



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I728105 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 21 日

(21) 申請案號：106114642 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 03 日

(51) Int. Cl. : C08G77/24 (2006.01) C09J183/08 (2006.01)

(30) 優先權：2016/05/04 美國 62/331,488

(71) 申請人：德商漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國

(72) 發明人：伊莎莉 貝瑞姆 ISSARI, BAHRAM (US)；曾文華 ZHANG, WENHUA (CN)；伍
茲 約翰 WOODS, JOHN (US)；孔勝前 KONG, SHENGQIAN (CN)；劉婭芸 LIU,
YAYUN (CN)；歐陽 江波 OUYANG, JIANGBO (US)；康力 KANG, LI (CN)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 101678653B EP 0657487A2
US 7,253,238B2

審查人員：鄭凱育

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 27 頁

(54) 名稱

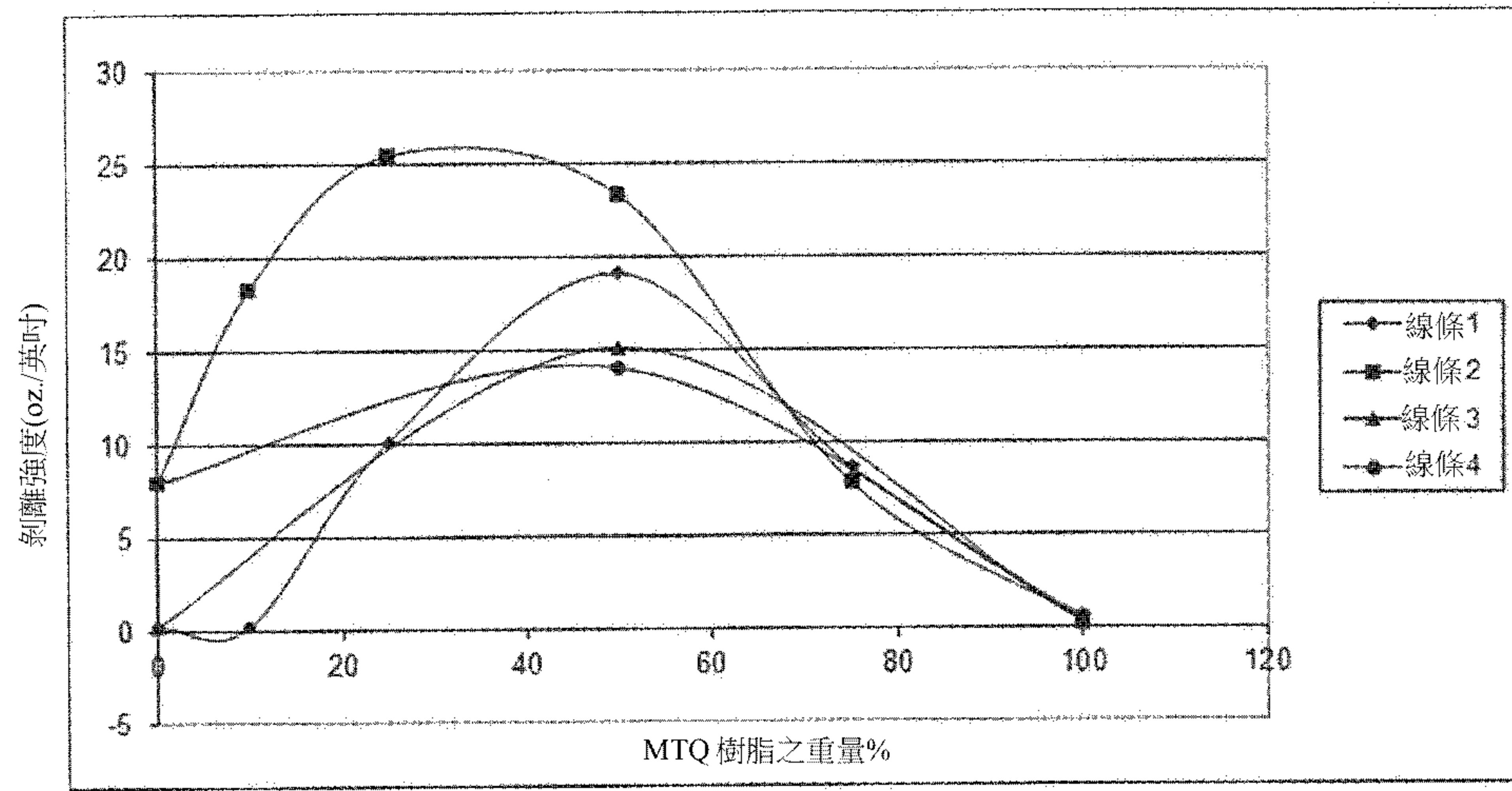
供低折射率和低介電常數應用的反應性樹脂和調配物

(57) 摘要

本發明揭示高度氟化聚矽氧樹脂及其製備方法。該聚矽氧樹脂包括 M 型單體、至少一種 T 型單體、視情況 D 型單體及視情況 Q 型單體且可交聯。該樹脂具有至少 55 重量%之氟含量及小於 1.4 之極低折射率。該樹脂係在一步式製程中形成且需要使用極為特定之溶劑。較佳地，該樹脂包括第一 T 型單體，該第一 T 型單體具有氟代烷基團以將該氟提供給該樹脂。較佳地，該樹脂包括第二 T 型單體，該第二 T 型單體具有(甲基)丙烯醯基官能基以使得能交聯。該樹脂形成有效液體光學透明黏著劑。該樹脂可進一步與高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚組合以提供甚至更低之折射率及改良之黏著性。

Disclosed is a highly fluorinated silicone resin and a method for making the same. The silicone resin includes M, at least one T, optionally D and optionally Q type monomers and is cross-linkable. The resin has a fluorine content of at least 55 weight percent and a very low refractive index of less than 1.4. The resin is formed in a one step process and requires use of very specific solvents. Preferably the resin includes a first T type monomer having a fluoroalkane group to provide the fluorine to the resin. Preferably the resin includes a second T type monomer having a (meth)acryloyl function to enable cross-linking. The resin forms an effective liquid optically clear adhesive. The resin can be further combined with highly fluorinated (meth)acrylate monomers or perfluoro polyethers to provide even lower refractive indexes and improved adhesive properties.

