



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114981377 B

(45) 授权公告日 2025.05.30

(21) 申请号 202180009013.3

(72) 发明人 渡边大亮 末次辉太 山上晃

(22) 申请日 2021.01.14

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114981377 A

专利代理人 龚敏 王刚

(43) 申请公布日 2022.08.30

(51) Int.CI.

C09J 11/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 11/08 (2006.01)

2020-007905 2020.01.21 JP

C09J 153/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 7/20 (2006.01)

2022.07.12

C09J 7/24 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09J 7/38 (2006.01)

PCT/JP2021/000941 2021.01.14

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 106661410 A, 2017.05.10

W02021/149567 JA 2021.07.29

JP 2017171772 A, 2017.09.28

(73) 专利权人 DIC株式会社

JP 2019085587 A, 2019.06.06

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番
58号

WO 2019167922 A1, 2019.09.06

审查员 潘科明

权利要求书2页 说明书38页

(54) 发明名称

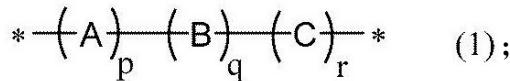
粘合带

(57) 摘要

本发明的目的在于，提供一种粘合带，其粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。本发明为一种粘合带，其具备基材层和粘合层；所述基材层的断裂应力为1～100MPa，断裂伸长率为400～3000%，所述粘合层包含增粘树脂和通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物：*-(A)_p-(B)_q-(C)_r-* (1)

上述通式(1)中，A、B和C各自独立地表示重复单元，A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元，B表示丙烯酸烷基酯单体单元，p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度；A和C可以相同，或者也可以是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。上述通式中(1)中，*为表示与其他原子的键合的键位。

1. 一种粘合带,其具备基材层和粘合层,
 所述基材层的断裂应力为1~100MPa,断裂伸长率为300~3000%,
 所述粘合层含有填料,所述填料的粒度分布D90/D10为2.5~20,
 所述粘合层包含增粘树脂和通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物:



上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,
 A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,
 B表示丙烯酸烷基酯单体单元,
 p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度,
 A和C相同,或者是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,
 上述通式中(1)中,*为表示与其他原子的键合的键位,
 所述三嵌段共聚物的重均分子量Mw为5万~30万、且数均分子量Mn为5万~30万,
 所述粘合层中,相对于粘合剂树脂整体,包含30~100质量%的所述三嵌段共聚物,
 所述填料的平均粒径为0.1~40μm,
 所述填料的含量相对于粘合剂树脂100质量%为1~300质量%。

2. 根据权利要求1所述的粘合带,其中,所述三嵌段共聚物的重均分子量Mw为10万~25万、且数均分子量Mn为10万~25万。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述增粘树脂的软化点为95℃以上。

4. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述增粘树脂的软化点的温度[℃]×所述增粘树脂的添加量为1300~13000,所述增粘树脂的添加量为将所述三嵌段共聚物设为100质量份时的所述增粘树脂的添加量。

5. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述基材层含有乙烯基芳香族嵌段共聚物。

6. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述粘合带的剥离粘接力为5N/20mm以上。

7. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述粘合带的剪切粘接力为1.0MPa以上。

8. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述粘合层相对于所述三嵌段共聚物100质量份含有10~150质量份的所述增粘树脂。

9. 根据权利要求1所述的粘合带,其中,所述填料的粒度分布D90/D10为2.5~15。

10. 根据权利要求1所述的粘合带,其中,所述粘合层中的所述填料的含量相对于粘合剂树脂100质量%为1~100质量%。

11. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述粘合层中,相对于粘合剂树脂整体,包含50~95质量%的所述三嵌段共聚物。

12. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述三嵌段共聚物的“-(A)_p-”部的聚合物嵌段的间同立构规整度表现出65%以上的rr三单元组的比例,

所述三嵌段共聚物的“-(C)_r-”部的聚合物嵌段的间同立构规整度表现出65%以上的rr三单元组的比例。

13. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,在JIS Z0237中规定的宽25mm×宽80mm的SUS304钢板上,将裁切成宽25mm×长25mm的各粘合带的一个面在室温下用重量5kg的辊以每分钟300mm的速度往复压接一次而贴合后,将其在23℃、30分钟的条件下放置,然后将试

验片的反面在室温下用重量5kg的辊以每分钟300mm的速度往复压接一次而贴合于JIS Z0237中规定的宽25mm×宽80mm的SUS304钢板,接着,在40℃气氛下放置30分钟后,在试验片的把手部分安装5kg的重物并使其下垂之后,在23℃、50%RH下直至落下为止的时间为120分钟以上。

粘合带

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合(日语:粘着)带。

背景技术

[0002] 粘合带的作业性优异,且粘接可靠性高。因此,粘合带作为接合手段被广泛用于对构成薄型电视、家电制品、办公自动化设备等比较大型的电子设备的部件进行固定、或对构成便携式电子终端、照相机、个人电脑等比较小型的电子设备的部件进行固定的情形。更详细而言,在办公自动化设备、IT·家电制品、汽车等各产业领域中,不仅用于构成大型电子设备的金属板之间的固定或外装部件与壳体的固定、将外装部件或电池等刚性部件固定到小型电子设备等部件固定用途、以及该部件的临时固定用途,还用于显示产品信息的标签用途等。

[0003] 近年来,从地球环境保护的观点出发,以节约资源等为目的,在上述各产业领域中,通过将使用后的制品分解,将该制品中使用的能够再利用或再使用的部件进行再利用或再使用的趋势增加。此时,在使用粘合带的情况下,需要将贴附于部件的粘合带剥离,但粘合带通常粘接力大,并且贴附于制品中的多个部位,因此将它们剥离的作业需要相当大量的劳动。因此,需要在再利用或再使用时能够比较容易地剥离和除去的粘合带。

[0004] 作为涉及能够容易地剥离及除去的粘合带的技术,例如可举出专利文献1。该专利文献1中公开了一种粘合带,其具备粘接部和把手部,能够从贴合于所述粘接部的两面的被粘物上,夹持把手部并沿与粘接面大致平行的方向拉伸该粘合带从而将其剥离。然而,在小型的电子设备中,由于该电子设备中的构件间的空间狭窄,因此存在难以将贴附于所述空间的粘合带沿与粘接面平行的方向伸长剥离的问题。作为解决该问题的技术,在专利文献2中公开了一种能够通过相对于粘接面向30°方向伸长而再次取下的粘合带。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-124289号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2016-26255号公报

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题

[0010] 所述专利文献1中,将粘接带在40℃的烘箱中熟化30分钟后,对悬挂1kg的重物的“粘接带的保持力”进行评价。另外,在所述专利文献2中,对能够不破坏且不残留粘接剂残留物地拉伸并取下粘接剂物品进行了研究。但是,在所述专利文献1和2的技术中,对于在施加了更高载荷的状态下维持粘接力的“高载荷保持力”没有进行研究。另外,将粘接带或粘接剂物品等贴附于被粘物后经过一定期间时,与被粘物的密合度进一步提高,由此产生从该被粘物的再剥离性变得困难的问题。然而,对于这样的“经时再剥离性”,在所述专利文献1和2的技术中也完全没有进行研究。此外,所制造的粘接带或粘接剂物品等粘合带在开始

使用之前的期间可被保存在各种环境下。此时,根据保存环境(例如高温多湿下),有时存在在开始使用之前的期间粘合带的粘接力降低的问题,还需要在开始使用粘合带之前的期间能够维持最初的性能的“粘接力的保存稳定性”。

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供一种粘合带(例如压敏胶带),其粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。

[0012] 解决技术问题的手段

[0013] 本发明人鉴于上述技术问题进行了深入研究,结果发现,通过使用包含具有特定的化学结构的三嵌段共聚物的粘合层(例如压敏粘接性层)和具有特定的拉伸强度和伸长率的基材层,解决了上述技术问题,从而完成了本发明。

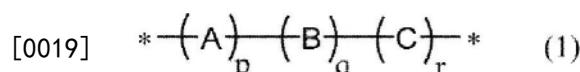
[0014] 即,本发明如下。

[0015] [1]本发明为一种粘合带,其具备基材层和粘合层,

[0016] 所述基材层的断裂应力为1~100MPa,断裂伸长率为300~3000%,

[0017] 所述粘合层包含增粘树脂(日语:粘着付与樹脂)和通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物:

[0018] [化1]



[0020] (上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,B表示丙烯酸烷基酯单体单元,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度;A和C可以相同,或者也可以是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。上述通式中(1)中,*为表示与其他原子的键的键位。)

[0021] [2]在本发明中,优选所述三嵌段共聚物的重均分子量Mw为5万~30万、且数均分子量Mn为5万~30万。

[0022] [3]在本发明中,优选所述增粘树脂的软化点为95°C以上。

[0023] [4]在本发明中,优选所述增粘树脂的软化点的温度[°C]×所述增粘树脂的添加量(将所述三嵌段共聚物设为100质量份时的所述增粘树脂的添加量)为1300~13000。

[0024] [5]在本发明中,优选所述基材层含有乙烯基芳香族嵌段共聚物。

[0025] [6]在本发明中,优选剥离粘接力为5N/20mm以上。

[0026] [7]在本发明中,优选剪切粘接力为1.0MPa以上。

[0027] [8]在本发明中,优选所述粘合层中相对于所述三嵌段共聚物100质量份含有10~150质量份的所述增粘树脂。

[0028] [9]在本发明中,优选所述粘合层含有填料。

[0029] 发明的效果

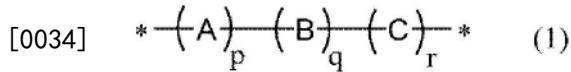
[0030] 本发明提供的粘合带所具有的粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的实施方式(以下,称为“本实施方式”。)进行详细说明,但本发明并不限定于本实施方式。

[0032] 本实施方式的粘合带为具备基材层和粘合层的粘合带。另外,所述基材层的断裂应力为1~100MPa。并且,所述基材层的断裂伸长率为300~3000%。此外,所述粘合层包含增粘树脂(例如可赋予压敏粘接性的树脂)和通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物,

[0033] [化2]



[0035] (上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,B表示丙烯酸烷基酯单体单元,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度;A和C可以相同,或也可以为具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。上述通式中(1)中,*为表示与其他原子的键的键位。)。

[0036] 本实施方式的粘合带通过具有这样的构成,能够确保粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。

[0037] 具体而言,本实施方式的粘合带的基材层通过1~100MPa的断裂应力、300~3000%的断裂伸长率,使操作者在从被粘物剥离粘合带的初期阶段(粘合带的伸长初期)能够以较轻的力进行拉伸;另外,即使操作者通过剥离操作而以较快的速度进行拉伸,也能够在不破裂的情况下从被粘物剥离粘合带(能够得到再剥离性)。

[0038] 此外,由于本实施方式的粘合带的粘合层必须包含增粘树脂和所述通式(1)所示的三嵌段共聚物,因此弹性模量非常高,而基于这样的理由,能够确保粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。

[0039] 需要说明的是,本发明的粘合带在基材层的至少一面具备与该基材层抵接的粘合层。另外,本发明的粘合带可以根据需要在基材层的两面分别具备与该基材层抵接的2个粘合层,在此情况下,2个粘合层可以彼此相同,或也可以彼此不同。需要说明的是,本发明的粘合带不仅是在基材层的单面或双面设置粘合层并卷成卷状的粘合带的总称,还包括在基材的单面或双面设置有粘合剂层的板状的、且贴合有剥离衬层的粘合带。

[0040] 以下,对构成本发明的粘合带的基材层和粘合层进行详细说明。

[0041] 本实施方式中,粘合带具备至少1种粘合层和与该粘合层抵接的基材层。并且,该基材层的断裂应力为1~100MPa,断裂伸长率为400~3000%。

[0042] 本实施方式中,基材层只要具备上述特性就没有特别限制,可以从可用于粘合带的公知的材料中适当选择,优选包含以下的基材用材料,也可以根据需要进一步包含其他成分。

[0043] 基材层可以为单层结构,也可以为2层、3层、或其以上的多层结构。本实施方式中,基材层的断裂应力为1~100MPa,优选为10~90MPa,更优选为15~90MPa,进一步优选为30~90MPa,更进一步优选为50~90MPa。通过使断裂应力为1MPa以上,在将粘合带从被粘物剥离时,即使操作者进行拉伸,也能够将粘合带从被粘物剥离而不会破裂。另外,通过使断裂应力为100MPa以下,能够避免操作者拉伸粘合带时的应力变得过大。

[0044] 基材层的断裂应力是指:将基材层冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的应力值。

[0045] 另外,该断裂应力可以通过选择适当的材料、并在基材层的制造工序中施加拉伸等方法来进行调整。

[0046] 本实施方式中,基材层的断裂伸长率为300~3000%,优选为500~2500%,更优选为530~1700%,进一步优选为560~1300%,更进一步优选为600~1200%。通过使断裂伸长率为400%以上,即使在粘合带牢固地粘接于被粘物的情况下,剥离该粘合带时的应力也不会变得过大。另外,通过使断裂伸长率为3000%以下,在剥离粘合带时,拉伸距离不会变得过长,能够在小空间内进行作业。

[0047] 基材层的断裂伸长率是指:将基材层冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的拉伸伸长率。

[0048] 另外,该断裂伸长率可以通过选择适当的材料、并在基材层的制造工序中施加拉伸等方法来进行调整。

[0049] 本实施方式中,基材层的50%模量优选为0.1~5MPa,更优选为0.5~4.5MPa,进一步优选为1~4MPa。通过使50%模量为0.1MPa以上,在对粘合带、被粘物施加载荷时,能够抑制伴随偏移等形状变形而出现的不良情况。另外,通过使50%模量为5MPa以下,在从被粘物剥离粘合带的初始阶段,操作者能够以比较轻的力进行拉伸。

[0050] 基材层的50%模量是指:将基材层冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,伸长率为50%时测定的应力值。

[0051] 另外,该50%模量可以通过选择适当材料、并且在基材层的制造工序中施加拉伸等方法来调整。

[0052] 本实施方式中,基材层的橡胶硬度优选为25~90A,更优选为30~85A,进一步优选为35~80A。通过使橡胶硬度为25A以上,能够防止在拉伸剥离粘合带时该粘合带发生破裂。另外,通过使橡胶硬度为90A以下,能够使基材层变软,例如在使贴附有粘合带的被粘物落下时,粘合带容易吸收冲击,能够保护被粘物免受冲击(能够提高粘合带的耐冲击性)。

[0053] 基材层的橡胶硬度为肖氏A硬度,是指使用硬度计(弹簧式橡胶硬度计)(型号:GS-719G,株式会社TECLOCK制),按照JIS K 6253测定的值。

[0054] 另外,该橡胶硬度可以通过选择适当材料等方法来调整,例如改变树脂的分子量、或者在包含苯乙烯单体单元的情况下改变该单体单元等。

[0055] 基材层的平均厚度为10~500μm,优选为30~250μm,更优选为50~200μm。通过使厚度为10μm以上,能够确保粘合带的强度;另外,通过使厚度为500μm以下,能够避免厚度过厚而难以拉伸粘合带。

