



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108603089 B

(45) 授权公告日 2021. 05. 11

(21) 申请号 201580079466.8	(72) 发明人 李志明 李劲友 陆征 张勇
(22) 申请日 2015.03.10	其他发明人请求不公开姓名
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108603089 A	(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
(43) 申请公布日 2018.09.28	代理人 于辉
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2017.10.31	(51) Int.Cl. C09J 183/04 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/CN2015/073942 2015.03.10	(56) 对比文件 US 2003212229 A1,2003.11.13
(87) PCT国际申请的公布数据 W02016/141546 EN 2016.09.15	审查员 曾伟振
(73) 专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司 地址 德国杜塞尔多夫 专利权人 汉高股份有限及两合公司	

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

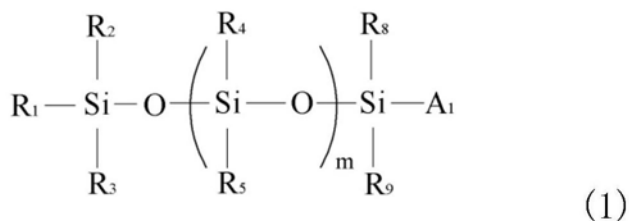
湿气和辐射可固化的粘合剂组合物及其用途

(57) 摘要

本发明公开了一种湿气和辐射可固化的粘合剂组合物及其用途,特别涉及用作手持设备和显示器 (HHDD) 的液体光学透明粘合剂 (LOCA) 的湿气和辐射可固化粘合剂组合物。

1. 湿气和辐射可固化的粘合剂组合物, 其包含如下组分:

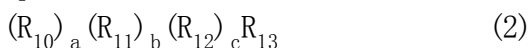
(a) 至少一种由下式表示的单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷:



其中:

$\text{R}_1$ 至 $\text{R}_5$ 各自独立地为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基, 并且 $\text{R}_8$ 和 $\text{R}_9$ 各自独立地为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷氧基,  
 $m$ 为1至1000的整数,

$\text{A}_1$ 由式(2)表示:



其中:

$\text{R}_{10}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基,

$\text{R}_{11}$ 为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{21}$ 亚芳基,

$\text{R}_{12}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基,

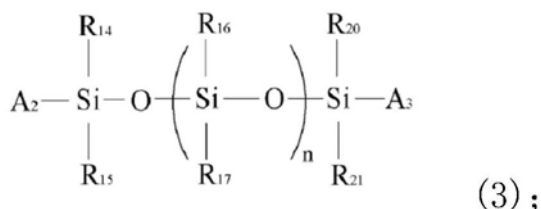
$\text{R}_{13}$ 为(甲基)丙烯酰氧基,

$a$ 为0-10的整数,

$b$ 为0-10的整数, 并且

$c$ 为0-10的整数;

(b) 至少一种由下式表示的二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷:



其中:

$\text{R}_{14}$ 至 $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{20}$ 和 $\text{R}_{21}$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和  
 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基,

前提条件是 $\text{R}_{14}$ 至 $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{20}$ 和 $\text{R}_{21}$ 至少之一为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基,

$n$ 为1至1000的整数,

$\text{A}_2$ 和 $\text{A}_3$ 各自独立地由下式表示:



其中:

$\text{R}_{22}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基,

$\text{R}_{23}$ 为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{21}$ 亚芳基,

$\text{R}_{24}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基,

$\text{R}_{25}$ 为(甲基)丙烯酰氧基,

$d$ 为0-10的整数,

- e为0-10的整数,并且  
f为0-10的整数;  
(c) 光引发剂;  
(d) 湿气固化催化剂;  
(e) 任选存在的增链剂;和  
(f) 任选存在的湿气交联剂。
2. 权利要求1的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中 $R_{10}$ 为 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基;和/或 $R_{11}$ 为 $C_6$ - $C_9$ 亚芳基;和/或 $R_{12}$ 为 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基。
3. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中a为1至5的整数,b为0至3的整数,c为0至5的整数。
4. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中 $R_{14}$ 至 $R_{17}$ 、 $R_{20}$ 和 $R_{21}$ 各自独立地选自 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 烷氧基、 $C_2$ - $C_8$ 烯基、 $C_3$ - $C_8$ 环烷基和 $C_7$ - $C_{16}$ 芳烷基。
5. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中 $R_{22}$ 为 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基;和/或 $R_{23}$ 为 $C_6$ - $C_9$ 亚芳基;和/或 $R_{24}$ 为 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基。
6. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中d为1至5的整数,e为0至5的整数,f为0至5的整数。
7. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中组分(a)的存在量基于所有组分的总重量为40至85重量%。
8. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中组分(b)的存在量基于所有组分的总重量为10至50重量%。
9. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中组分(e)的存在量基于所有组分的总重量为1至30重量%。
10. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中所述组合物的固化反应产物在固化7天后在25℃下,依据ASTM D2240测定的Shore 00硬度为1至30。
11. 权利要求1或2的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其中所述组合物的固化反应产物在固化7天后在25℃下,依据ASTM D412测定的伸长率为100%至300%。
12. 权利要求1的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物,其包含:  
40-85重量%的组分(a);  
10-50重量%的组分(b);  
0.1-5重量%的组分(c);  
0.05-1重量%的组分(d);  
1-30重量%的组分(e);和  
0.05-1重量%的组分(f),  
其中,重量百分比是基于所有组分的总重量。
13. 根据权利要求1至12中任一项的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物的固化产物。
14. 一种涂覆的基材,其使用根据权利要求1至12中任一项的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物或根据权利要求13的固化产物而在其至少一个表面上进行涂覆。
15. 根据权利要求1至12中任一项的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物或根据权利要求13的固化产物在制造显示面板、触摸面板或光学器件中的用途。

## 湿气 and 辐射可固化的粘合剂组合物及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及湿气 and 辐射可固化的粘合剂组合物及其用途, 特别涉及用于手持设备和显示器 (HHDD) 的液体光学透明粘合剂 (LOCA) 的湿气 and 辐射可固化粘合剂组合物。

### 背景技术

[0002] 在显示器工业中使用光学透明粘合剂来填充显示器的不同层之间的间隙, 以改善显示器的图像质量和耐久性。使用传统光学透明粘合剂的当前问题包括 Mura 效应, 分层和耐久性。“Mura”是“不均匀”的日语术语, Mura 效应用于描述在特定条件下在显示面板上造成屏幕不均匀性的低对比度、不规则图案或区域的现象。Mura 效应通常是由于包括玻璃罩、粘合剂、LCD 等的不同材料间的不匹配而在不同层中形成了应力累积的结果, 特别是在长期热循环之后。应力累积的形成导致粘合失败, 从而会发生分层, 这将降低由显示器提供的图像质量。为了改进光学性能, 有必要减轻不同基材中的应力, 并减少热循环期间应力累积的形成。同时, 应该保留粘合剂的其它有用性质, 诸如粘合性和透明性。

