



(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 201249944 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：100120539

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 13 日

(51)Int. Cl. : C09J133/08 (2006.01)

C09J133/14 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

(71)申請人：南亞塑膠工業股份有限公司 (中華民國) NAN YA PLASTICS CORPORATION

(TW)

臺北市松山區敦化北路 201 號

(72)發明人：馮殿潤 FUNG, DEIN RUN (TW) ; 張紀銘 CHANG, CHIMING (TW) ; 曹俊哲 TSAO,

CHUN CHE (TW) ; 顏世勳 YEN, SHIH HSUN (TW)

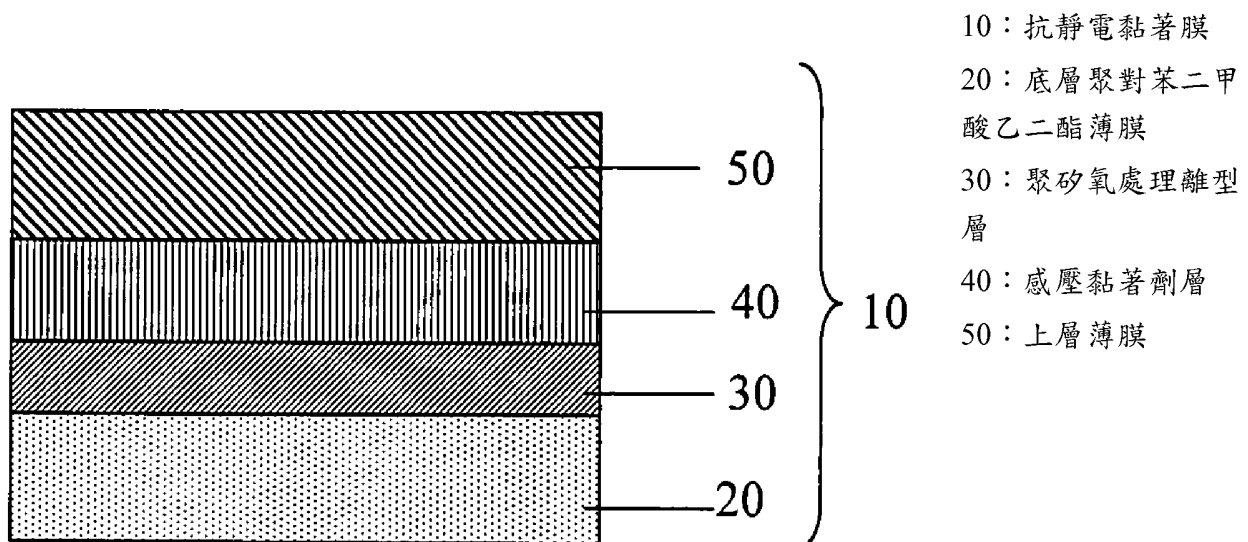
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 22 頁

(54)名稱

耐熱之抗靜電黏著膜

(57)摘要

本發明為提供一種耐熱之抗靜電黏著膜，其結構至少包含一上層薄膜、一作為基材層的底層上面塗佈經矽烷處理的離型層及一塗佈在該離型層上面的感壓黏著劑層，其中，感壓黏著劑層係由反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物加入可塑劑、離子化合物或抗靜電劑、交聯劑及脂肪族或脂環族的多官能基異氰酸酯交聯劑共同調配而成，該組成物可供塗佈作業時間(Pot-life)長達 24 小時以上，並具有抗靜電功能。所述感壓黏著劑層以片狀或帶狀形式製成感壓膠貼片或表面保護膜，耐熱溫度可達 150°C*3hrs，不會發生殘膠。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一種可供塗佈作業時間 (Pot-life) 長達 24 小時以上的抗靜電黏著膜。所製成片狀或帶狀形式的感壓膠貼片或表面保護膜，其耐熱溫度高達 $150^{\circ}\text{C} * 3\text{hrs}$ ，不會發生殘膠。

【先前技術】

一般而言，表面保護膜廣泛使用在塑膠材質製品與金屬製品的表面。其是藉由塗佈在防污抗靜電膜或保護膜內側的黏著劑而貼合於欲保護物上，目的是為了防止欲保護物在加工、搬運時產生損傷或污染。而表面保護膜用黏著劑，在耐候性與透明性等光學性質的考量下大多使用壓克力系黏著劑。壓克力系黏著劑大多由(甲基)丙烯酸酯與其他如羥基等不同官能基的單體共聚合而成，使用時再搭配如異氰酸酯化合物、環氧化合物等進行適當的交聯。然而加工配方加入交聯劑後，由於粘度隨放置時間增加而提高，導致大幅縮短可使用的作業時間 (Pot-life)，因此在生產操作上有時間限制，及增加清潔程序及污染之可能性。

