

發明專利說明書

(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： 96106402

※ 申請日期： 96.2.26 ※IPC 分類：

C09J 201/00
C09J 9/02
C09J 133/04

一、發明名稱：(中文/英文)

黏著劑組成物及使用此組成物之黏著片

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

琳得科股份有限公司/LINTEC CORPORATION

代表人：(中文/英文)

大內昭彥/AKIHICO OUCHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都板橋區本町 23 番 23 號

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 荒井隆行/TAKAYUKI ARAI

2. 樫尾幹廣/MIKIHIRO KASHIO

3. 高田十志和/TOSHIKAZU TAKATA

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2006/2/23、2006-046212

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係一種黏著劑組成物，其包含：(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；及(B)具有 2 個以上可與上述反應性基反應而得之官能基之黏著性高分子，或黏著片之黏著劑層，其係使用黏著劑組成物，其包含：(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；(B')具有 2 個以上的反應性基之黏著性高分子；及(C)具有 2 個以上可與上述(A)之反應性基及上述(B')之反應性基反應之官能基之化合物。藉此，可提供柔軟性優良，且凝膠分率高，具有有耐久性之黏著劑層之黏著片，及構成該黏著劑層之黏著劑組成物。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

R₁ 反應性基

R₂ 官能基

BL 塊狀基

T 環狀分子

L 直鏈狀分子

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於柔軟性(應力緩和性)優良的黏著劑層之黏著片，及構成該黏著劑層之黏著劑組成物。

【先前技術】

發生起因於黏著片的基材的尺寸變化或黏貼黏著片之被黏體的尺寸變化之應力時，經時性地會產生黏著片會由被黏體剝落之問題。為解決此問題，需要吸收、緩和上述應力，作為其解決法之一，可考慮提高黏著劑層之柔軟性之方法。

先前，為賦予黏著劑柔軟性，例如使用：使用玻璃轉移溫度(Tg)低的主劑；添加玻璃轉移溫度(Tg)低的低分子量聚合物；添加可塑劑(液體成分)；減少架橋劑的含量等方法(參照專利文獻1~3)。

[專利文獻1]日本特開 2003-49143

[專利文獻2]日本特開平 3-220120

[專利文獻3]日本特開 2004-099792

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

但是，上述先前的黏著劑，均凝膠分率低，當起因於黏著片的基材或黏貼黏著片之被黏體的尺寸變化的應力大時，耐久性有問題。

本發明係有鑒於如此之實狀完成者，以提供柔軟性優良，且凝膠分率高，具有耐久性之黏著劑層之黏著片，及構成該黏著劑層之黏著劑組成物為目的。

[用以解決課題的手段]

為達成上述目的，第 1，本發明提供一種黏著劑組成物，其包含：(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；及(B)具有 2 個以上可與上述反應性基反應而得之官能基之黏著性高分子(發明 1)。

又，第 2，本發明提供一種黏著劑組成物，其包含：(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；(B')具有 2 個以上的反應性基之黏著性高分子；及(C)具有 2 個以上可與上述(A)之反應性基及上述(B')之反應性基反應之官能基之化合物。

使用關於上述發明(發明 1、2)之黏著劑組成物而得之黏著劑，由於聚車輪烷的環狀分子與黏著性高分子鍵結，故環狀分子可藉由在聚車輪烷之直鏈狀分子上自由移動，而使黏著劑成為富於柔軟性者。又，該黏著劑，可使凝膠分率高，而可成為耐久性優良者。

於上述發明(發明 1、2)，上述反應性基，以選自由羥基、羧基、及胺基所組成之群之至少 1 種為佳(發明 3)。

於上述發明(發明 1、2)，上述官能基，以選自由異氰

酸酯基、環氧基及乙烯亞胺基所組成之群之至少 1 種為佳(發明 4)。

於上述發明(發明 1~4)，上述黏著性高分子之質量平均分子量為 1,000~2,000,000 為佳(發明 5)。

於上述發明(發明 1~5)，上述黏著性高分子之玻璃轉移溫度(Tg)，以 50°C 以下為佳(發明 6)。

於上述發明(發明 1~6)，上述聚車輪烷之環狀分子，以選自由環狀聚醚、環狀聚酯、環狀據醚胺及環狀聚胺所組成之群之至少 1 種(發明 7)，或以選自由 α -環糊精、 β -環糊精及 γ -環糊精所組成之群之至少 1 種(發明 8)為佳。

於上述發明(發明 1~8)，上述聚車輪烷，作為上述環狀分子，亦可含有導入高分子鏈及/或取代基之環糊精(發明 9)。根據所關發明，藉由選擇高分子鏈或取代基，可提升聚車輪烷之溶解性及與上述黏著性高分子之相溶性。

於上述發明(發明 1~9)，上述聚車輪烷之直鏈狀分子，以選自由聚乙二醇、聚丙二醇、聚戊二烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚四氫呋喃、聚丙烯酸酯、聚二甲基矽烷、聚乙烯及聚丙烯所組成之群之至少 1 種為佳(發明 10)。

