



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104797672 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201380059942. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 04

C09J 133/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/727, 384 2012. 11. 16 US

61/783, 219 2013. 03. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/068317 2013. 11. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/078115 EN 2014. 05. 22

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 R·E·贝灵 A·I·埃弗雷特斯

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 徐一琨

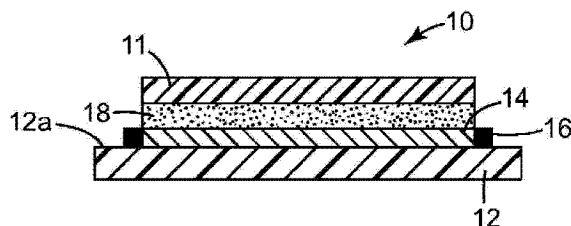
权利要求书2页 说明书42页 附图3页

(54) 发明名称

包含(甲基)丙烯酸酯基侧基的粘合剂、制品和方法

(57) 摘要

本发明公开了一种包含具有(甲基)丙烯酸酯基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有50,000道尔顿至600,000道尔顿的重均分子量和等于至少6,000道尔顿的(甲基)丙烯酸酯基之间的平均分子量。



1. 一种粘合剂,其包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 道尔顿至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

2. 一种粘合剂,其包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基的至少部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物在固化前具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

3. 根据权利要求 2 所述的粘合剂,其是光学透明的。

4. 根据权利要求 2 所述的粘合剂,其具有如在 60°C 的温度下且以 1 弧度 / 秒的角频率测量的至少 0.5 的  $\tan \delta$ 。

5. 一种制品,其包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层,所述粘合剂层包含权利要求 1 所述的粘合剂。

6. 一种制品,其包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层,所述粘合剂层包含权利要求 2 所述的粘合剂。

7. 一种制品,其包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层,所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 道尔顿至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

8. 一种制品,其包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层,所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基的部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物在固化前具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的制品,其中所述具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物是由包括一个或多个(甲基)丙烯酸酯单体和一个或多个可共聚极性单体的单体制备的。

10. 根据权利要求 7 或 8 所述的制品,其中所述粘合剂层还包含自由基引发剂。

11. 根据权利要求 8 所述的制品,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物是完全固化的。

12. 根据权利要求 8 所述的制品,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物是部分固化的并具有如在 60°C 的温度下且以 1 弧度 / 秒的角频率测量的至少 0.5 的  $\tan \delta$ 。

13. 一种制备粘合剂制品的方法,所述方法包括:

提供基材;

邻近所述基材施加粘合剂层,所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量;

任选地将所述粘合剂层暴露于能量源以形成至少部分固化的共聚物,其中在部分固化后,所述粘合剂层具有如在 60°C 下且以 1 弧度 / 秒的角频率测量的至少 0.5 的损耗角正切值( $\delta$ )。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其还包括:

邻近所述粘合剂层施加第二基材,使得所述粘合剂层定位在两个基材之间;以及  
将所述粘合剂层暴露于能量源以使所述(甲基)丙烯酸酯共聚物固化并使所述粘合剂的损耗角正切值降低至低于所述粘合剂在该暴露步骤之前的损耗角正切值的值,所述损耗角正切值如在 60℃下且以 1 弧度 / 秒的角频率测量的。

15. 一种通过权利要求 13 所述的方法制备的粘合剂制品。

## 包含（甲基）丙烯酸基侧基的粘合剂、制品和方法

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 11 月 16 日提交的美国临时专利申请 61/727384 和 2013 年 3 月 14 日提交的美国临时专利申请 61/783219 的优先权,所述专利申请的公开内容均全文以引用方式并入。

### 背景技术

[0003] 对用于填充电子显示器组件的外覆盖件透镜或片材（基于玻璃,聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、烯烃共聚物等）与下面的显示模块之间的间隙的新型光学透明的粘合剂 (OCA) 存在高要求。OCA 的存在通过减低基材与气隙之间的折射率失配同时还向组件提供结构支撑来改善显示器的性能。利用折射率匹配来填充间隙减轻了覆盖透镜或片材使用过程中固有的阳光和环境光反射。因此,常规显示器面板在环境条件下的对比度得到改善。

[0004] 在制造某些设备（诸如液晶显示器 (LCD)）的过程中,必须通过 OCA 将两块刚性基材（例如 LCD 和玻璃或聚碳酸酯透镜）光学耦合在一起。还在 LCD 上引入应力和不均匀压力的缺陷（例如层合工艺期间引入的图案或皱痕）形成了不可接受的显示器外观,这种缺陷通常被称为“云纹缺陷 (mura)”。OCA 通常还必须能够将透镜侧面上由装饰性油墨梯级形成的较尖锐拐角完全填满。为了使用最少的 OCA 实现这种效果,在很多情况下用到了压热工艺（一种涉及暴露于高温高压一段时间以提高初始层合步骤的 OCA 粘合质量的工艺）。

[0005] 第一代 OCA 容易地将 LCD 间隙填满,并且在经过某些处理后能够适形于黑色油墨低梯级（约  $25\ \mu\text{m}$ ）。然而,现在正在使用具有较大的白色油墨梯级（约  $70\ \mu\text{m}$ ）的印刷有油墨的盖玻璃来制造移动设备,现有的 OCA 不能很好地适形于这种较大的白色油墨梯级。因此,需要能够承受得起高温高湿 (HTHH) 测试条件,同时在高压釜温度 ( $40\text{--}80^\circ\text{C}$ ) 下仍具有足够的流动性来覆盖较大尺寸油墨梯级的新一代 OCA。此外,需要 OCA 不含酸,以避免可能因酸从 OCA 中迁移出所造成的对导电迹线的腐蚀（如在触摸传感器中）。

[0006] 虽然液态 OCA 在固化前实质上具有无限大的适形性（且基本上仅具有粘性特性），但在组装过程中它们并不总是易于操纵的,且必须小心处理以最大程度减小固化过程在显示器中引起的应力;原因尤其在于这些材料中的多种在完全固化后是高度弹性的。相比之下,片状 OCA 摆脱了固化过程引起的应力,但它们仍是粘弹性材料,仍可能难以克服较大的油墨梯级或难以在组装过程中避免层合应力。

[0007] 最近,OCA 粘弹特性的平衡已越来越偏向粘性特性,但这可能对模切、模切稳定性和衬垫剥离造成负面影响。OCA 膜需要有一定量的刚度才易于被模切成客户期望的极薄（不到  $0.15\text{mm}$ ）尺寸规格且才能在装运过程中不渗出或塌陷。

[0008] 此外,在以单体或单体浆料为原料,采用连续（网上）涂布和紫外线固化工艺制造 OCA 膜的过程中,目前必须使用  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ （或更高）的长波紫外线能量来制备高度内聚的粘合剂膜并获得较高的单体向聚合物的转化率,或者作为另一种选择,可以使用小于  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  的长波紫外线能量,但这会降低产品质量并增大残余单体含量。

## 发明内容

[0009] 本公开提供了具有(甲基)丙烯酰基侧基的粘合剂。此类粘合剂在固化前具有优异的流动特性,而(例如)一旦层合,则具有相对短的应力弛豫时间。因此,它们可用于多种应用,特别是用作显示装置中的光学透明粘合剂(OCA)。值得注意的是,本公开的粘合剂可以填充与它们自身的厚度接近或相等的油墨梯级,并且可以降低可能在电子显示器组件中引起云纹缺陷的层合应力。

[0010] 在一个实施例中,本公开提供了包含未固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,所述未固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 道尔顿至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

[0011] 在一个实施例中,本公开提供了包含至少部分固化的(即,部分或完全固化的)(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,所述至少部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物在固化前具有 50,000 道尔顿至 600,000 道尔顿的重均分子量和至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

[0012] 在某些实施例中,这类粘合剂可以是压敏粘合剂,而在某些实施例中,这类粘合剂可以是热活化粘合剂。压敏粘合剂在室温下通常是发粘的,而热活化粘合剂在室温下往往是非粘性的但在升高的温度下是发粘的。通常,粘合剂包含与生成自由基的引发剂配混的(甲基)丙烯酸酯共聚物(具有(甲基)丙烯酰基侧基)。

[0013] 本公开还提供了制品,其包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层,其中所述粘合剂层包含本文所述的粘合剂。

[0014] 在一个实施例中,本公开提供了一种包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层的制品。所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酰基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。所述(甲基)丙烯酸酯共聚物是未固化的。

[0015] 在另一个实施例中,本公开提供了一种包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层的制品。所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酰基侧基的部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物在固化前具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。在某些实施例中,(甲基)丙烯酸酯共聚物是完全固化的。

[0016] 在某些实施例中,本公开的粘合剂是光学透明的。因此,本公开的制品可以是层合物,该层合物包括光学透明的基材(例如,膜或透镜,或者形成显示单元(即,LCD、OLED 等)的一部分的基材)和与所述光学透明的基材的至少一个主表面相邻的光学透明粘合剂层。所述制品还可以包括另一个基材(例如,永久性地或暂时地附接到本公开的粘合剂)、另一个粘合剂层、或它们的组合。

[0017] 本公开还提供了制备如本文所述的制品的方法。

[0018] 在一个实施例中,提供了制备粘合剂制品的方法,包括:提供基材;邻近基材施加

粘合剂层,所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酸酯基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物(通常与生成自由基的引发剂配混),其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有50,000至600,000道尔顿的重均分子量和等于至少6,000道尔顿的介于(甲基)丙烯酸酯基之间的平均分子量;任选地将粘合剂层暴露于能量源(例如,热能源或光化辐射源)以形成至少部分固化的共聚物,其中在部分固化后,所述粘合剂层具有如在60℃下且以1弧度/秒的角频率测量的至少0.5的损耗角正切值( $\delta$ )。

[0019] 在某些实施例中,施加粘合剂层可能涉及将涂料组合物(包含(甲基)丙烯酸酯共聚物任选的溶剂)施加至基材(例如,在连续(网上)涂布工艺中)。将粘合剂层暴露于能量源可能涉及施加小于1000mJ/cm<sup>2</sup>(通常小于500mJ/cm<sup>2</sup>)的长波紫外线辐射来生产粘合剂制品(例如,高度内聚的粘合剂膜)。

[0020] 在某些实施例中,一种方法还可以包括:邻近所述粘合剂层施加第二基材,使得粘合剂层定位在两个基材之间;以及将粘合剂层暴露于能量源(例如,热能源或光化辐射源)以使所述(甲基)丙烯酸酯共聚物固化(例如,进一步固化,如果已部分固化的话)并使粘合剂的损耗角正切值降低至低于粘合剂在该暴露步骤之前的损耗角正切值的值,所述损耗角正切值如在高于粘合剂的T<sub>g</sub>的固定温度(优选60℃)下且以1弧度/秒的角频率测量的。在某些实施例中,将粘合剂层暴露于能量源包括施加小于1000mJ/cm<sup>2</sup>(通常小于500mJ/cm<sup>2</sup>)的辐射(通常为长波紫外线辐射)来生成完全固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0021] 在本文中,“相邻/邻近”可用于是指通常为层形式的两种材料直接接触或被一种或多种其它材料(例如底漆层或硬涂层)隔开。通常,相邻/邻近的材料直接接触。

[0022] 根据压敏条带协会的规定,将压敏粘合剂(PSA)定义为具有以下性质:(1)有力而持久的粘着力;(2)用不超过指压的压力即可粘附;(3)具有足够固定到粘附体上的能力;以及(4)足够的内聚强度以便使其从粘附体干净地移除。已发现作为PSA充分发挥作用的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹性的聚合物,所述粘弹性实现所期望的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA的特征在于通常在室温(例如20℃)下是发粘的。仅具有粘性或仅能够附着到某表面的材料不构成PSA;术语PSA涵盖具有额外的粘弹性的材料。PSA是在室温下符合粘性的Dahlquist标准,并且在室温下通常显现出粘附性、内聚性、顺应性和弹性的粘合剂。

[0023] 热活化粘合剂(“HA”)被定义为在室温下是非粘性的但在升高的温度下会暂时变成粘性的(即,在活化温度下活化)并且能够粘结至基材的粘合剂。处于或高于该活化温度时,HA具有与PSA相同的特性(即,粘附性、内聚性、顺应性和弹性)。热活化粘合剂通常具有高于室温的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)或熔点(T<sub>m</sub>)。当温度升高超过T<sub>g</sub>或T<sub>m</sub>时,储能模量通常降低并且粘合剂变得发粘。相比之下,当温度降低到低于T<sub>g</sub>或T<sub>m</sub>时,储能模量通常增大并且粘合剂粘性降低,但粘合强度保持不变或增大。

[0024] 当术语“包括”和其变型在说明书和权利要求书中出现时,这些术语并不具有限制性含义。

[0025] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开实施例。然而,在相同的情况或其它情况下,其它实施例也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施例的叙述并不暗示其它实施例是不可用的,且并非意图将其它实施例排除在本公开的范围之外。

[0026] 在本专利申请中,诸如“一个”、“一种”和“所述”之类的术语并非仅指单一实体,而是包括一般类别,其具体实例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个”互换使用。其后跟随列举的短语“……中的至少一个”和“包含……中的至少一个”是指所列举中项目的任何一个以及所列举中两个或更多个项目的任何组合。

[0027] 如本文所用,术语“或”通常按其通常的意义使用,包括“和 / 或”,除非上下文清楚地指出并非如此。

[0028] 术语“和 / 或”意指所列要素的一个或全部,或所列要素的任何两个或两个以上的组合。

[0029] 同样在本文中,所有的数字在本文中均假定受术语“约”的修饰并优选由术语“精确地”修饰。如本文所用,关于测量的量,术语“约”是指测量的量中如进行测量并一定程度地小心的技术人员将预期的与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。

[0030] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数值以及端值(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等)。

[0031] 如本文所用,术语“室温”是指约 20℃ 至约 25℃ 或约 22℃ 至约 25℃ 的温度。

[0032] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个实施例或每种实施方式。以下描述更具体地例示了例示性实施例。在本专利申请全文的若干地方,通过实例列表提供指导,实例可用于多种组合中。在每一种情形下,所列举的列表仅仅作为代表性群组,而不应被理解为排他性列表。

## 附图说明

[0033] 图 1 是根据本公开的示例性制品的横截面图。

[0034] 图 2 是制备根据本公开的制品的示例性方法的示意图。

[0035] 图 3 是示出本公开的粘合剂在各种紫外线辐射暴露条件下的损耗角正切值随温度变化的曲线图。

[0036] 图 4 是示出本公开的粘合剂在未固化状态下与完全固化后(B 相)的损耗角正切值随温度变化的曲线图。

[0037] 图 5 是实例 3 和实例 6 的损耗角正切值随温度的变化关系的流变曲线图。

## 具体实施方式

[0038] 本公开提供了具有(甲基)丙烯酰基侧基的粘合剂。此类粘合剂可用于多种应用,特别是用作电子显示器组件(即,显示装置)中的光学透明的粘合剂(OCA)。

[0039] 在一个实施例中,本公开提供了包含(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有(甲基)丙烯酰基侧基,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 道尔顿至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。

[0040] 该(甲基)丙烯酸酯共聚物(通常添加有引发剂)可被光化辐射和 / 或热能以受控的方式固化,用于生成部分或完全固化的材料。换言之,固化反应以可以将固化水平调整至期望的应用或工序所需的程度的速率进行。

[0041] 值得注意的是,本公开的未固化的(特别是部分固化的)(甲基)丙烯酸酯共聚物

可在被转变形态后存储起来或发货,此时其仍具有额外的固化潜力,例如,一旦被客户施加至基材(例如电子显示器)便能够活化。因此,任选地,本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物可由客户完全固化,或者其可在生产设备中完全固化以产生内聚强度更高的粘合剂产品。

[0042] 在某些实施例中,该共聚物在制造过程中可以是“A相的”(部分固化的),用于产生尺寸稳定且流变稳定的模切物。该“A相的”中间物随后可进一步固化,并通常在制造过程中或由客户(例如在组装耐用显示模块的过程中)完全固化为“B相”。处于其完全固化状态的粘合剂可能非常有弹性,使得返工期间易于将粘合剂残余物除去。通常,该阶段的聚合物具有较高的内聚强度,因而可将其从基材剥离或拉伸移除(以相对显示器平面的小角度),而不会遗留明显的残余物。

[0043] 该粘合剂的未固化或部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物不仅具有加工(例如,通常在升高的温度(通常40至80摄氏度(°C))下执行的层合和高压釜步骤)过程中所需的高流动性,还使人们能够定制该聚合物在涂布(例如,在室温下成为干燥粘合剂)和固化后的内聚强度和伸长率。这还使所述特性的独特组合能够产生这样的粘合剂,其具有良好的转换加工(例如,切割或模切)特性且在室温下显现膜状物特征,同时能在升高的温度下保持高度粘性的特性(以及由此具有的低弹性和较短的应力弛豫时间)。因此,这些材料的性质类似于“片材样式的液态OCA”。这类材料适用于显示器组件,因为其在加工过程中不仅具有优异的可操纵性、还具有出色的流动性,这种性能组合有助于控制云纹缺陷并以最低的气泡形成风险成功地覆盖较大的油墨梯级。可通过调整聚合物的玻璃化转变温度和剪切储能模量( $G'$ )来进一步强化所述材料的性质,使得模切物的室温刚度能够改善。鉴于此,在某些实施例中,此类粘合剂可以是压敏粘合剂,并且在某些实施例中,此类粘合剂可以是热活化粘合剂。

