氧基连接的硅原子和与羟基连接的硅原子的聚有机硅氧烷。

[0021] 聚有机硅氧烷(A)可以包含至少一个含有脂族不饱和键的官能团, 例如, 至少一个烯基。例如, 聚有机硅氧烷(A)中含有脂族不饱和键(A_k)的官能团的摩尔数与全部硅原子(Si)的摩尔数的比例(A_k/Si)可以为大约0.01至0.3, 或0.02至0.25。当该摩尔比(A_k/Si)控制至0.01以上或0.02以上时, 可以适当地保持反应性, 并且可以防止由固化产物的表面渗出未反应的组分。此外, 当该摩尔比(A_k/Si)控制至0.3以下或0.25以下时, 可以优异地保持固化产物的抗龟裂性。

[0022] 聚有机硅氧烷(A)可以包含芳基, 例如, 至少一个与硅原子连接的芳基。例如, 聚有机硅氧烷(A)中包含的芳基(Ar)的摩尔数与所有与硅连接的官能团(R)的摩尔数的百分比($100 \times Ar/R$)可以为大约30%至60%。在此范围内, 所述组合物可以在固化前具有优异的可加工性和可操作性, 并且可以在固化后优异地保持抗湿性、透光率、折射率、光提取效率和硬度。具体地, 当百分比($100 \times Ar/R$)保持在30%以上时, 能够适当保持固化产物的机械强度和气体渗透性, 而当该百分比保持在60%以下时, 能够优异地保持固化产物的抗龟裂性和透光率。

[0023] 聚有机硅氧烷(A)可以包含式2的单元和式3的单元作为D单元。

[0024] [式2]

[0025] ($R^1R^2SiO_{2/2}$)

[0026] [式3]

[0027] ($R^3_2SiO_{2/2}$)

[0028] 在式2和式3中, R^1 和 R^2 各自独立地为环氧基或一价烃基, R^3 为芳基。在一个实施方案中, R^1 和 R^2 各自独立地为烷基。

[0029] 除非另有特别定义, 否则本说明书所用术语“一价烃基”可以指衍生自碳和氢组成的化合物或其衍生物的一价残基。例如, 一价烃基可以包含1个碳原子至25个碳原子。一价烃基可以为烷基、烯基、炔基或芳基。

[0030] 除非另有特别定义,否则本说明书所用术语“烷基”可以指具有1至20、1至16、1至12、1至8或1至4个碳原子的烷基。所述烷基可以具有直链、支链或环状结构。此外,所述烷基可以任选地被至少一个取代基取代。

[0031] 除非另有特别定义,否则本说明书所用术语“烯基”可以指具有2至20个碳原子、2至16个碳原子、2至12个碳原子、2至8个碳原子或2至4个碳原子的烯基。所述烯基可以具有直链、支链或环状结构,并且可以任选地被至少一个取代基取代。

[0032] 除非另有特别定义,否则本说明书所用术语“炔基”可以指具有2至20个碳原子、2至16个碳原子、2至12个碳原子、2至8个碳原子或2至4个碳原子的炔基。所述炔基可以具有直链、支链或环状结构,并且可以任选地被至少一个取代基取代。

[0033] 除非另有特别定义,否则本说明书所用术语“芳基”可以指衍生自包括苯环或包括至少两个苯环通过共价键连接或稠合的结构的化合物或其衍生物的一价残基。在芳基的范围内,除了常规上称为芳基的官能团之外,还可以包括常规上称为芳烷基或芳基烷基的官能团。例如,芳基可以为具有6至25个碳原子、6至21个碳原子、6至18个碳原子或6至12个碳原子的芳基。所述芳基可以为苯基、二氯苯基、氯苯基、苯乙基、苯丙基、苄基、甲苯基、二甲苯基或萘基。

[0034] 除非另有特别定义,否则本说明书所用术语“环氧基”可以指衍生自具有三个成环原子的环醚或包含所述环醚的化合物的一价残基。所述环氧基可以为环氧丙基、环氧烷基、环氧丙氧烷基或脂环族环氧基。脂环族环氧基可以包括衍生自包含脂族烃环结构以及由脂族烃环的两个碳原子形成的环氧基结构的化合物的一价残基。脂环族环氧基可以为具有6至12个碳原子的脂环族环氧基,例如,3,4-环氧基环己基乙基。

[0035] 可以使用诸如氯或氟的卤素、环氧丙基、环氧烷基、环氧丙氧烷基、诸如脂环族环氧基的环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基、硫醇基或一价烃基作为可以可选择地取代环氧基或一价烃基的取代基,但本申请并不限于此。

[0036] 在聚有机硅氧烷(A)中,式2的硅氧烷单元的摩尔数(D_m)与式3的硅氧烷单元的摩尔数(D_p)的比例(D_m/D_p)可以在例如大约0.3至2.0、0.3至2.0、0.3至1.5或0.5至1.5的范围内。在此比例范围内,能够提供具有优异的机械强度、无表面粘性、持久的高透光率(通过控制水分和气体渗透性)和长期耐久性的可固化组合物。

[0037] 式3的硅氧烷单元的摩尔数(D_p)与聚有机硅氧烷(A)中包含的全部D单元的摩尔数(D)的百分比(100×D_p/D)可以为大约30%以上、30%至65%或30%至60%。在此百分比范围内,机械强度优异,无表面粘性,并且可以控制水分和气体渗透性以保证长期耐久性。

[0038] 式3的硅氧烷单元的摩尔数(D_p)与聚有机硅氧烷(A)中包含的全部D单元中包含芳基的D单元的摩尔数(ArD)的百分比(100×D_p/ArD)可以为70%以上或80%以上。所述百分比(100×D_p/ArD)的上限无特别限制,并且可以为例如100%。在此百分比范围内,所述组合物可以在固化前表现优异的可加工性和可操作性,并且可以在固化后优异地保持机械强度、气体渗透性、抗湿性、透光率、折射率、光提取效率和硬度。

