

I645006

發明摘要

※ 申請案號：103141496

※ 申請日：103/11/28

※IPC 分類：C09J 151/06 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09J 7/00 (2018.01)

B32B 27/16 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

【發明名稱】

黏著劑樹脂組合物

【中文】

本發明提供一種可於室溫狀態下具備可剝離之程度之接著性，藉由熱熔而變得具有流動性，最終發生交聯而可將被接著物彼此牢固地貼合之新穎黏著劑樹脂組合物。

本發明提供一種黏著劑樹脂組合物，其特徵在於：其係含有丙烯酸系共聚物(A)100質量份、交聯劑(B)0.5~20質量份、及光聚合起始劑(C)0.1~5質量份者，並且丙烯酸系共聚物(A)係重量平均分子量為 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 之接枝共聚物，含有源自(甲基)丙烯酸酯之重複單元作為該接枝共聚物之主幹成分，含有源自數量平均分子量 5.0×10^2 以上且未達 6.0×10^3 之巨單體之重複單元作為該接枝共聚物之分枝成分，且於丙烯酸系共聚物(A)中以0.1~3 mol%之比率含有該源自巨單體之重複單元。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

黏著劑樹脂組合物

【技術領域】

本發明係關於一種使用巨單體之黏著劑樹脂組合物。尤其關於一種使用其而成形黏著片時容易使用之黏著劑樹脂組合物。

【先前技術】

巨單體係具有可聚合之官能基之高分子量單體。具有可藉由與其他單體進行共聚合而容易地合成接枝共聚物之特徵。並且，若使用巨單體而合成接枝共聚物，則可將物性不同之樹脂分別作為分枝成分與主幹成分而簡便且純度良好地組入，因此即便於黏接著劑領域，亦提出有各種使用此種巨單體之黏著劑組合物。

例如專利文獻1(日本專利特開平1-203412號公報)中，作為黏性、接著力、凝集力等黏著物性良好之黏著劑用樹脂組合物，揭示有如下之黏著劑用樹脂組合物，其包含藉由使數量平均分子量為1000~100000且玻璃轉移溫度為-20℃以下之巨單體、具有羥基或羧基之自由基聚合性單體及其他單體進行自由基聚合而獲得之接枝共聚物，且主幹聚合物之玻璃轉移溫度高於分枝聚合物之玻璃轉移溫度。

專利文獻2(日本專利特開平8-209095號公報)中，作為提昇高溫、高濕條件下之耐久性與再剝離性之方法，揭示有使用玻璃轉移溫度為40℃以上且數量平均分子量為2000~20000之含(甲基)丙烯酸酯基之巨單體0.2~3質量份、(甲基)丙烯酸烷基酯57~98.8質量份、含官能基之單體1~20質量份、及至少可與該(甲基)丙烯酸烷基酯共聚合之其他單體0~20質量份之共聚物(重量平均分子量50萬~200萬)的接

著劑。

專利文獻3(日本專利特開平11-158450號公報)中，作為可容易地接合於各種被接著體上，於接合後使之硬化而可發揮出與接著劑相應之接著力，且不易產生進行切斷加工時之黏接著劑自切斷面之滲出或切斷面彼此之接著的黏接著劑組合物，揭示有含有將(甲基)丙烯酸烷基酯單體與於全部單體成分中占1~30質量%之數量平均分子量Mn為1000~200000、玻璃轉移點T_g為30~150℃之巨單體進行共聚合而成之丙烯酸系黏著性聚合物、光陽離子聚合性化合物、及光陽離子光聚合起始劑的硬化型黏接著劑組合物。

專利文獻4(日本專利特開2011-219582號公報)中，作為即便於黏著帶之黏著層中以高含量含有填充劑之情形時黏著性亦優異、即便暴露於高溫下之情形時亦維持黏著性之感壓接著劑，提出有如下感壓接著劑，其含有以(甲基)丙烯酸系共聚物作為主幹聚合物且以(甲基)丙烯酸系巨單體作為分枝聚合物之(甲基)丙烯酸系接枝共聚物、交聯劑、及填充劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平1-203412號公報

[專利文獻2]日本專利特開平8-209095號公報

[專利文獻3]日本專利特開平11-158450號公報

[專利文獻4]日本專利特開2011-219582號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於以行動電話或移動終端等為中心之圖像顯示裝置之領域中，除薄壁化、高精密化以外，設計之多樣化亦不斷進展，隨之產生新課題。例如，於表面保護面板之周緣部，先前通常將黑色之隱蔽部印刷

為框狀，但隨著設計之多樣化，開始以黑色以外之顏色形成該框狀之隱蔽部。於以黑色以外之顏色形成隱蔽部之情形時，由於黑色以外之顏色之隱蔽性較低，故而有與黑色相比隱蔽部、即印刷部之高度增高之傾向。因此，對於用以貼合具備此種印刷部之構成構件之黏著劑，要求可追隨較大之印刷階差而填充至各角落之印刷階差追隨性。其中，於經由黏著劑而將膜貼合於例如形成有印刷部之表面保護面板上之情形時，可追隨印刷階差而填充至各角落，並且若黏著劑之表面變得不平滑，則膜產生應變或變形，故而對該黏著劑要求流動性。

因此，本發明提供一種新穎黏著劑樹脂組合物，其可具備於通常狀態、即室溫狀態下可剝離之程度之接著性(稱為「黏性」)，並且若加熱至可熱熔之溫度則具有流動性，可追隨貼合面之階差部而填充至各角落，最終可使被接著物彼此牢固地接著。

[解決問題之技術手段]

本發明提出一種黏著劑樹脂組合物，其特徵在於：其係含有丙烯酸系共聚物(A)100質量份、交聯劑(B)0.5~20質量份、及光聚合起始劑(C)0.1~5質量份者，並且丙烯酸系共聚物(A)係重量平均分子量為 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 之接枝共聚物，含有源自(甲基)丙烯酸酯之重複單元作為該接枝共聚物之主幹成分，含有源自數量平均分子量 5.0×10^2 以上且未達 6.0×10^3 之巨單體之重複單元作為該接枝共聚物之分枝成分，且於丙烯酸系共聚物(A)中以0.1~3 mol%之比率含有該源自巨單體之重複單元。