先前，上述延長黏著劑可使用的作業時間 (Pot-life) 方式已揭示者為：在黏著劑中加入 keto-enol 互變異性化合物，來延長 pot-life 的方法(如參考專利文獻 1 特開平 2005-247909)。然而，此使用方式之 pot-life 亦僅達 8 小時，且會造成金屬腐蝕，造成生產設備損傷，就連續生產的製程而言，亦有增加清潔程序及污染之可能性。

因應觸控面板等液晶面板生產製程中耐熱之需求，保護膜之耐熱性逐漸受到重視。而以往專利均並未提及改善或提高耐熱性的出現，本專利特別針對耐熱老化亦提出改善方法。

【發明內容】

有鑑於此，本發明揭露一種可供塗佈作業時間 (Pot-life) 長達 24 小時以上，具抗靜電及耐熱老化功能之黏著劑組成物，本發明另一特點在於，改善連續生產時所造成的污染及設備損傷，可簡化作業程序。由該組成物製成的片狀或帶狀形式感壓膠貼片或表面保護膜，其耐熱溫度可達 $150^{\circ}\text{C} * 3\text{hrs}$ ，不會發生殘膠。

本發明組成物包含其結構至少包含一上層薄膜、一作為基材層的底層上面塗佈經矽烷處理的離型層及一塗佈在該離型層上面的感壓黏著劑層，其中，感壓黏著劑層是由黏著劑組成物均勻地塗覆在離型層上面，藉由乾燥以移除溶劑而得。

所述感壓黏著劑是以下列主要成分組合而成：

- A. 含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物，其組份為 100PHR；
- B. 可塑劑，其組份為 0.1 至 30 PHR；
- C 離子化合物或抗靜電劑，其組份為 0.01 至 30 PHR；
- D. 交聯劑，其組份為 0.01 至 15 PHR。

其特徵在於，所述“含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物”是以下列主要成分聚合而成：

- a. 0.01 至 5 重量%之反應型矽烷化合物；
- b. 0.5 至 30 重量%之環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯；
- c. 10 至 90 重量%之烷基(甲基)丙烯酸酯；
- d. 1 至 30 重量%之含羥基之(甲基)丙烯酸酯；
- e. 0.01 至 0.15 重量%之羧酸之單體

其中，所述(a)~(e)經聚合後加入可塑劑、離子化合物或抗靜電劑、交聯劑及脂肪族或脂環族的多官能基異氰酸酯交聯劑共同調配而成。

其中，含羧酸之單體與交聯劑反應可促進架橋作用，但隨著放置時間愈長，反應物交聯程度愈高、粘度提升，使得塗佈加工不均勻。因此本發明以控制(甲基)丙烯酸系聚合物羧酸含量，來達到最適當交聯程度，並在配方中加入可塑劑，降低黏著劑分子鏈間的束縛能，延長可供塗佈作業時間(Pot-life)達 24 小時，以維持塗佈加工適合的流動性。

另外，在本發明聚合物中導入環氧乙(丙)烷基與離子化合物或抗靜電劑反應，會產生極性基配位共價作用，離子化合物或抗靜電劑不易滲出，可減少製程作業產生的汙染，並具良好抗靜電性；但於聚合物中導入環氧乙(丙)烷基會使聚合物較黏稠，容易起泡，所以本發明於聚合物中導入反應型矽烷化合物用來降低表面張力，增加去泡能力，確保塗佈均勻，且添加反應型矽烷化合物有較佳耐熱性，提高耐熱老化性質且不會殘膠，本發明同時利用動態機械分析儀(DMA)分析反應型矽烷化合物彈性模數 E' 值，分析結果顯示，

反應型矽烷化合物彈性模數 E' 值在高溫下會提升。

【實施方式】

如圖 1 所示，本發明的抗靜電黏著膜 10，包括一基材層 20、一離型層 30、一感壓黏著劑層 40 及一上層薄膜 50 共同疊合構成。其中，該基材層 20 作為底層，該離型層 30 塗佈在該基材層 20 上，該感壓黏著劑層 40 塗佈在該離型層 30 上，以便於使用時容易撕離，該上層薄膜 50 貼合於感壓黏著劑 40 的表面上。

所述基材層 20 可選用各種塑膠膜及片材，包括聚乙烯(PE)，聚丙烯(PP)，乙烯/丙烯共聚物，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)或聚氯乙烯(PVC)所製成的聚酯基材。而且，基材層 20 所選用的聚酯基材，可以經過拉伸或類似處理，以調整聚酯基材的物理性質。

本發明的抗靜電黏著膜 10 結構中，所述離型層 30 為一經聚矽氧處理的離型層，介於基材層 20 與感壓黏著劑層 40 之間。

本發明的抗靜電黏著膜 10 結構中，所述感壓黏著劑層 40 是以下列主要成分組合而成：

- A. 含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物，其組份為 100PHR；
- B. 可塑劑，其組份為 0.1 至 30 PHR；
- C. 離子化合物或抗靜電劑，其組份為 0.01 至 30 PHR；
- D. 交聯劑，其組份為 0.01 至 15 PHR。

