



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118382676 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202280077457.5

(22) 申请日 2022.10.17

(30) 优先权数据

63/287214 2021.12.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/046849 2022.10.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/107198 EN 2023.06.15

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 刘俊英 朱弼忠

(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.

C08L 83/04 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

低温快速固化双重固化硅酮

(57) 摘要

一种可固化组合物含有：(a) 每分子包含至少两个三烷氧基甲硅烷基基团并且不含烯基基团和巯基基团的第一有机聚硅氧烷；(b) 含有至少一个烯基基团并且不含巯基基团和烷氧基甲硅烷基基团的第二有机聚硅氧烷；(c) 每分子包含平均2个或更多个巯基基团并且不含烯基官能团和烷氧基甲硅烷基官能团的第三有机聚硅氧烷；(d) 光引发剂；(e) 缩合催化剂；以及(f) 任选地，烷氧基硅烷。

1. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含:

a. 第一有机聚硅氧烷,所述第一有机聚硅氧烷每分子包含至少两个三烷氧基甲硅烷基基团并且不含烯基基团和巯基基团,基于第一聚有机硅氧烷、第二聚有机硅氧烷和第三聚有机硅氧烷的组合重量,所述第一有机聚硅氧烷以35重量%至80重量%的范围内的浓度存在;

b. 第二有机聚硅氧烷,所述第二有机聚硅氧烷含有至少一个烯基基团并且不含巯基基团和烷氧基甲硅烷基基团,其中所述第二有机聚硅氧烷以10重量%至65重量%的范围内的浓度存在并且提供大于0.02重量%的双键碳基团的浓度,其中重量%值基于第一聚有机硅氧烷、第二聚有机硅氧烷和第三聚有机硅氧烷的组合重量;

c. 第三有机聚硅氧烷,所述第三有机聚硅氧烷每分子平均包含2个或更多个巯基基团并且不含烯基官能团和烷氧基甲硅烷基官能团,其中所述第三有机聚硅氧烷的浓度以基于第一聚有机硅氧烷、第二聚有机硅氧烷和第三聚有机硅氧烷的组合重量,0.5重量%至30重量%的范围并且足以提供每摩尔烯基基团0.3摩尔至4摩尔巯基基团的浓度存在;

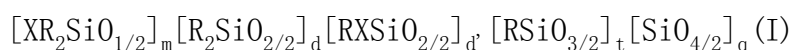
d. 光引发剂,所述光引发剂的浓度在可固化组合物重量的0.01重量%至5重量%的范围内;

e. 缩合催化剂,所述缩合催化剂的浓度在可固化组合物重量的0.01重量%至3重量%的范围内;以及

f. 任选地烷氧基硅烷,所述烷氧基硅烷的浓度在可固化组合物重量的0.1重量%至10重量%的范围内。

2. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述第一有机聚硅氧烷不含(甲基)丙烯酰基基团。

3. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述第一有机聚硅氧烷具有平均化学结构(I):



其中:

X在每次出现时独立地选自含三烷氧基甲硅烷基的基团;

R在每次出现时独立地选自含有1个至6个碳原子的烃基基团;

R' 是具有1个至6个碳原子的亚烷基基团;

下标m具有2至10的范围内的平均值;

下标d具有20至5000的范围内的平均值;

下标d' 具有0至50的范围内的平均值;

下标t具有0至100的平均值;并且

下标q具有0至10的平均值。

4. 根据权利要求3所述的可固化组合物,其中X选自:

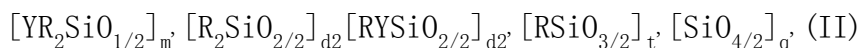
(RO)₃Si-;

以及

(RO)₃Si-R'-R₂SiO-R₂Si-R'-

其中R在每次出现时独立地选自具有1个至6个碳原子的烃基基团,并且R' 在每次出现时独立地选自具有1个至6个碳原子的亚烷基基团。

5. 根据任一前述权利要求所述的可固化组合物, 其中所述第二聚有机硅氧烷具有平均化学结构(II):



其中: Y在每次出现时独立地是具有2个至8个碳原子的末端烯基基团; R在每次出现时独立地选自具有1个至6个碳原子的烃基基团; 下标m' 具有2至10范围内的平均值; 下标d2具有20至5000范围内的平均值; 下标d2' 具有0至50范围内的平均值; 下标t' 具有0至100范围内的平均值; 并且下标q' 具有0至10范围内的平均值。

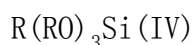
6. 根据权利要求5所述的可固化组合物, 其中每个R是甲基, Y是乙烯基, 下标m具有50至800范围内的平均值, 并且n是0。

7. 根据任一前述权利要求所述的可固化组合物, 其中所述第三有机聚硅氧烷具有平均化学组成(III):



