



(21)申請案號：111116228 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08F220/10 (2006.01) C09J11/08 (2006.01)
 C09J123/10 (2006.01) C09J7/38 (2018.01)
 C09J133/06 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/30 日本 2021-077810
 2021/04/30 日本 2021-077811

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：緒方雄大 OGATA, YUDAI (JP)；辻渚 TSUJI, NAGISA (JP)；下地頭所彰
 SHIMOJITOSHO, AKIRA (JP)；篠原貴道 SHINOHARA, TAKAMICHI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

黏著帶

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種兼具優異之黏著力與保持力之黏著帶。本發明之黏著帶係具有黏著劑層者，上述黏著劑層於 23°C 及 100°C 之小角度 X 射線散射測定 (SAXS) 中，於散射向量 q 為 0.05 nm^{-1} 以上 1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰，且於測定頻率 1 Hz 藉由動態黏彈性測定所獲得之損耗正切 $\tan\delta$ 具有峰值，上述峰值中於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度為 45°C 以下。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 黏著帶

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於提供一種兼具優異之黏著力與保持力之黏著帶。本發明之黏著帶係具有黏著劑層者，上述黏著劑層於23°C及100°C之小角度X射線散射測定（SAXS）中，於散射向量 q 為 0.05 nm^{-1} 以上 1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰，且於測定頻率1 Hz藉由動態黏彈性測定所獲得之損耗正切 $\tan\delta$ 具有峰值，上述峰值中於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度為45°C以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 黏著帶

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種黏著帶。

【先前技術】

【0002】 在行動電話、行動資訊終端（Personal Digital Assistants，PDA）等可攜式電子機器中，為了組裝而使用黏著帶（例如，專利文獻1、2）。又，在將光學構件貼合之用途中，亦使用黏著帶（例如，專利文獻3）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻1]日本特開2009-242541號公報

[專利文獻2]日本特開2009-258274號公報

[專利文獻3]日本特開2012-214544號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 此類用於將構件固定之用途之黏著帶需要兼具耐剝離性（黏著力）與耐橫向偏移性（保持力）。為了提高黏著力，設計使其抵抗剝離應力而充分地拉伸、即提高黏著劑之柔軟性較為有效。另一方面，為了提高保持力，設計使其抵抗剪應力而不變形、即增加黏著劑之硬度較為有效。因此，黏著力與保持力存在取捨關係，故以較高水準兼具黏著力與保持力極為困難。

【0005】 本發明之目的在於提供一種兼具優異之黏著力與保持力之黏著帶。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明係一種黏著帶，其係具有黏著劑層者，上述黏著劑層於23°C及100°C之小角度X射線散射測定（SAXS）中，於散射向量 q 為 0.05 nm^{-1} 以上 1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰，且於測定頻率1 Hz藉由動態黏彈性測定所獲得之損耗正切 $\tan\delta$ 具有峰值，上述峰值中於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度為45°C以下。

以下，對本發明進行詳細說明。

【0007】 本發明之黏著帶係具有黏著劑層者，上述黏著劑層於23°C及100°C之小角度X射線散射測定（SAXS）中，於散射向量 q 為 0.05 nm^{-1} 以上 1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰。

上述SAXS係如下之分析手法，其測定將X射線照射至物質後散射之X射線中於散射角度 $2\theta < 10^\circ$ 之低角度區域內出現之散射X射線之強度，以數奈米級別對物質之結構資訊進行評價，該分析手法可獲知黏著劑分子之結構。散射向量 q 由 $4\pi\sin\theta/\lambda$ 表示。再者， λ 係入射之X射線之波長。關於在小角度X射線散射測定中於上述範圍內具有散射峰之黏著劑，其構築出具有疑似交聯點之相分離結構，該疑似交聯點係黏著劑之特定部位藉由相互作用凝聚而成。在維持疑似交聯點之狀態下，黏著劑分子不易移動，而有保持力優異之傾向。又，不僅於23°C在上述範圍內具有散射峰，於100°C亦在上述範圍內具有散射峰，藉此，即便於高溫下亦可兼具充分之保持力，且藉由滿足後述損耗正切 $\tan\delta$ 為峰值時所對應之溫度，即便於高溫下亦可兼具充分之黏著力與保持力。上述23°C及100°C之SAXS測定中之散射峰可根據構成黏著劑層之黏著劑之構成單體之種類或聚合比、分子量、後述之增黏樹脂之種類或摻含量等來進行調整。

再者，SAXS測定中之散射峰係指以散射向量 q 為X軸、以散射強度為Y軸所繪製之散射曲線中之波峰。

【0008】 上述SAXS可如下進行：將試樣貼附於厚度1 mm之試樣台而製成測定樣品，針對該測定樣品，使用X射線繞射裝置（例如，Rigaku公司製造之「SmartLab」或同等製品）等，於下述條件下進行測定。又，於100°C之SAXS測定中，將試樣貼附於厚度100 μm 之銅板上，並將其載置於加熱板（例如，MCA FACTORY公司製造之「PCC100G」或同等製品）進行加熱，在達到100°C之後，於100°C維持5分鐘之後再進行測定。

X射線源：CuK α （波長 λ ：0.154 nm）

管電壓：9 kW

光學系統：小角度散射

測定範圍：0.06~2°

測定步進：0.02°

掃描速度：1°/分鐘

【0009】 上述黏著劑層較佳為於150°C之小角度X射線散射測定（SAXS）中，於散射向量 q 為0.05 nm^{-1} 以上1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰。

黏著劑層於150°C亦在上述範圍內具有散射峰，藉此，即便於更高溫度下，亦可兼具黏著力與保持力。再者，關於上述150°C之SAXS測定，除將加熱溫度設為150°C以外，可利用與上述100°C之SAXS測定相同之方法來進行測定。

