



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159659 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 200980136205. X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009. 09. 16

CN 1555498 A, 2004. 12. 15, 权利要求 1-12,
实施例 1, 2, 说明书第 12 页第 2 段.

(30) 优先权数据

61/097, 685 2008. 09. 17 US

WO 03/025632 A1, 2003. 03. 27, 说明书第 2
页最后 1 段至说明书第 15 页第 2 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 15

WO 2007072856 A1, 2007. 06. 28, 说明书第
[0013] 段至第 [0020] 段.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/057126 2009. 09. 16

JP 特开平 11-223712 A, 1999. 08. 17, 说明
书第 [0001] 段至第 [0021] 段.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/033571 EN 2010. 03. 25

JP 特开 2000-147480 A, 2000. 05. 26, 说
明书第 [0001] 段至第 [0020] 段.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

审查员 杨芳

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 奥德蕾·A·舍曼 凯文·R·谢弗

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C09J 11/06 (2006. 01)

C09J 133/06 (2006. 01)

B32B 7/12 (2006. 01)

B32B 27/14 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

具有漫射性质的光学粘合剂

(57) 摘要

本发明公开了漫射光的光透射性粘合剂，其
包含光学透明的压敏粘合剂基体和分散于该基体
内的折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指
数的粒子。所述粘合剂可用于制备光学制品和光
学层合物。

1. 一种光透射性粘合剂,包含:

光学透明的压敏粘合剂基体;和

至少 0.5 重量%且不超过 25 重量%的有机硅树脂粒子,所述有机硅树脂粒子分散于所述基体内且折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指数,其中所述有机硅树脂粒子具有 1.4-1.5 的折射指数和 2-8 微米的平均粒度;

其中所述光透射性粘合剂具有大于 10% 的浊度值和大于 80% 的透光率% T;并且

其中具有所述粒子的所述压敏粘合剂的 180° 剥离值比不含所述粒子的所述压敏粘合剂在同样条件下测得的 180° 剥离值的 90% 大。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述有机硅树脂粒子包括交联的有机硅树脂粒子。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述压敏粘合剂基体具有 1.45-1.56 的折射指数。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述粘合剂基体包括(甲基)丙烯酸酯共聚物压敏粘合剂、嵌段共聚物压敏粘合剂、天然橡胶压敏粘合剂或它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述粘合剂基体包括(甲基)丙烯酸酯共聚物压敏粘合剂。

6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其还包含交联剂。

7. 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。

8. 一种光学制品,包括:

光学基材;和

至少部分地涂布于所述光学基材上的漫射粘合剂,其中所述漫射粘合剂包含光学透明的压敏粘合剂基体、和至少 0.5 重量%且不超过 25 重量%的有机硅树脂粒子,所述有机硅树脂粒子分散于所述基体内且折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指数,其中所述有机硅树脂粒子具有 1.4-1.5 的折射指数和 2-8 微米的平均粒度;

其中所述漫射粘合剂具有大于 10% 的浊度值和大于 80% 的透光率% T;并且

其中具有所述粒子的所述压敏粘合剂的 180° 剥离值比不含所述粒子的所述压敏粘合剂在同样条件下测得的 180° 剥离值的 90% 大。

9. 根据权利要求 8 所述的光学制品,其中所述光学基材包括:隔离衬垫、光学膜、或者电子装置的外表面。

10. 根据权利要求 9 所述的光学制品,其中所述光学膜包括:可见镜面膜、彩色镜面膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏振膜、吸收型偏振膜、光学透明的膜、有色膜、图形膜、抗反射型膜或漫射膜。

11. 根据权利要求 10 所述的光学制品,其中所述反射偏振膜为增亮膜。

12. 根据权利要求 10 所述的光学制品,其中所述反射偏振膜为反射式偏光增亮膜。

13. 根据权利要求 8 所述的光学制品,其中所述压敏粘合剂基体具有 1.45-1.56 的折射指数。

14. 根据权利要求 8 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)丙烯酸酯共聚物压敏粘合剂、嵌段共聚物压敏粘合剂、天然橡胶压敏粘合剂或它们的混合物。

15. 根据权利要求 8 所述的光学制品,其中所述漫射粘合剂还包含交联剂。

16. 一种光学层合物,包括:

基材;和

层压于所述基材上的光学制品,其中所述光学制品包括:

光学膜;和

至少部分地涂布于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压敏粘合剂基体、和至少 0.5 重量%且不超过 25 重量%的有机硅树脂粒子,所述有机硅树脂粒子分散于所述基体内且折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指数,其中所述有机硅树脂粒子具有 1.4-1.5 的折射指数和 2-8 微米的平均粒度,其中所述漫射粘合剂具有大于 10% 的浊度值和大于 80% 的透光率% T,并且其中具有所述粒子的所述压敏粘合剂的 180° 剥离值比不含所述粒子的所述压敏粘合剂在同样条件下测得的 180° 剥离值的 90% 大。

17. 根据权利要求 16 所述的光学层合物,其中所述基材包括: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 所述的光学层合物,其中所述压敏粘合剂基体具有 1.45-1.56 的折射指数。

19. 根据权利要求 16 所述的光学层合物,其中所述光学透明的压敏粘合剂基体包括(甲基)丙烯酸酯共聚物压敏粘合剂、嵌段共聚物压敏粘合剂、天然橡胶压敏粘合剂或它们的混合物。

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理想的背景亮度。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。

发明内容

[0004] 理想的是也可以被制得能漫射光的光学部件层,如粘合剂层。本发明公开了漫射光的光透射性粘合剂,其包含光学透明的压敏粘合剂基体和分散于该基体内的折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指数的粒子。

[0005] 本发明还公开了包括光学基材和至少部分地涂布于该光学基材上的漫射粘合剂的光学制品,其中所述漫射粘合剂包含光学透明的压敏粘合剂基体和分散于该基体内的折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指数的粒子。所述光学基底可为例如隔离衬垫、光学膜、或光学装置的表面。

[0006] 此外,本发明公开了光学层合物,其包括基材和层压至该基材上的光学制品,其中所述光学制品包括光学膜和至少部分地涂布于该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压敏粘合剂基体和分散于该基体内的折射指数小于所述压敏粘合剂基体的折射指数的粒子。

具体实施方式

[0007] 理想的是也可以被制得能漫射光的光学元件层,如粘合剂层。这样,粘合剂层能够起到超过一种功能,即该粘合剂能够起到漫射光的光学功能,而不是仅仅将两层粘附在一起。这在多层构造中特别重要,其中漫射粘合剂层可协助漫射膜层的功能或甚至取代漫射膜层。

[0008] 本发明公开了还起到漫射可见光的功能的光学粘合剂。漫射粘合剂组合物包含光学透明的粘合剂基体和分散于该粘合剂基体内的粒子。粒子具有比粘合剂基体更小的折射指数。

[0009] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将粘附体粘附到一起的聚合物组合物。粘合剂的例子为非粘性的粘合剂(即,冷密封粘合剂)、热活化的粘合剂、结构粘合剂和压敏粘合剂。

[0010] 非粘性粘合剂对大多数基材具有有限的或较低的粘性,但是,当非粘性粘合剂与特定目标基材成对使用时,或者当两个非粘性粘合剂层接触时,则具有可接受的粘合力强度。非粘性粘合剂通过亲和力粘附。

[0011] 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。

[0012] 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 6.0 MPa(1000 psi)。

[0013] 压敏粘合剂(PSA)组合物是本领域普通技术人员熟知的,具有以下性质:(1)具有干粘性和持久粘性,(2)在不超过指压作用下即可粘合,(3)具有足够能力保持在粘附体上,以及(4)具有足够的内聚强度,可从粘附体上完全移除。已发现在功能上跟 PSA 一样优秀的材料为被设计和配制成表现出必备的粘弹性的聚合物,该聚合物能够获得所需的粘性、剥离粘合力以及剪切保持力的平衡。得到性质的适当平衡不是简单的方法。

[0014] 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。

[0015] 本文所用术语“分散”是指分布于基体内的粒子,其中粒子可均匀分布或无规分布。

[0016] 除非另外指明,“光学透明的”是指粘合剂或制品在可见光谱(约 400 至约 700 nm)的至少一部分具有高透光率,并呈现出低雾度。

[0017] 除非另外指明,“具有光传输性质的”是指粘合剂或制品在可见光谱(约 400 至约 700 nm)的至少一部分具有高透光率。

[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。

[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性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。