[0039] 在一个实施方案中,聚有机硅氧烷(A)可以具有式4的平均经验式。

[0040] [式4]

[0041] $(R^4_3SiO_{1/2})_a(R^4_2SiO_{2/2})_b(R^4SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0042] 在式4中,R⁴各自独立地为环氧基或一价烃基,至少一个R⁴为烯基,并且至少一个R⁴

为芳基。烯基和芳基可以例如以满足上述摩尔比被包含。

[0043] 本说明书所用“聚有机硅氧烷由某一平均经验式表示”的表达方式意指聚有机硅氧烷为由某一平均经验式表示的单一组分,或至少两种组分的混合物,在该混合物或中各组分的平均组成由所述平均经验式表示。

[0044] 在式4的平均经验式中,a、b、c和d为聚有机硅氧烷(A)的各个硅氧烷单元的摩尔比,例如,a和b可以各自为正数,c和d可以各自为0或正数。例如,当上述摩尔比之和(a+b+c+d)调整为1时,a可以为0.01至0.3,b可以为0.65至0.97,c可以为0至0.30或0.01至0.30,d可以为0至0.2,b/(b+c+d)可以为0.7至1。当聚有机硅氧烷(A)具有部分交联的结构时,b/(b+c+d)可以为大约0.65至0.97或0.7至0.97。当如上所述控制硅氧烷单元的比例时,可以保证根据应用的适当的物理性质。

[0045] 在另一个实施例中,聚有机硅氧烷(A)可以具有式5的平均经验式。

[0046] [式5]

[0047] $(R^5R^6_2SiO_{1/2})_e(R^7R^8SiO_{2/2})_f(R^9_2SiO_{2/2})_g(R^{10}SiO_{3/2})_h$

[0048] 在式5的平均经验式中, R^5 至 R^{10} 可以各自独立地为环氧基或一价烃基。此处, R^5 和 R^7 至 R^9 中的至少一个可以为烯基, R^5 和 R^7 至 R^9 中的至少一个可以为芳基。例如,在式5的平均经验式中, R^7 和 R^8 可以各自独立地为烷基, R^9 可以为芳基。

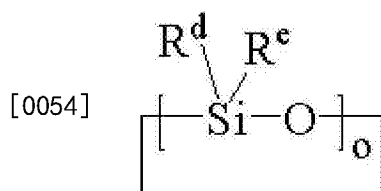
[0049] 在一实施方案的式5的平均经验式中, R^5 为一价烃基,例如,烯基, R^6 为具有1至4个碳原子的烷基, R^7 和 R^8 各自独立地为烷基、烯基或芳基, R^9 为芳基。

[0050] 在式5的平均经验式中,e、f、g和h可以为聚有机硅氧烷(A)的各个硅氧烷单元的摩尔比,例如,e可以为正数,f和g可以各自独立地为0或正数,h可以为0或正数。当上述摩尔比之和(e+f+g+h)调整为1时,e可以为0.01至0.3,f可以为0至0.97或0.65至0.97,g可以为0至0.97或0.65至0.97,h可以为0至0.30或0.01至0.30。此处,(f+g)/(f+g+h)可以为0.7至1。

[0051] 当聚有机硅氧烷(A)具有部分交联的结构时,(f+g)/(f+g+h)可以为0.7至0.97或0.65至0.97。当如上所述控制硅氧烷单元的比例时,可以保证根据应用的适当的物理性质。在一个实施方案中,在式5的平均经验式中,所有f和g均可以不为0。当所有f和g均不为0时,f/g可以在0.3至2.0、0.3至1.5或0.5至1.5的范围内。

[0052] 包含聚有机硅氧烷(A)的聚合反应产物可以为,例如包含环状聚有机硅氧烷的混合物的开环聚合产物。当聚有机硅氧烷(A)具有部分交联的结构时,所述混合物还可以包括例如具有笼状或部分笼状结构或包含T单元的聚有机硅氧烷。可以使用例如由式6表示的化合物作为环状聚有机硅氧烷化合物。

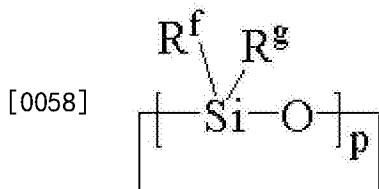
[0053] [式6]



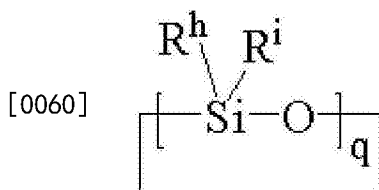
[0055] 在式6中, R^d 和 R^e 各自独立地为环氧基或一价烃基,o为3至6。

[0056] 环状聚有机硅氧烷还可以包括式7的化合物和式8的化合物。

[0057] [式7]



[0059] [式8]



[0061] 在式7和式8中, R^f 和 R^g 各自为环氧基或烷基, R^h 和 R^i 各自为环氧基或芳基, p 为3至6的数, q 为3至6的数。在式7和式8中, R^f 和 R^g 各自独立地为烷基, R^h 和 R^i 可以各自独立地为芳基。

[0062] 在式6至式8中, 可以根据聚有机硅氧烷(A)的期望结构确定 R^f 至 R^i 的具体种类, o 、 p 和 q 的具体值, 以及混合物中各组分的比例。

[0063] 当聚有机硅氧烷(A)具有部分交联的结构时, 所述混合物还可以包括例如, 具有式9的平均经验式的化合物, 或具有式10的平均经验式的化合物。

[0064] [式9]



[0066] [式10]



