



(21)申請案號：111145978

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/04 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/08 (2006.01)

C08K5/5397 (2006.01)

C08K5/132 (2006.01)

C08K5/5415 (2006.01)

C08K5/5425 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/08

美國

63/287,214

(71)申請人：美商陶氏有機矽公司 (美國) DOW SILICONES CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：劉俊英 LIU, JUNYING (CN)；朱 弼忠 ZHU, BIZHONG (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

低溫快速固化的雙重固化聚矽氧

(57)摘要

一種可固化組成物，其含有：(a)第一有機聚矽氧烷，其每分子包含至少兩個三烷氧矽基且不含烯基及巰基；(b)第二有機聚矽氧烷，其含有至少一個烯基且不含巰基及烷氧矽基；(c)第三有機聚矽氧烷，其每分子平均包含 2 個或更多個巰基且不含烯基官能性及烷氧矽基官能性；(d)光起始劑；(e)縮合催化劑；及(f)可選的烷氧基矽烷。

A curable composition contains: (a) a first organopolysiloxane comprising at least two trialkoxysilyl groups per molecule and that is free of alkenyl groups and mercapto groups; (b) a second organopolysiloxane containing at least one alkenyl group and that is free of mercapto groups and alkoxysilyl groups; (c) a third organopolysiloxane comprising on average 2 or more mercapto groups per molecule and that is free of alkenyl functionality and alkoxysilyl functionality; (d) a photoinitiator; (e) a condensation catalyst; and (f) optionally, alkoxy silane.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 低溫快速固化的雙重固化聚矽氧

【英文發明名稱】 LOW TEMPERATURE FAST CURE DUAL CURE
SILICONES

【中文】

一種可固化組成物，其含有：(a)第一有機聚矽氧烷，其每分子包含至少兩個三烷氧矽基且不含烯基及巰基；(b)第二有機聚矽氧烷，其含有至少一個烯基且不含巰基及烷氧矽基；(c)第三有機聚矽氧烷，其每分子平均包含2個或更多個巰基且不含烯基官能性及烷氧矽基官能性；(d)光起始劑；(e)縮合催化劑；及(f)可選的烷氧基矽烷。

【英文】

A curable composition contains: (a) a first organopolysiloxane comprising at least two trialkoxysilyl groups per molecule and that is free of alkenyl groups and mercapto groups; (b) a second organopolysiloxane containing at least one alkenyl group and that is free of mercapto groups and alkoxysilyl groups; (c) a third organopolysiloxane comprising on average 2 or more mercapto groups per molecule and that is free of alkenyl functionality and alkoxysilyl functionality; (d) a photoinitiator; (e) a condensation catalyst; and (f) optionally, alkoxy silane.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 低溫快速固化的雙重固化聚矽氧

【英文發明名稱】 LOW TEMPERATURE FAST CURE DUAL CURE
SILICONES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於藉由紫外光與水分固化之雙重固化組成物。

【先前技術】

【0002】 藉由紫外(UV)光與水分固化的雙重固化組成物適用於例如塗佈、封裝、灌注及黏著應用，其中塗層的所有部分的暴露是困難的，然而塗層的快速固化是所欲的。組成物的UV光固化態樣提供UV曝光對組成物之快速初始固化以促進製程或操作連續進行而不損傷塗層。水分固化機制用於使被阻擋而無法曝光（「遮暗區域」）的組成物固化並且使組成物隨時間更完全地固化。

【0003】 許多雙重固化組成物之挑戰在於它們需要相同聚合物上包含水分固化與UV固化官能基的昂貴「雙重固化」聚合物。此等聚合物不僅昂貴，而且其結構組態受限制，以便使水分固化與UV固化官能性均在相同聚合物上實現。期望鑑別不需要雙重固化聚合物之雙重固化組成物。「雙重固化聚合物」為含有UV可固化與水分可固化官能基二者之聚合物。雙重固化聚合物之一實例為含有烷氧基與烯基官能基二者之雙重固化聚合物。

【0004】 雙重固化組成物之另一期望特徵為增加水分固化步驟之速率及程度，以便更快速地完成組成物固化。舉例而言，期望組成物在不到50分鐘內

達成水分固化以得到無黏性表面。更重要的是在達成此類水分固化速率的同時，亦在空氣中在每平方公分4焦耳(J/cm^2) UV曝光時達成UV固化，該UV固化係無黏性的且固化至至少一毫米之深度。甚至更期望的是這樣的雙重固化組成物，其利用硫醇-烯UV固化化學實現此等組成及效能特徵，以便避免基於(甲基)丙烯酸酯之UV固化系統所出現的問題。

【發明內容】

【0005】 本發明針對同時提供雙重固化組成物的問題提供一種解決方案，該解決方案不需要雙重固化聚合物且在不到50分鐘內達成水分固化而得到無黏性表面，且在空氣中在 $4 \text{ J}/\text{cm}^2$ UV照射時達成UV固化，該UV固化係無黏性的且固化至至少一毫米之深度且利用硫-醇烯UV固化化學。

【0006】 令人驚訝的是，本發明係發現以下三種不同有機聚矽氧烷之組成物的結果：能夠達成前述的期望雙重固化效能之烯基官能性、巰基官能性及三烷氧基官能性有機聚矽氧烷。水分固化效能之關鍵係使用三烷氧基官能性聚矽氧烷，而非雙重固化組成物中所用的較典型的二烷氧基官能性聚矽氧烷，以達成更快速的水分固化。

