(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115151610 B
(45)授权公告日 2023.09.29

(21)申请号 202180015101.4

(22)申请日 2021.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115151610 A

(43)申请公布日 2022.10.04

(30)优先权数据
62/980357 2020.02.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/018521 2021.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/168075 EN 2021.08.26

(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 H·秋 权敏姬

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 张佳鑫 樊云飞

(51)Int.Cl.
C08L 83/04(2006.01)
C08L 83/10(2006.01)
C08G 77/20(2006.01)
C08G 77/42(2006.01)
C08G 77/392(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)

(56)对比文件
US 2019112430 A1,2019.04.18
US 2020032111 A1,2020.01.30
US 2016032102 A1,2016.02.04
US 2015232666 A1,2015.08.20
EP 2537878 A1,2012.12.26
US 2018327594 A1,2018.11.15
US 2016222217 A1,2016.08.04
JP 2015071741 A,2015.04.16
JP 2011202128 A,2011.10.13

审查员 李晨

权利要求书4页 说明书20页

(54)发明名称

能够光固化的有机硅组合物及其固化产物

(57)摘要

公开了一种能够UV固化的有机硅组合物。该能够UV固化的有机硅组合物包含:(A)有机聚硅氧烷,该有机聚硅氧烷在分子中具有至少两个烯基基团和至少一个芳基基团;(B)聚硅氧烷嵌段共聚物,该聚硅氧烷嵌段共聚物包含:(i)聚硅氧烷嵌段和(ii)有机嵌段,其中该聚硅氧烷嵌段(i)通过特定键与该有机嵌段(ii)键合,并且其中该聚硅氧烷嵌段共聚物在分子中具有至少两个硫醇基团;(C)光引发剂;和(D)无机填料。该组合物表现出优异的透明度,即使添加了无机填料以改进触变特性。

CN 115151610 B

1.一种能够光固化的有机硅组合物,所述能够光固化的有机硅组合物包含:

(A)有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷由以下平均组成式表示:

$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$

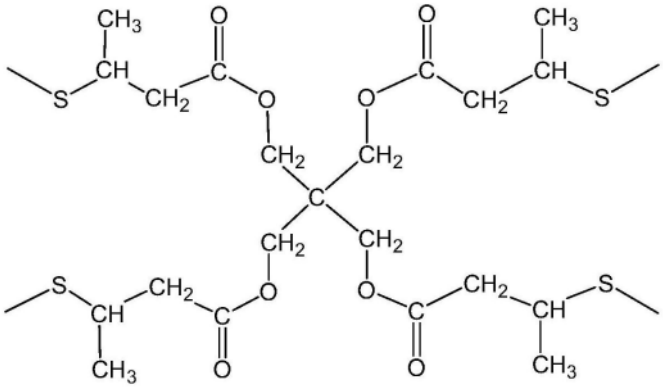
其中,R^1是C_{2-12}烯基基团;R^2是C_{1-12}烷基基团、C_{6-12}芳基基团或C_{7-12}芳烷基基团;条件是分子中的至少一个R^2是所述芳基基团或所述芳烷基基团;并且"a"和"b"是满足1≤a+b≤2.5且0.001≤a/(a+b)≤0.2的正数;

(B)聚硅氧烷嵌段共聚物,所述聚硅氧烷嵌段共聚物包含:

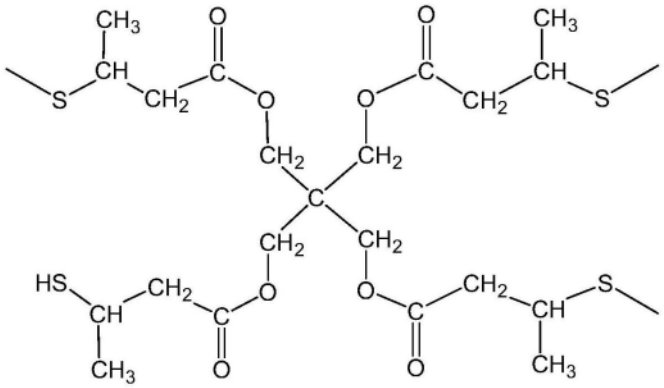
(i)由以下通式表示的聚硅氧烷嵌段:$(R^3_2SiO)_n$,其中每个R^3独立地为C_{1-12}烷基基团、C_{6-12}芳基基团或C_{7-12}芳烷基基团;并且"n"是至少5的正数;以及

(ii)有机嵌段,所述有机嵌段是选自由以下组成的组的至少一种:

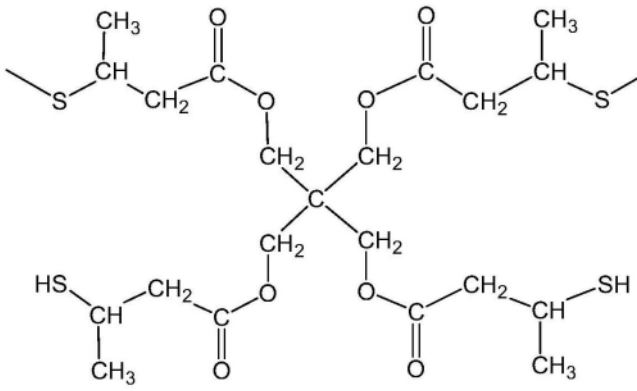
由下式表示的有机嵌段:



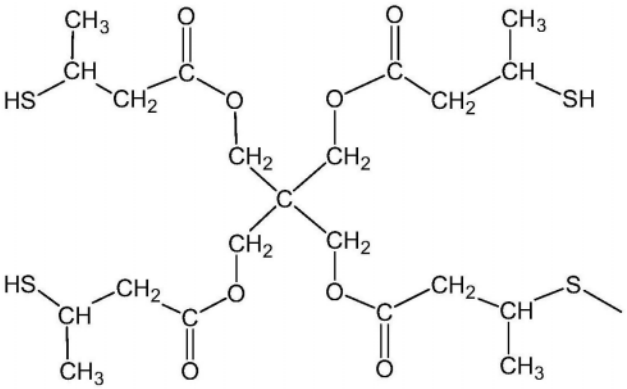
由下式表示的有机嵌段:



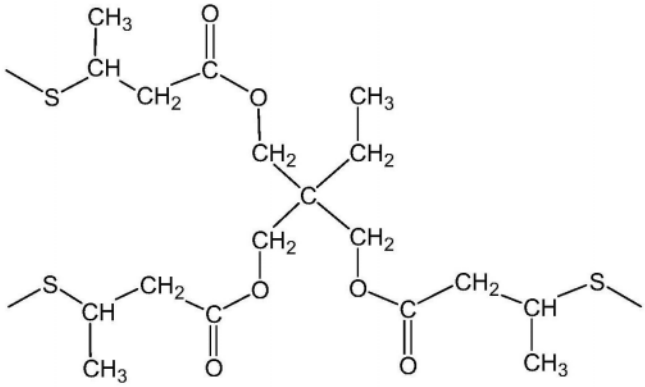
由下式表示的有机嵌段:



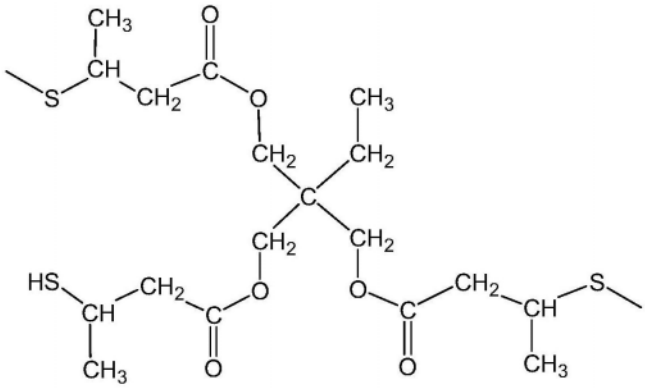
由下式表示的有机嵌段：



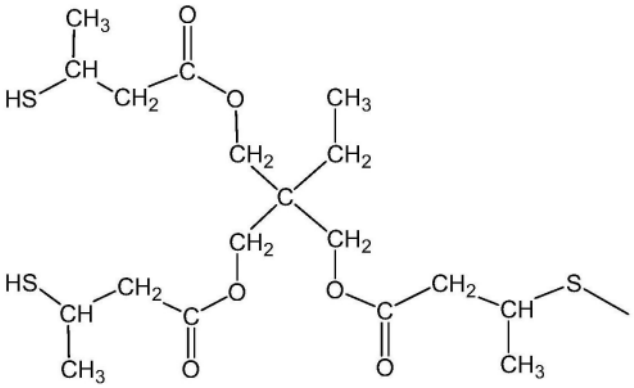
由下式表示的有机嵌段：



由下式表示的有机嵌段：



和由下式表示的有机嵌段：



，

其中所述聚硅氧烷嵌段(i)通过由以下通式表示的键与所述有机嵌段(ii)键合：(Si)-

R^4-(S),其中Si是所述聚硅氧烷嵌段(i)的化学结构中的原子;S是所述有机嵌段(ii)的化学结构中的原子;并且R^4是C_{2-6}亚烷基基团,并且

其中所述聚硅氧烷嵌段共聚物在分子中具有至少两个硫醇基团,所述聚硅氧烷嵌段共聚物的量使得组分(B)中的所述硫醇基团在每1摩尔组分(A)中的总烯基基团0.2摩尔至2.0摩尔的范围内;

