(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117157375 A
(43)申请公布日 2023.12.01

(21)申请号 202280025307.X
(22)申请日 2022.03.28
(30)优先权数据
2021-057698 2021.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/014768 2022.03.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/210454 JA 2022.10.06
(71)申请人 琳得科株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 西岛健太
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 王利波
(51)Int.Cl.
C09J 153/02(2006.01)

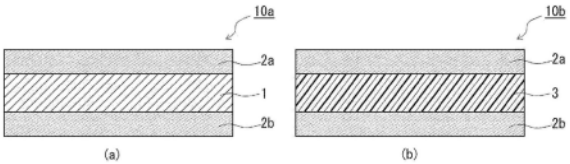
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

能量射线交联性粘合剂组合物、交联粘合剂及粘合片、以及它们的制造方法

(57)摘要

本发明涉及能量射线交联性粘合剂组合物、使用了该能量射线交联性粘合剂组合物的粘合片、使该能量射线交联性粘合剂组合物发生能量射线交联而成的交联粘合剂及其制造方法、以及使用了该交联粘合剂的粘合片及其制造方法，所述能量射线交联性粘合剂组合物含有：(A)侧链具有乙烯基的、芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物、(B)软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂、以及(C)光聚合引发剂。



CN 117157375 A

1.一种能量射线交联性粘合剂组合物,其含有:

(A)侧链具有乙烯基的、芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物;

(B)软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂;以及

(C)光聚合引发剂。

2.根据权利要求1所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

所述(A)成分在侧链具有的乙烯基为1,2-乙烯基。

3.根据权利要求1或2所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

所述芳香族乙烯基化合物为苯乙烯类化合物。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

所述二烯化合物为1,3-丁二烯。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

所述(B)成分为包含芳环的树脂。

6.根据权利要求5所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

所述包含芳环的树脂为苯乙烯类树脂。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

所述(B)成分的数均分子量(Mn)为500~2,000。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

相对于所述(A)成分100质量份,所述(B)成分的含量为50~200质量份。

9.根据权利要求1~8中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其进一步含有(D)在23℃下为液态的软化剂。

10.根据权利要求9所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,

相对于所述(A)成分100质量份,所述(D)成分的含量为10~150质量份。

11.根据权利要求1~10中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其是光学材料用粘合剂组合物。

12.一种粘合片,其在基材或剥离材料上具有由权利要求1~11中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物形成的能量射线交联性粘合剂组合物层。

13.一种交联粘合剂,其是对权利要求1~11中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线而成的。

14.根据权利要求13所述的交联粘合剂,其凝胶分率为10~70质量%。

15.一种交联粘合剂的制造方法,其是制造权利要求13或14所述的交联粘合剂的方法,该方法具有:

对所述能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线的工序。

16.一种粘合片,其在基材或剥离材料上具有由权利要求13或14所述的交联粘合剂形成的粘合剂层。

17.一种粘合片的制造方法,其是制造权利要求16所述的粘合片的方法,该方法包括:

在所述基材或剥离材料上形成由所述能量射线交联性粘合剂组合物形成的能量射线交联性粘合剂组合物层的工序;和

对该能量射线交联性粘合剂组合物层照射能量射线的工序。

能量射线交联性粘合剂组合物、交联粘合剂及粘合片、以及它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能量射线交联性粘合剂组合物、交联粘合剂及粘合片、以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 粘合片已被用于OA设备、家电制品、汽车、建筑等领域中的部件的固定用途或临时固定用途、用以显示各种信息的标签用途、遮蔽用途等广泛的产业领域。另外,近年来,粘合片还在得到了迅速普及的显示器、触摸面板等中被用作了出于提高视觉辨认性的目的而将构件间的气隙填埋的所谓的光学透明粘合剂(OCA;Optical Clear Adhesive)等,其用途正在不断的进一步扩大。

[0003] 合成橡胶类粘合剂能够基于分子设计、与增粘剂等添加剂的组合而实现宽范围的粘合性能的设计、并且较为廉价,因此已得到了广泛使用。另外,合成橡胶类粘合剂由于在涂敷于基材等时也能够作为不需要溶剂的热熔粘合剂使用,因此具有制造粘合片时的环境负担小这样的优点。

[0004] 作为合成橡胶类粘合剂的基体树脂,已使用了苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物等嵌段共聚物。就该SIS而言,由聚异戊二烯嵌段构成的软链段有助于粘合力,同时,在常温附近,由聚苯乙烯嵌段构成的硬链段能够形成基于分子间力的物理性的仿交联点而显示出充分的强度。另一方面,该仿交联点由于具有在高温环境中发生开解的性质,因此,使用了SIS的粘合剂的凝聚力会由于加热而显著降低、并在超过一定的温度时发生熔融。该发生熔融的性质在能够作为热熔粘合剂使用这方面可以成为优点,但另一方面,却是导致作为粘合剂的耐热性降低的主要原因。

[0005] 在专利文献1中,作为合成橡胶类粘合剂而公开了含有合成橡胶(A)、增粘树脂(B)及脂肪酸酯(C)的合成橡胶类粘合剂,其中,上述合成橡胶(A)包含苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物,上述脂肪酸酯(C)在150℃下加热10分钟后的重量减少率为1重量%以下,并且,相对于合成橡胶(A)100重量份,增粘树脂(B)的含量为5~60重量份、且脂肪酸酯(C)的含量为0.1~10重量份。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2018-199810号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 根据专利文献1的技术,声称可以提供兼具优异的耐热性和基材密合性、在高温环境中也能够抑制保持力试验中的偏移、剥离等的发生的合成橡胶类粘合剂。

[0011] 然而,即使利用专利文献1的技术,在高温环境下的保持力试验中仍发生了偏移,

在耐热性方面尚存在改善的余地。

[0012] 本发明是鉴于上述问题而完成的,目的在于提供能够形成具有良好的粘合力、耐热性也优异的粘合剂的能量射线交联性粘合剂组合物、使用了该能量射线交联性粘合剂组合物的粘合片、使该能量射线交联性粘合剂组合物发生能量射线交联而成的交联粘合剂及其制造方法、以及使用了该交联粘合剂的粘合片及其制造方法。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 本发明人等发现,通过使用具有特定结构的嵌段共聚物、并进一步使用具有特定物性的增粘剂及光聚合引发剂,能够解决上述上述问题,进而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及下述[1]~[17]。

[0016] [1]一种能量射线交联性粘合剂组合物,其含有:

[0017] (A)侧链具有乙烯基的、芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物;

[0018] (B)软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂;以及

[0019] (C)光聚合引发剂。

[0020] [2]上述[1]所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,上述(A)成分在侧链具有的乙烯基为1,2-乙烯基。

[0021] [3]上述[1]或[2]所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,上述芳香族乙烯基化合物为苯乙烯类化合物。

[0022] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,上述二烯化合物为1,3-丁二烯。

[0023] [5]上述[1]~[4]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,上述(B)成分为包含芳环的树脂。

[0024] [6]上述[5]所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,上述包含芳环的树脂为苯乙烯类树脂。

[0025] [7]上述[1]~[6]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,上述(B)成分的数均分子量(Mn)为500~2,000。

[0026] [8]上述[1]~[7]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,相对于上述(A)成分100质量份,上述(B)成分的含量为50~200质量份。

[0027] [9]上述[1]~[8]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其进一步含有(D)在23℃下为液态的软化剂。

[0028] [10]上述[9]所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其中,相对于上述(A)成分100质量份,上述(D)成分的含量为10~150质量份。

[0029] [11]上述[1]~[10]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物,其为光学材料用粘合剂组合物。

[0030] [12]一种粘合片,其在基材或剥离材料上具有由上述[1]~[11]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物形成的能量射线交联性粘合剂组合物层。

[0031] [13]一种交联粘合剂,其是对上述[1]~[11]中任一项所述的能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线而成的。

[0032] [14]上述[13]所述的交联粘合剂,其凝胶分率为10~70质量%。

[0033] [15]一种交联粘合剂的制造方法,其是制造上述[13]或[14]所述的交联粘合剂的

方法,该方法具有:

[0034] 对上述能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线的工序。

[0035] [16]一种粘合片,其在基材或剥离材料上具有由上述[13]或[14]所述的交联粘合剂形成的粘合剂层。

[0036] [17]一种粘合片的制造方法,其是制造上述[16]所述的粘合片的方法,该方法包括:

[0037] 在上述基材或剥离材料上形成由上述能量射线交联性粘合剂组合物形成的能量射线交联性粘合剂组合物层的工序;和

[0038] 对该能量射线交联性粘合剂组合物层照射能量射线的工序。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,可以提供能够形成具有良好的粘合力、耐热性也优异的粘合剂的能量射线交联性粘合剂组合物、使用了该能量射线交联性粘合剂组合物的粘合片、使该能量射线交联性粘合剂组合物发生能量射线交联而成的交联粘合剂及其制造方法、以及使用了该交联粘合剂的粘合片及其制造方法。

附图说明

[0041] 图1是示出本发明的粘合片的构成的一例的示意性剖面图。

[0042] 图2是示出本发明的粘合片的构成的另一例的示意性剖面图。

[0043] 图3是示出本发明的粘合片的构成的另一例的示意性剖面图。

[0044] 符号说明

[0045] 1 能量射线交联性粘合剂组合物层

[0046] 2、2a、2b 剥离材料

[0047] 3 粘合剂层

[0048] 4 基材

[0049] 10a、20a、30a 第1方式的粘合片

[0050] 10b、20b、30b 第2方式的粘合片

具体实施方式

[0051] 在本说明书中,“有效成分”是指,作为对象的组合物所含有的成分中除稀释溶剂以外的成分。

[0052] 另外,在本说明书中,数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw)是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的换算为标准聚苯乙烯的值,具体为基于实施例中记载的方法而测定的值。

[0053] 在本说明书中,关于优选的数值范围(例如含量等的范围),分层次地记载的下限值及上限值可以各自独立地组合。例如,根据“优选为10～90、更优选为30～60”这样的记载,也可以将“优选的下限值(10)”与“更优选的上限值(60)”加以组合而得到“10～60”。

[0054] 在本说明书中,“能量射线”表示电磁波或带电粒子束中具有能量子的射线,作为其例子,可列举紫外线、放射线、电子束等。例如,可以使用无极灯、高压水银灯、金属卤化物灯、UV-LED等作为紫外线光源来照射紫外线。就电子束而言,可以照射由电子束加速器等产生的电子束。需要说明的是,作为本发明的一个方式中的能量射线,在上述的能量射线中,

优选紫外线。

[0055] 在本说明书中,“能量射线交联性”表示通过照射能量射线而形成交联结构的性质。

[0056] 本说明书中记载的作用机理为推测,并不对本发明的实现效果的机理构成限定。

[0057] [能量射线交联性粘合剂组合物及交联粘合剂]

[0058] 本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物含有:

[0059] (A)侧链具有乙烯基的、芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物;

[0060] (B)软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂;及

[0061] (C)光聚合引发剂。

[0062] 另外,本实施方式的交联粘合剂是对本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线而成的交联粘合剂。

[0063] 对本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线而成的交联粘合剂在具有良好的粘合力的同时也具有优异的耐热性。关于其理由,可推测如下。

[0064] 本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物含有(A)侧链具有乙烯基的、芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物。

[0065] 该嵌段共聚物不仅与以往的SIS等同样地会由芳香族乙烯基化合物嵌段而形成物理性的仿交联点,而且其侧链的乙烯基会通过在(C)光聚合引发剂的存在下照射能量射线而形成化学性交联点。即,本实施方式的交联粘合剂由于具有物理性的仿交联点和化学性交联点这两者,因此在高温下也会良好地保持凝聚力,耐热性得到了提高。进一步,本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物含有软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂作为(B)成分,可认为,该增粘剂与(A)成分良好地相容,从而对交联粘合剂赋予了高透明性和良好的粘合力。

[0066] 以下,针对本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物(以下,也简称为“粘合剂组合物”)及交联粘合剂进行更为详细的说明。

[0067] 需要说明的是,在以下的说明中,有时将(A)侧链具有乙烯基的、芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物简称为“(A)嵌段共聚物”或“(A)成分”,将(B)软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂简称为“(B)增粘剂”或“(B)成分”,将“(C)光聚合引发剂”称为“(C)成分”。

[0068] [能量射线交联性粘合剂组合物]

[0069] 本实施方式的粘合剂组合物如上述那样可通过照射能量射线而形成交联结构,形成耐热性优异的交联粘合剂。即,本实施方式的粘合剂组合物是预定了要在粘贴于被粘附物之前或之后照射能量射线的组合物。

[0070] 对于本实施方式的粘合剂组合物,可以在任意的时期照射能量射线。因此,本实施方式的粘合剂组合物在其制造方法及使用方法中的自由度高。

[0071] 具体而言,本实施方式的粘合剂组合物由于未形成有意的交联结构,因此能够使其加热熔融,作为热熔粘合剂是适宜的。

[0072] 进一步,本实施方式的粘合剂组合物由于未形成有意的交联结构,因此凹凸高低差追随性优异。因此,通过将本实施方式的粘合剂组合物粘贴于具有高低差等的被粘附物、然后通过照射能量射线照射而形成交联粘合剂,能够使凹凸高低差追随性、保持力及耐热

性得到高度兼顾。

[0073] 接下来,针对本实施方式的粘合剂组合物中含有的各成分进行详细说明。

[0074] <(A)嵌段共聚物>

[0075] (A)嵌段共聚物是侧链具有乙烯基(以下,也称为“侧链乙烯基”)的芳香族乙烯基化合物与二烯化合物的嵌段共聚物。

[0076] 即,(A)嵌段共聚物是具有由源自芳香族乙烯基化合物的结构单元构成的聚合物嵌段(以下,也称为“芳香族嵌段”)、和由源自二烯化合物的结构单元构成的聚合物嵌段(以下,也称为“二烯嵌段”)的嵌段共聚物。

[0077] (A)嵌段共聚物可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0078] (芳香族嵌段)

[0079] 作为芳香族嵌段的单体、即芳香族乙烯基化合物,可列举例如:苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯等苯乙烯类化合物;1-乙烯基萘、乙烯基蒽等。其中,从耐热性及通用性的观点出发,优选为苯乙烯类化合物。

[0080] 芳香族嵌段中含有的源自芳香族乙烯基化合物的结构单元可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0081] 相对于芳香族嵌段总量(100质量%),芳香族嵌段中的源自苯乙烯类化合物的结构单元的含量优选为50~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为90~100质量%。

[0082] 芳香族嵌段的每1嵌段的重均分子量(Mw)优选为5,000~50,000、更优选为7,000~25,000、进一步优选为9,000~17,000。

[0083] 芳香族嵌段的每1嵌段的重均分子量(Mw)在上述范围时,存在容易得到粘合力、保持力及耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0084] 相对于(A)嵌段共聚物总量(100质量%),(A)嵌段共聚物中的芳香族嵌段的含量优选为10~50质量%、更优选为11~40质量%、进一步优选为12~35质量%。

[0085] (A)嵌段共聚物中的芳香族嵌段的含量在上述范围时,存在容易得到粘合力、保持力及耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0086] (二烯嵌段)

[0087] 作为二烯嵌段的单体、即二烯化合物,可列举例如:1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。

[0088] 二烯嵌段中含有的源自二烯化合物的结构单元可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0089] 这里,(A)嵌段共聚物是侧链具有乙烯基的共聚物。该乙烯基优选为1,2-乙烯基,更优选为二烯嵌段的侧链中所含的1,2-乙烯基。因此,构成二烯嵌段的二烯化合物优选为能够赋予1,2-乙烯基的化合物、更优选为1,3-丁二烯。

[0090] 相对于二烯嵌段总量(100质量%),二烯嵌段中的源自1,3-丁二烯的结构单元的含量优选为50~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为90~100质量%。

[0091] 二烯嵌段的每1嵌段的重均分子量(Mw)优选为15,000~250,000、更优选为17,000~150,000、更优选为20,000~100,000。

[0092] 二烯嵌段的每1嵌段的重均分子量(Mw)在上述范围时,存在容易得到粘合力、保持力及耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0093] 相对于(A)嵌段共聚物总量(100质量%),(A)嵌段共聚物中的二烯嵌段的含量优选为50～90质量%、更优选为60～89质量%、进一步优选为65～88质量%。

[0094] (A)嵌段共聚物中的二烯嵌段的含量在上述范围时,存在容易得到粘合力、保持力及耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0095] 相对于构成二烯嵌段的全部结构单元(100摩尔%),二烯嵌段中的具有侧链乙烯基的结构单元的含量优选为20～70摩尔%、更优选为30～60摩尔%、进一步优选为35～50摩尔%。

