



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I615384 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：105137969

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C07C57/44 (2006.01)

C09J175/06 (2006.01)

C09J133/02 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

(71)申請人：財團法人塑膠工業技術發展中心 (中華民國) PLASTICS INDUSTRY
DEVELOPMENT CENTER (TW)

臺中市西屯區協和里工業區 38 路 193 號

(72)發明人：張凱捷 CHANG, KAI-CHIEH (TW)；李晨宇 LI, CHEN-YU (TW)；林煒 LIN, WEI
(TW)；蕭耀貴 HSIAO, YAO-KUEI (TW)

(74)代理人：何崇民

(56)參考文獻：

CN 103540269A

2016 第十七屆中國輻射固化年會暨首屆安慶市化工新材料產業高峰論壇論文報告集，陳
強；何勇，2016，263-269。

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

可照光重複改變接著力的膠體及其應用

A PHOTSENSITIVE ADHESIVE AND APPLICATION THEREOF

(57)摘要

一種可照光重複改變接著力的膠體，其在波長 200nm~280nm 的光線下，包含一肉桂酸單體與一單體 A 相互聚合而成；在波長 280nm~400nm 的光線下，兩個可照光重複改變接著力的膠體於苯環旁第一個不飽和鍵位置產生可逆環化反應，並且接著力下降；其中，該單體 A 包含聚氨酯單體結構或丙烯酸單體結構；本發明藉由照射不同波段的光線，使本發明結構產生可逆的環化反應，達到重複產生解黏與回黏的功效，改善目前既有光解膠無法重複使用的問題，可有效提昇加工效率且降低材料成本。

Present invention is related to a photosensitive adhesive and application thereof. The photosensitive adhesive is formed by polymerization of a cinnamate monomer and a monomer A, wherein the monomer A may be a PU monomer or an acrylic monomer. First unsaturated bond next to the benzene ring of two photosensitive adhesives is able to form cyclization between each other under 280nm~400nm UV light and open the cyclization under 200nm~280nm UV light. The adhesion of the photosensitive adhesive is decreased when the cyclization happened and increased when opening the cyclization. The cyclization reaction of present invention is reversible to cause repeatable adhesion change. The present invention is able to solve the problems of conventional photosensitive adhesive which can't be reused and also to improve the efficiency of manufacturing and reduce the cost of material.



【發明摘要】

IPC分類: C07C 57/44 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C09J 133/02 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)

【中文發明名稱】 可照光重複改變接著力的膠體及其應用

【英文發明名稱】 A photosensitive adhesive and application thereof

【中文】

一種可照光重複改變接著力的膠體，其在波長200nm~280nm的光線下，包含一肉桂酸單體與一單體A相互聚合而成；在波長280nm~400nm的光線下，兩個可照光重複改變接著力的膠體於苯環旁第一個不飽和鍵位置產生可逆環化反應，並且接著力下降；其中，該單體A包含聚氨酯單體結構或丙烯酸單體結構；本發明藉由照射不同波段的光線，使本發明結構產生可逆的環化反應，達到重複產生解黏與回黏的功效，改善目前既有光解膠無法重複使用的問題，可有效提昇加工效率且降低材料成本。

【英文】

Present invention is related to a photosensitive adhesive and application thereof. The photosensitive adhesive is formed by polymerization of a cinnamate monomer and a monomer A, wherein the monomer A may be a PU monomer or an acrylic monomer. First unsaturated bond next to the benzene ring of two photosensitive adhesives is able to form cyclization between each other under 280nm~400nm UV light and open the cyclization under 200nm~280nm UV light. The adhesion of the photosensitive adhesive is decreased when the cyclization happened and increased when opening the cyclization. The cyclization reaction of present invention is reversible to cause repeatable adhesion change. The present invention is able to solve the problems of

conventional photosensitive adhesive which can't be reused and also to improve the efficiency of manufacturing and reduce the cost of material.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 可照光重複改變接著力的膠體及其應用

