

【發明說明書】

【中文發明名稱】 可雙重固化樹脂組成物、由其製備之固化體、及包含此固化體之電子裝置

【英文發明名稱】 DUALY-CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED BODY PREPARED THEREFROM, AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING SUCH CURED BODY

【技術領域】

【0001】 揭示可雙重固化樹脂組成物、由其製備之固化體、及包含該固化體之電子裝置。

【先前技術】

【0002】 聚矽氧材料不僅廣泛用於消費市場，而且廣泛用於工業中的密封劑、黏著劑、塗層和封裝化合物等。此類材料包括可在室溫下藉由空氣中的濕氣而固化之室溫硫化(RTV)聚矽氧、高溫硫化(HTV)聚矽氧、和光(UV Vis)可固化聚矽氧等。

【0003】 通常，室溫可固化聚矽氧材料（或濕氣可固化聚矽氧材料）係用作為電-電子裝置(electro-electronic device)中的密封劑和黏著劑，因為不需要單獨的加熱製程來固化。此類室溫可固化聚矽氧組成物具有如下特徵：當其接觸電路或電極的狀態下業經固化時，聚矽氧固化體可在經過很長的時間之後從該電路或電極中移除，並且修復和再循環是可能的。

【0004】 然而，室溫可固化聚矽氧組成物具有的缺點在於其需要長時間才能完全固化。並且，在一般室溫可固化聚矽氧組成物的情況下，已有下列問

題：當聚矽氧固化體從基材移除時，固化體破裂或導致內聚失效(cohesive failure)，此乃它對基材具有良好的黏著性所致。

【0005】 與室溫可固化聚矽氧組成物不同，光固化聚矽氧組成物由於藉由UV-Vis光的自由基聚合而展現出非常高的反應速率。由於此類光可固化聚矽氧材料的快速固化速率，可非常快速地提供固化體。

【0006】 然而，光固化聚矽氧組成物在與UV-Vis輻照直接接觸的表面區域上具有優異的可固化性(curability)，但在陰影區域中具有較差的不可固化性，並且具體而言，在此區域中未經UV-Vis輻照之材料有未經固化的問題。

【0007】 已期望找到一種可雙重固化組成物，其展現優異的室溫固化和藉由UV-Vis輻照之固化兩者性質而不展現如上所述的已知可固化聚矽氧材料的缺點。

先前技術文件

【0008】

專利文件1：公開案WO 2015/098118 (2015.07.02)

【發明內容】

【0009】 技術問題

一個實施例提供一種可雙重固化樹脂組成物，其可藉由光快速固化，且高硬度程度以及在陰影區域中優異的可固化性、優異的黏著性和可釋離性。

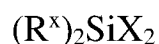
【0010】 另一實施例提供一種藉由固化該可雙重固化樹脂組成物而製備之固化體。

【0011】 又另一實施例提供一種包含該固化體之電子裝置。

問題之解決方案

【0012】 根據一個實施例，提供一種可雙重固化樹脂組合物，其包含(A)第一聚有機矽氧烷，其在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基；(B)第二聚有機矽氧烷，其在一個分子中於其矽氧烷主鏈的側鏈上包含至少二個光反應性官能基；(C)至少一種由下列化學式1所表示之矽烷化合物或其經部分水解之化合物；(D)至少一種光起始劑；(E)至少一種縮合反應催化劑：

[化學式1]

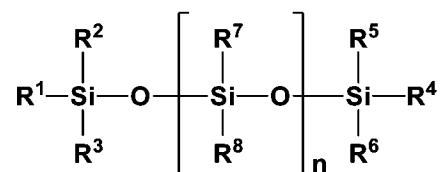


【0013】 其中，在化學式1中，

【0014】 R^x 係單價烴基，X係C1至C20烷氧基、羥基、鹵素、羧基、或其組合。

【0015】 該第一聚有機矽氧烷可由下列化學式2表示。

[化學式2]



【0016】 其中，在化學式2中，

【0017】 R^1 至 R^8 各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C2至C20烯基、經取代或未經取代之C2至C20炔基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、經取代或未經取代之C1至C20之烷氧基、或其組合；然而，

【0018】 R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C2至C20烯基，且

【0019】 R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C1至C20烷氧基，

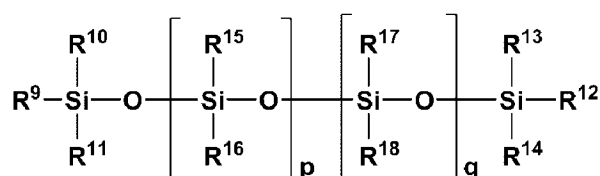
【0020】 n 係範圍在50至1,000之整數。

【0021】 該光反應性官能基可係巰基。

【0022】 在化學式2中， R^1 至 R^6 中的至少一者可係經取代或未經取代之C2至C10烯基，且 R^1 至 R^6 中的至少二者係經取代或未經取代之C1至C10烷氧基。

【0023】 該第二聚有機矽氧烷由下列化學式3表示：

[化學式3]



【0024】 其中，在化學式3中，

【0025】 R^9 至 R^{14} 各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、經取代或未經取代之C1至C20之烷氧基、或其組合，

【0026】 R^{15} 至 R^{18} 各自獨立地係巰基、包含巰基之單價烴基、經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、或其組合；然而，