其中: R在每次出现时独立地选自具有1个至6个碳原子的烃基基团; R''是 $\text{HS}(\text{CH}_2)_t\text{CH}_2-$, 其中下标t具有1至7的范围内的平均值; 下标j具有0至2的范围内的平均值; 并且选择下标o和p以提供基于所述第三有机聚硅氧烷的重量, 0.5重量%至15.0重量%的范围内的巯基基团的重量比。

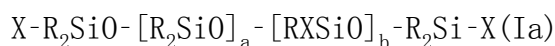
8. 根据任一前述权利要求所述的可固化组合物, 其中所述烷氧基硅烷是具有平均化学结构(IV)的烷基三烷氧基硅烷:



其中: R在每次出现时独立地选自平均具有1个至6个碳原子的烃基基团。

9. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中:

a. 所述第一聚有机硅氧烷以第一聚有机硅氧烷、第二聚有机硅氧烷和第三聚有机硅氧烷的组合重量的40重量%至80重量%的范围内的浓度存在并且具有选自以下的平均化学结构:



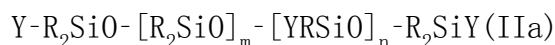
其中在每次出现时: X是 $-\text{R}'-\text{SiR}_2-\text{OSiR}_2-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$, R是甲基, R'是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 并且其中下标a具有145至290的范围内的平均值, 并且下标b是0;

以及



其中在每次出现时: X是 $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}'-\text{R}_2\text{SiO}-\text{R}_2\text{Si}-\text{R}'-$, R是甲基, R'是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 并且其中下标a具有55至57的范围内的平均值, 并且下标b是0;

b. 所述第二聚有机硅氧烷以第一聚有机硅氧烷、第二聚有机硅氧烷和第三聚有机硅氧烷的组合重量的16重量%至50重量%的范围内的浓度存在并且具有选自以下的平均化学结构:



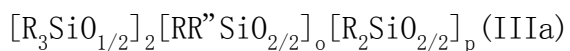
其中在每次出现时: R是甲基, Y是乙烯基基团, 下标m具有120至770范围内的平均值, 并且下标n是0;

以及



其中在每次出现时:R是甲基,Y为乙烯基基团,下标m具有55至57的范围内的平均值,并且下标n是0;

c.所述第三聚有机硅氧烷以第一聚有机硅氧烷、第二聚有机硅氧烷和第三聚有机硅氧烷的组合重量的1重量%至10重量%的范围内的浓度存在并且具有平均化学组成(IIIa):



其中:R在每次出现时是甲基,R''是 $HS(CH_2)_2CH_2-$,下标p具有40至45的范围内的值,并且下标o具有平均值5;

d.所述组合物包含光引发剂;

e.所述组合物包含缩合催化剂;并且

f.所述组合物包含甲基三甲氧基硅烷作为烷氧基硅烷。

10.根据任一前述权利要求所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物不含具有烯基官能团和烷氧基官能团两者的聚硅氧烷。

低温快速固化双重固化硅酮

技术领域

[0001] 本发明涉及通过紫外光和湿气两者固化的双重固化组合物。

[0002] 引言

[0003] 通过紫外光 (UV) 和湿气两者固化的双重固化组合物可用于例如涂层、封装、灌封和粘合剂应用中,在这些应用中涂层的所有部分暴露于光是困难的,但需要涂层的快速固化。组合物的UV光固化方面通过UV光暴露提供了组合物的快速初始固化,以促进持续加工或处理而不损坏涂层。湿气固化机制用于固化被阻挡未暴露于光(“阴影区域”)的组合物以及随时间更完全地固化组合物。

[0004] 许多双重固化组合物的挑战在于它们需要昂贵的“双重固化”聚合物,这些双重固化聚合物在同一聚合物上包含湿气和UV固化官能团两者。这些聚合物不仅制造昂贵,而且它们的结构构型受到限制,使得能够在同一聚合物上实现湿气和UV固化官能团两者。期望确定不需要双重固化聚合物的双重固化组合物。“双重固化聚合物”是含有可UV固化官能团和可湿气固化官能团两者的聚合物。双重固化聚合物的示例是含有烷氧基官能团和烯基官能团的聚合物。

[0005] 双重固化组合物的另一个理想特征是提高湿气固化步骤的速率和程度,以便更快速地完成组合物的固化。例如,理想的是在小于50分钟内实现将组合物湿气固化到无粘性的表面。更重要的是实现这样的湿气固化速率,同时在空气中4焦耳每平方厘米(J/cm^2)的UV暴露下实现无粘性的并且固化到至少一毫米深度下的UV固化。甚至更理想的是这样一种双重固化组合物,使用硫醇-烯UV固化化学该双重固化组合物实现这些组成和性能特性,以避免基于(甲基)丙烯酸酯的UV固化体系的问题。

