



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102079952 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201010566685. 8

C08L 23/14(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-270138 2009. 11. 27 JP

CN 1537897 A, 2004. 10. 20,

CN 1537897 A, 2004. 10. 20,

CN 101255320 A, 2008. 09. 03,

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

专利权人 关西涂料株式会社

审查员 朱莉莉

(72) 发明人 铃木俊隆 五十岚健史 池永纮子

齐藤友纪 井口伸儿 山口耕司

平野良训

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

C09J 7/02(2006. 01)

C09J 123/20(2006. 01)

C08L 23/06(2006. 01)

C08L 23/12(2006. 01)

C08L 23/08(2006. 01)

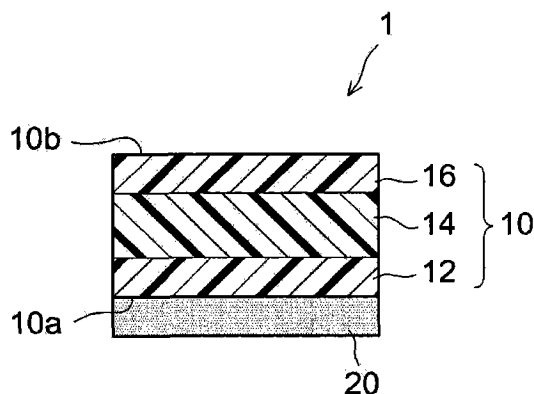
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

涂膜保护片

(57) 摘要

本发明提供高度防止对涂膜的胶糊残留的涂膜保护片。涂膜保护片(1),在作为支撑基材(10)的聚烯烃类树脂薄膜上具有由非交联的粘合剂构成的粘合剂层(20)。支撑基材(10)中至少与粘合剂层(20)邻接的表面部分(12)由满足以下两个条件的树脂材料构成:(1)含有W质量%(其中,W≥20)密度d为0.925g/cm<sup>3</sup>以下的LLDPE;和(2)由式(0.935-d)×W×1000计算的LLDPE含量指数α为400以上。



1. 一种涂膜保护片,在支撑基材上具有粘合剂层,其中,  
所述粘合剂层由非交联的粘合剂构成,  
所述支撑基材为以该支撑基材整体的 50 质量 % 以上的比例含有选自聚乙烯和聚丙烯中的一种或两种以上聚烯烃的树脂薄膜,  
所述支撑基材中至少与所述粘合剂层邻接的表面部分由满足以下两个条件的树脂材料构成:
  - (1) 含有 W 质量 % 的密度 d 为  $0.925\text{g}/\text{cm}^3$  以下的线性低密度聚乙烯,在此,  $W \geq 20$  ;和
  - (2) 由式  $(0.935-d) \times W \times 1000$  计算的线性低密度聚乙烯含量指数  $\alpha$  为 400 以上,  
所述树脂材料含有 30 ~ 60 质量 % 的丙烯均聚物,并且所述树脂材料含有 10 ~ 40 质量 % 的丙烯共聚物。
2. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
所述树脂材料包含根据 JIS K7210 在 230°C、负荷 21.18N 的条件下利用 A 法测定的熔体质量流动速率为 0.5 ~ 2.0g/10 分钟的丙烯共聚物。
3. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
所述树脂材料含有线性低密度聚乙烯和丙烯共聚物,它们的合计含量为所述树脂材料整体的 30 质量 % 以上。
4. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
所述树脂材料的由该树脂材料的 DSC 测定而求得的熔融热 Q 为 70J/g 以上。
5. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
所述树脂材料含有至少一种聚丙烯,由该树脂材料的 DSC 测定而求得的来自聚丙烯的熔融热 QPP 为 73J/g 以上。
6. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
所述支撑基材的 23°C 的拉伸弹性模量为 350MPa ~ 850MPa。
7. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
所述支撑基材通过 T 形模头法形成膜。
8. 如权利要求 1 所述的涂膜保护片,其中,  
构成所述粘合剂层的粘合剂是以异丁烯类聚合物为基础聚合物的粘合剂。

## 涂膜保护片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及保护涂膜免受划伤或脏污等损伤的涂膜保护片。

[0002] 本申请要求 2009 年 11 月 27 日提出的日本专利申请 2009-270138 号的优先权, 该申请的全部内容引入本说明书中作为参考。

### 背景技术

[0003] 已知为了防止具有涂膜的物品(例如, 经涂装处理的汽车或其部件、建材、或者钢板等金属板或其成形品等)在输送、保存、养护、施工等时涂膜表面的损伤等而在该涂膜上胶粘保护片进行保护的技术。用于所述目的的涂膜保护片, 一般如下构成: 在树脂制片状基材的单面具有粘合剂层, 通过该粘合剂层胶粘在被粘物表面(作为保护对象的涂膜)而实现保护目的。作为与涂膜保护片相关的技术文献, 可以列举日本专利第 2832565 号公报、日本专利第 2832579 号公报和日本专利第 2832589 号公报。

[0004] 对于涂膜保护片而言, 要求其具有如下性质: 将结束保护功能后的涂膜保护片从涂膜表面上剥离(除去)时不产生在涂膜表面残留来自该保护片的附着物(典型地是构成粘合剂层的粘合剂的一部分)的现象(胶糊残留)。作为现有的胶糊残留防止方法, 可以列举: 在基材与粘合剂之间配置规定的锚固剂的方法。例如, 在日本专利申请公开 2005-213280 号公报记载的实施例中, 在作为基材的聚丙烯薄膜与丙烯酸类粘合剂之间设置锚固剂(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等)的层, 并对其效果进行评价。

### 发明内容

[0005] 作为涂膜保护片具有的粘合剂层, 优选由非交联的粘合剂构成的粘合剂层。这样的非交联型粘合剂层, 难以在内部蓄积应变, 难以在涂膜上残留粘贴痕迹, 因此适合于涂膜保护片用的粘合剂层。另外, 作为涂膜保护片的基材, 从耐候性等观点考虑, 优选以聚烯烃为主成分的树脂薄膜(聚烯烃薄膜)。但是, 非交联的粘合剂(例如, 以聚异丁烯为基础聚合物的粘合剂)与一般的丙烯酸类粘合剂或天然橡胶类粘合剂等相比, 对聚烯烃薄膜的密合性容易不充分。另外, 近年来, 作为商品(汽车等)的价值提高的一环, 对于改善涂膜的外观设计的要求变得更高, 因此, 要求可以更高度地防止上述胶糊残留的技术。例如, 如果提供如下涂膜保护片, 则是有益的, 所述涂膜保护片, 在胶粘到不仅象新车表面这样平滑性高的涂膜, 而且即使在胶粘到象车辆开始使用后的涂膜(具有细小凹凸的涂膜, 例如研磨修整后的涂膜)这样从防止胶糊残留的观点考虑不利的表面状态的涂膜上并用于该涂膜的保护的情况等下, 也可以发挥更良好的防胶糊残留性(耐胶糊残留性)。

[0006] 本发明是鉴于以上情况而进行的, 其主要目的在于提供一种在聚烯烃薄膜上具有非交联型粘合剂层的涂膜保护片, 其可以更高度地防止对涂膜的胶糊残留。

[0007] 在此所公开的一种涂膜保护片, 在支撑基材上具有粘合剂层。所述粘合剂层由非交联的粘合剂构成。所述支撑基材为含有选自聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)中的一种或两种

以上聚烯烃、且该聚烯烃的量（包含两种以上聚烯烃时它们的合计量）占该基材整体的 50 质量%以上的树脂薄膜。而且，所述基材中至少与所述粘合剂层邻接的表面部分（以下，也称为“前面部分”）由满足以下两个条件（1）和（2）的树脂材料构成：