【英文發明名稱】 A photosensitive adhesive and application thereof

【技術領域】

【0001】 一種膠體，特別是一種於特定波長光線下可重複改變接著力的膠體。

【先前技術】

【0002】 目前手機面板或電腦平板製造時，會利用光解膠作為切割或清洗面板的短暫固定接著劑，目前既有的光解膠照射特定波長光線後，依據反應的特性可分為單體聚合後產生剝離效果的聚合型光解膠或是釋放出氣體使黏著力下降的氣體釋放型光解膠。

【0003】 聚合型光解膠是利用壓克力膠體(Acrylic Adhesive)與光交聯劑(Photo-crosslink agent)，在照射特定波長範圍的紫外光或可見光時，光交聯劑於壓克力膠體中進行聚合反應(Polymerization)，形成內部交聯結構，使內聚力增加達到降低膠體黏度的功效。

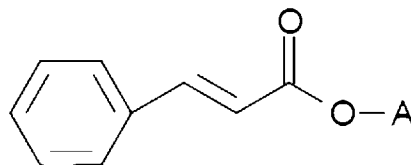
【0004】 氣體釋放型光解膠則是在照射特定光線後，自行產生出氣體，例如氮氣，使膠體的黏著力下降達到解膠的效果。

【0005】 然而，聚合型光解膠的聚合反應與氣體釋放型光解膠釋放氣體皆為不可逆反應，意即既有的光解膠在照射光線使黏著力下降後，就無法以任何方式回復到原本的黏性，為一次性使用的產品，所以在切割或清洗面板後，就需要替換新的光解膠才可繼續下一批次面板的加工，製程成本較高且繁複。

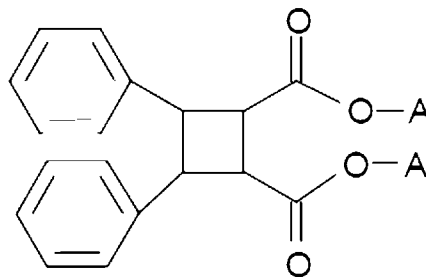
【發明內容】

【0006】 為了解決目前光解膠無法重複使用的缺點，本發明提供一種可照光重複改變接著力的膠體，其在波長200nm~280nm的光線下，包含如下式(1)之一肉桂酸單體與一單體A所聚合而成；在波長280nm~400nm的光線下，兩個式(1)之結構式於肉桂酸單體結構苯環旁第一個不飽和鍵位置產生可逆環化反應形成式(2)之結構式；其中，式(1)與式(2)中該單體A包含聚氨酯單體結構或丙烯酸單體結構；以及式(2)之結構式接著力低於式(1)之結構式；

【0007】 式(1)



【0008】 式(2)



【0009】 其中，該聚氨酯單體結構中包含的異氰酸酯係來自於TDI、MDI、PDI、XDI、TOPI、PMDI、DDI、HDI、IPDI、H₁₂MDI、CHDI、H₆XDI或TMXDI。

【0010】 其中，該聚氨酯單體結構進一步利用二元醇與該肉桂酸單體相互聚合連接。

【0011】 其中，該聚氨酯單體結構間係以一鏈延長劑相互聚合連接。

【0012】 其中，該鏈延長劑為直鏈兩端各帶有醇基或氨基之烷類。

【0013】 其中，該丙烯酸單體結構係來自於OBA、BA、MMA、EHA、

GMA或AA。

【0014】 其中，該丙烯酸單體結構與該肉桂酸單體之間係以丙烯酸羥乙酯結構相互聚合連接。

【0015】 本發明進一步提供一種可照光重複改變接著力的膠片，其係將前述可照光重複改變接著力的膠體塗佈於一塑膠基片而形成。

【0016】 其中，該塑膠基片材質包含聚對苯二甲酸乙二酯、單向延伸聚丙烯或是雙向延伸聚丙烯。

【0017】 藉由上述說明可知，本發明具有以下優點：

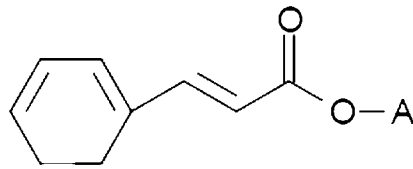
【0018】 1. 本發明藉由照射不同波段的光線，使結構產生可逆的環化反應，達到重複產生解黏與回黏的功效，改善目前既有光解膠無法重複使用的問題，可有效提昇加工效率且降低材料成本。