[0056] 需要说明的是,在本说明书中,“基材层的厚度”是指使用TH-104纸·膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制)测定基材层中的任意5点的厚度,将这些测定值的平均得到的平均值。

[0057] 作为粘合层与基材层的厚度的比率,没有特别限制,可以根据目的适当选择,由[粘合层的厚度/基材层的厚度]表示的粘合层的厚度相对于基材层的厚度的比率优选为1/6~6/1,更优选为1/3~3/1,进一步优选为1/2~2/1。如果粘合层的厚度相对于基材层的厚度的比率在优选的范围内,则能够得到粘合带的优异的粘接性和再剥离性(剥离容易性)。

另一方面,如果所述比率大于6/1,则有可能在粘合带的再剥离性工序中仅粘合层残留于被粘物。另外,如果所述比率小于1/6,则在被粘物的表面为凹凸形状等的情况下,有粘合层无法追随表面从而使粘接强度降低的可能。

[0058] 作为基材层的材料,只要能够得到具有上述特定物性的基材层就没有特别限定,优选具有乙烯基芳香族嵌段共聚物。作为基材层的材料,如果乙烯基芳香族嵌段共聚物为主成分(在基材层的全部材料中的含量超过50质量%的成分),则与粘合层中所含的三嵌段共聚物的相容性提高,粘合层与基材层的密合力进一步提高。具体而言,相对于基材层的总量,乙烯基芳香族嵌段共聚物优选含有5~50质量%,优选含有5~40质量%,优选含有10~30质量%。

[0059] 作为所述基材层的材料,可举出例如苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物等苯乙烯系树脂;酯系聚氨酯、醚系聚氨酯等聚氨酯树脂;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;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树脂;聚苯乙烯;聚碳酸酯;聚甲基戊烯;聚砜;聚醚醚酮;聚醚砜;聚醚酰亚胺;聚酰亚胺膜;氟树脂;尼龙;丙烯酸系树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上;优选并用2种以上。

[0060] 其中,苯乙烯系树脂或聚氨酯树脂容易得到合适的断裂应力、断裂伸长率,因此是优选的,更优选苯乙烯系树脂,特别优选将苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物组合使用。

[0061] 作为所述乙烯基芳香族嵌段共聚物,可举出苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物及其氢化型等,特别优选苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化型。

[0062] 所述苯乙烯系树脂是显示热塑性的树脂,因此挤出成形、注射成形等的成形性优异,容易成形为基材层。另外,苯乙烯系树脂在通常被称为热塑性树脂的树脂组中容易得到特别优异的断裂伸长率,可以适合用作粘合片的基材。

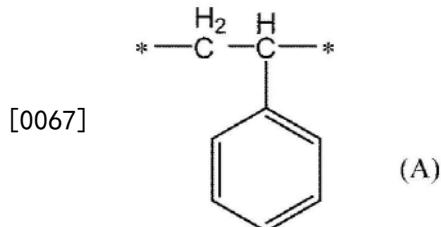
[0063] 因此,在基材层的材料中,作为苯乙烯系树脂相对于全部树脂成分所占的比例(质量%),优选为50~100质量%,更优选为60~100质量%,进一步优选为65~100质量%,特别优选为70~100质量%。通过使苯乙烯系树脂的比例为所述优选范围内,能够得到断裂伸长率、断裂应力优异的基材层。

[0064] 所述苯乙烯系树脂例如可以使用线状结构、分支结构或多分支结构的单一结构的苯乙烯系树脂,也可以混合使用不同结构的苯乙烯系树脂。线状结构丰富的苯乙烯系树脂能够对基材层赋予优异的断裂伸长率。另一方面,为分支结构、多分支结构且在分子末端配置有苯乙烯嵌段的苯乙烯系树脂能够采取伪交联结构,能够赋予优异的内聚力。因此,苯乙烯系树脂优选根据所需的机械特性而混合使用。

[0065] 作为所述苯乙烯系树脂,相对于该苯乙烯系树脂的总质量,优选使用以5~50质量%的范围含有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,更优选使用以5~40质量%的范围含有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,进一步优选使用以10~30质量%的范围含有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,特别优选使用以15

~25质量%的范围含有下述化学式(A)所示的结构单元的苯乙烯系树脂。通过使下述化学式(A)所示的结构单元相对于苯乙烯系树脂的总质量的比例为所述优选的范围内,容易得到在合适的范围内的断裂伸长率、断裂应力。需要说明的是,下述化学式(A)中的*是表示与其他原子的键合的键位,在后述的化学式(B)和化学式(1)~(3)中也是如此。

[0066] [化3]



[0068] 作为所述苯乙烯系树脂,在组合使用苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的情况下,相对于苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的合计质量,苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量优选为0~80质量%,更优选为0~70质量%的范围,进一步优选为0~50质量%,特别优选为0~30质量%。如果苯乙烯-异戊二烯共聚物的含量在所述优选的范围内,则能够在维持优异的断裂伸长率、断裂应力的同时兼顾热耐久性。

[0069] 另外,作为苯乙烯-异戊二烯共聚物,优选使用利用凝胶渗透色谱法(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为1万~80万的范围的苯乙烯-异戊二烯共聚物,更优选使用3万~50万的范围的苯乙烯-异戊二烯共聚物,进一步优选使用5万~30万的范围的苯乙烯-异戊二烯共聚物。通过使苯乙烯-异戊二烯共聚物的重均分子量在所述优选的范围内,从而能够确保加热流动性、溶剂稀释时的相溶性,因此制造工序中的作业性良好,并且能够得到具有热耐久性的基材层,因此是优选的。

[0070] 在此,基于GPC法的苯乙烯-异戊二烯共聚物的重均分子量的测定是使用GPC装置(SC-8020,东曹株式会社制)测定的标准聚苯乙烯换算值,测定条件如下所述。

[0071] -测定条件-

- [0072] • 样品浓度:0.5质量% (四氢呋喃溶液)
- [0073] • 样品注入量:100μL
- [0074] • 洗脱液:四氢呋喃
- [0075] • 流速:1.0mL/分钟
- [0076] • 测定温度:40°C
- [0077] • 主柱:TSKgel (注册商标) GMHHR-H (20) 2根
- [0078] • 保护柱:TSKgel HXL-H
- [0079] • 检测器:差示折射计
- [0080] • 标准聚苯乙烯分子量:1万~2000万(东曹株式会社制)

[0081] 作为苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、以及苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,可以通过阴离子活性聚合法得到嵌段共聚物,根据需要添加偶联剂使其反应而得到。

[0082] 具体而言,作为苯乙烯-异戊二烯共聚物的制造方法,没有特别限制,可以从以往

公知的制造方法中适当选择,例如可举出通过阴离子活性聚合法将苯乙烯嵌段和异戊二烯嵌段依次聚合的方法等。

[0083] 作为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的制造方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出利用阴离子活性聚合法将苯乙烯嵌段和异戊二烯嵌段依次聚合的方法、制造具有活聚合性的活性末端的嵌段共聚物之后与偶联剂反应进行偶联来制造嵌段共聚物的方法等。

[0084] 作为苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出将通过所述方法制造的苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物混合的方法等。

[0085] 另外,作为苯乙烯-异戊二烯共聚物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的混合物的制造方法,也可以在一个聚合工序中同时作为混合物来制造。

[0086] 作为更具体的一个方式,通过阴离子活性聚合法,首先,在聚合溶剂中,使用阴离子聚合引发剂将苯乙烯单体聚合,形成具有活聚合性的活性末端的聚苯乙烯嵌段。第二,从聚苯乙烯嵌段的活聚合性的活性末端开始聚合异戊二烯,得到具有活聚合性的活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物。第三,使具有活聚合性的活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物的一部分与偶联剂反应,形成经偶联的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。第四,对于具有活聚合性的活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物的剩余部分,使用聚合终止剂,使其活聚合性的活性末端失活,形成苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物。另外,该苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物可以作为所述乙烯基芳香族嵌段共聚物使用。

[0087] 作为所述聚氨酯树脂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选具有45℃以上的软化点的聚氨酯树脂,更优选具有55℃以上的软化点的聚氨酯树脂。另外,作为软化点的上限,优选为110℃以下。本说明书的“软化点”是指按照JIS K 2207(环球法)测定的值(以下,软化点为同样的测定法)。

[0088] 作为所述聚氨酯树脂,可以优选使用多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应产物。

[0089] 作为多元醇(b1-1),没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、丙烯酸系多元醇等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,作为多元醇(b1-1),聚酯多元醇、聚醚多元醇能够得到基材层的机械特性,因此是优选的。在基材层中,在需要耐热性的情况下优选使用聚酯多元醇,在需要耐水性、耐生物降解性的情况下优选使用聚醚多元醇。

[0090] 作为所述聚酯多元醇,例如可举出使低分子量的多元醇与多元羧酸进行酯化反应而得到的聚酯、使 ϵ -己内酯等环状酯化合物进行开环聚合反应而得到的聚酯、它们的共聚聚酯等。

[0091] 作为所述聚酯多元醇的制造中能够使用的低分子量的多元醇,例如可以使用重均分子量大致为60~280左右的乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,3-丁二醇等脂肪族亚烷基二醇、环己烷二甲醇等。

[0092] 作为所述多元羧酸,例如可举出琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸;以及它们的酸酐或酯化物等。

[0093] 作为所述聚醚多元醇,例如可举出:将具有2个以上活性氢原子的化合物中的1种或2种以上作为引发剂,使烯化氧加成聚合而得到的聚醚多元醇等。

[0094] 作为所述聚碳酸酯多元醇,例如可以使用使碳酸酯和/或光气与后述的低分子量的多元醇反应而得到的聚碳酸酯多元醇。

[0095] 作为所述碳酸酯,例如可举出碳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、环状碳酸酯、碳酸二苯酯等。

[0096] 作为能够用于制造所述聚碳酸酯多元醇的、可与碳酸酯和/或光气反应的低分子量的多元醇,例如可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯酚等。

[0097] 作为多异氰酸酯(b1-2),没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可以使用脂环式多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯等,可举出脂环式多异氰酸酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0098] 作为所述脂环式多异氰酸酯,例如可举出异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲基环己烷二异氰酸酯、2,6-甲基环己烷二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯、双(2-异氰酸根合乙基)-4-亚环己基-1,2-二羧酸酯、2,5-降冰片烷二异氰酸酯、2,6-降冰片烷二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、双环庚烷三异氰酸酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0099] 作为使多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)反应而制造聚氨酯树脂(b1)的方法,没有特别限制,可以从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出以下的方法等:通过在常压或减压条件下对投入至反应容器中的多元醇(b1-1)进行加热而除去水分后,一次性或分批供给多异氰酸酯(b1-2)而使其反应。

[0100] 多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应优选在多异氰酸酯(b1-2)所具有的异氰酸酯基(NCO)与多元醇(b1-1)所具有的羟基(OH)的当量比(NCO/OH当量比)为1.0~20.0的范围内进行,更优选在1.1~13.0的范围内进行,进一步优选在1.2~5.0的范围内进行,特别优选在1.5~3.0的范围内进行。

[0101] 作为多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)的反应条件,没有特别限制,可以考虑安全、品质、成本等各条件而适当选择;作为反应温度,优选70~120℃,作为反应时间,优选30分钟~5小时。

[0102] 在使多元醇(b1-1)与多异氰酸酯(b1-2)反应时,根据需要,作为催化剂,例如可以使用叔胺催化剂、有机金属系催化剂等。

[0103] 另外,所述反应可以在无溶剂的环境下进行,也可以在有机溶剂的存在下进行。

[0104] 作为有机溶剂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮、环己酮等酮系溶剂;甲基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯等醚酯系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺系溶剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0105] 有机溶剂可以在聚氨酯树脂(b1)的制造过程中或制造聚氨酯(b1)后通过减压加热、常压干燥等适当的方法除去。

[0106] 作为基材层中的其他成分,没有特别限制,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择,例如可举出增粘树脂;基材层的材料以外的聚合物成分;交联剂、抗老化剂、紫外线吸收剂、填充剂、阻聚剂、表面调整剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、流平剂、有机颜料、无机颜料、颜料分散剂、二氧化硅珠、有机珠等添加剂;氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、五氧化锑等无机系填充剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0107] 作为基材层中的其他成分的含量,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择。

[0108] 增粘树脂可以出于提高粘合带的粘合层与基材层的密合性、提高耐热性的目的来使用。

[0109] 作为增粘树脂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选软化点为80℃以上的增粘树脂,更优选为90℃以上的增粘树脂,进一步优选为100℃以上的增粘树脂,特别优选为110℃以上的增粘树脂。

[0110] 作为增粘树脂,例如可以使用后述的“橡胶系粘合剂树脂”的项目中记载的增粘树脂等,优选的方式等也相同。

[0111] 作为抗老化剂,没有特别限制,可以从公知的抗老化剂中根据目的适当选择,例如可举出酚系抗老化剂、磷系抗老化剂(有时也称为“加工稳定剂”)、胺系抗老化剂、咪唑系抗老化剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,优选酚系抗老化剂、磷系抗老化剂,当将它们组合使用时,能够有效地提高基材用材料的耐热稳定性,其结果,能够得到维持良好的初始粘接性、并且具备更进一步优异的热耐久性的粘合带,因此是优选的。需要说明的是,磷系抗老化剂有时在高温环境下会经时地稍微变色(黄变),因此,其使用量优选考虑初始粘接性、热耐久性和防止变色之间的平衡性而适当设定。

[0112] 作为酚系抗老化剂,通常可以使用具有空间位阻性基团的酚系化合物,单酚型、双酚型、多酚型是代表性的。作为具体例,可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、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)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、四-[丙酸亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)酯]甲烷、丙酸正十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0113] 作为酚系抗老化剂的使用量,没有特别限制,可以根据目的适当选择,相对于基材用材料100质量份,优选以0.1质量份~5质量份的范围使用,以0.5质量份~3质量份的范围使用时,能够有效地提高基材用材料的耐热稳定性,其结果,能够得到维持良好的初始粘接性、并且具备更进一步优异的热耐久性的粘合带。

[0114] 本发明中的粘合层必须含有包含后述的通式(1)所示的三共聚物作为主成分的粘合剂树脂、以及增粘树脂,根据需要也可以包含填料。另外,本发明中的粘合层由粘合剂组合物形成,该粘合剂组合物含有包含后述的通式(1)所示的三共聚物作为主成分的粘合剂树脂、增粘树脂、以及根据需要添加的填料和/或其他成分。

[0115] 粘合层的25%伸长应力没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为0.04MPa~

0.4MPa,更优选为0.05MPa~0.1MPa。如果粘合层的25%伸长应力在优选的范围内,则能够得到适合作为粘合带的粘接强度,即使在伸长剥离时也能够比较容易地拉动剥离。另一方面,如果粘合层的25%伸长应力小于0.04MPa,则在一边将硬质的被粘物彼此固定一边产生在粘合带的剪切方向上的载荷的情况下,粘合带有时会剥离,如果超过0.4MPa,则在拉动剥离粘合带时,为了使该粘合带伸长所需的力有时会变得过大。

