

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 83/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580023209.9

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577734C

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200580023209.9

[30] 优先权

[32] 2004.7.9 [33] JP [31] 203660/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/011576 2005.6.17

[87] 国际公布 WO2006/006371 英 2006.1.19

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.9

[73] 专利权人 陶氏康宁东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 三谷修 大西正之 小玉春美

[56] 参考文献

JP4-293962A 1992.10.19

CN1368520A 2002.9.11

CN1365379A 2002.8.21

EP0625548A2 1994.11.23

审查员 严 艳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张 钦

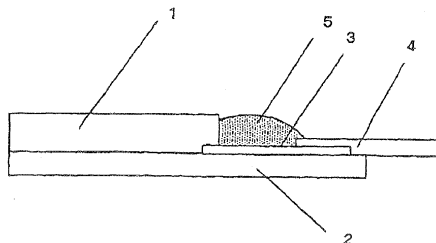
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物和电气
或电子器件

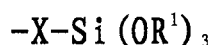
[57] 摘要

一种可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，其包含：(A)在每一分子内含有至少两个键合到该分子链的硅原子上的有机基聚硅氧烷；(B)二有机基二烷氧基硅烷或其部分水解产物；(C)在每一分子内含有至少一个与硅键合的苯基，且不含烷氧基的有机基聚硅氧烷；和(D)钛螯合催化剂。该组合物在固化过程中以充足强度粘附到基底上，且甚至在长时间段之后，允许组合物的固化体与基底在界面处分离。



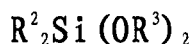
1. 一种可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，其至少包含如下组合：

(A) 100 重量份有机基聚硅氧烷，所述有机基聚硅氧烷在 25℃ 下粘度为 100 - 1,000,000 mPa.s，且在每一分子内含有至少两个键合到该分子链的硅原子上并用下述通式表达的含三烷氧基甲硅烷基的基团：



其中 R^1 表示相同或不同的甲基、乙基、丙基、甲氧基甲基或甲氧基乙基，和 X 表示氧基、亚乙基、亚丙基或亚丁基；

(B) 0.5 - 30 重量份用以下给出的通式表示的二有机基二烷氧基硅烷或者所述二有机基二烷氧基硅烷的部分水解产物：



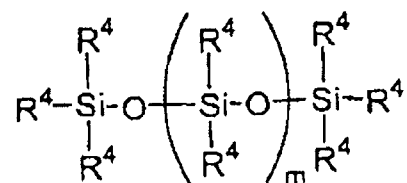
其中 R^2 表示相同或不同的甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、丁烯基或苯基，和 R^3 表示相同或不同的甲基、乙基、丙基、甲氧基甲基或甲氧基乙基；

(C) 0.1 - 50 重量份有机基聚硅氧烷，所述有机基聚硅氧烷在 25℃ 下粘度为 10 - 1,000,000 mPa.s，在每一分子内含有至少一个与硅键合的苯基，且不含烷氧基；和

(D) 0.1 - 10 重量份钛螯合催化剂。

2. 权利要求 1 的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (A) 是含三烷氧基甲硅烷基的基团键合到分子末端的硅原子上的二有机基聚硅氧烷。

3. 权利要求 1 的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (C) 是用下述通式表示的有机基聚硅氧烷：



其中 R^4 表示相同或不同的甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙

基、丁烯基或苯基，至少一个 R^4 是苯基，和 “m” 是提供在 25℃ 下粘度范围为 10 - 1,000,000 mPa.s 的整数。

4. 权利要求 1 的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，进一步包含组分 (E)，所述组分 (E) 是 BET 比表面积为至少 50 m²/g 的微细氧化硅粉末，其用量为以每 100 重量份组分 (A) 计 1 - 30 重量份。

5. 权利要求 1 - 4 任何一项的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中所述组合物用作电路或电极的密封剂或者涂布剂。

6. 一种电气和电子器件，其具有用权利要求 1 - 4 任何一项的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封或涂布的电路或电极。

可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物和电气或电子器件

技术领域

[0001]本发明涉及可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物以及利用前述组合物的电气或电子器件。更具体地说,本发明涉及可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物,在它与基底接触的同时固化的时候,坚固地粘附到基底上,且甚至在长时间段之后,可在界面表面处形成可容易地从基底上剥离的固化产物。本发明还涉及具有通过前述组合物的固化体密封或涂布的电路或电极且适合于修理或循环的电气或电子器件。

