

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J133/06

C09J 7/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510054138.0

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1670102A

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200510054138.0

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 17 [33] JP [31] 2004 - 076674

[71] 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 和田博 梅田道夫 池田功一
大浦正裕

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 丙烯酸系粘合剂组合物以及粘合带

[57] 摘要

一种丙烯酸系粘合剂组合物，是含有丙烯酸系聚合物、以及增粘树脂的丙烯酸系粘合剂组合物，所述丙烯酸系聚合物是至少共聚烷基的碳原子数为 2~14 的(甲基)丙烯酸烷基酯和可以与上述(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的含羧基不饱和单体而得到的聚合物，增粘树脂是作为原料含有天然物质的树脂，且增粘树脂至少包含 4 种分子结构各不相同的上述树脂，相对于 100 重量份丙烯酸系聚合物，上述各增粘树脂的含量分别为 5 重量份以上 20 重量份以下。根据本发明可以提供一种粘合特性以及再剥离性优良的丙烯酸系粘合剂组合物以及使用了该丙烯酸系粘合剂组合物的粘合带。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种丙烯酸系粘合剂组合物，是含有丙烯酸系聚合物、以及增粘树脂的丙烯酸系粘合剂组合物，所述丙烯酸系聚合物是至少共聚烷基的碳原子数为2~14的（甲基）丙烯酸烷基酯和可以与所述（甲基）丙烯酸烷基酯共聚的含羧基不饱和单体而得到的聚合物，其特征在于，

增粘树脂是作为原料含有天然物质的树脂，且增粘树脂至少包含4种分子结构各不相同的所述树脂，

相对于100重量份丙烯酸系聚合物，所述各增粘树脂的含量分别为5重量份以上20重量份以下。

2、根据权利要求1所述的丙烯酸系粘合剂组合物，其特征在于，作为原料含有天然物质的所述树脂中至少4种树脂的相对于异链烷烃系烃的浊点互不相同，且各树脂的浊点之差在20℃以上。

3、根据权利要求1所述的丙烯酸系粘合剂组合物，其特征在于，作为原料含有天然物质的所述树脂中，至少含2种软化点在100℃以上的树脂，且至少含2种软化点低于100℃的树脂。

4、根据权利要求1所述的丙烯酸系粘合剂组合物，其特征在于，作为原料含有天然物质的所述树脂中至少含有4种作为原料含有松香的松香系树脂。

5、根据权利要求4所述的丙烯酸系粘合剂组合物，其特征在于，松香系树脂中，至少含1种松香酚醛树脂，且至少含3种松香酯树脂。

6、根据权利要求1所述的丙烯酸系粘合剂组合物，其特征在于，还含有交联剂。

7、根据权利要求1~6中任意一项所述的丙烯酸系粘合剂组合物，其特征在于，用于固定回收零件。

8、一种粘合带，其特征在于，在支撑基材的至少一个面上，具有由权利要求1~7中任一项所述的丙烯酸系粘合剂组合物形成的粘合剂层。

9、根据权利要求8所述的粘合带，其特征在于，所述支撑基材是无纺布。

10、根据权利要求8所述的粘合带，其特征在于，粘合带的抗拉强度

在 MD 方向（纵向）和 TD 方向（横向）上均在 20N/10mm 以上。

11、根据权利要求 8 所述的粘合带，其特征在于，用于固定回收零件。

丙烯酸系粘合剂组合物以及粘合带

5 技术领域

本发明涉及一种粘接固定性能出色且在使用后能够再剥离的丙烯酸系粘合剂组合物、以及具有由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合带。本发明的丙烯酸系粘合剂组合物以及粘合带能够被用于半永久地固定被粘物，且在粘接于被粘物上之后经过规定时间进行再剥离时，也能够简单且彻底地从被粘物上剥离下来，所以特别适用于再剥离用途。

背景技术

粘合带作为作业性良好、粘接可靠性高的接合机构，被家电产品、汽车、OA 机器等各种工业领域所利用。另外，近年来，从节省资源的观点来看，对于在产品中使用的可以回收的零件，多数情况下是在使用后分解产品而重新利用。此时，例如，在使用双面粘合带接合了零件的情况下，有必要进行将安装在零件上的双面粘合带剥离下来的作业。作为要求这种再剥离性的双面粘合带，迄今为止有各种提案。

从提出的内容来看，能够大致分成如下所述的3类。

(1) 增大支撑基材的抗拉强度，提供再剥离时能够在支撑基材不发生断裂的条件下完成剥离的粘合带。

(2) 通过控制粘合剂的整体(bulk)物性，提供再剥离性优良的粘合带。

(3) 通过在特定的丙烯酸系聚合物中混合特定的增粘树脂，提供再剥离性优良的粘合带。

迄今为止提出的技术方案中，大体上是利用上述提议的1个或2个以上的组合，达到具备良好的粘合特性、再剥离时粘合带不断裂、并能在不残留胶的情况下剥离的目的。关于提案(1)，非常明确的是支撑基材的强度越大粘合带越不易断裂。但是，只通过提案(1)不能解决粘合特性优良且在再剥离时不残留胶的课题也是明显的。因此，大多建议在提案(1)

