



(21) 申请号 202280065862.5

(22) 申请日 2022.09.28

(30) 优先权数据

2021-161475 2021.09.30 JP

2022-001918 2022.01.07 JP

2022-026642 2022.02.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036203 2022.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054484 JA 2023.04.06

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 黑田智治 水原银次 津村大辅

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 田川婷

(51) Int.Cl.

C09J 201/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 167/00 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 7/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

粘合剂组合物、粘合片及接合体

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种粘合剂组合物以及具备由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片及接合体,所述粘合剂组合物能形成在未施加电压时将构件牢固地接合、并且粘接力会由于电压的施加而充分降低的粘合剂层。本发明涉及下述粘合剂组合物、具备由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片及接合体,所述粘合剂组合物含有聚合物、离子液体和赋粘剂,前述赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于前述聚合物100质量份而言的前述赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200。



1. 粘合剂组合物,其含有聚合物、离子液体和赋粘剂,所述赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于所述聚合物100质量份而言的所述赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200。
2. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述赋粘剂的软化点为100℃以上。
3. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,相对于所述聚合物100质量份而言,所述赋粘剂的含量为5~50质量份。
4. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述赋粘剂为萜烯系赋粘树脂或松香系赋粘树脂。
5. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述离子液体的阴离子包含选自由双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子及双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子组成的组中的至少1种。
6. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述聚合物包含选自由聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物及丙烯酸系聚合物组成的组中的至少1种。
7. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其还含有玻璃化转变温度(Tg)为40~180℃的第2聚合物。
8. 如权利要求7所述的粘合剂组合物,其中,相对于所述聚合物100质量份而言,所述第2聚合物的含量为1~50质量份。
9. 如权利要求1所述的粘合剂组合物,其用于电剥离。
10. 粘合片,其具备由权利要求1~9中任一项所述的粘合剂组合物形成的粘合剂层。
11. 接合体,其具备权利要求10所述的粘合片、和导电性的材料,所述粘合剂层粘贴于所述导电性的材料。

粘合剂组合物、粘合片及接合体

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合剂组合物、包含由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片以及该粘合片与被粘物的接合体。

背景技术

[0002] 在电子部件制造工序等中,与用于提高成品率的再加工(rework)、使用后将部件分解并回收的再循环等相关的需求正在增加。为了应对这样的需求,有时在电子部件制造工序等中将构件之间接合时利用了具备一定的粘接力的同时还伴有一定的剥离性的双面粘合片。

[0003] 作为上述的实现粘接力和剥离性的双面粘合片,已知有通过对粘合剂层施加电压从而进行剥离的粘合片(电剥离型粘合片)(专利文献1~3)。

[0004] 就专利文献3的电剥离型粘合片而言,记载了下述意旨:在形成粘合剂组合物的成分中使用了包含阳离子和阴离子的离子液体,通过电压的施加,离子液体的阳离子向阴极侧移动,偏在于粘合剂层与被粘物的界面附近,由此,粘接界面的粘接力变弱,变得易于剥离。

[0005] 另外,在专利文献1~3中,公开了下述意旨:为了提高未施加电压时的粘接力,可在形成粘合片的粘合剂层中含有赋粘剂作为添加剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第6152288号公报

[0009] 专利文献2:日本专利第6097112号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2020-164778号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 电剥离型粘合片优选在未施加电压时将构件牢固地接合、在施加电压时能以较小的力剥离。

[0013] 但是,本申请的发明人研究的结果发现了如下新课题:在现有技术中,虽然通过赋粘剂的添加而使未施加电压时的接合力提高,但有时施加电压时的剥离性恶化。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种粘合剂组合物及具备由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片,所述粘合剂组合物能形成在未施加电压时将构件牢固地接合、并且粘接力会由于电压的施加而充分降低的粘合剂层。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本申请的发明人反复进行了深入研究,结果发现,通过使赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]之积在特定范围内,能解决上述课题,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明如下所述。

[0018] (1)

