



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258216 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200680032365. 6

代理人 丁业平 张天舒

(22) 申请日 2006. 09. 07

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09J 183/08 (2006. 01)

11/222, 450 2005. 09. 08 US

C09J 7/02 (2006. 01)

C08G 77/26 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09D 4/00 (2006. 01)

2008. 03. 04

C08G 77/388 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C09J 7/04 (2006. 01)

PCT/US2006/034890 2006. 09. 07

C08L 83/08 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

(56) 对比文件

W02007/030640 EN 2007. 03. 15

US 5514730 A, 1996. 05. 07,

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

US 2003/0082371 A1, 2003. 05. 01,

地址 美国明尼苏达州

审查员 迟韶华

(72) 发明人 奥德蕾·A·舍曼

米奇斯瓦夫·H·马祖雷克

文迪·J·温克勒

埃丽卡·J·德拉海姆

拉里·A·麦克斯纳

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

权利要求书 5 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

微结构化的粘结剂制品以及由其制成的制品

(57) 摘要

一种包含第一基底的粘结剂制品, 在所述第一基底上具有粘结剂层, 其中所述粘结剂层包含由多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物形成的固化的粘结剂组合物; 并且所述第一基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合; 并且其中所述粘结剂层具有基本连续的微结构化的表面, 并且其中所述微结构化的表面形成阵列或图案。所述粘结剂制品用于制备自发润湿的层合制品, 并且当将所述制品施加到基底上时, 其甚至在很长一段时间后仍保持为可移除的和 / 或可重新放置的。所述粘结剂组合物可用于转移型粘结剂膜中, 并且可用于适合光学应用的层合制品中。

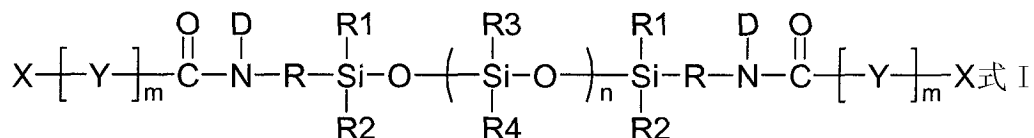
1. 一种粘结剂制品,其具有第一基底,所述第一基底上具有粘结剂层,其中

所述粘结剂层包含粘结剂组合物的固化产物,所述粘结剂组合物包含 2 重量%至 10 重量%的多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物、2 重量%至 10 重量%的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体和 85 重量%至 95 重量%的一种或多种乙烯基单体;并且

所述第一基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合;

其中所述粘结剂层具有基本连续并且形成阵列或图案的微结构化的表面;

其中所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物由下式 I 表示:



在式 I 中:

X 独立地为具有乙烯基官能团的一价基团;

Y 独立地为二价连接基团;

D 独立地选自:氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基;

R 为二价烃基;

R¹ 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基;

R² 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基;

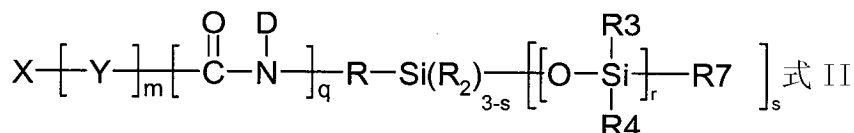
R³ 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基;

R⁴ 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基;

m 为 0 或 1;并且

n 为 15 至 1000 的整数;

其中所述单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体由下式 II 表示:



在式 II 中:

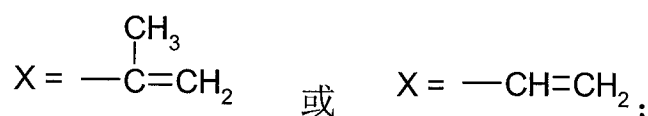
q 为 0 或 1;

s 为 1、2 或 3;

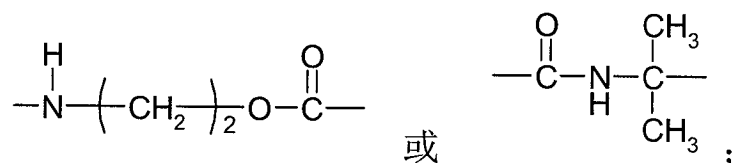
r 为 15 至 1000 的整数;

R⁷ 为一价基团,其选自:烷基、取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、羟基、芳基和取代的芳基;

X 独立地为



Y 独立地为



D 独立地选自：氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基；

R 为二价烃基；

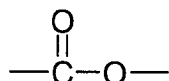
R² 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；

R³ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；

R⁴ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；并且

m 为 0 或 1；

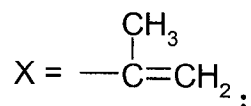
条件是当 q 为 0 时，Y 为



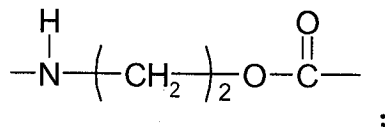
使得 X 和 Y 形成（甲基）丙烯酸酯。

2. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品，其中在式 I 中：

X 为



Y 为



D 为氢；

R 为

-CH₂CH₂CH₂-；

R¹、R²、R³ 和 R⁴ 为 -CH₃；

m 为 1；并且

n 为 15 至 1000 的整数；并且

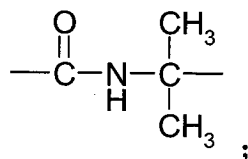
X 和 Y 形成甲基丙烯酸酯。

3. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品，其中在式 I 中：

X 为

X = -CH = CH₂；

Y 为



D 为氢；

R 为

-CH₂CH₂CH₂-；

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为 $-\text{CH}_3$ ；

m 为 1；并且

n 为 15 至 1000 的整数；并且

X 和 Y 形成丙烯酰胺。

4. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品，其中在式 I 中：

X 为

$X = -\text{CH} = \text{CH}_2$ ；

D 为氢；

R 为

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；

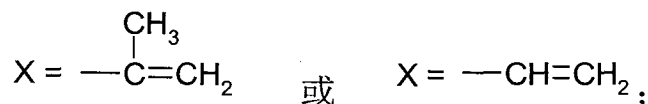
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为 $-\text{CH}_3$ ；