【0019】 2. 本發明運用對特定光線具有刺激響應之肉桂酸單體進行聚合，搭配接枝具有黏性及接著性的膠體，運用環化反應之機制與原理，透過光波長能量控制膠體聚合物之環化交聯程度，達到光解膠黏著力的調控。

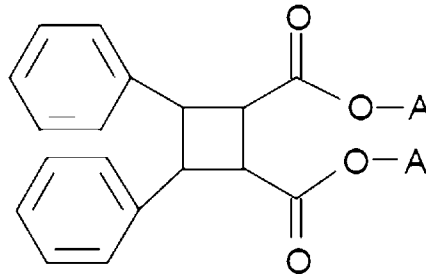
【實施方式】

【0020】 一種可照光重複改變接著力的膠體，其在波長200nm~280nm的光線下，包含如下式(1)之一肉桂酸單體與一單體A相互鍵結而成；在波長280nm~400nm的光線下，兩個式(1)之結構式於肉桂酸單體結構苯環旁第一個不飽和鍵位置產生可逆環化反應，形成式(2)之結構式；其中，式(1)與式(2)中該單體A包含聚氨酯單體結構或丙烯酸單體結構；以及式(2)之結構式黏著力低於式(1)之結構式。

【0021】 式(1)



【0022】 式(2)

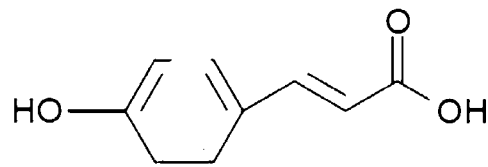


【0023】 本發明所述的黏度指得是材料間的接著力、黏著力或黏附力 (Adhesion)。

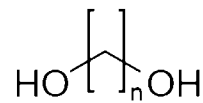
【0024】 本發明的第一較佳實施例為肉桂酸改質的聚氨酯膠體，其合成方法包含將式(3)苯環上帶有一醇基之3-苯基2-丙烯酸(肉桂酸, Cinnamic acid, 3-Phenyl-2-propenoic acid)利用式(4)的二元醇(Diol)酯化後形成式(5)帶有二個醇基之3-苯基2-丙烯酸酯(Ethyl cinnamate)，再將式(5)帶有二個醇基之該3-苯基2-丙烯酸酯與一異氰酸酯單體聚合得式(6)之肉桂酸改質的聚氨酯膠體預聚體。其中，式(5)苯環上的醇基位置，除了如以下式(5)中標示的在長鏈段對位位置，亦可以在長鏈段的鄰位(式(5b))或間位(式(5c))位置，依據原式(3)苯環上帶有醇基之3-苯基2-丙烯酸的該醇基位置而定，於此不限定。

【0025】 其中，式(4)與式(3)中的 $n=2$ 或 6 ，式(4)的二元醇為乙二醇或己二醇，式(6)中之 R_1 即上述與式(5)聚合後的異氰酸酯單體、 R_2 為與異氰酸酯單體聚合後的式(5)3-苯基2-丙烯酸酯結構。

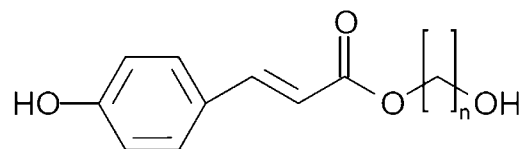
【0026】 式(3)



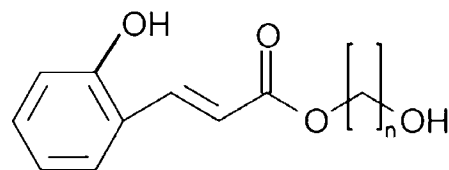
【0027】 式(4)



