



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월05일
(11) 등록번호 10-0985152
(24) 등록일자 2010년09월28일

(51) Int. Cl.

C09J 123/10 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 123/08 (2006.01) C09J 131/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7009315

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월29일

심사청구일자 2010년06월21일

(85) 번역문제출일자 2010년04월28일

(65) 공개번호 10-2010-0074233

(43) 공개일자 2010년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/069619

(87) 국제공개번호 WO 2009/057624

국제공개일자 2009년05월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-284444 2007년10월31일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005033000 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

듀폰-미즈이 폴리케미칼 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 5반 2
고(우편번호:105-7117)

(72) 발명자

아오야마 마사타카

일본국 치바켄 이치하라시 치구사카이간 6, 듀폰
-미즈이 폴리케미칼 가부시키키가이샤

히로나카 요시타카

일본국 치바켄 이치하라시 치구사카이간 6, 듀폰
-미즈이 폴리케미칼 가부시키키가이샤

고노헤 히사오

일본국 치바켄 이치하라시 치구사카이간 6, 듀폰
-미즈이 폴리케미칼 가부시키키가이샤

(74) 대리인

특허법인화우

심사관 : 이현송

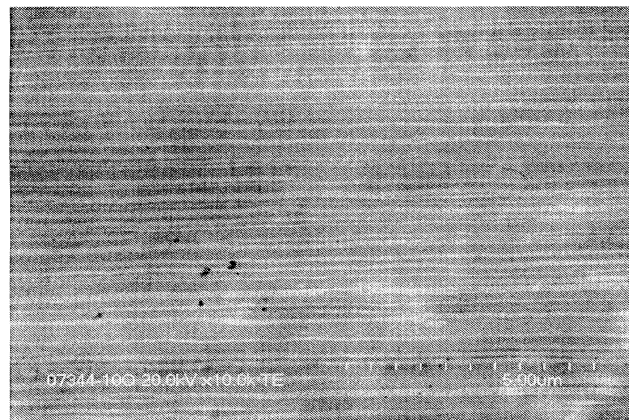
(54) 적층 필름 또는 시트 및 표면 보호 필름 또는 시트

(57) 요약

초기 점착력이 적정하고, 또한, 점착력의 경시적 양진이 충분히 억제되어, 약간의 열이력을 받거나, 장기간 저장하여도, 적절한 점착력을 적정한 범위에서 유지할 수 있으며, 또한, 소망에 따라 점착 필름 또는 시트에 고도의 투명성을 부여할 수 있는 물품 표면 보호용 점착 필름 또는 시트를 제공한다.

에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)와 융점 115℃ 이상의 고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)의 혼합수지로 이루어지는 점착 필름 또는 시트.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2007-284445 2007년10월31일 일본(JP)

JP-P-2008-095477 2008년04월01일 일본(JP)

JP-P-2008-104933 2008년04월14일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)와 용점 115℃ 이상의 고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)와의 혼합수지로 이루어지는 점착 필름층을 기재의 적어도 한쪽 면에 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 수지(A)가, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 또는 에틸렌·(메타)아크릴산 알킬에스테르 공중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 수지(B)가, 용점 130℃ 이상의 입체 특이성 프로필렌 중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 혼합수지가, 상기 수지(A) 5~80 질량%와 상기 수지(B) 95~20 질량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 수지(B)가, 밀도 940~965 kg/m³의 고밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 혼합수지가, 상기 수지(A) 10~70 질량%와 상기 수지(B) 90~30 질량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 혼합수지 점착 필름층이, 상기 (B)수지 중에 (A)수지가 균질 용해된 연속상(連續相)의 사이에, 박엽층 형상의 (A)수지상이 몇겹이나 겹쳐 존재하는 미세 조직구조를 가지고 있는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 혼합수지에, 점착 부여제가 더 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

기재층이 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌으로 이루어지고, 적어도 그 한쪽 면에 상기 점착 필름층을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층 필름 또는 시트.

청구항 10

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름 또는 시트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 표면 보호 필름 또는 시트.

청구항 11

제 9항에 기재된 적층 필름 또는 시트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 표면 보호 필름 또는 시트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 적절한 초기 점착력을 가지고, 또한 그 점착력의 경시 양진(昂進)이 억제되어, 적절한 일정 점착력을 장기간에 걸쳐 지속할 수 있는 점착 필름 또는 시트에 관한 것이다. 본 발명의 점착 필름 또는 시트는, 물품의 표면을 보호하는 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

배경기술

[0002] 점착 필름 또는 시트는, 종래부터, 합성수지판, 화장판, 금속판 및 도장 강판 등의 제품의 표면을, 먼지의 부착, 오염 및 상처로부터 보호하기 위한 표면 보호용 필름으로서, 또, 창유리 표면의 보호용 필름으로서, 자동차의 베이크 도장 시나 프린트 기관의 땀납 침지 시의 표면 보호용 필름으로서, 또한, 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치나 유기박막 EL 장치의 구성부재인 액정 패널판, 반사판, 위상차판, 프리즘 시트, 도광판, 편광판, 플라즈마 표시 패널판, 유기형광체 박막, 투명전극 또는 플렉시블 프린트 기관이나 리지드 프린트 기관 등의 정밀 전자부품의 표면 보호용 필름으로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 그리고 일반적으로 점착 필름 또는 시트에는, 기재층과 점착층 사이의 접착은 강하고, 한편, 피착체 표면과 점착층 사이에서는, 자연스럽게 자기 박리하거나 또는 아주 가벼운 진동이나 충격으로 탈락하는 일이 없으며, 또한, 개봉 박리 시에는 피착체 표면에 점착물질을 남기지 않고, 원활하게 박리할 수 있도록 당해 표면과의 사이에서는 적절한 점착강도를 보유하는 것이 요구된다.

[0004] 종래, 이와 같은 필름, 시트의 점착층에는 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체등의 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체가 많이 사용되고 있다.

[0005] 예를 들면, 일본국 특개평8-170056호 공보에는, 고밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 기재층의 한쪽 면에, 아세트산 비닐 함유량이 18~26 질량%인 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체로 이루어지는 점착층을 적층한 표면 보호 필름이 개시되어 있다.

[0006] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌·(메타)아크릴산 에스테르 공중합체 등의 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체는, 피착체에 대하여 일반적으로 양호한 초기 점착력(접착력)을 가진다.