发明内容

[0006] 本发明提供了同时提供双重固化组合物的问题的解决方案,该双重固化组合物不需要双重固化聚合物并且在小于50分钟内实现湿气固化到无粘性的表面,在空气中 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 的UV照射下实现无粘性的并固化到至少一毫米的深度并且利用硫醇-烯UV固化化学的UV固化。

[0007] 令人惊讶地,本发明是发现能够实现前述理想的双重固化性能的三种不同的有机聚硅氧烷:烯基官能有机聚硅氧烷、巯基官能有机聚硅氧烷和三烷氧基官能有机聚硅氧烷的组合物的结果。湿气固化性能的关键是使用三烷氧基官能聚硅氧烷代替在双重固化组合物中使用的更通常的二烷氧基官能聚硅氧烷以实现更快速的湿气固化。

[0008] 在第一方面中,本发明是一种可固化组合物,该可固化组合物包含:(a)第一有机聚硅氧烷,该第一有机聚硅氧烷每分子包含至少两个三烷氧基甲硅烷基基团并且不含烯基基团和巯基基团,基于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量,该第一有机聚硅氧烷以35重量%至80重量%的范围内的浓度存在;(b)第二有机聚硅氧烷,该第二有机聚硅氧烷含有至少一个烯基基团并且不含巯基基团和烷氧基甲硅烷基基团,其中该第二有机聚硅氧烷以10重量%至65重量%的范围内的浓度存在并且提供大于

0.02重量%的双键碳基团的浓度,其中重量%值基于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量;(c)第三有机聚硅氧烷,该第三有机聚硅氧烷每分子平均包含2个或更多个巯基基团并且不含烯基官能团和烷氧基甲硅烷基官能团,其中该第三有机聚硅氧烷的浓度以基于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量,0.5重量%至30重量%的范围内并且足以提供每摩尔烯基基团0.3摩尔至4摩尔巯基基团的浓度存在;(d)光引发剂,该光引发剂的浓度在可固化组合物重量的0.01重量%至5重量%的范围内;(e)缩合催化剂,该缩合催化剂的浓度在可固化组合物重量的0.01重量%至3重量%的范围内;以及(f)任选地烷氧基硅烷,该烷氧基硅烷的浓度在可固化组合物重量的0.1重量%至10重量%的范围内。

[0009] 值得注意的是,可固化组合物可以不含含有烷氧基官能团和烯基官能团两者的聚合物并且可以完全不含双重固化聚合物。

[0010] 本发明的组合物可用作例如涂层、封装、灌封和粘合剂应用中的双重固化组合物,在这些应用中涂层的所有部分暴露于光是困难的,但需要涂层的快速固化。

具体实施方式

[0011] 当未用测试方法编号表示日期时,测试方法是指截至本文档的优先权日的最新测试方法。对测试方法的引用包括对测试协会和测试方法编号两者的引用。以下测试方法缩写和标识适用于本文:ASTM是指ASTM国际协会方法;EN是指欧洲标准;DIN是指德国标准化学会;ISO是指国际标准化组织;并且UL是指美国保险商实验室。

[0012] 由产品的商品名标识的产品是指在本文档的优先权日可以那些商品名获得的组合物。

[0013] “多个”是指两个或更多个。“和/或”意指“和,或作为替代形式”。除非另外指明,否则所有范围均包括端点。

[0014] “(甲基)丙烯酰基基团”包括 $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{COO}-$ 基团以及 $-\text{CH}_2-\text{CA}-\text{COOA}$ 基团,其中A在每次出现时独立地选自氢基团和烃基基团。

[0015] 聚合物的化学结构和组成表示聚合物的平均化学组成,并且除非另有说明,包括指定的聚合物单元的任何构型,包括无规聚合物、嵌段共聚物和它们的组合。

[0016] 本发明是一种可固化组合物。这意味着该可固化组合物能够在组合物中的组分之间进行交联反应。本发明实际上是能够进行紫外(UV)光引发的固化以及湿气固化的双重固化可固化组合物。

[0017] 可固化组合物包含三种有机聚硅氧烷:第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷。

[0018] 第一有机聚硅氧烷每分子包含至少两个三烷氧基甲硅烷基基团并且不含烯基基团和巯基基团。第一有机聚硅氧烷可以不含(甲基)丙烯酰基基团。第一有机聚硅氧烷每分子可以含有多于两个三烷氧基甲硅烷基基团。三烷氧基甲硅烷基基团是含有 $(\text{RO})_3\text{Si}-$ 官能团的基团,其中R在每次出现时独立地选自烃基团,优选地选自具有平均1个至8个碳原子的烃基团,更优选地R是甲基。

