



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201713742 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：106100064 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 12 日

(51) Int. Cl. : C09J133/06 (2006.01) C09J133/14 (2006.01)
 C08K5/29 (2006.01) C09J7/00 (2006.01)

(30) 優先權：2014/04/24 日本 2014-090580

(71) 申請人：藤森工業股份有限公司 (日本) FUJIMORI KOGYO CO., LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：長倉毅 NAGAKURA, TAKESHI (JP)；島口龍介 SHIMAGUCHI, RYUUSUKE (JP)；
 長谷川良 HASEGAWA, RYO (JP)；新見洋人 NIIMI, HIROTO (JP)；吉田弘幸
 YOSHIDA, HIROYUKI (JP)；菱沼昌世 HISHINUMA, AKIYO (JP)

(74) 代理人：吳宏亮；劉緒倫

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 37 頁

(54) 名稱

黏著劑組合物和表面保護膜

ADHESIVE COMPOSITION AND SURFACE PROTECTION FILM

(57) 摘要

本發明提供一種具有抗靜電性能、在低剝離速度和高剝離速度下黏著力的平衡性優良、並且貯存期長、耐久性和再加工性也優良的黏著劑組合物。所述黏著劑組合物包括：(A) 烷基的碳原子數為 C4 ~ C18 的 (甲基) 丙烯酸酯單體中的至少一種與作為可共聚單體組的 (B) 含羥基的可共聚單體的共聚物 100 重量份；(C) 二官能以上的異氰酸酯化合物 0.1 ~ 10 重量份；(D) 金屬螯合物的交聯催化劑 0.001 ~ 0.5 重量份；(E) 酮-烯醇互變異構體化合物 0.1 ~ 200 重量份；以及作為 (F) 抗靜電劑之熔點為 25 ~ 50°C 的離子性化合物 0.05 ~ 5 重量份，並且 (E) / (D) 的重量份比率為 70 ~ 700。

The present invention provides an adhesive composition that has antistatic performance, that has excellent adhesive strength balance at a slow peel rate and at a fast peel rate, that has a long pot life, and that has excellent durability performance and reworking performance. The adhesive composition of the present invention, with respect to 100 parts by weight of a copolymer of (A) at least one (meth)acrylic acid ester monomer having a C4 to C18 alkyl group and, as a copolymerizable monomer, (B) a hydroxyl group-containing copolymerizable monomer, includes 0.1 to 10 parts by weight of (C) a bifunctional or higher isocyanate compound, 0.001 to 0.5 parts by weight of (D) a cross-linking promoting agent of a metal chelate compound, 0.1 to 200 parts by weight of (E) a keto-enol tautomer compound, and 0.05 to 5 parts by weight of an ionic compound having a melting point of 25 to 50°C as (F) an antistatic agent, wherein the parts by weight ratio of (E)/(D) is 70 to 700.

201713742

專利案號: 106100064



原申請案號: 104104712

申請日: 104.2.12

IPC分類: C09J 133/06 (2006.01)

C09J 133/14 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

201713742

【發明摘要】

【中文發明名稱】 黏著劑組合物和表面保護膜

【英文發明名稱】 ADHESIVE COMPOSITION AND SURFACE PROTECTION

FILM

C09J 7/00 (2006.01)

【中文】

本發明提供一種具有抗靜電性能、在低剝離速度和高剝離速度下黏著力的平衡性優良、並且貯存期長、耐久性和再加工性也優良的黏著劑組合物。所述黏著劑組合物包括：(A) 烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種與作為可共聚單體組的(B)含羥基的可共聚單體的共聚物100重量份；(C) 二官能以上的異氰酸酯化合物0.1~10重量份；(D) 金屬螯合物的交聯催化劑0.001~0.5重量份；(E) 酮-烯醇互變異構體化合物0.1~200重量份；以及作為(F) 抗靜電劑之熔點為25~50°C的離子性化合物0.05~5重量份，並且(E)/(D)的重量份比率為70~700。

【英文】

The present invention provides an adhesive composition that has antistatic performance, that has excellent adhesive strength balance at a slow peel rate and at a fast peel rate, that has a long pot life, and that has excellent durability performance and reworking performance. The adhesive composition of the present invention, with respect to 100 parts by weight of a copolymer of (A) at least one (meth)acrylic acid ester monomer having a C4 to C18 alkyl group and, as a copolymerizable monomer, (B) a hydroxyl group-containing copolymerizable monomer, includes 0.1 to 10 parts by weight of (C) a bifunctional or higher isocyanate compound, 0.001 to 0.5 parts by weight of (D) a cross-linking promoting agent of a metal chelate compound, 0.1 to 200 parts by weight of (E) a keto-enol tautomer compound, and 0.05 to 5 parts by weight of an ionic compound having a melting point of 25 to 50°C as (F) an antistatic agent, wherein the parts by weight ratio of (E)/(D) is 70 to 700.

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 黏著劑組合物和表面保護膜

【英文發明名稱】 ADHESIVE COMPOSITION AND SURFACE PROTECTION

FILM

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種黏著劑組合物和表面保護膜。更詳細而言，本發明涉及提供一種具有抗靜電性能、在低剝離速度和高剝離速度下黏著力的平衡性優良、貯存期長、耐久性和再加工性也優良的偏光板的表面保護膜用黏著劑組合物以及表面保護膜。

【先前技術】

【0002】 對光學用途的黏著劑而言，從透明性優良的觀點出發，優選使用以（甲基）丙烯酸烷基酯作為主要成分並與作為官能團具有羥基、羧基等的丙烯酸單體共聚而成的共聚物所構成的丙烯酸類黏著劑。並且，需要對黏著力等各種物理性質進行適當調整的黏著劑。特別是，為了適合於工廠生產的製造工序，對表面保護膜用的黏著劑等而言，要求其在適合通過自動貼合裝置貼合的低剝離速度和高剝離速度下的黏著力平衡性優良。而且，需要除了黏著力的平衡性以外，貯存期長，耐久性、再加工性和抗靜電性也優良的黏著劑。

【0003】對這種黏著劑的各種物理性質而言，可通過採用與由共聚物構成的丙烯酸類黏著劑中所含的羥基、羧基等官能團發生反應的異氰酸酯類交聯劑、環氧類交聯劑等來進行交聯反應，從而調整黏著力、凝聚力等。

【0004】以往以來，作為丙烯酸類黏著劑的交聯劑，通常採用異氰酸酯類交聯劑。另外，在採用了異氰酸酯類交聯劑的交聯反應中，作為用於促進交聯反應的催化劑，多採用金屬螯合物。

【0005】一般而言，從交聯反應的反應速度優良的觀點出發，作為交聯反應的催化劑使用了有機錫化合物，亦即二丁基錫二月桂酸酯等，但由於二丁基錫化合物呈現有害毒性，目前在避免使用。

【0006】因此，需要一種能夠與異氰酸酯類交聯劑併用、能夠替代二丁基錫化合物、廉價、且交聯反應的反應速度優良的交聯催化劑，但難以開發得到。

【0007】鑒於上述情況，專利文獻1公開了下述內容：作為可與異氰酸酯類交聯劑併用的交聯催化劑，在金屬螯合物中優選鐵螯合物；且由於三(乙醯丙酮基)配位鐵的催化活性優良，所以特別優選。

【0008】然而，含有交聯催化劑的丙烯酸類黏著劑組合物，即使在常溫下貯存期間，也會緩慢進行交聯反應。因此，在黏著劑的工業生產中，為了在配合了黏著劑組合物的原料後至開始交聯反應的期間內使交聯反應停止，通常併用了交聯催化劑和反應抑制劑。

【0009】關於該交聯催化劑與反應抑制劑的併用，在專利文獻2中公開了一種聚氨酯的製造方法，其中，採用了包含由至少一種金屬乙醯丙酮與乙醯

丙酮的混合物而成且前述金屬乙醯丙酮與前述乙醯丙酮的重量比為2:1的催化劑系統的反應聚氨酯混合物。

【0010】對於專利文獻1中所記載的黏著劑組合物而言，雖然提出了金屬化合物（交聯催化劑）相對於以（甲基）丙烯酸酯作為構成單體單元且含有羥基和羧基的共聚物的添加量，但並未記載交聯抑制劑的添加量。另外，在專利文獻1中，作為抑制黏著劑組合物中配合交聯劑後的黏度上升率的方法，舉出了使用反應抑制劑的方法、添加對黏度上升進行抑制的溶劑的方法、使用了嵌段異氰酸酯等對官能團進行封閉（嵌段）的交聯劑的方法等，但沒有具體說明。

