



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119546718 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 28

(21) 申请号 202380051380.9

(22) 申请日 2023.07.26

(30) 优先权数据

2022-120902 2022.07.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/027454 2023.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024861 JA 2024.02.01

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 熊仓健太 永井田雅 本田哲士

高桥智一

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 赵阳

(51) Int. Cl.

C09J 7/38 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

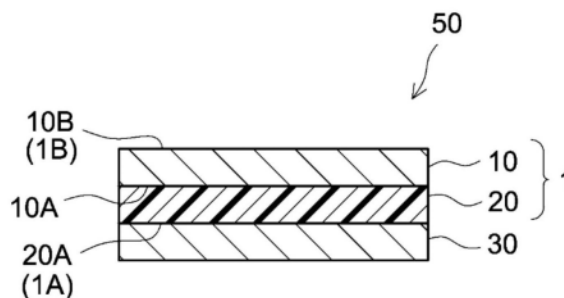
权利要求书1页 说明书29页 附图1页

(54) 发明名称

粘合片材及粘合片材的剥离方法

(57) 摘要

提供具有加热易剥离性并且释放气体被降低的粘合片材。提供具有粘合剂层的粘合片材。上述粘合剂层包含聚合物、和基于TGA的180°C加热重量减少率为1%以下的多官能单体。上述多官能单体的含量相对上述聚合物100重量份而言为30重量份以上。上述粘合片材的于180°C加热1小时后的对玻璃板剥离强度为1.0N/20mm以下。



1. 粘合片材,其具有粘合剂层,其中,
所述粘合剂层包含聚合物、和10°C/分钟的升温条件的热重分析(TGA)中的达到180°C时的重量减少率为1%以下的多官能单体,
所述多官能单体的含量相对所述聚合物100重量份而言为30重量份以上,
所述粘合片材的于180°C加热1小时后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。
2. 如权利要求1所述的粘合片材,其中,所述多官能单体的分子量为250以上。
3. 如权利要求1或2所述的粘合片材,其中,所述多官能单体具有4个以上的烯键式不饱和基团。
4. 如权利要求1或2所述的粘合片材,其中,所述粘合剂层包含多官能丙烯酸酯系单体作为所述多官能单体。
5. 如权利要求1或2所述的粘合片材,其包含丙烯酸系聚合物作为所述聚合物。
6. 如权利要求1或2所述的粘合片材,其中,所述粘合剂层还包含热聚合引发剂。
7. 如权利要求6所述的粘合片材,其中,所述粘合剂层中的所述热聚合引发剂的含量相对所述聚合物100重量份而言小于1.2重量份。
8. 剥离方法,其为被粘贴于被粘物的权利要求1或2所述的粘合片材的剥离方法,所述剥离方法包括:
于高于150°C的温度对粘贴有所述粘合片材的所述被粘物实施加热处理后,将所述粘合片材从所述被粘物剥离的工序。

粘合片材及粘合片材的剥离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合片材及粘合片材的剥离方法。

[0002] 本申请主张基于2022年7月28日提出申请的日本专利申请2022-120902号的优先权,该申请的全部内容作为参照并入本说明书中。

背景技术

[0003] 通常,粘合剂(也称为压敏粘接剂。以下相同)具有下述性质:在室温附近的温度区域内呈现柔软的固体(粘弹性体)的状态,并通过压力而简单地粘接于被粘物。从向被粘物的粘贴操作性的优良性等方面考虑,粘合剂以在支承体上具有粘合剂层的带有支承体的粘合片材的形态、或者以不具有支承体的无支承体的粘合片材的形态而被广泛利用于各种领域中。在这样的粘合剂中,有粘接于被粘物而使用、并在结束该粘接目的后从被粘物除去的粘合剂。作为公开这种现有技术的现有技术文献,可举出专利文献1~4。专利文献1~4中,公开了热固性的粘合剂。

[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2015-29105号公报

[0007] 专利文献2:日本专利申请公开2016-204617号公报

[0008] 专利文献3:日本专利申请公开2019-56101号公报

[0009] 专利文献4:日本专利申请公开平10-209087号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:Simone Napolitano, 'Irreversible adsorption of polymer melts and nanoconfinement effects (聚合物熔体的不可逆吸附和纳米限域效应)', *Soft Matter*, 2020, 16, pp. 5348-5365

[0012] 非专利文献2:Ben O' Shaughnessy和Dimitrios Vavylonis, 'Non-Equilibrium Adsorbed Polymer Layers (吸附聚合物层中的非平衡)', *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 2005, pp. R63-99

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 对于用于从被粘物剥离除去的用途的粘合剂,要求具有在粘接于被粘物期间显示出良好的粘接性、并在结束该粘接目的后能够从被粘物容易地剥离的性能。例如,对于适用于被加热处理的被粘物的粘合剂,期望具有在粘贴于被粘物的状态下被加热后,从被粘物容易地剥离的易剥离性。然而,若将玻璃、金属等被粘物在粘贴有粘合剂的状态下于高温进行加热,则会有发生粘合剂吸附于被粘物表面从而剥离力上升(重剥离化)、剥离性降低或残胶产生等不良情况的风险。关于这点,参见非专利文献1~2中记载的各种聚合物通过加热而具有吸附力的情况。例如,在专利文献1~4中记载那样的热固性粘合剂的情况下,难以

使高温加热时的粘合剂的固化较之粘合剂向被粘物的吸附先行显现,得不到基于粘合剂的固化的剥离力降低、剥离力上升抑制,无法在高温加热后具有稳定的易剥离性。

[0015] 基于这样的背景,本申请的发明人着眼于热固性粘合剂,并基于与以往不同的设计构思进行了研究开发,结果,成功地得到了粘贴于被粘物并在高温下进行加热后也具有易剥离性(加热易剥离性)的粘合剂。就该加热易剥离性而言,通常,在剥离力上升的加热处理后也具有易剥离性,因而也称为耐热易剥离性。上述热固性粘合剂包含多官能单体等热反应性化合物,通过使热反应性化合物在加热时反应从而进行热固化,发挥出加热易剥离性。然而,通过本申请的发明人的研究,探明了要使粘合剂中所含的多官能单体等热反应性化合物完全反应是困难的,一定量的未反应物会残存于粘合剂内,在加热时等成为所谓的释放气体(放出气体)。另外,在热反应性化合物之中,也有在加热时的反应中生成低分子量物(分解物)的物质,这也会成为释放气体的原因。这样的释放气体会成为被粘物污染的原因,因此是不期望的。另外,释放气体根据粘合剂所适用的用途、适用部位而引起不良情况,因此是不期望的。例如,在利用压差进行材料的临时固定、粘合片材的粘附的用途、以及在真空下对被粘物进行处理的用途等中,粘合剂在真空或减压环境下使用。在这些用途中,来自粘合剂的释放气体量多时,真空度降低,会引起不良情况。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而做出的,目的在于提供具有加热易剥离性、并且释放气体被降低了的粘合片材。本发明的相关的另一目的在于,提供将上述粘合片材从被粘物剥离的方法。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 根据本说明书,提供具有粘合剂层的粘合片材。上述粘合剂层包含聚合物、和10°C/分钟的升温条件的热重分析(TGA)中的达到180°C时的重量减少率为1%以下的多官能单体。上述多官能单体的含量相对上述聚合物100重量份而言为30重量份以上。另外,上述粘合片材的于180°C加热1小时后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。上述粘合片材的上述加热后剥离强度为1.0N/20mm以下,因此具有加热易剥离性。另外,上述粘合剂层中,为了加热易剥离性而包含规定量以上的多官能单体,但所使用的多官能单体具有基于TGA的180°C加热重量减少率为1%以下这样的耐热性,因此在加热时不易产生释放气体。因此,根据上述构成,实现了兼顾加热易剥离性和释放气体降低的粘合片材。

[0019] 在一些优选方式中,上述多官能单体的分子量为250以上。作为具有上述耐热性的多官能单体,优选使用分子量为250以上的化合物。

[0020] 在一些优选方式中,上述多官能单体具有4个以上的烯键式不饱和基团。通过使用具有4个以上的烯键式不饱和基团(官能团)的多官能单体,能够以相对少量的使用得到加热易剥离性。该方式使得来源于多官能单体的释放气体量降低,是有利的。

[0021] 在一些方式中,上述粘合剂层包含多官能丙烯酸酯系单体作为上述多官能单体。在此公开的技术所带来的效果优选以使用多官能丙烯酸酯系单体作为多官能单体的方式实现。例如,通过组合使用丙烯酸系聚合物和多官能丙烯酸酯系单体,能够理想地实现所期望的效果。

[0022] 在一些优选方式中,上述粘合剂层包含丙烯酸系聚合物作为上述聚合物。在此公开的技术优选以使用丙烯酸系聚合物的方式实施。

[0023] 在一些方式中,上述粘合剂层还包含热聚合引发剂。通过在粘合剂层中包含热聚

合引发剂,从而在加热时,多官能单体与热聚合引发剂反应,粘合剂热固化。由此,能够理想地实现加热易剥离性。

[0024] 在一些优选方式中,上述粘合剂层中的上述热聚合引发剂的含量相对上述聚合物100重量份而言小于1.2重量份。根据在此公开的技术,如上所述地限制热聚合引发剂的使用量,从而能够抑制来源于热聚合引发剂的释放气体的产生、并且实现加热易剥离性。

[0025] 此外,根据本说明书,提供将被粘贴于被粘物的粘合片材从该被粘物剥离的方法。该方法包括:于高于150°C的温度对粘贴有在此公开的任一粘合片材的被粘物实施加热处理后,将上述粘合片材从上述被粘物剥离的工序。在此公开的粘合片材具有加热易剥离性(耐热易剥离性),因此即使暴露于超过150°C的加热后,也能够容易地从被粘物剥离。另外,粘合片材的释放气体被降低,因此在包含不期望释放气体的用途的各种用途中,能够限制少地利用上述粘合片材、剥离方法。

附图说明

[0026] [图1]为示意性地示出粘合片材的一形态例的截面图。

具体实施方式

[0027] 以下,说明本发明的合适的实施方式。除了本说明书中特别提到的情况之外的实施本发明所必需的事项可以由本领域技术人员基于本说明书中记载的关于发明的实施的教导和提出申请时的技术常识而理解。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来实施。

[0028] 需要说明的是,在以下的附图中,有时对发挥相同作用的构件·部位标注相同的附图标记来进行说明,并且有时省略或简化重复的说明。另外,附图中记载的实施方式是为了清楚地说明本发明而示意出的,而不必然准确地表示所实际提供的制品的尺寸或缩小比例。

[0029] 在本说明书中,所谓粘合剂的“基础聚合物”,是指该粘合剂中所含的橡胶状聚合物的主成分。所谓上述橡胶状聚合物,是指在室温附近的温度区域中显示出橡胶弹性的聚合物。另外,在本说明书中,所谓“主成分”,在没有特别说明的情况下,是指以超过50重量%所包含的成分。

[0030] 在本说明书中,所谓“丙烯酸系聚合物”,是指包含来源于在一分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的单体的单体单元作为构成该聚合物的单体单元的聚合物。本说明书中的丙烯酸系聚合物定义为包含来源于丙烯酸系单体的单体单元的聚合物。

[0031] 此外,在本说明书中,所谓“丙烯酸系单体”,是指在一分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的单体。在此,所谓“(甲基)丙烯酰基”,是概指丙烯酰基及甲基丙烯酰基的含义。因此,在此所说的丙烯酸系单体的概念中,可包含具有丙烯酰基的单体(丙烯酸系单体)和具有甲基丙烯酰基的单体(甲基丙烯酸系单体)这两者。同样地,在本说明书中,分别地,所谓“(甲基)丙烯酸”是概指丙烯酸及甲基丙烯酸的含意,所谓“(甲基)丙烯酸酯”是概指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的含意。其他类似的术语也是同样的。