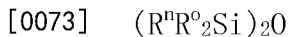
[0068] 在式9和式10中, R^j 、 R^k 和 R^m 各自独立地为环氧基或一价烃基, R^l 为环氧基或具有1至4个碳原子的烷基, p 为1至3, q 为1至10。

[0069] 在式9至式10中, 可以根据聚有机硅氧烷(A)的期望结构确定 R^j 至 R^m 的具体种类, p 和 q 的具体值, 以及混合物中各组分的比例。

[0070] 当环状聚有机硅氧烷与具有笼状结构或部分笼状结构或包含T单元的聚有机硅氧烷反应时, 可以以适当分子量合成具有期望的部分交联结构的聚有机硅氧烷。此外, 根据所述方法, 通过使聚有机硅氧烷或包含其的聚合产物中连接至硅原子的官能团(例如烷氧基或羟基)最小化, 可以制备具有优异物理性质的期望的产物。

[0071] 在一个实施方案中, 所述混合物还可以包括由式11表示的化合物。

[0072] [式11]



[0074] 在式11中, R^n 和 R^o 各自为环氧基或一价烃基。

[0075] 在式11中, 一价烃基的具体种类或在混合物中的混合比可以根据期望的聚有机硅氧烷(A)来确定。

[0076] 混合物中各组分的反应可以在适当催化剂存在下进行。因此, 所述混合物还可以包含催化剂。

[0077] 作为可以包含于混合物中的催化剂, 可以使用例如碱性催化剂。合适的碱性催化剂可以为但并不限于诸如KOH、NaOH或CsOH的金属氢氧化物; 包含碱金属化合物和硅氧烷的

金属硅烷醇化物；或诸如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵的季铵化合物。

[0078] 催化剂在混合物中的比例可以考虑期望的反应性适当选择，例如，相对于100重量份的混合物中反应物的总重量，可以为0.01至30重量份或0.03至5重量份。在本说明书中，除非另有特别定义，否则单位“重量份”指组分之间的重量比。

[0079] 在一个实施方案中，混合物的反应可以在无溶剂(不使用溶剂)或在适当溶剂存在的条件下进行。作为溶剂，可以使用其中混合物中的反应物(即二硅氧烷或聚硅氧烷)可以与催化剂适当混合，并且不干扰反应性的任何种类的溶剂。所述溶剂可以为但不限于脂族烃类溶剂，例如正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、2,2,4-三甲基戊烷、环己烷或甲基环己烷；芳族溶剂，例如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯或甲乙苯；酮类溶剂，例如甲乙酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、环己酮、甲基环己酮或乙酰丙酮；醚类溶剂，例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、乙醚、正丙醚、异丙醚、二甘醇二甲醚、二氧杂环己烯(dioxine)、二甲基二氧杂环己烯(dimethyldioxine)、乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚或丙二醇二甲醚；酯类溶剂，例如碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯或乙二醇二乙酸酯；或者酰胺类溶剂，例如N-甲基吡咯烷酮、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或N,N-二乙基乙酰胺。

[0080] 混合物的反应可以通过在0℃至150℃或30℃至130℃的反应温度下向反应物中添加催化剂来进行。此外，反应时间可以控制在例如1小时至3天的范围内。

[0081] 在通过¹H NMR获得的光谱中，聚有机硅氧烷(A)或包含其的聚合产物可以具有0.01以下、0.005以下或0的源自连接至硅原子的烷氧基的峰的面积与源自连接至硅的含有脂族不饱和键的官能团(例如，诸如乙烯基的烯基)的峰的面积之比。在上述范围内，可以表现出适当的粘度，并且可以优异地保持其他物理性质。

[0082] 聚有机硅氧烷(A)或包含其的聚合产物可以具有0.02以下或0.01以下或0的通过KOH滴定获得的酸值。在上述范围内，可以表现出适当的粘度，并且还可以优异地保持其他物理性质。

[0083] 聚有机硅氧烷(A)或包含其的聚合反应产物在25℃下粘度可以为500cP以上、1000cP以上、2000cP以上或5000cP以上。在上述范围内，可以适当保持可加工性和硬度。粘度的上限无特别限制，粘度可以为例如500000cP以下、400000cP以下、300000cP以下、200000cP以下、100000cP以下、80000cP以下、70000cP以下或65000cP以下。

[0084] 聚有机硅氧烷(A)或包含其的聚合反应产物的重均分子量(Mw)可以为500至50,000或1,500至30,000。本文所用术语“重均分子量”可以指通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的相对于标准聚苯乙烯的转换值，并且除非另有特别定义，否则本文所用术语“分子量”可以指重均分子量。在上述分子量范围内，可以适当地保持模制性能、硬度和强度。

[0085] 可固化组合物还可以包含可交联的聚有机硅氧烷(下文称为“聚有机硅氧烷(B)”)。术语“可交联的聚有机硅氧烷”可以指基本上包含T单元或Q单元作为硅氧烷单元，并具有小于0.65的D单元与D、T和Q单元的比例(D/(D+T+Q))的聚有机硅氧烷。

[0086] 可交联的聚有机硅氧烷可以具有式12的平均经验式。

[0087] [式12]

[0088] $(R^{11}_3SiO_{1/2})_a(R^{11}_2SiO_{2/2})_b(R^{11}SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0089] 在式12中, R^{11} 各自独立地为环氧基或一价烃基,至少一个 R^{11} 为烯基,至少一个 R^{11} 为芳基, a 为正数, b 为0或正数, c 为正数, d 为0或正数, $b/(b+c+d)$ 为0.65以下、0.5以下或0.3以下, $c/(c+d)$ 为0.8以上、0.85以上或0.9以上。

