



(21) 申请号 202380038779.3

(22) 申请日 2023.04.26

(30) 优先权数据

2022-110520 2022.07.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016463 2023.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/009593 JA 2024.01.11

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 今井佑哉 佐佐木一博

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

*G09J 175/14* (2006.01)

*G09J 4/00* (2006.01)

*G09J 4/02* (2006.01)

*G09J 11/06* (2006.01)

*G09J 175/08* (2006.01)

*G09J 7/38* (2006.01)

权利要求书1页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

粘着剂组合物及保护片

(57) 摘要

提供可获得减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损,具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的粘着剂组合物。本发明的粘着剂组合物含有聚氨酯(A)、含有烯属不饱和基的单体(B)、和光聚合引发剂(C)。上述聚氨酯(A)为具有包含来源于多元醇的结构和来源于多异氰酸酯的结构的骨架的聚氨酯,且在末端具有烯属不饱和基。粘着剂组合物的上述聚氨酯(A)的重均分子量为3000~30000。

1. 一种粘着剂组合物,其含有:  
聚氨酯(A)、  
含有烯属不饱和基的单体(B)、和  
光聚合引发剂(C),  
所述聚氨酯(A)为具有包含来源于多元醇的结构和来源于多异氰酸酯的结构的骨架的聚氨酯,且在末端具有烯属不饱和基,  
所述聚氨酯(A)的重均分子量为3000~30000。
2. 根据权利要求1所述的粘着剂组合物,所述多元醇为数均分子量300~1800的聚氧化烯多元醇。
3. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,所述聚氨酯(A)的烯属不饱和基当量为900~3000g/mol。
4. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,所述聚氨酯(A)的氨基甲酸酯键的浓度为1.0~5mol/kg。
5. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,所述聚氨酯(A)在除末端以外的部位具有烯属不饱和基。
6. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,所述多异氰酸酯包含:含有烯属不饱和基的多异氰酸酯、和不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯。
7. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,所述含有烯属不饱和基的单体(B)含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1),所述单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)为(甲基)丙烯酸链状烷基酯,所述链状烷基的碳原子数为6~18。
8. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,所述含有烯属不饱和基的单体(B)含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)、和多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)。
9. 根据权利要求8所述的粘着剂组合物,其中,相对于所述聚氨酯(A)和所述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)5~89质量%,含有多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)0.1~30质量%。
10. 根据权利要求1或2所述的粘着剂组合物,其中,相对于所述聚氨酯(A)和所述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,含有聚氨酯(A)10~90质量%,含有含有烯属不饱和基的单体(B)10~90质量%。
11. 根据权利要求1所述的粘着剂组合物,其进一步含有增塑剂(D)。
12. 根据权利要求11所述的粘着剂组合物,其中,相对于所述聚氨酯(A)和所述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量份,含有光聚合引发剂(C)0.05~5质量份,含有所述增塑剂(D)1~30质量份。
13. 上述权利要求1或11所述的粘着剂组合物的固化物。
14. 根据权利要求13所述的固化物,其断裂时的伸长率为92~300%,并且断裂强度为300~800g/mm<sup>2</sup>。
15. 一种保护片,其具有基材、和形成在所述基材的一面的由权利要求13所述的固化物构成的粘着剂层。

## 粘着剂组合物及保护片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘着剂组合物以及保护片。

[0002] 本申请基于2022年7月8日在日本申请的特愿2022-110520号来主张优先权,将其内容援用到本文中。

### 背景技术

[0003] 在智能手机、个人电脑、电视等的液晶显示器、触摸面板等光学部件中,使用了各种光学膜。在防止输送工序、制造工序、检查工序中的污染、损伤的目的下,在这些光学膜的表面一般层压保护片(表面保护片)。该保护片在组装工序等后工序中被剥离。作为用于这样的保护片的粘着剂,提出了各种氨基甲酸酯粘着剂。

[0004] 例如,在专利文献1中,公开了包含聚氨酯(A)、烷基的碳原子数为6~18的烷基单(甲基)丙烯酸酯(B)、多官能(甲基)丙烯酸酯(C)、和增塑剂(D)的保护膜用紫外线固化型粘着剂组合物。上述聚氨酯(A)为多元醇(a1)、多异氰酸酯(a2)、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a3)和含有羟基的光聚合引发剂(a4)的反应物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020-164840号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 这些保护片有时在向被粘物的粘贴前或粘贴后的工序中,用切割器等切断为所希望形状。此时,有时在保护片截面产生粘着剂层的切断屑,导致被粘物表面的污染。此外,在反复进行保护片的层压、剥离的操作、或从外部施加了冲击时,也有时粘着剂层破损而被粘物被污染,或因为粘着剂层的强度不足从而冲击传到被粘物而破损。近年来,随着显示器的大画面化、面板部件等的薄膜化而光学部件本身易于开裂。因此,也要求保护片在具有适度的粘着性(剥离强度)的同时,能够以更轻的力剥离(轻剥离性)。

[0010] 本发明是为了解决上述那样的课题而提出的,以提供可获得减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损,具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的粘着剂组合物作为目的。

[0011] 进一步本发明以提供具有减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损,具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的保护片作为目的。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明包含以下方案。

[0014] [1]一种粘着剂组合物,其含有:

[0015] 聚氨酯(A)、

[0016] 含有烯属不饱和基的单体(B)、和

[0017] 光聚合引发剂(C),

[0018] 上述聚氨酯(A)为具有包含来源于多元醇的结构和来源于多异氰酸酯的结构的骨架的聚氨酯,且在末端具有烯属不饱和基,

[0019] 上述聚氨酯(A)的重均分子量为3000~30000。

[0020] [2]根据[1]所述的粘着剂组合物,上述多元醇为数均分子量300~1800的聚氧化烯多元醇。

[0021] [3]根据[1]或[2]所述的粘着剂组合物,上述聚氨酯(A)的烯属不饱和基当量为900~3000g/mol。

[0022] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的粘着剂组合物,上述聚氨酯(A)的氨基甲酸酯键的浓度为1.0~5mol/kg。

[0023] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的粘着剂组合物,上述聚氨酯(A)在除末端以外的部位具有烯属不饱和基。

[0024] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的粘着剂组合物,上述多异氰酸酯包含:含有烯属不饱和基的多异氰酸酯、和不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯。

[0025] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的粘着剂组合物,上述含有烯属不饱和基的单体(B)含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1),上述单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)为(甲基)丙烯酸链状烷基酯,所述链状烷基的碳原子数为6~18。

[0026] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的粘着剂组合物,上述含有烯属不饱和基的单体(B)含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)、和多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)。

[0027] [9]根据[8]所述的粘着剂组合物,其中,相对于上述聚氨酯(A)和上述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)5~89质量%,含有多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)0.1~30质量%。

[0028] [10]根据权利要求1所述的粘着剂组合物,其中,相对于上述聚氨酯(A)和上述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,含有聚氨酯(A)10~90质量%,含有含有烯属不饱和基的单体(B)10~90质量%。

[0029] [11]根据[1]~[9]中任一项所述的粘着剂组合物,其进一步含有增塑剂(D)。

[0030] [12]根据[11]所述的粘着剂组合物,其中,相对于上述聚氨酯(A)和上述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量份,含有光聚合引发剂(C)0.05~5质量份,含有上述增塑剂(D)1~30质量份。

[0031] [13][1]或[11]所述的粘着剂组合物的固化物。

[0032] [14]根据[13]所述的固化物,其断裂时的伸长率为92~300%,并且断裂强度为300~800g/mm<sup>2</sup>。

[0033] [15]一种保护片,其具有基材、和形成在上述基材的一面的由[13]所述的固化物构成的粘着剂层。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,可以提供可获得减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损,具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的粘着剂组合物。此外,可以提供具有减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损,具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的保护片。

## 附图说明

[0036] 图1为显示在实施例的拉伸试验中使用了的试验片的尺寸的示意图。

[0037] 图2为对实施例1的保护片(使用A4300),在切断屑和粘着剂层的裂纹的评价试验中获得的粘着片的截面显微镜照片(上层:粘着剂层,下层:基材)。

[0038] 图3为对比较例1的保护片(使用A4300),在切断屑和粘着剂层的裂纹的评价试验中获得的粘着片的截面显微镜照片(上层:粘着剂层,下层:基材)。

[0039] 图4为对比较例4的保护片(使用A4300),在切断屑和粘着剂层的裂纹的评价试验中获得的粘着片的截面显微镜照片(上层:粘着剂层,下层:基材)。

## 具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的实施方式详细地说明。然而,本发明不限于以下所示的实施方式。这里,所谓(甲基)丙烯酰基,是指选自化学式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 所示的基团、和化学式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 所示的官能团中的一种以上。所谓(甲基)丙烯酰氧基,是指选自化学式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 所示的基团、和化学式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ 所示的官能团中的一种以上。

[0041] <粘着剂组合物>

[0042] 本实施方式的粘着剂组合物具有聚氨酯(A)、含有烯属不饱和基的单体(B)、和光聚合引发剂(C)。根据需要,可以含有增塑剂(D)。

[0043] 通过使用本实施方式的粘着剂组合物作为保护片的粘着剂层,从而可以减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损。可以认为多个因素与粘着剂层的切断屑、破损的发生复杂地关联。可举出例如,基材、粘着剂层的种类、厚度、保护片使用时的工序的种类、条件、被粘物的种类、从外部施加的冲击的种类等也包含外在因素的各种因素。通过使用用于减少这些因素之中的、与粘着剂层的切断屑、破损的发生显著地关联的因素的各成分的组合,从而可以有效地减少粘着剂层的切断屑、破损。

[0044] [聚氨酯(A)]

[0045] 本实施方式所使用的聚氨酯(A)为具有包含来源于多元醇的结构和来源于多异氰酸酯的结构的骨架的聚氨酯,在末端具有烯属不饱和基。所谓“来源于多元醇的结构”,是通过使用作为具有2个以上羟基的化合物的多元醇作为聚氨酯的原料而被导入的结构。所谓“来源于多异氰酸酯的结构”,是通过使用作为具有2个以上异氰酸酯基的化合物的多异氰酸酯作为聚氨酯的原料而被导入的结构。作为在末端导入烯属不饱和基的方法,可举出在异氰酸酯基末端的氨基甲酸酯预聚物加成含有羟基的烯属不饱和化合物的方法、在羟基末端的氨基甲酸酯预聚物加成含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物的方法。从减少将保护片从被粘物剥离时的剥离力的观点考虑,聚氨酯(A)根据需要也可以在除末端以外的部位也具有烯属不饱和基。作为在除末端以外的部位导入烯属不饱和基的方法,可举出使用含有烯属不饱和基的多元醇、含有烯属不饱和基的多异氰酸酯作为用于合成聚氨酯(A)的原料的方法。

