



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108368405 B

(45)授权公告日 2019.07.12

(21)申请号 201780004545.1

(22)申请日 2017.11.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108368405 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(30)优先权数据  
2016-226288 2016.11.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.06.11

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/041673 2017.11.20

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02018/092904 JA 2018.05.24

(73)专利权人 日东电工株式会社  
地址 日本大阪府

(72)发明人 家田博基 铃木立也 古田宪司  
渡边南 仲野武史 佐佐木翔悟

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.  
C09J 133/00(2006.01)  
C09J 201/00(2006.01)  
C09J 11/08(2006.01)  
C09J 7/10(2018.01)

(56)对比文件  
CN 105555895 A, 2016.05.04,  
CN 102911610 A, 2013.02.06,  
CN 105602463 A, 2016.05.25,  
WO 2015190441 A1, 2015.12.17,

审查员 周文

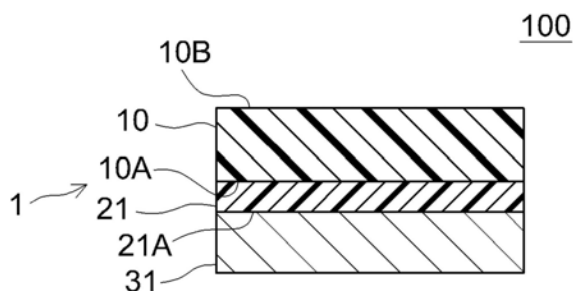
权利要求书1页 说明书32页 附图1页

### (54)发明名称

粘合片

### (57)摘要

本发明提供一种粘合片,其在具有支承基材的形态中,兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性。通过该申请提供的粘合片包含支承基材和层叠在上述支承基材的至少单侧的粘合剂层。上述粘合剂层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以上且小于 $100\mu\text{m}$ 。上述支承基材的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上。上述粘合片中,该粘合片的弹性模量 $E_t'$  [MPa]与上述支承基材的厚度 $T_s$  [mm]的关系满足下式: $0.1[\text{N}\cdot\text{mm}] < E_t' \times (T_s)^3$ 。将上述粘合剂层贴合于不锈钢板(SUS304BA板)、然后以 $80^\circ\text{C}$ 加热5分钟后的粘合力 $N_2$ 为将上述粘合剂层贴合于不锈钢板(SUS304BA板)、然后在 $23^\circ\text{C}$ 放置30分钟后的粘合力 $N_1$ 的20倍以上。



1. 一种粘合片,其包含支承基材和层叠在所述支承基材的至少单侧的粘合剂层,  
所述粘合剂层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以上且小于 $100\mu\text{m}$ ,  
所述支承基材的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上,  
所述粘合剂层包含玻璃化转变温度为 $0^{\circ}\text{C}$ 以下的丙烯酸类聚合物Pa和含有硅氧烷结构的聚合物Ps,  
所述含有硅氧烷结构的聚合物Ps为具有聚有机硅氧烷骨架的单体S1和(甲基)丙烯酸类单体的共聚物,  
所述单体S1的官能团当量为 $700\text{g/mol}$ 以上且小于 $15000\text{g/mol}$ ,  
用于制备所述含有硅氧烷结构的聚合物Ps的全部单体成分中,所述单体S1的含量为5重量%以上且60重量%以下,  
所述含有硅氧烷结构的聚合物Ps的含量相对于所述丙烯酸类聚合物Pa 100重量份为0.1重量份以上且25重量份以下,  
所述粘合片的弹性模量 $E_t'$  [MPa]与所述支承基材的厚度 $T_s$  [mm]的关系满足下式: $0.25 [\text{N} \cdot \text{mm}] \leq E_t' \times (T_s)^3$ ;  
将所述粘合剂层贴合于SUS304BA板、然后以 $80^{\circ}\text{C}$ 加热5分钟后的粘合力 $N_2$ 为将所述粘合剂层贴合于SUS304BA板、然后在 $23^{\circ}\text{C}$ 放置30分钟后的粘合力 $N_1$ 的20倍以上,  
所述粘合力 $N_1$ 为 $1.0\text{N}/20\text{mm}$ 以下,并且,所述粘合力 $N_2$ 为 $5.0\text{N}/20\text{mm}$ 以上。
2. 根据权利要求1所述的粘合片,其中,所述粘合力 $N_1$ 为 $0.2\text{N}/20\text{mm}$ 以上且 $1.0\text{N}/20\text{mm}$ 以下。
3. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,所述粘合片的弹性模量 $E_t'$  为 $1000\text{MPa}$ 以上。
4. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,所述支承基材的厚度为所述粘合剂层的厚度的1.1倍以上且10倍以下。
5. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,所述含有硅氧烷结构的聚合物Ps的重均分子量为 $1 \times 10^4$ 以上且小于 $5 \times 10^4$ 。
6. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,所述含有硅氧烷结构的聚合物Ps的含量相对于所述丙烯酸类聚合物Pa 100重量份为0.1重量份以上且小于10重量份。
7. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,所述粘合剂层中使用了交联剂。
8. 根据权利要求7所述的粘合片,其中,所述交联剂的使用量相对于所述丙烯酸类聚合物Pa 100重量份为0.01重量份以上且15重量份以下。
9. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,用于制备所述丙烯酸类聚合物Pa的单体成分包含多官能性单体,相对于用于制备所述丙烯酸类聚合物Pa的单体成分总量,该多官能性单体的使用量为0.01重量%~3.0重量%。

## 粘合片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合片。

[0002] 本申请要求基于2016年11月21日申请的日本专利申请2016-226288的优先权，并将该申请的全部内容作为参照纳入本说明书中。

### 背景技术

[0003] 粘合片是为了通过牢固地粘接于被粘物上而将被粘物彼此粘接、或将物品固定在被粘物上而使用的。粘合片所要求的特性根据用途而各异，例如为了防止因贴错而引起的成品率降低，要求考虑了重贴（再加工性）的粘合片。即，要求在贴附初期表现出低粘合力、在使用被粘物时表现出高粘合力的粘合片。作为涉及具有这种特性的粘合片的技术文献，可列举出专利文献1～3。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本专利申请公开2014-224227号公报

[0007] 专利文献2：日本专利第5890596号公报

[0008] 专利文献3：日本专利第5951153号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 在专利文献1～3中，关于兼具上述的特性、即初始的低粘合性和使用时（例如构件固定时）的强粘合性的粘合片，主要从粘合剂的性质、组成的方面进行了研究。另一方面，对于具备支承所述粘合剂的支承基材的粘合片（带基材的粘合片），没有进行充分的研究。关于具有支承基材的形态的粘合片，本发明人通过与专利文献1～3中记载的技术不同的探讨来尝试兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性，从而完成本发明。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 该说明书提供的粘合片包含支承基材和层叠在该支承基材的至少单侧的粘合剂层。上述粘合剂层的厚度可以为 $3\mu\text{m}$ 以上且小于 $100\mu\text{m}$ 。上述支承基材的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上。上述粘合片中，该粘合片的弹性模量 $E_t'$  [MPa]与上述支承基材的厚度 $T_s$  [mm]的关系满足下式： $0.1[\text{N} \cdot \text{mm}] < E_t' \times (T_s)^3$ 。将上述粘合剂层贴合于不锈钢板（SUS304BA板）、然后以 $80^\circ\text{C}$ 加热5分钟后的粘合力 $N_2$ 为将上述粘合剂层贴合于不锈钢板（SUS304BA板）、然后在 $23^\circ\text{C}$ 放置30分钟后的粘合力 $N_1$ 的20倍以上。

[0013] 根据所述构成的粘合片，通过使 $E_t' \times (T_s)^3$ 大于0.1，能够分别改善初始的低粘合性和使用时的强粘合性这样相反的特性。即，能够抑制粘合力 $N_1$ （以下也称为初始粘合力），并且，提高粘合力 $N_2$ （以下也称为加热后粘合力）。由此，能够适宜地实现适宜地兼顾粘合力 $N_2$ 相对于粘合力 $N_1$ 的比（即 $N_2/N_1$ ；以下也称为“粘合力上升比”）为20以上这样的初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片。

[0014] 几个方式的粘合片的上述粘合力N1为1.0N/20mm以下,并且,上述粘合力N2为5.0N/20mm以上。这种粘合片的初始的低粘合性与使用时的强粘合性的平衡优异。

[0015] 在几个方式中,上述粘合片的上述粘合力N1为0.2N/20mm以上且1.0N/20mm以下。由此,即使是 $E_t' \times (T_s)^3$ 大于 $0.1\text{N} \cdot \text{mm}$ 这样的难以弯曲的粘合片,也容易进行贴附时的定位。

[0016] 在几个方式中,上述粘合片的弹性模量 $E_t'$ 优选为1000MPa以上。具有这种弹性模量 $E_t'$ 的粘合片可适宜地兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性。

[0017] 在这里公开的粘合片的几个方式中,上述支承基材的厚度可以为上述粘合剂层的厚度的1.1倍以上且10倍以下。通过像这样构成,可更适宜地兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性。

[0018] 在这里公开的粘合片的几个方式中,上述粘合剂层可以由包含粘合力上升延迟剂的粘合剂构成。这里,所谓粘合力上升延迟剂是指通过包含于粘合剂层中而表现出抑制粘合片的粘合力N1、并且使粘合力上升比( $N_2/N_1$ )提高的功能的成分。作为粘合力上升延迟剂,例如可以使用包含来自具有聚有机硅氧烷骨架的单体的单体单元的聚合物、包含来自具有聚氧亚烷基骨架的单体的单体单元的聚合物等。

[0019] 在这里公开的粘合片的几个方式中,上述粘合剂层可以包含含有硅氧烷结构的聚合物Ps。这里,上述含有硅氧烷结构的聚合物Ps是具有聚有机硅氧烷骨架的单体和(甲基)丙烯酸类单体的共聚物。即,上述含有硅氧烷结构的聚合物Ps包含具有聚有机硅氧烷骨架的单体和(甲基)丙烯酸类单体作为单体单元。通过使粘合剂层中包含含有硅氧烷结构的聚合物Ps,可以发挥粘合力N1的抑制及粘合力上升比的提高中的一种或两种效果。由此,可以适宜地实现兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片。

[0020] 在几个方式中,作为上述含有硅氧烷结构的聚合物Ps,可以优选使用重均分子量( $M_w$ )为 $1 \times 10^4$ 以上且小于 $5 \times 10^4$ 的聚合物。根据 $M_w$ 在上述范围内的含有硅氧烷结构的聚合物Ps,容易实现粘合力上升比高的粘合片。

[0021] 在这里公开的粘合片的几个方式中,上述粘合剂层可以包含上述含有硅氧烷结构的聚合物Ps和玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $0^\circ\text{C}$ 以下的丙烯酸类聚合物Pa。在与所述丙烯酸类聚合物Pa的组合中,可适宜地发挥含有硅氧烷结构的聚合物Ps的效果。在几个方式中,上述含有硅氧烷结构的聚合物Ps的含量相对于上述丙烯酸类聚合物Pa100重量份可以设定为0.1重量份以上且小于10重量份。根据上述范围的含量,容易实现粘合力上升比高的粘合片。

[0022] 另外,将上述的各要素适当组合而得到的方式也包含于通过本件专利申请而要求专利保护的发明的范围内。

## 附图说明

[0023] 图1是示意性表示一实施方式的粘合片的构成的截面图。

[0024] 图2是示意性表示另一实施方式的粘合片的构成的截面图。

## 具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的适宜的实施方式进行说明。本说明书中特别提及的事项以外的实施本发明所需的事项基于本说明书中记载的关于发明的实施的教导和申请时的技术常

识可被本领域技术人员所理解。本发明可以基于本说明书中公开的内容和该领域中的技术常识而实施。

[0026] 另外,在以下的附图中,有时对发挥相同作用的构件・部位标注相同符号而进行说明,重复的说明有时省略或简化。此外,附图中记载的实施方式为了清楚地说明本发明而被示意化,不一定准确地表示实际提供的制品的尺寸、比例尺。

[0027] 此外,该说明书中所谓“丙烯酸类聚合物”是指在聚合物结构中包含来自(甲基)丙烯酸类单体的单体单元的聚合物,典型的是指以超过50重量%的比例包含来自(甲基)丙烯酸类单体的单体单元的聚合物。此外,所谓(甲基)丙烯酸类单体是指1分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的单体。这里,“(甲基)丙烯酰基”是概括性地指丙烯酰基及甲基丙烯酰基的意思。因此,这里所谓的(甲基)丙烯酸类单体的概念中可以包含具有丙烯酰基的单体(丙烯酸类单体)和具有甲基丙烯酰基的单体(甲基丙烯酸类单体)这两者。同样地该说明书中所谓“(甲基)丙烯酸”是概括性地指丙烯酸及甲基丙烯酸的意思,所谓“(甲基)丙烯酸酯”是概括性地指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的意思。

[0028] <粘合片的结构例>

[0029] 这里公开的粘合片包含支承基材和层叠在上述支承基材的至少单侧的粘合剂层。以下,有时也将支承基材简称为“基材”。

[0030] 将一实施方式的粘合片的结构示意性示于图1中。该粘合片1构成为具备具有第一面10A及第二面10B的片状的支承基材(例如树脂薄膜)10和设置在该第一面10A侧的粘合剂层21的带基材的单面粘合片。粘合剂层21固定地设置、即不打算从该支承基材10分离粘合剂层21地设置在支承基材10的第一面10A侧。粘合片1将粘合剂层21贴附于被粘物上而使用。使用前(即贴附于被粘物之前)的粘合片1可以是如图1中所示的那样,粘合剂层21的表面(粘合面)21A被至少与粘合剂层21相对的一侧成为剥离面的剥离衬垫31保护起来的形态的带剥离衬垫的粘合片100的构成要素。作为剥离衬垫31,例如,可以优选使用以通过在片状的基材(衬垫基材)的单面利用剥离处理剂设置剥离层而该单面成为剥离面的方式构成的剥离衬垫。或者,也可以是将剥离衬垫31省略,使用第二面10B成为剥离面的支承基材10,通过将粘合片1卷绕而粘合面21A与支承基材10的第二面10B抵接来进行保护的形态(卷形态)。

[0031] 将另一实施方式的粘合片的结构示意性示于图2中。该粘合片2构成为具备具有第一面10A及第二面10B的片状的支承基材(例如树脂薄膜)10、固定地设置在该第一面10A侧的粘合剂层21、和固定地设置在第二面10B侧的粘合剂层22的带基材的双面粘合片。粘合片2将粘合剂层(第一粘合剂层)21及粘合剂层(第二粘合剂层)22贴附于被粘物的不同部位来使用。贴附粘合剂层21、22的部位可以是不同构件的不同部位,也可以是单一构件内的不同部位。使用前的粘合片2可以是如图2中所示的那样,粘合剂层21的表面(第一粘合面)21A及粘合剂层22的表面(第二粘合面)22A被至少与粘合剂层21、22相对的一侧分别成为剥离面的剥离衬垫31、32保护起来的形态的带剥离衬垫的粘合片200的构成要素。作为剥离衬垫31、32,例如可优选使用以通过在片状的基材(衬垫基材)的单面利用剥离处理剂设置剥离层而该单面成为剥离面的方式构成的剥离衬垫。或者,也可以省略剥离衬垫32,使用两面成为剥离面的剥离衬垫31,通过将其与粘合片2重叠并卷绕成螺旋状而构成第二粘合面22A与剥离衬垫31的背面抵接来进行保护的形态(卷形态)的带剥离衬垫的粘合片。

