



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114945642 B

(45) 授权公告日 2024.12.03

(21) 申请号 202180008831.1

(22) 申请日 2021.01.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114945642 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(30) 优先权数据  
2020-007907 2020.01.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.07.11

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/000943 2021.01.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/149569 JA 2021.07.29

(73) 专利权人 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 末次辉太 山上晃  
键山由美

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理  
有限公司 11444  
专利代理师 王刚 龚敏

(51) Int.Cl.  
C09J 7/38 (2006.01)  
C09J 11/08 (2006.01)  
C09J 153/00 (2006.01)  
C09J 11/04 (2006.01)  
C09J 7/20 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2012172128 A, 2012.09.10  
WO 2007029783 A1, 2007.03.15  
WO 2019167922 A1, 2019.09.06

审查员 周颖

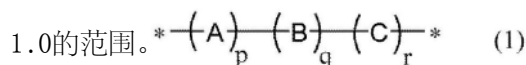
权利要求书1页 说明书35页

(54) 发明名称

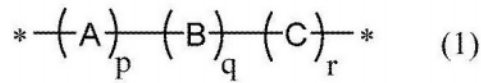
粘合带

(57) 摘要

本发明提供高载荷保持力优异、初始的粘接力高、再剥离性优异的粘合带。本发明为一种粘合带,其具有粘合层,上述粘合层包含填料颗粒和下述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物,(式中,A、B和C各自独立地表示重复单元,A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,B表示丙烯酸烷基酯单体单元,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度,A与C可以相同,或者也可以为具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,\*为表示与其他原子的键合的键位。),作为上述填料颗粒的平均粒径D50与上述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为0.05~



1. 一种粘合带,其具有粘合层,其中,  
所述粘合层包含增粘树脂、填料颗粒和下述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物,



在上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,

A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,

B表示丙烯酸烷基酯单体单元,

p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度,

A与C相同,或者是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,上述通式中(1)中,\*为表示与其他原子的键合的键位,

作为所述填料颗粒的平均粒径D50与所述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为0.05~1.0的范围,

所述填料颗粒选自聚苯乙烯系填料、苯并胍胺系填料、聚乙烯系填料、聚丙烯系填料、硅酮系填料、脲-福尔马林系填料、苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物、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,

所述填料颗粒的粒度分布(D90/D10)为2.5~20,

所述三嵌段共聚物的重均分子量Mw为5万~13万,

所述粘合层中,相对于粘合剂树脂整体,含有50~100质量%的所述三嵌段共聚物,

所述三嵌段共聚物中的“-(A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段的间规立构规整度显示65%以上的rr三单元组的比例,

所述三嵌段共聚物中的“-(C)<sub>r</sub>-”部的聚合物嵌段的间规立构规整度显示65%以上的rr三单元组的比例,

所述粘合层的平均厚度T为5μm~150μm。

2. 根据权利要求1所述的粘合带,其中,

所述粘合带还具有与所述粘合层的一个面抵接的基材层。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,

所述粘合带的剥离粘接力为5N/20mm以上。

4. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,

所述粘合带的劈裂粘接力为10~200N/cm<sup>2</sup>。

5. 根据权利要求1所述的粘合带,其中,

所述粘合层相对于所述三嵌段共聚物100质量份含有10~150质量份的所述增粘树脂。

6. 根据权利要求2所述的粘合带,其中,

所述基材层的断裂应力为1~100MPa,断裂伸长率为400~3000%,50%模量为0.1~5MPa。

7. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,

所述粘合带可拉伸而剥离。

## 粘合带

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合(粘合的日语原文为“粘着”)带。

### 背景技术

[0002] 粘合带的作业性优异,且粘接可靠性高。因此,粘合带作为接合手段被广泛用于构成薄型电视、家电制品、OA设备(办公自动化设备)等比较大型的电子设备、或便携电子终端、照相机、个人电脑等比较小型的电子设备的部件的固定的场合。更详细而言,在OA设备、IT·家电制品、汽车等各产业领域中,不仅用于构成大型电子设备的金属板彼此的固定或外装部件与壳体的固定、以及外装部件或电池等刚体部件向小型电子设备的固定这样的部件固定用途、以及该部件的临时固定用途,还用于显示产品信息的标签用途等。

[0003] 近年来,从地球环境保护的观点出发,以节约资源等为目的,在上述各产业领域中,通过将使用后的制品拆解,将该制品中使用的能够再利用或能够再使用的部件进行再利用或再使用的趋势增加。此时,在使用了粘合带的情况下,需要将贴附于部件的粘合带剥离,但粘合带通常粘接力大,并且贴附于制品中的多个部位,因此将它们剥离的作业伴有相当的劳力。因此,要求在再利用或再使用时能够比较容易地剥离和除去的粘合带。

[0004] 作为涉及能够容易地剥离及除去的粘合带的技术,例如可举出专利文献1。该专利文献1中公开了一种粘合带,其具备粘接部和突片部,能够从贴合于上述粘接部的双面的被粘物夹持突片部并沿与粘接面大致平行的方向拉伸而剥离。然而,在小型的电子设备中,由于该电子设备中的构件间的空间狭小,因此存在难以将贴附于上述空间的粘合带沿与粘接面平行的方向伸长剥离的问题。

[0005] 作为解决该问题的技术,在专利文献2中公开了通过相对于粘接面向 $30^\circ$ 方向伸展而能够再次取下的粘合带。然而,为了将贴附于狭小的空间的粘合带伸长剥离,需要在相对于粘接面更具有角度的状态下进行粘合带的伸长剥离。因此,在上述专利文献2的技术中,依然无法解决在与粘接面平行的方向上伸长剥离困难这样的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2015-124289号公报

[0009] 专利文献2:日本特表2016-504449号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 如上所述,粘合带用于小型至大型的各种设备的构成部件的固定,因此需要即使在负载高载荷的情况下也能够牢固地固定各部件。

[0012] 另一方面,为了各种设备的构成部件的再利用或再使用,对粘合带要求能够比较容易地剥离和除去的特性。此处,除了要求通过粘合带能够将各部件牢固地固定以外,为了在再利用或再使用时将粘合带拉伸而剥离,还要求即使被粘物为密合性容易经时上升的粗

糙面,粘接力也高、再剥离性也优异的特性。

[0013] 因此,本发明的课题在于解决上述现有技术的问题,提供一种高载荷保持力优异、粘接力高、再剥离性优异的粘合带。另外,本发明的课题在于提供一种即使密合性容易经时上升的被粘物为粗糙面也能够90°方向上进行再剥离的粘合带。

[0014] 用于解决技术问题的手段

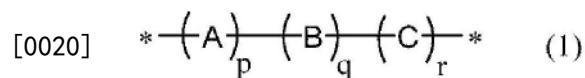
[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过在粘合带的粘合层中使用填料颗粒和特定结构的三嵌段共聚物,进而使填料颗粒的平均粒径与粘合层的平均厚度之比为特定的范围,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0016] 解决上述课题的本发明的主要构成如下所述。

[0017] [1]本发明的粘合带具有粘合层,所述粘合带的特征在于,

[0018] 所述粘合层包含填料颗粒和下述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物,

[0019] [化学式1]



[0021] (在上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,

[0022] A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,

[0023] B表示丙烯酸烷基酯单体单元,

[0024] p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度,

[0025] A和C可以相同,或者也可以是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。

上述通式中(1)中,\*为表示与其他原子的键合的键位。),

[0026] 作为所述填料颗粒的平均粒径D50与所述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为0.05~1.0的范围。

[0027] [2]本发明的粘合带优选还具有与所述粘合层的一个面抵接的基材层。

[0028] [3]本发明的粘合带优选剥离粘接力为5N/20mm以上。

[0029] [4]本发明的粘合带优选劈裂粘接力为10~200N/cm<sup>2</sup>。

[0030] [5]本发明的粘合带中,优选所述粘合层还包含增粘树脂。

[0031] [6]在此,优选所述粘合层相对于所述三嵌段共聚物100质量份含有10~150质量份的所述增粘树脂。

[0032] [7]另外,所述基材层优选断裂应力为1~100MPa,断裂伸长率为400~3000%,50%模量为0.1~5MPa。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明,能够提供高载荷保持力优异、剥离粘接力高、再剥离性优异的粘合带。该粘合带特别是即使被粘物为粗糙面,密合性也不易经时地上升,也能够沿90°方向进行再剥离。

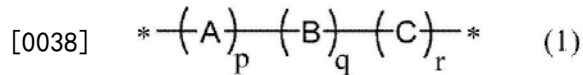
## 具体实施方式

[0035] 以下,对本发明的实施方式(以下,称为“本实施方式”。)进行详细说明,但本发明并不限定于本实施方式。

[0036] 本实施方式的粘合带具有粘合层,该粘合层包含填料颗粒和下述通式(1)所示的

具有重复单元的三嵌段共聚物，

[0037] [化学式2]



[0039] (上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元，

[0040] A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元，

[0041] B表示丙烯酸烷基酯单体单元，

[0042] p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度，

[0043] A和C可以相同，或者也可以是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。

上述通式中(1)中,\*为表示与其他原子的键合的键位。)

[0044] 另外,在本实施方式的粘合带中,作为上述填料颗粒的平均粒径D50与上述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为0.05~1.0的范围。

[0045] 本实施方式的粘合带由于在粘合层中包含上述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物,所以初始的粘接力高,另外,高载荷保持力优异。

[0046] 另外,本实施方式的粘合带在粘合层中包含填料颗粒,在伸长时,该填料颗粒从粘合层露出,由此粘合层与被粘物的粘接面积变小,因此伸长时的粘接力低。

[0047] 另外,本实施方式的粘合带通过使作为粘合层中的填料颗粒的平均粒径D50与上述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为0.05以上,从而在伸长时,填料颗粒容易从粘合层露出,由此粘合层与被粘物的粘接面积进一步变小,因此伸长时的粘接力进一步变小。

[0048] 另外,本实施方式的粘合带通过使作为粘合层中的填料颗粒的平均粒径D50与上述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为1.0以下,从而在未使粘合带伸长的状态(即,初始状态)下,抑制填料颗粒从粘合层露出,因此,能够提高初始的粘接力,另外,能够提高高载荷保持力。

[0049] 因此,本实施方式的粘合带的高载荷保持力优异,另外,虽然初始的粘接力高,但伸长时的粘接力低,因此,通过使其伸长,能够简易且容易地剥离。

[0050] “粘合层”

[0051] 本实施方式的粘合带的粘合层包含填料颗粒和后述的通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物,优选进一步包含增粘树脂,也可以进一步包含其他成分。

[0052] 本实施方式的粘合带的粘合层由粘合剂组合物形成,该粘合剂组合物含有填料颗粒、后述的通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物、以及根据需要添加的增粘树脂和/或其他成分。

[0053] <填料颗粒>

[0054] 本实施方式的粘合带的粘合层包含填料颗粒。另外,在本实施方式中,作为粘合层的前体的粘合剂组合物含有填料颗粒。通过使作为粘合层的前体的粘合剂组合物包含该填料颗粒,从而在粘合带伸长时填料颗粒从该粘合层露出,由此粘合层与被粘物的粘接面积变小。因此,即使在粘合带的伸长方向为相对于被粘物的贴附面(以下,有时也称为“粘接面”)较大的角度、例如垂直方向(有时也称为“90°方向”)的情况下,另外,即使在以快的速度伸长的情况下,也能够更简单且更迅速地剥离粘合带。

[0055] 作为填料颗粒的种类,没有特别限制,可以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,也可以为有机填料。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0056] 作为无机填料的具体例,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、碱式碳酸镁,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、沉淀二氧化硅、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(ゾノライト)、硼酸铝、硫酸钡、钛酸钡、氧化锆、铈、锡、铟、碳、硫、钴、钼、锶、铬、钡、铅、氧化铟、金刚石、镁、铂、锌、锰、不锈钢等。其中,优选氢氧化铝、镍等。

[0057] 另外,为了提高在粘合剂树脂中的分散性,无机填料可以实施硅烷偶联处理、硬脂酸处理等表面处理。

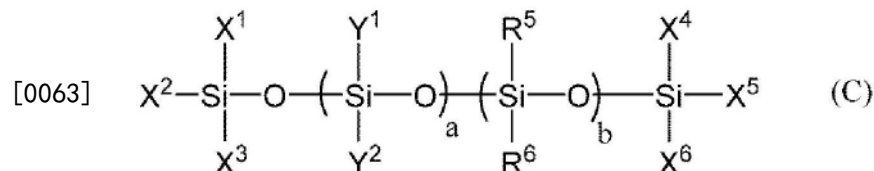
[0058] 作为有机填料的具体例,可举出聚苯乙烯系填料、苯并胍胺系填料、聚乙烯系填料、聚丙烯系填料、硅酮系填料、脲-福尔马林系填料、苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物、氟系填料、丙烯酸系填料、聚碳酸酯系填料、聚氨酯系填料、聚酰胺系填料、环氧树脂系填料、热固化树脂系中空填料等。

