



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102361947 B

(45) 授权公告日 2013.12.25

(21) 申请号 201080013343.1

(22) 申请日 2010.03.17

(30) 优先权数据

2009-069850 2009.03.23 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.09.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/054500 2010.03.17

(87) PCT申请的公布数据

W02010/110135 JA 2010.09.30

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高桥佑辅 中村龙一 田边弘介

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.

C09J 7/02 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

G09F 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2008063518 A, 2008.03.21, 说明书第 [0001]、[0003]、[0011]、[0050]-[0062] 段。

JP 2003240951 A, 2003.08.27, 权利要求 1-7, 说明书第 [0027]、[0052]、[0057] 段。

JP 2008231358 A, 2008.10.02, 权利要求 1-10, 说明书第 [0026] 段。

CN 101200622 A, 2008.06.18, 权利要求 1-3、10-11, 说明书第 2、3、22、23、25、33 页。

JP 2004117790 A, 2004.04.15, 权利要求 1-7, 说明书 [0122]、[0123]、[0140]-[0142] 段。

CN 1637598 A, 2005.07.13, 全文。

EP 1411073 A1, 2004.04.21, 说明书第 [0008]-[0021]、[0076]-[0079] 段。

EP 1411073 A1, 2004.04.21, 说明书第 [0008]-[0021]、[0076]-[0079] 段。

CN 101200622 A, 2008.06.18, 权利要求 1-3、10-11, 说明书第 2、3、22、23、25、33 页。

审查员 范潇

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

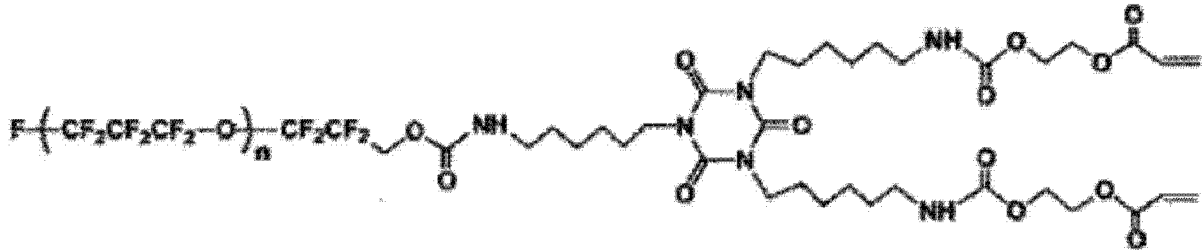
保护粘着膜、屏板及携带电子终端

(57) 摘要

根据具有表面的马氏硬度为 240 ~ 300N/mm² 的硬涂膜、以及在 60℃、90% 环境下静置 240 小时后的剥离速度 300mm/min 时的 180° 剥离粘接力为 4 ~ 15N/25mm 的粘着剂层的保护粘着膜, 在保护粘着膜表面由于冲击等而局部地施加压力时, 即使为薄的厚度, 也可以适宜地缓和由于粘着剂层的存在而引起的膜的凹陷, 剥离时难以产生硬涂层的裂纹, 减小由该破裂的断裂应力所引起的剥离力增加, 在剥离时能够适宜地剥离。

1. 一种保护粘着膜,其特征在于,其为在硬涂膜上设置有粘着剂层的保护粘着膜,所述硬涂膜具有:膜基材、和设置于表层的至少一方的硬涂层,

所述硬涂层由活性能量射线固化型树脂组合物形成,所述活性能量射线固化型树脂组合物含有由下述结构式表示的异氰脲酸酯型全氟聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯,



式中, n 为 1 ~ 20 的整数,

所述硬涂膜是如下的硬涂膜:以负载 15mN 将棱夹角 136° 的维氏压头压入硬涂层表面而测定的马氏硬度为 240 ~ 300N / mm²,

所述粘着剂层由使用了含有(甲基)丙烯酸酯单体作为主要单体成分的丙烯酸系共聚物的丙烯酸系粘着剂形成,所述(甲基)丙烯酸酯单体具有碳原子数 2 ~ 14 的烷基作为重复单元,

所述粘着剂层是如下的粘着剂层:在温度 23℃、相对湿度 50% RH 的环境下,使用 2kg 辊,将在厚度 100 μm 的 PET 基材上以 10 μm 厚度设置粘着剂层而形成的胶粘带对玻璃板进行压接,压接次数为一个往返,在 60℃、90% 环境下静置 240 小时后的剥离速度 300mm / min 时的 180° 剥离粘接力为 4 ~ 15N / 25mm,

所述活性能量射线固化型树脂组合物还含有氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 和具有(甲基)丙烯酰基的聚合物 (B),所述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 是多异氰酸酯 (a1) 与在 1 分子中具有 1 个羟基和 2 个以上(甲基)丙烯酰基的丙烯酸酯 (a2) 的加成反应物,所述具有(甲基)丙烯酰基的聚合物 (B) 通过使在侧链具有反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯系聚合物 (b1) 与具有能与所述反应性官能团反应的官能团的 α, β - 不饱和化合物 (b2) 反应而成,

树脂组合物中的树脂成分的合计 100 质量份中的上述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 的配合量为 5 ~ 90 质量份。

2. 如权利要求 1 所述的保护粘着膜,所述粘着剂层在频率 1Hz 下的动态粘弹性谱中的 20℃ 时的储能模量为 2.0 × 10⁵Pa 以上。

3. 如权利要求 1 所述的保护粘着膜,所述硬涂层的厚度为 5 ~ 25 μm,所述粘着剂层的厚度为 5 ~ 20 μm,总厚度为 200 μm 以下。

4. 如权利要求 1 所述的保护粘着膜,所述膜基材的厚度为 38 μm ~ 100 μm,20℃ 时的弹性模量为 3 ~ 7GPa。

5. 如权利要求 1 所述的保护粘着膜,所述硬涂膜的硬涂层表面的铅笔硬度为 3H 以上。

6. 如权利要求 1 所述的保护粘着膜,所述硬涂膜的硬涂层为包含活性能量射线固化型树脂组合物的固化物的层,所述活性能量射线固化型树脂组合物含有下述化合物,所述化合物包含使二异氰酸酯进行三聚物化而得的三异氰酸酯、在至少一个末端具有羟基的全氟聚醚化合物、以及具有羟基和碳-碳双键的单体。

7. 一种屏板,其特征在于,包含由权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的保护粘着膜与厚度为

0.1 ~ 1mm 的玻璃板形成的层叠体。

8. 一种携带电子终端,其特征在於,在具有 LCD 组件的框体中,权利要求 7 所述的屏板与 LCD 组件表面隔着间隙被固定。

保护粘着膜、屏板及携带电子终端

技术领域

[0001] 本发明涉及设置在液晶面板、EL 显示器等显示装置的表面的、用于保护屏板 (screen panel) 的保护粘着膜、具有保护粘着膜的屏板及具有该屏板的携带电子终端。

背景技术

[0002] 移动用个人计算机、电子笔记本、手机等小型电子终端的小型化、薄型化得到了发展,就其中使用的液晶显示装置等图像显示装置而言,近年日益要求轻薄短小化。另外,在这些小型电子终端上多数设置用于防止图像显示装置损伤、破损的保护用的屏板,特别是随着可笔触输入的小型电子终端的增加,防止损伤、破损的要求逐渐提高。

[0003] 作为屏板,一直以来使用丙烯酸类、聚碳酸酯等树脂制的面板,但就该树脂制的面板而言,由于刚性不足,因此用手指按压面板部分时显示装置会变形,造成显示不良,或者在高温高湿环境下,会发生屏板部分地粘贴在图像显示面板上这样的问题。

[0004] 针对这样的问题,开始采用例如玻璃板制的面板来作为高刚性的屏板。但是,在薄型化要求高的小型电子终端上使用玻璃制面板时,由于面板的薄型化,有时会产生破裂,因此研究了在面板的表面粘贴具备防止飞散的功能的保护粘着膜。

[0005] 作为这样的保护粘着膜,使用具有用于防止表面损伤、破损的硬涂层的膜,例如公开了通过特定的层构成来实现高的表面硬度的保护粘着膜等(参照专利文献1)。该保护粘着膜通过特定的层构成,即使为薄型,粘着剂层所引起的表面硬度的降低也很小,因此能够实现薄型且难以产生损伤的屏板。

