



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597145 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201080037736. 6 *B32B 27/00* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 08. 05 *B32B 27/32* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C09J 123/12* (2006. 01)
2009-193114 2009. 08. 24 JP *C09J 123/16* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2012. 02. 24 (56) 对比文件
(86) PCT国际申请的申请数据 CN 101024318 A, 2007. 08. 29, 权利要求
1-18.
PCT/JP2010/063271 2010. 08. 05 JP 2008-49485 A, 2008. 03. 06, 说明书第
15-90 段。
(87) PCT国际申请的公布数据 审查员 张润
W02011/024622 JA 2011. 03. 03
(73) 专利权人 东洋纺织株式会社
地址 日本国大阪府
(72) 发明人 江崎浩明 大野真一 井川孝志
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 蒋亭
(51) Int. Cl.
C09J 7/02 (2006. 01) 权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

粘合膜

(57) 摘要

本发明提供一种粘合膜,是在由聚丙烯系树脂形成的基材层的一面层叠粘合层、在反面层叠脱模层而成的层叠体构成的聚丙烯系树脂膜,其中,上述脱模层表面的平均表面粗糙度 SRa 为 0.050 μm 以上、0.200 μm 以下,上述粘合层表面的平均表面粗糙度 SRa 为 0.030 μm 以下,说明书中定义的与被粘附体的接触面积为 90% 以上、100% 以下,使高分子成分的渗出物的量和抗氧化剂的渗出物的量为特定的范围。特别是在辊卷状态下将粘合膜保管后粘连也少,加工适合性优异,粘贴于被粘附体后,即使高温下处理也难以起泡,透明性优异,维持被粘附体的外观的同时,粘合力的变化小。

1. 一种粘合膜,是由在利用聚丙烯系树脂形成的基材层的一面层叠粘合层、在反面层叠脱模层而成的层叠体构成的聚丙烯系树脂膜,其特征在于,

所述粘合层含有至少 50% 的非晶的聚烯烃系树脂,并且将该非晶的聚烯烃系树脂细小地分散,

所述脱模层表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.050\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.200\ \mu\text{m}$ 以下,所述粘合层表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.030\ \mu\text{m}$ 以下,下述定义的与被粘附体的接触面积为 90% 以上、100% 以下,将采用下述的方法的与丙烯酸树脂板粘合后在 23°C 条件下经过 24 小时后剥离时的粘合面和丙烯酸树脂板上的高分子成分的渗出物的量记为 a_1 ,将抗氧化剂的渗出物的量记为 b_1 ,将与丙烯酸树脂板粘合后在 40°C 条件下经过 1 周后剥离的粘合面和丙烯酸树脂板上的高分子成分的渗出物的量记为 a_2 ,将抗氧化剂的渗出物的量记为 b_2 时, $(a_2-a_1) \times 2 - (b_2-b_1)$ 的值为 $-50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下,并且膜雾度为 1 ~ 40% 的范围,

与被粘附体的接触面积的测定方法如下:

参照 2000 版 JIS-Z-0237 粘合带·粘合片试验方法,作为被粘附体,准备三菱丽阳公司制的 Acrylite3mm 厚且 $50\text{mm} \times 150\text{mm}$ 丙烯酸树脂板,作为试验片,切出在膜制造时的卷取方向上 25mm、与其正交的方向上 180mm 的试验片,使用质量 2000g 的橡胶辊,该辊为表面用弹簧硬度 80Hs、厚 6mm 的橡胶层被覆的宽 45mm、包括橡胶层的直径为 95mm 的橡胶辊,将被粘附体和试验片以 5mm/秒的速度往复 1 次进行压接,压接后在 23°C 经过 30 分钟,然后观察丙烯酸树脂板与粘合膜的接触面的状态,观察条件:使用 KEYENCE 制数字显微镜 VHX-200F,以倍率 100 倍拍摄数码图像后,用图像解析软件算出与丙烯酸树脂板接触的部分的面积比率;

a_1 、 b_1 、 a_2 、 b_2 的测定方法如下:

参照 2000 版 JIS-Z-0237 粘合带·粘合片试验方法,作为被粘附体,准备三菱丽阳公司制的 Acrylite3mm 厚且 $50\text{mm} \times 150\text{mm}$ 丙烯酸树脂板,作为试验片,切出在膜制造时的卷取方向上 25mm、与其正交的方向上 180mm 的试验片,使用质量 2000g 的橡胶辊,该辊为表面用弹簧硬度 80Hs、厚 6mm 的橡胶层被覆的宽 45mm、包括橡胶层的直径为 95mm 的橡胶辊,将被粘附体和试验片以 5mm/秒的速度往复 1 次进行压接,压接后,在 23°C 条件下经过 24 小时后剥离,使 2 张膜的粘合层表面对向,以每 1 张能够对 $25.2\text{cm} \times 12.4\text{cm}$ 面积进行提取的方式夹持间隔物并固定于框架,将氯仿 20ml 注入提取面间,对表面的渗出物提取 3 分钟,将提取液回收后,再次装入新的氯仿 10ml,轻轻地洗涤,另一方面,将预先用氯仿洗涤的 Kimwipe 无尘抹布干燥后,使其含有正己烷,擦拭丙烯酸树脂板,将 Kimwipe 无尘抹布用正己烷提取,将该擦拭和提取重复 3 次,收集这些的提取液,将其干固,测定残渣的重量,此外,使残渣溶解于氘代氯仿,使用 VARIAN 制 400MHz-NMR 装置,测定了 H-NMR 谱,由 H-NMR 谱的各成分的峰面积算出提取物中所含的各成分的重量比,其中将高分子成分合计的重量比、抗氧化剂合计的重量比分别乘以总提取物重量,算出了高分子成分的渗出物的量 a_1 、抗氧化剂的渗出物的量 b_1 ,

