



(10) 申请公布号 CN 114667307 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202080077553.0

(22) 申请日 2020.11.19

(30) 优先权数据

62/939639 2019.11.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.05.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/061167 2020.11.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/102074 EN 2021.05.27

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

申请人 陶氏东丽株式会社

(72) 发明人 陆周荣 朴钟灿 杉江敦司

金德九

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

C08G 77/20 (2006.01)

C08G 77/52 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

权利要求书4页 说明书24页

(54) 发明名称

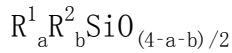
可光固化的有机硅组合物及其固化产物

(57) 摘要

本发明公开了一种可光固化的有机硅组合物。还公开了该组合物的固化产物及其形成方法。该可光固化的有机硅组合物包含：(A) 在分子中具有烯基基团的特定有机聚硅氧烷；(B) 在分子中具有至少两个硫醇基团的化合物；(C) 具有磷原子的光自由基引发剂；以及 (D) 特定的羟苯基三嗪化合物。该组合物表现出在宽紫外-可见范围的LED灯以及金属卤化物灯下优异的固化性，并且固化以形成表现出优异的耐光性的固化产物。

1. 一种可光固化的有机硅组合物,包含:

(A) 100质量份的由以下平均组成式表示的有机聚硅氧烷:

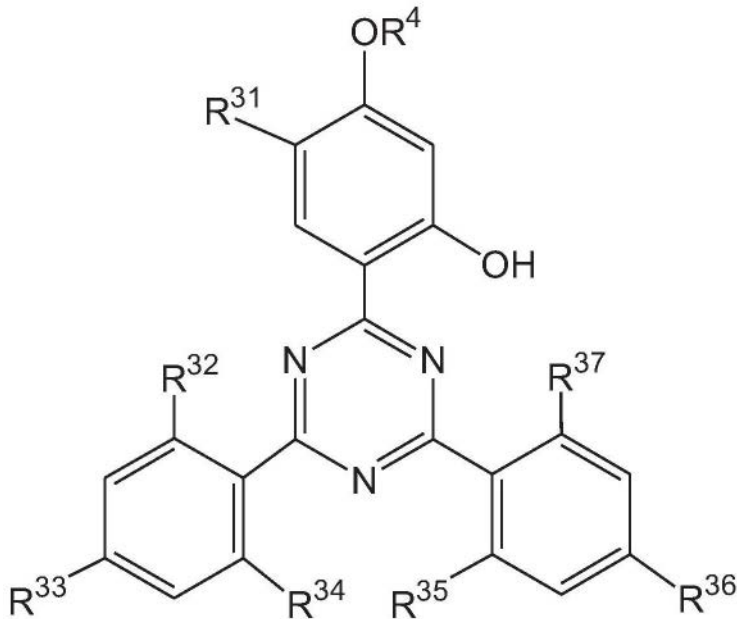


其中, R^1 为具有2至12个碳的烯基基团, R^2 为具有1至12个碳的烷基基团、具有6至12个碳的芳基基团或具有7至12个碳的芳烷基基团;前提条件是,分子中至少30mol%的 R^2 为芳基基团或芳烷基基团;并且“a”和“b”是满足 $1 \leq a+b \leq 2.5$ 且 $0.001 \leq a/(a+b) \leq 0.2$ 的正数;

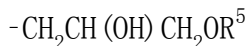
(B) 在分子中具有至少两个硫醇基团的化合物,其量使得在本组分中的硫醇基团的量为组分(A)中每1mol的总烯基基团在0.2mol至2.0mol的范围内;

(C) 0.01质量份至5质量份的具有磷原子的光自由基引发剂;以及

(D) 0.001质量份至2质量份的由以下通式表示的羟苯基三嗪化合物:



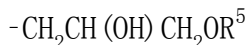
其中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 和 R^{37} 是相同或不同的,并且为选自氢原子、羟基基团或具有1至12个碳的烷基基团的基团, R^4 为具有6至12个碳的直链或支链烷基基团或由以下通式表示的基团:



其中, R^5 为具有6至20个碳的直链或支链烷基基团。

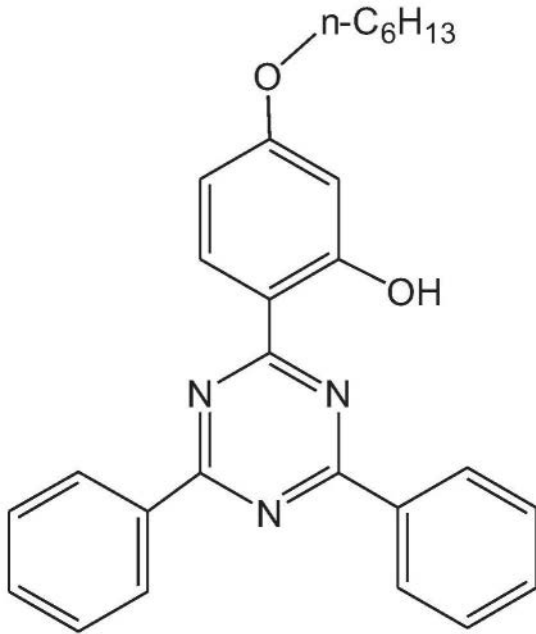
2. 根据权利要求1所述的可光固化的有机硅组合物,其中组分(D)中的 R^{31} 、 R^{34} 和 R^{35} 为氢原子,并且组分(D)中的 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{36} 和 R^{37} 为氢原子或具有1至12个碳的烷基基团。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的可光固化的有机硅组合物,其中组分(D)中的 R^4 为由以下通式表示的基团:

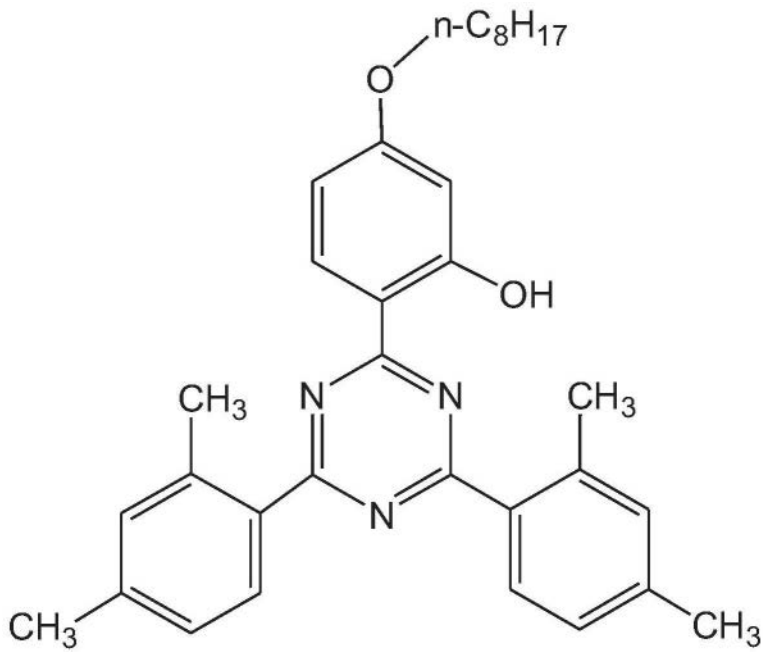


其中, R^5 为具有6至20个碳的直链或支链烷基基团。

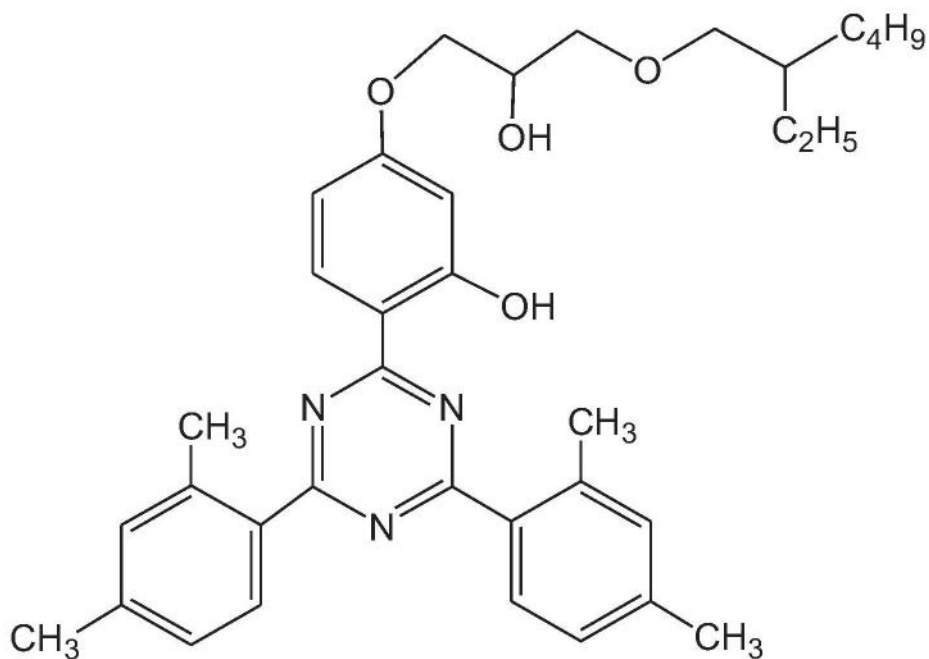
4. 根据权利要求1所述的可光固化的有机硅组合物,其中组分(D)为选自以下的羟苯基三嗪化合物:由下式表示的羟苯基三嗪化合物:



