



(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 I883256 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：110133375

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 08 日

(51) Int. Cl. : C08L83/06 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08K5/03 (2006.01)

C08K5/375 (2006.01)

C08K5/55 (2006.01)

(30) 優先權：2020/09/29 美國

63/084,890

(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：全珍雅 CHON, JINA (KR)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

(56) 參考文獻：

TW 201319170A

TW 201400550A

TW 201802176A

CN 110857340A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 29 頁

(54) 名稱

可固化聚矽氧組成物及其固化產物

(57) 摘要

提供一種可固化聚矽氧組成物。組成物包含：(A) 具有單價芳族烴基之環氧官能性聚矽氧樹脂；(B) 環氧官能性聚矽氧；及 (C) 陽離子光起始劑之混合物，其包含：(C-1) 鏷鹽型陽離子光起始劑及 (C-2) 鎢鹽型陽離子光起始劑。組成物在 UV 輻射下具有優異可固化性，且通常經進一步加熱會形成具有優異透明度之固化產物。

A curable silicone composition is provided. The composition comprises: (A) an epoxy-functional silicone resin having monovalent aromatic hydrocarbon groups; (B) an epoxy-functional silicone; and (C) a mixture of cationic photoinitiators comprising: (C-1) an iodonium salt type cationic photoinitiator and (C-2) a sulfonium salt type cationic photoinitiator. The composition has excellent curability with UV radiation, and further with heating, generally forms a cured product with excellent transparency.



I883256

【發明摘要】

【中文發明名稱】 可固化聚矽氧組成物及其固化產物

【英文發明名稱】 CURABLE SILICONE COMPOSITION AND CURED
PRODUCT THEREOF

【中文】

提供一種可固化聚矽氧組成物。組成物包含：(A)具有單價芳族烴基之環氧官能性聚矽氧樹脂；(B)環氧官能性聚矽氧；及(C)陽離子光起始劑之混合物，其包含：(C-1)鏷鹽型陽離子光起始劑及(C-2)鎢鹽型陽離子光起始劑。組成物在UV輻射下具有優異可固化性，且通常經進一步加熱會形成具有優異透明度之固化產物。

【英文】

A curable silicone composition is provided. The composition comprises: (A) an epoxy-functional silicone resin having monovalent aromatic hydrocarbon groups; (B) an epoxy-functional silicone; and (C) a mixture of cationic photoinitiators comprising: (C-1) an iodonium salt type cationic photoinitiator and (C-2) a sulfonium salt type cationic photoinitiator. The composition has excellent curability with UV radiation, and further with heating, generally forms a cured product with excellent transparency.

【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】 可固化聚矽氧組成物及其固化產物

【英文發明名稱】 CURABLE SILICONE COMPOSITION AND CURED
PRODUCT THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可固化聚矽氧組成物及其固化產物。

【先前技術】

【0002】 環氧官能性聚矽氧係用於可固化聚矽氧組成物，其可藉由用紫外(「UV」)射線輻照來固化。例如，專利文件1揭示一種可固化聚矽氧組成物，其包含：由以下平均單元式表示之環氧官能性聚矽氧樹脂：

$(R_3SiO_{1/2})_i(R_2SiO_{2/2})_{ii}(RSiO_{3/2})_{iii}(SiO_{4/2})_{iv}$ ，其中各R係有機基團且係獨立地選自C₁₋₆單價脂族烴基、C₆₋₁₀單價芳族烴基、及單價經環氧基取代之有機基團；

$0 \leq i < 0.4$ ， $0 < ii < 0.5$ ， $0 < iii < 1$ ， $0 \leq iv < 0.4$ ， $0.1 \leq ii/iii \leq 0.3$ ， $i+ii+iii+iv=1$ ，樹脂具有至少約2,000之數量平均分子量，有機基團之至少約15 mol%係C₆₋₁₀單價芳族烴基，且矽氧烷單元之約2至約50 mol%具有經環氧基取代之有機基團；由以下通式表示之環氧官能性聚矽氧寡聚物： $R''R'_2SiO(R'_2SiO)_vSiR''_2R''$ ，其中各R'係C₁₋₈烷基，各R''係經環氧基取代之有機基團，「v」係0或正整數；及陽離子光起始劑，其中該組成物可藉由用UV射線輻照來固化。

【0003】 然而，此種可固化聚矽氧組成物具有組成物不能充分固化的問題，或固化產物具有不良的透明度及機械性質。

【0004】 因此，所欲的是開發一種在UV輻射下及在經進一步加熱下具有優異可固化性的可固化聚矽氧組成物，以形成具有良好透明度之固化產物。

[引用列表]

[專利文獻]

【0005】

專利文件1：美國專利申請案公開號2014/154626 A1

【發明內容】

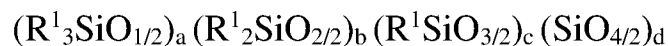
[技術問題]

【0006】 本發明之目的在於提供一種在UV輻射下及在經進一步加熱下具有優異可固化性的可固化聚矽氧組成物，以形成具有良好透明度之固化產物。
本發明之另一目的在於提供一種具有優異透明度之固化產物。

[問題之解決方案]

【0007】 本發明之可固化聚矽氧組成物包含：

(A) 由以下平均單元式表示之環氧官能性聚矽氧樹脂：



其中各R¹係相同或不同的有機基團，其係選自C₁₋₆單價脂族烴基、C₆₋₁₀單價芳族烴基、及單價經環氧基取代之有機基團，前提是總R¹之至少約15 mol%係C₆₋₁₀

單價芳族烴基；且「a」、「b」、「c」、及「d」係滿足下列條件之數：

$0 \leq a < 0.4$ ， $0 < b < 0.5$ ， $0 < c < 1$ ， $0 \leq d < 0.4$ ， $0.1 \leq b/c \leq 0.6$ ，且 $a+b+c+d=1$ ；且總矽氧烷單元之約2至約30 mol%具有單價經環氧基取代之有機基團；

(B) 由以下通式表示之環氧官能性聚矽氧：



其中各 R^2 係相同或不同的有機基團，其係選自 C_{1-6} 單價脂族烴基及 C_{6-10} 單價芳族烴基；各 X^1 係相同或不同的基團，其係選自單價經環氧基取代之有機基團及由以下通式表示之環氧官能性矽氧基：



