



(21) 申請案號：107138347 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 30 日
 (51) Int. Cl. : C08L101/02 (2006.01) C08K5/37 (2006.01)
 C08L81/02 (2006.01) C08G75/045 (2016.01)
 (30) 優先權：2017/10/31 世界智慧財產權組織 PCT/CN2017/108523
 (71) 申請人：法商阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)
 法國
 (72) 發明人：周新玉 ZHOU, XINYU (CN)；范明信 FAN, MINGXIN (CN)
 (74) 代理人：劉法正；尹重君
 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：0 共 26 頁

(54) 名稱

含有硫醇化合物之可固化組成物

CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING THIOL COMPOUNDS

(57) 摘要

本發明涉及一種光固化組成物，包括：

- a) 至少一單體或/和寡聚體，其帶有至少一個選自由(甲基)丙烯酸酯官能基、乙烯基官能基和烯丙基官能基所構成之群組的官能基，或者至少一單體或/和寡聚體，其帶有該等官能基的至少兩者，其中一者為烯丙基，
- b) 至少一多硫醇，其帶有至少一個二級硫醇基，以及
- c) 至少一光引發劑。

本發明還涉及該光固化組成物在塗料、油墨、黏著劑和亮光漆中的用途，以及涉及一種完成的固化產物及其用途，特別是在光學、電子和光電應用中。

The present invention relates to a photocurable composition comprising:

- a) at least one monomer or/and oligomer bearing at least one functional group selected from the group consisting of (meth)acrylate-functional group, vinyl-functional and allyl-functional group or at least one monomer or/and oligomer bearing at least two of said functional groups with one of them being an allyl group,
- b) at least one polythiol bearing at least one secondary thiol group, and
- c) at least one photoinitiator.

It also relates to its uses in coatings, inks, adhesives and varnishes and to a finished cured product and its uses in particular in optical, electronic and opto-electronic applications.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有硫醇化合物之可固化組成物

【英文發明名稱】

CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING
THIOL COMPOUNDS

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明涉及用於塗料、黏著劑和油墨的以硫醇-烯為主之UV可固化聚合物的穩定組成物。該組成物展現了良好的架儲穩定性、快速固化速度、不易受氧氣抑制而影響，所得之已固化薄膜具有優異之光學透明度、低收縮率、可撓性、對各種基板之黏著性。它們特別適用於光學和電子應用，特別是在光學透鏡、光學黏著劑或薄膜或光電裝置與感應器。

【先前技術】

發明背景

【0002】固特異公司於1839年發現透過元素硫的加成作用來交聯不飽和聚合物。此至今在輪胎工業中被廣泛運用。在聚合物與合成化學之中，硫醇-烯反應之應用也很廣泛於聚合物和合成化學這兩者中。在光起始劑或硫醇本身之UV激發下透過自由基形成引發起始作用。隨後將所得的亞磺醯自由基加成至不飽和的烯烴上以形成一新的碳自由基。

【0003】硫醇和碳-碳雙鍵的反應已知為硫醇-烯反

應。

【0004】 已知典型的紫外輻射可固化的(甲基)丙烯酸酯材料在固化時經歷氧氣抑制。氧氣抑制僅限於材料表面。對於超薄塗層和LED固化油墨，氧氣抑制成為一個總體問題，而不是表面問題。因此，關於固化產物的結果展現出對基板的黏著性不足或硬度不足。眾所皆知，收縮會在精確的鑄模操作中引起不可預測的缺陷，例如那些在製造如BEF(亮度增強膜)之光學元件所需者。收縮也會於此光學薄膜中產生殘餘應力，這可能隨後導致包括高雙折射之光學缺陷。

【發明內容】

發明概要

【0005】 本發明涉及一種可光聚合的組成物，包括：

-a) 至少一單體或/和寡聚體，其帶有至少一個選自由(甲基)丙烯酸酯官能基、乙烯基官能基和烯丙基官能基所構成之群組的官能基，或者至少一單體或/或寡聚體，其帶有該等官能基中的至少兩者，其中一者為烯丙基，

-b) 至少一多硫醇，其帶有至少一個二級硫醇基，以及

-c) 至少一光引發劑。

【0006】 該組成物可以免除溶劑而被製造，並且可被快速地光固化。當固化時，該組成物表現出低收縮率和優異之光學與電子性能。該組成物適用於許多光學應用，如光學透鏡、光學黏著劑和光學薄膜。

