



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113015774 A

(43) 申请公布日 2021.06.22

(21) 申请号 201980075281.8

(22) 申请日 2019.08.29

(30) 优先权数据

2018-233488 2018.12.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/033872 2019.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/121605 JA 2020.06.18

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番  
58号

(72) 发明人 渡边大亮 杉浦隆峰

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

代理人 孙明 龚敏

(51) Int.Cl.

C09J 7/38 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

粘合片

(57) 摘要

本发明提供一种粘合片,其即使伸长方向为与贴附对象的贴附面垂直的方向,也能够容易伸长剥离,即使在粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,并且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接性优异。本发明涉及一种粘合片,其具有粘合层和基材层,上述粘合层含有填料粒子和粘合剂树脂,上述粘合层中的上述填料粒子的含量相对于上述粘合剂树脂100重量份为10重量份~90重量份,上述填料粒子相对于上述粘合层的体积比为4%~40%,上述粘合片伸长25%时的应力为0.15Mpa~82Mpa。

1. 一种粘合片,其特征在于,具有粘合层和基材层,  
所述粘合层含有填料粒子和粘合剂树脂,  
所述粘合层中的所述填料粒子的含量相对于所述粘合剂树脂100重量份为10重量份~90重量份,  
所述填料粒子相对于所述粘合层的体积比为4%~40%,  
所述粘合片伸长25%时的应力为0.15Mpa~82Mpa。
2. 根据权利要求1所述的粘合片,其中,  
所述填料粒子的粒度分布 $D_{90}/D_{10}$ 为2.5~20。
3. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,  
所述粘合片的肖氏A硬度为10~90。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘合片,其中,  
所述粘合片的断裂伸长率MD为1000%~1800%。

## 粘合片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合片。

### 背景技术

[0002] 粘合片(有时也称为“粘合带”)是作业性优异的粘接可靠性高的接合手段,因此在构成电子设备的部件的固定等情况下被广泛使用。具体而言,上述粘合带除用于构成薄型电视、家电制品、OA设备等比较大型的电子设备的钣金彼此的固定、外装部件与框体的固定、外装部件、电池等刚体部件与便携电子终端、照相机、个人计算机等较小型电子设备的固定等这类各产业领域中的部件固定用途、该部件的临时固定用途以外,还可用于显示制品信息的标签用途等。

[0003] 近年,在上述各产业领域中,从地球环境保护的观点出发,为了节约资源等,对于制品中使用的再利用或可再使用的部件,大多在使用后分解而再利用或再使用。此时,在使用粘合带的情况下,需要将贴附于部件的粘合带剥离,但上述粘合带通常粘接力大,且贴附于制品中的多个部位,因此将它们剥离的作业伴随着大量的劳力。因此,要求在上述再利用或再使用时能够比较容易剥离和除去的粘合带。

[0004] 作为能够容易剥离和除去的粘合带,提出了以下粘合带:其具备粘接部和接头部,可从贴合于上述粘接部的两面的被粘物夹持接头部,在与粘接面大致平行的方向上拉伸而剥离(参照专利文献1)。然而,在上述小型电子设备中,由于该电子设备中的构件间的空间狭窄,因此存在难以将贴附于上述空间的粘合带在与粘接面平行的方向上伸长剥离的问题。

[0005] 对此,还提出了通过相对于粘接面在30°方向上使其拉伸而能够再次取下的粘合带(参照专利文献2)。然而,为了伸长剥离贴附于狭窄空间的粘合带,期望进一步具有角度而进行伸长剥离。

[0006] 另外,在为了确保粘合带的柔软性而使粘合带的基材的厚度变薄的情况下,存在容易因伸长剥离而撕裂的问题。另一方面,如果粘合带的柔软性低,则存在由于使用的制品、特别是小型电子设备在使用中落下等冲击而导致粘合带剥离的问题。针对上述问题,提出了没有因拉伸操作而撕裂等损伤,还具有耐冲击性的粘合带(参照专利文献3)。然而,该提案的粘合带存在无法具有角度而伸长剥离的问题。

[0007] 因此,强烈要求提供一种粘合带,其不仅能够在伸长方向相对于贴附对象的贴附面为平行方向(水平方向)上伸长剥离,即使为垂直方向,也能够容易伸长剥离,即使在粘合带的基材的厚度薄的情况下也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力优异。

现有技术文献

专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2015-124289号公报

专利文献2:日本特表2016-504449号公报

专利文献3:日本特开2015-124289号公报

## 发明内容

[0009] 本发明的课题在于解决上述以往的各种问题,实现以下目的。即,本发明的目的在于提供一种粘合片,即使伸长方向为与贴附对象的贴附面垂直的方向,也能够容易伸长剥离,即使在粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接能力优异。

[0010] 作为用于解决上述课题的手段,如下所示。

即,一种粘合片,其特征在于,具有粘合层和基材层,上述粘合层含有填料粒子和粘合剂树脂,上述粘合层中的上述填料粒子的含量相对于上述粘合剂树脂100重量份为10重量份~90重量份,上述填料粒子相对于上述粘合层的体积比为4%~40%,上述粘合片的伸长25%时的应力为0.15Mpa~82Mpa。

[0011] 根据本发明,能够解决以往的上述各种问题,实现上述目的,能够提供一种粘合片,即使伸长方向为与贴附对象的贴附面垂直的方向,也能够容易伸长剥离,即使在粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接能力优异。

## 附图说明

[0012] 图1是实施例中评价耐冲击性时的粘合片1与丙烯酸板2的贴附方法的简要说明图。

图2是实施例中评价耐冲击性时制作的试验片的简要说明图。

图3是关于实施例中评价耐冲击性时的试验片在コ字型测定台上的设置方法的简要说明图。

## 具体实施方式

[0013] (粘合片)

本发明的粘合片至少具有粘合层和基材层,根据需要还具有其它层。

[0014] <粘合层>

上述粘合层至少包含填料粒子和粘合剂树脂,根据需要还包含其它成分。

构成上述粘合层的成分只要包含在上述粘合层中,就没有特别限制,优选包含在粘合剂组合物中。

[0015] <<粘合剂组合物>>

上述粘合剂组合物至少包含上述填料粒子和上述粘合剂树脂,根据需要还包含其它成分。

[0016] -填料粒子-

通过使上述粘合层包含上述填料粒子,从而在将上述粘合片伸长时,上述填料粒子从该粘合层露出,由此上述粘合层与被粘物的粘接面积变小,因此即使上述粘合片的伸长方向为与贴附对象(以下,有时也称为“被粘物”)的贴附面(以下,有时也称为“粘接面”)垂直的方向(有时也称为“90°方向”),也能够容易伸长剥离。

[0017] 作为上述填料粒子的种类,没有特别限制,可在不损害本发明的效果的范围内适当选择,可以为无机填料粒子,也可以为有机填料粒子。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0018] 作为上述无机填料粒子的具体例,可举出氢氧化铝、氢氧化镁、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铁、碳化硅、氮化硼、氮化铝、氮化钛、氮化硅、硼化钛、碳、镍、铜、铝、钛、金、银、氢氧化锆、碱性碳酸镁、白云石、水滑石、氢氧化钙、氢氧化钡、氧化锡、氧化锡的水合物、硼砂、硼酸锌、偏硼酸锌、偏硼酸钡、碳酸锌、碳酸镁-钙、碳酸钙、碳酸钡、氧化钼、氧化锑、红磷、云母、粘土、高岭土、滑石、沸石、硅灰石、蒙脱石、二氧化硅(石英、气相二氧化硅、沉降性二氧化硅、无水硅酸、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定型二氧化硅等)、钛酸钾、硫酸镁、海泡石、硬硅钙石、硼酸铝、硫酸钡、钛酸钡、氧化锆、铈、锡、铟、碳、硫、碲(テルウム)、钴、钼、锶、铬、钡、铅、氧化锡、氧化铟、金刚石、镁、铂、锌、锰、不锈钢等。其中,优选氢氧化铝、镍等。

另外,为了提高在上述粘合剂树脂中的分散性,上述无机填料可以实施硅烷偶联处理、硬脂酸处理等表面处理。

[0019] 作为上述有机填料粒子的具体例,可举出聚苯乙烯系填料、苯并胍胺系填料、聚乙烯系填料、聚丙烯系填料、有机硅系填料、脲-福尔马林系填料、苯乙烯/甲基丙烯酸系共聚物、氟系填料、丙烯酸系填料、聚碳酸酯系填料、聚氨酯系填料、聚酰胺系填料、环氧树脂系填料、热固化树脂系中空填料等。

[0020] 作为上述填料粒子的形状,没有特别限制,可根据目的适当选择,可以为规则的形状,也可以为不规则的形状。作为上述填料粒子的形状的具体例,可举出多边形、立方体状、椭圆状、球状、针状、平板状、鳞片状等。上述形状的上述填料粒子可以单独使用1种,也可以并用2种以上。另外,也可以是上述形状的填料粒子凝聚而成的物质。其中,作为上述填料粒子的形状,优选为椭圆状、球状、多边形。如果上述填料粒子形状为椭圆状、球状、多边形等形状,则在将上述粘合片伸长时,上述粘合层相对于上述被粘物的滑动良好,即使上述粘合片的伸长方向相对于该被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离。

[0021] 作为上述填料粒子的粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ ),没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为2.5~20,从耐冲击性出发,更优选为2.5~15,进一步优选为2.5~5。如果上述填料粒子的粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ )为上述优选的范围内,则即使上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离,即使在上述粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力优异。另一方面,如果上述填料粒子的粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ )小于2.5,则有时损害上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向时的伸长剥离性,如果超过20,则有时损害耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力等粘接性能。

上述填料粒子的粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ )例如是通过使用利用激光衍射散射法的测定机(Microtrac)来测定上述填料粒子的粒径,换算成粒度分布而得到的。

[0022] 作为上述填料粒子的体积平均粒径,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为3 $\mu\text{m}$ ~25 $\mu\text{m}$ ,更优选为5 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为5 $\mu\text{m}$ ~14 $\mu\text{m}$ 。如果上述填料粒子的体积平均粒径为上述优选的范围内,则即使上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离,即使在上述粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力优异。另一方面,如果上述填料粒子的体积平均粒径小于3 $\mu\text{m}$ ,则在上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向的情况下,有时难以伸长剥离,如果超过25 $\mu\text{m}$ ,则有时损害耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力等粘接性能。

上述填料粒子的体积平均粒径例如可通过使用激光衍射散射法的测定机(Microtrac)来进行测定。

[0023] 作为上述填料粒子的体积平均粒径与后述的粘合层的平均厚度的比率,没有特别限制,可根据目的适当选择,由[填料粒子的体积平均粒径/粘合层的平均厚度]表示的上述填料粒子的体积平均粒径相对于上述粘合层的平均厚度的比率优选为5/100以上,更优选为5/100~95/100,进一步优选为10/100~75/100,特别优选为20/100~60/100。如果上述比率在上述优选的范围内,则即使上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离,即使在上述粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂。另外,如果上述比率在上述特别优选的范围内,则即使上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离,即使在上述粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且在耐冲击性、剪切粘接力、割裂粘接力等粘接性能也更优异的方面是有利的。另一方面,如果上述比率小于5/100,则有时损害上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向时的伸长剥离性,如果超过95/100,则有时损害耐冲击性、剪切粘接力、割裂粘接力等粘接性能。

[0024] 上述粘合层中的上述填料粒子的含量相对于上述粘合剂树脂100重量份为10重量份~90重量份(质量份),优选为15重量份~50重量份,更优选为20重量份~40重量份。如果上述填料粒子相对于上述粘合剂树脂100重量份的含量小于10重量份,则在上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向的情况下无法伸长剥离,另外,上述粘合片发生撕裂,上述粘合片无法伸长而无法再剥离。另外,如果上述填料粒子相对于上述粘合剂树脂100重量份的含量超过90重量份,则有时上述粘合片不伸长,上述粘合剂组合物残留于上述被粘物,耐冲击性变差,另外,剪切粘接力、割裂粘接力变弱。另一方面,如果上述填料粒子相对于上述粘合剂树脂100重量份的含量为10重量份~90重量份,则即使上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离,即使在上述粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力优异。

