



(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 I577773 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：102118834

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09J4/02 (2006.01)

C09J133/06 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/29 美國

61/652,386

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：又特 舍坎 YURT, SERKAN (TR)；克萊普 傑森 道格拉斯 CLAPPER, JASON DOUGLAS (US)；比琳 羅斯 艾瑞克 BEHLING, ROSS ERIC (US)；坎貝爾 克利絲多夫 詹姆士 CAMPBELL, CHRISTOPHER JAMES (US)；艾利斯 馬克 法蘭西斯 ELLIS, MARK FRANCIS (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 102464952A

WO 2012/024217A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

液體光學黏著劑組合物

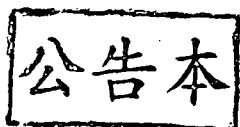
LIQUID OPTICAL ADHESIVE COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明描述一種可固化組合物，其包含 a)溶質(甲基)丙烯酸酯基寡聚物，該寡聚物具有複數個烯系不飽和、自由基可聚合側接官能基及親核親水性基團，5k 至 30k 之 M_w ， $<20^{\circ}\text{C}$ 之 T_g ；b)溶劑單體組分；及光引發劑。該可固化組合物可在光學應用中用作黏著劑。

The disclosure describes a curable composition comprising a) a solute (meth)acryloyl oligomer having a plurality of pendent, ethylenically unsaturated, free-radically polymerizable functional groups and nucleophilic, hydrophilic groups, a M_w of 5k to 30k, a $T_g < 20^{\circ}\text{C}$; b) a solvent monomer component; and a photoinitiator. The curable composition may be used as an adhesive in optical applications.

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號： 102/118834

※ 申請日：

※ IPC 分類：C09J; B32B

C09J 4/02 (2006.01)

【發明名稱】 102. 5. 28

133/06 (2006.01)

液體光學黏著劑組合物

B32B 7/12 (2006.01)

LIQUID OPTICAL ADHESIVE COMPOSITIONS

【中文】

本發明描述一種可固化組合物，其包含a)溶質(甲基)丙烯酸酯基寡聚物，該寡聚物具有複數個烯系不飽和、自由基可聚合側接官能基及親核親水性基團，5k至30k之 M_w ， $<20^\circ\text{C}$ 之 T_g ；b)溶劑單體組分；及光引發劑。該可固化組合物可在光學應用中用作黏著劑。

【英文】

The disclosure describes a curable composition comprising a) a solute (meth)acryloyl oligomer having a plurality of pendent, ethylenically unsaturated, free-radically polymerizable functional groups and nucleophilic, hydrophilic groups, a M_w of 5k to 30k, a $T_g < 20^\circ\text{C}$; b) a solvent monomer component; and a photoinitiator. The curable composition may be used as an adhesive in optical applications.

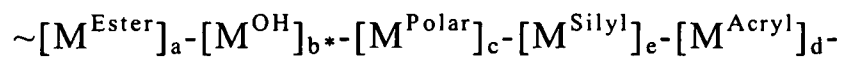
【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

液體光學黏著劑組合物

LIQUID OPTICAL ADHESIVE COMPOSITIONS

【技術領域】

本發明係關於光學透明黏著劑及包括該等黏著劑之層合物。

【先前技術】

光學透明黏著劑在光學顯示器中正得到廣泛應用。該等應用包括將偏光片黏結至液晶顯示器(LCD)之模組及將各種光學膜附著至玻璃透鏡(例如手持行動式(MHH)裝置中者)上。在使用期間，顯示器可經受各種環境條件，諸如高溫及/或高濕度。

已觀測到在使光學膜及黏著劑之光學層合物經受高溫/濕度加速老化測試且隨後冷卻該等層合物降至環境條件之後，黏著劑可展示濁點。當層合物仍處於熱狀態時，其即使在水分飽和時仍可為完全透明。但一旦冷卻後，其可展示濁點且變成混濁狀或「白色」。通常，當層合物儲存於環境條件下時，混濁會隨時間消失。混濁消失通常可藉由溫和加熱光學層合物而加速。

【發明內容】

本發明包括一種可固化組合物，其包含a)溶質(甲基)丙烯酸酯基寡聚物，其具有複數個烯系不飽和、自由基可聚合側接官能基及側接羥基， M_w 為5k至30k， $T_g < 20^\circ\text{C}$ (較佳 $T_g < 0^\circ\text{C}$)；b)溶劑單體組分；及光引發劑。

該組合物當固化時不黃化，展現低收縮率、低雙折射率及對水分之低敏感度(抗濁點)，使其適合於多種光學應用，包括(但不限於)

將偏光片黏結至液晶顯示器(LCD)之模組及將各種光學膜附著至玻璃透鏡(例如手持行動式(MHH)裝置中者)上。該組合物具有低黏度，使其可用作可分配之光學黏著劑，且藉由鏈生長加成法增加分子量。

在一個態樣中，提供光學透明層合物，其包括具有至少一個主表面之第一基板、具有至少一個主表面之第二基板及安置在兩個基板之間的固化光學黏著劑組合物。本發明之物品可具有大於約0.5毫米之厚度、總體上小於 1×10^{-6} 之雙折射率(絕對)、大於約85%之光透射率(較佳大於90%)及在厚度為500微米之樣品中小於約1.5單位之CIELAB b*(較佳小於約1.0單位)。

在另一態樣中，提供光學透明層合物，其包括具有至少一個主表面之第一基板、具有至少一個主表面之第二基板及抗濁點之光學透明黏著劑組合物，該黏著劑組合物位於第一基板之至少一個主表面及第二基板之至少一個主表面之間且與該等主表面接觸，其中該黏著劑具有每天至少400 g/m²之水蒸氣透氣率。

藉由在液體光學黏著劑基質中併入親水性部分，可獲得無混濁、抗濁點之黏著劑，其甚至在高溫/濕度加速老化測試之後仍保持透明。所提供之黏著劑適用於例如將偏光片層壓至光學LCD上、將各種光學膜附著至手持行動型裝置之玻璃透鏡上及在各種溫度及濕度環境中需要光學清晰性之其他黏著劑應用。

儘管不希望被理論束縛，但認為黏著劑中之水在高溫下變得飽和時出現混濁，且在快速冷卻時，由於水分與黏著劑基質之相容性不良，因此水濃縮而超過濁點。此可導致小水滴之相分離，其因折射率與黏著劑基質不匹配而造成混濁或「白色」外觀。若液滴保持非常小(例如幾百奈米或更小)或水在環境條件下在黏著劑中保持充分溶解，在黏著劑水分含量與環境再平衡時，黏著劑及其與基板之黏結線會保持透明。為促成水分與其環境之再平衡，亦預期黏著劑之水蒸氣透氣

率需要足夠地高，從而使水以足以防止可能產生光散射及混濁之水積聚之高速率傳遞。

如本文中所使用：

「濁點」係指黏著劑及水之混合物分離成連續黏著劑相及分散水相之溫度，其中分散相大於光之波長且因此使黏著劑呈現「白色」或混濁；

「烷基」意謂具有1至約32個碳原子之直鏈或分支鏈、環狀或非環狀飽和單價烴，例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基及其類似基團。

「伸烷基」意謂具有1至約12個碳原子之直鏈飽和二價烴，或具有3至約12個碳原子之分支鏈飽和二價烴基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、2-甲基伸丙基、伸戊基、伸己基及其類似基團。

「雜烷基」包括直鏈、分支鏈烷基與環烷基，其具有一或多個獨立地選自S、P、Si、O及N之雜原子，且具有未經取代及經取代之烷基。除非另外指明，否則雜烷基通常含有1至20個碳原子。「雜烷基」為下述「包含一或多個S、N、O、P或Si原子之烴基」之子集。如本文中所使用之「雜烷基」之實例包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧雜庚基、3-(三甲基矽烷基)-丙基、4-二甲基胺基丁基及其類似基團。除非另外說明，否則雜烷基可為單價或多價，亦即單價雜烷基或多價伸雜烷基。

「芳基」為含有6-18個環原子之芳族基且可含有視情況存在之稠合環，該等稠合環可為飽和、不飽和或芳族環。芳基之實例包括苯基、萘基、聯苯基、菲基及蒽基。雜芳基為含有1-3個諸如氮、氧或硫之雜原子之芳基且可含有稠合環。雜芳基之一些實例為吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吲哚基、苯并呋喃基及苯并噻唑基。除非另外說明，否則芳基及雜芳基可為單或多

價，亦即單價芳基或多價伸芳基。

「(雜)烴基」包括烴基烷基及芳基，及雜烴基雜烷基及雜芳基，後者包含一或多個懸鏈狀氧雜原子，諸如醚或胺基。雜烴基可視情況含有一或多個懸鏈狀(鏈內)官能基，包括酯、醯胺、脲、胺基甲酸酯及碳酸酯官能基。除非另外指明，否則非聚合(雜)烴基通常含有1至60個碳原子。除上文針對「烷基」、「雜烷基」、「芳基」及「雜芳基」所述者之外，如本文所用之該等雜烴基之一些實例亦包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基胺基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧雜庚基、3,6-二氧雜己基-6-苯基。

「丙烯醯基」包括酯與醯胺。

「(甲基)丙烯醯基」包括丙烯醯基與甲基丙烯醯基；亦即包括酯與醯胺。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

寡聚物

作為第一組分，黏著劑組合物具有溶質(甲基)丙烯醯寡聚物，其具有5k至30k之 M_w ，較佳為8k至15k，及 $<20^\circ\text{C}$ 之 T_g ，較佳為 $<10^\circ\text{C}$ ，更佳為 $<0^\circ\text{C}$ ；溶劑稀釋劑單體組分及光引發劑。在一些實施例中，該組合物包含：

大於50重量份，較佳為大於80份且最佳為大於90份之寡聚物，其具有複數個自由基可聚合側接官能基且具有5K至30K之 M_w 及 $<20^\circ\text{C}$ 之 T_g ；

小於50重量份，較佳為小於20份且最佳為小於10份之稀釋劑溶劑單體組分；

及以寡聚物及稀釋劑溶劑單體之100重量份計，0.001至5重量

份，較佳為0.001至1份，最佳為0.01至0.1份之光引發劑。

寡聚物通常包含以下聚合單體單元：

a) 大於50重量份，較佳為大於75重量份，最佳為大於80重量份之(甲基)丙烯酸酯單體單元；

b) 10至49重量份，較佳為10至35重量份，最佳為15至25重量份之單體單元，其具有側接羥基官能基，

c) 1至10重量份，較佳為1至5重量份，最佳為1至3重量份之單體單元，其具有自由基可聚合側接官能基，

d) 0至20重量份之其他極性單體單元，其中單體單元之總和為100重量份。

在一個態樣中，寡聚物包含(甲基)丙烯酸酯單體單元。(甲基)丙烯酸酯可包括脂族、環脂族或芳族烷基。適用之烷基丙烯酸酯(亦即丙烯酸烷基酯單體)包括非第三烷基醇之直鏈或分支鏈單官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

適用之單體包括例如(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甲基(丙烯酸苯酯)、甲基(丙烯酸苯甲酯)、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯及(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯及其組合。在一些實施例中，(甲基)丙烯酸酯之烷醇部分之平均碳數為10至14。

寡聚物之 $T_g < 20^\circ\text{C}$ ，較佳為 $< 10^\circ\text{C}$ ，更佳為 $< 0^\circ\text{C}$ 。各種單體之特定組合之互聚物 T_g 之適用預測因子可應用Fox方程式： $1/T_g = \sum W_i/T_{g,i}$ 計