[0032] 此外,在本说明书中,“重量”可以换称为“质量”。例如,“重量%”可以换称为“质量%”,“重量份”可以换称为“质量份”。

[0033] <粘合片材>

[0034] 在此公开的粘合片材包含粘合剂层而构成。粘合片材可以为在非剥离性的基材(支承基材)的一面或两面具有上述粘合剂层的形态的带有基材的粘合片材,也可以为上述粘合剂层被保持于剥离衬垫的形态等的无基材的粘合片材(即,不具有非剥离性的基材的粘合片材。典型而言为由粘合剂层形成的粘合片材)。在此所说的粘合片材的概念中,可包含被称为粘合胶带、粘合标签、粘合膜等的物质。在此公开的粘合片材可以为卷状,也可以为单片状。或者,也可以为进一步被加工成各种形状的形态的粘合片材。

[0035] 将粘合片材的截面结构示于图1。如图1所示,粘合片材1具有粘接面1A,为在片状的基材层(支承基材)10的一侧的面10A设有粘合剂层20的单面粘接性的粘合片材的形态。粘合片材1以将作为其粘接面1A的粘合剂层20的表面20A粘贴于被粘物的方式使用。基材层10的背面10B(与一侧的面10A为相反侧的面)也是粘合片材1的背面1B,构成粘合片材1的外表面。使用前(即,向被粘物粘附前)的粘合片材1可为粘接面1A至少由该粘合剂层20侧成为剥离面的剥离衬垫30保护的带剥离衬垫的粘合片材50的形态。或者,也可以为基材层10的另一侧的面(背面)10B成为剥离面,并通过粘合片材1被卷绕成卷状而使粘合剂层20抵接于该背面以使其表面(粘接面1A)被保护的形态的粘合片材。

[0036] <粘合片材的特性>

[0037] (加热后剥离强度F1)

[0038] 在此公开的粘合片材的于180°C加热1小时后测得的对玻璃板的剥离强度(加热后对玻璃板剥离强度)F1为1.0N/20mm以下。显示出上述加热后对玻璃板剥离强度F1的粘合片材具有加热易剥离性,进而在加热处理后具有耐热易剥离性。从剥离性的观点考虑,上述加热后对玻璃板剥离强度F1为0.9N/20mm以下是适当的,优选为0.8N/20mm以下,更优选为0.6N/20mm以下,进一步优选为0.5N/20mm以下,可以为0.4N/20mm以下,也可以为0.3N/20mm以下。加热后对玻璃板剥离强度F1的下限值可以为0.0N/20mm,也可以为0.01N/20mm以上(例如为0.1N/20mm以上)。上述加热后对玻璃板剥离强度F1具体而言是指,在粘贴于被粘物的状态下,进行180°C、1小时的加热处理后在23°C的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。上述加热后对玻璃板剥离强度F1更具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0039] (初始剥离强度F0)

[0040] 虽然没有特别限定,但粘合片材对玻璃板的初始剥离强度(对玻璃板初始剥离强度)F0为0.5N/20mm以上是适当的,可以为0.8N/20mm以上,优选大于1.0N/20mm。显示出上述对玻璃板初始剥离强度F0的粘合片材能够对被粘物发挥良好的粘接性。从粘接性的观点考虑,上述对玻璃板初始剥离强度F0可以为1.2N/20mm以上,可以为1.5N/20mm以上,可以为1.8N/20mm以上,也可以为2.0N/20mm以上。对玻璃板初始剥离强度F0的上限可根据所要求的粘接性而适当设定,因此不限定于特定的范围,例如可以为大约20N/20mm以下,可以为大约10N/20mm以下,可以为大约5N/20mm以下,也可以为大约3N/20mm以下。上述对玻璃板初始剥离强度F0具体而言是指在23°C的环境下于剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。上述对玻璃板初始剥离强度F0更具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0041] (F1/F0)

[0042] 在一些方式中,粘合片材的加热后剥离强度 $F1$ [N/20mm] 低于初始剥离强度 $F0$ 的100%。换言之,粘合片材的比($F1/F0$) 低于1。上述比($F1/F0$) 可以为0.8以下,为0.5以下是适当的,优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,也可以为0.15以下。满足该特性的粘合片材良好地粘接于被粘物、并且在加热处理后的剥离时可发挥良好的加热易剥离性、耐热易剥离性。上述比($F1/F0$) 的下限值没有特别限定,例如也可以为大约0.01以上。

[0043] (30分钟加热后剥离强度)

[0044] 虽然没有特别限定,但优选粘合片材的于180°C加热30分钟后测得的对玻璃板的剥离强度(30分钟加热后对玻璃板剥离强度) 为1.0N/20mm以下。显示出上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度的粘合片材具有加热易剥离性,通过进行短时间的高温加热,能够利用热固化而易剥离化,能够从被粘物容易地剥离。从剥离性的观点考虑,上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度为0.9N/20mm以下是适当的,优选为0.8N/20mm以下,更优选为0.6N/20mm以下,进一步优选为0.5N/20mm以下,可以为0.4N/20mm以下,也可以为0.3N/20mm以下。30分钟加热后对玻璃板剥离强度的下限值可以为0.0N/20mm,也可以为0.01N/20mm以上(例如0.1N/20mm以上)。上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度具体而言是指在粘贴于被粘物的状态下,进行180°C、30分钟的加热处理后,在23°C的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。更具体而言,上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度是除了将加热处理条件改变为180°C、30分钟以外,与上述加热后剥离强度 $F1$ 同样的方法测得的。

[0045] (保存后剥离强度 $FS0$)

[0046] 虽然没有特别限定,但在一些方式中,关于粘合片材,使用于60°C保存7天后的粘合片材而测得的对玻璃板的剥离强度(保存后对玻璃板剥离强度) $FS0$ 为0.5N/20mm以上是适当的,可以为0.8N/20mm以上,优选大于1.0N/20mm。就显示出上述保存后对玻璃板剥离强度 $FS0$ 的粘合片材而言,无论长期保存、保存时的温度条件等如何,在保存后均能够发挥良好的粘接性。从粘接性的观点考虑,上述保存后对玻璃板剥离强度 $FS0$ 可以为1.2N/20mm以上,可以为1.5N/20mm以上,也可以为1.8N/20mm以上。保存后对玻璃板剥离强度 $FS0$ 的上限例如可以为大约20N/20mm以下,可以为大约10N/20mm以下,可以为大约5N/20mm以下,也可以为大约3N/20mm以下。上述保存后对玻璃板剥离强度 $FS0$ 具体而言是指使用于60°C的环境下保存7天后的粘合片材在23°C的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。

[0047] 上述保存后对玻璃板剥离强度 $FS0$ 更具体而言是通过下述方法测得的。

[0048] 将粘合片材于60°C的环境下保存7天。使用上述保存后的粘合片材,通过初始剥离强度 $F0$ 测定中记载的方法制作评价用样品。然后,通过与初始剥离强度 $F0$ 中记载的方法同样的方法测定剥离强度(保存后对玻璃板剥离强度) $FS0$ [N/20mm宽度]。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度 $F0$ 的测定是同样的。

[0049] (保存/加热后剥离强度 $FS1$)

[0050] 虽然没有特别限定,但在一些方式中,就粘合片材而言,将于60°C保存7天后的粘合片材粘贴于作为被粘物的玻璃板并于180°C、1小时的加热处理后测得的对玻璃板的剥离强度(保存/加热后对玻璃板剥离强度) $FS1$ 低于3N/20mm是适当的,优选为1.0N/20mm以下。

显示出上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1的粘合片材即使在长期保存、保存时的温度条件发生变化的情况下,也具有加热易剥离性,在加热处理后具有耐热易剥离性,并且保存稳定性良好。从剥离性的观点考虑,上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1优选为0.8N/20mm以下,更优选为0.6N/20mm以下,进一步优选为0.5N/20mm以下,特别优选为0.4N/20mm以下,也可以为0.3N/20mm以下。保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1的下限值可以为0.0N/20mm,也可以为0.01N/20mm以上(例如0.1N/20mm以上)。上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1具体而言是指将于60°C的环境下保存7天后的粘合片材粘贴于作为被粘物的玻璃板,并进行180°C、1小时的加热处理后,在23°C的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。

[0051] 上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1更具体而言是通过下述方法测得的。

[0052] 将粘合片材于60°C的环境下保存7天。使用上述保存后的粘合片材,通过初始剥离强度F0测定中记载的方法制作评价用样品。将得到的评价用样品在180°C的烘箱中加热处理1小时,在23°C、50%RH的环境下静置30分钟。然后,将上述评价用样品在相同环境下设置于拉伸试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件将粘合片材从被粘物剥离时的剥离强度(保存/加热后对玻璃板剥离强度)FS1[N/20mm宽度]进行测定。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度F0的测定是同样的。

[0053] (FS1/FS0)

[0054] 在一些方式中,粘合片材的保存/加热后剥离强度FS1[N/20mm]低于保存后剥离强度FS0的100%。换言之,粘合片材的比(FS1/FS0)低于1。上述(FS1/FS0)为0.5以下是适当的,优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,也可以为0.15以下。满足该特性的粘合片材即使在保存后也能良好地粘接于被粘物、并且在加热处理后的剥离时可发挥良好的加热易剥离性、耐热易剥离性,因此保存稳定性优异。上述比(FS1/FS0)的下限值没有特别限定,例如可以为大约0.01以上。

[0055] (于180°C保持1小时时的释放气体总量)

[0056] 在此公开的粘合片材的于180°C保持1小时时的释放气体总量为相对每1g粘合片材而言为1000 μ g以下(也称为1000 μ g/g以下)是优选的。满足该特性的粘合片材中,来自粘合片材的释放气体被限制在规定的量以下,因此不易发生因释放气体而产生的不良情况(例如被粘物污染、真空度的降低等)。从这样的观点考虑,在一些优选方式中,粘合片材的于180°C保持1小时时的释放气体总量为950 μ g/g以下,更优选为900 μ g/g以下,进一步优选为850 μ g/g以下,特别优选为800 μ g/g以下,可以为750 μ g/g以下,也可以为700 μ g/g以下。粘合片材的于180°C保持1小时时的释放气体总量的下限值越低越优选,可为大约1 μ g/g以上(例如10 μ g/g以上或100 μ g/g以上)。上述粘合片材的于180°C保持1小时时的释放气体总量具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0057] <粘合剂层>

[0058] (聚合物)

[0059] 在此公开的技术中,粘合剂的种类没有特别限定。粘合剂层(由粘合剂形成的层)可包含粘合剂的领域中可使用的丙烯酸系聚合物、橡胶系聚合物(例如天然橡胶、合成橡胶、它们的混合物等)、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、氟系聚合物等各种橡胶状聚合物中的一种或两种以上的聚合物。上述

聚合物在粘合剂中用作基础聚合物,可作为造型粘合剂的结构聚合物发挥功能。从粘合性能、成本等观点考虑,可优选采用包含丙烯酸系聚合物或橡胶系聚合物作为基础聚合物的粘合剂。其中,优选将耐热性优异的丙烯酸系聚合物作为基础聚合物的粘合剂(丙烯酸系粘合剂)。

[0060] 以下,主要针对丙烯酸系粘合剂、具有由该粘合剂构成的粘合剂层、即具有丙烯酸系粘合剂层的粘合片材进行说明,但并非旨在将在此公开的粘合剂层限定于丙烯酸系粘合剂层。

[0061] (丙烯酸系聚合物)