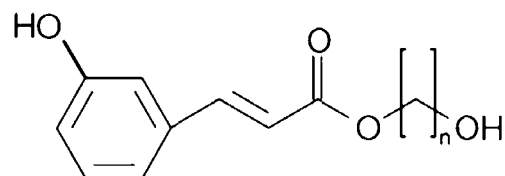
【0028】 式(5)



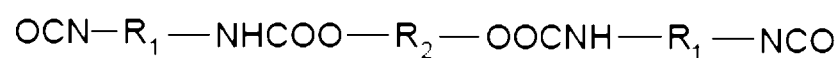
【0029】 式(5b)



【0030】 式(5c)



【0031】 式(6)

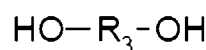


【0032】 其中，該聚氨酯單體中包含的異氰酸酯來源係TDI(甲苯二異氰酸酯, Toluene Diisocyanate)、MDI(二苯基甲烷二異氰酸酯, Methylene Diphenyl Dissocyanate)、PDI(甲基二異氰酸酯, p-phenylene diisocyanate)、XDI(二異氰酸二甲苯酯, Xylylene Diisocyanate)、TOPI(Trifluoromethoxy Phenyl Isocyanate)、

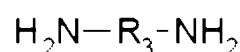
PMDI(聚二苯基甲烷二異氰酸酯, Polymeric Methylene Diphenyl Dissocyanate)、DDI(二聚物酸二異氰酸酯, Dimethyl diphenylmethane diisocyanate)、HDI(二環己基甲烷二異氰酸酯, Hexamethylene Diisocyanate)、IPDI(異佛爾酮二異氰酸酯, Isophoron Diisocyanate)、H₁₂MDI(氫化苯基甲烷二異氰酸酯, Dicyclohexylmethane Diisocyanate)、CHDI(環己烷二異氰酸酯, Cyclohexane Diisocyanate)、H₆XDI(二(異氰酸根合甲基)環己烷, Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane)或TMXDI(四甲基苯二亞甲基二異氰酸酯, Tetramethylxylene Diisocyanate)。

【0033】 上述式(6)之肉桂酸改質的聚氨酯膠體預聚體再與式(7)鏈延長劑(Chain extender)反應後，於式(6)結構式中的R₁異氰酸酯單體結構端相互連結形成式(8)之肉桂酸改質的聚氨酯膠體，式(7)鏈延長劑進一步可包含式(7a)之直鏈兩端各帶有醇基(OH基)的烷類或是式(7b)之直鏈兩端各帶有氨基(NH₂基)的烷類，式(7a)與式(7b)中的R₃表示為直鏈烷類。

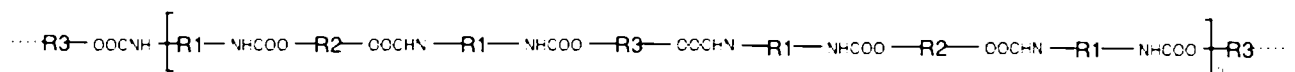
【0034】 式(7a)



【0035】 式(7b)

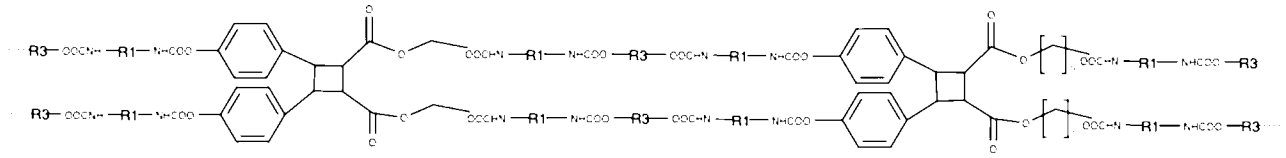


【0036】 式(8)



【0037】 本實施例式(8)肉桂酸改質的聚氨酯膠體為光刺激響應之結構，所謂光響應刺激結構是指當兩個式(8)肉桂酸改質的聚氨酯膠體照射到特定波長的光線時，在相鄰於肉桂酸單體苯環旁的第一個不飽和鍵會產生可逆的環化反應，形成如式(9)之結構式，分子內聚力的產生改變，並進而產生接著力、黏度差異。

