



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101243152 B

(45) 授权公告日 2010.09.22

(21) 申请号 200680029795.2

(22) 申请日 2006.09.04

(30) 优先权数据

256291/2005 2005.09.05 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.02.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/317458 2006.09.04

(87) PCT申请的公布数据

W02007/029644 JA 2007.03.15

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 请井夏希 天野立巳 安藤雅彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李香兰

(51) Int. Cl.

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1324390 A, 2001.11.28, 实施例 1, 说明书第 3 页第 4 段.

CN 1438285 A, 2003.08.27, 全文.

实施例 1.

表 9, 实施例 15, 说明书第 7 栏第 2 段.

JP 2005-200607 A, 2005.07.28, 摘要, 图 1.

US 5885708 A, 1999.03.23, 表 9, 实施例 15, 说明书第 7 栏第 2 段, 第 8 栏第 5 段.

审查员 翟晓晓

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 1 页

(54) 发明名称

粘合剂组合物、粘合片以及表面保护薄膜

(57) 摘要

本发明提供一种粘合剂组合物, 其特征在于, 含有以氧化烯单元的平均加成摩尔数为 3~40 的含烯化氧基反应性单体 0.1~4.9 重量%为单体成分的 (甲基) 丙烯酸系聚合物以及碱金属盐而成。通过使用本发明, 可以提供在剥离时可以实现向没有实施防静电的粘附物的防静电从而减低向粘附物的污染性的粘接可靠性出色的粘合剂组合物以及使用该组合物的防静电性的粘合片以及表面保护薄膜。

1. 一种粘合剂组合物,其特征在于,

含有以氧化烯单元的平均加成摩尔数为 3 ~ 40 的含烯化氧基反应性单体 0.1 ~ 4.9 重量%为单体成分的通过溶液聚合而得的(甲基)丙烯酸系聚合物、碱金属盐以及交联剂而成,

所述交联剂选自异氰酸酯化合物、环氧化合物、三聚氰胺系树脂以及氮丙啶衍生物化合物中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中,

所述碱金属盐为锂盐。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中,

所述含烯化氧基反应性单体为具有环氧乙烷基的反应性单体。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中,相对(甲基)丙烯酸系聚合物 100 重量份,所述交联剂的含量为 0.01 ~ 15 重量份。

5. 一种粘合剂层,其是使权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的粘合剂组合物交联而成的粘合剂层。

6. 一种粘合片,其特征在于,

在支撑体的单面或双面形成使权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的粘合剂组合物交联而成的粘合剂层而成。

7. 一种表面保护薄膜,其特征在于,

在实施了防静电处理的由塑料基体材料构成的支撑体的单面或双面形成使权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的粘合剂组合物交联而成的粘合剂层而成。

粘合剂组合物、粘合片以及表面保护薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸系粘合剂组合物。更具体而言,涉及防静电性的粘合剂组合物和使用该组合物的粘合片以及表面保护薄膜。

[0002] 使用本发明的防静电性的粘合剂组合物的粘合片可以用于特别容易发生静电的塑料制品等。其中,在电子仪器等希望没有静电的用途中使用的防静电性的再剥离型粘合片以及再剥离型粘合带中尤其有用。

[0003] 作为再剥离型粘合片以及再剥离型粘合带,例如可以举出建筑养护用遮蔽胶带、汽车涂装用遮蔽胶带、电子零件(引线框、印制电路板)用遮蔽胶带、喷砂用遮蔽胶带等遮蔽胶带类,铝合金框用表面保护薄膜、光学塑料用表面保护薄膜、光学玻璃用表面保护薄膜、汽车保护用表面保护薄膜、金属板用表面保护薄膜等表面保护薄膜类,背部研磨带(back grindtape)、带表膜(pellicle)固定用带、切割(dicing)用带、引线框固定用带、清洗带(cleaning tape)、除尘用带、承载带(carrier tape)、上带(covertape)等半导体·电子零件制造工序用粘合带类,电子仪器或电子零件的包装用带类,输送时的止动带类,捆束用带类,商标类等。

背景技术

[0004] 近年来,在输送或向印制电路板的实装光学零件·电子零件时,通常在用规定的片材包装各零件的状态下或向粘合带贴付各零件的状态下进行输送。其中,表面保护薄膜尤其被广泛用于光学·电子零件的领域。

[0005] 表面保护薄膜通常是为了经由涂敷于保护薄膜侧的粘合剂层而被贴合于被保护体,从而防止在加工、输送被保护体时产生的伤或污染而被使用的。例如,液晶显示器的面板是通过经由粘合剂层在液晶单元上贴合偏振板或波阻片等光学构件而形成的。在液晶单元上贴合的这些光学构件经由粘合剂层贴合表面保护薄膜。

[0006] 接着,该光学构件被贴合于液晶单元等,进而在不需要表面保护薄膜的阶段剥离、除去保护薄膜。通常表面保护薄膜或光学构件由塑料材料构成,所以电绝缘性高,在摩擦或剥离时发生静电。因而,即使在从偏振板等光学构件剥离保护薄膜时,也发生静电。如果在此时产生的静电被残留的状态下向液晶施加电压,则可能液晶分子的取向被损害,或者发生面板的损害。因此,为了消除这样的问题点,可以在表面保护薄膜上实施各种防静电处理。

[0007] 目前,作为抑制这些静电的尝试,例如公开有向粘合剂中添加1种以上的表面活性剂,从粘合剂中向粘附物转印表面活性剂,从而防静电的方法(例如参照专利文献1)。但是,该发明是向粘合剂表面渗出表面活性剂,从而向粘附物转印的发明,在适用于表面保护薄膜的情况下,为了充分地显示防静电特性而可能会污染被保护体。因而,在将添加有低分子的表面活性剂的粘合剂适用于光学构件用途的保护薄膜的情况下,很难不损坏光学构件的光学特性而表现出充分的防静电特性。

[0008] 另外,还公开有向丙烯酸系粘合剂中添加聚醚多元醇化合物与碱金属盐构成的防

静电剂,从而抑制防静电剂向粘合剂表面渗出的方法(例如参照专利文献2)。但是,在该方法中,不能避免防静电剂等的渗出现象,结果,实际上在适用于表面保护薄膜的情况下,如果施加经时或高温条件下的处理,则存在因渗出现象而向粘附物的污染的问题。

[0009] 如上所述,在任意一种情况下,目前均不能平衡地解决上述问题点,在带电或污染成为特别严重的问题的电子仪器相关的技术领域,难以对应对防静电性表面保护薄膜的进一步改良要求。

[0010] 专利文献1:特开平9-165460号公报

[0011] 专利文献2:特开平6-128539号公报

发明内容

[0012] 因此,本发明鉴于上述情况,提供在剥离时可以实现向没有实施防静电的粘附物的防静电从而减低向粘附物的污染性的粘接可靠性出色的粘合剂组合物以及使用该组合物的防静电性的粘合片以及表面保护薄膜。

[0013] 本发明人等为了解决上述课题进行了潜心研究,结果发现通过使用如下所示的粘合剂组合物,可以实现上述目的,以至完成本发明。

[0014] 即,本发明的粘合剂组合物的特征在于,含有以氧化烯(オキシアルキレン)单元的平均加成摩尔数为3~40的含烯化氧(アルキレンオキシド)反应性单体0.1~4.9重量%为单体成分的(甲基)丙烯酸系聚合物以及碱金属盐而成。

[0015] 本发明中的(甲基)丙烯酸系聚合物是指丙烯酸系聚合物及/或甲基丙烯酸系聚合物,另外,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

[0016] 利用本发明的粘合剂组合物,如实施例的结果所示,通过使用如下所述的粘合剂组合物而使其交联而成的粘合剂层,在剥离时可以实现向没有实施防静电的被保护体(粘附物)的防静电从而减低向被保护体的污染。该粘合剂组合物为作为单体成分,将具有0.1~4.9重量%氧化烯单元的平均加成摩尔数为3~40的含烯化氧基反应性单体的(甲基)丙烯酸系聚合物作为基础(base)聚合物,进而含碱金属盐的粘合剂组合物。对上述粘合剂组合物的交联物实现这种特性的具体原因尚不清楚,可能是通过在含烯化氧基反应性单体的醚基配位碱金属盐,进而碱金属盐变得难以渗出,从而同时实现出色的防静电性和低污染性。

[0017] 本发明中的粘合剂组合物的特征在于,含有碱金属盐。通过使用碱金属盐而得到与(甲基)丙烯酸系聚合物等的互溶性以及平衡良好的相互作用,可以得到能够实现在剥离时的防静电从而减低向被保护体的污染的粘合剂组合物。

[0018] 作为上述使用的碱金属盐,可以举出锂、钠、钾构成的金属盐等,其中,特别优选具有高的解离性的锂盐。

[0019] 另外,本发明中的粘合剂组合物的特征在于,将以具有0.1~4.9重量%氧化烯单元的平均加成摩尔数为3~40的含烯化氧基反应性单体为单体成分的(甲基)丙烯酸系聚合物作为基础聚合物使用。通过将上述平均加成摩尔数为3~40的含烯化氧基反应性单体为基础聚合物,可以提高基础聚合物与碱金属盐的互溶性,可以很好地抑制向粘附物的渗出,可以得到低污染性的粘合剂组合物。

[0020] 另外,进而优选上述含烯化氧基反应性单体为具有环氧乙烷基的反应性单体。通

过使用具有有环氧乙烷基的反应性单体的（甲基）丙烯酸系聚合物作为基础聚合物，可以提高基础聚合物与碱金属盐的互溶性，可以很好地抑制向粘附物的渗出，可以得到低污染性的粘合剂组合物。

[0021] 另一方面，本发明的粘合剂层的特征在于，交联上述任意一项所述的粘合剂组合物而成。如果利用本发明的粘合剂层，由于是起到如上所述的作用效果的粘合剂组合物交联而成，所以成为可以实现向没有实施防静电的粘附物的防静电从而可以减低向粘附物的污染的粘合剂层。所以，作为防静电型的粘合剂层特别有用。另外，通过适当地调节（甲基）丙烯酸系聚合物的构成单元、构成比率、交联剂的选择以及添加比率等来交联，可以得到耐热性、耐气候性更出色的粘合片。