[0059] 需要说明的是,有机填料中,作为硅酮系填料,具体而言,可以利用使直链状的有机聚硅氧烷三维交联而成的硅酮橡胶颗粒(参照日本特开昭63-77942号公报、日本特开平3-93834号公报、日本特开平04-198324号公报)、将硅酮橡胶粉末化而成的物质(参照美国专利第3843601号说明书、日本特开昭62-270660号公报、日本特开昭59-96122号公报)等。此外,也可以利用将通过上述方法得到的硅酮橡胶颗粒的表面用作为聚有机倍半硅氧烷固化物的硅酮树脂被覆的结构硅酮复合颗粒(参考日本特开平7-196815号公报),所述聚有机倍半硅氧烷固化物以  $(R' SiO_{3/2})_n$  ( $R'$  表示取代或未取代的一价烃基)表示,具有交联成三维网眼状的结构。

[0060] 作为该硅酮颗粒,可以使用TREFIL E-500、TREFIL E-600、TREFIL E-601、TREFIL E-850等分别以上述的商品名由东丽·道康宁·硅酮株式会社市售的硅酮颗粒,另外,可以使用KMP-600、KMP-601、KMP-602、KMP-605等由信越化学工业株式会社市售的硅酮颗粒。

[0061] 另外,作为其他硅酮系填料,可以使用丙烯酸改性硅酮颗粒。作为丙烯酸改性硅酮颗粒,可举出下述通式(C)所示的聚有机硅氧烷、丙烯酸系酯单体和/或甲基丙烯酸系酯单体、以及含有能够与其共聚的官能团的单体的乳化接枝聚合物。

[0062] [化学式3]



[0064] (上述通式(C)中, $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~20的芳基, $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、和 $X^6$ 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基, $Y^1$ 和 $Y^2$ 各自独立地表示 $X^1$ 或 $-[O-Si(X^7)(X^8)]_c-X^9$ 所示的基团, $X^7$ 、 $X^8$ 和 $X^9$ 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1

~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基, $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、和 $X^9$ 以及 $Y^1$ 和 $Y^2$ 中的至少2个基团为羟基,a、b和c各自独立地为满足 $0 \leq a \leq 1000$ 的整数、满足 $100 \leq b \leq 10000$ 的整数、满足 $1 \leq c \leq 1000$ 的整数。)

[0065] 通式(C)中, $R^5$ 或 $R^6$ 所示的碳原子数1~20的烷基可以为直链状,也可以为支链状,另外,也可以为环状。具体而言,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、环戊基、环己基、环庚基等。这些烷基可以被卤原子、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、羧基、烷氧基、烯氧基、氨基、烷基/烷氧基/(甲基)丙烯酰氧基取代的氨基取代。

[0066] 作为 $R^5$ 或 $R^6$ 所示的碳原子数6~20的芳基,可举出苯基、甲苯基、萘基等。

[0067] 作为 $R^5$ 或 $R^6$ ,优选为甲基。

[0068] 通式(C)中,作为 $X^1 \sim X^9$ 所示的碳原子数1~20的烷基和碳原子数6~20的芳基,可举出与作为 $R^5$ 或 $R^6$ 而例示的烷基和芳基分别同样的基团。

[0069] 作为 $X^1 \sim X^9$ 所示的碳原子数1~20的烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基等。

[0070] 通式(C)中,a、b和c为 $0 \leq a \leq 1000$ 的整数、 $100 \leq b \leq 10000$ 的整数、 $1 \leq c \leq 1000$ 的整数,a优选为0~200的整数。如果a大于1000,则得到的皮膜的强度变得不充分。b优选为1000~5000的整数。如果b小于100,则皮膜的柔软性不足,如果大于10000,则难以成为颗粒那样的固体。c优选为1~200的整数。

[0071] 另外,从交联性的方面出发,通式(C)所示的聚有机硅氧烷在1分子中具有至少2个、优选2~4个羟基,优选在分子链两末端具有该羟基。

[0072] 作为上述丙烯酸系酯单体或甲基丙烯酸系酯单体,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸环己酯等。

[0073] 作为含有能够与上述丙烯酸系酯单体和/或甲基丙烯酸系酯单体共聚的官能团的单体,可举出包含羧基、酰胺基、羟基、乙烯基、烯丙基等的具有不饱和键的单体等。

[0074] 上述丙烯酸改性硅酮颗粒优选相对于上述通式(C)所示的聚有机硅氧烷100质量份,混合丙烯酸系酯单体和/或甲基丙烯酸系酯单体10~100质量份、含有能够与其共聚的官能团的单体0.01~20质量份,进行乳化接枝聚合而得到。乳化接枝聚合中的条件没有特别限定,作为聚合时使用的引发剂,可以使用通常用于丙烯酸系聚合物的公知的自由基引发剂。另外,乳化剂也可以使用公知的阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂。

[0075] 上述丙烯酸改性硅酮颗粒可通过下述列举的方法进行造粒而粉体化。即,可举出喷雾干燥器干燥、气流式干燥等,但考虑到生产率,优选喷雾干燥器。粉体化优选热干燥,优选在80~150℃下进行处理。

[0076] 作为上述丙烯酸改性硅酮颗粒,例如也可以使用CHALINE R-170S、CHALINE R-200(以上为日信化学工业株式会社制)等市售品。

[0077] 作为本实施方式的填料颗粒的形状,没有特别限制,可以根据目的适当选择,可以为规则的形状,也可以为不规则的形状。作为填料颗粒的的具体例,可举出多边形形状、立方体状、椭圆状、球状、针状、平板状、鳞片状等。这些形状的填料颗粒可以单独使用1种,也可以并用2种以上。另外,也可以是这些形状的填料颗粒凝集而成的颗粒。其中,作为填料

颗粒的形状,优选椭圆状、球状、多边形状。当填料颗粒的形状为椭圆状、球状、多边形状等形状时,在粘合带伸长时,粘合层相对于被粘物的滑动变得良好,能够更简单且更迅速地剥离粘合带。

[0078] 作为本实施方式的填料颗粒的粒度分布(D90/D10),没有特别限制,可以根据目的而适当选择,优选为2.5~20,从耐冲击性的方面出发,更优选为2.5~15、进一步优选为2.5~5。当填料的粒度分布(D90/D10)为2.5以上时,粘合带的伸长剥离性提高,能够更简易且更迅速地剥离粘合带,即使在粘合带不具有基材层的情况下、或者在粘合带具有基材层而该基材层的厚度薄的情况下也不易破裂。另外,当填料的粒度分布(D90/D10)为20以下时,高载荷保持力、初始粘接力、耐冲击性、剪切粘接力、劈裂粘接力等粘接性能提高。

[0079] 作为本实施方式的填料的粒度分布(D90/D10),例如可通过使用利用了激光衍射散射法的测定机(Microtrac)测定填料的平均粒径,并换算成粒度分布,由此而得到。

[0080] 本实施方式的填料颗粒的平均粒径D50优选为0.1~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~40 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为10~35 $\mu\text{m}$ ,更进一步优选为10~30 $\mu\text{m}$ ,特别优选为10~25 $\mu\text{m}$ 。当填料颗粒的平均粒径D50为0.1 $\mu\text{m}$ 以上时,粘合带的伸长剥离性提高,能够更简易且更迅速地剥离粘合带,即使在粘合带不具有基材层的情况下、或者在粘合带具有基材层而该基材层的厚度薄的情况下也不易破裂。另外,当填料颗粒的平均粒径D50为40 $\mu\text{m}$ 以下时,高载荷保持力、初始粘接力、耐冲击性、剪切粘接力、劈裂粘接力等粘接性能提高。

[0081] 需要说明的是,本实施方式的填料颗粒的平均粒径D50是指体积平均粒径,例如可以通过使用利用了激光衍射散射法的测定机(Microtrac)来测定。

[0082] 需要说明的是,作为本实施方式的填料颗粒,在使用上述硅酮橡胶颗粒或硅酮复合颗粒的情况下,硅酮橡胶颗粒、硅酮复合颗粒的平均粒径D50优选为0.1~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~40 $\mu\text{m}$ 。当平均粒径D50为0.1 $\mu\text{m}$ 以上时,粘合带伸长时的由填料颗粒带来的粘接面积减少的效果变大,另外,当为40 $\mu\text{m}$ 以下时,能够将粘合带的粘接力维持在高水平。

[0083] 另外,在使用上述丙烯酸改性硅酮颗粒作为本实施方式的填料颗粒的情况下,丙烯酸改性硅酮颗粒的平均粒径D50优选为0.1~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~40 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为5~30 $\mu\text{m}$ ,更进一步优选为10~25 $\mu\text{m}$ 。当平均粒径D50为0.1 $\mu\text{m}$ 以上时,粘合带伸长时的由填料颗粒带来的粘接面积减少的效果变大,另外,当为40 $\mu\text{m}$ 以下时,能够将粘合带的粘接力维持在高水平。

[0084] 本实施方式中,作为上述填料颗粒的平均粒径D50与上述粘合层的平均厚度T的关系的D50/T为0.05~1.0的范围。另外,D50/T优选为0.05~0.95的范围,进一步优选为0.10~0.75的范围,特别优选为0.20~0.60的范围。当D50/T为0.05以上时,粘合带伸长时的粘接力变低,能够更简易且更迅速地剥离粘合带,即使在粘合带不具有基材层的情况下、或者在粘合带具有基材层而该基材层的厚度薄的情况下,也不易破裂。另外,当D50/T为1.0以下时,在高载荷保持力、初始粘接力、耐冲击性、剪切粘接力、劈裂粘接力等粘接性能也更优异的方面是有利的。

[0085] 相对于后述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物100质量份,本实施方式的粘合层中的填料颗粒的含量优选为5~200质量份的范围,进一步优选为10~100质量份的范围,更进一步优选为20~50质量份的范围。当填料颗粒的含量相对于通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物100质量份为5质量份以上时,能够更简单且更迅速地剥离粘合

带。另外,当填料颗粒的含量相对于通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物100质量份为200质量份以下时,能够防止粘合剂组合物残留于被粘物、防止耐冲击性变差、并防止剪切粘接力、劈裂粘接力变弱。

[0086] 本实施方式的粘合层中的填料颗粒的含量可以在制备作为粘合层的前体的粘合剂组合物时适当调整。

[0087] 需要说明的是,在使用上述硅酮橡胶颗粒、硅酮复合颗粒作为填料颗粒的情况下,相对于通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物100质量份,硅酮橡胶颗粒、硅酮复合颗粒的含量优选为10~100质量份的范围。

[0088] 另外,在使用上述丙烯酸改性硅酮颗粒作为填料颗粒的情况下,相对于通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物100质量份,丙烯酸改性硅酮颗粒的含量优选为10~50质量份的范围。

[0089] 填料颗粒相对于上述粘合层整体的体积的体积比优选为4~40%,更优选为5~30%,进一步优选为5~20%,最优选为5~15%。通过使填料颗粒的体积比为4%以上,能够更简单且更迅速地剥离粘合带。另外,通过使填料颗粒的体积比为40%以下,能够防止粘合层残留于被粘物、防止耐冲击性变差、并防止剪切粘接力、劈裂粘接力变弱。

[0090] 需要说明的是,填料颗粒相对于粘合层的体积比可以由下述式(1)~(3)算出。

[0091] 粘合剂树脂<sup>\*1</sup>的质量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>)。•••数学式(1)

[0092] 填料颗粒的质量B(g)/填料颗粒的密度B(g/cm<sup>3</sup>)=填料的体积B(cm<sup>3</sup>)。•••数学式(2)

[0093] 填料颗粒的体积B(cm<sup>3</sup>)/(粘合剂树脂<sup>\*1</sup>的体积A(cm<sup>3</sup>)+填料颗粒的体积B(cm<sup>3</sup>))×100=填料颗粒的体积比(%)。•••数学式(3)

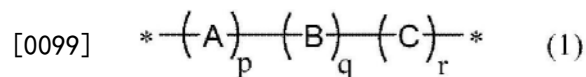
[0094] 需要说明的是,上述数学式(1)和(3)中,<sup>\*1</sup>所示的粘合剂树脂可以包含后述的其他成分。

[0095] 另外,密度是依据JIS Z 8804测定的值。

[0096] <三嵌段共聚物>

[0097] 本实施方式的粘合带的粘合层包含下述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物。

[0098] [化学式4]

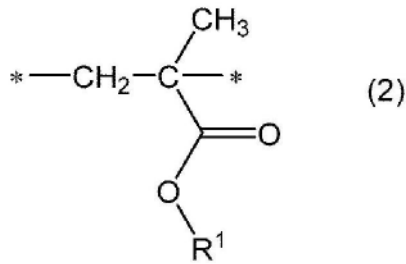


[0100] (上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,B表示丙烯酸烷基酯单体单元,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度,A和C可以相同,或者也可以为具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。上述通式中(1)中,\*为表示与其他原子的键合的连接键。)

