



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109844052 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 23

(21) 申请号 201780001583.1

(22) 申请日 2017.09.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109844052 A

(43) 申请公布日 2019.06.04

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/034596 2017.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/058564 JA 2019.03.28

(73) 专利权人 日本电石工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 堀崇晴 鸭井彬 藤川春奈
中野宏人

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int.Cl.
C09J 133/02 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 133/14 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2008045057 A, 2008.02.28
JP 2010070678 A, 2010.04.02
CN 102627918 A, 2012.08.08
CN 107129766 A, 2017.09.05
CN 106995670 A, 2017.08.01

审查员 徐艳

权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

保护膜用粘合剂组合物和保护膜

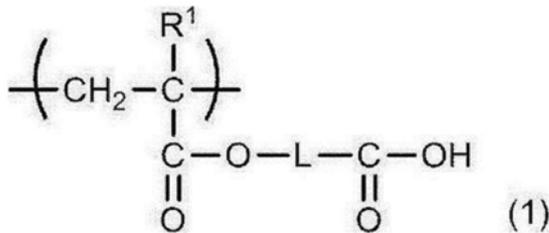
(57) 摘要

本发明的一实施方式的保护膜用粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸系聚合物、交联剂和抗静电剂,上述(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值为9mgKOH/g~65mgKOH/g,并且,相对于全部结构单元的质量,来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率超过1质量%且小于20质量%。

1. 一种保护膜用粘合剂组合物, 包含(甲基)丙烯酸系聚合物、交联剂和抗静电剂,

所述(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值为18.7mgKOH/g~20.9mgKOH/g, 重均分子量为10万~100万, 并且, 相对于全部结构单元的质量, 来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率超过1质量%且小于10质量%, 所述聚环氧烷链的烯化氧单元的平均加成摩尔数为4摩尔~9摩尔。

2. 根据权利要求1所述的保护膜用粘合剂组合物, 其中, 所述(甲基)丙烯酸系聚合物含有下述通式(1)表示的结构单元,



通式(1)中, R^1 表示氢原子或者甲基, L表示由选自亚烷基、亚芳基、羰基以及氧原子中的至少1种构成的2价的连接基团。

3. 根据权利要求1或2所述的保护膜用粘合剂组合物, 其中, 所述(甲基)丙烯酸系聚合物含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元, 相对于全部结构单元的质量, 所述来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的含有率为65质量%~99质量%。

4. 根据权利要求1或2所述的保护膜用粘合剂组合物, 其中, 进一步包含重均分子量为3000~20000的(甲基)丙烯酸系低聚物, 相对于所述(甲基)丙烯酸系聚合物100质量份, 所述(甲基)丙烯酸系低聚物的含量为0.05质量份~5.00质量份。

5. 根据权利要求4所述的保护膜用粘合剂组合物, 其中, 所述(甲基)丙烯酸系低聚物含有来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元, 相对于全部结构单元的质量, 所述来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率为5质量%~30质量%。

6. 根据权利要求1或2所述的保护膜用粘合剂组合物, 其中, 所述交联剂为金属螯合物。

7. 一种保护膜, 具有粘合剂层和基材, 所述粘合剂层为权利要求1~6中任一项所述的保护膜用粘合剂组合物的交联物。

保护膜用粘合剂组合体和保护膜

技术领域

[0001] 本公开涉及一种保护膜用粘合剂组合体和保护膜。

背景技术

[0002] 一般来说,液晶显示装置中使用的偏振片等的光学部件大多用保护膜进行保护。保护膜防止在冲孔加工、检查、输送、液晶显示板的组装等各工序中容易产生的光学部件的表面的污染和损伤,在不需要光学部件的表面的保护的阶段剥离除去。

[0003] 如果从光学部件剥离保护膜时产生静电,则容易产生尘埃等附着于光学部件或者液晶显示装置的电路被破坏的不良情况。因此,对保护膜要求能够防止剥离时产生的静电的性质(以下,也称为“抗静电性”)。

[0004] 另外,要求保护膜的粘合剂层具有在被粘物需要保护的期间不会在被粘物的表面上产生剥离或者从被粘物的表面脱落的程度的粘合性,并且,要求在被粘物不需要保护的阶段容易从被粘物剥离(以下,也称为“剥离性”)。

[0005] 而且,近年来,作为提高作业效率的目的,从被粘物剥离保护膜有在高速剥离条件下(例如,30m/分钟)进行的趋势,要求即便高速剥离时,也能够容易地从被粘物剥离(以下,也称为“高速剥离性”)。

[0006] 作为抗静电性优异的抗静电性粘合剂组合体,公开有包含(甲基)丙烯酸烷基酯为主成分的酸值为29以下的(甲基)丙烯酸系聚合物和含氟亚胺锂盐的粘合剂组合体(例如,参照日本特开2005-306937号公报)。

[0007] 另外,作为抗静电性优异、减少了对被保护体的污染性的粘合剂组合体,公开有包含碱金属盐的、作为单体成分使用(甲基)丙烯酸烯化氧加成物15重量%~100重量%的粘合剂组合体(例如,参照日本特开2005-314579号公报)。

发明内容

[0008] 日本特开2005-306937号公报中记载的抗静电性粘合剂组合体因(甲基)丙烯酸系聚合物含有酸性基团,所以由于酸性基团的极性效果导致润湿性容易因被粘物的材质而变化。因此,使用日本特开2005-306937号公报中记载的抗静电性粘合剂组合体时,难以与被粘物的材质不相关地使高速剥离时的剥离条件恒定。并且,使用日本特开2005-306937号公报中记载的抗静电性粘合剂组合体时,有时因被粘物的材质而抗静电性变差。另外,使用日本特开2005-314579号公报中记载的粘合剂组合体的抗静电性粘合片有时因被粘物的材质而难以得到充分的抗静电性,并且得不到高速剥离性。

[0009] 因此,为了使以往的保护膜用粘合剂组合体具有在高速剥离时能够容易地从被粘物剥离的程度的粘合力 and 抗静电性,需要配合被粘物的材质而变更粘合剂的组成。被粘物的材质为数众多,因此实际上很难配合被粘物的材质来准备粘合剂组合体,所以在寻求一种不依存被粘物的材质的粘合剂组合体。

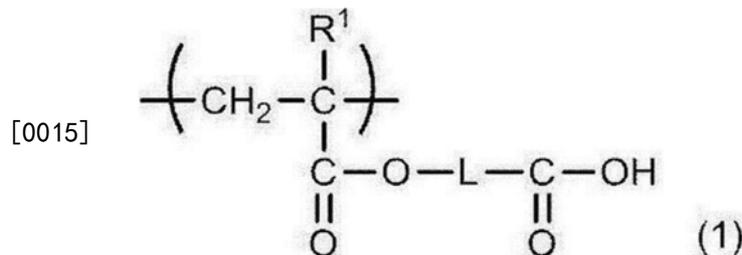
[0010] 本公开是鉴于上述情况而进行的。

[0011] 本发明的一实施方式要解决的课题在于提供一种保护膜用粘合剂组合物和保护膜,其不论被粘物的材质如何,高速剥离性和抗静电性都优异。

[0012] 用于解决上述课题的具体手段包含以下形态。

[0013] <1>一种保护膜用粘合剂组合物,包含(甲基)丙烯酸系聚合物、交联剂和抗静电剂,上述(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值为9mgKOH/g~65mgKOH/g,并且,相对于全部结构单元的质量,来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率超过1质量%且小于20质量%。

[0014] <2>根据<1>所述的保护膜用粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸系聚合物含有下述通式(1)表示的结构单元。



[0016] 通式(1)中,R¹表示氢原子或者甲基。L表示由选自亚烷基、亚芳基、羰基以及氧原子中的至少1种构成的2价的连接基团。

[0017] <3>根据<1>或者<2>所述的保护膜用粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸系聚合物含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元,相对于全部结构单元的质量,上述来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的含有率为65质量%~99质量%。

[0018] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的保护膜用粘合剂组合物,其中,进一步包含重均分子量为3000~20000的(甲基)丙烯酸系低聚物,相对于上述(甲基)丙烯酸系聚合物100质量份,上述(甲基)丙烯酸系低聚物的含量为0.05质量份~5.00质量份。

[0019] <5>根据<4>所述的保护膜用粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸系低聚物含有来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元,相对于全部结构单元的质量,上述来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率为5质量%~30质量%。

[0020] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的保护膜用粘合剂组合物,其中,上述交联剂为金属螯合物。

[0021] <7>一种保护膜,具有粘合剂层和基材,上述粘合剂层为<1>~<6>中任一项所述的保护膜用粘合剂组合物的交联物。

[0022] 根据本发明的一实施方式,能够提供一种保护膜用粘合剂组合物和保护膜,其不论被粘物的材质如何,高速剥离性和抗静电性都优异。

附图说明

[0023] 图1是说明评价高速剥离时的粘合力 and 抗静电性的方法的说明图。

具体实施方式

[0024] 以下,对本发明的一实施方式的保护膜用粘合剂组剂成物和保护膜进行详细说明。应予说明,本发明中,数值范围中的“~”表示包含“~”的前后的数值。

[0025] 本说明书中,组合物中的各成分的量只要没有特别说明,就意味着在组合物中存

在多种与各成分相当的物质时,组合物中存在的该多种物质的合计量。

[0026] 本说明书中,(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物表示构成其的单体中的至少作为主成分的单体是具有(甲基)丙烯酰基的单体的聚合物或者低聚物。作为主成分的单体是指构成聚合物或者低聚物的单体中含有率(质量%)最大的单体。(甲基)丙烯酸系聚合物例如可以是来自作为主成分的(甲基)丙烯酸酯单体的结构单元的含有率为全部结构单元的50质量%以上的聚合物。

[0027] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”意味着包括“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”这两者,“(甲基)丙烯酸酯”意味着包括“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”这两者,“(甲基)丙烯酰基”意味着包括“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”这两者。