【0007】 在第一態樣中，本發明為一種可固化組成物，其包含：(a)第一有機聚矽氧烷，其每分子包含至少兩個三烷氧矽基且不含烯基及巰基，以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計，該第一有機聚矽氧烷以35至80重量百分比之範圍內的濃度存在；(b)第二有機聚矽氧烷，其含有至少一個烯基且不含巰基及烷氧矽基，其中該第二有機聚矽氧烷以10至65重量百分比之範圍內的濃度存在，且提供大於0.02重量百分比之雙鍵碳基團的濃度，其中重量百分

第2頁，共 23 頁(發明說明書)

比值係以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計；(c)第三有機聚矽氧烷，其每分子平均包含2個或更多個巰基且不含烯基官能性及烷氧矽基官能性，其中以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計，該第三有機聚矽氧烷之濃度以0.5至30重量百分比之範圍內且足以提供每莫耳烯基0.3至4莫耳巰基的濃度存在；(d)光起始劑，其濃度在可固化組成物重量的0.01至5重量百分比之範圍內；(e)縮合催化劑，其濃度在可固化組成物重量的0.01至3重量百分比之範圍內；以及(f)可選的烷氧基矽烷，其濃度在可固化組成物重量的0.1至10重量百分比之範圍內。

【0008】 值得注意的是，可固化組成物可不含含有烷氧基與烯基官能基二者之聚合物，且可不含雙重固化聚合物。

【0009】 本發明的組成物例如可在塗層之所有部分之曝光有困難但又期望塗層快速固化的塗佈、封裝、灌封及黏著應用中用作雙重固化組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 測試方法係指當測試方法編號未指明日期時，截至本文之優先權日期為最新的測試方法。對測試方法之提及含有提及測試協會及測試方法編號兩者。下列測試方法縮寫及識別符適用於本文中：ASTM係指ASTM國際標準組織(ASTM International)方法；EN係指歐洲標準(European Norm)；DIN係指德國標準化學會(Deutsches Institut für Normung)；ISO係指國際化標準組織

(International Organization for Standards)；及UL係指保險商實驗室(Underwriters Laboratory)。

【0011】 藉由其商標標識的產品係指在本文之優先權日期可根據彼等商標獲得的組成物。

【0012】 「多個(種)(multiple)」意謂二或更多個(種)。「及/或(and/or)」意謂「及，或作為替代例」。除非另外指示，否則所有範圍包括端值。

【0013】 「(甲基)丙烯醯基((Meth)acryl groups)」包括 $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{COO}-$ 基團以及 $-\text{CH}_2-\text{CA}-\text{COOA}$ 基團，其中A在每次出現時獨立地選自氫及烴基。

【0014】 聚合物之化學結構及組成指示聚合物之平均化學組成，且除非另有說明，否則包括所指明之聚合物單元的任何組態，包括無規聚合物、嵌段共聚物及其組合。

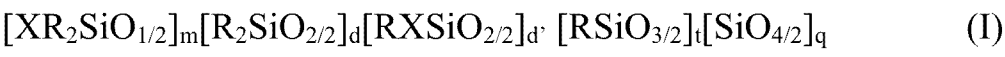
【0015】 本發明為一種可固化組成物。這意謂組成物中之各組分之間能夠進行交聯反應。本發明實際上為一種能夠進行紫外線(UV)光起始固化以及水分固化的雙重固化可固化組成物。

【0016】 可固化組成物包含三種有機聚矽氧烷：第一有機聚矽氧烷、第二有機聚矽氧烷及第三有機聚矽氧烷。

【0017】 第一有機聚矽氧烷每分子包含至少兩個三烷氧矽基，且不含烯基及巰基。第一有機聚矽氧烷可不含(甲基)醯基。第一有機聚矽氧烷每分子可含有多於兩個三烷氧矽基。三烷氧矽基為含有 $(\text{RO})_3\text{Si}-$ 官能性之基團，其中R在

每次出現時獨立地選自烴基，較佳選自具有平均1至8個碳原子之烴基，更佳地，R為甲基。

【0018】 第一有機聚矽氧烷可為具有化學組成(I)之一種有機聚矽氧烷或超過一種有機聚矽氧烷之任何組合：



其中：

X在每次出現時獨立地選自含有三烷氧矽基之基團，諸如-Si(OR)₃及-R'-SiR₂-OSiR₂-R'-Si(OR)₃；

R在每次出現時獨立地選自含有一或多個、甚至2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、甚至5個或更多個，同時6個或更少個、5個或更少個、4個或更少個、3個或更少個、甚至2個或更少個碳原子的烴基；較佳地，R在每次出現時為甲基；

R'為具有一或多個碳原子之伸烷基，且可具有2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、甚至5個或更多個、同時6個或更少個、5個或更少個、4個或更少個、3個或更少個、甚至2個或更少個碳原子；較佳地，R'為-CH₂CH₂-；

下標m具有2或更大的平均值，且可為3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、甚至9或更大且同時典型地為10或更小、9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、5或更小、4或更小，或甚至3或更小；

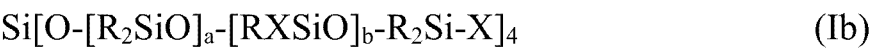
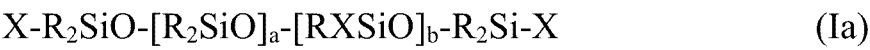
下標d具有20或更大的平均值，且可為40或更大、60或更大、80或更大、100或更大、150或更大、250或更大、500或更大、1000或更大、2000或更大、3000或更大、甚至4000或更大，而同時典型地為5000或更小、400或更小、3000或更小、2000或更小、1000或更小、500或更小、400或更小、300或更小、200或更小、100或更小、80或更小、60或更小、40或更小、或甚至30或更小；