[0090] 在式12中,至少一个或两个 R^{11} 可以为烯基。在一个实施方案中,烯基存在的量可以为使得烯基(Ak)与聚有机硅氧烷(B)中包含的全部硅原子(Si)的摩尔比(Ak/Si)大约为0.05至0.4或0.05至0.35。当摩尔比(Ak/Si)控制为0.05以上时,可以优异地保持反应性,并且可以防止由固化产物表面渗出未反应的组分。此外,当摩尔比(Ak/Si)控制为0.4以下或0.35以下时,可以优异地保持固化产物的硬度、抗龟裂性、耐热冲击性。

[0091] 在式12中,至少一个 R^{11} 可以为芳基。因此,能够有效控制固化产物的折射率和硬度。芳基存在的量可以为使得芳基(Ar)与聚有机硅氧烷(B)中包含的全部硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)大约为0.5至1.5或0.5至1.2。当摩尔比(Ar/Si)控制为0.5以上时,固化产物的折射率和硬度能够最大化,并且当摩尔比(Ar/Si)控制为1.5以下或1.2以下时,能够适当保持所述组合物的粘度和耐热冲击性。

[0092] 在式12的平均经验式中, a 、 b 、 c 和 d 是各个硅氧烷单元的摩尔比。例如,当其总和($a+b+c+d$)调整为1时, a 为0.05至0.5, b 为0至0.3, c 为0.6至0.95, d 为0至0.2。为了使固化产物的强度、抗龟裂性和耐热冲击性最大化, $(a+b)/(a+b+c+d)$ 可以控制为0.2至0.7, $b/(b+c+d)$ 可以控制为0.65以下、0.5以下或0.3以下, $c/(c+d)$ 可以控制为0.8以上、0.85以上或0.9以上。此处, $b/(b+c+d)$ 的下限无特别限制,例如可以为0。此外,此处, $c/(c+d)$ 的上限无特别限制,例如可以为1.0。

[0093] 聚有机硅氧烷(B)在25℃下粘度可以为5000cP以上或1000000cP以上,并且因此能够适当保持固化前的可加工性和固化后的硬度。

[0094] 此外,聚有机硅氧烷(B)的分子量可以为例如800至20000或800至10000。当分子量控制为800以上时,能够有效保持固化前的模制性能和固化后的强度,而当分子量控制为20000以下或10000以下,粘度可以保持在适当的水平。

[0095] 聚有机硅氧烷(B)的制备方法可以为,例如本领域中通常已知的制备聚硅氧烷的方法,或者可以为与制备聚有机硅氧烷(A)类似的方法。

[0096] 可以包含聚有机硅氧烷(B)使得例如,聚有机硅氧烷(A)与聚有机硅氧烷(A)和聚有机硅氧烷(B)的混合物的重量比($A/(A+B)$)为大约10至50。在上述范围内,能够优异地保持固化产物的强度和耐热冲击性,还能够防止表面粘性。

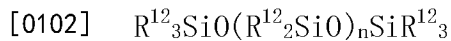
[0097] 可固化组合物还可以包含硅化合物,所述硅化合物包含连接至硅原子的氢原子(下文称为“硅化合物(C)”)。硅化合物(C)可以具有至少一个或两个氢原子。

[0098] 硅化合物(C)可以作为交联剂,通过与聚有机硅氧烷中含有脂族不饱和键的官能团反应,使组合物发生交联。例如,交联和固化可以通过使硅化合物(C)中的氢原子和聚有机硅氧烷(A)或(B)中的烯基发生加成反应来进行。

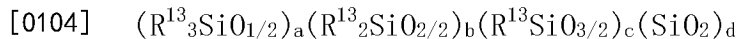
[0099] 可以使用各种分子中包含连接至硅原子的氢原子(Si-H)的硅化合物中的任意一种作为硅化合物(C)。硅化合物(C)可以为例如直链、支链、环状的或可交联的有机聚硅氧烷。硅化合物(C)可以为具有2至1000个硅原子,优选3至300个硅原子的化合物。

[0100] 硅化合物(C)可以为例如式13的化合物,或具有式14的平均经验式的化合物。

[0101] [式13]



[0103] [式14]



[0105] 在式13和式14中, R^{12} 各自独立地为氢或一价烃基,至少两个 R^{12} 为氢原子,至少一个 R^{12} 为芳基, n 为1至100, R^{13} 各自独立地为氢或一价烃基,至少两个 R^{13} 为氢原子,至少一个 R^{13} 为芳基, a 为正数, b 为0或正数, c 为正数, d 为0或正数。例如,当其总和 $(a+b+c+d)$ 调整为1时, a 为0.1至0.8, b 为0至0.5, c 为0.1至0.8, d 为0至0.2。

[0106] 式13的化合物是具有至少两个连接至硅原子的氢原子的直链硅氧烷化合物。在式13中, n 可以为1至100、1至50、1至25、1至10或1至5。

[0107] 由式14的平均经验式表示的化合物可以为具有交联结构或部分交联结构的聚硅氧烷。

[0108] 在一个实施方案中,连接至硅原子的氢原子(H)与硅化合物(C)中包含的全部硅原子(Si)的摩尔比(H/Si)可以为大约0.2至0.8或0.3至0.75。当该摩尔比控制为0.2以上或0.3以上时,能够优异地保持组合物的可固化性,而当该摩尔比控制为0.8以下或0.75以下时,可以优异地保持抗龟裂性和耐热冲击性。

[0109] 硅化合物(C)可以包含至少一个芳基,因此,至少一个式13中的 R^{12} 或至少一个式14中的 R^{13} 可以为芳基,例如具有6至21、6至18或6至12个碳原子的芳基,或苯基。因此,能够有效控制固化产物的折射率和硬度。芳基存在的量可以为使得芳基(Ar)与聚有机硅氧烷(C)中包含的全部硅原子(Si)的摩尔比(Ar/Si)为大约0.5至1.5或0.5至1.3。当摩尔比(Ar/Si)控制为0.5以上时,固化产物的折射率和硬度能够最大化,而当摩尔比(Ar/Si)控制为1.5以下或1.3以下,能够适当保持组合物的粘度和抗龟裂性。