[0096] 二烯嵌段中的具有侧链乙烯基结构单元的含量在上述范围时,存在容易得到粘合力、保持力及耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0097] ((A)嵌段共聚物的分子结构)

[0098] (A)嵌段共聚物的分子结构可以是线性结构,也可以是分支型结构。

[0099] (A)嵌段共聚物具有分支型结构的情况下,支化点的数量可以为1个,也可以是具有2个以上支化点的多分支型结构。

[0100] (A)嵌段共聚物具有分支型结构的情况下,(A)嵌段共聚物可以是具有放射结构的共聚物。需要说明的是,在本实施方式中,具有放射结构的(A)嵌段共聚物是指,具有成为中心核的原子或分子、和从该中心核伸出的超过2条聚合物链的结构。该成为中心核的原子或分子也可以说是分支型结构中的支化点。

[0101] 在以上的分子结构中,从能量射线交联性的程度的观点出发,(A)嵌段共聚物优选具有分支型结构,更优选具有放射结构。

[0102] (芳香族嵌段与二烯嵌段的结合形式)

[0103] (A)嵌段共聚物中的芳香族嵌段与二烯嵌段的结合形式没有特别限定,在以A表示芳香族嵌段、以B表示二烯嵌段时,可列举例如:A-B二嵌段共聚物、A-B-A型三嵌段共聚物、A-B-A-B型四嵌段共聚物等。

[0104] 其中,由于能够在分子末端较多地形成物理性的仿交联点从而显示出充分的强度,因此优选(A)嵌段共聚物为A-B-A型三嵌段共聚物。

[0105] (A)嵌段共聚物也可以在不破坏本发明目的的范围内含有除芳香族嵌段及二烯嵌段以外的其它聚合物嵌段。作为该情况下的结合形式,在以C表示其它聚合物嵌段时,可列举例如:A-B-C型三嵌段共聚物、A-B-C-A型四嵌段共聚物、A-B-A-C型四嵌段共聚物等。

[0106] (A)嵌段共聚物也可以具有下述结构:具有上述任意的结合形式的2条以上的聚合物链键合于成为中心核的原子或分子而成的结构。作为这样的结构,可列举例如具有下述式(1)的结构。

[0107] $(A\text{-}B)_pX(B)_q$ (1)

[0108] (上述式中,X表示m价的具有活性部位的偶联剂的残基、m表示3以上的整数、p及q表示数量,p的平均值为1以上、q的平均值为0以上、p和q的合计为2以上且m以下。)

[0109] 作为提供上述式(1)中的残基X的偶联剂,可列举例如:三壬基苯基亚磷酸酯、四氯硅烷、四甲氧基硅烷、己二酸二乙酯、己二酸二甲酯、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0110] 上述式(1)中,m优选为3～6的整数。

[0111] 上述式(1)中,p的平均值优选为1.5～(m-0.5),q的平均值优选为0.5～(m-1.5)。另外,p和q的合计优选为2以上且小于m。p和q的合计例如可以大于2、也可以为2.5以上、还可以为3以上。需要说明的是,例如,在上述结构中p为1.5的情况下,表示p为2的嵌段共聚物与p为1的嵌段共聚物的混合物。

[0112] 需要说明的是,在以上的关于结合形式的说明中,在分子中包含2个以上芳香族嵌段、2个以上二烯嵌段、或2个以上其它聚合物嵌段的情况下,关于2个以上芳香族嵌段、2个以上二烯嵌段或2个以上其它聚合物嵌段C,分别既可以相同也可以不同。

[0113] (A)嵌段共聚物的重均分子量(Mw)优选为50,000～500,000、更优选为100,000～400,000、进一步优选为150,000～350,000。

[0114] (A)嵌段共聚物的重均分子量(Mw)在上述范围时,存在容易得到粘合力和耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0115] (A)嵌段共聚物的数均分子量(Mn)优选为20,000～470,000、更优选为70,000～370,000、进一步优选为130,000～320,000。

[0116] (A)嵌段共聚物的数均分子量(Mn)在上述范围时,存在容易得到粘合力和耐热性的平衡优异的交联粘合剂的倾向。

[0117] (A)嵌段共聚物的熔体流动速率优选为1～15g/10分、更优选为2～10g/10分、进一步优选为3～7g/10分。

[0118] (A)嵌段共聚物的熔体流动速率为1g/10分以上时,存在容易获得良好的热熔涂敷适应性的倾向。另外,(A)嵌段共聚物的熔体流动速率为15g/10分以下时,存在容易提高粘合剂组合物的高温保持力的倾向。

[0119] 需要说明的是,在本说明书中,(A)嵌段共聚物的熔体流动速率表示基于JIS K7210:1999、在温度200℃、载荷5kg的条件下测得的值。

[0120] 作为(A)嵌段共聚物的具体例,可列举例如:侧链具有乙烯基的、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)等具有作为芳香族嵌段的苯乙烯嵌段、作为二烯嵌段的异戊二烯嵌段的嵌段共聚物;侧链具有乙烯基的、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBSB)等具有作为芳香族嵌段的苯乙烯嵌段、作为二烯嵌段的丁二烯嵌段的嵌段共聚物;这些嵌段共聚物的一部分经氢化而成的嵌段共聚物等。其中,优选为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)。

[0121] 本实施方式的粘合剂组合物中的(A)嵌段共聚物的含量相对于粘合剂组合物总量(100质量%)优选为10～70质量%、更优选为20～60质量%、进一步优选为25～50质量%。

[0122] (A)嵌段共聚物的含量为10质量%以上时,存在所得交联粘合剂的凝聚力变得良好、容易获得更优异的耐热性的倾向。另外,(A)嵌段共聚物的含量为70质量%以下时,存在对被粘附物的粘合力提高、并且熔融粘度不会变得过高、容易获得良好的热熔涂敷适应性的倾向。

[0123] <(B)软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂>

[0124] (B)增粘剂只要是软化点为80℃以上且150℃以下的增粘剂则没有特殊限定。

[0125] (B)增粘剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0126] 作为(B)增粘剂,可列举例如:聚合松香、聚合松香酯、松香衍生物等松香类树脂;聚萜烯树脂、芳香族改性萜烯树脂及其氢化物、萜酚树脂等萜烯类树脂;香豆酮-茚树脂;脂

肪族石油类树脂、芳香族类石油树脂及其氢化物、脂肪族/芳香族共聚物石油树脂等石油树脂;苯乙烯或取代苯乙烯聚合物;α-甲基苯乙烯均聚类树脂、α-甲基苯乙烯与苯乙烯的共聚物、苯乙烯类单体与脂肪族烃类单体的共聚物、苯乙烯与α-甲基苯乙烯与脂肪族烃类单体的共聚物、由苯乙烯类单体构成的均聚物、苯乙烯类单体与芳香族类单体与的共聚物等苯乙烯类树脂;等等。

[0127] 这些中,从所得交联粘合剂的透明性优异、适于光学材料用途这样的观点、以及交联粘合剂的耐热性变得更为良好这样的观点出发,(B)增粘剂优选为包含芳环的树脂、更优选为苯乙烯类树脂、进一步优选为苯乙烯类单体与脂肪族烃类单体的共聚物。

[0128] 本实施方式的粘合剂组合物中含有的(B)增粘剂的软化点为80℃以上且150℃以下。

[0129] (B)增粘剂的软化点为80℃以上时,可获得优异的粘性。另外,(B)增粘剂的软化点为150℃以下时,可获得优异的粘合力。

[0130] 从与上述同样的观点出发,(B)增粘剂的软化点优选为70~150℃、更优选为80~130℃、进一步优选为90~115℃。

[0131] 需要说明的是,在本说明书中,(B)增粘剂的软化点表示基于JIS K 2531而测得的值。

[0132] 需要说明的是,在使用两种以上增粘剂的情况下,优选这多种增粘剂的软化点的加权平均落在上述范围。

[0133] (B)增粘剂的数均分子量(Mn)优选为500~2,000、更优选为600~1,500、进一步优选为700~1,130。

[0134] (B)增粘剂的数均分子量(Mn)为500以上时,存在容易进一步提高形状保持性的倾向。另外,(B)增粘剂的数均分子量(Mn)为2,000以下时,存在容易获得在常温附近更优异的粘合力的倾向。