参照 2000 版 JIS-Z-0237 粘合带·粘合片试验方法,作为被粘附体,准备三菱丽阳公司制的 Acrylite3mm 厚且 $50\text{mm} \times 150\text{mm}$ 丙烯酸树脂板,作为试验片,切出在膜制造时的卷取方向上 25mm、与其正交的方向上 180mm 的试验片,使用质量 2000g 的橡胶辊,该辊为表面用弹

簧硬度 80Hs、厚 6mm 的橡胶层被覆的宽 45mm、包括橡胶层的直径为 95mm 的橡胶辊,将被粘附体和试验片以 5mm/ 秒的速度往复 1 次进行压接,压接后在 40℃条件下经过一周后剥离,采用与 a1、b1 同样的方法测定 a2 和 b2。

2. 如权利要求 1 所述的粘合膜,其中,粘合层含有聚烯烃系弹性体。

3. 如权利要求 2 所述的粘合膜,其中,聚烯烃系弹性体是只由聚丙烯系树脂构成的非晶性聚丙烯或聚丙烯和乙烯-丙烯橡胶的共聚物。

4. 如权利要求 1 所述的粘合膜,其中,脱模层的平均表面粗糙度 SRa 为 0.150 μm 以下。

5. 如权利要求 1 所述的粘合膜,其中,粘合层的平均表面粗糙度 SRa 为 0.020 μm 以下。

6. 如权利要求 1 所述的粘合膜,其中,基材层、粘合层和脱模层是从多个挤出机采用共挤出法熔融挤出层叠而成的。

7. 一种膜辊卷,是由权利要求 1 所述的膜形成的膜辊卷,所述膜辊卷的宽度为 450mm 以上,长度为 300m 以上。

粘合膜

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合膜。本发明的粘合膜,作为通过在合成树脂板、装饰板、金属板和喷漆钢板这样的物品的表面将其粘贴,用于保护物品的表面免受灰尘的附着、损伤这样的不利的影响的表面保护膜,而且,特别优选地可以作为印刷基板的焊料浸渍时的表面保护膜来使用。本发明中的“粘合膜”的用语,也意味着粘合片、粘合带。

背景技术

[0002] 目前为止,以被覆体的表面保护为目的的粘合膜在建筑材料、电气、电子制品、汽车等的加工、保管、输送时使用,这样的粘合膜必须具有良好的粘合性,且使用后不会用粘合剂将各表面污染,能够容易地剥离。近年来,代替以塑化氯乙烯树脂为基材的粘合膜,已使用以聚烯烃系树脂为基材的粘合膜。这些以聚烯烃系树脂为基材的粘合膜,主要使用将EVA、低密度聚乙烯等低结晶性或非晶性的粘合层、SIS、SEBS等弹性体构成的粘合层采用与基材层的共挤出一体地形成的产物。但是,上述的粘合膜存在如下问题:容易受放置接合体的环境的影响,特别是在高温环境下,发生极端的经时变化,因此粘合力上升,从被粘附体剥离变得困难,粘合剂残存等。

[0003] 对于该问题,作为不依赖于使用温度范围,在低温环境下、高温环境下均不会极端的经时变化,维持适合的粘合性的粘合剂,公开了包含非晶性烯烃聚合物和特定的乙烯系聚合物的组合物(例如参照专利文献1、2、3等)。

[0004] 但是,上述的粘合膜也存在由于保管而产生粘连的问题。

[0005] 此外,公开了在粘合层的相反面设置具有特定的表面粗糙度的表面层而改善了抗粘连性的膜(例如参照参考文献4、5、6。)

[0006] 但是,这些膜在性能方面也不足。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2006-63123号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2006-299060号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2006-257191号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2008-68564号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2008-162059号公报

[0014] 专利文献6:日本特开2009-143074号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明要解决的课题在于提供粘合膜之间的粘连少,特别是在辊卷状态下将粘合膜保管后粘连也少,加工适合性优异,粘贴于被粘附体后,即使在高温下处理也难以起泡,透明性优异,在维持被粘附体的外观的同时,粘合力的变化小的粘合膜。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人鉴于上述课题深入研究, 结果发现将粘合膜彼此重合时, 粘合层表面容易受其相反面的影响, 粘合力的下降、粘贴时被粘附体与膜之间夹进小的气泡、来自粘合层的渗出物都关系到粘合行为, 从而实现了本发明。

[0019] 即, 本发明涉及一种粘合膜, 其是由在利用聚丙烯系树脂形成的基材层的一面层叠粘合层、在反面层叠脱模层而成的层叠体构成的聚丙烯系树脂膜, 其特征在于, 上述脱模层表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.050\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.200\ \mu\text{m}$ 以下, 上述粘合层表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.030\ \mu\text{m}$ 以下, 说明书中定义的和被粘附体的接触面积为 90% 以上、100% 以下, 将采用说明书记载的方法的和丙烯酸树脂板粘合后在 23°C 条件下经过 24 小时后剥离时的粘合面和丙烯酸树脂板上的高分子成分的渗出物的量记为 a_1 , 将抗氧化剂的渗出物的量记为 b_1 , 将与丙烯酸树脂板粘合后在 40°C 条件下经过 1 周后剥离的粘合面和丙烯酸树脂板上的高分子成分的渗出物的量记为 a_2 , 将抗氧化剂的量记为 b_2 时, $(a_2-a_1)\times 2-(b_2-b_1)$ 的值为 $-50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下, 并且膜雾度为 1 ~ 40% 的范围。

[0020] 根据本发明, 能够得到粘合膜之间的粘连少, 特别是在辊卷状态下将粘合膜保管后粘连也少, 加工适合性优异, 粘贴于被粘附体后, 即使在高温下处理也难以起泡, 粘合力的增加也小, 并且透明性优异, 不受粘合膜的保管状态的影响, 经时的粘合力的变化小的粘合膜。

[0021] 并且, 粘性优异, 加工适合性优异。

[0022] 此外, 这种情形下, 优选上述粘合层含有聚丙烯系弹性体。

[0023] 此外, 这种情形下, 优选上述聚丙烯系弹性体是只由聚丙烯系树脂构成的非晶性聚丙烯, 或者聚丙烯与乙烯-丙烯橡胶的共聚物。

[0024] 此外, 这种情形下, 优选上述脱模层的表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.150\ \mu\text{m}$ 以下。