其中各 R^3 係相同或不同的 C_{1-6} 單價脂族烴基； R^4 係 C_{2-6} 伸烷基； X^2 係單價經環氧基取代之有機基團；且「x」係約0至約5之數，

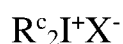
且「m」係約0至約100之數，其量為組分(A)、(B)、及(C)之總質量的約5質量%至約40質量%；及

(C) 陽離子光起始劑之混合物，其包含：(C-1)鏷鹽型陽離子光起始劑及(C-2)銻鹽型陽離子光起始劑，其量為組分(A)、(B)、及(C)之總質量的約0.2質量%至約2質量%。

【0008】 在各種實施例中，組分(A)中的單價經環氧基取代之有機基團係選自環氧丙氧基烷基、3,4-環氧環己基烷基、及環氧烷基之基團。

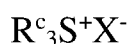
【0009】 在各種實施例中，組分(B)中的單價經環氧基取代之有機基團係選自環氧丙氧基烷基、3,4-環氧環己基烷基、及環氧烷基之基團。

【0010】 在各種實施例中，組分(C-1)一般係具有由以下通式表示之結構的銹鹽型陽離子光起始劑：



其中各 R^c 係相同或不同的 C_{1-6} 烷基、 C_{6-24} 芳基、或經取代之 C_{6-24} 芳基；且 X^- 係非親核非鹼性陰離子。

【0011】 在各種實施例中，組分(C-2)一般係具有由下式表示之結構的銹鹽型陽離子光起始劑：



或具有由下式表示之結構的銹鹽型陽離子光起始劑：



其中各 R^c 及 X^- 係與上文所述者相同，且 R^d 係未經取代或經雜原子取代之二價烴基。

【0012】 在各種實施例中，組分(C-1)對組分(C-2)之質量比一般係在1:10至10:1之範圍內。

【0013】 在各種實施例中，可固化聚矽氧組成物進一步包含：(D)助黏劑，其量為組分(A)、(B)、(C)、及(D)之總質量的約0.01至約5質量%。

【0014】 本發明之固化產物係藉由固化上述可固化聚矽氧組成物來獲得。

[發明效果]

【0015】 本發明之可固化聚矽氧組成物在UV輻射下及在經進一步加熱下具有優異可固化性，以形成具有優異透明度之固化產物。同時，本發明之固化產物具有優異的透明度。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

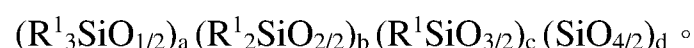
【0016】 用語「包含(comprising/comprise)」在本文中係以其最廣泛意義來使用，以意指並涵蓋「包括(including/include)」、「基本上由...所組成(consist(ing) essentially of)」、及「由...所組成(consist(ing) of)」之概念。使用「例如(for example)」、「例如(e.g.)」、「諸如(such as)」、及「包括(including)」來列示說明性實例不會只限於所列示之實例。因此，「例如」或「諸如」意指「例如，但不限於(for example, but not limited to)」或「諸如，但不限於(such as, but not limited to)」，且涵蓋類似或等效實例。本文中所使用之用語「約(about)」用來合理涵蓋或描述由儀器分析所測得之數值上的微小變

化，或者由於樣本處理所致之數值上的微小變化。此等微小變化可在數值之 ± 0 至25、 ± 0 至10、 ± 0 至5、或 ± 0 至2.5%的量級內。此外，用語「約」當與值之範圍相關聯時，則適用於範圍之兩個數值。再者，即使未明示陳述，用語「約 (about)」仍可適用於數值。一般而言，如本文中所使用，「>」係「高於」或「大於」；「 \geq 」係「至少」或「大於或等於」；「<」係「低於」或「小於」；且「 \leq 」係「至多」或「小於或等於」。

【0017】 如本文中所使用，用語「環氧官能性(epoxy-functional)」或「經環氧基取代(epoxy-substituted)」係指其中氧原子（環氧取代基）直接附接至碳鏈或環系統之兩個相鄰碳原子的官能基。經環氧基取代之官能基之實例包括但不限於環氧丙氧基烷基，諸如2-環氧丙氧基乙基、3-環氧丙氧基丙基、4-環氧丙氧基丁基、或類似者；(3,4-環氧環烷基)烷基，諸如2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基、2-(3,4-環氧基-3-甲基環己基)-2-甲基乙基、2-(2,3-環氧環戊基)乙基、3-(2,3-環氧環戊基)丙基、及類似者；及環氧烷基，諸如2,3-環氧丙基、3,4-環氧丁基、4,5-環氧戊基、及類似者。

<可固化聚矽氧組成物>

【0018】 組份(A)係由以下平均矽氧烷單元式表示之環氧官能性聚矽氧樹脂：



【0019】 在式中，各 R^1 係相同或不同的有機基團，其係選自 C_{1-6} 單價脂族烴基、 C_{6-10} 單價芳族烴基、及單價經環氧基取代之有機基團。

【0020】 組分(A)中的 C_{1-6} 單價脂族烴基之實例包括 C_{1-6} 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、及己基； C_{2-6} 烯基，諸如乙烯基、烯丙基、及己烯基；及 C_{1-6} 鹵化烷基，諸如3-氯丙基及3,3,3-三氟丙基。其中，甲基通常係較佳的。

【0021】 組分(A)中的 C_{6-10} 單價芳族烴基之實例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、及萘基。其中，苯基通常係較佳的。

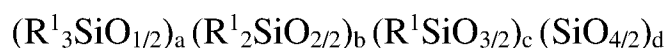
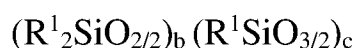
【0022】 組分(A)中的單價經環氧基取代之有機基團之實例包括環氧丙氧基烷基，諸如3-環氧丙氧基丙基、4-環氧丙氧基丁基、及5-環氧丙氧基戊基；3,4-環氧環烷基烷基，諸如2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基、2-(3,4-環氧基-3-甲基環己基)-2-甲基乙基、2-(2,3-環氧環戊基)乙基、及3-(2,3-環氧環戊基)丙基；及環氧烷基，諸如2,3-環氧丙基、3,4-環氧丁基、及4,5-環氧戊基。其中，3,4-環氧環烷基烷基通常係較佳的。

【0023】 在組分(A)中，總 R^1 之至少約15 mol%、可選地至少約20 mol%、或可選地至少約25 mol%係 C_{6-10} 單價芳族烴基。若單價芳族烴基的含量大於或等於上述下限，則固化產物的光學透射率可提高且其機械性質也可提高。