其特徵在於，所述“含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物”是以下列主要成分聚合而成：

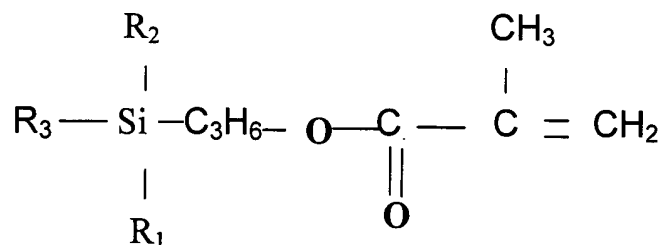
- a. 0.01 至 5 重量%之反應型矽烷化合物；
- b. 0.5 至 30 重量%之環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯；
- c. 10 至 90 重量%之烷基(甲基)丙烯酸酯；
- d. 1 至 30 重量%之含羥基之(甲基)丙烯酸酯；
- e. 0.01 至 0.15 重量%之羧酸之單體。

反應型矽烷化合物

在本發明中的反應型矽烷化合物比率較佳為 0.01 至 5 重量%，更佳者為 0.05 至 1 重量%。

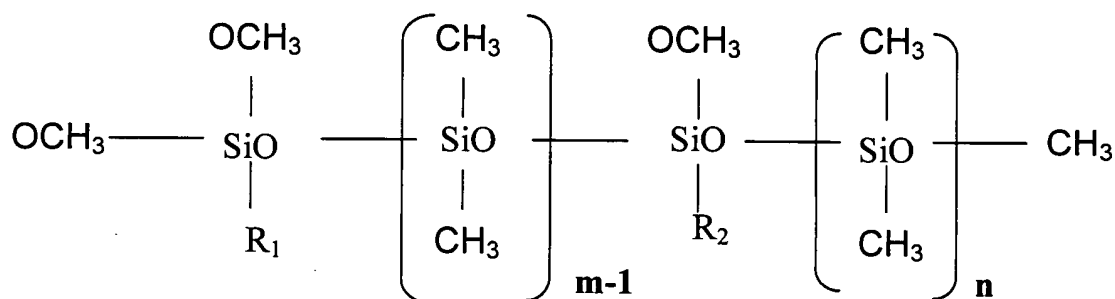
反應型矽烷化合物則是以含壓克力基之矽烷化合物 A，或是以 sol gel 方法製備具有反應型官能基的矽烷化合物 B，其 A、B 結構式如下。

結構式 A：



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 為 OCH_3 或 OC_2H_5

結構式 B：



R_1 為含壓克力基； R_2 為含 OH 基、環氧基、amine 基等反應型官能基，而 m, n 係為大於或等於 1 之整數。

環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯

而本發明中的含環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯其中環氧乙(丙)烷單元數以 2 至 30 為佳，更佳係為 10 至 20 個環氧乙(丙)烷單元數。

環氧乙烷基之(甲基)丙烯酸酯添加比率較佳為 0.5 至 30 重量%，更佳者為 10 至 30 重量%。

含有環氧乙烷基的(甲基)丙烯酸酯選自 2(2 乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

烷基(甲基)丙烯酸酯

上述成份以外的單體成份，亦可使用具烷基碳數為 6-14 個之丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、

(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸正十二碳基酯、(甲基)丙烯酸正十三碳基酯、(甲基)丙烯酸正十四碳基酯。藉由使用這些包含具碳數為 6-14 個烷基之丙烯酸酯的丙烯酸系聚合物，則可容易將對被保護物的黏著力控制在低且可獲得優良的可再剝離性。

含羥基之(甲基)丙烯酸酯

用於改良黏附力或用於交聯點的具官能基之成分，包括(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 6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸 8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸 10-羥基癸酯、(甲基)丙烯酸 12-羥基月桂酯、丙烯酸(4-羥基甲基環己基)甲酯、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、乙烯醇、烯丙基醇、2-羥基乙基乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚及二乙二醇單乙烯基醚。

羧酸之單體

為適當控制內聚強度或改善耐熱性的成份，採用含羧酸之單體、含酸酐之單體如丙烯酸、甲基丙烯酸，可單獨使用或一種以上混合使用。

將丙烯酸系聚合物的羧酸單體含量調整在 0.15 重量%或更少較佳。當丙烯酸系聚合物的羧酸單體含量超過 0.15 重量%時，黏著劑黏度有隨放置時間呈倍數增加，降低可使用的作業時間(Pot-life)。

本發明所揭露“含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物”經(a)~(e)聚合後，加入可塑劑、離子化合物或抗靜電劑、交聯劑及脂肪族或脂環族的多官能基異氰酸酯交聯劑製成感壓黏著劑層。

可塑劑

本發明之可塑劑使用脂肪族基酸酯系、磷酸酯系、聚酯系等可塑劑。其較佳用量相對於 100 重量份基礎聚合物，為 0.1 至 30 重量份、更佳為 0.5 至 20 重量份、最佳為 1 至 10 重量份。當數量低於 0.1 重量份時即無法有效延長 pot-life，當數量超過 30 重量份時則有吐出污染被保護物的疑慮。