[0025] 此外, 这种情形下, 优选上述粘合层的表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.020\ \mu\text{m}$ 以下。

[0026] 此外, 这种情形下, 优选上述基材层、粘合层和脱模层是从多个挤出机采用共挤出法熔融挤出层叠而成的。

[0027] 此外, 这种情形下, 膜辊卷是优选的形态, 其为由上述膜形成的膜辊卷, 上述膜辊卷的宽度为 450mm 以上, 长度为 300m 以上。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明的粘合膜具有如下优点: 粘合膜之间的粘连少, 特别是在辊卷状态下将粘合膜保管后粘连也少, 加工适合性优异, 粘贴于被粘附体后, 即使在高温下处理也难以起泡, 透明性优异, 并且在维持被粘附体的外观的同时, 粘合力的变化小。

附图说明

[0030] 图 1 是测定试样的示意图。

具体实施方式

[0031] 以下对本发明的粘合膜的实施方式进行说明。

[0032] (基材层)

[0033] 本发明的粘合膜,以由聚丙烯系树脂形成的基材层为必需,作为其中使用的聚丙烯系树脂,可列举结晶性聚丙烯、丙烯与少量的 α -烯烃的无规共聚嵌段共聚物等,更详细地说,作为结晶性聚丙烯树脂,可列举在通常的挤出成形等中使用的正庚烷不溶性的全同立构的丙烯均聚物或含有 60 重量%以上丙烯的聚丙烯与其他的 α -烯烃的共聚物,可将该丙烯均聚物或丙烯与其他的 α -烯烃的共聚物单独或者混合使用。

[0034] 其中,所谓正庚烷不溶性,在作为聚丙烯的结晶性的指标的同时表示安全性,本发明中,优选的方式是使用与根据昭和 57 年 2 月厚生省告示第 20 号的正庚烷不溶性(25℃、萃取 60 分钟时的溶出成分为 150ppm 以下[使用温度超过 100℃的溶出成分为 30ppm 以下])相适合的聚丙烯。

[0035] 作为丙烯与其他的 α -烯烃的共聚物的 α -烯烃共聚成分,优选碳数为 2~8 的 α -烯烃,例如乙烯或 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等 C4 以上的 α -烯烃。

[0036] 其中,所谓共聚物,优选为使 1 种或 2 种以上的上述例示的 α -烯烃与丙烯聚合而得到的无规或嵌段共聚物。

[0037] 此外,熔体流动速率(MFR),可例示 0.1~100g/10 分钟、优选 0.5~20g/10 分钟、更优选 1.0~10g/10 分钟的范围。特别优选 2.0~7.0g/10 分钟的范围。

[0038] 也可将 2 种以上的丙烯与其他的 α -烯烃的共聚物混合使用。如果使用 1-丁烯共聚聚丙烯共聚物,膜的质地变得柔软,粘性变得良好,适合改善接触面积比率。

[0039] (粘合层)

[0040] 此外,作为本发明的要件的粘合层中使用的树脂,在由聚丙烯系树脂形成的基材层的一面层叠粘合层的关系上,从提高层间强度、防止粘合层在剥离后的被粘附体上残存的观点出发,希望使用烯烃系聚合物,进而,为了实现本发明要件的与被粘附体的接触面积比率,优选粘合层含有至少 50% 以上的非晶的聚烯烃系树脂,并且将其细小地分散。

[0041] 作为含有上述聚烯烃系弹性体的方法,可列举将烯烃系弹性体树脂用结晶性烯烃树脂稀释的方法等。

[0042] 作为例子,可列举例如住友化学(株)制“Tafcelene H3522A”。

[0043] 但是,只是原样地使用这些树脂,难以防止加热时产生的粘合力的提升、被粘附体的污染。为了防止这些弊害,使作为本发明要件之一的来自高分子量的渗出物的量与抗氧化剂的渗出物的量处于特定的范围内,即,将与丙烯酸树脂板粘合后在 23℃ 条件下经过 24 小时后剥离时的粘合面和丙烯酸树脂板上的高分子成分的渗出物的量记为 a1,将抗氧化剂的渗出物的量记为 b1,将与丙烯酸树脂板粘合后在 40℃ 条件下经过 1 周后剥离的粘合面和丙烯酸树脂板上的高分子成分的渗出物的量记为 a2,将抗氧化剂的量记为 b2 时, $(a2-a1) \times 2 - (b2-b1)$ 的值为 $-50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下是必要的。

[0044] 需要说明的是,所谓渗出物的量,是通过使用氯仿的提取得到的值,是指与所谓的粘合层的胶糊残留不同,极微量的来自粘合层表面的高分子、添加剂的成分量。

[0045] 作为使来自高分子量的渗出物的量与抗氧化剂的渗出物的量处于特定的范围内的对策,可以列举 1)制膜前使原料树脂浸渍于水中来将高分子成分的低分子量物清洗的方法;2)制膜时或制膜后对粘合层表面进行电晕处理,使初期的来自高分子量的渗出物增加的方法;3)预先添加粘合后渗出的量增大的热稳定剂的方法等。不过,这些方法因实施的

条件,也有时反而带来粘合力的经时的降低,因此必须谨慎。

[0046] 作为本发明中使用的抗氧化剂,优选酚系抗氧化剂。也能够使用市售品,可列举例如 Irganox1010 (汽巴精化株式会社制)、Irganox1076 (汽巴精化株式会社制)、Irganox1330 (汽巴精化社制)、Irganox3114 (汽巴精化株式会社制)、Irganox1425WL (汽巴精化株式会社制) 等。这些具有粘合后渗出的量增大的性质。

[0047] 粘合层的熔体流动速率(MFR),可例示 0.1 ~ 100g/10 分钟、优选 0.5 ~ 20g/10 分钟、更优选 1.0 ~ 10g/10 分钟的范围。特别优选 2.0 ~ 7.0g/10 分钟的范围。