【0038】 式(9)



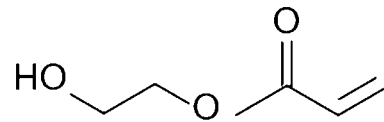
【0039】 當照射到200nm~280nm的紫外光(UV light)時，式(8)肉桂酸改質的聚氨酯膠體無環化反應，而在280nm~400nm的紫外光照射下，兩個式(8)的肉桂酸改質的聚氨酯膠體於苯環旁第一個不飽和鍵產生可逆環化反應，形成式(9)的結構式，且黏性相對於式(8)大幅降低，達到解黏的效果，而當再次照射到200nm~280nm的紫外光(UV light)時，本實施例會自式(9)的結構式解開環化結構，恢復到式(8)之結構式，此時黏性又再次增加，達到回黏的效果，此環化反應在不同的波段光線照射下，可不斷地重複產生。本實施例式(8)與式(9)中的n數值依據聚合程度而定，可以為1、2、3、4或以上，於此不限定。

【0040】 其中，式(8)、式(9)中的R₁即上述聚合後的異氰酸酯單體結構、R₂為與聚合後的式(5)3-苯基2-丙烯酸酯(肉桂酸)結構，式(9)中的R₃為鏈延長劑結構。

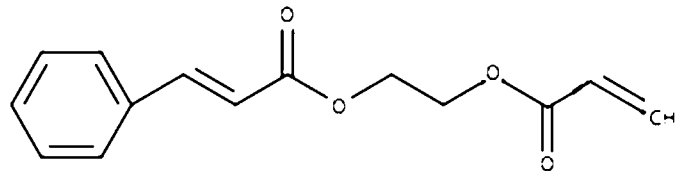
【0041】 本發明第二較佳實施例係肉桂酸改質的丙烯酸(又稱壓克力, Acrylate)膠體，其合成方法包含將前述第一較佳實施例之式(1)之苯環上帶有醇基的3-苯基2-丙烯酸(肉桂酸, Cinnamic acid, 3-Phenyl-2-propenoic acid)與以下式(10)鏈段末端各帶有一雙鍵與一醇基之丙烯酸羥乙酯(2-Hydroxyethyl Acryate, 2HEA)反應，形成式(11)主鏈末端帶有雙鍵之丙烯酸酯(Cinnamate)，再將式(11)丙烯酸酯與一丙烯酸單體聚合得式(12)之肉桂酸改質的丙烯酸膠體，其中，該丙烯酸單體包含OBA(丙二醇甲醚丙烯酸酯)、BA(丙烯酸丁酯, Butyl Acrylate)、MMA(甲基丙烯酸甲酯, Methyl Methacrylate)、EHA(丙烯酸乙基己酯, Ethylhexyl Acrylate)、GMA(甲基丙烯酸縮水甘油酯, Glycidyl Methacrylate)或AA(Acrylic Acid)，式(12)中之X、Y分別代表不同丙烯酸單體的單體數值，而n則代表碳數數

值。

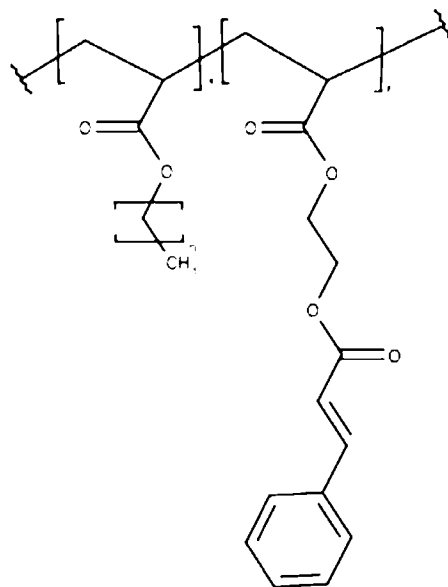
【0042】 式(10)



【0043】 式(11)



【0044】 式(12)



