



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107429142 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201580070441.1

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2015.12.08

代理人 于辉

(66)本国优先权数据

PCT/CN2014/094613 2014.12.23 CN

(51)Int.Cl.

G09J 183/05(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.22

G09J 183/07(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2015/096670 2015.12.08

G09J 5/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/101785 EN 2016.06.30

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

申请人 汉高知识产权控股有限责任公司

(72)发明人 S·海因斯 孙春雨 J·欧阳

陈瑾茜

权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

1K 高温可脱粘粘合剂

(57)摘要

本发明提供一种用于将一个基材临时粘接到另一个基材上的1k高温可脱粘粘合剂,所述粘合剂组合物包含:(a)1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,或1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙炔基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物,或1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙炔基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物和乙炔基聚硅氧烷上的乙炔基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物的混合物,以及(b)巯基交联剂。所述粘合剂组合物通过UV/Vis/LED、热或其组合固化,并需要较低的能量较快固化。本发明还提供包含此种粘合剂的组件以及使用所述粘合剂的方法。

1. 1k高温可脱粘粘合剂组合物,其包含:

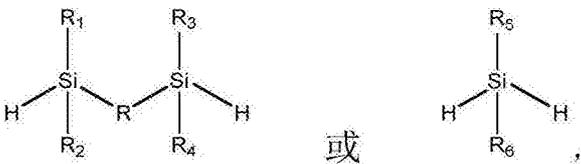
(a) 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,或

1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物,或

1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物和乙烯基聚硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物的混合物,以及

(b) 巯基交联剂。

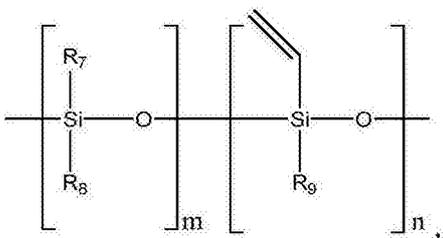
2. 如权利要求1所述的可脱粘粘合剂组合物,所述具有末端Si-H氢的硅烷或硅氧烷具有以下结构:



其中R选自C₁~C₁₀烷基、芳基、氧、-(O-SiMe₂)_n-O-、-(O-SiAr₂)_n-O-、-(O-SiMeAr)_n-O-以及这些基团中任意基团的组合,其中n为至少1的整数,Me为甲基,Ar为芳基;并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为C₁~C₁₀烷基或芳基。

3. 如权利要求2所述的可脱粘粘合剂组合物,所述具有末端Si-H氢的硅烷或硅氧烷选自聚二烷基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、四烷基二硅氧烷和聚二芳基硅氧烷。

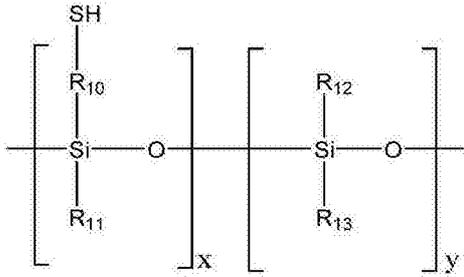
4. 如权利要求1~3中任一项所述的可脱粘粘合剂组合物,其中所述具有乙烯基取代基的聚硅氧烷具有以下结构:



其中R⁷、R⁸和R⁹独立地选自C₁~C₁₀烷基或芳基,且m和n表示正整数。

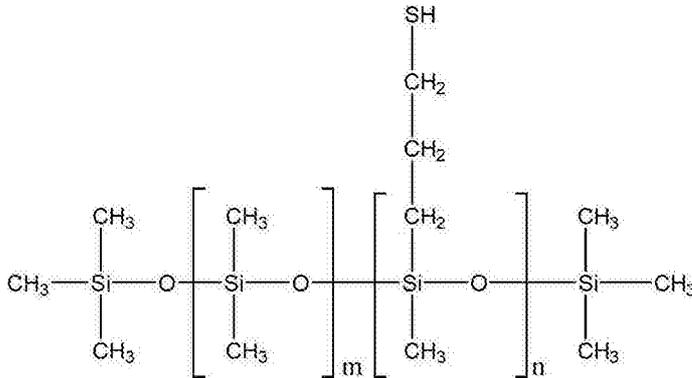
5. 如权利要求4所述的可脱粘粘合剂组合物,所述乙烯基聚硅氧烷选自甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、甲基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、甲基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物、乙基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、乙基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物、丙基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、丙基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、丙基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物、苯基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、苯基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、以及苯基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的可脱粘粘合剂组合物,所述巯基交联剂选自硫化氢、丙三羧酸硫醇、异戊基四硫醇、间三乙硫醇苯、对二乙硫醇苯、异戊基四乙酸酯硫醇和具有下述结构的巯基聚硅氧烷:



其中R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³独立地选自C₁~C₁₀烷基或芳基，x表示大于1的整数，y表示正整数或0。

7. 如权利要求6所述的可脱粘粘合剂组合物，所述巯基交联剂优选为具有以下结构的巯基聚硅氧烷：



其中m和n表示正整数。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的可脱粘粘合剂组合物，其还包含自由基固化引发剂(c)。