上组合提案(2)和提案(3)。

例如,提出了由特定的丙烯酸系共聚物和特定的丙烯酸系增粘树脂(低聚物)构成的丙烯酸系粘合剂(参考专利文献1)。为了防止在室外由紫外线导致的劣化,专利文献1中记载的粘合剂层是通过由活性能量线引起的聚合而形成的,所以将丙烯酸系低聚物用作增粘树脂。但是,在丙烯酸系低聚物相对于聚烯烃等非极性被粘物的耐回弹性、粘合强度、定负荷剥离性等粘合性能方面仍有问题。其中,一直以来,作为在丙烯酸系粘合剂中混合的增粘树脂,众所周知的是松香系树脂,它可以改善对非极性被粘物的胶粘性。

另外,还提出了将规定了单位面积重量、格令(grain)比、抗拉强度、密度、成分的无纺布作为支撑物且使用了具有特定的储藏弹性率、被称为损耗正切的 bulk 物性的粘合剂的再剥离双面胶带(参考专利文献2)。专利文献2记载的粘合带的目的在于,减少胶残留且抑制支撑基材的断裂。但是,胶残留性的课题光是规定 bulk 物性是不能解决的。即使是类似的 bulk 物性,丙烯酸系聚合物和增粘树脂的组合数目非常多。如果选择的材料不同,则粘合剂和被粘物界面的相互作用必然不同。即,粘合剂和被粘物界面的相互作用的不同是指粘合性能和胶残留性也随所选材料的不同而不同。bulk 物性不过是单纯的参数。因此,不能说专利文献2公开了经常能够同时满足粘合性能和再剥离的条件。

另外,提出了在特定的丙烯酸系共聚物中添加分子中具有酚基或烷基酚基的增粘树脂,从而形成了凝胶分率为60%以上的粘合剂层的粘合带(参照专利文献3)。但是,如专利文献3所示使粘合剂层的凝胶分率达到60%以上的较大的值,则粘合特性、尤其是定负荷剥离性和耐回弹性等会极端恶化。因此,专利文献3在粘合特性上仍有未解决的问题。

另外,提出了使用在特定的丙烯酸系共聚物100重量份中混合增粘树脂10~40重量份而成的、具有特定的储藏弹性率、被称为损耗正切的 bulk 物性的粘合剂的再剥离胶带(参考专利文献4)。在专利文献4中,作为上述增粘树脂,至少含有1种以上的聚合松香酯树脂。如前所述,胶残留性在很大程度上受粘合剂和被粘物在其界面的相互作用的影响。另外,由于增粘树脂是低分子成分,对粘合剂和被粘物在界面的相互作用的影响较

大。但是，在专利文献4中，就增粘树脂而言，除了聚合松香酯之外没有其它例示。根据与聚合松香酯合用的树脂的种类，粘合性能、胶残留性会发生很大的变化。另外，如果单独使用聚合松香酯，当混合量少时，粘合性能会变差，而混合量多时，对聚烯烃等非极性被粘物的粘合力变得过强，其结果会发生胶残留。因此，在专利文献4中，仍存在如何同时满足粘合性能和再剥离性的问题。

另外，还公开有相对于特定的丙烯酸共聚物100重量份，总量为5~45重量份的以1:6~6:1的比率混合了作为增粘树脂的热塑性二甲苯系树脂和聚合松香酯的粘合剂（参考专利文献5）。但是，当作为增粘树脂的热塑性二甲苯系树脂的使用量较多时，定负荷剥离性、耐回弹性等在实用上重要的低速领域的粘合性能会变差。另外，在聚合松香酯多的体系中，如前所述，对聚烯烃等非极性被粘物的粘合力变得过强，其结果会发生胶残留。因此，在专利文献5中，不能同时满足粘合性能和再剥离性，依然作为有待解决的问题而存在。

如上所述，用以往的粘合剂无法满足所谓“粘合特性优良且再剥离时没有胶残留”这两种互相相反的性能，另外，关于上述相反的性能，也没有在逻辑上对此进行提示。总而言之，上述专利文献只不过是用某种形式规定了已完成的粘合带的聚合物组成、增粘树脂的配合，并且将bulk物性作为参数进行规定。另外，由于并非是逻辑上提出的方案，所以仍然不能解决下述课题，即以高水准满足“粘合特性优良且再剥离时没有胶残留”的相反性能的问题。

