

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99816897.1

[51] Int. Cl.

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

G11B 7/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329188C

[22] 申请日 1999.10.29 [21] 申请号 99816897.1

[30] 优先权

[32] 1999. 6. 2 [33] US [31] 09/324,148

[86] 国际申请 PCT/US1999/025493 1999.10.29

[87] 国际公布 WO2000/074937 英 2000.12.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.1

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·E·贝内特 G·S·贝内特

M·A·克拉顿 S·H·周

[56] 参考文献

US 5602221A 1997.2.11

WO 9954116A 1999.10.28

US 4181752A 1980.1.1

审查员 戴 妮

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 1 页

[54] 发明名称

聚碳酸酯制品的粘合剂组合物

[57] 摘要

公开了一种制品，它包括：a) 第一聚碳酸酯基片，b) 第二聚碳酸酯基片，和 c) 置于所述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的粘合剂组合物，从而使所述第一聚碳酸酯基片通过该粘合剂组合物与所述第二聚碳酸酯基片相粘合；所述粘合剂组合物包括一种粘合剂聚合物，该聚合物包括 1) 选自 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑及其混合物的含 N-乙烯基的单体，和 2) 烷基具有 4-20 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯单体的反应产物。

1. 一种制品，它包括：

a) 第一聚碳酸酯基片，

b) 第二聚碳酸酯基片，和

c) 置于所述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的压敏粘合剂组合，从而使所述第一聚碳酸酯基片通过该粘合剂组合与所述第二聚碳酸酯基片相粘合；

所述粘合剂组合包括一种粘合剂聚合物，该聚合物包括：

1) 按 100 重量份粘合剂聚合物计，超过 30 重量份的选自 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑及其混合物的含 N-乙烯基的单体，和
2) 烷基具有 4-20 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯单体的反应产物。

2. 如权利要求 1 所述的制品，它还包括在所述第一基片表面上的一层无机层，所述粘合剂组合与该无机层相接触。

3. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于所述粘合剂组合是光学透明的。

4. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于所述制品包括光学记录介质。

5. 一种包括粘合剂聚合物的粘合剂组合，所述粘合剂聚合物基本由下列反应试剂的反应产物组成：

1) N-乙烯基己内酰胺，和

2) 烷基具有 4-20 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯单体，该单体均聚物的 T_g 小于 0°C ，

其特征在于按 100 重量份粘合剂聚合物计所述 N-乙烯基己内酰胺的用量大于 30 重量份。

6. 如权利要求 5 所述的粘合剂组合，其特征在于所述反应试剂还包括：

3) 在烷基中具有 4-20 个碳原子的单烯键不饱和单体，其均聚物的 T_g 大于 10°C ，

4) 取代的丙烯酰胺，

5) 引发剂，

6) 交联剂，和

7) 链转移剂。

7. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述组合物能够将表面上带有金属层的第一聚碳酸酯基片粘合在第二聚碳酸酯基片上, 形成的制品在 80℃、90%相对湿度下放置 16 小时后不发生腐蚀。

8. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述粘合剂组合物在室温的储能模量至少 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

9. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述 N-乙烯基己内酰胺的含量为 33-50 重量份。

10. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述丙烯酸酯单体选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十八烷酯及其混合物。

11. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述粘合剂聚合物由所述 N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸酯单体和光引发剂的反应产物组成。

12. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述粘合剂聚合物由所述 N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸酯单体、光引发剂和交联剂的反应产物组成。

13. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述粘合剂聚合物由所述 N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸酯单体、光引发剂、交联剂和链转移剂的反应产物组成。

14. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述粘合剂聚合物由所述 N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸酯单体、叔丁基丙烯酰胺和光引发剂的反应产物组成。

15. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于所述粘合剂组合物是光学透明的。

16. 一种制品, 它包括:

在一个表面上带有硅氧烷的第一聚对苯二甲酸乙二醇酯基片,

在一个表面上带有硅氧烷的第二聚对苯二甲酸乙二醇酯基片, 其中所述第一基片不同于所述第二基片, 和

如权利要求 5 所述的压敏粘合剂组合物, 它置于所述第一基片和第二基片之间。

17. 一种制品, 它包括:

a) 第一聚碳酸酯基片,

b) 第二聚碳酸酯基片, 和

c) 置于所述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的压敏粘合剂组

合物,使得所述第一聚碳酸酯基片通过所述粘合剂组合物粘合在所述第二聚碳酸酯基片上,

所述压敏粘合剂组合物包括粘合剂聚合物,所述聚合物基本由下列反应试剂的反应产物组成:

1)可与丙烯酸酯单体共聚并且其 $A_{\log P}$ 值为 ≤ 1.0 的含氮单体,按 100 重量份的粘合剂聚合物计,所述粘合剂聚合物包括超过 30 重量份的含氮单体;

2)烷基具有 4-20 个碳原子的非叔醇丙烯酸酯单体,其均聚物的 T_g 小于 0°C ,

其中, $A_{\log P}$ 值是水-辛醇分配系数的对数, $A_{\log P} = \sum n_i a_i$, n_i 是分子中 i 型原子的数目, a_i 是相应类型原子的贡献。

18. 如权利要求 17 所述的制品,其特征在于所述反应试剂还包括:

3)具有 4-20 个碳原子的烷基的单烯键不饱和单体,其均聚物的 T_g 大于 10°C ,

4)取代的丙烯酰胺,

5)引发剂,

6)交联剂,和

7)链转移剂。

19. 一种权利要求 1 所述聚碳酸酯制品的制造方法,所述方法包括:

1)使第一聚碳酸酯基片与粘合剂组合物接触,和

2)使所述粘合剂组合物与第二聚碳酸酯基片接触,使得所述第一聚碳酸酯基片通过所述粘合剂组合物与所述第二聚碳酸酯基片粘合。

聚碳酸酯制品和粘合剂组合物

技术领域

本发明涉及一种用于聚碳酸酯的粘合剂和表面涂覆的聚碳酸酯基片。

背景技术

数字多用途光盘是包括用粘合剂组合物把两片聚碳酸酯基片粘合在一起的制品的例子。该聚碳酸酯光盘中的一片或两片可含有数据。为了使该数据能够被光学读出机读出，该聚碳酸酯光盘至少有一片具有一个金属涂覆（例如50nm的铝镀层）的表面。第二片聚碳酸酯盘片通常具有一层铝、金、氧化硅或碳化硅涂层。

选择用于该盘片的合适的粘合剂组合物的一问题是聚碳酸酯可能会排气，使得许多粘合剂难以在粘合剂和盘片表面之间保持初始形成的粘结的完整性。如果存在脱粘（即粘合失效和/或内聚破坏），则光学读出器难以或不可能读取数据。另外，许多粘合剂组合物含有会腐蚀金属镀层的化学物质。随着湿度和温度的上升，腐蚀速度和脱粘程度会上升。

发明的概述

本发明的一个方面涉及一种制品，它包括：a)第一聚碳酸酯基片，b)第二聚碳酸酯基片，和c)置于所述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的粘合剂组合物，从而使所述第一聚碳酸酯基片通过该粘合剂组合物与所述第二聚碳酸酯基片相粘合。所述粘合剂组合物包括一种粘合剂聚合物，该聚合物包括1)按100重量份粘合剂聚合物计，超过30重量份的选自N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑及其混合物的含N-乙烯基的单体和2)烷基具有4-20个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯单体的反应产物。在某些实例中，经加速老化试验方法II试验后该制品基本不发生脱粘。

在较好的实例中，在80℃、90%相对湿度下放置16小时后该制品基本不发生脱粘。在其它实例中，在80℃、90%相对湿度下放置16小时后该制品基本无气泡。

在一个实例中，所述制品还包括在第一基片表面上的一层无机层并且所述

粘合剂组合物与该无机层相接触。在某些实例中，所述无机层是一层金属层。合适的金属的例子包括铝、银、黄铜、金、金合金、铜、铜-锌合金、铜-铝合金、铝-钼合金、铝-钽合金、铝-钴合金、铝-铬合金、铝-钛合金和铝-铂合金及其混合物。在某些实例中，该金属层对 375-850nm 波长的光线具有反射性。

在另一个实例中，制品经过加速老化试验方法 II 试验后金属层基本无腐蚀。在一个较好的实例中，在 80℃、90%相对湿度下放置 16 小时后，该金属层基本无腐蚀。最好的是在 80℃、90%相对湿度下放置 1000 小时后该金属层基本无腐蚀。在其它实例中，在 85%相对湿度下在 80℃放置 100 小时后该金属层基本无腐蚀。

在某些实例中，所述无机层是半透明的。在其它实例中，所述无机层选自金和 Si_nX_m ，其中 X 选自氧、氮、碳及其混合物，并且 $\Sigma(n+m)$ 满足 Si 和 X 的价键要求。