上述粘合层中的上述填料粒子的含量在制备上述粘合剂组合物时可适当调整。

[0025] 上述填料粒子相对于上述粘合层整体的体积的体积比为4%~40%,优选为5%~30%,更优选为5%~20%,进一步优选为5%~15%。如果上述填料粒子的体积比小于4%,则在上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向的情况下无法伸长剥离,另外,上述粘合片发生撕裂,上述粘合片不伸长而无法再剥离。另外,如果上述填料粒子的体积比超过40%,则有时上述粘合片不伸长,上述粘合剂组合物残留于被粘物,耐冲击性变差,另外,剪切粘接力、割裂粘接力变弱。另一方面,如果上述填料粒子的体积比为4%~40%,则即使上述粘合片的伸长方向相对于被粘物的贴附面为90°方向,也能够容易伸长剥离,即使在上述粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接力优异。

上述填料粒子相对于上述粘合层的体积比可根据下述式(1)~(3)算出。

粘合剂树脂<sup>\*1</sup>的重量A(g)/粘合剂树脂<sup>\*1</sup>的密度A(g/cm<sup>3</sup>)=粘合剂树脂<sup>\*1</sup>的体积A(cm<sup>3</sup>)···式(1)

填料粒子的重量B(g)/填料粒子的密度B(g/cm<sup>3</sup>)=填料粒子的体积B(cm<sup>3</sup>)···式(2)

填料粒子的体积 $B(\text{cm}^3)$  / (粘合剂树脂<sup>\*1</sup>的体积 $A(\text{cm}^3)$  + 填料粒子的体积 $B(\text{cm}^3)$ )  $\times$  100 = 填料粒子的体积比 (%) · · · 式 (3)

应予说明,在上述式 (1) 和 (3) 中,<sup>\*1</sup>表示的粘合剂树脂可以包含后述的段落 [0079] 记载的其它成分。

上述密度是按照 JIS Z 8804 测定得到的值。

[0026] - 粘合剂树脂 -

作为上述粘合剂树脂,没有特别限制,可从公知的物质中适当选择,例如可举出丙烯酸系粘合剂树脂、橡胶系粘合剂树脂、氨基甲酸酯系粘合剂树脂、有机硅系粘合剂树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,作为上述粘合剂树脂,优选丙烯酸系粘合剂树脂。

[0027] -- 丙烯酸系粘合剂树脂 --

作为上述丙烯酸系粘合剂树脂,没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出含有丙烯酸系聚合物和根据需要使用的增粘树脂、交联剂等添加剂的树脂等。

[0028] 上述丙烯酸系聚合物例如可通过使含有(甲基)丙烯酸系单体的单体混合物聚合来制造。

作为上述(甲基)丙烯酸系单体,例如可使用具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯等。

作为上述具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0029] 作为上述具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选使用具有碳原子数4~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选使用具有碳原子数4~8的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,在确保与被粘物的优异的密合性方面,特别优选使用丙烯酸正丁酯。

[0030] 上述具有碳原子数1~12的烷基(甲基)丙烯酸烷基酯相对于上述丙烯酸系聚合物的制造中使用的单体的总量优选在80重量%~98.5重量%的范围内使用,更优选在90重量%~98.5重量%的范围内使用。

[0031] 作为可用于制造上述丙烯酸系聚合物的单体,除了上述单体以外,还可根据需要使用高极性乙烯基单体。

作为上述高极性乙烯基单体,例如可举出具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体、具有羧基的(甲基)丙烯酸系单体、具有酰胺基的(甲基)丙烯酸系单体等(甲基)丙烯酸系单体、乙酸乙烯酯、环氧乙烷改性琥珀酸丙烯酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等含磺酸基的单体等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0032] 作为上述具有羟基的乙烯基单体的具体例,可举出(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯等(甲基)丙烯酸系单体等。

[0033] 上述具有羟基的乙烯基单体优选在使用含有异氰酸酯系交联剂的树脂作为上述粘合剂树脂的情况下使用。具体而言,作为上述具有羟基的乙烯基单体,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。

[0034] 相对于上述丙烯酸系聚合物的制造中使用的单体的总量,上述具有羟基的乙烯基单体优选在0.01重量%~1.0重量%的范围内使用,更优选在0.03重量%~0.3重量%的范围内使用。

[0035] 作为上述具有羧基的乙烯基单体的具体例,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、(甲基)丙烯酸二聚体、巴豆酸、环氧乙烷改性琥珀酸丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸系单体等。其中,优选丙烯酸。

[0036] 作为上述具有酰胺基的乙烯基的具体例,可举出N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酰基吗啉、丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酸系单体等。

[0037] 上述高极性乙烯基单体相对于上述丙烯酸系聚合物的制造中使用的单体的总量优选在1.5重量%~20重量%的范围内使用,更优选在1.5重量%~10重量%的范围内使用,由于能够形成在凝聚力、保持力、粘接性方面取得平衡的粘合层,因此进一步优选在2重量%~8重量%的范围内使用。

[0038] 作为上述丙烯酸系聚合物的制造方法,没有特别限制,可从公知的方法中根据目的适当选择,例如可举出通过溶液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等聚合方法使上述单体聚合的方法等。其中,上述丙烯酸系聚合物优选通过溶液聚合法、本体聚合法制造。

[0039] 在上述聚合时,根据需要,可使用过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等过氧化物系热聚合引发剂、偶氮双异丁腈等偶氮热聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、苯偶姻醚系光聚合引发剂、苯偶酰缩酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、苯偶姻系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂等。

[0040] 通过上述方法得到的丙烯酸系聚合物优选使用利用凝胶渗透色谱法(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为30万~300万的丙烯酸系聚合物,更优选使用50万~250万的丙烯酸系聚合物。

[0041] 在此,基于GPC法的上述丙烯酸系聚合物的重均分子量的测定是使用GPC装置(HLC-8329GPC,东曹株式会社制造)测定的标准聚苯乙烯换算值,测定条件如下所示。

[测定条件]

- 样品浓度:0.5重量%(四氢呋喃(THF)溶液)
- 样品注入量:100 $\mu$ L
- 洗脱液:THF
- 流速:1.0mL/分钟
- 测定温度:40 $^{\circ}$ C
- 主体柱:TSKgel GMHHR-H(20)2根
- 保护柱:TSKgel HXL-H
- 检测器:差示折射计
- 标准聚苯乙烯分子量:1万~2000万(东曹株式会社制造)

[0042] 作为上述丙烯酸系粘合剂树脂,为了提高与被粘物的密合性、面粘接强度,优选使用含有增粘树脂的丙烯酸系粘合剂树脂。

[0043] 作为上述丙烯酸系粘合剂树脂含有的上述增粘树脂,没有特别限制,可根据目的



适当选择,优选软化点为30℃~180℃的增粘树脂,从形成具备高粘接性能的粘合层的方面出发,更优选为70℃~140℃的增粘树脂。应予说明,在使用(甲基)丙烯酸酯系的增粘树脂的情况下,优选其玻璃化转变温度为30℃~200℃,更优选为50℃~160℃。

[0044] 作为上述丙烯酸系粘合剂树脂含有的增粘树脂的具体例,可举出松香系增粘树脂、聚合松香系增粘树脂、聚合松香酯系增粘树脂、松香酚醛系增粘树脂、稳定化松香酯系增粘树脂、歧化松香酯系增粘树脂、氢化松香酯系增粘树脂、萜烯系增粘树脂、萜烯酚醛系增粘树脂、石油树脂系增粘树脂、(甲基)丙烯酸酯系增粘树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,上述增粘树脂优选聚合松香酯系增粘树脂、松香酚醛系增粘树脂、歧化松香酯系增粘树脂、氢化松香酯系增粘树脂、萜烯酚醛系树脂、(甲基)丙烯酸酯系树脂。

[0045] 作为上述增粘树脂的使用量,没有特别限制,可根据目的适当选择,相对于上述丙烯酸系聚合物100重量份,优选在5重量份~65重量份的范围内使用,在8重量份~55重量份的范围内使用,容易确保与被粘物的密合性,故更优选。

[0046] 作为上述丙烯酸系粘合剂树脂,从更进一步提高上述粘合层的凝聚力出发,优选使用含有交联剂的丙烯酸系粘合剂树脂。

[0047] 作为上述交联剂,没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物系交联剂、氮丙啶系交联剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,上述交联剂优选在丙烯酸系聚合物的制造后混合,进行交联反应的类型的交联剂,更优选使用富含与丙烯酸系聚合物的反应性的异氰酸酯系交联剂和环氧系交联剂。

[0048] 作为上述异氰酸酯系交联剂,例如可举出甲苯二异氰酸酯、三苯基甲烷异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、三羟甲基丙烷改性甲苯二异氰酸酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,特别优选3官能的多异氰酸酯系化合物即甲苯二异氰酸酯以及它们的三羟甲基丙烷加成物、三苯基甲烷异氰酸酯。

[0049] 作为交联程度的指标,使用测定将上述粘合层在甲苯中浸渍24小时后的不溶成分的凝胶分率的值。作为上述粘合层的上述凝胶分率,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为10重量%~70重量%,更优选为25重量%~65重量%,从得到凝聚性和粘接性均良好的粘合层的方面出发,进一步优选为35重量%~60重量%。

[0050] 应予说明,凝胶分率是指通过下述方法测定得到的值。在剥离片上涂布含有上述粘合剂树脂以及根据需要使用的上述添加剂的粘合剂组合物,使得干燥后的厚度成为50μm,在100℃干燥3分钟,在40℃熟化2天,将得到的产品切成50mm见方,将其作为试样。接下来,预先测定上述试样的甲苯浸渍前的重量(G1),利用300目金属网过滤在甲苯溶液中在23℃浸渍24小时后的试样的甲苯不溶解成分从而分离,测定在110℃干燥1小时后的残渣的重量(G2),根据下述式(4)求出凝胶分率。应予说明,试样中的导电性微粒的重量(G3)根据试样的重量(G1)和粘合剂组合物的组成算出。

$$\text{凝胶分率(重量\%)} = (G2 - G3) / (G1 - G3) \times 100 \cdots \text{式(4)}$$

[0051] --橡胶系粘合剂树脂--

作为上述橡胶系粘合剂树脂,没有特别限制,可举出含有合成橡胶系粘合剂树脂、

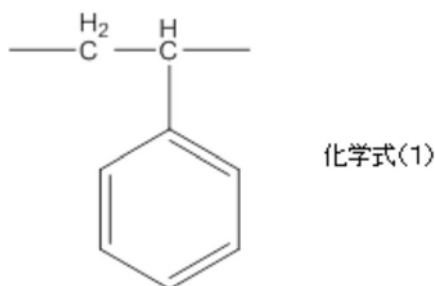
天然橡胶系粘合剂树脂等通常可以作为粘合剂树脂使用的橡胶材料以及根据需要使用的增粘树脂等添加剂的树脂等。

[0052] 作为上述橡胶材料,例如可举出聚芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物的嵌段共聚物;苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物等苯乙烯系树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,优选上述苯乙烯系树脂,并用2种以上的上述苯乙烯系树脂可对上述粘合片赋予优异的粘接物性和保持力,故更优选,特别优选组合使用上述苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

[0053] 上述苯乙烯系树脂例如可以使用线状结构、支链结构或多支链结构的单一结构的苯乙烯系树脂,也可以混合使用不同结构的苯乙烯系树脂。在将富含上述线状结构的苯乙烯系树脂用于上述粘合层的情况下,可对上述粘合片赋予优异的粘接性能。另一方面,虽然为支链结构、多支链结构,但在分子末端配置有苯乙烯嵌段的结构可采取拟交联结构,可赋予优异的凝聚力,因此可赋予高保持力。因此,上述苯乙烯系树脂优选根据需要的特性混合使用。

[0054] 作为上述苯乙烯系树脂,相对于该苯乙烯系树脂的总重量,优选使用以10重量%~80重量%的范围具有下述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂,更优选使用以12重量%~60重量%的范围具有下述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂,进一步优选使用以15重量%~40重量%的范围具有下述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂,特别优选使用以17重量%~35重量%的范围具有下述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂。由此,可得到优异的粘接性和耐热性。

