



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910340 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200880123708. 9

(22) 申请日 2008. 10. 31

(30) 优先权数据

60/986, 298 2007. 11. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/081957 2008. 10. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02009/061673 EN 2009. 05. 14

(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 凯文·R·沙费尔

奥德丽·A·谢尔曼

莱恩·E·马克斯

詹姆斯·M·尼尔森

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 9/00 (2006. 01)

C09J 125/08 (2006. 01)

B32B 7/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1263913 A1, 2002. 12. 11,

CN 1189181 A, 1998. 07. 29,

WO 0214448 A3, 2002. 06. 06,

审查员 皋锋

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

具有漫射性质的光学粘合剂

(57) 摘要

本发明提供了一种还漫射可见光的光学粘合剂,其包含粘合剂基体和嵌段共聚物的共混物,所述粘合剂基体是光学粘合剂。所述粘合剂可以是压敏粘合剂并且包含酸性或碱性官能团。所述嵌段共聚物可以是二嵌段共聚物,包含高 T_g 嵌段和官能团嵌段,该官能团嵌段的官能团与所述粘合剂基体的官能团互补以形成酸-碱相互作用。所述粘合剂还可以包含交联剂。

1. 一种光透射粘合剂,其包含:

光学透明的基于丙烯酸酯的压敏粘合剂基体;和

分散在所述粘合剂基体内的嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物是 AB 型的基于苯乙烯的二嵌段共聚物,其中 A 表示具有较高 T_g 的嵌段并且 B 表示含有酸性或碱性官能团的弹性体的嵌段,和所述 B 嵌段和所述压敏粘合剂基体形成酸-碱相互作用,其中所述粘合剂包括比可见光的波长更大的相分离的微区,且其中所述微区为 1.0 至 10.0 微米。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述相分离的微区包括所述嵌段共聚物的嵌段。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述嵌段共聚物是二嵌段共聚物,其中至少一个嵌段的 T_g 大于 40°C 。

4. 根据权利要求 3 所述的粘合剂,其中所述嵌段共聚物包含碱官能嵌段。

5. 根据权利要求 2 所述的粘合剂,其中所述二嵌段共聚物包括苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述粘合剂基体包括酸官能共聚物。

7. 根据权利要求 6 所述的粘合剂,其中所述粘合剂基体包括(甲基)丙烯酸酯共聚物。

8. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述粘合剂的浊度值大于 20% 并且光透射率($T\%$)大于 90%。

9. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其还包含交联剂。

10. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述粘合剂还包含微结构化图案。

11. 一种光学制品,其包括:

光学膜;和

至少部分地涂布在所述光学膜上的漫射粘合剂,其中所述漫射粘合剂包含光学透明的基于丙烯酸酯的压敏粘合剂基体;和

分散在所述粘合剂基体内的嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物是 AB 型的基于苯乙烯的二嵌段共聚物,其中 A 表示具有较高 T_g 的嵌段并且 B 表示含有酸性或碱性官能团的弹性体的嵌段,和所述 B 嵌段和所述压敏粘合剂基体形成酸-碱相互作用,其中所述粘合剂包括相分离的微区,且其中所述微区为 1.0 至 10.0 微米。

12. 根据权利要求 11 所述的光学制品,其中所述光学膜包括:

可见镜面膜、颜色镜面膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏振增亮薄膜、反射偏振反射式偏光增亮薄膜、吸收性偏振器膜、光学透明的膜、有色膜或者抗反射性膜。

13. 根据权利要求 11 所述的光学制品,其中所述光学透明的压敏粘合剂基体包括(甲基)丙烯酸酯共聚物。

14. 根据权利要求 11 所述的光学制品,其中所述嵌段共聚物包括苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

15. 根据权利要求 11 所述的光学制品,其中所述漫射粘合剂还包含交联剂。

16. 一种光学层压板,其包括:

基底;和

层压在所述基底上的光学制品,其中所述光学制品包含:

光学膜 ;和

至少部分地涂布在所述光学膜上的漫射粘合剂,其中所述漫射粘合剂包含光学透明的基于丙烯酸酯的压敏粘合剂基体 ;和分散在所述粘合剂基体内的嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物是AB型的基于苯乙烯的二嵌段共聚物,其中A表示具有较高T_g的嵌段并且B表示含有酸性或碱性官能团的弹性体的嵌段,和所述B嵌段和所述压敏粘合剂基体形成酸-碱相互作用,其中所述粘合剂包含相分离的微区,且其中所述微区为1.0至10.0微米。

17. 根据权利要求16所述的光学层压板,其中所述基底包括 :防粘衬垫、光学膜或者电子装置的外表面。

18. 根据权利要求16所述的光学层压板,其中所述光学透明的压敏粘合剂基体包括(甲基)丙烯酸酯共聚物。

19. 根据权利要求16所述的光学层压板,其中所述嵌段共聚物包括苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

20. 根据权利要求16所述的光学层压板,其中所述漫射粘合剂还包含交联剂。

具有漫射性质的光学粘合剂

技术领域

[0001] 本公开涉及具有光学漫射性质的粘合剂。

背景技术

[0002] 为了有效的操作和增强的可读性,信息显示器(例如液晶显示器和背投屏幕)通常依赖于光漫射光学构造。这种光漫射构造通过向前散射来自光源的光而不显著损失该向前散射的光的强度而在这些显示器中起关键性的作用。这种散射的、但是高透光度的所得光通过减少朝着光源向后散射或者反射的入射光的量而给予这种显示器所希望的背景亮度。这种“反向散射的”光的消除或者限制是设计这些光漫射构造中的关键因素。可以通过将另外的漫射体部件加入该系统中、或者在一些情况下通过将漫射性质结合在现存的部件中而将漫射体结合在光学系统中。