於上述發明(發明 1~10)，上述聚車輪烷之直鏈狀分子之數目平均分子量，以 3,000~300,000 為佳(發明 11)。

於上述發明(發明 1~11)，上述聚車輪烷之塊狀基，以選自由二硝基苯基類、環糊精類、金剛烷類、三苯甲基類、螢光素類、芑類及蔥類所組成之群之至少 1 種(發明 12)，

或數目平均分子量 1,000~1,000,000 的高分子主鏈或側鏈(發明 13)為佳。

於上述發明(發明 1),上述聚車輪烷脂環狀分子以 α -環糊精,上述聚車輪烷之直鏈狀分子以聚乙二醇,上述聚車輪烷之塊狀基以金剛烷基,上述黏著性高分子,以丙烯酸酯共聚合物為佳(發明 14)。

第 3,本發明提供一種黏著片,其具有:黏著劑層,其係使用上述發明(發明 1~14)之任何一項所述的黏著劑組成物形成者(發明 15)。

關於上述發明(發明 15)之黏著片之黏著劑層,凝膠分率以 70%以上為佳(發明 16)。

關於上述發明(發明 15~16)之黏著片,上述黏著劑層遵照 JIS Z 0237 之保持力,在 70,000 秒後的上述黏著片的偏移量,以 100 微米以上為佳(發明 17)。

[發明的效果]

根據本發明,可得柔軟性優良,且凝膠分率高,具有有耐久性之黏著劑層之黏著片,及構成該黏著劑層之黏著劑組成物。

【實施方式】

以下,說明本發明之實施形態。

關於本發明之一實施形態之黏著劑組成物,係包含:
(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部,上述環狀分子具有反應性基,且於上述直鏈狀分子之兩末端具有

塊狀基而成之聚車輪烷；及(B)具有 2 個以上可與上述反應性基反應而得之官能基之黏著性高分子之黏著劑組成物(1)。藉由使用該黏著劑組成物(1)，可得聚車輪烷脂環狀分子與黏著性高分子直接鍵結而成之黏著劑層。

關於本發明之其他實施形態之黏著劑組合物，係包含：(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；(B')具有 2 個以上的反應性基之黏著性高分子；及(C)具有 2 個以上可與上述(A)之反應性基及上述(B')之反應性基反應之官能基之化合物之黏著劑組成物(2)。藉由使用該黏著劑組成物(2)，可得聚車輪烷脂環狀分子與黏著性高分子經由化合物間接鍵結而成之黏著劑層。

黏著劑組成物(1)，係如圖 1 所述，藉由調合：直鏈狀分子 L 貫通至少具有 2 個反應性基 R_1 之環狀分子 T 之開口部，於該直鏈狀分子 L 之兩末端具有塊狀基 BL 而成之聚車輪烷((A)成分)；與具有 2 個以上可與該聚車輪烷之反應性基 R_1 反應之官能基 R_2 之黏著性高分子((B)成分)而得。

又，黏著劑組成物(2)，係如圖 2 所述，藉由調合：直鏈狀分子 L 貫通至少具有 2 個反應性基 R_1 之環狀分子 T 之開口部，於該直鏈狀分子 L 之兩末端具有塊狀基 BL 而成之聚車輪烷((A)成分)；與具有 2 個以上反應性基 R_3 之黏著性高分子((B')成分)；及具有複數可與反應性基 R_1

及反應性基 R_3 反應之官能基 R_4 ，即二官能基以上的化合物 ((C) 成分) 而得。

上述 (A) 成分，可藉由先前習知之方法 (例如日本特開 2005-154675 所述的方法) 而得。

(A) 成分的直鏈狀分子 L，係包接於環狀分子 T，並非以共價鍵結等的化學鍵結而係以機械性結合而可一體化之分子或物質，只要是直鏈狀者，並無特別限定。再者，於本說明書，「直鏈狀分子」之「直鏈」，係指大體上的「直鏈」之意思。即，只要環狀分子 T 可在直鏈狀分子 L 上移動，直鏈狀分子 L 亦可具有分枝鏈。

(A) 成分的直鏈狀分子 L，以例如，聚乙二醇、聚丙二醇、聚戊二烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚四氫呋喃、聚丙烯酸酯、聚二甲基矽烷、聚乙烯及聚丙烯等為佳，該等直鏈狀分子 L，亦可在黏著劑組成物中混在 2 種以上。

(A) 成分的直鏈狀分子 L 之數目平均分子量，以 3,000~300,000 為佳，以 10,000~200,000 特別佳，進一步以 20,000~100,000 為佳。數目平均分子量未滿 3,000，則環狀分子 T 在直鏈狀分子 L 上的移動量變小，而黏著劑有無法得到充分的柔軟性之虞。又，數目平均分子量超過 300,000，則有 (A) 成分對溶劑之溶解性、(B) 成分或 (B') 成分之相溶性會變差之虞。