[0062] 在一些方式中,作为丙烯酸系聚合物,使用了构成该聚合物的单体成分之中超过50重量%为丙烯酸系单体的丙烯酸系聚合物。丙烯酸系单体在上述单体成分中所占的比例为60重量%以上是适当的,优选为70重量%以上,更优选为80重量%以上,进一步优选为85重量%以上,例如可以为90重量%以上。构成丙烯酸系聚合物的单体成分中的丙烯酸系单体的比例的上限为100重量%,从得到非丙烯酸系单体使用的效果的观点考虑,上述丙烯酸系单体的比例例如可以为98重量%以下,可以为95重量%以下,也可以为92重量%以下。丙烯酸系单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0063] 在一些方式中,上述单体成分包含含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯。根据作为单体成分包含含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的丙烯酸系聚合物,例如,有容易得到与后述的多官能单体的相溶性的倾向。含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0064] 作为含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的例子,可举出:甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-甲氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯类;甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等烷氧基(聚)亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯类;等等。其中,优选烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯类,其中,更优选具有碳原子数1~4(例如,碳原子数1、2或3)的烷氧基的烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯,特别优选甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0065] 构成丙烯酸系聚合物的单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量没有特别限制。从有效地得到由含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯使用带来的效果的观点考虑,上述单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量通常为大约1重量%以上,例如可以为10重量%以上,可以为30重量%以上,也可以为50重量%以上。在一些方式中,从粘接力等粘合特性、与多官能单体的相溶性的观点考虑,上述单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量例如超过50重量%,优选为60重量%以上,更优选为70重量%以上,进一步优选为80重量%以上。上述单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量的上限为100重量%以下,例如从得到含有官能团的单体等其他共聚性单体的效果的观点考虑,在一些方式中,上述含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量为大约99重量%以下是有利的,可以为95重量%以下,可以为93重量%以下,也可以为90重量%以下。

[0066] 在其他的一些方式中,构成丙烯酸系聚合物的单体成分可以是包含在酯末端具有

碳原子数1以上20以下的直链或支链状的烷基的链状烷基(甲基)丙烯酸酯的成分。以下,有时将在酯末端具有碳原子数X以上Y以下的烷基的链状烷基(甲基)丙烯酸酯记作“C_{X-Y}烷基(甲基)丙烯酸酯”。需要说明的是,在本说明书中,所谓“链状”,以包含直链状、支链状的含义来使用。上述链状烷基(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0067] 作为C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的非限定性的具体例,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)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(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)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0068] 这些之中,优选至少使用C₄₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯,更优选至少使用C₄₋₁₈烷基(甲基)丙烯酸酯。在一些方式中,作为C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯,优选使用C₄₋₈烷基(甲基)丙烯酸酯。其中,更优选使用C₄₋₈烷基丙烯酸酯。C₄₋₈烷基(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。通过C₄₋₈烷基(甲基)丙烯酸酯的使用,有容易得到良好的粘合特性(粘接力量等)的倾向。例如,作为上述单体成分,优选包含丙烯酸正丁酯(BA)及丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)中的一方或两方的丙烯酸系聚合物,特别优选至少包含2EHA的丙烯酸系聚合物。另外,在使用C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的其他的一些方式中,可优选使用C₇₋₁₂烷基(甲基)丙烯酸酯。C₇₋₁₂烷基(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。作为C₇₋₁₂烷基(甲基)丙烯酸酯,优选C₇₋₁₀烷基丙烯酸酯,更优选C₇₋₉烷基丙烯酸酯,进一步优选C₈烷基丙烯酸酯。

[0069] 构成丙烯酸系聚合物的单体成分中的C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的含量没有特别限制。从有效地得到由C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯使用带来的效果的观点考虑,上述单体成分中的C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的含量通常为大约1重量%以上,例如可以为10重量%以上,可以为30重量%以上,也可以为50重量%以上。在一些方式中,从粘接力量等粘合特性的观点考虑,上述单体成分中的C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的含量例如超过50重量%,优选为60重量%以上,更优选为70重量%以上,进一步优选为80重量%以上。上述单体成分中的C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的含量的上限为100重量%以下,例如从得到含有官能团的单体等其他共聚性单体的效果的观点考虑,在一些方式中,上述C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的含量为大约99重量%以下是有利的,可以为95重量%以下,可以为93重量%以下,也可以为90重量%以下。需要说明的是,上述C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯的含量的范围可为该C₁₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯中所包括的上述C₄₋₂₀烷基(甲基)丙烯酸酯、C₄₋₁₈烷基(甲基)丙烯酸酯、C₄₋₈烷基(甲基)丙烯酸酯、C₄₋₈烷基丙烯酸酯、C₇₋₁₂烷基(甲基)丙烯酸酯、C₇₋₁₀烷基丙烯酸酯、C₇₋₉烷基丙烯酸酯、C₈烷基丙烯酸酯、BA、2EHA的各自的含量的范围。

[0070] 在一些方式中,构成丙烯酸系聚合物的单体成分优选包含上述烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯及链状烷基(甲基)丙烯酸酯以外的其他单体。这样的其他单体可以是能与烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯、链状烷基(甲基)丙烯酸酯共聚的单体(共聚性单体)。作为上述其他

单体,可优选使用具有极性基团(例如,羧基、羟基、含有氮原子的环等)的单体。具有极性基团的单体可有助于向丙烯酸系聚合物导入交联点、提高粘合剂的内聚力。其他单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0071] 作为其他单体的非限定性的具体例,可举出以下单体。

[0072] 含有羧基的单体:例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、异巴豆酸等。

[0073] 含有酸酐基的单体:例如,马来酸酐、衣康酸酐。

[0074] 含有羟基的单体: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。

[0075] 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)丙烯酸磺基丙基酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸、2-羟基乙基丙烯酰基磷酸酯等。

[0076] 含有环氧基的单体:例如,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基缩水甘油基醚等含有环氧基的丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油基醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油基醚等。

[0077] 含有氰基的单体:例如,丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0078] 含有异氰酸酯基的单体:例如,(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯等。

[0079] 含有酰胺基的单体: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-单烷基(甲基)丙烯酰胺;N-乙基乙酰胺等N-乙基羧酸酰胺类;具有羟基和酰胺基的单体,例如,N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(1-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(4-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;具有烷氧基和酰胺基的单体,例如,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)丙烯酰胺等N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺;以及N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、烷氧基双丙酮(甲基)丙烯酰胺、乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺等。

[0080] 含有氨基的单体: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)丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

[0081] 具有环氧基的单体:例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚。

[0082] 具有含有氮原子的环的单体:例如,N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基乙基吡咯烷酮、N-乙基吡啶、N-乙基哌啶酮、N-乙基嘧啶、N-乙基哌嗪、N-乙基吡嗪、N-乙基吡咯、N-乙基咪唑、N-乙基噁唑、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-乙基吗啉、N-乙基-3-吗啉酮、N-乙基-2-己内酰胺、N-乙基-1,3-噁嗪-2-酮、N-乙基-3,5-吗啉二酮、N-乙基吡唑、N-乙基异噁唑、

N-乙烯基噻唑、N-乙烯基异噻唑、N-乙烯基吡嗪等(例如,N-乙烯基-2-己内酰胺等内酰胺类)。

[0083] 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-氧基六亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧基六亚甲基琥珀酰亚胺等。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] (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。

[0087] 含有烷氧基甲硅烷基的单体:例如3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0088] 乙烯基酯类:例如,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等。

[0089] 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。

[0090] 芳香族乙烯基化合物:例如,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

[0091] 烯烃类:例如,乙烯、丁二烯、异戊二烯、异丁烯等。

[0092] 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)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等。

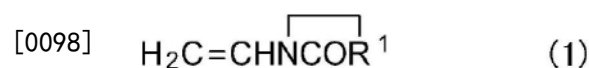
[0093] 具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯:例如,(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0094] 此外,(甲基)丙烯酸四氢糠酯等含有杂环的(甲基)丙烯酸酯、含有氯乙烯、氟原子的(甲基)丙烯酸酯等含有卤素原子的(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯等含有硅原子的(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。

[0095] 使用这样的其他单体的情况下,其使用量没有特别限定,设为单体成分整体的0.01重量%以上是适当的。从更良好地发挥其他单体的使用效果的观点考虑,可以将其他单体的使用量设为单体成分整体的0.1重量%以上,可以设为0.5重量%以上。另外,从容易得到粘合特性的均衡性的观点考虑,其他单体的使用量设为单体成分整体的50重量%以下是适当的,优选设为40重量%以下。

[0096] 在一些方式中,构成丙烯酸系聚合物的单体成分可包含具有氮原子的单体。通过具有氮原子的单体的使用,提高粘合剂的内聚力,并可优选提高粘接力。具有氮原子的单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。作为具有氮原子的单体的一个合适例,可举出具有含有氮原子的环的单体。作为具有氮原子的单体、具有含有氮原子的环的单体,能够使用上述所例示的单体等,例如,能够使用通式(1)表示的N-乙烯基环状酰胺:

[0097] [化学式1]



[0099] 在此,通式(1)中, R^1 为2价的有机基团,具体而言为 $-(CH_2)_n-$ 。 n 为2~7(优选为2、3或4)的整数。其中,可优选采用N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)。作为具有氮原子的单体的其他合适例,可举出:(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺;N-异丙基(甲基)丙烯酰胺等N-单烷基(甲基)丙烯酰胺;N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺(HEAA)等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;N-丙烯酰基吗啉(ACMO);烷氧基双丙酮(甲基)丙烯酰胺;乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺;等等。其中,更优选NVP、HEAA、ACMO。

[0100] 具有氮原子的单体(优选具有含有氮原子的环的单体)的使用量没有特别限制,例如可以为单体成分整体的1重量%以上,也可以为3重量%以上。在一些方式中,上述单体成分中的具有氮原子的单体的使用量优选为5重量%以上,更优选为7重量%以上,进一步优选为9重量%以上。另外,具有氮原子的单体的使用量设为单体成分整体的例如40重量%以下是适当的,可以设为35重量%以下,可以设为30重量%以下,也可以设为25重量%以下。在一些方式中,具有氮原子的单体的使用量可以设为单体成分整体的例如20重量%以下,可以设为15重量%以下,也可以设为12重量%以下。

[0101] 在一些方式中,单体成分可包含含有羟基的单体。通过含有羟基的单体的使用,可调整粘合剂的内聚力、交联密度,并提高粘接力。作为含有羟基的单体,能够使用上述所例示的单体等,例如可优选采用丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)。含有羟基的单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0102] 在使用含有羟基的单体的情况下的使用量没有特别限制,例如可以为单体成分整体的0.01重量%以上,可以为0.1重量%以上,也可以为0.5重量%以上。在一些优选方式中,含有羟基的单体的使用量为单体成分整体的1重量%以上,更优选为2重量%以上,进一步优选为3重量%以上,例如可以为5重量%以上。另外,在一些方式中,含有羟基的单体的使用量设为单体成分整体的例如40重量%以下是适当的,优选为30重量%以下,更优选为20重量%以下,进一步优选为10重量%以下,也可以为7重量%以下。

[0103] 在一些优选方式中,对于丙烯酸系聚合物的单体成分而言,作为具有极性基团的单体(含有极性基团的单体),将具有氮原子的单体(例如,(甲基)丙烯酰胺等含有酰胺基的单体、NVP等具有含有氮原子的环的单体)和含有羟基的单体(例如HEA、4HBA)并用。由此,能够均衡性地良好地同时实现粘接力 and 内聚力。在将具有氮原子的单体和含有羟基的单体并用的方式中,具有氮原子的单体的量 A_N 与含有羟基的单体的量 A_{OH} 的重量比(A_N/A_{OH})没有特别限定,例如可以为0.1以上,可以为0.5以上,可以为1.0以上,可以为1.2以上,可以为1.5以上,也可以为1.8以上。另外,上述重量比(A_N/A_{OH})例如可以为10以下,可以为5以下,可以为3以下,也可以为2.5以下。