[0007] 그러나, 경시적으로 점착력이 양진하는 결점이 있고, 특히, 상온에서 피착체와 점착된 상태에서 운반, 보관되는 것에 그치지 않고, 다양한 열이력을 받은 경우 등에는, 점착력의 양진이 현저하게 진행되어, 점착력이 지나치게 강한 것에 기인하여 사용 박리 시 번거로운 문제가 생겼다.

[0008] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체의 이와 같은 점착력의 경시적 양진을 억제하기 위한 대책도 이미 일부 제안되어, 예를 들면, 일본국 특개2002-226814호 공보에는, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체에 실질적으로 비결정성의 프로필렌계 수지를 배합한 수지 조성물을 점착성 수지로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0009] 상기 수지 조성물은, 종래품에 비하면 점착력의 경시적 양진을 상당한 정도 억제할 수 있어, 어느 정도 효과는 볼 수 있으나, 아직 그 개선효과는 충분치 않아, 당업계에서는 더 한층의 개선이 요망되고 있었다.

[0010] 또한, 당해 수지 조성물의 초기 점착력은 약간 높고, 또한 경시적 양진을 완전하게는 억제할 수 없기 때문에, 용도에 따라서는 점착력이 지나치게 강하여 사용이 제한되는 경우도 있을 수 있다.

[0011] 또, 최근, 표면 보호용 등의 점착 필름, 시트에는 투명성이 요구되는 경우도 많아, 이 요건을 충족시키는 점착

필름, 시트가 요구되는 경향도 강해지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명자들은, 상기 초기 점착력이 적정하고, 또한, 점착력의 경시적 양진이 충분히 억제되어, 약간의 열이력을 받거나 장기간 저장하여도, 적절한 점착력을 대략 일정하게 유지할 수 있고, 또한, 소망에 따라 점착 필름 또는 시트에 고도의 투명성을 부여할 수 있는 점착성 조성물을 얻기 위하여 예의 연구를 거듭하였다.
- [0013] 그 결과, 의외로, 에틸렌·아세트산 비닐 중합체 등의 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체에 고융점에서 고결정성의 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지를 특정량 배합한 혼합수지, 즉 수지 조성물이 상기한 요건을 만족시키는 것을 찾아내고, 이 식견에 의거하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은, 초기 점착력이 적정한 범위에 있고, 또한, 점착력의 경시적 양진이 충분히 억제된 수지 조성물 점착층을 기재로 적층하여 이루어지는 적층 점착 필름 또는 시트를 제공하는 것에 있다.
- [0015] 또, 본 발명의 다른 목적은, 투명성이 우수한 점착 필름 또는 시트를 제공하는 것에 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 상기 수지 조성물층을 기재에 점착층으로서 적층한 적층 점착 필름 또는 시트를 제공하는 것에 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 물품의 표면 보호에 적합하게 사용되는 적층 점착 필름 또는 시트를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명에 의하면, 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)와 융점 115℃ 이상의 고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)와의 혼합수지로 이루어지는 점착 필름층을 기재의 적어도 한쪽 면에 형성하여 이루어지는 적층 필름 또는 시트가 제공된다.
- [0019] 상기 수지(A)는, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 또는 에틸렌·(메타)아크릴산 알킬에스테르 공중합체로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0020] 또, 상기 수지(B)는, 융점 130℃ 이상의 입체 특이성 프로필렌 중합체로 이루어지는 것이 점착 양진의 제어, 표면 보호 필름으로서의 적절한 점착성과 기계적 강도, 투명성의 밸런스가 잡힌 필름 또한 시트를 제공할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0021] 또한, 수지(B)가 상기 프로필렌 중합체 또는 공중합체의 경우, 그 혼합수지는, 상기 수지(A) 5~80 질량%와 상기 수지(B) 95~20 질량%로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 여기서 (A)와 (B)의 합계가 100 질량% 이다.
- [0022] 또한, 상기 수지(B)가, 밀도 940~965 kg/m³의 고밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 형태의 것은, 점착 양진의 제어, 표면 보호 필름으로서의 적절한 점착성과 기계적 강도, 투명성의 밸런스가 잡힌 필름 또는 시트를 제공할 수 있기 때문에 바람직하고, 이 경우는, 상기 혼합수지는, 수지(A) 10~70 질량%와 수지(B) 90~30 질량%로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 여기서 (A)와 (B)의 합계가 100 질량% 이다.
- [0023] 특히, 본 발명의 점착 필름 또는 시트에서는, 상기 혼합수지층이, (B)수지 중에 (A)수지가 균질 용해된 연속상(連續相)의 사이에, 박엽층 형상의 (A)수지상이 몇겹이나 겹쳐서 존재하는 미세조직 구조형태의 것이 점착 양진의 진행을 억제하는 경향이 강해지고, 또 투명성에도 우수한 점에서 바람직하다.
- [0024] 또, 상기 혼합수지에는, 점착 부여제가 더 함유되어 있는 형태가 바람직하다.
- [0025] 또, 본 발명에서는, 상기 혼합수지로 이루어지는 점착 필름층을 기재의 적어도 한쪽 면에 형성하여 이루어지는 적층 필름 또는 시트가 제공된다.
- [0026] 특히, 기재층이 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌으로 이루어지고, 적어도 그 한쪽 면에 상기 점착 필름층을 형성하여 이루어지는 형태의 적층 필름 또는 시트가 바람직하다.
- [0027] 상기 기재는 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌으로 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 또한, 상기한 적층 필름, 시트로 이루어지는 표면 보호 필름 또는 시트가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 점착 필름에서의 혼합수지층의 적합한 미세 조직구조를 나타낸 전자 사진도이다(혼합수지층의 MD 방향 단면 전자현미경 사진).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에, 본 발명에 관한 실시형태에 대하여 상세하고 또한 구체적으로 설명한다.

[0030] 이미 설명한 바와 같이, 본 발명의 적층 점착 필름 또는 시트는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등으로 이루어지는 기재의 적어도 한쪽 면에 적층된 점착층이 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)와 융점 115℃ 이상의 고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)와의 혼합수지로 이루어지는 점이 구성상의 특징이다.