簡要說明

【0007】本發明涉及一種硫醇-烯光固化組成物，其用於UV固化系統中，具有優異的可撓性、低收縮率、黏著性，不易受氧氣抑制與硬度之影響。

【0008】本發明的第一主題涉及一種光固化組成物，其包含：

-a) 至少一單體或/和寡聚體，其帶有至少一選自由(甲基)丙烯酸酯官能基、乙烯基官能基和烯丙基官能基所構成之群組的官能基，或者至少一單體或/或寡聚體，其帶有該等官能基中的至少兩者，其中一者為烯丙基，

-b) 至少一多硫醇，其帶有至少一個二級硫醇基，以及

-c) 至少一光引發劑。

【0009】本發明之第二主題涉及所述可光固化組成物在塗料、油墨、黏著劑和亮光漆中的用途。

【0010】本發明之另一主題涉及由根據本發明的一種可光固化組成物固化得到之成品。

【0011】最後，本發明亦涵蓋所述成品用於光學或電子或光電應用之用途。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

【0012】本發明之第一主題涉及一種可光固化之硫醇-烯組成物，其包含：

a) 至少一單體或/和寡聚體，其帶有至少一個選自由

(甲基)丙烯酸酯官能基、乙烯基官能基和烯丙基官能基所構成之群組的官能基，或者至少一單體或/和寡聚體，其帶有該等官能基中的至少兩者，其中一者為烯丙基，

b) 至少一多硫醇，其帶有至少一個二級硫醇基，以及

c) 至少一光引發劑。

【0013】 該可光固化組成物可進一步包含不同於a)至c)的d)其他添加劑。適合的添加劑d)的實例是色素、聚合物衝擊改性劑、液晶材料、金屬粉末、濕潤劑、潤滑劑。

【0014】 更特別地，所述之可光固化組成物包含：

10至80重量百分比的所述至少一單體或/和寡聚體a)，

2至50重量百分比，較佳為10至50重量百分比且更佳為10至30重量百分比的所述至少一多硫醇b)，

0.1至10重量百分比之所述至少一光引發劑c)，

0.1至50重量百分比之所述其他添加劑d)，和

0至50重量百分比之至少一反應性稀釋劑e)，其選自至少一種與所述至少一單體或/和寡聚體a)可共聚的單體，所述反應性稀釋劑不同於a)中所定義的所述單體，

a)+ b)+ c)+ d)+ e)之總和為100%。

【0015】 根據本發明之一較佳具體例，在所述可光固化組成物中，所述至少一單體或/和寡聚體a)為：

-a1) 至少一種於同一分子中帶有至少兩官能基之單體或/或寡聚體，其中一官能基選自一(甲基)丙烯酸酯基或一乙烯基，並且至少一個另外(第二)之官能基是烯丙基官

能基；或者

-a2) 至少一烯丙基官能單體或/和烯丙基官能寡聚體與至少一(甲基)丙烯酸酯官能單體或乙烯基官能單體，或/和(甲基)丙烯酸酯官能寡聚體或乙烯基官能寡聚體之混合物。

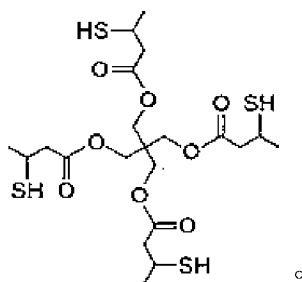
【0016】所述多元醇b)中的術語『二級硫醇』意指由如下所示的二級碳原子攜帶之-SH基團： $-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CH}(-\text{SH})-\text{CR}_1'\text{R}_2'-$ ，其中 R_1 、 R_2 、 R_1' 和 R_2' 可以為H或 C_1 至 C_2 烷基。

【0017】用於本發明之多硫醇b)具有至少兩個二級硫醇基，並且其較佳地實質上不具有，更佳地不具有雙硫鍵結。這些雙硫鍵結可影響經交聯或經固化之網路(完成的固化產物)的化學和熱穩定性，並且較佳地應該避免雙硫鍵。二官能的、三官能的和四官能的多硫醇可用於本發明。

【0018】該多硫醇b)可以與帶有一級-SH(硫醇)基的多硫醇(由一級碳原子承載，實際上是未取代的碳原子，如 $-\text{CH}_2-\text{SH}$ 所示)混合。

【0019】在本發明之可光固化組成物中，所述多硫醇在-SH(二級硫醇基團)中的官能度為2至6，且較佳地選自新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)或二新戊四醇六(3-巰基丁酸酯)。

【0020】更佳地，所述之多硫醇b)選自新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)，如以下式(I)所表示：



