(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119486873 A
(43)申请公布日 2025.02.18

(21)申请号 202380051377.7
(22)申请日 2023.07.26
(30)优先权数据
2022-120903 2022.07.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.31
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/027455 2023.07.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024862 JA 2024.02.01
(71)申请人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 熊仓健太 永井田雅 本田哲士
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 赵阳
(51)Int.Cl.
B32B 7/022(2006.01)
C09J 4/02(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)
C09J 201/00(2006.01)

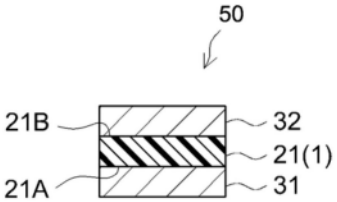
权利要求书1页 说明书36页 附图1页

(54)发明名称

接合体、接合体的解体方法及用于接合体的热固性粘合剂

(57)摘要

提供即使在用粘合剂将刚体彼此接合而成的接合体等无法将被粘物的变形用于剥离的情况下也能解体的接合体。提供一种接合体，其具备第1构件、第2构件和接合部，该接合部被配置在该第1构件与该第2构件之间并将该第1构件与该第2构件接合。在该接合体中，上述接合部包含热固性粘合剂。另外，上述热固性粘合剂的180℃、30分钟加热后对玻璃板剥离强度为1.0N/20mm以下。



CN 119486873 A

1.接合体,其具备第1构件、第2构件和接合部,所述接合部被配置在该第1构件与该第2构件之间并将该第1构件与该第2构件接合,其中,

所述接合部包含热固性粘合剂,

所述热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

2.如权利要求1所述的接合体,其中,所述第1构件及所述第2构件均为刚体。

3.如权利要求2所述的接合体,其中,所述第1构件的材料与所述第2构件的材料相同或不同,分别由玻璃、金属材料或陶瓷材料构成。

4.如权利要求1~3中任一项所述的接合体,其中,所述热固性粘合剂的于180℃加热1小时后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

5.如权利要求1~3中任一项所述的接合体,其中,所述接合部由所述热固性粘合剂形成。

6.如权利要求1~3中任一项所述的接合体,其中,所述热固性粘合剂包含热聚合引发剂。

7.如权利要求1~3中任一项所述的接合体,其中,所述热固性粘合剂包含聚合物和多官能单体。

8.热固性粘合剂,其为用于权利要求1~3中任一项所述的接合体的热固性粘合剂,其中,

所述热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

9.解体方法,其为权利要求1~3中任一项所述的接合体的解体方法,所述解体方法包括:

于高于150℃的温度对所述接合体实施加热处理,将所述第1构件与所述第2构件分离的工序。

接合体、接合体的解体方法及用于接合体的热固性粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及接合体、接合体的解体方法及用于接合体的热固性粘合剂。

[0002] 本申请主张基于2022年7月28日提出申请的日本专利申请2022-120903号的优先权,该申请的全部内容作为参照并入本说明书中。

背景技术

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

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利申请公开2015-29105号公报

[0007] 专利文献2:日本专利申请公开2016-204617号公报

[0008] 专利文献3:日本专利申请公开2019-56101号公报

[0009] 专利文献4:日本专利申请公开平10-209087号公报

[0010] 非专利文献

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

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

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 对于用于从被粘物剥离除去的用途的粘合剂,要求具有在粘接于被粘物期间显示出良好的粘接性、并在结束该粘接目的后能够从被粘物容易地剥离的性能。作为具有这样的性能的粘合剂,可使用在粘接固定时具有一定的粘接力并且在剥离除去时能够使剥离力降低的粘合剂。作为上述可使剥离力降低的粘合剂,已知有照射紫外线而使剥离力降低的紫外线照射剥离型粘合剂、通过对被粘物施加电压而使剥离力降低的电剥离型粘合剂等。然而,例如,紫外线照射剥离型粘合剂无法适用于光线不透过性的被粘物,并且电剥离型粘合剂无法适用于树脂材料等导电性低的被粘物,诸如此类,存在被粘物材料的限制。

[0015] 此外,作为通过加热而易剥离化的粘合剂,已知有使其包含发泡剂、热膨胀性微小球,通过规定温度的加热而使粘合剂发泡或膨胀来进行剥离的技术。然而,上述的加热易剥离型粘合剂会通过加热而自然地剥离,故而存在因对加热后的被粘物的配置、施加振动等处理方法而意想不到地从被粘物分离的情况。

[0016] 此外,专利文献1～4中记载的那样的热固性粘合剂无法具有稳定的加热易剥离性。例如,将玻璃、金属等被粘物在粘贴有粘合剂的状态下于高温进行加热时,通常,粘合剂会吸附于被粘物表面,因此剥离力上升(重剥离化)。上述热固性粘合剂难以使高温加热时的粘合剂的固化较之粘合剂向被粘物的吸附先行显现,因此,认为不会得到基于粘合剂的固化的剥离力降低、剥离力上升抑制。关于这点,作为参考,非专利文献1～2中记载了各种聚合物通过加热而具有吸附力。

[0017] 另一方面,本申请的发明人基于与以往不同的设计构思进行了热固性粘合剂的研究开发,成功地得到了通过粘贴于被粘物并于150℃以上的高温进行加热而剥离力降低、具有易剥离性(加热易剥离性)的粘合剂。若利用上述加热易剥离性,则通过以规定温度的加热而发生易剥离化,人们能够在不会对被粘物造成损害、或者物理负荷少的情况下用手容易地将具有规定的耐热性的被粘物的接合状态解除。特别是,作为将刚体彼此接合的粘合剂,即使将对被粘物的粘接力设定得较低,由于无法进行使刚性的被粘物变形以用于粘合剂的剥离等操作,因此解除整个粘接面的粘接状态也仍需要相当的力量,有时难以利用人力来解除被粘物的接合。对于这样的接合体,若能适用上述具有加热易剥离性的粘合剂(加热易剥离型粘合剂)而将接合体容易地解体,则能够在难以适用以往的剥离力降低手段的场景中加以利用,因而是有用的。

[0018] 因此,本发明的目的在于,提供即使在用粘合剂将刚体彼此接合而成的接合体等无法将被粘物的变形用于剥离的情况下,也能利用加热易剥离型的热固性粘合剂进行解体的接合体。本发明的相关的另一目的在于,提供用于上述接合体的热固性粘合剂。本发明的相关的又一目的在于,提供上述接合体的解体方法。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 根据本说明书,提供一种接合体,该接合体具备第1构件、第2构件和接合部,该接合部被配置在该第1构件与该第2构件之间并将该第1构件与该第2构件接合。在该接合体中,上述接合部包含热固性粘合剂。并且,上述热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。就上述构成的接合体而言,由于在将第1构件与第2构件接合的接合部中使用了于180℃加热30分钟后的加热后对玻璃板剥离强度为1.0N/20mm以下的具有加热易剥离性的热固性粘合剂,因此,能够在将第1构件与第2构件良好地接合的同时,在想要解除该接合状态时,即使在第1构件、第2构件均为刚体等无法将被粘物的变形用于剥离的情况下,也能通过短时间的高温加热进行解体。就利用了上述加热易剥离型粘合剂的加热剥离而言,其作为难以适用紫外线照射剥离型粘合剂、电剥离型粘合剂等以往的剥离力降低手段的场景下的接合体解体手段是有用的。

[0021] 在一些方式中,上述第1构件及上述第2构件均为刚体。就第1及第2构件均为刚体的接合体而言,无法将使作为被粘物的构件变形等操作用于接合状态的解除,解除粘接面整体的粘接状态需要相当的力量,就此,通过使用加热易剥离型的粘合剂,能够通过短时间的高温加热进行解体。上述第1构件、第2构件的材料可以相同,或者也可以不同。作为可用

作第1构件、第2构件的刚体的材料,可举出分别由玻璃、金属材料或陶瓷材料构成的材料。

[0022] 在一些方式中,上述热固性粘合剂的于180℃加热1小时后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。满足上述特性的粘合剂通过短时间的高温加热而固化,对被粘物的剥离力降低,进一步地,即使之后持续加热,粘合剂对被粘物的剥离力也不会上升,而是维持在规定的范围内。因此,即使以持续加热的方式使用,也能进行接合体的解体。

[0023] 在此公开的技术中,用于第1构件及第2构件的接合的接合部中,可以使用仅由粘合剂层形成的无基材粘合片材(在接合体中,为粘合剂或由粘合剂形成的层(粘合剂层)),也可以使用带有基材的两面粘合片材(在接合体中,为第1粘合剂层、基材层及第2粘合剂层的层叠结构)。在一些方式中,上述接合部可由上述热固性粘合剂形成。

[0024] 在一些方式中,上述热固性粘合剂包含热聚合引发剂。通过使粘合剂包含热聚合引发剂,从而在加热时热聚合引发剂发生反应,粘合剂热固化。由此,可理想地实现加热易剥离性。

[0025] 在一些方式中,上述热固性粘合剂包含聚合物和多官能单体。在此公开的技术以使用包含聚合物和多官能单体的热固性粘合剂的方式可理想地实施。作为上述聚合物,例如优选使用丙烯酸系聚合物。

[0026] 此外,根据本说明书,提供用于在此公开的任一者的接合体的热固性粘合剂。该热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。通过将满足上述特性的热固性粘合剂用于接合体的构件接合部,能够实现良好的接合、并且能够通过短时间的高温加热将接合体解体。例如,即使在被粘物均为刚体等无法将被粘物的变形用于剥离的情况下,也能通过短时间的高温加热进行接合体的解体。

[0027] 此外,根据本说明书,提供在此将公开的任一者的接合体解体的方法。该方法包括:于高于150℃的温度对上述接合体实施加热处理,将第1构件与第2构件分离的工序。在此公开的技术中使用的粘合剂为加热易剥离型热固性粘合剂,因此通过进行超过150℃的加热处理,能够容易地解除第1构件及第2构件的接合状态。例如,即使在第1构件、第2构件均为刚体等无法将被粘物的变形用于剥离的情况下,也能通过短时间的高温加热将接合体解体。

附图说明

[0028] [图1]为示意性地示出一实施方式涉及的粘合片材的构成的截面图。

[0029] [图2]为示意性地示出一实施方式涉及的接合体的构成的截面图。

具体实施方式

[0030] 以下,说明本发明的合适的实施方式。除了本说明书中特别提到的情况之外的实施本发明所必需的事项可以由本领域技术人员基于本说明书中记载的关于发明的实施的教导和提出申请时的技术常识而理解。本发明可以基于本说明书中公开的内容和该领域中的技术常识来实施。

[0031] 需要说明的是,在以下的附图中,有时对发挥相同作用的构件·部位标注相同的附图标记来进行说明,并且有时省略或简化重复的说明。另外,附图中记载的实施方式是为了清楚地说明本发明而示意出的,而不必然准确地表示所实际提供的制品的尺寸或缩小比

例。

[0032] 在本说明书中,所谓粘合剂的“基础聚合物”,是指该粘合剂中所含的橡胶状聚合物的主成分。所谓上述橡胶状聚合物,是指在室温附近的温度区域中显示出橡胶弹性的聚合物。另外,在本说明书中,所谓“主成分”,在没有特别说明的情况下,是指以超过50重量%所包含的成分。

[0033] 在本说明书中,所谓“丙烯酸系聚合物”,是指包含来源于在一分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的单体的单体单元作为构成该聚合物的单体单元的聚合物。本说明书中的丙烯酸系聚合物定义为包含来源于丙烯酸系单体的单体单元的聚合物。

[0034] 此外,在本说明书中,所谓“丙烯酸系单体”,是指在一分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的单体。在此,所谓“(甲基)丙烯酰基”,是概指丙烯酰基及甲基丙烯酰基的含义。因此,在此所说的丙烯酸系单体的概念中,可包含具有丙烯酰基的单体(丙烯酸系单体)和具有甲基丙烯酰基的单体(甲基丙烯酸系单体)这两者。同样地,在本说明书中,分别地,所谓“(甲基)丙烯酸”是概指丙烯酸及甲基丙烯酸的含义,所谓“(甲基)丙烯酸酯”是概指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的含义。其他类似的术语也是同样的。

[0035] 此外,在本说明书中,“重量”可以换称为“质量”。例如,“重量%”可以换称为“质量%”,“重量份”可以换称为“质量份”。

[0036] <热固性粘合剂的特性>

[0037] (加热后剥离强度F1)

[0038] 在此公开的热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的剥离强度(30分钟加热后对玻璃板剥离强度)F1为1.0N/20mm以下。显示出上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度F1的粘合剂具有加热易剥离性,因此通过短时间进行高温加热而热固化,由此易剥离化,能够从被粘物容易地剥离,能在不使被粘物变形的情况下解除与被粘物的接合,进而解除接合体。从剥离性、接合体解体性的观点考虑,上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度F1为0.9N/20mm以下是适当的,优选为0.8N/20mm以下,更优选为0.6N/20mm以下,进一步优选为0.5N/20mm以下,可以为0.4N/20mm以下,也可以为0.3N/20mm以下。30分钟加热后对玻璃板剥离强度F1的下限值可以为0.0N/20mm,也可以为0.01N/20mm以上(例如为0.1N/20mm以上)。具体而言,上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度F1是指在粘贴于被粘物的状态下,进行180℃、30分钟的加热处理后在23℃的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。上述30分钟加热后对玻璃板剥离强度F1更具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0039] (加热后剥离强度F2)

[0040] 在一些方式中,优选热固性粘合剂的于180℃加热1小时后测得的对玻璃板的剥离强度(1小时加热后对玻璃板剥离强度)F2为1.0N/20mm以下。显示出上述1小时加热后对玻璃板剥离强度F2的粘合剂通过短时间的高温加热而固化,对被粘物的剥离力降低(加热易剥离性),进一步地,即使之后持续加热,粘合剂对被粘物的剥离力也不会上升,而是维持在规定的范围内。因此,即使以持续加热的方式使用,从被粘物的剥离性也良好,进而能进行接合体的解体。从剥离性、接合体解体性的观点考虑,上述1小时加热后对玻璃板剥离强度F2为0.9N/20mm以下是适当的,优选为0.8N/20mm以下,更优选为0.6N/20mm以下,进一步优选为0.5N/20mm以下,可以为0.4N/20mm以下,也可以为0.3N/20mm以下。1小时加热后对玻璃

板剥离强度F2的下限值可以为0.0N/20mm,也可以为0.01N/20mm以上(例如为0.1N/20mm以上)。具体而言,上述1小时加热后对玻璃板剥离强度F2是指在粘贴于被粘物的状态下进行180℃、1小时的加热处理后在23℃的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。上述1小时加热后对玻璃板剥离强度F2更具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0041] (初始剥离强度F0)