[0101] 上述通式(1)中,A和C表示与B不同的重复单元,表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元。另外,A和C各自独立,可以是彼此相同的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,或者也可以是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。本说明书中的“甲基丙烯酸烷基酯单体单元”是指将甲基丙烯酸烷基酯单体(共)聚合或接枝聚合时的源自甲基丙烯酸烷基酯单体的结构

单元、即源自甲基丙烯酸酯单体的重复单元。本发明中的甲基丙烯酸烷基酯单体单元优选由以下的通式(2)表示。

[0102] [化学式5]



[0103]

[0104] (上述通式(2)中,  $\text{R}^1$ 表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $\text{R}^2$ 取代,该取代基 $\text{R}^2$ 表示卤素原子、氨基、或氰基。)

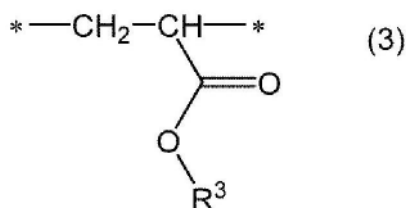
[0105] 上述通式(2)中,从再剥离性和高载荷保持力的观点考虑, $\text{R}^1$ 更优选碳原子数1~12的烷基,进一步优选碳原子数1~4的烷基。作为 $\text{R}^1$ 的碳原子数1~12的烷基可以为直链状、支链状或环状,从粘接力的观点考虑,优选为直链状或支链状,更优选为直链状。作为该碳原子数1~12的烷基,例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等直链状或支链状的烷基、以及环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、二环戊基等环状的烷基。另外,作为碳原子数1~4的烷基,例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基、以及环丁基等环状的烷基。作为上述碳原子数1~4的烷基,从再剥离性和高载荷保持力的观点出发,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,更优选甲基。

[0106] 上述通式(2)中的优选的 $\text{R}^1$ 为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或环丁基中的任一烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $\text{R}^2$ (卤素原子、氨基、氰基)取代。

[0107] 本实施方式中,例如,作为甲基丙烯酸烷基酯单体,没有特别限定,可举出甲基丙烯酸甲酯、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、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸2-己基癸酯等。其中,从高载荷保持力和解体性的观点出发,优选甲基丙烯酸甲酯。

[0108] 上述通式(1)中,B表示与A和C不同的重复单元,表示丙烯酸烷基酯单体单元。本说明书中的“丙烯酸烷基酯单体单元”是指将丙烯酸烷基酯单体(共)聚合或接枝聚合时的源自丙烯酸烷基酯单体的结构单元、即源自丙烯酸酯单体的重复单元。本发明中的丙烯酸烷基酯单体单元优选由以下的通式(3)表示。

[0109] [化学式6]



[0110]

[0111] (上述通式(3)中,  $R^3$ 表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $R^4$ 取代,该取代基 $R^4$ 表示卤素原子、氨基、或氰基。)

[0112] 上述通式(3)中,从粘接性的观点考虑, $R^3$ 更优选碳原子数1~12的烷基,进一步优选碳原子数4~8的烷基。该烷基可以为直链状、支链状、或环状,从粘接性的观点出发,优选为直链状或支链状。

[0113] 另外,上述通式(3)中,碳原子数1~12的烷基的例示与上述通式(2)中的碳原子数1~12的烷基的例示相同。

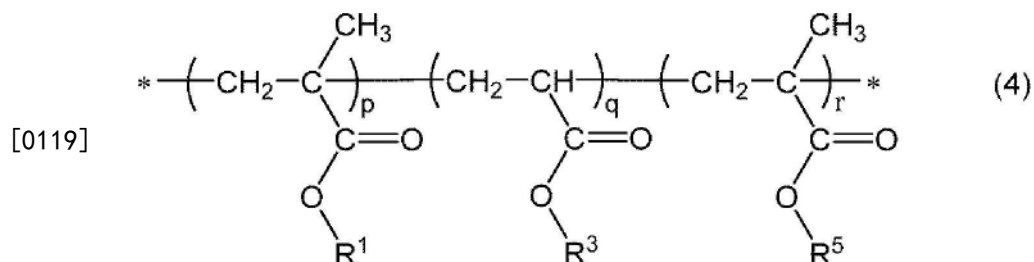
[0114] 上述通式(3)中的优选的 $R^3$ 为正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、环己基、环庚基或环辛基中的任一烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $R^4$ (卤原子、氨基、氰基)取代。

[0115] 本实施方式中,作为丙烯酸烷基酯单体,例如可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯等。其中,从兼顾粘接力和再剥离性的观点出发,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、以及它们的共聚物。

[0116] 上述通式(1)中,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度。p、q和r的各自的值与分子量等有关。p/(p+q+r)优选为0.02~0.40,更优选为0.05~0.37。q/(p+q+r)优选为0.20~0.95,更优选为0.25~0.90。r/(p+q+r)优选为0.02~0.40,更优选为0.05~0.37。

[0117] 本实施方式中,三嵌段共聚物优选具有以下通式(4)所示的重复单元。

[0118] [化学式7]



[0120] (上述通式(4)中, $R^1$ 和 $R^5$ 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $R^2$ 取代,该取代基 $R^2$ 表示卤素原子、氨基、或氰基,

[0121]  $R^3$ 表示碳原子数4~8的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $R^4$ 取代,该取代基 $R^4$ 表示卤素原子、氨基、或氰基,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度。)

[0122] 上述通式(4)中, $R^1$ 可以应用与上述通式(2)中的 $R^1$ 同样的形态。上述通式(4)中, $R^3$ 可以应用与上述通式(3)中的 $R^3$ 同样的形态。上述通式(4)中, $R^5$ 可以应用与上述通式(2)中的 $R^1$ 同样的形态。另外,上述通式(4)中,p、q和r可以应用与上述通式(1)中的p、q和r同样的形态。此外,上述通式(4)中, $R^1$ 和 $R^5$ 可以相同,或者也可以不同。

[0123] 本实施方式中,在三嵌段共聚物由上述通式(4)表示的情况下, $R^1$ 优选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基、以及环丁基组成的组, $R^3$ 优选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、壬基、癸基或十一烷基组成的组, $R^5$ 优选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、

异丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基、以及环丁基组成的组,优选 $p/(p+q+r)$ 为0.02~0.40, $q/(p+q+r)$ 为0.20~0.95, $r/(p+q+r)$ 为0.02~0.40。

[0124] 本发明中的三嵌段共聚物优选通式(1)中的A与C相同。具体而言,在三嵌段共聚物具有上述通式(4)所示的重复单元的情况下,优选 $R^1$ 与 $R^5$ 为相同的基团, $p/(p+q+r)$ 为0.02~0.40, $q/(p+q+r)$ 为0.20~0.95, $r/(p+q+r)$ 为0.02~0.40。

[0125] 在上述通式(1)所示的具有重复单元三嵌段共聚物中,A与C相同(A-B-A型三嵌段共聚物)的情况下,能够确保更高的弹性模量,因此,更容易确保高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性优异的粘接力。

[0126] --分子量--

[0127] 上述三嵌段共聚物的重均分子量 $M_w$ 优选为5万~30万,另外,数均分子量 $M_n$ 优选为5万~30万。更优选上述三嵌段共聚物的重均分子量 $M_w$ 为10万~25万、且数均分子量 $M_n$ 为10万~25万,进一步优选上述三嵌段共聚物的重均分子量 $M_w$ 为13万~23万、且数均分子量 $M_n$ 为13万~23万。

[0128] 当三嵌段共聚物的重均分子量 $M_w$ 为上述范围时,从粘接性、再剥离性和高载荷保持力的观点出发是优选的,如果三嵌段共聚物的数均分子量 $M_n$ 为上述范围,则从粘接性、再剥离性和高载荷保持力的观点出发是优选的。

[0129] 在此,基于GPC法的三嵌段聚合物的重均分子量 $M_w$ 和数均分子量 $M_n$ 的测定为使用GPC装置(HLC-8329GPC,东曹株式会社制)测定的标准聚苯乙烯换算值,测定条件如下所述。

[0130] -测定条件-

[0131] • 样品浓度:0.5质量%(四氢呋喃(THF)溶液)

[0132] • 样品注入量:100 $\mu$ L

[0133] • 洗提液:THF

[0134] • 流速:1.0mL/分钟

[0135] • 测定温度:40 $^{\circ}$ C

[0136] • 主柱(本カラム):TSKgel GMHHR-H(20)2根

[0137] • 保护柱:TSKgel HXL-H

[0138] • 检测器:差示折射计

[0139] • 标准聚苯乙烯分子量:1万~2000万(东曹株式会社制)

[0140] --立构规整性--

[0141] 上述三嵌段共聚物和/或该三嵌段共聚物的部分结构(例如嵌段)优选具有立构规整性(立构规整度)。具体而言,上述三嵌段共聚物和/或该三嵌段共聚物的部分结构(例如嵌段)可以具有等规立构、间规立构和无规立构中的任一种立构规整性,也可以具有多个具有这些中的任一种立构规整性的嵌段。

[0142] 作为上述三嵌段共聚物的优选方式,优选通式(1)中的“- (A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段的间规立构规整度显示65%以上的rr三单元组的比例,更优选rr三单元组的比例为75~95%。

[0143] 作为上述三嵌段共聚物的优选方式,优选通式(1)中的“- (C)<sub>r</sub>-”部的聚合物嵌段的间规立构规整度显示65%以上的rr三单元组的比例,更优选rr三单元组的比例为75~95%。

[0144] 作为上述三嵌段共聚物的优选方式,通式(1)中的“- (B)<sub>q</sub>-”部的聚合物嵌段优选显示无规立构。

[0145] 在上述三嵌段共聚物具有rr三单元组的比例为65%以上的“- (A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段的情况下,发挥再剥离性和高温下的保持力良好的效果。

[0146] 通常,聚合物的间规立构规整度通过由3个单体单元构成的链(三单元组)为rr的比例来表示。本说明书中,通过聚合物的NMR测定来算出。具体而言,<sup>13</sup>C-NMR中的表示三单元组的序列的信号峰根据聚合物的种类、测定溶剂、或测定温度等条件而不同,因此需要根据各自的测定条件对信号进行鉴定、定量。需要说明的是,本说明书中,将溶解于氘代氯仿的试样在50℃下进行测定。

[0147] 作为上述三嵌段共聚物的优选方式,可举出聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸正丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯嵌段-聚丙烯酸正丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯嵌段-聚丙烯酸正丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸叔丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸丙酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯等。

[0148] 关于上述三嵌段共聚物,该三嵌段共聚物的整体的分子量分布以重均分子量/数均分子量之比计优选为1.0~2.3的范围,更优选为1.00~1.50的范围内。

[0149] 本实施方式中,通式(1)中的A与C为不同的重复单元时,从粘合特性的观点出发,上述三嵌段共聚物的分子中所含的“- (A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量(将该“- (A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量称为a.)与“- (B)<sub>q</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量(将该“- (B)<sub>q</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量称为b.)的比例以a/b质量比计优选为2/98~67/33的范围内,更优选为5/95~60/40的范围内。

[0150] 本实施方式中,通式(1)中的A与C为不同的重复单元时,从粘合特性的观点出发,上述三嵌段共聚物的分子中所含的“- (C)<sub>r</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量(将该“- (C)<sub>r</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量称为c.)与“- (B)<sub>q</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量的比例以c/b质量比计优选在2/98~67/33的范围内,更优选在5/95~60/40的范围内。

[0151] 本实施方式中,通式(1)中的A与C为相同的重复单元时,上述三嵌段共聚物的分子中所含的“- (A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段和“- (C)<sub>r</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量(将“- (A)<sub>p</sub>-”部的聚合物嵌段和“- (C)<sub>r</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量称为d.)与“- (B)<sub>q</sub>-”部的聚合物嵌段的总重量(称为b)的比例以d/b质量比计优选为5/95~80/20的范围内,更优选为10/90~75/25的范围内。

[0152] 上述三嵌段共聚物可以在不损害本发明效果的范围内根据需要在分子侧链中或分子主链末端被羟基、羧基、酸酐基、氨基、三甲氧基甲硅烷基等官能团等改性。

[0153] --三嵌段共聚物的制造方法--

[0154] 上述三嵌段共聚物的制造方法没有特别限定,可以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、阳离子活性聚合法将嵌段共聚物依次聚合的方法等。另外,在上述三嵌段共聚物具有立构规整性(例如间规立构规整度)的情况下,可以利用使用了有机金属络合物的公知的方法。

[0155] 作为制造上述三嵌段共聚物的方法的一例,可以通过如下方法制造三嵌段共聚物,所述方法包括:在非活性的聚合溶剂中,使用聚合引发剂,以成为期望的嵌段键合顺序