[0022] 另外，本发明的粘合片的特征在于，在支撑体上形成使上述任意一项所述的粘合剂组合物交联而成的粘合剂层而成。如果利用本发明的粘合片，由于具备起到如上所述的作用效果的粘合剂组合物交联而成的粘合剂层，所以成为可以实现向没有实施防静电的粘附物的防静电从而可以减低向被保护体的污染的粘接可靠性出色的粘合片。所以，在污染成为特别严重的问题的光学·电子零件相关的技术领域作为防静电性的粘合片非常有用。

[0023] 进而，本发明的表面保护薄膜的特征在于，在由已实施防静电处理的塑料基体材料构成的支撑体的单面或双面上形成交联上述任意一项所述的粘合剂组合物而成的粘合剂层而成。如果利用本发明的表面保护薄膜，由于使用起到如上所述的作用效果的本发明的粘合剂组合物，所以成为可以实现在剥离时向没有实施防静电的粘附物的防静电从而可以减低向粘附物的污染的粘接可靠性出色的表面保护薄膜。所以，在污染成为特别严重的问题的光学·电子零件相关的技术领域作为防静电性的表面保护薄膜非常有用。

附图说明

[0024] 图 1 是在实施例等中测定剥离带电压时使用的电位测定部的概略结构图。

具体实施方式

[0025] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0026] 本发明的粘合剂组合物的特征在于，含有以氧化烯单元的平均加成摩尔数为 3～40 的含烯化氧基反应性单体 0.1～4.9 重量%为单体成分的（甲基）丙烯酸系聚合物以及碱金属盐而成。

[0027] 作为本发明中使用的（甲基）丙烯酸系聚合物，只要是相当于上述要求的具有粘合性的（甲基）丙烯酸系聚合物即可，没有特别限定。

[0028] 作为本发明中的含烯化氧基反应性单体的氧化烯单元，可以举出具有碳原子数为 1～6 的亚烷基的氧化烯单元，例如可以举出甲醛基、环氧乙烷基、环氧丙烷基、环氧丁烷基等。氧化烯链的烃基可以为直链或分支。

[0029] 另外，作为含烯化氧基反应性单体的氧化烯单元的平均加成摩尔数，从与碱金属盐的互溶性的观点出发，优选为 3～40，更优选为 4～35，特别优选为 5～30。上述平均加成摩尔数在 3 以上的情况下，存在可以有效地得到被保护体的污染减低效果的趋势。另外，上述平均加成摩尔数大于 40 的情况下，与碱金属盐的相互作用大，粘合剂组合物成为凝胶

状,存在涂敷变得困难的趋势,故不优选。此外,氧化烯链的末端可以直接为羟基,也可以用其他官能团等取代。

[0030] 另外,进而优选上述含烯化氧基反应性单体为具有环氧乙烷基的反应性单体。通过将具有有环氧乙烷基的反应性单体的(甲基)丙烯酸系聚合物用作基础聚合物,可以提高基础聚合物与碱金属盐的互溶性,很好地抑制向粘附物的渗出,可以得到低污染性的粘合剂组合物。

[0031] 作为本发明中的含烯化氧基反应性单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸烯化氧基加成物或在分子中具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基等反应性取代基的反应性表面活性剂等。

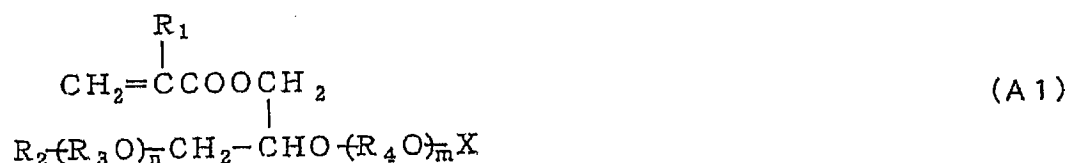
[0032] 作为本发明中的(甲基)丙烯酸烯化氧加成物的具体例,例如可以举出聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0033] 另外,作为具有烯化氧基的反应性表面活性剂的具体例,例如可以举出具有(甲基)丙烯酰基或烯丙基的阴离子型反应性表面活性剂、非离子型反应性表面活性剂、阳离子型反应性表面活性剂等。

[0034] 作为阴离子型反应性表面活性剂,例如可以举出式(A1)~(A10)表示的反应性表面活性剂等。

[0035] [化1]

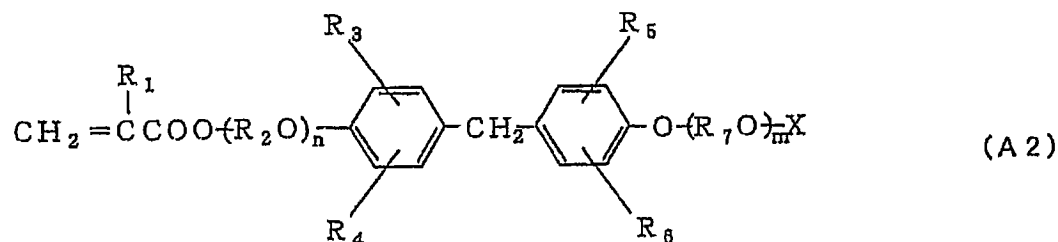
[0036]



[0037] [式(A1)中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 表示碳原子数1~30的烃基或酰基, X 表示阴离子性亲水基, R_3 及 R_4 相同或不同,表示碳原子数1~6的亚烷基,平均加成摩尔数 m 及 n 为0~40,其中, $(m+n)$ 表示3~40的数。]。

[0038] [化2]

[0039]



[0040] [式(A2)中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 及 R_7 相同或不同,表示碳原子数1~6的亚烷基, R_3 及 R_5 相同或不同,表示氢或烷基, R_4 及 R_6 相同或不同,表示氢、烷基、苄基或苯乙烯

基, X 表示阴离子性亲水基, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 $0 \sim 40$, 其中, $(m+n)$ 表示 $3 \sim 40$ 的数。]。

[0041] [化 3]

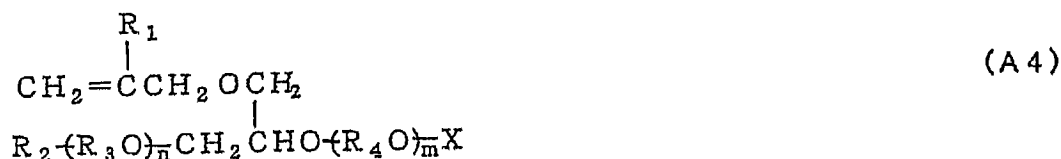
[0042]



[0043] [式 (A3) 中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的亚烷基, X 表示阴离子性亲水基, 平均加成摩尔数 n 表示 $3 \sim 40$ 的数。]。

[0044] [化 4]

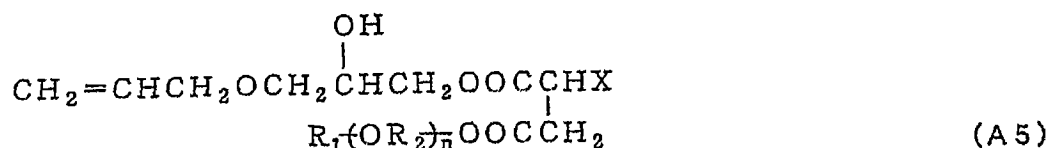
[0045]



[0046] [式 (A4) 中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 表示碳原子数 $1 \sim 30$ 的烃基或酰基, R_3 及 R_4 相同或不同, 表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的亚烷基, X 表示阴离子性亲水基, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 $0 \sim 40$, 其中, $(m+n)$ 表示 $3 \sim 40$ 的数。]。

[0047] [化 5]

[0048]



[0049] [式 (A5) 中的 R_1 表示烃基、氨基或羧酸残基, R_2 表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的亚烷基, X 表示阴离子性亲水基, 平均加成摩尔数 n 表示 $3 \sim 40$ 的数。]。

[0050] [化 6]

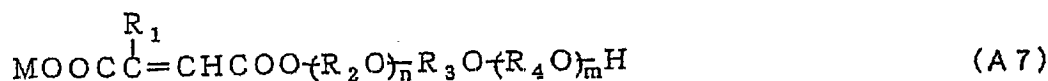
[0051]



[0052] [式 (A6) 中的 R_1 表示碳原子数 $1 \sim 30$ 的烃基, R_2 表示氢或碳原子数 $1 \sim 30$ 的烃基, R_3 表示氢或丙烯基, 及 R_4 表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的亚烷基, X 表示阴离子性亲水基, 平均加成摩尔数 n 表示 $3 \sim 40$ 的数。]。

[0053] [化 7]

[0054]

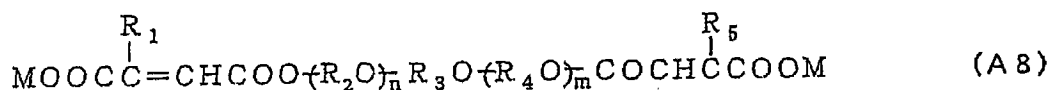


[0055] [式 (A7) 中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 及 R_4 相同或不同, 表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的亚烷

基, R_3 表示碳原子数 1 ~ 30 的烃基, M 表示氢、碱金属、铵基、或链烷醇铵基, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 0 ~ 40, 其中, $(m+n)$ 表示 3 ~ 40 的数。]

[0056] [化 8]

[0057]



[0058] [式 (A8) 中的 R_1 及 R_5 相同或不同, 表示氢或甲基, R_2 及 R_4 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, R_3 表示碳原子数 1 ~ 30 的烃基, M 表示氢、碱金属、铵基、或链烷醇铵基, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 0 ~ 40, 其中, $(m+n)$ 表示 3 ~ 40 的数。]

