



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108300365 B

(45) 授权公告日 2020.12.22

(21) 申请号 201710881073.X

(22) 申请日 2013.11.11

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108300365 A

(43) 申请公布日 2018.07.20

(30) 优先权数据

2012-251820 2012.11.16 JP

(62) 分案原申请数据

201310556382.1 2013.11.11

(73) 专利权人 藤森工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 长仓毅 岛口龙介 长谷川良

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

公司 11002

代理人 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.

C09J 7/30 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 9/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2009251281 A, 2009.10.29

CN 101243153 A, 2008.08.13

CN 102161870 A, 2011.08.24

CN 102746810 A, 2012.10.24

CN 102746811 A, 2012.10.24

KR 20110121871 A, 2011.11.09

审查员 周颖

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

粘结剂组合物、粘结膜和表面保护膜

(57) 摘要

一种表面保护膜,是在树脂膜的单面或双面形成粘结剂层而成,该粘结剂层是使含有丙烯酸类聚合物、交联剂和抗静电剂的粘结剂组合物交联而成,所述丙烯酸类聚合物以具有碳原子数为4~10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯为主要成分,由相对于100重量份的所述丙烯酸类聚合物为85~99.5重量份的所述主要成分即(甲基)丙烯酸烷基酯以及5~15重量份的含有羟基的共聚合性单体进行共聚而得的共聚物构成,相对于100重量份的所述丙烯酸类聚合物,所述粘结剂组合物含有0.1~5重量份的所述交联剂,所述交联剂是三官能以上的异氰酸酯化合物,所述抗静电剂是熔点为30~50℃且在温度为30℃时为固体的离子化合物。

1. 一种表面保护膜,其特征在于,是在树脂膜的单面或双面形成粘结剂层而成,所述粘结剂层是使含有丙烯酸类聚合物、交联剂和抗静电剂的粘结剂组合物交联而成,

所述丙烯酸类聚合物以具有碳原子数为4~10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯为主要成分,由相对于100重量份的所述丙烯酸类聚合物为85~99.5重量份的所述主要成分即(甲基)丙烯酸烷基酯以及5~15重量份的含有羟基的共聚合性单体进行共聚而得的共聚物构成,

相对于100重量份的所述丙烯酸类聚合物,所述粘结剂组合物含有0.1~5重量份的所述交联剂与0.1~5.0重量份的所述抗静电剂,

所述交联剂是三官能以上的异氰酸酯化合物,

所述抗静电剂是熔点为30~50℃且在温度为30℃时为固体的离子化合物,且为选自由1-辛基吡啶鎓十二烷基苯磺酸盐、1-十二烷基吡啶鎓硫氰酸盐、3-甲基-1-十二烷基吡啶鎓六氟磷酸盐、1-十二烷基吡啶鎓十二烷基苯磺酸盐、4-甲基-1-辛基吡啶鎓六氟磷酸盐以及二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯六氟化磷酸甲基盐所组成的组中的一种以上,

所述丙烯酸类聚合物不含有酸性共聚合性单体,

所述粘结剂层在低速区域的剥离速度0.3m/min下的粘结力为0.05~0.1N/25mm,在高速区域的剥离速度30m/min下的粘结力为1.0N/25mm以下,

所述粘结剂层的凝胶分数为95~100%。

2. 如权利要求1所述的表面保护膜,其中,所述主要成分即(甲基)丙烯酸烷基酯是选自由(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(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)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯所组成的化合物组中的一种以上。

3. 如权利要求1或2所述的表面保护膜,其中,所述含有羟基的共聚合性单体是选自由(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、N-羟基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺所组成的化合物组中的至少一种以上。

粘结剂组合物、粘结膜和表面保护膜

[0001] 本申请是申请日为2013年11月11日、申请号为201310556382.1、发明名称为“粘结剂组合物、粘结膜和表面保护膜”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明提供一种具有抗静电性能的粘结剂组合物和采用该粘结剂组合物在树脂膜的至少单面上形成具有抗静电性能的粘结剂层的粘结膜以及表面保护膜。

[0003] 另外,本发明涉及一种用于液晶显示器的制造工序中的表面保护膜。更具体而言,本发明涉及一种粘贴在构成液晶显示器的偏光板、相位差板、防反射膜等光学部件的表面的表面保护膜用粘结剂组合物,以及使用该粘结剂组合物的表面保护膜。

[0004] 本发明的粘结膜和表面保护膜具有特别优良的抗静电性能。因此,其应用于以容易产生静电的塑料膜作为构成部件的偏光板、相位差板、防反射膜等的光学膜的表面上,以保护该表面。

背景技术

[0005] 一直以来,在作为构成液晶显示器的部件的偏光板、相位差板、防反射膜等光学部件的制造工序中,在光学部件的表面上粘贴用于暂时保护的表面保护膜。这种表面保护膜仅在制造光学部件的工序中使用,当将光学部件插入液晶显示器时,将其从光学部件剥离而去除。由于这种用于保护光学部件表面的表面保护膜仅在制造工序中使用,因此,通常也被称作“工序膜”。

[0006] 对如此的制造光学部件的工序中使用的表面保护膜而言,在具有光学透明性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂膜的单面上形成有粘结剂层。在粘结剂层上贴合有用于保护该粘结剂层的、经过剥离处理的剥离膜,直至贴合于光学部件上。