[0028] 《保护膜用粘合剂组合物》

[0029] 本发明的一实施方式的保护膜用粘合剂组合物(以下,也称为“粘合剂组合物”)包含(甲基)丙烯酸系聚合物、交联剂和抗静电剂,所述(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值为9mgKOH/g~65mgKOH/g,并且,相对于全部结构单元的质量,来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率超过1质量%且小于20质量%。

[0030] 由于粘合剂组合物具有上述构成,所以得到不论被粘物的材质如何,高速剥离性和抗静电性都优异的保护膜。该理由尚不明确,但可以如下推测。

[0031] 一般来说,保护膜的高速剥离时的剥离性具有较大地依存于被粘物的材质的趋势。特别是含有来自具有酸性基团的单体的结构单元的粘合剂组合物中,由于酸性基团的极性效果而对被粘物的润湿性变化,因被粘物的材质,发挥的粘合力有时不同。因此,存在高速剥离时难以剥离的趋势。另外,包含酸值为1mgKOH/g以上的聚合物的粘合剂组合物中存在抗静电性能容易降低的趋势。

[0032] 推测本发明的一实施方式的粘合剂组合物因为含有相对于全部结构单元的质量来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率超过1质量%且小于20质量%的(甲基)丙烯酸系聚合物,所以抑制由于酸性基团的极性效果而容易变高的粘合剂层的表面自由能。来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元容易大量存在于被粘物与粘合剂组合物的界面。因此,本发明的一实施方式的粘合剂组合物中即便包含酸值为9mgKOH/g~65mgKOH/g的(甲基)丙烯酸系聚合物,也能够抑制由酸性基团的极性效果所致的对被粘物的润湿性的变化,不论被粘物的材质或者状态如何,都能够发挥恒定的粘合力。另外,本发明的一实施方式的粘合剂组合物因为(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值在上述的范围,并且包含交联剂,所以具有适度的剥离性,另外,能够设为高速剥离时的粘合力适度变小的程度的硬度,所以具有高速剥离性优异的趋势。

[0033] 并且,本发明的一实施方式的粘合剂组合物因为包含抗静电剂,即便(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值在上述的范围,也能够抑制抗静电性的降低。特别是因并用以特定的含有率含有来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的(甲基)丙烯酸系聚合物和抗静电剂,所以存在进一步抑制抗静电性的降低,不论基材的材质如何抗静电性都优异的趋势。

[0034] 这样,推测由本发明的一实施方式的粘合剂组合物形成的保护膜不论被粘物的材质如何,高速剥离性和抗静电性都优异。

[0035] 以下,对本发明的一实施方式的粘合剂组合物的各成分的详细情况进行说明。

[0036] <(甲基)丙烯酸系聚合物>

[0037] 本发明的一实施方式的粘合剂组合物包含酸值为9mgKOH/g~65mgKOH/g、并且,相对于全部结构单元的质量,来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率超过1质量%且小于20质量%的(甲基)丙烯酸系聚合物(以下,也称为“特定(甲基)丙烯酸系聚合物”)中的至少1种。本发明的一实施方式的粘合剂组合物可以根据需要进一步包含与特定(甲基)丙烯酸系聚合物不同的(甲基)丙烯酸系聚合物。

[0038] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物含有来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元。作为聚环氧烷链,可举出聚环氧乙烷链、聚环氧丙烷链等。从不论被粘物的材质如何,都得到充分的抗静电性的观点考虑,作为聚环氧烷链,优选聚环氧乙烷链。

[0039] 作为具有聚环氧烷链的单体,例如,可举出丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙基酯、聚乙二醇(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、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯以及甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0040] 其中,从不论被粘物的材质如何都能够发挥抗静电性和高速剥离性的观点考虑,作为具有聚环氧烷链的单体,优选甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或者甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯,更优选甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0041] 作为聚环氧烷链中的烯化氧单元的平均加成摩尔数,优选2摩尔~25摩尔,从不论被粘物的材质如何也能得到充分的抗静电效果的观点考虑,更优选4摩尔~15摩尔。

[0042] 应予说明,聚环氧烷链中的烯化氧单元的平均加成摩尔数意味着所包含的单体中的烯化氧单元的附加摩尔数的平均值。

[0043] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物中所含的来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率相对于全部结构单元的质量超过1质量%且小于20质量%。

[0044] 如果来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率为1质量%以下,则因被粘物的材质而有可能不会充分发挥抗静电性。如果来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率为20质量%以上,则因被粘物的材质而有时不会充分发挥高速剥离性。从上述观点考虑,作为来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率,优选2质量%~18质量%,更优选3质量%~15质量%,进一步优选3质量%~10质量%。

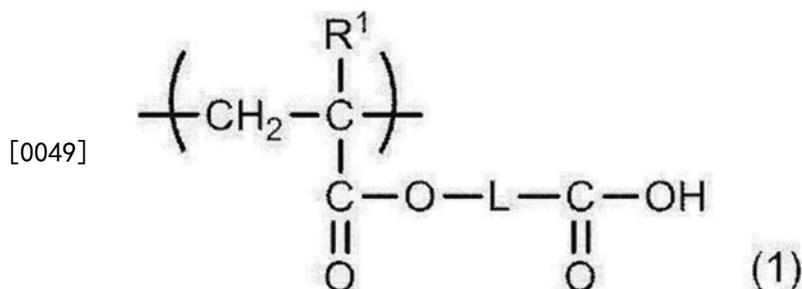
[0045] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物含有来自具有酸性基团的单体的结构单元。

[0046] 作为具有酸性基团的单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羧基戊基酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、 ω -羧基-聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基富马酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸以及2-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸所代表的具有羧基的(甲基)丙烯酸酯等具有羧基的单体、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸性磷酸酯所代表的具有磷酸基的单体。

[0047] 作为来自具有酸性基团的单体的结构单元,优选来自具有羧基的单体的结构单元。来具有羧基的单体的结构单元可以是单独1种或者含有2种以上。

[0048] 作为来自具有羧基的(甲基)丙烯酸酯的结构单元,优选下述通式(1)表示的结构单元。如果具有通式(1)表示的结构单元,则羧基介由L与(甲基)丙烯酸键合,从而能够将高速剥离时的粘合力抑制得更低。更详细而言,从立体障碍的观点考虑,与(甲基)丙烯酸等短链的具有羧基的单体相比,通式(1)表示的具有羧基的单体与后述的交联剂的反应性大幅

提高。



[0050] 上述通式(1)表示的结构单元中,L表示由选自亚烷基、亚芳基、羰基以及氧原子中的至少1种构成的2价的连接基团,R¹表示氢原子或者甲基。其中,L含有氧原子时,形成氧原子与选自亚烷基、亚芳基以及羰基中的至少1种键合而成的基团,与—COO—和—CO—键合。

[0051] L中的亚烷基可以是直链状、支链状以及环状中的任一种。L中的亚烷基为直链状或者支链状时,亚烷基的碳原子数优选1~12,更优选2~10,进一步优选2~6。

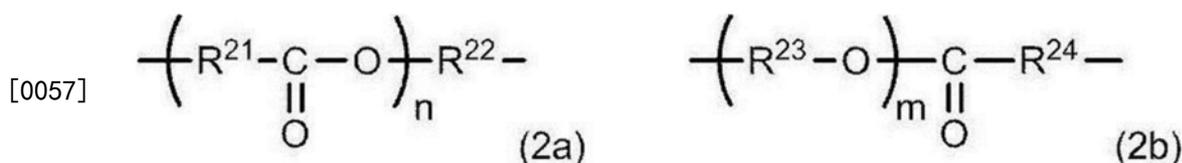
[0052] 作为碳原子数为1~12的亚烷基,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚芳基、亚癸基、亚十二烷基等。

[0053] 另外,L中的亚烷基为环状时,作为L可举出脂环基(碳环)。环状的亚烷基可以是碳原子数3~5的碳环,作为具体例,优选亚环己基等。

[0054] L中的亚芳基优选碳原子数为6~10,更优选亚苯基。亚芳基的键合位置没有特别限制。例如亚芳基为亚苯基时,键合位置可以是1位与4位、1位与2位、以及1位与3位中的任一者,优选1位与2位。

[0055] L中的亚烷基和亚芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出碳原子数1~12的烷基、卤素原子、羟基、氨基、硝基、苯基等。

[0056] 从抗静电性和高速剥离性的观点考虑,由通式(1)中的L代表的2价的连接基团优选下述通式(2a)或者通式(2b)表示的2价的连接基团。



[0058] 通式(2a)和(2b)中,R²¹~R²⁴各自独立地表示碳原子数1~12的亚烷基或者碳原子数6~10的亚芳基。n表示0~10的数,m表示1~10的数。

[0059] R²¹~R²⁴中的亚烷基可以是直链状、支链状以及环状中的任一种,优选直链状或者支链状,更优选直链状。

[0060] R²¹~R²⁴中的亚芳基的键合位置没有特别限制。例如,亚芳基为亚苯基时或者环状的亚烷基例如为亚环己基时,键合位置可以为1位与4位,1位与2位,以及1位与3位中的任一种,优选1位与2位。

[0061] R²¹和R²²中的亚烷基分别独立地优选碳原子数为2~10,更优选碳原子数为2~6。作为R²¹和R²²中的亚烷基,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚环己基等。R²¹和R²²中的亚烷基可以相同也可以不同。

[0062] R²¹和R²²中的亚芳基分别独立地优选亚苯基或者亚萘基,更优选亚苯基。

[0063] 从抗静电性和高速剥离性的观点考虑,通式(2a)中的R²¹和R²²分别独立地优选碳

原子数1~12的亚烷基,更优选碳原子数2~6的亚烷基,进一步优选碳原子数2~6的直链状或者支链状的亚烷基。

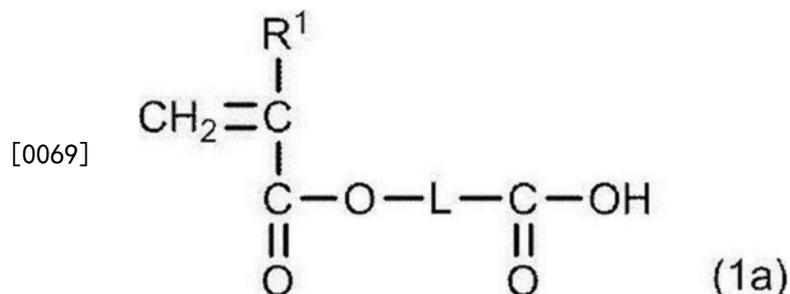
[0064] 通式(2a)中,n表示0~10的数。特定(甲基)丙烯酸系聚合物仅含有1种通式(1)表示的结构单元时,n为整数,含有2种以上时,n为作为平均值的有理数。n优选0~4,更优选0~2。

