



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110770312 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201880040965.X

(22) 申请日 2018.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110770312 A

(43) 申请公布日 2020.02.07

(30) 优先权数据  
62/527264 2017.06.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/035069 2018.05.30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/005393 EN 2019.01.03

(73) 专利权人 美国陶氏有机硅公司  
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 刘俊英 K·拉森 J·麦克唐纳

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 王颖

(51) Int.Cl.

C09D 183/08 (2006.01)

C08G 77/18 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

C09J 183/08 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

C08G 77/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103992650 A, 2014.08.20

CN 106164206 A, 2016.11.23

CN 103709408 A, 2014.04.09

CN 105524589 A, 2016.04.27

CN 105754544 A, 2016.07.13

US 2004209972 A1, 2004.10.21

CN 103980496 A, 2014.08.13

WO 9602579 A1, 1996.02.01

US 5312943 A, 1994.05.17

审查员 冯雪

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

双固化有机聚硅氧烷组合物

(57) 摘要

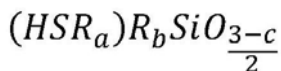
本发明涉及表现出UV和湿引发固化两者的有机聚硅氧烷组合物。

1. 一种双固化有机聚硅氧烷组合物, 包含:

(A) 具有至少两个巯基官能团的第一有机聚硅氧烷; 以及

(B) 具有至少一个烯基基团和一个三烷氧基甲硅烷基基团的第二有机聚硅氧烷, 其中所述第一有机聚硅氧烷不包含末端巯基基团。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述第一有机聚硅氧烷包含至少一个下式的单元:

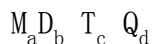


其中Ra表示二价烃基团, Rb表示烷基、芳基、H、羟基或含烷氧基基团; c为0、1或2。

3. 根据权利要求2所述的组合物, 其中所述SH含量为0.5-35重量%。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中第一有机聚硅氧烷以1至90重量%的量存在于所述双固化有机聚硅氧烷组合物中。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述第二有机聚硅氧烷由下式表示:



其中 $M=R_1R_2R_3SiO_{1/2}$ ;  $D=R_4R_5SiO_{2/2}$ ;  $T=R_6SiO_{3/2}$ ;  $Q=SiO_{4/2}$ ;

进一步地, 其中R独立地为烷基、芳基、H、芳基、羟基、烷氧基、含烯基基团; 其中至少一个R为含三烷氧基甲硅烷基基团, 并且至少一个R为含烯基基团; 并且 $a+b+c+d=1$ 。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述第二有机聚硅氧烷以按所述组合物的重量计2%至90%的量存在。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 还包含光引发剂。

8. 根据权利要求1所述的组合物, 还包含湿固化催化剂。

9. 根据权利要求7所述的组合物, 还包含湿固化催化剂。

10. 根据权利要求2所述的组合物, 其中Ra为具有1-8个碳的二价烃基团, Rb为 $C_{1-8}$ 烷基基团或苯基部分或烷氧基部分。

11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物源于UV-自由基固化机制和湿固化机制两者。

12. 根据权利要求1所述的组合物, 其用作灌封组合物、涂料、粘合剂、包封物。

## 双固化有机聚硅氧烷组合物

[0001] 本发明涉及双固化有机硅组合物以及使用此类组合物的应用,该组合物能够在经历处于电磁谱的紫外(“UV”)区域中的辐射时且通过湿气缩合方法而交联。

[0002] 有机硅橡胶和液体组合物以各种形式存在,并且它们的特性可被改性以赋予特定特性,诸如固化化学、粘度、聚合物类型和纯度。它们可被配制成一部分或两部分体系,并且特定有机硅组合物可经工程化以通过一种以上的机制固化。湿固化机制、热固化机制和光引发固化机制处于用于引发固化(即反应性有机硅的交联)的那些机制之中。这些机制基于缩合反应(湿气通过该缩合反应而水解有机硅主链上的某些基团)或者加成反应,该加成反应可通过某个能量形式(诸如电磁辐射或热)引发。例如,反应性有机聚硅氧烷可在过氧化物存在下通过热来固化,或者它们可在含氢化硅(SiH)化合物和金属硅氢化催化剂(诸如有机铂催化剂)存在下通过热来固化。

