



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1989216 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200580025284.9

(22) 申请日 2005.07.07

(30) 优先权数据

10/901,629 2004.07.29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/024093 2005.07.07

(87) PCT申请的公布数据

W02006/023143 EN 2006.03.02

(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 艾伯特·I·埃费拉茨 卢盈裕

朗·N·阮 夏剑辉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C09J 7/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1466602 A, 2004.01.07, 全文.

US 2002/0098361 A1, 2002.07.25, 全文.

US 2003/0192638 A1, 2003.10.16, 全文.

US 2003/0119970 A1, 2003.06.26, 全文.

CN 1362984 A, 2002.08.07, 全文.

EP 0349232 A2, 1990.01.03, 全文.

US 6734256 B1, 2004.05.11, 全文.

审查员 艾变开

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物压敏粘合剂

(57) 摘要

本发明提供制品,其包括光学膜和在光学膜至少一个外表面上的光学透明压敏粘合剂层。此外,本发明提供制品,其包括当与除气基底附着时防止气泡形成的压敏粘合剂层。各种制品中的压敏粘合剂层含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物。

1. 一种制品,其包括:
 - a) 光学膜,具有第一主外表面和与第一主外表面相对的第二主外表面;
 - b) 基底;和
 - c) 置于光学膜的所述第一主外表面和所述基底之间的光学透明的压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层包括(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,所述共聚物包括
 - i. 至少两种 A 嵌段聚合单元,其是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物,每种 A 嵌段其 Tg 至少 50°C,所述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物含有 20 ~ 50wt. % 的 A 嵌段;和
 - ii. 至少一种 B 嵌段聚合单元,其是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物,所述 B 嵌段其 Tg 不大于 20°C,所述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物包括 50 ~ 80wt. % 的 B 嵌段,其中所述的 A 嵌段聚合单元以平均尺寸小于 150nm 的纳米区域存在于 B 嵌段聚合单元的基质中。
2. 如权利要求 1 所述的制品,其中第一单体组合物包括甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸异丙酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸苯酯,甲基丙烯酸苄酯,或其组合。
3. 如权利要求 1 所述的制品,其中第二单体组合物包括具有 4 ~ 18 个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。
4. 如权利要求 1 所述的制品,其中(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物其在 25°C 下的储能模量 G' 为 $5.1\text{Pa} < \log(G')$ 和在 150°C 下为 $4.4\text{Pa} < \log(G')$ 。
5. 如权利要求 1 所述的制品,其中所述基底包括选自聚碳酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯的除气层。
6. 如权利要求 1 所述的制品,其中所述基底是剥离衬垫。
7. 一种制品,其包括:
 - a) 光学膜,具有第一主外表面和与第一主外表面相对的第二主外表面;
 - b) 与所述光学膜的第一主外表面相邻的第一光学透明的压敏粘合剂,所述第一光学透明的压敏粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,所述共聚物包括
 - i. 至少两种 A 嵌段聚合单元,其是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物,每种 A 嵌段其 Tg 至少 50°C,所述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物含有 20 ~ 50wt. % 的 A 嵌段;和
 - ii. 至少一种 B 嵌段聚合单元,其是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物,所述 B 嵌段其 Tg 不大于 20°C,所述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物包括 50 ~ 80wt. % 的 B 嵌段其中所述的 A 嵌段聚合单元以平均尺寸小于 150nm 的纳米区域存在于 B 嵌段聚合单元的基质中;和
 - c) 与所述光学膜的第二主外表面相邻的第二粘合剂。
8. 如权利要求 7 所述的制品,其中第二粘合剂是光学透明的压敏粘合剂。
9. 如权利要求 7 所述的制品,还包括与第一光学透明的压敏粘合剂或第二粘合剂中的至少一个的外表面附着的基底。

10. 如权利要求 9 所述的制品,其中所述基底是剥离衬垫。

11. 一种制品,其包括:

第一基底和第二基底,其中第一基底或第二基底中的至少一个是除气基底;和

置于第一基底和第二基底之间的压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层包括(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,所述共聚物包括

i. 至少两种 A 嵌段聚合单元,其是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物,每种 A 嵌段其 T_g 至少 50°C ,所述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物含有 20 ~ 50wt. % 的 A 嵌段;和

ii. 至少一种 B 嵌段聚合单元,其是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物,所述 B 嵌段其 T_g 不大于 20°C ,所述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物包括 50 ~ 80wt. % 的 B 嵌段,

其中所述的 A 嵌段聚合单元以平均尺寸小于 150nm 的纳米区域存在于 B 嵌段聚合单元的基质中,

所述嵌段共聚物其储能模量 G' 随温度变化,其中在 25°C 下为 $5.1\text{Pa} < \log(G')$ 和在 150°C 下为 $4.4\text{Pa} < \log(G')$ 。

12. 如权利要求 11 所述的制品,其中第一基底是包括聚碳酸酯或聚(甲基丙烯酸甲酯)的除气基底。

(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物压敏粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及包括含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物的压敏粘合剂的制品。

背景技术

[0002] 压敏粘合剂具有大量的商业应用。尽管各种压敏粘合剂组合物是已知的,但并不是所有的组合物都适用于需要光学透明性的光学应用中。在这种应用中,通常需要在光学元件或产品的制造和寿命中压敏粘合剂保持光学透明。

[0003] 当与一些光学膜或其他基底组合使用时,一些已知的压敏粘合剂的稳定性,透明性,粘合强度或其组合可能受到不利影响。例如,已知的是含有聚碳酸酯或聚(甲基丙烯酸甲酯)的基底在一定环境条件下(例如,高温或高湿)除气(即,释放气体物质),从而在相邻层如粘合剂层中形成气泡。气泡可能弱化除气基底和待层压的另一层之间的粘合。光学元件或产品的粘合剂层中的分层和起泡通常是不需要的。即使在非光学应用中,粘合剂层中的起泡和分层也是不需要的。

[0004] 发明概述

[0005] 提供制品,其包括光学膜和在光学膜至少一个外表面上的光学透明的压敏粘合剂层。此外,提供制品,其包括当与除气基底粘附时防止气泡形成的压敏粘合剂层。各种制品中的压敏粘合剂层包括(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物。

[0006] 在一个方面中,提供一种制品,其包括光学膜,基底,和置于光学膜和基底之间的光学透明的压敏粘合剂层。压敏粘合剂层含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,该共聚物包括至少两种A嵌段聚合单元和至少一种B嵌段聚合单元的反应产物。每种A嵌段是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物。B嵌段是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物。每种A嵌段其T_g至少50°C,B嵌段其T_g不大于20°C。按嵌段共聚物重量计,(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物含有20~50wt.%的A嵌段和50~80wt.%的B嵌段。

[0007] 这种制品可按下述制备:将光学透明的压敏粘合剂层涂布到光学膜或基底中的至少一个的外表面上;和形成其中光学透明的压敏粘合剂层置于光学膜和基底之间的叠层。

[0008] 此外,提供一种制品,其包括光学膜,第一光学透明的压敏粘合剂层,和第二粘合剂层。光学膜具有第一主外表面和与第一主外表面相对的第二主外表面。第一光学透明的压敏粘合剂层与光学膜的第一主外表面相邻,第二粘合剂层与光学膜的第二主外表面相邻。第一光学透明的压敏粘合剂层含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,该共聚物包括至少两种A嵌段聚合单元和至少一种B嵌段聚合单元的反应产物。每种A嵌段是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物。B嵌段是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物。每种A嵌段其T_g至少50°C,B嵌段其T_g不大于20°C。按嵌段共聚物重量计,(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物含有20~50wt.%的A嵌段和50~80wt.%的

B 嵌段。第二粘合剂可以是压敏粘合剂,加热活化的粘合剂,结构粘合剂,或非粘性粘合剂。
[0009] 这种制品可按下述制备:提供具有第一主外表面和第二主外表面的光学膜;将第一光学透明的压敏粘合剂层涂布到光学膜的第一主外表面上;和将第二粘合剂层涂布到光学膜的第二主外表面上。

[0010] 在另一个方面中,提供一种制品,其包括第一基底,第二基底,和置于第一基底和第二基底之间的压敏粘合剂层。第一基底或第二基底中的至少一个是除气基底。压敏粘合剂层含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,该共聚物包括至少两种 A 嵌段聚合单元和至少一种 B 嵌段聚合单元的反应产物。每种 A 嵌段是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物。B 嵌段是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物。每种 A 嵌段其 T_g 至少 50°C , B 嵌段其 T_g 不大于 20°C 。按嵌段共聚物重量计,嵌段共聚物含有 20 ~ 50wt. % 的 A 嵌段和 50 ~ 80wt. % 的 B 嵌段。(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物其在 25°C 下的储能模量 G' 为 $5.1\text{Pa} < \log(G')$ 和在 150°C 下为 $4.4\text{Pa} < \log(G')$ 。本文中,术语“Pa”指帕斯卡。

[0011] 这种制品可按下述制备:提供第一基底和第二基底,其中第一基底或第二基底中的至少一个是除气基底;和形成其中压敏粘合剂层置于第一基底和第二基底之间的叠层。

[0012] 上面的发明概述不意图描述本发明的每个公开实施方案或每种实施。下面的详细说明更具体地阐明了这些实施方案。

附图说明

[0013] 结合附图考虑下面各实施方案的详细说明可以更完全地理解上述各方面,在附图中:

[0014] 图 1 是示例性(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物中 $\log(G')$ 对温度的曲线,其中 G' 是储能模量。

具体实施方式

[0015] 提供制品,其包括光学膜和与光学膜至少一个外表面相邻的光学透明的压敏粘合剂层。所述制品还包括例如基底,另一个粘合剂层,或其组合。

[0016] 此外,提供制品,其包括置于两个基底之间的压敏粘合剂层,其中至少一个基底是除气基底。当与除气基底相邻时,压敏粘合剂层防止气泡形成。

[0017] 还提供制造各种制品的方法。

[0018] 压敏粘合剂层

[0019] 所述制品包括含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物的压敏粘合剂层。本文中,术语“(甲基)丙烯酸酯”指从丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,或其衍生物制备的聚合材料。

[0020] 本文中,术语“聚合物”指是均聚物或共聚物的聚合材料。本文中,术语“均聚物”指是一种单体的反应产物的聚合材料。本文中,术语“共聚物”指是至少两种不同单体的反应产物的聚合材料。本文中,术语“嵌段共聚物”指通过使至少两种不同聚合嵌段相互共价结合形成的共聚物。两种不同的聚合嵌段称作 A 嵌段和 B 嵌段。

[0021] 本文中,术语“压敏粘合剂”指具有以下性能的粘合剂:(1) 强大和永久的粘性;

(2) 用不超过手指的压力粘合 ;(3) 具有在被粘物上固定的足够能力 ;和 (4) 从被粘物上彻底除去的足够内聚强度。

[0022] 压敏粘合剂层含有嵌段共聚物,该共聚物包括至少两种 A 嵌段聚合单元和至少一种 B 嵌段聚合单元的反应产物(即,至少两种 A 嵌段聚合单元与至少一种 B 嵌段聚合单元共价结合)。每种 A 嵌段其 T_g 至少 50°C,其是含有甲基丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸芳烷酯,甲基丙烯酸芳酯,或其组合的第一单体组合物的反应产物。B 嵌段其 T_g 不大于 20°C,其是含有(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸杂烷基酯,乙烯基酯,或其组合的第二单体组合物的反应产物。按嵌段共聚物重量计,嵌段共聚物含有 20 ~ 50wt. % 的 A 嵌段和 50 ~ 80wt. % 的 B 嵌段。

[0023] 压敏粘合剂层中的嵌段共聚物可以是三嵌段共聚物(即,(A-B-A)结构)或星形嵌段共聚物(即,(A-B)_n-结构,其中 n 是至少 3 的整数)。星形嵌段共聚物也称作放射共聚物,具有各分枝延伸的中心点。

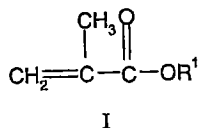
[0024] 每种 A 嵌段聚合单元以及每个 B 嵌段聚合单元可以是均聚物或共聚物。A 嵌段通常是端部嵌段(即,A 嵌段形成共聚材料的端部),B 嵌段通常是中间嵌段(即,B 嵌段形成共聚材料的中间部分)。A 嵌段通常是热塑性材料的硬嵌段,B 嵌段通常是弹性材料的软嵌段。

[0025] A 嵌段倾向于比 B 嵌段更刚性(即,A 嵌段具有比 B 嵌段更高的玻璃化转变温度)。本文中,术语“玻璃化转变温度”或“T_g”指聚合材料从玻璃态(例如,脆度,硬度,和刚性)转变到橡胶态(例如,韧性和弹性)的温度。例如可以使用诸如差分扫描量热法(DSC)或动态机械分析(DMA)等技术测定 T_g。A 嵌段其 T_g 至少 50°C,而 B 嵌段其 T_g 不大于 20°C。A 嵌段倾向于为(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物提供结构和内聚强度。

[0026] 嵌段共聚物通常在至少约 25°C ~ 约 150°C 的温度下具有有序的多相态。由于 A 嵌段具有十分不同于 B 嵌段的溶解度参数,因此 A 嵌段相和 B 嵌段相通常被分离。嵌段共聚物在较软弹性 B 嵌段的基质中可以具有增强 A 嵌段区(例如,纳米区)的差异区。即,嵌段共聚物通常在基本上连续的 B 嵌段相中具有分散的不连续的 A 嵌段相。

[0027] 每种 A 嵌段是含有至少一种式 I 的甲基丙烯酸酯单体的第一单体混合物的反应产物

[0028]



[0029] 其中 R¹ 是烷基(即,根据式 I 的单体可以是甲基丙烯酸烷基酯),芳烷基(即,根据式 I 的单体可以是甲基丙烯酸芳烷酯),或芳基(即,根据式 I 的单体可以是甲基丙烯酸芳酯)。适合的烷基通常具有 1 ~ 6 个碳原子。当烷基具有超过 2 个碳原子时,烷基可以是支链或环状。适合的芳烷基(即,芳烷基是被芳基取代的烷基)通常具有 7 ~ 12 个碳原子,而适合的芳基通常具有 6 ~ 12 个碳原子。

[0030] 根据式 I 的示例性单体包括甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸异丙酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸苄酯。

[0031] 除了式 I 的单体之外, A 嵌段可以含有高达 10wt. % 的极性单体, 如 (甲基) 丙烯酸, (甲基) 丙烯酰胺, 或 (甲基) 丙烯酸羟烷酯。这些极性单体例如可用于调节 A 嵌段的 Tg (即, Tg 保持至少 50°C) 和内聚强度。此外, 在需要时, 这些极性单体可用作化学或离子交联的反应位点。

[0032] 本文中, 术语“ (甲基) 丙烯酸” 指丙烯酸和甲基丙烯酸。本文中, 术语“ (甲基) 丙烯酰胺” 指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。(甲基) 丙烯酰胺可以是 N-烷基 (甲基) 丙烯酰胺或 N,N-二烷基 (甲基) 丙烯酰胺, 其中烷基取代基具有 1~10, 1~6, 或 1~4 个碳原子。示例性 (甲基) 丙烯酰胺包括丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-甲基丙烯酰胺, N-甲基甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基甲基丙烯酰胺和正辛基丙烯酰胺。

[0033] 本文中, 术语“ (甲基) 丙烯酸羟烷酯” 指丙烯酸羟烷酯或甲基丙烯酸羟烷酯, 其中羟基取代的烷基具有 1~10, 1~6, 或 1~4 个碳原子。示例性 (甲基) 丙烯酸羟烷酯包括丙烯酸 2-羟乙酯, 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。

[0034] 嵌段共聚物中的 A 嵌段可以相同或不同。在一些嵌段共聚物中, 每种 A 嵌段是聚 (甲基丙烯酸甲酯)。在更具体的例子中, 嵌段共聚物可以是其中每个端部嵌段是聚 (甲基丙烯酸甲酯) 的三嵌段或星形嵌段共聚物。

[0035] 每种 A 嵌段的重均分子量 (Mw) 通常至少约 5,000g/mole。在一些嵌段共聚物中, A 嵌段其重均分子量至少约 8,000g/mole 或至少约 10,000g/mole。A 嵌段的重均分子量通常小于约 30,000g/mole 或小于约 20,000g/mole。A 嵌段的重均分子量例如可以是约 5,000~约 30,000g/mole, 约 10,000~约 30,000g/mole, 约 5,000~约 20,000g/mole, 或约 10,000~约 20,000g/mole。

[0036] 每种 A 嵌段其 Tg 至少 50°C。在一些实施方案中, A 嵌段其 Tg 为至少 60°C, 至少 80°C, 至少 100°C, 或至少 120°C。Tg 通常不大于 200°C, 不大于 190°C, 或不大于 180°C。例如, A 嵌段的 Tg 可以是 50°C~200°C, 60°C~200°C, 80°C~200°C, 100°C~200°C, 80°C~180°C, 或 100°C~180°C。

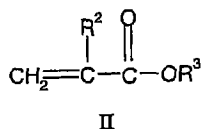
[0037] A 嵌段可以是热塑性的。本文中, 术语“热塑性” 指当加热时流动而当冷却到室温时返回至原始状态的聚合材料。然而, 在一些条件下 (例如, 在需要耐溶剂性或耐高温性的应用中), 热塑性嵌段共聚物可以共价交联。在交联后, 材料失去热塑性特性, 并变成热固性材料。本文中, 术语“热固性” 指经加热不熔化和不溶解并经冷却不能返回至原始化学状态的聚合材料。热固性材料倾向于不溶解且不能流动。在一些应用中, (甲基) 丙烯酸酯嵌段共聚物是一种在形成含有能够共价交联的嵌段共聚物的涂层的过程中或之后转化成热固性材料的热塑性材料。

[0038] B 嵌段是含有 (甲基) 丙烯酸烷基酯, (甲基) 丙烯酸杂烷基酯, 乙烯基酯, 或其组合的第二单体组合物的反应产物。本文中, 术语“ (甲基) 丙烯酸烷基酯” 指丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。本文中, 术语“ (甲基) 丙烯酸杂烷基酯” 指丙烯酸杂烷基酯或甲基丙烯酸杂烷基酯, 其中杂烷基具有至少两个碳原子和至少一个链中杂原子 (例如, 硫或氧)。

[0039] 示例性乙烯基酯包括但不限于乙酸乙烯基酯, 2-乙基-己酸乙烯基酯和新癸酸乙烯基酯。

[0040] 示例性 (甲基) 丙烯酸烷基酯和 (甲基) 丙烯酸杂烷基酯通常是式 II

[0041]