【0024】 在式中，「a」、「b」、「c」、及「d」係滿足下列條件之莫耳分率及數： $0 \leq a < 0.4$ ， $0 < b < 0.5$ ， $0 < c < 1$ ， $0 \leq d < 0.4$ ， $0.1 \leq b/c \leq 0.6$ ，且 $a+b+c+d=1$ ，可選地 $a=0$ ， $0 < b < 0.5$ ， $0 < c < 1$ ， $0 \leq d < 0.2$ ， $0.1 < b/c \leq 0.6$ ，且 $b+c+d=1$ ，或可選地 $a=0$ ， $0 < b < 0.5$ ， $0 < c < 1$ ， $d=0$ ， $0.1 < b/c \leq 0.6$ ，且 $b+c=1$ 。

「a」係 $0 \leq a < 0.4$ 、可選地 $0 \leq a < 0.2$ 、或可選地 $a=0$ ，因為當 $(R^1_3SiO_{1/2})$ 矽氧烷單元

太多時，含環氧基之有機聚矽氧烷樹脂(A)之分子量會降低，且當引入 $(\text{SiO}_{4/2})$ 矽氧烷單元時，環氧官能性聚矽氧樹脂(A)之固化產物的硬度顯著增加，且產物會容易變脆。為此原因，「d」係 $0 \leq d < 0.4$ 、可選地 $0 \leq d < 0.2$ 、或可選地 $d=0$ 。此外， $(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})$ 單元及 $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})$ 單元之莫耳比「b/c」可不小於約0.1且不大於約0.6。在一些實例中，在環氧官能性聚矽氧樹脂(A)之製造中偏離此範圍可導致不可溶的副產物產生，由於產物的韌性降低而使其更易於破裂，或產物的強度及彈性降低而使其更易於刮傷。在一些實例中，範圍莫耳比「b/c」大於約0.1且不大於約0.6。環氧官能性聚矽氧樹脂(A)含有 $(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})$ 矽氧烷單元及 $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})$ 矽氧烷單元，且因為「b/c」之莫耳比大於約0.1且不大於約0.6，其分子結構在大多數情況下為網狀結構或三維結構。因此，在環氧官能性聚矽氧樹脂(A)中，存在 $(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})$ 矽氧烷單元及 $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})$ 矽氧烷單元，而 $(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})$ 矽氧烷單元及 $(\text{SiO}_{4/2})$ 矽氧烷單元係可選的組成單元。亦即，可能有包括以下平均單元式之環氧官能性聚矽氧樹脂：

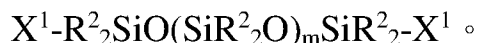


【0025】 在組分(A)中，矽氧烷單元之約2至約30 mol%、可選地分子中所有矽氧烷單元之約10 mol%至約30 mol%、或可選地約15 mol%至約30 mol%具有經環氧基取代之有機基團。若有大於或等於此類矽氧烷單元之上述範圍的

下限，則固化期間的交聯密度可增加。另一方面，量小於或等於上述範圍的上限可係合適的，因為其可使固化產物之光學透射率及耐熱性增加。在環氧官能性單價烴基中，環氧基可透過伸烷基鍵結至矽原子，使得這些環氧基不直接鍵結至矽原子。環氧官能性聚矽氧樹脂(A)可藉由眾所周知的習知製造方法產生。

【0026】 雖然關於環氧官能性聚矽氧樹脂(A)之重量平均分子量沒有特別限制，但如果將固化產物之韌性及其在有機溶劑中的溶解度納入考量，則在一些實施例中，分子量不小於約 10^3 且不大於約 10^6 。在一個實施例中，環氧官能性聚矽氧樹脂(A)包括具有不同含量及類型之含環氧基有機基團及單價烴基或具有不同分子量之二或更多種此類環氧官能性聚矽氧樹脂的組合。

【0027】 組分(B)係由以下通式表示之環氧官能性聚矽氧：

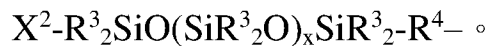


【0028】 在式中，各 R^2 係相同或不同的有機基團，其係選自 C_{1-6} 單價脂族烴基及 C_{6-10} 單價芳族烴基。

【0029】 組分(B)中的 C_{1-6} 單價脂族烴基之實例包括 C_{1-6} 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、及己基； C_{2-6} 烯基，諸如乙烯基、烯丙基、及己烯基；及 C_{1-6} 鹵化烷基，諸如3-氯丙基及3,3,3-三氟丙基。其中，甲基通常係較佳的。

【0030】 組分(B)中的 C_{6-10} 單價芳族烴基之實例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、及萘基。其中，苯基通常係較佳的。

【0031】 在式中，各 X^1 係相同或不同的基團，其係選自單價經環氧基取代之有機基團及由以下通式表示之環氧官能性矽氧基：



【0032】 X^1 之單價經環氧基取代之有機基團之實例包括環氧丙氧基烷基，諸如3-環氧丙氧基丙基、4-環氧丙氧基丁基、及5-環氧丙氧基戊基；3,4-環氧環烷基烷基，諸如2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基、2-(3,4-環氧基-3-甲基環己基)-2-甲基乙基、2-(2,3-環氧環戊基)乙基、及3-(2,3-環氧環戊基)丙基；及環氧烷基，諸如2,3-環氧丙基、3,4-環氧丁基、及4,5-環氧戊基。其中，3,4-環氧環烷基烷基通常係較佳的。

【0033】 在以上通式中，各 R^3 係相同或不同的 C_{1-6} 單價脂族烴基。 R^3 之 C_{1-6} 單價脂族烴基之實例包括 C_{1-6} 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、及己基； C_{2-6} 烯基，諸如乙烯基、烯丙基、及己烯基；及 C_{1-6} 鹵化烷基，諸如3-氯丙基及3,3,3-三氟丙基。其中，甲基通常係較佳的。

【0034】 在以上通式中， R^4 係 C_{2-6} 伸烷基。 R^4 之 C_{2-6} 伸烷基之實例包括伸乙基、甲基伸乙基、伸丙基、伸丁基、及伸己基。其中，伸乙基通常係較佳的。