[0065] 通式(2b)中, R^{23} 中的亚烷基优选碳原子数1~12的亚烷基,更优选碳原子数2~6的亚烷基,进一步优选碳原子数2~4的亚烷基。作为 R^{23} 中的亚烷基,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基等。

[0066] 通式(2b)中, R^{24} 中的亚烷基优选碳原子数2~6的直链状或者支链状的亚烷基、碳原子数4~8的环状亚烷基(2价的碳环)、或者碳原子数6~10的亚芳基,更优选碳原子数2~4的直链状或者支链状的亚烷基、碳原子数5~6的环状亚烷基或者亚苯基,进一步优选碳原子数2~4的直链状或者支链状的亚烷基、亚环己基、或者亚苯基。

[0067] 通式(2b)中,m表示1~10的数。特定(甲基)丙烯酸系聚合物仅含1种通式(1)表示的结构单元时,m为整数,含有2种以上时,m为作为平均值的有理数。m优选1~4,更优选1~2。

[0068] 通式(1)表示的结构单元例如可以通过将下述通式(1a)表示的单体与构成特定(甲基)丙烯酸系聚合物的其他单体一起共聚而导入到特定(甲基)丙烯酸系聚合物中。



[0070] 通式(1a)中, R^1 和L分别与通式(1)中的 R^1 和L含义相同。

[0071] 通式(1a)表示的单体可以利用常规方法制造,也可以从市售的单体中适当地选择。作为通式(1a)表示的单体中的L由通式(2a)表示的单体,例如可举出(甲基)丙烯酸二聚体(优选通式(2a)中的n的平均值约为0.4)以及 ω -羧基-聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯(优选通式(2a)中的n的平均值约为1.0)。

[0072] 作为这些单体,例如,可以使用作为“ARONIX M-5600”以及“ARONIX M-5300”(以上,东亚合成株式会社制,商品名)市售的市售品。

[0073] 另外,作为通式(1a)表示的单体中L由通式(2b)表示的单体,例如,可举出2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基富马酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸以及2-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸。作为这些单体,例如,可以使用“LIGHT ESTER HO-MS”,“LIGHT ACRYLATE HOA-MS(N)”,“LIGHT ACRYLATE HOA-HH(N)”以及“LIGHT ACRYLATE HOA-MPL(N)”(以上,共荣社化学株式会社制,商品名)作为市售的市售品。

[0074] 相对于特定(甲基)丙烯酸系聚合物的全部结构单元的质量,通式(1)表示的结构单元的含有率优选4质量%~30质量%,更优选5质量%~20质量%,进一步优选8质量%~

15质量%。

[0075] 如果通式(1)表示的结构单元的含有率为4质量%以上,则高速剥离时的粘合力有被抑制得更低的趋势。如果通式(1)表示的结构单元的含有率为30质量%以下,则有抑制由被粘物的材质所致的粘合力降低和抗静电性优异的趋势。

[0076] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物优选除了来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元以及具有酸性基团的结构单元,还含有至少1种来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。

[0077] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯以及(甲基)丙烯酸异冰片酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基可以是直链、支链或者环状中的任一种。

[0078] 来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元可以是单独1种或者含有2种以上。

[0079] 从容易调整适于保护膜的粘合力的观点考虑,作为(甲基)丙烯酸烷基酯,优选制成均聚物时的玻璃化转变温度为-30℃以下的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0080] 均聚物的玻璃化转变温度如下得到:对该均聚物使用差示扫描量热测定装置(DSC)(Seiko Instruments Inc制,EXSTAR6000),在氮气气流中,测定试样10mg,以升温速度10℃/分钟的条件进行测定,将得到的DSC曲线的拐点作为均聚物的玻璃化转变温度。

[0081] 作为制成均聚物时的玻璃化转变温度为-30℃以下的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,可举出丙烯酸正丁酯(-57℃)、2-乙基己基酯(-76℃)、甲基丙烯酸正十二烷基酯(-65℃)、丙烯酸正辛基酯(-65℃)、丙烯酸异辛酯(-58℃)、丙烯酸异壬酯(-58℃)、丙烯酸异肉豆蔻基酯(-56℃)以及2-丙烯酰氧基乙基-琥珀酸(-40℃)。

[0082] 其中,从容易调整适于保护膜的粘合力的观点出发,作为制成均聚物时的玻璃化转变温度为-30℃以下的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选选自丙烯酸正丁酯以及丙烯酸2-乙基己酯中的至少一方。

[0083] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(优选来自制成均聚物时的玻璃化转变温度为-30℃以下的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元)时,相对于全部结构单元的质量,来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(来自优选制成均聚物时的玻璃化转变温度为-30℃以下的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元)的总含有率优选65质量%~99质量%,更优选75质量%~97质量%,进一步优选80质量%~95质量%。如果来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的总含有率为65质量%以上,则亲密性(润湿性)有变的更优异的趋势。另外,如果来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的总含有率为99质量%以下,则有高速剥离时的粘合力不会变得过高,高速剥离性更优异的趋势。

[0084] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物除了来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元、具有酸性基团的结构单元以及来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元以外,还可以含有其他结构单元。作为可形成其他结构单元的单体,只要能够与具有聚环氧烷链的单体、由具有酸性基团的结构单元和来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元表示的单体共聚,就没有特别限制,可以根据目的适当地选择。

[0085] 作为可形成其他结构单元的单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲

基)丙烯酸4-羟基丁酯所代表的具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体,苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄基酯所代表的具有芳香族环的(甲基)丙烯酸系单体,(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯所代表的具有氮原子的(甲基)丙烯酸系单体,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯所代表的芳香族单乙烯基单体,丙烯腈、甲基丙烯腈所代表的乙烯基氰单体,甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯所代表的羧酸乙酯单体。

[0086] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值为 $9\text{mgKOH/g} \sim 65\text{mgKOH/g}$ 。如果特定(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值超过 65mgKOH/g ,则将粘合剂组合物交联而形成粘合剂层时,形成的粘合剂层变得过硬,粘合剂层的粘合力变低,在需要保护被粘物的期间,保护膜可能从被粘物的表面脱落。另外,有抗静电性容易降低的趋势。如果特定(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值小于 9mgKOH/g ,则粘合剂层过于柔软,粘合力容易变高,高速剥离时有难以剥离的趋势。从进一步提高高速剥离性的观点考虑,作为特定(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值,优选 $9\text{mgKOH/g} \sim 50\text{mgKOH/g}$,更优选 $9\text{mgKOH/g} \sim 35\text{mgKOH/g}$,进一步优选 $16\text{mgKOH/g} \sim 25\text{mgKOH/g}$ 。

[0087] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者后述的(甲基)丙烯酸系低聚物的酸值分别由以下的计算式求出。

[0088] 酸值(mgKOH/g) = $\{(A/100) \div B\} \times 56.1 \times 1000 \times C$

[0089] A=特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物中使用的所有单体中的具有酸性基团的单体的含有率(质量%)

[0090] B=特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物中使用的具有酸性基团的单体的分子量

[0091] C=具有酸性基团的单体1分子中含有的酸性基团的个数

[0092] 应予说明,56.1为KOH的分子量。

[0093] 另外,存在多种具有酸性基团的单体时,对于各单体,可以将由上述式求出的值合计而求出酸值。

[0094] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(M_w)没有特别限制。作为特定(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(M_w),优选10万~100万,更优选10万~60万,进一步优选10万~40万。如果特定(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(M_w)为10万以上,则能够更有效地抑制高速剥离时特定(甲基)丙烯酸系聚合物残留于被粘物,具有进一步降低对被粘物的污染的趋势。另外,如果特定(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(M_w)为100万以下,则有亲水性(润湿性)更优异的趋势。

[0095] 应予说明,特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者后述的(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量(M_w)是根据下述的(1)~(3)测定的值。

[0096] (1)将特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物的溶液涂布于剥离纸,在 100°C 干燥2分钟,得到膜状的特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物。

[0097] (2)使用上述(1)中得到的膜状的特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物和四氢呋喃,得到固体成分浓度为0.2质量%的试样溶液。

[0098] (3)按下述条件,使用凝胶渗透色谱(GPC),作为标准聚苯乙烯换算值,测定特定(甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量(M_w)。

[0099] (条件)

[0100] GPC:HLC-8220GPC(Tosoh株式会社制)

[0101] 柱:使用4根TSK-GEL GMHXL

[0102] 移动相溶剂:四氢呋喃

[0103] 流速:0.6mL/分钟

[0104] 柱温度:40℃

[0105] 粘合剂组合物中的特定(甲基)丙烯酸系聚合物的含有率可以根据目的适当地选择。特定(甲基)丙烯酸系聚合物的含有率在粘合剂组合物的固体成分总质量中优选80质量%~99质量%,更优选85质量%~99质量%,进一步优选90质量%~98质量%。应予说明,固体成分总质量意味着从粘合剂组合物中除去溶剂等挥发性成分而得的残渣的总质量。

[0106] 特定(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法没有特别限制。例如,可以用溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合以及块状聚合所代表的公知的聚合方法将单体聚合而制造。这些聚合方法中,从处理方法比较简单,并且能以短时间进行方面考虑,优选溶液聚合。

[0107] 一般来说,溶液聚合通过在聚合槽内装入规定的有机溶剂、单体、聚合引发剂、催化剂以及根据需要的链转移剂,在氮气气流中或者有机溶剂的回流下,边搅拌边加热反应几小时而进行。作为上述聚合引发剂,没有特别限制,例如可以使用偶氮系化合物。