【0010】 此處，於圖1中示出表示對本發明之黏著帶之黏著劑層進行SAXS測定所得之結果之一例的圖表。如圖1所示，黏著劑層具有散射峰，當該峰值存在於0.05 nm^{-1} 以上1.0 nm^{-1} 以下之範圍內時，黏著劑具備具有疑似交聯點之結構，因此可兼具黏著力與保持力。

再者，圖1中，於每個測定溫度下將散射強度偏移（offset）100倍來表示。

又，圖1中，於23°C、100°C及150°C可觀察到散射峰，於200°C未觀察到散射峰。

【0011】 上述黏著劑層中，於測定頻率1 Hz藉由動態黏彈性測定所獲得之損耗正切 $\tan\delta$ 具有峰值，上述峰值中於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度為45°C以下。損耗正切 $\tan\delta$ 為峰值時所對應之溫度相當於黏著劑層之玻璃轉移溫度。

藉由使黏著劑層之損耗正切具有峰值，且使於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度為45°C以下，使得黏著劑分子容易移動，因此可表現出充分之黏著力。

本發明之黏著帶可兼具優異之黏著力與保持力之理由雖未完全釐清，但考慮可能為以下機制。

關於具有上述特定之散射峰且滿足上述損耗正切 $\tan\delta$ 為峰值時所對應之溫度的黏著劑，由於具有黏著劑之特定部位藉由相互作用凝聚而成之疑似交聯點，因此保持力優異。另一方面，於使黏著帶剝離時等產生變形或較大應變之情形時，成為疑似交聯點斷開之狀態，黏著劑分子容易移動，因此黏著力優異。因此，可兼具黏著力與保持力。上述黏著劑層之損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度較佳為42°C以下，更佳為35°C以下，進而較佳為25°C以下。

上述黏著劑層之損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度之下限值並無特別限定，較佳為-30°C以上，更佳為0°C以上。

【0012】 再者，上述黏著劑層之損耗正切可利用以下方法進行測定。

製作僅由黏著劑層所構成之測定樣品。針對所獲得之測定樣品，使用黏彈性譜儀（例如，日本IT計測控制公司製造之DVA-200或其同等製品）等動態黏彈性測定裝置，於低速升溫剪切變形模式之5°C/分鐘、測定頻率1 Hz之條件下，測定-50°C～200°C之動態黏彈性譜。根據所獲得之動態黏彈性譜算出損耗正切。

【0013】 上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度可根據構成黏著劑之單體之種類或其聚合比、單體排列、分子量、後述之增黏樹脂之種類或摻含量等來進行調整，更加具體而言，例如，於上述黏著劑中，若增加源自製作

均聚物時玻璃轉移溫度較高之單體之構成單位之量，則峰值溫度變高，若增加源自玻璃轉移溫度較低之單體之構成單位之量，則可降低峰值溫度。

又，作為滿足上述23°C及100°C之SAXS測定中之散射峰、與上述損耗正切為峰值時所對應之溫度這兩者的方法，只要使用具有能夠形成微相分離結構之構成之黏著劑，並且使構成微相分離結構之相之玻璃轉移溫度為上述損耗正切為峰值時所對應之溫度以下即可，更加具體而言，較佳為使用以下之丙烯酸系共聚物，該丙烯酸系共聚物具有：源自後述之(甲基)丙烯酸烷基酯之結構、與源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構。

【0014】 上述黏著劑層之凝膠分率較佳為未達50%。

藉由使上述黏著劑層之凝膠分率未達50%，即，使上述黏著劑之交聯比率較低，使得黏著劑之分子容易延伸，因此能夠進一步提高黏著力。

上述黏著劑層之凝膠分率更佳為30%以下，進而較佳為15%以下。上述黏著劑層之凝膠分率之下限並無特別限定，例如為0%。

【0015】 上述黏著劑層之凝膠分率可利用以下方法來進行測定。

首先，刮取黏著劑層之黏著劑0.1 g並使其浸漬於乙酸乙酯50 ml中，藉由振動機於溫度23°C、200 rpm之條件下振動24小時。振動後，使用金屬絲網（網眼#200目），將乙酸乙酯、與吸收乙酸乙酯而膨潤之黏著劑分離。使分離後之黏著劑於110°C之條件下乾燥1小時。乾燥後，測定包含金屬絲網之黏著劑重量，並使用下述式（1）算出凝膠分率。

$$\text{凝膠分率 (\%)} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_0 \quad (1)$$

（ W_0 ：初始黏著劑重量、 W_1 ：乾燥後包含金屬絲網之黏著劑重量、 W_2 ：金屬絲網之初始重量）

【0016】 上述黏著劑層之厚度並無特別限定，較佳為5 μm以上，更佳為10 μm以上，進而較佳為15 μm以上，且較佳為200 μm以下，更佳為150 μm以下，進

而較佳為100 μm 以下。若上述黏著劑層之厚度處於該範圍內，則可製成黏著力、保持力及操作性優異之黏著帶。

【0017】 關於構成上述黏著劑層之黏著劑，只要在上述SAXS測定中於上述散射向量 q 之範圍內具有峰值，且滿足上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度即可，並無特別限定。其中，基於容易滿足該等條件之方面而言，上述黏著劑較佳為含有丙烯酸系共聚物。上述黏著劑層較佳為上述丙烯酸系共聚物為聚合物成分中之主成分（即，聚合物成分中含量超過50重量%之成分）。

【0018】 上述丙烯酸系共聚物更佳為具有：源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構、與源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構。