[0008] （1）含有 W 质量%的密度  $d$  为  $0.925\text{g}/\text{cm}^3$  以下的线性低密度聚乙烯（LLDPE）。在此， $W \geq 20$ 。

[0009] （2）由式  $(0.935-d) \times W \times 1000$  计算的 LLDPE 含量指数  $\alpha$  为 400 以上。

[0010] 在此，由非交联粘合剂构成的粘合剂层，是指在形成该粘合剂层时未进行用于在构成粘合剂的聚合物间形成化学键的有意处理（即，交联处理，例如配合交联剂等）的粘合剂层。所述粘合剂层，实质上不蓄积应变（即使暂时产生应变也能够容易消除），因此具有不易在涂膜上残留粘贴痕迹等适合作为涂膜保护片用的粘合剂层的性质。

[0011] 所述构成的涂膜保护片，可以成为粘合剂层对基材的前面（设置粘合剂层的面）的密合性优良的涂膜保护片。因此，可以高度防止对涂膜的胶糊残留。例如，即使对于研磨修整面等容易残留胶糊的表面，也可以显示更良好的防胶糊残留性。作为所述支撑基材，可以使用例如通过 T 形模头法成膜（成形）的支撑基材。

[0012] 在此所公开的涂膜保护片的一个方式中，所述树脂材料（即，构成基材的至少前面部分的树脂材料）包含根据 JIS K 7210 在  $230^\circ\text{C}$ 、负荷 21.18N 的条件下利用 A 法测定的熔体质量流动速率（MFR）为  $0.5 \sim 2.0\text{g}/10$  分钟的丙烯共聚物。利用由除上述 LLDPE 以外还含有满足上述 MFR 的丙烯共聚物的树脂材料构成至少前面部分的支撑基材时，可以实现防胶糊残留性更优良的涂膜保护片。

[0013] 在此所公开的涂膜保护片，可以是所述树脂材料不含丙烯均聚物的方式、或者是所述树脂材料以 60 质量%以下（例如， $10 \sim 60$  质量%）的比例含有丙烯均聚物的方式。支撑基材的至少前面部分由上述组成的树脂材料构成的涂膜保护片，可以成为防胶糊残留性良好、并且操作性（例如，粘贴时或剥离时的作业性）优良的涂膜保护片。

[0014] 在此所公开的涂膜保护片的另一个方式中，所述树脂材料含有 LLDPE 和丙烯共聚物。而且，它们的合计含量为所述树脂材料整体的 30 质量%以上。支撑基材的至少前面部分由上述组成的树脂材料构成的涂膜保护片，可以成为防胶糊残留性良好、并且操作性（例如，粘贴时或剥离时的作业性）优良的涂膜保护片。

[0015] 关于在此所公开的任意一项涂膜保护片，所述树脂材料的例如由该树脂材料的 DSC 测定（差示扫描量热测定）而求得的熔融热  $Q$  可以为  $70\text{J}/\text{g}$  以上。另外，所述树脂材料含有至少一种 PP 的情况下，由该树脂材料的 DSC 测定而求得的来自 PP 的熔融热  $Q_{\text{PP}}$  例如为  $73\text{J}/\text{g}$  以上。所述涂膜保护片，可以成为防胶糊残留性更优良的涂膜保护片。

[0016] 在此所公开的涂膜保护片的另一个方式中，所述支撑基材的  $23^\circ\text{C}$  的拉伸弹性模量为  $350\text{MPa} \sim 850\text{MPa}$ 。具有所述支撑基材的涂膜保护片，可以成为防胶糊残留性良好、并且操作性（例如，粘贴时或剥离时的作业性，该涂膜保护片的制造时的处理性等）优良的涂膜保护片。

[0017] 在此所公开的涂膜保护片的另一个方式中，构成所述粘合剂层的粘合剂的基础聚合物为异丁烯类聚合物。具有所述粘合剂层的涂膜保护片，不容易在涂膜（例如，汽车的外部涂膜）上残留粘贴痕迹，因此优选。

## 附图说明

[0018] 图 1 是示意地表示本发明的涂膜保护片的一个构成例的剖视图。

[0019] 图 2 是例 2 中使用的树脂材料的 DSC 测定图。

[0020] 图 3 是例 10 中使用的树脂材料的 DSC 测定图。

## 具体实施方式

[0021] 以下,说明本发明的优选实施方式。另外,本说明书中特别提及的事项以外的本发明实施所必须的事项,可以作为基于本领域现有技术的本领域技术人员的设计事项来理解。本发明可以基于本说明书公开的内容及本领域的技术常识来实施。

[0022] 在此所公开的涂膜保护片(例如,用于保护汽车或其部件的汽车涂膜保护片),在片状支撑基材上具有粘合剂层。例如,如图 1 中示意表示的那样,涂膜保护片 1 具有在支撑基材 10 的单面(前面)10a 上设有粘合剂层 20 的构成,将粘合剂层 20 粘贴到被粘物(保护对象物品,例如汽车或其部件等具有涂膜的物品)上使用。使用前(即向被粘物上粘贴之前)的涂膜保护片 1,可以是粘合剂层 20 的表面(胶粘面)由至少该粘合剂层侧为剥离面的剥离衬垫(未图示)保护的形态。或者,可以是支撑基材 10 的另一面(背面)10b 为剥离面、涂膜保护片 1 通过被卷绕为卷筒状而使粘合剂层 20 与背面 10b 接触、从而保护该表面的形态。支撑基材 10 的结构可以是单层,也可以是包含组成不同的两层以上的多层。图 1 中例示的是:包括构成与粘合剂层邻接的面(前面)10a 的前面层 12、构成背面(剥离面)10b 的背面层 16 以及配置在它们之间的中间层 14 这三层的支撑基材 10。

[0023] 在此所公开的技术中的支撑基材,典型地为包含选自 PE 和 PP 中的一种或两种以上的聚烯烃、并且该聚烯烃的量(含有两种以上聚烯烃时它们的合计量)占该基材全体的 50 质量%以上的树脂薄膜(聚烯烃薄膜)。换句话说,上述支撑基材全体的 50 质量%以上由 PE 和 / 或 PP 构成。该支撑基材可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构。从实现薄膜的厚度和弹性模量的平衡的观点考虑,多层结构的支撑基材是有利的。

[0024] 上述 PE 可以是以乙烯为成分的各种聚合物(乙烯类聚合物)。上述乙烯类聚合物可以是乙烯的均聚物,也可以是作为主单体的乙烯与其它  $\alpha$ -烯烃共聚(无规共聚、嵌段共聚等)得到的共聚物。作为上述其它  $\alpha$ -烯烃的优选例,可以列举:丙烯、1-丁烯(可以是支化的 1-丁烯)、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯等碳原子数 3~10 的  $\alpha$ -烯烃。另外,也可以是除可聚合官能团以外还具有其它官能团的单体(含官能团单体)与乙烯的共聚物、所述含官能团单体与乙烯类聚合物共聚而得到的物质等。作为乙烯与含官能团单体的共聚物,可以列举例如:乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)、乙烯-(甲基)丙烯酸(即,丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸)共聚物通过金属离子交联而得到的物质等。

[0025] 上述支撑基材中所含的 PE 的密度没有特别限制,可以是例如约 0.89~约 0.94g/cm<sup>3</sup>。作为优选的 PE,可以列举低密度聚乙烯(LDPE)(例如,密度约 0.91~约 0.93g/cm<sup>3</sup>的 LDPE)、以及 LLDPE(例如,密度约 0.89~约 0.93g/cm<sup>3</sup>的 LLDPE)。也可以是一种或两种以上 LDPE 与一种或两种以上的 LLDPE 共混或者分别(例如,作为多层结构的支撑基材中相互不同的层的构成材料)使用的支撑基材。这些 PE 的使用量比(共混比)没有特别限制,可

