



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I839801 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：111129090

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl. :	<b>C08G18/42 (2006.01)</b>	<b>C08G18/48 (2006.01)</b>
	<b>C08G18/73 (2006.01)</b>	<b>C08G18/75 (2006.01)</b>
	<b>C08J5/18 (2006.01)</b>	<b>C09D175/06 (2006.01)</b>
	<b>C09J175/06 (2006.01)</b>	<b>C09J7/30 (2018.01)</b>

(30)優先權：2021/08/10 日本 2021-130608

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：東昌嗣 HIGASHI, MASATSUGU (JP)；武井麗 TAKEI, AKIRA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW	200728340A	JP	2017-170658A
JP	2020-90588A		

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 70 頁

(54)名稱

聚異氰酸酯組合物、硬化膜、黏著性樹脂組合物、黏著性樹脂片材、及積層膜

(57)摘要

本發明提供一種聚異氰酸酯組合物等，該聚異氰酸酯組合物係由選自由脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯所組成之群中之至少 1 種二異氰酸酯、及選自由數量平均分子量 Mn 為 500 以上之二官能聚酯多元醇(A)及數量平均分子量 Mn 為 500 以上之三官能以上之聚酯多元醇(B)所組成之群中之至少 1 種聚酯多元醇衍生，上述二異氰酸酯之異氰酸基相對於上述聚酯多元醇之羥基之莫耳比為 1.5 以上 30.0 以下，上述聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量為 1400 以上 800000 以下。



I839801

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

聚異氰酸酯組合物、硬化膜、黏著性樹脂組合物、黏著性樹脂片材、及積層膜

## 【中文】

本發明提供一種聚異氰酸酯組合物等，該聚異氰酸酯組合物係由選自由脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯所組成之群中之至少1種二異氰酸酯、及選自由數量平均分子量Mn為500以上之二官能聚酯多元醇(A)及數量平均分子量Mn為500以上之三官能以上之聚酯多元醇(B)所組成之群中之至少1種聚酯多元醇衍生，上述二異氰酸酯之異氰酸基相對於上述聚酯多元醇之羥基之莫耳比為1.5以上30.0以下，上述聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量為1400以上800000以下。

## 【指定代表圖】

無

## 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

聚異氰酸酯組合物、硬化膜、黏著性樹脂組合物、黏著性樹脂片材、及積層膜

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於一種聚異氰酸酯組合物、硬化膜、黏著性樹脂組合物、黏著性樹脂片材、及積層膜。

### 【先前技術】

#### 【0002】

近年來，塑膠膜或黏接著劑由於具有廣泛之功能，故而於各種領域中使用。於此種情況下，不僅向平坦部位之應用增加，向曲面部或具有彎折運動之部位之類的此前較少之用途之應用亦增加。例如，可例舉比如軟性顯示器或可摺疊顯示器、汽車之構件等之貼合，近年來需求迅速擴大。隨之，針對曲面或彎曲，要求追隨性、伸縮性及耐彎曲性良好且強韌之高柔軟性膜或黏接著劑。又，對於光學用途，同時亦要求較高之透明性，具體為霧度值為3.0%以下。

#### 【0003】

例如，專利文獻1中揭示一種具有伸展性之聚胺基甲酸酯塗料用預聚物之製造方法，該方法包括使脂肪族二異氰酸酯或脂環族二異氰酸酯與數量平均分子量為500以上1500以下之聚己內酯二醇及/或三醇發生反應。又，專利文獻2中揭示一種混合物，該混合物係使脂肪族二異氰酸酯或脂環族二異氰酸酯與數量平均分子量為700以上1500以下之聚四亞甲基二醇

發生反應所得之預聚物、與使脂肪族二異氰酸酯或脂環族二異氰酸酯與數量平均分子量為500以上1500以下之聚己內酯多元醇發生反應所得之預聚物的混合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0004】

[專利文獻1]日本專利特開昭61-028518號公報

[專利文獻2]日本專利特開平02-001718號公報

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

#### 【0005】

然而，專利文獻1或專利文獻2等中記載之先前之藉由聚酯多元醇或聚醚多元醇改性之聚異氰酸酯之柔軟性有改良之餘地。又，於該等文獻中，研究僅限於塗料用途，未對於黏接著劑中之應用進行具體研究，進而，完全未著眼於聚異氰酸酯之結構與透明性之相關性。

#### 【0006】

本發明係鑒於上述情況而成，提供一種聚異氰酸酯組合物，其能夠獲得使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之柔軟性及透明性良好且伸長率及拉伸斷裂應力優異之硬化膜、以及黏著力、硬化性及透明性優異之黏著性樹脂組合物及黏著性樹脂片材。又，本發明提供一種具備上述黏著性樹脂片材之積層膜。

[解決問題之技術手段]

#### 【0007】

即，本發明包含以下形態。

(1)一種聚異氰酸酯組合物，其係由選自由脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯所組成之群中之至少1種二異氰酸酯、及

選自由數量平均分子量Mn為500以上之二官能聚酯多元醇(A)及數量平均分子量Mn為500以上之三官能以上之聚酯多元醇(B)所組成之群中之至少1種聚酯多元醇衍生，

上述二異氰酸酯之異氰酸基相對於上述聚酯多元醇之羥基之莫耳比為1.5以上30.0以下，

上述聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量為1400以上800000以下。

(2)如(1)所記載之聚異氰酸酯組合物，其中上述聚異氰酸酯組合物之平均異氰酸基官能基數為2.0以上6.0以下。

(3)如(1)或(2)所記載之聚異氰酸酯組合物，其中上述聚異氰酸酯組合物之異氰酸基含有率為1.0質量%以上8.7質量%以下。

(4)如(1)至(3)中任一項所記載之聚異氰酸酯組合物，其中相對於上述二異氰酸酯100質量份，上述聚酯多元醇(A)之含量為0.1質量份以上900質量份以下，

相對於上述二異氰酸酯100質量份，上述聚酯多元醇(B)之含量為0.1質量份以上900質量份以下。

(5)如(1)至(4)中任一項所記載之聚異氰酸酯組合物，其中上述聚酯多元醇係聚己內酯多元醇。

(6)如(1)至(5)中任一項所記載之聚異氰酸酯組合物，其塗敷於玻璃上並於23℃、65%濕度環境下保管168小時後形成之膜厚為40 μm之硬化膜於23℃環境下之柯尼希(König)硬度為60次以下。

(7)如(6)所記載之聚異氰酸酯組合物，其中於將膜厚為40  $\mu\text{m}$ 之上述硬化膜貼附於霧度值為0.1%之玻璃上之狀態下藉由霧度計測定之霧度值為3.0%以下。

(8)一種硬化膜，其係包含如(1)至(5)中任一項所記載之聚異氰酸酯組合物、及玻璃轉移溫度為0°C以上100°C以下之多元醇的樹脂組合物之硬化膜，

以速度20 mm/分鐘測定之拉伸試驗中之伸長率為140%以上，

伸長率為140%時之應力為25.0 MPa以下，且

拉伸斷裂應力為上述伸長率為140%時之應力之1.2倍以上。

(9)如(8)所記載之硬化膜，其中相對於上述多元醇100質量份，上述聚異氰酸酯組合物之含量為0.01質量份以上200質量份以下。

(10)一種黏著性樹脂組合物，其包含如(1)至(7)中任一項所記載之聚異氰酸酯組合物、及玻璃轉移溫度為0.0°C以下之含有交聯性官能基之聚合物。

(11)如(10)所記載之黏著性樹脂組合物，其中上述含有交聯性官能基之聚合物係丙烯酸系聚合物或胺基甲酸酯系聚合物。

(12)如(10)或(11)所記載之黏著性樹脂組合物，其中上述含有交聯性官能基之聚合物係使具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體、與酯基末端之碳數為1以上18以下之(甲基)丙烯酸酯單體共聚而成，且玻璃轉移溫度T<sub>g</sub>為-75.0°C以上0.0°C以下。

(13)如(10)至(12)中任一項所記載之黏著性樹脂組合物，其中上述含有交聯性官能基之聚合物之重量平均分子量為 $1.0 \times 10^5$ 以上 $5.0 \times 10^6$ 以下。

(14)如(10)至(13)中任一項所記載之黏著性樹脂組合物，其中上述交

聯性官能基係選自由羥基、環氧基、氧雜環丁基、羧基、乙烯基、及胺基所組成之群中之1種以上。

(15)如(10)至(14)中任一項所記載之黏著性樹脂組合物，其中相對於上述含有交聯性官能基之聚合物100質量份，上述聚異氰酸酯組合物之含量為0.01質量份以上20.00質量份以下。

(16)一種黏著性樹脂片材，其係使如(10)至(15)中任一項所記載之黏著性樹脂組合物藉由熱或光發生硬化而成。

(17)如(16)所記載之黏著性樹脂片材，其中上述黏著性樹脂片材之厚度為1  $\mu\text{m}$ 以上1000  $\mu\text{m}$ 以下。

(18)如(16)或(17)所記載之黏著性樹脂片材，其凝膠分率為20.0質量%以上99.9質量%以下。

(19)如(16)至(18)中任一項所記載之黏著性樹脂片材，其於23°C下以300 mm/分鐘之速度測定之180度剝離黏著力為0.05 N/20 mm以上65.00 N/20 mm以下。

(20)如(16)至(19)中任一項所記載之黏著性樹脂片材，其將厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著性樹脂片材貼附於霧度值為0.1%之玻璃上並藉由霧度計測定之霧度值為2.0%以下。

(21)一種積層膜，其係於如(16)至(20)中任一項所記載之黏著性樹脂片材之至少一個面上積層有膜基材者。

(22)如(21)所記載之積層膜，其中上述膜基材係選自由聚酯系樹脂、乙酸酯系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚氯乙烯系樹脂、聚偏二氯乙烯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚乙烯醇系樹脂、聚芳酯系樹脂、聚

苯硫醚系樹脂、三乙醯纖維素系樹脂所組成之群中之至少1種。

(23)如(21)或(22)所記載之積層膜，其中上述積層膜用於光學用途。

[發明之效果]

#### 【0008】

根據上述形態之聚異氰酸酯組合物，能夠提供一種聚異氰酸酯組合物，其能夠獲得使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之柔軟性及透明性良好且伸長率及拉伸斷裂應力優異之硬化膜、以及黏著力、硬化性及透明性優異之黏著性樹脂組合物及黏著性樹脂片材。又，本發明能夠提供一種具備上述黏著性樹脂片材之積層膜。

#### 【實施方式】

#### 【0009】

再者，於本說明書中，「多元醇」意指一分子中具有2個以上羥基(-OH)之化合物。

又，於本說明書中，「聚異氰酸酯」意指具有2個以上異氰酸基(-NCO)之複數個單體化合物結合所得之反應產物。

又，於本說明書中，除非特別說明，否則「(甲基)丙烯酸」包含甲基丙烯酸與丙烯酸，「(甲基)丙烯酸酯」包含甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯。

#### 【0010】

#### 《聚異氰酸酯組合物》

本實施方式之聚異氰酸酯組合物係由二異氰酸酯、及選自由數量平均分子量為500以上之二官能聚酯多元醇(A)(以下僅稱為「聚酯多元醇(A)」)及數量平均分子量Mn為500以上之三官能以上之聚酯多元醇(B)(以下僅稱為「聚酯多元醇(B)」)所組成之群中之至少1種聚酯多元醇衍生。

即，本實施方式之聚異氰酸酯組合物係二異氰酸酯與上述1種以上聚酯多元醇之反應產物，包含藉由1種以上之上述聚酯多元醇改性之聚異氰酸酯。二異氰酸酯係選自由脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯所組成之群中之至少1種。

### 【0011】

於本實施方式之聚異氰酸酯組合物中，二異氰酸酯之異氰酸基相對於聚酯多元醇(A)及/或聚酯多元醇(B)之羥基之莫耳比(異氰酸基/羥基之莫耳比)為1.5以上30.0以下，較佳為2.0以上25.0以下，更佳為2.1以上23.0以下，進而較佳為2.2以上20.0以下，進而較佳為2.3以上20.0以下，進而較佳為2.4以上20.0以下，尤佳為2.5以上20.0以下，最佳為2.52以上20.0以下。