[0032] 另外,在这里所谓的粘合片的概念中,可以包含被称为粘合带、粘合薄膜、粘合标签等的物体。粘合片可以是卷形态,也可以是单片形态,还可以是根据用途或使用形态而切断、或冲裁加工成适宜的形状等的形态。这里公开的技术中的粘合剂层典型的是连续地形成,但并不限于此,例如也可以形成点状、条状等规则的或无规的图案。

[0033] <粘合片的特性>

[0034] 这里公开的粘合片的特征在于,该粘合片的弹性模量 $E_t'$  [MPa]与上述支承基材的厚度 $T_s$  [mm]的关系满足下式: $0.1 [N \cdot mm] < E_t' \times (T_s)^3$ 。这里,初始粘合力可以通过压接于作为被粘物的不锈钢(SUS)板并在23℃、50%RH的环境中放置30分钟、然后以剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件测定180°剥离粘合力来进行评价。此外,加热后粘合力可以通过压接于作为被粘物的SUS板并以80℃加热5分钟、接着在23℃、50%RH的环境中放置30分钟、然后以剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件测定180°剥离粘合力来进行评价。作为被粘物,初始粘合力、加热后粘合力均使用SUS304BA板。初始粘合力及加热后粘合力更具体而言可以依据后述的实施例记载的方法而进行测定。另外,对于双面粘合片进行测定时,通过在不是测定对象的一侧的粘合面贴合薄的薄膜(例如厚度为2μm左右的塑料薄膜)、涂满适当的粉末等方法,能够避免因该粘合面的发粘而引起的作业性降低。关于后述的保持力试验也同样。

[0035] 上述 $E_t' \times (T_s)^3$ 的值与粘合片的弯曲刚性成正比。因此,粘合片的 $E_t' \times (T_s)^3$ 的值大意味着该粘合片的弯曲刚性高、即该粘合片难以弯曲。粘合片的弹性模量 $E_t'$ 可以使用市售的动态粘弹性测定装置进行测定。具体而言,将测定对象的样品(粘合片)切割成长度30mm、宽度5mm的长条状而制作试验片。对于该试验片,使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments, Inc. 制、RSA-III)以拉伸测定模式在卡盘间距离23mm、升温速度10℃/分钟、频率1Hz、应变0.05%的条件下,求出0℃~100℃的温度区域中的拉伸储能模量作为基材的单位截面积的值。由其结果,可以求出25℃下的基材的单位截面积的拉伸储能模量。将该值作为粘合片的弹性模量 $E_t'$ 。

[0036] 这里,以“基材的单位截面积”的值的形式求出粘合片的弹性模量 $E_t'$ 是由于,通常粘合剂的弹性模量与基材的弹性模量相比小到可以忽视的程度(典型的是小于基材的弹性模量的1%),如果在用于算出拉伸储能模量的截面积中包括粘合剂层的截面积,则适合本申请的目的的粘合片的特性的把握反而变得困难。此外,由于像这样粘合剂的弹性模量与基材的弹性模量相比极小,所以从解决本发明的课题的观点出发,可以将以粘合片作为样品通过上述方法求出的弹性模量(即基材的单位截面积的拉伸储能模量 $E_t'$ )与基材的弹性模量 $E_s'$ (该 $E_s'$ 除了样品使用切割成长度30mm、宽度5mm的长条状的基材以外,与 $E_t'$ 同样地测定。)视为大致相同。因此,在这里公开的技术中,作为粘合片的弹性模量 $E_t'$ 的替代值或至少实用上充分的近似值,可以使用基材的弹性模量 $E_s'$ 的值。此外,本说明书中的 $E_t'$ 与 $E_s'$ 没有特别记载时,可以相互换用。例如可以将 $E_t' \times (T_s)^3$ 与 $E_s' \times (T_s)^3$ 相互换用。

[0037] 这里公开的粘合片通过按照 $E_t' \times (T_s)^3$ 变得大于0.1N·mm的方式构成,能够抑制初始粘合力,并且,提高加热后粘合力。即,与 $E_t' \times (T_s)^3$ 的值较小的粘合片相比,能够分别改善初始的低粘合性与使用时的强粘合性这样相反的特性。由此,能够提高加热后粘合力相对于初始合力的比、即粘合力上升比( $N_2/N_1$ )。虽然并不期望被理论所约束,但作为表现出所述效果的理由,认为是 $E_t' \times (T_s)^3$ 的值较大的粘合片与 $E_t' \times (T_s)^3$ 的值较小的粘合

片相比难以弯曲(对弯曲变形的阻力大)。具体而言,认为在一般的粘合力的区域中,在 $180^\circ$ 剥离粘合力的测定中,从被粘物剥离粘合剂层的力及将基材弯曲的力这两者作为对剥离的阻力起作用,从而与容易弯曲的粘合片相比,难以弯曲的粘合片的粘合力上升。然而,认为在低粘合力区域中,与上述一般的粘合力的区域不同,难以弯曲的粘合片通过想要维持其形状的力或想要恢复原来的形状的力而促进(推进)粘合剂层的剥离,从而与更容易弯曲的粘合片相比粘合力降低。因此,认为在兼具初始的低粘合性及使用时的强粘合性的粘合片中,通过按照 $Et' \times (Ts)^3$ 变得大于 $0.1N \cdot mm$ 的方式构成,该粘合片的特性得到有效改善(例如粘合力上升比提高)。但是,上述的考察对本发明的范围没有任何特别限定。

[0038] 在几个方式中,粘合片的 $Et' \times (Ts)^3$ 可以为 $0.25N \cdot mm$ 以上,也可以为 $0.30N \cdot mm$ 以上,也可以为 $0.5N \cdot mm$ 以上,也可以为 $0.7N \cdot mm$ 以上,也可以为 $0.9N \cdot mm$ 以上。利用 $Et' \times (Ts)^3$ 更大的粘合片,可更好地发挥分别改善初始的低粘合性及使用时的强粘合性的效果。这里公开的粘合片也可以以 $Et' \times (Ts)^3$ 为 $2.0N \cdot mm$ 以上、 $3.0N \cdot mm$ 以上或 $4.0N \cdot mm$ 以上的形态适宜地实施。 $Et' \times (Ts)^3$ 的上限没有特别限制,但从粘合片的处理性、加工性的观点出发,通常,大概为 $100N \cdot mm$ 以下是适当的,优选为大概 $50N \cdot mm$ 以下(例如 $20N \cdot mm$ 以下)。

[0039] 这里公开的粘合片的弹性模量 $Et'$ 没有特别限定,例如可以为 $300MPa$ 以上,也可以为 $500MPa$ 以上。从容易实现上述适宜的 $Et' \times (Ts)^3$ 的观点出发,在几个方式中,粘合片的弹性模量 $Et'$ 例如优选为 $1000MPa$ 以上,更优选为 $1500MPa$ 以上(例如 $2000MPa$ 以上)。 $Et'$ 的上限没有特别限定。从基材的获得容易性、制造容易性的观点出发, $Et'$ 通常为 $30000MPa$ 以下是适当的,优选为 $20000MPa$ 以下,更优选为 $10000MPa$ 以下(例如 $6000MPa$ 以下)。 $Et'$ 可以通过基材的构成、使用材料、它们的组合等来进行调节。

[0040] 在这里公开的粘合片中,加热后粘合力相对于初始粘合力的比(粘合力上升比)例如可以为10以上或15以上。从以更高水平兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的观点出发,在几个方式中,粘合力上升比优选为20以上,也可以为30以上,也可以为35以上,也可以为40以上,也可以为50以上。粘合力上升比的上限没有特别限制,但从粘合片的制造容易性、经济性的观点出发,例如可以为150以下,也可以为100以下,也可以为80以下(例如20~80左右),也可以为70以下。这里公开的粘合片也可以以粘合力上升比为50以下的形态适宜地实施。

[0041] 虽然没有特别限定,但在这里公开的粘合片的几个方式中,该粘合片的初始粘合力例如可以为 $2.0N/20mm$ 以下,也可以小于 $1.5N/20mm$ ,也可以为 $1.0N/20mm$ 以下,也可以小于 $1.0N/20mm$ ,也可以为 $0.8N/20mm$ 以下,也可以为 $0.6N/20mm$ 以下。若初始粘合力变低,则存在更好地发挥由粘合片的 $Et' \times (Ts)^3$ 大于规定值带来的效果的倾向。初始粘合力低从粘合片的再加工性的观点出发也优选。在几个方式中,初始粘合力也可以为 $0.4N/20mm$ 以下。初始粘合力的下限没有特别限制,例如可以为 $0.01N/20mm$ 以上。从向被粘物上的贴附作业性等观点出发,初始粘合力通常为 $0.05N/20mm$ 以上是适当的。在几个方式中,初始粘合力可以为 $0.1N/20mm$ 以上,也可以为 $0.2N/20mm$ 以上,例如也可以为 $0.3N/20mm$ 以上。初始粘合力不过低从提高难以弯曲的粘合片的贴附时的定位性、与被粘物表面的密合性(例如表面形状追随性)的观点出发是有利的。初始粘合力不过低从防止在贴附后至粘合力上升为止的期间产生位置偏离的观点出发也优选。

[0042] 虽然没有特别限定,但在这里公开的粘合片的几个方式中,该粘合片的加热后粘

合力例如可以为3.0N/20mm以上,也可以为5.0N/20mm以上,也可以为10N/20mm以上,也可以为13N/20mm以上,也可以为15N/20mm以上,也可以为17N/20mm以上。显示更高的加热后粘合力从提高粘合力上升后(例如使用被粘物时)的接合可靠性的观点出发优选。在几个方式中,加热后粘合力也可以为20N/20mm以上,也可以为25N/20mm以上。加热后粘合力的上限没有特别限制。从粘合片的制造容易性、经济性的观点出发,在几个方式中,加热后粘合力例如可以为50N/20mm以下,也可以为40N/20mm以下。这里公开的粘合片也可以以加热后粘合力为30N/20mm以下(例如25N/20mm以下、或20N/20mm以下)的形态适宜地实施。

[0043] 另外,这里公开的粘合片的加热后粘合力表示该粘合片的一特性,并不限定该粘合片的使用形态。换言之,这里公开的粘合片的使用形态并不限定于以80℃进行5分钟的加热的形态,例如即使是没有特别进行加热至室温区域(通常为20℃~30℃、典型的是23℃~25℃)以上的处理的形态也可以使用。在所述使用形态中粘合力也长期地上升,能够实现牢固的接合。此外,这里公开的粘合片通过在贴附后的任意的时机进行加热处理可以促进粘合力的上升。所述加热处理中的加热温度没有特别限定,可以考虑作业性、经济性、粘合片的基材、被粘物的耐热性等而进行设定。上述加热温度例如可以小于150℃,也可以为120℃以下,也可以为100℃以下,也可以为80℃以下,也可以为70℃以下。此外,上述加热温度例如可以设定为35℃以上、50℃以上或60℃以上,也可以设定为80℃以上,也可以设定为100℃以上。若利用更高的加热温度,则可通过更短时间的处理使粘合力上升。加热时间没有特别限定,例如可以为1小时以下,也可以为30分钟以下,也可以为10分钟以下,也可以为5分钟以下。或者,也可以以不使粘合片、被粘物产生显著的热劣化的限度进行更长时间的加热处理。另外,加热处理可以以一次进行,也可以分成多次进行。

[0044] 虽然没有特别限定,但在这里公开的粘合片的几个方式中,该粘合片以宽度10mm、长度20mm的贴附面积贴附于胶木板后30分钟、然后在40℃的环境下在沿着上述长度的剪切方向赋予500g的载荷并保持30分钟的保持力试验中的偏离距离可以为1.0mm以下。利用像这样在贴附后的初期也显示良好的耐剪切偏离性的粘合片,可以抑制贴附后的位置偏离,以良好的位置精度固定部件等。在优选的一方式中,上述偏离距离也可以为0.7mm以下,也可以小于0.5mm,也可以小于0.3mm。这里公开的粘合片例如可以以初始粘合力为1.0N/20mm以下、并且上述保持力试验中的偏离距离为1.0mm以下(优选小于0.5mm)的方式适宜地实施。这种粘合片在贴附后初期粘合力低,从而初期的重贴性良好,并且,由于显示良好的耐剪切偏离性所以位置偏离防止性优异。上述保持力试验更详细而言可以依据后述的实施例中记载的方法而进行。

[0045] 作为在贴附后的初期粘合力低、并且耐剪切偏离性高的指标,可以使用初始粘合力(N/20mm)的数值(即与以N/20mm的单位所示的初始粘合力对应的无量纲数)与上述保持力试验中的偏离距离(mm)的数值(即与以mm的单位所示的偏离距离对应的无量纲数)的积。在这里公开的粘合片的几个方式中,上述初始粘合力(N/20mm)的数值与上述偏离距离(mm)的数值的积例如可以为0.25以下,也可以为0.20以下,也可以为0.15以下。对于初始粘合力更低、并且耐剪切偏离性高的粘合片,上述积的值存在变得更小的倾向。上述积的值的下限没有特别限制,但从曲面粘接性等观点出发,例如可以为0.005以上,也可以为0.01以上。

[0046] 这里公开的粘合片的厚度例如可以超过30μm。从适宜地兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的观点出发,粘合片的厚度通常为33μm以上是适当的,例如可以为60μm以



上,也可以为80 $\mu\text{m}$ 以上。在几个方式中,粘合片的厚度也可以为100 $\mu\text{m}$ 以上,也可以为130 $\mu\text{m}$ 以上。粘合片的厚度的上限没有特别限定。这里公开的技术例如可以以粘合片的厚度为5mm以下(例如3mm以下)的方式实施。在几个方式中,粘合片的厚度可以为1000 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为600 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为350 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为250 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为200 $\mu\text{m}$ 以下。在其它的几个方式中,粘合片的厚度也可以为175 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为140 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为120 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为100 $\mu\text{m}$ 以下(例如小于100 $\mu\text{m}$ )。减小厚度在粘合片的处理性、加工性、使用该粘合片构成的制品的薄型化等方面变得有利。

[0047] 另外,粘合片的厚度是指贴附于被粘物(处理对象物品)的部分的厚度。例如在图1所示的构成的粘合片1中,是指从粘合片1的粘合面(向处理对象物品的贴附面)21A到基材10的第二面10B为止的厚度,不包含剥离衬垫31的厚度。

[0048] <支承基材>

[0049] 构成这里公开的粘合片的支承基材的材质没有特别限定,可以根据该粘合片的使用目的或使用方式等而适当选择。作为可使用的基材的非限定性的例子,可列举出以聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃作为主要成分的聚烯烃薄膜、以聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯作为主要成分的聚酯薄膜、以聚氯乙烯作为主要成分的聚氯乙烯薄膜等塑料薄膜;由聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫、聚氯乙烯泡沫等发泡体形成的发泡体片;各种纤维状物质(可以为麻、棉等天然纤维、聚酯、维尼纶等合成纤维、乙酸酯等半合成纤维等。)单独或通过混纺等得到的织布及无纺布;日本纸、优质纸、牛皮纸、皱纹纸等纸类;铝箔、铜箔等金属箔等。也可以为将它们复合而成的构成的基材。作为这种复合基材的例子,例如可列举出金属箔与上述塑料薄膜层叠而成的结构的基材、用玻璃布等无机纤维强化了了的塑料基材等。