[0021] 可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、(甲基)丙烯酸嵌段共聚物、聚乙烯醚、聚烯烃和聚(甲基)丙烯酸酯

的那些压敏粘合剂。术语(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0022] 一类特别合适的光学透明的压敏粘合剂为(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂,并可包括酸性或碱性共聚物。在许多实施例中,(甲基)丙烯酸酯基的压敏粘合剂为酸性共聚物。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。

[0023] 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(Tg)。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Tg。

[0024] 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Tg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)可以与低Tg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结合使用,前提是所得(甲基)丙烯酸酯共聚物的Tg小于约0°C。

[0025] 在一些实施例中,理想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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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-己基丙烯酸盐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。

[0029] 另一类可用的光学透明的(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂为那些(甲基)丙烯酸嵌段共聚物。这种共聚物可仅含有(甲基)丙烯酸酯单体,或者可含有其他共聚单体,如苯乙烯。这种压敏粘合剂的例子描述于,例如美国专利No.7,255,920(Everaerts等人)中。

[0030] 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、脂肪烃树脂和萜烯树脂。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。

[0031] 在一些实施例中,希望组合物包含交联剂。交联剂的选择取决于希望交联的聚合物或共聚物的性质。交联剂以有效量使用,其中有效量表示足以导致压敏粘合剂交联以提供足够的内聚强度而产生与所关注基材的期望的最终粘附性能的量。一般来讲,交联剂以约 0.1 重量份至约 10 重量份的量使用(以单体的总量计)。

[0032] 一类可用的交联剂包括多官能(甲基)丙烯酸酯物质。多官能(甲基)丙烯酸酯包括三(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯(即,具有三个或两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。通常使用二(甲基)丙烯酸酯交联剂(即具有两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。可用的三(甲基)丙烯酸酯包括(例如)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。可用的二(甲基)丙烯酸酯包括(例如)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0033] 另一类可用的交联剂含有与丙烯酸共聚物上的羧酸基团具有反应性的官能团。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)。本文中被称为“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)(CAS No. 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。

[0034] 光学透明的压敏粘合剂基体一般具有比与其共混的粒子的折射指数更高的折射指数。通常光学透明的压敏粘合剂基体具有约 1.45-1.56 范围内的折射指数。许多压敏粘合剂具有 1.47 或更低的折射指数,但最近已经制得具有更高折射指数(如至少 1.48 或甚至至少 1.50 或更高)的压敏粘合剂,例如如美国专利 No. 7,166,686(Olson 等人)中所描述的。

[0035] 多种不同的粒子适用于粘合剂基体中以形成本公开的漫射粘合剂,只要所述粒子可经受制备和涂布条件,并具有比粘合剂基体的折射指数更低的折射指数。粒子可具有多种形状,但通常粒子为球形或总体球状成形。

[0036] 在合适的粒子类型中包括有机硅树脂粒子,其有时称为聚甲基倍半硅氧烷粒子。这些有机硅树脂粒子的一些是交联的。理想的是粒子被交联以避免溶解于与粘合剂基体一起存在的溶剂或单体混合物中。

[0037] 一系列有机硅树脂粒子可以以商品名“TOSPEARL”购自 Momentive Performance Materials。在合适的 TOSPEARL 粒子中包括,例如,TOSPEARL 120、TOSPEARL 120A、TOSPEARL 130、TOSPEARL 130A、TOSPEARL 145、TOSPEARL 145A、TOSPEARL 240、TOSPEARL 3120、TOSPEARL 2000B、TOSPEARL 3000A、TOSPEARL 1110A。

[0038] 理想的是粒度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。通常这些粒度大于可见光的波长（约 400 至约 700nm）。通常粒子具有大于约 1 微米并小于约 15 微米的平均粒度。在一些实施例中，平均粒度范围为约 2 微米至约 8 微米，或甚至约 2 微米至约 6 微米。

[0039] 可以以任何可用的量使用粒子，但通常加入至少 0.5 重量% 且不超过 25 重量%。在一些实施例中，加入至少 1 重量%，在其他实施例中，可使用 2 重量%、5 重量%、10 重量%、15 重量% 或甚至 20 重量%。