算。在此方程式中， T_g 為混合物之玻璃轉移溫度， W_i 為混合物中之組分 i 之重量分率且 $T_{g,i}$ 為組分 i 之玻璃轉移溫度，且所有玻璃轉移溫度係以克耳文(Kelvin, K)為單位。為了使寡聚物具有小於 20°C 之 T_g ，宜包括低 T_g 單體。

如本文所用，術語「低 T_g 單體」係指在均聚時產生 $T_g < 20^\circ\text{C}$ 之(甲基)丙烯酸酯基共聚物之單體。低 T_g 單體併入寡聚物中足以將所得共聚物之玻璃轉移溫度降低至 $< 20^\circ\text{C}$ ，如使用Fox方程式計算。或者，玻璃轉移溫度可以多種已知方法量測，包括例如經由差示掃描熱量測定(DSC)。

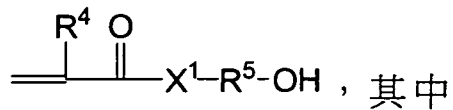
合適之低 T_g 單體具有一個烯系不飽和基團及小於 20°C 之玻璃轉移溫度，較佳為小於 10°C ，(如藉由Fox方程式估算)，適於本發明之彼等物包括例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、己基丙烯酸2-乙酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸己內酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯、四氫呋喃丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯及丙烯酸乙氧基化壬酯。尤佳為己基丙烯酸2-乙酯、丙烯酸乙氧基-乙氧基乙酯、丙烯酸十三烷酯及丙烯酸乙氧基化壬酯。

在一些實施例中，(甲基)丙烯酸酯單體組分可包含2-烷基烷醇之(甲基)丙烯酸酯，其中該等2-烷基烷醇之莫耳碳數平均值為12至32。格爾伯特(Guerbet)烷醇衍生之(甲基)丙烯酸單體能夠形成性質獨特且優於類似常用黏著劑丙烯酸酯(共)聚物的(共)聚物。此等性質包括極低 T_g 、對丙烯酸聚合物之低溶解性參數及產生極具保形性彈性體之低儲存模數。當包括格爾伯特單體時，(甲基)丙烯酸酯組分可包括至多100重量份(較佳為至多50重量份)之(甲基)丙烯酸酯單體組分。該等格爾伯特(甲基)丙烯酸酯描述於申請人之U.S. 8,137,807 (Lewandowski等人)中且其以引用之方式併入本文中。

在一些較佳實施例中，(甲基)丙烯酸酯係衍生自具有C₈-C₃₂，較佳為C₁₀-C₁₄之平均碳數之烷醇。此平均碳數可基於各(甲基)丙烯酸酯單體之重量百分比計算。

寡聚物進一步包含親水性羥基官能性單體。親水性羥基官能性單體化合物通常具有小於400之羥基當量。羥基當量分子量定義為單體化合物之分子量除以單體化合物中之羥基數目。

羥基官能性單體具有通式：



R⁵為烴基，其包括伸烷基、伸芳基及其組合，更佳為C₁-C₆伸烷基；

R⁴為-H或C₁-C₄烷基；且

X¹為-NR⁴-或-O-。

此類型之適用單體包括(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-2-苯氧基丙酯及(甲基)丙烯酸羥丁酯、2-羥乙基丙烯酸醯胺及N-羥丙基丙烯酸醯胺。

羥基官能性單體之使用量以寡聚物之100份總單體計，通常為10至49重量份。

除羥基官能性單體之外，寡聚物視情況可進一步包含親水性極性單體。親水性單體通常具有大於約70，或大於約500，或甚至更高之平均分子量(M_n)。合適之親水性聚合化合物包括聚(氧化乙烯)區段、羥基官能基或其組合。聚合物中聚(氧化乙烯)與羥基官能基之組合需要足夠地高以使所得聚合物具親水性。「親水性」意謂聚合化合物可併入至少25重量百分比之水而不發生相分離。

合適之親水性聚合化合物通常可含有包括至少10個、至少20個或甚至至少30個氧化乙烯單元之聚(氧化乙烯)區段。或者，合適之親

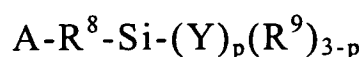
水性聚合化合物包括以聚合物之烴含量計至少25重量百分比之呈聚(氧化乙烯)之乙二醇基或羥基官能基形式的氧。

適用之親水性聚合物化合物可與黏著劑組合物共聚或不共聚，只要其可與黏著劑混溶且產生光學透明黏著劑組合物。可共聚親水性聚合物化合物包括例如CD552(可自Sartomer Company, Exton, PA購得，其為單官能甲氧基化聚乙二醇(550)甲基丙烯酸酯)或SR9036(亦可自Sartomer購得，其為在雙酚A部分與各甲基丙烯酸酯基之間具有30個聚合氧化乙烯基之乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯)。其他實例包括可自Jarchem Industries Inc., Newark, New Jersey購得之苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯。

極性單體組分亦可包括弱極性單體，諸如含有羧酸、醯胺、胺基甲酸酯或脲官能基之丙烯酸系單體。一般而言，黏著劑中極性單體含量可包括小於約5重量份或甚至小於約3重量份之一或多種極性單體。適用之羧酸包括丙烯酸及甲基丙烯酸。適用之醯胺包括N-乙基己內醯胺、N-乙基吡咯啉酮、(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺及N-辛基(甲基)丙烯醯胺。

羥基官能性單體及極性單體以使得寡聚物具親水性之量使用。「親水性」意謂寡聚化合物可併入至少25重量百分比之水而不發生相分離。極性單體之使用量以寡聚物之100份總單體計通常為0至20份。極性單體存在時之使用量通常為1至10份，較佳為1至5份。

寡聚物視情況含有矽烷單體[M^{Silane}]，其包括具有下式之彼等單體：



其中：

A為烯系不飽和可聚合基團，包括乙基、烯丙基、乙烯氧基、

烯丙氧基及(甲基)丙烯醯基，較佳為(甲基)丙烯酸酯；

R^8 為共價鍵或二價(雜)烴基。

在一個實施例中， R^8 為具有約1至20碳原子之二價烴橋聯基，其包括伸烷基及伸芳基及其組合，視情況在主鏈中包括1至5個選自由-O-、-C(O)-、-S-、-SO₂-及-NR¹-基(及其組合，諸如-C(O)-O-)組成之群的部分，其中R¹為氫，或C₁-C₄烷基。在另一實施例中， R^8 為具有式-(OCH₂CH₂-)_f(OCH₂CH(R¹))_g-之聚(氧化烯)部分，其中f為至少5，g可為0，且較佳為至少1，且f:g之莫耳比為至少2:1(較佳為至少3:1)，且R¹為H或C₁-C₄烷基。

較佳地， R^8 為二價伸烷基，Y為可水解基團，包括烷氧基、醯氧基及鹵基； R^9 為單價烷基或芳基，p為1、2或3，較佳為3。

適用之矽烷單體包括例如3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基二甲氧基矽烷、3-(丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二乙基乙氧基矽烷、乙基二甲基乙氧基矽烷、乙基二乙基乙氧基矽烷、乙基三乙基乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三苯氧基矽烷、乙基三-第三丁氧基矽烷、乙基參異丁氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷及其混合物。

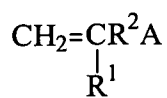
視情況選用之矽烷單體[M^{Si1}]-之使用量相對於100重量份總單體為0至10重量份，較佳為1-5重量份。該等視情況選用之矽烷單體係作為黏著促進劑用於改良與金屬、與含矽表面、與具有-OH基團之表面之黏結，或用作可固化組合物之自交聯基團。

寡聚物進一步包含聚合單體單元，其具有烯系不飽和可聚合側

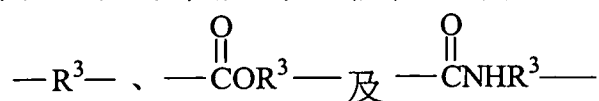
接基團。烯系不飽和基係藉由間接路線提供至寡聚物，藉此寡聚物之側接羥基之一部分藉由與具有烯系不飽和基團之共反應性親電子化合物「共反應性單體」反應而進一步官能化。

共反應性官能基較佳包含羧基、異氰酸酯基、環氧基、酸酐或噁唑啉基；噁唑啉基化合物，諸如2-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮及2-丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮；羧基取代化合物，諸如(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸4-羧基苯甲酯；異氰酸酯基取代化合物，諸如(甲基)丙烯酸異氰酸酯基乙酯及(甲基)丙烯酸4-異氰酸酯基環己酯；環氧基取代化合物，諸如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯；氮丙啶基取代化合物，諸如N-丙烯醯基氮丙啶及1-(2-丙烯基)氮丙啶；及丙烯醯基鹵化物，諸如(甲基)丙烯醯氯。

較佳之共反應性單體具有通式



其中 R^1 為氫、 C_1 至 C_4 烷基或苯基，較佳為氫或甲基； R^2 為單鍵或(雜)烴基二價鍵聯基，其將烯系不飽和基連接至共反應性官能基A且較佳含有至多34個，較佳為至多18個，更佳為至多10個碳及視情況存在之氧及氮原子且當 R^2 不為單鍵時，較佳選自



其中 R^3 為具有1至6個碳原子之伸烷基、具有5至10個碳原子之5員或6員環伸烷基，或其中各伸烷基包括1至6個碳原子之伸烷基氧基伸烷基，或為具有6至16個碳原子之二價芳族基；且A為共反應性官能基，其能夠與寡聚物之側接羥基反應，以便合併自由基可聚合官能基。

合併烯系不飽和側接基團之替代但直接之方法為包括單體混合物中之聚烯系不飽和單體(諸如乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙

烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯或1,6-六亞甲基二醇二丙烯酸酯)。然而，已確定使用該等聚烯系不飽和單體產生廣泛分枝及/或交聯且因此排除，有利於使側接羥基之一部分官能化之間接法。可固化組合物較佳不含有聚烯系不飽和單體或其他交聯劑。

製備寡聚物且隨後官能化而具有烯系不飽和側接基團。亦即，將丙烯酸酯單體、羥基官能性單體及視情況選用之其他極性單體合併且聚合以產生羥基官能性寡聚物。

寡聚物可使用自由基聚合技術、藉由在鏈轉移劑存在下合併引發劑及單體來製備。在此反應中，鏈轉移劑將一條生長鏈上之活性位點轉移至另一個分子，其隨後可啟動新鏈，從而可控制聚合度。寡聚物之 M_w 為5k至30K，較佳為8k至15k。已發現若聚合度過高，則組合物之黏度過高，且不易處理。反之，若聚合度過低，則模數、黏著力及其他機械性質降低(在恆定官能化程度下)。

鏈轉移劑可在本文所述之單體聚合時用於控制所得寡聚物之分子量。合適之鏈轉移劑包括鹵化烴(例如四溴化碳)及硫化化合物(例如月桂基硫醇、丁基硫醇、乙硫醇及2-巰基乙醚、巰基乙酸異辛酯、第三-十二烷硫醇、3-巰基-1,2-丙二醇)，及乙二醇雙巰基乙酸酯。鏈轉移劑之適用量視所需之寡聚物分子量及鏈轉移劑類型而定。鏈轉移劑之使用量以單體總重量計，通常為約0.1份至約10份；較佳為0.1份至約8份；且更佳為約0.5份至約4份。