以进行适当设定以得到显示所期望特性的支撑基材。

[0026] 上述 PP 可以是以丙烯作为成分的各种聚合物（丙烯类聚合物）。在此所说的丙烯类聚合物的概念中,包括例如以下的聚丙烯。

[0027] 丙烯的均聚物（即均聚丙烯,以下也有时称为“PP-h”）。例如,全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯。

[0028] 丙烯与其它  $\alpha$ -烯烃（典型地是选自乙烯及碳原子数 4~10 的  $\alpha$ -烯烃的一种或两种以上）的无规共聚物（无规聚丙烯;以下也有时记作“PP-r”）。优选以丙烯为主单体（主构成单体、即占全部单体的 50 质量%以上的成分）的 PP-r。例如,将 96~99.9 摩尔%丙烯与 0.1~4 摩尔%其它  $\alpha$ -烯烃（优选乙烯和 / 或丁烯）无规共聚得到的 PP-r。

[0029] 丙烯与其它  $\alpha$ -烯烃（典型地是选自乙烯及碳原子数 4~10 的  $\alpha$ -烯烃的一种或两种以上）嵌段共聚得到的共聚物（嵌段聚丙烯;以下也有时记作“PP-b”）。优选以丙烯为主单体的 PP-b,典型地还含有以丙烯及上述其它  $\alpha$ -烯烃中的至少一种为成分的橡胶成分作为副产物。例如,含有使 90~99.9 摩尔%丙烯与 0.1~10 摩尔%其它  $\alpha$ -烯烃（优选乙烯和 / 或丁烯）嵌段共聚得到的聚合物、和以丙烯及其它  $\alpha$ -烯烃中的至少一种为成分的橡胶成分作为副产物的 PP-b。

[0030] 使大量橡胶成分与上述丙烯类聚合物共聚而得到的反应器共混型热塑性烯烃树脂 (TPO) 或热塑性弹性体 (TPE)。或者,使该橡胶成分机械分散而得到的干混型 TPO 或 TPE。

[0031] 除可聚合官能团以外还具有其它官能团的单体（含官能团单体）与丙烯的共聚物、所述含官能团单体与丙烯类聚合物共聚而得到的共聚物等。

[0032] 上述支撑基材可以含有一种或两种以上这样的 PP。含有两种以上 PP 的情况下,这些 PP 可以共混后使用,或者可以分别（例如,在多层结构的支撑基材中作为相互不同的层的构成材料）使用。这些 PP 的用量比（共混比）没有特别限制,可以进行适当设定以得到显示所期望特性的支撑基材。作为支撑基材全体的 PP 含量（含有两种以上 PP 的情况下,它们的合计量）可以为例如 30~95 质量%。另外,构成支撑基材的前面部分的树脂材料中的 PP 含量可以为例如 50~80 质量%。

[0033] 上述支撑基材可以含有 PE、PP 以外的树脂成分作为副成分。作为这样的树脂成分的一例,可以列举:以碳原子数 4 以上的  $\alpha$ -烯烃类聚合物（即,以该  $\alpha$ -烯烃为主单体的烯烃类聚合物）为主成分的聚烯烃树脂。

[0034] 在此所公开的技术中,上述支撑基材的至少与粘合剂层邻接的表面部分（前面部分）由含有密度  $d \leq 0.925 \text{g/cm}^3$  的 LLDPE（以下,有时将这样的 LLDPE 以“LLDPE <sub>$d \leq 0.925$</sub> ”表示）的树脂材料构成。上述树脂材料中所含的 LLDPE <sub>$d \leq 0.925$</sub>  可以是使用乙烯和其它  $\alpha$ -烯烃（例如,选自 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯等的一种或两种以上）合成（共聚）得到的材料。在此所公开的技术中的支撑基材,可以是其全体由上述树脂材料形成的单层支撑基材,也可以是在至少前面（设置粘合剂层的一侧的表面）具有由上述树脂材料形成的层的多层结构的支撑基材。也可以是具有多个由上述树脂材料形成的层、并且在前面和其它部位（例如背面,即与前面相反侧的表面）具有这些层的多层结构的支撑基材。

[0035] 上述树脂材料中 LLDPE <sub>$d \leq 0.925$</sub>  的含量比例 W 可以为该树脂材料的 20 质量%以上（典型地为 20~100 质量%）。W 过低于 20 质量%时,涂膜保护片的防胶糊残留性容易不足。通过使用含有 20 质量%以上 LLDPE <sub>$d \leq 0.925$</sub>  的树脂材料来改善防胶糊残留性的理由,例

如认为是与 W 更少的组成相比,支撑基材的前面部分的弹性模量下降,由此,支撑基材容易追从涂膜上剥离时粘合剂层的变形而变形。通常,优选 W 为 20 ~ 50 质量% (例如,20 ~ 40 质量%) 的树脂材料。W 可以为 25 质量% 以上 (典型地是 25 ~ 50 质量%,例如 25 ~ 40 质量%)。W 超过上述范围过多时,根据支撑基材的构成,该支撑基材的弹性模量变得过低,因此可能有时具有涂膜保护片的操作性下降的倾向。

[0036] 上述树脂材料,由该树脂材料中所含的  $\text{LLDPE}_{d \leq 0.925}$  的密度  $d[\text{g}/\text{cm}^3]$  及其含量比例 W [质量%] 求得的 LLDPE 含量指数  $\alpha$  为 400 以上。具体而言,LLDPE 含量指数  $\alpha$  通过将上述  $d$ 、W 代入式  $\alpha = (0.935-d) \times W \times 1000$  来计算。在此,上述密度  $d$  是指根据 JIS K7112 测定的、在温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $50 \pm 5\%$  条件下的密度。 $\alpha$  过低于 400 时,涂膜保护片的防胶糊残留性容易不足。 $\alpha$  优选为 500 以上,更优选 600 以上。 $\alpha$  的上限没有特别限制,可以为例如 1000 以下。

[0037] 在实施在此所公开的技术时,虽然没有必要弄清楚通过用含有 20 质量% 以上  $\text{LLDPE}_{d \leq 0.925}$ 、并且  $\alpha \geq 400$  的树脂材料构成支撑基材的至少前面部分而提高涂膜保护片的防胶糊残留性的理由,但是,可以认为例如是如下原因。即,一般而言,低密度的 LLDPE 与更高密度的 (例如,  $d > 0.925\text{g}/\text{cm}^3$  的) LLDPE 相比,倾向于具有更长的侧链和 / 或更多的侧链。这样的 LLDPE,与构成非交联的粘合剂的聚合物 (例如,聚异丁烯) 之间容易形成分子水平的相互缠绕。通过利用所述聚合物链的相互缠绕 (例如,通过基材中的聚合物缠绕在粘合剂层中的聚合物上而限制它),可以有效提高粘合剂对基材的密合性 (例如,图 1 所示的结构的涂膜保护片 1 中,前面层 12 与粘合剂层 20 的层间强度)。通过这样的聚合物链的相互缠绕而提高防胶糊残留性 (锚固性) 的效果,在粘合剂构成材料与基材构成材料之间未形成化学键 (交联) 的情况下或者这些材料中极性基团少的情况下,可以有效地显现。因此,例如对于以实质上不具有可交联官能团的异丁烯类聚合物为基础聚合物的粘合剂也可以有效地发挥上述效果。