专利文献1：特开2003-193006号公报

专利文献2：特开2003-253228号公报

专利文献3：特开2001-240817号公报

专利文献4：特开2000-239632号公报

专利文献5：特开平11-269439号公报

发明内容

本发明是鉴于上述情况而提出的，目的在于提供粘合特性以及再剥离性优良的丙烯酸系粘合剂组合物以及使用了该丙烯酸系粘合剂组合物的

粘合带。

本发明人等为了克服上述课题进行了潜心研究，结果发现通过如下所述的粘合剂组合物以及粘合带能够解决上述课题，从而完成了本发明。

即，本发明涉及一种丙烯酸系粘合剂组合物，是含有丙烯酸系聚合物、
5 以及增粘树脂的丙烯酸系粘合剂组合物，所述丙烯酸系聚合物是至少共聚烷基的碳原子数为 2~14 的（甲基）丙烯酸烷基酯和可以与上述（甲基）丙烯酸烷基酯共聚的含羧基不饱和单体而得到的聚合物，其特征在于，

增粘树脂是作为原料含有天然物质的树脂，且增粘树脂至少包含 4 种分子结构各不相同的上述树脂，

10 相对于丙烯酸系聚合物 100 重量份，上述各增粘树脂的含量分别为 5 重量份以上 20 重量份以下。

如上所述，本发明的丙烯酸系粘合剂组合物中，在导入有羧基的丙烯酸系聚合物中，以特定的量使用了至少 4 种作为原料含有天然物质的增粘树脂。将天然物质作为原料含有的增粘树脂对各种被粘物的胶粘性优良，
15 通过作为这种增粘树使用分子结构各不相同的 4 种以上树脂，可以获得优良的针对极性被粘物至非极性被粘物的范围广泛的被粘物的胶粘性能。

另外，通过相对于丙烯酸系聚合物 100 重量份，将所使用的至少 4 种增粘树脂的使用量分别设为 5 重量份以上 20 重量份以下，可以在满足粘合特性的同时，也满足针对各种被粘物的没有胶残留的再剥离性。当各增
20 粘树脂的混合份数少于 5 重量份时，增粘树脂的效果变弱，粘合特性恶化。另外，当混合份数超过 20 重量份时，增粘树脂在界面的相互作用增大，再剥离时有胶残留。

在上述丙烯酸系粘合剂组合物中，用作增粘树脂的作为原料含有天然物质的树脂中，优选至少 4 种树脂相对于异链烷烃系烃的浊点互不相同，
25 且各树脂的浊点的差为 20℃ 以上。

相对异链烷烃系烃的浊点可按照如下所述的方法测量。

（1）称量 5g 增粘树脂，放入长 6 英寸、直径为 1 英寸的试管中。

（2）向其中添加异链烷烃系烃（OMS）（Shell Sol 71）15g，然后加热并熔化增粘树脂。

30 （3）随后，用温度计搅拌并缓慢冷却。必要时使用水浴或干冰—丙

酮浴。

(4) 记录开始混浊的时间。本发明所说的浊点是该开始混浊的温度。浊点是溶液混浊(变混浊)的温度,虽可以考虑开始混浊的温度、完全混浊的温度(温度计接触试管的后壁而无法看到的温度)、其中间温度等,但在本发明中将混浊开始的温度设为浊点。这是因为开始混浊的温度容易判断、偏差非常少,由测量者造成的偏差也几乎没有,与此相对,完全混浊的点难以判断,有可能出现由测量者造成的偏差。

通过增粘树脂的浊度的测量,可知增粘树脂相对异链烷烃系烃的互溶性的差异。浊点高的增粘树脂如果没有被加热至较高的温度,则不会与异链烷烃系烃互溶,即可以说对于异链烷烃系烃的互溶性差。相反,浊点低的增粘树脂相对异链烷烃系烃的互溶性好。异链烷烃系烃为非极性,所以相对异链烷烃系烃的互溶性差的树脂反而相对极性物质可以显示出良好的互溶性。

当考虑粘合剂组合物和被粘物在界面的相互作用时,如果出现增粘树脂和被粘物大量互溶的现象,这会涉及再剥离时的胶残留。另外,反过来,如果增粘树脂和被粘物互溶的量过少,则此时粘合性能会变差。因此,在本发明中选择上述至少4种增粘树脂时,从同时获得粘合性能和胶残留性的观点出发,以相对于异链烷烃系烃的浊点作为基准进行。即,优选组合与异链烷烃系烃的互溶性非常差(=与极性树脂的互溶性好)的增粘树脂、与异链烷烃系烃的互溶性非常好(=与非极性树脂的互溶性好)的增粘树脂、和属于这两者之间的至少4种增粘树脂。

上述至少4种增粘树脂的选择优选在相对异链烷烃系烃的浊点不同且各树脂的浊点的差为20℃以上的情况下进行。通过使选择的增粘树脂的上述浊点之差分别为20℃以上,能够高度发挥针对极性被粘物至非极性被粘物的大量被粘物的粘合性能,且即使在长期经时保存下,也能够防止粘合剂和被粘物的一体化、互溶,从而消除再剥离时的胶残留。