[0006] 虽然上述保护粘着膜为具有高的表面硬度的保护粘着膜,但如果使表面硬度升高,则在硬涂部分有时容易发生裂纹,在冲裁加工时有时产生破裂、破损。另外,即使为这种难以产生损伤的屏板,也避免不了产生非常长时间的使用所引起的保护膜的经时劣化、过度压力下的加压所引起的保护膜的损伤或模糊的发生、或者因落下等所引起的屏板或图像显示装置的损伤,产生这样的劣化或损伤的情况下,需要修理。在使用时,如果保护膜容易剥离,则图像显示部分的辨认性变差,因此在使用时需要具有不剥离程度的粘接性,但在进行这样的修理时,为了更换破损部分,有必要分离各种部件,当然希望保护膜也能够适当地剥离。但是,就上述保护粘着膜而言,关于该剥离性能,并未进行充分研究。

[0007] 专利文献1:日本特开2008-095064号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明要解决的课题在于,提供即使在经由粘着剂层与玻璃板等层叠而形成厚度薄的面板的情况下也难以产生损伤,在加工时难以在硬涂层上产生裂纹,且兼备适宜的粘接性和剥离性的保护粘着膜。

[0010] 解决课题的方法

[0011] 就本发明的保护粘着膜而言,根据在硬涂层表面具有特定的马氏硬度的硬涂膜上

设置了具有特定范围的粘接力的粘着剂层的保护粘着膜,即使是经由粘着剂层粘贴到粘贴对象上的状态,在保护粘着膜表面由于冲击等而局部地施加压力时,即使为薄的厚度,也可以适宜地缓和由于粘着剂层的存在而引起的膜的凹陷,可以良好地表现出无粘着剂层时的硬涂膜的特性。并且,对于特定粘接力的粘着剂层,通过组合具有特定的马氏硬度的硬涂膜,可以在剥离保护粘着膜时难以产生硬涂层的裂纹,减小由该破裂的断裂应力所引起的剥离力增加,在剥离时能够适宜地剥离。

[0012] 即,本发明提供一种保护粘着膜,其特征在于,其为在硬涂膜上设置有粘着剂层的保护粘着膜,所述硬涂膜具有:膜基材、和设置于表层的至少一方的硬涂层,所述硬涂膜是如下的硬涂膜:以负载 15mN 将棱夹角 136° 的维氏压头压入硬涂层表面而测定的马氏硬度为 240 ~ 300N/mm²,所述粘着剂层是如下的粘着剂层:在温度 23℃、相对湿度 50% RH 的环境下,使用 2kg 辊,将在厚度 100 μm 的 PET 基材上以 10 μm 厚度设置粘着剂层而形成的胶粘带对玻璃板进行压接,压接次数为一个往返,在 60℃、90% 环境下静置 240 小时后的剥离速度 300mm/min 时的 180° 剥离粘接力为 4 ~ 15N/25mm。

[0013] 发明效果

[0014] 本发明的保护粘着膜通过具有上述构成,从而难以产生表面的损伤,加工时难以在硬涂层上产生裂纹,具有适宜的粘接性和剥离性。因此,能够实现在使用时可以适宜地保持由损伤或剥离所引起的图像显示部分的辨认性,在修理或再利用时部件容易分离的屏板及小型电子终端。

具体实施方式

[0015] [膜基材]

[0016] 本发明所使用的膜基材只要是使硬涂膜的硬涂层表面的马氏硬度为 240 ~ 300N/mm² 的膜基材即可。

[0017] 作为这样的膜基材,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯膜、聚丙烯膜、赛璐玢、二乙酰纤维素膜、三乙酰纤维素膜、乙酰纤维素丁酸酯膜、聚氯乙烯膜、聚偏 1,1-二氯乙烯膜、聚乙烯醇膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚甲基戊烯膜、聚砜膜、聚醚醚酮膜、聚醚砜膜、聚醚酰亚胺膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜、尼龙膜、丙烯酸类树脂膜等。

[0018] 作为保护显示体表面等的保护粘着膜,从外观上的问题、由膜边缘部的突起所引起的剥离的问题考虑,优选至少为 150 μm 以下的厚度。因此,基材膜需要为薄的基材,从需要与其它层进行层叠的观点出发,至少需要为 100 μm 以下。就这样薄型的保护粘着膜而言,作为上述膜基材,优选使用弹性模量为 3 ~ 7GPa、厚度为 38 ~ 100 μm 的膜基材,进一步优选为 50 ~ 100 μm。如果弹性模量为该范围,则在形成保护粘着膜时膜基材难以产生变形,而且容易抑制形成保护粘着膜时的表面硬度的降低。另外,由于能够确保膜基材的柔软性,因此在保护粘着膜的粘贴时,对缓和的曲面的追随变得容易。另外,通过设为上述厚度范围,与上述弹性模量一致,膜基材难以产生变形,在设置粘着剂层时容易抑制表面硬度的降低。

[0019] 为了提高与硬涂层的密合性,可以在本发明所使用的膜基材表面上设置总厚度在不超过 150 μm 的范围内、薄的底漆层。另外,为了提高与硬涂层、粘着剂层的密合性,可以

实施利用喷砂法或溶剂处理法等表面的凹凸化处理、或者电晕放电处理、铬酸处理、火焰处理、热风处理、臭氧·紫外线照射处理等表面的氧化处理等表面处理。

[0020] 可以添加抗静电剂作为其他配合材料,以赋予抗静电功能。作为非离子系,可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺、脂肪酸聚乙二醇酯、脂肪酸山梨糖醇酐酯、聚氧乙烯脂肪酸山梨糖醇酐酯、脂肪酸甘油酯、烷基聚乙烯亚胺等。作为阳离子,可举出烷基胺盐、烷基季铵盐、烷基咪唑啉衍生物等。另外还可以使用骨架中具有环氧乙烷的丙烯酸酯化合物等。作为导电性高分子,可以使用聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚 3,4-亚乙基二氧噻吩及它们的衍生物。作为金属氧化物,可以使用铟掺杂型氧化锡 (ATO)、锡掺杂型氧化铟 (ITO)、铝掺杂型氧化锌、铟低氧化物 (アンチモン副酸化物) 等。除此以外还可以使用混合了锂离子等金属离子的离子传导型的抗静电剂。

[0021] [硬涂层]

[0022] 本发明所使用的硬涂膜的硬涂层只要是在形成硬涂膜时,以负载 15mN 将棱夹角 136° 的维氏压头压入该硬涂膜表面而测定的马氏硬度为 $240 \sim 300\text{N/mm}^2$ 这样的硬涂层即可,可以使用由各种硬涂剂的固化物形成的硬涂层。

[0023] 另外,在经由粘着剂层而层叠至用作移动用途那样的图像显示装置的显示部等的情况下,从实质上发挥防止损伤的效果的观点出发,硬涂膜的硬涂层表面的铅笔硬度在与基材层叠的硬涂膜的状态下至少为 3H 以上,优选为 4H 以上。通过设为该范围,从而在经由粘着剂层而层叠玻璃制面板与硬涂膜的情况下,由于表面铅笔硬度不易降低因而优选。

[0024] 为了即使在形成总厚度为 $150\mu\text{m}$ 以下的保护粘着膜时也可适宜地表现出硬涂功能,本发明所用的硬涂层的厚度优选为 $5 \sim 25\mu\text{m}$ 的厚度。更加优选为 $5 \sim 20\mu\text{m}$,进一步优选为 $5 \sim 10\mu\text{m}$ 。通过使硬涂层的厚度为该范围,从而在形成保护粘着膜时容易抑制表面铅笔硬度的降低、硬涂层的固化收缩。

[0025] 作为形成这样的硬涂层的硬涂剂,可以适宜地使用活性能量射线固化型树脂组合物,其中,优选含有氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 和具有 (甲基) 丙烯酰基的聚合物 (B) 的活性能量射线固化型树脂组合物,所述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 是多异氰酸酯 (a1) 与在 1 分子中具有 1 个羟基和 2 个以上 (甲基) 丙烯酰基的丙烯酸酯 (a2) 的加成反应物,所述具有 (甲基) 丙烯酰基的聚合物 (B) 通过使在侧链具有反应性官能团的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物 (b1) 与具有可与前述反应性官能团反应的官能团的 α, β -不饱和化合物 (b2) 反应而成。