9. 如权利要求8所述的可脱粘粘合剂组合物，其中所述自由基固化引发剂选自α-羟基酮、二苯甲酮、苯酰甲酸、酰基氧化膦、双酰基氧化膦、过氧化二异丙苯、氢过氧化异丙苯和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的可脱粘粘合剂组合物，其还包含填料(d)。

11. 基材和载体的组件，其包含设置在所述载体和所述基材之间的权利要求1~10中任一项所述的1k高温可脱粘粘合剂组合物。

12. 用于将基材粘接至载体的方法，其包括以下步骤：

(i) 提供基材和载体；

(ii) 将权利要求1~10中任一项所述的1k高温可脱粘粘合剂组合物设置在所述基材和/或所述载体上；

(iii) 使所述基材和所述载体接触从而使得所述可脱粘粘合剂组合物设置在所述载体和所述基材之间，形成组件；和

(iv) 通过加热所述组件、或将所述组件暴露于辐射、或将所述组件暴露于辐射并随后加热而自由基固化所述可脱粘粘合剂。

13. 用于将基材从载体上脱粘的方法，其包括以下步骤：

(i) 提供基材和载体；

(ii) 将权利要求1~10中任一项所述的1k高温可脱粘粘合剂组合物设置在所述基材和/或所述载体上；

(iii) 使所述基材和载体接触从而使得所述可脱粘粘合剂组合物设置在所述载体和所述基材之间,形成组件;

(iv) 通过加热所述组件、或将所述组件暴露于辐射、或将所述组件暴露于辐射并随后加热而自由基固化所述可脱粘粘合剂;和

(v) 任选地在使所述组件达到环境温度和/或进行一个或多个加工所述基材的步骤之后,以机械方式分离所述基材和所述载体。

1K高温可脱粘粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于高温应用中的1k(从包装方面说单组分)临时粘合剂,特别涉及用于将一个基材临时粘接到另一个基材上的粘合剂。

背景技术

[0002] 在许多行业中,越来越关注柔性且/或非常薄的基材的使用,例如不锈钢、硅晶片、玻璃、陶瓷、聚酰亚胺和聚酯膜。柔性且非常薄的基材太脆而不能在下游制造条件下独立进行处理,并且必须支撑在合适的载体上以继续存在。在制造过程完成之后,基材必须能够从载体上无损地移除,优选在环境温度下移除。

[0003] 在电子工业中,作为一个实例,图像显示器、传感器、光伏装置和RFID,越来越需要薄且/或柔性基材用于手机、个人数字助理、iPad或TV的显示应用。一种示例性的基材是担负各种功能的非常薄(100 μ m)的玻璃。在300~500 $^{\circ}$ C下对玻璃进行加工以沉积薄膜晶体管(TFT),或在150~400 $^{\circ}$ C下对玻璃进行加工以沉积氧化铟锡(ITO)作为透明导体。由于玻璃的脆性和严苛的加工条件,必须通过在制造过程中粘接至更稳定的基材来对这种玻璃进行强化或保护。而且,在触摸传感器制造的片式方法中,先将触摸传感器玻璃进行预切割并将其粘接至载体上,然后进行如上所述的沉积过程。诸如硅晶片制造等其它行业也需要将基材粘合到载体上,以在晶背研磨(backgrinding)过程期间保护越来越薄的硅晶片,然后进行后续清洁剥离(clean release)。

[0004] 诸如上述那些用途需要可容易且干净地脱粘、允许在高加工温度下临时粘合并且不会折损基材的处理或性能的高温稳定粘合剂。这是一个目标,特别是电子行业中的一个目标。这种粘合剂的开发将允许现有的制造方法(例如用于半导体、有源矩阵薄膜晶体管、触摸膜或光伏装置的制造方法)能够使用制造工具和机器的当前安装的基础(base)。然而,大多数当前可获得的临时粘合剂在制造步骤的最高加工温度(其可以高达400 $^{\circ}$ C)下不是热稳定的。

[0005] 因此,适合用于高温临时粘合应用的粘合剂可以之后在室温下去除而不对目标部件造成损害,将推动更薄或更柔的基材在各种行业中的使用。

[0006] 高温可脱粘粘合剂具有2k(从包装方面说两个组分)。2k体系需要与其它添加剂混合以在施用之前或过程中制备适当的工作产品。这导致了施用性和可管理性方面受到损害,原因是工作时间短、固化时间长以及特别是容器打开后储存期限短。因此,与2k体系相比,开发1k体系来促进施用过程、缩短固化时间并延长工作寿命或储存期。

[0007] 目前的1k组合物由高功率光源固定,固化时间不够快,此外固化体系不适合用于低能量LED光源;而且在脱粘试验中,目前的1k粘合剂组合物在脱粘后仍粘附于两个基材的表面。这需要用溶剂清洗以除去残留物。

[0008] 因此,仍然需要开发一种新的1k粘合剂组合物,其能够解决这些问题,同时满足诸如热稳定性和工作寿命或储存期等其它性能的要求。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种1k高温可脱粘粘合剂组合物,其包含:

[0010] (a) 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,或

[0011] 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化(hydrosilation)反应产物,或

[0012] 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物和乙烯基聚硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物的混合物,以及