[0019] 第一有机聚硅氧烷可以是具有化学组成(I)的一种有机聚硅氧烷或多于一种有机聚硅氧烷的任何组合:

[0020] $[XR_2SiO_{1/2}]_m[R_2SiO_{2/2}]_d[RXSiO_{2/2}]_{d'}[RSiO_{3/2}]_t[SiO_{4/2}]_q$ (I)

[0021] 其中:

[0022] X在每次出现时独立地选自含有三烷氧基甲硅烷基的基团,诸如-Si(OR)₃和-R'-SiR₂-OSiR₂-R'-Si(OR)₃;

[0023] R在每次出现时独立地选自含有一个或多个、甚至2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、甚至5个或更多个,而同时6个或更少个、5个或更少个、4个或更少个、3个或更少个、甚至2个或更少个碳原子的烃基基团;优选地,R在每次出现时是甲基;

[0024] R'是具有一个或多个,并且可以具有2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、甚至5个或更多个,而同时6个或更少个、5个或更少个、4个或更少个、3个或更少个、甚至2个或更少个碳原子的亚烷基基团;优选地,R'是-CH₂CH₂-;

[0025] 下标m具有2或更大的平均值,并且可以为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,并且同时通常为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;

[0026] 下标d具有20或更大的平均值,并且可以为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,而同时通常为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、甚至30或更小;

[0027] 下标d'具有0或更大的平均值,并且可以为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,而同时通常为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;

[0028] 下标t具有0或更大的平均值,并且可以为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,而同时通常为100或更小,并且可以为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;并且

[0029] 下标q具有0或更大的平均值,并且可以为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,而同时通常为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。

[0030] 第一有机聚硅氧烷可以是具有平均化学结构(Ia)或(Ib)的有机聚硅氧烷,或者可以是具有平均化学结构(Ia)和(Ib)的有机聚硅氧烷的组合:

[0031] $X-R_2SiO-[R_2SiO]_a-[RXSiO]_b-R_2Si-X$ (Ia)

[0032] $Si[O-[R_2SiO]_a-[RXSiO]_b-R_2Si-X]_4$ (Ib)

[0033] 其中:

[0034] X和R如本文上文所定义;

[0035] 下标a具有20或更大的平均值,并且可以为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,而同时通常为5000或更小,并且可以为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；并且

[0036] 下标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，而同时通常具有50或更小的值，并且可以为40或更小、30或更小、20或更小、甚至10或更小。

[0037] 相对于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量，第一有机聚硅氧烷的浓度为35重量% (wt%) 或更大，并且可以为40wt% 或更大、45wt% 或更大、50wt% 或更大、55wt% 或更大、60wt% 或更大、65wt% 或更大、70wt% 或更大、甚至75wt% 或更大，而同时通常为80wt% 或更小，并且可以为75wt% 或更小、70wt% 或更小、65wt% 或更小、60wt% 或更小、55wt% 或更小、50wt% 或更小、45wt% 或更小、40wt% 或更小、或甚至35wt% 或更小。

[0038] 第二有机聚硅氧烷每分子包含至少一个烯基基团，优选地两个或更多个烯基基团，并且不含巯基基团和烷氧基甲硅烷基基团。理想地，烯基基团是末端烯基，这意味着该烯基基团在最远离其连接到聚硅氧烷主链的位置的两个碳之间具有碳-碳双键 (C=C)。优选地，烯基基团是乙烯基 (-CH=CH₂) 基团。

[0039] 第二有机聚硅氧烷可以是具有化学组成 (II) 的一种有机聚硅氧烷或多于一种有机聚硅氧烷的任何组合：



[0041] 其中：

[0042] Y在每次出现时独立地是具有2个至8个碳原子的末端烯基基团，并且可以具有2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、5个或更多个、6个或更多个、甚至7个或更多个，而同时通常含有8个或更少个，并且可以含有7个或更少个、6个或更少个、5个或更少个、4个或更少个、甚至3个或更少个碳原子；Y在每次出现时可以是乙烯基基团；

[0043] R在每次出现时独立地选自含有一个或多个、甚至2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、甚至5个或更多个，而同时6个或更少个、5个或更少个、4个或更少个、3个或更少个、甚至2个或更少个碳原子的烃基基团；优选地，R在每次出现时是甲基；

[0044] 下标m' 具有2或更大的平均值，并且可以为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，并且同时通常为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；

[0045] 下标d2具有20或更大的平均值，并且可以为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，而同时通常为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、甚至30或更小；

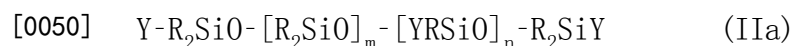
[0046] 下标d2' 具有0或更大的平均值，并且可以为1或更大、2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更大、15或更大、20或更大、30或更大、甚至40或更大，而同时通常为50或更小、40或更小、30或更小、20或更小、10或更小、或甚至5或更小；