在一个实例中，所述制品还包括在第一基片表面上的金属层和在第二聚碳酸酯基片表面上的无机层，使得所述粘合剂组合物与第一基片的金属层和第二基片的无机层相接触。

在较好的实例中，该制品是光学透明的。在其它较好的实例中，所述粘合剂组合物是光学透明的。

在一些实例中，所述制品是光学记录介质。所述光学记录介质可包括数据，并且宜有超过 1 千兆字节的存储容量。合适的光学记录介质的例子包括 DVD、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、DVR、DVD 音频和混合 DVD。

本发明另一方面涉及一种制品，它包括：a) 第一聚碳酸酯基片，b) 第二聚碳酸酯基片，和 c) 置于第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的粘合剂组合物，使得第一聚碳酸酯基片通过粘合剂组合物粘结在第二聚碳酸酯基片上。所述粘合剂组合物包括一种粘合剂聚合物，该聚合物基本由下列反应试剂的反应产物组成：1) 选自 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑及其混合物的含 N-乙烯基的单体，2) 具有 4-20 个碳原子的烷基的非叔醇的丙烯酸酯单体，该单体均聚物的 T_g 小于 0℃，3) 任选的在烷基中具有 4-20 个碳原子的单烯键不饱和单体，其均聚物的 T_g 大于 10℃，4) 任选的取代的丙烯酰胺，5) 任选的引发剂，6) 任选的交联剂和 7) 任选的链转移剂。

在其它方面，本发明涉及一种包括粘合剂聚合物的粘合剂组合物，所述粘合剂聚合物基本由下列反应试剂的反应产物组成：1) 按 100 份粘合剂聚合物计，大于 30 重量份 N-乙烯基己内酰胺、2) 具有 4-20 个碳原子的烷基的非叔醇的丙烯酸

酯单体, 该单体均聚物的 T_g 小于 0°C 、3)任选的在烷基中具有 4-20 个碳原子的单烯键不饱和单体, 其均聚物的 T_g 大于 10°C 、4)任选的取代的丙烯酰胺、5)任选的引发剂、6)任选的交联剂和 7)任选的链转移剂。

在一个实例中, 该组合物能将第一聚碳酸酯基片固定在第二聚碳酸酯基片上, 形成经加速老化试验方法 II 试验后基本不脱粘的制品。

在另一个实例中, 该粘合剂组合物能够将第一聚碳酸酯基片粘合在第二聚碳酸酯基片上, 形成的制品在 80°C 、90%相对湿度下放置 16 小时后基本不脱粘。

在另一个实例中, 所述组合物能够将表面上带有金属层的第一聚碳酸酯基片粘合在第二聚碳酸酯基片上, 形成的制品在 80°C 、90%相对湿度下放置 16 小时后基本不发生腐蚀。

在某些实例中, 该粘合剂组合物在室温的储能模量至少约 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

在一个实例中, N-乙基己内酰胺的含量约为 33-50 重量份。在另一个实例中, 所述丙烯酸酯单体选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十八烷酯及其混合物。

在较好的实例中, 粘合剂组合物是光学透明的。在某些实例中, 当将粘合剂组合物置于第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间随后将其在 80°C 、90%相对湿度下放置 16 小时后该粘合剂组合物是光学透明的。

在另一方面, 本发明涉及一种制品, 它包括在一个表面上带有硅氧烷的第一聚对苯二甲酸乙二醇酯基片, 在一个表面上带有硅氧烷的第二聚对苯二甲酸乙二醇酯基片, 其中所述第一基片不同于所述第二基片, 并且根据上述粘合剂组合物的压敏粘合剂组合物置于所述第一基片和第二基片之间。

另一方面, 本发明涉及一种制品, 它包括第一聚碳酸酯基片, 第二聚碳酸酯基片和在上述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的粘合剂组合物, 使得第一聚碳酸酯基片通过所述粘合剂组合物粘结在第二聚碳酸酯基片上, 在 80°C 、85%相对湿度下放置 100 小时后该制品基本不脱粘。在一个较好的实例中, 所述第一聚碳酸酯基片包括数据和置于第一聚碳酸酯基片的一个表面上的一层金属层, 根据 DVD 性能试验在 80°C 、85%相对湿度下放置 100 小时后所述数据能被读取。

在另一个实例中, 所述制品包括第一聚碳酸酯基片, 第二聚碳酸酯基片,

置于所述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的压敏粘合剂组合物，使得第一聚碳酸酯基片通过所述粘合剂组合物粘合在第二聚碳酸酯基片上，在 80℃、90%相对湿度下放置 16 小时后所述制品基本不脱粘。

另一方面，本发明涉及一种制品，它包括：a) 第一聚碳酸酯基片，b) 第二聚碳酸酯基片，和 c) 置于所述第一聚碳酸酯基片和第二聚碳酸酯基片之间的粘合剂组合物，使得第一聚碳酸酯基片通过所述粘合剂组合物粘合在第二聚碳酸酯基片上，所述粘合剂组合物包括粘合剂聚合物，该聚合物由下列 1)-7) 的反应产物组成：1) 可与丙烯酸酯单体共聚并且其 $A\log P$ 值为 ≤ 1.0 的含氮单体、2) 烷基具有 4-20 个碳原子的非叔醇丙烯酸酯单体，其均聚物的 T_g 小于 0℃、3) 任选的具有 4-20 个碳原子的烷基的单烯键不饱和单体，其均聚物的 T_g 大于 10℃、4) 任选的取代的丙烯酰胺、5) 任选的引发剂、6) 任选的交联剂和 7) 任选的链转移剂。在其它实例中，所述含氮单体具有 $0.0 \leq A\log P \leq 1.0$ 。在其它实例中，所述丙烯酸酯单体的 $A\log P$ 值大于 1.0。

在另一方面，本发明涉及一种上述聚碳酸酯制品的制造方法。所述方法包括使第一聚碳酸酯基片与粘合剂组合物接触，使该粘合剂组合物与第二聚碳酸酯基片接触，使得第一聚碳酸酯基片通过粘合剂组合物与第二聚碳酸酯基片粘合。

本发明提供一种粘合剂组合物，它是光学透明的并呈现优良的与聚碳酸酯基片的粘结强度，从而在高相对湿度(约 90%)和高温(约 80℃)的极端条件下它能保持粘合。该粘合剂组合物与聚碳酸酯的粘合具有优良的耐久性。当在这样条件下放置后再冷却至室温，也能保持所述粘合完整性和光学透明性。该粘合剂组合物是非腐蚀性的，尤其适用于具有可腐蚀表面的制品，例如带有两片聚碳酸酯基片的制品，其中一片或两片基片具有表面涂层(如铝)。该粘合剂组合物还表现出良好的与表面(例如涂覆碳化硅、涂覆氮化硅和涂覆氧化硅的聚碳酸酯基片)的粘性。所述粘合剂组合物可用于各种制品，包括数字多用途光盘(例如数字视频光盘、存储切换、振动阻尼器、铜电路)和多层聚碳酸酯制品(例如窗)以及一般的粘结用途。

本发明的其它特征可由下列较好实例的描述以及权利要求书获知。

附图简述

图 1 是聚碳酸酯制品的剖面图；

图 2 是 AlogP 对 F_{H_2O} (Kcal/mol) 的图。

详细描述

图 1 是聚碳酸酯制品 10 的一个例子，它包括通过粘合剂组合物 18 粘合在第二聚碳酸酯基片 14 上的第一聚碳酸酯基片 12。该聚碳酸酯基片可具有各种形状，包括光学记录介质(例如数字多用途光盘(DVD)，如 DVD、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、DVD 音频、DVR 和混合 DVD)。DVD 格式已经由工业联盟(ECMA, Executive Committee of DVD Consortium as ECMA/TC 31/97/2, Geneva, Switzerland, January 1997)制订。DVD 可分为 DVD-ROM(专门用于复现)、DVD-RAM(用于存储数据)和 DVD-R(可记录一次(记录一次、读取多次))。术语“DVR”是“可记录的数字视频”光盘的首字母缩写。使用光束(光辐射)，可从 DVR 读取信息和/或将信息记录在 DVR 上。

所述制品的聚碳酸酯基片可具有各种尺寸和形状，包括例如光盘，并可包括模塑在聚碳酸酯基片中的数据。适用的聚碳酸酯基片还可包括如图 1 所示的无机表面层 16。所述无机表面层可包括例如金属(例如铝、银、黄铜、金、金合金、铜、铜-锌合金、铜-铝合金、含铝和难熔金属(如钼、钽、钴、铬、钛和铂)的合金)、 Si_nX_m (其中 X 是氧、氮或碳，并且 $\Sigma(n+m)$ 满足 Si 和 X 价键关系(如氧化硅和碳化硅))及其混合物。该无机表面层可以是半透明的，即根据对 210mm DVD-ROM 的 ECMA 标准反射率试验方法，其测得的反射率为 18-30%。用于在聚碳酸酯表面上形成半透明层的化合物的例子有金、氧化硅和碳化硅。

