(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109233725 B
(45)授权公告日 2021.06.29

(21)申请号 201710675311.1
(22)申请日 2017.08.09
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109233725 A
(43)申请公布日 2019.01.18
(30)优先权数据
2017-094839 2017.05.11 JP
(73)专利权人 东洋油墨SC控股株式会社
地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号
专利权人 东洋科美株式会社
(72)发明人 田邉慎吾 斋藤秀平
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 李艳 臧建明
(51)Int.Cl.
C09J 175/02(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)
C09J 7/20(2018.01)
C09J 7/30(2018.01)
(56)对比文件
JP 2001123145 A,2001.05.08
CN 102232092 A,2011.11.02
审查员 李洁

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

表面保护用粘着剂及粘着片

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种用于制作对被附着体的润湿性良好、贴附于曲面部时不易产生浮起及剥落、能够再剥离且生产性良好的粘着片的表面保护用粘着剂及粘着片。该表面保护用粘着剂相对于含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)及胺化合物(b)的反应物即氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份，包含超过3质量份且20质量份以下的异氰酸酯硬化剂(B)，且所述氨基甲酸酯脲树脂(A)的分子量分散度为1.5～6。

CN 109233725 B

1.一种表面保护用粘着剂,其特征在于,相对于含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)及胺化合物(b)的反应物即氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份,包含超过3质量份且20质量份以下的异氰酸酯硬化剂(B),且

所述胺化合物(b)具有两个以上的氨基或一个以上的氨基与一个以上的羟基的化合物,

所述氨基甲酸酯脲树脂(A)的分子量分散度为1.5～6,

所述氨基甲酸酯脲树脂(A)具有一级羟基,

所述表面保护用粘着剂在60℃-90％RH的条件下放置24小时的粘着力小于1000mN/25mm。

2.根据权利要求1所述的表面保护用粘着剂,其特征在于,所述氨基甲酸酯脲树脂(A)的重量平均分子量为30,000～250,000。

3.根据权利要求1或2所述的表面保护用粘着剂,其特征在于还包含塑化剂(C)。

4.根据权利要求3所述的表面保护用粘着剂,其特征在于,相对于所述氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份,包含0.1质量份～100质量份的所述塑化剂(C)。

5.根据权利要求1或2所述的表面保护用粘着剂,其特征在于,还包含抗氧化剂(D)。

6.根据权利要求1或2所述的表面保护用粘着剂,其特征在于,还包含防静电剂(E)。

7.一种粘着片,其特征在于具备:基材及粘着层,所述粘着层是根据权利要求1至6中任一项所述的表面保护用粘着剂的硬化物。

表面保护用粘着剂及粘着片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面保护用粘着剂及粘着片。

背景技术

[0002] 一直以来,为了防止各种构件的受损等而使用表面保护片。在表面保护片的粘着层形成中,多使用包含丙烯酸树脂或氨基甲酸酯(urethane)树脂的粘着剂。两者中,包含氨基甲酸酯树脂的粘着剂(以下称为氨基甲酸酯粘着剂)对玻璃具有适度的粘着力与再剥离性,因而被用于液晶显示器等显示器的表面保护用途。

[0003] 例如,在专利文献1中揭示有一种包含氨基甲酸酯树脂、异氰酸酯硬化剂、及选自聚烷二醇系化合物、环氧系化合物及磷酸酯系化合物中的至少一种化合物的粘着剂。

[0004] 并且,作为粘着力高的使用氨基甲酸酯脲树脂的粘着剂,在专利文献2中揭示有一种包含使三元以上的多元醇、聚异氰酸酯、及单氨基多元醇反应所得的氨基甲酸酯脲树脂、以及异氰酸酯硬化剂的粘着剂。

[0005] 另外,在专利文献3中揭示有一种包含使链延长剂、末端停止剂与使多元醇及聚异氰酸酯化合物反应所得的异氰酸酯基末端预聚物反应所得的氨基甲酸酯脲树脂、以及异氰酸酯硬化剂的粘着剂。

[0006] [现有技术文献]

[0007] [专利文献]

[0008] [专利文献1]日本专利特开2015-7226号公报

[0009] [专利文献2]日本专利特开2007-023117号公报

[0010] [专利文献3]日本专利特开2006-124692号公报

发明内容

[0011] [发明所要解决的问题]

[0012] 但是,就专利文献1的粘着剂而言,粘着力低,因此在保护例如具有曲面部的显示器的表面的情况下,存在粘着片自曲面部浮起或剥落的问题。

[0013] 另外,就专利文献2的粘着剂而言,氨基甲酸酯脲树脂的分支多,为三维结构,因此若将此粘着剂加工为表面保护片则粘着层的凝聚力过剩。因此,存在若将所述表面保护片贴附于曲面部则产生浮起的问题。

[0014] 另外,就专利文献3的粘着剂而言,由异氰酸酯基末端预聚物与链延长剂的反应所形成的羟基具有二级羟基,因此存在花费与异氰酸酯硬化剂的硬化时间,在将粘着片用于表面保护用途之前花费时间的生产性的问题。

[0015] 本发明的目的在于提供一种用于制作对被附着体的润湿性良好、贴附于曲面部时不易产生浮起及剥落、能够再剥离且生产性良好的粘着片的表面保护用粘着剂及粘着片。

[0016] [解决问题的技术手段]

[0017] 本发明的表面保护用粘着剂相对于含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)及胺化

合物(b)的反应物即氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份，包含超过3质量份且20质量份以下的异氰酸酯硬化剂(B)，且所述氨基甲酸酯脲树脂(A)的分子量分散度为1.5～6。

[0018] [发明的效果]

[0019] 根据本发明，可提供一种用于制作对被附着体的润湿性良好、贴附于曲面部时不易产生浮起及剥落、能够再剥离且生产性良好的粘着片的表面保护用粘着剂及粘着片。

具体实施方式

[0020] 在对本发明进行说明之前定义用语。本发明书中所谓被附着体是指贴附粘着带的对象。本说明书中所谓分子量分散度是指重量平均分子量除以数量平均分子量所得的数值，是分子量分布的标准。

[0021] 本说明书中所谓生产性是指在涂敷粘着剂时迅速显现出粘着层的凝聚力(以少的热量进行交联)，因此能够加快涂敷速度，粘着片的生产性提升。

[0022] 本说明书中所谓粘着片，包含基材、及含有本发明的粘着剂的硬化物的粘着层。

[0023] 本说明书中，“带”、“膜”及“片”意义相同。

[0024] 本说明书中主成分是指调配多种的成分中调配量最多的成分。

[0025] 本说明书中，只要无特别说明，则“分子量”是指数量平均分子量(Mn)。此外，“Mn”是通过凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatographV，GPC)测定而求出的聚苯乙烯换算的数量平均分子量。

[0026] 本发明的粘着剂相对于含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)及胺化合物(b)的反应物即氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份，包含超过3质量份且20质量份以下的异氰酸酯硬化剂(B)，且所述氨基甲酸酯脲树脂(A)的分子量分散度为1.5～6，优选用于表面保护用途。

[0027] 本发明的表面保护用粘着剂相对于具有较窄的分子量分散度的氨基甲酸酯脲树脂(A)，包含适量的异氰酸酯硬化剂(B)。使用所述表面保护用粘着剂的表面保护片具有适度的粘着力及凝聚力，因此平坦部自不必说，对曲面部也充分地密接，因此难以产生浮起或剥落，可视需要剥离(也称为再剥离)。