[0007] 另外,对偏光板、相位差板、防反射膜等光学部件而言,由于在贴合了表面保护膜的状态下进行伴随液晶显示板的显示能力、色调、对比度、杂质混入等光学评价的产品检验,所以,作为对表面保护膜的性能要求,要求粘结剂层中不带有气泡、杂质。

[0008] 另外,近年来,从偏光板、相位差板、防反射膜等光学部件上剥离表面保护膜时,伴随着从被粘附体剥离粘结剂层时发生的静电所产生的剥离静电,有可能会影响到液晶显示器的电控制电路的故障,因此,要求粘结剂层具有优良的抗静电性能。

[0009] 另外,在偏光板、相位差板、防反射膜等光学部件上粘合表面保护膜时,由于各种原因,会存在暂时剥离表面保护膜而再次重新粘贴表面保护膜的情况。此时,要求表面保护膜具有容易从被粘附体的光学部件上剥离下来的特性(再加工性)。另外,此时,要求表面保护膜的粘结剂层不污染被粘附体,即要求不发生所谓的粘结剂残留的现象。

[0010] 另外,从最终的偏光板、相位差板、防反射膜等光学部件剥离表面保护膜时,要求能够快速剥离。即,要求粘结力因剥离速度的变化小,以便于即使在高速剥离的情况下也能够快速地剥离。

[0011] 如此地,近年来,从使用表面保护膜时容易操作的观点出发,要求构成表面保护膜

的粘结剂层具有如下性能：(1) 在低速区域和高速区域的剥离速度下，取得粘结力的平衡；(2) 防止粘结剂残留的发生；(3) 具有优良的抗静电性能；以及(4) 具有再加工(ReWork)性能。

[0012] 但是，即使能够分别满足对构成表面保护膜粘结剂层的性能要求，即，即使能够分别满足上述(1)～(4)中的个别性能要求，但同时满足要求表面保护膜的粘结剂层具有的(1)～(4)的全部性能要求，是非常困难的课题。

[0013] 在本说明书中，“低速区域”是指剥离速度在0.3m/min附近的区域；“高速区域”是指剥离速度在30m/min附近的区域。

[0014] 例如，关于(1)在低速区域和高速区域的剥离速度下取得粘结力的平衡、以及(2)防止粘结剂残留的发生，已知有如下所述的建议。

[0015] 在以具有碳原子数7以下的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯与含有羧基的共聚合性化合物的共聚物作为主要成分，并且用交联剂对它进行交联处理而制成的丙烯酸类粘结剂层中，在经过长时间粘接的情况下，存在粘结剂向被粘附体一侧移动而附着在被粘附体，并且对被粘附体的粘接力的经时上升性大的问题。为了避免该问题，已知有一种设置了下述粘结剂层的技术方案，所述粘结剂层是使用具有碳原子数8～10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯与具有醇羟基的共聚合性化合物的共聚物，并且用交联剂对它进行交联处理而成的粘结剂层(专利文献1)。

[0016] 另外，还提出了一种设置有下列粘结剂层的技术方案，所述粘结剂层是通过在与上述相同的共聚物中，配合少量的(甲基)丙烯酸烷基酯和含有羧基的共聚合性化合物的共聚物，并用交联剂对它进行交联处理而成的粘结剂层。但是，当将其用于表面张力低且表面光滑的塑料板等的表面保护中时，具有因加工时或保存时的加热而产生分离等剥离现象的问题、在手工操作领域中的高速剥离时再剥离性差的问题。

[0017] 为了解决这些问题，提出了一种粘结剂组合物，所述粘结剂组合物是：在a)以具有碳原子数8～10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯100重量份中，加入b)1～15重量份的含有羧基的共聚合性化合物、以及c)3～100重量份的碳原子数1～5的脂肪族羧酸的乙烯基酯而得到单体混合物的共聚物，并且向该共聚物中配合上述b)成分的羧基的当量以上的交联剂而成的粘结剂组合物(专利文献2)。

[0018] 在专利文献2记载的粘结剂组合物中，在加工时或保存时不会产生分离等的剥离现象，并且，粘接力没有经时的大幅上升，从而再剥离性优良。另外，即使是长期保存、特别是在高温环境下长期保存，也能够以小的力量进行再剥离，此时在被粘附体上不残留粘结剂，并且即使在高速剥离的情况下也能够以小的力量进行再剥离。

[0019] 另外，对(3)优良的抗静电性能而言，作为用于对表面保护膜赋予抗静电性的方法，提出了在基材膜中混入抗静电剂的方法等。作为抗静电剂，例如公开了(a)季铵盐、吡啶鎓盐、具有伯～叔氨基等阳离子基的各种阳离子抗静电剂；(b)具有磺酸碱基、硫酸酯碱基、磷酸酯碱基、膦酸碱基等的阴离子基的阴离子抗静电剂；(c)氨基酸类、氨基硫酸酯类等的两性抗静电剂；(d)氨基醇类、甘油类、聚乙二醇类等的非离子抗静电剂；(e)使如上所述的抗静电剂进行高分子量化得到的高分子型抗静电剂等(专利文献3)。

[0020] 另外，近年来提出了将如此的抗静电剂直接包含于粘结剂层中，而不是包含于基材膜或者涂布于基材膜表面的方案。

[0021] 另外,关于(4)再加工性,例如,提出了一种粘结剂组合物,所述粘结剂组合物是:相对于100重量份丙烯酸类树脂,配合0.0001~10重量份的异氰酸酯类化合物的固化剂和特定的硅酸盐低聚物而获得(专利文献4)。