[0059] [化 9]

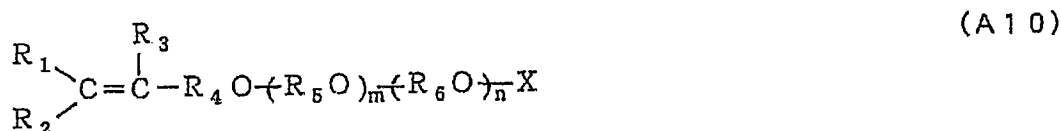
[0060]



[0061] [式 (A9) 中的 R_1 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, 表示氢或甲基, R_2 表示碳原子数 1 ~ 30 的烃基, M 表示氢、碱金属、铵基、或链烷醇铵基, 平均加成摩尔数 n 表示 3 ~ 40 的数。]

[0062] [化 10]

[0063]



[0064] [式 (A10) 中的 R_1 、 R_2 及 R_3 相同或不同, 表示氢或甲基, R_4 表示碳原子数 0 ~ 30 的烃基 (碳原子数为 0 的情况下, 表示没有 R_4), R_5 及 R_6 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, X 表示阴离子性亲水性, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 0 ~ 40, 其中, $(m+n)$ 表示 3 ~ 40 的数。]

[0065] 上述式 (A1) ~ (A6) 以及 (A10) 中的 X 表示阴离子性亲水基。作为阴离子性亲水基, 可以举出下述式 (a1) ~ (a2) 表示的基团。

[0066] [化 11]

[0067] $-\text{SO}_3\text{M}_1$ (a1)

[0068] [式 (a1) 中的 M_1 表示氢、碱金属、铵基、或链烷醇铵基。]

[0069] [化 12]

[0070]



[0071] [式 (a2) 中的 M_2 及 M_3 相同或不同, 表示氢、碱金属、铵基、或链烷醇铵基。]

[0072] 作为非离子型反应性表面活性剂, 例如可以举出式 (N1) ~ (N6) 表示的反应性表面活性剂。

[0073] [化 13]

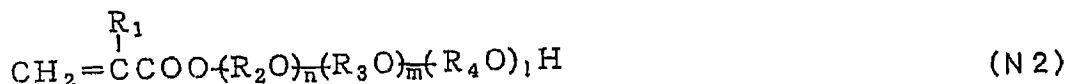
[0074]



[0075] [式 (N1) 中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 表示碳原子数 1 ~ 30 的烃基或酰基, R_3 及 R_4 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 0 ~ 40, 其中, $(m+n)$ 表示 3 ~ 40 的数。]。

[0076] [化 14]

[0077]



[0078] [式 (N2) 中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 、 R_3 及 R_4 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, 平均加成摩尔数 n 、 m 及 1 为 0 ~ 40, 其中, $(n+m+1)$ 表示 3 ~ 40 的数。]。

[0079] [化 15]

[0080]



[0081] [式 (N3) 中的 R_1 表示氢或甲基, R_2 及 R_3 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, R_4 表示碳原子数 1 ~ 30 的烃基或酰基, 及平均加成摩尔数 m 及 n 为 0 ~ 40, 其中, $(m+n)$ 表示 3 ~ 40 的数。]。

[0082] [化 16]

[0083]



[0084] [式 (N4) 中的 R_1 及 R_2 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 30 的烃基, R_3 表示氢或丙烯基, R_4 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, 平均加成摩尔数 n 表示 3 ~ 40 的数。]。

[0085] [化 17]

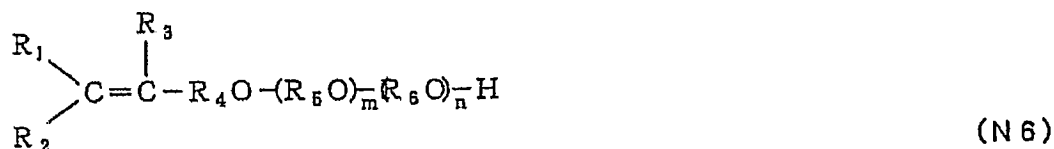
[0086]



[0087] [式 (N5) 中的 R_1 及 R_3 相同或不同, 表示碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基, R_2 及 R_4 相同或不同, 表示氢、碳原子数 1 ~ 30 的烃基或酰基, 平均加成摩尔数 m 及 n 为 0 ~ 40, 其中, $(m+n)$ 表示 3 ~ 40 的数。]。

[0088] [化 18]

[0089]



[0090] [式(N6)中的 R_1 、 R_2 及 R_3 相同或不同,表示氢或甲基, R_4 表示碳原子数0~30的烃基(碳原子数为0的情况下,表示没有 R_4), R_5 及 R_6 表示碳原子数1~6的亚烷基,平均加成摩尔数 m 及 n 为0~40,其中,($m+n$)表示3~40的数。]

[0091] 另外,作为含烯化氧基反应性单体的市售品的具体例,可以举出ブレンマー PME-400、ブレンマー PME-1000、ブレンマー 50POEP-800B(以上均为日本油脂公司制),阿跌如目(ラテムル)PD-420、阿跌如目(ラテムル)PD-430(以上均为花王公司制),阿跌卡里阿叟普(アデカリアソープ)ER-10、阿跌卡里阿叟普(アデカリアソープ)NE-10(以上均为旭电化工业公司制)等。

[0092] 含烯化氧基反应性单体可以单独使用,也可以混合使用两种以上,但整体含量在(甲基)丙烯酸系聚合物的单体成分制优选为0.1~4.9重量%,更优选为0.15~4重量%,特别优选为0.2~3重量%。含烯化氧基反应性单体的含量如果少于0.1重量%,则与碱金属盐的相互作用变得不充分,存在不能充分地得到碱金属盐的渗出抑制效果以及被保护体的污染减低效果的趋势,故不优选。

[0093] 另外,作为基础聚合物,可以使用上述(甲基)丙烯酸系聚合物的玻璃化温度(T_g)通常为0℃以下的聚合物,优选为-100℃~-5℃,更优选为-80℃~-10℃。如果玻璃化温度高于0℃,则有时难以得到充分的粘接力。此外,可以通过适当地改变使用的单体成分或组成比而将(甲基)丙烯酸系聚合物的玻璃化温度(T_g)调整在上述范围内。

[0094] 作为本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物,从可以得到与碱金属盐的互溶性的平衡以及出色的粘合特性的点出发,可以优选使用以具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯的1种或2种以上为主要成分的(甲基)丙烯酸系聚合物。

[0095] 作为以具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯的1种或2种以上为主要成分的(甲基)丙烯酸系聚合物,可以优选举出以具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯的1种或2种以上为单体成分含有50~99.9重量%的(甲基)丙烯酸系聚合物,更优选举出含有60~95重量%的(甲基)丙烯酸系聚合物。

[0096] 在本发明中,作为具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯的具体例,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯等。

[0097] 其中,用于本发明的表面保护薄膜的情况下,可以优选举出(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯等具有碳原子数6~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯。通过使用具有碳原子数6~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯,将向粘附物的粘接力控制为低值变得容易,再剥离性变得出色。

[0098] 另外,作为其他聚合性单体成分,从容易取得粘合性能的平衡的原因出发,可以在不破坏本发明的效果的范围内,使用使 T_g 成为 0°C 以下(通常为 -100°C 以上)、用于调整(甲基)丙烯酸系聚合物的玻璃化温度或剥离性的聚合性单体等。

[0099] 作为在(甲基)丙烯酸系聚合物中使用的其他聚合性单体,例如可以适当地使用含羧酸基单体、含磷酸基单体、含氰基单体、乙烯酯类、芳香族乙烯化合物等凝聚力・耐热性提高成分,或具有含羧基的单体、含酸酐基的单体、含羟基的单体、含酰胺基的单体、含氨基的单体、含亚胺基的单体、含环氧基的单体、(甲基)丙烯酰基吗啉、乙烯醚类等粘接力提高或起到作为交联化基点作用的官能团的成分等。这些单体化合物可以单独使用或混合使用两种以上。

[0100] 其中,使用具有含羧基的单体、含酸酐基的单体、含磷酸基单体等酸官能团的(甲基)丙烯酸酯的情况下,(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值优选调整至 29 以下。如果(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值超过 29,则存在防静电特性变差的趋势。

[0101] 酸值的调整可以通过具有酸官能团的(甲基)丙烯酸酯的配合量调节,例如,作为具有羧基的丙烯酸系聚合物,可以举出共聚合丙烯酸-2-乙基己基酯和丙烯酸所得的丙烯酸系聚合物,而这种情况下,相对丙烯酸 2-乙基己基酯与丙烯酸的总量 100 重量份,通过将丙烯酸调整到 3.7 重量份以下,可以成为上述酸值 29 以下的值。

[0102] 作为上述含磺酸基单体,例如可以举出苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙烷磺酸、磺基丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸、乙烯基磺酸钠等。

[0103] 作为上述含磷酸基单体,例如可以举出 2-羟乙基丙烯酰基磷酸盐。

[0104] 作为上述含氰基单体,例如可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈。

[0105] 作为上述乙烯酯类,例如可以举出醋酸乙烯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯基酯等。

[0106] 作为上述芳香族乙烯化合物,例如可以举出苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、其他取代苯乙烯等。

[0107] 作为上述含羧基的单体,例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羧基戊基酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等。其中,特别优选使用丙烯酸以及甲基丙烯酸。

[0108] 作为上述含酸酐基的单体,例如可以举出马来酐、衣康酸酐、以及上述含羧基的单体的酸酐体等。

[0109] 作为上述含羟基的单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基己基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己基酯、(甲基)丙烯酸 8-羟基辛基酯、(甲基)丙烯酸 10-羟基癸基酯、(甲基)丙烯酸 12-羟基月桂基酯、丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲基酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基(甲基)丙烯酰胺、乙烯醇、丙烯醇、2-羟乙基乙烯醚、4-羟丁基乙烯醚、二乙二醇单乙烯基醚等。