m 为 0；并且

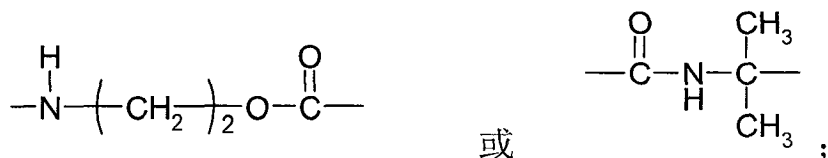
n 为 15 至 1000 的整数。

5. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品，其中在式 I 中：

X 独立地为



Y 独立地为



D 为氢；

R 为

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为 $-\text{CH}_3$ ；

m 为 0 或 1；

n 为 15 至 1000 的整数；并且

X 和 Y 形成（甲基）丙烯酸酯或（甲基）丙烯酰胺。

6. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品，其中在式 II 中， r 为 120 至 150。

7. 根据权利要求 6 所述的粘结剂制品，其中在式 II 中， r 为 130 至 135。

8. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品，其中所述一种或多种乙烯基单体包括由软单体和硬单体构成的混合物，其中

所述软单体包括均聚后玻璃化转变温度小于 0°C 的单体，

所述硬单体包括均聚后玻璃化转变温度大于 0°C 的单体。

9. 根据权利要求 8 所述的粘结剂制品，其中所述软单体为具有 5 至 21 个碳原子的丙烯酸酯、具有 8 至 22 个碳原子的甲基丙烯酸酯、或它们的组合。

10. 根据权利要求 8 所述的粘结剂制品，其中所述软单体为丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸

异壬酯、丙烯酸异癸酯、或它们的组合。

11. 根据权利要求 8 所述的粘结剂制品,其中所述硬单体为支链(甲基)丙烯酸酯、具有 5 至 7 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯、苯乙烯衍生物、丙烯酰胺衍生物、丙烯腈衍生物、或它们的组合。

12. 根据权利要求 8 所述的粘结剂制品,其中所述硬单体为(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、乙酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、偏二氯乙烯、或它们的组合。

13. 根据权利要求 8 所述的粘结剂制品,其中所述一种或多种乙烯基单体包括(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、或它们的组合。

14. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品,其中所述第一基底包括偏振膜、棱镜膜、导光板、扩散膜、增亮膜、液晶显示器、眩光控制膜、透明表面保护膜、隐私膜、或它们的组合。

15. 根据权利要求 1 所述的粘结剂制品,所述粘结剂制品还具有在所述第一基底的相对侧上与所述粘结剂层相邻的隔离衬片。

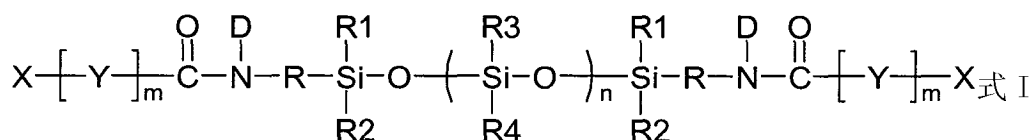
16. 一种层合制品,所述层合制品包含:

第一基底,所述第一基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合;

粘结剂层,所述粘结剂层与所述第一基底相邻并且包含粘结剂组合物的固化产物,所述粘结剂组合物包含 2 重量%至 10 重量%的多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物、2 重量%至 10 重量%的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体和 85 重量%至 95 重量%的一种或多种乙烯基单体;和

第二基底,所述第二基底在所述第一基底的相对侧上与所述粘结剂层相邻,并且所述第二基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合;

其中所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物由下式 I 表示:



在式 I 中:

X 独立地为具有乙烯基官能团的一价基团;

Y 独立地为二价连接基团;

D 独立地选自:氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基;

R 为二价烃基;

R¹ 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基;

R² 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基;

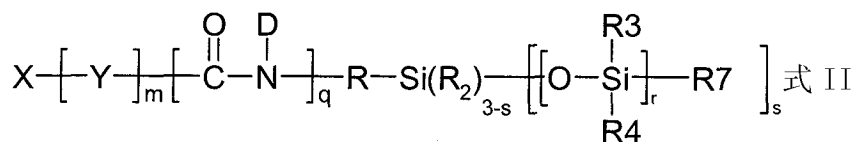
R³ 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基;

R⁴ 独立地选自:烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基;

m 为 0 或 1;并且

n 为 15 至 1000 的整数;

其中所述单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体由下式 II 表示:



在式 II 中：

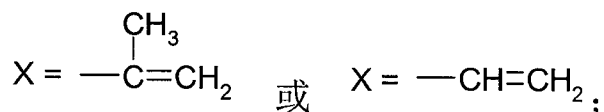
q 为 0 或 1；

s 为 1、2 或 3；

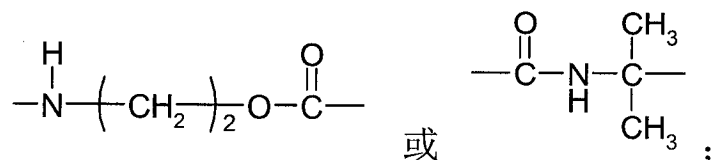
r 为 15 至 1000 的整数；

R7 为一价基团，其选自：烷基、取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、羟基、芳基和取代的芳基；

X 独立地为



Y 独立地为



D 独立地选自：氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基；

R 为二价烃基；

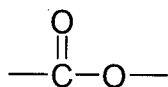
R² 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；