[0116] 本实施方式中,粘合层的储能模量G' (23℃) 优选为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^7$ Pa,更优选为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ Pa,进一步优选为 $1.5 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$ Pa,更进一步优选为 $2.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$ Pa。如果粘合层的储能模量G' (23℃) 为上述范围,则能够实现高度兼顾初始粘接性、高载荷保持力和经时再剥离性的效果。另外,通过使粘合层的断裂点应力在所述范围内,能够容易地追随被粘物的变形等,容易得到优异的粘接强度,还能够确保基材层的尺寸稳定性,因此能够得到适宜的贴附作业性。

[0117] 粘合层的25%伸长应力是指:将粘合层冲裁成标距长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以300mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,伸长25%时测定的应力值。

[0118] 粘合层的断裂应力没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为0.6~5.0MPa,更优选为1.0~4.0MPa。如果粘合层的断裂应力为所述优选的范围内,则在将粘合带拉伸而剥离时也能够抑制该粘合带破裂,用于使该粘合带伸长的载荷不会变得过大,因此通过拉伸剥离进行的再剥离性作业变得容易。另一方面,如果粘合层的断裂应力低于0.6MPa,则有时在拉伸并剥离粘合带时会发生由该粘合层的内聚破坏导致的残胶;如果超过5.0MPa,则有时无法得到充分的粘合性。需要说明的是,将粘合带拉伸而使其变形时所需的力也依赖于该粘合带的厚度,例如,在想要将粘合带的厚度厚且断裂应力高的粘合带拉伸而剥离的情况下,有时也无法充分地拉伸从而无法剥离。

[0119] 粘合层的断裂应力是指:将粘合层冲裁成标距长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以300mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的应力值。

[0120] 粘合层的断裂伸长率没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为450~1300%,更优选为500~1200%,进一步优选为600~1100%。通过使粘合层的断裂伸长率在上述优选的范围内,能够兼顾适当的粘接性和再剥离性(剥离容易性)。

[0121] 粘合层的断裂伸长率是指将粘合层冲裁成标距长度20mm、宽度10mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以300mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的拉伸伸长率。

[0122] 作为粘合层的平均厚度,没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为1~200μm,更优选为10~150μm,进一步优选为30~120μm,特别优选为40μm~100μm。“粘合层的平均厚度”是指粘合带的一个面的粘合层的厚度。在粘合带的两面具有粘合层的情况下,一个面的粘合层的平均厚度与另一个面的粘合层的平均厚度可以相同,也可以不同,优选为相同的厚度。

[0123] 需要说明的是,本说明书中,粘合层的平均厚度可以通过以下方法进行测定。即,将粘合带在液氮中浸渍1分钟后,使用镊子在液氮中以粘合带的宽度方向为折痕进行弯折并切割,制作用于观察该粘合带的厚度方向的割断面的切片。将所述切片在干燥器内恢复

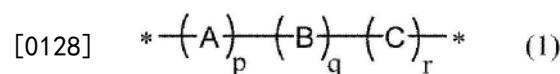
至常温后,以电子束相对于所述割断面垂直地入射的方式固定于试样台,使用电子显微镜,进行所述割断面的观察。基于电子显微镜的放大倍数,测定10处所述粘合带中的粘合层的厚度,将其算术平均值作为粘合层的厚度。需要说明的是,粘合层的厚度是从一侧的表面至另一侧的表面沿着层叠方向测得的长度。

[0124] 作为本发明中的粘合层中使用的粘合剂树脂的主成分,优选包含下述通式(1)所示的三嵌段共聚物。本说明书中的“粘合剂树脂的主成分”是指该粘合剂树脂中所含的树脂成分的主成分(典型地为含有超过50质量%的成分)。另外,相对于本发明中的粘合层中使用的粘合剂树脂整体,优选下述通式(1)所示的三嵌段共聚物占30~100质量%,更优选所述通式(1)所示的三嵌段共聚物占50~95质量%。

[0125] 本发明的粘合层中,如果三嵌段共聚物的含量为30~100质量%,则容易兼顾高载荷保持力和粘接力。

[0126] 作为本发明的粘合剂树脂,包含通式(1)所示的具有重复单元的三嵌段共聚物:

[0127] [化4]

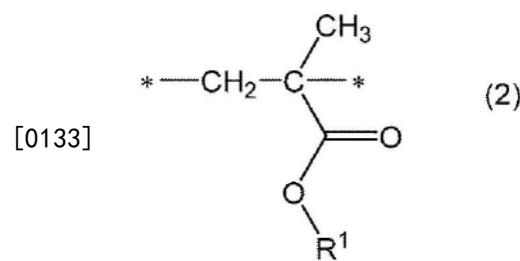


[0129] (上述通式(1)中,A、B和C各自独立地表示重复单元,A和C各自独立地表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,B表示丙烯酸烷基酯单体单元,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度,A与C可以相同、或可以为具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。上述通式中(1)中,*为表示与其他原子的键合的键位。)

[0130] 包含三嵌段共聚物的粘合层能够确保较高的弹性模量,因此容易确保高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性优异的粘接力。特别是在拉伸粘合带时,在粘合层中包含填料的情况下,与粘合层中不存在填料的形态相比,能够长时间维持粘合层中的填料露出表面的状态,因此与填料的效果相辅相成地发挥协同效果。

[0131] 上述通式(1)中,A和C表示与B不同的重复单元,表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元。另外,A和C各自独立,可以是彼此相同的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,或者也可以是具有不同化学结构的甲基丙烯酸烷基酯单体单元。本说明书中的“甲基丙烯酸烷基酯单体单元”是指将甲基丙烯酸烷基酯单体(共)聚合或接枝聚合时的来自甲基丙烯酸烷基酯单体的结构单元、即来自甲基丙烯酸酯单体的重复单元。本发明中的甲基丙烯酸烷基酯单体单元优选由以下的通式(2)表示:

[0132] [化5]



[0134] (上述通式(2)中,R¹表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基R²取代,该取代基R²表示卤素原子、氨基、氰基。)

[0135] 上述通式(2)中,从再剥离性及高载荷保持力的观点考虑,R¹优选为碳原子数1~

12的烷基,更优选为碳原子数1~4的烷基,进一步优选为碳原子数1~2的烷基。

[0136] 所述通式(2)中,碳原子数1~12的烷基可以为直链状、支链状、或环状;从粘接力的观点出发,优选为直链状或支链状,更优选为直链状。

[0137] 所述通式(2)中,作为碳原子数1~12的烷基,例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等直链状或支链状的烷基;以及环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、二环戊基和金刚烷基的环状烷基。其中,从再剥离性和高载荷保持力的观点出发,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基,更优选甲基、乙基、丙基。

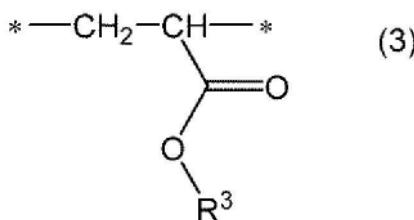
[0138] 上述通式(2)中,作为碳原子数1~4的烷基,例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基;以及环丁基等环状的烷基。作为所述碳原子数1~4的烷基,从再剥离性和高载荷保持力的观点出发,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,更优选甲基。

[0139] 因此,上述通式(2)中优选的R¹为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或环丁基中的任一烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被以下基团取代:卤素原子、氨基、氰基、直链状或支链状的烷基(甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、壬基、癸基、或十一烷基、十二烷基)、或环状的烷基(环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、二环戊基、或金刚烷基)。

[0140] 本实施方式中,例如,作为甲基丙烯酸烷基酯单体,没有特别限定,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、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、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸2-己基癸酯等。其中,从高载荷保持力和解体性的观点出发,优选甲基丙烯酸甲酯。

[0141] 所述通式(1)中,B表示与A和C不同的重复单元,表示丙烯酸烷基酯单体单元。本说明书中的“丙烯酸烷基酯单体单元”是指将丙烯酸烷基酯单体(共)聚合或接枝聚合时的来自丙烯酸烷基酯单体的结构单元、即来自丙烯酸酯单体的重复单元。本发明中的丙烯酸烷基酯单体单元优选由以下的通式(3)表示:

[0142] [化6]



[0144] (上述通式(3)中,R³表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上氢原子可以被取代基R⁴取代,该取代基R⁴表示卤素原子、氨基、或氰基。)。

[0145] 上述通式(3)中,从粘接性的观点考虑,R³更优选为碳原子数1~12的烷基,进一步优选为碳原子数4~8的烷基。

[0146] 上述通式(3)中,碳原子数1~12的烷基可以为直链状、支链状或环状;从粘接性的观点出发,优选为直链状或支链状。另外,碳原子数1~12的烷基的例示与上述通式(2)中碳

原子数1~12的烷基的例示是同样的。

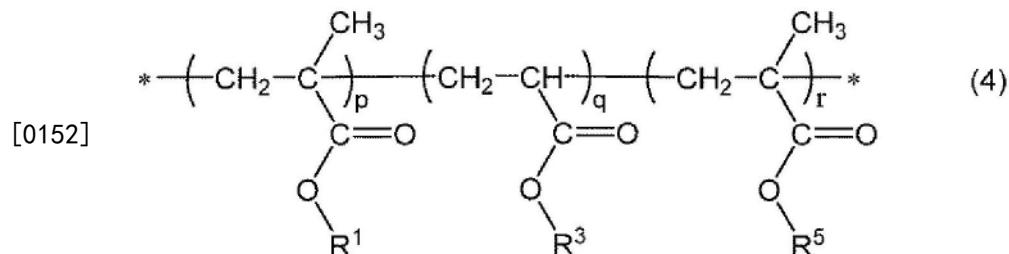
[0147] 因此,上述通式(3)中优选的R³为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基等直链状或支链状的烷基,或为环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、二环戊基或金刚烷基等环状的烷基;这些烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被卤素原子、氨基或氰基取代。

[0148] 本实施方式中,作为丙烯酸烷基酯单体,例如可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯等。其中,从兼顾粘接力和再剥离性的观点出发,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和它们的共聚物。

[0149] 上述通式(1)中,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度。p、q和r各自的值与分子量等有关。p/(p+q+r)优选为0.02~0.40,更优选为0.05~0.37。q/(p+q+r)优选为0.20~0.95,更优选为0.25~0.90。r/(p+q+r)优选为0.02~0.40,更优选为0.05~0.37。

[0150] 本实施方式中,三嵌段共聚物优选具有以下的通式(4)所示的重复单元:

[0151] [化7]



[0153] (上述通式(4)中,R¹和R⁵各自独立地表示碳原子数1~12的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基R²取代,该取代基R²表示卤素原子、氨基或氰基,R³表示碳原子数1~20的烷基,该烷基中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基R⁴取代,该取代基R⁴表示卤素原子、氨基、氰基、或碳原子数1~20的烷基,p、q和r各自独立地表示各单体单元的聚合度。)。

[0154] 上述通式(4)中,R¹可以适用与上述通式(2)中的R¹同样的形态。上述通式(4)中,R³可以适用与上述通式(3)中的R³同样的形态。上述通式(4)中,R⁵可以适用与上述通式(2)中的R¹同样的形态。另外,上述通式(4)中,p、q和r可以适用与上述通式(1)中的p、q和r同样的形态。此外,上述通式(4)中,R¹和R⁵可以相同,或者也可以不同。

[0155] 本实施方式中,在三嵌段共聚物由上述通式(4)表示的情况下,R¹优选选自甲基、乙基、丙基,异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基、以及环丁基,R³优选选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、壬基、癸基和十一烷基,R⁵优选选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基、以及环丁基,优选p/(p+q+r)为0.02~0.40,q/(p+q+r)为0.20~0.95,r/(p+q+r)为0.02~0.40。

[0156] 本发明中的三嵌段共聚物优选通式(1)中的A与C相同。具体而言,在三嵌段共聚物具有上述通式(4)所示的重复单元的情况下,优选R¹与R⁵为相同的基团,p/(p+q+r)为0.02~0.40,q/(p+q+r)为0.20~0.95,r/(p+q+r)为0.02~0.40。

[0157] 在具有上述通式(1)所示的重复单元的三嵌段共聚物中,在A与C相同(A-B-A型三嵌段共聚物)的情况下,能够确保更高的弹性模量,因此,更容易确保粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。

[0158] 本实施方式中,优选三嵌段共聚物的重均分子量M_w为5万~30万、且数均分子量M_n为5万~30万。更优选三嵌段共聚物的重均分子量M_w为10万~25万、且数均分子量M_n为10万~25万,进一步优选三嵌段共聚物的重均分子量M_w为13万~23万、且数均分子量M_n为13万~23万。

[0159] 如果三嵌段共聚物的重均分子量M_w为上述范围,则从兼顾粘接性、再剥离性和高载荷保持力的观点出发是优选的;如果三嵌段共聚物的数均分子量M_n为上述范围,则从兼顾粘接性、再剥离性和高载荷保持力的观点出发是优选的。

[0160] 在此,基于GPC法的三嵌段聚合物的重均分子量M_w和数均分子量M_n的测定是使用GPC装置(HLC-8329GPC,东曹株式会社制)测定的标准聚苯乙烯换算值,测定条件如下所示。

[0161] [测定条件]

[0162] • 样品浓度:0.5质量% (四氢呋喃(THF)溶液)

[0163] • 样品注入量:100μL

[0164] • 洗脱液:THF

[0165] • 流速:1.0mL/分钟

[0166] • 测定温度:40℃

[0167] • 主柱:TSKgel GMHHR-H(20)2根

[0168] • 保护柱:TSKgel HXL-H

[0169] • 检测器:差示折射计

[0170] • 标准聚苯乙烯分子量:1万~2000万(东曹株式会社制)

[0171] 本发明的三嵌段共聚物和/或该三嵌段共聚物的部分结构(例如嵌段)优选具有立构规整性(立构规整度)。具体而言,本发明的三嵌段共聚物和/或该三嵌段共聚物的部分结构(例如嵌段)可以具有全同立构、间同立构和无规立构中的任一种立构规整性,也可以具有多个具有这些中的任一种立构规整性的嵌段。

[0172] 作为本发明中的三嵌段共聚物的优选方式,优选表示通式(1)中的“-(A)_p-”部的聚合物嵌段的间同立构规整度表现出65%以上的r r三单元组的比例,更优选r r三单元组的比例为75~95%。

[0173] 作为本发明中的三嵌段共聚物的优选方式,优选通式(1)中的“-(C)_r-”部的聚合物嵌段的间同立构规整度表现出65%以上的r r三单元组的比例,更优选r r三单元组的比例为75~95%。

[0174] 作为本发明中的三嵌段共聚物的优选方式,通式(1)中的“-(B)_r-”部的聚合物嵌段优选表现为无规立构。

[0175] 在本发明中的三嵌段共聚物具有r r三单元组的比例为65%以上的“-(A)_p-”部的聚合物嵌段的情况下,能够实现再剥离性和高温下的保持力良好的效果。