背景技术

[0002]由于在空气中与湿气发生脱醇缩合类型的反应导致固化的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物能粘附到基底上,因此它们可用作其中与加热有关的工艺是非所需的那些电路或电极用的密封剂和涂层。然而,当组合物的固化体坚固地粘附到有关的电路或电极表面上时,若不得不修理或循环含有该电路或电极的电气或电子器件,则该涂层或密封剂不可能容易地从涂布或密封的表面上除去。

[0003]鉴于上述问题,已提出使用用于可修理和可循环电气器件的电路或电极的密封或涂布剂,它的形式为可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物,所述组合物能形成粘附到基底上的具有充足粘合强度的固化体,且与此同时可在界面处从基底上剥离。这一组合物包含两个分子两端均用三烷氧基甲硅烷基封端的二有机基聚硅氧烷,二有机基二烷氧基硅烷和钛螯合催化剂(参见日本专利申请特开 No.Hei 4-293962)。

[0004]然而,已发现,尽管前述组合物容易粘附到由诸如玻璃、环氧树脂等材料制成的基底上,但在长时间段之后,由该组合物形成的固化体改变了粘合性能,结果它不可能容易和完全从基底上在界面

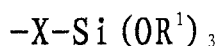
处分离。

[0005]本发明的目的是提供可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物，在固化过程中，它能粘附到基底上且具有充足的强度，而且甚至在长时间段之后，还允许组合物的固化体从基底上在界面处分离。本发明另一目的是提供电气或电子器件，它允许分离前述组合物的固化体，因此适合于修理或循环。

发明公开

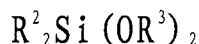
[0006]本发明的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物包含：

(A) 100 重量份有机基聚硅氧烷，所述有机基聚硅氧烷在 25℃ 下粘度为 100 - 1,000,000 mPa.s，且在每一分子内含有至少两个键合到该分子链的硅原子上并用下述通式表示的含三烷氧基甲硅烷基的基团：



(其中 R^1 表示相同或不同的烷基或烷氧基烷基，和 X 表示氧基或亚烷基)；

(B) 0.5 - 30 重量份用以下给出的通式表示的二有机基二烷氧基硅烷或者所述二有机基二烷氧基硅烷的部分水解产物：



(其中 R^2 表示相同或不同的取代或未取代的单价烃基，和 R^3 表示相同或不同的烷基或烷氧基烷基)；

(C) 0.1 - 50 重量份有机基聚硅氧烷，所述有机基聚硅氧烷在 25℃ 下粘度为 10 - 1,000,000 mPa.s，且在每一分子内含有至少一个与硅键合的苯基，且不含烷氧基；和

(D) 0.1 - 10 重量份钛螯合催化剂。

[0007]本发明的电气或电子器件是具有用前述可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封或涂布的电路或电极的那些。

发明效果

[0008]在固化过程中，可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物以充足强度粘附到基底上，且甚至在长时间段之后，允许该组合物的固化体从基底上在界面处分离。另一方面，本发明的电气或电子器件允许

分离前述组合物的固化体，因此适合于修理或循环。

附图简述

[0009]图1包含实践实施例中所使用的液晶面板的截面视图。

[0010]图2包含液晶面板的截面视图，其中在生产过程中，用本发明的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封在液晶面板和端电极(ITO电极)附近的玻璃基底。

参考数字

1 液晶面板

2 玻璃基底

3 端电极(ITO电极)

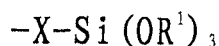
4 输出引线

5 可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体

发明详述

[0011]以下是本发明的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的详细说明。

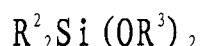
[0012]组分(A)是本发明的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的主要组分之一。该组分在每一分子内含有至少两个键合到该分子链的硅原子上并用下述通式表示的包含三烷氧基甲硅烷基的基团：