[0042] 虽然没有特别限定,但热固性粘合剂对玻璃板的初始剥离强度(对玻璃板初始剥离强度)F0为0.5N/20mm以上是适当的,可以为0.8N/20mm以上,优选大于1.0N/20mm。显示上述对玻璃板初始剥离强度F0的粘合剂能够对被粘物发挥良好的粘接性。从粘接性的观点考虑,上述对玻璃板初始剥离强度F0可以为1.2N/20mm以上,可以为1.5N/20mm以上,可以为1.8N/20mm以上,也可以为2.0N/20mm以上。对玻璃板初始剥离强度F0的上限可根据所要求的粘接性而适当设定,因此不限定于特定的范围,例如可以为大约20N/20mm以下,可以为大约10N/20mm以下,可以为大约5N/20mm以下,也可以为大约3N/20mm以下。上述对玻璃板初始剥离强度F0具体而言是指在23℃的环境下于剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件下测得的对玻璃板的剥离强度。上述对玻璃板初始剥离强度F0更具体而言是通过后述的实施例中记载的方法测得的。

[0043] (F1/F0)

[0044] 在一些方式中,热固性粘合剂的30分钟加热后剥离强度F1[N/20mm]低于初始剥离强度F0的100%。换言之,热固性粘合剂的比(F1/F0)低于1。上述比(F1/F0)可以为0.8以下,为0.5以下是适当的,优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,也可以为0.15以下。满足该特性的热固性粘合剂良好地粘接于被粘物、并且在短时间加热处理后的剥离时,可发挥良好的加热易剥离性。上述比(F1/F0)的下限值没有特别限定,例如也可以为大约0.01以上。

[0045] (F2/F0)

[0046] 在一些方式中,热固性粘合剂的1小时加热后剥离强度F2[N/20mm]低于初始剥离强度F0的100%。换言之,热固性粘合剂的比(F2/F0)低于1。上述比(F2/F0)可以为0.8以下,为0.5以下是适当的,优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,也可以为0.15以下。满足该特性的热固性粘合剂良好地粘接于被粘物,并且即使在持续加热一定时间后,在剥离时也可发挥良好的加热易剥离性。上述比(F2/F0)的下限值没有特别限定,例如也可以为大约0.01以上。

[0047] (保存后剥离强度FS0)

[0048] 虽然没有特别限定,但在一些方式中,关于热固性粘合剂,使用于60℃保存7天后的热固性粘合剂测得的对玻璃板的剥离强度(保存后对玻璃板剥离强度)FS0为0.5N/20mm以上是适当的,可以为0.8N/20mm以上,优选大于1.0N/20mm。就显示出上述保存后对玻璃板剥离强度FS0的热固性粘合剂而言,无论长期保存、保存时的温度条件等如何,在保存后均能够发挥良好的粘接性。从粘接性的观点考虑,上述保存后对玻璃板剥离强度FS0可以为1.2N/20mm以上,可以为1.5N/20mm以上,也可以为1.8N/20mm以上。保存后对玻璃板剥离强度FS0的上限例如可以为大约20N/20mm以下,可以为大约10N/20mm以下,可以为大约5N/20mm以下,也可以为大约3N/20mm以下。上述保存后对玻璃板剥离强度FS0具体而言是指使

用于60℃的环境下保存7天后的热固性粘合剂,在23℃的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。

[0049] 上述保存后对玻璃板剥离强度FS0更具体而言是通过下述方法测得的。

[0050] 将热固性粘合剂(可为粘合片材的形态)于60℃的环境下保存7天。使用上述保存后的热固性粘合剂,通过初始剥离强度F0测定中记载的方法制作评价用样品。然后,通过与初始剥离强度F0中记载的方法同样的方法测定剥离强度(保存后对玻璃板剥离强度)FS0[N/20mm宽度]。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度F0的测定是同样的。

[0051] (保存/加热后剥离强度FS1)

[0052] 虽然没有特别限定,但在一些方式中,就热固性粘合剂而言,将于60℃保存7天后的热固性粘合剂粘贴于作为被粘物的玻璃板并于180℃、1小时的加热处理后测得的对玻璃板的剥离强度(保存/加热后对玻璃板剥离强度)FS1低于3N/20mm是适当的,优选为1.0N/20mm以下。显示出上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1的热固性粘合剂即使在长期保存、保存时的温度条件发生变化的情况下,也具有加热易剥离性,保存稳定性良好。从剥离性、接合体解体性的观点考虑,上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1优选为0.8N/20mm以下,更优选为0.6N/20mm以下,进一步优选为0.5N/20mm以下,特别优选为0.4N/20mm以下,也可以为0.3N/20mm以下。保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1的下限值可以为0.0N/20mm,也可以为0.01N/20mm以上(例如0.1N/20mm以上)。上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1具体而言是指,将于60℃的环境下保存7天后的热固性粘合剂粘贴于作为被粘物的玻璃板,并进行180℃、1小时的加热处理后,在23℃的环境下以剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件测得的对玻璃板的剥离强度。

[0053] 上述保存/加热后对玻璃板剥离强度FS1更具体而言是通过下述方法测得的。

[0054] 将热固性粘合剂(可为粘合片材的形态)于60℃的环境下保存7天。使用上述保存后的热固性粘合剂,通过初始剥离强度F0测定中记载的方法制作评价用样品。将得到的评价用样品在180℃的烘箱中加热处理1小时,在常温常压环境下静置30分钟。然后,将上述评价用样品在23℃、50%RH的环境下设置于拉伸试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件下将热固性粘合剂从被粘物剥离时的剥离强度(保存/加热后对玻璃板剥离强度)FS1[N/20mm宽度]进行测定。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度F0的测定是同样的。

[0055] (FS1/FS0)

[0056] 在一些方式中,热固性粘合剂的保存/加热后剥离强度FS1[N/20mm]低于保存后剥离强度FS0的100%。换言之,热固性粘合剂的比(FS1/FS0)低于1。上述(FS1/FS0)为0.5以下是适当的,优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,也可以为0.15以下。满足该特性的热固性粘合剂即使在保存后也能良好地粘接于被粘物、并且在加热处理后的剥离时可发挥良好的加热易剥离性,因此保存稳定性优异。上述比(FS1/FS0)的下限值没有特别限定,例如也可以为大约0.01以上。

[0057] (于180℃保持1小时时的释放气体总量)

[0058] 在一些方式中,热固性粘合剂的于180℃保持1小时时的释放气体总量为相对每1g粘合剂而言为1000μg以下(也称为1000μg/g以下)是优选的。满足该特性的热固性粘合剂中,释放气体被限制在规定量以下,因此不易发生因释放气体而产生的不良情况(例如真空

度的降低等)。从这样的观点考虑,在一些优选方式中,热固性粘合剂的于180℃保持1小时时的释放气体总量为950μg/g以下,更优选为900μg/g以下,进一步优选为850μg/g以下,特别优选为800μg/g以下,可以为750μg/g以下,也可以为700μg/g以下。热固性粘合剂的于180℃保持1小时时的释放气体总量的下限值越低越优选,可为大约1μg/g以上(例如10μg/g以上或100μg/g以上)。

[0059] 热固性粘合剂的于180℃保持1小时时的释放气体总量是通过使用热固性粘合剂或包含热固性粘合剂的粘合片材作为测定样品,并利用气相色谱质谱分析(GC/MS)法进行于180℃保持1小时时的释放气体分析来测得的。测定中,使用约1cm^{2}或约3mg的测定样品为好。具体的测定条件如下所述。

[0060] (分析装置)

[0061] 加热装置:GERSTEL,TDU2

[0062] GC/MS:Agilent Technologies,8890/5977B

[0063] (测定条件)

[0064] TDU条件(样品):30℃(1min)→720℃/min→180℃(60min)

[0065] TDU条件(标品):30℃(1min)→720℃/min→300℃(5min)

[0066] CIS条件:-150℃(2.5min)→12℃/sec→300℃(10min)

[0067] GC/MS条件

[0068] 色谱柱:HP-Ultra1(0.20mmφ×25m,df=0.33μm)

[0069] 柱温:40℃(5min)→10℃/min→100℃→20℃/min→300℃(9min)

[0070] 柱压:恒流量模式(113kPa,Vac)

[0071] 柱流量:1mL/min(He)

[0072] 注入方法:CIS,Split(分流;20:1)

[0073] 检测器:MS

[0074] 离子源温度:230℃

[0075] 离子化方法:EI(70eV)

[0076] <热固性粘合剂>

[0077] (聚合物)

[0078] 在此公开的技术中,热固性粘合剂(以下,有时简称为“粘合剂”)的种类没有特别限定。在此公开的粘合剂可包含粘合剂的领域中可使用的丙烯酸系聚合物、橡胶系聚合物(例如天然橡胶、合成橡胶、它们的混合物等)、聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、聚醚系聚合物、有机硅系聚合物、聚酰胺系聚合物、氟系聚合物等各种橡胶状聚合物中的一种或两种以上的聚合物。上述聚合物在粘合剂中用作基础聚合物,可作为造型粘合剂的结构聚合物发挥功能。从粘合性能、成本等观点考虑,可优选采用包含丙烯酸系聚合物或橡胶系聚合物作为基础聚合物的粘合剂。其中,优选将耐热性优异的丙烯酸系聚合物作为基础聚合物的粘合剂(丙烯酸系粘合剂)。

[0079] 以下,主要针对丙烯酸系粘合剂、具有由该粘合剂构成的粘合剂层、即具有丙烯酸系粘合剂层的粘合片材进行说明,但并非旨在将在此公开的粘合剂限定于丙烯酸系粘合剂。

[0080] (丙烯酸系聚合物)

[0081] 在一些方式中,作为丙烯酸系聚合物,使用了构成该聚合物的单体成分之中超过50重量%为丙烯酸系单体的丙烯酸系聚合物。丙烯酸系单体在上述单体成分中所占的比例为60重量%以上是适当的,优选为70重量%以上,更优选为80重量%以上,进一步优选为85重量%以上,例如可以为90重量%以上。构成丙烯酸系聚合物的单体成分中的丙烯酸系单体的比例的上限为100重量%,从得到非丙烯酸系单体使用的效果的观点考虑,上述丙烯酸系单体的比例例如可以为98重量%以下,可以为95重量%以下,也可以为92重量%以下。丙烯酸系单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0082] 在一些方式中,上述单体成分包含含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯。根据作为单体成分包含含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的丙烯酸系聚合物,例如,有容易得到与可包含于粘合剂的其他成分(例如,后述的多官能单体)的相溶性的倾向。含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0083] 作为含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的例子,可举出:甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-甲氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯类;甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等烷氧基(聚)亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯类;等等。其中,优选烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯类,其中,更优选具有碳原子数1~4(例如,碳原子数1、2或3)的烷氧基的烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯,特别优选甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0084] 构成丙烯酸系聚合物的单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量没有特别限制。从有效地得到由含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯使用带来的效果的观点考虑,上述单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量通常为大约1重量%以上,例如可以为10重量%以上,可以为30重量%以上,也可以为50重量%以上。在一些方式中,从粘接力等粘合特性、与其他成分(例如多官能单体)的相溶性的观点考虑,上述单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量例如超过50重量%,优选为60重量%以上,更优选为70重量%以上,进一步优选为80重量%以上。上述单体成分中的含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量的上限为100重量%以下,例如从得到含有官能团的单体等其他共聚性单体的效果的观点考虑,在一些方式中,上述含有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯的含量为大约99重量%以下是有利的,可以为95重量%以下,可以为93重量%以下,也可以为90重量%以下。

[0085] 在其他的一些方式中,构成丙烯酸系聚合物的单体成分可以是包含在酯末端具有碳原子数1以上20以下的直链或支链状的烷基的链状烷基(甲基)丙烯酸酯的成分。以下,有时将在酯末端具有碳原子数X以上Y以下的烷基的链状烷基(甲基)丙烯酸酯记作“C_{X-Y}烷基(甲基)丙烯酸酯”。需要说明的是,在本说明书中,所谓“链状”,以包含直链状、支链状的含义来使用。上述链状烷基(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0086] 作为C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的非限定性的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸

异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0087] 这些之中,优选至少使用C_{4-20}烷基(甲基)丙烯酸酯,更优选至少使用C_{4-18}烷基(甲基)丙烯酸酯。在一些方式中,作为C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯,优选使用C_{4-8}烷基(甲基)丙烯酸酯。其中,更优选使用C_{4-8}烷基丙烯酸酯。C_{4-8}烷基(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。通过C_{4-8}烷基(甲基)丙烯酸酯的使用,有容易得到良好的粘合特性(粘接力等)的倾向。例如,作为上述单体成分,优选包含丙烯酸正丁酯(BA)及丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)中的一方或两方的丙烯酸系聚合物,特别优选至少包含2EHA的丙烯酸系聚合物。另外,在使用C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的其他的一些方式中,可优选使用C_{7-12}烷基(甲基)丙烯酸酯。C_{7-12}烷基(甲基)丙烯酸酯能够单独使用一种或组合使用两种以上。作为C_{7-12}烷基(甲基)丙烯酸酯,优选C_{7-10}烷基丙烯酸酯,更优选C_{7-9}烷基丙烯酸酯,进一步优选C_8烷基丙烯酸酯。

[0088] 构成丙烯酸系聚合物的单体成分中的C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的含量没有特别限制。从有效地得到由C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯使用带来的效果的观点考虑,上述单体成分中的C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的含量通常为大约1重量%以上,例如可以为10重量%以上,可以为30重量%以上,也可以为50重量%以上。在一些方式中,从粘接力等粘合特性的观点考虑,上述单体成分中的C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的含量例如超过50重量%,优选为60重量%以上,更优选为70重量%以上,进一步优选为80重量%以上。上述单体成分中的C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的含量的上限为100重量%以下,例如从得到含有官能团的单体等其他共聚性单体的效果的观点考虑,在一些方式中,上述C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的含量为大约99重量%以下是有利的,可以为95重量%以下,可以为93重量%以下,也可以为90重量%以下。需要说明的是,上述C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯的含量的范围可为该C_{1-20}烷基(甲基)丙烯酸酯中所包括的上述C_{4-20}烷基(甲基)丙烯酸酯、C_{4-18}烷基(甲基)丙烯酸酯、C_{4-8}烷基(甲基)丙烯酸酯、C_{4-8}烷基丙烯酸酯、C_{7-12}烷基(甲基)丙烯酸酯、C_{7-10}烷基丙烯酸酯、C_{7-9}烷基丙烯酸酯、C_8烷基丙烯酸酯、BA、2EHA的各自的含量的范围。