在上述丙烯酸系粘合剂组合物中,作为原料含有上述天然物质的树脂优选软化点在100℃以上的树脂至少有2种、软化点不到100℃的树脂至少有2种。

用作增粘树脂的增粘树脂如果有较多的高软化点树脂,则粘合剂组合

物的玻璃化温度升高，低温胶粘性和粗面胶粘性有变差的趋势。另一方面，如果有较多的低软化点树脂，高温凝集力有变差的趋势。所以，优选使用至少 2 种软化点 100℃ 以上的树脂、至少 2 种软化点不到 100℃ 的树脂。软化点的测量是通过 JIS K 5601 规定的环球法进行的。

- 5 在上述丙烯酸系粘合剂组合物中，含有上述天然物质作为原料的树脂优选至少含有 4 种含有松香为原料的松香系树脂。松香系树脂作为用于改善相对各种被粘物的胶粘性的增粘树脂是较理想的。

作为上述松香系树脂，优选使用至少 1 种松香酚醛树脂、至少 3 种松香酯树脂。松香酚醛树脂相对极性被粘物的粘合性能优良，松香酯树脂相对非极性被粘物的粘合性能优良。

上述丙烯酸系粘合剂组合物中还可以含有交联剂。

在丙烯酸系粘合剂组合物中，优选剪切损失弹性率 G'' 的峰顶温度为 -45℃ 以上、-25℃ 以下，且 23℃ 下的剪切储藏弹性率 G' 为 2×10^4 (Pa) 以上、 8×10^5 (Pa) 以下。

- 15 损失弹性率和储藏弹性率是在下述的条件下测量的值。

装置：Rheometrics 社制，粘弹性测量装置

温度：-70℃ ~ 150℃ 平行板：铝制 7.9 φ

频率：1.0 (Hz)

升温速度：5℃/分钟

- 20 形变：0.2%

当上述损失弹性率 G'' 的峰顶温度超过 -25℃ 时，低温胶粘性或粗面胶粘性有变差的趋势。另一方面，当不到 -45℃ 时，高温的凝集力有变差的趋势。

- 25 当上述剪切储藏弹性率 G' 不到 2×10^4 (Pa) 时，粘合剂的凝集力有变差的趋势，另一方面，当超过 8×10^5 (Pa) 时，粗面胶粘性有变差的趋势。从这一点来看，剪切储藏弹性率 G' 优选 5×10^4 (Pa) 以上、 5×10^5 (Pa) 以下，更优选 8×10^4 (Pa) 以上、 2×10^5 (Pa) 以下。

- 30 丙烯酸系粘合剂组合物优选作为用于固定回收产品的粘合剂使用。因为粘合特性以及再剥离性优良，所以即使长时间使用粘合带也不产生粘接错位，另外，在拆卸回收装配产品时能够满足再剥离性。

另外，本发明粘合带的特征在于，在支撑基材的至少一个面上具有由上述丙烯酸系粘合剂组合物形成的粘合剂层。

在上述粘合带中，作为上述支撑基材，优选使用无纺布。

上述粘合带的抗拉强度优选在 MD 方向（纵向；流动方向）和 TD 方向
5 （横向；宽方向）上均在 20N/10mm 以上。

上述抗拉强度优选在上述两方向上均为 20~30N/10mm 左右。如果抗拉强度在 MD、TD 两个方向上都是 20N/10mm 以上，则即使因长时间固定而导致粘合力上升的情况下，也几乎不会被撕裂，构成零件的拆开性进一步提高。当粘合带的抗拉强度在 MD 方向、TD 方向中的任何方向上都
10 不到 20N/10mm 时，当因长时间固定而导致粘合力上升的情况下，在拆开展业中成为中心的人手造成的高速剥离作业条件下，有容易被撕碎的趋势，有时构成零件的拆开性会降低。

测量上述抗拉强度时，通过拉伸试验机，在常温（23℃）、夹头间距离为 50mm、拉伸速度为 300mm/分钟 的条件下，拉伸分别在 TD 方向以及
15 MD 方向上切断的 10mm 宽的样品，通过测量此时产生的最大应力而求出抗拉强度。

上述粘合带适合用作用于固定回收产品的粘合带，特别适合用作在支撑基材的双面上具有粘合剂层的双面粘合带。

本发明的丙烯酸系粘合剂组合物、粘合带相对于极性被粘物至非极性
20 被粘物的各种被粘物，可以发挥优良的粘合性能，且在长时间使用后进行再剥离时，能够在于上述各种被粘物上没有残留胶的情况下进行剥离。另外，通过支撑基材的选择，可以在支撑基材没有被破坏的情况下容易地剥离。这种粘合带能够极其有效地进行剥离作业，会使装配零件的拆开以及/回收变得容易。另外，即使长时间固定也能够在不被撕碎的情况下完成剥
25 离，所以能够改善装配零件的可回收比例。

附图说明

图 1 是表示曲面胶粘性的评价的示意图。

图中：1—双面粘合带，2—铝板，3—被粘物，h—脱皮的高度。

具体实施方式

本发明的丙烯酸系粘合剂组合物中,作为基体聚合物,使用至少使烷基的碳原子数为2~14的(甲基)丙烯酸烷基酯和可以与上述(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的含羧基不饱和单体进行共聚而得到的丙烯酸系聚合物。