在上式中， R^1 表示相同或不同的烷基或烷氧基烷基。 R^1 表示的烷基可例举甲基、乙基和丙基。 R^1 表示的烷氧基烷基可例举甲氧基甲基和甲氧基乙基。在上式中，X表示氧基或亚烷基。X中的亚烷基可例举亚乙基、亚丙基和亚丁基。前述含三烷氧基甲硅烷基的基团的实例是下述：三甲氧基甲硅烷氧基、三乙氧基甲硅烷氧基、二甲氧基乙氧基甲硅烷氧基、甲氧基二乙氧基甲硅烷氧基、三异丙氧基甲硅烷氧基、三(甲氧基乙氧基)甲硅烷氧基或类似的三烷氧基甲硅烷氧基；三甲氧基甲硅烷基乙基、三甲氧基甲硅烷基丙基、三乙氧基甲硅烷基乙基或类似的三烷氧基甲硅烷基烷基。以上中最优选的是三甲氧基甲硅烷氧基和三甲氧基甲硅烷基乙基。对前述含三烷氧基甲硅烷基的基团的键

合位置没有特别限制。例如，它们可在分子末端处键合到硅原子上和/或沿着分子链键合到硅原子上。最优选组分(A)是含三烷氧基甲硅烷基的基团键合到两个分子末端的硅原子上的二有机基聚硅氧烷。键合到硅原子上的除了含三烷氧基甲硅烷基的基团以外的基团可以是下述：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十八烷基或类似的烷基；环戊基、环己基或类似的环烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基或类似的链烯基；苯基、甲苯基、萘基或类似的芳基；苄基、苯乙基或类似的芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或其它取代或未取代的单价烃基。从可获得的角度考虑，最优选甲基和苯基。对前述有机基聚硅氧烷的分子结构没有特别限制。例如，它可具有直链、部分支化的直链、支链或环状分子结构，其中优选直链分子结构。这一组分在 25℃ 下的粘度范围可以是 100 - 1,000,000 mPa·s，优选范围为 100 - 100,000 mPa·s。若粘度低于推荐下限，则这将损害组合物的固化体的机械性能。另一方面，若粘度超过推荐上限，则难以处理该组合物且不适合于用作密封剂或封装剂。

[0013] 组分(B)是组合物的固化剂。组分(B)是用下述通式表示的二有机基二烷氧基硅烷或者其部分水解产物：



在该式中， R^2 表示相同或不同的取代或未取代的单价烃基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十八烷基或类似的烷基；环戊基、环己基或类似的环烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基或类似的链烯基；苯基、甲苯基、萘基或类似的芳基；苄基、苯乙基或类似的芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或其它取代或未取代的单价烃基。最优选甲基和苯基。在上式中， R^3 表示相同或不同的烷基或烷氧基烷基，它可例举与以上对于 R^1 定义的相同基团。从组合物的可固化性角度考虑，最优选甲基。

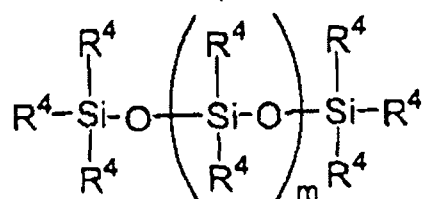
[0014] 以下是前述二有机基二烷氧基硅烷的具体实例：二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二(甲氧基乙氧基)硅烷、甲基丙基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基

硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷，和两种或更多种上述化合物的混合物。组分(B)也可用二有机基二烷氧基硅烷，其部分水解和缩合产物，以及两种或更多种上述化合物的混合物为代表。

[0015]以每 100 重量份组分(A)计，可使用 0.5-30 重量份，优选 1-15 重量份的组分(B)。若使用小于推荐下限用量的组分(B)，则组合物固化不充分，或者其作为单包装液体的储存稳定性下降。另一方面，若所添加的组分(B)的用量超过推荐上限，则这会延迟组合物的固化，或者损害通过固化该组合物获得的固化体的机械性能。