指定代表圖：



【圖1】



申請日：106/05/03

I728105

【發明摘要】

IPC分類：

【中文發明名稱】

供低折射率和低介電常數應用的反應性樹脂和調配物

【英文發明名稱】

REACTIVE RESINS AND FORMULATIONS FOR LOW REFRACTIVE INDEX AND LOW DIELECTRIC CONSTANT APPLICATIONS

【中文】

本發明揭示高度氟化聚矽氧樹脂及其製備方法。該聚矽氧樹脂包括M型單體、至少一種T型單體、視情況D型單體及視情況Q型單體且可交聯。該樹脂具有至少55重量%之氟含量及小於1.4之極低折射率。該樹脂係在一步式製程中形成且需要使用極為特定之溶劑。較佳地，該樹脂包括第一T型單體，該第一T型單體具有氟代烷基團以將該氟提供給該樹脂。較佳地，該樹脂包括第二T型單體，該第二T型單體具有(甲基)丙烯酸酯官能基以使得能交聯。該樹脂形成有效液體光學透明黏著劑。該樹脂可進一步與高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚組合以提供甚至更低之折射率及改良之黏著性。

【英文】

Disclosed is a highly fluorinated silicone resin and a method for making the same. The silicone resin includes M, at least one T, optionally D and optionally Q type monomers and is cross-linkable. The resin has a fluorine content of at least 55 weight percent and a very low refractive index of less than 1.4. The resin is formed in a one step process and requires use of very specific solvents. Preferably the resin

includes a first T type monomer having a fluoroalkane group to provide the fluorine to the resin. Preferably the resin includes a second T type monomer having a (meth)acryloyl function to enable cross-linking. The resin forms an effective liquid optically clear adhesive. The resin can be further combined with highly fluorinated (meth)acrylate monomers or perfluoro polyethers to provide even lower refractive indexes and improved adhesive properties.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

供低折射率和低介電常數應用的反應性樹脂和調配物

【英文發明名稱】

REACTIVE RESINS AND FORMULATIONS FOR LOW REFRACTIVE INDEX AND LOW DIELECTRIC CONSTANT APPLICATIONS

【技術領域】

本發明概言之係關於液體光學透明黏著劑，且更具體而言係關於具有極低折射率之含有高度氟化聚矽氧樹脂及高度氟化丙烯酸酯之液體光學透明黏著劑。

【先前技術】

液體光學透明黏著劑用於多種電子裝置中，包括：觸摸感應板、顯示裝置，例如電腦監視器、行動電話螢幕、平板電腦螢幕及電視螢幕。先前技術包括模切雙側膜黏著劑或光學透明黏著劑膠帶，其並非完全令人滿意。液體光學透明黏著劑(LOCA)之優點包括再加工性、黏著至不勻表面、較佳光學性質及耐久性。使用LOCA亦容許與膠帶相比更薄之設計。過去使用雙側膠帶之其他問題之一係在液晶模組(LCM) (例如行動電話螢幕)周圍因該膠帶導致產生邊框。隨著裝置變得更加複雜，人們更加期望增加給定螢幕之可視面積，使得可減小邊框之任何改變導致在不增加螢幕之總體大小的情況下增加觀察面積。另外，儘管該等膠帶係「光學透明」，其並不一定理想地匹配LCM中其他組件之折射率，從而可降低明亮度、澄清度及對比率。另外，使用膠帶引入在LCM之組件之間引入空氣間隙，其可藉由引入增加之反射光而進一步干擾清晰顯示。空氣間隙亦

可容許黏結層之間發生縮合。

當前多種LOCA利用基於聚矽氧之黏著劑作為其調配物之一部分。該等聚矽氧經常係藉由已知溶膠/凝膠製程來製備以形成多種MTQ型聚矽氧樹脂。在本說明書及申請專利範圍通篇中，將使用聚矽氧名稱之標準速記定義。在該等定義下：M型單元係單官能 R_3SiO ；D型單元係二官能 R_2SiO_2 ；T型單元係三官能 $RSiO_3$ ；且Q型單元係四官能 SiO_4 。該等溶膠/凝膠製備之聚矽氧樹脂通常經受第二製程，其中其經氟化以增強其性質，包括降低其折射率。此第二製程經由含氟試劑與溶膠/凝膠製備樹脂中之殘留矽醇基團之反應來進行，且因此該製程係多步驟製程且氟化反應可難以控制。所納入氟之量難以控制，此乃因其取決於聚矽氧樹脂中殘留矽醇基團之量。

已用於降低黏著劑之折射率之另一製程係包括在黏著劑組合物中添加氟化丙烯酸酯單體以降低其折射率；然而，該等經受多種問題。氟化丙烯酸酯單體往往具有極高揮發性且因此需要將寡聚或聚合物質引入黏著劑調配物中以降低該黏著劑調配物之揮發性。引入寡聚或聚合物質引起黏著劑之折射率之不期望的增加，從而使包括氟化丙烯酸酯單體之目的失敗。另外，使用高度氟化丙烯酸酯往往由於氟化丙烯酸酯單體中之氟單元而降低黏著劑之黏著力值。因此，需要尋找可用於在不降低黏著劑之黏著性及其他期望性質的情況下降低黏著劑、尤其LOCA型黏著劑之折射率之替代性方式或材料來源。

可期望提供具有極低折射率、低黏度及高黏著力之LOCA，容許使用極薄黏著劑層且提供較薄總體設計。另外可期望提供在用於LOCA之簡化單步製程中形成高度氟化聚矽氧樹脂之方法。亦較佳產生可自由基交聯以

改良強度及耐久性之高度氟化聚矽氧樹脂。較佳地，LOCA可黏結至多種基板且在固化時不展現收縮、混濁或色彩。

【發明內容】

概括而言，本發明提供液體光學透明黏著劑組合物，其具有極低折射率，容許用於諸如液晶模組等應用中以提供改良之螢幕明亮度及澄清度。LOCA對多種基板具有極高黏著力且包含高度氟化聚矽氧樹脂，該高度氟化聚矽氧樹脂可自由基交聯且視情況與高度氟化添加劑(例如高度氟化丙烯酸酯單體或全氟聚醚)組合。可選添加之丙烯醯胺可用於進一步改良黏著劑之多種性質。