[0031] 「에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)」

[0032] 본 발명의 필름 또는 시트에 있어서의 점착층에서 필수 수지성분으로서 사용하는 수지(A)를 구성하는 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체로서는, 에틸렌과, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐과 같은 비닐 에스테르와의 공중합체, 또는, 에틸렌과, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 무수말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 무수이타콘산 등의 불포화 카르본산의 탄소수 20 정도까지의 알킬에스테르와의 공중합체를 들 수 있고, 더욱 구체적으로는, 에틸렌과, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n프로필, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 n부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타아크릴산 이소부틸, 메타아크릴산 n부틸, 메타크릴산 글리시딜, 말레인산 디메틸, 말레인산 디에틸 등의 불포화 카르본산 에스테르와의 공중합체를 예시할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 2원계 공중합체 외, 에틸렌에 상기 불포화 에스테르를 2종 이상 공중합시킨 다원계 공중합체이어도 되고, 또한, 불포화 에스테르 공중합체가 원래가지는, 예를 들면, 유연성, 탄력성, 히트 시일성 등의 여러가지 특성을 실질적으로 변경시키지 않는 한에 있어서, 다른 극성 모노머, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 이타콘산, 무수말레인산, 무수이타콘산이나 일산화탄소 등을, 소량 공중합시킨 것이어도 된다.

[0034] 본 발명에서는, 이들 중에서도 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 등의 에틸렌·비닐 에스테르 공중합체, 에틸렌·(메타)아크릴산 메틸 공중합체, 에틸렌·(메타)아크릴산 에틸 공중합체, 에틸렌·(메타)아크릴산 부틸 공중합체 등의 에틸렌·불포화 카르본산 저급 알킬에스테르 공중합체가 바람직하고, 특히, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 및 튜블러 중합법으로 제조된 에틸렌·(메타)아크릴산 저급 알킬에스테르 공중합체가 바람직하다.

[0035] 또, 본 발명에서는 상기 에틸렌·불포화 에스테르 중에서도 불포화 에스테르단위함량이 3~46 중량%, 특히 바람직하게는 7~33 중량%인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 불포화 에스테르 단위함량이 상기 범위에 있는 경우는 고결정성 수지(B), 특히 프로필렌계 (공)중합체와의 상용성이 좋고, 또, 얻어지는 점착성 조성물의 기계 물성, 내열성, 유연성도 우수하다.

[0037] 또한, 본 발명에서 사용하는 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체는, 얻어지는 조성물의 점착 시일 강도, 또한, 가공성 등의 관점에서, 그 멜트 플로우 레이트(190℃, 2160 g 하중:JIS K7210-99 준거, 190℃, 2160 g 하중)가 2~50 g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 3~20 g/10분이다.

[0038] 상기와 같은 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체는, 에틸렌과 불포화 에스테르를 고온, 고압 하에서 라디칼 공중합함으로써 얻을 수 있다.

[0039] 예를 들면, 통상의 오토클레이브법에 의한 고압 라디칼 중합 프로세스에 의하여 제조되는 랜덤성 양호한 공중합체를 사용할 수 있으나, 상기한 에틸렌·불포화 카르본산 에스테르 공중합체의 경우는, 튜블러법에 의한 고압 라디칼 중합 프로세스에 의하여 제조되는 공중합체가 특히 적합하게 사용된다.

[0040] 「고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)」

[0041] 본 발명의 점착 필름 또는 시트에 있어서의 혼합수지층에는 또 하나의 필수 수지성분으로서, 융점 115℃ 이상의 고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)가 사용되나, 이와 같은 중합체 또는 공중합체 수지로서, 고밀도 폴리에틸렌, 아이소택틱 폴리프로필렌 등의 입체 특이 중합 폴리프로필렌, 고결정성 프로

필렌계 공중합체 등을 예시할 수 있다.

- [0042] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 용점 115℃ 이상의 고밀도 폴리에틸렌에는, 에틸렌 단독 중합체 외, 에틸렌을 주체(主體)로 하여, 이것에 탄소수 3~12의 α -올레핀 등을 공중합한 것도 포함되고, 일반적으로 중압법(30~70 기압, Phillips법, Standard법 등), 저압법(상압 또는 약간의 가압 ; Ziegler법 등) 등의 제법으로 제조된다.
- [0043] 또, 본 발명에서는, 그 밀도가 940~965 kg/m³, 특히, 946~960 kg/m³인 것이 적합하게 사용되고, 특히, 점착층의 초기 점착력을 적정한 범위로 유지하고, 또한 그 경시적 양진을 억제한다는 관점에서, 그 벤딩 탄성률(JIS K7171에 준거하여 측정)이 1000 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 600~900 MPa의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0044] 후기한 실시예, 비교예로부터 명료하게 이해할 수 있는 바와 같이, 밀도가 940을 하회하는 폴리에틸렌, 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌에서는, 본 발명의 목적인 점착강도의 양진 억제를 달성할 수 없다.
- [0045] 상기 고밀도 폴리에틸렌의 멜트 플로우 레이트(MFR)(JIS K7210 준거 190℃ 2160 g 하중)는 0.5~20 g/10분, 특히 1~15 g/10분이 바람직하다.
- [0046] 본 발명에서 프로필렌계 (공)중합체(B)란, 프로필렌의 단독 중합체 또는 프로필렌 성분을 50 몰% 이상 포함하는 프로필렌과 다른 단량체와의 공중합체를 의미한다.
- [0047] 본 발명에서는, 이 프로필렌계 (공)중합체(B)로서, 용점 115℃ 이상의 것을 사용하나, 바람직하게는 용점 130℃ 이상, 더욱 바람직하게는 135℃ 이상의 프로필렌계 (공)중합체가 이용된다. 용점의 상한은 특별히 한정되지 않으나 예를 들면 165℃의 결정성을 가지는 프로필렌계 (공)중합체를 사용하는 것이 가능하다.
- [0048] 이와 같은, 결정성 프로필렌계 (공)중합체의 전형예로서, 아이소택틱 폴리프로필렌 등의 입체 특이성 중합체를 들 수 있다.
- [0049] 예를 들면, 본 발명에 사용하는 프로필렌계 (공)중합체(B)로서는 용점 130℃ 이상의 결정성 프로필렌 단독 중합체(폴리프로필렌 호모폴리머), 프로필렌을 주체로 하는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 더욱 구체적으로는, 프로필렌 성분을 50 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상 포함하고, 프로필렌 이외의 다른 단량체 성분을 50 몰% 미만, 특히 20 몰% 이하의 비율로 포함하는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체를 들 수 있다.
- [0050] 상기 다른 모노머 성분으로서, 예를 들면, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-옥타데센 등의 탄소 원자수 2, 4~20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 또는 4~8의 α -올레핀류 등을 들 수 있다.
- [0051] 본 발명에서는 상기 프로필렌 (공)중합체(B) 중에서도, 특히 시차주사열량계(DSC)로 측정한 용점에서의 흡열 피크로부터 얻어지는 잠열량(용해열량)(JIS K 7122에 준거하여 측정)이 10~120 J/g, 특히 30~110 J/g의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0052] 또, 상기 프로필렌 (공)중합체(B)가 프로필렌 공중합체인 경우에는, 랜덤 공중합체가 더욱 바람직하다.
- [0053] 또, 상기 프로필렌 (공)중합체(B)의 멜트 플로우 레이트(MFR)(JIS K7210에 준거, 230℃ 2160 g 하중)는 1~60 g/10분, 특히 2~30 g/10분이 바람직하다.
- [0054] 「점착성 혼합수지」
- [0055] 본 발명에서는, 상기 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)와 용점 115℃ 이상의 고결정질 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 또는 공중합체 수지(B)와의 혼합수지를 점착성 수지층으로서 사용하나, 그 배합 비율은, 수지(A)를 5~80 질량%, 수지(B)를 95~20 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 여기서 (A)와 (B)의 합계는 100 질량% 이다.
- [0056] 상기 수지(B)성분의 배합이 20 질량%를 하회하는 것은 본 발명이 목적으로 하는 점착 수지 조성물에서의 점착력 경시 양진 억제효과를 유효하게 가질 수 없다.
- [0057] 한편, 95 질량%를 상회하는 것은, 피착체의 종류에 따라서는 초기 점착력이 부족하여, 표면 보호막으로서의 효과를 충분히 가질 수 없는 단점을 일으킨다.
- [0058] 또한, 상기 수지(B)성분이 에틸렌계 (공)중합체인 경우, 그 배합 비율은, 수지(A)를 10~70 질량%, 수지(B)를 30~90 질량%, 바람직하게는 (A) 30~60 질량%, (B) 70~40 질량%, 더욱 바람직하게는(A) 30~50 질량%, (B) 70~50 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.

