

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6309898号  
(P6309898)

(45) 発行日 平成30年4月11日(2018.4.11)

(24) 登録日 平成30年3月23日(2018.3.23)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO2B</b>	<b>1/04</b> (2006.01)	GO2B	1/04
<b>GO2B</b>	<b>3/00</b> (2006.01)	GO2B	3/00 Z
<b>CO8L</b>	<b>83/10</b> (2006.01)	CO8L	83/10
<b>CO8G</b>	<b>77/44</b> (2006.01)	CO8G	77/44
<b>B29C</b>	<b>43/18</b> (2006.01)	B29C	43/18

請求項の数 11 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-552390 (P2014-552390)	(73) 特許権者	590001418 ダウ シリコーンズ コーポレーション アメリカ合衆国 48686-0994 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2200
(86) (22) 出願日	平成25年1月16日(2013.1.16)	(73) 特許権者	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(65) 公表番号	特表2015-513328 (P2015-513328A)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(43) 公表日	平成27年5月7日(2015.5.7)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/021707	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(87) 国際公開番号	W02013/109607		
(87) 国際公開日	平成25年7月25日(2013.7.25)		
審査請求日	平成28年1月8日(2016.1.8)		
(31) 優先権主張番号	61/586,988		
(32) 優先日	平成24年1月16日(2012.1.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学物品及び形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光学物品を圧縮成形機又はラミネーターにより形成する方法であって、  
 鋳型内に、光学デバイス、固体であり、かつ室温を超えるガラス転移温度を有するシリ  
 コーン組成物の少なくとも一部、及び剥離ライナーを配置し、前記光学デバイスの光学面と  
 前記剥離ライナーとの間に前記シリコーン組成物を適用することと、

前記シリコーン組成物が流動するように前記ガラス転移温度以上の温度に前記シリコー  
 ン組成物を加熱することと、を含み、

前記シリコーン組成物が、前記加熱後の冷却時に光透過性シートを形成する、方法。

【請求項2】

前記シリコーン組成物が、ペレット、回転楕円体、リボン、立方体、粉末、フィルム、  
 フレーク、又はシートである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記シリコーン組成物がシートであり、前記シートが主表面を有し、前記光学面に対し  
 て前記シートを配置することが、前記光学面に対して前記シートの前記主表面を配置する  
 ことを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

縮合反応を介して前記シリコーン組成物を硬化させることを更に含む、請求項1～3の  
 いずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

10

20

前記硬化が、前記シリコン組成物の前記ガラス転移温度よりも高い温度で行われる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記シリコン組成物が、少なくとも 20,000 g / モルの重量平均分子量を有するオルガノシロキサブロックコポリマーを含み、かつ

各々が、直鎖状ブロック当たり平均で 10 ~ 400 個のジシロキシ単位  $[R^1_2SiO_{2/2}]$  を有する直鎖状ブロックの中に配置された、式  $[R^1_2SiO_{2/2}]$  の 40 ~ 90 モルパーセントのジシロキシ単位と、

各々が、少なくとも 500 g / モルの重量平均分子量を有する、非直鎖状ブロックの中に配置された式  $[R^2SiO_{3/2}]$  の 10 ~ 60 モルパーセントのトリシロキシ単位と

10

、0.5 ~ 25 モルパーセントのシラノール基  $[SiOH]$  とを含み、

式中  $R^1$  が、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビルであり、 $R^2$  が、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$  ヒドロカルビルであり、

非直鎖状ブロックの少なくとも 30 重量パーセントが、別の非直鎖状ブロックに架橋され、ナノドメインに凝集され、

各直鎖状ブロックが少なくとも 1 つの非直鎖状ブロックに連結される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ジシロキシ単位が式  $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$  を有する、請求項 6

20

【請求項 8】

前記オルガノシロキサブロックコポリマーが、少なくとも 30 重量パーセントのジシロキシ単位を含む、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

$R^2$  がフェニルである、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記光透過性シートが、単層である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

第 1 及び第 2 の光透過性シートを備える複合物品の製造方法であって、前記第 1 の光透過性シートが、前記複合物品の第 1 の最外層であり、前記第 2 の光透過性シートが、前記複合物品の第 2 の最外層であり、前記第 1 及び第 2 の光透過性シートが各々独立して請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法により形成される、複合物品の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、「METHOD OF FORMING A LIGHT TRANSMITTING SHEET OF A SOLID STATE LIGHT」という名称で 2012 年 1 月 16 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 586,988 号の利益を主張するものであり、その全開示が、本明細書に完全に記載されているかのように、参照することにより組み込まれる。

40

【0002】

(発明の分野)

本開示は、概して、光学物品を形成する方法に関する。より具体的には、本方法は、シリコン組成物が流動するように、ガラス転移温度以上の温度に固体シリコン組成物を加熱する工程を含む。

【背景技術】

【0003】

例えば、固体ライト及び太陽光パネルといった多くの物品は、環境要因から保護するた

50

めに、封入剤を用いて形成される。このような封入剤は、光透過効率を促進するように光学的に明澄で、多岐にわたって、強靱で、耐久性があり、長持ちし、適用が容易であり得る。固体ライト及び太陽光パネルで使用される多くの封入剤は、例えば、白金触媒のような触媒を必要とする硬化機構に依存する。これらのシリコン封入剤の多くはまた、硬化のために存在する炭化水素基を必要とする。しかしながら、残留触媒及び炭化水素の架橋は、これらのシリコン封入剤の熱安定性及び/又は長期耐久性を制限し得る。

【0004】

加えて、封入剤の多くは、鋳型の中へ液体を分注し、この液体を加熱して封入剤を形成することによって形成される。液体の使用は、気泡が封入剤内で形成されることを可能にする傾向があり、このことは、商業有用性を低減又は破壊し得る。このため、これらの封入剤は、いかなるほこり、過剰な気流などからも距離を置いて保持されなければならない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、改善の機会が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、光学物品を形成する方法を提供する。本方法は、表面にシリコン組成物を適用する工程を含み、このシリコン組成物は固体であり、ガラス転移温度を有する。本方法はまた、シリコン組成物が流動するように、ガラス転移温度以上の温度にシリコン組成物を加熱する工程を含む。シリコン組成物は、1.4を超える屈折率を有し得、少なくとも20,000g/モルの重量平均分子量を有するオルガノシロキサブロックコポリマーを含み得る。オルガノシロキサブロックコポリマーは、各々が直鎖状ブロックあたり平均10~400ジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_2/2]$ を有する直鎖状ブロックに配置された式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の40~90モル%のジシロキシ単位を含み得る。オルガノシロキサブロックコポリマーはまた、各々が少なくとも500g/モルの重量平均分子量を有する非直鎖状ブロックに配置された式 $[RSiO_3/2]$ の10~60モルパーセントのトリシロキシ単位を含み得る。オルガノシロキサブロックコポリマーは、0.5~25モルパーセントのシラノール基 $[SiOH]$ を更に含み得る。上記の式中、 $R^1$ は、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、 $R^2$ は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルである。更に、非直鎖状ブロックの少なくとも30重量パーセントが、別の非直鎖状ブロックに架橋され、ナドメインに凝集される。更に、各直鎖状ブロックは、少なくとも1つの非直鎖状ブロックに連結され得る。

20

30

【0007】

実施形態1において、本発明は、光学物品を形成する方法に関し、当該方法は、固体であり、室温を超えるガラス転移温度を有するシリコン組成物(例えば、「樹脂-直鎖状」オルガノシロキサブロックコポリマーを含む固体組成物)を表面に適用することと、シリコン組成物が流動するようにガラス転移温度以上の温度にシリコン組成物を加熱することとを含み、このシリコン組成物は、加熱後の冷却時に光透過性シートを形成する。

40

【0008】

実施形態2において、本発明は、表面が光学デバイスの光学面である実施形態1の方法に関する。

【0009】

実施形態3において、本発明は、シリコン組成物がペレット、回転楕円体、リボン、シート、立方体、粉末、フィルム、フレーク、又はシートである実施形態2の方法に関する。

【0010】

実施形態4において、本発明は、シリコン組成物がシートであり、このシートは主表

50

面を有し、光学面に対してシートを配置することが、光学面に対してシートの主表面を配置することを含む、実施形態3の方法に関する。

【0011】

実施形態5において、本発明は、鋳型内に光学デバイス及びシリコン組成物の少なくとも一部を配置することを更に含む、実施形態2の方法に関する。

【0012】

実施形態6において、本発明は、シリコン組成物を適用することが、光学デバイスが鋳型内に配置された後、光学デバイスの光学面に対してシリコン組成物を配置することを含む、実施形態5の方法に関する。

【0013】

実施形態7において、本発明は、シリコン組成物が、表面と剥離ライナーとの間に位置付けられる、実施形態6の方法に関する。

【0014】

実施形態8において、本発明は、鋳型の第1の部材を鋳型の第2の部材に対して挟着することを更に含み、ここでは、鋳型の第1及び第2の部材が、孔を形成し、鋳型内に光学デバイス及びシリコン組成物を配置することが、鋳型の第1及び第2の部材を挟着する際、光学デバイス及びシリコン組成物の少なくとも一部が孔内に収容されるように、光学デバイス及びシリコン組成物を位置付けることを含む、実施形態7の方法に関する。

【0015】

実施形態9において、本発明は、剥離ライナーが鋳型の第1の部材に近接し、光学デバイスが鋳型の第2の部材に近接する、実施形態8の方法に関する。

【0016】

実施形態10において、本発明は、表面が鋳型の表面である、実施形態1の方法に関する。

【0017】

実施形態11において、本発明は、少なくとも部分的に、光学アセンブリを形成するための光学デバイスの光学面に対してシートを固定することを更に含む、実施形態10の方法に関する。

【0018】

実施形態12において、本発明は、シートを固定することが、光学デバイスが鋳型内に配置された後、光学面に対してシリコン組成物を配置することを含む、実施形態11の方法に関する。

【0019】

実施形態13において、本発明は、鋳型の第1の部材を鋳型の第2の部材に対して挟着することを更に含み、鋳型の第1及び第2の部材が、孔を形成し、鋳型内に光学デバイス及びシートを配置することが、鋳型の第1及び第2の部材を挟着する際、光学デバイス及びシートの少なくとも一部が孔内に収容されるように、光学デバイス及びシートを位置付けることを含む、実施形態12の方法に関する。

【0020】

実施形態14において、本発明は、鋳型の第1及び第2の部材を挟着する際に、シートを加熱することを更に含む、実施形態13の方法に関する。

【0021】

実施形態15において、本発明は、シートを加熱することが、光学面に対してシートを圧縮成形すること、光学面に対してシートを射出移送成形すること、光学面に対してシートを積層すること、のうちの少なくとも1つの一部である、実施形態14の方法に関する。

【0022】

実施形態16において、本発明は、シートが鋳型の第1の部材に近接し、光学デバイスが、鋳型の第2の部材に近接し、鋳型の第1の部材が、シートを加熱する際、所定の構成にシートを形成するように構成される、実施形態13の方法に関する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 3 】

実施形態 17 において、本発明は、所定の構成がレンズである、実施形態 16 の方法に関する。

## 【 0 0 2 4 】

実施形態 18 において、本発明は、シートが、第 1 の主表面と、第 1 の主表面の反対側にある第 2 の主表面とを有し、シートの第 1 の主表面に剥離ライナーを適用することを更に含み、光学面に対してシートを配置することが、光学面に対して第 2 の主表面を配置することを含む、実施形態 12 の方法に関する。

## 【 0 0 2 5 】

実施形態 19 において、本発明は、シートから剥離ライナーを取り除くことによって、  
10 鋳型から光学アセンブリを取り外す工程を更に含む、実施形態 18 の方法に関する。

## 【 0 0 2 6 】

実施形態 20 において、本発明は、光透過性シートが可視気泡を実質的に含まない、実施形態 1 の方法に関する。

## 【 0 0 2 7 】

実施形態 21 において、本発明は、光透過性シートが、ASTM D1003 を用いて測定されるとき、少なくとも 95% の光透過率を有する、実施形態 1 又は 20 の方法に関する。

## 【 0 0 2 8 】

実施形態 22 において、本発明は、縮合反応を介してシリコン組成物を硬化させること  
20 を更に含む、実施形態 1 ~ 21 のいずれかの方法に関する。

## 【 0 0 2 9 】

実施形態 23 において、本発明は、硬化工程が、シリコン組成物のガラス転移温度よりも高い温度で行われる、実施形態 22 の方法に関する。

## 【 0 0 3 0 】

実施形態 24 において、本発明は、シリコン組成物が 1.4 を超える屈折率を有する、実施形態 1 ~ 23 のいずれかの方法に関する。

## 【 0 0 3 1 】

実施形態 25 において、本発明は、光学物品が、光検出器である、実施形態 1 ~ 24 の  
30 いずれかの方法に関する。

## 【 0 0 3 2 】

実施形態 26 において、本発明は、シリコン組成物が、少なくとも 20,000 g / モルの重量平均分子量を有するオルガノシロキサンプロックコポリマーと、

各々が、直鎖状ブロック当たり平均で 10 ~ 400 個のジシロキシ単位  $[R^1_2SiO_{2/2}]$  を有する直鎖状ブロックの中に配置された、40 ~ 90 モルパーセントのジシロキシ単位  $[R^1_2SiO_{2/2}]$  と、

各々が少なくとも 500 g / モルの重量平均分子量を有する、非直鎖状ブロックの中に配置された式  $[R_2SiO_{3/2}]$  の 10 ~ 60 モルパーセントのトリシロキシ単位と、

0.5 ~ 25 モルパーセントのシラノール基  $[SiOH]$  とを含み、

式中  $R^1$  が、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビルであり、 $R^2$  が、独立して、 $C_1$   
40 ~  $C_{20}$  ヒドロカルビルであり、

非直鎖状ブロックの少なくとも 30 重量パーセントが、別の非直鎖状ブロックに架橋され、ナノドメインに凝集され、

各直鎖状ブロックが少なくとも 1 つの非直鎖状ブロックに連結される、実施形態 1 ~ 25 のいずれか 1 つの方法に関する。

## 【 0 0 3 3 】

実施形態 27 において、本発明は、ジシロキシ単位が式  $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$  を有する、実施形態 26 の方法に関する。

## 【 0 0 3 4 】

実施形態 28 において、本発明は、オルガノシロキサンプロックコポリマーが、少なく  
50

とも30重量パーセントのジシロキシ単位を含む、実施形態26又は27の方法に関する。

【0035】

実施形態29において、本発明は、 $R^2$ がフェニルである、実施形態26～28の方法に関する。

【0036】

実施形態30において、本発明は、シリコン組成物が、ASTM D412を用いて測定されるとき、1.0MPaを超える引張強度及び、20%を超える破断伸度(%)を有する、実施形態1～29のいずれかの方法に関する。

【0037】

実施形態31において、本発明は、シリコン組成物のガラス転移温度が25～200である、実施形態1～30のいずれかの方法に関する。

【0038】

実施形態32において、本発明は、シリコン組成物が25で0.01MPa～500MPaの貯蔵弾性率( $G'$ )と、25で0.001MPa～250MPaの損失弾性率( $G''$ )とを有する、実施形態1～31のいずれかの方法に関する。

【0039】

実施形態33において、本発明は、シリコン組成物が120で10Pa～500,000Paの貯蔵弾性率( $G'$ )と、120で10Pa～500,000Paの損失弾性率( $G''$ )とを有する、実施形態32の方法に関する。

【0040】

実施形態34において、本発明は、シリコン組成物が200で10Pa～100,000Paの貯蔵弾性率( $G'$ )と、200で5Pa～80,000Paの損失弾性率( $G''$ )とを有する、実施形態32又は33の方法に関する。

【0041】

実施形態35において、本発明は、光透過性シートが10マイクロメートル～1mmの厚さを有する、実施形態1～34のいずれかの方法に関する。

【0042】

実施形態36において、本発明は、光透過性シートが単層である、実施形態1～35のいずれかの方法に関する。

【0043】

実施形態37において、本発明は、光透過性シートが2つ以上の層を備える、実施形態1～36のいずれかの方法に関する。

【0044】

実施形態38において、本発明は、第1の最外層が、少なくとも1.4の屈折率を有し、かつ蛍光体を含み、第2の最外層が、少なくとも1.4の屈折率を有する、実施形態26の方法に関する。

【0045】

実施形態39において、本発明は、各々独立して実施形態1～38のいずれかの方法により形成された第1及び第2の光透過性シートを含む複合物品に関し、第1の光透過性シートは、複合物品の第1の最外層であり、第2の光透過性シートは、複合物品の第2の最外層である。

【図面の簡単な説明】

【0046】

本開示の他の利点は、添付の図面と関連付けて説明されるとき、以下の詳細な説明を参照することによってより良く理解されることが認識される。

【図1】光学アセンブリの抽象的な例である。

【図2】光学アセンブリの抽象的な例である。

【図3A】光学アセンブリを作製するための工程を示す。

【図3B】光学アセンブリを作製するための工程を示す。

10

20

30

40

50

- 【図 3 C】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 3 D】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 4 A】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 4 B】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 4 C】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 4 D】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 4 E】光学アセンブリを作製するための工程を示す。
- 【図 5 A】本開示の更に別の実施形態の工程を示す略図である。
- 【図 5 B】本開示の更に別の実施形態の工程を示す略図である。
- 【図 5 C】本開示の更に別の実施形態の工程を示す略図である。
- 【図 5 D】本開示の更に別の実施形態の工程を示す略図である。
- 【図 5 E】本開示の更に別の実施形態の工程を示す略図である。
- 【図 6 A】光透過性シートを製造するための成形面の概要である。
- 【図 6 B】光透過性シートを製造するための成形面の概要である。
- 【図 7】シリコン組成物の小ドームの 3 次元顕微鏡写真である。
- 【図 8】シリコン組成物の大ドームの 3 次元顕微鏡写真である。
- 【図 9 A】ドーム層間剥離の写真である。
- 【図 9 B】空隙の写真である。
- 【図 9 C】オーバフローの写真である。
- 【図 10】光学物品を作製するためフローチャートである。
- 【発明を実施するための形態】
- 【0047】