R³ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；

R⁴ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；并且

m 为 0 或 1；

条件是当 q 为 0 时，Y 为



使得 X 和 Y 形成（甲基）丙烯酸酯。

17. 一种包含根据权利要求 16 所述的层合制品的光学装置。

18. 根据权利要求 16 所述的层合制品，其中所述第一基底和 / 或所述第二基底包括偏振膜、棱镜膜、导光板、扩散膜、增亮膜、液晶显示器、眩光控制膜、透明表面保护膜、隐私膜、或它们的组合。

19. 一种光学装置，所述光学装置包含根据权利要求 18 所述的层合制品。

微结构化的粘结剂制品以及由其制成的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 此专利申请涉及与其同日提交的 Sherman 等人的名称为“Adhesive Composition and Articles Made Therefrom”的共同转让、共同未决的美国专利申请 No. 11/222, 284 (代理人案卷号 60940US002)。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种包含多官能硅氧烷和乙烯基单体的微结构化的粘结剂制品。本发明还涉及一种包含所述粘结剂制品的层合制品。

背景技术

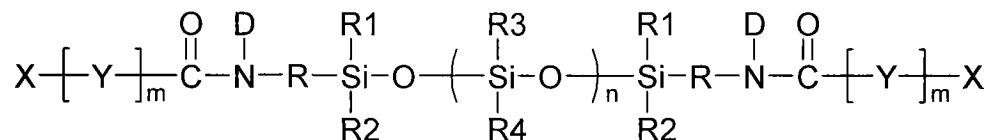
[0004] 粘结剂制品, 诸如薄片、膜、带等, 通常难于以精确定位并且没有夹带空气的方式被施加到基底上, 这主要是由于所述粘结剂的预粘结作用或“快粘”行为。这种情况对于包含高粘结强度和 / 或低温粘着性质的粘结剂的粘结剂制品而言, 尤其如此。已经研发了许多方法来使得粘结剂制品的应用更加容易, 这些方法包括 (例如) 采用应用助剂 (例如肥皂液或滑石粉) 的方法。此外, 已经研发了具有压印的或结构化的粘结剂层的粘结剂制品, 这种制品具有可易于移除和 / 或重新放置的粘结剂层。

发明内容

[0005] 本文公开了包含第一基底的粘结剂制品, 所述第一基底上具有粘结剂层, 其中所述粘结剂层包含由多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物和一种或多种乙烯基单体形成的固化的粘结剂组合物; 并且所述第一基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合; 其中所述粘结剂层具有基本连续且形成阵列或图案的微结构化的表面。当被施加到基底上时, 所述粘结剂制品即使在很长一段时间之后仍保持为可移除的和 / 或可重新放置的。所述粘结剂制品可用于转移型粘结剂膜中, 并且可用于适于光学应用的层合制品中。

[0006] 所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物由下式表示:

[0007]



[0008] 其中

[0009] X 独立地为具有乙烯基官能团的一价基团;

[0010] Y 独立地为二价连接基团;

[0011] D 独立地选自: 氢、具有约 1 至约 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基;

[0012] R 为二价烃基;

[0013] R¹ 独立地选自: 烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基;

[0014] R² 独立地选自: 烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基;

[0015] R^3 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；

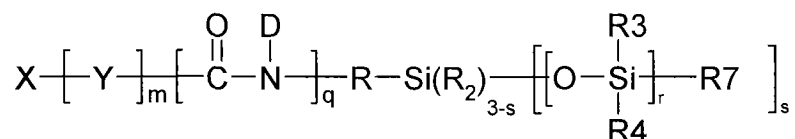
[0016] R^4 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；

[0017] m 为 0 或 1；并且

[0018] n 为约 15 至约 1000 的整数。

[0019] 所述粘结剂层还可包含由下式表示的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体：

[0020]



[0021] 其中

[0022] q 为 0 或 1；

[0023] s 为 1、2 或 3；

[0024] r 为约 15 至约 1000 的整数；

[0025] R^7 为一价基团，其选自：烷基、取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、羟基、芳基和取代的芳基；

[0026] X 独立地为

[0027] $X = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 或 $X = -\text{CH} = \text{CH}_2$ ；

[0028] Y 独立地为

[0029] $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-\left(\text{CH}_2\right)_2-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ ；

[0030] D 独立地选自：氢、具有约 1 至约 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基；

[0031] R 为二价烃基；

[0032] R^2 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；

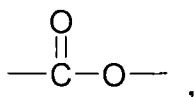
[0033] R^3 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；

[0034] R^4 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；并且

[0035] m 为 0 或 1；

[0036] 条件是当 q 为 0 时， Y 为

[0037]



[0038] 使得 X 和 Y 形成（甲基）丙烯酸酯。

[0039] 所述粘结剂层包含一种或多种乙烯基单体。所述一种或多种乙烯基单体可包括软单体和硬单体的混合物，其中所述软单体是均聚后玻璃化转变温度小于约 0°C 的单体，所述硬单体是均聚后玻璃化转变温度大于约 0°C 的单体。所述软单体可以是具有约 5 至约 21 个碳原子的丙烯酸酯、具有约 8 至约 22 个碳原子的甲基丙烯酸酯、或它们的组合。所述硬单体可以是支链（甲基）丙烯酸酯、具有约 5 至约 7 个碳原子的（甲基）丙烯酸酯、羧酸乙烯

酯、苯乙烯衍生物、丙烯酰胺衍生物、丙烯腈衍生物、或它们的组合。在一个实施例中,所述乙烯基单体包括(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、或它们的组合。

[0040] 例如,所述粘结剂层可包含约 2 重量%至约 10 重量%的多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物、约 2 重量%至约 10 重量%的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体、以及约 85 重量%至约 96 重量%的一种或多种乙烯基单体。