在一個實施例中揭示高度氟化聚矽氧樹脂，其包含以下各項之反應產物：具有氯矽烷官能基之M型單體；具有至少一個氟代烷基團之第一T型單體；視情況，具有(甲基)丙烯醯基官能基之第二T型單體；視情況，D型單體；及視情況，Q型單體；該聚矽氧樹脂具有基於總重量至少55重量%之氟含量、在25°C下小於1.4之折射率及在25°C下1000至9000 cps之未固化黏度。

在另一實施例中揭示高度氟化聚矽氧樹脂，其係藉由包含以下步驟之方法形成：a.)藉由將具有氯矽烷官能基之M型單體、具有至少一個氟代烷基團之第一T型單體、具有(甲基)丙烯醯基官能基之第二T型單體、視情況D型單體及視情況Q型單體在選自由以下組成之群之溶劑中組合來形成單體混合物：二乙醚、甲基第三丁基醚、二異丙基醚及其混合物；b.)以逐滴方式向單體混合物添加水以形成反應混合物；及c.)使反應混合物回流足夠時間段以形成高度氟化聚矽氧樹脂，該高度氟化聚矽氧樹脂具有基於總樹脂重量至少55重量%之氟含量、在25°C下1000至9000 cps之未固化

黏度及在25°C下小於1.4之折射率。

在另一實施例中揭示光學透明黏著劑，其包含：具有基於總重量至少55重量%之氟含量之高度氟化聚矽氧樹脂；光起始劑；及視情況，高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚，其中該光學透明黏著劑具有在25°C下小於1.4之折射率。

所揭示之化合物包括任何及所有異構物及立體異構物。通常，除非另有明確說明，否則可替代性地調配所揭示材料及製程以包含本文所揭示之任何適當組分、部分或步驟、由其組成或基本上由其組成。可另外或替代性地調配所揭示之材料及製程以缺少或實質上不含先前技術組合物中所用或達成本發明之功能及/或目標原本不需要之任何組分、材料、成分、佐劑、部分、物質及步驟。

在詞語「約」用於本文中時，其意指其所修飾之量或條件可略微變化超出所述量，只要實現本發明之功能及/或目標即可。熟習此項技術者理解，很少全面探究任何領域之範圍且預期所揭示之結果可至少略微擴展超出一或多個所揭示限值。隨後，得益於本發明且理解本文所揭示之概念及實施例後，熟習此項技術者無需創造性努力即可在所揭示限值以外進行探究，且在發現實施例無任何意外特徵時，彼等實施例在如本文所用術語約之含義內。

熟習此項技術者根據較佳實施例之詳細說明將更瞭解本發明之該等及其他特徵及優點。下文闡述伴隨詳細說明之圖式。

【圖式簡單說明】

圖1顯示對於兩種不同的基板組合，黏著劑中MTQ聚矽氧樹脂對氟丙烯酸酯單體之重量百分比對黏著劑剝離強度之效應之圖。

【實施方式】

本發明係關於液體光學透明黏著劑(LOCA)，其包含高度氟化的可自由基交聯之聚矽氧樹脂且具有極低折射率。該等樹脂可視情況與高度氟化丙烯酸酯單體或全氟聚醚進一步組合以進一步改良低折射率及高黏著值。視情況，可端視所黏結基板添加丙烯醯胺以進一步改良LOCA之黏著強度。黏著劑展現極低折射率值且可用作黏著劑以形成具有零邊框空間之改良液晶模組。與先前技術之用於形成氟化聚矽氧樹脂之多步驟製程不同，所揭示的形成高度氟化的可自由基交聯之聚矽氧樹脂之製程在單步製程中進行。所得高度氟化聚矽氧樹脂可用作多種基板之有效LOCA。另外，然後所揭示高度氟化聚矽氧樹脂可視情況與氟丙烯酸酯單體、全氟聚醚、丙烯醯胺及光起始劑中之一或多者組合以形成具有極低折射率及改良黏著性之液體光學透明黏著劑。所揭示LOCA不需要其他寡聚物質的存在來降低氟丙烯酸酯單體之揮發性，且高度氟化丙烯酸酯單體不降低LOCA之黏著值。此與涉及將氟化丙烯酸酯單體添加至聚矽氧樹脂之先前解決方案相反，該先前解決方案過去通常導致該習用黏著劑之黏著性降低。所揭示LOCA可以極低含量及以極薄層使用，且仍提供足夠黏著，由此減小液晶模組之大小及厚度。經由使用所揭示LOCA，可將標準行動電話螢幕之邊框減小至零，從而在不增加總體螢幕大小的情況下提供更大觀察面積。在589 nm下，液體LOCA及LOCA之固化反應產物之折射率較佳小於1.40，更佳小於1.37，且最佳小於1.36。在本說明書及申請專利範圍中，術語「(甲基)丙烯醯基」或「(甲基)丙烯酸酯」意欲包括甲基丙烯醯基單體及丙烯醯基單體，且甲基丙烯酸酯單體及丙烯酸酯單體分別如熟習此項技術者所理解。該等單體包括丙烯酸、甲基丙烯酸及該等酸各自之酯。

如本文所論述，用於形成高度氟化聚矽氧樹脂之先前方法通常經由多步驟製程來進行，其中第一步驟係經由溶膠/凝膠程序形成聚矽氧樹脂。此產生聚矽氧樹脂，該樹脂中含有殘留矽醇基團。該等基團隨後與具有含氟基團之其他反應劑反應以形成氟化聚矽氧樹脂。此先前製程極難控制且難以用於產生具有期望氟化程度之一致產物。一種製程受限於可用殘留矽醇基團及其反應性。先前製程需要溶劑改變及大量時間。

本說明書之所揭示製程係新穎單步製程，其中在聚矽氧樹脂之最初形成期間將氟基團直接納入該聚矽氧樹脂中。所揭示用於形成高度氟化聚矽氧樹脂之溶膠/凝膠製程需要使用選自由以下組成之群之極為特定之溶劑：二乙醚、甲基第三丁基醚(MTBE)及二異丙基醚。使用除該三種溶劑以外之溶劑導致形成固體或至多固體氟聚矽氧樹脂之懸浮液，其無法用作液體光學透明黏著劑。如下文資料中所示，一般聚矽氧樹脂溶劑無法使根據本發明製程產生之高度氟化聚矽氧樹脂溶劑化。較佳溶劑二乙醚、甲基第三丁基醚及二異丙基醚並非通常用於形成聚矽氧樹脂或氟化聚矽氧樹脂之溶膠/凝膠製程中之彼等溶劑，但為形成所揭示氟化聚矽氧樹脂所需。所形成的高度氟化聚矽氧樹脂可溶於該等特定溶劑中且此容許溶膠/凝膠製程用於在單一步驟中將氟納入聚矽氧樹脂中。適當溶劑允許反應產物保留在溶液中且允許該溶液在反應過程期間保持為透明液體。