[0046] “多元醇”

[0047] 本实施方式所使用的多元醇为不具有异氰酸酯基,具有2个以上羟基的化合物。从抑制合成时的凝胶化、可以使聚合物均匀地伸长方面考虑,多元醇所具有的羟基数优选为2个。

[0048] 作为优选的多元醇,从使粘着剂层的伸长率提高,更有效地抑制切断时的切断屑产生的观点考虑,可举出具有聚氧化烯链的聚氧化烯多元醇。特别是在构成保护片的基材硬的情况下、厚的情况下等,在切断时、施加了外部冲击时,起因于粘着剂层的脆而切断屑、破损易于发生的条件下,优选使用聚氧化烯多元醇作为多元醇。构成上述聚氧化烯链的亚烷基链的碳原子数优选为2~8,更优选为2~6,进一步优选为2~4。作为具体例,可举出聚氧乙烯多元醇、聚氧丙烯多元醇、聚氧丁烯多元醇等。此外,聚氧化烯多元醇中,优选使用聚氧化烯二醇,特别优选聚丙二醇、聚丁二醇,进一步优选使用聚丙二醇。

[0049] 需要说明的是,作为聚氧化烯多元醇,可以包含2种以上亚烷基链。此外,作为聚氨酯(A),可以为来源于2种以上不同的聚氧化烯多元醇的结构夹着多异氰酸酯而结合而成的构成。

[0050] 聚氧化烯多元醇的数均分子量优选为300~1800,更优选为330~1500,进一步优选为360~1200。如果聚氧化烯多元醇的数均分子量为300以上,则可以减少从被粘物剥离保护片时的剥离力。如果聚氧化烯多元醇的数均分子量为1800以下,则可以将聚氨酯(A)的重均分子量低分子量化,获得具有良好的硬度的粘着剂层。因此,在向保护片施加了外部冲击的情况下,对在切断时、粘贴、剥离操作时施加的力,可以减少切断屑、破损发生。

[0051] 聚氧化烯多元醇的羟值优选为30~400mgKOH/g,更优选为50~350mgKOH/g,进一步优选为80~300mgKOH/g。如果羟值为30mgKOH/g以上,则具有可以减少切断时的切断屑产生的优点。如果羟值为300mgKOH/g以下,则具有获得具有适度的粘着力固化物的优点。需要说明的是,羟值是通过按照JIS K1557-1的B法的方法而测定的。

[0052] 作为多元醇的其它优选的例子,从减少将保护片从被粘物剥离时的剥离力的观点考虑,可举出含有烯属不饱和基的多元醇。特别是,在以下任一条件下,优选包含含有烯属不饱和基的多元醇作为多元醇。上述条件是被粘物的微细化、薄膜化等从被粘物的强度的观点考虑要求更低剥离化的条件、或起因于剥离强度高和粘着剂层的交联不足、凝集力的不足等而切断屑、破损易于发生的条件。

[0053] 作为含有烯属不饱和基的多元醇所具有的烯属不饱和基,可举出(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基、烯丙基等,从减少剥离力的观点考虑优选(甲基)丙烯酰氧基。通过使用含有烯属不饱和基的多元醇,从而可以在聚氨酯(A)的末端以外(分子链中)的部位也导入烯属不饱和基。由此,可以减少粘着剂层的剥离强度,特别是可以减少高速剥离时的剥离强度。此外,通过粘着剂层的交联密度、凝集力的提高,从而可以抑制切断屑、破损。

[0054] 作为含有(甲基)丙烯酰氧基的多元醇,例如,可以通过进行含有(甲基)丙烯酰氧基的环氧化合物所具有的环氧基的酸催化剂断裂反应,合成为具有2个羟基的化合物从而获得。

[0055] 作为含有(甲基)丙烯酰氧基的环氧化合物,可举出例如,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、3,4-环氧环己基甲基(甲基)丙烯酸酯、具有脂环式环氧基的(甲基)丙烯酸酯及其内酯加成物、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷甲酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯的环氧化物、以及二环戊烯基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯的环氧化物等。

[0056] 此外,作为含有(甲基)丙烯酰氧基的多元醇,也可以使用在1,6-己二醇二缩水甘油基醚等多环氧化合物加成(甲基)丙烯酸等含有羧基的烯属不饱和化合物而得的化合物。

[0057] 含有(甲基)丙烯酰氧基的多元醇也可以使用市售品。作为上述市售品,可举出例

如,使甲基丙烯酸缩水甘油酯的环氧基断裂而得的、甘油单甲基丙烯酸酯(日油制ブレンマー(注册商标)GLM)、1,6-己二醇二缩水甘油基醚的丙烯酸加成物(昭和电工株式会社制,リポキシ(商标)SP-16LDA)等。

[0058] 这些多元醇可以单独使用一种,也可以并用2种以上。从取得抑制切断时的切断屑产生和减少剥离力等多个性能的平衡的观点考虑,优选将含有烯属不饱和基的多元醇与聚氧化烯多元醇并用。含有烯属不饱和基的多元醇/聚氧化烯多元醇的比例(摩尔比)优选为0.03~0.8,更优选为0.08~0.7,进一步优选为0.1~0.6,特别优选为0.1~0.4。

[0059] “多异氰酸酯”

[0060] 本实施方式所使用的多异氰酸酯只要是不具有羟基,具有2个以上异氰酸酯基的化合物就没有特别限定。从抑制合成时的凝胶化、可以使聚合物均匀地伸长方面考虑,多异氰酸酯所具有异氰酸酯基数优选为2个。

[0061] 作为多异氰酸酯,可举出例如,甲苯二异氰酸酯及其氢化物、苯二亚甲基二异氰酸酯及其氢化物、二苯基甲烷二异氰酸酯及其氢化物、1,5-萘二异氰酸酯及其氢化物、1,6-己二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、降冰片烷二异氰酸酯等不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯。其中,从合成聚氨酯(A)时的反应控制容易方面、向粘着剂赋予刚直性的观点考虑,优选具有环式烃结构的多异氰酸酯,更优选选自异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、降冰片烷二异氰酸酯中的一种以上,进一步优选异佛尔酮二异氰酸酯。

[0062] 从减少将保护片从被粘物剥离时的剥离力的观点考虑,多异氰酸酯优选包含含有烯属不饱和基的多异氰酸酯。特别是,在以下任一条件下,优选包含含有烯属不饱和基的多元醇作为多元醇。上述条件是被粘物的微细化、薄膜化等从被粘物的强度的观点考虑要求更低剥离化的条件、起因剥离强度高和粘着剂层的交联不足、凝集力的不足等而切断屑、破损易于发生的条件。作为含有烯属不饱和基的多异氰酸酯所具有的烯属不饱和基,可举出(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基、烯丙基等,从减少剥离力的观点考虑优选(甲基)丙烯酰氧基。通过使用含有烯属不饱和基的多异氰酸酯,从而在除聚氨酯(A)的末端以外(分子链中)的部位也可以导入烯属不饱和基。由此,可以减少粘着剂层的剥离强度,特别是可以减少高速剥离时的剥离强度。此外,通过粘着剂层的交联密度、凝集力的提高,从而可以抑制切断屑、破损。

[0063] 作为含有(甲基)丙烯酰氧基的多异氰酸酯,可举出例如,含有羟基的(甲基)丙烯酸酯和多异氰酸酯的反应物。可以通过按照日本特表2002-533542号公报、日本特开2012-111851号公报等所记载的方法,进行氨基甲酸酯化和脲基甲酸酯化,合成为具有脲基甲酸酯键的化合物从而获得。具体而言,作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可以举出与后述作为作为聚氨酯(A)的原料的含有羟基的烯属不饱和化合物而例示的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯同样的物质。作为多异氰酸酯,可以举出与上述化合物同样的物质。其中,优选为使含有羟基的(甲基)丙烯酸酯和二异氰酸酯在二异氰酸酯过剩的条件下反应而得的含有脲基甲酸酯键的化合物。更优选为使(甲基)丙烯酸羟基烷基酯和亚烷基二异氰酸酯在亚烷基二异氰酸酯过剩的条件下反应而得的含有脲基甲酸酯键的化合物。此外,进一步优选为使选自(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯中的一种

以上、与选自1,6-己二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯中的一种以上进行脲基甲酸酯化而得的反应物。

[0064] 含有(甲基)丙烯酰氧基的多异氰酸酯也可以使用市售品。作为上述市售品,可举出例如,作为丙烯酸2-羟基乙酯和1,6-己二异氰酸酯的反应物、并且包含脲基甲酸酯键的BASF制Laromer(注册商标)PR9000等。

[0065] 这些多异氰酸酯可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0066] 从取得抑制切断时的切断屑产生和减少剥离力等多个性能的平衡的观点考虑,优选将含有烯属不饱和基的多异氰酸酯与不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯并用。含有烯属不饱和基的多异氰酸酯/不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯的比例(摩尔比)优选为0.03~0.8,更优选为0.08~0.7,进一步优选为0.1~0.6,特别优选为0.1~0.4。

[0067] 在获得异氰酸酯基末端的氨基甲酸酯预聚物的情况下,上述多异氰酸酯的异氰酸酯基的总量相对于上述多元醇的羟基的总量1摩尔,优选为1.05~1.8摩尔,更优选为1.1~1.7,进一步优选为1.15~1.6。如果异氰酸酯基的总量为1.05摩尔以上,则聚氨酯(A)的重均分子量成为适当范围。

[0068] 在获得羟基末端的氨基甲酸酯预聚物的情况下,上述多元醇的羟基的总量相对于上述多异氰酸酯的异氰酸酯基的总量1摩尔,优选为1.05~1.8摩尔,更优选为1.1~1.7,进一步优选为1.15~1.6。如果羟基的总量为1.05摩尔以上,则聚氨酯(A)的重均分子量成为适当范围。