異氰酸基/羥基之莫耳比例如可使用聚異氰酸酯組合物之製造時所使用之聚酯多元醇(A)及/或聚酯多元醇(B)之羥基之莫耳量、及二異氰酸酯之異氰酸基之莫耳量而算出。

### 【0012】

本實施方式之聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量為1400以上，較佳為1500以上，更佳為2000以上，進而較佳為2500以上，尤佳為3000以上。

本實施方式之聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量之上限值並無特別限定，可設為800000。

本實施方式之聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法(以下有時簡記為「GPC」)進行測定。

### 【0013】

本實施方式之聚異氰酸酯組合物由於具有上述構成，故而使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之硬度低於先前，柔軟性及透明性良好。又，藉由使用本實施方式之聚異氰酸酯組合物，能夠獲得伸長率為140%時之應力低於先前、伸長率高於先前且拉伸斷裂應力高於先前之硬化膜。進而，藉由使用本實施方式之聚異氰酸酯組合物，能夠獲得黏著力、硬化性及透明性優異之黏著性樹脂片材。

#### 【0014】

其次，以下對本實施方式之聚異氰酸酯組合物之各構成成分詳細進行說明。

#### 【0015】

##### < 聚異氰酸酯 >

聚異氰酸酯係一分子中具有來自二異氰酸酯及1種以上之上述聚酯多元醇之結構單元者。

#### 【0016】

本實施方式之聚異氰酸酯組合物於由二異氰酸酯以及聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)衍生之情形時，可為一分子中具有來自二異氰酸酯以及聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)之所有結構單元之聚異氰酸酯，亦可為一分子中具有來自二異氰酸酯及聚酯多元醇(A)之結構單元之聚異氰酸酯、與一分子中具有來自二異氰酸酯及聚酯多元醇(B)之結構單元之聚異氰酸酯之混合物。

#### 【0017】

聚異氰酸酯具有選自由脲基甲酸酯結構、脲二酮結構、亞胺基嗎二吡二酮結構、異氰尿酸酯結構、尿素結構、胺基甲酸酯結構、及縮二脲結

構所組成之群中之至少1種以上之結構。其中，較佳為具有選自由胺基甲酸酯結構、脲基甲酸酯結構、縮二脲結構、尿素結構、脲二酮結構、及異氰尿酸酯結構所組成之群中之至少1種結構，更佳為具有選自由胺基甲酸酯結構、脲基甲酸酯結構、縮二脲結構、尿素結構、及脲二酮結構所組成之群中之至少1種結構，進而較佳為具有選自由胺基甲酸酯結構、脲基甲酸酯結構、尿素結構、及脲二酮結構所組成之群中之至少1種結構，進而較佳為具有選自由胺基甲酸酯結構、脲基甲酸酯結構、及脲二酮結構所組成之群中之至少1種結構，進而較佳為具有選自由胺基甲酸酯結構、脲基甲酸酯結構、及脲二酮結構所組成之群中之至少1種結構，尤佳為具有胺基甲酸酯結構。

### 【0018】

#### [二異氰酸酯]

二異氰酸酯係選自由脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯所組成之群中之至少1種。

### 【0019】

作為脂肪族二異氰酸酯，例如，可例舉1,4-二異氰酸基丁烷、1,5-二異氰酸基戊烷、(2,6-二異氰酸基)己酸乙酯、1,6-二異氰酸基己烷(以下有時簡記為「HDI」)、1,9-二異氰酸基壬烷、1,12-二異氰酸基十二烷、2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二異氰酸基己烷等，但並未限定於以上。可單獨使用該等脂肪族二異氰酸酯，亦可將2種以上該等脂肪族二異氰酸酯組合使用。

### 【0020】

作為脂環族二異氰酸酯，例如，可例舉1,3-或1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(以下、有時簡記為「氫化XDI」)、1,3-或1,4-二異氰酸基環己烷、

3,5,5-三甲基1-異氰酸基-3-(異氰酸基甲基)環己烷(以下有時簡記為「IPDI」)、4-4'-二異氰酸基-二環己基甲烷(以下有時簡記為「氫化MDI」)、2,5-或2,6-二異氰酸基甲基降萘烷等，但並未限定於以上。可單獨使用1種該等脂環族二異氰酸酯，亦可將2種以上該等脂環族二異氰酸酯組合使用。

#### 【0021】

可單獨使用該等脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯之任一，亦可將2種以上脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯組合使用。

又，基於柔軟性觀點而言，脂環族二異氰酸酯相對於脂肪族二異氰酸酯之質量比較佳為0/100以上30/70以下。

#### 【0022】

其中，作為二異氰酸酯，較佳為1,4-二異氰酸基丁烷、HDI、1,5-五亞甲基二異氰酸酯(PDI)、1,7-二異氰酸基庚烷、1,8-二異氰酸基辛烷、IPDI、氫化XDI、或氫化MDI，更佳為HDI、PDI或IPDI，進而較佳為HDI或PDI，尤佳為HDI。

#### 【0023】

聚異氰酸酯之製造除上述二異氰酸酯以外，可進而使用以下所示之異氰酸酯單體。

(1)二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、1,5-萘二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯(TDI)、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)、間四甲基苯二甲基二異氰酸酯(TM XD I)等芳香族二異氰酸酯。

(2)4-異氰酸基甲基-1,8-八亞甲基二異氰酸酯(以下有時稱為「NTI」)、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯(以下有時稱為「HTI」)、雙(2-異

氰酸基乙基)2-異氰酸基戊二酸酯(以下有時稱為「GTI」、離胺酸三異氰酸酯(以下有時稱為「LTI」)等三異氰酸酯。

#### 【0024】

[聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)]

聚酯多元醇(A)係數量平均分子量為500以上之二官能聚酯多元醇(二醇)。

聚酯多元醇(B)係數量平均分子量為500以上之三官能以上之聚酯多元醇。

#### 【0025】

聚酯多元醇(A)之數量平均分子量為500以上，較佳為800以上，更佳為1500以上，進而較佳為1800以上。藉由使聚酯多元醇(A)之數量平均分子量為上述下限值以上，使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之硬度較低，柔軟性良好。

另一方面，聚酯多元醇(A)之數量平均分子量之上限值並無特別限定，例如，可設為12000，可設為10000，可設為8000，可設為7000，較佳為設為6000，更佳為設為5000，進而較佳為設為4500。

聚酯多元醇(A)之數量平均分子量Mn例如為利用GPC測定所得之基於聚苯乙烯之數量平均分子量。又，於將2種以上聚酯多元醇(A)混合來使用之情形時，算出其等之混合物之數量平均分子量來使用。

#### 【0026】

聚酯多元醇(B)之數量平均分子量為500以上，較佳為800以上。藉由使聚酯多元醇(B)之數量平均分子量為上述下限值以上，使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之硬度較低，柔軟性良好。

另一方面，聚酯多元醇(B)之數量平均分子量之上限值並無特別限定，例如，可設為12000，可設為10000，可設為8000，可設為6000，可設為4000，較佳為設為3500，更佳為設為3000，進而較佳為設為2500。

聚酯多元醇(B)之數量平均分子量 $M_n$ 例如為利用GPC測定所得之基於聚苯乙烯之數量平均分子量。又，於將2種以上聚酯多元醇(B)混合來使用之情形時，算出其等之混合物之數量平均分子量來使用。

#### 【0027】

作為聚酯多元醇(A)，例如可例舉以下(1)或(2)中之任一種聚酯多元醇等。

(1)藉由單獨之二元酸或2種以上二元酸之混合物、與單獨之二元醇或2種以上二元醇之混合物之縮合反應所得之聚酯多元醇。

(2)使 $\epsilon$ -己內酯藉由二元醇進行開環聚合所得之聚己內酯多元醇。

作為上述二元酸，例如，可例舉琥珀酸、己二酸、二聚酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸等羧酸等。

作為上述二元醇，例如，可例舉乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、環己二醇等。

#### 【0028】

其中，作為聚酯多元醇(A)，較佳為二官能聚己內酯多元醇。

#### 【0029】

作為市售之二官能聚己內酯多元醇，例如，可例舉Daicel公司製造之商品名「PLACCEL 210」(數量平均分子量1000，經值112.8 mgKOH/g，酸值0.09 mgKOH/g)、「PLACCEL 210CP」(數量平均分子量1000，經值

112.8 mgKOH/g，酸值0.16 mgKOH/g)、商品名「PLACCEL 212」(數量平均分子量1250，羥值90.8 mgKOH/g，酸值0.09 mgKOH/g)、商品名「PLACCEL 212CP」(數量平均分子量1250，羥值90.2 mgKOH/g，酸值0.14 mgKOH/g)、「PLACCEL 220」(數量平均分子量2000，羥值56.7 mgKOH/g，酸值0.06 mgKOH/g)、「PLACCEL 220CPB」(數量平均分子量2000，羥值57.2 mgKOH/g，酸值0.16 mgKOH/g)、「PLACCEL 220CPT」(數量平均分子量2000，羥值56.6 mgKOH/g，酸值0.02 mgKOH/g)、「PLACCEL 230」(數量平均分子量3000，羥值37.6 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g)、「PLACCEL 240(數量平均分子量4000，羥值28.5 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g)等。

作為二官能聚己內酯多元醇，基於耐水解性及聚異氰酸酯合成時之反應穩定性之觀點而言，較佳為使用酸值更低者。

### 【0030】

作為聚酯多元醇(B)，為三官能以上之聚酯多元醇即可，較佳為三官能以上10官能以下之聚酯多元醇，更佳為三官能以上7官能以下之聚酯多元醇，進而較佳為三官能以上5官能以下之聚酯多元醇，尤佳為三官能以上4官能以下之聚酯多元醇，最佳為三官能聚酯多元醇(三醇)。

### 【0031】

作為三官能聚酯多元醇(B)，例如可例舉以下(1)或(2)中之任一種聚酯多元醇等。

(1)藉由單獨之二元酸或2種以上二元酸之混合物、與單獨之三元醇或2種以上三元醇之混合物之縮合反應所得之聚酯多元醇。

(2)使 $\epsilon$ -己內酯藉由三元醇進行開環聚合所得之聚己內酯多元醇。

作為上述二元酸，例如，可例舉琥珀酸、己二酸、二聚酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸等羧酸等。

作為上述三元醇，例如，可例舉三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、2-羥甲基丙二醇、乙氧化三羥甲基丙烷等。

#### 【0032】

其中，作為三官能聚酯多元醇(B)，較佳為三官能聚己內酯多元醇。

#### 【0033】

作為市售之三官能聚己內酯多元醇，例如，可例舉Daicel公司製造之商品名「PLACCEL 305」(數量平均分子量550，羥值305.6 mgKOH/g，酸值0.50 mgKOH/g)、「PLACCEL 308」(數量平均分子量850，羥值195.3 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g)、「PLACCEL 309」(數量平均分子量900，羥值187.3 mgKOH/g，酸值0.20 mgKOH/g)、「PLACCEL 312」(數量平均分子量1250，羥值136.1 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g)、「PLACCEL 320」(數量平均分子量2000，羥值85.4 mgKOH/g，酸值0.29 mgKOH/g)等。

#### 【0034】

於本實施方式之聚異氰酸酯組合物中，相對於二異氰酸酯100質量份，聚酯多元醇(A)之含量(添加量)較佳為0.1質量份以上900質量份以下，更佳為0.5質量份以上800質量份以下，進而較佳為1質量份以上700質量份以下，進而更佳為1質量份以上600質量份以下。

藉由使聚酯多元醇(A)之含量為上述下限值以上，使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之硬度較低，柔軟性更好。又，能夠獲得黏著力

及硬化性更優異之黏著性樹脂片材。另一方面，藉由使聚酯多元醇(A)之含量為上述上限值以下，於聚異氰酸酯組合物之製造時可不發生凝膠化而維持液體狀態，伸長率及斷裂強度較高，且製成黏著性樹脂片材時之柔軟性更好。

聚酯多元醇(A)之含量例如可由聚異氰酸酯組合物之製造時之二異氰酸酯及聚酯多元醇(A)之調配量、以及所得之聚異氰酸酯組合物之產率而算出。

### 【0035】

於本實施方式之聚異氰酸酯組合物中，相對於二異氰酸酯100質量份，聚酯多元醇(B)之含量(添加量)較佳為0.1質量份以上900質量份以下，更佳為0.5質量份以上800質量份以下，進而較佳為1質量份以上700質量份以下，進而更佳為1質量份以上600質量份以下。