[發明之效果]

本發明所提出之黏著劑樹脂組合物可藉由規定構成作為基礎樹脂之丙烯酸系共聚物(A)之巨單體之數量平均分子量及其共聚合之比率、進而丙烯酸系共聚物(A)之重量平均分子量等，而於室溫狀態下維持充分之保持力，並且發揮出可剝離之程度之接著性(稱為「黏

性」)。又，可藉由加熱至巨單體之玻璃轉移溫度以上，而使黏著劑組合物具有流動性。並且，最終可藉由照射光線、即活性能量線，而使被接著物彼此牢固地貼合。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

繼而，基於實施形態例而說明本發明。但是，本發明並不限定於以下所說明之實施形態。

<本黏著劑樹脂組合物>

本發明之實施形態之一例之黏著劑樹脂組合物係含有丙烯酸系共聚物(A)、交聯劑(B)、及光聚合起始劑(C)之黏著劑樹脂組合物(稱為「本黏著劑樹脂組合物」)。

<丙烯酸系共聚物(A)>

丙烯酸系共聚物(A)係重量平均分子量為 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 之接枝共聚物，含有源自(甲基)丙烯酸酯之重複單元作為該接枝共聚物之主幹成分，含有源自巨單體之重複單元作為該接枝共聚物之分枝成分。(分子量)

重要的是丙烯酸系共聚物(A)之重量平均分子量為 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 。

藉由使丙烯酸系共聚物(A)之重量平均分子量為 5.0×10^4 以上，可提高作為黏著劑組合物之耐久性，又，若該重量平均分子量超過 5.0×10^5 ，則例如難以於 80°C 左右之溫度下進行加熱熔融(熱熔)，另一方面，若該重量平均分子量為 5.0×10^5 以下，則可將黏著劑組合物之黏度設為適當之範圍，例如可提高塗敷性。

就此種觀點而言，重要的是丙烯酸系共聚物(A)之重量平均分子量為 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ ，其中較佳為 1.2×10^5 以上或 4.5×10^5 以下，其中

更佳為 1.5×10^5 以上或 4.0×10^5 以下。

(結構)

丙烯酸系共聚物(A)較佳為具備含有源自(甲基)丙烯酸酯之重複單元之共聚物成分作為主幹成分，另一方面，具備巨單體作為分枝成分的接枝共聚物。

(主幹成分)

丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分較佳為包含含有源自(甲基)丙烯酸酯之重複單元之共聚物成分。

構成丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分之共聚物成分之玻璃轉移溫度較佳為 $-70 \sim 0^\circ\text{C}$ 。此時，所謂共聚物成分之玻璃轉移溫度，意指根據Fox之計算式由該共聚物各成分之均聚物所獲得之聚合物之玻璃轉移溫度與構成比率所算出之值。

再者，所謂Fox之計算式係指藉由以下之式所求出之計算值，可使用聚合物手冊[PolymerHandBook, J. Brandrup, Interscience, 1989]中記載之值求出。

$$1/(273+T_g) = \sum(W_i/(273+T_{gi}))$$

[式中， W_i 表示單體*i*之重量分率， T_{gi} 表示單體*i*之均聚物之 $T_g(^{\circ}\text{C})$]

構成丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分之共聚物成分之玻璃轉移溫度會對室溫狀態下之本黏著劑樹脂組合物之柔軟性、或本黏著劑樹脂組合物向被接著體之潤濕性、即接著性產生影響，故而為了使本黏著劑樹脂組合物於室溫狀態下具有適度之接著性(黏性)，該玻璃轉移溫度較佳為 $-70^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ ，其中尤佳為 -65°C 以上且 -5°C 以下，其中尤佳為 -60°C 以上且 -10°C 以下。

但是，即便該共聚物成分之玻璃轉移溫度為相同溫度，亦可藉由調整分子量而調整黏彈性。例如可藉由減小該共聚物成分之分子

量，而使其更柔軟化。

作為構成丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分之單體單元之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等。

又，丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分較佳為含有疏水性之(甲基)丙烯酸酯、及親水性之(甲基)丙烯酸酯作為結構單元。疏水性之(甲基)丙烯酸酯可抑制丙烯酸系共聚物(A)之吸水，或調整丙烯酸系共聚物(A)之相對介電常數等電氣特性，故而較佳。

另一方面，若丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分僅由疏水性單體構成，則可見濕熱白化之傾向，故而較佳為亦將親水性單體導入至主幹成分。

具體而言，作為上述丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分，可列舉：將疏水性之(甲基)丙烯酸酯、親水性之(甲基)丙烯酸酯、及巨單體之末端之聚合性官能基進行無規共聚合而成之共聚物成分。

此處，作為上述疏水性之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(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)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸山萸酯等。

此外，亦可列舉：(甲基)丙烯酸異苜酯、(甲基)丙烯酸環己酯、

(甲基)丙烯酸3,5,5-三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯、丙烯酸萘烯酯或其衍生物、氫化松香丙烯酸酯或其衍生物等具有脂肪族環狀結構之(甲基)丙烯酸酯或苯乙烯等。

其中，(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有長鏈烷基結構之單體、或具有環狀結構之單體於調整丙烯酸系聚合體(A)之相對介電常數之情形時可有效地使用。

作為上述親水性之(甲基)丙烯酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯等含羥基之(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸、六氫鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、六氫鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯醯氧基丙酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯醯氧基丙酯、順丁烯二酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、順丁烯二酸2-(甲基)丙烯醯氧基丙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯醯氧基丙酯、丁烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、伊康酸、順丁烯二酸單甲酯、伊康酸單甲酯等含羧基之單體，(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯等含胺基之(甲基)丙烯酸酯系單體，(甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(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、順丁烯二醯胺、順丁烯二醯亞胺等含有醯胺基之單體，乙烯基吡咯啉酮、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑等雜環系鹼性單體等。此外，可列舉：(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯或(甲基)丙烯醯基嗎啉等具有環狀醚結構之單體、或(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯等。

(分枝成分)