(C)光引发剂,所述光引发剂的量占每100质量份的组分(A)和组分(B)的总质量的0.01质量份至5质量份;和

(D)无机填料,所述无机填料的量占每100质量份的组分(A)和组分(B)的总质量的0.01质量份至40质量份。

2.根据权利要求1所述的能够光固化的有机硅组合物,其中组分(B)中的所述聚硅氧烷嵌段(i)是选自由以下组成的组的至少一种:由下式表示的聚硅氧烷嵌段:$[(CH_3)_2SiO]_n$;

由下式表示的聚硅氧烷嵌段:$[(C_6H_5)_2SiO]_n$;

由下式表示的聚硅氧烷嵌段:$[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$;

和由下式表示的聚硅氧烷:$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$;

其中每个"n"是至少5的正数;并且每个"n1"和"n2"是正数,条件是"n1+n2"是至少5的正数。

3.根据权利要求1所述的能够光固化的有机硅组合物,其中组分(B)中的所述聚硅氧烷嵌段(i)的含量在所述聚硅氧烷嵌段(i)和所述有机嵌段(ii)之和的60质量%至90质量%的范围内。

4.根据权利要求1所述的能够光固化的有机硅组合物,其中组分(B)是通过B1和B2在存在B3的情况下通过用UV射线照射进行反应产生的反应产物:

(B1)聚硅氧烷,其由通式$R^5(R^3_2SiO)_nSiR^3_2R^5$表示,其中每个$R^3$独立地是$C_{1-12}$烷基基团、$C_{6-12}$芳基基团或$C_{7-12}$芳烷基基团;每个$R^5$独立地是$C_{2-6}$烯基基团;并且"n"是至少5的正数;

(B2)有机化合物,其在分子中具有至少三个硫醇基团;

(B3)光引发剂。

5.根据权利要求4所述的能够光固化的有机硅组合物,其中原材料(B1)是选自由以下组成的组的至少一种:由下式表示的聚硅氧烷:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

由下式表示的聚硅氧烷:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

由下式表示的聚硅氧烷:

$(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(C_6H_5)_2(CH=CH_2)$

由下式表示的聚硅氧烷:

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

和由下式表示的聚硅氧烷:

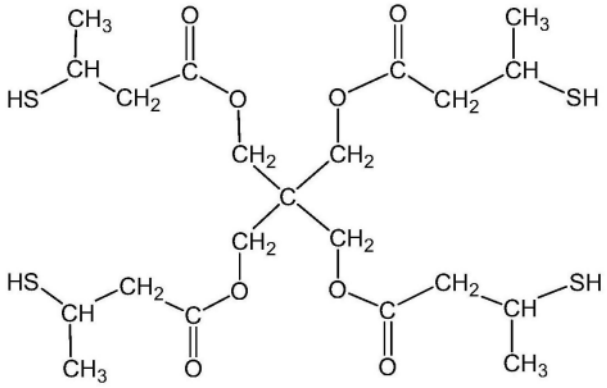
$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

其中每个"n"是至少5的正数;并且每个"n1"和"n2"是正数,条件是"n1+n2"是至少5的正数。

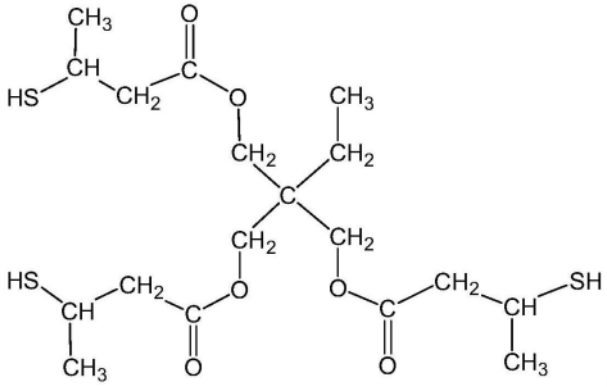
6.根据权利要求4所述的能够光固化的有机硅组合物,其中原材料(B1)具有通过凝胶

渗透色谱法根据标准聚苯乙烯基础的500至50,000的数均分子量。

7.根据权利要求4所述的能够光固化的有机硅组合物,其中原材料(B2)是选自由以下组成的组的至少一种:由下式表示的有机化合物:



和由下式表示的有机化合物:



。

8.根据权利要求4所述的能够光固化的有机硅组合物,其中原材料(B2)的反应量是使得原材料(B2)中的所述硫醇基团在每1摩尔原材料(B1)中的总烯基基团2.0摩尔至10.0摩尔的范围内的量。

9.一种固化产物,所述固化产物通过用光照射根据权利要求1至8中任一项所述的能够光固化的有机硅组合物获得。

能够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2020年2月23日提交的美国临时专利申请第62/980,357号的优先权和所有优点,该美国临时专利申请的内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种能够光固化的有机硅组合物及其固化产物。

[0004] 相关技术描述

[0005] 具有良好光学透明度和机械特性的能够固化的有机硅组合物用作粘合剂或密封剂。能够实现相对较低固化温度的能够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。近来需要能够光固化的有机硅组合物的触变特性来提高光学显示器的尺寸精度和生产率。例如,高触变的能够固化的有机硅组合物可用作能够模板/丝网印刷的材料或光学显示器的阻隔材料。

[0006] 专利文件1公开了一种能够光固化的有机硅树脂组合物,该能够光固化的有机硅树脂组合物包含:具有硅原子键合的巯基烷基基团的有机聚硅氧烷、具有硅原子键合的脂肪族不饱和基团的有机聚硅氧烷、光引发剂和具有脂肪族不饱和基团的硅烷化合物。然而,此类能够光固化的有机硅树脂组合物具有组合物展现出不良触变特性的问题。

[0007] 然而,专利文件2公开了一种触变的能够光固化的有机硅组合物,该触变的能够光固化的有机硅组合物包含:具有硅原子键合的巯基烷基基团的有机聚硅氧烷、具有硅原子键合的脂肪族不饱和基团的有机聚硅氧烷(包括直链有机聚硅氧烷和任选地包括支链有机聚硅氧烷)、光引发剂和具有180m^2/g至500m^2/g的BET比表面积的气相二氧化硅。专利文件3公开了一种能够光固化的有机硅组合物,该能够光固化的有机硅组合物包含:具有单元式的巯基官能有机聚硅氧烷:$[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_x[(CH_3)_2SiO]_y[R(CH_3)SiO]_z$、具有至少两个脂肪族不饱和碳-碳键的有机聚硅氧烷、填料和光引发剂,其中“x”为约0.01至约0.1,“y”为约0至约0.94,“z”为约0.05至约0.99,并且在每次出现时,R独立地为巯基烃基基团。然而,此类能够光固化的有机硅组合物具有组合物展现出不良透明度的问题。

[0008] 因此,期望开发一种能够光固化的有机硅组合物,该能够光固化的有机硅组合物展现出优异的透明度,即使添加了无机填料以改进触变特性。

[0009] 引用列表

[0010] 专利文件1:美国专利申请公开第2013/0065983 A1号

[0011] 专利文件2:美国专利申请公开第2015/0232666 A1号

[0012] 专利文件3:美国专利申请公开第2016/0244625 A1号

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 本发明的目的是提供一种能够光固化的有机硅组合物,该能够光固化的有机硅组合物展现出优异的透明度,即使添加了无机填料以改进触变特性。本发明的另一个目的是

提供一种展现出优异的透明度的固化产物。

[0015] 问题的解决方案

[0016] 本发明的能够光固化的有机硅组合物包含：

[0017] (A)有机聚硅氧烷，该有机聚硅氧烷由以下平均组成式表示：

[0018] $R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$

[0019] 其中，R^1是C_{2-12}烯基基团；R^2是C_{1-12}烷基基团、C_{6-12}芳基基团或C_{7-12}芳烷基基团；条件是分子中的至少一个R^2是该芳基基团或该芳烷基基团；并且“a”和“b”是满足$1\leqslant a+b\leqslant 2.5$且$0.001\leqslant a/(a+b)\leqslant 0.2$的正数；