5 烷基的碳原子数为2~14的丙烯酸烷基酯的烷基可以是直链或者支链。作为烷基的碳原子数为2~14的丙烯酸烷基酯,可以列举出如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯等。其中从性能、成本、通用性来看,优选使用丙
10 烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯。

作为含羧基不饱和单体,可以列举出如(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸。作为含羧基不饱和单体,从性能、成本、通用性来看,优选使用丙烯酸。

上述烷基的碳原子数为2~14的(甲基)丙烯酸烷基酯和含羧基不饱和单体,通常优选相对于前者95~99重量份而使用后者1~5重量份左右。
15 更优选相对前者97~99重量份而后者为1~3重量份。

另外,在丙烯酸系聚合物中,除了烷基的碳原子数为2~14的丙烯酸烷基酯、含羧基不饱和单体,还能够共聚其他任意的单体。可以举出如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟
20 己酯等含羟基单体,(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰吗啉等含氮(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸甲酯、烷基的碳原子数为15以上的(甲基)丙烯酸烷基酯、醋酸乙烯酯等极性单体。这些极性单体在增加粘合剂的凝集力方面是有效的。另外,也能够使用(甲基)丙烯腈、苯乙烯、偏氯乙烯、丙酸乙烯酯等赋予玻璃化温度高的聚合物的单体。上述任意单体相对于烷
25 基的碳原子数为2~14的(甲基)丙烯酸烷基酯100重量份,通常使用0~50重量份。

对丙烯酸系聚合物的平均分子量没有特别限制,但重均分子量(GPC)优选30万~250万左右。上述丙烯酸系聚合物的制造能够通过各种公知的方法进行,例如能够适当选择本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳
30 液聚合法等自由基聚合法。

本发 明的丙烯酸系粘合剂组合物中，将作为原料含有天然物质的树脂用作增粘树脂。作为成为原料的天然物质，可以举出以蒎烯或萜二烯为代表的蒎烯、松香等天然存在的物质。另外，本发 明的增粘树脂以天然物质作为原料即可，包括实施了化学反应的物质。作为化学反应，可以列举出
5 使作为原料的天然物质发生歧化、氢化、二聚化而使天然物质成为其衍生物，使马来酸、富马酸、（甲基）丙烯酸等不饱和化合物发生反应生成改性物，使酚类发生反应生成改性物、使天然物质或其衍生物和多价醇发生反应而生成酯化物等。

作为上述天然物质，优选松香。松香能够成为歧化松香、氢化松香、
10 聚合松香、马来化松香、富马化松香等衍生物。作为增粘树脂，优选松香酚醛树脂、松香酯。作为松香酚醛树脂，可以举出在上述松香系树脂（天然松香、松香衍生物）上使酚类发生加成反应而得到的树脂、使可溶酚醛树脂和松香树脂发生反应得到的所谓松香改性酚醛树脂。松香酚醛树脂可以作为松香酚醛树脂的金属盐使用。作为松香酯，可以举出使上述松香系
15 树脂和多价醇发生反应生成的酯化物。还有，也能够由松香酚醛树脂生成酯化物。

作为含有天然物质为原料的增粘树脂的市售品，作为蒎烯酚醛树脂，可以举出 YS Polystar T145（Yasuhara Chemical 社制）。作为松香酚醛树脂，可以举出 Tamanol 803（荒川化学工业社制）、Tamanol803L（荒川化学工业社制）、スミライトレジン PR12603（住友デュレズ社制）等。作为松香酯的例子，聚合松香季戊四醇酯可以举出 KT-2（Harima 化成社制）、Pensel D125（荒川化学工业社制）、ペンタリン CJ（理化ファインテック社制），歧化马来酸改性松香酯可以举出超酯 A125（荒川化学工业社制）、超酯 A100（荒川化学工业社制），作为氢化松香甘油酯可以举出ステベ
20 ライト酯 10（理化ファインテック社制）、酯胶 H（荒川化学工业社制）、氢化松香甲基酯のハーコリン D（Hercules 日本制）等。

这些本发 明的含有天然物质为原料的增粘树脂，使用至少 4 种分子结构各不相同的上述树脂。另外，选择增粘树脂时，如前所述，优选使其相对异链烷烃系烃的浊点不同，且各树脂的浊点的差为 20℃以上。另外，作
30 为增粘树脂优选选择至少 2 种软化点在 100℃以上的树脂，至少 2 种软化

点不到 100℃的树脂。

相对于丙烯酸系聚合物 100 重量份，各增粘树脂的混合量分别为 5 重量份以上 20 重量份以下。优选 5 重量份以上 15 重量份以下。其中，增粘树脂的各混合量可以相同，也可以不同。