上述丙烯酸系共聚物具有以下結構：烯烴系聚合物部位藉由相互作用凝聚而形成疑似交聯點。藉由採用此類結構，使得上述丙烯酸系共聚物在應變較小時，如經交聯之黏著劑般堅固，顯示出保持力較高之性質。另一方面，當應變變大時，上述疑似交聯點斷開，上述丙烯酸系共聚物之分子延伸，因此顯示出柔軟性較高之黏著劑之性質。即，藉由使用上述丙烯酸系共聚物作為構成上述黏著劑層之黏著劑，能夠容易地滿足上述SAXS測定中之峰值之位置、與上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度。再者，此處，所謂(甲基)丙烯酸，係指丙烯酸或甲基丙烯酸。

【0019】 上述(甲基)丙烯酸烷基酯並無特別限定，例如可例舉具有直鏈狀或支鏈狀之碳數1~24之烷基之丙烯酸烷基酯。具體而言，可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸異己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸異庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲

基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯等。該等丙烯酸烷基酯可根據作為丙烯酸系共聚物之原料的上述於末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物或其他單體之種類、及所摻合之添加劑，以滿足上述 SAXS 測定中之峰值之位置、與上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度的方式適當地進行選擇。例如，於上述丙烯酸烷基酯之情形時，若烷基之碳數為 8 以下，則隨著碳數增多，玻璃轉移溫度會下降，而若烷基之碳數為 9 以上，則隨著碳數增多，有玻璃轉移溫度上升之傾向。其中，基於容易滿足上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度之方面而言，較佳為烷基之碳數為 4~8 之丙烯酸烷基酯，更佳為丙烯酸丁酯。再者，該等(甲基)丙烯酸烷基酯可單獨地使用，亦可併用 2 種以上。

【0020】 上述丙烯酸系共聚物較佳為含有 50 重量%以上 95 重量%以下之上述源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構。

藉由使上述丙烯酸系共聚物中之上述源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構之含量處於上述範圍內，能夠容易地滿足上述 SAXS 測定中之峰值之位置、與上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度。

上述丙烯酸系共聚物中之上述源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構之含量更佳為 60 重量%以上，進而較佳為 70 重量%以上，且更佳為 90 重量%以下，進而較佳為 85 重量%以下。

【0021】 上述於末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物可於單末端具有聚合性不飽和雙鍵，亦可於兩末端具有聚合性不飽和雙鍵。其中，基於不易在分子內引起化學交聯之方面而言，較佳為於單末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物。作為上述聚合性不飽和雙鍵，例如可例舉：(甲基)丙烯醯基、或

乙醯基、苯乙烯基等。其中，基於與(甲基)丙烯酸烷基酯之共聚合性優異之方面而言，較佳為(甲基)丙烯醯基。

作為上述烯烴系聚合物，可例舉：乙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙炔聚合物、丙烯聚合物、丁烯聚合物等。

作為上述於單末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物，具體而言，可例舉：於單末端具有(甲基)丙烯醯基之乙烯巨單體、於單末端具有(甲基)丙烯醯基之丙烯巨單體、於單末端具有(甲基)丙烯醯基之乙烯-丁烯巨單體、於單末端具有(甲基)丙烯醯基之乙烯-丙烯巨單體等。其中，基於容易滿足上述SAXS測定中之峰值之位置、與上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度之方面而言，較佳為於單末端具有(甲基)丙烯醯基之乙烯-丁烯巨單體、於單末端具有(甲基)丙烯醯基之乙烯-丙烯巨單體。再者，該等在末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物可單獨地使用，亦可併用2種以上。又，此處，所謂巨單體，係指重量平均分子量1000~100000左右之具有能夠聚合之官能基之單體。

【0022】 上述丙烯酸系共聚物較佳為含有5重量%以上30重量%以下之源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構。

藉由使上述丙烯酸系共聚物中之上述源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構的含量為5重量%以上，可形成適當數量之疑似交聯點，可更加容易地兼具黏著力與保持力。又，藉由使上述源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構的含量為30重量%以下，能夠進一步抑制凝聚破壞。

上述丙烯酸系共聚物中之上述源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構的含量更佳為8重量%以上，進而較佳為10重量%以上，且更佳為27重量%以下，進而較佳為25重量%以下。

【0023】 上述丙烯酸系共聚物中，源自含有2個以上聚合性不飽和雙鍵之單體之結構的含量較佳為0.1重量%以下。如上所述，藉由使上述烯烴系聚合物

部位形成疑似交聯點，上述丙烯酸系共聚物於應變較小時，顯示出如具有交聯結構之黏著劑之性質，另一方面，於應變較大時，疑似交聯點斷開，而顯示出如不具有交聯結構之黏著劑之性質。據此，藉由減少容易構築出化學交聯結構之源自含有2個以上聚合性不飽和雙鍵之單體之結構之含量，於應變較大時，能夠更加容易地使上述丙烯酸系共聚物分子延伸，能夠進一步提高黏著力。上述源自含有2個以上聚合性不飽和雙鍵之單體之結構的含量更佳為0%。

【0024】 上述丙烯酸系共聚物較佳為具有源自含極性基之單體之結構。

藉由使上述丙烯酸系共聚物具有源自含極性基之單體之結構，使得極性基彼此相互作用，因此能夠進一步提高黏著力與保持力。作為上述含極性基之單體，例如可例舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯基乙酸、(甲基)丙烯酸酯基丙酸、(甲基)丙烯酸酯基丁酸、(甲基)丙烯酸酯基戊酸、丁烯酸等不飽和一元羧酸、馬來酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、伊康酸、N-乙基-2-吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸酯基嗎啉、(甲基)丙烯酸酯基胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸酯基胺、N-異丙基(甲基)丙烯酸酯基胺、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯等。其中，基於能夠進一步提高黏著力與保持力之方面而言，上述含極性基之單體較佳為具有羧基。再者，該等含極性基之單體可單獨地使用，亦可併用2種以上。