[0020] (B)聚硅氧烷嵌段共聚物，该聚硅氧烷嵌段共聚物包含：

[0021] (i)由以下通式表示的聚硅氧烷嵌段：$(R^3_2SiO)_n$，其中每个R^3独立地为C_{1-12}烷基基团、C_{6-12}芳基基团或C_{7-12}芳烷基基团；并且“n”是至少约5的正数；以及

[0022] (ii)有机嵌段，该有机嵌段包括至少三个硫原子并且在其化学结构中不含硅原子，

[0023] 其中该聚硅氧烷嵌段(i)通过由以下通式表示的键与该有机嵌段(ii)键合：(Si)-R^4-(S)，其中Si是该聚硅氧烷嵌段(i)的化学结构中的原子；S是该有机嵌段(ii)的化学结构中的原子；并且R^4是C_{2-6}亚烷基基团，并且

[0024] 其中该聚硅氧烷嵌段共聚物在分子中具有至少两个硫醇(HS-)基团，该聚硅氧烷嵌段共聚物的量使得组分(B)中的该硫醇基团在每1摩尔组分(A)中的总烯基基团0.2摩尔至2.0摩尔的范围内；

[0025] (C)光引发剂，该光引发剂的量占每100质量份的组分(A)和组分(B)的总质量的约0.01质量份至约5质量份；以及

[0026] (D)无机填料，该无机填料的量占每100质量份的组分(A)和组分(B)的总质量的约0.01质量份至约40质量份。

[0027] 在各个实施方案中，组分(B)中的聚硅氧烷嵌段(i)是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的聚硅氧烷嵌段：

[0028] $[(CH_3)_2SiO]_n$

[0029] 由下式表示的聚硅氧烷嵌段：

[0030] $[(C_6H_5)_2SiO]_n$

[0031] 由下式表示的聚硅氧烷嵌段：

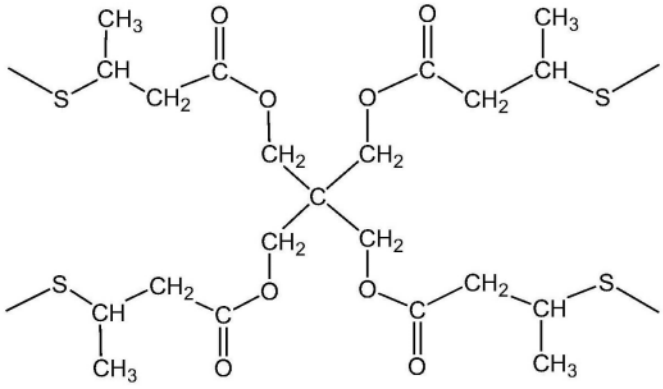
[0032] $[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$

[0033] 和由下式表示的聚硅氧烷：

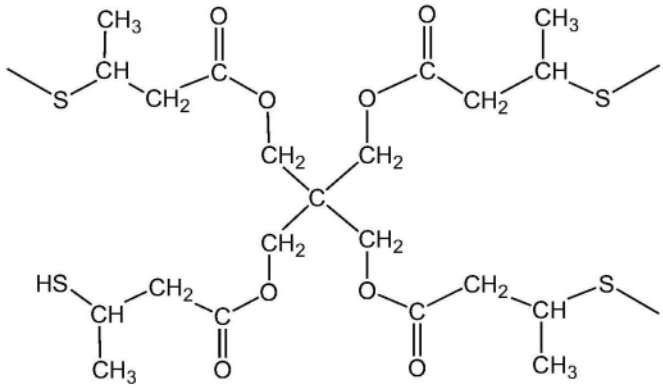
[0034] $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$

[0035] 其中每个“n”是至少约5的正数；并且每个“n1”和“n2”是正数，条件是“n1+n2”是至少约5的正数。

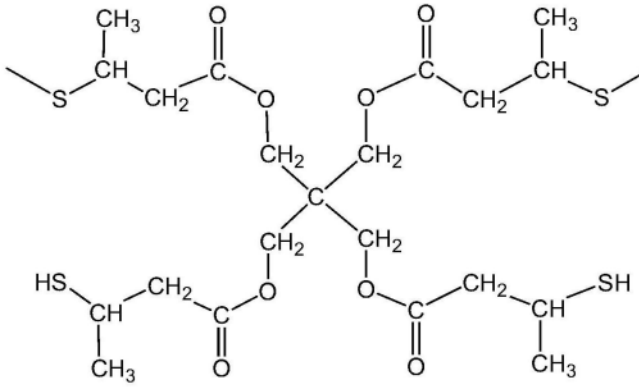
[0036] 在各个实施方案中，组分(B)中的有机嵌段(ii)是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的有机嵌段：

[0037] 

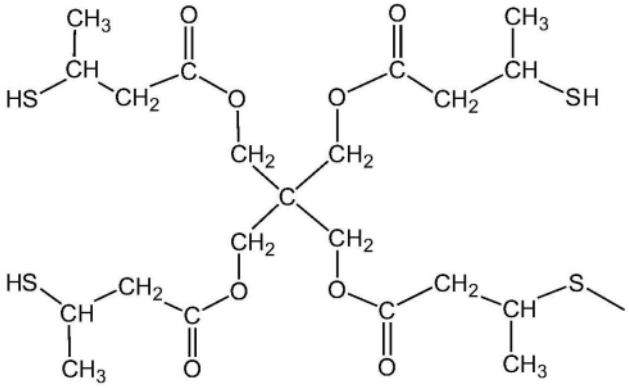
[0038] 由下式表示的有机嵌段：

[0039] 

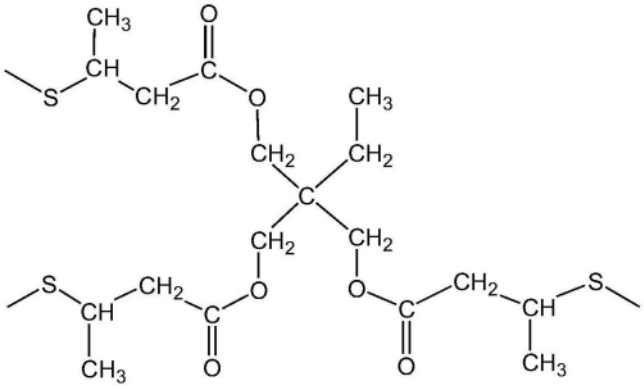
[0040] 由下式表示的有机嵌段：

[0041] 

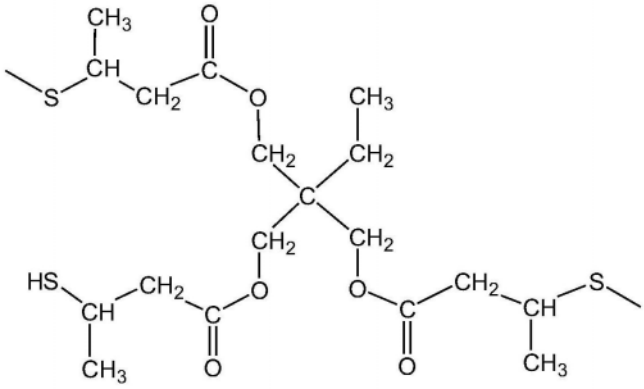
[0042] 由下式表示的有机嵌段：

[0043] 

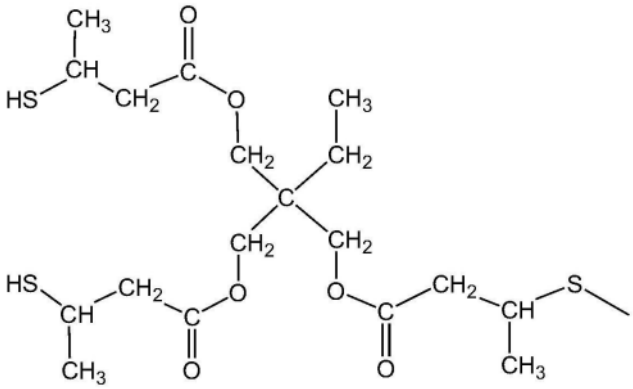
[0044] 由下式表示的有机嵌段：

[0045] 

[0046] 由下式表示的有机嵌段：

[0047] 

[0048] 和由下式表示的有机嵌段：

[0049] 

[0050] 在各个实施方案中，组分(B)中的该聚硅氧烷嵌段(i)的含量在该聚硅氧烷嵌段(i)和该有机嵌段(ii)之和的约60质量%至约90质量%的范围内。

[0051] 在各个实施方案中，组分(B)是通过B1和B2在存在B3的情况下通过用UV射线照射进行反应产生的反应产物：

[0052] (B1)聚硅氧烷，其由通式$R^5(R^3_2SiO)_nSiR^3_2R^5$表示，其中每个$R^3$独立地是$C_{1-12}$烷基基团、$C_{6-12}$芳基基团或$C_{7-12}$芳烷基基团；每个$R^5$独立地是$C_{2-6}$烯基基团；并且“n”是至少约5的正数；以及