對於丙烯酸系共聚物(A)，重要的是導入巨單體作為接枝共聚物之分枝成分。

巨單體意指末端具有聚合性官能基之高分子量單體。本黏著劑樹脂組合物之巨單體之數量平均分子量為 5.0×10^2 以上且未達 6.0×10^3 。

若作為丙烯酸系共聚物(A)之分枝成分所導入之巨單體之數量平均分子量為 5.0×10^2 以上，則可獲得因巨單體所產生之凝集力之效果。又，若該巨單體之數量平均分子量未達 6.0×10^3 ，則可一面維持黏著物性一面設為適當之黏度。因此，若為上述範圍，則可於室溫狀態下維持充分之保持力，可藉由加熱而獲得流動性。

就該觀點而言，該巨單體之數量平均分子量較佳為 5.0×10^2 以上且未達 6.0×10^3 ，其中進而更佳為 8.0×10^2 以上或 5.5×10^3 以下，其中進而更佳為 1.0×10^3 以上或 4.5×10^3 以下。

又，上述巨單體之數量平均分子量相對於丙烯酸系共聚物(A)之數量平均分子量的比率較佳為 $0.0025 \sim 0.6$ ，其中進而較佳為 0.005 以上或 0.3 以下，其中進而更佳為 0.008 以上或 0.2 以下，其中進而更佳為 0.01 以上或 0.1 以下。

又，巨單體之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為高於構成上述丙烯酸系共聚物(A)之共聚物成分之玻璃轉移溫度。

具體而言，巨單體之玻璃轉移溫度(Tg)會對本黏著劑樹脂組合物之加熱熔融溫度(熱熔溫度)產生影響，因此巨單體之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為 $30^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ，其中進而較佳為 40°C 以上且 110°C 以下，其中進而較佳為 50°C 以上且 100°C 以下。

若為此種玻璃轉移溫度(Tg)，則藉由調整分子量，可保持優異之加工性或保管穩定性，並且可以於 80°C 附近熱熔之方式進行調整。

再者，巨單體之玻璃轉移溫度可利用示差掃描熱量計(DSC，

Differential Scanning Calorimetry)進行測定。

又，如上所述，為了可於室溫狀態下具有作為黏著劑組合物之充分之保持力，於加熱至適度之溫度之情形時獲得良好之流動性，亦重要的是調整巨單體之含量。

就該觀點而言，源自巨單體之重複單元重要的是於丙烯酸系共聚物(A)中以0.1 mol%~3 mol%之比率含有，其中較佳為0.2 mol%以上或2.5 mol%以下，其中較佳為0.3 mol%以上或2 mol%以下。

(構成巨單體之成分)

作為構成上述巨單體之成分，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(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)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸山萘酯等。此外，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯，(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯等含羥基之(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸、六氫鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙酯、六氫鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基丙酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基丙酯、順丁烯二酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙酯、順丁烯二酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基丙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯酸醯氧基丙酯、丁烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、伊康酸、順丁烯二酸單

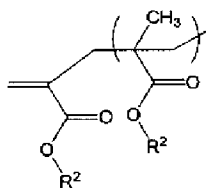
甲酯、伊康酸單甲酯等含羧基之單體，順丁烯二酸酐、伊康酸酐等含酸酐基之單體，(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-環氧丁酯等含環氧基之單體，(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯等含胺基之(甲基)丙烯酸酯系單體，(甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、順丁烯二醯胺、順丁烯二醯亞胺等含有醯胺基之單體，乙烯基吡咯啉酮、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑等雜環系鹼性單體，苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基系單體，甲氧基乙二醇烯丙醚、甲氧基聚乙二醇烯丙醚、甲氧基聚丙二醇烯丙醚、丁氧基聚乙二醇烯丙醚、丁氧基聚丙二醇烯丙醚、甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚、丁氧基聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚等末端烷氧基烯丙基化聚醚單體，(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異苄酯等。其中，較佳為不含有含羧基之單體。

再者，該等可單獨使用，亦可將複數種進行共聚合。

(末端之聚合性官能基)

作為巨單體之末端聚合性官能基，例如可列舉：甲基丙烯醯基、丙烯醯基、乙烯基或下述結構式所表示之末端聚合性官能基等。

[化1]



(巨單體之製造方法)

巨單體可藉由公知方法而製造。作為巨單體之製造方法，例如可列舉：使用鈷鏈轉移劑進行製造之方法、將 α -甲基苯乙烯二聚物等 α 取代不飽和化合物用作鏈轉移劑之方法、將聚合性基進行化學鍵結之方法、及藉由熱分解所進行之方法。該等中，作為巨單體之製造方法，就製造步驟數較少、使用鏈轉移常數較高之觸媒之方面而言，較佳為使用鈷鏈轉移劑進行製造之方法。再者，使用鈷鏈轉移劑進行製造之情形時之巨單體之末端聚合性官能基具有上述(結構式1)之結構。

作為使用鈷鏈轉移劑而製造巨單體之方法，例如可列舉：塊狀聚合法、溶液聚合法及懸浮聚合法、乳化聚合法等水系分散聚合法。
(丙烯酸系共聚物(A)之製造方法)

於本黏著劑樹脂組合物中，丙烯酸系共聚物(A)可藉由將成為主幹成分之結構單元之(甲基)丙烯酸酯單體、與上述巨單體進行共聚合而獲得。

作為丙烯酸系共聚物(A)之製造方法，可藉由溶液聚合法、懸浮聚合法及乳化聚合法等公知聚合方法而製造1種或2種以上之(甲基)丙烯酸酯單體、與另外製備之巨單體之混合物。於本黏著劑樹脂組合物中，由於係作為黏著劑樹脂組合物而使用，故而較佳為溶液聚合法。

再者，於丙烯酸系共聚物(A)中，除了以(甲基)丙烯酸酯作為結構單元之主幹成分、及以巨單體作為分枝成分之接枝共聚物以外，亦包含分別以(甲基)丙烯酸酯、與巨單體作為結構單元之嵌段聚合物、或將(甲基)丙烯酸酯進行均聚合而成之共聚物等作為副產物。

於本發明中係測定並計算作為全部生成接枝共聚物者之丙烯酸系共聚物(A)之分子量及巨單體之含量。

<交聯劑(B)>

作為交聯劑(B)，可適宜選擇：環氧交聯劑或異氰酸酯交聯劑、

包含氧雜環丁烷化合物、矽烷化合物、丙烯酸系化合物等之交聯劑。其中，就反應性、或所獲得之硬化物之強度之方面而言，較佳為具有2個以上(甲基)丙烯酸基之多官能(甲基)丙烯酸酯。