[0013] (b) 巯基交联剂。

[0014] 本发明还涉及一种基材和载体的组件,其优选包含设置在所述基材和所述载体之间的固化的本发明的1K高温可脱粘粘合剂组合物。

[0015] 本发明包括一种用于将基材粘接至载体的方法,其包括以下步骤:

[0016] (i) 提供基材和载体;

[0017] (ii) 将本发明的1k高温可脱粘粘合剂组合物设置在所述基材和/或所述载体上;

[0018] (iii) 使所述基材和所述载体接触从而使得可脱粘粘合剂组合物设置在载体和基材之间,形成组件;和

[0019] (iv) 通过加热所述组件、或将所述组件暴露于辐射、或将所述组件暴露于辐射并随后加热而自由基固化可脱粘粘合剂。

[0020] 本发明还包括一种用于将基材从载体上脱粘的方法,其包括以下步骤:

[0021] (i) 提供基材和载体;

[0022] (ii) 将本发明的1k高温可脱粘粘合剂组合物设置在所述基材和/或所述载体上;

[0023] (iii) 使所述基材和所述载体接触从而使得可脱粘粘合剂组合物设置在载体和基材之间,形成组件;

[0024] (iv) 通过加热所述组件、或将所述组件暴露于辐射、或将所述组件暴露于辐射并随后加热而自由基固化可脱粘粘合剂;和

[0025] (v) 任选地在使得所述组件达到环境温度和/或进行一个或多个加工所述基材的步骤之后,以机械方式分离所述基材和所述载体。

[0026] 最后,本发明包括本发明的组合物用作粘合剂、优选用于粘接基材和载体的粘合剂的用途。

具体实施方式

[0027] 在下面的段落中更详细地描述本发明。所描述的各方面可以与任何其它一个或多个方面组合,除非明确地相反指出。特别地,作为优选的或有利的而指出的任何特征可以与作为优选的或有利的而指出的任何其它一个或多个特征组合。

[0028] 在本发明的上下文中,所用术语应根据以下定义来解释,除非上下文另有说明。

[0029] 如本文所用,单数形式“一”、“一个”和“所述”包括单数和复数指代对象,除非上下文另有明确说明。

[0030] 本文所用的术语“包含”与“包括”或“含有”同义,均是包含性的或开放式的,并不排除另外的未提及的成员、要素或方法步骤。

[0031] 数值端点的列举包括落入各个范围中的所有数字和小数,以及所列举的端点。

[0032] 当以范围、优选范围、或优选上限值和优选下限值的形式表示数量、浓度或者其它值或参数时,应理解为具体公开了通过组合任何上限或优选值与任何下限或优选值而获得的任何范围,而不考虑在上下文中是否明确地提及所获得的范围。

[0033] 本说明书中引用的所有参考文献的全部内容在此均通过援引加入的方式纳入本文。

[0034] 除非另外定义,在公开本发明过程中所用的全部术语(包括技术和科学术语)均具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。通过进一步指引,纳入术语定义以更好地理解本发明的教导。

[0035] 本文所用的“两种或更多种”涉及至少2种且包括2、3、4、5、6、7、8、9或更多种所提及的物质。

[0036] 本说明书和权利要求书中所用的“基材”是指用于制造过程的目标部件,且“载体”是指用于所述“基材”的支撑结构。

[0037] 本发明涉及一种1k高温可脱粘粘合剂组合物,其包含:(a)1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,或1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物,或1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物和乙烯基聚硅氧烷上的乙烯基与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间反应的硅氢化反应产物的混合物,以及(b)巯基交联剂。

[0038] 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与具有末端Si-H基团的硅烷或硅氧烷之间反应的部分硅氢化反应产物或1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、乙烯基聚硅氧烷与具有末端Si-H氢的硅烷或硅氧烷之间反应的部分硅氢化反应产物在本文中被称为乙烯基碳硅氧烷(vinylcarbosiloxane)或VCS树脂或VCSR。

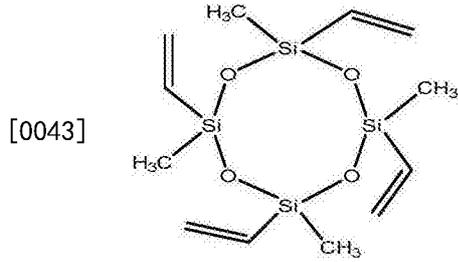
[0039] 通常,本文所用的术语“部分硅氢化反应产物”是指1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和硅烷或硅氧烷上的末端Si-H氢之间的硅氢化反应的产物,或1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、乙烯基聚硅氧烷和具有末端Si-H氢的硅烷或硅氧烷之间的硅氢化反应的产物,其中反应产物保留至少一个未反应的乙烯基。所述至少一个未反应的乙烯基在后续固化反应(通过自由基聚合)中充当交联部分。

[0040] 在各种实施方案中,VCSR的分子量 M_w 不高于200000g/mol,优选为1000~150000g/mol。分子量 M_w 可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)根据DIN 55672-1:2007-08使用THF作为洗脱剂来确定。