的方式依次进行作为主成分的甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合、和作为主成分的丙烯酸烷基酯单体和/或以甲基丙烯酸烷基酯单体为主成分的单体的聚合。

[0156] 作为更具体的三嵌段共聚物的制造方法的一个方式,通过阴离子活性聚合法,首先,在聚合溶剂中使用聚合引发剂将甲基丙烯酸烷基酯单体聚合,形成具有活性的活性末端的聚甲基丙烯酸烷基酯嵌段(对应于通式(1)中的“- (A)<sub>p</sub>-”部分)。第二,从上述聚甲基丙烯酸烷基酯的活性的活性末端将丙烯酸烷基酯单体聚合,得到具有活性的活性末端的甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯二元嵌段共聚物(对应于通式(1)中的“- (A)<sub>p</sub>- (B)<sub>q</sub>-”部分)。第三,使具有活性的活性末端的甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯二元嵌段共聚物的一部分与偶联剂反应,形成经偶联的甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸烷基酯三嵌段共聚物(对应于通式(1)的“- (A)<sub>p</sub>- (B)<sub>q</sub>- (C)<sub>r</sub>-”部分)。此时,根据需要,通过与醇等聚合终止剂反应来终止聚合。

[0157] 作为上述聚合引发剂的例子,可举出有机锂化合物或有机金属络合物等有机金属化合物。

[0158] 作为上述有机锂化合物,可举出叔丁基锂等烷基锂、使烷基锂与1,1-二苯基乙烯、二苯基甲烷等反应而得到的化合物等。此外,也可以将这些有机锂化合物与例如氯化锂等无机盐、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇锂等醇盐的锂盐、二异丁基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝等有机铝化合物并用。

[0159] 作为上述有机金属络合物,可举出具有五甲基环戊二烯基作为配体的稀土类金属络合物,例如双(五甲基环戊二烯基)甲基四氢呋喃钐、双(五甲基环戊二烯基)甲基四氢呋喃铈等。此外,也可以将这些有机金属络合物与例如三甲基铝等烷基铝类并用。

[0160] 作为上述聚合溶剂,可以使用苯、甲苯、二甲苯等烃溶剂;氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等卤代烃系溶剂;四氢呋喃、二乙醚等醚系溶剂等。

[0161] <其他粘合剂树脂>

[0162] 本实施方式的粘合带的粘合层包含上述通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物作为粘合剂树脂,但也可以进一步包含二嵌段共聚物、丙烯酸系粘合剂树脂、橡胶系粘合剂树脂等作为除该三嵌段共聚物以外的粘合剂树脂。

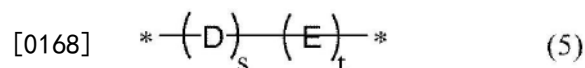
[0163] 需要说明的是,本实施方式的粘合带的粘合层中,相对于粘合剂树脂整体,优选上述三嵌段共聚物占据50~100质量%,更优选上述三嵌段共聚物占据70~100质量%。

[0164] 当粘合层中使用的粘合剂树脂中的上述三嵌段共聚物的含量为上述范围时,容易兼顾粘接性、解体性和高载荷保持力。

[0165] --二嵌段共聚物--

[0166] 作为上述二嵌段共聚物,可以包含以下的通式(5)所示的具有重复单元的二嵌段共聚物。

[0167] [化学式8]



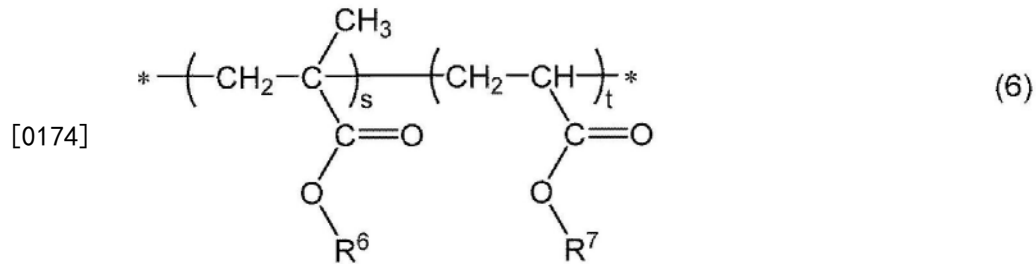
[0169] (上述通式(5)中,D和E各自独立地表示重复单元,D表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,E表示丙烯酸烷基酯单体单元,s和t各自独立地表示各单体单元的聚合度。上述通式(5)中,\*为表示与其他原子的键合的连接键。)

[0170] 本实施方式中,作为粘合剂树脂,当组合使用三嵌段共聚物和二嵌段共聚物时,容易确保高弹性模量和初始粘接性,因此,更容易确保高载荷保持力、经时再剥离性和初始粘接力。特别是,在拉伸粘合带时,能够长时间维持粘合层中的填料颗粒在表面露出的状态,因此与填料颗粒的效果相辅相成,发挥优异的协同效果。

[0171] 上述通式(5)中的甲基丙烯酸烷基酯单体单元和丙烯酸烷基酯单体单元可以应用与上述通式(1)中的甲基丙烯酸烷基酯单体单元和丙烯酸烷基酯单体单元同样的形态。

[0172] 上述二嵌段共聚物优选具有以下通式(6)所示的重复单元,

[0173] [化学式9]



[0175] (上述通式(6)中, $R^6$ 表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $R^8$ 取代,该取代基 $R^8$ 表示卤素原子、氨基、或氰基, $R^7$ 表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基 $R^9$ 取代,该取代基 $R^9$ 表示卤素原子、氨基、或氰基,s和t各自独立地表示各单体单元的聚合度。)

[0176] 上述通式(6)中, $R^6$ 可以应用与上述通式(2)中的 $R^1$ 同样的形态。上述通式(6)中, $R^7$ 可以应用与上述通式(3)中的 $R^3$ 同样的形态。上述通式(6)中,s和t可以应用与上述通式(1)中的p和q同样的形态。

[0177] 另外,本实施方式中,优选上述二嵌段共聚物的重均分子量 $M_w$ 为5万~30万、且数均分子量 $M_n$ 为5万~30万。该重均分子量的测定可以援用本发明中的三嵌段共聚物的重均分子量的测定方法。

[0178] 上述通式(6)中,s和t各自独立地表示各单体单元的聚合度。s和t各自的值与分子量等有关。 $s/(s+t)$ 优选为0.01~0.99,更优选为0.1~0.9。 $t/(s+t)$ 优选为0.01~0.99,更优选为0.1~0.9。

[0179] 本实施方式中,作为上述二嵌段共聚物的含量,没有特别限制,可以根据目的适当选择。本实施方式中,相对于三嵌段共聚物100质量份,优选含有二嵌段共聚物0~100质量份,更优选含有1~50质量份,进一步优选含有10~50质量份。当粘合层中的增粘树脂的含量的范围为上述范围时,容易确保与被粘物的密合性。

[0180] --丙烯酸系粘合剂树脂--

[0181] 作为上述丙烯酸系粘合剂树脂,没有特别限制,可以根据目的而适当选择,例如可举出含有丙烯酸聚合物和根据需要的增粘树脂、交联剂等添加剂的树脂等。

[0182] 上述丙烯酸聚合物具有除了上述通式(1)所示的具有重复单元的二嵌段共聚物以外的化学结构,例如可以通过使(甲基)丙烯酸酯单体聚合来制造。

[0183] 作为上述(甲基)丙烯酸酯单体,例如可以使用具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0184] 作为具有碳原子数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。

[0185] 作为具有碳原子数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,从确保对被粘物的优异的密合性的方面考虑,特别优选使用丙烯酸正丁酯。

[0186] 作为具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,相对于丙烯酸聚合物的制造中使用的单体的总量,优选在0~50质量%的范围内使用,更优选在0~30质量%的范围内使用。

[0187] 作为能够用于制造上述丙烯酸聚合物的单体,除了上述单体以外,还可以根据需要使用高极性乙烯基单体。

[0188] 作为高极性乙烯基单体,例如可举出具有羟基的乙烯基单体、具有羧基的乙烯基单体、具有酰胺基的乙烯基单体等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0189] 作为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)丙烯酸单体等。

[0190] 作为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)丙烯酸单体等。其中,优选丙烯酸。

[0191] 作为具有酰胺基的乙烯基单体的具体例,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)丙烯酸单体等。

[0192] 作为上述高极性乙烯基单体,相对于上述丙烯酸聚合物的制造中使用的单体的总量,优选以1.5~20质量%的范围使用,更优选以1.5~10质量%的范围使用,以2~8质量%的范围使用时,能够形成在内聚力、保持力、粘接性方面取得平衡的粘合层,因此进一步优选。

[0193] 作为上述丙烯酸聚合物的制造方法,没有特别限制,可以根据目的从公知的方法中适当选择,例如可举出利用溶液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等聚合方法使单体聚合的方法等。其中,丙烯酸聚合物优选通过溶液聚合法、本体聚合法制造。

[0194] 聚合时,根据需要,可以使用过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等过氧化物系热聚合引发剂、偶氮二异丁腈等偶氮的热聚合引发剂、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。

[0195] 关于通过上述方法得到的丙烯酸聚合物的重均分子量,优选使用在与上述三嵌段共聚物同样的方法和条件下使用凝胶渗透色谱(GPC),以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为30万~300万的丙烯酸聚合物,更优选使用重均分子量为50万~250万的丙烯酸聚合物。

[0196] 上述粘合层中,相对于粘合剂树脂整体,优选上述丙烯酸系粘合剂树脂占据0~50质量%,更优选上述丙烯酸系粘合剂树脂占据0~30质量%。当粘合层使用的粘合剂树脂中

的上述丙烯酸系粘合剂树脂的含量为上述范围时,容易兼顾粘接性、经时再剥离性和高载荷保持力。

[0197] --橡胶系粘合剂树脂--

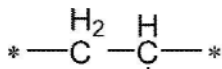
[0198] 作为上述橡胶系粘合剂树脂,没有特别限制,可举出含有合成橡胶系粘合剂树脂、天然橡胶系粘合剂树脂等通常能够作为粘合剂树脂使用的橡胶材料和根据需要的增粘树脂等添加剂的树脂等。

[0199] 作为橡胶材料,例如可举出芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物,具体而言,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-异戊二烯-丁二烯-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-丙烯共聚物以及它们的氢化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,组合使用2种以上的苯乙烯系树脂能够对粘合带赋予优异的粘接物性和保持力,因此更优选,特别优选组合使用苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

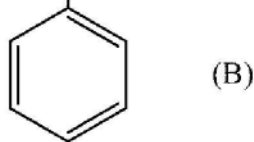
[0200] 上述苯乙烯系树脂例如可以使用线状结构、支链结构或多支链结构的单一结构的苯乙烯系树脂,也可以混合使用不同结构的苯乙烯系树脂。在将线状结构丰富的苯乙烯系树脂用于粘合层的情况下,能够对粘合带赋予优异的粘接性能。另一方面,虽然为支链结构、多支链结构,但在分子末端配置有苯乙烯嵌段的结构能够得到伪交联结构,能够赋予优异的内聚力,因此能够赋予高保持力。因此,苯乙烯系树脂优选根据需要的特性而组合使用。

[0201] 作为上述苯乙烯系树脂,相对于该苯乙烯系树脂的总质量,优选使用以10~80质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,更优选使用以12~60质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,进一步优选使用以15~40质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,特别优选使用以17~35质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂。由此,能够得到优异的粘接性和耐热性。需要说明的是,下述化学式(B)中的\*为表示与其他原子的键合的键位。

[0202] [化学式10]



[0203]



[0204] 作为上述苯乙烯系树脂的制造方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,通过阴离子活性聚合法得到嵌段共聚物,根据需要添加偶联剂使其反应,由此可以得到苯乙烯系树脂。

[0205] 上述粘合层中,相对于粘合剂树脂整体,优选上述橡胶系粘合剂树脂占据0~50质量%,更优选上述橡胶系粘合剂树脂占据0~30质量%。当粘合层中使用的粘合剂树脂中的上述橡胶系粘合剂树脂的含量为上述范围时,容易兼顾粘接性、解体性和高载荷保持力。

[0206] <增粘树脂>

[0207] 本实施方式的粘合带的粘合层优选还含有增粘树脂。该增粘树脂优选用于提高与被粘物的密合性、面粘接强度。

[0208] 上述增粘树脂的软化点优选为95℃以上,更优选为95℃~180℃,更进一步优选为95℃~140℃。如果软化点为该范围,则能够形成具备高粘接性能的粘合层。