[0026] 作为本发明所用的多异氰酸酯 (a1),可举出例如:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯化合物;二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化亚甲基亚联苯基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯等具有 2 个与脂环式烃结合的异氰酸酯基的化合物 (以下简称脂环式二异氰酸酯。);三亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等具有 2 个与脂肪族烃结合的异氰酸酯基的化合物 (以下简称脂肪族二异氰酸酯。) 等。这些多异氰酸酯可以单独使用,也可以并用 2 种以上。

[0027] 另外,这些多异氰酸酯 (a1) 中,优选脂肪族二异氰酸酯或脂环式二异氰酸酯,其中优选异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化亚甲

基亚联苯基二异氰酸酯及六亚甲基二异氰酸酯。尤其最优选降冰片烷二异氰酸酯。

[0028] 作为本发明所用的在 1 分子中具有 1 个羟基和 2 个以上（甲基）丙烯酸基的丙烯酸酯 (a2)，可举出例如三羟甲基丙烷（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯等含有多元羟基的化合物的聚丙烯酸酯类，可举出这些聚丙烯酸酯类与 ϵ -己内酯的加成物、这些聚丙烯酸酯类与环氧烷烃的加成物、环氧丙烯酸酯类等。这些丙烯酸酯 (a2) 可以单独使用，也可以并用 2 种以上。

[0029] 另外，这些丙烯酸酯 (a2) 中，优选在 1 分子中具有 1 个羟基和 3 ~ 5 个（甲基）丙烯酸基的丙烯酸酯。作为这样的丙烯酸酯，可举出季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯等，这些丙烯酸酯由于可得到高硬度的固化被膜因而特别优选。

[0030] 本发明所用的氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 通过使前述多异氰酸酯 (a1) 与前述丙烯酸酯 (a2) 2 个成分进行加成反应而得到。就前述丙烯酸酯 (a2) 相对于多异氰酸酯 (a1) 中的异氰酸酯 1 当量的比率而言，作为羟基当量，通常优选 0.1 ~ 50，更加优选 0.1 ~ 10，进一步优选 0.9 ~ 1.2。另外，前述多异氰酸酯 (a1) 与前述丙烯酸酯 (a2) 的反应温度优选 30 ~ 150°C，更加优选 50 ~ 100°C。另外，反应终点可以通过例如表示异氰酸酯基的 2250cm^{-1} 的红外线吸收光谱的消失、利用 JIS K 7301-1995 中记载的方法求出异氰酸酯基含有率来进行确认。

[0031] 另外，在上述加成反应中，为了缩短反应时间，可以使用催化剂。作为催化剂，可举出例如碱性催化剂（吡啶、吡咯、三乙胺、二乙胺、二丁胺、氨等胺类，三丁基膦、三苯基膦等膦类）、酸性催化剂（环烷酸铜 (copper naphthenate)、环烷酸钴 (cobalt naphthenate)、环烷酸锌 (zinc naphthenate)、三丁氧基铝、四丁氧基三钛、四丁氧基锆等金属醇盐类，氯化铝等路易斯酸类，二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡等锡化合物）。这些催化剂中，优选酸性催化剂，并且最优选锡化合物。催化剂相对于多异氰酸酯 100 质量份通常添加 0.1 ~ 1 质量份。可根据需要使用甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等溶剂，或者在不具有与异氰酸酯反应的部位的自由基聚合性单体，例如后述的自由基聚合性单体类 (C) 中不具有羟基或氨基的物质来作为溶剂。这些溶剂、单体可以单独使用，也可以并用 2 种以上。

[0032] 前述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 的分子量优选 500 ~ 1500 的范围。如果分子量为该范围，则由于可得到足够高硬度的固化被膜、固化收缩减小，因此具有该固化被膜的膜的卷曲也可以减小。

[0033] 树脂组合物中的树脂成分的合计 100 质量份中的前述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 的配合量优选 5 ~ 90 质量份，更加优选 10 ~ 70 质量份，进一步优选 10 ~ 60 质量份。如果氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 的配合量为该范围，则可得到足够高硬度的固化被膜，而且无涂膜缺陷，表面的防污性优异且固化收缩减小，因此具有该固化被膜的膜的卷曲也可以减小。

[0034] 作为本发明所用的在侧链具有反应性官能团的（甲基）丙烯酸酯系聚合物 (b1) 的反应性官能团，优选羟基、羧基、环氧基等。另外，作为可与这些反应性官能团反应的 α ， β -不饱和化合物 (b2) 所具有的官能团，优选异氰酸酯基、羧基、酰卤基、羟基、环氧基等。另外，使在侧链具有反应性官能团的（甲基）丙烯酸酯系聚合物 (b1) 与具有可与前述反应性官能团反应的官能团的 α ， β -不饱和化合物 (b2) 进行反应而得的具有（甲基）丙烯酰基的聚合物 (B) 的制造方法并无特别限定，可以通过各种方法来制造，可举出例如下述制

造方法 (1) ~ (3)。

[0035] 制造方法 (1)

[0036] 使用在侧链具有羟基作为反应性官能团的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物或共聚物来作为前述 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物 (b1), 使其羟基的一部分或全部与作为 α, β - 不饱和化合物 (b2) 的 (甲基) 丙烯酰基乙基异氰酸酯、(甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酰氯等反应, 从而导入 (甲基) 丙烯酰基的方法。

[0037] 制造方法 (2)

[0038] 使用在侧链具有羧基作为反应性官能团的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物或共聚物来作为前述 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物 (b1), 使其羧基的一部分或全部与作为 α, β - 不饱和化合物 (b2) 的含有羟基和 (甲基) 丙烯酰基的丙烯酸酯、或具有环氧基和 (甲基) 丙烯酰基的丙烯酸酯反应, 从而导入 (甲基) 丙烯酰基的方法。

[0039] 制造方法 (3)

[0040] 使用在侧链具有环氧基作为反应性官能团的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物或共聚物来作为前述 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物 (b1), 使其环氧基的一部分或全部与作为 α, β - 不饱和化合物 (b2) 的 (甲基) 丙烯酸、或者具有羧基和丙烯酰基的丙烯酸酯反应, 从而导入 (甲基) 丙烯酰基的方法。

[0041] 以上述制造方法 (3) 为例, 更加具体地说明聚合物 (B) 的制造方法。在制造方法 (3) 中, 通过使 α, β - 不饱和羧酸与具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物或共聚物反应, 可以容易地得到聚合物 (B)。这里, 具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物可通过如下方法得到: 作为原料, 使用例如 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、具有脂环式环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯 (例如, 大赛璐化学工业株式会社制造的“CYCLOMER M100”、“CYCLOMER A200”)、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚等具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯, 将这些原料进行均聚。

[0042] 另外, 具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯系共聚物可通过除了以前述具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯为原料以外, 还以 (甲基) 丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈等不具有羧基的 α, β - 不饱和单体为原料, 将 2 种以上单体进行共聚而得到。另外, 使用具有羧基的 α, β - 不饱和单体替代前述不具有羧基的 α, β - 不饱和单体的情况下, 由于在与 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯进行共聚反应时发生交联反应, 引起高粘度化、凝胶化, 因此不优选。

[0043] 作为与前述具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物或共聚物反应的 α, β - 不饱和羧酸, 可举出例如 (甲基) 丙烯酸、具有羧基和丙烯酰基的化合物 (例如, 大阪有机化学株式会社制造的“Viscoat 2100”) 等。

[0044] 通过上述制造方法所得的聚合物 (B) 的重均分子量优选 5000 ~ 80000, 更加优选 5000 ~ 50000, 进一步优选 8000 ~ 35000。重均分子量为 5000 以上时, 减小固化收缩的效果大, 为 80000 以下时, 硬度足够高。

[0045] 另外, 聚合物 (B) 的 (甲基) 丙烯酰基当量优选为 100 ~ 300g/eq, 进一步优选为 200 ~ 300g/eq。如果聚合物 (B) 的 (甲基) 丙烯酰基当量为该范围, 则可以减小固化收缩, 硬度也可以足够高。

[0046] 通过上述制造方法 (1) ~ (3) 来制造聚合物 (B) 时, 为了满足上述聚合物 (B) 的重均分子量和 (甲基) 丙烯酰基当量, 可以适宜选择所使用的单体、聚合物的种类、它们的

使用量等。

[0047] 在本发明所使用的活性能量射线固化型树脂组合物中,除了前述氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)和聚合物(B)以外,还可以加入前述氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)和聚合物(B)以外的自由基聚合性单体类(C)。作为自由基聚合性单体类(C),可举出例如以下的物质。