[0003] WO 2013173976A1 公开了一种可光固化的液体粘合剂组合物, 即使将应力施加到显示面板上时, 其可以显著降低或消除 Mura 效应, 其包括: (a) 5 至 30 重量% 的氨基甲酸酯丙烯酸酯, (b) 30 至 80 重量% 的增塑剂, (c) 0.02 至 5 重量% 的光引发剂, 和 (d) 0 至 30 重量% 的丙烯酸酯单体和/或低聚物。

[0004] US 20130187144A1 公开了包含至少一种辐射可固化的环氧树脂、至少一种抗氧化剂和至少一种光引发剂盐的可固化组合物。据报道, 所述组合物的产品表现出低的本体透湿性, 因此防止了由于 Mura 效应而引起的显示质量的降低。

[0005] 此外, US 20130323521A1 公开了一种粘合剂组合物, 其包含: (甲基) 丙烯酸烷基酯, 其中所述烷基具有 4 至 18 个碳原子; 亲水性可共聚单体; 和生成自由基的引发剂; 其中所述粘合剂组合物在约 25°C 至约 100°C 的温度下保持约 0.5 至约 1.0 的  $\tan\delta$  值。据报道, 使用该组合物的产品进行的显示模块组装过程可以改善应力消除, 这对减少 Mura 效果特别有利。

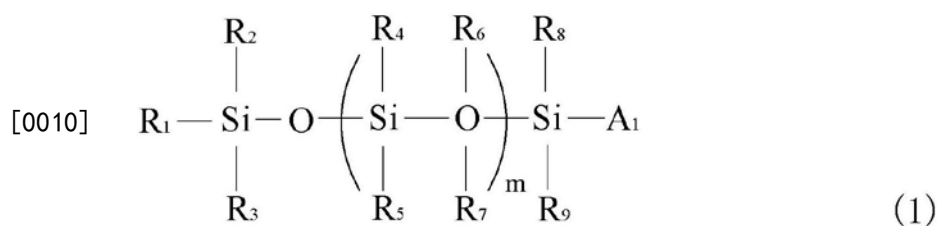
[0006] 尽管已经尝试提供粘合剂以减少或消除 Mura 效应, 但上述产品是基于丙烯酸酯或基于环氧的, 其具有诸如在高温下较低的稳定性、在高湿度下较低的稳定性、黄变等缺点。

[0007] 因此, 仍然需要开发具有包括硬度、收缩率、应力吸收、热稳定性、粘附性和透光率等优异性能的改进的粘合剂组合物。

### 发明内容

[0008] 本发明的一个方面是湿气 and 辐射可固化的组合物, 其包含:

[0009] (a) 至少一种由下式表示的单 (甲基) 丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷:



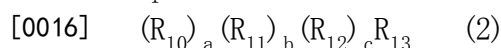
[0011] 其中：

[0012]  $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基，

[0013] 前提条件是 $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 至少之一为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基，

[0014]  $m$ 为1至1000的整数，

[0015]  $\text{A}_1$ 由式(2)表示：



[0017] 其中：

[0018]  $\text{R}_{10}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基，

[0019]  $\text{R}_{11}$ 为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{21}$ 亚芳基，

[0020]  $\text{R}_{12}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基，

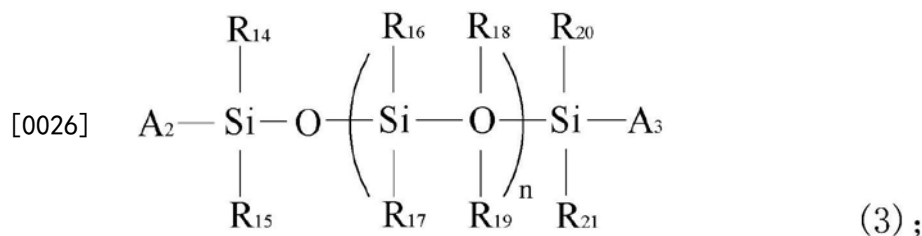
[0021]  $\text{R}_{13}$ 为(甲基)丙烯酰氧基，

[0022]  $a$ 为0-10的整数，

[0023]  $b$ 为0-10的整数，并且

[0024]  $c$ 为0-10的整数；

[0025] (b) 至少一种由下式表示的二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷：



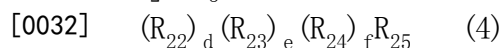
[0027] 其中：

[0028]  $\text{R}_{14}$ 至 $\text{R}_{21}$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基，

[0029] 前提条件是 $\text{R}_{14}$ 至 $\text{R}_{21}$ 至少之一为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基，

[0030]  $n$ 为1至1000的整数，

[0031]  $\text{A}_2$ 和 $\text{A}_3$ 各自独立地由下式代表：



[0033] 其中：

[0034]  $\text{R}_{22}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基，

[0035]  $\text{R}_{23}$ 为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{21}$ 亚芳基，

[0036]  $\text{R}_{24}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基，

[0037]  $\text{R}_{25}$ 为(甲基)丙烯酰氧基，

[0038]  $d$ 为0-10的整数，

[0039] e为0-10的整数,并且

[0040] f为0-10的整数;

[0041] (c) 光引发剂;

[0042] (d) 湿气固化催化剂;

[0043] (e) 任选存在的增链剂;和

[0044] (f) 任选存在的湿气交联剂。

[0045] 另一方面是本发明的湿气和辐射可固化粘合剂组合物用于粘合或层压各种基材,特别是在光学部件的组装中的用途,或者在光学透明基材之间或在光学透明基材与不透明基材之间用于粘合或层压的用途。

[0046] 另一方面是用本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物涂覆于至少一个表面上的涂覆的基材。

[0047] 另一方面是本发明的湿气和辐射可固化粘合剂组合物的固化产物。

[0048] 所述主题的其他特征和方面将在下面进行更详细的阐述。

## 具体实施方式

[0049] 本领域技术人员应当理解,本讨论仅是示例性实施方案的描述,并不意图限制本发明的更广泛方面。

[0050] 如在此所用,术语“C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基”是指在基团中碳原子之间仅含有单键的一价线性或支化的基团,例如包括C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基。其实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基。

[0051] 如在此所用,“C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯基”是指具有2至20个碳原子的直链或支链烃基,具有至少一个不饱和键,例如包括C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-或C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-烯基。典型的实例是诸如乙烯基、烯丙基、1-丙烯-2-基、1-丁烯-4-基、2-丁烯-4-基和1-戊烯-5-基的基团。

[0052] 如在此所用,术语“C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基”是指基团-O-R,其中R为如上所定义的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基,例如包括C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基。

[0053] 如在此所用,术语“C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基”是指具有单环(例如苯基)或多个缩合(稠合)环的6至20个碳原子的一价不饱和芳族碳环基团,其中至少一个环为芳族(例如萘基、二氢菲基、芴基或蒽基)。优选实例包括苯基、萘基、菲基等。