本開示は、例えば光学アセンブリ（例えば、固体ライト）又は光透過性シートなどの光学物品と、光学物品を形成する方法とを提供する。光学アセンブリは、いくつかの実施形態において、発光ダイオード、及び固体である組成物（以下、「固形組成物」として記載）を含む。いくつかの実施形態において、光学アセンブリは、様々な既知の用途、フォトカプラ、光ネットワーク及びデータ伝送、計器盤及びスイッチ、室内灯、方向転換及び停止信号、家電製品、VCR/DVD/ステレオ/オーディオ/ビデオデバイス、玩具/ゲーム機器、防犯設備、スイッチ、建築照明、看板（例えば、チャンネル文字）、マシンビジョン、小売表示装置、非常時用照明、ネオン及びバルブ代替品、フラッシュライト、アク

セプト照明、フルカラービデオ、白黒メッセージボード、交通用途、鉄道用途、航空用途、携帯電話、PDA、デジタルカメラ、ラップトップ、医療機器、バーコードリーダー、カラー及び金銭センサ、エンコーダ、光スイッチ、光ファイバ通信、並びにこれらの組み合わせに使用され得る。

【0048】

光学デバイスは、干渉性光源、例えば、当該技術分野において既知の様々なレーザー、並びに非干渉性/部分的に干渉性の光源、例えば、発光ダイオード(LED)と、半導体LED、有機LED、ポリマーLED、量子ドットLED、赤外LED、可視光LED（有色及び白色光を含む）、紫外LED、並びにこれらの組み合わせを含む、様々なタイプのLEDとを含み得る。

【0049】

図1は、例えば、固体ライトのような光学アセンブリ100の概要実施例である。光学アセンブリは、本明細書に開示される固体シリコン組成物から作製される封入剤102と、LEDなどの光学デバイス104とを含み、各々が光学面106を有し、各々が基板108上に位置付けられる。封入剤102は、光透過性シートの形態であり得る。光透過性シート（例えば、下記の光学アセンブリ200におけるように）概ね平坦であり得るか、又は封入剤102に関して示されるように、レンズ若しくは他の略非平坦な構造の形態であり得る。

【0050】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載された実施形態の光透過性シートは、紫

10

20

30

40

50

外線（UV）放射、可視光、及び赤外線（IR）放射を含む全ての波長を透過するシートである。いくつかの実施形態において、光透過性シートは、350nmを超える波長の光を含む可視光を透過する。

【0051】

光学デバイス104は、例えば、光学面106に概ね直交する光学面106からの光を放射するように構成されている。ドーム形状の孔を有する鋳型において示されるように、封入剤102は、光デバイス104への組成物の加熱プレス及び圧縮成形によって形成され得る。光学アセンブリ100は、図示されるように、電極及び/又は電気連結器110と、光学デバイス104からの有線接続112とを含む。図示されるように、封入剤102の組成物は、他の組成物又は材料が、少なくとも1つの位置で、封入剤102と光学デバイス104の間に存在しないように、光学デバイス104と直接接触する。様々な代替において、1つ以上の追加の材料が、封入剤102と光学デバイス104との間に配設されてもよい。

10

【0052】

図2は、中に含まれ得るか、又は固体ライトを形成し得る、光学アセンブリ200の概要実施例である。封入剤202は、LEDなどの光学デバイス204を被覆する。封入剤202は、光透過性シートの形態の固体シリコン組成物である。光学デバイス204は、光がLEDの動作中に放射される光学面206を有する。光学アセンブリは、固体ライトに限定されないことに留意されたい。ある実施例において、光学デバイス204は、光検出器であり、光学面206は、光を放射するよりもむしろ受光する。光学デバイス204は、図示されるように、それぞれ第1の基板208、及び少なくとも部分的に第1の基板208に対して単離している、第2の基板210上に位置付けられる、電極（図示せず）に、かつそれらの間で電氣的に結合される。

20

【0053】

光学アセンブリ100、200は、純粋に例示的かつ非限定的である。様々な固体ライト、光検出器、及び他の光学アセンブリは、様々なプロセスに従って、本明細書に開示される材料で形成され得る。光学アセンブリは、様々な仕様に形成され得、多様な目的のうちのいずれに対しても利用され得る。

【0054】

光学アセンブリは、典型的に光学アセンブリに関連付けられるように、前述の光透過性シートとは異なる、当該技術分野で既知の1つ以上の層又は構成要素を含み得る。例えば、光学アセンブリは、1つ以上のドライバ、光学素子、加熱シンク、筐体、レンズ、電源装置、固定具、電線、電極、回路などを含み得る。

30

【0055】

光学アセンブリはまた、典型的には、基板及び/又は上板を含み、これは光透過性シートとはまた異なる。基板は、光学アセンブリの後面に保護を提供し得、一方、上板は、光学アセンブリの前面に保護を提供し得る。基板及び上板は同じであってもよいが、又は異なってもよく、各々が、独立して、当該技術分野において既知の任意の好適な材料を含み得る。基板及び/又は上板は、柔軟かつ可撓性であってもよいが、又は剛性かつ硬質であってもよい。代替的に、基板及び/又は上板は、剛性かつ硬質の部分を含んでもよく、一方、同時に柔軟かつ可撓性の部分を含んでもよい。基板及び/又は上板は、光に透明であってもよく、半透明でもよく、光を透過させなくてもよい（すなわち、光を通さなくてもよい）。典型的には、上板は、光を透過する。一実施形態において、基板及び/又は上板は、ガラスを含む。他の実施形態において、基板及び/又は上板は、金属箔、ポリイミド、エチレン-ビニルアセテート共重合体、及び/又は有機フルオロポリマー（限定されるものではないが例としてエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、Tedlar（登録商標）、ポリエステル/Tedlar（登録商標）、Tedlar（登録商標）/ポリエステル/Tedlar（登録商標）が挙げられる）、ポリテレフタル酸エチレン（PET）単独又はケイ素と酸化材料（SiO<sub>x</sub>）でコーティングされたもの、並びにこれらの組み合わせを含む。一実施形態において、基材は更に、PET/SiO<sub>x</sub>-PET

40

50



／ A 1 基板 ( 2 6 ) ( 式中、 x は 1 ~ 4 の 値 である ) と して 定 義 さ れ る。

【 0 0 5 6 】

基板及び／又は上板は、耐荷重性又は非耐荷重性でもよく、光学デバイスの任意の部分に含まれてもよい。典型的には、基板は、耐荷重性である。典型的には、基板は、発光ダイオードの後方に位置付けられ、機械的支持体として機能する、光学アセンブリの「底層」であり得る。代替的に、光学アセンブリは、第2の若しくは追加の基板及び／又は上板を含み得る。基板は、光学アセンブリの底層であり得る一方、第2の基板は、最上層であり得、上板として機能し得る。典型的には、第2の基板(例えば、上板として機能する第2の基板)は、光(例えば、可視、紫外線、及び／又は赤外線光)に対して透明であり、基板の最上部に位置付けられる。第2の基板は、雨、雪、熱などの環境条件から光学アセンブリを保護するために使用され得る。一実施形態において、第2の基板は上板として機能し、光に対して透明である剛性のガラスパネルであり、光学アセンブリの前面を保護するために使用される。

10

【 0 0 5 7 】

加えて、光学アセンブリはまた、光透過性シートとも異なる1つ以上の結合層を含み得る。1つ以上の結合層は、発光ダイオードを基板に接着するように、基板上に配設され得る。一実施形態において、光学アセンブリは、基板を含まず、結合層を含まない。結合層は、紫外線、赤外線、及び／又は可視光に対して透明であり得る。しかしながら、結合層は、光に対して不透過性又は不透明であってもよい。結合層は、粘着性であり、ゲル、ガム、液体、ペースト、樹脂、又は固体であってもよい。一実施形態において、結合層は、フィルムである。

20

【 0 0 5 8 】

更に、光学アセンブリは、蛍光体を含み得る。蛍光体は、特に限定されず、当該技術分野で既知の任意のものを含み得る。一実施形態において、蛍光体は、ホスト材料と、銅活性化硫化亜鉛及び銀活性化硫化亜鉛などの賦活体とから作製される。好適であるが、非限定的なホスト材料としては、酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、セレン化物、亜鉛のハロゲン化物若しくはケイ酸塩、カドミウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素、又は様々な希土類金属が挙げられる。追加の好適な蛍光体としては、 $Zn_2SiO_4:Mn$ (ケイ酸亜鉛鋳);  $ZnS:Ag+(Zn,Cd)S:Ag$ ;  $ZnS:Ag+ZnS:Cu+Y_2O_2S:Eu$ ;  $ZnO:Zn$ ;  $KCl$ ;  $ZnS:Ag, Cl$ 、又は  $ZnS:Zn$ ; ( $KF, MgF_2$ ): $Mn$ ; ( $Zn, Cd$ ): $S:Ag$  又は ( $Zn, Cd$ ): $S:Cu$ ;  $Y_2O_2S:Eu+Fe_2O_3$ ,  $ZnS:Cu, Al$ ;  $ZnS:Ag+Co-on-Al_2O_3$ ; ( $KF, MgF_2$ ): $Mn$ ; ( $Zn, Cd$ ): $S:Cu, Cl$ ;  $ZnS:Cu$  又は  $ZnS:Cu, Ag$ ;  $MgF_2:Mn$ ; ( $Zn, Mg$ ): $F_2:Mn$ ;  $Zn_2SiO_4:Mn, As$ ;  $ZnS:Ag+(Zn, Cd)S:Cu$ ;  $Gd_2O_2S:Tb$ ;  $Y_2O_2S:Tb$ ;  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ ;  $Y_2SiO_5:Ce$ ;  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ;  $ZnS:Ag, Al$ ;  $ZnS:Ag$ ;  $ZnS:Cu, Al$ 、又は  $ZnS:Cu, Au, Al$ ; ( $Zn, Cd$ ): $S:Cu, Cl+(Zn, Cd)S:Ag, Cl$ ;  $Y_2SiO_5:Tb$ ;  $Y_2OS:Tb$ ;  $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ ;  $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb$ ;  $InBO_3:Tb$ ;  $InBO_3:Eu$ ;  $InBO_3:Tb+InBO_3:Eu$ ;  $InBO_3:Tb+InBO_3:Eu+ZnS:Ag$ ; ( $Ba, Eu$ ): $Mg_2Al_{16}O_{27}$ ; ( $Ce, Tb$ ): $MgAl_{11}O_{19}$ ;  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ ;  $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu(II)$ ;  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ ;  $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu(II), Mn(II)$ ;  $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}:Ce, Tb$ ;  $Zn_2SiO_4:Mn, Sb_2O_3$ ;  $CaSiO_3:Pb, Mn$ ;  $CaWO_4$ (Scheelite);  $CaWO_4:Pb$ ;  $MgWO_4$ ; ( $Sr, Eu, Ba, Ca$ ): $(PO_4)_3Cl$ ;  $Sr_5Cl(PO_4)_3:Eu(II)$ ; ( $Ca, Sr, Ba$ ): $(PO_4)_2Cl_2:Eu$ ; ( $Sr, Ca, Ba$ ): $(PO_4)_6Cl_2:Eu$ ;  $Sr_2P_2O_7:Sn(II)$ ;  $Sr_6P_5BO_{20}:Eu$ ;  $Ca_5F(PO_4)_3:Sb$ ; ( $Ba, Ti$ ): $P_2O_7:Ti$ ;  $3Sr_3(PO_4)_2.SrF_2:Sb, Mn$ ;  $Sr_5$

30

40

50

F ( P O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : S b、M n ; S r <sub>5</sub> F ( P O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : S b、M n ; L a P O <sub>4</sub> : C e、T b ; ( L a、C e、T b ) P O <sub>4</sub> ; ( L a、C e、T b ) P O <sub>4</sub> : C e、T b ; C a <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · C a F <sub>2</sub> : C e、M n ; ( C a、Z n、M g ) <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : S n ; ( Z n、S r ) <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : M n ; ( S r、M g ) <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : S n ; ( S r、M g ) <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : S n ( I I ) ; C a <sub>5</sub> F ( P O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : S b、M n ; C a <sub>5</sub> ( F、C l ) ( P O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : S b、M n ; ( Y、E u ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : E u ( I I I ) ; M g <sub>4</sub> ( F ) G e O <sub>6</sub> : M n ; M g <sub>4</sub> ( F ) ( G e、S n ) O <sub>6</sub> : M n ; Y ( P、V ) O <sub>4</sub> : E u ; Y V O <sub>4</sub> : E u ; Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : E u ; 3 · 5 M g O · 0 · 5 M g F <sub>2</sub> · G e O <sub>2</sub> : M n ; M g <sub>5</sub> A s <sub>2</sub> O <sub>11</sub> : M n ; S r A l <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : P b ; L a M g A l <sub>11</sub> O <sub>19</sub> : C e ; L a P O <sub>4</sub> : C e ; S r A l <sub>12</sub> O <sub>19</sub> : C e ; B a S i <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : P b ; S r F B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : E u ( I I ) ; S r B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : E u ; S r <sub>2</sub> M g S i <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : P b ; M g G a <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : M n ( I I ) ; G d <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : T b ; G d <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : E u ; G d <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : P r ; G d <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : P r、C e、F ; Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : T b ; Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : E u ; Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : P r ; Z n ( 0 . 5 ) C d ( 0 . 4 ) S : A g ; Z n ( 0 . 4 ) C d ( 0 . 6 ) S : A g ; C d W O <sub>4</sub> ; C a W O <sub>4</sub> ; M g W O <sub>4</sub> ; Y <sub>2</sub> S i O <sub>5</sub> : C e ; Y A l O <sub>3</sub> : C e ; Y <sub>3</sub> A l <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : C e ; Y <sub>3</sub> ( A l、G a ) <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : C e ; C d S : I n ; Z n O : G a ; Z n O : Z n ; ( Z n、C d ) S : C u、A l ; Z n S : C u、A l、A u ; Z n C d S : A g、C u ; Z n S : A g ; アントラセン、E J - 2 1 2、Z n <sub>2</sub> S i O <sub>4</sub> : M n ; Z n S : C u ; N a I : T l ; C s I : T l ; L i F / Z n S : A g ; L i F / Z n S C u、A l、A u、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定さない。

10

20

【 0 0 5 9 】

蛍光体は、光学アセンブリの任意の部分内に存在し得る。一実施形態において、蛍光体は、レンズ内に存在する。別の実施形態において、蛍光体は、層内に存在する。更に別の実施形態において、蛍光体は、以下により詳細に説明するように、固体組成物自体に存在する。蛍光体は、光透過性シートに存在し得る。

【 0 0 6 0 】

光透過性シートは、表面に固体シリコン組成物を適用する工程を含む方法を用いて形成され得る。様々な実施例において、表面は、光学デバイスの光学面の1つであり、結果として得られた光透過性シートは、例えば、光学アセンブリ100、200のような光学アセンブリの組立体の一部としてその場で形成される。このような実施例において、固体シリコン組成物は、以下に詳細に開示されるように、様々な固体形態で光学面上に適用され得る。様々な追加の実施例において、光透過性シートは、光学アセンブリに関係なく形成される。このような実施例において、光透過性シートは、以下に開示される様々な固体シリコン組成物から形成され得、その後、光透過性シートは、光学アセンブリを含むが、必ずしもそれに限定されない、光透過性シートが利用され得る様々な状況で、続いて適用され得る。

30

【 0 0 6 1 】

シリコン組成物(以下、「固形組成物」として記載)は、固体である。固体組成物は、当該技術分野で理解されるように、「固体」である。例えば、固体組成物は、構造的剛性を有し、形状又は容積の変化に抵抗し、液体又はゲルではない。一実施例において、固体組成物は、フィルムである。代替的に、固体組成物は、ペレット、回転楕円体、リボン、シート、立方体、粉末(例えば、約5~約500µm、約10~約100µm、約10~約50µm、約30~約100µm、約50~約100µm、約50~約250µm、約100~約500µm、約150~約300µm、又は約250~約500µmの平均粒径を有する粉末を含む、500µm以下の平均粒径を有する粉末)などであってもよい。固体組成物の寸法は、特に限定されない。換言すれば、フィルム、シート、ペレットなどは、任意の寸法であり得る。様々な実施形態において、固体組成物は、米国仮特許出願2011年12月30日に出願された第61/581,852号、及び2012年12月30日に出願されたPCT米国特許出願第2012/071011号に記載されている通りであり、いずれも、参照することにより本明細書に明示的に組み込まれる。

40

50

## 【 0 0 6 2 】

固体組成物は、典型的には、2つのガラス転移温度 ( $T_g$ ) である、軟質ブロック成分に関連するものと、硬質ブロック成分に関連するものとを有する。本明細書で使用するとき、 $T_g$  は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて評価される。例えば、TA インストルメンツ Q2000 (DSC) を用いて、ガラス転移 ( $T_g$ ) を測定され得る。典型的には、10 mg の試料は、パージガス (25 mL / 分) としてヘリウムを用いて 20 / 分で加熱される。 $T_g$  は、典型的には、半外挿接線で、工程の中間値を用いて計算される。典型的には、固体組成物の2つのガラス転移温度のうち、より高いものは、-30 ~ 200、0 ~ 130、25 ~ 150、又は 40 ~ 120 である。2つのガラス転移温度のうち、より高いものを超える温度で、固体組成物は軟化し、流動する。様々な実施形態において、固体組成物の2つのガラス転移温度のうちの低いものは、-130 ~ 25、-130 ~ 0、又は -130 ~ -10 である。