[0040] 这些粒子具有理想的折射指数。不同于通常与压敏粘合剂共混以得到漫射粘合剂的粒子，本公开的粒子的折射指数低于与它们共混的粘合剂基体的折射指数。通常这些粒子具有约 1.4–1.5 范围内的折射指数。

[0041] 将在给定制剂中使用的粒子选择为具有比所选光学透明的压敏粘合剂基体更小的折射指数。另外其他的标准，如粒度、粒子装填量等也可用于控制漫射粘合剂的最终性能特征。

[0042] 本公开的压敏粘合剂是还用于漫射可见光而无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%。如通过在以下的实例部分中所列的测试方法所测量的，通常漫射压敏粘合剂具有 10% 或更大的浊度值。在一些实施例中，浊度值为 20% 或更大。如通过在以下的实例部分中所列的方法所测量，获得了漫射压敏粘合剂的这些浊度值，然而粘合剂的% 透射率值保持在 80% 或更大，或甚至 90% 或更大，并且其透明度值保持在 80% 或甚至 90%。

[0043] 除显示出理想的光学性质之外，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的测试方法从玻璃基板上剥离时，通常该漫射压敏粘合剂具有至少 10 牛顿 / 分米的 180° 剥离强度。在一些实施例中，当使用在以下的实例部分中所列的测试方法从玻璃基板上剥离时，180° 剥离强度为至少 20 牛顿 / 分米。

[0044] 通常当压敏粘合剂基体含有粒子、尤其是相当刚性的粒子时，剥离附着力值通常小于，常常显著小于不含粒子的相同压敏粘合剂基体。不受理论的束缚，据信粒子（尤其是刚性粒子）在粘合剂基体中的存在增加了基体的刚性，从而减少了剥离强度。

[0045] 令人惊讶地，本公开的含有有机硅树脂粒子的压敏粘合剂基体具有与不含有机硅树脂粒子的压敏粘合剂基体的剥离附着力值基本上相同的剥离附着力值。通常，对于压敏粘合剂，观察到粒子（尤其是刚性的或相对硬的粒子）的添加往往导致压敏粘合剂的剥离附着力的减小。

[0046] 通常本公开的具有粒子的压敏粘合剂的剥离附着力值为不含粒子的压敏粘合剂的剥离附着力值的 90% 以上。在一些实施例中，具有粒子的压敏粘合剂的剥离附着力值为不含粒子的压敏粘合剂的剥离附着力值的 95% 以上，或为 97%，99% 或甚至 100%。

[0047] 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。在用于测试粘合至基底上的漫射压敏粘合剂的加速老化条件中，包括例如在 95°C 和 95% 的相对湿度 (RH) 下老化一周。一般来讲，为了通过加速老化测试，粘结剂结合在结合线条中不显示分层或气泡。

[0048] 光学透明的压敏粘合剂基体可通过用于制备这种粘合剂的任何常规的聚合技术

而制得。当粘合剂基体为(甲基)丙烯酸酯共聚物时,该共聚物可通过任何常规的自由基聚合方法(包括溶液、辐射、本体、分散体、乳液和悬浮液法)制得。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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。可用的光引发剂包括但不限于选自以下的那些: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。

[0052] 无溶剂型和溶剂型技术均可用于涂布漫射粘合剂组合物。对于无溶剂实施例,粘合剂通常通过涂布和固化技术制得。在该技术中,将可涂覆型混合物涂布至幅材上,然后使其经受固化(一般为光化学固化)。所述幅材可为背衬、基材、隔离衬垫等。如果可涂覆型混合物仅含有单体,则粘度可能不会足够高以容易地进行涂覆。可使用若干技术来产生具有可涂覆粘度的混合物。可加入粘度改性剂,如高分子量或相对高分子量的物质或者触变剂,如胶体二氧化硅等。或者,单体混合物可被部分预聚合以得到可涂覆型浆料,如例如美国专利No.6,339,111(Moon等人)中所描述。

[0053] 在涂布和固化之前,可在该方法的任何阶段,将粒子分散于粘合剂基体内。例如,可将粒子分散于单体混合物中、分散于具有加入的改性剂的单体混合物中,或分散至可涂覆型浆料。为了易于分散,通常将粒子加入至单体混合物或可涂覆型浆料。

