



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101939391 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 200880126782. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 12. 29

*C09J 4/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/009, 411 2007. 12. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/088388 2008. 12. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/086492 EN 2009. 07. 09

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 W·K·斯莫瑟 R·P·海尔德

H·M·法拉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

可热固化和光固化固化的粘合剂组合物

(57) 摘要

本文公开了可热固化和光固化固化的粘合剂组合物,所述组合物具有较高的粘附强度和光学透明度,在固化状态下可再加工,并且不易表现出光斑和水波纹效应。所述组合物包含链转移剂、具有多个烯键式不饱和基团的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯单体、热引发剂和光引发剂。所述组合物可任选地包含光稳定剂。

1. 可热固化和光化固化的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;
  - b) 单官能度单体;
  - c) 光引发剂;
  - d) 热引发剂;
  - e) 增塑剂;和
  - f) 链转移剂。
2. 权利要求 1 的可热固化和光化固化的粘合剂组合物,其中所述组合物可通过暴露于光化辐射而固化。
3. 权利要求 1 的可热固化和光化固化的粘合剂组合物,其中所述组合物可通过暴露于光化辐射、通过暴露于热能、或通过同时暴露于光化辐射和热能而固化。
4. 可热固化和光化固化的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;
  - b) 单官能度单体;
  - c) HABI 光引发剂;
  - d) 增塑剂;和
  - e) 芳族链转移剂。
5. 可热固化和光化固化的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;
  - b) 单官能度单体;
  - c) HABI 光引发剂,其选自 o-C1-HABI [1H-咪唑,2-(2-氯苯基)-1-[2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基-2H-咪唑-2-基]-4,5-二苯基] 和 TCDM-HABI [1,1'-二-1H-咪唑,2,2',4-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-(9C1)];
  - d) 增塑剂;和
  - e) 芳族链转移剂。
6. 可热固化和光化固化的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;
  - b) 单官能度单体;
  - c) HABI 光引发剂;
  - d) 增塑剂;和
  - e) 芳族链转移剂,其选自 2-巯基苯并噁唑和 2-巯基苯并噻唑。
7. 可热固化和光化固化的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;
  - b) 单官能度单体;
  - c) 光引发剂;
  - d) 热引发剂,其选自 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CN)N:]<sub>2</sub>(Vazo<sup>®</sup> 52) 和 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CN)N:]<sub>2</sub>(Vazo<sup>®</sup> 67);
  - e) 增塑剂;和
  - f) 链转移剂。

8. 可热固化和光化固化的两部分粘合剂组合物,所述组合物包含:

A) 第一部分:

a) 热引发剂,所述热引发剂溶解于

b) 增塑剂

和

B) 光化反应性粘合剂组合物的第二部分,所述第二部分包含:

a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;

b) 单官能度单体;

c) 光引发剂;

d) 增塑剂;和

e) 链转移剂。

9. 权利要求 8 的可热固化和光化固化的两部分粘合剂组合物,其中所述第一部分和第二部分的混合物在即将涂覆到要粘合的材料表面上之前混合,在涂覆所述混合物的区域,光化辐射被所述光化辐射正常情况下将穿过的表面的阴影区域所阻挡,并且所述第二部分被均匀涂覆到包括光化辐射可见的区域的整个要粘合的表面上。

10. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述组合物为可再加工的。

11. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的可光化固化的粘合剂组合物,其中处于光化固化状态且用于将玻璃板粘合到 LCD 的前偏光膜的组合物在光斑测试中表现出 2 或更低的光斑测试评级。

12. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的可光化固化的粘合剂组合物,其中处于光化固化状态且用于将玻璃板粘合到 LCD 的前偏光膜的组合物在水波纹测试中表现出 1(一) 或更低的水波纹测试评级。

13. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述增塑剂的含量为至少 10 重量%。

14. 权利要求 13 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述增塑剂的含量在 10 重量%至约 40 重量%的范围内。

15. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述单体的含量为至少 10 重量%。

16. 权利要求 15 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述单体的含量在 10 重量%至约 40 重量%的范围内。

17. 权利要求 1 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述链转移剂的含量在约 4 重量%至约 8 重量%的范围内。

18. 权利要求 1 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述光引发剂的含量在约 0.5 重量%至约 2 重量%的范围内。

19. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的可光化固化的粘合剂组合物,其中所述组合物在固化后表现出小于 0.35Mpa 的模量。