[0135] (B)增粘剂的重均分子量(Mw)优选为700~2,500、更优选为900~2,000、进一步优选为1,100~1,700。

[0136] (B)增粘剂的重均分子量(Mw)为700以上时,存在容易进一步提高形状保持性的倾向。另外,(B)增粘剂的重均分子量(Mw)为2,500以下时,存在容易获得在常温附近更优异的粘合力的倾向。

[0137] (B)增粘剂的哈森色度(APHA)优选为200以下、更优选为160以下、进一步优选为140以下。

[0138] (B)增粘剂的哈森色度在上述范围时,存在所得交联粘合剂的透明性优异、容易变得适于光学材料用途的倾向。

[0139] (B)增粘剂的哈森色度的下限值没有特殊限定,但从制造容易性的观点出发,可以为1以上、也可以为10以上。

[0140] 本实施方式中的哈森色度可以基于JIS K 0071-1:2017而测定。

[0141] 本实施方式的粘合剂组合物中的(B)增粘剂的含量相对于(A)嵌段共聚物100质量份优选为50~200质量份、更优选为60~180质量份、进一步优选为80~160质量份。

[0142] (B)增粘剂的含量在上述范围时,存在容易获得更优异的粘合力的倾向。

[0143] <(C)光聚合引发剂>

[0144] 本实施方式的粘合剂组合物进一步含有(C)光聚合引发剂。

[0145] 通过使本实施方式的粘合剂组合物含有(C)光聚合引发剂,利用紫外线等较低能量的能量射线即可使(A)嵌段共聚物所具有的侧链乙烯基的反应充分进行,从而促进粘合剂组合物的交联。

[0146] (C)光聚合引发剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0147] 作为(C)光聚合引发剂,可列举例如:1-羟基环已基苯基酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丙基醚、苄基苯基硫醚、一硫化四甲基秋兰姆、偶氮二异丁腈、联苄、丁二酮、β-氯蒽醌、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等。其中,优选为苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。

[0148] 本实施方式的粘合剂组合物中的(C)光聚合引发剂的含量相对于(A)嵌段共聚物100质量份优选为0.01～10质量份、更优选为0.03～8质量份、进一步优选为0.05～5质量份。

[0149] (C)光聚合引发剂的含量为0.01质量份以上时,存在易于使能量射线交联反应充分进行的倾向。另外,(C)光聚合引发剂的含量为10质量份以下时,存在易于使能量射线交联反应均质地进行的倾向。

[0150] <(D)在23℃下为液态的软化剂>

[0151] 本实施方式的粘合剂组合物优选进一步含有(D)在23℃下为液态的软化剂(以下,也称为“(D)软化剂”或“(D)成分”)。

[0152] (D)软化剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0153] (D)软化剂在23℃下为液态。其中,在本说明书中,在23℃下为液态是指,流点在23℃以下。

[0154] (D)软化剂的流点优选为-60～0℃、更优选为-50～-10℃、进一步优选为-40～-20℃。

[0155] (D)软化剂的流点为-60℃以上时,存在所得交联粘合剂的耐热性容易变得更为良好的倾向。另外,(D)软化剂的流点为0℃以下时,存在对被粘附物的润湿性及粘合力容易变得更为良好的倾向。

[0156] (D)软化剂的流点表示基于JIS K 2269:1987而测得的值。

[0157] 作为(D)软化剂,没有特别限定,可以使用现有公知的那些,可列举例如:石蜡类操作油、环烷烃类操作油、芳香族类操作油等石油类操作油;蓖麻子油、妥尔油等天然油;邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二丁酯等二元酸二烷基酯;液态聚丁烯、液态聚异戊二烯等低分子量液态聚合物;等等。这些软化剂中,优选为环烷烃类操作油。

[0158] (D)软化剂的40℃运动粘度优选为50～150mm^2/s、更优选为70～120mm^2/s、进一步优选为80～100mm^2/s。

[0159] (D)软化剂的40℃运动粘度为50mm^2/s以上时,存在容易使粘合片适度软化而不会导致耐热性劣化的倾向。另外,(D)软化剂的40℃运动粘度为150mm^2/s以下时,存在对被粘附物的润湿性及粘合力容易变得更为良好的倾向。

[0160] 本实施方式中的(D)软化剂的40℃运动粘度可以基于JIS K 2283:2000而进行测定。

[0161] (D)软化剂的100℃运动粘度优选为1～20mm^2/s、更优选为3～15mm^2/s、进一步优选

为6～10mm^2/s。

[0162] (D)软化剂的100℃运动粘度为1mm^2/s以上时,存在所得交联粘合剂的耐热性容易变得更为良好的倾向。另外,(D)软化剂的100℃运动粘度为20mm^2/s以下时,存在对被粘附物的润湿性及粘合力容易变得更为良好的倾向。

[0163] 本实施方式中的(D)软化剂的100℃运动粘度可以基于JIS K 2283:2000而进行测定。

[0164] 本实施方式的粘合剂组合物含有(D)软化剂的情况下,相对于(A)嵌段共聚物100质量份,(D)软化剂的含量优选为10～150质量份、更优选为20～120质量份、进一步优选为30～100质量份。

[0165] (D)软化剂的含量为10质量份以上时,存在热熔涂敷适应性及常温附近的粘合力容易变得更为良好的倾向。另外,(D)软化剂的含量为150质量份以下时,存在高温下的保持力等耐热性容易变得更为良好的倾向。

[0166] ((E)抗氧化剂)

[0167] 本实施方式的粘合剂组合物优选进一步含有(E)抗氧化剂(以下,也称为“(E)成分”)。

[0168] (E)抗氧化剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0169] 作为(E)抗氧化剂,可以使用现有公知的那些,可列举例如:2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正十八烷基-3-(4’-羟基-3’,5’-二叔丁基苯基)丙酸酯、2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2’-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,4-双(辛硫基甲基)-邻甲酚、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2,4-二叔戊基-6-[1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基]苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)]丙烯酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等受阻酚类抗氧化剂;二月桂基硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)等硫类抗氧化剂;三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等磷类抗氧化剂;等等。这些抗氧化剂中,优选为受阻酚类抗氧化剂及磷类抗氧化剂。

[0170] 本实施方式的粘合剂组合物含有(E)抗氧化剂的情况下,相对于粘合剂组合物总量(100质量%),(E)抗氧化剂的含量优选为0.1～10质量%、更优选为0.5～7质量%、进一步优选为1～5质量%。

[0171] (E)抗氧化剂的含量为0.1质量%以上时,存在容易获得良好的抗氧化效果的倾向。另外,(E)抗氧化剂的含量为10质量%以下时,存在能量射线交联反应的进行不易受到阻碍、容易获得更优异的耐热性的倾向。

[0172] <其它成分>

[0173] 本实施方式的粘合剂组合物可以在不破坏本发明的效果的范围内含有通常被用于粘合剂的粘合剂用添加剂,也可以不含有通常被用于粘合剂的粘合剂用添加剂。

[0174] 作为这样的粘合剂用添加剂,可列举例如:除(A)成分以外的橡胶状聚合物、蜡、硅烷偶联剂、填充剂、增量剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂(颜料、染料等)、阻燃剂、抗静电剂、拉丝抑制剂、流平剂、交联剂、交联助剂、抗老化剂、无机粒子、有机粒子、轻质化剂等。

[0175] 这些粘合剂用添加剂分别可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0176] 含有这些粘合剂用添加剂的情况下,相对于(A)嵌段共聚物100质量份,粘合剂用添加剂的含量各自独立地优选为0.0001～20质量份、更优选为0.001～10质量份。

[0177] 本实施方式的粘合剂组合物中的(A)～(E)成分的总量相对于粘合剂组合物总量(100质量%)优选为80～100质量%、更优选为90～100质量%、进一步优选为95～100质量%。

[0178] 本实施方式的粘合剂组合物在23℃下相对于SUS304的粘合力优选为1N/25mm以上、更优选为5N/25mm以上、进一步优选为10N/25mm以上。

[0179] 粘合剂组合物的粘合力为1N/25mm以上时,存在不易发生相对于被粘附物的偏移、剥离等的倾向。

[0180] 粘合剂组合物的粘合力的上限值没有特殊限定,从良好地保持制造容易性及其它性能的平衡的观点出发,可以为70N/25mm以下、也可以为50N/25mm以下。