[0104] 在一些方式中,单体成分包含含有羧基的单体。作为含有羧基的单体的合适例,可举出丙烯酸(AA)及甲基丙烯酸(MAA)。含有羧基的单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。例如,也可以将AA和MAA并用。

[0105] 含有羧基的单体的使用量例如可以为单体成分整体的0.01重量%以上,可以为0.05重量%以上,可以为0.1重量%以上,可以为0.3重量%以上,也可以为0.5重量%以上。上述含有羧基的单体的比例例如可以为15重量%以下,可以为10重量%以下,可以为5重量%以下,可以为3重量%以下,可以为2重量%以下,也可以为1重量%以下(例如低于1重量%)。

[0106] 丙烯酸系聚合物中,作为其他单体成分,可以包含具有至少2个(甲基)丙烯酰基、乙烯基等具有不饱和双键的聚合性官能团(典型而言为自由基聚合性官能团)的多官能单体。作为单体成分,通过使用多官能单体,能够提高粘合剂的内聚力。多官能单体能够作为交联剂使用。作为多官能单体,没有特别限定,例如,能够将作为后述的粘合剂层中所含的多官能单体而例示的物质中的适当的物质单独使用一种或组合使用两种以上。

[0107] 多官能单体的使用量没有特别限定,能够以达到该多官能单体的使用目的的方式适当设定。多官能单体的使用量能够设为上述单体成分的大约3重量%以下,优选为大约2重量%以下,更优选为大约1重量%以下(例如大约0.5重量%以下)。使用多官能单体的情况下的使用量的下限大于0重量%即可,没有特别限定。通常,通过将多官能单体的使用量设为单体成分的大约0.001重量%以上(例如大约0.01重量%以上),由此可适当发挥该多官能单体的使用效果。

[0108] 得到丙烯酸系聚合物的方法没有特别限定,能够适当采用溶液聚合法、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系聚合物的合成方法已知的各种聚合方法。例如,可优选采用溶液聚合法。作为进行溶液聚合时的单体供给方法,能够适当采用一次性供给全部单体原料的一次性投料方式、连续供给(滴加)方式、分批供给(滴加)方式等。聚合温度能够根据所使用的单体及溶剂的种类、聚合引发剂的种类等适当选择,例如能够设为20°C~170°C左右(典型而言为40°C~140°C左右)。

[0109] 溶液聚合中使用的溶剂(聚合溶剂)能够从以往已知的有机溶剂中适当选择。例如,能够使用从甲苯等芳香族化合物类(典型而言为芳香族烃类);乙酸乙酯等乙酸酯类;己烷、环己烷等脂肪族或脂环式烃类;1,2-二氯乙烷等卤代烷烃类;异丙醇等低级醇类(例如,碳原子数1~4的一元醇类);叔丁基甲基醚等醚类;甲基乙基酮等酮类;等等之中选择出的任一种溶剂、或两种以上的混合溶剂。

[0110] 聚合中使用的引发剂能够根据聚合方法的种类从以往已知的聚合引发剂中适当选择。例如,没有特别限定,例如能够使用偶氮系聚合引发剂、过氧化物系聚合引发剂、基于过氧化物与还原剂的组合的氧化还原系聚合引发剂、取代乙烷系聚合引发剂等。作为聚合引发剂,例如,能够选定并使用作为可添加至后述的粘合剂层的热聚合引发剂而例示的物质中的一种或两种以上。

[0111] 上述聚合引发剂的使用量能够设为相应于聚合方法、聚合方式等的通常的使用量,没有特别限定。例如,相对聚合对象的全部单体成分100重量份而言能够使用大约0.001~5重量份(典型而言为大约0.01~2重量份,例如为大约0.01~1重量份)的聚合引发剂。

[0112] 聚合物(例如为丙烯酸系聚合物)的分子量没有特别限制,可根据要求性能等而设定在适当的范围内。上述聚合物的重均分子量(Mw)为大约 1×10^4 以上是适当的,例如可以为大约 10×10^4 以上。通过使用具有规定值以上的Mw的聚合物,可均衡性良好地同时实现内聚力和粘接力。在一些方式中,从得到耐热性、良好的粘接性的观点考虑,上述Mw可以为 20×10^4 以上,可以为 30×10^4 以上,可以为大约 40×10^4 以上,可以为大约 50×10^4 以上,例如也可以为大约 55×10^4 以上。上述聚合物的Mw的上限没有特别限定,例如可以为大约 1000×10^4 以下,也可以为大约 100×10^4 以下。在此,所谓Mw,是指利用凝胶渗透色谱(GPC)得到的按标准聚苯乙烯换算的值。作为GPC装置,例如可以使用机型名“HLC-8320GPC”(色谱柱:TSKge1GMH-H(S),东曹公司制)。

[0113] 需要说明的是,在此公开的技术中,作为聚合物,可使用实质上不具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等烯键式不饱和基团的聚合物(烯键式不饱和基团的量低于0.01mmol/g)。在其他的一些方式中,在不损害由在此公开的技术带来的效果的范围内,粘合剂层可以包含具有烯键式不饱和基团的聚合物。作为具有烯键式不饱和基团的聚合物,例如,可使用在侧链具有烯键式不饱和基团的聚合物。粘合剂层中的具有烯键式不饱和基团的聚合物的含量低于10重量%是适当的,优选低于3重量%,更优选低于1重量%。在此公开的技术可优选使用实质上不含具有烯键式不饱和基团的聚合物的粘合剂来实施。

[0114] (多官能单体)

[0115] 粘合剂层中,除了上述聚合物以外,还含有多官能单体。通过使多官能单体以反应前(未反应)的状态包含在粘合剂层中,从而多官能单体在高温加热时进行反应,使粘接力降低、或抑制剥离力的上升,能够实现加热易剥离性。通过包含多官能单体,从而可得到加热处理后也具有耐热易剥离性的热固性粘合剂。更具体而言,通常,在被粘贴于被粘物的状态下于高温被加热时,粘合剂会吸附于被粘物表面。因此,粘合剂对被粘物的粘接力增强,会发生重剥离化。根据在此公开的技术,通过使粘合剂中包含规定量以上的多官能单体,从而在加热时多官能单体的反应迅速地进行,能够使粘合剂固化较之粘合剂向被粘物的吸附先行进行。由此,能够降低对被粘物的粘接力。进一步地,即使之后加热继续进行,粘合剂对被粘物的粘接力也不会上升,而是维持在规定的范围内,因此粘合剂会发挥优异的加热易剥离性。需要说明的是,在此公开的技术并不限定于上述解释。多官能单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0116] 需要说明的是,在本说明书中,所谓多官能单体,是指在一分子中具有2个以上的烯键式不饱和基团的聚合性化合物,也包含被称为低聚物的物质。上述烯键式不饱和基团作为聚合性官能团(典型而言为自由基聚合性官能团)发挥功能。多官能单体所具有的烯键式不饱和基团的例子中包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基及烯丙基,但并不限于这些。作为烯键式不饱和基团的合适例,可举出丙烯酰基及甲基丙烯酰基。其中优选丙烯酰基。以下,有时将具有2个以上的丙烯酰基及/或甲基丙烯酰基的化合物称为多官能丙烯酸系单体。另外,有时将具有2个以上乙烯基的化合物称为多官能乙烯基系单体。

[0117] 此外,在此公开的技术中,使用10°C/分钟的升温条件的TGA中的达到180°C时的重量减少率为1%以下(具体而言为1.0%以下)的多官能单体。通过使用具有上述180°C加热重量减少率为1%以下的耐热性的多官能单体(以下,也称为“耐热性多官能单体”),从而粘合剂层具有基于多官能单体使用的加热易剥离性、并且加热时的释放气体产生被抑制。通过使用上述耐热性多官能单体,从而能够同时实现加热易剥离性和释放气体降低。从释放气体降低的观点考虑,在一些优选方式中,耐热性多官能单体的180°C加热重量减少率为0.9%以下,更优选为0.8%以下,进一步优选为0.7%以下,特别优选为0.6%以下,也可以为0.5%以下。耐热性多官能单体的180°C加热重量减少率的下限值理论上为0%,实用上可以为0.1%以上,可以为0.2%以上,也可以为0.3%以上。耐热性多官能单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。多官能单体的180°C加热重量减少率具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0118] 耐热性多官能单体一分子中包含的烯键式不饱和基团的个数优选为3以上,更优选为4以上,进一步优选为5以上,也可以为6以上。有耐热性多官能单体的烯键式不饱和基

团的个数越多,则加热时的固化性越好,越容易得到加热易剥离性的倾向。另外,通过烯键式不饱和基团(官能团)数更多的耐热性多官能单体,能够以相对少量的使用得到加热易剥离性。该使得来源于耐热性多官能单体的释放气体量降低,是有利的。耐热性多官能单体一分子中的烯键式不饱和基团的个数的上限不限于特定的范围,例如可以为50以下,可以为40以下,可以为30以下,可以为20以下,也可以为15以下。在一些方式中,耐热性多官能单体一分子中的烯键式不饱和基团的个数例如可以为10以下,可以为8以下,也可以为6以下。通过具有上述烯键式不饱和基团数的耐热性多官能单体,有容易同时实现良好的粘接性和加热易剥离性、并且保存稳定性也优异的倾向。

[0119] 作为耐热性多官能单体,能够使用烯键式不饱和基团的个数为2以上的各种多官能丙烯酸酯系单体、多官能乙烯基系单体。其中,可优选使用多官能丙烯酸酯系单体。虽然没有特别限定,但多官能丙烯酸酯系单体有通过与丙烯酸系聚合物组合使用而容易相容性良好地显现所期望的特性的倾向。多官能丙烯酸酯系单体、多官能乙烯基系单体分别能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0120] 作为多官能单体,能够从下述多官能单体之中,选择并使用180°C加热重量减少率成为1%以下的化合物中的一种或两种以上:1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(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、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(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、(甲基)丙烯酸烯丙酯、环氧烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧烷改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯等2官能单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等3官能单体;季戊四醇烷氧基四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等4官能单体;山梨醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等5官能单体;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧烷改性六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等6官能单体;以及,2官能以上的环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等。其中,作为优选例,可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。其中,特别优选二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0121] 虽然没有特别限定,但作为耐热性多官能单体,使用分子量为100以上的单体是适当的。在一些优选方式中,耐热性多官能单体的分子量例如为250以上,更优选为300以上,可以为350以上,可以为400以上,可以为450以上,也可以为500以上。作为上述耐热性多官能单体,优选使用分子量为300以上的化合物。另外,耐热性多官能单体的分子量通常为大约100000以下,例如为大约10000以下(例如低于10000)是适当的,优选为5000以下(例如低于5000),可以为1500以下,可以为1000以下(例如低于1000),可以为800以下,也可以为600以下。具有上述范围的分子量的耐热性多官能单体的使用例如在粘合剂组合物的制备性、涂覆性这点上是有利的。需要说明的是,上述分子量是根据制造商标称值或分子结构算出的分子量。针对具有规定以上的分子量的耐热性多官能单体,也可以采用通过GPC得到的标准聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)的值。

[0122] 在一些方式中,粘合剂层中的耐热性多官能单体的含量相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。合适地为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为30重量份以上是优选的。通过使粘合剂层中包含充分量的耐热性多官能单体,在加热时,多官能单体会迅速地反应,粘合剂热固化,由此能够实现加热易剥离性。耐热性多官能单体的适当量可根据其分子量、官能团数量等而不同,在一些优选方式中,从加热易剥离性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的耐热性多官能单体的量设为50重量份以上是适当的,优选为60重量份以上,更优选为70重量份以上,进一步优选为80重量份以上,特别优选为90重量份以上,也可以为100重量份以上。粘合剂层中的耐热性多官能单体的含量的上限没有特别限定,能以实现所期望的粘合特性的方式设定。在一些方式中,从与聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)的相溶性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的耐热性多官能单体的量设为大约200重量份以下是适当的,优选为160重量份以下,更优选为150重量份以下,进一步优选为140重量份以下,可以为120重量份以下,也可以为90重量份以下。