[0047] 下标t' 具有0或更大的平均值，并且可以为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,而同时通常为100或更小,并且可以为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;并且

[0048] 下标q' 具有0或更大的平均值,并且可以为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,而同时通常为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。

[0049] 第二有机聚硅氧烷可以为或包括选自具有平均化学结构 (IIa) 或 (IIb) 的那些的一种有机聚硅氧烷或多于一种有机聚硅氧烷的任何组合:



[0052] 其中:

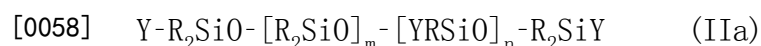
[0053] Y在每次出现时独立地是具有2个至8个碳原子的末端烯基基团,并且可以具有2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、5个或更多个、6个或更多个、甚至7个或更多个,而同时通常含有8个或更少个,并且可以含有7个或更少个、6个或更少个、5个或更少个、4个或更少个、甚至3个或更少个碳原子;Y在每次出现时可以是乙烯基基团;

[0054] R在每次出现时独立地选自具有1个至6个碳原子的烷基基团,并且可以具有一个或多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、甚至5个或更多个,而同时通常含有6个或更少个,并且可以含有5个或更少个、4个或更少个、3个或更少个、甚至2个或更少个碳原子;R在每次出现时可以是甲基;

[0055] 下标m具有20至5000的范围内的平均值,并且可以为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,而同时通常为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;并且

[0056] 下标n具有0至20的范围内的平均值,并且可以为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,而同时通常为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、或甚至1或更小。

[0057] 例如,第二有机聚硅氧烷可以选自:



[0059] 其中在每次出现时:R是甲基,Y是乙烯基基团,下标m具有120至770范围内的平均值,并且下标n是0;以及



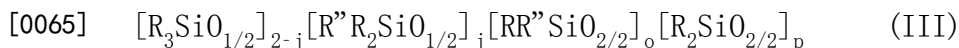
[0061] 其中在每次出现时:R是甲基,Y为乙烯基基团,下标m具有55至57的范围内的平均值,并且下标n是0。

[0062] 相对于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量,

第二有机聚硅氧烷的浓度为10wt %或更大,并且可以为15wt %或更大、20wt %或更大、25wt %或更大、30wt %或更大、35wt %或更大、40wt %或更大、45wt %或更大、50wt %或更大、55wt %或更大、甚至60wt %或更大,而同时通常为65wt %或更小,并且可以为60wt %或更小、55wt %或更小、50wt %或更小、45wt %或更小、40wt %或更小、35wt %或更小、30wt %或更小、25wt %或更小、或甚至20wt %或更小。基于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量,平均0.02wt %或更多、或0.05wt %或更多、0.10wt %或更多、0.20wt %或更多、0.30wt %或更多、0.40wt %或更多、0.50wt %或更多、0.60wt %或更多、0.70wt %或更多、0.80wt %或更多、0.90wt %或更多、1.0wt %或更多、甚至1.5wt %或更多,而同时通常3.0wt %或更少、甚至2.5wt %或更少、2.0wt %或更少、1.5wt %或更少、1.0wt %或更少、0.5wt %或更少、0.25wt %或更少、甚至0.10wt %或更少的双键碳基团(基于式 $\text{HC}=\text{CH}$ 计算的双键碳基团)。

[0063] 第三有机聚硅氧烷每分子包含平均2个或更多个巯基基团($-\text{SH}$)并且不含烯基官能团和烷氧基甲硅烷基官能团。理想地,第三有机聚硅氧烷是线性有机聚硅氧烷。第三有机聚硅氧烷可以含有末端巯基基团并且不含侧链巯基基团;侧链巯基基团并且不含末端巯基基团;或者可以含有末端巯基基团和侧链巯基基团的组合。理想地,基于第三有机聚硅氧烷的重量,第三有机聚硅氧烷含有浓度在0.5重量%至15.0重量%范围内的巯基基团。

[0064] 第三有机聚硅氧烷可以具有平均化学组成(III):



[0066] 其中:

[0067] R在每次出现时独立地选自具有1个至6个碳原子的烃基基团,并且可以具有一个或多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、甚至5个或更多个,而同时通常含有6个或更少个,并且可以含有5个或更少个、4个或更少个、3个或更少个、甚至2个或更少个碳原子;R在每次出现时可以是甲基;

[0068] R''是 $\text{HS}(\text{CH}_2)_t\text{CH}_2-$

[0069] 下标t具有1或更大的平均值,并且可以为2或更大、3或更大、4或更大、5或更大、甚至6或更大,而同时通常为7或更小,并且可以为6或更小、5或更小、4或更小、3或更小、甚至2或更小;