10

## 【 0 0 6 3 】

固体組成物は、「樹脂 - 直鎖状」オルガノシロキサンプロックコポリマーとしても説明され得るオルガノシロキサンプロックコポリマーを含む。オルガノシロキサンプロックコポリマーは、

40 ~ 90 モルパーセントの式  $[R^1_2 SiO_2 / 2]$  のジシロキシ単位と、

10 ~ 60 モルパーセントの式  $[R^2 SiO_3 / 2]$  のトリシロキシ単位と、

0.5 ~ 25 モルパーセントのシラノール基  $[SiOH]$  とを含み、

式中、

$R^1$  は独立して  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビルであり、

$R^2$  は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$  ヒドロカルビルであり、

式中、

ジシロキシ単位  $[R^1_2 SiO_2 / 2]$  は、直鎖状ブロック当たり平均で 10 ~ 400 個のジシロキシ単位  $[R^1_2 SiO_2 / 2]$  を有する直鎖状ブロックの中に配置され、

トリシロキシ単位  $[R^2 SiO_3 / 2]$  は、少なくとも 500 g / モルの分子量を有する非直鎖状ブロックに配置され、非直鎖状ブロックの少なくとも 30% は相互に架橋し、かつナドメイン内に一緒に主に凝集し、各直鎖状ブロックは、少なくとも1つの非直鎖状ブロックに連結しており、

オルガノシロキサンプロックコポリマーは、少なくとも 20,000 g / モルの重量平均分子量を有し、25 にて固体である。

20

30

## 【 0 0 6 4 】

本明細書で説明される実施形態のうちのいくつかのオルガノシロキサンプロックコポリマーは、「樹脂 - 直鎖状」のオルガノシロキサンプロックコポリマーと称され、 $(R_3 SiO_{1/2})$ 、 $(R_2 SiO_{2/2})$ 、 $(R SiO_{3/2})$ 、又は  $(SiO_{4/2})$  シロキシ単位から独立して選択されるシロキシ単位を含み、式中、R は任意の有機基であり得る。これらのシロキシ単位は一般にそれぞれ M、D、T、及び Q 単位と呼ばれる。これらのシロキシ単位は、様々な方法で組み合わせられて、環状、直鎖状、又は分枝状構造を形成することができる。結果として得られるポリマー構造の化学的及び物理的性質は、オルガノポリシロキサン中のシロキシ単位の数とタイプによって変化する。例えば、「直鎖状」オルガノポリシロキサンは、典型的には、主として D、すなわち  $(R_2 SiO_{2/2})$  シロキシ単位を含有し、その結果、ポリジオルガノシロキサン内の D 単位の数により示される「重合度」、すなわち「DP」に応じ様々な粘度の流体であるポリジオルガノシロキサンが生じる。「直鎖状」オルガノポリシロキサンは、典型的には、25 よりも低いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する。「樹脂」オルガノポリシロキサンは、シロキシ単位の大半が T 又は Q シロキシ単位から選択される場合に生じる。主に T シロキシ単位を使用してオルガノポリシロキサンを調製する場合には、多くの場合、得られるオルガノシロキサンは、「樹脂」又はシルセスキオキサン樹脂」と称される。オルガノポリシロキサン内の T 又は Q シロキシ単位の量が増加すると、典型的には、硬さの増加した及び / 又はガラスのような特性を有するポリマーが生じる。「樹脂」オルガノポリシロキサンは、よって、より

40

50

高い $T_g$ 値を有し、例えば、シロキサン樹脂は、多くの場合、40より高い $T_g$ 値、例えば、50より高い、60より高い、70より高い、80より高い、90より高い、又は100より高い値を有する。いくつかの実施形態において、シロキサン樹脂の $T_g$ は、約60～約100、例えば、約60～約80、約50～約100、約50～約80、又は約70～約100である。

#### 【0065】

本明細書で使用されるとき、「オルガノシロキサンプロックコポリマー」又は「樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー」は、「樹脂」Tシロキシ単位と組み合わせた「直鎖状」Dシロキシ単位を含有するオルガノポリシロキサンを指す。いくつかの実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、「ランダム」コポリマーとは対照的に、「ブロック」コポリマーである。このように、開示された実施形態の「樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー」は、D及びTシロキシ単位を含むオルガノポリシロキサンを指し、そこでは、D単位（例えば、 $[R^1_2SiO_2/2]$ 単位）は、まず互いに結合して、いくつかの実施形態において、平均10～400D単位（例えば、約10～約400D単位、約10～約300D単位、約10～約200D単位、約10～約100D単位、約50～約400D単位、約100～約400D単位、約150～約400D単位、約200～約400D単位、約300～約400D単位、約50～約300D単位、約100～約300D単位、約150～約300D単位、約200～約300D単位、約100～約150D単位、約115～約125D単位、約90～約170D単位、又は約110～約140D単位）を有する高分子鎖を形成し、これは、本明細書で「直鎖状ブロック」と称される。

#### 【0066】

T単位（すなわち、 $[R^2SiO_3/2]$ ）は、まず互いに結合して分枝状高分子鎖を形成し、これは「非直鎖状ブロック」と称される。いくつかの実施形態において、ブロックコポリマーの固体形態が提供されるとき、かなりの数のこれらの非直鎖状ブロックは、更に凝集して、「ナノドメイン」を形成する。いくつかの実施形態において、これらのナノドメインは、樹脂に富む層が形成されるように、D単位を有する直鎖状ブロックから形成された相とは別個の相を形成する。いくつかの実施形態において、ジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_2/2]$ は、直鎖状ブロックあたり平均10～400ジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_2/2]$ （例えば、約10～約400D単位、約10～約300D単位、約10～約200D単位、約10～約100D単位、約50～約400D単位、約100～約400D単位、約150～約400D単位、約200～約400D単位、約300～約400D単位、約50～約300D単位、約100～約300D単位、約150～約300D単位、約200～約300D単位、約100～約150D単位、約115～約125D単位、約90～約170D単位、又は約110～約140D単位）を有する直鎖状ブロックに配置され、かつシロキシ単位 $[R^2SiO_3/2]$ 少なくとも500g/モルの分子量を有する非直鎖状ブロックに配置され、非直鎖状ブロックの少なくとも30%が相互に架橋される。

#### 【0067】

前述の式は、代替的に、 $[R^1_2SiO_2/2]_a [R^2SiO_3/2]_b$ として説明され得、式中、下付き文字a及びbは、オルガノシロキサンプロックコポリマー中のシロキシ単位のモル分率を表す。これらの式において、aは、0.4～0.9、代替的に、0.5～0.9、代替的に、0.6～0.9で変化し得る。また、これらの式において、bは、0.1～0.6、代替的に、0.1～0.5、代替的に、0.1～0.4において様々であり得る。

#### 【0068】

上記ジシロキシ単位の式中、 $R^1$ は独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルである。炭化水素基は独立して、アルキル、アリール又はアルキルアリール基であり得る。本明細書で使用するとき、ヒドロカルビルはまた、ハロゲン置換ヒドロカルビルを含み、ハロゲンは、塩素、フッ素、臭素、又はそれらの組み合わせであり得る。 $R^1$ は $C_1 \sim C_{30}$ アル

キル基であり得、あるいは $R^1$ は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基であり得る。あるいは、 $R^1$ は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルなどの $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり得る。あるいは、 $R^1$ はメチルであり得る。 $R^1$ は、フェニル、ナフチル又はアンスリル基などのアリール基であり得る。あるいは、 $R^1$ は、前述のアルキル又はアリール基の任意の組み合わせであり得る。あるいは、 $R^1$ は、フェニル、メチル又はこれらの組み合わせである。

【0069】

上記トリシロキシ単位の式中、各 $R^2$ は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルである。本明細書で使用するとき、ヒドロカルビルはまた、ハロゲン置換ヒドロカルビルを含み、ハロゲンは、塩素、フッ素、臭素、又はそれらの組み合わせであり得る。 $R^2$ は、フェニル、ナフチル又はアンスリル基などのアリール基であり得る。あるいは、 $R^2$ は、メチル、エチル、プロピル又はブチルなどのアルキル基であり得る。あるいは、 $R^2$ は、前述のアルキル又はアリール基の任意の組み合わせであり得る。あるいは、 $R^2$ は、フェニル又はメチルである。

10

【0070】

オルガノシロキサンプロックコポリマーは、オルガノシロキサンプロックコポリマーが、上で説明したモル分率のジシロキシ及びトリシロキシ単位を含有する限り、Mシロキシ単位、Qシロキシ単位、他の固有のD又はTシロキシ単位（例えば、 $R^1$ 又は $R^2$ 以外の有機基を有する）などの追加のシロキシ単位を含んでもよい。換言すれば、添字a及びbにより示されるモル分率の和は、必ずしも合計して1にならなければならないわけではない。a + bの和は、オルガノシロキサンプロックコポリマー内に存在し得る量の他のシロキシ単位を考慮した場合に1未満になってもよい。例えばa + bの和は、0.6を超える、0.7を超える、0.8を超える、0.9を超える、0.95を超える、又は0.98若しくは0.99を超え得る。

20

【0071】

一実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、上述の重量パーセントで、式 $R^1_2SiO_{2/2}$ のジシロキシ単位と、式 $R^2SiO_{3/2}$ のトリシロキシ単位とから本質的に成り、一方、0.5 ~ 25モルパーセントのシラノール基[SiOH]をもまた含み、[SiOH]の式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、上で説明した通りである。したがって、一実施形態において、a + bの和（モル分率を使用してコポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の量を表す場合）は、0.95を超える、代替的に0.98を超える。更に、本実施形態において、「から本質的に成る」という用語は、オルガノシロキサンプロックコポリマーが、本明細書に記載されていない他のシロキシ単位を含まないことを説明する。

30

【0072】

式 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a [R^2SiO_{3/2}]_b$ 、及び本明細書で説明されるような、モル分率を用いた関連する式は、オルガノシロキサンプロックコポリマーにおけるジシロキシ $R^1_2SiO_{2/2}$ 、及びトリシロキシ $R^2SiO_{3/2}$ 単位の構造的な順序を制限しない。むしろ、これらの式は、添字a及びbを介して上記で説明されるモル分率により、オルガノシロキサンプロックコポリマー内の2つの単位の相対量を説明するための非限定的な表記法を提供する。オルガノシロキサンプロックコポリマー内の様々なシロキシ単位のモル分率並びにシラノール含有量は、 $^{29}Si$  NMR技術により判定することができる。

40

【0073】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーは、式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ の40 ~ 90モルパーセントのジシロキシ単位、例えば、式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ の50 ~ 90モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ の60 ~ 90モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ の65 ~ 90モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ の70 ~ 90モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ の8

50

0～90モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の40～80モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の40～70モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の40～60モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の40～50モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の50～80モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の50～70モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の50～60モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の60～80モルパーセントのジシロキシ単位、式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の60～70モルパーセントのジシロキシ単位、又は式 $[R^1_2SiO_2/2]$ の70～80モルパーセントのジシロキシ単位を含む。

10

## 【0074】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーは、式 $[R^2SiO_3/2]$ の10～60モルパーセントのトリシロキシ単位、例えば、式 $[R^2SiO_3/2]$ の10～20モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の10～30モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の10～35モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の10～40モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の10～50モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の20～30モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の20～35モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の20～40モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の20～50モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の20～60モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の30～40モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の30～50モルパーセントのトリシロキシ単位、式 $[R^2SiO_3/2]$ の30～60モルパーセントのトリシロキシ単位、又は式 $[R^2SiO_3/2]$ の40～60モルパーセントのトリシロキシ単位を含む。

20

## 【0075】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーは、0.5～25モルパーセントのシラノール基 $[SiOH]$ （例えば、0.5～5モルパーセント、0.5～10モルパーセント、0.5～15モルパーセント、0.5～20モルパーセント、5～10モルパーセント、5～15モルパーセント、5～20モルパーセント、5～25モルパーセント、10～15モルパーセント、10～20モルパーセント、10～25モルパーセント、15～20モルパーセント、15～25モルパーセント、又は20～25モルパーセント）を含む。オルガノシロキサンプロックコポリマーの樹脂成分上に存在するシラノール基は、オルガノシロキサンプロックコポリマーが、高温で更に反応若しくは硬化、又は架橋することを可能にし得る。非直鎖状ブロックの架橋は、様々な化学的機序及び/又は部分を介して達成され得る。例えば、オルガノシロキサンプロックコポリマー内の非直鎖状ブロックの架橋は、オルガノシロキサンプロックコポリマーの非直鎖状ブロック内に存在する残留シラノール基の縮合から生じ得る。

30

40

## 【0076】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーのジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_2/2]$ は、平均10～400ジシロキシ単位、例えば、約10～約400ジシロキシ単位、約10～約300ジシロキシ単位、約10～約200ジシロキシ単位、約10～約100ジシロキシ単位、約50～約400ジシロキシ単位、約100～約400ジシロキシ単位、約150～約400ジシロキシ単位、約200～約400ジシロキシ単位、約300～約400ジシロキシ単位、約50～約300ジシロキシ単位、約100～約300ジシロキシ単位、約150～約300ジシロキシ単位、約200～約300ジシロキシ単位、約100～約150ジシロキシ

50

単位、約115～約125ジシロキシ単位、約90～約170ジシロキシ単位、又は約110～約140ジシロキシ単位を有する直鎖状ブロック内に配置される。

【0077】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーは、少なくとも500g/モル、例えば、少なくとも1000g/モル、少なくとも2000g/モル、少なくとも3000g/モル、若しくは少なくとも4000g/モルの数平均分子量を有する、又は約500g/モル～約4000g/モル、約500g/モル～約3000g/モル、約500g/モル～約2000g/モル、約500g/モル～約1000g/モル、約1000g/モル～2000g/モル、約1000g/モル～約1500g/モル、約1000g/モル～約1200g/モル、約1000g/モル～3000g/モル、約1000g/モル～約2500g/モル、約1000g/モル～約4000g/モル、約2000g/モル～約3000g/モル、若しくは約2000g/モル～約4000g/モルの分子量を有する。

【0078】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマー内の非直鎖状ブロックの少なくとも30%、例えば、非直鎖状ブロックの少なくとも40%が互いに架橋される、非直鎖状ブロックの少なくとも50%が互いに架橋される、非直鎖状ブロックの少なくとも60%が互いに架橋される、非直鎖状ブロックの少なくとも70%が互いに架橋される、又は非直鎖状ブロックの少なくとも80%が互いに架橋される。他の実施形態において、非直鎖状ブロックの約30%～約80%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約30%～約70%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約30%～約60%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約30%～約50%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約30%～約40%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約40%～約80%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約40%～約70%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約40%～約60%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約40%～約50%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約50%～約80%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約50%～約70%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約55%～約70%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約50%～約60%は互いに架橋される、非直鎖状ブロックの約60%～約80%は互いに架橋される、又は非直鎖状ブロックの約60%～約70%は互いに架橋される。

【0079】

いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーは、少なくとも20,000g/モルの重量平均分子量( $M_w$ )、代替的に少なくとも40,000g/モルの重量平均分子量、代替的に少なくとも50,000g/モルの重量平均分子量、代替的に少なくとも60,000g/モルの重量平均分子量、代替的に少なくとも70,000g/モルの重量平均分子量、又は代替的に少なくとも80,000g/モルの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーは、約20,000g/モル～約250,000g/モル又は約100,000g/モル～約250,000g/モル重量平均分子量、代替的に約40,000g/モル～約100,000g/モル重量平均分子量、代替的に約50,000g/モル～約100,000g/モル重量平均分子量、代替的に約50,000g/モル～約80,000g/モル重量平均分子量、代替的に約50,000g/モル～約70,000g/モル重量平均分子量、代替的に約50,000g/モル～約60,000g/モル重量平均分子量( $M_w$ )を有する。いくつかの実施形態において、固体形態の固体組成物内に含有されるオルガノシロキサンプロックコポリマーの重量平均分子量は、40,000～100,000、50,000～90,000、60,000～80,000、60,000～70,000、100,000～500,000、150,000～450,000、200,000～400,000、250,000～350,000、又は250,000～300,000g/

10

20

30

40

50

モルである。更に他の実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、40,000~60,000、45,000~55,000、又は約50,000g/モルの重量平均分子量を有する。

【0080】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のいくつかの実施形態のオルガノシロキサンプロックコポリマーは、約15,000~50,000g/モル、約15,000~30,000g/モル、約20,000~30,000g/モル、又は約20,000~25,000g/モルの( $M_n$ )重量平均分子量を有する。

【0081】

いくつかの実施形態において、前述のオルガノシロキサンプロックコポリマーは、例えば、有機溶媒(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、又はこれらの組み合わせ)にブ  
10  
ロックコポリマーの溶液のフィルムを鋳造すること、及び溶媒を蒸発させることにより、  
固体形態で単離される。これらの条件下で、前述のオルガノシロキサンプロックコポリマ  
ーは、約50質量%~約80質量%の固形分、例えば、約60質量%~約80質量%、約  
70質量%~約80質量%、又は約75質量%~約80質量%の固形分を含有する有機溶  
媒中の溶液として提供され得る。いくつかの実施形態において、溶媒はトルエンである。  
いくつかの実施形態において、このような溶液は、25 で約0.0015m<sup>2</sup>/s~約  
0.004m<sup>2</sup>/s(1500cSt~約4000cSt)、例えば、約0.0015m<sup>2</sup>/s~約0.003m<sup>2</sup>/s(1500cSt~約3000cSt)、約0.002m<sup>2</sup>/s~約0.004m<sup>2</sup>/s(2000cSt~約4000cSt)、又は25 で約  
0.002m<sup>2</sup>/s~約0.003m<sup>2</sup>/s(2000cSt~約3000cSt)の粘  
20  
度を有する。