[0048] 本发明的粘合膜的粘合层的表面的平均表面粗糙度 SRa 必须为 0.030 μm 以下。优选为 0.025 μm 以下,更优选为 0.020 μm 以下,特别优选为 0.015 μm 以下。

[0049] 其中,粘合层的表面的平均表面粗糙度 SRa 超过 0.030 μm 的情况下,与被粘附体粘贴时接触面积减少,因此成为使粘合力下降的原因,不优选。作为决定粘合力的要因之一,在粘贴的膜接触的各个表面中,物质之间相互吸引的力,即范德华力发挥作用,该力是粘合力之源。其中,接触面积小意味着相粘贴的膜表面与被粘附体表面之间的相互吸引的力减小,会使粘合力下降,因而不优选。

[0050] 此外,必须使粘合层表面尽可能成为平面,优选不极力添加形成表面凹凸的各种添加剂。

[0051] 另一方面,使粘合层的表面的平均表面粗糙度 SRa 小于 0.010 μm ,在未添加添加剂的拉伸膜中实际上可以说是困难的。

[0052] 本发明的粘合膜,作为与膜制造时的卷取方向正交的方向的横向的厚度变动率优选为 2.0% 以上、10.0% 以下的范围,优选为 8.0% 以下,更优选为 6.0% 以下。厚度变动率超过 10.0% 的情况下,将粘合膜加压粘贴于被粘附体时,产生取决于场所的压力的不均匀,成为使粘合力下降的原因,因此不优选。另一方面,将厚度变动率控制在小于 2.0% 实际上可以说是困难的。

[0053] 本发明的膜,按照 JIS-Z-0237 粘合带? 粘合片试验方法采用下述的方法对与被粘附体的接触面积进行测定的情况下,优选其值为 90% 以上,更优选为 95% 以上,特别优选为 98% 以上。

[0054] 由此,在 80°C \times 24 小时的条件下实施了加热处理的情况下,难以起泡,能够抑制被粘贴的膜从丙烯酸树脂板浮起、剥离。

[0055] 可认为通过使接触面积增大,从而将被粘附体与膜的界面存在的目视看不到气泡除去。

[0056] 此时,上述膜的 50°C 条件下的初期的粘合力与 23°C 条件下的初期的粘合力之差优选为 10cN/25mm 以下,特别优选为小于 5cN/25mm,如果这样高温下的粘合力与常温的情形相比变化小,则经时的粘合力的变化小。

[0057] 从被粘附体的保护性能和剥离性的方面出发,优选本申请的粘合膜的粘合力在 23°C 条件下为 3 ~ 50cN/25cm 的范围。粘合力可通过粘合层的树脂的非晶成分的量、组成等的控制,适宜地设定粘合力。

[0058] 本发明的粘合膜,在不损害本发明的效果的范围内可根据需要含有公知的添加剂。可含有例如润滑剂、防粘连剂、热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、耐光剂、抗冲击改进剂等。

[0059] 不过,优选使粘合层表面的低分子量物质小于 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0060] (脱模层)

[0061] 本发明的粘合膜,在与基材层的层叠的粘合层一面相反的一面形成脱模层,这样,即使将粘合膜彼此重合,粘合膜之间的粘连也少,特别是在辊卷状态将粘合膜保管后,粘连也少,加工适合性优异。

[0062] 这种情形下,优选使其表面的平均表面粗糙度 SRa 为 $0.050\ \mu\text{m}$ 以上。

[0063] 但是,只简单地设置脱模层,脱模层的表面凹凸转印于粘合层的表面,粘合力、上述的粘合面积降低,刚粘贴于被粘附体之后和经时后产生粘合力的变化,因此优选使其平均表面粗糙度 SRa 为 $0.200\ \mu\text{m}$ 以下。这样,能够改善抗粘连性和被粘附体的保护性能。

[0064] 此时,脱模层的表面凹凸,用表面的平均表面粗糙度 SRa 计,优选形成 $0.150\ \mu\text{m}$ 以下的表面,更优选 $0.060\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.130\ \mu\text{m}$ 以下,最优选 $0.080\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.130\ \mu\text{m}$ 以下。

[0065] 为了形成上述的表面凹凸,例如,可将由有机硅树脂、氟树脂构成的层、将由丙烯-乙烯嵌段共聚物构成的树脂和聚乙烯树脂混合而得到的表面粗糙为毛面状的层层叠。

[0066] 作为适合得到毛面状的表面的树脂,具体地可以例示日本 POLYPRO(株)制“BC3HF”等丙烯-乙烯嵌段共聚物。

[0067] 在使表面的平均粗糙度 SRa 增大的方面,丙烯-乙烯嵌段共聚物 100% 配方是有利的,但单独使用则表面粗糙度过度变大。因此,为了得到上述的表面粗糙度的范围,用聚丙烯均聚物、丙烯-乙烯无规共聚物进行稀释是必要的。

[0068] (粘合膜)

[0069] 此外,本发明的粘合膜在光学用的被粘附体中使用的情形下,特别优选雾度值为 $1\sim 40$ 的范围。更优选为 $1\sim 30\%$,特别优选为 $1\sim 25\%$ 。

[0070] 本发明的粘合层的厚度,优选为 $1\ \mu\text{m}$ 以上、小于 $30\ \mu\text{m}$ 。

[0071] 如果粘合膜的厚度小于 $1\ \mu\text{m}$,粘合上存在问题,如果为 $30\ \mu\text{m}$ 以上,存在粘合层表面的粘合力过强的问题。

[0072] 此时,使粘合力变大的情况下,考虑其粘性,优选使厚度变大。如果粘合层的厚度大,容易扩大与被粘附体的接触面积,特别是在将较硬的树脂用于粘合层时尤其有效。

[0073] 粘合层的厚度,在粘连的方面,优选为 $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $20\ \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下,特别优选 $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以下。