- [0059] 또, 상기 (B)성분이 프로필렌계 (공)중합체인 경우는, 수지(A) 10~75 질량%, 수지(B) 90~25 질량%, 바람직하게는 (A) 30~50 질량%, (B) 70~50 질량%의 비율이 특히 바람직하다.
- [0060] 또한, 본 발명의 필름, 시트에서는, 상기 점착성 혼합수지층이 이하에 설명하는 특정한 미세 조직구조를 가지고 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0061] 즉, 그 미세 조직구조란, 상기 (B)수지 중에 (A)수지가 균질 용해된 연속상의 사이에, 박엽층 형상의 (A)수지상이 몇겹이나 겹쳐 존재하는 형태의 구조로서, 필름, 시트의 MD 방향 단면에서 본 전자현미경 사진도인 첨부 도 1에 나타나 있는 바와 같이, (A),(B) 수지 균일 용해층(연속층)의 사이에 미소 간격을 두고 (B)수지층이 라멜라 형상으로 몇겹이나 중첩 적층되어, 마치 밀피유(mille·feuille; napoleon) 파이 과자와 같은 구조이다.
- [0062] 이와 같은 미세 조직구조의 점착성층을 가지는 필름, 시트는, 점착력의 경시 양진이 유효하게 억제되어, 적절한 일정 점착력의 장기 지속성이 현저하게 우수하다.
- [0063] 본 발명의 필름, 시트의 점착성 혼합수지(수지 조성물)층에는, 또한, 그 초기의 점착성을 향상시키기 위하여 점착 부여제를 배합하여도 되고, 그 배합량은 (A),(B)수지성분 합계 100 질량부에 대하여 0~30 질량부, 특히 0~20 질량부가 바람직하다.
- [0064] 상기 점착성 혼합수지에 첨가되는 점착 부여제로서는, 예를 들면, 지방족계나 방향족계, 지방족·방향족 공중합체계나 지환족계 등의 석유계 수지, 피렌수지, 쿠마론인텐계 수지나 테르펜계 수지, 테르펜페놀계 수지나 중합로진계 수지, (알킬)페놀계 수지나 크실렌계 수지, 또는 그것들의 수소첨가계 수지 등을 예시할 수 있다.
- [0065] 또, 점착 부여제와 올레핀 수지와는 블렌드물도 시판되고 있어, 이들을 사용하여도 상관없다.
- [0066] 또한, 상기 점착성 혼합수지에는, 해당 조성물의 특성을 손상하지 않는 한도에서, 타종의 수지를 더 배합하여도 지장이 없다.
- [0067] 이와 같은 수지로서, 예를 들면, 에틸렌과 (메타)아크릴산, 에타크릴산, 푸마르산, 말레인산, 말레인산 모노메틸, 무수말레인산 등의 불포화 카르본산과의 공중합체인 에틸렌·불포화 카르본산 공중합체 수지, 에틸렌·아크릴산·메타크릴산 이소부틸 등의 에틸렌·불포화 카르본산·불포화 카르본산 에스테르 공중합체 수지, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선 형상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 메탈로센 촉매 중합 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌류나 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 4-메틸-1-펜텐 등, 탄소수 3~20의 α -올레핀과의 공중합체인 저결정성 에틸렌계 수지류, 폴리부텐 등의 부텐계 수지, 4-메틸-1-펜텐과 같은 올레핀계 수지 등의 수지류를 들 수 있다.
- [0068] 이들 수지는 2종 이상 배합되어도 된다.
- [0069] 이들 타종 수지는, 상기 점착 조성물의 물성을 손상하지 않는 범위, 예를 들면 상기 (A),(B) 수지성분 합계 100 질량부에 대하여 0~99 질량부 정도까지 가할 수 있으나, 특히 0~49 질량부가 바람직하다.
- [0070] 또한, 본 발명의 점착성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 산화방지제나 자외선흡수제, 광안정제, 안료 등의 적당한 첨가제를 배합할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 점착성 혼합수지(수지 조성물)는 상기 (A)와 (B) 수지성분 및 필요에 따라 다른 첨가제 등을 동시 또는 순차적으로 드라이 블렌드 또는 멜트 블렌드함으로써 얻어진다.
- [0072] 드라이 블렌드에는 헨셀 믹서, 텀블러 믹서 등의 각종 믹서를 사용할 수 있다.
- [0073] 또 멜트 블렌드하는 경우는 1축, 또는 2축 압출기, 범버리 믹서, 롤, 니더 등의 혼련장치를 사용하여, 140~230℃ 정도의 온도에서 용융 혼련하면 된다.
- [0074] 본 발명에서는 상기 (A)와 (B) 수지성분의 혼합상태는 특별히 제한되지 않으나, 이미 설명한 바와 같이, 상기 (A)와 (B) 수지성분이 적어도 부분적으로 비상용 (非相溶)이며, 상기 (A)(B) 상용 성분 중에 (B)성분이 라멜라층 형상으로 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명에 의하여 얻어지는 수지 조성물은, 필름으로 한 경우, 일반적으로 요구되는 초기 점착력인 0.3~100 g/25 mm, 특히 바람직하게는 0.5~30 g/mm의 초기 점착력을 가지고, 또 점착 양진의 비율이 75% 이하, 바람직하게는 65% 이하, 특히 바람직하게는 45% 이하로 아주 작고, 경시에서 안정된 점착력(점착력)을 얻을 수 있다.
- [0076] 본 발명의 적층 점착 필름 또는 시트는, 상기 점착성 혼합수지를 기재의 적어도 한쪽 면에 적층하여 점착층이

형성된 형태로 사용된다.