(A) 成分的環狀分子 T，只要可包接上述直鏈狀分子 L，而能在上述直鏈狀分子 L 上移動，並無特別限定。再者，於本說明書，「環狀分子」之「環狀」，係指大致「環

狀」之意思。即，只要能在直鏈狀分子 L 上移動，環狀分子 T 並不需要完全閉環，例如亦可為螺旋構造。

作為(A)成分的環狀分子 T，以環狀聚醚、環狀聚酯、環狀聚醚胺及環狀聚胺，或者 α -環糊精、 β -環糊精及 γ -環糊精等的環狀糊精為佳，該等環狀分子 T，亦可於(A)成分中或黏著劑組成物中混在 2 種以上。

作為環狀聚合物的具體例，可舉冠醚或其衍生物、芳環或其衍生物；環芴或其衍生物；窩穴體或其衍生物等。

上述環糊精，亦可為可提升(A)成分之溶解性之高分子鏈及/或導入取代基者。作為所關高分子鏈，可舉例如，羥乙烯鏈、烷基鏈、丙烯酸酯鏈等。該高分子鏈的數目平均分子量，以 100~10,000 為佳，特別是 400~2,000 為佳。

另一方面，作為上述取代基，可舉例如，乙醯基、烷基、三苯甲基、甲苯磺醯基、三甲基矽烷基、苯基等。

上述高分子鏈或取代基對環糊精的羥基的導入率(取代度)，以 10~90%為佳，以 30~70%特別佳。導入率未滿 10%，則(A)成分的溶解性之提升並不充分，導入率超過 90%，則(A)成分的反應性基 R_1 的含有率變低，而有(A)成分無法與上述(B)成分或(C)成分充分反應之虞。

(A)成分的環狀分子 T 所具有的反應性基 R_1 ，例如，以羥基、羧基、胺基等為佳，該等反應性基 R_1 ，亦可於(A)成分中混在 2 種以上。

上述反應性基 R_1 之環狀分子 T 的導入率，以 4~90%為佳，以 20~70%特別佳。導入率未滿 4%，則有(A)成分無法

與上述(B)成分或(C)成分充分反應之虞。另一方面，導入率超過 90%，則有無法充分確保黏著劑的柔軟性之虞。

(A)成分的塊狀基 BL，只要是可將環狀分子 T 保持以直鏈狀分子 L 串插狀之形態之基，並無特別限定。作為如此之基，可舉體積大的基，或離子性基。

具體而言，(A)成分的塊狀基 BL，以二硝基苯基類、環糊精類、金剛烷類、三苯基類、螢光素類、芘類及蒽類等，或數目平均分子量 1,000~1,000,000 的高分子主鏈或側鏈為佳，該等塊狀基 BL，亦可在(A)成分中或黏著劑組成物中混在 2 種以上。

作為上述數目平均分子量 1,000~1,000,000 的高分子，可舉例如，聚醯胺、聚亞醯胺、聚胺酯、聚二甲基矽烷、聚丙烯酸酯等。

於本黏著劑組成物(1)(或(2))之(A)成分之使用量，以可得黏著劑的良好的柔軟性、黏著力、保持力等適宜選擇，惟對(B)成分(或(B')成分)100 質量部，通常為 1~50 質量部，以 5~35 質量部的範圍選定為佳。

在於本黏著劑組成物(1)之(B)成分，及在於本黏著劑組成物(2)之(B')成分，只要是可發揮得所期望的黏著性者並無特別限定。例如，聚胺酯、聚二甲基矽烷、聚丙烯酸酯等。

(B)成分及(B')成分的質量平均分子量，以 1,000~2,000,000 為佳，以 100,000~1,500,000 特別佳，進一步以 300,000~1,200,000 為佳。質量平均分子量未滿

1,000，則黏著劑的柔軟性及耐久性有不充分之虞。另一方面，質量平均分子量，超過 2,000,000，則與(A)成分的相溶性變差，有無法充分確保黏著劑的柔軟性之虞。

又，(B)成分及(B')成分的玻璃轉移溫度(T_g)，以 50℃ 以下為佳，以 30℃ 以下特別佳。玻璃轉移溫度(T_g)超過 50℃，則(A)成分的相溶性變差，有無法充分確保黏著劑的柔軟性之虞。

具有(B)成分之官能基 R₂，例如以，異氰酸酯基、環氧基、乙烯亞胺基等為佳，該等官能基 R₂，亦可於黏著性高分子中混在 2 種以上。又，具有(B')成分之反應性基 R₃，例如以，羥基、羧基、胺基等為佳，該等反應基 R₃ 亦可於(B')成分中混在 2 種以上。

上述官能基 R₂ 對(B)成分的導入率，或上述反應性基 R₃ 對(B')成分的導入率，分別以 0.5~50% 為佳，以 5~25% 特別佳。導入率未滿 0.5%，則(B)成分或(B')有無法充分與(A)成分或(C)成分反應之虞。另一方面，導入率超過 50%，則(B)成分或(B')成分進行凝膠化，而黏著劑有無法顯現充分的柔軟性之虞。

