



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112898914 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 202110183176.5

C09J 175/14 (2006.01)

(22) 申请日 2015.12.02

(30) 优先权数据

2014-244122 2014.12.02 JP

(62) 分案原申请数据

201510872937.2 2015.12.02

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府茨木市

(72) 发明人 吉江里美 石黑繁树 吉田亚树子

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 吕琳 朴秀玉

(51) Int. Cl.

C09J 7/30 (2018.01)

C09J 7/25 (2018.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

表面保护用粘合片的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种表面保护用粘合片的制造方法,该粘合片的污染性良好,对被粘附体的浸润性好,难以夹杂气泡,可以手工贴糊,粘合性及轻松剥离性优异。一种表面保护用粘合片的制造方法,该表面保护用粘合片具有将含有聚醚多元醇的聚醚多元醇系粘合剂组合物交联而得的粘合剂层,该制造方法包括下述工序:制备含有聚醚多元醇、分子量为200~700的脂肪酸酯以及交联剂的聚醚多元醇系粘合剂组合物;使聚醚多元醇系粘合剂组合物干燥,制备组合物层;及进一步使组合物层干燥,制备粘合剂层,粘合剂层的凝胶百分率为40~90质量%,基于纳米压痕法测定的粘合剂层的表面的载荷曲线的最小荷重为 $-0.3 \mu\text{N}$ 以下,粘合剂层的表面的硬度为0.1MPa以上,残留粘合力为50%以上。

1. 一种表面保护用粘合片的制造方法,其特征在于,所述表面保护用粘合片是具有将含有聚醚多元醇的聚醚多元醇系粘合剂组合物交联而得的粘合剂层的表面保护用粘合片,

所述聚醚多元醇系粘合剂组合物含有:所述聚醚多元醇;不具有官能团、分子量为200~700的脂肪酸酯,所述分子量为摩尔分子量,单位为g/mol;以及交联剂,

所述表面保护用粘合片的制造方法包括:

制备含有所述聚醚多元醇、所述脂肪酸酯以及所述交联剂的所述聚醚多元醇系粘合剂组合物的工序;

使所述聚醚多元醇系粘合剂组合物干燥,制备组合物层的工序;以及

进一步使所述组合物层干燥,制备粘合剂层的工序,

所述粘合剂层的凝胶百分率为40~90质量%,

基于纳米压痕法测定的所述粘合剂层的表面的载荷曲线的最小荷重为 $-0.3\mu\text{N}$ 以下,并且所述粘合剂层的表面的硬度为 0.1MPa 以上,

在被粘附体的被粘附面贴附标准粘合胶带后,从所述被粘附面剥离所述粘合胶带,将此时的粘合力设为粘合力A,在被粘附体的被粘附面贴附所述保护用粘合片的粘合剂层的表面后,从所述被粘附面剥离所述保护用粘合片,再在剥离了所述保护用粘合片的所述被粘附面贴附标准粘合胶带后,从所述被粘附面剥离所述粘合胶带,将此时的粘合力设为粘合力B,这种情况下,利用下式计算的残留粘合力为50%以上,

残留粘合力(%) = $100 \times [(\text{粘合力B}) / (\text{粘合力A})]$ 。

2. 根据权利要求1所述的表面保护用粘合片的制造方法,其特征在于,

在支持体的至少一面形成所述粘合剂层。

3. 根据权利要求1或2所述的表面保护用粘合片的制造方法,其特征在于,

所述表面保护用粘合片被贴附在显示器表面上使用。

表面保护用粘合片的制造方法

[0001] 本申请是下述申请的分案申请：

[0002] 发明名称：表面保护用粘合片。

[0003] 母案申请号：201510872937.2。

技术领域

[0004] 本发明涉及一种表面保护用粘合片。

背景技术

[0005] 现在，随着携带终端、触摸面板式的携带终端、平板终端等大画面终端的普及，保护大画面表面的粘合片（表面保护片）被使用。然而，在大画面表面贴合粘合片时，气泡的夹杂成为问题，另外要求构成粘合片的粘合剂（层）对被粘附体的高浸润性。

[0006] 另外，在贴附所述粘合片后，在不再需要时，会被剥离除去，因此为了提高剥离操作性，需要可以轻松剥离的粘合片。

[0007] 以往，作为高浸润性、并且具有轻松剥离性的粘合片，使用了硅酮系粘合剂。然而，由于硅酮系粘合剂成本高，因此经济性差，另外，由于有可能产生由硅酮自身造成的污染，因此不适于像电子部件等的制造工序那样污染成为重大问题的领域。

[0008] 另一方面，作为不使用所述硅酮系粘合剂的方法，公开过丙烯酸系粘合剂的使用（专利文献1～3）。然而，构成丙烯酸系粘合剂的丙烯酸系聚合物在聚合物骨架内主要具有C—C—C键，因此是聚合物链的结合部的自由旋转受到限制的结构，聚合物的分子运动受到抑制，浸润速度慢，具有容易夹杂气泡、并且难以脱除气泡的难以体现浸润性的问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 日本特开2007—327012号公报

[0012] 日本特开2010—248489号公报

[0013] 日本特开2010—209324号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 迄今为止，对于粘合片是否是高浸润性的判断，使用的是将样品实际地贴合于被粘附体、并利用目视来确认浸润的分布等的感官的方法。

[0016] 另外，以往，对于浸润性的确认，需要实际地贴合于被粘附体进行的评价。然而，以往方法中，粘合剂层或支持体的厚度、支持体的刚性等粘合剂设计以外的特性对浸润性有影响，容易因这些因数产生误差。

[0017] 因而，本发明鉴于上述实情，目的在于，提供一种表面保护用粘合片，其污染性良好，对被粘附体的浸润性好，难以夹杂气泡，可以手工贴糊，粘合性及轻松剥离性优异。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等为了解决所述问题反复进行了深入研究,结果发现以下所示的表面保护用粘合片,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明的表面保护用粘合片是具有将含有聚合物的粘合剂组合物交联而得的粘合剂层的表面保护用粘合片,其特征在于,基于纳米压痕法测定的所述粘合剂层表面的载荷曲线的最小荷重为 $-0.3\mu\text{N}$ 以下,并且所述粘合剂层表面的硬度为 0.1MPa 以上,在被粘附体的被粘附面贴附标准粘合胶带后,将所述粘合胶带从所述被粘附面剥离,将此时的粘合力设为粘合力A,在被粘附体的被粘附面贴附所述保护用粘合片的粘合剂层表面后,将所述保护用粘合片从所述被粘附面剥离,再在剥离了所述保护用粘合片的所述被粘附面贴附标准粘合胶带后,将所述粘合胶带从所述被粘附面剥离,将此时的粘合力设为粘合力B,这种情况下,利用下式计算的残留粘合力为50%以上。