[0123] 在此公开的粘合剂层含有上述的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)及耐热性多官能单体(例如多官能丙烯酸系单体)。在一些方式中,从有效地发挥由在此公开的技术带来的效果的观点考虑,上述聚合物及耐热性多官能单体占粘合剂层整体的合计比例为50重量%以上(例如超过50重量%且为100重量%以下)是适当的,优选为70重量%以上,更优选为80重量%以上,进一步优选为90重量%以上,也可以为95重量%以上。

[0124] (其他多官能单体)

[0125] 此外,粘合剂层在不损害由在此公开的技术带来的效果的范围内,可以包含10°C/分钟的升温条件的TGA中的达到180°C时的重量减少率超过1%的多官能单体(其他多官能单体)。作为其他多官能单体,可使用已知的多官能丙烯酸酯系单体、乙烯基系单体。在一些方式中,粘合剂层中的其他多官能单体的含量相对上述耐热性多官能单体100重量份而言设为大约100重量份以下(0重量份以上100重量份以下。例如小于100重量份)是适当的,可以小于50重量份,可以小于30重量份,可以小于10重量份,也可以小于1重量份。在此公开的技术优选以粘合剂层实质上不含其他多官能单体的方式实施。

[0126] (单官能单体)

[0127] 此外,在粘合剂层中,根据期望,也可以包含一种或两种以上的在一分子中包含1个烯键式不饱和基团的单官能单体。单官能单体可在不损害由在此公开的技术带来的效果的范围内使用。作为单官能单体,可使用已知的单官能丙烯酸酯系单体、乙烯基系单体。虽然没有特别限定,但粘合剂层中的单官能单体的含量相对多官能单体100重量份而言设为大约100重量份以下(0重量份以上100重量份以下。例如小于100重量份)是适当的,可以小于50重量份,可以小于30重量份,可以小于10重量份,也可以小于1重量份。在此公开的技术能够以粘合剂层实质上不含单官能单体的方式实施。

[0128] (热聚合引发剂)

[0129] 在一些方式中,优选的是,粘合剂层除了上述聚合物及多官能单体之外还含有热聚合引发剂。在此,所谓热聚合引发剂,是指通过加热产生自由基的聚合引发剂。通过在粘合剂层中包含热聚合引发剂,热聚合引发剂在高温加热时与多官能单体反应,使粘接力降

低、或抑制粘接力的上升,能够理想地实现加热易剥离性。通过包含热聚合引发剂,可理想地得到加热处理后也具有耐热易剥离性的热固性粘合剂。

[0130] 作为热聚合引发剂,没有特别限定,例如,能够使用过氧化物系聚合引发剂、偶氮系聚合引发剂、基于过氧化物与还原剂的组合的氧化还原系聚合引发剂、取代乙烷系聚合引发剂等。具体而言,例示:过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化苯甲酰(BPO)、叔丁基过氧化氢、过氧化氢等过氧化物系化合物;例如2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺等偶氮系化合物;例如苯基取代乙烷等取代乙烷系引发剂;例如过硫酸盐与亚硫酸氢钠的组合、过氧化物与抗坏血酸钠的组合等基于过氧化物与还原剂的组合的氧化还原系引发剂;等等。这些热聚合引发剂能够单独使用一种或组合使用两种以上。虽然没有特别限定,但在此公开的技术中,作为粘合剂层中所含的热聚合引发剂,可优选以使用过氧化物系聚合引发剂、偶氮系聚合引发剂的方式、或将两者并用的方式实施。

[0131] 在一些方式中,作为热聚合引发剂,可优选使用10小时半衰期温度例如为50°C以上的热聚合引发剂。在此,所谓聚合引发剂的10小时半衰期温度,是指经10小时引发剂的浓度变为一半的温度,用作表示聚合引发剂的分解速度、规定温度下的热分解性(自由基产生性)的指标。在本说明书中,作为热聚合引发剂的10小时半衰期温度,采用制造商目录等中记载的标称值。针对没有制造商标称值的情况,采用使用适当的溶剂(例如甲苯)测得的值即可。虽然认为热聚合引发剂在粘合剂中的热分解性与在溶剂中的热分解性不同,但上述10小时半衰期温度高的热聚合引发剂有耐热性优异、保存稳定性也优异的倾向。从这样的观点考虑,上述热聚合引发剂的10小时半衰期温度可以为55°C以上,可以为60°C以上,可以为65°C以上,也可以为70°C以上。在其他的一些方式中,上述热聚合引发剂的10小时半衰期温度可以为80°C以上,可以为90°C以上,也可以为100°C以上(例如超过100°C)。另外,热聚合引发剂的10小时半衰期温度的上限例如为150°C以下,为120°C以下是适当的。在一些方式中,上述热聚合引发剂的10小时半衰期温度为100°C以下左右(例如低于100°C)是适当的,可以为95°C以下,可以为90°C以下,可以为85°C以下,也可以为80°C以下。

[0132] 在一些方式中,作为热聚合引发剂,优选至少使用偶氮系聚合引发剂。使用偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂时,有来自粘合剂的释放气体量降低的倾向。另外,根据包含偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂的粘合剂,即使在长期保存的情况下、在保存时有温度变化等的情况下,在保存后也能保持所期望的加热易剥离性。通过使用偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂,能够形成保存稳定性良好的粘合剂。作为其理由,认为这是由于与其他种类的聚合引发剂相比,偶氮系聚合引发剂在包含聚合物和多官能单体的粘合剂中的热稳定性良好,但在此公开的技术并不限定于上述考察。偶氮系聚合引发剂能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0133] 作为在此公开的技术中使用的偶氮系聚合引发剂没有特别限定,能使用偶氮腈系化合物、偶氮酰胺系化合物、偶氮酯系化合物、烷基偶氮系化合物、偶氮脒系化合物、偶氮咪唑啉系化合物、高分子偶氮系化合物中的任意。作为偶氮系聚合引发剂的具体例,例如可举出AIBN、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、1,1'-偶氮双(1-环己烷甲酸)二甲酯、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2-叔丁基

偶氮-2-氰基丙烷、4,4'-偶氮双(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-三N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、偶氮枯烯等。

[0134] 虽然没有特别限定,但作为上述偶氮系聚合引发剂,可优选使用10小时半衰期温度例如为50°C以上的偶氮系聚合引发剂。上述10小时半衰期温度高的热聚合引发剂有耐热性优异、保存稳定性也优异的倾向。从上述观点考虑,上述偶氮系聚合引发剂的10小时半衰期温度优选为55°C以上,更优选为60°C以上,进一步优选为65°C以上,特别优选为70°C以上,可以为80°C以上,可以为90°C以上,也可以为100°C以上(例如超过100°C)。偶氮系聚合引发剂的10小时半衰期温度的上限例如为150°C以下,为120°C以下是适当的。在一些优选方式中,可使用10小时半衰期温度例如为100°C以下(例如低于100°C,为95°C以下或者90°C以下)的偶氮系聚合引发剂。

[0135] 粘合剂层中的偶氮系聚合引发剂的含量没有特别限定,相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言,例如能够设为0.1重量份以上(0.10重量份以上)。例如,通过在粘合剂层中包含规定量以上的偶氮系聚合引发剂,偶氮系聚合引发剂与多官能单体充分地接触,能够使两者的反应迅速地进行。由此,能够理想地实现加热易剥离性。另外,通过使粘合剂层包含偶氮系聚合引发剂,从而能够具有良好的保存稳定性。从上述观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的偶氮系聚合引发剂的量优选为0.15重量份以上,更优选为0.20重量份以上,进一步优选为0.25重量份以上,可以为0.30重量份以上,可以为0.35重量份以上,可以为0.40重量份以上,可以为0.45重量份以上,也可以为0.50重量份以上。粘合剂层中的偶氮系聚合引发剂的含量的上限没有特别限定,能以不损害粘接力等粘合特性、保存稳定性的方式适当设定。在一些方式中,相对聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言的偶氮系聚合引发剂的量例如小于3重量份是适当的,优选为2.5重量份以下,更优选为2.0重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.8重量份以下,也可以为0.6重量份以下(例如为0.4重量份以下)。另外,通过限制偶氮系聚合引发剂的使用量,能够抑制来源于偶氮系聚合引发剂的释放气体的产生。

[0136] 粘合剂层中的偶氮系聚合引发剂的含量也能够通过与多官能单体的相对关系来确定。在一些方式中,从与多官能单体的接触概率的观点考虑,相对上述多官能单体100重量份而言的偶氮系聚合引发剂的量设为0.1重量份以上(0.10重量份以上)是适当的,优选为0.15重量份以上,更优选为0.20重量份以上,进一步优选为0.25重量份以上,可以为0.30重量份以上,可以为0.35重量份以上,可以为0.40重量份以上,可以为0.45重量份以上,也可以为0.50重量份以上。在一些方式中,相对多官能单体100重量份而言的偶氮系聚合引发剂的量例如为10重量份以下左右是适当的,优选为5重量份以下,更优选为3重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.8重量份以下,也可以为0.6重量份以下(例如为0.4重量份以下)。

[0137] 在一些方式中,粘合剂层可仅包含偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂、或者包

含偶氮系聚合引发剂和与偶氮系聚合引发剂不同的热聚合引发剂(非偶氮系聚合引发剂)。在仅使用偶氮系聚合引发剂的方式中,能够最大限度地发挥偶氮系聚合引发剂使用的效果,在将偶氮系聚合引发剂和非偶氮系聚合引发剂并用的方式中,能够利用基于偶氮系聚合引发剂和非偶氮系聚合引发剂的作用、特性。在一些方式中,偶氮系聚合引发剂占粘合剂层中所含的热聚合引发剂整体的比例设为大约10重量%以上是适当的,从有效地发挥偶氮系聚合引发剂的效果的观点考虑,优选为30重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为50重量%以上(例如超过50重量%),可以为55重量%以上,也可以为60重量%以上。在其他的一些方式中,偶氮系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例例如为大约65重量%以上,可以为75重量%以上,可以为85重量%以上,可以为95重量%以上,也可以为99重量%以上。另外,偶氮系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例的上限为100重量%,例如可以为90重量%以下,可以为80重量%以下,可以为70重量%以下,也可以为60重量%以下。

[0138] 此外,在一些优选方式中,粘合剂层包含过氧化物系聚合引发剂作为热聚合引发剂。由此,利用过氧化物系聚合引发剂(具体而言为有机过氧化物系聚合引发剂)的高引发效率,即使在多官能单体的使用量相对少的情况下,也有充分地热固化、容易实现加热易剥离性的倾向。在一些方式中,过氧化物系聚合引发剂占粘合剂层中所含的热聚合引发剂整体的比例设为大约10重量%以上是适当的,从有效地发挥过氧化物系聚合引发剂的效果的观点考虑,优选为30重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为50重量%以上(例如超过50重量%),可以为55重量%以上,也可以为60重量%以上。在其他的一些方式中,过氧化物系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例例如为大约65重量%以上,可以为75重量%以上,可以为85重量%以上,可以为95重量%以上,也可以为99重量%以上。另外,过氧化物系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例的上限为100重量%,例如可以为90重量%以下,可以为80重量%以下,可以为70重量%以下,也可以为60重量%以下。