[0048] 有:N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸月桂酯、二环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基氧乙基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、亚乙基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等单丙烯酸酯类;

[0049] 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸甘油酯、三环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸甘油酯、三环氧氯丙烷改性三(甲基)丙烯酸甘油酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢化均三嗪、三(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、四环氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二环氧乙烷改性双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五丙烯酸酯(例如,日本化药株式会社制造的“KAYARAD D-310”)、烷基改性二季戊四醇四丙烯酸酯(例如,日本化药株式会社制造的“KAYARAD D-320”)、 ϵ -己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯(例如,日本化药株式会社制造的“KAYARAD DPCA-20”)、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、六环氧乙烷改性山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酰氧基乙基)环三磷腈(例如,共荣社化学株式会社制造的“PPZ”)等多官能丙烯酸酯类等。

[0050] 另外,在前述自由基聚合性单体类(C)中,在1分子中具有3个以上(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯由于具有提高硬度的效果因而优选。作为这种多官能(甲基)丙烯酸酯,可举出例如季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。这些物质可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0051] 另外,作为前述自由基聚合性单体类(C),如果使用具有羧基、磷酸基、磺酸基等酸基的单体、具有氨基的单体、具有烷氧基甲硅烷基、烷氧基钛氧基的单体,则由于能够提高与基材的密合性因而优选。

[0052] 在树脂组合物中配合前述自由基聚合性单体类(C)时的配合量优选相对于前述氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)和聚合物(B)的合计量100质量份为10~300质量份。另外,为了减小固化收缩且提高固化被膜的表面硬度,更加优选20~200质量份,进一步优选20~100质量份。

[0053] 另外,在本发明所使用的活性能量射线固化型树脂组合物中,除了前述氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)、聚合物(B)以外,还可以加入前述氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)以外的氨基甲酸酯丙烯酸酯(D)。作为氨基甲酸酯丙烯酸酯(D),可举出在使多元醇与前述多异氰酸酯(a1)进行加成反应后,再与前述1分子中具有1个羟基和2个以上(甲基)丙烯酰基的丙

烯酸酯 (a2) 进行加成反应而生成的物质。在树脂组合物中配合该氨基甲酸酯丙烯酸酯 (D) 时的配合量相对于前述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 和聚合物 (B) 的合计量 100 质量份优选为 5 ~ 100 质量份, 更加优选 10 ~ 50 质量份。

[0054] 另外, 除了前述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) 和聚合物 (B) 以外, 还可以加入聚酯丙烯酸酯 (E), 如果树脂成分组成是以下的组成、范围, 则可得到足够高硬度的固化被膜, 而且无涂膜缺陷、表面防污性优异且固化收缩减小, 因此能够使具有该固化被膜的膜的卷曲也变小。例如, 树脂组合物中的树脂成分的合计 100 质量份中的前述氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂 (A) 和聚酯丙烯酸酯树脂 (E) 的配合比率以质量基准计优选 (A) : (E) = 10 : 90 ~ 90 : 10 的范围, 更加优选 (A) : (E) = 20 : 80 ~ 80 : 20 的范围, 进一步优选 (A) : (E) = 25 : 75 ~ 75 : 25 的范围。

[0055] 另外, 除了前述氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂 (A) 和聚酯丙烯酸酯树脂 (E) 以外, 还可以加入前述聚合物 (B)。在树脂组合物中配合该聚合物 (B) 时的配合量相对于前述氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂 (A) 和聚酯丙烯酸酯树脂 (E) 的合计量 100 质量份优选为 25 质量份以下, 更加优选 12 质量份以下。

[0056] 为了提高保护层的表面光滑性、耐污染性、耐指纹附着性等表面性能, 优选在上述活性能量射线固化型树脂组合物中添加包含含有具有氟碳链、二甲基硅氧烷链、碳原子数 12 以上的烃链的化合物的组合物的添加剂。含有具有氟碳链、二甲基硅氧烷链、碳原子数 12 以上的烃链的化合物的添加剂的添加量相对于上述活性能量射线固化型树脂组合物优选为 0.05 ~ 5 质量%, 更加优选 0.1 ~ 2 质量%。

[0057] 其中, 含有氟碳链的化合物由于耐污染性、耐指纹附着性、万能笔擦除性 (マジック拭き取り性) 等表面性能优异, 因此可以优选使用。其中, 优选为使二异氰酸酯进行三聚物化而得的三异氰酸酯、在至少一个末端具有羟基的全氟聚醚化合物、以及具有羟基和碳-碳双键的单体。

[0058] 作为用于得到三异氰酸酯的二异氰酸酯, 可举出异氰酸酯基与脂肪族结合成的二异氰酸酯, 例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯; 异氰酸酯基与芳香族结合成的二异氰酸酯, 例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、萘二异氰酸酯。

[0059] 作为在至少一个末端具有羟基的全氟聚醚化合物, 为具有 $-C_3F_6O-$ 、 $-C_2F_4O-$ 、 $-CF_2O-$ 等重复单元作为重复单元, 且其重复单元的合计为 1 ~ 200 的化合物, 可以使用利用 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2-(OCH_2CH_2)_m-OH$ 、 $-CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 等基团而在至少一个末端上含有羟基, 在仅一个末端为这些含有羟基的基团时另一末端为氟原子的化合物。作为该全氟聚醚化合物的分子量, 重均分子量优选为 500 ~ 10000 左右的分子量。

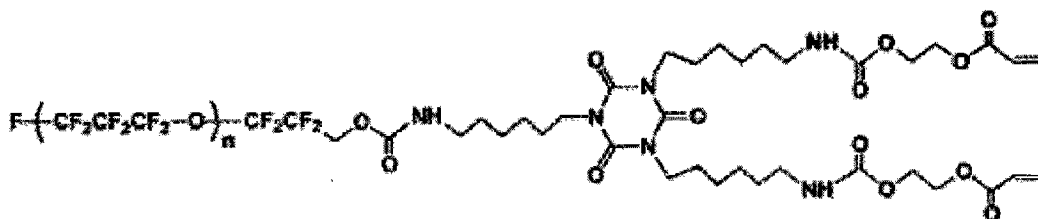
[0060] 具有羟基和碳-碳双键的单体特别优选为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体或具有羟基的乙烯基系单体。作为这样的单体, 可以例示例如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丁酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇、苯乙烯基苯酚等。

[0061] 就本发明的保护粘着膜而言, 从用于手机等小型电子终端考虑, 特别优选使用耐指纹附着性、指纹的反复擦除性优异的保护粘着膜, 最优选由下述结构式表示的异氰脲酸

酯型全氟聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0062]

化 1



[0063] (式中, n 为 1 ~ 20 的整数。)

[0064] 另外,含有具有二甲基硅氧烷链的化合物的组合物由于表面的光滑性等优异,因此可以优选使用。作为该化合物,可优选使用例如含有包含丙烯酸酯等的化合物的添加剂,所述丙烯酸酯等通过包含亚乙基、聚亚丙基等亚烷基的间隔基,在二甲基硅氧烷骨架中导入(甲基)丙烯酰基而形成。作为这些丙烯酸酯,可举出毕克化学公司制造的BYK-UV3500、BYK-UV3570, Daicel-UCB 株式会社制造的Ebecryl 1360 等。

[0065] [硬涂膜]

[0066] 本发明所使用的硬涂膜只要至少在上述膜基材上具有由上述硬涂剂形成的硬涂层、以负载 15mN 压入棱夹角 136° 的维氏压头而测定的马氏硬度为 240 ~ 300N/mm² 即可。如果硬涂膜的马氏硬度小于 240N/mm²,则在将保护粘着膜进行再剥离时硬涂层会破裂,从而由于断裂应力而导致剥离力增大。另外,如果硬涂膜的马氏硬度大于 300N/mm²,则硬涂层变硬、变脆,因此在加工保护粘着膜时在硬涂层上产生裂纹,硬涂层的耐久性显著降低。

[0067] 本发明所使用的硬涂膜可以通过在膜基材上涂布硬涂剂并进行固化来制造。

[0068] 作为将硬涂剂涂布在膜基材上的方法,可举出例如凹版涂布、辊涂、逗点涂布、气刀涂布、吻涂、喷涂、悬挂涂布(かけ渡レコート)、浸涂、旋涂、轮涂(ホイラーコート)、刷毛涂布、利用丝网的满版涂布、线棒涂布、流涂等。另外,胶版印刷、活版印刷等印刷方式也可。这些方法中,凹版涂布、辊涂、逗点涂布、气刀涂布、吻涂、线棒涂布、流涂由于可得到厚度更加恒定的涂膜,因而优选。