[0038] 从利用上述聚合物链的相互缠绕来促进层间强度显现的观点考虑,在上述树脂材料中更多地配合密度更低的 LLDPE 是有利的。但是,考虑防胶糊残留性以外的特性、或者原料获得的容易性、生产率等各种因素时,可能有时也难以说:由仅包含能够获得的低密度 LLDPE 的树脂材料构成支撑基材的前面部分必然是适当的。因此,为了实现所期望的防胶糊残留性而掌握上述树脂材料所要求的条件是有意义的。本发明人对于使用的 LLDPE 的密度  $d$  和含量比例 W 对防胶糊残留性的影响进行了详细研究,结果发现,  $d \leq 0.925\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE 对聚合物链的相互缠绕的贡献特别大,并且通过将其含量比例 W 设定为 20 质量% 以上,防胶糊残留效果高。另外,发现在  $d \leq 0.925\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE 中,密度  $d$  更小的 LLDPE 促进聚合物链的相互缠绕的效果更大,因此即使更少量的配合也可以得到所期望的防胶糊残留效果 (换句话说,作为配合量可以选择的范围的下限值小),这些密度  $d$  与配合比例 W 之间  $(0.935-d) \times W \times 1000$  的关系成立,从而得到了在此所公开的技术。

[0039] 另外,上述树脂材料含有两种以上  $d \leq 0.925\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE 时,将各 LLDPE 的含量比例 ( $W_1$ 、 $W_2$ ...) 和密度 ( $d_1$ 、 $d_2$ ...) 分别代入上述式所得到的值 ( $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ ...) 的合计值作为该树脂材料的 LLDPE 含量指数  $\alpha$ 。例如,含有 20 质量% 的  $d = 0.915\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE、和 10 质量% 的  $d = 0.898\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE 的树脂材料的 LLDPE 含量指数  $\alpha$ , 计算为  $[(0.935-0.915) \times 20 \times 1000] + [(0.935-0.898) \times 10 \times 1000] = 770$ 。

[0040] 在此所公开的技术的一个实施方式中,上述树脂材料中所含的LLDPE<sub>d≤0.925</sub>的至少一部分为d≤0.920g/cm<sup>3</sup>以下(例如,d≤0.917g/cm<sup>3</sup>)、更优选d≤0.910g/cm<sup>3</sup>的LLDPE。根据所述的实施方式,利用比较少量的LLDPE可以实现上述优选的α值。上述树脂材料中所含的LLDPE<sub>d≤0.925</sub>实质上全部都可以为d≤0.920g/cm<sup>3</sup>(更优选d≤0.910g/cm<sup>3</sup>)的LLDPE。上述树脂材料中使用的LLDPE的密度下限没有特别限制。从获得容易性等的观点考虑,通常使用d≥0.890g/cm<sup>3</sup>的LLDPE是适当的。

[0041] 另外,上述树脂材料中,在满足上述W和α的限度内,除了d≤0.925g/cm<sup>3</sup>的LLDPE以外还可以含有d>0.925g/cm<sup>3</sup>的LLDPE(LLDPE<sub>d>0.925</sub>)。通常,上述树脂材料中所含的LLDPE中,d≤0.925g/cm<sup>3</sup>(优选d≤0.920g/cm<sup>3</sup>、更优选d≤0.910g/cm<sup>3</sup>)的LLDPE所占的比例例如可以设定为20质量%以上,可以为50质量%以上,可以为70质量%以上,也可以为90质量%以上。上述树脂材料中所含的LLDPE实质上全部(即约100质量%)都可以为LLDPE<sub>d≤0.925</sub>(优选LLDPE<sub>d≤0.920</sub>)。上述树脂材料中LLDPE的合计含量(即LLDPE<sub>d≤0.925</sub>与根据需要使用的LLDPE<sub>d>0.925</sub>的合并总量),在满足上述α的范围内,可以考虑薄膜的成膜性、粘合剂的涂布性、涂膜保护片的操作性(作业性)等进行适当设定。例如,上述树脂材料中LLDPE的合计含量(即,薄膜的前面部分中的总LLDPE含量比例)可以设定为20~70质量%,通常优选设定为20~50质量%。

[0042] 另外,作为支撑基材(典型地是多层结构的支撑基材)全体的LLDPE含量(含有两种以上LLDPE时它们的合计量)可以为例如5~70质量%(典型地为20~60质量%)。

[0043] 所述树脂材料根据需要可以含有LLDPE以外的树脂成分。作为所述任意成分的例子,可以列举LLDPE以外的PE、PP等。

[0044] 在此所公开的技术的一个实施方式中,上述树脂材料除了LLDPE<sub>d≤0.925</sub>之外至少含有丙烯共聚物。作为所述丙烯共聚物的代表例,可以列举上述的PP-r和PP-b。这样的丙烯共聚物,可以单独使用一种,也可以将两种以上适当组合使用。丙烯共聚物的使用量(使用两种以上丙烯共聚物时它们的合计量)例如可以设定为上述树脂材料全体的约5~约80质量%,通常适当设定为约10~约40质量%。上述丙烯共聚物的MFR,例如,可以为约0.5~约80g/10分钟(例如,约0.5~约10g/10分钟)。另外,在此所说的MFR,是指根据JIS K7210,在230℃、负荷21.18N的条件下通过A法测定的MFR。

[0045] 在一个优选的实施方式中,树脂材料中所含的丙烯共聚物的至少一种是MFR为0.5~2.0g/10分钟的丙烯共聚物。上述树脂材料中所含的丙烯共聚物中50质量%以上(更优选75质量%以上,例如实质上全部)可以是MFR为0.5~2.0g/10分钟的丙烯共聚物。这样的低MFR的(即,即使加热也难以流动的)丙烯共聚物,一般分子量比较高,结晶度也高。这样的丙烯共聚物一旦与粘合剂中的聚合物之间产生相互缠绕,则可以有效地约束该聚合物。但是,仅通过上述低MFR的丙烯共聚物难以产生与粘合剂中的聚合物的相互缠绕。因此,通过将容易与粘合剂中的聚合物相互缠绕的LLDPE<sub>d≤0.925</sub>与上述低MFR的丙烯共聚物共混使用,可以有效提高防胶糊残留性。

[0046] 在此所公开的技术,可以以上述树脂材料实质上不含均聚丙烯(PP-h)的方式来实施,也可以以上述树脂材料除了LLDPE<sub>d≤0.925</sub>以外还含有PP-h的方式来实施。在上述树脂材料含有PP-h的实施方式中,其含量可以设定为例如上述树脂材料的60质量%以下(典型地是大于0且为60质量%以下,例如10~60质量%)。即,在此所公开的技术,可以以



上述树脂材料含有 0 ~ 60 质量% 的 PP-h 的方式来实施。上述 PP-h 的含量可以为 30 ~ 60 质量%。支撑基材的至少前面部分由上述组成的树脂构成的涂膜保护片, 可以成为防胶糊残留性良好、并且操作性(例如, 粘贴时或剥离时的作业性) 优良的涂膜保护片。

[0047] 在此所公开的技术, 可以以上述树脂材料至少含有  $LLDPE_{d \leq 0.925}$  和丙烯共聚物的方式、至少含有  $LLDPE_{d \leq 0.925}$  和 PP-h 的方式、以及至少含有  $LLDPE_{d \leq 0.925}$ 、丙烯共聚物和 PP-h 的方式中任意一种方式来实施。根据所述的树脂材料, 可以实现防胶糊残留性和操作性优良的涂膜保护片。 $LLDPE_{d \leq 0.925}$  与丙烯共聚物的合计含量优选为树脂材料全体的 30 质量% 以上, 更优选 40 质量% 以上。在此所公开的技术, 可以优选以例如上述树脂材料中所含的树脂成分(因此, 根据需要可以配合的颜料等除外) 中 30 质量% 以上(优选 40 质量%) 由  $LLDPE_{d \leq 0.925}$  和丙烯共聚物构成的方式来实施。也可以是上述树脂成分为实质上包含  $LLDPE_{d \leq 0.925}$ 、丙烯共聚物和 PP-h 的树脂材料。