[0044] 这种粘合剂的未固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物具有重均分子量(50,000道尔顿至600,000道尔顿)和被适当平衡以提供所需的可固化特性的一定程度的反应性官能度((甲基)丙烯酰基之间的平均分子量等于至少6,000道尔顿)。这些值适用于未固化的共聚物。所述重均分子量可以为至少50,000道尔顿、至少75,000道尔顿、至少100,000道尔顿、至少125,000道尔顿、至少150,000道尔顿、至少175,000道尔顿、至少200,000道尔顿、至少225,000道尔顿、或至少250,000道尔顿。所述重均分子量可以为最多600,000道尔顿、最多550,000道尔顿、最多500,000道尔顿、最多450,000道尔顿、最多400,000道尔顿、最多350,000道尔顿、或最多300,000道尔顿。(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量可以等于至少6,000道尔顿、至少8,000道尔顿、至少10,000道尔顿、至少12,000道尔顿、至少14,000道尔顿、至少16,000道尔顿、至少18,000道尔顿、至少20,000道尔顿、至少25,000道尔顿、至少30,000道尔顿、至少35,000道尔顿、至少40,000道尔顿、至少45,000道尔顿、或至少50,000道尔顿。按聚合物分子计(甲基)丙烯酰基的平均个数通常大于1,例如至少1.2个、至少1.5个、至少2个、至少5个、或至少10个。

[0045] 通常,在这些范围之外的分子量和反应性官能度水平会导致材料固化过快、固化过慢、完全不固化、需要过多的能量才能固化、粘性过大、弹性过大、以及/或者具有过长的应力弛豫时间,从而不能有效地覆盖显示器中的较高油墨梯级或不能有效地避免在显示器中产生云纹缺陷。

[0046] 该粘合剂的(甲基)丙烯酸酯共聚物具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选地羟基侧



基。该化学性质提供了独特的固化机制,在某些实施例中,该固化机制看起来与现有方法面临的固化深度挑战无关。

[0047] 所述(甲基)丙烯酰基侧基之间的平均分子量等于至少 6,000 道尔顿。该平均分子量可通过用前体(甲基)丙烯酸酯共聚物的质量加上不饱和试剂化合物的质量的总和除以(甲基)丙烯酰基单元的摩尔数来计算。(甲基)丙烯酰基的摩尔数由不饱和试剂化合物来提供。

[0048] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酰基”是指式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}^1-(\text{CO})-$  的基团,其中  $\text{R}^1$  为氢或甲基。(甲基)丙烯酰基在  $\text{R}^1$  为甲基时是甲基丙烯酰基,而在  $\text{R}^1$  为氢时是丙烯酰基。(甲基)丙烯酰基通常是式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}^1-(\text{CO})-\text{O}-$  的(甲基)丙烯酰氧基,或式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}^1-(\text{CO})-\text{NH}-$  的(甲基)丙烯酰氨基。

[0049] 如本文所用,“前体(甲基)丙烯酸酯共聚物”或“前体”是指与不饱和试剂化合物反应之前的共聚物。所述前体通常具有可与不饱和试剂化合物反应以产生具有(甲基)丙烯酰基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物的羟基侧基( $-\text{OH}$  基团)或羧酸侧基( $-\text{COOH}$  基团)。

[0050] 如本文所用,术语“不饱和试剂化合物”是指具有(甲基)丙烯酰基及能够与前体(甲基)丙烯酸酯共聚物上的羟基侧基或羧酸侧基反应的基团的用于制备具有(甲基)丙烯酰基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物的化合物。

[0051] (甲基)丙烯酰基侧基通过连接基团间接地连接到(甲基)丙烯酸酯共聚物的主链。所述侧基通常具有式  $\text{CH}_2=\text{CHR}^1-(\text{CO})-\text{Q}-\text{L}-$ , 其中  $\text{L}$  为连接基团,并且  $\text{Q}$  为  $-\text{O}-$  或  $-\text{NH}-$ 。基团  $\text{L}$  包括亚烷基、亚芳基、或它们的组合,并且还可任选地包括  $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NH}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NH}-$ 、或它们的组合。合适的亚烷基(即,亚烷基为二价烷基基团)通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、或 1 至 4 个碳原子。合适的亚芳基(即,亚芳基为芳族羧基化合物的二价基团)通常具有 6 至 12 个碳原子、6 至 10 个碳原子、或 6 个碳原子。亚芳基通常是亚苯基。

[0052] 在某些优选的实施例中,(甲基)丙烯酸酯共聚物是未固化的。在某些优选的实施例中,(甲基)丙烯酸酯共聚物是完全固化的。在某些优选的实施例中,(甲基)丙烯酸酯共聚物是部分固化的。这种部分固化通常是(例如)生产尺寸稳定的模切制品所需的。

[0053] 在上下文中,“未固化的”(甲基)丙烯酸酯共聚物意指由至少两种不同类型的单体聚合制备得到且用(甲基)丙烯酰基侧基官能化的(甲基)丙烯酸酯共聚物,但这种共聚物尚未经受用于引起此类(甲基)丙烯酰基侧基之间的反应(在存在引发剂的同时)且在它们之间形成共价连接的能量源处理。在一些例子中,未固化的共聚物是(甲基)丙烯酰基侧基的 0% 至 5% 已反应的那些。也就是说,(甲基)丙烯酰基侧基的 95% 至 100% 保持未反应。

[0054] 在上下文中,“部分固化的”(甲基)丙烯酸酯共聚物意指在添加或不添加新的引发剂的情况下(甲基)丙烯酰基侧基仍能够进一步反应的(甲基)丙烯酸酯共聚物。换句话说讲,可用的(甲基)丙烯酰基侧基的至少一些但不是全部已发生反应(例如通过自由基固化),并且所述(甲基)丙烯酰基侧基中的一些(即,多于 5%)但不是全部(即,不到 75%)已通过暴露于一个或多个能量源(例如热能源或光化辐射源,如紫外线辐射)而发生了反应。在某些实施例中,部分固化意指(甲基)丙烯酰基的多于 5%、多于 10%、或多于 20% 已发生反应。在某些实施例中,部分固化意指此类基团的不超过 75% 或不超过 70%

已发生反应。如果已部分固化,则粘合剂的物理特性(例如,如通过流变性试验测量的弹性模量和损耗角正切值)将在进一步暴露于用于使所述(甲基)丙烯酸酯共聚物固化的条件时发生改变。在一些例子中,部分固化的共聚物是(甲基)丙烯酰基侧基的多于5重量%至75重量%已反应的那些。也就是说,(甲基)丙烯酰基侧基的25%至不到95%保持未反应。

[0055] 在上下文中,“完全固化的”共聚物是其中(甲基)丙烯酰基的多于75%且优选全部已消耗掉且不再能够进一步反应的共聚物。在固化进行过程中,固化的聚合物材料的移动性可能足够低,然而剩余的(甲基)丙烯酰基全部反应掉是不可能的。一旦能够反应的基团已全部反应掉,粘合剂的物理特性(如通过流变性试验测量的弹性模量和损耗角正切值)便不再改变,即便在进一步暴露于用于使所述(甲基)丙烯酸酯共聚物固化的条件时也是如此。在一些示例中,完全固化的共聚物是(甲基)丙烯酰基侧基的多于75%至100%已反应的那些。也就是说,(甲基)丙烯酰基侧基的0%至不到25%保持未反应。优选地,未反应的量尽可能低。

[0056] 另外,本公开的粘合剂(无论是未固化的、部分固化的或完全固化的)通常具有基于粘合剂的总重量计不大于10重量%(优选地不大于5重量%,并且更优选地不大于2重量%)的未聚合单体(例如,来自至少两种不同类型的用于形成前体(甲基)丙烯酸酯共聚物或用作不饱和试剂化合物的单体的聚合反应的残余反应物单体)。在某些实施例中,本公开的粘合剂基本上不具有单体,尤其是残余单体。在上下文中,“基本上不具有”未聚合的单体意指基于粘合剂的总重量计不到1重量%或不到0.5重量%。为实现这样低的残余物含量,可能需要在聚合(甲基)丙烯酸酯共聚物之后实施彻底的真空汽提步骤或其它方法以除去残余单体。在某些实施例中,所述残余单体包括含酸单体。不含此类残余单体使材料与其中组件的潜在迁移性令人担忧的电子应用的相容性更好。

[0057] 因此,在某些实施例中,(甲基)丙烯酸酯共聚物“按原样”施用,即,不添加其它游离的或未聚合的单体来与所述共聚物进一步聚合,并且在被施加至基材前未部分固化。

[0058] 因此,本公开的粘合剂可用于多种应用,包括光学相关应用和非光学相关应用。一般来讲,本公开的粘合剂能够以片材形式使用,例如,以各式各样的粘合剂转移带的形式使用。此类粘合剂转移带可通过将粘合剂组合物涂布在差异化剥离衬垫(即,双面剥离衬垫,其中该衬垫的两个主表面均包含剥离涂层并且所述剥离涂层是不同的)上而制得。通常将粘合剂涂布到具有较高剥离值的衬垫的侧面上。待粘合剂组合物干燥和/或冷却后,将涂布粘合剂的剥离衬垫卷绕成卷,以得到转移粘合剂。当展开粘合剂转移带时,粘合剂保持粘附于具有较高剥离值的衬垫的侧面。在使用时,将转移粘合剂展开并层合至基材表面(例如,将在下文更详细公开的光学相关设备,或非光学相关设备和制品诸如涂漆的面板、金属面板、窗玻璃、汽车覆盖件等中的那些基材表面)。转移粘合剂对基材表面的粘附性高于对剥离衬垫的粘附性,并因此从剥离衬垫转移到基材表面。

[0059] 本公开的粘合剂还可以是粘合带的形式。在此类实施例中,常规的背衬材料为(例如)纸张(如牛皮纸)或聚合物膜例如聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、乙烯-乙酸乙烯酯、醋酸纤维素和乙基纤维素。背衬材料可以是非织造幅材、挤出膜、金属箔或片材背衬(例如,回归反射片或图案膜片)的形式。

[0060] 参见附图,图1描绘具有第一基材12的示例性制品10的横截面图。无机导电迹

线 14 设置在基材的第一表面 12a 上。该迹线在第一表面 12a 上形成网格或图案。该迹线未将第一表面 12a 完全盖住。即,第一基材 12a 的有些区域是暴露的。该迹线的边缘止于电连接器垫 16。

[0061] 基材 12 的示例性材料包括玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环烯烃共聚物、聚碳酸酯、三乙酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯或另一种聚丙烯酸酯。在某些实施例中,基材是(例如)透镜、触摸传感器、光发射显示器、光反射显示器或偏振膜,或其一部分。

[0062] 用于生产无机导电迹线 14 的示例性材料包括银、铟锡氧化物、掺杂 ZnO 和锡锡氧化物。这些导电迹线还可以由银或银纳米线制成。所述导电迹线可与其它导电迹线(例如由铜或银制备的电路)接触。至少在一些制品中,这些电路还可与粘合剂直接接触。

[0063] 如图 1 所示,本公开的粘合剂 18 与迹线 14 相邻。因为迹线是网格的格式,所以粘合剂 18 的一部分可以与第一基材 12 的第一表面 12a 直接接触。粘合剂 18 通常以层的形式设置在基材 12 的表面 12a 的至少一部分和无机导电迹线 14 上。粘合剂层 18 的厚度足以将迹线完全盖住。该厚度在所述聚合的丙烯酸酯基质层的整个表面上可能不是均匀的,因为所述迹线之间可能存在凹陷或凹谷。

[0064] 虽然图 1 中未示出,但在某些实施例中,所述无机导电迹线可具有设置于其上的薄阻挡(保护性)层(未示出),在这种情况下,粘合剂 18 将不与迹线直接接触。这种保护性材料可包括溅射的二氧化硅或碳化硅,或者高度固化的丙烯酸酯或基于环氧树脂的硬涂层。

[0065] 任选地,该实施例包括设置在粘合剂 18 上的第二基材 11。在某些实施例中,第一基材和第二基材(如果使用)是光学基材。

[0066] 示例性的光学基材包括(或被包括于其中作为其一部分):显示面板(例如液晶显示器、OLED 显示器、触摸屏、电润湿显示器或阴极射线管)、窗或窗用玻璃、光学元件(例如反射器、偏光器、衍射光栅、反射镜或覆盖透镜)、或另一种膜(例如装饰膜或光学膜)。在一些实施例中,所述光学基材可以是光学透明的。

[0067] 光学透明的基材的代表性例子包括玻璃和聚合物基材,所述玻璃和聚合物基材包括那些含有聚碳酸酯、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、聚丙烯和环烯烃共聚物)和三乙酸纤维素的基材。通常,覆盖透镜可由玻璃、聚(甲基丙烯酸甲酯)或聚碳酸酯制成。

[0068] 图 2 描绘了制备图 1 制品的示例性方法的示意图。该方法包括提供具有第一表面 22a 的第一基材 22 的步骤。将具有电连接器垫 26 的无机导电迹线 24 设置在第一表面 22a 上。提供转移带卷 30。转移带卷 30 包括涂布在衬垫 31 上的本公开的粘合剂 38。任选地,衬垫 31 包括剥离涂层以便于展开胶带卷。将转移带 30 层合至第一基材 22,使得粘合剂 38 与迹线 24 接触。因为迹线 24 未将第一基材 22 的第一表面 22a 完全盖住,所以粘合剂 38 还与第一表面 22a 接触。

[0069] 通常,将衬垫 31 移除并弃去,随后可将第二基材层合到粘合剂 38 上。如果使用了第二基材(图 2 中未示出,其与图 1 中的 11 相似),则其通常是光学透明的。光学透明基材的示例在本文有所描述。在将两个基材层合之后,通常会形成没有气隙的粘合。

[0070] 在某些实施例中,在施加层合物后,可将粘合剂 38 暴露于能量源(例如热能源或

光化辐射源)以使(甲基)丙烯酸酯共聚物固化,具体机制是使(甲基)丙烯酰基侧基反应、增加分子量并最终使所述共聚物完全固化为更耐久的网络,其中该网络更耐久的原因是其具有较高的内聚强度和较弱的粘性特性。然而,即便是完全固化的产品的交联度也不会高到使材料在室温下易裂或易碎。

[0071] 虽然图2描绘了使用转移带,但是该方法也可以使用(例如)由转移带制成的切片或模切物来实施。另外,在某些实施例中,粘合剂38还可包括在与衬垫31相对的表面上设置于其上的第二保护性衬垫(未示出)。

[0072] 合适的衬垫包括通常被用作胶带背衬、光学膜或剥离衬垫的柔性背衬材料。一般来讲,可以不受对其折射率或光学清晰度的具体限制而使用任何合适的柔性材料,因为该材料会被移除且不会成为包括显示基材的制品的一部分。用作可用于本文所述层合物的胶带背衬的柔性背衬材料的代表性示例包括由纸(例如,牛皮纸)或聚合物膜例如聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氨酯膜、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜、乙烯-醋酸乙烯酯膜、醋酸纤维素膜和乙基纤维素膜制成的那些材料。一些柔性背衬可以具有涂层。例如,剥离衬垫可涂覆有低粘附组分,诸如含有机硅的材料或含碳氟化合物的材料。

[0073] 在某些实施例中,本公开的粘合剂为压敏粘合剂,并且在某些实施例中,所述粘合剂为热活化粘合剂。通常,压敏粘合剂在使用之前是部分固化的,但这对于热活化粘合剂不是必需的。

[0074] 在使用过程中,将本公开的粘合剂(通常为片状材料(例如层合物)的形式)施加至基材,例如在其上具有无机导电迹线的基材或具有印刷边界的玻璃透镜,并且施加热以促进粘合剂湿润且以受控的方式流动。要使粘合剂湿润并流动,有利的是该粘合剂在施加温度下具有至少0.5的损耗角正切值( $\tan \delta$ ),该值是以1弧度/秒的角频率测量的。在层合期间,这种温度通常为室温至80℃。此时施加第二基材,并且一旦组装好,可使粘合剂进一步固化以获得耐久粘合。进一步固化将导致与固化前相比,分子量和/或交联密度因(甲基)丙烯酰基侧基反应而增大,且在显著高于粘合剂T<sub>g</sub>的温度(例如,比粘合剂T<sub>g</sub>高40℃的温度)下观察到的损耗角正切值降低。然而,即便是完全固化的(B相的)粘合剂仍可以保持0.5或更高的损耗角正切值。

[0075] 该效果在图3中示出,图3展示了本公开的粘合剂在各种紫外线辐射暴露条件下的损耗角正切值(通过DMA测得)随温度变化的曲线图。在该实施例中,粘合剂具有大约-20℃的T<sub>g</sub>(未示出)。如图3所示,未固化的(未暴露于紫外线辐射)或部分固化的(暴露于小剂量的紫外线辐射,例如200mJ、500mJ)粘合剂具有比固化程度更高且通常完全固化的(暴露于1000mJ或2000mJ)粘合剂的损耗角正切值高的损耗角正切值,该值如在比粘合剂的T<sub>g</sub>高的固定温度(优选60℃)下测量的。另外,未固化的或部分固化的粘合剂具有如在高于其T<sub>g</sub>的固定温度(优选60℃)下测得的至少0.5的损耗角正切值。完全固化的(B相的)粘合剂可具有大于或小于0.5的损耗角正切值。该事实由图4所示的数据进一步证实,图4为本公开的未固化的和完全固化的(B相)粘合剂的损耗角正切值(通过DMA测得)随温度变化的曲线图。