[0042] 其中 R^2 是氢或甲基；和 R^3 是 C_{3-18} 烷基或 C_{2-18} 杂烷基。当 R^2 是氢时（即，根据式 II 的单体是丙烯酸酯）， R^3 基团可以是直链，支链，环状，或其组合。当 R^2 是甲基（即，根据式 II 的单体是甲基丙烯酸酯）和 R^3 具有 3 或 4 个碳原子时， R^3 基团可以是直链。当 R^2 是甲基和 R^3 具有至少 5 个碳原子时， R^3 基团可以是直链，支链，环状，或其组合。

[0043] 适合的根据式 II 的单体包括但不限于丙烯酸正丁酯，丙烯酸癸酯，丙烯酸 2-乙氧基乙酯，甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯，丙烯酸异戊酯，丙烯酸正己酯，甲基丙烯酸正己酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸异癸酯，丙烯酸异壬酯，丙烯酸 2-乙基己酯，甲基丙烯酸 2-乙基己酯，丙烯酸异辛酯，甲基丙烯酸异辛酯，丙烯酸异十三烷酯，丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酸 2-甲氧基乙酯，丙烯酸 2-甲基丁基酯，丙烯酸 4-甲基-2-戊酯，丙烯酸正辛酯，丙烯酸正丙酯，和甲基丙烯酸正辛酯。

[0044] 没有市售或不能直接聚合的从根据式 II 的单体制备的（甲基）丙烯酸酯嵌段可以通过酯化或酯交换反应提供。例如，可以水解市售（甲基）丙烯酸酯，然后用醇酯化，以提供所需（甲基）丙烯酸酯。这种方法在 B 嵌段中留下一些残余酸。可选择地，通过（甲基）丙烯酸低级烷酯与高级烷基醇直接酯交换，可以从（甲基）丙烯酸低级烷酯衍生得到（甲基）丙烯酸高级烷酯。

[0045] B 嵌段可以包括高达约 30wt. % 的极性单体，只要 B 嵌段的 T_g 不大于 20°C 。极性单体包括但不限于（甲基）丙烯酸；（甲基）丙烯酰胺如 N-烷基（甲基）丙烯酰胺和 N,N-二烷基（甲基）丙烯酰胺；（甲基）丙烯酸羟烷酯；和 N-乙烯基内酰胺如 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺。极性单体可以包括在 B 嵌段中，以调节 B 嵌段的 T_g 或内聚强度。此外，在需要时，这些极性单体可用作化学或离子交联的反应位点。

[0046] B 嵌段通常其 T_g 不大于 20°C 。在一些实施方案中，B 嵌段其 T_g 不大于 10°C ，不大于 0°C ，不大于 -5°C ，或不大于 -10°C 。 T_g 通常不小于 -80°C ，不小于 -70°C ，或不小于 -50°C 。例如，B 嵌段的 T_g 可以是 $-70^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ ， $-60^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ ， $-70^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ ， $-60^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ ， $-70^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ ， $-60^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ ， $-70^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ ，或 $-60^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 。

[0047] B 嵌段倾向于是弹性的。本文中，术语“弹性”指可被拉伸至其原始长度至少两倍并经释放可收缩回约其原始长度的聚合物。在一些压敏粘合剂组合物中，加入另外的弹性材料。加入的弹性材料不应影响压敏粘合剂组合物光学透明性或粘合性能（例如，储能模量）有不利影响。B 嵌段的化学性可能影响嵌段共聚物的粘着性（例如，根据使用动态机械分析具有较低橡胶态平稳储能模量的嵌段共聚物更具有粘性）。

[0048] 在一些实施方案中，根据式 II 的单体是（甲基）丙烯酸烷基酯，其中烷基具有 4 ~ 18, 4 ~ 10, 4 ~ 6, 或 4 个碳原子。在一些例子中，单体是丙烯酸酯。丙烯酸酯单体比其甲基丙烯酸酯对应物刚性低。例如，B 嵌段可以是聚（丙烯酸正丁酯）。

[0049] B 嵌段的平均分子量通常至少约 30,000g/mole。在一些嵌段共聚物中，B 嵌段其平均分子量为至少约 40,000g/mole 或至少约 50,000g/mole。平均分子量通常不大于约 200,000g/mole。B 嵌段通常其平均分子量不大于 150,000g/mole，不大于约 100,000g/

mole,或不大于约 80,000g/mole。在一些嵌段共聚物中,B嵌段其重均分子量为约 30,000g/mole ~ 约 200,000g/mole,约 30,000g/mole ~ 约 100,000g/mole,约 30,000g/mole ~ 约 80,000g/mole,约 40,000g/mole ~ 约 200,000g/mole,约 40,000g/mole ~ 约 100,000g/mole,或约 40,000g/mole ~ 约 80,000g/mole。

[0050] B嵌段是作为均聚物平均缠结分子量不大于约 60,000g/mole 的聚合材料。本文中,术语“平均缠结分子量”是聚合材料的无规线团中缠结之间的平均距离的指示,并指缠结之间的平均分子量。如果B嵌段的重均分子量大于平均缠结分子量,那么B嵌段聚合物将缠结。在一些B嵌段中,平均缠结分子量不大于约 50,000g/mole 或不大于约 40,000g/mole。通过选择用于制备B嵌段的单体可以改变缠结分子量。例如,聚(丙烯酸正丁酯)比聚(丙烯酸异辛酯)具有更低的缠结分子量。

[0051] 按嵌段共聚物重量计,嵌段共聚物通常含有 20 ~ 50wt. % 的A嵌段和 50 ~ 80wt. % 的B嵌段。例如,共聚物可以含有 20 ~ 40wt. % 的A嵌段和 60 ~ 80wt. % 的B嵌段, 25 ~ 40wt. % 的A嵌段和 60 ~ 75wt. % 的B嵌段, 30 ~ 40wt. % 的A嵌段和 60 ~ 70wt. % 的B嵌段, 20 ~ 35wt. % 的A嵌段和 65 ~ 80wt. % 的B嵌段, 25 ~ 35wt. % 的A嵌段和 65 ~ 75wt. % 的B嵌段,或 30 ~ 35wt. % 的A嵌段和 65 ~ 70wt. % 的B嵌段。较高量的A嵌段倾向于增加共聚物的内聚强度。如果A嵌段的量过高,嵌段共聚物的粘性会低至不可接受的程度。此外,如果A嵌段量过高,那么嵌段共聚物的形态可能从B嵌段形成连续相的所需排列转变成A嵌段形成连续相,并且嵌段共聚物具有热塑性材料的特性而不是压敏粘合剂材料的特性。

[0052] 嵌段共聚物具有不饱和的聚合骨架。因此,这些聚合材料耐气候引发的(例如,紫外线引发的和氧化引发的)降解。

[0053] 制备充分控制的嵌段和嵌段共聚物结构的任何技术可被用于制备嵌段共聚物。本文中,术语“充分控制的”指具有至少一种以下特性的嵌段或嵌段共聚物结构:控制的分子量,低多分散性,充分限定的嵌段或高纯度的嵌段。

[0054] 一些嵌段和嵌段共聚物具有充分控制的分子量。即,当合成A嵌段和B嵌段时得到接近于理论分子量的分子量。本文中,术语“理论分子量”指基于用于形成各嵌段的单体和引发剂的摩尔加入量计算的分子量。对于活性聚合物,术语“聚合度”或“DP”指在典型聚合骨架中单体重复单元的数量。DP可以用单体的摩尔数除以引发剂的摩尔数来计算。理论分子量等于DP乘以用于制备嵌段均聚物的单体单元的式量或等于DP乘以用于制备嵌段共聚物的单体单元的平均式量。重均分子量(Mw)通常为理论分子量的约 0.8 ~ 约 1.2 倍或理论分子量的约 0.9 ~ 约 1.1 倍。因此,可以制备具有选定分子量的嵌段和嵌段共聚物。

[0055] 嵌段和嵌段共聚物通常具有低多分散性。本文中,术语“多分散性”是一种分子量分布的量度,指聚合物的重均分子量(Mw)除以数均分子量(Mn)。分子量均相同的材料其多分散性为 1.0,而超过一种分子量的材料其多分散性大于 1.0。例如可以使用凝胶渗透色谱来测定多分散性。一些嵌段和嵌段共聚物其多分散性为 2.0 或更小,1.5 或更小,或 1.2 或更小。

[0056] 在一些嵌段共聚物中,含有A嵌段的纳米区和含有B嵌段的连续相之间的边界被良好地限定(即,边界基本上没有渐变结构(tapered structure)- 衍生于既用于A嵌段又

用于 B 嵌段的单体的结构)。递变结构会增加 A 嵌段相和 B 嵌段相的混合,从而使压敏粘合剂的总内聚强度下降。

[0057] 一些 A 嵌段和 B 嵌段具有高纯度。例如, A 嵌段可以基本上不含衍生于在制备 B 嵌段过程中使用的单体的链段。相似地, B 嵌段可以基本上不含衍生于在制备 A 嵌段过程中使用的单体的链段。