[0069] [含有羟基的烯属不饱和化合物]

[0070] 含有羟基的烯属不饱和化合物只要是不具有异氰酸酯基,具有羟基和烯属不饱和基的化合物就没有特别限定。从固化性的观点考虑,烯属不饱和基优选为选自乙烯基、烯丙基、和(甲基)丙烯酰氧基中的至少1种,优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0071] “含有羟基的(甲基)丙烯酸酯”

[0072] 本实施方案的含有羟基的烯属不饱和化合物优选为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯。作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,只要是不具有异氰酸酯基,具有羟基和(甲基)丙烯酰氧基的化合物就没有特别限定。可举出例如,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;1,3-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯、3-甲基戊二醇单(甲基)丙烯酸酯等来源于各种多元醇的具有(甲基)丙烯酰基的单醇等。从与多异氰酸酯的异氰酸酯基的反应性、作为粘着剂组合物的光固化性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,更优选具有碳原子数2~6的烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,更优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯。它们可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0073] “具有羟基和乙烯基的化合物”

[0074] 本实施方案的含有羟基的烯属不饱和化合物也可以为不具有异氰酸酯基,具有羟基和乙烯基的化合物。作为具有羟基和乙烯基的化合物,可举出聚亚烷基二醇单乙烯基醚、羟基烷基乙烯基醚、羟基羧酸乙烯酯、羟基烷基乙烯酯等。

[0075] 作为聚亚烷基二醇单乙烯基醚,可举出二甘醇单乙烯基醚、三甘醇单乙烯基醚等。

[0076] 作为羟基烷基乙烯基醚,可举出4-羟基丁基乙烯基醚、4-羟基环己基乙烯基醚等。

[0077] 作为羟基羧酸乙烯酯,可举出羟基乙酸乙烯酯、羟基丙酸乙烯酯、羟基丁酸乙烯

酯、羟基己酸乙烯酯、4-羟基环己基乙酸乙烯酯等。

[0078] 作为羟基烷基乙烯酯,可举出羟基环己基甲酸乙烯酯等。

[0079] “具有羟基和烯丙基的化合物”

[0080] 本实施方案的含有羟基的烯属不饱和化合物也可以为不具有异氰酸酯基,具有羟基和烯丙基的化合物。作为具有羟基和烯丙基的化合物,可举出羟基烷基烯丙基醚、羟基羧酸烯丙酯、羟基烷基烯丙酯等。

[0081] 作为羟基烷基烯丙基醚,可举出2-羟基乙基烯丙基醚、4-羟基丁基烯丙基醚、甘油单烯丙基醚、4-羟基环己基烯丙基醚等。

[0082] 作为羟基羧酸烯丙酯,可举出羟基乙酸烯丙酯、羟基丙酸烯丙酯、羟基丁酸烯丙酯、羟基己酸烯丙酯、4-羟基环己基乙酸烯丙酯等。

[0083] 作为羟基烷基烯丙酯,可举出羟基乙基烯丙酯、羟基丙基烯丙酯、羟基丁基烯丙酯、羟基异丁基烯丙酯、羟基环己基烯丙酯等。

[0084] 上述含有羟基的烯属不饱和化合物的比例优选以多元醇和含有羟基的烯属不饱和化合物的羟基的总量成为与多异氰酸酯的异氰酸酯基的总量同等的方式设定。所谓同等,是指两者的摩尔数的差值优选为0.05摩尔以下,更优选为0.01摩尔以下。如果两者的摩尔数的差值为0.05摩尔以下,则可以充分地减少未反应单体,也可以充分地减少未反应的羟基、异氰酸酯基量,因此在制成了固化物的情况下也可以抑制经时的凝胶分率的变化。

[0085] [含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物]

[0086] 作为含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物,只要是不具有羟基,具有异氰酸酯基和烯属不饱和基的化合物就没有特别限定。优选含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物为含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯。可举出例如,2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-异氰酸酯基丁基(甲基)丙烯酸酯、6-异氰酸酯基己基(甲基)丙烯酸酯等异氰酸酯基烷基(甲基)丙烯酸酯等。从与聚氧化烯多元醇(a1)的羟基的反应性、作为粘着剂组合物的光固化性的观点考虑,优选具有碳原子数2~6的烷基的异氰酸酯基烷基(甲基)丙烯酸酯,更优选为2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-异氰酸酯基丁基(甲基)丙烯酸酯。它们可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0087] 上述含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物的比例优选以多异氰酸酯的异氰酸酯基和含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物的异氰酸酯基的总量成为与多元醇的羟基的总量同等的方式设定。所谓同等,是指两者的摩尔数的差值优选为0.05摩尔以下,更优选为0.01摩尔以下。如果两者的摩尔数的差值为0.05摩尔以下,则可以充分地减少未反应单体,也可以充分地减少未反应的羟基、异氰酸酯基量,因此在制成固化物的情况下也可以抑制经时的凝胶分率的变化。

[0088] 聚氨酯(A)的重均分子量为3000~30000,优选为5000~28000,更优选为6000~25000。如果重均分子量为3000以上则粘着剂组合物的固化物具有充分的柔软性,具有该固化物作为粘着剂层的保护片具有充分的层压性。如果重均分子量为30000以下,则在制成了粘着剂层时具有适度的硬度,抑制切断时的切断屑的产生,并且可以减少施加了外部冲击时等的粘着剂层的破损、被粘物的破损、污染。聚氨酯(A)的重均分子量可以为3000以上且小于10000的范围。在该情况下,由于可以在维持粘着剂组合物的涂覆性的同时,使粘着剂组合物中的聚氨酯(A)的比例大,因此涂膜表面强度较高。

[0089] 聚氨酯(A)的氨基甲酸酯键浓度优选为1.0~5mol/kg,更优选为1.5~5mol/kg,进一步优选为1.85~3.5mol/kg。如果氨基甲酸酯键浓度为1.0mol/kg以上,则粘着剂层具有适度的伸长率,并且获得硬度、抗拉强度良好的粘着剂层。如果氨基甲酸酯键浓度为5mol/kg以下,则保护片具有良好的低剥离性,在从被粘物剥离时可以防止被粘物的破损。

[0090] 聚氨酯(A)的烯属不饱和基当量优选为900~3000g/mol,更优选为950~2700g/mol,进一步优选为1000~2500g/mol,更进一步优选为1100~2300g/mol。如果烯属不饱和基当量为900g/mol以上,则粘着剂层的柔软性、伸长率良好。如果烯属不饱和基当量为3000g/mol以下,则粘着剂层的硬度、抗拉强度良好。

[0091] 聚氨酯(A)的烯属不饱和基当量的下限值优选为900g/mol以上,更优选为950g/mol以上,进一步优选为1000g/mol以上,更进一步优选为1100g/mol以上。如果烯属不饱和基当量为900g/mol以上,则粘着剂层的柔软性、伸长率良好。聚氨酯(A)的烯属不饱和基当量的上限值优选为3000g/mol以下,更优选为2700g/mol以下,进一步优选为2500g/mol以下,更进一步优选为2300g/mol。如果烯属不饱和基当量为3000g/mol以下,则粘着剂层的硬度、抗拉强度良好。

[0092] 上述上限值和下限值可以任意地组合。

[0093] 聚氨酯(A)的含量相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为10~90质量%,更优选为25~80质量%,进一步优选为35~75质量%,更进一步优选为40~70质量%。如果聚氨酯(A)的含量为10质量%以上,则粘着剂层的伸长率、抗拉强度良好。如果聚氨酯(A)的含量为90质量%以下,则作为保护片的低剥离性良好。

[0094] 聚氨酯(A)的含量的下限值相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为10质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为35质量%以上,更进一步优选为40质量%以上。如果聚氨酯(A)的含量为10质量%以上,则粘着剂层的伸长率、抗拉强度良好。

[0095] 聚氨酯(A)的含量的上限值相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下,更进一步优选为70质量%以下。如果聚氨酯(A)的含量为90质量%以下,则作为保护片的低剥离性良好。

[0096] 上述上限值和下限值可以任意地组合。

[0097] [含有烯属不饱和基的单体(B)]

[0098] 含有烯属不饱和基的单体(B)只要是具有烯属不饱和基的单体就没有特别限定。从固化性的观点考虑,优选具有乙烯基或(甲基)丙烯酰基,更优选具有(甲基)丙烯酰基。其中,从粘着剂组合物的稀释性、保护片的冲裁加工性、减少切断时的切断屑等观点考虑,含有烯属不饱和基的单体(B)优选含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)。进一步,从保护片的低剥离性、提高硬度、抗拉强度的观点考虑,含有烯属不饱和基的单体(B)根据需要也可以含有多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)。所谓“单官能”,是指仅具有1个(甲基)丙烯酰氧基,所谓“多官能”,是指具有多个(甲基)丙烯酰氧基。

[0099] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯(B1),可举出例如,(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环状烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯、烷氧基(聚)亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯、含有羧基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸氟烷基酯、二烷基氨基

烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0100] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯等。

[0101] 作为(甲基)丙烯酸环状烷基酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸降冰片基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸降冰片烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、二环戊烯基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、二环戊基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯等。

[0102] 作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、2-甲氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0103] 作为烷氧基(聚)亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯,可举出例如,甲氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基双丙甘醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0104] 作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、1,3-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、3-甲基戊二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0105] 作为含有羧基的(甲基)丙烯酸酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸- $\beta$ -羧基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0106] 作为(甲基)丙烯酸氟烷基酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸八氟戊酯等。

[0107] 作为二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯,可举出例如,N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0108] 作为(甲基)丙烯酰胺,可举出例如,(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、二丙酮丙烯酰胺等。

[0109] 作为含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯,可举出例如,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0110] 它们之中,从减少保护片切断时的切断屑的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选(甲基)丙烯酸链状烷基酯,所述链状烷基的碳原子数为6~18。更具体而言,优选(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯,更优选(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯。此外,单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)可以由1种化合物构成,也可以由2种以上化合物构成。

[0111] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯(B2),优选为多元醇化合物与(甲基)丙烯酸的酯化合物,更优选3~6官能的(甲基)丙烯酸酯。可举出例如,聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-双(羟基乙基)-5,5-二甲ethyl内酰胺二(甲基)丙烯酸酯、 $\alpha, \omega$ -二(甲基)丙烯酰基双二甘醇邻苯二甲酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙

烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二季戊四醇三羟基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

[0112] 它们之中,从将保护片的剥离强度抑制得低的观点考虑,更优选1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三羟基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,进一步优选三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯。此外,多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)可以由1种化合物构成,也可以由2种以上化合物构成。

[0113] 含有烯属不饱和基的单体(B)也可以具有除(B1)(B2)成分以外的含有烯属不饱和基的单体(B3)。作为除(B1)(B2)成分以外的含有烯属不饱和基的单体(B3),可举出丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、烷基乙烯基醚、乙烯基甲苯、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、衣康酸二烷基酯、富马酸二烷基酯、烯丙醇、羟基丁基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、4-羟基甲基环己基甲基乙烯基醚、三甘醇单乙烯基醚或二甘醇单乙烯基醚、甲基乙烯基酮、N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、二甲基烯丙基乙烯基酮等。

[0114] 含有烯属不饱和基的单体(B)的含量相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为10~90质量%,更优选为20~75质量%,进一步优选为25~65质量%,更进一步优选为30~60质量%。如果含有烯属不饱和基的单体(B)的含量为10质量%以上,则作为保护片的低剥离性良好。如果含有烯属不饱和基的单体(B)的含量为90质量%以下,则粘着剂层的伸长率、抗拉强度良好。

[0115] 含有烯属不饱和基的单体(B)的含量的下限值相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上,更进一步优选为30质量%以上。如果含有烯属不饱和基的单体(B)的含量为10质量%以上,则作为保护片的低剥离性良好。

[0116] 含有烯属不饱和基的单体(B)的含量的上限值相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为90质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为65质量%以下,更进一步优选为60质量%以下。如果含有烯属不饱和基的单体(B)的含量为90质量%以下,则作为保护片的低剥离性良好。

[0117] 上述上限值和下限值可以任意地组合。

[0118] 在含有烯属不饱和基的单体(B)含有单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)的情况下,单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量相对于上述聚氨酯(A)和上述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为5~89质量%,更优选为15~74质量%,进一步优选为25~57质量%。如果单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量为5质量%以上,则作为保护片的低剥离性良好。如果单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量为89质量%以下,则粘着剂成为适度的粘度,制作粘着片时的涂覆变得容易。多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)的含量相对于上述聚氨酯(A)和上述含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为0.1~30质量%,更优选为1~20质量%,进一步优选为3~15质量%。如果单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量为0.1质量%以上,则切断屑的产生、粘着剂层的破损被抑制,作为保护片的低剥离性良好。如果单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量为30质量%以下,则粘着剂

层的伸长率良好。

[0119] [光聚合引发剂(C)]

[0120] 光聚合引发剂(C)只要是通过光照射而产生自由基的聚合引发剂就没有特别限定,可举出羰基系光聚合引发剂、硫化物系光聚合引发剂、酰基氧化膦类、醌系光聚合引发剂、磺酰氯系光聚合引发剂、噻吨酮系光聚合引发剂等。

[0121] 作为羰基系光聚合引发剂,可举出例如,二苯甲酮、苯偶酰、苯偶姻、 $\omega$ -溴苯乙酮、氯丙酮、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、对二甲基氨基苯乙酮、对二甲基氨基苯丙酮、2-氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻-正丁基醚、苯偶酰甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、甲基苯甲酰甲酸酯、2,2-二乙氧基苯乙酮、4-N,N'-二甲基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮等。

[0122] 作为硫化物系光聚合引发剂,可举出例如,二苯二硫、二苄二硫、二硫化四乙基秋兰姆、单硫化四甲基铵等。

[0123] 作为酰基氧化膦类,可举出例如,2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰苯基乙氧基氧化膦等。

[0124] 作为醌系光聚合引发剂,可举出例如,苯醌、蒽醌等醌系光聚合引发剂。

[0125] 作为磺酰氯系光聚合引发剂,可举出例如,2-萘磺酰氯等。

[0126] 作为噻吨酮系光聚合引发剂,可举出例如,噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮等。

[0127] 在这些例示的化合物中,从将粘着剂组合物固化而获得的粘着剂层的透明性方面考虑,优选羰基系光聚合引发剂、酰基氧化膦类,更优选1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦。此外,光聚合引发剂(C)可以由1种化合物构成,也可以由2种以上化合物构成。

[0128] 光聚合引发剂(C)的含量相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量份,优选为0.05~5质量份,更优选为0.1~3质量份,进一步优选为0.3~1质量份。如果光聚合引发剂(C)的含量为0.05质量份以上,则粘着剂组合物具有充分的光固化性。如果光聚合引发剂(C)的含量为5质量份以下,则可以抑制将保护片剥离时的被粘物的污染。

[0129] [增塑剂(D)]

[0130] 增塑剂(D)可以没有特别限制地使用公知的物质。可以优选使用例如,脂肪酸酯。增塑剂(D)可以使保护片的层压性(润湿性)、脱泡性(在贴合时夹入的气泡的脱去容易性)提高。

[0131] 作为脂肪酸酯,可举出碳原子数为8~18的一元酸、或多元酸与碳原子数为18以下的支链醇的酯、碳原子数为14~18的不饱和脂肪酸、或具有支链的酸与4元醇的酯等。作为作为脂肪酸酯而优选的具体的例子,可举出硬脂酸乙基己酯。

[0132] 使用增塑剂(D)的情况下的含量相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量份,优选为1~30质量份,更优选为5~25质量份,进一步优选为10~23质量份。如果增塑剂(D)的含量为1质量份以上,则可以充分地期待保护片的层压性(润湿性)提高、脱泡性(在贴合时夹入的气泡的脱去容易性)提高等由添加增塑剂(D)带来的效果的表现。如果增塑剂(D)的含量为30质量份以下,则可以充分地抑制将保护片剥离时的被粘物的

污染。

[0133] [溶剂]

[0134] 本实施方式的粘着剂组合物由于包含含有烯属不饱和基的单体 (B) 作为低分子量成分,因此即使不加入溶剂也可以调整为能够涂布的粘度。即,粘着剂组合物也可以实质上不包含溶剂。在该情况下,在制造保护片时,可以省略将溶剂加热干燥的工序,生产性变高。特别是,在制造超过50 $\mu\text{m}$ 的膜厚的保护片时,优选粘着剂组合物实质上不包含该溶剂。本发明的“实质上不包含”的意思是,本发明的粘着剂组合物中的上述溶剂的含量为0~1质量%,优选为0~0.5质量%以下,更优选为0~0.1质量%以下。

[0135] 在粘着剂组合物中,也可以以调整涂覆时的粘度作为目的而添加溶剂。溶剂能够根据粘着剂组合物所包含的其它成分等来适当选择,但优选有机溶剂。作为所使用的有机溶剂,没有特别限定,可举出甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、二噁烷、环己酮、正己烷、甲苯、二甲苯、正丙醇、异丙醇等。这些有机溶剂可以单独使用,此外也可以混合使用2种以上。溶剂优选在将粘着剂组合物涂布于基材等后,通过进行干燥而除去,然后进行光固化。

[0136] 此外,也可以在粘着剂组合物中,在不损害透明性的范围,根据需要,添加其它添加剂。作为添加剂,可举出例如,表面润滑剂、流平剂、软化剂、抗氧化剂、防老剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻聚剂、苯并三唑系等光稳定剂、磷酸酯系和其它阻燃剂、表面活性剂那样的抗静电剂、染料等。

[0137] 需要说明的是,这里,关于含有烯属不饱和基的聚氨酯 (A) 的合成方法,说明其例子,但关于含有烯属不饱和基的单体 (B) 和粘着剂组合物所包含的其它成分,根据所使用的化合物的种类而多种多样,此外可以使用市售品,因此省略合成方法的说明。

[0138] <聚氨酯 (A) 的合成方法>

[0139] 以下,对本实施方式的粘着剂组合物所包含的聚氨酯 (A) 的优选的合成方法的一例进行说明,但聚氨酯 (A) 的合成方法不限于此,能够根据合成所使用的原料、设备等条件来适当变更。此外,在该例子中,羟基与异氰酸酯基的反应在任一工序中都在对异氰酸酯基为非活性的有机溶剂的存在下,使用二月桂酸二丁基锡、二乙基己酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡等氨基甲酸酯化催化剂而进行。反应优选在30~100 $^{\circ}\text{C}$ 下连续进行1~5小时。氨基甲酸酯化催化剂的使用量优选相对于反应物的总质量为50~500质量ppm。

[0140] <第1合成方法>

[0141] 首先,将多元醇与多异氰酸酯以异氰酸酯基量(数基准,以下相同)多于羟基量(数基准,以下相同)的比例加入,使它们反应而合成在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。多元醇和多异氰酸酯的具体的例子如在聚氨酯 (A) 的项中例示的那样。

[0142] 此时,在并用含有烯属不饱和基的多异氰酸酯和不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯作为多异氰酸酯的情况下,其可以同时加入,也可以各自分开加入,加入的顺序也可以是任意的。聚氨酯 (A) 的主链中的烯属不饱和基的导入位置也可以以加入含有烯属不饱和基的多异氰酸酯和不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯的顺序进行调节。从使聚氨酯 (A) 的交联点间距离短,将粘着剂层低剥离化的观点考虑,优选在主链的中央附近也导入烯属不饱和基。即,优选将含有烯属不饱和基的多异氰酸酯先加入、或将含有烯属不饱和基的多异氰酸酯和不含有烯属不饱和基的多异氰酸酯同时加入,更优选将含有烯属不饱和基的多异氰

酸酯先加入。

[0143] 同样地,在并用聚氧化烯多元醇和含有烯属不饱和基的多元醇作为多元醇的情况下,其可以同时加入,也可以各自分开加入,加入的顺序也可以为任意的。从将粘着剂层低剥离化的观点考虑,优选将含有烯属不饱和基的多元醇先加入、或将含有烯属不饱和基的多元醇和聚氧化烯多元醇同时加入,更优选将含有烯属不饱和基的多元醇先加入。

[0144] 接下来,使含有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物、与含有羟基的烯属不饱和化合物反应,合成在分子链末端导入了烯属不饱和基的聚氨酯(A)。