[0003] 将另外的部件加入光学系统中具有以下缺点:引入另外的吸收并且产生可以反射光的另外的界面,由此引起照明的损失以及其他形式的图象退化。另外,在一些多层系统中可能难以或者不可能加入另外的部件。

[0004] 将漫射性质结合在现存的光学部件中可以通过例如蚀刻或喷砂现存的光学部件的表面或者通过填充或包埋具有漫射颗粒的光学部件(例如粘合剂层)而实现。然而,将漫射层结合在该系统的现存的部件中使部件设计变得复杂,增加了制造步骤,并且可能对性能以及在制造期间的产品产率有不利影响。尤其是,颗粒的使用可能通过反向散射而降低入射光的总亮度或透射比。

发明内容

[0005] 所希望的是在不添加颗粒或填料的情况下也可以被制得能漫射光的光学部件层,如粘合剂层。颗粒和填料的加入是有问题的,这不仅是由于反向散射的复杂性,而且因为这些颗粒和填料使粘合剂不能被过滤,这种过滤是增加粘合剂纯度通常所需的工艺。

[0006] 提供了能够漫射可见光的粘合剂组合物。在一些实施例中,这些漫射粘合剂组合物包含光学透明的压敏粘合剂基体、分散在该粘合剂基体内的嵌段共聚物,其中所述粘合剂包括比可见光的波长更大的相分离的微区。所述粘合剂组合物还可以包含交联剂。

[0007] 还提供了光学制品,该光学制品包括光学膜以及至少部分地涂布在该光学膜上的漫射粘合剂,其中该漫射粘合剂包含光学透明的压敏粘合剂基体以及分散在该粘合剂基体内的嵌段共聚物。该粘合剂包括相分离的微区。

[0008] 此外,提供了光学层压板。该光学层压板包括基底以及层压在该基底上的光学制品。层压在该基底上的光学制品包括光学膜以及至少部分地涂布在该光学膜上的漫射粘合剂,其中该漫射粘合剂包含光学透明的压敏粘合剂基体以及分散在该粘合剂基体内的嵌段共聚物。该粘合剂包括相分离的微区。

具体实施方式

[0009] 公开了还起漫射可见光作用的光学粘合剂。漫射粘合剂组合物包含分散在粘合剂基体内的嵌段共聚物。分散的嵌段共聚物可以均匀地或者随机地分散。在粘合剂基体和嵌段共聚物之间的酸碱相互作用有助于粘合剂的结构完整性,所述粘合剂还可包含交联剂。漫射粘合剂包括比可见光的波长更大的相分离的微区。漫射粘合剂不含或者基本上不含漫射颗粒。

[0010] 本文所用术语“粘合剂”是指用于将两种粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的例子是非粘性的粘合剂(即,冷密封粘合剂)、热活化粘合剂、结构粘合剂和压敏粘合剂。

[0011] 非粘性的粘合剂对大多数基底具有有限的或者低的粘着性,但是当与特定的目标基底成对或者当两层非粘性的粘合剂接触时可以具有可接受的粘合强度。非粘性的粘合剂通过亲和力来粘附。

[0012] 热活化的粘合剂在室温下是不粘的,但是在升高的温度下变粘并且能够粘合到基底上。这些粘合剂的 T_g 或熔点 (T_m) 通常高于室温。当将温度升高到高于 T_g 或 T_m 时,储能模量通常下降并且粘合剂变粘。

[0013] 结构粘合剂是指可以粘合其他高强度材料(例如,木材、复合材料或金属)的粘合剂,以便该粘合剂粘合强度超过 6.0MPa(1000psi)。

[0014] 压敏粘合剂(PSA)组合物是本领域普通技术人员所熟知的,具有包括如下的性质:(1)干粘性和永久粘性,(2)在不超过手指压力下具有粘附性,(3)足以保持在粘附体上的能力;以及(4)足以从粘附体上清洁去除的内聚强度。已发现可以很好地用作 PSA 的材料为这样的聚合物,该聚合物被设计并配制成可呈现所需的粘弹性,从而导致粘性、剥离粘接强度以及剪切保持力达到所需的平衡。得到性质的适当平衡不是简单的方法。

[0015] 本文所用术语“漫射粘合剂”或“漫射压敏粘合剂”是指光学透射的并且还漫射可见光的粘合剂或压敏粘合剂。

[0016] 除非另外指明,“光学透明的”是指具有对于至少一部分可见光谱(约 400 至约 700nm)的高透光率并且显示出低浊度的粘合剂或制品。

[0017] 除非另外指明,“光学透射的”是指具有对于至少一部分可见光谱(约 400 至约 700nm)的高透光率的粘合剂或制品

[0018] 本文所用术语“聚合物”是指为均聚物或共聚物的聚合物材料。本文所用术语“均聚物”是指为一种单体的反应产物的聚合物材料。本文所用术语“共聚物”是指为至少两种不同单体的反应产物的聚合物材料。本文所用术语“嵌段共聚物”是指通过至少两种不同的聚合物嵌段互相共价键合而形成的共聚物。所述两种不同的聚合物嵌段被称为 A 嵌段和 B 嵌段。典型地,A 嵌段通过在 A 嵌段和 B 嵌段之间的相分离而在由较不刚性的 B 嵌段形成的占优势的连续相内提供不连续的增强“微区”,以内聚地增强弹性体。本文所用术语“相分离”是指在包含较软的 B 嵌段和粘合剂基体相的基体中存在有区别的增强 A 嵌段域(即,微区)。为了用作漫射体,相分离的微区应大于可见光的波长(约 400 至约 700nm)。