單體及視情況選用之鏈轉移劑係在鏈轉移劑存在下合併及寡聚。更特定言之，黏著劑係藉由以下步驟製備：

(i)提供基本上不含溶劑之混合物，其包含上述自由基可聚合單體及至少一種自由基聚合引發劑，

(ii)使該混合物發生部分聚合而得到部分聚合混合物，其在20°C下展示1,000 mPas至125,000 mPas之布絡克菲爾德黏度(Brookfield

viscosity), 及以聚合前之單體質量計85 wt.%至99 wt.%, 較佳90 wt.%至98 wt.%之單體向聚合物之轉化度,

(iii)使羥基官能性單體單元之一部分轉化為側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基,

(iv)添加一或多種光引發劑及溶劑稀釋劑單體至部分聚合混合物中而得到輻射可固化前驅體,

(iv)隨後塗覆輻射可固化前驅體至基板, 及

(v)藉由光化照射使輻射可固化前驅體進一步聚合而得到該黏著劑。

本發明進一步係關於一種藉由執行本發明方法之步驟(i)-(v)可獲得之輻射可固化前驅體。藉由單體以85-99 wt.%之轉化度轉化為聚合物所獲得的聚合物(其包含於輻射可固化前驅體中)較佳具有1.5至4之多分散性 $\rho = M_w/M_n$ 。

混合物進一步包含有效量之一或多種自由基聚合引發劑。自由基聚合引發劑及其量及聚合條件經選擇可實現混合物之部分聚合, 從而使單體以85-99 wt.%之所需轉化度(以聚合前之單體質量計)轉化為聚合物, 且使部分聚合混合物在20°C下之黏度為1,000 mPas至500,000 mPas。如上文及下文所使用之術語「自由基聚合引發劑」包括可熱活化或藉由光化輻射(諸如尤其UV輻射)活化之引發劑。

由於混合物在步驟(ii)中較佳在基本絕熱聚合條件下部分預聚合, 因此混合物較佳包含一或多種熱可活化自由基聚合引發劑。合適之熱可活化自由基聚合引發劑包括有機過氧化物、有機氫過氧化物及產生自由基之偶氮基引發劑。適用之有機過氧化物包括(但不限於)諸如過氧化苯甲醯、二-第三戊基過氧化物、第三丁基過氧基苯甲酸鹽及二異丙苯基過氧化物之化合物。適用之有機氫過氧化物包括(但不限於)諸如第三戊基氫過氧化物及第三丁基氫過氧化物之化合物。適

用之偶氮基引發劑包括(但不限於)Vazo™(由DuPont製造之化合物，諸如Vazo™ 52 (2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))、Vazo™ 64 (2,2'-偶氮雙(2-甲基-丙腈))、Vazo™ 67 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈))及Vazo™ 88 (2,2'-偶氮雙(環己烷-甲腈))。

聚合步驟(ii)及(iii)可作為單個步驟或多個步驟出現。亦即單體及/或引發劑之全部或一部分可首先裝入且部分聚合。在一些實施例中，首先裝入部分聚合之單體及引發劑，隨後添加其他單體及/或引發劑，隨後進一步聚合。該等多個聚合步驟1)有助於縮窄反應之多分散性，特定言之，減少形成之低分子量鏈之量及2)使反應熱降至最低及3)可調整在聚合期間可獲得之單體之類型及量。

如上文及下文所使用之術語「基本絕熱聚合」意謂交換至或自反應系統交換之任何能量之絕對值總和會小於在混合物之該聚合期間所釋放之全部能量之約15%，在該反應系統中發生混合物聚合直至30-60 wt.%轉化度以提供部分聚合混合物。

在本發明之較佳方法中，在其中發生混合物絕熱聚合直至單體轉化為聚合物之轉化度為85-99 wt.%以提供部分固化混合物之反應系統較佳為分批反應器。分批反應意謂混合物之聚合反應在容器中發生，在該容器中部分固化混合物可在聚合結束時及在反應期間非連續地自容器排出。單體及引發劑及視情況選用之添加劑可在反應之前同時、在反應時分步地或在反應期間連續地裝入容器，且允許聚合反應進行必要的時間量以達到該一或多種單體轉化為聚合物之所需85-99 wt.%轉化度。

轉化率可藉由標準分析法量測，其包括IR光譜法及重力分析。關於絕熱反應方法之其他細節可發現於U.S. 7,691,437 (Ellis等人)中，該文獻以引用之方式併入本文中。

由此產生之寡聚物具有通式：

$\sim[M^{\text{Ester}}]_a-[M^{\text{OH}}]_b-[M^{\text{Polar}}]_c-[M^{\text{Silyl}}]_e\sim$ ，其中

$-[M^{\text{Ester}}]$ -表示互聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元；

$-[M^{\text{OH}}]$ -表示具有側接羥基之互聚合(甲基)丙烯酸酯基單體單元，

$[M^{\text{Polar}}]$ 表示視情況選用之極性單體單元，且

$[M^{\text{Silyl}}]$ 表示視情況選用之矽烷官能性單體單元。

下標a、b、c及e表示各單體單元之重量份。應理解絕熱方法之寡聚產物進一步包含由於部分轉化而未反應之單體。

如先前所述，羥基官能性單體單元($-[M^{\text{OH}}]$ -)之一部分轉化為具有側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基之 $[M^{\text{Acryl}}]$ (甲基)丙烯酸酯基單體單元以產生具有下式之寡聚物：

$\sim[M^{\text{Ester}}]_a-[M^{\text{OH}}]_{b^*}-[M^{\text{Polar}}]_c-[M^{\text{Acryl}}]_d-[M^{\text{Silyl}}]_e\sim$ ，其中

$[M^{\text{Acryl}}]$ 表示具有側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基之互聚合(甲基)丙烯酸酯基單體單元， b^* 表示在為了產生 $[M^{\text{Acryl}}]$ 而經官能化之後殘餘之羥基官能性單體之重量份且d表示具有自由基可聚合側接單體單元之單體單元之重量份。 b^*+d 顯然會等於在起始寡聚物之b之值。一定百分比之側接羥基經(甲基)丙烯酸酯基官能化而得到具有1至10 wt.%(甲基)丙烯酸酯基之寡聚物用於後續聚合。官能化之後，寡聚物較佳包含至少10 wt.%，較佳為至少15 wt.%且最佳為至少20 wt.%之羥基官能性單體單元以避免潮濕環境中之濁點問題。

將上述之現存寡聚混合物與光引發劑及其他稀釋劑單體合併，隨後進一步聚合。稀釋劑單體可用於調整組合物之黏度。可添加至多50，較佳為至多20，更佳為至多10重量份之稀釋劑單體。

稀釋劑單體可為所述量之上述相同單體。在一些實施例中，稀釋劑單體組分包含：

80至100重量份之(甲基)丙烯酸酯單體；

0至20重量份之羥基官能性單體；

0至5重量份之極性單體；

0至2重量份之矽烷基官能性單體，其中單體總和為100重量份。在一些實施例中，羥基官能性單體之使用量使得可固化組合物(寡聚物+稀釋劑)具有大於 8.3×10^{-4} mol OH/g之羥基含量。

可固化組合物包含小於50 wt.%之稀釋劑單體及大於50 wt.%之溶質寡聚物，及濃度範圍為每100重量份單體約0.001至約5.0重量份，較佳為約0.001至約1.0重量份且更佳為約0.01至約0.5重量份之光引發劑。

在第四步驟(iv)中，添加一或多種光引發劑至部分聚合混合物中以提供輻射可固化前驅體。如上文及下文所使用之術語「光引發劑」包含自由基聚合引發劑，其可藉由幾種光化輻射(諸如例如光源，尤其為UV光源或電子束源)活化。較佳藉由光源且尤其為UV光源活化。可藉由光活化之自由基輻射聚合引發劑通常被稱作自由基光引發劑。較佳為包括一或多種光引發劑之輻射可固化前驅體。合適之自由基光引發劑較佳包括I型與II型光引發劑。

I型光引發劑定義為在照射時基本上經歷單分子鍵結斷裂反應，藉此產生自由基。合適之I型光引發劑係選自安息香醚、二苯基乙二酮縮酮、 α -二烷氧基苯乙酮、 α -羥烷基苯酮及醯基膦氧化物組成之群。合適之I型光引發劑可市購，例如購自Lamberti Spa, Gallarate, Italy之Esacure™ KIP 100或購自Ciba-Geigy, Lautertal, Germany之Irgacure™ 651。

II型光引發劑定義為基本上經歷雙分子反應，其中光引發劑在激發態下與充當共引發劑之第二化合物相互作用以產生自由基。合適之II型光引發劑係選自包含二苯甲酮、9-氧硫吡啶(thioxanthone)及二茂鈦之群。合適之共引發劑較佳選自包含胺官能性單體、寡聚物或聚合物(其中胺基官能性單體及寡聚物較佳)之群。一級、二級及三級胺均

可使用，其中較佳為三級胺。合適之II型光引發劑可市購，例如購自Lamberti Spa., Gallarate, Italy之Esacure™ TZT或購自Aldrich Co., Milwaukee, Wis之2-或3-甲基二苯甲酮。合適之胺共引發劑可市購，例如購自Rahn AG, Zurich, Switzerland之GENOMER™ 5275。

當藉由UV輻射固化時，可在液體組合物中使用光引發劑。用於自由基固化之光引發劑包括有機過氧化物、偶氮化合物、奎寧(quinine)、硝基化合物、醯基鹵化物、脞、巰基化合物、正吡喃離子化合物(pyrylium compound)、咪唑、氯三嗪、安息香、安息香烷基醚、酮、苯酮及其類似物。舉例而言，黏著劑組合物可包含乙基-2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基亞膦酸酯(如可自BASF Corp.購得之LUCIRIN™ TPO-L)或1-羥基環己基苯基酮(如可自Ciba Specialty Chemicals購得之IRGACURE™ 184)。

以可固化組合物之質量計，光引發劑及視情況選用之一或多種共引發劑之總量通常在約0.001 wt.%至約5 wt.%之範圍內且較佳在約0.1 wt.%至約3 wt.%之範圍內。

輻射可固化前驅體(寡聚物及稀釋劑)在20℃下之布絡克菲爾德黏度為1,000至500,000 mPas，較佳為2,000至125,000 mPas，更佳為2,000至75,000，且尤佳為2,000至50,000 mPas。若輻射可固化組合物係藉由印刷塗覆至基板，則其在20℃下之布絡克菲爾德黏度較佳為1,000至30,000 mPas，且更佳為2,000至25,000 mPas。

在第五步驟(v)中，徹底混合包含寡聚物、稀釋劑單體及光引發劑之可固化組合物，且隨後將其塗覆至基板。由於黏度低，因此組合物可藉由諸如刮刀塗佈、凹板印刷式塗佈、簾幕式塗佈、氣刀塗佈及輥塗之習知塗佈法塗覆至基板。在一些實施例中，可固化組合物係藉由將固定量之黏著劑分配於黏結區域上來塗覆。此可藉由針、針模或槽模施加點及/或線來塗覆。可藉由噴塗、模塗、拉引棒塗佈或簾幕

式塗佈來塗佈整個區域。可使用「圍邊填膠(dam and fill)」法，使圍繞黏結區域周邊之液體光學透明黏著劑堤壩預固化且隨後使用任一上述方法填充黏結區域。堤壩亦可呈膠帶或發泡體及/或橡膠墊圈形式。可使用模板印刷或網板印刷塗佈該區域而不藉助於堤壩。關於此等沈積法之其他資訊可發現於WO 2011/119828、WO 2011/84405、U.S. 2010/0265444及U.S. 2009/0283211 (Busman等人)中，該等文獻以引用之方式併入本文中。