[0058] 通常,聚合方法没有使用引发剂-转移剂-终止剂(iniferter, initiator transfer agent-terminator)。特别是在光-引发的聚合反应中引发剂-转移剂-终止剂留下可能出现问题的残渣。例如,存在硫代氨基甲酸酯(一种常用的引发剂-转移剂-终止剂)可能使得到的嵌段共聚物更易受到气候-引发的降解。据认为,气候-引发的降解起因于硫代氨基甲酸酯残渣中相对较弱的碳-硫键。例如使用元素分析或质谱可以检测存在的硫代氨基甲酸酯。

[0059] 用于制造充分控制的嵌段和嵌段共聚物结构的技术可以包括活性自由基聚合技术,活性阴离子聚合技术,和基团转移聚合技术。活性自由基聚合反应的具体例子包括原子转移聚合反应和可逆加成-断裂链转移聚合反应。

[0060] 本文中,术语“活性聚合”指其中增长种没有终止或转移的聚合技术,方法,或反应。如果 100%转化后加入另外单体,那么可能发生另外的聚合。活性聚合物的分子量随转化率线性增大,因为增长种的数量没有变化。这种聚合通常被用于制备嵌段共聚物。

[0061] 活性聚合技术通常生成比使用非活性或准活性聚合技术(例如,使用引发剂-转移剂-终止剂的聚合反应)制备的嵌段更加有规立构的嵌段结构。高度间同立构结构或全同立构结构证实,立体有规性倾向于生成充分控制的嵌段结构和倾向于影响嵌段的玻璃化转变温度。例如,使用活性聚合技术合成的间同立构聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)其玻璃化转变温度约 20°C~约 25°C,高于使用常规(即,非活性)聚合技术合成的可比较 PMMA。可以例如使用核磁共振谱检测立体有规性。大于约 75%立体有规性的结构通常可以使用活性聚合技术得到。

[0062] 当使用活性聚合技术形成嵌段时,单体在惰性稀释剂存在下与引发剂接触。惰性稀释剂可以促进热传递和引发剂与单体的混合。尽管可以使用任何适合的惰性稀释剂,但通常选择不饱和的烃,芳香烃,醚,酯,酮,或其组合。示例性稀释剂包括但不限于不饱和的脂肪族和环脂肪族烃,如己烷,辛烷,环己烷等;芳香烃,如甲苯;和脂肪族醚和环醚,如二甲基醚,二乙基醚,四氢呋喃等;酯,如乙酸乙酯和乙酸丁酯;和酮,如丙酮,甲基乙基酮等。

[0063] 当使用活性阴离子聚合技术制备嵌段共聚物时,简化结构 A-M 可以代表活性 A 嵌段,其中 M 是选自族 I 金属如 Li, Na, 或 K 的引发剂碎片。A 嵌段是包括根据式 I 的甲基丙烯酸酯单体的第一单体组合物的聚合产物。包括用于形成 B 嵌段的单体的第二单体组合物(例如,第二单体组合物可以包括根据式 II 的单体)可以被加到 A-M 中,形成活性二嵌段结构 A-B-M。再一次加入包括根据式 I 的单体的第一单体组合物,并随后除去活性阴离子位点,能够使得形成三嵌段结构 A-B-A。可选择地,可以使用二官能的或多官能的偶联剂偶联活性二嵌段 A-B-M 结构,形成三嵌段结构 A-B-A 共聚物或 (A-B)_n- 星形嵌段共聚物。

[0064] 可以使用活性阴离子聚合反应领域中已知的任何引发剂。常用引发剂包括碱金属烃,如有机单锂化合物(例如,乙基锂,正丙基锂,异丙基锂,正丁基锂,仲丁基锂,叔辛基锂,正癸基锂,苯基锂,2-萘基锂,4-丁基苯基锂,4-苯基丁基锂,环己基锂等)。这种单官

能的引发剂可用于制备活性 A 嵌段或活性 B 嵌段。对于 (甲基) 丙烯酸酯的活性阴离子聚合, 通过加入选自材料如氯化锂, 冠醚, 或乙氧基锂 (lithioethoxylate) 的配位配体来调节阴离子的反应性。

[0065] 活性阴离子聚合反应用的适合的双官能的引发剂包括但不限于 1,1,4,4- 四苯基 -1,4- 二锂丁烷; 1,1,4,4- 四苯基 -1,4- 二锂异丁烷; 和萘锂, 萘钠, 萘钾, 和其同系物。其他适合的双官能的引发剂包括二锂化合物, 如烷基锂与二乙烯基化合物加成反应制备的那些。例如, 烷基锂可以与 1,3- 二 (1- 苯基乙烯基) 苯或 m- 二异丙烯基苯反应。

[0066] 当使用活性自由基聚合技术制备嵌段共聚物时可以使用其他引发剂或引发剂组合。对于活性自由基聚合反应和这些反应用的适合的引发剂的说明, 参见国际专利申请公开 No. WO 97/18247 (Matyjaszewski 等人) 和 WO 98/01478 (Le 等人)。

[0067] 对于活性阴离子聚合反应, 通常建议将引发剂滴加到单体中, 直至观察到与引发剂的阴离子相关的特性颜色持续。然后, 可以加入计算量的引发剂, 以制备具有所需分子量的聚合物。初步滴加除去与引发剂反应的杂质, 允许更好地控制聚合反应。

[0068] 所用的聚合温度取决于聚合的单体和所用的聚合技术类型。通常, 反应在约 -100°C ~ 约 100°C 的温度下进行。对于活性阴离子聚合反应, 温度通常约 -80°C ~ 约 20°C 。对于活性自由基聚合反应, 温度通常约 20°C ~ 约 150°C 。活性自由基聚合反应对温度变化的敏感性比活性阴离子聚合反应差。

[0069] 通常, 聚合反应在可控制的条件下进行, 从而除去能够破坏引发剂或活性阴离子的物质。通常, 聚合反应在惰性气氛如氮, 氩, 氦, 或其组合中进行。当反应是活性阴离子聚合时, 无水条件可能是必须有的。

[0070] 为最小化或消除任何双折射和涂层缺陷, 通常从含有溶剂的压敏粘合剂组合物而不是从热熔组合物制备压敏粘合剂层。选择对于嵌段共聚物的 A 嵌段和 B 嵌段均是良溶剂的溶剂。适合的溶剂的例子包括但不限于乙酸乙酯, 四氢呋喃, 和甲基乙基酮。涂布涂料, 然后干燥除去溶剂。一旦除去溶剂, 嵌段共聚物的 A 嵌段和 B 嵌段链段倾向于分离, 形成有序的、强内聚性的多相态。

[0071] (甲基) 丙烯酸酯嵌段共聚物可以在高于约 150°C 的温度下熔流。通过调节嵌段共聚物的 A 嵌段和 B 嵌段之间的相容性 (即, 混容性) 可以调节嵌段共聚物的熔流温度。例如, 可以选择 A 嵌段的组成包括提供强度和所需玻璃化转变温度的第一单体单元和改变嵌段共聚物熔流温度的第二单体单元。适合的第二单体单元包括例如甲基丙烯酸环烷酯如甲基丙烯酸环己酯等。可以使用第一和第二单体的任何有用的相对量。

[0072] 通过改变 A 嵌段和 B 嵌段的重量也可以调节熔流。例如, 通过增加嵌段的重量可以增加熔流温度, 通过降低嵌段的重量可以降低熔流温度。

[0073] 其他添加剂可以加到压敏粘合剂组合物中。通常, 选择与嵌段共聚物的 A 或 B 嵌段相容的添加剂。如果添加剂使某一相 (假设添加剂和该相没有相同的 T_g) 的玻璃化转变温度迁移, 那么这种添加剂在该相 (例如, A 嵌段或 B 嵌段) 中是相容的。这些类型的添加剂例子包括增塑剂和增粘剂。

[0074] 填料也可以加到压敏粘合剂组合物中。填料通常没有改变 T_g , 而是改变储能模量。如果需要光学透明性, 通常选择粒度对压敏粘合剂组合物的光学性能没有不利影响的填料。

[0075] 压敏粘合剂层可以是光学透明的。本文中,术语“光学透明的”指在400~700nm波长范围中,光透射至少约90%,混浊度小于约2%,和不透明性小于约1%的材料。光透射和混浊度均可以使用例如ASTM-D 1003-95来测定。光学透明的粘合剂层倾向于目视观察没有气泡。

[0076] 光学透明性可能与A嵌段纳米区的尺寸相关。纳米区通常平均尺寸小于约150nm或小于约100纳米。纳米区的尺寸可以变化,例如通过改变A嵌段的量或通过改变用于形成嵌段共聚物中A嵌段的单体组合物。除非两相的折射率完全匹配,否则较大的区域尺寸会引起光散射。

[0077] 压敏粘合剂层优选在制品使用的时间内保持光学透明性,粘合强度,耐分层性。使用加速老化测试可以测定粘合剂是否将可能具有这些所需的特性。压敏粘合剂层可用于此测试的两个基底之间。然后得到的叠层在高温下、任选在高湿条件下置于一段时间。

[0078] 例如,在90°C而没有湿度控制(即,烘箱中的相对湿度通常为低于10%或20%)下老化约500小时之后,压敏粘合剂层通常可以保持其光学透明性。可选择地,在80°C而相对湿度约90%下老化约500小时之后,压敏粘合剂通常可以保持其光学透明性。老化之后,粘合剂的光透射可以是至少90%,混浊度可以是小于2%。