[0041] 所述粘结剂制品还可包含在所述第一基底的相对侧上与所述粘结剂层相邻的隔离衬片。

[0042] 本文还公开了一种层合制品,所述层合制品具有:第一基底,所述第一基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合;粘结剂层,所述粘结剂层与所述第一基底相邻,并且包含多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物;和第二基底,所述第二基底在所述第一基底的相对侧上与所述粘结剂层相邻,并且所述第二基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合。所述第一基底和/或第二基底可包括偏振膜、棱镜膜、导光板、扩散膜、增亮膜、液晶显示器、眩光控制膜、透明表面保护膜、隐私膜(privacy film)、或它们的组合。本文还公开了包含所述层合制品的光学装置。

附图说明

[0043] 图 1 示出了粘结剂制品的粘结剂/玻璃界面的照片。

[0044] 图 2 示出了粘结剂制品的粘结剂/玻璃界面的照片。

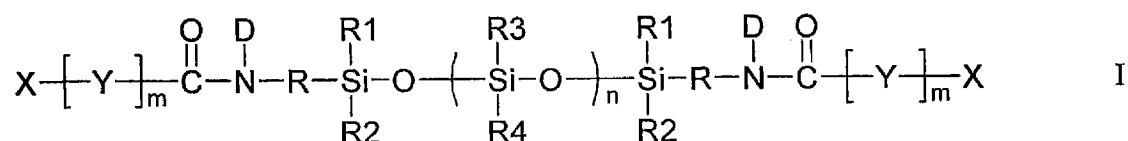
具体实施方式

[0045] 除非另外指明,否则用于本说明书和权利要求书中的所有表示特征物尺寸、量和物理性质的数字均应被理解为由词语“约”所修饰。因此,除非有相反的指示,否则本说明书和权利要求书中所列出的数值参数是近似值,这些近似值可以随本领域技术人员使用本文所公开的教导而寻求获得的所需性质的变化而变化。

[0046] 本文公开了适用于光学应用中的粘结剂制品。所述粘结剂制品可使使用者制得位于两个基底间的无瑕疵的层合材料。在与基底接触时,所述粘结剂制品中的粘结剂层自发润湿,并且通过在其自身重力的作用下将自身下拉,它可以润湿所述基底的整个表面。这样,在粘贴步骤期间或之后,几乎或完全不需要施压。容易发生自发湿润意味着几乎或完全不会夹带空气,即使是在污垢颗粒(如果它们足够小到能够被所述粘结剂层“润湿”和封装)的周围也是如此。所述粘结剂层不会自粘,从而使得使用者易于操作。即使是在很长时间以后,所述粘结剂层也是可移除的和/或可重新放置的。

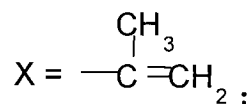
[0047] 本文所公开的粘结剂层包含多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物和一种或多种乙烯基单体。可选地,单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体也可用于所述粘结剂层中。所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物具有式 I 所示的结构:

[0048]

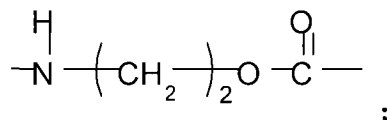


[0049] 其中

- [0050] X 独立地为具有乙烯基官能团的一价基团；
 [0051] Y 独立地为二价连接基团；
 [0052] D 独立地选自：氢、具有约 1 至约 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基；
 [0053] R 为二价烃基；
 [0054] R¹ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；
 [0055] R² 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；
 [0056] R³ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；
 [0057] R⁴ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；
 [0058] m 为 0 或 1；并且
 [0059] n 为约 15 至约 1000 的整数。
 [0060] 在所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物的一个被称为 5kMAUS 的实例中
 [0061] X 为
 [0062]



- [0063] Y 为
 [0064]

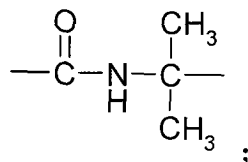


- [0065] D 为氢；
 [0066] R 为
 [0067] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；

- [0068] R¹、R²、R³ 和 R⁴ 为 $-\text{CH}_3$ ；
 [0069] m 为 1；并且
 [0070] n 为约 15 至约 1000 的整数；并且
 [0071] X 和 Y 形成甲基丙烯酸酯。

- [0072] 在所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物的另一个实例中 X 为
 [0073] $X = -\text{CH}=\text{CH}_2$ ；

- [0074] Y 为
 [0075]



- [0076] D 为氢；
 [0077] R 为
 [0078] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；
 [0079] R¹、R²、R³ 和 R⁴ 为 $-\text{CH}_3$ ；
 [0080] m 为 1；并且

[0081] n 为约 15 至约 1000 的整数 ; 并且

[0082] X 和 Y 形成丙烯酰胺。

[0083] 在所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物的另一个实例中 X 为

[0084] $X = -CH = CH_2$;

[0085] D 为氢 ;

[0086] R 为

[0087] $-CH_2CH_2CH_2-$;

[0088] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为 $-CH_3$;

[0089] m 为 0 ; 并且

[0090] n 为约 15 至约 1000 的整数。

[0091] 在所述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物的另一个实例中 X 独立地为

[0092] $X = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C=CH_2 \end{array}$ 或 $X = -CH = CH_2$;

[0093] Y 独立地为

[0094] $\begin{array}{c} H \\ | \\ -N-(CH_2)_2-O-C=O \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-N-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H \end{array}$;

[0095] D 为氢 ;

[0096] R 为

[0097] $-CH_2CH_2CH_2-$;

[0098] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为 $-CH_3$;

[0099] m 为 0 或 1 ;

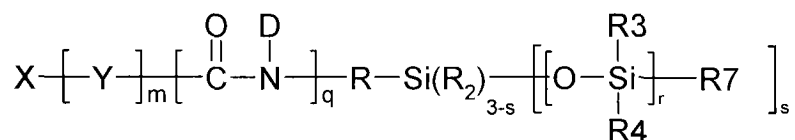
[0100] n 为约 15 至约 1000 的整数 ; 并且

[0101] X 和 Y 形成 (甲基) 丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯酰胺。

[0102] 上述多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物可按照专利文献 U. S. 5, 314, 748 和 WO 94/20583 中所述的方法来制备, 所述专利文献的公开内容以引用的方式并入本文。所述粘结剂层中的多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物的用量可以最多为约 45 重量%。所述粘结剂层中的多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物的用量还可以为 2 重量%至约 35 重量%, 或 4 重量%至约 20 重量%。