[0019] 术语“ T_g ”和“玻璃化转变温度”可互换使用,并且是指当将无定形聚合物加热到某一温度并且其经历从硬的、玻璃质的、或脆性的状态相当突然地转变到柔软的或弹性体的状态时在无定形聚合物中发生可逆变化的温度。除非另外指明, T_g 值是指通过差示扫描量热法(DSC)测量的值。

[0020] 在本文所描述的聚合物之间存在的“酸碱相互作用”可以被描述为路易斯酸碱型相互作用。路易斯酸碱相互作用需要一种化学组分是电子受体（酸）并且另一种化学组分是电子供体（碱）。所述电子供体提供了未共享的电子对，并且所述电子受体提供了可以容纳这些另外的未共享的电子对的轨道体系。

[0021] 本公开的漫射粘合剂的典型的实施例包含：粘合剂基体、分散在该粘合剂基体内的嵌段共聚物以及交联剂。粘合剂基体和嵌段共聚物之间的酸碱相互作用有助于漫射粘合剂组合物的结构完整性。

[0022] 在漫射粘合剂组合物中的粘合剂基体一般是光学透明的粘合剂。在一些实施例中，光学透明的粘合剂的透射率 $a\%$ 为 95% 或更大，或者甚至为 99% 或更大。此外，在一些实施例中，光学透明的粘合剂的浊度值为 3% 或更小、或者甚至为 1% 或更小。在一些实施例中，光学透明的粘合剂的透明度值为 99% 或更大。在一些实施例中，粘合剂是光学透明的压敏粘合剂。压敏粘合剂组分可以是单一的压敏粘合剂或者压敏粘合剂可以是两种或更多种压敏粘合剂的组合。

[0023] 用于本公开中的光学透明的压敏粘合剂包括：例如，基于天然橡胶、合成橡胶、苯乙烯嵌段共聚物、聚乙烯醚、聚（甲基）丙烯酸酯（包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯）、聚烯烃以及有机硅的那些压敏粘合剂。

[0024] 这些光学透明的压敏粘合剂通常是基于丙烯酸酯的压敏粘合剂，并且包括酸性或碱性的共聚物。在大多数实施例中，基于丙烯酸酯的压敏粘合剂是酸性共聚物。通常，随着用于制备酸性共聚物的酸性单体的比例的增加，得到的粘合剂的内聚强度增加。酸性单体的比例通常根据在本公开的共混物中存在的酸性共聚物的比例来进行调节。

[0025] 为了实现压敏粘合剂的特性，可以将相应的共聚物调节为具有小于约 0°C 的所得玻璃化转变温度 (T_g)。特别优选的压敏粘合剂共聚物是（甲基）丙烯酸酯共聚物。这种共聚物通常衍生自包含约 40 重量%至约 98 重量%、通常至少 70 重量%、或者至少 85 重量%、或者甚至约 90 重量%的至少一种（甲基）丙烯酸烷基酯单体的单体，该（甲基）丙烯酸烷基酯单体作为均聚物时具有小于约 0°C 的 T_g 。

[0026] 这样的（甲基）丙烯酸烷基酯单体的例子是其中烷基包含约 4 个碳原子至约 12 个碳原子的那些单体，并且包括但不限于：丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、以及它们的混合物。任选地，作为均聚物时具有大于 0°C 的 T_g 的其他乙烯基单体和（甲基）丙烯酸烷基酯单体（例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯等等）可以与这些低 T_g 的（甲基）丙烯酸烷基酯单体以及可共聚的碱性或酸性的单体中的一种或多种共同使用，前提是得到的（甲基）丙烯酸酯共聚物的 T_g 小于约 0°C 。

[0027] 在一些实施例中，所希望的是使用不含烷氧基基团的（甲基）丙烯酸酯单体。本领域技术人员理解烷氧基基团。

[0028] 当使用时，可用作压敏粘合剂基体的碱性（甲基）丙烯酸酯共聚物通常衍生自碱性单体，这些碱性单体包含约 2 重量%至约 50 重量%、或者约 5 重量%至约 30 重量%的可共聚的碱性单体。

[0029] 当用于形成压敏粘合剂基体时，酸性（甲基）丙烯酸酯共聚物通常衍生自酸性单体，这些酸性单体包含约 2 重量%至约 30 重量%、或者约 2 重量%至约 15 重量%的可共聚

的酸性单体。

[0030] 在一些实施例中,聚(甲基)丙烯酸压敏粘合剂基体衍生自在约 1 重量%和约 20 重量%之间的丙烯酸以及在约 99 重量%和约 80 重量%之间的丙烯酸异辛酯、2-乙基己基丙烯酸酯或丙烯酸正丁酯组分中的至少一种。在一些实施例中,压敏粘合剂基体衍生自在约 2 重量%和约 10 重量%之间的丙烯酸以及在约 90 重量%和约 98 重量%之间的丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸正丁酯组分中的至少一种。

[0031] 压敏粘合剂可以是内在发粘的。如果需要,可以将增粘剂加入基体材料中以形成压敏粘合剂。可用的增粘剂包括:例如,松香酯树脂、芳香烃树脂、脂肪烃树脂以及萜烯树脂。可以将其他材料加入以用于特定目的,包括:例如,油、增塑剂、抗氧化剂、紫外线(“UV”)稳定剂、氢化的丁基橡胶、颜料、固化剂、聚合物添加剂、增稠剂、链转移剂以及其他添加剂,前提是它们不降低压敏粘合剂的光学透明度。

[0032] 分散在粘合剂基体中的嵌段共聚物可以选自一系列的嵌段共聚物类型。嵌段共聚物可以是:例如,二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、星形嵌段共聚物或者它们的组合。