[0089] 在一些方式中,构成丙烯酸系聚合物的单体成分优选包含上述烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯及链状烷基(甲基)丙烯酸酯以外的其他单体。这样的其他单体可以是能与烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯、链状烷基(甲基)丙烯酸酯共聚的单体(共聚性单体)。作为上述其他单体,可优选使用具有极性基团(例如,羧基、羟基、含有氮原子的环等)的单体。具有极性基团的单体可有助于向丙烯酸系聚合物导入交联点、提高粘合剂的内聚力。其他单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0090] 作为其他单体的非限定性的具体例,可举出以下单体。

[0091] 含有羧基的单体:例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、异巴豆酸等。

[0092] 含有酸酐基的单体:例如,马来酸酐、衣康酸酐。

[0093] 含有羟基的单体:例如,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲

基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、(甲基)丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。

[0094] 含有磺酸基或磷酸基的单体:例如,苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基磺酸钠、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺基丙基酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸、2-羟基乙基丙烯酰基磷酸酯等。

[0095] 含有环氧基的单体:例如,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基缩水甘油基醚等含有环氧基的丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油基醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油基醚等。

[0096] 含有氰基的单体:例如,丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0097] 含有异氰酸酯基的单体:例如,(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯等。

[0098] 含有酰胺基的单体:例如,(甲基)丙烯酰胺;N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(正丁基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(叔丁基)(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺;N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺等N-单烷基(甲基)丙烯酰胺;N-乙烯基乙酰胺等N-乙烯基羧酸酰胺类;具有羟基和酰胺基的单体,例如,N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(1-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(4-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;具有烷氧基和酰胺基的单体,例如,N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺;以及N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、烷氧基双丙酮(甲基)丙烯酰胺、乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺等。

[0099] 含有氨基的单体:例如(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

[0100] 具有环氧基的单体:例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚。

[0101] 具有含有氮原子的环的单体:例如,N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-甲基乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基嘧啶、N-乙烯基哌嗪、N-乙烯基吡嗪、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基噁唑、N-(甲基)丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(甲基)丙烯酰基哌啶、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷、N-乙烯基吗啉、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-1,3-噁嗪-2-酮、N-乙烯基-3,5-吗啉二酮、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基异噁唑、N-乙烯基噻唑、N-乙烯基异噻唑、N-乙烯基哒嗪等(例如,N-乙烯基-2-己内酰胺等内酰胺类)。

[0102] 具有琥珀酰亚胺骨架的单体:例如,N-(甲基)丙烯酰氧基亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-6-氧基六亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧基六亚甲基琥珀酰亚胺等。

[0103] 马来酰亚胺类:例如,N-环己基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等。

[0104] 衣康酰亚胺类:例如,N-甲基衣康酰亚胺、N-乙基衣康酰亚胺、N-丁基衣康酰亚胺、

N-辛基衣康酰亚胺、N-2-乙基已基衣康酰亚胺、N-环已基衣康酰亚胺、N-月桂基衣康酰亚胺等。

[0105] (甲基)丙烯酸氨基烷基酯类:例如,(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

[0106] 含有烷氧基甲硅烷基的单体:例如3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0107] 乙烯基酯类:例如,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等。

[0108] 乙烯基醚类:例如,甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等乙烯基烷基醚。

[0109] 芳香族乙烯基化合物:例如,苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

[0110] 烯烃类:例如,乙烯、丁二烯、异戊二烯、异丁烯等。

[0111] 具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯:例如,(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等。

[0112] 具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯:例如,(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0113] 此外,(甲基)丙烯酸四氢糠酯等含有杂环的(甲基)丙烯酸酯、含有氯乙烯、氟原子的(甲基)丙烯酸酯等含有卤素原子的(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯等含有硅原子的(甲基)丙烯酸酯、由萜烯化合物衍生物醇得到的(甲基)丙烯酸酯等。

[0114] 使用这样的其他单体的情况下,其使用量没有特别限定,设为单体成分整体的0.01重量%以上是适当的。从更良好地发挥其他单体的使用效果的观点考虑,可以将其他单体的使用量设为单体成分整体的0.1重量%以上,可以设为0.5重量%以上。另外,从容易得到粘合特性的均衡性的观点考虑,其他单体的使用量设为单体成分整体的50重量%以下是适当的,优选设为40重量%以下。

[0115] 在一些方式中,构成丙烯酸系聚合物的单体成分可包含具有氮原子的单体。通过具有氮原子的单体的使用,提高粘合剂的内聚力,并可优选提高粘接力。具有氮原子的单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。作为具有氮原子的单体的一个合适例,可举出具有含有氮原子的环的单体。作为具有氮原子的单体、具有含有氮原子的环的单体,能够使用上述所例示的单体等,例如,能够使用通式(1)表示的N-乙烯基环状酰胺:

[0116] [化学式1]

[0117] 

(1)

[0118] 在此,通式(1)中,R^1为2价的有机基团,具体而言为-$(CH_2)_n$-。n为2～7(优选为2、3或4)的整数。其中,可优选采用N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)。作为具有氮原子的单体的其他合适例,可举出:(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺;N-异丙基(甲基)丙烯酰胺等N-单烷基(甲基)丙烯酰胺;N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺(HEAA)等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;N-丙烯酰基吗啉(ACMO);烷氧基双丙酮(甲基)丙烯酰胺;乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺;等等。其中,更优选NVP、HEAA、ACMO。

[0119] 具有氮原子的单体(优选具有含有氮原子的环的单体)的使用量没有特别限制,例如可以为单体成分整体的1重量%以上,也可以为3重量%以上。在一些方式中,上述单体成

分中的具有氮原子的单体的使用量优选为5重量%以上,更优选为7重量%以上,进一步优选为9重量%以上。另外,具有氮原子的单体的使用量设为单体成分整体的例如40重量%以下是适当的,可以设为35重量%以下,可以设为30重量%以下,也可以设为25重量%以下。在一些方式中,具有氮原子的单体的使用量可以设为单体成分整体的例如20重量%以下,可以设为15重量%以下,也可以设为12重量%以下。

[0120] 在一些方式中,单体成分可包含含有羟基的单体。通过含有羟基的单体的使用,可调整粘合剂的内聚力、交联密度,并提高粘接力。作为含有羟基的单体,能够使用上述所例示的单体等,例如可优选采用丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)。含有羟基的单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0121] 在使用含有羟基的单体的情况下的使用量没有特别限制,例如可以为单体成分整体的0.01重量%以上,可以为0.1重量%以上,也可以为0.5重量%以上。在一些优选方式中,含有羟基的单体的使用量为单体成分整体的1重量%以上,更优选为2重量%以上,进一步优选为3重量%以上,例如可以为5重量%以上。另外,在一些方式中,含有羟基的单体的使用量设为单体成分整体的例如40重量%以下是适当的,优选为30重量%以下,更优选为20重量%以下,进一步优选为10重量%以下,也可以为7重量%以下。

[0122] 在一些优选方式中,对于丙烯酸系聚合物的单体成分而言,作为具有极性基团的单体(含有极性基团的单体),将具有氮原子的单体(例如,(甲基)丙烯酰胺等含有酰胺基的单体、NVP等具有含有氮原子的环的单体)和含有羟基的单体(例如HEA、4HBA)并用。由此,能够均衡性良好地同时实现粘接力和内聚力。在将具有氮原子的单体和含有羟基的单体并用的方式中,具有氮原子的单体的量A_N与含有羟基的单体的量A_{OH}的重量比(A_N/A_{OH})没有特别限定,例如可以为0.1以上,可以为0.5以上,可以为1.0以上,可以为1.2以上,可以为1.5以上,也可以为1.8以上。另外,上述重量比(A_N/A_{OH})例如可以为10以下,可以为5以下,可以为3以下,也可以为2.5以下。

[0123] 在一些方式中,单体成分包含含有羧基的单体。作为含有羧基的单体的合适例,可举出丙烯酸(AA)及甲基丙烯酸(MAA)。含有羧基的单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。例如,也可以将AA和MAA并用。

[0124] 含有羧基的单体的使用量例如可以为单体成分整体的0.01重量%以上,可以为0.05重量%以上,可以为0.1重量%以上,可以为0.3重量%以上,也可以为0.5重量%以上。上述含有羧基的单体的比例例如可以为15重量%以下,可以为10重量%以下,可以为5重量%以下,可以为3重量%以下,可以为2重量%以下,也可以为1重量%以下(例如低于1重量%)。

[0125] 此外,在使用后述的具有烯键式不饱和基团的丙烯酸系聚合物作为聚合物的情况下,作为其他单体,优选使用具有可与后述的具有烯键式不饱和基团的化合物的官能团(官能团B)反应的官能团(官能团A)的单体。在该方式中,其他单体的种类根据上述化合物种类而确定。作为具有官能团A的其他单体,例如,优选含有羧基的单体、含有环氧基的单体、含有羟基的单体、含有异氰酸酯基的单体,特别优选含有羟基的单体。通过使用含有羟基的单体作为其他单体,丙烯酸系聚合物具有羟基。相对于此,作为具有烯键式不饱和基团的化合物,例如通过使用含有异氰酸酯基的单体,从而上述丙烯酸系聚合物的羟基与上述化合物的异氰酸酯基反应,来源于上述化合物的烯键式不饱和基团被导入丙烯酸系聚合物。

[0126] 此外,在以与具有烯键式不饱和基团的化合物的反应的目的而使用其他单体的情况下,从粘合剂的热固性、内聚力等粘合特性的观点考虑,上述其他单体(优选含有羟基的单体)的量设为全部单体成分中的大约1摩尔%以上是适当的,优选为大约5摩尔%以上,更优选为大约10摩尔%以上,进一步优选为大约15摩尔%以上(例如大约18摩尔%以上)。另外,从良好地保持粘接力等粘合特性的观点考虑,上述其他单体的量设为全部单体成分中的大约40摩尔%以下是适当的,优选为大约30摩尔%以下,更优选为大约25摩尔%以下,例如也可以为大约22摩尔%以下。

[0127] 丙烯酸系聚合物中,作为其他单体成分,可以包含具有至少2个(甲基)丙烯酰基、乙烯基等具有不饱和双键的聚合性官能团(典型而言为自由基聚合性官能团)的多官能单体。作为单体成分,通过使用多官能单体,能够提高粘合剂的内聚力。多官能单体能够作为交联剂使用。作为多官能单体,没有特别限定,例如,能够将作为后述的粘合剂中可包含的多官能单体而例示的物质中的适当的物质单独使用一种或组合使用两种以上。

[0128] 多官能单体的使用量没有特别限定,能够以达到该多官能单体的使用目的的方式适当设定。多官能单体的使用量能够设为上述单体成分的大约3重量%以下,优选为大约2重量%以下,更优选为大约1重量%以下(例如大约0.5重量%以下)。使用多官能单体的情况下的使用量的下限大于0重量%即可,没有特别限定。通常,通过将多官能单体的使用量设为单体成分的大约0.001重量%以上(例如大约0.01重量%以上),由此可适当发挥该多官能单体的使用效果。

[0129] 得到丙烯酸系聚合物的方法没有特别限定,能够适当采用溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、光聚合法等作为丙烯酸系聚合物的合成方法已知的各种聚合方法。例如,可优选采用溶液聚合法。作为进行溶液聚合时的单体供给方法,能够适当采用一次性供给全部单体原料的一次性投料方式、连续供给(滴加)方式、分批供给(滴加)方式等。聚合温度能够根据所使用的单体及溶剂的种类、聚合引发剂的种类等适当选择,例如能够设为20℃~170℃左右(典型而言为40℃~140℃左右)。

[0130] 溶液聚合中使用的溶剂(聚合溶剂)能够从以往已知的有机溶剂中适当选择。例如,能够使用从甲苯等芳香族化合物类(典型而言为芳香族烃类);乙酸乙酯等乙酸酯类;己烷、环己烷等脂肪族或脂环式烃类;1,2-二氯乙烷等卤代烷烃类;异丙醇等低级醇类(例如,碳原子数1~4的一元醇类);叔丁基甲基醚等醚类;甲基乙基酮等酮类;等等之中选择出的任一种溶剂、或两种以上的混合溶剂。

[0131] 聚合中使用的引发剂能够根据聚合方法的种类从以往已知的聚合引发剂中适当选择。例如,没有特别限定,例如能够使用偶氮系聚合引发剂、过氧化物系聚合引发剂、基于过氧化物与还原剂的组合的氧化还原系聚合引发剂、取代乙烷系聚合引发剂等。作为聚合引发剂,例如,能够选定并使用作为可添加至后述的粘合剂的热聚合引发剂而例示的物质中的一种或两种以上。

[0132] 上述聚合引发剂的使用量能够设为相应于聚合方法、聚合方式等的通常的使用量,没有特别限定。例如,相对聚合对象的全部单体成分100重量份而言能够使用大约0.001~5重量份(典型而言为大约0.01~2重量份,例如为大约0.01~1重量份)的聚合引发剂。

[0133] 聚合物(例如为丙烯酸系聚合物)的分子量没有特别限制,可根据要求性能等而设定在适当的范围内。上述聚合物的重均分子量(Mw)为大约1×10^4以上是适当的,例如可以

为大约10×10^4以上。通过使用具有规定值以上的Mw的聚合物,可均衡性良好地同时实现内聚力和粘接力。在一些方式中,从得到耐热性、良好的粘接性的观点考虑,上述Mw可以为20×10^4以上,可以为30×10^4以上,可以为大约40×10^4以上,可以为大约50×10^4以上,例如也可以为大约55×10^4以上。上述聚合物的Mw的上限没有特别限定,例如可以为大约1000×10^4以下,也可以为大约100×10^4以下。在此,所谓Mw,是指利用凝胶渗透色谱(GPC)得到的按标准聚苯乙烯换算的值。作为GPC装置,例如可以使用机型名“HLC-8320GPC”(色谱柱:TSKgelGMH-H(S),东曹公司制)。

[0134] (具有烯键式不饱和基团的聚合物)

[0135] 在一些方式中,作为聚合物,可以使用具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等烯键式不饱和基团的聚合物。根据包含具有烯键式不饱和基团的聚合物的粘合剂,通过使聚合物所具有的烯键不饱和基团在加热时发生反应,粘合剂热固化,可获得加热易剥离性。作为具有烯键式不饱和基团的聚合物,例如,可使用在侧链具有烯键式不饱和基团的聚合物。作为具有烯键式不饱和基团的聚合物的单体成分,能够在上述含量的范围内使用作为上述聚合物的单体成分而例示的一种或两种以上。