[0050] 作为这里公开的粘合片的基材,可以优选使用各种薄膜基材。上述薄膜基材也可以为发泡体薄膜、无纺布片等那样的多孔质的基材,也可以为非多孔质的基材,也可以为多孔质的层与非多孔质的层层叠而成的结构的基材。在几个方式中,作为上述薄膜基材,可以优选使用包含能够独立地维持形状的(自立型的、或非依赖性的)树脂薄膜作为基础薄膜的基材。这里所谓“树脂薄膜”是指非多孔质的结构、典型的是实质上不包含气泡的(无空隙的)树脂薄膜。因此,上述树脂薄膜是与发泡体薄膜、无纺布相区别的概念。上述树脂薄膜可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构(例如三层结构)。

[0051] 作为构成树脂薄膜的树脂材料,例如可以使用聚酯、聚烯烃、尼龙6、尼龙66、部分芳香族聚酰胺等聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚碳酸酯(PC)、聚氨酯(PU)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟树脂、丙烯酸类树脂、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯等树脂。上述树脂薄膜可以是使用单独包含1种这种树脂的树脂材料而形成的薄膜,也可以是使用2种以上共混而成的树脂材料而形成的薄膜。上述树脂薄膜可以是无拉伸的薄膜,也可以是经拉伸(例如单轴拉伸或双轴拉伸)的薄膜。

[0052] 作为构成树脂薄膜的树脂材料的适宜例,可列举出聚酯系树脂、PPS树脂及聚烯烃系树脂。这里,所谓聚酯系树脂是指以超过50重量%的比例含有聚酯的树脂。同样地,PPS树脂是指以超过50重量%的比例含有PPS的树脂,聚烯烃系树脂是指以超过50重量%的比例含有聚烯烃的树脂。

[0053] 作为聚酯系树脂,典型的是使用包含使二羧酸与二元醇缩聚而得到的聚酯作为主要成分的聚酯系树脂。

[0054] 作为构成上述聚酯的二羧酸,例如可列举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基酮二羧酸、4,4'-二苯氧基乙烷二羧酸、4,4'-二苯基砜二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸等芳香族二羧酸;1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸等脂环式二羧酸;丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷酸等脂肪族二羧酸;马来酸、马来酸酐、富马酸等不饱和二羧酸;它们的衍生物(例如对苯二甲酸等上述二羧酸的低级烷基酯等)等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。在这里公开的技术中从容易得到显示适宜的弹性模量 $E_s'$ 的基材等出发,优选芳香族二羧酸。作为其中优选的二羧酸,可列举出对苯二甲酸及2,6-萘二羧酸。例如构成上述聚酯的二羧酸中的50重量%以上(例如80重量%以上、典型的是95重量%以上)优选为对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸或它们的组合使用。上述二羧酸也可以实质上仅由对苯二甲酸、实质上仅由2,6-萘二羧酸、或实质上仅由对苯二甲酸及2,6-萘二羧酸构成。

[0055] 作为构成上述聚酯的二元醇,例如可列举出乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、聚氧四亚甲基二醇等脂肪族二元醇;1,2-环己二醇、1,4-环己二醇、1,1-环己烷二羟甲基、1,4-环己烷二羟甲基等脂环式二元醇、苯二亚甲基二甲醇、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4'-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)砜等芳香族二元醇等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。其中,从透明性等观点出发,优选脂肪族二元醇,从基材的弹性模量 $E_s'$ 的观点出发,特别优选乙二醇。脂肪族二元醇(优选为乙二醇)在构成上述聚酯的二元醇中所占的比例优选为50重量%以上(例如80重量%以上、典型的是95重量%以上)。上述二元醇也可以实质上仅由乙二醇构成。

[0056] 作为聚酯系树脂的具体例子,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二醇酯等。

[0057] 作为聚烯烃树脂,可以单独使用1种聚烯烃、或将2种以上的聚烯烃组合使用。该聚烯烃例如可以为 $\alpha$ -烯烃的均聚物、2种以上的 $\alpha$ -烯烃的共聚物、1种或2种以上的 $\alpha$ -烯烃与其它乙烯基单体的共聚物等。作为具体例子,可列举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙丙橡胶(EPR)等乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-乙烯基醇共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等。低密度(LD)聚烯烃及高密度(HD)聚烯烃中的任一者均可以使用。作为聚烯烃树脂薄膜的例子,可列举出无拉伸聚丙烯(CPP)薄膜、双轴拉伸聚丙烯(OPP)薄膜、低密度聚乙烯(LDPE)薄膜、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜、中密度聚乙烯(MDPE)薄膜、高密度聚乙烯(HDPE)薄膜、将2种以上的聚乙烯(PE)共混而得到的聚乙烯(PE)薄膜、将聚丙烯(PP)与聚乙烯(PE)共混而得到的PP/PE共混薄膜等。

[0058] 作为这里公开的粘合片的基材中可优选利用的树脂薄膜的具体例子,可列举出PET薄膜、PEN薄膜、PPS薄膜、PEEK薄膜、CPP薄膜及OPP薄膜。作为从在更薄的基材中得到适宜的 $E_t' \times (T_s)^3$ 的观点出发优选的例子,可列举出PET薄膜、PEN薄膜、PPS薄膜及PEEK薄膜。从基材的获得容易性等观点出发,特别优选PET薄膜及PPS薄膜,其中优选PET薄膜。

[0059] 在树脂薄膜中,在不显著妨碍本发明的效果的范围内,根据需要可以配混光稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂(染料、颜料等)、填充材料、滑动剂、抗粘连剂等公知的添加剂。添加剂的配混量没有特别限定,可以根据粘合片的用途等而适当设定。

[0060] 树脂薄膜的制造方法没有特别限定。例如可以适宜采用挤出成形、吹胀成形、T型模流延成形、压延辊成形等以往公知的一般的树脂薄膜成形方法。

[0061] 上述基材可以为实质上由这种基础薄膜构成的基材。或者,上述基材也可以为除了上述基础薄膜以外还包含辅助的层的基材。作为上述辅助的层的例子,可列举出光学特性调整层(例如着色层、防反射层)、用于对基材赋予所期望的外观的印刷层、层压层、抗静电层、底涂层、剥离层等表面处理层。

[0062] 对于基材的第一面,根据需要也可以实施电晕放电处理、等离子体处理、紫外线照射处理、酸处理、碱处理、底涂剂(底漆)的涂布、抗静电处理等以往公知的表面处理。这种表面处理可以是用于提高基材与粘合剂层的密合性、换言之粘合剂层对基材的锚固性的处理。底漆的组成没有特别限定,可以从公知的底漆中适当选择。底涂层的厚度没有特别限制,但通常为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右是适当的,优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右。

[0063] 在单面粘合片的情况下,对于基材的第二面,根据需要也可以实施剥离处理、抗静电处理等以往公知的表面处理。例如通过将基材的背面用剥离处理剂进行表面处理(典型的是通过利用剥离处理剂设置剥离层),能够减小卷绕成卷状的形态的粘合片的退卷力。作为剥离处理剂,可以使用有机硅系剥离处理剂、长链烷基系剥离处理剂、烯烃系剥离处理剂、氟系剥离处理剂、脂肪酸酰胺系剥离处理剂、硫化铝、二氧化硅粉等。此外,为了提高印字性、降低光反射性、提高重贴性等,也可以对基材的第二面实施电晕放电处理、等离子体处理、紫外线照射处理、酸处理、碱处理等处理。此外,在双面粘合片的情况下,对于基材的第二面,根据需要也可以实施与作为可对基材的第一面实施的表面处理而在上述例示的处理同样的表面处理。另外,对基材的第一面实施的表面处理与对第二面实施的表面处理可以相同,也可以不同。

[0064] 构成这里公开的粘合片的基材的厚度例如可以超过 $25\mu\text{m}$ ,典型的是为 $30\mu\text{m}$ 以上。基材的厚度优选为 $35\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $40\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $50\mu\text{m}$ 以上(例如超过 $50\mu\text{m}$ ),也可以为 $60\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $70\mu\text{m}$ 以上。利用更厚的基材时,存在更好地发挥降低初始粘合性及提高加热后粘合性的效果的倾向。此外,通过增大基材的厚度,变得容易得到满足上述的适宜的 $E_t' \times (T_s)^3$ 的粘合片。这里公开的粘合片也可以以基材的厚度为 $90\mu\text{m}$ 以上、或 $100\mu\text{m}$ 以上、或 $120\mu\text{m}$ 以上的方式适宜地实施。基材的厚度的上限没有特别限定。这里公开的技术例如可以以基材的厚度为 $4.5\text{mm}$ 以下(例如 $2.5\text{mm}$ 以下)的方式实施。在几个方式中,从粘合片的处理性、加工性的观点出发,基材的厚度例如可以为 $900\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $500\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $300\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $250\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $200\mu\text{m}$ 以下。在其它的几个方式中,基材的厚度可以为 $160\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $130\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $100\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $90\mu\text{m}$ 以下。

[0065] 基材的弹性模量 $E_s'$ 没有特别限定,例如可以为 $300\text{MPa}$ 以上,也可以为 $500\text{MPa}$ 以上。从容易实现上述的适宜的 $E_t' \times (T_s)^3$ 的观点出发,在几个方式中,基材的弹性模量 $E_s'$ 例如优选为 $1000\text{MPa}$ 以上,更优选为 $1500\text{MPa}$ 以上(例如 $2000\text{MPa}$ 以上)。 $E_s'$ 的上限没有特别限定。从基材的获得容易性、制造容易性的观点出发, $E_s'$ 通常为 $30000\text{MPa}$ 以下是适当的,优选为 $20000\text{MPa}$ 以下,更优选为 $10000\text{MPa}$ 以下(例如 $6000\text{MPa}$ 以下)。 $E_s'$ 可以通过基材的构成、

使用材料、它们的组合等而进行调节。

[0066] <粘合剂层>

[0067] 在这里公开的技术中,构成粘合剂层的粘合剂没有特别限定,可以按照可得到显示所期望的特性(例如粘合力上升比、初始粘合力及加热后粘合力中的至少一个)的粘合片的方式适当选择。

[0068] 上述粘合剂可以包含粘合剂的领域中公知的丙烯酸类聚合物、橡胶系聚合物、聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、聚醚系聚合物、有机硅系聚合物、聚酰胺系聚合物、氟系聚合物等在室温区域中显示橡胶弹性的各种聚合物中的1种或2种以上作为基础聚合物(即占聚合物成分的50重量%以上的成分)。这里公开的技术中的粘合剂层可以为由包含这种基础聚合物的粘合剂组合物形成的层。粘合剂组合物的形态没有特别限制,例如可以为水分散型、溶剂型、热熔型、活性能量射线固化型(例如光固化型)等各种形态的粘合剂组合物。

[0069] (基础聚合物)

[0070] 上述基础聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选小于0℃,更优选小于-10℃(例如小于-20℃)。包含所述Tg的基础聚合物的粘合剂由于显示适度的流动性(例如该粘合剂中包含的聚合物链的运动性),所以适于实现粘合力上升比高的粘合片。在几个方式中,基础聚合物的Tg可以小于-30℃,也可以小于-40℃。基础聚合物的Tg的下限没有特别限制,但从材料的获得容易性、粘合剂层的内聚力提高的观点出发,通常可以适宜地采用Tg为-80℃以上的基础聚合物。在几个方式中,基础聚合物的Tg例如可以为-63℃以上,也可以为-55℃以上,也可以为-50℃以上,也可以为-45℃以上。

[0071] 这里,基础聚合物的Tg是指文献、商品目录等中记载的公称值、或基于用于制备该基础聚合物的单体成分的组成并通过Fox的式子求出的Tg。Fox的式子如以下所示的那样为共聚物的Tg与将构成该共聚物的单体分别均聚而得到的均聚物的玻璃化转变温度Tgi的关系式。

[0072]  $1/T_g = \sum (W_i/T_{gi})$

[0073] 在上述Fox的式子中,Tg表示共聚物的玻璃化转变温度(单位:K),Wi表示该共聚物中的单体i的重量分率(重量基准的共聚比例),Tgi表示单体i的均聚物的玻璃化转变温度(单位:K)。基础聚合物为均聚物时,该均聚物的Tg与基础聚合物的Tg一致。

[0074] 作为用于算出Tg的均聚物的玻璃化转变温度,使用公知资料中记载的值。具体而言,“Polymer Handbook”(第3版、John Wiley&Sons,Inc.,1989年)中列举有数值。对于上述Polymer Handbook中记载了多种值的单体,采用最高的值。作为上述Polymer Handbook中没有记载的单体的均聚物的玻璃化转变温度,使用通过日本专利申请公开2007-51271号公报中记载的测定方法得到的值。

[0075] 具体而言,向具备温度计、搅拌机、氮气导入管及回流冷凝管的反应器中投入单体100重量份、2,2'-偶氮二异丁腈0.2重量份及作为聚合溶剂的乙酸乙酯200重量份,边流通氮气边搅拌1小时。如此将聚合体系内的氧除去后,升温至63℃反应10小时。接着,冷却至室温,得到固体成分浓度为33重量%的均聚物溶液。接着,将该均聚物溶液流延涂布在剥离衬垫上,进行干燥,从而制作厚度约2mm的试验样品(片状的均聚物)。将该试验样品冲裁成直径为7.9mm的圆盘状,用平行板夹持,使用粘弹性试验机(TA Instruments Japan Inc.制、

机种名“ARES”),边施加频率1Hz的剪切应变,边以温度区域-70℃~150℃、5℃/分钟的升温速度通过剪切模式测定粘弹性,将相当于tanδ的峰顶温度的温度作为均聚物的T<sub>g</sub>。

[0076] 虽然没有特别限定,但基础聚合物的重均分子量(M<sub>w</sub>)典型的是大概为 $5 \times 10^4$ 以上。若利用所述M<sub>w</sub>的基础聚合物,则容易得到显示良好的聚集性的粘合剂。在几个方式中,基础聚合物的M<sub>w</sub>例如可以为 $10 \times 10^4$ 以上,也可以为 $20 \times 10^4$ 以上,也可以为 $30 \times 10^4$ 以上。此外,基础聚合物的M<sub>w</sub>通常设定为大概 $500 \times 10^4$ 以下是适当的。所述M<sub>w</sub>的基础聚合物由于容易形成显示适度的流动性(聚合物链的运动性)的粘合剂,所以适于实现粘合力上升比高的粘合片。

[0077] 另外,在该说明书中,基础聚合物、后述的含有硅氧烷结构的聚合物的M<sub>w</sub>可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行聚苯乙烯换算而求出。更具体而言,可以依据后述的实施例中记载的方法及条件来测定M<sub>w</sub>。

[0078] (丙烯酸类聚合物Pa)

[0079] 这里公开的粘合片可以以具备由包含T<sub>g</sub>为0℃以下的丙烯酸类聚合物Pa作为基础聚合物的粘合剂构成的粘合剂层的形态适宜地实施。特别是在后述的含有硅氧烷结构的聚合物Ps为包含来自(甲基)丙烯酸类单体的单体单元的均聚物或共聚物的情况下,容易得到与所述含有硅氧烷结构的聚合物Ps的良好的相容性,因此,作为基础聚合物,优选采用丙烯酸类聚合物Pa。基础聚合物与含有硅氧烷结构的聚合物Ps的相容性良好从提高粘合剂层的透明性的观点出发是有利的。此外,通过粘合剂层内的含有硅氧烷结构的聚合物Ps的移动性提高,还可有助于初始粘合力的降低及加热后粘合力的提高。