[0022] 在专利文献4中,记载有:以烷基的碳原子数为2~12左右的丙烯酸烷基酯、烷基的碳原子数为4~12左右的甲基丙烯酸烷基酯等作为主要单体成分,可含有例如含羧基的单体等含其它官能团的单体成分。通常而言,优选含有50重量%以上的上述主要单体,并希望含有官能团的单体成分的含量为0.001~50重量%,优选为0.001~25重量%,更优选为0.01~25重量%。这种专利文献4记载的粘结剂组合物,即使在高温下或者高温高湿下,其凝聚力和粘接力的经时变化也小,并对曲面的粘接力也显示出优良的效果,因此具有再加工性。

[0023] 通常,若粘结剂层为柔软性状,则容易产生粘结剂残留、再加工性也容易降低。即,在错误贴合后剥离困难,并且难以重新粘贴。从该观点出发,为了使其具有再加工性,需要将具有羧基等官能团的单体交联于主剂上以使粘结剂层具有一定的硬度。

[0024] 在以往的技术中,要求构成表面保护膜的粘结剂层具有如下性能:在低速区域和高速区域的剥离速度下,取得粘结力的平衡;具有优良的抗静电性能;以及具有再加工性能。但是,即使能够分别满足上述(1)~(4)中个别项的性能要求,也无法满足表面保护膜的粘着剂层所要求的(1)~(4)的全部性能要求。

[0025] 现有技术文献

[0026] 专利文献

[0027] 专利文献1:日本特开昭63-225677号公报;

[0028] 专利文献2:日本特开平11-256111号公报;

[0029] 专利文献3:日本特开平11-070629号公报;

[0030] 专利文献4:日本特开平8-199130号公报。

发明内容

[0031] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其课题在于,提供一种具有优良的抗静电性能、在低速区域和高速区域的剥离速度下的粘结力的平衡性优良、并且耐久性能和再加工性能也优良的粘结剂组合物、粘结膜和表面保护膜。

[0032] 为了解决上述课题,本发明提供一种粘结剂组合物,其是含有抗静电剂的粘结剂组合物,其中,

[0033] 所述粘结剂组合物包含以具有碳原子数为4~10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要成分的丙烯酸类聚合物,

[0034] 相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物,含有85~99.5重量份的前述主要成分即(甲基)丙烯酸烷基酯、0.5~15重量份的含有羟基的共聚合性单体以及0.1~5重量份的交联剂,

[0035] 前述抗静电剂是熔点为30~50℃的离子化合物。

[0036] 另外,对前述主要成分即(甲基)丙烯酸烷基酯而言,优选为选自由(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(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)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、

(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯所组成的化合物组中的一种以上。

[0037] 另外,对前述含有羟基的共聚合性单体而言,优选为选自于由(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、N-羟基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺所组成的化合物组中的至少一种以上。

[0038] 另外,优选前述交联剂是三官能以上的异氰酸酯化合物。

[0039] 并且,本发明提供一种粘结膜,其是在树脂膜的单面或双面上形成粘结剂层而成,所述粘结剂层是使前述粘结剂组合物交联而成。

[0040] 并且,本发明提供一种表面保护膜,其是在树脂膜的单面上形成粘结剂层而成,所述粘结剂层是使前述粘结剂组合物交联而成。

[0041] 基于本发明,能够满足在现有技术中无法解决的对表面保护膜的粘结剂层所要求的全部性能。

具体实施方式

[0042] 下面,基于优选的实施方式说明本发明。

[0043] 本发明的粘结剂组合物是含有抗静电剂的粘结剂组合物,其中,所述粘结剂组合物包含以具有碳原子数为4~10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要成分的丙烯酸类聚合物,相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物,含有85~99.5重量份的前述主要成分即(甲基)丙烯酸烷基酯、0.5~15重量份的含有羟基的共聚合性单体以及0.1~5重量份的交联剂,前述抗静电剂是熔点为30~50℃的离子化合物。

[0044] 作为主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯而言,优选为含有碳原子数是4~10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选为选自于由(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(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)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯所组成的化合物组中的一种以上。

[0045] 相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物,主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯的含量优选为85~99.5重量份。

[0046] 作为含有羟基的共聚合性单体,可举出:(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类;N-羟基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺等含有羟基的(甲基)丙烯酰胺类等。

[0047] 优选上述含有羟基的共聚合性单体是选自于由(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、N-羟基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺所组成的化合物组中的至少一种以上。

[0048] 相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物,含有羟基的共聚合性单体的含量优选为0.5~15重量份。

[0049] 对本发明的粘结剂组合物而言,优选在形成粘结剂层时使粘结剂组合物进行交联。作为引发交联反应的方法,也可以通过紫外线(UV)等的光交联进行交联,但优选粘结剂

组合物含有交联剂。

[0050] 作为交联剂,可以举出:二官能或三官能以上的异氰酸酯化合物、二官能或三官能以上的环氧化物、二官能或者三官能以上的丙烯酸酯化合物、金属螯合物等。其中,优选为聚异氰酸酯化合物(二官能或三官能以上的异氰酸酯化合物),更优选为三官能以上的异氰酸酯化合物。