所揭示之用於形成高度氟化聚矽氧樹脂之製程經由一步式縮合溶膠/凝膠製程來進行。所揭示聚矽氧樹脂屬MTQ或MT種類且使用M、T及較佳Q型矽單體之組合。所揭示聚矽氧樹脂可視情況包含D型矽單體。M型單體包含至少一種氯矽烷單體，較佳具有附接至矽原子之氟代烷基團之氯矽烷單體，但其並非必需的。添加氟代烷基團容許增加所納入之氟，但其

亦增加M型單體之成本且並非必需。氟代烷基團較佳包括將矽原子連接至氟代烷部分之烴橋區段。氟代烷區段(在存在時)之長度可自一個碳原子至任何期望長度變化。至少一個氟代烷具有 $(R^1)_1(R^2)_2SiCl$ 之較佳結構：其中 R^1 可為包含 $CF_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-$ 之氟代烷基團，其中 n 係整數且具有如所期望自0至任何期望長度之值，且 m 係整數，較佳介於1與3之間。區段 $-(CH_2)_m-$ 係烴橋區段。或者，如所論述， R^1 可包含任何包括甲基及更長烷基之烷烴。較佳地， R^2 基團係甲基或更大烷烴，兩個 R^2 基團可如所期望相同或不同。此一M型氟代烷單體之一實例係(十三氟 1,1,2,2 - 四氫辛基)二甲基氯矽烷(TDFDMCLS)。M型單體可為任何氯矽烷，包括無氟代烷官能基之氯矽烷，僅以實例方式包括氯三甲基矽烷、氯三乙基矽烷或氯三丙基矽烷。M型單體較佳以基於反應混合物中聚矽氧單體之總莫耳數10至40莫耳%、更佳20至30莫耳%、最佳25至30莫耳%之量存在於反應混合物中。

T型單體包含至少一種具有附接至矽原子之氟代烷基團之三烷氧基矽烷，即T型氟代烷單體。相對於二烷氧基矽烷，較佳利用三烷氧基矽烷，此乃因其反應性更強，但二烷氧基矽烷提供利用具有兩個附接至矽原子之氟代烷基團之單體增加氟納入之可能性。滿足該等要求之適宜T型氟代烷單體有多個實例。T型氟代烷單體具有 $(R^1)_1Si(R^3)_3$ 之較佳結構，其中 R^1 係氟代烷基團，如上文在M型單體中所述；且其中每一 R^3 獨立地為烷氧基。較佳地，烷氧基 R^3 皆相同。較佳地，至少一種具有氟代烷基團之三烷氧基矽烷以基於反應混合物中聚矽氧單體之總莫耳數40至65莫耳%、更佳40至55莫耳%、最佳45至50莫耳%之量存在於反應混合物中。氟代烷區段可具有所期望之任何長度，單體之成本亦會隨長度增加而增加。T型單體可用

於向高度氟化聚矽氧樹脂提供大多數氟基團，且因此其較佳係以反應中所用單體之莫耳%計之大多數。滿足該等要求之適宜T型單體僅以實例方式包括(十三氟1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷(TDFTES)。

在較佳實施例中，亦利用至少一種Q型單體，但其在所揭示製程中並非必需的。較佳Q型單體係至少一種四烷氧基矽烷。任何四烷氧基矽烷皆適用於所揭示製程中，一個實例包括正矽酸四乙酯(TEOS)。如所論述，Q型單體之使用係可選的。至少一種四烷氧基矽烷具有 $(R^3)_4Si$ 之較佳式，其中每一 R^3 獨立地係烷氧基。較佳地，烷氧基 R^3 皆相同。較佳地，至少一種四烷氧基矽烷以基於反應混合物中聚矽氧單體之總莫耳數0至30莫耳%、更佳5至25莫耳%、且最佳5至20莫耳%之量存在。

在一些實施例中，可使用至少一種D型聚矽氧單體。較佳地，至少一種D型單體以基於反應混合物中聚矽氧單體之總莫耳數0至15莫耳%、更佳0至10莫耳%之量存在。

所揭示製程視情況包括利用第二T型單體，該第二T型單體係至少一種包含(甲基)丙烯醯基三烷氧基矽烷之T型單體。(甲基)丙烯醯基官能基提供具有交聯能力的高度氟化聚矽氧樹脂且可幫助產生具有期望性質(例如可固化性)之適宜LOCA。該等T型單體係包括接合至矽原子之(甲基)丙烯醯基官能基之三烷氧基矽烷，該(甲基)丙烯醯基官能基通常係經由鍵聯區段接合，該鍵聯區段包括與(甲基)丙烯醯基官能基之酯鍵，如所有(甲基)丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯)所提供。適宜T型(甲基)丙烯醯基官能性單體僅以實例方式包括甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙基酯及丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙基酯。至少一種具有(甲基)丙烯醯基官能基之三烷氧基矽烷較佳具有 $(R^4)_1(R^3)_3Si$ 之結構，其中 R^4 係(甲基)丙烯醯基

官能基且 R^3 基團獨立地係烷氧基。 R^4 (甲基)丙烯醯基官能基之結構較佳如下： $(CH_2=CR^5)(C=O)-O-(CH_2)_n-$ ，其中 R^5 係H或 CH_3- 且n係值為至少1之整數。若存在，至少一種具有(甲基)丙烯醯基官能基之三烷氧基矽烷係以基於反應中單體之總莫耳數2.5至40莫耳%、更佳2.5至30莫耳%、甚至更佳5至20莫耳%、且最佳10至20莫耳%之量存在。