[0054] 可使用引发剂制备可涂覆型浆料以及在涂布之后引发粘合剂基体聚合物的聚合。这些引发剂可相同或不同,且每种引发剂可为热引发剂或光引发剂。通常,为了易于加工,使用光引发剂。可用的光引发剂的例子包括苯偶姻醚,如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚;取代的氧化膦,如可作为LUCIRIN TPO-L(BASF)得到的2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦;取代的苯乙酮,如可作为IRGACURE 651光引发剂(Ciba;Ardsley,N.Y.)得到的2,2-二乙氧基苯乙酮、可作为ESACURE KB-1光引发剂(Sartomer Co.;West Chester,Pa.)得到的2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮,和二甲氧基羟基苯乙酮;取代的 α -酮醇,如2-甲基-2-羟基苯丙酮;如2-萘磺酰氯;如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羧基)肟。

特别有用的是取代的苯乙酮或 2,4,6- 三甲基苯甲酰二苯基氧化膦。

[0055] 尽管在本公开的范围内设想了无溶剂实施例，在与刚刚描述的铸塑和固化技术相反的制备粘合剂基体并将其与粒子共混的实施例中，通常优选的是在其混和涂布漫射粘合剂组合物中使用溶剂。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 WO 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%。可使用任何便利的混合或共混技术（如，手动搅拌、机械搅拌、机械混合、机械摇动等）将粒子与溶剂混合物混合。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。漫射层在例如如下应用中使用：其中具有如电灯泡或 LED 的点光源或者一系列这种点光源，且理想的是漫射来自点光源的光以产生理想的背景亮度。这种用途包括信息显示器，如液晶显示器、用于图形显示的灯箱和背投屏幕。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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、光子学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、用于图形显示和指示牌的灯箱等。

[0062] 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、紫外或红外区中的波长)通常是至少部分透射的、反射的、抗反射的、偏振的、光学透明的或者漫射的。示例性的光学膜包括但不限于可见光反射镜膜、彩色镜膜、目光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射型偏振膜(如增亮膜和反射式偏光增亮膜)、吸收型偏振膜、光学透明膜、有色膜、图形膜(半透明的和透明的),以及抗反射膜。

[0063] 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)。

[0064] 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。

[0065] 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;明显透光的;有色但透射的;图形(即具有印刷图像或标记)或不透明的(例如非透射性的);以及偏振的或非偏振的。

[0066] 示例性的基底包括但不限于电子显示器(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(如反射器、偏振器、衍射光栅、反射镜或透镜)的外表面、另一种膜,例如图形或装饰膜或另一种光学膜,等。

[0067] 聚合物基材的代表性的实例包括那些包含下列物质的基材: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。

[0068] 一些聚合物基材经历被称为“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。渗气基材可不利地影响与这些基材邻近的粘合剂层的稳定性、透明度、粘合强度或其他理想的性能特性。将不相容的粘合剂层施加到渗气基材上可导致缺陷,例如气泡。另外,将不相容的粘合剂层施加到渗气基材上还可能导致在渗气基材和另一层(例如光学膜)之间的粘合剂粘合部分地或完全分层。

[0069] 当通过粘合剂层粘合到渗气基材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材的应用中。

[0070] 在其他实施例中,基材是防粘衬垫。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。所述衬垫可在其表面上具有微结构，这使得所述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。

[0071] 可以除去防粘衬垫以将光学膜粘附到另一基材上（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材表面上）。通常，粘合剂层永久地粘合到此另一基材上。

[0072] 在本发明的制品中的粘合剂层的厚度倾向于至少约 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。

[0073] 实例

[0074] 这些实例仅用于示例性目的，并且无意于限制所附权利要求的范围。除非另外指明，否则实例以及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，所用溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company ;Milwaukee, Wisconsin。

[0075] 缩写表

[0076]

| 缩写或商品名称 | 说明 |
|---------|---|
| PSA-1 | 一种压敏粘合剂浆料混合物，其含有比率（以重量计）为 85/14/1 的单体 IOA/IBA/AA，还含有 0.05 重量% 的 HDDA 和 1.0% 引发剂（来自 BASF 的 LUCIRIN TPO-L），如美国专利 No. 6,339,111 (Moon 等人) 所描述。 |