[0103] 所述粘结剂层可包含具有式 II 所示结构的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体 :

[0104]



[0105] 其中

[0106] q 为 0 或 1 ;

[0107] s 为 1、2 或 3 ;

[0108] r 为约 15 至约 1000 的整数；

[0109] R7 为一价基团，其选自：烷基、取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、羟基、芳基和取代的芳基；

[0110] X 独立地为

[0111] $X = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C=CH}_2 \end{array}$ 或 $X = -\text{CH}=\text{CH}_2$ ；

[0112] Y 独立地为

[0113] $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---N---} \end{array} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{O---C(=O)---}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---N---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ；

[0114] D 独立地选自：氢、具有约 1 至约 10 个碳原子的烷基、芳基和取代的芳基；

[0115] R 为二价烃基；

[0116] R² 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；

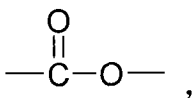
[0117] R³ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；

[0118] R⁴ 独立地选自：烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及乙烯基；并且

[0119] m 为 0 或 1；

[0120] 条件是当 q 为 0 时，Y 为

[0121]



[0122] 使得 X 和 Y 形成（甲基）丙烯酸酯。

[0123] 在一个实施例中，所述单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体的分子量为约 10,000，这样 r 为约 120 至约 150。在另一个实施例中，r 为约 130 至约 135；此单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体被称为 10kMAC。单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体的制备可见于专利文献 W094/20583 中，其公开内容以引用的方式并入本文。所述粘结剂层中的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体的用量可以最多为约 45 重量%。所述粘结剂层中的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体的用量还可以为 2 重量%至约 35 重量%，或 4 重量%至约 20 重量%。

[0124] 所述粘结剂层包含一种或多种乙烯基单体。有多种多样的一种或多种乙烯基单体可用于所述粘结剂层中。在一个实施例中，所述一种或多种乙烯基单体包括软单体和硬单体的混合物，其中所述软单体是均聚后玻璃化转变温度小于约 0℃的单体，所述硬单体是均聚后玻璃化转变温度大于约 0℃的单体。

[0125] 一般来讲，选择所述软单体，以便可获得发粘的或可增粘的粘结剂层。软单体的实例包括具有约 5 至约 21 个碳原子的丙烯酸酯、具有约 8 至约 22 个碳原子的甲基丙烯酸酯、以及它们的组合。例如，所述软单体可以是丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、或它们的混合物。

[0126] 一般来讲，选择所述硬单体，以便可获得具有一定粘结强度的粘结剂层。硬单体的

实例包括支链（甲基）丙烯酸酯、具有约 5 至约 7 个碳原子的（甲基）丙烯酸酯、羧酸乙烯酯、苯乙烯衍生物、丙烯酰胺衍生物、丙烯腈衍生物、或它们的组合。例如，所述硬单体可为（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、乙酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯、（甲基）丙烯酰胺、N, N- 二甲基丙烯酰胺、（甲基）丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、偏二氯乙烯、或它们的组合。

[0127] 在一个实施例中，所述一种或多种乙烯基单体包括（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、或它们的组合。

[0128] 相对于所述粘结剂层的总量而言，所述粘结剂层中的所述一种或多种乙烯基单体的量可为约 55 重量%至约 98 重量%。对于由软单体和硬单体构成的混合物而言，所述软单体可以占所述一种或多种乙烯基单体总量的约 30 重量%至约 98 重量%。

[0129] 在一个实施例中，所述粘结剂层可包含约 2 重量%至约 10 重量%的多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物、约 2 重量%至约 10 重量%的单官能烯键式不饱和硅氧烷大分子单体和约 85 重量%至约 96 重量%的一种或多种乙烯基单体。

[0130] 在所述粘结剂层中可使用一种或多种交联剂。交联剂的实例包括二（甲基）丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二丙烯酸 1,4- 丁二醇酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。一般来讲，相对于所述粘结剂层的总重量而言，交联剂的量小于约 5 重量%。

[0131] 所述粘结剂层包含由多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物形成的固化的粘结剂层。例如，可通过使用如专利文献 U. S. 4, 181, 752 中所述的荧光黑光灯来采用紫外线辐射进行固化；所述这些灯会在 300 至 400nm 的波长区间内提供不大于 7 毫瓦 / 平方厘米的辐射率，因此其具有低强度的特征。合适的光引发剂包括安息香醚、二苯甲酮及其衍生物、苯乙酮衍生物、蒽醌、以及它们的混合物。还可在热引发剂存在的条件下采用热辐射来进行聚合反应。合适的热引发剂包括过氧化物（例如过氧化月桂酰）、偶氮化合物（例如偶氮二异丁腈）和过硫酸盐（例如过硫酸钠和过硫酸钾）。一般来讲，相对于所述粘结剂层的总重量而言，光引发剂和热引发剂的含量不超过约 5 重量%。

[0132] 可向所述粘结剂层中加入少量的非活性稀释剂以改善均一性。不会妨碍所述混合物发生聚合反应的合适的稀释剂的实例包括乙酸乙酯、环己烷、己烷、甲苯、乙酸丁酯和八甲基环四硅氧烷。如果使用所述稀释剂的话，则其可以为所述多官能乙烯基硅氧烷、所述一种或多种乙烯基单体、所述大分子单体以及所述光引发剂的总重量的约 1 重量%至约 20 重量%。具体的稀释剂和用量应该要提供均一性，但无需大规模的聚合后干燥步骤。