所揭示溶膠/凝膠形成製程係在選自上文所提及之群之溶劑中實施。將溶劑及所有所選聚矽氧單體組合在一起，然後經最初5分鐘將過量水逐滴添加至混合物。添加水後，隨後將混合物回流足夠時間以產生黏度為1000至9000 cps且更佳2000至6000 cps之高度氟化聚矽氧樹脂。黏度係在25°C下使用錐板製程 $1/s = 30$ 來量測。通常，此回流時間介於約2小時至約3.5小時範圍內。實際回流溫度取決於所選用於溶膠/凝膠程序之具體溶劑，如熟習此項技術者已知且通常介於45至60°C範圍內。溶劑通常係以基於所有單體、溶劑及所添加水之總重量14至30重量百分比之量使用。所添加水之量等於至少理論上完全水解反應混合物中所有烷氧基所需之量，通常在基於所有單體、溶劑及所添加水之總重量7至10重量%範圍內。隨著反應進行，亦生成額外水。反應性最強之單體係M型且其首先反應產生HCl，該HCl用作縮合反應之另一觸媒。

隨後通常藉由以下方式處理所得反應產物高度氟化聚矽氧樹脂：首先液體/液體分離，之後視情況用水洗滌。隨後用 $NaHCO_3$ 中和所收集液體；較佳經 Na_2SO_4 乾燥；過濾；視情況用丙酮洗滌以移除雜質；隨後進行真空汽提以移除丙酮並回收液體高度氟化聚矽氧樹脂。

所揭示一步式製程導致形成高度氟化聚矽氧樹脂，其可經自由基交聯且經由納入樹脂中之(甲基)丙烯醯基官能基固化。所產生高度氟化聚矽

氧樹脂直至固化前係液體且具有如本文所述經量測適用於LOCA中之黏度，較佳在1000至9000 cps、更佳2000至6000 cps範圍內。較佳地，所揭示樹脂及使用其產生之固化反應產物具有在589奈米及25°C下1.40或更小、更佳1.37或更小且最佳1.36或更小之折射率值。該等值係指液體樹脂及固化樹脂折射率值二者。樹脂可與已知光起始劑組合並使用UV光固化為滿足LOCA之要求之有效黏著劑。可用光起始劑包括業內已知可起始(甲基)丙烯酸酯官能基之固化之彼等，且僅以實例方式包括：安息香、經取代安息香、二苯甲酮、米氏酮(Michler's ketone)、二烷氧基苯乙酮(如二乙氧基苯乙酮(DEAP))及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦。光起始劑通常以基於總黏著劑重量0.01重量%至5重量%之量使用。固化通常使用如熟習此項技術者已知之適宜UV燈來實現。在較佳實施例中，所用光起始劑係可藉由可見光活化以降低固化期間所生成熱量並增加固化深度之光起始劑。

根據本發明產生之高度氟化聚矽氧樹脂具有由於結構中之高氟含量所致之低折射率。如上文所論述，將氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚可選添加至高度氟化聚矽氧樹脂可用於進一步降低LOCA之折射率。氟(甲基)丙烯酸酯單體之包括進一步改良所揭示高度氟化聚矽氧樹脂之黏著品質。本發明製程包含將高度氟化聚矽氧樹脂與(甲基)丙烯酸酯之氟碳酯或全氟聚醚組合。(甲基)丙烯酸酯之氟碳酯之實例包括簡單氟碳酯(例如丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟異丙基酯)至更高氟化度化合物(例如丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基酯)。較佳地，(甲基)丙烯酸酯之氟碳酯係以基於黏著劑總重量20至90重量%且更佳40至80重量%之量存在。添加如上文所論述之光起始劑容許組合高度氟化聚矽氧樹脂與欲固化之高度

氟化(甲基)丙烯酸酯單體。將(甲基)丙烯酸酯之氟碳酯以較佳量添加至高度氟化聚矽氧樹脂產生在25°C下具有在60厘泊或更低範圍內之顯著較低黏度之黏著劑。此對於LOCA極為有利，低黏度意味著其易於施加並在表面上鋪展，從而容許較薄設計。固化黏著劑展現僅較未固化LOCA略高之折射率。如熟習此項技術者已知，全氟聚醚亦稱為全氟烷基醚，且其具有多種結構，該等結構皆可用於本發明中。在業內該等全氟聚醚一般稱為全氟烷基醚(PFAE)、全氟聚醚(PFPE)或全氟聚烷基醚 (PFPAE)。一些已知結構包括： $F-(CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF_2CF_3$ ，其中n在10至60範圍內，一般稱為氫氟乙烯(HEPO)；或 $CF_3-(O-(CF_2CF_2)_p-(O-CF_2)_q-OCF_3$ ，其中p/q < 0.8，一般稱為四氟乙烯(TFE)；或 $F-((CF_2)_3-O)_n-CF_2-CF_3$ ，其中n為10至60，一般稱為全氟三甲基氧化物(PFTMO)。該等全氟聚醚可以基於黏著劑總重量0至30重量百分比之量使用。

在一些應用中，黏著劑中除了高度氟化聚矽氧樹脂及高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚以外，亦較佳包括黏著改良添加劑以改良黏著品質。適宜黏著改良添加劑之實例包括：烷基丙烯醯胺；乙烯基吡咯啉酮；N-丙烯醯基嗎啉；丙烯酸；丙烯酸β-羧乙基酯；辛基三甲氧基矽烷，可自Chemtura以商品名A-137購得；縮水甘油基三甲氧基矽烷，可自Chemtura以商品名A-187購得；甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，可自Chemtura以商品名A-174購得；乙烯基三甲氧基矽烷；四乙氧基矽烷及其部分縮合產物；氟化烷氧基矽烷，僅以實例方式例如九氟己基三乙氧基矽烷、三氟丙基三甲氧基矽烷及十三氟辛基三乙氧基矽烷；及該等實例之組合。在LOCA用於將兩種塑膠材料彼此黏結時，烷基丙烯醯胺尤其可用，且在LOCA將塑膠黏結至玻璃或將兩個玻璃層黏結在一起時，烷基丙烯醯

胺較不可用。較佳烷基丙烯酸醯胺具有 $\text{CH}_2=\text{CR}^5-(\text{C}=\text{O})-\text{N}(\text{R}^7)_2$ 之結構，其中 R^5 係H或 CH_3 且每一 R^7 獨立地係 C_1 至 C_4 烷烴。黏著改良添加劑較佳以基於總黏著劑重量0至3重量%、更佳0.5至3.0重量%之量存在。如上文所論述之相同光起始劑可用於具有該等黏著改良添加劑之黏著劑中作為固化劑且可以相同量使用。