- [0077] 상기 점착층을 형성하는 기재로서는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 연신(延伸) 또는 미연신의, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리프로필렌이나 에틸렌 성분을 공중합 성분으로 하는 블록계, 랜덤계 등의 프로필렌계 폴리머, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌이나 선 형상 저밀도, 초저밀도 폴리에틸렌 등의 에틸렌계 폴리머, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 올레핀계 폴리머의 1종 또는 2종 이상을 사용하여 이루어지는 각종 열가소성 수지 필름 또는 시트, 종이, 금속박, 부직포 등이 사용된다.
- [0078] 본 발명에서는 이들 중에서 특히 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 에틸렌계 폴리머로 이루어지는 기재가 바람직하다.
- [0079] 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 에틸렌계 폴리머로 이루어지는 기재를 사용한 경우, 점착층과의 층간 접착성이 양호하고, 또한, 투명성이 우수한 필름 또는 시트가 얻어진다.
- [0080] 기재에 열가소성 필름을 사용하는 경우에는, 열화방지 등을 목적으로, 예를 들면 산화방지제나 자외선흡수제, 힌더드아민 광안정제 등의 광안정제나 대전방지제, 그 외, 예를 들면 카본블랙, 산화칼슘, 산화마그네슘, 실리카, 산화아연, 산화티탄과 같은 충전제나 안료 등의 첨가제를 필요에 따라 배합할 수 있다.
- [0081] 기재층의 두께는 1~500 μm 정도이고, 바람직하게는 10~200 μm 이나, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 점착제층의 형성은, 예를 들면, 점착제의 용제에 의한 용액이나 열용용액을 기재에 도포하는 용액 코팅법이나, 그것에 준하여 세퍼레이터 기재 상에 도포, 형성한 점착제층을 이착 전사하는 방법, 점착제층 형성재를 지지기재 상으로 압출하여 형성 도포하는 핫멜트 코팅법, 기재와 점착제층을 2층 또는 3층 이상의 다층으로 공압출하고, 필름화하는 방법, 기재 상에 점착제층을 단층으로 압출 라미네이트하는 방법, 또는, 점착층과 점착제층을 2층으로 압출 라미네이트하는 방법, 점착제층과 필름이나 라미네이트층 등의 지지기재 형성재를 서멀 라미네이트하는 방법 등의, 공지의 점착 시트의 제조방법에 준하여 행할 수 있다.
- [0083] 이들 제조방법 중에서도, 열가소성 수지로 이루어지는 기재층과 함께 점착제층을, 인플레이션법이나 T 다이법에 의한 2층 또는 3층 이상의 다층에 의한 공압출하여 성형하는 방법이 바람직하다.
- [0084] 본 발명에서 기재에 형성하는 점착제층의 두께는 점착력 등에 따라 적절하게 결정되나, 일반적으로는 1~250 μm , 나아가서는 5~100 μm 로 하는 것이 바람직하다.
- [0085] 또 기재층을 가지지 않은 단층 점착 필름, 시트의 경우는 5~300 μm , 나아가서는 10~200 μm 로 하는 것이 바람직하다.
- [0086] 본 발명의 적층 점착 필름 또는 시트는, 초기 점착력이 표면 보호 필름 용도로서 특히 적정하다고 하는 범위, 즉, 뒤에 설명하는 바와 같이, 초기 점착력이 0.5~30 g/25 mm의 범위에 있고, 또한, 점착력의 경시적 양진이 충분히 억제되어(바람직하게는 점착 양진율이 65% 이하), 약간의 열이력을 받아도, 장기간 저장하여도, 그 적절한 점착력을 적정한 범위로 유지할 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명에서는 상기 (A),(B) 수지 및 그 배합 비율을 적절하게 선택 특정함으로써 당해 점착 수지층에 고도의 투명성을 부여할 수 있다.
- 따라서, 기재에 투명한 것을 선택함으로써 적층 필름 또는 시트에 투명성을 부여할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 적층 점착 필름 또는 시트는, 예를 들면, 합성 수지판, 화장관, 금속판 및 도장 강판 등의 제품 표면 보호용, 또한, 창유리 표면 보호용, 자동차의 베이크 도장 시나 프린트 기관의 땀납 침지 시의 표면 보호용, 나아가서는, 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치나 유기박막 EL 장치의 구성 부재인 액정 패널판, 반사판, 위상차판, 프리즘 시트, 도광판, 편광판, 플라즈마 표시 패널판, 유기형광체 박막, 투명전극, 플렉시블 프린트 기관, 리지드 프린트 기관 등의 정밀 전자부품의 표면 보호용 필름 또는 시트로서 특히 적합하게 사용된다.
- [0089] 실시예
- [0090] 이하에 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되지 않는다.
- [0091] 「혼합수지(수지 조성물)층의 원료 수지」
- [0092] (1) 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)로서 사용하는 수지