[0110] 作为上述含酰胺基的单体,例如可以举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等。

[0111] 作为上述含氨基的单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺基乙基酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺基丙基酯等。

[0112] 作为上述含亚胺基的单体,例如可以举出环己基马来酸酐缩亚胺、异丙基马来酸酐缩亚胺、N-环己基马来酸酐缩亚胺、衣康酐亚胺等。

[0113] 作为上述含乙氧基单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油基酯、烯丙基缩水甘油醚等。

[0114] 作为上述乙烯醚类,例如可以举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚等。

[0115] 另外,在上述其他聚合性单体中,从能够容易地进行交联的控制出发,可以优选使用具有羟基的(甲基)丙烯酸酯。

[0116] 在本发明中,上述其他聚合性单体可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上,而整体含量在(甲基)丙烯酸系聚合物的单体成分中,优选为 0~40 重量%,更优选为 0~35 重量%,特别优选为 0~30 重量%。通过使用其他聚合性单体,可以适当地调节与碱金属盐的良好的相互作用以及良好的粘接性。

[0117] 在本发明中使用的(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量为 10 万~500 万,优选为 20 万~400 万,进而优选为 30 万~300 万。重均分子量小于 10 万的情况下,粘合剂组合物的凝聚力变小,存在由此产生糊残留的趋势。相反,重均分子量超过 500 万的情况下,聚合物的流动性降低,向偏振板的浸润变得不充分,存在成为剥离的原因的趋势。重均分子量是使用 GPC(凝胶渗透色谱)测定得到的值。

[0118] 对本发明中使用的(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合方法没有特别限制,可以利用溶液聚合、乳液聚合、本体聚合、悬浮聚合等公知的方法聚合。另外,得到的聚合物可以为无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物、接枝共聚物等任意一种。

[0119] 作为本发明中使用的碱金属盐,可以举出锂、钠、钾构成的金属盐,具体而言,例如可以优选使用 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 组成的阳离子与 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 组成的阴离子构成的金属盐。其中,特别优选使用 LiBr 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等锂盐。这些碱金属盐可以单独使用,也可以混合使用两种以上、

[0120] 对于在上述粘合剂组合物中使用的碱金属盐的配合量,相对(甲基)丙烯酸系聚合物 100 重量份,优选配合 0.01~5 重量份碱金属盐,更优选配合 0.05~4 重量份,进而优选配合 0.1~2 重量份,进而更优选配合 0.2~1 重量份。如果少于 0.01 重量份,则有时不能得到充分的防静电特性,相反,如果超过 5 重量份,则有时存在向被保护体的污染增加的趋势,故不优选。

[0121] 本发明的粘合剂组合物可以通过适当地使(甲基)丙烯酸系聚合物交联来得到耐热性出色的粘合片。作为交联方法的具体手段,为使用添加异氰酸酯化合物、环氧化合物、三聚氰胺系树脂以及氮丙啶衍生物化合物等具有与在(甲基)丙烯酸系聚合物中作为交联化基点适当地含有的羧基、羟基、氨基、酰胺基等反应的基团的化合物从而使其反应的所谓交联剂的方法。其中,主要从得到适度的凝聚力的观点出发,特别优选使用异氰酸酯化合物或环氧化合物。这些化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0122] 作为异氰酸酯化合物,例如可以举出亚苄基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯

等芳香族异氰酸酯类,异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯类,六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族聚异氰酸酯类等。

[0123] 更具体而言,例如可以举出亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等低级脂肪族聚异氰酸酯类,环戊二烯二异氰酸酯、环己二烯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯类,2,4-亚苄基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯类,三羟甲基丙烷/亚苄基二异氰酸酯3聚体加成物(商品名 CoronateL,日本聚氨酯工业公司制)、三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯3聚体加成物(商品名 CoronateHL,日本聚氨酯工业公司制)、六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(商品名 CoronateL,日本聚氨酯工业公司制)等异氰酸酯加成物等。这些化合物可以单独使用,也可以混合两种以上使用。

[0124] 作为环氧化合物,例如可以举出N,N,N',N'-四缩水甘油基-m-二甲苯二胺(商品名:TETRAD-X,三菱瓦斯化学公司制)或1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷(品名:TETRAD-C,三菱瓦斯化学公司制)等。这些化合物可以单独使用,也可以混合两种以上使用。

[0125] 作为三聚氰胺系树脂,可以举出六羟甲基三聚氰胺。三聚氰胺系树脂可以单独使用,也可以混合两种以上使用。

[0126] 作为氮丙啶衍生物,例如可以举出作为市售品的商品名 HDU(相互药工公司制)、商品名 TAZM(相互药工公司制)、商品名 TAZO(相互药工公司制)等。这些化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0127] 从与将要交联的(甲基)丙烯酸系聚合物的平衡出发,可以根据作为粘合片的使用用途进一步适当地选择本发明中使用的交联剂的含量。为了利用丙烯酸粘合剂的凝聚力而得到充分的耐热性,通常相对(甲基)丙烯酸系聚合物100重量份,优选含有0.01~15重量份,更优选含有0.5~10重量份。含量少于0.01重量份的情况下,利用交联剂的交联形成变得不充分,粘合剂组合物的凝聚力变小,不能得到充分的耐热性,另外,存在成为糊残留的原因的趋势。另一方面,含量超过15重量份的情况下,聚合物的凝聚力变大,流动性降低。向粘附物的浸润变得不充分,存在成为剥离的原因的趋势。另外,这些交联剂可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0128] 另外,在本发明中,作为交联剂,可以添加具有2个以上放射线反应性不饱和键的多官能单体。这种情况下,可以通过照射放射线等使粘合剂组合物交联。作为在一分子中具有2个以上放射线反应性不饱和键的多官能单体,例如可以举出具有2个以上乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基苄基等可以通过照射放射线来进行交联处理(固化)的1种或2种以上的放射线反应性不饱和键的多官能单体。另外,作为上述多官能单体,通常可以优选使用具有10个以下放射线反应性不饱和键的单体。这些化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0129] 作为上述多官能单体的具体例,例如可以举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺等。

[0130] 从与将要交联的(甲基)丙烯酸系聚合物的平衡出发,可以根据粘合片的使用用

途进一步适当地选择上述多官能单体的使用量。为了利用丙烯酸粘合剂的凝聚力而得到充分的耐热性,通常相对(甲基)丙烯酸系聚合物 100 重量份,优选配合 0.1 ~ 30 重量份。另外,从柔韧性、粘接性的点出发,相对(甲基)丙烯酸系聚合物 100 重量份,进而优选配合 10 重量份以下。

[0131] 作为放射线,例如可以举出紫外线、激光线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线、X 射线、电子射线等,但从控制性及操作性的程度、成本的点出发,可以优选使用紫外线。更优选使用波长为 200 ~ 400nm 的紫外线。紫外线可以使用高压汞灯、微波激发型灯、化学灯等适当的光源照射。此外,作为放射线使用紫外线的情况下,向丙烯酸粘合剂中添加光聚合引发剂。

[0132] 作为光聚合引发剂,只要是对应放射线反应性成分的种类,通过照射可以成为该聚合反应的诱因的适当波长的紫外线而产生自由基或阳离子的物质即可。

[0133] 作为光自由基聚合引发剂,例如可以举出苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、邻-苯酰苯甲酸甲基-对-苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、 α -甲基苯偶姻等苯偶姻类,苄基二甲基缩酮、三氯苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基缩酮等苯乙酮类,2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-4'-异丙基-2-甲基苯丙酮等苯丙酮类,苯甲酮、甲基二苯甲酮、对氯苯甲酮、对二甲胺基二苯甲酮等苯甲酮类,2-氯噻吨酮、2-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮等噻吨酮类,双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基膦化氧、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基膦化氧、(2,4,6-三甲基苯甲酰)-(乙氧基)-苯基膦化氧等酰基膦化氧类,二苯甲酰、二苯并环庚酮、 α -酰基肟酯等。这些化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0134] 作为光阳离子聚合引发剂,例如可以举出芳香族二偶氮鎓盐、芳香族碘鎓盐、芳香族硫盐等鎓盐,或铁-丙二烯配位化合物、二茂钛(titanocene)配位化合物、芳[基]硅烷醇(arylsilanol)-铝配位化合物等有机金属配位化合物类,硝基苄酯、磺酸衍生物、磷酸酯、苯酚磺酸酯、重氮基萘醌、N-羟基酰亚胺基硫酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0135] 光聚合引发剂相对(甲基)丙烯酸系聚合物 100 重量份,通常配合 0.1 ~ 10 重量份,优选在 0.2 ~ 7 重量份的范围配合。

[0136] 进而,也可以并用胺类等光引发聚合助剂。作为上述光引发助剂,例如可以举出 2-二甲胺基乙基苯甲酸酯、二甲胺基苯乙酮、对二甲胺基苯甲酸乙酯、对二甲胺基苯甲酸异戊酯等。这些化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。聚合引发助剂相对(甲基)丙烯酸系聚合物 100 重量份,优选配合 0.05 ~ 10 重量份,更优选在 0.1 ~ 7 重量份的范围配合。

[0137] 进而,在本发明的粘合剂中使用的粘合剂组合物中也可以含有其他公知的添加剂,例如根据所使用的用途,可以适宜添加着色剂、颜料等粉体,表面活性剂、增塑剂、增粘剂、低分子量聚合物、表面润滑剂、增粘剂或表面润滑剂、表面活性剂、流平剂、抗氧剂、防蚀剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、聚合抑制剂、有机硅烷偶合剂、无机或有机的填充剂、金属粉、颜料等粉体、粒子状、箔状物等。

[0138] 可以在本发明的粘合剂组合物中适当地含有表面活性剂。通过在粘合剂组合物中含有上述表面活性剂,成为向粘附物的浸润性更出色的粘合剂组合物。作为上述表面活性剂,从与碱金属盐的相互作用的观点出发,优选为具有醚基的表面活性剂。