[0021] 残留粘合力(%) = $100 \times [(粘合力B) / (粘合力A)]$

[0022] 本发明的表面保护用粘合片的所述粘合剂层的凝胶百分率优选为40~90质量%。

[0023] 本发明的表面保护用粘合片优选在支持体的至少一面形成所述粘合剂层。

[0024] 本发明的表面保护用粘合片优选被贴附在显示器表面上使用。

[0025] 发明效果

[0026] 本发明中,可以提供如下的表面保护用粘合片,即,污染性良好,对被粘附体的浸润性好,难以夹杂气泡,可以手工贴糊,粘合性及轻松剥离性优异,因而有用。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0028] 本发明的表面保护用粘合片是具有将含有聚合物的粘合剂组合物交联而得的粘合剂层的表面保护用粘合片,其特征在于,基于纳米压痕法测定的所述粘合剂层表面(粘合面)的载荷曲线的最小荷重为 $-0.3\mu\text{N}$ 以下。此处,所述所谓载荷曲线的最小荷重,被认为在纳米压痕法测定的荷重-位移曲线中,反映出表面张力、浸润性等,是粘合剂层吸引被粘附体的力(粘合剂层与被粘附体密合的力、密合性)。该值(最小荷重)低,就意味着粘合剂层中所含的聚合物的分子运动性高,吸引被粘附体,因此可以体现出良好的浸润。本发明的表面保护用粘合片因所述粘合剂层表面的载荷曲线的最小荷重为 $-0.3\mu\text{N}$ 以下,在对被粘附体的浸润性方面优异,因而有用。

[0029] 另外,本发明的表面保护用粘合片是具有将含有聚合物的粘合剂组合物交联而得的粘合剂层的表面保护用粘合片,其特征在于,基于纳米压痕法测定的所述粘合剂层表面(粘合面)的硬度为 0.1MPa 以上。在所述粘合剂层表面的硬度低的情况下,作为表面保护用而言粘合力变高,另外,由于是柔软的粘合剂层表面,因此容易夹杂气泡。本发明的表面保护用粘合片因基于纳米压痕法测定的所述粘合剂层表面的硬度为 0.1MPa 以上,粘合力得以压低,轻松剥离性优异,气泡的夹杂也得到抑制,因而有用。

[0030] 本发明的表面保护用粘合片是具有将含有聚合物的粘合剂组合物交联而得的粘合剂层的表面保护用粘合片,其特征在于,在被粘附体的被粘附面贴附标准粘合胶带后,将所述粘合胶带从所述被粘附面剥离,将此时的粘合力设为粘合力A,在被粘附体的被粘附面贴附所述保护用粘合片的粘合剂层表面后,将所述保护用粘合片从所述被粘附面剥离,再在剥离了所述保护用粘合片的所述被粘附面,贴附标准粘合胶带后,将所述粘合胶带从所

述被粘附面剥离,将此时的粘合力设为粘合力B,这种情况下,利用下式计算的残留粘合力为50%以上。残留粘合力(%)=100×[(粘合力B)/(粘合力A)]。

[0031] 在所述残留粘合力小于50%的情况下,有可能在欲贴附所述粘合剂层的被粘附体表面残留污染,在操作工序中,有可能产生不佳状况,因而不够理想。本发明的表面保护用粘合片由于所述残留粘合力高达50%以上,因此被粘附体表面的污染受到抑制,污染性、操作性优异,因而有用。需要说明的是,本发明中,所谓“被粘附体”,没有特别限制,对于被粘附体的表面状态也没有限制。作为所述被粘附体,例如可以举出玻璃、聚碳酸酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂等。另外,也可以在所述树脂上涂布各种涂布剂。作为所述涂布剂,例如可以举出耐指纹性涂布剂、防蓝光涂布剂等。

[0032] <聚合物>

[0033] 本发明的表面保护用粘合片的特征在于,具有将含有聚合物的粘合剂组合物交联而得的粘合剂层。作为构成所述粘合剂组合物的所述聚合物,只要是可以利用交联反应形成粘合剂层的聚合物,就没有特别限制,例如可以合适地使用丙烯酸系、氨基甲酸酯系、环氧系、聚酯系、及聚醚多元醇系的聚合物等,其中,使用了聚酯系、及聚醚多元醇系的聚合物的粘合剂(层)的官能团少、容易将粘合剂(层)的粘合力设计得较低,容易实现作为表面保护材料的剥离容易度,从这些方面考虑优选。

[0034] <聚酯>

[0035] 作为本发明的表面保护用粘合片中使用的聚合物,可以举出聚酯,作为所述聚酯,优选为将2官能以上的羧酸成分、及二醇成分缩聚而得的聚酯。使用了聚酯的聚酯系粘合剂一般而言,电绝缘性、机械强度、弯曲疲劳强度、耐水·耐药品性、光学透明性也很优异,并且基本上没有伸缩,既可以减小、也可以增大其厚度,因此可以用于各种用途,因而有用。

[0036] 所述聚酯优选至少含有2官能以上的羧酸成分,所述羧酸成分更优选为在分子中具有2个羧基的二羧酸成分。通过使用所述2官能以上的羧酸成分,可以兼顾柔软性和凝聚性,因而优选。

[0037] 作为所述二羧酸,没有特别限制,然而例如可以举出来自于蓖麻油的癸二酸、或由油酸、芥酸等衍生的二聚酸等,作为其他例子,可以举出己二酸、壬二酸、1,4-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸、十二烯基琥珀酸酐、富马酸、琥珀酸、十二烷二酸、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸等脂肪族或脂环族二羧酸等、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,2'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸等。其中特别是二聚酸因玻璃化转变温度低,可以设计柔软的粘合剂,可以良好地体现出浸润性,因而是优选的方式。另外,二聚酸是来自于非石油的材料(来自于植物的原料),可以照顾环境,因而有用。它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0038] 另外,也可以除了所述二羧酸成分以外,还使用含有1个羧基的单羧酸(在全部羧酸成分中小于3质量%)、含有3个以上羧基的三羧酸等(在全部羧酸成分中小于25质量%)。然而,如果使用三羧酸等多官能的羧酸,则会形成网络结构(三维交联结构),降低粘合剂层(粘合片)的粘合力,因此在要求高粘合性(粘接性)的情况下,优选控制使用。

[0039] 另外,所述聚酯优选含有二醇成分,作为所述二醇成分,更优选至少含有在分子中具有2个羟基(OH)的成分。其中,使用脂肪族二醇或聚醚二醇等是优选的方式。通过使用所

述二醇成分,可以将容易进行键旋转的醚键导入聚合物,使浸润性提高,因而优选。

[0040] 作为所述脂肪族二醇,特别优选具有碳数3~10的亚烷基的脂肪族二醇。在碳数小于3的情况下,脂肪族二醇的沸点变低,因此在聚酯的聚合时挥发,粘度容易升高,聚合的控制变得困难,另一方面,在碳数大于10的情况下,容易结晶化,在成本方面也不利,因而不够理想。