[0139] 粘合剂层中所含的热聚合引发剂的总量(在包含2种以上的情况下,为2种以上的合计含量)没有特别限定,能以实现加热易剥离性的方式设定。在一些方式中,上述热聚合引发剂的总量例如相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为0.1重量份以上。通过使粘合剂层中包含上述量的热聚合引发剂,从而在粘合剂中,热聚合引发剂与多官能单体充分地接触,能够使两者的反应迅速地进行,并能够具有加热易剥离性。从加热易剥离性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的热聚合引发剂的总量优选为0.2重量份以上,更优选为0.3重量份以上,进一步优选为0.4重量份以上,也可以为0.5重量份以上。粘合剂层中的热聚合引发剂的总量的上限没有特别限定,在一些方式中,相对聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言的热聚合引发剂的总量例如小于3重量份是适当的,优选为2.5重量份以下,更优选为2.0重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.9重量份以下,可以为0.8重量份以下,可以为0.7重量份以下,也可以为0.6重量份以下。通过将热聚合引发剂的总量设为规定的范围内,从而能够得到粘接力等粘合特性、保存稳定性、并且理想地实现高效的热固性、加热易剥离性。另外,通过限制热聚合引发剂的使用量,从而能够抑制来源于热聚合引发剂的释放气体的产生。

[0140] 粘合剂层中的热聚合引发剂的含量也能够通过与多官能单体的相对关系来确定。在一些方式中,从与多官能单体的接触概率的观点考虑,相对上述多官能单体100重量份而言的热聚合引发剂的量设为0.1重量份以上是适当的,优选为0.2重量份以上,更优选为0.3重量份以上,进一步优选为0.4重量份以上,也可以为0.5重量份以上。在一些方式中,相对多官能单体100重量份而言的热聚合引发剂的量例如为10重量份以下左右是适当的,优选为5重量份以下,更优选为3重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.9重量份以下,可以为0.8重量份以下,可以为0.7重量份以下,也可以为0.6重量份以下。

[0141] (交联剂)

[0142] 粘合剂层的形成所使用的粘合剂组合物中,主要以在粘合剂层内的交联或粘合剂层与其邻接面的交联为目的,能够根据需要含有交联剂。交联剂典型而言以交联反应后的形态被包含于粘合剂层。通过交联剂的使用,能够适当调节粘合剂层的内聚力。

[0143] 交联剂的种类没有特别限制,能够从以往已知的交联剂之中,例如根据粘合剂的组成,以该交联剂在粘合剂层内发挥适当的交联功能的方式进行选择。作为可使用的交联剂,能够例示异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂、三聚氰胺系交联剂、脲系交联剂、金属醇盐系交联剂、金属螯合物系交联剂、金属盐系交联剂、胍系交联剂、胺系交联剂等。它们能够单独使用一种或组合使用两种以上。从均衡性良好地同时实现粘接性和内聚力的观点考虑,优选异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂,特别优选异氰酸酯系交联剂。

[0144] 作为异氰酸酯系交联剂,能够使用2官能以上的多官能异氰酸酯化合物。例如,可举出甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基二异氰酸酯、三(对异氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯;等等。作为市售品,能够例示三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯三聚体加成物(东曹公司制,商品名“Coronate L”)、三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯三聚体加成物(东曹公司制,商品名“Coronate HL”)、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(东曹公司制,商品名“Coronate HX”)、三羟甲基丙烷/二甲苯二异氰酸酯加成物(三井化学公司制,商品名“Takenate D-110N”)等异氰酸酯加成物,等等。

[0145] 作为环氧系交联剂,能够没有特别限定地使用在1分子中具有2个以上的环氧基的物质。优选在1分子中具有3~5个环氧基的环氧系交联剂。作为环氧系交联剂的具体例,可举出N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、聚甘油聚缩水甘油基醚等。作为环氧系交联剂的市售品,可举出三菱气体化学公司制的商品名“TETRAD-X”、“TETRAD-C”、DIC公司制的商品名“EPICLON CR-5L”、Nagase Chemtex公司制的商品名“Denacol EX-512”、日产化学工业公司制的商品名“TEPIC-G”等。

[0146] 作为噁唑啉系交联剂,能够没有特别限制地使用1分子内具有1个以上的噁唑啉基的噁唑啉系交联剂。

[0147] 作为氮丙啶系交联剂的例子,可举出三羟甲基丙烷三[3-(1-吡丙啶基)丙酸酯]、三羟甲基丙烷三[3-(1-(2-甲基)吡丙啶基)丙酸酯]等。

[0148] 作为碳二亚胺系交联剂,能够使用具有2个以上碳二亚胺基的低分子化合物或高

分子化合物。

[0149] 使用交联剂的情况下的使用量(在使用2种以上的交联剂的情况下为它们的合计量)没有特别限定。从实现均衡性良好地发挥粘接力、内聚力等粘合特性的粘合剂的观点考虑,交联剂的使用量相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为多于0重量份的量即可。交联剂的使用量相对上述聚合物100重量份而言例如能够设为0.001重量份以上,可以设为0.01重量份以上,可以设为0.1重量份以上,也可以设为0.5重量份以上。在一些方式中,交联剂的使用量相对上述聚合物100重量份而言例如为1重量份以上,可以为1.5重量份以上,可以为2重量份以上,也可以为2.5重量份以上。交联剂的使用量的上限没有特别限定,相对上述聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言设为20重量份以下左右是适当的,在一些方式中,优选为10重量份以下,可以为7重量份以下,也可以为5重量份以下。

[0150] 为了更有效地进行交联反应,可以使用交联催化剂。作为交联催化剂,例示钛酸四正丁酯、钛酸四异丙酯、三乙酰丙酮铁、丁基氧化锡、二月桂酸二辛基锡等金属系交联催化剂等。交联催化剂的使用量没有特别限制。交联催化剂的使用量相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言例如能够设为大约0.0001重量份以上、大约0.001重量份以上或大约0.005重量份以上等,此外,能够设为大约1重量份以下、大约0.1重量份以下或大约0.05重量份以下等。

[0151] 粘合剂层的形成所使用的粘合剂组合物中,根据期望,能够含有产生酮-烯醇互变异构的化合物作为交联阻滞剂。例如,在包含异氰酸酯系交联剂的粘合剂组合物或可配合异氰酸酯系交联剂而使用的粘合剂组合物中,可优选使用产生酮-烯醇互变异构的化合物。由此,可发挥延长粘合剂组合物的适用期(pot life)的效果。

[0152] 作为产生酮-烯醇互变异构的化合物,能够使用各种 β -二羰基化合物。作为具体例,可举出:乙酰丙酮、2,4-己二酮等 β -二酮类;乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等乙酰乙酸酯类;丙酰乙酸乙酯等丙酰乙酸酯类;异丁酰乙酸乙酯等异丁酰乙酸酯类;丙二酸甲酯、丙二酸乙酯等丙二酸酯类;等等。其中,作为合适的化合物,可举出乙酰丙酮及乙酰乙酸酯类。产生酮-烯醇互变异构的化合物能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0153] 产生酮-烯醇互变异构的化合物的使用量相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言例如可以为0.1重量份以上20重量份以下,设为0.5重量份以上15重量份以下是适当的,例如能够设为1重量份以上10重量份以下,也可以设为1重量份以上5重量份以下。

[0154] (其他成分)

[0155] 粘合剂层中,根据需要,可以包含粘合赋予剂、硅烷偶联剂、剥离力调节剂(表面活性剂等)、粘度调节剂(例如增粘剂)、流平剂、增塑剂、填充剂、颜料、染料等着色剂、稳定剂、防腐剂、抗老化剂等粘合剂组合物领域中通常的各种添加剂。针对这样的各种添加剂,能够通过常规方法使用以往已知的添加剂,由于并不特别地对本发明赋予特征,因此省略详细的说明。

[0156] 需要说明的是,在此公开的技术能够不使用粘合赋予剂而实现粘接力等所期望的粘合特性。在一些方式中,粘合剂层中的粘合赋予剂的含量相对粘合剂层中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言例如能够小于10重量份,

进一步地能够设为小于5重量份。上述粘合赋予剂的含量可以小于1重量份(例如小于0.5重量份),也可以小于0.1重量份(0重量份以上且小于0.1重量份)。粘合剂层可为不含粘合赋予剂的物质。

[0157] (粘合剂组合物的形态)

[0158] 虽然没有特别限定,但在此公开的技术可优选使用溶剂型粘合剂组合物来实施。上述溶剂型粘合剂组合物是在有机溶剂中包含粘合剂形成成分的形态的粘合剂组合物。溶剂型粘合剂组合物典型而言含有单体成分的溶液聚合物、多官能单体、和任选地其他添加剂。在具有溶剂型粘合剂(层)的形态下,可有效地发挥由在此公开的技术带来的效果。溶剂型粘合剂组合物中所含的溶剂能够从以往已知的有机溶剂中适当选择。例如,能够使用选自下述中的任一种溶剂、或者两种以上的混合溶剂,即:甲苯等芳香族化合物类(典型而言为芳香族烃类);乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;己烷、环己烷等脂肪族或脂环式烃类;1,2-二氯乙烷等卤代烷烃类;异丙醇等低级醇类(例如,碳原子数1~4的一元醇类);叔丁基甲基醚等醚类;甲基乙基酮等酮类;等等。

[0159] (粘合剂层的形成)

[0160] 在此公开的粘合剂层能够通过以往已知的方法形成。在将粘合剂组合物赋予(例如涂布)至适当的表面后,通过适当实施固化处理,粘合剂能以层状(粘合剂层)的形态形成。粘合剂组合物的固化手段(例如干燥、交联、聚合、冷却等)可以仅适用1种,也可以同时地或分多阶段地适用2种以上。溶剂型粘合剂组合物中,典型而言,能够使该组合物干燥(优选进一步交联)而形成粘合剂。

[0161] 例如,在无基材的两面粘合片材的情况下,能够采用对具有剥离性的表面(剥离面)赋予粘合剂组合物后,通过使该粘合剂组合物固化而在该表面上形成粘合剂层的方法。在带有基材的粘合片材的情况下,能够采用通过对该基材直接赋予(典型而言为涂布)粘合剂组合物并使其固化而形成粘合剂层的方法(直接法)。另外,也可以采用通过对具有剥离性的表面(剥离面)赋予粘合剂组合物并使其固化而在该表面上形成粘合剂层,并将该粘合剂层转印至基材的方法(转印法)。作为上述剥离面,可利用剥离衬垫的表面、经剥离处理的基材背面等。需要说明的是,在此公开的粘合剂层典型而言是连续地形成的,但不限于这样的形态,例如也可以是形成为点状、条状等规则的或无规的图案的粘合剂层。

[0162] 粘合剂组合物的涂布例如能够使用凹版辊涂布机、反向辊涂布机、吻式辊涂布机、浸蘸辊涂布机、模涂机、棒涂机、气刀涂布机、喷涂机等已知或惯用的涂布机来进行。或者,也可以通过含浸、幕涂法等涂布粘合剂组合物。

[0163] 从交联反应的促进、制造效率提高等观点考虑,粘合剂组合物的干燥优选在加热下进行。干燥温度没有特别限定,例如能够设为40~100℃左右,通常优选设为60~80℃左右。例如,上述温度的干燥(例如1~10分钟左右、更具体而言为3~7分钟左右的干燥)的加热温度低、并且有时溶剂的挥发也在进行,在包含多官能单体、热聚合引发剂的粘合剂组合物中,多官能单体的反应、热聚合引发剂的失活为可忽视的程度。另外,使粘合剂组合物干燥后,进一步地,可以以粘合剂层内的成分转移的调整、交联反应的进行、可存在于基材、粘合剂层内的应变的松弛等为目的而进行老化。

[0164] (厚度)