[0054] 如在此所用,术语“C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>烷基芳基”是指具有7至22个碳原子和烷基取代基的芳基,包括甲基苯基、乙基苯基、甲基萘基、乙基萘基等

[0055] 如在此所用,术语“C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>亚烷基”是指在基团中的碳原子之间仅含有单键的二价线性或支化基团,例如包括C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基。其实例为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚仲丁基、亚异丁基、亚叔丁基、亚正戊基、亚正己基、亚正庚基、2,4,4-三甲基亚戊基、2-乙基亚己基、亚正辛基、亚正壬基、亚正癸基、亚正十一烷基、亚正十二烷基、亚正十六烷基、亚正十八烷基和亚正二十烷基。

[0056] 如在此所用,术语“C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>亚芳基”是指具有单环(例如亚苯基)或多个缩合(稠合)环的6至20个碳原子的二价不饱和芳族碳环基团,其中至少一个环为芳族(例如亚萘基、二

氢亚菲基、亚苈基或亚蒎基)。优选实例包括亚苯基、亚萘基、亚菲基等。

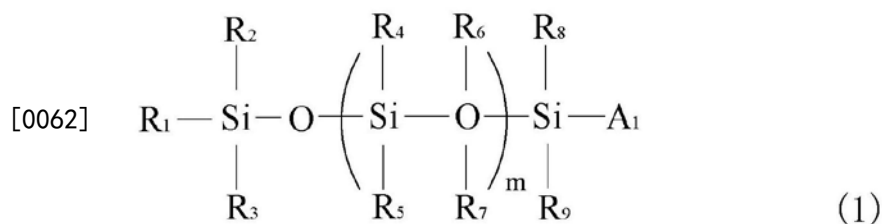
[0057] 如在此所用,术语“(甲基)丙烯酰氧基”代表丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基。

[0058] 如在此所用,上述基团可以进一步被取代或未取代。当取代时,基团上的氢原子由一个或多个独立地选自下列的一个或多个基团的取代基取代:烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、芳烷基、杂芳烷基、(杂脂环基)烷基、羟基、保护的羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、酯、巯基、烷硫基、芳硫基、氰基、卤素、羰基、硫代羰基、O-氨基甲酰基、N-氨基甲酰基、O-硫代氨基甲酰基、N-硫代氨基甲酰基、C-酰氨基、N-酰氨基、S-亚磺酰氨基、N-亚磺酰氨基、C-羧基、保护的C-羧基、O-羧基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硝基、甲硅烷基、次磺酰基、亚磺酰基、磺酰基、卤代烷基、卤代烷氧基、三卤代甲磺酰基、三卤代甲磺酰氨基,以及氨基,包括单取代和二取代的氨基、及其保护的衍生物。在芳基被取代的情况下,芳基上的取代基可以形成与芳基稠合的非芳香环,包括环烷基、环烯基、环炔基和杂环基。

[0059] 除非另有说明,所有的百分比、份数和比率均基于本发明组合物的总重量。与所列成分相关的所有重量均基于活性水平,因此不包括可包括在市购材料中的载体或者副产物。

[0060] 在一个方面,本公开涉及湿气和辐射可固化的组合物,其包含如下组分:

[0061] (a) 至少一种由下式表示的单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷:



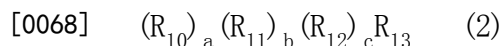
[0063] 其中:

[0064]  $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基,

[0065] 前提条件是 $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 至少之一为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基,

[0066]  $m$ 为1至1000的整数,

[0067]  $\text{A}_1$ 由式(2)表示:



[0069] 其中:

[0070]  $\text{R}_{10}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基,

[0071]  $\text{R}_{11}$ 为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{21}$ 亚芳基,

[0072]  $\text{R}_{12}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基,

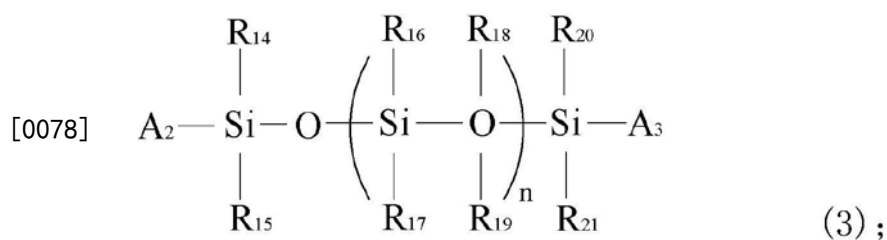
[0073]  $\text{R}_{13}$ 为(甲基)丙烯酰氧基,

[0074]  $a$ 为0-10的整数,

[0075]  $b$ 为0-10的整数,并且

[0076]  $c$ 为0-10的整数;

[0077] (b) 至少一种由下式表示的二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷:



[0079] 其中：

[0080]  $\text{R}_{14}$ 至 $\text{R}_{21}$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基，

[0081] 前提条件是 $\text{R}_{14}$ 至 $\text{R}_{21}$ 至少之一为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基，

[0082]  $n$ 为1至1000的整数，

[0083]  $\text{A}_2$ 和 $\text{A}_3$ 各自独立地由下式代表：

[0084]  $(\text{R}_{22})_d (\text{R}_{23})_e (\text{R}_{24})_f \text{R}_{25} \quad (4)$

[0085] 其中：

[0086]  $\text{R}_{22}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基，

[0087]  $\text{R}_{23}$ 为 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{21}$ 亚芳基，

[0088]  $\text{R}_{24}$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 亚烷基，

[0089]  $\text{R}_{25}$ 为(甲基)丙烯酰氧基，

[0090]  $d$ 为0-10的整数，

[0091]  $e$ 为0-10的整数，并且

[0092]  $f$ 为0-10的整数；

[0093] (c) 光引发剂；

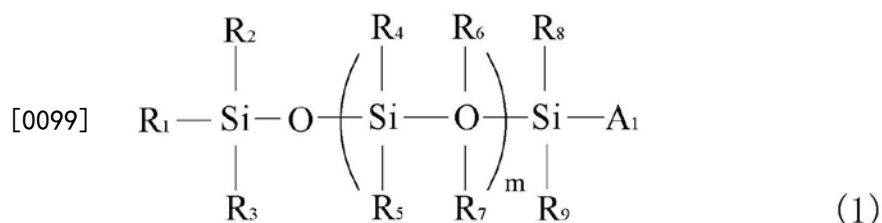
[0094] (d) 湿气固化催化剂；

[0095] (e) 任选存在的增链剂；和

[0096] (f) 任选存在的湿气交联剂。

[0097] 组分(a)

[0098] 包含在本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物中的至少一种单(甲基)丙烯酰终止的聚有机硅氧烷由下式表示：



[0100] 在一个实施方案中， $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基，前提条件是 $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 中至少之一为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基。

[0101] 优选， $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_8$ 和 $\text{R}_9$ 中的至少一个为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷氧基，其它的 $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 芳烷基。更优选， $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_8$ 和 $\text{R}_9$ 中的至少一个为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷氧基，其它的 $\text{R}_1$ 至 $\text{R}_9$ 各自独立地为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷氧基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。