藉由使聚酯多元醇(B)之含量為上述下限值以上，使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之硬度較低，柔軟性更好。又，能夠獲得黏著力及硬化性更優異之黏著性樹脂片材。另一方面，藉由使聚酯多元醇(B)之含量為上述上限值以下，於聚異氰酸酯組合物之製造時可不發生凝膠化而維持液體狀態，且製成黏著性樹脂片材時之柔軟性更好。

聚酯多元醇(B)之含量例如可由聚異氰酸酯組合物之製造時之二異氰酸酯及聚酯多元醇(B)之調配量、以及所得之聚異氰酸酯組合物之產率而算出。

### 【0036】

<聚異氰酸酯組合物之製造方法>

聚異氰酸酯係使上述二異氰酸酯、與選自由聚酯多元醇(A)及聚酯多

元醇(B)所組成之群中之1種以上聚酯多元醇發生反應而得。以下有時將聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)合併僅稱為聚酯多元醇。

### 【0037】

於將聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)組合使用之情形時，聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)可分別單獨使用，或以混合物之形態使用。於以混合物之形態使用之情形時，可於與二異氰酸酯反應前混合，亦可於使各聚酯多元醇單獨與二異氰酸酯反應而製成聚異氰酸酯後混合。

即，作為聚異氰酸酯組合物之製造方法，例如可例舉以下方法等：使二異氰酸酯、聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)同時反應，獲得聚異氰酸酯組合物；將使二異氰酸酯與聚酯多元醇(A)反應所得者、與使二異氰酸酯與聚酯多元醇(B)反應所得者加以混合，獲得聚異氰酸酯組合物；使二異氰酸酯與聚酯多元醇(A)或聚酯多元醇(B)反應後，使殘留之聚酯多元醇進一步反應，獲得聚異氰酸酯組合物。

### 【0038】

反應時，二異氰酸酯之異氰酸基相對於聚酯多元醇(A)及聚酯多元醇(B)之羥基之莫耳比(異氰酸基/羥基之莫耳比)為1.5以上30以下，較佳為2.0以上25以下，更佳為2.1以上23以下，進而較佳為2.2以上20以下，進而較佳為2.3以上20.0以下，進而較佳為2.4以上20.0以下，進而較佳為2.5以上20.0以下，最佳為2.52以上20.0以下。

### 【0039】

聚酯多元醇與二異氰酸酯之反應係以如下方式進行。反應溫度通常為室溫(23°C左右)以上200°C以下，較佳為60°C以上180°C以下，較佳為60°C以上170°C以下。若反應溫度為上述下限值以上，則反應時間變得更

短，另一方面，若反應溫度為上述上限值以下，則能夠進一步避免不希望之由副反應所導致之聚異氰酸酯之黏度上升及凝膠化，亦能夠進一步避免生成之聚異氰酸酯之著色。

#### 【0040】

反應可於無溶劑之狀態下進行，亦可使用對異氰酸基惰性之任意溶劑進行。又，為了促進異氰酸基與羥基之反應，可視需要使用公知之觸媒。

#### 【0041】

<聚異氰酸酯組合物之物性>

本實施方式之聚異氰酸酯組合物之異氰酸基含有率(NCO基含有率)於實質上不包含溶劑或二異氰酸酯之狀態下，相對於聚異氰酸酯組合物之總質量，較佳為1.0質量%以上8.7質量%以下，更佳為1.5質量%以上8.6質量%以下，進而較佳為2.0質量%以上8.5質量%以下，進而較佳為2.5質量%以上8.5質量%以下，進而較佳為2.7質量%以上8.5質量%以下，尤佳為2.9質量%以上8.5質量%以下。

NCO基含有率例如可藉由使聚異氰酸酯組合物之異氰酸基與過量之胺(二丁胺等)發生反應，使用鹽酸等酸對殘留之胺進行反滴定而求出。

#### 【0042】

本實施方式之聚異氰酸酯組合物之平均異氰酸基官能基數基於提昇黏著性樹脂組合物之硬化性及柔軟性之方面而言，較佳為2.0以上6.0以下，更佳為2.1以上5.9以下。

本實施方式之聚異氰酸酯組合物之平均異氰酸基官能基數可使用下述實施例中記載之方法進行測定。

**【0043】**

本實施方式之聚異氰酸酯組合物於用乙酸丁酯或乙酸乙酯等溶劑稀釋之情形時，基於調配等處理性之觀點而言，較佳為於23℃下為液體。

**【0044】****《硬化膜1》**

本實施方式之硬化膜1係使上述聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成。

**【0045】**

本實施方式之硬化膜1之硬度較低，柔軟性及透明性良好。

**【0046】**

本實施方式之硬化膜1例如可藉由以下而製造：將上述聚異氰酸酯組合物視需要用溶劑稀釋或溶解，使用塗佈機等塗敷於被黏著體上，視需要進行乾燥，並藉由熱進行硬化。

**【0047】**

於本實施方式之硬化膜1為僅將上述聚異氰酸酯組合物塗敷於玻璃上並於23℃、65%濕度環境下保管168小時後，藉由空氣中之水分與上述聚異氰酸酯組合物之反應而形成之膜厚為40 μm之硬化膜之情形時，23℃環境下之上述硬化膜之柯尼希硬度為60次以下，較佳為59次以下，更佳為58次以下。藉由使柯尼希硬度為上述上限值以下，硬度較低，柔軟性更優異。另一方面，上述硬化膜之柯尼希硬度之下限值並無特別限定，例如，可設為3次，可設為4次，亦可設為5次。

**【0048】**

於本實施方式之硬化膜1為僅將上述聚異氰酸酯組合物塗敷於玻璃上並於23℃、65%濕度環境下保管168小時後，藉由空氣中之水分與上述聚

異氰酸酯組合物之反應而形成之膜厚為40  $\mu\text{m}$ 之硬化膜之情形時，於將上述硬化膜貼附於霧度值為0.1%之玻璃上之狀態下藉由霧度計測定之霧度值較佳為3.0%以下，更佳為2.9%以下，進而較佳為2.8%以下。藉由使上述硬化膜之霧度值為上述上限值以下，透明性更優異。另一方面，上述硬化膜之霧度值之下限值並無特別限定，越接近0.0%越好，例如可設為0.0%，亦可設為0.05%。

#### 【0049】

##### 《硬化膜2》

上述聚異氰酸酯組合物亦可用作樹脂組合物之硬化劑成分。即，本實施方式之硬化膜2係使包含上述聚異氰酸酯組合物及多元醇(較佳為丙烯酸多元醇)之樹脂組合物硬化而成。上述硬化膜2例如可作為黏著劑層發揮功能。

#### 【0050】

於上述樹脂組合物中，相對於多元醇100質量份，上述聚異氰酸酯組合物之含量較佳為0.01質量份以上200質量份以下，更佳為0.05質量份以上190質量份以下，進而較佳為0.10質量份以上180質量份以下。

#### 【0051】

於上述樹脂組合物中，聚異氰酸酯組合物之異氰酸基相對於多元醇之羥基之莫耳比NCO/OH可根據所需之樹脂膜之物性決定，通常為0.01以上50以下。

#### 【0052】

於本實施方式之硬化膜2為使樹脂組合物於90 $^{\circ}\text{C}$ 下硬化30分鐘，並將其於23 $^{\circ}\text{C}$ 、65%濕度環境下保管168小時後形成之膜厚為40  $\mu\text{m}$ 之硬化膜

之情形時，較佳為以夾具距離為20 mm之方式將試驗片置於拉伸試驗機並以速度20 mm/分鐘測定之拉伸試驗中之伸長率為140%以上，伸長率為140%時之應力為25.0 MPa以下，且拉伸斷裂應力為上述伸長率為140%時之應力之1.2倍以上，上述樹脂組合物以上述聚異氰酸酯組合物之異氰酸基相對於上述多元醇之羥基之莫耳比NCO/OH為1之方式，包含上述聚異氰酸酯組合物及多元醇，上述多元醇之玻璃轉移溫度為0°C以上100°C以下，羥值為10 mgKOH/g以上400 mgKOH/g以下，且重量平均分子量為 $5.0 \times 10^3$ 以上 $2.0 \times 10^5$ 以下，上述試驗片係將上述硬化膜切割成寬度10 mm、長度100 mm而成。

#### 【0053】

又，上述伸長率較佳為140%以上，更佳為145%以上，進而較佳為150%以上，尤佳為155%以上，最佳為160%以上。另一方面，上述伸長率之上限例如可設為5000%。

#### 【0054】

又，上述伸長率為140%時之應力較佳為25.0 MPa以下，更佳為24.0 MPa以下，進而較佳為23.0 MPa以下。另一方面，上述之上述伸長率為140%時之應力之下限例如可設為0.01 MPa。

#### 【0055】

又，拉伸斷裂應力較佳為上述伸長率為140%時之應力之1.2倍以上，更佳為1.3倍以上，進而更佳為1.4倍以上，進而較佳為1.5倍以上，進而更佳為1.6倍，尤佳為1.7倍。另一方面，拉伸斷裂應力相對於上述伸長率為140%時之應力之比之上限例如可設為30倍。

藉由使上述伸長率為上述下限值以上，使上述伸長率為140%時之應

力為上述上限值以下，且使拉伸斷裂應力相對於上述伸長率為140%時之應力之比為上述下限值以上，硬化膜2之對被黏著體之追隨性、柔軟性、耐彎曲性、耐衝擊性、及耐久性更優異。

### 【0056】

《黏著性樹脂組合物》

本實施方式之黏著性樹脂組合物包含上述聚異氰酸酯組合物、及玻璃轉移溫度為0.0℃以下之含有交聯性官能基之聚合物。

### 【0057】

本實施方式之黏著性樹脂組合物藉由包含上述聚異氰酸酯組合物，可形成柔軟性高於先前之黏著劑層，能夠獲得黏著力、保持力、硬化性、透明性、耐彎曲性、階差追隨性、耐衝擊性、及耐久性優異之黏著性樹脂片材。

### 【0058】

其次，以下對本實施方式之黏著性樹脂組合物所包含之各成分詳細進行說明。

### 【0059】

<含有交聯性官能基之聚合物>

含有交聯性官能基之聚合物之玻璃轉移溫度為0.0℃以下，較佳為-75.0℃以上0.0℃以下，更佳為-75.0℃以上-5.0℃以下，進而較佳為-75.0℃以上-7.0℃以下，尤佳為-75.0℃以上-10.0℃以下。藉由使含有交聯性官能基之聚合物之玻璃轉移溫度T<sub>g</sub>處於上述範圍內，黏著性樹脂組合物之硬化物之黏著力有變得更優異之趨勢。含有交聯性官能基之聚合物之玻璃轉移溫度例如可使用以下值，該值係對於使溶解或分散有含有交聯性官

能基之聚合物之溶液中之有機溶劑及水分於減壓下飛散後進行真空乾燥所得者，使用示差掃描熱量(DSC)測定裝置，於升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之條件下進行測定所得。

### 【0060】

含有交聯性官能基之聚合物之重量平均分子量 $M_w$ 較佳為 $1.0 \times 10^5$ 以上 $5.0 \times 10^6$ 以下，更佳為 $1.5 \times 10^5$ 以上 $4.0 \times 10^6$ 以下，進而較佳為 $2.0 \times 10^5$ 以上 $3.0 \times 10^6$ 以下，尤佳為 $2.5 \times 10^5$ 以上 $2.5 \times 10^6$ 以下。藉由使含有交聯性官能基之聚合物之重量平均分子量處於上述範圍內，黏著性樹脂組合物之硬化物之黏著力、保持力、柔軟性、耐彎曲性、階差追隨性、耐衝擊性、及耐久性有變得更優異之趨勢。多元醇之重量平均分子量 $M_w$ 例如可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

### 【0061】

作為含有交聯性官能基之聚合物，為含有可與上述聚異氰酸酯組合物之異氰酸基發生反應之交聯性官能基之聚合物即可。作為交聯性官能基，例如可例舉羥基、硫醇基、胺基、環氧基、氧雜環丁基、羧基、乙烯基、胺基等，其中，較佳為羥基、環氧基、羧基、乙烯基、或胺基，更佳為羥基、環氧基、氧雜環丁基、羧基、或胺基，進而較佳為羥基、羧基、胺基，尤佳為羥基。即，作為含有交聯性官能基之聚合物，較佳為多元醇。

作為含有交聯性官能基之聚合物，具體而言，例如可例舉脂肪族羥多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、環氧樹脂、含氟多元醇、丙烯酸系聚合物、胺基甲酸酯系聚合物等。