[0051] 优选交联剂相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物的含量为0.1~5重量份。

[0052] 作为三官能以上的异氰酸酯化合物,只要是在一分子中至少具有三个以上的异氰酸酯(NCO)基的聚异氰酸酯化合物即可。聚异氰酸酯化合物包括脂肪族类异氰酸酯、芳香族类异氰酸酯、非环式类异氰酸酯、脂环式类异氰酸酯等分类,本发明可以是其中的任意种类。作为聚异氰酸酯化合物的具体例子,可以举出:六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)等脂肪族类异氰酸酯化合物;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化苯二甲基二异氰酸酯(H6XDI)、二甲基二亚苯基二异氰酸酯(TOID)、甲苯二异氰酸酯(TDI)等芳香族类异氰酸酯化合物。

[0053] 作为三官能以上的异氰酸酯化合物,可以举出:二异氰酸酯类(在一分子中具有两个NCO基的化合物)的缩二脲改性体或异氰脲酸酯改性体,与三羟甲基丙烷(TMP)或甘油等三价以上的多元醇(在一分子中至少具有三个以上OH基的化合物)的加成物(多元醇改性体)等。

[0054] 本发明的粘结剂组合物含有熔点为30~50℃的离子化合物作为抗静电剂。抗静电剂可以是含有丙烯酰基的季铵盐型离子化合物。

[0055] 由于这些抗静电剂的熔点低且具有长链烷基的缘故,推测它们与丙烯酸类聚合物的亲和性高。

[0056] 作为熔点是30~50℃的离子化合物的抗静电剂,是具有阳离子和阴离子的离子化合物,可以举出:阳离子为吡啶鎓阳离子、咪唑鎓阳离子、嘧啶鎓阳离子、吡唑鎓阳离子、吡咯鎓阳离子、铵基阳离子等的含氮鎓阳离子、或者磷鎓阳离子、硫鎓阳离子等,阴离子为六氟化磷酸根(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^-)、四氟化硼酸根(BF_4^-)等的无机或有机阴离子的化合物。优选在常温(例如30℃)下是固体,并通过选择烷基的链长、取代基的位置、个数等,能够得到熔点为30~50℃的化合物。优选阳离子为季氮鎓阳离子,可以举出:1-烷基吡啶鎓(2~6位的碳原子既可以具有取代基也可以不具有取代基)等的季吡啶鎓阳离子、1,3-二烷基咪唑鎓(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)等的季咪唑鎓阳离子、四烷基铵等的季铵阳离子等。

[0057] 相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物,作为熔点是30~50℃的离子化合物的抗静电剂的含量优选为0.1~5.0重量份。

[0058] 作为前述含有丙烯酰基的季铵盐型离子化合物,是具有阳离子和阴离子的离子化合物,可以举出:阳离子为(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷基铵($\text{R}_3\text{N}^+-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{OCOCQ}=\text{CH}_2$,其中, $\text{Q}=\text{H}$ 或 CH_3 , $\text{R}=\text{烷基}$)等的含有(甲基)丙烯酰基的季铵,阴离子为六氟化磷酸根(PF_6^-)、硫氰酸根(SCN^-)、有机磺酸根(RSO_3^-)、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟化硼酸根(BF_4^-)、含F的酰亚胺根($\text{R}^{\text{F}}_2\text{N}^-$)等的无机或有机阴离子的化合物。作为含F的酰亚胺根($\text{R}^{\text{F}}_2\text{N}^-$)的 R^{F} ,可以举出三氟甲磺酰基、五氟乙磺酰基等的全氟烷基磺酰基、氟磺酰基。作为含F的酰亚胺根,可以举出双(氟磺酰基)酰亚胺根($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺根($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、双(五氟乙磺

酰基)酰亚胺根 $((\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 等的双磺酰基酰亚胺根。

[0059] 优选前述含有丙烯酰基的季铵盐型离子化合物在所述丙烯酸类聚合物中共聚有0.1~5.0重量%。

[0060] 作为抗静电剂的具体例子,没有特别限定,但作为前述熔点为30~50℃的离子化合物的具体例子,可以举出1-辛基吡啶鎓十二烷基苯磺酸盐、1-十二烷基吡啶噻硫氰酸盐、3-甲基-1-十二烷基吡啶鎓六氟磷酸盐、1-十二烷基吡啶噻十二烷基苯磺酸盐、4-甲基-1-辛基吡啶鎓六氟磷酸盐等。

[0061] 另外,作为前述含有丙烯酰基的季铵盐型离子化合物的具体例子,可以举出二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯六氟化磷酸甲基盐 $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{OCOCQ}=\text{CH}_2 \cdot \text{PF}_6^-)$ 、其中,Q=H或 CH_3)、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯双(三氟甲磺酰基)酰亚胺甲基盐 $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{OCOCQ}=\text{CH}_2 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、其中,Q=H或 CH_3)、二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯双(氟磺酰基)酰亚胺甲基盐 $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{OCOCQ}=\text{CH}_2 \cdot (\text{FSO}_2)_2\text{N}^-)$ 、其中,Q=H或 CH_3)等。

[0062] 本发明的粘结剂组合物可以含有交联抑制剂。作为交联抑制剂,可以举出:乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸辛酯、乙酰乙酸油基酯、乙酰乙酸月桂酯、乙酰乙酸硬脂酰酯等的 β -酮酯,乙酰丙酮、2,4-己二酮、苯甲酰丙酮等的 β -二酮。这些是酮烯醇互变异构化合物,在以聚异氰酸酯化合物作为交联剂的粘结剂组合物中,通过将交联剂所具有的异氰酸酯基进行封闭,能够抑制配合交联剂后粘结剂组合物的粘度过度上升或凝胶化的现象,能够延长粘结剂组合物的贮存期。