[0165] 粘合剂层的厚度没有特别限定。粘合剂层的厚度通常为1μm以上,可以为2μm以上,

也可以为 $3\mu\text{m}$ 以上。有粘合剂层的厚度越大、则对被粘物的粘接力越提高的倾向。在一些优选方式中,粘合剂层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,可以为 $7\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $9\mu\text{m}$ 以上。粘合剂层的厚度的上限例如设为 $200\mu\text{m}$ 以下左右是适当的,可以为 $100\mu\text{m}$ 以下(例如低于 $100\mu\text{m}$),也可以为 $50\mu\text{m}$ 以下。通过将粘合剂层的厚度限制在规定范围内,防止由内聚破坏导致的残胶产生,有容易得到易剥离性的倾向。另外,薄厚度的粘合剂层在粘合片材的薄型化等方面是有利的,有对被粘物的追随性也优异的倾向。另外,通过采用薄厚度的粘合剂层,可降低来源于粘合剂层的释放气体量。在一些优选方式中,粘合剂层的厚度为 $40\mu\text{m}$ 以下,可以为 $30\mu\text{m}$ 以下(例如低于 $30\mu\text{m}$),可以为 $20\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0166] <基材层>

[0167] 在此公开的粘合片材可包含基材层。作为支承(对其进行内衬)粘合剂层的基材(层),能够使用各种片状基材。作为上述基材,能够使用树脂膜、纸、布、橡胶片材、发泡体片材、金属箔、它们的复合物等。作为树脂膜的例子,可举出:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃制膜;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯膜;氯乙烯树脂膜;乙酸乙烯酯树脂膜;聚酰胺树脂膜;氟树脂膜;赛璐玢;等等。作为树脂膜的其他例子,可举出由聚苯硫醚系树脂、聚砜系树脂、聚醚砜系树脂、聚醚醚酮系树脂、聚芳酯系树脂、聚酰胺酰亚胺系树脂、聚酰亚胺系树脂等中的一种或两种以上的工程塑料(可为超级工程塑料)形成的树脂膜。工程塑料的使用从耐热性的观点考虑是优选的。作为纸的例子,可举出日本纸、牛皮纸、玻璃纸、道林纸、合成纸、面涂纸等。作为布的例子,可举出通过各种纤维状物质的单独或者混纺等而得到的织布或无纺布等。作为上述纤维状物质,可以例示棉、人造短纤维、马尼拉麻、纸浆、人造丝、醋酸酯纤维、聚酯纤维、聚乙烯醇纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维等。作为橡胶片材的例子,可举出天然橡胶片材、丁基橡胶片材等。作为发泡体片材的例子,可举出发泡聚氨酯片材、发泡聚氯丁二烯橡胶片材等。作为金属箔的例子,可举出铝箔、铜箔等。

[0168] 在一些优选方式中,使用具有规定的刚性(强度)并且加工性、使用性优异的树脂膜作为基材(层)。其中,优选使用聚酯膜作为树脂膜基材。需要说明的是,在本说明书中,所谓“树脂膜”,典型而言为非多孔质的膜,典型而言是指实质上不含气泡的(无空隙的)树脂膜。因此,上述树脂膜是与发泡体膜、无纺布相区别的概念。可用作基材的树脂膜的密度可为大约 $0.85\sim 1.50\text{g}/\text{cm}^3$ (例如 $0.90\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.20\text{g}/\text{cm}^3$,典型而言为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.05\text{g}/\text{cm}^3$)左右。上述树脂膜可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构(例如三层结构)。

[0169] 基材层(例如树脂膜)中,能够根据需要配合光稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂(染料、颜料等)、填充材料、增滑剂、抗粘连剂等已知的添加剂。添加剂的配合量没有特别限定,能够根据用途等进行适当设定。

[0170] 树脂膜的制造方法没有特别限定。例如,能够适当采用挤出成型、吹胀成型、T模流延成型、压延辊成型等以往已知的通常的树脂膜成型方法。

[0171] 上述基材层可实质上由树脂膜构成。或者,上述基材层除了包含上述树脂膜外,还可以包含辅助层。作为上述辅助层的例子,可举出光学特性调整层(例如着色层、防反射层)、用于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。

[0172] 基材层的厚度没有特别限定,能够根据目的适当选择,通常可为 $1\sim 500\mu\text{m}$ 。从加工性、使用性、操作性等观点考虑,基材层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 以上(例如 $3\mu\text{m}$ 以上、典型而言为 $5\mu\text{m}$ 以

上)是适当的,可以为大约7 μm 以上,也可以为10 μm 以上。另外,基材层的厚度为大约200 μm 以下是适当的,从轻量化、薄厚度化的观点考虑,优选为大约100 μm 以下,更优选为大约50 μm 以下,可以为30 μm 以下,可以为20 μm 以下,也可以为15 μm 以下。基材层的厚度变小时,有粘合片材的柔软性、对被粘物的表面形状的追随性提高的倾向。

[0173] 可以根据需要对基材层的粘合剂层侧表面实施电晕处理、等离子体处理等、紫外线照射处理、酸处理、碱处理、底涂剂(底漆)的涂布等以往已知的表面处理。这样的表面处理可以为用于提高基材层与粘合剂层的密合性,换言之,可以为用于提高粘合剂层向基材层的锚固性的处理。底漆的组成没有特别限定,能够从已知的物质中适当选择。底涂层的厚度没有特别限制,例如0.01 μm ~1 μm 左右是适当的,优选为0.1 μm ~1 μm 左右。另外,可以对基材层的背面实施上述的各种表面处理、抗静电处理等表面处理。

[0174] <总厚度>

[0175] 在此公开的粘合片材(可包含粘合剂层和基材层,但不含剥离衬垫)的总厚度没有特别限定,设为大约5~1000 μm 的范围是适当的。粘合片材的总厚度从粘合特性、使用性等观点考虑可以为10 μm 以上,可以为15 μm 以上,也可以为20 μm 以上。另外,从轻量化、薄厚度化的观点考虑,在一些方式中,粘合片材的总厚度为500 μm 以下,也可以为300 μm 以下。在一些优选方式中,粘合片材的总厚度为100 μm 以下(例如低于100 μm),更优选为50 μm 以下,也可以为30 μm 以下。减薄粘合片材的厚度在薄膜化、小型化、轻量化、节省资源化等方面也是有利的。

[0176] <剥离衬垫>

[0177] 作为用于在此公开的粘合片材的剥离衬垫,没有特别限定,例如能够使用树脂膜、纸等衬垫基材的表面经剥离处理的剥离衬垫、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)的低粘接性材料形成的剥离衬垫等。上述剥离处理中,例如,可使用有机硅系、长链烷基系等剥离处理剂。在一些方式中,可优选采用经剥离处理的树脂膜作为剥离衬垫。

[0178] <剥离方法>

[0179] 根据本说明书,提供了将被粘贴于被粘物的粘合片材从该被粘物剥离的方法。上述剥离方法包括:于高于150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度对粘贴有粘合片材的上述被粘物实施加热处理后,将粘合片材从被粘物剥离的工序。在此公开的粘合片材具有加热易剥离性(耐热易剥离性),因此即使暴露于超过150 $^{\circ}\text{C}$ 的加热后,也能够容易地从被粘物剥离。另外,就粘合片材而言,由于来自粘合剂层的释放气体被降低,因此优选适用于不期望有释放气体的用途,可发挥加热易剥离性(耐热易剥离性)。

[0180] 对粘贴有粘合片材的被粘物的加热处理的温度可以为160 $^{\circ}\text{C}$ 以上,也可以为170 $^{\circ}\text{C}$ 以上。加热处理温度的上限可根据加热处理的目的、被粘物的耐热性等的不同而不同,但大体上为250 $^{\circ}\text{C}$ 以下左右,可为230 $^{\circ}\text{C}$ 以下或200 $^{\circ}\text{C}$ 以下。加热处理的时间没有特别限定,可以为3分钟以上,可以为5分钟以上,可以为7分钟以上,也可以为9分钟以上。另外,从加热工艺的效率等观点考虑,加热处理时间可以为1小时以内,可以为30分钟以内,可以为15分钟以内,也可以为10分钟以内。在此公开的粘合片材通过上述短时间的高温加热处理而使粘合剂热固化,可显现加热易剥离性。另外,在一些方式中,加热处理的时间可以为10分钟以上,可以为30分钟以上,可以为60分钟以上,可以超过1小时,可以超过3小时,可以超过4小时,

也可以超过5小时。对于在此公开的粘合片材而言,通过上述高温加热处理,粘合剂热固化,剥离力降低,或剥离力的上升被抑制,并且即使在加热状态长时持续的情况下,剥离力的上升(重剥离化)也不会发生、或被抑制。因此,长时间的加热处理后也能保持加热易剥离性(耐热易剥离性)。加热处理时间的上限没有特别限定,但从加热工艺的效率等观点考虑,可以为10小时以内,可以为5小时以内,也可以为3小时以内。

[0181] 此外,一些优选方式涉及的粘合片材可为即使在被粘贴于被粘物之前保存规定期间,也具有所期望的粘合特性的粘合片材。上述粘合片材的保存稳定性良好,因此,例如即使在保存时暴露于40°C以上(例如40°C以上且低于100°C)、进一步地暴露于50°C以上、60°C以上的温度的情况下,也能保持所期望的粘合特性、加热易剥离性。另外,即使是在低于40°C的环境下,例如以30天以上、100天以上、乃至半年、一年以上的长期保存的情况下,在当初设计的粘合特性方面也会产生变化。特别是关于具有加热易剥离性的粘合剂,针对包含热聚合引发剂的粘合剂,有因长期保存而使得热聚合引发剂分解、所期望的加热易剥离性受到损害的风险,但上述粘合片材具有加热易剥离性并且保存稳定性良好,因此无论长期保存、保存时的温度条件等如何,在保存后也均能够发挥加热易剥离性,利用价值高。

[0182] <用途>

[0183] 在此公开的粘合片材具有加热易剥离性,因此能作为利用加热而从被粘物剥离除去的用途等要求加热易剥离性的各种用途的粘合片材进行利用。例如,在被粘贴于被粘物的状态下,可优选用于可暴露于超过150°C(超过150°C且为250°C以下左右,例如160°C以上、进一步为170°C以上)的加热的用途。作为这样的用途,例如,可举出对粘合片材要求耐热性的掩蔽用途、临时固定用途、保护用途。另外,例如,也可优选用作电子设备、电子构件的制造工艺中固定于被粘物、并被剥离的工艺材料。另外,作为在此公开的粘合片材的合适用途,可举出半导体元件制造用途。例如,在半导体晶片加工(典型而言为硅晶片加工)中,可优选用作将该晶片固定于固定板的晶片固定用片材。另外,在此公开的粘合片材也可优选用作在上述晶片加工中对该晶片进行保护的保护片材。特别是,在半导体元件的制造时,在加工工序等中会暴露于加热,因此优选利用具有耐热易剥离性的粘合片材。另外,在此公开的粘合片材也能适用于要求耐热性的光学用途。更具体而言,例如,作为用于贴合光学构件的用途(光学构件贴合用)、使用了上述光学构件的制品(光学制品)的制造用途等的光学用粘合片材,能够使用在此公开的粘合片材。需要说明的是,上述光学构件是指,具有光学特性(例如,偏光性、光折射性、光散射性、光反射性、透光性、光吸收性、光衍射性、旋光性、视觉辨认性等)的构件。

[0184] 此外,在此公开的粘合片材的释放气体被降低,因此能够优选利用于不期望释放气体的各种用途。例如,若来自粘合片材的释放气体成分多,则因该释放气体成分而使被粘物被污染,例如可成为外观不良等不良情况的原因。因此,在暴露于上述加热的用途中,期望抑制来自粘合片材的释放气体量。另外,例如,在利用压差来进行材料的临时固定、粘合片材的粘附的用途、以及在真空下处理被粘物的用途等中,粘合片材在真空或减压环境中使用。在这些用途中,若来自粘合片材的释放气体量多,则真空度降低,可成为不良情况的原因。在此公开的粘合片材能够限制较少地用于包括上述这样的不期望释放气体的用途在内的各种用途。