[0003] 通常,可湿固化材料通过以各种交联剂(诸如烷氧基硅烷、肟基硅烷、乙酰氧基硅烷、氨基硅烷以及具有附接至其硅原子上的可水解基团的其它硅烷)将 $\alpha$ ,  $\omega$ -硅醇封端的有机硅包封来制造。将所得有机硅材料储存在湿气不可渗透的容器中。

[0004] 在向相应基底施加期间,将材料挤出或者另外施加并暴露于环境条件下以用于固化。空气中的湿气然后将水解硅原子上的可水解基团(诸如烷氧基、肟基、乙酰氧基和氨基)以形成硅醇,而无论是否包含催化剂。然后可使所得硅醇与剩余未水解基团在缩合反应中进一步反应,以形成硅氧烷键,从而致使有机硅材料固化。

[0005] 虽然这些材料在固化时非常可靠并且具有作为涂层的优异特性,但湿固化趋于缓慢。通常需要24小时或更长的固化时间,而后才能实现完全固化。此类固化时间受限于涂覆组分制造中的吞吐量,因为在将组分用于制造过程的下一步骤之前,可能需要使涂覆组分完全固化。

[0006] 因此,第三固化模式(紫外光固化)近年来获得了广泛的认可。固化是相对快速的,其中固化弹性体显示出对基底更好的粘附性。在其中涂覆材料的各部分在UV固化期间被遮蔽的情况下,可进一步掺入二次固化模式(通常为湿固化)。

[0007] 通常,有机硅组合物的UV固化可通过硫醇-烯固化或丙烯酸酯固化来实现。在硫醇-烯固化中,使硫醇官能有机硅与烯基官能有机硅反应。固化是快速的,并且在固化完成时触摸表面干燥。然而,据报道,在商业应用中,固化产物不能很好地热老化,并且未固化的组合物趋于具有较差的粘附性,缺乏长期储存稳定性,并且具有令人反感的气味。

[0008] 另一方面,丙烯酸酯官能有机硅通常是储存稳定的,并且固化产物在最高125°C温度下表现出优异的耐高温性。然而,在大气氧存在下使用丙烯酸酯固化时,表面固化趋于不完全,并且固化产物时常趋于发粘且颜色为棕色。

[0009] 使用UV光和湿固化机制的双固化有机硅组合物公开于美国专利4,528,081(Lien)。该参考文献公开了尤其可用于电子应用中适形涂层的组合物,在该电子应用中,基底具有遮蔽区域,该遮蔽区域不易被直接紫外光触及并且需要湿固化来使这些区域交联。通常,除了存在用于辐射聚合的光引发剂之外,还存在湿固化催化剂,诸如有机钛酸盐或有机锡。在没有湿固化催化剂的情况下,湿固化通常不会以任何程度的确定性或在任何可预

测的时间范围内发生。因此,作为一个实际问题,在没有湿固化催化剂的情况下,这些组合物的湿固化方面对于商业用途将是不切实际的。

[0010] 不考虑本领域的状态,期望提供可UV固化、可湿固化的双重有机硅组合物,在该组合物中,通过UV固化来使组合物固化得到触摸干燥的涂层,而没有通常与丙烯酸酯固化相关联的常见发粘表面。还期望提供此类组合物,它们具有至少一个硅氧烷,该至少一个硅氧烷具有光固化和通过暴露于湿气而固化的能力。

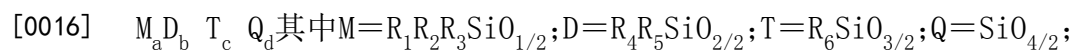
[0011] 本发明提供通过双固化机制而固化的组合物。根据本发明,双固化有机聚硅氧烷组合物包含:具有至少两个巯基官能团的第一有机聚硅氧烷;以及具有烯基基团和三烷氧基甲硅烷基基团的第二有机聚硅氧烷。这些组合物可用于涂料、粘合剂和包封物应用中。

[0012] 提供了聚合物中具有至少两个巯基烷基官能团的有机聚硅氧烷作为本发明组合物的第一成分。第一有机聚硅氧烷可以具有或不具有末端巯基基团。优选地,有机聚硅氧烷不包含末端巯基基团。有机聚硅氧烷包含至少一个下式的单元:



[0014] 其中Ra表示二价烃基团,Rb表示烷基、芳基、H、羟基或含烷氧基基团;c为0、1或2。该有机聚硅氧烷中优选SH含量为0.5-35重量%。另选地,Ra为具有1-8个碳的二价烃基团,Rb为C<sub>1-8</sub>烷基基团或苯基部分或烷氧基部分。第一有机聚硅氧烷通常以1至90重量%的量存在于双固化有机硅组合物中。