[0077]

| | |
|-------|--|
| PSA-2 | 含有 95 份 IOA 和 5 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，并用双酰胺交联剂进行交联。 |
| 粒子-1 | 具有 2 微米平均粒径的有机硅树脂粉末，可以以 TOSPEARL 120 购自 Momentive Performance Materials, Wilton, CT。 |
| 粒子-2 | 具有 4.5 微米平均粒径的有机硅树脂粉末，可以以 TOSPEARL 145 购自 Momentive Performance Materials, Wilton, CT。 |
| 粒子-3 | 有机硅树脂粉末，可以以 TOSPEARL 3120 购自 Momentive Performance Materials, Wilton, CT。 |
| 粒子-4 | 具有 6 微米平均粒径的有机硅树脂粉末，可以以 TOSPEARL 2000B 购自 Momentive Performance Materials, Wilton, CT。 |
| 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 |
| IBA | 丙烯酸异冰片酯 |
| AA | 丙烯酸 |
| HDDA | 1,6-己二醇二丙烯酸酯 |
| PET 膜 | 聚对苯二甲酸乙二醇酯的涂底漆的聚酯膜，51 微米厚 |

[0078] 测试方法

[0079] 透光率和浊度测试

[0080] 所有样品的透光率和浊度根据 American Society for Testing and Measurement (ASTM) 测试方法 D 1003-95 5 (“Standard Test for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastic”) 使用来自 BYK-Gardner Inc. ;Silver Springs, MD 的 Hazegard Plus 分光光度计进行测量。通过将粘合剂自隔离衬垫转移至玻璃显微镜载片，并用 51 微米 (2 密耳) 厚的透明 PET 膜覆盖而制得粘合剂样品。

[0081] 透明度测试

[0082] 使用安装在分光光度计 (可以以商品名 Hazegard Plus 购自 BYK Gardner, Columbia, MD) 上的透射配件测定光学透明度。通过将粘合剂涂布至 25 或 51 微米 (1 或 2 密耳) 厚的聚丙烯膜上而制得粘合剂样品，并将该样品层合至玻璃显微镜载片上。

[0083] 180° 剥离力测试

[0084] 该剥离粘合力测试与 ASTM D 3330-90 中描述的测试方法类似，但代以玻璃板作为基材。将涂布于衬垫上的粘合剂样品转移至 PET 膜，并将样品切割成 1.27 厘米 × 15 厘米的带。然后将每个带粘附到 10 厘米 × 20 厘米干净基材上。通过使 2 千克的辊通过所述带而粘附所述带。将所粘合的组件放置约 1 分钟，并使用 IMASS 滑动 / 剥离测试器 (3M90 型，可购自 Instrumentors Inc., Strongsville, OH)，以 30 厘米 / 分钟 (12 英寸 / 分钟) 的速率，在 5 秒的数据收集时间内，测试 180° 剥离粘合力。获得以盎司 / 英寸计的量度，并转化为牛顿 / 分米。

[0085] 实施例 1-3

[0086] 具有粒子的压敏粘合剂的样品通过在广口瓶中混合 PSA-1 和如表 1 所示的量的粒

子 -1 而制得。通过使用玻璃棒用手搅拌 100% 固体的具有粒子的单体浆料，然后在辊上混合 8 小时。将样品涂布至隔离衬垫上至 51 微米（2 密耳）的厚度，并在采用来自 General Electric, Schenectady, NY 的“B”灯泡的 UV 光下进行固化。透光率、浊度、透明度和 180° 剥离力使用如上所述的测试方法进行测量。数据显示于如下表 1 中。

[0087] 实例 4-6

[0088] 具有粒子的压敏粘合剂的样品通过在广口瓶中混合 PSA-1 和如表 1 所示的量的粒子 -2 而制得。通过使用玻璃棒用手搅拌 100% 的具有粒子的单体浆料，然后在辊上混合 8 小时。将样品涂布至隔离衬垫上至 51 微米（2 密耳）的厚度，并在采用来自 General Electric, Schenectady, NY 的“B”灯泡的 UV 光下进行固化。透光率、浊度、透明度和 180° 剥离力使用如上所述的测试方法进行测量。数据显示于如下表 1 中。