【0025】 上述丙烯酸系共聚物較佳為含有0.1重量%以上10重量%以下之上述源自含極性基之單體之結構。

藉由使上述丙烯酸系共聚物中之上述源自含極性基之單體之結構的含量為0.1重量%以上，能夠進一步提高極性基間之相互作用，藉由使上述丙烯酸系共聚物中之上述源自含極性基之單體之結構的含量為10重量%以下，使得丙烯酸系共聚物不會過硬，能夠進一步提高黏著力。

上述丙烯酸系共聚物中之上述源自含極性基之單體之結構的含量更佳為1重量%以上，進而較佳為3重量%以上，且更佳為8重量%以下，進而較佳為6重量

%以下。

【0026】 上述丙烯酸系共聚物之重量平均分子量較佳為20萬以上200萬以下。

藉由使上述丙烯酸系共聚物之重量平均分子量為20萬以上，能夠進一步提高凝聚力，藉由使上述丙烯酸系共聚物之重量平均分子量為200萬以下，能夠進一步抑制黏著力之下降。上述丙烯酸系共聚物之重量平均分子量更佳為50萬以上，且更佳為150萬以下。再者，上述重量平均分子量例如可利用GPC法，按照聚苯乙烯標準來求出。具體而言，例如可使用Waters公司製造之「2690 Separations Module」作為測定機器，使用昭和電工公司製造之「GPC KF-806L」作為管柱，使用乙酸乙酯作為溶劑，於樣品流量1 ml/min、管柱溫度40°C之條件下進行測定。

【0027】 上述丙烯酸系共聚物之分子量分佈 (Mw/Mn) 較佳為1.0以上6.0以下。

藉由使上述丙烯酸系共聚物之分子量分佈處於上述範圍內，能夠容易地滿足上述SAXS測定中之峰值之位置、與上述損耗正切於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度。上述丙烯酸系共聚物之分子量分佈更佳為1.5以上，且更佳為4.5以下。

【0028】 上述黏著劑層較佳為含有羥值為15 mgKOH/g以上之高羥值增黏樹脂。

具有上述範圍之羥值之增黏樹脂由於極性較高，因此不易與極性較低之烯烴系聚合物部位相容。其結果為，能夠在不阻礙極性較低之烯烴系聚合物部位藉由相互作用而形成疑似交聯點之情況下，進一步提高黏著力。

上述高羥值增黏樹脂之羥值更佳為30 mgKOH/g以上，且較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為150 mgKOH/g以下。作為上述高羥值增黏樹脂，例如可例舉：萜酚樹脂、聚合松香酯等。

【0029】 上述黏著劑層中，相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，較佳

為含有1重量份以上40重量份以下之上述高羥值增黏樹脂。上述高羥值增黏樹脂之含量更佳為20重量份以上，且更佳為35重量份以下。

【0030】 上述黏著劑層中，相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，羥值未達15 mgKOH/g之低羥值增黏樹脂之含量較佳為5重量份以下。

羥值未達15 mgKOH/g之增黏樹脂由於極性較低，因此容易與源自上述烯烴系聚合物之構成單位相容。藉由使上述低羥值增黏樹脂為上述含量，可避免阻礙源自上述烯烴系聚合物之構成單位彼此相互作用而形成疑似交聯點。其結果為，可製成保持力更加優異之黏著帶。相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，羥值未達15 mgKOH/g之低羥值增黏樹脂之含量更佳為0重量份。

【0031】 如上所述，基於提高保持力之觀點而言，較佳為儘可能不使用上述低羥值增黏樹脂。然而，基於進一步提高初始之黏著力之觀點而言，上述黏著劑層中，上述羥值未達15 mgKOH/g之低羥值增黏樹脂之含量較佳為相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份而言為5重量份以上70重量份以下，進而較佳為與上述高羥值增黏樹脂併用。

藉由使用上述低羥值增黏樹脂使得初始黏著力提高之理由雖未完全釐清，但考慮可能為以下機制。上述羥值未達15 mgKOH/g之增黏樹脂由於極性較低，故容易與源自上述烯烴系聚合物之構成單位相容。因此，認為上述低羥值增黏樹脂與疑似交聯點相容，使得疑似交聯點適度地柔軟化，而使黏著力提高。又，認為即便於上述低羥值增黏樹脂之含量較多之情形時，亦可藉由併用上述高羥值增黏樹脂，來減少保持力之下降，能夠提高初始黏著力並且確保保持力。

上述低羥值增黏樹脂之含量更佳為多於5重量份，且更佳為60重量份以下，進而較佳為10重量份以上，且進而較佳為50重量份以下，進而更佳為20重量份以上，進一步較佳為30重量份以上，更進一步較佳為40重量份以上。

作為上述低羥值增黏樹脂，例如可例舉：萜烯樹脂、石油樹脂等。

【0032】 上述黏著劑層亦可視需要含有先前公知之微粒子及添加劑，如：無機微粒子、導電微粒子、抗氧化劑、發泡劑、有機填充劑、無機填充劑等。

【0033】 本發明之黏著帶可為不具有基材之無支撐類型，亦可為於基材上形成有黏著劑層之有支撐類型。

上述基材並無特別限定，例如可例舉由丙烯酸、烯烴、聚碳酸酯、氯乙烯、ABS、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、尼龍、胺酯（urethane）、聚醯亞胺等樹脂所構成之片材、具有網狀結構之片材、開孔片材等。

【0034】 上述基材之厚度並無特別限定，較佳為5 μm 以上200 μm 以下。若上述基材之厚度處於該範圍內，則可製成具有適度之塑性且操作性優異之黏著帶。上述基材之厚度更佳為10 μm 以上150 μm 以下。

