

發明專利說明書 200418951

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 93102050

※申請日期： 93.1.28

※IPC 分類： C09J9/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

熱熔型紫外線交聯透明粘著劑、透明粘著片及積層體

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱樹脂股份有限公司

代表人：(中文/英文)(簽章)

神尾 章

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都千代田區丸之內 2 丁目 5 番 2 號

國 籍：(中文/英文)

日本

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

稻永 誠

住居所地址：(中文/英文)

日本滋賀縣長濱市三矢町 5 番 8 號 三菱樹脂股份有限公司長濱工場內

國 籍：(中文/英文)

日本

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003.01.30；2003-022679

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於熱熔性紫外線交聯透明粘著劑、透明粘著片及積層體，其可使用於要求防暴性、安全性、防災之住宅建材用窗、工作機械用窗、車輛、鐵路、船舶、航空器用窗、頭盔擋風鏡、護目鏡、貴金屬或美術品之展示窗、金融相關之窗、積層光學鏡片等夾層玻璃，或要求耐衝擊性、輕量性、視讀性之液晶顯示器、PDP(電漿顯示)器、EL(有機電致發光)顯示器等平面影像裝置，及太陽電池模組、感測器、測量儀器、計量器類之透明保護面板積層體。

【先前技術】

以往，夾層玻璃或保護面板主要係使用玻璃板，但近年來因對於提高防暴性、安全性、防災性、輕量化、耐衝擊性的要求變高，就玻璃板之取代材料而言，組合丙烯酸板或聚碳酸酯(PC)板等合成樹脂板而成之異種夾層玻璃也開始被廣泛使用。

但，因玻璃板與合成樹脂板的線膨脹係數不同，以往之使用熱塑性樹脂之蒸壓釜方式、或專利文獻 1 所揭示之注入液狀接著劑並以紫外線或熱固化所製作之夾層玻璃，會發生翹起、剝離、破裂等無法解決的問題。

再者，對於年年加劇的犯罪，先前的窗貼合膜在防暴性或安全性並不足夠，故在車輛、一般住宅、金融或處理高價物品店鋪之窗或展示架等方面，對 PC 夾層玻璃之要求雖增高，但面積愈大其翹起、剝離、破裂會愈大，且有必

需更換現有窗等問題。

又，將保護面板積層於影像顯示裝置時不易加壓或加熱，且不易直接積層於顯示面板上，會有無法輕量化或薄型化等問題。

(專利文獻 1)特開平 7-290647 號公報。

【發明內容】

本發明考量前述先前技術的問題點，提供一種熱熔性紫外線交聯透明粘著劑、透明粘著片及使用該等而得到之積層體，其不需以蒸壓釜進行高溫高壓處理而可於室溫製造積層體，且具有不易產生板移位等良好品質。

本發明所提供之解決課題之手段，係包含

(1)一種熱熔性紫外線交聯透明粘著劑，其特徵在於，相對於(甲基)丙烯酸酯系共聚物，至少含有奪氫型光游離基起始劑 0.01~1.0 重量%。

(2)前述熱熔性紫外線交聯透明粘著劑中，前述甲基丙烯酸酯系共聚物於 130℃ 之熔融粘度為 5~50 萬(mPa·s)。

(3)前述熱熔性紫外線交聯透明粘著劑中，前述甲基丙烯酸酯系共聚物之 Tg(玻璃轉化溫度)為 -20℃ 以下。

(4)一種粘著片，係將前述粘著劑經熱熔成形後照射紫外線使其交聯化而得到，其於 40℃ 之保持力為應變長度 1.0~13mm。

(5)一種積層體，係以前述(4)之透明粘著片作為中間層，並至少在其單面上積層有透明玻璃板或合成樹脂板。

【實施方式】

請求項 1 之熱熔性紫外線交聯透明粘著劑，其特徵在於，相對於甲基丙烯酸酯系共聚物，至少含有屬光游離基起始劑之氬脫離光游離基起始劑。

一般而言，紫外線交聯粘著劑必需同時具備 UV 交聯單體及光起始劑兩者，但本發明人經深入探討後發現，對於甲基丙烯酸酯系共聚物，不含 UV 交聯單體而至少含有奪氬型光游離基起始劑，即可進行紫外線交聯反應。

奪氬型光游離基起始劑，係以由其他分子奪去氬的方式來生成游離基的光聚合起始劑，本發明中使用之代表性奪氬型光游離基起始劑，以透明性、硬化性之點來看較佳為二苯甲酮，可依粘著片膜厚或 UV 照射條件選擇含有量。其他，亦可使用擇自苯偶醌、鄰苯醌苯甲酸甲酯、丙烯基化二苯甲酮、噻噸酮、3-酮基香豆素、2-乙基蒽醌、樟腦醌、米蚩酮、四(叔丁基過氧化羰基)二苯甲酮等所構成群中之 1 種或 2 種以上混合物，或與裂解型光游離基起始劑之混合物。