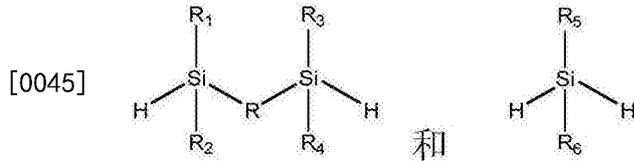
[0041] 作为一个实施方案,1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与巯基交联剂反应以获得1k高温可脱粘粘合剂。

[0042] 作为另一个实施方案,VCSR与巯基交联剂反应以获得1k高温可脱粘粘合剂,并且此处使用的VCSR通过具有以下结构的1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与具有至少两个用于与1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷反应的末端Si-H氢的合

适的硅烷或硅氧烷的部分硅氢化反应形成：

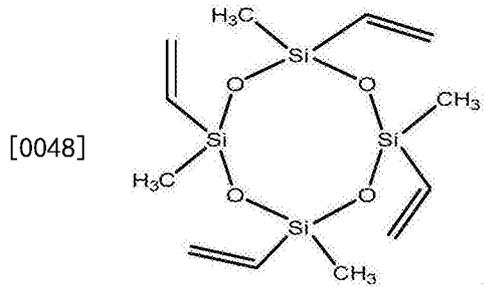


[0044] 所述硅烷或硅氧烷包括具有以下结构的那些：

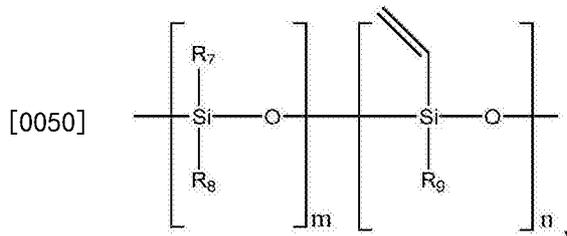


[0046] 其中R选自C₁~C₁₀烷基、芳基(例如C₆~C₁₀芳基)、氧、-(O-SiMe₂)_n-O-、-(O-SiAr₂)_n-O-、-(O-SiMeAr)_n-O-以及这些基团中任意基团的组合,其中n为至少1的整数,Me为甲基,Ar为芳基,例如C₆~C₁₀芳基;并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为C₁~C₁₀烷基或芳基,例如C₆~C₁₀芳基。优选的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶是C₁~C₁₀烷基,特别是C₁~C₄烷基(例如甲基或乙基),或苯基。

[0047] 作为另一个实施方案,VCSR与巯基交联剂反应以获得1k高温可脱粘粘合剂,并且此处使用的VCSR通过具有以下结构的1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和乙烯基聚硅氧烷与具有至少两个用于与1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷反应的末端SI-H氢的合适的硅烷或硅氧烷的部分硅氢化反应形成：

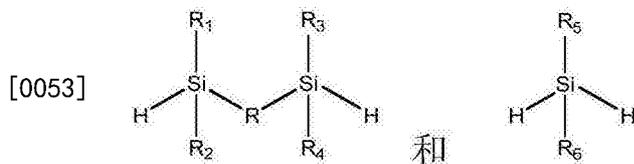


[0049] 所述乙烯基聚硅氧烷具有以下结构：



[0051] 其中R⁷、R⁸和R⁹独立地选自C₁~C₁₀烷基或芳基,且m和n表示正整数,

[0052] 所述硅烷或硅氧烷包括具有以下结构的那些：

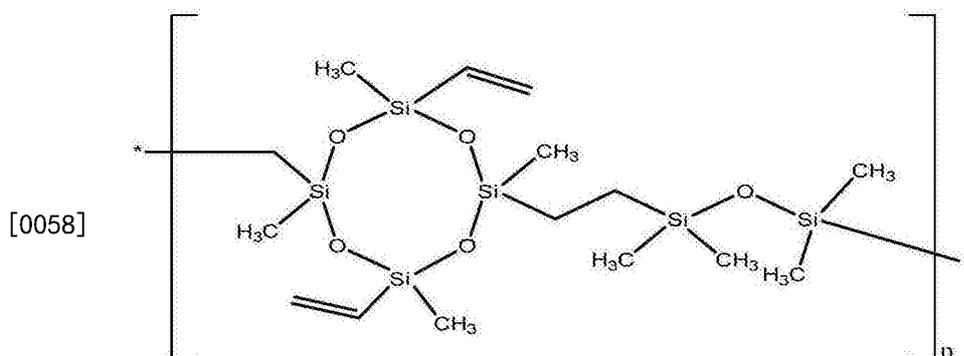


[0054] 其中R选自C₁~C₁₀烷基、芳基(例如C₆~C₁₀芳基)、氧、-(O-SiMe₂)_n-O-、-(O-SiAr₂)_n-O-、-(O-SiMeAr)_n-O-以及这些基团中任意基团的组合,其中n为至少1的整数,Me为甲基,Ar为芳基,例如C₆~C₁₀芳基;并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为C₁~C₁₀烷基或芳基,例如C₆~C₁₀芳基。优选的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶是C₁~C₁₀烷基,特别是C₁~C₄烷基(例如甲基或乙基),或苯基。