[0076] 为了更好地理解损耗角正切值和T<sub>g</sub>之间的关系,图5示出了使用实例部分中描述的动态机械分析(DMA)方法测量的实例3和实例6的损耗角正切值随温度的变化关系的流变曲线。如本领域熟知的且可在图5中看出,损耗角正切值的低温峰值与聚合物的T<sub>g</sub>相对

应。对于实例 3,该峰值出现在  $-18.5^{\circ}\text{C}$  处;并且对于实例 6,该峰值出现在  $-14.5^{\circ}\text{C}$  处。粘性流的关注区域体现为损耗角正切值在比曲线图上的  $T_g$  高得多的温度下测量(优选地以  $60^{\circ}\text{C}$  作为基准温度观察,但在实施过程中以用于在组装过程(例如层合和高压釜步骤)中对 OCA 进行处理的温度观察)。因此,图 5 示出损耗角正切值的最大值出现在  $T_g(-18.5^{\circ}\text{C})$  附近,并且在高于  $T_g$  的温度处的损耗角正切值超过 0.5(在这种情况下,在  $90^{\circ}\text{C}$  附近的损耗角正切值超过 4.0)。

[0077] 通常,不需要使本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物部分固化就可将其用作热活化粘合剂。因为热活化粘合剂的(甲基)丙烯酸酯共聚物通常在使用之前的任何时刻均低于其  $T_g$ ,故其具有高储能模量,使得即便不使“片状”或“卷状”的层合物部分固化,这种层合物通常也是尺寸上稳定的(即,没有粘合剂溢出或渗出)。换句话讲,热活化样品由于具有高模量而可以维持尺寸稳定性,热活化样品具有高模量是因为热活化(甲基)丙烯酸酯共聚物在室温下处于其玻璃态。压敏粘合剂(PSA)同样也可能具有这种尺寸稳定性,但因为所述材料将在处于或高于其  $T_g$  的温度下存储和装运,所以其不太可能具有尺寸稳定性。因此,就 PSA 而言,可以采用部分固化来降低流动性和增大尺寸稳定性,以便存储和装运。

[0078] 在某些实施例中,本公开的粘合剂是光学透明的。本文中,“光学透明的”是指材料(层厚度为 50 微米)具有至少 85%、优选至少 90%的光透射率值。术语“光透射率值”是指未朝着光源反射回去的光占波长在 400 至 700nm 之间的总入射光的百分比(发射的光强度/光源强度 $\times 100$ )。

[0079] 另外,在某些实施例中,本公开的粘合剂(就 50 微米厚的层测量)展示了小于 2%、优选小于 1%的雾度。然而,在某些情况下可能希望存在少量雾度。例如,本公开的粘合剂可用于包含光散射粒子(例如二氧化硅或有机硅(例如以商品名 TOSPEARL 得自美国俄亥俄州哥伦布的迈图高新化学品公司(Momentive Performance Chemicals, Columbus, OH)))的漫射粘合剂组合物中,在这种情况下雾度将大于 2%。

[0080] 通常,虽然本公开的粘合剂具有中间色(例如,未添加着色剂,使得 CIE LAB 标尺上的“a”值和“b”值低于  $\pm 0.5$ ),但在某些情况下可能期望的是某种颜色能够使(例如)来自显示器的色彩输出更佳。

[0081] 另外,在某些实施例中,本公开的粘合剂展示出对可用于显示器层叠件中的基材具有良好的粘附性。也就是说,所述基质对包括本公开粘合剂、基材(例如发射或反射显示模块,如 LCD、OLED 或电子纸显示器,或触摸传感器)和第二基材(不是剥离衬垫,例如为透镜)的层合物具有充分的粘附性,能够通过常用于电子设备的耐久性试验。这种耐久性试验通常包括对待评估的每种材料的单独样品进行的三项试验:(试验 1)暴露于  $65^{\circ}\text{C}$  和 90%的相对湿度;(试验 2)暴露于  $85^{\circ}\text{C}$ (不加湿);以及(试验 3)温度周期变化(例如, $-40^{\circ}\text{C}$  保持 8 小时,在 1 小时内倾斜升温至  $85^{\circ}\text{C}$ ,在  $85^{\circ}\text{C}$  保持 8 小时,然后在 1 小时内冷却至  $-40^{\circ}\text{C}$ )。所谓“通过”每项测试意指在暴露于列出的条件 3 天后,粘合剂层未显示出分层或形成气泡的迹象。

[0082] 另外,在某些实施例中,本公开的粘合剂使无机导电迹线(例如,如触摸传感器中所用)(如果在其上使用了本发明的粘合剂的话)的导电性几乎未展示或完全未展示变化。一般来讲,当暴露于  $65^{\circ}\text{C}$  和 90%的相对湿度 21 天时,与导电迹线直接接触的粘合剂不应引起所述迹线的电阻出现大于 20%的变化(优选地,没有变化)。

**[0083] (甲基)丙烯酸酯共聚物**

[0084] 本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物是由两个或更多个不同类型的(甲基)丙烯酸酯单体(即,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体)形成的。本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物包含(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基。

[0085] 在某些实施例中,本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物衍生自一个或多个(甲基)丙烯酸酯单体(例如,用于控制最终材料的模量和 Tg)、一个或多个可共聚极性单体,以及可选地,一种或多种其它单体。

[0086] 在某些实施例中,本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物衍生自至少 50 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体,以及至少 0.1 重量份的可共聚极性单体。在某些实施例中,本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物衍生自不大于 99 重量份或不大于 95 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体,以及不大于 50 重量份或不大于 30 重量份的可共聚极性单体。其它任选的单体可按 0 至 30 重量份或 0 至 10 重量份的量使用。

[0087] (甲基)丙烯酸酯单体可包含脂族、脂环族或芳族基团。可用的(甲基)丙烯酸酯单体包括非叔烷基醇的直链或支链的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其烷基基团具有 1 至最多 22 个碳原子,具体地讲,具有 1 至 18 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)丙烯酸环己酯、(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)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯,以及它们的组合。

[0088] 包含芳族基团的其它可用的(甲基)丙烯酸酯单体包括丙烯酸 2-苯氧乙酯(可以商品名 SR339 得自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国有限责任公司(Sartomer, Exton, PA))、丙烯酸 2-(苯硫基)乙酯(美国新泽西州伍德兰帕克的氰特工业公司(Cyttec Ind., Woodland, NJ))、丙烯酸 2-苯基苯氧基乙酯(中国台湾台北双键化工股份有限公司(Double Bond Chemical Ind. Co., Taipei, Taiwan))、丙烯酸(3-苯氧基苯基)甲酯(韩国美源化工株式会社(Miwon Chemical Co., Korea))、丙烯酸 2-(联苯)乙酯(日本东亚合成株式会社(Toagosei, Japan)),以及它们的组合。

[0089] 可用的极性单体通常包含羟基和/或羧酸官能团,然而其它官能团诸如氨基甲酸酯、脲或酰胺官能团也可能是有用的。通常将极性单体中的至少一些选择为具有能够与不饱和试剂化合物反应以引入(甲基)丙烯酰基侧基的基团。

[0090] 可用的酸官能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸,以及它们的组合。还可以使用酸酐,例如马来酸酐和甲基丙烯酸酐。可用的羟基官能化单体通常具有小于 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-羟丙酯和甲基丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 2-羟丙酯和甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯和甲基丙烯酸 4-羟丁酯、2-羟乙基丙烯酰胺以及 3-羟丙基丙烯酰胺。另外,还可以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。此类单体的例子包括羟基封端的丙烯酸聚

丙二醇酯,其可以商品名 BISOMERPPA 6 得自德国科宁公司 (Cognis, Germany)。如果需要,可以使用此类单体的各种组合。

[0091] 其它可选的单体包括在形成均聚物时具有高玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的单体。此类单体包括 (例如) (甲基) 丙烯酰胺、N- 异丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N, N- 二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 辛基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N, N- 二甲氨基乙酯、N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 吗啉基丙烯酸酯、双丙酮 (甲基) 丙烯酰胺、N- 乙烯基内酰胺、乙烯基酯 (例如醋酸乙烯酯)、苯乙烯、以及高  $T_g$  大分子单体,例如基于聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯的那些。

[0092] 在某些实施例中, (甲基) 丙烯酸酯单体选自 (甲基) 丙烯酸 2- 乙基己酯、(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(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) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸异硬脂酯、(甲基) 丙烯酸二十二烷基酯、(甲基) 丙烯酸 2- 甲基丁酯,以及它们的组合。

[0093] 在某些实施例中,极性单体是选自丙烯酸 2- 羟乙酯和甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 3- 羟丙酯和甲基丙烯酸 3- 羟丙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯和甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酸 4- 羟丁酯和甲基丙烯酸 4- 羟丁酯、2- 羟乙基丙烯酰胺、3- 羟丙基丙烯酰胺以及它们的组合的羟基官能化单体。

[0094] 在某些实施例中,可选的单体选自 (甲基) 丙烯酰胺、N- 异丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 辛基丙烯酰胺、N- 吗啉基丙烯酸酯、双丙酮 (甲基) 丙烯酰胺、醋酸乙烯酯、苯乙烯,以及它们的组合。

[0095] 不含 (甲基) 丙烯酰基侧基的前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物可通过任何常规的聚合方法 (例如溶液聚合法或乳液聚合法),包括如美国专利 No. 5, 637, 646 (Ellis) 和 No. 5, 986, 011 (Ellis 等人) 公开的那样在绝热条件下进行热本体聚合来制备。

[0096] 间接但优选的将 (甲基) 丙烯酰基侧基掺入到前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中的方法是将包含上述反应性侧官能团的一些极性单体包括在共聚物的单体单元中。这些反应性侧官能团与包含可与该反应性侧官能团共反应的官能团的不饱和试剂化合物反应。当所述两个官能团反应时,获得了具有侧不饱和基团的分子,即,所得的共聚物将具有 (甲基) 丙烯酰基侧基。一般来讲,反应发生在通过开环、加成或缩合机理进行反应的亲核官能团和亲电官能团之间。

[0097] 在使用这种掺入 (甲基) 丙烯酰基侧基的“间接方法”时,前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物上的优选的反应性官能团包括羟基和酸根。当前体的反应性侧官能团包括羟基时,不饱和试剂化合物的共反应性官能团优选地包括羧酸、异氰酸根、环氧基或酸酐基团。当前体的反应性侧官能团包括羧酸基团时,共反应性官能团优选地包括羟基、氨基、环氧基、异氰酸酯、氮杂环丙烷、氮杂环丁烷、或噁唑啉基团。当前体的侧基包括酸酐时,共反应性基团可以是羟基或胺基。

[0098] 在某些实施例中, (甲基) 丙烯酰基侧基可通过前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中的羟基与丙烯酸异氰酸基乙酯或甲基丙烯酸异氰酸基乙酯之间的反应来形成。在某些实施例中, (甲基) 丙烯酰基侧基可通过前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中的羧酸与丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯之间的反应来形成。

[0099] 在另一个实施例中, (甲基) 丙烯酰基侧基可在前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中的

酸酐基团与羟基官能化单体（例如丙烯酸 2-羟乙酯或甲基丙烯酸 2-羟乙酯）之间形成。

[0100] 虽然某些类型的能量（例如电子束、 $\gamma$  射线和过剩的热）可使本公开的（甲基）丙烯酸酯共聚物固化，但通常需要将本发明的（甲基）丙烯酸酯共聚物与引发剂配混，以便使用（例如）紫外线辐射或热来固化。因此，在某些实施例中，包含本公开的（甲基）丙烯酸酯共聚物的粘合剂还包含引发剂。合适的引发剂是自由基引发剂（即，生成自由基的引发剂），例如热引发剂或光引发剂。本公开的粘合剂可包含引发剂的各种组合。

[0101] 热引发剂的例子包括各种过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化环己烷、过氧化月桂酰、二叔戊基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯，以及可以商品名 LUPERSOL（例如 LUPERSOL 101，其为 2,5-双（叔丁基过氧基）-2,5-二甲基己烷；LUPERSOL 130，其为 2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧基）-3-己炔）从美国宾夕法尼亚州费城的阿托菲纳化学品有限公司（Atofina Chemical, Inc., Philadelphia, PA）商购获得的过氧化物；各种氢过氧化物，例如叔戊基氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物；以及偶氮化合物，例如可以商品名 VAZO 从美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司（E. I. duPont de Nemours and Co., Wilmington, DE）获得的那些，包括 VAZO 67，其为 2,2'-偶氮双（2-甲基丁腈）；VAZO 64，其为 2,2'-偶氮双（异丁腈）；VAZO 52，其为 2,2'-偶氮双（2,4-二甲基戊腈）以及 VAZO 88，其为 1,1'-偶氮双（环己烷甲腈）；和以商品名 V-601 从美国弗吉尼亚州里士满和光纯药精细化工公司（Wako Specialty Chemicals, Richmond, VA）获得的物质，其为 2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯。

[0102] 光引发剂的例子包括可以商品名 IRGACURE 651 从美国纽约州塔里敦的巴斯夫公司（BASF Corp., Tarrytown, NY）（其为 2,2-二甲氧基-2-苯基乙氧苯）、以商品名 LUCERIN-TP0-L 从巴斯夫公司（BASF Corp.）、和以商品名 IRGACURE 184 从巴斯夫公司（BASF Corp.）（其为 1-羟基环己基苯基酮）获得的那些。

[0103] （甲基）丙烯酸酯共聚物可能固有地具有粘性。如果需要，可将增粘剂添加到共聚物（或在形成共聚物之前，单体的混合物）中。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。通常，选自氢化松香酯、萜烯或芳香烃树脂的浅色增粘剂是优选的。

[0104] 可将衍生自（甲基）丙烯酸酯的低分子量（例如，通过 GPC 测得分子量为 100,000 道尔顿或更小）和高  $T_g$ （例如，高于 30℃）聚合物与（甲基）丙烯酸酯共聚物混合。合适的低分子量聚合物在（例如）美国专利 No. 6,783,850（Takizawa 等人）、No. 6,448,339（Tomita）、No. 4,912,169（Whitmire 等人）和 No. 6,939,911（Tosaki 等人）中有所描述。这些聚合物可起到增粘剂的作用。

[0105] 还可使用增塑剂来调节粘合剂组合物的流变性。增塑剂可以是非反应性化合物，例如磷酸酯、己二酸酯和酞酸酯。还可将由与上述丙烯酸类增粘剂类似的方式制备的各种低  $T_g$ （例如，低于 0℃）和较低分子量（例如通过 GPC 测得分子量为 100,000 道尔顿或更小）的丙烯酸类聚合物用作增塑剂。

[0106] 此外，还可将多官能（甲基）丙烯酸酯聚合物（例如二（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯）、衍生自聚醚的多官能（甲基）丙烯酸酯等与具有（甲基）丙烯酰基侧基的（甲基）丙烯酸酯共聚物配混，以调节所述组合物的交联密度和顺应性。

[0107] 可出于特殊目的将其它材料添加至本公开的粘合剂（或用于制备（甲基）丙烯酸



酯共聚物的单体混合物)中,这些材料包括(例如)油、抗氧化剂、紫外线稳定剂、颜料、固化剂、链转移剂、聚合物添加剂、以及其它添加剂。在某些实施例中,期望的是此类添加剂不会显著地降低粘合剂的光学清晰度。此类可选组分的特性和相对量是本领域的技术人员熟知的。

[0108] 例如,可将抗氧化剂和/或稳定剂(例如氢醌单甲醚(对甲氧基苯酚,MeHQ),和可以商品名 IRGANOX 1010(四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸))甲烷)得自巴斯夫公司(BASF Corp.)的化合物)混入(甲基)丙烯酸酯共聚物以增大其温度稳定性。如果使用了抗氧化剂和/或稳定剂,则通常以基于共聚物的总重量计在0.01重量%(重量百分比)至1.0重量%范围内的量使用。

[0109] 还可包含聚合反应领域中熟知的链转移剂来控制分子量或其它聚合物性质。合适的链转移剂包括(但不限于)选自以下物质的那些:四溴化碳、六溴乙烷、溴三氯甲烷、2-巯基乙醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙酸异辛酯、3-巯基-1,2-丙二醇、异丙基苯、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(可以商品名 Karenz MT PE1得自昭和电工株式会社(Showa Denko))、二巯基乙酸乙二醇酯,以及它们的混合物。根据具体链转移剂的反应性和所需的链转移量,按单体的总重量计,可以使用0重量%至5重量%的链转移剂。