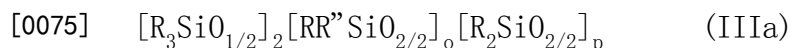
[0070] 下标j具有0或更大的平均值,并且可以为1或更大,并且同时为2或更小,或者甚至为1或更小,条件是下标j和o的总和具有至少2的平均值;

[0071] 期望地,选择下标o和p以提供基于第三有机聚硅氧烷的重量在0.5重量%至15.0重量%范围内的巯基基团的重量比。

[0072] 通常,下标o具有0或更大的平均值,并且可以为1或更大、2或更大,并且可以为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,而同时通常为30或更小、25或更小、20或更小、15或更小、10或更小,并且可以为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、甚至2或更小;并且

[0073] 通常,下标p具有3或更大、5或更大、10或更大、20或更大、30或更大、40或更大的平均值,并且可以为41或更大、42或更大、43或更大、甚至44或更大,而同时通常为500或更小、250或更小、100或更小、75或更小、50或更小、45或更小,并且可以为44或更小、43或更小、42或更小、甚至41或更小;并且

[0074] 例如,第三有机聚硅氧烷可以具有平均化学组成(IIIa):



[0076] 其中:R在每次出现时是甲基,R''是 $HS(CH_2)_2CH_2-$,下标p具有在40至45的范围内的值,并且下标o具有平均值5。

[0077] 相对于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量,第三有机聚硅氧烷的浓度通常为0.5wt%或更大,并且可以为0.6wt%或更大、1wt%或更大、2wt%或更大、3wt%或更大、4wt%或更大、5wt%或更大、6wt%或更大、7wt%或更大、8wt%或更大、9wt%或更大、10wt%或更大、15wt%或更大、20wt%或更大、甚至25wt%或更大,而同时通常为30wt%或更小,并且可以为25wt%或更小、20wt%或更小、15wt%或更小、10wt%或更小、甚至5wt%或更小。

[0078] 可固化组合物还包含光引发剂。光引发剂通过暴露于光(通常为紫外(UV)光)而触发,以形成引发化学反应的自由基。合适的光引发剂的示例包括选自以下组成的组的任何一种或多于一种的任何组合:二苯甲酮、经取代的二苯甲酮、苯乙酮、经取代的苯乙酮(诸如二乙氧基苯乙酮(DEAP))、安息香和其烷基酯(诸如安息香甲醚、安息香乙醚和安息香异丙醚)、氧杂蒽酮和经取代的氧杂蒽酮(诸如二乙氧基氧杂蒽酮、氯噻吨酮)、偶氮双异丁腈、N-甲基二乙醇胺二苯甲酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦。光引发剂可以是选自以下组成的组的任何一种或任何组合:2-羟基-2-甲基苯丙酮和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦。

[0079] 相对于可固化组合物重量,光引发剂以0.01wt%或更大的浓度存在,并且可以为0.05wt%或更大、0.1wt%或更大、0.5wt%或更大、1.0wt%或更大、1.25wt%或更大、1.50wt%或更大、2.0wt%或更大、甚至2.5wt%或更大的浓度存在,而同时通常以5wt%或更小的浓度存在,并且可以为4wt%或更小、3wt%或更小、2wt%或更小、1wt%或更小或甚至0.5wt%或更小。

[0080] 可固化组合物还包含缩合催化剂。合适的湿气固化催化剂包括选自钛化合物、锡化合物和锆化合物组成的组的任一种有机金属催化剂或多于一种有机金属催化剂的组合。合适的钛化合物的示例包括钛酸四叔丁酯、原钛酸四异丙酯、原钛酸四丁氧酯、二(异丙氧基)双(乙酰乙酸乙酯)钛、二(异丙氧基)双(乙酰乙酸甲酯)钛、二(异丙氧基)双(乙酰丙酮)钛以及与甲基三甲氧基硅烷混合的乙酰乙酸乙酯钛络合物。合适的锡化合物的示例包括二月桂酸二丁基锡和二辛酸二丁基锡。合适的锆化合物的示例包括四(异丙氧基)锆、四(正丁氧基)锆、四(叔丁氧基)锆、二(异丙氧基)双(乙酰乙酸乙酯)锆、二(异丙氧基)双(乙酰乙酸甲酯)锆和二(异丙氧基)双(乙酰丙酮)锆。缩合催化剂可以是选自以下组成的组的任何一种或任何组合:钛酸四叔丁酯和与甲基三甲氧基硅烷混合的乙酰乙酸乙酯钛络合物。