【0035】 在以上通式中， X^2 係單價經環氧基取代之有機基團。 X^2 之單價經環氧基取代之有機基團之實例包括環氧丙氧基烷基，諸如3-環氧丙氧基丙基、4-環氧丙氧基丁基、及5-環氧丙氧基戊基；3,4-環氧環烷基烷基，諸如2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基、2-(3,4-環氧基-3-甲基環己基)-2-甲基乙基、2-(2,3-環氧環戊基)乙基、及3-(2,3-環氧環戊基)丙基；及環氧烷

基，諸如2,3-環氧丙基、3,4-環氧丁基、及4,5-環氧戊基。其中，3,4-環氧環烷基
烷基通常係較佳的。

【0036】 在以上通式中，「x」係約0至約5、可選地約0至約2、或可選地
約0之數。

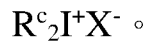
【0037】 在以上通式中，「m」係約0至約100、可選地約0至約20、或可
選地約0至約10之數。若「m」小於或等於上述範圍的上限，則固化產物之機械
強度可增加。

【0038】 組分(B)在25°C下的狀態沒有限制，但其通常係液體。組分(B)
在25°C下的黏度沒有限制；然而，黏度通常係在約5至約100 mPa·s之範圍內。
應注意的是，在本說明書中，黏度係使用B型黏度計根據ASTM D 1084在23 ±
2°C下測量之值。

【0039】 組分(B)的含量係組分(A)、(B)、及(C)之總質量的約5質量%至
約40質量%的量、可選地約10質量%至約40質量%的量、可選地約10質量%至約
35質量%的量、或可選地10質量%至約30質量%的量。若組分(B)的含量大於或
等於上述範圍的下限，則固化產物之可撓性及衝擊強度可增加。另一方面，含
量小於或等於上述範圍的上限，固化產物之韌性及拉伸強度可增加。

【0040】 組分(C)係陽離子光起始劑，其用作環氧官能性聚矽氧之光起始
劑；及陽離子光起始劑之混合物，其包含：(C-1)鏷鹽型陽離子光起始劑及(C-2)
銻鹽型陽離子光起始劑。

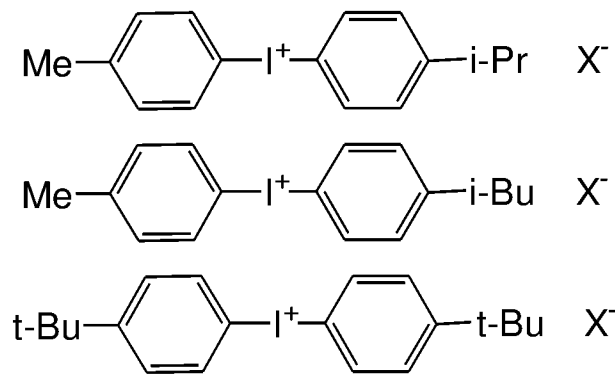
【0041】 用於組分(C-1)的鏷鹽型陽離子光起始劑沒有限制，但其較佳地
係具有由以下通式表示之結構的化合物：



【0042】 在式中， R^c 可代表甲基、乙基、丙基、丁基、及其他 C_{1-6} 烷基；苯基、萘基、聯苯基、甲苯基、丙基苯基、癸基苯基、十二基苯基、及其他 C_{6-24} 芳基；或烷基、芳基、烷氧基、巰基原子、氧原子、或其他經雜原子取代之芳基，且式中的 X^- 可代表 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、九氟丁烷磺酸鹽、三(五氟乙基)三氟磷酸酯、參(七氟丙基)三氟磷酸鹽、參(九氟異丁基)三氟磷酸鹽、雙(九氟丁基異丁基)四氟磷酸鹽、及其他非親核非鹼性陰離子。

【0043】 在式中，各 R^c 較佳地係 C_{6-24} 芳基；或烷基或經烷氧基取代之芳基。二芳基鎰鹽之陽離子部份之具體實例包括：二苯基鎰(diphenyliodonium)、4-異丙基-4'-甲基二苯基鎰、4-甲基-4'-甲基-丙基二苯基鎰、雙(4-三級丁基苯基)鎰、4-甲氧基苯基苯基鎰。

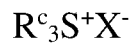
【0044】 鎰鹽型陽離子光起始劑之具體實例包括由下式表示的化合物：



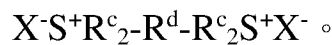
在上式中，「Me」、「i-Pr」、及「t-Bu」分別指示甲基、異丙基、及三級丁基；且X係與上文所提及者相同。

【0045】 銹鹽型陽離子光起始劑之具體商品名稱包括TR-PAG-30101、30201、30408、30401s、及31102（由TRONYL製造）、及類似者。