(C)成分，只要是可與上述反應性基 R₁ 及反應性基 R₃ 反應之兩官能以上的化合物，並無特別限定。(C)成分所具有的官能基 R₄，例如以，異氰酸酯基、環氧基、乙烯亞胺基等為佳，該等官能基 R₄，可於(C)成分中混在 2 種以上。

作為(C)成分，可舉例如，苯二亞甲基二異氰酸酯、

六亞甲基異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等的異氰酸酯系化合物；乙二醇縮水甘油醚、丙二醇縮水甘油醚、1,6-己烷二醇縮水甘油醚等環氧系化合物；N,N-六亞甲基-1,6-雙(1-乙烯亞胺基羧基醯胺)等乙烯亞胺系化合物等。

在於本黏著劑組成物(2)之(C)成分的使用量，按照其種類，使黏著劑可得良好的黏著力、保持力等適宜選擇，對(B')成分 100 質量部，通常為 0.001~30 質量部，以 0.01~20 質量部的範圍選定為佳。

作為本黏著劑組成物(1)最佳者，係調合：環狀分子 T 具有羥基作為反應性基之 α -聚糊精，直鏈狀分子 L 為聚乙二醇，塊狀基 BL 為金剛烷基之(A)成分；及作為(B)成分具有異氰酸酯基作為官能基之丙烯酸酯共聚合物。

作為本黏著劑組成物(2)最佳者，係調合：環狀分子 T 具有羥基作為反應性基之 α -聚糊精，直鏈狀分子 L 為聚乙二醇，塊狀基 BL 為金剛烷基之(A)成分；作為(B')成分具有羥基作為反應基之丙烯酸酯共聚合物；及作為(C)成分之異氰酸酯系化合物。

如此所得之黏著劑組成物(1)、(2)，可藉由以 80~150℃ 程度的溫度加熱硬化，形成黏著劑層。

使用如此所得黏著劑組成物(1)、(2)而得之黏著劑，由於(A)成分的環狀分子 T，與(B)成分或(B')成分直接或間接鍵結((B)成分或(B')成分以(A)成分架橋)，故藉由環狀分子 T 可在(A)成分之直鏈狀分子 L 上自由移動，使

黏著劑成為富於柔軟性者。

其次，說明本發明之黏著片。關於本發明之一實施形態之黏著片，具有使用上述的黏著劑組成物(1)、(2)形成之黏著劑層，可具有基材片作為支持體，亦可沒有。又，可具有剝離片，亦可沒有。

作為上述基材片，並無特別限制，可使用所有通常作為黏著片的基材片使用者。可舉例如，於螺縲、壓克力、聚酯等的纖維之織布或不織布；上質紙、亮面紙、含浸紙、塗層紙等的紙類；鋁、銅等的金屬箔；胺酯發泡體、聚乙烯發泡體等的發泡體；聚對苯二甲酸二乙酯、聚對苯二甲酸二丁酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等之聚酯膜；聚胺酯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚氯乙烯膜、聚偏氯乙烯膜、聚乙烯醇膜、乙烯-醋酸乙烯共聚合物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、丙烯酸樹脂膜、原冰片烯系樹脂膜、環烯烴樹脂膜等的塑膠膜；該等2種以上的積層體等。塑膠膜，以單軸延伸或雙軸延伸者亦可。

於基材片上形成黏著劑層，可對基材片直接塗佈包含黏著劑組成物(1)、(2)之溶液而設黏著劑層，亦可於剝離片上塗佈包含黏著劑組成物(1)、(2)之溶液而設黏著劑層之後，將此黏貼於基材片，將該黏著劑層轉印於基材片。塗佈包含黏著劑組成物(1)、(2)之溶液之方法，可使用例如輥塗層法、刮刀塗層法、棒塗層法、凹版塗層法、擠壓式塗層法、噴灑塗層法等先前習知之方法。藉由該等方法將包含黏著劑組成物(1)、(2)之溶液塗佈後，以熱風乾燥

等手段去除溶劑，並且藉由加熱等使黏著劑組成物(1)、(2)反應架橋，可形成上述黏著劑層。黏著劑層之厚度，並無特別限制，可按照用途適宜選擇，通常為 5~100 微米，以 10~60 微米之範圍為佳。

作為上述剝離片，可舉例如，亮面紙、黏土塗層裝紙、牛皮紙、上質紙等的紙類或對該紙類層壓聚乙烯樹脂等之層壓紙，或於聚對苯二甲酸二乙酯、聚烯烴等的塑膠膜，塗佈氟樹脂或矽膠樹脂等的剝離劑，藉由熱硬化或紫外線液化等設剝離層者。