[0176] 通常,聚合物的间同立构规整度通过由3个单体单元构成的链(三单元组)为r r的比例来表示。本说明书中,通过聚合物的NMR测定而算出。具体而言,¹³C-NMR中的表示三单元组的排列的信号峰根据聚合物的种类、测定溶剂、或测定温度等条件而不同,因此需要根据

各自的测定条件对信号进行鉴定、定量。需要说明的是,本说明书中,对溶解在氘代氯仿中的试样在50℃下进行测定。

[0177] 作为本发明中的三嵌段共聚物的优选方式,可举出聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸正丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯嵌段-聚丙烯酸正丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯嵌段-聚丙烯酸正丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸叔丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸丙酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯。

[0178] 关于本发明中的三嵌段共聚物,该三嵌段共聚物的整体的分子量分布以重均分子量/数均分子量之比表示,优选为1.0~2.3的范围,更优选为1.00~1.50的范围内。

[0179] 本实施方式中,当通式(1)中的A与C为不同的重复单元时,从粘合特性的观点出发,本发明中的三嵌段共聚物的分子中所含的“-(A)_p-”部的聚合物嵌段的总重量(将该“-(A)_p-”部的聚合物嵌段的总重量称为a。)与“-(B)_q-”部的聚合物嵌段的总重量(将该“-(B)_q-”部的聚合物嵌段的总重量称为b。)的比例以a/b的质量比表示,优选为2/98~67/33的范围内,更优选为5/95~60/40的范围内。

[0180] 本实施方式中,当通式(1)中的A与C为不同的重复单元时,从粘合特性的观点出发,本发明中的三嵌段共聚物的分子中所含的“-(C)_r-”部的聚合物嵌段的总重量(将该“-(C)_r-”部的聚合物嵌段的总重量称为c。)与“-(B)_q-”部的聚合物嵌段的总重量的比例以c/b的质量比表示,优选为2/98~67/33的范围内,更优选为5/95~60/40的范围内。

[0181] 本实施方式中,当通式(1)中的A与C为相同的重复单元时,从粘合特性的观点出发,本发明中的三嵌段共聚物的分子中所含的“-(A)_p-”部的聚合物嵌段和“-(C)_r-”部的聚合物嵌段的总重量(将“-(A)_p-”部的聚合物嵌段和“-(C)_r-”部的聚合物嵌段的总重量称为d。)与“-(B)_q-”部的聚合物嵌段的总重量(称为b)的比例以d/b的质量比表示,优选为5/95~80/20的范围内,更优选为10/90~75/25的范围内。

[0182] 本发明中的三嵌段共聚物在不损害本发明的效果的范围内,可以根据需要在分子侧链中或分子主链末端改性为羟基、羧基、酸酐基、氨基、三甲氧基硅基等官能团等。

[0183] 本实施方式中使用的三嵌段共聚物的制造方法没有特别限定,可以从以往公知的制造方法中适当选择,例如可举出通过阴离子活性聚合法、阳离子活性聚合法将嵌段共聚物依次聚合的方法等。另外,在本实施方式中使用的三嵌段共聚物具有立构规整性(例如间同立构规整度)的情况下,可以利用使用了有机金属络合物的公知方法。

[0184] 作为制造本发明中的三嵌段共聚物的方法的一个例子,可以通过如下方法制造三嵌段共聚物:在非活性的聚合溶剂中,使用聚合引发剂,以成为期望的嵌段连接顺序的方式依次进行作为主成分的甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合、作为主成分的丙烯酸烷基酯单体和/或以甲基丙烯酸烷基酯单体为主成分的单体的聚合。

[0185] 作为更具体的三嵌段共聚物的制造方法的一个方式,通过阴离子活性聚合法,首先,在聚合溶剂中使用聚合引发剂将甲基丙烯酸烷基酯单体聚合,形成具有活聚合性的活性末端的聚甲基丙烯酸烷基酯嵌段(对应于通式(1)中的“-(A)_p-”部分)。第二,从所述聚甲基丙烯酸烷基酯的活聚合性的活性末端开始,聚合丙烯酸烷基酯单体,得到具有活聚合性的活性末端的甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯二元嵌段共聚物(对应于通式(1)中的“-(A)_p- (B)_q-”部分)。第三,使具有活聚合性的活性末端的甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯

二元嵌段共聚物的一部分与偶联剂反应,形成经偶联的甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸烷基酯三嵌段共聚物(对应于通式(1)的“- (A)_p - (B)_q - (C)_r”部分)。此时,根据需要,通过与醇等聚合终止剂反应来终止聚合。

[0186] 作为所述聚合引发剂的例子,可举出有机锂化合物或有机金属络合物等有机金属化合物。

[0187] 作为所述有机金属络合物,可举出具有五甲基环戊二烯基作为配体的稀土类金属络合物,例如双(五甲基环戊二烯基)甲基四氢呋喃钐、双(五甲基环戊二烯基)甲基四氢呋喃钇等。此外,也可以将这些有机金属络合物与例如三甲基铝等烷基铝类并用。

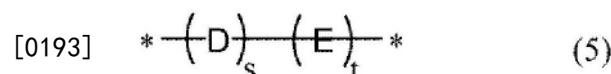
[0188] 作为所述有机锂化合物,可举出叔丁基锂等烷基锂;使烷基锂与1,1-二苯基乙烯、二苯基甲烷等反应而得到的化合物等。此外,也可以将这些有机锂化合物与例如氯化锂等无机盐、2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基锂等醇盐的锂盐、二异丁基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝等有机铝化合物并用。

[0189] 作为所述聚合溶剂,可以使用苯、甲苯、二甲苯等烃溶剂;氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等卤代烃系溶剂;四氢呋喃、二乙醚等醚系溶剂等。

[0190] 作为本发明的粘合层中使用的粘合剂树脂的主成分,包含所述通式(1)所示的三嵌段共聚物,作为除了上述通式(1)所示的三嵌段共聚物以外的树脂,没有特别限制,可举出二嵌段共聚物、丙烯酸系粘合剂树脂、或橡胶系粘合剂树脂等。

[0191] 作为本发明中的粘合剂树脂,可以包含通式(5)所示的具有重复单元的二嵌段共聚物:

[0192] [化8]



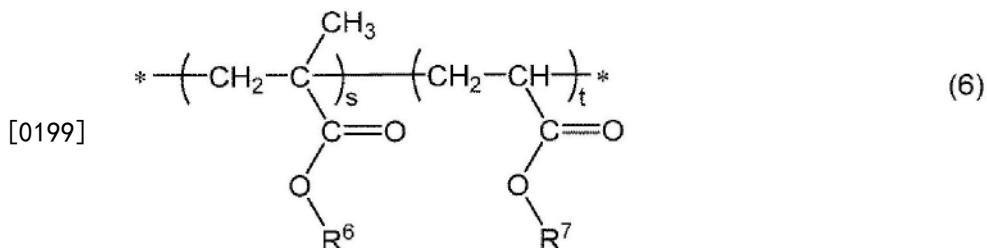
[0194] (上述通式(5)中,D和E各自独立地表示重复单元,D表示甲基丙烯酸烷基酯单体单元,E表示丙烯酸烷基酯单体单元,s和t各自独立地表示各单体单元的聚合度。上述通式中(5)中,*为表示与其他原子的键合的键位。)。

[0195] 本实施方式中,当在粘合剂树脂中组合使用三嵌段共聚物和二嵌段共聚物时,容易确保高弹性模量和初始粘接性,因此,更容易确保高载荷保持力、经时再剥离性和初始粘接力。特别是在粘合层中包含填料的情况下,在拉伸粘合带时,与粘合层中不存在填料的形态相比,能够长期维持粘合层中的填料露出表面的状态,因此与填料的效果相辅相成地发挥优异的协同效果。

[0196] 上述通式(5)中的甲基丙烯酸烷基酯单体单元和丙烯酸烷基酯单体单元可以适用与上述通式(1)中的甲基丙烯酸烷基酯单体单元和丙烯酸烷基酯单体单元同样的形态。

[0197] 本发明中的二嵌段聚合物优选具有以下的通式(6)所示的重复单元:

[0198] [化9]



[0200] (上述通式(6)中, R^6 表示碳原子数1~12的烷基, 该烷基中的1个或2以上的氢原子可以被取代基 R^8 取代, 该取代基 R^8 表示卤素原子、氨基、氰基, R^7 表示碳原子数1~20的烷基, 该烷基中的1个或2以上的氢原子可以被取代基 R^9 取代, 该取代基 R^9 表示卤素原子、氨基、氰基、或碳原子数1~20的烷基, s 和 t 各自独立地表示各单体单元的聚合度。)。

[0201] 上述通式(6)中, R^6 可以适用与上述通式(2)中的 R^1 同样的形态。上述通式(6)中, R^7 可以适用与上述通式(3)中的 R^3 同样的形态。上述通式(6)中, s 和 t 可以适用与上述通式(1)中的 p 和 q 同样的形态。

[0202] 另外, 本实施方式中, 优选二嵌段共聚物的重均分子量 M_w 为5万~30万、且数均分子量 M_n 为5万~30万。该重均分子量的测定可以援引本发明中的三嵌段共聚物的重均分子量的测定方法。

[0203] 上述通式(6)中, p 、 q 和 r 各自独立地表示各单体单元的聚合度。 s 和 t 各自的值与分子量等有关。 $s/(s+t)$ 优选为0.01~0.99, 更优选为0.1~0.9。 $t/(s+t)$ 优选为0.01~0.99, 更优选为0.1~0.9。

[0204] 本实施方式中, 作为所述二嵌段共聚物的含量, 没有特别限制, 可以根据目的适当选择。作为本实施方式, 相对于三嵌段共聚物100质量份, 优选含有0~100质量份的二嵌段共聚物, 更优选含有1~50质量份, 进一步优选含有10~50质量份。如果粘合层中的增粘树脂的含量范围为所述范围, 则容易确保与被粘物的密合性。

[0205] 作为丙烯酸系粘合剂树脂, 没有特别限制, 可以根据目的适当选择, 例如可举出含有丙烯酸系聚合物和根据需要的增粘树脂、交联剂等添加剂的树脂等。

[0206] 所述丙烯酸系聚合物具有除了上述通式(1)所示的三嵌段共聚物以外的化学结构, 例如可以通过使(甲基)丙烯酸酯单体聚合来制造。

[0207] 作为(甲基)丙烯酸酯单体, 例如可以使用具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0208] 作为具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的具体例, 可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。它们可以单独使用1种, 也可以并用2种以上。

[0209] 作为具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯, 优选使用具有碳原子数4~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯, 更优选使用具有碳原子数4~8的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯; 从确保对被粘物的优异的密合性的方面考虑, 特别优选使用丙烯酸正丁酯。

[0210] 具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯相对于丙烯酸系聚合物的制造中使用的单体的总量优选在0~50质量%的范围内使用, 更优选在0~30质量%的范围内使

用。

[0211] 作为在丙烯酸系聚合物的制造中能够使用的单体,除了上述单体以外,还可以根据需要使用高极性乙烯基单体。

[0212] 作为高极性乙烯基单体,例如可举出具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体、具有羧基的(甲基)丙烯酸系单体、具有酰胺基的(甲基)丙烯酸单体等(甲基)丙烯酸系单体、乙酸乙烯酯、环氧乙烷改性琥珀酸丙烯酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等含磺酸基的单体等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0213] 作为具有羟基的乙烯基单体的具体例,可举出(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4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯等(甲基)丙烯酸系单体等。

[0214] 具有羟基的乙烯基单体优选在使用含有异氰酸酯系交联剂的树脂作为粘合剂树脂的情况下使用。具体而言,作为具有羟基的乙烯基单体,优选使用(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。

[0215] 具有羟基的乙烯基单体相对于丙烯酸系聚合物的制造中使用的单体的总量,优选以0.01~1.0质量%的范围使用,更优选以0.03~0.3质量%的范围使用。

[0216] 作为具有羧基的乙烯基单体的具体例,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、(甲基)丙烯酸二聚物、巴豆酸、环氧乙烷改性琥珀酸丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸系单体等。其中,优选丙烯酸。

[0217] 作为具有酰胺基的乙烯基的具体例,可举出N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酰基吗啉、丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酸系单体等。

[0218] 高极性乙烯基单体相对于所述丙烯酸系聚合物的制造中使用的单体的总量优选以1.5~20质量%的范围使用,更优选以1.5~10质量%的范围使用;在以2~8质量%的范围使用时,能够形成在内聚力、保持力、粘接性方面取得平衡的粘合层,因此进一步优选。

[0219] 作为所述丙烯酸系聚合物的制造方法,没有特别限制,可以根据目的从公知的方法中适当选择,例如可举出利用溶液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等聚合方法使单体聚合的方法等。其中,丙烯酸系聚合物优选通过溶液聚合法、本体聚合法制造。

[0220] 聚合时,根据需要,可以使用过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等过氧化物系热聚合引发剂;偶氮二异丁腈等偶氮的热聚合引发剂;苯乙酮系光聚合引发剂;安息香醚系光聚合引发剂;苯偶酰缩酮系光聚合引发剂;酰基氧化膦系光聚合引发剂;安息香系光聚合引发剂;二苯甲酮系光聚合引发剂等。

[0221] 关于通过所述方法得到的丙烯酸系聚合物的重均分子量,优选使用在与三嵌段共聚物同样的方法和条件下使用凝胶渗透色谱(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为30万~300万的丙烯酸系聚合物,更优选使用重均分子量为50万~250万的丙烯酸系聚合物。

[0222] 相对于本发明中的粘合层中使用的粘合剂树脂整体,优选丙烯酸系粘合剂树脂占0~50质量%,更优选丙烯酸系粘合剂树脂占0~30质量%。

[0223] 本发明中的粘合层中,如果丙烯酸系粘合剂树脂的含量为上述范围,则容易兼顾粘接性、经时再剥离性和高载荷保持力。

[0224] 作为橡胶系粘合剂树脂,没有特别限制,可举出含有合成橡胶系粘合剂树脂、天然

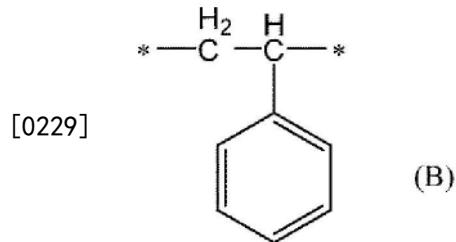
橡胶系粘合剂树脂等通常能够作为粘合剂树脂使用的橡胶材料和根据需要的增粘树脂等添加剂的树脂等。

[0225] 作为橡胶材料,例如可举出芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物,具体而言,可举出苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物以及它们的氢化物等苯乙烯系树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,组合使用2种以上的苯乙烯系树脂能够对粘合带赋予优异的粘接物性和保持力,因此更优选;特别优选组合使用苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