其中，作為含有交聯性官能基之聚合物，較佳為丙烯酸系聚合物或

胺基甲酸酯系聚合物。

### 【0062】

[脂肪族烴多元醇]

作為上述脂肪族烴多元醇，例如可例舉末端烴基化聚丁二烯或其氫化物等。

### 【0063】

[聚醚多元醇]

作為上述聚醚多元醇，例如可例舉使用以下(1)~(3)中之任一種方法等所得者。

(1)使單獨之環氧烷或環氧烷之混合物加成於單獨之多元醇或多元醇之混合物所得之聚醚多元醇或聚四亞甲基醚二醇。

(2)使多官能化合物與環氧烷反應所得之聚醚多元醇。

(3)以(1)或(2)中所得之聚醚多元醇作為介質，使丙烯醯胺等聚合所得之所謂聚合物多元醇。

作為上述多元醇，例如可例舉甘油或丙二醇等。

作為上述環氧烷，例如可例舉環氧乙烷、環氧丙烷等。

作為上述多官能化合物，例如可例舉乙二胺、乙醇胺等。

### 【0064】

[聚酯多元醇]

作為上述聚酯多元醇，例如可例舉以下(1)或(2)中之任一種聚酯多元醇。

(1)藉由單獨之二元酸或2種以上二元酸之混合物、與單獨之多元醇或2種以上多元醇之混合物之縮合反應所得之聚酯多元醇樹脂。

(2)使 $\epsilon$ -己內酯藉由多元醇進行開環聚合所得之聚己內酯多元醇。

作為上述二元酸，例如，可例舉琥珀酸、己二酸、二聚酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸等羧酸等。

作為上述多元醇，例如，可例舉乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、環己二醇、三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、2-羥甲基丙二醇、乙氧化三羥甲基丙烷等。

### 【0065】

#### [環氧樹脂]

作為上述環氧樹脂，例如，可例舉酚醛清漆型環氧樹脂、 $\beta$ -甲基表氯醇型環氧樹脂、環狀環氧乙烷型環氧樹脂、縮水甘油醚型環氧樹脂、二醇醚型環氧樹脂、環氧型脂肪族不飽和化合物、環氧化脂肪酸酯、酯型多元羧酸、胺基縮水甘油基型環氧樹脂、鹵化型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂等環氧樹脂、及使該等環氧樹脂藉由胺基化合物、聚醯胺化合物等改性所得之樹脂等。

### 【0066】

#### [含氟多元醇]

作為上述含氟多元醇，例如，可例舉參考文獻1(日本專利特開昭57-34107號公報)、參考文獻2(日本專利特開昭61-275311號公報)等中揭示之氟烯烴、環己基乙烯基醚、羥烷基乙烯基醚、單羧酸乙烯酯等共聚物等。

### 【0067】

#### [丙烯酸系聚合物]

上述丙烯酸系聚合物包含1種以上之具有交聯性官能基之聚合性(甲

基)丙烯酸單體單元。作為交聯性官能基，較佳為包含羥基、羧基、環氧基、或乙炔基，更佳為包含羥基或羧基，進而較佳為包含羥基。

丙烯酸系聚合物可單獨包含交聯性官能基，亦可組合包含2種以上不同種類之交聯性官能基。即，丙烯酸系聚合物可為使具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體單獨聚合而成者，亦可為使2種以上具有不同種類之交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體組合共聚而成者。

丙烯酸系聚合物除具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體單元以外，可包含1種以上不具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體單元。

即，丙烯酸系聚合物係藉由使1種以上具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體聚合而得，或者藉由使1種以上具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體與1種以上不具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體共聚而得。

#### 【0068】

丙烯酸系聚合物較佳為除具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體單元以外，包含1種以上酯基末端之碳數為1以上18以下之(甲基)丙烯酸酯單體單元。

即，丙烯酸系聚合物可為使1種以上具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體與1種以上酯基末端之碳數為1以上18以下之(甲基)丙烯酸酯單體共聚而成者。(甲基)丙烯酸酯單體可具有交聯性官能基，亦可不具有交聯性官能基，較佳為不具有交聯性官能基。

#### 【0069】

作為(甲基)丙烯酸酯單體所具有之酯基末端之碳數，較佳為1以上18以下。

**【0070】**

作為上述具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體，例如可例舉以下(i)~(v)所示者。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

(i)丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基丙酯、丙烯酸-2-羥基丁酯、丙烯酸-4-羥基丁酯、丙烯酸-6-羥基己酯、丙烯酸-8-羥基辛酯等具有羥基之丙烯酸酯類。

(ii)甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丁酯、甲基丙烯酸-4-羥基丁酯、甲基丙烯酸-6-羥基己酯、甲基丙烯酸-8-羥基辛酯等具有羥基之甲基丙烯酸酯類。

(iii)甘油之丙烯酸單酯或甲基丙烯酸單酯、三羥甲基丙烷之丙烯酸單酯或甲基丙烯酸單酯等具有多元羥基之(甲基)丙烯酸酯類。

(iv)丙烯酸、甲基丙烯酸等不飽和羧酸。

(v)甲基丙烯酸縮水甘油酯等具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯類。

**【0071】**

作為酯基末端之碳數為1以上18以下之(甲基)丙烯酸酯單體，例如，可例舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯((甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲

基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸環己酯等(甲基)丙烯酸酯類等。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

#### 【0072】

丙烯酸系聚合物除具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體單元以外，可進而包含除上述(甲基)丙烯酸酯單體以外之其他單體單元。

即，丙烯酸系聚合物係藉由使1種以上具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體聚合而得，或者藉由使1種以上具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體與1種以上其他單體共聚而得。其他單體可具有交聯性官能基，亦可不具有交聯性官能基，較佳為不具有交聯性官能基。

#### 【0073】

作為其他單體，例如可例舉以下(i)~(ii)所示者等。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

(i)(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、二甲胺基丙基丙烯醯胺等不飽和醯胺。

(ii)苯乙烯、乙基基甲苯、乙酸乙基酯、(甲基)丙烯腈、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺、丙烯醯味啉、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯。

#### 【0074】

進而，作為可與上述具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸系單體共聚之其他單體，可使用日本專利特開平1-261409號公報(參考文獻3)及

日本專利特開平3-006273號公報(參考文獻4)等中揭示之聚合性紫外線穩定性單體。

#### 【0075】

作為上述聚合性紫外線穩定性單體，具體而言，例如可例舉4-(甲基)丙烯醯氧基-2、2、6、6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯醯基胺基-2、2、6、6-四甲基哌啶、1-巴豆醯基-4-巴豆醯氧基-2、2、6、6-四甲基哌啶、2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)二苯甲酮等。

#### 【0076】

例如，藉由使上述單體成分於公知之過氧化物或偶氮化合物等自由基聚合起始劑之存在下進行溶液聚合，並視需要用有機溶劑等稀釋，能夠獲得丙烯酸系聚合物。

#### 【0077】

於獲得水系基質之丙烯酸系聚合物之情形時，可藉由使烯烴性不飽和化合物進行溶液聚合而轉化成水層之方法、或乳化聚合等公知之方法而製造。於該情形時，藉由使用胺或氨中和含有丙烯酸、甲基丙烯酸等羧酸之單體或含磺酸單體等之酸性部分，可賦予水溶性或水分散性。

#### 【0078】

[與硬化劑成分之含量比]

於本實施方式之黏著性樹脂組合物中，相對於含有交聯性官能基之聚合物100質量份，上述聚異氰酸酯組合物之含量較佳為0.01質量份以上20.00質量份以下，更佳為0.03質量份以上15.00質量份以下，進而較佳為0.05質量份以上13.0質量份以下。

#### 【0079】

### <其他成分>

本實施方式之黏著性樹脂組合物可進而包含其他添加劑。

作為其他添加劑，例如，可例舉可與含有交聯性官能基之聚合物發生反應之除聚異氰酸酯組合物以外之硬化劑、硬化觸媒、溶劑、顏料類(體質顏料、著色顏料、金屬顏料等)、黏著賦予樹脂、光聚合起始劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、自由基穩定劑、抑制烘烤步驟時之著色之抗黃變劑、塗面調整劑、流動調整劑、顏料分散劑、消泡劑、增黏劑、造膜助劑等。

#### 【0080】

作為上述硬化劑，例如，可例舉三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、含環氧基化合物或樹脂、含羧基化合物或樹脂、酸酐、含烷氧基矽烷基化合物或樹脂、醯肼化合物等。

#### 【0081】

作為上述硬化觸媒，可為鹼性化合物，亦可為路易斯酸性化合物。

作為上述鹼性化合物，例如，可例舉金屬氫氧化物、金屬烷氧化物、金屬羧酸鹽、乙醯丙酮金屬鹽、鎘鹽之氫氧化物、羧酸鎘鹽、鎘鹽之鹵化物、活性亞甲基系化合物之金屬鹽、活性亞甲基系化合物之鎘鹽、胺基矽烷類、胺類、膦類等。作為上述鎘鹽，較佳為銨鹽、鎘鹽或銻鹽。

作為上述路易斯酸性化合物，例如可例舉有機錫化合物、有機鋅化合物、有機鈦化合物、有機鋳化合物等。

#### 【0082】

作為上述溶劑，例如，可例舉1-甲基吡咯啉酮、乙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二

醇單甲醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚(DPDM)、丙二醇二甲醚、甲基乙基酮、丙酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙醇、甲醇、異丙醇、1-丙醇、異丁醇、1-丁醇、第三丁醇、2-乙基己醇、環己醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、戊烷、異戊烷、己烷、異己烷、環己烷、溶劑石腦油、礦油精等。該等溶劑可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

### 【0083】

又，作為顏料類(體質顏料、著色顏料、金屬顏料等)、紫外線吸收劑、光穩定劑、自由基穩定劑、抑制烘烤步驟時之著色之抗黃變劑、塗面調整劑、流動調整劑、顏料分散劑、消泡劑、增黏劑及造膜助劑，可適當選擇公知者來使用。

### 【0084】

<黏著性樹脂組合物之製造方法>

黏著性樹脂組合物可藉由先前公知之方法製造。例如，可使用利用班布里混合機、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、雙向捏合機、多螺桿擠出機等普通混合機之熔融混練方法，使各成分溶解或分散混合後藉由塗佈機等塗敷於劃痕膜後加熱去除溶劑之方法等。

### 【0085】

為了實現輕量化、柔軟化、密接性之提昇效果，本實施方式之黏著性樹脂組合物可發泡。作為發泡方法，有化學方法、物理方法、熱膨脹型微球之使用等。分別可藉由無機系發泡劑或有機系發泡劑等化學發泡劑或

物理發泡劑等之添加、或者熱膨脹型微球之添加等，使氣泡分佈於材料內部。

#### 【0086】

又，藉由添加中空填料(已膨脹球)，可實現輕量化、柔軟化、密接性之提昇。

#### 【0087】

為了調整黏著力，本實施方式之黏著性樹脂組合物可添加黏著賦予樹脂。作為黏著賦予樹脂，例如，可例舉松香系黏著賦予樹脂、萜烯系黏著賦予樹脂、石油系黏著賦予樹脂、苯乙烯系黏著賦予樹脂等。該等黏著賦予樹脂可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。又，黏著賦予樹脂之軟化點較佳為90℃以上160℃以下。

#### 【0088】

##### 《黏著性樹脂片材》

本實施方式之黏著性樹脂片材係使上述黏著性樹脂組合物藉由熱或光發生硬化而成。

本實施方式之黏著性樹脂片材之黏著性、耐彎曲性、保持力、硬化性、階差追隨性、耐衝擊性、耐久性、及透明性優異。

#### 【0089】

作為本實施方式之黏著性樹脂片材(黏著劑層)之厚度，可根據使用之用途適當決定，較佳為1 μm以上1000 μm以下，更佳為2 μm以上900 μm以下，進而較佳為3 μm以上800 μm以下，尤佳為5 μm以上700 μm以下。

#### 【0090】

本實施方式之黏著性樹脂片材例如可藉由將黏著性樹脂組合物塗敷

於基材上，視需要進行乾燥，其後進行硬化而製造。

作為將黏著性樹脂組合物塗敷於基材上之方法，例如，可例舉使用塗敷器、輥式塗佈機、刮刀塗佈機、凹版塗佈機等塗佈之方法。於上述塗敷後進行乾燥之情形時，例如，可例舉將所得之積層體置於乾燥機等，例如於50℃以上150℃以下之溫度下乾燥1分鐘以上30分鐘以下之加熱乾燥方法。或者，作為其他乾燥方法，例如可例舉自然乾燥、熱風乾燥、紅外線乾燥等。