[0055] 【化学式1】



[0056] 作为上述苯乙烯系树脂,在组合使用上述苯乙烯-异戊二烯共聚物和上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的情况下,相对于上述苯乙烯-异戊二烯共聚物与上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的合计重量,上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量优选为0重量%~80重量,更优选为0重量%~77重量%,进一步优选为0重量%~75重量%,特别优选为0重量%~70重量%。如果上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量为上述优选的范围内,则可使上述粘合片兼顾优异的粘接性能和热耐久性。

[0057] 另外,作为上述苯乙烯-异戊二烯共聚物,优选使用利用凝胶渗透色谱法(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为1万~80万的范围的苯乙烯-异戊二烯共聚物,更优选使用3万~50万的范围的苯乙烯-异戊二烯共聚物,进一步优选使用5万~30万的范围的苯乙烯-异戊二烯共聚物。通过使上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的重均分子量为上述优选的范围内,可确保加热流动性、溶剂稀释时的相容性,因此可得到制造工序中的作业性良好且具备热耐久性的上述粘合片,故优选。

[0058] 在此,基于GPC法的上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的重均分子量的测定是使用GPC装置(SC-8020,东曹株式会社制造)测定的标准聚苯乙烯换算值,测定条件如以下所示。

-测定条件-

- 样品浓度:0.5重量%(四氢呋喃溶液)
- 样品注入量:100 $\mu$ L
- 洗脱液:四氢呋喃
- 流速:1.0mL/分钟
- 测定温度:40℃
- 主体柱:TSKgel (注册商标) GMHHR-H (20) 2根
- 保护柱:TSKgel HXL-H
- 检测器:差示折射计
- 标准聚苯乙烯分子量:1万~2000万(东曹株式会社制造)

[0059] 作为上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的制造方法,没有特别限制,可从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出通过阴离子活性聚合法将苯乙烯嵌段和异戊二烯嵌段依次聚合的方法等。

[0060] 作为上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的制造方法,没有特别限制,可从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出通过阴离子活性聚合法将苯乙烯嵌段和异戊二烯嵌段依次聚合的方法、制造具有活化的活性末端的嵌段共聚物后使其与偶联剂反应而偶联,从而制造嵌段共聚物的方法等。

[0061] 作为上述苯乙烯-异戊二烯共聚物与上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,没有特别限制,可从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出将通过上述方法制造的上述苯乙烯-异戊二烯共聚物与上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物混合的方法等。

[0062] 另外,作为上述苯乙烯-异戊二烯共聚物与上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,也可在一个聚合工序中同时作为上述混合物进行制造。

作为更具体的一个方式,通过阴离子活性聚合法,第一,在聚合溶剂中使用阴离子聚合引发剂将苯乙烯单体聚合,形成具有活化的活性末端的聚苯乙烯嵌段。第二,从聚苯乙烯嵌段的活化的活性末端聚合异戊二烯,得到具有活化的活性末端的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物。第三,使上述具有活化的活性末端的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的一部分与偶联剂反应,形成偶联的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。第四,对上述具有活化的活性末端的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的剩余部分,使用聚合终止剂使其活化的活性末端失活,形成苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物。

[0063] 作为上述橡胶系粘合剂树脂含有的上述增粘树脂,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选使用软化点为80℃以上的增粘树脂。由此,可得到具备优异的初始粘接性和热耐久性的上述粘合片。

[0064] 作为上述增粘树脂,优选在常温(23℃)为固体状的增粘树脂,作为其具体例,可举出C<sub>5</sub>系石油树脂、C<sub>9</sub>系石油树脂、C<sub>5</sub>系/C<sub>9</sub>系石油树脂、脂环族系石油树脂等石油树脂、聚合松香系树脂、萜烯系树脂、松香系树脂、萜烯-酚醛树脂、苯乙烯树脂、香豆酮-茛树脂、二甲苯树脂、酚醛树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,作为上述增粘树

脂,从兼顾更进一步优异的初始粘接性和热耐久性方面出发,优选组合使用上述C<sub>5</sub>系石油树脂和聚合松香系树脂。

[0065] 上述石油树脂容易与构成上述苯乙烯系树脂的上述化学式(1)表示的结构单元相容,其结果,可进一步提高上述粘合片的初始粘接力和热耐久性。

[0066] 作为上述C<sub>5</sub>系石油树脂,例如可举出Escorez 1202、Escorez 1304、Escorez 1401(以上,埃克森美孚公司制造)、Wingtack 95(Goodyear Tire and Rubber Company制造)、Quintone K100、Quintone R100、Quintone F100(以上,日本Zeon株式会社制造)、Piccotac95、Piccopale100(理化Hercules株式会社制造)等。

[0067] 作为上述C<sub>9</sub>系石油树脂,例如可举出日石Neopolymer L-90、日石Neopolymer 120、日石Neopolymer 130、日石Neopolymer 140、日石Neopolymer 150、日石Neopolymer 170S、日石Neopolymer 160、日石Neopolymer E-100、日石Neopolymer E-130、日石Neopolymer 130S、日石Neopolymer S(以上,JX Nippon Oil&Energy株式会社制造)、Petcol(注册商标)(东曹株式会社制造)等。

[0068] 作为上述C<sub>5</sub>系/C<sub>9</sub>系石油树脂,可使用上述C<sub>5</sub>系石油树脂与上述C<sub>9</sub>系石油树脂的共聚物,例如可使用Escorez 2101(埃克森美孚公司制造)、Quintone G115(日本Zeon株式会社制造)、Hercotac 1149(理化Hercules株式会社制造)等。

[0069] 作为上述脂环族系石油树脂,可对上述C<sub>9</sub>系石油树脂进行氢化而得到,例如可举出Escorez 5300(埃克森美孚公司制造)、Alcon P-100(荒川化学工业株式会社制造)、Rigalite R101(理化Hercules株式会社制造)等。

[0070] 作为上述增粘树脂的使用量,没有特别限制,可根据目的适当选择,相对于构成上述橡胶系粘合剂树脂的成分的总量,优选在0重量%~100重量%的范围内使用,更优选在0重量%~70重量%的范围内使用,进一步优选在0重量%~50重量%的范围内使用,特别优选在0重量%~30重量%的范围内使用。通过在上述优选的范围内使用上述增粘树脂,从而容易在提高上述粘合层与上述基材层的界面密合性的同时兼顾上述粘合片的优异的断裂伸长率、热耐久性。

[0071] 作为上述软化点为80℃以上的增粘树脂的使用量,没有特别限制,可根据目的适当选择,相对于上述苯乙烯系树脂的总量,优选在3重量%~100重量%的范围内使用,更优选在5重量%~80重量%的范围内使用,在得到兼顾更进一步优异的粘接性和优异的热耐久性的上述粘合片方面,特别优选在5重量%~80重量%的范围内使用。

[0072] 另外,为了得到恒温环境下的贴附性、初始粘接性,也可与上述软化点为80℃以上的增粘树脂组合而使用上述软化点为-5℃以下的增粘树脂。

[0073] 作为上述软化点为-5℃以下的增粘树脂,没有特别限制,可从公知的上述增粘树脂中根据目的适当选择,优选使用室温下为液态的增粘树脂。

[0074] 作为上述软化点为-5℃以下的增粘树脂的具体例,可举出操作油、聚酯、聚丁烯等液态橡胶等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,上述软化点为-5℃以下的增粘树脂使用聚丁烯,表现出更进一步优异的初始粘接性,故优选。

[0075] 相对于上述增粘树脂的总量,上述软化点为-5℃以下的增粘树脂优选在0重量%~40重量%的范围内使用,更优选在0重量%~30重量%的范围内使用。

[0076] 另外,作为上述软化点为-5℃以下的增粘树脂,相对于上述苯乙烯系树脂的总量,

优选在0重量%~40重量%的范围内使用,在0重量%~30重量%的范围内使用,可提高初始粘接力而良好地粘接,且可得到充分的热耐久性,故更优选。

[0077] 作为上述软化点为80℃以上的增粘树脂与上述软化点为-5℃以下的增粘树脂的重量比,没有特别限制,可根据目的适当选择,以[软化点为80℃以上的增粘树脂的重量/软化点为-5℃以下的增粘树脂的重量]表示的上述软化点为80℃以上的增粘树脂相对于上述软化点为-5℃以下的增粘树脂的重量比优选在5~50的范围内使用,以10~30的范围内使用可得到兼顾优异的初始粘接性和优异的保持力的上述粘合片,故更优选。

[0078] 作为上述苯乙烯系树脂与上述增粘树脂的重量比,没有特别限制,可根据目的适当选择,以[苯乙烯系树脂/增粘树脂]表示的上述苯乙烯系树脂相对于上述增粘树脂的重量比优选在0.5~10.0的范围内使用,在0.6~9.0的范围内使用,可提高初始粘接力,且可得到优异的热耐久性,故更优选。另外,上述重量比[苯乙烯系树脂/增粘树脂]大于1,例如在贴附于被粘物的曲面部等时可防止上述粘合片的回弹力引起的剥离(耐回弹性),故优选。

[0079] -其它成分-

作为上述粘合层中的上述其它成分,没有特别限制,可在不损害上述粘合片的特性的范围内适当选择,例如可举出上述粘合剂树脂以外的聚合物成分、交联剂、抗老化剂、紫外线吸收剂、填充剂、阻聚剂、表面调节剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、流平剂、有机颜料、无机颜料、颜料分散剂、增塑剂、软化剂、阻燃剂、金属钝化剂、二氧化硅珠、有机珠等添加剂;氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、五氧化锑等无机系填充剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

作为上述粘合层中的上述其它成分的含量,可在不损害上述粘合片的特性的范围内适当选择。

[0080] 上述粘合层只要配置于上述基材层的表面,就没有特别限制,可根据使用目的等适当选择,可以仅配置于上述基材层的一侧面,也可以配置于两侧面,优选配置于两侧面。

[0081] <<粘合层伸长25%时的应力>>

作为上述粘合层的伸长25%时的应力,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为0.04MPa~0.4MPa,更优选为0.05MPa~0.1MPa。如果上述粘合层的伸长25%时的应力在上述优选的范围内,则可得到适合作为上述粘合片的粘接强度,即使在伸长剥离时也可比较容易剥离。另一方面,如果上述粘合层的伸长25%时的应力小于0.04MPa,则在将硬质的被粘物彼此固定的同时上述粘合片在剪切方向产生载荷的情况下,有时上述粘合片剥离,如果超过0.4MPa,则在剥离上述粘合片时,有时为了使该粘合片伸长而需要的力变得过大。

上述粘合层的伸长25%时的应力是指,将上述粘合层冲裁成标线长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型式:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度300mm/分钟在长度方向拉伸,伸长25%时测定得到的应力值。

[0082] <<粘合层的断裂应力>>

作为上述粘合层的断裂应力,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为0.5MPa~2.1MPa,更优选为1.0MPa~2.1MPa。如果上述粘合层的断裂应力为上述优选的范围内,则在将上述粘合片拉伸而剥离时也可抑制该粘合片被撕裂,用于使该粘合片伸长的载荷不会

过度,因此基于剥离的再剥离作业变得容易。另一方面,如果上述粘合层的断裂应力小于0.5MPa,则在将上述粘合片拉伸而剥离时,该粘合片被撕裂,如果超过2.1MPa,则在欲将上述粘合片拉伸而再剥离的情况下,有时无法充分拉伸而无法再剥离。应予说明,将上述粘合片拉伸而使其变形时需要的力也依赖于该粘合片的厚度,例如,在欲将上述粘合片的厚度厚且断裂应力高的粘合片拉伸而进行再剥离的情况下,有时也无法充分拉伸而无法进行再剥离。

上述粘合层的断裂应力是指,将上述粘合层冲裁成标线长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度300mm/分钟在长度方向拉伸,断裂时测定得到的应力值。

[0083] <<粘合层的断裂伸长率>>

作为上述粘合层的断裂伸长率,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为450%~1300%,更优选为500%~1200%,进一步优选为600%~1100%。通过使上述粘合层的断裂伸长率在上述优选的范围内,可兼顾适宜的粘接性和再剥离性。

上述粘合层的断裂伸长率是指,将上述粘合层冲裁成标线长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度300mm/分钟在长度方向拉伸,断裂时测定得到的拉伸伸长率。