[0145] 优选以数基准计,在含有烯属不饱和基的聚氨酯(A)所包含的聚氨酯的末端的90~100%导入有烯属不饱和基,更优选为95~100%,进一步优选为100%。如果烯属不饱和基的导入量相对于异氰酸酯基以数基准计为90%以上,则充分获得将粘着剂组合物固化而获得的粘着剂层的凝集力。导入有烯属不饱和基的末端的数相对于全部聚氨酯分子链的末端的数的比例可以通过IR、NMR等来测定。

[0146] <第2合成方法>

[0147] 首先,将多元醇与多异氰酸酯以羟基量(数基准,以下相同)多于异氰酸酯基量(数基准,以下相同)的比例加入,使它们反应而合成在末端具有羟基的氨基甲酸酯预聚物。聚氧化烯多元醇和多异氰酸酯的具体的例子如在聚氨酯(A)的项中例示的那样。

[0148] 接下来,使含有羟基的氨基甲酸酯预聚物、与含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物反应,合成在分子链末端导入了烯属不饱和基的聚氨酯(A)。

[0149] 优选以数基准计,在聚氨酯(A)所包含的聚氨酯的末端的90~100%导入有烯属不饱和基,更优选为95~100%,进一步优选为100%。如果烯属不饱和基的导入量相对于羟基以数基准计为90%以上,则充分获得将粘着剂组合物固化而获得的粘着剂层的凝集力。导入有烯属不饱和基的末端的数相对于全部聚氨酯分子链的末端的数的比例可以通过IR、NMR等来测定。

[0150] <粘着剂组合物的制造方法>

[0151] 通过将含有烯属不饱和基的聚氨酯(A)、含有烯属不饱和基的单体(B)、光聚合引发剂(C)、根据需要的增塑剂(D)、其它添加剂、和有机溶剂进行混合,从而制造粘着剂组合物。混合方法没有特别限定,例如,可以使用均质分散机、安装了桨翼等搅拌翼的搅拌装置进行。

[0152] 此外,可以一次性加入全部成分进行混合,也可以每成分都分成多次反复添加和混合。需要说明的是,在具有在常温下为固体的成分的情况下,通过以溶解于溶剂而得的物质、或分散在分散介质中而得的物质的形式添加、或以进行加热而使其熔融了的物质的形式加入等,从而该成分易于以高的均匀性混合在粘着剂组合物中。

[0153] <保护片>

[0154] <保护片的构成>

[0155] 本实施方式涉及的保护片包含基材和粘着剂层,在上述基材的一面形成有由上述粘着剂组合物的固化物构成的粘着剂层。粘着剂层的厚度优选为3~150 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~130 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为10~100 $\mu\text{m}$ 。如果粘着剂层的膜厚为3 $\mu\text{m}$ 以上则粘着剂层的强度充分,如果膜厚为150 $\mu\text{m}$ 以下则粘着剂层的膜厚的控制容易。

[0156] 进一步,在想要将保护被粘物不受冲击影响的功能(耐冲击性)赋予保护片的情况

下,粘着剂层的膜厚优选为50 $\mu\text{m}$ 以上。

[0157] 基材的材质能够根据保护片的用途来适当选择,可举出例如树脂膜。在保护片例如作为光学部件等的制造工序中的显示器面的保护片而被使用,在检查被粘物、即制品的伤、异物的有无时,在层压了保护片的状态下进行的情况下,基材优选为透明的。作为透明的基材,可举出例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚氯乙烯、纤维素等。

[0158] 基材的厚度能够根据保护片的用途来适当选择,没有特别限定,但在为树脂膜的情况下,从操作性和强度的观点考虑,基材的厚度优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为20 $\mu\text{m}$ 以上。此外,如果考虑树脂膜的挠性,则基材的厚度优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为150 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为100 $\mu\text{m}$ 以下。

[0159] 此外,作为基材,优选使用进行了抗静电处理的物质。对基材实施的抗静电处理没有特别限定,可以使用在基材的至少一面设置抗静电层的方法、在基材中掺入抗静电剂的方法等。进一步,可以对形成粘着剂层的基材的面根据需要进行酸处理、碱处理、底漆处理、电晕处理、等离子体处理、紫外线处理、臭氧处理等易粘接处理。

[0160] 在保护片中,在保护粘着剂层的目的下,可以在粘着剂层的表面层压剥离膜。作为剥离膜的材料,可以使用例如,纸、塑料膜等,但从表面平滑性优异方面考虑塑料膜是适合的。作为剥离膜而使用的塑料膜只要能够保护上述粘着剂层就没有特别限定,可举出例如,聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丁烯等。此外,优选为对与粘着剂层相接的面实施了易剥离处理的物质。

[0161] <保护片的制造方法>

[0162] 本实施方式涉及的保护片的制造方法例如可以通过在基材涂布粘着剂组合物,根据需要层压了剥离膜后,向粘着剂组合物照射紫外线使其光固化而获得。紫外线可以从透明的剥离膜照射,或在基材为透明的情况下也可以从基材侧照射。

[0163] 在基材涂布粘着剂组合物的方法没有特别限定,可以适当选择。例如,作为在基材涂布粘着剂组合物的方法,可举出使用了凹版辊涂布机、逆转辊涂布机、轻触辊涂布机、浸渍辊涂布机、棒式涂布机、刮刀式涂布机、喷射涂布机、逗点涂布机、直接涂布机等各种涂布机的方法、丝网印刷法等。

[0164] 此外,作为使粘着剂组合物光固化时的、光源,可举出黑光、低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、氙灯等。作为光的照射强度,只要可以使粘着剂组合物充分固化即可,例如,优选为50~3000 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。需要说明的是,如果光的照射强度弱则固化花费时间,因此生产性降低。

[0165] <保护片的用途和要求的性能>

[0166] 在光学部件等的制造工序中,有时在制品或部件层压保护片的前阶段,根据制品、部件的形状而切断保护片。此外也有时在制品或部件层压了保护片的状态下,进行冲裁加工。此外,保护片也有时在保护作为光学部件而使用的塑料膜的表面的目的下适合地使用。作为上述光学部件,可举出例如,智能手机、个人电脑、电视等的液晶显示器等所使用的偏振板、波长板、相位差板、光学补偿膜、反射片、亮度提高膜等。

[0167] 在本实施方式涉及的保护片作为它们那样的保护片而被使用的情况下,为了防止被粘物的污染,要求保护片不产生切断时的切断屑。此外,也要求具有在施加了外部冲击的

情况下、施加了剥离时的力的情况下,粘着剂层、被粘物不破损的程度的硬度、抗拉强度。

[0168] 在该情况下,优选构成保护片的粘着剂层的硬度为一定以上、具有适度的伸长率、抗拉强度。

[0169] 从这些观点考虑,粘着剂层的铅笔硬度(涂膜表面强度)优选为4B以上的硬度。粘着剂层的断裂时的伸长率优选为40~300%,优选为50~300%,更优选为92~300%,更进一步优选为92~250%。粘着剂层的断裂强度(抗拉强度)优选为100~800g/mm<sup>2</sup>,更优选为200~800g/mm<sup>2</sup>,进一步优选为300~800g/mm<sup>2</sup>,更进一步优选为330~600g/mm<sup>2</sup>。保护片的粘着剂层中的这些物性的具体的测定方法在实施例中后述。

[0170] 此外,在本实施方式涉及的保护片作为上述那样的保护片而被使用的情况下,为了在输送等操作中不从制品或部件剥离,保护片需要最低限度的剥离强度。另一方面,在将保护片从制品或部件剥离的情况下,为了使进行剥离的作业容易,或为了在剥离中不使制品或部件变形或破损,需要使剥离强度低。从这些观点考虑,保护片的剥离力在剥离速度为0.3m/分钟的情况下,虽然也与基材和粘着剂层的厚度有关,但优选为0.1~10gf/25mm,更优选为0.2~8gf/25mm,进一步优选为0.2~3gf/25mm,更进一步优选为0.2~1gf/25mm。在剥离速度为2.4m/分钟的情况下,虽然也与基材和粘着剂层的厚度有关,但优选为1~50gf/25mm,更优选为1.5~40gf/25mm,进一步优选为1.5~10gf/25mm,更进一步优选为1.5~4.5gf/25mm。保护片的剥离强度的具体的测定方法在实施例中后述。

[0171] 如上述那样对保护片要求多个性能,也有时根据保护片所使用的基材和粘着剂的厚度、种类而必要性能的最佳范围也变化。例如,如果使基材的厚度厚、或将基材的铅笔硬度变更为高的铅笔硬度,则保护片切断时的冲击易于传到粘着剂层,切断屑更易于产生。从这样的观点考虑,作为更减少切断屑的产生的粘着剂层的物性,优选为伸长率92%以上、抗拉强度300gf/mm<sup>2</sup>以上。例如,在使用作为单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的(甲基)丙烯酸烷基酯作为含有烯属不饱和基的单体(B)的情况下,如果使(甲基)丙烯酸烷基酯所包含的烷基链更长则具有伸长率提高的倾向。从该观点考虑优选使用链状烷基的碳原子数为8~18的(甲基)丙烯酸链状烷基酯,更优选使用链状烷基的碳原子数为12~18的(甲基)丙烯酸链状烷基酯,进一步优选使用(甲基)丙烯酸月桂基酯。

[0172] 此外,通过使用聚氧化烯多元醇作为聚氨酯(A)所使用的多元醇,降低聚氧化烯多元醇的数均分子量,提升作为聚氨酯(A)的氨基甲酸酯键浓度,从而也可以使粘着剂层的伸长率提高。从该观点考虑,优选使用数均分子量360~1200的聚氧化烯多元醇,聚氨酯(A)的氨基甲酸酯键浓度优选为1.9~5mol/kg,更优选为2~5mol/kg,进一步优选为2.3~5mol/kg。

[0173] 另一方面,如果使粘着剂层的伸长率提高,则有时剥离力提高而易于使被粘物破损、或抗拉强度降低而粘着剂层破损、或在保护片剥离时被粘物被污染。从那样的观点考虑,如果使用多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)作为含有烯属不饱和基的单体(B),则可以进行粘着剂层的低剥离化并且可以谋求硬度提高、抗拉强度提高。在该情况下,由于伴随多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)的使用而保护片的伸长率降低,因此从取得两者的性能的平衡的观点考虑,需要在保护片的伸长率不低于92%的范围调整多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)的混配量。在该情况下,多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)的含量相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,优选为0.1~15质量%,更优选为1~12质量%,更优选为3~