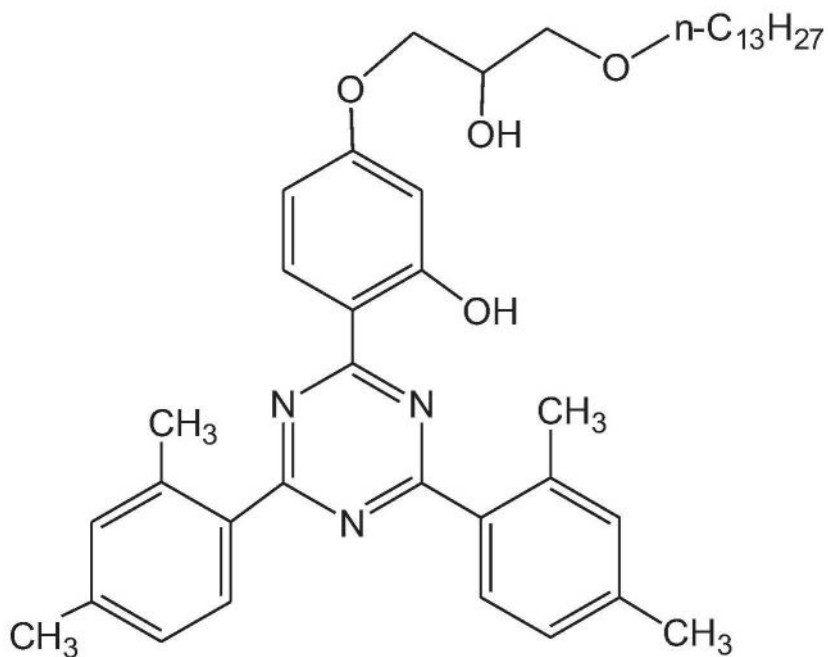
由下式表示的羟苯基三嗪化合物：



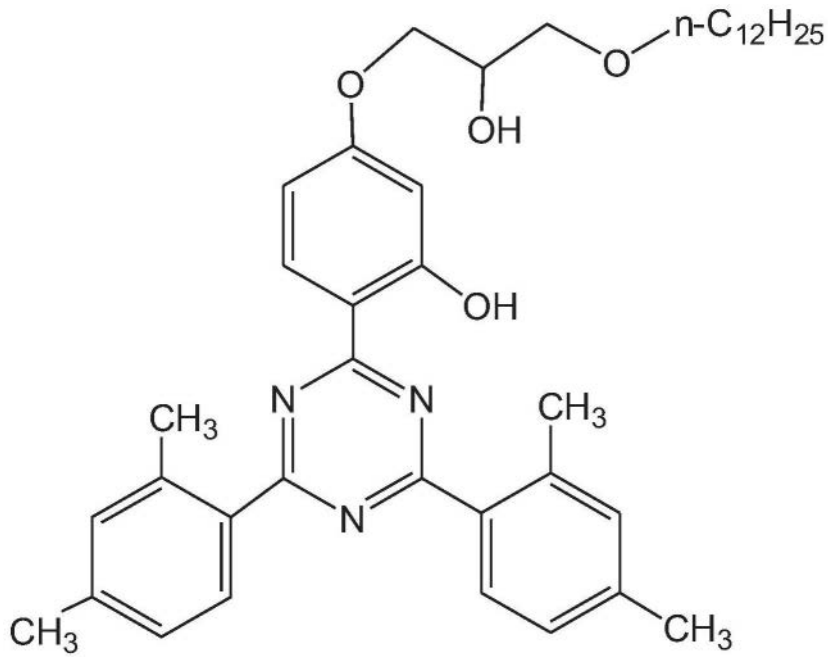
由下式表示的羟苯基三嗪化合物：



由下式表示的羟苯基三嗪化合物：



由下式表示的羟苯基三嗪化合物：



以及它们的混合物。

5. 一种固化产物,所述固化产物通过用光照射根据权利要求1、或权利要求2至4中任一项所述的可光固化的有机硅组合物而获得。

6. 根据权利要求5所述的固化产物,其中所述固化产物被层压在相同或不同的基底之间。

7. 根据权利要求5所述的固化产物,其中所述固化产物被层压在光学器件中的相同或不同的基底之间。

可光固化的有机硅组合物及其固化产物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年11月24日提交的美国临时专利申请62/939,639的优先权和所有优点,该美国临时专利申请的内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种可光固化的有机硅组合物及其固化产物。

背景技术

[0004] 具有良好光学透明度和高伸长特性的可固化有机硅组合物用作粘合剂或压敏粘合剂。特别地,使得固化温度相对低(诸如低于40°C)的可光固化的有机硅组合物主要用于光学显示器,因为使用图像显示单元需要如液晶、OLED、触摸面板和盖板等热不稳定性部件。

[0005] 专利文献1提出了可紫外线辐射固化的有机硅组合物,其包含:具有脂族不饱和基团的直链有机聚硅氧烷;具有硅原子键合的巯基烷基基团的有机聚硅氧烷;基于酰基氧化膦的光反应引发剂;以及苯乙酮和/或苯丙酮。

[0006] 然而,此类可紫外线辐射固化的有机硅组合物具有固化不充分和通过紫外线辐射而引起的深层固化性差的问题,以及由于有机硅固化产物暴露于高温或高湿度条件而引起的着色和雾度的出现。

[0007] 专利文献2提出了可光固化的有机硅组合物,其包含:在分子中具有至少一个具有6至12个碳的芳基基团和至少一个具有2至12个碳的烯基基团的有机聚硅氧烷,在分子中具有至少两个醚键和至少一个脂族碳-碳双键的有机化合物,在分子中具有至少两个硫醇基团的化合物、具有磷原子的光自由基引发剂,和受阻酚化合物。该可光固化的有机硅组合物通过用活性能射线进行照射来固化以形成固化产物,该固化产物由于着色和雾度而抑制透射率降低,甚至当留在高温/高湿度条件下时也是如此。

[0008] 然而,这种可光固化的有机硅组合物具有一定问题,即表现出优异的耐光性,而在宽紫外-可见范围(365nm-405nm)的LED灯以及金属卤化物灯下的固化性较差。

[0009] 引用列表/专利文献

[0010] 专利文献1:日本未经审查的专利申请公布号2013-253179 A

[0011] 专利文献2:国际公布号WO 2017/155919 A1

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明的目的是提供一种可光固化的有机硅组合物,其表现出在宽紫外-可见范围的LED灯以及金属卤化物灯下优异的固化性,并且固化以形成表现出优异的耐光性的固化产物。本发明的另一个目的是提供一种表现出优异的耐光性的固化产物。

[0014] 问题的解决方案

[0015] 本发明的可光固化的有机硅组合物包含：

[0016] (A) 100质量份的由以下平均组成式表示的有机聚硅氧烷：

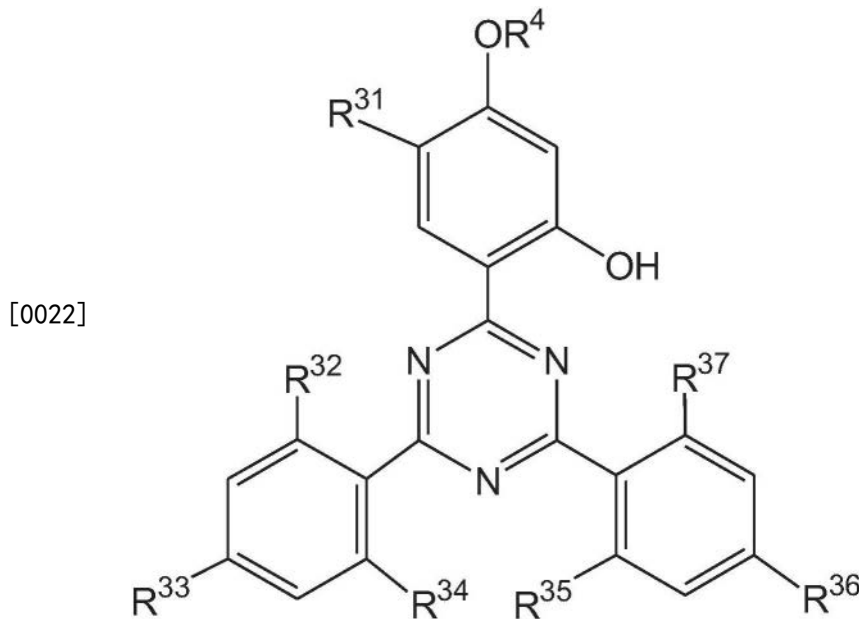
[0017] $R_a^1 R_b^2 SiO_{(4-a-b)/2}$

[0018] 其中， R^1 为具有2至12个碳的烯基基团， R^2 为具有1至12个碳的烷基基团、具有6至12个碳的芳基基团或具有7至12个碳的芳烷基基团；前提条件是，分子中至少30mol%的 R^2 为芳基基团或芳烷基基团；并且“a”和“b”是满足 $1 \leq a+b \leq 2.5$ 且 $0.001 \leq a/(a+b) \leq 0.2$ 的正数；

[0019] (B) 在分子中具有至少两个硫醇基团的化合物，其量使得在本组分中的硫醇基团的量为组分(A)中每1mol的总烯基基团在0.2mol至2.0mol的范围内；

[0020] (C) 0.01质量份至5质量份的具有磷原子的光自由基引发剂；以及

[0021] (D) 0.001质量份至2质量份的由以下通式表示的羟苯基三嗪化合物：



[0023] 其中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 和 R^{37} 是相同或不同的，并且为选自氢原子、羟基基团或具有1至12个碳的烷基基团的基团， R^4 为具有6至12个碳的直链或支链烷基基团或由以下通式表示的基团：

[0024] $-CH_2CH(OH)CH_2OR^5$

[0025] 其中， R^5 为具有6至20个碳的直链或支链烷基基团。

[0026] 在各种实施方案中，组分(D)中的 R^{31} 、 R^{34} 和 R^{35} 为氢原子，并且组分(D)中的 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{36} 和 R^{37} 为氢原子或具有1至12个碳的烷基基团。

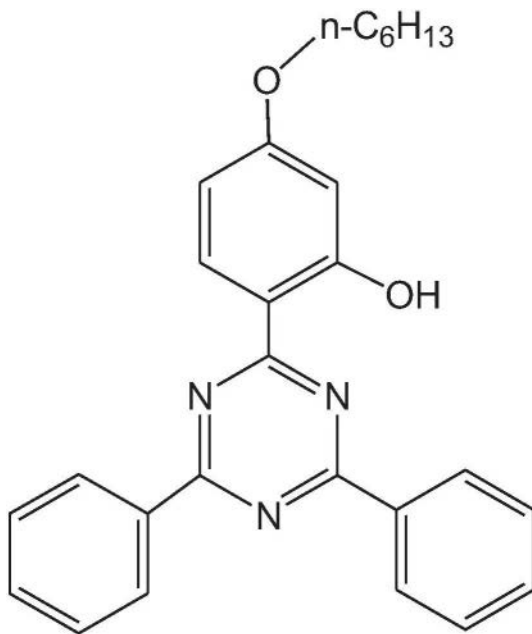
[0027] 在各种实施方案中，组分(D)中的 R^4 为由以下通式表示的基团：

[0028] $-CH_2CH(OH)CH_2OR^5$

[0029] 其中， R^5 为具有6至20个碳的直链或支链烷基基团。

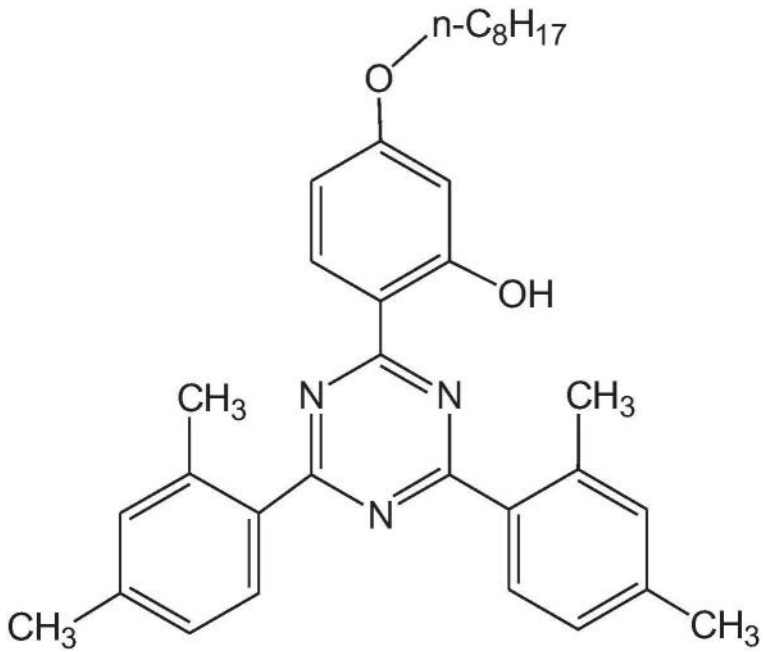
[0030] 在各种实施方案中，组分(D)为选自以下的羟苯基三嗪化合物：由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0031]