[0063] 优选前述交联抑制剂为酮烯醇互变异构化合物,特别优选为选自乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯所组成的化合物组中的至少一种以上。

[0064] 在添加前述交联抑制剂的情况下,前述交联抑制剂相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物的含量优选为1.0~5.0重量份。

[0065] 本发明的粘结剂组合物可以含有交联催化剂。在以聚异氰酸酯化合物作为交联剂的情况下,交联催化剂只要是对前述丙烯酸类聚合物与交联剂的反应(交联反应)起到催化剂作用的物质即可。作为交联催化剂,可以举出:叔胺等的胺类化合物、有机锡化合物、有机铅化合物、有机锌化合物等有机金属化合物等。

[0066] 作为叔胺可以举出:三烷基胺、N,N,N',N'-四烷基二胺、N,N-二烷基氨基醇、三乙烯二胺、吗啉衍生物、哌嗪衍生物等。

[0067] 作为有机锡化合物,可以举出:二烷基锡氧化物、二烷基锡的脂肪酸盐、亚锡的脂肪酸盐等。

[0068] 优选前述交联催化剂为有机锡化合物,特别优选为选自由氧化二辛基锡、二月桂酸二辛基锡所组成的化合物组中的至少一种以上。

[0069] 在添加前述交联催化剂时,相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物,前述交联催化剂的含量优选为0.01~0.5重量份。

[0070] 本发明的粘结剂组合物可以含有聚醚改性硅氧烷化合物。聚醚改性硅氧烷化合物是具有聚醚基的硅氧烷化合物,除了通常的硅氧烷单元 $(-\text{SiR}^1_2-\text{O}-)$ 之外,还包含具有聚醚基的硅氧烷单元 $(-\text{SiR}^1(\text{R}^2\text{O}(\text{R}^3\text{O})_n\text{R}^4)-\text{O}-)$ 。在此, R^1 表示一种或两种以上的烷基或芳基, R^2 和 R^3 表示一种或两种以上的亚烷基、 R^4 表示一种或两种以上的烷基、酰基等(末端基)。作为聚醚基可以举出:聚氧化乙烯基 $((\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$ 或聚氧化丙烯基 $((\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n)$ 等聚氧化亚烷基。

[0071] 优选前述聚醚改性硅氧烷化合物是HLB值为7~12的聚醚改性硅氧烷化合物。另外,在添加时,优选前述聚醚改性硅氧烷化合物相对于100重量份的前述丙烯酸类聚合物的含量为0.01~0.5重量份。更优选为0.1~0.5重量份。

[0072] HLB是指例如JIS K3211(表面活性剂用语)等中规定的亲水亲油平衡(亲水性与亲油性的比值)。

[0073] 聚醚改性硅氧烷化合物,例如,可通过如下方法获得:通过氢化硅烷化反应,使具有不饱和键和聚氧化亚烷基的有机化合物接枝在具有硅烷基的聚有机硅氧烷的主链而获得。具体而言,可以举出:二甲基硅氧烷-甲基(聚氧化乙烯)硅氧烷共聚物,二甲基硅氧烷-甲基(聚氧化乙烯)硅氧烷-甲基(聚氧化丙烯)硅氧烷共聚物,二甲基硅氧烷-甲基(聚氧化丙烯)硅氧烷共聚物等。

[0074] 通过将前述聚醚改性硅氧烷化合物配合于粘结剂组合物,能够改善粘结剂的粘结力和再加工性能。

[0075] 本发明的粘结剂组合物可以含有聚醚化合物。作为聚醚化合物,是具有聚烯化氧基(poly alkylene oxide)的化合物,可以举出聚亚烷基二醇等聚醚多元醇以及它们的衍生物。作为聚亚烷基二醇和聚烯化氧基中具有亚烷基,可以举出亚乙基、亚丙基、亚丁基等,但并不限于这些。聚亚烷基二醇也可以是聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等中的两种以上的聚亚烷基二醇的共聚物。作为聚亚烷基二醇的共聚物,可以举出聚乙二醇-聚丙二醇、聚乙二醇-聚丁二醇、聚丙二醇-聚丁二醇、聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇等,该共聚物可以是嵌段共聚物、无规共聚物。

[0076] 作为聚亚烷基二醇的衍生物,可以举出:聚氧化亚烷基单烷基醚、聚氧化亚烷基二烷基醚等聚氧化亚烷基烷基醚,聚氧化亚烷基单烯基醚、聚氧化亚烷基二烯基醚等聚氧化亚烷基烯基醚,聚氧化亚烷基单芳基醚、聚氧化亚烷基二芳基醚等聚氧化亚烷基芳基醚,聚氧化亚烷基烷基苯基醚、聚氧化亚烷基二醇单脂肪酸酯、聚氧化亚烷基二醇二脂肪酸酯等聚氧化亚烷基二醇脂肪酸酯,聚氧化亚烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯,聚氧化亚烷基烷基胺,聚氧化亚烷基二胺等。

[0077] 在此,作为聚亚烷基二醇衍生物中的烷基醚,可以举出:甲醚、乙醚等低级烷基醚,十二烷基醚、十八烷基醚等高级烷基醚。作为聚亚烷基二醇衍生物中的烯基醚,可以举出乙烯基醚、烯丙基醚、油烯基醚等。另外,作为聚亚烷基二醇衍生物中的脂肪酸酯,可以举出:醋酸酯、硬脂酸酯等饱和脂肪酸酯,(甲基)丙烯酸酯、油酸酯等不饱和脂肪酸酯。