在此，使用黏著劑組成物(1)、(2)形成之黏著劑層之凝膠分率，以 70%以上為佳，以 80%以上特別佳。使用黏著劑組成物(1)、(2)而得之黏著劑，可使凝膠分率如此地高，藉此，可成為耐久性優良者。再者，一般雖然凝膠分率高則柔軟性會降低，但是使用黏著劑組成物(1)、(2)而得之黏著劑，即使凝膠分率高仍然具有優良的柔軟性。

作為柔軟性的程度，將黏著劑組成物(1)、(2)塗佈於基材而成之黏著片，遵照 JIS Z0237 之保持力，在 70,000 秒後的黏著片的偏移量以 100 微米以上為佳，以 200 微米以上特別佳。

由以上，具有使用本發明之黏著劑組成物形成之黏著劑層之黏著片，即使黏著片的基材或黏著片所黏貼之被黏體的尺寸變化大時，可將因其尺寸變化而產生之應力以黏著劑層吸收・緩和，因此可使之長期不容易由被黏體剝落者。

實施例

以下，藉由實施例等更具體地說明本發明，惟本發明之範圍並非限定於該等實施例等。

[合成例]

(1)(A)成份的合成

<直鏈狀分子 L 之調製>

將聚乙二醇(PEG)(Aldrich 公司製，數目平均分子量 Mn: 35,000)10 公克、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基(TEMPO)100 毫克及溴化鈉 1 公克溶於水 100 毫升。於所得溶液添加市售的次氯酸鈉水溶液(有效氯濃度約 5%)5 毫升，於室溫攪拌使之反應。此時，添加 1N 的 NaOH 保持 pH 為 10~11。然後，添加乙醇使反應結束。

對所得反應液，反覆 3 次以 50 毫升的二氯甲烷萃取，萃取出無機成分以外的成分之後，以減壓濃縮機餾除二氯甲烷。將萃取物以溫乙醇 250 毫升溶解後，於 -4°C 放置一晚，僅使 PEG-羧酸析出，將析出之 PEG-羧酸以離心分離回收。反覆數次該溫乙醇溶解-析出-離心分離之循環，最後以真空乾燥乾燥得到 PEG-羧酸。產率為 95%以上，PEG 的羧化率為 95%以上。

<直鏈狀分子 L 及環狀分子 T 的包接錯合物之調製>

於上述調製之 PEG-羧酸 3 公克及 α -環糊精(Nacalai Tesque 公司製)12 公克，分別溶解於個別準備的 70°C 的溫水 50 毫升後，將兩者混合，之後，以 4°C 下靜置一晚。藉此將奶油狀析出之包接錯合物冷凍乾燥，回收。產率為 90%

以上。

<對直鏈狀分子 L 及環狀分子 T 之包接錯合物賦予塊狀基 BL>

於室溫將金剛烷胺(Aldrich 公司製)0.13 公克溶解於二甲基甲醯胺(DMF)50 毫升，添加上述所得包接錯合物 14 公克後，迅速地震盪混合。接著，添加溶解於 DMF25 毫升之 BOP 試藥(苯併三唑-1-基-氧-三(二甲基胺)磷·六氟磷酸鹽)0.38 公克者，同樣地震盪混合。進一步，添加溶解於 DMF25 毫升之二異丙基乙胺 0.14 毫升者，同樣地震盪混合。將所得混合物在冰箱中靜置一晚。

之後，於上述混合物加入 DMF/甲醇=1:1 混合溶液 100 毫升，以離心分離丟掉上澄液。反覆 2 次以該 DMF/甲醇混合溶液之清洗後，進一步以同樣的離心分離反覆 2 次使用甲醇 100 毫升之清洗。將所得沉澱物真空乾燥後，以 50 毫升二甲亞砷(DMSO)溶解，將所得透明溶液滴入 700 毫升的水中使聚車輪烷析出。將析出之聚車輪烷以離心分離回收，真空乾燥或冷凍乾燥。反覆 2 次該 DMSO 溶解-水中析出-回收-乾燥之循環，最終得到純化的聚車輪烷。以添加之包接錯合物為基之產率為約 68%。將所得聚車輪烷稱為聚車輪烷(a)(環狀分子 T: α -環糊精，直鏈狀分子 L: PEG，塊狀基 BL: 金剛烷基)。

將聚車輪烷(a)之 α -環糊精之羥基，以二甲基乙醯胺/氯化鋰溶劑中，在二甲基胺基吡啶(催化劑)的存在下，藉由醋酸酐乙醯化。將所得聚車輪烷稱為聚車輪烷(b)。



將聚乙二醇 600(Aldrich 公司製， M_n : 600)的單邊的末端的羥基，在二氯甲烷中，在吡啶(催化劑)的存在下，使之與甲苯磺醯氯反應甲苯磺醯化。另一方面，藉由於二甲基甲醯胺中，將聚車輪烷(a)之環糊精之羥基以氫化鈉活化，使之與上述甲苯磺醯化之聚乙二醇反應形成醚鍵結，對環糊精的羥基加成長鏈的羥乙烯鏈。將所得聚車輪烷稱為聚車輪烷(c)。