[0081] 相对于可固化组合物重量,缩合催化剂的浓度为0.01wt%或更大,并且可以为0.05wt%或更大、0.10wt%或更大、0.15wt%或更大、0.20wt%或更大、0.30wt%或更大、0.40wt%或更大、0.50wt%或更大、0.60wt%或更大、0.70wt%或更大、0.80wt%或更大、0.90wt%或更大、1.0wt%或更大、1.5wt%或更大、2.0wt%或更大、甚至2.5wt%或更大,同时通常为3.0wt%或更小,并且可以为2.0wt%或更小、1.5wt%或更小、1.0wt%或更小、0.50wt%或更小、0.10wt%或更小、或甚至0.05wt%或更小。

[0082] 任选地,可固化组合物还包含烷氧基硅烷。烷氧基硅烷用作反应性稀释剂、交联剂和/或水分清除剂。烷氧基硅烷参与组合物的固化反应并结合到所得的固化组合物中,从而阻止它们成为可从固化反应中提取的组分。

[0083] 理想地,烷氧基硅烷是二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或二烷氧基和三烷氧基硅烷的组合。最优选地,烷氧基硅烷是三烷氧基硅烷。

[0084] 烷氧基硅烷化合物理想地具有以下结构:

[0085] $R_f^5 Si(OR^5)_{4-f}$

[0086] 其中下标f是一、二或三(优选地为一或二,最优选地为一)并且R⁵在每次出现时独立地选自自由甲基基团、乙基基团、丙基基团和丁基基团组成的组。合适的烷氧基硅烷化合物的示例包括选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷的任一种或多种的组合。

[0087] 基于可固化组合物重量,本发明的组合物可以含有0wt%或更多、0.1wt%或更多、0.5wt%或更多、1wt%或更多、2wt%或更多、3wt%或更多、4wt%或更多、5wt%或更多、6wt%或更多、7wt%或更多、8wt%或更多、甚至9wt%或更多,而同时通常含有10wt%或更少、9wt%或更少、8wt%或更少、7wt%或更少、6wt%或更少、5wt%或更少、4wt%或更少、3wt%或更少、2wt%或更少、或甚至1wt%或更少的烷氧基硅烷化合物。

[0088] 实施例

[0089] 表1列出了在以下组合物的组分。缩写为:

[0090] 第一聚有机硅氧烷(“FP”)、第二聚有机硅氧烷(“SP”)、第三聚有机硅氧烷(“TP”)、光引发剂(“PI”)、湿气固化催化剂(“MCC”)、烷氧基硅烷(“AS”)、乙烯基(“Vi”)和甲基(“Me”)。

[0091] 表1

[0092]

组分	描述	来源
FP-1	$\text{Si}(\text{OMe})_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{Si-Me}_2\text{SiO-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{SiO-[Me}_2\text{SiO]}_{290}\text{-Me}_2\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{SiO-Me}_2\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$	如下所述制备
FP-2	$\text{Si}(\text{OMe})_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{Si-Me}_2\text{SiO-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{SiO-[Me}_2\text{SiO]}_{145}\text{-Me}_2\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{SiO-Me}_2\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$	如下所述制备
FP-3	$[(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{SiO-Me}_2\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}_2\text{SiO-(Me}_2\text{SiO)}_{56.75}]_4\text{Si}$	如下所述制备
SP-1	$\text{ViMe}_2\text{SiO[Me}_2\text{SiO]}_{121}\text{SiMe}_2\text{Vi}$	可以名称 DOWSIL™ 7038 从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 获得
SP-2	$\text{ViMe}_2\text{SiO[Me}_2\text{SiO]}_{766}\text{SiMe}_2\text{Vi}$	可以名称 XIAMETER™ RBL-9128 从陶氏化学公司获得
SP-3	$\text{ViMe}_2\text{SiO[Me}_2\text{SiO]}_{493}\text{SiMe}_2\text{Vi}$	可以名称 SILASTIC™ SFD 120 从陶氏化学公司获得
SP-4	$[\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}]_4[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{227}[\text{SiO}_{4/2}]$	根据 US6806339 中的教导制备
TP-1	具有以下平均化学组成的二甲基硅氧烷甲基(3-巯基丙基)硅氧烷: $[\text{Me}_3\text{SiO}]_2[(\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)\text{MeSiO}]_5[\text{Me}_2\text{SiO}]_{43}$	根据 US4780486A 中教导的方法制备
PI-1	2-羟基-2-甲基苯丙酮	可以名称 Darocur™ 1173 从 IGM 树脂公司 (IGM Resins) 获得
PI-2	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦	可以名称 Irgacure™ 819 从 IGM 树脂公司获得

[0093]