## 可热固化和光固化固化的粘合剂组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及可热固化和光固化（可光致固化）的粘合剂组合物。

### [0002] 发明背景

[0003] 在当今市场上,诸如液晶显示器 (LCD) 的平板显示器常常利用专用薄膜增强性能。这些薄膜可为柔性的或刚性的。它们被设计成可优化光学性能例如显示对比度、增加亮度、移除眩光、增强色彩以及增强平板显示器的清晰度。通常将薄膜施加到显示器的显示侧上。施加方法涉及使用便于直接粘合到显示器上的光学透明的压敏粘合剂。

[0004] 可固化的（如热固化或光固化的）粘合剂已用于其中基底需要优异的耐久性和高强度的粘附性的应用中。然而,常规的可固化粘合剂通常不易施加,例如胶带。适合将薄膜施加到基体材料上的粘合剂材料在美国专利 6, 139, 953 中有所描述。就光学产品应用如玻璃装配而言,可固化的粘合剂是期望的,因为它们可提供光学透明的、强力粘合的层压体（如分层基底）。

[0005] 为了既达到强度又便于施加,已开发了可用于光学应用的混合组合物。例如,可光固化的聚酯基粘合剂已用于有机玻璃应用。在数字视频光盘 (DVD 或光盘) 粘合和阴极射线管 (CRT) 应用中,已经使用了液体粘合剂制剂。就制备逆反射制品中的小珠粘合而言,已建议采用可固化的聚合物网络。

[0006] 然而,强度和施加并非许多光学基底 / 层压体要求的唯一标准。某些光学产品暴露于恶劣的环境条件下,例如热、紫外光（阳光）、水等。例如,车辆挡风玻璃通常存在于会让它们经受各种类型气候的室外条件下。这些挡风玻璃通常包括诸如丙烯酸或聚碳酸酯之类的基底,它们粘附到由多层光学膜 (MLOF) (3M Co., St. Paul, Minn.) 制成的阳光或红外线 (IR) 反射膜上。当层之间的粘附性被损坏或破坏时,这类材料会变得阻碍光线。

[0007] 用于采用低强度紫外 (UV) 光的玻璃粘合的可光固化液体丙烯酸酯粘合剂是已知的。此类粘合剂可用于高强度紫外光不可用或不实际的玻璃组装和维修应用中。

[0008] 已经知道,许多快速固化的低黄变丙烯酸酯官能化低聚物产品可用于紫外线 / 电子束 (EB) 可固化的印刷油墨等产品中。然而,此类产品与玻璃的粘附强度通常不佳。

[0009] 对于适于粘合玻璃的市售紫外线 / 可见光固化粘合剂来说,希望其具有若干重要性质,例如具有良好的粘附强度、较快的不粘时间、光学透明度和减少的泛黄,而这通常也是必需的。对于旨在用于显示器应用中的光学粘合剂（处于固化状态）,十分理想的其他重要性质包括可再加工性和在由粘合剂粘合的产品中不易表现出不可取的水波纹和光斑。此外,希望这样的粘合剂也可以热固化,使得阴影区域（例如,不传递光化辐射的 LCD 金属框下面的区域）也可以固化。目前可商购获得的粘合剂就这些重要性质中的一个或多个而言表现出不足。本发明提供了满足这些需求 / 要求的解决方案。

### [0010] 发明概述

[0011] 在一个实施方案中,本发明为可热固化和光固化固化的粘合剂组合物,其包含

[0012] a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯;

[0013] b) 单官能度单体;

- [0014] c) 光引发剂；
- [0015] d) 热引发剂；
- [0016] e) 增塑剂；和
- [0017] f) 链转移剂。
- [0018] 在另一个实施方案中，本发明为可热固化和光化固化的粘合剂组合物，其包含：
- [0019] a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯；
- [0020] b) 单官能度单体；
- [0021] c) HABI 光引发剂；
- [0022] d) 增塑剂；和
- [0023] e) 芳族链转移剂。
- [0024] 在另一个实施方案中，本发明为可热固化和光化固化的粘合剂组合物，其包含：
- [0025] a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯；
- [0026] b) 单官能度单体；
- [0027] c) HABI 光引发剂，其选自 o-C1-HABI [1H-咪唑，2-(2-氯苯基)-1-[2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基-2H-咪唑-2-基]-4,5-二苯基] 和 TCDM-HABI [1,1'-二-1H-咪唑，2,2',4'-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-(9Cl)]；
- [0028] d) 增塑剂；和
- [0029] e) 芳族链转移剂。
- [0030] 在另一个实施方案中，本发明为可热固化和光化固化的粘合剂组合物，其包含：
- [0031] a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯；
- [0032] b) 单官能度单体；
- [0033] c) HABI 光引发剂；
- [0034] d) 增塑剂；和
- [0035] e) 芳族链转移剂，其选自 2-巯基苯并噁唑和 2-巯基苯并噻唑。
- [0036] 在另一个实施方案中，本发明为可热固化和光化固化的粘合剂组合物，其包含：
- [0037] a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯；
- [0038] b) 单官能度单体；
- [0039] c) 光引发剂；
- [0040] d) 热引发剂，其选自 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CN)N:]<sub>2</sub>(Vazo<sup>®</sup> 52) 和 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CN)N:]<sub>2</sub>(Vazo<sup>®</sup> 67)；
- [0041] e) 增塑剂；和
- [0042] f) 链转移剂。
- [0043] 在另一个实施方案中，本发明为可热固化和光化固化的粘合剂组合物，其包含：
- [0044] A) 第一部分：
- [0045] a) 热引发剂，其溶解于
- [0046] b) 增塑剂
- [0047] 和
- [0048] B) 光化反应性粘合剂组合物的第二部分，第二部分包含：
- [0049] a) 脂族聚氨酯丙烯酸酯；