[0133] 可使用任何传统的涂敷方法（例如辊涂、刮涂、幕涂或挤出涂敷）来涂敷所述粘结剂层。通常将所述粘结剂层涂敷在第一基底与隔离衬片之间，并且在涂敷工艺期间和 / 或之后将其固化。所述粘结剂层为约 5 微米（0.2 密耳）至约 508 微米（20 密耳）。

[0134] 本文所公开的粘结剂制品具有第一基底，所述第一基底可以是聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合。所述第一基底可以是光学膜，即，控制从其中通过的光的膜。光学膜的实例包括偏振膜、棱镜膜、导光板、扩散膜、增亮膜、液晶显示器、眩光控制膜、透明表面保护膜、隐私膜、或它们的组合。可用光学膜的更详细的描述可参见美国专利申请 No. 10/914555，其公开内容以引用的方式并入本文。

[0135] 所述第一基底可以是透明的或不透明的，或者其可以根据具体的应用、功能、用途

等具有不同的透明度。例如,所述第一基底和 / 或所述第二基底可以具有 40% 或更高、70% 或更高、90% 或更高、或 95% 或更高的可见光透光率。所述光学基底还可具有任何的雾度值,例如 15% 或更低,5% 或更低,或 1% 或更低。

[0136] 所述第一基底可包括聚合物膜,所述聚合物膜包含一种或多种聚合物,例如乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚(甲基)丙烯酸酯、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、间规立构聚苯乙烯、环烯烃共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、以及基于萘二甲酸的共聚物或共混物。

[0137] 所述粘结剂层具有基本连续并且形成阵列或图案的微结构化的表面。这种微结构化的表面可包含按照专利文献(例如)U. S. 6, 197, 397、U. S. 6, 123, 890、U. S. 6, 838, 142B2 和 U. S. 6, 838, 150B2 中所述的方法制备的、具有至少两个小于 1.4mm(55 密耳)的横向尺寸(即,在膜平面内的尺寸)的微结构,所述文献以引用的方式并入本文。所述微结构化的表面可具有(例如)一系列包括棱脊、立柱、棱锥、半球和圆锥的形状,和 / 或它们可以是具有平的、尖的、截顶的部分或圆形部分的突起或凹陷,这些结构中的任意一种都可以具有相对于所述表面的平面成一定角度或垂直的侧面。所述微结构化的表面可具有某种图案、也可以是无规的、或它们的组合。所述微结构化的表面可提供由暴露表面至粘结剂组合物层的基本连续而开放的通道或凹槽。所述微结构化的表面可如专利文献 U. S. 6, 123, 890 中所述的那样,所述文献的公开内容以引用的方式并入本文。

[0138] 所述粘结剂制品还可具有在所述第一基底的相对侧上与所述粘结剂层相邻的隔离衬片。所述隔离衬片可以是本领域内技术人员已知的、并且能够与所述粘结剂层紧密接触放置并在随后可移除而不会损坏粘结剂层的任何微结构化的隔离衬片或转移衬片。所述隔离衬片可以是具有隔离涂层的涂布聚合物的纸、具有隔离涂层的涂布聚乙烯的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、或具有隔离涂层的浇铸聚烯烃膜。

[0139] 本文公开了一种层合制品,所述层合制品具有:第一基底,所述第一基底包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合;粘结剂层,所述粘结剂层与所述第一基底相邻,并且包含多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物;和第二基底,所述第二基底在所述第一基底的相对侧上与所述粘结剂层相邻,并且包括聚合物膜、纸、金属膜、玻璃、陶瓷、或它们的组合。所述第一基底和所述粘结剂层如上所述,并且所述第二基底可具有与所述第一基底相同的描述。所述第一基底和 / 或所述第二基底可包括偏振膜、棱镜膜、导光板、扩散膜、增亮膜、液晶显示器、眩光控制膜、透明表面保护膜、隐私膜、或它们的组合。

[0140] 本文所公开的粘结剂制品和层合制品可用于制备适用于光学应用、装置等中的光学制品。例如,光学制品可以是上述那些中的任一种,其中所述第一基底和 / 或所述第二基底包括偏振膜、棱镜膜、导光板、扩散膜、增亮膜、液晶显示器、眩光控制膜、透明表面保护膜、隐私膜、或它们的组合。

[0141] 本文所公开的光学制品的性质可以取决于具体的应用。可用的光学制品的雾度可为 15% 或更低、10% 或更低、5% 或更低、3% 或更低、或 1% 或更低,或为 0 至 1%。可用的光学制品的可见光透光率可在 40% 或更高、50% 或更高、70% 或更高、80% 或更高、90% 或更高、或 95% 或更高的范围内。

[0142] 本文公开了一种包含上述层合制品中的任一种的光学装置。光学装置的实例包括:手持装置,例如便携式电话、个人数据助理和电子游戏;更大尺寸的装置,例如膝上型

计算机、计算机监视器、电视等；或任何其它光管理装置。

[0143] 实施例

[0144] 实施例 1

[0145] 根据专利文献 U. S. 4, 233, 067 中描述的方法制备部分聚合的丙烯酸 2- 乙基己酯 (2EHA) 浆料；光引发剂为 0.04% Irgacure[®] 651 (由 CibaSpecialty Chemicals 公司出品)。向所述浆料中再加入 0.16% Irgacure[®] 651, 从而制得 100% 2EHA 基础浆料。

[0146] 制备由 100% 2EHA 浆料和 5kMAUS 以 90 : 10 混合的混合物, 并且将若干毫升的该混合物放置在具有交叉棱脊 (其在粘结剂表面上形成连续的正四棱锥) 的微结构化的隔离衬片上。所述正四棱锥的底边尺寸为 200 微米, 侧壁角为 8 度。然后用一片 5 密耳的具有外露的耐刮擦顶涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 将其覆盖。通过使所得的层合材料经过具有与预定厚度相应的间隙的刮刀式涂胶机, 将所述层合材料挤压成具有预定厚度的薄层。小心仔细地使空气移动到具有均匀厚度的涂敷区域的边缘处。使用具有 2 个黑光灯的 46cm (18 英寸) 的桌灯, 使所述层合材料经受 30min 的紫外线辐照。

