



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104144996 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280051967.1

(22)申请日 2012.10.24

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104144996 A

(43)申请公布日 2014.11.12

(30)优先权数据  
61/550,725 2011.10.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.04.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2012/061528 2012.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/062996 EN 2013.05.02

(73)专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 诶访敏宏 A·I·埃弗雷特斯  
三上治幸 木下康宏

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
代理人 陈文平 陈长会

(51)Int.Cl.  
G09J 5/00(2006.01)  
G09J 7/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102046748 A,2011.05.04,  
CN 101394996 A,2009.03.25,  
US 2010/0055409 A1,2010.03.04,  
CN 101790456 A,2010.07.28,  
审查员 周磊

权利要求书2页 说明书31页 附图5页

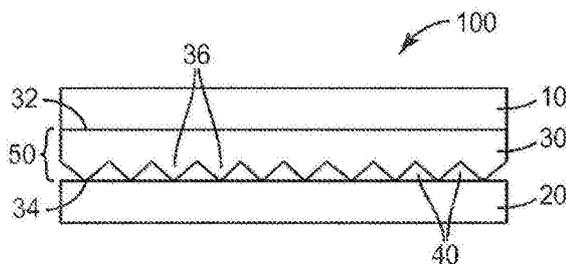
(54)发明名称

微结构化光学透明的粘合剂

(57)摘要

本发明公开了微结构化光学透明的粘合剂,所述微结构化光学透明的粘合剂包括第一主表面和第二主表面,其中所述第一表面和所述第二表面中的至少一个在平面维度(x-y)中的至少一个上包含互连的微结构的微结构化表面。所述微结构化光学透明的粘合剂在层合温度下具有至少约0.3的损耗角正切值并且是非交联的或轻度交联的。所述微结构化表面可包括深度为约5微米和约80微米之间的压痕。本发明提供了不使用真空来层合第一基底和第二基底的方法。所述方法包括:提供微结构化光学透明的粘合剂;从所述微结构化光学透明的粘合剂的第一侧移除隔离衬片;使所述微结构化光学透明的粘合剂的所述第一侧与所述第一基底的表面接触;从所述微结构化光学透明的粘合剂的第二侧移除微结构化隔离衬片以暴露微结构化表面;以及使所述微结构化表面与所述第二基底的表面接触。

CN 104144996 B



1. 一种光学透明的粘合剂,包括:  
第一主表面和第二主表面;  
其中所述第一主表面和所述第二主表面中的至少一个在至少一个平面(x-y)维度上包含互连的微结构的微结构化表面;  
其中所述光学透明的粘合剂是可流动的,并且在层合温度下具有至少0.3的损耗角正切值;并且  
其中所述光学透明的粘合剂是非交联的或轻度交联的。
2. 根据权利要求1所述的光学透明的粘合剂,其中所述微结构化表面在至少两个平面维度上包含互连的特征。
3. 根据权利要求1所述的光学透明的粘合剂,其中所述微结构化表面包含深度为5微米和80微米之间的压痕。
4. 根据权利要求1所述的光学透明的粘合剂,其中所述第一主表面和所述第二主表面两者包含微结构化表面。
5. 根据权利要求1所述的光学透明的粘合剂,其中所述微结构化表面包含压痕和突起。
6. 根据权利要求1所述的光学透明的粘合剂,其中所述光学透明的粘合剂为热熔融光学透明的粘合剂、溶剂涂布光学透明的粘合剂、在幅材上聚合的光学透明的粘合剂和热活化的粘合剂中的一种。
7. 一种不使用真空来层合第一基底和第二基底的方法,所述方法包括:  
提供微结构化光学透明的粘合剂,所述微结构化光学透明的粘合剂包括第一主表面和第二主表面,其中至少一个主表面包含微结构化表面,其中所述微结构化光学透明的粘合剂在层合温度下具有至少0.3的损耗角正切值;  
从所述微结构化光学透明的粘合剂的所述第一主表面移除隔离衬片;  
使所述微结构化光学透明的粘合剂的所述第一主表面与所述第一基底的表面接触;  
从所述微结构化光学透明的粘合剂的所述第二主表面移除微结构化隔离衬片以暴露微结构化表面,其中所述微结构化表面在至少一个平面维度上包含互连的微结构;以及  
使所述微结构化表面与所述第二基底的表面接触。
8. 根据权利要求7所述的方法,还包括使所述层合物经受热和压力中的至少一个。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述光学透明的粘合剂在所述层合温度下具有至少0.5的损耗角正切值。
10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述微结构化表面在至少两个维度上包含互连的特征。
11. 根据权利要求7所述的方法,其中所述微结构化表面包含深度为5微米和80微米之间的压痕。
12. 根据权利要求7所述的方法,其中所述第一主表面和所述第二主表面两者包含微结构化表面。
13. 根据权利要求7所述的方法,其中所述微结构化表面包含压痕和突起。
14. 根据权利要求7所述的方法,其中所述光学透明的粘合剂为热熔融光学透明的粘合剂、溶剂涂布光学透明的粘合剂、在幅材上聚合的光学透明的粘合剂和热活化的粘合剂中的一种。

15. 根据权利要求7所述的方法,其中所述光学透明的粘合剂是非交联的或轻度交联的。

16. 根据权利要求7所述的方法,其中所述第一基底和所述第二基底均是刚性的。

17. 根据权利要求7所述的方法,其中所述第一基底和所述第二基底中的至少一个包含形貌特征。

18. 一种无真空地层合第一基底和第二基底的方法,所述方法包括:

提供微结构化光学透明的粘合剂,所述微结构化光学透明的粘合剂包括第一主表面和第二主表面,其中至少一个主表面包含微结构化表面,其中所述微结构化光学透明的粘合剂在20°C和60°C之间的温度下具有至少0.3的损耗角正切值;

使微结构化光学透明的粘合剂的表面与所述第一基底的表面接触;

向所述微结构化光学透明的粘合剂的所述微结构化表面施加所述第二基底的表面以形成粘结线,其中所述微结构化表面在至少一个平面维度上包含互连的微结构;

允许所述微结构化表面与所述第二基底的表面之间的点与点接触;

沿所述第二基底的表面均匀地铺展所述微结构化光学透明的粘合剂;

填充连续的开放空气空间以从所述粘结线基本上移除空气以形成层合物。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述光学透明的粘合剂是非交联的或轻度交联的。

20. 根据权利要求18所述的方法,还包括使所述层合物经受压力和热之一。

21. 根据权利要求18所述的方法,其中所述光学透明的粘合剂为热熔融光学透明的粘合剂、溶剂涂布光学透明的粘合剂、在幅材上聚合的光学透明的粘合剂和热活化的粘合剂中的一种。

22. 根据权利要求18所述的方法,其中所述微结构化表面在至少两个维度上包含互连的微结构。

23. 根据权利要求18所述的方法,其中所述微结构化表面包含深度为5微米和80微米之间的压痕。

24. 根据权利要求18所述的方法,其中所述第一主表面和所述第二主表面两者包含微结构化表面。

25. 根据权利要求18所述的方法,其中所述第一基底和所述第二基底中的至少一个包含形貌特征。

## 微结构化光学透明的粘合剂

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2011年10月24日提交的美国临时申请序列号61/550,725的权益，其公开内容全文以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明整体涉及光学透明的粘合剂领域及使用光学透明的粘合剂的层合方法。具体而言，本发明涉及微结构化光学透明的粘合剂及无真空层合的方法。

### 背景技术

[0004] 图像显示装置(例如液晶显示器(LCD)或有机EL显示器)的显示表面通常采用半透明片材(例如玻璃板或塑料膜)来保护。半透明片材固定到图像显示装置的外壳上，例如通过沿着半透明片材的边缘层合胶带或涂布粘合剂。此程序在半透明片材和外壳之间产生通常填充了空气的间隙。因此，空气层存在于半透明片材与图像显示装置的显示表面之间。例如，就液晶图像装置而言，由于空气层与半透明片材之间的折射率差异以及空气层与液晶模块材料之间的折射率差异，将引起光的反射或散射，从而潜在地降低图像显示装置上显示的图像的亮度或对比度并继而削弱图像的可见度。

[0005] 因此，近年来，将与空气相比折射率接近于半透明片材和液晶模块材料的折射率的透明物质填充在图像显示装置的显示表面与半透明片材之间的间隙中，由此增强图像显示装置上显示的图像的可见度。一种这样的透明物质为光学透明的粘合剂(OCA)。

[0006] 当前，采用片材型OCA层合两个基底的步骤通常在真空条件下进行，以避免空气截留在层合物中。当基底均为刚性(“刚性-刚性层合”)时，这是特别典型的。使用OCA正变得越来越流行，因为向其施加OCA的基底的尺寸越来越大，即对角线大于10英寸。随着层合尺寸增大，真空工艺变得越来越资源密集，从而需要昂贵的设备和较长的TACT(总装配生产周期)。

[0007] 另外，由于客户的关注，显示器也正变得越来越薄并且重量越来越轻，从而使其有时在苛刻的层合条件下常常更易破碎。这可能导致组装模块中的机械损坏或光学畸变(Mura)。

### 发明内容

[0008] 在一个实施例中，本发明涉及一种微结构化光学透明的粘合剂，其包括第一主表面和第二主表面。第一主表面和第二主表面中的至少一个在平面维度(x-y)中的至少一个上包含互连的微结构的微结构化表面。微结构化光学透明的粘合剂在层合温度下具有至少约0.3的损耗角正切值并且是非交联的或轻度交联的。微结构化表面可包括深度为约5微米和约80微米之间的压痕。

[0009] 在另一个实施例中，本发明涉及不使用真空来层合第一基底和第二基底的方法。该方法包括：提供微结构化光学透明的粘合剂，该粘合剂包含第一主表面和第二主表面，其

中至少一个主表面包含微结构化表面；从微结构化光学透明的粘合剂的第一主表面移除隔离衬片，该隔离衬片可能是或不是微结构化的，其中第一主表面可能是或不是微结构化的；使微结构化光学透明的粘合剂的第一主表面与第一基底的表面接触；从微结构化光学透明的粘合剂的第二主表面移除微结构化隔离衬片以暴露微结构化表面；以及使微结构化的表面与第二基底的表面接触。微结构化表面在至少一个平面维度上包含互连的微结构。微结构化光学透明的粘合剂在层合温度下具有至少约0.3的损耗角正切值。

[0010] 在另一个实施例中，本发明涉及无真空层合第一基底和第二基底的方法。该方法包括：提供微结构化光学透明的粘合剂，该粘合剂包含第一主表面和第二主表面，其中至少一个主表面包含微结构化表面；使微结构化光学透明的粘合剂的表面与第一基底的表面接触；向光学透明的粘合剂的微结构化表面施加第二基底以形成粘结线；允许在微结构化表面与第二基底之间的点与点接触；沿第二基底表面均匀地铺展光学透明的粘合剂；以及填充连续的开放空气空间以从粘结线基本上移除空气以形成层合物。微结构化表面在至少一个平面维度上包含互连的微结构。微结构化光学透明的粘合剂在约20°C和约60°C之间的温度下具有至少约0.3的损耗角正切值。

#### 附图说明

[0011] 图1为用来形成本发明的微结构化压敏粘合剂的第一实施例的微结构化超浅衬片的剖视图。

[0012] 图2a为用来形成本发明的微结构化压敏粘合剂的第二实施例的微结构化双特征衬片的剖视图。

[0013] 图2b为图2a的微结构化双特征衬片的突起的放大的剖视图。

[0014] 图3为用来形成本发明的微结构化压敏粘合剂的第三实施例的具有网格图案的微结构化衬片的剖视图。

[0015] 图4a为使用微结构化的压敏粘合剂在微结构化的粘合剂表面接触到基底表面后即刻形成的层合物的剖视图。

[0016] 图4b为图4a的层合物在沿基底表面均匀地铺展光学透明的粘合剂并填充连续的开放空气空间以从粘结线移除空气后的剖视图。

[0017] 图5为示出本发明的微结构化压敏粘合剂和比较用微结构化压敏粘合剂的润湿行为随时间和另外的紫外线曝光而变化的图。

[0018] 图6为示出本发明的微结构化压敏粘合剂和比较用微结构化压敏粘合剂的润湿行为随时间和另外的紫外线曝光而变化的图。

[0019] 图7为示出本发明的微结构化压敏粘合剂的润湿行为的图。

#### 具体实施方式

[0020] 本文的所有数字均假定受术语“约”修饰。由端点表述的数值范围包括包含在该范围内的所有数字(如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、和5)。除非另外指明,否则本文所述的所有份数均按重量计。

[0021] 本发明的压敏粘合剂(PSA)和层合方法可用于基底(例如显示器和/或触摸屏、特别是较大的显示器和/或触摸屏)的层合。在一些实施例中,本发明特别适于第一基底和第

二基底的层合,其中第一基底和第二基底中的至少一个包含形貌特征,该形貌特征可在被层合的基底之间产生空间或气隙。其中的一个例子为具有油墨台阶即形貌特征的显示器基底的粘结,在粘结至玻璃盖等时,油墨台阶会产生气隙。一般来讲,层合方法可用于两个表面、特别是刚性表面的无空气气泡层合,该表面可以是透明的(例如,玻璃到玻璃)或不透明的(例如,计算机触摸板到背面板组件)。在一个实施例中,PSA为可流动的微结构化(MS)的光学透明的粘合剂(OCA)。MS OCA具有微结构化表面,该表面通过在涂布工艺或层合工艺过程中使OCA与微结构化衬片接触来制备。采用MS OCA的本发明层合方法允许使用用于层合的无真空层合工艺制备无缺陷的组件。MS OCA特别可用于较大尺寸层合和刚性-刚性层合,因为其可提供无缺陷的层合而无需使用真空粘结设备和处理。虽然本发明的方法论述为在层合工艺过程中不需要真空,但可任选地使用真空而不偏离本发明的预期范围。

[0022] 使用本发明的层合方法制备的层合物包括布置在第一基底和第二基底之间的MS OCA层。出于本发明的目的,层合物定义为包括至少第一基底、第二基底和布置在第一基底和第二基底之间的MS OCA。如果需要,在MS OCA交联之前,通过施加热和/或压力来实现基本无缺陷、无应力且无尺寸变形的层合物和所得光学组件。

[0023] 可使用本发明的无真空层合方法粘结任何合适的透明光学基底。光学基底可由玻璃、聚合物、复合物等形成。用于光学基底的材料类型通常取决于其中将使用该组件的应用。在一个实施例中,光学基底包括显示面板和基本透光的基底。

[0024] 合适的光学基底可具有任何杨氏模量并且可以是(例如)刚性的(如,光学基底可以是6毫米厚的玻璃板片材)或柔性的(如,光学基底可以是37微米厚的聚酯膜)。因此,该方法可用于刚性-刚性层合、刚性-柔性层合或柔性-柔性层合。

[0025] 与材料的类型一样,光学基底的尺寸和表面形貌特征通常取决于其中将使用该光学组件的应用。光学基底的表面形貌特征也可经粗糙化。具有粗糙表面形貌特征的光学基底也可根据本发明有效地层合。