[0136] 具有烯键式不饱和基团的聚合物中的烯键式不饱和基团的量没有特别限定,从热固性等观点考虑,相对每1g聚合物而言设为0.01mmol(以下,也称为mmol/g)以上是适当的,可以为0.1mmol/g以上,也可以为0.5mmol/g以上。另外,上述聚合物中的烯键式不饱和基团的量设为10.0mmol/g以下是适当的,可以为5.0mmol/g以下,可以为3.0mmol/g以下,可以为2.5mmol/g以下,也可以为2.0mmol/g以下。

[0137] 就聚合物中的烯键式不饱和基团的量而言,例如,在烯键式不饱和基团为(甲基)丙烯酰基的情况下,通过以下的方法进行测定。

[0138] 首先,使作为测定对象的聚合物0.25mg溶解于THF(tetrahydrofuran;四氢呋喃)50mL,进一步添加甲醇15mL,得到溶液。接着,向上述溶液中加入10mL的4N氢氧化钠水溶液,得到混合液。接着,将上述混合液于液温40℃搅拌2小时。进一步地,向上述混合液中加入10.2mL的4N甲磺酸溶液,并搅拌。向其中加入5mL的脱盐水,接着加入2mL的甲醇,制备测定溶液。

[0139] 通过HPLC(High Performance Liquid Chromatography;高效液相色谱法)法(绝对标准曲线法)对测定溶液中的(甲基)丙烯酸的含量进行测定,并计算烯键式不饱和基团的含量。

[0140] (HPLC测定条件)

[0141] 色谱柱:Phenomenex公司制Synergi 4μPolar-RP 80A(4.6mm×250mm)

[0142] 柱温:40℃

[0143] 流速:1.0mL/min

[0144] 检测器波长:210nm

[0145] 洗脱液:THF(HPLC用)55/缓冲液(含有0.2%磷酸、0.2%三乙胺)45

[0146] 水溶液注入量:5μL

[0147] 作为对(甲基)丙烯酰基以外的其他烯键式不饱和基团的含量进行测定的方法,可举出根据JIS K2605:1996对溴值进行测定的方法。在该测定方法中,(甲基)丙烯酰基以外的其他烯键式不饱和基团的含量可根据由对作为测定对象的聚合物100g所加成的溴(Br_2)

的克数转换为对聚合物1g所加成的溴(Br_2)的摩尔数的方式而求出。

[0148] 向聚合物导入烯键式不饱和基团的方法没有特别限定。例如,能够优选采用使具有可与通过共聚而导入丙烯酸系聚合物中的官能团(官能团A)反应的官能团(官能团B)和烯键式不饱和基团的化合物以烯键式不饱和基团不消失的方式进行反应(典型而言为缩合、加成反应)的方法。作为官能团A与官能团B的组合的例子,可举出羧基与环氧基的组合、羧基与氮丙啶基的组合、羟基与异氰酸酯基的组合等。其中,从反应追踪性的观点考虑,优选羟基与异氰酸酯基的组合。从聚合物设计等观点考虑,特别优选丙烯酸系聚合物具有羟基、且上述化合物具有异氰酸酯基的组合。

[0149] 上述具有烯键式不饱和基团的化合物如上所述地可具有可与官能团A反应的官能团B。作为这样的化合物的合适例,例如,可举出作为可用于丙烯酸系聚合物的聚合的其他单体而例示的含有异氰酸酯基的单体(含有异氰酸酯基的化合物)。其中,更优选2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯。通过具有烯键式不饱和基团的含有异氰酸酯基的化合物的异氰酸酯基与丙烯酸系聚合物的羟基反应而键合(具体而言氨基甲酸酯键合),从而能够得到具有烯键式不饱和基团的丙烯酸系聚合物。

[0150] 上述具有烯键式不饱和基团的化合物(例如含有异氰酸酯基的单体)的添加量没有特别限定,从与聚合物中的官能团A(例如羟基)的反应性的观点考虑,能以上述官能团A的摩尔(M_A)与官能团B(异氰酸酯基)的摩尔(M_B)的摩尔比(M_A/M_B)成为0.5~2(例如1~1.5)左右的范围的方式进行设定。

[0151] 在使用具有烯键式不饱和基团的聚合物作为聚合物的方式中,粘合剂组合物中的具有烯键式不饱和基团的聚合物的含量没有特别限定。在一些方式中,具有烯键式不饱和基团的聚合物在粘合剂组合物的不挥发成分(固态成分)中所占的使用量可以为50重量%以下左右(例如低于50重量%),可以低于30重量%,可以低于10重量%,也可以低于1重量%。在此公开的技术可优选使用实质上不含具有烯键式不饱和基团的聚合物的粘合剂来实施。

[0152] 此外,在一些方式中,作为聚合物,可使用实质上不具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等烯键式不饱和基团的聚合物(烯键式不饱和基团的量低于0.01mmol/g)。

[0153] (多官能单体)

[0154] 在一些方式中,除了上述聚合物以外,优选粘合剂还含有多官能单体。通过使多官能单体以反应前(未反应)的状态包含在粘合剂中,从而多官能单体在高温加热时进行反应,使粘接力降低、或抑制剥离力的上升,能够实现加热易剥离性。更具体而言,通常,在被粘贴于被粘物的状态下于高温被加热时,粘合剂会吸附于被粘物表面。因此,粘合剂对被粘物的粘接力增强,会发生重剥离化。在一些方式中,通过使粘合剂中包含多官能单体,从而在加热时多官能单体的反应迅速地进行,能够使粘合剂固化较之粘合剂向被粘物的吸附先行进行。由此,能够降低对被粘物的粘接力。进一步地,即使之后加热继续进行,粘合剂对被粘物的粘接力也不会上升,而是维持在规定的范围内,因此粘合剂会发挥优异的加热易剥离性。需要说明的是,在此公开的技术并不限定于上述解释。多官能单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0155] 需要说明的是,在本说明书中,所谓多官能单体,是指在一分子中具有2个以上的烯键式不饱和基团的聚合性化合物,也包含被称为低聚物的物质。上述烯键式不饱和基团

作为聚合性官能团(典型而言为自由基聚合性官能团)发挥功能。多官能单体所具有的烯键式不饱和基团的例子中包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基及烯丙基,但不限定于这些。作为烯键式不饱和基团的合适例,可举出丙烯酰基及甲基丙烯酰基。其中优选丙烯酰基。以下,有时将具有2个以上的丙烯酰基及/或甲基丙烯酰基的化合物称为多官能丙烯酸系单体。另外,有时将具有2个以上乙烯基的化合物称为多官能乙烯基系单体。

[0156] 多官能单体一分子中包含的烯键式不饱和基团的个数优选为3以上,更优选为4以上,进一步优选为5以上,也可以为6以上。有多官能单体的烯键式不饱和基团的个数越多,则加热时的固化性越好,越容易得到加热易剥离性的倾向。另外,通过烯键式不饱和基团(官能团)数更多的多官能单体,能够以相对少量的使用得到加热易剥离性。这使得来源于多官能单体的释放气体量降低,是有利的。多官能单体一分子中的烯键式不饱和基团的个数的上限并不限定于特定的范围,例如可以为50以下,可以为40以下,可以为30以下,可以为20以下,也可以为15以下。在一些方式中,多官能单体一分子中的烯键式不饱和基团的个数例如可以为10以下,可以为8以下,也可以为6以下。通过具有上述烯键式不饱和基团数的多官能单体,有容易同时实现良好的粘接性和加热易剥离性、另外保存稳定性也优异的倾向。

[0157] 作为多官能单体,能够使用烯键式不饱和基团的个数为2以上的各种多官能丙烯酸酯系单体、多官能乙烯基系单体。其中,可优选使用多官能丙烯酸酯系单体。虽然没有特别限定,但多官能丙烯酸酯系单体有通过与丙烯酸系聚合物组合使用而容易相溶性良好地显现所期望的特性的倾向。多官能丙烯酸酯系单体、多官能乙烯基系单体分别能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0158] 作为多官能单体,可举出:1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、环氧烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧烷改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯等2官能单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等3官能单体;季戊四醇烷氧基四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等4官能单体;山梨醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等5官能单体;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧烷改性六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等6官能单体;以及,2官能以上的环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等。其中,作为优选例,可举出1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。其中,特别优选二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0159] 虽然没有特别限定,但作为多官能单体,使用分子量为100以上的多官能单体是适当的。在一些优选方式中,多官能单体的分子量例如可以为150以上,可以为250以上,可以为300以上,可以为350以上,可以为400以上,可以为450以上,也可以为500以上。另外,多官

能单体的分子量通常为大约100000以下,例如为大约10000以下(例如低于10000)是适当的,优选为5000以下(例如低于5000),可以为1500以下,也可以为1000以下(例如低于1000),可以为800以下,也可以为600以下。具有上述范围的分子量的多官能单体的使用例如在粘合剂组合物的制备性、涂覆性这点上是有利的。需要说明的是,上述分子量是根据制造商标称值或分子结构算出的分子量。针对具有规定以上的分子量的多官能单体,也可以采用利用GPC得到的按标准聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)的值。

[0160] 在一些优选方式中,作为多官能单体,使用10℃/分钟的升温条件的TGA中的达到180℃时的重量减少率为1%以下(具体而言1.0%以下)的多官能单体。通过使用具有上述180℃加热重量减少率为1%以下的耐热性的多官能单体(以下,也称为“耐热性多官能单体”),从而粘合剂具有基于多官能单体使用的加热易剥离性、并且加热时的释放气体产生被抑制。通过使用上述耐热性多官能单体,能够同时实现加热易剥离性和释放气体降低。从释放气体降低的观点考虑,在一些优选方式中,耐热性多官能单体的180℃加热重量减少率为0.9%以下,更优选为0.8%以下,进一步优选为0.7%以下,特别优选为0.6%以下,也可以为0.5%以下。耐热性多官能单体的180℃加热重量减少率的下限值理论上为0%,实用上可以为0.1%以上,可以为0.2%以上,也可以为0.3%以上。耐热性多官能单体能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0161] 关于多官能单体的180℃加热重量减少率,具体而言,能够使用差示热分析装置(TA Instruments公司制,商品名“Discovery TGA”),在升温10℃/分钟、空气气氛下、流量25mL/分钟的测定条件下进行测定。

[0162] 粘合剂中的耐热性多官能单体的含量没有特别限定。在一些方式中,相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。合适地为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为20重量份以上是适当的,为30重量份以上是优选的。通过使粘合剂中包含充分量的耐热性多官能单体,在加热时,多官能单体会迅速地反应,粘合剂进行热固化,由此能够实现加热易剥离性。耐热性多官能单体的适当量可根据其分子量、官能团数量等而不同,在一些优选方式中,从加热易剥离性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的耐热性多官能单体的量设为50重量份以上是适当的,优选为60重量份以上,更优选为70重量份以上,进一步优选为80重量份以上,特别优选为90重量份以上,也可以为100重量份以上。粘合剂中的耐热性多官能单体的含量的上限没有特别限定,能以实现所期望的粘合特性的方式设定。在一些方式中,从与聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)的相溶性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的耐热性多官能单体的量设为大约200重量份以下是适当的,优选为160重量份以下,更优选为150重量份以下,进一步优选为140重量份以下,可以为120重量份以下,也可以为90重量份以下。

[0163] 粘合剂中的多官能单体的含量没有特别限定。在一些方式中,相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。合适地为丙烯酸系聚合物)100重量份而言可以为20重量份以上,为30重量份以上是适当的,为50重量份以上是优选的。通过使粘合剂中包含充分量的多官能单体,在加热时,多官能单体会迅速地反应,粘合剂进行热固化,由此能够实现加热易剥离性。多官能单体的适当量可根据其分子量、官能团数量等而不同,大体上,从加热易剥离性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的多官能单体的量优选为60重量份以上,更优选为70重量份以上,进一步优选为80重量份以上,特别优选为90重量份以上,

也可以为100重量份以上。粘合剂中的多官能单体的含量的上限没有特别限定,能以实现所期望的粘合特性的方式设定。在一些方式中,从与聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)的相溶性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的多官能单体的量设为大约200重量份以下是适当的,优选为160重量份以下,更优选为150重量份以下,进一步优选为140重量份以下,可以为120重量份以下,也可以为90重量份以下。

[0164] 在其他的一些方式中,粘合剂可以实质上不含多官能单体、或者多官能单体的使用量被限制。例如,作为聚合物,在使用具有上述烯键不饱和基团的聚合物的方式中,多官能单体可采用规定量以下的构成。在上述方式中,相对聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言的多官能单体的量可以小于50重量份,可以小于30重量份,可以小于10重量份,可以小于3重量份,也可以小于1重量份。

[0165] 在一些方式中,粘合剂含有上述的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)及多官能单体(例如多官能丙烯酸系单体)。在一些优选方式中,从有效地发挥由加热带来的剥离力降低的观点考虑,上述聚合物及多官能单体占粘合剂整体的合计比例为50重量%以上(例如超过50重量%且为100重量%以下)是适当的,优选为70重量%以上,更优选为80重量%以上,进一步优选为90重量%以上,也可以为95重量%以上。

[0166] (单官能单体)

[0167] 此外,在粘合剂中,根据期望,也可以包含一种或两种以上的在一分子中包含1个烯键式不饱和基团的单官能单体。单官能单体可在不损害由在此公开的技术带来的效果的范围内使用。作为单官能单体,可使用已知的单官能丙烯酸酯系单体、乙烯基系单体。虽然没有特别限定,但粘合剂中的单官能单体的含量相对多官能单体100重量份而言设为大约100重量份以下(0重量份以上100重量份以下。例如小于100重量份)是适当的,可以小于50重量份,可以小于30重量份,可以小于10重量份,也可以小于1重量份。在此公开的技术能够以粘合剂实质上不含单官能单体的方式实施。

[0168] (热聚合引发剂)

[0169] 在一些方式中,优选粘合剂含有热聚合引发剂。在此,所谓热聚合引发剂,是指通过加热产生自由基的聚合引发剂。通过在粘合剂中以反应前(未反应)的状态包含热聚合引发剂,从而热聚合引发剂在高温加热时反应,使粘接力降低、或抑制粘接力的上升,能够理想地实现加热易剥离性。