於本發明中的可塑劑選自二辛基己二酸酯、二異癸基己二酸酯、二辛基壬二酸酯、二辛基癸二酸酯之一種或一種以上組成。

離子化合物或抗靜電劑

離子化合物或導電高分子型抗靜電劑添加量，係依欲使用之聚合物和離

子化合物或導電高分子型抗靜電劑之混溶性而定，相對於 100 重量份基礎聚合物，通常較佳為 0.01 至 30 重量份、更佳為 0.03 至 20 重量份、最佳為 0.05 至 10 量份。

1. 離子化合物

包含 1-丁基-3 甲基吡啶鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1-丁基-3 甲基吡啶鎘雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺、1,1-二甲基吡咯啉鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-乙基吡咯啉鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯啉鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丁基吡咯啉鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1-乙基-1-丙基吡咯啉鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1,1-二丁基派啉鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1,1-二甲基吡咯啉鎘雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯啉鎘雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺等。

2. 導電高分子型抗靜電劑

如市售的 PEL-20A、PEL-20BBL、PEL-25 及 PEL-100(日本 carlit co)等。

交聯劑

本發明使用脂肪族/脂環族的多官能基異氰酸酯化合物作為交聯劑，目的為增強物性與降低粘著力，所述交聯劑可單獨使用，或混合使用。

多官能基異氰酸酯化合物包括芳香族異氰酸酯化合物，如甲苯異氰酸酯和二甲苯異氰酸酯、脂環族的異氰酸酯如異佛爾酮二異氰酸酯。

通常使用的交聯劑較佳為相對於 100 重量分之(甲基)丙烯酸基為主的聚合物之 0.01 至 15 重量份，更佳為 0.5 至 10 重量份。當含量低於 0.01 重量份時，交聯作用變得不足，黏著劑組成物的內聚強度變小，在某些情況下黏著力過大，並造成黏著劑殘留於被保護物上。另一方面，當含量超過 15 重量份時，聚合物的內聚強度變大，流動性降低，且在被保護物上的濕潤性變得不足，因而造成剝離作用。

上述被交聯的感壓黏著劑組成物均勻地塗覆在離型層 30 上，藉由乾燥以移除溶劑，而在離型層 30 上形成感壓黏著劑層 40。然後，再進行熟成以調整感壓黏著劑層的成份之轉移性或是調整交聯反應。此感壓黏著劑層厚度通常為 3-100 μm ，較佳為 5-50 μm ，以形成片或帶狀的外觀。

形成本發明的感壓黏著劑層之方法，係使用習知用於製備感壓膠貼片的方法。包含輥塗法、凹槽輥塗法、逆塗法、輥刷法、噴塗法及空氣刀塗覆法、

及一具有模頭式塗佈機的擠壓塗佈法。

本發明所述上層薄膜50可以是不限型式的塑膠薄膜或多孔材料如紙或不織布，該上層薄膜50貼合在感壓黏著劑層40上面，以保護該感壓黏著劑層40。

實施例

以下列舉實施例具體說明本發明的內容及可達成的功效，但本發明並不僅侷限於此等實施例範圍。

一. [測試方法]

1. 「可使用的作業時間 (Pot-life) 的量測」

將製備的丙烯酸系黏著劑溶液置於 25°C 恆溫水槽內，以 Brook Field 黏度計量測 24 小時內之黏度變化情形。並以下列公式計算黏度變化率%。

黏度變化率% = (黏著劑溶液 24hrs 後之黏度 - 黏著劑溶液起始之黏度) / 黏著劑溶液起始之黏度 × 100%

2. 「鋼板黏著力的量測」

將製備的感壓黏著劑試片切割成寬度為 25mm 和長度 180mm 尺寸，並以 2kg 重之滾輪，將其貼於已使用 #280 水砂紙來回研磨過 30 次之 SUS 304 鋼板上 30 分鐘，利用一抗伸試驗機以 300mm/min 及 2400mm/min 之剝離速度，以 180° 之剝離角度下進行量測鋼板黏著力。在 23°C * 50%RH 環境下進行量測。使用之抗伸試驗機機型為台灣 Comotech QC-508PA。

3. 「表面阻抗的量測」

將製備的感壓黏著劑試片切割成寬度為 10cm 和長度 10cm 尺寸，檢測條件為 500V 之電壓，量測時間 1 分鐘。

4. 「可沾污性的評估」

將製備的感壓黏著劑試片切割成寬度為 25mm 和長度 180mm 尺寸，並以 2kg 重之滾輪，將其貼於已使用 #280 水砂紙來回研磨過 30 次之 SUS 304 鋼板上，在 23°C * 50%RH 環境下放置樣品 24 小時、一星期及一個月，隨後將該試片剝離，以目視觀察鋼板表面的污染情形，評價標準如下所示。