【0082】

固体の乾燥又は形成時に、ブロックコポリマーの非直鎖状ブロックは、更に一緒に凝集  
して、「ナノドメイン」を形成する。本明細書で使用するとき、「主に凝集する」は、オル  
ガノシロキサンプロックコポリマーの非直鎖状ブロックの大半が、「ナノドメイン」と  
して本明細書に記載の固体組成物の特定の領域において見出されることを意味する。本  
明細書で使用するとき、「ナノドメイン」は、固体ブロックコポリマー組成物内で相分離し  
ており、サイズが1~100ナノメートルである少なくとも1つの寸法を有する、固体ブ  
ロックコポリマー組成物内の相領域を指す。ナノドメインの形状は様々であり得るが、但  
30  
し、ナノドメインの少なくとも1つの寸法は1~100ナノメートルのサイズである。し  
たがって、ナノドメインは、規則的又は不規則的な形状であり得る。ナノドメインは、球  
状、管状、場合によっては層状であり得る。

【0083】

更なる実施形態において、上記のような固体オルガノシロキサンプロックコポリマーは  
、第一相と不相溶性第二相とを含有し、第一相は主に上記のようなジシロキシ単位[ $R^1$   
 $SiO_2/2$ ]を含有し、第二相は上記のようなトリシロキシ単位[ $R^2SiO_3/2$   
]を含有し、非直鎖状ブロックは、十分凝集して、第一相と不相溶性であるナノドメイン  
となる。

【0084】

固体組成物が、本明細書に記載のいくつかの実施形態のオルガノシロキサンプロックコ  
ポリマーの硬化性組成物から形成されるとき、これはまた、いくつかの実施形態において  
、オルガノシロキサン樹脂(例えば、ブロックコポリマーの一部ではない遊離樹脂)を  
含有するが、オルガノシロキサン樹脂は、主にナノドメイン内に凝集する。

【0085】

本開示の固体ブロックコポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序、並  
びに、ナノドメインの特徴は、透過型電子顕微鏡(TEM)法、原子間力顕微鏡法(AFM)  
、中性子線小角散乱法、X線小角散乱法及び走査型電子顕微鏡法などの特定の分析技  
術を用いて明示的に測定され得る。

【0086】

10

20

30

40

50



代替的に、ブロックコポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序、並びに、ナノドメインの形成は、本発明のオルガノシロキサンプロックコポリマーから生じるコーティングの特定の物理的特性を特徴付けることにより、示され得る。例えば、本発明のオルガノシロキサンプロックコポリマーは、95%を超える可視光透過率を有するコーティングを提供し得る。当業者は、可視光がこのような媒質を通過することができ、かつ150ナノメートルを超えるサイズを有する粒子（又は本明細書で使用されるようなドメイン）により回折されないことができる場合にのみ、このような光学的透明度が（2つの相の屈折率が一致する以外に）可能であることを理解している。粒径又はドメインが更になくなるにつれて、光学的透明度は更に改善され得る。したがって、本オルガノシロキサンプロックコポリマー由来のコーティングは、少なくとも95%の可視光の光透過率、例えば、少なくとも96%、少なくとも97%、少なくとも98%、少なくとも99%、又は100%の可視光の透過率を有し得る。本明細書で使用される「可視光」という用語は、350nmを超える波長の光を含む。

#### 【0087】

本開示の固体組成物は、直鎖状D単位のブロックに起因する「ソフト」及び「ハード」部分に分離された相を含み得、それぞれ非直鎖状T単位のブロックの凝集である。これらの各ソフト及びハード部分は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が異なることによって判定又は推測され得る。したがって、直鎖状部分は、典型的には、低い $T_g$ 、例えば、25未満、代替的に、0未満、又は代替的に、更に-20未満を有する、「ソフト」部分として説明され得る。直鎖状部分は、一般に、様々な条件下で、「流体」のような挙動を維持する。逆に、非直鎖状ブロックは、例えば、30超、代替的に40超、代替的に更には50超といった、より高い $T_g$ 値を有する「ハード部分」として説明され得る。

#### 【0088】

本樹脂 - 直鎖状オルガノポリシロキサンプロックコポリマーの利点は、加工温度（ $T_{加工}$ ）が、オルガノシロキサンプロックコポリマーの最終硬化に必要なとされる温度（ $T_{硬化}$ ）よりも低く、すなわち、 $T_{加工} < T_{硬化}$ であるため、それらを複数回加工することができるということである。しかしながら、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、 $T_{加工}$ が、 $T_{硬化}$ より高い場合、硬化して高温安定性を達成する。したがって、本樹脂 - 直鎖状オルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、疎水性、高温安定性、水分/紫外線耐性などの典型的にシリコンに関連する利益と共に、「再加工可能」であるという有意な利点を提供する。

#### 【0089】

一実施形態において、直鎖状軟質ブロックシロキサン単位、例えば、重合度（ $dp$ ）>2の範囲（例えば、 $dp > 10$ 、 $dp > 50$ 、 $dp > 100$ 、 $dp > 150$ 、又は約2～約150の $dp$ 、約50～約150の $dp$ 、又は約70～約150の $dp$ ）は、室温以上のガラス転移点を有する直鎖状又は樹脂「ハードブロック」シロキサン単位にグラフトされる。関連する実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマー（例えば、シラノール末端オルガノシロキサンプロックコポリマー）は、例えば、メチルトリアセトキシシラン及び/又はメチルトリオキシムシランなどのシランと反応させ、続いて、シラノール機能フェニルシルセスキオキサン樹脂と反応させる。更に他の実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、1つ以上のソフトブロック（例えば、ガラス転移<25を有するブロック）と、いくつかの実施形態において、側鎖としてアリアル基を含む1つ以上の直鎖状シロキサン「プレポリマー」ブロック（例えば、ポリ（フェニルメチルシロキサン））とを含む。別の実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、 $PhMe-D$ 含有量>20モル%（例えば、>30モル%、>40モル%、>50モル%、又は約20～約50モル%、約30～約50モル%、若しくは約20～約30モル%）、 $PhMe-D$   $dp > 2$ （例えば、 $dp > 10$ 、 $dp > 50$ 、 $dp > 100$ 、 $dp > 150$ 、若しくは約2～約150の $dp$ 、約50～約150の $dp$ 、又は約70～約150の $dp$ ）、及び/又は $Ph_2-D/Me_2-D > 20$ モル%（例えば、>30モル%、>40モル%、>50モル%、若しくは約20～約50モル%、約30～約50

10

20

30

40

50

モル%、若しくは約20～約30モル%)を含み、ここでは、 $\text{Ph}_2\text{-D}/\text{Me}_2\text{-D}$ のモル比率は約3/7である。いくつかの実施形態において、 $\text{Ph}_2\text{-D}/\text{Me}_2\text{-D}$ のモル比率は、約1/4～約1/2、例えば、約3/7～約3/8である。更に他の実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、1つ以上のハードブロック(例えば、 $>25$ のガラス転移を有するブロック)、及び1つ以上の直鎖状又は樹脂シロキサン、例えば、非粘着性フィルムを形成するために使用され得るフェニルシルセスキオキサン樹脂を含む。

#### 【0090】

いくつかの実施形態において、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含む固体組成物もまた、超強塩基触媒を含有する。例えば、参照することによりその全体が本明細書に完全に記載されているかのように、本明細書に組み込まれる、2012年12月14日出願のPCT米国特許出願第2012/069701号、及び2012年12月14日出願の米国仮特許出願第61/570,477号を参照されたい。「超強塩基」及び「超強塩基触媒」という用語は、本明細書において同義的に使用される。いくつかの実施形態において、超強塩基触媒を含む固体組成物は、超強塩基触媒を有しない同様の組成物よりも増強された硬化速度、改善された機械的強度、及び改善された熱安定性を示す。

10

#### 【0091】

本明細書中で使用される「超強塩基」という用語は、リチウムジイソプロピルアミドのような非常に高い塩基性を有する化合物を指す。「超強塩基」という用語はまた、固有の新しい特性を有する新たな塩基性種に至る2つ(又はそれ以上)の塩基の混合に起因する塩基を包含する。「超強塩基」という用語は、他のものよりも熱力学的及び/又は動力学的に強い塩基を必ずしも意味しない。代わりに、いくつかの実施形態において、塩基性試薬は、いくつかの異なる塩基の特性を組み合わせることによって作り出されることを意味する。「超強塩基」という用語はまた、より高い絶対プロトン親和力( $\text{AP} = 245.3$ キロカロリー/モル)と、1,8-ビス-(ジメチルアミノ)-ナフタレンに対して、内因性気相塩基性度(ギガバイト =  $239$ キロカロリー/モル)とを有する任意の種を包含する。

20

#### 【0092】

超強塩基の非限定的な例としては、有機超強塩基、有機金属超強塩基、及び無機超強塩基が挙げられる。

30

#### 【0093】

有機超強塩基としては、窒素含有化合物が挙げられるが、これに限定されない。いくつかの実施形態において、窒素含有化合物はまた、低い求核性、及び比較的穏やかな使用条件を有する。窒素含有化合物の非限定的な例としては、ホスファゼン、アミジン、グアニジン、及び多環ポリアミンが挙げられる。有機超強塩基はまた、反応性金属が、例えば、酸素(非安定化アルコキシド)又は窒素(例えば、リチウムジイソプロピルアミドなどの金属アミド)などのヘテロ原子上の水素と交換される、化合物を含む。いくつかの実施形態において、超強塩基触媒は、アミジン化合物である。

#### 【0094】

いくつかの実施形態において、「超強塩基」という用語は、少なくとも2つの窒素原子、及び水中で測定される $\text{pK}_b$ 約0.5～約1.1を有する有機超強塩基を指す。例えば、 $\text{pK}_b$ は、水中で測定される約0.5～約1.0、約1～約5、約6～約1.1、約3～約5、約0.5～約3、又は約2～約5である。 $\text{pK}_a$ に関して、いくつかの実施形態において、塩基は、水中で測定される $\text{pK}_a$ 約3～約13.5を有する。例えば、 $\text{pK}_a$ は、水中で測定される約5～約10、約5～約10、約8～約13.5、約6～約8、約10～約12、又は約9～約12である。例えば、ジアザピシクロオクタンとしても既知である1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタンは、 $\text{pK}_a$  2.97及び8.82(2つの窒素を含有するため)、DBUとしても既知である1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンは、 $\text{pK}_a$ 約12を有する。例えば、<http://evan>

40

50

s.harvard.edu/pdf/evans\_\_pka\_\_table.pdfを参照されたい。

【0095】

有機金属超強塩基としては、有機リチウム及び有機マグネシウム（グリニャール試薬）の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、有機金属超強塩基は、それらを非求核にするために、必要な程度まで妨害される。

【0096】

超強塩基としては、有機、有機金属、及び/又は無機の超強塩基の混合物が挙げられる。このような混合超強塩基の非限定的な例としては、n-ブチルリチウムとカリウムtert-ブトキシドとの組み合わせであるシュロツサー塩基（又はロックマン-シュロツサー塩基）が挙げられる。n-ブチルリチウムとカリウム-tert-ブトキシドとの組み合わせは、試薬単独と、tert-ブチルカリウムと比較して明らかに異なる特性を有する場合とのうちのいずれよりも大きな反応性の混合凝集体を形成する。

10

【0097】

無機超強塩基は、小型高度帯電アニオンを有する塩のような化合物を含む。無機超強塩基の非限定的な例としては、窒化リチウム、並びに水素化カリウム及び水素化ナトリウムを含む、アルカリ及びアルカリ土類金属水素化物が挙げられる。このような種は、強いカチオン-アニオン相互作用のために全ての溶媒に不溶性であるが、しかし、これらの材料の表面は、高い反応性を有し、スラリーを使用することができる。

【0098】

本発明のある実施形態において、超強塩基触媒は、例えば、上で説明した又は当該技術分野で既知の有機超強塩基のいずれかといった有機超強塩基である。

20

【0099】

更なる実施形態において、超強塩基触媒は、

1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]undec-7-ene (DBU), (CAS # 6674-22-2)

1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]dec-5-ene (TBD), (CAS # 5807-14-7)

1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]octane (DABCO), (CAS # 280-57-9)

30

1, 1, 3, 3-テトラメチルガリウム (TMG), (CAS # 80-70-6)

1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-nonene (DBN), (CAS # 3001-72-7)

7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]dec-5-ene (MTBD) (CAS # 84030-20-6)

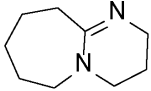
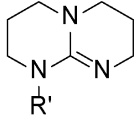
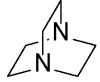
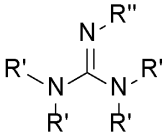
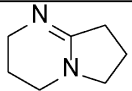
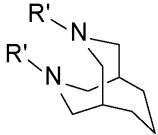
のポリオルガノシロキサン、又はこれらの組み合わせを含む。

【0100】

これらの各々の構造を以下に示す。

【0101】

【表 1】

	DBU	
	TBD (R' = H であるとき) MTBD (R' = CH <sub>3</sub> であるとき)	
	ジアザビシクロオクタン	10
	TMG (R' = CH <sub>3</sub> 及び R'' = H であるとき)	
	DBN	
	ビスピジン (R' = H であるとき)	20

## 【0102】

式中、各 R' は、同じであるか、又は異なり、かつ水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルであり、R'' は水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルである。本明細書において、「C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキル」という用語は、直鎖又は分枝鎖飽和炭化水素ラジカルを広く指す。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチルを含む直鎖アルキル基、及びイソプロピル、tert-ブチル、イソ-アミル、ネオペンチルなどを含む分枝状アルキル基が挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、炭化水素ラジカルはメチルである。

## 【0103】

固体組成物内の超強塩基触媒の量は、異なる場合があり、制限されない。典型的に、添加量は、触媒として有効な量であり、これは、選択超強塩基、並びに樹脂-直鎖状コポリマー組成物中の残存シラノール基の濃度、特に樹脂成分の残存シラノール基の量、特に組成物中の「遊離樹脂」成分のシラノール量によって異なる場合がある。超強塩基触媒の量は、典型的には、固体組成物において百万分率 (ppm) で測定される。具体的には、触媒レベルは、コポリマー固体に関して計算される。硬化性組成物に添加される超強塩基触媒の量は、固体組成物中に存在する樹脂-直鎖状ブロックコポリマーの(重量による)含有量に基づいて、0.1 ~ 1,000 ppm、代替的に 1 ~ 500 ppm、又は代替的に 10 ~ 100 ppm の範囲であり得る。本組成物を測定し、それに添加するために便宜上、超強塩基触媒は、固体組成物に添加する前に、有機溶媒で希釈され得る。典型的には、超強塩基では、硬化性組成物に使用されるものと同じ有機溶媒で希釈される。

## 【0104】

いくつかの実施形態において、超強塩基は、その最も広い意味において、シラノール縮合増強剤と考えられ得、縮合触媒として作用し得る。いくつかの実施形態において、シラノール縮合増強剤は、実質的に、相分離した樹脂に富む相に存在し得、その相中で、シラノール縮合を増強し、それにより、その相中の反応性シラノール基のモル%を低減させる。理論に束縛されるものではないが、超強塩基は、相分離した樹脂に富む相に存在する樹脂の酸性 SiOH 基と非常に強く相互作用すると考えられると信じられている。いくつか

10

20

30

40

50

の実施形態において、その相とシラノール縮合増強剤がより高い互換性（例えば、可溶性）があるとき、シラノール縮合増強剤は、例えば、オルガノシロキサンプロックコポリマーに富む相より、相分離した樹脂に富む相に存在する可能性がより高く、かつシラノール縮合増強剤が、相分離した樹脂に富む相とより低い互換性を有するとき、相分離した樹脂に富む相に存在する可能性がより低い。いくつかの実施形態において、相分離した樹脂に富む相内の反応性シラノール基のモル％は、超強塩基が存在しない場合に、相分離した樹脂に富む相中に存在するであろうモル％反応性シラノール基に対して、約25％、例えば、約35％、約45％、約55％、約65％、約75％、約85％、又は約95％低減する。いくつかの実施形態において、相分離した樹脂に富む相内の反応性シラノール基のモル％は、塩基が存在しない場合に、相分離した樹脂に富む相内に存在するであろう反応性シラノール基のモル％に対して、約25％～約95％、例えば、約25％～約55％、約25％～約75％、約35％～約75％、約55％～約95％、又は約55％～約85％低減する。

10

## 【0105】

いくつかの実施形態において、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含む固体組成物もまた、安定剤を含有する。例えば、2012年11月30日に出願の米国特許出願第2012/067334、及び2011年12月2日に出願の米国仮特許出願第61/566,031号を参照されたく、これらの全体は、参照することにより、本明細書に完全に記載されているかのように、本明細書に組み込まれる。安定剤は、上述したように、オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物の貯蔵安定性、及び/又は他の物理的特性を改善するように、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに添加される。安定剤は、アルカリ土類金属塩、金属キレート、ホウ素化合物、ケイ素含有小分子又はそれらの組み合わせから選択され得る。