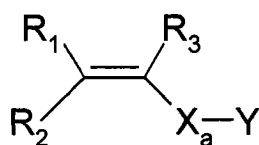
[0033] 在一些实施例中,嵌段共聚物是 AB 型的二嵌段共聚物,其中 A 表示具有较高 T_g 的嵌段并且 B 表示含有酸性或碱性官能团的弹性体的嵌段。因为 A 嵌段的溶解度参数与 B 嵌段十分不同,所以 A 嵌段相和 B 嵌段相通常是分离的。因为嵌段共聚物分散在粘合剂基体内并且 B 嵌段通过酸碱相互作用与粘合剂基体发生相互作用,所以 A 嵌段可以相分离以在较软的、弹性体的 B 嵌段/粘合剂基体的连续域内形成有区别的区域(例如,微区)。所希望的是这些微区足够大以便向前散射入射光,但是不会大到它们反向散射入射光。通常这些微区比可见光的波长(约 400 至约 700nm)更大。在一些实施例中,微区大小为 1.0 至 10 微米、1.0-5.0 微米、或者 1.0-4.0 微米或者甚至 1.05-3.0 微米。

[0034] 通常, A 嵌段包括具有相对较高的 T_g 的单体。高 T_g 的单体一般是那些单烯键不饱和单体,它们作为均聚物时具有大于约 20℃ 的玻璃化转变温度(T_g)。在一些情况下,这些单体作为均聚物时具有大于 40℃ 或者大于 60℃ 的 T_g。通常 A 嵌段独立地衍生自由苯乙烯或非叔烷基醇的(甲基)丙烯酸酯组成的组的单烯键不饱和单体。苯乙烯是特别优选的单体。

[0035] 一般地, B 嵌段包括为弹性体的并且具有与粘合剂基体聚合物较大的相容性的单体。另外, B 嵌段包括与粘合剂基体的官能团互补的官能团。如果粘合剂基体包含酸性单体,那么 B 嵌段包含碱性单体,并且如果粘合剂基体包含碱性单体,那么 B 嵌段包含酸性单体。在一些实施例中,粘合剂基体包含羧酸单体并且 B 嵌段包含碱性单体。

[0036] 多种多样的碱性单体可用于制备嵌段共聚物。在一些实施例中,所述碱性单体是含氮的单体,例如那些具有化学式(I)的单体:

[0037]



[0038] 化学式(I)

[0039] 其中

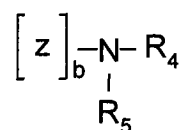
[0040] a 为 0 或 1;

[0041] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自 H- 和 CH_3 - 或其他烷基，

[0042] X 选自酯基或酰胺基；并且

[0043] Y 是烷基、含氮的芳香族、含氮的基团，例如以下基团：

[0044]



[0045] 其中

[0046] Z 为二价连接基团（通常约 1 至 5 个碳原子）；

[0047] b 为 0 或 1；并且

[0048] R_4 和 R_5 选自氢、烷基、芳基、环烷基以及芳烃基基团。

[0049] 在以上基团中的 R_4 和 R_5 还可以形成杂环。在所有的实施例中，Y、 R^1 和 R^2 还可以包含杂原子，例如 O、S、N 等等。虽然化学式 I 概述了可用于本发明的碱性单体中的大多数，但是其他的含氮的单体如果满足碱性单体的定义（即，可以用酸滴定）也是可能的。

[0050] 示例性的碱性单体包括 N,N-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺 (DMPMAm)；N,N-二乙氨基丙基甲基丙烯酰胺 (DEAPMAm)；丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯 (DMAEA)；丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯 (DEAEA)；丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯 (DMAPA)；丙烯酸 N,N-二乙氨基丙酯 (DEAPA)；甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA)；甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯 (DEAEMA)；N,N-二甲氨基乙基丙烯酰胺 (DMAEAm)；N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺 (DMAEMAm)；N,N-二乙氨基乙基丙烯酰胺 (DEAEAm)；N,N-二乙氨基乙基甲基丙烯酰胺 (DEAEMAm)；N,N-二甲氨基乙基乙烯基醚 (DMAEVE)；N,N-二乙氨基乙基乙烯基醚 (DEAEVE)；以及它们的混合物。其他可用的碱性单体包括乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、叔氨基官能化苯乙烯（例如 4-(N,N-二甲氨基)-苯乙烯 (DMAS)、4-(N,N-二乙氨基)-苯乙烯 (DEAS)）、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯腈、N-乙烯基甲酰胺、(甲基)丙烯酰胺以及它们的混合物。

[0051] 通常，嵌段共聚物的分子量大于 10,000 克/摩尔。在一些实施例中，分子量大于 12,000 克/摩尔或者甚至大于 15,000 克/摩尔。在一些实施例中，嵌段共聚物包含分子量大于 10,000 克/摩尔的 A 嵌段以及分子量为 300 克/摩尔或更大的 B 嵌段。

[0052] 在一些实施例中，希望组合物包含交联剂。通常，这些交联剂包含与丙烯酸共聚物的羧酸基团反应的官能团。这样的交联剂的例子包括多官能的氮丙啶、异氰酸酯以及环氧化合物。氮丙啶型交联剂的例子包括：例如，1,4-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)苯、4,4'-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)二苯甲烷、1,8-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)辛烷以及 1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-双-(2-甲基氮丙啶)。本文中被称作“双酰胺”的氮丙啶交联剂 1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-双-(2-甲基氮丙啶) (CASNo. 7652-64-4) 是尤其可用的。常见的多官能异氰酸酯交联剂包括（例如）：三羟甲基丙烷甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯以及六亚甲基二异氰酸酯。