[0028] 本发明的表面保护用粘着剂例如可用于具有平坦部或曲面部的液晶显示器(liquid crystal display，LCD)、有机电致发光显示器(electroluminescent display，ELD)等显示器、使用这些显示器的触摸屏(touch panel)。另外，可广泛地用于搭载有此种显示器或触摸屏的移动电话、智能手机、输入板(tablet)终端的便携终端、计算机等电子设备的表面保护用途。

[0029] 另外，表面保护并不限于玻璃，若列举原材料，则可用于例如聚烯烃(polyolefin)、金、银、铜、氧化铟锡(indium tin oxide，ITO)等容易受损的原材料的保护。

[0030] 另外，表面保护用途并不限于显示器，可用于例如窗玻璃、发光二极管(light emitting diode，LED)、车辆、配线等所有表面的保护。另外，表面保护可用于构件的制造步骤中的保护、以及制造后的表面保护。此外，本发明的表面保护用粘着剂当然可用于表面保护用途以外的用途。

[0031] (氨基甲酸酯脲树脂(A))

[0032] 氨基甲酸酯脲树脂(A)是使一种以上的含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物及一种

以上的胺化合物进行脲反应(形成脲键)所得的反应物。脲反应视需要可在催化剂存在下进行。共聚反应中视需要可使用溶媒。此外,氨基甲酸酯脲树脂(A)可单独使用或使用两种以上。

[0033] 〈含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)〉

[0034] 含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)优选的是使聚异氰酸酯(x)与多元醇(y)进行氨基甲酸酯反应(形成氨基甲酸酯键)而合成的化合物。此外,聚异氰酸酯(x)优选一分子中具有两个异氰酸酯基的二官能异氰酸酯(x1)。另外,多元醇(y)优选一分子中具有两个羟基的二官能多元醇(y1)。聚异氰酸酯(x)的异氰酸酯基是以超过多元醇(y)的羟基的量的摩尔比来使用。

[0035] 氨基甲酸酯反应中,为了促进反应而优选使用催化剂。

[0036] 〈聚异氰酸酯(x)〉

[0037] 聚异氰酸酯(x)例如可使用芳香族聚异氰酸酯、脂肪族聚异氰酸酯、芳香脂肪族聚异氰酸酯、及脂环族聚异氰酸酯等公知的化合物。

[0038] 芳香族聚异氰酸酯例如可列举:1,3-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯、1,3,5-三异氰酸酯苯、二甲氧基苯胺二異氰酸酯(dianisidinediisocyanate)、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、及4,4',4"-三苯基甲烷三异氰酸酯等。

[0039] 脂肪族聚异氰酸酯例如可列举:三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、及2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等。

[0040] 芳香脂肪族聚异氰酸酯例如可列举:ω,ω'-二异氰酸酯-1,3-二甲基苯、ω,ω'-二异氰酸酯-1,4-二甲基苯、ω,ω'-二异氰酸酯-1,4-二乙基苯、1,4-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、及1,3-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯等。

[0041] 脂环族聚异氰酸酯例如可列举:3-异氰酸酯甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、及1,4-双(异氰酸酯甲基)环己烷等。

[0042] 所述聚异氰酸酯是二异氰酸酯,还可使用将所述二异氰酸酯改性所得的三异氰酸酯。三异氰酸酯例如可列举:所述二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物体、缩二脲(biuret)体、及三聚体(所述三聚体包含异氰脲酸酯环)等。

[0043] 聚异氰酸酯(x)优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、及3-异氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)等。

[0044] 聚异氰酸酯(x)可单独使用或使用两种以上。

[0045] 〈多元醇(y)〉

[0046] 多元醇(y)是具有两个以上的羟基的化合物。多元醇(y)优选聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等公知的化合物。

[0047] 为了实现粘着层的适度的凝聚力及粘着力,本发明中使用的多元醇(y)优选将具有两个羟基的多元醇作为主成分。另外,在并用具有三个以上的羟基的多元醇的情况下,优

选以少于具有两个羟基的多元醇的质量来使用。

[0048] 聚醚多元醇例如可列举将一分子中具有两个以上的活性氢的含活性氢的化合物用作引发剂,加成聚合一种以上的氧杂环丙烷(oxirane)化合物而获得的反应物。

[0049] 含活性氢的化合物优选含羟基的化合物及胺等。

[0050] 含羟基的化合物例如可列举:乙二醇(ethylene glycol,EG)、丙二醇(propylene glycol,PG)、1,4-丁二醇、新戊二醇、丁基乙基戊二醇等二官能含活性氢的化合物;甘油、三羟甲基丙烷等三官能含活性氢的化合物;季戊四醇等四官能含活性氢的化合物等。

[0051] 胺例如可列举:N-氨基乙基乙醇胺、异佛尔酮二胺、及亚二甲苯基二胺等二官能含活性氢的化合物;三乙醇胺等三官能含活性氢的化合物;乙二胺、及芳香族二胺等四官能含活性氢的化合物;二乙三胺等五官能含活性氢的化合物等。

[0052] 氧杂环丙烷化合物例如可列举环氧乙烷(ethylene oxide,EO)、环氧丙烷(propylene oxide,PO)、及环氧丁烷(butylene oxide,BO)等环氧烷(alkVlene oxide,AO);四氢呋喃(tetrahydrofuran,THF)等。

[0053] 聚醚多元醇优选在分子内具有源自含活性氢的化合物的亚烷基氧基(alkVleneoxy group)(也将所述聚醚多元醇称为“聚氧亚烷基多元醇”)。聚氧亚烷基多元醇优选聚乙二醇、聚丙二醇、及聚四亚甲基二醇等二官能聚醚多元醇,尤其优选结晶性低、可赋予柔软性的聚丙二醇。二官能聚醚多元醇具有二维交联性,因此粘着层可获得适度的粘着力及凝聚力。

[0054] 聚醚多元醇的数量平均分子量(Mn)并无特别限制,就有效地显现透明性或柔软性而言,优选200～6,000,更优选400～4,000,进而优选600～4,000。通过将Mn设为200以上,在合成含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物时容易进行反应控制。另外,通过将Mn设为6,000以下,对于氨基甲酸酯脲树脂而言容易将凝聚力调整为适度的范围。

[0055] 聚酯多元醇例如优选使一种以上的多元醇成分与一种以上的酸成分进行酯化反应所得的化合物(酯化物)、或将内酯开环聚合而合成的化合物(开环聚合物)等。

[0056] 内酯例如可列举聚己内酯、聚(β-甲基-γ-戊内酯)、及聚戊内酯等。

[0057] 所述多元醇成分例如可列举:乙二醇(ethylene glycol,EG)、丙二醇(propylene glycol,PG)、二乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,8-癸二醇、十八烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、及己三醇等。

[0058] 所述酸成分例如可列举:丁二酸、甲基丁二酸、己二酸、均苯四酸(pyromellitic acid)、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、1,14-十四烷二酸、二聚酸、2-甲基-1,4-环己烷二羧酸、2-乙基-1,4-环己烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、及4,4’-联苯二羧酸、以及这些的酸酐等。