[0041] 作为所述具有碳数3~10的亚烷基的脂肪族二醇,没有特别限制,然而具体而言,可以举出1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、二甘醇、二丙甘醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、1,9-壬二醇、2-甲基辛二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二甲醇等脂肪族二醇。它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0042] 另外,所述聚醚二醇由于在分子中具有醚键,因此可以向聚酯的聚合物链中与酯键一起导入醚键,可以得到容易进行聚合物链的结合部的自由旋转的结构,聚酯的柔软性提高,在浸润性方面更加有效地发挥作用,因而优选。

[0043] 另外,作为所述聚醚二醇,没有特别限制,然而使用在两个末端具有羟基的聚醚二醇会进一步提高聚合物链的柔软性,因而优选。作为在两个末端具有羟基的聚醚二醇,对于聚醚二醇的数均分子量(Mn)没有特别限制,具体而言,优选聚四亚甲基醚二醇(例如保土谷化学公司制“PTG-1000SN”、“PTG-1000SN(P)”等)、聚三亚甲基醚二醇等的聚亚烷基醚二醇、1~20摩尔%的3-甲基四氢呋喃与四氢呋喃的共聚聚醚多元醇(例如保土谷化学公司制“PTG-L1000”、“PTG-L2000”、“PTG-L3500”等)、或新戊二醇与四氢呋喃的共聚聚醚二醇等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0044] 所述聚酯可以通过将羧酸成分与二醇成分缩聚而得到。羧酸成分的羧基与二醇成分的羟基的摩尔比(OH/COOH)优选为1以上,更优选为1.02~3,进一步优选为1.04~2.60,特别优选为1.06~2.40。如果所述摩尔比小于1,则聚合后的聚酯(聚合物)末端变为羧基,其后有可能无法快速地进行借助交联剂(例如异氰酸酯系交联剂)的交联,另外,有可能无法充分地获得粘合剂(层)的保持力(凝聚力),因而不够理想。

[0045] 作为所述聚酯的重均分子量(Mw),优选为8500~50000,更优选为8800~45000,进一步优选为9000~43000,特别优选为10000~38000。在所述重均分子量小于8500的情况下,在使用了交联剂(例如多官能性异氰酸酯)的交联反应时,容易产生气泡,另外,因粘度低而容易有涂布工序中的缩孔的产生或厚度不均的产生等,在外观方面产生问题,因而不够理想。另外,在重均分子量大于50000的情况下,粘合力变高,另外,聚合的稳定性降低。需要说明的是,如果是所述范围的重均分子量,则交联点间距离变短,凝聚力变高,可以设计硬的粘合剂(改善擦划性),并且可以将粘合力维持较低(粘合性、轻松剥离性),还可以抑制气泡的夹杂(高浸润性),因而优选。

[0046] 需要说明的是,只要是不会损害本发明的粘合剂层中所用的聚酯的特性的程度,则也可以将所述羧酸成分或所述二醇成分以外的其他成分进行聚合,另外,也可以在聚合后进行添加。

[0047] 作为所述聚酯的合成方法,没有特别限定,可以使用公知的聚合方法。需要说明的是,羧酸成分与二醇成分的聚合(缩聚)反应既可以使用溶剂进行,也可以在减压下无溶剂

的条件下进行,可以使用以往公知的方法。

[0048] 作为除去所述聚合(缩聚)反应中生成的水的方法,可以举出使用甲苯或二甲苯使之共沸脱水的方法;向反应体系内吹入惰性气体并与惰性气体一起将生成的水、单醇向反应体系外排出的方法;在减压下蒸馏除去的方法等。

[0049] 作为所述聚合(缩聚)反应中所用的聚合催化剂,可以使用通常的聚酯的聚合催化剂中所用的催化剂,没有特别限定,然而例如可以使用钛系、锡系、锑系、锌系、锆系等各种金属化合物、对甲苯磺酸或硫酸等强酸化合物。

[0050] <聚醚多元醇>

[0051] 作为本发明的表面保护用粘合片中使用的聚合物,可以举出聚醚多元醇,作为所述聚醚多元醇,例如可以举出如下得到的聚醚多元醇,即,以水、丙二醇、乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双酚类、二羟基苯等作为引发剂,加成聚合环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等环氧烷而得。作为所述聚醚多元醇的具体例,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。

[0052] 作为所述聚醚多元醇的数均分子量(M_n),可以使用100~30000左右的分子量,优选为500~10000。通过使用具有所述范围内的数均分子量(M_n)的聚醚多元醇,就会形成兼具作为表面保护用途而言适度的硬度和柔软性的粘合剂层,因而是优选的方式。另外,也可以适当地使用聚合物链具有支链结构的聚醚多元醇。另外,它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0053] 作为所述聚醚多元醇的合成方法,没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0054] <脂肪酸酯>

[0055] 也可以与本发明的表面保护用粘合片中使用的所述聚合物一起,使用作为增塑剂成分的脂肪酸酯。作为所述脂肪酸酯,没有特别限制,然而例如使用不具有官能团、而分子量(摩尔分子量:g/mol)为200~700的脂肪酸酯等增塑成分的添加剂是优选的方式。需要说明的是,在所述脂肪酸酯作为官能团例如具有羟基等官能团的情况下,官能团在交联时被纳入,因此无法赋予柔软性,无法获得对于浸润性的效果,因而不够理想。作为所述脂肪酸酯的分子量,更优选为220~600,进一步优选为240~500。所述脂肪酸酯由于例如在作为聚合物使用聚酯的情况下,与聚酯相同地具有酯键,因此两者的相溶性好,借助酯键之间的相互作用,即使在大量添加液状成分时,也可以抑制液状成分的渗出等,在污染性(污染防止性)方面也是优选的。另外,即使是其他聚合物,例如在使用聚醚多元醇的情况下,由于醚键与脂肪酸酯的酯键相互作用,也可以获得与聚酯的情况相同的效果,因而优选。通过配合所述脂肪酸酯,可以提高聚酯或聚醚多元醇的运动性,大幅度地改善本发明中得到的粘合片(粘合剂层)对被粘附体表面的浸润性,因而优选。此外,所述脂肪酸酯起到拓宽聚酯、聚醚多元醇等聚合物的交联点间距离的作用(使聚合物膨润的作用),不与聚合物、交联剂等反应,缓解聚合物的立体障碍,可以提高聚合物分子的运动性,从而可以提高浸润性。需要说明的是,在所述脂肪酸酯的分子量小于200的情况下,沸点低,在干燥工序中挥发,无法获得脂肪酸酯的效果。另一方面,如果分子量大于700,则与聚合物的相溶性降低,引起渗出,会使被粘附体污染。

[0056] 作为所述脂肪酸酯,例如可以使用肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、亚油酸甲酯、以及作为二元酸酯的己二酸酯、癸二酸酯、邻苯二甲酸酯等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。需要说明的是,如果使用具有羟基等官能团的脂肪酸酯,则由于官能团在交联反应