【0046】 雖然用於組分(C-2)的銹鹽型陽離子光起始劑沒有限制，但其較佳地係具有由下式表示之結構的化合物：



或具有由下式表示之結構的化合物：

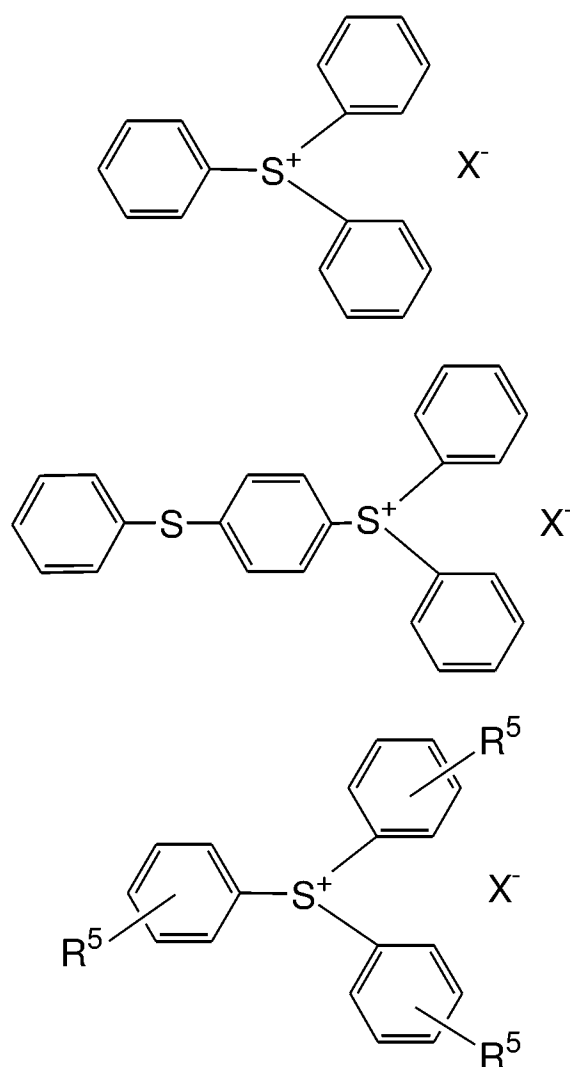


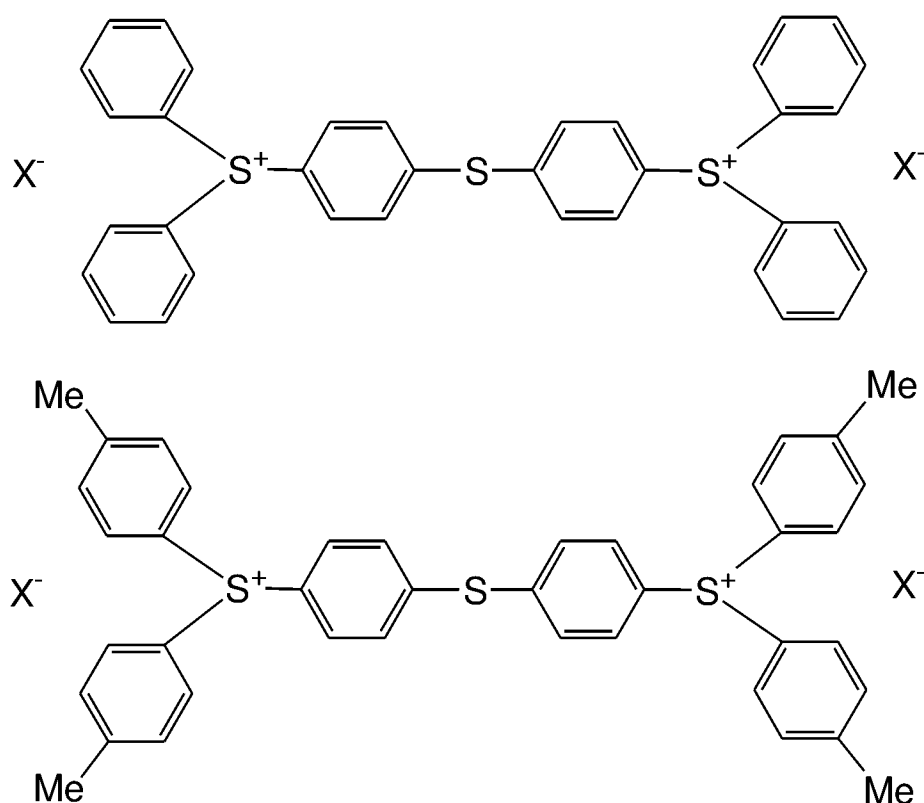
【0047】 在式中，各R^c及X係與上文所述者相同。

【0048】 在式中，R^d可代表未經取代或經雜原子取代之二價烴基，諸如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、及其他C₁₋₆伸烷基；伸苯基、伸萘基、伸聯苯基(biphenylene)、甲伸苯基(tolylene)、丙基伸苯基(propylphenylene)、癸基伸苯基(decylphenylene)、十二烷基伸苯基(dodecylphenylene)、及其他C₆₋₂₄伸芳基；及苯基-硫基-伸苯基、伸苯基-氧基-伸苯基、或經巰基、氧、或其他雜原子取代之二價烴基。

【0049】 三芳基鎂鹽之陽離子部份之具體實例包括：三苯基鎂、二苯基-4-甲基苯基鎂、參(4-甲基苯基)鎂、二苯基-2,4,6-三甲基苯基鎂、及4-(苯硫基)苯基二苯基鎂。

【0050】 在式中，各 R^c 較佳地係 C_{6-24} 芳基；或烷基、芳基、或經巰基之芳基，且 R^d 較佳地係經巰基取代之二價基團。鎂鹽型陽離子光起始劑之實例包括由下式表示的化合物：





在上式中，「Me」指示甲基；X⁻係與上文所提及者相同，且各R⁵係相同或不同的烷基、芳基、烷氧基；或含巰基原子、氧原子、或其他雜原子之有機基團。

【0051】 銻鹽型陽離子光起始劑之具體商品名稱包括CPI（商標）- 100P、101A、200K、210S、310B、410S（由Sunapro Inc.製造）、CPI-310B、TR-PAG-21608（由TRONYL製造）、及類似者。

【0052】 在組分(C)中，組分(C-1)對組分(C-2)之質量比沒有限制，但一般係在1:10至10:1之範圍內，或替代地在1:5至5:1之範圍內。這是因為當質量比係在前述範圍內時，組成物在UV輻射下及在經進一步加熱下展現優異的可固化性。

【0053】 此外，只要不損害本發明之目的，本發明組成物可包含：除組分(C-1)及(C-2)以外的陽離子光起始劑。可使用所屬技術領域中具有通常知識者已知之其他陽離子光起始劑，諸如銻鹽(selenonium salt)、磷鹽、重氮鹽、對甲苯磺酸鹽、經三氯甲基取代之三吡啶、及經三氯甲基取代之苯。銻鹽之實例可包括由下式表示之鹽： $R^c_3Se^+X^-$ ；磷鹽之實例可包括由下式表示之鹽： $R^c_4P^+X^-$ ；重氮鹽之實例可包括由下式表示之鹽： $R^cN_2^+X^-$ ；其中該等式中的 R^c 及 X^- 係與本文針對 $R^c_3S^+X^-$ 所述者相同；對甲苯磺酸鹽之實例可包括由下式表示之化合物： $CH_3C_6H_4SO_3R^c$ ，其中式中的 R^c 代表包括吸電子基團之有機基團，諸如苯甲醯基苯基甲基、鄰苯二甲醯亞胺基團、及類似者。經三氯甲基取代之三吡啶之實例可包括由 $[CCl_3]_2C_3N_3R^c$ 表示之化合物，其中式中的 R^c 代表苯基、經取代或未經取代之苯基乙基、經取代或未經取代之呋喃基乙炔基、及其他吸電子基團。經三氯甲基取代之苯之實例可包括由 $CCl_3C_6H_3R^cR^c$ 表示之化合物，其中式中的 R^c 係與本文針對 $R^c_3S^+X^-$ 所述者相同，且 R^c 代表鹵素基團、經鹵素取代之烷基、及其他含鹵素基團。