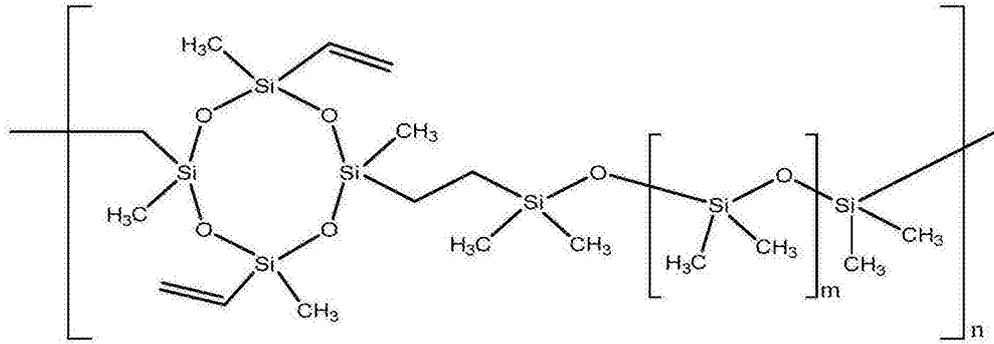
[0055] 示例性乙烯基聚硅氧烷包括:甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、甲基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、甲基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物、乙基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、乙基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、乙基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物、丙基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、丙基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、丙基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物、苯基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、苯基乙烯基硅氧烷和二乙基硅氧烷的共聚物、以及苯基乙烯基硅氧烷和甲基乙基硅氧烷的共聚物。上述共聚物中乙烯基硅氧烷嵌段的摩尔比为0.3~13,优选为0.8~11。

[0056] 示例性硅烷或硅氧烷包括聚烷基硅烷和聚烷基硅氧烷,其中硅原子上的烷基是C₁~C₁₀烷基。在各种实施方案中,硅烷和硅氧烷包括聚二烷基硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷)、聚烷基芳基硅氧烷(例如聚甲基苯基硅氧烷)、四烷基二硅氧烷(如四甲基硅氧烷)和聚二芳基硅氧烷。这些化合物可从Gelest商购获得。

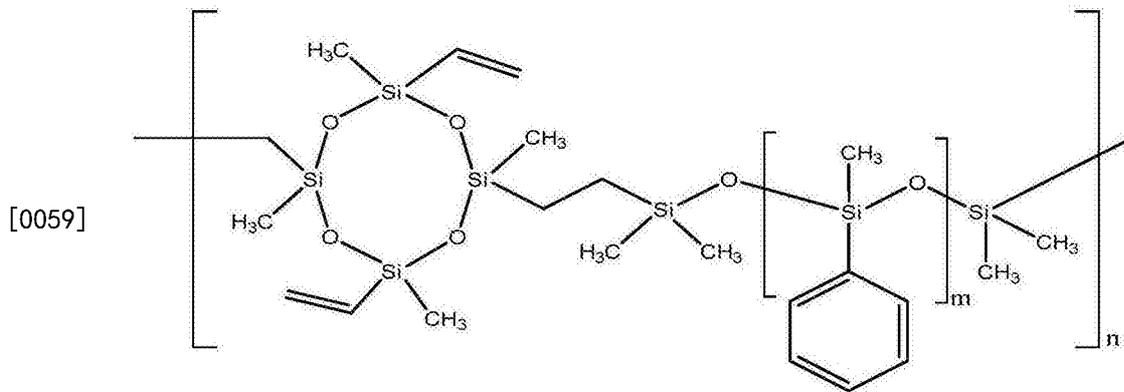
[0057] 优选的VCSR反应产物是具有以下理想化结构的那些,其中分子量是重均分子量。在各种实施方案中,VCSR反应产物的硅原子上的烷基包括C₁~C₁₀烷基。在以下理想化的结构中,在硅烷/硅氧烷部分中示出的为甲基,但是应当理解,可用其它C₁~C₁₀烷基代替。