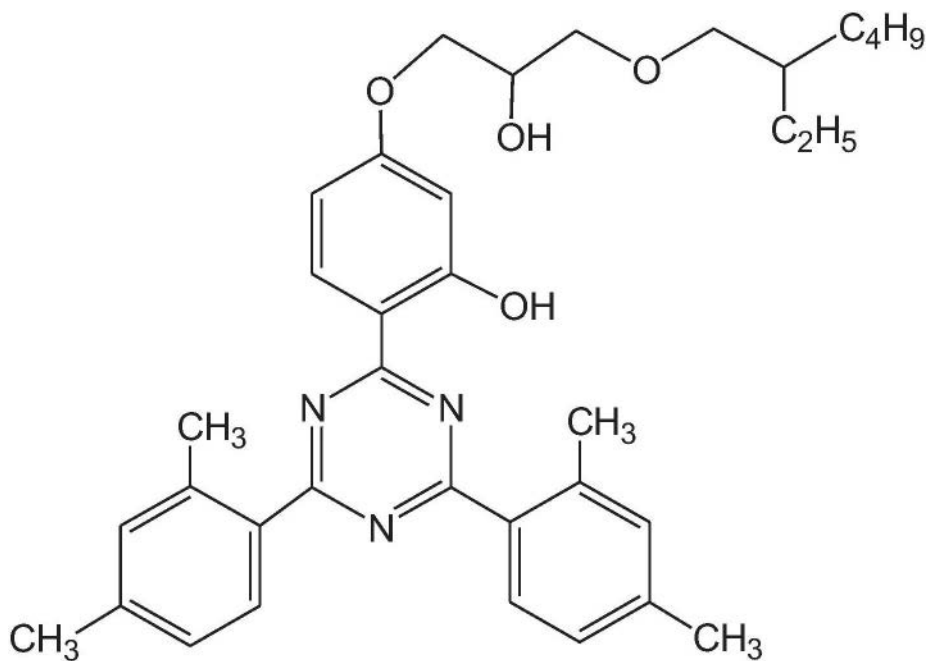
[0032] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0033]



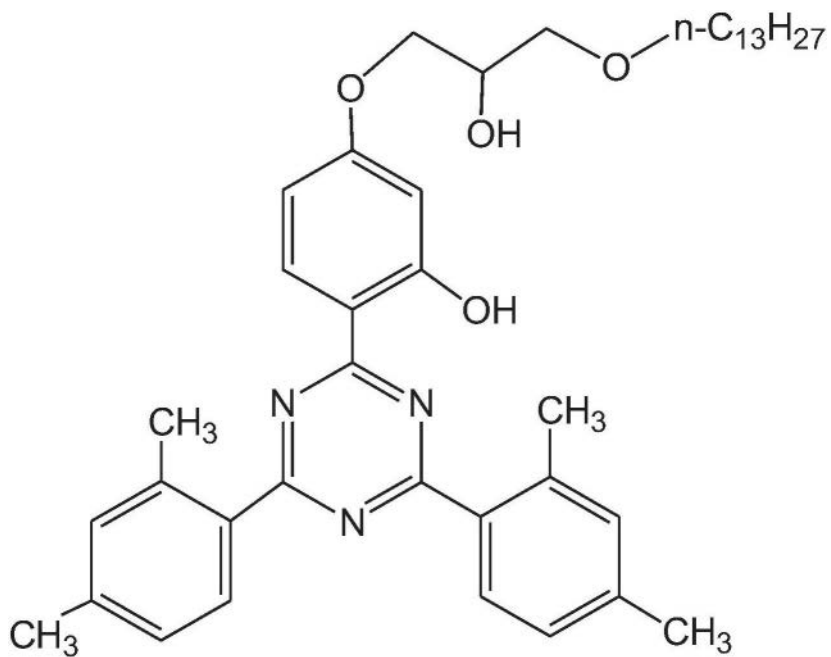
[0034] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0035]



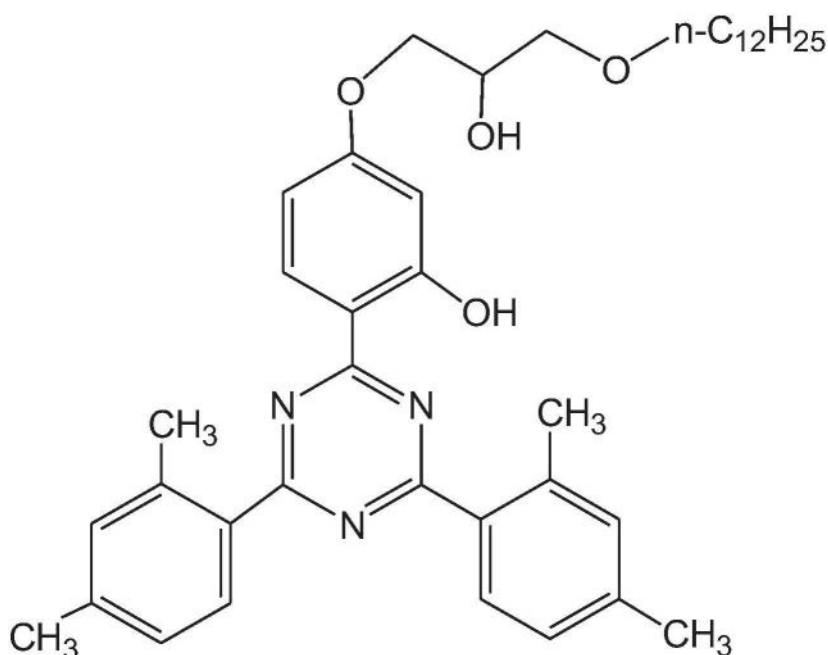
[0036] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0037]



[0038] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0039]



[0040] 以及它们的混合物。例如,组分(D)可以仅包含上述化合物中的一种、或者两种或更多种。

[0041] 本发明的固化产物通过用光照射上述可光固化的有机硅组合物获得。在各种实施方案中,固化产物被层压在相同或不同的基底之间,尤其是在光学器件中的相同或不同的基底之间。

[0042] 发明效果

[0043] 本发明的可光固化的有机硅组合物表现出在宽紫外-可见范围的LED灯以及金属卤化物灯下优异的固化性,并且固化以形成表现出优异的耐光性的固化产物。此外,本发明的固化产物表现出优异的耐光性。

具体实施方式

[0044] 术语“包含”或“含有”在本文中以其最广泛的意义使用,意指并且涵盖“包括”、“基本上由……组成”和“由……组成”的概念。使用“例如”、“举例来说”、“诸如”和“包括”来列出示例性示例,不意味着仅限于所列出的示例。因此,“例如”或“诸如”意指“例如,但不限于”或“诸如,但不限于”并且涵盖其他类似或等同的示例。如本文所用,术语“约”用于合理地涵盖或描述通过仪器分析测量或作为样品处理的结果的数值的微小变型。此类微小变型可以为数值的大约 $\pm 0-25$ 、 $\pm 0-10$ 、 $\pm 0-5$ 或 $\pm 0-2.5\%$ 。另外,术语“约”当与值的范围相关联时适用于两个数值。另外,术语“约”甚至在未明确说明时也适用于数值。

[0045] 一般来讲,如本文所用,在值的范围内的连字符“-”或破折号“-”为“至”或“到”;“>”为“高于”或“大于”;“ \geq ”为“至少”或“大于或等于”;“<”为“低于”或“小于”;并且“ \leq ”为“至多”或“小于或等于”。前述的专利申请、专利和/或专利申请公开中的每一者各自在一个或多个非限制性实施方案中明确地全文以引用方式并入文本。

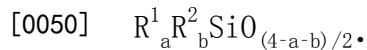
[0046] 应当理解,所附权利要求不限于具体实施方式中描述的专门和特定的化合物、组合物或方法,其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施方案之间变化。就本文为描述各种实施方案的特定特征或方面而依赖的任何马库什群组而言,应当理解,可以从独立

于所有其他马库什成员的相应的马库什群组的每个成员获得不同、特殊和/或意料之外的结果。马库什组的每个成员可以被单独地和/或组合地依赖,并且为所附权利要求范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0047] 还应当理解,在描述本发明的各种实施方案时依赖的任何范围和子范围独立地且共同地落入所附权利要求的范围内,并且应理解为描述和设想包括其中的整数值和/或分数值在内的所有范围,即使本文未明确写出这样的值。本领域的技术人员将容易认识到,列举的范围和子范围充分地描述了本发明的各种实施方案并使它们成为可能,并且这样的范围和子范围可以被进一步描绘成相关的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一等。仅作为一个示例,“0.1至0.9”的范围可以被进一步描绘为下三分之一(即0.1至0.3)、中三分之一(即0.4至0.6)和上三分之一(即0.7至0.9),其单独地且共同地在所附权利要求的范围内,并且可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。此外,就诸如“至少”、“大于”、“小于”、“不超过”等限定或修饰范围的语言而言,应当理解,此类语言包括子范围和/或上限或下限。作为另一个示例,“至少10”的范围本质上包括至少10至35的子范围、至少10至25的子范围、25至35的子范围等,并且每个子范围可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。最后,在所公开的范围内的独立数值可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。例如,“1至9”的范围包括诸如3的各个单独的整数,以及诸如4.1的包括小数点(或分数)的单个数,其可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0048] <可光固化的有机硅组合物>

[0049] 组分(A)是本发明组合物的基础组分,并且是由以下平均组成式表示的有机聚硅氧烷:



[0051] 在该式中, R^1 是具有2至12个碳的烯基基团,并且其示例包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团、庚烯基基团、辛烯基基团、壬烯基基团、癸烯基基团、十一碳烯基基团和十二碳烯基基团。其中,优选乙烯基基团和己烯基基团。

[0052] 在该式中, R^2 是具有1至12个碳的烷基基团、具有6至12个碳的芳基基团或具有7至12个碳的芳烷基基团。烷基基团的示例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。其中,优选甲基基团。芳基基团的示例包括苯基基团、甲苯基基团、萘基基团和联苯基基团。其中,优选苯基基团。芳烷基基团的示例包括苯甲基基团、1-苯乙基基团、2-苯乙基基团和2-苯丙基基团。其中,优选2-苯乙基基团和2-苯丙基基团。在组分(A)中,分子中至少30mol%的 R^2 是芳基基团或芳烷基基团。

[0053] 此外,在式中,“a”和“b”是满足以下的正数: $1 \leq a+b \leq 2.5$,并且优选地 $1.5 \leq a+b \leq 2.2$,并且满足: $0.001 \leq a/(a+b) \leq 0.2$,并且优选地 $0.005 \leq a/(a+b) \leq 0.1$ 。

[0054] 组分(A)在25°C下的状态不受限制,并且优选地为液体。组分(A)在25°C下的粘度不受限制;然而,粘度优选地在100mPa·s至1,000,000mPa·s的范围内。注意,在本说明书中,粘度是根据ASTM D 1084使用B型粘度计在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 测得的值。

[0055] 组分(A)可为满足上述平均组成式的一种类型的有机聚硅氧烷,或可为满足上述

平均组成式的至少两种类型的有机聚硅氧烷的混合物。此类组分(A)的示例包括由以下“平均组成式:平均式”表示的有机聚硅氧烷。需注意,在式中,“Me”、“Vi”、“Hex”、“Ph”、“Phe”和“Php”分别表示甲基基团、乙烯基基团、己烯基基团、苯基基团、2-苯乙基基团和2-苯丙基基团。

[0056] $Vi_{0.03}Me_{1.03}Ph_{0.97}SiO_{0.99}:ViMe_2SiO(MePhSiO)_{65}SiMe_2Vi$

[0057] $Vi_{0.10}Me_{1.10}Ph_{0.90}SiO_{0.95}:ViMe_2SiO(MePhSiO)_{18.4}SiMe_2Vi$

[0058] $Vi_{0.09}Me_{1.06}Ph_{0.91}SiO_{0.97}:PhSi\{O(PhMeSiO)_{10}SiMe_2Vi\}_3$

[0059] $Hex_{0.09}Me_{1.07}Ph_{0.89}SiO_{0.98}:Si\{O(PhMeSiO)_{10}SiMe_2Hex\}_4$

[0060] $Hex_{0.12}Me_{1.12}Ph_{0.88}SiO_{0.94}:HexMe_2SiO(PhMeSiO)_{15}SiMe_2Hex$