[0170] 作为热聚合引发剂,没有特别限定,例如,能够使用过氧化物系聚合引发剂、偶氮系聚合引发剂、基于过氧化物与还原剂的组合的氧化还原系聚合引发剂、取代乙烷系聚合引发剂等。具体而言,例示:过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化苯甲酰(BPO)、叔丁基过氧化氢、过氧化氢等过氧化物系化合物;例如2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺等偶氮系化合物;例如苯基取代乙烷等取代乙烷系引发剂;例如过硫酸盐与亚硫酸氢钠的组合、过氧化物与抗坏血酸钠的组合等基于过氧化物与还原剂的组合的氧化还原系引发剂;等等。这些热聚合引发剂能够单独使用一种或组合使用两种以上。虽然没有特别限定,但在此公开的技术中,作为粘合剂中所含的热聚合引发剂,可优选以使用过氧化物系聚合引发剂、偶氮系聚合引发剂的方式、或将两者并用的方式实施。

[0171] 在一些方式中,作为热聚合引发剂,可优选使用10小时半衰期温度例如为50℃以上的热聚合引发剂。在此,所谓聚合引发剂的10小时半衰期温度,是指经10小时引发剂的浓

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

[0172] 在一些方式中,作为热聚合引发剂,优选至少使用偶氮系聚合引发剂。使用偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂时,有来自粘合剂的释放气体量降低的倾向。另外,根据包含偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂的粘合剂,即使在长期保存的情况下、在保存时有温度变化等的情况下,在保存后,也能保持所期望的耐热易剥离性。通过使用偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂,能够形成保存稳定性良好的粘合剂。作为其理由,认为是由于与其他种类的聚合引发剂相比,偶氮系聚合引发剂在粘合剂内的热稳定性良好,但在此公开的技术并不限定于上述考察。偶氮系聚合引发剂能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0173] 作为在此公开的技术中使用的偶氮系聚合引发剂没有特别限定,能使用偶氮腈系化合物、偶氮酰胺系化合物、偶氮酯系化合物、烷基偶氮系化合物、偶氮脒系化合物、偶氮咪唑啉系化合物、高分子偶氮系化合物中的任意。作为偶氮系聚合引发剂的具体例,例如可举出AIBN、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、1,1'-偶氮双(1-环己烷甲酸)二甲酯、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2-叔丁基偶氮-2-氰基丙烷、4,4'-偶氮双(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-三N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、偶氮枯烯等。

[0174] 虽然没有特别限定,但作为上述偶氮系聚合引发剂,可优选使用10小时半衰期温度例如为50℃以上的偶氮系聚合引发剂。上述10小时半衰期温度高的热聚合引发剂有耐热性优异、保存稳定性也优异的倾向。从上述观点考虑,上述偶氮系聚合引发剂的10小时半衰期温度优选为55℃以上,更优选为60℃以上,进一步优选为65℃以上,特别优选为70℃以上,可以为80℃以上,可以为90℃以上,也可以为100℃以上(例如超过100℃)。偶氮系聚合引发剂的10小时半衰期温度的上限例如为150℃以下,为120℃以下是适当的。在一些优选方式中,可使用10小时半衰期温度例如为100℃以下(例如低于100℃,为95℃以下或者90℃以下)的偶氮系聚合引发剂。

[0175] 粘合剂中的偶氮系聚合引发剂的含量没有特别限定,相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言,能够设为例如0.1重量

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

[0176] 在粘合剂包含多官能单体的方式中,粘合剂中的偶氮系聚合引发剂的含量也能够通过与多官能单体的相对关系来确定。在一些方式中,从与多官能单体的接触概率的观点考虑,相对上述多官能单体100重量份而言的偶氮系聚合引发剂的量设为0.1重量份以上(0.10重量份以上)是适当的,优选为0.15重量份以上,更优选为0.20重量份以上,进一步优选为0.25重量份以上,可以为0.30重量份以上,可以为0.35重量份以上,可以为0.40重量份以上,可以为0.45重量份以上,也可以为0.50重量份以上。在一些方式中,相对多官能单体100重量份而言的偶氮系聚合引发剂的量例如为10重量份以下左右是适当的,优选为5重量份以下,更优选为3重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.8重量份以下,也可以为0.6重量份以下(例如为0.4重量份以下)。

[0177] 在一些方式中,粘合剂仅包含偶氮系聚合引发剂作为热聚合引发剂、或者可包含偶氮系聚合引发剂和与偶氮系聚合引发剂不同的热聚合引发剂(非偶氮系聚合引发剂)。在仅使用偶氮系聚合引发剂的方式中,能够最大限度地发挥偶氮系聚合引发剂使用的效果,在将偶氮系聚合引发剂和非偶氮系聚合引发剂并用的方式中,能够利用基于偶氮系聚合引发剂和非偶氮系聚合引发剂的作用、特性。在一些方式中,偶氮系聚合引发剂占粘合剂中所含的热聚合引发剂整体的比例设为大约10重量%以上是适当的,从有效地发挥偶氮系聚合引发剂的效果的观点考虑,优选为30重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为50重量%以上(例如超过50重量%),可以为55重量%以上,也可以为60重量%以上。在其他的一些方式中,偶氮系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例例如为大约65重量%以上,可以为75重量%以上,可以为85重量%以上,可以为95重量%以上,也可以为99重量%以上。另外,偶氮系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例的上限为100重量%,例如可以为90重量%以下,可以为80重量%以下,可以为70重量%以下,也可以为60重量%以下。

[0178] 此外,在一些优选方式中,粘合剂包含过氧化物系聚合引发剂作为热聚合引发剂。由此,利用过氧化物系聚合引发剂(具体而言为有机过氧化物系聚合引发剂)的高引发效率,即使在多官能单体的使用量相对少的情况下,也有充分地热固化、容易实现加热易剥离

性的倾向。在一些方式中,过氧化物系聚合引发剂占粘合剂中所含的热聚合引发剂整体的比例设为大约10重量%以上是适当的,从有效地发挥过氧化物系聚合引发剂的效果的观点考虑,优选为30重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为50重量%以上(例如超过50重量%),可以为55重量%以上,也可以为60重量%以上。在其他的一些方式中,过氧化物系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例例如为大约65重量%以上,可以为75重量%以上,可以为85重量%以上,可以为95重量%以上,也可以为99重量%以上。另外,过氧化物系聚合引发剂占上述热聚合引发剂整体的比例的上限为100重量%,例如可以为90重量%以下,可以为80重量%以下,可以为70重量%以下,也可以为60重量%以下。

[0179] 粘合剂中所含的热聚合引发剂的总量(在包含2种以上的情况下,为2种以上的合计含量)没有特别限定,能以实现加热易剥离性的方式设定。在一些方式中,上述热聚合引发剂的总量例如相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为0.1重量份以上。通过使粘合剂中包含上述量的热聚合引发剂,从而充分量的热聚合引发剂会迅速地反应,能够具有加热易剥离性。从加热易剥离性的观点考虑,相对上述聚合物100重量份而言的热聚合引发剂的总量优选为0.2重量份以上,更优选为0.3重量份以上,进一步优选为0.4重量份以上,也可以为0.5重量份以上。粘合剂中的热聚合引发剂的总量的上限没有特别限定,在一些方式中,相对聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言的热聚合引发剂的总量例如为10重量份以下左右,可以为5重量份以下,也可以为3重量份以下。在一些优选方式中,上述热聚合引发剂的总量例如小于3重量份是适当的,优选为2.5重量份以下,更优选为2.0重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.9重量份以下,可以为0.8重量份以下,可以为0.7重量份以下,也可以为0.6重量份以下。通过将热聚合引发剂的总量设为规定的范围内,从而能够得到粘接力等粘合特性、保存稳定性、并且理想地实现高效的热固性、加热易剥离性。另外,通过限制热聚合引发剂的使用量,从而能够抑制来源于热聚合引发剂的释放气体的产生。

[0180] 在其他的一些方式中,粘合剂中所含的热聚合引发剂的总量例如相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为1.0重量份以上,可以为1.2重量份以上,可以为1.5重量份以上,可以为2.0重量份以上,可以为2.5重量份以上,可以为3.0重量份以上,也可以为3.5重量份以上。例如,作为聚合物,在使用具有上述烯键不饱和基团的聚合物的方式中,通过增加上述热聚合引发剂的量,从而容易得到加热易剥离性。

[0181] 在粘合剂包含多官能单体的方式中,粘合剂中的热聚合引发剂的含量也能够通过与多官能单体的相对关系来确定。在一些方式中,从与多官能单体的接触概率的观点考虑,相对上述多官能单体100重量份而言的热聚合引发剂的量设为0.1重量份以上是适当的,优选为0.2重量份以上,更优选为0.3重量份以上,进一步优选为0.4重量份以上,也可以为0.5重量份以上。在一些方式中,相对多官能单体100重量份而言的热聚合引发剂的量例如为10重量份以下左右是适当的,优选为5重量份以下,更优选为3重量份以下,进一步优选为1.5重量份以下,特别优选小于1.2重量份(例如为1.1重量份以下),可以为1.0重量份以下(例如小于1.0重量份),可以为0.9重量份以下,可以为0.8重量份以下,可以为0.7重量份以下,

也可以为0.6重量份以下。

[0182] (交联剂)

[0183] 可用于粘合剂的形成的粘合剂组合物中,主要以在粘合剂内的交联或粘合剂与其邻接面的交联为目的,能够根据需要含有交联剂。交联剂典型而言以交联反应后的形态被包含于粘合剂。通过交联剂的使用,能够适当调节粘合剂的内聚力。

[0184] 交联剂的种类没有特别限制,能够从以往已知的交联剂之中,例如根据粘合剂的组成,以该交联剂在粘合剂内发挥适当的交联功能的方式进行选择。作为可使用的交联剂,能够例示异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂、三聚氰胺系交联剂、脲系交联剂、金属醇盐系交联剂、金属螯合物系交联剂、金属盐系交联剂、肼系交联剂、胺系交联剂等。它们能够单独使用一种或组合使用两种以上。从均衡性良好地同时实现粘接性和内聚力的观点考虑,优选异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂,特别优选异氰酸酯系交联剂。

[0185] 作为异氰酸酯系交联剂,能够使用2官能以上的多官能异氰酸酯化合物。例如,可举出甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基二异氰酸酯、三(对异氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯;等等。作为市售品,能够例示三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯三聚体加成物(东曹公司制,商品名“Coronate L”)、三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯三聚体加成物(东曹公司制,商品名“Coronate HL”)、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(东曹公司制,商品名“Coronate HX”)、三羟甲基丙烷/二甲苯二异氰酸酯加成物(三井化学公司制,商品名“Takenate D-110N”)等异氰酸酯加成物,等等。

[0186] 作为环氧系交联剂,能够没有特别限定地使用在1分子中具有2个以上的环氧基的物质。优选在1分子中具有3~5个环氧基的环氧系交联剂。作为环氧系交联剂的具体例,可举出N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、聚甘油聚缩水甘油基醚等。作为环氧系交联剂的市售品,可举出三菱气体化学公司制的商品名“TETRAD-X”、“TETRAD-C”、DIC公司制的商品名“EPICLON CR-5L”、Nagase Chemtex公司制的商品名“Denacol EX-512”、日产化学工业公司制的商品名“TEPIC-G”等。

[0187] 作为噁唑啉系交联剂,能够没有特别限制地使用1分子内具有1个以上的噁唑啉基的噁唑啉系交联剂。

[0188] 作为氮丙啶系交联剂的例子,可举出三羟甲基丙烷三[3-(1-吖丙啶基)丙酸酯]、三羟甲基丙烷三[3-(1-(2-甲基)吖丙啶基丙酸酯)]等。

[0189] 作为碳二亚胺系交联剂,能够使用具有2个以上碳二亚胺基的低分子化合物或高分子化合物。

[0190] 使用交联剂的情况下的使用量(在使用2种以上的交联剂的情况下为它们的合计量)没有特别限定。从实现均衡性良好地发挥粘接力、内聚力等粘合特性的粘合剂的观点考虑,交联剂的使用量相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言为多于0重量份的量即可。交联剂的使用量相对上述聚合物100重量份而言例如能够设为0.001重量份以上,可以设为0.01重量份以上,可以设为0.1重量份以上,也可以设为0.5重量份以上。在一些方式中,交联剂的使用量相对上述聚合物100重量份

而言例如为1重量份以上,可以为1.5重量份以上,可以为2重量份以上,也可以为2.5重量份以上。交联剂的使用量的上限没有特别限定,相对上述聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言设为20重量份以下左右是适当的,在一些方式中,优选为10重量份以下,可以为7重量份以下,也可以为5重量份以下。

[0191] 为了更有效地进行交联反应,可以使用交联催化剂。作为交联催化剂,例示钛酸四正丁酯、钛酸四异丙酯、三乙酰丙酮铁、丁基氧化锡、二月桂酸二辛基锡等金属系交联催化剂等。交联催化剂的使用量没有特别限制。交联催化剂的使用量相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言例如能够设为大约0.0001重量份以上、大约0.001重量份以上或大约0.005重量份以上等,此外,能够设为大约1重量份以下、大约0.1重量份以下或大约0.05重量份以下等。

[0192] 粘合剂的形成所使用的粘合剂组合物中,根据期望,能够含有产生酮-烯醇互变异构的化合物作为交联阻滞剂。例如,在包含异氰酸酯系交联剂的粘合剂组合物或可配合异氰酸酯系交联剂而使用的粘合剂组合物中,可优选使用产生酮-烯醇互变异构的化合物。由此,可发挥延长粘合剂组合物的适用期(pot life)的效果。

[0193] 作为产生酮-烯醇互变异构的化合物,能够使用各种β-二羰基化合物。作为具体例,可举出:乙酰丙酮、2,4-己二酮等β-二酮类;乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等乙酰乙酸酯类;丙酰乙酸乙酯等丙酰乙酸酯类;异丁酰乙酸乙酯等异丁酰乙酸酯类;丙二酸甲酯、丙二酸乙酯等丙二酸酯类;等等。其中,作为合适的化合物,可举出乙酰丙酮及乙酰乙酸酯类。产生酮-烯醇互变异构的化合物能够单独使用一种或组合使用两种以上。

[0194] 产生酮-烯醇互变异构的化合物的使用量相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言例如可以为0.1重量份以上20重量份以下,设为0.5重量份以上15重量份以下是适当的,例如能够设为1重量份以上10重量份以下,也可以设为1重量份以上5重量份以下。

[0195] (其他成分)