相對於(甲基)丙烯酸酯系共聚物，光游離基起始劑之含有量較佳為 0.01~1.0 重量%的範圍，又若考量厚膜硬化性、透明性、經時安定性，則以 0.05~0.5 重量%為適當。

用於形成(甲基)丙烯酸酯系共聚物之(甲基)丙烯酸酯、亦即烷基丙烯酸酯或烷基甲基丙烯酸酯成分，可使用烷基係擇自正辛基、異辛基、2-乙基己基、正丁基、異丁基、甲基、乙基、異丙基任一種之烷基丙烯酸酯或烷基甲基

丙烯酸酯，或該等 2 種以上之混合物。就其他成分而言，例如可使用具有羧基、羥基、縮水甘油基等有機官能基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯進行共聚合。

藉由適當選擇前述烷基(甲基)丙烯酸酯成分及具有有機官能基之(甲基)丙烯酸酯成分，以組合成之單體成分作為起始原料，經加熱聚合可製得該共聚物。

為得到可於室溫製造之品質良好積層體之柔軟粘著片，如請求項 2、3 所記載，較佳為交聯前之(甲基)丙烯酸酯系共聚物具備以下熔融粘度及/或 Tg 要件。

(a)(甲基)丙烯酸酯系共聚物於 130℃ 之熔融粘度為 5~50 萬(mPa·s)。

(b)(甲基)丙烯酸酯系共聚物之 Tg(玻璃轉化溫度)為 -20℃ 以下。

聚合所得到之(甲基)丙烯酸酯系共聚物其熔融粘度及/及 Tg，可利用雷歐梅特利克司公司製的粘彈性測定裝置動態分析儀-RDA-II 進行測定。

熔融粘度，係讀取以平行板 25mm ϕ 、應變 2%、130℃、0.02Hz 測定時之粘度(η^* 值)。

Tg 係讀取以平行板 25mm ϕ 、應變 2%、頻率 1Hz 測定時顯示 Tan δ 極大值之溫度。

(甲基)丙烯酸酯系共聚物之熔融粘度以 5~50 萬(mPa·s)的範圍、Tg 以 -20℃ 為佳。若熔融粘度不滿 5 萬(mPa·s)，則會造成厚膜成形時得不到厚度精度、或交聯片不能具有充分柔軟性的主要原因。若熔融粘度超過 50 萬(mPa·

s)，則熱熔加工會變難。

又， T_g 若高於 -20°C ，則積層體在低溫的耐久性會下降。

考量柔軟性、耐久性，較佳為調製熔融粘度於 15~40 萬 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)、 T_g 於 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 的範圍。

於上述(甲基)丙烯酸酯系共聚物中，可含有奪氫型光游離基起始劑而製得熱熔性紫外線交聯透明粘著劑。

透明粘著片，通常係將上述粘著劑成形為厚度 0.05~2mm 之片狀後，照射紫外線使其交聯化以得到。成形為片狀時，通常以積層於離型膜的方式來形成，如實施例所例示般將熔融狀態透明粘著劑夾於 2 片離型膜(至少一片是透明的離型膜)間的狀態為較佳的態樣。透過透明膜來照射紫外線以進行交聯化，可得到透明粘著片。

請求項 4 之熱熔性紫外線交聯透明粘著劑，為具備接著耐久性，以具有粘著片保持力(凝集力)者為佳，其係將前述粘著劑實施熱熔成形後以紫外線照射而交聯成的粘著片，其 40°C 之保持力為應變長度 1.0~13mm。

此處保持力之測定，係將成形為 0.5mm 厚度並進行紫外線交聯化的粘著片背面貼附 $38\mu\text{m}$ PET 膜後，使用 JIS Z 0237 規定之 SUS 板，以面積 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 進行接著。於 40°C 環境沿 SUS 板面施以 4.9N 荷重 2 小時後，測定其應變長度。

若保持力的應變長度不滿 1.0mm，其凝集力大，積層相異板材之積層體時，無法吸收冷熱試驗中線膨脹係數的

差異，會發生翹起、剝離、破裂。應變長度超過 13mm，其凝集力小，積層板可能會移位分離，或產生粘著片發泡外觀不良的情形。較佳為調整在 5~10mm 的範圍內，積層後之耐久性會最令人滿意。