5 另外，相对于丙烯酸系聚合物 100 重量份，增粘树脂的总混合份数为 20 重量份以上 80 重量份以下。增粘树脂的总混合份数优选 30 重量份以上 60 重量份以下，更优选 30 重量份以上 50 重量份以下。当增粘树脂的总混合量不到 20 重量份时，增粘树脂的效果减少，粘合性能整体恶化。另外，当混合份数超过 80 重量份时，凝集力、耐热性有恶化的趋势。

10 本发明的丙烯酸系粘合剂组合物除了含有上述丙烯酸系聚合物以及增粘树脂之外，还能够含有交联剂。作为交联剂，可以举出如环氧类交联剂、异氰酸酯类交联剂、氮丙啶交联剂等。为了在进一步高的水平上同时满足再剥离性和粘合性能，优选使用异氰酸酯类交联剂。交联剂的添加量随用途或交联剂的种类而不同，不过相对于丙烯酸系聚合物 100 重量份，
15 添加量为 5 重量份以下，优选 0.01~5 重量份左右。

另外，本发明的丙烯酸系粘合剂组合物中，在不使胶残留和粘合特性恶化的情况下可以适当添加颜料、染料、阻燃剂、热稳定剂等添加剂。

本发明的粘合带通过在支撑基材的至少一个面上形成上述丙烯酸系粘合剂组合物的粘合剂层而获得。粘合带能够做成在双面上具有粘合剂层的
20 双面粘合带。

对支撑基材没有特别限制，可以列举出如聚酯薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜以及聚丙烯薄膜等塑料薄膜，纸，无纺布，金属箔，以及它们的层叠体等。对于支撑基材的厚度，能够在不损坏操作性等的范围内进行适当选择，但一般为 10~120μm 左右，优选 20~90μm 左右。

25 作为支撑基材优选无纺布。对无纺布没有特别限制，作为其代表例，可举出马尼拉麻，纸浆（pulp），人造纤维、醋酸纤维、聚酯纤维、聚乙烯醇纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维等化学纤维，以及它们的混合物等。其中，优选在马尼拉麻中混纺有化学纤维（例如，聚乙烯醇纤维等）的无纺布。当将无纺布做成支撑基材时，为了使无纺布纤维彼此结合，可以浸
30 渗粘胶液和其他树脂（粘合剂）。

无纺布基材的密度随无纺布的构成材料而不同。例如，能够在 $0.1 \sim 0.8\text{g/cm}^3$ 左右的较广的范围内选择，但从粘合剂容易浸渗并能改善无纺布的层间强度的角度来看，特别优选 $0.25 \sim 0.45\text{g/cm}^3$ 左右。

本发明的粘合带能够通过支撑基材的单面或双面上形成粘合剂层而制造。粘合剂层的形成能够采用在粘合带领域中常用公知的方法。例如，
5 作为粘合剂层的形成方法，可以举出在支撑基材上直接涂敷粘合剂组合物后使其干燥的直印法、在剥离衬底上涂敷粘合剂组合物而使其干燥后与支撑基材贴合的转印法等。其中，若要在再剥离时不对支撑基材造成层间破坏，特别优选直印法。还有，对粘合剂组合物的涂敷方法没有特别限制，
10 能够采用通常使用的方法。例如，能够使用棒涂机、旋涂机、辊涂机、敷贴机（applicator）等适宜的涂敷机而进行。对粘合剂层的厚度没有特别限制，通常为 $25 \sim 100\mu\text{m}$ 左右。

还有，支撑基材、粘合带的抗拉强度优选在 MD 方向以及 TD 方向上均为 $20\text{N}/10\text{mm}$ 以上，以便在长期使用后也不造成胶残留或支撑基材的断裂。当使用无纺布作为支撑基材时，支撑基材、粘合带的抗拉强度例如能够
15 通过适当选择构成无纺布的纤维的种类（材质、长度、粗细等）、无纺布的制造条件（例如，浸渗的粘合剂的种类或量、干燥温度、热处理温度等）等而进行调节。

实施例

20 下面，通过实施例具体说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

（丙烯酸系聚合物的制作）

在甲苯/醋酸乙酯 = 80/20（重量比）的总计 172 重量份的混合溶剂中，添加丙烯酸正丁酯 100 重量份、丙烯酸 3 重量份、醋酸乙烯酯 5 重量份、
25 丙烯酸 2-羟乙酯 0.1 重量份以及作为聚合引发剂的 AIBN（偶氮二异丁腈）0.2 重量份。随后，在 60°C 下进行 6 小时溶液聚合，得到丙烯酸系聚合物。得到的溶液中的丙烯酸系聚合物的重均分子量为 60 万。