### 【0091】

作為基材，並無特別限定，例如，可例示：高級紙、塗料紙、光塗料紙、熱敏紙、噴墨紙等紙；織布、不織布等布；聚氯乙烯、合成紙、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丙烯、聚乙烯、三乙酸纖維素、二乙酸纖維素、聚苯乙烯、聚碳酸酯、尼龍、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚醯亞胺等樹脂膜；多孔質聚丙烯膜等多孔質樹脂膜；對PET、聚烯烴等進行鋁等之金屬蒸鍍所得之蒸鍍膜；金屬箔等。作為基材，可為表面實施剝離處理者。

### 【0092】

作為硬化時之加熱溫度，可設為70℃以上160℃以下，可設為75℃以上155℃以下，亦可設為80℃以上150℃以下。

### 【0093】

關於本實施方式之黏著性樹脂片材，凝膠分率較佳為20.0質量%以上99.9質量%以下，更佳為25.0質量%以上99.9質量%以下，進而較佳為30.0質量%以上99.9質量%以下，尤佳為32.0質量%以上99.9質量%以下，最佳為35.0質量%以上99.9質量%以下，上述凝膠分率係藉由對於自具備

厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著性樹脂片材之積層體剝離上述經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜所得之上述黏著性樹脂片材，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天後，用網狀片材包裹，於乙酸乙酯中於23 $^{\circ}\text{C}$ 下浸漬1週，取出後，於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥2小時而算出，該厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著性樹脂片材係將上述黏著性樹脂組合物塗敷於厚度38  $\mu\text{m}$ 之經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜上，於135 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘使其硬化後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天所得。藉由使凝膠分率為上述下限值以上，黏著力、保持力、耐久性、耐彎曲性、及硬化性更優異。

再者，此處所說之凝膠分率係浸漬於乙酸乙酯後進行乾燥之上述黏著性樹脂片材之質量相對於浸漬於乙酸乙酯前之上述黏著性樹脂片材之質量之百分率。

#### 【0094】

關於本實施方式之黏著性樹脂片材，180度剝離黏著力較佳為0.05 N/20 mm以上65.00 N/20 mm以下，更佳為0.05 N/20 mm以上64.50 N/20 mm以下，進而較佳為0.05 N/20 mm以上64.00 N/20 mm以下，尤佳為0.05 N/20 mm以上63.50 N/20 mm以下，最佳為0.05 N/20 mm以上63.00 N/20 mm以下，該180度剝離黏著力係將具備厚度50  $\mu\text{m}$ 、寬度20 mm及長度100 mm之黏著性樹脂片材之積層體貼附於作為被黏著體之SUS304BA板上，使用2 kg輥進行1次往復壓接，於23 $^{\circ}\text{C}$ 下固化30分鐘後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 下以300 mm/分鐘之速度測得，該厚度50  $\mu\text{m}$ 、寬度20 mm及長度100 mm之黏著性樹脂片材係將上述黏著性樹脂組合物塗敷於厚度25  $\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯膜上，於135 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘使其硬化後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天所得。藉由使180度剝離黏著力為上述下限值以上，黏著力

更優異。

### 【0095】

關於本實施方式之黏著性樹脂片材，將厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著性樹脂片材貼合於霧度值為0.1%之玻璃上並藉由霧度計測定之霧度值較佳為2.0%以下，更佳為1.8%以下，進而較佳為1.6%以下，尤佳為1.3%以下，最佳為1.0%以下，該厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著性樹脂片材係將上述黏著性樹脂組合物塗敷於厚度38  $\mu\text{m}$ 之經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜上，於135 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘使其硬化後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天，自上述經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜剝離所得。藉由使霧度值為上述上限值以下，透明性更優異。另一方面，上述黏著性樹脂片材之霧度值之下限值並無特別限定，越接近0.0%越好，例如可設為0.0%，亦可設為0.05%。

### 【0096】

#### 《積層膜》

本實施方式之積層膜係膜基材積層於上述黏著性樹脂片材之至少一個面而成。

本實施方式之積層膜適合用於光學構件，尤其是適合用於光學用途中之貼附於金屬薄膜或金屬電極之用途。作為金屬薄膜，可例舉包含金屬、金屬氧化物或其等之混合物之薄膜，並無特別限定，例如可例舉ITO(氧化銻錫)、ZnO、SnO、CTO(氧化鎘錫)之薄膜。金屬薄膜之厚度並無特別限定，為10~200 nm左右。通常ITO等之金屬薄膜例如設置於聚對苯二甲酸乙二酯膜(PET膜)等透明塑膠膜基材上，用作透明導電性膜。於將本實施方式之積層膜貼附於金屬薄膜時，較佳為將黏著性樹脂片材側之表面貼附於金屬薄膜。

**【0097】**

又，作為上述金屬電極，為包含金屬、金屬氧化物或其等之混合物之電極即可，並無特別限定，例如可例舉ITO、銀、銅、CNT(奈米碳管)之電極。

**【0098】**

作為本實施方式之積層膜之具體用途之一例，可例舉觸控面板。觸控面板用黏著片材例如用於在靜電電容方式之觸控面板之製造中，將設置有ITO等之金屬薄膜之透明導電膜與聚甲基丙烯酸甲酯樹脂(PMMA)板、硬塗膜、玻璃鏡片等貼合。上述觸控面板並無特別限定，例如可用於行動電話、平板電腦、攜帶型資訊終端等。

**【0099】**

又，作為本實施方式之積層膜之膜基材，可使用光學構件。於該情形時，可藉由將上述黏著性樹脂組合物直接塗佈於光學構件，並乾燥去除聚合溶劑等，而獲得黏著性樹脂片材形成於光學構件之黏著型光學構件。或者，可將經剝離處理之形成於隔片之黏著性樹脂片材適當轉印於光學構件，而獲得黏著型光學構件。

**【0100】**

再者，上述黏著型光學構件之製作時所使用之經剝離處理之片材可直接用作黏著型光學構件之隔片，可於步驟方面簡化。

**【0101】**

又，於上述黏著型光學構件中，黏著劑層之形成時，可於光學構件之表面形成固定層，或實施電暈處理、電漿處理等各種易接著處理後，形成黏著劑層。又，黏著劑層之表面可進行易接著處理。

**【0102】**

上述黏著型光學構件可藉由使用透明導電性膜作為光學構件，而用作帶黏著劑層之透明導電性膜。透明導電性膜於透明塑膠膜基材之一面，具有作為透明導電性薄膜之上述ITO等之金屬薄膜。於透明塑膠膜基材之另一面，具有本實施方式之積層膜。於透明塑膠膜基材上，可經由底塗層設置透明導電性薄膜。再者，底塗層可設置複數層。於透明塑膠膜基材與黏著性樹脂片材之間可設置低聚物移動防止層。

**【0103】**

作為上述透明塑膠膜基材，並無特別限制，可使用具有透明性之各種塑膠膜。該塑膠膜可由1層膜形成。例如，作為其材料，可例舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯系樹脂、乙酸酯系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚氯乙烯系樹脂、聚偏二氯乙烯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚乙烯醇系樹脂、聚芳酯系樹脂、聚苯硫醚系樹脂、三乙醯纖維素系樹脂等。該等之中，尤佳為聚酯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂及聚醚砜系樹脂。上述膜基材之厚度較佳為15~200 μm。

**【0104】**

上述膜基材其表面可預先實施濺鍍、電暈放電、火焰、紫外線照射、電子束照射、化學處理、氧化等蝕刻處理或底塗處理，而提昇其上設置之透明導電性薄膜或底塗層與上述膜基材之密接性。又，於設置透明導電性薄膜或底塗層前，可視需要藉由溶劑清洗或超音波清洗等進行除塵、潔淨化。

**【0105】**

上述透明導電性薄膜之構成材料、厚度並無特別限定，如上述金屬薄膜中所例示。底塗層可由無機物、有機物或無機物與有機物之混合物形成。例如，作為無機物，可例舉NaF(1.3)、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (1.35)、LiF(1.36)、 $\text{MgF}_2$ (1.38)、 $\text{CaF}_2$ (1.4)、 $\text{BaF}_2$ (1.3)、 $\text{SiO}_2$ (1.46)、 $\text{LaF}_3$ (1.55)、 $\text{CeF}_3$ (1.63)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.63)等無機物[上述各材料之()內之數值係光之折射率]。該等之中，較佳為 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等，尤佳為 $\text{SiO}_2$ 。除上述以外，可使用相對於氧化銻包含氧化銻10~40重量份左右、氧化錫0~20重量份左右之複合氧化物。

#### 【0106】

又，作為有機物，可例舉丙烯酸樹脂、聚胺酯樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、矽氧烷系聚合物、有機矽烷縮合物等。該等有機物至少使用1種。作為有機物，尤其是使用包含三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂及有機矽烷縮合物之混合物之熱硬化型樹脂較理想。

#### 【0107】

底塗層之厚度並無特別限制，基於光學設計、防止低聚物自上述膜基材產生之效果之方面而言，通常為1~300 nm左右，較佳為5~300 nm。

#### 【0108】

上述帶黏著劑層之透明導電性膜可用於觸控面板或液晶顯示器、有機EL(electroluminescence，電致發光)顯示器等各種裝置之形成等。尤其是適合用作觸控面板用電極板。觸控面板適合用於各種檢測方式(例如電阻膜方式、靜電電容方式等)。

#### 【0109】

關於靜電電容方式之觸控面板，通常具備具有規定之圖案形狀之透明導電性薄膜之透明導電性膜形成於顯示器顯示部之整個面。上述帶黏著劑層之透明導電性膜以黏著劑層與圖案化之透明導電性薄膜面對面之方式適當積層。

#### 【0110】

又，上述黏著型光學構件可藉由使用圖像顯示裝置用之光學膜作為光學構件，而用作帶黏著劑層之光學膜。

#### 【0111】

作為光學膜，可使用液晶顯示裝置、有機EL顯示裝置等圖像顯示裝置之形成中所使用者，其種類並無特別限制。例如，作為光學膜，可例舉偏光板。偏光板一般使用於偏光元件之一個面或兩個面具有透明保護膜者。

#### [實施例]

#### 【0112】

以下基於實施例及比較例對本實施方式更詳細地進行說明，但本實施方式完全不受以下實施例限定。

#### 【0113】

#### <試驗項目>

對於實施例及比較例中製造之聚異氰酸酯組合物，按照以下所示之方法，進行各物性之測定及各評價。

#### 【0114】

#### [物性1]

(異氰酸基含有率)

首先，準確稱量2 g以上3 g以下之測定試樣(W g)置於燒瓶中。其次，添加甲苯20 mL，使測定試樣溶解。其次，添加2當量濃度之二正丁胺之甲苯溶液20 mL，混合後，於室溫下放置15分鐘。其次，添加異丙醇70 mL並混合。其次，將該液藉由1當量濃度之鹽酸溶液(因子F)滴定於指示劑。將所得之滴定值設為V2 mL。其次，於無聚異氰酸酯試樣之情形時，將所得之滴定值設為V1 ml。其次，由下述式算出聚異氰酸酯組合物之異氰酸基含有率(NCO%)(質量%)。再者，NCO%採用於不包含溶劑之狀態下算出之值。

**【0115】**

$$\text{異氰酸基含有率(質量\%)} = (V1 - V2) \times F \times 42 / (W \times 1000) \times 100$$

**【0116】**

[物性2]

(數量平均分子量及重量平均分子量)

數量平均分子量及重量平均分子量係藉由使用下述裝置之凝膠滲透層析法(GPC)測定所得之基於聚苯乙烯之數量平均分子量及重量平均分子量。

**【0117】**

(測定條件)

裝置：Tosoh(股)製造、HLC-802A

管柱：Tosoh(股)製造、G1000HXL×1根

G2000HXL×1根

G3000HXL×1根

載體：四氫呋喃

檢測方法：示差折射計

**【0118】**

[物性3]

(平均異氰酸基官能基數)

聚異氰酸酯組合物之平均異氰酸基官能基數(平均NCO數)係藉由下述式求出。再者，式中，「Mn」意指數量平均分子量，使用上述「物性2」中測定之值。「NCO%」使用上述「物性1」中算出之值。