[0074] 本发明的基材层的厚度,优选为 $5\ \mu\text{m}$ 以上、小于 $100\ \mu\text{m}$,更优选为 $15\ \mu\text{m}$ 以上、小于 $25\ \mu\text{m}$ 。

[0075] 如果粘合膜的厚度小于 $5\ \mu\text{m}$,存在质感变弱,产生褶皱,无法充分地获得粘合力的问题,如果为 $100\ \mu\text{m}$ 以上,在成本方面存在问题。

[0076] 所谓粘性,意味着瞬间粘合力,是粘合初期时间的粘合的容易性的指标。

[0077] 本发明的粘合膜,在处理性上,优选制成辊卷的形式。

[0078] 膜辊卷的宽度和卷长的上限并无特别限制,从处理的容易性出发,一般宽度为 1.5m 以下,卷长在膜厚度 $45\ \mu\text{m}$ 的情况下优选 6000m 以下。此外,作为卷取芯,通常可使用 3 英寸、6 英寸、8 英寸等的塑料芯、金属制芯。

[0079] 此外,从加工的适合性出发,优选是以长 300m 以上、宽 450mm 以上的尺寸卷取的膜辊卷。

[0080] 本发明的粘合膜,特别适合在用于保护合成树脂板(例如光学用构件用、建筑材料用)、不锈钢板(例如建筑材料用)、铝板、装饰板、钢板、玻璃板、家电制品、精密机械和制造时的汽车车身的表面,为了防止免受将物品重叠、保管、运输或者制造工序中搬送时的损伤,以及为了防止免受将物品二次加工(例如弯曲加工、压制加工)时的损伤的情况下使用。

[0081] 实施例

[0082] 以下列举实施例对本发明进一步进行说明。不过,本发明只要不脱离其主旨,并不限于下述的实施例。需要说明的是,以下的实施例、比较例中的物性的评价方法如下所述。

[0083] (1) 结晶溶解热和结晶化热量

[0084] 称量聚烯烃树脂约 5mg,使用株式会社岛津制作所制的示差扫描热量计(DSC-60),通过以升温速度 10°C / 分升温到 200°C,在 200°C 条件下保持 5 分钟后,以降温速度 10°C / 分冷却到 0°C 后,再次以 10°C / 分升温到 200°C 时的曲线图,求出结晶溶解热和结晶化热量。

[0085] (2) 树脂的弹性模量

[0086] 按照 JIS K7162 试验方法,在下述的条件下测定。

[0087] 试验片 :1A 型

[0088] 夹具间 :115mm

[0089] 速度 :1mm/ 分钟

[0090] (3) 表面粗糙度的测定

[0091] 使用小坂研究所(株)制的接触式三维中心面表面粗糙度计(型号 ET-30HK)和三维粗糙度解析装置(SPA-11),在以下的条件下采用触针法测定脱模面、粘合面的表面的中心面平均粗糙度(SRa)。

[0092] 条件如下所述,将 20 次的测定值的平均值作为其值。

[0093] 触针顶端半径 :0.5 μ m

[0094] 触针压 :20mg

[0095] 截止(cut off)值 :80 μ m

[0096] 测定长 :1000 μ m

[0097] 纵倍率 :5000 倍

[0098] 测定速度 :100 μ m/s

[0099] 测定间隔 :2 μ m

[0100] (4) 粘合性的评价

[0101] 按照 JIS-Z-0237 (2000) 粘合带? 粘合片试验方法,采用下述的方法测定。

[0102] 作为被粘附体,准备丙烯酸树脂板(三菱丽阳(株)制:Acrylite3mm 厚) 50mm \times 150mm,作为试验片,切出在膜制造时的卷取方向上 25mm、与其正交的方向上 180mm 的试验片,使用质量 2000g 的橡胶辊(辊表面用弹簧硬度 80Hs、厚 6mm 的橡胶层被覆的宽 45mm、直径(包括橡胶层) 95mm 的橡胶辊),将被粘附体和试验片以 5mm/ 秒的速度往复 1 次进行压接。压接后,将在温度 23°C、相对湿度 65%的环境下放置了 30 分钟作为初期,将放置了 24 小时作为经时,使用东洋精机社制“Tensilon”(UTM-IIIIL),将以 300mm/ 分的速度进行 180 度剥离时的阻力值作为粘合力 [cN/25mm]。所谓 180 度剥离,意味着将测定剥离时的

阻力值时的丙烯酸树脂板与膜的剥离角度保持为 180 度。

[0103] 测定时作为测定试样的夹持带,准备厚度 190 μm 、尺寸 25mm \times 170mm 的聚酯片材,在上述将粘合膜和丙烯酸树脂板压接的测定试样的粘合膜侧的端部以涂胶带 15mm 的宽度用玻璃纸带粘贴,制成测定时的夹持带。将测定试样的示意图示于图 1。测定对一个样品实施 3 次,将其平均值作为该样品的粘合力。

[0104] (5) 与被粘附体的接触面积比率的评价

[0105] 采用与(4)同样的方法,使粘合膜粘贴于丙烯酸树脂板,在 23 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 分钟后观察丙烯酸树脂板与粘合膜的接触面的状态。

[0106] 观察条件:使用 KEYENCE 制数字显微镜 VHX-200F,以倍率 100 倍拍摄数码图像后,用图像解析软件算出与丙烯酸树脂板接触的部分的面积比率。

[0107] (6) 高分子成分的渗出物的量 a1 和抗氧化剂的渗出物的量 b1 的定量方法

[0108] 采用与(4)同样的方法与丙烯酸树脂板粘合后在 23 $^{\circ}\text{C}$ 条件下经过 24 小时后剥离,使 2 张膜的粘合层表面对向,以每 1 张能够对 25.2cm \times 12.4cm 面积进行提取的方式夹持间隔物并固定于框架。将氯仿 20ml 注入提取面间,对表面的渗出物提取 3 分钟。将提取液回收后,再次装入新的氯仿 10ml,轻轻地洗涤。