[0019] 粘合剂组合物,其含有聚合物、离子液体和赋粘剂,

[0020] 前述赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于前述聚合物100质量份而言的前述赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200。

[0021] (2)

[0022] 如(1)所述的粘合剂组合物,其中,前述赋粘剂的软化点为100℃以上。

[0023] (3)

[0024] 如(1)所述的粘合剂组合物,其中,相对于前述聚合物100质量份而言,前述赋粘剂的含量为5~50质量份。

[0025] (4)

[0026] 如(1)所述的粘合剂组合物,其中,前述赋粘剂为萜烯系赋粘树脂或松香系赋粘树脂。

[0027] (5)

[0028] 如(1)所述的粘合剂组合物,其中,前述离子液体的阴离子包含选自由双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子及双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子组成的组中的至少1种。

[0029] (6)

[0030] 如(1)所述的粘合剂组合物,其中,前述聚合物包含选自由聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物及丙烯酸系聚合物组成的组中的至少1种。

[0031] (7)

[0032] 如(1)所述的粘合剂组合物,其还含有玻璃化转变温度(Tg)为40~180℃的第2聚合物。

[0033] (8)

[0034] 如(7)所述的粘合剂组合物,其中,相对于前述聚合物100质量份而言,前述第2聚合物的含量为1~50质量份。

[0035] (9)

[0036] 如(1)所述的粘合剂组合物,其用于电剥离。

[0037] (10)

[0038] 粘合片,其具备由(1)~(9)中任一项所述的粘合剂组合物形成的粘合剂层。

[0039] (11)

[0040] 接合体,其具备(10)所述的粘合片、和导电性的材料,

[0041] 前述粘合剂层粘贴于前述导电性的材料。

[0042] 发明效果

[0043] 根据本发明,可以提供一种粘合剂组合物以及具备由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片及接合体,所述粘合剂组合物能形成在未施加电压时将构件牢固地接合、并且粘接力会由于电压的施加而充分降低的粘合剂层。

附图说明

[0044] [图1]图1为示出本发明的粘合片的一个例子的截面图。

- [0045] [图2]图2为示出本发明的粘合片的层叠结构的一个例子的截面图。
[0046] [图3]图3为示出本发明的粘合片的层叠结构的其他例子的截面图。
[0047] [图4]图4为示出实施例中的180°剥离试验的方法的概要的截面图。

具体实施方式

[0048] 以下,对本发明的具体实施方式进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下说明的实施方式。

[0049] [粘合剂组合物]

[0050] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物含有聚合物、离子液体和赋粘剂,赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200。

[0051] 本申请的发明人进行研究时发现,在包含聚合物和离子液体的粘合剂组合物中,以赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]之积成为1200以上的方式添加具有酸值的赋粘剂时,虽然未施加电压时的粘接力提高,但由电压施加引起的粘接力的降低变得不充分。推测这是由于下述两个原因:(i) 聚合物与赋粘剂的相容性差,由粘合剂组合物形成的粘合剂层中的赋粘剂的分散性变差,发生赋粘剂的析出、粘合剂层的相分离等;以及,(ii) 具有酸值的赋粘剂具备捕捉离子液体的功能,由于该功能而在施加电压时妨碍离子液体的阳离子向阴极侧移动,妨碍其向粘合剂层与被粘物的界面附近的偏在。

[0052] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中,使赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200。由此,能够使粘合剂层中的赋粘剂的分散状态变良好,以及抑制赋粘剂对于离子液体的捕捉,能同时实现未施加电压时的粘接力提高、和由电压的施加引起的粘接力的充分降低。该粘合剂组合物适合作为电剥离用粘合剂组合物。

[0053] 以下,对粘合剂组合物进行说明。

[0054] 需要说明的是,本说明书中,有时将未施加电压时的粘接力称为“初始粘接力”。

[0055] 另外,有时将粘接力会由于电压施加而降低的性质称为“电剥离性”,将由电压施加引起的粘接力的降低率大的情况称为“电剥离性优异”等。

[0056] <粘合剂组合物的成分>

[0057] (聚合物)