【0011】另外，在專利文獻2中公開了一種聚氨酯製造方法，其中利用的催化劑系統含有：即使採用在低溫下活性非常高的鐵、銅等的金屬乙醯丙酮催化劑也不會導致早期固化，且具有優良的穩定性和良好的催化活性的金屬乙醯丙酮和乙醯丙酮。

【0012】但是，在專利文獻2記載的方法中，將金屬乙醯丙酮與乙醯丙酮的重量比設為2:1，但在丙烯酸類黏著劑的製造工序中使用該配合比率的情況下，也無法使交聯反應暫時停止。

【0013】現有技術文獻

【0014】專利文獻

【0015】專利文獻1：日本特開2011-001440號公報

【0016】專利文獻2：日本特開2008-285681號公報

【發明內容】

【0017】發明所欲解決的問題

【0018】 本發明就是鑒於上述情況而完成的，其目的在於提供一種在不使用有機錫化合物的情況下具有抗靜電性能、並在低剝離速度和高剝離速度下黏著力的平衡性優良、且貯存期長、耐久性和再加工性也優良的偏光板的表面保護膜用黏著劑組合物以及表面保護膜。

【0019】解決問題的技術手段

【0020】 為了解決上述課題，本發明提供一種黏著劑組合物。

【0021】 該黏著劑組合物包括：(A) 烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種與作為可共聚單體組的(B) 含羥基的可共聚單體的共聚物100重量份；(C) 二官能以上的異氰酸酯化合物0.1~10重量份；(D) 金屬螯合物的交聯催化劑0.001~0.5重量份；(E) 酮-烯醇互變異構體化合物0.1~200重量份；以及作為(F) 抗靜電劑之熔點為25~50°C的離子性化合物0.05~5重量份，並且(E)/(D)的重量份比率為70~700。

【0022】 另外，優選前述(B) 含羥基的可共聚單體是選自於由(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、N-羥基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺以及N-羥乙基(甲基)丙烯醯胺所組成的化合物組中的至少一種以上。

【0023】 另外，作為前述(C) 二官能以上的異氰酸酯化合物，優選作為二官能異氰酸酯化合物是非環式脂肪族異氰酸酯化合物，且是使二異氰酸酯化合物與二醇化合物進行反應而生成的化合物。作為前述二異氰酸酯化合物，是脂肪族二異氰酸酯，優選選自於由四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二

異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯以及離胺酸二異氰酸酯所組成的化合物組中的一種。另外，作為前述二醇化合物，優選為選自於由2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇單羥基新戊酸酯、聚乙二醇以及聚丙二醇所組成的化合物組中的一種。

【0024】另外，作為前述（C）二官能以上的異氰酸酯化合物，優選作為三官能異氰酸酯化合物的選自於由六亞甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、六亞甲基二異氰酸酯化合物的加成物、異佛爾酮二異氰酸酯化合物的加成物、六亞甲基二異氰酸酯化合物的縮二脲、異佛爾酮二異氰酸酯化合物的縮二脲、甲苯二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、苯二甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、甲苯二異氰酸酯化合物的加成物、苯二甲基二異氰酸酯化合物的加成物以及氫化苯二甲基二異氰酸酯化合物的加成物所組成的化合物組中的至少一種以上。

【0025】另外，前述黏著劑組合物中的交聯催化劑，優選為選自於由鋁螯合物、鈦螯合物以及鐵螯合物所組成的組中的至少一種以上。

【0026】另外，優選前述（F）抗靜電劑是相對於100重量份的前述共聚物，含有0.05～5.0重量份且熔點25～50℃的離子性化合物、和/或是在前述共聚物中的共聚量為0.1～5.0重量%且含有丙烯醯基的離子性化合物。

【0027】優選前述共聚物作為其他可共聚單體組包括含羧基的單體、不含羥基而含氮的乙烯基單體以及聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體中的

至少一種以上，和/或作為添加劑包括聚醚矽氧烷化合物和其他一般的抗氧化劑等。

【0028】另外，優選使前述黏著劑組合物交聯而成的黏著劑層在低剝離速度0.3 m/min下的黏著力為0.05~0.1N/25mm，在高剝離速度30 m/min下的黏著力為1.0N/25mm以下。

【0029】另外，優選使前述黏著劑組合物交聯而成的黏著劑層的表面電阻率在 $9.0 \times 10^{+11} \Omega/\square$ 以下，剝離靜電壓為 $\pm 0 \sim 0.5$ kV。

【0030】另外，本發明提供一種黏著膜，其是在樹脂膜的單面或雙面上形成黏著劑層而成，所述黏著劑層是使前述黏著劑組合物交聯而成。

【0031】另外，本發明提供一種表面保護膜，其是在樹脂膜的單面形成黏著劑層而成，所述黏著劑層是使前述黏著劑組合物交聯而成，其中，用原子筆隔著黏著劑層在表面保護膜上進行描繪後，汙染沒有轉移至被黏附體上。

【0032】另外，本發明的表面保護膜可用來作為偏光板的表面保護。

【0033】另外，本發明的表面保護膜中，優選在前述樹脂膜的與形成有前述黏著劑層的一側相反的面上實施抗靜電和防汗處理。

【0034】功效

【0035】基於本發明，能夠在不使用有機錫化合物的情況下滿足在現有技術中無法解決的對表面保護膜的黏著劑層所要求的全部性能，而且能夠獲得優良的抗靜電性能，可防止黏著劑殘留現象的發生。具體而言，不僅能夠保持優良的抗靜電性能，而且還能夠減少抗靜電劑的添加量，還可改善防止黏著劑殘留的性能。

【實施方式】

【0036】 下面，基於優選的實施方式說明本發明。

【0037】 本發明的黏著劑組合物包括：(A) 烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種與作為可共聚單體組的(B)含羥基的可共聚單體的共聚物100重量份；(C) 二官能以上的異氰酸酯化合物0.1~10重量份；(D) 金屬螯合物的交聯催化劑0.001~0.5重量份；(E) 酮-烯醇互變異構體化合物0.1~200重量份；以及作為(F) 抗靜電劑的熔點為25~50℃的離子性化合物為0.05~5重量份，並且(E)/(D)的重量份比率為70~700。

【0038】 前述共聚物，作為其他可共聚單體組可包括含羧基的單體、不含羥基而含氮的乙烯基單體以及聚亞烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種以上。

【0039】 前述(F) 抗靜電劑可以是相對於100重量份的前述共聚物，含有0.05~5.0重量份且熔點25~50℃的離子性化合物、和/或是在前述共聚物中的共聚量為0.1~5.0重量%且含有丙烯醯基的離子性化合物。

【0040】 另外，本發明的黏著劑組合物，作為添加劑可包括聚醚矽氧烷化合物及其他一般的抗氧化劑等。

【0041】 作為(A) 烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體，可以舉出：(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸

酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸異十四烷基酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸異十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂醯酯以及(甲基)丙烯酸異十八烷基酯等。

【0042】相對於100重量份的前述共聚物，優選(A)烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體的含量為50~98重量份。

【0043】作為(B)含羥基的可共聚單體，可以舉出：(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯以及(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等(甲基)丙烯酸羥基烷基酯類；N-羥基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺以及N-羥乙基(甲基)丙烯酸醯胺等含有羥基的(甲基)丙烯酸醯胺類等。

【0044】優選上述含羥基的可共聚單體是選自於由(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、N-羥基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺以及N-羥乙基(甲基)丙烯酸醯胺所組成的化合物組中的至少一種以上。

【0045】相對於100重量份的前述共聚物，優選前述(B)含羥基的可共聚單體的含量為0.1~10重量份。

【0046】對前述共聚物而言，還可作為其他可共聚單體組，包括含羧基的單體、不含羥基而含氮的乙烯基單體以及聚亞烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種以上。