[0110] 化合物(C)在25℃下的粘度可以为0.1cP至100000cP、0.1cP至10000cP、0.1cP至1000cP或0.1cP至300cP。在上述粘度范围内,能够优异地保持组合物的可加工性和固化产物的硬度。

[0111] 此外,化合物(C)的分子量可以为例如小于2,000、小于1,000或小于800。当分子量为1,000以上时,固化产物的强度可能降低。化合物(C)的分子量的下限不特别限制,可以为例如250。在化合物(C)中,所述分子量可以为化合物的重均分子量或常规分子量。

[0112] 制备化合物(C)的方法不特别限定,例如,可以使用本领域中已知的制备聚有机硅氧烷的常规方法,或与制备聚有机硅氧烷(A)类似的方法。

[0113] 化合物(C)的含量可以在化合物(C)中包含的连接至硅原子的氢原子(H)与可固化组合物中包含的所有含有脂族不饱和键的官能团的摩尔比(H/Ak)的范围内(大约0.5至2.0或0.7至1.5)进行选择,所述含有脂族不饱和键的官能团为例如聚有机硅氧烷(A)和/或(B)中包含的所有含有脂族不饱和键的官能团(例如烯基)(Ak)。在上述摩尔比(H/Ak)范围内,所述组合物能够表现出在固化前优异的可加工性和可操作性,固化后优异的抗龟裂性、硬度、耐热冲击性和粘合性,并且在苛刻的条件下不导致白化或表面粘性。

[0114] 可固化组合物还可以包括聚有机硅氧烷,所述聚有机硅氧烷包含具有脂族不饱和键的官能团,例如烯基和环氧基(下文称为“聚有机硅氧烷(D)”)。

[0115] 聚有机硅氧烷(D)可以作为例如增粘剂以增强粘合强度。

[0116] 在一个实施方案中,聚有机硅氧烷(D)可以由式15的平均经验式表示。

[0117] [式15]

[0118] $(R^{14}_3SiO_{1/2})_a(R^{14}_2SiO_{2/2})_b(R^{14}SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0119] 在式15中, R^{14} 各自独立地为环氧基或一价烷基,至少一个 R^{14} 为烯基,至少一个 R^{14} 为环氧基,a、b、c和d各自独立地为0或正数, $(c+d)/(a+b+c+d)$ 可以为0.2至0.7, $c/(c+d)$ 可以为0.8以上。例如,当其总和 $(a+b+c+d)$ 调整为1时,a可以为0至0.7,b可以为0至0.5,c可以为0至0.8,d可以为0至0.2。

[0120] 在式15中,一个或至少两个 R^{14} 可以为烯基。在一个实施方案中,烯基存在的量可以为使得烯基(Ak)与聚有机硅氧烷(D)中包含的全部硅原子(Si)的摩尔比(Ak/Si)为0.05至0.35或0.05至0.3。在此摩尔比(Ak/Si)内,能够提供一种固化产物,所述固化产物表现出与另一种化合物的优异的反应性,固化后与硅树脂形成共价键,从而具有优异的粘合强度并具有优异的物理性质例如耐冲击性。

[0121] 在式15中,至少一个 R^{14} 还可以为环氧基。因此,可以适当保持固化产物的强度和耐刮擦性,并且可以实现优异的粘合性。环氧基存在的量可以为使得环氧基(Ep)与聚有机硅氧烷(D)中包含的全部硅原子(Si)的摩尔比(Ep/Si)为0.1以上或0.2以上。在此摩尔比(Ep/Si)内,可以适当地保持固化产物的交联结构,还可以优异地保持耐热性和粘合性。所述摩尔比(Ep/Si)的上限无特别限制,可以为例如1.0。

[0122] 在式15的平均经验式中,a、b、c和d为各个硅氧烷单元的摩尔比,当其总和调整为1时,a可以为0至0.7,b可以为0至0.5,c可以为0至0.8,d可以为0至0.2。此处,c和d可以不同时为0。为使固化产物的强度、抗龟裂性和耐热冲击性最大化, $(c+d)/(a+b+c+d)$ 可以控制为0.3至0.7, $c/(c+d)$ 可以控制为0.8以上。此处, $c/(c+d)$ 的上限无特别限制,可以为例如1.0。

[0123] 聚有机硅氧烷(D)在25℃下的粘度可以为100cP以上或100000cP以上,因此可以适当保持固化前的可加工性和固化后的硬度。

[0124] 聚有机硅氧烷(D)的分子量可以为例如1000以上或1500以上。当分子量控制为1000以上或1500以上时,能够提供固化前具有优异的可加工性与可操作性,固化后具有优异的抗龟裂性、耐热冲击性以及对本基板的粘合性的固化产物。分子量的上限无特别限制,可以为例如20000。

[0125] 制备聚有机硅氧烷(D)的方法无特别限制,并且可以使用例如本领域中已知的制备聚有机硅氧烷的常规方法,或者与制备聚有机硅氧烷(A)类似的方法。

[0126] 相对于100重量份的可固化组合物中包含的其他化合物的总重量,例如聚有机硅氧烷(A)、聚有机硅氧烷(B)和/或硅化合物(C)的总重量,聚有机硅氧烷(D)的含量可以为例如0.2至10重量份或0.5至5重量份。在上述范围内,可以优异地保持粘合性和透明性。