[0102] 在一个优选实施方案中,  $R_1$ 至 $R_7$ 为 $C_1$ - $C_6$ 烷基, 优选甲基, 并且 $R_8$ 和 $R_9$ 为 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基, 优选甲氧基。

[0103] 在另一个实施方案中, 指数 $m$ 为10至1800, 优选100至800, 更优选200至600的整数。

[0104] 在另一个实施方案中,  $A_1$ 由式(2)表示:

[0105]  $(R_{10})_a (R_{11})_b (R_{12})_c R_{13}$  (2)

[0106]  $R_{10}$ 为 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基, 优选 $C_1$ - $C_4$ 亚烷基, 更优选亚甲基或亚乙基。 $R_{11}$ 为 $C_6$ - $C_9$ 亚烷基, 优选亚苯基或亚萘基。 $R_{12}$ 为 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基, 优选 $C_1$ - $C_4$ 亚烷基, 更优选亚甲基或亚乙基。 $R_{13}$ 为(甲基)丙烯酰氧基。指数 $a$ 为1至5, 优选1至3的整数,  $b$ 为0至5, 优选0至3的整数,  $c$ 为0至5, 优选0至3的整数。

[0107] 在一个优选实施方案中,  $R_{10}$ 为亚甲基,  $a$ 为3,  $b$ 和 $c$ 为0, 因此 $A_1$ 为(甲基)丙烯酰氧丙基, 优选丙烯酰氧丙基。

[0108] 在另一个优选的实施方案中,  $R_{10}$ 为亚乙基,  $R_{11}$ 为亚苯基,  $R_{12}$ 为亚甲基,  $a$ 、 $b$ 和 $c$ 为1, 因此 $A_1$ 为(甲基)丙烯酰氧甲基苯乙基, 优选丙烯酰氧甲基苯乙基。

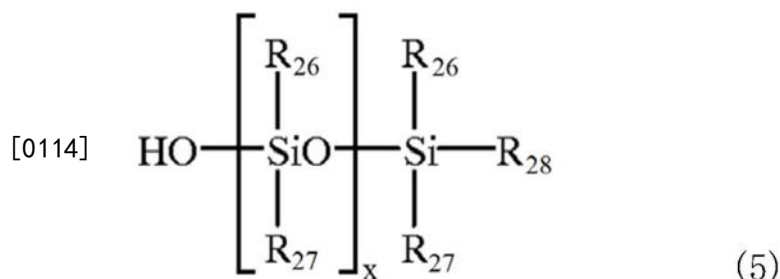
[0109] 根据本发明, 所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物可以包含一种或多种各自由式(1)表示的单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷。优选, 所述可固化组合物包含一种或两种各自由式(1)表示的单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷。

[0110] 在本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物中, 组分(a)的存在量基于所有组分的总重量为40-85重量%, 优选45-80重量%。

[0111] 本发明的单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷通过本领域已知的常规方法而制备, 例如如US 6140444A所公开, 其内容通过援引加入的方式整体引入本文。

[0112] 更具体而言, 制备组分(a)的方法包括以下步骤: 形成单硅烷醇终止的反应物、具有(甲基)丙烯酰氧基的烷氧基硅烷和有机锂催化剂的混合物, 并在不存在湿气下, 在搅拌下使该混合物反应直到形成所需量的硅烷醇封端。在需要基本上完全封端的情况下, 硅烷醇基与烷氧基硅烷的当量比优选约1:0.95至约1:1.5, 更优选为约1:1至约1:1.2。在所述封端达到所需水平之后, 残留在反应混合物中的任何挥发性物质都可以通过在减压下的温和加热而除去。在除去挥发性材料的过程中, 可以将惰性气体通过反应混合物。

[0113] 所述硅烷醇-终止的反应物可以为任何式(5)的硅烷醇-终止的材料:

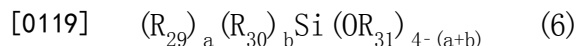


[0115] 其中,  $R_{26}$ 至 $R_{28}$ 各自独立地选自 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷氧基、 $C_2$ - $C_{20}$ 烯基、 $C_3$ - $C_{20}$ 环烷基和 $C_7$ - $C_{22}$ 芳烷基;  $x$ 约1至约1200, 诸如约10至约1000。

[0116] 优选,  $R_{26}$ 至 $R_{28}$ 各自独立地选自 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 烷氧基、 $C_2$ - $C_8$ 烯基、 $C_3$ - $C_8$ 环烷基和 $C_7$ - $C_{16}$ 芳烷基。更优选,  $R_{26}$ 至 $R_{28}$ 各自独立地选自 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。最优选,  $R_{26}$ 至 $R_{28}$ 均为甲基。

[0117] 在约25℃(室温)下使用Brookfield粘度计测定的所述单硅烷醇终止的有机聚硅氧烷的粘度约1cps至约150,000cps,优选约100cps至约10,000cps。

[0118] 具有(甲基)丙烯酰氧基的烷氧基硅烷包括含有至少两个烷氧基和至少一个(甲基)丙烯酰氧基的硅烷。更具体而言,具有(甲基)丙烯酰氧基的烷氧基硅烷包括至少一种式(6)的化合物:



[0120] 其中 $R_{29}$ 至 $R_{31}$ 各自独立地选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基和 $C_{6-20}$ 芳基,优选 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基和 $C_{6-14}$ 芳基,诸如甲基、乙基、丙基、异丙基、苯基、乙烯基和烯丙基。 $R_{29}$ 和 $R_{30}$ 中的至少一个为(甲基)丙烯酰氧基,并且a为0、1或2;b为0、1或2;a+b为1或2。

[0121] 可用于本发明的代表性的具有(甲基)丙烯酰氧基的烷氧基硅烷包括:( $\gamma$ -丙烯酰氧基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基甲基)三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基)甲基双(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基)三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)双(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基甲基)双(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二甲氧基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基甲基苯乙基)三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基甲基)三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)三乙氧基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)三异丙氧基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)三(甲氧基乙氧基)硅烷和( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基)三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷。

[0122] 优选,具有(甲基)丙烯酰氧基的烷氧基硅烷选自( $\gamma$ -丙烯酰氧基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、( $\gamma$ -丙烯酰氧基甲基)三甲氧基硅烷及其组合物。

[0123] 有机锂试剂优选烷基锂,例如甲基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、2-乙基己基和正辛基锂。其它有用的催化剂包括苯基锂、乙烯基锂、苯基乙酰锂、(三甲基甲硅烷基)乙炔锂、硅烷醇锂和硅氧烷醇锂。所述有机基团也可以是含胺基团,例如二甲胺、二乙胺、二异丙胺或二环己基胺,或者含硅氧烷基团。