[0079] 在不同温度下A嵌段和B嵌段彼此发生不同的相互作用,以提供有用的可控温性能。在低温(例如,在低于A嵌段的玻璃化转变温度但高于B嵌段的玻璃化转变温度的温度)下,不同嵌段倾向于发生相分离。A嵌段纳米区在低模量连续的B嵌段相内提供刚性和强度。如图1所示,从约室温(例如,约22°C~约25°C)到约125°C或到约150°C,储能模量保持相当恒定。在此温度范围内嵌段共聚物倾向于是橡胶态。在高于约125°C或高于约150°C的温度下,共聚物开始流动并显著变软(即,储能模量下降至少20%)。即,在约25°C~约150°C或在约25°C~约125°C的温度下,嵌段共聚物没有发生明显流动。

[0080] 压敏粘合剂层倾向于具有流变性能,可以抵抗源于基底的气体压力。在一些实施方案中,在25°C~约200°C,25°C~约175°C,25°C~约150°C,或25°C~约125°C的温度下,压敏粘合剂层的储能模量相对恒定(例如,变化小于约20%,变化小于约15%,或变化小于约10%)。在此温度范围内具有较高模量的粘合剂层倾向于对源于基底的气体压力更有抵抗性。

[0081] 制品

[0082] 提供制品,其包括光学膜和与光学膜至少一个主表面相邻的光学透明的压敏粘合剂层。该制品还可以包括另一个基底(例如,永久或临时地与压敏粘合剂层粘着),另一个粘合剂层,或其组合。本文中,术语“相邻”可用于指直接接触或通过一层或多层分离的两层。通常,相邻层直接接触。

[0083] 此外,提供制品,其包括置于两个基底之间的压敏粘合剂层,其中至少一个基底是除气基底。当与除气基底相邻时,压敏粘合剂层防止气泡形成。

[0084] 在一些实施方案中,得到的制品可以是光学元件或可用于制备光学元件。本文中,术语“光学元件”指具有光学作用或光学应用的制品。光学元件可用于例如电子显示器,建筑应用,运输应用,投影应用,光子应用和图形应用中。适合的光学元件包括但不限于玻璃窗(例如,窗户和挡风玻璃),屏幕或显示器,阴极射线管,偏光器,反射器等。

[0085] 在一个方面中,提供一种制品,其包括光学膜,基底,和置于光学膜和基底之间的

光学透明的压敏粘合剂层。压敏粘合剂层含有上述(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物。这种制品例如可按下述制备:将光学透明的压敏粘合剂层涂布到光学膜或基底中的至少一个的外表面上;然后形成具有以下构造的叠层:光学膜-光学透明的压敏粘合剂层-基底。涂布法或挤压方法例如可用于涂布压敏粘合剂层。可选择地,压敏粘合剂层可以从另一个背衬如剥离衬垫转移到光学膜,转移到基底,或转移到其组合。

[0086] 任何适合的光学膜可用于制品中。本文中,术语“光学膜”指可用于产生光学效果的膜。光学膜通常是含聚合物的膜,可以是单层或多层。光学膜是柔韧性的,并可以是任何适合的厚度。光学膜对于电磁谱中的一些波长(例如,在电磁谱的可见、紫外,或红外区中的波长)通常是至少部分透射的,反射的,抗反射的,偏光的,光学透明的,或散射的。示例性光学膜包括但不限于可见镜面膜,有色镜面膜,太阳反射的膜,红外反射的膜,紫外反射的膜,反射的偏振器膜,如亮度增强膜和双亮度增强膜,吸收性偏振器膜,光学透明的膜,着色膜,和抗反射的膜。

[0087] 一些光学膜具有多层,如含聚合物的材料(例如,有或没有染料的聚合物)的多层或含金属的材料和聚合材料的多层。一些光学膜具有不同折射率的聚合材料的交替层。其他光学膜具有交替聚合层和含金属层。示例性光学膜记载在以下专利中:美国专利 6,049,419(Wheatley 等人);5,223,465(Wheatley 等人);5,882,774(Jonza 等人);6,049,419(Wheatley 等人);RE 34,605(Schrenk 等人);5,579,162(Bjornard 等人),和 5,360,659(Arends 等人)。

[0088] 各种光学膜是市售的。例如,适合的光学膜以商品名“VIKUITI”由 3M Company(St. Paul, MN)市售。例如,Vikuiti™ 显示增强膜可以增强各种显示器如液晶显示器的性能和视觉外观。这些光学膜可以控制光射出角(例如,Vikuiti™ 亮度增强膜),控制光偏振(例如,Vikuiti™ 双亮度增强膜),控制背光效率(例如,高反射率反射片膜),或控制显示器的视角或阻断外部光(例如,Vikuiti™ 光控制膜)。其他光学膜可以选择性地吸收某些平面内的光振动(例如,Vikuiti™ 线性偏光器),可以用作偏光型转换器(例如,Vikuiti™ 延迟器),或可用于降低眩光并增大对比(例如,组合线性偏振器与延迟膜的 Vikuiti™ 圆形偏光器)。

[0089] 一些光学膜可用作反射镜面。例如,3M Company 的 Vikuiti™ 高反射率可见镜面膜可以反射可见波长的光。这些镜面膜中的一些可以反射可见光谱中的某些颜色。其他光学膜可用作红外反射镜面,反射波长约 900~约 1200nm 范围内的能量。其他光学膜可以透过一种偏振的可见光,同时反射正交偏振(例如,反射的偏光器)。

[0090] 3M Company 市售的其他光学膜包括商品名“SCOTCHTINT”,“SCOTCHSHTELD”,“SCOTCHGUARD”和“FASARA”的那些。这些光学膜通常用在建筑或运输应用中,以控制通过窗户进入建筑物或车辆中的光或太阳能大小。例如,Scotchint™ 膜可以阻断高达约 99% 的太阳紫外线,降低眩光,减小太阳增益,和改变窗户外观。这些膜可以是透明的或有色的,并且有时称作太阳反射膜。Scotchshield™ 有助于在破坏性气候条件下保持玻璃窗在适当位置。Scotchgaurd™ 膜可用于防止涂抹或刮伤。Fasara™ 膜可用于产生玻璃蚀刻的外观。

[0091] 制品中包括的基底可以含有聚合材料,玻璃材料,陶瓷材料,含金属的材料(例如,金属或金属氧化物),或其组合。基底可以包括多个材料层,如支撑层,底漆层,硬涂层,

装饰设计等。基底可以永久或临时地与粘合剂层粘着。例如,剥离衬垫可以临时地粘着,然后除去,以使粘合剂层与另一个基底粘着。

[0092] 基底可以具有各种功能,例如提供韧性,刚性,强度或支持,反射性,抗反射性,偏振,或透射性(例如,对不同波长的选择性)。即,基底可以是韧性或刚性的;反射的或非反射的;可见透明的,有色但是透射的,或不透明的(例如,不透射的);和偏光的或非偏光的。

[0093] 示例性基底包括但不限于电子显示器如液晶显示器或阴极射线管的外表面,窗户或玻璃窗的外表面,光学元件如反射器,偏光器,衍射光栅,面镜,或透镜的外表面,另一种膜如装饰膜或另一种光学膜等。

[0094] 聚合基底的代表性例子包括含有聚碳酸酯,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,聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯,聚氯乙烯,聚酰亚胺,纤维素三乙酸酯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等的那些。

[0095] 一些基底出现被称作“除气”或“除气剥离”的现象。例如,刚性层如聚(甲基)丙烯酸酯,聚碳酸酯等往往会除气,特别是在它们相对较厚时(例如,在约1毫米或几厘米范围内)。除气材料对与这些基底相邻的粘合剂层的稳定性,透明性,粘合强度或其他性能有不利影响。将不相容的粘合剂层涂布到除气基底上会导致缺陷,如气泡。此外,将不相容的粘合剂层涂布到除气基底上也会使在除气基底与另一层如光学膜之间的粘合剂结合部分或全部分层。

[0096] 当通过粘合剂层与除气基底粘合的其他层表现出低透湿性时,除气是特别不利的。至少一些光学膜具有低透湿性。低透湿性层可以作为气体释放的阻挡层,导致气体在粘合剂界面或在粘合剂层内积聚。积聚的气体引起起泡,分层,降低粘合强度,损失透明性,或其组合。上述含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物的压敏粘合剂层通常可用在具有除气基底的应用中。

[0097] 在其他实施方案中,基底是剥离衬垫。可以使用任何适合的剥离衬垫。示例性剥离衬垫包括从纸(例如,牛皮纸)或聚合物材料(例如,聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯,乙烯乙酸乙烯酯,聚氨酯,聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯等)制备的那些。至少一些剥离衬垫层用一层防粘剂如含硅树脂的材料或含碳氟的材料涂布。示例性剥离衬垫包括但不限于由CP膜(Martinsville,VA)以商品名“T-30”和“T-10”市售的衬垫,其具有在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上的硅树脂剥离涂层。

[0098] 剥离衬垫可被除去,以使光学膜与另一个基底粘着(即,除去剥离衬垫露出粘合剂层的表面,随后可以粘着到另一个基底表面)。通常,粘合剂层与其他基底永久粘合。