【0027】 R^{17} 及 R^{18} 中的至少一者係巰基或包含巰基之單價烴基，且

【0028】 p係範圍在0至100之整數，且q係範圍在2至100之整數。

【0029】 在化學式3中， R^{15} 及 R^{16} 可各自獨立地係各自經取代或未經取代之C1至C20烷基， R^{17} 或 R^{18} 可係包含巰基之單價烴基，p可係範圍在0至100之整數，且q可係範圍在2至100之整數。

【0030】 在化學式3中， R^9 至 R^{14} 可各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C10烷基。

【0031】 在化學式1中， R^x 可係經取代或未經取代之C1至C4烷基，且X係C1至C6烷氧基。

【0032】 光起始劑(D)可包含2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、及(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基膦酸乙酯中的至少一者。

【0033】 縮合反應催化劑(E)可包含四(異丙氧基)鈦、四(正丁氧基)鈦、四(三級丁氧基)鈦、二(異丙氧基)雙(乙基乙醯乙酸)鈦、及二(異丙氧基)雙(甲基乙醯乙酸)鈦、二(異丙氧基)雙(乙醯丙酮)鈦中的至少一者。

【0034】 相對於100重量份的(A)第一聚有機矽氧烷，可雙重固化樹脂組成物可包含1至30重量份的(B)第二聚有機矽氧烷、0.5至30重量份的(C)矽烷化合物或其經部分水解之化合物、0.05至5重量份的(D)光起始劑、及0.01至10重量份的(E)縮合反應催化劑。

【0035】 可雙重固化樹脂組成物可進一步包含(F)添加劑，該等添加劑包含增強填料、光聚合抑制劑、及顏料中的至少一者。

【0036】 根據另一實施例，提供一種藉由固化該可雙重固化樹脂組成物而製備之固化體。

【0037】 根據進一步實施例，提供一種包含該固化體之電子裝置。
本發明之效果

【0038】 根據一個實施例之可雙重固化樹脂組成物可藉由光快速固化，且在陰影區域中具有優異的可固化性。

【0039】 另外，根據一個實施例之藉由固化該可雙重固化組成物而製備之固化體展現高硬度程度及優異的黏著性和可釋離性，因而在用於電子裝置中時展現優異的可修復性和可再加工性(re-workability)。

【實施方式】

【0040】 在下文中，將詳細描述本發明的例示性實施例。例示性實施例用作體現於描述本發明的實例而非限定本發明的範圍。

【0041】 如本文中所使用，當未另外提供特定定義時，用語「單價烴基 (monovalent hydrocarbon group)」可指烷基、環烷基、烯基、芳基、芳烷基、或鹵化烷基。

【0042】 如本文中所使用，當未另外提供特定定義時，用語「烷基 (alkyl)」可指C1至C20烷基，用語「環烷基(cycloalkyl)」可指C3至C20環烷基，用語「烯基(alkenyl)」可指C2至C20烯基，用語「芳基(aryl)」可指C6至C20芳基，用語「芳烷基(arylalkyl)」可指C6至C20芳烷基，用語「鹵化烷基 (halogenated alkyl)」可指C1至C20烷基，其中該烷基的至少一個氫經至少一個鹵基取代。

【0043】 如本文中所使用，當未另外提供特定定義時，用語「經取代 (substituted)」可指經至少一個包含下列之取代基取代者：鹵素（F、Br、Cl、或I）、烴基、C1至C20烷氧基、硝基、氰基、胺基、疊氮基、甲脒基、胼基、亞胼基、羰基、胺甲醯基、巯基（硫醇基）、酯基、醚基、羧基或其鹽類、磺酸基或其鹽類、磷酸基或其鹽類、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C2至C20炔基、C6至C30芳基、C3至C20環烷基、C3至C20環烯基、C3至C20環炔基、C2至C20雜環烷基、C2至C20雜環烯基、C2至C20雜環炔基、C3至C20雜芳基或其組合，而不是化合物的氫。

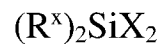
【0044】 如本文中所使用，當未另外提供特定定義時，用語「雜 (hetero)」在一個化學式中可指至少一個選自N、O、S、及P的雜原子。

【0045】 如本文中所使用，當未另外提供特定定義時，用語「組合 (combination)」係指混合或共聚合。

【0046】 在下文中，描述根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物。

【0047】 根據一個實施例，提供一種可雙重固化樹脂組合物，其包含(A)第一聚有機矽氧烷，其在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基；(B)第二聚有機矽氧烷，其在一個分子中於其矽氧烷主鏈的側鏈上包含至少二個光反應性官能基；(C)至少一種由下列化學式1所表示之矽烷化合物或其經部分水解之化合物；(D)至少一種光起始劑；(E)至少一種縮合反應催化劑：

[化學式1]



【0048】 其中，在化學式1中，

【0049】 R^x 係單價烴基，且X係C1至C20烷氧基、羥基、鹵素、羧基、或其組合。

【0050】 習知光可固化聚矽氧組成物適用於快速固化製程，但僅在與UV輻照直接接觸的表面區域中具有良好的可固化性，並且在陰影區域中具有差的可固化性，導致在此類區域中缺乏固化的進展。另外，濕氣可固化樹脂組合物具有問題，其係緩慢的固化過程，因此其固化速度不適用於快速支持自動化製造過程。