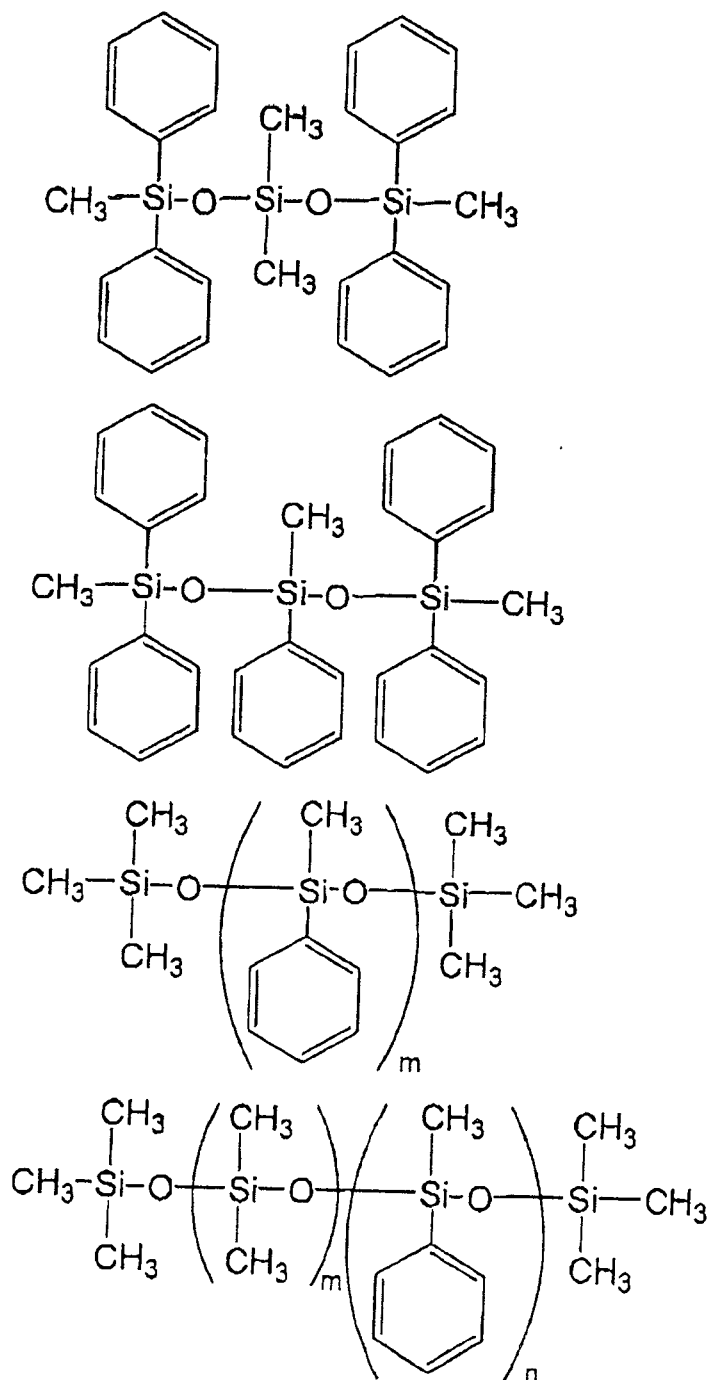
[0016]组分(C)是在固化过程中改进组合物和基底之间接触紧密性，且甚至在长时间段之后赋予组合物的固化体在界面处可剥离性能的组分。组分(C)是在每一分子内含有至少一个与硅键合的苯基且不含烷氧基的有机基聚硅氧烷。可键合到硅原子上的除了苯基以外的基团是下述：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十八烷基或类似的烷基；环戊基、环己基或类似的环烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基或类似的链烯基；甲苯基、萘基或除了苯基以外的类似的芳基；苄基、苯乙基或类似的芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或其它取代或未取代的单价烃基。从可获得的角度考虑，最优选甲基。对组分(C)的前述有机基聚硅氧烷的分子结构没有特别限制。例如，它可具有直链、部分支化的直链、支链或环状分子结构。其中优选直链分子结构。这一组分在 25℃ 下的粘度范围为 10-1,000,000mPa.s，优选范围为 50-100,000mPa.s。若粘度低于推荐上限，则这会引起从组合物的固化体中渗出的倾向。另一方面，若粘度超过推荐上限，则难以处理组合物且不适合于用作密封剂或封装剂。