[0226] 苯乙烯系树脂例如可以使用线状结构、分支结构或多分支结构的单一结构的苯乙烯系树脂,也可以混合使用不同结构的苯乙烯系树脂。在将线状结构丰富的苯乙烯系树脂用于粘合层的情况下,能够对粘合带赋予优异的粘接性能。另一方面,虽然为分支结构或多分支结构、但在分子末端配有苯乙烯嵌段的结构能够采取伪交联结构,能够赋予优异的内聚力,因此能够赋予高保持力。因此,苯乙烯系树脂优选根据需要的特性而混合使用。

[0227] 作为苯乙烯系树脂,相对于该苯乙烯系树脂的总质量,优选使用以10~80质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,更优选使用以12~60质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,进一步优选使用以15~40质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂,特别优选使用以17~35质量%的范围具有下述化学式(B)所示的结构单元的苯乙烯系树脂。由此,能够得到优异的粘接性和耐热性。

[0228] [化10]



[0230] 相对于本发明中的粘合层中使用的粘合剂树脂整体,优选橡胶系粘合剂树脂占0~50质量%,更优选橡胶系粘合剂树脂占0~30质量%。

[0231] 在本发明中的粘合层中,如果橡胶系粘合剂树脂的含量为上述范围,则容易兼顾粘接性、解体性和高载荷保持力。

[0232] 本实施方式的粘合层含有增粘树脂。该增粘树脂优选用于提高与被粘物的密合性、面粘接强度。

[0233] 作为本实施方式的增粘树脂,软化点优选为95°C以上。更优选软化点为95°C~180°C;从形成具备高粘接性能的粘合层的方面考虑,更优选软化点为95°C~140°C。需要说明的是,在使用(甲基)丙烯酸酯系的增粘树脂的情况下,其玻璃化转变温度优选为30°C~200°C,更优选为50°C~160°C。

[0234] 作为所述增粘树脂,可以优选使用软化点(软化温度)为95°C以上的增粘树脂。通过使粘合层包含具有上述下限值以上的软化点的增粘树脂,可实现粘接力更优异的粘合带。上述例示的增粘树脂中,可以优选使用具有上述软化点的萜烯系增粘树脂(例如萜烯改

性酚醛树脂)、松香系增粘树脂(例如聚合松香的酯化物)等。增粘树脂的软化点的上限没有特别限制,例如可以设为约200℃以下。需要说明的是,此处所说的增粘树脂的软化点定义为通过JIS K 5902和JIS K 2207中的任一者所规定的软化点试验方法(环球法)测定的值。

[0235] 作为所述增粘树脂的使用量,没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为本实施方式,相对于三嵌段共聚物100质量份,优选含有增粘树脂10~75质量份,更优选含有20~60质量份,进一步优选含有30~50质量份。如果粘合层中的增粘树脂的含量的范围为上述范围,则容易确保与被粘物的密合性。

[0236] 本实施方式中,所述增粘树脂的软化点的温度[℃]与所述增粘树脂的添加量(将所述三嵌段共聚物设为100质量份时的所述增粘树脂的添加量)之积优选为1300~13000。

[0237] 如果增粘树脂的软化点(温度)与该增粘树脂的添加量之积大,则能够形成耐热性优异的粘合层,因此能够提供粘接力表现出更优异的经时再剥离性或保存稳定性等的粘合带。但是,当在软化点以上的温度下发挥作用时,作业性降低。因此,通过使增粘树脂的软化点(温度)与该增粘树脂的添加量之积为上述范围,从而能够以一定水平保持作业性,并且形成耐热性优异的粘合层。所述乘积的值(所述增粘树脂的软化点的温度[℃]×所述增粘树脂的添加量(将所述三嵌段共聚物设为100质量份时的所述增粘树脂的添加量))更优选为5000~13000,进一步优选为6500~10000。在包含2种以上增粘树脂的情况下,各增粘树脂的软化点的温度[℃]与各增粘树脂的添加量(将所述三嵌段共聚物设为100质量份时的所述增粘树脂的添加量)之积的总和优选在上述范围内。

[0238] 作为所述增粘树脂的具体例,可举出松香系增粘树脂、聚合松香系增粘树脂、聚合松香酯系增粘树脂、松香酚系增粘树脂、稳定化松香酯系增粘树脂、歧化松香酯系增粘树脂、氢化松香酯系增粘树脂、萜烯系增粘树脂、萜烯酚系增粘树脂、石油树脂系增粘树脂、(甲基)丙烯酸酯系增粘树脂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,增粘树脂优选聚合松香酯系增粘树脂、松香酚系增粘树脂、歧化松香酯系增粘树脂、氢化松香酯系增粘树脂、萜烯酚系树脂、(甲基)丙烯酸酯系树脂。

[0239] 作为所述松香系增粘树脂的具体例,可举出脂松香、木松香、浮油松香等未改性松香(粗松香);将这些未改性松香通过氢化、歧化、聚合等进行改性而得到的改性松香(氢化松香、歧化松香、聚合松香、其他经化学修饰的松香等。下同。);其他各种松香衍生物等。作为所述松香衍生物的例子,可举出用醇类将未改性松香酯化而成的物质(即松香的酯化物)、用醇类将改性松香酯化而成的物质(即改性松香的酯化物)等松香酯类;将未改性松香、改性松香用不饱和脂肪酸改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香类;将松香酯类用不饱和脂肪酸改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香酯类;对未改性松香、改性松香、不饱和脂肪酸改性松香类或不饱和脂肪酸改性松香酯类中的羧基进行还原处理而得到的松香醇类;未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等松香类(特别是松香酯类)的金属盐;通过用酸催化剂使苯酚加成到松香类(未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等)上并进行热聚合而得到的松香酚树脂等。在采用丙烯酸系聚合物作为基础聚合物的情况下,优选使用松香系增粘树脂。从提高粘接力等粘合特性的观点出发,更优选从所述松香系增粘树脂中组合使用种类、特性(例如软化点)等不同的2种或3种以上。

[0240] 作为所述萜烯系增粘树脂的例子,可举出 α -蒎烯聚合物、 β -蒎烯聚合物、二戊烯聚合物等萜烯树脂;将这些萜烯树脂改性(酚改性、芳香族改性、氢化改性、烃改性等)而得到

的改性萜烯树脂等。作为所述改性萜烯树脂的例子,可举出萜烯改性酚醛树脂、苯乙烯改性萜烯树脂、芳香族改性萜烯树脂、氢化萜烯树脂等。在采用丙烯酸系聚合物作为基础聚合物的情况下,优选使用萜烯系增粘树脂(例如萜烯改性酚醛树脂)。特别是从提高粘接力等粘合特性的观点出发,优选从所述萜烯系增粘树脂(例如萜烯改性酚醛树脂)中组合使用种类、特性(例如软化点)等不同的1种或2种以上。

[0241] 作为烃系增粘树脂的例子,可举出脂肪族烃树脂、芳香族烃树脂、脂肪族环状烃树脂、脂肪族·芳香族石油树脂(苯乙烯-烯烃系共聚物等)、脂肪族·脂环族石油树脂、氢化烃树脂、香豆酮系树脂、香豆酮茚系树脂等各种烃系的树脂。

[0242] 作为本实施方式的包含三嵌段共聚物的粘合剂树脂,在更进一步提高粘合层的内聚力的方面,优选使用含有交联剂的粘合剂树脂。

[0243] 作为所述交联剂,没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物系交联剂、氮丙啶系交联剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,交联剂优选在丙烯酸系聚合物的制造后混合而使交联反应进行的类型的交联剂,更优选使用与丙烯酸系聚合物的反应性高的异氰酸酯系交联剂和环氧系交联剂。

[0244] 作为所述异氰酸酯系交联剂,例如可举出甲苯二异氰酸酯、三苯基甲烷异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、三羟甲基丙烷改性甲苯二异氰酸酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,特别优选作为3官能度的多异氰酸酯系化合物的甲苯二异氰酸酯和它们的三羟甲基丙烷加成物、三苯基甲烷异氰酸酯。

[0245] 本说明书中,作为交联度的指标,将粘合层在甲苯中浸渍24小时后测定不溶成分,使用得到的凝胶分率的值。作为粘合层的凝胶分率,没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为0~50质量%,更优选为0~20质量%;从得到内聚性和粘接性均良好的粘合层的方面考虑,进一步优选为0~10质量%。

[0246] 需要说明的是,凝胶分率是指通过下述方法测定的值。在剥离片上以干燥后的厚度成为50μm的方式涂覆含有粘合剂树脂、进而根据需要的添加剂的粘合剂组合物,在100℃下干燥3分钟,在40℃下熟化2天,将所得物切成50mm见方,将其作为试样。接着,预先测定试样在甲苯浸渍前的质量(G1),将在23℃下在甲苯溶液中浸渍24小时后的试样的甲苯不溶解成分用300目金属网过滤而分离,测定在110℃下干燥1小时后的残渣的质量(G2),按照下述数学式(I)求出凝胶分率。需要说明的是,试样中的导电性微粒的质量(G3)由试样的质量(G1)和粘合剂组合物的组成算出。

[0247] 凝胶分率(质量%) = $(G2 - G3) / (G1 - G3) \times 100 \cdots \text{数学式(I)}$

[0248] 作为本实施方式的粘合层中的其他成分,没有特别限制,可以在不损害粘合带的特性的范围内适当选择,例如可举出除粘合剂树脂以外的聚合物成分、交联剂、抗老化剂、紫外线吸收剂、填充剂、阻聚剂、表面调整剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、流平剂、有机颜料、无机颜料、颜料分散剂、增塑剂、软化剂、阻燃剂、金属钝化剂、二氧化硅珠、有机珠等添加剂;氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、五氧化锑等无机系填充剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0249] 作为本实施方式的粘合层中的其他成分的含量,可以在不损害粘合带的特性的范

围内适当选择。

[0250] 本实施方式的粘合带的粘合层优选含有填料、增粘树脂和以通式(1)所示的三嵌段共聚物为主成分的粘合剂树脂。

[0251] 在本实施方式中,作为粘合层的前体的粘合剂组合物优选含有填料。通过使作为粘合层前体的粘合剂组合物包含该填料,在粘合带伸长时填料可从该粘合层露出,由此粘合层与被粘物的粘接面积变小。因此,即使在粘合带的伸长方向相对于被粘物的贴附面(以下,有时也称为“粘接面”)为较大的角度、例如垂直方向(有时也称为“90°方向”的情况下,另外,即使在以快的速度拉长的情况下,也能够更简单且更迅速地剥离粘合带。

[0252] 作为所述填料的种类,没有特别限制,可以在不损害本发明的效果的范围内适当选择,可以为无机填料,也可以为有机填料。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0253] 作为所述无机填料的具体例,可举出氢氧化铝、氢氧化镁、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铁、碳化硅、氮化硼、氮化铝、氮化钛、氮化硅、硼化钛、碳、镍、铜、铝、钛、金、银、氢氧化锆、碱式碳酸镁、白云石、水滑石、氢氧化钙、氢氧化钡、氧化锡、氧化锡水合物、硼砂、硼酸锌、偏硼酸钡、碳酸锌、碳酸镁-钙、碳酸钙、碳酸钡、氧化钼、氧化锑、红磷、云母、粘土、高岭土、滑石、沸石、硅灰石、蒙皂石、二氧化硅(石英、气相二氧化硅、沉降性二氧化硅、无水硅酸、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定型二氧化硅等)、钛酸钾、硫酸镁、海泡石、金蛭石、硼酸铝、硫酸钡、钛酸钡、氧化锆、铈、锡、铟、碳、硫、碲(日语:テリウム)、钴、钼、钽、铬、钡、铅、氧化锡、氧化铟、金刚石、镁、铂、锌、锰、不锈钢等。其中,优选氢氧化铝、镍等。

[0254] 另外,为了提高在粘合剂树脂中的分散性,所述无机填料也可以是实施了硅烷偶联处理、硬脂酸处理等表面处理的无机填料。

[0255] 作为所述有机填料的具体例,可举出聚苯乙烯系填料、苯并胍胺系填料、聚乙烯系填料、聚丙烯系填料、有机硅系填料、脲-福尔马林系填料、苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物、氟系填料、丙烯酸系填料、聚碳酸酯系填料、聚氨酯系填料、聚酰胺系填料、环氧树脂系填料、热固化树脂系中空填料等。

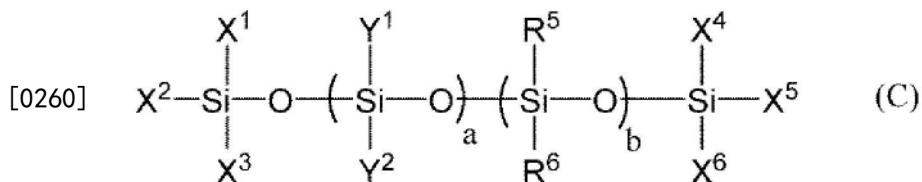
[0256] 需要说明的是,所述有机填料中,作为有机硅系填料,具体而言,可以利用使直链状的有机聚硅氧烷三维交联而成的有机硅橡胶粒子(参照日本特开昭63-77942号公报、日本特开平3-93834号公报、日本特开平04-198324号公报)、将有机硅橡胶粉末化而成的物质(参照美国专利第3843601号说明书、日本特开昭62-270660号公报、日本特开昭59-96122号公报)等。此外,也可以利用将通过上述方法得到的有机硅橡胶粒子的表面用作为聚有机倍半硅氧烷固化物的有机硅树脂包覆的结构的有机硅复合粒子,所述聚有机倍半硅氧烷固化物具有以 $(R'SiO_{3/2})_n$ (R' 表示取代或未取代的一价烃基)表示的交联成三维网眼状的结构(参考日本特开平7-196815号公报)。

[0257] 作为该有机硅粒子,可以使用TREFIL E-500、TREFIL E-600、TREFIL E-601、TREFIL E-850等分别以上述的商品名由Dow Corning Toray Silicone株式会社市售的有机硅粒子,以及KMP-600、KMP-601、KMP-602、KMP-605等由信越化学工业株式会社市售的有机硅粒子。

[0258] 另外,作为其他有机硅系填料,可以使用丙烯酸系改性有机硅粒子。作为丙烯酸系改性有机硅粒子,可举出下述通式(C)所示的聚有机硅氧烷、丙烯酸系酯单体和/或甲基丙

烯酸系酯单体、以及能够与其共聚的含有官能团的单体的乳化接枝聚合物。

[0259] [化11]



[0261] (上述通式(C)中, R⁵和R⁶各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~20的芳基,X¹、X²、X³、X⁴、X⁵和X⁶各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基,Y¹和Y²各自独立地表示X¹或-[0-Si(X⁷)(X⁸)]-X⁹所示的基团,X⁷、X⁸和X⁹各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基,X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸和X⁹以及Y¹和Y²中的至少2个基团为羟基,a、b和c各自独立地为满足0≤a≤1000的正数、100≤b≤10000的正数、1≤c≤1000的正数。)