#### [0026] 微结构化光学透明的粘合剂

[0027] 如上述所提及的,尤其是需要高效率 and 严格的光学质量时,可能难以制造具有大尺寸或面积的光学组件。另外,一些光学组件在光学部件之间具有形貌特征,如油墨台阶或仅是由于在被粘结的两个基底之间缺乏平面性而在基底之间的不平坦或起伏。如果用来粘结组件的粘合剂(通常,转移粘合剂)不充分地填充该形貌特征所产生的空间或气隙,则该形貌特征可能导致增加的缺陷。一种改善与具有形貌特征的光学组件相关联的缺陷问题的方法是在施加之后使用可随后固化的液态固化性粘合剂组合物。使用液态固化性粘合剂组合物的步骤使得能够通过将液态固化性组合物浇注或注入到光学部件之间由形貌特征所产生的空间或气隙中来填充该空间或气隙,然后固化该组合物,以将该部件粘结在一起。然而,这些常用组合物的流出时间较长,这造成用于制造大型光学组件的方法的效率低下。这些液态固化性组合物还具有在固化过程中收缩的趋势,从而在组件上导致显著的应力。

[0028] 在本发明中,可用的粘合剂包括可流动并任选地可固化、具有填充被层合的基底之间的空间或气隙的能力的那些。所述可流动并任选地可固化的间隙填充组合物可为热熔融OCA、溶剂涂布OCA、在幅材上聚合的OCA或热活化的粘合剂。虽然热活化的粘合剂不是压敏粘合剂,但如果它们在例如在高压釜中受热时流动(即,具有至少约0.3的损耗角正切值),则它们可用在本发明中。

[0029] MS OCA可制造为转移胶带形式,其可用来粘结光学组件如显示器基底,包括具有一个或多个将在基底之间产生空间或气隙的形貌特征的那些。在该转移胶带制造工艺中,可在两个隔离衬片之间施加液态固化性组合物,这两个隔离衬片中的至少一个对可用于固化的紫外线辐射是透明的。然后通过使液态固化性组合物暴露于在至少部分地被其中包含的光引发剂吸收的波长下的光化辐射来使其固化(聚合)。作为另外一种选择,在液态固化性组合物可被涂布在两个隔离衬片之间并暴露于热以完成组合物的聚合时,可使用热活化自由基引发剂。隔离衬片中的至少一个是微结构化的。如果两个衬片都不是微结构化的,则在聚合完成后将该衬片中的至少一个调换为微结构化的衬片。

[0030] 在又一不同的方法中,可将可流动并任选地可固化的组合物溶剂涂布于衬片上并干燥,所述衬片可能是或不是微结构化的。一旦可流动并任选地可固化的组合物被干燥,就可施加第二隔离衬片来覆盖OCA。所述第一隔离衬片或第二隔离衬片中的至少一个是微结构化的。

[0031] 因此能够形成包含压敏粘合剂的转移胶带。转移胶带的形成可通过在层合前允许可流动并任选地可固化的组合物弛豫来减少MS OCA中的应力。例如,在典型的装配过程中,可移除转移胶带的隔离衬片之一并可向显示器组件施加可流动并任选地可固化的组合物。然后,可移除第二隔离衬片并且可完成对基底的层合。最后,可使所组装的显示器部件经受高压釜步骤以完成粘接并使得光学组件不具有层合缺陷。

[0032] MS OCA具有产生基本无气泡的层合和短的TACT(总装配生产周期)的所需流动特性。MS OCA允许在层合过程中形成的截留气泡容易地逸出粘合剂/基底界面,从而在一定时间或在例如高压釜中施加热和/或压力后产生无气泡的层合物。因此,在层合和任选的高压釜处理后观察到的层合缺陷最少。良好基底润湿和易于移除气泡的组的益处使得在大大缩短的循环时间内能够进行有效层合处理。另外,良好的应力弛豫和源于粘合剂的基底粘合力允许层合物的耐久性粘合(如,在加速的老化测试后无气泡/分层)。因为在层合过程中不需要真空,所以层合和层合设备的成本也大大降低。为取得这些效果,MSOCA具有某些流变性,例如在工艺条件(即,层合,和高压釜步骤(如果使用了的话))下高的损耗角正切值。在一些情况下,在初始层合步骤过程中,低的储能模量( $G'$ )也可能是有利的。

[0033] MS OCA转移胶带可具有足够的顺应性(例如,在通常为25°C的层合温度下,当在1Hz频率下测量时, $<1 \times 10^6$ 帕斯卡(Pa)的低剪切储能模量 $G'$ ),以通过能够迅速变形和顺应轮廓而实现良好的润湿。粘合剂组合物的流动可由材料在宽的温度范围内高的损耗角正切值(通过DMA测量)(即,在粘合剂的玻璃化转变温度( $T_g$ )和约50°C或略高之间 $\tan\delta > 0.5$ )反映。在一个实施例中,当使用热熔融或可流动OCA时,MS OCA在层合温度下具有至少约0.3、特别是至少约0.5、更特别是至少约0.7的损耗角正切值。对于热活化的粘合剂,MS OCA在热活化温度下具有至少约0.3、特别是至少约0.5、更特别是至少约0.7的损耗角正切值。

[0034] MS OCA在室温(约20°C)和约60°C的区域中表现出升高增大的损耗角正切值并常常随温度的增加而增大,从而使得可通过常用技术(例如辊压层合)容易地层合。损耗角正切值指示MS OCA的粘弹性平衡。高损耗角正切值对应于更加粘性的特征,因此反应流动能力。一般来讲,较高的损耗角正切值等同于较高的流动性。在施加/层合工艺过程中粘合剂组合物流动的能力是粘合剂在润湿和层合容易性方面的性能的重要因素。

[0035] MS OCA要么是非交联的、要么是轻度交联的。粘合剂组合物交联的程度可从粘合

剂组合物中的凝胶含量百分比确定。凝胶含量百分比通过提取技术测定,该技术使用合适的溶剂来提取未连接至轻度交联的粘合剂网络的单体、低聚物和聚合物。凝胶含量定义如下:凝胶含量(%)=(不溶的组分的质量/初始粘合剂的质量)×100。对于给定量的交联试剂,该百分比可根据被交联的聚合物链的分子量和分子量分布而改变。如果MS OCA具有太多的交联,则其弹性将太大而可能导致结构的不完全愈合或是先前的微结构图案区域中延迟的气泡。在一个实施例中,MS OCA具有约50%或更小、特别是约30%或更小的凝胶含量。在另一个实施例中,MS OCA在层合前基本不具有凝胶含量,即凝胶含量为小于约2%。在又一个实施例中,MS OCA完全可溶于提取溶剂中,即不存在凝胶。

[0036] 如果如在25 $\mu$ m厚的样品上所测得,本发明的粘合剂表现出至少约80%的光透射率和低于约10%的雾度值,则认为其是光学透明的。在一些实施例中,光透射率可为至少约85%、90%、95%或甚至更高,而雾度值可为低于约8%、5%、2%或甚至更低。透射%和雾度值通常在微结构已完全愈合之后测定。MS OCA层具有适于预期应用的光学性质。例如,MS OCA在约400nm至约720nm的范围内可具有至少约85%的透射率。MS OCA层每毫米厚度可具有在460nm下大于约85%、在530nm下大于约90%以及在670nm下大于约90%的透射率。在一个实施例中,在室温和受控的湿度条件(CTH)下30天后,所述MS OCA层具有至少约80%、特别是约85%、更特别是约88%的透射百分比。在另一个实施例中,在65℃和90%的相对湿度下热老化30天后,MS OCA层具有至少约75%、特别是约77.5%、更特别是约80%的透射百分比。在又一个实施例中,在70℃下热老化30天后,MS OCA层具有至少约75%、特别是约77.5%、更特别是约80%的透射百分比。这些透射特征在电磁波谱的整个可见光区域中会形成光的均匀透射,如果光学组件被用于全彩显示器中,这对于保持色点很重要。MS OCA层特别是具有与第一光学基底和/或第二光学基底的折射率匹配或紧密匹配的折射率。在一个实施例中,MS OCA层具有约1.4至约1.6的折射率。

[0037] 合适的光学透明的粘合剂的例子包括热熔融OCA、溶剂流延OCA和在幅材上聚合的OCA。这些MS OCA有效地对无真空条件下的刚性-刚性层合起作用。热熔融MS OCA在层合过程中和层合之后均具有热熔融性质,并且可在例如来自UV源的辐照下具有可后交联性。在室温下,热熔融MS OCA具有完全固化的光学透明的粘合剂膜的形状和尺寸稳定性并可被冲切和作为干膜来层合。在非常适度的热和/或压力下,热熔融MS OCA将流动以完全润湿基底而不在基底上产生可能导致其尺寸变形的过量的力,并且粘合剂中任何剩余的应力可在部件完成之前被弛豫。如果需要,一旦热熔融MS OCA有机会润湿基底,就可使用另外的共价交联步骤来“固定”粘合剂。这样的交联步骤的例子包括但不限于:辐射引发的交联(UV、电子束、 $\gamma$ 辐照等)、热固化和湿固化。作为另外一种选择,由于更高玻璃化转变( $T_g$ )链段(例如在接枝共聚物或嵌段共聚物中存在的那些)的相分离,粘合剂可使用热可逆交联机理(例如离聚交联或物理交联)在冷却时自交联。

[0038] 本发明中可使用许多不同的热熔融MS OCA。在一些实施例中,它们具有压敏粘合剂性质。只要真正的热活化的粘合剂(即具有极低或不具有室温粘性)为光学透明的,并具有足够高的熔点或玻璃化转变温度,以便对于显示器应用为耐久的,就也可使用这种粘合剂。由于大多数显示器组件是热敏的,所以典型的热活化温度(即,在其下实现足够的流动、顺应性和粘性以将显示器成功地粘结在一起的温度)为低于120℃,特别是低于100℃,更特别是低于80℃。通常,显示器制造工艺在高于40℃、有时高于60℃下进行。

[0039] 紫外(UV)交联之前热熔融MS OCA在1Hz的频率下测得的剪切储能模量( $G'$ )通常为在30°C下的 $1.0 \times 10^4$ Pa或更大和在80°C下的 $5.0 \times 10^4$ Pa或更小之间。当在30°C和1Hz下的剪切储能模量约为 $1.0 \times 10^4$ Pa或更大时,热熔融MS OCA可保持加工、处理、形状保持等所需的内聚强度。另外,当在30°C和1Hz下的剪切储能模量约为 $3 \times 10^5$ Pa或更小时,可赋予压敏粘合剂用于施加热熔融MS OCA所需的初始粘附性(粘性)。当在80°C和1Hz下的剪切储能模量为约 $5.0 \times 10^4$ Pa或更小时,热熔融MS OCA可在预定量的时间(例如,数秒至数分钟)内适形于特征并流动,以允许在其附近极少或不形成间隙。此外,还可避免过量的层合力或高压釜压力,这两者均可造成敏感基底的尺寸变形。

[0040] UV交联后热熔融MS OCA在130°C和1Hz下的剪切储能模量为约 $1.0 \times 10^3$ Pa或更大。当在130°C和1Hz下的储能模量为约 $1.0 \times 10^3$ Pa或更大时,在紫外交联后,热熔融MS OCA可被阻止流动并可实现具有长期可靠性的粘合。

[0041] 本发明的热熔融MS OCA在共价交联之前的阶段具有上述粘弹性特性,使得可在通常的工作温度下将热熔融MS OCA与粘附体(例如表面保护层)层合在一起之后通过施加热和/或压力来使热熔融MS OCA适形于粘附体表面上的特征。然后,当进行共价交联时,热熔融MS OCA的内聚强度升高并因此由于热熔融MS OCA的粘弹性特性的变化而可实现显示器组件的高度可靠粘合和耐久性。

[0042] 合适的热熔融MS OCA的例子包括但不限于:聚(甲基)丙烯酸酯和衍生的粘合剂、热塑性聚合物如有机硅(如,有机硅聚脲)、聚异丁烯、聚酯、聚氨酯以及它们的组合。术语(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯是特别合适的,因为它们往往易于配制且成本适度,且它们的流变性可进行调节以满足本发明的要求。

[0043] 在一个实施例中,热熔融MS OCA为包含具有可紫外交联的位点的(甲基)丙烯酸酯的单体(甲基)丙烯酸类共聚物。术语(甲基)丙烯酸类包括丙烯酸类和甲基丙烯酸类。

[0044] (甲基)丙烯酸酯粘合剂可选自无规共聚物、接枝共聚物和嵌段共聚物。也可使用离聚交联粘合剂(使用金属离子的那些或使用聚合物的那些)。聚合物离子交联的例子可见于美国专利No.6,720,387和No.6,800,680(Stark等人)中。合适的嵌段共聚物的例子包括美国专利No.7,255,920(Everaerts等人)、No.7,494,708(Everaerts等人)和No.8,039,104(Everaerts等人)中公开的那些。

[0045] 热熔融MS OCA中包含的(甲基)丙烯酸类共聚物可自身进行紫外交联。因此,通常不必向热熔融MS OCA中添加具有低分子量的可交联组分,例如多官能单体或低聚物。此外,也可在本发明中使用与多官能单体或低聚物和自由基引发剂混配的聚合物。

[0046] 对于具有可紫外交联的位点的(甲基)丙烯酸酯,可使用具有如上所定义的位点的(甲基)丙烯酸酯,该位点能够通过紫外辐照活化并与在同一或不同(甲基)丙烯酸类共聚物链中的另一部分形成共价键。存在用作可紫外交联的位点的各种结构。例如,可采用能够通过紫外辐照激发并自(甲基)丙烯酸类共聚物分子中的另一部分或自另一(甲基)丙烯酸类共聚物分子夺取氢自由基的结构作为可紫外交联的位点。这种结构的例子包括(但不限于):二苯甲酮结构、联苯酰结构、邻-苯甲酰苯甲酸酯结构、噻吨酮结构、3-香豆素酮结构、葱醌结构和樟脑醌结构。这些结构中的每一个可通过紫外辐照激发并且在激发状态中可自(甲基)丙烯酸类共聚物分子夺取氢自由基。这样,自由基在(甲基)丙烯酸类共聚物上产生以引起系统中的各种反应,例如由于所产生的自由基彼此结合而形成交联结构、通过与氧

分子反应而产生过氧化物自由基、通过所产生的过氧化物自由基形成交联结构以及通过所产生的自由基夺取另一氢自由基,从而使得(甲基)丙烯酸类共聚物最终被交联。

[0047] 在如上所列的结构中,二苯甲酮结构由于诸如透明性和反应性之类的各种性质而具有优势。具有这种二苯甲酮结构的(甲基)丙烯酸酯的例子包括但不限于:4-丙烯酰氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮,以及它们的混合物。

[0048] 具有可紫外交联的位点的(甲基)丙烯酸酯的量基于单体的总质量计。在一个实施例中,使用0.1质量%或更多、0.2质量%或更多、或者0.3质量%或更多,以及2质量%或更少、1质量%或更少、或者0.5质量%或更少。具有可紫外交联的位点的(甲基)丙烯酸酯的量设定为基于单体的总质量计0.1质量%或更多,在紫外交联之后,热熔融MSOCA的粘合强度可得到提高,并可实现高度可靠的粘合和耐久性。该量设定为2质量%或更少,在紫外交联之后,热熔融MSOCA的模量可保持在适当的范围内(即,可平衡剪切损失和储能模量,以避免经交联的粘合剂中的过量的弹性)。

[0049] 一般来讲,出于赋予热熔融MSOCA合适的粘弹性并确保对粘附体的良好润湿性的目的,构成(甲基)丙烯酸类共聚物的单体包含具有碳数为2至26的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯。这种(甲基)丙烯酸烷基酯的例子包括但不限于具有碳数为2至26的烷基的非叔烷基醇的(甲基)丙烯酸酯及其混合物。特定的例子包括但不限于:丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异十八烷基酯、甲基丙烯酸异十八烷基酯、丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯、丙烯酸二十六烷基酯、甲基丙烯酸二十六烷基酯、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、甲基丙烯酸4-叔丁基环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯,以及它们的混合物。尤其适用的是,丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异十八烷基酯、丙烯酸异冰片酯或它们的混合物。