[0110] 在许多情况下,用于制备本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物的单体的自由基聚合反应可在无溶剂的情况下发生,即真正的本体聚合反应,其中生成的共聚物以及单体本身都是可混溶的。然而,在一些情况下,单体可能需要溶剂。可用的溶剂是在所述混合物中可混溶的那些,包括(但不限于)有机溶剂,例如甲苯、己烷、戊烷、异丙醇和乙酸乙酯。溶剂还可降低聚合反应结束时的聚合物粘度,以有利于排出或后续处理。如果使用了这类溶剂,则它们以基于反应混合物的总重量计不到10重量%的量、通常不到5重量%的量存在。所述溶剂通常在使用共聚物之前被移除。

#### [0111] 方法与用途

[0112] 通常,为了形成本公开的制品(例如转移带或层合物),可将含有(甲基)丙烯酸酯共聚物和其它可选的添加剂的粘合剂用溶剂涂布或在熔融后涂布。此类方法为本领域技术人员所熟知。如果用包含溶剂的涂料组合物处理,合适的溶剂是可与涂料组合物的其它组分混溶的一种溶剂。也就是说,所述涂料组合物在稀释形式下和干燥期间均保持均匀,使得没有组分从溶剂中过早地分离出来。另外,合适的溶剂(如果使用)是在涂布工艺期间足够快地干燥以使涂层能够立即固化的一种溶剂。再者,合适的溶剂是不会损坏涂料组合物施加于其上的基材的一种溶剂(例如,该溶剂不会导致聚合物膜开裂)。示例性溶剂包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇、甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮等等,以及它们的混合物。

[0113] 在某些实施例中,粘合剂在使用之前是部分固化的。在某些实施例中,需要用极低的紫外线辐射剂量(例如,不到1000mJ/cm<sup>2</sup>、通常不到500mJ/cm<sup>2</sup>的长波紫外线辐射)来固化生成内聚性粘合剂,由此降低能量消耗。因此,加工时间缩短可能是连续(网上)涂布工艺的线速度提升的结果,其进一步有助于降低基本上不含残余单体的高度内聚粘合剂的制造成本。

[0114] 在使用期间,可采用多种方式将本公开的粘合剂施加到基材(例如,图案化基材、透镜、背衬或显示模块)。其可如(例如)图2展示的那样使用包含本公开的粘合剂的层合

物来施加。或者,其可如上文所述那样用包含本公开的粘合剂且可选地包含溶剂的涂料组合物来施加、或在熔融后涂布。

[0115] 本文提供了制备粘合剂制品的一种方法,所述方法包括:提供基材;邻近基材施加粘合剂层,所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酸酯基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酸酯基之间的平均分子量;随后任选地将粘合剂层暴露于能量源(例如,使用剂量不到  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、通常不到  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  的长波紫外线辐射)以形成至少部分固化的共聚物,其中在部分固化后,所述粘合剂层具有如在比粘合剂的  $T_g$  高的固定温度(优选  $60^\circ\text{C}$ )下且以 1 弧度/秒的角频率测量的至少 0.5 的损耗角( $\delta$ )正切值。

[0116] 固化可在室温下或升高的温度下进行。在一些实施例中,将固化温度选择为比(甲基)丙烯酸酯共聚物的玻璃化转变温度高至少  $20^\circ\text{C}$ 。升高的温度可以提高材料的移动性和固化效率。

[0117] 在某些实施例中,共聚物是部分固化的。在某些实施例中,所述方法包括邻近粘合剂层施加第二基材,使得粘合剂定位在两个基材之间;随后将粘合剂层暴露于能量源(例如,使用热或剂量不到  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、通常不到  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  的长波紫外线辐射),以进一步使(甲基)丙烯酸酯共聚物固化并使粘合剂的损耗角正切值降低至低于粘合剂在该暴露步骤之前的损耗角正切值的值,所述损耗角正切值如在固定温度(优选  $60^\circ\text{C}$ )下测量的。

[0118] 如果需要,所述方法还可包括邻近至少一个基材形成第二粘合剂层。该第二粘合剂层可能与第一粘合剂层组成相同、或组成不同,所述组成包括常规粘合剂。

[0119] 在某些实施例中,本公开的含有(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂是光学透明的。因此,某些制品可以是这样的层合物,所述层合物包括光学透明的基材(例如,膜)和与所述光学膜或基材的至少一个主表面相邻的本公开的光学透明粘合剂层。所述制品还可以包括另一个基材(例如,永久性地或暂时地附接到本公开的粘合剂)、另一个粘合剂层、或它们的组合。

[0120] 在其中光学透明粘合剂层定位在两个基材之间的层合物实施例中,所述基材中的至少一个是光学膜、显示单元、触摸传感器、或透镜。光学膜意在增强、调控、控制、保持、透射、反射、折射、吸收、延迟或以其它方式改变入射在膜表面上的光。层合物中包括的膜包括具有光学功能的材料类型,诸如偏光器、干涉型偏光器、反射型偏光器、漫射器、有色光学膜、反射镜、百叶窗式光学膜、光控制膜、透明片、增亮膜、抗炫光和抗反射膜,等等。用于提供的层合物的膜还可包括延迟板,诸如四分之一波长和半波长相位延迟光学元件。其它光学透明膜包括抗裂膜和电磁干扰滤波器。所述膜还可用作 ITO 涂层或图案化的基材,例如使用用于制造触摸传感器的那些膜。

[0121] 在一些实施例中,包括含有本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂的层合物可以是光学元件,或者可用于制备光学元件。如本文所用,术语“光学元件”是指具有光学效应或光学应用的制品。光学元件可用于例如电子显示器、建筑应用、传输应用、投影应用、光子学应用和图形应用。合适的光学元件包括但不限于窗用玻璃(例如,窗和挡风玻璃)、屏幕或显示器、偏振光分束器、阴极射线管、涂布 ITO 的触摸传感器(例如使用玻璃或透明塑料基材的那些)和反射器。

[0122] 在某些实施例中,含有本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂可与常规的光学透明粘合剂(例如,交联的溶液聚合型和溶剂浇注型光学透明粘合剂)相邻。在某些实施例中,常规的光学透明粘合剂可夹在包含本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂的两个层之间。在另一个实施例中,本公开的(甲基)丙烯酸酯共聚物的两个或更多个层可彼此相邻。这些层中的每一个可能具有不同的组成(包含选择的不同引发剂)、不同的分子量、不同的(甲基)丙烯酰基侧基之间的平均分子量、或上述全部。例如通过此举,即便所有层可同时固化,但一个层可具有与相邻层不同的交联密度。类似地,一个层可用一种机制固化,而另一个层可用不同的机制固化。

[0123] 当粘合剂层合在印刷透镜和第二显示器基材之间时,避免光学缺陷甚至可能更具挑战性,因为粘合剂可能必须符合有时较大的油墨梯级(即,50-70  $\mu\text{m}$ )并且显示器中可接受的总粘合剂厚度可能仅为150-250  $\mu\text{m}$ (或更小)。在初始组装期间就将该较大的油墨梯级完全润湿是非常重要的,因为要在后续的显示器组装步骤中移除任何夹带的气泡可能变得极其困难。因此,合适的粘合剂应当具有足够的顺应性(例如,当以1Hz频率测量时,在层合温度(通常25 $^{\circ}\text{C}$ )下的低剪切储能模量 $G'$ 小于 $10^5$ 帕斯卡(Pa)),使得能够具有良好的油墨润湿性、以及快速变形且顺应油墨梯级轮廓的锋利边缘。合适的粘合剂还应当具有充分的流动性,以便不仅顺应油墨梯级,还更彻底地润湿油墨表面。本公开的粘合剂的流动性可在较宽温度范围内(在粘合剂的玻璃化转变温度( $T_g$ )(通过DMTA测得)和60 $^{\circ}\text{C}$ 或稍高的温度之间)以材料的高损耗角正切值(例如, $\tan \delta$ 为至少0.5)反映出来。

[0124] 由粘合剂通过油墨梯级产生的快速变形形成的应力需要粘合剂的响应速度比由热膨胀失配系数形成的常规应力快得多,例如,在应力可于数小时而非数秒或更短时间内解除的偏振器附接应用中。然而,甚至那些能够实现该初始油墨梯级润湿的粘合剂可能仍然具有太大的由本体流变性产生的弹性影响,并且这可能引起粘合的部件变形(这是不可接受的)。即使这些显示器部件在尺寸上是稳定的,但所存储的弹性能量(由于粘合剂在油墨梯级中快速变形产生)可能通过连续地对粘合剂施加应力而找到解除本身的方式,从而最终导致失效。因此,正如在液态粘接显示器部件的情况下,要将粘合剂设计为能够成功地粘接显示器部件,需要粘附性、光学性质、落下试验耐受性以及对于高油墨梯级的顺应性和甚至当油墨梯级推入高达其厚度的30%之多或更多的粘合剂层中时的良好流动性具有微妙的平衡。在某些实施例中,本公开的粘合剂展示出特性的这种平衡。

[0125] 本发明提供了各种实施例,包括粘合剂、粘合剂制品和制备粘合剂制品的方法。

[0126] 实施例1是包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有50,000道尔顿至600,000道尔顿的重均分子量和等于至少6,000道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。通常,(甲基)丙烯酰基侧基的0%至5%已反应。

[0127] 实施例2是包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的具有羟基侧基的至少部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物在固化前具有50,000道尔顿至600,000道尔顿的重均分子量和至少6,000道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。换句话说,实施例2是包含至少部分固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂,所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选的羟基侧基,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物在固化前具有50,000道尔顿至600,000道尔顿的重

均分子量和至少 6,000 道尔顿的介于 (甲基) 丙烯酰基之间的平均分子量。在部分固化的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中, (甲基) 丙烯酰基侧基的多于 5% 已反应。在一些实施例中, (甲基) 丙烯酰基侧基的多于 25%、多于 50%、或多于 75% 已反应。

[0128] 实施例 3 是实施例 1 或 2 所述的粘合剂, 其中具有 (甲基) 丙烯酰基侧基的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物还包含羟基侧基。

[0129] 实施例 4 是实施例 1 至 3 中任一项所述的粘合剂, 其是光学透明的。

[0130] 实施例 5 是实施例 1 至 4 中任一项所述的粘合剂, 其还包含自由基引发剂。

[0131] 实施例 6 是实施例 5 所述的粘合剂, 其中所述引发剂是光引发剂。

[0132] 实施例 7 是实施例 1 至 6 中任一项所述的粘合剂, 其具有如在高于粘合剂的 T<sub>g</sub> 的固定温度下 (优选地在 60°C 的温度下) 且以 1 弧度 / 秒的角频率测量的至少 0.5 的  $\tan \delta$ 。

[0133] 实施例 8 是实施例 1 至 7 中任一项所述的粘合剂, 其具有基于所述粘合剂的总重量计 0 重量% 至 2 重量% 的残余单体。

[0134] 实施例 9 是实施例 1 至 8 中任一项所述的粘合剂, 其是压敏粘合剂。

[0135] 实施例 10 是实施例 1 至 8 中任一项所述的粘合剂, 其是热活化粘合剂。

[0136] 实施例 11 是包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层的制品, 所述粘合剂层包含实施例 1 至 10 中任一项所述的粘合剂。

[0137] 实施例 12 是包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层的制品, 所述粘合剂层包含具有 (甲基) 丙烯酰基侧基的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于 (甲基) 丙烯酰基之间的平均分子量。通常, (甲基) 丙烯酰基侧基的 0% 至 5% 已反应。

[0138] 实施例 13 是包括基材和与所述基材相邻的粘合剂层的制品, 所述粘合剂层包含具有 (甲基) 丙烯酰基侧基的部分固化的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯共聚物在固化前具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于 (甲基) 丙烯酰基之间的平均分子量。在部分固化的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中, (甲基) 丙烯酰基侧基的多于 5% 已反应。在一些实施例中, (甲基) 丙烯酰基侧基的多于 25%、多于 50%、或多于 75% 已反应。

[0139] 实施例 14 是实施例 12 或 13 所述的制品, 其中具有 (甲基) 丙烯酰基侧基的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物还包含羟基侧基。

[0140] 实施例 15 是实施例 12 至 14 中任一项所述的制品, 其中具有 (甲基) 丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物是由包括一个或多个 (甲基) 丙烯酸酯单体和一个或多个可共聚极性单体的单体制备的。

[0141] 实施例 16 是实施例 12 至 15 中任一项所述的制品, 其中具有 (甲基) 丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物是 (a) 具有羟基侧基、羧酸侧基或它们的组合的前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物与 (b) 具有 (甲基) 丙烯酰基和可与所述前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物中的羟基侧基、羧酸侧基或它们的组合反应的基团的不饱和试剂化合物的反应产物。

[0142] 实施例 17 是实施例 15 或 16 所述的制品, 其中所述具有 (甲基) 丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物 (或所述前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物) 是由包括 (甲基) 丙烯酸酯单体、极性单体和任选的单体单体制备的。所述 (甲基) 丙烯酸

酯单体选自(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(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)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯,以及它们的组合。所述极性单体选自丙烯酸 2-羟乙酯和甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 3-羟丙酯和甲基丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 2-羟丙酯和甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯和甲基丙烯酸 4-羟丁酯、2-羟乙基丙烯酰胺、3-羟丙基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸酐、甲基丙烯酸酐,以及它们的组合。所述任选的单体选自(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-吗啉基丙烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、醋酸乙酯、苯乙烯,以及它们的组合。

[0143] 实施例 18 是实施例 12 至 17 中任一项所述的制品,其是光学透明的。

[0144] 实施例 19 是实施例 12 至 18 中任一项所述的制品,其还包含自由基引发剂。

[0145] 实施例 20 是实施例 19 所述的制品,其中所述引发剂是光引发剂。

[0146] 实施例 21 是实施例 12 至 20 中任一项所述的制品,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物是完全固化的。

[0147] 实施例 22 是实施例 12 至 21 中任一项所述的制品,其中所述粘合剂具有如在高于粘合剂的  $T_g$  的固定温度下(优选地在  $60^\circ\text{C}$  的温度下)且以 1 弧度/秒的角频率测量的至少 0.5 的  $\tan \delta$ 。

[0148] 实施例 23 是实施例 12 至 22 中任一项所述的制品,其为片材的形式。

[0149] 实施例 24 是制备粘合剂制品的方法,所述方法包括提供基材、邻近基材施加粘合剂层,随后任选地将粘合剂层暴露于能量源以形成至少部分固化的共聚物。所述粘合剂层包含具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物具有 50,000 至 600,000 道尔顿的重均分子量和等于至少 6,000 道尔顿的介于(甲基)丙烯酰基之间的平均分子量。在至少部分固化后,所述粘合剂层具有如在高于粘合剂的  $T_g$  的固定温度(优选  $60^\circ\text{C}$ )下测量的至少 0.5 的损耗角正切值( $\delta$ )。

[0150] 实施例 25 是实施例 24 所述的方法,其中:施加粘合剂层包括将含有(甲基)丙烯酸酯共聚物和任选的溶剂的涂料组合物施加至基材;除去溶剂(如果使用的话);以及将粘合剂层暴露于紫外源包括施用小于  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ (通常小于  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ )的能量,以至少部分地固化并产生粘合剂制品。

[0151] 实施例 26 是实施例 24 或实施例 25 所述的方法,还包括:邻近所述粘合剂层施加第二基材,使得粘合剂层定位在两个基材之间;以及将粘合剂层暴露于能量源以使所述(甲基)丙烯酸酯共聚物固化(例如,进一步固化,如果已部分固化的话)并使粘合剂的损耗角正切值降低至低于粘合剂在该暴露步骤之前的损耗角正切值的值,所述损耗角正切值如在高于粘合剂的  $T_g$  的固定温度(优选  $60^\circ\text{C}$ )下测量的。

[0152] 实施例 27 是权利要求 26 所述的方法,其中将粘合剂层暴露于紫外源包括施用小于  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ (通常小于  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ )的能量以产生完全固化的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0153] 实施例 28 是实施例 24 至 27 中任一项所述的方法,还包括邻近至少一个基材形成第二粘合剂层。

[0154] 实施例 29 是实施例 24 至 28 中任一项所述的方法,其中具有(甲基)丙烯酰基侧

基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物是由包括一个或多个(甲基)丙烯酸酯单体和一个或多个可共聚极性单体的单体制备的。

[0155] 实施例 30 是实施例 29 所述的方法,其中所述具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物是由以下单体制备的:(甲基)丙烯酸酯单体,其选自(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(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)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯,以及它们的组合;极性单体,其选自丙烯酸 2-羟乙酯和甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 3-羟丙酯和甲基丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 2-羟丙酯和甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯和甲基丙烯酸 4-羟丁酯、2-羟乙基丙烯酰胺、3-羟丙基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸酐、甲基丙烯酸酐,以及它们的组合;以及任选的单体,其选自(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-吗啉基丙烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、醋酸乙烯酯、苯乙烯,以及它们的组合。

[0156] 实施例 31 是实施例 24 至 30 中任一项所述的方法,其中所述具有(甲基)丙烯酰基侧基和任选地羟基侧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物是通过使具有羟基侧基、羧酸侧基或它们的组合的前体(甲基)丙烯酸酯共聚物与具有(甲基)丙烯酰基和与所述前体(甲基)丙烯酸酯共聚物中的羟基侧基、羧酸侧基或它们的组合反应的基团的不饱和试剂化合物反应制备的。