[0084] <<粘合层的平均厚度>>

作为上述粘合层的平均厚度,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为5 $\mu$ m~150 $\mu$ m,更优选为20 $\mu$ m~120 $\mu$ m,进一步优选为40 $\mu$ m~110 $\mu$ m,特别优选为50 $\mu$ m~100 $\mu$ m。上述“粘合层的平均厚度”是指上述粘合片的一侧面的粘合层的平均厚度。在上述粘合片的两面具有上述粘合层的情况下,上述一侧面的粘合层的平均厚度与另一侧面的粘合层的平均厚度可以为相同厚度,也可以为不同厚度,优选为相同厚度。

应予说明,在本说明书中,“粘合层的平均厚度”是指,将上述粘合片在长度方向上以100mm间隔在5个位置在宽度方向切断,在上述各切断面中,使用TH-104纸·膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制造),在宽度方向以100mm间隔测定5个位置的上述粘合层的合计厚度而得到的合计25个位置的厚度的平均值。

[0085] <<粘合层的形成方法>>

作为形成上述粘合层的方法,没有特别限制,可从公知的方法中根据目的适当选择,例如可举出通过热压法、基于挤出成型的铸造法、单轴拉伸法、逐次二次拉伸法、同时双轴拉伸法、吹胀法、管法、压延法、溶液法等方法在上述基材层的至少一侧面上形成上述粘合层的方法等。其中,优选基于挤出成型的铸造法、溶液法。

[0086] 作为上述溶液法,例如可举出利用辊涂机等直接在上述基材层上涂布包含上述粘合剂组合物的溶液的方法、在剥离片上形成上述粘合层后进行剥离而使用的方法等。

[0087] 作为上述剥离片,没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出牛皮纸、玻璃纸、高级纸等纸;聚乙烯、聚丙烯(双轴拉伸聚丙烯(OPP)、单轴拉伸聚丙烯(CPP))、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等树脂膜;对上述纸与树脂膜层叠而成的层压纸、利用粘土、聚乙烯醇等对上述纸实施填缝处理而得到的纸的单面或两面实施有机硅系树脂等的剥离处理的纸等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0088] <基材层>

作为上述基材层,没有特别限制,可在不损害上述粘合片的特性的范围内从可用于粘合片的公知的材料中适当选择,优选包含以下基材用材料,根据需要还可以包含其它成分。

上述基材层可以为单层结构,也可以为2层、3层或其以上的多层结构。

[0089] <<基材用材料>>

作为上述基材用材料,例如可举出苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物等苯乙烯系树脂;酯系聚氨酯、醚系聚氨酯等聚氨酯树脂;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;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等聚酯树脂;聚苯乙烯;聚碳酸酯;聚甲基戊烯;聚砜;聚醚醚酮;聚醚砜;聚醚酰亚胺;聚酰亚胺膜;氟树脂;尼龙;丙烯酸系树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上,优选并用2种以上。

其中,上述苯乙烯系树脂、上述聚氨酯树脂容易得到合适的断裂伸长率、断裂应力,故优选,更优选上述苯乙烯系树脂,特别优选组合使用苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

[0090] -苯乙烯系树脂-

上述苯乙烯系树脂是显示热塑性的树脂,因此挤出成形、注射成形等的成形性优异,容易将上述基材层成形。另外,上述苯乙烯系树脂在通常被称为热塑性树脂的树脂组中容易得到特别优异的断裂伸长率,可优选用作上述粘合片的基材。

[0091] 因此,在上述基材用材料中,作为上述苯乙烯系树脂相对于全部树脂成分所占的比例,优选为50%~100%,更优选为60%~100%,进一步优选为65%~100%,特别优选为70%~100%。通过使上述苯乙烯系树脂的比例为上述优选的范围内,可得到断裂伸长率、断裂应力优异的基材层。

[0092] 上述苯乙烯系树脂例如可以使用线状结构、支链结构或多支链结构的单一结构的苯乙烯系树脂,也可以混合使用不同结构的苯乙烯系树脂。上述富含线状结构的苯乙烯系树脂可对上述基材层赋予优异的断裂伸长率。另一方面,在为支链结构、多支链结构的同时在分子末端配置苯乙烯嵌段的情况下,可采用拟交联结构,可赋予优异的凝聚力。因此,上述苯乙烯系树脂优选根据需要的机械特性混合使用。

[0093] 作为上述苯乙烯系树脂,相对于该苯乙烯系树脂的总重量,优选使用以13重量%~60重量%的范围具有上述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂,更优选使用以15重量%~50重量%的范围具有上述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂,进一步优选使用以15重量%~45重量%的范围具有上述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂,特别优选使用以15重量%~35重量%的范围具有上述化学式(1)表示的结构单元的苯乙烯系树脂。通过使下述化学式(1)表示的结构单元相对于上述苯乙烯系树脂的总重量的比例为上述优选的范围内,容易在合适的范围内得到断裂伸长率、断裂应力。

[0094] 作为上述苯乙烯系树脂,在组合使用上述苯乙烯-异戊二烯共聚物和上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的情况下,相对于上述苯乙烯-异戊二烯共聚物和上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的合计重量,上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量优选为0重量%~80重量%,更优选为0重量%~70重量%的范围,进一步优选为0重量%~50重量%,特别优选为0重量%~30重量%。如果上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量为上述优选的范围内,

则可在维持优异的断裂伸长率、断裂应力的同时兼顾热耐久性。

[0095] 另外,作为上述苯乙烯-异戊二烯共聚物,优选使用利用凝胶渗透色谱法(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为1万~80万的范围的上述苯乙烯-异戊二烯共聚物,更优选使用3万~50万的范围的上述苯乙烯-异戊二烯共聚物,进一步优选使用5万~30万的范围的上述苯乙烯-异戊二烯共聚物。通过使上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的重均分子量为上述优选的范围内,可确保加热流动性、溶剂稀释时的相容性,因此可得到制造工序中的作业性良好且具备热耐久性的上述基材层,故优选。

基于上述GPC法的上述苯乙烯-异戊二烯共聚物的重均分子量的测定与上述“-橡胶系粘合剂树脂-”的项目记载的方法相同。

[0096] 作为上述苯乙烯-异戊二烯共聚物、上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、以及上述苯乙烯-异戊二烯共聚物与上述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,没有特别限制,可从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出与上述“-橡胶系粘合剂树脂-”的项目记载的方法相同的方法等。

[0097] -聚氨酯树脂-

作为上述聚氨酯树脂,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选具有40℃以上的软化点的聚氨酯树脂,更优选具有50℃以上的软化点的聚氨酯树脂。另外,作为上述软化点的上限,优选为100℃以下。上述软化点是指按照JIS K 2207(干球式)测定得到的值(以下,软化点相同)。

[0098] 作为上述聚氨酯树脂,可优选使用多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应物。

[0099] 作为上述多元醇(b1-1),没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、丙烯酸多元醇等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,作为上述多元醇(b1-1),可得到上述基材层的机械特性,故优选聚酯多元醇、聚醚多元醇。在上述基材层中,在需要耐热性的情况下,优选使用聚酯多元醇,在需要耐水性、耐生物降解性的情况下,优选使用聚醚多元醇。

[0100] 作为上述聚酯多元醇,例如可举出使低分子量多元醇与多元羧酸进行酯化反应而得到的聚酯、使 $\epsilon$ -己内酯等环状酯化合物进行开环聚合反应而得到的聚酯、它们的共聚聚酯等。

[0101] 作为上述聚酯多元醇的制造中可使用的上述低分子量的多元醇,例如可使用重均分子量大致为50~300左右的乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,3-丁二醇等脂肪族亚烷基二醇、环己烷二甲醇等。

[0102] 作为上述多元羧酸,例如可举出琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸等芳香族二羧酸;以及它们的酸酐或酯化物等。

[0103] 作为上述聚醚多元醇,例如可举出以具有2个以上活性氢原子的化合物中的1种或2种以上作为引发剂,加成聚合环氧烷而得到的聚醚多元醇等。

[0104] 作为上述聚碳酸酯多元醇,例如可使用使碳酸酯和/或光气与后述的低分子量的多元醇反应而得到的聚碳酸酯多元醇。

[0105] 作为上述碳酸酯,例如可举出碳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、环碳酸酯、碳酸二苯酯等。



[0106] 作为在上述聚碳酸酯多元醇的制造中可使用的能够与上述碳酸酯和/或光气反应的低分子量的多元醇,例如可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,4-环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯酚等。

[0107] 作为上述多异氰酸酯(b1-2),没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可使用脂环式多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯等,可举出脂环式多异氰酸酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0108] 作为上述脂环式多异氰酸酯,例如可举出异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲基环己烷二异氰酸酯、2,6-甲基环己烷二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯、双(2-异氰酸根合乙基)-4-亚环己基-1,2-二羧酸酯、2,5-降冰片烷二异氰酸酯、2,6-降冰片烷二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、双环庚烷三异氰酸酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0109] 作为使上述多元醇(b1-1)与上述多异氰酸酯(b1-2)反应制造聚氨酯树脂(b1)的方法,没有特别限制,可从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出以下方法等,通过将投入至反应容器中的上述多元醇(b1-1)在常压或减压条件下加热而除去水分后,一次性或分批供给上述多异氰酸酯(b1-2)并使其反应。

[0110] 上述多元醇(b1-1)与上述多异氰酸酯(b1-2)的反应优选在上述多异氰酸酯(b1-2)具有的异氰酸酯基(NCO)与上述多元醇(b1-1)具有的羟基(OH)的当量比(NCO/OH当量比)在1.0~20.0的范围内进行,更优选在1.1~13.0的范围内进行,进一步优选在1.2~5.0的范围内进行,特别优选在1.5~3.0的范围内进行。

[0111] 作为上述多元醇(b1-1)与上述多异氰酸酯(b1-2)的反应条件,没有特别限制,可考虑安全、品质、成本等各种条件而适当选择,作为反应温度,优选为70℃~120℃,作为反应时间,优选为30分钟~5小时。

[0112] 使上述多元醇(b1-1)与上述多异氰酸酯(b1-2)反应时,根据需要,作为催化剂,例如可使用叔胺催化剂、有机金属系催化剂等。

[0113] 另外,上述反应可以在无溶剂的环境下进行,也可以在有机溶剂的存在下进行。

作为上述有机溶剂,没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮、环己酮等酮系溶剂;甲基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯等醚酯系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺系溶剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

上述有机溶剂可以在制造上述聚氨酯树脂(b1)途中或制造上述聚氨酯(b1)后,通过减压加热、常压干燥等适当方法除去。

[0114] -其它成分-

作为上述基材层中的上述其它成分,没有特别限制,可在不损害上述粘合片的特性的范围内适当选择,例如可举出增粘树脂;上述基材用材料以外的聚合物成分;交联剂、抗老化剂、紫外线吸收剂、填充剂、阻聚剂、表面调节剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐

光稳定剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、流平剂、有机颜料、无机颜料、颜料分散剂、二氧化硅珠、有机珠等添加剂；氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、五氧化锑等无机系填充剂等。它们可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

作为上述基材层中的上述其它成分的含量，可在不损害上述粘合片的特性的范围内适当选择。

[0115] 为了提高上述粘合片中的上述粘合层与上述基材层的密合性、提高耐热性而使用上述增粘树脂。

[0116] 作为上述增粘树脂，没有特别限制，可根据目的适当选择，优选软化点为80℃以上的增粘树脂，更优选为90℃以上的增粘树脂，进一步优选为100℃以上的增粘树脂，特别优选为110℃以上的增粘树脂。

[0117] 作为上述增粘树脂，例如可使用上述“-橡胶系粘合剂树脂-”的项目记载的增粘树脂等，优选的方式等也相同。

[0118] 作为上述抗老化剂，没有特别限制，可从公知的抗老化剂中根据目的适当选择，例如可举出酚系抗老化剂、磷系抗老化剂（有时也称为“加工稳定剂”）、胺系抗老化剂、咪唑系抗老化剂等。它们可以单独使用1种，也可以并用2种以上。其中，优选上述酚系抗老化剂、磷系抗老化剂，将它们组合使用可有效提高上述基材用材料的耐热稳定性，其结果，可得到维持良好的初始粘接性，且具备更进一步优异的热耐久性的粘合片，故优选。应予说明，上述磷系抗老化剂有时在高温环境下经时地稍微变色（黄变），因此其使用量优选考虑上述初始粘接性、热耐久性和防止变色的平衡而适当设定。