（丙烯酸系粘合剂组合物的制作）

相对上述丙烯酸系聚合物溶液（不挥发的成分）100 重量份，添加作为增粘树脂的 Tamanol 803（松香酚醛树脂：荒川化学工业社制）10 重量
30

- 份、ペンタリン CJ（聚合松香季戊四醇酯：理化ファインテック社制）10 重量份、ステベライト酯 10（氢化松香甘油酯：理化ファインテック社制）10 重量份以及ハーコリン D（氢化松香甲基酯：Hercules 日本制）5 重量份、作为交联剂的 Colocate L（异氰酸酯类交联剂：日本聚氨酯工业社制）5 2 重量份，制作丙烯酸系粘合剂组合物（溶液）。

实施例 2~4、比较例 1~4

在实施例 1 中，除了如表 1 所示地改变增粘树脂的种类或添加量之外，和实施例 1 相同地制作丙烯酸系粘合剂组合物（溶液）。

<粘合带的制作>

- 10 作为支撑基材，使用无纺布。无纺布是在 99 重量%的马尼拉麻中混纺了 1 重量%的维尼纶的材料，厚 75 μm ，密度为 0.31g/cm³。在上述无纺布的双面上，以直印的方式涂敷上述实施例以及比较例中得到的丙烯酸系粘合剂组合物（溶液），并使双面的重量相同，经干燥形成粘合剂层，制作总厚度为 160 μm 的双面胶带。

- 15 <评价试验>

（胶带的抗拉强度）

- 制作在 TD 方向以及 MD 方向上分别以 10mm 的宽度切断的双面粘合带的样品。当通过拉伸试验机在夹头间距离为 50mm、拉伸速度为 300mm/分钟的条件对该样品进行拉伸时，测量所产生的最大应力，作为 TD 方向以及 MD 方向的抗拉强度（N/10mm）。

（再剥离性）

- 25 在 TD 方向上以 5mm 的宽度切断双面粘合带。制作在该双面粘合带的一个面上撒粉以使其缺乏粘合性的样品。将该样品贴附在厚 2mm 的 ABS 板、聚苯乙烯（PS）板、聚丙烯（PP）板上，在 60℃、95%RH 条件下放置 30 天。常温（23℃）下缓慢冷却 24 小时之后，使用拉伸试验机在剥离速度为 300mm/分钟、180°剥离的条件下剥离各双面粘合带，按下述标准确认胶带的撕碎性和胶残留性。

关于撕碎性，5 次实施相同的试验，在所有的试验中都没有撕碎的情况视为“○”，在 5 次试验中至多有 2 次破碎的情况视为“△”。

- 30 对于胶残留性，目视下不能确认胶残留的状态视为“○”目视下能够

确认胶残留但其量为胶带贴附面积的 20% 以下的情况视为 “Δ”，目视下能够确认胶残留且其量超过胶带贴附面积的 20% 的情况视为 “×”。

（胶粘强度）

裁出 20mm×200mm 的双面粘合带以制作样品。在作为被粘物的 SUS304 和 PP 板上使 2kg 的轧辊往返一次以贴附该样品，在 23℃、50% RH 的环境下放置 30 分钟之后，进行胶粘强度的测量。用坦锡伦（Tensilin，岛津制作所制），以 300mm/min 的十字头速度进行拉伸，测量 180° 剥离的胶粘力。

（保持力）

裁出 10mm×100mm 的双面粘合带以制作样品。将该样品贴附在绝缘胶木板上（10mm×20mm），测量在负荷 500g、温度 40℃ 下的错位。

（曲面胶粘性）

裁出 20mm×180mm 的双面粘合带以制作样品。将其贴合在 0.4mm 厚的铝板（20mm×180mm）上而作为试验片。常温（23℃）下使用层叠机将该试验片强压接在厚 2mm 的 ABS 板（30mm×200mm）和 PP 板（30mm×200mm）上，放置 24 小时。随后，如图 1（A）所示，使其弯曲成弦长 190mm，在 70℃ 气氛下投进 72 小时，测量从各被粘物的脱皮高度。脱皮的高度是图 1（B）的 h。

表 1

		浊 点 (℃)	软 化 点 (℃)	实施例				比较例				
				1	2	3	4	1	2	3	4	
增 粘 树 脂 (混 合 量)	Tamanol 803	50	145-160	10	10	15	15	10	25	15	15	
	ペンタリン CJ	17	118-128	10	10	15	10	10	15			
	超酯 A125	12	120-130								10	
	ステベライト 酯 10	<-70	75-84	10		10			10			
	酯胶 H	<-70	68-75		10		10	30		10		
	ハーコリン D	-19	25 以下	5	5	10	5	5	10	5	10	
	Nikanol H-80	85	25 以下								10	
评 价	胶 带 抗 拉 强 度(N/10mm)	TD		28	28	30	29	29	30	27	26	
		MD		25	24	25	23	25	27	23	22	
	再剥离性	被 粘 物	A	胶残留性	○	○	○	○	△	△	○	○
			B	撕碎性	○	○	○	○	○	○	○	○
			S									
			P	胶残留性	○	○	○	○	△	△	○	○
			S	撕碎性	○	○	○	○	○	○	○	○
			P	胶残留性	○	○	○	○	△	○	○	○
			P	撕碎性	○	○	○	○	○	○	○	○
	胶 粘 强 度 (N/20mm)	被 粘 物	SUS304		1600	1520	1650	1480	1570	1460	1200	1120
			PP		1380	1230	1400	1170	1380	1070	920	700
保持力(mm)				0.3	0.3	0.2	0.5	0.6	0.3	0.3	2.0	
曲面胶粘性 (mm)	被 粘 物	ABS		0.5	1.5	1.5	2.0	6.0	5.0	20.0	30.5	
		PP		0.5	2.0	1.0	2.0	5.5	7.0	33.5	35.5	