[0050] 具有碳数为2至26的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的量以单体的总质量计。在一个实施例中,使用60质量%或更多、70质量%或更多或者80质量%或更多,以及95质量%或更少、92质量%或更少、或者90质量%或更少。通过将具有碳数为2至26的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯的量设定为基于单体的总质量计95质量%或更少,热熔融MSOCA的粘合强度可得到充分确保,而通过将所述量设定为60质量%或更多,压敏粘合剂片材的模量可保持在适当的范围内并且热熔融MSOCA可具有对粘附体的良好润湿性。

[0051] 亲水性单体可包含于构成(甲基)丙烯酸类共聚物的单体中。通过使用亲水性单体,热熔融MSOCA的粘合强度可得到提高和/或可赋予热熔融MSOCA亲水性。在其中使用被赋予亲水性的热熔融MSOCA的情况下,例如在图像显示装置中,由于压敏粘合剂片材可吸

收图像显示装置内部的水汽,因此由这种水汽的结露所导致的变白可得到抑制。当表面保护层为低湿气可渗透性材料(例如玻璃板或无机沉积膜)时和/或当使用压敏粘合剂片材的图像显示装置等在高温高湿环境中使用时,这一点特别有利。

[0052] 合适的亲水性单体的例子包括但不限于:具有酸性基团的烯键式不饱和单体(例如羧酸和磺酸)、乙烯基酰胺、N-乙烯基内酰胺、(甲基)丙烯酰胺,以及它们的混合物。其具体例子包括但不限于:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、苯乙烯磺酸、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-吗啉代丙烯酸酯、丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈以及它们的混合物。

[0053] 从调节(甲基)丙烯酸类共聚物的模量并确保对粘附体的润湿性的角度来看,具有碳数为4或更小的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,含有氧乙烯基、氧丙烯基、氧丁基或通过连接多个这些基团的组合而形成的基团的(甲基)丙烯酸酯,在醇残基中具有羰基的(甲基)丙烯酸酯,以及它们的混合物也可用作亲水性单体。其具体例子包括但不限于:丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸2-羟丁酯、甲基丙烯酸2-羟丁酯、丙烯酸4-羟丁酯,以及由下式表示的(甲基)丙烯酸酯:



[0055] (其中每个A独立地为选自 $(\text{CH}_2)_r\text{CO}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 的基团,每个B独立地为选自 $(\text{CH}_2)_r\text{CO}$ 、 $\text{CO}(\text{CH}_2)_r$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 的基团,R为氢或 $\text{CH}_3$ ,R'为氢或取代或未取代的烷基或芳基,p、q和r中的每一个为1或更大的整数)。

[0056] 在式(1)中,考虑到在工业中的易得性和对所获得的压敏粘合剂片材的透湿性的控制,A特别地为 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 。类似于A,考虑到在工业中的易得性和对所获得的压敏粘合剂片材的透湿性的控制,B特别地为 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 。在其中R'为烷基的情况下,烷基可为直链、支链或环链烷基中的任一者。在一个实施例中,碳数为1至12或1至8(特别地,甲基、乙基、丁基或辛基),并表现出与(甲基)丙烯酸烷基酯的优良相容性的烷基用作R',其中(甲基)丙烯酸烷基酯具有碳数为2至12的烷基。p、q和r的数字不特别限制在它们的上限内,但当p为10或更小,q为10或更小且r为5或更小时,与具有碳数为2至12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的相容性可更加提高。

[0057] 也可使用具有碱性基团(如氨基)的亲水性单体。自包含具有碱性基团的亲水性单体的单体获得的(甲基)丙烯酸类共聚物与自包含具有酸性基团的亲水性单体的单体获得的(甲基)丙烯酸类共聚物的共混可增加涂布溶液的粘度并由此增加涂层厚度,从而控制粘合强度等。此外,即使当自包含具有碱性基团的亲水性单体的单体获得的(甲基)丙烯酸类共聚物中不包含可紫外交联的位点时,也可获得如上共混效果,并且这样的(甲基)丙烯酸类共聚物可通过另一(甲基)丙烯酸类共聚物的可紫外交联的位点进行交联。其具体例子包括但不限于:丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、乙烯基吡啶和乙烯基咪唑。

[0058] 对于亲水性单体,可使用一种类型,或者可组合使用多种类型。术语“亲水性单体”为对水具有高亲和力的单体,具体而言,为在20℃下以每100g水5g或更大的量溶解的单体。

在使用亲水性单体的情况下,基于单体的总质量计,亲水性单体的量通常为约5质量%至约40质量%,特别是约10质量%至约30质量%。在后一种情况下,上述变白可得到更有效的抑制,且同时可获得高挠性和高粘合强度。

[0059] 可在不损害压敏粘合剂片材的特性的范围内包含其他单体作为用于(甲基)丙烯酸类共聚物中的单体。例子包括但不限于:除了上述那些单体之外的(甲基)丙烯酸类单体,以及乙烯基单体例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯乙烯。

[0060] (甲基)丙烯酸类共聚物可通过在存在聚合引发剂的情况下聚合上述单体而形成。聚合方法并无特别限制,单体可通过常规的自由基聚合(例如溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合和批量聚合)进行聚合。通常,采用使用热聚合引发剂的自由基聚合,以便允许可紫外交联的位点无反应。热聚合引发剂的例子包括但不限于:有机过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、枯基过氧化氢、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二-正丙酯、过氧化二碳酸二(2-乙氧基乙基)酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、二丙酰基过氧化物和二乙酰基过氧化物;以及偶氮基化合物,例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮二(2-丙酸甲酯)、4,4'-偶氮二(4-氰戊酸)、2,2'-偶氮二(2-羟甲基丙腈)和2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]。所得的(甲基)丙烯酸类共聚物的平均分子量通常为30,000或更高,50,000或更高,或100,000或更高,以及1,000,000或更低,500,000或更低,300,000或更低。如果玻璃化转变温度更高,则粘合剂在室温下不再具有粘性,但只要其可在如上指定的温度范围内被活化而粘合于基底,其仍然可用作可热活化的粘合剂。

[0061] 还可采用(甲基)丙烯酰基结构作为另一紫外可交联位点。在侧链中具有(甲基)丙烯酰基结构的(甲基)丙烯酸共聚物是通过紫外辐照而交联。在此系统中,通过添加能通过可见光以及紫外光激发的光引发剂,(甲基)丙烯酸共聚物不仅能通过紫外辐照而交联而且也能通过可见光辐照而交联。

[0062] 在侧链中具有(甲基)丙烯酰基结构的(甲基)丙烯酸共聚物是通过使在侧链中具有反应性基团的(甲基)丙烯酸共聚物与反应性(甲基)丙烯酸酯发生反应来获得。在侧链中具有(甲基)丙烯酰基结构的(甲基)丙烯酸共聚物是通过两步反应来获得。在第一步骤中,合成在侧链中具有反应性基团的(甲基)丙烯酸共聚物。在下一步骤中,使所制备聚合物与反应性(甲基)丙烯酸酯反应。

[0063] 在侧链中具有反应性基团的(甲基)丙烯酸共聚物与反应性(甲基)丙烯酸酯的各种组合是可能的。示例性组合是在侧链中具有羟基的(甲基)丙烯酸共聚物与具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯。在侧链中具有羟基基团的(甲基)丙烯酸类共聚物通过与例如以下物质共聚来制备:丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸2-羟丁酯、甲基丙烯酸2-羟丁酯、丙烯酸4-羟丁酯。具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括但不限于2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯或1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯。

[0064] 热熔融MS OCA可包含除上述(甲基)丙烯酸类共聚物以外的另外的组分,例如填充剂和抗氧化剂。然而,(甲基)丙烯酸类共聚物自身具有用作热熔融MS OCA所需的性质,因此另外的组分是任选的。

[0065] 压敏粘合剂片材的储能模量可通过适当改变以下内容进行调节:构成包含于压敏粘合剂片材中的(甲基)丙烯酸类共聚物的单体的类型、分子量和共混比例;和(甲基)丙烯酸类共聚物的聚合程度。例如,储能模量在使用具有酸性基团的烯键式不饱和单体时升高;储能模量在下述物质的量增加时下降:具有碳数为2至26的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,具有碳数为4或更少的烷基的(甲基)丙烯酸羟烷基酯,含有氧乙基、氧丙基、氧丁基或通过连接多个这些基团的组合而形成的基团的(甲基)丙烯酸酯,或者在醇残基中具有羰基的(甲基)丙烯酸酯。当(甲基)丙烯酸类共聚物的聚合程度增加时,储能模量往往在高温下上升(即橡胶平台区模量变得向更高温度延伸)。

[0066] 也可使用这些聚合物的共混物,例如嵌段共聚物和无规共聚物,或者离聚交联的聚合物和接枝共聚物。同样,由于聚合物中的高T<sub>g</sub>接枝或嵌段,聚合物可组合交联方法,例如离聚交联和物理交联。任选地,这些聚合物可与产出光学透明粘合剂组合物的透明增粘剂和增塑剂一起配制。在物理交联的接枝共聚物和嵌段共聚物的情况下,可能不需要另外的交联剂。然而,如同对于不是物理交联的无规共聚物,可向粘合剂制剂中引入另外的交联剂。这些的例子可包括但不限于:用紫外光活化的夺氢型交联剂(例如,二苯甲酮及其衍生物)、可湿固化的硅烷以及多官能丙烯酸酯和光引发剂的组合。

[0067] 粘合剂的热活化通常要求适度的温度,以避免对显示器元件的损坏。同样,热活化的粘合剂涂覆多数将至少部分材料暴露于显示器的观看区,这使得光学透明性成为必要。另外,粘合剂的过高的硬度或在组装过程的温度下的流动阻力会导致过量的应力积聚,从而导致元件的机械损坏或尺寸畸变或者显示器中的光学畸变。因此希望在处理温度下粘合剂的橡胶平台剪切储能模量( $G'$ )为 $10^5$ 帕斯卡以下,特别地低于 $10^4$ 帕斯卡。此外,还以熔体弹性低的粘合剂为优选,从而有利于分子量低的聚合物。典型的聚合物具有700,000或更小、特别为500,000或更小的重均分子量。因此,需要较低分子量的丙烯酸类热熔融粘合剂,例如美国专利No.5,637,646(Ellis)、No.6,806,320(Everaerts等人)和No.7,255,920(Everaerts等人)中描述的那些。

[0068] 热熔融MS OCA可通过使用常规方法(例如溶剂流延和挤出加工)由单独的(甲基)丙烯酸类共聚物或是(甲基)丙烯酸类共聚物与任选的组分的混合物形成。压敏粘合剂片材可在一个表面或两个表面二者上具有隔离衬片,例如经有机硅处理的聚酯膜或聚乙烯膜。对于该MSOCA,这些衬片中的至少一个通常是微结构化的。

[0069] 本发明中也可使用在幅材上聚合的MS OCA。可在幅材上聚合的MS OCA组合物通常包括(甲基)丙烯酸烷基酯(其中烷基基团具有4至18个碳原子)、亲水性可共聚单体、生成自由基的引发剂和任选的分子量控制剂。粘合剂组合物可还任选地包括交联剂和偶联剂。

[0070] 合适的(甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括但不限于:丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸异冰片酯(IBA),丙烯酸异辛酯(IOA)和丁基丙烯酸酯(BA)。产生低T<sub>g</sub>的丙烯酸酯(诸如IOA、2-EHA和BA)为粘合剂提供粘性,而产生高T<sub>g</sub>的单体(像IBA)允许调节粘合剂组合物的T<sub>g</sub>而不引入极性单体。合适的亲水性可共聚单体的实例包括但不限于:丙烯酸(AA)、丙烯酸2-羟乙酯(HEA)和丙烯酸2-羟丙酯(HPA)、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酰胺(Acm)和N-吗啉代丙烯酸酯(MoA)。这些单体通常还促进在显示器组件中遇到的与基底的粘合力。在一个实施例中,粘合剂组合物包括在约60份至约95份之间的(甲基)丙烯酸烷基酯(其中烷基基团具有4至26个碳原子)及在约5份和约40份之间的亲水性可共聚单体。特别地,粘合剂组

合物包括份数为在约65份至约95份之间的(甲基)丙烯酸烷基酯(其中烷基基团具有4至26个碳原子)及在约5份和约35份之间的亲水性可共聚单体。

[0071] 在一个实施例中,粘合剂组合物包括以下组分的可混溶共混物的反应产物:丙烯酸类低聚物、包含一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体的混合物的反应性稀释剂、任选的多官能丙烯酸酯或乙烯基交联剂、以及生成自由基的引发剂。丙烯酸低聚物可以是衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的基本上不溶于水的丙烯酸低聚物。通常,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能团两者。

[0072] 丙烯酸低聚物能够用于控制对本发明的固化组合物的弹性平衡的粘度并且该低聚物主要有助于粘性组分的流变性。为了使丙烯酸低聚物有助于固化的组合物的粘性流变性组分,可将在丙烯酸低聚物中使用的(甲基)丙烯酸系单体选为使得低聚物的玻璃化转变低于 $25^{\circ}\text{C}$ ,通常低于 $0^{\circ}\text{C}$ 。低聚物可由(甲基)丙烯酸类单体制成并可具有至少1,000、通常2,000的重均分子量( $M_w$ )。其不应超过低聚物组合物的缠结分子量( $M_e$ )。如果分子量过低,则可能出现渗气和组分的迁移问题。如果低聚物的分子量超过 $M_e$ ,则所得缠结可能有助于不太理想的弹性,这种弹性促成了粘合剂组合物的流变性。 $M_w$ 能够通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。 $M_e$ 能够通过测量纯材料的粘度随分子量的变化而确定。通过将零剪切粘度与分子量的关系绘制在双对数坐标图中,可将斜率的变化定义为缠结分子量。在 $M_e$ 之上,由于缠结相互作用,斜率将显著增大。作为另外一种选择,对于给定的单体组合物,如果聚合物密度是已知的,还可由动态力学分析中聚合物的橡胶态高弹区模量值确定。一般的Ferry公式 $G_0 = rRT/M_e$ 提供了 $M_e$ 和弹性模量 $G_0$ 之间的关系。(甲基)丙烯酸聚合物的典型缠结分子量为大约30,000–60,000。

[0073] 丙烯酸类低聚物中使用的(甲基)丙烯酸类单体和它们的比率可选择为使得用来形成粘合剂层的丙烯酸类低聚物、单官能(甲基)丙烯酸酯单体、任选的多官能丙烯酸酯或乙烯基交联剂以及可混溶共混物的其它组分在固化时保持相容,以产生本发明的光学透明的粘合剂组合物。如在 $25\mu\text{m}$ 厚的样品上所测得,光学透明的粘合剂定义为具有至少约80%的可见光透射率和低于约10%的雾度值。通常,这也意味着一种或多种丙烯酸低聚物和在可混溶共混物中的其他组分的溶解度参数是相对接近或相同的。可使用不同的已知公式和来自文献的理论计算出溶解度参数的理论值。这些溶解度参数可用于缩小丙烯酸低聚物的选择范围,但是需要实验验证(即,固化和雾度测量)来确认该理论预测。

[0074] 一般来讲,丙烯酸低聚物可通常不含多种可自由基共聚的基团(例如,侧链或末端甲基丙烯酸基团、丙烯酸基团、富马酸基团、乙烯基、烯丙基或苯乙烯基团)。通常缺少可自由基共聚的基团以避免固化组合物的过度交联。然而,只要本发明的固化组合物的弹性流变性组分不因为该共反应性而显著增加,有限量的共反应性就是合格的。因此,丙烯酸类低聚物可包含一种自由基反应性可共聚基团(例如侧挂或末端甲基丙烯酸类基团、丙烯酸类基团、富马酸基团、乙烯基基团、烯丙基基团或苯乙烯基团)。