下標d'具有零或更大的平均值，且可為1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更大、15或更大、20或更大、30或更大、甚至40或更大，而同時典型地為50或更小、40或更小、30或更小、20或更小、10或更小、或甚至5或更小；

下標t具有零或更大的平均值，且可為1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、10或更大、20或更大、30或更大、40或更大、50或更大、60或更大、70或更大、80或更大、甚至90或更大，而同時典型地為100或更小，且可為90或更小、80或更小、70或更小、60或更小、50或更小、40或更小、30或更小、20或更小、或甚至10或更小；及

下標q具有零或更大的平均值，且可為1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、甚至9或更大，而同時典型地為10或更小、9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、5或更小、4或更小、3或更小、2或更小、或甚至1或更小。

【0019】 第一有機聚矽氧烷可為具有平均化學結構(Ia)或(Ib)之有機聚矽氧烷，或可為具有平均化學結構(Ia)及(Ib)之有機聚矽氧烷的組合：



其中：

X及R如本文中所定義；

下標a具有20或更大的平均值且可為40或更大、50或更大、55或更大、60或更大、80或更大、100或更大、145或更大、150或更大、200或更大、300或更大、400或更大、500或更大、1000或更大、2000或更大、甚至3000或更大，而同時典型地為5000或更小，且可為4000或更小、3000或更小、2000或更小、1000或更小、500或更小、400或更小、300或更小、290或更小、250或更小、200或更小、150或更小、100或更小；80或更小、60或更小、甚至57或更小；及

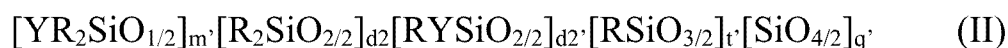
下標b具有0或更大、1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更大、20或更大、30或更大、甚至40或更大的平均值，而同時典型地具有50或更小的值且可為40或更小、30或更小、20或更小、甚至10或更小。

【0020】 相對於第一、第二及第三有機聚矽氧烷的組合重量，第一有機聚矽氧烷之濃度為35重量百分比(wt%)或更高，且可為40 wt%或更高、45 wt%或更高、50 wt%或更高、55 wt%或更高、60 wt%或更高、65 wt%或更高、70 wt%或更高、甚至75 wt%或更高，而同時典型地為80 wt%或更低，且可為75

wt%或更低、70 wt%或更低、65 wt%或更低、60 wt%或更低、55 wt%或更低、50 wt%或更低、45 wt%或更低、40 wt%或更低、或甚至35 wt%或更低。

【0021】 第二有機聚矽氧烷每分子包含至少一個烯基、較佳為每分子兩個或更多個烯基，且不含巯基及烷氧矽基。所欲地，烯基為末端烯基，這意謂距離烯基與聚矽氧烷主鏈連接處最遠的兩個碳之間具有碳-碳雙鍵(C=C)。較佳地，烯基為乙烯基(-CH=CH₂)基團。

【0022】 第二有機聚矽氧烷可為具有化學組成(II)之一種有機聚矽氧烷或超過一種有機聚矽氧烷之任何組合：



其中：

Y在每次出現時獨立地選自具有2至8個碳原子的末端烯基且可具有2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、5個或更多個、6個或更多個、甚至7個或更多個碳原子，而同時典型地含有8個或更少個且可含有7個或更少個、6個或更少個、5個或更少個、4個或更少個、甚至3個或更少個碳原子；Y在每次出現時可為乙烯基；

R在每次出現時獨立地選自含有一或多個、甚至2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、甚至5個或更多個，同時6個或更少個、5個或更少個、4個或更少個、3個或更少個、甚至2個或更少個碳原子的烴基；較佳地，R在每次出現時為甲基；

下標m'具有2或更大的平均值，且可為3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、甚至9或更大且同時典型地為10或更小、9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、5或更小、4或更小、甚至3或更小；

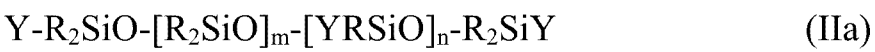
下標d2具有20或更大的平均值，且可為40或更大、60或更大、80或更大、100或更大、150或更大、250或更大、500或更大、1000或更大、2000或更大、3000或更大、甚至4000或更大，而同時典型地為5000或更小、400或更小、3000或更小、2000或更小、1000或更小、500或更小、400或更小、300或更小、200或更小、100或更小、80或更小、60或更小、40或更小、或甚至30或更小；

下標d2'具有零或更大的平均值，且可為1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更大、15或更大、20或更大、30或更大、甚至40或更大，而同時典型地為50或更小、40或更小、30或更小、20或更小、10或更小、或甚至5或更小；

下標t'具有零或更大的平均值，且可為1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、10或更大、20或更大、30或更大、40或更大、50或更大、60或更大、70或更大、80或更大、甚至90或更大，而同時典型地為100或更小，且可為90或更小、80或更小、70或更小、60或更小、50或更小、40或更小、30或更小、20或更小、或甚至10或更小；及

下標q'具有零或更大的平均值，且可為1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、甚至9或更大，而同時典型地為10或更小、9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、5或更小、4或更小、3或更小、2或更小、或甚至1或更小。