[0061] $Vi_{0.06}Me_{1.38}Phe_{0.63}SiO_{0.97}:ViMe_2SiO(PheMeSiO)_{20}(Me_2SiO)_{10}SiMe_2Vi$

[0062] $Hex_{0.06}Me_{1.38}Php_{0.63}SiO_{0.97}:HexMe_2SiO(PhpMeSiO)_{20}(Me_2SiO)_{10}SiMe_2Hex$

[0063] 组分(B)是本发明的组合物的固化剂,并且是在分子中具有至少两个硫醇基团的化合物。组分(B)不受限制,只要该组分在组分(A)中具有足够的溶解度即可。

[0064] 此类组分(B)的示例包括邻二甲苯二硫醇、间二甲苯二硫醇或对二甲苯二硫醇、乙二醇二硫代乙醇酸酯、丁二醇二硫代乙醇酸酯、己二醇二硫代乙醇酸酯、乙二醇双(3-硫代丙酸酯)、丁二醇双(3-硫代丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-硫代丙酸酯)、季戊四醇四(3-硫代丙酸酯)、三羟乙基三异氰尿酸三(3-硫代丙酸酯)和被巯基取代的有机聚硅氧烷。

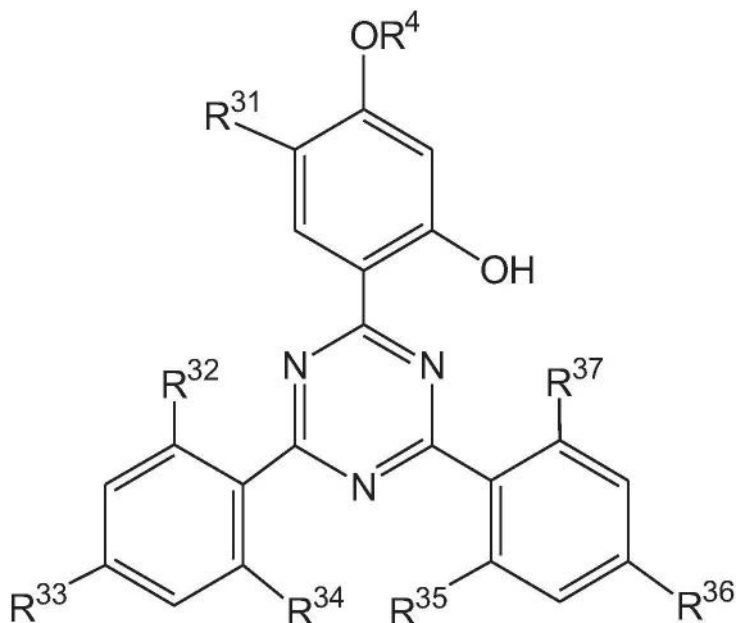
[0065] 组分(B)的含量是使得由本组分提供的硫醇基团的量为组分(A)中每1mol的总烯基基团在0.2mol至2.0mol范围内,或者任选地在0.3mol至1.6mol范围内的量。这是因为,当组分(B)的含量在上述范围内时,所得固化产物的机械强度增加。

[0066] 组分(C)是引发本发明组合物的光固化反应的组分,并且是含有磷原子的光自由基引发剂。此类组分(C)的示例包括二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(商品名:TPO,由BASF制造)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯(商品名:TPO-L,由BASF制造)和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(商品名:Irgacure 819,由BASF制造)。

[0067] 组分(C)的含量为每100质量份组分(A),在0.01质量份至5质量份的范围内,任选地在0.05质量份至2质量份的范围内,或者任选地在0.1质量份至1.5质量份的范围内。这是因为当组分(C)的含量在上述范围内时,固化有效地进行以形成具有优异耐热性和耐光性的固化产物。

[0068] 组分(D)为由以下通式表示的羟苯基三嗪化合物:

[0069]



[0070] 在该式中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 和 R^{37} 是相同或不同的,并且为选自氢原子、羟基基团或具有1至12个碳的烷基基团的基团。烷基基团的示例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。其中,优选甲基基团。其中, R^{31} 、 R^{34} 和 R^{35} 优选地为氢原子,并且 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{36} 和 R^{37} 优选地为氢原子或具有1至12个碳的烷基基团。

[0071] 在该式中, R^4 为具有6至12个碳的直链或支链烷基基团,或由以下通式表示的基团:

[0072] $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^5$ 。

[0073] 其中, R^4 优选地为由以下通式表示的基团:

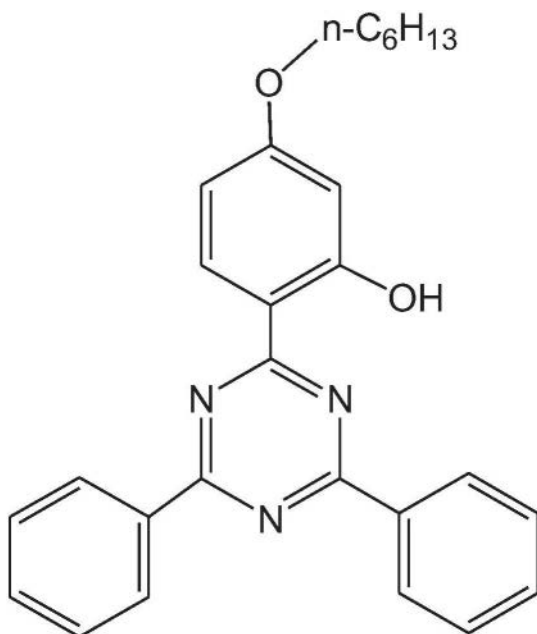
[0074] $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^5$ 。

[0075] R^4 的烷基基团的示例包括己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。

[0076] 在该式中, R^5 为具有6至20个碳的直链或支链烷基基团。 R^5 的烷基基团的示例包括己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。

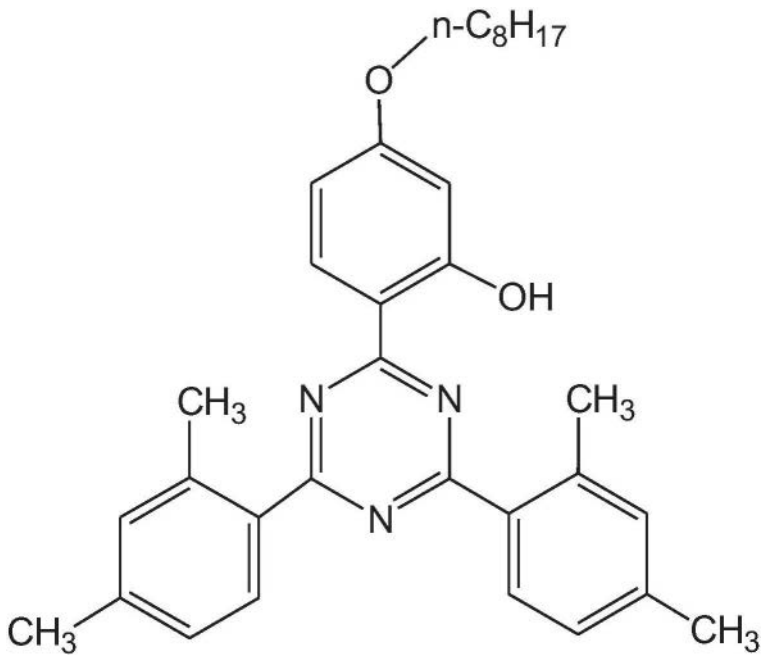
[0077] 此类组分(D)的示例包括由下述通式表示的羟苯基三嗪化合物:

[0078]



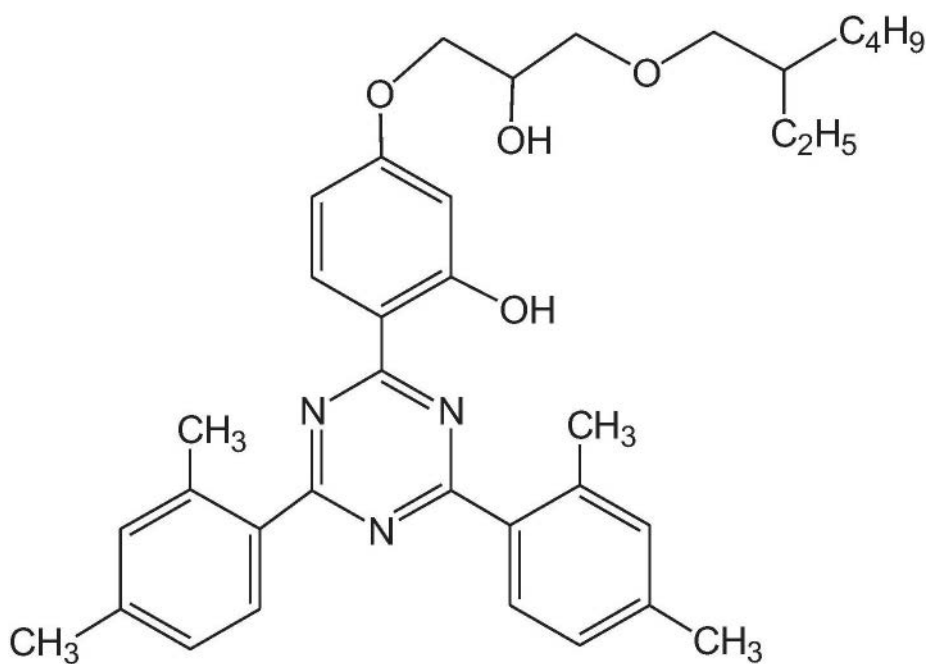
[0079] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物:

[0080]



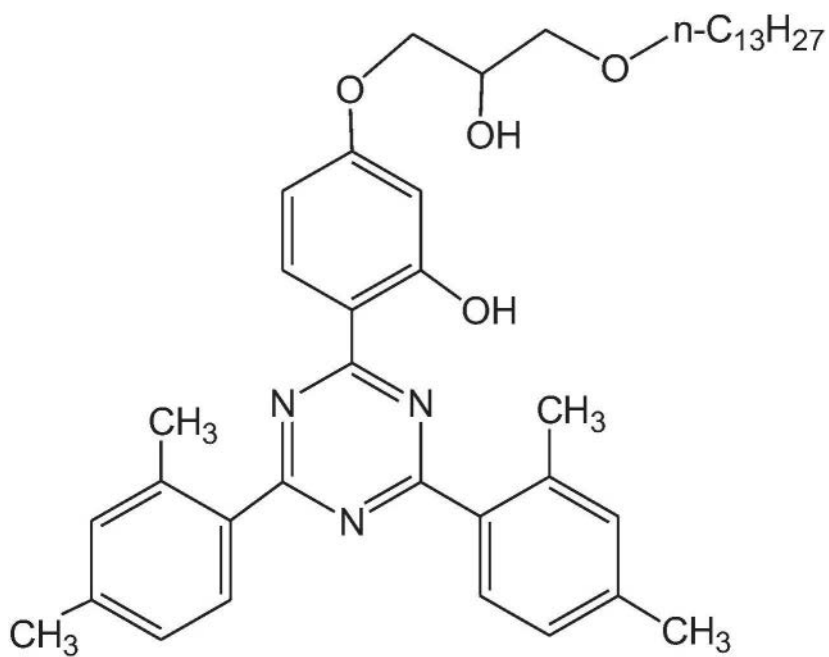
[0081] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物:

[0082]

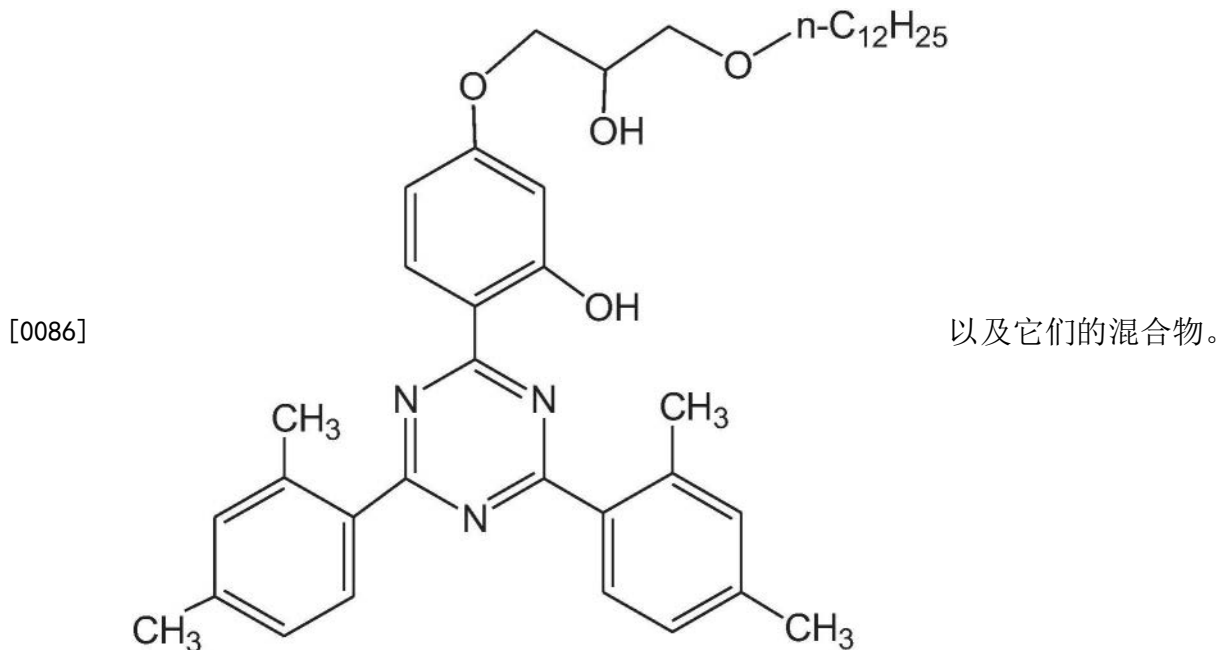


[0083] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0084]



[0085] 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：



[0087] 组分(D)的含量为每100质量份组分(A),在0.001质量份至2质量份的范围内,任选地在0.01质量份至1.5质量份的范围内,或者任选地在0.05质量份至1.5质量份的范围内。这是因为,当组分(D)的含量在上述范围内时,通过LED灯实现的组合物的固化性增强。

[0088] 本发明的组合物包含以上所述的组分(A)至组分(D);然而,为了赋予本发明组合物的固化产物以耐热性,优选地包含(E)受阻酚化合物。此类组分(E)的示例包括季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、[3,5-双(1,1-二叔丁基-4-羟基苯基)甲基]膦酸二乙酯、3,3',3'',5,5',5''-己烷-叔丁基-4-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-甲苯基)三对甲酚、4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚、亚乙基双(氧乙烯)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间-甲苯基)丙酸酯]和六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

[0089] 组分(E)的含量不受限制;然而,该含量优选地为每100质量份组分(A),在0.001质量份至1质量份的范围内,并且优选地在0.003质量份至0.5质量份的范围内。这是因为,当组分(E)的含量在上述范围内时,在光固化之前组合物的粘度变化小,并且获得具有优异的耐热性和耐光性的固化产物。

[0090] 为了增强本发明组合物的遮光条件下的贮存稳定性,本发明的组合物还可以包含任选的组分,优选地包含组分(E)之外的(F)自由基清除剂。此类组分(F)的示例包括受阻胺,诸如N,N',N'',N'''-四(4,6-双(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯、甲基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮;醌类或苯酚类,诸如甲基氢醌、1,4-萘醌、4-甲氧基萘酚、叔丁基氢醌、苯醌、连苯三酚和吩噻嗪。

[0091] 组分(F)的含量不受限制;然而,该含量优选地为每100质量份组分(A),在0.0001质量份至1质量份,任选地0.0001质量份至0.1质量份,或任选地0.0001质量份至0.05质量

份的范围内。这是因为当组分(F)的含量在上述范围内时,获得具有优异耐热性和耐光性的固化产物。

[0092] 本发明的组合物还可以包含作为任选的组分的(G)在分子中具有至少两个醚键和至少一个脂族碳-碳双键的有机化合物。组分(G)中的具有脂族碳碳双键的基团不受限制,并且其示例包括烯基基团、丙烯酰基团和甲基丙烯酰基团。其中,优选丙烯酰基团或甲基丙烯酰基团。此外,组分(G)在25℃下的状态不受限制,并且优选地为液体。组分(G)在25℃下的粘度不受限制;然而,粘度优选地在1mPa·s至10000mpa·s的范围内。

[0093] 此类组分(G)的示例包括苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基四乙二醇丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、甲氧基九乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、壬基苯氧基四乙二醇丙烯酸酯、壬基苯氧基八乙二醇丙烯酸酯、壬基苯氧基二丙二醇丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、双酚A二乙二醇二丙烯酸酯、双酚A三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、双酚A聚乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A二乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A三乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A四乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二乙基醚、三丙二醇二乙基醚、聚乙二醇单烯丙基醚、甲氧基聚乙二醇烯丙基醚、丙二醇烯丙基醚、丁氧基聚乙二醇/丙二醇烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、聚丙二醇二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚和季戊四醇三烯丙基醚。

[0094] 组分(G)的含量不受限制,然而优选地为每100质量份组分(A),在3质量份至30质量份的范围内,或任选地在5质量份至20质量份的范围内。这是因为,当组分(G)的含量大于或等于上述范围的下限时,固化产物在高温/高湿度下的透射率降低变小。另一方面,当含量小于或等于上述范围的上限时,固化产物在高温下的硬度的变化较小并且着色减少。

[0095] 本发明的组合物还可以包含:作为任选的组分的除上述组分(A)和(G)之外的(H)在分子中具有至少一个脂族碳-碳双键的有机化合物;粘合赋予剂;无机填料,诸如二氧化硅、二氧化钛、玻璃、氧化铝或氧化锌;聚甲基丙烯酸酯树脂的有机树脂细粉末、有机硅树脂等;以及颜料或荧光物质,只要不损害本发明的目的即可。

[0096] 组分(H)不受限制,只要组分是在分子中具有至少一个脂族碳碳双键的有机化合物,并且优选地在25℃下为液体即可。组分(H)在25℃下的粘度不受限制;然而,粘度优选地在1mPa·s至500mpa·s的范围内。

[0097] 此类组分(H)的示例包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸异癸酯、三丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸四氢呋喃、丙烯酸苄酯、邻苯基苯酚乙氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸2-乙基己酯、己二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸二壬酯、2-丙烯酸八氢-4,7-亚甲基-1H-茛-5-基酯、癸基乙基醚、2-乙基己基乙基醚、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙基醚、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0098] 此外,粘附性赋予剂的示例包括硅烷化合物,诸如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;硅氧烷化合物,其在分子中具有硅原子键合的烯基基团和/或硅原子键合的氢原子中的至少一个和至少一个硅原子键合的烷氧基基团;具有至少一个硅原子键合的烷氧基基团的硅烷化合物或硅氧烷化合物与在分子中具有至少一个硅原子键合的羟基基团和至少一个硅原子键合的烯基基团的硅氧烷化合物的混合物;甲基聚硅酸盐、乙基聚硅酸盐和含有环氧基基团的乙基聚硅酸盐。粘附赋予剂的含量不受限制;然而,含量优选地为每100质量份组分(A),在0.01质量份至10质量份的范围内。

[0099] 本发明组合物在25℃下的粘度不受限制;然而,粘度优选地在100mpa·s至100,000mpa·s的范围内,或任选地在500mpa·s至10,000mpa·s的范围内。这是因为当本发明组合物的粘度大于或等于上述范围的下限时,可获得具有高机械强度的固化产物。另一方面,当粘度小于或等于上述范围的上限时,可实现所得组合物的优异的可涂覆性/可加工性,并且避免在固化产物中形成空隙。

[0100] <固化产物>

[0101] 本发明的固化产物通过用光照射上述可光固化的有机硅组合物获得。用于固化本发明组合物的光的示例包括紫外光和可见光;然而,优选地,波长在250nm至500nm范围内的光是优选的。这是因为实现了优异的可固化性,并且固化产物不会被光分解。

[0102] 固化产物通常是光学透明的。这是因为当固化产物优选地用于光学器件或图像显示器时,为了获得高性能,需要光学透明度。固化产物的形式不受限制,并且可为片材、膜或嵌段形式。固化产物可与各种基底组合。固化产物通常被层压在相同或不同的基底之间,尤其是在光学器件中的相同或不同的基底之间。

[0103] 固化产物的状态不受限制,但优选地为弹性体或凝胶。硬度优选地在0至80的范围内,或者任选地在10至70的范围内,以肖氏00硬度计。这是因为当固化产物在上述范围内时,获得了抗变形的良好内聚强度和抗材料断裂的良好柔韧性。注意,在本说明书中,肖氏00硬度是根据ASTMD2240使用00型硬度在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 测得的值。

[0104] <制备固化产物的方法>

[0105] 制备固化产物的方法不受限制,但其示例为包括以下步骤的方法:

[0106] i-1) 将本发明的可光固化的有机硅组合物层压在相同或不同的基底之间,前提是基底中的至少一个基底是透明的;以及

[0107] i-2) 将可光固化的有机硅组合物暴露于穿过透明基底的光。

[0108] 在步骤i-1中,将可光固化的有机硅组合物施加在阻挡光的基底(例如,黑色基底)的表面上。涂覆方法的示例包括缝涂、辊涂、旋涂、丝网印刷等。可光固化的有机硅组合物的厚度不受限制,但其优选地在 $50\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 的范围内,任选地在 $50\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,或者任选地在 $100\mu\text{m}$ 至 $350\mu\text{m}$ 的范围内。然后,将具有遮光部分的透明基层层压在如上文所制备的可光固化的有机硅组合物的表面上。层压可以在空气或真空中进行。为了防止在层压期间产生气泡,优选地在真空中进行层压。此外,层压可以通过压机等在压力下进行。

[0109] 在步骤i-2中,为了固化透明区域,通过紫外线照射进行紫外线固化。例如,低压、高压或超高压汞灯、金属卤化物灯、(脉冲)氙灯或无极灯可用作UV灯。照射剂量优选地在 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $6,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内,或任选地在 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $4,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0110] 由于透明基底的遮光部分,光无法穿透,并且未固化的可光固化的有机硅组合物存在于遮光部分的底部。为了固化遮光部分,通过UV LED(发光二极管)灯进行侧面固化。UV LED灯的典型波长为365nm、385nm、395nm和405nm。优选地,通常使用365nm和395nm。照射度优选地在 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内,或任选地在 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。照射时间优选地在1秒至120秒的范围内,或任选地在15秒至60秒的范围内。术语“未固化的”表示在 25°C 环境下可流动的状态。