【0021】更特別地，在本發明的可光固化組成物中，所述寡聚體a)是如定義a1)者，並且帶有至少一(甲基)丙烯酸酯基團和至少一烯丙基團。

【0022】較佳地，所述寡聚體a1)是胺甲酸乙酯寡聚體，並且所述混合物a2)是一包含至少一種胺甲酸乙酯寡聚體之寡聚體的混合物，較佳地所述混合物a2)包含至少兩種胺甲酸乙酯寡聚體，其中一種是(甲基)丙烯酸酯官能的胺甲酸乙酯寡聚體，而另一種是烯丙基官能的胺甲酸酯寡聚體。更佳地，所述之胺甲酸乙酯寡聚體a1)或在所述混合物a2)中是脂肪族或環狀脂肪族胺甲酸乙酯寡聚體。

【0023】更具體地，根據a1)或根據a2)的所述寡聚體是(甲基)丙烯酸酯化的非氫化聚二烯多元醇寡聚體(經多(甲基)丙烯酸酯化)，較佳為(甲基)丙烯酸酯化的非氫化聚二烯二醇寡聚體(經二(甲基)丙烯酸化)，在主鏈(內部)中帶有順式/反式乙烯不飽和，其被定義為本發明的內部烯丙基不飽和。這些寡聚體a1)或a2)可以其為基礎之適合的非氫化聚二烯可以是選自丁二烯或異戊二烯之二烯的同質聚合體或共聚體。因此，聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯是如a1)的定義之適合的寡聚體之實例，或其可以存在於a2)中(在混合物中)。

【0024】更特別地，所述(甲基)丙烯酸酯化之聚二烯多元醇寡聚體，較佳為聚二烯二醇寡聚體，是選自由(甲基)丙烯酸酯化之下述聚二烯的多元醇所構成之群組，該下述聚二烯為聚丁二烯、聚異戊二烯和具有一共聚單體之丁二烯或異戊二烯的隨機或嵌段共聚體，更佳地為具有一選自苯乙烯、甲基苯乙烯和茵綠烯的共聚單體之隨機或嵌段共聚體。「茵綠烯」意指一組六種密切相關之化合物，這些化合物皆為倍半萜烯(參見<https://en.wikipedia.org/wiki/Sesquiterpene>)。 α -茵綠烯與 β -茵綠烯是異構物，差異在於一個雙鍵的位置。 α -茵綠烯是3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯、 β -茵綠烯是7,11-二甲基-3-亞甲基-1,6,10-十二碳三烯。

【0025】更具體地，根據a1)或如存在於a2)中的所述寡聚物或單體具有至少兩個烯丙基和任選的至少一個(甲基)丙烯酸酯基。

【0026】根據a1)或存在於a2)中的所述單體或/和寡聚體可帶有烷氧基單元。

【0027】根據a1)或存在於a2)中之烷氧基化單體或寡聚體，可帶有1至50個，較佳1至30個烷氧基單元。較佳地，烷氧基單元是選自乙氧基(-CH₂CH₂O-)或/和丙氧基(-CH(CH₃)CH₂O-)或/和丁氧基(四甲基氧基)，更佳地選自乙氧基。

【0028】該組成物包含至少一種光引發劑c)。其含量小於3重量百分比，較佳地小於2重量百分比。可以使用常

規的光引發劑。適合的實例包括二苯甲酮、羥烷基苯基酮、苯偶姻烷基醚和苄基縮酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯 (TPO)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (IRGACURE 651)。通常，光引發劑之混合物提供性質的適當平衡。

【0029】 為了引發光聚合(固化)，通常使用與引發劑之吸收波長符合的波長，並且高壓汞燈、中壓汞燈、低壓汞燈或LED光源可用於此目的。

【0030】 該可光固化組成物可包含一反應性稀釋劑e)，其選自單官能的或多官能的(甲基)丙烯酸酯，或單官能的或多官能的乙烯基單體，較佳地為多官能的(甲基)丙烯酸酯，其任選地被烷氧基化。烷氧基單元的數量和化學性質可與寡聚體a1)或如存在於a2)中者相同：1至50個，較佳1至30個烷氧基單元，其中烷氧基單元選自乙氧基或/和丙氧基或/和丁氧基(四甲基氧基)，更佳地選自乙氧基。

【0031】 較佳之反應性稀釋劑e)可選自下列所構成之群組：丙烯酸異冰片酯、丙烯酸四氫糠基酯、丙烯酸苯氧基乙酯、二丙烯酸三環癸烷二甲醇酯、二丙烯酸己二醇酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)。這種適合的反應性稀釋劑由Sartomer (Arkema)以商品名SR506；SR285；SR339；SR833；SR238；SR351；SR350所商業化。