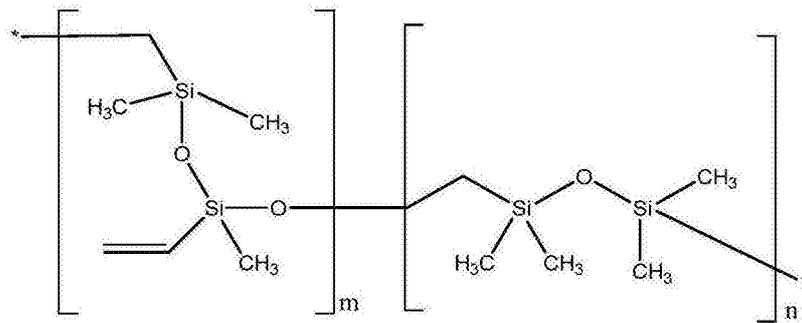
VCSR-1, Mw = 1000~100,000



VCSR-2, Mw = 1000~150,000

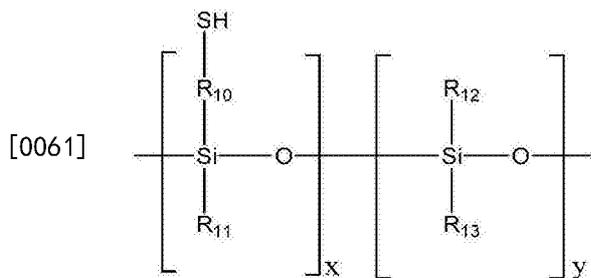


VCSR-3, Mw = 1000~100,000



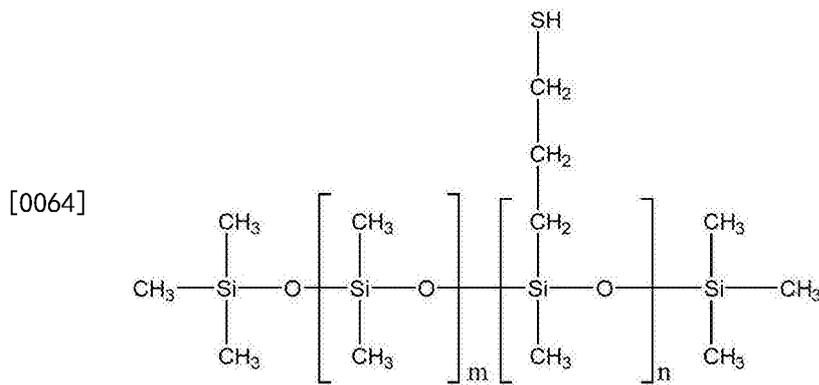
VCSR-4, Mw = 1000~100,000

[0060] 可脱粘粘合剂组合物还包含选自硫化氢、丙三羧酸硫醇(tricarballic mercaptan)、异戊基四硫醇、间三乙硫醇苯、对二乙硫醇苯、异戊基四乙酸酯硫醇(isopentyl tetraacetat emercaptan)和具有以下结构的巯基聚硅氧烷的巯基交联剂:



[0062] 其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自 $C_1\sim C_{10}$ 烷基或芳基， x 表示大于1的整数， y 表示正整数或0。

[0063] 优选地，巯基交联剂是具有以下结构的巯基聚硅氧烷：



[0065] 其中 m 和 n 表示正整数。所述巯基聚硅氧烷的分子量 M_w 为2000~20000g/mol，优选为4000~8000g/mol。分子量 M_w 可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)根据DIN 55672-1:2007-08使用THF作为洗脱剂来确定。

[0066] 巯基交联剂是优选的，因为涉及的巯基-烯反应(thiolene reaction)可以通过较低能量UV(例如LED光源)更容易地引发。此外，丙烯酸酯和所得的硫化物键(sulfide bond)的热稳定性看起来比丙烯酸酯聚合物更高。

[0067] 任选地，可脱粘粘合剂组合物还可以包含自由基引发剂作为用于通过自由基聚合或乙烯基交联而固化VCSR的催化剂。

[0068] 合适的自由基引发剂是本领域技术人员公知的。例如，自由基引发剂可以选自 α -羟基酮、二苯甲酮和苯酰甲酸。合适的还有本领域通常已知的所有类型的酰基氧化膦和双酰基氧化膦，以及过氧化二异丙苯、氢过氧化异丙苯和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，但不限于此。

[0069] 优选的自由基引发剂是过氧化二异丙苯。优选的光引发剂包括以商品名Darocure® 1173和Irgacure® 184(1-羟基-环己基- α -羟基酮)或2100(单酰基氧化膦(MAPO)和双酰基氧化膦(BAPO))出售的那些。

[0070] 任选地，可脱粘粘合剂组合物还可以包含填料。作为优选实例，合适的填料是热解法二氧化硅。

[0071] 在各种实施方案中，组合物包含占组合物总重量的50~95重量%(优选60~95重量%)的VCSR以及占组合物总重量的5~50重量%(优选5~40重量%)的巯基交联剂。

[0072] 当自由基引发剂存在时，组合物包含占组合物总重量的0.1~5重量%(优选0.5~1.5重量%)的自由基引发剂。

[0073] 当填料存在时,组合物包含占组合物总重量的0.5~40重量%(优选2.5~10重量%)的填料。

[0074] 本发明的粘合剂组合物在300℃以上、不高于450℃的温度下保持其粘合性。

[0075] 本发明的粘合剂组合物在室温下可以约0.1~5N/25mm的力、优选以0.2~1.5N/25mm的力以机械方式脱粘。

[0076] 典型的固化条件包括暴露于UV/Vis/LED辐射和/或以低于200℃的温度加热。

[0077] 能量输入优选在2000~20000mJ/cm²的范围内,优选在2000~4000mJ/cm²的范围内。

[0078] 在上述固化条件下,本发明的可脱粘粘合剂组合物在少于45秒、优选少于35秒、更优选少于25秒内固化。

[0079] UV固化时间根据固定时间(fixture time)计算,固定时间如下测量:

[0080] (i) 取两片尺寸为76mm*26mm*1mm的玻璃和遮光罩;

[0081] (ii) 在第一片玻璃上绘出用于UV辐射的小区域;

[0082] (iii) 将一滴本发明的可脱粘粘合剂组合物施加到所述区域上;

[0083] (iv) 通过将第二片玻璃置于在第一片玻璃上而覆盖所述区域,然而,第二片玻璃不与第一片玻璃重合(overlap),而是旋转30°至90°的角度;和

[0084] (v) 通过UVALOC 1000用MPMA灯泡在500W下辐射所述区域10s、30s、2分钟等,并在每个指定时间到达时,手动检查两片玻璃的固定是否完成。