[0157] 实施例 32 是实施例 31 所述的方法,其中所述前体(甲基)丙烯酸酯共聚物具有羟基侧基,并且不饱和试剂化合物为 IEM。

[0158] 实施例 33 是实施例 31 所述的方法,其中所述前体(甲基)丙烯酸酯共聚物具有羧酸侧基,并且不饱和试剂化合物为 GMA。

[0159] 实施例 34 是通过实施例 24 至 33 中任一项所述的方法制备的粘合剂制品。

[0160] 实施例 35 是实施例 1 至 10 中任一项的粘合剂,其还包含增粘剂、增塑剂、或它们的组合。

#### [0161] 实例

[0162] 通过以下实例进一步说明本发明的目的和优点,但在这些实例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应理解为是对本发明的不当限制。

[0163] 除非另外指明,如本文所用,所有份数和百分数均按重量计。术语“pph”是指每 100 份聚合物质量中的份数。pph 通常基于前体聚合物的质量计,所述前体聚合物是指在与另一单体(例如 IEM 或 GMA)反应以添加(甲基)丙烯酰基侧基之前的聚合物材料。

#### [0164] 测试方法

##### [0165] 固体含量测试方法:

[0166] 将重复样品沉积到预称重的铝盘中,随后在 105℃ 下干燥最少 3 小时(或作为另一种选择,在 160℃ 下真空干燥 45 分钟)。

[0167] 聚合物固体含量是通过重量测定法对湿重进行分析的两种样品的平均值。

##### [0168] 测定分子量分布

[0169] 使用常规的凝胶渗透色谱法(GPC)对化合物的分子量分布进行表征。GPC 仪器得

自美国马萨诸塞州米尔福德的沃特世公司 (Waters Corporation, Milford, MA, USA), 其包括高压液相色谱泵 (型号 1515HPLC)、自动进样器 (型号 717)、紫外检测器 (型号 2487) 和折射率检测器 (型号 2410)。色谱仪装配有两根得自美国加利福尼亚州帕罗奥图瓦里安股份有限公司 (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) 的 5 微米 PLgel MIXED-D 色谱柱。

[0170] 聚合物溶液样品的制备方式为: 将聚合物或干燥的聚合物材料以 0.5% (重量/体积) 的浓度溶于四氢呋喃中, 然后将溶液过滤通过得自美国宾夕法尼亚州西彻斯特 VWR 国际有限公司 (VWR International (West Chester, PA, USA)) 的 0.2 微米聚四氟乙烯过滤器。将所得样品注入 GPC 中并以 1 毫升/分钟的速率洗脱通过保持在 35°C 的色谱柱。系统用聚苯乙烯标准品校准, 使用线性最小二乘法拟合分析来建立校准曲线。根据该标准品校准曲线计算每个样品的重均分子量 (Mw) 和多分散指数 (用重均分子量除以数均分子量)。

[0171] 计算 (甲基) 丙烯酰基之间的平均分子量

[0172] 计算 (甲基) 丙烯酰基之间的理论平均分子量 (即, IEM 或 GMA 反应形成丙烯酰基侧基的位置之间的平均分子量)。当使用 IEM 来添加 (甲基) 丙烯酰基侧基时, (甲基) 丙烯酰基之间的平均分子量是根据下式计算的。

[0173]  $\text{平均分子量} = (\text{前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的质量} + \text{IEM 的质量}) \div ((\text{甲基}) \text{丙烯酰基单元的摩尔数})$

[0174] 类似地, 当使用 GMA 来引入 (甲基) 丙烯酰基侧基时, 使用了下式。

[0175]  $\text{平均分子量} = (\text{前体 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的质量} + \text{GMA 的质量}) \div ((\text{甲基}) \text{丙烯酰基单元的摩尔数})$

[0176] 测定凝胶含量

[0177] 使用正方形模头切割出粘合剂转移带 (粘合剂层在两个隔离衬片/膜之间) 的 1.5 英寸 × 1.5 英寸样品。移除一个衬片, 粘附到预称重的矩形网片 (4 英寸 × 2.5 英寸) 中央, 再移除另一个衬垫。对网片上的粘合剂称重, 然而先前去除了网片自身的皮重。网片为 McNICHOLS 品质丝网 (正方形编织物, 304 不锈钢类型, 织造构造, 325 目, 线径为 0.0014 英寸, 开口为 0.0017 英寸)。将网片悬垂的部分向内折叠, 以将粘合剂覆盖并固定在网片内部。将内部有粘合剂的折叠网片浸入封盖玻璃广口瓶内的 30 毫升乙酸乙酯中, 放置 3 天。然后将具有粘合剂的网片从广口瓶中取出, 置于烘箱中在 120°C 下干燥 30 分钟, 再次称重以计算样品质量。利用如下公式计算凝胶含量百分比:  $(\text{最终粘合剂重量} / \text{初始粘合剂重量}) \times 100$ 。

[0178] 计算玻璃化转变温度

[0179] 使用福克斯公式来确定 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的玻璃化转变温度 (Tg) (以凯氏度数为单位)。计算值以各个均聚物玻璃化转变值的加权平均数为基础。对于由 n 个不同单体制得的共聚物而言, 该共聚物的 Tg 的倒数等于每种组分的重量分数除以该具体组分的 Tg 所得值的总和。也就是说, 对于由 n 个组分制得的共聚物而言,

[0180]  $1 / \text{共聚物 Tg} = (\text{组分一的重重量分数} \div \text{组分一的 Tg}) + (\text{组分二的重量分数} \div \text{组分二的 Tg}) + (\text{组分三的重量分数} \div \text{组分三的 Tg}) + \dots + (\text{组分 n 的重量分数} \div \text{组分 n 的 Tg})$ 。

[0181] 表 1: 材料

[0182]

| 化学名               | 供应商信息                   |
|-------------------|-------------------------|
| 丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA) | 巴斯夫公司(BASF Corporation) |
| 丙烯酸正丁酯(BA)        | 巴斯夫公司(BASF Corporation) |
| 甲基丙烯酸正丁酯(BMA)     | 罗门哈斯公司(Rohm and Haas)   |
| 甲基丙烯酸甲酯(MMA)      | 罗门哈斯公司(Rohm and Haas)   |

[0183]



|                                                  |                                      |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 丙烯酸 2-羟乙酯(HEA)                                   | 兴和美国公司(Kowa American Corporation)    |
| 丙烯酰胺(Acm)                                        | 三菱化学三菱丽阳合资公司(Dianitrix)              |
| 甲基丙烯酸异氰酸基乙酯(IEM)                                 | 昭和电工株式会社(Showa-Denko)                |
| 季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)<br>(KarenzMT PE1, 也称为“PE1”)       | 昭和电工株式会社(Showa-Denko)                |
| 乙二醇双(巯基乙酸酯) (EGBTG)                              | 埃文斯凯米迪公司(Evans Chemetics)            |
| 巯基乙酸异辛酯(IOTG)                                    | 埃文斯凯米迪公司                             |
| 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)                                  | 阿法埃莎公司(Alfa Aesar)                   |
| 对苯二酚单甲醚(MeHQ)                                    | 奥德里奇公司(Aldrich)                      |
| 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯光<br>引发剂<br>(LUCERIN-TPO-L)  | 巴斯夫公司(BASF Corporation)              |
| 甲基乙基酮(MEK)                                       | 奥德里奇公司                               |
| 丙烯酸异辛酯(IOA)                                      | 奥德里奇公司                               |
| 丙烯酸(AA)                                          | 奥德里奇公司                               |
| 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)<br>(VAZO 67)                    | 杜邦公司(DuPont)                         |
| 2,2'-偶氮二(异丁腈)<br>(VAZO 64)                       | 杜邦公司                                 |
| 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)<br>(VAZO 52)                 | 杜邦公司                                 |
| 1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)<br>(VAZO 88)                     | 杜邦公司                                 |
| 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷<br>(LUPERSOL 101)        | 阿托菲纳化学品股份有限公司(Atofina Chemical Inc.) |
| 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔<br>(LUPERSOL 130)     | 阿托菲纳化学品股份有限公司                        |
| 苯乙烯(St)                                          | 奥德里奇公司                               |
| 醋酸乙烯酯(VA)                                        | 奥德里奇公司                               |
| 季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯<br>基)丙酸酯) (IRGANOX 1010) | 汽巴公司(Ciba)                           |

[0184]

|                |                                  |
|----------------|----------------------------------|
| 氢化松香酯(KE-311)  | 荒川化学工业株式会社<br>(Arakawa Chemical) |
| 丙烯酸正己酯(HA)     | 奥德里奇公司                           |
| 丙烯酸环己酯(CHA)    | 奥德里奇公司                           |
| 甲基丙烯酸异丁酯(iBMA) | 奥德里奇公司                           |
| 乙酸乙酯           | BDH 化学品公司(BDH<br>Chemicals)      |

#### [0185] 实例 1

[0186] 通过以下方式制备溶液：在 8 盎司的玻璃广口瓶内搅拌 27.72g 2-EHA、45.0g BA、17.0g HEA、5.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、2.25g PE1（链转移剂）在 2-EHA 中的 11.11 重量%溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液，随后加热至 65℃。将溶液冷却至 50℃。加入 0.48g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液的混合物并搅拌。将 80g 这种混合物的等分试样转移至不锈钢反应器（可得自美国伊利诺伊州布尔里奇的 FAI 公司（Fauske and Associated Inc., Burr Ridge, IL）的装配有 316 不锈钢罐的 VSP2 绝热反应装置）中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，并且用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 141℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 59.70 重量%。

[0187] 通过以下方式制备溶液：在 4 盎司的玻璃广口瓶中混合 1.0g VAZO 52 引发剂、0.10g VAZO 88 引发剂、0.05g LUPERSOL 101 过氧化物、0.15g LUPERSOL 130 过氧化物和 48.70g 乙酸乙酯。将混合物在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后，将 0.7g 该溶液和 0.75g 11.11 重量%的 PE1 在 2-EHA 中的溶液搅拌到不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60 磅每平方英寸 (psi) 的氮气加压直到达到 59℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 193℃的峰值反应温度。将混合物在该温度下保持等温 30 分钟，然后排放到 8 盎司广口瓶中。获取样品，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 4.32 重量%。

[0188] 在往复式振荡器上，使所得的前体聚合物溶解于 MEK 中，至固体百分比为 50%。然后，按每 100 份前体聚合物质量 2 份 IEM(2pph) 的比率添加 IEM，并混合过夜。次日，将 1pph 光引发剂 (LUCERIN-TPO-L) 添加到混合物中。

#### [0189] 实例 2A

[0190] 将以下组分添加到 5 升不锈钢反应器中：843.0g 2-EHA、1125.0g BA、375.0g HEA、125.0g AcM、2.50g IRGANOX 1010 抗氧化剂、7.25g EGBTG 和 20.5g 4.76 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液。在搅拌的同时将所述混合物加热至 60℃。然后，向反应器中添加 12.0g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液并搅拌。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 130℃的峰值反应温度。

[0191] 通过以下方式制备溶液：在 4 盎司的玻璃广口瓶中混合 1.0g VAZO 52、0.10g VAZO 88、0.05g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.70g 乙酸乙酯。将混合物在往复

式混合器上振荡以使固体溶解。然后将 17.5g 这种乙酸乙酯溶液和 2.42g EGBTG 搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 181℃的峰值反应温度。在对反应器真空汽提以部分脱除残余单体的同时将其冷却至 135℃,然后用 90/10 的氮气/氧气控制气体吹扫反应器 30 分钟。

[0192] 然后,向反应器中添加 2.84g IEM,在等温条件下保持 135℃达 2 小时。最后,将 2.84g 光引发剂 (LUCERIN-TPO-L) 添加到反应器中。将反应器搅拌 30 分钟,随后将混合物排放到 1 磅的内衬有机硅的盒中。获取此步骤的反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 6.81 重量%。

[0193] 实例 2B

[0194] 将 20g 实例 2A 的聚合物样品溶解于 MEK 中,至固体重量百分比为 50%。添加额外量的 LUCERIN-TPO-L,使得添加到前体聚合物中的 LUCERIN-TPO-L 总量为 0.5pph。不添加额外的 IEM。

[0195] 实例 2C

[0196] 将 20g 实例 2A 的聚合物样品溶解于 MEK 中,至固体重量百分比为 50%。添加额外量的 LUCERIN-TPO-L,使得添加到前体聚合物中的 LUCERIN-TPO-L 总量为 0.5pph。添加额外量的 IEM,使得添加到前体聚合物中的 IEM 的总量为 0.2pph。

[0197] 实例 2D

[0198] 将 20g 实例 2A 的聚合物样品溶解于 MEK 中,至固体重量百分比为 50%。添加额外量的 LUCERIN-TPO-L,使得添加到前体聚合物中的 LUCERIN-TPO-L 总量为 0.5pph。添加额外量的 IEM,使得添加到前体聚合物中的 IEM 的总量为 0.8pph。

[0199] 实例 3A 和实例 3B

[0200] 通过以下方式制备溶液:在 8 盎司的玻璃广口瓶内搅拌 19.48g 2-EHA、55.0g BA、15.0g HEA、5.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、4.93g 5.88 重量%的 EGBTG 在 2-EHA 中的溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液,随后加热至 65℃。将溶液冷却至 50℃,并添加 0.48g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液。然后,将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 130℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 62.19 重量%。

[0201] 通过以下方式制备溶液:将 0.25g VAZO 52、0.10g VAZO 67 和 49.65g 乙酸乙酯添加到 4 盎司的玻璃广口瓶中。将混合物在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后,将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液和 1.64g 5.88 重量%的 EGBTG 在 2-EHA 中的溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 153℃的峰值温度。从反应混合物中取出 1.0g 等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 32.93 重量%。

[0202] 通过以下方式制备溶液:向 4 盎司的玻璃广口瓶中添加 1.0g VAZO 67、0.20g VAZO 88、0.15g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.50g 乙酸乙酯。将混合物在往复式混合器中振荡直至全部固体溶解,此时将 0.7g 该溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用

氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 80℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 138℃的峰值温度。将反应混合物在该温度下保持等温 30 分钟,之后将反应混合物排放到 8 盎司广口瓶中。获取反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 4.29 重量%。

[0203] 在往复式振荡器上,使所得的前体聚合物溶解于 MEK 中至固体重量百分比为 50%,由此制备出前体聚合物溶液。

[0204] 对于实例 3A 而言,将前体聚合物溶液的 30g 等分试样(15g 前体聚合物)与 0.060g IEM(这对应于 0.4pph IEM)混合过夜。次日,将 0.5pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

[0205] 对于实例 3B 而言,将前体聚合物溶液的 30g 等分试样(15g 前体聚合物)与 0.165g IEM(这对应于 1.1pph IEM)混合过夜。次日,将 0.5pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

#### [0206] 实例 4

[0207] 将以下组分添加到 5 升不锈钢反应容器中:454.7g 2-EHA、1500g BA、375.0g HEA、125.0g AcM、2.50g IRGANOX 1010 抗氧化剂、15.0g IOTG 和 33.8g 1.48 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液。将混合物加热至 60℃并机械搅拌,直至全部组分均溶解。然后,向反应器中添加 12.0g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 130℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 68.40 重量%。

[0208] 通过以下方式制备溶液:将 0.20g VAZO 52、0.07g VAZO 67 和 24.73g 乙酸乙酯添加到 4 盎司的玻璃广口瓶中。将溶液在往复式混合器上振荡,直到全部固体均溶解。然后,将 25.0g 该溶液和 7.50g IOTG 搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。随后反应在绝热条件下进行至 161℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 24.70 重量%。

[0209] 通过以下方式制备溶液:向 4 盎司的玻璃广口瓶中添加 1.0g VAZO 67、0.25g VAZO 88、0.15g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.45g 乙酸乙酯。将溶液在往复式混合器上振荡,直到全部固体均溶解。然后,在 60℃下将 25.0g 该溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 80℃的诱导温度。反应在绝热条件下进行至 132℃的峰值温度。将反应器在该峰值温度下保持等温 1 小时,然后在对其真空汽提以部分脱除剩余单体的同时将其冷却至 130℃。

[0210] 汽提后,使用 90/10 的氮气/氧气控制气体将反应器吹扫 30 分钟。然后,将 7.5g IEM 溶解于 20g 庚烷中,将该溶液在 10 分钟内添加到反应器中,随后将反应器在 130℃下保持等温达 2 小时。这对应于 0.3pph IEM。然后,添加 12.50g LUCERIN-TP0-L 光引发剂(这对应于 0.5pph LUCERIN-TP0-L),接着将最终的聚合物混合物从反应容器排放到 1 磅的内衬有机硅的盒中。获取此步骤的反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 4.10 重量%。

#### [0211] 实例 5A 和实例 5B

[0212] 通过以下方式制备溶液：在 8 盎司的玻璃广口瓶中搅拌 32.12g 2-EHA、45.0g BA、16.0g HEA、4.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、1.80g 11.11 重量%的 PE1 在 2-EHA 中的溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液，以及在 65℃下加热以使固体溶解。将溶液冷却至 50℃，添加 0.48g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液。然后，将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。随后反应在绝热条件下进行至 131℃的峰值温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 64.68 重量%。