[0050] b) 单官能度单体；

[0051] c) 光引发剂；

[0052] d) 增塑剂；和

[0053] e) 链转移剂。

[0054] 术语表

[0055] 如本文所用，术语“包含”、“含有”“包括”、“具有”或它们的任何其他变型旨在涵盖非排他性的包括。例如，包括一系列要素的过程、方法、制品或设备未必仅限于这些要素，也可以包括未明确列出的或此类过程、方法、制品或设备固有的其他要素。此外，除非相反地明确表明，否则“或”是指包含性的或，而不是指排他性的或。例如，条件 A 或 B 满足下列任一项：A 为真实的（或存在的）且 B 为虚假的（或不存在的），A 为虚假的（或不存在的）且 B 为真实的（或存在的），以及 A 和 B 均为真实的（或存在的）。

[0056] 此外，“一种”或“一个”用来描述本发明的元件和组分。这样描述只是为了方便起见，并给出本发明的一般含义。这种描述应当理解为包括一个或至少一个，并且除非明显表示相反的意思，单数也包括复数。

[0057] 除非另行定义，否则本文所用的所有科技术语都具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。下文描述了合适的方法和材料，虽然在本发明的实施或试验过程中也可以使用与本文所述的那些类似或等同的方法和材料。所有专利公布、专利申请、专利和本文提及的其他参考文献均全文以引用方式并入本文中。如发生矛盾，以本说明书及其所包括的定义为准。此外，材料、方法和实例只是例证性的，而不是限制性的。

[0058] 发明详述

[0059] 在多个实施方案中，本发明为可光固化固化的粘合剂组合物，其包含：

[0060] a) 具有多个烯键式不饱和基团的脂族聚氨酯丙烯酸酯；

[0061] b) 单官能度单体；

[0062] c) 光引发剂；

[0063] d) 热引发剂；

[0064] e) 增塑剂；和

[0065] f) 链转移剂。

[0066] 本文中的所有重量百分比均按总组合物的重量计，所有范围均包括其中所含的任何范围或值。

[0067] 粘合剂组合物中可存在的链转移剂的量在约 4 至 10 重量%、优选约 5 至 9 重量%的范围内。如果链转移剂的含量小于约 4 重量%，则粘合剂在固化后将太硬并将具有过高的模量，使得当该粘合剂组合物用于 LCD 显示器时，LCD 显示器中很可能出现不可取的水波纹和“晕轮”效应（例如光斑）。如果链转移剂的含量大于约 10 重量%，则粘合剂在固化后将缺乏足够的强度，从而不适合在显示器应用中使用。

[0068] 在一个实施方案中，链转移剂可选自：四（3-巯基丙酸）季戊四醇酯（PETAMAP）、2-巯基苯并噻唑（2-MBT）、2-巯基苯并噁唑（2-MBO）、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇（MMT）；N-苯基甘氨酸、1,1-二甲基-3,5-二酮环己烷、2-巯基苯并咪唑、季戊四醇四巯基乙酸酯、4-乙酰氨基苯硫酚、巯基琥珀酸、十二硫醇和  $\beta$ -巯基乙醇。在另一个实施方案中，链转移剂可选自：四（3-巯基丙酸）季戊四醇酯（PETAMAP）、2-巯基苯并噻唑（2-MBT）、2-巯