在塗覆至基板之後，前驅體在步驟(v)中藉由光化照射且較佳藉由UV照射進一步聚合。來自任何源及任何類型之光化輻射可用於組合物之固化，其中光源優於電子束源。光可呈平行光線或發散光束形式。由於多種產生自由基之光引發劑在紫外(UV)範圍中展示其最高吸光值，因此較佳選擇發射有效量之該輻射之光源。合適之光源包括碳弧燈、汞蒸氣燈、包含紫外光發光磷光體之螢光燈、紫外光發光二極體、氬輝光燈及照相用泛光燈。較佳為具有至少80 mW/cm²之燈功率密度之高強度光源，且更佳為至少120 mW/cm²。

當可固化組合物經受光化照射且尤其經受UV照射時，前驅體藉助於自由基聚合機制固化。當寡聚物及稀釋劑單體轉化為聚合物之轉化度為至少90%，更佳為至少95%，尤佳為至少97.5%且最佳為至少99%時，稱組合物為「充分固化」。

為使250 μm厚之輻射可固化組合物層固化，施用之能量密度較佳為100-5,000 mJ/cm²且更佳為300-3000 mJ/cm²。

可固化組合物及光引發劑可藉由活化UV輻射照射以使該(等)單體組分聚合。UV光源可為兩種類型：1)相對較低光強度源，諸如黑光，其在280至400奈米之波長範圍內提供總體上為10 mW/cm²或小於10 mW/cm²之強度(如根據美國國家標準及技術研究所(the United States National Institute of Standards and Technology)批准之程序所量

測，例如使用Sterling, VA之Electronic Instrumentation & Technology, Inc.製造之UVIMAP UM 365 L-S輻射計量測)；及2)相對較高光強度源，諸如中壓汞燈，其提供總體上大於10 mW/cm²，較佳為15至450 mW/cm²之強度。

可固化組合物中可包括其他組分及添加劑，諸如熱穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、增稠劑、填充劑、顏料、染料、著色劑、搖溶劑、加工助劑、奈米粒子、纖維及其任何組合，其含量使得黏著劑之光學性質不明顯降低。以可固化組合物之質量計，該等添加劑之含量通常為0.01至10 wt.%且更佳為0.05至5 wt.%。在一些實施例中，可固化組合物及後續黏著劑不含有該等添加劑。

在一些實施例中，可固化組合物可進一步包含金屬氧化物粒子以修改黏著層之折射率或液體黏著劑之黏度。可使用實質上透明的金屬氧化物粒子。金屬氧化物粒子可以產生所需效果所需之量使用，例如以可固化組合物之總重量計約1至約10重量百分比、約3.5至約7重量百分比、約10至約85重量百分比或約40至約85重量百分比之量。金屬氧化物粒子可僅以其不增添非所需色彩、混濁度或透射特徵之程度添加。通常，粒子可具有約1 nm至約100 nm之平均粒度。

金屬氧化物粒子可經表面處理以改良於黏著層及塗佈該層所用之組合物中之分散性。表面處理化學物質之實例包括矽烷、矽氧烷、羧酸、膦酸、鋯酸鹽、鈦酸鹽及其類似物。應用該等表面處理化學物質之技術係已知曉。

在一些實施例中，黏著層包含煙霧狀二氧化矽。合適之煙霧狀二氧化矽包括(但不限於)：AEROSIL™ 200；AEROSIL™ R805；及EVONIK™ VP NKC 130 (均可自Evonik Industries購得)；CAB-O-SIL™ TS 610；及CAB-O-SIL™ T 5720 (均可自Cabot Corp.購得)，及HDK™ H20RH (可自Wacker Chemie AG購得)。在一些實施例中，黏著層包含

煙霧狀氧化鋁，諸如AEROXIDE™ ALU 130 (可自Evonik, Parsippany, NJ購得)。在一些實施例中，黏著層包含黏土，諸如GARAMITE™ 1958 (可自Southern Clay Products購得)。

在一些實施例中，液體光學透明黏著劑包含非反應性寡聚物流變改質劑。儘管不希望被理論束縛，但非反應性寡聚物流變改質劑在低剪切速率下經由氫鍵結或其他自締合機制增大黏度。合適之非反應性寡聚物流變改質劑之實例包括(但不限於)：多羥基羧酸醯胺(諸如可自Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany購得之BYK 405)、多羥基羧酸酯(諸如可自Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany購得之BYK R-606™)、經修飾之脲(諸如King Industries, Norwalk, CT之DISPARLON 6100™、DISPARLON 6200™或DISPARLON 6500™或Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany之BYK 410™)、金屬磺酸鹽(諸如King Industries, Norwalk, CT之K-STAY™ 501或Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, OH之IRCOGEL 903™)、丙烯酸化寡聚胺(諸如Rahn USA Corp, Aurora, IL之GENOMER 5275™)、聚丙烯酸(諸如Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, OH之CARBOPOL 1620™)、經修飾之胺基甲酸酯(諸如King Industries, Norwalk, CT之K-STAY 740™)、微米尺寸化醯胺蠟(諸如Arkema之CRAYVALLAC SLT™)、微米尺寸化醯胺修飾之蓖麻油蠟(諸如Arkema之CRAYVALLAC MT™)、微米尺寸化蓖麻油衍生蠟(諸如Arkema之CRAYVALLAC ANTISETTLE CVP™)、分散於(甲基)丙烯酸酯單體中之預活化醯胺蠟(諸如CRAYVALLAC E00054)或聚醯胺。在一些實施例中，選擇與光學透明黏著劑可混溶及相容之非反應性寡聚物流變改質劑以限制相分離且使混濁度降至最低。

在一些實施例中，黏著層可由搖溶性液體光學透明黏著劑形成。如本文中所使用，當組合物經受指定時段之剪應力時，若組合物

剪力變弱，亦即黏度減小，隨後當剪應力減小或移除時，黏度回復或部分回復，則組合物視為具搖溶性。該等黏著劑在零或接近零之應力條件下展示極少流動或不流動。搖溶性質之優勢為由於在低剪切速率條件下黏度快速降低，因此黏著劑可容易藉由諸如針分配之方法分配。搖溶特性優於僅高黏度之主要優勢為高黏度黏著劑在塗覆期間難以分配及流動。黏著劑組合物可藉由添加粒子至組合物中製成搖溶性。在一些實施例中，以約2至約10 wt.%或約3.5至約7 wt.%之量添加煙霧狀二氧化矽以賦予液體黏著劑搖溶性質。

在一些實施例中，可固化組合物視情況可包含搖溶劑。如本文中所使用，當組合物經受指定時段之剪應力時，若組合物剪力變弱，亦即黏度減小，隨後當剪應力減小或移除時，黏度回復或部分回復，則組合物視為具搖溶性。該等黏著劑在零或接近零之應力條件下展示極少流動或不流動。搖溶特性之優勢為由於在低剪切率條件下黏度快速降低，因此黏著劑可容易藉由諸如針分配之方法分配。搖溶特性優於僅高黏度之主要優勢為高黏度黏著劑在塗覆期間難以分配及流動。黏著劑組合物可藉由添加粒子至組合物中製成搖溶性。在一些實施例中，以約2至約10重量百分比或約3.5至約7重量百分比之量添加煙霧狀二氧化矽以賦予液體黏著劑搖溶性質。搖溶劑之效率及光學特性視液體光學透明黏著劑之組合物及其與搖溶劑之相互相用而定。舉例而言，在締合搖溶膠或親水性二氧化矽之情況下，高極性單體(諸如丙烯酸單體)或寡聚物之存在可能破壞搖溶性或光學效能。因此，可固化組合物較佳不含有酸官能性單體或寡聚物。

在一些實施例中，在1至10 sec^{-1} 之剪切速率下黏度不超過30 Pa.s (約2至約30 Pa.s，且特定言之，約5至約20 Pa.s)的任何液體光學透明黏著劑可與搖溶劑合併而形成適合於模板印刷或網板印刷之搖溶性液體光學透明黏著劑。搖溶劑之效率及光學特性視液體光學透明黏著劑

之組合物及其與搖溶劑之相互相用而定。舉例而言，在締合搖溶膠或親水性二氧化矽之情況下，高極性單體(諸如丙烯酸、酸或含羥基單體)或寡聚物之存在可能破壞搖溶性或光學效能。

可固化組合物視情況包含提高所得黏著劑之柔軟度及可撓性之塑化劑。塑化劑已熟知且通常不參與(甲基)丙烯酸酯基之聚合。塑化劑可包含一種以上塑化劑材料。黏著劑可包含大於1至約20重量百分比或大於3至約15重量百分比之塑化劑。所用之特定塑化劑以及用量可視多種因素而定。

可固化組合物可包含增黏劑。增黏劑已熟知且用於增強黏著劑之黏性或其他性質。增黏劑存在許多不同類型，但幾乎任何增黏劑可分類為：來源於木松香、松脂膠或高油松香之松香樹脂；由基於石油之原料製得之烴類樹脂；或來源於木材或某些果實之萜烯原料之萜烯樹脂。黏著層可包含例如0.01至約20重量百分比、0.01至約15重量百分比或0.01至約10重量百分比之增黏劑。黏著層可不含增黏劑。

由可固化組合物之光聚合所產生之黏著劑宜呈光學透明。如本文中所使用，術語「光學透明」係指在350至800 nm波長範圍內具有大於約90%之光透射率、小於約2%之混濁度及小於約1%之不透明度之材料。光透射率及混濁度均可使用例如ASTM-D 1003-95測定。通常，光學透明黏著劑可目測不含氣泡。

黏著層宜在使用其之物品之使用期內維持光學清晰性、黏合強度及抗分層性。可使用加速老化測試測定黏著劑是否可能具有此等所需特徵。黏著層可安置於用於此測試之兩個基板之間。所得層合物接著在一定時段內曝露於高溫(視情況可與高濕度條件組合)。舉例而言，黏著層在85°C下在不控制濕度的情況下(亦即烘箱中之相對濕度通常低於約10%或低於約20%)老化約500小時之後，通常可保持其光學清晰性。或者，黏著劑在65°C下在約90%之相對濕度下老化約72小

時之後通常可保持其光學清晰性。最重要的是，抗濁點黏著劑在65℃下 在約90%之相對濕度下老化約72小時且迅速(亦即在幾分鐘內)冷卻至環境條件之後通常可保持其光學清晰性。老化之後，黏著劑在350奈米(nm)與800 nm之間之平均透射率可大於約85%且混濁度可小於約2%。

由可固化組合物之光聚合產生之黏著劑宜具有5000至1,000,000，較佳為5000至100,000，更佳為5000至50,000帕斯卡(pascal)之剪切模數。

所提供之層合物包括光學膜或光學透明基板及與該光學膜或基板之至少一個主表面相鄰的光學透明黏著層。物品可進一步包括另一基板(例如永久或暫時附著至黏著層)、另一黏著層或其組合。如本文中所使用，術語「相鄰」可用於指直接接觸之兩個層或藉由一或多個薄層(諸如底塗劑或硬塗層)分離之兩個層。相鄰層通常為彼此直接接觸。另外，所提供之層合物包括安置於兩個基板之間之黏著層，其中該等基板中之至少一者為光學膜。光學膜意欲增強、操縱、控制、維持、透射、反射、折射、吸收、延遲或以其他方式改變照射於膜表面上之光。層合物中所包括之膜包括具有光學功能之材料類別，諸如偏光片、干涉偏光片、反射偏光片、漫射體、彩色光學膜、鏡面、遮光光學膜、光控膜、透明薄片、亮度增強膜、抗眩光膜及抗反射膜及其類似物。用於所提供之層合物之膜還可包括延遲板，諸如四分之一波長及半波長相位延遲光學元件。其他光學透明膜包括防彈膜及電磁干涉濾波器。