市售的聚碳酸酯基片的例子包括在数字多用途光盘中使用的聚碳酸酯光盘。该盘状基片可具有一个中心孔，在记录和播放状态下该中心孔用于放置 DVD 时定其中心。该圆盘状的基片的外径约 50-360mm，内径约 5-35mm，厚约 0.25-1.0mm。

配制所述粘合剂组合物以便在长期处于高湿度和高温条件下保持与上述聚碳酸酯基片的粘合性。具体地说，在加速老化试验方法 II 试验过程中或试验后(较好在 80℃、90%相对湿度下放置 16 小时，更好在该条件下放置 100 小时，最好在该条件下放置 1000 小时后)，所述粘合剂组合物仍能使两片这种聚碳酸酯基片保持相互固定。还配制这种粘合剂组合物，使由该组合物制得的粘结制品在上述条件下放置后基本不脱粘。术语“基本不脱粘”是指达到存在基片/粘合剂界面处的粘合失效、粘合剂组合物的内聚破坏或其组合的程度，但

粘结制品仍能用于所需的用途。例如，对于数字多用途光盘，达到存在脱粘的程度，但该光盘仍保持其数据储存和读取功能(即该光盘能被光学读取机读取)。

较好配制粘合剂组合物，使得当其用于粘结制品(如光学记录介质，例如数字多用途光盘)时，根据下面实施例所述的 DVD 性能试验方法，在 80℃、85% 相对湿度下放置 16 小时，更好在该条件下放置 100 小时，最好在该条件下放置 1000 小时后，该制品仍能用例如 DVD 200MG 数据分析仪(C.D. Associates Inc., Irvine, CA)读取。

该粘合剂组合物较好还是非腐蚀性的，使得当该组合物粘附在一片或多片带有可腐蚀表面(例如金属表面层)的基片上时，在长期处于高湿度和高温后该制品基本不发生腐蚀和脱粘。可在普通的光照条件下用肉眼观察粘结制品以检测腐蚀，包括使光线的方向透过已发生腐蚀的区域的基片。在制品上以前已存在可腐蚀层但是似乎显示该可腐蚀层不存在的区域存在腐蚀。术语“基本无腐蚀”是指达到存在腐蚀的程度，但所述制品仍能用于所需的用途。较好在 80℃、90%相对湿度下放置 16 小时，更好在该条件下放置 1000 小时后该粘结制品基本无腐蚀。

在普通光照条件下用肉眼观察时，该粘合剂组合物较好是光学透明的。在涂层厚度小于约 60 微米时对于 650nm 的光线该粘合剂组合物的透射率至少约 90%，并在上述条件下放置后能保持其光学透明性。粘合剂组合物较好不混浊(即在标准光照条件下用肉眼观察，原来透明的粘合剂发白)，从而使粘合剂组合物具有光学透明性，因此由该组合物制得的制品能用于所需的用途。粘合剂组合物较好还无气泡(即气态夹杂物)，从而使粘合剂组合物具有光学透明性，因此由该组合物制得的制品能用于所需的用途。可配制粘合剂组合物从而在极端湿度和温度条件下放置后它能呈现光学透明性。

还可配制粘合剂组合物使得用其粘结的制品具有附加的刚性，较好使制品具有足够的刚性以适合所需的用途。粘合剂组合物保持与基片粘合性能并使其粘结的制品具有足够刚性以使该制品适合所需用途的一个度量标准是储能模量(G')。在用储能模量试验方法测定时，在室温粘合剂组合物的储能模量较好至少约 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

所述粘合剂组合物包括一种粘合剂聚合物，该聚合物包括含 N-乙烯基的单体(较好至少约 30 重量份，更好至少约 33 重量份，最好约 33-50 重量份)、

烷基具有 4-20 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯单体、和任选的烯键不饱和模量增强单体(其均聚物的玻璃化温度 T_g 大于 10°C ，较好大于 25°C)、取代的丙烯酰胺、引发剂、交联剂、链转移剂及其混合物的反应产物。当将两片聚碳酸酯基片粘合在一起或者当将第一金属化的聚碳酸酯基片粘合在第二聚碳酸酯基片上时所述粘合剂聚合物较好由至少约 33 重量份含乙烯基的单体、丙烯酸酯单体和光引发剂的反应产物组成。当将第一金属化的聚碳酸酯基片粘附在第二涂覆无机表面的聚碳酸酯基片上时，该粘合剂聚合物较好由至少约 30 重量份含 N-乙烯基的单体、丙烯酸酯单体和光引发剂的反应产物组成。

含 N-乙烯基的单体的 $A_{\log P}$ 值(即水-辛醇的分配系数的对数值)较好小于 1.0，更好 $0.00 \leq A_{\log P} \leq 1.0$ 。较好的含 N-乙烯基的单体包括 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑。

丙烯酸酯单体的 $A_{\log P}$ 较好大于 1.0。较好的丙烯酸酯单体是具有 4-20 个碳原子(较好具有 4-18 个碳原子、更好具有 4-14 个碳原子)的非叔醇的单官能丙烯酸酯单体，其均聚物的 T_g 小于 0°C ，较好约小于 -20°C 。这类丙烯酸酯单体包括丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十八烷酯及其混合物。

均聚物的 T_g 大于 10°C (较好大于 25°C) 的单烯键不饱和单体较好适合于增强(即提高)该粘合剂组合物的模量。均聚物 T_g 大于 10°C 的合适的单烯键不饱和单体的例子包括单官能不饱和单体。这种单体的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丙烯酸 2-(苯氧基)乙酯或甲基丙烯酸 2-(苯氧基)乙酯及其混合物。还可使用非极性单体，例如丙烯酸异冰片酯。

适合的取代的丙烯酰胺的例子包括叔丁基丙烯酰胺和双丙酮丙烯酰胺。在制备粘合剂聚合物的反应中取代的丙烯酰胺较好的用量，按 100 重量份粘合剂聚合物计，为 0-9 份。

可使用各种常规的自由基聚合法(无论是热引发的还是辐照引发的)聚合单体混合物，包括例如溶剂聚合、乳液聚合、本体聚合和辐照聚合(包括使用紫外光、电子束和 γ 射线辐照的聚合方法)。

溶液聚合包括在反应容器中将单体组分和合适的惰性有机溶剂和可自由

基聚合的交联剂混合在一起。在将单体混合物加入反应容器中以后，加入浓的热自由基引发剂溶液。随后用氮气吹扫反应容器以形成惰性气氛。吹扫完成后封闭反应容器，将容器中的溶液加热至引发剂的活化温度。在聚合反应过程中搅拌该混合物以形成粘合剂组合物。溶液聚合是本领域众所周知的并可参见各种文献，例如美国专利 Re 24,906 (Ulrich) 和 4,554,324 (Husman 等)。

乳液聚合也可参见美国专利 Re 24,906，它将单体和乳化剂及合适的引发剂加入在反应容器中的蒸馏水中，用氮气吹扫并加热（通常加热至约 25-80℃），直至反应完成。

粘合剂组合物还可由本体聚合法制得，它将粘合剂组合物（包括单体和自由基引发剂）涂覆在平的基片（如聚合物膜）上，在低氧气气氛（即氧含量小于 1000ppm，较好小于 500ppm）下将其置于能源下，直至聚合基本完成。

或者，可例如用聚合物膜封闭该组合物或者用包装材料（例如口袋）包封该组合物来形成明显无氧气氛。在一个实例中，在聚合前将该聚合物膜叠合在涂覆的粘合剂组合物的表面上。在另一个实例中，将粘合剂组合物置于口袋中，可任选地密封口袋随后将其置于能源（如热或紫外光辐射）下以形成粘合剂。

较好的聚合方法包括 100% 固态单体混合物的两步自由基聚合。在第一步中，以适当比例混合低粘度单体并向混合物中加入引发剂。用氮气吹扫该混合物以除去溶解氧。该混合物部分聚合以形成具有中等粘度容易涂覆的糊浆。向该糊浆中再加入引发剂和任选的交联剂、附加单体及其混合物。随后在隔绝氧的情况下将该糊浆涂覆成所需的厚度。在涂覆过程中或涂覆后，将该糊浆再置于能源下以完成聚合并交联该粘合剂组合物。最好用紫外光辐照进行该自由基聚合。