[0048] 在此所公开的技术的一个实施方式中, 上述树脂材料的熔融热  $Q$  为 70J/g 以上。在此, 上述熔融热  $Q$  作为该树脂材料的 DSC 测定(差示扫描量热测定) 中升温时的吸热峰的热量来求出。一般而言, 树脂材料的结晶度增高时, 具有该树脂材料的熔融热  $Q$  变大的倾向。而且, 结晶度更高的树脂材料, 通过与粘合剂中的聚合物相互缠绕, 可以更有效地约束(束缚) 该聚合物。因此, 如果是熔融热  $Q$  为上述值以上的树脂材料, 则可以有效地提高涂膜保护片的防胶糊残留性。熔融热  $Q$  的上限没有特别限制, 通常适当为 80J/g 以上。熔融热  $Q$  过大时, 支撑基材的前面部分的弹性模量变得过高, 或者支撑基材中的聚合物与粘合剂中的聚合物难以相互缠绕, 因此可能有时难以得到充分的防胶糊残留效果。另外, 上述 DSC 测定, 至少在从  $-30^{\circ}\text{C}$  至  $200^{\circ}\text{C}$ 、以约  $5 \sim 15^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ (例如  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ ) 的升温速度对测定试样进行加热的条件下实施。例如, 可以采用后述的实施例中记载的 DSC 测定条件和测定方法。

[0049] 在此所公开的技术的一个实施方式中, 上述树脂材料含有至少一种 PP。而且, 该树脂材料的由 DSC 测定求得的来自 PP 的熔融热  $Q_{pp}$  为 73J/g 以上。在此, 上述熔融热  $Q_{pp}$ , 在上述树脂材料的 DSC 测定的升温时的吸热峰中, 作为由 PP 熔融引起的部分的热量来求出。利用熔融热  $Q_{pp}$  为上述值以上的树脂材料, 可以有效地提高涂膜保护片的防胶糊残留性。熔融热  $Q_{pp}$  的上限没有特别限制, 通常为 78J/g 以下是适当的。熔融热  $Q_{pp}$  过大时, 支撑基材的前面部分的弹性模量变得过高, 或者难以产生支撑基材中的聚合物与粘合剂中的聚合物的相互缠绕, 可能有时难以得到充分的防胶糊残留效果。

[0050] 上述支撑基材的厚度没有特别限制, 可以根据目的适当选择。通常使用厚度为约  $300 \mu\text{m}$  以下(例如约  $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ ) 的支撑基材是适当的。在此所公开的涂膜保护片的一个优选实施方式中, 支撑基材的厚度为  $25 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ (更优选  $30 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ , 例如  $30 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ )。使用所述厚度的基材得到的涂膜保护片, 例如, 适合作为汽车涂膜用保护片。

[0051] 上述支撑基材具有多层结构时, 该基材中与粘合剂层邻接的层(前面层) 的厚度可以设定为例如约  $3 \mu\text{m}$  以上(例如  $3 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ), 优选设定为  $5 \mu\text{m}$  以上(例如  $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ )。前面层的厚度过小时, 难以以该前面层均匀地覆盖另一基材构成层(与前面层的背面侧邻接配置的层; 图 1 所示的例子中的中间层) 的表面的方式制造支撑基材。没有特别限制, 可以设定为支撑基材全体的厚度的 50% 以下(典型地为约  $5 \sim 50\%$ , 例如约  $10 \sim$

约 30%)。利用所述构成的支撑基材,可以形成以更高水平兼具防胶糊残留性和操作性的涂膜保护片。

[0052] 在此所公开的技术的一个实施方式中,上述支撑基材的 23℃ 的拉伸弹性模量为 350MPa 以上,例如 500MPa 以上。具有所述支撑基材的涂膜保护片,可以成为防胶糊残留性良好、并且操作性(例如,粘贴时或剥离时的作业性、该涂膜保护片制造时的处理性等)优良的涂膜保护片。上述拉伸弹性模量可以为 600MPa 以上。上述拉伸弹性模量通常设定为 850MPa 以下是适当的,优选 750MPa 以下。支撑基材的拉伸弹性模量过高时,可能有时提高防胶糊残留性的效果变少。另外,支撑基材的拉伸弹性模量可以根据 JIS K7161,例如通过后述的实施例记载的方法来测定。

[0053] 在此所公开的技术中的支撑基材,根据上述支撑基材所要求的各种特性、例如遮光性、耐候性、耐热性、成膜稳定性、粘合特性等要求的特性,可以根据需要含有允许在该基材中含有的适当成分。例如,可以适当配合颜料(典型地是无机颜料,例如白色颜料)、填充材料、抗氧化剂、光稳定剂(是指包括自由基捕获剂、紫外线吸收剂等)、增滑剂、抗粘连剂等添加剂。作为颜料或填充材料可以优选使用的材料的例子,可以列举氧化钛、氧化锌、碳酸钙等无机粉末。例如,可以优选使用将粒子表面用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  等包覆的高耐候型氧化钛(典型地是金红石型二氧化钛)。无机颜料或填充材料的配合量,可以考虑通过该配合而得到的效果的程度或与树脂片的成形方法(T形模头法、吹塑法等)对应的成形性等,进行适当设定。通常,无机颜料和填充材料的配合量(在配合多种时为它们的合计量)相对于树脂成分 100 质量份优选设定为约 2~约 20 质量份(例如,约 4~约 20 质量份,更优选约 5~约 15 质量份)。各成分(添加剂)的配合量,例如可以设定为与作为涂膜保护片(例如,汽车涂膜保护片)的支撑基材等使用的树脂片的领域中通常的配合量相同程度。多层结构的支撑基材中,各层中所含的添加剂的种类和浓度可以相同或不同。

[0054] 上述支撑基材可以适当采用现有公知的一般的薄膜成形方法来制造。例如,可以例示:将形成支撑基材的各成分配合得到的成形材料进行熔融,将该熔融状态的成形材料从设置在平模上的直线状狭缝挤出为膜状的方法(例如 T 形模头法);将上述熔融状态的成形材料从环状的模头挤出为管状并送入空气等气体使其膨胀的方法(吹塑法)等。作为在此公开的技术中的支撑基材,从薄膜的厚度精度高、作业性良好等观点出发,可以优选使用利用 T 形模头法成形(成膜)的聚烯烃薄膜。

[0055] 图 1 所示的支撑基材(典型地是树脂片)10 中,对设置粘合剂层 20 的一侧表面 10a 可以实施酸处理、电晕放电处理、紫外线照射处理、等离子体处理等表面处理。或者,也可以不特别进行所述表面处理。另外,支撑基材 10 中对与设置粘合剂层 20 的面相反侧的面(背面)10b 根据需要可以实施脱模处理(例如,典型地是以约  $0.01\mu\text{m}$ ~约  $1.0\mu\text{m}$ 、例如约  $0.01\mu\text{m}$ ~约  $0.1\mu\text{m}$  的薄膜状施加通常的聚硅氧烷类、长链烷基类、含氟型等脱模处理剂的处理)。通过实施所述脱模处理,能够得到使卷绕成卷筒状的涂膜保护片 1 易于开卷等效果。