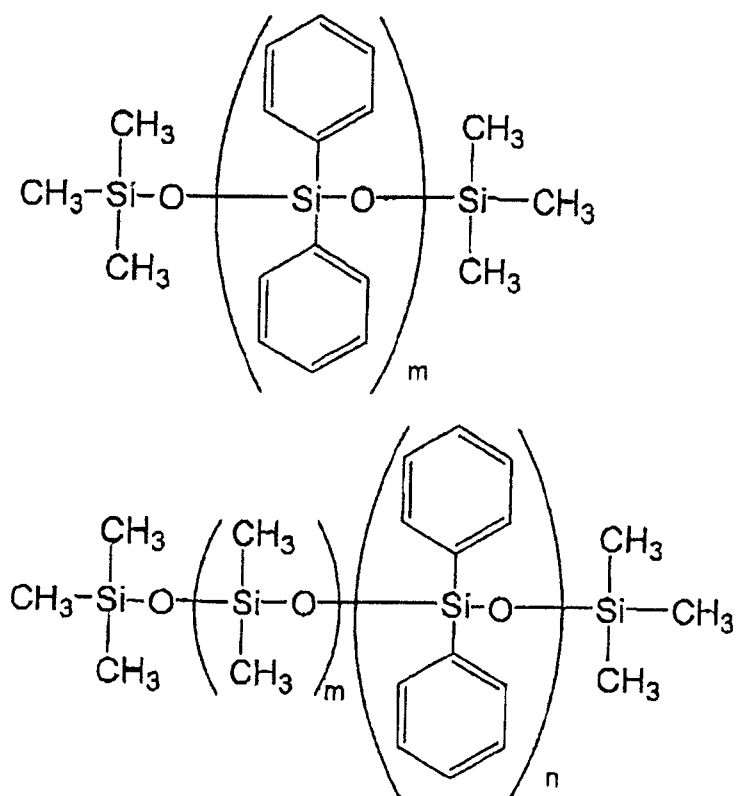
[0017]组分(C)的有机基聚硅氧烷可例如用下述通式表示：



在该式中， R^4 可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基，它可例举与对于 R^2 定义的相同的取代或未取代的单价烃基。 R^4 中的至少一个应当是苯基。在上式中，“m”是提供在25℃下前述有机基聚硅氧烷粘度范围为10 - 1,000,000 mPa.s，优选范围为50 - 100,000mPa.s的整数。

[0018]组分(C)的有机基聚硅氧烷可例举下述通式的化合物，其中“m”和“n”是正整数：





[0019]推荐以每 100 重量份组分 (A) 计, 添加用量为 0.1 - 50 重量份, 优选 1 - 15 重量份的组分 (C)。若添加小于推荐下限用量的组分 (C), 则相对容易将固化体粘附到玻璃、环氧树脂或类似基底上, 但难以在界面处完全分离固化体与基底。另一方面, 若组分 (C) 的添加量超过推荐上限, 则这将引起从组合物的固化体中渗出的倾向, 使固化体发粘, 或者损害其机械性能。

[0020]构成组分 (D) 的钛螯合催化剂用于加速组合物的固化。这一钛螯合催化剂可用二甲氧基双(甲基乙酰乙酸)钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮酸)钛、二异丙氧基双(乙基乙酰乙酸)钛、二异丙氧基双(甲基乙酰乙酸)钛和二丁氧基双(乙基乙酰乙酸)钛表示。

[0021]以每 100 重量份组分 (A) 计, 可添加用量为 0.1 - 10 重量份, 优选 0.3 - 6 重量份的组分 (D)。若添加小于推荐下限用量的组分 (D), 则固化加速效果不足。另一方面, 若添加超过推荐上限的用量, 这将损害组合物的储存稳定性。

[0022]为了改进组合物的流动性或者由该组合物获得的固化体的机械性能,则另外结合后者与 BET 比表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的组分(E),例如未处理的微细氧化硅粉末或者用硅烷化合物、硅氮烷化合物或用低聚合度的硅氧烷表面处理的微细氧化硅粉末。对可添加的组分(E)的用量没有特别限制。然而,优选以每 100 重量份组分(A)计,添加用量为 1-30 重量份的这一组分。

[0023]在不与本发明目的冲突的范围内,除了前述组分(E)以外,该组合物还可结合填料,例如除了组分(E)以外的微细氧化硅粉末、沉淀氧化硅、石英、碳酸钙、二氧化钛、硅藻土、氧化铝、氧化镁、氧化锌、胶态碳酸钙、炭黑等,或者用硅烷化合物、硅氮烷化合物或低聚合度的硅氧烷表面处理的相同填料;以及有机溶剂、抗腐蚀剂、阻燃剂、耐热剂、增塑剂、触变提高剂、颜料等。

[0024]对制备组合物所使用的方法没有特别限制。通过混合组分(A)-(D),并视需要添加其它任意的组分,从而制备组合物。当组合物以单部分液体包装储存时,在与组分(D)混合的过程中或者在与组分(D)混合之后,组合物应当保持在与湿气隔离的条件下。当组合物以双部分液体包装储存时,应当分开地储存组分(A)和(D)。