10质量%。进一步,各种性能的调整也可以通过聚氨酯(A)和单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的混配比例来调整。

[0174] 从取得各种性能的平衡的同时更减少切断屑的产生的观点考虑,优选相对于聚氨酯(A)和含有烯属不饱和基的单体(B)的合计100质量%,含有聚氨酯(A)50质量%以上。在上述范围中,如果将单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)增量则具有粘着剂层的伸长率增加,低剥离力化的倾向,如果将聚氨酯(A)增量则具有粘着剂层的硬度和强度升高的倾向。从取得各种性能的平衡不依赖于基材的种类,抑制切断屑的产生的观点考虑,聚氨酯(A)的含量优选为50~70质量%,单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量优选为20~50质量%。

[0175] 实施例

[0176] 以下,通过实施例和比较例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0177] <聚氨酯(A)的合成>

[0178] (合成例1)

[0179] 在具备温度计、搅拌器、滴液漏斗、带有干燥管的冷却管的四口烧瓶中,加入羟值为111mgKOH/g的末端具有羟基的聚丙二醇D-1000(三井化学制,数均分子量1000)2mol、异佛尔酮二异氰酸酯(デスモジュールI,住化コベストロウレタン制)3mol,升温直到80℃使其反应了7小时。在所得的氨基甲酸酯预聚物中加入了丙烯酸2-羟基乙酯2mol。然后,在80℃下使其反应2小时,获得了末端具有丙烯酰氧基的聚氨酯(A-i)。该聚氨酯(A-i)通过IR进行分析,确认了来源于异氰酸酯基的峰消失了。所得的聚氨酯(A-i)的重均分子量为7,000。关于重均分子量、氨基甲酸酯键浓度、烯属不饱和基当量,分别通过以下方法进行了评价,将所得的结果示于表1和表2中。

[0180] (重均分子量的测定)

[0181] 在合成例和比较合成例中,所得的聚氨酯(A)的重均分子量为通过凝胶渗透色谱(昭和电工株式会社制Shodex(注册商标)GPC-101,以下,设为GPC。)而测得的聚苯乙烯换算的值。GPC的测定条件如下所述。

[0182] 柱:昭和电工株式会社制LF-804

[0183] 柱温度:40℃

[0184] 试样:聚氨酯(A)的0.2质量%四氢呋喃溶液

[0185] 流量:1ml/分钟

[0186] 洗脱液:四氢呋喃

[0187] 检测器:RI检测器(差示折射率检测器)

[0188] (氨基甲酸酯键浓度)

[0189] 为由各原料的加入量算出的理论值。

[0190] (烯属不饱和基当量)

[0191] 为由各原料的加入量算出的理论值。

[0192] (合成例2~9、比较合成例1~6)

[0193] 以表1和表2的混配量使用表1和表2所记载的多元醇和多异氰酸酯,除此以外,与合成例1同样地操作,获得了聚氨酯(A-ii)~(A-ix)、(cA-i)~(cA-vi)。通过与合成例1同样的方法,关于重均分子量、氨基甲酸酯键浓度、烯属不饱和基当量,对各个聚氨酯进行了

评价。将其结果示于表1和表2中。

[0194] [表1]

合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9
A-i	A-ii	A-iii	A-iv	A-v	A-vi	A-vii	A-viii	A-ix
聚氧酯(A)No.								
聚氧酯(A)No.								
聚氧化烯多元醇(a1)								
	聚丙二醇 D-2000 (羟值为56mgKOH/g)							
2	聚丙二醇 D-1000 (羟值为111mgKOH/g)	3	1.3	2.6	4	3	3.75	3.2
	聚丙二醇 P-400 (羟值为266mgKOH/g)	6	1.3					
环氧丙烯酸酯 リポキシ® SP-16LDA (昭和电工株式会社制)								
	PR9000						0.25	0.8
含有烯属不饱和基的多异氧酯(a2-1)								
3	异佛尔酮二异氧酯	4	7	3.6	2.4	3.3	5	5
	3官能异氧酯 コロネートHX(异氧脲酸酯)			1.2	1.7			
	二苯基甲烷二异氧酯的氯化物 (デスマジュールW、住化コベストロウレタン制)					0.5		
	1,6-己二异氧酯							
含有羟基的烯属不饱和化合物								
2	丙烯酸2-羟基乙酯	2	2	2	2	2.5	2	2
聚氧酯(A)的评价								
0.7万	重分子量(Mw)	1.2万	1.3万	0.8万	2.4万	2万	1.2万	1.2万
2.06	氧基甲酸酯键浓度(mol/kg)	1.93	3.24	2.49	2.06	1.97	1.91	2.05
1460	烯属不饱和基当量(g/mol)	2077	2159	1447	1388	1729	2091	1355

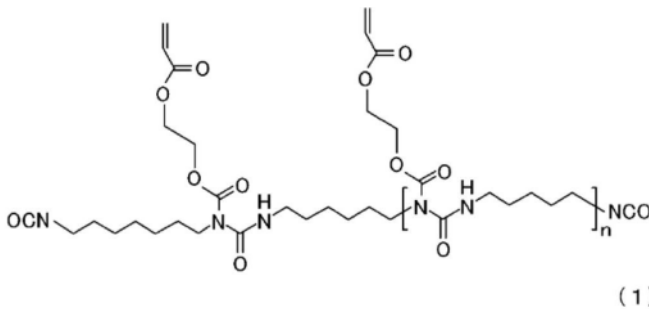
[0196] [表2]

[0197]

比较合成例	比较合成例1	比较合成例2	比较合成例3	比较合成例4	比较合成例5	比较合成例6
比较合成例	cA-i	cA-ii	cA-iii	cA-iv	cA-v	cA-vi
	5				6	6
聚氧酯(A)No.	聚丙二醇 D-2000 (羟值为56mgKOH/g)	聚丙二醇 D-1000 (羟值为111mgKOH/g)	聚丙二醇 P-400 (羟值为266mgKOH/g)	环氧丙烯酸酯 リポキシ® SP-16LDA (昭和电工株式会社)		
		5	5	4		
聚氧化烯多元醇(a1)				10		
含有烯属不饱和基的多异氰酸酯(a2-1)			1			
		6	5	15		
多异氰酸酯(a2)						
含有烯属不饱和基的多异氰酸酯(a2-2)						
					7	
含有羟基的烯属不饱和化合物						
		2	2	2	2	2
聚氧酯(A)的评价	4.2万	3.8万	6.8万	3.9万	5.3万	6.2万
	1.03	1.81	1.12	2.54	1.17	1.04
	5810	3310	3562	5914	7067	6737

[0198] 在表1和表2中，“PR9000”为以下式(1)所示的化合物。

[0199]



[0200] 关于表1和表2所记载的化合物,使用了以下物质。

[0201] • 聚丙二醇D-2000(三井化学制,数均分子量2000)

- [0202] • 聚丙二醇D-1000(三井化学制,数均分子量1000)
- [0203] • 聚丙二醇D-400(三井化学制,数均分子量400)
- [0204] • 环氧丙烯酸酯(昭和电工株式会社制,リポキシ(商标)SP-16LDA) • PR9000: Laromer(注册商标)PR9000(BASF制)
- [0205] • 异佛尔酮二异氰酸酯(デスモジュールI,住化コベストロウレタン制)
- [0206] • コロネートHX:1,6-己二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(東ソー制)
- [0207] • 二苯基甲烷二异氰酸酯的氢化物(デスモジュールW,住化コベストロウレタン制)
- [0208] • 1,6-己二异氰酸酯(旭化成制)
- [0209] • 丙烯酸2-羟基乙酯(大阪有机化学工业制)
- [0210] (实施例1)
- [0211] <粘着剂组合物PU1的调制>
- [0212] 将作为聚氨酯(A)的在合成例1中获得的聚氨酯(A-i)50质量份、作为含有烯属不饱和基的单体(B)的作为单官能(甲基)丙烯酸酯的EHA 50质量份、作为光聚合引发剂(C)的Irg-184 0.6质量份、和作为增塑剂(D)的IPM 20质量份进行混配,在25°C下使用分散机进行混合,调制出实施例1涉及的粘着剂组合物PU1。
- [0213] <保护片PUS1的制作1>
- [0214] 制作出在光学用PET膜的基材的一面具有粘着剂层的保护片。首先,使用涂布器将上述调制出的粘着剂组合物PU1涂布在作为基材的厚度75 $\mu\text{m}$ 的光学用PET膜(东洋纺株式会社制A4300)或厚度75 $\mu\text{m}$ 的PET膜(東山フィルム株式会社制HY-S10)上。从被涂布了的粘着剂组合物上,用厚度75 $\mu\text{m}$ 的剥离PET膜(东洋纺株式会社制E7006)覆盖了。接下来,使用紫外线照射装置(アイグラフィックス株式会社制,UV照射装置3kW,高压水银灯),对用剥离PET膜覆盖了的片,从剥离PET膜侧的面照射紫外线使粘着剂组合物光固化而制作出粘着剂层。紫外线的照射距离为25cm,灯移动速度为1.0m/分钟,照射量为1000mJ/cm<sup>2</sup>。固化后的粘着剂层的厚度在使用直读式厚度计测定了保护片的厚度后,从该测定值减去光学用PET膜的厚度75 $\mu\text{m}$ 和剥离PET膜的厚度75 $\mu\text{m}$ 而算出了。直读式厚度计的测定面为直径5mm的圆形的平面,测定力设为0.8N。获得了粘着剂层的厚度71 $\mu\text{m}$ 的实施例1的保护片PUS1。通过下述评价方法,关于粘着剂层的涂膜表面强度(铅笔硬度)、保护片的剥离强度、切断屑和粘着层的裂纹,对保护片PUS1进行了评价。将其结果示于表3中。
- [0215] <拉伸试验用的样品PUS1的制作2>
- [0216] 使用厚度75 $\mu\text{m}$ 的剥离PET膜(东洋纺株式会社制E7006)作为基材,除此以外,与保护片的制作1同样地操作,制作出粘着剂层的两面为剥离PET膜的拉伸试验用的样品PUS1。通过下述评价方法,进行了拉伸试验(伸长率、抗拉强度)的评价。将其结果示于表3中。
- [0217] (实施例2~21、比较例1~15)
- [0218] <粘着剂组合物的调制>
- [0219] 使用了表3~7所记载的成分及其混配量,除此以外,与实施例1同样地,调制出实施例2~21、比较例1~15涉及的粘着剂组合物PUS2~21、cPS1~15。
- [0220] <保护片的制作1>
- [0221] 使用了上述获得的粘着剂组合物PUS2~21、cPS1~15,除此以外,通过与实施例1