还可使用热辐射进行聚合。该组合物包括热引发剂并可涂覆在经剥离处理的膜上并覆盖第二层经剥离处理的膜。随后将该复合物置于传热流体中并加热至足以进行聚合的温度。

适用的自由基引发剂包括热活化和光活化的引发剂。使用的引发剂种类取决于聚合的方法。引发剂较好是光引发剂并能用紫外光辐照（例如约 250-450nm，较好约 351nm 的紫外光）活化。适用的光引发剂包括，例如苯偶姻醚，例如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚，取代的苯偶姻醚，例如茴香偶姻甲醚，取代的乙酰苯，例如 2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯，和取代的 α -酮醇，例如 2-甲基-2-羟基苯基乙基酮。市售的光引发剂的例子包括 Irgacure™ 819 和 Darocur™

1173(均购自 Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY)、LUCIRIN™ TPO(购自 BASF, Parsippany, NJ)和 Irgacure™ 651(购自 Ciba-Geigy corporation, 据信是 2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙烷-1-酮)。还可使用共聚型光引发剂。

合适的热引发剂的例子包括过氧化物, 如过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化环己烷、过氧化甲基乙基酮, 氢过氧化物, 例如叔丁基过氧化氢和异丙苯基过氧化氢、过氧二碳酸二环己酯、2, 2-偶氮二异丁腈和过苯甲酸叔丁酯。市售的热引发剂的例子包括以 VAZO™ 购自 DuPont Specialty Chemical(Wilmington, DE)的引发剂, 包括 VAZO™ 64(2, 2'-偶氮二异丁腈)和 VAZO™ 52, 以及购自 Elf Atochem North America, Philadelphia, PA 的 Lucidol™ 70。

引发剂的用量足以便于进行单体聚合并且该用量随例如引发剂的种类、引发剂的分子量、形成的粘合剂组合物所需的用途和聚合方法而异。按 100 重量份粘合剂聚合物计, 引发剂的用量约为 0.001-5 重量份, 较好约 0.05-3 重量份。

可交联粘合剂组合物以获得所需的储能模量, 尽管该粘合剂组合物较好无需交联就呈现所需的储能模量。可使用高能电磁辐射(例如 γ 射线辐照或电子束辐照)无需交联剂进行交联。另外, 可将交联剂或交联剂的混合物加入可聚合单体的混合物中以促进交联并获得所需的粘合剂组合物的储能模量。粘合剂组合物可具有这样的交联度, 即粘合剂组合物的凝胶百分数至少约 95%。

适用的用于辐照固化的交联剂包括多官能丙烯酸酯, 例如美国专利 4, 379, 201(Heilmann 等)所述的交联剂, 包括 1, 6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1, 2-乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1, 12-十二烷醇二丙烯酸酯及其混合物, 以及可共聚的芳香酮共聚单体, 如美国专利 4, 737, 559(Kellen 等)所述的共聚单体。还可使用具有不同分子量的(甲基)丙烯酸酯官能度的各种其它交联剂。合适的紫外光源有, 例如中压汞灯和紫外黑光。

一般来说, 当使用交联剂时, 按 100 重量份粘合剂聚合物计, 交联剂的用量约为 0.01-0.50 重量份, 较好约 0.05-0.3 重量份。

较好的链转移剂对聚碳酸酯基片的金属化表面无腐蚀作用, 在聚合前可溶解在单体混合物中。合适的链转移剂的例子包括三乙基硅烷和硫醇。

在基片表面上粘合剂组合物的形式较好是一层可固化的液体或膜(如压敏

粘合剂膜)。粘合剂涂层的厚度足以通过粘合剂组合物使聚碳酸酯基片相互粘合在一起。粘合剂涂层的厚度取决于不同的用途。对于数字多用途光盘,其厚度例如较好约 50-75 微米,更好约 55-65 微米。

可将粘合剂组合物涂覆在经剥离处理的表面(如剥离衬里)上,随后层压在聚碳酸酯基片的表面上。或者,可将粘合剂组合物直接施涂在聚碳酸酯基片的表面上,随后聚合该粘合剂组合物,接着任选地将一层经剥离处理的表面叠合在该粘合剂组合物上。当以膜的形式提供粘合剂组合物时,该组合物较好夹在两层剥离衬里之间,其中一层剥离衬里的剥离涂层与粘合剂膜的粘性比第二层剥离衬里的剥离涂层与粘合剂膜的粘性要低。合适的市售聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)背面经硅氧烷剥离化合物处理的剥离衬里的例子包括以 P-10 和 T-50 购自 CPFilms, Martinsville, Va 的硅氧烷处理的 PET 剥离衬里。

除了上述聚碳酸酯基片以外,通过该粘合剂组合物可将各种基片粘合在一起,这些基片包括例如乙烯-乙酸乙烯酯、PET、取向的聚丙烯、玻璃及其组合。较好配制粘合剂组合物以便在 85℃、85%相对湿度下放置 16 小时老化后能保持粘结制品两片基片间的粘合,其中的基片是乙烯-乙酸乙烯酯、PET、取向的聚丙烯、玻璃及其组合。

下面用实施例的方式进一步描述本发明。除非另有说明,否则实施例中所述的所有份、比例、百分数和用量均是以重量计的。

实施例

试验方法

实施例中使用的试验方法包括下列方法。

加速老化试验方法 I

将试样在 80℃、90%相对湿度的烘箱中放置 16 小时。完成老化循环后,在试验温度和冷却至室温的过程中和冷却后用肉眼检测雾度、气泡、针孔、腐蚀和脱粘。

如果在粘合剂物质中有气态夹杂物,则将其记录为气泡。

如果在反射层中存在很小的透射可见光的区域,则将其记录为针孔。它们常存在于原始的(即存在粘合剂组合物前)反射层中。需要照明或背光照射反射层以观察针孔。

如果在反射层中存在透射可见光的区域,则记录发生腐蚀。腐蚀区的大小一开始就比针孔大,并且尺寸继续增加,并通常导致粘结组件中反射层完全消失。

如果粘合剂组合物从一片或多片基片上脱离,则发生脱粘。

加速老化试验方法 II

将试样置于 95%相对湿度的烘箱中进行 6 次循环,每次循环包括将烘箱的温度由 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 升高至 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$,随后将烘箱的温度在 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ 保持 12 小时,再将烘箱的温度由 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ 降至 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$,随后将烘箱的温度在 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 保持 12 小时。完成该 6 次老化试验后,在试验温度和冷却至室温的过程中和冷却后用肉眼检测雾度、气泡、针孔、腐蚀和脱粘。

90°剥离强度试验方法

如下测定粘合剂组合物的剥离强度。通过除去剥离衬里露出粘合剂组合物制得载带在剥离衬里上的粘合剂膜。将一片 0.05mm(2mil)铝箔置于露出的粘合剂表面上。使用 102mm×51mm(4"×2")塑料辊施加手压将该铝箔粘合在粘合剂上,同时确保试样中未形成气泡或褶皱。随后将剩余的露出的粘合剂表面粘附在一个干净的干燥试验表面上(1.3cm 宽)。使用 90°剥离方式以 30.5cm/min 的速率测定剥离强度。

180°剥离强度试验方法

根据 ASTM D3330-90(1994 年再版)试验方法 B 测定粘合剂组合物的剥离强度。简单地说,通过除去剥离衬里露出粘合剂组合物制得载带在剥离衬里上的粘合剂膜。将一片 0.05mm(2mil)铝箔置于露出的粘合剂表面上。使用 102mm×51mm(4"×2")塑料辊施加手压将该铝箔粘合在粘合剂上,同时确保试样中未形成气泡或褶皱。随后将剩余的露出的粘合剂表面粘附在一个干净的干燥试验表面上(1.3cm 宽)。使用 180°剥离方式以 30.5cm/min 的速率测定剥离强度。

分离试验方法

在一个包括通过粘合剂组合物粘合在一起的两片聚碳酸酯 DVD 基片的试样的未粘结表面上用蘸有甲苯的棉签擦拭出一个直径约 2.5cm 的圆形区。这种

处理的结果导致溶剂侵蚀粘结组件的未粘结一侧。将一片 3M Scotch™ 851 粘合带(购自美国 3M 公司)粘合在该组件与所述溶剂处理区相邻的垂直表面上,并使该粘合带延伸至该粘结组件的上和下水平面上。将约 2.5g Scotch-Weld™ DP-420 液体粘合剂(3M 公司)置于该粘结组件的用粘合带拦住的溶剂处理区并用木制刮刀使之铺开。将一钢制 T 形螺母(0.79cm(5/16")、18 国际螺纹、1.6cm(5/8")筒高)置于 Scotch-Weld™ DP-420 液体粘合剂中并且放置的位置使该钢制 T 形螺母的边缘与粘结组件的边缘相重合。进一步加入 Scotch-Weld™ DP-420 液体粘合剂以完全覆盖该钢制螺母的颈圈区。将该组件固化 4 小时,随后将第二个钢制 T 形螺母组件用同样方式安装在该粘结组件的第二个未粘结的水平表面上。接着将该分离试验试样静置 16 小时以便 Scotch-Weld™ DP-420 液体粘合剂完全固化。将 5.1cm(2 英寸)长的螺栓旋入各个钢制 T 形螺母中。将各个螺栓固定在 Instron 的两个对置的夹具中,使粘结的组件经受一个与其粘合线垂直的力。以 0.254cm/min 的速度向该连接件施加应力,将使该粘结组件开始分离所需的力(开始分离的磅力)记录为粘结组件的分离强度。