[0025]由于本发明的组合物甚至在室温下在空气中的湿气影响下可固化,在固化过程中提供与基底表面足够紧密的接触,并允许固化之后在界面处分离固化体,因此它适合于用作密封和涂布剂以供保护其中加热是非所需的电路或电极,抗污染和与潮湿的空气接触。

[0026]以下说明涉及本发明的电气或电子器件。本发明的电气或电子器件是包含用以上所述的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封或涂布的电路或电极的那些。这种器件可以下述为代表:等离子显示器、液晶显示器和有机电致发光显示器。这种器件的电路中的基底可由玻璃、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚树脂或陶瓷制备。电极可由铜、铝、金或类似的电极金属制备,或者可包括薄膜类金属氧化物电极,例如 ITO(氧化铟锡)。特别地,最适合本发明目的的电气或电子器件是在器件修理或循环之前,要求从电路或电极中除去前

述组合物的固化体的那些。

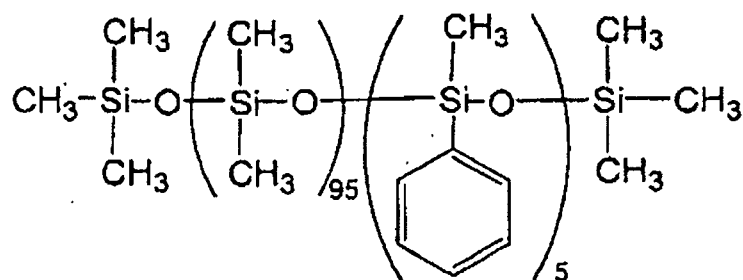
[0027]对用前述组合物的固化体涂布或密封电气或电子器件中的电路或电极的方法没有特别限制。例如，可使用分配器、刮刀或刷子，将组合物施加到电路或电极上。在施加组合物之前，推荐清洁电路的表面、电极和周围区域。对施加到电路或电极上的组合物层的厚度没有特别限制，但推荐这一厚度范围为10微米-5毫米。若涂层的厚度低于推荐下限，则所得固化体不会提供电路或电极充足的保护以防污染或与空气中的湿气接触。另一方面，若厚度超过推荐上限，则这不会显著改进保护效果以防污染或与湿气接触。对组合物的固化条件没有特别限制。尽管可在室温下固化该组合物，但加热可加速固化过程。在室温下固化的情况下，涂布的产品可保持原样几分钟到一周。

实施例

[0028]参考实践和对比实施例，更详细地描述本发明的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物和使用前述组合物的本发明的电气和电子器件。在25℃下测量实施例中给出的粘度值。

[实践实施例 1]

[0029]在室温下，在40mmHg的减压下，混合100重量份粘度为2,000mPa.s且含有键合到两个分子末端的硅原子上的通式为 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}-$ 的三甲氧基甲硅烷氧基的直链二甲基聚硅氧烷和15重量份用六甲基二硅氮烷表面涂布且BET比表面积为 $110\text{m}^2/\text{g}$ 的煅制氧化硅30分钟。然后结合该混合物与4重量份二甲基二甲氧基硅烷、2重量份二异丙氧基双(乙基乙酰乙酸)钛和5重量份粘度为100mPa.s且用下式表示的二甲基硅氧烷和甲基苯基硅氧烷的共聚物：



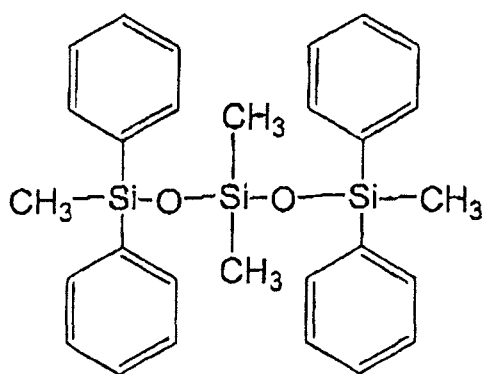
在与湿气隔离的条件下均匀地混合各组分，产生可室温固化的有机基

聚硅氧烷组合物。

[0030]以 2mm 宽和 0.5mm 厚的层形式施涂所得可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物到图 1 所示的液晶面板和端电极(ITO 电极)周围附近的玻璃基底表面上,然后通过 20℃ 的温度和 55% 的相对湿度下保持原样 7 天,来固化该涂层。该固化体具有橡胶状态,且充分坚固地粘附到液晶面板的玻璃基底和端电极上。以界面剥离指数(%)评价固化体与玻璃基底和端电极分离的性能。以在界面处分离的面积与固化体的整个粘附面积之比来确定这一指数。在 20℃ 和 55% 的相对湿度下保持 7 天的固化之后,以及在 20℃ 和 55% 的相对湿度下保持 90 天,从基底上剥离固化体,从而确定前述比值。表 1 中示出了结果。