[0056] 在此公开的涂膜保护片上具备的粘合剂层,是由非交联的粘合剂构成的粘合剂层。作为上述非交联的粘合剂的例子,可以列举:以 A-B-A 型嵌段共聚物橡胶、A-B-A 型无规共聚物或它们的氢化物(加氢物)为基础聚合物的粘合剂;含有以丁烯(是包括 1-丁烯、顺式或反式 2-丁烯以及 2-甲基丙烯(异丁烯)的含义)为主要单体的丁烯类聚合物作为

基础聚合物的粘合剂；等。作为上述 A-B-A 型嵌段共聚物橡胶或 A-B-A 型无规共聚物或其氢化物的具体例子，可以列举：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (SBS)、苯乙烯-丁二烯无规共聚物 (SBR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (SIS)、苯乙烯-乙烯/异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (SVIS)、作为 SBS 氢化物的苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (SEBS)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (SIBS)、作为 SIS 氢化物的苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (SEPS)、作为 SBR 的氢化物的加氢苯乙烯-丁二烯共聚物 (H-SBR) 等。作为上述丁烯类聚合物的具体例子，可以列举聚异丁烯、异丁烯-异戊二烯共聚物等异丁烯类聚合物。另外，可作为非交联粘合剂的基础聚合物的聚合物的其它例子，可以列举丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、丙烯-乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等烯烃类聚合物。

[0057] 在一个优选的实施方式中，构成上述粘合剂层的粘合剂，为由以异丁烯类聚合物为基础聚合物的粘合剂组合物形成的非交联粘合剂（聚异丁烯类粘合剂）。所述聚异丁烯类粘合剂，与涂膜（例如，汽车用涂膜）的溶解性参数 (SP) 的差异大，因此两者间难以发生物质转移，从而不易在涂膜上产生粘贴痕迹。另外，所述粘合剂层的弹性模量高，适合作为涂膜保护片这样以再剥离的方式使用的粘合片用粘合剂（再剥离型粘合剂）。

[0058] 上述异丁烯类聚合物，可以是异丁烯的均聚物（均聚异丁烯），也可以是以异丁烯为主单体的共聚物（换句话说，以超过 50 摩尔%的比例共聚异丁烯而得到的共聚物）。该共聚物例如可以是：异丁烯与正丁烯的共聚物、异丁烯与异戊二烯的共聚物（例如，普通丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、部分交联丁基橡胶等丁基橡胶类）、它们的硫化物或改性物（例如，以羟基、羧基、氨基、环氧基等官能团改性的改性物）等。作为从胶粘强度的稳定性（例如，胶粘强度不会因时间推移或热历史而过度上升的性质）的观点考虑优选使用的异丁烯类聚合物，可以列举均聚异丁烯及异丁烯-正丁烯共聚物。其中优选均聚异丁烯。

[0059] 在此所公开的涂膜保护片中使用的粘合剂，根据需要可以配合允许在该粘合剂中含有的适当成分（添加剂）。作为所述添加剂的例子，可以列举软化剂、增粘剂、剥离助剂、颜料、填充材料、抗氧化剂、光稳定剂（是包括自由基捕获剂、紫外线吸收剂等的含义）等。

[0060] 作为可以优选使用的增粘剂的例子，可以列举：烷基酚醛树脂（アルキルフェノール樹脂）、萘烯酚树脂（テルペンフェノール樹脂）、环氧类树脂、香豆酮茛树脂、松香类树脂、萘烯类树脂、醇酸树脂、它们的氢化物等。使用增粘剂时的配合量，相对于 100 质量份基础聚合物例如可以设定为约 0.1 质量份~约 50 质量份。通常优选将相对于 100 质量份基础聚合物的配合量设定为 0.1~5 质量份。或者，也可以是实质上不含增粘剂的组成的粘合剂。

[0061] 作为软化剂的例子，可以列举：低分子量的橡胶类材料、工艺油（典型地是石蜡油）、石油类软化剂、环氧类化合物等。作为剥离助剂的例子，可以列举：聚硅氧烷类剥离助剂、石蜡类剥离助剂、聚乙烯蜡、丙烯酸类聚合物等。使用剥离助剂时的配合量相对于 100 质量份基础聚合物例如可以设定为约 0.01 质量份~约 5 质量份。或者，也可以是不添加所述剥离助剂的组成的粘合剂。作为颜料或填充材料的例子，可以列举：氧化钛、氧化锌、氧化钙、氧化镁、二氧化硅等无机粉末。作为光稳定剂、紫外线吸收剂和抗氧化剂，可以使用与基材中相同的物质等。

[0062] 这样的添加剂可以分别单独使用或者两种以上组合使用。各添加剂的配合量例如可以设定为与涂膜保护片（例如，汽车涂膜保护片）用粘合剂的领域中通常的配合量相同的程度。上述增粘剂和添加剂的合计量，优选设定每 100 质量份基础聚合物中为 30 质量份以下（更优选 15 质量份以下）。

[0063] 粘合剂层的厚度没有特别限制，可以根据目的适当确定。通常设定为  $100\ \mu\text{m}$  以下（例如  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ）是适当的，优选设定为  $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、更优选设定为  $3\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。例如，作为汽车涂膜保护片中具备的粘合剂层的厚度，可以优选采用上述范围。

[0064] 粘合剂层的形成可以根据公知的粘合片中的粘合剂层的形成方法来进行。例如，可以优选采用：将含有聚合物成分和根据需要配合的添加剂的粘合层形成材料溶解或分散于适当的溶剂中而得到粘合剂组合物，将该组合物直接施加（典型地是涂布）到支撑基材上并使其干燥而形成粘合剂层的方法（直接法）。另外，也可以采用：通过将上述粘合剂组合物施加到剥离性好的表面（例如，剥离衬垫的表面、经脱模处理的支撑基材背面等）上并使其干燥而在该表面上形成粘合剂层，然后将该粘合剂层转印到支撑基材上的方法（转印法）。该粘合剂层典型地是连续形成，但是，根据目的和用途也可以形成为点状、带状等规则或无规的图案。

[0065] 在此所公开的涂膜保护片，可以在后述的实施例所述的条件下进行的防胶糊残留性试验中胶糊残留面积率为 10% 以下（优选 5% 以下，另外优选实质上为 0%）的涂膜保护片。另外，可以在上述防胶糊残留性试验中未观察到拉丝的涂膜保护片。所述涂膜保护片，适合作为在汽车的外部涂膜上粘贴使用的涂膜保护片等。

[0066] 实施例

[0067] 以下，对本发明涉及的几个实施例进行说明，但是，本发明不限于这些具体例。另外，以下说明中的“份”和“%”如果没有特别说明则为质量基准。

[0068] 以下各例中用于制作支撑基材的原料如下所述。

[0069] PP-h：均聚丙烯，商品名“ノバテック PP FY4”（日本ポリプロ株式会社）。

[0070] PP-b1：MFR = 3.5 的嵌段聚丙烯，商品名“J-452HP”（株式会社プライムポリマー）。

[0071] PP-b2：MFR = 2.0 的嵌段聚丙烯，商品名“PC480A”（SunAllomer 株式会社）。

[0072] PP-b3：MFR = 0.8 的嵌段聚丙烯，商品名“ノバテック EG8”（日本ポリプロ株式会社）。

[0073] PP-r3：MFR = 1.5 的无规聚丙烯，商品名“J-232WA”（株式会社プライムポリマー）。

[0074] LLDPE-1：密度  $d = 0.925\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE，商品名“カーネル KF380”（日本聚乙烯株式会社）。

[0075] LLDPE-2：密度  $d = 0.914\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE，商品名“ウルトラゼックス 1520L”（株式会社プライムポリマー）。

[0076] LLDPE-3：密度  $d = 0.897\text{g}/\text{cm}^3$  的 LLDPE，商品名“アフィニティー PF1140G”（ダウケミカル）。