表 1 中缩写表示 Tamanol 803 (松香酚醛树脂: 荒川化学工业社制)、
 ペンタリン CJ (聚合松香季戊四醇酯: 理化ファインテック社制)、超酯
 5 A125 (歧化马来酸改性松香酯: 荒川化学工业社制)、ステベライト酯 10
 (氢化松香甘油酯: 理化ファインテック社制)、酯胶 H (氢化松香甘油酯:
 荒川化学工业社制)、ハーコリン D (氢化松香甲基酯 Hercules 日本制)、
 Nikanol H-80 (二甲苯树脂: 三菱瓦斯化学社制)。

由表 1 可知, 实施例的双面粘合带的粘合性能都很出色, 且即使在长
 10 时间保存之后, 当再剥离时, 胶带不会被撕碎, 且能够在被粘物上没有胶
 残留的情况下进行剥离, 再剥离性良好。另一方面, 比较例的双面粘合带
 在粘合性能、胶带撕碎性、胶残留方面都不出色。

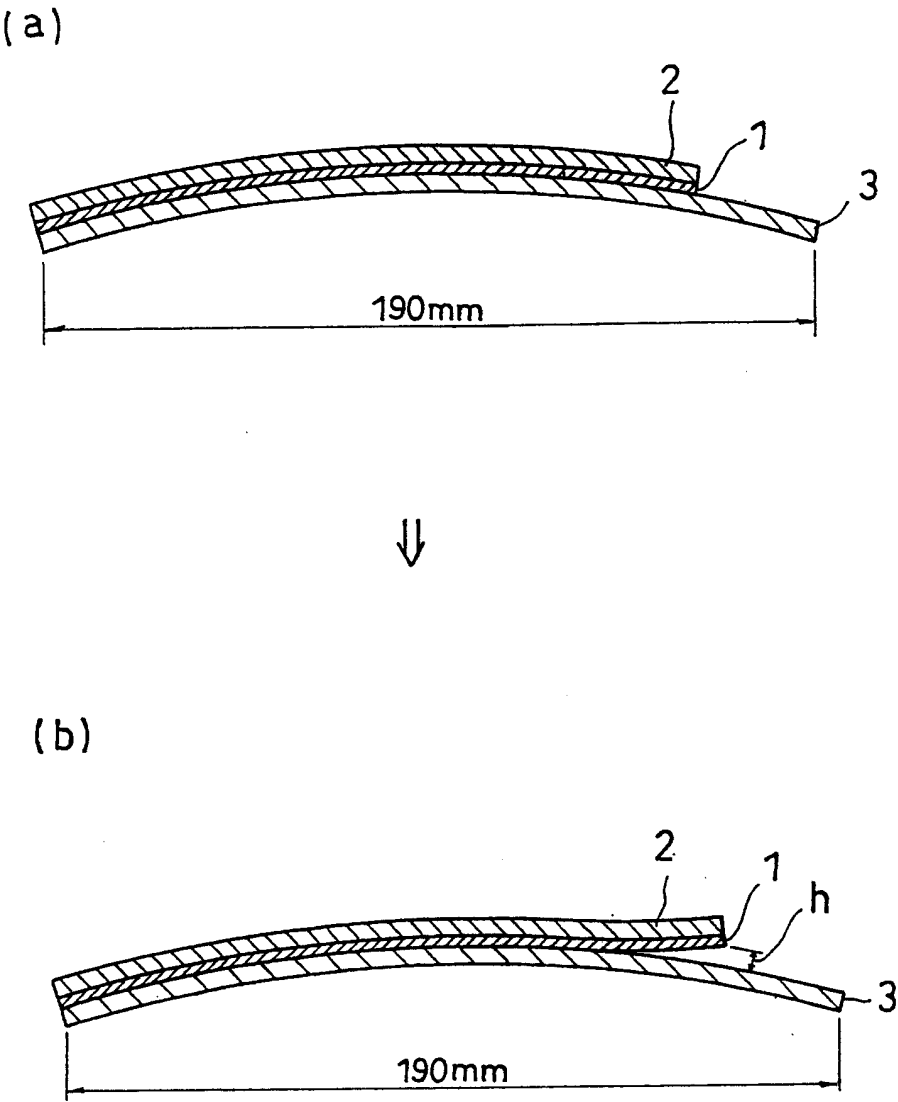


图 1