[0053] (B2)有机化合物，其在分子中具有至少三个硫醇基团；

[0054] (B3)光引发剂。

[0055] 在各个实施方案中，原材料(B1)是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的聚硅氧烷：

[0056] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0057] 由下式表示的聚硅氧烷：

[0058] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0059] 由下式表示的聚硅氧烷：

[0060] $(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(C_6H_5)_2(CH=CH_2)$

[0061] 由下式表示的聚硅氧烷：

[0062] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

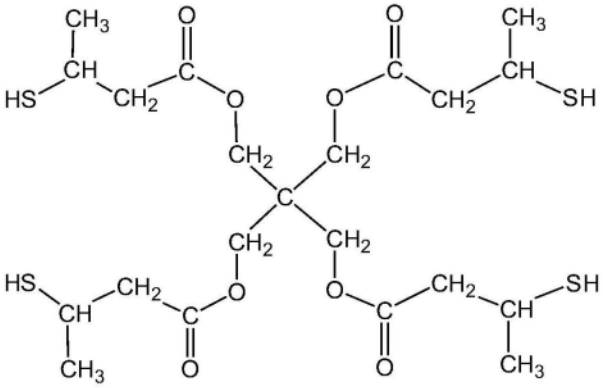
[0063] 和由下式表示的聚硅氧烷：

[0064] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

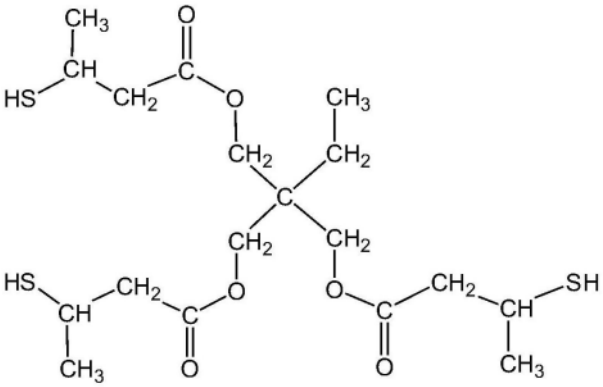
[0065] 其中每个“n”是至少约5的正数；并且每个“n1”和“n2”是正数，条件是“n1+n2”是至少约5的正数。

[0066] 在各个实施方案中，原材料(B1)具有通过凝胶渗透色谱法根据标准聚苯乙烯基础的约500至约50,000的数均分子量。

[0067] 在各个实施方案中，原材料(B2)是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的有机化合物：

[0068] 

[0069] 和由下式表示的有机化合物：

[0070] 

[0071] 在各个实施方案中，原材料(B2)的反应量是使得原材料(B2)中的该硫醇基团在每1摩尔原材料(B1)中的总烯基基团约2.0摩尔至约10.0摩尔的范围内的量。

[0072] 本发明的固化产物通过用光照射上文所描述的能够光固化的有机硅组合物获得来表征。

[0073] 发明效果

[0074] 本发明的能够光固化的有机硅组合物展现出优异的触变特性而不降低其透明度。

此外，本发明的固化产物展现出优异的透明度。

具体实施方式

[0075] 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±0-25、±0-10、±0-5或±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。

[0076] 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”；“≥”为“至少”或“大于或等于”；“<”为“低于”或“小于”；并且“≤”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。

[0077] 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。

[0078] 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的各个单个的整数，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。

[0079] 本文使用的术语“聚硅氧烷嵌段共聚物”旨在意指聚硅氧烷和不具有硅氧烷单元的有机化合物的反应产物或基本上由反应产物组成的组合物。聚硅氧烷嵌段共聚物通常形成为具有线性和/或三维单元，通常通过烯-硫醇反应形成。

[0080] <能够光固化的有机硅组合物>

[0081] 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：

[0082] $R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$。

[0083] 在式中，R^1是C_{2-12}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。

[0084] 在式中，R^2是C_{1-12}烷基基团、C_{6-12}芳基基团或C_{7-12}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，分子中至少一个R^2是芳基基团或芳烷基基团。在某些实施方案中，分子中的至少10mol％，可替代地至少15mol％的R^2是芳基基团。

[0085] 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$0.001\leq a/(a+b)\leq 0.1$。

[0086] 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。

[0087] 组分(A)在25℃下的状态不受限制，并且优选地为液体。组分(A)在25℃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±2℃测得的值。

[0088] 组分(B)是本发明组合物的固化剂并且是聚硅氧烷嵌段共聚物，该聚硅氧烷嵌段共聚物包含：(i)聚硅氧烷嵌段和(ii)有机嵌段。聚硅氧烷嵌段(i)由以下通式表示：$(R^3_2SiO)_n$。

[0089] 在式中，每个R^3独立地是C_{1-12}烷基基团、C_{6-12}芳基基团或C_{7-12}芳烷基基团。此类R^3的基团的示例包括上文针对R^2所描述的基团。在某些实施方案中，R^3为甲基基团或苯基基团。

[0090] 在式中，“n”是至少约5，优选地至少约10的正数。这是因为，当“n”大于或等于上述下限时，组分(B)与组分(A)的相容性可增加。

[0091] 聚硅氧烷嵌段(i)不受限制，但优选地是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的聚硅氧烷嵌段：

[0092] $[(CH_3)_2SiO]_n$

[0093] 由下式表示的聚硅氧烷嵌段：

[0094] $[(C_6H_5)_2SiO]_n$

[0095] 由下式表示的聚硅氧烷嵌段：

[0096] $[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$

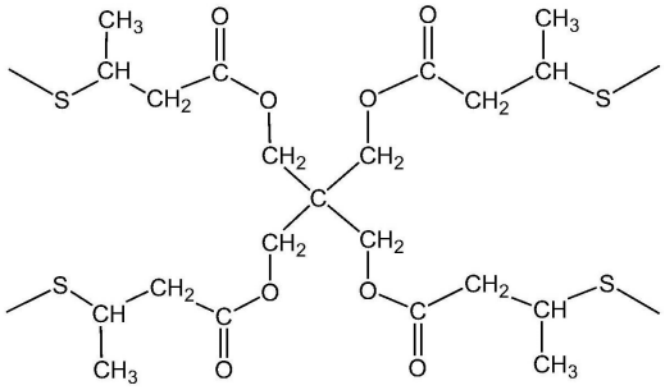
[0097] 和由下式表示的聚硅氧烷：

[0098] $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$

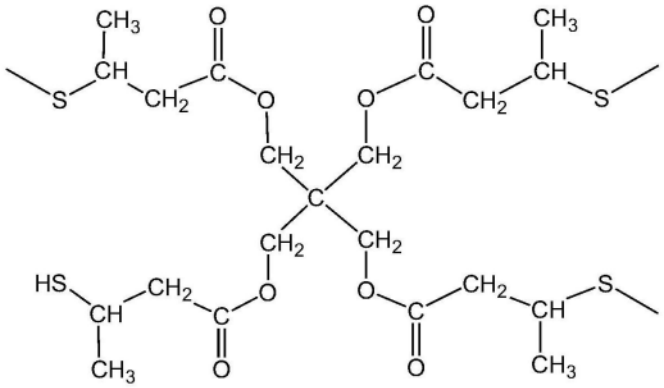
[0099] 其中每个“n”是至少5的正数；并且每个“n1”和“n2”是正数，条件是“n1+n2”是至少约5的正数。

[0100] 聚硅氧烷嵌段(i)主要包括由以下通式表示的聚硅氧烷嵌段：$(R^3_2SiO)_n$，但该聚硅氧烷嵌段也可包括如$R^3_3SiO_{1/2}$、$R^3SiO_{3/2}$和$SiO_{4/2}$等其它硅氧烷单元。

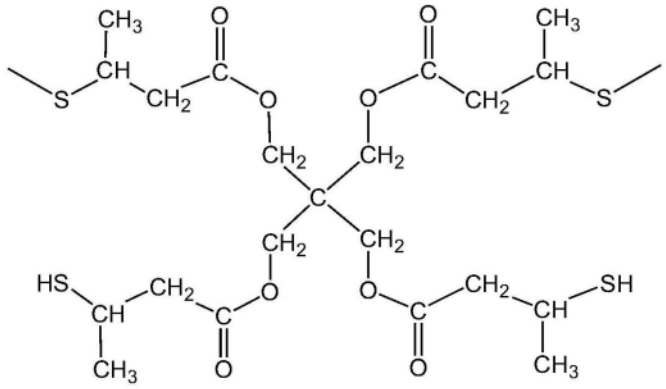
[0101] 有机嵌段(ii)包括至少三个硫原子并且在其化学结构中不含硅(Si)原子。有机嵌段(ii)不受限制，但该有机嵌段优选地是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的有机嵌段：