【0032】 所述反應性稀釋劑e)較佳地是以使該固化組成物的收縮率不超過大約7%之量被加入。該反應性稀釋劑

e)適合量可以小於約30 wt%，且更佳地約10 wt%至約20 wt%，相對於a)+ b)+ c)+ d)+ e)。

【0033】更特別地，所述寡聚體a1)或在a2)中是多官能寡聚體，較佳地帶有至少一個烯丙基和至少一個(甲基)丙烯酸酯基，更佳地至少兩烯丙基和至少一個甚至更佳地至少兩個(甲基)丙烯酸酯基的多官能胺甲酸乙酯寡聚體。

【0034】根據a1)或a2)中存在的多官能胺甲酸乙酯寡聚體可透過一多異氰酸酯的反應、一多元醇的反應和至少兩種單經基化之封端劑的反應獲得，所述至少兩種單經基化之封端劑中的一者帶有至少一個烯丙基，且另一者帶有至少一個(甲基)丙烯酸酯基，較佳地一者帶有至少兩個烯丙基，且另一者帶有至少一個(甲基)丙烯酸酯基，更佳地至少兩個(甲基)丙烯酸酯基。

【0035】適合的胺甲酸乙酯寡聚體的實例包括反應性多官能寡聚體，例如CN9001、CN991、CN981、CN9101、CN1963、CN310、CN9014和CN 9101，最後者為烯丙型，其他是(甲基)丙烯酸酯化：聚酯胺甲酸乙酯丙烯酸酯、聚醚胺甲酸乙酯丙烯酸酯、烯丙基官能胺甲酸乙酯、聚丁二烯胺甲酸乙酯丙烯酸酯，聚乙烯-聚丁烯胺甲酸乙酯丙烯酸酯，脂族或芳族胺甲酸乙酯丙烯酸酯。

【0036】根據本發明的可光固化組成物，相對於a)+ b)+ c)+ d)+ e)的總和，還可以包含f)0.05至2% w / w的至少一種穩定劑(stablizer)(也稱為「穩定劑(stabilizing agent)」)，其是一種選自由受阻酚或受阻胺化合物之自由

基清除劑。該穩定劑可以是在 α 位置上相對於OH的C1-C4雙取代酚或從環上之胺的 α 位置上具有C1-C4烷基雙取代的受阻環胺，如HALS胺(受阻胺光穩定劑)，像是2,2,6,6-四甲基哌啶衍生物。

【0037】本發明之可光固化組成物較佳地透過UV、LED或可見光而可固化。

【0038】本發明之第二主題涉及根據本發明的至少一可光固化組成物在塗料、油墨、黏著劑和亮光漆中的用途。

【0039】更具體地，所述用途是用於低收縮塗料、油墨、黏著劑和亮光漆。

【0040】更特別地，所述用途是用於光學和電子應用或光電應用，較佳地於選自由光學透鏡、光學黏著劑和光學薄膜的光學應用。

【0041】本發明之另一個主題涉及一種完成的固化產物，其來自固化至少一種如以上定義之本發明可光固化組成物。

【0042】更特別地，所述完成的固化產物選自由塗料、油墨、黏著劑或亮光漆所構成之群組。

【0043】最後，本發明還涉及所述完成的固化產物在光學或電子或光電應用之用途。更特別地，所述用途是用於選自由光學透鏡、光學黏著劑或用於光學薄膜或光電儀器或感應器之光學應用。

【0044】該經固化之組成物或完成的固化產物展現

出優異的光學清晰度、低收縮率、可撓性、對各種基板材料之黏著性、快速固化速度、不易受到氧氣抑制。

【0045】以下實施例之呈現僅用於例示說明本發明及其性能，因此不侷限其涵蓋範圍。

實驗

測試方法

鉛筆硬度測量

【0046】將各個固化薄膜在溫度25°C、相對濕度60%之條件下放置2小時。隨後，根據JIS-K-5400中規定之方法，使用JIS-S-6006中規定之試驗筆進行鉛筆硬度測量。

透射率測試

【0047】使用分光光度計測量透射率和霧度。

捲曲評估測試

【0048】將一樣品切成100mm×100mm的正方形，並將其置於一具有固化層朝上之平板玻璃板上。測量從該玻璃板到該樣品的四個角的距離(mm)，並將測量之平均值用作捲曲程度。對於具有一大的捲曲程度的樣品捲成一管狀，這種樣品之捲曲程度沒有被測量(不可能測量)。

剪力強度測試

【0049】根據ASTM D1002-10，測定不同黏著劑的剪力強度。每個樣品使用100牛頓荷重元在10毫米/分鐘之張力速度下進行評估。對於每種配方，於25°C的溫度與50%之濕度下測試總共5個樣品。