相同方法,获得了实施例2~21、比较例1~15的保护片PUS2~21、cPUS1~15。通过与实施例1同样的评价方法,关于粘着剂层的涂膜表面强度(铅笔硬度)、保护片的剥离强度,对保护片进行了评价。将其结果示于表3~7中。

[0222] <拉伸试验用的样品的制作2>

[0223] 使用了上述获得的粘着剂组合物PUS2~21、cPS1~15,除此以外,通过与实施例1相同方法,获得了实施例2~21、比较例1~15的拉伸试验用的样品PUS2~21、cPUS1~15。通过与实施例1同样的评价方法,关于拉伸试验(伸长率、抗拉强度),对拉伸试验用的样品进行了评价。将其结果示于表3~7中。

[0224] [表3]

[0225]

粘着剂组合物No.		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
成分(A)、(B)单位:质量份	氨基甲酸酯聚合物(A)	50	50	50	60			
	含有烯属不饱和基的单体(B)	A-i (Mw=7,000)					60	
		A-ii (Mw=12,000)						60
	光聚合引发剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)	50	45	40	30		
多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)						35	30	35
增塑剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	TMPTA		5	10	10	5	10	-
	Irg-184	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
保护片No.	IPM	20	20	20	20	20	20	20
	膜厚(μm)	PUS1	PUS2	PUS3	PUS4	PUS5	PUS6	PUS7
涂膜表面强度(铅笔硬度)	剥离强度(gf/25mm)	71	73	70	78	75	75	73
	拉伸试验	剥离速度:0.3m/分钟	3B	3B	2B	B	3B	HB
保护片的评价		剥离速度:2.4m/分钟	1.4	1.6	1.4	0.7	1.3	1.8
	切断屑和粘着层的裂纹	伸长率(%)	5.3	4.9	4.3	5	4.1	5.1
抗拉强度(g/mm <sup>2</sup> )		HY-S10	210	135	60	55	110	95
	A4300	354.2	412.6	452.3	461.2	435.8	502.0	377.1

[0226]

[表4]

[0227]

粘着剂组合物 No.		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	
成分(A)、(B)单位:质量份	氨基甲酸酯聚合物(A)	60	65				
	含有烯属不饱和基的单体(B)			50	60		
		单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)	40	35	40	30	35
	多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)	-	-	10	10	-	
	光聚合引发剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	增塑剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	20	20	20	20	30	
保护片No.		PUS8	PUS9	PUS10	PUS11	PUS12	
膜厚(μm)		69	73	82	80	71	
涂膜表面强度(铅笔硬度)		4B	3B	F	H	2B	
保护片的评价	剥离强度(gf/25mm)	5.9	6.9	1.9	2.9	0.7	
	拉伸试验	剥离速度:0.3m/分钟	32.7	39.6	8	8.4	2.3
		伸长率(%)	195	185	105	95	90
	抗拉强度(g/mm <sup>2</sup> )	377.1	383.5	487.0	511.1	264.5	
	切断屑和粘着层的裂纹	1	1	1	1	1	
		1	1	1	1	2	

[0228] [表5-1]

[0229]

粘着剂组合物 No.		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
粘着剂组合物 No.		PUI3	PUI4	PUI5	PUI6	PUI7
成分 (A)、(B) 单位: 质量份	氨基甲酸酯聚合物 (A)	65	65	65	65	65
	含有烯属不饱和基的单体 (B)	A-vi (Mw=24,000)PR				
		A-vii (Mw=20,000)				
		A-xiii (Mw=12,000)				
单官能 (甲基) 丙烯酸酯 (B1)	EHA	35	35	35	35	
	LA					35
多官能 (甲基) 丙烯酸酯 (B2)	TMPTA	-	5	-	5	-
光聚合引发剂 (相对于成分 (A)、(B) 的合计量 100 质量份的比例)	Irg-184	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
增塑剂 (相对于成分 (A)、(B) 的合计量 100 质量份的比例)	IPM	20	20	30	30	20
保护片 No.		PUS13	PUS14	PUS15	PUS16	PUS17
膜厚 (μm)		70	70	71	71	69
涂膜表面强度 (铅笔硬度)		HB	HB	3B	3B	4B
保护片的评价	剥离强度 (gf/25mm)	剥离速度: 0.3m/分钟	0.5	0.7	0.2	0.4
		剥离速度: 2.4m/分钟	4.4	3.6	4.4	2.8
	伸长率 (%)	80	60	90	75	80
	抗拉强度 (g/mm <sup>2</sup> )	284.5	317.9	297.0	269.9	289.0
切断屑和粘着层的裂纹		HY-S10	1	1	1	1
		A4300	2	3	2	2

[0230] [表5-2]

[0231]

粘着剂组合物 No.		实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
		PU18	PU19	PU20	PU21
成分(A)、(B)单位:质量份	氨基甲酸酯聚合物(A)	65			
	含有烯属不饱和基的单体(B)	A-vi (Mw=24,000) PR			
		A-vii (Mw=20,000)		60	
		A-xiii (Mw=12,000)			65
单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)	EHA			35	
	LA	35	30		
多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)	TMPTA	-	10	-	-
	光聚合引发剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	0.6	0.6	0.6	0.6
增塑剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	IPM	30	20	20	20
保护片 No.		PUS18	PUS19	PUS20	PUS21
膜厚(μm)		73	73	69	75
涂膜表面强度(铅笔硬度)		3B	2B	3B	3B
保护片的评价	剥离强度(gf/25mm)	0.2	1.4	1.9	1.6
	拉伸试验	剥离速度:0.3m/分钟	1.8	6.8	9.1
		剥离速度:2.4m/分钟	90	55	160
	抗拉强度(g/mm <sup>2</sup> )	300.7	188.4	211.9	140.8
切断屑和粘着层的裂纹	HY-S10	1	1	1	1
	A4300	2	3	1	3

[0232]

[表6]

[0233]

粘着剂组合物 No.		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	
		cPU1	cPU2	cPU3	cPU4	cPU5	cPU6	cPU7	
成分 (A)、(B) 单位: 质量份	氨基甲酸酯聚合物 (A)	50	50	50	60				
	含有烯属不饱和基的单体 (B)								
	cA-i (Mw=42,000)					50	50	60	
	cA-ii (Mw=38,000)								
	单官能(甲基)丙烯酸酯 (B1)	50	45	40	30	50	45	35	
	多官能(甲基)丙烯酸酯 (B2)								
	TMPTA		5	10	10		5	5	
	光聚合引发剂 (相对于成分 (A)、(B) 的合计量100质量份的比例)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	增塑剂 (相对于成分 (A)、(B) 的合计量100质量份的比例)	20	20	20	20	20	20	20	
	IPM								
保护片 No.		cPUS1	cPUS2	cPUS3	cPUS4	cPUS5	cPUS6	cPUS7	
膜厚 (μm)		73	70	71	70	75	70	70	
涂膜表面强度 (铅笔硬度)		<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	
保护片的评价	剥离强度 (gf/25mm)	剥离速度: 0.3m/分钟	1.9	0.6	4.2	2.7	1.1	2.7	
		剥离速度: 2.4m/分钟	8	6.2	5.8	16.7	4.1	8.1	
	拉伸试验	伸长率 (%)	255	75	60	55	180	75	70
		抗拉强度 (g/mm <sup>2</sup> )	41.4	362.8	452.3	473.1	75.6	333.6	381.0
切断屑和粘着层的裂纹	HY-S10	1	1	2	4	1	1	1	
	A4300	2	2	4	4	2	4	4	

[0234]

[表7]

[0235]

粘着剂组合物 No.		比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15	
		cPU8	cPU9	cPU10	cPU11	cPU12	cPU13	cPU14	cPU15	
成分(A)、(B)单位:质量份	氨基甲酸酯聚合物(A)	50	50	50	50					
	含有烯属不饱和基的单体(B)					50	60			
		单官能(甲基)丙烯酸酯(B1)							50	
		多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)								50
光聚合引发剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	EHA	45	40	21	30	45	35	50	50	
	LA			19						
增塑剂(相对于成分(A)、(B)的合计量100质量份的比例)	TMPTA	5	10	10	20	5	5			
	Irg-184	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
保护片No.	IPM	20	20	20	20	20	20	20	20	
	膜厚(μm)	cPUS8	cPUS9	cPUS10	cPUS11	cPUS12	cPUS13	cPUS14	cPUS15	
涂膜表面强度(铅笔硬度)		71	72	73	75	75	71	74	74	
	剥离强度(gf/25mm)	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	
	拉伸试验	剥离速度:0.3m/分钟	1.5	1.7	0.9	1.4	2.6	7.4	6.1	15.7
		剥离速度:2.4m/分钟	5.5	6.3	5.2	3	10.2	35.6	30.8	155.7
切断屑和粘着层的裂纹	伸长率(%)	60	50	50	50	65	60	250	580	
	抗拉强度(g/mm <sup>2</sup> )	187.3	201.7	197.4	191.1	180.0	199.9	43.2	39.7	
评价	HY-S10	2	2	4	4	1	1	1	1	
	A4300	4	4	4	4	4	4	4	2	

[0236] 表中的化合物使用了以下物质。EHA:丙烯酸2-乙基己酯(东亚合成株式会社制)

[0237] LA:丙烯酸月桂基酯(大阪有机化学工业株式会社制)

[0238] TMPTA:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(M-309,东亚合成株式会社制)

[0239] Irg-184:1-羟基环己基苯基甲酮(1-Hydroxycyclohexyl Phenyl Ketone)(东京

化成工业株式会社制)

[0240] IPM: エキセパールIPM(花王株式会社制)