在一些實施例中，所得層合物可為光學元件或可用於製備光學元件。如本文中所使用，術語「光學元件」係指具有光學效應或光學應用之物品。光學元件可用於例如電子顯示器、建築應用、運輸應用、投影應用、光子應用及圖形應用。合適之光學元件包括(但不限

於)鑲嵌玻璃(例如窗及擋風玻璃)、螢幕或顯示器、陰極射線管及反射器。

例示性光學透明基板包括(但不限於)顯示面板(諸如液晶顯示器、OLED顯示器、觸控式面板、電濕潤顯示器)或陰極射線管、窗或鑲嵌玻璃、光學組件(諸如反射器、偏光片、繞射光柵、鏡面或防護透鏡)、另一種膜(諸如裝飾膜或另一種光學膜)。

光學透明基板之代表性實例包括玻璃及聚合物基板，包括含有以下之彼等物：聚碳酸酯、聚酯(例如聚對苯二甲酸伸乙酯及聚萘二甲酸伸乙酯)、聚胺基甲酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯醇、聚烯烴(諸如聚乙烯、聚丙烯)及三乙酸纖維素。防護透鏡通常可由玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯製成。

層合物具有以下性質中之至少一者：黏著層在物品之使用期內具有光學透射率、黏著劑可維持物品各層之間的足夠黏合強度、黏著劑可抵抗或避免分層及黏著劑可在使用期內抵抗黏著層起泡。可使用加速老化測試評價對氣泡形成之抗性及光學透射率之保持力。

本發明之黏著劑組合物可直接塗覆至光學元件(諸如偏光片)之一或兩側。偏光片可包括其他層，諸如抗眩光層、保護層、反射層、相位延遲層、廣角補償層及亮度增強層。在一些實施例中，本發明之黏著劑可塗覆至液晶單元之一或兩側。其亦可用於黏著偏光片至液晶單元。另一組例示性光學層合物包括防護透鏡於LCD面板之應用、觸控式面板於LCD面板之應用、防護透鏡於觸控式面板之應用或其組合。

實例

材料	
縮寫或商品名稱	描述
IOA	丙烯酸異辛酯，自Sartomer USA, LLC, Exton, Pennsylvania以商品名「SR440」購得。
2-EHA	丙烯酸2-乙基己酯，自Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri購得。

2-PHA	丙烯酸2-丙基庚酯，自BASF Corporation, Florham Park, New Jersey以商品名「2-PHA」購得。
TDA	丙烯酸十三烷酯，自Sartomer USA以商品名「SR489D」購得。
C16	丙烯酸2-己基癸酯，自Toho Chemical Industry Co. Ltd, Kanagawa, Japan以商品名「HEDA 16」購得。
LA	丙烯酸月桂酯，自Sartomer USA以商品名「SR335」購得。
IBOA	丙烯酸異冰片酯，自Sartomer USA以商品名「SR506D」購得。
ODA	丙烯酸十八烷酯，自Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri購得。
4-HBA	丙烯酸4-羥丁酯，自San Esters Corporation, New York, New York以商品名「4-HBA」購得。
2-HPMA	甲基丙烯酸2-羥丙酯，自Alfa Aesar, Heysham England購得。
IEM	甲基丙烯酸異氰酸酯基乙酯，自Showa Denko, Kanagawa, Japan購得。
EGBTG	乙二醇雙巰基乙酸酯，自Evans Chemitics LP, Teaneck, New Jersey購得。
PPA6	聚丙二醇單丙烯酸酯，自Cognis, Cincinnati, Ohio以商品名「Bisomer PPA6」購得。
2EEEA	丙烯酸2-乙氧基乙氧基乙酯，自Polysciences, Inc., Warrington, Pennsylvania購得。
VAZO 52	2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，自E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware以商品名「VAZO 52」購得。
VAZO 88	1,1'-偶氮雙(氰基環己烷)，自E. I. du Pont de Nemours and Co. 以商品名「VAZO 88」購得。
L130	2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己-3-炔，自Pennwalt Corporation, Buffalo, New York以商品名「Lupersol 130」購得。
L101	2,5-雙(第三丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷，自Pennwalt Corporation以商品名「Lupersol 101」購得。
TPO-L	乙基-2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基亞膦酸酯，自BASF Corporation, Florham Park, New Jersey以商品名「Lucirin TPO-L」購得。
A174	3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，自Momentive, Columbus, Ohio以商品名「Silquest A-174」購得。
2HD	2-己基-1-癸醇，自Sigma-Aldrich Co. LLC購得。
TEA	三乙胺，自Alpha Aesar購得。
AC	丙烯醯氨，自Alpha Aesar購得。
IRG 1010	異戊四醇肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯，自Ciba Specialty Chemicals, Inc., Basel, Switzerland 以商品名「IRGANOX 1010」購得之酚系主要抗氧化劑。
IRG 1076	十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯，自Ciba Specialty Chemicals, Inc.以商品名「IRGANOX 1076」購得之酚系主要抗氧化劑。

MEHQ	氫醌單甲醚，自Alfa Aesar, Heysham England購得。
VP NKC 130	經疏水性處理之煙霧狀二氧化矽，表面經十六烷基矽烷處理，自Evonik Industries, Parsippany, New Jersey以商品名「AEROSIL VP NKC 130」購得。
MPEG	聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯，自Sigma-Aldrich Co. LLC購得。

測試方法

黏度量測

藉由使用自TA Instruments, New Castle, Delaware購得之配備有40 mm、1°不鏽鋼錐體及板之AR2000流變儀進行黏度量測。在25°C下以0.001至100秒⁻¹之頻率使用穩態流動程序量測黏度，錐體與板之間之間隙為28 μm。在1秒⁻¹之剪切速率下，黏度值以厘泊(cenipoise, cps)報導。

分子量測定

化合物之分子量分佈係使用習知凝膠滲透層析法(GPC)表徵。獲自Waters Corporation, Milford, MA之GPC測試設備包括高壓液相層析泵(型號1515HPLC)、自動取樣器(型號717)、UV偵測器(型號2487)及折射率偵測器(型號2410)。層析儀配備有自Varian Inc, Palo Alto, California購得之兩個5微米PLgel MIXED-D管柱。

藉由以0.5%(重量/體積)之濃度將聚合物或乾燥聚合物樣品溶解於四氫呋喃中且經由自VWR International, West Chester, Pennsylvania購得之0.2微米聚四氟乙烯過濾器過濾來製備聚合物溶液之樣品。將所得樣品注入GPC中且以每分鐘1毫升之速率經由維持於35°C之管柱溶離。系統係使用可建立校準曲線的線性最小平方擬合分析、依據聚苯乙烯標準來校準。對照此標準校準曲線計算各樣品之重量平均分子量(M_w)及多分散性指數(重量平均分子量除以數目平均分子量)。

拉伸黏著性

使用異丙醇(IPA)清潔兩塊浮動玻璃載片：2 1/4吋(5.72 cm)×1

3/16吋(4.60 cm)×1/4吋(0.635 cm)。將兩層SCOTCH纖維膠帶898(自3M Company, St. Paul, Minnesota購得)沿第一基板之兩個邊緣(長度為1 3/16吋(4.60 cm))附著以便在黏著劑組合物置放於載片上時控制該黏著劑組合物之厚度。膠帶產生約340微米之梯級高度。藉由吸管將黏著劑組合物分配於載片中心，且使第二載片緩慢接觸第一載片。在使用石英UV D燈泡之Fusion UV燈(自Fusion UV Systems Inc., Gaithersburg, Maryland購得)下、在UV-A或UV-B區域中藉由3,000 mJ/cm²之總能量固化位於載片之間之黏著劑組合物(實例9至19及26至31)。在自EXFO Photonic Solutions, Inc., Mississauga, Ontario, Canada購得之Omnigore 2000高壓汞點狀固化光源下，在UV-A區域中用3,000 mJ/cm²之總能量固化剩餘樣品(實例1至8及20至25)。接著，樣品在測試之前，在溫度-濕度(CTH)可控制之房間內於74°F(23.3°C)之溫度及50%之相對濕度下靜置一天。

將具有固化黏著劑之玻璃載片裝入自MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesota購得之具有5 kN荷重計之MTS INSIGHT機電測試系統上的滑動拉伸夾具中。以25 mm/min拉開樣品，且測試至失效為止。接著將第一量測峰值負荷除以位於拉伸樣品上之黏著劑組合物之量測面積以測定拉伸黏著性(量測單位為N/cm²)。各黏著劑組合物至少測試三個樣品，使用其平均值報導拉伸黏著性。

收縮率

使用Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia之Accupyc II 1340比重計量測體積收縮率百分比。將已知質量之未固化黏著劑組合物樣品置放於比重計之銀瓶中。將瓶置放於比重計中，且量測樣品之體積，且基於樣品之體積及質量測定黏著劑組合物之密度。依照與未固化黏著劑組合物相同之程序量測固化黏著劑組合物之密度。固化黏著劑組合物如下製備：使用11 mil (0.28 mm)厚度調節

器在兩個離型襯墊之間鑄造黏著劑組合物之人工擴展塗層，且在具有石英UV D燈泡之Fusion UV燈(自Fusion UV Systems Inc.購得)下、在UV A區域中藉由 $4,000 \text{ mJ/cm}^2$ 之總能量固化。

接著由以下方程式計算體積收縮率：

$$\{[(1/\text{平均液體密度}) - (1/\text{平均固化密度})] / (1/\text{平均液體密度})\} \times 100\%$$

光學量測

藉由將黏著劑組合物擠入兩塊2吋(5.08 cm) × 3吋(7.62 cm) × 200微米LCD玻璃面板(自Specialty Glass Products, Willow Grove, Pennsylvania購得之EAGLE 2000)之間來量測黏著劑組合物之光學性質。使用自Fusion UV Systems Inc.購得之具有石英UV D燈泡之Fusion UV燈，在UV-A區域中以 $3,000 \text{ mJ/cm}^2$ 之總能量固化黏著劑組合物。黏著劑組合物之厚度係藉由沿面板之一之兩個2吋(5.08 cm)邊緣施加兩層SCOTCH纖維膠帶898 (3M Company)控制。固化LOCA之混濁度、透射率及色彩係使用自Hunter Associates Laboratory, Inc, Reston, Virginia購得之HunterLab UltraScan PRO，在老化之前及之後，在環境測試條件下量測。

製備溶質(甲基)丙烯酸鹽基寡聚物(SMAO)

製備SMAO-1

此實例說明製備溶質(甲基)丙烯酸鹽基寡聚物之方法。在初始聚合物合成之後，配合第三官能化步驟之選項使用兩個基本絕熱反應循環。向5L不鏽鋼反應容器中添加：1,880 g TDA、500 g 4-HBA、40.0 g EGBTG、2.5 g IRG 1010及20.5 g含有2.44 wt.% MEHQ之IOA。將混合物加熱至 60°C 且機械攪拌直至所有組分溶解，此時向反應器中添加60.1 g含有0.125 wt.%固體VAZO 52之IOA。一旦聚合開始，設定溫度控制系統以使得夾套之溫度追蹤批料溫度且高於其 1.5°C 以促成絕熱

反應條件。在120°C下，夾套停止追蹤聚合溫度，該溫度在132°C達到峰值，且使其在減壓前冷卻回至60°C。獲取反應混合物之樣品，且未反應之單體為混合物總重量之27.73%。