儲存穩定性測試

【0050】 各個輻射可固化之硫醇(甲基)丙烯酸酯組成物是透過在室溫下攪拌所有成分來製備。當混合物準備好，將該等混合物於60°C之恆溫乾燥箱中儲存28天。每日檢查混合物，且當觀察到一凝膠時，其被記錄為「x天後凝膠」。於25°C下以20rpm之恆定剪力速率來測量各混合物之黏度。使用Brookfield黏度計測量黏度。

驅動電壓測試

【0051】 將混合液晶之黏著劑溶液置於導電薄膜中，並透過UV-LED固化機來固化。該液晶/聚合物複合薄膜具有20微米之厚度。將該薄膜夾在ITO薄膜之間。該系統於動力傳遞機器通電電壓下持續1秒鐘，該液晶/聚合物複合膜之外觀從朦朧變為透明。

MEK阻力

【0052】 將固化板固定並透過阻力試驗機，使用甲基乙基酮(MEK)雙摩擦試驗到經固化之塗層上來進行測試。

黏度

【0053】 使用Thermosel™ BROOKFIELD黏度計DV-II + Pro來測量。

黏著性測試

【0054】 橫切試驗：一交叉影線圖案通過薄膜形成到基板上。透過用軟刷刷洗來去除塗層的分離薄片。在交叉線切割上施加感壓性膠帶。透過將膠帶快速拉回到自身上並接近180°的角度以移除膠帶。黏著性在0B至5B標度下評

估，0B：下降區域大於65%，性能較低，以及5B：沒有下降區域，具有較高性能。

可撓性測試

【0055】將固化薄膜彎曲，將摺痕狀態重複5次。

【0056】○：未觀察到變化。

【0057】△：經由多次彎曲而斷裂。

【0058】×：經由單次彎曲而斷裂。

實施例

【0059】下面將基於一系列實施例和比較例描述本發明之一可固化硫醇-烯組成物，但本發明不限於以下實施例。於下表中各種成分之量以重量份來表示。

縮寫表

| 商標名縮寫 | 說明 |
|--------------|--|
| CN9101 | 來自Sartomer公司的烯丙基官能的脂肪族寡聚體 |
| PRO31559 | 來自Sartomer公司的烯丙基官能的脂肪族寡聚體 |
| PRO31097 | 來自Sartomer公司的烯丙基丙烯酸酯官能的脂肪族寡聚體 |
| CN996 | 來自Sartomer公司的脂肪族胺甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚體 |
| TMPDE | 三羥甲基丙烷二烯丙基醚 |
| PE1 | 來自Showa Denko K.K.的85%新戊四醇四(3-巰基丙酸酯)和15%新戊四醇三(3-巰基丁酸酯)之混合物 |
| PE1AG | 來自Showa Denko K.K.之商品名(新戊四醇四(3-巰基丁酸)) |
| PETMP | 可從SC Chemical公司獲得之新戊四醇四(3-巰基丙酸酯) |
| SR351 | 來自Sartomer公司的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 |
| SR350 | 來自Sartomer公司的三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 |
| SR454 | 來自Sartomer公司的乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 |
| DPHA | 來自Sartomer公司的二新戊四醇六丙烯酸酯 |
| Irgacure 184 | 來自BASF的光引發劑 |
| Irgacure TPO | 來自BASF的光引發劑 |

實施例1至3與比較例1和2

【0060】將該混合有向列液晶之組成物夾在兩個ITO薄膜之間並加壓和膨脹至具有約20微米之厚度。具有組成物之該等ITO板透過UV曝光機(由Fusion H製造)於一為700 mJ/cm²、1000 mw/cm²之積分光量下來固化以獲得一固化薄膜。

表1

| 組成物 | 實施例1 | 實施例2 | 實施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------|------|------|------|------|------|
| CN9101 | 60 | | | | 60 |
| PRO31559 | | 60 | | | |
| TMPDE | | | 60 | | |
| CN996 | | | | 60 | |
| PE1AG | 30 | 30 | 30 | | |
| PETMP | | | | 30 | 30 |
| SR351 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Darocur 1173 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

表2

| | 實施例1 | 實施例2 | 實施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|---------------------------------|------|------|------|----------------------|----------------------|
| 透射率 | 80 | 86 | 75 | 60 | 70 |
| 霧度 | 7 | 5 | 10 | 15 | 13 |
| 驅動電壓 | 20 | 10 | 10 | >60 | 60 |
| 黏著力 (ITO薄膜) | 3B | 4B | 3B | 0B | 0B |
| 黏度(起始) (mPa.s/cP) | 1800 | 4000 | 1000 | 1500 | 1100 |
| 黏度 (60°C歷時28天) (mPa.s/cP) | 2200 | 5000 | 1000 | 在60°C 下，兩天 後凝膠 | 在60°C 下，兩天 後凝膠 |