測試方法

在本發明中，使用如下文所述之製程測試樹脂及固化樹脂。黏度係使用設為 $1/s = 30$ 之Brookfield錐/板黏度計在 25°C 下量測並以厘泊(cps)報告。樣品之折射率係使用Metricon Model 2010/M稜鏡耦合器折射計量測。剝離測試資料係如下生成：將聚碳酸酯、聚丙烯酸酯及聚酯膜切成25 mm寬之條帶。如所期望選擇兩個條帶以形成測試基板。使用測試黏著劑組合物層壓該兩個條帶。黏著劑厚度自約50至150微米厚度變化。然後將層壓樣品使用H型燈泡以 $\text{UVA } 0.165 \text{ mJ/cm}^2$ 之能量UV固化60秒。然後量測剝離強度。在即將進行剝離強度測試之前，將樣品儲存在50%濕度及 23°C 之環境中至少30分鐘。實際剝離測試係利用Cheminstruments 180° 剝離黏著劑測試機(Fairfield Ohio)以12英吋/分鐘之剝離速度來進行。

高度氟化聚矽氧樹脂之實例

將下表1所列示之單體組分(值為基於反應混合物中單體總莫耳數之莫耳%)如上文所述組合於溶劑MTBE中並逐滴添加適當量之水，之後在 60°C 下回流2至3小時以產生高度氟化聚矽氧樹脂。如本文所述處理樹脂並在汽提後如本文進一步所述來使用。單體之縮寫如下：(十三氟1,1,2,2-四氫辛基)二甲基氯矽烷(TDFDMCLS)；(十三氟1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷(TDFTES)；丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙基酯(AOPTMS)；及正矽

酸四乙酯(TEOS)。經製備含有0莫耳% AOPTMS之樹脂無法經UV光固化，如熟習此項技術者已知。

表1

樹脂調配物	TDFDMCLS 莫耳%	TDFTES 莫耳%	AOPTMS 莫耳%	TEOS 莫耳%	理論氟含量，重量%
1	30.0	50.0	0.0	20.0	62.0
2	30.0	47.5	2.5	20.0	59.3
3	30.0	45.0	5.0	20.0	59.0
4	30.0	42.5	10.0	17.5	57.3
5	27.5	42.5	15.0	15.0	56.2
6	25.0	42.5	20.0	12.5	55.2

製備如上文表1中所述之一系列樹脂，隨後量測其液體未固化折射率，結果作為原始資料及對於每一量之AOPTMS之平均值呈現於下表2中。結果顯示，隨著具有(甲基)丙烯酸酯官能基之T型單體之量增加，樹脂折射率亦增加。所製備所有樹脂皆具有低於1.3600之折射率值，且大多低於1.3550。

表2

樹脂調配物	液體未固化折射率	對於給定量之 AOPTMS之平均值
1	1.3459	NA
2	1.3468	
2	1.3473	
2	1.3468	1.3470
3	1.3506	
3	1.3493	1.3499
4	1.3522	

4	1.3530	
4	1.3526	1.3526
5	1.3536	
5	1.3546	1.3541
6	1.3570	
6	1.3561	
6	1.3582	1.3571

在多種常用聚矽氧樹脂溶劑中測試根據本發明製備之高度氟化聚矽氧樹脂之溶解度以確定是否任何常見聚矽氧樹脂溶劑皆提供如在二乙醚、MTBE或二異丙基醚中達成之溶解度值。如本文所述使用下表3中所示之單體組合製備兩種高度氟化樹脂，該等實驗中所用(甲基)丙烯酸酯官能性T型單體係甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙基酯(MAOPTMS)。將樹脂與溶劑以2:1至5:1之溶劑對樹脂之重量/重量比混合。若在混合後混合物變得可完全混溶且光學透明，則認為樹脂可溶於溶劑中。若在混合後混合物似乎可混溶但有一定混濁，則認為其可部分溶於溶劑中。若在混合後混合物快速分離且各自光學透明，則認為樹脂不可溶於溶劑中。

表3

樹脂調配物編號	TDFDMCLS 莫耳%	TDFTES 莫耳%	MAOPTMS 莫耳%	TEOS 莫耳%
7	30.0	45.0	5.0	20.0
8	30.0	47.5	2.5	20.0

樹脂7之結果顯示於下表4中，除了二異丙基醚及二乙醚，樹脂不溶於所測試之任何其他溶劑中。

表4

溶劑	可溶(是或否)
二乙醚	是
二異丙基醚	是
丙酮	否
乙腈	否
乙酸乙酯	否
二甲基亞砷	否
NN 二甲基乙醯胺	否
四氫呋喃	否
環己烷	否
庚烷	否

使用樹脂8獲得類似結果，如下表5中所示，可溶解樹脂之唯一溶劑仍係二乙醚、MTBE及二異丙基醚。

表5

溶劑	溶劑/樹脂重量/ 重量比	可溶(是或否)
二乙醚	10/1	是
MTBE	10/1	是
二異丙基醚	10/1	是
環戊基甲基醚	10/1	否
二(丙二醇)甲醚	10/1	否
甲苯	10/1	否
四氫呋喃	10/1	否
氯正丁烷	10/1	否
二甲基甲醯胺	10/1	否
乙酸乙酯	10/1	否

使用單體以下表6中所示之比率製備一組高度氟化聚矽氧樹脂。隨後

將該等高度氟化樹脂以重量百分比量與光起始劑、高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體及視情況丙烯醯胺組合以形成LOCA組合物A-I，如下表7中所示。然後如下文所述進一步測試該等組合物。單體之縮寫如下：(十三氟1,1,2,2-四氫辛基)二甲基氯矽烷(TDFDMCLS)；(十三氟1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷(TDFTES)；丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙基酯(AOPTMS)；甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙基酯(MAOPTMS)及正矽酸四乙酯(TEOS)。MAOPTMS僅用於樹脂7，其餘樹脂皆使用AOPTMS。所用光起始劑係雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦。

表6

樹脂編號	TDFDMCLS 莫耳%	TDFTES 莫耳%	AOPTMS 或 MAOPTMS 莫耳%	TEOS 莫耳%
7	30.0	45.0	5.0	20.0
9	30.0	47.5	2.5	20.0
10	30.0	47.5	2.5	20.0
11	30.0	45.0	5.0	20.0
12	25	70	5.0	0.0
13	30.0	45.0	5.0	20.0
14	25.0	42.5	20.0	12.5