[0059] 聚酯多元醇的数量平均分子量(Mn)优选200～8,000,更优选500～6,000,进而优选500～4,000,特别优选500～3,000。通过将Mn设为200以上,在合成含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物时容易进行反应控制。另外,通过将Mn设为8,000以下,对于氨基甲酸酯脲树脂而言容易将凝聚力调整为适度的范围。

[0060] 所述以外的其他多元醇例如可列举:聚碳酸酯多元醇、丁二烯系多元醇、蓖麻油多

元醇等。其他多元醇优选与聚醚多元醇或聚酯多元醇并用来使用。

[0061] 其他多元醇的数量平均分子量(Mn)优选200～8,000左右。

[0062] 多元醇(y)优选聚醚多元醇。

[0063] 此外,多元醇(y)若含有羧基、磺酸基等酸性官能基,则存在腐蚀被附着体的情况。因此,在将本申请的表面保护用粘着剂应用于容易腐蚀的被附着体的情况下,优选使用不具有酸性官能基的多元醇。

[0064] 多元醇(y)可单独使用或使用两种以上。

[0065] <催化剂>

[0066] 催化剂例如优选三级胺系化合物及有机金属系化合物等。

[0067] 三级胺系化合物例如可列举:三乙胺、三乙二胺、及1,8-二氮杂双环(5.4.0)-十一烯-7(1,8-diazabicyclo(5.4.0)-undecene-7,DBU)等。

[0068] 有机金属系化合物优选锡系化合物及非锡系化合物等。

[0069] 锡系化合物例如可列举:二丁基二氯化锡、二丁基氧化锡、二丁基二溴化锡、二丁基二马来酸锡、二丁基二月桂酸锡(dibutyltin dilaurate,DBTDL)、二丁基二乙酸锡、二丁基硫化锡、三丁基硫化锡、三丁基氧化锡、三丁基乙酸锡、三乙基乙氧基锡(triethyltin ethoxide)、三丁基乙氧基锡(tributyltin ethoxide)、二辛基氧化锡、三丁基氯化锡、三丁基三氯乙酸锡、及2-乙基己酸锡等。

[0070] 非锡系化合物例如可列举:二丁基二氯化钛、钛酸四丁酯、及丁氧基三氯化钛等钛系化合物;油酸铅、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅、及环烷酸铅等铅系化合物;2-乙基己酸铁及乙酰丙酮铁等铁系化合物;苯甲酸钴及2-乙基己酸钴等钴系化合物;环烷酸锌及2-乙基己酸锌等锌系化合物;环烷酸锆等锆系化合物。

[0071] 催化剂可单独使用或使用两种以上。

[0072] 催化剂优选相对于聚异氰酸酯(x)与多元醇(y)的合计100质量份而使用0.01质量份～1.0质量份。

[0073] 当在含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)的合成中使用多种多元醇(y)且各自的反应性不同时,若使用一种催化剂,则存在无法进行反应控制,各个多元醇单独进行合成而反应液浑浊的情况。此时,若使用两种催化剂,则容易控制反应(例如反应速度等),可解决所述问题。即,本发明中,当使用多种多元醇(y)时,优选使用两种以上的催化剂。两种催化剂的组合并无特别限制,可列举三级胺/有机金属系、锡系/非锡系、及锡系/锡系等。这些组合中,优选锡系/锡系,更优选二丁基二月桂酸锡与2-乙基己酸锡。

[0074] 2-乙基己酸锡与二丁基二月桂酸锡的质量比(2-乙基己酸锡/二丁基二月桂酸锡)并无特别限制,优选大于0且小于1,更优选为0.2～0.6。若以适当的范围利用所述质量比,则反应控制变得容易。

[0075] <溶剂>

[0076] 在含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)的合成中,视需要可使用一种以上的溶剂。溶剂例如可列举:甲基乙基酮、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯及丙酮等。这些溶剂中,就含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)的溶解性及溶剂的沸点等方面而言,优选乙酸乙酯及甲苯等。

[0077] <聚合方法>

[0078] 含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)的聚合方法并无特别限制,可使用块状聚合法及溶液聚合法等公知的聚合方法。

[0079] 聚合顺序例如可列举:

[0080] 顺序1)将一种以上的聚异氰酸酯(x)、一种以上的多元醇(y)、视需要一种以上的催化剂、以及视需要一种以上的溶剂一并装填至烧瓶的顺序;

[0081] 顺序2)将一种以上的多元醇(y)、视需要一种以上的催化剂、及视需要一种以上的溶剂装填至烧瓶,在其中滴加添加一种以上的聚异氰酸酯(x)的顺序。

[0082] 这些顺序中,为了优先使原料中的低分子成分反应,并缩小分子量分散度,以及就反应控制容易而言,优选顺序2)。

[0083] 在使用催化剂的情况下,反应温度优选小于100℃,更优选85℃～95℃。若使反应温度小于100℃,则可抑制氨基甲酸酯反应以外的副反应,因此容易获得所期望的树脂。

[0084] 在不使用催化剂的情况下,反应温度优选100℃以上,更优选110℃以上。

[0085] 在使用催化剂的情况下,多为氨基甲酸酯反应的时间大致需1小时以上的情况。另外,在不使用催化剂的情况下,多为大致需3小时以上的情况。

[0086] 合成含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)时的聚异氰酸酯(x)的异氰酸酯基(NCO)及多元醇(y)的羟基(OH)若以NCO/OH的摩尔比计则优选1.1～2,更优选1.1～1.8,进而优选1.2～1.6。通过使NCO/OH比为适当的范围,可形成适度的分子链的氨基甲酸酯预聚物,因此润湿性及生产性进一步提升。

[0087] <胺化合物(b)>

[0088] 氨基甲酸酯脲树脂(A)是使一种以上的含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)及一种以上的胺化合物(b)进行脲反应所得的反应物。

[0089] 胺化合物(b)优选单胺、二胺、三官能以上的胺,更优选二胺或三官能以上的胺,进而优选具有羟基的二胺或三官能以上的胺,特别优选具有两个以上的氨基或一个以上的氨基与一个以上的羟基的化合物。通过使用胺化合物(b),可不依存于氨基甲酸酯脲树脂(A)的分子量而由脲键提升凝聚力。特别是在氨基甲酸酯脲树脂(A)具有一级羟基的情况下,反应速度快,因此至硬化结束为止所需的时间短,生产性进一步提升。

[0090] 胺化合物(b)例如可列举乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、三乙四胺、二乙三胺、三氨基丙烷、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2-羟基乙基乙二胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、1-甲基氨基-2,3-丙二醇、N-(2-羟基乙基)丙二胺、N-(3-羟基丙基)乙二胺、(2-羟基乙基亚丙基)二胺、(二-2-羟基乙基亚乙基)二胺、(二-2-羟基乙基亚丙基)二胺、(2-羟基丙基亚乙基)二胺、(二-2-羟基丙基亚乙基)二胺、哌嗪等脂肪族胺化合物;异佛尔酮二胺、二环己基甲烷-4,4'-二胺等脂环式胺化合物;苯二胺、亚二甲苯基二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-双-(仲丁基)二苯基甲烷等芳香族二胺;及将二聚酸的羧基转化为氨基的二聚体二胺(dimer diamine);末端具有一级或二级氨基的树状高分子(dendrimer)等。

[0091] 另外,胺化合物(b)可使用在分子的两末端具有丙氧基胺的由下述通式[2]所表示的聚氧烷二醇二胺等。

[0092] 通式[2]:

[0093] $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-(C_mH_{2m}-O)_n-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

[0094] (式中,m表示2～4的任意的整数,n表示2～50的任意的整数)

[0095] 这些胺化合物(b)中,就脲反应的控制的方面而言,优选具有两个以上的二级氨基且具有一个一级羟基的化合物。所述化合物可无限制地使用公知的化合物。

[0096] 若列举所述具有两个以上的二级氨基且具有一个一级羟基的化合物的合成法的一例,则优选使具有至少一个羟基及(甲基)丙烯酰基的化合物与具有两个以上的一级氨基的化合物进行迈克尔加成反应(Michael addition reaction)所得的化合物。所述化合物所具有的羟基优选一级羟基。由此,至氨基甲酸酯脲树脂与异氰酸酯硬化剂的硬化结束为止所需的时间缩短,可使涂敷速度高速,因此生产性进一步提升。

[0097] 所述具有两个以上的一级氨基的化合物可列举胺化合物(b)中例示的化合物。这些化合物中,异佛尔酮二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、六亚甲基二胺因迈克尔加成反应的控制容易,因此优选。

[0098] 氨基甲酸酯脲树脂(A)的聚合方法并无特别限制,就可应用公知的聚合方法的情况下脲反应的反应控制的方面而言,当在合成含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)时使用催化剂时,优选使所述催化剂惰性化。所述惰性化例如只要调配乙酰丙酮等即可。

[0099] 氨基甲酸酯脲树脂(A)的聚合顺序优选将含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)及视需要的一种以上的溶剂装填至烧瓶,在相比较而言的低温条件下,花费时间将胺化合物(b)滴加至其中的顺序。由此,使低分子成分优先反应,可缩小分子量分散度,因此对曲面部的各适性进一步提升。

[0100] 另外,通过在使胺化合物(b)与含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(a)反应后使反应终止剂进行反应,可使未反应的异氰酸酯基消失。由此,调配异氰酸酯硬化剂(B)前的粘着剂的主剂的经时稳定性进一步提升。此外,所谓主剂,是指自粘着剂去除了硬化剂的组合物。

[0101] 反应终止剂优选单胺。另外,单胺优选具有成为与异氰酸酯硬化剂(B)的交联点的羟基。

[0102] 单胺例如可列举2-氨基-2-甲基-1-丙醇。

[0103] 反应终止剂可单独使用或使用两种以上。

[0104] 氨基甲酸酯脲树脂(A)的重量平均分子量(Mw)优选30,000～250,000,更优选30,000～200,000,进而优选50,000～200,000。通过将重量平均分子量(Mw)设为所述范围内,对曲面部的各适性进一步提升。

[0105] 氨基甲酸酯脲树脂(A)的分子量分散度优选1.5～6,更优选2～5,进而优选2.5～4。分子量分散度小于1.5则合成的难易度高。另外,通过使分子量分散度为6以下,可抑制低分子量成分,因此对曲面部的各适性进一步提升。

[0106] (异氰酸酯硬化剂(B))

[0107] 异氰酸酯硬化剂(B)是具有多个异氰酸酯基的公知的化合物。异氰酸酯硬化剂(B)优选已说明的聚异氰酸酯(x),其中,更优选芳香族聚异氰酸酯、脂肪族聚异氰酸酯、芳香脂肪族聚异氰酸酯及脂环族聚异氰酸酯、以及这些的三羟甲基丙烷加合物体、及这些的缩二脲体、以及作为这些的三聚体的三官能异氰酸酯等。

[0108] 异氰酸酯硬化剂(B)可单独使用或使用两种以上。

[0109] 相对于氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份,异氰酸酯硬化剂(B)的调配量优选超过3

质量份且为20质量份以下，更优选5质量份～15质量份。若调配适量的异氰酸酯硬化剂(B)，则容易获得适度的粘着力及凝聚力。

[0110] (塑化剂(C))

[0111] 本发明的表面保护用粘着剂可还包含塑化剂(C)。若包含塑化剂(C)，则粘着层对被附着体的润湿性进一步提升。就与其他成分的相容性等观点而言，塑化剂(C)优选碳数8～30的脂肪酸酯或磷酸酯等。

[0112] 碳数8～30的脂肪酸酯例如可列举：碳数6～18的一元酸或多元酸与碳数18以下的分支醇的酯、碳数14～18的不饱和脂肪酸或分支酸与四价以下的醇的酯、及碳数6～18的一元酸或多元酸与聚烷二醇的酯、利用过氧化物等将不饱和部位环氧化而得的脂肪酸酯等。

[0113] 碳数6～18的一元酸或多元酸与碳数18以下的分支醇的酯例如可列举：月桂酸异硬脂基酯、肉豆蔻酸异丙酯、肉豆蔻酸异鲸蜡酯、肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、棕榈酸异硬脂基酯、硬脂酸异鲸蜡酯、油酸辛基十二烷基酯、己二酸二异硬脂基酯、癸二酸二异鲸蜡酯、偏苯三甲酸三油烯基酯、及偏苯三甲酸三异鲸蜡酯等。

[0114] 碳数14～18的不饱和脂肪酸或分支酸例如可列举：肉豆蔻油酸、油酸、亚麻油酸、次亚麻油酸、异棕榈酸、及异硬脂酸等。作为四价以下的醇，可列举：乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、及脱水山梨糖醇(sorbitan)等。

[0115] 作为碳数6～18的一元酸或多元酸与聚烷二醇的酯，可列举：二己酸聚乙二醇、二-2-乙基己酸聚乙二醇、二月桂酸聚乙二醇、二油酸聚乙二醇、及己二酸二聚乙二醇甲基醚等。

[0116] 利用过氧化物等将不饱和部位环氧化而得的脂肪酸酯例如可列举：环氧化大豆油、环氧化亚麻子油、环氧化棉子油等环氧化油脂，或将碳数8～18的不饱和脂肪酸环氧化而得的化合物与碳数1～6的直链或分支醇的酯化物等。

[0117] 磷酸酯例如可列举亚磷酸或磷酸与碳数2～18的直链或分支醇的酯化合物。

[0118] 塑化剂(C)可单独使用或使用两种以上。

[0119] 就润湿速度提升等观点而言，塑化剂(C)的数量平均分子量(Mn)优选300～1000，更优选300～900，进而优选350～850。

[0120] 相对于氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份，塑化剂(C)的调配量优选0.1质量份～100质量份，更优选1质量份～80质量份，进而优选10质量份～50质量份。若调配适量的塑化剂(C)，则润湿性进一步提升。

[0121] (抗氧化剂(D))

[0122] 本发明的表面保护用粘着剂可还包含抗氧化剂(D)。若包含抗氧化剂(D)，则可抑制氨基甲酸酯脲树脂(A)的热劣化。

[0123] 抗氧化剂优选酚系抗氧化剂及胺系抗氧化剂等自由基链抑制剂、以及硫系抗氧化剂或磷系抗氧化剂等。

[0124] 酚系抗氧化剂例如可列举：2,6-二-叔丁基-对甲酚、丁基化羟基苯甲醚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、及β-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂酯等单酚系抗氧化剂；

[0125] 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、及3,9-双[1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]2,4,8,10-四氧

杂螺[5,5]十一烷等双酚系抗氧化剂；

[0126] 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、双[3,3'-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、及1,3,5-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苄基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、生育酚等高分子型酚系抗氧化剂等。