**【0119】**

平均異氰酸基官能基數 =  $(Mn \times NCO\% \times 0.01) / 42$

**【0120】**

[物性4]

(玻璃轉移溫度Tg)

樹脂組合物製作用多元醇及含有交聯性官能基之聚合物之玻璃轉移溫度係使用以下值，該值係對於使丙烯酸多元醇溶液或含有交聯性官能基之聚合物溶液中之有機溶劑及水分於減壓下飛散後進行真空乾燥所得者，使用示差掃描熱量(DSC)測定裝置於升溫速度5°C/分鐘之條件下進行測定所得。

**【0121】**

[由聚異氰酸酯組合物單獨構成之硬化膜1之製作]

將各聚異氰酸酯組合物使用塗敷器塗敷於剝離膜上，於23°C、65%濕度環境下保管168小時後，獲得膜厚為40 μm之硬化膜。

**【0122】**

[評價1]

(硬化膜之柔軟性)

對於硬化膜，藉由柯尼希硬度計(BYK Gardner公司之Pendulum hardness tester)測定於23℃環境下之柯尼希硬度(次)。將柯尼希硬度為60次以下者評價為硬度較低、柔軟性良好。

### 【0123】

[硬化膜2之製作]

以聚異氰酸酯組合物之異氰酸基相對於樹脂組合物製作用多元醇之羥基之莫耳比NCO/OH為1之方式，將各聚異氰酸酯組合物與樹脂組合物製作用多元醇加以混合，獲得樹脂組合物。將所得之各樹脂組合物藉由塗敷器塗敷於聚丙烯(PP)板上，於90℃下硬化30分鐘，於23℃、65%濕度環境下保管168小時，獲得膜厚為40 μm之硬化膜2。

### 【0124】

[評價2]

(伸長率為140%時之應力、伸長率、及拉伸斷裂應力)

對於所得之硬化膜2，將寬度10 mm、長度100 mm之試驗片以夾具距離為20 mm之方式置於拉伸試驗機，以速度20 mm/分鐘進行拉伸試驗，對伸長率為140%時之應力、伸長率、及拉伸斷裂應力進行測定。將伸長率為140%時之應力為25.0 MPa以下者、伸長率為140%以上者、及拉伸斷裂應力為伸長率為140%時之應力之1.2倍以上者，分別評價為伸長率為140%時之應力、伸長率及拉伸斷裂應力相對於伸長率為140%時之應力之比良好。又，將伸長率較大、伸長率為140%時之應力較低且拉伸斷裂應力為上述伸長率為140%時之應力之1.2倍以上者，評價為耐彎曲性更好。

### 【0125】

[黏著性樹脂組合物X之製作]

相對於含有交聯性官能基之聚合物(丙烯酸系聚合物)OH1之固形物成分100質量份，添加各聚異氰酸酯組合物1.0質量份(固形物分量)及乙酸乙酯，製作固形物成分為25質量%之黏著性樹脂組合物X。

**【0126】**

[黏著性樹脂組合物Y之製作]

相對於含有交聯性官能基之聚合物(丙烯酸系聚合物)OH2之固形物成分100質量份，添加各聚異氰酸酯組合物2.0質量份(固形物分量)及乙酸乙酯，製作固形物成分為25質量%之黏著性樹脂組合物Y。

**【0127】**

[黏著性樹脂片材之製作1]

(180度剝離黏著力測定用黏著性樹脂片材之製作)

以乾燥後之厚度為50  $\mu\text{m}$ 之方式，將黏著性樹脂組合物X或黏著性樹脂組合物Y藉由塗敷器塗敷於厚度25  $\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜上，於135 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘。其後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天，獲得180度剝離黏著力測定用黏著性樹脂片材。

**【0128】**

[評價3]

(黏著力)

將具備上述「黏著性樹脂片材之製作1」中所得之厚度50  $\mu\text{m}$ 、寬度20 mm及長度100 mm之黏著性樹脂片材之積層體，貼附於作為被黏著體之SUS304BA板上，使用2 kg輥進行1次往復壓接，於23 $^{\circ}\text{C}$ 下固化30分鐘後，使用拉伸試驗機以速度300 mm/分鐘於23 $^{\circ}\text{C}$ 下測定180度剝離黏著

力。將180度剝離黏著力為0.05 N/20 mm以上者評價為黏著力良好。

### 【0129】

[黏著性樹脂片材之製作2]

(凝膠分率測定用黏著性樹脂片材之製作)

以乾燥後之厚度為50  $\mu\text{m}$ 之方式，將黏著性樹脂組合物X或黏著性樹脂組合物Y藉由塗敷器塗敷於厚度38  $\mu\text{m}$ 之經剝離處理之PET膜上，於135 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘。其後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天，獲得凝膠分率測定用黏著性樹脂片材。

### 【0130】

[評價4]

(硬化性)

採用約0.1 g以上0.2 g以下之上述「黏著性樹脂片材之製作2」中所得之黏著性樹脂片材，用網狀片材包裹，浸漬於乙酸乙酯中1週後，於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥2小時。其次，使用下式算出凝膠分率(質量%)。將凝膠分率為20.0質量%以上者評價為硬化性良好。

### 【0131】

(凝膠分率) = (乾燥後之樣品質量) / (乙酸乙酯投入前之樣品質量)  $\times$  100

### 【0132】

[黏著性樹脂片材之製作3]

(具備霧度值測定用黏著性樹脂片材之積層體之製作)

將黏著性樹脂組合物X或黏著性樹脂組合物Y塗敷於厚度38  $\mu\text{m}$ 之經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜上，於135 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘使其硬化後，於23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH環境下保管7天，自上述經剝離處理之聚對苯二甲酸

乙二酯膜剝離，獲得厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著性樹脂片材，將該黏著性樹脂片材貼合於霧度值為0.1%之玻璃上，獲得具備霧度值測定用黏著性樹脂片材之積層體。

### 【0133】

[評價5]

(透明性)

對於將上述「聚異氰酸酯組合物之硬化膜之製作」中所得之硬化膜貼合於霧度值為0.1%之玻璃上所得之積層體及上述「黏著性樹脂片材之製作3」中所得之積層體，將各積層體之2個面中之玻璃之相反側之面(即塗佈有聚異氰酸酯組合物或黏著性樹脂組合物之面)配置於光源側，使用Suga Test Instruments製造之霧度計(HMG-2DP)測定霧度。將霧度值為3.0%以下者評價為透明性良好。

### 【0134】

<樹脂組合物製作用多元醇之製造>

[合成例1-1]

(樹脂組合物製作用多元醇之製造)

於具備攪拌裝置、溫度計、冷卻管、氮氣導入口之四口燒瓶中，添加乙酸丁酯：29質量份，一面通入氮氣，一面升溫至112 $^{\circ}\text{C}$ 。於到達112 $^{\circ}\text{C}$ 後，停止通入氮氣，歷時5小時滴加包含甲基丙烯酸2-羥基乙酯：22.3質量份、甲基丙烯酸甲酯：8.0質量份、丙烯酸丁酯：26.1質量份、苯乙烯：42.3質量份、丙烯酸：1.3質量份、及2,2'-偶氮二(異丁腈)：2質量份之混合物。其次，於115 $^{\circ}\text{C}$ 下一面通入氮氣，一面攪拌3小時後，冷卻至60 $^{\circ}\text{C}$ ，投入乙酸丁酯溶液，獲得固形物分量為60質量%之樹脂組合物製

作用多元醇之溶液。樹脂組合物製作用多元醇之玻璃轉移溫度 $T_g$ 為 $29.5^\circ\text{C}$ ，相對於樹脂固形物成分之 $\eta$ 值為 $139\text{ mgKOH/g}$ ，重量平均分子量 $M_w$ 為 $2.75 \times 10^4$ 。

### 【0135】

<含有交聯性官能基之聚合物之合成>

[合成例2-1]

(含有交聯性官能基之聚合物(丙烯酸系聚合物)OH1之合成)

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管及冷卻管之四口燒瓶中，投入丙烯酸正丁酯(BA)97質量份及丙烯酸4-羥基丁酯(4-HBA)3質量份，並投入作為溶劑之乙酸乙酯145質量份。其次，一面於氮氣氛圍下進行攪拌，一面投入作為聚合起始劑之2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)0.14質量份，於 $63^\circ\text{C}$ 下反應9小時。反應後，進行冷卻，獲得固形物成分濃度為42.1質量%之丙烯酸系聚合物OH1。去除丙烯酸系聚合物OH1之溶劑測得之玻璃轉移溫度為 $-54.0^\circ\text{C}$ ，重量平均分子量為 $8.2 \times 10^5$ 。

### 【0136】

[合成例2-2]

(含有交聯性官能基之聚合物(丙烯酸系聚合物)OH2之合成)

於具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管及冷卻管之四口燒瓶中，投入丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)97質量份及丙烯酸4-羥基丁酯(4-HBA)3質量份，並投入作為溶劑之乙酸乙酯145質量份。其次，一面於氮氣氛圍下進行攪拌，一面投入作為聚合起始劑之2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)0.14質量份，於 $63^\circ\text{C}$ 下反應9小時。反應後，進行冷卻，獲得固形物成分濃度為42.2質量%之丙烯酸系聚合物OH2。去除丙烯酸系聚合物OH2之溶劑測得

之玻璃轉移溫度為 $-69.0^{\circ}\text{C}$ ，重量平均分子量為 $8.7 \times 10^5$ 。

### 【0137】

<聚異氰酸酯組合物之製造>

[實施例1]

(聚異氰酸酯組合物PA-a1之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及二官能聚己內酯二醇(以下有時稱為「聚酯多元醇A1」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 220CPT」，數量平均分子量2000，羥值56.6 mgKOH/g，酸值0.02 mgKOH/g)：120質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為9.8之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於 $100^{\circ}\text{C}$ 。於產率為55.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a1。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a1，藉由H-NMR(Hydrogen-Nuclear Magnetic Resonance，氫-核磁共振)及C-NMR(Carbon-Nuclear Magnetic Resonance，碳-核磁共振)進行分析，確認胺基甲酸酯鍵及脲基甲酸酯鍵之存在，該等鍵之中，胺基甲酸酯鍵之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於 $23^{\circ}\text{C}$ 下為液體。

再者，利用NMR(nuclear magnetic resonance，核磁共振)分析進行之結構之檢測係將各鍵之比率(莫耳%)相對於脲基甲酸酯基、脲二酮基、亞胺基喹二吡二酮基、異氰尿酸基、脲基、胺基甲酸酯基、及縮二脲基檢測到之合計莫耳量為1%以上者，計為該鍵存在。又，於以下實施例中亦採用相同方法，對鍵進行計數。

**【0138】****[實施例2]**

(聚異氰酸酯組合物PA-a2之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及聚酯多元醇A1：135質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為8.7之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100℃。於產率為58.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a2。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a2，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為液體。

**【0139】****[實施例3]**

(聚異氰酸酯組合物PA-a3之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、1,3-丁二醇：0.5質量份、及聚酯多元醇A1：125質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為9.4之量)並進行攪拌，將反應器內溫度於160℃下保持20分鐘後，降至100℃並保持。於產率為56.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a3。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a3，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認

胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、脲二酮基、及脲基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為液體。

### 【0140】

#### [實施例4]

(聚異氰酸酯組合物PA-a4之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及二官能聚己內酯二醇(以下有時稱為「聚酯多元醇A2」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 230」，數量平均分子量3000，羥值37.6 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g)：150質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A2之羥基之莫耳比為11.8之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100℃。於產率為60.5質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a4。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a4，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為固體。

### 【0141】

#### [實施例5]

(聚異氰酸酯組合物PA-a5之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流

下添加HDI：100質量份、及二官能聚己內酯二醇(以下有時稱為「聚酯多元醇A3」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 240」，數量平均分子量4000，經值28.5 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g)：200質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A3之羥基之莫耳比為11.7之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100℃。於產率為67.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a5。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a5，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為固體。

### 【0142】

#### [實施例6]

##### (聚異氰酸酯組合物PA-a6之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、2-乙基己醇：0.8質量份、及聚酯多元醇A1：125質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為9.4之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100℃。於產率為56.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a6。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a6，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態

之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0143】

[實施例7]