【0023】 第二有機聚矽氧烷可為或包括選自具有平均化學結構(IIa)或(IIb)之有機聚矽氧烷中的一種有機聚矽氧烷或超過一種有機聚矽氧烷之任何組合：



其中：

Y在每次出現時獨立地選自具有2至8個碳原子的末端烯基且可具有2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、5個或更多個、6個或更多個、甚至7個或更多個碳原子，而同時典型地含有8個或更少個且可含有7個或更少個、6個或更少個、5個或更少個、4個或更少個、甚至3個或更少個碳原子；Y在每次出現時可為乙烯基；

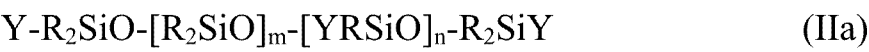
R在每次出現時獨立地選自具有1至6個碳原子的烴基且可具有1個或多個、2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、甚至5個或更多個碳原子，而同時典型地含有6個或更少個碳原子且可含有5個或更少個、4個或更少個、3個或更少個、甚至2個或更少個碳原子；R在每次出現時可為甲基；

下標m具有20至5000之範圍內的平均值，且可為20或更大、40或更大、50或更大、55或更大、75或更大、100或更大、120或更大、200或更大、250或更大、500或更大、1000或更大、1500或更大、2000或更大、2500或更大、甚至3000或更大，而同時典型地為5000或更小、4000或更小、3000或更小、2000或

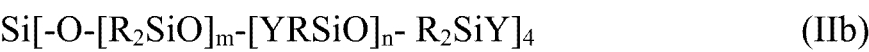
更小、1000或更小、900或更小、800或更小、770或更小、700或更小、600或
更小、500或更小、250或更小、100或更小、75或更小、60或更小、57或更
小、或甚至50或更小；及

下標具有0至20之範圍內的平均值且可為0或更大、1或更大、2或更大、3
或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更
大、11或更大、12或更大、13或更大、14或更大、15或更大、16或更大、17或
更大、18或更大、甚至19或更大，而同時典型地為20或更小、19或更小、18或
更小、17或更小、16或更小、15或更小、14或更小、13或更小、12或更小、11
或更小、10或更小、9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、5或更小、4或更
小、3或更小、2或更小、甚至1或更小。

【0024】 舉例而言，第二有機聚矽氧烷可選自：



其中在每次出現時：R為甲基，Y為乙烯基，下標m具有120至770之範圍內的平
均值，且下標n為零；及



其中在每次出現時：R為甲基，Y為乙烯基，下標m具有55至57之範圍內的平均
值，且下標n為零。

【0025】 相對於第一、第二、第三有機聚矽氧烷的組合重量，第二有機聚矽氧烷之濃度為10 wt%或更高，且可為15 wt%或更高、20 wt%或更高、25 wt%或更高、30 wt%或更高、35 wt%或更高、40 wt%或更高、45 wt%或更高、50 wt%或更高、55 wt%或更高、甚至60 wt%或更高，而同時典型地為65 wt%或更低，且可為60 wt%或更低、55 wt%或更低、50 wt%或更低、45 wt%或更低、40 wt%或更低、35 wt%或更低、30 wt%或更低、25 wt%或更低、或甚至20 wt%或更低。以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計，雙鍵碳基團（基於式 $\text{HC}=\text{CH}$ 計算的雙鍵碳基團）平均為0.02 wt%或更高、或0.05 wt%或更高、0.10 wt%或更高、0.20 wt%或更高、0.30 wt%或更高、0.40 wt%或更高、0.50 wt%或更高、0.60 wt%或更高、0.70 wt%或更高、0.80 wt%或更高、0.90 wt%或更高、1.0 wt%或更高、甚至1.5 wt%或更高，而同時典型地為3.0 wt%或更少、甚至2.5 wt%或更少、2.0 wt%或更少、1.5 wt%或更少、1.0 wt%或更少、0.5 wt%或更少、0.25 wt%或更少、甚至0.10 wt%或更少。

【0026】 第三有機聚矽氧烷每分子平均包含2個或更多個巯基(-SH)且不含烯基及烷氧矽基官能性。所欲地，第三有機聚矽氧烷為線性有機聚矽氧烷。第三有機聚矽氧烷可含有末端巯基，且不含側接巯基、側接巯基且不含末端巯基，或可含有末端巯基與側接巯基之組合。所欲地，第三有機聚矽氧烷含有濃度在0.5至15.0重量百分比之範圍內的巯基，該重量百分比係以第三有機聚矽氧烷的重量計。

【0027】 第三有機聚矽氧烷可具有平均化學組成(III)：

$$[R_3SiO_{1/2}]_{2-j}[R''R_2SiO_{1/2}]_j[RR''SiO_{2/2}]_o[R_2SiO_{2/2}]_p \quad (III)$$

其中：

R在每次出現時獨立地選自具有1至6個碳原子的烴基且可具有1個或多個、2個或更多個、3個或更多個、4個或更多個、甚至5個或更多個碳原子，而同時典型地含有6個或更少個碳原子且可含有5個或更少個、4個或更少個、3個或更少個、甚至2個或更少個碳原子；R在每次出現時可為甲基；

R''係HS(CH₂)_tCH₂-

下標t具有1或更大的平均值，且可為2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、甚至6或更大，而同時典型地為7或更小，且可為6或更小、5或更小、4或更小、3或更小、甚至2或更小；

下標j具有0或更大的平均值，且可為1或更大且同時為2或更小，或甚至1或更小，其限制條件為下標j與o之總和具有至少2的平均值；

下標o及p所欲地經選擇以提供以第三有機聚矽氧烷之重量計，0.5至15.0重量百分比之範圍內的巰基重量比。

【0028】 典型地，下標o具有0或更高之平均值，且可為1或更高、2或更高且可為3或更高、4或更高、5或更高、6或更高、7或更高、8或更高、甚至9或更高，而同時典型地為30或更低、25或更低、20或更低、15或更低、10或更低且可為9或更低、8或更低、7或更低、6或更低、5或更低、4或更低、3或更低、甚至2或更低；及