MCC-1	钛酸四叔丁酯 (TtBT)	可购自西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)
MCC-2	与甲基三甲氧基硅烷混合的乙酰乙酸乙酯钛络合物	可以名称 Tyzor™ PITA-SM 从杜邦公司 (DuPont) 获得
AS-1	甲基三甲氧基硅烷	可购自西格玛-奥德里奇公司
Karstedt 催化剂	铂(O)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物溶液	可购自西格玛-奥德里奇公司
ETM 转化剂	乙烯三甲氧基甲硅烷基-四甲基二硅氧烷: $\text{HMe}_2\text{Si-OSiMe}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OMe)}_3$	根据 US4871827 中的教导制备
双官能有机聚硅氧烷 (“DFO”)	$(\text{MeO})_2\text{ViSiO-[Me}_2\text{SiO]}_{200}\text{-Si(OMe)}_2\text{Vi}$	根据 US20200207985A1 中的教导制备
前体 A1	$\text{ViMe}_2\text{SiO-[Me}_2\text{SiO]}_{290}\text{-SiMe}_2\text{Vi}$	可以名称 XIAMETER™ RBL-9117 从陶氏化学公司获得
前体 A2	$\text{ViMe}_2\text{SiO-[Me}_2\text{SiO]}_{145}\text{-SiMe}_2\text{Vi}$	可以名称 XIAMETER™ RBL-9119 从陶氏化学公司获得

[0094] Tyzor是杜邦公司(E.I. Du Pont De Nemours and Company)的商标。Darocur是IGM集团(IGM group B.V.)的商标。Irgacure是巴斯夫股份公司(BASF SE Company)的商标。DOWSIL是陶氏化学公司的商标。XIAMETER和SILASTIC是道康宁公司(Dow Corning Corporation)的商标。

[0095] FP-1的合成

[0096] 将50g前体A1和1.19g ETM转化剂在150毫升(mL)圆底烧瓶中合并,并且搅拌5分钟。添加10重量份/百万重量份的Karstedt催化剂烧瓶内容物。使反应在25摄氏度(°C)下进行5小时,直到红外光谱显示SiH峰消失为止,这表明反应完成。

[0097] FP-2的合成

[0098] 将50g前体A2和2.33g ETM转化剂在150毫升(mL)圆底烧瓶中合并,并且搅拌5分钟。添加10重量份/百万重量份的Karstedt催化剂烧瓶内容物。使反应在25摄氏度(°C)下进行5小时,直到红外光谱显示SiH峰消失为止,这表明反应完成。

[0099] FP-3的合成

[0100] 将50g前体A3和3.08g ETM转化剂在150毫升(mL)圆底烧瓶中合并,并且搅拌5分钟。添加10重量份/百万重量份的Karstedt催化剂烧瓶内容物。使反应在25摄氏度(°C)下进行5小时,直到红外光谱显示反应完成,没有SiH峰为止。

[0101] 样品组合物

[0102] 根据表2中的调配物制备样品组合物,其中每种调配物的每种组分的量以克(g)列出。调配物的特性也在表2中。乙烯基含量报告为相对于第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷和第三有机聚硅氧烷的组合重量的重量百分比。UV固化的评估提供了对样品是无粘性

固化(“合格”)还是粘性固化(不合格)以及以毫米(mm)为单位的UV固化深度的指示。使用以下UV固化测试表征UV。湿气固化的评估确定实现无粘性表面的时间(以分钟为单位),并且根据以下湿气固化测试进行评估。

[0103] UV固化测试

[0104] 为了确定UV固化深度,用样品填充直径为2.54厘米且深度为20毫米的聚四氟乙烯块孔,然后使用具有汞灯(UVA和UVB)的Colight UV设备将样品暴露于4焦耳每平方厘米的UV辐射。暴露后立即用腈-手套涂覆的手指擦拭涂层表面。如果没有样品材料转移到腈手套上,则涂层被认为是“无粘性的”。从孔中取出样品,并且用KimwipesTM牌吸水薄纸(Kimwipe是金佰利国际公司(KimberlyClark Worldwide, Inc.)的商标)轻轻地擦去任何未固化的样品。用尺子测量经固化的样品的厚度以确定固化深度。

[0105] 湿气固化测试

[0106] 将1.27毫米(50密耳)厚的样品材料膜刮涂到FR4板上,并且使其在22°C和35-42%相对湿度的暗室中固化。使用腈-手套涂覆的手指周期性地擦拭涂层表面。如果样品材料转移到腈手套上,则涂层不具有粘性。记录样品变得无粘性所需的时间,如通过没有样品材料转移到腈手套所证明的。

[0107]

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
组成特性																			
SH/Vi 摩尔比	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																			
无粘性	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	不合格	不合格	合格	合格	合格	不合格
深度	8	12	15	16	18	18	18	12	8	10	12	8	12	0	0	18	18	18	0
湿气固化																			
时间 (min)	25	35	45	25	35	25	40	40	25	25	20	15	15	40	25	>60	未固化	50	25

* 不存在乙烯基组分