[0099] 制品具有至少一种以下性能:在制品的使用寿命中压敏粘合剂层具有透光性,压敏粘合剂可以在制品的各层中保持足够的粘合强度,压敏粘合剂可以抵抗或避免分层,在使用寿命中压敏粘合剂可以抵抗粘合剂层起泡。使用加速老化测试可以评价对气泡形成的抵抗和透光性的保持。叠层通常在一段时间(例如,1天~1月)可以承受高温(例如,60~90°C),可任选地在高湿条件下(例如,80~90%相对湿度)。

[0100] 本发明制品中的粘合剂层厚度倾向于为至少约5微米,至少10微米,至少15微米,或至少20微米。厚度通常不大于约200微米,不大于约175微米,不大于约150微米,或不大于约125微米。例如,厚度可以是5~200微米,10~100微米,10~50微米,20~

50 微米,或 20 ~ 25 微米。

[0101] 在另一个方面中,提供一种制品,其包括光学膜,第一光学透明的压敏粘合剂层,和第二粘合剂层。光学膜具有第一主外表面和与第一主外表面相对的第二主外表面。第一光学透明的压敏粘合剂层与光学膜的第一主外表面相邻,第二粘合剂层与光学膜的第二主外表面相邻。第一光学透明的压敏粘合剂如上所述,并含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物。

[0102] 第二粘合剂可以是压敏粘合剂,结构粘合剂,加热活化的粘合剂,或非粘性粘合剂(即,冷密封的粘合剂)。非粘性粘合剂对大多数基底具有有限的或低粘性,但当与特定的目标基底配合时或当两层非粘性粘合剂接触时,可以具有可接受的粘合强度。非粘性粘合剂紧密粘合。非粘性粘合剂的例子包括美国专利 4,977,003(Brown 等人)和 6,004,670(Kobe 等人)中所述的那些。

[0103] 加热活化的粘合剂在室温下是非粘性的,但在高温下变为粘性,并能够与基底结合。这些粘合剂通常其 Tg 或熔点(Tm)高于室温。当温度升至高于 Tg 或 Tm,储能模量通常下降,粘合剂变为粘性。适用于第二粘合剂层中的加热活化的粘合剂的例子包括美国专利 4,248,748(McGrath 等人);5,905,099(Everaerts 等人);和 6,012,818(Araki)中所述的那些。

[0104] 结构粘合剂指可以与其他高强度材料(例如,木材,复合体,或金属)结合的粘合剂,从而粘合剂的粘合强度超过 6.0MPa(1000psi)。第二粘合剂层用的示例性结构粘合剂包括美国专利 6,180,200(Ha 等人)和 5,897,727(Staral 等人);美国专利申请公开 2003/0192638-A1(Yang 等人);和国际专利申请 WO 03/040250(Yang 等人)中所述的那些。

[0105] 第二粘合剂层用的示例性压敏粘合剂包括 2002 年 12 月 30 日提交的美国申请序列号 10/331374 和 2003 年 4 月 11 日提交的美国申请序列号 10/411933 中所述的那些。这些压敏粘合剂可以是光学透明的。

[0106] 具有两层粘合剂层的制品例如可按下述制备:在光学膜的第一主外表面上形成第一光学透明的压敏粘合剂层和在光学膜的第二主外表面上形成第二粘合剂层。每个粘合剂层可以被涂布到、挤压到或从剥离衬垫转移到光学膜上。在一些制品中,第二粘合剂是光学透明的,并基本上与第一光学透明的压敏粘合剂相同。

[0107] 在此方面,制品还可以包括一个或多个基底。在一些实施方案中,制品具有以下构造:

[0108] 基底 - 第二粘合剂层 - 光学膜 - 第一光学透明的压敏粘合剂层;

[0109] 第二粘合剂层 - 光学膜 - 第一光学透明的压敏粘合剂层 - 基底;和

[0110] 第二基底 - 第二粘合剂层 - 光学膜 - 第一光学透明的压敏粘合剂层 - 第一基底

[0111] 在具有多个基底的制品中,多个基底可以相同或不同。一些基底可以是能被除去以粘着另一个基底的剥离衬垫。

[0112] 此外,提供制品,其包括第一基底,第二基底和置于第一基底和第二基底之间的压敏粘合剂层。第一基底或第二基底中的至少一个是除气基底。压敏粘合剂层含有(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,该共聚物包括至少两种 A 嵌段聚合单元和至少一种 B 嵌段聚合单元的反应产物。嵌段共聚物其在 25°C 下的储能模量 G' 为 $5.1\text{Pa} < \log(G')$ 和在 150°C 下为 $4.4\text{Pa} < \log(G')$ 。可以使用动态机械分析测定储能模量。在一些实施方案中,压敏粘合剂层防止气泡形成并且是光学透明的。

[0113] 在一些示例性制品中,第一基底是含有聚碳酸酯或聚(甲基丙烯酸甲酯)的除气基底。第二基底可以是任何类型的基底。在一些例子中,第二基底可以是聚物质,金属质,

或其组合的膜。适合的膜包括例如光学膜或装饰膜。其他示例性膜包括剥离衬垫。

[0114] 本文中,术语“装饰膜”指用于装饰目的的任何类型的膜。装饰膜可以是透明的,不透明的,反射的,非反射的,有色的,或其组合。装饰膜可以包括印刷信息,符号,设计或图案。装饰膜可以包括一层或多层。例如,装饰膜可以包括支撑层,装饰层,和保护层。适合的装饰膜包括但不限于美国专利申请公开2004/0096630 A1(Sakurai 等人),2003/0211337 A1(Muraoka),和2004/0113899 A1(Makayama);国际专利申请WO 03/037648 A2(Johnson);和美国专利6,083,335(Scullin 等人)和6,071,621(Falaas 等人)中所述的那些。

[0115] 压敏粘合剂层中包括的(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物其储能模量 G' 随温度变化。根据实施例部分中所述的动态机械分析测定 $\log G'$ 。对于各种适合的(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物而言, $\log(G')$ 对温度的代表性曲线示于图1中。在 $25^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 或 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下观察到相对平坦区。即,在这些温度范围内 $\log(G')$ 相对恒定。在 $25^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内或在 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, $\log(G')$ 值通常变化小于约20%,小于约15%,或小于约10%。高于约 125°C 或约 150°C 时,随着超过A嵌段的 T_g , G' 开始下降,并且材料开始流动。

[0116] 在 25°C 下, $\log(G')$ 大于5.1Pa。在一些实施方案中,在 25°C 下, $\log(G')$ 小于或等于5.6Pa或小于或等于5.5Pa。即,在 25°C 下, $5.1\text{Pa} < \log(G') \leq 5.6\text{Pa}$ 或 $5.1\text{Pa} < \log(G') \leq 5.5\text{Pa}$ 。当处于高温和湿度条件下(例如, 80°C 或 90°C ,90%相对湿度),在 25°C 下的 $\log(G')$ 小于约5.1Pa的嵌段共聚物倾向于失去粘合强度。在 150°C 下, $\log(G')$ 大于4.4Pa。在一些实施方案中,在 150°C 下, $\log(G')$ 小于或等于5.6Pa或小于或等于5.5Pa。即,在 150°C 下, $4.4\text{Pa} < \log(G') \leq 5.6\text{Pa}$ 或 $4.4\text{Pa} < \log(G') \leq 5.5\text{Pa}$ 。约5.5Pa的 $\log(G')$ 相应于Dahlquist标准,一种用于指明材料是否是压敏粘合剂的量度。

[0117] 在 $\log(G')$ 对 25°C 到约 150°C 或到约 125°C 的温度曲线中的平坦区归属于缠结分子量,B嵌段聚合物链的交联以及A嵌段聚合物链的相变。平坦区表明当加热到高达约 125°C 或高达约 150°C 的温度时,材料不会显著软化。这种材料通常经加热保持内聚强度,并且当与除气基底粘合时防止气泡形成。相比而言,当邻近除气基底时,在加热到约 125°C 或约 150°C 时明显软化并流动的材料(例如,在 $25^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 或 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下,这种材料倾向于储能模量变化大于20%)更可能出现气泡。因此,在 $25^{\circ}\text{C}\sim$ 约 150°C 或 $25^{\circ}\text{C}\sim$ 约 125°C 的温度范围内适合的嵌段共聚物不是可熔融加工的。在高于约 150°C 的温度下可以熔融加工嵌段共聚物。

[0118] 当压敏粘合剂层邻近除气基底时(例如,连接或粘着),压敏粘合剂层通常在视觉上没有气泡。在一些例子中,压敏粘合剂层在视觉上没有气泡和使用光学显微镜技术检测没有气泡。在其他例子中,压敏粘合剂层在视觉上没有气泡,但使用光学显微镜技术检测时含有气泡。当在高温(例如, 80°C 或 90°C)、高湿条件(例如,90%相对湿度)下进行老化测试时,压敏粘合剂层可以保持内聚强度

[0119] 上述任何制品可以包括其他层,如底漆层,增强层,保护层等。

[0120] 实施例

[0121] 这些实施例仅用于说明目的,不用于限制所附权利要求的范围。除非另有所指,实施例和说明书其他部分中的所有份数、百分比、比例等均按重量计。除非另有所指,所用的溶剂和其他试剂从Aldrich Chemical Company;Milwaukee,Wisconsin得到。