作為此種多官能(甲基)丙烯酸酯，例如除1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(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、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A聚丙氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚F聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改性三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三(丙烯酸酯氧基乙基)酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇酯之 ϵ -己內酯加成物之二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯等紫外線硬化型之多官能單體類以外，亦可列舉聚酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯低聚物類。

交聯劑(B)之含量並無特別限制。作為標準，相對於丙烯酸系共聚物(A)100質量份為0.5~20質量份，其中較佳為1質量份以上或15質量份以下，其中較佳為2質量份以上或10質量份以下之比率。

藉由以上述範圍含有交聯劑(B)，可兼顧未交聯狀態下之黏著片之形狀穩定性、與交聯後之黏著片之耐發泡可靠性。

<光聚合起始劑(C)>

光聚合起始劑(C)係發揮作為上述交聯劑(B)之交聯反應之反應起始助劑之功能。可適當使用：以活性能量線作為誘因而產生自由基之有機過氧化物、或光聚合起始劑等。其中，光聚合起始劑、尤其是對波長380 nm以下之紫外線產生感應之光聚合起始劑就容易控制交聯反應之觀點而言較佳。

光聚合起始劑根據自由基產生機制而大致分為2種，大致分為：可使光聚合性起始劑本身之單鍵進行斷鍵分解而產生自由基之裂解型光聚合起始劑；及可使經光激發之起始劑與體系中之氫供與體形成激發錯合物而使氫供與體之氫轉移之奪氫型光聚合起始劑。

其中，裂解型光聚合起始劑於藉由光照射而產生自由基時會發生分解而成為別的化合物，一旦被激發，便不再具備作為反應起始劑之功能。因此，不易於交聯反應結束後之黏著片中作為活性物質而殘存，而無對黏著片造成不希望產生之光劣化等之可能性，故而較佳。

另一方面，奪氫型之光聚合起始劑於因照射紫外線等活性能量線引起之自由基產生反應時，不會產生如裂解型光聚合起始劑時之分解物，故而不易於反應結束後成為揮發成分，而於可降低對被接著體之損傷之方面有用。

作為上述裂解型光聚合起始劑，例如可列舉：安息香丁醚、苯偶醯二甲基縮酮、2-羥基苯乙酮、二苯基-2,4,6-三甲基苯甲醯基氧化膦或其等之衍生物等。

作為上述奪氫型光聚合起始劑，例如可列舉：二苯甲酮、米其勒酮、2-乙基蒽醌、9-氧硫吡啶或其衍生物等。

但是，作為光聚合起始劑，並不限定於上述所列舉之物質。本

黏著劑樹脂組合物可使用裂解型光聚合起始劑及奪氫型光聚合起始劑中之任一種，亦可將兩者組合而使用。

光聚合起始劑(C)之含量並無特別限制。作為標準，相對於丙烯酸系共聚物(A)100質量份，以0.1~5質量份之比率含有，其中較佳為以0.5質量份以上或5質量份以下之比率含有，其中較佳為以1質量份以上或3質量份以下之比率含有。

藉由將光聚合起始劑(C)之含量設為上述範圍，可獲得對活性能量線之適度之反應感度。

<其他成分(D)>

本黏著劑樹脂組合物亦可含有通常調配至黏著劑組合物中之公知成分作為上述以外之成分。例如視需要亦可適當含有：黏著賦予樹脂、或抗氧化劑、光穩定劑、金屬減活劑、抗老化劑、吸濕劑、防銹劑、抗水解劑等各種添加劑。

又，視需要亦可適當含有反應觸媒(三級胺系化合物、四級銨系化合物、月桂酸錫化合物等)。

<本黏著劑樹脂組合物之物性>

關於本黏著劑樹脂組合物(未交聯狀態)之依據JIS Z 0237所求出之保持力，較佳為將使黏著劑樹脂組合物賦形為厚度150 μm 之片狀，以面積20 mm \times 20 mm接著於SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)板上，並於40 $^{\circ}\text{C}$ 之環境下施加500 gf之負荷時之掉落時間設為20分鐘以上。

本黏著劑樹脂組合物較佳為對賦形為厚度150 μm 之片狀並夾在鈉鈣玻璃(厚度0.5 mm)與環烯烴聚合物膜(厚度100 μm)之間之積層體照射紫外線而使黏著片硬化後之霧度(JIS K7136)未達10%，更佳為未達5%。

又，本黏著劑樹脂組合物較佳為對於對賦形為厚度150 μm 之片

狀並夾在鈉鈣玻璃(厚度0.5 mm)與環烯烴聚合物膜(厚度100 μm)之間之積層體照射紫外線而使黏著片硬化而成之積層體，於65℃、90%RH之濕熱環境下保管100小時後，於23℃、50%RH之室溫環境下保管2小時後之霧度(JIS K7136)未達10%，更佳為未達5%。

<用途>

本黏著劑樹脂組合物尤其適合於進行片材成形而用作黏著片之用途。

如此由本黏著劑樹脂組合物所製作之黏著片(稱為「本黏著片」)不僅透明且具備接著性，亦可在不會因加熱而於黏著片內殘留應變之情況下追隨貼合面之階差部而填充至各角落，進而可在不損害處理時之作業性之情況下維持高溫或高濕環境下之耐發泡性。

因此，本黏著片可適宜地用於在例如電腦、移動終端(PDA，Personal Digital Assistant)、遊戲機、電視(TV，TeleVision)、汽車導航、觸控面板、手寫板等、使用LCD(Liquid Crystal Display，液晶顯示裝置)、PDP(Plasma Display Panel，電漿顯示器)或EL(Electroluminescence，電致發光)等之圖像顯示面板的平面型圖像顯示裝置中，對圖像顯示面板貼合保護面板或觸控面板等透明面板或膜構件。