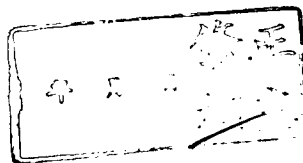
(2)(B)成分及(B')成分之合成

將丙烯酸正丁酯 90 質量部，甲基丙烯酸 2-異氰酸酯基乙酯 10 質量部，作為聚合起始劑之偶氮雙異丁腈 0.6 質量部於醋酸乙酯 200 質量部中混合，以 60°C 攪拌 17 小時，得到質量平均分子量 41 萬的丙烯酸酯共聚物之溶液(固形分濃度 33.5 質量%)。將該丙烯酸酯共聚物稱為丙烯酸酯共聚物(I)((B)成分)。

又，將丙烯酸正丁酯 80 質量部，丙烯酸 2-羥基乙酯 20 質量部，作為聚合起始劑之偶氮雙異丁腈 0.4 質量部於醋酸乙酯 300 質量部及甲乙酮 100 質量部的混合溶劑中混合，以 60°C 攪拌 17 小時，得到質量平均分子量 80 萬的丙烯酸酯共聚物之溶液(固形分濃度 20.0 質量%)。將該丙烯酸酯共聚物稱為丙烯酸酯共聚物(II)((B')成分)。

[實施例 1]

將聚車輪烷(a)20 質量部、及丙烯酸酯共聚物(I)100 質量部(固形分換算)混合後，以甲乙酮稀釋成固形



分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(A)。

[實施例 2]

將聚車輪烷(b)20 質量部、及丙烯酸酯共聚合物(I)100 質量部(固形分換算)混合後，以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(B)。

[實施例 3]

將聚車輪烷(c)20 質量部、及丙烯酸酯共聚合物(I)100 質量部(固形分換算)混合後，以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(C)。

[實施例 4]

將聚車輪烷(a)20 質量部、丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合物(綜研化學公司製，TD-75)10 質量部(固形分換算)混合後，以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(D)。

[實施例 5]

將聚車輪烷(a)30 質量部、丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合物(綜研化學公司製，TD-75)15 質量部(固形分換算)混合後，以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(E)。

[實施例 6]

將聚車輪烷(b)5 質量部、丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合

物(綜研化學公司製, TD-75)2.5 質量部(固形分換算)混合後, 以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液, 將此作為黏著劑組成物(F)。

[實施例 7]

將聚車輪烷(b)20 質量部、丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合物(綜研化學公司製, TD-75)10 質量部(固形分換算)混合後, 以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液, 將此作為黏著劑組成物(G)。

[實施例 8]

將聚車輪烷(c)20 質量部、丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合物(綜研化學公司製, TD-75)10 質量部(固形分換算)混合後, 以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液, 將此作為黏著劑組成物(H)。

[比較例 1]

將丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合物(綜研化學公司製, TD-75)10 質量部(固形分換算)混合後, 以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液, 將此作為黏著劑組成物(I)。

[比較例 2]

將丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)、及二甲苯二異氰酸酯系三官能加合物(綜研化學公司製, TD-75)0.1 質量部(固形分換算)混合後, 以甲乙酮稀釋成

固形分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(J)。

[比較例 3]

將聚車輪烷(a)20 質量部、及丙烯酸酯共聚合物(II)100 質量部(固形分換算)混合後，以甲乙酮稀釋成固形分濃度 20%之溶液，將此作為黏著劑組成物(K)。再者，聚車輪烷(a)與丙烯酸酯共聚合物(II)由於互相不具有會反應之反應性基/官能基，故兩者不會反應。

[試驗例]

(1)保持力之測定

將黏著劑組成物(A)~(K)，塗佈於單面以矽膠系剝離劑剝離處理之聚對苯二甲酸二乙酯剝離片(LINTEC 公司製，SP-PET3811)之剝離處理面使乾燥後的塗佈厚成 20 微米，以 100℃加熱 1 分鐘，形成黏著層。將該黏著層，黏貼於易接著聚對苯二甲酸二乙酯片(東洋紡公司製，PET50A4300，厚度：50 微米)，得到黏著片。

遵照 JIS Z0237 之保持力測定法，測定 70,000 秒後的上述黏著片之偏移量(微米)。將結果示於表 1。

(2)凝膠分率之測定

將黏著劑組成物(A)~(K)，塗佈於單面以矽膠系剝離劑剝離處理之聚對苯二甲酸二乙酯剝離片(LINTEC 公司製，SP-PET3811)之剝離處理面使乾燥後的塗佈厚成 20 微米，以 100℃加熱 1 分鐘，形成黏著層。將該黏著層，黏貼於別的聚對苯二甲酸二乙酯剝離片(LINTEC 公司製，SP-PET3801)之剝離處理面，得到黏著片。