[0053] 本公开的漫射压敏粘合剂是还用于漫射可见光而没有大量的反向散射光的光学粘合剂。光的漫射导致粘合剂的浊度水平增加，而没有大大降低透射率%或透明度%。通过在以下的实例部分中所列出的测试方法测量，通常这些漫射压敏粘合剂的浊度值为 20% 或更大。在一些实施例中，浊度值为 30% 或更大。如通过在以下的实例部分中所列出的方

法测量,得到了漫射压敏粘合剂的浊度值,然而粘合剂的透射率%值保持在 90%或更大并且透明度值保持在 80%或甚至 90%。

[0054] 除显示出所希望的光学性质之外,本公开的漫射压敏粘合剂还保持了它们的粘合剂性质。当使用在以下的实例部分中所列出的测试方法从玻璃基底上剥离时,通常该漫射压敏粘合剂的 180° 剥离强度为至少 10 牛顿 / 分米。在一些实施例中,当使用在以下的实例部分中所列出的测试方法从玻璃基底上剥离时,180° 剥离强度为至少 20 牛顿 / 分米。

[0055] 在一些实施例中,漫射压敏粘合剂是环境耐受的。环境耐受的粘合剂是当粘合到基底(尤其是渗气基底(渗气基底描述如下))上、并且在加速的老化条件下测试时那些保持粘合剂结合的粘合剂。在用于测试粘合到基底上的漫射压敏粘合剂的加速老化条件之中,包括(例如)在 95℃ 以及 95% 的相对湿度(RH) 下老化一周。通常,为了通过加速的老化试验,粘合剂粘合没有显示出如在以下的实例部分中所列出的测试方法所描述的在粘合层中的分层或气泡。

[0056] 粘合剂基体聚合物和嵌段共聚物通常分别制备并且与交联剂共混来形成漫射粘合剂组合物。

[0057] 可以通过任何常规的自由基聚合方法来制备粘合剂基体共聚物,这些方法包括溶液法、辐射法、批量法、分散法、乳液法及悬浮液法。在一种溶液聚合方法中,将这些单体与适当的惰性有机溶剂一起装入配备有搅拌器、温度计、冷凝器、加料漏斗以及温度控制器的四颈反应瓶中。

[0058] 将浓缩的热自由基引发剂溶液加入加料漏斗中。然后将整个反应瓶、加料漏斗以及它们的内容物用氮气吹扫以产生惰性气氛。一旦吹扫,将在瓶内的溶液加热到活化要加入的自由基引发剂的适当温度,加入引发剂,并且在该反应的过程中搅拌混合物。在约 20 小时内通常可以得到 98% 至 99% 的转化率。

[0059] 还可以利用本体聚合方法制备这些聚合物,例如 Kotnour 等人在美国专利 No. 4, 619, 979 和 No. 4, 843, 134 中所描述的连续自由基聚合方法;Ellis 在美国专利 No. 5, 637, 646 中所描述的使用间歇式反应器的基本上绝热的聚合方法;Young 等人在美国专利 No. 4, 833, 179 中所描述的悬浮聚合法;以及 Hamer 等人在 PCT 公布 No. WO 97/33945 中所描述的用于聚合封装预粘合剂组合物的方法。

[0060] 可以利用的合适的热自由基引发剂包括但不限于选自下列物质中的这些:偶氮化合物,例如 2,2' - 偶氮双异丁腈;氢过氧化物,例如叔丁基氢过氧化物;以及过氧化物,例如过氧化苯甲酰和过氧化环己酮。根据本发明可使用的光敏引发剂包括但不限于选自下列物质中的那些:安息香醚,例如安息香甲醚或安息香异丙醚;取代的安息香醚,例如苯甲醚甲醚;取代的苯乙酮,例如 2,2- 二乙氧基苯乙酮和 2,2- 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮;取代的 α -酮醇,例如 2- 甲基 -2- 羟基苯丙酮;芳香族的磺酰氯,例如 2- 萘磺酰氯;以及光敏的肟,例如 1- 苯基 -1,2- 丙二酮 -2-(乙氧羰基) 肟。对于热 - 诱导和辐射 - 诱导的聚合反应二者,引发剂以基于这些单体的总重量约 0.05 重量%至约 5.0 重量%的量存在。

[0061] 各种不同的已知方法可用于合成嵌段共聚物。它们可以在溶剂中通过加成机理(包括阴离子和 / 或自由基聚合法)来制备。另外,它们可以按照利用搅拌的管反应器的连续工艺(例如在美国专利号 6, 448, 353(Nelson 等人)中所描述的工艺)制备。

[0062] 虽然在本公开的范围可以想象无溶剂的实施例,但是通常优选的是溶剂用于共

混并且涂布这些漫射粘合剂组合物。具体地讲,已经观察到无溶剂的涂布方法(例如热熔融涂布法)引起在粘合剂涂层中的取向,并且这种取向可以引起光学双折射(参见例如PCT公布号W0 97/22675)。光学双折射是光波通过光学各向异性介质分解或分裂成两个不对称地反射或透射的波。适当的溶剂包括乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、庚烷、甲苯和醇(例如甲醇、乙醇和异丙醇),以及它们的混合物。如果使用,溶剂的量通常是基于组分(聚合物、交联剂以及任何添加剂)和溶剂的总重量的约 30 重量%至 80 重量%。

[0063] 溶剂产生的漫射粘合剂混合物可以通过任何适当的工艺涂布,例如通过例如刮涂、辊涂、凹版印刷涂覆、棒涂、淋幕式涂布以及气刀涂布。漫射粘合剂混合物还可以通过已知的方法(例如丝网印刷或喷墨印刷)进行印刷。然后,通常干燥漫射粘合剂涂层以除去溶剂。在一些实施例中,使涂层经历增加的温度(例如通过烘箱(例如,鼓风烘箱)提供),以便促进粘合剂的干燥。