表7

組合物	A	B	C	D	E	F	G	H	I
樹脂7								71.0	
樹脂9									71.0
樹脂10	50.2								
樹脂11		49.5	48.0						
樹脂12				49.2	48.0				
樹脂13						48.4			

樹脂14							48.4		
光起始劑	1.05	1.0	1.0	1.0	1.1	0.2	0.2	0.75	0.75
NN 二甲基丙 烯醯胺			3.0		2.9	3.0	3.0		
丙烯酸 1H,1H,2H,2H 全氟辛基 酯	48.75	49.5	48.0	49.8	48.0	48.4	48.4		
丙烯酸 1,1,1,3,3,3六氟 異丙基酯								28.25	28.25

在液體及固化狀態下測試最終組合物之折射率。該等測試之結果報告於下表8中。通常見到折射率隨著樹脂固化略有增加。

表8

組合物	液體折射率	固化折射率
A	1.3413	1.3568
B	1.3424	1.3567
C	1.3477	1.3582
D		1.3538
E		1.3590
F	1.3424	1.3570
G	1.3634	1.3485
H	1.3423	
I	1.3385	

高度氟化聚矽氧樹脂之黏著品質顯著受高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體之存在的影響。此顯示於圖1及表11中所示之結果中，其顯示MTQ樹脂與丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯及多種基板之不同組合之剝離強度。

MTQ高度氟化聚矽氧樹脂具有表9中所示之使用本文縮寫之單體組合物，黏著劑組合物如表10中所示。除了MTQ樹脂及丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯以外，黏著劑組合物包括基於總黏著劑重量0.1重量%之光起始劑雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化磷及3重量%之N,N 二甲基丙烯醯胺。MTQ對丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯之比率係基於所組合二者之總重量，如表10中所示。以oz./英吋報告之剝離測試之實際結果顯示於表11中。圖1之結果顯示，對於塑膠基板，例如聚碳酸酯(PC)至聚丙烯酸酯(PA)及聚丙烯酸酯(PA)至聚酯(PE)，對於具有2.5莫耳%丙烯酸酯之MTQ樹脂及具有5莫耳%丙烯酸酯之MTQ樹脂二者，添加丙烯酸全氟辛基酯將黏著品質增加20重量%至80重量%之範圍。結果亦顯示，最佳水平取決於接合在一起之基板及MTQ樹脂中之丙烯酸酯含量。例如，將聚碳酸酯基板接合至聚丙烯酸酯基板(圖1中之線條1及3)，在略微超過20重量百分比時開始見到丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯之效應，且其在約50重量百分比達到峰值。將聚丙烯酸酯基板接合至聚酯基板之曲線的形狀更尖銳(圖1中之線條2及4)。事實上，兩個最高量之丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯導致聚碳酸酯不接合至聚丙烯酸酯，如圖1之線條1及3中所示。相比之下，在將聚丙烯酸酯接合至聚酯時，丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯之效應在實際黏著強度方面更顯著且曲線顯著更寬。丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯即使在MTQ樹脂不存在下亦能將聚丙烯酸酯接合至聚酯，如線條2及4中所示。

表9

MTQ樹脂中之組分	2.5莫耳% AOPTMS	5.0莫耳% AOPTMS
TDFDMCLS	30	30
TDFTES	47.5	45
AOPTMS	2.5	5
TEOS	20	20

表10

MTQ樹脂 重量%	丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯 重量%
0.0	100.0
10.0	90.0
25.0	75.0
50.0	50.0
75.0	25.0
100.0	0.0

表11

MTQ樹脂 之重量%	2.5莫耳% AOPTMS		5.0莫耳% AOPTMS	
	PC至PA	PA至PE	PC至PA	PA至PE
	線條1剝離強 度 oz./英吋	線條2剝離強 度 oz./英吋	線條3剝離強 度 oz./英吋	線條4剝離強 度 oz./英吋
0	0.32	7.99	0.32	7.99
10	0.27	18.36		
25	10.14	25.49		
50	19.17	23.37	15.2	14.12
75	8.7	7.85		
100	0.29	0.47	0.33	0.64

在另一測試中，將MTQ樹脂13與丙烯酸1H,1H,2H,2H全氟辛基酯組合，如表7之最終黏著劑調配物F中所示，隨後使用其將聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板黏著至玻璃。所量測之剝離強度值為6.3 oz./英吋。

前述發明已根據相關法律標準進行闡述；因此，該闡述係實例性而非限制性。所揭示實施例之變化及修改可為熟習此項技術者顯而易見且在本發明之範圍內。因此，本發明所提供之法律保護之範圍僅可藉由研究以下申請專利範圍來確定。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種高度氟化聚矽氧樹脂，其包含以下各項之反應產物：

具有氯矽烷官能基之M型單體；具有至少一個氟代烷基團之第一T型單體；視情況，具有(甲基)丙烯酸基官能基之第二T型單體；視情況，D型單體；及視情況，Q型單體；

該聚矽氧樹脂具有基於總重量至少55重量%之氟含量、在25°C下小於1.4之折射率及在25°C下1000至9000 cps之未固化黏度。

【第2項】

如請求項1之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該M型單體進一步包括至少一個氟代烷基團。

【第3項】

如請求項1之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該第一T型單體及該第二T型單體係三烷氧基矽烷單體。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該樹脂包含以下各項之反應產物：10至40莫耳%之該M型單體；40至65莫耳%之該第一T型單體；2.5至40莫耳%之不同於該第一T型單體之該第二T型單體；0至15莫耳%之該D型單體；及0至30莫耳%之該Q型單體，其中總莫耳%為100。

【第5項】

如請求項1至3中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該Q型單體存在於該聚矽氧樹脂中。

【第6項】

如請求項1至3中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該聚矽氧樹脂具有基於總重量至少60重量%之氟含量。

【第7項】

如請求項1至3中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該聚矽氧樹脂具有在25°C下小於1.36之折射率。

【第8項】

如請求項1至3中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂，其中該聚矽氧樹脂具有在25°C下2000至6000 cps之未固化黏度。