- [0093] (A1) 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 :
- [0094] 아세트산 비닐 함량 ; 24 질량%(JIS K7192-1999)
- [0095] MFR 4g/10분(JIS K7210-1999, 190℃, 2160 g 하중)
- [0096] (A2) 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 :
- [0097] 아세트산 비닐 함량 ; 10 질량%(JIS K7192-1999)
- [0098] MFR 3g/10분 (JIS K7210-1999, 190℃, 2160 g 하중)
- [0099] (A3) 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 :
- [0100] 아세트산 비닐 함량 ; 14 질량% (JIS K7192-1999)
- [0101] MFR 3.5 g/10분 (JIS K7210-1999, 190℃, 2160 g 하중)
- [0102] (A4) 에틸렌·아크릴산 n-부틸 공중합체 :
- [0103] 아크릴산 n-부틸 함량 ; 17 질량% (JIS K7192-1999)
- [0104] MFR 7 g/10분 (JIS K7210-1999, 190℃, 2160 g 하중), 튜블리 중합법에 의해 제조된 것
- [0105] (A5) 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 :
- [0106] 아세트산 비닐 함량 ; 10 질량% (JIS K7192-1999)
- [0107] MFR 9 g/10분 (JIS K7210-1999, 190℃, 2160 g 하중)
- [0108] (2) 에틸렌계 또는 프로필렌계 고결정질 (공)중합체(B)로서 사용하는 수지
- [0109] (B1) 고밀도 폴리에틸렌 :
- [0110] 상품명 하이엑스 3300F(프라임폴리머사 제품)
- [0111] 밀도 950 kg/m³, 융점 ; 132℃, 벤딩 탄성률 780 Mpa,
- [0112] MFR 1.1 g/분 (JIS K7210-1999, 190℃, 2160 g 하중)
- [0113] (B2) 프로필렌계 공중합체
- [0114] 융점 139℃, DSC 흡열 피크로부터 얻어지는 잠열량(흡열량) (JIS K7122에 준거) 86 J/g, MFR 7.3 g/10분 (JIS K7210-1999, 230℃, 2160 g 하중)인 결정성의 프로필렌· α -올레핀 공중합체 ; 상품명 프라임 폴리프로 F327(프라임 폴리머사 제품)
- [0115] (B3) 폴리프로필렌 중합체
- [0116] 융점 161℃, DSC 흡열 피크로부터 얻어지는 잠열량(흡열량) (JIS K7122에 준거) 110 J/g, MFR(JIS K7210-1999, 230℃, 2160 g 하중) ; 3.0 g/10분 (JIS K7210-1999, 230℃, 2160 g 하중)의 결정성의 호모폴리프로필렌 수지 ; 상품명 프라임 폴리프로 F113G(프라임 폴리머사 제품)
- [0117] 「평가 항목 및 방법」
- [0118] 이하에 나타내는 평가에서는, 측정 불균일의 영향을 적게 하기 위하여, 측정을 5회 행하고, 최대값과 최소값을 제외한 3회분의 측정값을 평균하였다.
- [0119] · 강성(루프 스티프니스)
- [0120] 토요세이키(주)제 루프 테스터를 사용하여, 스판 100 mm, 폭 25 mm, 압입거리 15 mm로 측정하였다.
- [0121] · 광학특성
- [0122] 헤이즈 = JIS K7136에 준거
- [0123] 글로스 = JIS K7105에 준거
- [0124] 전 광선 투과율 = JIS K7361에 준거

- [0125] · 점착 특성
- [0126] 아크릴판에 대한 점착성
- [0127] JIS Z0237에 준거하여, 점착제 조성물의 시료 필름과 아크릴판을 2 kg의 수동식 롤러로 2왕복 압착에 의해 접합하고, 테이크업 속도 : 300 mm/min에서의 180도 박리 점착력에 의해 이하와 같이 하여 초기 점착력, 경시 점착력 및 점착 양진의 평가를 행하였다.
- [0128] · 초기 점착력 ; 접합시킨 시험편을 향온 항습 내(23℃ × 50% RH(상대습도))에 30분 방치 후 측정하였다.
- [0129] · 경시 점착력(에이징 후의 점착력)
- [0130] 점착 특성 평가용으로 작성한 시험편을 오븐에 넣고, 하기에 기재한 소정의 시간, 온도로 에이징을 행하였다.
- [0131] 오븐에서 꺼낸 샘플을 향온 항습 내(23℃ × 50% RH)에 방치하고, 30분 후에 점착력을 측정하였다.
- [0132] 에이징 조건 - 1 : 오븐 온도 40℃ × 24시간
- [0133] 에이징 조건 - 2 : 오븐 온도 60℃ × 3시간
- [0134] 에이징 조건 - 3 : 오븐 온도 40℃ × 3일
- [0135] 에이징 조건 - 4 : 오븐 온도 60℃ × 1일
- [0136] 에이징 조건 - 5 : 오븐 온도 60℃ × 7일
- [0137] · 점착 양진
- [0138] 양진율(%) = [(경시 점착력 - 초기 점착력)/초기 점착력] × 100
- [0139] 수치가 클수록 점착력의 경시 변화가 크고, 초기 점착력의 유지를 할 수 없는 것을 나타낸다.
- [0140] 또한, 이하에서 실험예 1 ~ 9는 본 발명 규정의 점착성 수지 조성물(혼합수지)층의 성능을 평가한 것으로, 비교 실험예 1 ~ 5는 본 발명 규정 외의 점착성 수지 조성물(혼합수지)층의 성능을 평가한 것이다.
- 또, 실시예 1, 2에서 기재는 폴리에틸렌을 이용하고 있으나, 폴리프로필렌으로도 동일한 결과를 얻을 수 있다.
- 여기서는, 기재의 대표예로서 폴리에틸렌을 사용한 결과를 나타낸다.
- [0141] 「실험예 1」
- [0142] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부와 고밀도 폴리에틸렌(B1) 58질량부를 65 mmφ 압출기에 의해 200℃에서 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0143] 그리고, 이 수지 조성물을 압출 캐스트 성형장치(65 mmφ)를 사용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)제의 이형 필름 상으로 압출하고, 이것을 소정 크기의 필름형상으로 재단하여, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).
- [0144] 이 시료 필름을 사용하여 표 1로 나타내는 각 평가 항목에 대하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0145] 「실험예 2」
- [0146] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 38 질량부와 고밀도 폴리에틸렌(B1) 52 질량부를 혼합하고, 또한 (A1)과 (B1)의 합계량 90 질량부에, 점착성 부여제[수소첨가 방향족 탄화수소 수지(환구법 연화점 90℃)를 13 질량% 함유하는 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A3)를 10 질량부 첨가하여 실험예 1과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하고, 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0147] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 1과 동일하게 하여 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).
- [0148] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 1과 동일하게 성능 평가하였다.
- [0149] 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0150] 「비교 실험예 1」