[0064] 在一些实施例中,可能希望将微结构化表面赋予粘合剂的一个或两个主要表面。可能希望在粘合剂的至少一个表面上具有微结构化表面以帮助在层压过程中的空气放出。如果希望在粘合剂层的一个或两个表面上具有微结构化表面,那么可以将粘合剂涂层或层放置在包含微结构的工具或衬垫上。然后可以除去衬垫或工具以暴露具有微结构化表面的粘合剂层。通常对于光学应用,希望微结构随着时间消失以防止干扰光学性质。

[0065] 漫射粘合剂可以用于制造光学制品。这样的制品可以包括光学膜、基底或者两者。漫射粘合剂在当前使用单独的漫射体层或膜的应用中特别有用。这样的用途包括信息显示器,例如液晶显示器和背投屏幕。

[0066] 提供了包括光学膜以及与该光学膜的至少一个主要表面邻近的漫射压敏粘合剂层的制品。这些制品还可以包括另一基底(例如,永久或暂时附着于压敏粘合剂层)、另一粘合剂层或者它们的组合。本文所用术语“邻近”可以用于指直接接触的两层或者被一层或多层分离的两层。通常,邻近的层直接接触。

[0067] 另外,提供了包括位于两个基底之间的压敏粘合剂层的制品,其中这些基底中的至少一个是渗气基底。当与渗气基底邻近时,压敏粘合剂层抵抗气泡的形成。

[0068] 在一些实施例中,所得的制品可以是光学元件或者可以用于制备光学元件。本文所用术语“光学元件”是指具有光学效应或光学应用的制品。这些光学元件可以用于(例如)电子显示器、建筑应用、运输应用、投影应用、光子应用以及图形学应用。合适的光学元件包括但不限于:屏幕或显示器、阴极射线管、偏振器、反射器等等。

[0069] 任何合适的光学膜可以用于这些制品中。本文所用术语“光学膜”是指可用于产生光学效应的膜。这些光学膜通常是含聚合物的膜,它们可以是单层或多层。这些光学膜是柔性的并且可以具有任何合适的厚度。这些光学膜相对于电磁波谱的一些波长(例如,在电磁波谱的可见的紫外或红外区中的波长)通常是至少部分透射性的、反射性的、抗反射性的、偏振的、光学透明的或者漫射的。示例性光学膜包括但不限于:可见的镜面膜、颜色镜面膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏振膜(例如增亮薄膜和反射式偏光增亮薄膜)、吸收性偏振器膜、光学透明的膜、有色膜以及抗反射性膜。

[0070] 一些光学膜具有多层,例如含聚合物的材料(例如,含有或不含有染料的聚合物)的多层或者含金属的材料以及聚合物材料的多层。一些光学膜具有折射率不同的聚合物材料交替的层。其他光学膜具有交替的聚合物层以及含金属的层。示例性的光学膜描述于下

列专利中：美国专利 No. 6, 049, 419 (Wheatley 等人)；美国专利 No. 5, 223, 465 (Wheatley 等人)；美国专利 No. 5, 882, 774 (Jonza 等人)；美国专利 No. 6, 049, 419 (Wheatley 等人)；美国专利 No. RE 34, 605 (Schrenk 等人)；美国专利 No. 5, 579, 162 (Bjornard 等人)，以及美国专利 No. 5, 360, 659 (Arends 等人)。

[0071] 在制品中包括的基底可以包含聚合物材料、玻璃材料、陶瓷材料、含金属的材料（例如，金属或金属氧化物）或者它们的组合。该基底可以包括多层材料，例如支撑层、底漆层、硬涂覆层、装饰设计等等。该基底可以永久或暂时地附着于粘合剂层。例如，可以将防粘衬垫暂时地附着随后除去，以用于将该粘合剂层附着到另一基底上。

[0072] 所述基底可以具有各种功能，例如，提供柔性、刚性、强度或支撑、反射性、抗反射性、偏振或透射率（例如相对于不同的波长的选择性）。即，该基底可以是柔性的或刚性的；反射的或非反射的；明显透明的、有色的但是透射的或不透明的（例如，非透射的）；以及偏振的或非偏振的。

[0073] 示例性的基底包括但不限于：电子显示器（例如液晶显示器或阴极射线管）的外表面、窗口或玻璃窗的外表面、光学元件（例如反射器、偏振器、衍射光栅、镜子或透镜）的外表面、另一膜（例如装饰膜或另一种光学膜）等等。

[0074] 聚合物基底的代表性的实例包括那些包含下列物质的基底：聚碳酸酯、聚酯（例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯）、聚氨酯、聚（甲基）丙烯酸酯（例如，聚甲基丙烯酸甲酯）、聚乙烯醇、聚烯烃（例如聚乙烯和聚丙烯）、聚氯乙烯、聚酰亚胺、三醋酸纤维素、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物等等。

[0075] 一些聚合物基底经历被称为“渗气”或“渗气剥离 (out-gas releasing)”的现象。例如，例如聚（甲基）丙烯酸酯、聚碳酸酯等等的刚性层往往会渗气，尤其在它们相对较厚（例如，在约 1 毫米至约几厘米的范围内）时。渗气基底可不利地影响与这些基底邻近的粘合剂层的稳定性、透明度、粘合强度或其他所希望的性能特性。将不相容的粘合剂层施加到渗气基底上可导致缺陷，例如气泡。另外，将不相容的粘合剂层施加到渗气基底上还可能导导致在渗气基底和另一层（例如光学膜）之间的粘合剂粘合部分地或完全分层。