[0213] 通过以下方式制备溶液：在 4 盎司的玻璃广口瓶中混合 1.0g VAZO 52、0.10g VAZO 88、0.05g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.70g 乙酸乙酯，随后在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后，将 0.7g 所述乙酸乙酯溶液和 0.60g 11.11 重量%的 PE1 在 2-EHA 中的溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。在达到诱导温度后，反应在绝热条件下进行至 198℃的峰值反应温度。将反应器在该温度下保持等温达 30 分钟，之后将反应产物排放到 8 盎司广口瓶中。获取产物的样品，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 4.25 重量%。

[0214] 在往复式振荡器上，使所得的前体聚合物溶解于 MEK 中至固体重量百分比为 50%，由此制备出前体聚合物溶液。

[0215] 对于实例 5A 而言，将前体聚合物溶液的 30g 等分试样（15g 前体聚合物）与 0.15g IEM（这对应于 1pph IEM）混合过夜。次日，将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中。

[0216] 对于实例 5B 而言，将前体聚合物溶液的 30g 等分试样（15g 前体聚合物）与 0.075g IEM（这对应于 0.5pph IEM）混合过夜。次日，将 0.1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中。

[0217] 实例 6A、实例 6B、实例 6C 和实例 6D

[0218] 通过以下方式制备溶液：在 8 盎司的玻璃广口瓶中搅拌 30.72g 2-EHA、45.0g BA、16.0g HEA、5.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、2.25g 11.11 重量%的 PE1 在 2-EHA 中的溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液，随后加热至 65℃以使固体溶解。接着将溶液冷却至 50℃，将 0.48g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液搅拌到所述溶液中。然后，将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。在达到诱导温度后，聚合反应在绝热条件下进行至 143℃的峰值温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 59.28 重量%。

[0219] 通过以下方式制备溶液：向 4 盎司的玻璃广口瓶中添加 1.0g VAZO 52、0.10g VAZO 88、0.05g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.70g 乙酸乙酯。将混合物在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后，将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液和 0.75g 11.11 重量%的 PE1 在 2-EHA 中的溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 173℃的峰值温度。将反应器在该温度下保持等温 30 分钟，然后将产物排放到 8 盎司广口瓶中。获取反应混合物的样品，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 8.97 重量%。

[0220] 在往复式振荡器上,使所得的前体聚合物溶解于 MEK 中至固体重量百分比为 50%,由此制备出前体聚合物溶液。

[0221] 对于实例 6A 而言,将前体聚合物溶液的 30g 等分试样(15g 前体聚合物)与 0.15g IEM(这对应于 1pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

[0222] 对于实例 6B 而言,将前体聚合物溶液的 30g 等分试样(15g 前体聚合物)与 0.075g IEM(这对应于 0.5pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

[0223] 对于实例 6C 而言,将前体聚合物溶液的 30g 等分试样(15g 前体聚合物)与 0.015g IEM(这对应于 0.1pph IEM)混合过夜。第二天,将 0.5pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

[0224] 对于实例 6D 而言,将前体聚合物溶液的 30g 等分试样(15g 前体聚合物)与 0.038g IEM(这对应于 0.25pph IEM)混合过夜。第二天,将 0.5pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

#### [0225] 实例 7

[0226] 通过以下方式制备溶液:在 8 盎司的玻璃广口瓶中搅拌 22.68g 2-EHA、50.0g BMA、15.0g HEA、5.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、5.44g 5.88 重量%的 EGBTG 在 2-EHA 中的溶液和 0.42g 4.76 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液,随后加热至 65℃以使固体溶解。接着将溶液冷却至 50℃,并且将 1.81g 固体重量百分比为 0.50%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液搅拌到所述溶液中。然后,将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 61℃的诱导温度。随后反应在绝热条件下进行至 112℃的峰值温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 64.10 重量%。

[0227] 通过以下方式制备溶液:将 0.25g VAZO 52、0.10g VAZO 67 和 49.65g 乙酸乙酯添加到 4 盎司的玻璃广口瓶中。将混合物在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后,将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液和 1.81g 5.88 重量%的 EGBTG 在 2-EHA 中的溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 108℃的峰值温度。从反应混合物中取出 1.0g 等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 31.61 重量%。

[0228] 通过以下方式制备溶液:向 4 盎司的玻璃广口瓶中添加 1.0g VAZO 67、0.20g VAZO 88、0.15g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.50g 乙酸乙酯,随后在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后,将 0.7g 所述乙酸乙酯溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 80℃的诱导温度。随后反应在绝热条件下进行至 117℃的峰值温度。将反应器在该温度下保持等温 60 分钟,之后将产物排放到 8 盎司广口瓶中。获取反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 18.07 重量%。

[0229] 在往复式振荡器上,使所述聚合物溶解于 MEK 中,至固体重量百分比为 50%。然后,添加 0.2pph IEM,将所得的混合物混合过夜。次日,将 0.72pph LUCERIN-TP0-L 光引发剂添加到混合物中。

**[0230] 实例 8**

[0231] 通过以下方式制备溶液：在 8 盎司的玻璃广口瓶中搅拌 47.68g 2-EHA、25.0g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、15.0g HEA、5.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、5.44g 5.88 重量%的 EGBTG 在 2-EHA 中的溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液，随后加热至 65℃ 以使固体溶解。接着将溶液冷却至 50℃，并且将 1.81g 固体重量百分比为 0.50% 的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液搅拌到所述溶液中。然后，将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 61℃ 的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 123℃ 的峰值温度。然后使反应器冷却至低于 80℃，之后进行减压。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 66.25 重量%。

[0232] 通过以下方式制备溶液：在 4 盎司的玻璃广口瓶中混合 0.25g VAZO 52、0.10g VAZO 67 和 24.65g 乙酸乙酯，随后在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后，将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液和 1.53g 5.88 重量%的 EGBTG 在 2-EHA 中的溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃ 的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 156℃ 的峰值温度。从反应混合物中取出 1.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 20.04 重量%。

[0233] 通过以下方式制备溶液：在 4 盎司的玻璃广口瓶中混合 1.0g VAZO 67、0.20g VAZO 88、0.15g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.50g 乙酸乙酯，随后在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后，将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 80℃ 的诱导温度。反应在绝热条件下进行至 117℃ 的峰值温度，接着将反应器保持等温 60 分钟，之后将产物排放到 8 盎司广口瓶中。获取反应混合物的样品，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 5.85 重量%。

[0234] 在往复式振荡器上，使所述聚合物溶解于 MEK 中，至固体重量百分比为 50%。然后，添加 0.24pph IEM，将混合物混合过夜。次日，将 0.84pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中。

**[0235] 实例 9**

[0236] 通过以下方式制备溶液：将 86.64g 丙烯酸异辛酯 (IOA)、10.00g 丙烯酸、0.1g IRGANOX 1010 抗氧化剂、1.70g 5.88 重量%的 IOTG (链转移剂) 在 IOA 中的溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液混合。然后，向溶液中添加 0.96g 固体重量百分比为 0.25% 的 VAZO 52 在 IOA 中的溶液。接下来，将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 61℃ 的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 145℃ 的峰值温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计未反应单体为 49.67 重量%。

[0237] 通过以下方式制备溶液：在 4 盎司的玻璃广口瓶中混合 2.50g IOTG、1.0g VAZO 52、0.10g VAZO 88、0.05g LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 46.20g 乙酸乙酯，随后在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后，将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器，然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃ 的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 140℃ 的峰值温度，接着将反应器在该温度下保持等温

60 分钟,之后将产物排放到 8 盎司广口瓶中。获取反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 7.86 重量%。

[0238] 在往复式振荡器上,使所述聚合物溶解于 MEK 中,至固体重量百分比为 50%。然后添加 0.2pph GMA,使溶液在 65℃的搅动水浴中混合至少 2 小时。接着将溶液在环境温度下储存。次日,将 0.65pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中。

#### [0239] 实例 10

[0240] 通过以下方式制备溶液:在 8 盎司的玻璃广口瓶内搅拌 45.80g BA、30.0g St、15.0g HEA、5.0g AcM、0.10g IRGANOX 1010 抗氧化剂、3.00g 20.0 重量%的 IOTG 在 BA 中的溶液和 0.82g 2.44 重量%的 MeHQ 在 BA 中的溶液,随后加热至 65℃。将溶液冷却至 50℃,添加 4.10g 固体重量百分比为 0.99%的 VAZO 52 在 BA 中的溶液。然后,将 80g 该溶液转移至实例 1 中所述的不锈钢反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 61℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 132℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出 5.0g 等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 54.82 重量%。

[0241] 通过以下方式制备溶液:将 0.20g VAZO 52、0.075g VAZO 67 和 4.73g 乙酸乙酯添加到 4 盎司的玻璃广口瓶中。将混合物在往复式混合器上振荡以使固体溶解。然后,将 0.7g 这种乙酸乙酯溶液和 1.00g 20.0 重量%的 IOTG 在 BA 中的溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 59℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 167℃的峰值温度。从反应混合物中取出 1.0g 等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 13.23 重量%。

[0242] 通过以下方式制备溶液:向 4 盎司的玻璃广口瓶中添加 1.0g VAZO 67、0.20g VAZO 88 和 0.15g LUPERSOL 101 以及 23.65g 乙酸乙酯。将混合物在往复式混合器上振荡直至全部固体溶解,此时将 0.7g 该溶液搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 60psi 氮气对反应器加压直到达到 100℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 135℃的峰值温度。将反应混合物在该温度下保持等温 30 分钟,之后将反应混合物排放到 8 盎司广口瓶中。获取反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 3.70 重量%。

[0243] 在往复式振荡器上,使所述聚合物溶解于 MEK 中,至固体重量百分比为 50%。然后,添加 0.3pph IEM,将混合物混合过夜。次日,将 0.5pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中。

#### [0244] 实例 11

[0245] 将以下组分添加到 5 升不锈钢反应容器中:454.7g 2-EHA、1375g BA、375.0g HEA、125.0g AcM、125.0g VA、2.50g IRGANOX 1010 抗氧化剂、15.0g IOTG 和 33.8g 1.48 重量%的 MeHQ 在 2-EHA 中的溶液。将混合物加热至 60℃并机械搅拌,直至全部组分均溶解。然后,向反应器中添加 12.0g 固体重量百分比为 0.25%的 VAZO 52 在 2-EHA 中的溶液。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 61℃的诱导温度。聚合反应在绝热条件下进行至 132℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 61.10 重量%。

[0246] 通过以下方式制备溶液:将 0.20g VAZO 52、0.07g VAZO 67 和 49.73g 乙酸乙酯添



加到 4 盎司的玻璃广口瓶中。将溶液在往复式混合器上振荡,直到全部固体均溶解。然后,将 25.0g 该溶液和 5.00g IOTG 搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 63℃的诱导温度。随后反应在绝热条件下进行至 152℃的峰值反应温度。从反应混合物中取出等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 28.77 重量%。

[0247] 通过以下方式制备溶液:将 1.0g VAZO 67、0.25g VAZO 88、0.15g

[0248] LUPERSOL 101、0.15g LUPERSOL 130 和 48.45g 乙酸乙酯添加到 4 盎司的玻璃广口瓶中。将溶液在往复式混合器上振荡,直到全部固体均溶解。然后,在 70℃下将 25.0g 该溶液和 5.00g IOTG 搅拌到反应器中。在加热的同时用氧气吹扫反应器,然后用 6psi 氮气对反应器加压直到达到 80℃的诱导温度。随后反应在绝热条件下进行至 135℃的峰值温度。将反应器在该峰值温度下保持等温 1 小时。然后将反应器加热至 160℃,对其真空汽提 2 小时以部分脱除残余单体,之后将其冷却至 130℃。从反应混合物中取出等分试样,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 1.68 重量%。

[0249] 汽提后,使用 90/10 的氮气/氧气控制气体将反应器吹扫 30 分钟。然后,将 6.5g IEM(这对应于 0.26pph IEM)溶解于 20g 庚烷中,在静态真空中于 10 分钟内将该溶液添加到反应器中,随后将反应器在 130℃下保持等温 40 分钟。接下来,添加 12.50g LUCERIN TPO-L 光引发剂(这对应于 0.5pph LUCERIN TPO-L),并将最终的聚合物混合物搅拌 30 分钟,然后将其从反应容器中排放到 5 磅的内衬有机硅的盒中。获取此步骤的反应混合物的样品,并且基于混合物的总重量计未反应单体为 1.65 重量%。基于(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,残余物不到 2 重量%。

#### [0250] 实例 12

[0251] 将以下组分添加到 1 升的琥珀色广口瓶中:120.0g HA、40.0g BA、30.0g HEA、10.0g AcM、298.0g 乙酸乙酯、1.2g IOTG 和 2.0g 10.0 重量%的 VAZO 67 在乙酸乙酯中的溶液。用 1.5L/min 的氮气吹扫该广口瓶最少 120 秒以除去任何残余氧气,之后盖上盖子并密封。将该密封的瓶子安装到耐洗牢度试验仪水浴中并加热至 60℃,并在反应期间机械旋转。使反应进行 18 至 24 小时,之后将瓶子从耐洗牢度试验仪中取出并使其冷却至室温。

[0252] 冷却后,将 0.3pph IEM 添加到瓶中,并在往复式振荡器上混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0253] 配混后,将最终聚合物混合物的两份 100g 等分试样转移到 4 盎司琥珀色广口瓶中,并在往复式振荡器上分别与 4g 和 12g KE311 增粘剂混合过夜。

#### [0254] 实例 13

[0255] 将以下组分添加到 1 升的琥珀色广口瓶中:140.0g BMA、20.0g BA、30.0g HEA、10.0g AcM、298.0g 乙酸乙酯、1.2g IOTG 和 2.0g 10.0 重量%的 VAZO 67 在乙酸乙酯中的溶液。用 1.5L/min 的氮气吹扫该广口瓶最少 120 秒以除去任何残余氧气,随后盖上盖子并密封。将该密封的瓶子安装到耐洗牢度试验仪水浴中并加热至 60℃,并在反应期间机械旋转。使反应进行 18 至 24 小时,之后将瓶子从耐洗牢度试验仪中取出并使其冷却至室温。

[0256] 冷却后,将 0.3pph IEM 添加到瓶中,并在往复式振荡器上混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0257] 配混后,将最终聚合物混合物的两份 100g 等分试样转移到 4 盎司琥珀色广口瓶

中,并在往复式振荡器上分别与 4g 和 12g KE311 增粘剂混合过夜。

**[0258] 实例 14A 和实例 14B**

**[0259]** 将以下组分添加到 1 升的琥珀色广口瓶中:80.0g BMA、80.0g BA、30.0g HEA、10.0g AcM、298.0g 乙酸乙酯、1.6g IOTG 和 2.0g 10.0 重量%的 VAZO 67 在乙酸乙酯中的溶液。用 1.5L/min 的氮气吹扫该广口瓶最少 120 秒以除去任何残余氧气,之后盖上盖子并密封。将该密封的瓶子安装到耐洗牢度试验仪水浴中并加热至 60℃,并在反应期间机械旋转。使反应进行 18 至 24 小时,之后将瓶子从耐洗牢度试验仪中取出并使其冷却至室温。

**[0260]** 对于实例 14A 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.22g IEM(这对应于 0.55pph IEM)混合过夜。次日,添加 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂,并将混合物放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

**[0261]** 对于实例 14B 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.60g IEM(这对应于 1.5pph IEM)混合过夜。次日,添加 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂,并将混合物放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

**[0262] 实例 15A 和实例 15B**

**[0263]** 采用与实例 14A 和实例 14B 类似的方式来制备前体聚合物,不同的是使用了 1.2g IOTG 来生成分子量较高的前体聚合物。

**[0264]** 对于实例 15A 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.14g IEM(这对应于 0.35pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

**[0265]** 对于实例 15B 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.36g IEM(这对应于 0.9pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

**[0266] 实例 16A 和实例 16B**

**[0267]** 采用与实例 14A 和实例 14B 类似的方式来制备前体聚合物,不同的是使用了 1.0g IOTG 来生成分子量较高的前体聚合物。

**[0268]** 对于实例 16A 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.10g IEM(这对应于 0.25pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

**[0269]** 对于实例 16B 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.24g IEM(这对应于 0.60pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复式振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

**[0270] 实例 17A 和实例 17B**

**[0271]** 采用与实例 14A 和实例 14B 类似的方式来制备前体聚合物,不同的是使用了 0.8g

IOTG 来生成分子量较高的前体聚合物。

[0272] 对于实例 17A 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.08g IEM(这对应于 0.2pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0273] 对于实例 17B 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.18g IEM(这对应于 0.45pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0274] 实例 18A 和实例 18B

[0275] 采用与实例 14A 和实例 14B 类似的方式来制备前体聚合物,不同的是使用了 0.6g IOTG 来生成分子量较高的前体聚合物。

[0276] 对于实例 18A 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.48g IEM(这对应于 1.2pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0277] 对于实例 18B 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.12g IEM(这对应于 0.3pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0278] 实例 19A 和实例 19B

[0279] 采用与实例 14A 和实例 14B 类似的方式来制备前体聚合物,不同的是使用了 0.4g IOTG 来生成分子量较高的前体聚合物。

[0280] 对于实例 19A 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.32g IEM(这对应于 0.8pph IEM)混合过夜。次日,将 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂添加到混合物中,并放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0281] 对于实例 19B 而言,将最终的前体聚合物溶液的 100g 等分试样(这对应于 40g 前体聚合物)置于 8 盎司的琥珀色广口瓶中。将该溶液与 0.80g IEM(这对应于 2pph IEM)混合过夜。次日,添加 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂,并将混合物放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0282] 实例 20