[0262] 通式(C)中,R⁵或R⁶所示的碳原子数1~20的烷基可以为直链状,也可以为支链状,另外也可以为环状。具体而言,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、环戊基、环己基、环庚基等。这些烷基可以被卤原子、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、羧基、烷氧基、烯氧基、氨基、烷基、烷氧基、或(甲基)丙烯酰氧基取代氨基来取代。

[0263] 作为R⁵或R⁶所示的碳原子数6~20的芳基,可举出苯基、甲苯基、萘基等。作为R⁵或R⁶,优选为甲基。

[0264] 通式(C)中,作为X¹~X⁹所示的碳原子数1~20的烷基和碳原子数6~20的芳基,可举出分别与R⁵或R⁶中例示的烷基和芳基相同的基团。作为X¹~X⁹所示的碳原子数1~20的烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基等。

[0265] 通式(C)中,a、b和c为0≤a≤1000的正数、100≤b≤10000的正数、1≤c≤1000的正数,a优选为0~200的正数。若a大于1000,则得到的覆膜的强度变得不够。b优选为1000~5000的正数。若b小于100,则覆膜的柔软性不足,若大于10000,则难以成为粒子那样的固体形状。c优选为1~200的正数。

[0266] 另外,从交联性的方面出发,通式(C)所示的聚有机硅氧烷在1分子中具有至少2个、优选2~4个羟基,优选在分子链两末端具有该羟基。

[0267] 作为所述丙烯酸系酯单体或甲基丙烯酸系酯单体,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸环己酯等。

[0268] 作为能够与所述丙烯酸系酯单体和/或甲基丙烯酸系酯单体共聚的含官能团的单体,可举出具有包含羧基、酰胺基、羟基、乙烯基、烯丙基等的不饱和键的单体等。

[0269] 优选地,相对于上述通式(4)所示的聚有机硅氧烷100质量份,混合丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体10~100质量份、能够与其共聚的含官能团的单体0.01~20质量份,进行乳化接枝聚合而得到所述丙烯酸系改性有机硅粉末。乳化接枝聚合中的条件没有特别限定,作为聚合时使用的引发剂,可以使用通常用于丙烯酸系聚合物的公知的自由基

引发剂。另外,乳化剂也可以使用公知的阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂。

[0270] 所述丙烯酸系改性有机硅粒子通过下述列举的方法进行造粒而粉体化。即,可举出喷雾干燥器干燥、气流式干燥等,但考虑到生产率,优选喷雾干燥器。粉体化优选进行热干燥,优选在80~150℃下进行处理。

[0271] 作为所述丙烯酸系改性有机硅粒子,例如也可以使用CHALINE R-170S、CHALINE R-200(以上为日信化学工业株式会社制)等市售品。

[0272] 作为本实施方式的填料的形状,没有特别限制,可以根据目的而适当选择,可以为规则的形状,也可以为不规则的形状。作为填料的形状的具体例,可举出多边形状、立方体状、椭圆状、球状、针状、平板状、鳞片状等。这些形状的填料可以单独使用1种,也可以并用2种以上。另外,也可以是这些形状的填料内聚而成的物质。其中,作为填料的形状,优选椭圆状、球状、多边形状。如果填料形状为椭圆状、球状、多边形状等形状,则在粘合带伸长时,粘合层相对于被粘物的滑动变得良好,能够更简单且更迅速地剥离粘合带。

[0273] 作为本实施方式的填料的粒度分布(D90/D10),没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为2.5~20;从耐冲击性的方面出发,更优选为2.5~15,进一步优选为2.5~5。如果填料的粒度分布(D90/D10)为优选的范围内,则能够更简易且更迅速地剥离粘合带,即使在粘合带的基材的厚度较薄的情况下也不易破裂,且耐冲击性、剪切粘接力和劈裂粘接力优异。另一方面,如果填料的粒度分布(D90/D10)低于2.5,则有时损害伸长剥离性,如果超过20,则有时损害耐冲击性、剪切粘接力、劈裂粘接力等粘接性能。

[0274] 本实施方式的填料的粒度分布(D90/D10)例如是通过使用利用激光衍射散射法的测定机(Microtrac)测定填料的平均粒径并换算成粒度分布而得到的。

[0275] 本实施方式的填料的平均粒径为0.1~40μm,优选为5~40μm,更优选为10~35μm,进一步优选为10~30μm,特别优选为10~25μm。如果填料的平均粒径为优选的范围内,则能够更简易且更迅速地剥离粘合带,即使在粘合带的基材的厚度较薄的情况下也不易破裂,且耐冲击性、剪切粘接力和劈裂粘接力优异。另一方面,如果填料的粒径低于0.1μm,则有时会损害伸长剥离性;如果超过40μm,则有时会损害耐冲击性、剪切粘接力、劈裂粘接力等粘接性能。

[0276] 需要说明的是,本实施方式的填料的平均粒径是指体积平均粒径,例如可以通过使用利用激光衍射散射法的测定机(Microtrac)来测定。

[0277] 需要说明的是,在使用所述有机硅橡胶粒子或有机硅复合粒子作为本实施方式的填料的情况下,有机硅橡胶粒子、有机硅复合粒子的平均粒径优选为0.1~40μm,更优选为5~40μm。如果平均粒径小于0.1μm,则存在粘合带伸长时由填料导致的粘接面积减小的效果降低的趋势;另外,如果大于40μm,则存在粘合带的粘接力降低的趋势。

[0278] 另外,在使用所述丙烯酸系改性有机硅粒子作为本实施方式的填料的情况下,丙烯酸系改性有机硅粒子的平均粒径优选为0.1~40μm,更优选为5~40μm,进一步优选为5~30μm,更进一步优选为10~25μm。如果平均粒径小于0.1μm,则存在粘合带伸长时由填料导致的粘接面积减小的效果降低的趋势;另外,如果大于40μm,则存在粘合带的粘接力降低的趋势。

[0279] 作为本实施方式的填料的平均粒径与粘合层的平均厚度的比率,没有特别限制,可以根据目的适当选择,以[填料的体积平均粒径/粘合层的平均厚度]表示的填料的平均

粒径相对于粘合层的平均厚度的比率优选为5/100以上,更优选为5/100~95/100,进一步优选为10/100~75/100,特别优选为20/100~60/100。如果所述比率为5/100以上,则能够更简易且更迅速地剥离粘合带,即使在粘合带的基材的厚度较薄的情况下也不易破裂。另外,从耐冲击性、剪切粘接力、劈裂粘接力等粘接性能也更优异的方面出发,比率为95/100以下是有利的。

[0280] 相对于粘合剂树脂100质量%,本实施方式的粘合层中的填料的含量优选为0~300质量%,进一步优选为1~100质量%,优选为10~60质量%,更优选为20~50质量%。通过使填料相对于粘合剂树脂100质量%的含量为1质量%以上,能够更简单且更迅速地剥离粘合带。另外,通过使填料相对于粘合剂树脂100质量%的含量为100质量%以下,能够防止粘合剂组合物残留在被粘物上、耐冲击性变差、或剪切粘接力、劈裂粘接力变弱。

[0281] 本实施方式的粘合层中的填料的含量可以在制备作为粘合层前体的粘合剂组合物时适当地制备。

[0282] 需要说明的是,在使用所述有机硅橡胶粒子、有机硅复合粒子作为填料的情况下,有机硅橡胶粒子或有机硅复合粒子的含量相对于粘合层100质量%优选为15~35质量%。

[0283] 另外,在使用所述丙烯酸系改性有机硅粒子作为填料的情况下,丙烯酸系改性有机硅粒子的含量相对于粘合层100质量%优选为1.0~20质量%。

[0284] 本实施方式的填料的体积与粘合层整体的体积之比优选为4~40%,更优选为5~30%,进一步优选为5~20%,最优选为5~15%。通过使填料的体积比为4%以上,能够更简单且更迅速地剥离粘合带。另外,通过使填料的体积比为40%以下,能够防止粘合层残留于被粘物、耐冲击性变差、以及剪切粘接力、劈裂粘接力变弱。

[0285] 需要说明的是,填料相对于粘合层的体积比可以通过下述数学式(1)~(3)算出。

[0286] 粘合剂树脂¹的质量A(g)/粘合剂树脂¹的密度A(g/cm³)=粘合剂树脂¹的体积A(cm³) • • • 数学式(1)

[0287] 填料的质量B(g)/填料的密度B(g/cm³)=填料的体积B(cm³) • • • 数学式(2)

[0288] 填料的体积B(cm³)/(粘合剂树脂¹的体积A(cm³)+填料的体积B(cm³))×100=填料的体积比(%) • • • 数学式(3)

[0289] 需要说明的是,上述数学式(1)和(3)中,*¹所示的粘合剂树脂可以包含后述的其他成分。密度是按照JIS Z 8804测定的值。

[0290] 本实施方式的粘合带也可以根据目的适当设置1层或2层以上的其他层。作为该其他层,例如可举出底涂层、抗静电层、不燃层、装饰层、导电层、导热层和脱模层等。

[0291] 本实施方式的粘合带只要具备基材层和位于该基材层的至少一个表面上的粘合层,其形状、尺寸就没有特别限定,例如包括具有适于贴附于规定的被粘物的形状、尺寸的粘合带(例如冲裁加工后的状态的粘合带)、以及片状的长条的粘合带(例如加工成特定形状前的粘合带)。另外,本实施方式的粘合带例如为了贴附于被粘物或从被粘物剥离,可以任意地设置非粘接性的把手区域。

[0292] 作为粘合带的(平均)厚度,没有特别限制,可以根据粘合层和基材层的(平均)厚度等适当选择,优选为20~1000μm,更优选为30~600μm,进一步优选为50~400μm,特别优选为100~250μm。

[0293] 需要说明的是,在本说明书中,“粘合带的厚度”是指:将粘合带在长度方向上以

100mm的间隔在宽度方向上切断5处,使用TH-104纸・膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制)在各切断面中沿宽度方向以100mm的间隔测定5处粘合层的厚度,将总共25处厚度平均得到的平均值。

[0294] 粘合带的硬度(A型硬度(肖氏A硬度))没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为15~90,更优选为20~85,进一步优选为50~85。如果粘合带的肖氏A硬度为所述优选的范围内,则通过粘合带的拉伸剥离进行的再剥离性作业变得容易。另一方面,如果肖氏A硬度小于10,则在将粘合带拉伸而剥离时该粘合带有时会破裂;如果超过90,则在想要将粘合带拉伸而再剥离的情况下,用于拉伸的应力变得过高,从而有时无法再剥离。

[0295] 粘合带的橡胶硬度为肖氏A硬度,是指使用硬度计(弹簧式橡胶硬度计)(型号:GS-719G,株式会社TECLOCK制),按照JIS K 6253测定的值。

[0296] 粘合带的25%伸长应力优选为0.15~82MPa,更优选为0.16~10MPa,进一步优选为0.17~5MPa,最优选为0.18~4.5MPa。如果粘合带的25%伸长应力为0.15MPa~82MPa,则能够得到适合作为粘合带的粘接强度,即使在伸长剥离时也能够比较容易地剥离。另一方面,如果粘合带的25%伸长应力低于0.15MPa,则在将硬质的被粘物之间彼此固定的同时产生粘合带的剪切方向上的载荷的情况下,粘合带有可能剥离。另外,如果粘合带的25%伸长应力超过82MPa,则在剥离粘合带时,存在为了使该粘合带伸长而所需的力变得过大的趋势。

[0297] 粘合带的25%伸长应力是指:将粘合带冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,伸长25%时测定的应力值。

[0298] 粘合带的断裂应力没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为10~100.0MPa,更优选为15~90.0MPa,进一步优选为30~90.0MPa,特别优选为40~90.0MPa。如果粘合带的断裂应力为所述优选的范围内,则即使在将粘合带快速拉伸而剥离时,也能够抑制该粘合带破裂,用于使该粘合带伸长的载荷不会变得过度,因此通过拉伸剥离进行的再剥离性作业变得容易。另一方面,如果粘合带的断裂应力小于10MPa,则在将粘合带快速拉伸而剥离时,有时该粘合带破裂;如果超过100.0MPa,则在想要将粘合带拉伸而进行再剥离的情况下,有时无法充分拉伸而无法再剥离。需要说明的是,拉伸粘合带而使其变形时所需的力也依赖于该粘合带的厚度,例如,在想要拉伸粘合带的厚度厚且断裂应力高的粘合带而进行再剥离的情况下,有时也无法充分地拉伸而无法再剥离。

[0299] 粘合带的断裂应力是指:将粘合带冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的应力值。

[0300] 粘合带的断裂伸长率没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为400~2000%,更优选为500~1800%,进一步优选为600~1200%。如果粘合带的断裂伸长率为400%以上,则即使在粘合带牢固地粘接于被粘物的情况下,在使该粘合带再剥离时,用于相对于被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸的应力也不会变得过大,即使在拉伸剥离时,该粘合带也不会过度伸长,能够容易地剥离。另外,如果断裂伸长率为2000%以下,则使粘合带再剥离时,相对于被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向的拉伸距离不会变得过长,能够在小空间内进行作业。另一方面,如果断裂伸长率低于500%,则在对粘合带进行再

剥离时,有时在相对于被粘物的贴附面沿水平方向~垂直方向拉伸而剥离时伴随断裂而无法剥离;如果超过1300%,则在对粘合带进行再剥离时,有时相对于被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向的拉伸距离变得过长,因此作业性变差。

[0301] 粘合带的断裂伸长率是指:将粘合带冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tension拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,发生断裂时测定的拉伸伸长率。

[0302] 粘合带的耐冲击性也优异。耐冲击性例如可以通过后述的实施例部分中的“耐冲击性的评价”中记载的方法来确认。在耐冲击性的评价中,作为使粘合带的剥离或破坏发生的冲击芯的高度,可以在不损害本发明的效果的范围内适当选择,优选为30cm以上,更优选为40cm以上,进一步优选为50cm以上,特别优选为60cm以上。如果所述高度小于30cm,则存在无法得到充分的耐冲击性的趋势。

[0303] 粘合带的储能模量G' (23℃) 优选为 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa,更优选为 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^7$ Pa,进一步优选为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^7$ Pa,更进一步优选为 $3.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^6$ Pa。通过使粘合带的断裂点应力在所述范围内,容易追随被粘物的变形等,容易得到优异的粘接强度,还能够确保粘合带的尺寸稳定性,因此能够得到适宜的贴附作业性。如上所述,对于本发明的粘合带,也可以想到被粘物为金属、塑料那样的硬质且大面积的被粘物的情况。一般而言,越是大面积的被粘物,成形时越难以抑制变形。如果为具有上述的储能模量范围的粘合带,则能够用粘合带追随如上所述的被粘物的变形,能够得到适宜的粘接力。

[0304] 粘合带的180°剥离粘接力没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为3N/20mm~50N/20mm,更优选为10N/20mm~50N/20mm,进一步优选为15N/20mm~45N/20mm。如果180°剥离粘接力为上述优选的范围内,则不会引起从被粘物的剥离、移位而具有适度的粘接力,并且在将该粘合带相对于被粘物的贴附面向水平方向~垂直方向拉伸而进行再剥离时,能够容易地剥离。