[0127] 可固化组合物可以包含纤维型填料,例如纤维型无机填料。本文所用术语“纤维型填料”可以指以单股计,相对于竖向长度(填料的长度),具有相对大的横向长度(粒度、内径或外径)的填料,例如纵横比(竖向长度/横向长度)为5以上、10以上、20以上、30以上、40以上、50以上或100以上的填料。对于纤维型填料,纵横比(竖向长度/横向长度)可以为2000以下、1600以下、1500以下、1200以下、1000以下、700以下、500以下或400以下。

[0128] 纤维型填料可以为中空纤维型填料。术语“中空纤维型填料”可以指内部具有孔的填料,例如管形填料。当计算中空纤维型填料的纵横比时,横向长度可以为例如纤维的内径

或外径。

[0129] 纤维型填料,特别是中空纤维型填料具有较低的结晶性,粒子间较小的相互作用,比其他类型填料(例如平面、球形或另外形状的填料)高的分散性。相应地,此类填料可以抑制组合物粘度的提高,并且较少发生聚集。此外,由于纤维型填料具有各向异性结构,优选用于增强机械特性和抗龟裂特性,并具有优异的触变性,从而用较小的量就能有效地抑制荧光物质的沉积。

[0130] 单股纤维型填料的粒径或单股中空纤维型填料的内径或外径无特别限制,可以为例如大约0.5nm至1,000nm、0.5nm至800nm、0.5nm至600nm、0.5nm至500nm、0.5nm至300nm、0.5nm至200nm、1nm至150nm、1nm至100nm、1nm至80nm、1nm至60nm或1nm至50nm。

[0131] 纤维型填料可以具有例如大约1.45以上的折射率。此外,纤维型填料可以满足公式1。

[0132] [公式1]

[0133] $|X-Y| \leq 0.1$

[0134] 在公式1中,X为不包含填料的可固化组合物或其固化产物的折射率,Y为填料的折射率。

[0135] 本说明书所用术语“折射率”可以为例如对于波长为450nm的光测量的折射率。在上述范围内,由于所述组合物或固化产物的透明性得以保持以应用至元件,因而其亮度能够得到增强。在公式1中, $|X-Y|$ 可以为例如0.07以下或0.05以下。

[0136] 伊毛缟石(imogolite)或多水高岭土可以用作纤维型填料。伊毛缟石为一种衍生自硅酸铝的中空纤维型化合物,由 $Al_2SiO_3(OH)_4$ 表示,多水高岭土也是一种衍生自硅酸铝的中空纤维型化合物,由 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 表示。

[0137] 例如,相对于100重量份的聚有机硅氧烷(A),填料在可固化组合物中的含量可以为0.5至70重量份、1至50重量份、5至50重量份、10至50重量份或10至40重量份。当纤维型填料的重量比控制在0.5重量份以上时,能够增强所述组合物或固化产物的机械特性、抗龟裂性和耐热性,从而改善元件的可靠性。此外,当重量比控制在70重量份以下时,可以优异地保持可加工性。

[0138] 可固化组合物还可以包含氢化硅烷化催化剂。氢化硅烷化催化剂可以用于促进氢化硅烷化反应。可以使用任何本领域中已知的常规组分作为氢化硅烷化催化剂。铂、钯、铑类催化剂可以用作此类催化剂。在本说明书中,考虑催化剂效率可以使用铂类催化剂,可以为但不限于氯铂酸、四氯化铂、铂的烯烃配合物、铂的烯基硅氧烷配合物或铂的羰基配合物。

[0139] 氢化硅烷化催化剂的含量无特别限制,只要以催化量(即能够起到催化剂作用的量)包含氢化硅烷化催化剂即可。常规上,基于铂、钯或铑的原子量,氢化硅烷化催化剂可以以0.1ppm至200ppm,优选0.2ppm至100ppm的量使用。

[0140] 可固化组合物还可以包含增粘剂,单独或与聚有机硅氧烷(D)结合,以进一步增强对各种基板的粘合性。增粘剂为能够改善对组合物或固化产物的自粘合性的组分,尤其可以改善对金属和有机树脂的自粘合性。

[0141] 增粘剂可以为但不限于:具有至少一个或两个选自诸如乙烯基的烯基、(甲基)丙烯酰氧基、氢化甲硅烷基(SiH基)、环氧基、烷氧基、烷氧基甲硅烷基、羰基和苯基的官能团

的硅烷;或诸如具有2至30或4至20个硅原子的环状或直链硅氧烷的有机硅化合物。在本说明书中,可以额外混合一种或至少两种增粘剂。

[0142] 相对于100重量份的可固化组合物中包含的其他化合物(例如聚有机硅氧烷(A)、聚有机硅氧烷(B)和/或硅化合物(C))的总重量,所述组合物可以以0.1至20重量份的含量包含增粘剂,但所述含量可以考虑期望的粘合性的改善适当改变。

[0143] 可固化组合物还可以包含一种或至少两种添加剂,所述添加剂包括反应抑制剂,例如2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-苯基-3-1-丁炔-2-醇、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷或乙炔基环己烷;无机填料,例如二氧化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛;具有环氧基和/或烷氧基甲硅烷基的碳官能的硅烷,其部分水解-缩合产物或硅氧烷化合物;触变剂,例如能够与聚醚结合使用的雾相二氧化硅(haze-phase silica);提供导电性的试剂,例如银、铜或铝的金属粉末,或多种碳材料;或颜色调节剂,例如颜料或染料(必要时)。

[0144] 可固化组合物还可以包含荧光物质。在此情况下,能够使用的荧光物质的种类无特别限制,例如,可以使用施用于LED封装的常规种类的荧光物质,以发出白光。

[0145] 本申请的另一个方面提供一种半导体元件,例如,光学半导体元件。示例性半导体元件可以由包含可固化组合物的固化产物的封装剂封装。由封装剂封装的半导体元件的例子包括二极管、晶体管、闸流管、光电耦合器、CCD、固相摄像二极管、单片IC、混合IC、LSI、VLSI或发光二极管(LED)。在一个实施方案中,半导体元件可以为发光二极管(LED)。