【0035】 製造本發明之黏著帶之方法並無特別限定，可使用先前公知之方法。例如，首先使上述(甲基)丙烯酸烷基酯、上述末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物、及視需要之其他單體根據慣例共聚合而獲得丙烯酸系共聚物。接著，將摻合有所獲得之丙烯酸系共聚物、與視需要之增黏樹脂、及其他添加劑的黏著劑溶液塗佈於經實施脫模處理之膜上，並使其乾燥，藉此可製造本發明之黏著帶。又，還可將利用上述方法所製得之黏著帶作為黏著劑層，與基材貼合，藉此製得有支撐類型之黏著帶。

[發明之效果]

【0036】 根據本發明，可提供一種兼具優異之黏著力與保持力之黏著帶。

【圖式簡單說明】

【0037】

[圖1]係表示對本發明之黏著帶之黏著劑層進行SAXS測定所得之結果之一例的圖。

[圖2]係示意性地表示黏著帶之保持力評價方法之圖。

【實施方式】

【0038】 以下，舉出實施例，對本發明之態樣進行更加詳細之說明，但本發明並非僅限定於該等實施例。

【0039】 (丙烯酸系共聚物1之製造)

準備具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應器。於該反應器內加入丙烯酸丁酯91重量份、丙烯酸6重量份、乙烯-丁烯巨單體3重量份、月桂硫醇0.01重量份、及乙酸乙酯80重量份之後，對反應器進行加熱而開始進行回流。接著，於上述反應器內添加1,1-雙(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷0.01重量份作為聚合起始劑，並於回流下開始進行聚合。接著，自聚合開始起1小時後及2小時後，分別添加1,1-雙(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷0.01重量份，進而，自聚合開始起4小時後，添加0.05重量份之過氧化特戊酸第三己酯，繼續進行聚合反應。然後，自聚合開始起8小時後，獲得固形物成分55重量%、重量平均分子量70萬、分子量分佈(Mw/Mn) 3.5之含官能基之丙烯酸系共聚物1之乙酸乙酯溶液。再者，重量平均分子量及分子量分佈係使用2690 Separations Module (Waters公司製造)作為測定機器，使用GPC KF-806L (昭和電工公司製造)作為管柱，使用乙酸乙酯作為溶劑，於樣品流量1 ml/min、管柱溫度40°C之條件下進行測定。

【0040】 (丙烯酸系共聚物2~19之製造)

如表1、2所示設定原料之種類與組成，除此以外，與丙烯酸系共聚物1之製造同樣地進行操作，獲得丙烯酸系共聚物2~19之乙酸乙酯溶液。再者，各巨單體之詳情如下所述。

乙烯-丁烯巨單體：單末端具有甲基丙烯醯基之烯烴系聚合物、KRATON POLYMERS Japan公司製造、HPVM-L1253、重量平均分子量7000、玻璃轉移溫

度-68°C

甲基丙烯酸甲酯巨單體：單末端具有甲基丙烯醯基之丙烯酸系聚合物、東亞合成公司製造、AA-6、重量平均分子量11600、玻璃轉移溫度100°C

乙二醇巨單體：單末端具有甲基丙烯醯基之氧伸烷基系聚合物、日油公司製造、PME-4000、重量平均分子量4000、玻璃轉移溫度-65°C

【0041】 [表1]

丙烯酸系共聚物		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成 [重量%]	丙烯酸丁酯	91.0	89.0	74.0	64.0	54.0	80.0	74.0	79.9	70.0	68.0
	丙烯酸-2-乙基己酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	丙烯酸乙酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	丙烯酸	6	6	6	6	6	0	0	0.1	10	12
	丙烯酸-4-羥基丁酯	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0
	乙烯-丁烯巨單體	3	5	20	30	40	20	20	20	20	20
	甲基丙烯酸甲酯巨單體	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	乙二醇巨單體	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
分子量	Mw[萬]	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
分子量分佈	Mw/Mn	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

【0042】 [表2]

丙烯酸系共聚物		11	12	13	14	15	16	17	18	19
組成 [重量%]	丙烯酸丁酯	74.0	74.0	74.0	0	37.0	94.0	74.0	74.0	0.0
	丙烯酸-2-乙基己酯	0	0	0	74.0	37.0	0	0	0	0
	丙烯酸乙酯	0	0	0	0	0	0.0	0	0	74.0
	丙烯酸	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	丙烯酸-4-羥基丁酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	乙烯-丁烯巨單體	20	20	20	20	20	0	0	0	20
	甲基丙烯酸甲酯巨單體	0	0	0	0	0	0	20	0	0
	乙二醇巨單體	0	0	0	0	0	0	0	20	0
分子量	Mw[萬]	15	30	150	70	70	70	70	30	70
分子量分佈	Mw/Mn	2.7	3.5	4.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

【0043】 （實施例1）

相對於丙烯酸系共聚物1之乙酸乙酯溶液之固形物成分100重量份，加入30重量份之YS POLYSTER G150作為增黏樹脂，並加以混合，從而獲得黏著劑溶液。

利用刮刀將所獲得之黏著劑溶液以乾燥皮膜之厚度為40 μm 之方式塗佈於單面經實施脫模處理之50 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯（PET）膜之脫模處理面上，並於110°C加熱5分鐘而使塗佈溶液乾燥，從而獲得黏著帶。再者，增黏樹脂之詳情如下所述。