【0045】 本實施例式(12)之肉桂酸改質的丙烯酸膠體與前述第一較佳實施例相同，為光刺激響應之結構，當兩個式(12)肉桂酸改質的丙烯酸膠體照射到特定波長的光線時，在肉桂酸苯環旁的第一個不飽和鍵會產生可逆的環化反應，使得分子的排列結構與內聚力產生改變，達到膠體黏度的改變。

【0046】 當照射到200nm~280nm的紫外光(UV light)時，式(12)光解膠無環化反應；而在280nm~400nm的紫外光照射下，兩個式(12)肉桂酸改質的丙烯酸膠體在苯環旁第一個不飽和鍵會產生可逆環化結構，黏度下降；再次照射

200nm~280nm的紫外光(UV light)時，環化結構恢復至式(12)之無環化結構而黏度增加。本發明是由直鏈結構與網狀結構所組成，可在不同光波長中結構轉換，產生可逆的環化反應，進而改變膠體的內聚力與黏性，達到可重複利用的功效。

【0047】 請參考以下表1與表2，其係為本發明第一較佳實施例與第二較佳實施例的黏著力/剝離強度測試數據，測試的方式是將本發明的第一較佳實施例與第二較佳實施例的膠體施於25 μ m 的PET薄板，膠體厚度為25 μ m，以國際黏著力/剝離強度的測試標準PSTC-1進行測試。由下結果可看出本發明照射不同波段的光線下，確實可造成黏著力的大幅改變，且經過重複5次、10次到甚至是100次的反覆測試下，黏著力僅以不到百分之5%的幅度些微下降，可說明本發明經過多次重複使用後，依然可維持優異的黏著效果。

【0048】 表1

次數	200~280nm 黏著力 (gf/in)	280~400nm 黏著力 (gf/in)
1	750	20
5	745	19
10	740	18
100	720	16

【0049】 表2

次數	200~280nm 黏著力 (gf/in)	280~400nm 黏著力 (gf/in)
1	800	25
5	790	23
10	780	22
100	760	20

【0050】 請參考下表3，為證實本發明相對於一般既有的光解膠具有優異

黏著力與可重複利用的特點，本發明進一步以上述測試標準，測試目前既有光解膠的黏著力並列於下表3，自表3可看出，既有的光解膠自第2次照射特定波段的光線後，已無法恢復原本黏著力，沒辦法重複使用。

【0051】 表3

次數	200~280nm 黏著力 (gf/in)	280~400nm 黏著力 (gf/in)
1	680	20
2	20	20
10	20	20
100	20	20

【0052】 本發明除了可直接作為黏著膠黏著於物體表面外，當被黏物的尺寸極小時，例如晶元，亦可進一步將本發明塗佈或分佈於一塑膠基片的單面或雙面形成黏著膠片，利用該塑膠基片作為支撐，使極小的被黏物可較為穩固地附著於本發明上，運用較為方便，該塑膠基片材質包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、單向延伸聚丙烯(OPP)或是雙向延伸聚丙烯(BOPP)。

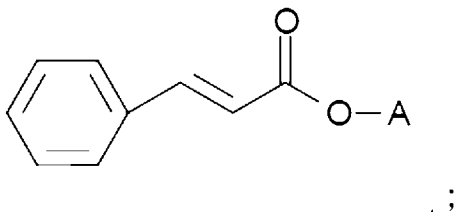
【0053】 由於本發明是由直鏈與環狀所組成的網絡聚合物，可在不同光波長中產生結構轉換，達到可逆的環化反應，進而改變膠體的內聚力與黏性，達到可重複利用的功效。