[0139] 作为具有醚基的表面活性剂的具体例,例如可以举出聚氧化烯脂肪酸酯类、聚氧

化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类、聚氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类、聚氧化烯烷基醚类、聚氧化烯烷基烯丙醚类、聚氧化烯烷基苯基醚类、聚氧化烯衍生物、聚氧化烯烷基胺类、聚氧化烯烷基胺脂肪酸酯类等非离子性表面活性剂,聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐类、聚氧化烯烷基醚磷酸酯盐类、聚氧化烯烷基苯基醚硫酸酯盐类、聚氧化烯烷基苯基醚磷酸酯盐类等阴离子性表面活性剂,具有烯化氧基的阳离子性表面活性剂或两性离子性表面活性剂。另外,也可以在分子中具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基等反应性取代基。

[0140] 作为上述具有醚基的表面活性剂,进而优选为具有环氧乙烷基的表面活性剂。作为具体例,例如可以举出聚氧化乙烯脂肪酸酯类、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类、聚氧化乙烯烷基醚类、聚氧化乙烯烷基烯丙基醚类、聚氧化乙烯烷基苯基醚类、聚环氧乙烷衍生物、聚氧化乙烯烷基胺类、聚氧化乙烯烷基胺脂肪酸酯类等非离子性表面活性剂,聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯盐类、聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯盐类、聚氧化乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐类、聚氧化乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐类等阴离子性表面活性剂,具有环氧乙烷基的阳离子性表面活性剂或两性离子性表面活性剂。另外,在分子中也可以具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基等反应性取代基。

[0141] 另外,作为具有醚基的表面活性剂的市售品的具体例,例如可以举出阿跌卡里阿叟普(アデカリアソープ)NE-10、阿跌卡里阿叟普(アデカリアソープ)ER-10(以上均为旭电化工业公司制)、エマルゲン 120(花王公司制)、ノイゲン EA130T(第一工业制药公司制)等。

[0142] 上述表面活性剂可以单独使用,也可以组合使用,作为配合量,相对基础聚合物 100 重量份,优选为 0.01 ~ 10 重量份,更优选为 0.05 ~ 5 重量份。如果不到 0.01 重量份,则难以得到向粘附物的浸润性的提高效果,如果超过 10 重量份,则存在向粘附物污染增加的趋势,故不优选。

[0143] 另一方面,本发明的粘合剂层是交联如上所述的粘合剂组合物而成的层。另外,本发明的粘合片是在支撑体(支撑体薄膜)上形成该粘合剂层而成的粘合片。此时,粘合剂组合物的交联通常在粘合剂组合物的涂敷后进行,但也可以向支撑体等转印由交联后的粘合剂组合物构成的粘合剂层。

[0144] 在如上所述添加任意成分的光聚合引发剂的情况下,可以在被保护体上直接涂敷或者在支撑基体材料的单面或双面涂敷上述粘合剂组合物,然后通过光照射得到粘合剂层。通常照射光量 $200 \sim 4000 \text{ mJ/cm}^2$ 左右在波长 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 下照度为 $1 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ 的紫外线,使其聚合,由此得到粘合剂层。

[0145] 对在薄膜上形成粘合剂层的方法没有特别限制,例如可以在支撑体上涂敷上述粘合剂组合物,干燥除去聚合溶剂等,在支撑体上形成粘合剂层,由此制作。然后,也可以为了粘合剂层的成分移动的调整或交联反应的调整等而进行养护。另外,在支撑体上涂敷粘合剂组合物制作粘合片时,为了能够在支撑体上均一地涂敷,也可以重新在该组合物中加入聚合溶剂以外的 1 种以上的溶剂。

[0146] 另外,作为本发明的粘合剂层的形成方法,可以使用粘合片的制造中使用的公知的方法。具体而言,例如可以举出利用辊涂敷、凹版印刷涂敷、反转涂敷、辊刷、喷涂、气刀刮涂法、金属涂敷等的挤压涂敷法等。

[0147] 本发明的粘合片通常制作成上述粘合剂层的厚度为 $3 \sim 100 \mu\text{m}$, 优选 $5 \sim 50 \mu\text{m}$

左右。粘合片是在聚酯薄膜等塑料薄膜或由纸、不织布等多孔性材料等构成的各种支撑体的单面或两面涂敷形成上述粘合剂层从而成为片状或带状等形态的物质。尤其,在表面保护薄膜的情况下,作为支撑体(支撑薄膜)优选使用塑料基体材料。

[0148] 另外,上述支撑体优选为具有耐热性以及耐溶剂性并同时具有挠性的塑料基体材料。通过使支撑体具有挠性,可以利用辊涂机等涂敷粘合剂组合物,可以绕成辊状。

[0149] 作为上述塑料基体材料,只要能够形成为片状或薄膜状就没有特别的限定,可以举出,例如,聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯和丙烯共聚物、乙烯和1-丁烯共聚物、乙烯和乙酸乙烯共聚物、乙烯和丙烯酸乙酯共聚物、乙烯和乙烯醇共聚物等聚烯烃薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯薄膜、聚丙烯酸酯薄膜、聚苯乙烯薄膜、尼龙6、尼龙6,6、部分芳香族聚酰胺等聚酰胺薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚偏氯乙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜等。

[0150] 另外,上述支撑体的厚度通常为 $5 \sim 200 \mu\text{m}$,优选 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右。

[0151] 根据需要,也可以对上述支撑体施行根据有机硅系、氟系、长链烷基系或脂肪酰胺系的脱模剂、二氧化硅粉等的脱模及防污处理或酸处理、碱处理、涂底处理、电晕处理、等离子处理、紫外线处理等易粘结处理、涂敷型、混入型、蒸镀型等防静电处理。

[0152] 另外,用于本发明的表面保护薄膜中塑料基体材料更优选施行了防静电处理。

[0153] 作为在塑料基体材料上施行的防静电处理,并没有特别的限定,可以使用,例如,在通常使用的基体材料的至少一面设置防静电层的方法或向塑料基体材料中混合混入型防静电剂的方法。作为在薄膜的至少一面设置防静电层的方法,可以举出,例如,涂敷由防静电剂和树脂成分构成的防静电性树脂或导电性聚合物、含有导电性物质的导电性树脂的方法;或者蒸镀或电镀导电性物质的方法。

[0154] 作为包含于防静电性树脂中的防静电剂,可以举出,例如,季铵盐、吡啶盐、伯、仲、叔氨基等具有阳离子型官能团的阳离子型防静电剂;磺酸盐或硫酸酯盐、膦酸盐、磷酸酯盐等具有阴离子性官能团的阴离子型防静电剂;烷基甜菜碱及其衍生物、咪唑啉及其衍生物、丙氨酸及其衍生物等两性型防静电剂、氨基醇及其衍生物、甘油及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物等非离子型防静电剂;此外,将具有上述阳离子型、阴离子型、两性离子型的离子导电性基团的单体进行聚合或共聚而得到的离子导电性聚合物。这些化合物,既可以单独使用,或者2种以上混合使用。

[0155] 作为阳离子型的防静电剂,可以举出,例如,烷基三甲基铵盐、偶姻基酰胺丙基三甲基铵甲基硫酸盐、烷基苄基甲基铵盐、酰氯化胆碱、聚甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯等具有季铵基的(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚乙烯基苄基三甲基氯化铵等具有季铵基的苯乙烯共聚物、聚二烯丙基二甲基氯化铵等具有季铵基的二烯丙基胺共聚物等。这些化合物,既可以单独使用,或者也可以2种以上混合使用。

[0156] 作为阴离子型的防静电剂,可以举出,例如,烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基乙氧基硫酸酯盐、烷基磷酸酯盐、含有磺酸基的苯乙烯共聚物。这些化合物,既可以单独使用,或者也可以2种以上混合使用。

[0157] 作为两性离子型的防静电剂,可以举出,例如,烷基甜菜碱、烷基咪唑甜菜碱、羧基甜菜碱接枝共聚。这些化合物,既可以单独使用,或者也可以2种以上混合使用。

[0158] 作为非离子型的防静电剂,可以举出,例如,脂肪酸烷基醇酰胺、二(2-羟乙基)烷

基胺、聚氧化乙烯烷基胺、脂肪酸甘油酯、聚氧化亚乙基二醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基苯基醚、聚氧化乙烯烷基醚、聚乙二醇、聚氧化乙烯二胺、由聚醚和聚酯和聚酰胺构成的共聚物、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯等。这些化合物，既可以单独使用，或者也可以 2 种以上混合使用。

[0159] 作为导电性聚合物，可以举出，例如，聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等。这些导电性聚合物，既可以单独使用，或者也可以 2 种以上混合使用。

[0160] 作为导电性物质，可以举出，例如，氧化锡、氧化锑、氧化铟、氧化镉、氧化钛、氧化锌、铟、锡、锑、金、银、铜、铝、镍、铬、钛、铁、钴、碘化铜及它们的合金或混合物。这些导电性物质，既可以单独使用，或者也可以 2 种以上混合使用。

[0161] 作为在防静电性树脂及导电性树脂中所使用的树脂成分，可以使用，例如，聚酯、丙烯酸、聚乙烯、聚氨酯、三聚氰胺、环氧等常用树脂。还有，在高分子型防静电剂的情况下，也可以不含有树脂成分。另外，也可以使防静电树脂成分作为交联剂含有已施行羟甲基化或烷基醇化的三聚氰胺系、尿素系、乙二醛系、丙烯酰胺系等化合物、环氧化合物、异氰酸酯化合物。

[0162] 作为防静电层的形成方法，例如，将上述防静电性树脂、导电性聚合物、导电性树脂用有机溶剂或水等溶液进行稀释，将该涂液涂敷在塑料基体材料上，进行干燥而形成防静电层。

[0163] 作为用于上述防静电层的形成的有机溶剂，可以举出，例如，甲基乙基甲酮、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、二噁烷、环己酮、正己烷、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等。这些溶剂，既可以单独使用，或者也可以 2 种以上混合使用。