[0119] 作为上述酚系抗老化剂，可使用通常具有空间位阻性基团的酚系化合物，代表性的是单酚型、双酚型、多酚型。作为具体例，可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、四-[亚甲基-3-(3'5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、正十八烷基-3-(4'-羟基-3'5'-二叔丁基苯基)丙酸酯等。它们可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0120] 作为上述酚系抗老化剂的使用量，没有特别限制，可根据目的适当选择，相对于上述基材用材料100重量份，优选在0.1重量份～5重量份的范围内使用，在0.5重量份～3重量份的范围内使用可有效提高上述基材用材料的耐热稳定性，其结果，可得到维持良好的初始粘接性，且具备更进一步优异的热耐久性的粘合片。

[0121] <<基材层伸长25%时的应力>>

作为上述基材层伸长25%时的应力，没有特别限制，可根据目的适当选择，优选为0.2MPa～10.0MPa，更优选为0.2MPa～5.0MPa，进一步优选为0.2MPa～3.0MPa，特别优选为0.2MPa～2.0MPa。如果上述基材层伸长25%时的应力为上述优选的范围内，则可得到作为上述粘合片合适的粘接强度，即使在伸长剥离时也可比较容易剥离。另一方面，如果上述基材层伸长25%时的应力小于0.2MPa，则在将硬质的被粘物彼此固定的同时上述粘合片在剪切方向产生载荷的情况下，有时上述粘合片剥离，如果超过10.0MPa，则在剥离上述粘合片时，有时用于使该粘合片伸长需要的力变得过大。

上述基材层伸长25%时的应力是指，将上述基材层冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状，在测定气氛23℃、50%RH的条件下，使用Tensilon拉伸试验机（型号：RTF-1210，

株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,伸长25%时测定得到的应力值。

#### [0122] <<基材层的断裂应力>>

作为上述基材层的断裂应力,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为1.5MPa~100.0MPa,更优选为7.0MPa~50.0MPa,进一步优选为7.0MPa~40.0MPa,特别优选为8.0MPa~35.0MPa。如果上述基材层的断裂应力为上述优选的范围内,则在将上述粘合片拉伸而剥离时也可抑制该粘合片被撕裂,用于使该粘合片伸长的载荷不会过度,因此基于剥离的再剥离作业变得容易。另一方面,如果上述基材层的断裂应力小于1.5MPa,则在将上述粘合片拉伸而剥离时,有时该粘合片被撕裂,如果超过100.0MPa,则在欲将上述粘合片拉伸而再剥离的情况下,有时无法充分拉伸而无法再剥离。应予说明,将上述粘合片拉伸而使其变形时需要的力也依赖于该粘合片的厚度,例如,在欲将上述粘合片的厚度厚且断裂应力高的粘合片拉伸而再剥离的情况下,有时也无法充分拉伸而无法进行再剥离。

上述基材层的断裂应力是指,将上述基材层冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,断裂时测定得到的应力值。

#### [0123] <<基材层的断裂伸长率>>

作为上述基材层的断裂伸长率,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为200%~1300%,更优选为400%~1300%,进一步优选为700%~1300%。如果上述基材层的断裂伸长率200%以上,则即使在上述粘合片牢固粘接于被粘物的情况下,在将该粘合片再剥离时,用于相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸的应力也不会变得过大,在剥离时该粘合片也不会过度伸长,可容易剥离。另外,如果上述断裂伸长率为1300%以下,则在将上述粘合片再剥离时,相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向的拉伸距离不会变得过长,可在小空间内进行作业。另一方面,如果上述断裂伸长率小于200%,则在将上述粘合片再剥离时,在相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸并剥离时,有时伴随着断裂而无法剥离,如果超过1300%,则在将上述粘合片再剥离时,相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向的拉伸距离变得过长,因此有时作业性变差。

上述基材层的断裂伸长率是指,在将上述基材层冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,断裂时测定得到的拉伸伸长率。

#### [0124] <<基材层的平均厚度>>

作为上述基材层的平均厚度,没有特别限制,可根据使用目的等适当选择,优选为10μm~500μm,更优选为10μm~300μm,进一步优选为20μm~200μm,特别优选为20μm~100μm。如果上述基材层的平均厚度为上述优选的范围内,则粘合片容易追随被粘物的应变,容易得到高的粘接强度,将具有上述基材层的粘合片一边相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸,一边进行再剥离时,需要的应力不会变得过大,故优选。

应予说明,在本说明书中,“基材层的平均厚度”是指,将上述基材层在长度方向上以100mm间隔在与长度方向垂直的方向(有时也称为“宽度方向”)在5个位置切断,在上述各切断面中,使用TH-104纸·膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制造),在宽度方向以

100mm间隔测定5个位置的厚度而得到的合计25个位置的厚度的平均值。

[0125] <<粘合层的平均厚度/基材层的平均厚度>>

作为上述粘合层与上述基材层的厚度的比率,没有特别限制,可根据目的适当选择,[粘合层的平均厚度/基材层的平均厚度]表示的上述粘合层的平均厚度相对于上述基材层的平均厚度的比率优选为 $1/5 \sim 5/1$ ,更优选为 $1/3 \sim 3/1$ ,进一步优选为 $1/1 \sim 2/1$ 。如果上述粘合层的平均厚度相对于上述基材层的平均厚度的比率在上述优选的范围内,则可得到上述粘合片的优异的粘接性和再剥离性。另一方面,如果上述比率大于 $5/1$ ,则有可能在上述粘合片的再剥离工序中仅上述粘合层残留于被粘物。另外,如果上述比率小于 $1/5$ ,则在被粘物的表面为凹凸形状等的情况下,粘合层无法追随,粘接强度有可能显著降低。

[0126] <<基材层的形成方法>>

作为形成上述基材层的方法,没有特别限制,可从公知的方法中根据上述粘合片需要的机械强度等来适当选择,例如可举出热压法、基于挤出成型的铸造法、单轴拉伸法、逐次二次拉伸法、同时双轴拉伸法、吹胀法、管法、压延法、溶液法等。其中,可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,基于挤出成型的铸造法、吹胀法、管法、压延法、溶液法对上述基材层赋予适当的柔软性、延展性,故优选。

[0127] 应予说明,为了更进一步提高与上述粘合层的密合性,上述基材层可以实施表面处理。

作为上述表面处理法,没有特别限制,可从公知的方法中,在不损害上述粘合片的特性的范围内适当选择,例如可举出喷砂法、表面研磨・摩擦法、电晕放电处理法、铬酸处理法、火焰处理法、热风处理法、臭氧处理法、紫外线照射处理法、氧化处理法等。

[0128] <其它层>

作为上述粘合片中的上述其它层,没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出底涂层、抗静电层、不燃层、装饰层、导电层、导热层、脱模层等。

[0129] 至少具有上述粘合层和基材层,根据需要还具有上述其它层的上述粘合片优选具有以下特性。

[0130] <粘合片的硬度(肖氏A硬度)>

作为上述粘合片的硬度(肖氏A硬度),没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为 $10 \sim 90$ ,更优选为 $20 \sim 85$ ,进一步优选为 $64 \sim 85$ 。如果上述粘合片的肖氏A硬度为上述优选的范围内,则上述粘合片基于剥离的再剥离作业变得容易。另一方面,如果上述肖氏A硬度小于10,则在将上述粘合片拉伸而剥离时,有时该粘合片被撕裂,如果超过90,则在欲将上述粘合片拉伸而再剥离的情况下,有时用于拉伸的应力变得过高而无法再剥离。

上述粘合片的肖氏A硬度是指使用硬度计(弹簧式橡胶硬度计)(型号:GS-719G,株式会社TECLOCK制造),按照JIS K 6253测定得到的值。

[0131] <粘合片伸长25%时的应力>

作为上述粘合片的伸长25%时的应力,为 $0.15\text{Mpa} \sim 82\text{Mpa}$ ,优选为 $0.15\text{Mpa} \sim 10\text{Mpa}$ ,更优选为 $0.15\text{Mpa} \sim 5\text{Mpa}$ ,进一步优选为 $0.15\text{Mpa} \sim 2\text{Mpa}$ 。如果上述粘合片伸长25%时的应力为 $0.15\text{Mpa} \sim 82\text{Mpa}$ ,则可得到适合作为上述粘合片的粘接强度,即使在伸长剥离时,也能够比较容易剥离。另一方面,如果上述粘合片伸长25%时的应力小于 $0.15\text{Mpa}$ ,则在将硬质被粘物彼此固定的同时上述粘合片在剪切方向产生载荷的情况下,上述粘合片剥

离。另外,如果上述粘合片伸长25%时的应力超过82Mpa,则在将上述粘合片剥离时,为了使该粘合片伸长而需要的力变得过大。

上述粘合片的伸长25%时的应力是指,将上述粘合片冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,伸长25%时测定得到的应力值。

#### [0132] <粘合片的断裂应力>

作为上述粘合片的断裂应力,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为1.5MPa~100.0MPa,更优选为5.0MPa~50.0MPa,进一步优选为5.0MPa~40.0MPa,特别优选为5.0MPa~35.0MPa。如果上述粘合片的断裂应力为上述优选的范围内,则在将上述粘合片拉伸而剥离时也可抑制该粘合片被撕裂,用于使该粘合片伸长的载荷不会过度,因此基于剥离的再剥离作业变得容易。另一方面,如果上述粘合片的断裂应力小于1.5MPa,则在将上述粘合片拉伸而剥离时,有时该粘合片被撕裂,如果超过100.0MPa,则在想要将上述粘合片拉伸而再剥离的情况下,有时无法充分拉伸而无法再剥离。应予说明,将上述粘合片拉伸而使其变形时需要的力也依赖于该粘合片的厚度,例如,在欲将上述粘合片的厚度厚且断裂应力高的粘合片拉伸而再剥离的情况下,有时也无法充分拉伸而无法再剥离。

上述粘合片的断裂应力是指,将上述粘合片冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,断裂时测定的应力值。

#### [0133] <粘合片的断裂伸长率>

作为上述粘合片的断裂伸长率,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为500%~2000%,更优选为600%~1800%,进一步优选为800%~1800%。如果上述粘合片的断裂伸长率为500%以上,则即使在上述粘合片牢固粘接于被粘物的情况下,在将该粘合片再剥离时,用于相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸的应力也不会变得过大,在剥离时,该粘合片也不会过度伸长,能够容易剥离。另外,如果上述断裂伸长率为2000%以下,则在将上述粘合片再剥离时,相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向上的拉伸距离不会变得过长,能够在小空间内进行作业。另一方面,如果上述断裂伸长率小于500%,则在将上述粘合片再剥离时,相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸并剥离时,有时伴随着断裂而无法剥离,如果超过1300%,则在将上述粘合片再剥离时,相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向上的拉伸距离不会变得过长,因此有时作业性变差。

上述粘合片的断裂伸长率是指,将上述粘合片冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,断裂时测定得到的拉伸伸长率。

#### [0134] <粘合片的再剥离性(垂直方向拉伸剥离)>

上述粘合片即使伸长方向相对于被粘物的贴附面为垂直方向(90°方向),也能够容易伸长剥离。在本说明书中,将上述粘合片相对于被粘物的贴附面在垂直方向伸长剥离时的张贴性称为“再剥离性(垂直方向拉伸剥离)”。上述再剥离性(垂直方向拉伸剥离)例如可通过后述实施例中的<<再剥离性(垂直方向拉伸剥离)的评价>>记载的方法确认。在

上述再剥离性(垂直方向拉伸剥离)的评价中,上述粘合片不易被撕裂,上述粘合片剥离后的被粘物中的粘合剂组合物的残留少的粘合片是再剥离性(垂直方向拉伸剥离)优异的粘合片,上述粘合片未撕裂,上述粘合片剥离后的被粘物中的没有粘合剂组合物残留的粘合片是再剥离性(垂直方向拉伸剥离)更优异的粘合片。

[0135] <粘合片的耐冲击性>

上述粘合片的耐冲击性也优异。上述耐冲击性例如可通过后述的实施例中的<<耐冲击性的评价>>记载的方法确认。在上述耐冲击性的评价中,作为粘合片产生剥离或破坏的冲击芯的高度,在不损害本发明的效果的范围内可适当选择,优选为30cm以上,更优选为40cm以上,进一步优选为50cm以上,特别优选为60cm以上。如果上述高度小于30cm,则无法得到充分的耐冲击性。