20

## 【0106】

いかなる理論にも束縛されるものではないが、安定剤成分は、縮合触媒として挙動し得る。例えば、塩化カルシウムなどの塩、又は金属キレートなどの触媒（例えば、マグネシウムアセチルアセトネート又は $Al(acac)_3$ ）による処理は、本明細書で説明したいくつかの実施形態の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの合成中（例えば、合成の終わり）に、製品の安定性を大幅に増加させる。触媒は、シラノール機能性コポリマーの貯蔵安定性を低減させることが予想されるため、これは驚くべきかつ予想外である。しかしながら、理論に束縛されるものではないが、場合によっては、安定剤は、相分離した樹脂に富む相で優先的に可溶性であり得、この相中に存在するシラノール基の縮合を増強すると考えられる。この相（すなわち、樹脂に富む相）は、主に、残存する「遊離樹脂」を含有するため、この相の縮合は、続いて、樹脂 - 直鎖状ブロックコポリマーを含むマトリックスの硬化温度を増加させ得る。例えば、本明細書に記載のいくつかの実施形態の安定剤の不在下で、（例えば、20モル％のフェニルシルセスキオキサン樹脂と、「PDMS」としても既知である184dpのポリジメチルシロキサンとに基づく）エラストマー性挙動を伴う典型的な樹脂 - 直鎖状材料は、80程度で流動を開始し、続いて、樹脂ブロック上に存在する残存シラノール基から120程度で更なる縮合硬化を伴い、結果的に、2～5MPaの引張強度及び200～600％の破断伸度（％）を有する材料になるであろう。安定剤を含む同じ樹脂 - 直鎖状材料は、その硬化温度が120～180と大幅に拡張する。

30

40

## 【0107】

要するに、いくつかの実施形態において、安定剤は、その最も広い意味において、シラノール縮合増強剤（すなわち、縮合触媒）と考え得る。いくつかの実施形態において、シラノール縮合増強剤は、実質的に、相分離した樹脂に富む相に存在し得、その相中で、シラノール縮合を増強し、それにより、その相中の反応性シラノール基のモル％を低減させる。いくつかの実施形態において、その相とシラノール縮合増強剤がより高い互換性（例えば、可溶性）があるとき、シラノール縮合増強剤は、例えば、オルガノシロキサンプロックコポリマーに富む相より、相分離した樹脂に富む相に存在する可能性がより高く、か

50

つシラノール縮合増強剤が、相分離した樹脂に富む相とより低い互換性を有するとき、相分離した樹脂に富む相内に存在する可能性がより低い。いくつかの実施形態において、相分離した樹脂に富む相内の反応性シラノール基のモル%は、安定剤が存在しない場合に、相分離した樹脂に富む相内に存在するであろう反応性シラノール基のモル%に対して、約25%、例えば、約35%、約45%、約55%、約65%、約75%、約85%、又は約95%低減する。いくつかの実施形態において、相分離した樹脂に富む相内の反応性シラノール基のモル%は、安定剤が存在しない場合に、相分離した樹脂に富む相内に存在するであろう反応性シラノール基のモル%に対して、約25%~約95%、例えば、約25%~約55%、約25%~約75%、約35%~約75%、約55%~約95%、又は約55%~約85%低減する。

10

**【0108】**

上で説明したように、安定剤 i i ) は、オルガノシロキサンプロックコポリマー i ) と組み合わせられる。それらを組み合わせる方法は変更され得、限定されないが、典型的には、安定剤は、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー、又はブロックコポリマーを含有する組成物に添加される。代替的に、2つの成分を含有する硬化性組成物は、更に下に説明される方法により調製され得る。

**【0109】**

一実施形態において、安定剤は、アルカリ土類金属塩を含む。本明細書で使用する「アルカリ土類金属塩」という用語には、マグネシウム及びカルシウムの塩が含まれるが、これらに限定されない。マグネシウム塩の非限定的な例としては、塩化マグネシウムが挙げられる。カルシウム塩の非限定的な例としては、塩化カルシウムが挙げられる。例えば、塩化カルシウムは、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの有機溶液の安定性を増強する。アルカリ土類金属塩、並びに本明細書に開示された他の安定剤に関連付けられる増強された安定性は、やや高温（例えば、40℃、詳細は実施例を参照）で、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの溶液をゲル化するのに必要な時間をモニターすることによって評価され得る。樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーと組み合わせたアルカリ土類金属塩の量は、様々であり得るが、しかし、典型的には、アルカリ土類金属塩の1~100、代替的に5~50、又は代替的に10~25重量部が、本明細書に記載の実施形態のいくつかの樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの100重量部毎に添加される。

20

30

**【0110】**

別の実施形態において、安定剤は、例えば、金属アセチルアセトネート ( a c a c ) などの金属キレートを含む。安定剤として好適な、代表的な金属アセチルアセトネート錯体としては、アルミニウム、リチウム、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、マンガン、カルシウム、及びマグネシウムアセチルアセトネート錯体が挙げられるが、これらに限定されない。樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーと組み合わせられる金属キレートの量は、様々であり得るが、しかし、典型的には、この量は、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する組成物に特定の金属濃度を提供することに基づいて選択される。組成物中の金属濃度は、百万分率 ( p p m ) で表され得る。典型的には、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する組成物中の金属濃度は、1~1000 p p m、代替的に、10~500 p p m、100~400 p p m、50~300 p p m、50~250 p p m、50~100 p p m、100~250 p p m、150~250 p p m、150~200 p p m、又は代替的に200~300 p p mにおいて様々であり得る。

40

**【0111】**

他の実施形態において、安定剤は、ホウ素化合物を含む。いくつかの実施形態において、ホウ素化合物は、ホウ酸の誘導体（すなわち  $B(OH)_3$  の誘導体）、 $B-OH$  単位を含む化合物、又はシラノール縮合反応に影響を及ぼすことが既知である、任意のホウ素化合物（例えば、窒化ホウ素及び酸化ホウ素）を含む。一実施形態において、安定剤は、ホウ酸誘導体である。ホウ酸誘導体としては、イソブテンボロン酸、(2-メチルプロピル

50

）ボロン酸、フェニルボロン酸、 $(C_6H_5)B(OH)_2$ 、及び4-ホルミルフェニルボロン酸、2-ヒドロキシ-3-メチルフェニルボロン酸(2,6-ジメトキシ-4-メチルフェニル)ボロン酸、(2-フルオロ-5-メトキシカルボニルフェニル)ボロン酸、(3-クロロ-2-メチルフェニル)ボロン酸、(3-エトキシ-5-フルオロフェニル)ボロン酸、(3-フルオロ-5-エトキシカルボニル)ボロン酸、(3-フルオロ-5-イソプロポキシフェニル)ボロン酸、(3-フルオロ-5-メトキシカルボニルフェニル)ボロン酸、(3-メトキシ-5-(トリフルオロメチル)フェニル)ボロン酸、(3-t-ブチル-5-メチルフェニル)ボロン酸、(4-ブromo-2,5-ジメチルフェニル)ボロン酸、(4-フルオロ-3-メトキシフェニル)ボロン酸、(4-メトキシ-3-トリフルオロメチルフェニル)ボロン酸などを含む芳香族基を含む任意の他のボロン酸を含むボロン酸が挙げられるが、これらに限定されない。芳香族基を含む追加の他のボロン酸については、例えば、[http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/special-offers/boronic-acid.html?cm\\_\\_sp=Insite-\\_\\_-ChemSynth-\\_\\_-BoronicAcidPromo](http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/special-offers/boronic-acid.html?cm__sp=Insite-__ChemSynth-__-BoronicAcidPromo)を参照されたい。

10

## 【0112】

ホウ酸誘導体の量、B-OH単位を含有する化合物、又はシラノール縮合反応に影響を及ぼすことが既知であるホウ素化合物の量は、様々であり得るが、しかし、典型的には、選択される量は、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物の樹脂成分のSi-OZ含有量(Si-OH又はSi-アルコキシの量)に対する、ホウ酸誘導体、B-OH単位を含有する化合物、又はシラノール縮合反応に影響を及ぼすことが既知であるホウ素化合物の量のOH基のモル比に基づく。典型的には、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーのSi-OZ含有量に対する、ホウ酸誘導体、B-OH単位を含有する化合物、又はシラノール縮合反応に影響を及ぼすことが既知であるホウ素化合物の量のOH基のモル比は、0.1/50、代替的に0.5/20、代替的に1/10である。いくつかの実施形態において、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーのSi-OZ含有量に対する、ホウ酸誘導体、B-OH単位を含有する化合物、又はシラノール縮合反応に影響を及ぼすことが既知であるホウ素化合物の量のOH基のモル比は、0.1/50~1/10、例えば、0.1/50~0.5/20、0.5/20~1/10、又は0.5/20~5/20である。いくつかの実施形態において、ホウ酸誘導体は、フェニルボロン酸を含む。

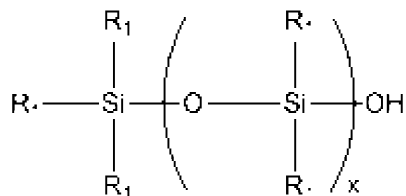
20

30

## 【0113】

いくつかの実施形態において、安定剤は、ケイ素含有小分子を含む。本明細書で使用する時、「ケイ素含有小分子」という用語は、

## 【化1】



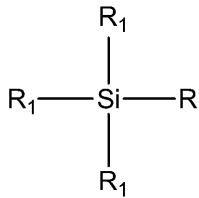
40

式中、各 $R_1$ が同一若しくは異なる、又はグループが事前に定義されているように、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビル基であり得る式の化合物を含むが、これに限定されない。例えば、このようなケイ素含有小分子の非限定的な例としては、 $Ph_2MeSiOH$ 及び $Ph_3SiOH$ が挙げられる。

## 【0114】

「ケイ素含有小分子」という用語はまた、

## 【化2】



式中、各  $R_1$  が同一若しくは異なる、又はグループが事前に定義されているように、 $C_{10} \sim C_{30}$  ヒドロカルビル基、かつ  $R$  は、 $R_1$  又は水素である式のシランを含む。そのようなシランの非限定的な例としては、トリフェニルシラン ( $Ph_3SiH$ )、及びテトラフェニルシラン ( $Ph_4Si$ ) が挙げられるが、これらに限定されない。

10

## 【0115】

本明細書で使用するとき、「小分子」という用語は、 $1000 \text{ g/mol}$  で超えない分子を意味する。

## 【0116】

いくつかの実施形態において、ケイ素含有小分子の安定剤は、1つ以上の他の安定剤と組み合わせて使用される。例えば、ケイ素含有小分子は、アルカリ土類金属塩、金属キレート、又はホウ素化合物と組み合わせて使用され得る。いくつかの実施形態において、ケイ素含有小分子は、金属キレート（例えば、 $Al(acac)_3$ ）と組み合わせて使用される。いくつかの実施形態において、ケイ素含有小分子の安定剤は、本明細書に記載のいくつかの実施形態のブロックコポリマーの調製/合成中に添加される。他の実施形態において、ケイ素含有小分子の安定剤は、本明細書に記載のいくつかの実施形態のブロックコポリマーが調製/合成された後に添加される。

20

## 【0117】

いくつかの実施形態において、使用され得るケイ素含有小分子の量は、15重量%未満、例えば、10重量%未満、5重量%未満、2重量%未満、1重量%未満、又は0.5重量%未満である。いくつかの実施形態において、使用され得るケイ素含有小分子の量は、約0.1重量%～約10重量%、例えば、約0.1重量%～約0.5重量%、約0.25重量%～約1重量%、約1重量%～約5重量%、約2重量%～約10重量%、又は約2重量%～約5重量%である。

30

## 【0118】

固体組成物の非限定的な物理的特性

本明細書に記載のいくつかの実施形態の固形組成物の物理的特性は、限定されるものではない。いくつかの実施形態において、固体組成物は、 $120^\circ \text{C}$  で  $0.0001 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $1000 \text{ cSt}$ ) を超える、又は  $120^\circ \text{C}$  で  $0.001 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $10000 \text{ cSt}$ ) を超える、 $120^\circ \text{C}$  で  $0.005 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $5000 \text{ cSt}$ ) を超える、又は  $120^\circ \text{C}$  で  $0.01 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $10,000 \text{ cSt}$ ) を超える粘度を有し、場合によっては、無限の粘度を有し得る。いくつかの実施形態において、固体組成物は、 $120^\circ \text{C}$  で約  $0.0001 \text{ m}^2/\text{s}$  ～約  $0.01 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $1000 \text{ cSt}$  ～約  $10,000 \text{ cSt}$ )、例えば、 $120^\circ \text{C}$  で約  $0.001$  ～約  $0.005 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $10000 \text{ cSt}$  ～約  $50000 \text{ cSt}$ )、 $120^\circ \text{C}$  で約  $0.0005 \text{ m}^2/\text{s}$  ～約  $0.002 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $5000 \text{ cSt}$  ～約  $20000 \text{ cSt}$ )、約  $0.002$  ～約  $0.005 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $20000 \text{ cSt}$  ～約  $50000 \text{ cSt}$ )、又は  $120^\circ \text{C}$  で約  $0.005 \text{ m}^2/\text{s}$  ～約  $0.01 \text{ m}^2/\text{s}$  ( $50000 \text{ cSt}$  ～約  $10,0000 \text{ cSt}$ ) の粘度を有する。

40

## 【0119】

いくつかの実施形態において、固体組成物は1.4を超える屈折率を有し、ASTM D542を使用して判定される際、1.44、1.5、1.54を超える、又は代替的に1.55を超える屈折率を有し得る。いくつかの実施形態において、固体組成物は、2.5を超える屈折率を有する。他の実施形態において、固体組成物は、約1.4～約2.5

50



、例えば、約 1.5 ~ 約 2.5、約 1.7 ~ 約 2.4、約 1.4 ~ 約 1.7、又は約 1.9 ~ 約 2.3 の屈折率を有する。

【0120】

他の実施形態において、固体組成物は、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、又は99を超える、又は約100%の光透過率を有する。光透過率は、典型的には、ASTM E-903-96、又はASTM D1003の修正版を使用して判定され、これは、C級の光源を使用してどのようにして光透過率を測定するかを指定する。修正版では、C級光源は太陽スペクトル（すなわち、AM 1.5Gのスペクトル）を生成する光源と置き換えられる。分光透過率の値はまた、ASTM D1003とは対照的に、修正された方法では、反射損失とは無関係である。測定値は、200 ~ 1700 nmのバリアンキャリア5000を使用して取得する。

10

【0121】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載される実施形態のうちのいくつかの固体組成物は、以下の特徴の1つ以上、場合によってはその全てを有する。黄変に抵抗する、光吸収損失を阻止する、増大した靱性を有する、優れた熱安定性を有する、加工性に優れた柔軟性を発揮する（例えば、Bステージのフィルムは予備硬化され得るが、硬化後に再流動し得る）、及び/又は場合によっては接着促進剤を必要とせず、多数の種類表面への接着力を示す。加えて、本明細書に記載される実施形態のうちのいくつかの固体組成物は、その機械的特性が操作され、カスタマイズされる場合でさえ、その屈折率を維持することができる。更に、直鎖状物及び樹脂ブロックは、類似しない屈折率（例えば、RI Me<sub>2</sub>-D = 1.41及びRI Ph-T = 1.56）を有するPDMS樹脂-直鎖状物を利用し得る。更に、固体組成物は、例えば、効率を増加させるフロントガラスなどの上板の屈折率に一致又は類似し得る、（高い）屈折率を有するように調節され得る。更に、固体組成物は、いくつかの実施形態において、貯蔵安定性と同時に、優れた溶融流動性を提供する。

20

【0122】

固体組成物は、引張強度及び破断伸度（%）などの特定の物理的特性により更に特徴付けられ得る。上述のオルガノシロキサンブロックコポリマーからもたらされる本発明の固体組成物は、1.0 MPaを超える、代替的に1.5 MPaを超える、代替的に2 MPaを超える初期引張強度を有し得る。いくつかの実施形態において、固体組成物は、初期引張強度1.0 MPa ~ 約10 MPa、例えば、約1.5 MPa ~ 約10 MPa、約2 MPa ~ 約10 MPa、約5 MPa ~ 約10 MPa又は約7 MPa ~ 約10 MPaを有し得る。上述のオルガノシロキサンブロックコポリマーからもたらされる本発明の固体組成物は、40%を超える、代替的に50%を超える、代替的に75%を超える初期破断（又は破裂）伸度（%）を有し得る。いくつかの実施形態において、固体組成物は、破断伸度（又は破裂）（%）約20% ~ 約90%、例えば、約25% ~ 約50%、約20% ~ 約60%、約40% ~ 約60%、約40% ~ 約50%、又は約75% ~ 約90%を有し得る。本明細書で使用するとき、引張強度及び初期破断伸度はASTM D412により測定される。

30

【0123】

いくつかの実施形態において、本発明の実施形態の固体組成物は、熱老化時に、引張強度及び破断伸度（%）のようなある物理的特性を保持する。一実施形態において、固体組成物の引張強度は、200 で1000時間にわたって経時処理したとき、初期値の20%以内、代替的に10%以内、代替的に5%以内に留まる。いくつかの実施形態において、固体組成物の引張強度は、200 で1000時間の熱老化時に、元の値の約20% ~ 約1%以内、例えば、元の値の約10% ~ 約1%、約10% ~ 約5%、又は約5% ~ 約1%に留まる。いくつかの実施形態において、熱老化は、高温で長時間にわたり（例えば、約150 ~ 300、約50 ~ 約10,000時間）、空気循環炉内で試料を加熱することにより行われ得る。いくつかの実施形態において、固体組成物の引張強度は、200 で1000時間の熱老化時に、約1%内に留まる、又は元の値と同じのままである。他の