[0196] 粘合剂中,根据需要,可以包含粘合赋予剂、硅烷偶联剂、剥离力调节剂(表面活性剂等)、粘度调节剂(例如增粘剂)、流平剂、增塑剂、填充剂、颜料、染料等着色剂、稳定剂、防腐剂、抗老化剂等粘合剂组合物领域中通常的各种添加剂。针对这样的各种添加剂,能够通过常规方法使用以往已知的添加剂,由于并不特别地对本发明赋予特征,因此省略详细的说明。

[0197] 需要说明的是,在此公开的技术能够不使用粘合赋予剂而实现粘接力等所期望的粘合特性。在一些方式中,粘合剂中的粘合赋予剂的含量相对粘合剂中所含的聚合物(具体而言为基础聚合物。例如为丙烯酸系聚合物)100重量份而言例如能够小于10重量份,进一步地能够设为小于5重量份。上述粘合赋予剂的含量可以小于1重量份(例如小于0.5重量份),也可以小于0.1重量份(0重量份以上且小于0.1重量份)。粘合剂可为不含粘合赋予剂的物质。

[0198] (粘合剂组合物的形态)

[0199] 虽然没有特别限定,但在此公开的技术可优选使用溶剂型粘合剂组合物来实施。上述溶剂型粘合剂组合物是在有机溶剂中包含粘合剂形成成分的形态的粘合剂组合物。溶剂型粘合剂组合物典型而言含有单体成分的溶液聚合物、和任选地其他添加剂(例如多官

能单体、热聚合引发剂等)。在具有溶剂型粘合剂(层)的形态下可有效地发挥由在此公开的技术带来的效果。溶剂型粘合剂组合物中所含的溶剂能够从以往已知的有机溶剂中适当选择。例如,能够使用选自下述中的任一种溶剂、或两种以上的混合溶剂,即:甲苯等芳香族化合物类(典型而言为芳香族烃类);乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;己烷、环己烷等脂肪族或脂环式烃类;1,2-二氯乙烷等卤代烷烃类;异丙醇等低级醇类(例如,碳原子数1~4的一元醇类);叔丁基甲基醚等醚类;甲基乙基酮等酮类;等等。

[0200] (粘合剂的形成)

[0201] 在此公开的粘合剂能够通过以往已知的方法形成。在将粘合剂组合物赋予(例如涂布)至适当的表面后,通过适当实施固化处理,粘合剂能以层状(粘合剂层)的形态形成。粘合剂组合物的固化手段(例如干燥、交联、聚合、冷却等)可以仅适用1种,也可以同时地或分多阶段地适用2种以上。溶剂型粘合剂组合物中,典型而言,能够使该组合物干燥(优选进一步交联)而形成粘合剂。

[0202] 例如,在无基材的两面粘合片材的制作中,能够采用对具有剥离性的表面(剥离面)赋予粘合剂组合物后,通过使该粘合剂组合物固化而在该表面上形成粘合剂层的方法。在带有基材的粘合片材的制作中,能够采用通过对该基材直接赋予(典型而言为涂布)粘合剂组合物并使其固化而形成粘合剂层的方法(直接法)。另外,也可以采用通过对具有剥离性的表面(剥离面)赋予粘合剂组合物并使其固化而在该表面上形成粘合剂层,并将该粘合剂层转印至基材的方法(转印法)。作为上述剥离面,可利用剥离衬垫的表面、经剥离处理的基材背面等。需要说明的是,在此公开的粘合剂层典型而言是连续地形成的,但不限于这样的形态,例如也可以是形成为点状、条状等规则的或无规的图案的粘合剂层。

[0203] 粘合剂组合物的涂布例如能够使用凹版辊涂布机、反向辊涂布机、吻式辊涂布机、浸蘸辊涂布机、模涂机、棒涂机、气刀涂布机、喷涂机等已知或惯用的涂布机来进行。或者,也可以通过含浸、幕涂法等涂布粘合剂组合物。

[0204] 从交联反应的促进、制造效率提高等观点考虑,粘合剂组合物的干燥优选在加热下进行。干燥温度没有特别限定,例如能够设为40~100℃左右,通常优选设为60~80℃左右。例如,上述温度的干燥(例如1~10分钟左右、更具体而言为3~7分钟左右的干燥)的加热温度低、并且有时溶剂的挥发也在进行,在包含多官能单体、热聚合引发剂的粘合剂组合物中,多官能单体的反应、热聚合引发剂的失活为可忽视的程度。另外,使粘合剂组合物干燥后,进一步地,可以以粘合剂层内的成分转移的调整、交联反应的进行、可存在于基材、粘合剂层内的应变的松弛等为目的而进行老化。

[0205] <粘合片材>

[0206] 在此公开的热固性粘合剂可以是包含由该热固性粘合剂形成的层(粘合剂层)而构成的粘合片材的形态。粘合片材例如可以是具备由粘合剂层的一侧的表面构成的第1粘合面、和由该粘合剂层的另一侧的表面构成的第2粘合面的无基材两面粘合片材的形态。或者,粘合片材也可以是在非剥离性的基材(支承基材)的一面或两面具有上述粘合剂层的形态的带有基材的粘合片材。在此所说的粘合片材的概念中,可包括被称为粘合胶带、粘合标签、粘合膜等的物质。在此公开的粘合片材可以为卷状,也可以为单片状。或者,也可以为进一步被加工成各种形状的形态的粘合片材。

[0207] 将一实施方式涉及的粘合片材的结构示意性地示于图1。该粘合片材1作为由粘合

剂层21形成的无基材的两面粘合片材而构成。粘合片材1将由粘合剂层21的一侧的表面(第1面)构成的第1粘合面21A、和由粘合剂层21的另一侧的表面(第2面)构成的第2粘合面21B粘贴于被粘物的不同部位而使用。粘合面21A、21B被粘贴的部位可以为不同的构件各自的部位,也可以为单一构件内的不同部位。对于使用前(即,向被粘物粘贴前)的粘合片材1而言,如图1所示,其可为第1粘合面21A及第2粘合面21B由至少与粘合剂层21相对的一侧分别成为剥离面的剥离衬垫31、32保护的形态的带剥离衬垫的粘合片材50的构成要素。作为剥离衬垫31、32,例如,可优选使用以通过在片状的基材(衬垫基材)的一面设置基于剥离处理剂的剥离层从而使该一面成为剥离面的方式构成的剥离衬垫。或者,也可以省略剥离衬垫32,而使用两面成为剥离面的剥离衬垫31,通过将其与粘合片材1重叠并卷绕成漩涡状,从而构成第2粘合面21B抵接于剥离衬垫31的背面而被保护的形态(卷形态)的带剥离衬垫的粘合片材。

[0208] (粘合剂层)

[0209] 粘合剂层的厚度没有特别限定。粘合剂层的厚度通常为1μm以上,可以为2μm以上,也可以为3μm以上。有粘合剂层的厚度越大、则对被粘物的粘接力越提高的倾向。在一些优选方式中,粘合剂层的厚度为5μm以上,可以为7μm以上,也可以为9μm以上。粘合剂层的厚度的上限例如设为200μm以下左右是适当的,可以为100μm以下(例如低于100μm),也可以为50μm以下。通过将粘合剂层的厚度限制在规定范围内,防止由内聚破坏导致的残胶产生,有容易得到易剥离性的倾向。另外,薄厚度的粘合剂层在粘合片材的薄型化等方面是有利的,有对被粘物的追随性也优异的倾向。另外,通过采用薄厚度的粘合剂层,来源于粘合剂层的释放气体量可被降低。在一些优选方式中,粘合剂层的厚度为40μm以下,可以为30μm以下(例如低于30μm),可以为20μm以下,也可以为15μm以下。

[0210] (基材层)

[0211] 在此公开的粘合片材可包含基材层。作为支承(对其进行内衬)粘合剂层的基材(层),能够使用各种片状基材。作为上述基材,能够使用树脂膜、纸、布、橡胶片材、发泡体片材、金属箔、它们的复合物等。作为树脂膜的例子,可举出:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃制膜;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯膜;氯乙烯树脂膜;乙酸乙烯酯树脂膜;聚酰胺树脂膜;氟树脂膜;赛璐玢;等等。作为树脂膜的其他例子,可举出由聚苯硫醚系树脂、聚砜系树脂、聚醚砜系树脂、聚醚醚酮系树脂、聚芳酯系树脂、聚酰胺酰亚胺系树脂、聚酰亚胺系树脂等中的一种或两种以上的工程塑料(可为超级工程塑料)形成的树脂膜。工程塑料的使用从耐热性的观点考虑是优选的。作为纸的例子,可举出日本纸、牛皮纸、玻璃纸、道林纸、合成纸、面涂纸等。作为布的例子,可举出通过各种纤维状物质的单独或者混纺等而得到的织布或无纺布等。作为上述纤维状物质,可以例示棉、人造短纤维、马尼拉麻、纸浆、人造丝、醋酸酯纤维、聚酯纤维、聚乙烯醇纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维等。作为橡胶片材的例子,可举出天然橡胶片材、丁基橡胶片材等。作为发泡体片材的例子,可举出发泡聚氨酯片材、发泡聚氯丁二烯橡胶片材等。作为金属箔的例子,可举出铝箔、铜箔等。

[0212] 在一些优选方式中,使用具有规定的刚性(强度)并且加工性、使用性优异的树脂膜作为基材(层)。其中,优选使用聚酯膜作为树脂膜基材。需要说明的是,在本说明书中,所谓“树脂膜”,典型而言为非多孔质的膜,典型而言是指实质上不含气泡的(无空隙的)树脂

膜。因此,上述树脂膜是与发泡体膜、无纺布相区别的概念。可用作基材的树脂膜的密度可为大约0.85～1.50g/cm^3(例如0.90g/cm^3～1.20g/cm^3,典型而言为0.92g/cm^3～1.05g/cm^3)左右。上述树脂膜可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构(例如三层结构)。

[0213] 基材层(例如树脂膜)中,能够根据需要配合光稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂(染料、颜料等)、填充材料、增滑剂、抗粘连剂等已知的添加剂。添加剂的配合量没有特别限定,能够根据用途等进行适当设定。

[0214] 树脂膜的制造方法没有特别限定。例如,能够适当采用挤出成型、吹胀成型、T模流延成型、压延辊成型等以往已知的通常的树脂膜成型方法。

[0215] 上述基材层可实质上由树脂膜构成。或者,上述基材层除了包含上述树脂膜外,还可以包含辅助层。作为上述辅助层的例子,可举出光学特性调整层(例如着色层、防反射层)、用于赋予所期望的外观的印刷层、层压层、抗静电层、底涂层、剥离层等表面处理层。

[0216] 基材层的厚度没有特别限定,能够根据目的适当选择,通常可为1～500μm。从加工性、使用性、操作性等观点考虑,基材层的厚度为2μm以上(例如3μm以上、典型而言为5μm以上)是适当的,可以为大约7μm以上,也可以为10μm以上。另外,基材层的厚度为大约200μm以下是适当的,从轻量化、薄厚度化的观点考虑,优选为大约100μm以下,更优选为大约50μm以下,可以为30μm以下,可以为20μm以下,也可以为15μm以下。基材层的厚度变小时,有粘合片材的柔软性、对被粘物的表面形状的追随性提高的倾向。

[0217] 可以根据需要对基材层的粘合剂层侧表面实施电晕处理、等离子体处理等、紫外线照射处理、酸处理、碱处理、底涂剂(底漆)的涂布等以往已知的表面处理。这样的表面处理可以为用于提高基材层与粘合剂层的密合性,换言之,可以为用于提高粘合剂层向基材层的锚固性的处理。底漆的组成没有特别限定,能够从已知的物质中适当选择。底涂层的厚度没有特别限制,例如0.01μm～1μm左右是适当的,优选为0.1μm～1μm左右。另外,可以对基材层的背面实施上述的各种表面处理、抗静电处理等表面处理。

[0218] (总厚度)

[0219] 在此公开的粘合片材(可包含粘合剂层和基材层,但不含剥离衬垫)的总厚度没有特别限定,设为大约5～1000μm的范围是适当的。粘合片材的总厚度从粘合特性、使用性等观点考虑可以为10μm以上,可以为15μm以上,也可以为20μm以上。另外,从轻量化、薄厚度化的观点考虑,在一些方式中,粘合片材的总厚度为500μm以下,也可以为300μm以下。在一些优选方式中,粘合片材的总厚度为100μm以下(例如低于100μm),更优选为50μm以下,也可以为30μm以下。减薄粘合片材的厚度在薄膜化、小型化、轻量化、节省资源化等方面也是有利的。

[0220] ＜剥离衬垫＞

[0221] 作为用于在此公开的粘合片材的剥离衬垫,没有特别限定,例如能够使用树脂膜、纸等衬垫基材的表面经剥离处理的剥离衬垫、由氟系聚合物(聚四氟乙烯等)、聚烯烃系树脂(聚乙烯、聚丙烯等)的低粘接性材料形成的剥离衬垫等。上述剥离处理中,例如,可使用有机硅系、长链烷基系等剥离处理剂。在一些方式中,可优选采用经剥离处理的树脂膜作为剥离衬垫。

[0222] ＜接合体＞

[0223] 在此公开的热固性粘合剂可用于被配置于2个构件(被粘物)之间以将该2个构件

接合的接合体。在上述接合体中,在此公开的热固性粘合剂被用于将上述2个构件接合的接合部。

[0224] 在此公开的接合体例如可为具有图2中示意性地示出的截面结构的接合体。接合体100具备第1构件71、第2构件72和接合部80,该接合部80被配置在第1构件71与第2构件72之间。接合体100具有依次包含第1构件71、接合部80和第2构件72的层叠体的构成。在图2的实施方式中,第1构件71及第2构件72为片状或板状,接合部80为层状体。另外,在该实施方式中,第1构件71及第2构件72均为刚体。接合部80包含热固性粘合剂90而构成,将第1构件71与第2构件72接合。换言之,第1构件71与第2构件72经由包含热固性粘合剂90的接合部80而接合。图2的实施方式中,接合部80为由热固性粘合剂90形成的层(热固性粘合剂层)的形态。在该实施方式中,就接合体100而言,使用由热固性粘合剂层形成的无基材粘合片材作为接合部80,成为接合部80的一侧的面80A的粘合片材(热固性粘合剂层)的一侧的粘合面(第1粘合面)粘接于作为被粘物的第1构件71,成为接合部80的另一侧的面(一侧的面的相反面)80B的粘合片材(热固性粘合剂层)的另一侧的粘合面(第2粘合面。第1粘合面的相反面)粘接于作为被粘物的第2构件72。