【0054】 光起始劑之實例可包括例如三苯基銻四氟硼酸鹽、二(對三級丁基苯基)銻六氟銻酸鹽、雙(十二基苯基)銻六氟銻酸鹽、4-異丙基-4'-甲基二苯基銻肆(五氟苯基)硼酸鹽、及對氯苯基重氮四氟硼酸鹽。

【0055】 組分(C)的含量係組分(A)、(B)、及(C)之總質量的約0.2質量%至約2質量%的量、可選地約0.2質量%至約1質量%的量、或可選地約0.2質量%至約0.8質量%的量。若組分(C)的含量大於或等於上述範圍的下限，則可固化聚矽氧組成物係完全固化。另一方面，含量小於或等於上述範圍的上限，固化產物之光學性能可增加。

【0056】 本發明組成物包含上述組分(A)至(C)；然而，為了賦予本發明組成物之固化產物更佳的機械強度，可含有(D)助黏劑、及/或光敏劑、及/或醇、及/或無機填料。

【0057】 組分(D)為助黏劑。助黏劑之實例包括環氧官能性烷氧基矽烷，諸如3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基二乙氧基矽烷、及其組合；不飽和烷氧基矽烷，諸如乙烯基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、己烯基三甲氧基矽烷、十一烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷、及其組合；具有矽原子鍵結烷氧基的環氧官能性矽氧烷，諸如羥基封端之聚有機矽氧烷與環氧官能性烷氧基矽烷（例如，諸如上述者中之一者）的反應產物、或羥基封端之聚有機矽氧烷與環氧官能性烷氧基矽烷的物理摻合物。助黏劑可包含環氧官能性烷氧基矽烷及環氧官能性矽氧烷之組合。例如，助黏劑之實例係3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷及羥基封端之甲基乙烯基矽氧烷與3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷的反應產物之混合物、或3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷及羥基封端之甲基乙烯基矽氧烷之混合物、或3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷及羥基封端之甲基乙烯基/二甲基矽氧烷共聚物之混合物。

【0058】 組分(D)的含量沒有限制，但其通常係組分(A)、(B)、(C)、及(E)之總質量的約0.01至約5質量%的量、或可選地約0.1至約2質量%的量。若組分(E)的含量大於或等於上述範圍的下限，則固化產物之黏著性質可增加。另一方面，其小於或等於上述範圍的上限，固化產物之機械性質可增加。

【0059】 光敏劑之實例包括異丙基-9*H*-硫吡啶-9-酮、蔥酮、1-羥基環己基-苯基酮、2,4-二乙基-9*H*-硫吡啶-9-酮、2-異丙基硫吡啶、2-羥基-2-甲基-苯基丙-1-酮、2,6-雙(1,1-二甲基乙基)-4-甲基酚(BHT)、新戊四醇肆[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、硫代二仲乙基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、十八基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五基)酚、[3,5-雙(1,1-二-三級丁基-4-羥基苯基)甲基]磷酸二乙酯、3,3',3'',5,5',5''-己烷-三級丁基-4-*a,a',a''*-(*菜*-2,4,6-甲苯基)三-對甲酚、4,6-雙(辛基硫代甲基)-鄰甲酚、仲乙基雙(氧仲乙基)雙[3-(5-三級丁基-4-羥基-間甲苯基)丙酸酯]、及六亞甲基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]。

【0060】 光敏劑的含量沒有限制，但其通常係在組分(A)、(B)、(C)、及光敏劑之總質量的約0.001至約1質量%之範圍內、可選地在約0.005至約0.5質量%之範圍內、或可選地在約0.005至約0.1質量%之範圍內。若光敏劑的含量大於或等於上述範圍的下限，則固化產物之可固化性可增加。另一方面，其小於或等於上述範圍的上限，固化產物之光學清透性可增加。

【0061】 醇之實例包括單價醇類，諸如乙醇、異丙醇、異丁醇、1-癸醇、1-十二醇、1-辛醇、油醇、1-十六醇、及硬脂醇；及多價醇類，諸如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,10-癸二醇、甘油、及新戊四醇。

【0062】 醇的含量沒有限制，但其通常係組分(A)、(B)、(C)、及醇之總質量的約0.01至約10質量%的量、或可選地約0.1至約10質量%的量。

【0063】 無機填料增強固化產物之機械強度。填料的實例包括一或多種細粒的經處理或未經處理之沉澱或發煙二氧化矽；沉澱或研磨碳酸鈣、碳酸鋅；黏土，諸如細粒的高嶺土；石英粉；氫氧化鋁；矽酸鋯；矽藻土；矽灰

石；葉蠟石；及金屬氧化物，諸如發煙或沉澱二氧化鈦、氧化鈾、氧化鎂粉末、氧化鋅、及氧化鐵。

【0064】 填料的含量沒有限制，但其通常係在組分(A)、(B)、(C)、及填料之總質量的約1至約95質量%之範圍內、可選地在約5至約95質量%之範圍內、或可選地在約5至約90質量%之範圍內。

【0065】 本發明組成物可藉由UV射線（或紫外(「UV」)光）輻照來固化。例如，低壓、高壓、或超高壓汞燈、金屬鹵化物燈、（脈衝）氙燈、或無電極燈可用作UV燈。輻照劑量通常係在約5至約6,000 mJ/cm²之範圍內、或可選地在約10至約4,000 mJ/cm²之範圍內。

<固化產物>

【0066】 當藉由用UV射線輻照來固化時，本發明組成物形成固化產物。根據本發明之此固化產物具有使用ASTM D2240中所指定的蕭氏D型硬度測得在至少20至不大於95之範圍內、一般係在至少30至不大於80之範圍內、且更一般係在至少30至不大於70之範圍內的硬度。其原因如下：當固化產物的硬度小於所述範圍的下限時，其可能具有不足夠的強度；另一方面，當超出所述範圍的上限時，所考慮固化產物的可撓性傾向於不充足。

【0067】 為了展現出令人滿意的可撓性，此固化產物可具有如ASTM D412中所指定之至少10%的伸長率。其原因在於固化產物的可撓性在低於所指示範圍的情況下會變得不令人滿意。