[0124] 通常而言,反应混合物中锂的量基于反应物重量为1ppm至约1000ppm,优选约5ppm至约500ppm,例如约8ppm至约200ppm。

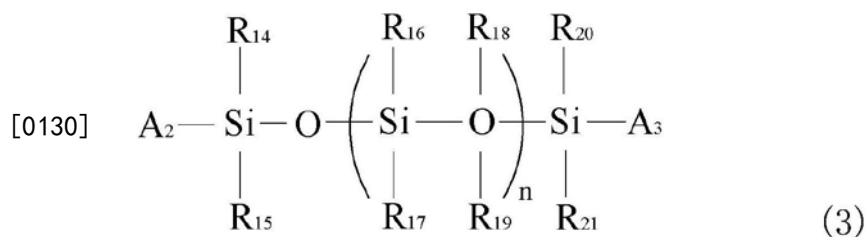
[0125] 用于催化剂体系中的有机锂催化剂的量取决于含硅烷醇反应物的反应性和含有可聚合烯键式不饱和基团的烷氧基硅烷的反应性。所选择的量可以由本领域技术人员容易地确定。

[0126] 反应之后,可以使有机锂催化剂与二氧化碳反应,以碳酸锂的形式沉淀出,并通过液固分离手段,诸如离心、过滤等而从反应混合物中除去。可以通过在减压下加热反应混合物而分离低分子量羟胺和其它低沸点的物质。

[0127] 该方法可以在约室温(约25℃)至约150℃的温度下进行。进行该过程的温度取决于所选择的具体反应物、催化剂体系的组分的特性和量以及反应进行时间的长短。

[0128] 组分(b)

[0129] 包含在本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物中的至少一种二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷由下式表示:



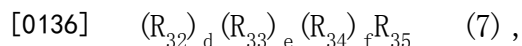
[0131] 在一个实施方案中,  $\text{R}_{14}$  至  $\text{R}_{21}$  各自独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$  环烷基和  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$  芳烷基, 前提条件是  $\text{R}_1$  至  $\text{R}_9$  中至少之一为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷氧基。

[0132] 优选,  $\text{R}_{14}$  至  $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{20}$  和  $\text{R}_{21}$  中的至少一个为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  烷氧基, 且其它的  $\text{R}_{14}$  至  $\text{R}_{21}$  各自独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$  环烷基和  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$  芳烷基。更优选,  $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{20}$  和  $\text{R}_{21}$  中的至少一个为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基, 其它的  $\text{R}_{14}$  至  $\text{R}_{21}$  各自独立地为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基和  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。

[0133] 在一个优选实施方案中,  $\text{R}_{16}$  至  $\text{R}_{19}$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基, 优选甲基, 并且  $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{20}$  和  $\text{R}_{21}$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基, 优选甲氧基。

[0134] 在另一个实施方案中, 指数  $n$  为 10 至 1800, 优选 100 至 800, 更优选 200 至 600 的整数。

[0135] 在另一个实施方案中,  $\text{A}_2$  和  $\text{A}_3$  各自独立地由式 (7) 表示:



[0137]  $\text{R}_{32}$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  亚烷基, 优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  亚烷基, 更优选亚甲基或亚乙基。 $\text{R}_{33}$  为  $\text{C}_6$ - $\text{C}_9$  亚烷基, 优选亚苯基或亚萘基。 $\text{R}_{34}$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  亚烷基, 优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  亚烷基, 更优选亚甲基或亚乙基。 $\text{R}_{35}$  为 (甲基) 丙烯酰氧基。指数  $d$  为 1 至 5, 优选 1 至 3 的整数,  $e$  为 0 至 5, 优选 0 至 3 的整数,  $f$  为 0 至 5, 优选 0 至 3 的整数。

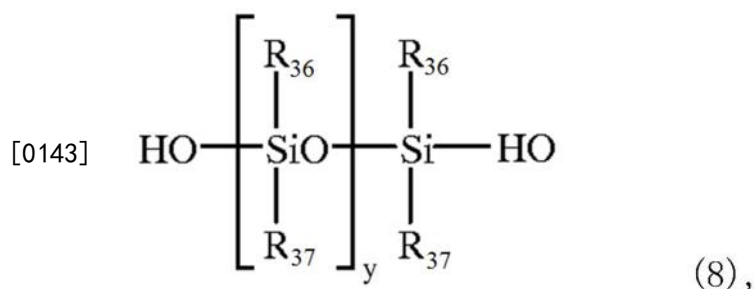
[0138] 在一个优选实施方案中,  $\text{R}_{32}$  为亚甲基,  $d$  为 3,  $e$  和  $f$  为 0, 因此  $\text{A}_2$  和  $\text{A}_3$  至少之一为 (甲基) 丙烯酰氧丙基, 优选丙烯酰氧丙基。

[0139] 在另一个优选的实施方案中,  $\text{R}_{32}$  为亚乙基,  $\text{R}_{33}$  为亚苯基,  $\text{R}_{34}$  为亚甲基,  $d$ 、 $e$  和  $f$  为 1, 因此  $\text{A}_2$  和  $\text{A}_3$  至少之一为 (甲基) 丙烯酰氧甲基苯乙基, 优选丙烯酰氧甲基苯乙基。

[0140] 根据本发明, 所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物可以包含一种或多种各自由式 (2) 表示的二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷。优选, 所述可固化组合物包含一种或两种各自由式 (1) 表示的二(甲基)丙烯酰氧基封端的聚有机硅氧烷。

[0141] 在本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物中, 组分 (b) 的存在量基于所有组分的总重量为 10-50 重量%, 优选 15-45 重量%。

[0142] 所述二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷的制备方法可以与上述的单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷的方法相似, 不同之处为使用由式 (8) 表示的二硅烷醇-终止的反应物代替单硅烷醇-终止的反应物:



[0144] 其中,  $\text{R}_{36}$ 和 $\text{R}_{37}$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{22}$ 芳烷基;  $y$ 约1至约1200, 诸如约10至约1000。

[0145] 优选,  $\text{R}_{36}$ 至 $\text{R}_{37}$ 各自独立地选自基团 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ 烯基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ 环烷基和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 芳烷基。更优选,  $\text{R}_{36}$ 和 $\text{R}_{37}$ 各自独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基和 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷氧基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。最优选,  $\text{R}_{36}$ 和 $\text{R}_{37}$ 均为甲基。

[0146] 在约25°C (室温) 下使用Brookfield粘度计而测量的所述二硅烷醇终止的有机聚硅氧烷的粘度约1cps至约150,000cps, 优选约100cps至约10,000cps。

#### [0147] 组分(c)

[0148] 所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物还包含光引发剂以引发辐射固化, 优选在收到足够UV下的组合物的UV固化。

[0149] 对本发明中可用的光引发剂没有特别限制。合适的光引发剂包括但不限于有机过氧化物、偶氮化合物、醌、二苯酮、亚硝基化合物、丙烯酰卤、脞、巯基化合物、吡喃鎓化合物、三丙烯酰基咪唑、双咪唑、氯代烷基三嗪、安息香醚、苯偶酰缩酮、噻吨酮、苯乙酮、酰基氧化膦、 $\alpha$ -羟基酮、 $\alpha$ -氨基酮、上述化合物的衍生物及其混合物。