[0077] [涂膜保护片的制作]

[0078] 如下所述进行操作，制作具有与图 1 同样构成的涂膜保护片 1。

[0079] 即,将以下表 1 所示的质量比配合的原料用三层共挤出 T 形模头薄膜成形机熔融混炼,并形成薄膜使各层(前面层 12、中间层 14 和背面层 16)的厚度比率为 2/5/3 并且总厚度为 40  $\mu\text{m}$ (T 形模头法),制作各例的支撑基材 10。另外,中间层和背面层中各自除表 1 所述的材料以外还配合有用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆的金红石型二氧化钛(石原产业,商品名:TIPAQUE CR-95)7 份和耐候稳定剂(汽巴精化,商品名“CHIMASSORB”(注册商标)944FDL)0.2 份。

[0080] 将作为基础聚合物的异丁烯类聚合物 100 份、增粘剂 0.4 份溶解于有机溶剂来制备粘合剂溶液。作为异丁烯类聚合物,使用 BASF 公司制造的聚异丁烯,将商品名“Oppanol B-80”与“Oppanol B-12SFN”两种以 75 : 25 的质量比使用。作为增粘剂,使用住友デュレズ公司制造的对叔辛基酚醛树脂、商品名“デュレズ (Durez) 19900”。将该粘合剂溶液涂布于上述得到的各例的支撑基材的前面 10a(即,前面层 12 的表面),并使其干燥,形成厚度 10  $\mu\text{m}$  的粘合剂层。这样,制作例 1 ~ 10 的涂膜保护片。

[0081] 对于例 1 ~ 10 的涂膜保护片或支撑基材,进行以下的评价试验。将它们的结果与各例的支撑基材的大概组成一起列在表 1 中。该表 1 中,对于构成前面层的树脂材料,将计算的 LLDPE 含量指数  $\alpha$  的值一并列出。

[0082] [ 熔融热 Q ]

[0083] 对于构成各例的支撑基材的前面层的树脂材料,在以下条件下进行 DSC 测定,由该结果求出熔融热 Q。

[0084] (DSC 测定条件)

[0085] • 使用装置 :TA Instruments 制造的“Q-2000”型

[0086] • 试样容器 :铝制简易密闭容器

[0087] • 气氛气体 :氮气(流量 :50mL/分钟)

[0088] • 测定温度程序 :在  $-70^\circ\text{C}$  保持 3 分钟后,以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度加热到  $230^\circ\text{C}$  并在相同温度下保持 10 分钟,然后以  $-10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度冷却到  $-70^\circ\text{C}$  并在相同温度下保持 3 分钟,再以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度加热到  $230^\circ\text{C}$ 。

[0089] (测定方法)

[0090] 从各例的支撑基材上选取约 2.5mg 构成该基材的前面层的树脂材料(测定试样)。将该测定试样放入铝制简易密封容器中并将其密封,在上述条件下进行 DSC 测定。由该 DSC 测定中的第一次升温时的 DSC 曲线和熔融部分(出现表示树脂熔融的峰的温度区域)的基线的外推直线包围的部分的面积(熔融峰面积),计算各树脂材料的熔融热 Q(该树脂材料的单位质量熔融时的吸热量)。

[0091] [ 熔融热  $Q_{\text{pp}}$  ]

[0092] 关于例 1、2、10 的树脂材料,由上述 DSC 测定的结果,再求出来自 PP 的熔融热  $Q_{\text{pp}}$ 。即,在上述升温时的 DSC 曲线中,在显示 PP 熔融的峰与其它熔融峰不重叠的情况下,由该 PP 的熔融峰面积计算熔融热  $Q_{\text{pp}}$ 。关于包含 PP 和 PE 的树脂材料,在 PP 的熔融峰与 PE 的熔融峰重叠的情况下,在该重叠的熔融峰中用 DSC 曲线的 Heat Flow(热流)的值(mW)最大时的温度(即吸热量最小时的温度;但是,不包括熔融区域的低温侧端和高温侧端)将该峰分割为高温侧和低温侧,将低温侧作为 PE 的熔融热,将高温侧作为 PP 的熔融热,计算来自 PP 的熔融热  $Q_{\text{pp}}$ (树脂材料中所含的 PP 的单位质量熔融时的吸热量)。

[0093] 构成例 2 和例 10 的支撑基材的前面层的树脂材料的 DSC 测定图如图 2、图 3 所示。树脂材料中所含的树脂成分仅为 PP 的例 10 (图 3) 中  $Q = Q_{PP}$ 。树脂材料包含 PE 和 PP 的例 2 (图 2) 中, 在 DSC 曲线中出现表示 PE 和 PP 各自的熔融峰。

[0094] [ 拉伸弹性模量 ]

[0095] 从各例的支撑基材上沿该基材的长度方向 (MD) 切割出条状的试验片。根据 JIS K7161, 在以下条件下将上述试验片沿长度方向拉伸, 由此得到应力 - 应变曲线。拉伸弹性模量通过规定的两点的应变  $\varepsilon_1 = 1$  及  $\varepsilon_2 = 2$  间的曲线的线性回归来求出。

[0096] 拉伸弹性模量测定条件:

[0097] 测定温度: 23°C (将试验片在该温度下保持 30 分钟以上后开始测定)

[0098] 试验片的宽度: 10mm

[0099] 拉伸速度: 300mm/ 分钟

[0100] 夹盘间距: 50mm。

[0101] [ 防胶糊残留性 ]

[0102] 为了有意地制作出容易产生胶糊残留的表面状态, 对于在 45cm×30cm 的钢板上涂布三聚氰胺醇酸类涂料 (关西涂料株式会社制品, 商品名: アミラック TM-13(RC)) 而形成的涂膜的表面, 利用安装有羊毛抛光头 (日立工机株式会社制品, 商品名: 959-721) 的电动研磨机 (マキタ株式会社制品, 型号: PV7001C), 使用研磨剂 (住友 3M 公司制品, 商品名: ハード 5982-1-L) 以 1500rpm 的运转条件上下左右进行 5 分钟研磨。之后, 使用精加工用法兰绒布料除去表面的研磨剂, 将得到的材料作为被粘物。以上的操作在调节为温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度  $50 \pm 15\% \text{ RH}$  的标准环境下进行。

[0103] 将各例的涂膜保护片切割为长度 (MD) 70mm、宽度 (TD) 50mm 的长方形状制备试验片, 为了容易看出防胶糊残留性的差异, 在 MD 方向垂直地设置折痕, 然后压接在上述被粘物上。将所得材料在上述标准环境下保持 48 小时, 然后移动到容易产生胶糊残留的  $-10^\circ\text{C}$  的环境下并在该环境下保持 2 小时, 然后在该环境下由试验担当者以剥离角度约 10 度、剥离速度约 0.3m/ 分钟的条件从被粘物上手动剥离该试验片。此时, 目测被粘物表面与粘合剂层的界面处的粘合剂的行为, 关于有无拉丝按照◎: 完全没有, ○: 几乎没有, × 有这样的三个等级进行评价。另外, 目测剥离后的被粘物表面, 求出被粘物上的胶糊残留面积相对于试验片的粘贴面积的比率 (胶糊残留面积率)。

[0104] 表 1

[0105]