○：無污染

x：有污染

5. 「耐熱老化性的評估」

將製備的感壓黏著劑試片切割成寬度為 25mm 和長度 180mm 尺寸，並以 2kg 重之滾輪，將其貼於已使用#280 水砂紙來回研磨過 30 次之 SUS 304 鋼板上，置入 90°C 烘箱中一星期及 150°C*3hrs，以目視觀察試片外觀及其 300mm/min 剝離速度下之鋼板黏著力變化及殘膠情形。外觀評價標準如下所示。

○：無變化

x：有變化(如生成氣泡、顏色變化、殘膠等)

6. 「動態機械分析儀(DMA)的量測」

將合成之丙烯酸系聚合物(30 重量%)置於 10cm*10cm 之離型紙盒中，由 40°C 開始逐步升溫烘乾一星期(注意試片不可有氣泡)，最後得之試片，進行動態機械分析儀(DMA)之溫度掃描。使用之動態機械分析儀(DMA)機型為美國 Rheometric RSA III，測試頻率為 1Hz，並做溫度掃描(升溫速率 5°C/min)，求得不同溫度下之 $\tan \sigma$ 及 E' 。

二、製備(甲基)丙烯酸系聚合物

[製造例 1] 製備丙烯酸系聚合物(A)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 225 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，25 重量份的甲氧基聚乙二醇(350)丙烯酸酯，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(A)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸系聚合物(A)之重量平均分子量為 400,000。

[製造例 2] 製備丙烯酸系聚合物(B)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 225 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，25 重量份的甲氧基聚乙二醇(550)丙烯酸酯，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(B)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸系聚合物(B)之重量平均分子量

為 300,000。

〔製造例 3〕製備丙烯酸系聚合物(C)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 200 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，50 重量份的甲氧基聚乙二醇(350)丙烯酸酯，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(C)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(C)之重量平均分子量為 300,000。

〔製造例 4〕製備丙烯酸系聚合物(D)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 175 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，75 重量份的甲氧基聚乙二醇(350)丙烯酸酯，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(D)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(D)之重量平均分子量為 300,000。

〔製造例 5〕製備丙烯酸系聚合物(E)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 175 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，75 重量份的甲氧基聚乙二醇(350)丙烯酸酯，0.13 重量份含壓克力基的反應型矽烷化合物 A，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(E)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(E)之重量平均分子量為 300,000。

〔製造例 6〕製備丙烯酸系聚合物(F)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 175 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，75 重量份的甲氧基聚乙二醇(350)丙烯酸酯，0.13 重量份壓克力基及環氧基的自製之反應型矽烷化合物 B，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚

合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(F)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(F)之重量平均分子量為 300,000。

[製造例 7] 製備丙烯酸系聚合物(G)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 175 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，75 重量份的甲氧基聚乙二醇(350)丙烯酸酯，1 重量份壓克力基及環氧基的自製之反應型矽烷化合物 B，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(G)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(G)之重量平均分子量為 300,000。

[製造例 8] 製備丙烯酸系聚合物(H)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 250 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.3 重量份的丙烯酸，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，並以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(H)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(H)之重量平均分子量為 400,000。

[製造例 9] 製備丙烯酸系聚合物(I)

於一設有攪拌翼、溫度計、及冷凝器之反應槽內，加入 250 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯，20 重量份的 4-氫氧基丁基丙烯酸酯，0.6 重量份的丙烯酸，0.1 重量份的 2,2' 偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑及 270 重量份的醋酸乙酯，同時導入氮氣並徐徐攪拌，並將上述溶液升溫至 75°C，以 75°C 進行聚合反應 8 小時，製備一種丙烯酸系聚合物(I)的溶液(30 重量%)，此丙烯酸聚合物(I)之重量平均分子量為 400,000。

三. 黏著劑加工實施例及比較例

[實施例 1]

「感壓黏著劑溶液的製備」

將 100 重量份的丙烯酸系聚合物(A)(30 重量%)溶液，添加 2.5 份(重量)

之可塑劑二辛基己二酸酯、10份(重量)之多官能基異氰酸酯(Desmodur N-75, 係由BAYER製造), 作為交聯劑, 以及3份(重量)之抗靜電劑PEL-20A(日本Carlit co), 並將該材料進行混合和攪拌, 並以醋酸乙酯稀釋成30重量%, 以製備丙烯酸系黏著劑溶液1, 然後依照前述測試方法測試黏度及黏度變化率。

「感壓黏著劑試片的製備」(其結構示意圖如圖1所示)

先取一底層聚對苯二甲酸乙二酯薄膜20(厚度25微米)上面經聚矽氧處理的離型層30, 然後將丙烯酸系黏著劑溶液1塗佈於該離型層30上, 於140°C下進行加熱2分鐘, 形成厚度20微米之感壓黏著劑層40。再將上層聚對苯二甲酸乙二酯薄膜50(厚度38微米)未經抗靜電處理的一側, 貼於感壓黏著劑層40上面, 放置室溫(25°C)*7天或40°C*3天, 以製備感壓黏著劑試片10。