[0150] 示例性的光引发剂是苯偶酰缩酮, 诸如2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可由Ciba Specialty Chemicals市购, 商标为Irgacure 651); 苯乙酮衍生物, 诸如2,2-二乙氧基苯乙酮(“DEAP”, 可由First Chemical Corporation市购); 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(“HMPP”, 可由Ciba Specialty Chemicals市购, 商标为Darocur 1173); 1-羟基-环己基-苯基酮(可由Ciba Specialty Chemicals市购, 商标Irgacure 184); 2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮(可由Ciba Specialty Chemicals市购, 商标为Irgacure 369); 2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉丙-1-酮(可由Ciba Specialty Chemicals市购, 商标Irgacure 907); 或酰基氧化膦如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(“TP0”, 可由Ciba Specialty Chemicals市购, 与HMPP50/50wt%的共混物(Irgacure4265)), 双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(可由Ciba Specialty Chemicals市购, 呈与其它酮的共混物的形式, 包括: 作为Irgacure 1700的与HMPP的25/75重量%共混物, 以及和1-羟基-环己基-苯基酮(或HCPK)作为Irgacure 1850或Irgacure1800的共混物, 取决于比例), 或者双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(可由Ciba Specialty Chemicals市购, 商标Irgacure 819)。

[0151] 在一个优选的实施方案中, 可用于本发明的光引发剂选自2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、1-羟基-环己基-苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦及其组合物。更优选, 所述光引发剂是2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮。

[0152] 在本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物中,组分(d)的存在量基于所有组分的总重量为0.1至5重量%,优选1至3重量%。

[0153] 组分(d)

[0154] 本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物还包含在湿气存在下引发组合物的湿气固化的湿气固化催化剂。

[0155] 典型用于本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物中的湿气固化催化剂包括已知可用于促进湿气固化的那些。所述催化剂包括金属和非金属催化剂。可用于本发明的金属催化剂的金属部分的实例包括锡、钛、锆、铅、铁、钴、镍、锰、铋和锌化合物。

[0156] 在一个实施方案中,可用于促进组合物湿气固化的锡化合物包括但不限于二新癸酸二甲基锡(可由Momentive Performance Materials Inc.,以商品名FOMREZ UL-28A而市购)、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二甲氧基二丁基锡、辛酸锡、三腊酸异丁基锡、二丁基氧化锡、溶解的二丁基氧化锡、二丁基锡二邻苯二甲酸二异辛酯、双-三丙氧基甲硅烷基二辛基锡、双乙酰丙酮二丁基锡、甲硅烷基化的二丁基二氧化锡、羰基甲氧基苯基三锡酸锡(tin tris-uberate)、三腊酸异丁基锡、二丁酸二甲基锡、二新癸酸二甲基锡、酒石酸三乙基锡、二苯甲酸二丁基锡、油酸锡、环烷酸锡、丁基锡三-2-乙基己基己酸盐、丁酸锡、二癸基硫醇二辛基锡、双(新癸酰氧基)二辛基锡烷、二甲基双(油酰氧基)锡烷。

[0157] 在一个优选的实施方案中,所述湿气固化催化剂选自二新癸酸二甲基锡(由Momentive Performance Materials Inc.,以商品名FOMREZ UL-28而市购)、二癸基硫醇二辛基锡(可由Momentive Performance Materials Inc.,以商品名的FOMREZ UL-32而市购)、双(新癸酰氧基)二辛基锡烷(可由Momentive Performance Materials Inc.,以商品名FOMREZ UL-38而市购)、二甲基双(油酰氧基)锡烷(可由Momentive Performance Materials Inc.,以商品名FOMREZ UL-50而市购)及其组合物。更优选,所述湿气固化催化剂为FOMREZ UL-28。

[0158] 在本发明的湿气和辐射可固化粘合剂组合物中,组分(d)的存在量基于所有组分的总重量为0.05至1重量%,优选0.1至0.5重量%。

[0159] 组分(e)

[0160] 所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物可以任选包含增链剂。

[0161] 对本发明可用的增链剂没有特别的限制,它包括但不限于甲氧基、乙氧基、三乙氧基甲硅烷基乙基终止的聚二甲基硅氧烷等。示例性的增链剂是甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷,例如DMS-XM11(可由Gelest Inc.,Morrisville,Pa.市购),二甲氧基(环氧丙氧基丙基)终止的聚二甲基硅氧烷,诸如DMS-EX21(可由Gelest Inc.,Morrisville,Pa.市购),乙氧基终止的二甲基硅氧烷,诸如DMS-XE11(可由Gelest Inc.,Morrisville,Pa.市购)和三乙氧基甲硅烷基乙基终止的聚二甲基硅氧烷,诸如DMS XT11(可由Gelest Inc.,Morrisville,Pa.市购)。

[0162] 组分(e)的存在量基于本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物的所有组分总重量为0至30重量%,优选0至25重量%。

[0163] 组分(f)

[0164] 所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物可以任选包含湿气交联剂。

[0165] 示例性的湿气交联剂为乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基

硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、对-苯乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、二甲氧基-3-巯基丙基甲基硅烷、2-(2-氨基乙基硫乙基)二乙氧基甲基硅烷、3-(2-乙酰氧基乙基硫丙基)二甲氧基甲基硅烷、2-(2-氨基乙基硫乙基)三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基-3-(3-苯氧基丙基硫丙基)硅烷、二(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、1,4-二(三乙氧基甲硅烷基)苯、二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,6-二(三甲氧基甲硅烷基)己烷、1,8-二(三乙氧基甲硅烷基)辛烷、1,2-二(三甲氧基甲硅烷基)癸烷、二(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、二(三甲氧基甲硅烷基丙基)脲、三-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰酸脲酯、 $\gamma$ -氯代丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基丙基三乙氧基硅烷、三甲基硅烷醇、二苯基硅烷二醇、三苯基硅烷醇、 $\gamma$ -三乙氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯和己基三甲氧基硅烷。

[0166] 优选,所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物含有湿气交联剂,并且所述湿气交联剂选自乙烯基三甲氧基硅烷、1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、1,8-双(三甲氧基甲硅烷基)辛烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷及其组合物。更优选,所述湿气交联剂为可由Evonik以商品名Dynasylan VTM0市购的乙烯基三甲氧基硅烷。

[0167] 组分(f)的存在量基于所有组分的总重量为0至1重量%,优选0至0.5重量%。

[0168] 在一个实施方案中,本发明提供湿气和辐射可固化的粘合剂组合为,其包含:

[0169] 40-85重量%,优选45-80重量%的组分(a);

[0170] 10-50重量%,优选15-45重量%的组分(b);

[0171] 0.1-5重量%,优选1-3重量%的组分(c);

[0172] 0.05-1重量%,优选0.1-0.5重量%的组分(d);