[0181] 粘合剂组合物在23℃下相对于SUS304的粘合力可以通在实施例中记载的方法进行测定。

[0182] 本实施方式的粘合剂组合物是能量射线照射前的组合物,尚未形成有意的交联结构,因此凝胶分率通常较低,从热熔涂敷适应性、凹凸高低差追随性及粘合力的观点出发,凝胶分率优选为小于15质量%、更优选为12质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0183] 粘合剂组合物的凝胶分率的下限值没有特殊限定,从制造容易性的观点出发,可以为0.1质量%以上、也可以为1质量%以上。

[0184] 在本实施方式中,粘合剂组合物的凝胶分率可以通在实施例中记载的方法进行测定。

[0185] <粘合剂组合物的制造方法>

[0186] 作为本实施方式的粘合剂组合物的制造方法,可列举例如:将(A)嵌段共聚物、(B)增粘剂、(C)光聚合引发剂及根据需要而使用的任意成分进行熔融混炼的方法(以下,也称为“熔融混炼法”);将上述各成分在溶剂中混合的方法(以下,也称为“溶剂混合法”);等等。

[0187] 熔融混炼法例如是将各成分投入具备加热捏合机等加热装置的混合装置、并在使各成分发生了熔融的状态下进行混合的方法。作为具备加热装置的混合装置,可列举例如:单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、辊磨机、Plastomill、班伯里混合机、混合机(Intermix)、加压捏合机等。使用能够减压的混合装置的情况下,可以根据需要而将混合装置的内部减压后在减压下进行熔融混炼。

[0188] 熔融混炼法中的混炼温度没有特别限定,适当选择可使各成分以熔融状态充分混合的温度条件即可,但优选为100～250℃、更优选为120～220℃。

[0189] 需要说明的是,在通过熔融混炼法制造本实施方式的粘合剂组合物的情况下,本实施方式的粘合剂组合物不需要包含溶剂,从减小环境负担这样的观点出发,优选不包含溶剂。

[0190] 结束熔融混炼而得到的粘合剂组合物可以在保持着加热熔融的状态下通过挤出机等挤出至基材或剥离材料上后,供于后述的本实施方式的粘合片的制造,也可以根据需要,不经过成形工序而填充至各种容器等。

[0191] 溶剂混合法例如是在使各成分溶解及分散于溶剂的状态下进行混合的方法。

[0192] 作为溶剂,可列举例如:甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、二噁烷、环己烷、正己烷、甲苯、二甲苯、正丙醇、异丙醇等。这些溶剂中,优选甲苯。需要说明的是,溶剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0193] 对于在溶剂中混合而得到的粘合剂组合物,可以在随后涂布于基材上之后,通过使其干燥而供于后述的本实施方式的粘合片的制造,也可以根据需要,不经过涂布工序而填充至各种容器等。

[0194] [交联粘合剂]

[0195] 本实施方式的交联粘合剂是对本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线而成的交联粘合剂。

[0196] 即,本实施方式的交联粘合剂具有本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物中含有的(A)嵌段共聚物的侧链乙烯基经反应而形成的交联结构。

[0197] 本实施方式的交联粘合剂本身也具有良好的粘合力,会对被粘附物发挥出优异的粘接力。因此,从使得粘贴于被粘附物后的能量射线照射工序得以省略的观点出发,还优选在将粘合剂组合物粘贴于被粘附物之前预先照射能量射线而形成本实施方式的交联粘合剂、并以交联粘合剂的形式粘贴于被粘附物的方式。

[0198] 本实施方式的交联粘合剂在23℃下相对于SUS304的粘合力优选为1N/25mm以上、更优选为5N/25mm以上、进一步优选为10N/25mm以上。

[0199] 交联粘合剂的粘合力为1N/25mm以上时,存在不易发生相对于被粘附物的偏移、剥离等的倾向。

[0200] 交联粘合剂的粘合力的上限值没有特殊限定,从良好地保持制造容易性及其它性能的平衡的观点出发,可以为70N/25mm以下、也可以为50N/25mm以下。

[0201] 交联粘合剂在23℃下相对于SUS304的粘合力可以通在实施例中记载的方法进行测定。

[0202] 本实施方式的交联粘合剂的凝胶分率优选为10~70质量%、更优选为15~65质量%、进一步优选为20~60质量%。

[0203] 交联粘合剂的凝胶分率为10质量%以上时,存在容易获得更优异的耐热性的倾向。另外,交联粘合剂的凝胶分率为70质量%以下时,存在容易获得更优异的粘合力的倾向。

[0204] 在本实施方式中,交联粘合剂的凝胶分率可以通在实施例中记载的方法进行测定。

[0205] 本实施方式的交联粘合剂可以通过包括对本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物照射能量射线的工序(以下,也称为“能量射线照射工序”)的方法来制造。

[0206] 在能量射线照射工序中使用紫外线的情况下,紫外线的照度优选为50~400mW/cm^2、更优选为100~300mW/cm^2、进一步优选为150~250mW/cm^2。

[0207] 在能量射线照射工序中使用紫外线的情况下,紫外线的光量优选为100~2,000mJ/cm^2、更优选为400~1,500mJ/cm^2、进一步优选为600~1,000mJ/cm^2。

[0208] 其中,能量射线的照射条件并不限定于上述范围,根据(A)嵌段共聚物、(C)光聚合引发剂等的种类及使用量而适当调整至可获得期望的性能的范围即可。

[0209] [粘合片]

[0210] 本发明提供下述的第1方式的粘合片及第2方式的粘合片。

[0211] 第1方式的粘合片是在基材或剥离材料上具有由本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物形成的能量射线交联性粘合剂组合物层的粘合片。

[0212] 第2方式的粘合片是在基材或剥离材料上具有由本实施方式的交联粘合剂形成的粘合剂层(以下,也简称为“粘合剂层”)的粘合片。

[0213] 在以下的说明中,在简称为“粘合片”的情况下,表示第1方式的粘合片及第2方式的粘合片这两者。

[0214] 接下来,结合附图对本实施方式的粘合片的构成的一例进行说明,但只要表现出本实施方式的效果,本实施方式的粘合片并不限定于以下的例子。

[0215] 在图1(a)中,作为第1方式的粘合片的一例而示出了在粘合剂组合物层1的两面具有剥离材料2a及2b的无基材的粘合片10a,在图1(b)中,作为第2方式的粘合片的一例而示出了在粘合剂层3的两面具有剥离材料2a及2b的无基材的粘合片10b。

[0216] 粘合片10a及10b例如适于下述的被粘附物彼此的贴合:将一面侧的剥离材料2a剥离除去后,将露出的粘合剂组合物层1或粘合剂层3的面粘贴于被粘附物,然后,进一步将剥离材料2a剥离除去后,再将露出的粘合剂组合物层1或粘合剂层3的面粘贴于另一被粘附物。作为这样的用途,可列举例如:出于提高视觉辨认性的目的而将构件间的气隙填埋的光学材料用途等。

[0217] 在粘贴于被粘附物的粘合片为第1方式的粘合片的情况下,在粘贴于被粘附物之后对粘合剂组合物层照射能量射线而形成粘合剂层。

[0218] 在图2(a)中,作为第1方式的粘合片的另一例而示出了在粘合剂组合物层1的一面侧具有剥离材料2、在另一面侧具有基材4的粘合片20a,在图2(b)中,作为第2方式的粘合片的另一例而示出了在粘合剂层3的一面侧具有剥离材料2、在另一面侧具有基材4的粘合片20b。

[0219] 粘合片20a及20b例如适于在将剥离材料2剥离除去后,将露出的粘合剂组合物层1或粘合剂层3的面粘贴于被粘附物的使用方法。作为这样的用途,可列举例如标签用途等。

[0220] 粘贴于被粘附物的粘合片为第1方式的粘合片的情况下,在粘贴于被粘附物之后对粘合剂组合物层照射能量射线而形成粘合剂层。

[0221] 在图3(a)中,作为第1方式的粘合片的另一例而示出了在基材4的两面具有粘合剂组合物层1、且在一侧的粘合剂组合物层1的与基材4相反侧的面具有剥离材料2a、在另一侧的粘合剂组合物层1的与基材4相反侧的面具有剥离材料2b的双面粘合片30a。另外,在图3(b)中,作为第2粘合片的另一例而示出了在基材4的两面具有粘合剂层3、且在一侧的粘合剂层3的与基材4相反侧的面具有剥离材料2a、在另一侧的粘合剂层3的与基材4相反侧的面具有剥离材料2b的双面粘合片30b。