[0075] 丙烯酸低聚物可包括衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的基本上不溶于水的丙烯酸低聚物。衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的基本上不溶于水的丙烯酸低聚物是熟知的并且通常用于氨基甲酸酯涂层技术中。由于它们的易用性,有利的丙烯酸低聚物包括衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的液态丙烯酸低聚物。衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的液态丙烯酸低聚物的数均分子量( $M_n$ )可在约500至约10,000的范围内。市售的液态丙烯酸低聚物具有约20mg KOH/g

至约500mg KOH/g的羟基数和约-70℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。衍生自(甲基)丙烯酸单体的这些液态丙烯酸低聚物通常包括羟基官能团单体的重复单元。羟基官能团单体的使用量足以赋予丙烯酸低聚物所需的羟基数和溶解度参数。按液态丙烯酸低聚物的重量计,羟基官能团单体的使用量通常为在约2重量%至约60重量%的范围内。也可使用其他极性单体例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基和N,N-二烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、N-乙烯基内酰胺、N-乙烯基内酯等来代替羟基官能团单体,以控制丙烯酸低聚物的溶解度参数。也可以使用这些极性单体的组合。衍生自丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸单体的液态丙烯酸低聚物通常还包括其均聚物的T<sub>g</sub>为低于25℃的一个或多个C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基(甲基)丙烯酸酯的重复单元。重要的是,选择具有低均聚物T<sub>g</sub>的(甲基)丙烯酸,这是因为如果不这样的话,液态丙烯酸低聚物可具有高T<sub>g</sub>,并在室温下可能不会保持为液态。然而,只要丙烯酸低聚物能够易于溶解在本发明中使用的余量粘合剂共混物中,它就并不总是需要为液体。合适的市售的(甲基)丙烯酸酯的例子包括丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸十三烷酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯以及它们的混合物。衍生自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的丙烯酸低聚物中的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的重复单元的比例取决于多种因素,但是这些因素中最重要的是所得粘合剂组合物的所需溶解度参数和T<sub>g</sub>。通常,衍生自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的液态丙烯酸低聚物能够衍生自约40%至约98%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0076] 任选地,衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸低聚物可掺入另外的单体。另外的单体可选自乙烯基芳族化合物、乙烯基卤化物、乙烯基醚、乙烯基酯、不饱和腈类、共轭二烯和它们的混合物。掺入另外的单体可降低原料的成本或改变丙烯酸低聚物的特性。例如,将苯乙烯或乙酸乙烯酯掺入丙烯酸低聚物的步骤能够降低丙烯酸低聚物的成本。

[0077] 通常采用合适的自由基聚合方法制备液态丙烯酸低聚物。美国专利No.5,475,073(Guo)描述了用于通过采用烯丙醇或烷氧基化的烯丙醇制备羟基官能丙烯酸类树脂的方法。一般来讲,在聚合反应开始前,将烯丙基单体添加到反应器中。通常在聚合反应期间逐渐送入(甲基)丙烯酸酯。通常,将至少约50重量%或至少约70重量%的(甲基)丙烯酸酯逐渐添加到反应混合物中。以使(甲基)丙烯酸酯在反应混合物中保持稳定的低浓度的速率添加(甲基)丙烯酸酯。烯丙基单体与(甲基)丙烯酸酯的比率基本保持不变。这有助于产生具有相对均匀的组成的丙烯酸类低聚物。逐渐添加(甲基)丙烯酸酯能够允许制备具有足够低的分子量和足够高的烯丙醇或烷氧基化的烯丙醇含量的丙烯酸低聚物。一般来讲,在聚合反应期间,逐渐将自由基引发剂添加到反应器中。通常,自由基引发剂的添加速率与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的添加速率相匹配。

[0078] 溶液聚合法通常与含有羟烷基甲基丙烯酸酯的低聚物一起使用。如在美国专利No.4,276,212(Khanna等人)、No.4,510,284(Gempel等人)和No.4,501,868(Bouboulis等人)中提出,该聚合反应通常在溶剂的回流温度下进行。溶剂的沸点可为在约90℃至约180℃的范围内。合适的溶剂的例子有二甲苯、乙酸正丁酯、甲基戊基酮(MAK)和丙二醇甲基醚乙酸酯(PMAc)。将溶剂添加反应器中并加热至回流温度,然后将单体和引发剂逐渐添加反应器中。

[0079] 合适的液态丙烯酸低聚物包括丙烯酸正丁酯和烯丙基单丙氧基化物的共聚物、丙

烯酸正丁酯和烯丙醇的共聚物、丙烯酸正丁酯和丙烯酸-2-羟乙酯的共聚物、丙烯酸正丁酯和丙烯酸-2-羟丙酯的共聚物、丙烯酸-2-乙基己酯和烯丙基丙氧基化物的共聚物、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸-2-羟丙酯等以及它们的混合物。可用于所提供的光学组件中的示例性丙烯酸类低聚物在例如美国专利No.6,294,607(Guo等人)和No.7,465,493(Lu)中有所公开,此外还公开了衍生自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的丙烯酸类低聚物,其商品名为JONCRYL(可得自新泽西州奥立佛山的巴斯夫公司(BASF,Mount Olive,NJ))和ARUFON(可得自日本东京东亚合成株式会社(Toagosei Co.,Ltd.,Tokyo,Japan))。

[0080] 也可以就地制备提供的丙烯酸低聚物。例如,如果采用网上聚合反应,则单体组合物可通过紫外线或热诱导的反应进行预聚合。该反应可在存在分子量控制剂(类似于诸如硫醇的链转移剂或例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体的阻滞剂)的情况下进行,以控制聚合材料的链长度和分子量。当控制剂被消耗时,该反应可继续到更高分子量并因此形成真正高分子量的聚合物。同样,能够以仅有低聚反应发生的方式选择所述反应的第一步的聚合条件,然后改变聚合条件以产生高分子量的聚合物。例如,在高强度光下的紫外线聚合反应可引起较低程度的链长度增长,而在较低光强度下的聚合反应可产生较高分子量。在一个实施例中,分子量控制剂以组合物的约0.025%和约1%之间的量存在,并且具体地说以组合物的约0.05%和约0.5%之间的量存在。

[0081] 该可混溶共混物还包含反应性稀释剂,该反应性稀释剂包括单官能(甲基)丙烯酸酯单体。反应性稀释剂可以包含不止一种单体,例如2-5种不同单体。这些单体的例子包括(甲基)丙烯酸烷基酯,其中如果烷基基团是直链的,则该烷基基团包含1至12个碳,而如果烷基基团是支链的,则包含至多30个碳(例如,衍生自格伯反应的丙烯酸酯或 $\beta$ -烷基化二聚体醇)。这些丙烯酸烷基酯的例子包括(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯等。其它(甲基)丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸四氢糠酯以及它们的混合物。例如,反应性稀释剂可包含(甲基)丙烯酸四氢糠基酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。在另一个实施例中,反应性稀释剂可包含烷氧基化的(甲基)丙烯酸四氢糠酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0082] 一般来讲,取决于用于形成粘合剂层的其他组分以及粘合剂层的所需性质,反应性稀释剂可按任何量使用。相对于粘合剂层的总重量,粘合剂层可包含约40重量%至约90重量%、约40重量%至约60重量%的反应性稀释剂。所用的特定反应性稀释剂以及所用的单体量可取决于多种因素。例如,可选择特定的单体及其用量使得粘合剂组合物为具有约100至约2000cps的可涂布粘度的液态组合物。

[0083] 发生光反应以形成粘合剂层的可混溶共混物还可包含具有环氧官能团的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。该具有环氧官能团的单官能(甲基)丙烯酸酯单体可包含不止一种单体。亚烷基官能团包括乙二醇和丙二醇。二醇官能团由单元构成,单体可在任何地方具有1至10个环氧单元、1至8个环氧单元或4至6个环氧单元。具有环氧官能团的单官能(甲基)丙烯酸酯单体可包括可以Bisomer PPA6得自德国慕尼黑的科宁公司(Cognis Ltd.,Munich,Germany)的单丙烯酸丙二醇酯。该单体具有6个丙二醇单元。具有环氧官能团的单官能(甲基)丙烯酸酯单体可包括以商品名Bisomer MPEG350MA得自Cognis Ltd.的

单甲基丙烯酸乙二醇酯。此单体平均具有7.5个乙二醇单元。

[0084] 任选地,该可混溶的光反应性共混物还可以包含可自由基共聚的多官能(甲基)丙烯酸酯或乙烯交联剂。这些交联剂的例子包括1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯等。低分子量的交联剂通常以低于总光反应性共混物的1重量%的含量使用。更通常地,它们以低于总光反应性共混物的0.5重量%的含量使用。可共聚的交联剂还可包含(甲基)丙烯酸酯官能团低聚物。这些低聚物可以包括以下物质中的任何一种或多种:多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物和多官能聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物。多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物可包含在固化期间参与聚合反应的至少两个(甲基)丙烯酸酯基团,如2至4个(甲基)丙烯酸酯基团。粘合剂层可包含约5重量%至约60重量%、或约10重量%至约45重量%的一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物。所用的特定多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物以及所用的量可取决于多种因素。例如,可选择特定的低聚物和/或其用量使得粘合剂组合物为具有约100至约2000cps的可涂布粘度的液态组合物。

[0085] 多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物可包括具有在固化期间参与聚合反应的至少2个(甲基)丙烯酸酯基团(如2至4个(甲基)丙烯酸酯基团)的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。一般来讲,这些低聚物包含多元醇与多官能异氰酸酯反应然后用羟基官能化(甲基)丙烯酸酯封端的反应产物。例如,多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可由脂族聚酯或聚醚多元醇形成,而脂族聚酯或聚醚多元醇则由二羧酸(如己二酸或马来酸)与脂族二醇(如二甘醇或1,6-己二醇)缩合制备。在一个实施例中,聚酯多元醇包含己二酸和二甘醇。多官能异氰酸酯可包含亚甲基二环己基二异氰酸酯或1,6-六亚甲基二异氰酸酯。羟基官能化(甲基)丙烯酸酯可包括羟烷基(甲基)丙烯酸酯,例如丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯或丙烯酸-4-羟丁酯。在一个实施例中,多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物包含聚酯二醇、亚甲基二环己基二异氰酸酯和丙烯酸2-羟乙酯的反应产物。

[0086] 可用的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物包括市售产品。例如,多官能脂族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可包括可得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Co., Exton, PA)的氨基甲酸酯二丙烯酸酯CN9018、CN3108和CN3211,可得自伊利诺伊州奥罗拉的美国瑞恩公司(Rahn USA Corp., Aurora, IL)的Genomer4188/EHA(Genomer4188与丙烯酸2-乙基己酯的共混物)、Genomer4188/M22(Genomer4188与Genomer1122单体的共混物)、Genomer4256和Genomer4269/M22(Genomer4269和Genomer1122单体的共混物)以及可得自康涅狄格州托灵顿的博玛精化公司(Bomar Specialties Co., Torrington, CT)的聚醚氨基甲酸酯二丙烯酸酯BR-3042、BR-3641AA、BR-3741AB和BR-344。另外的示例性多官能脂族氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯包括可得自日本东京的优必佳公司(U-pica, Tokyo, Japan)的U-PICA8967A和U-PICA8966A氨基甲酸酯二丙烯酸酯。

[0087] 多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物可包含多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。可用的多官能聚酯丙烯酸酯低聚物包括市售产品。例如,多官能聚酯丙烯酸酯可包括得自康涅狄格州托灵顿的博玛精化公司(Bomar Specialties Co. (Torrington, CT))的BE-211和得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Co. (Exton, PA))的CN2255。

[0088] 多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物可包括疏水的多官能聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物。可用的多官能聚醚丙烯酸酯低聚物包括市售产品。例如,多官能聚醚丙烯酸酯低聚物可包括可得自伊利诺伊州奥罗拉的美国瑞恩公司(Rahn USA Corp., Aurora, IL)的Genomer3414。

[0089] 除了使用多官能丙烯酸酯或乙烯交联剂,还可以采用化学交联剂(例如,多官能异氰酸酯、过氧化物、多官能环氧化合物、多官能氮杂环丙烷、三聚氰胺等)以在光反应性共混物的固化期间引入有限交联。

[0090] 这种可混溶共混物包含生成自由基的引发剂,特别是生成自由基的光引发剂。生成自由基的光引发剂是本领域普通技术人员熟知的,并且包括引发剂,例如可得自纽约州塔里敦的巴斯夫公司(BASF, Tarrytown, NY)的IRGACURE651,其为2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。还可用的是可得自新泽西州奥立佛山的巴斯夫公司(BASF, Mount Olive, NJ)的DAROCUR1173(其为2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮)或DAROCUR4265(其为50%的Darocur1173和50%的2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化磷的共混物)。光引发剂还可包括安息香、安息香烷基醚、酮、苯酮等。例如,粘合剂组合物可包含以商品名LUCIRIN TPO-L得自巴斯夫公司(BASF Corp.)的2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯或以商品名IRGACURE184得自巴斯夫(BASF)的1-羟基环己基苯基甲酮。按可聚合组合物(可混溶共混物)中100份的丙烯酸低聚物和(甲基)丙烯酸酯单体计,光引发剂通常以份数为约0.05份至2份或0.05份至1份的浓度使用。也可单独地或与这些光引发剂组合地使用热活化引发剂。热引发剂的例子包括有机过氧化物(例如过氧化苯甲酰)和偶氮化合物(例如偶氮双异丁腈)。这些热引发剂以与光引发剂相似的浓度范围使用。

[0091] 为了进一步优化光学透明的粘合剂的粘合剂性能,还可向本发明的光学透明粘合剂添加促进粘附的添加剂,例如硅烷和钛酸盐。此类添加剂可通过联接到基底(如LCD的玻璃和三乙酸纤维素)中的硅烷醇基、羟基或其他反应性基团来促进粘合剂与基底之间的粘附。硅烷和钛酸酯可以在连接到粘合剂的可共聚基团或相互作用基团的Si或Ti原子上仅具有烷氧基取代。作为另外一种选择,硅烷和钛酸盐可在连接到粘合剂可共聚基团或相互作用基团的Si或Ti原子上具有烷基和烷氧基两者的取代。粘合剂可共聚基团通常可以是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团,但是也可使用乙烯基和烯丙基基团。作为另外一种选择,硅烷或钛酸酯还可与粘合剂中的官能团(例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯)反应。另外,硅烷或钛酸酯可具有一个或多个能提供与粘合剂基质的强相互作用的基团。此强相互作用的例子包括氢键键合、离子相互作用和酸碱相互作用。合适的硅烷的实例包括但不限于(3-缩水甘油醚氧基丙基)三甲氧基硅烷。

[0092] 在另一个实施例中,粘合剂组合物向OCA中引入亲水性部分以获得无浊度的光学层合物,这种层合物甚至在高温/高湿加速老化试验之后仍保持无浊度。在一个方面,所提供的粘合剂组合物衍生自这样的前体,其包含约75至约95重量份的在烷基中具有1至14个碳原子的丙烯酸烷基酯。丙烯酸烷基酯可以包括脂族、脂环族或芳族烷基。可用的丙烯酸烷基酯(即,丙烯酸烷基酯单体)包括与非叔烷基醇所成的直链或带支链的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其烷基具有1至14个碳原子,特别是具有1至12个碳原子。可用的单体包括(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)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异

辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸-2-甲基丁酯以及它们的组合。

[0093] 这种粘合剂组合物前体可还包含约0份至约5份的可共聚极性单体,例如含有羧酸、酰胺、氨基甲酸酯或脲官能团的丙烯酸类单体。还可以包含像N-乙基内酰胺之类的弱极性单体。可用的N-乙基内酰胺是N-乙基己内酰胺。一般来讲,粘合剂中的极性单体成分可包括小于约5重量份、或甚至小于约3重量份的一种或多种极性单体。只为弱极性的极性单体可以较高含量掺入,例如10重量份或以下。可用的羧酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸。可用的酰胺包括N-乙基己内酰胺、N-乙基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基(丙烯酰胺)、N-吗啉代丙烯酸酯和N-辛基(甲基)丙烯酰胺。

[0094] 基于100份的丙烯酸烷基酯和可共聚极性单体计,这种粘合剂组合物还包含约1份至约25份的亲水性聚合物化合物。这种亲水性聚合物化合物通常具有大于约500、或大于约1000、或甚至更高的数均分子量(Mn)。合适的亲水性聚合物包括聚(环氧乙烷)链段、羟基官能团、或它们的组合。聚合物中的聚(环氧乙烷)链段和羟基官能团的组合需要足够高,以使所得聚合物具有亲水性。“亲水性”是指聚合物可掺入至少25重量%的水而无相分离。通常,合适的亲水性聚合物可包含具有至少10个、至少20个、或甚至至少30个环氧乙烷单元的聚(环氧乙烷)链段。作为另外一种选择,基于该聚合物的烃含量计,合适的亲水性聚合物包含至少25重量%的氧,该氧为聚(环氧乙烷)的乙二醇基团或者为羟基官能团的形式。只要可用的亲水性聚合物化合物保持与粘合剂可混溶并且产生光学透明的粘合剂组合物,它们就可与粘合剂组合物共聚或非共聚。可共聚的、亲水性的聚合物化合物包括(例如)得自Sartomer Company(Exton,PA)的CD552(为单官能的甲氧基化的甲基丙烯酸聚乙二醇酯(550))、或也得自Sartomer的SR9036(为在双酚A部分和每个甲基丙烯酸酯基团之间具有30个聚合环氧乙烷基团的乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯)。其他例子包括得自Jarchem Industries Inc.(Newark,New Jersey)的苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯。聚合物型亲水性化合物的其它例子包括聚丙烯酰胺、聚-N,N-二甲基丙烯酰胺和聚-N-乙基吡咯烷酮。

[0095] 在另一方面,所提供的层合物包含衍生自这样的前体的粘合剂组合物,这种前体包含约50重量份至约95重量份的在烷基基团中具有1至14个碳的丙烯酸烷基酯以及约0重量份至约5重量份的可共聚极性单体。丙烯酸烷基酯和可共聚极性单体在上文中有所描述。基于100份的丙烯酸烷基酯和可共聚极性单体计,这种前体还包含约5重量份至约50重量份的亲水性、羟基官能化的单体化合物。该亲水性、羟基官能化的单体化合物通常具有小于400的羟基当量。羟基当量分子量定义为单体化合物的分子量除以单体化合物中的羟基基团的数量。可用的这种类型单体包括丙烯酸-2-羟乙酯和甲基丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-3-羟乙酯和甲基丙烯酸-3-羟乙酯、丙烯酸-4-羟乙酯和甲基丙烯酸-4-羟乙酯、2-羟乙基丙烯酰胺和N-羟丙基丙烯酰胺。另外,还可使用基于衍生自环氧乙烷或环氧丙烷的二醇的羟基官能化单体。这种类型的单体的例子包括可以Bisomer PPA6得自德国科宁公司(Cognis, Germany)的羟基封端聚丙二醇丙烯酸酯。还设想到,将羟基当量小于400的二醇和三醇用于亲水性单体化合物。除这些亲水性的羟基官能单体外,也可使用富醚单体例如丙烯酸乙氧

基乙氧基乙酯和丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯或它们的甲基丙烯酸酯。当使用时,它们可取代亲水性的羟基官能单体中的全部或一部分,使得所得粘合剂保持光学透明,甚至在当暴露于高湿度时亦是如此。

[0096] 压敏粘合剂可固有地具有粘性。如果需要,可在压敏粘合剂的形成之前向前体混合物中添加增粘剂。可用的增粘剂包括(例如)松香酯树脂、芳香烃树脂、脂肪烃树脂和萘烯树脂。一般来讲,可以使用选自氢化松香酯、萘烯或芳香烃树脂的浅色增粘剂。

[0097] 可以出于特殊目的添加其他材料,包括(例如)油、增塑剂、抗氧化剂、UV稳定剂、颜料、固化剂、聚合物添加剂和其他添加剂,前提条件是它们不会显著降低压敏粘合剂的光学透明度。

[0098] MS OCA组合物可具有添加到前体混合物的另外的组分。例如,混合物可以包含多官能交联剂。这种交联剂包括在制备溶剂涂布型粘合剂的干燥步骤中活化的热交联剂以及在聚合步骤中共聚的交联剂。这种热交联剂可以包括多官能异氰酸酯、氮丙啶、多官能(甲基)丙烯酸酯和环氧化合物。示例性的交联剂包括双官能丙烯酸酯,例如1,6-己二醇二丙烯酸酯,或者多官能丙烯酸酯,例如本领域的技术人员已知的那些。可用的异氰酸酯交联剂包括(例如)可以商品名DESMODUR L-75得自德国科隆的拜耳公司(Bayer(Cologne,Germany))的芳族二异氰酸酯。紫外光或“UV”活化交联剂也可以用来使压敏粘合剂交联。这种UV交联剂可以包括二苯甲酮和4-丙烯酰氧基二苯甲酮。

[0099] 另外,用于所提供的MS OCA组合物的前体混合物可包含热引发剂或光引发剂。热引发剂的例子包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰及其衍生物,或者偶氮化合物,例如可得自美国特拉华州威尔明顿(Wilmington,DE)的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Co.)的VAZ067(其为2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈))或可得自美国弗吉尼亚州里士满(Richmond,VA)的和光纯药精细化工公司(Wako Specialty Chemicals)的V-601(其为2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯)。可获得可以用来在宽泛温度引发热聚合的多种过氧化物或偶氮化合物。前体混合物可以包括光引发剂。特别可用的是诸如可得自纽约州塔里敦(Tarrytown,NY)的巴斯夫公司的IRGACURE651(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)的引发剂。通常,将交联剂(如果存在)以基于该混合物中的其他组分计约0.05重量份至约5.00重量份的量添加到前体混合物。通常,将引发剂以0.05重量份至约2重量份的量添加到前体混合物。

[0100] 可将压敏粘合剂前体共混以形成光学透明的混合物。混合物可以通过暴露于热和光化辐射(以分解混合物中的引发剂)而聚合。这可在添加交联剂之前进行以形成可涂布的浆料,随后可向浆料中添加一种或多种交联剂以及另外的引发剂,可将浆料涂布在衬片上并通过另外暴露于添加的引发剂的引发条件来进行固化(即,交联)。作为另外一种选择,可以将交联剂和引发剂添加到单体混合物中并且可以使这种单体混合物在一个步骤中既聚合又固化。所需的涂布粘度可决定使用哪个工序。可以通过多种已知的涂布技术(例如辊涂、喷涂、刮涂、模具涂布等等)来涂布本发明所公开的粘合剂组合物或前体。作为另外一种选择,也可将粘合剂前体组合物作为液体进行递送来填充两个基底之间的间隙,并随后暴露于热或UV以使该组合物聚合和固化。

[0101] 方法

[0102] 本发明的MS OCA和层合方法提供MS OCA与基底的点与点接触,从而避免空气气泡截留在层合物内。随着时间的推移,由MSOCA中的微结构所产生的开放空气沟槽形成为单独

的气泡而无需在基底的重量之外施加另外的压力或重量。随着时间的进一步推移,或随着热和/或压力的施加,单独的气泡也消失而无需在除基底的重量之外施加另外的压力或重量。

[0103] 为产生点与点层合,MS OCA包含下述特征,例如在其主表面中的至少一个的x、y平面内的至少一个维度上、优选至少两个维度上互连的突起和/或压痕。这些突起和/或压痕的形状和尺寸在MS OCA的整个表面上可以是规则或不规则的。同样,这种互连在MS OCA的主表面中的至少一个的x、y平面内的至少一个维度上可以遵循规则或不规则的图案。MS OCA允许层合过程中在MS OCA和基底之间形成的截留气泡容易地逸出,从而制备无气泡的层合物,特别是在高压釜处理之后。因此,在层合并暴露于通过高压釜处理加速的过程一定时间后,观察到最少的层合缺陷。这是压敏MS OCA在室温下以及热活化MS OCA在活化温度或更高温度下的真实情况。

[0104] 可通过多种方法来在MS OCA上形成微结构。在一个实施例中,通过在微结构化的衬片上流延来在OCA上赋予微结构。在另一个实施例中,可在施加压力时用微结构化的衬片调换光滑的衬片以压印微结构。在另一个实施例中,可在层合即将开始之前或在抵靠第二基底粘结OCA时,使用微结构化的模具将微结构压印到OCA的暴露表面上。

[0105] MS OCA的微结构可由微结构化的衬片如图1中所示的超浅衬片、图2a和2b中所示的双特征衬片或图3的网格衬片形成。图1示出了超浅衬片的接触表面的剖视图。图1的微结构化衬片的接触表面包含互连的正方四边形椎体特征。在一个实施例中,椎体特征中的每一个具有为在约5微米和15微米之间的高度及为在约150微米和约250微米之间的宽度。在另一个实施例中,椎体特征中的每一个具有为在约15微米和100微米之间的高度。

[0106] 图2a和2b分别示出了双特征衬片的接触表面的剖视图以及该双特征衬片的接触表面的放大的剖视图。图2a和2b的微结构化衬片的接触表面包含正方四边形椎体和四边形椎体沟槽。在一个实施例中,椎体特征中的每一个具有为在约5微米和15微米之间的高度及为在约15微米和约50微米之间的宽度。在一个实施例中,椎体在相应的MSOCA中产生为在约100度和约150度之间的角。在一个实施例中,四边形椎体沟槽中的每一个具有深度为约10微米和约30微米之间及第一宽度和第二宽度。在一个实施例中,第一宽度为在约10微米和约40微米之间,第二宽度为在约1微米和约10微米之间。相应的突起或相应的压痕之间的距离为在约150微米和约250微米之间。

[0107] 图3示出了网格图案衬片的接触表面的剖视图,该网格图案是二维(x-y)的。图3的网格图案由正交的壁构成,该壁具有三角形横截面形状,高度为约60微米并且节距为约200微米。虽然该壁指示为正交的,即网格图案的相交的壁形成90°角,但网格图案的相交的壁间的角可为在0-90°范围内。在0°的角下,壁不再形成网格图案,而是在单个(x)维度上形成一系列平行的行。虽然图3的壁示出为具有三角形横截面形状,但不限于该形状并可采用其它形状,如正方形、矩形、半球形、梯形等。在图3中,与壁的基部相对的角度示出为40°。该角不受特别限制并可在约5°至约150°的范围内变化并且结合对应的所需节距来选择。节距可为在约10微米、20微米、50微米或甚至约100微米至约500微米、1,000微米或甚至约5,000微米的范围内。壁的高度可为在约5微米至约200微米的范围内。

[0108] 微结构化衬片的微结构化特征的所有关键尺寸如高度、宽度、形状和间距基于微结构化光学透明的粘合剂的表面中所需的最终形貌特征来选择。微结构化光学透明的粘合

剂的表面的形貌特征将具有微结构化衬片的反转形貌特征。

[0109] 虽然图1、2a和2b示出了椎体形状而图3示出了网格形状的模式，但微结构化衬片的接触表面可包含本领域技术人员已知的任何形状的特征而不偏离本发明的预期范围。另外，微结构不必以规则或重复的图案例如线条或十字图案排列。微结构也可呈无规图案。

[0110] 在实施过程中，可通过首先制备PSA聚合物溶液或热熔融体并涂布到微结构化的衬片上来形成MS OCA。在一个实施例中，使用刮刀涂布机来涂布溶液。然后在烘箱中干燥涂布在衬片上的溶液。在一个实施例中，在约100°C下干燥溶液约10分钟。然后可将所得PSA与隔离衬片一起层合，从而制备粘合剂转移胶带。在第二实施例中，将粘合剂热熔融涂布在微结构化的衬片上。在第三实施例中，将MS OCA前体涂布在衬片上并在其表面上批量聚合。

[0111] 在用于刚性-刚性层合(如，用于电话或平板装置中的玻璃盖对触摸传感器玻璃的层合)的MS OCA组合物的典型施加中，首先在室温或高温下进行层合。在一个实施例中，层合在约20°C和约60°C之间的温度下进行。在层合温度下，粘合剂组合物具有至少0.3、特别是至少0.5、更特别是至少0.7的损耗角正切值。当损耗角正切值太低(即，低于0.3)时，粘合剂的初始润湿可能困难并且可能需要较高的层合压力和/或较长的按压时间，以实现良好的润湿。这可导致较长的生产周期和显示器基底中的一个或多个的可能变形。当损耗角正切值太低时，粘合剂还将保持显著的弹性特性而可能难以完全擦除初始层合时存在的微结构。较高的损耗角正切值允许MS OCA中具有更粘性的特性，从而在粘合剂的交联之前提供更完全地填充微结构的机会，而不是必须依赖于弹性记忆来试图在层合之后移除微结构。

[0112] 如图4a和4b中所示，制备层合物100的做法是：从MS OCA30的第一主表面32(非微结构化的表面)移除隔离衬片(未示出)。然后将MS OCA的第一主表面施加到第一基底10。在一个实施例中，使用橡皮辊将MS OCA施加到第一基底。然后从MS OCA的第二主表面34移除微结构化的衬片(未示出)，从而使微结构化的表面暴露，并将MS OCA的第二主表面施加到第二基底20。在施加时，在微结构化表面的重复的微结构单元36和第二基底之间形成点与点接触，从而形成粘结线50，粘结线50在第一基底和第二基底之间延伸。粘结线包含开放空气空间40的区域。

[0113] 随着第二基底与MS OCA的微结构化表面接触，非交联或轻度交联的MS OCA的第二主表面将逐渐润湿第二基底。然后进行MS OCA的均匀铺展，从而增大接触面积和减少开放空气空间的面积。连续的开放空气空间因此开始闭合而形成单独的气泡。随着时间的推移，单独的气泡也减小尺寸直至从粘结线基本上移除任何空气空间(图4b)。当润湿到由微结构导致的图案不再肉眼可见并且在显示器中无摩尔纹的程度时，层合可视为完成。如果需要，可在此时完成MSOCA的进一步交联。在一个实施例中，层合在72小时内、48小时内、24小时内、20小时内、18小时内和3小时内完成。因此可在无真空层合下除第二基底的重量外无压力地实现无缺陷层合。

[0114] 如果需要，也可在刚性-刚性层合工艺过程中使层合物经受压力和/或热以移除任何截留的气泡。在一个实施例中，在其中施加了压力和温度(如，5个大气压和60至100°C)的高压釜中处理层合物以移除任何剩余的截留气泡。良好的粘合剂流动性允许来自层合步骤的截留气泡容易地逸出粘合剂基质，从而在高压釜处理之后得到无气泡层合物。当经受增加的压力和/或热时，完成层合所需的时间量可大大减少。在一个实施例中，当经受增加的压力和/或热时，层合在不到一小时、特别是不到30分钟、更特别是不到20分钟时内完成。