[0146] LED可以通过在基板上堆置半导体材料而形成。半导体材料可以为但不限于GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN 或SiC。此外,可以使用单晶蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO或GaN单晶作为基板。

[0147] 此外,为了制备LED,必要时,可以在基板与半导体材料之间形成一层缓冲层。GaN或AlN可以用作缓冲层。在基板上堆置半导体材料的方法可以为但不特别限于MOCVD、HDVPE或液体生长。此外,LED的结构可以为例如包括MIS结、PN结和PIN结的单质结,异质结或双异质结。此外,可以使用单或多量子阱结构形成LED。

[0148] 在一个实施方案中,LED的发射波长可以为例如250至550nm、300至500nm或330至470nm。发射波长可以指主发射峰波长。由于LED的发射波长设定在上述范围内,因而能够获得具有较长寿命、高能量效率和高色彩表现的白光LED。

[0149] LED可以使用本申请的组合物封装。此外,LED的封装可以仅用本申请的组合物进行,在某些情况下,另一种封装剂可以与本申请的组合物结合使用。当两种封装剂结合使用时,在使用本申请的组合物封装后,经封装的LED还可以由另外一种封装剂封装。或者,LED可以首先由其他封装剂封装,然后再用本申请的组合物封装。环氧树脂、硅树脂、丙烯酸类树脂、尿素树脂、酰亚胺树脂或玻璃可以用作其他封装剂。

[0150] 为了用本申请的组合物封装LED,例如,可以使用先将组合物注入模具,将固定有LED的引线框浸渍到其中,然后固化组合物的方法,或者可以使用将组合物注入插有LED模具然后固化组合物的方法。可以使用分配器注入,传递模塑或注塑作为注入组合物的方法。此外,作为其他封装方法,可以包括将组合物滴落于LED之上,通过丝网印刷或使用掩模涂覆组合物,然后固化组合物的方法,还可以包括通过分配器将组合物注入底部设置有LED的杯中然后固化组合物的方法。

[0151] 此外,必要时组合物可以用作将LED固定至引线端或封装的金刚石材料,或者LED之上的钝化层或封装基板。

[0152] 当需要固化所述组合物时,固化无特别限制,可以通过例如将组合物保持在60至200℃下10分钟至5小时来进行固化,或者在适当温度适当时间下进行两步以上来进行固化。

[0153] 封装剂的形状无特别限制,例如,可以为弹型镜片、平面形状或薄膜形状。

[0154] 此外,根据本领域已知的常规方法,可以对LED的性能进行额外的强化。为强化性能,例如,可以使用在LED的后表面上设置反射层或具光层的方法,在其底部形成互补着色部分的方法,在LED上设置吸收比主发射峰短的波长的光的吸光层的方法,封装LED然后用硬质材料模塑LED的方法,将LED插入待固定的通孔的方法,或者通过倒装晶片接触法使LED与引线构件接触以由基底方向提取光的方法。

[0155] LED可以有效应用于,例如,液晶显示器(LCD)的背光、灯光、各种传感器、打印机与复印机的光源、汽车仪表的光源、信号灯、指示灯、显示装置、平面LED的光源、显示器、装饰灯或各种照明。

[0156] 有益效果

[0157] 本申请的可固化组合物表现出优异的可加工性和可操作性。此外,可固化组合物在固化后表现优异的光提取效率、硬度、耐热冲击性、抗湿性、气体渗透性和粘合性。此外,可固化组合物能够提供即使在苛刻条件下表现长期耐久性和可靠性,并且不产生白化和表面粘性的固化产物。

具体实施方式

[0158] 下文将参照实施例与对比实施例进一步详细说明本申请的可固化组合物,但所述可固化组合物的范围并不限于以下实施例。下文中,缩写“Vi”指乙烯基,缩写“Ph”指苯基,缩写“Me”指甲基,缩写“Ep”指3-环氧丙氧基丙基。

[0159] 1. 透光率的测量

[0160] 实施例与对比实施例的可固化物质的透光率通过如下方法评价。将可固化组合物注入以大约1mm彼此间隔开的两块玻璃基板之间,并在150℃下固化1小时,从而制备厚度为1mm的平面样品。随后,使用UV-VIS光度计在室温下测量样品在厚度方向上对于450nm波长的透光率,然后根据以下标准评价。

[0161] <评价透光率的标准>

[0162] ○:85%以上的透光率

[0163] △:75%以上且85%以下的透光率

[0164] ×:75%以下的透光率

[0165] 2. 元件特性的评价

[0166] 使用聚邻苯二甲酰胺(PPA)制备的7030LED封装来评价元件特性。具体地,使可固化组合物在PPA杯中分散,在70℃下保持30分钟,然后在150℃下固化1小时,从而制备表面贴装的LED。之后,根据以下方法进行测试。

[0167] (1)热冲击测试

[0168] 将LED保持在-40℃下30分钟,并在85℃下再保持30分钟,将其设定为一个循环。将

此过程重复200次,即,200个循环,然后将LED保持在室温下。考察剥离状态以评价耐热冲击性。为了进行评价,如上所述测试由相同可固化组合物制备的20个LED,表1示出显示出剥离的LED的数目(剥离的LED/LED总数(20))。

[0169] (2)长期可靠性测试

[0170] 在85℃和85%的相对湿度的条件下,提供30mA的电流的同时,运行所制备的LED 500小时。随后,测量运行后亮度对运行前初始亮度的降低率,并根据以下标准进行评价。