例如於行動電話之顯示畫面等中，採用於觸控面板膜等功能性膜上經由黏著片而積層表面保護面板之構成。此時，於該保護面板之背面，於周緣部附設隱蔽用印刷部(厚度5 μm~80 μm左右)，若黏著劑未充分進入至形成於隱蔽用印刷部之邊緣之階差部之內角部內，則氣泡會殘留而導致畫面之視認性下降。又，有於階差附近膜構件彎曲而變得外觀不良，或因膜彎曲引起之殘留應變成為起點，而於所積層之構件間引起發泡或剝離之虞。

就本黏著片而言，對於此種5 μm~20 μm左右之階差自不待言，

即便為50 μm ~80 μm 左右之階差，亦可在填充至階差之各角落而不殘留氣泡之情況下進行貼合。而且，即便被接著體之一者為具有彎曲性之膜構件，亦可藉由將該黏著片進行熱熔，而不使表面發生應變而平滑地整平，故而可在不使膜構件產生應變或變形之情況下將構件貼合一體化，並且藉由於貼合後使黏著片進行交聯，而即便於例如85 $^{\circ}\text{C}$ 左右之高溫環境下，亦可不使黏著片流動而維持高凝集力，故而耐發泡可靠性極其優異。因此，本黏著片可適宜地用於有在貼合面具備高印刷階差等之階差部或凹凸部之圖像顯示裝置構成構件之情形、尤其是將具備凹凸部之構件與彎曲性之膜構件進行貼合。

<用語之說明>

於本說明書中，於表述為「X~Y」(X、Y為任意之數字)之情形時，只要並無特別說明，則包含「X以上且Y以下」之含義而且亦包括「較佳為大於X」或「較佳為小於Y」之含義。

又，於表述為「X以上」(X為任意之數字)或「Y以下」(Y為任意之數字)之情形時，亦意圖包括「較佳為大於X」或「較佳為未達Y」之主旨。

[實施例]

以下，例示實施例及比較例，對本發明之黏著劑樹脂組合物更詳細地說明。但是，本發明並不限定於該等。

<巨單體(a-1)之合成>

向具備攪拌機、冷卻管、溫度計之聚合裝置中，添加去離子水900質量份、甲基丙烯酸2-磺基乙基鈉60質量份、甲基丙烯酸鉀10質量份及甲基丙烯酸(MMA)12質量份並進行攪拌，一面對聚合裝置內進行氮氣置換，一面升溫至50 $^{\circ}\text{C}$ 。向其中添加作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽0.08質量份，進而升溫至60 $^{\circ}\text{C}$ 。升溫後，使用滴加泵，以0.24質量份/分鐘之速度連續75分鐘滴加MMA。將反

應溶液於60℃下保持6小時後，冷卻至室溫，而獲得透明水溶液且固形物成分為10質量%之分散劑1。

向具備攪拌機、冷卻管、溫度計之聚合裝置中，添加去離子水145質量份、硫酸鈉0.1質量份及分散劑1(固形物成分10質量%)0.25質量份並進行攪拌，而製成均勻之水溶液。其次，添加甲基丙烯酸100質量份、作為鏈轉移劑之雙[(二氟硼基)二苯基乙醛酸]鈷(II)0.004質量份、作為聚合起始劑之2-乙基過氧己酸1,1,3,3-四甲基丁酯(PEROCTA O，日本油脂股份有限公司製造)0.4質量份，而製成水性懸浮液。

其次，對聚合裝置內進行氮氣置換，升溫至80℃並反應1小時，進而為了提高聚合率，升溫至90℃並保持1小時。其後，將反應液冷卻至40℃，而獲得包含聚合物之水性懸浮液。對該水性懸浮液進行過濾，利用去離子水將過濾物洗淨，並進行脫水，於40℃下乾燥16小時，而獲得巨單體(a-1)。該巨單體(a-1)之數量平均分子量為 2.5×10^3 。

< 巨單體(a-2)、(a-3)之製造 >

將起始劑、鏈轉移劑變更為表1所示之添加量，除此以外，以與巨單體(a-1)相同之方法進行製造。

[表1]

		a-1	a-2	a-3
組成	甲基丙烯酸(MMA)	100	100	100
聚合起始劑	2-乙基過氧己酸1,1,3,3-四甲基丁酯(PEROCTA O)	0.4	0.8	0.2
鏈轉移劑	雙[(二氟硼基)二苯基乙醛酸]鈷(II)	0.004	0.008	0.0017
數量平均分子量		2.5×10^3	1.4×10^3	5.1×10^3
玻璃轉移溫度[℃]		80	55	95

(評估方法)

關於巨單體之玻璃轉移溫度，使用示差掃描熱量計(RIGAKU股

份有限公司製造，DSC SmartRoder)，於氮氣環境下以5°C/min之升溫速度進行測定。再者，作為標準物質係使用氧化鋁。

關於巨單體之分子量，使用凝膠滲透層析法(GPC，Gel Permeation Chromatograph)(Tosoh股份有限公司製造，HLC-8320)進行測定。製備(甲基)丙烯酸系共聚物(A)之四氫呋喃溶液0.2質量%後，向安裝有TOSO公司製造之管柱(TSKgel SuperHZM-M×HZM-M×HZ2000，TSKguardcolumnSuperHZ-L)之裝置中注入上述溶液10 μl，於流量：0.35 ml/min、溶離液：四氫呋喃(穩定劑BHT)、管柱溫度：40°C之條件下進行測定，藉由標準聚苯乙烯換算而算出數量平均分子量(Mn)。

關於丙烯酸系共聚物(A)之分子量，使用凝膠滲透層析法(GPC)(Tosoh股份有限公司製造，HLC-8120)進行測定。製備(甲基)丙烯酸系共聚物(A)之四氫呋喃溶液0.3質量%後，向安裝有TOSO公司製造管柱(4根TSKgel SuperHM-H，TSKguardcolumn SuperH-H)之裝置中注入上述溶液20 μl，於流量：0.6 ml/min、溶離液：四氫呋喃(穩定劑BHT)、管柱溫度：40°C之條件下進行測定，藉由標準聚苯乙烯換算而算出數量平均分子量(Mw、Mn)。

[製造例1]

(丙烯酸系共聚物(A)之製法)