[0108] 应予说明,(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)可以通过调整反应温度、反应时间、有机溶剂量、催化剂的种类或量,从而调整成所希望的分子量。

[0109] [(甲基)丙烯酸系低聚物]

[0110] 本发明的一实施方式的粘合剂组合物优选包含重均分子量为3000~20000的(甲基)丙烯酸系低聚物。

[0111] 通过粘合剂组合物进一步包含(甲基)丙烯酸系低聚物,能够抑制抗静电剂的含量。另外,粘合剂组合物包含后述的聚醚改性有机硅时,通过进一步包含(甲基)丙烯酸系低聚物,有能够抑制聚醚改性有机硅的含量的趋势。由此,从被粘物剥离保护膜时粘合剂层的一部分不易残留于被粘物,有抑制对被粘物的污染的发生的趋势。并且,有抑制特定(甲基)丙烯酸系聚合物的相容性降低而产生的白浊的趋势。

[0112] 从抑制对被粘物的污染的发生的观点考虑,(甲基)丙烯酸系低聚物优选含有来自具有羧基的单体的结构单元。具有羧基的单体的种类没有特别限制。

[0113] 作为来自具有羧基的单体的结构单元,可举出已叙述的特定(甲基)丙烯酸系聚合物中的来自具有羧基的单体的结构单元。作为来自具有羧基的单体的结构单元,优选来自(甲基)丙烯酸的结构单元。

[0114] 从进一步降低对被粘物的污染的观点考虑,相对于全部结构单元的质量,(甲基)丙烯酸系低聚物中的来自具有羧基的单体的结构单元的含有率优选0.1质量%~10质量%,更优选0.5质量%~7.0质量%,进一步优选1.0质量%~5.0质量%。

[0115] (甲基)丙烯酸系低聚物优选含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。通过(甲基)丙烯酸系低聚物含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元,粘合力的调整变得容易。

[0116] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可举出已叙述的特定(甲基)丙烯酸系聚合物中的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0117] 作为(甲基)丙烯酸系低聚物中所含的(甲基)丙烯酸烷基酯,从即使将粘合剂层暴

露于高温高湿环境下时也发挥高的耐久性方面考虑,优选碳原子数4~12的(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选具有支链的碳原子数4~12的(甲基)丙烯酸烷基酯,进一步优选甲基丙烯酸2-乙基己酯。

[0118] 作为(甲基)丙烯酸系低聚物中所含的来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的含有率,从耐久性的观点考虑,相对于全部结构单元的质量优选65质量%~99质量%,更优选75质量%~95质量%,进一步优选80质量%~90质量%。

[0119] (甲基)丙烯酸系低聚物优选含有来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元。作为具有聚环氧烷链的单体,可举出已叙述的特定(甲基)丙烯酸系聚合物中的具有聚环氧烷链的单体。

[0120] (甲基)丙烯酸系低聚物含有来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元时,作为聚环氧烷链中的烯化氧单元的平均加成摩尔数,优选2摩尔~25摩尔,从不论被粘物的材质如何也能得到充分的抗静电效果的观点考虑,更优选9摩尔~23摩尔。应予说明,平均加成摩尔数与已叙述的特定(甲基)丙烯酸系聚合物中的聚环氧烷链的平均加成摩尔数含义相同。

[0121] 相对于全部结构单元的质量,(甲基)丙烯酸系低聚物中的来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率优选5质量%~30质量%,更优选5质量%~20质量%,特别优选5质量%~15质量%。

[0122] 如果来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率为5质量%以上,则有抗静电性更优异的趋势。另外,如果来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率为30质量%以下,则聚合反应后不聚合而残存的单体的含量得到抑制,能够进一步降低对被粘物的污染。

[0123] (甲基)丙烯酸系低聚物在发挥本发明的一实施方式所得的效果的范围内,除来自具有羧基的单体的结构单元、来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元以及来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元以外,还可以含有其他结构单元。

[0124] 这时,在(甲基)丙烯酸系低聚物的全部结构单元中所占的,来自具有羧基的单体的结构单元、来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元和来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的合计的含有率,相对于全部结构单元的质量优选80质量%以上,更优选90质量%以上,进一步优选95质量%以上。

[0125] 作为可形成其他结构单元的单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯所代表的具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体,(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯所代表的具有芳香族环的(甲基)丙烯酸系单体,氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯所代表的具有氮原子的(甲基)丙烯酸系单体,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯所代表的芳香族单乙烯基单体,丙烯腈、甲基丙烯腈所代表的乙烯基氰单体,甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯所代表的羧酸乙烯酯单体。

[0126] 本发明的一实施方式的粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸系低聚物时,(甲基)丙烯酸系低聚物可以是单独1种,也可以是单体的组成、重均分子量等不同的2种以上。

[0127] 相对于特定(甲基)丙烯酸系聚合物100质量份,(甲基)丙烯酸系低聚物的含量优选0.05质量份~5.00质量份。如果(甲基)丙烯酸系低聚物的含量为0.05质量份以上,则高速剥离时的粘合力不会变得过高,有高速剥离性优异的趋势。如果(甲基)丙烯酸系低聚物的含量为5.00质量份以下,则在需要保护被粘物的期间,能防止保护膜从被粘物的表面脱

落,并且,有高速剥离性更优异的趋势。从上述观点考虑,作为(甲基)丙烯酸系低聚物的含量,更优选0.10质量份~3.00质量份,进一步优选0.10质量份~2.50质量份。

[0128] (甲基)丙烯酸系低聚物的酸值优选10mgKOH/g~200mgKOH/g,更优选15mgKOH/g~100mgKOH/g,进一步优选15mgKOH/g~50mgKOH/g。

[0129] 如果(甲基)丙烯酸系低聚物的酸值为10mgKOH/g以上,则能够使特定(甲基)丙烯酸系聚合物与后述的交联剂充分交联,另外,有进一步提高高速剥离性的趋势。如果(甲基)丙烯酸系低聚物的酸值为200mgKOH/g以下,则有更良好地保持抗静电性的趋势。

[0130] 应予说明,(甲基)丙烯酸系低聚物的酸值的计算方法如上所述。

[0131] 优选(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量为3000~20000。如果(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量为3000以上,则有能够防止(甲基)丙烯酸系低聚物残留于被粘物的趋势。另外,如果(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量为20000以下,则有能够降低粘合剂层的雾度的趋势。从上述观点考虑,作为(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量,优选4000~15000,更优选5000~10000。

[0132] 与已叙述的特定(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(Mw)的测定方法同样地测定(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量(Mw)。

[0133] <交联剂>

[0134] 本发明的一实施方式的粘合剂组合物包含至少1种交联剂。通过包含交联剂,能够与特定(甲基)丙烯酸系聚合物中的羧基所代表的酸性基团反应而形成交联结构。作为交联剂,只要能够与本发明的一实施方式的粘合剂组合物中所含的特定(甲基)丙烯酸系聚合物中的酸性基团反应而形成交联结构,就没有特别限制,例如,可举出环氧化合物、异氰酸酯化合物、氮丙啶化合物、金属螯合物。从与使用异氰酸酯化合物、环氧化合物等的情况相比,交联反应快,并且,能够缩短熟化结束时间的观点考虑,作为交联剂,优选金属螯合物。

[0135] 作为金属螯合物,可举出多价金属原子与有机化合物配位键合的金属螯合物。作为多价金属原子,例如,可举出Al、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn以及Ti。其中,低成本和得到的容易性的观点考虑,优选Al、Zr以及Ti,更优选Al。

[0136] 作为多价金属原子配位键合的有机化合物中的原子,可举出氧原子等。作为有机化合物,可举出烷基酯、醇化合物、羧酸化合物、醚化合物、酮化合物等。

[0137] 作为金属螯合物,可以特别优选使用容易稳定地操作的三乙酰丙酮铝等。另外,金属螯合物可以是单独1种或者并用2种以上。

[0138] 作为交联剂的当量,相对于特定(甲基)丙烯酸系聚合物的酸性基团1当量,优选0.3当量~2.0当量,更优选0.4当量~1.5当量,进一步优选0.6当量~1.2当量。

[0139] 如果交联剂的含量为0.3当量以上,则有将高速剥离时的粘合力抑制得较低的趋势,如果交联剂的含量为2.0当量以下,则有能够对粘合剂层赋予保护膜不会从被粘物意外地剥离的程度的粘合力的趋势。

[0140] 交联剂的当量是按以下的式计算的值。

[0141]
$$\text{当量} = (A \times B / C) / (D_1 \times E_1 / F_1 + D_2 \times E_2 / F_2 + \dots + D_n \times E_n / F_n)$$

[0142] A=交联剂的金属的价数

[0143] B=交联剂的质量份数(作为固体成分的量)

[0144] C=交联剂的分子量

[0145] D_1 、 D_2 、 \dots 、 D_n = 特定(甲基)丙烯酸系聚合物所使用的所有单体中的具有酸性基团的各单体的含有率(质量%)

[0146] E_1 、 E_2 、 \dots 、 E_n = 具有酸性基团的各单体的1分子中含有的酸性基团的个数

[0147] F_1 、 F_2 、 \dots 、 F_n = 特定(甲基)丙烯酸系聚合物所使用的所有单体的分子量

[0148] 应予说明,n表示使用的单体的种类数,例如,使用的(甲基)丙烯酸系单体为1种时,计算仅使用 D_1 ,不使用 $D_2 \cdot \dots \cdot D_n$ 。

[0149] <抗静电剂>

[0150] 本发明的一实施方式的粘合剂组合物含有至少1种抗静电剂。

[0151] 作为抗静电剂,可举出碱金属盐、有机盐等的离子性化合物。作为抗静电剂,从离子解离性高,即便少量使用也容易体现优异的抗静电性方面考虑,优选碱金属盐和有机盐。

[0152] 碱金属盐只要是以锂离子(Li^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、铷(Rb^+)等为阳离子的金属盐,就没有特别限制。