[0122] 测试方法

[0123] 加速老化测试

[0124] 几种不同的方法用于测试涂布的叠层结构的老化性能。一种方法是将叠层置于 90°C 烘箱中 1 周, 称作“90°C 测试”。另一种方法包括将叠层置于 80°C, 90% 相对湿度的可控湿度下的烘箱中 1 周, 称作“80°C /90% RH 测试”。通过目视观察检测这些测试的结果。如果样品保持其光学透明性, 则数据记录为“合格”, 如果存在气泡但肉眼不可见, 则记录作“边缘”, 或如果在粘合剂结合线肉眼可见气泡, 则记录作“气泡”。

[0125] 动态机械分析

[0126] 在平行板流变仪 (RDA II, Rheometrics, Inc ;Piscataway, NJ.) 中, 通过动态机械分析 (DMA) 测试丙烯酸嵌段共聚物, 同时以 2°C / 分钟的速率、频率 1 弧度 / 秒和最大应变 10% 将样品从室温加热到 200°C。记录 25°C 和 150°C 下的 $\log G'$ 值 (帕斯卡)。

[0127] 缩写表

[0128]

缩写和商品名	说明
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯基底, 0.64 厘米厚 (0.25 英寸), 以“OPTIX”由 Plaskolite, Inc ;Columbus, OH 市售
PC	聚碳酸酯基底, 0.64 厘米厚 (0.25 英寸), 以“LEXAN”由 General Electric, Inc ;Schenectady, NY 市售
SRF 膜	美国专利 6,049,419 (Wheatley 等人), 标题“Multilayer Infrared Reflecting Optical Body”中所述的多层 IR 反射膜; 这种膜反射约 900-1300nm 的红外波长区中的光, 同时允许 380-770nm 的可见光透过, 这种膜具有聚对苯二甲酸乙二醇酯 (A 层) 和聚 (甲基丙烯酸甲酯) 共聚物的交替层; 各层以 96 个光学重复单元排列, 其中每个光学重复单元具有 6 层, 膜中共计 576 层; 每个光学重复单元中 6 层的相对厚度为 7A : 1B : 1A : 7B : 1A : 1B
剥离衬垫	T-10 剥离衬垫, 硅树脂涂布的, 从 CP Film ;Martinsville, VA 购得
BA	丙烯酸丁酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
IOA	丙烯酸异辛酯
THF	四氢呋喃
MBA	丙烯酸 2- 甲基丁酯

[0129] 合成例

[0130] 使用活性可控制的聚合技术,原子转移聚合(ATRP)来制造本发明制品中包括的(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物压敏粘合剂(PSA)。以下速记符号用于描述形成的聚合物。例如,聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸丁酯的ABA三嵌段共聚物,其中A嵌段约10,000理论分子量和B嵌段约60,000理论分子量,将写作:pMMA-b-pBA-b-pMMA 10K-60K-10K。通过控制单体相对于引发剂的量改变理论分子量。使用聚苯乙烯标准,在四氢呋喃溶液中,通过凝胶渗透色谱测定实际分子量。通常,重均分子量 M_w 用于比较实际分子量与理论值。

[0131] 合成例 1 :pMMA-b-pBA-b-pMMA 10K-60K-10K

[0132] 步骤 1 :制备 60K pBA 中间嵌段大分子引发剂 :

[0133] 将 CuBr (0.00478 克), 1,4-二溴己二酸酯 (0.06 克), BA (10.0 克), 苯甲醚 (0.5 克), 十六烷 (0.5 毫升) 和三 [2-(二甲基氨基)乙基] 胺 (9.0 微升) 的混合物置于玻璃反应容器中。用氮气覆盖混合物,用磁力搅拌杆搅拌,并加热到 60°C 保持 20 小时。使用气相色谱测量单体转化% (即,测定残留的 BA 量),发现约 100%。凝胶渗透色谱(GPC)分析证实分子量约 60,000 道尔顿。

[0134] 步骤 2 :用 10K pMMA 硬嵌段封端中间嵌段 :

[0135] 在氮气气氛中,将步骤 1 中制备的中间嵌段大分子引发剂溶解在中约 10mL 乙酸正丁酯中,得到均匀溶液。加入含有催化剂(用 108.8 微升的 1,1,4,7,10,10-六甲基三乙四胺配合的 0.0396 克 CuCl), 2mL 的甲基乙基酮和 4mL 的甲基丙烯酸甲酯的溶液。得到的混合物在恒定搅拌下,在惰性气氛中,在 90°C 下加热 24 小时。使用 GPC 证实计算的分子量。用 THF 将得到的聚合物稀释到约 20% 固体,用氧化铝过滤除去大部分残余的催化剂。使用得到的 PSA 溶液制造涂层。将这种溶液样品涂布在剥离衬垫上,在 70°C 烘箱中干燥 10 分钟,并根据上述动态机械分析测试方法测试。结果列于表 1 中。

[0136] 合成例 2 :pMMA-b-pBA-b-pMMA 20K-120K-20K

[0137] 步骤 1 :制备 120K pBA 中间嵌段大分子引发剂 :

[0138] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程,除了大分子引发剂的分子量是 120,000 而不是 60,000。

[0139] 步骤 2 :用 20K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :

[0140] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程,除了端部嵌段的分子量是 20,000 而不是 10,000。将这种溶液的样品涂布在剥离衬垫上,在 70°C 烘箱中干燥 10 分钟,并根据上述动态机械分析测试方法测试。结果列于表 1 中。

[0141] 合成例 3 :pMMA-b-pIOA-b-pMMA 14K-120K-14K

[0142] 步骤 1 :制备 120K pIOA 中间嵌段大分子引发剂 :

[0143] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程,除了使用单体 IOA 而不是 BA,大分子引发剂的分子量是 120,000 而不是 60,000。

[0144] 步骤 2 :用 14K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :

[0145] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程,除了端部嵌段的分子量是 14,000 而不是 10,000。将这种溶液的样品涂布在剥离衬垫上,在 70°C 烘箱中干燥 10 分钟,并根据上述动态机械分析测试方法测试。结果列于表 1 中。

[0146] 合成例 4 :pMMA-b-pBA-b-pMMA 14K-120K-14K

- [0147] 步骤 1 :制备 120K pBA 中间嵌段大分子引发剂 :
- [0148] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程,除了大分子引发剂的分子量是 120,000 而不是 60,000。
- [0149] 步骤 2 :用 14K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :
- [0150] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程,除了端部嵌段的分子量是 14,000 而不是 10,000。将这种溶液的样品涂布在剥离衬垫上,在 70℃烘箱中干燥 10 分钟,并根据上述动态机械分析测试方法测试。结果列于表 1 中。
- [0151] 合成例 5pMMA-b-pBA-b-pMMA 12K-60K-12K :
- [0152] 步骤 1 :制备 60K pBA 中间嵌段大分子引发剂 :
- [0153] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程。
- [0154] 步骤 2 :用 12K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :
- [0155] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程,除了端部嵌段的分子量是 12,000 而不是 10,000。
- [0156] 合成例 6pMMA-b-pBA-b-pMMA 14K-60K-14K :
- [0157] 步骤 1 :制备 60K pBA 中间嵌段大分子引发剂 :
- [0158] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程。
- [0159] 步骤 2 :用 14K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :
- [0160] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程,除了端部嵌段的分子量是 14,000 而不是 10,000。
- [0161] 合成例 7pMMA-b-p(BA/MA)-b-pMMA 10K-60K-10K :
- [0162] 步骤 1 :制备 60K p(BA/MA) 中间嵌段大分子引发剂 :
- [0163] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程,除了使用单体 BA 和 MA(重量比 90BA : 10MA)的混合物而不是 BA。
- [0164] 步骤 2 :用 12K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :
- [0165] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程。
- [0166] 合成例 8pMMA-b-p(BA/MA)-b-pMMA 20K-120K-20K :
- [0167] 步骤 1 :制备 120K p(BA/MA) 中间嵌段大分子引发剂 :
- [0168] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程,除了使用单体 BA 和 MA(重量比 80BA : 20MA)的混合物而不是 BA,分子量是 120,000 而不是 60,000。
- [0169] 步骤 2 :用 20K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :
- [0170] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程,除了端部嵌段的分子量是 20,000 而不是 10,000。
- [0171] 合成例 9pMMA-b-pMBA-b-pMMA 10K-60K-10K :
- [0172] 步骤 1 :制备 60K pMBA 中间嵌段大分子引发剂 :
- [0173] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程,除了使用单体 MBA 而不是 BA。
- [0174] 步骤 2 :用 10K pMMA 端部嵌段封端中间嵌段 :
- [0175] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程。
- [0176] 合成例 10 :三臂星形嵌段 (pBA-b-pMMA)₃(30K-10K)₃
- [0177] 步骤 1 :合成三官能的 ATRP 引发剂 1,1,1-三[4-(2-溴丙酰氧基)苯基]乙烷 :

[0178] 在包括搅拌杆的玻璃反应器中放置 4-二甲氨基吡啶 (0.8 克), 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷 (4.0 克), THF (50mL), 和干三乙胺 (6.6mL)。搅拌的溶液在冰浴中冷却到 0°C, 滴加 2-溴丙酰氯 (5.1mL)。快速形成大量白色沉淀。混合物在 0°C 下搅拌 10 分钟, 温热至室温, 再搅拌 3 小时。混合物用乙酸乙酯稀释, 过滤除去白色沉淀。用 HCl (0.1N) 水溶液, 不饱和的 Na₂CO₃ 水溶液和不饱和的 NaCl 水溶液洗涤滤液。有机层用 MgSO₄ 干燥, 过滤和减压浓缩, 得到黄色固体。加入甲醇, 过滤黄色溶液, 得到白色固体。

[0179] 步骤 2: 制备三臂星形 30K pBA 中间嵌段大分子引发剂:

[0180] 进行合成例 1 的步骤 1 的相同过程, 除了使用步骤 1 中制备的三官能的 1,1,1-三[4-(2-溴丙酰氧基)苯基]乙烷引发剂而不是双官能的引发剂 1,4-二溴己二酸酯。

[0181] 步骤 3: 用 10K pMMA 端部嵌段封端三臂星形:

[0182] 进行合成例 1 的步骤 2 的相同过程, .