[0115] 在高压釜温度下,MS OCA具有与通常使用中的温度范围(即,40°C至70°C)相同的损耗角正切值。当在典型的高压釜温度下的损耗角正切值下降为低于0.3时,粘合剂可能将不能足够快地软化以进一步润湿基底和让任何层合步骤截留的空气气泡逸出。过度的流量可能是不可取的。例如,如果损耗角正切值超过约1.5,则粘合剂的粘性特性可能太高而可能导致粘合剂挤出和渗出,尤其是在较高的压力下。通过降低温度,可减小损耗角正切值并可获得良好的层合而无挤出或渗出。因此,良好的基底润湿和易于移除气泡的组合益处使得能够在循环时间大大缩短的情况下实现高效的层合显示器组件加工。

#### [0116] 应用

[0117] 在一个示例性应用中,本发明描述的制品以及制备所述制品的方法可被结合应用于电子设备,所述电子设备例如但不限于:TV LCD面板、有源标牌显示器、手机、手持式游戏装置、导航系统、平板电脑和膝上型计算机。所述制品以及制备所述制品的方法也可用在需要无气泡层合但不需要光学透明的非光学应用中。例如,所描述的制品和方法可用在例如但不限于跟踪板和膝上型电脑的装置中。

[0118] 在一些实施例中,光学组件包括液晶显示组件,其中显示面板包括液晶显示面板。液晶显示面板是众所周知的,通常包括设置在两块基本上透明的基底(诸如玻璃基底和聚合物基底)之间的液晶材料。如本文所用,基本上透明是指每毫米厚度具有在400nm下大于约85%、在530nm下大于约90%以及在670nm下大于约90%的透射率的基底。用作电极的透明导电材料设在基本上透明的基底的内表面上。在一些情况下,基本上透明的基底的外表面上设有实质上仅一种偏振态的光通过的偏振膜。当在整个电极上选择性地施加电压时,液晶材料重新定向,以调整光的偏振态,使得图像形成。液晶显示面板也可包括液晶材料,液晶材料设置在具有多个以矩阵图案排列的薄膜晶体管TFT的TFT阵列面板与具有共用电极的共用电极面板之间。

[0119] 在一些实施例中,光学组件包括等离子体显示组件,其中显示面板包括等离子体显示面板。等离子体显示面板是众所周知的并通常包括设置在位于两块玻璃面板之间的许多微小单元中的例如氖气和氙气的稀有气体的惰性混合物。控制电路对面板内的电极充电,使气体电离而形成等离子体,该等离子体随后激发荧光粉发光。

[0120] 在一些实施例中,光学组件包括有机电致发光组件,其中显示面板包括设置在两块玻璃面板之间的有机发光二极管或发光聚合物。

[0121] 其他类型的显示面板也可得益于显示器粘结,例如具有触摸屏的电泳显示器,例如用在电子纸显示器中的那些。

[0122] 光学组件还包括基本上透明的基底,其每毫米厚度具有在400nm下大于约85%、在530nm下大于约90%以及在670nm下大于约90%的透射率。在通常的液晶显示组件中,基本上透明的基底可称为前盖板或后盖板。基本上透明的基底可包括玻璃或聚合物。可用的玻璃包括硅酸硼玻璃、钠钙硅玻璃(soda-lime)和其它适于作为保护盖用于显示器应用中的玻璃。可用的聚合物包括但不限于聚酯膜如PET、聚碳酸酯膜或板、丙烯酸类板和环烯烃聚合物,例如可得自瑞翁化工(Zeon Chemicals L.P)的Zeonox和Zeonor。这种基本上透明的基底的折射率尤其接近显示面板和/或可光聚合层的折射率。例如,在约1.45和约1.55之间。基本上透明的基底的厚度通常为约0.5mm至约5mm。

[0123] 在一些实施例中,基本上透明的基底包括触摸屏。触摸屏是本领域众所周知的并

通常包括设置在两块基本上透明的基底之间的透明导电层。例如,触摸屏可包括设置在玻璃基底与聚合物基底之间的锡锡氧化物。

#### [0124] 实例

[0125] 本发明在以下实例中有更具体的描述,这些实例仅为说明性的,因为本发明范围内的许多修改形式和变型形式对本领域的技术人员将显而易见。除非另外指明,否则在下述实例中记录的所有份数、百分比和比率均以重量计。

#### [0126] 测试方法

#### [0127] 分子量测量

[0128] PSA中的每个的重均分子量均使用常规凝胶渗透色谱(GPC)技术以四氢呋喃作为溶剂、聚苯乙烯作为标准物来测定。测量用使用2×PLgel MIXED-B色谱柱(美国加利福尼亚州的安捷伦科技公司(Agilent Technologies, California, USA))和Optilab rEX检测器(加利福尼亚州圣巴巴拉的怀雅特技术公司(Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, California))的1200系列HPLC系统来进行。样品浓度为大约0.1%(重量/重量)(在THF中)并在1.0ml/min的流量下递送,注射量为100 $\mu$ l。

#### [0129] 动态力学分析(DMA)测量

[0130] DMA测量在美国特拉华州TA仪器公司(TA Instruments, Delaware, USA)制造的ARES流变仪上进行。测试采用平行板几何形状进行。粘合剂样品厚度为约3mm并通过堆叠适宜层数的非微结构化粘合剂转移胶带而实现。温度斜坡为-40 $^{\circ}$ C至200 $^{\circ}$ C。扰动频率为1Hz。取Tan $\delta$ 峰的温度为T<sub>g</sub>。该测试还提供剪切储能模量值(G')、剪切损耗模量值(G'')和损耗角正切值(即,G''/G')

#### [0131] 凝胶含量

[0132] 基于重量计的凝胶分数采用常规提取技术使用甲基乙基酮(MEK)作为溶剂来测定。将1克PSA溶解在40g MEK中并于室温下摇动20小时。透过滤纸过滤溶液,该滤纸可以商品名“WHATMAN Grade40”得自英国肯特郡的沃特曼公司(Whatman Plc, Kent, UK)。将过滤器上的不溶组分于100 $^{\circ}$ C下干燥60分钟。称取经干燥的不溶组分的质量并用下式计算凝胶分数:

[0133] 凝胶含量(%)=(不溶组分的质量/初始粘合剂的质量) $\times$ 100。

#### [0134] 润湿行为

[0135] 使用光学显微镜观察各种微结构化光学透明的粘合剂转移胶带(MS-OCA-TT)在玻璃上的润湿行为。如下使用MS-OCA-TT将两个玻璃基层合在一起。切下约40mm $\times$ 85mm的一片MS-OCA-TT并使用橡皮辊层合到约55mm $\times$ 85mm $\times$ 0.55mm的浮法玻璃板的中心,使得MS-OCA-TT和浮法玻璃板的最长维度对齐。在此层合步骤中,移除非微结构化的衬片并将非微结构化的粘合剂表面层合到浮法玻璃板。移除MS-OCA-TT的微结构化衬片并在暴露的微结构化粘合剂表面上轻轻放置一个显微镜盖玻片(24mm $\times$ 32mm $\times$ 0.15mm)。该盖玻片定位为使得其与浮法玻璃板的中心对齐。将层合物置于显微镜载物台中并监测盖玻片中心处的润湿行为随时间的变化。

#### [0136] 180 $^{\circ}$ 剥离强度

[0137] 180 $^{\circ}$ 剥离强度在可得自日本东京岛津株式会社(Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)的Autograph AG-X拉伸测试机上测量。剥离速率为300mm/min。用于剥离强度测量的

样品按如下制备。从光学透明的粘合剂转移胶带(OCA-TT)移除RL1。使用橡皮辊将暴露的粘合剂手工层合到一片T60膜。将该T-60膜/粘合剂层合物切成约100mm长×25mm宽的条。从T-60膜/粘合剂层合物移除微结构化的衬片1(MS-L1)或RL2,具体取决于使用的是哪个OCA-TT。将暴露的粘合剂表面层合到50mm×80mm×0.7mm玻璃板的表面,该玻璃板可以商品名“EAGLE2000”得自纽约州科宁的科宁公司(Corning Incorporated, Corning, New York)。让质量为约100g的橡皮辊在约300mm/min的速度下辊压过T60膜/粘合剂条,以将T-60膜/粘合剂条层合到玻璃板。层合之后3分钟进行180°剥离强度测试。层合之后一小时在另一制得的样品上进行180°剥离强度测试。在一些情况下,另外还在层合之后24小时对样品进行剥离强度测试。

[0138] 所用材料

[0139]

材料	
缩写或商品名	说明
2-EHA	丙烯酸-2-乙基己酯

[0140]

NOA	丙烯酸正辛酯
ISTA	丙烯酸异硬脂酯，可得自日本大阪都大阪有机化学工业株式会社（Osaka Organic Chemical Industry, Ltd., Osaka, Japan）
LMA	甲基丙烯酸月桂酯
AA	丙烯酸
4-HBA	丙烯酸 4-羟丁酯
AEBP	4-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮
K-AOI	2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯，可以商品名“KARENZ AOI”得自日本东京昭和电工株式会社（Showa Denko K.K., Tokyo, Japan）。
TPO	2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦，可以商品名“Lucirin TPO”得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司（BASF Corporation, Florham Park, New Jersey）。
Irg651	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮，可以商品名“IRGACURE 651”得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司（BASF Corporation, Florham Park, New Jersey）。
V-65	热引发剂，2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)，可以商品名“V-65”得自日本大阪的和光纯药工业株式会社（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan）。
RL1	隔离衬片（非微结构化的），可以商品名“FILMBYNA 38E-0010BD”得自日本东京的藤森工业株式会社（Fujimori Kogyo Co., LTD., Tokyo, Japan）。
RL2	50微米厚的 PET 隔离衬片（非微结构化的），可以商品名“CERAPEEL MIB(T)”得自日本东京的东丽薄膜先端加工株式会社（Toray Advanced Film Co., Ltd.,

[0141]

	Tokyo, Japan)。
T60 膜	25 微米厚的电晕处理聚酯膜, 可以商品名“LUMIRROR T60”得自日本东京的东丽工业株式会社 (Toray Industries Inc., Tokyo Japan)。

[0142] 微结构化的衬片1(MS-L1)

[0143] MS-L1由一系列彼此正交的V-形沟槽组成, 这些沟槽形成x-y网格类型的图案, 节距为约197微米, 深度为约13微米。图1中示出了MS-L1的剖视图。所得沟槽形成包含一系列正方四边形锥体的形貌特征, 所述锥体的基部为约197微米, 高度为约13微米。该衬片通过本领域已知的微压印技术制备, 参见例如美国专利No. 6, 524, 675号(Mikami等人)和No. 5, 897, 930(Calhoun等人)。

[0144] 微结构化的衬片2(MS-L2)

[0145] 图2a和2b中示出了MS-L2的横截面示意图。此为双特征衬片, 其包含在其基部处为约38微米并且深度为约10微米的V-形压痕或凹穴。在三维上, 该压痕实际上为基部为约38微米、深度为约10微米的四边形锥体。该压痕以正方形阵列在也呈正方形阵列的截顶四边形锥体之上重复, 所述截顶四边形锥体的基部为约194微米并且锥体之间的沟槽宽度为约3微米。该衬片通过本领域已知的微压印技术制备, 参见例如美国专利No. 6, 524, 675号(Mikami等人)和No. 5, 897, 930(Calhoun等人)。

[0146] 微结构化的衬片3(MS-L3)

[0147] MS-L3与MS-L1类似, 不同的是沟槽的深度为约60微米并且沟槽的宽度为约120微米。所得沟槽形成包含一系列正方四边形锥体的形貌特征, 所述锥体的基部为约120微米, 深度为约60微米。该衬片通过本领域已知的微压印技术制备, 参见例如美国专利No. 6, 524, 675(Mikami等人)和No. 5, 897, 930(Calhoun等人)。

[0148] 微结构化的衬片4(MS-L4)

[0149] MS-L4由一系列彼此正交的壁组成, 这些壁形成网格图案。所述壁具有三角形横截面, 高度为约60微米并且与基部相对的夹角为40°(图3)。节距, 即壁之间的距离, 为约200微米。该衬片通过本领域已知的微压印技术制备, 参见例如美国专利No. 6, 524, 675(Mikami等人)和No. 5, 897, 930(Calhoun等人)。

[0150] 压敏粘合剂聚合物溶液的制备[0151] 压敏粘合剂溶液1(PSA-S1)

[0152] 通过混合基于重量计37.5份2-EHA、50.0份ISTA、12.5份AA和0.95份AEBP来制备PSA-S1, 这是一种包含具有可UV交联的位点的丙烯酸酯的丙烯酸类共聚物。AEBP为具有可UV交联的位点的丙烯酸酯。用乙酸乙酯(EtOAc)/MEK的混合溶剂稀释该混合物, 从而得到45重量%的单体浓度。EtOAc/MEK的重量比为20/80。以基于单体组分的重量计的0.2重量份, 向溶液中添加V-65引发剂。将溶液用氮气吹扫10分钟。在50℃的恒温浴中让聚合反应进行24小时。获得透明的粘稠溶液PSA-S1。在移除溶剂之后, 回收的PSA(PSA-1)的重均分子量 $M_w$ 为约210,000g/mol并且 $T_g$ 为约38℃。在室温下, PSA-1被认为是“刚性的”、“高模量”、“缓慢

流动”的光学透明PSA。

[0153] 压敏粘合剂溶液2(PSA-S2)

[0154] 通过混合基于重量计80.55份NOA、10.0份LMA、7.5份AA、1.6份4-HBA和0.35份AEBP来制备PSA-S2。用EtOAc/甲苯的混合溶剂稀释该混合物,从而得到45重量%的单体浓度。EtOAc/甲苯的重量比为50/50。在50℃的恒温浴中让聚合反应进行24小时。获得透明的粘稠溶液PSA-S2。在移除溶剂之后,回收的PSA(PSA-2)的 $M_w$ 为约400,000g/mol并且 $T_g$ 为约-15℃。在室温下,PSA-2被认为是“软性的”、“低模量”、“可流动”的光学透明PSA。

[0155] 压敏粘合剂溶液3(PSA-S3)

[0156] PSA-3为具有可UV交联的位点的丙烯酸类共聚物。通过混合基于重量计80.9份NOA、10.0份LMA、7.5份AA和1.6份4-HBA来制备PSA-S3。用乙酸乙酯(EtOAc)/MEK的混合溶剂稀释该混合物,从而得到35%的单体浓度。EtOAc/MEK的重量比为50/50。此外,以基于单体的重量计的0.2重量%向单体/溶剂混合物中添加V-65,并用氮气吹扫该系统10分钟。在50℃的恒温浴中让聚合反应进行24小时。获得透明的粘稠溶液。取少量样品。在从样品移除溶剂之后,回收的PSA的 $M_w$ 为400,000g/mol。向剩余的PSA溶液中添加基于溶液中PSA的重量计0.15重量%的K-AOI和基于溶液中PSA的重量计0.3重量%的TPO。让溶液于室温下混合24小时,从而制备PSA-S3。

[0157] 压敏粘合剂溶液4(PSA-S4)

[0158] 通过在玻璃容器中混合基于重量计90.0份NOA、10.0份LMA、10.0份AA和0.2份Irg651来制备PSA-S4。用氮气吹扫该单体混合物。然后通过经由低压汞灯使该混合物暴露于紫外辐照数分钟来使混合物部分聚合,从而制备粘度为约1,100mPa·s的粘稠液体。向该液体中添加基于粘稠液体的重量计0.2重量%的AEBP和0.1重量%的Irg651。充分搅拌该混合物,从而制备PSA-S4,其为预聚物浆料。