[0153] 作为碱金属盐的组合,例如,优选使用由选自 Li^+ 、 Na^+ 以及 K^+ 中的至少1种的阳离子与选自 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 以及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 中的至少1种的阴离子构成的金属盐。

[0154] 其中,作为碱金属盐,从抗静电性的观点考虑,优选选自 LiBr 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 以及 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 中的至少1种的锂盐,更优选选自 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 以及 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 中的至少1种的锂盐。这些碱金属盐可以是单独1种或者并用2种以上。

[0155] 有机盐优选含有有机阳离子和其抗衡离子。

[0156] 作为有机盐的熔点,优选 30°C 以上。如果有机盐的熔点为 30°C 以上,则向被粘物的迁移少,有能够抑制污染的趋势,因而优选。

[0157] 作为有机阳离子,例如,可举出咪唑**鎓**阳离子、吡啶**鎓**阳离子、烷基吡咯烷**鎓**阳离子、作为取代基具有有机基团的铵阳离子、作为取代基具有有机基团的铯阳离子以及作为取代基具有有机基团的**磷**阳离子。其中,作为有机阳离子,从抗静电性的观点考虑,优选选自吡啶**鎓**阳离子以及咪唑**鎓**阳离子中的至少1种。

[0158] 成为有机阳离子的抗衡离子的阴离子没有特别限定,无机阴离子或者有机阴离子均可。其中,作为成为有机阳离子的抗衡离子的阴离子部分,特别是因抗静电性更优异,优选含有氟原子的含氟阴离子,六氟磷酸盐阴离子(PF_6^-)更优选。

[0159] 作为有机盐,优选举出吡啶**鎓**盐、咪唑**鎓**盐、烷基铵盐、烷基吡咯烷**鎓**盐、烷基**磷**盐等。其中,作为有机盐,优选选自吡啶**鎓**盐和咪唑**鎓**盐中的至少1种,更优选吡啶**鎓**阳离子或者咪唑**鎓**阳离子与含氟阴离子的盐。

[0160] 相对于特定(甲基)丙烯酸系聚合物100质量份,抗静电剂的含量优选0.05质量份~1.50质量份,更优选0.10质量份~1.00质量份。相对于特定(甲基)丙烯酸系聚合物100质量份,抗静电剂的含量为0.05质量份以上,则有抗静电性更优异的趋势。抗静电剂的含量为1.50质量份以下,则有相对于抗静电剂的含量的抗静电效果的效率容易变得更高的趋势。

[0161] [聚醚改性有机硅]

[0162] 本发明的一实施方式的粘合剂组合物优选含有至少1种聚醚改性有机硅。另外,因为聚醚改性有机硅具有反应性基团,所以粘合膜能更容易地从被粘物剥离且具有能得到对被粘物的污染少的粘合膜的趋势。

[0163] 将聚醚改性有机硅与具有通式(1)表示的结构单元的特定(甲基)丙烯酸系聚合物、抗静电剂以及交联剂一起使用时,能够更有效地体现抗静电性。

[0164] 聚醚改性有机硅具有聚醚基和聚醚基末端的羟基时,有显示更优异的抗静电性,有效地抑制对被粘物的污染的趋势。特别是因为在聚醚改性有机硅的分子内具有末端为羟基的聚环氧烷链,所以存在有效地发挥抗静电性趋势。因为聚醚改性有机硅偏在于来自粘合剂组合物的粘合剂层的表面附近,所以有与碱金属盐相互作用的聚环氧烷链局部性存在于粘合剂层的表面附近的趋势。推测其结果使粘合剂层的表面的表面抵抗值降低。通过并用聚醚改性有机硅,有能够抑制粘合剂组合物中的抗静电剂的量的趋势。

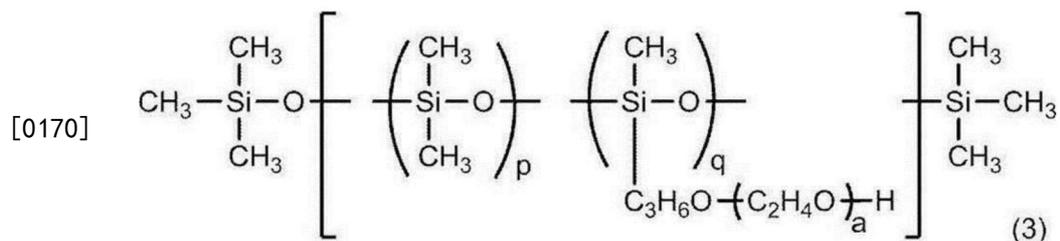
[0165] 从进一步降低抗静电性和对被粘物的污染的观点出发,聚醚改性有机硅优选含有来自二烷基硅氧烷的结构单元和来自烷基(羟基聚亚烷基氧基烷基)硅氧烷的结构单元的聚硅氧烷化合物。

[0166] 二烷基硅氧烷中的烷基的碳原子数优选1~4,更优选1。

[0167] 另外,烷基(羟基聚亚烷基氧基烷基)硅氧烷中的聚环氧烷链的碳原子数优选2~4,更优选2~3。烷基(羟基聚亚烷基氧基烷基)硅氧烷中的聚环氧烷链的碳原子数的含有数优选1~100,更优选10~100。烷基(羟基聚亚烷基氧基烷基)硅氧烷中的烷基的碳原子数优选1~4。

[0168] 聚醚改性有机硅含有来自二烷基硅氧烷的结构单元和来自烷基(羟基聚亚烷基氧基烷基)硅氧烷的结构单元时,来自二烷基硅氧烷的结构单元的含有数优选100以下,更优选1~80。另外,来自烷基(羟基聚亚烷基氧基烷基)硅氧烷的结构单元的含有数优选2~100,更优选2~80。

[0169] 从粘合性、抗静电性和进一步降低对被粘物的污染观点考虑,聚醚改性有机硅优选下述通式(3)表示的聚硅氧烷化合物。



[0171] 通式(3)中,p为二甲基硅氧烷结构单元的重复数,表示0~100的数。q为具有聚环氧乙烷链的甲基亚丙基硅氧烷结构单元的重复数,表示2~100的数。另外,a为环氧乙烷结构单元的重复数,表示1~100的数。这里,通式(3)表示的化合物为多个化合物的集合体时,p、q以及a是化合物的集合体的平均值,为有理数。

[0172] 环氧乙烷结构单元的重复数a为1~100的数,优选10~100的数。如果a为1以上,则有得到充分的导电性,进一步提高抗静电性的趋势。另外,如果a为100以下,则有与构成粘合剂组合物的其他成分的相容性提高,粘合剂层的透明性进一步提高的趋势。

[0173] 另外,二甲基硅氧烷结构单元的重复数p为0~100的数,优选1~80的数。并且,甲基亚丙基硅氧烷结构单元的重复数q为2~100的数,优选2~80的数。如果q为2以上,则有得

到充分的导电性,抗静电性进一步提高的趋势。另外,如果q为100以下,则与构成粘合剂组合物的其他成分的相容性提高,有粘合剂层的透明性提高的趋势。

[0174] 聚醚改性有机硅的重均分子量没有特别限制,例如,可以为5000~20000,优选6000~15000。

[0175] 另外,聚醚改性有机硅的HLB值没有特别限制。作为HLB值,从与树脂的相容性、表面偏在性以及粘合性的观点考虑,优选5~16,更优选7~15。

[0176] HLB值是表示聚醚改性有机硅的亲水性与疏水性的平衡的尺度。本说明书中,HLB值按照由下述式计算的格里芬法的定义,但聚醚改性有机硅为市售品时,优先采用其目录数据。

[0177]
$$HLB = \{ (\text{亲水性基部分的式量的总和}) / (\text{聚醚改性有机硅的分子量}) \} \times 20$$

[0178] 聚醚改性有机硅在分子内具有二甲基硅氧烷结构单元和具有聚环氧乙烷链的甲基亚丙基硅氧烷结构单元。这些结构单元可以分别构成嵌段共聚物,也可以构成无规共聚物。

[0179] 作为通式(3)表示的聚醚改性有机硅的具体例,例如,可举出“SF-8428”,“FZ-2162”以及“SH-3773M”(以上,Toray·Dow Corning株式会社制)。

[0180] 聚醚改性有机硅可以从上述市售品中选择。另外,聚醚改性有机硅可以通过使具有不饱和键和聚环氧乙烷链的有机化合物通过硅氢化反应而接枝在具有硅烷的二甲基聚硅氧烷主链上而得到。

[0181] 相对于特定(甲基)丙烯酸系聚合物100质量份,聚醚改性有机硅的含量优选0.05质量份~1.00质量份,更优选0.05质量份~0.70质量份,进一步优选0.05质量份~0.30质量份。

[0182] 如果聚醚改性有机硅的含量为0.05质量份以上,则有抗静电性更优异的趋势。另外,如果聚醚改性有机硅的含量为1.00质量份以下,则抑制对被粘物的污染(雾)的发生,另外,有能够抑制与特定(甲基)丙烯酸系聚合物的相容性降低而产生白浊的趋势。

[0183] 粘合剂组合物可以包含通式(3)表示的聚硅氧烷化合物和具有与通式(3)不同的结构的含有聚乙烯氧基的二甲基聚硅氧烷化合物。

[0184] 作为具有与通式(3)不同的结构的含有聚环氧乙烷链的二甲基聚硅氧烷化合物,例如,可举出聚环氧乙烷链的末端为烷氧基、酰氧基的化合物、以及不在侧链而在主链或者末端含有聚环氧乙烷链的化合物。

[0185] 作为具有与通式(3)不同的结构的含有聚环氧乙烷链的二甲基聚硅氧烷化合物的具体例,例如,可举出“BY-16-201”、“FZ-77”、“FZ-2104”、“FZ-2110”、“FZ-2203”、“FZ-2207”、“FZ-2208”、“L-7001”、“L-7002”、“SF-8427”、“SH-3749”以及“SH-8400”(以上,Toray·Dow Corning株式会社制)。