將上述黏著片於 23℃，濕度 50%的氣氛下放置 1 週後，由該黏著片取出約 0.1 公克的黏著劑包於特多龍網(400 號)，以醋酸乙酯作為溶劑之索氏萃取裝置(S Soxhlet extractor：東京硝子器械公司製，脂肪萃取器)以回流萃取出黏著劑之非凝膠分，與初期之質量比算出凝膠分率。將結果示於表 1。

(3)耐久性試驗

將黏著劑組成物(A)~(K)，塗佈於單面以矽膠系剝離劑剝離處理之聚對苯二甲酸二乙酯剝離片(LINTEC 公司製，SP-PET3811)之剝離處理面使乾燥後的塗佈厚成 20 微米，以 100℃加熱 1 分鐘，形成黏著層。將該黏著層，黏貼於單軸延伸聚對苯二甲酸二乙酯片(東洋紡公司製，厚度：38 微米)，得到黏著片。

將上述黏著片裁切成 50 毫米×50 毫米，將剝離片剝離黏貼於玻璃板。以 80℃的乾燥氣氛下放置 300 小時後，以目視觀察外觀，確認是否有無浮起、剝落。將結果示於表 1。再者，表中○係表示沒有浮起、剝落，×表示有浮起、剝落。

表 1

	黏著劑 組成物	保持力 (偏移量；微米)	凝膠分率 (%)	耐久性
實施例 1	A	210	85	○
實施例 2	B	230	82	○
實施例 3	C	260	80	○
實施例 4	D	320	94	○
實施例 5	E	410	96	○
實施例 6	F	150	92	○
實施例 7	G	370	91	○
實施例 8	H	390	90	○
比較例 1	I	30	97	×
比較例 2	J	320	64	×
比較例 3	K	—	0	×

由表 1 可知，具有由實施例 1~8 之黏著劑組成物 (A)~(H) 所得之黏著劑層之黏著片，在於保持力試驗之偏移量大 (100 微米以上)，凝膠分率為 70% 以上，耐久性亦佳。

[產業上的可利性]

本發明，特別有用於作為具有使用在起因於黏著片的基材或黏貼黏著片之被黏體之尺寸變化之應力大時柔軟性 (應力緩和性) 優良的黏著劑層之黏著片，及構成該黏著劑層之黏著劑組成物。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示關於本發明之一實施形態之黏著劑組成物之概念圖。

圖 2 係表示關於本發明之其他的實施形態之黏著劑組成物之概念圖。

【主要元件符號說明】

R₁ 反應性基

R₂ 官能基

R₃ 反應性基

R₄ 官能基

BL 塊狀基

T 環狀分子

L 直鏈狀分子

十、申請專利範圍：

1. 一種黏著片，其係由含有下述(A)及(B)的黏接劑組成物之溶液經去除溶劑同時進行架橋所形成的具有黏著劑層的黏著片：

(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；以及

(B)具有 2 個以上可與上述反應性基反應而得之官能基之黏著性高分子，

上述黏著性高分子為丙烯酸酯共聚物，

上述聚車輪烷的含量，相對於上述黏著性高分子 100 質量部而言，為 50 質量部以下。

2. 一種黏著片，其係由含有下述(A)、(B')及(C)的黏接劑組成物之溶液經去除溶劑同時進行架橋所形成的具有黏著劑層的黏著片：

(A)直鏈狀分子貫通至少 2 個環狀分子的開口部，上述環狀分子具有反應性基，且於上述直鏈狀分子之兩末端具有塊狀基而成之聚車輪烷；

(B')具有 2 個以上的反應性基之黏著性高分子；以及

(C)具有 2 個以上可與上述(A)之反應性基及上述(B')之反應性基反應之官能基之化合物，

上述黏著性高分子為丙烯酸酯共聚物，

上述官能基為選自由異氰酸酯基、環氧基及乙烯亞胺

基所組成之群之至少1種，

上述聚車輪烷的含量，相對於上述黏著性高分子100質量部而言，為50質量部以下。

3.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷的含量，相對於上述黏著性高分子100質量部而言，為50質量部以下。

4.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述反應性基係選自由羥基、羧基、及胺基所組成之群之至少1種。

5.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述黏著性高分子之質量平均分子量為1,000~2,000,000。

6.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述黏著性高分子之玻璃轉移溫度(Tg)，為50°C以下。

7.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷之環狀分子係選自由環狀聚醚、環狀聚酯、環狀據醚胺及環狀聚胺所組成之群之至少1種。

8.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷之環狀分子係選自由 α -環糊精、 β -環糊精及 γ -環糊精所組成之群之至少1種。

9.如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷，作為上述環分子，含有導入高分子鏈及/或取代基之環糊精。

10如申請專利範圍第1或2項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷之直鏈狀分子係選自由聚乙二醇、聚丙二醇、

聚戊二烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚四氫呋喃、聚丙烯酸酯、聚二甲基矽烷、聚乙烯及聚丙烯所組成之群之至少 1 種。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷之直鏈狀分子之數目平均分子量，為 3,000~300,000。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷之塊狀基，係選自由二硝基苯基類、環糊精類、金剛烷類、三苯甲基類、螢光素類、芘類及蔥類所組成之群之至少 1 種。