[0069] 硬涂剂的固化只要根据所使用的硬涂剂来适宜进行即可,但在使用上述活性能量射线固化型树脂组合物作为硬涂剂的情况下,只要利用光、电子射线、放射线等活性能量射线来进行固化即可。作为具体的能源或固化装置,可举出例如杀菌灯、紫外线用荧光灯、碳弧、氙灯、复印用高压水银灯、中压或高压水银灯、超高压水银灯、无电极灯、金属卤化物灯、以自然光等为光源的紫外线、或扫描型、帘型电子射线加速器的电子射线等。

[0070] 其中特别优选为紫外线,从聚合效率化的方面考虑,优选在氮气等非活性气体气氛下进行照射。另外,也可以根据需要将热作为能源而并用,在利用活性能量射线进行固化后,进行热处理。

[0071] 作为照射活性能量射线的装置,在使用紫外线的情况下,作为光发生源,可举出低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、无电极灯(熔融灯, fusion lamp)、化学灯、黑光灯、水银-氙灯、短弧灯、氦-镉激光器、氙激光器、太阳光、LED 等。另外,将本发明所使用的活性能量射线固化型树脂组合物涂布在膜基材上而形成固化被膜时,如果使用以闪光方式照射的氙闪光灯,则能够减小热对膜基材的影响,因此优选。

[0072] [粘着剂层]

[0073] 作为本发明所用的粘着剂层,使用如下所述的粘着剂层:在温度 23℃、相对湿度 50% RH 的环境下,使用 2kg 辊,将在厚度 100 μm 的 PET 基材上以 10 μm 厚度设置粘着剂层而形成的胶粘带对玻璃板进行压接,压接次数为一个往返,在 60℃、90% 环境下静置 240 小时后的剥离速度 300mm/min 时的 180° 剥离粘接力为 4 ~ 15N/25mm。本发明中,通过使粘着剂层的 180° 剥离粘接力为该粘接力,即使长时间使用保护粘着膜,也不会发生膜端部的浮起、剥落,而且进行再剥离时能够适宜地再剥离。另外,通过使粘着剂层的厚度为 5 ~ 20 μm,即使在保护粘着膜的表面产生应力集中的情况下,也可以保持较高的保护粘着膜整体的弹性模量,因此认为可以抑制设置在粘着膜表面的硬涂层的硬度的降低。

[0074] 就本发明所用的粘着剂层中使用的粘着剂而言,可以使用公知的丙烯酸系、橡胶系、有机硅系的粘着树脂。其中,从耐光性、耐热性的观点出发,优选含有(甲基)丙烯酸酯单体作为主要单体成分的丙烯酸系共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯单体具有碳原子数 2 ~ 14 的烷基作为重复单元。

[0075] 作为碳原子数 2 ~ 14 的(甲基)丙烯酸酯单体,具体可举出丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异壬酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯等。

[0076] 其中,优选具有碳原子数为 4 ~ 9 的烷基侧链的甲基丙烯酸烷基酯、或具有碳原子数为 4 ~ 9 的烷基侧链的丙烯酸烷基酯,更加优选具有碳原子数为 4 ~ 9 的烷基侧链的丙烯酸烷基酯。其中特别优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸乙酯。通过使用具有该范围的碳原子数的烷基侧链的(甲基)丙烯酸烷基酯,容易确保适宜的粘着力。

[0077] 构成本发明的粘着剂层中使用的丙烯酸系共聚物的单体中的碳原子数 2 ~ 14 的(甲基)丙烯酸酯的含量优选为 90 ~ 99 质量%,更加优选为 90 ~ 96 质量%。通过设为该范围的含有羧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物中的上述碳原子数 2 ~ 14 的(甲基)丙烯酸酯的含量,容易确保适宜的粘着力。

[0078] 在丙烯酸系共聚物中,优选进一步含有在侧链具有羟基、羧基、氨基等极性基团的(甲基)丙烯酸酯单体、以及乙烯基系单体作为单体成分。

[0079] 作为具有羟基的单体,可以使用例如(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,其中优选使用(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯作为共聚成分。

[0080] 作为具有羧基的单体,可以使用丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、巴豆酸、(甲基)丙烯酸二聚物、环氧乙烷改性琥珀酸丙烯酸酯等,其中优选使用丙烯酸作为共聚成分。

[0081] 作为具有氮原子的单体,可以使用 N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、

丙烯酰吗啉、丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、2-(全氢化邻苯二甲酰亚胺-N-基)乙基丙烯酸酯等含有酰胺基的乙烯基单体,其中优选使用N-乙炔基-2-吡咯烷酮、N-乙炔基己内酰胺、丙烯酰吗啉作为共聚成分。

[0082] 作为具有其他极性基团的乙烯系单体,可举出乙酸乙烯酯、丙烯腈、马来酸酐、衣康酸酐等。

[0083] 具有极性基团的单体的含量优选为构成丙烯酸系共聚物的单体成分的0.1~20质量%,更加优选为1~13质量%,进一步优选为1.5~8质量%。通过以该范围含有,容易将粘着剂的聚集力、保持力、粘接性调整在适当范围内。

[0084] 粘着剂层中使用的丙烯酸系共聚物的重均分子量 M_w 优选为40万~140万,更加优选为60万~120万。如果该丙烯酸系共聚物的重均分子量 M_w 在上述范围内,则容易将粘接力调整在特定范围内,而且在形成保护粘着膜时,容易适当缓和膜表面的负载。

[0085] 另外,该丙烯酸系共聚物的重均分子量 M_w 可以通过凝胶渗透色谱(GPC)来测定。更具体而言,可以使用东曹株式会社制造的“SC8020”作为GPC测定装置,利用聚苯乙烯换算值,在以下的GPC测定条件下进行测定而求出。

[0086] (GPC的测定条件)

[0087] 样品浓度:0.5重量%(四氢呋喃溶液)

[0088] 样品注入量:100 μ L

[0089] 溶出液:四氢呋喃(THF)

[0090] 流速:1.0mL/min

[0091] 柱温度(测定温度):40 $^{\circ}$ C

[0092] 柱:东曹株式会社制造的“TSKgel GMHHR-H”

[0093] 检测器:示差折射

[0094] 为了进一步提高粘着剂层的聚集力,优选在粘着剂中添加交联剂。作为交联剂,可举出例如异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、螯合物系交联剂等。作为交联剂的添加量,优选按照粘着剂层的凝胶分率成为25~80%的方式进行调整。更加优选的凝胶分率为40~75%。其中最优选50~70%。如果凝胶分率小于25%,则将保护粘着膜粘贴在面板上时表面铅笔硬度降低。另一方面,如果凝胶分率超过80%,则粘接性降低。将熟化后的粘着剂层浸渍在甲苯中,测定放置24小时后残留的不溶成分干燥后的质量,以其相对于原来质量的百分率来表示凝胶分率。

[0095] 为了进一步提高粘着剂层的粘着力,可以添加增粘树脂。在本发明的胶粘带的粘着剂层中添加的增粘树脂,可举出松香、松香的酯化物等松香系树脂;萜烯聚合物、 α -蒎烯-苯酚共聚物等萜烯系树脂;脂肪族系(C5系)、芳香族系(C9)等石油树脂;此外还有苯乙烯系树脂、酚系树脂、二甲苯树脂等。为了使在100 $^{\circ}$ C放置14天后的粘着剂层的 b^* 值为6以下,优选在粘着剂层中添加不饱和双键少的氢化松香、歧化松香的酯化物、或者脂肪族、芳香族系石油树脂等。

[0096] 为了兼顾粘接性和耐黄变性,优选并用高歧化松香酯和聚合松香酯和石油树脂。

[0097] 作为增粘树脂的添加量,粘着剂为丙烯酸系的情况下,相对于丙烯酸系共聚物100质量份,优选添加10~60质量份。重视粘接性的情况下,最优选添加20~50质量份。另外,粘着剂为橡胶系的树脂的情况下,相对于橡胶系的树脂100质量份,优选添加增粘树脂