[0186] 粘合剂组合物包含具有与通式(3)不同的结构的含有聚环氧乙烷链的二甲基聚硅氧烷化合物时,作为其含有率,相对于聚硅氧烷化合物的总质量,优选0.05质量%以下,更优选0.03质量%以下。

[0187] [其他成分]

[0188] 粘合剂组合物除了特定(甲基)丙烯酸系聚合物、交联剂、抗静电剂以及属于任意成分的(甲基)丙烯酸系低聚物和聚醚改性有机硅以外,根据需要,还可以适当地含有耐候

性稳定剂、增粘剂、增塑剂、软化剂、剥离助剂、染料、颜料、无机填充剂、表面活性剂等。

[0189] 《保护膜》

[0190] 本发明的一实施方式的保护膜具有属于本发明一实施方式的粘合剂组合物的交联物的粘合剂层和基材。本发明的一实施方式的保护膜通过具有来自本发明的一实施方式的粘合剂组合物的粘合剂层,具有不论被粘物的材质如何,高速剥离性和抗静电性都优异的趋势。

[0191] 只要能在基材上形成粘合剂层,本发明的一实施方式的保护膜中使用的基材就没有特别限制。

[0192] 从通过透视进行光学部件的检查和管理的观点考虑,基材可举出使用聚酯系树脂、乙酸酯系树脂、聚醚砜系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚烯烃系树脂、丙烯酸系树脂等树脂的膜。其中,从表面保护性能的观点考虑,作为基材,优选使用聚酯系树脂的膜,如果考虑实用性,更优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂的膜。

[0193] 基材的厚度一般可以为 $500\mu\text{m}$ 以下,优选为 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0194] 在基材的一面或者两面可以设置抗静电层。另外,在基材的设有粘合剂层的一侧的表面,为了提高与粘合剂层的密合性而可以实施电晕放电处理等。

[0195] 在基材上设有来自本发明的一实施方式的粘合剂组合物的粘合剂层。

[0196] 作为粘合剂层的形成方法,例如,可以采用将粘合剂组合物直接或者根据需要用适当的溶剂稀释,将其涂布在基材上后,干燥而除去溶剂的方法。

[0197] 另外,可以采用如下方法:首先在由利用有机硅树脂等实施了脱模处理的纸或者聚酯膜等的适当的膜构成的剥离片上涂布粘合剂组合物,加热干燥而形成粘合剂层,接下来,将剥离片的粘合剂层侧压接于基材,使粘合剂层转印到基材上。

[0198] 本发明的一实施方式中的粘合剂层是用交联剂交联特定(甲基)丙烯酸系聚合物而成的粘合剂层。由此,能够将粘合剂层的高速剥离时的粘合力抑制成较低。

[0199] 用交联剂交联特定(甲基)丙烯酸系聚合物的条件没有特别限制。例如,通过在 23°C 、 $50\%\text{RH}$ 的环境下,熟化几十分钟~几天,从而结束粘合剂组合物的交联反应。

[0200] 形成在基材上的粘合剂层的厚度可以根据保护膜所要求的粘合力、光学部件的表面粗糙度等适当地设定。作为粘合剂层的厚度,一般来说,可例示 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 左右。

[0201] 如果粘合剂层的粘合力变高,则大面积的高速剥离时难以从被粘物剥离的趋势,因此作为剥离速度 $30\text{m}/\text{分钟}$ (高速剥离)下的粘合力(剥离力),优选小于 $2.00\text{N}/25\text{mm}$,更优选 $1.00\text{N}/25\text{mm}$ 以下。

[0202] 在需要保护被粘物的期间,从防止保护膜从被粘物的表面脱落观点出发,作为剥离速度 $30\text{m}/\text{分钟}$ (高速剥离)下的粘合力(剥离力),优选超过 $0.15\text{N}/25\text{mm}$,更优选 $0.20\text{N}/25\text{mm}$ 以上。

[0203] 本发明的一实施方式的保护膜的用途没有特别限制,例如,可以使本发明的一实施方式的保护膜层叠在光学部件的表面,保护光学部件的表面不被污染或损伤。另外,本发明的一实施方式的保护膜也可以贴合于铁、不锈钢(SUS)等金属板,保护金属板的表面不被污染或损伤。

[0204] 保护膜用在光学部件中时,光学部件以保护膜层叠于光学部件的状态供于冲孔加

工、检查、输送、液晶显示板的组装等各工序,根据需要实施高压釜处理、高温老化处理等的加热加压处理,在不需要表面保护的阶段从光学部件剥离除去。

[0205] 作为光学部件,可举出构成图像显示装置、输入装置等机器(光学机器)的部件或者这些机器中使用的部件。作为光学部件的具体例,可举出偏振片、波长板、相位差板、光学补偿膜、亮度提高膜、导光板、反射膜、防反射膜、透明导电膜(ITO膜)等。

[0206] [实施例]

[0207] 以下,利用实施例对本发明的一实施方式进行具体说明。但本发明不限于这些实施例。

[0208] (制造例A-1)

[0209] —(甲基)丙烯酸系聚合物(A-1)的制造—

[0210] 在具备温度计、搅拌机、氮气导入管以及回流冷却器的反应容器内加入乙酸乙酯70.0质量份,另外在另一容器中,加入作为单体的丙烯酸正丁酯(BA)60.0质量份、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)24.9质量份、ARONIX M-5300(通式(1a)表示的单体,东亚合成株式会社制)10.0质量份、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(烯化氧单元的平均加成摩尔数9)(MePEGA)5.1质量份,进行混合而制成单体混合物。将该单体混合物中的20.0质量%加入到反应容器中,接着将反应容器内的空气用氮气进行置换后,添加作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈(以下,也称为“AIBN”)0.01质量份,搅拌下在氮气氛中,将上述反应容器内的混合物温度升温到85°C,开始初始反应。初始反应基本结束后,分别逐渐添加剩余的单体混合物80.0质量%和乙酸乙酯15.0质量份以及AIBN0.10质量份的混合物的同时反应约2小时,接着,再反应2小时。其后,将在乙酸乙酯25.0质量份中溶解AIBN0.10质量份的溶液用1小时滴加到上述混合物中,再反应1.5小时。反应结束后,得到(甲基)丙烯酸系聚合物(A-1)的溶液。

[0211] (甲基)丙烯酸系聚合物(A-1)的溶液的固体成分为48.0质量%。将得到的(甲基)丙烯酸系聚合物(A-1)的酸值和重均分子量(Mw)示于表1。

[0212] 应予说明,“固体成分”是指从(甲基)丙烯酸系聚合物的溶液除去溶剂而得的残渣。酸值和重均分子量(Mw)用已叙述的方法求出。

[0213] 酸值如下计算。

[0214] 酸值(mgKOH/g) = $\{(A/100) \div B\} \times 56.1 \times 1000 \times C$

[0215] A = (甲基)丙烯酸系聚合物或者(甲基)丙烯酸系低聚合物中使用的所有单体中的具有酸性基团的单体的含有率(质量%):10.0

[0216] B = 具有作为(甲基)丙烯酸系聚合物(A-1)的结构单元的酸性基团的单体的ARONIX M-5300的分子量:300.4

[0217] C = 具有酸性基团的单体1分子中含有的酸性基团的个数:1

[0218] 酸值 = $\{(10.0/100) \div 300.4\} \times 56.1 \times 1000 \times 1 = 18.7$

[0219] (制造例A-2~A-21)

[0220] —(甲基)丙烯酸系聚合物(A-2)~(A-21)的制造—

[0221] 制造例A-1中,按表1所示的单体成分进行变更,适当地调整聚合引发剂量等,除此以外,与制造例A-1同样地制造(甲基)丙烯酸系聚合物(A-2)~(A-21)的溶液。将得到的(甲基)丙烯酸系聚合物的酸值和重均分子量(Mw)示于表1。

[0222] 应予说明,酸值和重均分子量(Mw)用已叙述的方法求出。

[0223] (制造例B)

[0224] (甲基)丙烯酸系低聚物(B)的制造—

[0225] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器、滴液漏斗的反应容器内,加入甲基乙基酮100.0质量份、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(烯化氧单元的平均加成摩尔数23)(MePEGMA) 10.0质量份,在氮气氛下边搅拌边加热到回流温度。在滴液漏斗中加入预先混合好的甲基丙烯酸2-乙基己酯(2EHMA) 85.0质量份、丙烯酸(AA) 5.0质量份、甲基乙基酮100.0质量份、偶氮二异丁腈5.0质量份的混合溶液,用120分钟逐渐添加到回流温度的反应容器中。其后维持回流温度的状态下反应240分钟,结束反应。

[0226] 得到的(甲基)丙烯酸系低聚物(B)的溶液的固体成分为33.0质量%。将(甲基)丙烯酸系低聚物(B)的酸值和重均分子量(Mw)示于表1。

[0227] 应予说明,酸值和重均分子量(Mw)用已叙述的方法求出。

[0228] [表1]

[0229]