【0054】 本發明運用對特定光線具有刺激響應之單體進行聚合，運用環化反應之機制與原理，透過光波長能量控制聚合物之交聯程度，達到光解膠黏性的調控。

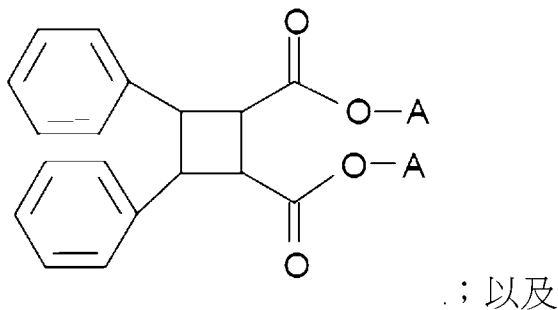
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種可照光重複改變接著力的膠體，其在波長200nm~280nm的光線下，包含如下式(1)之一肉桂酸單體與一單體A所聚合而成；在波長280nm~400nm的光線下，兩個式(1)之結構式於肉桂酸單體結構苯環旁第一個不飽和鍵位置產生可逆環化反應形成式(2)之結構式；其中，式(1)與式(2)中該單體A包含聚氨酯單體結構；以及式(2)之結構式接著力低於式(1)之結構式；

[結構式1]



[結構式2]



其中，該聚氨酯單體結構中包含的異氰酸酯係來自於TDI、MDI、PDI、XDI、TOPI、PMDI、DDI、HDI、IPDI、H₁₂MDI、CHDI、H₆XDI或TMXDI。

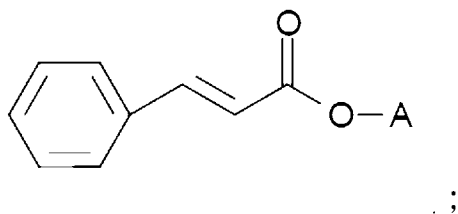
【第2項】如申請專利範圍第1項之可照光重複改變接著力的膠體，該聚氨酯單體結構進一步利用二元醇與該肉桂酸單體相互聚合連接。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項之可照光重複改變接著力的膠體，該聚氨酯單體結構間係以一鏈延長劑相互聚合連接。

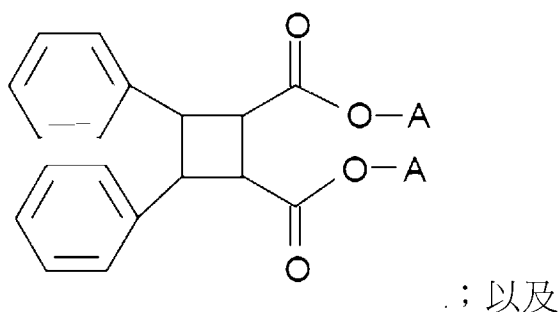
【第4項】如申請專利範圍第3項之可照光重複改變接著力的膠體，該鏈延長劑為直鏈兩端各帶有醇基或氨基之烷類。

【第5項】一種可照光重複改變接著力的膠體，其在波長200nm~280nm的光線下，包含如下式(1)之一肉桂酸單體與一單體A所聚合而成；在波長280nm~400nm的光線下，兩個式(1)之結構式於肉桂酸單體結構苯環旁第一個不飽和鍵位置產生可逆環化反應形成式(2)之結構式；其中，式(1)與式(2)中該單體A包含丙烯酸單體結構；以及式(2)之結構式接著力低於式(1)之結構式；

[結構式1]



[結構式2]



其中，該丙烯酸單體結構係來自於OBA、BA、MMA、EHA、GMA或AA。

【第6項】如申請專利範圍第5項之可照光重複改變接著力的膠體，該丙烯酸單體結構與該肉桂酸單體之間係以丙烯酸經乙酯結構聚合連接。

【第7項】一種可照光重複改變接著力的膠片，其係將申請專利範圍1~4項之可重複改變黏度的膠體改質肉桂酸光解膠塗佈於一塑膠基片而形成。

【第8項】 如申請專利範圍第7項之可照光重複改變接著力的膠片，該塑膠基片材質包含聚對苯二甲酸乙二酯、單向延伸聚丙烯或是雙向延伸聚丙烯。

【第9項】 一種可照光重複改變接著力的膠片，其係將申請專利範圍5～6項之可重複改變黏度的膠體改質肉桂酸光解膠塗佈於一塑膠基片而形成。

【第10項】 如申請專利範圍第9項之可照光重複改變接著力的膠片，該塑膠基片材質包含聚對苯二甲酸乙二酯、單向延伸聚丙烯或是雙向延伸聚丙烯。