【0051】 根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物包含第一聚有機矽氧烷、第二聚有機矽氧烷、由化學式1所表示之矽烷化合物或其經部分水解之化合物；因此，一個實施例提供可雙重固化樹脂組成物，其可藉由光快速固化，且高硬度程度以及在陰影區域中優異的可固化性、優異的黏著性和可釋離性。

【0052】 具體而言，在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基的第一聚有機矽氧烷與在一個分子中於其側鏈上包含至少二個光反應性官能基的第二聚有機矽氧烷縮合。因此，可確保快速的初始固化速度；因此，其適用於改善製造過程的效率。此外，根據一個實施例之可雙重固化樹脂組成物，其包含由化學式1表示的矽烷化合物，藉由處理在光固化後不會固化的陰影區域中之固化，展現優異的硬度。此外，藉由使用根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物而製備之固化體展現對基材之優異的黏著性和可釋離性；因此，使用此類固化體之電子裝置展現優異的可修復性和可再加工性。

【0053】 在下文中，詳細描述根據實施例之可雙重固化樹脂組成物的各組分。

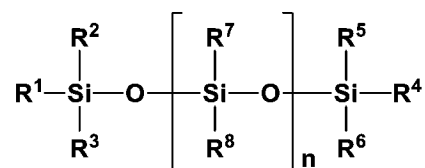
(A)第一聚有機矽氧烷

【0054】 根據一個實施例的第一聚有機矽氧烷(A)在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基。

【0055】 在一實施方案中，第一聚有機矽氧烷可在一個分子中包含至少一個烯基及至少二個烷氧基。

【0056】 根據一個例示之第一聚有機矽氧烷可由下列化學式2表示。

[化學式2]



【0057】 其中，在化學式2中，

【0058】 R^1 至 R^8 各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C2至C20烯基、經取代或未經取代之C2至C20炔基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、經取代或未經取代之C1至C20之烷氧基、或其組合；然而，

【0059】 R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C2至C20烯基，且

【0060】 R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C1至C20烷氧基，

【0061】 n係範圍在50至1,000之整數。

【0062】 在一實施方案中， R^1 至 R^6 中的至少一者可係經取代或未經取代之C2至C12烯基，例如可係經取代或未經取代之C2至C4烯基，例如可係乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、或十二烯基。

【0063】 在一實施方案中， R^1 至 R^6 中的至少一者可係經取代或未經取代之C1至C10烷氧基，例如可係C1至C4烷氧基，例如可係甲氧基、乙氧基、丙氧基、或丁氧基。

【0064】 在一實施方案中，化學式2之 R^1 至 R^6 中的至少二者可係經取代或未經取代之C1至C20烷氧基，例如可係經取代或未經取代之C1至C10烷氧基，例如可係經取代或未經取代之C1至C4烷氧基。

【0065】 在一實施方案中，第一聚有機矽氧烷的重量平均分子量可係20,000至50,000。另外，根據一個實施例之第一聚有機矽氧烷的黏度可係400 cst

至3,000 cst。當第一聚有機矽氧烷的黏度在上述範圍內時，所得之可雙重固化樹脂組成物的處理和可加工性經改善，且根據一個實施例之固化體的機械強度經改善。

(B)第二聚有機矽氧烷

【0066】 根據一個實施例的第二聚有機矽氧烷在一個分子中包含至少二個光反應性官能基。第二聚有機矽氧烷中的光反應性官能基位在其矽氧烷主鏈的側鏈上，且與第一聚有機矽氧烷形成交聯。

【0067】 光反應性官能基意指當用光(UV/Vis)輻照時其可展現光反應性。特定言之，當輻照光時，光反應性官能基導致光反應，並且在此過程中，位在主鏈及/或矽氧烷主鏈之側鏈上的光反應性官能基藉由光起始劑形成自由基；因此，發生縮合聚合反應。

【0068】 在一個例示中，光反應性官能基係位在第二聚有機矽氧烷主鏈的側鏈上，從而展現出交聯密度增加，此係因光反應性官能基與位在第一聚有機矽氧烷兩末端之官能基（即烯基）組合所致。另外，相較於與位於矽氧烷主鏈末端的光反應性官能基組合，其在固化後展現優異的硬度、彈性、和強度。

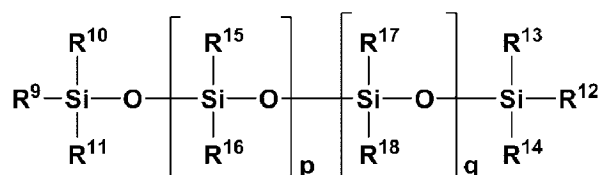
【0069】 在一實施方案中，光反應性官能基可係巰基(-SH)，例如當輻照光時，巰基形成硫自由基(thiyl radical) (-S•)，導致與第一聚有機矽氧烷中所含之烯基交聯。

【0070】 藉由此類自由基的交聯能夠提供可快速固化的可雙重固化樹脂組成物。如所屬技術領域中所熟知的，許多濕氣可固化聚矽氧材料在完全固化時提供優異的物理性質和性能，但具有緩慢固化的缺點；然而，根據一個實施

例的第二聚有機矽氧烷因於分子中含有光反應性官能基而解決濕氣可固化樹脂組成物的缺點。

【0071】 根據一個例示之第二聚有機矽氧烷可由下列化學式3表示。

[化學式3]