【0068】 由於本發明之固化產物為可撓且高度透明的，其可用於作為可透光（例如，可見光、紅外線、紫外線、遠紫外線、X射線、雷射等等）的光

學構件或組件。本發明之固化產物亦可用於作為必須為可撓性（例如，因用於撓曲或彎曲條件下）的光學構件或組件，且亦可用於作為涉及高能量、高輸出光之裝置的光學構件或組件。此外，可藉由製造複合物來製造具有可撓性且高度透明的固化產物層之物品或組件，其中本發明之固化聚矽氧材料係形成為具有任何各式基材的單一物品或主體，且亦可自固化產物層預期衝擊及應力鬆弛功能。

[實例]

【0069】 現在將使用實施實例及比較例詳細描述本發明之可固化聚矽氧組成物及固化產物。應注意的是，在式中，「Me」、「Pr」、「Vi」、「Ph」、「Gly」、及「Ep」分別指示甲基、丙基、乙烯基、苯基。3-環氧丙氧基丙基及2-(3,4-環氧環己基)乙基。實例中所用之環氧官能性聚矽氧樹脂之結構係藉由進行¹³C NMR及²⁹Si NMR測量來判定。使用GPC基於與聚苯乙烯標準品比較來計算環氧官能性聚矽氧樹脂之重量平均分子量。環氧官能性聚矽氧及聚矽氧樹脂之黏度係測量如下。

<黏度>

【0070】 在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 下之黏度係使用B型黏度計（Brookfield HA或HB型旋轉黏度計，使用#52轉軸，5 rpm）根據ASTM D 1084「黏著劑黏度之標準測試方法(Standard Test Methods for Viscosity of Adhesive)」來測量。

<實施實例1至2及比較例1至3>

【0071】 使用下列組分來製備表1中所示之可固化聚矽氧組成物（質量%）。

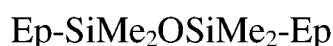
【0072】 使用以下環氧官能性聚矽氧樹脂作為組分(A)。

(a1)：具有2,000至6,000之重量平均分子量且係由以下平均單元式表示之環氧官能性聚矽氧樹脂：



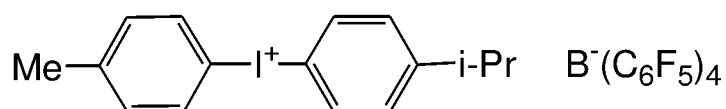
【0073】 使用以下環氧官能性聚矽氧作為組分(B)。

(b1)：具有40 mPa•s之黏度、382之重量平均分子量且係由下式表示之環氧官能性聚矽氧：



【0074】 使用以下陽離子光起始劑作為組分(C-1)。

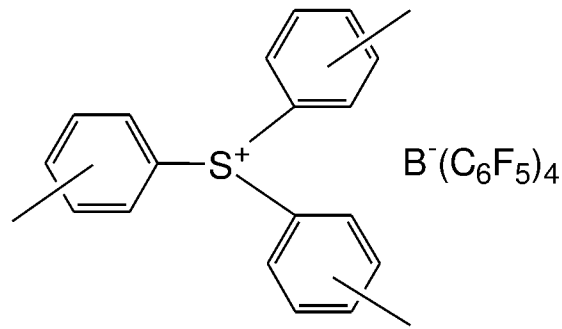
(c1)：由下式表示之4-異丙基-4'-甲基二苯基鎂肆(五氟苯基)硼酸鹽：



(TR-PAG-30408，來自TRONYL)

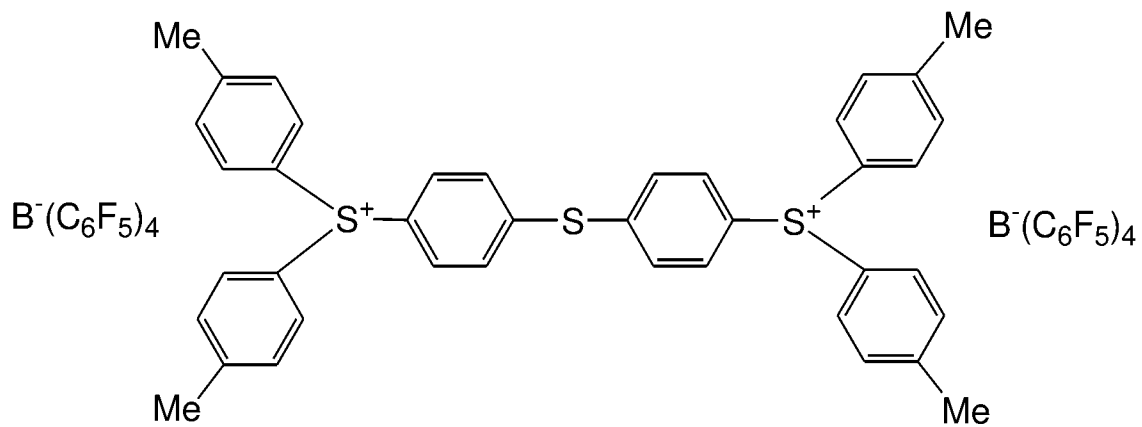
【0075】 使用以下陽離子光起始劑作為組分(C-2)。

(c2)：具有由下式表示之結構的三芳基鎂硼酸鹽：



(CPI-310B, 來自TRONYL)

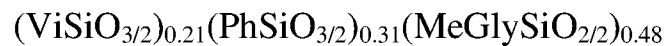
(c3)：由下式表示之三芳基鎂肆(五氟苯基)硼酸鹽：



(TR-PAG-21608, 來自TRONYL)

【0076】 使用下列組分作為組分(D)。

(d1)：具有4800 mPa•s之黏度、2,200之重量平均分子量且係由以下平均單元式表示之聚矽氧樹脂：



【0077】 使用以下組分作為光敏劑。

(e1)：2-異丙基硫雜蒽酮(2-isopropoxyl thioxanthone)

<可固化聚矽氧組成物之可固化性>

【0078】 將約0.1至3 g的各可固化聚矽氧組成物裝載至載玻片中。在藉由棒式塗佈機將表面水平調平之後，使其通過具有D型燈泡之金屬鹵化物UV燈（光強度為5000 mW/cm²）或LED 365 nm (5000 mJ/cm²)，以固化可固化聚矽氧組成物。固化產物係評估如下。其固化產物的性質係示於表1中。