[0283] 将以下组分添加到 1 升的琥珀色广口瓶中:120.0g BMA、40.0g BA、30.0g HEA、10.0g AcM、298.0g 乙酸乙酯、1.2g IOTG 和 2.0g 10.0 重量%的 VAZO 67 在乙酸乙酯中的溶液。用 1.5L/min 的氮气吹扫该广口瓶最少 120 秒以除去任何残余氧气,之后盖上盖子并密封。将该密封的瓶子安装到耐洗牢度试验仪水浴中并加热至 60°C,并在反应期间机械旋转。使反应进行 18 至 24 小时,之后将瓶子从耐洗牢度试验仪中取出并使其冷却至室温。

[0284] 冷却后,将 0.3pph IEM 添加到瓶中,并在往复振荡器上混合过夜。次日,添加 1pph LUCERIN-TPO-L 光引发剂,随后将混合物放回往复振荡器上振荡至少 15 至 20 分钟。

[0285] 实例 21

[0286] 采用与实例 20 相同的方式制备样品,不同的是使用了 120.0g CHA 替代 120.0g BMA。

[0287] 实例 22

[0288] 采用与实例 20 相同的方式制备样品,不同的是使用了 120.0g iBMA 替代 120.0g BMA。

[0289] 实例 23

[0290] 采用与实例 20 相同的方式制备样品,不同的是使用了 160.0g BA 替代 120.0g BMA 和 40.0g BA。

[0291] 对制备的(甲基)丙烯酸酯共聚物的组成的概要说明

[0292] 对所有前述实例而言,前体聚合物(在添加(甲基)丙烯酰基侧基之前的聚合物材料)的组成在表 2 中以重量%为单位示出,且单体(BA、BMA、MM、2-EHA、HEA、Acm、IOA、AA、St、HA、VA、CHA 和 iBMA)合计达 100 份。其它添加剂(例如链转移剂等)的量以基于前体聚合物的重量计每 100 份中的份数(pph)表示。与前体聚合物反应以形成(甲基)丙烯酰基侧基的单体的量是基于每 100 份前体聚合物中的份数计的。IOTG 的量仅代表添加的链转移剂的初始量。在一些情况下,在反应期间添加了额外的量。

[0293] 表 3 还示出了重均分子量、每条聚合物链中(甲基)丙烯酰基的平均数量,以及(甲基)丙烯酰基之间的理论平均分子量。该表还指出了用于将(甲基)丙烯酰基添加到前体聚合物的方法。在方法 1 中,将前体聚合物溶解于 MEK 中。将与前体聚合物反应以添加(甲基)丙烯酰基侧基的单体(IEM 或 GMA)添加到前体聚合物溶液中。在方法 2 中,在制备出前体聚合物后立即将所述单体添加到反应器中。在方法 3 中,在制备出前体聚合物后立即将所述单体的一部分添加到反应器中(如方法 2 中),然后将所述单体的另一部分添加到前体聚合物在 MEK 中的溶液中(如方法 1 中)。

[0294] 比较例 C1- 比较例 C6

[0295] 比较例 C1 对应于美国专利申请公开 2012/0115976(Igarashi 等人)中的实例 1。

[0296] 比较例 C2 对应于美国专利申请公开 2012/0115976(Igarashi 等人)中的实例 2。

[0297] 比较例 C3 对应于美国专利申请公开 2012/0115976(Igarashi 等人)中的实例 4。

[0298] 比较例 C4 对应于美国专利申请公开 2012/0115976(Igarashi 等人)中的实例 6。

[0299] 比较例 C5 对应于专利申请公开 WO 2011/112508(Suwa 等人)中的实例 7。

[0300] 比较例 C6 对应于专利申请公开 WO 2011/112508(Suwa 等人)中的实例 11。

[0301]

表 2: 实例 1-实例 23 的组成

| 实例编号  | Fox<br>Tg<br>(°C) | BA<br>(重量%) | HA<br>(重量%) | BMA<br>(重量%) | iBMA<br>(重量%) | CHA<br>(重量%) | St<br>(重量%) | MMA<br>(重量%) | 2-EHA<br>(重量%) | HEA<br>(重量%) | Acm<br>(重量%) | VA<br>(重量%) | IOA<br>(重量%) | AA<br>(重量%) | PEI<br>(pph) | EGBTG<br>(pph) | IOTG<br>(pph) |
|-------|-------------------|-------------|-------------|--------------|---------------|--------------|-------------|--------------|----------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|----------------|---------------|
| 实例 1  | -45.7             | 45          |             |              |               |              |             |              | 33             | 17           | 5            |             |              |             | 0.25         |                |               |
| 实例 2  | -46.6             | 45          |             |              |               |              |             |              | 35             | 15           | 5            |             |              |             |              | 0.29           |               |
| 实例 3  | -45.6             | 55          |             |              |               |              |             |              | 25             | 15           | 5            |             |              |             |              | 0.29           |               |
| 实例 4  | -45.1             | 60          |             |              |               |              |             |              | 20             | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.60          |
| 实例 5  | -47.4             | 45          |             |              |               |              |             |              | 35             | 16           | 4            |             |              |             | 0.20         |                |               |
| 实例 6  | -46.1             | 45          |             |              |               |              |             |              | 34             | 16           | 5            |             |              |             | 0.25         |                |               |
| 实例 7  | -11.9             |             |             | 50           |               |              |             |              | 30             | 15           | 5            |             |              |             |              | 0.32           |               |
| 实例 8  | -21.5             |             |             |              |               |              |             | 25           | 55             | 15           | 5            |             |              |             |              | 0.27           |               |
| 实例 9  | -55.2             |             |             |              |               |              |             |              |                |              |              |             |              |             |              |                | 0.10          |
| 实例 10 | -8.7              | 50          |             |              |               |              | 30          |              |                | 15           | 5            |             |              | 10          |              |                | 0.60          |
| 实例 11 | -41.8             | 55          |             |              |               |              |             |              | 20             | 15           | 5            | 5           |              |             |              |                | 0.60          |
| 实例 12 | -37.2             | 20          | 60          |              |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.60          |
| 实例 13 | 9.4               | 10          |             | 70           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.60          |
| 实例 14 | -15.7             | 40          |             | 40           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.80          |
| 实例 15 | -15.7             | 40          |             | 40           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.60          |
| 实例 16 | -15.7             | 40          |             | 40           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.50          |
| 实例 17 | -15.7             | 40          |             | 40           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.40          |
| 实例 18 | -15.7             | 40          |             | 40           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.30          |
| 实例 19 | -15.7             | 40          |             | 40           |               |              |             |              |                | 15           | 5            |             |              |             |              |                | 0.20          |

[0302]

|       |       |    |  |    |    |    |  |  |    |   |  |  |  |  |  |      |
|-------|-------|----|--|----|----|----|--|--|----|---|--|--|--|--|--|------|
| 实例 20 | 0.5   | 20 |  | 60 |    |    |  |  | 15 | 5 |  |  |  |  |  | 0.60 |
| 实例 21 | 0.0   | 20 |  |    | 60 |    |  |  | 15 | 5 |  |  |  |  |  | 0.60 |
| 实例 22 | 16.9  | 20 |  |    |    | 60 |  |  | 15 | 5 |  |  |  |  |  | 0.60 |
| 实例 23 | -43.0 | 80 |  |    |    |    |  |  | 15 | 5 |  |  |  |  |  | 0.60 |

表 3：重均分子量和(甲基)丙烯酸酯之间的理论平均分子量

| 实例编号 | 前体<br>聚合物<br>(g) | IEM 或 GMA<br>(g) | 分子量<br>(kDa) | 多分散性<br>指数 | 每条链中<br>(甲基)丙烯酸酯的数量 | TPO-L<br>(pph) | (甲基)丙烯酸酯之间<br>的平均分子量<br>(kDa) | (甲基)丙<br>烯酯基添<br>加方法 |
|------|------------------|------------------|--------------|------------|---------------------|----------------|-------------------------------|----------------------|
| 1    | 60               | 1.2              | 262          | 36.67      | 33.8                | 1              | 7.9                           | IEM-1                |
| 2A   | 2500             | 2.84             | 174          | 6.03       | 1.3                 | 0.11           | 136.7                         | IEM-2                |
| 2B   | 20               | 0.023            | 174          | 6.03       | 1.3                 | 0.5            | 136.7                         | IEM-3                |
| 2C   | 20               | 0.039            | 174          | 6.03       | 2.2                 | 0.5            | 79.1                          | IEM-3                |
| 2D   | 20               | 0.16             | 174          | 6.03       | 8.9                 | 0.5            | 19.6                          | IEM-3                |
| 3A   | 15               | 0.060            | 197          | 5.67       | 5.1                 | 0.5            | 38.9                          | IEM-1                |
| 3B   | 15               | 0.165            | 197          | 5.67       | 14.0                | 0.5            | 14.3                          | IEM-1                |
| 4    | 2500             | 7.5              | 140          | 5.64       | 2.7                 | 0.5            | 51.9                          | IEM-2                |
| 5A   | 15               | 0.15             | 330          | 22.05      | 21.3                | 1              | 15.7                          | IEM-1                |
| 5B   | 15               | 0.075            | 330          | 22.05      | 10.6                | 0.1            | 31.2                          | IEM-1                |
| 6A   | 15               | 0.15             | 282          | 6.99       | 18.2                | 1              | 15.7                          | IEM-1                |

[0303]

|     |      |       |     |       |      |      |       |       |
|-----|------|-------|-----|-------|------|------|-------|-------|
| 6B  | 15   | 0.075 | 282 | 6.99  | 9.1  | 1    | 31.2  | IEM-1 |
| 6C  | 15   | 0.015 | 282 | 6.99  | 1.8  | 0.5  | 155.3 | IEM-1 |
| 6D  | 15   | 0.038 | 282 | 6.99  | 4.5  | 0.5  | 62.2  | IEM-1 |
| 7   | 10   | 0.020 | 171 | 4.45  | 2.2  | 0.72 | 77.7  | IEM-1 |
| 8   | 13   | 0.031 | 224 | 5.79  | 3.4  | 0.84 | 65.2  | IEM-1 |
| 9   | 43   | 0.085 | 219 | 5.19  | 3.1  | 0.65 | 71.6  | GMA-1 |
| 10  | 60   | 0.18  | 210 | 10.09 | 15.4 | 0.5  | 13.8  | IEM-1 |
| 11  | 2500 | 6.5   | 173 | 7.54  | 2.9  | 0.5  | 59.8  | IEM-2 |
| 12  | 200  | 0.60  | 147 | 2.61  | 2.8  | 1    | 51.9  | IEM-1 |
| 13  | 200  | 0.60  | 87  | 2.05  | 1.7  | 1    | 51.9  | IEM-1 |
| 14A | 40   | 0.22  | 60  | 2.00  | 2.1  | 1    | 28.4  | IEM-1 |
| 14B | 40   | 0.60  | 60  | 2.00  | 5.8  | 1    | 10.5  | IEM-1 |
| 15A | 40   | 0.14  | 96  | 1.95  | 2.2  | 1    | 44.5  | IEM-1 |
| 15B | 40   | 0.36  | 96  | 1.95  | 5.6  | 1    | 17.4  | IEM-1 |
| 16A | 40   | 0.10  | 130 | 2.03  | 2.1  | 1    | 62.2  | IEM-1 |
| 16B | 40   | 0.24  | 130 | 2.03  | 5.0  | 1    | 26.0  | IEM-1 |
| 17A | 40   | 0.08  | 178 | 2.09  | 2.3  | 1    | 77.7  | IEM-1 |
| 17B | 40   | 0.18  | 178 | 2.09  | 5.2  | 1    | 34.6  | IEM-1 |
| 18A | 40   | 0.48  | 274 | 2.16  | 21.2 | 1    | 13.1  | IEM-1 |
| 18B | 40   | 0.12  | 274 | 2.16  | 5.3  | 1    | 51.9  | IEM-1 |
| 19A | 40   | 0.32  | 411 | 2.08  | 21.2 | 1    | 19.5  | IEM-1 |
| 19B | 40   | 0.80  | 411 | 2.08  | 53.0 | 1    | 7.9   | IEM-1 |
| 20  | 200  | 0.60  | 87  | 2.20  | 1.7  | 1    | 51.9  | IEM-1 |

[0304]

|    |     |      |     |      |      |     |      |       |
|----|-----|------|-----|------|------|-----|------|-------|
| 21 | 200 | 0.60 | 89  | 2.08 | 1.7  | 1   | 51.9 | IEM-1 |
| 22 | 200 | 0.60 | 138 | 2.79 | 2.7  | 1   | 51.9 | IEM-1 |
| 23 | 200 | 0.60 | 147 | 2.73 | 2.8  | 1   | 51.9 | IEM-1 |
| C1 | 40  | 14.6 | 2   |      | 4.7  | 2.0 | 0.6  |       |
| C2 | 40  | 2.65 | 11  |      | 4.7  | 1.6 | 2.5  |       |
| C3 | 40  | 10.9 | 2   |      | 3.5  | 1.9 | 0.7  |       |
| C4 | 40  | 1.08 | 11  |      | 1.9  | 1.5 | 5.9  |       |
| C5 | 40  | 0.44 | 2   |      | 0.1  | 1.5 | 14.3 |       |
| C6 | 100 | 4.5  | 160 |      | 46.4 | 0.5 | 3.6  |       |

[0305] 制品

[0306] 使用由表 5 示出的实例制备的粘合剂组合物制备了制品。将所述粘合剂以 50 重



量%溶解于 MEK 中,并且将所述组合物刮刀涂布到带透明的有机硅脱膜剂涂层的聚酯膜上,由此制备涂层。所述组合物以 6 密耳的涂布间隙被刮刀涂布到所述膜上。将经涂布的膜置于设定在 70℃ 的烘箱中干燥 20 分钟,然后使其冷却至室温。将两个涂布的粘合剂膜用粘合剂侧层合在一起,以使粘合剂涂层厚度加倍至约 4 密耳。使粘合剂膜的两侧暴露于剂量在表 4 中示出的紫外线黑光,表 4 还示出了粘合剂的凝胶含量。

[0307] 使用 EIT UV Power Puck II(得自美国弗吉尼亚州斯特灵 EIT 公司(EIT, Sterling, VA)) 测量 350nm 范围内的紫外线剂量。

[0308] 表 4:凝胶含量

[0309]

| 紫外线<br>剂量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 凝胶含量-重量% |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                    | 实例<br>2A | 实例<br>2B | 实例<br>2C | 实例<br>3A | 实例<br>3B | 实例<br>5A | 实例<br>5B | 实例<br>6A | 实例<br>6B | 实例<br>6C | 实例<br>6D |
| 0                                  | 0.0      |          |          |          |          | 1.3      |          | 0.4      | 0.4      |          |          |
| 50                                 | 0.0      |          | 0.7      | 0.8      | 28.1     | 59.4     | 1.8      | 40.1     | 76.0     | 3.6      | 17.3     |
| 100                                | 0.0      |          | 0.7      | 34.6     | 75.0     | 74.0     | 1.5      | 75.7     | 91.1     | 53.2     | 56.5     |
| 200                                | 0.0      | 0.6      | 19.5     | 53.1     | 89.6     | 80.6     |          | 88.0     | 92.6     |          |          |
| 500                                | 0.0      |          | 41.2     | 68.6     | 91.0     |          |          |          |          | 80.4     |          |
| 1000                               | 0.0      | 30.6     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

[0310] 用于图 3- 图 5 的动态机械分析的方法

[0311] 使用 AR2000X 平行板流变仪(TA 仪器公司(TA Instruments)),通过动态机械分析(DMA)对实例进行分析,以表征每个样品的物理特性随温度的变化关系。流变特性样品通过如下方式制备:将有机硅剥离衬垫上的粘合剂在真空烘箱中于 160℃ 干燥成大约 1mm 厚的粘合剂膜。在冷却回室温后,用 8mm 圆形冲模冲压出膜,将所述膜从剥离衬垫移除,置于流变仪的两块 8mm 直径平行板之间的居中位置处,并且将膜压紧直到样品的边缘与顶板和底板的边缘一致。关闭围绕平行板和流变仪的轴的炉门,将温度冷却至 -20℃ 并保持 3 分钟。然后,温度以 3℃ /min 由 -20℃ 斜升至 180℃,同时所述平行板以 1 弧度 / 秒的角频率和 10% 的恒定应变振荡。尽管材料的许多物理参数在温度斜升的过程中得到记录,但在本发明共聚物的表征中剪切储能模量(G')、剪切损耗模量(G'')和损耗角正切值是头等重要的。

[0312] 粘合剂组合物的玻璃化转变温度  $T_g$  可通过首先确定其剪切储能模量(G')和剪切损耗模量(G'')而测得。将 G''/G' 的比率(通常表示为“损耗角正切值”的无单位参数)相对于温度作图。如果明确的话,在损耗角正切值曲线的玻璃态区域和橡胶态区域之间的转变区域中的最大点(斜率为零的点)确定了在所述特定频率下粘合剂组合物的  $T_g$ 。