【0072】 其中，在化學式3中，

【0073】 R^9 至 R^{14} 各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、經取代或未經取代之C1至C20之烷氧基、或其組合，

【0074】 R^{15} 至 R^{18} 各自獨立地係巰基、經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、或其組合；然而，

【0075】 R^{17} 及 R^{18} 中的至少一者係巰基或包含巰基之單價烴基，且

【0076】 p係範圍在0至100之整數，且q係範圍在2至100之整數。

【0077】 在一實施方案中， R^{17} 及 R^{18} 中的至少一者可係巰基(-SH)或包含巰基之經取代或未經取代之C1至C20烷基。

【0078】 在一實施方案中， R^{17} 及 R^{18} 中的至少一者可係包含巰基之經取代或未經取代之C1至C20烷基，例如包含巰基之經取代或未經取代之C1至C10烷基，例如包含巰基之經取代或未經取代之C1至C4烷基。

【0079】 在一實施方案中， R^{15} 及 R^{16} 可各自獨立地係各自經取代或未經取代之C1至C20烷基， R^{17} 或 R^{18} 可係包含巰基之單價烴基，其中p可係範圍在0至100之整數，且q可係範圍在2至100之整數。

【0080】 在一實施方案中， R^9 至 R^{14} 可各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基，例如可係C1至C10烷基，例如可係C1至C4烷基。

【0081】 在一實施方案中， R^9 至 R^{14} 可各自獨立地係甲基、乙基、丙基、或丁基。

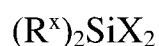
【0082】 在一實施方案中，第二聚有機矽氧烷的重量平均分子量係500至1,500。另外，根據一個實施例之第二聚有機矽氧烷的黏度係50 cst至250 cst。當第二聚有機矽氧烷的黏度在上述範圍內時，所得之可雙重固化樹脂組成物的處理和可加工性經改善。

【0083】 相對於100重量份的第一聚有機矽氧烷，第二聚有機矽氧烷可包含1至30重量份、例如1至20重量份、例如5至20重量份、例如5至15重量份。當所包含之第二聚有機矽氧烷在上述範圍內時，可確保快速的初始固化速率並且展現優異的儲存穩定性。

(C)矽烷化合物或其經部分水解之化合物

【0084】 根據一個實施例之可雙重固化樹脂組成物包含(C)由下列化學式1所表示之矽烷化合物中的至少一者或其經部分水解之化合物。由化學式1所表示之矽烷化合物與第一聚有機矽氧烷形成交聯。

[化學式1]



【0085】 其中，在化學式1中，

【0086】 R^x 係單價烴基，且X係C1至C20烷氧基、羥基、鹵素、羧基、或其組合。

【0087】 根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物可包含至少二或更多種由化學式1所表示之化合物。

【0088】 在一實施方案中， R^x 可係經取代或未經取代之C1至C4烷基，例如甲基、乙基、丙基、或丁基。

【0089】 在一實施方案中，X可係C1至C6烷氧基，例如甲氧基或乙氧基。

【0090】 在一實施方案中，由化學式1所表示之矽烷化合物可係二甲基二甲氧基矽烷或二甲基二乙氧基矽烷，但不限於此。

【0091】 相對於100重量份的第一聚有機矽氧烷，由化學式1所表示之矽烷化合物或其經部分水解之化合物可包含0.5至30重量份、例如0.5至20重量份、例如0.5至15重量份。當所包含之矽烷化合物在上述範圍內時，充分確保根

據一個實施例之可雙重固化樹脂組成物的可固化性，且同時改善在濕氣阻斷下所產生之組成物的儲存壽命，並藉由空氣中的濕氣快速固化所得組成物。

(D)光起始劑

【0092】 根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物包含至少一種光起始劑。光起始劑起始光固化反應，並且可使用習知上可通常用於光可固化樹脂組成物中的已知光起始劑。

【0093】 根據一個實施例的光起始劑不限於光起始劑及光起始劑助劑，只要其吸收紫外光或可見光中的光，並且能夠自由基聚合。例如，光起始劑可係選自由下列所組成之群組之一者或二或更多者之混合物：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基膦酸乙酯等。

【0094】 在一實施方案中，光起始劑可係2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、或(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基膦酸乙酯，例如可為雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦。

【0095】 相對於100重量份的第一聚有機矽氧烷，光起始劑可包含0.05至5重量份、例如0.05至2重量份、例如0.05至1重量份。當在上述範圍內的光起始劑係包含於根據例示之可雙重固化樹脂組成物中時，光聚合可在暴露時充分發

生；因此，在輻照時，光聚合充分發生，快速固化可在不影響未反應的起始劑下進行，並且可獲得展現足夠硬度的固化體。

(E)縮合反應催化劑

【0096】 根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物包含至少一種縮合反應催化劑。根據一個實施例的縮合反應催化劑(E)可為鈦化合物。

【0097】 例如，縮合反應催化劑可係四(異丙氧基)鈦、四(正丁氧基)鈦、四(三級丁氧基)鈦、二(異丙氧基)雙(乙基乙醯乙酸)鈦、二(異丙氧基)雙(甲基乙醯乙酸)鈦、或二(異丙氧基)雙(乙醯丙酮)鈦，但不限於此。