[0085] 将固定时间通过以下关系转换为UV固化时间:

[0086] -如果固定时间少于10s,则固化时间间隔为5s;

[0087] -如果固定时间长于10s但少于30s,则固化时间间隔为10s;

[0088] -如果固定时间长于30s但少于2分钟,则固化时间间隔为15s;

[0089] -如果固定时间长于2分钟但少于3.5分钟,则固化时间间隔为20s;

[0090] -如果固定时间长于3.5分钟但少于5分钟,则固化时间间隔为30s;

[0091] -如果固定时间长于5分钟但少于10分钟,则固化时间间隔为45s;

[0092] -如果固定时间长于10分钟但少于1小时,则固化时间间隔为5分钟;

[0093] -如果固定时间长于1小时,则固化时间间隔为15分钟。

[0094] 当三个连续的试样在指定的固化时间内固定时,以指定的固化时间的一半重复测试。当三个连续的试样未固定时,以指定的固化时间的1.5倍重复测试。

[0095] 固化能量通过将用于固化的光源的功率乘以固化时间并除以用于固化的粘合剂的面积来计算。

[0096] 使用重量损失百分比(%)作为测量组合物的热稳定性的指标。本发明的可脱粘粘合剂组合物的重量损失百分比在350℃下小于5%、优选小于4.5%、更优选小于4.0%。

[0097] 本发明的可脱粘粘合剂组合物的重量损失百分比在400℃下小于9.5%、优选小于7.5%、更优选小于5.5%。

[0098] 测量中使用的设备是TA仪器Q50热重分析仪。样品重量为25mg±2mg,温度程序以10℃/分钟的速度从室温升至550℃。计算重量损失的公式是:

[0099] %重量损失 = $[(W-R)/W]*100\%$

[0100] 其中W是样品的原始质量,R是样品在温度X下的质量。温度X为350℃或400℃。

[0101] 本发明的1k组合物的脱粘剥离力小于0.5MPa,优选小于0.3MPa,其中所述脱粘剥离力根据标准ASTM D2095测量。

[0102] 可脱粘粘合剂在剥离出来后仅粘附于两个基材中的一个。在剥离出来之后还检查基材表面上的粘合剂残留物。

[0103] 粘合剂的工作寿命或罐藏期是监测粘度在数周内的增大的测试。

[0104] 优选地,本发明的可脱粘粘合剂组合物的工作寿命或罐藏期超过10天,优选超过20天,更优选超过30天,其中粘度使用Brookfield粘度计(动态)(RVT DV-II CP#5 2.5rpm, 25°C)测量。

[0105] 本发明还涉及用于将基材粘接至载体的方法,其包括以下步骤:

[0106] (i) 提供基材和载体;

[0107] (ii) 将本发明的1k高温可脱粘粘合剂组合物设置在所述基材和/或所述载体上;

[0108] (iii) 使所述基材和载体接触从而使得所述可脱粘粘合剂组合物设置在所述载体和所述基材之间,形成组件;和

[0109] (iv) 通过加热所述组件、或将所述组件暴露于辐射、或将所述组件暴露于辐射并随后加热而自由基固化可脱粘粘合剂。

[0110] 如本文所述,可对由载体、基材和使载体与基材粘接的固化的本发明粘合剂组成的粘接组件进行所述基材的进一步加工步骤。

[0111] 在所描述的将基材粘接至载体或将基材从载体上脱粘的方法的各种实施方案中,通过加热组件进行的固化包括将100°C~175°C的温度或温度范围施加1~30分钟。通过UV/Vis/LED辐射进行的固化可以通过将组件暴露于由UV/Vis/LED灯产生的辐射来完成,其它辐射源也可以由本领域技术人员自行决定使用。

[0112] 在各种实施方案中,可以将加热和辐射进行组合,任选地通过施加上述加热/辐射条件进行组合。通常,本领域技术人员可以通过依靠一般技术知识或常规实验来容易地确定合适的固化条件。

[0113] 加工步骤可以包括例如暴露于300°C~500°C的温度以沉积薄膜晶体管(TFT)或暴露于150°C~400°C以沉积氧化铟锡(ITO)作为透明导体。

[0114] 在各种实施方案中,基材是玻璃基材或硅晶片,例如厚度小于0.5mm、优选为100μm以下的超薄玻璃或晶片。

[0115] 在所述加工步骤期间,基材与载体的粘接强化并保护了基材。

[0116] 载体可以由任何合适的材料制成,包括金属、玻璃、塑料和陶瓷。在其它实施方案中,载体也可以是基材,例如如上定义的基材。

[0117] 在所述加工步骤完成之后,可将组件冷却,并且将载体和基材彼此以机械方式分离。在这一机械分离步骤(本文中也称为“脱粘”)中,分离随着环境温度下在基材和载体的界面处的粘合失效发生而不损坏基材。

[0118] 本发明还涉及一种用于将基材从载体上脱粘的方法,其包括以下步骤:

[0119] (i) 提供基材和载体;

[0120] (ii) 将本发明的1k高温可脱粘粘合剂组合物设置在所述基材和/或所述载体上;