[0164] 就上述防静电层的形成中的涂敷方法而言，可以适宜使用众所周知的涂敷方法，具体可以举出，例如，辊涂敷、凹版印刷涂敷、反转涂敷、辊刷、喷涂、气刀刮涂法、浸渍及帘式涂敷法。

[0165] 作为上述防静电性树脂层、导电性聚合物、导电性树脂的厚度，通常为 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ ，优选 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ 左右。

[0166] 作为导电性物质的蒸镀或电镀的方法，可以举出，例如，真空蒸镀、溅射、离子镀、化学蒸镀、喷雾热分解、化学镀、电镀法等。

[0167] 作为上述导电性物质层的厚度，通常为 $20 \sim 10000 \text{ \AA}$ ，优选 $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 。

[0168] 另外，作为混入型防静电剂，可以适宜地使用上述防静电剂。作为混入型防静电剂的配合量，相对塑料基体材料的总重量使用 20 重量%以下，优选在 0.05 ~ 10 重量%的范围内。作为混入方法，只要是上述防静电剂能够均匀地混合于塑料基体材料中所使用的树脂中的方法就没有特别的限定，可以使用，例如，加热辊、班伯里混料机、加压混炼机、双轴混炼机等。

[0169] 本发明的粘合片根据需要以保护粘合面为目的，可以在粘合剂表面粘结隔膜。作为构成隔膜的基体材料有纸或塑料薄膜，不过从表面平滑性优良的角度出发，优选使用塑料薄膜。

[0170] 作为其薄膜，只要是能够保护上述粘合剂层的薄膜就没有特别的限定，可以举出，例如，聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚丁烯薄膜、聚丁二烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚氯乙烯薄膜、氯乙烯共聚物薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯薄膜、聚氨酯

薄膜、乙烯和乙酸乙烯共聚物薄膜等。

[0171] 上述隔膜的厚度通常为 $5 \sim 200 \mu\text{m}$, 优选 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右。也可以根据需要通过有机硅系、氟系、长链烷基系或脂肪酰胺系的脱模剂、二氧化硅粉等而在上述隔膜施行适宜的脱模以及防污处理等。

[0172] 使用了本发明的粘合剂组合物、粘合片以及表面保护薄膜可以用于尤其容易产生静电的塑料制品等中。其中, 尤其作为在为了保护液晶显示器等中使用的偏振板、波阻片、光学补偿薄膜、反射片、亮度改善薄膜等光学构件表面而使用的表面保护薄膜而非常有用。

[0173] 实施例

[0174] 以下, 说明具体显示本发明的构成和效果的实施例等。还有, 对实施例等中的评价项目进行了如下的测定。

[0175] < 酸值的测定 >

[0176] 用自动滴定装置 (平沼产业公司制, COM-550) 进行测定, 再根据下式求得酸值。

[0177] $A = \{(Y-X) \times f \times 5.611\} / M$

[0178] A : 酸值

[0179] • Y : 样品溶液的滴定量 (ml)

[0180] • X : 混合溶剂仅为 50g 的溶液的滴定量 (ml)

[0181] • f : 所滴定的溶液因子

[0182] • M : 聚合物样品的重量 (g)

[0183] 测定条件如下面所述。

[0184] • 样品溶液 : 将约 0.5g 的聚合物样品溶于 50g 的混合溶剂 (甲苯 / 2- 丙醇 / 蒸馏水 = 50/49.5/0.5, 重量比) 中而作为样品溶液。

[0185] • 滴定溶液 : 0.1N, 2- 丙醇性氢氧化钾溶液 (和光纯药工业公司制, 石油制品中和值试验用)

[0186] • 电极 : 玻璃电极 ; GE-101, 比较电极 ; RE-201

[0187] • 测定方式 : 石油制品中和值试验 1

[0188] < 分子量的测定 >

[0189] 重均分子量使用 GPC 装置 (东ソー公司制, HLC-8220GPC) 进行测定。测定条件如下所述。

[0190] • 样品浓度 : 0.2 重量% (THF 溶液)

[0191] • 样品注入量 : $10 \mu\text{l}$

[0192] • 洗脱液 : THF

[0193] • 流速 : 0.6ml/min

[0194] • 测定温度 : 40°C

[0195] • 柱 :

[0196] 样品柱 ; TSKguardcolumn SuperHZ-H(1 根) + TSKgel SuperHZM-H(2 根)

[0197] 参比柱 (reference column) ; TSKgel SuperH-RC(1 根)

[0198] • 检测器 : 示差折射计 (RI)

[0199] 其中, 重均分子量利用聚苯乙烯换算值求得。

[0200] < 玻璃化温度的测定 >

[0201] 玻璃化温度 (T_g) 使用动态粘弹性测定装置 (レオメトリックス公司制, ARES), 利用下述方法求得。

[0202] 层叠 (甲基) 丙烯酸系聚合物的片材 (厚度: $20\ \mu\text{m}$), 成为约 2mm 的厚度, 将其冲切成 $\Phi 7.9\text{mm}$, 制作圆柱状的压丸, 作为玻璃化温度测定用样品。

[0203] 将上述测定样品固定于 $\Phi 7.9\text{mm}$ 平行板的治具上, 利用上述动态粘弹性测定装置, 测定损失弹性模数 G'' 的温度依赖性, 将得到的 G'' 曲线成为极大的温度作为玻璃化温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

[0204] 测定条件如下所述。

[0205] • 测定: 剪断模式

[0206] • 温度范围: $-70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$

[0207] • 升温速度: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

[0208] • 频率: 1Hz

[0209] < (甲基) 丙烯酸系聚合物的配制 >

[0210] [丙烯酸系聚合物 (A)]

[0211] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中, 加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199.4 重量份、(甲基) 丙烯酸烯化氧基加成物 (日本油脂公司制, ブレンマー PME-1000, 氧化烯单元平均加成摩尔数: 23) 0.6 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 386.3 重量份, 边缓慢搅拌边导入氮气, 在将烧瓶内的液温保持至 60°C 附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应, 配制丙烯酸系聚合物 (A) 溶液 (35 重量%)。上述丙烯酸系聚合物 (A) 的重均分子量为 49 万, 玻璃化温度 (T_g) = -55°C 、酸值为 0.0。

[0212] [丙烯酸系聚合物 (B)]

[0213] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中, 加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199 重量份、含烯化氧基反应性表面活性剂 (花王公司制, 阿跌如目 (ラテムル) PD-430, 氧化烯单元平均加成摩尔数: 3 ~ 40) 1 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 386.3 重量份, 边缓慢搅拌边导入氮气, 在将烧瓶内的液温保持至 60°C 附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应, 配制丙烯酸系聚合物 (B) 溶液 (35 重量%)。上述丙烯酸系聚合物 (B) 的重均分子量为 55 万, 玻璃化温度 (T_g) = -53°C 、酸值为 0.0。

[0214] [丙烯酸系聚合物 (C)]

[0215] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中, 加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199 重量份、含烯化氧基反应性表面活性剂 (旭电化工业公司制, 阿跌卡里阿叟普 (アデカリアソープ) ER-10, 氧化烯单元平均加成摩尔数: 10) 1 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 386.3 重量份, 边缓慢搅拌边导入氮气, 在将烧瓶内的液温保持至 60°C 附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应, 配制丙烯酸系聚合物 (C) 溶液 (35 重量%)。上述丙烯酸系聚合物 (C) 的重均分子量为 50 万, 玻璃化温度 (T_g) = -53°C 、酸值为 0.0。

[0216] [丙烯酸系聚合物 (D)]

[0217] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中, 加入丙烯酸 2-乙

基己基酯 199 重量份、(甲基)丙烯酸烯化氧基加成物(日本油脂公司制,ブレンマー 50POEP-800B,氧化烯单元平均加成摩尔数:8)1 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 386.3 重量份,边缓慢搅拌边导入氮气,在将烧瓶内的液温保持至 60℃附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应,配制丙烯酸系聚合物(D)溶液(35 重量%)。上述丙烯酸系聚合物(D)的重均分子量为 53 万,玻璃化温度(T_g) = -54℃、酸值为 0.0。

[0218] [丙烯酸系聚合物(E)]

[0219] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中,加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199 重量份、含烯化氧基反应性表面活性剂(花王公司制,阿跌如目(ラテムル) PD-420,氧化烯单元平均加成摩尔数:3~40)1 重量份、丙烯酸 2-羟基丁基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 312 重量份,边缓慢搅拌边导入氮气,在将烧瓶内的液温保持至 60℃附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应,配制丙烯酸系聚合物(E)溶液(40 重量%)。上述丙烯酸系聚合物(E)的重均分子量为 56 万,玻璃化温度(T_g) = -53℃、酸值为 0.0。

[0220] [丙烯酸系聚合物(F)]

[0221] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中,加入丙烯酸 2-乙基己基酯 200 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 312 重量份,边缓慢搅拌边导入氮气,在将烧瓶内的液温保持至 60℃附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应,配制丙烯酸系聚合物(F)溶液(40 重量%)。上述丙烯酸系聚合物(F)的重均分子量为 55 万,玻璃化温度(T_g) = -55℃、酸值为 0.0。

[0222] [丙烯酸系聚合物(G)]

[0223] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中,加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199.9 重量份、(甲基)丙烯酸烯化氧基加成物(日本油脂公司制,ブレンマー PME-1000,氧化烯单元平均加成摩尔数:23)0.1 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 386.3 重量份,边缓慢搅拌边导入氮气,在将烧瓶内的液温保持至 60℃附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应,配制丙烯酸系聚合物(G)溶液。上述丙烯酸系聚合物(G)(35 重量%)的重均分子量为 52 万,玻璃化温度(T_g) = -55℃、酸值为 0.0。

[0224] [丙烯酸系聚合物(H)]