【0098】 在一實施方案中，縮合反應催化劑可係二(異丙氧基)雙(乙基乙醯乙酸)鈦。

【0099】 相對於100重量份的第一聚有機矽氧烷，縮合反應催化劑可包含0.01至10重量份、例如0.05至10重量份、例如0.05至5重量份、例如0.05至3重量份。當在上述範圍內的縮合反應催化劑係包含於根據例示之可雙重固化樹脂組成物中時，可快速反應所得組合物，因而藉由在空氣中之濕氣快速固化。

(F)添加劑

【0100】 根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物可進一步包含至少一種添加劑。根據一個實施例的添加劑(F)可係增強填料、光聚合抑制劑、顏料、及其混合物。

【0101】 增強填料可包含例如發煙二氧化矽細粉、沉澱二氧化矽細粉、熔融二氧化矽細粉、烘烤二氧化矽細粉、發煙氧化鈦細粉、玻璃纖維、及藉由

用有機矽烷、矽氮烷、和矽氧烷寡聚物來表面處理這些細粉而獲得之經疏水化細粉，例如可係發煙二氧化矽細粉。細粉之粒子直徑沒有特別限制，但其藉由使用雷射繞射/散射型粒徑分布之測量方法的中位數直徑可例如在0.01 μm 至1,000 μm 之範圍內。

【0102】 相對於100重量份的第一聚有機矽氧烷，增強填料可包含0.1至50重量份、例如1至50重量份、例如10至50重量份、例如10至30重量份。

【0103】 光聚合抑制劑抑制根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物的光固化期間之自由基反應。在一實施方案中，光聚合抑制劑包含氫醌、三級丁基氫醌、對甲氧基酚、硝苯(nitrobenzene)、BHT (2,6-二-四丁基-4-甲基酚)、N-亞硝基苯基羥基胺鋁(aluminum N-nitrosophenylhydroxyl-amine)等。

【0104】 在一實施方案中，光聚合抑制劑可係二丁基羥基甲苯或二丁基羥基甲苯和N-亞硝基苯基羥基胺鋁的組合。

【0105】 相對於100重量份的第一聚有機矽氧烷，光聚合抑制劑可包含0.01至1重量份、例如0.01至0.5重量份、例如0.01至0.1重量份。

【0106】 顏料係使用以供應用可雙重固化樹脂組成物的視覺區分，並且可使用示色且可為光(UV-Vis)透射的材料，但不限於此。在一實施方案中，顏料以少量使用，並且可包含硫代矽酸鋁鈉(sodium alumino sulpho silicate)或氧化鐵等。

【0107】 此外，可雙重固化樹脂組成物在不損害物理性質的範圍內可具有某些量其他添加劑的加入，如抗氧化劑、紫外線吸收劑、增塑劑、助黏劑、填料、光敏劑、及界面活性劑等。

【0108】 根據另一實施例，提供一種藉由使用該可雙重固化樹脂組成物而製備之固化體。

【0109】 固化體係藉由固化根據一個實施例之可雙重固化樹脂組成物來製備。固化之方法不受具體限制，但在一個示例中，首先，藉由暴露於光(UV-Vis)進行光固化反應，以供快速固化，接著該組成物藉由接觸空氣中的濕氣來進一步固化，因此根據一個實施例之固化體藉由固化經UV-Vis暴露之部分和陰影區域來製備。

【0110】 根據一個實施例之固化體在固化期間展現對經接觸之基材的優異黏著性，並且藉由能夠有效地與基材分離而展現良好釋離性。

【0111】 根據又另一實施例，提供一種包括該固化體之電氣裝置及電子裝置。

【0112】 電氣裝置及電子裝置不受具體限制，但其例示係含有形成金屬氧化物膜電極諸如銦錫氧化物(ITO)、以及諸如玻璃、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚系樹脂、陶瓷等的基材上的銀、銅、鋁、金等金屬電極之電路或電極的電子裝置。此類電極的實例包括液晶顯示器(LCD)裝置的電極、各種PCB模塊，且本組成物可用於塗覆和密封電極、各種電裝置和電子裝置的不透水性、用於氣密性之保護性封裝、間隙填充等，具有快速固化性質、優異的可修復性、和可再加工性。

【0113】 在一實施方案中，此類電子裝置能夠修復和重加工，這是由於與固化體的固化期間接觸之基材的高黏著性和高可釋離性。

【0114】 具體地講，根據一個實施例之可雙重固化樹脂組成物可用作為於電或半導體物件之間隙填充組成物。可雙重固化樹脂組成物保持良好的可流

動性能，從而容易地填充所述物件之間的窄間隙。因此，藉由UV-vis輻照所製備之固化體充分地填充了用於電子或半導體物件的這種窄間隙，以將間隙牢固地密封防水、氣密性和其可靠性。此外，如果需要，可容易地除去固化體而不存在任何殘餘，並且對具有來自該可雙重固化樹脂組成物之該固化體的物件提供良好的可再加工性。