储能模量(G')试验方法

将 40 层 50 微米厚的粘合剂膜相互叠合制得约 2mm 厚的粘合剂膜,并由该粘合带冲压出 8mm 的圆盘。将该试样置于流变分析仪(以 Dynamic RDA II 购自 Rheometric Scientific, Inc., Piscataway, NJ)中并以平行板方式以 6.28 弧度/s 和 0.5%应变的频率进行测定。以 5°C/min 的速度在预定的温度范围内进行温度扫描,并每隔 20 秒记录以帕为单位的数据。给出在-30°C、23°C 和 80°C 以帕为单位的储能模量(G')。

光学透明度试验方法

用安装在分光光度计上的透射辅助设备(以 Gardner BYK Color TCS Plus 购自 BYK Gardner, Columbia, MD)测定光学透明度。该分光光度计包括能以 10nm 间隔由 380 至 720nm 获得光谱数据的软件。

由夹在一片 T-50 剥离衬里(带有 50 微米涂覆硅氧烷剥离化合物的聚对苯二甲酸乙二醇酯背衬,购自 CPFilms, Martinsville, Va)和一片 P-10 剥离衬里(带有涂覆硅氧烷剥离化合物(CPFilms)的 50 微米厚 PET 背衬)之间 50 微米厚的粘合剂膜切割 40mm×40mm 的粘合剂试样制得试样。剥去一片剥离衬里,

露出粘合剂组合物，将该粘合剂组合物平放在 3M 红外卡(61 型，3M 公司)上，通过扩大卡的窗孔进行修正使该红外卡四边的每一边的窗孔直径为 25mm。使用手提橡胶辊在粘合剂膜的剥离衬里一面的边上施加压力将该粘合剂固定在 IR 卡上。随后从粘合剂膜上剥去第二片剥离衬里，将 IR 卡固定在透射辅助设备单元上，使 IR 卡的涂覆粘合剂的一面离开入射光源最远。随后测定 380-720nm 的光谱数据，记录 650nm 的透射百分数。

AlogP 和 F_{H2O} 测定

AlogP 是表示疏水性相互作用的参数，即在水和正辛醇中两种或多种溶质之间操作的相应能量。 $AlogP = \sum n_i a_i$ ，其中 n_i 是分子中 i 型原子的数目， a_i 是相应类型原子的贡献。

F_{H2O} 是使用水化膜模型表示水溶解自由能的参数。 $F_{H2O} = \sum n_i \Delta f_i$ ，其中 n_i 是感兴趣分子中化学碎片的数目， f_i 是该化学碎片的水溶解自由能。

AlogP 和 F_{H2O} 值可使用 Cerius2(3.8 版)QSAR+ 软件程序(Molecular Simulations Inc.)由感兴趣的分子算得。分子结构用 COMPASS 力场(98/01 版)(Molecular Simulations Inc.)优化。

AlogP 和 F_{H2O} 值由每种下列单体得到并以图 2 的形式给出：NVC、NVP、二甲基丙烯酰胺(DMA)、叔丁基甲基丙烯酰胺(t-MBA)、双丙酮丙烯酰胺(DAA, Aldrich, Milwaukee, WI)、N-乙烯基咪唑(NVI)、INA、IOA、EHA 和丙烯酸异冰片酯(IBA)(San Esters Corp., New York, NY)。

DVD 性能试验方法

将一制品置于 DVD 200MG 数据分析仪(DC Associates, Inc., Irvine, CA)。启动软件程序并根据题为“用于只读盘 Pt.1 的 DVD 规范，物理规范，第一版，2.7.3 节随机误差，1996 年 8 月”的工业标准分析该制品，所述规范给出了对于 DVD 的 P1 误差的最大误差率的要求。低的 P1 误差计数一般表示该数字录制方法良好并且光盘的质量良好。

如果粘结的 DVD 制品能够被分析仪读取，则认为它通过 DVD 性能试验。

粘合剂的制备

糊浆的制备

将 16.5g 丙烯酸 2-乙基己酯(EHA) (Rohm & Haas, Philadelphia, PA) 和 8.5g N-乙 烯 基 己 内 酰 胺 (NVC) (International Specialty Products Performance Chemicals, Wayne, NJ) 混合成单体混合物, 其单体比 EHA/NVC 为 66:34。将该单体混合物与 0.01g Irgacure™ 651 光引发剂相混合。光引发剂溶解后, 用氮气对该混合物吹扫约 2 分钟, 随后用紫外光使之部分光聚合, 直至粘度升至至少 200mPa·s (200cps) (使用带 4 号 LTV 测杆的 Brookfield 粘度计在 60 转/分钟测得)。然后再向混合物中加入 0.04g Irgacure™ 651 光引发剂, 随后在转筒将该组合物搅拌约 30 分钟使之溶解。

涂覆方法 A

使用床衬刮刀涂覆机将上面制得的糊浆涂覆在 T-50 经硅氧烷处理的 0.05mm (2mil) 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)剥离衬里(CPFilms)和 P-10 经硅氧烷处理的 0.05mm (PET)剥离衬里(CPFilms)之间, 并将涂覆的复合物拉过比两片剥离衬里的总厚度约大 50 微米的涂覆孔。

固化方法 A

将涂覆方法 A 制得的涂覆试样在包含四个 Sylvania 黑光灯泡的紫外光组件下放置 4.5 分钟, 使用 880 毫焦(NIST)剂量的能量形成约 50μm 厚的粘合剂膜。

固化方法 B

使涂覆方法 A 制得的涂覆试样以 3m/min 的速率在约 3 分钟通过一个 UV 辐照室, 该辐照室包括输出光谱为 300-400nm 并且于 351nm 输出最大光谱的灯泡, 这些灯泡位于试样的上方以形成约 50μm 厚的粘合剂膜。该涂覆的复合物以 P-10 剥离衬里作为最上层(即直接暴露在灯泡下的层)的方式经过该辐照室。测得的总能量剂量为 550mJ/cm² (NIST 单位)。

涂覆和固化方法 C

由第一开卷轴使 PET 剥离衬里开卷, 使之通过一个自由滚动的直径为

25.4cm 的未加热的钢制托辊。用 Vesley 等题为“涂层的层压方法”的 WO 95/29811 的图 6 所示相似的涂覆模头将上面制得的糊浆涂覆在剥离衬里上。该模头宽 91.4cm, 带有 0.15mm 黄铜垫片, 该模头长 63.5cm、会聚度为 0.254mm、覆咬合(overbite)为 0.076mm、涂覆区 L1 为 12.7mm、真空区为 12.7mm、模头冲角 A2 为 90°。在涂覆过程中抽真空。在将涂料施涂在第一剥离衬里上以后, 由第二开卷轴开卷第二 PET 剥离衬里, 使之通过一个直径 2.54cm 气压烧结的金属层压条, 该金属层压条的空气压力为 1.4-4.5 巴, 此时根据 Vesley 等题为“用于制造可聚合膜的精确涂覆方法”的 PCT 国际申请 W095/29766 所述的方法将该剥离衬里层压在第一剥离衬里的涂覆表面上, 形成未固化的层压结构。

使该结构通过一排荧光黑光灯对该未固化的层压结构进行固化, 形成约 50 μ m 厚的粘合剂膜。该层压结构的辐照总能量约为 2200mW/cm²(NIST 单位)。

实施例 1

如下制得粘合剂组合物: 使用上述糊浆制备方法制得糊浆, 但是粘合剂聚合物的单体和单体比为 66/34 丙烯酸异辛酯(IOA)-N-乙基己内酰胺(NVC)。随后根据涂覆方法 A 涂覆该糊浆并根据固化方法 B 固化, 形成厚度约 50 微米的粘合剂膜。

使用直径 120mm、厚 0.6mm 并具有直径 15mm 中央孔的第一和第二聚碳酸酯基片如下制得粘结制品。使粘合剂膜和第一聚碳酸酯基片通过一个粘结辊隙, 同时施加压力使粘合剂膜转移至第一基片上, 将粘合剂膜粘附在第一聚碳酸酯基片(表 1 中标为 C)上。随后带有粘合剂膜的基片和第二聚碳酸酯基片通过一个粘结辊隙, 使第一基片的粘合剂涂覆表面与第二基片接触, 将第二聚碳酸酯基片粘附在带粘合剂膜的第一基片上, 形成粘合制品。在粘结过程中使用两个带有真空吸持垫的对置的大转轮。