典型地，下標p具有3或更大、5或更大、10或更大、20或更大、30或更大、40或更大且可為41或更大、42或更大、43或更大、甚至44或更大，而同時

典型地為500或更小、250或更小、100或更小、75或更小、50或更小、45或更小且可為44或更小、43或更小、42或更小、或甚至41或更小；及

舉例而言，第三有機聚矽氧烷可具有平均化學組成(IIIa)：



其中：R在每次出現時為甲基，R''為HS(CH₂)₂CH₂-，下標p具有40至45之範圍內的值，且下標o具有平均值5。

【0029】 相對於第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量，第三有機聚矽氧烷之濃度典型地為0.5 wt%或更高，且可為0.6 wt%或更高、1 wt%或更高、2 wt%或更高、3 wt%或更高、4 wt%或更高、5 wt%或更高、6 wt%或更高、7 wt%或更高、8 wt%或更高、9 wt%或更高、10 wt%或更高、15 wt%或更高、20 wt%或更高、甚至25 wt%或更高，且同時典型地為30 wt%或更少且可為25 wt%或更少、20 wt%或更少、15 wt%或更少、10 wt%或更少、甚至5 wt%或更少。

【0030】 可固化組成物進一步包含光起始劑。光起始劑藉由暴露於光、典型地暴露於紫外(UV)光而觸發，以便形成起始化學反應的自由基。適合的光引發劑實例包括選自由以下各者組成之群的任一者或超過一者之任何組合：二苯基酮、經取代之二苯基酮、苯乙酮、經取代之苯乙酮（諸如二乙氧基苯乙酮(DEAP)）、安息香及其烷基酯（諸如安息香甲醚、安息香乙醚及安息香異丙醚）、黃嘌呤酮及經取代之黃嘌呤酮（諸如二乙氧基黃嘌呤酮、氯-硫黃嘌呤酮）、氮雜雙異丁腈、N-甲基二乙醇胺二苯基酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮及雙

(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦。光起始劑可為選自由2-羥基-2-甲基苯丙酮及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦組成之群的任一者或任何組合。

【0031】 相對於可固化組成物重量，光起始劑係以0.01 wt%或更高的濃度存在且可以0.05 wt%或更高、0.1 wt%或更高、0.5 wt%或更高、1.0 wt%或更高、1.25 wt%或更高、1.50 wt%或更高、2.0 wt%或更高、甚至2.5 wt%或更高的濃度存在，而同時典型地以5 wt%或更低的濃度存在且可為4 wt%或更低、3 wt%或更低、2 wt%或更低、1 wt%或更低、或甚至0.5 wt%或更低。

【0032】 可固化組成物進一步包含縮合催化劑。合適的水分固化催化劑包括選自由以下所組成之群組的任一有機金屬催化劑或多於一種有機金屬催化劑的任何組合：鈦化合物、錫化合物、及鋯化合物。適合的鈦化合物實例包括鈦酸四-三級丁酯、正鈦酸四異丙酯、四丁氧基正鈦酸酯、二(異丙氧基)雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二(異丙氧基)雙(乙醯乙酸甲酯)鈦、二(異丙氧基)雙(乙醯丙酮)鈦以及與甲基三甲氧基矽烷混合之乙醯乙酸乙酯鈦錯合物。合適的錫化合物之實例包括二月桂酸二丁基錫及二辛酸二丁基錫。合適的鋯化合物之實例包括四(異丙氧基)鋯、四(正丁氧基)鋯、四(三級丁氧基)鋯、二(異丙氧基)雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二(異丙氧基)雙(乙醯乙酸甲酯)鋯、及二(異丙氧基)雙(乙醯丙酮)鋯。縮合催化劑可為選自由以下組成之群的任一者或任何組合：鈦酸四-三級丁酯及與甲基-三甲氧基矽烷混合之乙醯乙酸乙酯鈦錯合物。

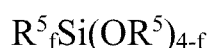
【0033】 相對於可固化組成物重量，縮合催化劑之濃度為0.01 wt%或更高且可為0.05 wt%或更高、0.10 wt%或更高、0.15 wt%或更高、0.20 wt%或更高、0.30 wt%或更高、0.40 wt%或更高、0.50 wt%或更高、0.60 wt%或更高、

0.70 wt%或更高、0.80 wt%或更高、0.90 wt%或更高、1.0 wt%或更高、1.5 wt%或更高、2.0 wt%或更高、甚至2.5 wt%或更高，而同時典型地為3.0 wt%或更低且可為2.0 wt%或更低、1.5 wt%或更低、1.0 wt%或更低、0.50 wt%或更低、0.10 wt%或更低、或甚至0.05 wt%或更低。

【0034】 可選地，可固化組成物進一步包含烷氧基矽烷。烷氧基矽烷充當反應性稀釋劑、交聯劑及/或水分清除劑。烷氧基矽烷參與組成物的固化反應，且變得結合至所得固化組成物，防止其成為可萃取組分而不發生固化反應。

【0035】 所欲地，烷氧基矽烷係二烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷、或二烷氧基矽烷與三烷氧基矽烷之組合。最佳的是，烷氧基矽烷係三烷氧基矽烷。