[0209] 作为上述增粘树脂,可以优选使用软化点(软化温度)为95℃以上的增粘树脂。利用包含具有上述下限值以上的软化点的增粘树脂的粘合层,可实现粘接力更优异的粘合带。上述例示的增粘树脂中,可以优选使用具有上述软化点的萜烯系增粘树脂(例如萜烯改性酚醛树脂)、松香系增粘树脂(例如聚合松香的酯化物)等。增粘树脂的软化点的上限没有特别限制,例如可以设为约200℃以下。需要说明的是,此处所说的增粘树脂的软化点定义为通过JIS K 5902和JIS K 2207中的任一者所规定的软化点试验方法(环球法)测定的值。

[0210] 作为上述增粘树脂的具体例,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等)、萜烯系增粘树脂(萜烯酚醛系增粘树脂等)、烃系增粘树脂(石油树脂系增粘树脂等)、(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,作为增粘树脂,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、萜烯酚醛系增粘树脂、(甲基)丙烯酸酯系增粘树脂。

[0211] 作为上述松香系增粘树脂的具体例,可举出脂松香、木松香、妥尔油松香等未改性松香(生松香);将这些未改性松香通过氢化、歧化、聚合等进行改性而得到的改性松香(氢化松香、歧化松香、聚合松香、其他经化学修饰的松香等。下同。);其他各种松香衍生物等。作为上述松香衍生物的例子,可举出利用醇类将未改性松香酯化而成的物质(即,松香的酯化物)、利用醇类将改性松香酯化而成的物质(即,改性松香的酯化物)等松香酯类;将未改性松香、改性松香用不饱和脂肪酸改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香类;将松香酯类用不饱和脂肪酸改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香酯类;对未改性松香、改性松香、不饱和脂肪酸改性松香类或不饱和脂肪酸改性松香酯类中的羧基进行还原处理而得到的松香醇类;未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等松香类(特别是松香酯类)的金属盐;通过利用酸催化剂使苯酚加成于松香类(未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等)并进行热聚合而得到的松香酚醛树脂等。从提高粘接力等粘合特性的观点出发,更优选从上述松香系增粘树脂中组合使用种类、特性(例如软化点)等不同的2种或3种以上。

[0212] 作为上述萜烯系增粘树脂的例子,可举出 $\alpha$ -蒎烯聚合物、 $\beta$ -蒎烯聚合物、二戊烯聚合物等萜烯树脂;将这些萜烯树脂改性(酚改性、芳香族改性、氢化改性、烃改性等)而得到的改性萜烯树脂等。作为上述改性萜烯树脂的例子,可举出萜烯改性酚醛树脂、苯乙烯改性萜烯树脂、芳香族改性萜烯树脂、氢化萜烯树脂等。从提高粘接力等粘合特性的观点出发,优选从上述萜烯系增粘树脂(例如萜烯改性酚醛树脂)中组合使用种类、特性(例如软化点)等不同的1种或2种以上。

[0213] 作为上述烃系增粘树脂的例子,可举出脂肪族系烃树脂、芳香族系烃树脂、脂肪族系环状烃树脂、脂肪族·芳香族系石油树脂(苯乙烯-烃系共聚物等)、脂肪族·脂环族系石油树脂、氢化烃树脂、香豆酮系树脂、香豆酮茚系树脂等各种烃系的树脂。

[0214] 作为上述增粘树脂的使用量,没有特别限制,可以根据目的适当选择,相对于上述三嵌段共聚物100质量份,优选为10~150质量份的范围,进一步优选以10质量份~65质量份的范围使用,以10质量份~55质量份的范围使用时,容易确保与被粘物的密合性,因此更优选。

[0215] <交联剂>

[0216] 上述粘合层优选含有交联剂。通过使粘合层含有交联剂,能够进一步提高粘合层的内聚力。

[0217] 作为上述交联剂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,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。其中,优选异氰酸酯系交联剂。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0218] 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、苯二亚甲基二异氰酸酯、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,特别优选作为3官能的多异氰酸酯系化合物的甲苯二异氰酸酯和它们的三羟甲基丙烷加成物、三苯基甲烷异氰酸酯。

[0219] 作为交联程度的指标,使用测定将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。作为粘合层的凝胶分率,没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为0~80质量%,更优选为0~20质量%,从得到内聚性和粘接性均良好的粘合层的方面考虑,进一步优选为0~10质量%。

[0220] 需要说明的是,凝胶分率是指通过下述方法测定的值。在剥离片上以干燥后的厚度成为50 $\mu\text{m}$ 的方式涂敷粘合剂组合物,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥3分钟,在40 $^{\circ}\text{C}$ 下熟化2天,将所得物切成50mm见方,将其作为试样。接着,预先测定试样的甲苯浸渍前的质量(G1),将在23 $^{\circ}\text{C}$ 下在甲苯溶液中浸渍24小时后的试样的甲苯不溶解成分用300目金属丝网过滤而分离,测定在110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1小时后的残渣的质量(G2),按照下述式(4)求出凝胶分率。需要说明的是,试样中的填料颗粒的质量(G3)由试样的质量(G1)和粘合剂组合物的组成算出。

[0221] 凝胶分率(质量%) =  $(G2-G3)/(G1-G3) \times 100$  ···式(4)

[0222] <其他成分>

[0223] 作为上述粘合层中的其他成分,没有特别限制,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择,例如可举出粘合剂树脂以外的聚合物成分、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、金属钝化剂等添加剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0224] 作为粘合层中的其他成分的含量,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择。

[0225] <粘合层的物性>

[0226] 上述粘合层的25%伸长时应力优选为0.04~0.4MPa,更优选为0.05~0.1MPa。当粘合层的25%伸长时应力为优选的范围内时,能够得到作为粘合带适宜的粘接强度,即使在伸长剥离时也能够比较容易地剥离。另外,当粘合层的25%拉伸时应力为0.04MPa以上时,即使在一边将硬质的被粘物彼此固定一边产向生粘合带的剪切方向的载荷的情况下,

粘合带也不易剥离,当为0.4MPa以下时,在剥离粘合带时,为了使该粘合带拉伸而需要的力不会变得过大。

[0227] 上述粘合层的25%伸长时应力是指将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:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度300mm/分钟沿长度方向拉伸,伸长25%时测定的应力值。

[0228] 上述粘合层的断裂强度优选为0.5~2.1MPa,更优选为1.0~2.1MPa。当粘合层的断裂强度为上述优选的范围内时,即使在将粘合带拉伸而剥离时,也能够抑制该粘合带破裂,用于使该粘合带伸长的载荷不会过多地过剩,因此利用剥离的再剥离操作变得容易。另外,当粘合层的断裂强度为0.5MPa以上时,在拉伸并剥离粘合带时,不易产生由该粘合层的内聚破坏导致的残胶,当为2.1MPa以下时,可得到充分的粘合性。

[0229] 上述粘合层的断裂强度是指将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:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度300mm/分钟沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的应力值。

[0230] 上述粘合层的断裂伸长率优选为450~1300%,更优选为500~1200%,进一步优选为600~1100%。通过使粘合层的断裂伸长率在上述优选的范围内,能够兼顾适当的粘接性和再剥离性(剥离容易性)。

[0231] 上述粘合层的断裂伸长率是指将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:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度300mm/分钟沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的拉伸伸长率。

[0232] 上述粘合层的平均厚度优选为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。需要说明的是,在粘合带在双面具有粘合层的情况下,“粘合层的平均厚度”是指粘合带的一个面的粘合层的平均厚度。在粘合带的双面具有粘合层的情况下,一个面的粘合层的平均厚度与另一个面的粘合层的平均厚度可以相同,也可以不同,优选为相同的平均厚度。

[0233] 需要说明的是,上述粘合层的平均厚度可以通过以下方法进行测定。即,将粘合带在液氮中浸渍1分钟后,使用镊子在液氮中以粘合带的宽度方向为折痕进行弯折切割,制作该粘合带的厚度方向的割断面观察用的切片。使上述切片在干燥器内恢复至常温后,以电子束相对于上述割断面垂直地入射的方式使上述切片固定于试样台,使用电子显微镜,进行上述割断面的观察。基于电子显微镜的标尺,测定10处上述粘合带中的粘合层的厚度,将其算术平均值作为粘合层的平均厚度。需要说明的是,粘合层的厚度是从一侧的表面至另一侧的表面沿着层叠方向测得的长度。

[0234] “基材层”

[0235] 如上所述,本实施方式的粘合带为具有粘合层的粘合带,优选还具有与该粘合层的一个面抵接的基材层。

[0236] 另外,本实施方式的粘合带可以在基材层的双面分别具备与该基材层抵接的2个粘合层,该情况下,2个粘合层可以分别相同,或者也可以分别不同。

[0237] 上述基材层可以从可用于粘合带的公知的材料中适当选择,优选包含以下的基材层用材料,另外,也可以根据需要进一步包含其他成分。

[0238] 另外,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。

[0239] <基材层的特性>

[0240] 上述基材层的断裂应力优选为1~100MPa,更优选为10~90MPa,进一步优选为15~90MPa,更进一步优选为30~90MPa,特别优选为50~90MPa。通过使基材层的断裂应力为1MPa以上,从而在将粘合带从被粘物剥离时,即使操作者进行拉伸,也能够将粘合带从被粘物剥离而不会破裂。另外,通过使基材层的断裂应力为100MPa以下,能够避免操作者拉伸粘合带时的应力变得过大。

[0241] 上述基材层的断裂应力是指将基材层冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的应力值。

[0242] 另外,该断裂应力可以通过适当选择材料、并且在基材层的制造工序中施加拉伸等方法来调整。

[0243] 作为上述基材层,断裂伸长率优选为400~3000%,更优选为500~2500%,进一步优选为530~1700%,更进一步优选为560~1300%,特别优选为600~1200%。通过使基材层的断裂伸长率为400%以上,从而即使在粘合带牢固地粘接于被粘物的情况下,剥离该粘合带时的应力也不会变得过大。另外,通过使基材层的断裂伸长率为3000%以下,从而在剥离粘合带时,拉伸距离不会变得过长,能够在小空间内进行作业。

[0244] 上述基材层的断裂伸长率是指将基材层冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的拉伸伸长率。

[0245] 另外,该断裂伸长率可以通过选择适当材料、并且在基材层的制造工序中施加拉伸等方法来调整。

[0246] 上述基材层的50%模量优选为0.1~5MPa,更优选为0.5~4.5MPa,进一步优选为1~4MPa。通过使基材层的50%模量为0.1MPa以上,从而在对粘合带、被粘物施加负荷时,能够抑制与偏离等形状变形相伴的不良情况。另外,通过使基材层的50%模量为5MPa以下,从而在从被粘物剥离粘合带的初始阶段,操作者能够以比较轻的力进行拉伸。

[0247] 上述基材层的50%模量是指将基材层冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,伸长率为50%时测定的应力值。

[0248] 另外,该50%模量可以通过选择适当材料、并且在基材层的制造工序中施加拉伸等方法来调整。

[0249] 上述基材层的橡胶硬度优选为20~90A,更优选为30~85A,进一步优选为40~80A。通过使基材层的橡胶硬度为20A以上,从而在拉伸并剥离粘合带时,能够防止该粘合带的破裂。另外,通过使基材层的橡胶硬度为90A以下,从而基材层变软,例如在使贴附有粘合带的被粘物落下时,粘合带容易吸收冲击,能够保护被粘物耐受冲击(能够提高粘合带的耐冲击性)。

[0250] 上述基材层的橡胶硬度为肖氏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),按照JIS K 6253测定的值。

[0251] 另外,该橡胶硬度例如可以通过变更树脂的分子量、或者在包含苯乙烯单体单元的情况下变更该单体单元的含有率等、选择适当材料等方法来调整。

[0252] 上述基材层的平均厚度优选为10~500 $\mu\text{m}$ ,更优选为30~250 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为50~200 $\mu\text{m}$ 。通过使基材层的平均厚度为10 $\mu\text{m}$ 以上,能够提高粘合带的强度,另外,通过使基材层的平均厚度为500 $\mu\text{m}$ 以下,能够避免厚度过厚而难以拉伸粘合带。

[0253] 需要说明的是,上述“基材层的平均厚度”是指将基材层在长度方向上以100mm间隔在宽度方向上切断5处,在各切断面中,使用TH-104纸/膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制)在宽度方向上以100mm间隔测定5处的厚度,这些测定值的平均值。

[0254] 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,可以根据目的而适当选择,由[粘合层的平均厚度/基材层的平均厚度]表示的、粘合层的平均厚度相对于基材层的平均厚度的比率优选为1/5~5/1,更优选为1/3~3/1,进一步优选为1/2~2/1。当粘合层的平均厚度相对于基材层的平均厚度的比率在优选的范围内时,能够得到粘合带的优异的粘接性和再剥离性(剥离容易性)。另外,当上述比率为5/1以下时,能够防止在粘合带的再剥离工序中仅粘合层残留于被粘物。另外,当上述比率为1/5以上时,即使在被粘物的表面为凹凸形状等的情况下,粘合层也能够追随,能够维持充分的粘接强度。