YS POLYSTER G150：萘酚樹脂、Yasuhara Chemical公司製造、經值140 mgKOH/g

【0044】 （實施例2~30、比較例1~4）

如表3、4所示摻合黏著劑溶液，除此以外，與實施例1同樣地進行操作，從而獲得黏著帶。再者，增黏樹脂及交聯劑之詳情如下所述。

YS POLYSTER U115：萘酚樹脂、Yasuhara Chemical公司製造、經值20 mgKOH/g

YS POLYSTER K125：萘酚樹脂、Yasuhara Chemical公司製造、經值200 mgKOH/g

Arkon P140：氫化石油樹脂、荒川化學公司製造、經值0 mgKOH/g

YS RESIN PX800：萘烯樹脂、Yasuhara Chemical公司製造、經值0 mgKOH/g

Coronate L-45：異氰酸酯系交聯劑、東曹公司製造

【0045】 <物性>

針對實施例及比較例中所獲得之黏著帶，進行以下測定。將結果示於表3、4中。

【0046】 （損耗正切之測定）

首先，利用上述方法，製作僅由黏著劑層所構成之測定樣品。針對所獲得之測定樣品，使用黏彈性譜儀（日本IT計測控制公司製造、DVA-200），於低速升溫剪切變形模式之 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、 1 Hz 之條件下，測定 $-50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之動態黏彈性譜，並根據所獲得之動態黏彈性譜獲得損耗正切（ $\tan\delta$ ）為峰值時所對應之溫度。

【0047】（SAXS測定）

首先，利用上述方法，僅製作黏著劑層，將其貼附於厚度 1 mm 之試樣台而製作測定樣品。針對所獲得之測定樣品，使用X射線繞射裝置（SmartLab、Rigaku公司製造）等，於下述條件下進行SAXS測定，藉此獲得 23°C 之散射向量 q 。

接著，將另一黏著劑層貼附於厚度 $100\ \mu\text{m}$ 之銅板而製作測定樣品。將所獲得之測定樣品載置於加熱板（PCC100G、MCA FACTORY公司製造）進行加熱，在達到 100°C 或 150°C 後經過5分鐘後，於下述條件下進行SAXS測定，藉此獲得 100°C 、 150°C 之散射向量。將所獲得之散射向量之散射峰存在於 $0.05\ \text{nm}^{-1}$ 以上 $1.0\ \text{nm}^{-1}$ 以下之範圍內之情形記為「○」，將不存在之情形記為「-」，將其結果示於表3、4。再者，關於實施例19，將SAXS測定之結果示於圖1中。

X射線源： $\text{CuK}\alpha$ （波長 λ ： $0.154\ \text{nm}$ ）

管電壓： $9\ \text{kW}$

光學系統：小角度散射

測定範圍： $0.06\sim 2^{\circ}$

測定步進： 0.02°

掃描速度： $1^{\circ}/\text{分鐘}$

【0048】（凝膠分率之測定）

首先，刮取黏著劑層之黏著劑 $0.1\ \text{g}$ 並使其浸漬於乙酸乙酯 $50\ \text{ml}$ 中，藉由振動機於溫度 23°C 、 $200\ \text{rpm}$ 之條件下振動24小時。

振動後，使用金屬絲網（網眼#200目），將乙酸乙酯、與吸收乙酸乙酯而膨

潤之黏著劑分離。使分離後之黏著劑於110°C之條件下乾燥1小時。乾燥後，測定包含金屬絲網之黏著劑重量，並使用下述式（1）算出凝膠分率。

$$\text{凝膠分率 (\%)} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_0 \quad (1)$$

（ W_0 ：初始黏著劑重量、 W_1 ：乾燥後之包含金屬絲網之黏著劑重量、 W_2 ：金屬絲網之初始重量）

<評價>

針對實施例及比較例中所獲得之黏著帶，進行以下評價。將結果示於表3、4。

【0049】 （黏著力之評價）

將黏著帶裁剪為25 mm寬而製作試片。接著，將所獲得之試片貼合於SUS板，並藉由使1 kg橡膠輥來回1次而進行壓接，從而製得測定樣品。其後，於23°C固化24小時，針對所獲得之測定樣品，依據JIS Z 0237:2009，於拉伸速度300 mm/min之條件下進行180°剝離試驗，測定23°C之黏著力（N/25 mm），並根據下述基準對黏著力進行評價。

◎：45 N/25 mm以上

○：30 N/25 mm以上且未達45 N/25 mm

△：20 N/25 mm以上且未達30 N/25 mm

×：未達20 N/25 mm

【0050】 （保持力之評價）

針對所獲得之黏著帶，使用圖2所示之剪切蠕變測定裝置（ASAHI SEIKO公司製造、NST1），利用以下方法來測定保持力。

首先，將所獲得之黏著帶之一面之脫模膜剝離，將經實施電暈處理之聚對苯二甲酸乙二酯（PET）膜貼附於露出之黏著劑層之後，切割為寬1 cm×長12 cm，從而製得試片5。將裝置之調溫器4設定為60°C，於設定溫度下放置至穩定為止。

再者，調溫器4係組合以下裝置來使用。

溫度調節器SA100、型號：SA100FK08-MN-4 NN-NN、TAKAGI製作所公司
製造

銅製水冷帕爾帖單元（peltier unit）、型號：PU-50W、TAKAGI製作所公司
製造

EYELA冷卻水循環裝置COOLACE、型號：CCA1111型、EYELA公司製造

【0051】 接著，將試片5之另一脫模膜自端部剝離去除3 cm左右，將露出之黏著劑層以接著面積為1 cm×1 cm之方式貼附於被黏著體3（JIS Z 0237標準不鏽鋼）。將端面經實施鏡面處理之石英製之塊體2（石英玻璃經實施鉻蒸鍍而成者）載置於貼附面上，並將試片5安裝於與50 g之砝碼6相連之線上。於該狀態下放置，恆溫化5分鐘。5分鐘後，操作與裝置連接之PC來開始增加負重，對試片5施加水平方向上之剪切負載，持續3分鐘。此處，使用雷射干涉儀1（SI-F10、基恩斯公司製造），以試片上之鏡面處理石英塊2之移動量之方式檢測出伴隨黏著劑變形而產生之偏移位移量，並根據下述基準對保持力進行評價。