40

50

実施形態において、破断伸度(%)は、200 で1000時間の熱老化時に、少なくとも10%、代替的に50%、又は代替的に75%である。他の実施形態において、破断伸度(%)は、200 で1000時間の熱老化時に、約10%~約90%、例えば、約10%~約50%、約25%~約60%、約40%~約60%、又は~約50%~約75%である。

#### 【0124】

一実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物は、「溶融加工可能」と考えられ得る。本実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマー溶液のフィルムから形成されたコーティングなどの固体組成物は、「溶融」時に高温にて流体挙動を呈する。オルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物の「溶融加工可能」特性は、固体組成物が液体挙動を呈する際の固体組成物の「溶融流動温度」を測定することにより、モニターされ得る。溶融流動温度は、具体的には、市販の装置を使用して、貯蔵弾性率( $G'$ )、損失弾性率( $G''$ )及び貯蔵温度の関数としての $\tan \delta$ を測定することにより判定され得る。例えば、貯蔵弾性率( $G'$ )、損失弾性率( $G''$ )及び温度の関数としての $\tan \delta$ を測定するためには、市販のレオメーター(TA Instrumentsの、2KSTD標準屈曲旋回軸スプリング変換器を備えるARES-RDAなどと、強制対流炉)が使用され得る。試験標本(典型的には、幅8mm、厚さ1mm)は、平行な平板の間に装填することができ、25 ~ 300 の範囲で2 /分にて温度を徐々に上げながら、小さな歪みの振動レオロジーを用いて測定され得る(振動数1Hz)。流動開始は、 $G'$  降下(「流動」と標識されている)に入る変曲温度として計算され得、120 での粘度が溶融加工性についての尺度として報告され、硬化開始は $G'$  上昇(「硬化」と標識されている)に入る開始温度として計算される。典型的には、固体組成物の「流動」はまた、オルガノシロキサンプロックコポリマー内の非直鎖状区域(すなわち、樹脂成分)のガラス転移温度と相関する。

#### 【0125】

いくつかの実施形態において、タン = 1は、150 で約3~約5時間、例えば、150 で約3~約5分、150 で約10~約15分、150 で約10~約12分、150 で約8~約10分、約30分~約2.5時間、150 で約1時間~約4時間、又は150 で約2.5時間~約5時間である。他の実施形態において、例えば、超強塩基を用いる場合、タン = 1は、150 で約3~約60秒、例えば、150 で約3~約30秒、150 で約10~約45秒、150 で約5~約50秒、150 で約10~約30秒、又は150 で約30秒~約60秒である。更に他の実施形態において、例えば、超強塩基を用いる場合、タン = 1は、120 で約5~約1200秒、例えば、120 で約20~約60秒、120 で約20~約600秒、120 で約60~約1200秒、120 で約5~約100秒、120 で約10~約60秒、又は120 で約30秒~約60秒である。

#### 【0126】

更なる実施形態において、固体組成物は、25 ~ 200 、代替的に25 ~ 160 、代替的に50 ~ 160 の範囲の溶融流動温度を有するものとして、特徴付けられ得る。

#### 【0127】

溶融加工可能であるという利益により、初期のコーティング又は固体がデバイス上に形成された後、 $T_{硬化}$ を下回る温度で、デバイスアーキテクチャの周りのオルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物の再流動が可能になると考えられる。この機能は、カプセル化される様々な電子デバイスに対して非常に有益である。

#### 【0128】

一実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物は、「硬化可能」と考えられ得る。本実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマー溶液のフィルムから形成されたコーティングなどの固体組成物は、ブロックコポリマーを更に硬化することにより、更なる物理的特性変化を起こし得る。上述のように、本発

10

20

30

40

50

明のオルガノシロキサンプロックコポリマーは、特定の量のシラノール基を含有する。ブロックコポリマー上にこれらのシラノール基が存在することで、更なる反応、すなわち、硬化機序が可能になると考えられる。硬化時に、固体組成物の物理的特性は、下記の特定の実施形態において説明されるように、更に変更され得る。

【0129】

代替的に、オルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物の「溶融加工性」及び/又は硬化は、様々な温度下でのレオロジー測定値により判定され得る。

【0130】

オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物は、25 にて0.01 MPa ~ 500 MPa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び0.001 MPa ~ 250 MPa の範囲の損失弾性率 ( $G''$ )、代替的に25 にて0.1 MPa ~ 250 MPa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び0.01 MPa ~ 125 MPa の損失弾性率 ( $G''$ )、代替的に25 にて0.1 MPa ~ 200 MPa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び0.01 MPa ~ 100 MPa の損失弾性率 ( $G''$ ) を有し得る。

10

【0131】

オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物は、120 にて10 Pa ~ 500,000 Pa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び10 Pa ~ 500,000 Pa の範囲の損失弾性率 ( $G''$ )、代替的に120 にて20 Pa ~ 250,000 Pa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び20 Pa ~ 250,000 MPa の損失弾性率 ( $G''$ )、代替的に120 にて30 Pa ~ 200,000 Pa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び30 Pa ~ 200,000 MPa の損失弾性率 ( $G''$ ) を有し得る。

20

【0132】

オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物は、200 にて10 Pa ~ 100,000 Pa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び5 Pa ~ 80,000 Pa の範囲の損失弾性率 ( $G''$ )、代替的に120 にて20 Pa ~ 75,000 Pa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び10 Pa ~ 65,000 MPa の損失弾性率 ( $G''$ )、代替的に200 にて30 Pa ~ 50,000 Pa の範囲の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及び15 Pa ~ 40,000 MPa の損失弾性率 ( $G''$ ) を有し得る。

【0133】

固体組成物を形成するとき、上で説明したオルガノシロキサンプロックコポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序は、特定の固有の物理的特性特徴を有するオルガノシロキサンプロックコポリマーを提供し得る。例えば、コポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序は、可視光の高い光透過率を可能にする固体組成物を提供し得る。構造順序はまた、流動し、加熱時に硬化し、室温にて安定性を保持するオルガノシロキサンプロックコポリマーを可能にし得る。シロキシ単位はまた、積層技術を用いて加工され得る。これらの特性は、耐候性及び耐久性を改善するために、様々な電子物品にコーティングを提供するのに有用であり得る一方で、低コスト及びエネルギー効率的である容易な手順を提供する。

30

【0134】

表面に組成物を適用する方法工程に戻って参照すると、適用する工程は、更に、表面上に固体組成物を配置することとして定義され得る。固体組成物は、当該技術分野で既知の任意の機構を使用して表面上に配置され得る。例えば、固体組成物のペレットが、表面上に注がれ得る。代替的に、固体組成物のロールが、表面上に広げられ得る。固体組成物のシートは、表面上に配置され得る。

40

【0135】

表面は、特に限定されるものではなく、鋳型の表面、圧盤の表面、又は基部若しくは支持体の表面、例えば、積層体又は真空デバイスの表面として更に定義され得る。表面は、典型的には、平坦又は平面であるが、湾曲状であり得る、又は平坦部及び湾曲部を有し得る。表面は、加熱されてもよく、又は加熱されなくてもよい。

【0136】

50

様々な実施形態において、表面は、組成物が、流動した後、所望の最終生成物の形状を採るように、形状化される。例えば、最終生成物が、ドーム又はレンズと同じ形態に形成されるように、及びノ又はLEDチップの配列、半導体の配列などで使用され得るように、表面は、ランプ、マウンド、又は隆起部を含み得る。代替的に、最終生成物がLEDシャーシアレイ、光導波板等の中で使用され得るように、表面は、くぼみ若しくは凹部、又は穴を含み得る。

【0137】

本方法はまた、表面に剥離ライナーを配設する工程、その後、表面に組成物を適用する工程を含み得る。剥離ライナーは、特に限定されず、当該技術分野で既知であり得る。好適であるが、非限定的な例としては、PETライナー、テフロンライナーなどが挙げられる。剥離ライナーは、固体組成物のように、同一又は異なる手段で表面に配設、又は適用され得る。

10

【0138】

本方法はまた、組成物が流動するように、ガラス転移温度以上の温度に組成物を加熱する工程を含む。典型的には、この工程において、ガラス転移温度は、固体組成物の第2（又はそれ以上）のガラス転移温度として、更に説明される。換言すれば、組成物を加熱する工程は、典型的には、固体組成物が流動するように、固体組成物の第2（又はそれ以上）のガラス転移温度以上の温度に加熱することとして更に定義される。しかしながら、この工程で説明されるガラス転移温度は、固体組成物の第1（又はそれ以下）のガラス転移温度であることが意図される。固体組成物が、ガラス転移温度を1つのみ有する場合、この工程は、単一のガラス転移温度以上の温度に加熱することについて説明する。固体組成物が、3つ以上のガラス転移温度を有する場合、加熱する工程は、複数のガラス転移温度のうちのいずれか1つ以上の温度に加熱することであり得る。典型的には、組成物は、流動する際、表面又は表面の一部の上に流動又は浸潤する。当該技術分野において周知のように、「流動」という用語は、組成物の軟化又は組成物の液化を説明し得る。固体組成物は、鋳型又は圧盤上に流動し得る。

20

【0139】

加熱する工程は、特に限定されず、直接的又は間接的な加熱を含み得る。加熱は、当該分野で既知の任意の方法を用いて達成され得るが、これに限定されず、固体、液体、又は気体を使用した加熱、加熱された平板又は圧盤を使用した加熱、電気機構を使用した加熱などにより達成され得る。一実施形態において、加熱する工程は、鋳型内で加熱することを含む。別の実施形態において、加熱する工程は、押圧器で加熱することを含む。様々な実施形態において、加熱する工程は、圧縮成形、射出（移送）成形、カレンダー加工、エンボス加工、（真空）等として更に定義される。

30

【0140】

本方法は、光透過性シートを形成するために、加熱工程の後、組成物を冷却する工程を更に含む。冷却する工程もまた、特に限定されない。冷却する工程は、固体組成物を冷却するために、固体、液体、又は気体を使用することを含み得る。固体組成物は、単に大気に曝露されることによって冷却され得、又は活性工程を用いて冷却され得る。典型的には、流動する加熱された組成物は、（それがもはや流動しないように）冷却され、それにより固化又は硬化して、光透過性シートを形成する。組成物を冷却する工程の後、本方法は、表面から光透過性シートを取り外す、例えば、圧縮成形機又はラミネータから取り外す工程を含み得る。

40

【0141】

本方法はまた、縮合反応又はフリーラジカル反応を介して固体組成物を硬化する工程を含み得る。硬化する工程は、固体組成物のガラス転移温度のいずれか1つ以上より低い、ほぼ同じ、又はより高い温度で行われ得る。一実施形態において、本方法は、表面上、例えば、鋳型内及びノ又は1つの圧盤上、若しくは2つの圧盤の間で、固体組成物を硬化させる工程を含む。

【0142】

50

図3A～3Dは、光透過性シートが、複数の光学アセンブリを形成するために利用され得るプロセスを示す。本明細書で論じる光学アセンブリは、光学アセンブリ100であるが、代替的な光学アセンブリが利用され得る。

【0143】

図3Aにおいて、光学アセンブリ100を形成するための鋳型300は、第1の部材302及び第2の部材304を含む。第1の部材302及び第2の部材304は、互いに対して狭着及び/又は固定されたとき、その中で光学アセンブリ100が形成される孔306を形成する。図示のように、第1の部材302及び第2の部材304は、レンズの形に封入剤102の光透過性シートを形成するように構成された孔306を形成する。取り付けられた光学デバイス104を有する基板108は、第2の部材304に対して位置付けられ得、真空を有するように定位置に固定され得る。

10

【0144】

図3Bにおいて、光透過性シート308及び剥離ライナー310は、第1の部材302と第2の部材304との間に位置付けられ、剥離ライナー310は、概ね、第1の部材302に近接し、剥離ライナー310と基板108との間に光透過性シート308がある。

【0145】

図3Cにおいて、鋳型300は狭着され、それによって、レンズの形態で封入剤102内に光透過性シート308を形成する。封入剤102は、依然として、光透過性シート308であると理解され得、封入剤102という用語は、光透過性シート308が、今度は光学デバイス104を封止して、光学アセンブリ100を形成することを示していることが強調される。結果として得られた光学アセンブリ100は、本明細書に開示されるように、例えば、約5分間、硬化され得る。

20

【0146】

図3Dにおいて、第1の部材302及び第2の部材304は、取り除かれ、光学アセンブリ100を解放する。剥離ライナー310は、鋳型300から光学アセンブリ100を取り出すことを促進し得る。剥離ライナー310は、光学アセンブリ100から取り除かれる。光学アセンブリ100は、様々な方法で互いに対して分離され得る。

【0147】

図4A～4Eは、光透過性シートを利用して、複数の光学アセンブリを形成し得るプロセスを示す。本明細書で論じる光学アセンブリは、光学アセンブリ100であるが、代替的な光学アセンブリが利用され得る。更に、本明細書で論じる鋳型は、鋳型300であるが、代替的な鋳型が利用され得る。

30

【0148】

図4Aにおいて、光透過性シート308及び剥離ライナー310は、第1の部材302と、鋳型300の第2の部材304との間に位置付けられ、剥離ライナー310は、概ね、第1の部材302に近接し、光透過性シート308は、概ね、第2の部材304に近接する。

【0149】

図4Bにおいて、剥離ライナー310は、第1の部材302にセットされる。様々な実施例において、剥離ライナー310は、真空吸引を用いてセットされる。様々な実施例において、剥離ライナー310をセッティングすることはまた、例えば、光学アセンブリ100で使用するために、レンズの形態に光透過性シート308をセットする。

40

【0150】

図4Cにおいて、光学デバイス104が取り付けられた基板108は、第2の部材304に対して位置付けられ、定位置、例えば、真空に固定される。

【0151】

図4Dにおいて、鋳型300が狭着され、それによって、光学デバイス104に対して、封入剤102として光透過性シート308を固定する。結果として得られた光学アセンブリ100は、本明細書に開示されるように、例えば、約(5)分間、硬化され得る。

【0152】

50

図4Eにおいて、第1の部材302及び第2の部材304は、取り除かれ、光学アセンブリ100を解放する。剥離ライナー310は、鋳型300からの光学アセンブリ100の取り出しを促進し得る。剥離ライナー310は、光学アセンブリ100から取り外される。光学アセンブリ100は、様々な方法で互いに対して分離され得る。

【0153】

図5A～5Eは、光透過性シートが、複数の光学アセンブリのために利用され得るプロセスを示す。本明細書で論じる光学アセンブリは、光学アセンブリ100であるが、代替的な光学アセンブリが利用され得る。

【0154】

図5Aにおいて、基板108及び光学デバイス104(図示せず)は、加熱板500に対して位置付けられる。加熱板500は、第1の部材504及び第2の部材506を有する鋳型502内に位置付けられる。たわみ部材508、例えば、ゴム膜が、第2の部材506に対して位置付けられるか、又はその必須部分である。光透過性シート308は、基板108に対して位置付けされる。

【0155】

図5Bにおいて、第2の部材506は、例えば、定位置に第2の部材506を狭着することにより、第1の部材504に対して位置付けされる。位置付けされると、第1の部材504及び第2の部材506は、孔510を形成する。様々な実施例において、孔510は分離され、可撓性部材508によって互いに対して実質的に単離された第1の部分512及び第2の部分514を含む。

【0156】

図5Cにおいて、孔510は、例えば、孔510に真空を適用することにより、準大気圧に導かれる。様々な実施例において、準大気圧は、約0.13Kpa(1トル)未満である。図示のように、第1の部分512及び第2の部分514の両方が排出される。

【0157】

図5Dにおいて、第1の部分512は、第1の部分512に適用される真空を解放することにより、例えば、大気圧のようなより高い圧力に導かれ、一方、第2の部分514は準大気圧に維持される。結果として得られた圧力差は、たわみ部材508を光透過性シート308と接触するように引っ張り、それに圧力を加え得る。加えて、加熱板500は、例えば、本明細書に開示されるように、光透過性シート308が流動し、硬化することを引き起こすことによって、基板108及び光学デバイス104(図示せず)に対して光透過性シート308を固定するのに十分な熱を加え得る。

【0158】

図5Eにおいて、第2の部材506は、第1の部材504から解放され、加熱板500が、任意に止められる。結果として得られた光学アセンブリ100は、鋳型502から取り外され得る。

【0159】

光透過性シート

図6A及び6Bは、光学アセンブリに関係なく、光透過性シート308を形成するための鋳型600を示す。

【0160】

図6Aは、鋳型600の中央部側の概要を示す。例えば、鋳型600によって形成され得る光透過性シート308は、鋳型600内に収容されるように描かれる。図6Bは、光透過性シート308が描かれていない、鋳型600の斜視概要を示す。図6A及び6Bの両方の鋳型600は、光透過性シート308の2つの主表面604のうちの1つに接触するように構成される鋳型表面602を含む。鋳型600は、例えば、光透過性シート308が流動するように加熱されるとき、光透過性シート308を収容するように構成される垂直部材606を更に含む。

【0161】

鋳型600は、熱源を組み込み得るか、又は炉内で若しくは別の熱源に対して位置付け

10

20

30

40

50

られ得る。鋳型600は、光透過性シート308のために、複数の構成をもたらすように形状化され得る。様々な実施例において、鋳型600は、以前に形成された発光シート308、又は第1のセットの寸法を有する固体シリコン組成物の他の形態を受け入れ得、次いで、第2の異なる寸法の発光シート308に固体シリコン組成物を成形する。