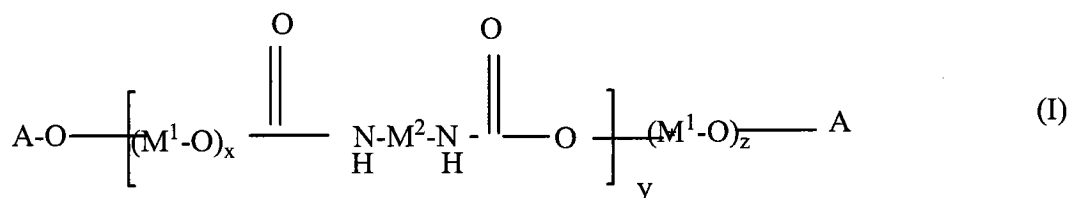
基苯并噁唑 (2-MBO) 和 4- 甲基 -4H-1,2,4- 三唑 -3- 硫醇 (MMT)。在另一个实施方案中, 链转移剂为四 (3- 巯基丙酸) 季戊四醇酯 (PETAMAP)。在另一个实施方案中, 链转移剂不限于任何具体化合物, 并且链转移剂可为上面引述的任何化合物, 或者链转移剂可为其他化合物, 包括但不限于四溴化碳、二甲基苯胺、乙硫醇、丁硫醇、叔丁硫醇、苯硫酚和巯基乙酸乙酯。

[0069] 本发明的组合物包含可光致聚合的具有多个烯键式不饱和基团的聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯。聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯可为聚氨酯丙烯酸酯或聚氨酯甲基丙烯酸酯, 优选地为聚氨酯丙烯酸酯。在一个实施方案中, 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯为脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯。聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯在组合物中的含量按总组合物的重量计在约 30 至 60 重量% 的范围内。如果聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯的含量大于约 60 重量%, 则组合物的溶液粘度过高并因此导致组合物在光固化之前无法进行必要的除气。如果聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯的含量小于约 30 重量%, 则组合物的溶液粘度过低并因此导致固化的粘合剂较干 / 较硬并且粘性或柔性不足。固化粘合剂的这些性质是不可取的, 因为这意味着固化的粘合剂会使由这些粘合剂粘合的显示器易于表现出不可取的水波纹和光斑效应, 并且会使由这些粘合剂粘合的显示器不可再加工。此外, 此类不可取的性质会导致显示器分层。

[0070] 在一些实施方案中, 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯可选自: CN-9002 (Sartomer Company, Exton, PA)、Ebecryl<sup>®</sup> 230 (脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、Ebecryl<sup>®</sup> 244 (用 1, 6- 己二醇二丙烯酸酯稀释成 10% 的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、Ebecryl<sup>®</sup> 264 (用 1, 6- 己二醇二丙烯酸酯稀释成 15% 的脂肪族聚氨酯三丙烯酸酯)、Ebecryl<sup>®</sup> 284 (用 1, 6- 己二醇二丙烯酸酯稀释成 10% 的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、CN-961E75 (与 25% 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共混的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、CN-961H81 (与 19% 2(2- 乙氧基乙氧基) 乙基丙烯酸酯共混的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、CN-963A80 (与 20% 三丙二醇二丙烯酸酯共混的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、CN-964 (脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、CN-966A80 (与 20% 三丙二醇二丙烯酸酯共混的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、CN-982A75 (与 25% 三丙二醇二丙烯酸酯共混的脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯) 和 CN-983 (脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)、FAIRAD 8010、FAIRAD 8179、FAIRAD8205、FAIRAD 8210、FAIRAD 8216、FAIRAD 8264、M-E-15、UVU-316、ALU-303 和 Genomer 4652。在一个实施方案中, 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯为 Ebecryl<sup>®</sup> 230 (脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯)。合适的可商购获得的聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯的附加实例包括 CN963、CN964、CN965、CN966、CN970、CN973 和 CN990, 它们均得自 Sartomer (Exton, PA)。Ebecryl<sup>®</sup> 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯得自 Cytec Surface Specialties (Brussels, Belgium)。上述具有 CN-xxx 名称的聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯得自 Sartomer (Exton, PA)。FAIRAD 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯得自 Fairad Technology Inc. (Morrisville, PA)。M-E-15、UVU-316、ALU-303 和 Genomer 4652 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯均得自 Rahn AG (1005N' Commons Drive, Aurora, IL)。

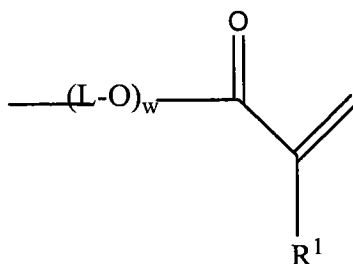
[0071] 在多个实施方案中, 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯可具有下式 (I):

[0072]