[0111] 制备固化产物的另一种方法可以包括以下步骤:

[0112] ii-1) 将本发明的可光固化的有机硅组合物施加在透明或不透明(或不透光)基底上;

[0113] ii-2) 将可光固化的有机硅组合物暴露于光以形成半固化状态的有机硅产物;

[0114] ii-3) 用另一个透明或不透明基底层压有机硅产物;以及

[0115] ii-4) 将有机硅产物暴露于穿过透明基底的光。

[0116] 在步骤ii-1中,将可光固化的有机硅组合物施加在基底的表面上。涂覆方法的示例包括上文提到的方法。可光固化的有机硅组合物的厚度不受限制,但其优选地在 $50\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 的范围内,任选地在 $50\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,或者任选地在 $100\mu\text{m}$ 至 $350\mu\text{m}$ 的范围内。

[0117] 在步骤ii-2中,所施加的可光固化的有机硅组合物通过UV LED灯部分地固化以形成不可流动且固化程度较低的层。术语“固化程度较低的”表示在 25°C 不可流动,但不是完全交联的网络的状态(具有液体与完全固化的产物之间的中间物理特性的状态)。紫外线固化通过紫外线照射进行,如果用于照射光线的灯接近紫外线,则紫外线照射源并不重要。通常,为了精确控制固化速率,通常使用UVLED灯。UVLED灯的典型波长为365nm、385nm、395nm和405nm。优选地,通常使用365nm和395nm。照射剂量优选地在 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内,或任选地在 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。紫外线的照射通常是在空气中,在涂层侧的上表面(通常是优选地从表面照射的大气)。如果需要防止表面氧抑制,则可在不引起固化抑制的气体诸如氮气和二氧化碳的环境中用紫外线照射可光固化的有机硅组合物。

[0118] 在步骤ii-3中,将具有遮光部分的透明基底施加在如上文所制备的涂覆的可光固化的有机硅组合物的表面上。层压可以在空气和真空中进行。为了防止在层压期间产生气泡,优选地在真空中进行层压。此外,层压可以通过压机等在压力下进行。

[0119] 在步骤ii-4中,为了固化透明区域,通过紫外线照射进行紫外线固化。例如,低压、高压或超高压汞灯、金属卤化物灯、(脉冲)氙灯或无极灯可用作UV灯。照射剂量优选地在 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $6,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内,或任选地在 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $4,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0120] 由于透明基底的遮光部分,光无法穿透,并且未固化的可光固化的有机硅组合物存在于遮光部分的底部。为了固化遮光部分,通过UV LED(发光二极管)灯进行侧面固化。UV LED灯的典型波长为365nm、385nm、395nm和405nm。优选地,通常使用365nm和395nm。照射度优选地在 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内,或任选地在 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。照射时间优选地在1秒至120秒的范围内,或任选地在15秒至60秒的范围内。术语“未固化的”表示在 25°C 环境下可流动的状态。

[0121] 固化产物可用作光学器件或图像显示器中的层压体。光学器件是例如光学半导体器件。光学半导体器件的示例包括发光二极管(LED)、光耦合器和CCD。此外,发光二极管(LED)元件和固态图像传感器被例示为光学半导体元件。特别地,即使在共同密封具有其中

大量小型LED元件设置在基底上的结构的所谓微型LED(mini LED)的情况下,也可适当地使用本发明的可光固化的有机硅组合物。此时,可以通过选择官能团的类型诸如芳基基团的含量来根据需要调整固化产物的折射率。此外,由于本发明的可光固化的有机硅组合物具有优异的耐热性和耐湿性,因此很少引起透明度的降低并且几乎不会导致浑浊。因此,优点是,可以很好地维持包含微型LED的光学半导体器件的光提取效率。

[0122] 实施例

[0123] 下文将使用实践例和比较例来详细描述本发明的可光固化的有机硅组合物和固化产物。注意的是,在式中,“Me”、“Ph”和“Vi”分别指示甲基基团、苯基基团和乙烯基基团。可光固化的有机硅组合物和其固化产物的特性如下测量。

[0124] <粘度>

[0125] 通过根据ASTM D 1084“Standard Test Methods for Viscosity of Adhesive”(用于粘合剂粘度的标准测试方法),使用B型粘度计(Brookfield LVF型旋转粘度计,使用2号转子,转速60rpm)测量在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的粘度。

[0126] <硬度>

[0127] 将可光固化的有机硅组合物倒入具有预定形状的凹入部的模具中,并且用高压汞灯从液体上表面照射紫外线,使得累积照射量为 $4,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。通过00型硬度计硬度测试仪根据ASTM D 2240-00规定的方法测量所得固化产物的硬度。

[0128] <透射率和黄色指数(YI)>

[0129] 通过ASTM D1003中规定的方法(紫外-可见光谱仪)测量如上所述固化的具有 $500\mu\text{m}$ 厚度的板状固化产物的透射率和黄色指数。通过ASTM D1925(分光光度计,CM-3600A)以与上述相同的方式测量黄色指数(YI)。

[0130] <QUV老化试验>

[0131] 通过配备有校准到 $0.89\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ 的UVA-340灯的QUV加速老化试验机(Q-Panel Co.,Cleveland,Ohio)测定耐光疲劳性(ASTM G154循环1)。将如上所述固化的具有 $500\mu\text{m}$ 厚度的板状固化产物在QUV加速老化试验机中进行一系列每个循环12小时的照射,每个循环12小时由在 60°C 的温度下8小时的照射和在 50°C 的温度下4小时的黑暗(冷凝)组成。随后,将板状固化产物保持48个循环(24天),并以与上述相同的方式测量黄色指数(YI)。

[0132] <深层固化特性>

[0133] 将可光固化的有机硅组合物倒入由两个厚度为2cm的黑色板组成的模具中,其中板由厚度为 $500\mu\text{m}$ 的间隔物分开。用365nmLED灯(FIREJET™ FJ100)从液体上表面照射UV照度为 $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光达30秒和60秒。然后,用395nm LED灯(FIREJET™ FJ100)从液体上表面照射UV照度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光达30秒和60秒。照射后,拆卸样本,并测量因固化而失去流动性的部分的长度(cm)。

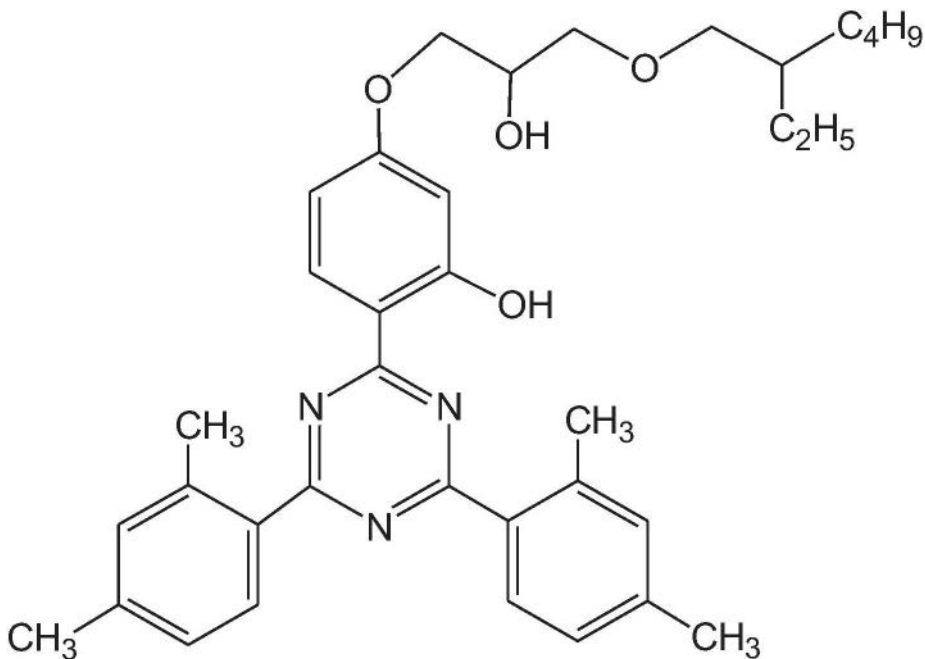
[0134] <实施例1-2和比较例1-4>

[0135] 使用表1中所示的组成(质量份),由以下组分通过行星式离心真空混合器(Thinky混合器)制备可光固化的有机硅组合物。注意,制备实践例1-2和比较例1-4的可光固化的有机硅组合物以在组分(b1)中提供相对于组分(a1)和(a2)中的1摩尔总脂族碳-碳双键0.8摩尔的硫醇基团。这种可光固化的有机硅组合物及其固化产物的特性示于表1中。

[0136] 将以下有机聚硅氧烷用作组分(A)。

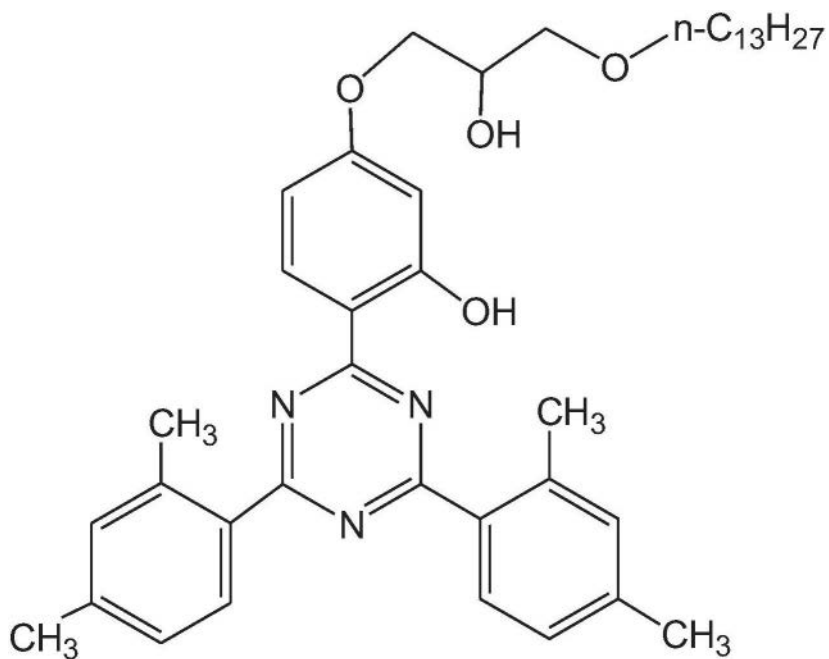
- [0137] (a1) 具有40,000mPa·s的粘度并且由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:
- [0138] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{92}\text{SiMe}_2\text{Vi}$
- [0139] (平均组成式: $\text{Vi}_{0.02}\text{Me}_{1.02}\text{Ph}_{0.98}\text{SiO}_{0.99}$)
- [0140] (a2) 具有3,000mPa·s的粘度并且由以下平均式表示的有机聚硅氧烷:
- [0141] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{23}\text{SiMe}_2\text{Vi}$
- [0142] (平均组成式: $\text{Vi}_{0.08}\text{Me}_{1.08}\text{Ph}_{0.92}\text{SiO}_{0.96}$)
- [0143] 将下列有机化合物用作组分(B)。
- [0144] (b1): 三羟甲基丙烷三(3-硫代丙酸酯)
- [0145] 将以下光自由基引发剂用作组分(C)。
- [0146] (c1): (2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯
- [0147] 将以下羟苯基三嗪化合物用作组分(D)。
- [0148] (d1) 由下式表示的羟苯基三嗪化合物:

[0149]



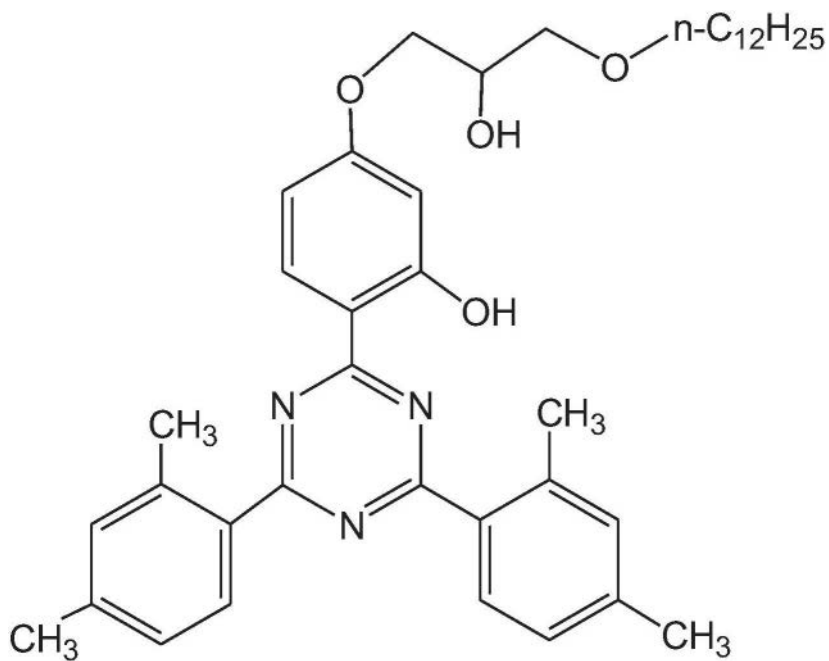
- [0150] (d2) 以下物质的混合物: 由下式表示的羟苯基三嗪化合物:

[0151]



[0152] 和由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

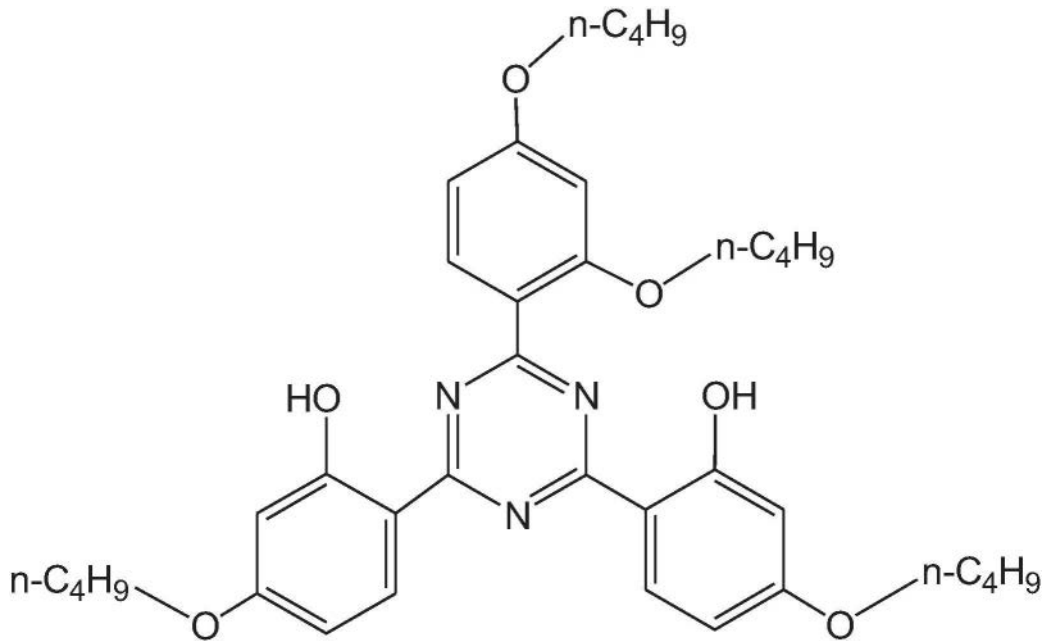
[0153]



[0154] 将以下羟苯基三嗪化合物用作组分 (D) 的比较。

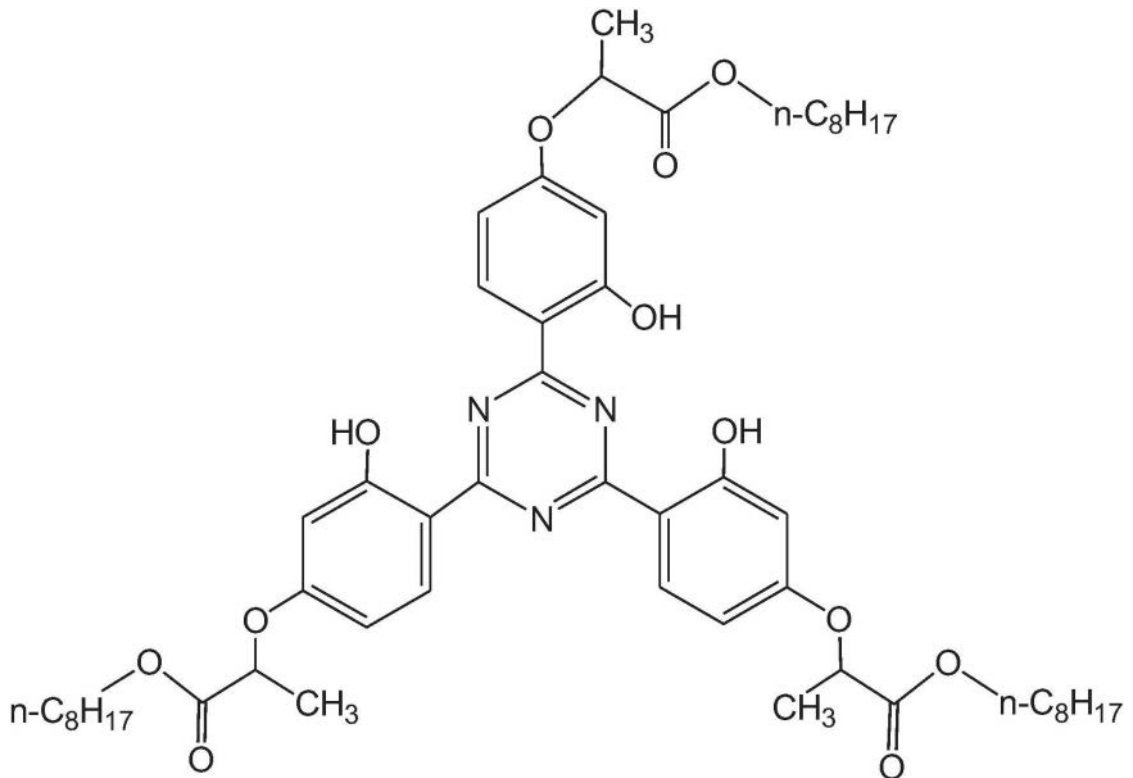
[0155] (d3) 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0156]



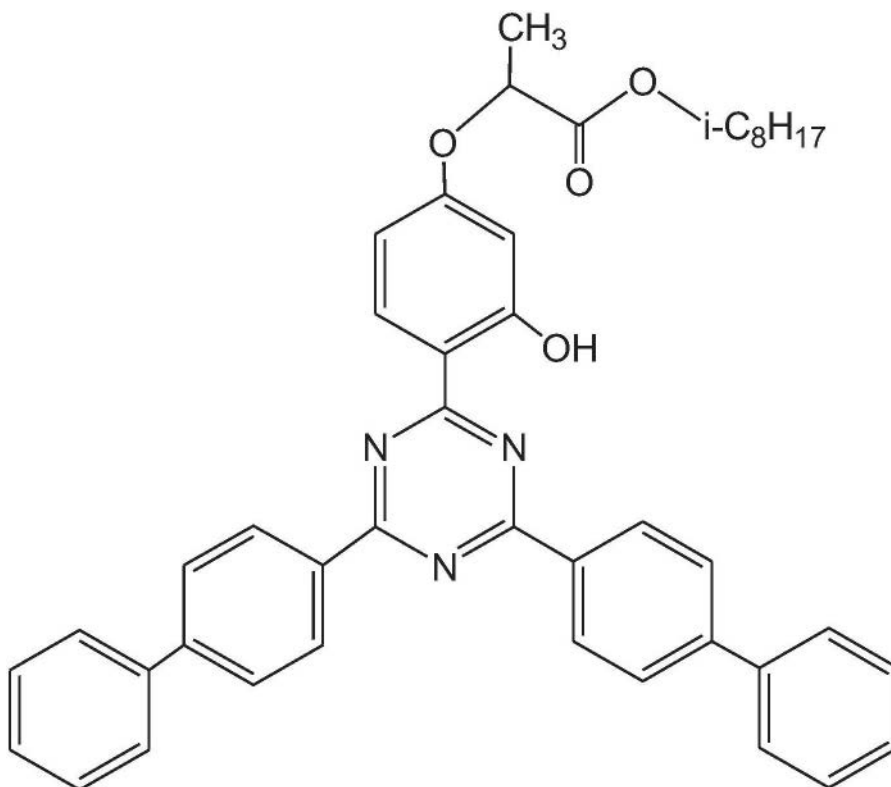
[0157] (d4) 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0158]



[0159] (d5) 由下式表示的羟苯基三嗪化合物：

[0160]



[0161] 表1

[0162]

| | | | 实践例 | | 比较例 | | | |
|-----------------------------|---|------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 可光固化的有机硅组合物 的组成 (质量份) | (A) | (a1) | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| | | (a2) | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 |
| | (B) | (b1) | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| | (C) | (c1) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | (D) | (d1) | 0.5 | - | - | - | - | - |
| | | (d2) | - | 0.5 | - | - | - | - |
| | | (d3) | - | - | - | 0.5 | - | - |
| | | (d4) | - | - | - | - | 0.5 | - |
| | | (d5) | - | - | - | - | - | 0.5 |
| | 硬度 | | | 66 | 66 | 66 | 65 | 65 |
| 透射率(%) | 在 365nm 处 | | 2.35 | 7.55 | 96.79 | 0.00 | 0.00 | 0.08 |
| | 在 395nm 处 | | 93.70 | 95.94 | 100.00 | 60.88 | 33.55 | 79.16 |
| 黄色指数 | YI 值 | | 0.3 | 0.28 | 0.24 | 0.57 | 0.71 | 0.56 |
| | QUV 后的 YI 值 | | 1.3 | 0.86 | 24.12 | 1.31 | 1.48 | 1.27 |
| 侧面(深层)固化特性 (cm) | 365nm, 1000mW/cm ² (30 秒) | | 1.0 | 1.1 | 2.0 | <0.1 | <0.1 | 0.4 |
| | 365nm, 1000mW/cm ² (60 秒) | | 1.4 | 1.7 | 2.0 | 0.4 | <0.1 | 0.6 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (15 秒) | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.6 | 0.2 | 0.9 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (30 秒) | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.8 | 0.4 | 1.3 |

[0163] 由于缺少三嗪添加剂,比较例1在QUV老化试验期间显示出严重的黄化/褐变。黄色指数从0.24增加到24.12。然而,由于添加三嗪添加剂,实践例1-2和比较例2-4在QUV老化试验期间显示出良好的光学稳定性。揭示了这些添加剂在光照射条件下有效地稳定了可光固