[0109] 另一方面,将预先用氯仿洗涤的无尘抹布(Kimwipe)干燥后,使其含有正己烷,擦拭丙烯酸树脂板,将无尘抹布用正己烷提取(将擦拭和提取重复 3 次)。收集这些的提取液,将其干固,测定残渣的重量。此外,使残渣溶解于氘代氯仿,使用 VARIAN 制 400MHz-NMR 装置,测定了 H-NMR 谱。由 H-NMR 谱的各成分的峰面积算出提取物中所含的各成分的重量比。其中将高分子成分合计的重量比、抗氧化剂合计的重量比分别乘以总提取物重量,算出了高分子成分的渗出物的量 a1、抗氧化剂的渗出物的量 b1。

[0110] (7) 高分子成分的渗出物的量 a2 和抗氧化剂的渗出物的量 b2 的定量方法

[0111] 采用与(4)同样的方法与丙烯酸树脂板粘合后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下经过一周后剥离,采用与以下(6)同样的方法测定。

[0112] (8) 高温处理时的被粘附体的污染

[0113] 采用与(4)同样的方法将粘合膜粘贴于丙烯酸树脂板后,在 80 $^{\circ}\text{C}$ \times 24 小时的条件下实施了加热处理。将粘贴的膜从丙烯酸树脂板剥离后,目视评价丙烯酸树脂板的表面污染。

[0114] ○ :没有污染

[0115] Δ :少量地发现污染

[0116] \times :明显地看起来发白

[0117] (9) 膜雾度

[0118] 按照 JIS-K-7105 塑料的光学特性试验方法,使用日本电色工业(株)雾度计 NDH-2000 进行测定。

[0119] (10) 抗粘连性的评价

[0120] 将粘合膜切出纵 150mm \times 横 50mm 的尺寸,使粘合面和脱模面相对重合后,施加 20kg 的荷重,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 环境下静置 7 天。然后,将处理的粘合膜切出为 25mm 宽 \times 100mm 长,使用东洋精机制的拉伸试验机 TensilonUT-III,测定以速度 300mm/分钟的速度对粘合面和脱模面间进行 180 $^{\circ}$ 剥离时的阻力值 [cN/25mm]。

[0121] (11) 厚度变动率

[0122] 使用 Anritsu FILM THICKNESS TESTER KG601A 和 K306C, 采用下述的方法测定。

[0123]

测定速度	0.01 秒
输送速度	1.5m/分
HIGH CUT	OFF
中间拉伸处理	OFF

[0124] 切出相对于膜制造时的卷取方向为 40mm、相对于与卷取方向正交的方向为 500mm 的长度的样品, 在上述条件下测定与卷取方向正交的方向的连续厚度。以由测定得到的结果为基础, 通过下式求出了厚度变动率。测定对一个样品实施 5 次, 将其平均值作为该样品的厚度变动率。

[0125] 厚度变动率(%) = [(厚度的最大值 - 厚度的最低值) / 厚度的平均值] × 100

[0126] [参考例 1]

[0127] (基材层的制作)

[0128] 将均聚丙烯聚合物(住友化学社制 :FLX80E4、拉伸模量 :1500MPa) 100wt% 用 60mm φ 单螺杆挤出机(L/D :22.4) 熔融挤出, 制成了基层。

[0129] (粘合层的制作)

[0130] 将烯炔系弹性体(三菱化学制 :Zealous MC707) 98wt%、含有 50000ppm 的 Irganox1076 的热稳定剂母料(MB) 2wt% 用 45mm φ 双螺杆挤出机(L/D :19) 熔融挤出, 制成了粘合层。

[0131] (脱模层的制作)

[0132] 将丙烯 - 乙烯嵌段共聚物(日本 POLYPRO BC3HF) 50wt% 和丙烯 - 乙烯无规共聚物(住友化学制 :WF836DG3) 50wt% 用 65mm φ 单螺杆挤出机(L/D :25) 熔融挤出, 制成了脱模层。

[0133] (膜的制作)

[0134] 在将基材层、粘合层、脱模层分别用各挤出机熔融的状态下, 在 250℃ 的 3 层 T 型模头(多歧管型、模唇宽度 250mm、模唇间隙 1mm) 内进行层叠挤出。将挤出的膜用气刀吹送到温度 20℃ 的流延辊, 以 12m/ 分钟速度牵引, 冷却固化, 得到了基材层厚度为 35 μ m、粘合层厚度为 10 μ m、脱模层厚度为 5 μ m 的 3 种 3 层未拉伸膜。

[0135] 对该膜的特性进行了评价, 结果是形成平滑的粘合层, 具有常温下的粘合性, 不存在被粘附体与粘合层的接触不均匀, 与被粘附体的粘贴后的粘合力增加幅度小, 外观优异, 不存在脱模层和粘合层间的粘连, 处理性良好。

[0136] [参考例 2]

[0137] 除了使基材层的树脂为丙烯 -1- 丁烯共聚物(住友化学制 :SPX78J1、拉伸模量 :530MPa) 50wt% 和均聚丙烯聚合物(住友化学社制 :FLX80E4、拉伸模量 :1500MPa) 50wt% 以外, 与参考例 1 同样地制作膜。该膜也是形成平滑的粘合层, 具有常温下的粘合性, 不存在被粘附体与粘合层的接触不均匀, 与被粘附体的粘贴后的粘合力增加幅度小, 外观优异, 不存在脱模层与粘合层间的粘连, 处理性良好的膜。

[0138] [实施例 3]

[0139] 基材层、脱模层的制作如参考例 1 那样。粘合层和膜的制作如下所述。该膜也是形成平滑的粘合层,具有常温下的粘合性,不存在被粘附体与粘合层的接触不均匀,与被粘附体的粘贴后的粘合力增加幅度小,外观优异,不存在脱模层与粘合层间的粘连,处理性良好的膜。

[0140] (粘合层)

[0141] 将非晶性 PP(住友化学制:Tafcelene H3522A、结晶熔解热量和结晶化热量为 28J/g)和均聚丙烯树脂(住友化学社制:FLX80E4、拉伸模量:1500MPa)以 50/50wt% 的比率混合,将产物用 45mm ϕ 双螺杆挤出机(L/D:19)熔融挤出,制成粘合层。