【0047】 優選前述含羧基的單體是選自於由（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸羧乙酯、（甲基）丙烯酸羧戊酯、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸、2-（甲基）丙烯醯氧基丙基六氫鄰苯二甲酸、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基馬來酸、羧基聚己內酯單（甲基）丙烯酸酯以及2-（甲基）丙烯醯氧基乙基四氫鄰苯二甲酸所組成的化合物組中的至少一種以上。

【0048】 當前述共聚物作為其他可共聚單體組包括含羧基的單體時，相對於100重量份的前述共聚物，優選含羧基的單體的含量為0.1~1.0重量份。前述共聚物也可以不含前述含羧基的單體。

【0049】 作為前述聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體，只要是聚亞烷基二醇所具有的多個羥基中的一個羥基被酯化為（甲基）丙烯酸酯的化合物即可。由於（甲基）丙烯酸酯基為聚合性基，因此能夠與主劑的共聚物進行共聚。其他羥基，既可以保持OH的狀態，也可以成為甲醚、乙醚等的烷基醚，或者可以成為醋酸酯等飽和羧酸酯等。

【0050】 作為聚亞烷基二醇所具有的亞烷基，可以舉出乙烷基、丙烷基、丁烷基等，但並不限定於這些。聚亞烷基二醇也可以是聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等中的兩種以上聚亞烷基二醇的共聚物。作為聚亞烷基二醇的共聚物，可以舉出聚乙二醇-聚丙二醇、聚乙二醇-聚丁二醇、聚丙二醇-聚丁二醇以及聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇等，該共聚物可以是嵌段共聚物、無規共聚物。

【0051】 優選前述聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體中構成聚亞烷基二醇鏈的烯化氧的平均重複數為3~14。所謂「烯化氧的平均重複數」，是

指前述聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體的分子結構中所含的「聚亞烷基二醇鏈」部分中烯化氧單元重複的平均數。

【0052】 作為前述聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體，優選為選自聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚亞烷基二醇（甲基）丙烯酸酯以及乙氧基聚亞烷基二醇（甲基）丙烯酸酯中的至少一種以上。

【0053】 更具體而言，可以舉出：聚乙二醇-單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇-單（甲基）丙烯酸酯、聚丁二醇-單（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇-單（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丁二醇-單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇-聚丁二醇-單（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇-單（甲基）丙烯酸酯；甲氧基聚乙二醇-（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇-（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇-（甲基）丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯、甲氧基-聚丙二醇-聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯；乙氧基聚乙二醇-（甲基）丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇-（甲基）丙烯酸酯、乙氧基聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯、乙氧基-聚乙二醇-聚丙二醇-（甲基）丙烯酸酯、乙氧基-聚乙二醇-聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯、乙氧基-聚丙二醇-聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯、乙氧基-聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇-（甲基）丙烯酸酯等。

【0054】 相對於100重量份的前述共聚物，優選前述聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體的含量為0~50重量份。前述共聚物也可以不包含前述聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體。

【0055】作為前述不含羥基而含氮的乙烯基單體，可以舉出：含有醯胺鍵的乙烯基單體、含有胺基的乙烯基單體、具有含氮的雜環結構的乙烯基單體等。更具體而言，可以舉出：N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡啶酮、N-乙烯基嘧啶、N-乙烯基嘧啶、N-乙烯基吡嗪、N-乙烯基吡嗪、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基噁唑、N-乙烯基嗎啉、N-乙烯基己內醯胺以及N-乙烯基十二內醯胺等的具有N-乙烯基取代的雜環結構的環狀氮乙烯基化合物；N-（甲基）丙烯醯基嗎啉、N-（甲基）丙烯醯基嘧啶、N-（甲基）丙烯醯基吡啶、N-（甲基）丙烯醯基吡嗪、N-（甲基）丙烯醯基氮丙啶、N-（甲基）丙烯醯基吡咯烷、N-（甲基）丙烯醯基吡啶、N-（甲基）丙烯醯基氮雜環庚烷以及N-（甲基）丙烯醯基氮雜環辛烷等的具有N-（甲基）丙烯醯基取代的雜環結構的環狀氮乙烯基化合物；N-環己基馬來醯亞胺以及N-苯基馬來醯亞胺等具有在環內含有氮原子和乙烯基類不飽和鍵的雜環結構的環狀氮乙烯基化合物；（甲基）丙烯醯胺、N-甲基（甲基）丙烯醯胺、N-異丙基（甲基）丙烯醯胺以及N-叔丁基（甲基）丙烯醯胺等未取代或者單烷基取代的（甲基）丙烯醯胺；N,N-二甲基（甲基）丙烯醯胺、N,N-二乙基（甲基）丙烯醯胺、N,N-二丙基丙烯醯胺、N,N-二異丙基（甲基）丙烯醯胺、N,N-二丁基（甲基）丙烯醯胺、N-乙基-N-甲基（甲基）丙烯醯胺、N-甲基-N-丙基（甲基）丙烯醯胺以及N-甲基-N-異丙基（甲基）丙烯醯胺等二烷基取代（甲基）丙烯醯胺；N,N-二甲基胺基甲基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基異丙基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丁基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基甲基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、

N-乙基-N-甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-甲基-N-丙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-甲基-N-異丙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二丁基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯以及叔丁基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯等二烷基胺基(甲基)丙烯酸酯；N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二丙基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二異丙基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基-N-甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基-N-丙基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺以及N-甲基-N-異丙基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺等的N,N-二烷基取代胺基丙基(甲基)丙烯醯胺；N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺以及N-乙基-N-甲基乙醯胺等N-乙基羧酸醯胺類；N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙氧基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺以及N,N-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺類；(甲基)丙烯腈等不飽和羧酸腈類等。

【0056】相對於100重量份的前述共聚物，優選前述不含羥基而含氮的乙基單體的含量為0~20重量份。前述共聚物也可以不包含前述不含羥基而含氮的乙基單體。

【0057】作為(C)二官能以上的異氰酸酯化合物，只要是選自一分子中至少具有兩個以上的異氰酸酯(NCO)基的聚異氰酸酯化合物中的至少一種或兩種以上即可。聚異氰酸酯化合物包括脂肪族類異氰酸酯、芳香族類異氰酸酯、非環式類異氰酸酯以及脂環式類異氰酸酯等分類，本發明可以是其中的任意種類。作為聚異氰酸酯化合物的具體例子，可以舉出：六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)以及三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI)等脂肪族類異氰酸酯化合物；二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、

苯二甲基二異氰酸酯 (XDI)、氫化苯二甲基二異氰酸酯 (H6XDI)、二甲基二亞苯基二異氰酸酯 (TODI) 以及甲苯二異氰酸酯 (TDI) 等芳香族類異氰酸酯化合物。

【0058】 作為三官能以上的異氰酸酯化合物，可以舉出：二官能異氰酸酯化合物（在一分子中具有兩個NCO基的化合物）的縮二脲改性體或異氰脲酸酯改性體，與三羥甲基丙烷 (TMP) 或甘油等三價以上的多元醇（在一分子中至少具有三個以上OH基的化合物）的加成物（多元醇改性體）等。

【0059】 作為 (C) 二官能以上的異氰酸酯化合物，可只採用 (C-1) 三官能異氰酸酯化合物、或者只採用 (C-2) 二官能異氰酸酯化合物。另外，也可以併用 (C-1) 三官能異氰酸酯化合物和 (C-2) 二官能異氰酸酯化合物。

【0060】 並且，作為本發明中使用的 (C-1) 三官能異氰酸酯化合物，優選包括選自 (C-1-1) 第一脂肪族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上和選自 (C-1-2) 第二芳香族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上，其中，所述 (C-1-1) 第一脂肪族類異氰酸酯化合物組是由六亞甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、六亞甲基二異氰酸酯化合物的加成物、異佛爾酮二異氰酸酯化合物的加成物、六亞甲基二異氰酸酯化合物的縮二脲以及異佛爾酮二異氰酸酯化合物的縮二脲所組成；所述 (C-1-2) 第二芳香族類異氰酸酯化合物組是由甲苯二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、苯二甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯、甲苯二異氰酸酯化合物的加成物、苯二甲基二異氰酸酯化合物的加成物以及氫化苯二甲基二異氰酸酯化合物的加成物所組成。優選併用 (C-1-1) 第一脂肪族類異氰酸酯化合物組和 (C-1-2) 第二芳香族