[0080] 丙烯酸类聚合物Pa例如可以为含有50重量%以上的来自(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元的聚合物、即用于制备丙烯酸类聚合物Pa的单体成分总量中的50重量%以上为(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以优选使用具有碳数1~20的(即C<sub>1-20</sub>)的直链或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。上述单体成分总量中的(甲基)丙烯酸C<sub>1-20</sub>烷基酯的比例例如可以为50重量%~99.9重量%,优选为60重量%~98重量%,更优选为70重量%~95重量%。

[0081] 作为(甲基)丙烯酸C<sub>1-20</sub>烷基酯的非限定性的具体例子,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(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)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(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)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0082] 它们中,优选(甲基)丙烯酸C<sub>1-18</sub>烷基酯,更优选(甲基)丙烯酸C<sub>1-14</sub>烷基酯。在几个方式中,丙烯酸类聚合物Pa可以含有(甲基)丙烯酸C<sub>4-12</sub>烷基酯(优选丙烯酸C<sub>4-10</sub>烷基酯、例如丙烯酸C<sub>6-10</sub>烷基酯)中的至少一种作为单体单元。例如优选包含丙烯酸正丁酯(BA)及丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)中的一个或两个的丙烯酸类聚合物,特别优选至少包含2EHA的丙烯酸类聚合物Pa。作为可作为单体成分优选使用的其它(甲基)丙烯酸C<sub>1-18</sub>烷基酯的例子,可

列举出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(2EHMA)等。

[0083] 构成丙烯酸类聚合物的单体单元也可以与作为主要成分的(甲基)丙烯酸烷基酯一起根据需要包含能够与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的其它单体(共聚性单体)。作为共聚性单体,可以适宜地使用具有极性基团(例如羧基、羟基、含氮原子的环等)的单体。具有极性基团的单体对于在丙烯酸类聚合物中导入交联点、或者提高丙烯酸类聚合物的内聚力是有用的。共聚性单体可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0084] 作为共聚性单体的非限定性的具体例子,可列举出以下的单体。

[0085] 含羧基的单体:例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羧基乙酯、丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、异巴豆酸等。

[0086] 含酸酐基的单体:例如马来酸酐、衣康酸酐。

[0087] 含羟基的单体:例如(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2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、(甲基)丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。

[0088] 含有磺酸基或磷酸基的单体:例如苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基磺酸钠、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺基丙酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸、2-羟基乙基丙烯酰基磷酸酯等。

[0089] 含环氧基的单体:例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基缩水甘油醚等含环氧基的丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油醚等。

[0090] 含氰基的单体:例如丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0091] 含异氰酸酯基的单体:例如(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯等。

[0092] 含酰胺基的单体:例如(甲基)丙烯酰胺;N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(正丁基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(叔丁基)(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺;N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺等N-烷基(甲基)丙烯酰胺;N-乙烯基乙酰胺等N-乙烯基羧酸酰胺类;以及,N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、羟基乙基丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉等。

[0093] 具有含氮原子的环的单体:例如N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-甲基乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基嘧啶、N-乙烯基哌嗪、N-乙烯基吡嗪、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基噁唑、N-(甲基)丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(甲基)丙烯酰基哌啶、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷、N-乙烯基吗啉、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-1,3-噁嗪-2-酮、N-乙烯基-3,5-吗啉二酮、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基异噁唑、N-乙烯基噻唑、N-乙烯基异噻唑、N-乙烯基哒嗪等(例如N-乙烯基-2-己内酰胺等内酰胺类)。

[0094] 具有琥珀酰亚胺骨架的单体:例如N-(甲基)丙烯酰氧基亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-6-氧六亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧六亚甲基琥珀酰亚胺等。

[0095] 马来酰亚胺类:例如N-环己基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰

亚胺、N-苯基马来酰亚胺等。

[0096] 衣康酰亚胺类：例如N-甲基衣康酰亚胺、N-乙基衣康酰亚胺、N-丁基衣康酰亚胺、N-辛基衣康酰亚胺、N-2-乙基己基衣康酰亚胺、N-环己基衣康酰亚胺、N-月桂基衣康酰亚胺等。

[0097] (甲基)丙烯酸氨基烷基酯类：例如(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

[0098] (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯类：例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯等。

[0099] 乙烯基酯类：例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等。

[0100] 乙烯基醚类：例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等乙烯基烷基醚。

[0101] 芳香族乙烯基化合物：例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

[0102] 烯炔类：例如乙烯、丁二烯、异戊二烯、异丁烯等。

[0103] 具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯：例如(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯等。

[0104] 具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯：例如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯等。

[0105] 以及，(甲基)丙烯酸四氢糠基酯等含杂环的(甲基)丙烯酸酯、氯乙烯、含氟原子的(甲基)丙烯酸酯等含卤素原子的(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯等含硅原子的(甲基)丙烯酸酯、由萜烯化合物衍生物醇得到的(甲基)丙烯酸酯等。

[0106] 使用这种共聚性单体时，其使用量没有特别限定，但通常设定为单体成分总量的0.01重量%以上是适当的。从更好地发挥由使用共聚性单体带来的效果的观点出发，也可以将共聚性单体的使用量设定为单体成分总量的0.1重量%以上，也可以设定为1重量%以上。此外，共聚性单体的使用量可以设定为单体成分总量的50重量%以下，优选设定为40重量%以下。由此，可防止粘合剂的内聚力变得过高，能够提高常温(25℃)下的粘性感。

[0107] 在几个方式中，丙烯酸类聚合物Pa优选含有选自由下述通式(M1)所示的N-乙烯基环状酰胺及上述那样的含羟基的单体组成的组中的至少1种单体作为单体单元。



[0109] 这里，上述通式(M1)中的 $\text{R}^1$ 为2价的有机基团。

[0110] 作为N-乙烯基环状酰胺的具体例子，可列举出N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-1,3-噁嗪-2-酮、N-乙烯基-3,5-吗啉二酮等。特别优选为N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-己内酰胺。

[0111] 通过使用N-乙烯基环状酰胺，可调整粘合剂的内聚力、极性，提高加热后粘合力。此外，通过在提高内聚力时利用N-乙烯基环状酰胺，可抑制后述的交联剂(例如异氰酸酯系交联剂)的使用量，这从提高粘合力上升比的观点出发是有利的。

[0112] N-乙烯基环状酰胺的使用量没有特别限制，但通常设定为用于制备丙烯酸类聚合物Pa的单体成分总量的0.01重量%以上(优选为0.1重量%以上、例如为0.5重量%以上)是适当的。在几个方式中，N-乙烯基环状酰胺的使用量也可以设定为上述单体成分总量的1重

量%以上,也可以设定为5重量%以上,也可以设定为10重量%以上。此外,从提高常温(25℃)下的粘性感、提高低温下的柔软性的观点出发,N-乙烯基环状酰胺的使用量通常设定为上述单体成分总量的40重量%以下是适当的,也可以设定为30重量%以下,也可以设定为20重量%以下。

[0113] 作为含羟基的单体,可以适宜地使用(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-羟基己酯等。作为其中优选的例子,可列举出丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)。

[0114] 通过使用含羟基的单体,可调整粘合剂的内聚力、极性,提高加热后粘合力。此外,含羟基的单体提供与后述的交联剂(例如异氰酸酯系交联剂)的反应点,通过交联反应可提高粘合剂的内聚力。

[0115] 含羟基的单体的使用量没有特别限制,但通常设定为用于制备丙烯酸类聚合物Pa的单体成分总量的0.01重量%以上(优选为0.1重量%以上、例如为0.5重量%以上)是适当的。在几个方式中,含羟基的单体的使用量也可以设定为上述单体成分总量的1重量%以上,也可以设定为5重量%以上,也可以设定为10重量%以上。此外,从提高常温(25℃)下的粘性感、提高低温下的柔软性的观点出发,含羟基的单体的使用量通常设定为上述单体成分总量的40重量%以下是适当的,也可以设定为30重量%以下,也可以设定为20重量%以下。

[0116] 在几个方式中,作为共聚性单体,可以将N-乙烯基环状酰胺与含羟基的单体组合使用。这种情况下,N-乙烯基环状酰胺与含羟基的单体的总量可以设定为例如用于制备丙烯酸类聚合物Pa的单体成分总量的0.1重量%以上,也可以设定为1重量%以上,也可以设定为5重量%以上,也可以设定为10重量%以上,也可以设定为15重量%以上,也可以设定为20重量%以上,也可以设定为25重量%以上。此外,N-乙烯基环状酰胺与含羟基的单体的总量例如可以设定为单体成分总量的50重量%以下,优选设定为40重量%以下。

[0117] 此外,出于调整粘合剂层的内聚力等目的,用于制备丙烯酸类聚合物Pa的单体成分根据需要也可以含有多官能性单体。作为多官能性单体,例如可列举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯、环氧基丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、丁二醇(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,可以适宜地使用三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。多官能性单体可以单独使用1种或将2种以上组合使用。多官能性单体的使用量根据其分子量、官能团数等而异,但通常相对于用于制备丙烯酸类聚合物Pa的单体成分总量设定为0.01重量%~3.0重量%的范围是适当的,也可以设定为0.02重量%~2.0重量%,也可以设定为0.03重量%~1.0重量%。

[0118] 得到丙烯酸类聚合物的方法没有特别限定,可以适宜采用溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、光聚合法等作为丙烯酸类聚合物的合成方法已知的各种聚合方法。在几个方式中,可以优选采用溶液聚合法。进行溶液聚合时的聚合温度可以根据使用



的单体及溶剂的种类、聚合引发剂的种类等而适当选择,例如可以设定为20℃~170℃左右(典型的是40℃~140℃左右)。

[0119] 用于聚合的引发剂根据聚合方法可以从以往公知的热聚合引发剂、光聚合引发剂等中适当选择。聚合引发剂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0120] 作为热聚合引发剂,例如可列举出偶氮系聚合引发剂(例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸、偶氮双异戊腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)二盐酸盐等);过硫酸钾等过硫酸盐;过氧化物系聚合引发剂(例如过氧化二苯甲酰、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化月桂酰等);氧化还原系聚合引发剂等。热聚合引发剂的使用量没有特别限制,但例如相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分100重量份可以设定为0.01重量份~5重量份、优选0.05重量份~3重量份的范围内的量。

[0121] 作为光聚合引发剂,没有特别限制,但例如可以使用苯偶姻醚系光聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、 $\alpha$ -酮醇系光聚合引发剂、芳香族磺酰氯系光聚合引发剂、光活性脍系光聚合引发剂、苯偶姻系光聚合引发剂、苯偶酰系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂、缩酮系光聚合引发剂、噻吨酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂等。光聚合引发剂的使用量没有特别限制,但例如相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分100重量份可以设定为0.01重量份~5重量份、优选0.05重量份~3重量份的范围内的量。

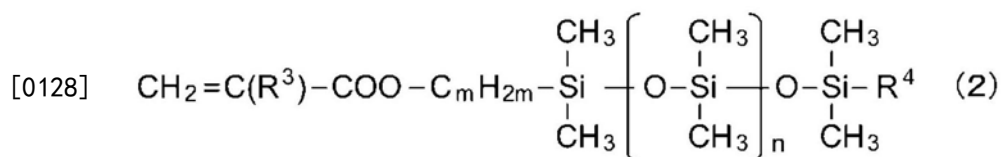
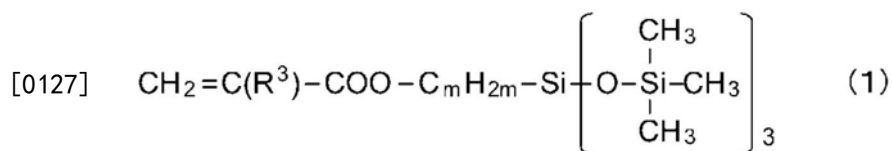
[0122] 在几个方式中,丙烯酸类聚合物Pa可以以对在上述那样的单体成分中配混有聚合引发剂的混合物照射紫外线(UV)而使该单体成分的一部分聚合而得到的部分聚合物(丙烯酸类聚合物浆液)的形态,包含于用于形成粘合剂层的粘合剂组合物中。可以将包含所述丙烯酸类聚合物浆液的粘合剂组合物涂布于规定的被涂布体上,照射紫外线而完成聚合。即,上述丙烯酸类聚合物浆液可以作为丙烯酸类聚合物Pa的前体来把握。这里公开的粘合剂层例如可以使用包含上述丙烯酸类聚合物浆液和后述的含有硅氧烷结构的聚合物Ps的粘合剂组合物来形成。

[0123] (含有硅氧烷结构的聚合物Ps)

[0124] 在这里公开的技术中的粘合剂层中,根据需要可以含有基础聚合物(例如丙烯酸类聚合物Pa)以外的成分。作为这种任意成分的一适宜例,可列举出含有硅氧烷结构的聚合物Ps。含有硅氧烷结构的聚合物Ps被定义为在分子内具有硅氧烷结构(Si-O-Si结构)的聚合物。含有硅氧烷结构的聚合物Ps基于硅氧烷结构的低极性、运动性可作为有助于抑制初始粘合力及提高粘合力上升比的粘合力上升延迟剂发挥功能。作为含有硅氧烷结构的聚合物Ps(以下有时简记为“聚合物Ps”),可优选使用在侧链具有硅氧烷结构的聚合物。

[0125] 聚合物Ps优选包含具有聚有机硅氧烷骨架的单体(以下也称为“单体S1”)作为单体单元。作为单体S1,没有特别限定,可以使用含有聚有机硅氧烷骨架的任意的单体。这种含有聚有机硅氧烷骨架的单体基于来自其结构的低极性,在使用前(贴附于被粘物之前)的粘合片中促进聚合物Ps向粘合剂层表面的不均匀存在,表现出贴合初期的轻剥离性。

[0126] 作为单体S1,例如可以使用下述通式(1)或(2)所示的化合物。更具体而言,作为信越化学工业株式会社制的单末端反应性硅油,可列举出X-22-174ASX、X-22-2426、X-22-2475、KF-2012等。单体S1可以单独使用1种或将2种以上组合使用。



[0129] 这里,上述通式(1)、(2)中的 $\text{R}^3$ 为氢或甲基, $\text{R}^4$ 为甲基或1价的有机基团, $m$ 及 $n$ 为0以上的整数。

[0130] 单体S1的官能团当量例如优选为700g/mol以上且小于15000g/mol,更优选为800g/mol以上且小于10000g/mol,进一步优选为850g/mol以上且小于6000g/mol,特别优选为1500g/mol以上且小于5000g/mol。若单体S1的官能团当量小于700g/mol,则有时初始粘合力没有充分得到抑制。若单体S1的官能团当量为15000g/mol以上,则有时粘合力的上升变得不充分。若单体S1的官能团当量为上述范围内,则容易将粘合剂层内的相容性(例如与基础聚合物的相容性)、移动性调节为适度的范围,变得容易实现以高水平兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片。