【0061】依據本發明之具有二級-SH多硫醇的實施例1至3比具有一級-SH多硫醇者產生更穩定之性能。

【0062】本發明之組成物與比較例組成物(不穩定的)相比是穩定的，並且當該組成物具有向列液晶的混合相時具有顯著的光學-電子行為。聚合物網絡結構使液晶平行或垂直於聚合物表面排列。當施加電場以克服聚合物和液晶之間的交互作用時，液晶之折射率與聚合物之折射率相符，並獲得低霧度和快速之光學-電子反應光學薄膜。

實施例4至7與比較例3在UV-LED固化之應用

【0063】將該等組成物包覆在100微米PET上並加壓和膨脹至具有約5微米之厚度。具有組成物之該等PET板透過UV LED曝光機以(150至800)mJ/cm²、1000 mw/cm²之積分光量來固化以獲得一固化薄膜。

表3

| 組成物 | 實施例4 | 實施例5 | 實施例6 | 實施例7 | 比較例3 |
|--------------|------|------|------|------|------|
| DPHA | 40 | 40 | 40 | 35 | 100 |
| PRO31097 | 10 | 50 | | | |
| SR350 | | | | | |
| SR351 | 50 | 10 | 50 | 50 | |
| PE1AG | | | 10 | 15 | |
| Irgacure 184 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Irgacure TPO | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

表4

| | 實施例4 | 實施例5 | 實施例6 | 實施例7 | 比較例3 |
|---------------------------|------|-------|------|------|------|
| 起始黏度 (mPa.s/cP) | 810 | 12000 | 380 | 480 | 7800 |
| 黏度(80°C、7天) | 900 | 15000 | 420 | 520 | 7800 |
| UV劑量(mJ/cm ²) | 800 | 700 | 500 | 250 | 800 |
| 厚度(微米) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 硬度 | F | H | H | F | H |
| 捲曲(毫米) | 2 | 6 | 18 | 15 | 太大 |
| MEK 阻力 (50循環/1 kgf) | 通過 | 通過 | 通過 | 通過 | 通過 |

結論

【0064】1.在傳統UV單體和寡聚體中，DPHA之固化速度是快速的，但仍然需要800 mJ/cm²之UV劑量來固化，這不能滿足終端用戶之固化處理(參見實施例4)。

【0065】2.實施例4與實施例5顯示了傳統方法藉由使用烯丙基丙烯酸酯PRO31097來提高DPHA固化速度和抗氧化作用。然而，它們之間的UV劑量無明顯差異，甚

至將PRO31097增加到50%，並且它們皆具有高黏度。

【0066】3.實施例四和實施例六：在實施例六中，硫醇PE1AG代替烯丙基丙烯酸酯PRO31097，這導致紫外線劑量降低至500 mJ/cm²，因此與實施例4相比，實施例六之固化速度明顯提高，黏度也顯著降低。

【0067】4.實施例六和實施例七：透過添加額外之5%硫醇PE1AG，UV劑量從實施例六中的500 mJ耳/cm²降低至實施例七中的250 mJ/cm²，這使固化速度加倍。

【0068】5.根據表4中實施例6、實施例7和比較例3的結果，實施例6和實施例7在所有方面顯示出較比較例三更多的性能結果。

【0069】對於超薄塗層、LED固化油墨和低UV密度，氧氣抑制僅限於材料表面。術語『超薄』是指固化薄膜的厚度等於或小於5微米。氧氣抑制成為一個總體問題，而不是表面問題。因此，關於固化產物之結果表現出對基板材料的黏附性不足或硬度不足。在固化過程中從可固化材料中減少氧氣需要特殊的條件和設備。本發明公開了一種可顯著改善抗氧抑制之組成物。

【0070】此組成物是穩定的並且具有低黏度。

實施例8和9以及比較例4和5於超低UV密度固化的應用

【0071】將該等組成物包覆在ABS與釘上。厚度約為500微米。該等釘板透過LED曝光機於150 mJ/cm²、8mw/cm²下進行固化以獲得固化板。

表5

| 組成物 | 實施例8 | 實施例9 | 比較例4 | 比較例5 |
|--------------|------|------|------|------|
| SR454 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| DPHA | 20 | 20 | 20 | 20 |
| PE1AG | 10 | 15 | | |
| PETMP | | | | 10 |
| Irgacure 184 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Irgacure TPO | 2 | 2 | 2 | 2 |