[0127] 硫系抗氧化剂例如可列举:3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯、3,3'-硫代二丙酸二-十四烷基酯、及3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯等。

[0128] 磷系抗氧化剂例如可列举:亚磷酸三苯基酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、及亚磷酸苯基二异癸基酯等。

[0129] 抗氧化剂(D)可单独使用或使用两种以上。

[0130] 相对于氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份,抗氧化剂(D)的调配量优选0.01质量份～10质量份,更优选0.1质量份～5质量份。

[0131] (防静电剂(E))

[0132] 本发明的表面保护用粘着剂可还包含防静电剂(E)。若包含防静电剂(E),则抑制剥离粘着片时的静电放电,例如容易防止装入显示器等中的零件等的破损。

[0133] 防静电剂例如可列举无机盐、多元醇化合物、离子性液体、表面活性剂等。这些防静电剂中优选离子性液体。此外,"离子性液体"也称为常温熔融盐,表示25℃下液体的性状。

[0134] 无机盐例如可列举:氯化钠、氯化钾、氯化锂、过氯酸锂、氯化铵、氯酸钾、氯化铝、氯化铜、氯化亚铁、氯化铁、硫酸铵、硝酸钾、硝酸钠、碳酸钠、及硫氰酸钠等。

[0135] 多元醇化合物例如可列举:丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、及季戊四醇等。

[0136] 离子性液体为阳离子与阴离子的盐,阳离子例如优选咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、铵离子等。

[0137] 包含咪唑鎓离子的离子液体例如可列举:1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1,3-二甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、及1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺等。

[0138] 包含吡啶鎓离子的离子液体例如可列举:1-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1-丁基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1-己基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1-辛基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1-己基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1-己基-4-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐、1-辛基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、1-辛基-4-甲基吡啶鎓双(氟代磺酰基)酰亚胺、1-甲基吡啶鎓双(全氟乙基磺酰基)酰亚胺、及1-甲基吡啶鎓双(全氟丁基磺酰基)酰亚胺等。

[0139] 包含铵离子的离子液体例如可列举:三甲基戊基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺、N,N-二乙基-N-甲基-N-丙基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺、N,N-二乙基-N-甲基-N-戊基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺、N,N-二乙基-N-甲基-N-戊基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺、及三-正丁基甲基铵双三氟甲磺酰亚胺等。

[0140] 除此以外,可适宜使用阳离子为吡咯啶鎓盐、鏻盐、及锍盐等的公知的离子液体。

[0141] 表面活性剂可分类为非离子性、阴离子性、阳离子性、及两性的类型。

[0142] 非离子性的类型例如可列举:甘油脂肪酸酯、聚氧亚烷基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯基醚、聚氧亚乙基烷基胺、聚氧亚乙基烷基胺脂肪酸酯、脂肪酸二乙醇酰胺、聚醚酯酰胺型、环氧乙烷-表氯醇型、及聚醚酯型等。

[0143] 阴离子性的类型例如可列举:烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磷酸酯、及聚苯乙烯磺酸型等。

[0144] 阳离子性的类型例如可列举含四烷基铵盐、三烷基苄基铵盐、及四级铵盐基的丙烯酸酯聚合物型等。

[0145] 两性的类型例如可列举:烷基甜菜碱及烷基咪唑鎓甜菜碱、高级烷基氨基丙酸盐等氨基酸型两性表面活性剂、高级烷基二甲基甜菜碱、及高级烷基二羟基乙基甜菜碱等甜菜碱型两性表面活性剂等。

[0146] 防静电剂(E)可单独使用或使用两种以上。

[0147] 相对于氨基甲酸酯脲树脂(A)100质量份,防静电剂(E)的调配量优选0.01质量份～10质量份,更优选0.03质量份～5质量份。

[0148] (溶剂)

[0149] 本发明的表面保护用粘着剂视需要可包含溶剂。溶剂例如可列举:甲基乙基酮、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯及丙酮等公知的化合物。这些溶剂中,就与氨基甲酸酯脲树脂(A)的相容性及溶剂的沸点等观点而言,优选乙酸乙酯及甲苯。

[0150] 溶剂可单独使用或使用两种以上。

[0151] (任意成分)

[0152] 只要为可解决课题的范围内,则本发明的表面保护用粘着剂可视需要而包含任意成分。任意成分可列举:氨基甲酸酯系树脂以外的其他树脂、填充剂、金属粉、颜料、箔状物、软化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、表面润滑剂、流平剂、防腐蚀剂、耐热稳定剂、聚合抑制剂、消泡剂、及润滑剂等。

[0153] 填充剂例如可列举:滑石、碳酸钙、氧化钛等。

[0154] 紫外线吸收剂例如可列举:二苯甲酮系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂、水杨酸系紫外线吸收剂、草酸苯胺系紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂、及三嗪系紫外线吸收剂等。

[0155] 二苯甲酮系紫外线吸收剂例如可列举:2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷基氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸基二苯甲酮、及双(2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯基)甲烷等。

[0156] 苯并三唑系紫外线吸收剂例如可列举:2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔戊基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-(3",4",5",6"-四氢邻苯二甲酰亚胺甲基)-5'-甲基苯基]苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4'-(1,1,3,3'-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]、及2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基苯基)-2H-苯并三唑等。

[0157] 水杨酸系紫外线吸收剂例如可列举:苯基水杨酸酯、对-叔丁基苯基水杨酸酯、及

对-辛基苯基水杨酸酯等。

[0158] 氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂例如可列举:2-乙基己基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯、及乙基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯等。

[0159] 光稳定剂例如可列举受阻胺系光稳定剂、紫外线稳定剂等。

[0160] 受阻胺系光稳定剂例如可列举:[双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯]、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、及1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸甲酯等。

[0161] 紫外线稳定剂例如可列举:双(辛基苯基)硫醚镍、[2,2'-硫代双(4-叔辛基酚盐)]-正丁基胺镍、镍络合物-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-磷酸单乙酯、苯甲酸酯类型的猝灭剂、及二丁基二硫代氨基甲酸镍等。

[0162] 流平剂可列举丙烯酸系流平剂、氟系流平剂、硅系流平剂等。若列举流平剂的市售品,则丙烯酸系流平剂例如可列举:珀利弗洛(Polyflow)No.36、Polyflow No.56、Polyflow No.85HF、Polyflow No.99C(均为共荣社化学公司制造)等。氟系流平剂例如可列举:美佳法(Megafac)F470N、Megafac F556(均为迪爱生(DIC)公司制造)等。硅系流平剂例如可列举格兰迪克(Grandic)PC4100(迪爱生(DIC)公司制造)等。

[0163] [粘着片]

[0164] 本发明的粘着片具备基材及粘着层,所述粘着层为表面保护用粘着剂的硬化物。粘着层可形成于基材的单面或两面。此外,为了防止异物的附着,粘着层的不与基材接触的面通常是在使用之前利用剥离片加以保护。

[0165] 基材可无特别限制地使用柔软的片及板材。基材可列举塑料、纸、及金属箔、以及这些的层叠体等。

[0166] 对于基材的与粘着层接触的面而言,为了提升密接性,例如可预先进行电晕放电处理等干式处理或增粘涂布剂(anchor coat agent)涂布等湿式处理之类的易接着处理。