#### 【0162】

固体組成物は、例えば、ペレット、回転楕円体、立方体、又は粉末の形態である場合、それは、例えば、T-ダイを介してシートに溶融押出され、冷却することにより固化され、フィルム又はシートを得ることができる。他の実施形態において、例えば、ペレット、回転楕円体、立方体、又は粉末の形態である固体組成物は、表面に直接適用され得、その後、組成物を加熱し、それを流動させ、例えば、シート又はフィルムを形成し得る。いくつかの実施形態において、例えば、ペレット、回転楕円体、立方体、又は粉末の形態の固体組成物は、それが表面に適用されるとき、既に蛍光体を含み得、固体組成物が実質的に同一面に適用される前に、蛍光体が表面に適用され得るか、又は組成物が実質的に同一面に適用された後、蛍光体が表面に適用され得る。

10

#### 【0163】

光透過性シート308自体は、3つの寸法、例えば、長さ、幅、及び厚さを有するが、特にこれらの寸法に限定されない。様々な実施例において、光透過性シート308は、10マイクロメートル~1mm以上の厚さを有する。代替的に、光透過性シート308は、10~500マイクロメートル、10~100マイクロメートル、20~90マイクロメートル、30~80マイクロメートル、40~70マイクロメートル、50~60マイクロメートル、又は500マイクロメートル~1mmの厚さを有し得る。光透過性シート308は、切断される連続シートとして、又は別個のユニットとして形成され得る。

20

#### 【0164】

光透過性シート308は、固体組成物に対して、上で説明したように同じ物理的特性のうちの一つ以上を有し得る、又は異なる物理的特性を有し得る。例えば、光透過性シート308は、上で説明したように、ASTM E-903-96又はASTM D1003の修正版を用いて測定されるとき、50、55、60、65、70、75、80、90、95、96、97、98、若しくは99を超える、又は約100パーセントの透過率を有し得る。様々な実施形態において、光透過性シート308は、本質的に（又は実質的に）可視気泡を含まない。本明細書で使用されるとき、「本質的に（又は実質的に）可視気泡を含まない」という用語は、光透過性シート308が、複数（例えば、2つ以上）の肉眼で見える気泡を含まないことを説明する。代替的に、光透過性シート308は、5倍、10倍、20倍、50倍、100倍、若しくは500倍、又は更に大きい光の倍率の可視気泡を含み得ない。光透過性シート308は、上で説明するように、レンズ、例えば、光学アSEMBリのためのレンズとして更に説明され得る。

30

#### 【0165】

光透過性シート308は、単層、例えば、上で説明したように（硬化した、部分的に硬化した、又は未硬化の）固体シリコン組成物を含む、それから本質的に成る、又はそれから成る単一の層であり得る。典型的には、「から本質的に成る」という用語は、光透過性シート308が、上で説明されていないシリコン、有機ポリマー等を含まない、又は実質的に含まないことを説明する。代替的に、光透過性シート308は、2つ以上の層を備えるものとして更に定義され得る。一実施形態において、2つ以上の層のうちの一つは、上で説明した組成物から形成される。他の層は、シリコン層、有機ポリマー層などを含み得る。代替的に、光透過性シート308は、上に説明した組成物の中の一つ以上の層を備え得る。この実施形態において、各層は、互いに同じ又は互いの一つ以上と異なり得るが、全ては、依然として個別に、上で説明する組成物の形態/実施形態であり得る。

40

#### 【0166】

本開示はまた、光透過性シート308を含む複合物品を提供する。複合物品は、光透過性シート308及び1つ以上の追加のシート、例えば、1つ以上のシリコンシート、有機シートを含み得る。一実施形態において、複合物品は、少なくとも1.4の屈折率を有

50

し、蛍光体を含み得る組成物を含み得る第1の最外層を備える。この実施形態において、複合物品は、少なくとも1.4の屈折率を有する組成物を含み得る中間層を備え得る。更に、複合物品は、1.4~1.65の屈折率を有する組成物を含み得る。

【0167】

別の実施形態において、複合物品は、本開示の方法により各々が独立して形成された第1及び第2の光透過性シート308を含む。複合物品はまた、本開示の方法により独立して形成された第3の光透過性シート308を含み得る。換言すれば、第1、第2、及び第3の光透過性シート308の各々は、互いに同一又は異なり得、各々は、その時点の方法の実施形態のうちの1つによって形成される。一実施形態において、第1の光透過性シート308は、複合物品の第1の最外層であり、第2の光透過性シート308は、複合物品の第2の最外層である。別の実施形態において、第1の光透過性シート308は、複合物品の第1の最外層であり、第2の光透過性シート308は、複合物品の第2の最外層であり、第3の光透過性シート308は、第1及び第2の最外層の間に挟まれた複合物品の中間層である。他の実施形態において、第1の最外層は、少なくとも1.1又は1.2の屈折率を有し、かつ蛍光体を含み、第2の最外層は、少なくとも1.4の屈折率を有する。中間層は、少なくとも1.3の屈折率を有し得る。代替的に、1つ以上の層は、例えば、1.4~2.5、1.4~2.0、1.5~1.8、1.4~1.6、1.3~1.55、1~2.5、1.1~2.4、1.2~2.3、1.3~2.2、1.4~2.1、1.5~2.0、1.6~1.9、又は1.7~1.8の屈折率の勾配を有し得る。

【0168】

本開示はまた、硬化性シリコーン組成物を提供する。硬化性シリコーン組成物は、オルガノシロキサンプロックコポリマーを含む、上に説明した固体組成物とは異なる。本開示で利用され得る硬化性組成物の種々の好適であるが非限定的な実施形態は、2012年12月30日に出願された米国仮特許出願第61/581,852号、及びPCT米国特許出願第2012/071011号に記載されている通りであり、これらの出願の両方が、参照することにより本明細書に明示的に組み込まれる。硬化性シリコーン組成物は、上で説明したように、固体組成物と溶媒とを組み合わせる工程を含む方法を用いて形成され得る。本方法はまた、オルガノシロキサン樹脂及び/又は硬化触媒などの追加の成分を、固体組成物及び溶媒のうち的一方又は両方に、導入する及び/又は組み合わせる1つ以上の工程を含み得る。固体組成物及び溶媒は、例えば、攪拌、渦動、混合などの当該技術分野で既知の任意の方法を用いて、互いに及び/又は任意の他の成分と組み合わせられ得る。

【0169】

本開示の固体組成物は、例えば、フェニル樹脂などの1つ以上の樹脂と、例えば、PhMeシロキサンなどの1つ以上(シラノール)末端シロキサンとを反応させる工程を含む方法によって形成され得る。代替的に、1つ以上の樹脂は、1つ以上のキャップされたシロキサン樹脂、例えば、MTA/ETA、MTO、ETS 900などでキャップされたシラノール末端シロキサンと反応させ得る。別の実施形態において、固体成分は、上に記載される1つ以上の成分、並びに/又は米国特許出願第61/385,446号(参照することにより本明細書に明示的に組み込まれる)に記載の1つ以上の成分と反応することにより形成される。更に別の実施形態において、本方法は、前述の'446特許出願に記載の1つ以上の工程を含み得る。更に別の実施形態において、固体組成物は、2012年12月30日に米国仮特許出願第61/581,852号、及びPCT米国特許出願第2012/071011号(いずれも、参照することにより本明細書に明示的に組み込まれる)に記載されている通りであり、及び/又はそのように形成される。

【0170】

オルガノシロキサンプロックコポリマーは、c)溶媒内のa)直鎖状オルガノシロキサンと、b)式 $[R^2SiO_3/2]$ の少なくとも60モルパーセントのシロキシ単位を含むオルガノシロキサン樹脂とを反応させる工程I)を含む方法を用いて形成され得る。様々な実施形態において、オルガノシロキサンプロックコポリマーは、米国特許出願第61/581,852号、及びPCT米国特許出願第2012/071011号(いずれも、



参照することにより本明細書に明示的に組み込まれる)に記載されているように形成される。

【0171】

本開示はまた、光学アセンブリ100、200を形成する方法を提供する。本方法は、表面に組成物を適用する工程と、シリコン組成物が流動するように、ガラス転移温度以上の温度に組成物を加熱する工程と、光透過性シート308を形成するために、加熱工程の後にシリコン組成物を冷却する工程と、光学アセンブリ100、200を形成するために光デバイス104、204上に光透過性シート308を配設する工程とを含む。

【0172】

組み合わせる工程は、光学デバイス104、204、及び光透過性シート308を互いに隣り合わせて、若しくは互いの最上部に、及び/又は互いに直接的若しくは間接的に接触させて配設することに特に限定されず、これを含み得、又はそのように更に定義され得る。例えば、光透過性シート308は、光学デバイス104、204の上に配設され、直接接触し得る。代替的に、光透過性シート308は、光学デバイス104、204上に配設され得るが、それらから分離され、それらと直接接触しないが、依然として光学デバイス104、204上に配設され得る。

10

【0173】

本開示はまた、光学アセンブリのためのレンズを形成する方法を提供する。本方法は、鋳型300に剥離ライナー308を適用する工程と、鋳型300内の剥離ライナー308に組成物を適用する工程と、レンズが可視気泡を実質的に含まないような、レンズを形成するために組成物を圧縮成形する工程とを含む。

20

【0174】

追加の非限定的な実施形態において、本開示は、2010年9月22日に出願の米国特許仮出願第61/385,446号、2011年9月21日に出願の米国特許仮出願第61/537,146号、2011年9月21日に出願の米国特許仮出願第61/537,151号、2011年9月22日に出願の米国特許仮出願第61/537,756号、及び/又は公開されているPCT国際特許出願第2012/040302号、国際特許出願第2012/040305号、国際特許出願第2012/040367号、国際特許出願第2012/040453号、及び国際特許出願第2012/040457号(これらは全て、参照することにより本明細書に組み込まれる)に記載される、1つ以上の要素、成分、方法工程、試験方法等を含む。

30

【実施例】

【0175】

一連の本発明の光透過性シートは、本開示に従って形成される。一連の比較としての光透過性シートもまた形成されるが、本開示に従って形成されない。形成後、本発明及び比較の光透過性シートを評価して、様々な物理的性質を判定する。

【0176】

(実施例1)

2Lの3首丸底フラスコを、544gのトルエン、及び216グラムのフェニル-T樹脂(FW=136.6g/mole Si; 35.0g, 0.256モルSi)とで装填する。フラスコには、温度計、テフロン攪拌パドル、及びトルエンで予め充填され、かつ水冷凝縮器を取り付けたDean Stark装置が具備されている。次いで、窒素ブランケットを適用する。油浴を使用して、30分間還流してフラスコを加熱する。続いて、フラスコを、約108(ポットの温度)まで冷却する。

40

【0177】

次いで、トルエン(176g)及びシラノール末端PhMeシロキサン(140dp、FW=136.3g/モルSi、1.24モル% SiOH、264g)の溶液を調製し、シロキサンは、シロキサンに50/50MTA/ETAを添加し、室温で2時間混合することにより、窒素下においてグローブボックス(同日)内で、メチルトリアセトキシシラン(MTA)/エチルトリアセトキシシラン(ETA)(平均FW=231.2g/

50

モルSi、4.84 g、0.0209モルSi)でキャップされる。次いで、キャップされたシロキサンを、108 のフェニルT樹脂/トルエン溶液に添加し、約2時間還流させる。

【0178】

還流後、溶液を、以前の約108 まで冷却し、更なる量の50/50 MTA/ETA (平均FW = 231.2 g/モルSi、38.32 g、0.166モルSi)を添加し、次いで、溶液を、更に2時間還流させる。

【0179】

次いで、溶液を、90 まで冷却し、33.63 gのDI水を添加する。次いで、溶液を1時間、還流で加熱し、水を共沸蒸留により除去する。次いで、溶液を、更に3時間加熱し、次いで100 まで冷却する。続いて、4.8グラムのダルコG60カーボンブラックを添加し、溶液を、攪拌しながら室温まで冷却し、室温で一晩攪拌する。次いで、5.0 μmの濾過器を通して圧力濾過して、固体組成物を単離する。

10

【0180】

次いで、固体組成物、50.01 gを、トルエンに溶解して、58.2%固体溶液を形成する。次いで、0.15グラムの1重量%のDBU触媒/トルエン溶液を添加し、溶液を、30 及び1.73 Kpa (13トル)で2時間蒸留し、36.05 g (80.7%の固体溶液)を得る。続いて、この溶液を、PETフィルム上に約1mmの厚さで鑄造し、4日間に渡り窒素下で乾燥させる。次いで、過剰な溶媒を、真空炉中で2時間50 真空下で更に除去する。

20

【0181】

この組成物の成形性を評価するために、剥離フィルムを、圧縮成形機(TOWA社製FFT1005)の下側の鑄型にセットする。下側の鑄型は、小型ドーム形状(半径:1.1mm)、及び大型ドーム形状(半径:1.5mm)を有する。加えて、FR-4ガラスエポキシ基板を、圧縮成形機の上側の鑄型にセットする。次いで、1.5gの直前に述べた組成物を、剥離フィルム上に配置する。次いで、6秒脱気真空プロセスを開始し、次いで、下側の鑄型を完全に狭着し、上側の鑄型に向かって上方向に押圧する。次いで、組成物を、39kNで130 において5分間、鑄型内で加熱(及び硬化)して、本発明の光透過性シートを形成する。次いで、鑄型を開いて、FR-4基板上に配設された本発明の光透過性シートを、成型機から取り出す。鑄型により、本発明の光透過性シートは、小型及び大型ドーム形状の両方を有する。

30

【0182】

次いで、小型及び大型ドームの外観を、顕微鏡によって評価する。ドームの層間剥離及びFR-4基板からのオーパフローは、目視検査により評価される。ドームの層間剥離欠損、空隙欠損、及びオーパフロー欠損は、認められない。図7及び8に記載の小型及び大型ドームが得られる。これらの図に示されるように、小型及び大型ドームの両方は、気泡を含まないように形成される。

【0183】

比較実施例1:

次いで、以下の成分を含む液体組成物を、調製する。

40

平均単位分子式

(Me<sub>2</sub>ViSiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.25</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.75</sub>を有するシロキサン4.93g。

【0184】

平均単位分子式

(Me<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.10</sub>(MeViSiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.15</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.75</sub>を有するシロキサン0.65g。

【0185】

平均単位分子式

Me<sub>2</sub>ViSiO(MePhSiO)<sub>2.5</sub>O Si Me<sub>2</sub>Viを有するシロキサン2.5

50

g。

【0186】

平均単位分子式

$\text{H Me}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$ を有するシロキサン1.49g。

【0187】

平均単位分子式

$(\text{H Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$ を有するシロキサン0.16g。

【0188】

平均単位分子式

$(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.18}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.54}(\text{EpMeSiO}_{1/2})_{0.28}$  (式中、EP = グリシドキシプロピル)を有するシロキサン0.25g。

10

【0189】

平均単位分子式

周期性 $(\text{ViSiMeO}_{1/2})_n$ を有するシロキサン0.2g。

【0190】

200ppmの1-エチニル-1-シクロヘキサノール。

【0191】

2ppmのPT(1,3-ジビニルテトラメチルシロキサン)複合体。

20

【0192】

上記の成分は、2kPaの下、1600rpmで2分間、真空プラネタリーミキサー(シンキーARV-310)を使用して組み合わせられる。次いで、1.5gのこの組み合わせを、前述の下側の鋳型内において、FR-4剥離フィルム上へ分注する。次いで、6秒脱気真空プロセスを開始し、下側の鋳型を、完全に狭着し、上方向に押圧する。次いで、組成物を、上で説明したように加熱及び硬化し、大型及び小型ドーム形状を有する比較の光透過性シートを形成する。顕微鏡的及び視覚的評価の際、大型及び小型ドームの両方は、ドーム層間剥離欠損及び空隙欠損を呈する。

【0193】

上述の評価の結果を、下記の表1に要約する。

30

【0194】

【表2】

表1

	結果		
	ドーム層間剥離	空隙	オーバフロー
実施例1	なし	なし	なし
実施例2	なし	なし	なし
比較例1	あり	あり	あり

40

【0195】

比較例1のドーム剥離、空隙、及びオーバフローの視覚的な例はそれぞれ、図9A、9B、及び9Cに示される。

【0196】

(実施例2)

実施形態2を形成するために、40.04gの実施形態1の固体組成物を、トルエンに溶解して、58.1%の固体溶液を形成する。次いで、0.22グラムの1重量%のDBU触媒/トルエン溶液、及びIntematix社から購入した蛍光体粒子である1.40グラムのNTAG4851を添加して、混合物を形成する。次いで、混合物を、1.3

50

3 k P a ( 1 0 トル ) で蒸留し、総量 5 4 . 8 7 g の溶液を得る。次いで、溶液を、厚さ 5 0 μ m のフッ素コーティングされた P E T フィルム上に、1 m m の隙間を用いてシート状に鑄造し、次いで、室温で 2 日間乾燥させる。続いて、シートを、3 5 で N<sub>2</sub> 流の下、5 日間加熱し、次いで、5 0 の真空炉内に 2 時間配置して、約 5 5 0 μ m の厚さを有する本発明の光透過性シートの追加の実施形態を形成する。

【 0 1 9 7 】

次いで、1 . 5 g の直前に述べた組成物を、剥離フィルム上に配置する。次いで、6 秒脱気真空プロセスを開始し、次いで、下側の鑄型を完全に狭着し、上側の鑄型に向かって上方向に押圧する。次いで、組成物を、鑄型内で 3 9 k N にて 1 2 0 で 5 分間加熱 ( 及び硬化 ) して、本発明の光透過性シートを形成する。次いで、鑄型を開いて、F R - 4 基板上に配設された本発明の光透過性シートを、形成機から取り出す。鑄型により、本発明の光透過性シートは、小型及び大型ドーム形状の両方を有する。