[0225] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中,加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199.4 重量份、(甲基)丙烯酸烯化氧基加成物(日本油脂公司制,ブレンマー PME-4000,氧化烯单元平均加成摩尔数:90)0.6 重量份、丙烯酸 2-羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 重量份、醋酸乙酯 386.3 重量份,边缓慢搅拌边导入氮气,在将烧瓶内的液温保持至 60℃附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应,配制丙烯酸系聚合物(H)溶液(35 重量%)。上述丙烯酸系聚合物(H)的重均分子量为 43 万,玻璃化温度(T_g) = -54℃、酸值为 0.0。

[0226] [丙烯酸系聚合物(I)]

[0227] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中,加入丙烯酸 2-乙基己基酯 199 重量份、(甲基)丙烯酸烯化氧基加成物(花王公司制,阿跌如目(ラテムル))

PD-420, 氧化烯单元平均加成摩尔数 : 3 ~ 40) 1 重量份、丙烯酸 2- 羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2, 2'- 偶氮双异丁腈 0. 4 重量份、醋酸乙酯 386. 3 重量份, 边缓慢搅拌边导入氮气, 在将烧瓶内的液温保持至 60℃ 附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应, 配制丙烯酸系聚合物 (I) 溶液 (35 重量%)。上述丙烯酸系聚合物 (I) 的重均分子量为 58 万, 玻璃化温度 (T_g) = -53℃、酸值为 0. 0。

[0228] [丙烯酸系聚合物 (J)]

[0229] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中, 加入丙烯酸 2- 乙基己基酯 199. 78 重量份、(甲基) 丙烯酸烯化氧基加成物 (花王公司制, 阿跌如目 (ラテムル) PD-430, 氧化烯单元平均加成摩尔数 : 3 ~ 40) 0. 22 重量份、丙烯酸 2- 羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2, 2'- 偶氮双异丁腈 0. 4 重量份、醋酸乙酯 325 重量份, 边缓慢搅拌边导入氮气, 在将烧瓶内的液温保持至 60℃ 附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应, 配制丙烯酸系聚合物 (J) 溶液 (39 重量%)。上述丙烯酸系聚合物 (J) 的重均分子量为 55 万, 玻璃化温度 (T_g) = -53℃、酸值为 0. 0。

[0230] [丙烯酸系聚合物 (K)]

[0231] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四口烧瓶中, 加入丙烯酸 2- 乙基己基酯 194 重量份、(甲基) 丙烯酸烯化氧基加成物 (旭电化工业公司制, 阿跌卡里阿叟普 (アデカリアソープ) ER-10, 氧化烯单元平均加成摩尔数 : 10) 6 重量份、丙烯酸 2- 羟基乙基酯 8 重量份、作为聚合引发剂的 2, 2'- 偶氮双异丁腈 0. 4 重量份、醋酸乙酯 325 重量份, 边缓慢搅拌边导入氮气, 在将烧瓶内的液温保持至 60℃ 附近的状态下进行 5 个小时的聚合反应, 配制丙烯酸系聚合物 (K) 溶液 (39 重量%)。上述丙烯酸系聚合物 (K) 的重均分子量为 49 万, 玻璃化温度 (T_g) = -53℃、酸值为 0. 0。

[0232] < 防静电剂溶液的配制 >

[0233] [防静电剂溶液 (a)]

[0234] 向具备搅拌叶片、温度计、冷却器的四口烧瓶中, 加入碘化钾 5 重量份、醋酸乙酯 20 重量份, 在将烧瓶内的液温保持至 25℃ 附近的状态下进行 2 个小时的混合搅拌, 配制防静电剂溶液 (a) (20 重量%)。

[0235] [防静电剂溶液 (b)]

[0236] 向具备搅拌叶片、温度计、冷却器的四口烧瓶中, 加入锂双 (五氟乙烷磺酰基) 酰亚胺 5 重量份、醋酸乙酯 20 重量份, 在将烧瓶内的液温保持至 25℃ 附近的状态下进行 2 个小时的混合搅拌, 配制防静电剂溶液 (b) (20 重量%)。

[0237] [防静电剂溶液 (c)]

[0238] 向具备搅拌叶片、温度计、冷却器的四口烧瓶中, 加入碘化钾 0. 1 重量份、聚丙二醇 (二醇型, 数均分子量 : 2000) 7. 9 重量份、醋酸乙酯 32 重量份, 在将烧瓶内的液温保持至 80℃ 附近的状态下进行 2 个小时的混合搅拌, 配制防静电剂溶液 (c) (20 重量%)。

[0239] < 防静电处理薄膜的制作 >

[0240] 通过用由水 30 重量份和甲醇 70 重量份形成的混合溶剂稀释防静电剂 (SOLVEX 公司制, 微索卢巴 (マイクロソルバー) Rmd-142, 以氧化锡和聚酯树脂为主成分) 10 重量份而配制了防静电剂溶液。

[0241] 用涂敷棒将所得到的防静电剂溶液涂敷在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜 (厚

度:38 μm) 上,通过在 130℃下干燥 1 分钟,除去溶剂而形成防静电层(厚度 0.2 μm),从而制作了防静电处理薄膜。

[0242] [实施例 1]

[0243] (粘合剂溶液的配制)

[0244] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(A)溶液(35 重量%)稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液(a)(20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温(25℃)下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(1)。

[0245] (粘合片的制作)

[0246] 将上述丙烯酸系粘合剂溶液(1)涂敷于上述防静电处理薄膜的与防静电处理面相反的面上,在 130℃下加热 2 分钟而形成了厚度 20 μm 的粘合剂层。接下来,在上述粘合剂层的表面粘结单面已施行有机硅处理的厚度 25 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的有机硅处理面,然后在 50℃养护 2 天,从而制作了粘合片。

[0247] [实施例 2]

[0248] (粘合剂溶液的配制)

[0249] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(B)溶液(35 重量%)稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液(a)(20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温(25℃)下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(2)。

[0250] (粘合片的制作)

[0251] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液(1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液(2),除此以外,利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0252] [实施例 3]

[0253] (粘合剂溶液的配制)

[0254] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(C)溶液(35 重量%)稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液(a)(20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温(25℃)下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(3)。

[0255] (粘合片的制作)

[0256] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液(1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液(3),除此以外,利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0257] [实施例 4]

[0258] (粘合剂溶液的配制)

[0259] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(D)溶液(35 重量%)稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液(b)(20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交

联催化剂的二月桂酸二丁酯锡 (1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温 (25℃) 下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液 (4)。

[0260] (粘合片的制作)

[0261] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液 (1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液 (4),除此以外,利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0262] [实施例 5]

[0263] (粘合剂溶液的配制)

[0264] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物 (E) 溶液 (40 重量%) 稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液 (a) (20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体 (日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡 (1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温 (25℃) 下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液 (5)。

[0265] (粘合片的制作)

[0266] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液 (1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液 (5),除此以外,利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0267] [比较例 1]

[0268] (粘合剂溶液的配制)

[0269] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物 (F) 溶液 (40 重量%) 稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液 (a) (20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体 (日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡 (1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温 (25℃) 下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液 (6)。

[0270] (粘合片的制作)

[0271] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液 (1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液 (6),除此以外,利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0272] [比较例 2]

[0273] (粘合剂溶液的配制)

[0274] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物 (G) 溶液 (35 重量%) 稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液 (a) (20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体 (日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡 (1 重量%醋酸乙酯溶液)0.4 重量份,在常温 (25℃) 下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液 (7)。

[0275] (粘合片的制作)

[0276] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液 (1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液 (7),除此以外,利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0277] [比较例 3]

[0278] (粘合剂溶液的配制)

[0279] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物 (H) 溶液 (35 重量%) 稀释至 20 重量%,向该溶液 100 重量份,加入上述防静电剂溶液 (a) (20 重量%)1 重量份、作为交联剂的六亚甲基

二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体（日本聚氨酯工业公司制，CoronateHX）0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡（1 重量%醋酸乙酯溶液）0.4 重量份，在常温（25℃）下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液（8），但上述丙烯酸系粘合剂溶液（8）没有发生溶液的凝胶化。

[0280] （粘合片的制作）

[0281] 由于上述丙烯酸系粘合剂溶液（8）没有发生凝胶化，所以不能制作粘合片。

[0282] [比较例 4]

[0283] （粘合剂溶液的配制）

[0284] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物（F）溶液（40 重量%）稀释至 20 重量%，向该溶液 100 重量份，加入作为阴离子系表面活性剂的琥珀酸二烷基酯磺酸钠盐（第一工业制药公司制，ネオコール SW，除去 29 重量%溶液的溶剂，成为 100 重量%的产物）2.0 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体（日本聚氨酯工业公司制，CoronateHX）0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡（1 重量%醋酸乙酯溶液）0.4 重量份，在常温（25℃）下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液（9）。

[0285] （粘合片的制作）

[0286] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液（1），使用上述丙烯酸系粘合剂溶液（9），除此以外，利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0287] [比较例 5]

[0288] （粘合剂溶液的配制）

[0289] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物（F）溶液（40 重量%）稀释至 20 重量%，向该溶液 100 重量份，加入上述防静电剂溶液（c）（20 重量%）8 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体（日本聚氨酯工业公司制，CoronateHX）0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡（1 重量%醋酸乙酯溶液）0.4 重量份，在常温（25℃）下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液（10）。

[0290] （粘合片的制作）

[0291] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液（1），使用上述丙烯酸系粘合剂溶液（10），除此以外，利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0292] [实施例 6]

[0293] （粘合剂溶液的配制）

[0294] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物（I）溶液（35 重量%）稀释至 20 重量%，向该溶液 100 重量份，加入上述防静电剂溶液（a）（20 重量%）0.5 重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体（日本聚氨酯工业公司制，CoronateHX）0.3 重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡（1 重量%醋酸乙酯溶液）0.4 重量份，在常温（25℃）下进行约 1 分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液（11）。

[0295] （粘合片的制作）

[0296] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液（1），使用上述丙烯酸系粘合剂溶液（11），除此以外，利用与实施例 1 相同的方法制作粘合片。