实施例 2、3 和 5-6

如实施例 1 所述制得粘合剂膜和粘结制品, 但是粘合剂聚合物的单体和单体比如下: 65/35 丙烯酸异辛酯(IOA)/NVC(实施例 2)、64/36IOA/NVC(实施例 3)、65/35 丙烯酸乙基己酯(EHA)/NVC(实施例 5)、64/36EHA/NVC(实施例 6)。

实施例 4 和 7-14

如实施例 1 所述制得粘合剂薄膜和粘结制品,但是粘合剂聚合物的单体和单体比如下: 60/40IOA/NVC(实施例 4)、62/38 丙烯酸异壬酯(INA)(Nikkon Skokubai Co. Ltd., Osaka, Japan)/NVC(实施例 7)、61/39 INA/NVC(实施例 8)、60/40 INA/NVC(实施例 9)、55/45 INA/NVC(实施例 10)、62/38INA/NVP(实施例 11)、61/39 INA/N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)(International Specialty Products)(实施例 12)、60/40 INA/NVP(实施例 13)、60/40 IOA/二甲基丙烯酰胺(DMA)(Jarchem Ind., Newark, NJ)(实施例 14)。另外,实施例 4 和 7-14 的组合物用固化方法 A 代替固化方法 B 进行固化。

根据加速老化试验方法 I 将实施例 1-14 的粘结制品置于 90%相对湿度下在 80℃放置 16 小时,随后测定脱粘。结果列于表 1。

实施例 15

如上述实施例 1 所述制得粘合剂膜和粘结制品,但是在第二聚碳酸酯基片的表面上具有一层铝(在表 1 中标为 A1),并且粘合剂组合物与铝层相接触。另外,粘合剂聚合物的单体和单体比为 68/32EHA/NVC。

根据加速老化试验方法 I 将实施例 15 的粘结制品置于 90%相对湿度下在 80℃放置 16 小时,随后测定制品的脱粘、腐蚀和针孔。结果列于表 1。

实施例 16

如上面实施例 1 所述制得粘合剂膜和粘结制品,但是粘合剂聚合物的单体和单体比为 55/45 INA/NVC。

根据加速老化试验方法 I 将实施例 16 的粘结制品置于 90%相对湿度和 80℃温度下,但是试验时间为 1000 小时而不是 16 小时。随后测定制品的脱粘、腐蚀和针孔。结果列于表 1。

实施例 17 和 18

如上面实施例 1 所述制得粘结制品,但是第一聚碳酸酯基片表面上具有一层铝、在第二聚碳酸酯基片表面上具有一层二氧化硅(在表 1 中记为 ST),并且粘合剂组合物与铝层和二氧化硅层接触。另外,粘合剂聚合物的单体和单体比为 60/40 INA/NVC(实施例 17)和 65/35 INA/NVC(实施例 18)。

根据加速老化试验方法 I 将实施例 17 和 18 的粘结制品置于 90%相对湿度和 80℃温度下,但是试验时间为 1000 小时而不是 16 小时。随后测定制品的脱粘、腐蚀和针孔。结果列于表 1。

实施例 19-22

如上面实施例 1 所述制得粘结制品,但是第一聚碳酸酯基片表面上具有一层铝、在第二聚碳酸酯基片表面上具有一层二氧化硅,并且粘合剂组合物与铝层和二氧化硅层接触。另外,粘合剂聚合物的单体和单体比为 66/34 EHA/NVC(实施例 20 和 21)和 64/04/0.4 EHA/NVC/三乙基硅烷($(\text{Et}_3)\text{SiH}$)链转移剂(实施例 22)。另外,使用固化和涂覆方法 C 代替固化方法 A 和固化方法 B。

根据加速老化试验方法 I 将实施例 19-22 的粘结制品置于 90%相对湿度和 80℃温度下,但是试验时间为 900 小时而不是 16 小时。随后测定制品的脱粘、腐蚀和针孔。结果列于表 1。

实施例 23-27

如上面实施例 1 所述制得粘结制品,但是第一和第二基片均具有铝表面层,并且粘合剂组合物与铝表面层接触。另外,粘合剂聚合物的单体和单体比如下: 68/32 IOA/NVC(实施例 23)、66/34 IOA/NVC(实施例 24)、64/36 IOA/NVC(实施例 25)、62/38 IOA/NVC(实施例 26)和 60/40 IOA/NVC(实施例 27)。

根据分离试验方法试验实施例 23-27 的粘结制品。结果以开始分离的磅力列于表 2。

实施例 28-31

如上面实施例 1 所述制得粘结制品,但是第一基片具有铝表面层,第二基片包括二氧化硅表面层,并且粘合剂组合物与第一基片的铝表面和第二基片的二氧化硅表面接触。另外,粘合剂聚合物的单体和单体比如下: 68/32 EHA/NVC(实施例 28)、55/45 IOA/NVC(实施例 29)、70/30 IOA/NVC(实施例 30)、68/32 IOA/NVC(实施例 31)。

根据分离试验方法试验实施例 28-31 的粘结制品。结果以开始分离的磅力列于表 2。

实施例 32-38

根据实施例 1 制得粘合剂膜，根据储能模量试验方法试验之。在-30℃、23℃和 80℃的 G' 值以帕为单位列于表 3A。

还根据 90°剥离粘性试验方法和 180°剥离粘性试验方法在 15 分钟和 72 小时对实施例 32-38 进行试验。结果以盎司/英寸为单位列于表 3B。

实施例 39-43

如上面实施例 1 所述制得粘合剂膜，但是使用下列单体和单体比：68/32 IOA/NVC(实施例 39)、66/34 IOA/NVC(实施例 40)、68/32 EHA/NVC(实施例 41)、66/34 EHA/NVC(实施例 42)、61/39 INA/NVC(实施例 43)。

根据光学透明度试验方法试验实施例 39-43 粘合剂膜的光学透明度。在 650nm 得到的结果以透射百分数的方式列于表 4。

实施例 44-47

如实施例 1 所述制得粘结制品，但是在制造粘合剂聚合物的反应中加入叔丁基丙烯酰胺(t-BAA)。另外，单体和单体比如下：60/35/5 EHA/NVC/t-BAA(实施例 44)、60/35/5 IOA/NVC/t-BAA(实施例 45)、60/35/5 INA/NVC/t-BAA(实施例 46 和 47)。

根据加速老化试验方法 I 将实施例 44-47 的粘结制品置于 90%相对湿度下在 80℃放置 16 小时，随后测定制品的脱粘、雾度和针孔。结果列于表 5。

实施例 48-56

将 21.0g IOA 和 9.0g N-乙烯基己内酰胺(NVC)(单体比为 70/30(IOA/NVC))与 0.01g Irgacure 651 光引发剂掺混在一起。随后用氮气将该混合物吹扫约 2 分钟，用紫外光部分光致聚合至粘度至少上升至 200mPa.s(200cps)(使用 Brookfield 粘度计测得)。向混合物中再加入 0.04g Irgacure™ 651 光引发剂，在转筒上搅拌该组合物约 30 分钟使之溶解。

随后根据涂覆方法 A 和固化方法 B 制得制品。各实施例制品的结构列于表 6，其中的缩写表示：C=透明聚碳酸酯圆盘，A=粘合剂，A1=包括一层与粘合剂组合物接触的铝层的基片，ST=包括一层与粘合剂组合物接触的半透明层的基片。

接着对试样进行加速老化试验方法 II 的试验，结果列于表 6。

实施例 57-65

根据实施例 48-56 所述分别制得制品，但是粘合剂组合物包括单体比为 68/32 的 EHA/NVC。实施例 57-65 的制品结构列于表 6 并且缩写的含义如上面实施例 48-56 所述。

接着对试样进行加速老化试验方法 II 的试验，结果列于表 6。

实施例 66A 和 66B

根据实施例 19 制得夹在两片经硅氧烷处理的 PET 剥离衬里之间的圆盘状 EHA/NVC 64/34 粘合剂膜，形成粘合剂制品。如下所述使用 EHA/NVC 64/34 粘合剂膜制得粘结制品。

根据 EP 729,141 第 6 栏第 14-46 行所述的方法将聚碳酸酯注塑至构成母盘的模具中，制得适合作为 DVD 盘的圆盘状聚碳酸酯基片，其记录容量为 8 千兆字节，外径 120mm，厚 12mm，中心孔直径 15mm。该圆盘状聚碳酸酯基片具有第一主表面和与第一主表面相反的第二主表面，第二主表面包括由形成圆盘的注塑法形成的凹槽（即信息）。如 EP 729,141 第 6 栏第 47-55 行所述，将一层约 50nm 厚的铝层溅镀在第二主表面的凹槽结构上。