向4oz玻璃瓶中裝入以下組分：1.0 g VAZO 52、0.45 g VAZO 88、0.45 g L101及48.10g乙酸乙酯。在往復混合機中振盪溶液直至所有固體溶解，此時向不鏽鋼反應容器中添加25.0 g乙酸乙酯溶液及13.33g EGBTG且在60°C下攪拌。反應在110°C達到峰值，此時添加50 g IEM。冷卻反應器至100°C且保持恆溫4小時且隨後排出產物，產生SMAO-1。將SMAO儲存於32 oz棕色瓶中。獲取反應混合物之樣品，且未反應之單體為混合物總重量之4.38%。

製備SMAO-2至SMAO-17

向四頸燒瓶中添加132.5 g LA、220 g 4-HBA、192.5 g IBOA及6.6 g EGBTG，該四頸燒瓶配備有回流冷凝器、熱電偶、機械攪拌棒及允許氮氣或空氣鼓入溶液中之氣體入口。亦向燒瓶中添加熱引發劑之第一批進料：VAZO 52 (0.0248 g)、VAZO 88 (0.0248 g)及L130 (0.0248 g)。使混合物在氮氣下攪拌且加熱至60°C。在聚合期間，反應混合物之溫度快速升高且在約160°C達到峰值。在反應峰值之後，向燒瓶中添加VAZO™ 88 (0.0248 g)之第二批進料，其溶解於另外5 g LA中。使反應容器在160°C保持90分鐘，隨後冷卻至100°C且使用空氣淨化。

隨後向批料中添加11 g IEM以與LA/4-HBA/IBOA/EGBTG寡聚物鏈上之側接羥基反應，從而將甲基丙烯酸酯官能基併入寡聚物。使反應容器在100°C保持4小時，且隨後冷卻且排出產物，產生SMAO-2。在此反應期結束時取出樣品，藉由GPC測定寡聚物分子量(表2)。

使用類似程序來產生SMAO-3至SMAO-17。用於製備此等其他寡聚物之單體及量以及分子量資料展示於下表1至3中。應注意VAZO™

88係以兩個步驟添加，在各步驟中VAZO之量為表1至3中所指定之一半。另外，在第二次裝入VAZO 88期間，將VAZO 88溶解於5 g丙烯酸酯中，該丙烯酸酯為組合物之主要丙烯酸酯組分。此5 g丙烯酸酯係包括於表1至3所報導之值中。

表1. SMAO-2至SMAO-8之配方。

組分	SMAO-2	SMAO-3	SMAO-4	SMAO-5	SMAO-6	SMAO-7	SMAO-8
IOA	-	-	-	211.5	-	-	-
LA	137.5	-	-	-	-	-	-
TDA	-	246	-	-	271.2	258	241.5
C16	-	-	241.5	-	-	-	-
4-HBA	220	42	76.5	66.5	-	66	76.5
PPA6	-	-	-	-	-	-	-
2-HPMA	-	-	-	-	46.8	-	-
IBOA	192.5	-	-	-	-	-	-
EGBTG	6.6	4.2	4.29	4.06	5.61	4.62	4.62
VAZO 52	0.0248	0.0135	0.0264	0.0131	0.0149	0.0149	0.0149
VAZO 88	0.0496	0.0270	0.0528	0.0262	0.030	0.030	0.030
L130	0.0248	0.0135	0.0264	0.0131	0.0149	0.0149	0.0149
IEM	11	6	6.6	5.8	6.6	6.6	6.6
M _w (Dal)	25,810	16,700	12,300	11,000	12,400	15,100	17,000

表2. SMAO-9至SMAO-11之配方。

組分	SMAO-9	SMAO-10	SMAO-11
2-PHA	219	-	-
TDA	-	204	251.4
ODA	-	42	-
4-HBA	69	48	72.6
PPA6	-	-	-
2-HPMA	-	-	-
IBOA	-	-	-
EGBTG	4.35	4.2	4.62
VAZO 52	0.0135	0.0135	0.0149
VAZO 88	0.0270	0.027	0.03
L130	0.0135	0.0135	0.0149
IEM	6	6	6.6
M _w (Dal)	12,500	14,300	17,300

表3. SMAO-12至SMAO-17之配方。

組分	SMAO-12	SMAO-13	SMAO-14	SMAO-15	SMAO-16	SMAO-17
2-EHA	271.2	-	271.2	-	234	-
TDA	-	265.08	-	355.2	-	220.71
4-HBA	23.1	15.84	23.1	30.1	-	18.15
PPA6	-	-	-	-	54	-
MPEG	-	-	29.7	38.7	-	-

2EEEA	29.7	73.1	-	-	-	85.14
EGBTG	4.29	5.04	4.29	6.02	6	4.62
VAZO 52	0.0149	0.0162	0.0149	0.0194	0.0135	0.0149
VAZO 88	0.030	0.0324	0.030	0.0388	0.0270	0.030
L130	0.0149	0.0162	0.0149	0.0194	0.0135	0.0149
IEM	6.6	5.04	6.6	8.6	6	5.61
M _w (Dal)	11,200	14,900	12,300	19,000	9,100	10,500

製備SMAO-18

向5L不鏽鋼反應容器中添加2,779 g TDA、665 g 4-HBA、57.8 g EGBTG及28.7 g含有2.44 wt.% MEHQ之TDA。將混合物加熱至60℃且機械攪拌直至所有組分溶解，此時向反應器中添加28.1 g含有0.5 wt.%固體VAZO 52之TDA。一旦聚合開始，設定溫度控制系統以使得夾套之溫度追蹤批料溫度且高於其1.5℃以促成絕熱反應條件。在120℃下，夾套停止追蹤聚合溫度，該溫度在134℃達到峰值，且在減壓前冷卻回至60℃。獲取反應混合物之樣品，且未反應之單體為混合物總重量之43.68%。

向4 oz玻璃瓶中裝入以下組分：1.0 g VAZO 52、0.45 g VAZO 88、0.45 g L101及48.10g乙酸乙酯。在往復混合機中振盪溶液直至所有固體溶解，此時向不鏽鋼反應容器中添加35.0 g乙酸乙酯溶液及19.25 g EGBTG且在60℃下攪拌。反應在110℃達到峰值。隨後冷卻反應器至100℃，同時使用90/10之氮氣/氧氣控制氣體淨化30分鐘，此時向反應器中添加70.0g IEM且在100℃恆溫保持2小時。2小時之後，自反應容器排出1 kg物質置入棕色染色瓶中。獲取此步驟之反應混合物之樣品，且未反應之單體為混合物總重量之5.07%。

製備黏著劑組合物：實例1至31

黏著劑組合物如下製備：將表4至7中所揭示之組分材料裝入自FlackTek Inc., Landrum, South Carolina購得之白色混合容器中，且使用自FlackTek Inc.購得之Hauschild SPEEDMIXER DAC 150 FVZ、在3540 rpm下操作6分鐘來混合。除此之外為實例26至31，其使用自

FlackTek Inc.購得之Hauschild SPEEDMIXER DAC 600 FV在2200 rpm下操作4分鐘來混合。在環境條件下老化之前及之後之材料性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性及光學性質描述於表8至17中。

表4. 實例1至9之黏著劑組合物(數值以公克為單位)。

材料	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8	實例9
SMAO-3	22.225	-	-	-	-	-	-	-	-
SMAO-8	-	20.975	-	-	-	-	-	-	-
SMAO-5	-	-	22.225	22.225	-	-	-	-	-
SMAO-16	-	-	-	-	22.225	-	-	-	-
SMAO-9	-	-	-	-	-	20.975	-	-	-
SMAO-4	-	-	-	-	-	-	20.975	-	-
SMAO-10	-	-	-	-	-	-	-	22.225	-
SMAO-11	-	-	-	-	-	-	-	-	31.46
PPA6	2.24	-	6.53	-	12.39	-	-	3.0	-
TDA	-	4.35	-	-	-	-	-	-	4.5
IOA	-	-	0.063	0.063	-	-	-	-	-
4-HBA	-	-	-	2.223	-	-	-	-	-
2-PHA	-	-	-	-	-	4.525	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-
TPO-L	0.251	0.250	0.251	0.251	0.251	0.250	0.250	0.270	0.375
A174	0.028	0.025	0.028	0.028	0.028	0.025	0.025	0.028	0.044

表5. 實例10至19之黏著劑組合物(數值以公克為單位)。

材料	實例10	實例11	實例12	實例13	實例14	實例15	實例16	實例17	實例18	實例19
SMAO-1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	-	-	-	-	-
SMAO-7	-	-	-	-	-	20.0	20.0	20.0	20.0	-
SMAO-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0
TDA	2.93	3.93	5.0	6.165	7.44	3.56	4.70	5.94	7.30	2.41
TPO-L	0.233	0.240	0.253	0.264	0.277	0.233	0.249	0.262	0.276	0.226
A174	0.023	0.024	0.025	0.026	0.027	0.023	0.024	0.026	0.027	0.022

表6. 實例20至25之黏著劑組合物(數值以公克為單位)

材料	實例20	實例21	實例22	實例23	實例24	實例25
SMAO-5	22.225	-	-	-	-	-
SMAO-12	-	22.225	-	-	-	-
SMAO-13	-	-	22.225	-	-	-
SMAO-17	-	-	-	22.225	-	-
SMAO-14	-	-	-	-	22.225	-
SMAO-15	-	-	-	-	-	22.225
TDA	-	-	1.0	-	-	-
IOA	0.063	-	-	-	-	-
4-HBA	-	-	-	-	-	-
PPA6	-	7.8	-	-	10.49	6.3
2-EHA	-	-	-	1.0	-	-
2-EEEA	2.942	-	-	-	-	-

TPO-L	0.250	0.251	0.234	0.251	0.251	0.250
A174	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028

表7. 實例26至31之黏著劑組合物(數值以公克為單位)。

材料	實例26	實例27	實例28	實例29	實例30	實例31
SMAO-4	59.02	59.02	-	-	-	-
SMAO-8	-	-	59.02	59.02	--	-
SMAO-2	-	-	-	-	47.2	32.2
IBOA	-	8.0	16.0	-	-	-
PPA6	2.74	2.74	2.74	2.74	-	-
4-HBA	-	-	-	-	-	-
TDA	6.35	-	-	6.35	-	3.5
KE311	13.62	12.0	24	-	-	7.4
DOA	9.08	9.08	9.08	-	-	5.0
TPO-L	1	1	1	-	0.8	0.5
A174	0.5	0.5	0.5	-	0.4	0.3
IRG 1076	0.9	0.9	0.9	-	0.8	0.5
AO503	0.9	0.9	0.9	-	0.8	0.5

表 8. 實例 1 至 3 之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例 1				實例 2				實例 3			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	初始	170	初始	1154	初始	120	初始	504	初始	500	初始	140
L	96.8	96.8	96.8	96.6	96.8	96.7	96.8	96.7	-	96.7	-	96.8
a*	-0.1	-0.07	-0.06	-0.08	-0.06	-0.05	-0.07	-0.07	-	-0.06	-	-0.06
b*	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.3	-	0.3
%混濁度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	-	0.1	-	0.0
% T	91.4	91.5	91.9	91.5	91.4	91.2	91.3	91.1		91.3	-	91.4
收縮率(%)	-				2.43				-			
黏度 (cps)	-				3,670				4,150			
拉伸黏著性 (N/cm ²)	-				79.6				54.3			

表9. 實例4至6之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例4				實例5				實例6			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	初始	1000	初始	1154	初始	170	初始	170	初始	120	初始	504
L	96.8	96.6	96.8	96.6	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.6	96.8	96.8
a*	-0.07	-0.07	-0.04	-0.07	-0.04	-0.06	-0.06	-0.08	-0.05	-0.04	-0.08	-0.04
b*	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.35	0.3	0.3	0.3	0.35
%混濁度	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1
% T	91.3	90.8	91.4	90.9	91.5	91.5	91.5	91.4	91.4	91.0	91.4	91.3
收縮率(%)	2.40				-				--			
黏度 (cps)	4,800				-							
拉伸黏著性 (N/cm ²)	82.9				39.3				39.3			