[0073] 各  $M^1$  独立地为亚烷基、酰基亚烷基、氧亚烷基、亚芳基、酰基亚芳基或氧亚芳基。各  $M^2$  独立地为亚烷基或亚芳基。各  $M^1$  和各  $M^2$  任选地由下列基团取代：烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、酰基、烷氧基、羟基、羟烷基、卤素、卤代烷基、氨基、硅氧烷、芳基或芳烷基。在式 (I) 中,  $x$  为小于 40 的正整数,  $y$  为小于 100 的正整数,  $z$  为小于 40 的正整数。各 A 独立地具有下式:

[0074]



[0075]  $R^1$  为氢或低级烷基, 各 L 独立地为  $C_1$ - $C_4$  烷基,  $w$  为从 0 至 20 的整数。在式 (I) 中, 对  $w$ 、 $x$ 、 $y$  和  $z$  一起进行选择, 使得聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的分子量小于 20,000。更具体地讲,  $M^1$  可为酰基亚烷基,  $M^2$  可为亚烷基或亚芳基。

[0076] (甲基)丙烯酸酯单体为本发明的组合物的另一组分。除了氧原子和氢原子以及任选的其他原子(如硫、氮)之外, (甲基)丙烯酸酯单体可包含 7 至 18 个碳原子, 优选 9 至 15 个碳原子, 更优选 9 至 12 个碳原子。碳原子可以芳族或脂族基团的形式存在。甲基丙烯酸酯单体的非限制性实例包括环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯(SR-531, 得自 Sartomer Co. (Exton, PA)) 和 2-苯氧基乙基丙烯酸酯(SR-339, 得自 Sartomer Co. (Exton, PA))。在一个更优选的实施方案中, 单体中存在苯氧基烷基(如 2-苯氧基乙基)。(甲基)丙烯酸酯单体为一官能的。(甲基)丙烯酸酯单体的含量在约 10 重量%至约 40 重量%的范围内, 优选在约 12 重量%至约 33 重量%的范围内。在一些实施方案中, (甲基)丙烯酸酯单体的含量在约 14 重量%至约 33 重量%的范围内。

[0077] 增塑剂为本发明组合物的另一组分。在一个实施方案中, 增塑剂可为已知表现出增塑剂性质的任何化合物或化合物类别。在另一个实施方案中, 增塑剂可为 Arthur K. Doolittle 在“*The Technology of Solvents and Plasticizers*”(John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954) 中公开的任何增塑剂或增塑剂类别, 具体参见第 15 和 16 章。在另一个实施方案中, 合适的增塑剂的非限制性实例包括但不限于二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛(Cyroflex SR660) 或己二酸二丁氧基乙氧基乙酯(Wareflex SR650), 二者均得自 Sartomer Company (Exton, PA)。在另一个实施方案中, 增塑剂为二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛(Cyroflex SR660) 或己二酸二丁氧基乙氧基乙酯(Wareflex SR650), 二者均得自 Sartomer Company (Exton, PA)。增塑剂的含量在约 10 重量%至约 40 重量%, 优选地约 20 重量%至约 35 重量%, 更优选地约 25 重量%至约 35 重量%的范围内。在一些实施方案中, 增塑剂的含量在约 15 重量%至约 30 重量%的范围内。

[0078] 在本发明中,(甲基)丙烯酸酯单体和增塑剂的含量之和存在合适的范围。通常,(甲基)丙烯酸酯单体的含量加上增塑剂的含量(二者之和)可在约 30 重量%至约 50 重量%的范围内,优选可在约 35 重量%至约 50 重量%的范围内,更优选可在约 40 重量%至约 48 重量%的范围内。如果(甲基)丙烯酸酯单体的含量加上增塑剂的含量大于约 50 重量%,则溶液粘度较低并因此导致固化的粘合剂较干/较硬并且(所期望的)粘性或柔性不足。固化的粘合剂的这些性质不利于固化的粘合剂在必要时进行再加工并会导致使用具有此类性质的粘合剂制造的显示器分层。如果(甲基)丙烯酸酯单体的含量加上增塑剂的含量小于约 30 重量%,则组合物的溶液粘度过高并因此导致组合物在光固化之前无法进行必要的除气。