时被纳入,因此无法赋予柔软性,从而会无法获得对于浸润性的效果,另外,如果使用不具有酯键的其他添加剂,则与聚酯、聚醚多元醇等聚合物的相溶性降低,所述添加剂渗出,从而成为产生污染的原因,因而不够理想。

[0057] 作为所述脂肪酸酯的配合量,相对于所述聚酯、聚醚多元醇等聚合物100质量份,含有10~150质量份,优选为20~150质量份,更优选为30~140质量份,进一步优选为40~130质量份。如果配合量小于10质量份,则在制成粘合剂层的情况下,难以发挥浸润性,如果大于150质量份,则会伴随擦划性的降低,因而不够理想。

[0058] <交联剂>

[0059] 本发明的表面保护用粘合片优选含有交联剂。通过使用所述交联剂使粘合剂组合物进行交联反应,就可以形成粘合剂层。作为所述交联剂,没有特别限定,可以使用以往公知的交联剂,例如可以使用多价异氰尿酸酯或多官能性异氰酸酯化合物之类的异氰酸酯系交联剂、多官能性密胺化合物、多官能性环氧化合物、多官能性噁唑啉化合物、多官能性氮丙啶化合物、金属螯合化合物等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。特别是从获得所得的粘合剂层的透明性、高凝胶百分率的粘合片(粘合剂层)、适于粘合剂的弹性模量的观点考虑,使用以往公知的多价异氰尿酸酯、多官能性异氰酸酯之类的异氰酸酯系交联剂是优选的方式。

[0060] 作为所述多价异氰尿酸酯,例如可以举出六甲撑二异氰酸酯的聚异氰尿酸酯体等。通过使用它们,可以实现获得所得的粘合剂层的透明性、高凝胶百分率的目的,因而有效。也可以使用所述多价异氰尿酸酯的市售品,具体而言,可以举出商品名“Duramate TPA-100”(旭化成CHEMICALS公司制)、商品名“CORONATE HK”、“CORONATE HX”、“CORONATE 2096”(日本聚氨酯工业公司制)等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0061] 作为所述多官能性异氰酸酯化合物,例如优选为在分子中具有至少2个以上异氰酸酯基的化合物,更优选只要是3个以上,就没有特别限制,具体而言,可以举出脂肪族聚异氰酸酯类、脂环族聚异氰酸酯类、芳香族聚异氰酸酯类等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0062] 作为所述脂肪族聚异氰酸酯类,例如可以举出1,2-乙撑二异氰酸酯、1,2-四甲撑二异氰酸酯、1,3-四甲撑二异氰酸酯、1,4-四甲撑二异氰酸酯等的四甲撑二异氰酸酯、1,2-六甲撑二异氰酸酯、1,3-六甲撑二异氰酸酯、1,4-六甲撑二异氰酸酯、1,5-六甲撑二异氰酸酯、1,6-六甲撑二异氰酸酯、2,5-六甲撑二异氰酸酯等六甲撑二异氰酸酯、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等。

[0063] 作为所述脂环族聚异氰酸酯类,例如可以举出异佛尔酮二异氰酸酯、1,2-环己基二异氰酸酯、1,3-环己基二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯等环己基二异氰酸酯、1,2-环戊基二异氰酸酯、1,3-环戊基二异氰酸酯等环戊基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化四甲基二甲苯二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯等。

[0064] 作为所述芳香族聚异氰酸酯类,例如可以举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、2-硝基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,

4'-二苯基丙烷二异氰酸酯、间苯撑二异氰酸酯、对苯撑二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、苯二甲基-1,4-二异氰酸酯、苯二甲基-1,3-二异氰酸酯等。

[0065] 作为所述多官能性异氰酸酯化合物,可以使用所述脂肪族聚异氰酸酯类、脂环族聚异氰酸酯类、芳香族聚异氰酸酯类、芳香脂肪族聚异氰酸酯类的二聚物或三聚物,具体而言,可以举出二苯基甲烷二异氰酸酯的二聚物或三聚物、三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的反应产物、三羟甲基丙烷与六甲撑二异氰酸酯的反应产物、多甲撑多苯基异氰酸酯、聚醚聚异氰酸酯、聚酯聚异氰酸酯等聚合物等。

[0066] 作为所述多官能性异氰酸酯化合物,也可以使用市售品,具体而言,作为三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的三聚物加成体,可以举出商品名“CORONATEL”(日本聚氨酯工业公司制),作为三羟甲基丙烷与六甲撑二异氰酸酯的三聚物加成体,可以举出商品名“CORONATE HL”(日本聚氨酯工业公司制)等。

[0067] 作为所述多官能性密胺化合物,可以举出甲基化羟甲基密胺、丁基化六羟甲基密胺等。另外,作为所述多官能性环氧化合物,可以举出二缩水甘油基苯胺、甘油二缩水甘油基醚等。

[0068] 所述交联剂的种类或配合量没有特别限定,然而作为粘合片,优选以使所形成的粘合剂层的凝胶百分率为40~90质量%的方式配合,更优选为45~88质量%,进一步优选为50~85质量%。如果凝胶百分率小于40质量%,则粘合剂层柔软,容易混入气泡。另一方面,如果凝胶百分率大于90质量%,则浸润难以展开,浸润速度降低。

[0069] 需要说明的是,作为所述交联剂的配合量,例如在作为聚合物使用聚酯或聚醚多元醇等的情况下,相对于所述聚合物100质量份,优选为1~30质量份,更优选为2~25质量份,进一步优选为5~20质量份。如果配合量小于1质量份,则在制成粘合剂层时,无法实现保持力(凝聚力)的提高,有可能导致耐热性的降低等,如果大于30质量份,则交联反应过度进行,会伴随粘合力的降低,因而不够理想。

[0070] 另外,为了高效地调整本发明的表面保护用粘合片中所用的粘合剂层的凝胶百分率,可以适当地使用交联催化剂。作为所述催化剂,例如可以举出四正丁基钛酸酯、四异丙基钛酸酯、丁基氧化锡、二月桂酸二辛基锡、乙酰丙酮铁等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。

[0071] 作为所述催化剂的配合量,没有特别限制,然而相对于聚酯或聚醚多元醇等聚合物100质量份,优选为0.01~1质量份,更优选为0.05~0.5质量份。如果配合量小于0.01质量份,则会无法获得催化剂添加的效果,如果大于1质量份,则贮存期限明显变短,涂布的稳定性会降低,因而不够理想。

[0072] 另外,为了延长贮存期限,可以作为延迟剂适当地使用乙酰丙酮、甲醇、原乙酸甲酯等。

[0073] 只要是不损害本发明的表面保护用粘合片中所用的粘合剂层(粘合剂)的特性的程度,则除了上述的原料以外,还可以使用增粘剂、耐水解剂、硅烷偶联剂、表面润滑剂、调平剂、抗氧化剂、阻聚剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、剥离调整剂、软化剂、填充剂、颜料或染料等着色剂、防老化剂、表面活性剂等一般的添加剂。