◎：10 μm以下

○：大於10 μm且為50 μm以下

△：大於50 μm且為100 μm以下

×：大於100 μm

【0052】 [表3]

			實施例																
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
黏著劑 層組成	丙烯酸系 共聚物	種類	-	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
		摻含量	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	增黏樹脂	YS POLYSTER U115	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		YS POLYSTER G150	重量份	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		YS POLYSTER K125	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	交聯劑	Arkon P140	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coronate L-45		重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
物性	tanδ 峰值溫度 1		℃	19	19	20	30	31	3	22	5	35	41	20	20	20	30	23	
	tanδ 峰值溫度 2		℃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	散射向量 q 之散射峰 (23℃)			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	散射向量 q 之散射峰 (100℃)			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	散射向量 q 之散射峰 (150℃)			-	○	○	○	-	-	○	○	○	○	-	○	○	-	○	
	凝膠分率		%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
評價	黏著力			○	○	◎	○	○	△	○	○	○	△	◎	◎	◎	△	◎	
	保持力			△	○	◎	○	△	○	○	○	◎	◎	△	○	◎	△	○	

【0053】 [表4]

				實施例														比較例				
				16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	1	2	3	4
黏著劑 層組成	丙烯酸系 共聚物	種類	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	16	17	18	19
		摻合量	重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	增黏樹脂	YS POLYSTER U115	重量份	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		YS POLYSTER G150	重量份	-	-	-	1	40	50	-	30	30	30	30	-	20	20	20	30	30	30	30
		YS POLYSTER K125	重量份	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Arkon P140	重量份	-	-	-	-	-	-	30	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	YS RESIN PX800	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	10	60	70	-	-	-	-	
交聯劑	Coronate L-45	重量份	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.5	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-		
物性	tanδ 峰值溫度 1		°C	-16	12	20	-14	32	42	-12	25	20	20	20	-8	13	25	34	23	25	17	52
	tanδ 峰值溫度 2		°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	-	-
	散射向量 q 之散射峰 (23°C)			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○
	散射向量 q 之散射峰 (100°C)			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	-	○
	散射向量 q 之散射峰 (150°C)			○	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	○	-	-
凝膠分率		%	0	0	0	0	0	0	0	0	20	40	55.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	
評價	黏著力			○	◎	◎	◎	◎	△	○	○	△	△	△	○	◎	◎	○	○	×	○	×
	保持力			◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	△	△	△	△	×	○	×	○

[產業上之可利用性]

【0054】 根據本發明，可提供一種兼具優異之黏著力與保持力之黏著帶。

【符號說明】

【0055】

- 1:雷射干涉儀
- 2:鏡面處理石英塊
- 3:被黏著體（JIS Z 0237標準不鏽鋼）
- 4:調溫器
- 5:試片（雙面黏著帶）
- 6:砝碼
- 7:黏著劑層
- 8:殘存脫模膜面
- 9:電暈處理PET膜面
- 10:鏡面處理面

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種黏著帶，其係具有黏著劑層者，上述黏著劑層於23°C及100°C之小角度X射線散射測定（SAXS）中，於散射向量 q 為 0.05 nm^{-1} 以上 1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰，且

於測定頻率1 Hz藉由動態黏彈性測定所獲得之損耗正切 $\tan\delta$ 具有峰值，上述峰值中於最高溫觀測到之峰值所對應之溫度為45°C以下。

【請求項2】如請求項1之黏著帶，其中，上述黏著劑層於150°C之小角度X射線散射測定（SAXS）中，於散射向量 q 為 0.05 nm^{-1} 以上 1.0 nm^{-1} 以下之範圍內具有散射峰。

【請求項3】如請求項1或2之黏著帶，其中，上述黏著劑層含有丙烯酸系共聚物。

【請求項4】如請求項3之黏著帶，其中，上述丙烯酸系共聚物具有：源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構、與源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構。

【請求項5】如請求項3或4之黏著帶，其中，上述丙烯酸系共聚物具有源自含極性基之單體之結構。

【請求項6】如請求項5之黏著帶，其中，上述含極性基之單體具有羧基。

【請求項7】如請求項5或6之黏著帶，其中，上述丙烯酸系共聚物含有0.1重量%以上10重量%之上述源自含極性基之單體之結構。

【請求項8】如請求項3至7中任一項之黏著帶，其中，上述丙烯酸系共聚物之重量平均分子量為20萬以上200萬以下。

【請求項9】如請求項3至8中任一項之黏著帶，其中，上述丙烯酸系共聚物含有5重量%以上30重量%以下之源自末端具有聚合性不飽和雙鍵之烯烴系聚合物之結構。

【請求項10】如請求項3至9中任一項之黏著帶，其中，上述黏著劑層含有經值為15 mgKOH/g以上之高經值增黏樹脂。

【請求項11】如請求項10之黏著帶，其中，相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，含有1重量份以上40重量份以下之上述高經值增黏樹脂。

【請求項12】如請求項3至11中任一項之黏著帶，其中，於上述黏著劑層中，相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，經值未達15 mgKOH/g之低經值增黏樹脂之含量為5重量份以下。

【請求項13】如請求項3至11中任一項之黏著帶，其中，於上述黏著劑層中，相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，經值未達15 mgKOH/g之低經值增黏樹脂之含量為10重量份以上60重量份以下。