[0058] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物含有聚合物。本发明的实施方式中,聚合物只要是通常的有机高分子化合物,就没有特别限制,例如为单体的聚合物或部分聚合物。单体可以为1种单体,也可以为2种以上的单体混合物。需要说明的是,所谓部分聚合物,是指单体或单体混合物中的至少一部分发生了部分聚合的聚合物。

[0059] 本发明的实施方式中的聚合物只要是通常被用作粘合剂、具有粘合性的聚合物即可,没有特别限定,例如,可举出丙烯酸系聚合物、橡胶系聚合物、乙烯基烷基醚系聚合物、有机硅系聚合物、聚酯系聚合物、聚酰胺系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、氟系聚合物及环氧系聚合物等。

[0060] 上述聚合物可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0061] 本发明的实施方式中的聚合物优选包含选自聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合

物及丙烯酸系聚合物组成的组中的至少1种。

[0062] 丙烯酸系聚合物优选具有羧基、烷氧基、羟基及/或酰胺键。

[0063] 聚酯系聚合物及氨基甲酸酯系聚合物在末端具有容易极化的羟基,另外,具有羧基、烷氧基、羟基及/或酰胺键的丙烯酸系聚合物的羧基、烷氧基、羟基及/或酰胺键容易极化,因此,通过使用这些聚合物,能够得到在未施加电压时发挥优异的粘接力的粘合剂层。

[0064] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有的全部聚合物中的聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物及丙烯酸系聚合物的含量优选合计为60质量%以上,更优选为80质量%以上。

[0065] 另外,特别地,为了降低成本、提高生产率并且增大初始粘接力,本发明的实施方式中的聚合物优选为丙烯酸系聚合物,更优选为具有羧基、烷氧基、羟基及/或酰胺键的丙烯酸系聚合物。

[0066] 即,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物优选为包含丙烯酸系聚合物作为聚合物的丙烯酸系粘合剂组合物。

[0067] 丙烯酸系聚合物优选包含来自具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(下述式(1))的单体单元。这样的单体单元适合用于获得大的初始粘接力。此外,为了提高所得到的粘合剂层的未施加电压时的粘接力及电剥离性,下述式(1)中的烷基R^b的碳原子数小是优选的,特别优选为8以下,更优选为4以下。

[0068] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^a)\text{COOR}^b$ (1)

[0069] [式(1)中的R^a为氢原子或甲基,R^b为碳原子数1~14的烷基]

[0070] 作为具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,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)丙烯酸仲丁酯、丙烯酸1,3-二甲基丁酯、(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2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯及(甲基)丙烯酸正十四烷基酯等。其中,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯。具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0071] 具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯相对于构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分(100质量%)而言的比例没有特别限定,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上。若具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的比例为70质量%以上,则容易获得大的初始粘接力。

[0072] 作为丙烯酸系聚合物,以凝集力、耐热性、交联性等的改质为目的,优选除了包含来自具有碳原子数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元以外,还包含来自能与其共聚的含极性基团单体的单体单元。单体单元可以赋予交联点,适合用于获得大的初始粘接力。此外,从提高未施加电压时的粘接力及电剥离性这样的观点考虑,也优选包含来自含极性基团单体的单体单元。

[0073] 作为含极性基团单体,例如,可举出含羧基单体、含烷氧基单体、含羟基单体、含氰基单体、含乙烯基单体、芳香族乙烯基单体、含酰胺基单体、含酰亚胺基单体、含氨基单体、

含环氧基单体、乙烯基醚单体、N-丙烯酰基吗啉、含磺基单体、含磷酸基单体及含酸酐基单体等。其中,从凝集性优异的方面考虑,优选含羧基单体、含烷氧基单体、含羟基单体、含酰胺基单体,特别优选含羧基单体。含羧基单体特别适合于获得大的初始粘接力。含极性基团单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0074] 作为含羧基单体,例如,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸及异巴豆酸等。特别优选丙烯酸。含羧基单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0075] 作为含烷氧基单体,例如可举出含甲氧基单体、含乙氧基单体。作为含甲氧基单体,例如,可举出丙烯酸2-甲氧基乙酯。