10

【 0 1 9 8 】

次いで、小型及び大型ドームの外観を、顕微鏡によって評価する。ドームの層間剥離及び F R - 4 基板からのオーパフローは、目視検査により評価される。ドームの層間剥離欠損、空隙欠損、及びオーパフロー欠損は、認められない。

【 0 1 9 9 】

移送成形

次いで、蛍光体を伴う及び蛍光体を伴わない実施例 2 及び実施例 1 の追加の試料を、それぞれ、移送成形により成形する。より具体的には、実施例 2 及び実施例 1 の両方の試料のトルエン溶液を、厚さ 5 0 μ m のフッ素コーティングされた P E T シート上に、1 m m の隙間を用いてシート状に鑄造し、次いで、室温で 2 日間乾燥させる。続いて、シートを、3 5 で N<sub>2</sub> 流の下、5 日間加熱し、次いで、2 時間 5 0 の真空炉内に配置して、約 5 5 0 μ m の厚みを有するシートを形成する。

20

【 0 2 0 0 】

より具体的には、実施例 2 から得た 1 . 5 グラムを、移送成形装置 ( A P I C Y a m a d a C o r p o r a t i o n 製 ) の移送ポットにセットし、移送成形によりアルミニウム基板に適用し、5 分間 1 2 0 で硬化する。硬化後、次いで、硬化した試料の外観を、目視検査及び顕微鏡検査によって評価して、空隙及び / 又はバリの存在を判定し、何らかの剥離が発生するか否かを判定する。蛍光体を伴わない実施例 1 は、1 3 0 で、上で説明されるものと同じ手順で試験される。これらの視覚評価の結果を、この直後に記載する。

30

【 0 2 0 1 】

【表 3】

	硬化時間(分)	温度(°C)	空隙	バリ	層間剥離
実施例 2: 蛍光体を伴う	5	120	なし	なし	なし
実施例 1: 蛍光体を伴わない	5	130	なし	なし	なし

40

【 0 2 0 2 】

上に記載され、図面に示されるデータは、本開示の様々な非限定的な実施形態を表す実施例が、比較例により得られた結果よりも優れた優秀な結果をもたらすことを示す。本開示の実施例は、最小化、又は排除、空隙、バリ、層間剥離などを有する優れた物理的性質を示す。更に、本開示の方法は、比較の方法又は実施例よりもより効率的であり、より時間がかからず、より安価であり、より容易であり、かつより複雑ではない傾向がある。典型的には、本開示の光透過性シートはまた、黄変を最小化し、低い吸収損失、高い強靱性、優れた熱安定性、加工 ( 例えば、B ステージのフィルム ) における柔軟性を有しており、及び / 又は、接着促進剤を必要とせず、又は最小限必要として、様々な表面への接着を呈する。更に、本発明の光透過性シートは、信頼性があり、かつ効率的な方法で、正確

50

かつ精密な再現性でもって形成される傾向がある。

【0203】

上で説明した値の1つ以上は、変動が本開示の範囲内に留まる限り、約5%、約10%、約15%、約20%、約25%などに異なり得る。全ての他の要素から独立したマーカッシュ群の各要素から予期せぬ結果が生じ得る。各部材は、個別にかつ/又は組み合わせで依存してもよく、添付の「特許請求の範囲」に含まれる特定の実施形態に対する十分な支援を提供する。独立請求項及び従属請求項(単一項従属及び多項従属の両者とも)の全ての組み合わせの対象が、本明細書で明確に企図される。本開示は、説明を明示的に包含するものであり、なんら制限するものではない。上記の教示を鑑みれば、本開示の多数の修正及び変形が可能となり、本開示は、本明細書で具体的に説明した以外の形でも実施され得る。

10

【0204】

図10は、光学物品を作製するためフローチャートである。一実施例において、図10のフローチャートを利用して、光学物品、例えば、シリコン組成物から得た光透過性シート、又はシリコン組成物を含む光学アセンブリ100、200(この実施例の目的のために、光学アセンブリ100が参照されるであろうが、任意の他の光学アセンブリもまた利用又は形成され得る)を製造し得る。様々な実施例において、光透過性シートが先に形成され、次いで、光学アセンブリ100に組み込まれる。様々な実施例において、シリコン組成物は、様々な開始状態(例えば、ペレット、回転楕円体、リボン、シート、立方体、粉末、フィルム、フレーク、又はシート)にあるが、フローチャートを利用して、本明細書に開示されているか、又は当該技術分野で既知の様々な光学アセンブリのうちのいずれかを生成し得る。フローチャートは、一般に、本明細書に開示する様々な構造及び方法、又は当該技術分野で既知の任意の好適な構造若しくは方法を組み込み得る。

20

【0205】

1000において、光学デバイス104は、任意に、鑄型300、502内に配置される。

【0206】

1002において、シリコン組成物は、表面106、206、602に適用される。様々な実施例において、シリコン組成物は固体であり、室温を超えるガラス転移温度を有する。

30

【0207】

様々な実施例において、表面は、光学デバイス104、204の光学面106、206である。様々な実施例において、シリコン組成物は、ペレット、回転楕円体、リボン、シート、立方体、粉末、フィルム、フレーク、又はシートである。一実施例において、シリコン組成物は、シート308であり、シートは主表面604を有し、シート308の主表面604は、光学デバイス104、204の光学表面106、206に対して配置される。一実施例において、シリコン組成物は、表面106、206と剥離ライナー310との間に配置される。

【0208】

様々な代替的な実施例において、表面は、鑄型600の表面602である。このような実施例において、固体シリコン組成物は、光透過性シート308に形成され得る。上記のように、シリコン組成物は、ペレット、回転楕円体、リボン、シート、立方体、粉末、フィルム、フレーク、又はシートであり得る。

40

【0209】

1004において、例えば、シリコン組成物がシート308である場合、剥離ライナー310は、シートの第1の主表面604に任意に適用される。

【0210】

1006において、鑄型300、502の第1及び第2の部材が孔306、510を形成するように、鑄型300、502の第1の部材302、504は、鑄型300、502の第2の部材304、506に対して狭着される。一実施例において、光学デバイス10

50

4、204、及びシリコン組成物の少なくとも一部が、鋳型300、502の第1及び第2の部材を狭着する際に、孔306、510内に収容されるように、鋳型300、502内に光学デバイス104、204、及びシリコン組成物（例えば、光透過性シート308）を配置することは、光学デバイス104、204及びシリコン組成物を位置付けることを含む。一実施例において、剥離ライナー310は、鋳型300、500の第1の部材302、504に近接し、光学デバイス104、204は、鋳型300、502の第2の部材304、506に近接する。

【0211】

1008において、シリコン組成物は、シリコン組成物が流動するように、ガラス転移温度以上の温度に加熱される。様々な実施例において、シリコン組成物は、加熱後の冷却時に、光透過性シート308を形成する。様々な実施例において、シリコン組成物は、光学面104、204に対する圧縮成形と、光学面104、204に対する射出移送成形と、光学面104、204に対する積層とのうちの少なくとも1つを介して加熱される。

10

【0212】

様々な実施例において、シート308は、鋳型300、502の第1の部材302、504に近接し、光学デバイス104、204は、鋳型300、502の第2の部材304、506に近接し、鋳型300、502の第1の部材302、504は、シート308加熱時に、シート308が所定の構成に形成されるように構成される。一実施例において、所定の構成はレンズ102である。

20

【0213】

1010において、シート形態のシリコン組成物は、任意に、光学デバイス104、204の光学面106、206に対して固定され、光学アセンブリ100を形成する。様々な実施例において、シリコン組成物は、1008のように、シリコン組成物を加熱した結果、固定される。

【0214】

1012において、得られた例示的な光学アセンブリ100は、鋳型300、502から取り外される。

【0215】

形成されるべき光学物品が、光学アセンブリでない場合、例えば、光学アセンブリ100の形成に関連するような工程は、必ずしも実行されないことに留意されたい。

30

【図1】

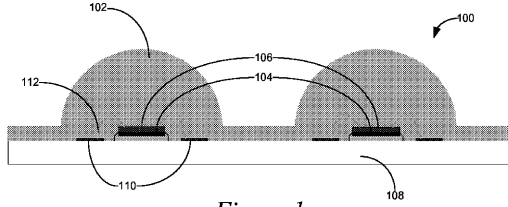


Figure 1

【図2】

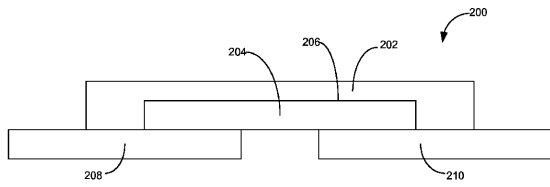
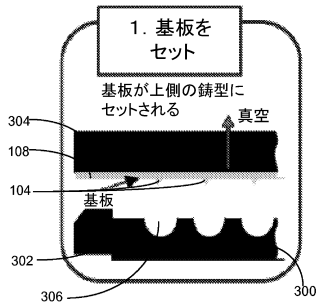
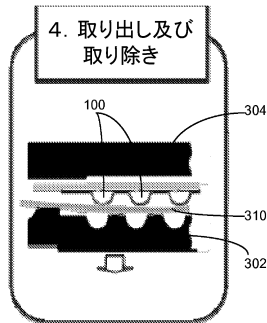


Figure 2

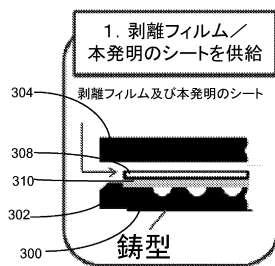
【図3A】



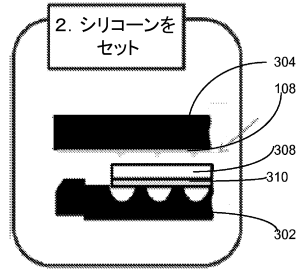
【図3D】



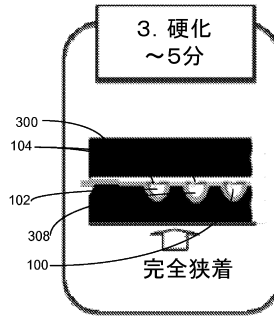
【図4A】



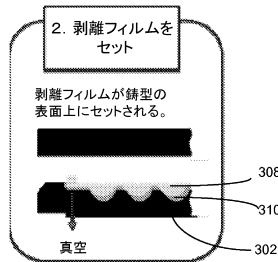
【図3B】



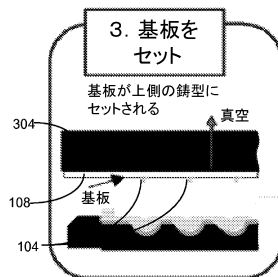
【図3C】



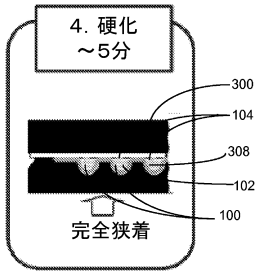
【図4B】



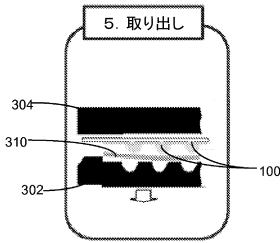
【図4C】



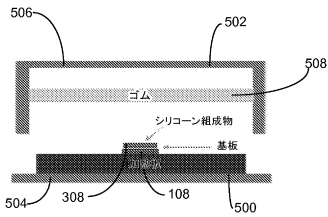
【図4D】



【図4E】



【図5A】



【図6A】

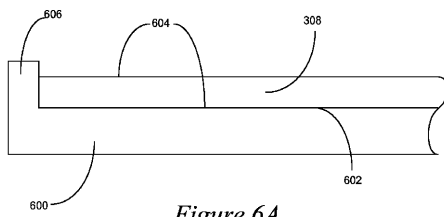


Figure 6A

【図6B】

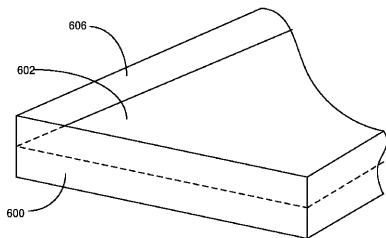
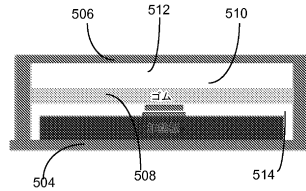
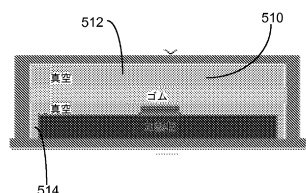


Figure 6B

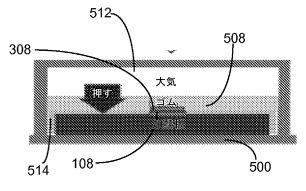
【図5B】



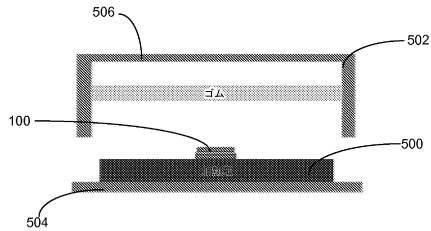
【図5C】



【図5D】



【図5E】



【図7】

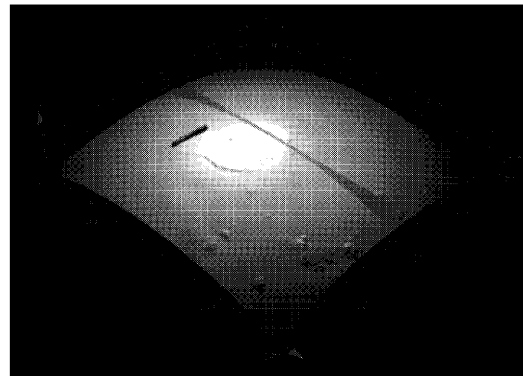


Figure 7

【図8】

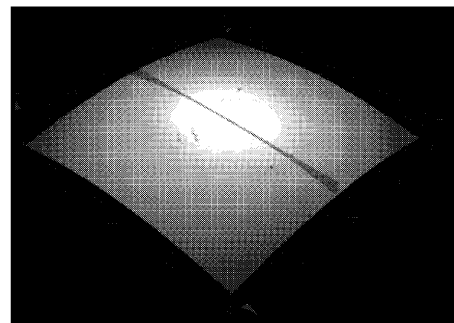


Figure 8



【図 9 A】

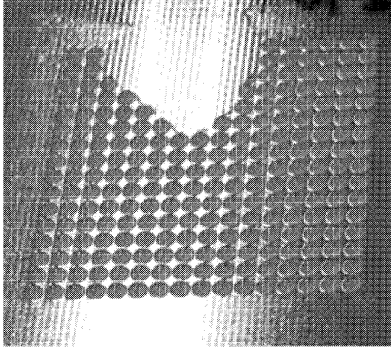


Figure 9A

【図 9 B】

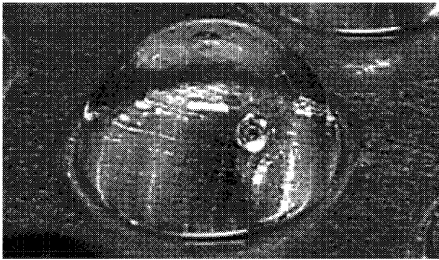


Figure 9B

【図 9 C】

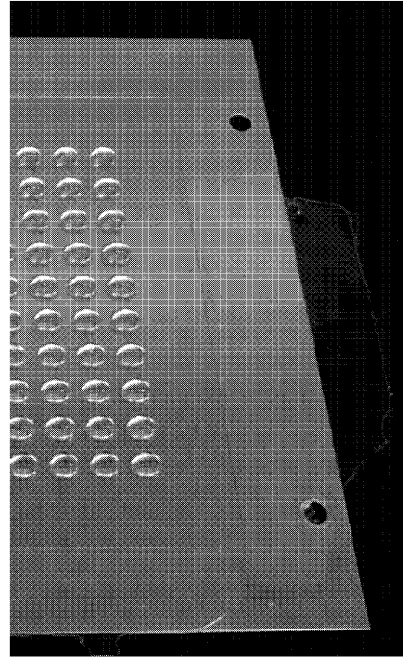
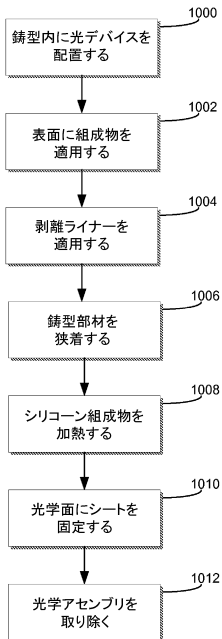


Figure 9C

【図 10】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>B 2 9 C</i>	<i>43/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 9 C 43/34</i>	
<i>G 0 2 B</i>	<i>1/14</i>	<i>(2015.01)</i>	<i>G 0 2 B 1/14</i>	
<i>H 0 5 B</i>	<i>33/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 B 33/04</i>	
<i>H 0 1 L</i>	<i>51/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 B 33/14</i>	A
<i>B 2 9 K</i>	<i>83/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 9 K 83:00</i>	

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 スティーブン スウィアー

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド オークリッジ ドライブ 4 4 0 0

(72)発明者 尼子 雅章

千葉県市原市青葉台 7 - 3 2 - 3

(72)発明者 吉田 伸

千葉県市原市姉崎西 1 - 9 - 1 3 アルカディア姉崎ルームナンバーディー 2 0 5

審査官 小西 隆

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 4 2 6 4 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 3 3 2 2 5 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 3 3 3 9 9 0 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 3 3 5 3 1 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 7 2 8 0 ( W O , A 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B 1 / 0 0 - 1 / 1 8

3 / 0 0 - 3 / 1 4