表6

| | 實施例8 | 實施例9 | 比較例4 | 比較例5 |
|--|-------|-------|-------|--------------------|
| 固化速度 (LED 8mw/cm ² 、 30秒) | ok | ok | 膠黏的 | ok |
| 刮痕阻力 | NG | 通過 | NG | NG |
| 可撓性 | Δ | O | × | Δ |
| 黏度(起始) | 151.6 | 173.4 | 117.2 | 140.5 |
| 黏度(60°C、7天) | 155.5 | 179.5 | 120.5 | 於室溫 下，3天後 凝膠 |
| 黏度(60°C、14天) | 173.6 | 203.4 | 123.0 | |

結論

【0072】 1. 實施例8、實施例9，與比較例4相比，固化速度、耐刮擦性和可撓性隨著PE1AG含量的增加得到改善。而且熱穩定性佳。

【0073】 2. 實施例8和比較例5，PE1AG比PETMP更穩定。

【0074】 3. 對於超低紫外線密度固化與更高的厚度，挑戰為抗氧抑制與收縮。硫醇PE1AG可明顯提高抗氧能力與減少收縮。

【0075】 光聚合中之固化深度受到光引發劑對紫外線的降低之限制，並且製造相對厚的塗層或三維生產(特別

是在LED固化條件下)是困難的。本發明之組成物在光固化材料上具有改進之深度並且此組成物是穩定的。



201925355

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有硫醇化合物之可固化組成物

【英文發明名稱】

CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING THIOL COMPOUNDS

【中文】

本發明涉及一種光固化組成物，包括：

- a)至少一單體或/和寡聚體，其帶有至少一個選自由(甲基)丙烯酸酯官能基、乙烯基官能基和烯丙基官能基所構成之群組的官能基，或者至少一單體或/和寡聚體，其帶有該等官能基的至少兩者，其中一者為烯丙基，
- b)至少一多硫醇，其帶有至少一個二級硫醇基，以及
- c)至少一光引發劑。

本發明還涉及該光固化組成物在塗料、油墨、黏著劑和亮光漆中的用途，以及涉及一種完成的固化產物及其用途，特別是在光學、電子和光電應用中。

【英文】

The present invention relates to a photocurable composition comprising:

- a) at least one monomer or/and oligomer bearing at least one functional group selected from the group consisting of (meth)acrylate-functional group, vinyl-functional and allyl-functional group or at least one monomer or/and oligomer bearing at least two of said functional groups with one of them being an allyl group,
- b) at least one polythiol bearing at least one secondary thiol group, and
- c) at least one photoinitiator.

It also relates to its uses in coatings, inks, adhesives and varnishes and to a finished cured product and its uses in particular in optical, electronic and opto-electronic applications.

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種可光固化的硫醇-烯組成物，其中它包含：

-a)至少一單體或/和寡聚體，其帶有至少一選自由(甲基)丙烯酸酯官能基、乙烯基官能基和烯丙基官能基所構成之群組的官能基，或者至少一單體或/和寡聚體，其帶有該等官能基中的至少二者，其中一者為烯丙基，

-b)至少一多硫醇，其帶有至少一個二級硫醇基，以及

-c)至少一光引發劑。

【第2項】 如請求項1的可光固化組成物，其中它還包含不同於a)至c)的d)其它添加劑。

【第3項】 如請求項2的可光固化組成物，其中它包含：

a) 10至80重量百分比的所述至少一單體或/和寡聚體a)，

b) 2至50重量百分比，較佳為10至50%的所述至少一多硫醇b)，

c) 0.1至10重量百分比的所述至少一光引發劑c)，

d) 0.1至50重量百分比的所述其他添加劑，

e) 0至50重量百分比的至少一反應性稀釋劑，其選自至少一種與所述至少一單體或/和寡聚體a)可共聚的單體，所述反應性稀釋劑不同於請求項1的a)中所定義的所述單體，

a)+ b)+ c)+ d)+ e)之總和為100%。

【第4項】 如請求項3的可光固化組成物，其中它包含b)從10至30重量百分比。

【第5項】 如請求項1的可光固化組成物，其中所述至少一單體或/和寡聚體a)是：

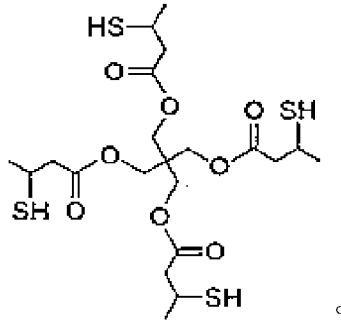
-a1)至少一種在同一分子中帶有至少兩個官能基的單體或/和寡聚體，其中一個官能基選自一(甲基)丙烯酸酯基或一乙烯基，並且至少一個另外的第二官能基是烯丙基官能基；或者

-a2)至少一種烯丙基官能單體或/和烯丙基官能寡聚體與至少一種(甲基)丙烯酸酯官能單體或乙烯基官能單體，或/和(甲基)丙烯酸酯官能寡聚體或乙烯基官能寡聚體之混合物。