[0076] 作为含羟基单体,例如,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、(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-羟基月桂基酯、(甲基)丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基醇、烯丙基醇、2-羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚及二乙二醇单乙烯基醚等。特别优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯。含羟基单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0077] 作为含酰胺基单体,例如,可举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺及二丙酮丙烯酰胺等。含酰胺基单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0078] 作为含氰基单体,例如,可举出丙烯腈及甲基丙烯腈等。

[0079] 作为含乙烯基单体,例如,可举出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及月桂酸乙烯酯等乙烯基酯类等,特别优选为乙酸乙烯酯。

[0080] 作为芳香族乙烯基单体,例如,可举出苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其他的取代苯乙烯等。

[0081] 作为含酰亚胺基单体,例如,可举出环己基马来酰亚胺、异丙基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺及衣康酰亚胺等。

[0082] 作为含氨基单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯及(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯等。

[0083] 作为含环氧基单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯及烯丙基缩水甘油醚等。

[0084] 作为乙烯基醚单体,例如,可举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚及异丁基乙烯基醚等。

[0085] 含极性基团单体相对于构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分(100质量%)而言的比例优选为0.1质量%以上35质量%以下。含极性基团单体的比例的上限更优选为25质量%,进一步优选为20质量%,下限更优选为0.5质量%,进一步优选为1质量%,特别优选为2质量%。若含极性基团单体的比例为0.1质量%以上,则容易获得凝集力,因此,不易在剥离粘合剂层后的被粘物表面产生残胶,而且电剥离性得以提高。另外,若含极性基团单体的比例为35质量%以下,则容易防止粘合剂层与被粘物过度密合而重剥离。特别是若为2质量%以上20质量%以下,则容易实现相对于被粘物的剥离性、和粘合剂层与其他层的密

合性的兼顾。

[0086] 另外,作为构成丙烯酸系聚合物的单体成分,为了向丙烯酸系聚合物中导入交联结构而容易获得必要的凝集力,也可以包含多官能单体。

[0087] 作为多官能单体,例如,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、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、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯及N,N'-亚甲基双丙烯酰胺等。多官能单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0088] 多官能单体相对于构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分(100质量%)而言的含量优选为0.1质量%以上15质量%以下。多官能单体的含量的上限更优选为10质量%,下限更优选为3质量%。若多官能单体的含量为0.1质量%以上,则粘合剂层的柔软性、粘接性容易提高,故而优选。若多官能单体的含量为15质量%以下,则凝集力不会过度增高,容易获得适度的粘接性。

[0089] 典型而言,聚酯系聚合物为具有二羧酸等多元羧酸、其衍生物(以下也称为“多元羧酸单体”)与二醇等多元醇、其衍生物(以下为“多元醇单体”)缩合而成的结构的聚合物。

[0090] 作为多元羧酸单体,没有特别限定,例如,可以使用己二酸、壬二酸、二聚酸、癸二酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、4-甲基-1,2-环己烷二甲酸、十二碳烯基琥珀酸酐、富马酸、琥珀酸、十二烷二酸、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸及它们的衍生物等。

[0091] 多元羧酸单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0092] 作为多元醇单体,没有特别限定,例如,可以使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、1,9-壬二醇、2-甲基辛二醇、1,10-癸二醇及它们的衍生物等。

[0093] 多元醇单体可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0094] 作为氨基甲酸酯系聚合物,例如可举出醚系聚氨酯、聚酯系聚氨酯。