[0102] 

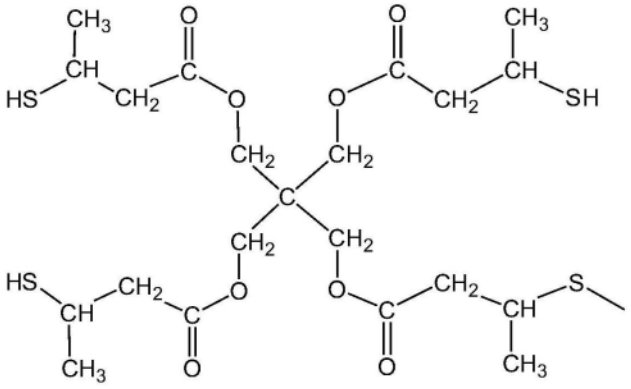
[0103] 由下式表示的有机嵌段：

[0104] 

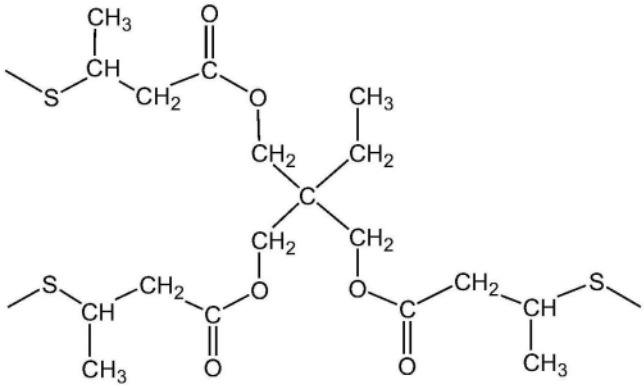
[0105] 由下式表示的有机嵌段：

[0106] 

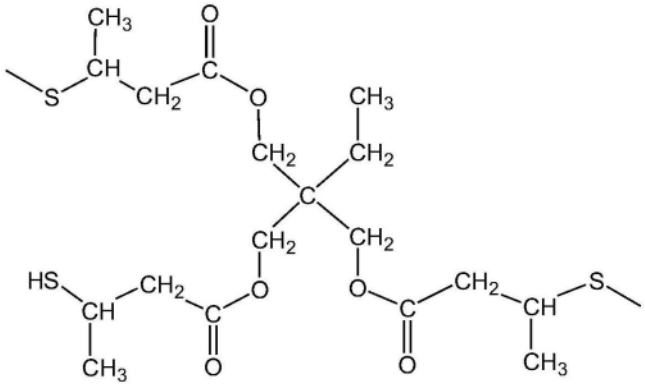
[0107] 由下式表示的有机嵌段：

[0108] 

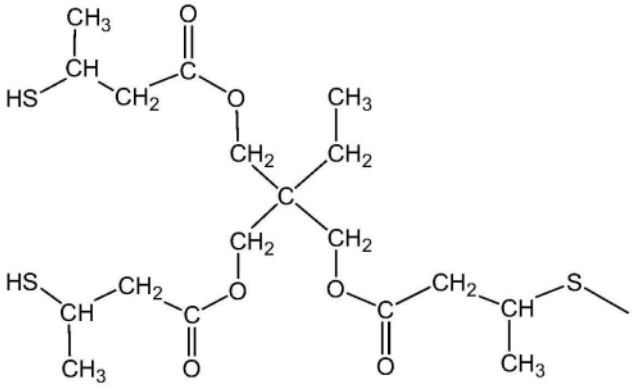
[0109] 由下式表示的有机嵌段：

[0110] 

[0111] 由下式表示的有机嵌段：

[0112] 

[0113] 和由下式表示的有机嵌段：

[0114] 

[0115] 聚硅氧烷嵌段(i)通过由以下通式表示的键与有机嵌段(ii)键合：(Si)-R^4-(S)。

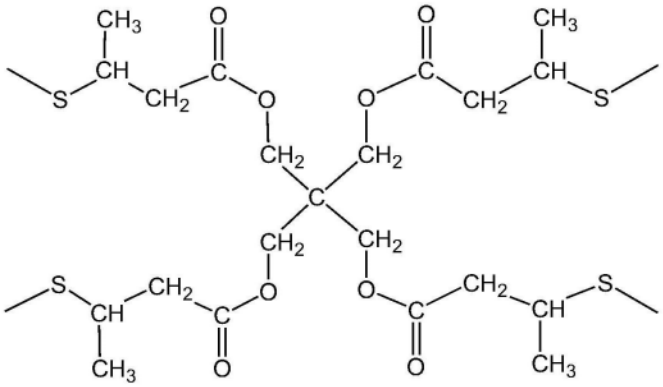
[0116] 在式中，Si是聚硅氧烷嵌段(i)的化学结构中的原子，并且S是有机嵌段(ii)的化

学结构中的原子。

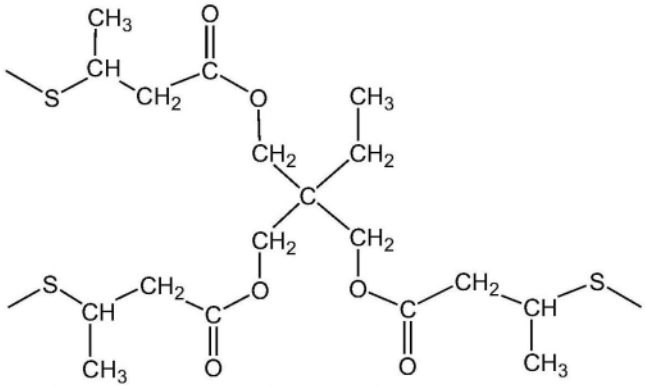
[0117] 在式中，R^4为C_{2-6}亚烷基基团。烯基基团的示例包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、庚烯基基团和己烯基基团。

[0118] 组分(B)中的聚硅氧烷嵌段(i)的含量不受限制，但该含量优选地在聚硅氧烷嵌段(i)和有机嵌段(ii)之和的约60质量％至约90质量％的范围内。

[0119] 组分(B)在分子中具有至少两个硫醇(HS-)基团。组分(B)的聚硅氧烷嵌段共聚物中的硫醇基团的键合位置不受特别限制，并且其示例包括有机嵌段(ii)中的由下式表示的有机嵌段以外的位置：

[0120] 

[0121] 和由下式表示的有机嵌段：

[0122] 

[0123] 通过凝胶渗透色谱法根据标准聚苯乙烯基础，组分(B)的聚硅氧烷嵌段共聚物的数均分子量(Mn)不受限制，但该数均分子量优选地在约3,000至约50,000的范围内，可替代地在约4,000至约10,000的范围内。这是因为，当聚硅氧烷嵌段共聚物的分子量在上文描述的范围内时，所得有机硅嵌段共聚物可促进形成具有优异的拉伸强度和低模量的固化产物。

[0124] 一种产生组分(B)的聚硅氧烷嵌段共聚物的方法不受限制，但优选地是通过B1和B2在存在B3的情况下通过用UV射线照射进行反应来表征的方法：

[0125] (B1)聚硅氧烷，其由通式$R^5(R^3{}_2SiO)_nSiR^3{}_2R^5$表示，其中每个$R^3$独立地是$C_{1-12}$烷基基团、$C_{6-12}$芳基基团或$C_{7-12}$芳烷基基团；每个$R^5$独立地是$C_{2-6}$烯基基团；并且“n”是至少约5的正数；以及

[0126] (B2)有机化合物，其在分子中具有至少三个硫醇基团；

[0127] (B3)光引发剂。

[0128] 原材料(B1)不受限制，但优选地是选自由以下组成的组的至少一种：

[0129] 由下式表示的聚硅氧烷：

[0130] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0131] 由下式表示的聚硅氧烷组成的组：

[0132] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0133] 由下式表示的聚硅氧烷：

[0134] $(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(C_6H_5)_2(CH=CH_2)$