【0115】 在下文中，下列實例更詳細地說明本發明。然而，應理解，本發明不受這些實例的限制。

合成實例1：第一聚有機矽氧烷(A-1)的合成

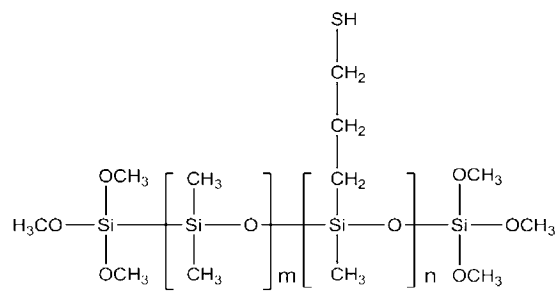
【0116】 將100重量份的羥基封端的聚二甲基矽氧烷(PDMS)和5至10重量份乙烯基三甲氧基矽烷與0.03至0.1重量份的乙酸加入到500 ml三頸燒瓶中，並將混合物以攪拌子混合，接著在攪拌下將溫度升至約150°C至約160°C的溫度。3小時後，反應混合物係經真空裂解(vacuum-cleaved)以除去殘餘的催化劑和乙烯基三甲氧基矽烷。

實例1至2和比較例1至5：可雙重固化樹脂組成物的製備

【0117】 在合成實例1中所製備的第一聚有機矽氧烷、第二聚有機矽氧烷、和矽烷化合物以及下文所述的組分以表1中所示的組成物來混合，接著在室溫下攪拌。因此，可雙重固化樹脂組成物係根據實例1至2和比較例1至5而製備。

【0118】 (B-1)第二聚有機矽氧烷：[(巰基丙基)甲基矽氧烷]-二甲基矽氧烷共聚物，其由下列化學式A所表示，在兩個末端均具有三甲基矽氧基：

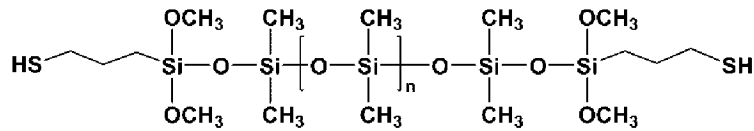
[化學式A]



【0119】 其中， m 係43，且 n 係5。

【0120】 (B-2)巯基二甲氧基末端封端的聚二甲基矽氧烷，其由下列化學式B所表示：

[化學式B]



【0121】 其中 n 係提供450 cst的黏度(25C)的數字。

【0122】 (D)光起始劑：(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基膦酸乙酯

【0123】 (E)縮合反應催化劑：二異丙氧基雙(乙基乙醯乙酸)鈦

【0124】 (F-1)增強填料：發煙二氧化矽

【0125】 (F-2)光聚合抑制劑：二丁基羥基甲苯

【0126】 (F-3)顏料：硫代矽酸鋁鈉

[表1]

	實例 1	實例 2	比較 例 1	比較 例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A-1)第一聚有機矽氧烷	100.00	100.00	100.0 0	-	-	100.00	100.00
(A-2)三烷氧基封端的聚二甲基矽 氧烷（黏度：500 至 3000 cst）	-	-	-	100.0 0	-	-	-
(A-3)乙烯基封端的聚二甲基矽氧 烷（黏度：1000 至 3000 cst）	-	-	-	-	100.00	-	-
(B-1)第二聚有機矽氧烷	12.00	14.00	14.00		20.00		
(B-2)巯基二甲氧基封端的聚二甲 基矽氧烷（黏度：450 cst）	-	-	-	-	-	-	100
(B-3)三羥甲基丙烷參(3-硫代丙酸 酯)	-	-	-	-	-	2.00	-
(C-1)二甲基二甲氧基矽烷	0.90	-	-	1.00	-	0.80	1.40
(C-2)二甲基二乙氧基矽烷	5.00	5.00	-	4.00	-	4.50	8.00
(C-3)甲基三甲氧基矽烷	-	-	3.10	-	-	-	-
(D)光起始劑	0.50	0.50	0.50	-	0.50	0.50	0.80
(E)縮合反應催化劑	0.80	0.20	0.90	1.00	-	0.80	1.40
(F)添加劑							
(F-1) 增強填料	20.00	20.00	18.00	18.00	20.00	20.00	17.00
(F-2) 光聚合抑制劑	0.04	0.04	0.04		0.04	0.04	0.07
(F-3) 顏料	0.16	-	-	-	-	-	-

（單位：重量份）

固化體的製備及其評估

【0127】 根據實例1至2和比較例1至5所製備的可雙重固化樹脂組成物藉由使用UV LED燈暴露在1,000至5,000 mJ/cm²的範圍內之能量，該UV LED燈用395 nm或405 nm波長輻照來光固化，且光固化反應進行。然後，在25°C±2°C的條件下進行室溫固化，相對溼度為50%±5%，因此固化體經製備。

(1)黏合測試和內聚失效

【0128】 將包含根據實例1至2和比較例1至5的樹脂組成物的黏著劑層施加在玻璃基材上，以具有25 mm × 10 mm × 1 mm的尺寸，並且將另一玻璃基材覆在其上以製備能夠進行剪切測試的形式。

【0129】 藉由如下列方法製備樣本：1)藉由光(UV-Vis)暴露而固化；2)藉由在25°C±2°C和50%±5%的室溫溼度（室溫溼度，RH）的條件下室溫固化7天，進一步固化該經光固化之樣本；3)僅在25°C±2°C和50%±5%的室溫溼度（室溫溼度，RH）的條件下室溫固化7天，未有光(UV-Vis)暴露。