[0159] 粘合剂转移胶带的制备

[0160] 微结构化(MS)光学透明的粘合剂(OCA)转移胶带(TT)1

[0161] MS-OCA-TT-1通过使用常规的刮刀涂布机在MS-L1上涂布PSA-S1来制备。涂布后,在烘箱中于100℃下干燥粘合剂10分钟。干燥后该PSA的厚度为约75微米。随后,将暴露的粘合剂表面层合到隔离衬片RL1,从而形成MS-OCA-TT-1。

[0162] MS-OCA-TT-2

[0163] MS-OCA-TT-2与MS-OCA-TT-1类似地制备,不同的是在MS-L2上涂布PSA-S1。粘合剂溶液涂布为使得MS-L2的突起突出到粘合剂溶液中。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成MS-OCA-TT-2。干燥后该PSA的厚度为约75微米。

[0164] MS-OCA-TT-3

[0165] MS-OCA-TT-3与MS-OCA-TT-1类似地制备,不同的是使用PSA-S2代替PSA-S1。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成MS-OCA-TT-3。干燥后该PSA的厚度为约75微米。

[0166] MS-OCA-TT-4

[0167] MS-OCA-TT-4与MS-OCA-TT-1类似地制备,不同的是使用PSA-S3代替PSA-S1并使用MS-L4代替MS-L1。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成MS-OCA-TT-4。干燥后该PSA的厚度为约100微米。

[0168] MS-OCA-TT-5

[0169] MS-OCA-TT-5通过在幅材上聚合来制备。在MS-L3上涂布PSA-S4(预聚物浆料)并层合到RL1。然后,通过用低压汞灯在约 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度下辐照45秒、然后再在约 $6\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度下辐照衬片之间粘合剂的两侧45秒来使预聚物浆料聚合,从而制备MS-OCA-TT-5。该PSA的厚度为约150微米。

[0170] MS-OCA-TT-6

[0171] MS-OCA-TT-6与MS-OCA-TT-1类似地制备,不同的是使用PSA-S3代替PSA-S1。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成MS-OCA-TT-6。干燥后该PSA的厚度为约100微米。

[0172] 非微结构化(NMS)光学透明的粘合剂(OCA)转移胶带(TT)A

[0173] NMS-OCA-TT-A,即具有平整粘合剂表面(即非微结构化粘合剂表面)的常规转移胶带,与MS-OCA-TT-1类似地制备,不同的是在RL2的重剥离侧上涂布PSA-S1。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成NMS-OCA-TT-A。干燥后该PSA的厚度为约75微米。

[0174] NMS-OCA-TT-B

[0175] NMS-OCA-TT-B与NMS-OCA-TT-A类似地制备,不同的是使用PSA-S2代替PSA-S1。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成NMS-OCA-TT-B。干燥后该PSA的厚度为约75微米。

[0176] NMS-OCA-TT-C

[0177] NMS-OCA-TT-C与NMS-OCA-TT-A类似地制备,不同的是使用PSA-S3代替PSA-S1。在干燥之后,将暴露的粘合剂表面层合到RL1,从而形成NMS-OCA-TT-C。干燥后该PSA的厚度为约100微米。

[0178] NMS-OCA-TT-D

[0179] NMS-OCA-TT-D与MS-OCA-TT-5类似地制备,不同的是用RL2代替MS-L3,在RL2的重剥离侧上涂布了PSA-4这种预聚物浆料。干燥后该PSA的厚度为约150微米。

[0180] 交联的MS-OCA-TT

[0181] 通过取MS-OCA-TT-1和MS-OCA-TT-2并经由UV固化使粘合剂交联来制备具有不同交联度的MS-OCA-TT。交联采用F-300型UV固化系统通过紫外光辐照进行,该UV固化系统具有H-灯泡,灯泡功率为 $120\text{W}/\text{cm}$ ,可得自日本辐深紫外系统公司(Fusion UV Systems, Japan)。通过改变辐照时间制备具有不同交联密度的MS-OCA-TT-1和MS-OCA-TT-2的各三个样品。对于给定的MS-OCA-TT,分别使三个样品暴露于每单位面积 $400$ 、 $1,000$ 、 $3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的总能量。总的UV能量通过可得自弗吉尼亚州斯特林的EIT公司(EIT, Inc., Sterling, Virginia)的UVPOWER PUCK<sup>®</sup> II测量。

[0182] 作为交联度的相对量度,测量UV辐照前后MS-OCA-TT-1的凝胶含量。表1中显示结果。

[0183] 表1:MS-OCA-TT-1粘合剂的凝胶含量(%)

	UV 能量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	凝胶含量 (%)
[0184]	0	1.1
	400	1.5
	1,000	28.2
	3,000	70.0

[0185] 采用上述润湿行为测试方法,考察制备状态的以及经由UV辐照另外交联的MS-OCA-TT-1的润湿行为。图5示出了润湿行为随时间及另外的紫外线曝光的变化。

[0186] 如图5中所示,非交联的MS-OCA-TT-1和分别经用400和1,000mJ/cm<sup>2</sup>的另外的UV辐照轻度交联的MS-OCA-TT-1样品通过接触MS OCA的微结构化表面而逐渐润湿玻璃盖。首先形成在各个微结构化重复单元处的点与点接触。然后均匀铺展。接下来,由微结构所形成的开放沟槽形成为单独的气泡。最终,单独的气泡变小并消失。通过该过程,除玻璃盖的重量外,无需借助另外的压力,使用无真空层合方法即产生了无缺陷层合。另一方面,经用3,000mJ/cm<sup>2</sup>的另外的UV辐照高度交联的MS OCA不润湿玻璃盖。在玻璃盖最初接触微结构化的粘合剂表面之后,初始表面结构保持6天。

[0187] 如图6中所示,MS-OCA-TT-2的润湿行为与MS-OCA-TT-1的相似,从而遵循相似的润湿机制。

[0188] 如图7中所示,MS-OCA-TT-3(无另外的UV辐照)的润湿行为随时间的变化遵循与MS-OCA-TT-1相似的机制。然而,使MS-OCA-TT-3完全润湿玻璃盖所需的时间显著少于MS-OCA-TT-1的时间,为约3小时,相比之下,MS-OCA-TT-1的时间为约5小时和约18小时之间。与MS-OCA-TT-1相比,MS-OCA-TT-3为较软、较低模量、较低T<sub>g</sub>(低于室温)的粘合剂,据认为,这些因素有助于更快的润湿行为。

[0189] 实例1、实例2、比较例3和比较例4考察了在两个玻璃板的“刚性-刚性”层合中粘合剂微结构表面和粘合剂类型对粘合剂润湿特性的影响。使用无真空层合方法然后是最终的高压釜步骤来制备层合物。

[0190] 实例1

[0191] 使用无真空层合程序在两个玻璃面板之间层合MS-OCA-TT-1。将一片MS-OCA-TT-1(200mm×120mm)层合到220mm×125mm×0.70mm的玻璃板,该玻璃板可以商品名“EAGLE2000”得自纽约州科宁的科宁公司(Corning Incorporated, Corning, New York)。从MS-OCA-TT-1移除RL1并使用橡皮辊将平整的粘合剂表面手工层合到玻璃板,使得胶带和板的长度和宽度维度一致。接下来,从胶带移除MS-L1并在暴露的微结构化粘合剂表面上轻轻放置一个50mm×80mm×0.7mm的玻璃板,该玻璃板可以商品名“EAGLE2000”得自科宁公司(Corning Incorporated)。让层合物在环境条件下静置1天。视觉观察润湿行为并记录在表2中。将层合物置于型号为29381的高压釜中,该高压釜可得自日本东京的栗原制造株式会社(Kurihara Manufactory, Tokyo, Japan)。在室温及250kPa压力下高压釜处理层合物30分钟。从高压釜取出样品并视觉观察润湿特性。结果记录在表2中。

[0192] 比较例A

[0193] 用NMS-OCA-TT-A代替MS-OCA-TT-1,按实例1中描述的程序在两个玻璃板之间层合NMS-OCA-TT-A。移除RL1以层合到第一玻璃板并移除RL2以层合到第二玻璃板。视觉观察高压釜处理前后的润湿行为并将观察结果记录在表2中。

[0194] 实例2

[0195] 用NMS-OCA-TT-3代替MS-OCA-TT-1,按实例1中描述的程序在两个玻璃板之间层合MS-OCA-TT-2。移除RL1以层合到第一玻璃板并移除MS-L2以层合到第二玻璃板。视觉观察高压釜处理前后的润湿行为并将观察结果记录在表2中。

[0196] 比较例B

[0197] 用NMS-OCA-TT-B代替MS-OCA-TT-1,按实例1中描述的程序在两个玻璃板之间层合NMS-OCA-TT-B。移除RL1以层合到第一玻璃板并移除RL2以层合到第二玻璃板。视觉观察高压釜处理前后的润湿行为并将观察结果记录在表2中。

[0198] 如表2中可见,NMS-OCA往往截留尺寸较大的空气气泡,这样的气泡一般更难经由高压釜处理而移除。相比之下,MS-OCA润湿行为从玻璃与粘合剂之间在几乎每个微结构化特征处的点与点接触开始。如前所述,玻璃的润湿区域均匀地铺展。因此,在整个层合物中均匀地形成尺寸较小的空气气泡。这些较小、较均匀地分布的气泡一般更易于经由高压釜处理而移除。

[0199] 表2

[0200]

样品	润湿行为	
	高压釜处理前	高压釜处理后
实例 1	均匀的小空气气泡	无空气气泡
比较例 A	不均匀的大空气气泡	无空气气泡
实例 2	均匀的小空气气泡	无空气气泡
比较例 B	不均匀的大空气气泡	空气气泡被保留

[0201] 实例3、实例4、比较例C和比较例D考察了粘合剂微结构表面和粘合剂类型对粘合剂对玻璃板的粘合随粘合剂与玻璃板之间的接触时间的变化的影响。

[0202] 实例3

[0203] 使用180°剥离强度测试方法中描述(layering)的层合程序由MS-OCA-TT-1制备层合物,从而形成实例3。180°剥离强度测试结果示于表3中。

[0204] 比较例C

[0205] 使用180°剥离强度测试方法中描述(layering)的层合程序由NMS-OCA-TT-A制备层合物,从而形成比较例C。180°剥离强度测试结果示于表3中。

[0206] 实例4

[0207] 使用180°剥离强度测试方法中描述(layering)的层合程序由MS-OCA-TT-3制备层合物,从而形成实例4。180°剥离强度测试结果示于表3中。

[0208] 比较例D

[0209] 使用180°剥离强度测试方法中描述的分层程序由NMS-OCA-TT-B制备层合物,从而形成比较例D。180°剥离强度测试结果示于表3中。

[0210] 表3

[0211]

	在层合之后不同时间时的剥离强度 (N/25mm)		
	3分钟	1小时	24小时
实例3	0.12	1.25	15.7 (锚定失效*)
比较例C	0.7	1.5	14.7 (锚定失效*)
实例4	17.8	20.1	-
比较例D	18.2	20.8	-

[0212] \*锚定失效指粘合剂与T60膜背衬之间的失效。

[0213] 表3中的数据表明,由MS-OCA-TT-1制得的层合物(实例3)比由NMS-OCA-TT-A制得的层合物(比较例C)具有较低的初始剥离强度(在3分钟时的强度)。据信实例3的低剥离强度可使得其在初始层合之后是可再加工的粘合剂。另外,结合最终的高压釜步骤,其能够使用无真空层合方法形成无气泡的层合物。虽然比较例C具有相当低的初始剥离强度,但其剥离强度是实例3的至少5倍高并据信是不可再加工的。

[0214] 表3中的数据还表明,由MS-OCA-TT-3制得的层合物(实例4)与由NMS-OCA-TT-B制得的层合物(比较例D)相比具有相似的初始剥离强度(在3分钟时的强度)。虽然两个粘合剂均显示出高的剥离强度,但MS-OCA-TT-3具有能够结合最终的高压釜步骤使用无真空层合方法形成无气泡层合物的附加好处(参见表2,实例2),而NMS-OCA-TT-B不形成无气泡的层合物(参见表2,比较例B)。由较高T<sub>g</sub>的粘合剂PSA-1形成的粘合剂(实例3和比较例C)与由较低T<sub>g</sub>的粘合剂PSA-2形成的粘合剂(实例4和比较例D)之间的剥离强度差异在层合之后的早期相当大,较低T<sub>g</sub>的粘合剂表现出显著较高的粘合。

[0215] 实例5

[0216] 在两个玻璃面板之间层合MS-OCA-TT-4。玻璃面板之一具有油墨台阶,即形貌特征。具有油墨台阶的玻璃面板为80mm×55mm×0.7mm的浮法玻璃片,在其周界的整个长度周围印刷有20微米厚×6mm宽的油墨台阶。层合程序如下。首先将一片MS-OCA-TT-4(100mm×70mm)层合到72mm×47mm×0.70mm的玻璃板。从MS-OCA-TT-4移除RL1,并使用橡皮辊将平整的粘合剂表面手工层合到玻璃板,使得胶带和板的长度和宽度维度一致。接下来,从MS-

OCA-TT-4移除MS-L4并在暴露的微结构化粘合剂表面上轻轻放置具有油墨台阶的玻璃板。数分钟后,用2kg辊将层合物压制3个循环。在油墨台阶区域的内部中MS-OCA-TT-4的微结构化表面的接触和润湿开始于油墨台阶区域中微结构化粘合剂的连续(开放)空气空间经由MS-OCA-TT-4的流动而变为独立的气泡之前。然后将层合物置于型号为29381的高压釜中,该高压釜可得自日本东京的栗原制造株式会社(Kurihara Manufactory, Tokyo, Japan)。将层合物在60℃和500kPa压力下高压釜处理30分钟。从高压釜取出样品并视觉观察层合性能。结果记录在表4中。

[0217] 视觉观察后,用实例5中制得的层合物在升高的温度和湿度下进行可靠性测试。首先,如下进行OCA的UV交联:使用可得自日本东京的辐深系统日本公司(Fusion Systems Japan KK, Tokyo, Japan)的Fusion UV F-300型(H-灯泡,120W/cm)通过具有油墨台阶的玻璃板在层合物上辐照紫外光。通过可得自弗吉尼亚州斯特林的EIT公司(EIT, Inc., Sterling, Virginia)的“UV POWER PUCK II”测得,对于UV-A(320-390nm),总的UV能量为2261mJ/cm<sup>2</sup>,对于UV-B(280-320nm),总的UV能量为1615mJ/cm<sup>2</sup>,对于UV-C(250-260nm),总的UV能量为222mJ/cm<sup>2</sup>。接下来,将层合物置于恒温恒湿室中。老化条件为65℃和90%相对湿度,3天。在老化处理之后,层合物的视觉检查表明该层合物无缺陷,未观察到气泡。

#### [0218] 实例6

[0219] 在两个玻璃面板之间层合MS-OCA-TT-5;如实例5中所述,玻璃面板之一具有油墨台阶,即形貌特征。用MS-OCA-TT-5代替MS-OCA-TT-4,按实例5的程序层合MS-OCA-TT-5。移除RL1以层合到平整玻璃板并移除MS-L3以层合到具有油墨台阶的玻璃板。在油墨台阶区域的内部中MS-OCA-TT-5的微结构化表面的接触和润湿开始于油墨台阶区域中微结构化粘合剂的连续(开放)空气空间经由MS-OCA-TT-5的流动而变为独立的气泡之前。视觉观察高压釜处理之后的层合性能并将观察结果记录在表4中。