[0136] <粘合片的180°剥离粘接力>

作为上述粘合片的180°剥离粘接力,没有特别限制,可根据目的适当选择,优选为3N/20mm~35N/20mm,更优选为4N/20mm~30N/20mm,进一步优选为5N/20mm~25N/20mm。如果上述180°剥离粘接力为上述优选的范围内,则不会引起从被粘物的剥离、偏移且具有适度的粘接力,并且在将该粘合片相对于上述被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸而再剥离时,能够容易剥离。

上述粘合片的180°剥离粘接力是指按照JIS Z 0237进行测定而测定得到的值。

[0137] <粘合片的剪切粘接力>

上述粘合片即使在该粘合片在剪切方向产生载荷的情况下也不易剥离,具有优异的剪切粘接力。应予说明,上述剪切方向只要是与上述粘合片的厚度方向垂直的方向,就没有特别限制。

作为上述粘合片的剪切粘接力,可在不损害本发明的效果的范围内适当选择,优选为100N/4cm<sup>2</sup>以上,更优选为120N/4cm<sup>2</sup>以上,进一步优选为150N/4cm<sup>2</sup>以上,特别优选为200N/4cm<sup>2</sup>以上。如果上述剪切粘接力为上述优选的范围内,则可抑制对利用上述粘合片固定的被粘物施加剪切方向的应力时的偏移。

上述粘合片的剪切粘接力例如可利用后述的实施例中的<<剪切粘接力的评价>>记载的方法进行确认。

[0138] <粘合片的割裂粘接力>

上述粘合片即使在该粘合片的割裂方向(有时也称为“厚度方向”)产生载荷的情况下也不易剥离,具有优异的割裂粘接力。作为上述粘合片的割裂粘接力,可以在不损害本发明的效果的范围内适当选择,优选为80N/4cm<sup>2</sup>以上,更优选为100N/4cm<sup>2</sup>以上,进一步优选为120N/4cm<sup>2</sup>以上。如果上述割裂粘接力为上述优选的范围内,则可抑制对用上述粘合片固定的被粘物施加割裂方向的应力时的剥离。

上述粘合片的割裂粘接力例如可以通过后述的实施例中的<<割裂粘接力的评价>>中记载的方法进行确认。

[0139] <粘合片的平均厚度>

作为上述粘合片的平均厚度,没有特别限制,可根据上述粘合层和上述基材层的平均厚度等适当选择,优选为15μm~800μm,更优选为30μm~540μm,进一步优选为60μm~320μm,特别优选为70μm~250μm。

应予说明,在本说明书中,“粘合层的平均厚度”是指,将上述粘合片在长度方向以100mm间隔在5个位置在宽度方向切断,在上述各切断面中,使用TH-104纸・膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制造),在宽度方向上以100mm间隔测定5个位置的上述粘合层的厚度而得到的合计25个位置的厚度的平均值。

[0140] <粘合片的平均宽度>

作为上述粘合片的平均宽度,没有特别限制,可根据使用目的等适当选择,优选为1mm~3000mm,更优选为50mm~2500mm,进一步优选为400mm~2500mm。上述粘合片的平均宽度在该粘合片用于固定等时,可以根据贴附对象等适当调整。

应予说明,在本说明书中,“基材层的平均宽度”是指,使用直尺(scale)、卷尺、凸面卷尺等公知的量规对上述基材层在长度方向以100mm间隔测定5个位置的宽度而得到的合计5个位置的宽度的平均值。

[0141] <粘合片的制造方法>

作为制造上述粘合片的方法,只要具有上述粘合层和上述基材层,就没有特别限制,可从公知的方法中适当选择,优选包括粘合层形成工序、基材层形成工序和层叠工序,根据需要还包括其它层形成工序。另外,也可以通过同时进行上述粘合层形成工序和上述基材层形成工序的多层同时形成工序来制造。

[0142] <<粘合层形成工序>>

上述粘合层形成工序只要能够形成上述粘合层,就没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出与上述“<<粘合层的形成方法>>”记载的方法相同的方法等,优选的方式也相同。

[0143] <<基材层形成工序>>

上述基材层形成工序只要能够形成上述基材层,就没有特别限制,可根据目的适当选择,例如可举出与上述“<<基材层的形成方法>>”记载的方法相同的方法等,优选的方式也相同。

[0144] <<层叠工序>>

上述层叠工序是将上述基材层与上述粘合层层叠的工序。作为将上述基材层与上述粘合层层叠的方法,没有特别限制,可从公知的方法中适当选择,例如可举出将上述基材层与上述粘合层加压而进行层压的方法等。

[0145] 上述粘合片,即使伸长方向为与贴附对象的贴附面垂直的方向,也能够容易伸长剥离,即使在粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接性优异,因此能够适合用于构成薄型电视、家电制品、OA设备等较大型电子设备的钣金彼此的固定、外装部件与框体的固定、外装部件、电池等刚体部件在便携电子终端、照相机、个人电脑等较小型电子设备上的固定等这类各产业领域中的部件固定、该部件的临时固定、以及显示制品信息的标签等用途。

**【实施例】**

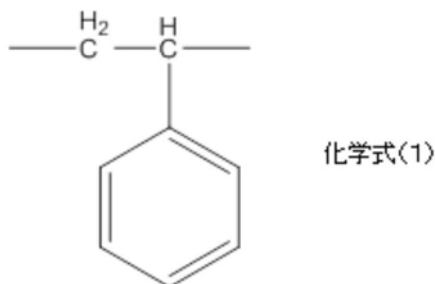
[0146] 以下,举出实施例和比较例具体说明本发明,但本发明不受这些实施例任何限定。

[0147] 在以下实施例1~11和比较例1~6的粘合片1~16的制造中,基材层中的树脂组合物(1)~(5)和粘合层中的粘合剂组合物(1)~(12)使用以下组合物。

[0148] <树脂组合物(1)>

作为上述树脂组合物(1),为苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物(以下,有时称为“SIS”),使用下述化学式(1)表示的源自苯乙烯的结构单元为25重量%以及苯乙烯-异戊二烯共聚物相对于上述树脂组合物(1)的总量的比例为17重量%的混合物。

[0149] 【化学式2】



[0150] <树脂组合物(2)>

作为上述树脂组合物(2),使用酯系聚氨酯化合物(Mobilon Film MF100T, Nisshinbo Textile株式会社制造)。

[0151] <树脂组合物(3)>

作为上述树脂组合物(3),为苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物(SIS),使用上述化学式(1)表示的源自苯乙烯的结构单元为15重量%以及苯乙烯-异戊二烯共聚物相对于上述树脂组合物(3)的总量的比例为12重量%的混合物。

[0152] <树脂组合物(4)>

作为上述树脂组合物(4),为苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物(SIS),使用上述化学式(1)表示的源自苯乙烯的结构单元为15重量%且苯乙烯-异戊二烯共聚物相对于上述树脂组合物(4)的总量的比例为80重量%的混合物。

[0153] <树脂组合物(5)>

作为上述树脂组合物(5),使用PET膜(Lumirror(注册商标)S10,厚度100 $\mu$ m,东丽株式会社制造)。

[0154] <粘合剂组合物(1)的制备>

在具备搅拌机、回流冷凝管、氮导入管、温度计和滴液漏斗的反应容器中投入丙烯酸正丁酯75.94重量份、丙烯酸-2-乙基己酯5重量份、丙烯酸环己酯15重量份、丙烯酸4重量份、丙烯酸-4-羟基丁酯0.06重量份和乙酸乙酯200重量份,在搅拌下,一边吹入氮一边升温至65 $^{\circ}$ C,得到混合物(1)。接下来,在上述混合物(1)中添加预先溶解于乙酸乙酯中的2,2'-偶氮双异丁腈溶液4重量份(固体成分2.5重量%),在搅拌下,在65 $^{\circ}$ C保持10小时,得到混合物(2)。接下来,利用乙酸乙酯98重量份稀释上述混合物(2),利用200目金属网过滤,由此得到重均分子量160万(聚苯乙烯换算)的丙烯酸系共聚物溶液(1)溶液。接下来,相对于上述丙烯酸系共聚物溶液(1)100重量份,混合搅拌使用聚合松香酯系增粘树脂(D-125,荒川化学工业株式会社)5重量份和石油系增粘树脂(FTR(注册商标)6125,三井化学株式会社制造)15重量份之后,添加乙酸乙酯,由此得到固体成分31重量%的粘合剂树脂溶液(1)。

接下来,相对于得到的粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100重量份,添加30重量份的填料1(氢氧化铝,多边形,BW153,日本轻金属株式会社制造,体积平均粒径:18 $\mu$ m,粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ ):12.3)后,相对于上述粘合剂树脂溶液(1)100重量份,添加1.3重量份的交联剂



(BURNOCK D-40, DIC株式会社制造; 甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物, 异氰酸酯基含有率7重量%, 不挥发成分40重量%), 搅拌混合使其变得均匀, 由此得到粘合剂组合物(1)。

应予说明, 上述填料粒子的粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ) 是通过使用利用激光衍射散射法的测定机 (Microtrac) 来测定上述填料粒子的粒径并换算成粒度分布而得到的值。

[0155] <粘合剂组合物(2)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中, 将填料的种类和添加量变更为下述表1所示的种类和添加量, 除此以外, 通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(2)。

应予说明, 填料2为镍粉 (Type123, Inco公司制造, 多边形, 体积平均粒径:  $11.9\mu\text{m}$ ), 通过与上述填料1相同的方法测定的粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ) 为4.2。

[0156] <粘合剂组合物(3)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中, 将填料的种类变更为下述表2所示的种类, 除此以外, 通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(3)。

应予说明, 填料3为氢氧化铝 (B303, 日本轻金属株式会社制造, 多边形, 体积平均粒径:  $23\mu\text{m}$ ), 通过与上述填料1相同的方法测定的粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ) 为18.5。

[0157] <粘合剂组合物(4)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中, 将填料的种类变更为下述表2所示的种类, 除此以外, 通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法制备粘合剂组合物(4)。

应予说明, 填料4为氢氧化铝 (BE033, 日本轻金属株式会社制造, 多边形, 体积平均粒径:  $3\mu\text{m}$ ), 通过与上述填料1相同的方法测定的粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ) 为5.8。

[0158] <粘合剂组合物(5)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中, 将填料的添加量变更为下述表2所示的添加量, 除此以外, 通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(5)。

[0159] <粘合剂组合物(6)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中, 将填料的添加量变更为下述表2所示的添加量, 除此以外, 通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(6)。

[0160] <粘合剂组合物(7)的制备>

在具备搅拌机、回流冷凝管、氮导入管、温度计和滴液漏斗的反应容器中, 将丙烯酸正丁酯97.97重量份、丙烯酸2.0重量份、丙烯酸-4-羟基丁酯0.03重量份和作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双异丁腈0.1重量份溶解于包含乙酸乙酯100重量份的溶剂中, 在70℃聚合12小时, 得到重均分子量为200万 (聚苯乙烯换算) 的丙烯酸系共聚物溶液(2)。接下来, 相对于上述丙烯酸系共聚物溶液(2) 100重量份, 添加歧化松香的甘油酯 (SUPERESTER A100, 荒川化学工业株式会社) 25重量份、聚合松香的季戊四醇酯 (Pensel D135, 荒川化学工业株式会社制造) 5重量份以及苯乙烯系石油树脂 (FTR (注册商标) 6100, 三井化学株式会社制造) 20重量份, 添加乙酸乙酯均匀混合, 得到固体成分31重量%的粘合剂溶液(2)。

接下来, 相对于得到的粘合剂树脂溶液(2)的固体成分100重量份, 添加30重量份的填料1 (氢氧化铝, BW153, 日本轻金属株式会社制造, 体积平均粒径:  $18\mu\text{m}$ , 粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ): 12.3) 后, 相对于上述粘合剂树脂溶液(2) 100重量份, 添加1.3重量份的异氰酸酯系交联剂 (Coronate L-45, 日本聚氨酯工业株式会社制造, 不挥发成分45重量%), 搅拌混合使