請求項 5 的發明，係將上述透明粘著片作為中間層，並於至少單面上積層透明玻璃板或合成樹脂板所形成之積層體。

習知夾層玻璃之透明積層體，係使用 2 片玻璃板及熱塑性樹脂或液狀接著劑來製作，而本發明則利用可於室溫環境接著之柔軟粘著片來製作。

例如，可使用前述透明粘著片，積層至少 2 片玻璃板彼此、玻璃板與合成樹脂板、或至少 2 片合成樹脂板彼此，來形成透明積層體。2 片以上之積層體結構，可為玻璃板/合成樹脂板/玻璃板、合成樹脂板/玻璃板/合成樹脂板等交互積層。透明積層體或僅有單面為透明板之積層體具有良好透明性。例如，若一方為透明板，則另一方可為不透明金屬板或藝術板，又，不限於板，亦可為膜或片材。又，若不需單面設置透明板時，亦可使用本發明透明粘著劑，製成金屬板/金屬板之積層體。

積層體之製作方法有很多種，不使用蒸壓釜而積層之方法例如有以下的方法。

首先，在構成積層體的一板狀體上，事先貼附本發明透明粘著片，再透過粘著劑，在真空化後將另一板狀體壓合並積層。

或是，先在構成積層體的一板狀體上，事先貼附本發明透明粘著片，以透過粘著劑面在軋輥間才開始接觸另一板狀體的方式搬入軋輥間，再以輥壓一面將氣泡壓出一面使兩方的板連續積層的方法。

以上，說明本發明實施形態，但本發明不限於上述實施形態，在本發明要旨的範圍內可作各種改變與修飾。

(實施例)

以下說明實施例。但本發明不限定於該等。

(實施例 1)

對丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加二苯甲酮 0.1 重量份作為奪氫型光起始劑，進行熔融攪拌形成透明粘著片，將其夾在厚度 $75\mu\text{m}$ 及 $100\mu\text{m}$ 之離型 PET 間，並實施熱熔成形而製得厚度 0.5mm 之片狀物，再以高壓水銀燈以單面累計光量 $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ 穿透過離型 PET 對該片狀物進行表裏照射，得到透明粘著片。累計光量，係於歐克製作所製 UV-M10 之 UV3t 感測器上安裝 X19 濾鏡測定。

使用之丙烯酸酯共聚物，係將正丁基丙烯酸酯 78.4 重量%、2-乙基己基丙烯酸酯 19.6 重量%、丙烯酸 2.0 重量%進行共聚合而成者， T_g 為 -40°C 、 130°C 熔融粘度為 25 萬 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)。

以上述粘著片作為中間膜形成用片材，依以下所示方法製作透明積層體。製作溫度條件係於室溫 (20°C)。

製作方法，係將事先於 80°C 乾燥好之市售聚碳酸酯 (PC) 板 (厚度 5mm、寬度 300mm、長度 600mm) 與單面離型膜已

剝離之中間膜用粘著片，以在兩輥間才開始接觸的方式搬入輥輥與驅動輥間。並以線壓力 9.8N/cm 、速度 5m/分 貼附後，剝除殘留的離型膜。

其次，將已貼合上述粘著片之 PC 板，隔粘著片對向於市售浮式玻璃（厚度 3mm 、寬度 300mm 、長度 600m ）但不接觸，將 2 片板的端部以在輥輥與驅動輥間才開始接觸的方式送入兩輥間，並以輥輥（線壓力 294N/cm 、速度 0.5m/分 ）壓合得到透明積層體。

（實施例 2）

對實施例 1 使用之丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加汽巴特殊化學品公司製之依魯加奇爾 500（奪氫型起始劑二苯甲酮/裂解型光起始劑依魯加奇爾 184=50/50 混合品） 0.15 重量份作為光起始劑，進行熔融攪拌形成透明粘著片，將其夾在厚度 $75\mu\text{m}$ 及 $100\mu\text{m}$ 之離型 PET 間，進行熱熔成形而製得厚度 0.5mm 之片狀物，再用高壓水銀燈以單面累計光量 3600mJ/cm^2 穿透過離型 PET 對該片狀物進行表裏照射，得到透明粘著片。其他條件與實施例 1 以同樣方式進行。

使用依此得到之透明粘著片以與實施例 1 同樣的方法，可得到透明積層體。

（實施例 3）

對丙烯酸酯組成比與實施例 1 相同、且熔融粘度調製為 40 萬 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) 之甲基丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加二苯甲酮 0.1 重量份並熔融攪拌後，以與實施例 1 以同樣方式得到透明粘著片及透明積層體。

(比較例 1)

對實施例 1 使用之丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加 1.0 重量份汽巴特殊化學品公司製之裂解型光起始劑依魯加奇爾 184 作為光起始劑，並熔融攪拌後，與實施例 1 以同樣方式得到透明粘著片及透明積層體。

(比較例 2)

對實施例 1 使用之丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加 1.2 重量份之汽巴特殊化學品公司製依魯加奇爾 500 作為光起始劑，並熔融攪拌後，與實施例 1 以同樣方式得到透明粘著片及透明積層體。