如下所述使用三真空室制得粘结的 DVD 制品。将一个半透明圆盘置于第一真空室中并定位于上真空板的中央，同时将该第一真空室抽真空。从粘合剂制品上除去所述圆盘状粘合剂制品的第一衬里，露出粘合剂膜。将该带有第二剥离衬里的粘合剂制品的表面置于第二真空室的下真空板（剥离衬里一面朝下）中并抽真空。通过气动闭合系统闭合两个真空室，形成第三真空室。将第三真空室抽真空至约 0.08 毫巴压力。将下真空室加压至约 1 巴，使下真空板上升，使圆盘状粘合剂制品的粘合剂表面与聚碳酸酯圆盘的含数据金属化半透明表面接触。将组件的该结构保持约 3 秒钟，此时释放顶板的真空。将第二真空室抽真空至约 0.08 毫巴，使下粘结板和现在在其上面的粘结组件与上真空板脱离。接着取出粘结的组件，将其置于上真空板上。除去第二剥离衬里，露出粘合剂膜。如上所述使位于下真空板上的第二聚碳酸酯圆盘的铝表面与露出的粘合剂接触，形成粘结的 DVD 制品。

根据 DVD 性能试验方法试验粘结的 DVD 制品（实施例 66A）。该 DVD 制品能

被光学读取机读取，通过该试验。

将第二片粘结的 DVD 制品(实施例 66B)在 85%相对湿度和 80℃下进行 100 小时加速老化，随后根据 DVD 性能试验方法进行试验。该 DVD 制品能被光学读取机读取，通过该试验。

胶乳聚合方法

在一个装有回流冷凝器、温度计、搅拌器和氮气入口的四颈烧瓶中加入 150g 去离子(DI)水、0.75g Rhodacal DS-10 十二烷基苯磺酸钠表面活性剂(Rhone-Poulenc)、33g EHA 和 17gNVC。在氮气气氛中将该反应混合物搅拌并加热至 60℃。当批料温度稳定在 60℃后，向反应器中加入 0.10g 过硫酸钾引发剂以引发聚合。在 60℃反应 1 小时后，将批料温度升至 70℃。在该温度使反应持续 2 小时以完成聚合，形成 2EHA/NVC(66/34)胶乳组合物。反应后，将批料冷却至室温，用粗平布过滤以除去凝固物(如果批料中存在的话)。

将 100g EHA/NVC(66/34)组合物、0.8Triton GR5M 磺基琥珀酸二辛酯钠(Union Carbide)、1.0g Polyphobe 101(Union Carbide)和 0.3g 氢氧化铵混合在一起以增加胶乳组合物的粘度，降低表面张力。

接着将该胶乳聚合物倒在 T-50 剥离衬里(带 50 微米 PET 背衬，涂覆硅氧烷剥离化合物(CPFilms, Martinsville, VA)上，并用手将其拉过床衬刮刀涂覆段。刮刀和床间的间隔设定为比背衬的厚度大 254 微米。在室温将涂覆膜空气干燥约 5 分钟，随后在 65℃的强制空气烘箱中放置 10 分钟。接着将烘箱设定的温度上升至 121℃并在该温度保持约 10 分钟。随后将温度升至 149℃并在该温度保持 20 分钟，此时将其从烘箱中取出并冷却至室温，形成胶乳粘合剂膜。达到室温后，在干的胶乳粘合剂膜上覆盖 P10 剥离衬里，它带有 50 微米 PET 背衬，涂覆硅氧烷剥离化合物(COFilms)。

经肉眼观察，该粘合剂膜是光学透明的。

实施例 67

将上述干燥的胶乳粘合剂膜层压在透明聚碳酸酯圆盘上，随后与第二透明聚碳酸酯圆盘接触，形成粘结制品。

用肉眼观察，该粘结制品是光学透明的。

实施例 68

根据实施例 67 所述的方法制得第二个粘结制品，但是一片基片是透明的聚碳酸酯圆盘，而另一片基片是带铝表面层的聚碳酸酯圆盘。

对该制品进行肉眼检查。该粘结制品不脱粘，铝表面具有反射性。

溶液聚合方法

在一个 1 升的瓶子中将 97.84g 丙烯酸异辛酯 (IOA)、48.26g N-乙烯基己内酰胺、35.75g 异丙醇、143.0g 乙酸乙酯和 0.2925g Vazo™ 67 热引发剂(杜邦)混合在一起。使用流量为 1 升/分钟的氮气吹扫 2 分钟使混合物脱氧。密封该瓶子，将其在 57℃ 的旋转水浴中放置 24 小时进行聚合。形成的聚合物测得的在 0.15g/dl 浓度的乙酸乙酯中的特性粘度为 0.238dl/g。测得的固体含量为 43.07%。

溶液聚合物的涂覆和干燥

将一部分上述溶液聚合物倒入 50 微米厚的 Furon B22 剥离衬里 (PET 膜，涂覆有硅氧烷剥离涂层 (Furon Company, Worcester, Ma)) 上并用手将其拉过床衬刮刀涂覆段。刮刀和床间的间隙设定为比背衬的厚度大 254 微米。将涂覆粘合剂膜空气干燥 10 分钟，随后放入 65℃ 的强制空气烘箱中，在 5 分钟内将烘箱的温度上升至 121℃ 并在该温度保持 20 分钟。从烘箱中取出粘合剂膜并冷却至室温，此时在其上覆盖 P-10 剥离衬里 (50 微米厚的 PET 膜，涂覆硅氧烷剥离涂层，与 Furon B22 剥离衬里相比，该涂层与该干的粘合剂膜具有更低的粘性)。从剥离衬里上除去一部分粘合剂膜，用肉眼观察，发现它是光学透明的。

粘结溶液聚合物粘合剂膜

如下所述使用第一和第二聚碳酸酯基片制得要试验的粘结制品，所述基片直径 120mm，厚 0.6mm，具有 15mm 直径的中央孔。使粘合剂膜和第一聚碳酸酯基片通过一个粘结辊隙，同时施加压力使粘合剂膜转移至第一基片上，将粘合剂膜粘附在第一聚碳酸酯基片上。然后使带粘合剂膜的基片和第二聚碳酸酯基片通过一个粘结辊隙，使第一基片的粘合剂膜涂覆表面与第二基片接触，将第二聚碳酸酯基片粘附在带粘合剂膜的第一基片上，形成粘结制品。在粘结过程中使用两个对置的带有真空吸持垫的大转轮。

用肉眼观察粘结制品，发现是光学透明的。

表 1

实施 例	组分	配方	制品	条件	脱 粘	腐 蚀	针 孔
1	IOA/NVC	66/34	C/A/C ¹	80℃、 90%相 对湿 度、 16 小 时	无	NA ⁴	NA
2	IOA/NVC	65/35	C/A/C		无	NA	NA
3	IOA/NVC	64/36	C/A/C		无	NA	NA
4	IOA/NVC	60/40	C/A/C		无	NA	NA
5	EHA/NVC	65/35	C/A/C		无	NA	NA
6	EHA/NVC	64/36	C/A/C		无	NA	NA
7	INA/NVC	62/38	C/A/C		无	NA	NA
8	INA/NVC	61/39	C/A/C		无	NA	NA
9	INA/NVC	60/40	C/A/C		无	NA	NA
10	INA/NVC	55/45	C/A/C		无	NA	NA
11	INA/NVP	62/38	C/A/C		无	NA	NA
12	INA/NVP	61/39	C/A/C		无	NA	NA
13	INA/NVP	60/40	C/A/C		无	NA	NA
14	IOA/DMA	60/40	C/A/C		无	NA	NA
15	EHA/NVC	68/32	C/A/A1 ²		无	NT ⁵	NT
16	INA/NVC	55/45	C/A/C	80℃、 90%RH 1000hr	无	无	6
17	INA/NVC	60/40	A1/A/ST ³		无	无	无
18	INA/NVC	65/35	A1/A/ST		无	无	2
19	EHA/NVC	66/34	A1/A/C	80℃、 90%RH 、 900hr	无	无	5
20	EHA/NVC	66/34	A1/A/ST		无	无	1
21	EHA/NVC	66/34	A1/A/ST		无	无	2
22	EHA/NVC/(Et ₃)SiH	66/34/0.4	A1/A/ST		无	无	3