[0076] 当通过粘合剂层粘合到渗气基底上的其他层显示出低透水性时，渗气可能尤其是不利的。至少一些光学膜具有低的透水性。该低透水性层可以用作气体的释放屏障，从而导致气体在粘合剂界面或者在粘合剂层内积累。积累的气体可能有助于鼓泡、分层、粘合强度减小、透明度损失或者它们的组合。本公开的漫射压敏粘合剂通常可以用于渗气基底的应用中。

[0077] 在其他实施例中，基底是防粘衬垫。可以使用任何合适的防粘衬垫。示例性的防粘衬垫包括那些由纸（例如，牛皮纸）或聚合物材料（例如，聚烯烃（例如聚乙烯或聚丙烯）、乙烯-醋酸乙烯、聚氨酯、聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯）、等等）制备的防粘衬垫。至少一些防粘衬垫涂布有脱模剂层，例如含有机硅的材料或者含碳氟化合物的材料。示例性的防粘衬垫包括但不限于：可从 CP Film (Martinsville, Va.) 以“T-30”和“T-10”的商品名商购获得，其在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上具有有机硅脱模涂层的衬垫。衬垫可在其表面上具有微结构，这使得粘合剂能够在粘合剂层表面上形成微结构。然后可以除去衬垫，以暴露具有微结构化表面的粘合剂层。

[0078] 可以除去防粘衬垫以将光学膜粘附到另一基底上（即，除去防粘衬垫暴露粘合剂

层的表面,其随后可以粘合到另一基底表面上)。通常,粘合剂层永久地粘合到此另一基底上。

[0079] 在本发明的制品中的粘合剂层的厚度倾向于是至少约 1 微米、至少 5 微米、至少 10 微米、至少 15 微米或者至少 20 微米。该厚度通常不大于约 200 微米、不大于约 175 微米、不大于约 150 微米或者不大于约 125 微米。例如,该厚度可以为 1 至 200 微米、5 至 100 微米、10 至 50 微米、20 至 50 微米或者 1 至 15 微米。

[0080] 实例

[0081] 这些实例仅仅是说明性的,并且不旨在限制所附权利要求的范围。除非另外指明,实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指明,所用溶剂和其它试剂可得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin。

[0082] 缩写表

[0083]

缩写或商品名	说明
PSA-1	包含 90 份 IOA 和 10 份 AA 的溶液聚合的压敏粘合剂,在乙酸乙酯中的 28% 固体,根据在美国专利号 RE 24,906 (Ulrich) 中描述的方法制备。
BC-1	嵌段共聚物 -1, 具有 99 份苯乙烯 :1 份 DMAEMA 的 PS-DMAEMA 嵌段共聚物, $M_n = 37,400$, $M_w = 78,000$, 根据在美国专利 6,969,491 中概述的方法经由顺序活性阴离子聚合法制备。
BC-2	嵌段共聚物 -2, 具有 94 份苯乙烯 :6 份 DMAEMA 的 PS-DMAEMA 嵌段共聚物, $M_n = 15,000$, $M_w = 67,700$, 根据在美国专利 6,969,491 中概述的方法经由顺序活性阴离子聚合法制备。
BC-3	嵌段共聚物 -3, 具有 99 份苯乙烯 :1 份乙烯基吡啶的 PS-PVP 嵌段共聚物, $M_n = 20,000$, 根据在美国专利 6,969,491 中概述的方法经由顺序活性阴离子聚合法制备。
双酰胺	氮丙啶交联剂, 1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-二-(2-甲基氮丙啶) (CAS No. 7652-64-4)。
IOA	丙烯酸异辛酯
AA	丙烯酸
防粘衬垫	可从 CP Film (Martinsville, Va.) 以“T-10”的商品名商购获得的防粘衬垫。
PS	聚苯乙烯
PVP	聚乙烯基吡啶

DMAEMA	甲基丙烯酸 N, N-2-二甲氨基乙酯
PET 膜	聚对苯二甲酸乙二醇酯的涂底漆的聚酯膜, 38 微米厚

[0084] 测试方法

[0085] 180° 剥离粘接强度

[0086] 该剥离粘接强度测试与在 ASTM D 3330-90 中所描述的测试方法类似, 但用玻璃基底替代 ASTM D 3330-90 测试中所述的不锈钢基底 (为了本发明的目的, 也被称为“玻璃基底剥离粘接强度测试”)。

[0087] 将聚酯膜上的粘合剂涂层切成 1.27 厘米 × 15 厘米的条带。然后, 通过用 2 千克的辊在条带上碾压一次, 将每个条带粘附到 10 厘米乘 20 厘米的用溶剂洗涤过的干净玻璃试样块上。将所粘合的组件在室温下放置约 1 分钟, 并且使用 IMASS 滑动 / 剥离测试器 (3M90 型, 可从 Instrumentors Inc. (Strongsville, OH) 商购获得), 以 2.3 米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速率, 在 5 秒的数据收集时间内, 测试 180° 剥离粘接强度。测试了两个样品; 所记录的剥离粘接强度是来自两个样品各自的剥离粘接强度的平均值。

[0088] 光学性质

[0089] 通过制备粘合剂在 7.6 厘米 × 5 厘米、1 毫米厚的玻璃板上并且用 25.4 微米厚的聚丙烯膜覆盖的层压板, 然后使用可从 BYK-Gardner USA, Columbia, MD 商购获得的 HB 4725Haze-Gard Plus 测量这些性质而测试了粘合剂样品的透射率、浊度和透明度。

[0090] 域尺寸测量

[0091] 相分离的微区的域尺寸通过光散射法使用 Horiba LA-910 粒度分析器来测量。通过将测试粘合剂在 7.6 厘米 × 5 厘米、1 毫米厚的玻璃板上并且用 25.4 微米厚的聚丙烯膜覆盖的层压板放置在样品池中, 以及将具有不含嵌段共聚物的粘合剂的 1 微米的玻璃板放置在空白池中测试样品。