(比較例 3)

對實施例 1 使用之丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加 0.008 重量份之汽巴特殊化學品公司製依魯加奇爾 500 作為光起始劑，並熔融攪拌後，與實施例 1 以同樣方式得到透明粘著片及透明積層體。

(比較例 4)

以丙烯酸酯共聚物組成比為正丁基丙烯酸酯 70 重量%、2-乙基己基丙烯酸酯 5 重量%、丙烯酸 25 重量%進行共聚合，調製成 T_g 為 -10°C 、 130°C 熔融粘度為 15 萬 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) 之丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加 0.8 重量份之依魯加奇爾 500 作為光起始劑，並熔融攪拌後，與實施例 1 以同樣方式得到透明粘著片及透明積層體。

(比較例 5)

對丙烯酸酯組成比與實施例 1 相同、且熔融粘度調製

為 4 萬 (mPa · s) 之丙烯酸酯系共聚物 100 重量份，添加 1.0 重量份之依魯加奇爾 500，並熔融攪拌後，與實施例 1 以同樣方式得到透明粘著片及透明積層體。

(試驗與評價)

以前述測定方法對製作之粘著片測定 40℃ 保持力，並對透明積層體，以 -20~80℃ 熱 (4 循環 / 日) 循環試驗 2 週後的積層體進行外觀觀察，結果示於表 1。關於外觀觀察的評價，以滿足沒有發泡、沒有剝離、沒有板移位等全部條件者為 ○。

表 1

	丙烯酸酯共聚物		保持力	外觀觀察
	熔融粘度 (mPa · s)	Tg (°C)		
實施例 1	25 萬	-40	10mm	○
實施例 2	25 萬	-40	5mm	○
實施例 3	40 萬	-40	5mm	○
比較例 1	25 萬	-40	30 秒落下	有發泡、板移位
比較例 2	25 萬	-40	0.8mm	有剝離
比較例 3	25 萬	-40	15mm	有板移位
比較例 4	10 萬	-10	5mm	有剝離
比較例 5	4 萬	-40	5mm	有剝離

由表 1 的結果可了解，使用實施例 1~3 之各透明粘著片時，於室溫實施積層加工可得到外觀令人滿意且耐久性良好的積層體，但使用不滿足本發明請求項 1 的組成粘著劑之比較例 1~3 的各透明粘著片，在保持力、外觀觀察上皆得不到良好結果。又，不具有請求項 2 或 3 構成的比較例 4、5 雖然保持力良好，但外觀觀察有產生剝離。

依據本發明可提供熱熔性紫外線交聯透明粘著劑、透

明粘著片及使用該等所得之積層體，其不需要蒸壓釜之
高溫高壓處理，而於室溫可簡便實施合成樹脂板或玻璃板
的貼合，且具有不易發生板移位等良好品質。

伍、中文發明摘要：

為提供熱熔性紫外線交聯透明粘著劑、透明粘著片及使用該等所得之積層體，其不需要蒸壓釜高溫高壓處理而可於室溫製造積層體，且具有不易發生板移位等良好品質。

相對於(甲基)丙烯酸酯系共聚物，至少含有奪氫型光游離基起始劑 0.01~1.0 重量%。較佳為，該(甲基)丙烯酸酯系共聚物於 130℃ 之熔融粘度為 5~50 萬(mPa·s)，且該(甲基)丙烯酸酯系共聚物之 Tg(玻璃轉化溫度)為 -20℃ 以下。將該粘著劑實施熱熔成形後照射紫外線使其交聯化形成粘著片，其於 40℃ 之保持力為應變長度 1.0~13mm。

陸、英文發明摘要：

拾、申請專利範圍：

1. 一種熱熔性紫外線交聯透明粘著劑，其特徵在於，相對於(甲基)丙烯酸酯系共聚物，至少含有奪氫型光游離基起始劑 0.01~1.0 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱熔性紫外線交聯透明粘著劑，其中，該(甲基)丙烯酸酯系共聚物於 130℃ 之熔融粘度為 5~50 萬(mPa·s)。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之熱熔性紫外線交聯透明粘著劑，其中，該(甲基)丙烯酸酯系共聚物之 Tg(玻璃轉化溫度)為 -20℃ 以下。

4. 一種熱熔性紫外線交聯透明粘著片，係將申請專利範圍第 1~3 項中任一項之粘著劑實施熱熔成形後照射紫外線使其交聯而得到，其於 40℃ 之保持力為應變長度 1.0~13mm。

5. 一種積層體，係使用申請專利範圍第 4 項之透明粘著片作為中間層，並至少在其單面上積層透明玻璃板或合成樹脂板而構成。

拾壹、圖式：

無。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：