[0183] 实施例 1

[0184] 步骤 1: 制备 PSA 涂布的膜

[0185] 将合成例 1 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上, 并在 70°C 烘箱中放置 10 分钟, 干燥, 得到 PSA 涂层, 厚度 25 微米 (1mil)。根据上述动态机械测试方法对这样涂布和干燥的嵌段共聚物 PSA 样品进行测试。结果列于表 1 中。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置, 以保持样品清洁, 在贮存中防尘和污染。

[0186] 步骤 2: 制备叠层

[0187] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫, 将 PSA 涂布的膜热压至 PC (实施例 1A) 或 PMMA (实施例 1B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22°C /50% RH) 中放置过夜, 以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90°C 和 80°C /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0188] 实施例 2

[0189] 步骤 1: 制备 PSA 涂布的膜

[0190] 将合成例 2 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上, 并在 70°C 烘箱中放置 10 分钟, 干燥, 得到 PSA 涂层, 厚度 25 微米 (1mil)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置, 保持样品清洁。

[0191] 步骤 2: 制备叠层

[0192] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫, 将 PSA 涂布的膜热压至 PC (实施例 2A) 或 PMMA (实施例 2B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22°C /50% RH) 中放置过夜, 以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90°C 和 80°C /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0193] 比较例 C1

[0194] 步骤 1: 制备 PSA 涂布的膜

[0195] 将合成例 3 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上, 并在 70°C 烘箱中放置 10 分钟, 干燥, 得到 PSA 涂层, 厚度 25 微米 (1mil)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置, 保持样品清洁。

[0196] 步骤 2: 制备叠层

[0197] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫, 将 PSA 涂布的膜热压至 PC (比较例 C1A) 或 PMMA (比较例 C1B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22°C /50% RH) 中放置过夜, 以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90°C 和 80°C /90% RH 老化测试。

结果列于表 1 中。

[0198] 比较例 C2

[0199] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0200] 将合成例 4 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mil)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0201] 步骤 2 :制备叠层

[0202] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(比较例 C2A) 或 PMMA(比较例 C2B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0203] 实施例 3

[0204] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0205] 将合成例 5 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mil)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0206] 步骤 2 :制备叠层

[0207] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(实施例 3A) 或 PMMA(实施例 3B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0208] 实施例 4

[0209] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0210] 将合成例 6 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mil)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0211] 步骤 2 :制备叠层

[0212] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(实施例 4A) 或 PMMA(实施例 4B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0213] 实施例 5

[0214] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0215] 将合成例 7 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mil)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0216] 步骤 2 :制备叠层

[0217] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(实施例 5A) 或 PMMA(实施例 5B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0218] 实施例 6

[0219] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0220] 将合成例 8 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mi1)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0221] 步骤 2 :制备叠层

[0222] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(实施例 6A) 或 PMMA(实施例 6B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0223] 实施例 7

[0224] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0225] 将合成例 9 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mi1)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0226] 步骤 2 :制备叠层

[0227] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(实施例 7A) 或 PMMA(实施例 7B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0228] 实施例 8

[0229] 步骤 1 :制备 PSA 涂布的膜

[0230] 将合成例 10 中制备的 PSA 溶液涂布在 SRF 膜的样品上,并在 70℃烘箱中放置 10 分钟,干燥,得到 PSA 涂层,厚度 25 微米 (1mi1)。将 PSA 涂层与剥离衬垫叠置。

[0231] 步骤 2 :制备叠层

[0232] 除去步骤 1 中制备的 PSA 涂布的膜的剥离衬垫,将 PSA 涂布的膜热压至 PC(实施例 8A) 或 PMMA(实施例 8B)。样品在恒温恒湿 (CTH) 室 (22℃ /50% RH) 中放置过夜,以在进行老化测试之前进行调节。然后按上述测试方法进行 90℃和 80℃ /90% RH 老化测试。结果列于表 1 中。

[0233] 表 1

[0234]

实施例	PSA 溶液 合成例号	基底	90°C 老化 测试结果	80°C/90%RH 老化测试结果	25°C 的 log(G') (帕斯卡)	150°C 的 log(G') (帕斯卡)
1A	1	PC	合格	边缘	5.34	4.84
1B	1	PMMA	合格	合格		
2A	2	PC	边缘	边缘	5.34	4.86
2B	2	PMMA	合格	边缘		
C1A	3	PC	气泡	气泡	4.63	4.22
C1B	3	PMMA	气泡	气泡		
C2A	4	PC	气泡	气泡	5.13	4.46
C2B	4	PMMA	气泡	气泡		
3A	5	PC	合格	合格	NM	NM
3B	5	PMMA	合格	合格		
4A	6	PC	合格	合格	NM	NM
4B	6	PMMA	合格	合格		
5A	7	PC	边缘	气泡	NM	NM
5B	7	PMMA	合格	合格		
6A	8	PC	边缘	气泡	NM	NM
6B	8	PMMA	合格	合格		
7A	9	PC	气泡	气泡	5.30	4.78
7B	9	PMMA	合格	合格		
8A	10	PC	气泡	合格	5.60	4.83
8B	10	PMMA	合格	合格		

[0235] NM = 未测量

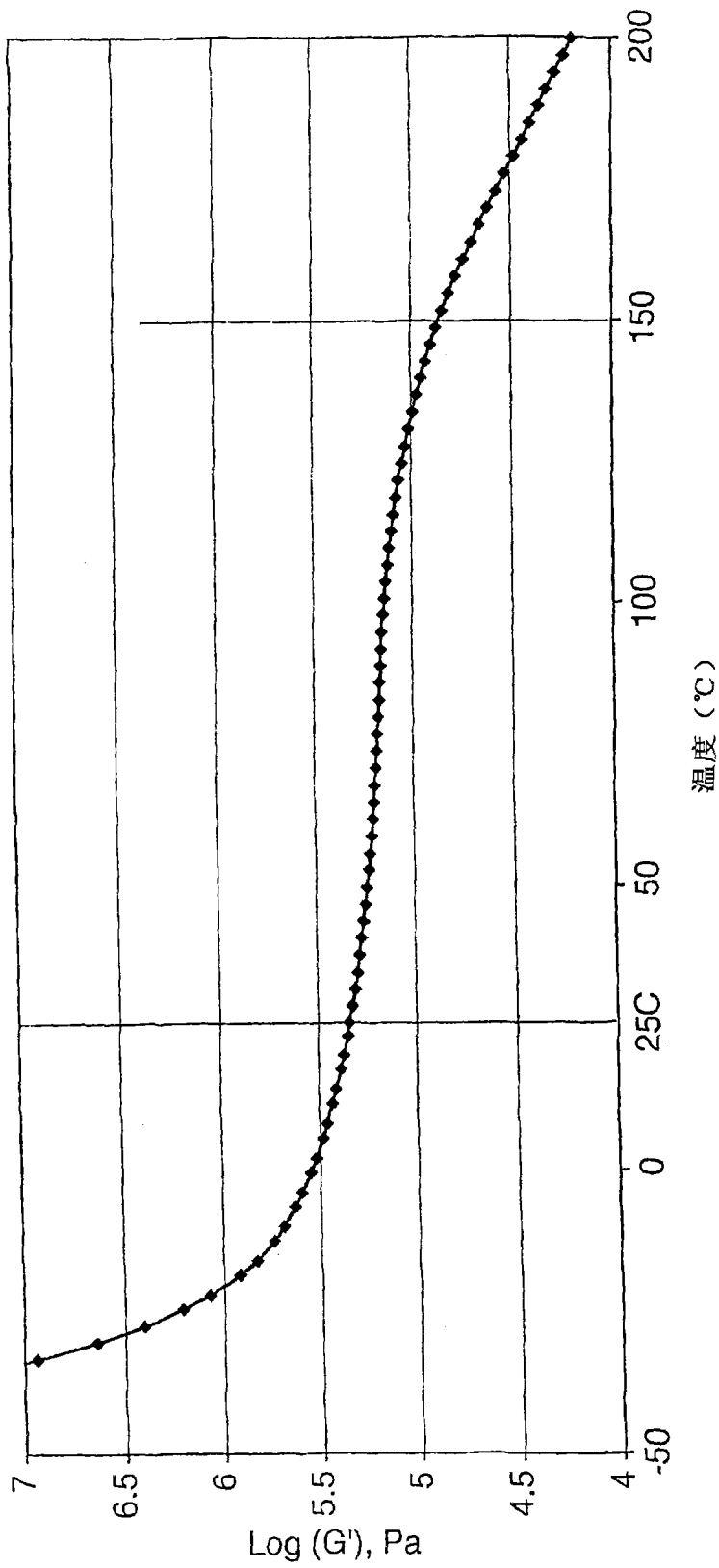


图1