[0222] 双面粘合片30a及30b也与粘合片10a及10b同样地适于被粘附物彼此的贴合,其中,适于各种部件的固定或临时固定用途。

[0223] 第1方式的粘合片中的粘合剂组合物层的厚度及第2方式的粘合片中的粘合剂层的厚度优选为5~100μm、更优选为10~70μm、进一步优选为15~40μm。

[0224] 粘合剂组合物层及粘合剂层的厚度为5μm以上时,存在容易获得更优异的粘合力的倾向。另外,粘合剂组合物层及粘合剂层的厚度为100μm以下时,存在处理性变得更为良

好的倾向。

[0225] 〈基材〉

[0226] 作为基材,可列举例如:树脂、金属、纸材等。

[0227] 作为树脂,可列举例如:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物等乙烯基类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂;聚苯乙烯;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;三乙酸纤维素;聚碳酸酯;聚氨酯、丙烯酸改性聚氨酯等氨基甲酸酯树脂;聚甲基戊烯;聚砜;聚醚醚酮;聚醚砜;聚苯硫醚;聚醚酰亚胺、聚酰亚胺等聚酰亚胺类树脂;聚酰胺类树脂;丙烯酸树脂;氟类树脂等。

[0228] 作为金属,可列举例如:铝、锡、铬、钛等。

[0229] 作为纸材,可列举例如:薄纸、中质纸、优质纸、浸渍纸、铜版纸、美术纸、硫酸纸、玻璃纸等。

[0230] 这些材料中,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂。

[0231] 这些形成材料可以由一种构成,也可以组合使用两种以上。

[0232] 作为组合使用了两种以上形成材料的基材,可列举将纸材利用聚乙烯等热塑性树脂进行层压而成的材料、在包含树脂的树脂膜或片的表面形成金属膜而成的材料等。需要说明的是,作为金属层的形成方法,可列举例如:通过真空蒸镀、溅射、离子镀等PVD法蒸镀上述金属的方法、或使用常规的粘合剂粘贴由上述金属制成的金属箔的方法等。

[0233] 需要说明的是,从使基材与所层叠的其它层的层间密合性提高的观点出发,在基材包含树脂的情况下,也可以对基材的表面实施基于氧化法、凹凸化法等的表面处理、易粘接处理、或底涂处理。

[0234] 基材也可以根据需要而含有基材用添加剂。作为基材用添加剂,可列举例如:紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、增滑剂、抗粘连剂、着色剂等。需要说明的是,这些基材用添加剂分别既可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0235] 基材也可以具有:用于使印刷变得容易的易粘接层;用于实现热转印记录、喷墨记录等记录的记录层;用于保护它们的表面的外敷涂膜或外敷层压膜;磁记录、条形码、微半导体元件等信息区域;等等。

[0236] 另外,在将本实施方式的粘合片用作光学材料用粘合片的情况下,作为基材,可以使用:玻璃板、塑料板的保护面板;防飞散膜、偏振片(偏振膜)、起偏镜、相位差板(相位差膜)、视角补偿膜、亮度提高膜、对比度提高膜、液晶聚合物膜、扩散膜、半透射反射膜、透明导电性膜等。

[0237] 基材的厚度优选为5~500μm、更优选为15~300μm、进一步优选为20~200μm。

[0238] 基材的厚度为5μm以上时,存在容易使粘合片的耐变形性提高的倾向。另一方面,基材的厚度为500μm以下时,存在容易使粘合片的处理性提高的倾向。

[0239] 需要说明的是,“基材的厚度”表示基材整体的厚度,在基材为由多层构成的基材的情况下,表示构成基材的所有层的合计厚度。

[0240] 〈剥离材料〉

[0241] 作为剥离材料,可使用经过了双面剥离处理的剥离片;经过了单面剥离处理的剥

离片;等等,可列举在剥离材料用的基材上涂布有剥离剂的材料等。

[0242] 作为剥离材料用的基材,可列举例如:优质纸、玻璃纸、牛皮纸等纸类;聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂等聚酯树脂膜、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂等聚烯烃树脂膜等塑料膜;等等。

[0243] 作为剥离剂,可列举例如:有机硅类树脂、烯烃类树脂、异戊二烯类树脂、丁二烯类树脂等橡胶类弹性体;长链烷基类树脂、醇酸类树脂、氟类树脂等。

[0244] 剥离材料的厚度只要在不破坏本发明的效果的范围内则没有特殊限制,优选为10～200μm、更优选为20～180μm、进一步优选为30～150μm。

[0245] [第1方式的粘合片的制造方法]

[0246] 第1方式的粘合片可以通过包括在基材或剥离材料上形成粘合剂组合物层的工序(以下,也称为“粘合剂组合物层形成工序”)的方法来制造。需要说明的是,在本实施方式中,在剥离材料为经过了单面剥离处理的材料的情况下,“剥离材料上”是指在经过了剥离处理的面上。

[0247] 就粘合剂组合物层形成工序而言,例如在通过上述的熔融混炼法来制造本实施方式的粘合剂组合物的情况下,可以是对结束熔融混炼而得到的粘合剂组合物在保持着加热熔融的状态下使用挤出机及T型模挤出至基材或剥离材料上而进行层形成的方法。其后,也可以根据需要而包括对粘合剂组合物层进行冷却的工序。

[0248] 另外,就粘合剂组合物层形成工序而言,例如在通过上述的溶剂混合法来本实施方式的粘合剂组合物的情况下,可以是将所得溶液作为粘合剂组合物的涂敷液而涂敷于基材或剥离材料上之后使其干燥的方法。作为涂敷粘合剂组合物的涂敷液的方法,可列举例如:辊涂法、旋涂法、喷涂法、线棒涂布法、刮刀涂布法、辊刀涂布法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。涂敷后的干燥条件根据溶剂的种类等而适当确定即可。

[0249] 通过上述的粘合剂组合物层形成工序,可在基材或剥离材料上形成粘合剂组合物层。然后,根据需要,可以在形成于基材或剥离材料上的粘合剂组合物层的露出面粘贴剥离材料,也可以进行将形成在剥离材料上的粘合剂组合物层粘贴于基材的一侧或两侧的面的工序。

[0250] [第2方式的粘合片的制造方法]

[0251] 第2方式的粘合片的制造方法包括在基材或剥离材料上形成由能量射线交联性粘合剂组合物形成的能量射线交联性粘合剂组合物层的工序、和对该能量射线交联性粘合剂组合物层照射能量射线的工序。

[0252] 在第2方式的粘合片的制造方法中,形成能量射线交联性粘合剂组合物层的工序与第1方式的粘合片的制造方法中的粘合剂组合物层形成工序相同。

[0253] 第2方式的粘合片的制造方法中,对能量射线交联性粘合剂组合物层照射能量射线的工序中的能量射线照射的优选条件与在上述交联粘合剂的制造方法中的能量射线照射工序中记载的条件相同。

[0254] 在第2方式的粘合片的制造方法中,进行能量射线照射的时期没有特别限定,考虑粘合片的制造方法、期望的物性等而适当确定即可。

[0255] 具体而言,例如,可以在基材或剥离材料上形成粘合剂组合物层,在该粘合剂组合物层的与基材或剥离材料相反侧的面露出的状态下直接或者隔着基材或剥离材料对粘合

剂组合物层照射能量射线。

[0256] 另外,也可以在粘合剂组合物层的一面具有基材或剥离材料、另一面具有剥离材料的状态下,隔着基材或剥离材料照射能量射线。

[0257] 另外,能量射线照射可以通过一次进行,也可以分多次进行。在分多次进行能量射线照射的情况下,例如,可以在粘合剂组合物层的一面露出的状态下进行第1能量射线照射,然后,在将基材或剥离材料粘贴于该露出的面之后进行第2能量射线。此外,也可以在粘贴于被粘附物之前的任意时期进行第1能量射线照射,在粘贴于被粘附物之后再照射第2能量射线。

[0258] <能量射线交联性粘合剂组合物、交联粘合剂及粘合片的用途>

[0259] 本实施方式的能量射线交联性粘合剂组合物、交联粘合剂及粘合片可以用于各种用途。

[0260] 具体而言,可列举例如:光学材料用途、标签用途、表面保护用途、遮蔽用途、装饰/显示用途、接合用途、密封材料用途、医疗卫生用途、电绝缘用途、电子设备保持固定用途、半导体制造用途等。其中,作为光学材料用途或标签用途是适宜的。