(聚異氰酸酯組合物PA-a7之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、1,3-丁二醇：0.5質量份、及聚酯多元醇A1：118質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為10.0之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為54.7質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物之中間物。於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下相對於所得之聚異氰酸酯組合物之中間物100質量份添加聚酯多元醇A1：3質量份，於100°C下保持2小時，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a7。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a7，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0144】

[實施例8]

(聚異氰酸酯組合物PA-a8之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及三官能聚己內酯多元醇(以下有時稱為「聚酯多元醇B1」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 308」，數量平均分子

量850，羥值195.3 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g)：37.5質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇B1之羥基之莫耳比為9.1之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為40.5質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a8。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a8，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

#### 【0145】

[實施例9~12]

(聚異氰酸酯組合物PA-a9~PA-a12之製造)

除按照表2所示之配方以外，使用與實施例8相同之方法，製造各聚異氰酸酯組合物。對於所得之聚異氰酸酯組合物，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

#### 【0146】

[實施例13]

(聚異氰酸酯組合物PA-a13之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、1,3-丁二醇：1.0質量份、及聚酯多元醇A1：

115質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為10.2之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為53.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a13。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a13，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯鍵及脲基甲酸酯鍵之存在，該等鍵之中，胺基甲酸酯鍵之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0147】

#### [實施例14]

(聚異氰酸酯組合物PA-a14之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、1,3-丁二醇：1.5質量份、及聚酯多元醇A1：112質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為10.5之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為51.5質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物之中間物。於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下相對於所得之聚異氰酸酯組合物之中間物100質量份添加聚酯多元醇A1：3質量份，並以相對於樹脂分為90質量ppm添加酸式磷酸2-乙基己酯(城北化學工業公司製造，商品名「JP508T」)，將反應器內溫度於95°C下保持120分鐘，獲得聚異氰酸酯成分PA-a14。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a14，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基之存在，該等基之

中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0148】

#### [實施例15]

(聚異氰酸酯組合物PA-a15之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、1,3-丁二醇：2.0質量份、及聚酯多元醇A1：130質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為9.1之量)並進行攪拌，將反應器內溫度於160°C下保持20分鐘後，降至100°C並保持。於產率為56.3質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物之中間物。於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下相對於所得之聚異氰酸酯組合物之中間物100質量份添加聚酯多元醇A1：2質量份、甲基聚伸烷基二醇(重複單元 $n = 15$ )0.2質量份並攪拌，並以相對於樹脂分為90質量ppm添加酸式磷酸2-乙基己酯(城北化學工業公司製造，商品名「JP508T」)，將反應器內溫度於95°C下保持120分鐘，獲得聚異氰酸酯成分PA-a15。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a15，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、脲二酮基、及脲基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0149】

## [實施例16]

## (聚異氰酸酯組合物PA-a16之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、1,3-丁二醇：2.5質量份、及聚酯多元醇A1：135質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為8.7之量)並進行攪拌，將反應器內溫度於160°C下保持20分鐘後，降至100°C並保持。於產率為58.7質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物之中間物。於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下相對於所得之聚異氰酸酯組合物之中間物100質量份添加聚酯多元醇A1：3質量份，並以相對於樹脂分為90質量ppm添加酸式磷酸2-乙基己酯(城北化學工業公司製造，商品名「JP508T」)，將反應器內溫度於95°C下保持120分鐘，獲得聚異氰酸酯成分PA-a16。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a16，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、脲二酮基、及脲基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

## 【0150】

## [實施例17]

## (聚異氰酸酯組合物PA-a17之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及二官能聚己內酯二醇(以下有時稱為「聚酯多元醇A3」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 240」，數量平均分子量

4000，經值28.5 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g)：215質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A3之羥基之莫耳比為10.9之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為69.0質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a17。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a17，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為固體。

### 【0151】

#### [實施例18]

#### (聚異氰酸酯組合物PA-a18之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及聚酯多元醇A1：115質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇A1之羥基之莫耳比為10.2之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為52.2質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物之中間物。於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下相對於所得之聚異氰酸酯組合物之中間物100質量份添加1,3-丁二醇：1.0質量份，將反應器內溫度於160°C下保持1小時，獲得聚異氰酸酯成分PA-a18。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a18，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、脲二酮基、及脲基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚

異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0152】

#### [實施例19]

(聚異氰酸酯組合物PA-a19之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、及三官能聚己內酯多元醇(以下有時稱為「聚酯多元醇B1」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 308」，數量平均分子量850，羥值195.3 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g)：35.0質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇B1之羥基之莫耳比為9.8之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100°C。於產率為40.7質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物之中間物。於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下相對於所得之聚異氰酸酯組合物之中間物100質量份添加聚酯多元醇B1 4.0質量份，並以相對於樹脂分為90質量ppm添加酸式磷酸2-乙基己酯(城北化學工業公司製造，商品名「JP508T」)，將反應器內溫度於95°C下保持120分鐘，獲得聚異氰酸酯成分PA-a19。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a19，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23°C下為液體。

### 【0153】

#### [實施例20]

(聚異氰酸酯組合物PA-a20之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼、回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI：100質量份、三官能聚己內酯多元醇(以下有時稱為「聚酯多元醇B1」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 308」，數量平均分子量850，羥值195.3 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g)：36.0質量份、及三官能聚己內酯多元醇(以下有時稱為「聚酯多元醇B2」)(Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 312」，數量平均分子量1250，羥值136.1 mgKOH/g)：4.0質量份(HDI之異氰酸基相對於聚酯多元醇B1與B2之羥基之莫耳比為8.8之量)並進行攪拌，將反應器內溫度保持於100℃。於產率為41.7質量%之時間點停止反應。對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI，獲得聚異氰酸酯組合物PA-a20。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-a20，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認胺基甲酸酯基及脲基甲酸酯基之存在，該等基之中，胺基甲酸酯基之莫耳比率最多。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸乙酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為液體。

### 【0154】

[比較例1]

(聚異氰酸酯組合物PA-b1之製造)

於安裝有溫度計、攪拌翼及回流冷卻管之四口燒瓶中，於氮氣氣流下添加HDI 100質量份及三羥甲基丙烷8.9質量份，一面攪拌一面將反應器內溫度保持於75℃ 5小時，進行胺基甲酸酯化反應。對反應液進行過濾後，使用薄膜蒸發罐去除未反應之HDI，獲得包含異氰尿酸酯型聚異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物PA-b1。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加

乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為液體。

### 【0155】

[比較例2~3]

(聚異氰酸酯組合物PA-b2~PA-b3之製造)

除按照表3所示之配方以外，使用與實施例1相同之方法，獲得各聚異氰酸酯組合物。其後，於所得之聚異氰酸酯組合物中添加乙酸丁酯，稀釋成固形物成分為70質量%，該狀態之聚異氰酸酯組合物於23℃下為液體。

### 【0156】

[比較例4]

(聚異氰酸酯組合物PA-b4之製造)

對安裝有攪拌器、溫度計、冷卻管之四口燒瓶之內部進行氮氣置換，添加HDI 1000 g，於60℃下一面攪拌，一面同時添加作為觸媒之四甲基銨辛酸鹽0.09 g、及異丁醇1.3 g。4.5小時後，藉由反應液之折射率測定確認設定之反應終點，添加磷酸0.2 g，停止反應。其後，對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI單體，藉此獲得聚異氰酸酯。所得之聚異氰酸酯之異氰酸基含有率為23.1質量%，異氰酸基平均官能基數為3.4。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-b4，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認異氰尿酸基之存在，該等基之中，異氰尿酸基之莫耳比率最多。

### 【0157】

[比較例5]

(聚異氰酸酯組合物PA-b5之製造)

對安裝有攪拌器、溫度計、冷卻管之四口燒瓶之內部進行氮氣置換，將HDI 1000 g、水7.2 g、乙二醇單甲醚乙酸酯600 g於常溫下混合，於140°C下於常壓下反應120分鐘。其後於160°C下反應1小時。未見沈澱物或渾濁。其後，對反應液進行過濾後，藉由薄膜蒸餾裝置去除未反應之HDI單體及溶劑，藉此獲得聚異氰酸酯。所得之聚異氰酸酯之異氰酸基含有率為23.4質量%，異氰酸基平均官能基數為3.4。對於所得之聚異氰酸酯組合物PA-b5，藉由H-NMR及C-NMR進行分析，確認縮二脲之存在。

**【0158】**

將實施例及比較例中所得之聚異氰酸酯組合物之物性、及利用上述記載之方法進行之評價之結果表示於以下表1～表3中。再者，於比較例1中，測定伸長率為140%時之應力時，未伸長至伸長率140%，斷裂點應力為73 MPa，無法測定，因此，表中記為「-」。又，比較例4、5亦同樣如此。

又，於表1～表3中，各簡稱意指以下化合物。

**【0159】**

(聚酯多元醇(A))

A1：二官能聚己內酯多元醇，Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 220CPT」，數量平均分子量2000，脛值56.6 mgKOH/g，酸值0.02 mgKOH/g

A2：二官能聚己內酯多元醇，Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 230」，數量平均分子量3000，脛值37.6 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g

A3：二官能聚己內酯多元醇，Daicel公司製造，商品名「PLACCEL

240」，數量平均分子量4000，羥值28.5 mgKOH/g，酸值0.07 mgKOH/g

### 【0160】

(其他二元多元醇(A'))

A'1：聚四亞甲基醚二醇，三菱化學(股)製造，商品名「PTMG1000」，數量平均分子量1000

A'2：聚醚多元醇，旭硝子(股)製造，商品名「Excenol2020」，數量平均分子量2000

### 【0161】

(聚酯多元醇(B))

B1：三官能聚己內酯多元醇，Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 308」，數量平均分子量850，羥值195.3 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g

B2：三官能聚己內酯多元醇，Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 312」，數量平均分子量1250，羥值136.1 mgKOH/g，酸值0.38 mgKOH/g

B3：三官能聚己內酯多元醇，Daicel公司製造，商品名「PLACCEL 305」，數量平均分子量550

### 【0162】

(其他三元多元醇(B'))

B'1：三羥甲基丙烷(TMP)

## 【0163】

[表1]

		實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	實施 例6	實施 例7	
聚異氰酸酯組合物		PA-a1	PA-a2	PA-a3	PA-a4	PA-a5	PA-a6	PA-a7	
組成	HDI(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	
	聚酯多元醇(A)	種類	A1	A1	A1	A2	A3	A1	A1
		量(質量份)	120	135	125	150	200	125	118
	聚酯多元醇(B)	種類	-	-	-	-	-	-	-
量(質量份)		-	-	-	-	-	-	-	
物性	NCO/OH	9.8	8.7	9.4	11.8	11.7	9.4	10.0	
	NCO%(質量%)	5.4	4.3	4.8	3.6	3.5	4.9	4.0	
	平均NCO數	2.8	3.2	3.1	3.3	3.4	3.0	3.3	
	Mw( $\times 10^3$ )	9.00	14.50	12.20	16.50	17.50	11.10	17.2	
	用乙酸丁酯稀釋之狀態(23°C)	液體	液體	液體	固體	固體	液體	液體	
硬化膜1 之評價	柯尼希硬度(次)	43	40	43	46	46	43	43	
	霧度值(%)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	
硬化膜2 之評價	伸長率為140%時之應力(MPa)	4.2	4.2	4.1	9.2	9.8	3.6	4.3	
	伸長率(%)	247	247	267	195	185	258	272	
	拉伸斷裂應力(MPa)	25.3	21.9	29.4	23.2	22.5	21.3	30.5	
	拉伸斷裂應力/伸長率為140%時之應力	6.0	5.2	7.2	2.5	2.3	5.9	7.1	
黏著性樹 脂組合物 X之評價	黏著力(N/20 mm)	17.2	18.1	18.6	13.8	13.9	17.6	18.9	
	凝膠分率(質量%)	52.4	50.1	51.4	49.1	48.6	50.9	49.8	
	霧度值(%)	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	
黏著性樹 脂組合物 Y之評價	黏著力(N/20 mm)	5.50	5.80	5.90	4.80	4.90	5.60	5.95	
	凝膠分率(質量%)	84.4	82.1	83.2	82.6	81.7	82.8	82.3	
	霧度值(%)	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	

## 【0164】

[表2]