向具備攪拌裝置、溫度計、冷卻管、氮氣導入口之四口燒瓶中，添加乙酸乙酯40質量份、異丙醇4.5質量份、巨單體(a-1)15質量份，於氮氣流通下升溫至85°C。到達85°C後，歷時4.5小時滴加包含乙酸乙酯20質量份、丙烯酸正丁酯81質量份、丙烯酸4質量份、過氧化苯甲醯0.04質量份之混合物。滴加結束後保持1小時後，歷時1小時添加包含PEROCTA O 0.5質量份與乙酸乙酯10質量份之混合物。其後，保持2小時後，添加作為抗氧化劑之Irganox 1010 0.5質量份、乙

酸乙酯20.5質量份後，冷卻至室溫而獲得甲基丙烯酸系共聚物(A-1)。

將所獲得之丙烯酸系共聚物(A-1)之重量平均分子量、數量平均分子量、構成丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分之共聚物成分之玻璃轉移溫度、巨單體之數量平均分子量、巨單體之數量平均分子量相對於丙烯酸系共聚物(A-1)之數量平均分子量之比率、巨單體之玻璃轉移溫度、及丙烯酸系共聚物(A-1)中之巨單體mol%記載於表2。

[製造例2]

向具備攪拌裝置、溫度計、冷卻管、氮氣導入口之四口燒瓶中，添加乙酸乙酯10質量份、巨單體(a-2)10質量份、丙烯酸2-乙基己酯15質量份，於氮氣流通下升溫至85℃。到達85℃後，歷時4.5小時滴加包含乙酸乙酯20質量份、丙烯酸2-乙基己酯75質量份、過氧化苯甲醯0.04質量份之混合物。滴加結束後保持1小時後，歷時1小時添加包含PEROCTA O 0.5質量份與乙酸乙酯10質量份之混合物。其後，保持2小時後，添加作為抗氧化劑之Irganox 1010 0.5質量份、乙酸乙酯36.7質量份後，冷卻至室溫而獲得丙烯酸系共聚物(A-2)。

將所獲得之丙烯酸系共聚物(A-2)之物性記載於表2。

[製造例3]

向具備攪拌裝置、溫度計、冷卻管、氮氣導入口之四口燒瓶中，添加乙酸乙酯40質量份、異丙醇12質量份、巨單體(a-3)10質量份，於氮氣流通下升溫至85℃。到達85℃後，歷時4.5小時滴加包含乙酸乙酯20質量份、丙烯酸正丁酯90質量份、過氧化苯甲醯0.04質量份之混合物。滴加結束後保持1小時後，歷時1小時添加包含PEROCTA O 0.5質量份與乙酸乙酯10質量份之混合物。其後，保持2小時後，添加份作為抗氧化劑之Irganox 1010 0.5質量、乙酸乙酯20質量份後，冷卻至室溫而獲得甲基丙烯酸系共聚物(A-3)。

將所獲得之丙烯酸系共聚物(A-3)之物性記載於表2。

[表2]

丙烯酸系共聚物(A)		A-1	A-2	A-3
巨單體 (分枝部分)	a-1	15	-	-
	a-2	-	10	-
	a-3	-	-	10
其他單體 (主幹部分)	nBA	81	-	90
	2-EHA	-	90	-
	AA	4	-	-
主幹聚合物之Tg[°C]		-40.7	-55	-45
數量平均分子量		3.9×10^4	3.5×10^4	1.7×10^4
重量平均分子量		2.4×10^5	2.9×10^5	9.4×10^4
巨單體之數量平均分子量相對於丙烯酸系共聚物(A)之數量平均分子量之比率		0.06	0.04	0.3
丙烯酸系共聚物(A)中所含之巨單體量 [mol%]		0.87	1.44	0.28

[實施例1]

將藉由製造例1所製作之丙烯酸系共聚物(A-1)進行脫溶劑，而獲得固形樹脂。

對於丙烯酸系共聚物(A-1)之固形樹脂1 kg，均勻混合作為交聯劑(B)之三羥甲基丙烷環氧丙烯酸酯(B-1)100 g、作為光聚合起始劑(C)之二苯基-2,4,6-三甲基苯甲醯基氧化膦(C-1)15 g，而製作黏著劑樹脂組合物。

將該黏著劑樹脂組合物夾在經剝離處理之兩片聚對苯二甲酸乙二酯膜(各稱為「脫模膜」)間，使用貼合機以厚度成為150 μm之方式將該黏著劑樹脂組合物賦形為片狀，而製作黏著片1。

[實施例2]

使用甘油二甲基丙烯酸酯(B-2)100 g作為交聯劑(B)，除此以外，以與實施例1相同之方式製作黏著片2。

[實施例3]

將藉由製造例2所製作之丙烯酸系共聚物(A-2)進行脫溶劑，而獲得固形樹脂。

對於丙烯酸系共聚物(A-2)之固形樹脂1 kg，均勻混合作為交聯劑(B)之三羥甲基丙烷PO改性三丙烯酸酯(B-3)50 g、作為光聚合起始劑(C)之2,4,6-三甲基二苯甲酮與4-甲基二苯甲酮之混合物(C-2)15 g，而製作黏著劑樹脂組合物。

將該黏著劑樹脂組合物夾在經剝離處理之兩片聚對苯二甲酸乙二酯膜(各稱為「脫模膜」)間，使用貼合機以厚度成為150 μm之方式將該黏著劑樹脂組合物賦形為片狀，而製作黏著片3(厚度150 μm)。

[實施例4]

將藉由製造例3所製作之丙烯酸系共聚物(A-3)進行脫溶劑，而獲得固形樹脂。

對於丙烯酸系共聚物(A-3)之固形樹脂1 kg，均勻混合作為交聯劑(B)之季戊四醇三丙烯酸酯(B-4)150 g、作為光聚合起始劑(C)之2,4,6-三甲基二苯甲酮與4-甲基二苯甲酮之混合物(C-2)15 g，而製作黏著劑樹脂組合物。

將該黏著劑樹脂組合物夾在經剝離處理之兩片聚對苯二甲酸乙二酯膜(各稱為「脫模膜」)間，使用貼合機以厚度成為150 μm之方式將該黏著劑樹脂組合物賦形為片狀，而製作黏著片4(厚度150 μm)。

[比較例1]