表10. 實例7至9之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例7				實例8				實例9			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	初始	120	初始	504	初始	240	初始	288	初始	800	初始	800
L	96.8	96.8	96.6	96.8	96.8	96.6	96.8	96.6	96.6	96.6	96.8	96.6
a*	-0.05	-0.05	-0.07	-0.06	-0.07	-0.04	-0.05	-0.05	-0.04	-0.09	-0.05	-0.11
b*	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.29	0.4	0.28	0.36
%混濁度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.6	0.1	0.2
% T	91.5	91.3	91.0	91.3	91.3	90.9	91.4	90.9	90.9	90.9	91.4	90.85
收縮率(%)	2.45				2.0				2.18			
黏度 (cps)	3,771				3,893				4,627			
拉 伸 黏 著 性 (N/cm ²)	75.23				104				55.8			

表11. 實例10至12之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例10				實例11				實例12			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432
L	96.7	96.7	96.6	96.7	96.7	96.6	96.6	96.7	96.7	96.7	96.8	96.6
a*	-0.08	-0.09	-0.05	-0.1	-0.04	-0.09	-0.05	-0.09	-0.04	-0.09	-0.05	-0.08
b*	0.29	0.23	0.26	0.28	0.26	0.27	0.25	0.26	0.28	0.26	0.26	0.26
%混濁度	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
% T	91.2	91.1	91.1	91.0	91.1	90.7	91.0	91.0	91.0	91.1	91.4	90.8
收縮率(%)	-				2.23				-			
黏度 (cps)	-				2,512				-			
拉伸黏著性 (N/cm ²)	48.3				59.8				57.8			

表12. 實例13至15之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例13				實例14				實例15			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	0	432	0	432	0	432	0	432	0	-	0	-
L	96.7	96.7	96.7	96.7	96.6	96.7	96.6	96.6	96.8	-	96.6	-
a*	-0.05	-0.08	-0.04	-0.08	-0.04	-0.08	-0.05	-0.1	-0.06	-	-0.05	-
b*	0.26	0.27	0.26	0.27	0.26	0.31	0.25	0.3	0.29	-	0.31	-
%混濁度	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.6	0.1	0.0	0.1	-	0.1	-
% T	91.1	91.1	91.5	91.1	91.1	91.0	91.1	90.8	91.3	-	91.0	-
收縮率(%)	-				-				1.98			
黏度 (cps)	-				-				3,567			
拉伸黏著性 (N/cm ²)	47.7				51.9				69.8			

表13. 實例16至19之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例16			實例17			實例18			實例19		
	65°C/90% RH		85°C	65°C/90% RH		85°C	65°C/90% RH		85°C	65°C/90% RH		85°C
時間(h)	0	216	0	216	0	216	0	216	0	216	0	0
L	96.7	96.7	96.7	96.6	96.6	96.7	96.6	96.6	96.7	96.6	96.7	96.7
a*	-0.08	-0.11	-0.05	-0.07	-0.09	-0.10	-0.07	-0.09	-0.12	-0.06	-	-0.06
b*	0.3	0.31	0.32	0.3	0.29	0.34	0.3	0.34	0.32	0.26	-	0.28
%混濁度	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.5	0.3	0.1	-	0.1
% T	91.3	91.0	91.3	91.0	90.8	91.1	91.1	90.9	91.0	91.3	-	91.2
收縮率(%)	-			-			-			1.62		
黏度 (cps)	-			-			-			3,708		
拉伸黏著性 (N/cm ²)	-			-			-			57.4		

表14. 實例20至22之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例20				實例21				實例22			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	0	140	0	140	0	648	0	648	0	240	0	240
L	96.8	96.8	-	-	96.8	96.6	-	-	97.0	-	97.0	-
a*	-0.06	-0.05	-	-	-0.06	-0.07	-	-	-0.06	-	-0.06	-
b*	0.2	0.3	-	-	0.3	0.4	-	-	0.3	-	0.3	-
%混濁度	0.0	0.0	-	-	0.2	0.4	-	-	0.1	**	0.1	-
% T	91.5	91.5	-	-	91.4	91.0	-	-	91.8	-	91.8	-
收縮率(%)	-				2.8				1.2			
黏度 (cps)	-				1,668				27.84			
拉伸黏著性 (N/cm ²)	-				47.1				-			

** 目測混濁

表15. 實例23至25之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例23						實例24						實例25					
	65°C / 90% RH			85°C			65°C / 90% RH			85°C			65°C / 90% RH			85°C		
時間(h)	0	240	0	240	0	240	0	170	0	170	0	170	0	170	0	170		
L	97.0	-	97.0	-	96.8	-	96.8	-	96.8	-	96.7	-	96.7	-	96.8	-		
a*	-0.07	-	-0.07	-	-0.05	-	-0.05	-	-0.04	-	-0.07	-	-0.07	-	-0.07	-		
b*	0.3	-	0.3	-	0.2	-	0.2	-	0.25	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-		
%混濁度	0.1	**	0.0	-	0.0	**	0.0	**	0.0	-	0.3	**	0.3	**	0.3	-		
% T	91.8	-	91.8	-	91.5	-	91.5	-	91.5	-	91.3	-	91.3	-	91.3	-		
收縮率(%)	-						-						-					
黏度 (cps)	-						-						-					
拉伸黏著性 (N/cm ²)	-						-						-					

** 目測混濁

表 16. 實例 26 至 28 之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例26				實例27				實例28			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
時間(h)	0	800	0	800	0	800	0	800	0	500	0	500
L	96.7	96.7	96.7	96.8	96.6	96.5	96.6	96.7	96.7	96.6	96.7	96.7
a*	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
b*	0.6	0.3	0.6	0.2	0.7	0.3	0.7	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3
%混濁度	0.1	0.4	0.1	0.4	0.2	0.7	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.4
% T	90.9	91.2	90.9	91.5	90.6	90.7	90.6	91.2	91.0	91.1	91.0	91.3
收縮率(%)	2.3			2.5			5.6					
黏度 (cps)	3,100			3,600			4,800					
拉伸黏著性(N/cm ²)	32			27			36					

表17. 實例29至31之光學性質、收縮率、黏度及拉伸黏著性。

	實例29				實例30				實例31			
	65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C		65°C / 90% RH		85°C	
	0	500	0	500	0	500	0	500	0	1000	0	1000
時間(h)												
L	96.6	96.6	96.6	96.7	-	-	-	-	-	-	-	-
a*	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
b*	0.6	0.3	0.6	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
%混濁度	0.1	0.2	0.1	0.5	0.8	-	-	-	0.44	0.76	-	-
% T	90.9	91.0	90.9	91.2	92.1	-	-	-	92.3	92.3	-	-
收縮率(%)	1.2				1.50				1.2			
黏度 (cps)	4,700				787,000				88,400			
拉伸黏著性(N/cm ²)	19				-				-			

製備搖溶性黏著劑組合物：實例32

向含有上述SMAO-18 (移除少於1 kg樣品用於測試)之5 L不鏽鋼反應器之反應容器中添加275 g TDA單體、50 g HBA單體、25 g TPO-L光引發劑、25 g IRG 1076及12.5 g A174，且混合45分鐘，產生黏著劑組合物。將100 g此黏著劑組合物置放於白色混合容器中(Max 100 杯，得自FlackTek Inc., Landrum, South Carolina)，且添加4 g之VP NKC 130。使用得自FlackTek Inc.之Hauschild SPEEDMIXER DAC 600 FV在2200 rpm下操作4分鐘來混合組分，產生實例32。不同剪切速率下之黏度及光學性質展示於表1中。在不添加搖溶膠之情況下，黏著劑組合物在1秒⁻¹剪切速率下之黏度為834 cps。

表18. 實例32之黏度及光學性質。

參數	量測值
在0.01 s ⁻¹ 之黏度	101,900 cps
在0.1 s ⁻¹ 之黏度	34,100 cps
在1 s ⁻¹ 之黏度	7,500 cps
在10 s ⁻¹ 之黏度	2,600 cps
在100 s ⁻¹ 之黏度	1,600 cps
L	96.4
a*	-0.2
b*	1.06
%混濁度	0.93
%透射率	89.2

本發明提供以下實施例：

1. 一種可固化組合物，其包含：
 - a) 具有5k至30k之M_w及<20°C之T_g之溶質(甲基)丙烯酸酯基寡聚物，其包含
 - i. 大於50重量份之(甲基)丙烯酸酯單體單元，
 - ii. 10至49重量份之羥基官能性單體單元，
 - iii. 1至10重量份之具有側接丙烯酸酯基之單體單元，
 - iv. 0至20重量份之極性單體單元，

v. 0至10重量份之矽烷官能性單體單元，

其中單體單元之總和為100重量份；

b) 稀釋劑單體組分，及

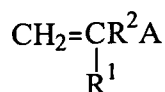
c) 光引發劑；

其中該組合物不包含交聯劑。

2. 如實施例1之黏著劑組合物，其包含小於50 wt.%之該稀釋劑單體組分及大於50 wt.%之該溶質寡聚物。

3. 如前述實施例中任一例之黏著劑，其中具有側接丙烯酸酯基之該等單體單元係藉由具有側接羥基官能基之該寡聚物與具有共反應性官能基之丙烯醯基化合物之反應製備。

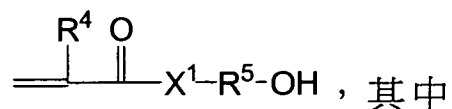
4. 如實施例3之黏著劑，其中具有共反應性官能基之該丙烯醯基化合物具有下式：



其中 R^1 為氫、 C_1 至 C_4 烷基或苯基； R^2 為單鍵或(雜)烴基二價鍵聯基，其將烯系不飽和基連接至共反應性官能基A，且A為羧基、異氰酸酯基、環氧基、酸酐或噁唑啉基。

5. 如前述實施例中任一例之黏著劑，其中該寡聚物之(甲基)丙烯酸酯單體單元之烷醇具有 C_{10} - C_{14} 之平均碳數。

6. 如前述實施例中任一例之黏著劑，其中該羥基官能性單體具有通式：



R^5 為烴基；

R^4 為-H或 C_1 - C_4 烷基；且

X^1 為- NR^4 -或-O-。

7. 如前述實施例中任一例之可固化組合物，其中該稀釋劑單體組分包含至少一種選自以下之單體：丙烯酸酯單體單元、羥基官能性單體單元；具有側接丙烯酸酯基之單體單元、極性單體單元及矽烷官能性單體單元。

8. 如前述實施例中任一例之可固化組合物，其中該稀釋劑單體組分包含：

80至100重量份之(甲基)丙烯酸酯單體；

0至20重量份之羥基官能性單體；

0至5重量份之極性單體；

0至2重量份之矽烷官能性單體，其中該稀釋劑單體組分之單體總和為100重量份。

9. 如前述實施例中任一例之黏著劑，其中該(甲基)丙烯酸酯單體組分可包含2-烷基烷醇之(甲基)丙烯酸酯，其中該等2-烷基烷醇之莫耳碳數平均值為12至32。

10. 如前述實施例中任一例之黏著劑，其中該寡聚物具有下式：

$\sim[M^{\text{Ester}}]_a-[M^{\text{OH}}]_{b^*}-[M^{\text{Polar}}]_c-[M^{\text{Silyl}}]_e-[M^{\text{Acryl}}]_d-$ ，其中