○○：快速固化（即使在較低的光強度中仍可固化）

○：固化

X：未固化

<在135°C下達1小時之可熱固化性>

【0079】 將約0.1至3 g的各可固化聚矽氧組成物裝載至載玻片中。在藉由棒式塗佈機將表面水平調平之後，使其通過設定為135°C的對流烘箱達1小時，以固化可固化聚矽氧組成物。固化產物係評估如下。其固化產物的性質係示於表1中。

○○：快速固化（即使在較低的光強度中仍可固化）

○：固化

X：未固化

<在陰影區域中之可固化性：UV (LED 365 nm, 5000 mJ/cm²) +熱(135°C/1hr)>

【0080】 將約0.1至3 g的各可固化聚矽氧組成物裝載至黑色壓克力基材中。在藉由棒式塗佈機將表面水平調平之後，用黑色壓克力基材將一些部分覆蓋，以製造陰影區域。使其通過LED燈(365 nm, 5000 mJ/cm²)，接著進行熱固化(135°C/1hr)，以固化可固化聚矽氧組成物。在陰影區域中的固化產物係評估如下。其固化產物的性質係示於表1中。

○○：快速固化（即使在較低的光強度中仍可固化）

○：固化

X：未固化

<光學性能（黃色指數<5）>

【0081】 製備具有約150微米厚度的呈夾心玻璃結構之樣本，使其通過UV或熱或UV+熱，以固化可固化聚矽氧組成物。藉由光譜儀測量黃色指數(ASTM D1925)。在陰影區域中的固化產物係評估如下。其固化產物的性質係示於表1中。

○：黃色指數< 5

X：黃色指數≥ 5

[表1]

			實施實例		比較例		
			1	2	1	2	3
可固化聚矽氧組成物 (質量%)	(A)	(a1)	74.50	74.50	74.46	74.50	74.50
	(B)	(b1)	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00
	(C)	(c1)	0.25	0.25	0.50	0.50	0
		(c2)	0.25	0	0	0	0.50
		(c3)	0	0.25	0	0	0
	(D)	(d1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	(E)	(e1)	0	0	0.04	0	0
可固化性	可固化性@金屬鹵化物，D型燈泡，5000 mJ/cm ²		○	○	○	○	○
	可固化性@ LED 365 nm，5000 mJ/cm ²		○	○	○	X	○
在 135°C 下達 1 小時之可熱固化性			○	○	○	○	X
在陰影區域中之可固化性： UV(LED 365 nm, 5000 mJ/cm ²) + 熱 (135°C/1hr)			○	○	○	X	X
光學性能 (黃色指數 < 5)			○	○	X	○	○

[產業利用性]

【0082】 本發明之可固化聚矽氧組成物可藉由用UV射線輻照來固化。因此，本發明組成物可用作為電氣/電子部件之各種黏著劑、封裝劑、塗佈劑、及類似者。

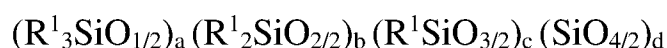
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種可固化聚矽氧組成物，其包含：

(A) 由以下平均單元式表示之環氧官能性聚矽氧樹脂：

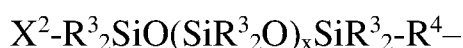


其中各 R^1 係相同或不同的有機基團，其係選自 C_{1-6} 單價脂族烴基、 C_{6-10} 單價芳族烴基、及單價經環氧基取代之有機基團，前提是總 R^1 之至少約15 mol%係 C_{6-10} 單價芳族烴基；且「a」、「b」、「c」、及「d」係滿足下列條件之數： $0 \leq a < 0.4$ ， $0 < b < 0.5$ ， $0 < c < 1$ ， $0 \leq d < 0.4$ ， $0.1 \leq b/c \leq 0.6$ ，且 $a+b+c+d=1$ ；且總矽氧烷單元之約2至約30 mol%具有單價經環氧基取代之有機基團；

(B) 由以下通式表示之環氧官能性聚矽氧：



其中各 R^2 係相同或不同的有機基團，其係選自 C_{1-6} 單價脂族烴基及 C_{6-10} 單價芳族烴基；各 X^1 係相同或不同的基團，其係選自單價經環氧基取代之有機基團及由以下通式表示之環氧官能性矽氧基：



其中各 R^3 係相同或不同的 C_{1-6} 單價脂族烴基； R^4 係 C_{2-6} 伸烷基； X^2 係單價經環氧基取代之有機基團；「x」係約0至約5之數；且「m」係約0至約100之數，其量為組分(A)、(B)、及(C)之總質量的約5質量%至約40質量%；及

(C) 陽離子光起始劑之混合物，其包含：

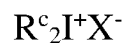
(C-1) 銹鹽型陽離子光起始劑；及

(C-2) 銻鹽型陽離子光起始劑；其量為組分(A)、(B)、及(C)之總質量的約0.2質量%至約2質量%。

【請求項2】 如請求項1之可固化聚矽氧組成物，其中組分(A)中的單價經環氧基取代之有機基團係選自環氧丙氧基烷基、3,4-環氧環己基烷基、及環氧烷基之基團。

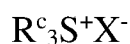
【請求項3】 如請求項1之可固化聚矽氧組成物，其中組分(B)中的單價經環氧基取代之有機基團係選自環氧丙氧基烷基、3,4-環氧環己基烷基、及環氧烷基之基團。

【請求項4】 如請求項1之可固化聚矽氧組成物，其中組分(C-1)係具有由以下通式表示之結構的銹鹽型陽離子光起始劑：



其中各 R^c 係相同或不同的 C_{1-6} 烷基、 C_{6-24} 芳基、或經取代之 C_{6-24} 芳基；且 X^- 係非親核非鹼性陰離子。

【請求項5】 如請求項1之可固化聚矽氧組成物，其中組分(C-2)係具有由以下通式表示之結構的銻鹽型陽離子光起始劑：



或具有由以下通式表示之結構的銻鹽型陽離子光起始劑：



其中各 R^c 及 X^- 係與上文所述者相同，且 R^d 係未經取代或經雜原子取代之二價烴基。

【請求項6】 如請求項1之可固化聚矽氧組成物，其中組分(C-1)對組分(C-2)之質量比係在1:10至10:1之範圍內。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之可固化聚矽氧組成物，其進一步包含：

(D) 助黏劑，其量為組分(A)、(B)、(C)、及(D)之總質量的約0.01至約5質量%。

【請求項8】 一種固化產物，其係藉由固化如請求項1至7中任一項之可固化聚矽氧組成物來獲得。