[0305] 本说明书中的粘合带的180°剥离粘接力是指按照JIS Z 0237测定的值。

[0306] 本实施方式的粘合带的剪切粘接力优选为1MPa以上,优选为0.7~4.0MPa,更优选为1.0~4.0MPa的范围,进一步优选为1.5~4.0MPa的范围。如果剪切粘接力在上述优选的范围内,则能够实现易于兼顾高载荷保持力和粘接性的效果。所述粘合带的剪切粘接力是指用后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0307] 本实施方式中,粘合带的制造方法没有特别限制,可以从公知的方法中适当选择。在本实施方式的粘合带的制造方法中,优选包括粘合层形成工序、基材层形成工序和层叠工序,进一步根据需要包括其他层形成工序。另外,也可以通过同时进行粘合层形成工序和基材层形成工序的多层同时形成工序来制造。

[0308] 粘合层形成工序只要能够形成粘合层,就没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出通过热压法、基于挤出成型的流延法、单轴拉伸法、逐次二次拉伸法、同时双轴拉伸法、吹胀法、管法、压延法、溶液法等方法在剥离片的表面上形成粘合层的方法等。其中,优选基于挤出成型的流延法、溶液法。

[0309] 作为剥离片,没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出牛皮纸、玻璃纸、化学浆纸等纸;聚乙烯、聚丙烯(双轴拉伸聚丙烯(OPP)、单轴拉伸聚丙烯(CPP))、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等树脂膜;将所述纸与树脂膜层叠而成的层压纸;对用粘土、聚乙烯醇

等对所述纸实施填缝处理后,在单面或双面实施有机硅系树脂等的剥离处理而成的材料等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0310] 基材层形成工序只要能够形成基材层就没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可举出热压法、基于挤出成型的流延法、单轴拉伸法、逐次二次拉伸法、同时双轴拉伸法、吹胀法、管法、压延法、溶液法等。这些方法可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,从对基材层赋予适合的柔软性、拉伸性的方面考虑,优选基于挤出成型的流延法、吹胀法、管法、压延法、溶液法。

[0311] 需要说明的是,出于进一步提高与粘合层的密合性的目的,可以对基材层实施表面处理。

[0312] 作为表面处理法,没有特别限制,可以在不损害粘合带的特性的范围内从公知的方法中适当选择,例如可举出喷砂法、表面研磨·摩擦法、电晕放电处理法、铬酸处理法、火焰处理法、热风处理法、臭氧处理法、紫外线照射处理法、氧化处理法等。

[0313] 层叠工序是层叠基材层和粘合层的工序。作为层叠基材层和粘合层的方法,没有特别限制,可以从公知的方法中适当选择,例如可举出对附着于在粘合层形成工序中形成的剥离片的状态的粘合层和基材层进行加压而进行层压的方法等。

[0314] 本发明的粘合带可以适合用于构成薄型电视、家电制品、办公自动化设备等比较大型的电子仪器的金属板之间的固定;外装部件与壳体之间的固定;外装部件、电池等刚性部件向便携式电子终端、照相机、个人电脑等比较小型的电子设备的固定等那样的各产业领域中的部件固定、该部件的临时固定、以及显示制品信息的标签等用途。

[0315] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明的粘合带并不限于上述的例子,可以适当施加变更。

[0316] 实施例

[0317] 以下,使用实施例对本发明的内容进行详细说明,但本发明的范围并不限于下述的实施例。各实施例和比较例中得到的基材层、粘合层和粘合带的测定和评价基于以下方法进行。

[0318] (1) 基材层的断裂应力、断裂伸长率的测定

[0319] 将各基材层冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,由此测定基材层的断裂应力和断裂伸长率。将结果示于下述表1。

[0320] (2) 基材层的50%模量的测定

[0321] 将各基材层冲裁成标距长度20mm、宽度5mm的哑铃状,在测定气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以500mm/分钟的拉伸速度沿长度方向拉伸,由此测定基材层伸长50%时的应力值。

[0322] (3) 基材层和粘合层的厚度的测定

[0323] 将基材层和粘合层在长度方向上以100mm的间隔在宽度方向上切断5处,使用TH-104纸·膜用厚度测定机(TESTER SANGYO株式会社制)在各切断面中沿宽度方向以100mm的间隔测定5处的厚度。将对该合计25个点的厚度进行平均而得到的值作为基材层和粘合层的厚度。

[0324] (4) 填料的平均粒径的测定

[0325] 通过使用利用激光衍射散射法的测定机(Microtrac)来测定填料的平均粒径(一次粒径)。

[0326] (5) 180°剥离粘接力的评价

[0327] 180°剥离粘接力依据JIS Z 0237进行测定。具体而言,将各粘合带切断成长150mm、宽20mm的尺寸,在该粘合带的一个面上用厚度25μm的PET膜加衬。接着,将所述粘合带的另一个面在气氛23℃、50%RH的条件下贴附于不锈钢板(长100mm、宽30mm、厚3mm),一边对所述粘合带与所述不锈钢板的层叠结构体施加2kg的载荷,一边用辊往复加压1次使其压接后,在气氛23℃、50%RH的条件下静置1小时,将其作为试验片。然后,在气氛23℃、50%RH的条件下,使用Tensilon拉伸试验机(型号:RTF-1210,株式会社A&D制),以300mm/分钟的拉伸速度沿180°方向(水平方向)拉伸所述试验片上的粘合带,测定所述粘合带的180°剥离粘接力。

[0328] (6) 剪切粘接力的评价

[0329] 将制作的粘合带切割成宽25mm×长25mm,将其在23℃和50%RH气氛下贴附于清洁且表面平滑的不锈钢板1(用360号耐水研磨纸进行发纹抛光处理)的表面,以使贴附面积为25mm×25mm;将其反面贴附于清洁且表面平滑的不锈钢板2(用360号耐水研磨纸进行发纹抛光处理)的表面,以使贴附面积为25mm×25mm后,用5kg辊往复1次,由此使它们压接;在23℃的环境下放置24小时,由此制作试验片。然后,在将构成所述试验片的不锈钢板1固定的状态下,使用Tensilon拉伸试验机,在23℃和50%RH气氛下,将不锈钢板2沿粘合带的剪切方向以300mm/min的速度拉伸,测定剪切粘接力。

[0330] (7) 高载荷保持力的评价

[0331] 在JIS Z0237中规定的宽25mm×宽80mm的SUS304钢板上,将裁切成宽25mm×长25mm的各粘合带的一个面在室温下用重量5kg的辊以每分钟300mm的速度往复压接一次而贴合后,将其在23℃、30分钟的条件下放置。然后,将试验片的反面在室温下用重量5kg的辊以每分钟300mm的速度往复压接一次而贴合于JIS Z0237中规定的宽25mm×宽80mm的SUS304钢板。接着,在40℃气氛下放置30分钟。然后,在试验片的把手部分安装5kg的重物,使其垂下而开始试验,在23℃50%RH下测定直至落下为止的时间。对于高载荷保持力,将落下时间为120分钟以上的情况设为合格。另外,将落下时间小于120分钟的情况设为不合格。

[0332] (8) 再剥离性评价

[0333] 对于再剥离性的评价,进行将设置于粘合带的长度方向的一个端部的把手部沿长度方向拉伸的再剥离性评价1(180°方向)、以及将粘合带沿相对于该长度方向为90°的方向拉伸的再剥离性评价2(90°方向)。以下进行详细说明。

[0334] (8-1) 再剥离性评价1(180°方向)

[0335] (再剥离性评价1(180°方向)中的初始再剥离性)

[0336] 在将宽10mm×全长60mm的所述粘合带贴附于清洁且表面平滑的铝板上时,为了将所述粘合带中宽10mm×长10mm的部分作为把手,以所述把手从所述铝板伸出的状态进行贴附。然后,所述粘合带的反面也贴附于清洁且表面平滑的亚克力板,一边施加2kg载荷一边用辊往复加压1次,将其作为试验片。贴附后,在23℃、50%RH气氛下放置60分钟,在23℃、50%RH下,将粘合带的把手部分用手沿粘合带的长度方向以300mm/min的速度拉伸。

[0337] 在10次的试验次数中,按照以下的基准目视评价粘合带的断裂和粘合带剥离后的

粘合剂在被粘物上的残留程度。

[0338] ◎:10次均没有发生粘合带的断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0339] ○:10次均以粘合带无断裂的方式剥离,但发生了1次以上的粘合剂残留。

[0340] △:6~9次没有发生粘合带断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0341] ×:5~10次发生了粘合带断裂或粘合剂残留,或无法将粘合带拉伸而剥离。

[0342] (再剥离性评价1(180°方向)中的经时再剥离性)

[0343] 在将宽10mm×全长60mm的所述粘合带贴附于清洁且表面平滑的铝板上时,为了将所述粘合带中宽10mm×长10mm的部分作为把手,以所述把手从所述铝板伸出的状态进行贴附。然后,所述粘合带的反面也贴附于清洁且表面平滑的亚克力板,一边施加2kg载荷,一边用辊往复加压1次,将其作为试验片。贴附后,在23℃、50%RH气氛下放置3天,在23℃、50%RH下,将粘合带的把手部分用手沿粘合带的长度方向以300mm/min的速度拉伸。

[0344] 在10次的试验次数中,按照以下的基准目视评价粘合带的断裂和粘合带剥离后的粘合剂在被粘物上的残留程度。

[0345] ◎:10次均没有发生粘合带的断裂及粘合剂残留,干净地剥离。

[0346] ○:10次均以粘合带无断裂的方式剥离,但发生了1次以上的粘合剂残留。

[0347] △:6~9次没有发生粘合带断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0348] ×:5~10次发生了粘合带断裂或粘合剂残留,或无法将粘合带拉伸而剥离。

[0349] (8-2)再剥离性2(90°方向)

[0350] (再剥离性2(90°方向)中的初始再剥离性)

[0351] 在将宽10mm×全长60mm的所述粘合带贴附于清洁且表面平滑的铝板上时,为了将所述粘合带中宽10mm×长10mm的部分作为把手,以所述把手从所述铝板伸出的状态进行贴附。然后,所述粘合带的反面也贴附于清洁且表面平滑的亚克力板,一边施加2kg载荷,一边用辊往复加压1次,将其作为试验片。贴附后,在23℃、50%RH气氛下放置60分钟,在23℃、50%RH下,在相对于粘合带的长度方向成90°的方向上以约300mm/min的速度用手拉伸把手部分。

[0352] 在10次的试验次数中,按照以下的基准目视评价粘合带的断裂和粘合带剥离后的粘合剂在被粘物上的残留程度。

[0353] ◎:10次均没有发生粘合带断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0354] ○:10次均以粘合带无断裂的方式剥离,但发生了1次以上的粘合剂残留。

[0355] △:6~9次没有发生粘合带断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0356] ×:5~10次发生了粘合带断裂或粘合剂残留,或无法将粘合带拉伸而剥离。

[0357] (再剥离性2(90°方向)中的经时再剥离性)

[0358] 在将宽10mm×全长60mm的所述粘合带贴附于清洁且表面平滑的铝板上时,为了将所述粘合带中宽10mm×长10mm的部分作为把手,以所述把手从所述铝板伸出的状态进行贴附。然后,所述粘合带的反面也贴附于清洁且表面平滑的亚克力板,一边施加2kg载荷,一边用辊往复加压1次,将其作为试验片。贴附后,在23℃、50%RH气氛下放置3天,在23℃、50%RH下,在相对于粘合带的长度方向成90°的方向上以约300mm/min的速度用手拉伸把手部分。

[0359] 在10次的试验次数中,按照以下的基准目视评价粘合带的断裂和粘合带剥离后的

粘合剂在被粘物上的残留程度。

[0360] ◎:10次均没有发生粘合带断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0361] ○:10次均以粘合带无断裂的方式剥离,但发生了1次以上的粘合剂残留。

[0362] △:6~9次没有发生粘合带断裂和粘合剂残留,干净地剥离。

[0363] ×:5~10次发生了粘合带断裂或粘合剂残留,或无法将粘合带拉伸而剥离。

[0364] (9) 粘接力的保存稳定性的评价

[0365] 在将制作的粘合带在40℃下放置2周之前和之后,分别测定粘合带的180°剥离粘接力。测定方法使用与上述的“(5)180°剥离粘接力的评价”部分相同的测定方法。另外,将粘合带在40℃下放置2周之前的180°剥离粘接力设为初始的粘接力(P0),将放置之后的180°剥离粘接力设为40℃2周后的粘接力(P2)。并且,通过(P2/P0)×100算出粘合带的保存稳定性。80%以上者为合格。

[0366] 接着,实施例、比较例中使用的各材料等如下所述。

[0367] <基材(1)>

[0368] 作为基材(1)中使用的基材用材料,使用苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-乙烯丁烯共聚物的树脂组合物(1)。对于该树脂组合物(1),使用所述化学式(A)所示的来自苯乙烯的结构单元为29质量%、苯乙烯-乙烯丁烯共聚物相对于树脂组合物总量的比例为0.5质量%的树脂组合物。

[0369] 使用所述树脂组合物(1),通过热压(压力0.5MPa、压板温度130℃、压制时间2分钟)制作厚50μm的基材(1)。基材(1)的断裂应力为80MPa。断裂伸长率为700%。另外,50%伸长时的应力(模量)为3MPa。

[0370] <基材(2)>

[0371] 作为基材(2)中使用的基材用材料,使用苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的树脂组合物(2)。对于该树脂组合物(2),使用所述化学式(A)所示的来自苯乙烯的结构单元为25质量%、苯乙烯-异戊二烯共聚物相对于树脂组合物(2)总量的比例为16质量%的树脂组合物。将所述树脂组合物(2)通过热压(压力0.5MPa、压板温度130℃、压制时间2分钟)制成厚50μm的基材(2)。基材(2)的断裂应力为10MPa。断裂伸长率为1200%。另外,50%伸长时的应力(模量)为1MPa。

[0372] <基材(3)>

[0373] 作为基材(3),使用东丽制聚酯膜“Lumirror S10 50μm”。基材(3)的断裂应力为220MPa。断裂伸长率为180%。另外,50%伸长时的应力(模量)为130MPa。

[0374] <粘合剂组合物>

[0375] 本发明中的粘合剂组合物含有以下的填料和粘合剂树脂。

[0376] <<填料>>

[0377] • 有机硅粒子(1)

[0378] 作为有机硅(1),使用表面为有机硅树脂、内部为有机硅橡胶的粒子(信越化学工业公司制,KMP-602,体积平均粒径:30μm,粒度分布(D₉₀/D₁₀):5.2)。

[0379] • 有机硅粒子(2)

[0380] 作为有机硅粒子(2),使用表面为有机硅树脂、内部为有机硅橡胶的粒子(信越化学工业公司制,KMP-601,体积平均粒径:12μm,粒度分布(D₉₀/D₁₀):4.4)。