[0261] 作为光学材料用途,例如在液晶(LCD)显示器、发光二极管(LED)显示器、有机场致发光(有机EL)显示器、电子纸、触摸面板等显示体中,将一个光学构件与其它光学构件贴合的用途是适宜的。

[0262] 作为光学构件,可列举例如:玻璃板、塑料板的保护面板;防飞散膜、偏振片(偏振膜)、起偏镜、相位差板(相位差膜)、视角补偿膜、亮度提高膜、对比度提高膜、液晶聚合物膜、扩散膜、半透射反射膜、透明导电性膜等。

[0263] 标签用的粘合片可以直接贴合于各种制品,也可以贴合于各种制品的包装膜、包装容器等。作为包装膜及包装容器的构成材料,可列举例如:聚丙烯、聚乙烯等烯烃类树脂;聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乳酸等聚酯类树脂;玻璃、纸、金属;等等。

[0264] 实施例

[0265] 针对本发明,结合以下的实施例进行具体的说明,但本发明并不受限于以下的实施例。需要说明的是,各实施例中的物性值是通过以下方法测得的值。

[0266] [数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)]

[0267] 采用了使用凝胶渗透色谱装置(东曹株式会社制、制品名“HLC-8020”)在下述的条件下进行测定、并经标准聚苯乙烯换算而测得的值。

[0268] (测定条件)

[0269] • 色谱柱:将“TSK guard column HXL-L”、“TSK gel G2500HXL”、“TSK gel G2000HXL”、“TSK gel G1000HXL”(均为东曹株式会社制)依次连结而成的色谱柱

[0270] • 柱温:40℃

[0271] • 展开溶剂:四氢呋喃

[0272] • 流速1.0mL/min

[0273] [各层的厚度]

[0274] 使用株式会社TECLOCK制的恒压测厚仪(型号:“PG-02J”、标准规格:基于JIS K 6783、Z 1702、Z 1709)在23℃下进行了测定。

[0275] 以下的实施例及比较例中使用的材料的详情如下所述。

[0276] <(A)成分>

[0277] • 侧链具有乙烯基的SBS:侧链具有1,2-乙烯基的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)[具有分支型结构的共聚物中具有以支化点为中心核的放射结构的共聚物,数均分子量(Mn)160,000、重均分子量(Mw)180,000、苯乙烯嵌段的含量为20质量%、丁二烯嵌段的含量为80质量%、构成丁二烯嵌段的全部结构单元中侧链具有1,2-乙烯基的结构单元的含量为42摩尔%、在温度200℃、载荷5kg的条件下测定的熔体流动速率为5g/10分]

[0278] <比较成分>

[0279] • 侧链不具有乙烯基的SIS:侧链不具有乙烯基的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)[重均分子量(Mw)125,000]

[0280] <(B)成分>

[0281] • 增粘剂(B1):苯乙烯类单体和脂肪族烃类单体的共聚物[三井化学株式会社制、商品名“FTR6100”、软化点95℃、数均分子量(Mn)900、重均分子量(Mw)1,200、哈森色度(APHA)125]

[0282] • 增粘剂(B2):苯乙烯类单体和脂肪族烃类单体的共聚物[三井化学株式会社制、商品名“FTR6110”、软化点110℃、数均分子量(Mn)1,100、重均分子量(Mw)1,600、哈森色度(APHA)125]

[0283] • 增粘剂(B3):苯乙烯类单体和脂肪族烃类单体的共聚物[三井化学株式会社制、商品名“FTR6125”、软化点125℃、数均分子量(Mn)1,200、重均分子量(Mw)2,000、哈森色度(APHA)125]

[0284] • 增粘剂(B4):苯乙烯类树脂[三井化学株式会社制、商品名“FTR8100”、软化点100℃、数均分子量(Mn)800、重均分子量(Mw)1,200、哈森色度(APHA)100]

[0285] <(C)成分>

[0286] • 光聚合引发剂:苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦

[0287] <(D)成分>

[0288] • 23℃下为液态的软化剂:环烷烃类操作油[NYNAS公司制、商品名“NYFLEX 223”、40℃运动粘度88mm^2/s、100℃运动粘度8.4mm^2/s、流点-33℃]

[0289] <(E)抗氧化剂>

[0290] 将受阻酚类抗氧化剂与磷类抗氧化剂以质量比1:1组合使用

[0291] 实施例1～8、比较例1

[0292] (第1方式的粘合片的制作)

[0293] 将表1所示的各成分以表1所示的配合量溶解于甲苯中,由此制备了能量射线交联性粘合剂组合物。需要说明的是,表1所示的配合组成表示有效成分的配合量(单位:质量份)。

[0294] 接着,将该能量射线交联性粘合剂组合物涂敷于重剥离片(琳得科株式会社制、商品名“SP-PET382150”)的剥离处理面上,将所得涂膜在100℃下干燥2分钟,由此在重剥离片上形成了厚度25μm的能量射线交联性粘合剂组合物层。使轻剥离片(琳得科株式会社制、商品名“SP-PET381130”)的剥离处理面贴合于该能量射线交联性粘合剂组合物层的露出面,制作了在能量射线交联性粘合剂组合物层的两面具有剥离片的第1方式的粘合片。

[0295] (第2方式的粘合片的制作)

[0296] 对上述得到的第1方式的粘合片,使用传送带式UV照射装置(Heraeus公司制、无电极UV灯)以照度200mW/cm^2、光量800mJ/cm^{2}的条件从重剥离片侧照射紫外线,由此形成了使第1方式的粘合片所具有的能量射线交联性粘合剂组合物层发生能量射线交联而成的粘合剂层,得到了第2方式的粘合片。

[0297] [评价方法]

[0298] 利用以下所示的方法对各例中得到的第1方式的粘合片及第2方式的粘合片进行了评价。需要说明的是,在以下的说明中,仅记作"粘合片"的情况下,视为表示第1方式的粘合片及第2方式的粘合片这两者。

[0299] [凝胶分率的测定]

[0300] 通过以下的方法对各例中得到的第1方式的粘合片中的能量射线交联性粘合剂组合物层、及第2方式的粘合片中的粘合剂层的凝胶分率进行了测定。

[0301] 将各例中得到的粘合片切断为纵80mm×横80mm的大小后,将轻剥离膜及重剥离膜除去,仅取出粘合剂组合物层或粘合剂层。以下,将所取出的粘合剂组合物层或粘合剂层称为"测定对象物"。

[0302] 接着,将测定对象物包入预先测定了质量的聚酯制网(网眼尺寸200),制作了试验样品。将该试验样品在温度23℃、相对湿度50%的环境中静置24小时后,利用精密天平称量该试验样品的质量,并从测定值中减去聚酯制网的质量,计算出了浸渍前的测定对象物单独的质量,将上述测得的测定对象物的质量作为M1。

[0303] 接着,使试验样品在室温下(23℃)于甲苯中浸渍168小时。浸渍后将试验样品取出,使该试验样品在100℃的烘箱中干燥2小时后,在温度23℃、相对湿度50%的环境中静置了24小时。利用精密天平称量干燥后的试验样品的质量,并从测定值中减去聚酯制网的质量,计算出了浸渍及干燥后的测定对象物单独的质量,将上述测得的测定对象物的质量作为M2。

[0304] 由浸渍前的测定对象物的质量M1的值以及浸渍及干燥后的测定对象物的质量M2的值、根据下式而计算出了凝胶分率。

[0305] ·凝胶分率(质量%)=(M2/M1)×100

[0306] [粘合力的测定]

[0307] 从各例中得到的粘合片剥离了轻剥离片之后,于室温(23℃)下、使用层压机将露出的粘合表面粘贴于聚对苯二甲酸乙二酯膜(厚度50μm)。将其切出宽25mm的长条状之后,将重剥离片剥离,基于JIS Z 0237:2000、使重量2kg的辊往复1个来回而将所露出的粘合片的粘合表面相对于作为被粘附物的SUS304进行了压合。压合后,在23℃、50%RH(相对湿度)的环境中静置24小时,将所得材料作为粘合力测定试样。

[0308] 将上述制作的粘合力测定试样作为测定试样,在23℃、50%RH(相对湿度)的环境中、使用拉伸试验机(株式会社A&D制、制品名"Tensilon(注册商标)")、基于JIS Z 0237:2000、通过180°剥离法以拉伸速度300mm/min测定了粘合力。

[0309] [保持力的评价]