[0131] 这里,所谓“官能团当量”是指每1个官能团上键合的主骨架(例如聚二甲基硅氧烷)的重量。关于标记单位g/mol,换算为官能团1mol。单体S1的官能团当量可以由基于例如核磁共振(NMR)的 $^1\text{H}$ -NMR(质子NMR)的光谱强度而算出。基于 $^1\text{H}$ -NMR的光谱强度的单体S1的官能团当量(g/mol)的计算可以基于 $^1\text{H}$ -NMR光谱解析所述的一般的结构解析方法,根据需要参照日本专利第5951153号公报的记载而进行。

[0132] 另外,作为单体S1使用官能团当量不同的2种以上的单体时,作为单体S1的官能团当量,可以使用算术平均值。即,包含官能团当量不同的 $n$ 种单体(单体S1<sub>1</sub>、单体S1<sub>2</sub>…单体S1<sub>n</sub>)的单体S1的官能团当量可以通过下述式来计算。

[0133] 单体S1的官能团当量(g/mol) = (单体S1<sub>1</sub>的官能团当量×单体S1<sub>1</sub>的配混量+单体S1<sub>2</sub>的官能团当量×单体S1<sub>2</sub>的配混量+…+单体S1<sub>n</sub>的官能团当量×单体S1<sub>n</sub>的配混量)/(单体S1<sub>1</sub>的配混量+单体S1<sub>2</sub>的配混量+…+单体S1<sub>n</sub>的配混量)

[0134] 单体S1的含量相对于用于制备聚合物Ps的全部单体成分,例如可以为5重量%以上,从更好地发挥作为粘合力上升延迟剂的效果的观点出发优选设定为10重量%以上,也可以设定为15重量%以上。在几个方式中,上述单体S1的含量例如也可以为20重量%以上。此外,从聚合反应性、相容性的观点出发,单体S1的含量相对于用于制备聚合物Ps的全部单体成分设定为60重量%以下是适当的,也可以设定为50重量%以下,也可以设定为40重量%以下,也可以设定为30重量%以下。若单体S1的含量少于5重量%,则有时初始粘合力没有得到充分抑制。若单体S1的含量多于60重量%,则有时粘合力的上升变得不充分。

[0135] 用于制备聚合物Ps的单体成分除了单体S1以外,根据需要还可以包含能够与单体S1共聚的(甲基)丙烯酸类单体或其它共聚性单体。例如通过使1种或2种以上的(甲基)丙烯酸类单体与单体S1共聚,可以适宜地调节聚合物Ps与基础聚合物(例如丙烯酸类聚合物Pa)的相容性。

[0136] 作为上述(甲基)丙烯酸类单体,例如可列举出(甲基)丙烯酸烷基酯。例如可以使

用作为可以用于丙烯酸类聚合物Pa中的(甲基)丙烯酸烷基酯的上述的单体中的1种或2种以上。在几个方式中,聚合物Ps可以含有(甲基)丙烯酸C<sub>4-12</sub>烷基酯(优选(甲基)丙烯酸C<sub>4-10</sub>烷基酯、例如(甲基)丙烯酸C<sub>6-10</sub>烷基酯)中的至少一种作为单体单元。在其它几个方式中,聚合物Ps可以含有甲基丙烯酸C<sub>1-18</sub>烷基酯(优选甲基丙烯酸C<sub>1-14</sub>烷基酯、例如甲基丙烯酸C<sub>1-10</sub>烷基酯)中的至少一种作为单体单元。构成聚合物Ps的单体单元例如可以包含从MMA、BMA及2EHMA中选择的1种或2种以上。

[0137] 作为上述(甲基)丙烯酸类单体的其它例子,可列举出具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯。例如可以使用(甲基)丙烯酸环戊基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯等。在几个方式中,聚合物Ps可以含有从甲基丙烯酸二环戊基酯、甲基丙烯酸异冰片酯及甲基丙烯酸环己酯中选择的至少1种作为单体单元。

[0138] 上述(甲基)丙烯酸烷基酯及上述具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯的使用量相对于用于制备聚合物Ps的全部单体成分例如可以为10重量%以上且95重量%以下,也可以为20重量%以上且95重量%以下,也可以为30重量%以上且90重量%以下,也可以为40重量%以上且90重量%以下,也可以为50重量%以上且85重量%以下。

[0139] 对于可作为构成聚合物Ps的单体单元与单体S1一起包含的单体的其它例子,可列举出作为可用于丙烯酸类聚合物Pa中的单体的上述例示的含羧基的单体、含酸酐基的单体、含羟基的单体、含环氧基的单体、含氰基的单体、含异氰酸酯基的单体、含酰胺基的单体、具有含氮原子的环的单体、具有琥珀酰亚胺骨架的单体、马来酰亚胺类、衣康酰亚胺类、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、烯炔类、具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯、含杂环的(甲基)丙烯酸酯、含卤素原子的(甲基)丙烯酸酯、由萜烯化合物衍生物醇得到的(甲基)丙烯酸酯等。

[0140] 对于可作为构成聚合物Ps的单体单元与单体S1一起包含的单体的另外其它的例子,可列举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等氧亚烷基二(甲基)丙烯酸酯;具有聚氧亚烷基骨架的单体、例如在聚乙二醇、聚丙二醇等的聚氧亚烷基链的一个末端具有(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等聚合性官能团且在另一个末端具有醚结构(烷基醚、芳基醚、芳基烷基醚等)的聚合性聚氧亚烷基醚;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯;(甲基)丙烯酸碱金属盐等盐;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等多价(甲基)丙烯酸酯:偏氯乙烯、(甲基)丙烯酸-2-氯乙酯等卤代乙烯基化合物;2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉等含噁唑啉基的单体;(甲基)丙烯酰基氮丙啶、(甲基)丙烯酸-2-氮丙啶基乙酯等含氮丙啶基的单体;(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、内酯类与(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的加成物等含羟基的乙烯基单体;氟取代(甲基)丙烯酸烷基酯等含氟乙烯基单体;2-氯乙基乙烯基醚、单氯乙酸乙烯酯等含反应性卤素的乙烯基单体;乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基烯丙基胺、2-甲氧基乙氧基三甲氧基硅烷那样的含有机硅的乙烯基单体;以及在聚合有乙烯基的单体末端具有自由基聚合性乙烯

基的大分子单体类等。它们可以单独使用1种或组合而与单体S1共聚。

[0141] 在用于制备聚合物Ps的单体成分包含单体S1及(甲基)丙烯酸类单体的方式中,单体S1与(甲基)丙烯酸类单体在上述单体成分整体中所占的总量例如可以为50重量%以上,也可以为70重量%以上,也可以为85重量%以上,也可以为90重量%以上,也可以为95重量%以上,也可以实质上为100重量%。

[0142] 上述单体成分中包含的(甲基)丙烯酸类单体的组成例如可以按照基于该(甲基)丙烯酸类单体的组成的玻璃化转变温度 $T_{m1}$ 变得高于 $0^{\circ}\text{C}$ 的方式设定。这里,基于(甲基)丙烯酸类单体的组成的玻璃化转变温度 $T_{m1}$ 是指基于用于制备聚合物Ps的单体成分中的仅(甲基)丙烯酸类单体的组成,通过Fox的式子求出的 $T_g$ 。 $T_{m1}$ 可以以用于制备聚合物Ps的单体成分中的仅(甲基)丙烯酸类单体作为对象,应用上述的Fox的式子,由各(甲基)丙烯酸类单体的均聚物的玻璃化转变温度和各(甲基)丙烯酸类单体在该(甲基)丙烯酸类单体的总量中所占的重量分率算出。若利用玻璃化转变温度 $T_{m1}$ 高于 $0^{\circ}\text{C}$ 的聚合物Ps,则容易抑制初始粘合力。此外,若利用玻璃化转变温度 $T_{m1}$ 高于 $0^{\circ}\text{C}$ 的聚合物Ps,则容易得到粘合力上升比大的粘合片。

[0143] 在几个方式中, $T_{m1}$ 也可以为 $10^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $20^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $30^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $40^{\circ}\text{C}$ 以上。若 $T_{m1}$ 变高,则贴附初期的粘合力存在大体上更好地得到抑制的倾向。从稳定性更好地维持贴附初期的低粘合性的观点出发,在几个方式中, $T_{m1}$ 例如可以为 $50^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $53^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $56^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $59^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $62^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $65^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为 $68^{\circ}\text{C}$ 以上或 $70^{\circ}\text{C}$ 以上。此外, $T_{m1}$ 例如可以为 $120^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $110^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $100^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $90^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $85^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $80^{\circ}\text{C}$ 以下或小于 $80^{\circ}\text{C}$ 。若 $T_{m1}$ 变低,存在容易因加热而引起粘合力上升的倾向。在几个方式中, $T_{m1}$ 例如可以为 $75^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $65^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为 $55^{\circ}\text{C}$ 以下。这里公开的技术可以使用 $T_{m1}$ 例如在 $10^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、或 $20^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、或 $30^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内的聚合物Ps而优选实施。

[0144] 聚合物Ps的 $M_w$ 没有特别限定。聚合物Ps的 $M_w$ 例如可以为1000以上,也可以为5000以上。此外,聚合物Ps的 $M_w$ 例如可以为 $10\times 10^4$ 以下,也可以为 $7\times 10^4$ 以下。在几个方式中,聚合物Ps的 $M_w$ 例如可以为 $1\times 10^4$ 以上且小于 $5\times 10^4$ ,优选为 $1.2\times 10^4$ 以上且小于 $5\times 10^4$ ,更优选为 $1.5\times 10^4$ 以上且小于 $4\times 10^4$ ,进一步优选为 $2\times 10^4$ 以上且小于 $4\times 10^4$ 。若聚合物Ps的 $M_w$ 小于 $1\times 10^4$ ,则有时粘合力的上升变得不充分。若聚合物Ps的 $M_w$ 为 $5\times 10^4$ 以上,则有时初始粘合力没有得到充分抑制。若聚合物Ps的 $M_w$ 为上述范围内,则容易将粘合剂层内的相容性、移动性调节为适度的范围,变得容易实现以高水平兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片。

[0145] 聚合物Ps例如可以通过使上述的单体通过溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、光聚合法等公知的方法进行聚合来制作。

[0146] 为了调整聚合物Ps的分子量,可以使用链转移剂。作为使用的链转移剂的例子,可列举出辛基硫醇、月桂基硫醇、叔壬基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙醇、 $\alpha$ -硫代甘油等具有巯基的化合物;巯基乙酸、巯基乙酸甲酯、巯基乙酸乙酯、巯基乙酸丙酯、巯基乙酸丁酯、巯基乙酸叔丁酯、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基乙酸辛酯、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸癸酯、巯基乙酸十二烷基酯、乙二醇的巯基乙酸酯、新戊二醇的巯基乙酸酯、季戊四醇的巯基乙酸酯等巯基乙酸酯类; $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物等。

[0147] 作为链转移剂的使用量,没有特别限制,但通常相对于单体100重量份含有0.05重量份~20重量份、优选0.1重量份~15重量份、进一步优选0.2重量份~10重量份的链转移剂。通过像这样调整链转移剂的添加量,能够得到适宜的分子量的聚合物Ps。另外,链转移剂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0148] 虽然没有特别限定,但聚合物Ps的使用量相对于基础聚合物(例如丙烯酸类聚合物Pa)100重量份例如可以设定为0.1重量份以上,从得到更高的效果的观点出发,也可以设定为0.3重量份以上,也可以设定为0.4重量份以上,也可以设定为0.5重量份以上。在几个方式中,聚合物Ps相对于基础聚合物100重量份的使用量也可以设定为1重量份以上,也可以设定为2重量份以上,也可以设定为3重量份以上。此外,从避免粘合剂层的内聚力过度降低的观点出发,聚合物Ps相对于基础聚合物100重量份的使用量通常设定为25重量份以下是适当的,从得到更高的加热后粘合力的观点出发,优选设定为20重量份以下,也可以设定为17重量份以下,也可以设定为15重量份以下,也可以设定为10重量份以下。在这里公开的粘合片的几个方式中,聚合物Ps相对于基础聚合物100重量份的使用量可以小于10重量份,也可以为8重量份以下,也可以为5重量份以下或小于5重量份,也可以为4重量份以下,也可以为3重量份以下。

[0149] 另外,上述那样的含有硅氧烷结构的聚合物Ps通过配混到粘合剂层中,可优选作为粘合力上升延迟剂发挥功能。这里公开的粘合片可以以构成粘合剂层的粘合剂包含基础聚合物及粘合力上升延迟剂、该粘合力上升延迟剂包含聚合物Ps的方式优选实施。这里,认为聚合物Ps作为粘合力上升延迟剂发挥功能是由于,对于贴附于被粘物之前到贴附初期的粘合片,通过存在于粘合剂层的表面的聚合物Ps而抑制初始粘合力,通过贴附后的经时、加热等,粘合剂发生流动,从而粘合剂层表面中的聚合物Ps的存在量减少而粘合力上升。因此,作为这里公开的技术中的粘合力上升延迟剂,可以代替聚合物Ps、或与聚合物Ps组合而使用可发挥同种功能的其它材料。作为那样的材料的非限定性的例子,可列举出分子内具有聚氧亚烷基结构的聚合物(以下也称为“聚合物Po”)。聚合物Po例如可以为包含来自具有聚氧亚烷基骨架的单体的单体单元的聚合物。作为具体例子,可使用上述那样的具有聚氧亚烷基骨架的单体中的任1种的均聚物或2种以上的共聚物、具有聚氧亚烷基骨架的单体中的1种或2种以上与其它单体(例如(甲基)丙烯酸类单体)的共聚物等作为聚合物Po。具有聚氧亚烷基骨架的单体的使用量没有特别限定,例如也可以将上述的聚合物Ps中的单体S1的使用量适用于聚合物Po中的具有聚氧亚烷基骨架的单体的使用量。此外,粘合剂层中的聚合物Po的使用量没有特别限定,例如也可以将上述的聚合物Ps相对于基础聚合物的使用量适用于聚合物Po相对于基础聚合物的使用量。或者,也可以将相对于基础聚合物的上述的聚合物Ps的使用量中的一部分(例如聚合物Ps的全部使用量中的5重量%~95重量%左右、或15重量%~85重量%左右、或30重量%~70重量%左右)替换成聚合物Po。

[0150] (交联剂)

[0151] 在这里公开的粘合剂层中,为了调整内聚力等,可以使用交联剂。交联剂可以使用通常使用的交联剂,例如可列举出环氧系交联剂、异氰酸酯系交联剂、有机硅系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、硅烷系交联剂、烷基醚化三聚氰胺系交联剂、金属螯合物系交联剂等。特别是可以适宜地使用异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物系交联剂。交联剂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0152] 具体而言,作为异氰酸酯系交联剂的例子,可列举出甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、及它们与三羟甲基丙烷等多元醇的加合体。或者,1分子中具有至少1个以上的异氰酸酯基和1个以上的不饱和键的化合物、具体而言(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯等也可以用作异氰酸酯系交联剂。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0153] 作为环氧系交联剂,可列举出双酚A、表氯醇型的环氧系树脂、亚乙基缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、二胺缩水甘油胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲基二胺及1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0154] 作为金属螯合物化合物,可列举出以铝、铁、锡、钛、镍等作为金属成分,以乙炔、乙酰乙酸甲酯、乳酸乙酯等作为螯合物成分。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0155] 交联剂的使用量相对于基础聚合物100重量份,例如可以设定为0.01重量份以上,优选设定为0.05重量份以上。通过增大交联剂的使用量,存在可得到更高内聚力的倾向。在几个方式中,交联剂相对于基础聚合物100重量份的使用量也可以为0.1重量份以上,也可以为0.5重量份以上,也可以为1重量份以上。另一方面,从避免因过度的内聚力提高而引起的粘性降低的观点出发,交联剂相对于基础聚合物100重量份的使用量通常设定为15重量份以下是适当的,也可以设定为10重量份以下,也可以设定为5重量份以下。在包含含有硅氧烷结构的聚合物Ps或其它粘合力上升延迟剂的组成的粘合剂中,交联剂的使用量不过多从利用粘合剂的流动性而更好地表现出粘合力上升延迟剂的使用效果的观点出发是有利的。