[0079] 为了使单体在暴露于光化辐射之后引发聚合反应,本发明的组合物包含光引发剂或光引发剂体系。合适的光引发剂包括但不限于双官能  $\alpha$ -羟基酮 (Esacure<sup>®</sup>酮,得自 Sartomer Co. (Exton, PA))、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (Esacure<sup>®</sup>TPO,得自 Sartomer Co. (Exton, PA))、Irgacure<sup>®</sup>184(1-羟基环己基苯甲酮)、Irgacure<sup>®</sup>907(2-甲基-1-[(4-甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮)、Irgacure<sup>®</sup>392(2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮)、Irgacure<sup>®</sup>500(50% 1-羟基环己基苯甲酮和 50% 二苯甲酮的组合)、Irgacure<sup>®</sup>651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙酮)、Irgacure<sup>®</sup>1700(25% 双(2,6-二甲氧基苯甲酰基-2,4-,4-三甲基戊基)氧化膦和 75% 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的组合)、DAROCUR<sup>®</sup>1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙烷)和 DAROCUR<sup>®</sup>4265(50% 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和 50% 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的组合);这些光引发剂可从 Ciba-Geigy Corp. (Tarrytown, NY) 商购获得。另外一些合适的光引发剂为可从 Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc. (Danbury, Conn.) 商购获得的 CYRACURE<sup>®</sup>UVI-6974(混合的三芳基硫六氟铋酸盐)和 CYRACURE<sup>®</sup>UVI-6990(混合的三芳基硫六氟磷酸盐);和可从 Rahn Radiation Curing 商购获得的 Genocure<sup>®</sup>CQ、Genocure<sup>®</sup>BOK 和 Genocure<sup>®</sup>M. F.;其他光引发剂包括二苯甲酮、2-羟基-2-苯基苯乙酮、苯偶姻异丙基醚、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、甘醇酸甲基苯酯、1-苯基-1,2-丙二酮-2-o-乙氧基羰基肟以及取代的和未取代的六苯基二咪唑二聚体。优选的光引发剂包括 Esacure<sup>®</sup>酮和 Esacure<sup>®</sup>TPO,二者均得自 Sartomer Co. (Exton, PA)。本文也可以采用这些材料的组合。

[0080] 在粘合剂组合物中光引发剂的含量可为总组合物的约 0.1 至 2 重量%,优选为总组合物的约 0.5 至 1.2 重量%。如果光引发剂的含量小于约 0.1 重量%,则固化速率会低到不可接受的程度和/或接近零。如果光引发剂的含量大于约 2 重量%,则具有较高含量是无益的和/或组合物泛黄的倾向可能增加。

[0081] 本发明的组合物中存在热引发剂。在一个实施方案中,热引发剂可为本领域已知作为热引发剂的并可在约 40 至 120°C 下进行自由基聚合时在可聚合的组合物中生成大量自由基的任何化合物。在另一个实施方案中,热引发剂为 Vazo<sup>®</sup>引发剂 (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE)。合适的 Vazo<sup>®</sup>引发剂包括但不限于 Vazo<sup>®</sup>52 和 Vazo<sup>®</sup>67。在另一个实施方案中,热引发剂可为与芳族链转移剂结合的六芳基双咪唑 (HABI) 化合物。

[0082] 粘合剂组合物中存在的热引发剂的量可为总组合物的约 0.1 至 5 重量%,优选为总组合物的约 1 至 4 重量%,更优选为总组合物的约 1 至 3 重量%。如果引发剂的含量小

于约 0.1 重量%，则固化速率会低到不可接受的程度和 / 或接近零。如果引发剂的含量大于约 5 重量%，则具有较高含量是无益的并且存在组合物爆炸性分解的潜在缺点。

[0083] 如上所述的可光致固化的粘合剂组合物可以任选地包含光稳定剂。合适的光稳定剂的一些非限制性实例为 Tinuvin® 292 (双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯和 1-甲基-10-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯) 和 Tinuvin® 765 (双 (1,2,2,6,6,-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯), 二者均得自 Ciba Specialty Chemicals; 得自 Mayzo Inc. 的 BLS 292 (双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯和 1-(甲基)-10-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯); 得自 Aldrich Chemical Company 的 MEQH (4-甲氧基苯酚); 得自 ADK Stab 的 LA-32 和 LA-82; 和得自 Ciba Specialty Chemicals 的 Chimassorb® 81。优选的稳定剂为受阻胺光稳定剂 (HALS)。在一个实施方案中, HALS 稳定剂选自: Tinuvin® 765 (双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯) 和 Tinuvin® 292 (双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯和 1-(甲基)-10-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯)。Tinuvin® 765 和 Tinuvin® 292 均得自 Ciba Specialty Chemicals。在另一个实施方案中, Tinuvin® 765 (双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯) 为光稳定剂。