類異氰酸酯化合物組。在本發明中，作為(C-1)三官能的異氰酸酯化合物，通過併用選自(C-1-1)第一脂肪族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上和選自(C-1-2)第二芳香族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上，能夠進一步改善低速剝離區域和高速剝離區域中的黏著力的平衡性。

【0061】另外，優選(C-1)三官能的異氰酸酯化合物包括選自前述(C-1-1)第一脂肪族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上和選自前述(C-1-2)第二芳香族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上，並且相對於100重量份的前述共聚物，該(C)三官能以上的異氰酸酯化合物的合計含量為0.5~5.0重量份。另外，作為選自(C-1-1)第一脂肪族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上與選自(C-1-2)第二芳香族類異氰酸酯化合物組中的至少一種以上的混合比率，以重量比計算優選為(C-1-1)：(C-1-2)在10%：90%~90%：10%的範圍內。

【0062】並且，作為本發明採用的(C-2)二官能異氰酸酯化合物，優選是非環式脂肪族異氰酸酯化合物，且是二異氰酸酯化合物與二醇化合物發生反應而生成的化合物。

【0063】例如，當以通式「 $O=C=N-X-N=C=O$ 」(其中，X為2價基團)表示二異氰酸酯化合物，及以通式「 $HO-Y-OH$ 」(其中，Y為2價基團)表示二醇化合物時，作為二異氰酸酯化合物與二醇化合物發生反應所生成的化合物，例如，可以舉出下面的通式Z表示的化合物。

【0064】[通式Z]

【0065】 $O=C=N-X-(NH-CO-O-Y-O-CO-NH-X)_n-N=C=O$

【0066】在此， n 為0以上的整數。當 n 為0時，通式Z表示為「 $O=C=N-X-N=C=O$ 」。作為二官能非環式脂肪族異氰酸酯化合物也可以包括通式Z中 n 為0的化合物（相對於二醇化合物未反應的二異氰酸酯化合物），優選作為必需成分含有 n 為1以上的整數的化合物。二官能非環式脂肪族異氰酸酯化合物也可以是由通式Z中， n 為不相同的多種化合物所組成的混合物。

【0067】通式「 $O=C=N-X-N=C=O$ 」表示的二異氰酸酯化合物，是脂肪族二異氰酸酯。優選X為非環式脂肪族的2價基團。作為前述脂肪族二異氰酸酯，優選為選自於由四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯以及離胺酸二異氰酸酯所組成的化合物組中的一種或兩種以上。

【0068】通式「 $HO-Y-OH$ 」表示的二醇化合物是脂肪族二醇。優選Y為非環式脂肪族的2價基團。作為前述二醇化合物，優選為通過選自於由2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇單羥基新戊酸酯、聚乙二醇以及聚丙二醇所組成的化合物組中的一種或兩種以上。

【0069】優選前述（C-1）三官能異氰酸酯化合物與（C-2）二官能異氰酸酯化合物的重量比（C-1/C-2）為1~90。相對於100重量份前述共聚物，優選前述（C）二官能以上的異氰酸酯化合物為0.1~10重量份。

【0070】在以聚異氰酸酯化合物作為交聯劑的情況下，（D）金屬螯合物的交聯催化劑只要是作為催化劑而對前述共聚物與交聯劑的反應（交聯反應）發揮功能的物質即可，可以舉出：叔胺等的胺類化合物、金屬螯合物、

有機錫化合物、有機鉛化合物、有機鋅化合物等有機金屬化合物等。在本發明中採用金屬螯合物作為交聯催化劑。

【0071】 作為金屬螯合物是一個以上的多齒配體L鍵結於中心金屬原子M而成的化合物。金屬螯合物既可以具有也可以不具有鍵結於金屬原子M上的一個以上的單齒配體X。例如，當將金屬原子M為一個的金屬螯合物的通式以 $M(L)_m(X)_n$ 表示時， $m \geq 1$ 、 $n \geq 0$ 。當m為2以上時，m個的L既可以是相同的配體也可以是相異的配體。當n為2以上時，n個的X既可以是相同的配體也可以是相異的配體。

【0072】 作為金屬原子M，可以舉出鐵(Fe)、鎳(Ni)、錳(Mn)、鉻(Cr)、釩(V)、鈦(Ti)、鈦(Ru)、鋅(Zn)、鋁(Al)、鋯(Zr)、錫(Sn)等。

【0073】 作為多齒配體L，可以舉出：乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸辛酯、乙醯乙酸油酯、乙醯乙酸月桂酯以及乙醯乙酸硬脂醯酯等的 β -酮酯；乙醯丙酮（別名：2,4-戊二酮）、2,4-己二酮以及苯甲醯丙酮等的 β -二酮。他們是酮-烯醇互變異構體化合物，在多齒配體L中也可以是烯醇進行脫質子而成的烯醇化物（例如，乙醯丙酮化物）。

【0074】 作為單齒配體X，可以舉出氯原子及溴原子等鹵原子；戊醯基、己醯基、2-乙基己醯基、辛醯基、壬醯基、癸醯基、月矽醯基以及硬脂醯基等的醯氧基；甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基以及丁氧基等的烷氧基等。

【0075】 作為金屬螯合物的具體例子，可以舉出：三(2,4-戊二酮)鐵(III) (Tris(2,4-pentanedionato)iron(III))、三乙醯丙酮鐵、三乙醯丙酮鈦、三乙醯丙酮鈦、二乙醯丙酮鋅、三乙醯丙酮鋁、四乙醯丙酮鋯、三(2,4-己二酮)鐵

(III)、雙(2,4-己二酮)鋅、三(2,4-己二酮)鈦、三(2,4-己二酮)鋁以及四(2,4-己二酮)鉛等。

【0076】作為有機錫化合物，可以舉出：二烷基錫氧化物、二烷基錫的脂肪酸鹽以及亞錫的脂肪酸鹽等。以往，在大多數情況下使用了二丁基錫化合物，但近年來有機錫化合物的毒性問題被指出，特別是二丁基錫化合物中所含的三丁基錫（TBT）作為內分泌干擾素也是令人擔心。從安全性的觀點出發，優選二辛基錫化合物等的長鏈烷基錫化合物。作為具體的有機錫化合物，可以舉出氧化二辛基錫以及二月桂酸二辛基錫等。雖然還可以臨時性地使用Sn化合物，但鑒於將來有要求使用安全性更高的物質的趨勢，優選使用安全性高於Sn的Al、Ti、Fe等的金屬螯合物。

【0077】作為本發明的黏著劑組合物中的金屬螯合物，優選含有選自於由鋁螯合物、鈦螯合物以及鐵螯合物所組成的組中的至少一種以上。

【0078】相對於100重量份共聚物，優選（D）金屬螯合物的交聯催化劑的含量為0.001～0.5重量份。

【0079】作為（E）酮-烯醇互變異構體化合物，可以舉出：乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸辛酯、乙醯乙酸油酯、乙醯乙酸月桂酯以及乙醯乙酸硬脂醯酯等的 β -酮酯；乙醯丙酮、2,4-己二酮以及苯甲醯丙酮等的 β -二酮。他們在以聚異氰酸酯化合物作為交聯劑的黏著劑組合物中，通過將交聯劑所具有的異氰酸酯基進行封閉，能夠抑制配合交聯劑後黏著劑組合物黏度的過度上升或凝膠化的現象，能夠延長黏著劑組合物的貯存期。

【0080】相對於100重量份的共聚物，優選（E）酮-烯醇互變異構體化合物的含量為0.1～200重量份。

【0081】與(D)金屬螯合物的交聯催化劑相反地，(E)酮-烯醇互變異構體化合物具有抑制交聯的效果，因此，優選適當設定(E)酮-烯醇互變異構體化合物相對於(D)金屬螯合物的交聯催化劑的比例。為了延長黏著劑組合物的貯存期並提高儲藏穩定性，優選(E)酮-烯醇互變異構體化合物/(D)金屬螯合物的交聯催化劑的重量份比率(E)/(D)為高值。優選(E)/(D)的值為70~700的範圍，更優選為70~300，最優選為80~300。