[0167] 作为基材的塑料例如可列举:聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate,PET)、聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate,PEN)等酯系树脂;聚乙烯(polyethylene,PE)、聚丙烯(polypropylene,PP)及环烯烃聚合物(cycloolefin polymer,COP)等烯烃系树脂;聚氯乙烯等乙烯基系树脂;尼龙66等酰胺系树脂;氨基甲酸酯系树脂(包含发泡体)等。

[0168] 除聚氨基甲酸酯片以外,基材的厚度通常为10μm～300μm左右。另外,基材使用聚氨基甲酸酯片(包含发泡体)时的厚度通常为20μm～50,000μm左右。

[0169] 纸例如可列举普通纸、涂布纸、及铜版纸等。

[0170] 金属箔例如可列举铝箔、铜箔等。

[0171] 剥离片可使用对塑料或纸等的表面实施了硅酮系剥离剂等的公知的剥离处理的公知的剥离片。

[0172] 粘着片的制造方法例如可列举将粘着剂涂敷于基材的表面,形成涂敷层,继而将涂敷层干燥及硬化,形成粘着层的方法。加热及干燥温度通常为60℃～150℃左右。粘着层的厚度通常为0.1μm～200μm左右。

[0173] 涂布方法例如可列举辊涂机(roll coater)法、缺角轮涂布机(comma coater)法、模涂机(die coater)法、反向涂布机(reverse coater)法、丝网印制(silk screen)法、及凹版涂布机(gravure coater)法等公知的方法。

[0174] 另外，可列举与所述方法相反地，在剥离片的表面涂敷粘着剂而形成涂敷层，继而将涂敷层干燥及硬化而形成含有本发明的粘着剂的硬化物的粘着层，最后在粘着层的露出面贴合基材片的方法。若利用所述方法贴合剥离片来代替基材，则可获得剥离片/粘着层/剥离片的浇注粘着片。

[0175] [实施例]

[0176] 以下，利用实施例来对本发明的实施方式进行说明。此外，本发明的实施方式当然并不限定于实施例。以下，“份”是指“质量份”，“%”是指“质量%”。

[0177] [重量平均分子量(Mw)及数量平均分子量(Mn)的测定]

[0178] 重量平均分子量(Mw)及数量平均分子量(Mn)是通过凝胶渗透色谱(GPC)法而测定。测定条件如下。此外，Mw及Mn均为聚苯乙烯换算值。

[0179] <测定条件>

[0180] 装置：岛津卓越(SHIMADZU Prominence)(岛津制作所公司制造)、

[0181] 管柱：将3根索得克斯(SHODEX)LF-804(昭和电工公司制造)串联连接、

[0182] 检测器：示差折射率检测器、

[0183] 溶媒：四氢呋喃(THF)、

[0184] 流速：0.5mL/min、

[0185] 溶媒温度：40℃、

[0186] 试样浓度：0.1%、

[0187] 试样注入量：100μL。

[0188] [材料]

[0189] 所使用的材料如下。

[0190] <聚异氰酸酯(x)>

[0191] (x1)：HDI(六亚甲基二异氰酸酯、住化科思创氨基甲酸酯(Sumika Covestro Urethane)公司制造的“德士模都(Desmodur)H”)、

[0192] (x2)：IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯、住化科思创氨基甲酸酯公司制造的“德士模都(Desmodur)I”)、

[0193] (x3)：XDI(亚二甲苯基二异氰酸酯、三井化学公司制造的“塔克耐德(Takenate)500”)。

[0194] <多元醇(y)>

[0195] (y1)：PPG600(“桑尼库斯(Sannix)PP-600”、聚氧丙二醇、Mn600、羟基数2、三洋化成工业公司制造)

[0196] (y2)：PPG1000(“桑尼库斯(Sannix)PP-1000”、聚氧丙二醇、Mn1000、羟基数2、三洋化成工业公司制造)

[0197] (y3)：PPG2000(“桑尼库斯(Sannix)PP-2000”、聚氧丙二醇、Mn2000、羟基数2、三洋化成工业公司制造)

[0198] (y4)：PPG4000(“桑尼库斯(Sannix)PP-4000”、聚氧丙二醇、Mn4000、羟基数2、三洋化成工业公司制造)

[0199] (y5)：PX1000(“普力姆波(Primepol)PX-1000”、末端一级改性聚氧丙二醇、Mn1000、羟基数2、三洋化成工业公司制造)

[0200] (y6):P1010(“可乐丽多元醇(Kuraray Polyol)P-1010”、聚酯多元醇、Mn1000、羟基数2、可乐丽公司制造)

[0201] (y7):GI1000(“尼索(NISSO)-PB GI-1000”、两末端羟基氢化聚丁二烯、Mn1000、羟基数2、日本曹达公司制造)

[0202] (y8):C1090(“可乐丽多元醇(Kuraray Polyol)C-1090”、聚碳酸酯多元醇、Mn1000、羟基数2、可乐丽公司制造)

[0203] (y9):AM302(“艾迪科多元醇(ADEKA Polyol)AM-302”、甘油PO/EO多元醇、Mn3000、羟基数3、艾迪科(ADEKA)公司制造)

[0204] (y10):T-500(“多利哈得纳(Polyhardner)T-500”、聚氧丙烯甘油醚(polyoxypropylene glyceryl ether)、Mn5000、羟基数3、第一工业制药公司制造)

[0205] (y11):D-660(“喜路布(Hilube)D-660”、聚丙二醇、Mn3000、羟基数2、第一工业制药公司制造)

[0206] (y12):BPEF(“双苯氧基乙醇芴(bisphenoxy ethanol fluorene)”、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴、式量438.5、羟基数2、JFE化学公司制造)

[0207] <胺化合物(b)的合成>

[0208] (b1):在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴加漏斗的四口烧瓶中装填异佛尔酮二胺(isophorone diamine,IPDA)25.0份、甲苯25.0份,在室温下自滴加漏斗滴加4-羟基丁基丙烯酸酯21.1份与丁基丙烯酸酯18.8份的混合物。滴加结束后,将内温缓缓升温至80℃,一边维持80℃一边进行2小时反应后,加入甲苯39.9份,从而获得具有两个二级氨基且具有一个一级羟基的化合物(1)溶液。

[0209] (b2):在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴加漏斗的四口烧瓶中装填异佛尔酮二胺(IPDA)40.0份、甲苯40.0份,在室温下自滴加漏斗滴加4-羟基丁基丙烯酸酯67.7份。滴加结束后,将内温缓缓升温至80v,一边维持80℃一边在80℃下进行2小时反应后,加入甲苯67.7份,从而获得具有两个二级氨基且具有一个一级羟基的化合物(2)溶液。

[0210] (b3):HPEA;N-(3-羟基丙基)乙二胺(东京化成工业公司制造)

[0211] (b4):DEA;二乙醇胺(东京化成工业公司制造)

[0212] (b5):DIPA;二异丙醇胺(东京化成工业公司制造)

[0213] (b6):MAPD;1-甲基氨基-2,3-丙二醇(大赛璐(Daicel)公司制造)

[0214] (b7):AMP;2-氨基-2-甲基-1-丙醇(陶氏化学(Dow Chemical)公司制造)

[0215] <异氰酸酯硬化剂(B)>

[0216] (B1):HDI加合物(“苏米都(Sumidur)HT”、六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物体、住化科思创氨基甲酸酯公司制造)