【第6項】 如請求項1的可光固化組成物，其中所述多硫醇在該二級硫醇基中具有從2至6的官能度。

【第7項】 如請求項1的可光固化組成物，其中所述多硫醇選自新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)或二新戊四醇六(3-巰基丁酸酯)。

【第8項】 如請求項1的可光固化組成物，其中所述多硫醇b)選自如下面式(I)所示之新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)：



【第9項】如請求項1的可光固化組成物，其中所述寡聚體a)是根據a1)界定者，並且帶有至少一(甲基)丙烯酸酯基和至少一烯丙基。

【第10項】如請求項1的可光固化組成物，其中所述寡聚體a1)是胺甲酸乙酯寡聚體，並且所述混合物a2)是包含至少一種胺甲酸乙酯寡聚體之寡聚體的一混合物。

【第11項】如請求項1的可光固化組成物，其中所述混合物a2)包含至少兩種胺甲酸乙酯寡聚體，其中一種是(甲基)丙烯酸酯官能寡聚體，另一種是烯丙基官能寡聚體。

【第12項】如請求項1的可光固化組成物，其中所述胺甲酸乙酯寡聚體a1)或存在於a2)中所述胺甲酸乙酯寡聚體是一脂肪族胺甲酸乙酯寡聚體或脂肪環族胺甲酸乙酯寡聚體。

【第13項】如請求項1所述的可光固化組成物，其中根據a1)或根據a2)的所述寡聚體是一(甲基)丙烯酸酯化的非氫化聚二烯多元醇寡聚體，其帶有被認為是烯丙基不飽和的內部(主鏈中)順式/反式乙烯不飽和。

【第14項】如請求項1所述的可光固化組成物，其中

根據a1)或根據a2)的所述寡聚體是一(甲基)丙烯酸酯化的非氫化聚二烯二醇寡聚體，其帶有被認為是烯丙基不飽和的內部(主鏈中)順式/反式乙烯不飽和。

【第15項】如請求項13的可光固化組成物，其中所述(甲基)丙烯酸酯化聚二烯多元醇寡聚體是選自由(甲基)丙烯酸酯化之下述聚二烯的多元醇所構成之群組，該下述聚二烯為聚丁二烯、聚異戊二烯和具有一共聚單體之丁二烯或異戊二烯的隨機或嵌段共聚體。

【第16項】如請求項15的可光固化組成物，其中所述共聚單體是選自苯乙烯、甲基苯乙烯和菌綠烯。

【第17項】如請求項1的可光固化組成物，其中根據a1)或a2)的所述寡聚體或單體具有至少兩個烯丙基和選擇性地至少一個(甲基)丙烯酸酯基。

【第18項】如請求項1的可光固化組成物，其中根據a1)或如存在於a2)中的所述單體或/和寡聚體帶有烷氧基單元。

【第19項】如請求項1的可光固化組成物，其中所述反應性稀釋劑e)選自於由單官能或多官能(甲基)丙烯酸酯或者單官能或多官能乙烯基單體所構成之群組。

【第20項】如請求項1的可光固化組成物，其中所述反應性稀釋劑e)選自於由選擇性被烷氧基化的多官能(甲基)丙烯酸酯所構成之群組。

【第21項】如請求項1所述的可光固化組成物，其中基於a)+ b)+ c)+ d)+ e)的總和，該可光固化組成物進一步

包含f)0.05至2%w/w的至少一種穩定劑，其為一選自受阻之經取代的酚化合物或受阻之經取代的胺化合物的自由基清除劑。

【第22項】如請求項1所述的可光固化組成物，其中該可光固化組成物透過UV、LED或可見光而可固化。

【第23項】一種如請求項1定義的至少一種組成物在塗料、油墨、黏著劑和亮光漆中的用途。

【第24項】如請求項16的用途，其中它用於低收縮塗料、油墨、黏著劑和亮光漆。

【第25項】一種如請求項1定義的組成物用於光學和電子應用或光電應用的用途。

【第26項】如請求項25的用途，其中其於選自下述之光學應用：光學透鏡，光學黏著劑和光學薄膜。

【第27項】一種完成的固化產物，其中它是由至少一種如請求項1所定義的組成物之固化而產生。

【第28項】如請求項27的完成的固化產物，其中它是選自於由塗料、油墨、黏著劑或亮光漆所構成之群組。

【第29項】一種如請求項27之完成的固化產物用於光學或電子或光電之應用的用途。

【第30項】如請求項29的用途，其中它是用於選自光學透鏡、光學黏著劑或用於光學薄膜或光電裝置或感應器的光學應用。