[0171] <评价标准>

[0172] A:相对于初始亮度,5%以下的亮度降低率

[0173] B:相对于初始亮度,5%以上且7%以下的亮度降低率

[0174] C:相对于初始亮度,7%以上且9%以下的亮度降低率

[0175] D:相对于初始亮度,9%以上的亮度降低率

[0176] 实施例1

[0177] 通过混合由式A至式D表示的化合物(混合量:式A:70g,式B:200g,式C:70g,式D:4g)制备能够通过氢化硅烷化固化的可固化组合物。此处,在催化剂(例如四甲基氢氧化铵(TMAH))的存在下,在大约115℃下,通过使八甲基环四硅氧烷和八苯基环四硅氧烷的混合物与二乙烯基四甲基二硅氧烷反应大约20小时,制备式A的聚有机硅氧烷,式A的聚有机硅氧烷之外的其他化合物通过已知合成方法制备。随后,将催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)以10ppm Pt(0)的含量混入组合物中,并将20g外径为大约2mm,长度为大约400nm的中空型伊毛缟石均匀混合,从而制得可固化组合物。

[0178] [式A]

[0179] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{16}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{14}$

[0180] [式B]

[0181] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_6$

[0182] [式C]

[0183] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0184] [式D]

[0185] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{EPSiO}_{3/2})_3(\text{MePhSiO}_{2/2})_{20}$

[0186] 实施例2

[0187] 通过混合由式E、F、C和D表示的化合物(混合量:式E:70g,式F:200g,式C:70g,式D:4g)制备能够通过氢化硅烷化固化的可固化组合物。此处,在催化剂(例如四甲基氢氧化铵(TMAH))的存在下,通过使八甲基环四硅氧烷和四甲基四苯基环四硅氧烷的混合物与二乙烯基四甲基二硅氧烷反应来制备式E的聚有机硅氧烷,式E的聚有机硅氧烷之外的其他化合物通过已知合成方法制备。随后,将催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)以10ppm Pt(0)的含量混入组合物中,并将大约20g内径为大约50mm,长度为大约8,000nm的中空型多水高岭土均匀混合,从而制得可固化组合物。

[0188] [式E]

[0189] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{26}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_4$

[0190] [式F]

[0191] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_6$

[0192] [式C]

[0193] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0194] [式D]

[0195] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{EPSiO}_{3/2})_3(\text{MePhSiO}_{2/2})_{20}$

[0196] 实施例3

[0197] 通过混合由式G、H、C和D表示的化合物(混合量:式G:70g,式H:200g,式C:70g,式D:4g)制备能够通过氢化硅烷化固化的可固化组合物。此处,使用例如四甲基氢氧化铵(TMAH)的催化剂,在适当的温度下,通过使八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、八苯基-多面体低聚倍半硅氧烷(八苯基-POSS)与二乙烯基四甲基二硅氧烷的混合物反应来制备式G的聚有机硅氧烷,其他化合物通过已知合成方法制备。随后,将催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)以10ppm Pt(0)的含量混入组合物中,并将大约20g内径为大约30mm,长度为大约10,000nm的中空型多水高岭土均匀混合,从而制得可固化组合物。

[0198] [式G]

[0199] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{10}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{10}(\text{PhSiO}_{3/2})_3$

[0200] [式H]

[0201] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_6$

[0202] [式C]

[0203] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0204] [式D]

[0205] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{EPSiO}_{3/2})_3(\text{MePhSiO}_{2/2})_{20}$

[0206] 实施例4

[0207] 通过混合由式I、J、C和D表示的化合物(混合量:式I:70g,式J:200g,式C:70g,式D:4g)制备能够通过氢化硅烷化固化的可固化组合物。此处,在催化剂(例如四甲基氢氧化铵(TMAH))的存在下,通过使八甲基环四硅氧烷和八苯基环四硅氧烷的混合物与二乙烯基四甲基二硅氧烷反应,制备式I的聚有机硅氧烷,其他化合物通过已知合成方法制备。随后,催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)以10ppm Pt(0)的含量混入组合物中,并将大约20g内径为大约40mm,长度为大约5,000nm的中空型多水高岭土均匀混合,从而制得可固化组合物。

[0208] [式I]

[0209] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{14}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{16}$

[0210] [式J]

[0211] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_6$

[0212] [式C]

[0213] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0214] [式D]

[0215] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{EPSiO}_{3/2})_3(\text{MePhSiO}_{2/2})_{20}$

[0216] 对比实施例1

[0217] 以与实施例1相同的方法制备可固化组合物,不同的是,不混合伊毛缟石。

[0218] 对比实施例2

[0219] 以与实施例1相同的方法制备可固化组合物,不同的是,不混合伊毛缟石,而使用平均粒径为大约20nm的二氧化硅粒子。

[0220] 对比实施例3

[0221] 以与实施例1相同的方法制备可固化组合物,不同的是,不混合伊毛缟石,而使用玻璃薄片(REP-015,Nippon Itarahas)。

[0222] 对比实施例4

[0223] 以与实施例1相同的方法制备可固化组合物,不同的是,不混合伊毛缟石,而使用蒙脱石。

[0224] 对比实施例5

[0225] 以与实施例1相同的方法制备可固化组合物,不同的是,不混合伊毛缟石,而使用直径大约2nm、长度大约400nm的氧化铝纤维作为纤维型填料,其不是中空型填料。

[0226] 测量实施例和对比实施例的物理性质并总结于表1中。

[0227] [表1]

[0228]

	透光率	耐热冲击性	长期可靠性
实施例1	O	0/20	A
实施例2	O	0/20	B
实施例3	O	0/20	A
实施例4	O	0/20	A
对比实施例1	O	16/20	D
对比实施例2	C	-	-
对比实施例3	C	4/20	C
对比实施例4	C	6/20	C
对比实施例5	C	4/20	C

在对比实施例2中,由于组合物的粘度很高,无法制备LED,因此除了透光率之外的其他物理性质无法测量。