【請求項14】如請求項13之黏著帶，其中，相對於上述丙烯酸系共聚物100重量份，含有1重量份以上40重量份以下之上述高經值增黏樹脂。

【請求項15】如請求項1至14中任一項之黏著帶，其中，上述黏著劑層之凝膠分率未達50%。

(發明圖式)

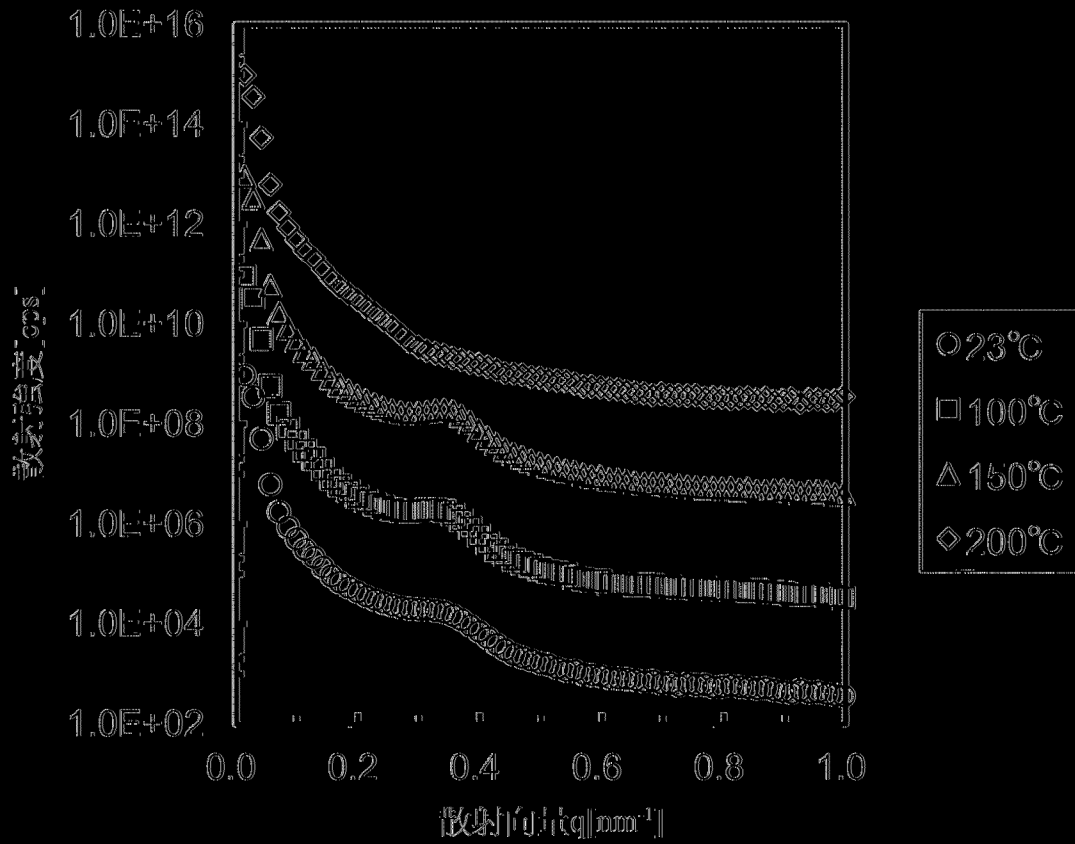


圖1

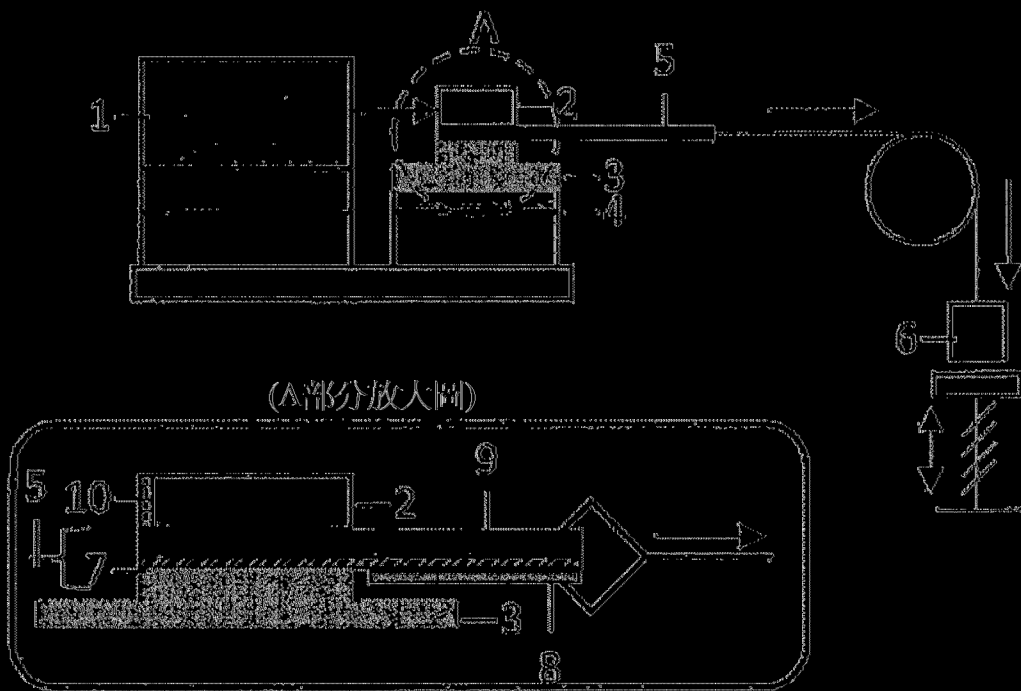


圖2