化的有机硅组合物的固化产物。与此同时,这些添加剂由于在UVA和UVB区范围内的高吸收而降低了深层固化特性,其透射率汇总在表1中。其中,揭示了与分别在比较例2、3和4中的其它羟苯基三嗪化合物诸如组分(d3)、(d4)和(d5)相比,分别在实践例1和2中的特定羟苯基三嗪化合物诸如组分(d1)和(d2)显示出优异的深层固化特性。

[0164] <实施例3-6和比较例5-8>

[0165] 使用表2中所示的组成(质量份),由以上组分通过行星式离心真空混合器(Thinky混合器)制备可光固化的有机硅组合物。注意,制备实践例3-6和比较例5-8的可光固化的有机硅组合物以在组分(b1)中提供相对于组分(a1)和(a2)中的1摩尔总脂族碳-碳双键0.8摩尔的硫醇基团。这种可光固化的有机硅组合物及其固化产物的特性示于表2中。

[0166] 表2

| | | | 实践例 | | | | 比较例 | | | |
|---------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 3 | 4 | 5 | 6 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 可光固化的有机硅组合物的组成(质量份) | (A) | (a1) | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| | | (a2) | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 |
| | (B) | (b1) | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| | (C) | (c1) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | (D) | (d1) | 1 | 0.25 | 0.1 | 0.05 | - | - | - | - |
| | | (d4) | - | - | - | - | 1 | 0.25 | 0.1 | 0.05 |
| 硬度 | | | 65 | 65 | 65 | 65 | 37 | 65 | 65 | 65 |
| 透射率(%) | 在365nm处 | | 0.1 | 13.0 | 35.3 | 51.5 | 0.0 | 0.0 | 0.9 | 4.1 |
| | 在395nm处 | | 87.1 | 96.1 | 98.2 | 98.9 | 3.6 | 48.3 | 70.5 | 79.7 |
| 黄色指数 | YI值 | | 0.43 | 0.31 | 0.23 | 0.21 | 1.51 | 0.51 | 0.36 | 0.3 |
| | QUV后的YI值 | | 1.47 | 2.85 | 2.71 | 2.78 | 3.61 | 2.27 | 3.88 | 1.87 |
| 侧面(深层)固化特性(cm) | 365nm, 1000mW/cm ² (30秒) | | 0.5 | 1.1 | 1.6 | 1.9 | <0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 |
| | 365nm, 1000mW/cm ² (60秒) | | 0.8 | 1.7 | 1.9 | 2.0 | <0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (15秒) | | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.1 | 0.6 | 1.1 | 1.3 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (30秒) | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.1 | 0.8 | 1.4 | 1.9 |

[0168] 实践例3-6和比较例5-8含有0.1ppb的组分(c1)。在实践例3-6和实施例1中,组分(d1)的量从0.05至1变化。随着组分(d1)的含量降低,在QUV老化试验后出现更多的黄化。随着组分(d1)的含量增加,对深层固化特性和初始黄化出现轻微的负面影响。组分(d1)的优选含量似乎低于组合物的1ppb且高于0.05ppb(质量)。最有利的范围是组合物的0.1ppb至

0.5ppb (质量)。然而,其中使用组分 (d4) 代替组分 (d1、) 的比较例5-8显示出不佳的侧面固化特性。

[0169] <实施例7-12和比较例9-13>

[0170] 使用表3中所示的组成(质量份),由以上组分和以下组分通过行星式离心真空混合器(Thinky混合器)制备可光固化的有机硅组合物。注意,制备实践例7-12和比较例9-13的可光固化的有机硅组合物以在组分 (b1) 中提供相对于组分 (a1) 和 (a2) 中的1摩尔总脂族碳-碳双键0.8摩尔的硫醇基团。这种可光固化的有机硅组合物及其固化产物的特性示于表3中。

[0171] 将以下光自由基引发剂用作组分 (C)。

[0172] (c2):90质量%的(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯和10质量%的苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦的混合物

[0173] (c3):双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦

[0174] 将以下光引发剂用作组分 (C) 的比较。

[0175] (c4、)1-羟基环己基苯基甲酮

[0176] (c5)2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮

[0177] 表3

| | | | 实践例 | | | | | |
|--------|-------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| [0178] | (A) | (a1) | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| | | (a2) | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 |
| | (B) | (b1) | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| | (C) | (c1) | - | - | - | - | 0.2 | - |
| | | (c2) | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 1.2 | - | - |
| | | (c3) | - | - | - | - | - | 0.2 |
| | | (c4) | - | - | - | - | - | - |
| | (c5) | - | - | - | - | - | - | |
| | (D) | (d1) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硬度 | | | 65 | 66 | 67 | 68 | 64 |
| [0179] | 透射率 (%) | 在 365nm 处 | 2.6 | 3.4 | 2.5 | 1.7 | 3.5 | 3.6 |
| | | 在 395nm 处 | 93.1 | 93.5 | 86.1 | 76.3 | 92.9 | 96.1 |
| | 黄色指数 | YI 值 | 0.32 | 0.29 | 0.53 | 0.85 | 0.35 | 0.26 |
| | | QUV 后的 YI 值 | 2.62 | 2.46 | 4.41 | 7.47 | 2.51 | 1.68 |
| | 侧面 (深层) 固化特性 (cm) | 365nm, 1000mW/cm ² (30 秒) | 0.90 | 0.90 | 0.50 | 0.40 | 0.80 | 0.90 |
| | | 365nm, 1000mW/cm ² (60 秒) | 1.20 | 1.10 | 0.70 | 0.60 | 1.20 | 1.80 |
| | | 395nm, 200mW/cm ² (15 秒) | 1.90 | 1.70 | 1.20 | 0.60 | 1.60 | 2.00 |
| | | 395nm, 200mW/cm ² (30 秒) | 2.00 | 2.00 | 1.40 | 0.90 | 2.00 | 2.00 |

[0180] 表3(续)

| | | | 比较例 | | | | | |
|----------------------|--------------------------------------|-----------|------|------|------|-------|------|-----|
| | | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| 可光固化的有机硅组合物的组成 (质量份) | (A) | (a1) | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | |
| | | (a2) | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | |
| | (B) | (b1) | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | |
| | | (C) | (c1) | - | - | - | - | - |
| | (c2) | | - | - | - | - | - | |
| | (c3) | | - | - | - | - | - | |
| | (c4) | | - | - | - | - | 0.2 | |
| | (c5) | | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 1.2 | - | |
| | (D) | (d1) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | |
| | 硬度 | | | NM | NM | NM | NM | NM |
| | 透射率 (%) | 在 365nm 处 | | 2.9 | 3.9 | 3.0 | 3.1 | 3.0 |
| 在 395nm 处 | | 95.7 | 95.9 | 95.7 | 95.3 | 95.4 | | |
| 黄色指数 | YI 值 | | 0.36 | 0.35 | 0.21 | 0.26 | 0.32 | |
| | QUV 后的 YI 值 | | 4.43 | 7.69 | 9.54 | 12.34 | 5.95 | |
| 侧面 (深层) 固化特性 (cm) | 365nm, 1000mW/cm ² (30 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.20 | <0.1 | |
| | 365nm, 1000mW/cm ² (60 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.30 | 0.20 | |
| | 395nm, 200mW/cm ² (15 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.10 | <0.1 | |
| | 395nm, 200mW/cm ² (30 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.30 | 0.10 | |

[0182] *其中“NM”是“不可测量”。

[0183] 与含有简单苯基酮型光引发剂的比较例9-13相比,如实践例7-12中所示的含磷光引发剂显示出优异的深层固化特性。当光引发剂的量增加到1ppb时,出现更严重的黄化。该含量优选地<组合物的1ppb,更优选地<组合物的0.05ppb。

[0184] <比较例14-24>

[0185] 使用表4中所示的组成(质量份),由以上组分和以下组分通过行星式离心真空混合器(Thinky混合器)制备可光固化的有机硅组合物。注意,制备比较例14-24的可光固化的有机硅组合物以在组分(b1)中提供相对于组分(a1)和(a2)中的1摩尔总脂族碳-碳双键0.8摩尔的硫醇基团。这种可光固化的有机硅组合物及其固化产物的特性示于表4中。

[0186] 表4

| | | | 比较例 | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | | | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| 可光固化的有机硅组合物的组成(质量份) | (A) | (a1) | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| | | (a2) | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 |
| | (B) | (b1) | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| | | (c1) | - | - | - | - | - | - |
| | (C) | (c2) | - | - | - | - | 0.1 | 0.2 |
| | | (c3) | - | - | - | - | - | - |
| | | (c4) | - | - | - | - | - | - |
| | | (c5) | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 1.2 | - | - |
| | (D) | (d4) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硬度 | | | NM | NM | NM | NM | 65 |
| 透射率 (%) | 在 365nm 处 | | NM | NM | NM | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 在 395nm 处 | | NM | NM | NM | 23.21 | 25.96 | 19.73 |
| 黄色指数 | YI 值 | | NM | NM | NM | 0.94 | 0.85 | 1.21 |
| | QUV 后的 YI 值 | | NM | NM | NM | 2.45 | 2.31 | 4.92 |
| 侧面(深层)固化特性 (cm) | 365nm, 1000mW/cm ² (30 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.20 |
| | 365nm, 1000mW/cm ² (60 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.30 | 0.20 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (15 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.40 | 0.30 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (30 秒) | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.70 | 0.50 |

[0188] *其中“NM”是“不可测量”。

[0189] 表4(续)

| | | | 比较例 | | | | |
|----------------------|--------------------------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| | | | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 可光固化的有机硅组合物的组成 (质量份) | (A) | (a1) | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| | | (a2) | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 | 62.2 |
| | (B) | (b1) | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| | | (c1) | - | - | - | 0.2 | - |
| | (C) | (c2) | 0.6 | 1.2 | - | - | - |
| | | (c3) | - | - | - | - | 0.2 |
| | | (c4) | - | - | 0.2 | - | - |
| | | (c5) | - | - | - | - | - |
| | (D) | (d4) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硬度 | | | 66 | 66 | NM | 66 |
| 透射率 (%) | 在 365nm 处 | | 0.0 | 0.0 | NM | 0.0 | 0.0 |
| | 在 395nm 处 | | 19.56 | 14.80 | NM | 21.11 | 23.57 |
| 黄色指数 | YI 值 | | 1.11 | 1.48 | NM | 1.07 | 0.86 |
| | QUV 后的 YI 值 | | 6.09 | 7.24 | NM | 5.12 | 1.68 |
| 侧面 (深层) 固化特性 (cm) | 365nm, 1000mW/cm ² (30 秒) | | 0.20 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| | 365nm, 1000mW/cm ² (60 秒) | | 0.40 | 0.30 | 0.10 | 0.20 | 0.30 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (15 秒) | | 0.30 | 0.30 | <0.1 | 0.40 | 0.40 |
| | 395nm, 200mW/cm ² (30 秒) | | 0.50 | 0.50 | <0.1 | 0.60 | 0.60 |

[0191] *其中“NM”是“不可测量”。

[0192] 所有比较例14-24由于包含组分 (d4) 而显示出不佳的深层固化特性。

[0193] 工业适用性

[0194] 本发明的组合物通过诸如紫外线和可见光的高能量射线照射容易固化,提供透明的固化产物,并具有优异的深度可固化性。因此,本发明的组合物可用作各种灌封剂、密封剂和粘合剂。本发明的固化产物具有高光学透明度和优异的粘附特性。因此,本发明的固化产物可用作层压体,诸如用于光学器件和图像显示器。