[0074] 作为所述粘合剂层的厚度(干燥后),可以适当地选择,然而例如优选为1~100 μm

左右,更优选为3~80 μm 左右,进一步优选为5~60 μm 左右。如果粘合剂层的厚度小于1 μm ,则难以获得足够的粘合力,无法相对于被粘附体将粘合片(粘合剂层)自身固定,从而会容易剥离,如果厚度大于100 μm ,则粘合力随时间推移而升高,从而会难以剥离,因而不够理想。需要说明的是,作为粘合剂层,可以是单层、层叠体的任意一种形态。

[0075] <支持体>

[0076] 本发明的表面保护用粘合片优选在支持体的至少一面形成所述粘合剂层。通过使所述粘合片具有支持体,耐久性和机械强度、处置性、保护性就会提高,因而优选。

[0077] 另外,只要是不损害本发明的表面保护用粘合片中所用的所述支持体的特性的范围,则即使具有中间层或底涂层等也没有问题。

[0078] 作为所述支持体(基材),没有特别限定,可以使用以往公知的材料,可以使用塑料膜、或纸、无纺布等多孔材料等各种支持体(基材)。需要说明的是,在作为表面保护用途使用的情况下,从耐久性等观点考虑,使用塑料膜是优选的方式。作为所述塑料膜,例如可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯·丙烯共聚物、乙烯·1-丁烯共聚物、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物、乙烯·丙烯酸乙酯共聚物、乙烯·乙醇共聚物等聚烯烃膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯膜、聚丙烯酸酯膜、聚苯乙烯膜、以及尼龙6、尼龙6,6、部分芳香族聚酰胺等聚酰胺膜、聚氯乙烯膜、聚偏氯乙烯膜、聚碳酸酯膜等。另外,可以合适地使用由使用了来自于植物的原料的PET或聚乳酸或纤维素等构成的支持体。

[0079] 在所述支持体中,根据需要,可以使用紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、填充剂、颜料或染料等通常的粘合胶带用基材(支持体)中所用的各种添加剂。

[0080] 对于所述支持体的表面,根据需要,为了提高与粘合剂层的密合性,可以实施惯用的表面处理,例如可以实施铬酸处理、臭氧暴露、火焰暴露、高压电击暴露、离子化放射线处理等借助化学或物理方法的氧化处理等,也可以实施借助底涂剂的涂布处理等。另外,也可以为了对其与形成于支持体上的各种粘合剂层之间赋予剥离性,实施例如借助硅酮系树脂或氟系树脂等剥离剂等的涂布处理。

[0081] 作为所述支持体的厚度,可以根据其材质或形态等适当地选择,然而例如优选为1000 μm 以下,更优选为1~1000 μm 左右,进一步优选为2~500 μm 左右,特别优选为3~300 μm 左右,最优选为5~250 μm 左右。

[0082] 作为所述粘合剂层的形成方法,可以采用以往公知的方法,例如可以基于如下等公知的粘合片的制造方法来进行,即,将粘合剂组合物(在溶剂中溶解粘合剂组合物而得的粘合剂组合物溶液、热熔融液)涂布在所述支持体上并干燥而形成粘合剂层的方法;将所述粘合剂组合物涂布在所述支持体上并干燥,制成粘合剂组合物层,再进行交联处理,由此形成粘合剂层的方法;将涂布形成于剥离内衬上的粘合剂层转移(转印)到支持体上的方法;将粘合剂层形成材料向支持体挤出形成并涂布的方法;将支持体和粘合剂层以两层或多层挤出的方法;在支持体上单层层压粘合剂层的方法。另外,可以使用将粘合剂层与由热塑性树脂构成的支持体一起进行利用基于吹胀法或T模法两层或多层的共挤出成型的方法等。需要说明的是,本发明的所谓表面保护用粘合片,也包括粘合膜或粘合胶带、双面粘合胶带(单独粘合剂层、无基材、具有支持体(基材))等。另外,可以在使用前的粘合剂层的一面或两面贴附剥离内衬而保存,作为所述粘合剂层,可以使用将原料相同或不同的2层以上

的粘合剂层贴合而制成1层粘合剂层的材料(层叠体),也可以设为具有2层以上的支持体并且具有3层以上的粘合剂层的构成的粘合片(双面粘合胶带等)等。

[0083] 作为涂布所述粘合剂组合物(溶液)的方法,可以采用以往公知的方法,例如可以举出辊涂法、凹版涂布法、逆转辊涂布法、辊刷涂布法、气刀涂布法、喷涂法、借助模涂机等的挤出涂布法等。

[0084] 作为所述剥离内衬,没有特别限定,可以适当地使用以往公知的剥离内衬。例如,可以使用在基材(剥离内衬用基材)的至少一面上为了赋予剥离性而实施了借助例如硅酮系、氟系、长链烷基系或脂肪酸酰胺系的脱模剂(剥离剂)等的涂布处理的形成剥离涂层的剥离内衬。需要说明的是,剥离内衬用基材可以使用单层、多层的任意一种形态。

[0085] 作为所述剥离内衬用基材,可以使用塑料膜、纸、发泡体、金属箔等各种薄层体等,特别优选为塑料膜。另外,作为塑料膜的原料,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃、聚氯乙烯等热塑性树脂等。

[0086] 所述剥离内衬用基材的厚度可以根据目的适当地选择。

[0087] 在所述粘合剂层的形成时,没有特别限制,例如在涂布粘合剂组合物(溶液)后,作为干燥的温度,通常为60~150℃,优选为70~140℃。

[0088] <用途>

[0089] 本发明的表面保护用粘合片可以用于电子设备显示器的表面保护片、电气化产品等的保护片、包装用容器用片等通用的场合。

[0090] [实施例]

[0091] 以下将举出本发明的实施例,对本发明进行更具体的说明,然而本发明并不受这些实施例限制。另外,在实施例中,在没有特别指出的情况下,所谓“份”,就是指“质量份”,所谓“%”,就是指“质量%”。另外,对于粘合剂组合物的配合内容、粘合剂层(表面保护用粘合片)的评价结果,表示于表1及表2中。

[0092] <实施例1>

[0093] 在四口可分离烧瓶中安装搅拌机、温度计及真空泵,以使作为酸成分的二聚酸与作为二醇成分的Mn1000的聚醚二醇的摩尔比为1.00:1.32的方式,向其中加入二聚酸(商品名“PRIPOL1025”、Croda公司制、分子量:621)60g、Mn1000的聚醚二醇(商品名“PTG1000SN(P)”、保土谷化学工业公司制、数均分子量:1000)140g、作为聚合催化剂的二丁基氧化锡(和光公司制)0.2g,在减压气氛(0.002MPa)下一边搅拌,一边升温到200℃,保持该温度。持续反应约5小时,得到作为聚合物的聚酯。重均分子量(Mw)为30000。