[0135] 由下式表示的聚硅氧烷：

[0136] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

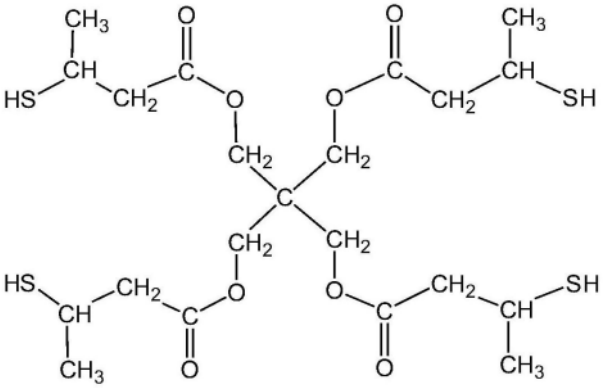
[0137] 和由下式表示的聚硅氧烷：

[0138] $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$

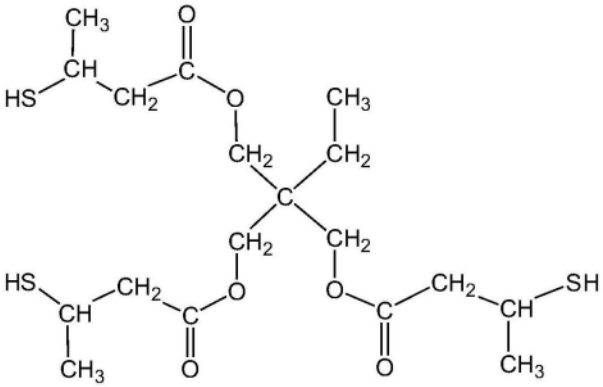
[0139] 其中每个“n”是至少约5的正数；并且每个“n1”和“n2”是正数，条件是“n1+n2”是至少约5的正数。

[0140] 原材料(B1)优选地具有通过凝胶渗透色谱法根据标准聚苯乙烯基础的约500至约50,000的数均分子量。

[0141] 原材料(B2)不受限制，只要有机组分在分子中具有至少三个硫醇基团，但该有机组分优选地是选自由以下组成的组的至少一种：由下式表示的有机化合物：

[0142] 

[0143] 和由下式表示的有机化合物：

[0144] 

[0145] 原材料(B2)的反应量不受限制，但该原材料的量优选地使得原材料(B2)中的硫醇基团在每1摩尔原材料(B1)中的总烯基基团约2.0摩尔至约10.0摩尔的范围内，可替代地约2.5摩尔至约10.0摩尔的范围内或可替代地约2.5摩尔至约8.0摩尔的范围内。这是因为原材料(B2)的反应量在上文所描述的范围内时，所得聚硅氧烷嵌段共聚物的透明度增加。

[0146] 通过用UV射线照射，于原材料(B3)存在下开始反应。原材料(B3)不受限制。原材料

(B3)的示例包括苯酮类型光引发剂,如2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651:由BASF公司(BASF)制造)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(DAROCUR 1173:由BASF公司制造)、1-羟基-环己基-苯基-酮(IRGACURE 184:由BASF公司制造)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE 2959:由BASF公司制造)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮(IRGACURE 127:由BASF公司制造)、2-甲基-1-(4-甲基苯硫基)-2-吗啉丙-1-酮(IRGACURE 907:由BASF公司制造)、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1(IRGACURE 369:由BASF公司制造)以及2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(IRGACURE 379:由BASF公司制造);膦类型光引发剂如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO,由BASF公司制造)、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸酯(TPO-L,由BASF公司制造)和苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(IRGACURE 819,由BASF公司制造);肟酯类型光引发剂,如1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-、2-(O-苯甲酰肟)](IRGACURE OXE 01:由BASF公司制造)和乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(O-乙酰肟)(IRGACURE OXE 02:由BASF公司制造);氧基苯乙酸类型光引发剂,如氧基苯乙酸、2-[2-氧代-2-苯基乙酰氧基乙氧基]乙酯和氧基苯乙酸、2-(2-羟基乙氧基)乙酯的混合物(IRGACURE 754:由BASF公司制造);苯基乙醛酸酯类型光引发剂,如苯基乙醛酸甲酯(DAROCUR MBF:由BASF公司制造);苯甲酸酯型光引发剂,如乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯(DAROCUR EDB:由BASF公司制造)和2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯(DAROCUR EHA:由BASF公司制造);以及有机过氧化物类型光引发剂,如过氧化苯甲酰和氢过氧化枯烯。其中,优选1-羟基-环己基-苯基-酮(IRGACURE 184:由BASF公司制造)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651:由BASF公司制造)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(DAROCUR 1173:由BASF公司制造)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(IRGACURE 819,由BASF公司制造)和(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸酯(TPO-L,由BASF公司制造)。光引发剂(C)可单独使用或以两种或多种的组合使用。

[0147] 原材料(B3)的反应量不受限制,但该反应量优选地在总的原材料(B1)、(B2)和(B3)的约0.001质量%至约1质量%的范围内,可替代地约0.005质量%至约0.1质量%的范围内或可替代地约0.005质量%至约0.1质量%的范围内。

[0148] 反应通过紫外线照射进行。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2,000mJ/cm^2至10,000mJ/cm^2的范围内,可替代地在3,000mJ/cm^2至6,000mJ/cm^2的范围内。

[0149] 组分(B)的含量是使得组分(B)中的硫醇基团的量在每1摩尔组分(A)中的总烯基基团0.2摩尔至2.0摩尔的范围内或任选地0.3摩尔至1.6摩尔的范围内的量。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。

[0150] 组分(C)是引发本发明组合物的光固化反应的光引发剂。此类组分(C)的示例包括上文针对原材料(B3)所描述的光引发剂。

[0151] 组分(C)的含量在每100质量份的组分(A)和组分(B)的总质量的0.01质量份至5质量份的范围内,任选地0.05质量份至2质量份的范围内或任选地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。

[0152] 组分(D)是向本发明组合物赋予触变特性的无机填料。填料的示例包括以下中的

一种或多种:极细的经处理或未经处理的沉淀或热解法二氧化硅;以及金属氧化物,如气相或沉淀二氧化钛、氧化铈、氧化镁、氧化锌和氧化铁。

[0153] 组分(D)的含量是占每100质量份的组分(A)和组分(B)的总质量的约0.01质量份至约40质量份,可替代地约0.05质量份至约30质量份和可替代地约0.05质量份至约20质量份的量。这是因为如果组分(D)的含量不低于上述范围的上限,则组合物的流变特性可改进,并且如果组分(D)的含量不高于上述范围的上限,则组合物的透明度可改进。

[0154] 本发明组合物包含上文所描述的组分(A)至组分(D);然而,为了向本发明组合物的固化产物赋予耐热性,优选地包括含巯基的有机化合物;以及受阻酚化合物。

[0155] 此类含巯基的有机化合物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。含巯基的有机化合物的含量不受限制;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。

[0156] 此类受阻酚化合物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]。受阻酚化合物的含量不受限制;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。

[0157] 为了增强本发明组合物的遮光条件下的贮存稳定性,本发明的组合物可进一步包含任选的组分,优选地包含自由基清除剂。此类自由基清除剂的示例包括受阻胺,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。自由基清除剂的含量不受限制;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。

[0158] 为了增强本发明组合物的粘合特性,本发明的组合物可进一步包含任选的组分,优选地包含粘合促进剂。粘附力增进剂的示例包括但不限于含环氧基团的烷氧基硅烷,诸如3-缩水甘油氧基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和4-氧硅烷基丁基三甲氧基硅烷;含丙烯酸系基团的烷氧基硅烷,如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;含氨基基团的烷氧基硅烷,如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基

硅烷和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;以及上述含环氧基团的烷氧基硅烷与上述含氨基基团的烷氧基硅烷的反应混合物。在某些实施方案中,粘附力增进剂包含、或为、选自上述含环氧基团的烷氧基硅烷与上述含氨基基团的烷氧基硅烷的反应混合物。粘合增进剂的含量不受限制,前提条件是其为可赋予组合物在固化期间接触的有机树脂足够粘附力的量。在各种实施方案中,相对于100质量份的组分(A),粘合增进剂的含量在约0.01质量份至约10质量份的范围内,或任选地在约0.01质量份至约5质量份的范围内。

[0159] 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,任选地200mPa·s至100,000mPa·s的范围内,或者任选地1,000mPa·s至50,000mPa·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文所描述的范围的下限时,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文所描述的范围的上限时,实现了优异的所得组合物的可涂覆性/加工性。

[0160] <固化产物>

[0161] 本发明的固化产物通过用光照射上述能够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。紫外线固化通过紫外线照射进行。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5mJ/cm^{2}至6,000mJ/cm^{2}的范围内或任选地在10mJ/cm^{2}至4,000mJ/cm^{2}的范围内。

[0162] 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。

[0163] 固化产物的状态不受限制,但优选地为弹性体或凝胶。按肖氏00硬度计,硬度优选地在10至80的范围内或者任选地在10至70的范围内。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ASTM D2240使用00型硬度在23±2℃测得的值。

[0164] 实施例

[0165] 下文将使用实践例和比较例来详细描述本发明的能够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。能够光固化的有机硅组合物和其固化产物的特性如下测量。

[0166] <折射率>

[0167] 使用Abbe折射仪(光源的波长:589nm),测量在25℃下的折射率。

[0168] <粘度>

[0169] 通过根据ASTM D 1084“用于粘合剂粘度的标准测试方法”(Standard Test Methods for Viscosity of Adhesive),使用B型粘度计(Brookfield HA型旋转粘度计,在0.5rpm或5rpm下使用52号转子)测量在23±2℃下的粘度。