[0147] 移去隔离衬片, 并将留下的层合材料放置在电脑监视器上, 使得留下的层合材料的粘结剂与电脑监视器的玻璃相邻。当用手指按压薄膜时, 明显的叠栅图纹消失了, 这表示微结构消失了。没有气泡存在, 这表示空气从粘合界面处被排出。重复取下和重置所述样品, 结果类似。在一些循环中, 经过若干天后取下, 粘合力无明显增加。

[0148] 按照上文所述制备另一层合材料, 不同的是使用平坦的隔离衬片来替代微结构化的衬片。如上所述, 取下平坦的衬片, 并对留下的层合材料进行评价。无法在粘合界面处不夹带空气的情况下放置所述层合材料。

[0149] 实施例 1 表明, 如果所述粘结剂层是微结构化的, 则所述粘结剂层可从基底上分离。此外, 粘结剂表面上的微结构在从玻璃上取下后会复原。此外, 所述粘结剂层不形成直接自粘, 从而使所述粘结剂的表面可以进行接触并且可简单地分开而不会受损。

[0150] 实施例 2

[0151] 按照实施例 1 中所述的方法制备层合材料, 不同的是所述粘结剂组合物是由含有 80/10/10 的 100% 2EHA 浆料、5kMAUS 和甲基丙烯酸甲酯的浆料制成的。此粘结剂组合物的性能与实施例 1 中的粘结剂组合物相似, 不同的是此粘结剂组合物的刚性更强, 并且具有较低的粘合力, 这使得难以完全润湿。

[0152] 实施例 3

[0153] 制备 PSA

[0154] 按照表 1 所述制备含有丙烯酸异辛酯 (IOA)、5kMAUS 和 10kMAC 的多种粘结剂组合物。按照专利文献 WO 94/20583 中所述的方法制备 5kMAUS 和 10kMAC。

[0155] 表 1

[0156]

粘结剂组合物	IOA (重量%)	5K-MAUS (重量%)	10K-Mac (重量%)

1	97.5	2.5	0
2	95	5.0	0
3	90	10.0	0
4	95	2.0	3.0
5	90	5.0	5.0
6	90	3.0	7.0
7	90	7.0	3.0
8 ¹	95	0	5
9 ¹	90	0	10
10 ¹	100	0	0

[0157] 1. 加入 0.25 重量%的二丙烯酸 1,6-己二醇酯

[0158] 剥离粘合力的评价

[0159] 通过利用切口棒上的固定的间隙,在隔离衬片和 5 密耳的 618 型聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 (得自 ICI 公司) 之间,以 2 密耳的厚度涂布每种粘结剂组合物,来制备含有如表 1 中所述的粘结剂组合物的粘结剂制品。使用两种不同的隔离衬片。一种是具有有机硅隔离层的 2 密耳的平坦的 PET 隔离衬片。另一种是具有交叉棱脊 (其在粘结剂表面上形成连续的正四棱锥) 的微结构化隔离衬片。所述正四棱锥的底边尺寸为 200 微米,侧壁角为 8 度。然后,使用总剂量为约 1000mJ/cm² 的紫外线黑光照射 10 分钟,来固化所述粘结剂制品。

[0160] 对每种粘结剂制品,均切取条带 (2.5cm×20cm),并且移除衬片以暴露粘结剂层,然后使用 1.7kg (4.5 磅) 橡胶辊将所述粘结剂层层叠到已用异丙醇和 Kimwipes 清洁过的窗玻璃上。有 1 至 2.5cm 的突出部分延伸到玻璃边缘外的粘结剂层。将辊放置在一端,并且在约 3 秒内缓慢来回滚动而不施加任何额外的压力。视觉检查层合材料,以确保获得 100% 的润湿度 (肉眼看不到任何明显的气泡)。

[0161] 对每种层合材料,分别将一条 898 型玻璃纤维增强的捆扎带 (2.5cm×30cm) 施加到延伸至玻璃以外并且以粘结剂对粘结剂的方式自身对折的 PET 层自由端上,从而作为试验用夹具钳夹的延长部分。使用 SP2000 剥离试验机 (得自 IMASS 公司),以 90° 连接,在 229cm/min (90 英寸/min)、2 秒延迟和 2 秒数据采集的条件下,测定 90° 剥离粘合力。对每种层合材料实施三次测试,并且将平均值报告于表 2 中。然后,通过将具有微结构化隔离衬片 (其带有有机硅涂层) 的层合材料以单层之间具有间隔材料以防止彼此接触的方式平铺储存,来将它们老化。7 天后测定 90° 剥离粘合力,并且将结果报告于表 2 中。

[0162] 表 2

[0163]

粘结剂制品	粘结剂组合物	衬片	起始 粘合力 (g/ 英寸)	室温下 1 周后 的粘合力 (g/ 英寸)
1	2	微结构化的	143	142
2	3	微结构化的	81	83
3	5	微结构化的	55	83
4	1	微结构化的	214	180
对比物 2	2	平坦的	275	260
对比物 3	3	平坦的	160	228
对比物 10	10	微结构化的	401	327

[0164] NM = 未测定

[0165] 表 2 中的数据表明,对于与微结构化衬片一起使用的粘结剂组合物而言,初始粘合力较低,使得粘结剂制品可易于从玻璃上取下,并且即使在室温下经过一周以后,所述粘合力仍保持较低。据观察,对相同的组合物而言,当使用微结构化衬片时,其更易于层合而不会夹带空气。