[0084] 当存在于组合物中时, 光稳定剂的含量按总组合物计可在约 0.01 至 0.1 重量%, 优选约 0.01 至 0.06 重量%, 更优选约 0.025 至 0.075 重量%, 还优选约 0.025 至 0.050 重量% 的范围内。当组合物中稳定剂的含量高于约 0.1 重量% 时, 具有足够的产品储存寿命, 但未固化的组合物的粘度会随着时间 (在 3 个月或不到 3 个月内) 增加到不可接受的水平。当稳定剂的含量低于约 0.010 重量% 时, 其作为光引发剂的效果较差。

[0085] 虽然不受任何理论约束, 但发明人认为, 增塑剂和链转移剂的含量对于本发明的组合物特别重要, 使得固化的组合物在硬度和柔软性之间取得适当的平衡以提供良好的粘附性, 并在使用该粘合剂的装置中赋予再加工性, 以及减少或消除不可取的光斑和水波纹效应。在本发明的组合物中增加链转移剂或增塑剂的含量将得到在固化状态下具有更低模量的更柔软的聚合物。

#### [0086] 定义

[0087] 光斑 - 光斑是指当 LCD 的一部分比其他部分承受更大的应力时 LCD 的外观所出现的视觉畸变 / 变形。如果固化的粘合剂模量过高, 具有例如用该粘合剂粘合到其上的玻璃板的 LCD 可能会有一些部分 (尤其是靠近边缘处) 承受较高的应力。在这种情况下, 该粘合的 LCD 会表现出不可取的光斑。在本发明中, 使用以下 0 至 5 级来评价光斑的严重程度:

[0088] 0 = 未观察到光斑

[0089] 1 = 仅在偏轴或同轴可见的浅黄色光斑

[0090] 2 = 在同轴明显的中黄色光斑

[0091] 3 = 看到令人不快的深黄色变色

[0092] 4 = 看到金黄至浅棕色的严重变色

[0093] 5 = 看到深黄色至棕色的变色

[0094] 表 1 所示的光斑测试在 50°C 下进行。

[0095] 水波纹 - 水波纹是指不可取的 LCD 面板受压变形, 使得承受压力的 LCD 显示器容易表现出液晶材料的波状运动。相比受到压力时未表现出此种明显的受压缺陷的均匀显示

器,这种波状运动是不可取的。对于使用触笔在显示器上书写信息的笔记本手写显示器,水波纹尤其不可取,因为这会在显示器上观察到烦人的不相干信息,并且无法得到所期望的均匀显示背景。在本发明中,使用下列 0 至 5 级来评价粘合的显示器的水波纹效应的严重程度:

[0096] 0 = 未观察到水波纹

[0097] 1 = 边缘附近略有水波纹

[0098] 2 = 中度偏下的水波纹

[0099] 3 = 中度水波纹

[0100] 4 = 中度偏上的水波纹

[0101] 5 = 等于或大于表 1 的比较样品 11 的重度水波纹

[0102] 表 1 所示的水波纹评级在环境温度下进行。

[0103] 可再加工性 - 在本发明中,粘合的显示器(如 LCD)的可再加工性被定义为表示:在拆卸显示器的过程中,可在需要或必要时不费力或无需较长时间即可干净有效地移除固化的、粘合的粘合剂,从而移除用固化的粘合剂层粘合到显示器上的基板(如薄膜或玻璃板)。希望具有可再加工性的一个实例是当粘合的显示器中存在气泡或其他缺陷时。在这种情况下,非常希望从显示器上移除基板和粘合剂,从而可以重复粘合工艺,以通过再加工提供不存在瑕疵的粘合的显示器。如果再加工不可行,则存在缺陷的粘合显示器通常无法得到纠正并因此往往要丢弃,这意味着显示器以及薄膜或平板会发生相对高的价值损失。

[0104] 更具体地讲,可再加工的固化粘合剂是这样一种粘合剂:其与要从中拉过或切过的线材或其他再加工工具相容,并且会使粘合剂与 LCD 面板基本上干净地分离,而不会使粘合剂具有重新自我粘合和改变 LCD 面板上切开的粘合剂层之间的粘附力的显著倾向。此外,从可再加工性的角度出发,良好的粘合剂为这样一种粘合剂:其中分离的固化粘合剂趋向于聚集成少数几团(在粘合剂层已被切开之后),使得操作者能够在相对短的时间内容易地从 LCD 和玻璃板(切开后现在彼此分离)上手动移除粘合剂。