[0225] 需要说明的是,上述实施方式中,构成接合体的第1构件、第2构件及接合部均构成为层状、片状或板状,接合体具有层叠结构体(层叠体)的形态,第1构件、第2构件、接合部的形状也可以不是层状、片状或板状,而可为具有各种形状的构成。例如,第1构件、第2构件具有与接合部相接的面即可,可以基于用途、使用目的而具有复杂的形状、曲面形状等各种立体构件形状。接合部也可根据第1构件、第2构件的面形状而具有各种形状。

[0226] 另外,在本说明书中,第1构件及第2构件中的“构件”这一用语以接合体的构成要素的含义使用,除该含义以外没有特别限定。例如,第1构件及第2构件可以各自单独地为独立的物品、部件,也可以为分别为构成不同的物品的构件。

[0227] 此外,作为包含热固性粘合剂的接合部,如上述实施方式那样,可以使用仅由粘合剂层形成的无基材粘合片材,或者也可以使用带有基材的两面粘合片材。将无基材粘合片材用于接合部的情况下,接合体中的接合部可为粘合剂或由粘合剂形成的层(粘合剂层)。另外,将带有基材的两面粘合片材用于接合部的情况下,接合体中的接合部可为具有依次具有第1粘合剂层、基材层及第2粘合剂层的层叠结构的构成。在该方式中,在此公开的热固性粘合剂包含于第1粘合剂层及第2粘合剂层中的至少一方即可。

[0228] 此外,接合体中,除了第1及第2构件之外,可任选地包含其他构件、构成要素。例如,在第1构件及第2构件为电子设备等制品的一部分的情况下,接合体可以为由多个构件、要素构成的结构。

[0229] <接合体的解体方法>

[0230] 根据本说明书,提供将在此公开的接合体解体的方法。上述解体方法包括:于高于150℃的温度对上述接合体实施加热处理,将第1构件与第2构件分离的工序。接合体中,包含在此公开的热固性粘合剂,该热固性粘合剂具有于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下这样的加热易剥离性。上述热固性粘合剂被用于接合部,通过进行超过150℃的加热处理,从而能够容易地解除第1构件与第2构件的接合状态。例如,即使在第1构件、第2构件均为刚体等无法将被粘物的变形用于剥离的情况下,由于接合部中所含的热固性粘合剂具有加热易剥离性,因此也能够通过短时间的高温加热将接合

体解体。

[0231] 对接合体的加热处理为至少对接合部的加热即可，上述加热可以经由第1构件、第2构件实施。加热手段没有特别限定，能够使用向烘箱等高温室内投入、热风的送风等手段。加热处理的温度可以为160℃以上，也可以为170℃以上。加热处理温度的上限可根据加热处理的目的、被粘物的耐热性等而不同，大体上为250℃以下左右，可为230℃以下或200℃以下。加热处理的时间可以为3分钟以上，可以为5分钟以上，可以为10分钟以上，也可以为20分钟以上。另外，从加热工艺的效率等观点考虑，加热处理时间可以为1小时以内，也可以为30分钟以内。在此公开的热固性粘合剂通过上述短时间的高温加热处理而使粘合剂热固化，可显现加热易剥离性。另外，在一些方式中，加热处理的时间可以为10分钟以上，可以为30分钟以上，可以为60分钟以上，可以超过1小时，可以超过3小时，可以超过4小时，也可以超过5小时。对于在此公开的热固性粘合剂而言，通过上述高温加热处理，粘合剂热固化，剥离力降低，或剥离力的上升被抑制，并且即使在加热状态长时持续的情况下，剥离力的上升(重剥离化)也不会发生、或被抑制。因此，长时间的加热处理后也能保持加热易剥离性。加热处理时间的上限没有特别限定，但从加热工艺的效率等观点考虑，可以为10小时以内，可以为5小时以内，也可以为3小时以内。

[0232] 此外，一些优选方式涉及的热固性粘合剂(可为包含热固性粘合剂而构成的粘合片材的形态)可为即使在被粘贴于被粘物之前保存规定期间，也具有所期望的粘合特性的热固性粘合剂。上述热固性粘合剂的保存稳定性良好，因此，例如即使在保存时暴露于40℃以上(例如40℃以上且低于100℃)、进一步地暴露于50℃以上、60℃以上的温度的情况下，也能保持所期望的粘合特性、耐热易剥离性。即使是在低于40℃的环境下，例如以30天以上、100天以上、乃至半年、一年以上的长期保存的情况下，在当初设计的粘合特性方面也会产生变化。特别是关于具有加热易剥离性的粘合剂，针对包含热聚合引发剂的粘合剂，有因长期保存而使得热聚合引发剂分解、所期望的加热易剥离性受到损害的风险，但上述热固性粘合剂具有加热易剥离性并且保存稳定性良好，因此无论长期保存、保存时的温度条件等如何，在保存后也均能够发挥耐热易剥离性，利用价值高。

[0233] ＜第1构件及第2构件＞

[0234] 构成接合体的第1构件及第2构件的材料没有特别限定，能够使用作为后述的被粘物材料例示的各种材料。例如，能够使用包含玻璃、金属材料、陶瓷材料与树脂材料的一种或两种以上而构成的材料。在此公开的技术中，作为第1构件及第2构件，可使用玻璃、金属材料、陶瓷材料。这些材料具有规定的耐热性，因此能够适用在此公开的加热易剥离技术。另外，上述材料为刚体材料的典型例。第1构件及第2构件均为刚体的情况下，无法利用构件的变形将构件从接合部分离，但根据在此公开的技术，通过对接合部中所含的加热易剥离型粘合剂进行规定的加热，从而能够容易地解除刚体彼此的接合。第1构件、第2构件的材料可以相同，或者也可以不同。

[0235] 需要说明的是，所谓“刚体”，是指具有实质上不会通过人力而变形的刚性及尺寸的物体，在本说明书中，是指在接合体的解体时，从接合的状态出发无法利用人力(通常的成人男性基准)获得解体性得以提高之水平的变形的物体。虽然没有特别限定，所谓本说明书中的“刚体”，是指满足拉伸弹性模量为1×10^{10}Pa以上；以及弯曲刚性为0.01Pa·m^3以上；中的至少一者的物体。

[0236] 需要说明的是,上述拉伸弹性模量是指根据JIS K7161测得的拉伸弹性模量。更具体而言,通过下述方法进行测定。

[0237] [拉伸试验]

[0238] 将测定对象物裁切成宽度10mm的条带状来制作试验片。根据JIS K7161,将该试验片在下述条件下进行拉伸,由此得到应力-应变曲线。

[0239] (拉伸条件)

[0240] 测定温度:25℃

[0241] 拉伸速度:300mm/分钟

[0242] 卡盘间距离:50mm

[0243] 作为拉伸试验机,能够使用万能拉伸压缩试验机(装置名"拉伸压缩试验机,TCM-1kNB",Minebea Co.,Ltd.制)或其相当品。

[0244] 拉伸弹性模量根据上述应力-应变曲线的线性回归求出。

[0245] 此外,在将材料的厚度设为h[m]及将该材料的泊松比设为ν,将拉伸弹性模量设为E[Pa]的情况下,上述弯曲刚性值D[Pa·m^3]为由下式求出的值:

[0246] $D=Eh^3/12(1-\nu^2)$。

[0247] 可用作第1构件及/或第2构件的玻璃(例如玻璃板)、金属材料(例如金属板)、陶瓷材料(例如陶瓷板)的厚度没有特别限定,例如为大约0.1mm以上,可以为大约0.5mm以上。具有上述范围的厚度的玻璃、金属材料、陶瓷材料可具有作为刚体的性质,因此适用在此公开的技术的优点突出。上述玻璃、金属材料、陶瓷材料的最大厚度没有特别限定,可以为30cm以下左右,可以为10cm以下左右,可以为1cm以下左右,可以为5mm以下左右,也可以为2mm以下左右。

[0248] 此外,作为可用作第1构件及/或第2构件的树脂材料(典型而言为塑料材料),可使用满足拉伸弹性模量为1×10^{10}Pa以上;以及弯曲刚性为0.01Pa·m^3以上;中的至少一者,并且耐热温度(连续耐热温度)为150℃以上(例如超过150℃、为160℃以上、170℃以上、180℃以上或超过180℃)的材料。上述耐热温度(连续耐热温度)能够基于JIS K7226而求出。作为上述树脂材料的例子,可举出聚酯树脂、丙烯酸系树脂、ABS树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂等。虽然没有特别限定,但上述树脂材料的厚度例如为大约1mm以上,可以为大约2mm以上,可以为3mm以上,可以为5mm以上,可为1cm以上。具有上述范围的厚度的树脂材料可具有作为刚体的性质,因此适用在此公开的技术的优点突出。上述树脂材料的最大厚度没有特别限定,可以为30cm以下左右,可以为10cm以下左右,也可以为1cm以下左右。

[0249] <用途>

[0250] 在此公开的热固性粘合剂具有加热易剥离性,因此能在粘接于被粘物而使用、并在结束该粘接目的后从被粘物除去的各种用途中进行利用。虽然没有特别限定,但在粘贴于光线不透过性的被粘物、低导电性低的被粘物的用途等无法适用紫外线照射剥离型粘合剂、电剥离型粘合剂的场景下,在此公开的热固性粘合剂可理想地对具有规定的耐热性的被粘物进行应用。另外,在此公开的热固性粘合剂能够容易地解除刚体彼此的接合,因此特别合适于使用刚体作为被粘物的用途。例如,能够作为掩蔽用、临时固定用或保护用的热固性粘合剂及粘合片材进行利用。

[0251] 此外,在此公开的热固性粘合剂及粘合片材例如也可优选用作电子设备、电子部件的制造工艺中固定于被粘物、并被剥离的工艺材料。另外,作为在此公开的热固性粘合剂及粘合片材的合适用途,可举出半导体元件制造用途。例如,在半导体晶片加工(典型而言为硅晶片加工)中,可优选用作将该晶片固定于固定板的晶片固定用片材。另外,在此公开的热固性粘合剂及粘合片材也可优选用作在上述晶片加工中对该晶片进行保护的保护片材。

[0252] 此外,在此公开的热固性粘合剂及粘合片材也能适用于光学用途。更具体而言,例如,作为用于贴合光学构件的用途(光学构件贴合用)、使用上述光学构件的制品(光学制品)的制造用途等的光学用粘合片材,能够使用在此公开的粘合片材。需要说明的是,上述光学构件是指,具有光学的特性(例如,偏光性、光折射性、光散射性、光反射性、透光性、光吸收性、光衍射性、旋光性、视觉辨认性等)的构件。作为上述光学构件,为具有光学特性的构件即可,没有特别限定,例如,可举出构成显示装置(图像显示装置)、输入装置等设备(光学设备)的构件或可用于这些设备的构件。作为上述显示装置,可举出例如液晶显示装置、有机EL(电致发光)显示装置、PDP(等离子体显示面板)、电子纸等。另外,作为上述输入装置,可举出触摸面板等。

[0253] 在此公开的热固性粘合剂及粘合片材具有良好的粘接性,并且能通过短时间的高温加热剥离除去,因此可以优选用作使用时要求粘接可靠性,另一方面在构成构件的修理、更换、检查、再循环等时要求顺利除去的电子设备(合适地为便携式电子设备)用粘合剂及粘合片材。例如,在移动电话、智能手机、平板型个人电脑、笔记本电脑、各种可穿戴设备(例如,像手表那样佩戴于手腕的腕戴型、通过夹子、带子等佩戴于身体的一部分的模块型、眼镜型(单眼型、双眼型。也包括头戴型)的眼镜型、在衬衫或袜子、帽子等上例如以附件的形态安装的衣服型、如耳机那样佩戴在耳朵上的耳饰型等)、数码相机、数码摄像机、音响设备(便携音乐播放器、IC记录器等)、计算器(台式电子计算器等)、便携游戏机、电子词典、电子记事本、电子书、车载用信息设备、便携收音机、便携电视机、便携打印机、便携扫描仪、便携式调制解调器等便携式电子设备中,可理想地适用于保护显示部的保护面板(透镜)固定用、键模块构件固定用、天线模块固定用、凸缘片固定用、装饰面板固定用、电池固定用、其他各种构件(电路基板、各种面板用构件、按钮、照明设备构件、内部摄像头构件、散热材料、石墨片)的固定用、徽标(设计文字)、各种设计等显示物(包括各种标识)的固定用等用途。需要说明的是,在本说明书中,所谓“便携”,单单是能够携带是不够的,是指具有个人(标准的成人)能相对容易携带移动的水平的便携性。

[0254] 在此公开的热固性粘合剂及粘合片材作为出于在电子设备(典型而言为便携式电子设备)中将电池(包括一次电池及二次电池。例如聚合物电池)固定于电子设备主体的目的而使用的粘合剂及粘合片材是合适的。通常,电池大多配置在电子设备的构成构件(包含电池)的修理、更换、检查等时需要取下的部位。因此,该电池固定用的粘合剂及粘合片材需要除去的频率高。通过在该用途中适用上述粘合剂或粘合片材,能够发挥良好地固定电池的功能,并且在将结束使用期间后的电池取下时,能够利用高温加热而简单地进行该取下。根据在此公开的粘合剂及粘合片材,利用上述解体方法,能够抑制电池的变形、并且能够良好地除去粘合剂及粘合片材。

[0255] 此外,在此公开的热固性粘合剂及粘合片材合适于贴合玻璃等脆性材料(典型而

言为硬脆材料)的用途。例如,在将2个被粘物固定的用途并且在该被粘物中的至少一者由玻璃材料等脆性材料形成的方式中,可优选使用在此公开的粘合剂及粘合片材。具体而言,可举出车辆的挡风玻璃、窗玻璃等玻璃材料的固定用途、由多层结构的玻璃板构成的窗玻璃、抗菌玻璃等使玻璃材料彼此贴合的用途。另外,玻璃部件(透镜等)对具有玻璃板的框体、面板的固定、玻璃板彼此的贴合也是在此公开的粘合剂及粘合片材的合适的用途。

[0256] 在上述各用途中,热固性粘合剂及粘合片材在被粘贴于被粘物的状态下可暴露于超过150℃(超过150℃且为250℃以下左右,例如160℃以上,进一步为170℃以上)的加热,在此公开的热固性粘合剂及粘合片材也可为具有耐热易剥离性的材料,因此也可理想地用于暴露于上述加热的用途。例如,在半导体元件的制造时,由于在加工工序等中暴露于加热,因此理想地利用具有耐热易剥离性的粘合片材。