【0082】作為(F)抗靜電劑，可以舉出黏著劑組合物中所含的抗靜電劑以及前述共聚物中所共聚的抗靜電劑。相對於100重量份共聚物，優選(F)抗靜電劑的含量為0.05~5.0重量份。

【0083】優選(F)抗靜電劑是(F-1)熔點為25~50°C的離子性化合物、和/或(F-2)含有丙烯醯基的離子性化合物。

【0084】在本發明中，作為(F)抗靜電劑，將(F-1)熔點為25~50°C的離子性化合物添加於共聚物中，和/或將(F-2)含有丙烯醯基的離子性化合物共聚於共聚物中。推測由於這些(F)抗靜電劑的熔點低且具有長鏈烷基，因此，與丙烯酸共聚物的親和性高。

【0085】作為(F-1)熔點為25~50°C的離子性化合物，是具有陽離子和陰離子的離子性化合物，可以舉出：陽離子為吡啶鎊陽離子、咪唑鎊陽離子、嘧啶鎊陽離子、吡啶鎊陽離子、吡啶鎊陽離子、吡咯鎊陽離子以及銨陽離子等的含氮鎊陽離子，或者鎂陽離子、銻陽離子等，陰離子為六氟磷酸根(PF_6^-)、硫氰酸根(SCN^-)、烷基苯磺酸根($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、雙(氟磺醯基)醯亞胺根(FSI)、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺根(TFSI)以及三氟甲磺酸根(TF)等的無機或有機陰離子的化合物。優選在常溫(例

如25°C)下是固體，並通過選擇烷基的鏈長以及取代基的位置、個數等，能夠得到熔點為25~50°C的化合物。優選陽離子為季氮鎊陽離子，可以舉出：1-烷基吡啶鎊(2~6位的碳原子既可以具有取代基也可以不具有取代基)等的季吡啶鎊陽離子、1,3-二烷基咪唑鎊(2、4、5位的碳原子既可以具有取代基也可以不具有取代基)等的季咪唑鎊陽離子以及四烷基銨等的季銨陽離子等。

【0086】相對於100重量份的共聚物，優選(F-1)熔點為25~50°C的離子性化合物的含量為0.05~5重量份。

【0087】作為(F-2)含有丙烯醯基的離子性化合物，是具有陽離子和陰離子的離子性化合物，可以舉出：陽離子為(甲基)丙烯醯氧基烷基三烷基銨($R_3N^+-C_nH_{2n}-OCOCQ=CH_2$ ，其中， $Q=H$ 或 CH_3 ， $R=$ 烷基)等的含有(甲基)丙烯醯基的陽離子；陰離子為六氟磷酸根(PF_6^-)、硫氰酸根(SCN^-)、有機磺酸根(RSO_3^-)、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、含有F的醯亞胺根($R^F_2N^-$)等的無機或有機陰離子的化合物。作為含F的醯亞胺根($R^F_2N^-$)的 R^F ，可以舉出三氟甲磺醯基、五氟乙磺醯基等的全氟烷基磺醯基、氟磺醯基。作為含F的醯亞胺根，可以舉出雙(氟磺醯基)醯亞胺根 $[(FSO_2)_2N^-]$ 、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺根 $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ 、雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺根 $[(C_2F_5SO_2)_2N^-]$ 等的雙磺醯基醯亞胺根。

【0088】優選(F-2)含有丙烯醯基的離子性化合物在共聚物中的共聚量為0.1~5.0重量%。

【0089】作為(F)抗靜電劑的具體例子，沒有特別限定，但作為(F-1)熔點為25~50°C的離子性化合物的具體例子，可以舉出1-辛基吡啶鎊六氟磷

酸鹽、1-壬基吡啶鎊六氟磷酸鹽、2-甲基-1-十二烷基吡啶鎊六氟磷酸鹽、1-辛基吡啶鎊十二烷基苯磺酸鹽、1-十二烷基吡啶鎊硫氰酸鹽、1-十二烷基吡啶鎊十二烷基苯磺酸鹽、4-甲基-1-辛基吡啶鎊六氟磷酸鹽以及三氟甲磺酸的季銨鹽等。另外，作為(F-2)含有丙烯醯基的離子性化合物的具體例子，可以舉出二甲基胺基甲基(甲基)丙烯酸酯六氟磷酸甲基鹽 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{OCOCQ}=\text{CH}_2\cdot\text{PF}_6^-$ 、其中， $\text{Q}=\text{H}$ 或 CH_3]、二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺甲基鹽 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{OCOCQ}=\text{CH}_2\cdot(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、其中， $\text{Q}=\text{H}$ 或 CH_3]、甲基丙烯酸二甲基胺基甲酯雙(氟磺醯基)醯亞胺甲基鹽 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{OCOCQ}=\text{CH}_2\cdot(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、其中， $\text{Q}=\text{H}$ 或 CH_3]等。

【0090】本發明的黏著劑組合物，作為添加劑可含有聚醚矽氧烷化合物及其他一般的抗氧化劑等。

【0091】前述聚醚改性矽氧烷化合物是具有聚醚基的矽氧烷化合物，除了通常的矽氧烷單元 $(-\text{SiR}^1_2-\text{O}-)$ 之外，還具有包含聚醚基的矽氧烷單元 $(-\text{SiR}^1(\text{R}^2\text{O}(\text{R}^3\text{O})_n\text{R}^4)-\text{O}-)$ 。在此， R^1 表示一種或兩種以上的烷基或芳基， R^2 和 R^3 表示一種或兩種以上的亞烷基， R^4 表示一種或兩種以上的烷基、醯基等(末端基)。作為聚醚基可以舉出：聚氧化乙烷基 $((\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$ 或聚氧化丙烷基 $((\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n)$ 等聚氧化亞烷基。

【0092】優選前述聚醚改性矽氧烷化合物是HLB值為7~15的聚醚改性矽氧烷化合物。另外，相對於100重量份的共聚物，優選前述聚醚改性矽氧烷化合物的含量為0.01~1.0重量份，更優選為0.1~0.5重量份。

【0093】 HLB是指例如JIS K3211（表面活性劑用語）等規定的親水親油平衡（親水性與親油性的比值）。

【0094】 前述聚醚改性矽氧烷化合物，例如，可通過如下方法獲得：通過氫化矽烷化反應，使具有不飽和鍵和聚氧化亞烷基的有機化合物接枝在具有矽烷基的聚有機矽氧烷的主鏈而獲得。具體而言，可以舉出：二甲基矽氧烷-甲基（聚氧化乙烯）矽氧烷共聚物、二甲基矽氧烷-甲基（聚氧化乙烯）矽氧烷-甲基（聚氧化丙烯）矽氧烷共聚物以及二甲基矽氧烷-甲基（聚氧化丙烯）矽氧烷共聚物等。

【0095】 通過將前述聚醚改性矽氧烷化合物配合於黏著劑組合物，能夠改善黏著劑的黏著力和再加工性能。當黏著劑組合物不含聚醚改性矽氧烷化合物時，可使成本更低。

【0096】 作為前述抗氧化劑，可以舉出受阻酚類抗氧化劑、多酚化合物、生育酚類化合物等。其中，優選為生育酚類化合物。生育酚類化合物通常是維生素E，也是來自天然的化學物質。由此，對人體的不良影響少，在使用上的安全性高，有利於保護環境。另外，由於具有油溶性且在常溫下是液體，因此與黏著劑組合物的相溶性優良以及耐析出性也優良。通過配合作為前述抗氧化劑的生育酚類化合物，會提高黏著劑的儲藏穩定性，因此會提高已配合有固化劑的黏著劑組合物的貯存期。

【0097】 作為本發明使用的生育酚類化合物，從配合於黏著劑組合物中使用（不會在人體內那樣接受代謝）的觀點出發，優選生育酚的酚羥基沒有變成酯等而含有酚羥基的化合物。例如，可以舉出生育酚、生育三烯酚。已知在生育酚、生育三烯酚中存在天然型化合物（d-體）、非天然型化合物（l-