[0381] <<粘合剂树脂>>

[0382] <<三嵌段共聚物的合成>>

[0383] (合成例1)

[0384] 在用氩对内部进行了置换的内容积1000ml的烧瓶内,加入干燥甲苯500ml和作为聚合引发剂的双(五甲基环戊二烯基)四氢呋喃钐络合物($(C_5Me_5)_2SmMe$ (THF))0.75g的干燥甲苯溶液80ml,制备混合溶液。对于该混合溶液,在0℃下加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)12.0ml,在0℃下搅拌30分钟。然后,从体系中取样20ml的溶液(样品1)。所述MMA聚合后,将聚合反应体系冷却至-78℃,加入丙烯酸正丁酯(nBA)88.0ml作为第二单体,在-78℃下搅拌3小时。然后,从体系中取样20ml的溶液(样品2)。所述nBA聚合后,在-78℃下向该聚合体系中添加12.0ml的MMA作为第三单体,搅拌溶液。溶液变得均匀后,升温至0℃,进一步搅拌1小时。在得到的反应混合液中加入50ml甲醇,在室温下反应2小时,由此停止聚合。将该聚合停止后的反应溶液注入到大量的己烷中,得到析出的白色沉淀物。然后,对白色沉淀物的一部分进行取样(样品3)。

[0385] 对于上述样品1~3中的各聚合物,进行NMR测定、DSC测定、GPC(凝胶渗透色谱)测定。然后,基于该测定结果,求出数均分子量(Mn)、PMMA/PnBA(聚甲基丙烯酸甲酯嵌段/聚丙烯酸正丁酯嵌段)比等,结果确认了所述白色沉淀物为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段-聚丙烯酸正丁酯(PnBA)嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段的三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA-b-PMMA)。另外,确认了三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA-b-PMMA,以下,称为三嵌段共聚物(1))的PMMA嵌段部的间同立构规整度为71%,该嵌段部的玻璃化转变温度为113.7℃,PnBA嵌段部的玻璃化转变温度为-46.8℃,共聚物整体的Mn为95936,共聚物整体的Mw/Mn(分子量分布)为1.09,各聚合物嵌段的比例为PMMA(11质量%)-PnBA(78质量%)-PMMA(11质量%)。

[0386] (合成例2)

[0387] 在用氩对内部进行了置换的内容积1000ml的烧瓶内,加入干燥甲苯500ml和作为聚合引发剂的双(五甲基环戊二烯基)四氢呋喃钐络合物($(C_5Me_5)_2SmMe$ (THF))0.75g的干燥甲苯溶液80ml,制备混合溶液。对于该混合溶液,在0℃下加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)6.0ml,在0℃下搅拌30分钟。然后,从体系中取样20ml的溶液(样品4)。所述MMA聚合后,将聚合反应体系冷却至-78℃,加入丙烯酸正丁酯(nBA)27.2ml和丙烯酸-2乙基己酯(2EHA)22.1ml作为第二单体,在-78℃下搅拌3小时。从体系中取样20ml的溶液(样品5)。所述nBA聚合后,在-78℃下向该聚合体系中添加6.0ml的MMA作为第三单体,搅拌溶液。溶液变得均匀后,升温至0℃,进一步搅拌1小时。在得到的反应混合液中加入甲醇50ml,在室温下反应2小时,由此停止聚合。将该聚合停止后的反应溶液注入到大量的己烷中,得到析出白色沉淀物。然后,对白色沉淀物的一部分进行取样(样品6)。

[0388] 对于所述样品4~6中的各聚合物,进行NMR测定、DSC测定、GPC(凝胶渗透色谱)测定。然后,基于该测定结果,求出数均分子量(Mn)、PMMA/PnBA/P2EHA(聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸正丁酯/聚丙烯酸-2乙基己酯)比等,结果确认了所述白色沉淀物为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段-聚丙烯酸正丁酯(PnBA)/聚丙烯酸-2乙基己酯(2EHA)嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段的三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA/2EHA-b-PMMA)。并且,确认了三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA/2EHA-b-PMMA,以下,称为三嵌段共聚物(2))的PMMA嵌段部的间同立构规整度为75%,该嵌段部的玻璃化转变温度为105.8℃,PnBA嵌段部的玻璃化转变温度为-53.6

℃,共聚物整体的Mn为51370,共聚物整体的Mw/Mn(分子量分布)为1.15,各聚合物嵌段的比例为PMMA(10质量%)-PnBA(44质量%)/2EHA(36质量%)-PMMA(10质量%)。

[0389] (合成例3)

[0390] 在用氩对内部进行了置换的内容积1000ml的烧瓶内,加入干燥甲苯500ml和作为聚合引发剂的双(五甲基环戊二烯基)四氢呋喃钐络合物($(C_5Me_5)_2SmMe$ (THF))0.75g的干燥甲苯溶液80ml,制备混合溶液。对于该混合溶液,在0℃下加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)20.0ml,在0℃下搅拌30分钟。从体系中取样20ml的溶液(样品7)。所述MMA聚合后,将聚合反应体系冷却至-78℃,加入丙烯酸正丁酯(nBA)148.5ml作为第二单体,在-78℃下搅拌3小时。从体系中取样20ml的溶液(样品8)。所述nBA聚合后,在-78℃下向该聚合体系中添加20.0ml的MMA作为第三单体,搅拌溶液。溶液变得均匀后,升温至0℃,进一步搅拌1小时。在得到的反应混合液中加入50ml甲醇,在室温下反应2小时,由此停止聚合。将该聚合停止后的反应溶液注入到大量的己烷中,得到析出的白色沉淀物。然后,对白色沉淀物的一部分进行取样(样品9)。

[0391] 对于所述样品7~9中的各聚合物,进行NMR测定、DSC测定、GPC(凝胶渗透色谱)测定。然后,基于该测定结果,求出数均分子量(Mn)、PMMA/PnBA(聚甲基丙烯酸甲酯嵌段/聚丙烯酸正丁酯嵌段)比等,结果确认了所述白色沉淀物为具有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段-聚丙烯酸正丁酯(PnBA)嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段的三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA-b-PMMA)。并且,确认了三嵌段共聚物(PMMA-b-PnBA-b-PMMA,以下,称为三嵌段共聚物(3))的PMMA嵌段部的间同立构规整度为71%,该嵌段部的玻璃化转变温度为108.2℃,PnBA嵌段部的玻璃化转变温度为-47.2℃,共聚物整体的Mn为159585,共聚物整体的Mw/Mn(分子量分布)为1.05,各聚合物嵌段的比例为PMMA(11质量%)-PnBA(78质量%)-PMMA(11质量%)。

[0392] <<其他粘合剂树脂>>

[0393] (合成例4)

[0394] 作为粘合剂树脂,使用通过以下合成得到的丙烯酸系无规共聚物。将丙烯酸正丁酯97.97质量份、丙烯酸2质量份和丙烯酸4-羟基丁酯0.03质量份供给至包含作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.2质量份的乙酸乙酯中,在77℃下进行8小时的溶液聚合,由此得到丙烯酸系无规共聚物。Mw为70万,Mw/Mn(分子量分布)为4.7。

[0395] (SIS橡胶)

[0396] 作为粘合剂树脂,使用SIS橡胶(苯乙烯系三嵌段共聚物)(日本Zeon公司制Quintac 3270,苯乙烯量24%,SI二嵌段量67%)。三嵌段共聚物的Mw为175000,Mw/Mn(分子量分布)为1.05。二嵌段共聚物的Mw为84000,Mw/Mn(分子量分布)为1.05。

[0397] <粘合剂树脂组合物的制备>

[0398] • 粘合剂组合物(1)

[0399] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌松香酯系增粘树脂(SuperEster A100,荒川化学工业株式会社,软化点100℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(1)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(1)。

[0400] • 粘合剂组合物(2)

[0401] 相对于所述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌松香酯系增粘树脂(Haritac PCJ,Harima化成株式会社,软化点135℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(1)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(1)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(2)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(2)。

[0402] • 粘合剂组合物(3)

[0403] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T160,安原化学株式会社,软化点160℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(3)。接下来,相对于所述粘合剂树脂溶液(3)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(2)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(3)。

[0404] • 粘合剂组合物(4)

[0405] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T130,安原化学株式会社,软化点130℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(4)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(4)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(2)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(4)。

[0406] • 粘合剂组合物(5)

[0407] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T130,安原化学株式会社,软化点130℃)10质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(4)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(4)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(2)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(5)。

[0408] • 粘合剂组合物(6)

[0409] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T130,安原化学株式会社,软化点130℃)75质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(4)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(4)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(2)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(6)。

[0410] • 粘合剂组合物(7)

[0411] 相对于所述合成例2中得到的三嵌段共聚物(2)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T130,安原化学株式会社,软化点130℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(5)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(5)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(1)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(7)。

[0412] • 粘合剂组合物(8)

[0413] 相对于上述合成例3中得到的三嵌段共聚物(3)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T160,安原化学株式会社,软化点160℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,

由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(3)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(3)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(1)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(8)。

[0414] • 粘合剂组合物(9)

[0415] 相对于上述合成例1中得到的三嵌段共聚物(1)100质量份,混合搅拌萜烯酚系增粘树脂(YS Polyester T130,安原化学株式会社,软化点130℃)50质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(9)。

[0416] • 粘合剂组合物(10)

[0417] 相对于作为粘合剂树脂的苯乙烯系三嵌段共聚物(日本Zeon公司制Quintac 3270,苯乙烯量24%,SI二嵌段量67%)100质量份,混合搅拌松香系增粘树脂(Super Ester A-100,荒川化学株式会社,软化点100℃)50质量份后,加入甲苯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(6)。相对于所述粘合剂树脂溶液(6)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(1)38质量份和甲苯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(10)。

[0418] • 粘合剂组合物(11)

[0419] 相对于上述合成例4中得到的丙烯酸系无规共聚物100质量份,混合搅拌松香系增粘树脂(Haritac PCJ,Harima化成株式会社,软化点135℃)5质量份、石油系增粘树脂(FTR6125,三井化学株式会社,软化点125℃)45质量份后,加入乙酸乙酯,由此得到固体成分35质量%的粘合剂树脂溶液(7)。接着,相对于所述粘合剂树脂溶液(7)的固体成分100质量份,添加有机硅粒子(1)38质量份和乙酸乙酯,搅拌混合使其均匀,由此得到固体成分40质量%的粘合剂组合物(11)。

[0420] 3.“粘合带的制造”

[0421] (实施例1)

[0422] 利用涂布器将所述粘合剂组合物(1)以干燥后的厚度成为50μm的方式涂布于脱模衬层(FilmBina 75E-0010GT,藤森工业株式会社制,下同)上,在80℃下干燥3分钟,由此制作粘合层。接着,对作为基材层的所述基材(1)的两面进行电晕处理以使润湿张力达到52mN/m后,将所述粘合剂层贴合于两面,对所述基材层与所述粘合层的层叠结构体以0.2MPa加压而进行层压,由此制造实施例1的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0423] (实施例2)

[0424] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(2),除此以外,用与实施例1相同的方法,制造实施例2的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0425] (实施例3)

[0426] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(3),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例3的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0427] (实施例4)

[0428] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(4),除此

以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例4的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0429] (实施例5)

[0430] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(5),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例5的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0431] (实施例6)

[0432] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(6),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例6的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0433] (实施例7)

[0434] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(7),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例7的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0435] (实施例8)

[0436] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(8),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例8的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0437] (实施例9)

[0438] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(9),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造实施例9的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0439] (实施例10)

[0440] 在实施例1的粘合带的制造中,将基材(1)变更为基材(2),除此以外,利用与实施例4同样的方法,制造实施例10的粘合带。通过上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表1。

[0441] (比较例1)

[0442] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(10),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造比较例1的粘合带。用所述的方法评价得到的粘合带,将其结果示于表2。

[0443] (比较例2)

[0444] 在实施例1的粘合带的制造中,将粘合剂组合物(1)变更为粘合剂组合物(11),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造比较例2的粘合带。用上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表2。需要说明的是,比较例2中的增粘树脂的软化点的温度[℃]与增粘树脂的添加量(将三嵌段共聚物设为100质量份时的所述增粘树脂的添加量)之积为6300(=135℃×5质量份+125℃×45质量份)。

[0445] (比较例3)

[0446] 在实施例1的粘合带的制造中,将基材(1)变更为基材(3),除此以外,利用与实施例1相同的方法,制造比较例3的粘合带。用上述方法评价得到的粘合带,将其结果示于表2。

[0447] [表1]

表1		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
基材层	种类	基材(1)	基材(2)								
	断裂应力[MPa]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	10
断裂伸长率[%]	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	1200
粘合剂树脂	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)	三嵌段共聚物(1)
软化点(℃)	100	135	160	130	130	130	130	130	160	130	130
增粘树脂种类	松香	松香	萜烯								
软化点×量	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
粘合层的厚度(μm)	5000	6750	8000	6500	1300	9750	6500	8000	6500	6500	6500
填料	有	有	有	有	有	有	有	有	无	无	有
粘接力[N/20mm]	40°C 2周后(P2)	7.5	8.5	14	11.5	6	10.5	12	12	12	10.5
评价结果	保存稳定性(%)	83%	89%	100%	88%	86%	88%	88%	83%	89%	84%
再剥离(180°)	初始	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②
	经时(23°C 3天)	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②
再剥离2(90°)	初始	②	②	②	②	○	○	○	×	○	○
	经时(23°C 3天)	②	②	②	②	×	②	②	×	②	②
高载荷保持力(5kg)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
剥离粘接力[N/20mm]	9	9.5	14	13	7	12	14.5	13.5	13.5	19.5	12.5
剪切粘接力[MPa]	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<	1.6<

[0448]

[表2]

表2		比较例 1	比较例 2	比较例3
基材层	种类	基材 (1)	基材 (1)	基材 (3)
	断裂应力 [MPa]	80	80	110
	断裂伸长率 [%]	700	700	100
[0450]	粘合剂树脂	SIS橡胶	丙烯酸系无规共聚物	三嵌段共聚物 (1)
	增粘树脂	软化点 (°C)	100	135
		种类	松香	松香
		量 (质量份)	50	5
	增粘树脂	软化点×量	5000	675
		软化点 (°C)		125
		种类		石油系烃
		量 (质量份)		45
	粘合层的厚度 (μm)	软化点×量		5625
			50	50
	填料	有	有	无
[0451]	粘接力	初始 (P0)	20.5	12
		40°C 2周后 (P2)	15	11.5
		保存稳定性	73%	96%
	再剥离1(180°)	初始	◎	◎
		经时 (23°C 3天)	◎	×
	再剥离2(90°)	初始	◎	◎
		经时 (23°C 3天)	×	×
	高载荷保持力 (5kg)		40分钟	10分钟
	剥离粘接力 [N/20mm]		20.5	12
	剪切粘接力 [MPa]		1.1	0.8

[0451] 根据所述表1和表2的实验结果,确认了本发明的粘合带相对于比较例具有的粘接力表现出优异的高载荷保持力、经时再剥离性和保存稳定性。