[0142] (膜的制作)

[0143] 在将基材层、粘合层、脱模层分别用各挤出机熔融的状态下,在 250 $^{\circ}$ C 的 3 层 T 型模头(多歧管型、模唇宽度 250mm、模唇间隙 1mm)内进行层叠挤出。将挤出的膜用气刀吹送到温度 20 $^{\circ}$ C 的流延辊上,以 12m/分钟速度牵引,冷却固化后,对粘合层的表面实施电晕处理以使表面张力为 37mN/m,得到了基材层厚度为 30 μ m、粘合层厚度为 15 μ m、脱模层厚度为 5 μ m 的 3 种 3 层未拉伸膜。

[0144] 该膜也显示出与参考例 1 同样良好的特性。

[0145] [比较例 1]

[0146] 除了为烯烃系弹性体(三菱化学制:Zealous MC707)100wt% 以外,与参考例 1 同样地制作膜。

[0147] 对该膜的特性进行了评价,结果为:形成平滑的粘合层,具有常温下的粘合性,不存在被粘附体与粘合层的接触不均匀,外观优异,脱模层与粘合层间的粘连小,但与被粘附体的粘贴后的粘合力增加幅度大。

[0148] [比较例 2]

[0149] 将粘合剂层的配方设定为将非晶性 PP(住友化学制:TafceleneH3522A、结晶熔解热量和结晶化热量为 28J/g)与均聚丙烯树脂(住友化学社制:FLX80E4、拉伸模量:1500MPa)以 80/20wt% 的比率混合,并且没有实施电晕处理,除此之外与实施例 3 同样地制作膜。

[0150] 对该膜的特性进行了评价,结果为:形成平滑的粘合层,具有常温下的粘合性,不存在被粘附体与粘合层的接触不均匀,外观优异,脱模层与粘合层间的粘连小,与被粘附体的粘贴后的粘合力增加幅度大,而且确认有被粘附体的污染。

[0151] [比较例 3]

[0152] 将粘合层的配方设为烯烃系弹性体(三菱化学制:Zealous MC707)95wt%、含有 50000ppm 的 Irganox1076 的热稳定剂母料(MB)5wt%,对粘合面表面实施了电晕处理以使表面张力为 45mN/m 以外,与参考例 1 同样地制作膜。

[0153] 对该膜的特性进行了评价,结果为:形成平滑的粘合层,具有常温下的粘合性,但结果随着时间经过,粘合力反而大幅度降低。

[0154] [比较例 4]

[0155] 基材层、粘合层如参考例 1 那样,将脱模层、各层构成变为下述的内容,采用与参考例 1 同样的制法得到了 3 种 3 层的未拉伸膜。

[0156] (脱模层的作成)

[0157] 将丙烯-乙烯嵌段共聚物(サンアロマー制;PC523A) 100wt%用 65mm ϕ 单螺杆挤出机(L/D:25)熔融挤出,制成脱模层。

[0158] (膜的作成)

[0159] 将基材层、粘合层、脱模层各自用各挤出机熔融的状态下,在 250℃的 3 层 T 型模头(多歧管型、模唇宽度 250mm、模唇间隙 1mm)内进行层叠挤出。将挤出的膜用气刀吹送到温度 20℃的流延辊上,以 12m/分钟速度牵引,进行冷却固化,得到了基材层厚度为 40 μ m、粘合层厚度为 5 μ m、脱模层厚度为 5 μ m 的 3 种 3 层未拉伸膜。

[0160] 对该膜的特性进行评价,结果为:常温下的粘合性略有下降,粘合层表面的粗糙度高,发现被粘附体与粘合层的接触不均匀,被粘附体与粘合面的接触面积变小。此外,粘贴后的高温处理时起泡,加热后发现了外观的恶化。不存在脱模层与粘合层间的粘连,处理性良好。

[0161] [比较例 5]

[0162] 基材层、粘合层如参考例 1 那样,将脱模层变为下述的内容,采用与参考例 1 同样的制法作成膜,得到了基材层厚度为 35 μ m、粘合层厚度为 10 μ m、脱模层厚度为 5 μ m 的 3 种 3 层未拉伸膜。

[0163] (脱模层)

[0164] 将均聚丙烯树脂(住友化学社制;FLX80E4) 100wt%用 65mm ϕ 单螺杆挤出机(L/D:25)熔融挤出,制成脱模层。

[0165] 对该膜的特性进行评价,结果为:形成平滑的粘合层,具有常温下的粘合性,没有发现被粘附体与粘合层的接触不均匀,被粘附体与粘合面的接触面积充分。此外,粘贴后的高温处理时也无起泡,加热后的外观也良好,但脱模层与粘合层间的粘连强,处理性存在问题。

[0166] 将上述结果示于表 1。

[0167] [表 1]

[0168]