80 ~ 150 质量份。另外,粘着剂为有机硅系的情况下,通常不添加增粘树脂。

[0098] 除了上述成分以外,可以在粘着剂中添加公知惯用的添加剂。例如,为了提高与玻璃的粘接性,可以在 0.001 ~ 0.005 的范围添加硅烷偶联剂。此外,可以添加增塑剂、软化剂、填充剂、颜料、阻燃剂等。

[0099] 粘着剂层可以利用在粘着片的涂布中通常使用的方法而在膜基材上形成。将粘着剂层的组合物直接涂布在基材膜上并进行干燥,或者先涂布在分离片(剥离片)上,干燥后粘贴在基材膜上。

[0100] 粘着剂层的储能模量(20℃)优选 $2.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 以上,更加优选为 $2.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 以上。通过设为 $2.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 以上,粘着剂不会变得过软,在设置粘着剂层时也可以实现硬度高的保护粘着膜,粘接力也容易调整在特定范围内。

[0101] [保护粘着膜]

[0102] 就本发明的保护粘着膜的构成而言,其为在上述硬涂膜上设置有粘着剂层的保护粘着膜,是其总厚度为 60 ~ 150 μm 、优选 80 ~ 120 μm 的保护粘着膜。

[0103] 本申请发明的保护粘着膜通过形成将构成构件的物性值调整在特定范围内来组合的构成,从而形成表面难以损伤、加工性优异、难以产生浮起·剥离且再剥离性优异的保护粘着膜。另外,通过将构成构件的厚度调整在特定范围内,可以在成为 150 μm 以下的这样的极薄的膜的同时兼顾防止损伤、应力集中时的变形这样的对立特性。由此,即使不设置硬度和刚性极高的特别的硬涂层、膜基材,也实现了以往的保护粘着膜所得不到的优异的表面硬度。

[0104] 本发明的保护粘着膜即使在长时间使用后也可以适宜地再剥离,且可以实现高表面硬度,在与玻璃板粘贴的状态下可以实现优选 2H 以上、更加优选 3H 以上的硬度。可以适宜地用作携带电子终端的薄型玻璃制面板的保护粘着膜、各种显示器的保护粘着膜。另外,粘贴对象为玻璃等会发生破裂的材料时,作为在粘贴对象破裂时防止飞散的飞散防止膜是有用的。

[0105] [屏板]

[0106] 本发明的屏板包含由玻璃板与本发明的保护粘着膜形成的层叠体。该屏板由于难以在表层产生损伤,从而可以有用地用于各种显示器的图像显示部,其中,作为在与玻璃板粘贴的状态下具有 3H 以上的表面硬度的保护粘着膜与玻璃板的层叠体的屏板,由于玻璃板的损伤被特别减少,因此作为在图像显示部表面具有该屏板的各种显示器用途是极有用的。

[0107] 玻璃板优选为强化玻璃板。作为对玻璃板进行强化的方法,可举出物理强化法和化学强化法。特别地,化学强化法有离子交换法和风冷强化法。该玻璃板的材质可举出浮法玻璃、碱玻璃、无碱玻璃、强化玻璃。

[0108] [携带电子终端]

[0109] 本发明的携带电子终端的构成为:在具有 LCD 组件的框体中,作为本发明的保护粘着膜的层叠体的屏板与 LCD 组件表面隔着间隙而被固定。该构成中,由于在屏板下部具有空隙部,因此就图像显示部表面的屏板而言,在对其表面施加冲击等时有时会弯曲。发生弯曲时,应力会集中在其凹部而容易造成损伤,但即使为这种情况下,如果利用本申请发明的保护粘着膜,则可以适宜地防止损伤。因此,本申请发明的保护粘着膜和屏板可以特别适

宜地用于该构成的携带电子终端。

[0110] 实施例

[0111] 以下通过实施例和比较例来更加具体地说明本发明,但本发明并不受它们任何限定。

[0112] (配制例 1)

[0113] <氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA1)的合成>

[0114] 在具备搅拌机、气体导入管、冷却管和温度计的烧瓶中装入乙酸丁酯 254 质量份、异佛尔酮二异氰酸酯(以下称为“IPDI”。)222 质量份、对甲氧基苯酚 0.5 质量份、二乙酸二丁基锡 0.5 质量份,升温至 70℃后,用 1 小时滴加季戊四醇三丙烯酸酯(以下称为“PE3A”。)/季戊四醇四丙烯酸酯(以下称为“PE4A”。)混合物(质量比 75/25 的混合物)795 质量份。滴加结束后,在 70℃下反应 3 小时,进一步进行反应,直至表示异氰酸酯基的 2250cm^{-1} 的红外线吸收光谱消失,得到氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA1)/PE4A 混合物(质量比 80/20 的混合物、不挥发成分 80 质量%的乙酸丁酯溶液)。另外,氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA1)的分子量为 818。

[0115] <聚合物(i)的合成>

[0116] 在具备搅拌机、气体导入管、冷却管和温度计的烧瓶中装入甲基丙烯酸缩水甘油酯(以下称为“GMA”。)250 质量份、月桂硫醇 1.3 质量份、甲基异丁基酮(以下称为“MIBK”。)1000 质量份和 2,2'-偶氮二异丁腈(以下称为“AIBN”。)7.5 质量份,在氮气流下一边搅拌一边用 1 小时升温至 90℃,在 90℃下反应 1 小时。接着,在 90℃下一边搅拌一边用 2 小时滴加由 GMA750 质量份、月桂硫醇 3.7 质量份、AIBN22.5 质量份组成的混合液,然后在 100℃下反应 3 小时。之后,装入 AIBN10 质量份,进一步在 100℃下反应 1 小时后,升温至 120℃附近,反应 2 小时。冷却至 60℃,将氮气导入管更换成空气导入管,加入丙烯酸(以下称为“AA”。)507 质量份、对甲氧基苯酚 2 质量份、三苯基膦 5.4 质量份并进行混合后,一边用空气使反应液起泡,一边升温至 110℃,反应 8 小时。之后,加入对甲氧基苯酚 1.4 质量份,冷却至室温后,加入 MIBK 使得不挥发成分为 50 质量%,得到聚合物(i)(不挥发成分 50 质量%的 MIBK 溶液)。另外,所得的聚合物(i)的重均分子量为 31000(通过 GPC 利用聚苯乙烯换算),(甲基)丙烯酰基当量为 300g/eq。

[0117] 使用上述所得的氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA1)和聚合物(i),如下所述地配制作作为硬涂剂的主剂的活性能量射线固化型树脂组合物(树脂组合物 1)。

[0118] 均匀地混合乙酸乙酯 3.1 质量份、氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA1)/PE4A 混合物(质量比 80/20 的混合物)的乙酸丁酯溶液(不挥发成分 80%)40.0 质量份、聚合物(i)的 MIBK 溶液(不挥发成分 50%)64.0 质量份、二季戊四醇六丙烯酸酯(以下称为“DPHA”。)16.0 质量份、光引发剂 1-羟基环己基苯基酮(以下称为“HCPK”。)1.63 质量份、光引发剂二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦(以下称为“TPO”。)1.16 质量份,配制树脂组合物 1(不挥发成分 65%)。

[0119] (配制例 2)

[0120] <氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA2)的合成>

[0121] 在具备搅拌机、气体导入管、冷却管和温度计的烧瓶中装入乙酸丁酯 161.8 质量份、异佛尔酮二异氰酸酯(以下称为“IPDI”。)222 质量份、对甲氧基苯酚 0.5 质量份、二乙

酸二丁基锡 0.5 质量份,升温至 70℃后,用 1 小时滴加双(丙烯酰氧乙基)羟基乙基异氰脲酸酯的不挥发成分 80%的乙酸丁酯溶液 461.3 质量份,滴加结束后,在 70℃下反应 3 小时。然后用 1 小时滴加 PE3A/PE4A 混合物(质量比 75/25 的混合物)434 质量份,滴加结束后,在 70℃下反应 3 小时,进一步进行反应,直至表示异氰酸酯基的 2250cm^{-1} 的红外线吸收光谱消失,得到氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA2)/PE4A 混合物(质量比 87/13 的混合物、不挥发成分 80 质量%的乙酸丁酯溶液)。另外,氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA2)的分子量为 889。

[0122] 使用上述所得的氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA2),如下所述地配制作作为硬涂剂的主剂的活性能量射线固化型树脂组合物(树脂组合物 2)。