[0255] <基材层的材料>

[0256] 作为上述基材层的材料,例如可举出聚苯乙烯、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-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯共聚物、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;氟树脂;聚酰胺;丙烯酸树脂等。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。

[0257] 其中,苯乙烯系树脂和聚氨酯树脂容易得到合适的断裂强度、断裂伸长率,因此优选,更优选苯乙烯系树脂,特别优选将苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物组合使用。

[0258] --苯乙烯系树脂--

[0259] 上述苯乙烯系树脂是显示热塑性的树脂,因此挤出成型、注射成型等的成型性优异,容易成型基材层。另外,苯乙烯系树脂容易得到即使在通常被称为热塑性树脂的树脂组中也特别优异的断裂伸长率,可以适合用作粘合带的基材层。

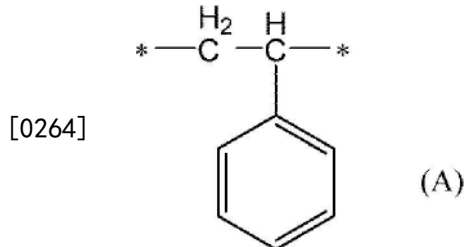
[0260] 因此,在基材层的材料中,作为苯乙烯系树脂相对于全部树脂成分所占的比例,优选为50~100质量%,更优选为60~100质量%,进一步优选为65~100质量%,特别优选为70~100质量%。通过使苯乙烯系树脂的比例为上述优选范围内,能够得到断裂伸长率、断裂强度优异的基材层。

[0261] 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。线状结构丰富的苯乙烯系树脂能够对基材层赋予优异的断裂伸长率。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能够得到伪交联结构,能够赋予优异的内聚力。因此,苯乙烯系树脂优选根据需要的机械特性而混合使用。

[0262] 作为上述苯乙烯系树脂,相对于该苯乙烯系树脂的总质量,优选使用以13~60质量%的范围具有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,更优选使用以15~50质

量%的范围具有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,进一步优选使用以15~45质量%的范围具有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,特别优选使用以15~35质量%的范围具有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂。通过使下述化学式(A)所示的结构单元相对于苯乙烯系树脂的总质量的比例为上述优选的范围内,从而容易得到合适的范围的断裂伸长率、断裂强度。需要说明的是,下述化学式(A)中的\*为表示与其他原子的键合的键位。

[0263] [化学式11]



[0265] 作为上述苯乙烯系树脂,在组合使用苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的情况下,相对于苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的合计质量,苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量优选为0~80质量%,更优选为0~70质量%的范围,进一步优选为0~50质量%,特别优选为0~30质量%。当苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量在上述优选的范围内时,能够在维持优异的断裂伸长率、断裂强度的同时兼顾热耐久性。

[0266] 另外,作为苯乙烯-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。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,能够确保加热流动性、溶剂稀释时的相容性,因此制造工序中的作业性良好,并且能够得到具有热耐久性的基材层,因此优选。

[0267] 在此,基于GPC法的苯乙烯-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)测定的标准聚苯乙烯换算值,测定条件如下所述。

[0268] -测定条件-

[0269] • 样品浓度:0.5质量%(四氢呋喃溶液)

[0270] • 样品注入量:100 $\mu$ L

[0271] • 洗提液:四氢呋喃

[0272] • 流速:1.0mL/分钟

[0273] • 测定温度:40 $^{\circ}$ C

[0274] • 主柱:TSKgel(注册商标)GMHHR-H(20)2根

[0275] • 保护柱:TSKgel HXL-H

[0276] • 检测器:差示折射计

[0277] • 标准聚苯乙烯分子量:1万~2000万(东曹株式会社制)

[0278] 作为苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、以及苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-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

以从以往公知的制造方法中适当选择,可以通过阴离子活性聚合法得到嵌段共聚物,根据需要添加偶联剂使其反应而得到。

[0279] 具体而言,作为苯乙烯-异戊二烯共聚物的制造方法,没有特别限制,可以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。

[0280] 作为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的制造方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出利用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、制造了具有活性的活性末端的嵌段共聚物后与偶联剂反应进行偶联而得到的嵌段共聚物的制造方法等。

[0281] 作为苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-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,可以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苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物混合的方法等。

[0282] 另外,作为苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,也可以在一个聚合工序中同时以混合物的形式进行制造。

[0283] 作为更具体的一个方式,通过阴离子活性聚合法,首先,在聚合溶剂中,使用阴离子聚合引发剂将苯乙烯单体聚合,形成具有活性的活性末端的聚苯乙烯嵌段。第二,由聚苯乙烯嵌段的活性的活性末端将异戊二烯聚合,得到具有活性的活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物。第三,使具有活性的活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物的一部分与偶联剂反应,形成经偶联的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。第四,对于具有活性的活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物的剩余部分,使用聚合终止剂,使该活性的活性末端失活,形成苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物。

[0284] --聚氨酯树脂--

[0285] 作为上述聚氨酯树脂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,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,作为软化点的上限,优选为100℃以下。软化点是指按照JIS K 2207(干球式)测定的值(以下,关于软化点也同样)。

[0286] 作为上述聚氨酯树脂,可以优选使用多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应产物。

[0287] 作为多元醇(b1-1),没有特别限制,可以根据目的适当选择,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,作为多元醇(b1-1),聚酯多元醇、聚醚多元醇能够得到作为基材层适宜的的机械特性,因此优选。在基材层中,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。

[0288] 作为上述聚酯多元醇,例如可举出使低分子量的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。

[0289] 作为上述聚酯多元醇的制造中能够使用的低分子量的多元醇,例如可以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。

[0290] 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、萘二羧酸等芳香族二羧酸;以及它们的酸酐或酯化物等。

[0291] 作为上述聚醚多元醇,例如可举出将1种或2种以上的具有2个以上活性氢原子的化合物作为引发剂,使环氧烷加成聚合而得到的聚醚多元醇等。

[0292] 作为上述聚碳酸酯多元醇,例如可以使用使碳酸酯和/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。

[0293] 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。

[0294] 作为能够用于制造上述聚碳酸酯多元醇的、可与碳酸酯和/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、对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯酚等。

[0295] 作为多异氰酸酯(b1-2),没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出脂环式多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯等,优选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。

[0296] 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、环己基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、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(ダイマー酸ジイソシアネート)、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。

[0297] 作为使多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)反应而制造聚氨酯树脂(b1)的方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出通过在常压或减压条件下对投入至反应容器中的多元醇(b1-1)进行加热而除去水分后,将多异氰酸酯(b1-2)一次性或分批供给而使其反应的方法等。

[0298] 多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应优选以多异氰酸酯(b1-2)所具有的异氰酸酯基(NCO)与多元醇(b1-1)所具有的羟基(OH)的当量比(NCO/OH当量比)为1.0~20.0的范围的条件进行,更优选在1.1~13.0的范围进行,进一步优选在1.2~5.0的范围进行,特别优选在1.5~3.0的范围内进行。

[0299] 作为多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应条件,没有特别限制,可以考虑安全、品质、成本等各条件而适当选择,作为反应温度,优选70°C~120°C,作为反应时间,优选30分钟~5小时。

[0300] 使多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)反应时,根据需要,可以使用例如叔胺催化剂、有机金属系催化剂等作为催化剂。

[0301] 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。

[0302] 作为有机溶剂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,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。

[0303] 有机溶剂可以在聚氨酯树脂的制造过程中或制造了聚氨酯树脂后通过减压加热、常压干燥等适当的方法除去。

[0304] --其他成分--

[0305] 作为上述基材层中的其他成分,没有特别限制,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择,例如可举出增粘树脂;除基材层的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、五氧化铟等无机系填充剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0306] 作为基材层中的其他成分的含量,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择。

[0307] 上述增粘树脂可以出于提高粘合带的粘合层与基材层的密合性、提高耐热性的目的而使用。

[0308] 作为增粘树脂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选软化点为80℃以上的增粘树脂,更优选软化点为90℃以上的增粘树脂,进一步优选软化点为100℃以上的增粘树脂,特别优选软化点为110℃以上的增粘树脂。

[0309] 作为基材层中使用的增粘树脂,例如可以使用上述的“橡胶系粘合剂树脂”的项目中记载的增粘树脂等,优选的方式等也相同。

[0310] 作为上述抗老化剂,没有特别限制,可以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,优选酚系抗老化剂、磷系抗老化剂,将它们组合使用时,能够有效地提高基材层用材料的耐热稳定性,其结果,能够得到维持良好的初始粘接性、并且具备更进一步优异的热耐久性的粘合带,因此优选。需要说明的是,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,其使用量优选考虑初始粘接性、热耐久性和防止变色的平衡而适当设定。

[0311] 作为上述酚系抗老化剂,通常可以使用具有空间位阻性基团的酚系化合物,单酚型、双酚型、多酚型是代表性的。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)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。

[0312] 作为上述酚系抗老化剂的使用量,没有特别限制,可以根据目的适当选择,相对于基材层用材料100质量份,优选以0.1~5质量份的范围使用,以0.5~3质量份的范围使用时,能够有效地提高基材层用材料的耐热稳定性,其结果,能够得到维持良好的初始粘接性、并且具备更进一步优异的热耐久性的粘合带。

[0313] “其他层”

[0314] 本实施方式的粘合带也可以根据目的适当设置1层或2层以上的其他层。作为该其他层,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。

[0315] “粘合带的形状、特性等”

[0316] 本实施方式的粘合带只要具备粘合层,则其形状、尺寸没有特别限定,例如包括具有适于贴附于规定的被粘物的形状、尺寸的粘合带(例如,冲裁加工后的状态的粘合带)、以及片状的长条的粘合带(例如,加工成特定的形状前的粘合带)。

[0317] 另外,本实施方式的粘合带中,例如为了贴附于被粘物或从被粘物剥离,可以任意地设置非粘接性的把持区域。

[0318] 作为上述粘合带的平均厚度,没有特别限制,可以根据粘合层的平均厚度等适当选择,优选为15~800 $\mu\text{m}$ ,更优选为30~540 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为60~320 $\mu\text{m}$ ,特别优选为70~250 $\mu\text{m}$ 。

[0319] 需要说明的是,上述“粘合带的平均厚度”是指将粘合带在长度方向上以100mm间隔在宽度方向上切断5处,在各切断面中,使用TH104纸/膜用厚度测定机(ESTER SANGYO株式会社制)在宽度方向上以100mm间隔测定5处厚度,合计25处厚度的平均值。

[0320] 本实施方式的粘合带,剥离粘接力(180°剥离粘接力)优选为5N/20mm以上,更优选为15N/20mm~50N/20mm的范围,进一步优选为15N/20mm~45N/20mm的范围。当剥离粘接力为上述优选的范围内时,不会引起从被粘物的剥离、偏离而具有适度的粘接力,并且在将该粘合带向相对于被粘物的贴附面的水平方向~垂直方向拉伸而再剥离时,能够容易地剥离。

[0321] 上述粘合带的剥离粘接力是指按照JIS Z 0237测定的值。

[0322] 本实施方式的粘合带的劈裂粘接力优选为10~200N/cm<sup>2</sup>,更优选为30~150N/cm<sup>2</sup>的范围,进一步优选为50~100N/cm<sup>2</sup>的范围。当劈裂粘接力在上述优选范围内时,容易兼顾再剥离性和粘接性。

[0323] 上述粘合带的劈裂粘接力是指利用后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0324] 本实施方式的粘合带的硬度(A型硬度(肖氏A硬度))优选为10~90,更优选为20~85,进一步优选为64~85。当粘合带的肖氏A硬度在上述优选范围内时,通过剥离粘合带进行的再剥离操作变得容易。另外,当肖氏A硬度为10以上时,在将粘合带拉伸而剥离时该粘合带不易破裂,当为90以下时,在想要将粘合带拉伸而再剥离的情况下,用于拉伸的应力不会变得过高,再剥离容易。

[0325] 上述粘合带的橡胶硬度为肖氏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),按照JIS K 6253测定的值。

[0326] 本实施方式的粘合带的25%伸长时应力优选为0.15MPa~82MPa,更优选为0.16MPa~10MPa,进一步优选为0.17MPa~5MPa,特别优选为0.18MPa~4.5MPa。当粘合带的25%伸长时应力为0.15MPa~82MPa时,能够得到作为粘合带适宜的粘接强度,即使在伸长剥离时也能够比较容易地剥离。另外,当粘合带的25%伸长时应力为0.15MPa以上时,即使在将硬质的被粘物彼此固定的同时产生朝向粘合带的剪切方向的载荷的情况下,粘合带也不易剥离。另外,当粘合带的25%伸长时应力为82MPa以下时,在剥离粘合带时,为了使该粘合带伸长而所需的力不会过大,容易剥离。

[0327] 上述粘合带的25%伸长时应力是指将粘合带冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,伸长25%时测定的应力值。