【0036】 烷氧基矽烷化合物所欲地具有以下結構：



其中下標f為一、二或三（較佳為一或二，最佳為一）且R^f在每次出現時獨立地選自由甲基、乙基、丙基及丁基組成之群。合適的烷氧基矽烷化合物之實例包括選自以下群組之任一者或多於一者的組合：甲基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、及二甲基二甲氧基矽烷。

【0037】 以可固化組成物重量計，本發明之組成物可含有0 wt%或更多、0.1 wt%或更多、0.5 wt%或更多、2 wt%或更多、3 wt%或更多、4 wt%或更多、5 wt%或更多、6 wt%或更多、7 wt%或更多、8 wt%或更多、甚至9 wt%或更多，而同時典型地含有10 wt%或更少、9 wt%或更少、8 wt%或更少、7 wt%

或更少、6 wt%或更少、5 wt%或更少、4 wt%或更少、3 wt%或更少、2 wt%或更少、甚至1 wt%或更少的烷氧基矽烷化合物。

實例

【0038】 表1列出組成物的以下組分。縮寫為：

第一有機聚矽氧烷(「FP」)、第二有機聚矽氧烷(「SP」)、第三有機聚矽氧烷(「TP」)、光起始劑(「PI」)、水分固化催化劑(「MCC」)、烷氧基矽烷(「AS」)、乙烯基(「Vi」)及甲基(「Me」)。

表1

組分	描述	來源
FP-1	Si(OMe) ₃ -CH ₂ CH ₂ -Me ₂ Si-Me ₂ SiO-CH ₂ CH ₂ -Me ₂ SiO-[Me ₂ SiO] ₂₉₀ -Me ₂ Si-CH ₂ CH ₂ -Me ₂ SiO-Me ₂ Si-CH ₂ CH ₂ -Si(OMe) ₃	如下文所述製備
FP-2	Si(OMe) ₃ -CH ₂ CH ₂ -Me ₂ Si-Me ₂ SiO-CH ₂ CH ₂ -Me ₂ SiO-[Me ₂ SiO] ₁₄₅ -Me ₂ Si-CH ₂ CH ₂ -Me ₂ SiO-Me ₂ Si-CH ₂ CH ₂ -Si(OMe) ₃	如下文所述製備
FP-3	[(MeO) ₃ Si-CH ₂ CH ₂ -Me ₂ SiO-Me ₂ Si-CH ₂ CH ₂ -Me ₂ SiO-(Me ₂ SiO) _{56.75}] ₄ Si	如下文所述製備
SP-1	ViMe ₂ SiO[Me ₂ SiO] ₁₂₁ SiMe ₂ Vi	可以名稱 DOWSIL™ 7038 獲自 The Dow Chemical Company
SP-2	ViMe ₂ SiO[Me ₂ SiO] ₇₆₆ SiMe ₂ Vi	可以名稱 XIAMETER™ RBL-9128 獲自 The Dow Chemical Company
SP-3	ViMe ₂ SiO[Me ₂ SiO] ₄₉₃ SiMe ₂ Vi	可以名稱 SILASTIC™ SFD 120 獲自 The Dow Chemical Company
SP-4	[Me ₂ ViSiO _{1/2}] ₄ [Me ₂ SiO _{2/2}] ₂₂₇ [SiO _{4/2}]	根據 US6806339 中之教示製備

TP-1	具有以下平均化學組成的二甲基矽氧烷甲基(3-巰基丙基)矽氧烷： $[Me_3SiO]_2[(HS(CH_2)_2CH_2)MeSiO]_5[Me_2SiO]_{43}$	根據 US4780486A 中所教示之程序製備
PI-1	2-經基-2-甲基苯丙酮	可以名稱 Darocur™ 1173 獲自 IGM Res-ins
PI-2	雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦	可以名稱 Irgacure™ 819 獲自 IGM Res-ins
MCC-1	鈦酸三級丁酯(TtBT)	可獲自 Sigma-Aldrich
MCC-2	與甲基三甲氧基矽烷混合之乙醯乙酸乙酯鈦錯合物	可以名稱 Tyzor™ PITA-SM 獲自 DuPont
AS-1	甲基三甲氧基矽烷	可獲自 Sigma-Aldrich
卡斯特催化劑	(O)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物溶液	可獲自 Sigma-Aldrich
ETM 轉化劑	伸乙基三甲氧基矽基-四甲基二矽氧烷： $HMe_2Si-OSiMe_2-CH_2CH_2Si(OMe)_3$	根據 US4871827 中之教示製備
雙官能有機聚矽氧烷 (「DFO」)	$(MeO)_2ViSiO-[Me_2SiO]_{200}-Si(OMe)_2Vi$	根據 US20200207985A1 中之教示製備
前驅物 A1	$ViMe_2SiO-[Me_2SiO]_{290}-SiMe_2Vi$	可以名稱 XIAMETER™ RBL-9117 獲自 The Dow Chemical Company
前驅物 A2	$ViMe_2SiO-[Me_2SiO]_{145}-SiMe_2Vi$	可以名稱 XIAMETER™ RBL-9119 獲自 The Dow Chemical Company

Tyzor為E.I.Du Pont De Nemours and Company的商標。Darocur為IGM group的商標。B.V. Irgacure為BASF SE Company的商標。DOWSIL係The Dow Chemical Company之商標。XIAMETER及SILASTIC為Dow Corning Corporation的商標。

FP-1之合成

【0039】 將50 g前驅物A1及1.19 g ETM轉化劑合併於150毫升(mL)圓底燒瓶中且攪動5分鐘。每百萬重量份的燒瓶內容物添加10重量份的卡斯特催化劑。允許反應在25攝氏度(°C)下進行5小時，直至紅外光譜顯示SiH峰消失，此指示反應完成。