使用不具有巨單體之丙烯酸系共聚物而製作透明雙面黏著片5。即，使用將甲基丙烯酸甲酯20質量份與丙烯酸丁酯80質量份進行無規共聚而成之丙烯酸系共聚物(A-4)(重量平均分子量： 4.0×10^5)作為丙烯酸系共聚物(A)，除此以外，以與實施例1相同之方式製作黏著片5。

[比較例2]

不調配交聯劑及光聚合起始劑而製作透明雙面黏著片6。

即，僅將實施例1中使用之丙烯酸系共聚物(A-1)夾在經剝離處理

之兩片聚對苯二甲酸乙二酯膜(各稱為「脫模膜」)間，使用貼合機以厚度成為150 μm 之方式將丙烯酸系共聚物(A-1)賦形為片狀，而製作黏著片6(厚度150 μm)。

[比較例3]

依據日本專利4971529號之實施例3而製作透明雙面黏著片7。

即，於將丙烯酸2-乙基己酯75質量份、乙酸乙酯20質量份、及丙烯酸5質量份進行無規共聚合而成之丙烯酸系共聚物(A-5)1 kg中，混合添加作為交聯劑(B)之王二醇二丙烯酸酯(B-5)50 g、作為光聚合起始劑(C)之4-甲基二苯甲酮(C-3)10 g，而製備黏著劑樹脂組合物。

將該黏著劑樹脂組合物夾在經剝離處理之兩片聚對苯二甲酸乙二酯膜(各稱為「脫模膜」)間，使用貼合機以厚度成為150 μm 之方式將該黏著劑樹脂組合物賦形為片狀，而製作透明雙面黏著片7(厚度150 μm)。

[評估]

(保持力)

將實施例及比較例中所製作之厚度150 μm 之黏著片1~7裁斷為40 mm×50 mm，將單面之脫模膜剝離，利用手壓輥將襯底用之聚對苯二甲酸乙二酯膜(三菱樹脂股份有限公司製造，DIAFOIL S-100，厚度38 μm)進行背貼後，將其裁斷為寬度25 mm×長度100 mm之短條狀作為試驗片。

其次，將剩餘之脫模膜剝離，於SUS板(120 mm×50 mm×厚度1.2 mm)上以貼合面積成為20 mm×20 mm之方式利用手壓輥進行貼合。

其後，將試驗片於40℃之環境下熟化15分鐘後，對試驗片以垂直方向安裝附加500 gf(4.9 N)之鉛垂並靜置後，測定鉛垂之掉落時間(分鐘)。

對於在30分鐘以內未掉落者，測定SUS與試驗片之貼合位置向下

方偏移之長度(mm)、即偏移量。

(全光線透過率、霧度)

將黏著片1~7之一脫模膜剝離，將所露出之黏著面輥壓接於鈉鈣玻璃(82 mm×53 mm×厚度0.5 mm)上。繼而，將殘留之脫模膜剝離，將環烯烴聚合物膜(日本ZEON股份有限公司製造，厚度100 μm)進行輥貼合。其後，對實施高壓釜處理(80℃，錶壓0.2 MPa，20分鐘)而最終貼合者，以365 nm之累計光量成為2000 mJ/cm²之方式使用高壓水銀燈自鈉鈣玻璃側照射紫外線而使黏著片硬化，而製作光學特性評估用積層體。

針對上述光學特性評估用積層體，使用霧度計(日本電色工業股份有限公司製造，NDH5000)，依據JIS K7136而測定霧度。

(濕熱環境下保存後之霧度)

將上述光學特性評估用積層體於65℃、90%RH之濕熱環境下保管100小時後，於23℃、50%RH之室溫環境下保管2小時，使用霧度計(日本電色工業股份有限公司製造，NDH5000)，依據JIS K7136而測定霧度。

(加工適性)

將黏著片1~7在積層有脫模膜之情況下使用湯姆生衝壓機利用50 mm×80 mm之湯姆生刀片切割100片，觀察端部之形狀。將可見端部之崩塌或糊滲出、脫模膜之隆起之片數為20片以上者評估為「×」，將未達20片者判定為「○」。

(保管穩定性)

將上述加工適性評估中所製作之黏著片1~7之裁斷品以夾在100 mm×100 mm×厚度3 mm之玻璃板間之方式進行積層，於頂面之玻璃板施加1 kg之鉛垂並於40℃下靜置65小時。

將熟化後黏著片被壓碎，明顯可見糊滲出者判定為「×」，將可

見稍許糊滲出，但實用上無問題者判定為「○」，將未見糊滲出者判定為「◎」。

(接著力)

將黏著片1~7之一脫模膜剝離，貼合50 μm之聚對苯二甲酸乙二酯膜(三菱樹脂股份有限公司製造，DIAFOIL T100，厚度50 μm)作為襯底膜。

將上述積層品裁斷為長度150 mm、寬度10 mm後，將剝離剩餘之脫模膜而露出之黏著面輾壓接於鈉鈣玻璃上。對貼合品實施高壓釜處理(80℃，錶壓0.2 MPa，20分鐘)而最終貼合後，以365 nm之累計光量成為2000 mJ/cm²之方式照射紫外線而使黏著片硬化，於23℃、50%RH下熟化15小時，作為剝離力測定試樣。

測定將上述剝離力測定試樣於23℃ 40%RH之環境下以剝離角180°、剝離速度60 mm/min進行剝離時之對玻璃之剝離力(N/cm)。

(貼合性)

使用真空加壓以對黏著片之四邊施加印刷階差之方式，將剝離加工性評估中所裁斷之黏著片1~7之一脫模膜所露出之黏著面加壓壓接於在周緣部5 mm實施有厚度80 μm之印刷的鈉鈣玻璃(82 mm×53 mm×厚度0.5 mm)之印刷面(絕對壓力5 kPa，溫度80℃，加壓壓力0.04 MPa)。繼而，將剩餘之脫模膜剝離，將環烯烴聚合物膜(日本ZEON股份有限公司製造，厚度100 μm)進行加壓貼合後，實施高壓釜處理(80℃，錶壓0.2 MPa，20分鐘)而最終貼合，製作積層體。

目視觀察所製作之積層體，將於印刷階差附近黏著片未追隨而殘留有氣泡者判定為「×」，將膜於階差附近彎曲，可見因應變引起之凹凸不均者判定為「Δ」，將無氣泡而平滑地貼合者判定為「○」。