〔實施例2〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例1的方式, 除了使用丙烯酸系聚合物(B)溶液來取代丙烯酸系聚合物(A)溶液以外, 以製備丙烯酸系黏著劑溶液2。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例1的方式, 除了使用丙烯酸系黏著劑溶液2來取代丙烯酸系黏著劑溶液1以外, 以製備一層感壓黏著劑試片。

〔實施例3〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例2的方式, 除了使用丙烯酸系聚合物(C)溶液來取代丙烯酸系聚合物(B)溶液以外, 以製備丙烯酸系黏著劑溶液3。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例2的方式, 除了使用丙烯酸系黏著劑溶液3來取代丙烯酸系黏著劑溶液2以外, 以製備一層感壓黏著劑試片。

〔實施例4〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例3的方式, 除了使用丙烯酸系聚合物(D)溶液來取代丙烯酸系聚合物(C)溶液以外, 以製備丙烯酸系黏著劑溶液4。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 3 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 4 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 3 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔實施例 5〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 4 的方式，除了使用 2 份(重量)之離子化合物 AL12(德國 BASF 製)取代 3 份(重量)之抗靜電劑 PEL-20A 外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 5。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 4 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 5 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 4 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔實施例 6〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 4 的方式，除了使用丙烯酸系聚合物(E)溶液來取代丙烯酸系聚合物(D)溶液以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 6。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 5 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 6 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 5 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔實施例 7〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 6 的方式，除了使用丙烯酸系聚合物(F)溶液來取代丙烯酸系聚合物(E)溶液以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 7。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 6 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 7 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 6 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔實施例 8〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 7 的方式，除了使用丙烯酸系聚合物(G)溶液來取代丙烯酸系聚合物(F)溶液以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 8。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 7 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 8 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 7 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔比較例 1〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系聚合物(H)溶液來取代丙烯酸系聚合物(A)溶液以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 9。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 9 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 8 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔比較例 2〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系聚合物(I)溶液來取代丙烯酸系聚合物(A)溶液以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 10。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 10 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 9 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔比較例 3〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系聚合物(I)溶液來取代丙烯酸系聚合物(A)溶液以外，且不添加 2.5 份(重量)可塑劑二辛基己二酸酯以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 11。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 11 來取代丙烯酸系黏著劑溶液 10 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

〔比較例 4〕

「感壓黏著劑溶液的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了不添加 2.5 份(重量)可塑劑二辛基己二酸酯以外，以製備丙烯酸系黏著劑溶液 12。

「感壓黏著劑試片的製備」

根據相同於實施例 1 的方式，除了使用丙烯酸系黏著劑溶液 12 來取代

丙烯酸系黏著劑溶液 11 以外，以製備一層感壓黏著劑試片。

各實施例、比較例之感壓黏著劑試片的製備完成後，依照前述測試方法測試鋼板黏著力、表面阻抗、可沾污性、耐熱老化性，其測試結果如表 2。

四. 評估結果說明：

1. 從表 2 的結果來看，當使用一種包含可塑劑及含有離子化合物或導電高分子型抗靜電劑之(甲基)丙烯酸系聚合物(單體組成中含有環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯)之感壓黏著劑組成物時(實施例 1 至 8)，其鋼板黏著力可靠度優異，且 24 小時後黏度變化率皆在 30%以下(仍可有效塗佈)，同時，表面阻抗能有效降低至 10^{11} 至 $10^9 \Omega/\square$ 間且不會出現沾污現象。
2. 相反地，當感壓黏著劑組成物未含可塑劑或聚合物之單體組成中未含有環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯(比較例 1 至 3)，其 24 小時後黏度變化率在 30%以上，且表面阻抗無法有效降低至 $10^{11} \Omega/\square$ 以下又有沾污現象發生。
3. 而實施例 1 及比較例 4 之(甲基)丙烯酸系聚合物(A)相同，單體組成中均含有環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯，唯後者未加入可塑劑，其黏度變化率高達 42.8%，而前者僅 22.7%，有著明顯的黏度變化差距，且鋼板粘著快速剝離力太高，生成殘膠沾污。
4. 而比較例 2、3 之(甲基)丙烯酸系聚合物(I)均含丙烯酸 0.6 份(重量)，佔聚合物之 0.22wt%，其黏度變化率高達 75%及 81.8%，然前者有加入可塑劑二辛基己二酸酯，黏度變化率可稍低。
5. 比較例 1-3 之沾染特性均較實施例差，可證明聚合物中未含環氧乙烷基，使離子化合物或導電高分子型抗靜電劑極性基與聚合物無法作用，而造成離子化合物或導電高分子型抗靜電劑極易滲出，形成污染。
6. 進一步而言，再比較實施例 6 至 8，可發現(甲基)丙烯酸系聚合物含反應型矽烷化合物，可有效增加耐熱老化性質，試片外觀並不易發生氣泡或黏著力變異過大情形，並經由動態機械分析儀(DMA)驗證其於 50°C 以上之 E' 值(儲存模數)的確有提高的情形，其 E' 值(儲存模數)在 $4.9 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ 以上，較其他各例高。因此，本發明之感壓黏著劑組成物係為一種可使用的作業時間(Pot-life)長達 24 小時且耐熱老化作業性良好並具抗靜電功能之黏著劑，無沾污性又具有高黏著力可靠度的感壓黏著劑組成物。