- [0151] 실험예 1의 고밀도 폴리에틸렌(B1) 대신 저밀도 폴리에틸렌[밀도 923 kg/m³ ; 융점 110℃ ; MFR 4.5 g/10분, DSC 측정에 의한 흡열량 ; 141 J/g, 상품명 미라손 16 SPO, 프라임 폴리머사]을 사용하고, 이 저밀도 폴리에틸렌 58 질량부와 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부를 혼합하여, 실험예 1과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0152] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 1과 동일하게 압출 캐스트 성형장치를 사용하여 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μ m).
- [0153] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 1과 동일하게 성능 평가하였다.
- [0154] 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0155] 「비교 실험예 2」
- [0156] 비교 실험예 1에서 사용한 저밀도 폴리에틸렌을 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μ m)
- [0157] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 1과 동일하게 성능 평가하였다.
- [0158] 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0159] 「비교 실험예 3」
- [0160] 실험예 1의 조성물의 아세트산 비닐 총 함유량 10 중량%와 동일한 아세트산 비닐 함유량을 가지는 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A5)를 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μ m).
- [0161] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 1과 동일하게 성능 평가하였다.
- [0162] 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

실험예(비교실험예)	실험예 1	실험예 2	비교실험예 1	비교실험예 2	비교실험예 3
점착 특성					
초기 점착력(g/25mm)	7.5	8.1	4.9	3.9	8.2
경시 점착력(에이징조건-1)	9.5	8.1	9.8	2.1	15.2
영전율(%)	27	0	100	-46	85
경시 점착력(에이징조건-2)	12	10.5	16.3	*1	22.1
영전율(%)	60	30	233	-	170
부포 스티프니스(mN)					
MD 1분 후	8.1	-	5.8	4.3	3.7
TD 1분 후	4.7	-	5.8	2.7	3.5

- [0163] *1 : 시트 뒤틀림(측정 불가)

- [0164] 「실시예 1」
- [0165] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부와 고밀도 폴리에틸렌(B1) 58 질량부를 65 mm ϕ 단축 압출기로, 200℃에서 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0166] 그리고, 다층 압출 캐스트 성형장치(40 mm ϕ × 3)를 사용하여, 저밀도 폴리에틸렌(비교 실험예 1에서 사용한 미라손 16SPO)을 기재층, 상기 조성물을 점착층으로 하여, PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 이것을 소정 크기의 필름 형상으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(필름 구성 : 저밀도 폴리에틸렌/저밀도 폴리에틸렌/점착 수지 조성물 = 20/20/20 μ m 총 두께 ; 60 μ m)
- [0167] 이 시료 필름을 사용하여 성능을 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0168] 「비교예 1」
- [0169] 실시예 1의 점착성 수지 조성물 대신 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A5)를 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여, 시료 필름을 얻었다(필름 구성 : 저밀도 폴리에틸렌/저밀도 폴리에틸렌/에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A5) = 20/20/20 μ m, 총 두께 ; 60 μ m)
- [0170] 이 시료 필름을 사용하여 표 2에 나타낸 항목의 성능을 평가하였다.

[0171] 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

실시에(비교예)	실시에 1	비교예 1
접착 특성		
초기 점착력(g/25mm)	14	11
경시 점착력(에이징조건-2)	14	23
양진율(%)	0	109
경시 점착력(에이징조건-5)	13	31
양진율(%)	-8	182

[0172]

[0173] 또한, 실시예 1에서 얻어진 필름은 광학성에도 우수하고, 비교예 1의 필름과 대략 동등한 투명성을 가지고 있었다.

[0174] 또, 장시간 에이징하여도 들뜸이나 아크릴판에 대한 오염도 육안으로 확인되지 않았다.

[0175] 또한 실시예 1에서 얻어진 필름은 기재층과 점착층이 확실하게 접착되어 있어, 용이하게 박리되지 않았다.

[0176] 표 1, 2에서, 본 발명의 적층 점착 필름은, 피표면 보호 물품(이 경우 아크릴판)에 대한 초기 점착성이 적절한 강도를 가지고, 그 점착성의 양진성은 종래품에 비하여 현저하게 낮게 억제되는 것을 알 수 있다.

[0177] 「실험예 3」

[0178] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부와 프로필렌계 공중합체(B2) 58 질량부를 65 mmφ 단축 압출기로, 200℃에서, 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.

[0179] 그리고, 이 수지 조성물을 압출 캐스트 성형장치(40 mmφ)를 사용하여, PET 제의 이형 필름 상으로 압출하고, 이것을 소정 크기의 필름 형상으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).

[0180] 이 시료 필름을 사용하여 표 3에 나타낸 항목에 대하여 성능을 평가하였다.

[0181] 평가 결과를 표 3에 나타내었다.

[0182] 「실험예 4」

[0183] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부와 폴리프로필렌 중합체(B3) 58 질량부를, 실험예 3과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.

[0184] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).

[0185] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 성능 평가하였다.

[0186] 결과를 표 3에 나타내었다.

[0187] 「실험예 5」

[0188] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 36 질량부와 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A2) 14 질량부 및 프로필렌계 공중합체(B2) 50 질량부를 실험예 3과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물(조성물 중의 아세트산 비닐 총함유량 10 질량%)을 얻었다.

[0189] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).

[0190] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 성능 평가하였다.

[0191] 결과를 표 3에 나타내었다.

[0192] 「실험예 6」

[0193] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A3) 70 질량부와 프로필렌계 공중합체(B2) 30 질량부를, 실험예 1과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물(조성물 중의 아세트산 비닐 총 함유량 10 질량%)을 얻었다.

- [0194] 그리고, 이 수지 조성물을 압출 성형하고, 소정 크기의 필름으로 재단하여 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).
- [0195] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 성능 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0196] 「비교 실험예 4」
- [0197] 실험예 3의 프로필렌계 공중합체(B2) 대신 비교 실험예 1과 동일한 저밀도 폴리에틸렌(상품명 미라손 16SP0, 프라임 폴리머사 제품)을 사용하고, 이 저밀도 폴리에틸렌 58 질량부와 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부를 혼합하여, 실험예 3과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0198] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).
- [0199] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 성능 평가하였다.
- [0200] 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0201] 「비교 실험예 5」
- [0202] 비교 실험예 4에서 사용한 저밀도 폴리에틸렌을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 90 μm).
- [0203] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 성능 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

실험예(비교실험예)	실험예 3	실험예 4	실험예 5	실험예 6	비교실험예 4	비교실험예 5
점착특성						
초기점착력(g/25mm)	1. 3	2. 7	1. 4	2	3. 7	3. 9
경시점착력(g/25mm)	1. 3	3. 7	1. 4	2. 3	7. 2	2. 1
(에이징 조건 - 1)						
양진율(%)	0	3 7	0	1 5	9 5	- 4 6
광학특성						
전광선 투과율(%)	9 4. 5	9 4. 5	9 4. 2	9 3. 9	9 1. 1	9 3. 6
헤이즈(%)	0. 9	1. 2	1. 2	1. 3	4	1. 3
그로스(%)	1 2 5	1 1 8	1 2 4	1 2 8	1 2 2	1 3 4

- [0204]
- [0205] 비교 실험예 5에서, 에이징 후에 필름의 일부에서 들뜸이 관찰되었다.
- [0206] 「실험예 7」
- [0207] 에틸렌·아크릴산 부틸 공중합체(A4) 42 질량부와 프로필렌계 공중합체(B2) 58 질량부를 혼합하여, 실험예 3과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0208] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 60 μm).
- [0209] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 그 성능을 평가하였다.
- [0210] 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0211] 「실험예 8」
- [0212] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 40 질량부와 프로필렌계 공중합체(B2) 60 질량부를 혼합하고, 이 혼합 조성물 100 질량부에 대하여 점착성 부여제[수소첨가 방향족 탄화수소 수지 ; 환구법 연화점 115℃]를 0.3 질량부 더 첨가하여 실험예 3과 동일한 장치, 조건으로 용융 혼련하여, 점착성 수지 조성물을 얻었다.