[0092] 环境耐受性测试

[0093] 通过制备渗气基底 (聚碳酸酯) 的层压板来测量测试粘合剂的环境耐受性。将测试的厚度为 25.4 微米 (1mil) 的漫射粘合剂的样品层压在厚度为 3.18 微米 (0.125 英寸) 的聚碳酸酯片上, 并且将 51 微米 (2mil) 的 PET 膜层压在顶部。在 100°C 下将层压板在金属板之间进行热处理 1 小时。在 95°C 和 95% 的相对湿度下将这些样品放置 1 周。然后视觉上检查样品, 并且如果没有看见气泡或者分层将其列为“通过”, 或者如果看见气泡或者分层将其列为“失败”。

[0094] 实例 1-11 和比较例 C 1

[0095] 对于实例 1-11 中的每个, 用乙酸乙酯: 甲醇的 50 : 30 的混合物稀释 PSA-1 的乙酸乙酯母液以产生 15% 固体的溶液。向该溶液中加入如表 1 所示的嵌段共聚物 -1、嵌段共聚物 -2、或嵌段共聚物 -3 的乙酸乙酯溶液 (15% 固体) 以及 0.1-0.2 重量% 的双酰胺交联剂。对于比较例 C1, 仅仅加入了双酰胺交联剂。将得到的溶液在缝隙涂布器上涂布到防粘衬垫上直到湿厚度为 10mils (254 微米), 以产生 1mil (25.4 微米) 的干厚度。将这些涂层在 70°C 的鼓风烘箱中干燥 10 分钟并且用第二防粘衬垫覆盖。使用以上描述的测试方法测试样品的光学性质。结果示于表 2 中。

[0096] 表 1

[0097]

实例	嵌段共聚物种类	嵌段共聚物 (重量%)
1	BC-1	1
2	BC-1	2
3	BC-1	10
4	BC-2	1
5	BC-2	2
6	BC-2	6
7	BC-2	10
8	BC-3	1
9	BC-3	2
10	BC-3	6
11	BC-3	10

[0098] 表 2

[0099]

实例	透射率%	浊度%	透明度%	平均域尺寸 (微米)
C1	96.6	0.93	99.2	----
1	93.8	30.4	99	1.84
2	93.6	37.5	98.7	1.23
3	91.9	97.8	79.1	1.90
4	93.7	24.7	99	1.08
5	93.7	24.7	99	1.48
6	92.4	63.2	98	1.41

7	92.7	73	96.8	1.12
8	94	22.9	99.1	1.07
9	93.6	35.9	98.5	1.34
10	92.8	72.5	86.9	2.71
11	92.7	91.7	54.1	2.63

[0100] 实例 12-29 和比较例 C2

[0101] 对于实例 12-29, 如表 3 所示使用以上实例 1-11 所描述的步骤制备具有不同的厚度、交联剂含量以及 BC-1 重量百分比的样品。除光学性质测试之外, 还使用以上所列出的测试方法测试了样品的 180° 剥离。结果示于表 4 中。

[0102] 表 3

[0103]

实例	厚度 (微米)	重量% BC-1	重量% 双酰胺
12	254(10mil)	2	0.13
13	254(10mil)	5	0.11
14	254(10mil)	5	0.14
15	254(10mil)	11	0.10
16	254(10mil)	11	0.13
17	254(10mil)	11	0.15
18	254(10mil)	17	0.11
19	254(10mil)	17	0.14
20	254(10mil)	20	0.13
21	381(15mil)	2	0.13
22	381(15mil)	5	0.11
23	381(15mil)	5	0.14
24	381(15mil)	11	0.10

25	381(15mil)	11	0.13
26	381(15mil)	11	0.15
27	381(15mil)	17	0.11
28	381(15mil)	17	0.14
29	381(15mil)	20	0.13

[0104] 表 4

[0105]

实例	透射率%	浊度%	透明度%	180° 剥离粘接强度 (N/dm)
12	92.9	39.5	97.4	53.5
13	87.0	73.6	90.7	21.4
14	92.2	63.5	96.6	26.0
15	90.0	85.4	95.9	25.1
16	91.7	87.3	88.6	10.1
17	91.5	85.8	92.6	13.8
18	89.6	95.4	89.0	10.9
19	91.0	93.5	81.9	8.1
20	90.1	99.5	20.8	11.0
21	92.4	55.8	96.3	49.4
22	91.8	79.0	93.5	68.0
23	91.8	82.0	73.4	56.9
24	90.3	98.3	68.0	51.4
25	91.0	96.5	55.5	19.4
26	91.4	96.1	52.3	31.4

27	88.1	98.4	48.5	15.6
28	91.1	97.2	18.7	20.9
29	87.6	100	10.8	18.3

[0106] 实例 30-31

[0107] 使用制备的含有 PSA-1、BC-1 和双酰胺的粘合剂样品,根据在以上的测试方法制备用于环境耐受性测试的样品。对于实例 30,粘合剂包含 98 重量%的 PSA-1、2 重量%的 BC-1 以及 0.1 重量%的双酰胺交联剂。对于实例 31,粘合剂包含 85 重量%的 PSA-1、15 重量%的 BC-1 以及 0.1 重量%的双酰胺交联剂。对于聚碳酸酯 / 粘合剂 /PET 膜的环境耐受性测试结果以及光学性质测试结果示于表 5 中。

[0108] 表 5

[0109]

实例	环境耐受性	透射率%	浊度%	透明度%
30	通过	84.5	43.0	92.9
31	通过	77.0	90.3	85.4