[0328] 本实施方式的粘合带的断裂应力优选为10MPa~100.0MPa,更优选为15MPa~90.0MPa,进一步优选为30MPa~90.0MPa,特别优选为40MPa~90.0MPa。当粘合带的断裂应力为上述优选的范围内时,即使在将粘合带快速拉伸而剥离时,也能够抑制该粘合带破裂,用于使该粘合带伸长的载荷不会过多地过剩,因此利用剥离的再剥离操作变得容易。另外,当粘合带的断裂应力为10MPa以上时,在将粘合带快速拉伸而剥离时,该粘合带也不易破裂,当为100.0MPa以下时,在想要将粘合带拉伸而再剥离的情况下,能够充分地拉伸,再剥离容易。

[0329] 上述粘合带的断裂应力是指将粘合带冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的应力值。

[0330] 本实施方式的粘合带的断裂伸长率优选为400%~2000%,更优选为500%~1800%,进一步优选为600%~1200%。当粘合带的断裂伸长率为400%以上时,即使在粘合带牢固地粘接于被粘物的情况下,在将该粘合带再剥离时,用于向相对于被粘物的贴附面的水平方向~垂直方向拉伸的应力也不会变得过大,在剥离时,该粘合带也不会过度地伸长,能够容易地剥离。另外,当断裂伸长率为2000%以下时,将粘合带再剥离时,向相对于被粘物的贴附面的水平方向~垂直方向的拉伸距离不会变得过长,能够在小空间内进行作业。

[0331] 上述粘合带的断裂伸长率是指将粘合带冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的拉伸伸长率。

[0332] 本实施方式的粘合带的储能弹性模量 $G'$ (23℃)优选为 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa,更优选为 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^7$ Pa,进一步优选为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^7$ Pa,更进一步优选为 $3.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^6$ Pa。通过使粘合带的储能弹性模量在上述范围内,从而容易追随被粘物的变形等,容易得到优异的粘接强度,还能够确保粘合带的尺寸稳定性,因此能够得到适宜的贴附作业性。还可以设想粘合带的被粘物为金属、塑料那样的硬质的被粘物且为大面积的被粘物的情况。一般而言,越是大面积的被粘物,越难以抑制变形而进行成型,但如果为具有上述范围的储能弹性模量的粘合带,则能够以粘合带追随如上所述的被粘物的变形,能够得到适宜的粘接力。

[0333] “粘合带的制造方法”

[0334] 本实施方式的粘合带的制造方法没有特别限制,可以从公知的方法中适当选择。在本实施方式的粘合带的制造方法中,优选包含粘合层形成工序,另外,在粘合带具有基材层的情况下,优选包括粘合层形成工序、基材层形成工序和层叠工序,进一步根据需要包括其他层形成工序。另外,在粘合带具有基材层的情况下,也可以通过同时进行粘合层形成工序和基材层形成工序的多层同时形成工序来进行制造。

[0335] 上述粘合层形成工序只要能够形成粘合层,则没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出通过热压法、基于挤出成型的流延法、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、溶液法等方法在剥离片的表面形成粘合层的方法等。其中,优选利用基于挤出成型的流延法、溶液法。

[0336] 作为上述剥离片,没有特别限制,可以根据目的适当选择,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;将上述纸与树脂膜层叠而成的层压纸、对用粘土、聚乙烯醇等对上述纸实施填缝处理而成的纸的单面或双面实施硅酮系树脂等的剥离处理而成的纸等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0337] 上述基材层形成工序只要能够形成基材层就没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出热压法、基于挤出成型的流延法、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。这些方法可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,从对基材层赋予适宜的柔软性、伸长性的方面考虑,优选基于挤出成型的流延法、吹胀法、管法、压延法、溶液法。

[0338] 需要说明的是,出于进一步提高与粘合层的密合性的目的,上述基材层可以是实施了表面处理的基材层。

[0339] 作为表面处理法,没有特别限制,可以在不损害粘合带的特性的范围内从公知的方法中适当选择,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。

[0340] 上述层叠工序是层叠基材层和粘合层的工序。作为层叠基材层和粘合层的方法,没有特别限制,可以从公知的方法中适当选择,例如可举出对附着于粘合层形成工序中形成的剥离片的状态的粘合层和基材层进行加压而进行层压的方法等。

[0341] “粘合带的用途”

[0342] 本实施方式的粘合带可以适合于构成薄型电视、家电制品、OA设备等比较大型的电子设备的金属板彼此的固定、外装部件与壳体的固定、向便携式电子终端、照相机、个人电脑等比较小型的电子设备的的外装部件、电池等刚体部件的固定等那样的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。

[0343] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明的粘合带并不限定于上述的实施方式,可以适当加以变更。

[0344] 实施例

[0345] 以下,使用实施例对本发明的内容进行详细说明,但本发明的范围并不限定于下述的实施例。

[0346] 各实施例和比较例中得到的基材层、粘合层和粘合带的测定和评价基于以下方法进行。

[0347] (1) 基材层的断裂应力、断裂伸长率的测定

[0348] 将各基材层冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度500mm/分钟沿长度方向拉伸,由此测定基材层的断裂应力和断裂伸长率。将结果示于下述表1。

[0349] (2) 基材层的50%模量的测定

[0350] 将各基材层冲裁成标线长度20mm、宽度5mm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:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度500mm/分

钟沿长度方向拉伸,由此测定基材层伸长50%时的应力值。

[0351] (3) 基材层和粘合层的厚度的测定

[0352] 将基材层和粘合层在长度方向上以100mm间隔在宽度方向上切断5处,在各切断面中,使用TH104纸/膜用厚度测定机(ESTER SANGYO株式会社制)在宽度方向上以100mm间隔测定5处的厚度。将对合计25个点的厚度进行平均而得到的值作为基材层和粘合层的厚度。

[0353] (4) 填料颗粒的平均粒径D50的测定

[0354] 通过使用利用了激光衍射散射法的测定机(Microtrac)来测定填料颗粒的平均粒径(一次粒径)。

[0355] (5) 180°剥离粘接力的评价

[0356] 180°剥离粘接力依据JIS Z 0237进行测定。具体而言,将各粘合带切断成长度150mm、宽度20mm,在该粘合带的一面用厚度25 $\mu$ m的PET膜加衬。接着,将上述粘合带的另一面在气氛23℃、50%RH的条件下贴附于不锈钢板(长度100mm、宽度30mm、厚度3mm),一边对上述粘合带与上述不锈钢板的层叠结构物施加2kg的载荷一边用辊往复加压1次使其压接后,在气氛23℃、50%RH的条件下静置1小时,将其作为试验片。然后,在气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF1210,株式会社A&D制),以拉伸速度300mm/分钟的速度沿180°方向(水平方向)拉伸上述试验片中的粘合带,测定上述粘合带的180°剥离粘接力。

[0357] (6) 劈裂粘接力的评价

[0358] 将双面粘合带裁切成30mm $\times$ 50mm,将其作为试验片。将上述试验片的一面侧的脱模衬垫剥离,贴附于厚度3mm的不锈钢(SUS)板的表面后,将另一面侧的剥离衬垫剥离,贴附10mm $\times$ 10mm $\times$ 长度40mm的试验片的10mm见方面后,以50N/cm<sup>2</sup>压接10秒钟,由此得到贴附物。

[0359] 将上述贴附物在23℃、50%RH的气氛下刚贴附后,将构成上述贴附物的上述试验片的不锈钢片在23℃、50%RH的气氛下以1000mm/min的速度拉伸,测定不锈钢片剥离的强度。

[0360] (7) 高载荷保持力的评价

[0361] 在JIS Z0237中规定的25mm宽 $\times$ 80mm宽SUS304钢板上,将裁切成25mm宽 $\times$ 25mm长的各粘合带的一面在室温下用重量5kg的辊以每分钟300mm的速度往复压接一次而贴合后,将其在23℃、30分钟条件下放置。然后,将试验片的相反面在室温下用重量5kg的辊以每分钟300mm的速度往复压接一次而贴合于JIS Z0237中规定的25mm宽 $\times$ 80mm宽SUS304钢板。接着,在40℃气氛下放置30分钟。然后,在试验片的抓持部分安装5kg的重物,使其垂下而开始试验,测定直至在23℃50%RH下落为止的时间。关于高载荷保持力,将落下时间为120分钟以上的情况设为合格,将落下时间小于120分钟的情况设为不合格。

[0362] (8) 再剥离性的评价

[0363] 关于再剥离性评价,对于设置于粘合带的长度方向的一个端部的抓持把手部,进行将粘合带沿相对于该长度方向为90°方向拉伸的再剥离性评价(90°方向)。以下对详细情况进行说明。

[0364] (再剥离性(90°方向)中的经时再剥离性)

[0365] 在将10mm宽×60mm全长的上述粘合带贴附于清洁且表面平滑的铝板上时,为了将上述粘合带中10mm宽×10mm长度的部分作为抓持把手,以上述抓持把手从上述铝板伸出的状态进行贴附。然后,将上述粘合带的相反面贴附于Apple公司iphoneX的锂离子电池表面(粗糙面),一边施加2kg载荷一边用辊往复加压1次,将其作为试验片。贴附后在23℃、50%RH气氛下放置3天,在23℃、50%RH下,在相对于粘合带的长度方向成90°的方向上以约300mm/min的速度用手拉伸抓持把手部分。

[0366] 试验次数10次中,按照以下的基准目视评价粘合带的断裂和粘合带剥离后的粘合剂向被粘物的残留的程度。

[0367] ◎:10次均没有粘合带的断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0368] ○:10次均以粘合带无断裂的方式剥离,但产生1次以上的粘合剂残留。

[0369] △:6~9次是粘合带没有断裂且粘合剂没有残留,干净地剥离。

[0370] ×:5~10次产生粘合带的断裂或粘合剂残留,或不能将粘合带拉伸而剥离。

[0371] 接着,实施例、比较例中使用的各材料等如下所述。

[0372] <基材(1)>

[0373] 作为基材(1)中使用的基材用材料,使用苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-乙烯丁烯共聚物的树脂组合物(1)。该树脂组合物(1)使用上述化学式(A)所示的源自苯乙烯的结构单元为29重量%、苯乙烯-乙烯丁烯共聚物相对于树脂组合物的总量的比例为0.5质量%的树脂组合物。

[0374] 使用上述树脂组合物(1),通过热压(压力0.5MPa、压板温度130℃、压制时间2分钟)制作厚度50μm的基材(1)。基材(1)的断裂应力为80MPa。断裂伸长率为700%。另外,50%伸长时的应力(模量)为3MPa。

[0375] <基材(2)>

[0376] 作为基材(2)中使用的基材用材料,使用苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的树脂组合物(2)。该树脂组合物(2)使用上述化学式(A)所示的源自苯乙烯的结构单元为25重量%、苯乙烯-异戊二烯共聚物相对于树脂组合物(2)的总量的比例为16重量%的树脂组合物。将上述树脂组合物(2)通过热压(压力0.5MPa、压板温度130℃、压制时间2分钟)制成厚度50μm的基材(2)。基材(2)的断裂应力为10MPa。断裂伸长率为1200%。另外,50%伸长时的应力(模量)为1MPa。

[0377] <粘合剂组合物>

[0378] 实施例、比较例中使用的粘合剂组合物含有以下的填料和粘合剂树脂。

[0379] (填料)

[0380] • 硅酮颗粒(1)

[0381] 作为硅酮颗粒(1),使用表面为硅酮树脂、内部为硅酮橡胶的颗粒(信越化学工业公司制,KMP-602,体积平均粒径:30μm,粒度分布(D<sub>90</sub>/D<sub>10</sub>):5.2)。

[0382] • 硅酮颗粒(2)

[0383] 作为硅酮颗粒(2),使用表面为硅酮树脂、内部为硅酮橡胶的颗粒(信越化学工业公司制,KMP-600,体积平均粒径:5μm,粒度分布(D<sub>90</sub>/D<sub>10</sub>):3.2)。

[0384] • 硅酮颗粒(3)

[0385] 作为硅酮颗粒(3),使用表面为硅酮树脂、内部为硅酮橡胶的颗粒(信越化学工业

公司制, KMP-601, 体积平均粒径:  $12\mu\text{m}$ , 粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ): 4.4)。

[0386] • 丙烯酸颗粒(1)

[0387] 作为丙烯酸颗粒(1), 使用了作为聚甲基丙烯酸甲酯的颗粒(日本Exlan工业株式会社制, FH-S010, 体积平均粒径:  $10\mu\text{m}$ , 粒度分布 ( $D_{90}/D_{10}$ ): 2.8)。

[0388] <粘合剂树脂>

[0389] <<三嵌段共聚物的合成>>

[0390] (合成例1)