[0094] 相对于所述聚合物100份,配合棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)30份,作为交联剂,配合聚异氰酸酯(商品名“CORONATE HX”、日本聚氨酯公司制)15份,作为溶剂加入甲苯,调整为容易涂布的粘度,制成聚酯系粘合剂组合物。

[0095] 将所述粘合剂组合物以使干燥而得的粘合剂层(干燥后)的厚度为10μm的方式,涂布在作为基材的厚度为38μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“LUMIRROR 38S10”、Panac公司制)上,在120℃干燥3分钟,得到组合物层。

[0096] 其后,在进行了剥离处理的作为支持体的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“Diafoil MRE#38”、三菱树脂公司制)的剥离处理面上,贴合所述组合物层,再在40℃放置3天,得到在支持体上形成了粘合剂层的粘合片(表面保护用粘合片)。

[0097] <实施例2>

[0098] 除了将棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)的配合量设为相对于聚合物100份为50份以外,利用与实施例1相同的方法得到粘合片。

[0099] <实施例3>

[0100] 除了将棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)的配合量设为相对于聚合物100份为100份以外,利用与实施例1相同的方法得到粘合片。

[0101] <实施例4>

[0102] 除了将棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)变更为己二酸二辛酯(商品名“DOA”、大八工业公司制、分子量:371)以外,利用与实施例1相同的方法得到粘合片。

[0103] <实施例5>

[0104] 除了将棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)变更为亚油酸甲酯(商品名“ベジソルCM”、Kaneda公司制、分子量:295)以外,利用与实施例1相同的方法得到粘合片。

[0105] <实施例6>

[0106] 除了将亚油酸甲酯(商品名“ベジソルCM”、Kaneda公司制、分子量:295)的配合量设为相对于聚合物100份为50份以外,利用与实施例5相同的方法得到粘合片。

[0107] <实施例7>

[0108] 除了将棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)变更为己二酸二异癸酯(商品名“DIDA”、大八工业公司制、分子量:427)以外,利用与实施例2相同的方法得到粘合片。

[0109] <实施例8>

[0110] 将聚醚多元醇(商品名“PREMINOL S3011”、旭硝子公司制、数均分子量:Mn10000)、85g、聚醚多元醇(商品名“SANNIX GP3000、三洋化成工业公司制、数均分子量:Mn3000)13g、聚醚多元醇(商品名“SANNIX GP1000、三洋化成工业公司制、数均分子量:Mn1000)2g混合,得到聚醚多元醇混合物。

[0111] 相对于所述聚醚多元醇混合物100份,作为交联剂配合聚异氰酸酯(商品名“CORONATE HX”、日本聚氨酯公司制)18份,作为溶剂加入乙酸乙酯而调整为容易涂布的粘度,制成聚醚多元醇系粘合剂组合物。

[0112] 将所述粘合剂组合物以使干燥得到的粘合剂层(干燥后)的厚度为10 μ m的方式涂布在作为基材的厚度为38 μ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“LUMIRROR 38S10”、Panac公司制)上,在120 $^{\circ}$ C干燥3分钟,得到组合物层。

[0113] 其后,在进行了剥离处理的作为支持体的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“Diafoil MRE#38”、三菱树脂公司制)的剥离处理面上,贴合所述组合物层,再在40 $^{\circ}$ C放置3天,得到在支持体上形成了粘合剂层的粘合片。

[0114] <实施例9>

[0115] 除了相对于聚醚多元醇混合物100份配合30份的棕榈酸异丙酯(和光纯药工业公司制、分子量:299)以外,利用与实施例8相同的方法得到粘合片。

[0116] <比较例1>

[0117] 使用了采用硅酮(Si)系粘合剂的表面保护片(商品名“DW-100”、日东电工公司制)。

[0118] <比较例2>

[0119] 在四口可分离烧瓶中安装搅拌机、温度计及真空泵,以使作为酸成分的二聚酸与二醇成分的摩尔比为1.00:1.10的方式,向其中加入二聚酸(商品名“PRIPOL1009”、Croda公司制、分子量:567)98g、二醇成分(商品名“PRIPOL2033”、Croda公司制、分子量:537)102g、作为聚合催化剂的二丁基氧化锡(和光公司制)0.2g,在减压气氛(0.002MPa)下一边搅拌,一边升温到200℃,保持该温度。持续反应约5小时,得到作为聚酯的聚合物。重均分子量(Mw)为28000。

[0120] 相对于所述聚合物100份,作为交联剂配合聚异氰酸酯(商品名“CORONATE HX”、日本聚氨酯公司制)15份,作为溶剂加入甲苯而调整为容易涂布的粘度,制成聚酯系粘合剂组合物。

[0121] 将所述粘合剂组合物以使干燥而得的粘合剂层(干燥后)的厚度为10μm的方式,涂布在作为基材的厚度为38μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“LUMIRROR 38S10”、Panac公司制)上,在120℃干燥3分钟,得到组合物层。

[0122] 其后,在进行了剥离处理的作为支持体的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“Diafoil MRE#38”、三菱树脂公司制)的剥离处理面上,贴合所述组合物层,再在40℃放置3天,得到在支持体上形成了粘合剂层的粘合片。

[0123] <比较例3>

[0124] 除了相对于聚合物100份配合50份的亚油酸甲酯(商品名“ベジソルCM”、Kaneda公司制、分子量:295)以外,利用与比较例2相同的方法得到粘合片。

[0125] <比较例4>

[0126] 向具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、回流冷却器的四口烧瓶中加入丙烯酸2-乙基己酯200g、丙烯酸2-羟乙酯8g、作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈0.4g、乙酸乙酯312g,一边缓慢地搅拌一边导入氮气,将烧瓶内的液温保持为65℃附近而进行约6小时聚合反应,制备出丙烯酸系聚合物溶液(40质量%)。所述丙烯酸系聚合物的重均分子量(Mw)为50万。

[0127] 相对于所述丙烯酸系聚合物溶液100份,加入作为交联剂的聚异氰酸酯(商品名“CORONATE L”、日本聚氨酯公司制)4份、作为交联催化剂的二月桂酸二丁基锡(1质量%乙酸乙酯溶液)0.2份而制成粘合剂组合物。

[0128] 将所述粘合剂组合物以使干燥而得的粘合剂层(干燥后)的厚度为10μm的方式,涂布在作为基材的厚度为38μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“LUMIRROR 38S10”、Panac公司制)上,在120℃干燥3分钟,得到组合物层。

[0129] 其后,在进行了剥离处理的作为支持体的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“Diafoil MRE#38”、三菱树脂公司制)的剥离处理面上贴合所述组合物层,再在40℃放置3天,得到在支持体上形成了粘合剂层的粘合片。

[0130] <比较例5>

[0131] 除了相对于聚合物100份配合50份的亚油酸甲酯(商品名“ベジソルCM”、Kaneda公司制、分子量:295)以外,利用与比较例4相同的方法得到粘合片。