[0170] <数均分子量(Mn)>

[0171] 聚硅氧烷嵌段共聚物的数均分子量(Mn)使用凝胶渗透色谱法测定,并且将该数均分子量转换为标准聚苯乙烯的数均分子量。

[0172] 〈流变特性〉

[0173] 使用B型粘度计(Brookfield HA型旋转粘度计,在0.5rpm下使用52号转子)测量在25±2℃下的粘度/使用B型粘度计(Brookfield HA型旋转粘度计,在5rpm下使用52号转子)测量在25±2℃下的粘度。

[0174] 〈外观〉

[0175] 在制备能够光固化的有机硅组合物后,目视观察其外观。

[0176] 〈固化性〉

[0177] 制备玻璃上厚度为2mm的Teflon®锯齿形转角(zig)。然后UV暴露。在UV固化之后,实施手指测试。如下评价可固化有机硅组合物的固化性。

[0178] ○:固化

[0179] X:未固化

[0180] 〈硬度〉

[0181] 将能够光固化的有机硅组合物倒入具有预定形状的凹部的模具中,并且用金属卤化物灯或LED灯从液体上表面照射紫外线,使得累积照射量为4,000mJ/cm^2。通过OO型硬度根据ASTM D 2240-00规定的方法测量所获得的固化产物的硬度。

[0182] 〈透射率〉

[0183] 通过ASTM D 1003中规定的方法(UV-可见光谱仪)测量如上文所描述固化的具有2mm厚度的板样固化产物的透射率。

[0184] 〈参考实施例1-11〉

[0185] 在装配有聚四氟乙烯(PTFE)搅拌器的圆底烧瓶中装入表1中描述的以质量%为单位的聚硅氧烷(B1)、有机化合物(B2)和光引发剂(B3)。使混合物在5,000mJ/cm^2的UV照度下用紫外线经受照射。在照射之后,通过红外分光光度计和^{13}C-核磁共振谱分析对反应混合物进行分析。使用红外分光光度计确认反应混合物中不存在Si-CH=CH_2。并且使用^{13}C-核磁共振谱分析确认反应混合物中形成(Si)-C_2H_4-(S)。作为NMR分析的结果,发现反应混合物是聚硅氧烷嵌段共聚物,该聚硅氧烷嵌段共聚物包含聚硅氧烷嵌段和有机化合物嵌段,并且每个分子具有至少两个硫醇基团。结果在表1中给出。表1中的SH/Vi比表示每1摩尔聚硅氧烷(B1)中乙烯基基团有机化合物(B2)中的硫醇(HS-)基团的摩尔数的比率。

[0186] 以下聚硅氧烷用作原材料(B1)。

[0187] (i):具有3600的数均分子量和1.41的折射率且由下式表示的二甲基聚硅氧烷:

[0188] $Me_2ViSiO(Me_2SiO)_{46}SiMe_2Vi$

[0189] (ii):具有1330的数均分子量和1.46的折射率且由下式表示的二甲基聚硅氧烷:

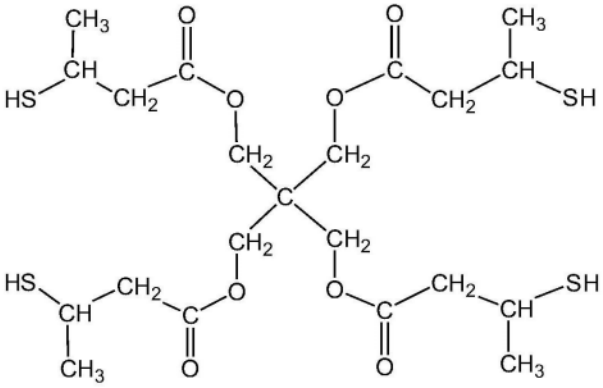
[0190] $Ph_2ViSiO(Me_2SiO)_{12}SiPh_2Vi$

[0191] (iii):具有3590的数均分子量和1.53的折射率且由式表示的甲基苯基聚硅氧烷:

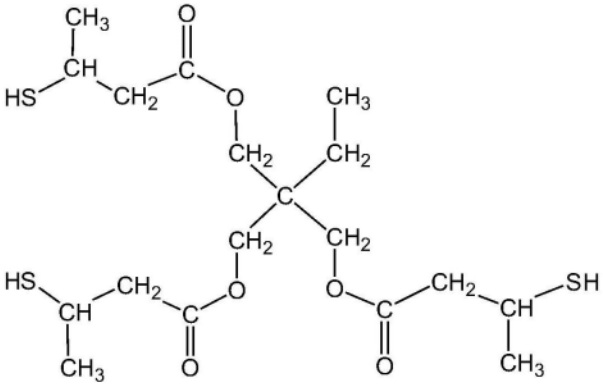
[0192] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{25}SiMe_2Vi$

[0193] 以下有机化合物用作原材料(B2)。

[0194] (iv):具有545的分子量和1.52的折射率且由下式表示的季戊四醇四(3-巯基丁酸酯):

[0195] 

[0196] (v):具有399的分子量和1.52的折射率且由下式表示的三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯):

[0197] 

[0198] 以下光引发剂用作原材料(B3)。

[0199] (vi):1-羟基-环己基-苯基-酮

[0200] (vii):2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮

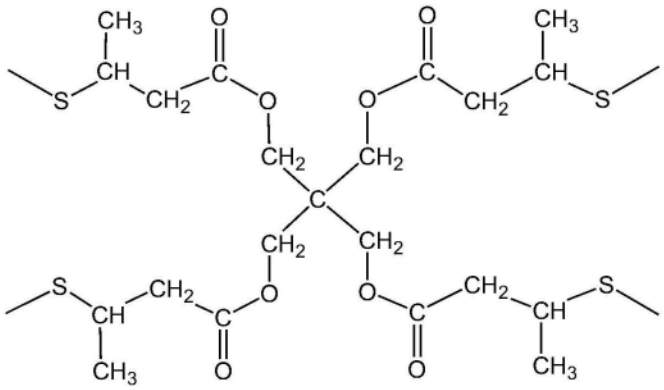
[0201] (viii):2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮

[0202] (ix):苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦

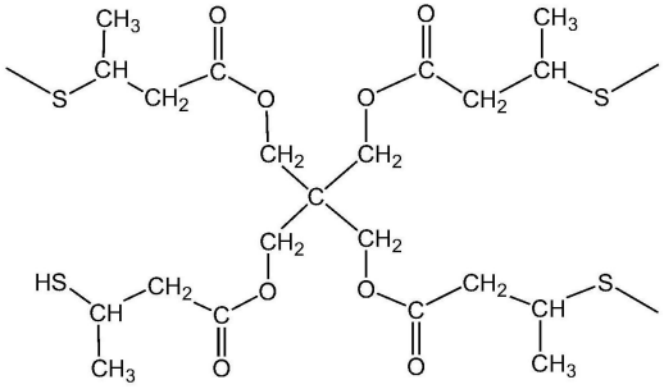
[0203] (x):(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯

[0204] 在表1中,D、D^{Ph}和D^{Ph2}分别表示$(CH_3)_2SiO$单元、$(CH_3)(C_6H_5)SiO$单元和$(C_6H_5)_2SiO$单元。

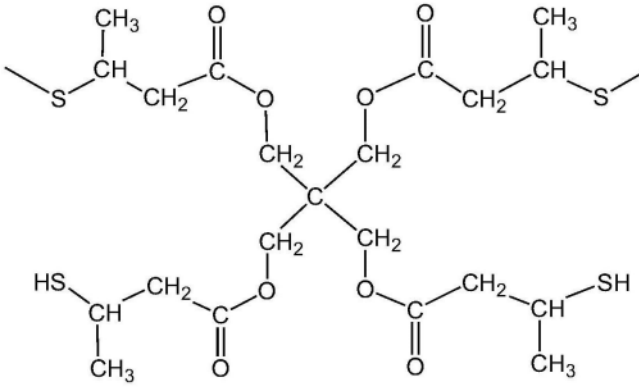
[0205] 在表1中,PE表示由下式表示的有机嵌段的混合物:

[0206] 

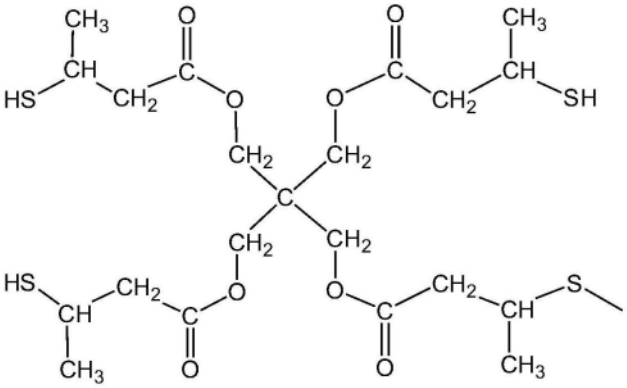
[0207] 由下式表示的有机嵌段:

[0208] 

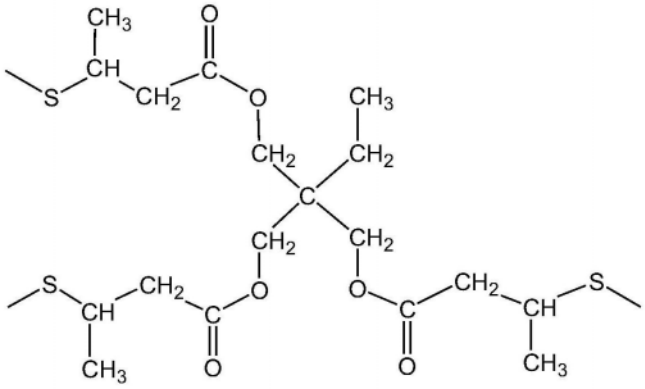
[0209] 由下式表示的有机嵌段：

[0210] 

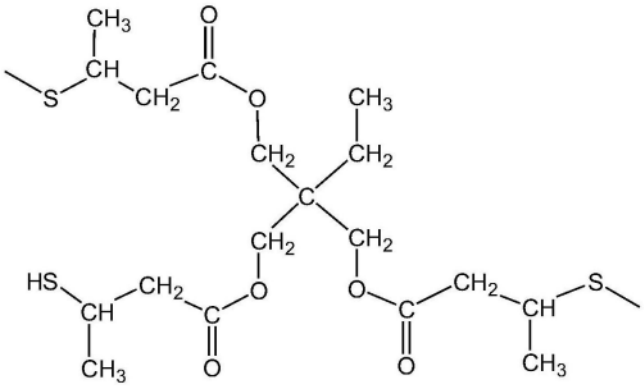
[0211] 和由下式表示的有机嵌段：

[0212] 

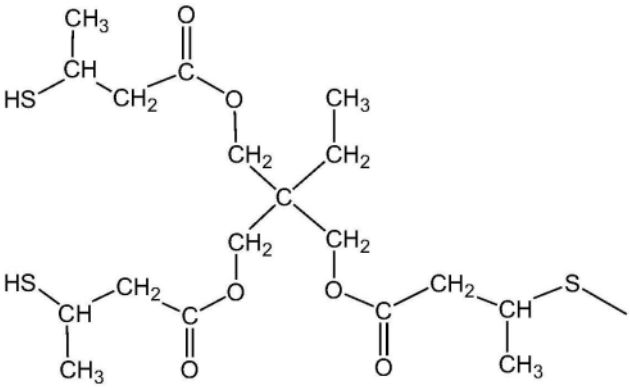
[0213] 在表1中，TMMP表示由下式表示的有机嵌段的混合物：

[0214] 

[0215] 由下式表示的有机嵌段：

[0216] 

[0217] 和由下式表示的有机嵌段：

[0218] 

[0219] [表1]

[0220]

		参考例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(B1)	(i)	-	5.00	11.00	15.00	60.00	11.00	11.00	11.00
	(ii)	63.34	59.47	54.84	51.76	17.06	54.84	54.84	54.84
	(iii)	-	-	-	-	-	-	-	-
(B2)	(iv)	36.61	35.48	34.11	33.19	22.89	34.11	34.11	34.11
	(v)	-	-	-	-	-	-	-	-
(B3)	(vi)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	(vii)	-	-	-	-	-	0.05	-	-
	(viii)	-	-	-	-	-	-	0.05	-
	(ix)	-	-	-	-	-	-	-	0.05
	(x)	-	-	-	-	-	-	-	-
SH/Vi 比率		2.81	2.81	2.81	2.81	2.84	2.81	2.81	2.81
聚硅氧烷块		D_{12}	D_{46}+D_{12}	D_{46}+D_{12}	D_{46}+D_{12}	D_{46}+D_{12}	D_{46}+D_{12}	D_{46}+D_{12}	D_{46}+D_{12}
有机嵌段		PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
折射率		1.50	1.49	1.48	1.47	1.45	1.48	1.48	1.48
Mn		ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND
外观		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明

[0221] [表1](续)

[0222]

		参考例		
		9	10	11
(B1)	(i)	11.00	11.00	-
	(ii)	54.84	54.84	-
	(iii)	-	-	63.34
(B2)	(iv)	34.11	-	36.61
	(v)	-	34.11	-
(B3)	(vi)	-	0.05	0.05
	(vii)	-	-	-
	(viii)	-	-	-
	(ix)	-	-	-
	(x)	0.05	-	-
SH/Vi 比率		2.81	2.89	7.59
聚硅氧烷块		D_{46}+ D_{12}	D_{46}+ D_{12}	D^{Ph}_{25}
有机嵌段		PE	TMMP	PE
折射率		1.48	1.48	1.53
Mn		9,800	ND	ND
外观		透明	透明	透明

[0223] <实践实施例1-10和比较实施例1>

[0224] 使用表2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)制备能够光固化的有机硅组合物。注意,制备实践实施例1-10和比较实施例1的能够光固化的有机硅组合物以在组分(B)中提供相对于组分(A)中的1摩尔总乙烯基基团0.8摩尔的硫醇基团。这种能够光固化的有机硅组合物和其固化产物的特性示出于表2中。

[0225] 将以下有机聚硅氧烷用作组分(A)。

[0226] (a1):具有15040的数均分子量和1.48的折射率且由下式表示的二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物:

[0227] $Me_2ViSiO(Me_2SiO)_{120}(Ph_2SiO)_{30}SiMe_2Vi$

[0228] (平均组成式:$Vi_{0.01}Me_{1.61}Ph_{0.39}SiO_{0.99}$)

[0229] (a2):具有3590的数均分子量和1.53的折射率且由式表示的甲基苯基聚硅氧烷:

[0230] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{25}SiMe_2Vi$

[0231] (平均组成式:$Vi_{0.07}Me_{1.07}Ph_{0.93}SiO_{0.96}$)

[0232] 将下列有机化合物用作组分(B)。

[0233] (b1):由参考实施例3制备的聚硅氧烷嵌段共聚物

[0234] (b2):由参考实施例10制备的聚硅氧烷嵌段共聚物

[0235] 将以下有机化合物用作组分(B)的比较。

[0236] (b3):按质量比11:55:34的组分(i)、组分(ii)和组分(iv)的混合物

[0237] 以下光引发剂用作组分(C)。

[0238] (c1):1-羟基-环己基-苯基-酮

[0239] 以下填料用作组分(D)。

[0240] (d1):具有230m2/g的BET比表面积的疏水性气相二氧化硅。

[0241] (d2):具有100m2/g的BET比表面积的疏水性气相二氧化硅。

[0242] [表2]

[0243]

			实践例					
			1	2	3	4	5	6
能够光固化的有机硅组合物的组成（质量份）	(A)	(a1)	90	90	10	10	90	90
		(a2)	-	-	-	-	-	-
	(B)	(b1)	10	10	90	90	-	-
		(b2)	-	-	-	-	10	10
		(b3)	-	-	-	-	-	-
	(C)	(c1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(D)	(d1)	0.1	15	0.1	15	0.1	15
		(d2)	-	-	-	-	-	-
触变比			1.03	5.23	1.11	5.52	1.1	4.69
折射率			1.480	1.480	1.480	1.481	1.492	1.492
外观			透明	透明	透明	透明	透明	透明
固化性			○	○	○	○	○	○
硬度			15	60	35	65	15	60
透射率			99.8	97.3	99.8	97.2	81.0	78.6

[0244] [表2](续)

[0245]

			实践例				比较例	
			7	8	9	10	1	2
能够光固化的有机硅组合物的组成（质量份）	(A)	(a1)	10	10	90	10	90	-
		(a2)	-	-	-	-	-	90
	(B)	(b1)	-	-	10	90	-	-
		(b2)	90	90	-	-	-	-
		(b3)	-	-	-	-	10	10
	(C)	(c1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(D)	(d1)	0.1	15	-	-	-	-
		(d2)	-	-	15	15	0.1	0.1
触变比			1.04	2.83	4.08	4.83	1.04	1.03
折射率			1.502	1.502	1.480	1.481	1.491	1.534
外观			透明	透明	透明	透明	混浊	混浊
固化性			○	○	○	○	○	○

[0246]

硬度			35	65	60	70	NA	NA
透射率			78.2	76.0	86.0	85.9	73.9	71.9

[0247] [工业实用性]

[0248] 本发明组合物展现出优异的触变特性而不损害透明度。因此，本发明组合物可用作光学设备和图像显示器的各种灌封剂、密封剂和粘合剂。