FP-2之合成

【0040】 將50 g前驅物A2及2.33 g ETM轉化劑合併與150毫升(mL)圓底燒瓶中且攪動5分鐘。每百萬重量份的燒瓶內容物添加10重量份的卡斯特催化劑。允許反應在25攝氏度(°C)下進行5小時，直至紅外光譜顯示SiH峰消失，此指示反應完成。

FP-3之合成

【0041】 將50 g前驅物A3及3.08 g ETM轉化劑合併於150毫升(mL)圓底燒瓶中且攪動5分鐘。每百萬重量份的燒瓶內容物添加10重量份的卡斯特催化劑。允許反應在25攝氏度(°C)下進行5小時，直至紅外光譜顯示SiH峰缺失，反應完成。

樣品組成物

【0042】 根據表2中之配方製備樣品組成物，其中各調配物中之各組分的量均以公克(g)列出。調配物之特徵亦列於表2中。乙烯基含量以相對於第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量的重量百分比報告。UV固化之評估提供樣品是無黏性固化（「合格」）或不是無黏性固化（「不合格」）以及UV固

化深度（毫米(mm)）的指示。使用以下UV固化測試表徵UV。水分固化之評估判定達成無黏性表面的時間（分鐘）且根據以下水分固化測試評估。

UV固化測試

【0043】 為了測定UV固化深度，用樣品填充聚四氟乙烯塊之2.54公分直徑及20毫米深之孔，且接著使用Colight UV設備與汞燈（UVA及UVB），經由每平方公分4焦耳UV照射而將樣品曝光。曝光後立即用戴腈膠手套的手指在塗層表面上滑動。若沒有樣品材料轉移至腈膠手套，則塗層被視為「無黏性」。自孔中移出樣品且用Kimwipes™牌吸水薄紙（Kimwipe為Kimberly0Clark Worldwide, Inc.的商標）輕輕擦去任何未固化樣品。用直尺量測固化樣品之厚度以確定固化深度。

水分固化測試

【0044】 將樣品材料在FR4板上拉製成1.27毫米（50密耳）厚的膜且允許在暗室中、在22°C及35%至42%相對濕度下固化。定期使用戴腈膠手套的手指在塗層表面上滑動。若樣品材料轉移至腈膠手套，則塗層不是無黏性的。記錄樣品變得無黏性所需之時間，無黏性係根據沒有樣品材料轉移至腈膠手套所證明。

表2

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12	Ex 13	CE A	CE B	CE C	CE D	CE E	CE F
FP-1	80	60	50	80	60	80	40	0	60	60	60	0	0	100	90	30	0	0	80
FP-2	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FP-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60	60	0	0	0	0	0	0
SP-1	16.3	32.5	40.7	16.3	32.5	16.3	48.8	32.5	0	0	0	32.5	0	0	8.1	56.9	81	0	0
SP-2	0	0	0	0	0	0	0	0	38.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19.4
SP-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	38.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SP-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32.9	0	32.9	0	0	0	0	0	0
TP-1	3.7	7.5	9.3	3.7	7.5	3.7	11.2	7.5	1.2	2.0	7.1	7.5	7.1	0	1.9	13.1	19	7.39	0.6
DFO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92	0
PI-1	1	1	1	0.71	0.71	0.71	0.71	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0.71	1
PI-2	0	0	0	0.29	0.29	0.29	0.29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.29	0
AS-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MCC-1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0.25
MCC-2	0	0	0	0	0	0.20	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.20	0
組成物特徵																			
SH/Vi 莫耳比	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	N/A*	1	1	1	1	1
乙烯基含量	0.10	0.20	0.25	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.034	0.053	0.19	0.20	0.19	0	0.05	0.35	0.5	0.2	0.017
UV固化																			
無黏性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	未通過	未通過	合格	合格	合格	未通過
深度	8	12	15	16	18	18	18	12	8	10	12	8	12	0	0	18	18	18	0
水分固化																			
時間(min)	25	35	45	25	35	25	40	40	25	25	20	15	15	40	25	>60	無固化	50	25

* 不存在乙烯基組分

【符號說明】 無

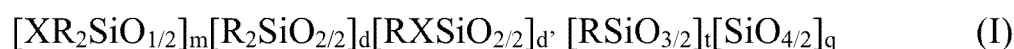
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種可固化組成物，其包含：

- a. 第一有機聚矽氧烷，其每分子包含至少兩個三烷氧矽基，且不含烯基及巰基，以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計，該第一有機聚矽氧烷以 35 至 80 重量百分比之範圍內的濃度存在；
- b. 第二有機聚矽氧烷，其含有至少一個烯基且不含巰基及烷氧矽基，其中該第二有機聚矽氧烷以 10 至 65 重量百分比之範圍內的濃度存在，且提供大於 0.02 重量百分比之雙鍵碳基團的濃度，重量百分比值係以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計；
- c. 第三有機聚矽氧烷，其每分子平均包含 2 個或更多個巰基且不含烯基官能性及烷氧矽基官能性，其中以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量計，該第三有機聚矽氧烷之濃度以 0.5 至 30 重量百分比之範圍內且足以提供每莫耳烯基 0.3 至 4 莫耳巰基的濃度存在；
- d. 光起始劑，其濃度在可固化組成物重量的 0.01 至 5 重量百分比之範圍內；
- e. 縮合催化劑，其濃度在可固化組成物重量的 0.01 至 3 重量百分比之範圍內；及
- f. 可選的烷氧基矽烷，其濃度在可固化組成物重量的 0.1 至 10 重量百分比之範圍內。