[0078] 优选聚醚化合物是含有氧化乙烯基(ethylene oxide)的化合物,更优选含有聚氧化乙烯基的化合物。

[0079] 当聚醚化合物具有聚合性官能团时,也可以使其与(甲基)丙烯酸类聚合物进行共聚。作为聚合性官能团,优选为(甲基)丙烯基、乙烯基、烯丙基等乙烯性官能团。作为具有聚合性官能团的聚醚化合物,可以举出:聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单烯丙醚、聚亚烷基二醇二烯丙醚、烷氧基聚亚烷基二醇烯丙醚、聚亚烷基二醇单乙烯醚、聚亚烷基二醇二乙烯醚、烷氧基聚亚烷基二醇乙烯醚等。

[0080] 并且,作为其它成分,可适当地配合含有烯化氧(alkylene oxide)的可共聚的(甲基)丙烯酸单体、(甲基)丙烯酰胺单体、二烷基取代丙烯酰胺单体、表面活性剂、固化促进

剂、增塑剂、填充剂、固化抑制剂、加工助剂、抗老化剂、抗氧化剂等公知的添加剂。这些既可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0081] 通过将具有碳原子数为4~10的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯和含有羟基的共聚合性单体进行共聚,能够合成用作本发明粘结剂组合物的主剂的丙烯酸类聚合物。对丙烯酸类聚合物的聚合方法没有特别的限定,可以使用溶液聚合、乳液聚合等适当的聚合方法。

[0082] 在丙烯酸类聚合物中,也可以使聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯单体、不含羟基而含氮的乙烯基单体、含有烷氧基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体、含有丙烯酰基的季铵盐型离子化合物等其它单体进行共聚。另外,丙烯酸类聚合物中也可以不含有例如含羧基的共聚合性单体等的酸性共聚合性单体。

[0083] 本发明的粘结剂组合物,可通过在上述丙烯酸类聚合物中配合交联剂、抗静电剂、还有适当的任意添加剂来进行配制。

[0084] 优选使前述粘结剂组合物交联而成的粘结剂层在低速区域的剥离速度0.3m/min下的粘结力为0.05~0.1N/25mm,在高速区域的剥离速度30m/min下的粘结力为1.0N/25mm以下。由此,能够获得粘结力随剥离速度的变化小的性能,即使是在高速剥离的情况下也可以迅速剥离。并且,即使为了重新粘贴而暂时剥离表面保护膜时,也无需过大的力量,易于从被粘附体剥离。

[0085] 优选使前述粘结剂组合物进行交联而成的粘结剂层的表面电阻率在 $5.0 \times 10^{+11} \Omega/\square$ 以下,剥离静电压为 $\pm 0 \sim 0.5\text{kV}$ 。此外,在本发明中,所谓“ $\pm 0 \sim 0.5\text{kV}$ ”的意思是指“ $0 \sim -0.5\text{kV}$ ”和“ $0 \sim +0.5\text{kV}$ ”、即“ $-0.5 \sim +0.5\text{kV}$ ”。在粘结剂层的表面电阻率大的情况下,将表面保护膜剥离时,粘结剂层释放因带电而产生的静电的性能差。通过使粘结剂层的表面电阻率足够小,能够降低伴随从被粘附体剥离粘结剂层时发生的静电所产生的剥离静电压,能够抑制对被粘附体的电控制电路等的影响。

[0086] 优选使本发明的粘结剂组合物交联而成的粘结剂层(交联后的粘结剂)的凝胶分数为95~100%。由于凝胶分数如此高,在低速区域的剥离速度下粘结力不会变得过大,降低了从丙烯酸类聚合物中溶出未聚合单体或寡聚物的现象,从而能够改善再加工性、高温/高湿下的耐久性,并抑制被粘附体的污染。

[0087] 本发明的粘结膜是在树脂膜的单面或双面形成粘结剂层而成,所述粘结剂层是使本发明的粘结剂组合物交联而成。另外,本发明的表面保护膜是在树脂膜的单面形成粘结剂层而成,所述粘结剂层是使本发明的粘结剂组合物交联而成。在本发明的粘着剂组合物中,由于平衡性良好地配合了上述丙烯酸类聚合物的各成分,所以具有优良的抗静电性能、在低速区域以及高速区域的剥离速度下的粘着力的平衡性优良。并且,耐久性能以及再加工性能也优良(用圆珠笔隔着粘结剂层在表面保护膜上进行描绘后,没有向被粘附体转移污染)。因此,可优选作为偏光板的表面保护膜用途加以使用。

[0088] 作为粘结剂层的基材膜、保护粘结面的剥离膜(隔膜),可以使用聚酯膜等树脂膜等。

[0089] 对基材膜而言,可在树脂膜的与形成有粘结剂层一侧相反的面,实施通过硅酮类、氟类的脱模剂或涂层剂、二氧化硅微粒等进行的防污处理,可实施通过抗静电剂的涂布或混入等进行的抗静电处理。

[0090] 对剥离膜而言,在与粘结剂层的粘结面进行贴合一侧的面,实施通过硅酮类、氟

类的脱模剂等进行的脱模处理。

[0091] 实施例

[0092] 下面,基于实施例具体说明本发明。

[0093] <丙烯酸类聚合物的制造>

[0094] [实施例1]