[0313] 在显著高于  $T_g$  的温度处的损耗角正切值指示聚合物的固化程度。聚合物体系固化得越彻底,在这些升高的温度下的损耗角正切值将越低。

[0314] 使用该方法来测量实例 1 和实例 2A 在各种固化水平处的 DMA 响应,并将其转换成描绘在这些不同固化水平处的损耗角正切值相对于温度响应的关系的单个曲线图。使用实例 1 描绘出图 4,使用实例 2A 描绘出图 3,而使用实例 3B 和实例 6A 描绘出图 5。图 5 中使

用了较低的起始温度 ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), 以便捕捉实例 3B 的  $T_g$ 。

[0315] 粘合剂的评估

[0316] 使用刮刀式涂胶机将样品以 11 密耳的间隙涂布到 2 密耳 (1 密耳等于 0.001 英寸) 厚和 6 英寸宽的涂有底漆的 PET (得自三菱公司 (Mitsubishi company) 的 3SAB) 上, 然后置于鼓风烘箱中于  $70^{\circ}\text{C}$  干燥 30 分钟。沿幅材方向平行撕出两个 0.5 英寸宽的样品, 并将其层合到 0.125 英寸厚的浮法玻璃上并用 2.0kg 橡胶辊滚压两遍, 之后进行紫外线固化。

[0317] 在室温下使用装配有 D 灯泡的辐深 (fusion) 灯并暴露于穿过浮法玻璃的  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  长波紫外线来将 PSA 样品固化。首先将热活化的 PSA 置于鼓风烘箱中在  $80^{\circ}\text{C}$  下加热 10 分钟, 然后迅速转移至承载托盘中, 接着使其在辐深灯泡下通过以便固化。

[0318] 通过将浮法玻璃置于黑光下以  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$  或  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  的长波紫外线来将额外选择的样品固化。PSA 样品在室温下以升高的相 (raised stage) 固化, 而热活化样品在设定为  $80^{\circ}\text{C}$  的热板上固化并使其在该温度下平衡 5 分钟, 之后暴露于紫外光。

[0319] 对于每个测试, 从经涂布的粘合剂上切割出 0.5 英寸宽、大约 6 英寸长的经粘合剂涂布的片状材料。经涂布的带的自由端回折, 使得移除角度为  $180^{\circ}$ 。将所述自由端附接到粘附力试验机刻度 (scale) 的水平臂。然后将浮法玻璃试样块贴附于仪器的金属平台, 该金属平台被机械化为以受控的速率 (12 英寸 / 分钟) 移动远离刻度。在测试过程中, 以克计的刻度读数读取为在剥离过程中峰值力和最小力的平均值。对每个样品运行三次剥离测试, 将测试结果进行平均以得到表中列出的剥离粘附力值。将热活化 PSA (和参考 PSA 样品) 置于设定为  $80^{\circ}\text{C}$  的热板上预处理, 使其在测试前于该热板上加热 10 分钟。由于热量耗散到金属测试平台并辐射至空气中, 所以实际的试验测量在较低的温度下进行; 加速执行所述测量, 以使这种热损耗最小化。结果在下表 5 中示出。在该表中, “RT” 是指室温, 并且 “N/A” 意指样品未接受分析或者未能从分析获得数据。

[0320] 表 5: 剥离粘附力

[0321]

| 实例  | 固化温度<br>(°C) | 光源   | 固化剂量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 处理温度<br>(°C) | 剥离强度<br>(克/0.5 英寸) | 失效模式     |
|-----|--------------|------|-------------------------------|--------------|--------------------|----------|
| 11  | 室温           | D 灯泡 | 0                             | 室温           | 1591               | 内聚       |
| 11  | 室温           | D 灯泡 | 0                             | 80           | 1384               | 内聚       |
| 11  | 室温           | 黑光   | 200                           | 室温           | 1159               | 内聚到粘附    |
| 11  | 室温           | 黑光   | 200                           | 80           | 908                | 内聚到 2-粘合 |
| 11  | 室温           | 黑光   | 500                           | 室温           | 852                | 粘附       |
| 11  | 室温           | 黑光   | 500                           | 80           | 1320               | 粘附       |
| 11  | 室温           | D 灯泡 | 500                           | 室温           | 908                | 粘附       |
| 15A | 室温           | D 灯泡 | 0                             | 室温           | 741                | 粘附       |
| 15A | 室温           | D 灯泡 | 0                             | 80           | 1584               | 粘附       |

[0322]

|     |    |          |     |    |      |              |
|-----|----|----------|-----|----|------|--------------|
| 15A | 80 | 黑光       | 200 | 室温 | 1082 | 粘附           |
| 15A | 80 | 黑光       | 200 | 80 | 928  | 粘附           |
| 15A | 80 | 黑光       | 500 | 室温 | 1320 | 粘附           |
| 15A | 80 | 黑光       | 500 | 80 | 1323 | 粘附           |
| 15A | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1198 | 粘附           |
| 20  | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | N/A  | 冲击, 背<br>衬破裂 |
| 21  | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 95   | 冲击           |
| 22  | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1687 | 冲击           |
| 12  | 室温 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 786  | 粘附           |
| 23  | 室温 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 820  | 粘附           |
| 14A | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1453 | 粘附           |
| 16A | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1238 | 粘附           |
| 17A | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1185 | 粘附           |
| 18A | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1161 | 粘附           |
| 19A | 80 | D 灯<br>泡 | 500 | 80 | 1293 | 粘附           |

[0323] 实例 20-实例 22 具有全部测试样品中最高的 T<sub>g</sub> 值, 导致冲击剥离和较差的数据采集。如果剥离粘附力值是在较高的温度下和 / 或以较低的剥离速度测量的, 则剥离粘附力值很可能更稳定且更准确。

[0324] 实例 5A 与裸露 ITO ( 钢锡氧化物 ) 迹线的相容性研究

[0325] 评估了实例 5A 的粘合剂与 ITO 迹线的相容性。将 75 微米厚的干燥粘合剂样品层合至 50 微米厚的涂有底漆的聚酯膜 (SH 81 涂有底漆的 PET, 得自美国特拉华州威尔明顿市的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE)) 背衬以形成胶带。然后将胶带层合至主表面涂覆有 ITO 迹线的 PET 膜, 使得粘合剂与迹线直接接触以形成层合物。也就是说, 粘合剂层定位在迹线和涂有底漆的 PET 膜之间。

[0326] 每个测试条具有五根 19cm 长的 ITO 迹线, 其中每根迹线终止于碳连接器垫。使用

欧姆表（该欧姆表的电引线搭接在连接器垫上）测量整根 ITO 迹线的初始表面电阻，测得其值为约 60 欧姆 / 平方面积。粘合剂将 ITO 迹线覆盖但未覆盖连接器垫，将所得的层合物置于设定为 65℃和 90%相对湿度的烘箱中处理。包括了裸露 ITO 膜的样品作为对照（即，没有粘合带层合在迹线上）。在最长至 500 小时（约 21 天）的期间内使用欧姆表定期测量每个样品的表面电阻。记录五次表面电阻测量值的平均值。使用下式用该平均值计算电阻的变化百分比，其中 X 是测量时间。

[0327] 电阻变化 (%) =  $100 \times (\text{时间 X 时的电阻} - \text{时间零点时的电阻}) / \text{时间零点时的电阻}$

[0328] 实验粘合剂样品中的一个在没有进一步暴露于紫外线的情况下测试；另一个样品在层合至 ITO 测试条后被给予 50mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外黑光（低强度紫外线）。结果示于表 6 中。

[0329] 表 6 :电阻相对时间的变化

[0330]

| 实例                               | 初始值  | 1 天   | 4 天   | 7 天  | 300 小时 | 500 小时 |
|----------------------------------|------|-------|-------|------|--------|--------|
| 对照                               | 0.0% | -3.2% | -3.0% | 0.5% | 6.1%   | 11.1%  |
| 实例 5A<br>(0mJ/cm <sup>2</sup> )  | 0.0% | -2.5% | -1.5% | 0.9% | 6.0%   | 11.8%  |
| 实例 5A<br>(50mJ/cm <sup>2</sup> ) | 0.0% | -1.3% | 1.9%  | 6.2% | 11.4%  | 15.9%  |

[0331] 本文所引用的专利、专利文献以及出版物的完整公开内容以引用方式全文并入本文，就如同将它们各自单独并入本文一样。在不脱离本发明的范围和实质的前提下，对本发明进行的各种修改和变动对本领域技术人员来说将是显而易见的。应当理解的是，本发明并非意图受本文中示出的示例性实施例和实例的不当限制，这些实例和实施例仅以举例的方式提供，本发明的范围仅旨在受本文示出的以下权利要求书的限制。

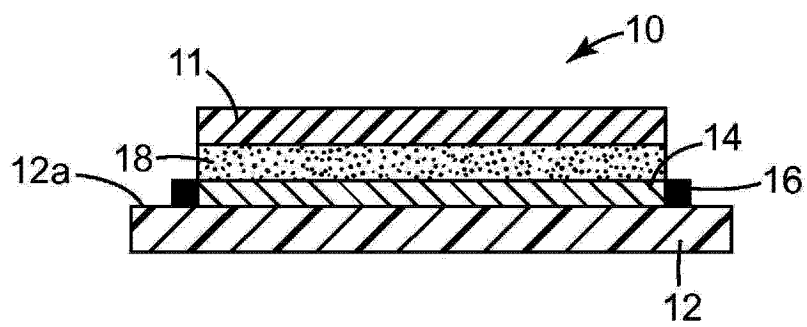


图 1

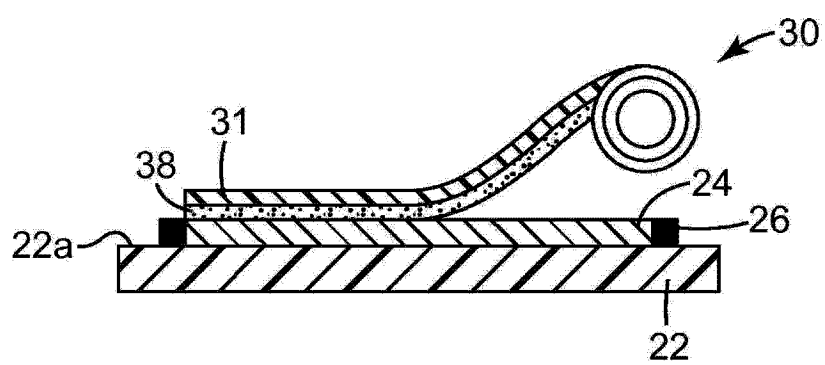


图 2

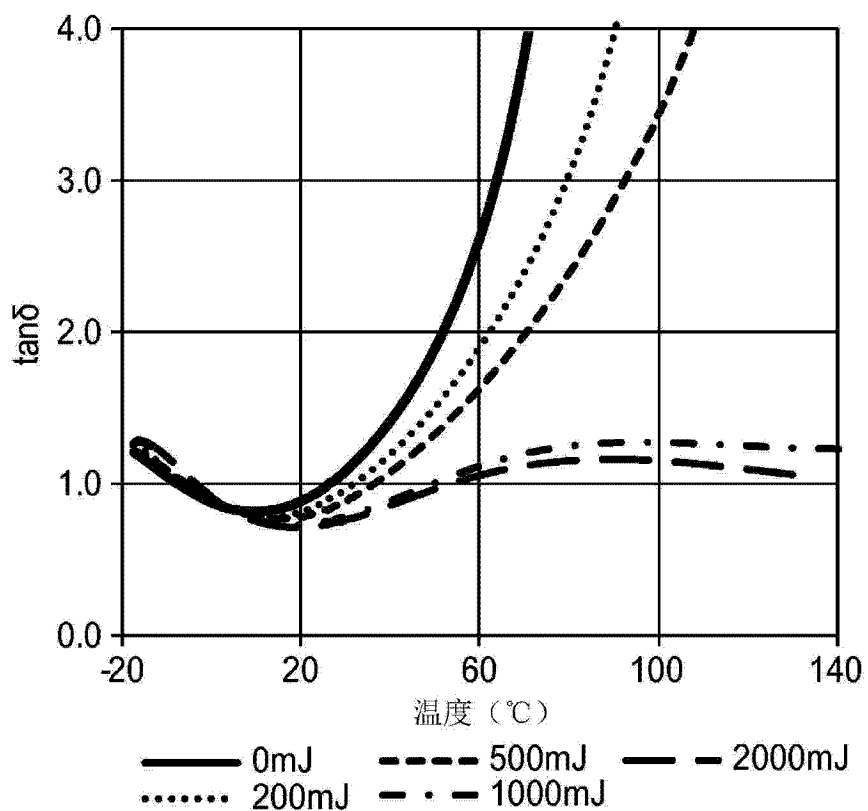


图 3

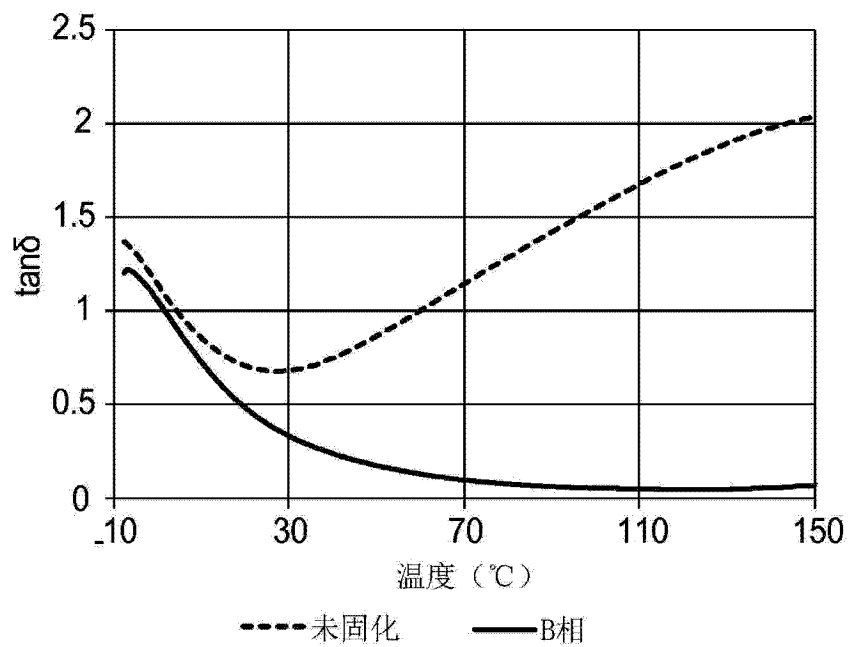


图 4

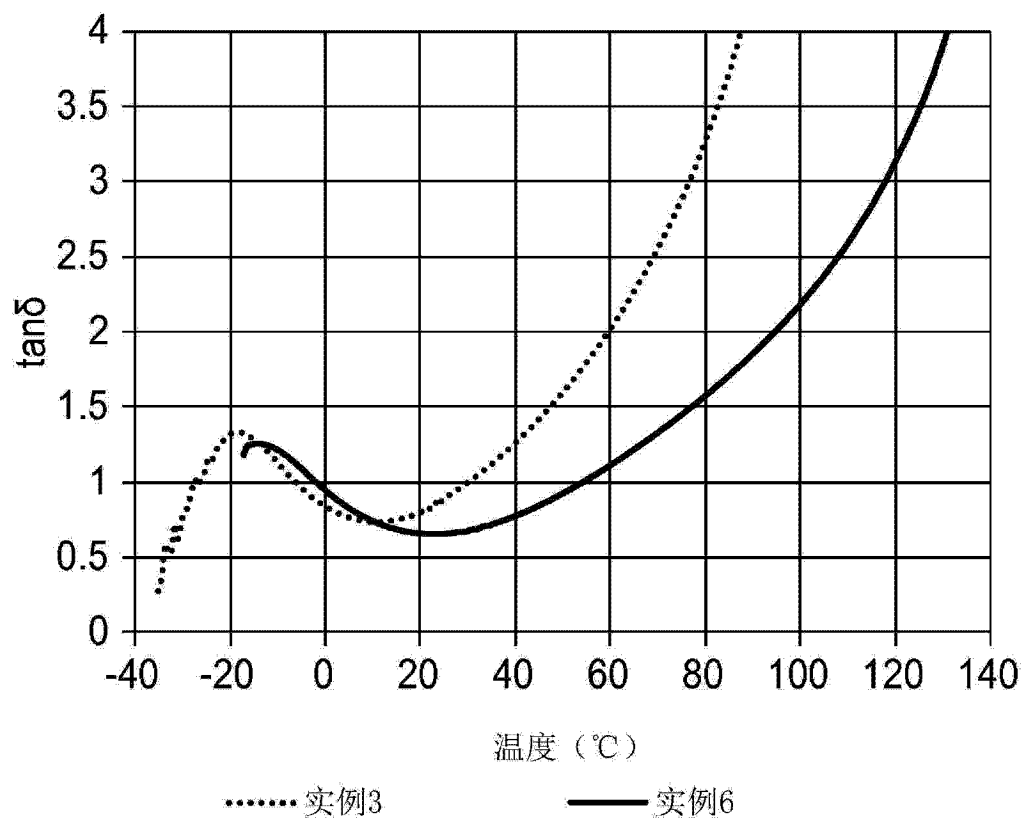


图 5