## 实施例

[0105] 实施例 1

[0106] 本实施例阐述同时包含光引发剂和热引发剂的可光致聚合的粘合剂组合物能够在不受光化辐射的阴影区域以及受到光化辐射的区域内固化。

[0107] 可光致聚合的粘合剂组合物如下:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	苯氧基乙基丙烯酸酯 (Sartomer SR339, Sartomer Co., Exton, PA)	20.
	己二酸二丁氧基乙氧基乙酯 (Sartomer SR650, Sartomer Co., Exton, PA)	24.
[0108]	四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯	6.
	双官能 $\alpha$ -羟基酮 (Esacure 酮, Sartomer Co., Exton, PA)	1.
	Vazo <sup>®</sup> 67 引发剂 (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	2.
	批量为 200 克。	

[0109] 比较样品与上述组合物相同,不同的是比较样品不含任何 Vazo<sup>®</sup>67 引发剂,而包含 26 重量%的己二酸二丁氧基乙氧基乙酯。

[0110] 将上述具有引发剂的组合物摊开到基板(涂覆 Teflon 的 4 英寸 × 6 英寸玻璃板)上,然后遮住含粘合剂的基板的一部分以防止光固化。然后将基板暴露于紫外光下以光固化粘合剂。未被遮挡的部分被光致聚合,形成固化的粘合剂。而被遮挡的部分仍未固化。然后将样品在 70°C 下加热 1 小时,仍未固化的部分被热固化。

#### [0111] 测试方法

[0112] 测试方法和参数以及限定每种测试类型的关键信息如下所示。

#### [0113] 拉伸测量

[0114] 使用固化树脂的直边条带(标称 127mm × 30mm × 1.5mm) 在由 Instron (Canton, Massachusetts) 制造的万能材料试验机上进行弹性模量和 33% 应变下的工程应力拉伸测量。拉伸测试在 24°C 的温度、76mm 的初始夹具间距下以 279mm/min 的测试速率进行。使用初始夹具间距计算应变。使用初始尺寸计算应力。所得的应力 - 应变曲线图提供了以 mPA (毫帕) 为单位的弹性模量值(见表 1)。

#### [0115] 使用 LCD 夹具进行粘合准备

[0116] 准备 LCD 夹具,以使用给定的可光致固化粘合剂样品和实验室方法中的围堤技术将 LCD 粘合到玻璃板上,其中围堤技术将未固化的液体粘合剂仅限定在需要粘合的区域内。所用围堤为突出的带材边缘和薄片,用来限定固化粘合剂的厚度水平。将粘合剂注入夹具的“围住”区域。然后将玻璃放置在粘合剂上,其中粘合剂展开,使得无可见的气泡。然后使用下述紫外光设备用紫外光固化夹具,以在玻璃和 LCD 夹具之间得到光致固化的粘合剂层(偏光表面)。

#### [0117] 对粘合剂固化样品的固化和测试

[0118] 紫外光由采用 Fusion UV D 型灯的 Fusion UV 传送带传输。强度设为 2.813W/cm<sup>2</sup>,暴露量为约 6.77J/cm<sup>2</sup>。将夹具以大约 3 英尺 / 分钟的速度传输通过曝光设备。在具有深度为约 2mm 的 2 英寸 × 6 英寸孔的涂覆 Teflon<sup>®</sup>的钢夹具中制备用于测量模量和平均应力 - 应变曲线的样品。将液体粘合剂放入到该夹具孔内,并从紫外线固化 Fusion 光源下经

过,以提供固化的粘合剂“条”,然后将粘合剂条放入到 Instron 装置中,测量产生固化粘合剂层的应力 - 应变曲线的拉力。

[0119] 可再加工性测试

[0120] 在表 1 所示的多种粘合剂组合物的可再加工性实验中,使用给定的粘合剂将玻璃板粘合到 NEC 或 Toshiba LCD 面板上。为了测试可再加工性,加热给定的已粘合的 LCD 面板,然后使用线材“切过”粘合剂层,从而使玻璃板与 LCD 在粘合剂界面处开始分离。

[0121] 表 1 给出了两个级别的可再加工性。在“通过 -1 级”中,操作者可使用线材工具切过粘合剂,并在小于或等于 2 分钟的较短时间内从 LCD 和玻璃上移除粘合剂,而不会损坏 LCD 和盖板表面。在“通过 -2 级”中,操作者可以移除粘合剂,但移除得不彻底,并且需要超过 2 分钟的时间。

[0122] NEC NL10276BC24-13LCD 面板购自 NEC Electronics America, Inc. ( 邮政信箱 951154, Dallas, TX 75395-1154)。

[0123] Toshiba LTD121KM2M LCD 面板 购 自 Toshiba America Electronic Components( 邮政信箱 99421, Los Angeles, CA 90074)。