[0185] 在此公开的供粘贴的材料(被粘物材料)的种类没有特别限定。在此公开的粘合片

材可用于各种构件、材料的固定、保护等。作为被粘物材料的例子,例如可为:碱性玻璃、无碱玻璃等玻璃;不锈钢(SUS)、铝等金属材料;氧化铝、二氧化硅等陶瓷材料;PET等聚酯树脂、丙烯酸系树脂、ABS树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、透明聚酰亚胺树脂等树脂材料;等等。作为被粘物材料的合适例,例如,可举出碱性玻璃等玻璃材料、半导体晶片等。上述玻璃材料例如可以是可用于平板型个人电脑、移动电话、有机LED(发光二极管)等那样的具有局部地设有透明导电膜(例如ITO(氧化铟锡)膜)、FPC(柔性电路板)的表面的玻璃板。

[0186] 由本说明书公开的事项中,包含以下内容。

[0187] (1)粘合片材,其具有粘合剂层,其中,

[0188] 前述粘合剂层包含聚合物、和10°C/分钟的升温条件的热重分析(TGA)中的达到180°C时的重量减少率为1%以下的多官能单体,

[0189] 前述多官能单体的含量相对前述聚合物100重量份而言为30重量份以上,

[0190] 前述粘合片材的于180°C加热1小时后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

[0191] (2)如上述(1)所述的粘合片材,其中,前述多官能单体的分子量为250以上。

[0192] (3)如上述(1)或(2)所述的粘合片材,其中,前述多官能单体具有4个以上的烯键式不饱和基团。

[0193] (4)如上述(1)~(3)中任一项所述的粘合片材,其包含多官能丙烯酸酯系单体作为前述多官能单体。

[0194] (5)如上述(1)~(4)中任一项所述的粘合片材,其包含丙烯酸系聚合物作为前述聚合物。

[0195] (6)如上述(1)~(5)中任一项所述的粘合片材,其中,前述粘合剂层还包含热聚合引发剂。

[0196] (7)如上述(6)所述的粘合片材,其中,前述粘合剂层中的前述热聚合引发剂的含量相对前述聚合物100重量份而言小于1.2重量份。

[0197] (8)剥离方法,其为被粘贴于被粘物的上述(1)~(7)中任一项所述的粘合片材的剥离方法,该剥离方法包括:

[0198] 于高于150°C的温度对粘贴有前述粘合片材的前述被粘物实施加热处理后,将前述粘合片材从前述被粘物剥离的工序。

[0199] 实施例

[0200] 以下,对本发明有关的一些实施例进行说明,但并不意欲将本发明限定于这些实施例所示的内容。需要说明的是,除非另有说明,以下的说明中,“份”及“%”以重量为基准。

[0201] <多官能单体的180°C加热重量减少率评价>

[0202] 在研究粘合片材之前,先通过TGA进行耐热性高的多官能单体的选定。具体而言,作为多官能单体材料,准备1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA,大阪有机化学工业公司制,分子量226.3,官能团数量2)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA,大阪有机化学工业公司制,分子量296.3,官能团数量3)、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA,大阪有机化学工业公司制,分子量578.6,官能团数量6)及紫外线固化性氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(制品名“紫光UV-1700B”,Mitsubishi Chemical Corporation制,分子量2000,官能团数量10),使用差示热分析装置(TA Instruments公司制,商品名“Discovery TGA”),在升温10°C/分钟、空气气氛

下、流量25mL/分钟的测定条件下,测定各多官能单体材料的达到180°C时的重量减少率[%]。将结果示于表1。

[0203] [表1]

[0204] 表1

材料名	达到180°C时的重量减少率
HDDA	10%
TMPTA	1%
DPHA	0.5%
紫光UV-1700B	0.4%

[0206] 如表1所示,显示出了根据多官能单体种类的不同,180°C加热重量减少率不同。基于该结果,使用DPHA及HDDA作为多官能单体,如下所述制作粘合片材,并进行评价。

[0207] <实施例1>

[0208] (粘合剂组合物的制备)

[0209] 在具备冷却管、氮导入管、温度计及搅拌装置的反应容器中装入作为单体成分的甲氧基乙基丙烯酸酯(MEA)85份、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)10份、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)5份及丙烯酸(AA)0.5份、作为聚合溶剂的乙酸乙酯300份,并投入作为热聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)0.2份,在氮气氛下于61°C进行6小时聚合反应(溶液聚合),由此得到含有丙烯酸系聚合物的溶液。

[0210] 在上述丙烯酸系聚合物的甲苯溶液中,相对丙烯酸系聚合物100份而言,加入作为多官能单体的DPHA30份、异氰酸酯系交联剂(三井化学公司制,制品名“Takenate D-101E”)3份、和作为热聚合引发剂的过氧化苯甲酰(日本油脂公司制,制品名“NYPER BMT 40SV”,10小时半衰期温度:73°C)0.5份,并均匀地混合,以制备本例涉及的溶剂型粘合剂组合物。

[0211] (粘合片材的制作)

[0212] 在市售的PET制剥离衬垫的剥离面上涂布以上述方式得到的粘合剂组合物,使其于80°C干燥5分钟,形成厚度10 μ m的粘合剂层。通过对该粘合剂层贴合厚度12 μ m的PET膜,从而制作本例涉及的粘合片材(带有基材的单面粘合片材)。上述粘合片材的粘合面通过剥离衬垫而被保护。

[0213] <实施例2~5及比较例1~2>

[0214] 将多官能单体的种类及量、热聚合引发剂的种类如表2所示地进行改变,除此以外,通过基本上与实施例1同样的方法来分别制备各例所涉及的粘合剂组合物,并使用所得到的粘合剂组合物,与实施例1同样地操作来制作各例涉及的带有基材的单面粘合片材。需要说明的是,表2中,偶氮系聚合引发剂表示FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制的制品名“VAm-110”(2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺),10小时半衰期温度:110°C)。

[0215] <评价>

[0216] (初始剥离强度F0)

[0217] 将粘合片材裁切成宽度20mm、长度100mm的尺寸,在23°C、50%RH的环境下,使2kg的辊往复1次而将粘合片材的粘合面压接并使其贴合于作为被粘物的碱性玻璃板(松浪硝子工业公司制,厚度1.35mm,青板缘磨品)。在相同环境下,将粘贴有上述粘合片材的碱性玻璃板静置6小时,用作评价用样品。将上述评价用样品在23°C、50%RH的环境下设置于拉伸

试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟条件下将粘合片材从被粘物剥离时的剥离强度(初始剥离强度)F0[N/20mm宽度]进行测定。作为拉伸试验机,能够使用Shimadzu公司制的制品名“EZ-S 500N”或其相当品。另外,评价对象物为两面粘合片材的情况下,将非测定面用PET膜加衬来实施测定即可。

[0218] (加热后剥离强度F1)

[0219] 使用粘合片材,通过上述初始剥离强度F0测定中记载的方法制作评价用样品。将得到的评价用样品在180°C的烘箱中加热处理1小时,从烘箱中取出,并在23°C、50%RH的环境下静置30分钟。然后,将上述评价用样品在相同环境下设置于拉伸试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟条件下将粘合片材从被粘物剥离时的剥离强度(加热后剥离强度)F1[N/20mm宽度]进行测定。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度F0的测定是同样的。

[0220] (于180°C保持1小时时的释放气体总量)

[0221] 使用粘合片材作为测定样品,通过气相色谱质谱分析(GC/MS)法进行于180°C保持1小时时的释放气体分析,对于180°C保持1小时时的释放气体总量进行定量。测定中,使用约1cm²或约3mg的测定样品。具体的测定条件如下所述。

[0222] (分析装置)

[0223] 加热装置:GERSTEL,TDU2

[0224] GC/MS:Agilent Technologies,8890/5977B

[0225] (测定条件)

[0226] TDU条件(样品):30°C(1min)→720°C/min→180°C(60min)

[0227] TDU条件(标品):30°C(1min)→720°C/min→300°C(5min)

[0228] CIS条件:-150°C(2.5min)→12°C/sec→300°C(10min)

[0229] GC/MS条件

[0230] 色谱柱:HP-Ultra1(0.20mmφ×25m,df=0.33μm)

[0231] 柱温:40°C(5min)→10°C/min→100°C→20°C/min→300°C(9min)

[0232] 柱压:恒流量模式(113kPa,Vac)

[0233] 柱流量:1mL/min(He)

[0234] 注入方法:CIS,Split(分流;20:1)

[0235] 检测器:MS

[0236] 离子源温度:230°C

[0237] 离子化方法:EI(70eV)

[0238] 将各例的概要及评价结果示于表2。

[0239] [表2]

[0240]

表2

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
聚合物[份]	100	100	100	100	100	100	100
多官能单体 [份]	30	50	70	100	100	10	-
							100
交联剂[份]	-	-	-	-	-	-	-
	3	3	3	3	3	3	3
热聚合引发剂 [份]	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5
	-	-	-	-	0.5	-	-
初始剥离强度 F0 [N/20mm]	1.6	1.6	1.5	1.4	1.9	1.6	1.4
加热后剥离强度 F1 [N/20mm]	0.8	0.6	0.4	0.2	0.3	2.4	0.4
释放气体 (180°C 1小时) [$\mu\text{g}/\text{g}$]	880	900	910	970	700	820	165000

[0241] 如表2所示,实施例1~5所涉及的粘合片材具有相对聚合物100份而言包含30份以上的180°C加热重量减少率为1%以下的多官能单体的粘合剂层,于180°C加热处理1小时后的剥离强度F1为1.0N/20mm以下,具有加热易剥离性,并且于180°C加热1小时时的释放气体为相对每1g粘合片材而言为1000 μg 以下。另一方面,使用了相对聚合物100份而言包含低于30份的多官能单体的粘合剂的比较例1中,加热后剥离强度F1变高,加热易剥离性劣化。认为其原因在于,由于多官能单体量不充分,因此在加热处理时粘合剂未迅速地固化,发生重剥离化。另外,使用了180°C加热重量减少率超过1%的多官能单体作为多官能单体的比较例2中,于180°C加热1小时时的释放气体成为165000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的高值。由上述结果可知,根据下述粘合片材,可实现具有加热易剥离性并且释放气体被降低,该粘合片材具有相对聚合物100重量份而言包含30重量份以上的基于TGA的180°C加热重量减少率为1%以下的多官能单体的粘合剂层,并且于180°C加热1小时后的剥离强度为1.0N/20mm以下。

[0242] 以上对本发明的具体例详细地进行了说明,但这些不过是示例,并不对权利要求书进行限定。权利要求书记载的技术中,包括对上文中示例的具体例进行各种变形、变更而

得到的例子。

- [0243] 附图标记说明
- [0244] 1 粘合片材
- [0245] 1A 粘接面
- [0246] 1B 背面
- [0247] 10 基材层
- [0248] 10A 一侧的面
- [0249] 10B 另一侧的面
- [0250] 20 粘合剂层
- [0251] 20A 粘接面
- [0252] 30 剥离衬垫
- [0253] 50 带剥离衬垫的粘合片材

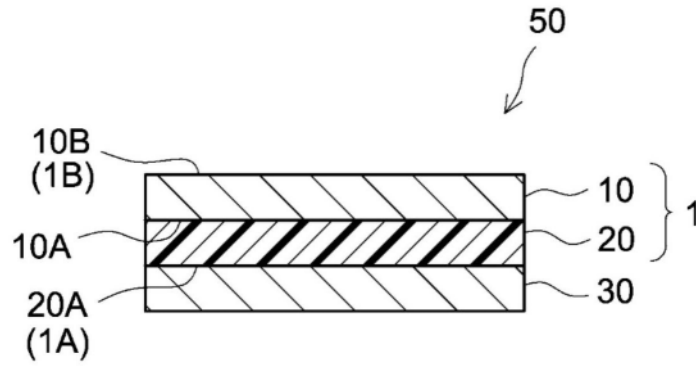


图1