制造例	单体组成(质量%)											特性值		
	BA	2EHA	2HEA	2EHMA	2MTA	M-5300	AA	HOA-MS	MePEGA 4摩尔物	MePEGA 9摩尔物	MePEGMA 23摩尔物	MePPGA 2摩尔物	计算酸值 (mgKOH/g)	Mw (万)
A-1	60.0	24.9	-	-	-	10.0	-	-	-	5.1	-	-	18.7	38.7
A-2	60.0	28.9	-	-	-	4.5	1.6	-	-	5.1	-	-	20.9	35.6
A-3	60.0	32.1	-	-	-	-	2.8	-	-	5.1	-	-	21.8	31.5
A-4	60.0	28.4	-	-	-	-	-	6.5	-	5.1	-	-	16.9	39.7
A-5	60.0	29.9	-	-	-	5.0	-	-	-	5.1	-	-	9.3	30.0
A-6	60.0	16.9	-	-	-	18.0	-	-	-	5.1	-	-	33.6	29.6
A-7	84.9	-	-	-	-	10.0	-	-	-	5.1	-	-	18.7	32.7
A-8	-	94.9	-	-	-	10.0	-	-	-	5.1	-	-	18.7	28.6
A-9	60.0	27.0	-	-	-	10.0	-	-	-	3.0	-	-	18.7	33.2
A-10	60.0	20.0	-	-	-	10.0	-	-	-	10.0	-	-	18.7	23.5
A-11	60.0	15.0	-	-	-	10.0	-	-	-	15.0	-	-	18.7	9.1
A-12	60.0	20.0	-	-	-	10.0	-	-	10.0	-	-	-	18.7	31.8
A-13	60.0	24.9	-	-	-	10.0	-	-	-	5.1	-	-	18.7	12.9
A-14	60.0	20.0	-	-	-	10.0	-	-	-	-	10.0	-	18.7	23.6
A-15	60.0	30.0	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-	18.7	50.1
A-16	60.0	29.0	-	-	-	10.0	-	-	1.0	-	-	-	18.7	42.2
A-17	60.0	10.0	-	-	-	10.0	-	-	20.0	-	-	-	18.7	12.9
A-18	60.0	31.9	-	-	-	3.0	-	-	5.1	-	-	-	5.6	28.9
A-19	58.9	-	-	-	-	36.0	-	-	5.1	-	-	-	67.2	34.9
A-20	60.0	24.9	-	-	5.1	10.0	-	-	-	-	-	-	18.7	28.9
A-21	60.0	24.9	5.1	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-	18.7	37.5
B	-	-	-	85.0	-	-	5.0	-	-	-	10.0	-	38.9	0.8

[0230] 表1中的缩写如下。应予说明,表1中的“—”表示不含该成分。

[0231] • BA:丙烯酸正丁酯

[0232] • 2EHA:丙烯酸2-乙基己酯

[0233] • 2HEA:丙烯酸2-羟基乙酯

[0234] • 2EHMA:甲基丙烯酸2-乙基己酯

[0235] • 2MTA:丙烯酸2-甲氧基乙酯

[0236] • M-5300: ω -羧基-聚己内酯($n \approx 2$)单丙烯酸酯(通式(1a)表示的单体)(商品名:ARONIX M-5300,东亚合成株式会社)

[0237] • AA:丙烯酸

[0238] • HOA-MS:2-丙烯酰氧基乙基-琥珀酸(通式(1a)表示的单体)(商品名:LIGHT ACRYLATE HOA-MS(N),共荣社化学株式会社)

[0239] • MePEGA:甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(烯化氧单元的平均加成摩尔数分别为4或者9)

[0240] • MePEGMA:甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(烯化氧单元的平均加成摩尔数为23)

[0241] • MePPGA:甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯(烯化氧单元的平均加成摩尔数为2)

[0242] <实施例1>

[0243] 在具备搅拌叶片、温度计、冷却器、滴液漏斗的四口烧瓶中装入208.3质量份(以固

体成分计100质量份)的制造例A-1中制备的(甲基)丙烯酸系聚合物(A-1)的溶液(固体成分48.0质量%)、1.2质量份(以固体成分计0.40质量份)的制造例B中制备的(甲基)丙烯酸系低聚物(B)的溶液(固体成分33.0质量%)、0.150质量份的作为抗静电剂的 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (森田化学工业株式会社制的LiTFSI),将烧瓶内的液温保持在25℃附近进行4小时混合搅拌。向其中添加作为聚醚改性有机硅的SH-3773M(Toray·Dow Corning株式会社制,固体成分100.0质量%)0.100质量份、作为交联剂的将三乙酰丙酮铝(商品名:Aluminum Chelate A,Kawaken Fine Chemical株式会社制)用乙酰丙酮和甲苯稀释的铝螯合物稀释物(固体成分9.72质量%)25.7质量份(以固体成分计2.5质量份,0.69当量),充分搅拌,得到粘合剂组合物溶液。

[0244] 使用该粘合剂组合物溶液,按照以下的试验用保护膜的制作方法制作试验用保护膜,进行各种物性试验。将得到的结果示于表2。

[0245] 应予说明,上述铝螯合物稀释物中含有的三乙酰丙酮铝(铝螯合物)的当量是相对于(甲基)丙烯酸系聚合物中含有的酸性基团的量。

[0246] 铝螯合物的当量的计算用已叙述的方法计算,具体而言如下计算。

[0247] 当量 = $(A \times B / C) / (D_1 \times E_1 / F_1 + D_2 \times E_2 / F_2 + \dots + D_n \times E_n / F_n)$

[0248] A = 铝螯合物的金属的价数:3.0

[0249] B = 铝螯合物的质量份数(以固体成分计的量):2.5质量份

[0250] C = 铝螯合物的分子量:324.3

[0251] D_1 = (甲基)丙烯酸系聚合物所使用的全部单体中的具有酸性基团的各单体的含有率(质量%):10.0质量%

[0252] E_1 = 各具有酸性基团的单体的1分子中含有的酸性基团的个数:1

[0253] F_1 = ARONIX M-5300的分子量:300.4

[0254] n = 使用的(甲基)丙烯酸系单体的种类:1

[0255] 当量 = $(A \times B / C) / (D_1 \times E_1 / F_1) = (3 \times 2.5 / 324.3) / (10.0 \times 1 / 300.4) = 0.69$

[0256] [评价]

[0257] (1) 试验用保护膜的制作

[0258] 作为基材,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名:Teijin Tetoron Film Type G2,厚度38 μm ,Teijin DuPont Film株式会社制)上以干燥后的涂覆量为20g/m²的方式涂布粘合剂组合物溶液,在100℃用热风循环式干燥机干燥60秒。其后,将涂布了粘合剂组合物溶液的PET膜和用有机硅系脱模剂进行了表面处理的脱模膜(商品名:Film binder 100E-0010N023,厚度100 μm ,藤森工业株式会社制)以粘合剂组合物溶液的涂布面与脱模膜的表面处理面接触的方式重叠而制成层叠体。将该层叠体通过加压轧辊对进行压接而贴合后,在23℃、50%RH的条件下熟化1小时,制作试验用保护膜。

[0259] <试验样品1~4的制作>

[0260] <试验样品1>

[0261] 将上述(1)中制成的试验用保护膜的脱模膜剥离,使作为被粘物的三乙酸酸纤维素(TAC)膜(商品名:Lonza TAC100,PANAC株式会社制)重叠,通过加压轧辊进行压接而贴合,切成25mm×150mm的大小,制成试验样品1(相对于TAC)。

[0262] <试验样品2>

[0263] 将上述(1)中制成的试验用保护膜的脱模膜剥离,与作为被粘物的PET膜(商品名: COSMOSHINE A-4300,东洋纺株式会社制)重叠,通过加压轧辊进行压接而贴合,切成25mm×150mm的大小,制成试验样品2(相对于PET)。

[0264] <试验样品3>

[0265] 将上述(1)中制成的试验用保护膜的脱模膜剥离,将作为被粘物的表面经硬涂处理的PET(以下,也称为“HCPET”)膜(商品名: KB Film G01S,株式会社Kimoto制)以经硬涂处理的面与粘合剂层接触的方式进行重叠,通过加压轧辊进行压接而贴合,切成25mm×150mm的大小,制成试验样品3(相对于HCPET)。

[0266] <试验样品4>

[0267] 将上述(1)中制成的试验用保护膜的脱模膜剥离,将作为被粘物的冷轧后进行了光亮退火(无氧化回火)的不锈钢板(BASUS)(商品名: SUS304(BA),株式会社PALTEK制)重叠,通过加压轧辊进行压接而贴合,切成25mm×150mm的大小,制成试验样品4(相对于BASUS)。

[0268] (2) 高速剥离性

[0269] 分别将上述中准备的试验样品1~4在23℃、50%RH的条件下放置24小时。其后,使用图1所示的装置,在剥离速度30m/分钟的高速条件下测定180°剥离时的粘合力。具体而言,如图1所示,以玻璃板与被粘物的表面接触的方式将试验样品放置于玻璃板上,把持试验样品的一端,沿玻璃板的表面在180°方向拉动,由此将基材(PET膜)从粘合剂层剥离。

[0270] 根据以下的评价基准,评价高速剥离性,将其结果示于表2。

[0271] [评价基准]

[0272] AA:对全部的被粘物的粘合力为0.20N/25mm~1.00N/25mm,剥离性非常优异,粘合力优异。

[0273] A:对全部的被粘物的粘合力超过0.15N/25mm且小于2.00N/25mm,对至少1个被粘物的粘合力超过0.15N/25mm且小于0.20N/25mm,或者超过1.00N/25mm且小于2.00N/25mm,剥离性优异,粘合力还算优异。

[0274] B:对至少1个被粘物的粘合力为2.00N/25mm以上,剥离性略差,是不能允许的范围。

[0275] C:对至少2个被粘物的粘合力为2.00N/25mm以上,剥离性差,是不能允许的范围。

[0276] D:对至少1个被粘物的粘合力为0.15N/25mm以下,引起从被粘物的表面意外地脱落,非常差,是作为保护膜不能允许的范围。

[0277] (3) 抗静电性

[0278] 分别将上述中准备的试验样品1~4在23℃、50%RH的条件下放置24小时后,用与上述(2)相同的方法如图1所示在180°方向以剥离速度30m/分钟(高速)剥离。

[0279] 用固定配置在规定的距离(距离被粘物的表面10mm的位置)的电位测量仪(商品名: KSD-0303,春日电机株式会社制)对剥离时产生的被粘物的表面的电位进行测定。将该测定值的绝对值作为剥离带电压,根据以下的评价基准评价抗静电性,将其结果示于表2。

[0280] [评价基准]

[0281] AA:全部的被粘物的剥离带电压的绝对值为0.5kV以下,抗静电性非常优异。

[0282] A:全部的被粘物的剥离带电压的绝对值超过0.5kV且为1.0kV以下,抗静电性优

异。

[0283] B:至少1个被粘物的剥离带电压的绝对值超过1.0kv且为1.5kv以下,抗静电性略差,是不能允许的范围。

[0284] C:至少1个被粘物的剥离带电压的绝对值超过1.5kv,抗静电性差,是不能允许的范围。

[0285] <实施例2~实施例23和比较例1~8>

[0286] 实施例1中,将组成变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例1同样地制备表2所示的粘合剂组合物。使用所得到的粘合剂组合物制作试验用保护膜,使用该试验用保护膜制作试验样品1~4。使用该样品1~4进行各评价,将得到的结果示于表2。