[0123] 均匀地混合乙酸乙酯 23.1 质量份、氨基甲酸酯丙烯酸酯(UA2)/PE4A 混合物(质量比 87/13 的混合物)的乙酸丁酯溶液(不挥发成分 80%)50.0 质量份、二季戊四醇六丙烯酸酯(以下称为“DPHA”)40.0 质量份、光引发剂 1-羟基环己基苯基酮(以下称为“HCPK”)3.2 质量份、光引发剂二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦(以下称为“TPO”)0.8 质量份,配制树脂组合物 2(不挥发成分 65%)。

[0124] (硬涂剂 1)

[0125] 均匀地混合在主剂的配制 1 中配制的树脂组合物 1 的 MIBK 溶液(不挥发成分 50 质量%)100 质量份、含有上述式表示的异氰脲酸酯型全氟聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯($n = 8$)的反应性氟防污剂(OPTOOL DAC;大金工业株式会社制造、不挥发成分 20 质量%)2 质量份,然后用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 40 质量%,得到硬涂剂(1)。

[0126] (硬涂剂 2)

[0127] 均匀地混合在主剂的配制 2 中配制的树脂组合物 1 的 MIBK 溶液(不挥发成分 50 质量%)100 质量份、硅六丙烯酸酯(Daice1-UCB 株式会社制造的“Ebecryl 1360”;以下称为“SiA”)1 质量份,然后用乙酸乙酯稀释使得不挥发成分为 40 质量%,得到硬涂剂(2)。

[0128] (粘着剂层 1)

[0129] 相对于综研株式会社制造的粘着剂 SK-909A/100 重量份而添加异氰酸酯系交联剂(日本聚氨酯公司制造的 CORONATE L-45、固体成分 45%)0.7 重量份,搅拌 15 分钟,配制粘着剂。然后对于在厚度 $75\ \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的一面上形成了有机硅化合物的剥离层的剥离衬里,涂布所配制的粘着剂,在 90℃下干燥 90 秒,形成干燥后的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的粘着剂层(1)。

[0130] (粘着剂层 2)

[0131] 相对于综研株式会社制造的粘着剂 FP-7/100 重量份而添加异氰酸酯系交联剂(日本聚氨酯公司制造的 CORONATE L-45、固体成分 45%)1.0 重量份,搅拌 15 分钟,配制粘着剂。然后对于在厚度 $75\ \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的一面上形成了有机硅化合物的剥离层的剥离衬里,涂布所配制的粘着剂,在 90℃下干燥 90 秒,形成干燥后的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的粘着剂层(2)。

[0132] (粘着剂层 3)

[0133] 相对于 DIC 株式会社制造的粘着剂 SPS1030B/100 重量份而添加异氰酸酯系交联剂(日本聚氨酯公司制造的 CORONATE L-45、固体成分 45%)1.0 重量份,搅拌 15 分钟,配制粘着剂。然后对于在厚度 $75\ \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的一面上形成了有机硅化合物的剥离层的剥离衬里,涂布所配制的粘着剂,在 90℃下干燥 90 秒,形成干燥后的厚度

为 10 μm 的粘着剂层 (3)。

[0134] (粘着剂层 4)

[0135] 在具备丙烯酸系共聚物的配制搅拌机、回流冷却器、温度计、滴液漏斗和氮气导入口的反应容器中,将丙烯酸正丁酯 93.8 重量份、丙烯酸苄酯 5 重量份、丙烯酸-4-羟基丁酯 1 重量份、丙烯酸 0.2 重量份和作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮二异丁腈 0.2 份溶解在乙酸乙酯 70 重量份中,进行氮气置换后,升温至 60 $^{\circ}\text{C}$,然后反应 3 小时。之后,一边用 50 分钟滴加乙酸乙酯 20 重量份,一边添加聚合引发剂(日油公司制造的“PERHEXYL PV”)0.2 重量份,升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,反应 5 小时。反应结束后,用乙酸乙酯稀释,得到树脂固体成分 15%、重均分子量 180 万的丙烯酸系共聚物 (P1)。

[0136] 相对于所得的丙烯酸系共聚物 (P1) 100 重量份而添加异氰酸酯系交联剂(日本聚氨酯公司制造的 CORONATE L-45、固体成分 45%)1.0 重量份,搅拌 15 分钟,配制粘着剂。然后对于在厚度 75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的一面上形成了有机硅化合物的剥离层的剥离衬里,涂布所配制的粘着剂,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 90 秒,形成干燥后的厚度为 10 μm 的粘着剂层 (4)。

[0137] (粘着剂 5)

[0138] <丙烯酸系共聚物 (P2)>

[0139] 在具备丙烯酸系共聚物的配制搅拌机、回流冷却器、温度计、滴液漏斗和氮气导入口的反应容器中,将丙烯酸正丁酯 91.5 重量份、丙烯酸-2-羟基乙酯 0.5 重量份、丙烯酸 8.0 重量份和作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮二异丁腈 0.2 份溶解在乙酸乙酯 100 重量份中,进行氮气置换后,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合 8 小时,得到重均分子量 80 万的丙烯酸系共聚物 (P2)。

[0140] <丙烯酸系共聚物 (P3)>

[0141] 在具备丙烯酸系共聚物的配制搅拌机、回流冷却器、温度计、滴液漏斗和氮气导入口的反应容器中,将甲基丙烯酸甲酯 95.0 重量份、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 5.0 重量份和作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮二异丁腈 1.0 份溶解在乙酸乙酯 100 重量份中,进行氮气置换后,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合 8 小时,得到重均分子量 2 万的甲基丙烯酸系共聚物 (P3)。

[0142] 相对于在上述丙烯酸系共聚物 (P2) 100 重量份中添加上述丙烯酸系共聚物 (P3) 20 重量份、用乙酸乙酯稀释而得到的树脂固体成分 30% 的粘着剂 100 重量份,添加异氰酸酯系交联剂(日本聚氨酯公司制造的 CORONATE L-45、固体成分 45%)0.7 重量份,搅拌 15 分钟,配制粘着剂。然后对于在厚度 75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的一面上形成了有机硅化合物的剥离层的剥离衬里,涂布所配制的粘着剂,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 90 秒,形成干燥后的厚度为 10 μm 的粘着剂层 (5)。

[0143] (粘着剂层 6)

[0144] <丙烯酸系共聚物 (P4)>

[0145] 在具备丙烯酸系共聚物的配制搅拌机、回流冷却器、温度计、滴液漏斗和氮气导入口的反应容器中,将丙烯酸正丁酯 87.0 重量份、丙烯酸环己酯 10.0 重量份、丙烯酸-2-羟基乙酯 3.0 重量份和作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮二异丁腈 0.2 份溶解在乙酸乙酯 100 重量份中,进行氮气置换后,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合 8 小时,得到重均分子量 90 万的丙烯酸系共聚物 (P4)。

[0146] <丙烯酸系共聚物 (P5)>

[0147] 在具备丙烯酸系共聚物的配制搅拌机、回流冷却器、温度计、滴液漏斗和氮气导入口的反应容器中,将甲基丙烯酸环己基甲酯 95.0 重量份、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 5.0 重量份和作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮二异丁腈 1.0 重量份溶解在乙酸乙酯 100 重量份中,进行氮气置换后,在 80℃下聚合 8 小时,得到重均分子量 2 万的甲基丙烯酸系共聚物 (P5)。

[0148] 相对于在上述丙烯酸系共聚物 (P4) 100 重量份中添加上述丙烯酸系共聚物 (P5) 2.5 重量份、用乙酸乙酯稀释而得到的树脂固体成分 30% 的粘着剂 100 重量份,添加异氰酸酯系交联剂 (三井化学聚氨酯公司制造的 D-160N、固体成分 75%) 0.1 重量份,搅拌 15 分钟,配制粘着剂。然后对于在厚度 75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的一面上形成了有机硅化合物的剥离层的剥离衬里,涂布所配制的粘着剂,在 90℃下干燥 90 秒,形成干燥后的厚度为 10 μm 的粘着剂层 (6)。

[0149] (实施例 1)