體)、他們的等量混合物的消旋體(dl-體)等的區別。天然型化合物(d-體)和消旋體(dl-體)是也能夠作為食品添加劑等使用的物質,因此優選。

【0098】作為具體的生育酚類化合物,可以舉出選自於由d- α -生育酚、dl- α -生育酚、d- β -生育酚、dl- β -生育酚、d- γ -生育酚、dl- γ -生育酚、d- δ -生育酚、dl- δ -生育酚、d- α -生育三烯酚、dl- α -生育三烯酚、d- β -生育三烯酚、dl- β -生育三烯酚、d- γ -生育三烯酚、dl- γ -生育三烯酚、d- δ -生育三烯酚以及dl- δ -生育三烯酚所組成的化合物組中的至少一種。也可以併用兩種以上的生育酚類化合物。作為食品添加劑,被稱為「混合生育酚(mixed tocopherol)」的物質,是以d- α -生育酚、d- β -生育酚、d- γ -生育酚和d- δ -生育酚作為主要成分的混合物;被稱為「生育三烯酚」的物質,是以d- α -生育三烯酚、d- β -生育三烯酚、d- γ -生育三烯酚和d- δ -生育三烯酚作為主要成分的混合物。

【0099】當本發明的黏著劑組合物含有生育酚類化合物時,相對於100重量份共聚物,優選生育酚類化合物的含量為0.01~5重量份。

【0100】並且,作為其他成分,可適當地配合含有烯化氧(alkylene oxide)的可共聚的(甲基)丙烯酸單體、(甲基)丙烯酸醯胺單體、二烷基取代丙烯酸醯胺單體、表面活性劑、固化催化劑、增塑劑、填充劑、固化抑制劑、加工助劑、抗老化劑以及抗氧化劑等公知的添加劑。這些既可以單獨使用,也可以組合兩種以上使用。

【0101】作為本發明的黏著劑組合物所用主劑的共聚物,可通過將(A)烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種,與作為可共聚單體組的(B)含羥基的可共聚單體進行共聚來合成。對共聚物的聚合方法沒有特別的限定,可以使用溶液聚合、乳液聚合等適當的聚合方法。

【0102】當作為（F）抗靜電劑使用（F-2）含丙烯醯基的離子性化合物時，本發明的黏著劑組合物所用的主劑的共聚物，可通過將（A）烷基的碳原子數為C4~C18的（甲基）丙烯酸酯單體中的至少一種、與作為可共聚單體組的（B）含羥基的可共聚單體、以及（F-2）含丙烯醯基的離子性化合物進行共聚來合成。

【0103】另外，對前述共聚物而言，作為其他可共聚單體組可包括含羧基的單體、不含羥基而含氮的乙烯基單體以及聚亞烷基二醇單（甲基）丙烯酸酯單體中的至少一種以上。

【0104】本發明的黏著劑組合物，可通過在上述共聚物中配合（C）二官能以上的異氰酸酯化合物、（D）金屬螯合物的交聯催化劑、（E）酮-烯醇互變異構體化合物、作為（F）抗靜電劑的（F-1）熔點為25~50°C的離子性化合物、還有適當的任意添加劑來進行配製。此外，若已經將（F-2）含有丙烯醯基的離子性化合物聚合於主劑共聚物中的情況下，既可以對共聚物進一步添加作為（F）抗靜電劑的（F-1）熔點為25~50°C的離子性化合物，也可以不添加作為（F）抗靜電劑的（F-1）熔點為25~50°C的離子性化合物。

【0105】優選前述共聚物為丙烯酸類聚合物，優選含有50~100重量%的（甲基）丙烯酸酯單體或者（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯醯胺類等丙烯酸類單體。

【0106】另外，優選前述共聚物的酸值為0.01~8.0。由此，能夠改善污染性並且提高防止黏著劑殘留現象發生的性能。

【0107】在此，「酸值」是表示酸含量的指標之一，是以中和1 g含有羧基的聚合物所需要的氫氧化鉀的mg數來表示。

【0108】 優選使前述黏著劑組合物交聯而成的黏著劑層，在低剝離速度 0.3 m/min 下的黏著力為 0.05~0.1N/25mm，在高剝離速度 30 m/min 下的黏著力為 1.0N/25mm 以下。由此，能夠獲得黏著力隨剝離速度的變化小的性能，即使是在高速剝離的情況下也可以迅速剝離。並且，即使為了重新黏貼而暫時剝離表面保護膜時，也無需過大的力量，易於從被黏附體剝離。

【0109】 優選使前述黏著劑組合物交聯而成的黏著劑層的表面電阻率在 $9.0 \times 10^{+11} \Omega/\square$ 以下，剝離靜電壓為 $\pm 0 \sim 0.5$ kV。此外，在本發明中，所謂的「 $\pm 0 \sim 0.5$ kV」的意思是指「 $0 \sim -0.5$ kV」和「 $0 \sim +0.5$ kV」，亦即「 $-0.5 \sim +0.5$ kV」。若表面電阻率大，則對剝離時因帶電而產生的靜電進行釋放的性能差，因此，通過使表面電阻率足夠小，能夠降低伴隨從被黏附體剝離黏著劑層時發生的靜電所產生的剝離靜電壓，能夠抑制對被黏附體的電控制電路等的影響。

【0110】 優選使本發明的黏著劑組合物交聯而成的黏著劑層（交聯後的黏著劑）的凝膠分數為 95~100%。由於凝膠分數如此高，在低剝離速度的情況下黏著力不會變得過大，降低了從共聚物中溶出未聚合單體或寡聚物的現象，從而能夠改善再加工性、高溫/高濕下的耐久性，並抑制被黏附體的污染。

【0111】 本發明的黏著膜是在樹脂膜的單面或雙面形成黏著劑層而成，所述黏著劑層是使本發明的黏著劑組合物交聯而成。另外，本發明的表面保護膜是在樹脂膜的單面形成黏著劑層而成，所述黏著劑層是使本發明的黏著劑組合物交聯而成。在本發明的黏著劑組合物中，由於以良好的平衡性配合有上述（A）~（F）的各成分，所以具有優良的抗靜電性能，在低剝離速度和高剝離速度下的黏著力的平衡性優良，並且耐久性能以及再加工性能（用

原子筆隔著黏著劑層在表面保護膜上進行描繪後，沒有向被黏附體轉移污染)也優良。因此，可優選使用作為偏光板的表面保護膜。

【0112】本發明的黏著膜和表面保護膜中，作為樹脂膜或者保護黏著劑層的剝離膜(隔膜)的基材，可以使用聚酯膜等。

【0113】另外，對樹脂膜而言，可在樹脂膜的與形成有黏著劑層一側相反的面上，實施通過矽酮類、氟類的脫模劑或塗層劑、二氧化矽微粒等進行的防汗處理，可實施通過抗靜電劑的塗布或混入等進行的抗靜電處理。

【0114】另外，對剝離膜而言，在與黏著劑層的黏著面進行貼合一側的面上，實施通過矽酮類、氟類的脫模劑等進行的脫模處理。

【0115】 實施例

【0116】下面，基於實施例具體說明本發明。

【0117】 <丙烯酸共聚物的製造>

【0118】 [實施例1]

【0119】向配備有攪拌器、溫度計、回流冷凝器和氮導入管的反應裝置中導入氮氣，從而用氮氣置換了反應裝置內的空氣。然後，向反應裝置中加入100重量份的丙烯酸2-乙基己酯、3.5重量份的丙烯酸8-羥基辛酯。然後，經過2小時後，滴入0.1重量份作為聚合引發劑的偶氮二異丁腈，在65℃下使其反應6小時，獲得了重均分子量為50萬的用於實施例1的丙烯酸共聚物溶液1。取丙烯酸共聚物的一部分，用作後述的酸值測定試樣。

【0120】 [實施例2~6和比較例1~3]

【0121】除了如表1中的(A)、(B)、(I)和(F-2)所示地分別調整了各單體的組成以外，與上述用於實施例1的丙烯酸共聚物溶液1同樣地進行操作，獲得了用於實施例2~6和比較例1~3中的丙烯酸共聚物溶液。