【0130】 搭接剪切黏合測試係藉由使用拉伸測試機以50 mm/min的速度不斷上下拉伸經固化的樣本來執行。在搭接剪切黏合測試之後，目視觀察到黏著劑斷裂表面的狀況，可雙重固化樹脂組成物導致內聚失效的比率係經判定作為內聚失效（下文稱為CF）比率。

【0131】 100% CF比率意指經固化黏著劑的薄膜在測試之後保持在基材上的約100%，這表明可釋離性差。

【0132】 50% CF比率意指經固化黏著劑的薄膜在測試之後保持在基材上的約50%。

【0133】 0% CF比率意剝離聚矽氧橡膠固化產物期間內的內聚失效受抑制，並且該聚矽氧橡膠固化產物具有良好的自基材之可釋離性。

(2)硬度

【0134】 根據實例1至2和比較例1至5的樹脂組合物係藉由製備具有1至2 mm厚度之片狀樣本並光固化樣本而製備。硬度係接著藉由在25°C±2°C和50%±5%的室溫溼度（室溫溼度，RH）的條件下進一步在室溫下固化7天、且

層壓樣本至6 nm至8 nm的厚度、且接著測量各個固化體的蕭氏硬度(Shore hardness)來評估。

【0135】 蕭氏A硬度係使用ASTM D 2240-05來測量。

[表2]

		實例 1	實例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
UV 曝光區域 (4,000mJ/cm ²)		固化	固化	固化	未固化	固化	固化	固化/凝膠
陰影區域 (1 天後)		固化	固化	固化	固化	未固化	固化	固化
內聚失效	UV-Vis 固化後	0%	0%	0%	-	0%	0%	100%
	UV-Vis + 濕氣固化後	0%	0%	100%	-	-	50%	100%
	濕氣固化後	0%	0%	100%	0%	未固化	50%	100%
硬度 (蕭氏 A)		35	32	34	28	38	29	24

【0136】 根據實例1至2之固化體包含(A)第一聚有機矽氧烷，其在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基，(B)第二聚有機矽氧烷，其在一個分子中於其矽氧烷主鏈的側鏈上包含至少二個光反應性官能基，及(C)由下列化學式1所表示之矽烷化合物中的至少一者或其經部分水解之化合物，因此，如表2中所示，固化體在光固化及/或濕氣固化之後保持優異的30或更大之蕭氏A硬度，且其內聚失效未發生，因此表現出優異的可釋離性。

【0137】 另一方面，在比較例2中，其僅包含為室溫固化樹脂的矽烷化合物，存在光固化不引起的問題，並且固化反應速率相當緩慢。另外，包含乙烯基封端的聚二甲基矽氧烷的比較例3顯示在陰影區域中未固化，此因不包含矽烷化合物，這是室溫固化所必需的。此外，包含具有三個巰基的有機固化劑的

比較例4藉由光(UV-Vis)反應展現快速固化性質，並且在暴露後在陰影區域中可固化。然而，與第一聚有機矽氧烷的混溶性差，因此其顯示透明度在混合時惡化，在儲存期間的分離，以及在固化後對基材黏著性的內聚失效。

【0138】 與根據一個實施例的第二聚有機矽氧烷不同，在分子中的巰基位於矽氧烷主鏈末端的比較例5與第一聚有機矽氧烷的末端處的官能基在開始藉由UV-Vis暴露來固化時反應；因此，增加樹脂長度的反應優先於交聯反應。因此，固化組合物的固化密度顯著低，並且固化體就在光固化和室溫固化後對基材的黏著性而言顯示100%的內聚失效率。

【0139】 此外，包含根據一個實施例之式1的矽烷化合物以外之矽烷化合物的比較例1，在濕氣固化後對基材的黏著性之內聚失效率係100%。

【0140】 因此，根據一個實施例的可雙重固化樹脂組成物在光固化及/或濕氣固化後具有優異的黏著性和可釋離性，並且由其製備之固化體展現優異的硬度。另外，包含此固化體的電子裝置展現優異的可修復性和可再加工性。

【0141】 本發明所屬技術領域中具有通常知識者將會想到本發明的許多修飾和其他實施例，其具有在前述說明中所呈現的教示之利益。因此，應理解，本發明不限於所揭示之特定實施例，且該等修飾和其他實施例意欲包括在所附的申請專利範圍的範圍內。



201910437

申請日：
IPC 分類：**【發明摘要】**

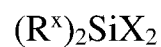
【中文發明名稱】 可雙重固化樹脂組成物、由其製備之固化體、及包含此
固化體之電子裝置

【英文發明名稱】 DUALLY-CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED
BODY PREPARED THEREFROM, AND ELECTRONIC
DEVICE COMPRISING SUCH CURED BODY

【中文】

提供一種可雙重固化樹脂組成物，其包含(A)第一聚有機矽氧烷，其在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基；(B)第二聚有機矽氧烷，其在一個分子中於其矽氧烷主鏈的側鏈上包含至少二個光反應性官能基；(C)至少一種由下列化學式1所表示之矽烷化合物或其經部分水解之化合物；(D)至少一種光起始劑；(E)至少一種縮合反應催化劑。另外，提供一種藉由固化該可雙重固化樹脂組成物而製備之固化體、及一種包含該固化體之電子裝置。

[化學式1]



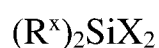
化學式1中的各取代基係如本說明書中所定義。

【英文】

A dually curable resin composition is provided that comprises (A) a first polyorganosiloxane comprising at least one alkenyl group and at least one alkoxy

group in one molecule; (B) a second polyorganosiloxane comprising at least two photoreactive functional groups in one molecule on its side chain of siloxane backbone; (C) at least one silane compound represented by the following Chemical Formula 1 or its partially hydrolyzed compound; (D) at least one photoinitiator; (E) at least one condensation reaction catalyst. Also, a cured body prepared by curing the dually curable resin composition, and an electronic device comprising the cured body are provided.