	参考例 1	参考例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
脱模层树脂	BC3HF/ WF836DG3 50/50(wt%)	BC3HF/ WF836DG3 50/50(wt%)	BC3HF/ WF836DG3 50/50(wt%)	BC3HF/ WF836DG3 50/50(wt%)	BC3HF/ WF836DG3 50/50(wt%)	BC3HF/ WF836DG3 50/50(wt%)	PC523A 100(wt%)	WF836DG3 100(wt%)
基材层树脂	FLX80E4 100(wt%)	FLX80E4/ SPX78J1 50/50(wt%)	FLX80E4 100(wt%)	FLX80E4 100(wt%)	FLX80E4 100(wt%)	FLX80E4 100(wt%)	FLX80E4 100(wt%)	FLX80E4 100(wt%)
粘合层树脂	MC707/ 热稳定剂 MB 98/2(wt%)	MC707/ 热稳定剂 MB 98/2(wt%)	H3522A /SPX78J1 50/50(wt%)	MC707 100(wt%)	H3522A /SPX78J1 80/20(wt%)	MC707/ 热稳定剂 MB 95/5(wt%)	MC707/ 热稳定剂 MB 98/2(wt%)	MC707/ 热稳定剂 MB 98/2(wt%)
膜全体厚度 (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50
脱模层厚度 (μm)	5	5	5	5	5	5	5	5
基材层厚度 (μm)	35	25	35	35	35	35	35	35
粘合层厚度 (μm)	10	20	10	10	10	10	10	10
中心面平均粗糙度 S _{Ra} / 脱模层	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.55	0.03
中心面平均粗糙度 S _{Ra} / 粘合层	0.012	0.015	0.018	0.013	0.02	0.013	0.03	0.01
粘合层表面的处理度 (mN/m)	32	32	37	32	32	45	32	32
渗出量 a1 (mg/m ²)	144	144	155	145	148	179	143	143
渗出量 a2 (mg/m ²)	178	180	154	189	241	157	177	177
渗出量 b1 (mg/m ²)	30	30	36	26	26	51	29	31
渗出量 b2 (mg/m ²)	50	50	50	29	32	55	48	51
(a2-a1) × 2 - (b2-b1)	37	41	-34	77	172	-81	38	35
膜雾度	22	21	23	22	22	23	60	13
粘合力 [初期] (cN/25mm)	15	18	38	16	40	58	10	25
粘合力 [40°C1周后] (cN/25mm)	19	22	35	48	180	17	14	25
耐粘连性	3	4	6	3	6	4	2	60
被粘附体/粘合面的 接触面积比率 (%)	99	92	95	100	97	98	87	97
被粘附体的污染	○	○	○	○	△	○	○	○
高温处理时的起泡	○	○	○	○	○	○	△	○

[0169] 产业上的利用可能性

[0170] 对于本发明的粘合膜而言,粘合膜之间的粘连少,特别是在辊卷状态下将粘合膜保管后,粘连也少,加工适合性优异,粘贴于被粘附体后,即使在高温下处理也难以起泡,粘合力的经时变化小,因此能够利用于合成树脂板、装饰板、金属板和喷漆钢板以及汽车的烤漆时、印刷基板等广泛的用途领域,对产业界的贡献大。

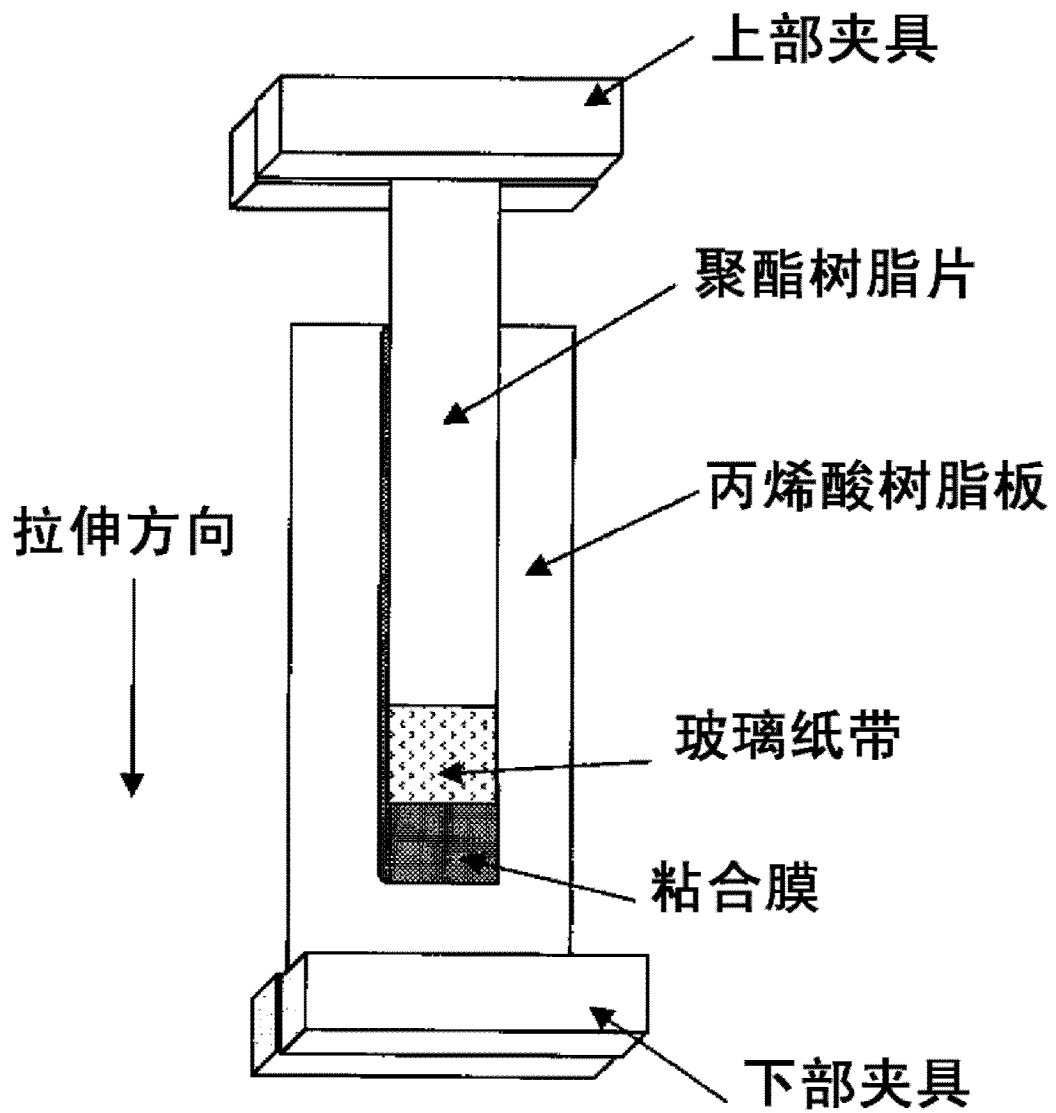


图 1