[0121] (iii) 使所述基材和载体接触从而使得本发明的可脱粘粘合剂组合物设置在所述载体和所述基材之间,形成组件;

[0122] (iv) 通过加热所述组件、或将所述组件暴露于辐射、或将所述组件暴露于辐射并随后加热而自由基固化所述可脱粘粘合剂；和

[0123] (v) 任选地在使得所述组件达到环境温度和/或进行一个或多个加工所述基材的步骤之后，以机械方式分离所述基材和所述载体。

[0124] 本发明还包括本文中所述的组合物用作可脱粘粘合剂、特别是用于将基材和载体彼此可逆地粘接的粘合剂的用途。所述用途可以包括与上文已经描述的方法相似的步骤。

[0125] 实施例

[0126] 通常，应当理解，本文中公开的关于本发明组合物的所有实施方案可同等地适用于所公开的方法和用途，反之亦然。

[0127] 本发明的组合物通过本领域技术人员已知的方法制备。进行几个重要的测试，例如工作寿命/罐藏期、UV固化时间和固化能量、热稳定性和脱粘剥离力，以将本发明的1k组合物与现有的1k组合物进行比较。本发明的1k组合物和现有的1k组合物的配方及其测试结果列于表1和表2中。

[0128] 表1

[0129]

| | 实施例 1: 本发明的 1k 组合物 | | 比较例 2: 现有的 1k 组合物 | |
|----|--|---------|--------------------------------|----------|
| 配方 | 乙烯基碳硅氧烷树脂混合物，其中乙烯基聚硅氧烷与 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的重量比为 1:9 | 93.65 % | 乙烯基碳硅氧烷树脂 | 84.8 重量% |
| | 巯基硅氧烷 (Gelest SMS-042) | 5 % | 乙烯基硅氧烷交联剂 (例如 Gelest PDV-0535) | 9% |

[0130]

| | | | | |
|--|---|--------|--------------------------------|-------|
| | 乙烯基硅氧烷 (例如 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环硅氧烷) | 0.5 % | (甲基)丙烯酸化硅氧烷(例如 Gelest RMS-083) | 5.0 % |
| | 光引发剂 (Irgacure 651) | 0.5 % | 光引发剂 (例如 Darocure 1173) | 1.0 % |
| | 热自由基引发剂(过氧化二异丙苯) | 0.35 % | 热自由基引发剂 (例如过氧化二异丙苯) | 0.2 % |

[0131] 工作寿命/罐藏期根据以上描述的测试方法测量。

[0132] UV固化时间和固化能量根据以上描述的测试方法测量。

[0133] 如上所述,将固定时间通过如下关系转换为UV固化时间。

[0134] 如上所述计算固化能量。

[0135] 粘合剂的热稳定性根据以上描述的方法进行测试。

[0136] 脱粘剥离力按照ASTM D2095标准测定。在剥离出来后还研究了基材表面上的粘合剂残留物。

[0137] 表2

[0138]

| | 实施例 1: 本发明的 1k 组合物 | 比较例 2: 现有的 1k 组合物 |
|----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| UV 固化时间* | 20s | 45s |
| LED 可固化 | 是 | 否, 仍为液体 |
| 固化能量 | 2000 mJ/cm ² | 4500 mJ/cm ² |
| 热稳定性** | 重量损失 3.9%, 350°C 下 30 分钟 | 重量损失 3.12%, 350°C |
| | 重量损失 5.41%, 400°C 下 1 小时 | 重量损失 7.12%, 400°C |
| 聚合物完全固化后的复数模量 | 1*10 ⁵ | 6*10 ⁵ |

[0139]

| | | |
|---------------------------|--------------------|----------------|
| 热焙烧后的粘合剂破裂和分层性能*** | 无破裂, 无分层 | 无破裂, 无分层 |
| 脱粘剥离力 | 0.33MPa | 0.4MPa |
| 粘合失效模式 | 脱粘后粘合剂残留于两个基材中的一个上 | 粘合剂残留物粘附在两个基材上 |
| 热焙烧后的残留物去除 | 可从玻璃上剥离粘合剂残留物 | 粘合剂残留物必须用溶剂除去 |
| 工作寿命/罐藏期 | 6 个月后粘度增大<10% | 6 个月后粘度增大<10% |

[0140] *使用MPMA UV辐射室 (flood chamber), 例如Loctite UVALOC 1000, 500W, 强度UVA, 约100mW/cm²

[0141] **通过TGA在氮气下测量: RT-350°C, 保持30分钟, RT升温速率20°C/分钟, 或RT-400°C, 保持1小时, RT升温速率20°C/分钟。

[0142] ***将玻璃-玻璃层合物 (150微米的粘接间隙) 用1小时加热至250°C, 然后用10分

钟加热至350℃

[0143] 如表2所示,与现有的1k组合物相比,本发明的1k组合物具有较短的固化时间,需要较少的固化能量,并且可以用LED单波长光源固化。此外,本发明组合物在400℃下的热稳定性也高于现有的组合物。脱粘剥离力是可接受的,并且本发明组合物的另一优点是粘合剂仅粘附在两个基材中的一个上,并且即使在热焙烧之后也可剥离。