[Chemical Formula 1]



Each substituent in the Chemical Formula 1 is as defined in the specification.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種可雙重固化樹脂組成物，其包含

(A)第一聚有機矽氧烷，其在一個分子中包含至少一個烯基及至少一個烷氧基；

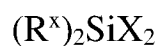
(B)第二聚有機矽氧烷，其在一個分子中於其矽氧烷主鏈的側鏈上包含至少二個光反應性官能基；

(C)至少一種由下列化學式1所表示之矽烷化合物或其經部分水解之化合物；

(D)至少一種光起始劑；及

(E)至少一種縮合反應催化劑：

[化學式1]



其中，在化學式1中，

R^x 係單價烴基，且X係C1至C20烷氧基、羥基、鹵素、羧基、或其組合。

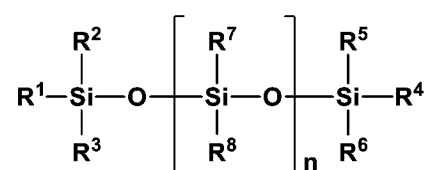
【第2項】如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，

其中該光反應性官能基係巰基。

【第3項】如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，

其中該第一聚有機矽氧烷係由下列化學式2表示：

[化學式2]



其中，在化學式2中，

R^1 至 R^8 各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C2至C20烯基、經取代或未經取代之C2至C20炔基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、經取代或未經取代之C1至C20之烷氧基、或其組合；然而，

R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C2至C20烯基，且

R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C1至C20烷氧基，

n 係範圍在50至1,000之整數。

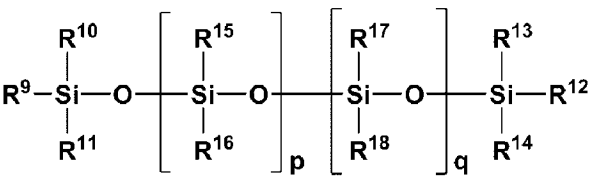
【第4項】如請求項3之可雙重固化樹脂組成物，

其中，在化學式2中， R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C2至C10烯基，且 R^1 至 R^6 中的至少一者係經取代或未經取代之C1至C10烷氧基。

【第5項】如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，

其中該第二聚有機矽氧烷係由下列化學式3表示：

[化學式3]



其中，在化學式3中，

R⁹至R¹⁴各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、經取代或未經取代之C1至C20之烷氧基、或其組合，

R¹⁵至R¹⁸各自獨立地係巰基、包含巰基之單價烴基、經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、經取代或未經取代之C6至C20芳烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜環烷基、經取代或未經取代之C1至C20雜芳基、或其組合；然而，

R¹⁷及R¹⁸中的至少一者係巰基或包含巰基之單價烴基，且

p係範圍在0至100之整數，且q係範圍在2至100之整數。

【第6項】 如請求項5之可雙重固化樹脂組成物，

其中，在化學式3中，R¹⁵及R¹⁶各自獨立地係各自經取代或未經取代之C1至C20烷基，R¹⁷或R¹⁸係包含巰基之單價烴基，p係範圍在0至100之整數，且q係範圍在2至100之整數。

【第7項】 如請求項5之可雙重固化樹脂組成物，

其中，在化學式3中， R^9 至 R^{14} 各自獨立地係經取代或未經取代之C1至C10烷基。

【第8項】 如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，

其中，在化學式1中， R^x 係經取代或未經取代之C1至C4烷基，且X係C1至C6烷氧基。

【第9項】 如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，

其中(D)該光起始劑包含2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、及(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基膦酸乙酯中的至少一者。

【第10項】 如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，

其中(E)該縮合反應催化劑包含四(異丙氧基)鈦、四(正丁氧基)鈦、四(三級丁氧基)鈦、二(異丙氧基)雙(乙基乙醯乙酸)鈦、及二(異丙氧基)雙(甲基乙醯乙酸)鈦、二(異丙氧基)雙(乙醯丙酮)鈦中的至少一者。

【第11項】 如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，其包含：

1至30重量份的(B)該第二聚有機矽氧烷；

0.5至30重量份的(C)該矽烷化合物或其經部分水解之化合物；

0.05至5重量份的(D)該光起始劑；及

0.01至10重量份的(E)該縮合反應催化劑，此係相對於100重量份的(A)該第一聚有機矽氧烷。

【第12項】 如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，其進一步包含(F)添加

劑，該等添加劑包含增強填料、光聚合抑制劑、及顏料中的至少一者。

【第13項】 如請求項1之可雙重固化樹脂組成物，其中

固化體係藉由固化該可雙重固化樹脂組成物來製備。

【第14項】 如請求項13之固化體，其中

電子裝置包含該固化體。