[0095] 向配有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮导入管的反应装置中导入氮气,从而用氮气置换了反应装置内的空气。然后,向反应装置中加入了95重量份的丙烯酸2-乙基己酯、5重量份的丙烯酸8-羟基辛酯,并同时加入60重量份的溶剂(乙酸乙酯)。然后,经过2小时滴入0.1重量份的作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈,在65℃下使其反应6小时,获得了重均分子量为50万的、用于实施例1的丙烯酸类聚合物溶液1。

[0096] [实施例2~6和比较例1~3]

[0097] 除了如表1中的(A)~(B)所述地分别调整了单体的组成以外,与上述用于实施例1的丙烯酸类聚合物溶液1同样地进行操作,获得了用于实施例2~6和比较例1~3中的丙烯酸类聚合物溶液。

[0098] 此外,在表1、表2中,(A)是主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯,(B)是含有羟基的共聚合性单体。

[0099] <粘结剂组合物和表面保护膜的制造>

[0100] [实施例1]

[0101] 对按照如上所述制造的实施例1的丙烯酸类聚合物溶液1,加入1.5重量份1-辛基吡啶鎓十二烷基苯磺酸盐并进行搅拌后,加入1.5重量份的CoronateHX(コロネートHX,六亚甲基二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯)后进行搅拌混合,获得了实施例1的粘结剂组合物。将该粘结剂组合物涂布于由涂有硅酮树脂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜构成的剥离膜上,然后在90℃下进行干燥而去除溶剂,获得了粘结剂层厚度为25μm的粘结片。

[0102] 然后,准备一个面上实施有抗静电处理和防污处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,并将粘结片转移至该聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的与实施有抗静电处理和防污处理的面的相反面上,获得了具有“实施有抗静电处理和防污处理的PET膜/粘结剂层/剥离膜(涂有硅酮树脂的PET膜)”的层叠构成的实施例1的表面保护膜。

[0103] [实施例2~6和比较例1~3]

[0104] 除了如表1的(C)~(D)所述地分别调整了各添加剂的组成以外,与上述实施例1的表面保护膜同样地进行操作而获得了实施例2~6和比较1~3的表面保护膜。

[0105] 此外,在表1、表2中,(C)为交联剂,(D)为抗静电剂。

[0106] 表1

[0107]

	(A)	(B)	(C)	(D)
实施例 1	2EHA (95)	8HOA (5)	HX (1.5)	D-1 (1.5)
实施例 2	IOA (90)	6HHA (10)	HL (1.0)	D-2 (1.0)
实施例 3	2EHA (85) BA (10)	4HBA (0.5) 6HHA (4.5)	D-140N (1.0) Coronate L (0.5)	D-3 (2.0)
实施例 4	2EHA (98)	HEA (2)	HX (2.0)	D-4 (1.5)
实施例 5	IOA (40) 2EHA (50)	HEAA (5) HEA (4.5) 4HBA (0.5)	HL (1.0) D-110N (0.5)	D-5 (2.0)
实施例 6	IOA (90) BA (5)	HEA (4) HMAA (1)	HX (1.0) D-127N (1.0)	D-6 (1.5)
比较例 1	2EHA (75)	HEA (25)	HL (1.0)	D-2 (1.0)
比较例 2	IOA (40) 2EHA (40)	HEA (20)	HX (1.0)	—
比较例 3	BA (80) 2EHA (10)	6HHA (10)	—	—

[0108] 表1中,括号内的数值均表示以(A)~(B)组的合计重量设为100重量份而求出的各成分重量份的数值。另外,将与表1中使用的各成分的缩写对应的化合物名称示于表2中。此外,Coronate(コロネート、注册商标)HX、Coronate HL和Coronate L是日本聚氨酯工业株式会社(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.)的商品名称,Takenate(タケネート、注册商标)D-140N、D-127N、D-110N是三井化学株式会社的商品名称。

[0109] 表2

组	缩写	化合物名称
(A)组	2EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
	IOA	丙烯酸异辛酯
	BA	丙烯酸丁酯
(B)组	8HOA	丙烯酸 8-羟基辛酯
	6HHA	丙烯酸 6-羟基己酯
	4HBA	丙烯酸 4-羟基丁酯
	HEA	丙烯酸 2-羟基乙酯
	HMAA	N-羟甲基丙烯酰胺
	HEAA	N-羟乙基丙烯酰胺
[0110] (C)组	HX	Coronate HX (HDI 异氰脲酸酯)
	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 (氢化 XDI 的异氰脲酸酯)
	D-110N	D-110N (XDI 的 TMP 加成物)
(D)组	D-1	1-辛基吡啶鎓十二烷基苯磺酸盐
	D-2	1-十二烷基吡啶鎓硫氰酸盐
	D-3	3-甲基-1-十二烷基吡啶鎓六氟磷酸盐
	D-4	1-十二烷基吡啶鎓十二烷基苯磺酸盐
	D-5	4-甲基-1-辛基吡啶鎓六氟磷酸盐
	D-6	二甲基氨基甲基丙烯酸酯六氟磷酸甲基盐

[0111] <试验方法和评价>

[0112] 在23℃、50%RH的环境下,将实施例1~6和比较例1~3的表面保护膜老化7天后,剥掉剥离膜(涂有硅酮树脂的PET膜),从而使粘结剂层外露,并作为测定表面电阻率的试样。