		實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	
聚異氰酸酯組合物		PA-a8	PA-a9	PA-a10	PA-a11	PA-a12	
組成	HDI(質量份)	100	100	100	100	100	
	聚酯多元醇(A)	種類	-	-	-	-	-
		量(質量份)	-	-	-	-	-
	聚酯多元醇(B)	種類	B1	B1	B1	B1	B2
量(質量份)		37.5	38.8	40.0	41.5	45.0	
物性	NCO/OH	9.1	8.8	8.5	8.2	10.9	
	NCO%(質量%)	7.3	6.8	6.4	5.9	8.5	
	平均NCO數	4.4	4.9	5.3	5.9	3.8	
	Mw( $\times 10^3$ )	7.40	13.10	18.60	630.20	8.70	
	用乙酸丁酯稀釋之狀態(23°C)	液體	液體	液體	液體	液體	
硬化膜1之評價	柯尼希硬度(次)	49	48	47	46	42	
	霧度值(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
硬化膜2之評價	伸長率為140%時之應力(MPa)	17.2	11.7	9.0	8.9	14.2	
	伸長率(%)	227	261	255	190	253	
	拉伸斷裂應力(MPa)	48.2	71.2	77.5	31.3	41.5	
黏著性樹脂組合物X之評價	黏著力(N/20 mm)	8.80	8.90	9.02	9.50	8.50	
	凝膠分率(質量%)	69.1	68.6	68.1	67.5	71.5	
	霧度值(%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
黏著性樹脂組合物Y之評價	黏著力(N/20 mm)	3.95	4.10	4.30	4.50	3.75	
	凝膠分率(質量%)	87.1	86.7	86.2	85.7	88.2	
	霧度值(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

## 【0165】

[表3]

		實施例 13	實施 例14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施 例19	實施例 20	
聚異氰酸酯組合物		PA-a13	PA- a14	PA-a15	PA-a16	PA-a17	PA-a18	PA- a19	PA-a20	
組成	HDI(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	
	聚酯多元醇(A)	種類	A1	A1	A1	A1	A3	A1	-	-
		量(質量份)	115	112	130	135	215	115	-	-
	聚酯多元醇(B)	種類	-	-	-	-	-	-	B1	B1/B2
量(質量份)		-	-	-	-	-	-	35	36/4	
物性	NCO/OH	10.2	10.5	9.1	8.7	10.9	10.2	9.8	8.8	
	NCO%(質量%)	5.3	5.2	4.2	4.0	3.2	5.2	6.4	6.9	
	平均NCO數	2.7	2.9	3.0	3.1	3.2	2.8	5.4	4.8	
	Mw( $\times 10^3$ )	8.70	9.4	16.2	17.2	18.3	9.1	19.5	19.3	
	用乙酸乙酯稀釋之狀態(23°C)	液體	液體	液體	液體	固體	液體	液體	液體	
硬化膜1 之評價	柯尼希硬度(次)	44	45	42	41	45	43	46	46	
	霧度值(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	
硬化膜2 之評價	伸長率為140%時之應力(MPa)	4.3	4.3	4.2	4.1	9.3	4.3	8.9	8.8	
	伸長率(%)	255	264	272	279	197	259	265	268	
	拉伸斷裂應力(MPa)	27.5	28.9	29.5	30.3	23.1	28.1	79.5	64.3	
黏著性 樹脂組 合物X 之評價	黏著力(N/20 mm)	17.6	17.9	18.9	19.4	14.3	17.8	9.25	9.20	
	凝膠分率(質量%)	52.2	53.4	54.5	55.2	49.1	52.5	68.6	68.2	
	霧度值(%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
黏著性 樹脂組 合物Y 之評價	黏著力(N/20 mm)	5.65	5.75	5.88	5.95	5.0	5.70	4.35	4.30	
	凝膠分率(質量%)	84.9	85.6	86.2	86.4	81.3	85.3	88.0	87.6	
	霧度值(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

## 【0166】

[表4]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較 例4	比較 例5	
聚異氰酸酯組合物		PA-b1	PA-b2	PA-b3	PA-b4	PA-b5	
組成	HDI(質量份)	100	100	100	100	100	
	聚酯多元醇(A)	種類	-	A'1	-	-	
		量(質量份)	-	13	-	-	
	聚酯多元醇(B)	種類	B'1	B3	-	-	
量(質量份)		9	7	-	-		
物性	NCO/OH	6.0	23.3	12.6	-	-	
	NCO%(質量%)	17.2	9.1	8.1	23.1	23.4	
	平均NCO數	3.2	2.7	2.8	3.4	3.4	
	Mw( $\times 10^3$ )	0.91	2.72	6.00	0.76	0.85	
	用乙酸丁酯稀釋之狀態(23°C)	液體	液體	液體	液體	液體	
硬化膜1之評價	柯尼希硬度(次)	129	62	47	148	147	
	霧度值(%)	1.2	5.1	7.2	1.2	3.2	
硬化膜2之評價	伸長率為140%時之應力 (MPa)	-	17.8	10	-	-	
	伸長率(%)	13	156	159	10	9	
	拉伸斷裂應力(MPa)	73.0	11.3	8.8	63.2	63.7	
黏著性樹脂組合物X之評價	黏著力(N/20 mm)	3.90	3.90	5.60	3.6	3.7	
	凝膠分率(質量%)	74.1	73.6	67.5	75.6	75.3	
	霧度值(%)	0.5	0.6	0.7	0.5	0.5	
黏著性樹脂組合物Y之評價	黏著力(N/20 mm)	0.90	0.90	3.00	0.8	0.9	
	凝膠分率(質量%)	92.1	91.6	85.5	92.5	92.7	
	霧度值(%)	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	

## 【0167】

如表1～表3所示，於由脂肪族或脂環族二異氰酸酯及具有特定之物性之聚酯多元醇(A)或聚酯多元醇(B)衍生且二異氰酸酯之異氰酸基相對於聚酯多元醇之羥基之莫耳比為特定之數值範圍內、且重量平均分子量為特定之數值範圍內的聚異氰酸酯組合物PA-a1～PA-a20(實施例1～20)中，獲得使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之硬度較低且柔軟性及透明性良好、伸長率為140%時之應力較低且伸長率及拉伸斷裂應力較高並

且耐彎曲性優異之硬化膜，以及黏著力、硬化性及透明性優異之黏著性樹脂片材。

### 【0168】

與此相對，如表4所示，於由二異氰酸酯及不具有上述物性之多元醇衍生之聚異氰酸酯組合物PA-b1～PA-b5(比較例1～5)中，無法獲得使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜1之硬度及透明性、製成硬化膜2時之伸長率為140%時之應力、伸長率及拉伸斷裂應力、以及製成黏著性樹脂片材時之黏著性、硬化性及透明性均優異者。

[產業上之可利用性]

### 【0169】

根據本實施方式之聚異氰酸酯組合物，能夠提供一種聚異氰酸酯組合物，其能夠獲得使聚異氰酸酯組合物單獨硬化而成之硬化膜之柔軟性及透明性良好且伸長率及拉伸斷裂應力優異之硬化膜、以及黏著力、硬化性及透明性優異之黏著性樹脂組合物及黏著性樹脂片材。又，本發明能夠提供一種具備上述黏著性樹脂片材之積層膜。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種聚異氰酸酯組合物，其係由選自由脂肪族二異氰酸酯及脂環族二異氰酸酯所組成之群中之至少1種二異氰酸酯、及

選自由數量平均分子量 $M_n$ 為500以上之二官能聚酯多元醇(A)及數量平均分子量 $M_n$ 為500以上之三官能以上之聚酯多元醇(B)所組成之群中之至少1種聚酯多元醇衍生，

上述二異氰酸酯之異氰酸基相對於上述聚酯多元醇之羥基之莫耳比為1.5以上30.0以下，

上述聚異氰酸酯組合物之重量平均分子量為3000以上800000以下。

### 【請求項2】

如請求項1之聚異氰酸酯組合物，其中上述聚異氰酸酯組合物之平均異氰酸基官能基數為2.0以上6.0以下。

### 【請求項3】

如請求項1或2之聚異氰酸酯組合物，其中上述聚異氰酸酯組合物之異氰酸基含有率為1.0質量%以上8.7質量%以下。

### 【請求項4】

如請求項1或2之聚異氰酸酯組合物，其中相對於上述二異氰酸酯100質量份，上述聚酯多元醇(A)之含量為0.1質量份以上900質量份以下，

相對於上述二異氰酸酯100質量份，上述聚酯多元醇(B)之含量為0.1質量份以上900質量份以下。

### 【請求項5】

如請求項1或2之聚異氰酸酯組合物，其中上述聚酯多元醇係聚己內

酯多元醇。

**【請求項6】**

如請求項1或2之聚異氰酸酯組合物，其塗敷於玻璃上並於23℃、65%濕度環境下保管168小時後形成之膜厚為40 μm之硬化膜於23℃環境下之柯尼希硬度為60次以下。

**【請求項7】**

如請求項6之聚異氰酸酯組合物，其中於將膜厚為40 μm之上述硬化膜貼附於霧度值為0.1%之玻璃上之狀態下藉由霧度計測定之霧度值為3.0%以下。

**【請求項8】**

一種硬化膜，其係包含如請求項1或2之聚異氰酸酯組合物、及玻璃轉移溫度為0℃以上100℃以下之多元醇的樹脂組合物之硬化膜，  
以速度20 mm/分鐘測定之拉伸試驗中之伸長率為140%以上，  
伸長率為140%時之應力為25.0 MPa以下，且  
拉伸斷裂應力為上述伸長率為140%時之應力之1.2倍以上。

**【請求項9】**

如請求項8之硬化膜，其中相對於上述多元醇100質量份，上述聚異氰酸酯組合物之含量為0.01質量份以上200質量份以下。

**【請求項10】**

一種黏著性樹脂組合物，其包含如請求項1或2之聚異氰酸酯組合物、及玻璃轉移溫度為0.0℃以下之含有交聯性官能基之聚合物。

**【請求項11】**

如請求項10之黏著性樹脂組合物，其中上述含有交聯性官能基之聚

合物係丙烯酸系聚合物或胺基甲酸酯系聚合物。

**【請求項12】**

如請求項10之黏著性樹脂組合物，其中上述含有交聯性官能基之聚合物係使具有交聯性官能基之聚合性(甲基)丙烯酸單體、與酯基末端之碳數為1以上18以下之(甲基)丙烯酸酯單體共聚而成，且玻璃轉移溫度 $T_g$ 為-75.0°C以上0.0°C以下。

**【請求項13】**

如請求項10之黏著性樹脂組合物，其中上述含有交聯性官能基之聚合物之重量平均分子量為 $1.0 \times 10^5$ 以上 $5.0 \times 10^6$ 以下。

**【請求項14】**

如請求項10之黏著性樹脂組合物，其中上述交聯性官能基係選自由經基、環氧基、氧雜環丁基、羧基、乙烯基、及胺基所組成之群中之1種以上。

**【請求項15】**

如請求項10之黏著性樹脂組合物，其中相對於上述含有交聯性官能基之聚合物100質量份，上述聚異氰酸酯組合物之含量為0.01質量份以上20.00質量份以下。

**【請求項16】**

一種黏著性樹脂片材，其係使如請求項10之黏著性樹脂組合物藉由熱或光發生硬化而成。

**【請求項17】**

如請求項16之黏著性樹脂片材，其中上述黏著性樹脂片材之厚度為1  $\mu\text{m}$ 以上1000  $\mu\text{m}$ 以下。

**【請求項18】**

如請求項16之黏著性樹脂片材，其凝膠分率為20.0質量%以上99.9質量%以下。

**【請求項19】**

如請求項16之黏著性樹脂片材，其於23℃下以300 mm/分鐘之速度測定之180度剝離黏著力為0.05 N/20 mm以上65.00 N/20 mm以下。

**【請求項20】**

如請求項16之黏著性樹脂片材，其將厚度50 μm之黏著性樹脂片材貼附於霧度值為0.1%之玻璃上並藉由霧度計測定之霧度值為2.0%以下。

**【請求項21】**

一種積層膜，其係於如請求項16之黏著性樹脂片材之至少一個面上積層有膜基材者。

**【請求項22】**

如請求項21之積層膜，其中上述膜基材係選自由聚酯系樹脂、乙酸酯系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚氯乙烯系樹脂、聚偏二氯乙烯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚乙烯醇系樹脂、聚芳酯系樹脂、聚苯硫醚系樹脂、三乙醯纖維素系樹脂所組成之群中之至少1種。

**【請求項23】**

如請求項21之積層膜，其中上述積層膜用於光學用途。