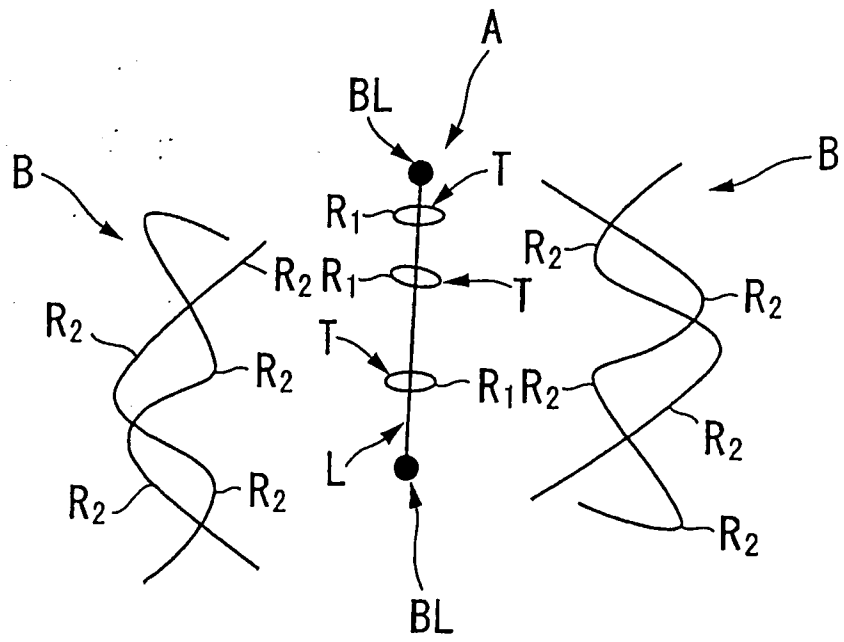
13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷之塊狀基係數目平均分子量 1,000~1,000,000 的高分子主鏈或側鏈。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述的黏著片，其中上述聚車輪烷脂環狀分子為 α -環糊精，上述聚車輪烷之直鏈狀分子為聚乙二醇，上述聚車輪烷之塊狀基為金剛烷基。

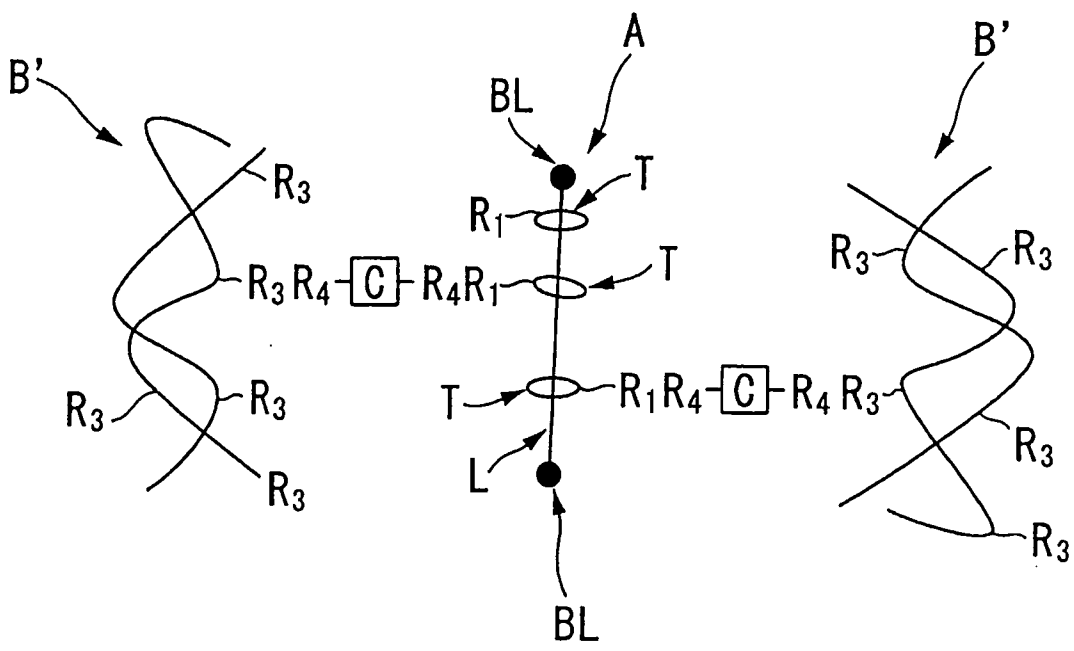
15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的黏著片，其中黏著劑層的凝膠分率為 70% 以上。

16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的黏著片，其中上述黏著片遵照 JIS Z 0237 之保持力，在 70,000 秒後的上述黏著片的偏移量為 100 微米以上。

發明專利



第1圖



第2圖