[0241] HY-S10: 東山フィルム株式会社制

[0242] A4300: 东洋纺株式会社制

[0243] <涂膜表面强度(铅笔硬度)>

[0244] 将制作出的保护片切割为100mm×100mm的大小,剥落了剥离PET膜。装置使用了电动铅笔划痕硬度试验机(安田精机制作所社制,制品名“No.553-M”)。此外,铅笔使用了三菱铅笔株式会社的铅笔“ユニ(商品名)”。进而,按照JIS K 5600-5-4,在100g荷重的条件下,测定了保护片的粘着剂层表面的铅笔硬度。

[0245] <保护片的剥离强度>

[0246] 将制作出的保护片切割为25mm×150mm的大小,剥落了剥离PET膜。接下来,将露出的粘着面与玻璃板贴合,使2kg的橡胶辊(宽度:约50mm)往复1次,制作出测定用样品。

[0247] 在从压接起30分钟后以剥离速度0.3m/分钟和2.4m/分钟进行180°方向的拉伸试验,按照JISZ0237测定了保护片对玻璃板的剥离强度(g/25mm)。

[0248] <拉伸试验(伸长率、抗拉强度)>

[0249] 将用于拉伸试验而制作出的样品如图1所示那样切割为宽度5mm、长度50mm的哑铃形状,剥落两面的剥离PET膜而使粘着剂层露出了。按照JIS K 7161-1:2014的方法测定了断裂时伸长率和断裂强度(抗拉强度)。装置使用了拉伸试验机(Stable MicroSystems制)。在标线间距离20mm、拉伸速度100mm/分钟的条件进行了粘着剂层的拉伸试验。伸长率按照以下式(A)而算出了。

[0250] 试验片尺寸:

[0251] 全长:50mm

[0252] 平行部长度:25mm

[0253] 标线间距离:20mm

[0254] 平行部宽度:5mm

[0255] 厚度参照表3~7

[0256] 夹持部宽度:20mm

[0257] 夹具间距离:30mm

[0258] 伸长率 = { (断裂时的标线间距离) - (初始的标线间距离20mm) } / (初始的标线间距离20mm)

[0259] **×100 (A)**

[0260] <切断屑和粘着剂层的裂纹>

[0261] 将制作出的保护片用pinnacle刃(刃高:0.80mm,刃角:50°(株式会社塚谷刃物制作所制))进行切断,剥落了剥离PET膜。使上侧为粘着剂层,使下侧为基材层而用显微镜(倍率:800倍(株式会社ハイロックス制RH-2000))观察切断后的粘着剂层的端面,通过下述基准进行了评价。

[0262] “切断屑和粘着剂层的裂纹的评价基准”

[0263] 1: 在粘着剂层未确认到切断屑、或裂纹(例如,图2所示的截面图)

[0264] 2: 在粘着剂层的一部分确认到切断屑,未确认到裂纹(例如,图3所示的截面图)

[0265] 3: 在粘着层的一部分确认到裂纹, 未确认到切断屑

[0266] 4: 在粘着剂层的整体确认到切断屑、或裂纹 (例如, 图4所示的截面图)

[0267] 产业可利用性

[0268] 根据本发明, 可以提供可获得减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损, 具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的粘着剂组合物。因此, 可以提供具有作为上述粘着剂组合物的固化物的粘着剂层, 具有减少切断时的切断屑的产生、粘着剂层的破损, 具有适度的剥离力、强度的粘着剂层的保护片。

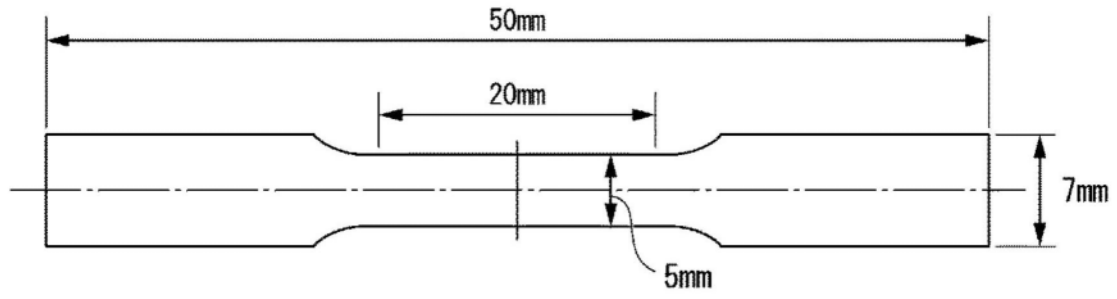


图1

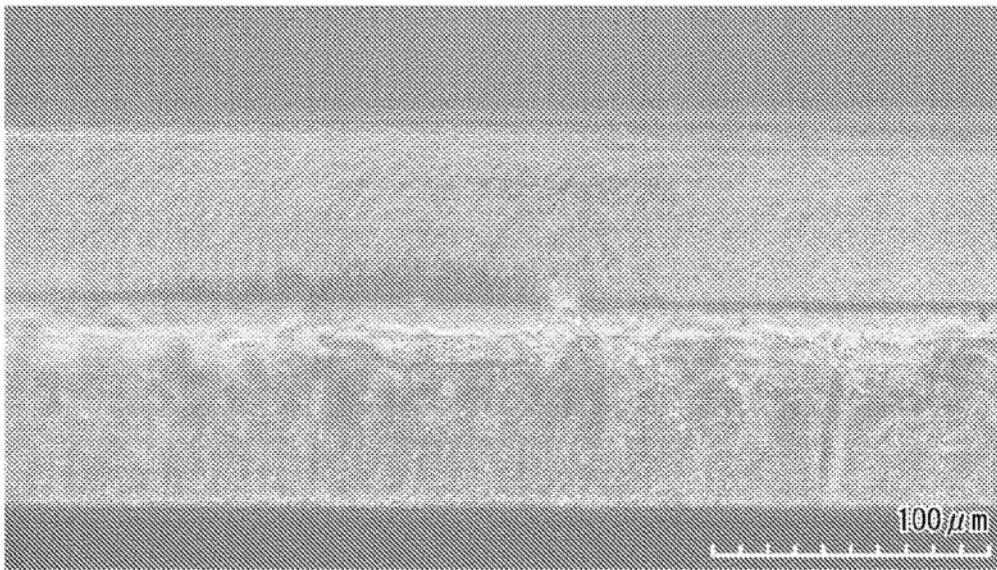


图2

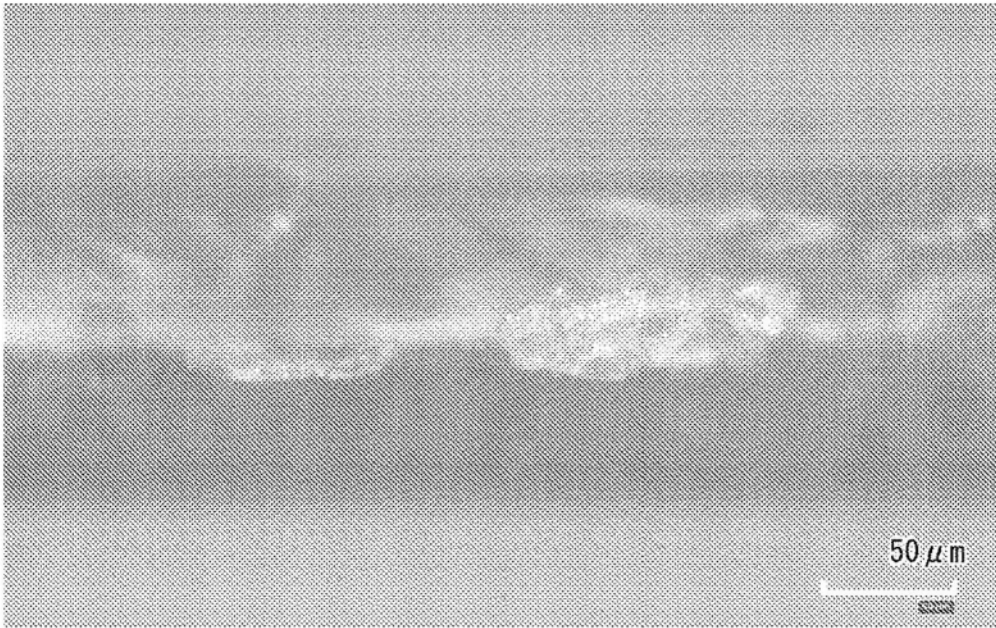


图3

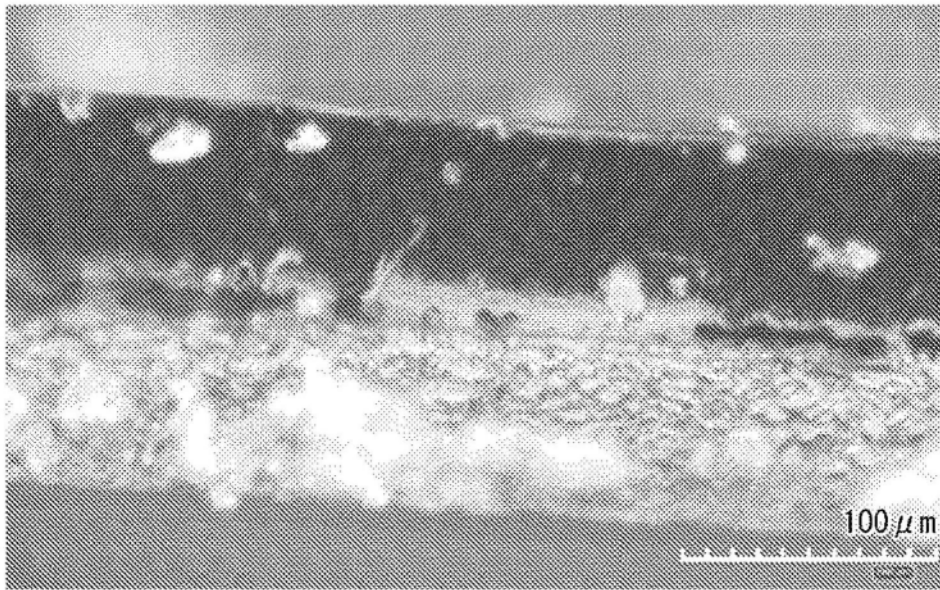


图4