[0173] 1-30重量%,优选3-25重量%的组分(e);和

[0174] 0.05-1重量%,优选0.1-0.5重量%的组分(f),

[0175] 其中,重量百分比是基于所有组分的总重量。

[0176] 其它组分

[0177] 所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物还可以包含一种或多种任选的添加剂、树脂组分等,以改善或修饰密封剂组合物的性能,例如流动性、分配性能、储存稳定性、固化性能和固化产物的物理性能。

[0178] 根据需要可以包含在所述密封剂组合物中的组分包括但不限于例如有机或无机填料、触变剂、稀释剂、改性剂、着色剂诸如颜料和染料、防腐剂、稳定剂、增塑剂、润滑剂、消泡剂、流平剂等。

[0179] 可以任选用于本发明的合适填料包括但不限于无机填料,诸如二氧化硅、硅藻土、氧化铝、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、氢氧化镁、氢氧化铝、碳酸镁、硫酸钡、

石膏、硅酸钙、滑石、玻璃珠、绢云母 (sericite) 活化的白土、膨润土、氮化铝、氮化硅等; 有机填料, 诸如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚戊二烯、聚异戊二烯、聚异丙烯等。所述填料可以单独使用或组合使用。

[0180] 可以任选地用于本发明的合适触变剂包括但不限于滑石粉、气相法二氧化硅、超细表面处理的碳酸钙、细颗粒氧化铝、板状氧化铝; 层状化合物如蒙脱石, 针状化合物如硼酸铝晶须等。滑石粉、气相法二氧化硅和细氧化铝是优选的触变剂。

[0181] 湿气和辐射可固化的粘合剂组合物

[0182] 本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物呈液体形式, 并且所述组合物的 Brookfield 在 25°C 下优选约 50cps 至约 40,000cps。在该粘度范围内的液体粘合剂组合物具有良好的流动特性, 使其易于施加或注射到基材上。这里的 Brookfield 粘度通过使用 Brookfield 旋转粘度计 (数字 Brookfield 粘度计, DV-II+, 可购自 BROOKFIELD, US), 在 25°C 下用纺锤, 根据 ASTM D1084-1997 而测量。用于测试的纺锤的选择将取决于粘合剂组合物的粘度水平。

[0183] 湿气和辐射可固化粘合剂组合物的制备

[0184] 在配有机机械搅拌器、冷凝器、温度计、加热套、氮气入口和加料漏斗的混合器中, 加入组分 (a) 和 (b), 并加热高至 80°C。将所述内容物在真空下以 120rpm 混合 3 小时, 然后在真空下冷却至室温。然后将组分 (c)、组分 (d) 和任选的组分 (e) 和 (f) 在真空下加入该混合器中。所有组分混合 1 小时后, 用氮气打破真空。

[0185] 粘合基材的方法

[0186] 本发明的另一方面是提供一种粘合基材的方法, 其包括:

[0187] (i) 将本发明的湿气和辐射粘合剂组合物施加到待粘合的基材上;

[0188] (ii) 层压或堆叠待粘合的基材以形成组件;

[0189] (iii) 光辐照该组件; 和

[0190] (iv) 将组件在环境条件下放置。

[0191] 具体而言, 本发明的粘合剂组合物可以按照预定方式借助自动分配系统的针筒在压力下涂覆于基材的表面上。随后, 将另一基材层压到该粘合剂上, 并且通过分配器 (例如由 IINUMA-GAUGE MFG LTD 制造的 Dispenser KAR03) 控制两个基材板之间的高度差。当粘合剂在整个粘合区域上自流平后, 从上到下进行光照射以固化。这里可以使用光源 (例如紫外光和可见光) 和高能射线 (例如电子束、 $\alpha$ -射线、 $\gamma$ -射线和 X-射线) 用于光照射, 优选波长范围为约 200nm 至约 400nm 的紫外光。能量剂量为 3000mJ/cm<sup>2</sup> 或更大, 功率强度为约 50 至约 100mW/cm<sup>2</sup>。所用的 UV 灯可以诸如为 Loctite UVALOC1000, 并且照射时间通常可以是约 5 秒至约 120 秒。由于边缘区域在非透明的部分内, 所以不能通过 UV 照射而进行固化。根据本发明粘合剂组合物的湿气固化的特性, 通过将部件在室温下储存约 24 小时可以使粘合部件完全固化, 而不需要额外的设备和加工。

[0192] 固化的粘合剂产品

[0193] 本发明的另一方面还提供了由所述湿气和辐射可固化的粘合剂组合物而制备的固化粘合剂产品。

[0194] 令人惊讶的是, 本发明的粘合剂组合物的固化粘合剂产品非常柔软, 尤其表现出

较低的Shore 00硬度和改善的伸长率,同时保持了优异的性能,包括在高温和高湿度下具有良好稳定性和高透明度。因此,所述的固化粘合剂产品适用于显示面板、触摸屏和光学器件,并且可以显著降低收缩并吸收在基材中积累的应力,应力累积是引起Mura效应的原因。

[0195] 在一个实施方案中,组合物的固化反应产物在固化7天后在25℃下,依据ASTM D2240测定的Shore 00硬度为1至30,优选5至25。

[0196] 在另一个实施方案中,组合物的固化反应产物在固化7天后在25℃下,依据ASTM D412测定的伸长率为100%至300%,优选110%至250%。

[0197] 湿气和辐射可固化的粘合剂组合物的用途

[0198] 本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物可以用作手持设备和显示器 (HHDD) 的液体光学透明粘合剂 (LOCA),特别是在制造显示面板、触摸面板和光学器件中用于粘合或层压各种元件。

[0199] 例如,本发明的湿气和辐射可固化的粘合剂组合物可以用于将透明基材与另一透明基材进行粘合或层压,或者将透明基材与不透明基材进行粘合或层压。所述透明基材包括玻璃和透明塑料等,所述不透明基材包括金属、不透明塑料、陶瓷,石材、皮革和木材等。塑料可以例如是聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚碳酸酯 (PC) 或聚酯 (PET) 等。

[0200] 实施例

[0201] MDMA-1000的合成

[0202] 向配备机械搅拌器、加热套、喷射管和温度计的5升四颈圆底烧瓶中加入2425g  $\omega$ -羟基终止的聚二甲基硅氧烷(粘度为1000cps,可购自AB Specialty Silicones,商品名MOH 1000)。将该流体加热至60℃的温度,并用氮气喷射30分钟,然后真空30分钟以除去任何挥发性成分,诸如水和二氧化碳。将 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷("APTMS", 36g,可购自Gelest)和正丁基锂的己烷溶液(1.6M;1.89ml,可购自Sigma-Aldrich)依次加入反应器中。将该混合物在真空下在60℃的温度下保持3小时。然后将干冰(1g)加入反应混合物中以淬灭催化剂。将该混合物用真空汽提以除去挥发性组分。最终产物为单丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲硅烷基封端的PDMS,并且在本发明中称为MDMA-1000。