以上丙烯酸系聚合物製造例配方示於表 1，加工實施例及比較例結果示於表 2。

表 1 製備丙烯酸系聚合物配方

製造例編號 單體項目	製造例 1(A)	製造例 2(B)	製造例 3(C)	製造例 4(D)	製造例 5(E)	製造例 6(F)	製造例 7(G)	製造例 8(H)	製造例 9(I)
丙烯酸 2-乙基己酯	225	225	200	175	175	175	175	250	250
4-氫氧基丁基丙烯酸酯	20	20	20	20	20	20	20	20	20
丙烯酸	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6
甲氧基聚乙二醇 (350)丙烯酸酯	25	-	50	75	75	75	75	-	-
甲氧基聚乙二醇 (550)丙烯酸酯	-	25	-	-	-	-	-	-	-
反應型矽烷化合物 A※	-	-	-	-	0.13	-	-	-	-
反應型矽烷化合物 B※	-	-	-	-	-	0.13	1	-	-
Mw	40 萬	30 萬	30 萬	30 萬	30 萬	30 萬	30 萬	40 萬	40 萬

※ 上列製造例之聚合起始劑均為 0.1 重量份的 2, 2' 偶氮雙異丁腈，並用 270 重量份的醋酸乙酯溶劑。

※ 反應型矽烷化合物 A 為含壓克力基之矽烷偶合劑。

※ 反應型矽烷化合物 B 為含壓克力基及環氧基之自製矽烷高分子。

表 2 感壓黏著劑溶液加工配方及感壓黏著劑試片評估結果

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
黏著劑溶液加工配方	丙烯酸系 聚合物	100 製造例 1(A)	100 製造例 2(B)	100 製造例 3(C)	100 製造例 4(D)	100 製造例 4(D)	100 製造例 5(E)	100 製造例 6(F)	100 製造例 7(G)	100 製造例 8(H)	100 製造例 9(I)	100 製造例 9(I)	100 製造例 1(A)
	二辛基 己二酸酯	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-
	交聯劑 N-75	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	抗靜電劑 PEL-20A	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3
	離子化合物 AL12	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
	起始黏度 (cps)	220	360	400	370	375	300	320	320	193	200	220	210
24hrs 黏度 (cps)	270	460	510	460	460	370	400	405	260	350	400	300	
黏度變化率 %	22.7	27.8	27.5	24.3	22.7	23.3	25	26.6	34.7	75	81.8	42.8	
鋼板 黏著	300mm (g)	6.07	4.26	5.94	5.47	5.52	4.91	5.7	5.6	5.38	6.31	6.83	7.62
	2400mm (g)	22.6	13.8	22.9	20.9	22.2	21.5	22.2	19.6	20.3	21.1	35.6	38.6
表面阻抗 Ω/\square	1.12×10^{11}	8.34×10^{10}	4.12×10^{10}	2.32×10^9	3.12×10^9	2.72×10^9	2.23×10^9	2.52×10^9	1.42×10^{12}	1.85×10^{12}	1.78×10^{12}	2.34×10^{11}	
沾污特性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	
耐熱老化(90°C)	×	×	×	×	×	○	○	○	×	×	×	×	
耐熱老化(150°C)	×	×	×	×	×	○	○	○	×	×	×	×	
DMA	E' (50°C)	3.4	3.2	3.1	3.4	3.3	4.9	5.2	6.0	3.2	3.2	3.3	3.3
	dyne/cm ²	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^4$

說明：1. 沾污特性：○：無污染，×：有污染

2. 耐熱老化：○：無變化，×：有變化(如生成氣泡、顏色變化、殘膠等)

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明的抗靜電黏著膜疊層結構示意圖。

【主要元件符號說明】

10 ……抗靜電黏著膜

20 ……底層聚對苯二甲酸乙二酯薄膜

30 ……聚矽氧處理離型層

40 ……感壓黏著劑層

50 ……上層薄膜

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100120539

※ 申請日期：

※IPC 分類：C09J 133/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09J 133/14 (2006.01)

耐熱之抗靜電黏著膜

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

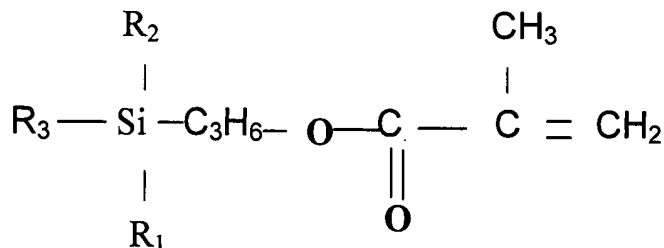
二、中文發明摘要：

本發明為提供一種耐熱之抗靜電黏著膜，其結構至少包含一上層薄膜、一作為基材層的底層上面塗佈經矽烷處理的離型層及一塗佈在該離型層上面的感壓黏著劑層，其中，感壓黏著劑層係由反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物加入可塑劑、離子化合物或抗靜電劑、交聯劑及脂肪族或脂環族的多官能基異氰酸酯交聯劑共同調配而成，該組成物可供塗佈作業時間(Pot-life)長達 24 小時以上，並具有抗靜電功能。所述感壓黏著劑層以片狀或帶狀形式製成感壓膠貼片或表面保護膜，耐熱溫度可達 150°C*3hrs，不會發生殘膠。