[0132] <比较例6>

[0133] 在四口可分离烧瓶中安装搅拌机、温度计及真空泵,以使作为酸成分的二聚酸与作为二醇成分的Mn1000的聚醚二醇的摩尔比为1.00:1.32的方式,向其中加入二聚酸(商品名“PRIPOL1025”、Croda公司制、分子量:621) 60g、Mn1000的聚醚二醇(商品名“PTG1000SN (P)”、保土谷化学工业公司制、数均分子量:1000) 140g、作为聚合催化剂的二丁基氧化锡(和光公司制) 0.2g,在减压气氛(0.002MPa)下一边搅拌,一边升温到200℃,保持该温度。持续反应约5小时,得到作为聚酯的聚合物。重均分子量(Mw)为30000。

[0134] 相对于所述聚合物100份,作为交联剂配合聚异氰酸酯(商品名“CORONATE HX”、日本聚氨酯公司制) 4份,作为溶剂加入甲苯而调整为容易涂布的粘度,制成聚酯系粘合剂组合物。

[0135] 将所述粘合剂组合物以使干燥而得的粘合剂层(干燥后)的厚度为10μm的方式,涂布在作为基材的厚度为38μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“LUMIRROR 38S10”、Panac公司制)上,在120℃干燥3分钟,得到组合物层。

[0136] 其后,在进行了剥离处理的作为支持体的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(商品名“Diafoil MRE#38”、三菱树脂公司制)的剥离处理面上贴合所述组合物层,再在40℃放置3天,得到在支持体上形成了粘合剂层的粘合片。

[0137] <比较例7>

[0138] 除了作为交联剂配合聚异氰酸酯(商品名“CORONATE HX”、日本聚氨酯公司制) 15份以外,利用与比较例6相同的方法得到粘合片。

[0139] [表1]

配合内容	聚合物	添加剂		交联剂
	种类	种类	配合量 [份]	配合量 [份]
实施例1	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	棕榈酸异丙酯	30	15
实施例2	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	棕榈酸异丙酯	50	15
实施例3	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	棕榈酸异丙酯	100	15
实施例4	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	己二酸二辛酯	30	15
实施例5	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	亚油酸甲酯	30	15
实施例6	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	亚油酸甲酯	50	15
[0140] 实施例7	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	己二酸二异癸酯	50	15
实施例8	聚醚多元醇混合物	—	—	18
实施例9	聚醚多元醇混合物	棕榈酸异丙酯	30	18
比较例1	硅酮系粘合剂	—	—	—
比较例2	PRIPOL1009*PRIPOL2033	—	—	15
比较例3	PRIPOL1009*PRIPOL2033	亚油酸甲酯	50	15
比较例4	丙烯酸系聚合物	—	—	4
比较例5	丙烯酸系聚合物	亚油酸甲酯	50	4
比较例6	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	—	—	4
比较例7	PRIPOL1025*PTG-1000SN(P)	—	—	15

[0141] 注)表中的(—)表示没有使用添加剂或交联剂。

[0142] <测定·评价方法>

[0143] 将本发明中使用的聚合物、粘合剂层、及表面保护用粘合片的测定·评价方法表示如下。

[0144] (重均分子量)

[0145] 重均分子量(Mw)是在培养皿中采集约0.2g聚合物,在120℃干燥2小时而除去溶剂。然后,称量所述培养皿上的聚合物0.01g,添加四氢呋喃(THF)10g,放置24小时而溶解。对该溶液使用凝胶渗透色谱(GPC)法,根据利用标准聚苯乙烯制成的校准线,测定各自的重均分子量(Mw)。

[0146] (重均分子量的测定条件)

[0147] 装置名:Tosoh公司制、HLC-8220GPC

[0148] 试验片浓度:0.1质量%(THF溶液)

[0149] 试验片注入量:20 μ l

[0150] 洗提液:THF

[0151] 流速:0.300ml/min

[0152] 测定(色谱柱)温度:40℃

[0153] 色谱柱:试验片色谱柱;TSKguardcolumn SuperHZ-L(1根)+TSKgel SuperHZM-M

(2根)、参比色谱柱;TSKgel SuperH-RC (1根)、Tosoh制检测器:示差折射仪 (RI)

[0154] (数均分子量)

[0155] 利用与所述重均分子量相同的装置・条件进行了测定。

[0156] (粘合剂层的凝胶百分率)

[0157] 将实施例、及比较例中得到的粘合剂层切出约0.1g。将该试验片用重量已知的特氟龙(注册商标)片包裹,称量质量,在甲苯中在23℃放置7天,萃取试验片中的溶胶成分。其后,在120℃干燥2小时,称量干燥后的质量。利用下式算出凝胶百分率。

[0158] 凝胶百分率(质量%) = [(干燥后的质量-特氟龙片质量) / (干燥前的质量-特氟龙片质量)] × 100

[0159] 需要说明的是,所述粘合剂层的凝胶百分率优选为40~90质量%,更优选为45~88质量%,进一步优选为50~85质量%。如果凝胶百分率小于40质量%,则糊(粘合剂层)柔软,容易混入气泡。另一方面,如果凝胶百分率大于90质量%,则浸润难以展开,浸润速度降低。

[0160] (纳米压痕法测定)

[0161] 使用HYSITRON Inc.公司制的纳米压痕仪“TriboIndenter”,在以下的条件下进行粘合剂层表面的纳米压痕法测定。

[0162] 使用压头:Berkovich(三角锥型)

[0163] 测定方法:单一压入测定

[0164] 测定温度:25℃

[0165] 压入深度设定:1000nm

[0166] (硬度)

[0167] 利用上述粘合剂层表面的纳米压痕法测定,测定荷重-位移曲线,将最大载荷除以压入时的压头在试样上的投影面积,将所得的值作为硬度[MPa]算出。

[0168] 需要说明的是,作为所述粘合层表面的硬度,为0.1MPa以上,优选为0.15MPa以上,更优选为0.2Mpa以上。如果所述残留粘合力小于0.1Mpa,则粘合剂层表面的硬度变低,作为表面保护用的粘合片(粘合剂层),粘合力变高,另外,由于变成柔软的粘合剂层表面,因此容易夹杂气泡,因而不够理想。

[0169] (载荷曲线的最小荷重)

[0170] 利用上述粘合剂层表面的纳米压痕法测定,测定荷重-位移曲线,将载荷曲线的最小值作为载荷曲线的最小荷重(μN)算出。

[0171] 需要说明的是,作为所述粘着层表面的载荷曲线的最小荷重,为-0.3 μN 以下,优选为-0.35 μN 以下,更优选为-0.4 μN 以下。如果载荷曲线的最小荷重大于-0.3 μN ,则粘合剂层中的聚合物的分子运动性变低,被粘附体的吸引(与被粘附体的密合性)变弱,因此无法体现出良好的浸润性,因而不够理想。

[0172] (粘合力)