[0166] 润湿百分比的评价

[0167] 按照上文所述的方法制备粘结剂制品。对每个样品,分别使用橡皮滚子,将宽 5.0cm 的黑色塑料带(471,得自 3M 公司)层叠到 PET 上,以形成良好的接触。如果形成气泡或褶皱,则使用新的塑料带。4 小时后,将样品放置到切割面上,使衬片面朝上,并且穿过包括黑色塑料带在内的层,切割 2.5cm×5.0cm 的条带。移去衬片后,在不施压的条件下,将暴露的粘结剂放置在洁净载玻片的中央。将 5.0cm 宽的 1.7kg(4.51b.) 橡胶辊放置在一端,并且在约 3 秒内缓慢来回滚动,而不施加辊重量以外的压力。

[0168] 用于此技术中的硬件包括:立体显微镜(Olympus Model SZH-ZB)、固定在立体显微镜上的摄像机(Cohu Model 4815)、共轴垂直式照明器(Olympus Model TL2)、和安装有影像数字化板(Imaging TechnologiesPCVISIONplus)的电脑(Hewlett-Packard Vectra QS/20),该影像数字化板使得电脑能够捕捉图象并使其数字化。随后,由商业软件包(JandelJAVA)储存并分析上述图象。共轴垂直式照明器会形成传播通过透镜(即光轴)以照明目标的光。此光经过固定在显微镜平面物镜一端的圆偏振器。

[0169] 将其上固定有粘结剂的载玻片分别垂直于光轴放置在立体显微镜上,并且使玻璃面朝上。在透过玻璃可看到粘结剂/玻璃界面的情况下,调节圆偏振器,以优化光强度和对比度(使用黑色塑料带来提高对比度)。使用图象分析软件(Image J),捕捉图象并使其数字化。设置软件的灰度值接收窗,使其仅接受与润湿区域相应的那些灰度值(即亮度)。按照总的润湿区域占总的成象区域的百分比,来计算润湿百分比。结果列于表 3 中。

[0170] 表 3

[0171]

粘结剂制品	粘结剂组合 物	1 分钟后的 润湿百分比 (%)	1 分钟后界 面处的空气 百分比 (%)	16 小时后 的润湿百分 比 (%)	16 小时后 界面处的空 气百分比 (%)
3	5	99.1	0.9	99.5	0.5
4	1	98.5	1.5	99.4	0.6
2	3	96.9	3.1	99.7	0.3
对比物 10	10	95.9	4.1	99.4	0.6

[0172] 表 3 中的结果表明,如果所述粘结剂制品包含烯键式不饱和硅氧烷聚合物,则在 1 分钟后可获得更大的润湿百分比(%)。

[0173] 图 1 示出了润湿度为 99.1%的粘结剂制品 3 的粘结剂 / 玻璃界面的照片。图 2 示出了润湿度为 96.9%的粘结剂制品 2 的粘结剂 / 玻璃界面的照片。

[0174] 在不背离本发明的精神和范围的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。

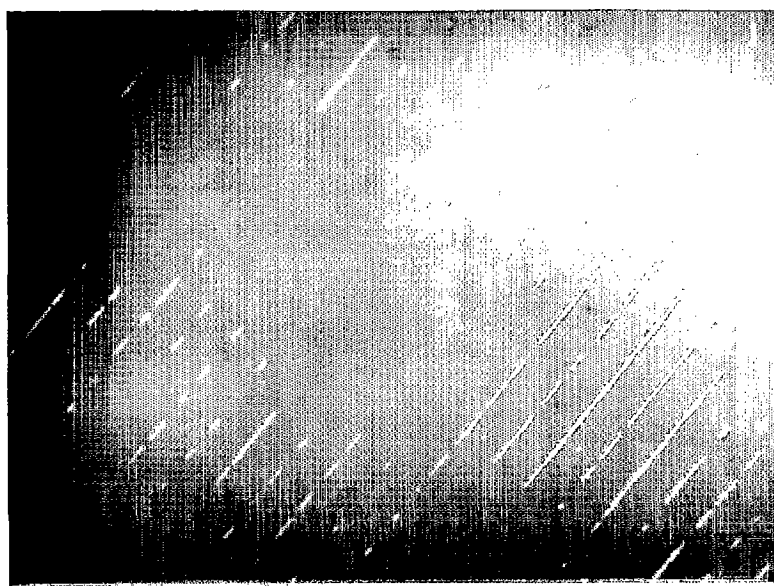


图1

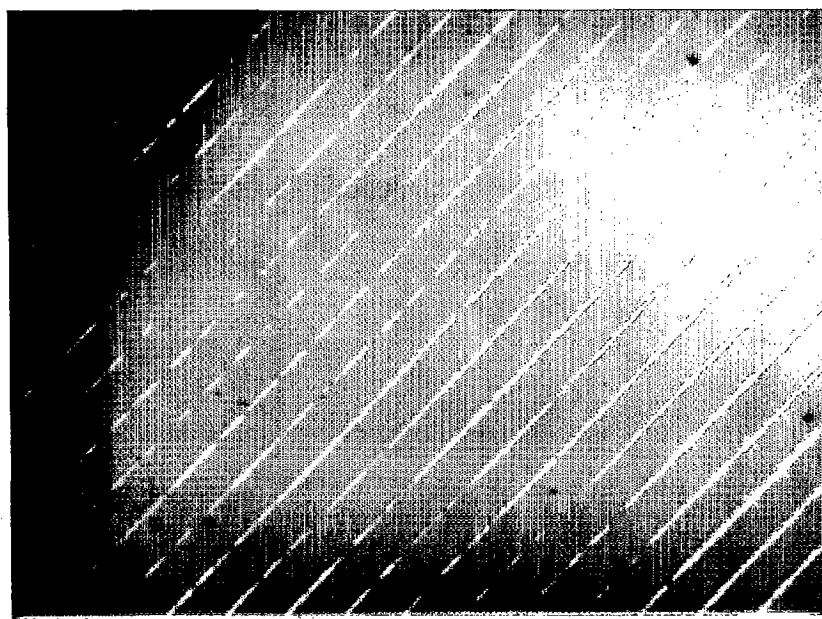


图2