[实践实施例 2]

[0031]以与实践实施例 1 相同的方法制备可室温固化的有机基聚硅氧烷,所不同的是使用 5 重量份用下式表示的 1,3,3,5-四甲基-1,1,5,5-四苯基三硅氧烷:



替代甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物。类似于实践实施例 1,在液晶面板周围附近的端电极上施涂之后,通过保持该组合物在 20℃ 和 55% 的相对湿度下 7 天,从而固化该组合物。该固化体具有橡胶状态且充分坚固地粘附到液晶面板的玻璃基底和端电极上。通过与实践实施例 1 相同的方法评价在界面处固化体的分离性能。表 1 中示出了结果。

[对比例 1]

[0032] 以与实践实施例 1 相同的方法制备可室温固化的有机基聚硅氧烷，所不同的是没有添加甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物。类似于实践实施例 1，在液晶面板周围附近的端电极上施涂之后，通过保持该组合物在 20℃ 和 55 % 的相对湿度下 7 天，从而固化该组合物。该固化体具有橡胶状态且充分坚固地粘附到液晶面板的玻璃基底和端电极上。通过与实践实施例 1 相同的方法评价在界面处固化体的分离性能。表 1 中示出了结果。

[对比例 2]

[0033] 以与实践实施例 1 相同的方法制备可室温固化的有机基聚硅氧烷，所不同的是使用 100 重量份分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端且粘度为 100mPa.s 的二甲基聚硅氧烷替代甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物。类似于实践实施例 1，在液晶面板周围附近的端电极上施涂之后，通过保持该组合物在 20℃ 和 55 % 的相对湿度下 7 天，从而固化该组合物。该固化体具有橡胶状态且充分坚固地粘附到液晶面板的玻璃基底和端电极上。通过与实践实施例 1 相同的方法评价在界面处固化体的分离性能。表 1 中示出了结果。

[0034]

[表 1]

性能 \ 实施例	实践实施例		对比例	
	实践实施例 1	实践实施例 2	对比例 1	对比例 2
界面剥离指数 (%)				
在 20℃、55 % RH 下 7 天之后	100	100	100	10
在 20℃、55 % RH 下 90 天之后	100	100	30	0

[0035] 由于在固化过程中，本发明的可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物以充足强度粘附到基底上，且甚至在长时间段之后，允许该组合物的固化体从基底上在界面处分离，因此，该组合物可用作密封或涂布剂以供保护可循环或可修理的电气或电子器件中的电路或电极以免污染和与潮湿的空气接触。此外，本发明的有机基聚硅氧烷组合物可用作纤维、玻璃、塑料产品等的涂层或临时固定剂。由于用于密封或涂布电路或电极的组合物的固化体甚至在长时间段之后可与电路

或电极分离,因此该组合物适合于与可修理或可循环的等离子显示器、液体显示器、有机和电致发光显示器结合使用。

图 1

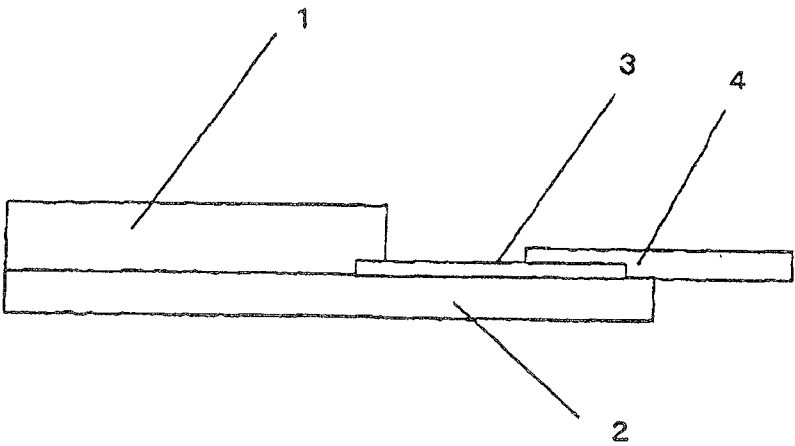


图 2