[0220] 视觉观察后,用实例6中制得的层合物在高温高湿度下进行可靠性测试。在如实例5中所述在高温高湿度下交联和老化后,层合物的视觉检查表明该层合物无缺陷,未观察到气泡。

#### [0221] 比较例E

[0222] 在两个玻璃面板之间层合MS-OCA-TT-6;玻璃面板之一如实例5中所述具有油墨台阶,即形貌特征。用MS-OCA-TT-6代替MS-OCA-TT-4,按实例5的程序层合MS-OCA-TT-6。移除RL1以层合到平整玻璃板并移除MS-L1以层合到具有油墨台阶的玻璃板。在此比较例中,在油墨台阶区域的内部中MS-OCA-TT-6的微结构化表面的接触和润湿开始于油墨台阶区域中微结构化粘合剂的连续(开放)空气空间经由MS-OCA-TT-6的流动而变为独立的气泡之后。在这种情况下,由于油墨台阶区域中OCA所致的密封,故在高压釜程序之前在油墨台阶区域的内部中存在大的空气气泡。视觉观察高压釜处理后的层合性能并将观察结果记录在表4中。

#### [0223] 比较例F

[0224] 在两个玻璃面板之间层合NMS-OCA-TT-C;玻璃面板之一如实例5中所述具有油墨台阶,即形貌特征。用NMS-OCA-TT-C代替MS-OCA-TT-4,按实例5的程序层合NMS-OCA-TT-C。移除RL1以层合到平整玻璃板并移除RL2以层合到具有油墨台阶的玻璃板。在此比较例中,在油墨台阶区域的内部中NMS-OCA-TT-C粘合剂的接触和润湿甚至在油墨台阶区域中NMS-

OCA-TT-C粘合剂已完全润湿油墨台阶区域后也不发生。在这种情况下,由于油墨台阶区域中OCA所致的密封,故在高压釜程序之前在油墨台阶区域的内部中存在大的空气空间。视觉观察高压釜处理后的层合性能并将观察结果记录在表4中。

[0225] 比较实例G

[0226] 在两个玻璃面板之间层合NMS-OCA-TT-D;玻璃面板之一如实例5中所述具有油墨台阶,即形貌特征。用NMS-OCA-TT-D代替MS-OCA-TT-4,按实例5的程序层合NMS-OCA-TT-D。移除RL1以层合到平整玻璃板并移除RL2以层合到具有油墨台阶的玻璃板。在此比较例中,在油墨台阶区域的内部中NMS-OCA-TT-D粘合剂的接触和润湿甚至在油墨台阶区域中NMS-OCA-TT-D粘合剂已完全润湿油墨台阶区域后也不发生。在这种情况下,由于油墨台阶区域中OCA所致的密封,故在高压釜程序之前在油墨台阶区域的内部中存在大的空气空间。视觉观察高压釜处理后的层合性能并将观察结果记录在表4中。

[0227] 表4

[0228]

实例	层合性能
实例5	无空气气泡
实例6	无空气气泡
比较例E	空气气泡被保留
比较例F	空气气泡被保留
比较例G	空气气泡被保留

[0229] 虽然已参考优选实施例来描述本发明,但是本领域的技术人员应当认识到,在不脱离本发明的实质和范围的前提下,可在形式上和细节上做出修改。

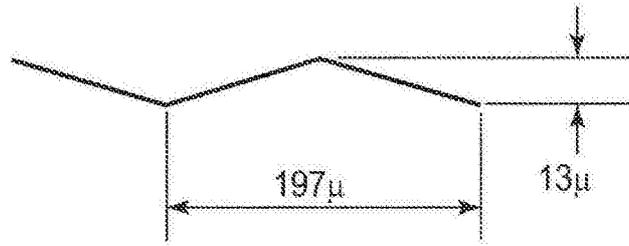


图1

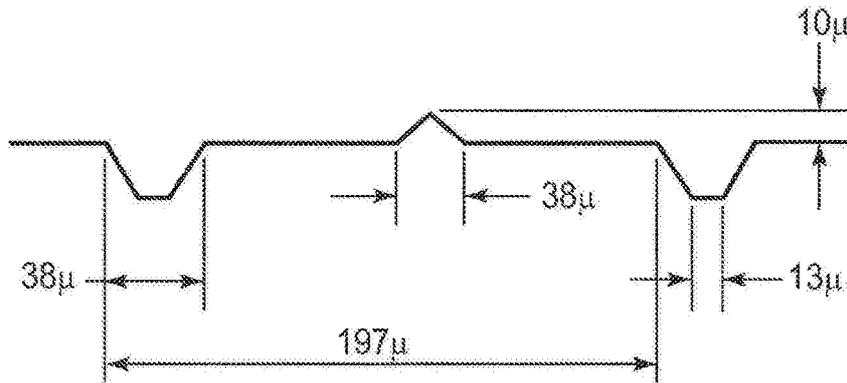


图2a

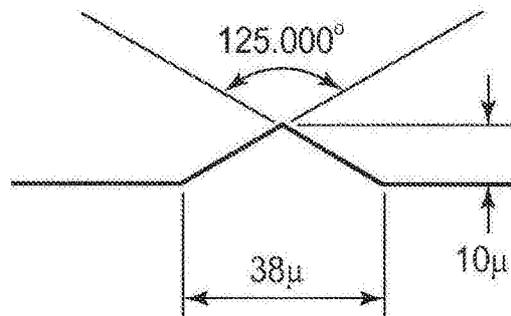


图2b

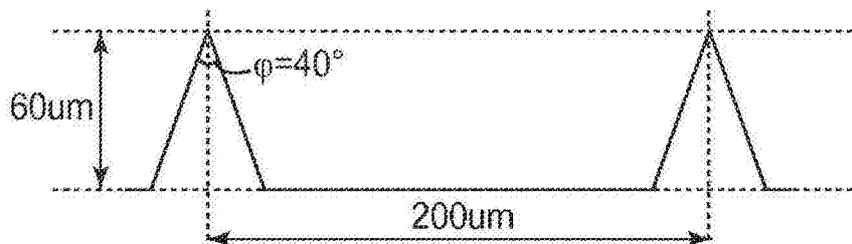


图3

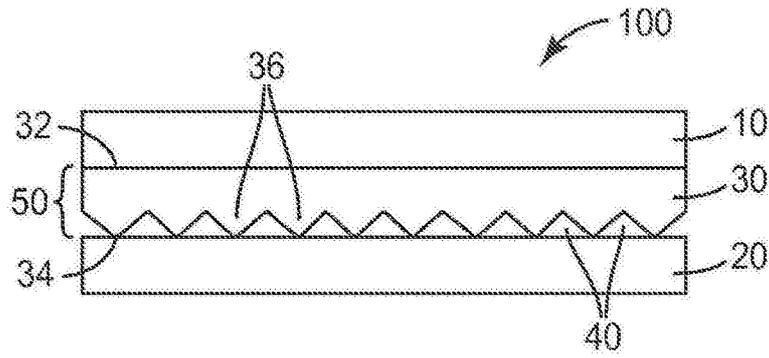


图4a

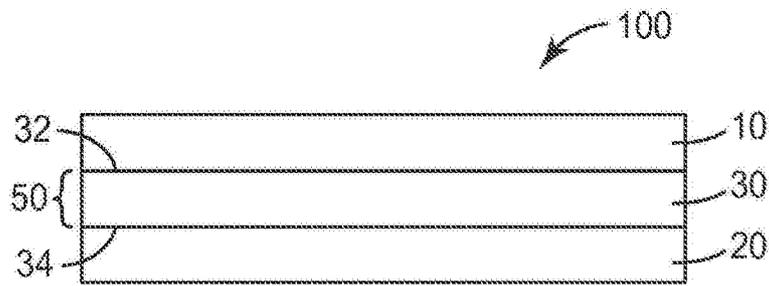


图4b

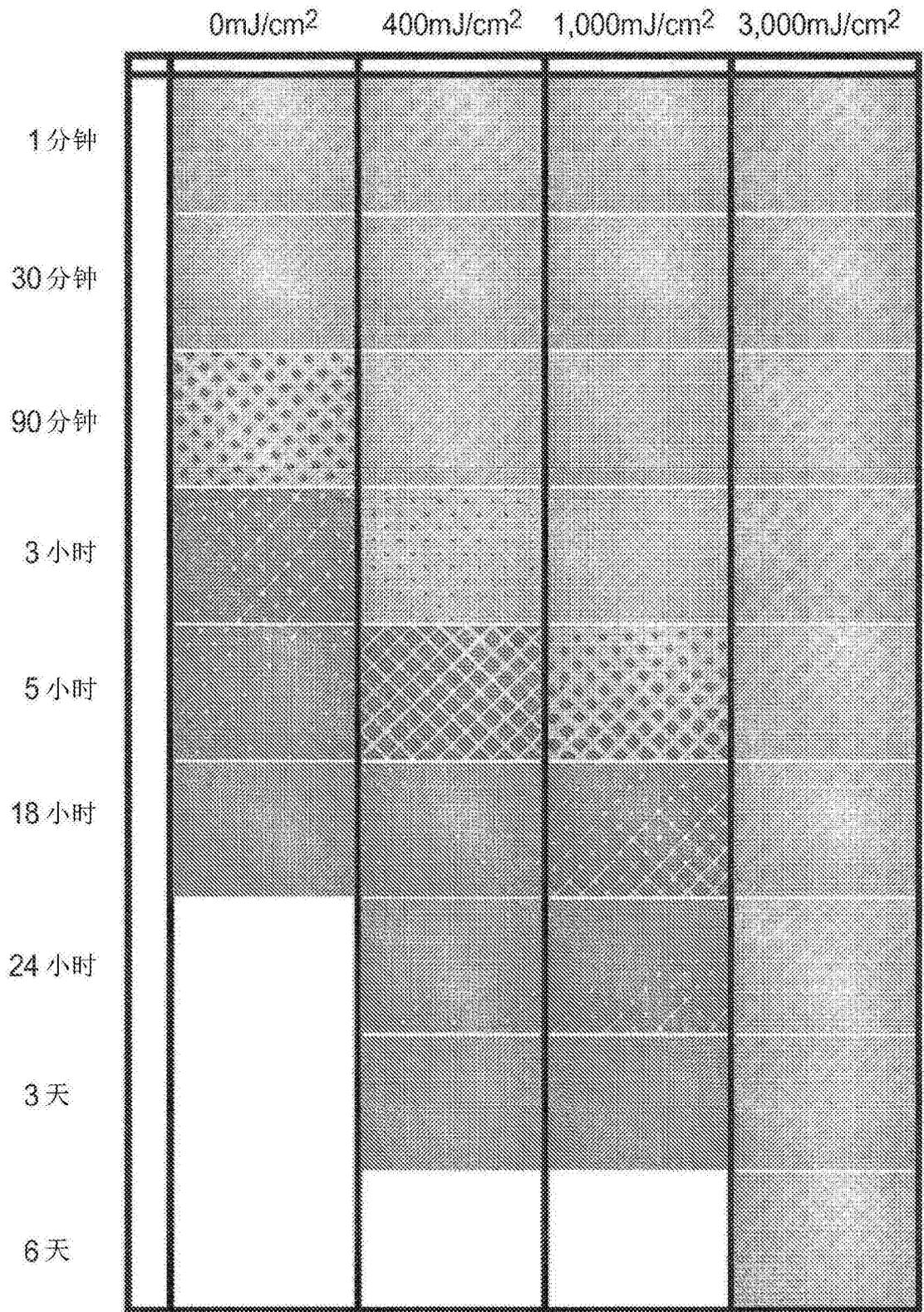


图5

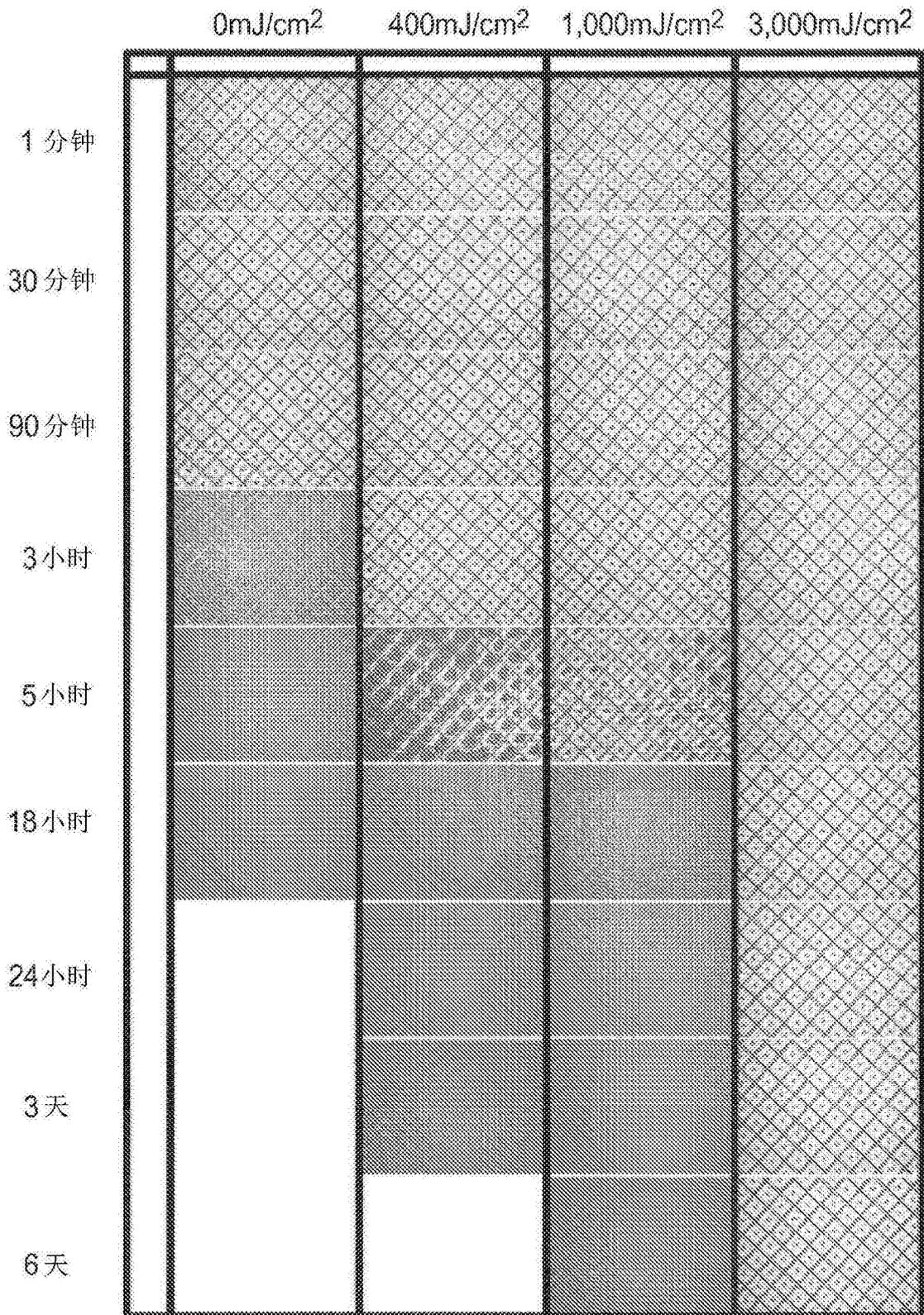


图6

45秒	30秒	20秒	15秒	5秒
30分钟	12分钟	90秒	70秒	60秒
180分钟	150分钟	120分钟	70分钟	

图7