[0391] 在用氩对内部进行了置换的内容积1000ml的烧瓶内, 加入干燥甲苯500ml、和作为聚合引发剂的双(五甲基环戊二烯基)钐·四氢呋喃络合物( $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})$ )0.75g的干燥甲苯溶液80ml, 制备混合溶液。对于该混合溶液, 在 $0^\circ\text{C}$ 下加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)12.0ml, 在 $0^\circ\text{C}$ 下搅拌30分钟。然后, 从体系中取样20ml的溶液(样品1)。上述MMA的聚合后, 将聚合反应体系冷却至 $-78^\circ\text{C}$ , 加入丙烯酸正丁酯(nBA)88.0ml作为第二单体, 在 $-78^\circ\text{C}$ 下进行3小时搅拌。然后, 从体系中取样20ml的溶液(样品2)。上述nBA的聚合后, 在 $-78^\circ\text{C}$ 下向该聚合物体系添加12.0ml的MMA作为第三单体, 搅拌溶液。溶液变得均匀后, 升温至 $0^\circ\text{C}$ , 进一步搅拌1小时。在得到的反应混合液中加入50ml甲醇, 在室温下反应2小时, 由此停止聚合。将该聚合停止后的反应溶液注入到大量的己烷中, 得到析出的白色沉淀物。然后, 对白色沉淀物的一部分进行取样(样品3)。

[0392] 对于上述样品1~3中的各聚合物, 进行NMR测定、DSC测定、GPC(凝胶渗透色谱)测定。然后, 基于该测定结果, 求出数均分子量(Mn)、PMMA/PnBA(聚甲基丙烯酸甲酯嵌段/聚丙烯酸正丁酯嵌段)比等, 结果确认了上述白色沉淀物为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段-聚丙烯酸正丁酯(PnBA)嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段的三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA-b-PMMA)。另外, 确认了三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA-b-PMMA, 以下, 称为三嵌段共聚物(1))的PMMA嵌段部的间规立构规整度为71%, 该嵌段部的玻璃化转变温度为 $113.7^\circ\text{C}$ , PnBA嵌段部的玻璃化转变温度为 $-46.8^\circ\text{C}$ , 共聚物整体的Mn为95936, 共聚物整体的Mw/Mn(分子量分布)为1.09, 各聚合物嵌段的比例为PMMA(11重量%)-PnBA(78重量%)-PMMA(11重量%)。

[0393] (合成例2)

[0394] 在用氩对内部进行了置换的内容积1000ml的烧瓶内, 加入干燥甲苯500ml、和作为聚合引发剂的双(五甲基环戊二烯基)钐·四氢呋喃络合物( $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})$ )0.75g的干燥甲苯溶液80ml, 制备混合溶液。对于该混合溶液, 在 $0^\circ\text{C}$ 下加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)6.0ml, 在 $0^\circ\text{C}$ 下搅拌30分钟。然后, 从体系中取样20ml的溶液(样品4)。上述MMA的聚合后, 将聚合反应体系冷却至 $-78^\circ\text{C}$ , 加入丙烯酸正丁酯(nBA)27.2ml和丙烯酸-2-乙基己酯(2EHA)22.1ml作为第二单体, 在 $-78^\circ\text{C}$ 下进行3小时搅拌。从体系中取样20ml的溶液(样品5)。上述nBA的聚合后, 在 $-78^\circ\text{C}$ 下向该聚合物体系添加6.0ml的MMA作为第三单体, 搅拌溶液。溶液变得均匀后, 升温至 $0^\circ\text{C}$ , 进一步搅拌1小时。在得到的反应混合液中加入甲醇50ml, 在室温下反应2小时, 由此停止聚合。将该聚合停止后的反应溶液注入到大量的己烷中, 得到析出的白色沉淀物。然后, 对白色沉淀物的一部分进行取样(样品6)。

[0395] 对于上述样品4~6中的各聚合物, 进行NMR测定、DSC测定、GPC(凝胶渗透色谱)测定。然后, 基于该测定结果, 求出数均分子量(Mn)、PMMA/PnBA/P2EHA(聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸正丁酯/聚丙烯酸-2-乙基己酯)比等, 结果确认了上述白色沉淀物为聚甲基丙烯酸甲

酯 (PMMA) 嵌段-聚丙烯酸正丁酯 (PnBA) /聚丙烯酸-2乙基己酯 (2EHA) 嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 嵌段的三嵌段共聚物 (PMMA-b-PnBA/2EHA-b-PMMA)。并且,确认了三嵌段共聚物 (PMMA-b-PnBA/2EHA-b-PMMA, 以下,称为三嵌段共聚物 (2)。) 的PMMA嵌段部的间规立构规整度为75%,该嵌段部的玻璃化转变温度为105.8℃,PnBA嵌段部的玻璃化转变温度为-53.6℃,共聚物整体的Mn为51370,共聚物整体的Mw/Mn(分子量分布)为1.15,各聚合物嵌段的比例为PMMA(10重量%)-PnBA(44重量%)/2EHA(36重量%)-PMMA(10重量%)。

[0396] <<其他粘合剂树脂>>

[0397] (合成例3)

[0398] 作为粘合剂树脂,使用通过以下合成得到的丙烯酸系无规共聚物。将丙烯酸正丁酯97.97质量份、丙烯酸2质量份和丙烯酸4-羟基丁酯0.03质量份供给至包含作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.2质量份的乙酸乙酯,在77℃下进行8小时溶液聚合,由此得到丙烯酸系无规共聚物。Mw为70万,Mw/Mn(分子量分布)为4.7。

[0399] <粘合剂树脂组合物的制备>

[0400] • 粘合剂组合物(1)

[0401] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌蒽烯酚醛系增粘树脂(Tamano1 T-803L,荒川化学工业株式会社,软化点150℃)50质量份后,添加乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接着,相对于上述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份,添加硅酮颗粒(1)30质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(1)。

[0402] • 粘合剂组合物(2)

[0403] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌蒽烯酚醛系增粘树脂(Tamano1 T-803L,荒川化学工业株式会社,软化点150℃)50质量份后,添加乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接下来,相对于上述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份,添加硅酮颗粒(2)30质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(2)。

[0404] • 粘合剂组合物(3)

[0405] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌蒽烯酚醛系增粘树脂(Tamano1 T-803L,荒川化学工业株式会社,软化点150℃)50质量份后,添加乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接下来,相对于上述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份,添加硅酮颗粒(3)30质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(3)。

[0406] • 粘合剂组合物(4)

[0407] 相对于上述合成例2中得到的三嵌段共聚物(2)100质量份,混合搅拌蒽烯酚醛系增粘树脂(Tamano1 T-803L,荒川化学工业株式会社,软化点150℃)50质量份后,添加乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(4)。接下来,相对于上述粘合剂树脂溶液(4)的固体成分100质量份,添加硅酮颗粒(1)30质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(4)。

[0408] • 粘合剂组合物(5)

[0409] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌蒽烯酚醛系

增粘树脂 (Tamanol T-803L, 荒川化学工业株式会社, 软化点150℃) 50质量份后, 添加乙酸乙酯, 由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接下来, 相对于上述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份, 添加丙烯酸颗粒(1) 30质量份和乙酸乙酯, 搅拌混合使其均匀, 由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(5)。

[0410] • 粘合剂组合物(6)

[0411] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1) 100质量份, 混合搅拌萘烯酚醛系增粘树脂 (Tamanol T-803L, 荒川化学工业株式会社, 软化点150℃) 50质量份后, 添加乙酸乙酯, 由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接下来, 相对于上述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份, 添加硅酮颗粒(3) 10质量份和乙酸乙酯, 搅拌混合使其均匀, 由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(6)。

[0412] • 粘合剂组合物(7)

[0413] 相对于上述合成例3中得到的丙烯酸系无规共聚物100质量份, 混合搅拌松香系增粘树脂 (Haritack PCJ, Harima化成株式会社, 软化点135℃) 5质量份、石油系增粘树脂 (FTR6125, 三井化学株式会社, 软化点125℃) 45质量份后, 添加乙酸乙酯, 由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(7)。接着, 相对于上述粘合剂树脂溶液(7)的固体成分100质量份, 添加硅酮颗粒(1) 30质量份和乙酸乙酯, 搅拌混合使其均匀, 由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(7)。

[0414] • 粘合剂组合物(8)

[0415] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1) 100质量份, 混合搅拌萘烯酚醛系增粘树脂 (Tamanol T-803L, 荒川化学工业株式会社, 软化点150℃) 50质量份后, 添加乙酸乙酯, 由此得到固体成分40质量%的粘合剂树脂溶液(8)。

[0416] “粘合带的制造”

[0417] (实施例1)

[0418] 利用涂抹器将上述粘合剂组合物(1)以干燥后的厚度成为50 $\mu\text{m}$ 的方式涂布于脱模衬垫 (FilmBina (フィルムバイナ) 75E-0010GT, 藤森工业株式会社制, 下同), 在80℃下干燥3分钟, 由此制作粘合层。接着, 对作为基材层的上述基材(1)的双面以润湿张力成为52mN/m的方式进行电晕处理后, 将上述粘合剂层贴合于双面, 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, 由此制造实施例1的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带, 将其结果示于表1。

[0419] (实施例2)

[0420] 在实施例1的粘合带的制造中, 将粘合剂层的厚度从50 $\mu\text{m}$ 变更为30 $\mu\text{m}$ , 除此以外, 利用与实施例1同样的方法, 制造实施例2的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带, 将其结果示于表1。

[0421] (实施例3)

[0422] 在实施例1的粘合带的制造中, 将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(2), 除此以外, 利用与实施例1同样的方法, 制造实施例3的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带, 将其结果示于表1。

[0423] (实施例4)

[0424] 在实施例1的粘合带的制造中, 将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(3), 除此

以外,利用与实施例1同样的方法,制造实施例4的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0425] (实施例5)

[0426] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(4),除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造实施例5的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0427] (实施例6)

[0428] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(5),除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造实施例6的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0429] (实施例7)

[0430] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(6),除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造实施例7的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0431] (实施例8)

[0432] 在实施例1的粘合带的制造中,将基材(1)变更为基材(2),除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造实施例8的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0433] (比较例1)

[0434] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(7),除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造比较例1的粘合带。用上述的方法评价得到的粘合带,将其结果示于表2。

[0435] (比较例2)

[0436] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂的厚度从50 $\mu\text{m}$ 变更为10 $\mu\text{m}$ ,除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造比较例2的粘合带。用上述的方法评价得到的粘合带,将其结果示于表2。

[0437] (比较例3)

[0438] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(8),除此以外,利用与实施例1同样的方法,制造比较例3的粘合带。用上述的方法评价得到的粘合带,将其结果示于表2。

[0439] [表1]

[0440]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
基材层	基材层中使用的树脂的种类	基材(1)	基材(1)	基材(1)	基材(1)	基材(1)	基材(1)	基材(1)	基材(2)
	50%模量	3	3	3	3	3	3	3	1
	断裂应力	80	80	80	80	80	80	80	10
	断裂伸长率	700	700	700	700	700	700	700	1200
粘合层	粘合层中使用的粘合剂树脂的种类	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(2)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)
	粘合层的平均厚度T	50	30	50	50	50	50	50	50
	种类	硅酮颗粒(1)	硅酮颗粒(1)	硅酮颗粒(2)	硅酮颗粒(3)	硅酮颗粒(1)	丙烯酸颗粒(1)	硅酮颗粒(3)	硅酮颗粒(1)
	填料颗粒量	30	30	30	30	30	30	30	30
	D50	30	30	5	12	30	10	12	30
	D50/T	0.6	1	0.1	0.24	0.6	0.2	0.24	0.6
评价结果	再剥离	☉	☉	○	☉	☉	○	○	☉
	高载荷保持力(5kg)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	剥离粘接力	17	14	20	20	19	19	23	17
	劈裂粘接力	120	90	130	125	100	90	140	120

[0441] [表2]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	
[0442] 基材层	基材层中使用的树脂的种类		-	基材(1)	基材(1)	
	50%模量		MPa	3	3	
	断裂应力		MPa	80	80	
	断裂伸长率		%	700	700	
[0442] 粘合层	粘合层中使用的粘合剂树脂的种类		-	无规共聚物	三嵌段共聚物(1)	
	粘合层的平均厚度T		$\mu\text{m}$	50	10	
	填料颗粒	种类	-	硅酮颗粒(1)	硅酮颗粒(1)	无
		量	质量份	30	30	-
		D50	$\mu\text{m}$	30	30	-
		D50/T	-	0.6	3	-
[0442] 评价结果	再剥离	初期	-	×	⊙	
	高载荷保持力(5kg)	初期	-	10分钟	30分钟	合格 120分钟<
	剥离粘接力	初期	N/20mm	13	4	19
	劈裂粘接力	初期	$\text{N}/\text{cm}^2$	40	30	125

[0443] 由表1、表2可知,实施例的粘合带虽然高载荷保持力、剥离粘接力、劈裂粘接力高,但再剥离性优异。特别是可知,D50/T越小,剥离粘接力、劈裂粘接力越优异。