[0113] 进而,将该粘结剂层外露的表面保护膜,通过粘结剂层贴合于已粘贴在液晶单元上的偏光板的表面,放置1天后在50℃、5个大气压下进行高压锅处理20分钟,进一步在室温下放置12小时,将由此得到的表面保护膜作为测定粘结力、剥离静电压、再加工性和耐久性的试样。

[0114] <粘结力>

[0115] 采用拉伸试验机,以低速区域的剥离速度(0.3m/min)和高速区域的剥离速度(30m/min),向180°方向剥离上述所得到的测定试样(将25mm宽的表面保护膜贴合于偏光板表面而成的试样),测定了剥离强度,并将该剥离强度作为粘结力。

[0116] <表面电阻率>

[0117] 在老化后、贴合于偏光板之前,剥掉剥离膜(涂有硅酮树脂的PET膜)而使粘结剂层外露,采用电阻率仪(商品名称为“Hiresta(ハイレスタ)UP-HT450”,株式会社三菱化学分析技术(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.)制造),测定了粘结剂层的表面电阻率。

[0118] <剥离静电压>

[0119] 采用高精度静电传感器(型号为SK-035、SK-200,株式会社基恩士(Keyence Corporation)制造),测定当对上述所得到的测定试样以30m/min的拉伸速度进行180°剥离时,偏光板带电而产生的电压(静电压),将测定值的最大值作为剥离静电压。

[0120] <再加工性>

[0121] 用圆珠笔在上述得到的测定试样的表面保护膜上进行描绘(载荷为500g、来回3次)后,从偏光板剥离表面保护膜,观察偏光板的表面,确认没有向偏光板转移污染。再加工性的评价基准:当没有向偏光板转移污染时评价为“○”;当确认沿着圆珠笔描绘的轨迹至少向局部转移了污染时评价为“△”;当确认沿着圆珠笔描绘的轨迹有污染转移并且从粘结剂表面也确认有粘结剂的脱离时评价为“×”。根据上述基准评价了再加工性。

[0122] <耐久性>

[0123] 在60℃、90%RH环境下放置上述所得到的测定试样250小时后,将其取出置于室温下进一步地放置12小时,然后测定粘结力,确认与初期粘结力相比较没有明显的增加。耐久性的评价基准:当试验后的粘结力是初期粘结力的1.5倍以下的情况评价为“○”、超过1.5倍的情况评价为“×”。根据上述基准评价了耐久性。

[0124] 将评价结果示于表3中。另外,在表面电阻率中,通过“mE+n”来表示“ $m \times 10^n$ ”(其中,m为任意的实数,n为正整数)。

[0125] 表3

	0.3m/min 下的粘结 力 (N/25mm)	30m/min 下 的粘结力 (N/25mm)	粘结剂层 的表面电 阻率 (Ω/\square)	粘结剂层 的剥离静 电压 (kV)	再加工性	耐久性
实施例 1	0.09	0.8	2.42E+11	-0.3	○	○
实施例 2	0.08	0.8	3.01E+11	-0.4	○	○
[0126] 实施例 3	0.07	0.7	5.48E+10	-0.3	○	○
实施例 4	0.07	0.8	8.82E+10	+0.3	○	○
实施例 5	0.08	0.6	8.82E+10	+0.3	○	○
实施例 6	0.09	0.8	2.23E+11	-0.3	○	○
比较例 1	0.03	0.5	8.34E+11	-0.6	○	×
比较例 2	0.03	0.4	2.08E+14	+1.3	○	×
比较例 3	12	24.5	7.58E+13	+0.9	×	×

[0127] 对实施例1~6的表面保护膜而言,在低速区域的剥离速度0.3m/min下的粘结力是0.05~0.1N/25mm,在高速区域的剥离速度30m/min下的粘结力是1.0N/25mm以下;表面电阻率在 $5.0 \times 10^{+11} \Omega/\square$ 以下,剥离静电压为 $\pm 0 \sim 0.5$ kV;并且,在使用圆珠笔隔着粘结剂层在表面保护膜进行描绘后,没有向被粘附体转移污染,而且在60℃、90%RH的环境下予以250小时放置后的耐久性也是优良的。

[0128] 即,同时满足了如下全部的性能要求:(1)取得低速区域和高速区域的剥离速度下的粘结力的平衡性;(2)防止粘结剂残留的发生;(3)具有优异的抗静电性能;以及(4)具有再加工性能。

[0129] 对比较例1的表面保护膜而言,可能是由于主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯过少、含羟基的共聚合性单体过多的缘故,其低速区域的剥离速度0.3m/min下的粘结力小,表面电阻率和剥离静电压高,耐久性差。

[0130] 对比较例2的表面保护膜而言,可能是由于主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯过少、含有羟基的共聚合性单体过多并且不含抗静电剂的缘故,其低速度区域的剥离速度为0.3m/min下的粘结力小,表面电阻率和剥离静电压高,耐久性差。

[0131] 对比较例3的表面保护膜而言,可能是由于不含交联剂以及抗静电剂的缘故,其在低速区域的剥离速度0.3m/min下的粘结力和高速区域的剥离速度30m/min下的粘结力过大、表面电阻率和剥离静电压高、再加工性和耐久性差。

[0132] 如上所述,在比较例1~3的表面保护膜中,无法同时满足如下全部的性能要求:(1)取得低速区域和高速区域的剥离速度下的粘结力的平衡性;(2)防止粘结剂残留的发生;(3)具有优异的抗静电性能;以及(4)具有再加工性能。