[0310] 粘合片的保持力基于JIS Z 0237:2000、按照以下的顺序进行了测定。

[0311] 从各例中得到的粘合片剥离了轻剥离片之后,于室温(23℃)下、使用层压机将露出的粘合片的粘合表面粘贴于聚对苯二甲酸乙二酯膜(厚度50μm)。将其切出宽25mm的长条

状,将重剥离片剥离,基于JIS Z 0237:2000、使2kg的辊往复5个来回而将所露出的粘合片的粘合表面相对于作为被粘附物的SUS304进行了压合。压合后,在23℃、50%RH(相对湿度)的环境中静置30分钟,将所得材料作为保持力测定试样。

[0312] 将上述制作的保持力测定试样转移至40℃或80℃的恒温槽内,以在垂直方向上施加1kgf的恒定载荷的方式将砝码设置于粘合片,进行最大70,000秒钟试验,对粘合片的保持力进行了评价。需要说明的是,表1的保持力的评价结果中所记载的含义如下所述,下述说明的"X"表示数值。

[0313] 70000<:在试验开始70000秒钟后未发生粘合片的偏移、凝聚破坏及落下。

[0314] Xmm偏移:在试验开始70,000秒钟后粘合片在垂直方向上发生了Xmm偏移,但未发生粘合片的凝聚破坏及落下。

[0315] Xsec AT:在试验开始X秒钟后粘合片在未发生凝聚破坏的情况下发生了落下。

[0316] Xsec cf:在试验开始X秒钟后粘合片发生了凝聚破坏。

[0317] [表1]

[0318]

	配合组成									评价结果							
	(A)成分	比较成分	(B)成分				(C)成分	(D)成分	(E)成分	第1方式的粘合片(紫外线照射前)				第2方式的粘合片(紫外线照射后)			
	侧链具有乙烯基的SBS	侧链不具有乙烯基的SIS	增粘剂				光聚合引发剂	在23℃下为液态的软化剂	抗氧化剂	粘合力(N/25mm)	凝胶分率(质量%)	保持力(40℃)	保持力(80℃)	粘合力(N/25mm)	凝胶分率(质量%)	保持力(40℃)	保持力(80℃)
			(B1)	(B2)	(B3)	(B4)											
实施例1	100		140				3	60	3	28.3	5.2	3.5mm偏移	247sec At	25.5	35.6	70000<	70000<
实施例2	100		125				3	75	3	22.1	5.7	14mm偏移	120sec At	19.3	37.1	70000<	70000<
实施例3	100		110				3	90	3	16.0	4.5	15mm偏移	63sec At	12.7	38.8	70000<	70000<
实施例4	100		120				3	55	3	24.5	5.6	1.2mm偏移	207sec At	22.0	41.9	70000<	70000<
实施例5	100		100				3	50	3	22.5	5.1	0.2mm偏移	436sec At	17.8	43.1	70000<	70000<
实施例6	100			140			3	60	3	26.5	5.8	1.8mm偏移	352sec At	23.8	34.6	70000<	70000<
实施例7	100				140		3	60	3	27.0	6.7	70000<	31sec At	22.5	34.8	70000<	70000<
实施例8	100					140	3	60	3	25.0	7.9	4.5mm偏移	196sec At	23.0	35.7	70000<	70000<
比较例1		100	140				3	60	3	23.0	6.6	7462sec cf	20sec cf	22.5	7.5	5295sec cf	30sec cf

[0319] 由表1可知,在实施例1~8中得到的第2方式的粘合片在具有良好的粘合力的同时,在80℃的保持力试验中也不会发生偏移、凝聚破坏及落下,具有高耐热性。

[0320] 另一方面,使用了侧链不具有乙烯基的SIS的比较例1的粘合片即使在紫外线照射后,在40℃及80℃的保持力试验中也发生了凝聚破坏,耐热性不良。

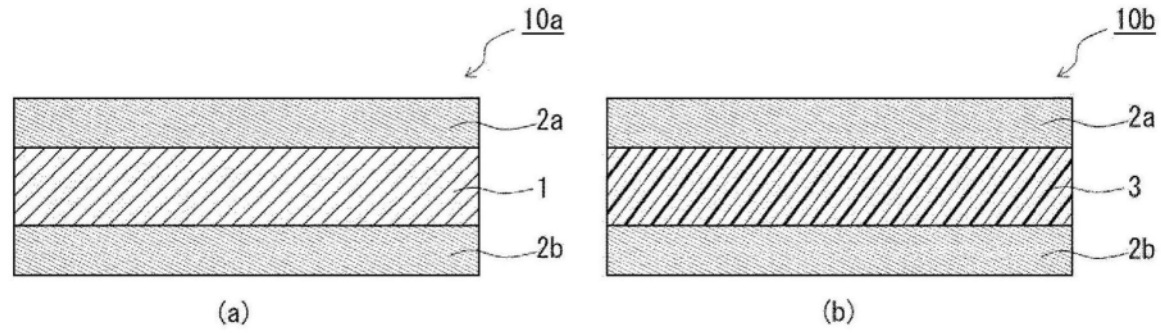

10a
2a
1
2b
(a)
10b
2a
3
2b
(b)

图1

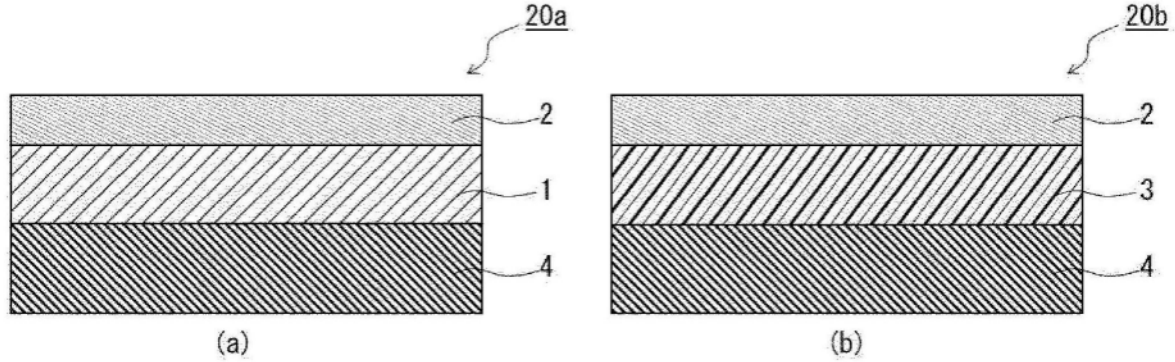

20a
2
1
4
(a)
20b
2
3
4
(b)

图2

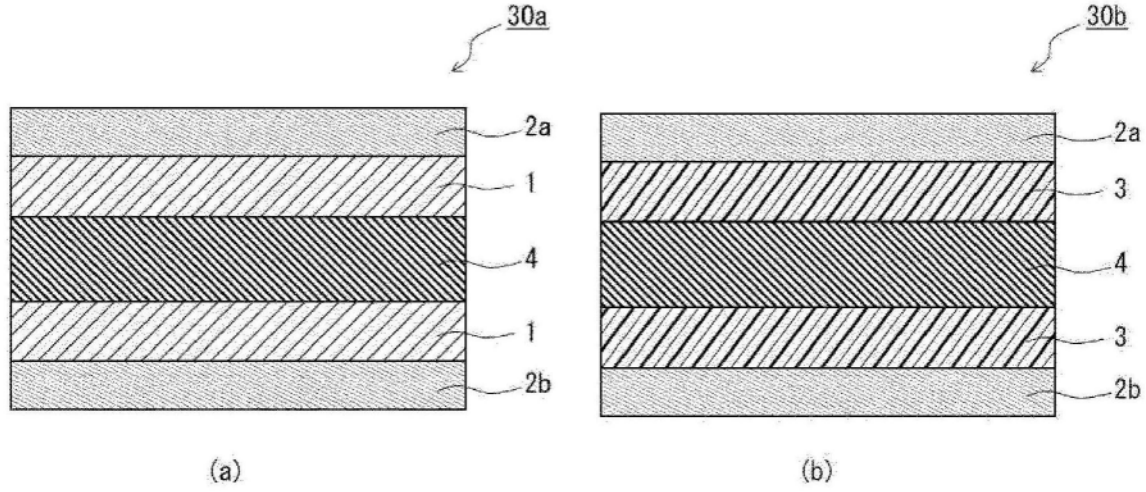

30a
2a
1
4
1
2b
(a)
30b
2a
3
4
3
2b
(b)

图3