例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
背面层(份)	PP-h	53									
	PP-b1(MFR=3.5)	30	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	LLDPE-1(d=0.925)	10									
中间层(份)	PP-h	20									
	LLDPE-1(d=0.925)	73	←	←	←	←	←	←	←	←	←
前面层(份)	PP-h	45	45	45	55	45	45	45	45	75	-
	PP-b1(MFR=3.5)	15	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	PP-b2(MFR=2.0)	-	-	-	25	25	-	15	-	25	100
	PP-b3(MFR=0.8)	-	25	-	-	-	15	-	-	-	-
	PP-r1(MFR=1.5)	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-
	LLDPE-1(d=0.925)	-	-	-	-	-	40	40	25	-	-
	LLDPE-2(d=0.914)	40	30	30	-	30	-	-	-	-	-
LLDPE-3(d=0.897)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	
LLDPE 含量指数 $\alpha$		840	630	630	760	630	400	400	250	-	-
熔融热 Q(J/g)		78	74	72	74	72	79	78	69	78	66
拉伸弹性模量		550	630	630	650	630	570	570	610	700	610
熔融热 $Q_{PP}$ (J/g)		78	81	-	-	-	-	-	-	-	66
胶糊残留面积率(%)		0	0	0	0	0	0	2	50	100	100
拉丝		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×

[0106] 如表 1 所示,满足上述 (1) 和 (2) 双方的例 1 ~ 7 的涂膜保护片,相对于上述容易产生胶糊残留的表面状态的涂膜,均显示胶糊残留面积率为 5% 以下的高防胶糊残留性,拉丝几乎没有或者完全没有观察到。 $\alpha$  为 500 以上的例 1 ~ 5 的涂膜保护片,具有显示更良好的防胶糊残留性的倾向。另外,从例 6 和例 7 的比较可以看出,即使在 0.5 ~ 2.0g/10 分钟的范围内,通过使用 MFR 更低的丙烯共聚物(在此为 PP-b3),可以进一步改善防胶糊残留性。另一方面,不满足上述 (2) 的例 8,与例 1 ~ 7 相比,防胶糊残留性明显低。上述 (1) 和 (2) 均不满足的例 9、10 中,确认防胶糊残留性更差。

[0107] 以上,详细说明了本发明的具体例,但这些只不过是例示,并不限定本发明的范围。权利要求书所记载的技术中,包括以上例示的具体例的各种变形或变更。

[0108] 产业实用性

[0109] 本发明的涂膜保护片,可以优选应用于下述用途:粘贴在用例如丙烯酸类、聚酯类、醇酸类、三聚氰胺类、聚氨酯类、酸/环氧交联类、或者它们的复合物类(例如,丙烯酸三聚氰胺类、醇酸三聚氰胺类)等各种组成的涂料进行了涂装处理的保护对象物品(具有通过上述涂装处理形成的涂膜的物品,例如汽车车体或其部件、或者钢板等金属板或其成型品等)的涂膜上,保护该涂膜免受微小物体的撞击或与化学品接触等。特别适合作为在室外长期保存或者输送到热带及其它各种气候地区的可能性高、并且对涂膜的外观设计要求水平高的汽车用(例如汽车车体的外部涂膜用)的涂膜保护片。

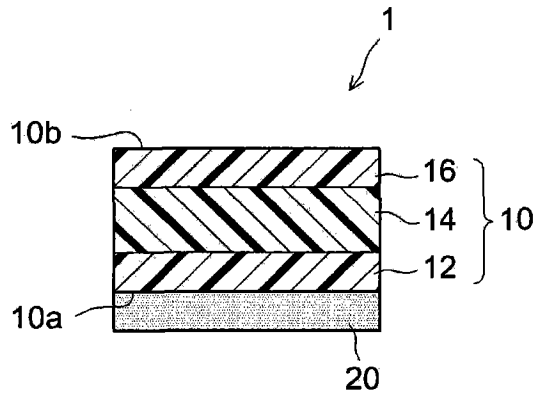


图 1

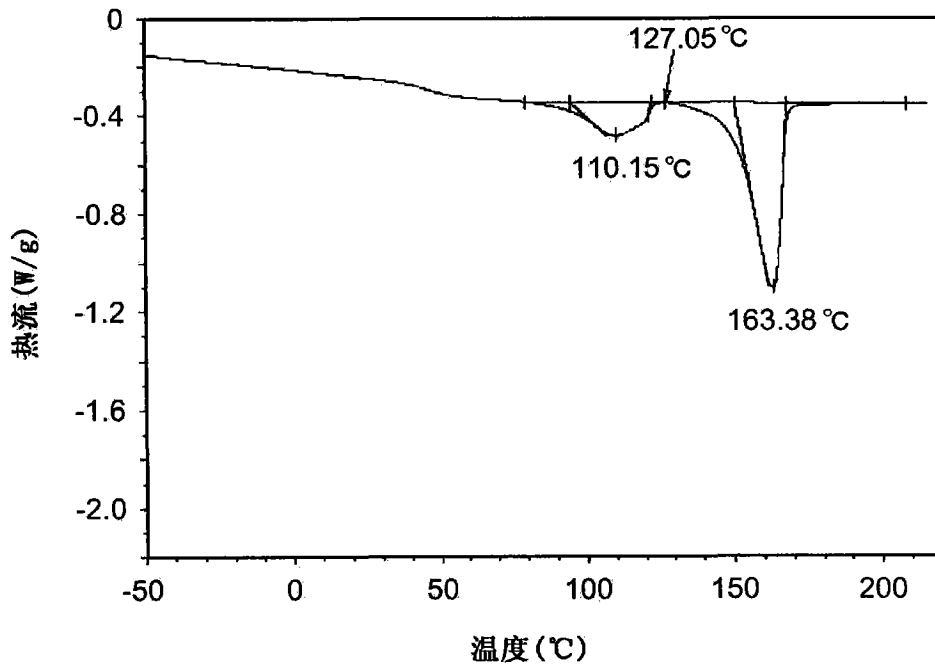


图 2



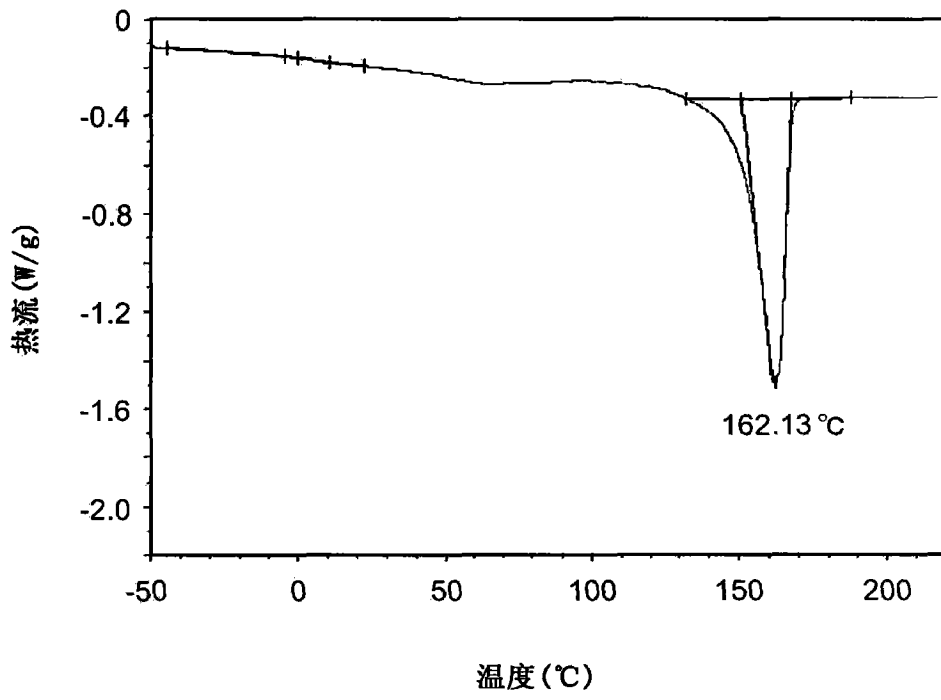


图 3