[0156] 这里公开的技术可以以至少使用异氰酸酯系交联剂作为交联剂的方式优选实施。从容易实现加热后内聚力高、并且粘合力上升比大的粘合片的观点出发,在几个方式中,异氰酸酯系交联剂相对于基础聚合物100重量份的使用量例如可以设定为5重量份以下,也可以设定为3重量份以下,也可以设定为小于1重量份,也可以设定为0.7重量份以下,也可以设定为0.5重量份以下。

[0157] 为了更有效地进行上述任意交联反应,也可以使用交联催化剂。作为交联催化剂,例如可以优选使用锡系催化剂(特别是二月桂酸二辛基锡)。交联催化剂的使用量没有特别限制,但例如相对于基础聚合物100重量份,可以设定为大概0.0001重量份~1重量份。

[0158] (增粘树脂)

[0159] 在粘合剂层中,根据需要可以包含增粘树脂。作为增粘树脂,没有特别限制,但例如可列举出松香系增粘树脂、萜烯系增粘树脂、酚系增粘树脂、烃系增粘树脂、酮系增粘树脂、聚酰胺系增粘树脂、环氧系增粘树脂、弹性体系增粘树脂等。增粘树脂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0160] 作为松香系增粘树脂,例如可列举出橡胶松香、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聚合、歧化、氢化等进行了改性的改性松香(聚合松香、稳定化松香、歧化松香、完全氢化松香、部分氢化松香、其它进行了化学修饰的松香等)、以及

各种松香衍生物等。

[0161] 作为上述松香衍生物,例如可列举出:

[0162] 通过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系树脂;

[0163] 利用醇类对未改性松香进行酯化而得到的松香的酯化合物(未改性松香酯)、利用醇类对聚合松香、稳定化松香、歧化松香、完全氢化松香、部分氢化松香等改性松香进行酯化而得到的改性松香的酯化合物(聚合松香酯、稳定化松香酯、歧化松香酯、完全氢化松香酯、部分氢化松香酯等)等松香酯系树脂;

[0164] 用不饱和脂肪酸对未改性松香、改性松香(聚合松香、稳定化松香、歧化松香、完全氢化松香、部分氢化松香等)进行改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香系树脂;

[0165] 用不饱和脂肪酸对松香酯系树脂进行改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香酯系树脂;

[0166] 对未改性松香、改性松香(聚合松香、稳定化松香、歧化松香、完全氢化松香、部分氢化松香等)、不饱和脂肪酸改性松香系树脂、不饱和脂肪酸改性松香酯系树脂中的羧基进行还原处理而得到的松香醇系树脂;

[0167] 未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等松香系树脂(特别是松香酯系树脂)的金属盐等。

[0168] 作为萜烯系增粘树脂,例如可列举出 $\alpha$ -蒎烯聚合物、 $\beta$ -蒎烯聚合物、二戊烯聚合物等萜烯系树脂、对这些萜烯系树脂进行改性(酚改性、芳香族改性、氢化改性、烃改性等)而得到的改性萜烯系树脂(例如萜烯酚系树脂、苯乙烯改性萜烯系树脂、芳香族改性萜烯系树脂、氢化萜烯系树脂等)等。

[0169] 作为酚系增粘树脂,例如可列举出各种酚类(例如苯酚、间甲酚、3,5-二甲苯酚、对烷基苯酚、间苯二酚等)与甲醛的缩合物(例如烷基酚系树脂、二甲苯甲醛系树脂等)、用碱催化剂使上述酚类与甲醛发生加成反应而得到的甲阶酚醛树脂、用酸催化剂使上述酚类与甲醛发生缩合反应而得到的酚醛清漆等。

[0170] 作为烃系增粘树脂的例子,可列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-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、香豆酮茛系树脂等各种烃系的树脂。

[0171] 作为可优选使用的聚合松香酯的市售品,可例示出荒川化学工业株式会社制造的商品名“PENSEL D-125”、“PENSEL D-135”、“PENSEL D-160”、“PENSEL KK”、“PENSEL C”等,但不限于这些。

[0172] 作为可优选使用的萜烯酚系树脂的市售品,可例示出YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.制造的商品名“YS POLYSTAR S-145”、“YS POLYSTAR G-125”、“YS POLYSTAR N125”、“YS POLYSTAR U-115”、荒川化学工业株式会社制造的商品名“Tamanol 803L”、“Tamanol 901”、Sumitomo Bakelite CO., Ltd.制造的商品名“SUMILITERESIN PR-12603”等,但不限于这些。

[0173] 增粘树脂的含量没有特别限定,可以按照根据目的、用途而发挥适合的粘合性能的方式设定。增粘树脂相对于基础聚合物100重量份的含量(在包含2种以上的增粘树脂的情况下为它们的总量)例如可以设定为5~500重量份左右。

[0174] 作为增粘树脂,可优选使用软化点(软化温度)为大概80℃以上(优选为大概100℃以上、例如大概为120℃以上)的增粘树脂。若利用具有上述的下限值以上的软化点的增粘树脂,则存在可有效地改善初始的低粘合性及使用时的强粘合性的倾向。软化点的上限没有特别限制,例如可以为大概200℃以下(典型的是180℃以下)。另外,增粘树脂的软化点可以基于JIS K2207中规定的软化点试验方法(环球法)而测定。

[0175] 此外,这里公开的技术中的粘合剂层也可以在不显著妨碍本发明的效果的范围内根据需要包含流平剂、增塑剂、软化剂、着色剂(染料、颜料等)、填充剂、抗静电剂、防老化剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂、防腐剂等可以用于粘合剂的公知的添加剂。

[0176] <粘合片>

[0177] 构成这里公开的粘合片的粘合剂层可以是粘合剂组合物的固化层。即,该粘合剂层可通过将粘合剂组合物赋予(例如涂布)到适当的表面后适当实施固化处理来形成。进行两种以上的固化处理(干燥、交联、聚合等)时,它们可以同时进行、或分多阶段来进行。对于使用了单体成分的部分聚合物(丙烯酸类聚合物浆液)的粘合剂组合物而言,典型的是,作为上述固化处理,进行最终的共聚反应。即,将部分聚合物供于进一步的共聚反应而形成完全聚合物。例如若是光固化性的粘合剂组合物,则实施光照射。根据需要,也可以实施交联、干燥等固化处理。例如需要使光固化性粘合剂组合物干燥时,在干燥后进行光固化较佳。对于使用了完全聚合物的粘合剂组合物而言,典型的是,作为上述固化处理,根据需要实施干燥(加热干燥)、交联等处理。

[0178] 粘合剂组合物的涂布例如可以使用凹版辊涂布机、逆转辊涂布机、辊舔式涂布机、浸渍辊涂布机、棒涂机、刮刀涂布机、喷涂机等惯用的涂布机来实施。

[0179] 在具有基材的形态的粘合片中,作为在基材表面设置粘合剂层的方法,可以使用对该基材直接赋予粘合剂组合物而形成粘合剂层的直接法,也可以使用将形成于具有剥离性的表面(剥离面)上的粘合剂层转印到基材上的转印法,还可以将这些方法组合。作为上述剥离面,可以利用剥离衬垫的表面、经剥离处理的基材背面等。

[0180] 虽然没有特别限定,但构成粘合剂层的粘合剂的凝胶分率通常在20.0%~99.0%的范围内是适当的,优选在30.0%~90.0%的范围内。通过将凝胶分率设定为上述范围,变得容易实现以高水平兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片。凝胶分率通过以下的方法来测定。

[0181] [凝胶分率的测定]

[0182] 将约0.1g的粘合剂样品(重量 $W_{g1}$ )用平均孔径为0.2 $\mu\text{m}$ 的多孔质聚四氟乙烯膜(重量 $W_{g2}$ )包裹成荷包状,将口用风筝线(重量 $W_{g3}$ )扎紧。作为上述多孔质聚四氟乙烯膜,使用商品名“NITOFLO(注册商标)NTF1122”(日东电工株式会社、平均孔径0.2 $\mu\text{m}$ 、气孔率75%、厚度85 $\mu\text{m}$ )或其相当品。将该包裹浸渍在乙酸乙酯50mL中,在室温(典型的是23℃)下保持7天而使粘合剂中的溶胶成分(乙酸乙酯可溶成分)溶出到上述膜外。接着,将上述包裹取出,将附着在外表面的乙酸乙酯擦去后,将该包裹以130℃干燥2小时,测定该包裹的重量( $W_{g4}$ )。通过将各值代入以下的式子,可以算出粘合剂的凝胶分率 $G_c$ 。

[0183] 凝胶分率 $G_c(\%) = [(W_{g4} - W_{g2} - W_{g3}) / W_{g1}] \times 100$

[0184] 粘合剂层的厚度没有特别限定,例如可以设定为1 $\mu\text{m}$ 以上。通常通过将粘合剂层的厚度设定为3 $\mu\text{m}$ 以上(例如为5 $\mu\text{m}$ 以上),可实现良好的粘接性。在几个方式中,粘合剂层的厚



度也可以为 $8\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $13\mu\text{m}$ 以上。通过增大粘合剂层的厚度,容易使加热后粘合力提高。此外,粘合剂层的厚度例如可以设定为 $200\mu\text{m}$ 以下,也可以设定为 $150\mu\text{m}$ 以下,也可以设定为 $100\mu\text{m}$ 以下。在几个方式中,粘合剂层的厚度优选为小于 $100\mu\text{m}$ ,也可以为 $80\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $60\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $50\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $40\mu\text{m}$ 以下。粘合剂层的厚度不过大从粘合片的薄型化、防止粘合剂层的内聚破坏等观点出发是有利的。另外,在双面粘合片的情况下,上述的粘合剂层的厚度为基材的每单面的粘合剂层的厚度。

[0185] 这里公开的粘合片可以以支承基材的厚度 $T_s$ 大于粘合剂层的厚度 $T_a$ 的方式适宜地实施。即,优选 $T_s/T_a$ 大于1。虽然没有特别限定,但 $T_s/T_a$ 例如可以为1.1以上,也可以为1.2以上,也可以为1.5以上,也可以为1.7以上。通过 $T_s/T_a$ 的增大,存在变得容易实现以更高水平兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片的倾向。在几个方式中, $T_s/T_a$ 可以为2以上(例如大于2),也可以为3以上,也可以为4以上。此外, $T_s/T_a$ 例如可以设定为50以下,也可以设定为20以下。在几个方式中,从即使将粘合片薄型化也容易发挥良好的加热后粘合力的观点出发, $T_s/T_a$ 例如可以为10以下,也可以为8以下。

[0186] 虽然没有特别限定,但在粘合剂层包含含羟基的单体作为单体单元的构成中使用异氰酸酯系交联剂时,含羟基的单体的使用量 $W_{OH}$ 相对于异氰酸酯系交联剂的使用量 $W_{NCO}$ 以重量基准计可以设定为 $W_{OH}/W_{NCO}$ 成为2以上的量。通过像这样增多含羟基的单体相对于异氰酸酯系交联剂的使用量,可形成适于提高粘合力上升比的交联结构。在几个方式中, $W_{OH}/W_{NCO}$ 可以为3以上,也可以为5以上,也可以为10以上,也可以为20以上,也可以为30以上,也可以为50以上。 $W_{OH}/W_{NCO}$ 的上限没有特别限制。 $W_{OH}/W_{NCO}$ 例如可以为500以下,也可以为200以下,也可以为100以下。

[0187] 在粘合剂层包含基础聚合物(例如丙烯酸类聚合物)及聚合物 $P_s$ 的构成中,通过使基础聚合物中也包含与聚合物 $P_s$ 中包含的单体单元共通的单体单元,可以改善粘合剂层内的聚合物 $P_s$ 的移动性,使粘合力上升比提高。共通的单体单元为占构成聚合物 $P_s$ 的全部单体单元的5重量%以上的成分是有利的,优选为占10重量%以上(更优选为20重量%以上、例如为30重量%以上)的成分。上述共通的单体单元在构成基础聚合物的全部单体单元中所占的比例例如为1重量%以上,优选为3重量%以上,更优选为5重量%以上,也可以为7重量%以上。若共通的单体单元在构成基础聚合物的全部单体单元中所占的比例变高,则存在更好地发挥改善相容性的效果的倾向。此外,考虑与其它特性的平衡,也可以将共通的单体单元在构成基础聚合物的全部单体单元中所占的比例设定为50重量%以下,也可以设定为30重量%以下。作为可作为共通的单体单元优选采用的单体的非限定性的例子,可列举出MMA、BMA、2EHMA、甲基丙烯酸酯(MA)、BA、2EHA、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯等。

[0188] <带剥离衬垫的粘合片>

[0189] 这里公开的粘合片出于保护粘合面的目的可以采取在粘合剂层表面贴合有剥离衬垫的粘合制品的形态。因此,通过该说明书,可提供包含这里公开的任一种粘合片和保护该粘合片的粘合面的剥离衬垫的带剥离衬垫的粘合片(粘合制品)。

[0190] 作为剥离衬垫,没有特别限定,例如可以使用在树脂薄膜、纸(可以为层压有聚乙烯等树脂的纸。)等衬垫基材的表面具有剥离层的剥离衬垫、包含由氟系聚合物(聚四氟乙烯等)、聚烯烃系树脂(聚乙烯、聚丙烯等)那样的低粘接性材料形成的树脂薄膜的剥离衬垫

等。从表面平滑性优异的方面出发,可以优选采用在作为衬垫基材的树脂薄膜的表面具有剥离层的剥离衬垫、包含由低粘接性材料形成的树脂薄膜的剥离衬垫。作为树脂薄膜,只要是可保护粘合剂层的薄膜则没有特别限定,例如可列举出聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚丁烯薄膜、聚丁二烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚氯乙烯薄膜、氯乙烯共聚物薄膜、聚酯薄膜(PET薄膜、PBT薄膜等)、聚氨酯薄膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物薄膜等。对于上述剥离层的形成,例如可以使用有机硅系剥离处理剂、长链烷基系剥离处理剂、烯烃系剥离处理剂、氟系剥离处理剂、脂肪酸酰胺系剥离处理剂、硫化钼、二氧化硅粉等公知的剥离处理剂。特别优选使用有机硅系剥离处理剂。剥离层的厚度没有特别限制,但通常为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右是适当的,优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右。

[0191] 剥离衬垫的厚度没有特别限定,通常为 $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 左右(例如 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 左右、优选为 $20\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 左右)是适当的。若剥离衬垫的厚度在上述范围内,则向粘合剂层的贴合作业性和自粘合剂层的剥离作业性优异,所以优选。对于上述剥离衬垫,根据需要也可以实施涂布型、捏合型、蒸镀型等抗静电处理。