[0015] 提供了具有烯基基团和三烷氧基甲硅烷基基团的有机聚硅氧烷作为本发明组合物的第二成分。在硅氢化催化剂存在下,将第二有机聚硅氧烷制备为烯基官能化聚硅氧烷和化学计量较少量的三烷氧基甲硅烷基官能化硅烷的产物。这些第二有机聚硅氧烷通常由下式描述:



[0017] 其中R独立地为烷基、芳基、H、羟基、烷氧基和含烯基基团;其中至少一个R为含三烷氧基甲硅烷基基团,并且至少一个R为含烯基基团;并且a+b+c+d=1。此类组合物通常以2至90重量%的量存在于双固化有机硅组合物中。

[0018] 本发明的所得有机聚硅氧烷组合物为双固化组合物。照此,该组合物经历两种固化机制。双固化有机聚硅氧烷可以是UV固化的、湿固化的、或这两种固化技术的组合。

[0019] 该配制物中的UV固化机制是适宜的自由基固化。可用于本发明的光引发剂可选自有效促进交联反应的任何已知的自由基型光引发剂。例如,合适的光引发剂包括UV引发剂诸如二苯甲酮和被取代的二苯甲酮、苯乙酮和被取代的苯乙酮、安息香及其烷基酯、黄酮和被取代的黄酮。期望的光引发剂包括二乙氧基苯乙酮(DEAP)、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香异丙基醚、二乙氧基黄酮、氯噻吨酮、偶氮双异丁腈、N-甲基二乙醇胺二苯甲酮、以及它们的组合。光引发剂的选择取决于施加厚度、UV波长、固化速度和与配制物的相容性等。对于低于350nm的UV波长,可适当地采用α羟基酮类型。光引发剂可以任何有效量存在,期望的范围包括约0.1至约5重量%,诸如约0.2至约1重量%。

[0020] 组合物还可包含湿固化催化剂以提高有机聚硅氧烷上可水解基团与湿气反应以固化的速率。

[0021] 湿固化催化剂包括有机金属催化剂,包括钛酸盐诸如四异丙基原钛酸盐和四丁氧

基原钛酸盐,以及金属羧酸盐诸如二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡等。尤其合适的湿固化催化剂为二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)。湿固化催化剂应以足以实现湿固化的量使用,其有利地在约0.1至约5重量%的范围内。

[0022] 可用的UV辐射源包括常规汞蒸气灯(其经设计用于发射处于各种紫外波段的紫外能量)、LED固化灯等。例如,可用的辐射波长范围包括200至400nm。

[0023] 本发明的组合物还可包含其它添加剂,只要它们不干扰固化机制即可。例如,可包括常规添加剂,诸如填料、粘附促进剂、树脂、颜料、湿气清除剂、荧光染料、抑制剂等。

[0024] 设想了诸如热解法二氧化硅或石英的填料。填料可以至多约30重量%诸如约4至约20重量%的量存在。

[0025] 可存在至多约5重量%,理想地约0.001至约1重量%的抑制剂。特定量的抑制剂应在给定组合物中平衡以产生或改善组合物的稳定性。

[0026] 粘附促进剂可以按重量计至多约5%诸如约0.5%的量存在。

[0027] UV固化通常在40毫瓦/厘米<sup>2</sup>(“mW/cm<sup>2</sup>”)至约300mW/cm<sup>2</sup>的范围内,诸如在约70mW/cm<sup>2</sup>至约300mW/cm<sup>2</sup>的范围内实现。

[0028] 本发明的组合物可通过将相应组分混合在一起以获得基本上均匀的或均匀共混的材料并储存在不透射UV光和湿气的容器中来制备。一般来讲,采用单个包装体系,但如果需要,可使用两部分包装体系。尽管单个包装产品在分散时随时可用,但两部分体系需要在使用之前将分散的部分混合。

[0029] 本发明的组合物可如上所述用于各种基底(包括电子部件和其他热敏材料)的灌封应用以及涂料、包封物、凝胶中。

[0030] 提供以下实施例仅为了进行示意性的说明,并且绝不旨在限制本发明的范围。

## 实施例

[0031] 双固化硅氧烷A的合成:

[0032] 将含烯基的聚二甲基硅氧烷(306g,1.2wt%乙烯基)(1化学计量乙烯基)与19g HMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>(0.5化学计量SiH)混合并且随后用10ppm Pt催化剂处理。然后使该反应在室温下进行5小时。IR和NMR显示SiH峰消失,指示反应完成。

[0033] 配制物制备:

[0034] 配制物A:

[0035] 向100ml牙科混合器中加入:含巯基的硅氧烷(8g,3.5wt%SH)、二甲基乙烯基化有机硅树脂(10g,0.42wt%乙烯基含量)、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(10g,0.45wt%乙烯基含量)、双固化硅氧烷A(4g,0.6wt%乙烯基含量)和甲基三甲氧基硅烷(0.2g)。将组合物以2000rpm混合60秒;然后加入光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(0.3g)和丁基化羟甲基苯(0.06g)。然后将混合物以2000rpm混合30s。然后加入二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)(0.3g)。将最终配制物在2000rpm下混合60s。

[0036] 配制物B:

[0037] 与实施例A类似,不同的是在配制物中加入10g双固化硅氧烷A和0.5g甲基三甲氧基硅烷。

[0038] 配制物C:

[0039] 与实施例A类似,不同的是在配制物中加入20g双固化硅氧烷A和1g甲基三甲氧基硅烷。

[0040] 比较配制物D:

[0041] 向100ml牙科混合器中加入:巯基丙基和二甲氧基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷(12.3g,1.5wt%SH)、二甲基乙烯基化有机硅树脂(10g,0.42wt%乙烯基含量)、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(10g,0.45wt%乙烯基含量)。将混合物以2000rpm混合60秒;然后加入光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(0.3g)和丁基化羟基甲苯(0.06g)。将混合物以2000rpm混合30s。然后加入二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)(0.3g)。将最终配制物在2000rpm下混合60s。

[0042] 比较配制物E:

[0043] 向100ml牙科混合器中加入:巯基丙基和二甲氧基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷(4g,1.5wt%SH)、含巯基的硅氧烷(5.3g,3.5wt%SH)、二甲基乙烯基化有机硅树脂(10g,0.42wt%乙烯基含量)、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(10g,0.45wt%乙烯基含量)。将混合物以2000rpm混合60秒;然后加入光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(0.3g)和抑制剂丁基化羟基甲苯(0.06g)。将混合物以2000rpm混合30s。然后加入二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)(0.3g)。将最终配制物在2000rpm下混合60s。

[0044] 表1:

[0045]

| 配制物                                           |           | A       | B   | C   | 比较 D | 比较 E |    |
|-----------------------------------------------|-----------|---------|-----|-----|------|------|----|
| 二甲基, 甲基(巯基丙基) 硅氧烷<br>(3.5wt% SH 含量)           |           | 8.0     | 8.2 | 8.6 | 0    | 5.3  |    |
| 巯基丙基和二甲氧基甲硅烷基封端的聚<br>二甲基硅氧烷<br>(1.5wt% SH 含量) |           | 0       | 0   | 0   | 12.3 | 4    |    |
| 二甲基乙烯基和三甲基有机硅树脂<br>(0.42wt%乙烯基含量)             |           | 10      | 10  | 10  | 10   | 10   |    |
| 乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷<br>(0.45wt%乙烯基含量)               |           | 10      | 10  | 10  | 10   | 10   |    |
| 双固化硅氧烷 A                                      |           | 4       | 10  | 20  | 0    | 0    |    |
| 甲基三甲氧基硅烷                                      |           | 0.2     | 0.5 | 1   | 0    | 0    |    |
| 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮                           |           | 0.3wt%  |     |     |      |      |    |
| 丁基化羟基甲苯                                       |           | 0.06wt% |     |     |      |      |    |
| 二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)                               |           | 0.3wt%  |     |     |      |      |    |
| UV 暴露区域<br>2J/cm2 UV 辐照                       |           | 已固化     | 已固化 | 已固化 | 发粘   | 已固化  |    |
| 遮蔽区域                                          | 24 小时, 室温 | 已固化     | 已固化 | 已固化 | 未固化  | 未固化  |    |
|                                               | 72 小时, 室温 | 已固化     | 已固化 | 已固化 | 已固化  | 已固化  |    |
| UV 和湿固化后的<br>机械性能                             |           | 肖氏硬度 A  | 31  | 22  | 20   | 21   | 24 |