[0217] (B2):HDI异氰脲酸酯(“苏米都(Sumidur)N3300”、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、住化科思创氨基甲酸酯公司制造)

[0218] (B3):HDI缩二脲(“苏米都(Sumidur)N3200”、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲体、住化科思创氨基甲酸酯公司制造)

[0219] <塑化剂(C)>

[0220] (C1):M182A(“尤尼斯塔(Unister)M182A”、油酸甲酯、日油公司制造)

[0221] (C2):W262(“莫赛泽(Monocizer)W262”、醚酯系塑化剂、迪爱生(DIC)公司制造)

[0222] (C3):E-6000(“桑萨泽(Sansocizer)E-6000”、环氧化脂肪酸2-乙基己酯、新日本理化公司制造)

[0223] (C4):TOP(“TOP”、三(2-乙基己基)磷酸酯、大八工业化学公司制造)

[0224] <抗氧化剂(D)>

[0225] (D1):Irg1010(“易加乐斯(IRGANOX)1010”、季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、巴斯夫(BASF)公司制造)

[0226] <防静电剂(E)>

[0227] (E1):FSI-铵盐(3-正丁基甲基铵·双三氟甲磺酰亚胺)

[0228] (E2):FSI-锂盐(锂·双三氟甲磺酰亚胺)

[0229] [氨基甲酸酯脲树脂(A)的合成例]

[0230] (合成例1)

[0231] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴加漏斗的四口烧瓶中装填桑尼库斯(Sannix)PPG600(二官能聚丙二醇、三洋化成工业公司制造)628份、异佛尔酮二异氰酸酯372份、甲苯250份、作为催化剂的二辛基二月桂酸锡0.1份,缓缓升温至100℃,进行2小时反应。冷却至25℃,加入乙酸乙酯750份、乙酰丙酮3份后,以2小时滴加化合物(1)220份,维持25℃,进而继续进行1小时反应。通过滴定确认到异氰酸酯基残量后,加入2-氨基-2-甲基-丙醇23份,确认红外(IR)图(infrared chart)的NCO特性吸收(2,270cm^{-1})消失,并结束反应。此氨基甲酸酯脲树脂(A1)的重量平均分子量Mw为143,000、分子量分散度为5.8。

[0232] 将所使用的原料的种类与它们的调配比、及所获得的氨基甲酸酯脲树脂(A1)的Mw与分子量分散度示于表1中。此外,表中的原料的调配量是不挥发成分换算值,单位为[份]。

[0233] (合成例2～合成例16)

[0234] 如表1所示变更实施例1的材料及调配比,除此以外,以与合成例1相同的方式来进行,由此而分别获得合成例2～合成例16的树脂。

[0235] (合成例17)

[0236] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、及滴加漏斗的四口烧瓶中装填40份的P1010、及160份的AM302。在其中加入甲苯200份、作为催化剂的二丁基二月桂酸锡0.03份及2-乙基己酸锡0.01份,缓缓升温至90℃。历时1小时滴加将13份的HDI与甲苯13份混合所得者,滴加后进行1小时反应。随时进行取样,在利用红外吸收(IR)光谱确认到残存异氰酸酯基的消失后,将反应溶液冷却来结束反应。此氨基甲酸酯脲树脂的重量平均分子量Mw为141,000、分子量分散度为6.1。

[0237] (合成例18)

[0238] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴加漏斗的四口烧瓶中装填桑尼库斯(Sannix)PPG1000(二官能聚丙二醇、三洋化成工业公司制造)799份、六亚甲基二异氰酸酯146份、甲苯250份、作为催化剂的二辛基二月桂酸锡0.1份,缓缓升温至100℃,进行2小时反应。冷却至70℃,加入甲苯750份、乙酰丙酮3份后,以30分钟滴加化合物(1)27份,维持70℃,进而继续进行1小时反应。通过滴定确认到异氰酸酯基残量后,加入2-氨基-2-甲基-丙醇0.8份,确认IR图的NCO特性吸收(2,270cm^{-1})消失,并结束反应。此氨基甲酸酯脲树脂(A18)的重量平均分子量Mw为230,000、分子量分散度为6.9。

[0239] [表1]

[0240] 表1

[0241]

		合成例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物（a）	多元醇（y）	PPG600 PPG1000 PPG2000 PPG4000	628	750	865	937	799	500	600	600	865
		PX1000 P1010 GI1000 C1090						250	150	150	
		AM302 T-500 D-660 BPEF									
	聚异氰酸酯（x）	IPDI HDI XDI	372	250	135	63	201	250	250	250	135
胺化合物（b）		化合物 1 化合物 2 HPEA DEA DIPA MAPD	220	117	60	15	124	117	117	117	50.4
		AMP	23	19	7.1	2.6	19	19	19	19	11
氨基甲酸酯脲树脂的 Mw 氨基甲酸酯脲树脂的分子量分散度		（×10000） 	14.3 5.8	16.2 4.5	11.8 4.1	19.9 5.5	8.2 2.3	9.5 2.9	8.7 2.3	9.8 3.1	6.1 1.8

[0242]

		合成例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
含异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物（a）	多元醇（y）	PPG600 PPG1000 PPG2000 PPG4000	865	865	865	865		107			799
		PX1000 P1010 GI1000 C1090							130	40	
		AM302 T-500 D-660 BPEF					149 268		21.1	160	
	聚异氰酸酯（x）	IPDI HDI XDI	135	135	135	135	60	18	49	13	146
胺化合物（b）		化合物 1 化合物 2 HPEA DEA DIPA MAPD	58	70	17	15	17	2	30		27
		AMP	7.7	4	5.6	5.8		1.5	2.5		0.8
氨基甲酸酯脲树脂的 Mw 氨基甲酸酯脲树脂的分子量分散度	（×10000）		9 2.8	14.9 4.9	10.7 4.2	9.5 4.5	17.3 4.9	5.5 2.2	3.9 4.1	14.1 6.1	23 6.9

[0243] (实施例1)

[0244] 调配合成例1中所获得的氨基甲酸酯脲树脂(A1)100份、异氰酸酯硬化剂(B1)3.5份、抗氧化剂(D1)0.5份、及溶剂乙酸乙酯100份，利用分散器进行搅拌，获得粘着剂。此外，除溶剂以外的各材料的使用量表示不挥发成分换算值。

[0245] 关于基材，准备厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)(“露米勒(Lumirror)T-60”、东丽公司制造)。使用缺角轮涂布机(注册商标)，在涂敷速度3m/min下，将所获得的粘着剂以干燥后厚度成为12μm的方式涂敷于所述基材上，形成涂敷层。

[0246] 其次，使用干燥烘箱，以100℃、2分钟的条件将所形成的涂敷层干燥，形成粘着层。在所述粘着层上，贴合厚度38μm的市售剥离片，进而在23℃-50％RH的条件下进行一周养护，由此而获得粘着片。

[0247] (实施例2～实施例36、比较例1～比较例4)

[0248] 如表2所示变更实施例1的材料及调配比，除此以外，以与实施例1相同的方式进行，由此而分别获得实施例2～实施例36、比较例1～比较例4的粘着剂及粘着片。

[0249] [评价项目及评价方法]

[0250] 所获得的粘着剂及粘着片的评价项目及评价方法如下。

[0251] (再剥离性)