[0089] 实施例 7-9

[0090] 具有粒子的压敏粘合剂的样品通过在广口瓶中混合 PSA-1 和如表 1 所示的量的粒子 -3 而制得。通过使用玻璃棒用手搅拌 100% 的具有粒子的单体浆料，然后在辊上混合 8 小时。将样品涂布至隔离衬垫上至 51 微米（2 密耳）的厚度，并在采用来自 General Electric, Schenectady, NY 的“B”灯泡的 UV 光下进行固化。透光率、浊度、透明度和 180° 剥离力使用如上所述的测试方法进行测量。数据显示于如下表 1 中。

[0091] 比较例 C1

[0092] 如上实例 1-3 所述涂布并固化 PSA-1 的样品，并使用上述测试方法测试透光率、浊度、透明度和 180° 剥离力。数据显示于如下表 1 中。

[0093] 表 1

[0094]

| 实例 | 粒子 (重量%) | 粒子类别 | 透射率 (%) | 雾度 (%) | 透明度 (%) | 180°剥离 (N/dm) |
|----|-------------|------|------------|-----------|------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | 90.9 | 23.6 | 98.0 | 151.9 |
| 2 | 5 | 1 | 90.3 | 56.1 | 94.6 | 148.2 |
| 3 | 10 | 1 | 90.0 | 80.0 | 87.2 | 53.0 |
| 4 | 1 | 2 | 91.1 | 13.0 | 96.1 | 121.1 |
| 5 | 5 | 2 | 89.8 | 58.3 | 78.8 | 150.6 |
| 6 | 10 | 2 | 89.8 | 82.4 | 51.9 | 135.1 |
| 7 | 1 | 3 | 91.0 | 7.45 | 97.5 | 152.8 |
| 8 | 5 | 3 | 90.7 | 23.3 | 91.7 | 143.6 |
| 9 | 10 | 3 | 90.7 | 36.7 | 85.5 | 144.9 |
| C1 | 0 | ---- | 91.3 | 2.14 | 99.3 | 101.8 |

[0095] 实例 10-22 和比较例 C2

[0096] 对于实例 10-22，一系列粘合剂样品通过在广口瓶中将 PSA-2 与粒子 -1 和 / 或粒子 -4 混合而制得，将该粘合剂样品涂布于隔离衬垫上至 51 微米（2 密耳）的厚度，然后交联。对于比较例 C2，不加入粒子。添加的粒子的量和种类示于表 2。使用如上所述的测试方法测试粘合剂样品的透光率、浊度、透明度和 180° 剥离力，数据显示于表 2。

[0097] 表 2

[0098]

| 实例 | 粒子-1 (重量%) | 粒子-4 (重量%) | 透射率 (%) | 雾度 (%) | 透明度 (%) | 剥离强度 (N/dm) |
|----|---------------|---------------|------------|-----------|------------|----------------|
| C2 | 0 | 0 | 96.6 | 0.93 | 99.2 | 6.5 |
| 10 | 10 | 0 | 93.9 | 56.0 | 96.3 | 10.4 |
| 11 | 20 | 0 | 93.7 | 79.2 | 92.8 | 5.9 |
| 12 | 0 | 20 | 93.2 | 79.4 | 41.4 | 10.1 |
| 13 | 6 | 7 | 93.6 | 69.1 | 81.0 | 8.0 |
| 14 | 10 | 10 | 93.4 | 73.7 | 63.1 | 10.8 |
| 15 | 4 | 3 | 94.0 | 39.7 | 93.0 | 6.6 |
| 16 | 0 | 10 | 93.8 | 47.3 | 82.1 | 8.3 |
| 17 | 5 | 0 | 94.2 | 30.1 | 90.9 | 11.3 |
| 18 | 0 | 5 | 94.3 | 26.9 | 92.1 | 8.4 |
| 19 | 0 | 15 | 93.4 | 67.8 | 63.2 | 11.2 |
| 20 | 15 | 0 | 93.7 | 69.0 | 94.8 | 16.5 |
| 21 | 5 | 15 | 93.1 | 80.1 | 55.5 | 9.6 |
| 22 | 15 | 5 | 93.4 | 86.7 | 86.7 | 15.4 |