[0203] MDMA-100的合成

[0204] 向配备机械搅拌器、加热/冷却套的1加仑反应器加入2500g  $\omega$ -羟基终止的聚二甲基硅氧烷(粘度为100cps,可购自AB Specialty Silicones,商品名MOH 100)。将该流体加热至80℃的温度,并且施加真空60分钟以除去任何挥发性成分,诸如水和二氧化碳。将APTMS(111g,可购自Gelest)和正丁基锂的己烷溶液(1.6M;2.0ml,可购自Sigma-Aldrich)依次加入反应器中。将该混合物在真空下在80℃的温度下保持3小时。然后将干冰(1g)加入反应混合物中以淬灭催化剂。将该混合物用真空汽提以除去挥发性组分。最终产物为单丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲硅烷基终止的PDMS,并且在本发明中称为MDMA-100。

[0205] DMA-4000的合成

[0206] 向配备机械搅拌器、加热/冷却套的1加仑反应器加入2300g  $\alpha, \omega$ -羟基终止的聚二甲基硅氧烷(粘度为4000cps,可购自Emerald Performance Materials,商品名Masil SFR 3500)。将该流体加热至60℃的温度,并且施加真空60分钟以除去任何挥发性成分,诸如水和二氧化碳。将APTMS(65g,可购自Gelest)和正丁基锂的己烷溶液(1.6M;1.8ml,可购自Sigma-Aldrich)依次加入反应器中。将该混合物在真空下在60℃的温度下保持3小时。然后

将干冰 (1g) 加入反应混合物中以淬灭催化剂。将该混合物用真空汽提以除去挥发性组分。最终产物为二丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲硅烷基-终止的PDMS, 并且在本发明中称为DMA-4000。

#### [0207] DMA-6000的合成

[0208] 向配备机械搅拌器、加热/冷却套的2加仑反应器加入4932.5g $\alpha$ ,  $\omega$ -羟基终止的聚二甲基硅氧烷(粘度为6000cps, 可购自Emerald Performance Materials, 商品名Masil SFR 6000)。将该流体加热至50℃的温度, 并且施加真空60分钟以除去任何挥发性成分, 诸如水和二氧化碳。将APTMS (65g, 可购自Gelest) 和正丁基锂的己烷溶液 (1.6M; 3.9ml, 可购自Sigma-Aldrich) 依次加入反应器中。将该混合物在真空下在50℃的温度下保持4小时。然后将干冰 (1g) 加入反应混合物中以淬灭催化剂。将该混合物用真空汽提以除去挥发性组分。最终产物为二丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲硅烷基-终止的PDMS, 并且在本发明中称为DMA-6000。

#### [0209] 增链剂的合成

[0210] 向配备机械搅拌器、加热/冷却套的2加仑反应器加入4400g $\alpha$ ,  $\omega$ -羟基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度为70cps, 可购自Emerald Performance Materials, 商品名Masil SFR 70)。将该流体加热至60℃的温度, 并且施加真空60分钟以除去任何挥发性成分, 诸如水和二氧化碳。将二甲基二甲氧基硅烷 (320g, 可购自Gelest) 和正丁基锂的己烷溶液 (1.6M; 3.64ml, 可购自Sigma-Aldrich) 依次加入反应器中。将该混合物在氮气保护下在60℃的温度下保持3小时。然后将干冰 (1g) 加入反应混合物中以淬灭催化剂。将该混合物用真空汽提以除去挥发性组分。最终产物在实施例中用作增链剂。

[0211] 按照上述制备方法, 得到本发明的粘合剂组合物和对比实施例。组分的名称和用量列于表1中。

[0212] 表1: 实施例A至G (Ex. A至Ex. G) 的组合物

组分	量 (wt%)						
	Ex. A	Ex. B	Ex. C	Ex. D	Ex. E	Ex. F	Ex. G
MDMA-100	-	65.8	-	-	20	50.8	-
MDMA-1000	60	-	45.8	75.8	30.8	20	-
DMA-4000	-	25	20	-	10	25	-
DMA-6000	25.8	-	20	20	15	-	95.8
光引发剂 <sup>1</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
湿气引发剂 <sup>2</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
增链剂 <sup>3</sup>	10	5	10	-	20	-	-
湿气交联剂 <sup>4</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0214] <sup>1</sup>光引发剂: 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮, 可购自Ciba Specialty Chemicals, 商品名Darocur 1173。

[0215] <sup>2</sup>湿气催化剂: 二新癸酸二甲基锡, 可购自Momentive Performance Materials Inc., 商品名FOMREZ UL-28。

[0216] <sup>3</sup>增链剂: 上述合成的由甲氧基封端的线性结构的PDMS。

[0217] <sup>4</sup>湿气交联剂: 购自Evonik的商品名为Dynasylan VTMO的乙烯基三甲氧基硅烷。

[0218] 对于试验, 将所有组分(总量约为50克)加入塑料罐中, 然后将其在速度混合器中

以3000rpm旋转3次,每次30秒。将32克该材料倒入6英寸×6英寸的金属框架中,所述金属框架两侧分别具有聚乙烯薄膜和玻璃,随后以75mW/cm<sup>2</sup>的UVA强度从两侧进行60秒的UV曝光。将聚乙烯膜剥离,然后将待测试的固化产物保持在25℃,50%相对湿度的室中7天。

[0219] 表1中组合物的固化产物的根据ASTM D2240的硬度和根据ASTM D412的伸长率列于表2中。

[0220] 表2:实施例的测试结果

测试	结果						
	Ex. A	Ex. B	Ex. C	Ex. D	Ex. E	Ex. F	Ex. G
[0221] Shore 00 硬度	5	7	10	15	20	25	68
伸长率 (%)	240	110	190	140	310	130	75
7 天后, 25° C 下							

[0222] 如表1所示,实施例A至F为具有至少一种单(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷和至少一种二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷的粘合剂组合物的本发明实施例。实施例G仅包含一种二(甲基)丙烯酰氧基终止的聚有机硅氧烷,其是常规粘合剂配制物的典型实施例,在此列出作为对比实施例。

[0223] 如表2所示,实施例A至F的固化产物的Shore 00硬度结果为5至25,其显著低于常规UV和湿气固化的硅氧烷类粘合剂的范围(50至70),例如实施例G。

[0224] 如表2明显所示,实施例A至F的固化产物的伸长率比实施例G大得多,这表明本发明的粘合剂组合物比常规配制物更加柔软。

[0225] 据信该优异的结果是由于具有不同固化密度的硅氧烷的组合物导致了聚合物中的自由体积,其允许聚合物链甚至在双重固化完成之后还能移动。因此,在组装和长期热循环期间在基材中积累的应力可以通过本发明的粘合剂而得以显著吸收和减少,从而避免了Mura效应。此外,较软的粘合剂可作为减震器而用于显示器中以增加器件的耐久性。

[0226] 此外,本发明的粘合剂还显示出包括对不同基材的良好粘附性、良好透光率、在室温、高温和高湿度下良好稳定性的性能。