[0150] 在厚度 100 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜 (东洋纺公司制造的 Cosmoline A4300) 的一面上涂布上述配置的硬涂剂 (1),在 60℃下干燥 90 秒后,在空气气氛下,使用紫外线照射装置 (辐深紫外系统·日本株式会社制造的“F450”、灯:120W/cm、H 灯泡),以照射光量 0.5J/cm² 照射紫外线,形成厚度为 10 μm 的硬涂层。接着,利用电晕处理装置对非硬涂处理面进行表面处理,使得表面张力为 55 达因/cm,得到硬涂膜。利用 4kg/cm 的加压在该硬涂膜的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (1) 后,在 40℃下熟化 2 天后,得到厚度 120 μm 的保护粘着膜。

[0151] (实施例 2)

[0152] 利用 4kg/cm 的加压在硬涂膜 (1) 的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (2) 后,在 40℃下熟化 2 天后,得到厚度 120 μm 的保护粘着膜。

[0153] (实施例 3)

[0154] 除了使硬涂膜 (1) 的硬涂层厚为 7 μm、PET 膜厚为 75 μm 以外,与实施例 (1) 同样地操作,得到厚度 92 μm 的保护粘着膜。

[0155] (实施例 4)

[0156] 除了使用硬涂剂 (2)、使硬涂层厚为 12 μm 以外,与实施例 (1) 同样地操作,得到厚度 122 μm 的保护粘着膜。

[0157] (实施例 5)

[0158] 利用 4kg/cm 的加压在硬涂膜 (1) 的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (5) 后,在 40℃下熟化 2 天后,得到厚度 120 μm 的保护粘着膜。

[0159] (实施例 6)

[0160] 利用 4kg/cm 的加压在硬涂膜 (1) 的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (6) 后,在 40℃下熟化 2 天后,得到厚度 120 μm 的保护粘着膜。

[0161] (比较例 1)

[0162] 在厚度 75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜 (东洋纺公司制造的 Cosmoline A4300) 的一面上涂布上述配制的硬涂剂 (2),在 60℃下干燥 90 秒后,在空气气氛下,使用紫外线照射装置 (辐深紫外系统·日本株式会社制造的“F450”、灯:120W/cm、H 灯泡),以照射光量 0.5J/cm² 照射紫外线,形成厚度为 8 μm 的硬涂层。接着,利用电晕处理装置对非硬

涂处理面进行表面处理,使得表面张力为 55 达因/cm,得到硬涂膜。利用 4kg/cm 的加压在该硬涂膜的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (3) 后,在 40℃ 下熟化 2 天后,得到厚度 93 μm 的保护粘着膜。

[0163] (比较例 2)

[0164] 利用 4kg/cm 的加压在硬涂膜 (1) 的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (4) 后,在 40℃ 下熟化 2 天后,得到厚度 120 μm 的保护粘着膜。

[0165] (比较例 3)

[0166] 使用硬涂剂 (1),使硬涂层厚为 4 μm,使 PET 膜厚为 50 μm,使用粘着剂层 (1),除此以外,与比较例 (1) 同样地操作,得到厚度 64 μm 的保护粘着膜。

[0167] (比较例 4)

[0168] 使用硬涂剂 (1),使硬涂层厚为 3 μm,使 PET 膜厚为 100 μm,使用粘着剂层 (1),除此以外,与比较例 (1) 同样地操作,得到厚度 113 μm 的保护粘着膜。

[0169] (比较例 5)

[0170] 使用硬涂剂 (1),使硬涂层厚为 15 μm,使 PET 膜厚为 100 μm,使用粘着剂层 (1),除此以外,与比较例 (1) 同样地操作,得到厚度 125 μm 的保护粘着膜。

[0171] (比较例 6)

[0172] 使用硬涂剂 (2),使硬涂层厚为 15 μm,使 PET 膜厚为 100 μm,使用粘着剂层 (1),除此以外,与比较例 (1) 同样地操作,得到厚度 125 μm 的保护粘着膜。

[0173] (比较例 7)

[0174] 利用 4kg/cm 的加压在 100 μm 的 Cosmoline A4300 的电晕处理面上粘贴粘着剂层 (1) 后,在 40℃ 下熟化 2 天后,得到厚度 110 μm 的保护粘着膜。

[0175] 关于上述实施例和比较例中所得的保护粘着膜,进行以下的评价。所得结果示于表 1 ~ 2。

[0176] (马氏硬度)

[0177] 将上述实施例和比较例中所得的保护粘着膜粘贴在玻璃板上,对于硬涂层表面,使用 FISCHERSCOPE H100CXY,用棱夹角 136° 的维氏压头以最大压入深度 1 μm、最大负载 15mN、负载时间 15 秒来测定马氏硬度。

[0178] (保护粘着膜的表面铅笔硬度的测定)

[0179] 将上述实施例和比较例中所得的保护粘着膜粘贴在玻璃板上,基于 JIS K 5600-5-4(1999年版)的规定,使用株式会社井元制作所制造的涂膜用铅笔划痕试验机(手动式)来测定其表面铅笔硬度。

[0180] (180° 剥离粘接力)

[0181] 在温度 23℃、相对湿度 50% RH 的环境下,使用 2kg 辊,将裁剪成 25mm 宽的保护粘着膜对玻璃板进行压接,压接次数为一个往返,在 60℃、90% 环境下静置 240 小时后,进行剥离速度 300mm/min 时的向 180° 方向的剥离,测定 180° 剥离粘接力。

[0182] (再剥离性)

[0183] 在温度 23℃、相对湿度 50% RH 的环境下,使用 2kg 辊,将裁剪成 25mm 宽的保护粘着膜对玻璃板进行压接,压接次数为一个往返,在 60℃、90% 环境下静置 240 小时后,用手剥离保护粘着膜。评价依据下述标准进行。

[0184] ○ :剥离阻力小,可以不残留糊地剥离

[0185] × :剥离阻力大。或者,残留糊。

[0186] (硬涂裂纹)

[0187] 使用割刀 (NT 株式会社制造的 NT CUTTER PRO A) 从保护粘着膜的硬涂面切开,利用显微镜 (100 倍) 放大切断面,观察硬涂层的破裂。

[0188] (指纹擦除性)

[0189] 将上述实施例和比较例中所得的保护粘着膜粘贴在玻璃板上,用负载约 1kg 将食指按压在硬涂层表面 5 秒,计数用 Kimwipe (日本制纸 Crecia 株式会社制造的 S-200) 直到完全擦除指纹的次数,依据下述判定基准来判定指纹擦除性。

[0190] ◎ :1 ~ 10 次

[0191] ○ :10 ~ 20 次

[0192] △ :20 ~ 30 次

[0193] × :30 次以上

[0194] 表 1

[0195]

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
马氏硬度	N/mm ²	298	298	250	288	298	298
180° 剥离粘接力	N/25mm	9	9	8	8.5	8	8
铅笔硬度 (带有粘着剂层)	-	2H	2H	2H	2H	2H	2H
再剥离性	-	○	○	○	○	○	○
端部剥离	-	○	○	○	○	○	○
硬涂裂纹	-	无	无	无	无	无	无
指纹擦除性	-	◎	◎	◎	○	◎	◎

[0196] 表 2

[0197]

	单位	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
马氏硬度	N/mm ²	288	298	218	230	308	302	-
180° 剥离粘接力	N/25mm	15	14	22	20	9	9	10
铅笔硬度 (带有粘着剂层)	-	2H	2H	<H	<H	2H	2H	<H
再剥离性	-	×	○	×	×	○	○	○
端部剥离	-	○	×	○	○	○	○	○
硬涂裂纹	-	无	无	无	无	有	有	-
指纹擦除性	-	○	◎	◎	◎	◎	◎	×

[0198] 从上述表 1 可明确,包含具有特定的马氏硬度的硬涂膜和具有特定粘接力的粘着剂层的本申请发明的实施例 1 ~ 6 的保护粘着膜具有适宜的表面硬度、粘接力,同时能够实现优异的再剥离性。另一方面,高粘接力的比较例 1 的保护粘着膜的再剥离性差,低粘接力的比较例 2 的保护粘着膜与粘附对象的密合性差。比较例 3 和比较例 4 的保护粘着膜尽管

使用了与实施例 1 相同的硬涂剂和粘着剂,但由于不满足本申请发明的构成,因此再剥离性差。另外,虽然比较例 5 使用了与实施例 1 相同的硬涂剂和粘着剂,比较例 6 使用了与实施例 4 相同的硬涂剂和粘着剂,但由于不满足本申请发明的构成,因此在硬涂层上产生破裂。另外,比较例 7 的保护粘着膜由于无硬涂层,因此表面硬度低。