其变得均匀,由此得到粘合剂组合物(7)。

[0161] <粘合剂组合物(8)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中,将填料的种类变更为下述表2所示的种类,除此以外,通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(12)。

应予说明,填料5为有机硅粒子(KMP-601,信越化学工业株式会社制造,球状,体积平均粒径:12 $\mu$ m),通过与上述填料1相同的方法测定得到的粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ )为4.4。

[0162] <粘合剂组合物(9)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中,不添加填料,除此以外,通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法制备粘合剂组合物(9)。

[0163] <粘合剂组合物(10)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中,将填料的添加量变更为下述表3所示的添加量,除此以外,通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(10)。

[0164] <粘合剂组合物(11)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中,将填料的添加量变更为下述表3所示的添加量,除此以外,通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(11)。

[0165] <粘合剂组合物(12)的制备>

在上述“粘合剂组合物(1)的制备”中,将填料的添加量变更为下述表3所示的添加量,除此以外,通过与上述“粘合剂组合物(1)的制备”相同的方法来制备粘合剂组合物(12)。

[0166] (实施例1:粘合片(1)的制造)

通过涂抹器将上述粘合剂组合物(1)涂布于离型衬层(VinaFilm75E-0010GT,藤森工业株式会社制造,以下相同)上,使干燥后的厚度成为50 $\mu$ m,在80℃干燥3分钟,由此制作粘合层。

接下来,在上述树脂组合物(1)中添加甲苯,搅拌使其变得均匀,通过涂抹器涂布于离型衬层上,使干燥后的厚度成为50 $\mu$ m,在60℃干燥5分钟,由此制作基材层。

在将上述基材层的离型衬层剥离后,在该基材层的两面贴合已剥离离型衬层的上述粘合层,对上述基材层与上述粘合层的层叠结构物以0.2MPa加压而进行层压,由此制造粘合片(1)。

[0167] (实施例2:粘合片(2)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度和粘合层的厚度变更为表1记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(2)。

[0168] (实施例3:粘合片(3)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度、粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表1记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(3)。

[0169] (实施例4:粘合片(4)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层中的树脂组合物的种类、基材层的厚度和粘合层的厚度变更为表1记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘

合片(4)。

[0170] (实施例5:粘合片(5)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层中的树脂组合物的种类变更为表1记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(5)。

[0171] (实施例6:粘合片(6)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度、粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表2记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(6)。

[0172] (实施例7:粘合片(7)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将粘合剂组合物的种类变更为表2记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(7)。

[0173] (实施例8:粘合片(8)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表2记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(8)。

[0174] (实施例9:粘合片(9)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表2记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(9)。

[0175] (实施例10:粘合片(10)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表2记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(10)。

[0176] (实施例11:粘合片(11)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将粘合剂组合物的种类和粘合片的厚度变更为表2记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(11)。

[0177] (比较例1:粘合片(12)的制造)

通过涂抹器将上述粘合剂组合物(1)涂布于离型衬层上,使干燥后的厚度成为25 $\mu$ m,在80℃干燥3分钟,由此制作粘合层。

在作为基材层的PET膜(上述树脂组合物(5))的两面贴合已剥离离型衬层的上述粘合层,对上述基材层与上述粘合层的层叠结构物以0.2MPa加压而进行层压,由此制造粘合片(12)。

[0178] (比较例2:粘合片(13)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层中的树脂组合物的种类、基材层的厚度和粘合层的厚度变更为表3记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(13)。

[0179] (比较例3:粘合片(14)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度、粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表3记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(14)。

[0180] (比较例4:粘合片(15)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度、粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表3记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(15)。

[0181] (比较例5:粘合片(16)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度、粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表3记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(16)。

[0182] (比较例5:粘合片(17)的制造)

在实施例1的粘合片(1)的制造中,将基材层的厚度、粘合剂组合物的种类和粘合层的厚度变更为表3记载的条件,除此以外,通过与实施例1相同的方法来制造粘合片(17)。

[0183] 实施例1~11和比较例1~6的粘合片(1)~(17)以及它们的基材层和粘合层伸长25%时的应力、断裂应力和断裂伸长率分别通过以下方法测定。另外,实施例1~11和比较例1~6的粘合片(1)~(17)的硬度(肖氏A)也通过以下方法测定。另外,实施例1~11和比较例1~6的粘合片(1)~(17)中的粘合层的填料的体积比也通过以下方法测定。

[0184] <<粘合片或基材层伸长25%时的应力、断裂应力和断裂伸长率的测定>>

将各粘合片或各基材层冲裁成标线长度20mm、宽度6mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度500mm/分钟在长度方向拉伸,由此测定各粘合片或各基材层伸长25%时的应力、断裂应力和断裂伸长率。将结果示于下述表1~3。

[0185] <<粘合层的伸长25%时的应力、断裂应力和断裂伸长率的测定>>

将各粘合层冲裁成标线长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度300mm/分钟在长度方向拉伸,由此测定各粘合层的伸长25%时的应力、断裂应力和断裂伸长率。将结果示于下述表1~3。

[0186] <<硬度的测定>>

使用硬度计(弹簧式橡胶硬度计)(型号:GS-719G,株式会社TECLOCK制造),按照JIS K 6253测定各粘合片的肖氏A硬度。

[0187] <<粘合层的填料粒子的体积比的测定>>

粘合层的填料的体积比根据下述式(1)~(3)算出。

粘合剂树脂的重量A(g)/粘合剂树脂的密度A(g/cm<sup>3</sup>)=粘合剂树脂的体积A(cm<sup>3</sup>) • • • 式(1)

填料粒子的重量B(g)/填料粒子的密度B(g/cm<sup>3</sup>)=填料粒子的体积B(cm<sup>3</sup>) • • • 式(2)

[填料粒子的体积B(cm<sup>3</sup>)/(粘合剂树脂的体积A(cm<sup>3</sup>)+填料粒子的体积B(cm<sup>3</sup>))]×100=填料粒子的体积比(%) • • • 式(3)

应予说明,粘合剂树脂的密度A设为1.2g/cm<sup>3</sup>,作为填料粒子的密度B,以氢氧化铝的密度为2.42g/cm<sup>3</sup>,镍的密度为8.90g/cm<sup>3</sup>,有机硅粒子的密度为0.98g/cm<sup>3</sup>的方式算出。

[0188] 另外,实施例1~11和比较例1~6的粘合片(1)~(17)的再剥离性(垂直方向拉伸剥离)、耐冲击性、180°剥离粘接力、剪切粘接力和割裂粘接力,通过以下方法进行试验和评价。将评价结果示于下述表1~3。

[0189] <<再剥离性(垂直方向拉伸剥离)的评价>>

将各粘合片切断为长度60mm、宽度10mm。其中,将长度10mm、宽度10mm作为抓手,在露出的状态下,在气氛23℃、50%RH的条件下,在上述粘合片的一侧面贴附清洁且表面平滑的铝板(长度150mm、宽度50mm、厚度2mm,合金编号A1050)。接下来,在与上述粘合片的贴附

上述铝板的面相反侧的面上,贴附清洁且表面平滑的丙烯酸板(长度150mm、宽度50mm、厚度2mm,Acrylite L,色调:无色,三菱丽阳株式会社制造),一边对上述铝板、上述粘合片与上述丙烯酸板的层叠结构物施加5kg的载荷,一边利用辊往复加压1次而使其压接后,在气氛23℃、50%RH的条件下静置3天,将其作为试验片。

在气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),将上述试验片中的上述粘合片的抓手部分在相对于该粘合片的贴附面为90°方向(垂直方向)以拉伸速度300mm/分钟的速度进行拉伸。此时,通过目视来确认粘合片的撕裂发生和粘合剂组合物在粘合片剥离后的被粘物(上述铝板和上述丙烯酸板中的至少任一者)上的残留程度。

进行3次基于上述方法的试验,基于下述评价基准评价再剥离性(垂直方向拉伸剥离)。将结果示于下述表1~3。

[评价基准]

◎:粘合片的撕裂的发生为3次中0次。

○:粘合片的撕裂的发生为3次中1次,和/或,残留于被粘物的粘合剂组合物的面积相对于初始贴附面积小于1/5以下。

△:粘合片的撕裂的发生为3次中1次,且粘合片未伸长,残留于被粘物的粘合片的面积相对于初始贴附面积为4/5以上。

×:粘合片的撕裂的发生为3次中2次以上,和/或,粘合片未伸长,无法再剥离。

应予说明,◎和○是使用上没有问题的评价基准。

[0190] <<耐冲击性的评价>>

将各粘合片切断成长度20mm、宽度5mm,分别准备2片。如图1所示,在丙烯酸板(长度50mm、宽度50mm、厚度2mm,Acrylite L,色调:无色,三菱丽阳株式会社制造)2上隔开40mm的间隔平行贴附上述粘合片1。接下来,如图2所示,将贴附有上述粘合片1的丙烯酸板2贴附于ABS板(长度150mm、宽度100mm、厚度2mm,TAFACE R,住友电木公司制造,色调:自然,无褶皱)3的中央部,一边对上述丙烯酸板2、上述粘合片1与上述ABS板3的层叠结构物施加2kg的载荷,一边利用辊往复加压1次,使其压接后,在气氛40℃、50%RH的条件下静置24小时,将其作为试验片。

如图3所示,在杜邦冲击试验机(TESTER SANGYO株式会社制造)的台座上设置コ字型测定台(长度150mm、宽度100mm、高度45mm、厚度5mm的铝制)4,在其上载置上述试验片,使该试验片中的丙烯酸板2朝下(图3)。在气氛23℃、50%RH的条件下,使不锈钢制冲击芯(直径25mm、重量300g)5从ABS板3侧落下至ABS板3的中心部分。此时,一边使冲击芯5的高度从10cm开始每次变化10cm,一边对于每个高度以10秒钟间隔使冲击芯5落下5次,测定确认到上述试验片中的粘合片的剥离或破坏时的高度,基于下述评价基准评价耐冲击性。将结果示于下述表1~3。

[评价基准]

◎:在使冲击芯5从高度60cm以上落下的情况下,没有粘合片的剥离或破坏。

○:在使冲击芯5从高度30cm~50cm落下的情况下,没有粘合片的剥离或破坏。

△:在使冲击芯5从高度10cm以上且小于30cm落下的情况下,发生粘合片的剥离或破坏。

×:在冲击芯5的高度为10cm的时刻,发生粘合片的剥离或破坏。

应予说明,◎和○是使用上没有问题的评价基准。

[0191] <<180°剥离粘接力的评价>>

180°剥离粘接力按照JIS Z 0237进行测定。具体而言,将各粘合片切断为长度150mm、宽度20mm,在该粘合片的一侧面利用厚度25μm的PET膜进行衬里。接下来,将上述粘合片的另一侧面在气氛23℃、50%RH的条件下贴附于不锈钢板(长度100mm、宽度30mm、厚度3mm),对上述粘合片与上述不锈钢板的层叠结构物一边施加2kg的载荷一边利用辊往复加压1次而使其压接后,在气氛23℃、50%RH的条件下静置1小时,将其作为试验片。

在气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),以拉伸速度300mm/分钟的速度将上述试验片中的粘合片在180°方向(水平方向)拉伸,测定上述粘合片的180°剥离粘接力。

[0192] <<剪切粘接力的评价>>

将各粘合片切断成长度20mm、宽度20mm。在气氛23℃、50%RH的条件下,在上述粘合片的一侧面,以贴附面积成为20mm×20mm的方式贴附于利用耐水研磨纸(360号)实施发纹研磨处理的清洁的不锈钢板A(长度100mm、宽度30mm、厚度3mm)的表面。接下来,在与上述粘合片的贴附有上述不锈钢板A的面相反侧的面上,贴附利用耐水研磨纸(360号)实施发纹研磨处理的清洁且表面平滑的不锈钢板B(长度100mm、宽度30mm、厚度3mm),一边对上述不锈钢板A、上述粘合片与上述不锈钢板B的层叠结构物施加5kg的载荷,一边利用辊往复加压1次而使其压接后,在气氛23℃、50%RH的条件下静置24小时,将其作为试验片。

在气氛23℃、50%RH的条件下,在将构成上述试验片的不锈钢板A固定的状态下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),将构成上述试验片的不锈钢板B在粘合片的剪切方向以拉伸速度50mm/分钟的速度拉伸,测定剪切粘接力。将结果示于下述表1~3。