【表1】

	(A)	(B)	(I)	(F-2)
實施例 1	2EHA (100)	8HOA (3.5)	-	-
實施例 2	IOA (100)	6HHA (2.5)	-	-
實施例 3	2EHA (90) BA (10)	4HBA (2.0)	CEA (0.4) I-2 (5.0)	-
實施例 4	2EHA (100)	HEA (3.5)	I-1 (0.5) I-4 (5.0)	-
實施例 5	IOA (50) 2EHA (50)	HEA (2.5) 6HHA (1.5)	I-3 (5.0) I-5 (2.0)	-
實施例 6	IOA (90) BA (10)	4HBA (3.5)	-	F-2-1 (1.0)
比較例 1	2EHA (100)	-	-	-
比較例 2	2EHA (90) BA (10)	HEA (3.5)	-	-
比較例 3	IOA (100)	-	AAc (1.5)	-

【0122】 <黏著劑組合物和表面保護膜的製造>

【0123】 [實施例 1]

【0124】對按照如上所述製造的實施例1的丙烯酸共聚物溶液1，加入1.5重量份1-辛基吡啶鎊六氟磷酸鹽、4.0重量份乙醯丙酮並進行攪拌後，加入1.5重量份六亞甲基二異氰酸酯化合物的異氰脲酸酯（商品名Coronate HX（コロネートHX））、0.05重量份的三(2,4-戊二酮)鐵（III）後攪拌混合，獲得了實施例1的黏著劑組合物。將該黏著劑組合物塗布於由塗有矽酮樹脂的聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜構成的剝離膜上，然後在90℃下進行乾燥而去除溶劑，獲得了黏著劑層厚度為25 μm的黏著片。

【0125】 然後，準備一個面上實施有抗靜電處理和防汗處理的聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜，並將黏著片轉移至該聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜的與實施有抗靜電處理和防汗處理的面相反的面上，獲得了具有「實施有抗靜電處理和防汗處理的PET膜/黏著劑層/剝離膜（塗有矽酮樹脂的PET膜）」的層疊構成的實施例1的表面保護膜。

【0126】〔實施例2~6和比較例1~3〕

【0127】除了如表2的（C）~（F）和（J）所示地分別調整了各添加劑的組成以外，與上述實施例1的表面保護膜同樣地進行操作，獲得了實施例2~6和比較例1~3的表面保護膜。

【表2】

	(C)		(D)	(E)	(F)	(J)
實施例 1	HX (1.5)	-	鐵螯合物 (0.05)	AA (4.0)	F-1 (1.5)	-
實施例 2	HL (1.5) D-127N (0.5)	-	鈦螯合物 (0.1)	AA (8.5)	F-2 (3.0)	-
實施例 3	D-140N (0.5) Coronate L (0.5)	G-1 (0.5)	鐵螯合物 (0.03)	AA (8.0)	F-3 (2.0)	-
實施例 4	HX (1.5) Coronate L (0.5)	-	鈦螯合物 (0.05)	AA (6.0)	F-4 (2.0)	J-1 (0.05)
實施例 5	HL (1.5) D-110N (0.5)	-	鐵螯合物 (0.03)	AA (10)	F-5 (1.5)	J-2 (0.1)
實施例 6	HX (1.5) D-127N (0.6)	G-2 (0.5)	鐵螯合物 (0.04)	EtAcAc (20)	-	J-3 (0.1)
比較例 1	-	-	-	-	F-1 (0.5)	-
比較例 2	HX (4.5)	G-3 (0.5)	鐵螯合物 (0.05)	AA (0.6)	F-6 (1.0) F-7 (1.0)	-
比較例 3	HX (5.5)	-	DOTL (0.03)	AA (0.1)	F-3 (2.5)	-

【0128】 表1和表2是將表示各成分配合比的整個表分成兩個部分的表，括弧內的數值均表示以（A）組的合計量設為100重量份而求出的各成分重量份的數值。另外，將（E）/（D）的比值示於表3中。另外，將與表1和表2中

使用的各成分的縮寫對應的化合物名稱示於表4和表5中。此外，Coronate（コ
ロネート、註冊商標）HX、Coronate HL和Coronate L是日本聚氨酯工業股份
有限公司（Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.）的商品名稱，Takenate
（タケネート、註冊商標）D-140N、D-127N、D-110N是三井化學股份有限
公司的商品名稱，Desmodur（デスモジュール、註冊商標）N3400是Sumika
Bayer Urethane Co., Ltd.（住化バイエルウレタン股份有限公司）的商品名稱。

【0129】在表1，將（F）抗靜電劑中的共聚於共聚物中的（F-2）含丙烯
醯基的離子性化合物和聚合後添加的（F）抗靜電劑，分別記載於不同的欄中。

【表3】

	(E) / (D)
實施例 1	80
實施例 2	85
實施例 3	267
實施例 4	120
實施例 5	333
實施例 6	500
比較例 1	-
比較例 2	12
比較例 3	3

【表4】

組	縮寫	化合物名稱
(A) 組	2EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
	IOA	丙烯酸異辛酯
	BA	丙烯酸丁酯
(B) 組	8HOA	丙烯酸 8-羥基辛酯
	6HHA	丙烯酸 6-羥基己酯
	4HBA	丙烯酸 4-羥基丁酯
	HEA	丙烯酸 2-羥基乙酯
(I) 組	AAc	丙烯酸
	CEA	丙烯酸羧乙酯

	I-1	2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸
	I-2	聚丙二醇單丙烯酸酯 (n=12)
	I-3	丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯 (n=8)
	I-4	甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯 (n=9)
	I-5	二甲基丙烯醯胺
(F-2) 組	F-2-1	丙烯酸二甲基胺基甲酯六氟磷酸甲基鹽

【表5】

組	縮寫	化合物名稱
(C) 組	HX	Coronate HX (HDI 異氰脲酸酯)
	HL	Coronate HL (HDI 加成物)
	D-140N	Takenate D-140N (IPDI 加成物)
	Coronate L	Coronate L (TDI 的 TMP 加成物)
	D-127N	D-127N (氫化 XDI 的異氰脲酸酯)
	D-110N	D-110N (XDI 的 TMP 加成物)
	G-1	合成例 1
	G-2	合成例 2
	G-3	Desmodur N3400 (含脲二酮 (uretdione) 環的二異氰酸酯化合物)
(D) 組	DOTL	二月桂酸二辛基錫
	鈦螯合物	三乙醯丙酮鈦
	鐵螯合物	三(2,4-戊二酮)鐵 (III) (Tris(2,4-pentanedionato)iron(III))
(E) 組	AA	乙醯丙酮
	EtAcAc	乙醯乙酸乙酯
(F) 組	F-1	1-辛基吡啶鎊六氟磷酸鹽
	F-2	1-壬基吡啶鎊六氟磷酸鹽
	F-3	2-甲基-1-十二烷基吡啶鎊六氟磷酸鹽
	F-4	1-辛基吡啶鎊十二烷基苯磺酸鹽
	F-5	1-十二烷基吡啶鎊硫氰酸鹽
	F-6	1-十二烷基吡啶鎊十二烷基苯磺酸鹽
	F-7	4-甲基-1-辛基吡啶鎊六氟磷酸鹽
(J) 組	J-1	聚醚改性矽氧烷化合物 (HLB=7)
	J-2	聚醚改性矽氧烷化合物 (HLB=9)
	J-3	聚醚改性矽氧烷化合物 (HLB=14)

【0130】 <二官能異氰酸酯化合物的合成>

【0131】 合成例1和2的二官能異氰酸酯化合物採用下述方法合成。即，如表6和表7所示，將二異氰酸酯與二醇化合物以莫耳比NCO/OH=16的比率混

合，在120°C下反應3小時，然後，採用薄膜蒸發裝置在減壓下去除未反應的二異氰酸酯，獲得了所要的二官能異氰酸酯化合物。

【表6】

	合成例 1 G-1	合成例 2 G-2
二異氰酸酯化合物	HDI	HDI
二醇化合物	H-1	H-2

【表7】

組	縮寫	化合物名稱
(H) 組	H-1	聚乙二醇 (PEG) (分子量 400)
	H-2	2,2-二甲基-1,3-丙二醇單經基新戊酸酯

【0132】 <試驗方法和評價>

【0133】 在23°C、50%RH的環境下，將實施例1~6和比較例1~3的表面保護膜老化7天後，剝掉剝離膜（塗有矽酮樹脂的PET膜），從而使黏著劑層外露，並作為測定表面電阻率的試樣。