[0173] 将利用实施例、及比较例得到的粘合片切割为宽25mm,将所述粘合片的粘合面贴合在碱性玻璃(松浪硝子公司制)非锡处理面上,利用拉伸压缩试验机(装置名“AG-1S”、岛津制作所制),在以下的条件下进行180°剥离粘合力(N/25mm)的测定。

[0174] 拉伸速度:300mm/分钟

[0175] 测定条件:温度:23±2℃、湿度:65±5%RH

[0176] 需要说明的是,作为对所述碱性玻璃(松浪硝子公司制)非锡处理面(玻璃面)的粘合力,优选为0.1N/25mm以下,更优选为0.08N/25mm以下,进一步优选为0.06N/25mm以下。如果所述粘合力大于0.1N/25mm,则难以剥离,无法获得轻松剥离性的粘合片,特别是在贴附在近年来的大画面化了的显示器表面上后,在剥离时,粘合力(剥离力)变大,操作性差,因而不够理想。

[0177] (残留粘合力)

[0178] (粘合力A)

[0179] 在被粘附体的作为被粘附面的碱性玻璃(松浪硝子公司制)非锡处理面上,作为标准粘合胶带贴合贴裱在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上的光学用透明粘合片(商品名:CS9662LS、日东电工公司制),在温度23℃、湿度50%的气氛下,用2kg辊筒来回压接1次,30分钟后,利用拉伸压缩试验机(装置名“AG-1S”、岛津制作所制),在以下的条件下进行了180°剥离粘合力A(N/25mm)的测定。

[0180] 拉伸速度:300mm/min

[0181] 测定条件:温度:23±2℃、湿度:65±5%RH

[0182] (粘合力B)

[0183] 将利用实施例、及比较例得到的表面保护用粘合片的粘合剂层表面(粘合面)贴合在被粘附体的作为被粘附面(与粘合力A的被粘附面不同的新的面)的碱性玻璃(松浪硝子公司制)非锡处理面上,在60℃90%RH条件下保存1周,其后,以300mm/min的拉伸速度,将贴合在玻璃上的所述保护用粘合片剥离,然后,在剥离所述保护用粘合片后的玻璃面(被粘附面)上,作为标准粘合胶带另行贴合新贴裱在PET基材上的光学用透明粘合片(商品名:CS9662LS、日东电工公司制),在温度23℃、湿度50%的气氛下,用2kg辊筒来回压接1次,30分钟后,利用拉伸压缩试验机(装置名“AG-1S”、岛津制作所制),在以下的条件下进行了180°剥离粘合力B(N/25mm)的测定。

[0184] 拉伸速度:300mm/min

[0185] 测定条件:温度:23±2℃、湿度:65±5%RH

[0186] 利用所得的粘合力A和粘合力B,用于下式中,算出残留粘合力(%)并进行评价。需要说明的是,所述残留粘合力大是表示由利用实施例等得到的表面保护用粘合片的贴附造成的对被粘附体(此处的玻璃)的污染少的指标。

[0187] 残留粘合力(%) = 100 × [(粘合力B) / (粘合力A)]

[0188] 需要说明的是,作为所述残留粘合力,为50%以上,优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。通过使所述残留粘合力为50%以上,就可以得到低污染性(污染防止性)、在被粘附体中不残留污染、在剥离后的工序等中不产生不佳状况的粘合片,因此是优选的方式。

[0189] (浸润性)

[0190] 将利用实施例、及比较例得到的粘合片切割为宽25mm、长70mm,将粘合剂层表面(粘合面)轻轻地落在碱性玻璃(松浪硝子公司制)的非锡处理面上,用照相机拍摄每1秒的粘合面的拓宽面积,观察、分析所拍摄的动画,算出浸润速度(cm²/sec),评价浸润性。

[0191] 需要说明的是,作为相对于所述玻璃板上的(相对于玻璃面的)浸润展开速度,优

选为 $10\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上,更优选为 $10.5\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上,进一步优选为 $11\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上。通过使所述浸润展开速度为 $10\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上,就可以得到具有对被粘附体的高浸润性的粘合片,因此是优选的方式。另一方面,如果小于 $10\text{cm}^2/\text{sec}$,则在贴附在显示器表面时,容易产生气泡的夹杂,操作性差,因而不够理想。

[0192] (气泡的发生(夹杂)的有无)

[0193] 在浸润性评价时,利用目视来确认是否没有夹杂气泡地浸润,评价了气泡脱除性。

[0194] ×:在浸润性评价时夹杂了气泡的(容易混入气泡)

[0195] ○:没有夹杂气泡而可以评价的(难以混入气泡)

[0196] [表2]

评价结果	凝胶百分率 [质量%]	载荷曲线的 最小荷重 [μN]	硬度 [MPa]	浸润展开 速度 [cm^2/sec]	气泡的混入 容易度		粘合力 [N/25mm]	残留 粘合力 [%]
实施例1	76	-0.311	0.214	11.0	难以混入	○	0.023	81
实施例2	66	-0.489	0.110	17.2	难以混入	○	0.019	82
实施例3	56	-0.398	0.116	21.3	难以混入	○	0.016	83
实施例4	75	-0.448	0.195	11.9	难以混入	○	0.025	86
实施例5	74	-0.419	0.232	14.1	难以混入	○	0.021	81
实施例6	70	-1.298	0.222	17.4	难以混入	○	0.010	84
实施例7	75	-0.428	0.204	11.9	难以混入	○	0.024	84
实施例8	81	-0.317	0.480	11.1	难以混入	○	0.023	95
实施例9	69	-0.374	0.357	12.5	难以混入	○	0.010	95
比较例1	-	-0.324	0.128	17.0	难以混入	○	0.021	45
比较例2	93	-0.218	0.256	5.6	容易混入	×	0.089	84
比较例3	66	-0.707	0.048	17.3	容易混入	×	0.010	86
比较例4	95	-0.395	0.077	1.9	容易混入	×	0.075	76
比较例5	66	-1.129	0.009	8.6	容易混入	×	0.004	78
比较例6	67	-0.421	0.029	5.4	容易混入	×	0.145	70
比较例7	92	-0.213	0.256	8.5	难以混入	○	0.047	74

[0197] [表2] 注)表中的(-)表示没有进行评价。

[0199] 根据上述表2的结果,在全部的实施例中,基于纳米压痕法测定的粘合剂层表面的载荷曲线的最小荷重、及粘合剂层表面的硬度包含于所需的范围中,此外,残留粘合力也包含于所需的范围中,由此使得浸润性良好,难以混入气泡,确认可以得到轻松剥离性优异的、适于表面保护用途的粘合片。

[0200] 另一方面,在比较例1中,由于使用了采用硅酮系粘合剂的表面保护片,因此被粘附体受到污染,残留粘合力变低,确认是无法作为电子机器等的表面保护片使用的水平。另外,在比较例2~7中,由于没有使用能够完全满足所需的特性(最小荷重、硬度、残留粘合力)的粘合片,因此确认无法获得像本申请实施例那样可以满足其他全部的特性的粘合片。