[0192] 这里公开的粘合片通过使 $E_t' \times (T_s)^3$ 大于 $0.1\text{N} \cdot \text{mm}$ ,能够适宜地兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性。例如贴合于被粘物后,在室温区域(例如 $20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ )中一段时间内粘合力被抑制得较低,该期间能够发挥良好的再加工性。此外,利用所述初始低粘合性,还能够进行粘合片向规定形状的加工、贴附。并且,上述粘合片可以通过熟化(可以为加热、经时、它们的组合等。)而使粘合力较大地上升,之后能够实现牢固的接合。例如通过在所期望的时机进行加热,能够使粘合片牢固地粘接于被粘物上。

[0193] 有效利用这种特征,这里公开的粘合片例如可以以贴附于构成各种便携设备(手提式设备)的构件上的方式,优选用于该构件的固定、接合、成形、装饰、保护、支承等用途。这里所谓“便携”仅指能够携带的话是不充分的,其是指具有个体(标准的成人)能够相对容易地搬运的水平便携性。此外,这里所谓的便携设备的例子中可包含手机、智能手机、平板型电脑、笔记本型电脑、各种可穿戴式设备、数码相机、数码摄像机、音响设备(便携音乐播放器、IC录音机等)、计算机(电子计算器等)、便携游戏机、电子辞典、电子手册、电子书籍、车载用信息设备、便携收音机、便携电视机、便携打印机、便携扫描仪、便携调制器等便携电子设备、以及机械式的手表、怀表、手电筒、带把的小镜等。构成上述便携电子设备的构件的例子中可包含液晶显示器、有机EL显示器等图像显示装置中使用的光学薄膜、显示面板等。这里公开的粘合片也可以以贴附于汽车、家电制品等中的各种构件上的方式,优选用于该构件的固定、接合、成形、装饰、保护、支承等用途。

[0194] 在通过该说明书公开的事项中包含以下的内容。

[0195] (1) 一种粘合片,其包含支承基材和层叠在上述支承基材的至少单侧的粘合剂层,

[0196] 上述粘合剂层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以上且小于 $100\mu\text{m}$ ,

[0197] 上述支承基材的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上,

[0198] 上述粘合片的弹性模量 $E_t'$  [MPa]与上述支承基材的厚度 $T_s$  [mm]的关系满足下式:  
 $0.1[\text{N} \cdot \text{mm}] < E_t' \times (T_s)^3$ ;

[0199] 将上述粘合剂层贴合于不锈钢板(SUS304BA板)、然后以 $80^\circ\text{C}$ 加热5分钟后的粘合力 $N_2$ 为将上述粘合剂层贴合于不锈钢板(SUS304BA板)、然后在 $23^\circ\text{C}$ 放置30分钟后的粘合力 $N_1$ 的20倍以上。

[0200] (2) 根据上述(1)所述的粘合片,其中,上述粘合力 $N_1$ 为1.0N/20mm以下,并且,上述粘合力 $N_2$ 为5.0N/20mm以上。

[0201] (3) 根据上述(1)或(2)所述的粘合片,其中,上述粘合力 $N_1$ 为0.2N/20mm以上且1.0N/20mm以下。

[0202] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项所述的粘合片,其中,上述粘合片的弹性模量 $E_t'$ 为1000MPa以上。

[0203] (5) 根据上述(1)~(4)中任一项所述的粘合片,其中,上述支承基材的厚度为上述粘合剂层的厚度的1.1倍以上且10倍以下。

[0204] (6) 根据上述(1)~(5)中任一项所述的粘合片,其中,上述支承基材包含使用树脂材料而形成的树脂薄膜作为基础薄膜,所述树脂材料包含选自由聚酯系树脂、聚苯硫醚树脂及聚烯烃系树脂组成的组中的1种或2种以上。

[0205] (7) 根据上述(1)~(6)中任一项所述的粘合片,其中,上述粘合剂层由包含粘合力上升延迟剂的粘合剂构成。

[0206] (8) 根据上述(7)所述的粘合片,其中,上述粘合力上升延迟剂包含选自由:

[0207] 包含具有聚有机硅氧烷骨架的单体作为单体单元的含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ ;  
及

[0208] 包含具有聚氧亚烷基骨架的单体作为单体单元的含有聚氧亚烷基结构的聚合物 $P_o$ ;

[0209] 组成的组中的至少一种。

[0210] (9) 根据上述(1)~(8)中任一项所述的粘合片,其中,上述粘合剂层包含含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ ,

[0211] 这里,上述含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ 为具有聚有机硅氧烷骨架的单体和(甲基)丙烯酸类单体的共聚物。

[0212] (10) 根据上述(9)所述的粘合片,其中,上述含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ 的重均分子量为 $1 \times 10^4$ 以上且小于 $5 \times 10^4$ 。

[0213] (11) 根据上述(9)或(10)所述的粘合片,其中,上述粘合剂层包含上述含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ 和玻璃化转变温度为 $0^\circ\text{C}$ 以下的丙烯酸类聚合物 $P_a$ ,

[0214] 上述含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ 的含量相对于上述丙烯酸类聚合物 $P_a$ 100重量份为0.1重量份以上且小于10重量份。

[0215] (12) 根据上述(9)~(11)中任一项所述的粘合片,其中,上述具有聚有机硅氧烷骨架的单体的官能团当量为700g/mol以上且小于15000g/mol。

[0216] (13) 根据上述(11)或(12)所述的粘合片,其中,上述丙烯酸类聚合物 $P_a$ 含有选自由含羟基的单体及N-乙烯基环状酰胺组成的组中的至少1种单体作为单体单元。

[0217] (14) 根据上述(11)~(13)中任一项所述的粘合片,其中,上述含羟基的单体及上述N-乙烯基环状酰胺的总量在用于调整上述丙烯酸类聚合物 $P_a$ 的单体成分总量中所占的比例为15重量%以上且50重量%以下。

[0218] (15) 根据上述(11)~(14)中任一项所述的粘合片,其中,上述丙烯酸类聚合物 $P_a$ 及上述含有硅氧烷结构的聚合物 $P_s$ 包含选自由MMA、BMA、2EHMA、MA、BA及2EHA组成的组中的至少一种单体作为共通的单体单元。

[0219] (16) 根据上述 (1) ~ (15) 中任一项所述的粘合片, 其中, 上述粘合剂层由包含异氰酸酯系交联剂的粘合剂组合物形成。

[0220] (17) 根据上述 (16) 所述的粘合片, 其中, 上述粘合剂层包含含羟基的单体作为单体单元, 上述含羟基的单体的使用量  $W_{OH}$  相对于上述异氰酸酯系交联剂的使用量  $W_{NCO}$  的比 ( $W_{OH}/W_{NCO}$ ) 为 2 以上。

[0221] (18) 根据上述 (1) ~ (17) 中任一项所述的粘合片, 其中, 上述粘合剂层包含增粘树脂。

[0222] (19) 根据上述 (1) ~ (18) 中任一项所述的粘合片, 其中, 以宽度 10mm、长度 20mm 的贴附面积贴附于胶木板 30 分钟后、在 40℃ 的环境下对沿着上述长度的剪切方向赋予 500g 的载荷并保持 30 分钟的保持力试验中的偏离距离为 1.0mm 以下。

[0223] (20) 根据上述 (19) 所述的粘合片, 其中, 上述粘合力  $N_1$  (N/20mm) 的数值与上述保持力试验中的偏离距离 (mm) 的数值的积为 0.20 以下。

[0224] (21) 一种粘合片, 其包含支承基材和层叠在上述支承基材的至少单侧的粘合剂层,

[0225] 上述粘合剂层的厚度为 3 $\mu$ m 以上且小于 100 $\mu$ m,

[0226] 上述支承基材的厚度为 30 $\mu$ m 以上,

[0227] 将上述粘合剂层贴合于不锈钢板 (SUS304BA 板)、然后在 23℃ 放置 30 分钟后的粘合力  $N_1$  为 1.0N/20mm 以下, 并且,

[0228] 将上述粘合剂层贴合于不锈钢板 (SUS304BA 板)、然后以 80℃ 加热 5 分钟后的粘合力  $N_2$  为 5.0N/20mm 以上。

[0229] (22) 一种带剥离衬垫的粘合片, 其包含:

[0230] 上述 (1) ~ (21) 中任一项所述的粘合片、和

[0231] 保护上述粘合片的粘合面的剥离衬垫。

[0232] (23) 根据上述 (22) 所述的带剥离衬垫的粘合片, 其中, 上述剥离衬垫具备用选自有机硅系剥离处理剂、长链烷基系剥离处理剂、烯烃系剥离处理剂及氟系剥离处理剂组成的组中的至少一种剥离处理剂处理过的剥离面。

[0233] 实施例

[0234] 以下, 对关于本发明的几个实施例进行说明, 但并不意图将本发明限定于所述的具体例子中所示的内容。另外, 以下的说明中的“份”及“%”只要没有特别说明则为重量基准。

[0235] <<实验例 1>>

[0236] (丙烯酸类聚合物 A1 的制备)

[0237] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管及冷凝器的四口烧瓶中, 投入丙烯酸 2-乙基己酯 (2EHA) 30 份、丙烯酸正丁酯 (BA) 70 份、丙烯酸 (AA) 3 份、丙烯酸 4-羟基丁酯 (4HBA) 0.1 份、及作为聚合溶剂的甲苯 150 份, 在 60℃ 下在氮气气氛下搅拌 2 小时后, 作为热聚合引发剂投入 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 0.1 份, 在 60℃ 下进行 6 小时反应, 得到丙烯酸类聚合物 A 的溶液。该丙烯酸类聚合物 A1 的  $M_w$  为 45 万。

[0238] (丙烯酸类聚合物 A2 的制备)

[0239] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管及冷凝器的四口烧瓶中, 投入 2EHA 60 份、N-

乙烯基-2-吡咯烷酮 (NVP) 15份、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 10份、丙烯酸2-羟基乙酯 (HEA) 15份、及作为聚合溶剂的乙酸乙酯200份,在60℃下在氮气气氛下搅拌2小时后,作为热聚合引发剂投入AIBN0.2份,在60℃下进行6小时反应,得到丙烯酸类聚合物A2的溶液。该丙烯酸类聚合物A2的Mw为110万。

[0240] (丙烯酸类聚合物A3的制备)

[0241] 将2EHA40份、丙烯酸异硬脂酯 (ISTA) 40份、NVP18份、4HBA 1份与作为光聚合引发剂的2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮 (BASF公司制、商品名“IRGACURE 651”) 0.05份及1-羟基环己基-苯基-酮 (BASF公司制、商品名“IRGACURE 184”) 0.05份混合,通过在氮气气氛下照射紫外线,以部分聚合物 (丙烯酸类聚合物浆液) 的形态制备了丙烯酸类聚合物A3。

[0242] (含有硅氧烷结构的聚合物Ps1的制备)

[0243] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷凝器、滴液漏斗的四口烧瓶中,投入甲苯100份、MMA40份、甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 20份、甲基丙烯酸2-乙基己酯 (2EHMA) 20份、官能团当量为900g/mol的含有聚有机硅氧烷骨架的甲基丙烯酸酯单体 (商品名:X-22-174ASX、信越化学工业株式会社制) 8.7份、官能团当量为4600g/mol的含有聚有机硅氧烷骨架的甲基丙烯酸酯单体 (商品名:KF-2012、信越化学工业株式会社制) 11.3份及作为链转移剂的巯基乙酸甲酯0.51份。然后,在70℃下氮气气氛下搅拌1小时后,作为热聚合引发剂投入AIBN0.2份,在70℃下反应2小时后,作为热聚合引发剂投入AIBN0.1份,继续在80℃下反应5小时。像这样操作而得到含有硅氧烷结构的聚合物Ps1的溶液。该含有硅氧烷结构的聚合物Ps1的重均分子量为22000。此外,基于 (甲基) 丙烯酸类单体的组成的玻璃化转变温度 $T_{m1}$ 为约47℃。

[0244] (含有硅氧烷结构的聚合物Ps2的制备)

[0245] 将聚合物Ps1的制备中使用的单体成分的组成变更为MMA50份、BMA15份、2EHMA15份、8.7份的X-22-174ASX、及11.3份的KF-2012。此外,作为链转移剂使用硫代甘油0.8份,作为聚合溶剂使用乙酸乙酯。其他方面与聚合物Ps1的制备同样地操作,得到含有硅氧烷结构的聚合物Ps2的溶液。该聚合物Ps2的Mw为19700, $T_{m1}$ 为约60℃。

[0246] 另外,上述的各聚合物的重均分子量使用GPC装置 (东曹株式会社制、HLC-8220GPC) 在下述的条件下进行测定,通过聚苯乙烯换算而求出。

[0247] • 样品浓度:0.2wt% (四氢呋喃 (THF) 溶液)

[0248] • 样品注入量:10 $\mu$ l

[0249] • 洗脱液:THF • 流速:0.6ml/min

[0250] • 测定温度:40℃

[0251] • 柱:

[0252] 样品柱:TSKguardcolumn SuperHZ-H (1根)+TSKgel SuperHZM-H (2根)

[0253] 参考柱:TSKgel SuperH-RC (1根)

[0254] • 检测器:差示折射计 (RI)

[0255] <粘合片的制作>

[0256] (例1)

[0257] 向上述丙烯酸类聚合物A1的溶液中,相对于该溶液中包含的丙烯酸类聚合物A1 100份,添加5份的含有硅氧烷结构的聚合物Ps1、30份的作为增粘树脂的PENSEL D-125 (荒

川化学工业社制的聚合松香酯、软化点120~130℃)、3份的作为交联剂的Coronate L(东曹株式会社制的异氰酸酯系交联剂),均匀地混合而制备粘合剂组合物C1。

[0258] 准备聚酯薄膜的单面成为利用有机硅系剥离处理剂得到的剥离面的两种剥离衬垫R1、R2。这里,作为剥离衬垫R1,使用三菱树脂株式会社制造的商品名“Diafoil MRF”(厚度为38μm)。作为剥离衬垫R2,使用三菱树脂株式会社制造的商品名“Diafoil MRE”(厚度为38μm)。

[0259] 在作为支承基材的厚度为75μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror”)的第一面涂布粘合剂组合物C1,在110℃下加热2分钟,形成厚度为38μm的第一粘合剂层,在该表面(粘合面)贴合剥离衬垫R1的剥离面。接着,在上述支承基材的第二面涂布粘合剂组合物C1,在110℃下加热2分钟而形成厚度为38μm的第二粘合剂层,在该表面(粘合面)贴合剥离衬垫R2的剥离面。像这样操作,得到在厚度为75μm的支承基材的两面具有厚度为38μm的第一、第二粘合剂层的带基材的双面粘合片。该粘合片构成在两粘合面上具有剥离衬垫R1、R2的带剥离衬垫的粘合片。另外,例1所述的粘合片的 $Es' \times (Ts)^3$ 为 $0.99N \cdot mm$ ,如上所述,可以将其作为 $Et' \times (Ts)^3$ 的值使用。

[0260] (例2)

[0261] 在上述丙烯酸类聚合物A2的溶液中,相对于该溶液中包含的丙烯酸类聚合物A2 100份,添加5份的含有硅氧烷结构的聚合物Ps1、0.25份的作为交联剂的Takenate D-110N(三井化学社制的异氰酸酯系交联剂),均匀地混合而制备粘合剂组合物C2。