[0297] [实施例 7]

[0298] (粘合剂溶液的配制)

[0299] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(I)溶液(35重量%)稀释至20重量%,向该溶液100重量份,加入上述防静电剂溶液(b)(20重量%)2重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1重量%醋酸乙酯溶液)0.4重量份,在常温(25℃)下进行约1分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(12)。

[0300] (粘合片的制作)

[0301] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液(1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液(12),除此以外,利用与实施例1相同的方法制作粘合片。

[0302] [实施例8]

[0303] (粘合剂溶液的配制)

[0304] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(I)溶液(39重量%)稀释至20重量%,向该溶液100重量份,加入上述防静电剂溶液(a)(20重量%)0.4重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1重量%醋酸乙酯溶液)0.4重量份,在常温(25℃)下进行约1分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(13)。

[0305] (粘合片的制作)

[0306] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液(1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液(13),除此以外,利用与实施例1相同的方法制作粘合片。

[0307] [实施例9]

[0308] (粘合剂溶液的配制)

[0309] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(K)溶液(39重量%)稀释至20重量%,向该溶液100重量份,加入上述防静电剂溶液(a)(20重量%)1重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1重量%醋酸乙酯溶液)0.4重量份,在常温(25℃)下进行约1分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(14)。

[0310] (粘合片的制作)

[0311] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液(1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液(14),除此以外,利用与实施例1相同的方法制作粘合片。

[0312] [比较例6]

[0313] (粘合剂溶液的配制)

[0314] 用醋酸乙酯将上述丙烯酸系聚合物(F)溶液(40重量%)稀释至20重量%,向该溶液100重量份,加入上述防静电剂溶液(a)(20重量%)0.4重量份、作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体(日本聚氨酯工业公司制,CoronateHX)0.3重量份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁酯锡(1重量%醋酸乙酯溶液)0.4重量份,在常温(25℃)下进行约1分钟的混合搅拌而配制了丙烯酸系粘合剂溶液(15)。

[0315] (粘合片的制作)

[0316] 代替上述丙烯酸系粘合剂溶液(1),使用上述丙烯酸系粘合剂溶液(15),除此以外,利用与实施例1相同的方法制作粘合片。

[0317] 对于在上述的实施例、比较例中得到粘合片,用下述的要领进行了剥离静电压、污染性的评价以及粘合力的测定。

[0318] < 剥离静电压的测定 >

[0319] 将粘合片切成宽度 70mm、长度 130mm 的尺寸,剥离隔膜后,用手动滚子压接粘结在预先除电的丙烯酸板(三菱 RAYON 公司制,アクリライト,厚度:1mm、宽度:70mm、长度:100mm)上的偏光板(日东电工公司制,SEG1425WVAGS2B,宽度:70mm、长度:100mm)表面,以使片方的端部伸出 30mm。

[0320] 在 $23^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ 的环境下放置一天后,如图 1 所示,在规定位置上设置样品。将伸出 30mm 的片方的端部固定在自动卷曲机上进行剥离使剥离角度 150° 、剥离速度 10m/min。用固定在样品长度方向的中央位置的电位测定机(春日电机公司制,KSD-0103)测定了这时产生的偏光板表面的电位。测定在 $23^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ 的环境下进行。

[0321] < 污染性的评价 >

[0322] 将已制作的粘合片切成宽度 50mm、长度 80mm 的尺寸,剥离隔膜后,一边夹入气泡,一边用手动滚子压接在偏光板(日东电工公司制,SEG1425WVAGS2B,宽度:70mm、长度:100mm)而制作了评价样品。

[0323] 将上述评价样品在 $50^{\circ}\text{C} \times 92\% \text{RH}$ 的环境下放置 24 个小时后,用手将粘合片从粘附体上剥离,再用肉眼观察和评价了这时的粘附体表面的气泡痕迹。评价基准如下。

[0324] • 未看到污染的情况:○

[0325] • 看到了污染的情况:×

[0326] < 粘合力的测定 >

[0327] 将已制作的粘合片切成宽度 25mm、长度 100mm 的尺寸,剥离隔膜后,用 0.25MPa 的压力层压在偏光板(日东电工公司制,SEG1425DU,宽度:70mm、长度:100mm)上而制作了评价样品。

[0328] 进行层压后,在 $23^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ 的环境下放置 30 分钟,之后用万能拉伸试验机测定了以 10m/min 的剥离速度、 180° 的剥离角度进行剥离时的粘合力。测定在 $23^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ 的环境下进行。

[0329] 上述的结果表示在表 1 中。

[0330] [表 1]

[0331]

	剥离静电压 [kV]	污染性 [-]	粘合力 [N/25mm]
实施例 1	0.0	○	1.7
实施例 2	0.0	○	1.5
实施例 3	0.0	○	1.7
实施例 4	-0.3	○	1.9

	剥离静电压 [kV]	污染性 [-]	粘合力 [N/25mm]
实施例 5	-0.1	○	1.8
实施例 6	-0.5	○	1.7
实施例 7	-0.4	○	1.0
实施例 8	0.0	○	1.1
实施例 9	-0.4	○	1.5
比较例 1	0.0	×	1.5
比较例 2	0.0	×	2.2
比较例 3	—	—	—
比较例 4	0.0	×	1.1
比较例 5	-0.1	×	0.2
比较例 6	-0.1	×	1.7

[0332] 根据上述表 1 的结果可知,在使用根据本发明制作的粘合剂组合物的情况(实施例 1~9)下,在任意一个实施例中,向偏振板的剥离静电压的绝对值被抑制在 0.5kV 以下的低值,且没有产生向偏振板的污染。

[0333] 相对于此,在使用没有含有含烯化氧基反应性单体作为单体单元的粘合剂组合物的情况(比较例 1、4~6)下,在单体单元中的含量不到 0.1 重量%的情况(比较例 2)下,剥离静电压尽管被抑制,但可见污染的发生。另外,在氧化烯单元的平均加成摩尔数超过 40 的情况下(比较例 3),明确了丙烯酸粘合剂溶液发生凝胶化而不能制作粘合片。因而,在比较例 1~6 的粘合片中,均得到不能同时抑制向偏光板的剥离静电压及向粘附物的污染的结果,并弄清了不适于防静电性粘合片用的粘合剂组合物的事实。

[0334] 另外,还弄清了本发明的实施例 1~9 的粘合片在剥离速度为 10m/min 下的 180° 剥落(peel)粘合力在 0.1~6N/25mm 的范围,为可以用作再剥离型的表面保护薄膜用的粘合片。

[0335] 因而,可以明确:本发明的粘合剂组合物为在剥离时的防静电性出色并同时向粘附物的污染性已被减低的、粘接可靠性出色的粘合剂组合物。

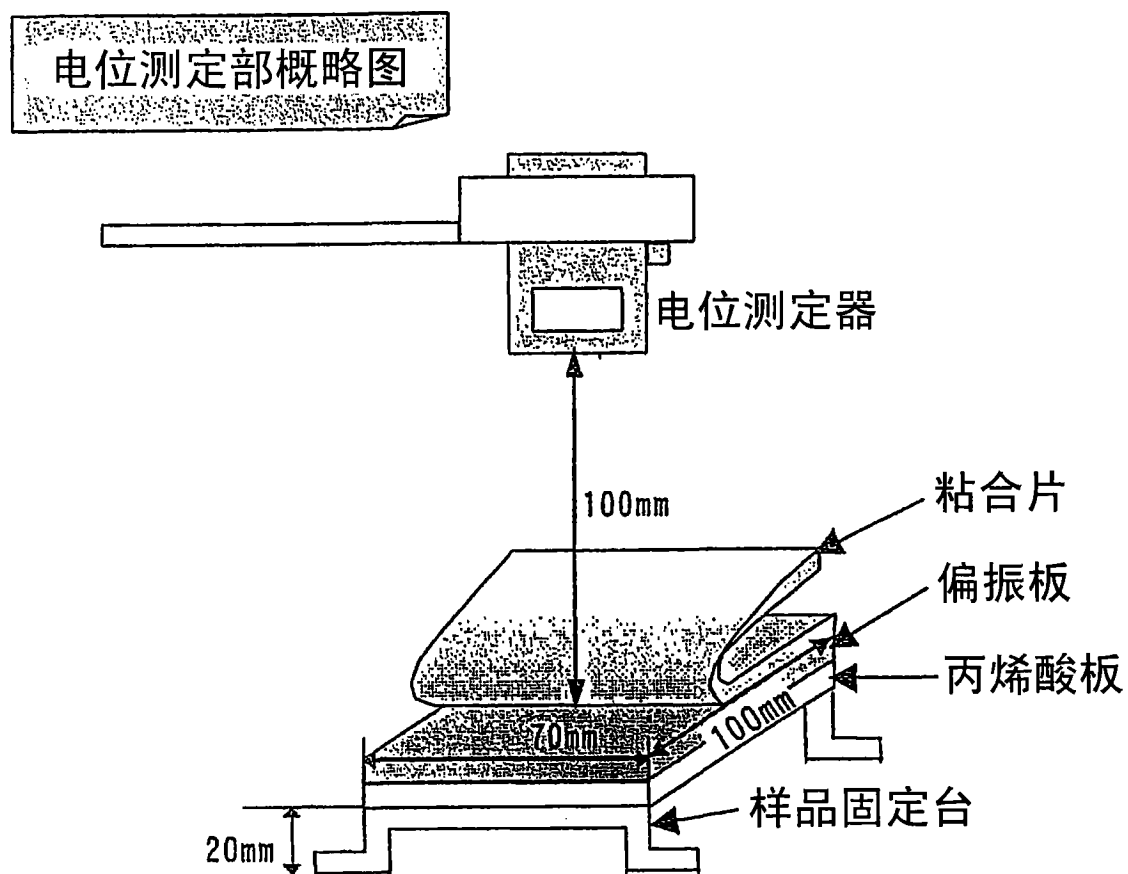


图 1