【請求項2】如請求項1之可固化組成物，其中該第一有機聚矽氧烷不含(甲基)丙烯鹽基。

【請求項3】如請求項1之可固化組成物，其中該第一有機聚矽氧烷具有平均化學結構(I)：



其中：

X在每次出現時獨立地選自含有三烷氧矽基的基團；

R在每次出現時獨立地選自含有1至6個碳原子之烴基；

R'係具有1至6個碳原子之伸烷基；

下標m具有2至10之範圍內之平均值；

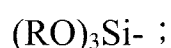
下標d具有20至5000之範圍內之平均值；

下標d'具有在0至50之範圍內之平均值；

下標t具有0至100之平均值；及

下標q具有0至10之平均值。

【請求項4】如請求項3之可固化組成物，其中X係選自：

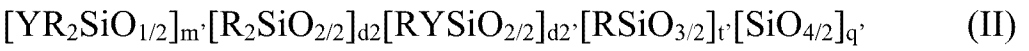


及



其中R在每次出現時獨立地選自具有1至6個碳原子之烴基且R'在每次出現時獨立地選自具有1至6個碳原子之伸烷基。

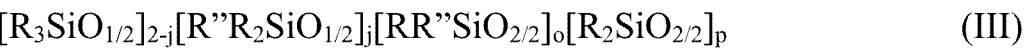
【請求項5】如前述請求項中任一項之可固化組成物，其中該第二有機聚矽氧烷具有平均化學結構(II)：



其中：Y在每次出現時獨立地係具有2至8個碳原子之末端烯基；R在每次出現時獨立地選自具有1至6個碳原子之烴基；下標m'具有2至10之範圍內的平均值；下標d2具有20至5000之範圍內的平均值，下標d2'具有0至50之範圍內的平均值；下標t'具有0至100之範圍內之平均值；且下標q'具有0至10之範圍內之平均值。

【請求項6】如請求項5之可固化組成物，其中各R係甲基，Y係乙烯基，下標m具有50至800之範圍內之平均值，且n係零。

【請求項7】如前述請求項中任一項之可固化組成物，其中該第三有機聚矽氧烷具有平均化學組成(III)：



其中：R在每次出現時獨立地選自具有1至6個碳原子的烴基；R''係HS(CH₂)_tCH₂-，其中下標t具有1至7之範圍內之平均值；下標j具有0至2之範圍內之平均值；且下標o及p經選擇以提供以該第三有機聚矽氧烷之重量計，0.5至15.0重量百分比之範圍內的巰基重量比。

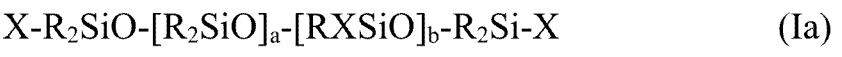
【請求項8】如前述請求項中任一項之可固化組成物，其中該烷氧基矽烷為具有平均化學結構(IV)的烷基三烷氧基矽烷：



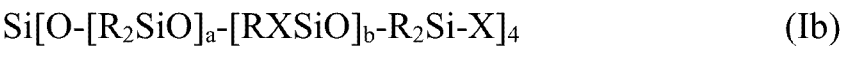
其中：R在每次出現時獨立地選自具有平均1至6個碳原子的烴基。

【請求項9】如請求項1之可固化組成物，其中：

- a. 該第一有機聚矽氧烷以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量之40至80重量百分比之範圍內之濃度存在且具有選自下列之平均化學結構：

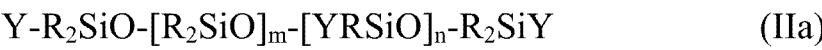


其中在每次出現時：X係-R'-SiR₂-OSiR₂-R'-Si(OR)₃，R係甲基，R'係-CH₂CH₂-，且其中下標a具有145至290之範圍內的平均值，且下標b係零；
及



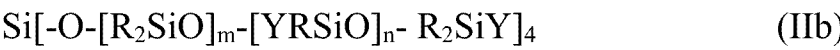
其中在每次出現時：X係(RO)₃Si-R'-R₂SiO-R₂Si-R'-，R係甲基，R'係-CH₂CH₂-，且其中下標a具有55至57之範圍內的平均值，且下標b係零。

- b. 該第二有機聚矽氧烷以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量之 16 至 50 重量百分比之範圍內之濃度存在且具有選自下列之平均化學結構：



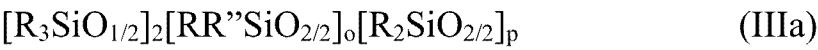
其中在每次出現時：R係甲基，Y係乙烯基，下標m具有120至770之範圍內的平均值，且下標n係零；

及



其中在每次出現時：R係甲基，Y係乙烯基，下標m具有55至57之範圍內的平均值，且下標n係零；

- c. 該第三有機聚矽氧烷以第一、第二及第三有機聚矽氧烷之組合重量之 1 至 10 重量百分比之範圍內之濃度存在且具有平均化學組成(IIIa)：



其中：R在每次出現時係甲基，R''係HS(CH₂)₂CH₂-，下標p具有40至45之範圍內的值，且下標o具有平均值5；

- d. 該組成物包含光起始劑；

- e. 該組成物包含縮合催化劑；及
- f. 該組成物包含甲基三甲氧基矽烷作為烷氧基矽烷。

【請求項10】如前述請求項中任一項之可固化組成物，其中該可固化組成物不含具有烯基與烷氧基官能性二者之聚矽氧烷。