[0262] 在作为支承基材的厚度为125μm的PET薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror”)的单面涂布粘合剂组合物C2,在110℃下加热2分钟而形成厚度为25μm的粘合剂层,在该粘合面贴合剥离衬垫R1(三菱树脂株式会社制造的商品名“Diafoil MRF”)的剥离面。像这样操作,得到本例的带基材的单面粘合片。该粘合片构成在粘合面上具有剥离衬垫R1的带剥离衬垫的粘合片。

[0263] (例3)

[0264] 除了将交联剂的使用量变更为1.1份以外,与粘合剂组合物C2的制备同样地操作,制备粘合剂组合物C3。在作为支承基材的厚度为75μm的PET薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror”)的单面涂布粘合剂组合物C3,在110℃下加热2分钟而形成厚度为15μm的粘合剂层,通过在该粘合面贴合剥离衬垫R1的剥离面,得到本例的带基材的单面粘合片。

[0265] (例4)

[0266] 除了使用厚度为25μm的PET薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror”)作为支承基材以外,与例1同样地操作,得到本例的粘合片。例4的粘合片的 $Es' \times (Ts)^3$ 为 $0.04N \cdot mm$ 。

[0267] (例5)

[0268] 除了使用厚度为4.5μm的PET薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror”)作为支承基材以外,与例1同样地操作,得到本例的粘合片。

[0269] (例6)

[0270] 相对于上述制备的丙烯酸类聚合物A3(丙烯酸类聚合物浆液) 100份添加三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(大阪有机化学工业社制、商品名“TMP3A”) 0.2份及含有硅氧烷结构的聚合

物2份,均匀地混合而制备粘合剂组合物C4。

[0271] 将该粘合剂组合物C4按照最终的厚度成为100 $\mu$ m的方式涂布于剥离衬垫R1的剥离面而形成涂布层。接着,将剥离衬垫R2按照其剥离面成为上述涂布层侧的方式覆盖于上述涂布层的表面。由此将上述涂布层与氧隔绝。通过对该层叠片(具有剥离衬垫R1/涂布层/剥离衬垫R2的层叠结构。)使用化学灯((株)东芝制))照射360秒钟照度为5mW/cm<sup>2</sup>的紫外线,使上述涂布层固化而形成粘合剂层。另外,上述照度的值为利用峰值敏感波长(Peak sensitive wavelength)为约350nm的工业用UV检验器(TOPCON CORPORATION制、商品名“UVR-T1”、受光部型号UD-T36)得到的测定值。

[0272] 通过从所得到的粘合剂层将剥离衬垫R1剥落,在露出的粘合面贴合作为支承基材的厚度为50 $\mu$ m的PET薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror”),得到在支承基材的单面具有粘合剂层的单面粘合片。该粘合片构成在与贴合于支承基材的一侧相反侧的粘合面上具有剥离衬垫R2的带剥离衬垫的粘合片。

[0273] <对SUS粘合力的测定>

[0274] 将各例的粘合片连剥离衬垫一起裁断成20mm宽作为试验片,将用甲苯清洁化了的SUS板(SUS304BA板)作为被粘物,通过以下的步骤测定初始粘合力N1及加热后粘合力N2。

[0275] (初始粘合力的测定)

[0276] 即,在23℃、50%RH的标准环境下,将覆盖各试验片的粘合面的剥离衬垫剥落,使2kg的辊往返1次而将露出的粘合面压接于被粘物。将像这样操作而压接于被粘物的试验片在上述标准环境下放置30分钟后,使用万能拉伸压缩试验机(装置名“拉伸压缩试验机、TCM-1kNB”Minebea Co., Ltd.制),依据JIS Z0237,在剥离角度为180度、拉伸速度为300mm/分钟的条件测定180°剥离粘合力(对上述拉伸的阻力)。测定进行3次,将它们的平均值作为初始粘合力示于表1的“初始(N1)”的栏中。另外,对于双面粘合片的形态的粘合片(例1、4),在第二粘合面贴合有厚度为2 $\mu$ m的PET薄膜的状态下测定第一粘合面的初始粘合力。

[0277] (加热后粘合力的测定)

[0278] 将与初始粘合力N1的测定同样地操作而压接于被粘物的试验片在80℃下加热5分钟,接着在上述标准环境下放置30分钟后,同样地测定180°剥离粘合力。测定进行3次,将它们的平均值作为加热后粘合力示于表1的“加热后(N2)”的栏中。

[0279] <对PC的粘合力的测定>

[0280] 对于例1、4、6的粘合片,除了将用异丙醇清洁化了的厚度为2.0mm的聚碳酸酯树脂(PC)板用于被粘物以外,与上述的对SUS的粘合力的测定同样地操作,测定对PC的初始粘合力及加热后粘合力。将结果示于表1中。另外,表中的NE表示未评价。

[0281] <保持力试验>

[0282] 将各例的粘合片连剥离衬垫一起裁断成宽度为10mm、长度为100mm的尺寸而制作了试验片。此时,对于双面粘合片的形态的粘合片(例1、4),在第二粘合面贴合厚度为25 $\mu$ m的PET薄膜(Toray Industries, Inc.制、商品名“Lumirror S10”)后裁断成上述尺寸。将覆盖各试验片的第一粘合面的剥离衬垫R1剥落,在23℃、50%RH的环境下,将上述试验片以宽度为10mm、长度为20mm的贴附面积,使2kg的辊往返1次而压接于作为被粘物的胶木板(酚醛树脂板)。将像这样操作而贴附有试验片的被粘物按照上述试验片的长度方向成为垂直方向的方式在40℃的环境下垂下,静置30分钟。接着,对上述试验片的自由端赋予500g的载

荷,依据JIS Z0237,在赋予了该载荷的状态下在40℃的环境下放置1小时。对于该放置后的试验片,测定偏离最初的贴附位置的距离(偏离距离)。对于各粘合片使用3个试验片进行测定(即 $n=3$ ),将这些试验片的偏离距离的算术平均值示于表1的“保持力”的栏中。

[0283] [表1]

[0284] 表1

[0285]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6
丙烯酸类聚合物 [份]	A1	100	-	-	100	100	-
	A2	-	100	100	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	100
含有硅氧烷结构的聚合物Ps1 [份]		5	5	5	5	5	2
增粘剂 [份]		30	-	-	30	30	-
交联剂 [份]	Coronate L	3	-	-	3	3	-
	Takenate D-110N	-	0.25	1.1	-	-	-
构成 [ $\mu\text{m}$ ]	第一粘合剂层	38	25	15	38	25	100
	支承基材	75	125	75	25	4.5	50
	第二粘合剂层	38	-	-	38	-	-
$\text{Es}' \times (\text{Ts})^3$ [N·mm]		0.99	4.57	0.99	0.04	0.0002	0.29
对SUS的粘合力 [N/20mm]	初期(N1)	0.5	0.5	0.3	1.4	2.5	1.5
	加热后(N2)	18.4	31.7	18.0	12.2	8.7	20.8
	上升比(N2/N1)	36.8	63.4	60.0	8.7	3.5	13.9
对PC的粘合力 [N/20mm]	初期	0.7	NE	NE	1.1	NE	1.2
	加热后	18.3	NE	NE	11.9	NE	20.3
保持力(500g, 40℃, 1小时) [mm]		0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4

[0286] 如表1中所示的那样, $\text{Et}' \times (\text{Ts})^3$ 大并且粘合力上升比高的例1~3的粘合片为初始粘合力低并且加热后粘合力高、适宜地兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性的粘合片。在仅基材的厚度不同的例1、4、5的对比中,获知随着 $\text{Et}' \times (\text{Ts})^3$ 的值变大(即,按照例5、4、1的顺序),加热后粘合力变得更大,相反地初始粘合力变得更小。由此,对于例1所述的粘合片而言,与例4、5所述的粘合片相比粘合力上升比(N2/N1)大大提高,得到超过20的粘合力上升比。对于 $\text{Et}' \times (\text{Ts})^3$ 的值或基材的厚度相对于粘合剂层的厚度的比大于例1的例2、3的粘合片而言,得到更高的粘合力上升比。根据这些例1~3所述的粘合片,与例4、5的粘合片相比,在初始粘合力低及加热后粘合力高的任一方面均明显地得到良好的结果。

[0287] <<实验例2>>

[0288] 除了将含有硅氧烷结构的聚合物的种类和使用量、及交联剂的种类和使用量如表2中所示的那样设定以外,与例2同样地操作,得到例7~17的带基材的单面粘合片。另外,在例14~例17中,作为异氰酸酯系交联剂,使用CoronateHX(东曹株式会社制、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体)。

[0289] 与实验例1同样地操作而测定例7~17的粘合片的对SUS的粘合力及保持力。将结果示于表2中。

[0290] [表2]



[0291]

表 2

		例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
丙烯酸类聚合物 [份]	A2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	含有硅氧烷结构的 聚合物[份]	2	2	-	-	5	5	5	2	5	5	5
交联剂 [份]	Ps1	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-
	Ps2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
构成 [μm]	Takenate D-110N	0.25	1.1	1.1	3	1.1	3	5	-	-	-	-
	Coronate HX	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.1	3	5
	第一粘合剂层	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	支承基材	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
Es'x (Ts) <sup>3</sup> [N·mm]		4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57
对SUS的粘合力 [N/20mm]	初期(N1)	0.95	0.81	0.75	0.32	0.45	0.30	0.19	0.65	0.32	0.37	0.49
	加热后(N2)	31.0	29.2	30.0	30.2	30.6	22.8	5.6	22.3	26.1	21.7	17.5
	上升比(N2/N1)	32.6	36.0	40.0	95.5	67.5	76.4	29.2	34.5	80.8	59.5	35.5
保持力(500g, 40℃, 1小时) [mm]		0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0292] 如表2中所示的那样,在例7~17所述的粘合片中,也确认了初始粘合力低并且加热后粘合力高,能适宜地兼顾初始的低粘合性和使用时的强粘合性。此外,在使用了与例8相比T<sub>m1</sub>更高的含有硅氧烷结构的聚合物的例9中,与例8相比初始粘合力得到抑制,粘合力上升比提高。

[0293] 以上,对本发明的具体例子进行了详细说明,但它们只不过是例示,并限定权利

要求书。在权利要求书记载的技术中,包含将以上例示的具体例子进行各种变形、变更而得到的技术。

[0294] 附图标记说明

[0295] 1、2 粘合片

[0296] 10 支承基材

[0297] 10A 第一面

[0298] 10B 第二面

[0299] 21 粘合剂层(第一粘合剂层)

[0300] 21A 粘合面(第一粘合面)

[0301] 22 粘合剂层(第二粘合剂层)

[0302] 22A 粘合面(第二粘合面)

[0303] 31、32 剥离衬垫

[0304] 100、200 带剥离衬垫的粘合片(粘合制品)

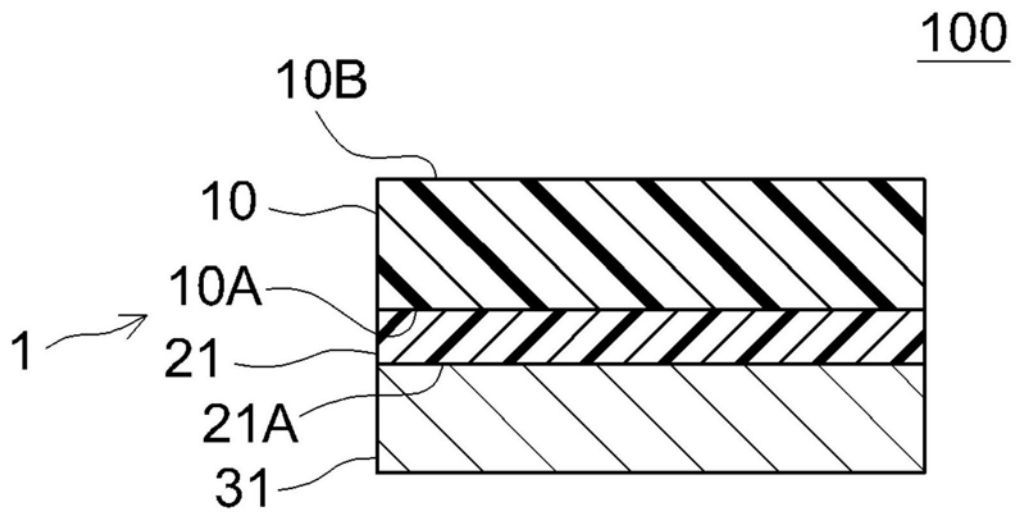


图1

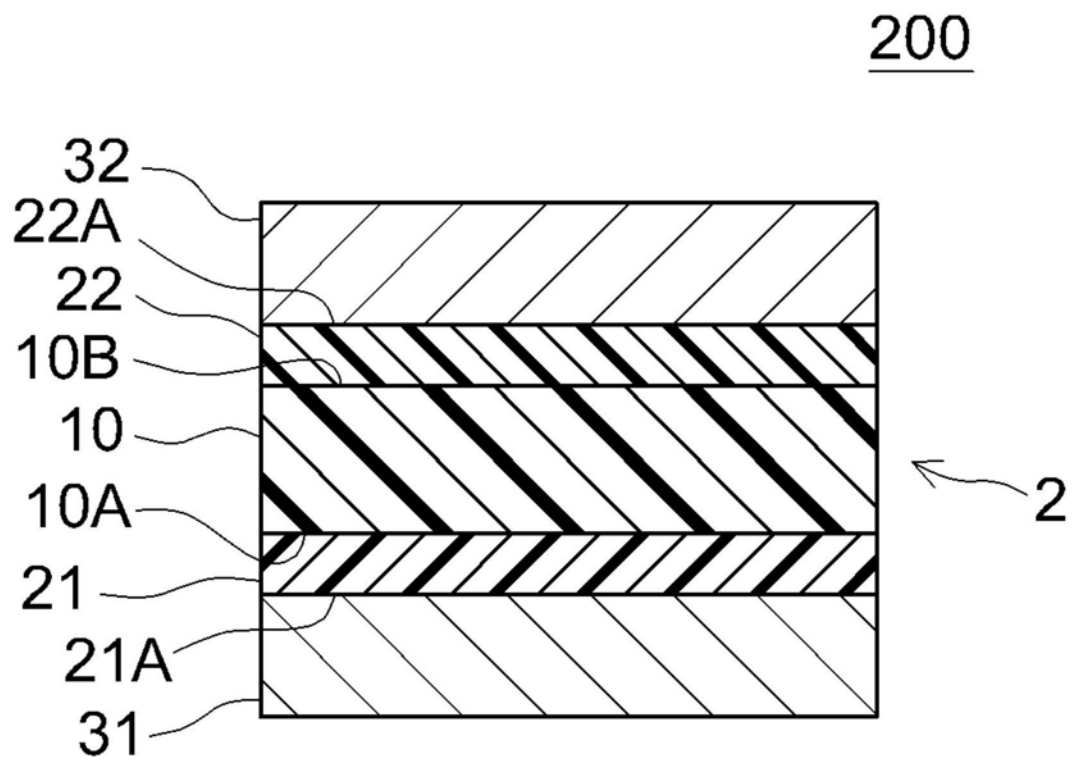


图2