三、英文發明摘要：

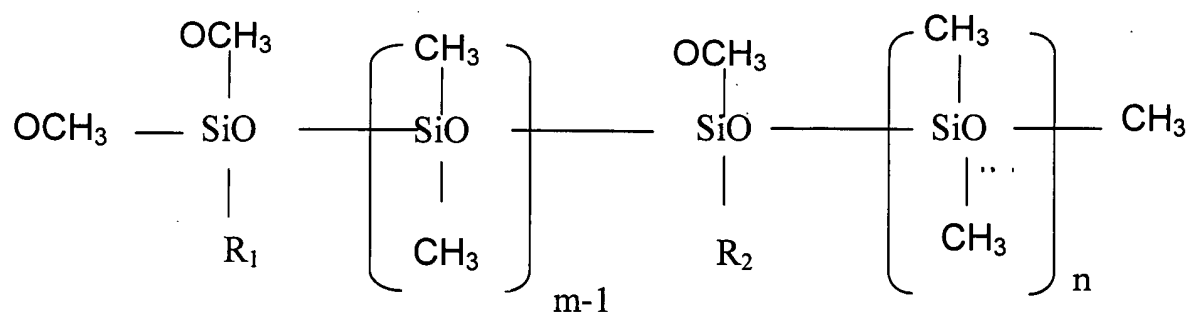
七、申請專利範圍：

1. 一種耐熱之抗靜電黏著膜，其結構至少包含一上層薄膜、一作為基材層的底層上面塗佈經矽烷處理的離型層及一塗佈在該離型層上面的感壓黏著劑層，其中，所述感壓黏著劑是以下列主要成分組合而成：
 - A. 含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物，其組份為 100PHR；
 - B. 可塑劑，其組份為 0.1 至 30 PHR；
 - C. 離子化合物或抗靜電劑，其組份為 0.01 至 30 PHR；
 - D. 交聯劑，其組份為 0.01 至 15 PHR；
 該組成物可供塗佈作業時間 (Pot-life) 長達 24 小時以上，具抗靜電及耐熱老化特性。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的耐熱之抗靜電黏著膜，其中，含反應型矽烷化合物之(甲基)丙烯酸系聚合物包含：
 - a. 0.01 至 5 重量%之反應型矽烷化合物；
 - b. 0.5 至 30 重量%之環氧乙(丙)烷基之(甲基)丙烯酸酯；
 - c. 10 至 90 重量%之烷基(甲基)丙烯酸酯；
 - d. 1 至 30 重量%之含羥基之(甲基)丙烯酸酯；
 - e. 0.01 至 0.15 重量%之羧酸之單體。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的耐熱之抗靜電黏著膜，其中，所述之可塑劑係為二辛基己二酸酯、二異癸基己二酸酯、二辛基壬二酸酯、二辛基癸二酸酯的其中一種以上組成。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述的耐熱之抗靜電黏著膜，其中所述之反應型矽烷化合物是含壓克力基之矽烷偶合劑，其結構式如下：



其中 R₁、R₂、R₃ 為 OCH₃ 或 OC₂H₅。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述的耐熱之抗靜電黏著膜，其中所述之反應型矽烷化合物結構如下：



R_1 為含壓克力基， R_2 為含 OH 基、環氧基、amine 基等反應型官能基，而 m 、 n 係為大於或等於 1 之整數。

八、圖式：

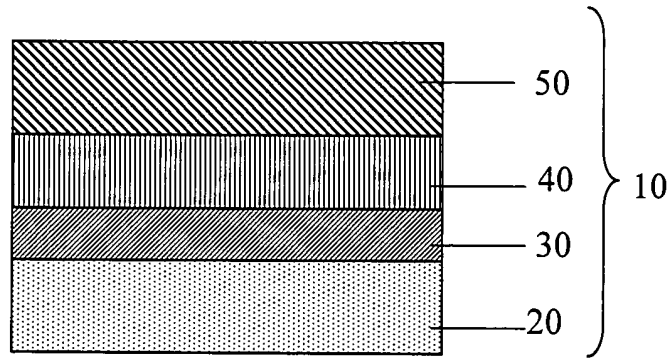


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10 ……抗靜電黏著膜

20 ……底層聚對苯二甲酸乙二酯薄膜

30 ……聚矽氧處理離型層

40 ……感壓黏著劑層

50 ……上層薄膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：