【0134】 進而，將該黏著劑層外露的表面保護膜，通過黏著劑層貼合於已黏貼在液晶單元上的偏光板的表面，放置1天後在50°C、5個大氣壓下進行高壓鍋處理20分鐘，進一步在室溫下放置12小時後，用作測定黏著力、剝離靜電壓、再加工性和耐久性的試樣。

【0135】 <黏著力>

【0136】 採用拉伸試驗機，以低剝離速度（0.3 m/min）和高剝離速度（30 m/min），朝180°方向剝離上述所得到的測定試樣（將25 mm寬的表面保護膜貼合於偏光板表面而成的試樣），測定了剝離強度，並將該剝離強度作為黏著力。

【0137】 <表面電阻率>

【0138】在老化後、貼合於偏光板之前，剝掉剝離膜（塗有矽酮樹脂的PET膜）而使黏著劑層外露，採用電阻率儀（型號HirestaUP-HT450（ハイレスタUP-HT450）三菱化學分析技術股份有限公司（Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.）製造），測定黏著劑層的表面電阻率。

【0139】<剝離靜電壓>

【0140】採用高精度靜電感測器SK-035、SK-200（基恩士股份有限公司（Keyence Corporation）製造），測定當對上述所得到的測定試樣以30 m/min的拉伸速度進行180°剝離時，偏光板帶電而產生的電壓（靜電壓），將測定值的最大值作為剝離靜電壓。

【0141】<再加工性>

【0142】用原子筆在上述得到的測定試樣的表面保護膜上進行描繪（載荷為500 g、來回3次）後，從偏光板剝離表面保護膜，觀察偏光板的表面，確認是否向偏光板轉移污染。評價目標基準：當沒有向偏光板轉移污染時評價為「○」；當確認沿著原子筆描繪的軌跡至少向局部轉移了污染時評價為「△」；當確認沿著原子筆描繪的軌跡有污染轉移並且從黏著劑表面也確認有黏著劑的脫離時評價為「×」。

【0143】<貯存期>

【0144】配合（C）～（F）和（J）的添加劑之後馬上測定黏著劑組合物的黏度 η_0 （初期黏度），進而在密閉狀態下23°C×8小時放置黏著劑組合物後測定了黏著劑組合物的黏度 η_1 （8小時後的黏度）。作為貯存期的指標，求出了以 η_0 為1.0時的 η_1 的值，即 η_1/η_0 之比。評價目標基準如下：在8小時後的黏

度低於初期黏度的1.25倍時評價為「○」，在1.25倍以上且低於1.50倍時評價為「△」，在1.50倍以上或者經過8小時放置而發生凝膠化時評價為「×」。

【0145】 <耐久性>

【0146】 在60℃、90%RH環境下放置上述所得到的測定試樣250小時後，將其取出置於室溫下進一步地放置12小時，然後測定黏著力，確認與初期黏著力相比較是否有明顯的增加。評價目標基準：當試驗後的黏著力是初期黏著力的1.5倍以下的情況評價為「○」、超過1.5倍的情況評價為「×」。

【0147】 將評價結果顯示於表8中。另外，在表面電阻率中，通過「mE+n」來表示「 $m \times 10^{+n}$ 」（其中，m為任意的實數，n為正整數）。

【表8】

	0.3 m/min 下的黏著力 (N/25mm)	30 m/min 下 的黏著力 (N/25mm)	黏著劑層的 表面電阻率 (Ω/\square)	黏著劑層的 剝離靜電壓 (kV)	再加工性	貯存期	耐久性
實施例 1	0.07	0.8	2.34E+11	-0.2	○	○	○
實施例 2	0.07	0.6	7.86E+10	-0.3	○	○	○
實施例 3	0.07	0.6	5.58E+10	-0.3	○	○	○
實施例 4	0.06	0.6	3.01E+11	-0.4	○	○	○
實施例 5	0.06	0.6	4.50E+11	-0.3	○	○	○
實施例 6	0.08	0.9	3.46E+11	-0.3	○	○	○
比較例 1	25.5	28	1.20E+12	-1.5	×	○	×
比較例 2	0.07	0.08	3.71E+11	+1.2	○	×	×
比較例 3	無法塗布	無法塗布	無法塗布	無法塗布	無法塗布	×	無法塗布

【0148】 對實施例1~6的表面保護膜而言，在低剝離速度0.3 m/min下的黏著力是0.05~0.1N/25mm，在高剝離速度30 m/min下的黏著力是1.0N/25mm以下；表面電阻率在 $9.0 \times 10^{+11} \Omega/\square$ 以下，剝離靜電壓為 $\pm 0 \sim 0.5$ kV；並且，在使用原子筆隔著黏著劑層在表面保護膜進行描繪後，沒有向被黏附體轉移

汙染，貯存期長且在60°C、90%RH的環境下放置250小時後的耐久性也是優良的。

【0149】亦即，具有優良的抗靜電性能、在低剝離速度和高剝離速度下黏著力的平衡性優良、並且貯存期長、耐久性和再加工性也優良。

【0150】另外，對實施例1~6的表面保護膜而言，由於黏著劑組合物中不含有機錫化合物，因此安全性高。

【0151】對比較例1的表面保護膜而言，可能是由於不含有作為交聯劑的(C)二官能以上的異氰酸酯化合物的緣故，其在低剝離速度0.3 m/min和高剝離速度30 m/min下的黏著力過大，表面電阻率和剝離靜電壓高，再加工性和耐久性差。

【0152】對比較例2的表面保護膜而言，可能是由於(E)酮-烯醇互變異構體化合物相對於(D)金屬螯合物的交聯催化劑的比例小的緣故，其剝離靜電壓高，貯存期短，且耐久性差。

【0153】比較例3的表面保護膜，可能是由於(E)酮-烯醇互變異構體化合物相對於(D)金屬螯合物的交聯催化劑的比例小的緣故，其貯存期變得過短，由於在塗布前已進行了交聯，因此無法進行塗布。

【0154】如此地，對比較例1~3的表面保護膜而言，無法同時滿足具有優良的抗靜電性能，在低剝離速度和高剝離速度下黏著力的平衡性優良，並且貯存期長、耐久性和再加工性也優良等全部的性能要求。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種黏著劑組合物，其含有丙烯酸共聚物、抗靜電劑和交聯劑，其特徵在於，

所述丙烯酸共聚物由將相對於100重量份的所述丙烯酸共聚物的

(A) 烷基的碳原子數為C4~C18的(甲基)丙烯酸酯單體中的至少一種以上合計50~98重量份，

(B) 含羥基的可共聚單體中的一種以上合計0.1~10重量份，以及作為可共聚單體，含羧基單體中的一種以上合計0~1重量份、不含羥基而含氮的乙烯基單體中的一種以上合計0~20重量份、和聚亞烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯單體中的一種以上合計0~50重量份共聚而得的共聚物構成；

所述抗靜電劑是熔點為25~50°C的離子性化合物；

相對於100重量份的所述丙烯酸共聚物，所述黏著劑組合物含有(D)金屬螯合物的交聯催化劑0.001~0.5重量份和(E)酮-烯醇互變異構體化合物0.1~200重量份，(E)/(D)的重量份比率為大於70且700以下。

【第2項】如請求項1所述的黏著劑組合物，其中，所述(B)含羥基的可共聚單體是從由(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、N-羥基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥乙基(甲基)丙烯醯胺所組成的化合物組中選出的至少一種以上。

【第3項】如請求項1或2所述的黏著劑組合物，其中，所述黏著劑組合物中的交聯催化劑為從由鋁螯合物、鈦螯合物、鐵螯合物所組成的組中選出的至少一種以上。

【第4項】一種黏著膜，其特徵在於，其是在樹脂膜的單面或雙面形成黏著劑層而成，所述黏著劑層是使請求項1～3中任一項所述的黏著劑組合物交聯而成。

【第5項】一種表面保護膜，其特徵在於，其是在樹脂膜的單面形成黏著劑層而成，所述黏著劑層是使請求項1～3中任一項所述的黏著劑組合物交聯而成。