[0193] <<割裂粘接力的评价>>

将各粘合片切断为长度20mm、宽度20mm。在气氛23℃、50%RH的条件下,在上述粘合片的一侧面,以贴附面积成为20mm×20mm的方式贴附清洁且表面平滑的铝板(合金编号A1050,长度50mm、宽度40mm、厚度3mm)的表面。接下来,在上述粘合片的与贴附有上述铝板的面相反侧的面上贴附清洁且表面平滑的铝板(合金编号A1050,长度50mm、宽度40mm、厚度3mm),一边对上述2张铝板与上述粘合片的层叠结构物施加5kg的载荷,一边利用辊往复加压1次而使其压接后,在气氛23℃、50%RH的条件下静置24小时,将其作为试验片。

在气氛23℃、50%RH的条件下,在将构成上述试验片的铝板A固定的状态下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制造),将构成上述试验片的铝板B在粘合片的割裂方向(厚度方向)以拉伸速度50mm/分钟的速度拉伸,测定割裂粘接力。将结果示于下述表1~3。

[0194] 【表1】

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
		粘合片 (1)	粘合片 (2)	粘合片 (3)	粘合片 (4)	粘合片 (5)
基材层	树脂组成	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(2) (聚氨酯)	树脂组合物(3) (SIS)
	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	50	100	100	100	50
	伸长25%时的应力 [Mpa]	1.03	0.90	0.90	1.80	0.31
	断裂 应力(MD) [Mpa]	18.60	8.35	8.35	33.00	10.50
	断裂 伸长率(MD) [%]	1150.0	970.00	970.00	720.0	1250.0
粘合层	粘合剂组合物	粘合剂组合物 (1)	粘合剂组合物 (1)	粘合剂组合物 (2)	粘合剂组合物 (1)	粘合剂组合物 (1)
	粘合剂树脂	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)
	填料粒子	种类	填料1	填料2	填料1	填料1
		添加量 (*1)	30	30	30	30
		平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	18	11.9	18	18
		粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ )	12.3	4.2	12.3	12.3
		体积比 [%]	13	6	13	13
	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	50	25	25	25	50
	伸长25%时的应力 [Mpa]	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06
	断裂 应力(MD) [Mpa]	1.68	1.68	1.85	1.68	1.68
	断裂 伸长率(MD) [%]	700	1100	770	1100	700
	比率[填料粒子的体积平均粒径/粘合层的平均厚度]	36/100	72/100	47.6/100	72/100	36/100
粘合片	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	150	150	150	150	150
	硬度 (肖氏A)	73	80	79	81	64
	伸长25%时的应力 [Mpa]	0.41	0.58	0.51	1.30	0.19
	断裂 应力(MD) [Mpa]	9.50	10.50	10.60	36.00	5.90
	断裂 伸长率(MD) [%]	1250.00	1775.00	1710.00	760.00	1200.00
评价	再剥离性 (垂直方向拉伸剥离)	◎	◎	◎	◎	◎
	耐冲击性	◎	○	◎	○	◎
	180° 剥离粘接力 [N/20mm]	15.5	10	10	5	14
	剪切粘接力 [N/4cm <sup>2</sup> ]	500	360	365	480	410
	割裂粘接力 [N/4cm <sup>2</sup> ]	405	210	205	205	200

\*1: 填料粒子的添加量表示填料粒子相对于粘合剂树脂 (1) 或粘合剂树脂 (2) 100 重量份的添加量 (重量份)。

[0195] 【表2】

		实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
		粘合片 (6)	粘合片 (7)	粘合片 (8)	粘合片 (9)	粘合片 (10)	粘合片 (11)
基底层	树脂组成	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)
	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	100	50	50	50	50	50
	伸长25%时的应力 [Mpa]	0.90	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
	断裂 应力 (MD) [Mpa]	8.35	18.60	18.60	18.60	18.60	18.60
	断裂 伸长率 (MD) [%]	970.00	1150.0	1150.0	1150.0	1150.0	1150.0
粘合层	粘合剂组合物	粘合剂组合物 (3)	粘合剂组合物 (4)	粘合剂组合物 (5)	粘合剂组合物 (6)	粘合剂组合物 (7)	粘合剂组合物 (8)
	粘合剂树脂	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)
	填料粒子	种类	填料3	填料1	填料1	填料1	填料5
		添加量(*1)	30	30	15	30	30
		平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	23	3	18	18	12
		粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ )	18.5	5.8	12.3	12.3	4.4
		体积比 [%]	13	13	7	13	27
	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	25	50	25	25	25	50
	伸长25%时的应力 [Mpa]	0.07	0.09	0.10	0.08	0.07	0.06
	断裂 应力 (MD) [Mpa]	1.35	1.86	2.01	1.49	1.05	1.54
粘合片	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	150	150	100	100	100	100
	硬度 (肖氏A)	67	70	71	78	76	60
	伸长25%时的应力 [Mpa]	0.59	0.42	0.50	0.63	0.36	0.39
	断裂 应力 (MD) [Mpa]	15.20	9.80	8.50	8.40	12.50	10.11
	断裂 伸长率 (MD) [%]	1550	1400	1200	1100	1450	1250
评价	再剥离性 (垂直方向拉伸剥离)	○	○	○	○	○	○
	耐冲击性	○	○	○	○	○	○
	180° 剥离粘接性 [N/20mm]	5	16.5	9.5	10.5	5	16
	剪切粘接性 [N/4cm <sup>2</sup> ]	260	550	260	250	305	520
	割裂粘接性 [N/4cm <sup>2</sup> ]	150	375	170	200	160	450

\*1: 填料粒子的添加量表示填料粒子相对于粘合剂树脂 (1) 或粘合剂树脂 (2) 100 重量份的添加量 (重量份)。

[0196] 【表3】

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
		粘合片 (12)	粘合片 (13)	粘合片 (14)	粘合片 (15)	粘合片 (16)	粘合片 (17)
基底层	树脂组成	树脂组合物 (5) (PET膜)	树脂组合物(4) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)	树脂组合物(1) (SIS)
	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	100	100	100	100	100	50
	伸长25%时的应力 [Mpa]	126.60	0.18	0.90	0.90	0.90	1.03
	断裂 应力 (MD) [Mpa]	180.80	1.35	8.35	8.35	8.35	18.60
	断裂 伸长率 (MD) [%]	181.40	1350.0	970.00	970.00	970.00	1150.0
粘合层	粘合剂组合物	粘合剂组合物 (1)	粘合剂组合物 (1)	粘合剂组合物 (9)	粘合剂组合物 (10)	粘合剂组合物 (11)	粘合剂组合物 (12)
	粘合剂树脂	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)	粘合剂树脂 (1)
	填料粒子	种类	填料1	—	填料1	填料1	填料1
		添加量(*1)	30	—	5	200	100
		平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	18	—	18	18	18
		粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ )	12.3	—	12.3	12.3	12.3
		体积比 [%]	13	—	2	50	33
	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	25	25	25	25	25	25
	伸长25%时的应力 [Mpa]	0.06	0.06	0.03	0.07	0.48	0.11
	断裂 应力 (MD) [Mpa]	1.68	1.68	1.23	0.98	1.3	2.21
粘合片	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	150	150	150	150	150	100
	硬度 (肖氏A)	92	63	81	78	78	70
	伸长25%时的应力 [Mpa]	82.44	0.14	0.65	0.64	0.72	0.53
	断裂 应力 (MD) [Mpa]	114.80	2.00	13.50	8.60	10.50	8.20
	断裂 伸长率 (MD) [%]	125.00	1500.00	1250.00	1200.00	1200.00	1150
评价	再剥离性 (垂直方向拉伸剥离)	×	×	×	×	△	△
	耐冲击性	×	○	◎	◎	×	×
	180° 剥离粘接性 [N/20mm]	3	19.5	13	12	4	4.5
	剪切粘接性 [N/4cm <sup>2</sup> ]	305	280	355	345	10	255
	割裂粘接性 [N/4cm <sup>2</sup> ]	110	135	275	260	20	135

\*1: 填料粒子的添加量表示填料粒子相对于粘合剂树脂 (1) 或粘合剂树脂 (2) 100



重量份的添加量(重量份)。

[0197] 根据上述表1~3的结果可知,实施例1~11的粘合片均是即使伸长方向相对于贴附对象的贴附面为垂直方向也能够容易伸长剥离,即使在粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接力和割裂粘接性优异。

另一方面,比较例1~6的粘合片在伸长方向相对于贴附对象的贴附面为垂直方向的情况下均无法伸长剥离,此外在比较例1、5和6中耐冲击性也差,在比较例1中剪切粘接性也差。

[0198] 作为本发明的方式,例如可举出以下方式等。

<1>一种粘合片,其特征在于,具有粘合层和基材层,

上述粘合层含有填料粒子和粘合剂树脂,上述粘合层中的上述填料粒子的含量相对于上述粘合剂树脂100重量份为10重量份~90重量份,上述填料粒子相对于上述粘合层的体积比为4%~40%,

上述粘合片伸长25%时的应力为0.15Mpa~82Mpa。

<2>根据上述<1>记载的粘合片,其中,上述填料粒子的粒度分布( $D_{90}/D_{10}$ )为2.5~20。

<3>根据上述<1>~<2>中任一项记载的粘合片,其中,上述粘合片的肖氏A硬度为10~90。

<4>根据上述<1>~<3>中任一项记载的粘合片,其中,上述粘合片的断裂伸长率(MD)为1000%~1800%。

产业上的可利用性

[0199] 上述粘合片,即使伸长方向为与贴附对象的贴附面垂直的方向,也能够容易伸长剥离,即使在粘合片的基材的厚度薄的情况下,也不易撕裂,且耐冲击性、剪切粘接性和割裂粘接性优异,因此可适合于构成薄型电视、家电制品、OA设备等较大型电子设备的钣金彼此的固定、外装部件与框体的固定、外装部件、电池等刚体部件在便携电子终端、照相机、个人计算机等较小型电子设备上的固定等这类各产业领域中的部件固定、该部件的临时固定、以及显示制品信息的标签等用途。

附图标记说明

[0200] 1:粘合片

2:丙烯酸板

3:ABS板

4:コ字型测定台

5:冲击芯。

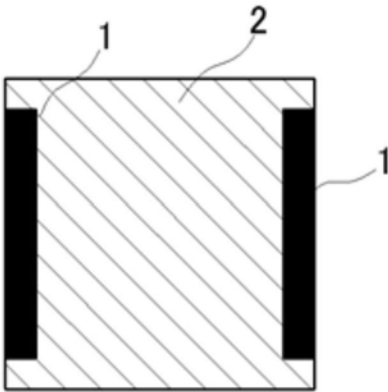


图1

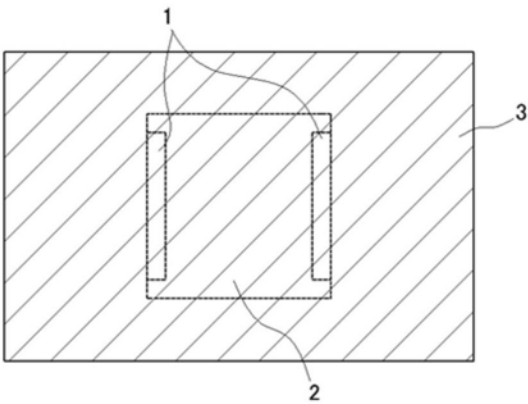


图2

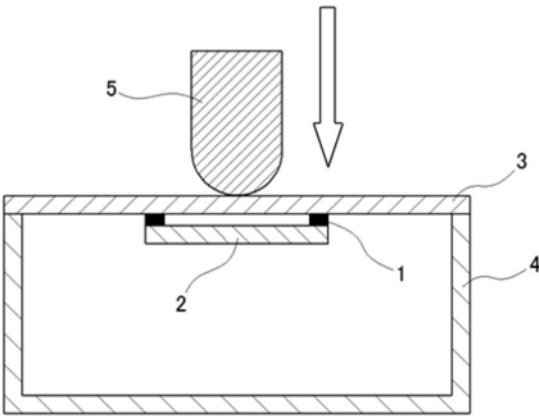


图3