(耐發泡可靠性)

針對貼合性評估中所製作之積層體，以365 nm之累計光量成為

2000 mJ/cm²之方式照射紫外線而使黏著片硬化。其後，目視觀察於85℃、85%RH之環境下保管100小時後之外觀。

將於環境試驗後產生黏著片之變形、發泡、剝離者判定為「×」，將未產生黏著片之變形、發泡、剝離者判定為「○」。

[表3]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1	比較例2	比較例3
丙烯酸系共聚物(A)	A-1	100	100				100	
	A-2			100				
	A-3				100			
	A-4					100		
	A-5							100
交聯劑(B)	B-1	10						
	B-2		10					
	B-3			5				
	B-4				15			
	B-5							5
光聚合起始劑(C)	C-1	1.5	1.5			1.5		
	C-2			1.5	1.5			
	C-3							1
保持力	-	1.3 mm	2.0 mm	3.0 mm	4.0 mm	1分鐘	0.5 mm	2 mm
霧度 (室溫環境下)	%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3
霧度 (濕熱環境下)	%	0.7	0.8	4.5	4.8	18	17	6.0
加工適性	-	○	○	○	○	×	○	○
保管穩定性	-	◎	◎	◎	○	×	◎	◎
接著力	N/cm	12	8	4	18	13	7	9
貼合性	-	○	○	○	○	○	△	×
耐發泡可靠性	-	○	○	○	○	○	×	×
綜合評估	-	○	○	○	○	×	×	×

[探討]

將實施例1~4、比較例1~3之評估結果示於表3。

實施例1~4之透明雙面黏著片係丙烯酸系共聚物中之巨單體作為凝集成分發揮效果，結果即便於未交聯狀態下亦顯示出較高之保持力，加工性或保管穩定性優異者。又，由於藉由加熱而表現出較高之流動性，故而不僅對凹凸面之追隨性優異，即便被接著體之一者為如膜般剛性較低之素材亦不會於階差附近產生彎曲，可獲得平滑之積層體。進而，可藉由於製成積層體後照射紫外線而使黏著片硬化，而獲

得即便於高溫高濕下等苛刻環境試驗下亦不產生剝離或發泡、變形，而具有較高之可靠性的積層體。

相對於此，比較例1由於係使用不含巨單體之丙烯酸系共聚物之黏著劑，故而作為黏著劑之凝集力較低，未獲得加工性或保管穩定性。

比較例2係僅由包含巨單體之丙烯酸系共聚物構成之片材，雖然獲得保管穩定性或裁斷加工性，但若於高溫下長期保管，則會流動，因而積層體發生蠕變變形，而為可靠性差者。又，與不含紫外線交聯劑相應地，貼合時之流動性受損，結果於製作積層體時，於印刷階差附近膜發生彎曲，而損害積層體之平滑性。

比較例3係藉由紫外線照射而使黏著劑樹脂組合物進行部分交聯，因而雖然保管穩定性或裁斷加工性優異，但成為如下之結果：於將具有印刷階差之玻璃與膜進行積層時，不僅會於膜側轉印因印刷階差引起之凹凸而無法獲得平滑之積層體，亦無法使一部分黏著劑完全填充至印刷階差交叉之角部附近而殘留氣泡。又，因階差附近之黏著劑之應變而於高溫高濕試驗下可見氣泡成長。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種黏著劑樹脂組合物，其特徵在於：其係含有丙烯酸系共聚物(A) 100質量份、交聯劑(B) 0.5~20質量份、及光聚合起始劑(C) 0.1~5質量份者，並且
丙烯酸系共聚物(A)係重量平均分子量為 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 之接枝共聚物，含有源自(甲基)丙烯酸酯之重複單元作為該接枝共聚物之主幹成分，含有源自數量平均分子量 5.0×10^2 以上且未達 6.0×10^3 之巨單體之重複單元作為該接枝共聚物之分枝成分，且於丙烯酸系共聚物(A)中以0.1~3 mol%之比率含有該源自巨單體之重複單元，且上述巨單體之玻璃轉移溫度為 $30^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 。
2. 如請求項1之黏著劑樹脂組合物，其中上述巨單體之數量平均分子量相對於上述丙烯酸系共聚物(A)之數量平均分子量之比率為0.0025~0.6。
3. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中作為上述丙烯酸系共聚物(A)之分枝成分之巨單體之玻璃轉移溫度高於構成上述丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分之共聚物成分之玻璃轉移溫度。
4. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中構成上述丙烯酸系共聚物(A)之主幹成分之共聚物成分之玻璃轉移溫度為 $-70 \sim 0^\circ\text{C}$ 。
5. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中上述丙烯酸系共聚物(A)含有疏水性之(甲基)丙烯酸酯、與源自親水性之(甲基)丙烯酸酯之重複單元作為主幹成分。
6. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中上述丙烯酸系共聚物(A)具備使疏水性之(甲基)丙烯酸酯、親水性之(甲基)丙烯酸酯、及巨單體之末端之聚合性官能基進行無規共聚而成之構成作為主幹成分。

7. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中對將黏著劑樹脂組合物賦形為厚度150 μm 之片狀並夾在鈉鈣玻璃(厚度0.5 mm)與環烯烴聚合物膜(厚度100 μm)之間之積層體照射紫外線而使黏著片硬化後之霧度(JIS K7136)未達10%。
8. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中對於對將黏著劑樹脂組合物賦形為厚度150 μm 之片狀並夾在鈉鈣玻璃(厚度0.5 mm)與環烯烴聚合物膜(厚度100 μm)之間之積層體照射紫外線而使黏著片硬化而成之積層體，於65°C、90%RH之濕熱環境下保管100小時後，於23°C、50%RH之室溫環境下保管2小時後之霧度(JIS K7136)未達10%。
9. 如請求項1或2之黏著劑樹脂組合物，其中關於依據JIS Z0237所求出之保持力，將黏著劑樹脂組合物賦形為厚度150 μm 之片狀，以面積20 mm \times 20 mm接著於SUS板上，並於40°C之環境下施加500 gf之負荷時之掉落時間為20分鐘以上。
10. 一種黏著片材，其特徵在於：其係使用如請求項1至9中任一項之黏著劑樹脂組合物所形成者。