- [0213] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 60 μm).
- [0214] 이 시료 필름을 사용하여 실험예 3과 동일하게 그 성능을 평가하였다.
- [0215] 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0216] 「실험예 9」
- [0217] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 14 질량부와 프로필렌계 공중합체(B2) 86 질량부를 65 mm ϕ 단축 압출기로, 200℃에서, 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0218] 그리고, 이 수지 조성물을 실험예 3과 동일하게 하여 PET제의 이형 필름 상으로 압출하고, 소정 크기의 필름으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(총 두께 ; 60 μm).
- [0219] 이 시료 필름을 사용하여 성능 평가하였다.
- [0220] 평가 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

실험예	실험예7	실험예8	실험예9
점착특성			
초기점착력(g/25mm)	2 . 2	3 . 9	1 . 1
경시점착력(g/25mm) (에이징 조건-1)	2 . 2	4	—
양진율(%)	0	3	—
경시점착력(g/25mm) (에이징 조건-2)	2 . 4	4 . 9	1 . 2
양진율(%)	9	2 6	9
경시점착력(g/25mm) (에이징 조건-3)	—	—	1 . 1
양진율(%)	—	—	0
광학성			
전광선 투과율(%)	9 4 . 3	9 4 . 3	9 4 . 3
헤이즈(%)	1 . 3	1 . 1	1 . 1
그로스(%)	1 1 6	1 1 5	1 1 6

- [0221]
- [0222] 「실시예 2」
- [0223] 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A1) 42 질량부와 프로필렌계 공중합체(B2) 58 질량부를, 65 mm ϕ 단축 압출기로, 200℃에서, 용융 혼련하여 점착성 수지 조성물을 얻었다.
- [0224] 그리고, 다층 압출 캐스트 성형장치(40 mm ϕ × 3)를 사용하여, 비교 실험예 4에서 사용한 저밀도 폴리에틸렌(상품명 미라손 16SP0)을 기재층, 상기 조성물을 점착층으로 하고, PET 필름을 이형 필름으로서 사용하여 압출하고, 이것을 소정 크기의 필름 형상으로 재단 후, 이형 필름을 벗기고 시료 필름을 얻었다(필름 구성 : 저밀도 폴리에틸렌/저밀도 폴리에틸렌/점착 수지 조성물 = 20/20/20 μm , 총 두께 ; 60 μm).
- [0225] 이 시료 필름을 사용하여 성능을 평가하였다.
- [0226] 평가 결과를 표 5에 나타내었다.
- [0227] 「비교예 2」
- [0228] 실시예 2의 점착성 수지 조성물 대신 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A5)를 사용한 이외는 실시예 2와 동일하게 하여, 시료 필름을 얻었다(필름 구성 : 저밀도 폴리에틸렌/저밀도 폴리에틸렌/에틸렌·아세트산 비닐 공중합체(A5) = 20/20/20 μm 총 두께 ; 60 μm). 이 시료 필름을 사용하여 성능을 평가하였다.
- [0229] 평가 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

실시예(비교예)	실시예2	비교예2
점착특성		
초기점착력(g/25mm)	3 . 2	1 0 . 5
경시점착력(g/25mm) (에이징 조건-2)	3 . 3	2 2 . 8
양진율(%)	3	1 1 7
경시점착력(g/25mm) (에이징 조건-4)	3 . 5	3 3 . 6
양진율(%)	9	2 2 0
광학성		
전광선 투과율(%)	9 4 . 1	9 3 . 9

[0230]

[0231]

또한, 실시예 2, 비교예 2의 필름은 모두 기재층과 점착층이 강고하게 점착되어 있어, 모두 손으로 층간을 박리하는 것이 곤란하였다.

[0232]

또, 실시예 2, 실험예 3 ~ 9의 에이징 후의 샘플에서, 아크릴판 상에 점착 조성물로부터의 오염이 보이지 않아, 아크릴판의 투명성을 유지하고 있었다.

[0233]

또, 비교 실험예 5에서 보였던 바와 같은 에이징 후의 필름의 들뜸도 보이지 않았다.

[0234]

표 3, 4, 5로부터, 본 발명의 적층 점착 필름은, 피표면 보호 물품(이 경우 아크릴판)에 대한 초기 점착성이 충분히 실용적인 적정 강도를 가지고, 그 점착성의 양진성은 종래품에 비하여 현저하게 낮게 억제되고, 또한 광학성도, 종래품에 비교하여 동등 또는 우수한 것을 알 수 있다.

[0235]

실시예 1, 2, 실험예 1 ~ 9의 미세 조직구조를 이하의 요령으로 관찰하였다.

[0236]

실시예, 실험예에서 얻어진 시료 필름으로부터 MD 방향으로 얇은 절편을 제작하여, 산화 오스뮴(OsO_4)으로 염색 후, 카본 증착으로 전처리를 행하였다. 전처리된 절편시료를 주사형 전자현미경(STEM)으로 관찰하였다. 전자현미경은, 히타치 주사형 전자현미경 S-4700(투과 전자 검출기 부착)을 사용하고, 가압 전압은 20 KV로 행하였다.

[0237]

관찰의 결과, 혼합수지층이 에틸렌계 또는 프로필렌계 (공)중합체(B)의 수지 중에 에틸렌·불포화 에스테르 공중합체 수지(A)가 균질 용해된 연속층의 사이에, 박엽층 형상의 (A)수지층이 몇겹이나 겹쳐 존재하는 미세 조직구조를 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 참고로 실험예 6의 현미경 사진을 도 1로서 첨부한다.

[0238]

도면

도면1