1 C=聚碳酸酯 A=粘合剂

2 A1=铝

3 ST=半透明

4 NA=不适用

5 NT=未试验

表 2

实施 例	组分	配方	制品	分离[开始分离的磅力](N)
23	IOA/NVC	68/32	A1/A/A1	[209]930
24	IOA/NVC	66/34	A1/A/A1	[240, 260]1068, 1156
25	IOA/NVC	64/36	A1/A/A1	[254, 300]1130, 1334
26	IOA/NVC	62/38	A1/A/A1	[332]1477
27	IOA/NVC	60/40	A1/A/A1	[334]1486
28	EHA/NVC	68/32	A1/A/ST	[205, 198, 240] 912, 881, 1068
29	INA/NVC	55/45	A1/A/ST	[282]1254
23	IOA/NVC	70/30	A1/A/ST	[305]1357
31	IOA/NVC	68/32	A1/A/ST	[242, 255]1076, 1134

表 3A

实施例	组分	配方	-30℃的 G' $1 \times 10^8 \text{Pa}$	23℃的 G' $1 \times 10^5 \text{Pa}$	80℃的 G' $1 \times 10^4 \text{Pa}$
32	IOA/NVC	66/34	4.8	14.9	10.1
33	IOA/NVC	65/35	4.63	15.1	10.8
34	IOA/NVC	64/36	4.27	15.1	9.34
35	EHA/NVC	66/34	2.83	6.06	9.36
36	EHA/NVC	65/35	3.33	5.25	9.05
37	EHA/NVC	64/36	3.1	5.45	9.29
38	INA/NVC	61/39	3.96	27.2	17.5

表 3B

实施 例	配方	与 SS ¹ 的剥离粘 性(盎司/英寸) ⁶		180°剥离粘性(盎司/英寸) ⁶					
		15min	72hr	C ²	C	Al/C ³	Al/C	ST/C ⁴	ST/C
				15min	72hr	15min	72hr	15min	72hr
32	IOA/NVC	61.8	87.2	50.2	63	22	59.8	28	56.7
33	IOA/NVC	62.4	81.4	71.6	94.8	NT ⁵	NT	NT	NT
34	IOA/NVC	42.8	77.8	31.2	NT	NT	NT	NT	NT
35	EHA/NVC	55.2	72.8	69.9	82	50.4	70.9	58.1	68.4
36	EHA/NVC	57.6	65.2	NT	NT	NT	NT	NT	NT
37	EHA/NVC	60.2	75.6	NT	NT	NT	NT	NT	NT
38	INA/NVC	18.6	33.2	27.8	61.8	25.6	54	23.1	55.6

1=不锈钢

2=与聚碳酸酯基片的剥离粘性

3=与聚碳酸酯基片的铝表面的剥离粘性

4=与聚碳酸酯基片的半透明表面的剥离粘性

5 NT=未试验

6 $0.010945 \times \text{盎司/英寸} = \text{N/mm}$

表 4

实施例	组分	配方	透射%
39	IOA/NVC	68/32	92.85
40	IOA/NVC	66/34	92.72
41	EHA/NVC	68/32	92.81
42	EHA/NVC	66/34	92.72
43	INA/NVC	61/39	92.22

表 5

实施例	组分	配方	条件	结果
44	EHA/NVC/t-BAA	60/35/5	85℃, 85%RH, 16hr	未脱粘或起雾
45	IOA/NVC/t-BAA	60/35/5	85℃, 85%RH, 16hr	未脱粘或起雾
46	INA/NVC/t-BAA	60/35/5	85℃, 85%RH, 16hr	未脱粘或起雾
47	INA/NVC/t-BAA	60/35/5	85℃, 85%RH, 16hr	未脱粘或起雾

表 6

实施例	组分	配方	制品	脱粘	腐蚀	针孔
48	IOA/NVC	70/30	C/A/A1	无	无	2
49	IOA/NVC	70/30	C/A/A1	无	无	无
50	IOA/NVC	70/30	C/A/A1	无	无	无
51	IOA/NVC	70/30	A1/A/A1	无	无	无
52	IOA/NVC	70/30	A1/A/A1	无	无	无
53	IOA/NVC	70/30	A1/A/A1	无	无	无
54	IOA/NVC	70/30	A1/A/ST	无	无	无
55	IOA/NVC	70/30	A1/A/ST	无	无	无
56	IOA/NVC	70/30	A1/A/ST	无	无	无
57	EHA/NVC	68/32	C/A/A1	无	无	16
58	EHA/NVC	68/32	C/A/A1	无	无	2
59	EHA/NVC	68/32	C/A/A1	无	无	无
60	EHA/NVC	68/32	A1/A/A1	无	无	无
61	EHA/NVC	68/32	A1/A/A1	无	无	无
62	EHA/NVC	68/32	A1/A/A1	无	无	无
63	EHA/NVC	68/32	A1/A/ST	无	无	无
64	EHA/NVC	68/32	A1/A/ST	无	无	无
65	EHA/NVC	68/32	A1/A/ST	无	无	无

其它实例在下列权利要求书中。

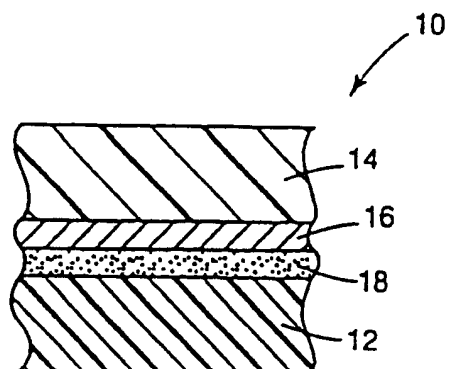


图 1

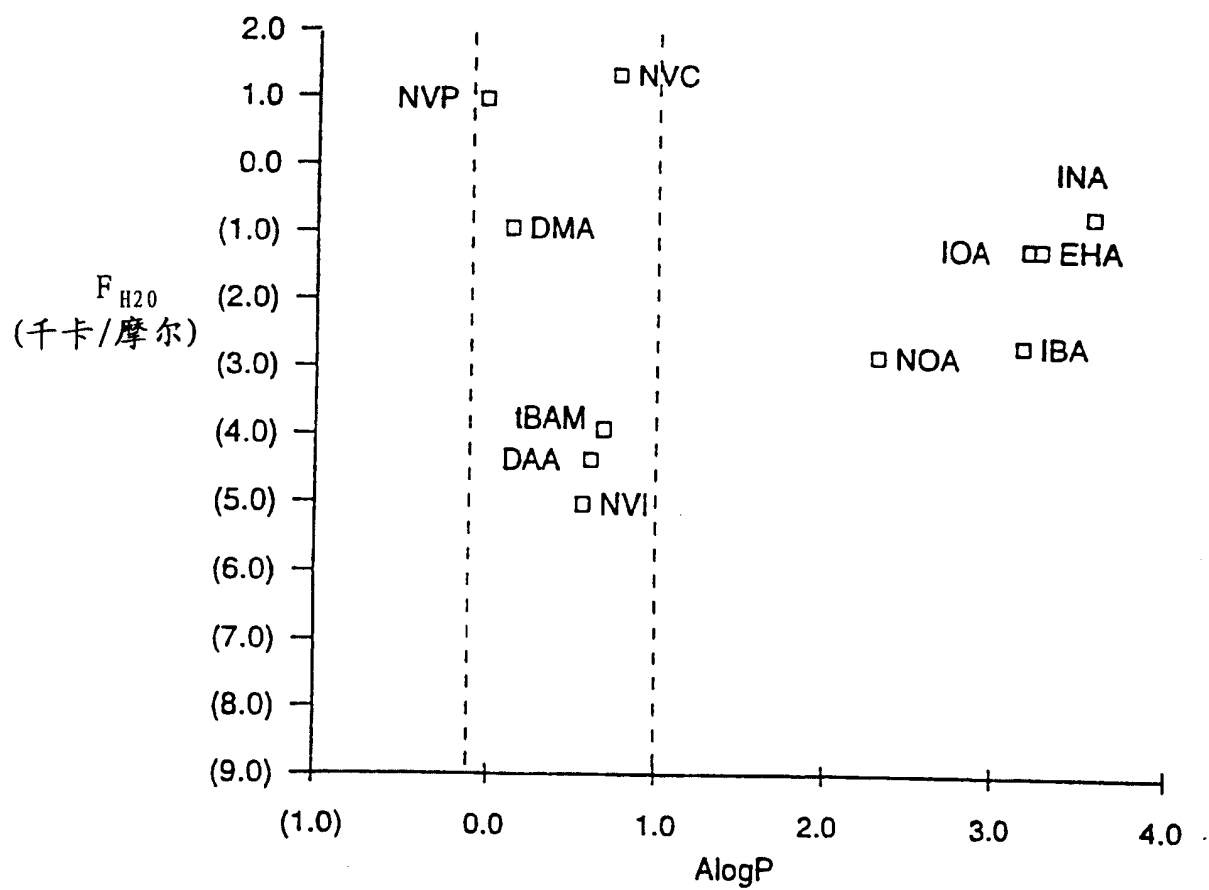


图 2