[0257] 此外,一些优选方式所涉及的热固性粘合剂及粘合片材的释放气体被降低,因此能够理想地用于不期望释放气体的各种用途。例如,在利用压差进行材料的临时固定、粘合片材的粘贴的用途、以及在真空下处理被粘物的用途等中,粘合片材在真空或减压环境使用。在这些用途中,若来自粘合剂、粘合片材的释放气体量多,则真空度降低,可成为不良情况的原因。上述热固性粘合剂及粘合片材能够限制较少地用于包括上述这样的不期望释放气体的用途在内的各种用途。

[0258] 在此公开的供粘贴的材料(被粘物材料)的种类没有特别限定。在此公开的粘合片材可用于各种构件、材料的固定、保护等。作为被粘物材料的例子,例如可为:碱性玻璃、无碱玻璃等玻璃;不锈钢(SUS)、铝等金属材料;氧化铝、二氧化硅等陶瓷材料;PET等聚酯树脂、丙烯酸系树脂、ABS树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、透明聚酰亚胺树脂等树脂材料;等等。作为被粘物材料的合适例,例如,可举出碱性玻璃等玻璃材料、半导体晶片等。上述玻璃材料例如可以是可用于平板型个人电脑、移动电话、有机LED(发光二极管)等那样的具有局部地设有透明导电膜(例如ITO(氧化铟锡)膜)、FPC(柔性电路基板)的表面的玻璃板。

[0259] 由本说明书公开的事项中,包含以下内容。

[0260] 〔1〕接合体,其具备第1构件、第2构件和接合部,该接合部被配置在该第1构件与该第2构件之间并将该第1构件与该第2构件接合,其中,

[0261] 前述接合部包含热固性粘合剂,

[0262] 前述热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

[0263] 〔2〕如上述〔1〕所述的接合体,其中,前述第1构件及前述第2构件均为刚体。

[0264] 〔3〕如上述〔1〕或〔2〕所述的接合体,其中,前述第1构件的材料与前述第2构件的材料相同或不同,分别由玻璃、金属材料或陶瓷材料构成。

[0265] 〔4〕如上述〔1〕~〔3〕中任一项所述的接合体,其中,前述热固性粘合剂的于180℃加热1小时后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

[0266] 〔5〕如上述〔1〕~〔4〕中任一项所述的接合体,其中,前述接合部由前述热固性粘合剂形成。

[0267] 〔6〕如上述〔1〕~〔5〕中任一项所述的接合体,其中,前述热固性粘合剂包含热聚合引发剂。

[0268] 〔7〕如上述〔1〕~〔6〕中任一项所述的接合体,其中,前述热固性粘合剂包含聚合物

和多官能单体。

[0269] 〔8〕热固性粘合剂,其为用于上述〔1〕~〔7〕中任一项所述的接合体的热固性粘合剂,其中,

[0270] 该热固性粘合剂的于180℃加热30分钟后测得的对玻璃板的加热后剥离强度为1.0N/20mm以下。

[0271] 〔9〕解体方法,其为上述〔1〕~〔7〕中任一项所述的接合体的解体方法,该解体方法包括:

[0272] 于高于150℃的温度对前述接合体实施加热处理,将前述第1构件与前述第2构件分离的工序。

[0273] 实施例

[0274] 以下,对本发明有关的一些实施例进行说明,但并不意欲将本发明限定于这些实施例所示的内容。需要说明的是,除非另有说明,以下的说明中,“份”及“%”以重量为基准。

[0275] ＜实施例1＞

[0276] (粘合剂组合物的制备)

[0277] 向具备冷却管、氮导入管、温度计及搅拌装置的反应容器中装入作为单体成分的甲氧基乙基丙烯酸酯(MEA)85份、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)10份、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)5份及丙烯酸(AA)0.5份、作为聚合溶剂的乙酸乙酯300份,并投入作为热聚合引发剂的2,2’-偶氮二异丁腈(AIBN)0.2份,在氮气氛下于61℃进行6小时聚合反应(溶液聚合),由此得到含有丙烯酸系聚合物A的溶液。

[0278] 向上述丙烯酸系聚合物A的甲苯溶液中,相对丙烯酸系聚合物A100份而言,加入作为多官能单体的二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)30份、异氰酸酯系交联剂(三井化学公司制,制品名“Takenate D-101E”)3份、和作为热聚合引发剂的过氧化苯甲酰(日本油脂公司制,制品名“NYPER BMT 40SV”,10小时半衰期温度:73℃)0.5份,并均匀地混合,以制备本例涉及的溶剂型粘合剂组合物。

[0279] (粘合片材的制作)

[0280] 在市售的PET制剥离衬垫的剥离面上涂布以上述方式得到的粘合剂组合物,使其于80℃干燥5分钟,形成厚度40μm的粘合剂层(由热固性粘合剂形成的层)。向该粘合剂层贴合另一张市售的PET制剥离衬垫的剥离面。由此,得到两面由上述两张PET制剥离衬垫保护的厚度40μm的无基材两面粘合片材。

[0281] ＜实施例2～9及比较例1～2＞

[0282] 将多官能单体的量、热聚合引发剂的种类及量如表1所示地进行了改变,除此以外,通过基本上与实施例1同样的方法来分别制备各例所涉及的粘合剂组合物,并使用所得到的粘合剂组合物,与实施例1同样地操作来制作各例涉及的无基材两面粘合片材。需要说明的是,表2中,偶氮系聚合引发剂表示FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制的制品名“VAm-110”(2,2’-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺),10小时半衰期温度:110℃)。

[0283] ＜实施例10＞

[0284] 向具备冷却管、氮导入管、温度计及搅拌装置的反应容器中装入包括丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)80mol%、丙烯酸羟基乙酯(HEA)20mol%的单体成分100份、和作为聚合溶剂的甲苯65份,并投入作为热聚合引发剂的过氧化苯甲酰0.2份,在氮气氛下于61℃进行6小

时聚合反应(溶液聚合),由此得到含有丙烯酸系聚合物b的溶液。在该丙烯酸系聚合物b的溶液中,将甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(MOI)以相对HEA20mol％成为16mol％的量进行添加,通过在空气气流中于50℃进行48小时的加成反应处理,从而得到在侧链末端具有甲基丙烯酰基的丙烯酸系聚合物B。

[0285] 在上述丙烯酸系聚合物B的甲苯溶液中,相对丙烯酸系聚合物B100份而言,加入上述异氰酸酯系交联剂1份、和作为热聚合引发剂的过氧化苯甲酰(日本油脂公司制,制品名“NYPER BMT 40SV”,10小时半衰期温度:73℃)3份,并均匀地混合,以制备本例涉及的溶剂型粘合剂组合物。

[0286] 使用得到的粘合剂组合物,与实施例1同样地操作来制作本例涉及的无基材两面粘合片材。

[0287] ＜实施例11及比较例3～5＞

[0288] 将热聚合引发剂的种类及量如表1所示地进行改变,除此以外,通过基本上与实施例10同样的方法来分别制备各例所涉及的粘合剂组合物,并使用所得到的粘合剂组合物,与实施例10同样地操作来制作各例涉及的无基材两面粘合片材。

[0289] ＜评价＞

[0290] (初始剥离强度F0)

[0291] 在市售的PET制剥离衬垫的剥离面上涂布各例涉及的粘合剂组合物,使其于80℃干燥5分钟,形成厚度10μm的粘合剂层。使厚度12μm的PET膜贴合于该粘合剂层来制作粘合片材(带有基材的单面粘合片材)。将以上述方式得到的粘合片材裁切成宽度20mm、长度100mm的尺寸,在23℃、50％RH的环境下使2kg的辊往复1次而将粘合片材的粘合面压接并使其贴合于作为被粘物的碱性玻璃板(松浪硝子工业公司制,厚度1.35mm,青板缘磨品)。在相同环境下,将粘贴有上述粘合片材的碱性玻璃板静置6小时,用作评价用样品。将上述评价用样品在23℃、50％RH的环境下设置于拉伸试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件下将粘合片材从被粘物剥离时的剥离强度(初始剥离强度)F0[N/20mm宽度]进行测定。将得到的值设为热固性粘合剂的对玻璃初始剥离强度F0。作为拉伸试验机,能够使用Shimadzu公司制的制品名“EZ-S 500N”或其相当品。另外,评价对象物为两面粘合片材的情况下,将非测定面用PET膜加衬来实施测定即可。

[0292] (加热后剥离强度F1)

[0293] 使用各例涉及的粘合剂组合物,通过上述初始剥离强度F0测定中记载的方法制作粘合片材,并制作评价用样品。将得到的评价用样品在180℃的烘箱中加热处理30分钟,从烘箱取出,并在23℃、50％RH的环境下静置30分钟。然后,将上述评价用样品在相同环境下设置于拉伸试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件下将粘合片材从被粘物剥离时的剥离强度(加热后剥离强度)F1[N/20mm宽度]进行测定。将得到的值设为热固性粘合剂的加热后对玻璃剥离强度F1。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度F0的测定是同样的。

[0294] (加热后剥离强度F2)

[0295] 使用各例涉及的粘合剂组合物,通过上述初始剥离强度F0测定中记载的方法制作粘合片材,并制作评价用样品。将得到的评价用样品利用180℃的烘箱加热处理1小时,从烘箱中取出,并在23℃、50％RH的环境下静置30分钟。然后,将上述评价用样品在相同环境下

设置于拉伸试验机,对在剥离角度180度、速度300mm/分钟的条件下将粘合片材从被粘物剥离时的剥离强度(加热后剥离强度)F2[N/20mm宽度]进行测定。将得到的值设为热固性粘合剂的加热后对玻璃剥离强度F2。关于被粘物、拉伸试验机、其他事项,与初始剥离强度F0的测定是同样的。

[0296] (接合体的解体)

[0297] 将各例涉及的两面粘合片材裁切成165mm×65mm的尺寸,使将剥离衬垫剥离而露出的第1粘合面贴合于作为第1构件的碱性玻璃板A(松浪硝子工业公司制,厚度1.35mm,青板缘磨品),并使将剥离衬垫剥离而露出的第2粘合面贴合于作为第2构件的碱性玻璃板B(松浪硝子工业公司制,厚度1.35mm,青板缘磨品),将所得物体投入高压釜,在50℃、5个大气压的条件下处理15分钟(高压釜处理),从高压釜取出后,在30分钟常温常压(23℃、1个大气压)环境下进行静置。由此,得到由碱性玻璃板A/粘合剂层/碱性玻璃板B形成的层叠结构的接合体作为评价用样品。在该评价用样品中,碱性玻璃板A及B通过粘合剂层而以粘接面积165mm×65mm接合。需要说明的是,上述碱性玻璃板A及B的拉伸弹性模量为7×10^{10}Pa,弯曲刚性为约14Pa·m^3(泊松比0.23)。

[0298] 将得到的接合体在180℃的烘箱中加热处理30分钟,从烘箱取出,并在23℃、50%RH的环境下静置30分钟后,利用人手尝试接合体的解体操作(成人女性评价全部由同一人实施)。具体而言,将尺(也可以为金属板)插入评价用样品端部的层间部分,使其进入10mm程度后,通过向垂直方向(评价用样品的厚度方向)施加力来尝试进行解体。

[0299] 将接合体能解体的情况评价为“可能”,将接合体无法解体的情况评价为“不能”。

[0300] 将各例的概要及评价结果示于表1。

[0301] [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	实施例11	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
聚合物	种类	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	B
	份数	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
多官能单体[份]		30	50	70	100	70	70	100	100	100	-	-	10	100	-	-	-
交联剂[份]		3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	3	3	1	1	1
热聚合引发剂[份]	过氧化苯甲酰	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.2	0.2	0.2	1	3	-	0.5	0.05	0.2	0.5	-
	偶氮系聚合引发剂	-	-	-	-	0.5	0.3	0.3	0.2	1	-	4	-	0.05	0.3	-	0.5
初始剥离强度 F0 [N/20mm]		1.6	1.6	1.5	1.4	1.4	1.8	1.7	1.6	1.8	1.2	0.8	1.6	1.7	1.2	1.2	0.9
180℃30分钟加热后剥离强度F1 [N/20mm]		0.7	0.5	0.4	0.2	0.7	0.7	0.6	0.6	0.3	0.3	0.4	2.3	2.2	1.8	1.8	1.5
180℃1小时加热后剥离强度 F2 [N/20mm]		0.8	0.6	0.4	0.2	0.9	0.7	0.6	0.7	0.4	0.3	0.4	2.4	2.2	1.9	1.8	1.6
接合体解体评价		能	能	能	能	能	能	能	能	能	能	能	不能	不能	不能	不能	不能

[0302] 如表1所示,根据实施例1～11与比较例1～5的对比结果可知,通过使用于180℃加热处理后30分钟的剥离强度F1为1.0N/20mm以下的热固性粘合剂,能够实现将刚体彼此接

合而成的接合体的解体。

[0303] 以上,对本发明的具体例详细地进行了说明,但这些不过是示例,并不对权利要求书进行限定。权利要求书记载的技术中,包括对上文中示例的具体例进行各种变形、变更而得到的例子。

[0304] 附图标记说明

[0305] 1粘合片材

[0306] 21粘合剂层

[0307] 21A第1粘合面

[0308] 21B第2粘合面

[0309] 31、32剥离衬垫

[0310] 50带剥离衬垫的粘合片材

[0311] 71第1构件

[0312] 72第2构件

[0313] 80接合部

[0314] 90热固性粘合剂

[0315] 100接合体

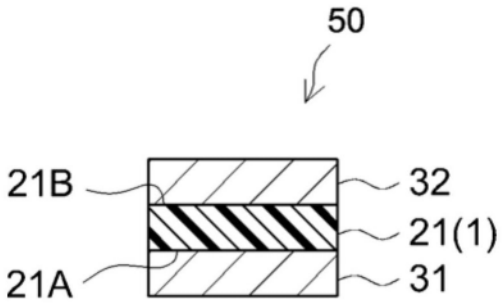


图1

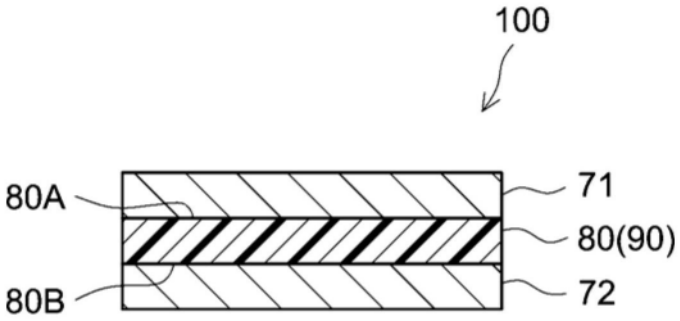


图2