$-[M^{\text{Ester}}]$ -表示互聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元；

$-[M^{\text{OH}}]$ -表示具有側接羥基之互聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元，

$-[M^{\text{Polar}}]$ -表示互聚合極性單體單元；且

$[M^{\text{Acryl}}]$ 表示具有側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基之互聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元；

$[M^{\text{Silyl}}]$ 表示視情況選用之矽烷官能性單體

下標a、b*、c、d及表示各單體單元之重量份。

11. 如前述實施例中任一例之可固化組合物，其進一步包含選自以下之添加劑：熱穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、增稠劑、填充

劑、顏料、染料、著色劑、搖溶劑、加工助劑、奈米粒子、纖維及其任何組合。

12. 如實施例11之可固化組合物，其中添加劑之量為可固化組合物質量之0.01至10 wt.%。

13. 如前述實施例中任一例之可固化組合物，其進一步包含具有1 nm至約100 nm之平均粒度之金屬氧化物粒子，該等粒子之含量為可固化組合物之總重量之1至10 wt.%。

14. 如前述實施例中任一例之可固化組合物，其中該羥基官能性單體之使用量應使得該可固化組合物(寡聚物+稀釋劑)具有大於 6.5×10^{-4} mol OH/g之羥基含量。

15. 如前述實施例中任一例之可固化組合物，其中該寡聚物係藉由絕熱聚合方法製備。

16. 一種光學透明層合物，其包含：

具有至少一個主表面之第一基板；

具有至少一個主表面之第二基板；及

如前述實施例1至15中任一例之可固化組合物，其位於該第一基板之至少一個主表面與該第二基板之至少一個主表面之間且與該等表面接觸。

17. 如實施例16之光學透明層合物，其中該第一基板、該第二基板、或該第一基板與該第二基板均選自顯示面板、觸控式面板、光學膜、防護透鏡或窗。

18. 如實施例17之光學透明層合物，其中該防護透鏡包含玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯中之至少一者。

19. 如實施例17之光學透明層合物，其中該顯示面板係選自液晶顯示器、電漿顯示器、OLED顯示器、電濕潤顯示器及陰極射線管顯示器。

20. 如實施例17之光學透明層合物，其中該光學膜係選自反射器、偏光片、鏡面、抗眩光膜或抗反射膜、防彈膜、漫射體或電磁干涉濾波器。

21. 如前述實施例16至20中任一例之層合物，其中該可固化組合物具有大於約100 μm 之厚度。

22. 如實施例16之層合物，其中該等基板之至少一者為聚碳酸酯或聚(甲基)丙烯酸(甲)酯。

23. 一種光學透明層合物，其包含：

具有至少一個主表面之第一基板；

具有至少一個主表面之第二基板；及

如前述實施例1至15中任一例之光學透明黏著劑組合物，其位於該第一基板之至少一個主表面與該第二基板之至少一個主表面之間且與該等表面接觸，其中該黏著劑具有每天至少400 g/m^2 之水蒸氣透氣率。

24. 一種製備黏著劑之方法，其包含以下步驟：

(i) 提供前述實施例1至15中任一例之基本可固化組合物，

(ii) 使該組合物部分聚合而得到部分聚合混合物，該部分聚合混合物在20°C下展示1,000至500,000 mPas之布絡克菲爾德黏度，及以聚合前之單體質量計85-99 wt.%之單體轉化為聚合物之轉化度，

(iii) 將該寡聚物之一部分羥基官能性單體單元轉化為側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基，

(iv) 添加一或多種光引發劑及溶劑稀釋劑單體至該部分聚合混合物中而得到輻射可固化組合物，

(iv) 隨後將該輻射可固化組合物塗佈於基板上，及

(v) 藉由光化照射使該輻射可固化組合物進一步聚合而得到該黏著劑。

25. 如實施例24之方法，其中該輻射可固化組合物係藉由刮刀塗佈、凹板印刷式塗佈、簾幕式塗佈、氣刀塗佈、噴塗、模塗、拉引棒塗佈或簾幕式塗佈或輥塗來塗佈。

26. 如實施例24之方法，其中該輻射可固化組合物係藉由針、針模或槽模施加點及/或線來塗佈於該基板上。

27. 如實施例24之方法，其進一步包含增黏劑。

28. 如實施例24之方法，其進一步包含塑化劑。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種可固化組合物，其包含：

a) 具有 5k 至 30k 之 M_w 及 $<20^\circ\text{C}$ 之 T_g 之溶質(甲基)丙烯酸酯基寡聚物，其包含

- i. 大於 50 重量份之(甲基)丙烯酸酯單體單元，
- ii. 10 至 49 重量份之羥基官能性單體單元，
- iii. 1 至 10 重量份之具有側接丙烯酸酯基之單體單元，
- iv. 0 至 20 重量份之極性單體單元，
- v. 0 至 10 重量份之矽烷官能性單體單元，

其中該等單體單元之總和為 100 重量份；

b) 稀釋劑單體組分，及

c) 光引發劑；

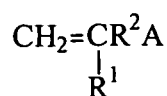
d) 以可固化組合物之總質量計，含量為 0.01 至 10 wt.% 之搖溶劑；

其中該組合物不包含交聯劑。

2. 如請求項 1 之可固化組合物，其包含小於 50 wt.% 之該稀釋劑單體組分及大於 50 wt.% 之該溶質寡聚物。

3. 如請求項 1 之可固化組合物，其中具有側接丙烯酸酯基之該等單體單元係藉由具有側接羥基官能基之該寡聚物與具有共反應性官能基之丙烯酸酯基化合物之反應製備。

4. 如請求項 3 之可固化組合物，其中具有共反應性官能基之該丙烯酸酯基化合物具有下式：

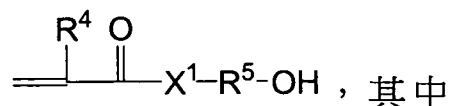


其中 R^1 為氫、 C_1 至 C_4 烷基或苯基； R^2 為單鍵或(雜)烷基二價鍵

聯基，其將烯系不飽和基連接至共反應性官能基A，且A為羧基、異氰酸酯基、環氧基、酸酐或噁唑啉基。

5. 如請求項1之可固化組合物，其中該寡聚物之該等(甲基)丙烯酸酯單體單元之烷醇具有C₁₀-C₁₄之平均碳數。

6. 如請求項1之可固化組合物，其中該羥基官能性單體具有通式：



R⁵為烴基；

R⁴為-H或C₁-C₄烷基；且

X¹為-NR⁴-或-O-。

7. 如請求項1之可固化組合物，其中該稀釋劑單體組分包含至少一種選自以下之單體：丙烯酸酯單體單元、羥基官能性單體單元、具有側接丙烯酸酯基之單體單元、極性單體單元及矽烷官能性單體單元。

8. 如請求項1之可固化組合物，其中該稀釋劑單體組分包含：

80至100重量份之(甲基)丙烯酸酯單體；

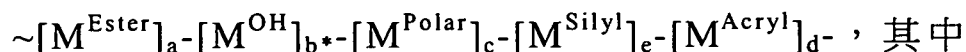
0至20重量份之羥基官能性單體；

0至5重量份之極性單體；

0至2重量份之矽烷官能性單體，其中該稀釋劑單體組分之單體總和為100重量份。

9. 如請求項1之可固化組合物，其中該(甲基)丙烯酸酯單體組分可包含2-烷基烷醇之(甲基)丙烯酸酯，其中該等2-烷基烷醇之莫耳碳數平均值為12至32。

10. 如請求項1之可固化組合物，其中該寡聚物具有下式：



-[M^{Ester}]-表示互聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元；

-[M^{OH}]-表示具有側接羥基之互聚合(甲基)丙烯酸酯基單體單元，

-[M^{Polar}]-表示互聚合極性單體單元；且

[M^{Acryl}]表示具有側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基之互聚合(甲基)丙烯酸酯基單體單元；

[M^{Silyl}]表示視情況選用之矽烷官能性單體

下標a、b*、c、d及表示各單體單元之重量份。

11. 如請求項1之可固化組合物，其進一步包含選自以下之添加劑：熱穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、增稠劑、填充劑、顏料、染料、著色劑、搖溶劑、加工助劑、奈米粒子、纖維及其任何組合。
12. 如請求項11之可固化組合物，其中添加劑之量為可固化組合物質量之0.01至10 wt.%。
13. 如請求項1之可固化組合物，其進一步包含具有1 nm至約100 nm之平均粒度之金屬氧化物粒子，該等粒子之量為該可固化組合物之總重量之1至10 wt.%。
14. 如請求項1之可固化組合物，其中該羥基官能性單體之使用量應使得該可固化組合物(寡聚物+稀釋劑)具有大於 6.5×10^{-4} mol OH/g之羥基含量。
15. 如請求項1之可固化組合物，其中該寡聚物係藉由絕熱聚合方法製備。
16. 一種光學透明層合物，其包含：
具有至少一個主表面之第一基板；
具有至少一個主表面之第二基板；及
如請求項1之可固化組合物，其位於該第一基板之至少一個主表面與該第二基板之至少一個主表面之間且與該等表面接觸。
17. 如請求項16之光學透明層合物，其中該第一基板、該第二基

板、或該第一基板與該第二基板均係選自顯示面板、觸控式面板、光學膜、防護透鏡或窗。

18. 如請求項17之光學透明層合物，其中該防護透鏡包含玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯中之至少一者。
19. 如請求項17之光學透明層合物，其中該顯示面板係選自液晶顯示器、電漿顯示器、OLED顯示器、電濕潤顯示器及陰極射線管顯示器。
20. 如請求項17之光學透明層合物，其中該光學膜係選自反射器、偏光片、鏡面、抗眩光膜或抗反射膜、防彈膜、漫射體或電磁干涉濾波器。
21. 如請求項16之層合物，其中該可固化組合物具有大於約100 μm 之厚度。
22. 如請求項16之層合物，其中該等基板中之至少一者為聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸(甲)酯。
23. 一種光學透明層合物，其包含：
具有至少一個主表面之第一基板；
具有至少一個主表面之第二基板；及
如請求項1之光學透明黏著劑組合物，其位於該第一基板之至少一個主表面與該第二基板之至少一個主表面之間且與該等表面接觸，其中該黏著劑具有每天至少400 g/m^2 之水蒸氣透氣率。
24. 一種製備黏著劑之方法，其包含以下步驟：
(i) 提供如請求項1之基本可固化組合物，
(ii) 使該組合物部分聚合而得到部分聚合混合物，該部分聚合混合物在20°C下展示1,000至500,000 mPas之布絡克菲爾德黏度，及以聚合前之單體質量計85-99 wt.%之單體轉化為聚合物之轉化度，

(iii) 將該寡聚物之一部分羥基官能性單體單元轉化為側接可聚合(甲基)丙烯酸酯基，

(iv) 添加一或多種光引發劑及溶劑稀釋劑單體至該部分聚合混合物中而得到輻射可固化組合物，

(iv) 隨後將該輻射可固化組合物塗佈於基板上，及

(v) 藉由光化照射使該輻射可固化組合物進一步聚合而得到該黏著劑。

25. 如請求項24之方法，其中該輻射可固化組合物係藉由刮刀塗佈、凹板印刷式塗佈、簾幕式塗佈、氣刀塗佈、噴塗、模塗、拉引棒塗佈或簾幕式塗佈或輥塗來塗佈。

26. 如請求項24之方法，其中該輻射可固化組合物係藉由針、針模或槽模施加點及/或線來塗佈至該基板。

27. 如請求項24之方法，其進一步包含增黏劑。

28. 如請求項24之方法，其進一步包含塑化劑。