【第9項】

一種如請求項1至8中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂之固化反應產物。

【第10項】

一種用於形成如請求項1至8中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂之方法，其包含以下步驟：

a.)藉由將具有氯矽烷官能基之M型單體、具有至少一個氟代烷基團之第一T型單體、具有(甲基)丙烯醯基官能基之第二T型單體、視情況D型單體及視情況Q型單體在選自由以下組成之群之溶劑中組合來形成單體混合物：二乙醚、甲基第三丁基醚、二異丙基醚及其混合物；

b.)以逐滴方式向該單體混合物添加水以形成反應混合物；及

c.)使該反應混合物回流足夠時間段以形成高度氟化聚矽氧樹脂，其具有基於總樹脂重量至少55重量%之氟含量、在25°C下1000至9000 cps之未固化黏度及在25°C下小於1.4之折射率。

【第11項】

如請求項10之方法，其中步驟a.)進一步包含組合10至40莫耳%之該M型單體、40至65莫耳%之該第一T型單體、2.5至40莫耳%之該第二T型單體、0至15莫耳%之該D型單體及0至30莫耳%之該Q型單體，其中總莫耳%為100。

【第12項】

如請求項10之方法，其中該Q型單體存在於步驟a.)中。

【第13項】

如請求項10之方法，其中步驟b.)包含添加基於在該單體混合物中存在之可水解基團之總數過量之水。

【第14項】

如請求項10之方法，其中步驟a.)包含選擇甲基第三丁基醚作為該溶劑。

【第15項】

如請求項10之方法，其中步驟c.)包含使該反應混合物在40至65°C之溫度下回流2小時至4小時之時間段。

【第16項】

一種光學透明黏著劑，其包含：

如請求項1至8中任一項之高度氟化聚矽氧樹脂；

光起始劑；及

視情況高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚，其中該光學透明黏著劑具有在25°C下小於1.4之折射率。

【第17項】

如請求項16之光學透明黏著劑，其中該高度氟化聚矽氧樹脂具有基於該聚矽氧樹脂之總重量至少60重量%之氟含量。

【第18項】

如請求項16之光學透明黏著劑，其中該高度氟化(甲基)丙烯酸酯單體或全氟聚醚係以基於該黏著劑之總重量90至20重量%之量存在。

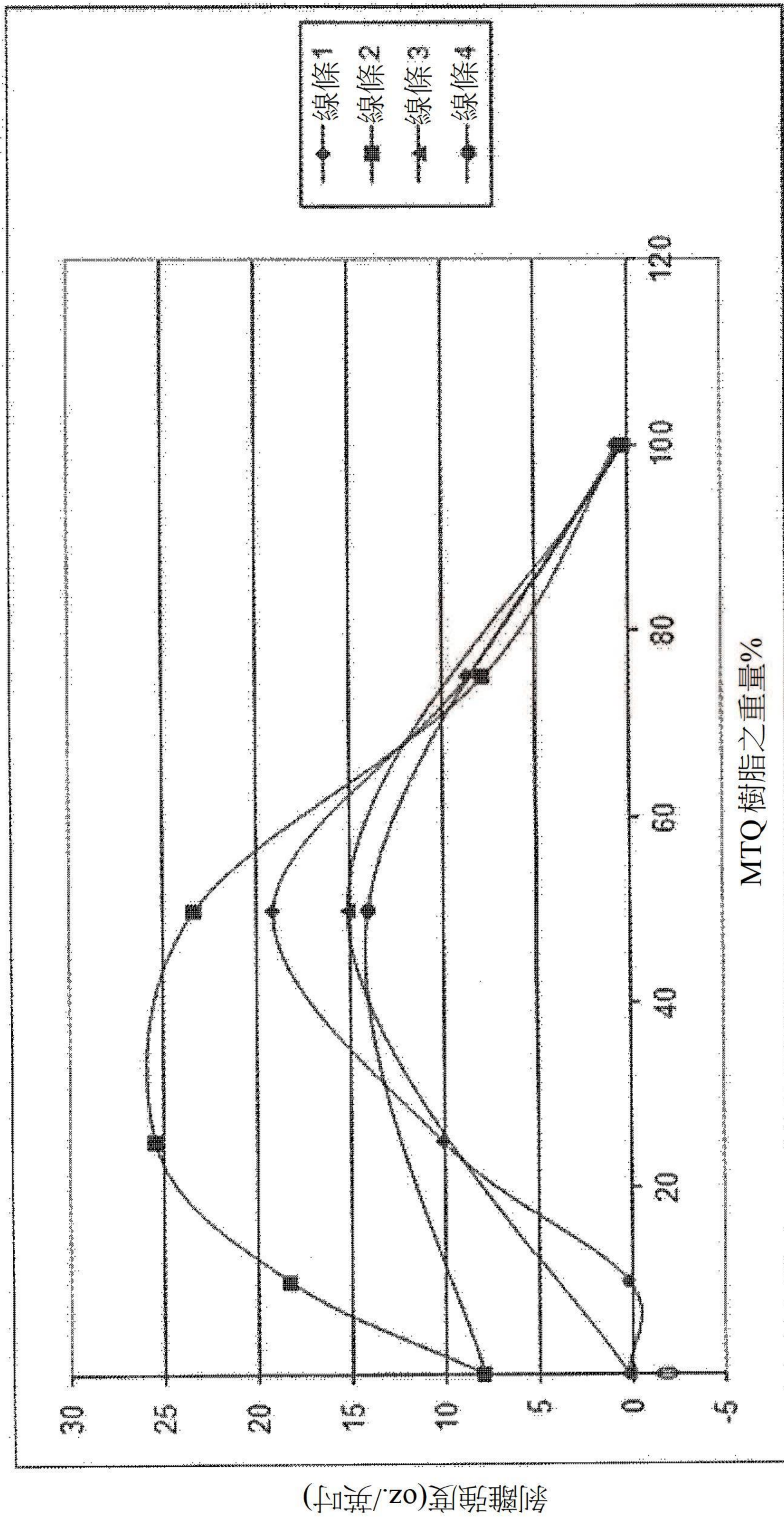
【第19項】

如請求項16至18中任一項之光學透明黏著劑，其進一步包含黏著改良添加劑，該黏著改良添加劑以基於該黏著劑之總重量0.5至3.0重量%之量存在。

【第20項】

一種如請求項16至19中任一項之光學透明黏著劑之固化反應產物。

【發明圖式】



【圖1】