[0252] 将所获得的粘着片准备成宽25mm.长100mm的大小，作为测定试样。继而，在23℃-

50％RH的环境下，将剥离片自测定试样剥离，并将露出的粘着层贴附于氢氧化钠玻璃板，使2kg的辊往返一次来进行压接。之后，在60℃-90％RH的条件下放置24小时。继而，在23℃-50％RH的环境下气冷30分钟后，依据日本工业标准(Japanese Industrial Standards，JIS)Z0237，利用拉伸试验机(滕喜龙(Tensilon)：奥力安科技(Orientec)公司制造)，以剥离速度300mm/min、剥离角度180°的条件来测定粘着力。此外，粘着力低则容易进行再剥离。评价基准如下。

[0253] ◎：小于200mN/25mm。优良。

[0254] ○：200mN/25mm以上且小于500mN/25mm。良好。

[0255] △：500mN/25mm以上且小于1000mN/25mm。可实用。

[0256] ×：超过1000mN/25mm。不可实用。

[0257] (润湿性)

[0258] 将所获得的粘着带准备成宽50mm.长100mm的大小，作为测定试样。继而，在23℃-50％RH的环境下放置30分钟后，将剥离片自测定试样剥离。以两手握持粘着带的两端并使露出的粘着层的中心部与玻璃板接触后，将两手松开。对通过测定试样的自重来使粘着层整体与玻璃板密接为止所需的时间进行测定，由此来评价粘着剂的润湿性。与玻璃板密接为止所需的时间越短则对玻璃板的润湿性(亲和性)越良好，因此在使用玻璃板的制造步骤中可良好地保护玻璃。评价基准如下。

[0259] ◎：至密接为止小于3秒。优良。

[0260] ○：至密接为止需3秒以上且小于5秒。良好。

[0261] △：至密接为止需5秒以上且小于8秒。可实用。

[0262] ×：至密接为止需8秒以上。不可实用。

[0263] (曲面部适性)

[0264] 将所获得的粘着带准备成宽25mm·长40mm的大小，作为测定试样。继而，在23℃·50％RH的环境下将剥离衬垫(liner)撕下，对露出的粘着层，沿聚丙烯制圆柱(直径30mm)的圆周贴附粘着带试样。3日后，以目视观察测定试样对圆柱的密接程度。评价基准如下。

[0265] ◎：测定试样的端部没有浮起。优良。

[0266] ○：测定试样的端部浮起1mm以下。良好。

[0267] △：测定试样的端部浮起超过1mm且为3mm以下。可实用。

[0268] ×：测定试样的端部浮起超过3mm。不可实用。

[0269] (生产性)

[0270] 将实施例1的涂敷速度改为30m/min，除此以外，以与实施例1相同的方式进行来制作粘着片，对高速涂敷下的硬化性进行评价。评价是用手指触碰干燥步骤结束后的粘着层，以发粘感来评价硬化程度。

[0271] ◎：几乎感觉不到发粘。优良。

[0272] ○：略微发粘，但即便用手指强压涂膜也不会走样。良好。

[0273] △：发粘，但若用手指强压涂膜则察觉到少许变化。可实用。

[0274] ×：严重发粘，若触碰则涂膜走样。不可实用。

[0275] [表2]

[0276] 表2

[0277]

		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	实施例 8	实施例 9	实施例 10
组成											
氨基甲酸酯脲树脂（A）	合成例 1	100	100	100	100	100					
	合成例 2						100				100
	合成例 3							100			
	合成例 4								100		
	合成例 5									100	
	合成例 6										
	合成例 7										
	合成例 8										
	合成例 9										
	合成例 10										
	合成例 11										
	合成例 12										
	合成例 13										
	合成例 14										
	合成例 15										
	合成例 16										
	合成例 17										
	合成例 18										
异氰酸酯硬化剂（B）	HDI 加合物	3.5	5	10	15	18	5	5	5	5	5
	HDI 异氰脲酸酯										
	HDI 缩二脲										
塑化剂（C）	M182A										
	W262										
	E-6000										
	TOP										
抗氧化剂（D）	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
防静电剂(E)	FSI-铵盐										
	FSI-锂盐										
物性评价											
再剥离		△	○	○	◎	◎	○	○	△	○	○
润湿性		△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
曲面部适性		○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
生产性		△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0278]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
组成											
氨基甲酸酯脲树脂（A）	合成例 1										
	合成例 2										
	合成例 3										
	合成例 4										
	合成例 5										
	合成例 6	100									
	合成例 7		100								
	合成例 8			100							
	合成例 9				100	100	100	100	100	100	100
	合成例 10										
	合成例 11										
	合成例 12										
	合成例 13										
	合成例 14										
	合成例 15										
	合成例 16										
	合成例 17										
	合成例 18										
异氰酸酯硬化剂（B）	HDI 加合物	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10
	HDI 异氰脲酸酯										
	HDI 缩二脲										
塑化剂（C）	M182A				10	20	30	40			
	W262								20		
	E-6000									20	
	TOP										20
抗氧化剂（D）	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
防静电剂(E)	FSI-铵盐										
	FSI-锂盐										
物性评价											
再剥离		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
润湿性		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
曲面部适性		◎	◎	◎	○	○	△	△	○	○	△
生产性		◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	△

[0279] [表3]

[0280] 表3

[0281]

		实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
组成											
氨基甲酸酯脲树脂（A）	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	100									
	合成例 10		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	合成例 11										
	合成例 12										
	合成例 13										
	合成例 14										
	合成例 15										
	合成例 16										
	合成例 17										
	合成例 18										
异氰酸酯硬化剂（B）	HDI 加合物	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	HDI 异氰脲酸酯										
	HDI 缩二脲										
塑化剂（C）	M182A							20	20	20	20
	W262										
	E-6000										
	TOP										
抗氧化剂（D）	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
防静电剂(E)	FSI-铵盐			0.1	0.3			0.1	0.3		
	FSI-锂盐					0.5	2			0.5	2
物性评价											
再剥离		○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
润湿性		○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
曲面部适性		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△
生产性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0282]

		实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35	实施例36	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
组成											
氨基甲酸酯脲树脂（A）	合成例1									100	100
	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										
	合成例10										
	合成例11	100									
	合成例12		100								
	合成例13			100							
	合成例14				100						
	合成例15					100					
	合成例16						100				
	合成例17							100			
	合成例18								100		
异氰酸酯硬化剂（B）	HDI加合物	10	10	10	10	3.1	3.3		5	2	25
	HDI异氰脲酸酯							10			
	HDI缩二脲										
塑化剂（C）	M182A										
	W262							50			
	E-6000										
	TOP										
抗氧化剂（D）	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5
防静电剂(E)	FSI-铵盐										
	FSI-锂盐										
物性评价											
再剥离		○	○	○	○	△	△	○	○	×	◎
润湿性		○	○	○	○	○	△	◎	○	△	○
曲面部适性		○	○	○	△	○	○	×	×	○	×
生产性		◎	◎	◎	△	△	△	△	△	×	◎

[0283] 根据合成例的记载，通过在相比较而言的低温条件下花费时间滴加胺化合物后缓缓提高反应液的温度，可合成分子量分散度窄的氨基甲酸酯脲树脂。根据表2及表3的结果，使用所述氨基甲酸酯脲树脂的本申请的表面保护用粘着剂可制作具有润湿性及再剥离性、曲面部适性良好且生产性高的粘着片。