[0287]

[表2]

实例/比较例	黏合剂组合物的组成										评价									
	(甲基)丙烯酸系聚合物		(甲基)丙烯酸系低聚物	抗静电剂		有机硅		交联剂		高速剥离性				抗静电性						
	制造例	质量份		种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	对TAC	对PET	对HCPET	对BASUS	评价	对TAC	对PET	对HCPET	对BASUS
			质量份																	
实例例1	A-1	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.89	0.81	0.30	0.35	AA	-0.63	-0.75	-0.19	-0.01	A
实例例2	A-1	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	4.00	1.10	0.20	0.45	0.35	AA	-0.76	-0.92	-0.29	-0.07	A
实例例3	A-1	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.34	0.59	0.32	AA	0.55	-0.01	0.81	0.40	A
实例例4	A-1	100	18.7	0.40	离子性固体A	0.150	SH-3773M	0.300	铝整合物	2.50	0.89	0.17	0.31	0.18	A	-0.32	-0.80	0.43	0.26	A
实例例5	A-1	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.075	铝整合物	2.50	0.69	0.38	1.00	0.32	AA	-0.50	-0.91	-0.40	0.20	A
实例例6	A-1	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.500	铝整合物	2.50	0.69	0.21	0.49	0.37	AA	-0.01	-0.46	-0.29	0.05	AA
实例例7	A-1	100	18.7	0.10	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.38	1.16	0.43	A	-0.40	-0.90	-0.26	0.13	A
实例例8	A-1	100	18.7	2.00	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.45	0.60	0.41	AA	-0.19	-0.12	-0.08	0.05	AA
实例例9	A-1	100	18.7	0.40	LiTFSI	1.000	SH-3773M	-	铝整合物	2.50	0.69	0.41	0.61	0.30	A	-0.13	-0.20	-0.01	-0.14	AA
实例例10	A-1	100	18.7	-	LiTFSI	1.000	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.38	0.53	0.43	AA	-0.59	-0.95	-0.38	-0.15	A
实例例11	A-2	100	20.9	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.62	0.53	0.36	0.45	AA	-0.18	-0.50	-0.01	-0.01	AA
实例例12	A-3	100	21.8	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	4.00	0.94	0.69	1.98	0.87	A	-0.08	-0.38	0.08	-0.01	AA
实例例13	A-4	100	16.9	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.76	0.65	1.33	0.55	A	-0.42	-0.74	-0.14	0.06	A
实例例14	A-5	100	9.3	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	1.38	0.38	1.55	0.40	A	-0.55	-0.85	-0.10	0.31	A
实例例15	A-6	100	33.6	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	3.50	0.54	0.31	0.63	0.34	AA	-0.66	-0.88	-0.30	0.10	A
实例例16	A-7	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.48	1.80	0.49	A	-0.42	-0.96	-0.10	-0.01	A
实例例17	A-8	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.25	0.41	0.32	AA	-0.05	-0.35	-0.07	0.04	AA
实例例18	A-9	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.29	1.20	0.32	A	-0.30	-0.68	-0.04	-0.01	A
实例例19	A-10	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.40	1.76	0.44	A	-0.30	-0.76	-0.10	0.05	A
实例例20	A-11	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.46	1.62	0.41	A	-0.13	-0.42	0.05	-0.02	AA
实例例21	A-12	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.33	1.23	0.34	A	-0.40	-0.91	-0.17	-0.01	A
实例例22	A-13	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.66	0.88	0.56	AA	-0.96	-0.36	-0.63	0.22	A
实例例23	A-14	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.29	1.02	0.30	A	-0.12	-0.76	0.17	-0.08	A
比较例1	A-15	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	1.50	0.41	0.66	5.71	0.55	B	-0.33	-1.20	-0.12	-0.04	B
比较例2	A-15	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.34	0.76	0.32	AA	-0.40	-1.22	-0.16	-0.01	B
比较例3	A-16	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.23	0.85	0.30	AA	-0.35	-1.33	-0.05	-0.01	B
比较例4	A-17	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.39	2.15	0.39	B	-0.26	0.88	-0.03	-0.01	A
比较例5	A-18	100	5.6	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	1.50	1.36	0.62	4.00	0.65	C	-0.20	-0.41	-0.09	0.08	AA
比较例6	A-19	100	6.2	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	5.00	0.38	0.15	0.39	0.23	D	-1.56	-1.15	-0.60	0.29	C
比较例7	A-20	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.33	1.19	0.33	A	-0.18	-1.42	0.23	-0.02	B
比较例8	A-21	100	18.7	0.40	LiTFSI	0.150	SH-3773M	0.100	铝整合物	2.50	0.69	0.50	1.17	0.40	A	-0.43	-1.42	-0.25	-0.05	B

[0288]

表2中的缩写如下。应予说明,表2中的“—”表示不含该成分。

[0289]

• LiTFSI:双(三氟甲磺酰亚胺)锂, Li(CF₃SO₂)₂N(森田化学工业株式会社制)

[0290] • LiTFS: 三氟甲烷磺酸锂, LiCF_3SO_3 (森田化学工业株式会社制)

[0291] • 离子性固体A:N-己基吡啶鎓 $\cdot\text{PF}_6^-$ (作为有机阳离子具有己基吡啶鎓离子的有机盐, 熔点 45°C)

[0292] • SH-3773M: 在侧链导入聚环氧烷链的二甲基硅氧烷化合物 (Toray • Dow Corning株式会社制, 聚环氧烷链的末端为羟基, HLB值=8)

[0293] • 铝螯合物: 将三乙酰丙酮铝 (商品名: Aluminum Chelate A, Kawaken Fine Chemical株式会社制) 使用甲苯和乙酰丙酮稀释成固体成分9.7质量%的溶液

[0294] 具有包含酸值在 $9\text{mgKOH/g} \sim 65\text{mgKOH/g}$ 的范围内且来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率相对于全部结构单元的质量在超过1质量%且小于20质量%的范围的(甲基)丙烯酸系聚合物、交联剂和抗静电剂的实施例1~23的粘合剂组合物的交联物的保护膜, 用于任意被粘物时, 高速剥离性和抗静电性都优异。

[0295] 特别是具有实施例6、8、11和17的粘合剂组合物的交联物的保护膜的高速剥离性和抗静电性更优异。

[0296] 与此相对, 包含不含来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的(甲基)丙烯酸系聚合物的比较例1、2、7和8, 以及包含来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率相对于全部结构单元的质量为1.0质量%的(甲基)丙烯酸系聚合物的比较例3, 都是相对于PET的剥离带电压的值高, 抗静电性差。包含来自具有聚环氧烷链的单体的结构单元的含有率相对于全部结构单元的质量为20质量%的(甲基)丙烯酸系聚合物的比较例4的相对于PET的高速剥离性差。

[0297] 另外, 包含酸值在 $9\text{mgKOH/g} \sim 65\text{mgKOH/g}$ 的范围外的(甲基)丙烯酸系聚合物的比较例5和6各自的高速剥离性差。酸值为 65mgKOH/g 以上的比较例6, 不但高速剥离性, 抗静电性也差。

[0298] 根据以上, 具有本发明的一实施方式的粘合剂组合物的交联物的保护膜, 不论被粘物的材质如何, 在需要保护被粘物的期间, 具有保护膜不会从被粘物的表面脱落的程度的粘合力, 同时抑制高速剥离时的粘合力更低, 并且, 抗静电性优异。因此, 具有本发明的一实施方式的粘合剂组合物的交联物的保护膜, 不论被粘物的材质如何, 高速剥离性和抗静电性都优异。

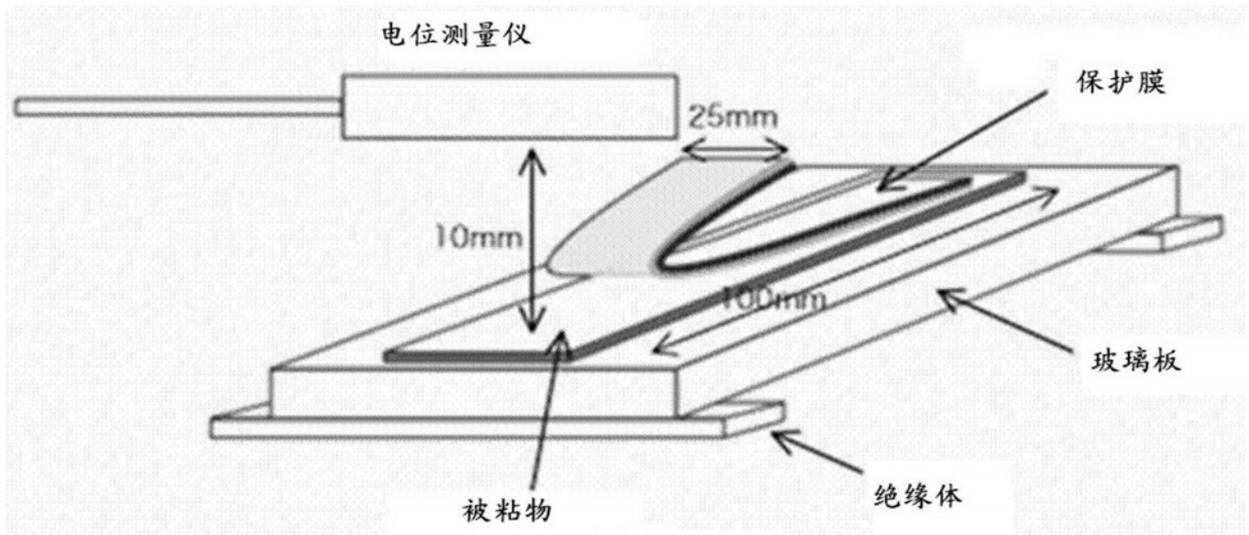


图1