[0095] 作为醚系聚氨酯,例如,可举出氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂。

[0096] 使用了氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂的树脂膜形成用涂料组合物例如可以通过下述方式来制作:制作使包含聚醚链段、(甲基)丙烯酸系链段和氨基甲酸酯链段的前体在能控制分子量的状况下聚合而得到的低聚物,接着向其中添加各种添加剂。将其涂布于支撑基材上,使其交联,从而能够在支撑基材上以氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂膜的形式获得。

[0097] 更具体而言,使用了氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂的树脂膜形成用涂料组合物可以通过下述方式来制作:预先使聚醚多元醇、含有异氰酸酯基的化合物和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、丙烯酸系改性聚醚多元醇和含有异氰酸酯基的化合物等进行聚合,制作氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,向其中适当地加入添加剂。将其涂布于支撑基材上,使其交联,从而能够在支撑基材上以氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂膜的形式获得。

[0098] 作为聚醚多元醇,例如,可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚亚烷基二醇、其各种衍生物。

[0099] 作为酯系聚氨酯,例如,可举出己二酸酯系(酯系)聚氨酯、聚己内酯系(酯系)聚氨

酯等。

[0100] 本发明的实施方式中,聚合物可以通过使单体成分进行(共)聚合而得到。作为聚合方法,没有特别限定,可举出溶液聚合、乳液聚合、本体聚合、悬浮聚合、光聚合(活性能量射线聚合)法等。特别是从成本、生产率的观点考虑,优选为溶液聚合法。在进行共聚的情况下,聚合物可以为无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物、接枝共聚物等中的任意聚合物。

[0101] 作为溶液聚合法,没有特别限定,可举出下述方法等:将单体成分、聚合引发剂等溶解于溶剂中,进行加热而进行聚合,得到包含聚合物的聚合物溶液。

[0102] 作为可用于溶液聚合法的溶剂,可以使用各种通常的溶剂。作为这样的溶剂(聚合溶剂),例如,可举出甲苯、苯及二甲苯等芳香族烃类;乙酸乙酯及乙酸正丁酯等酯类;正己烷及正庚烷等脂肪族烃类;环己烷及甲基环己烷等脂环式烃类;甲基乙基酮及甲基异丁基酮等酮类等有机溶剂等。溶剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0103] 溶剂的使用量没有特别限定,相对于构成聚合物的全部单体成分(100质量份)而言,优选为10质量份以上1000质量份以下。溶剂的使用量的上限更优选为500质量份,下限更优选为50质量份。

[0104] 作为可用于溶液聚合法的聚合引发剂,没有特别限定,可举出过氧化物系聚合引发剂、偶氮系聚合引发剂等。作为过氧化物系聚合引发剂,没有特别限定,可举出过氧化碳酸酯、过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物及过氧化酯等,更具体而言,可举出过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、及1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷等。作为偶氮系聚合引发剂,没有特别限定,可举出2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)盐酸盐、及2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物等。聚合引发剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0105] 聚合引发剂的使用量没有特别限定,相对于构成聚合物的全部单体成分(100质量份)而言,优选为0.01质量份以上5质量份以下。聚合引发剂的使用量的上限更优选为3质量份,下限更优选为0.05质量份。

[0106] 利用溶液聚合法进行加热而聚合时的加热温度没有特别限定,例如为50℃以上80℃以下。加热时间没有特别限定,例如为1小时以上24小时以下。

[0107] 聚合物的重均分子量没有特别限定,优选为10万以上500万以下。重均分子量的上限更优选为400万,进一步优选为300万,下限更优选为20万,进一步优选为30万。若重均分子量为10万以上,则凝集力变小,能够有效地抑制在剥离粘合剂层后的被粘物表面产生残胶这样的不良情况。另外,若重均分子量为500万以下,则能够有效地抑制剥离粘合剂层后的被粘物表面的润湿性变得不充分这样的不良情况。

[0108] 重均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定而得到的,更具体而言,例如,可以使用商品名“HLC-8220GPC”(TOSOH株式会社制)作为GPC测定装置,在下述的条件下进行测定,由按标准聚苯乙烯换算的值算出。

[0109] (重均分子量测定条件)

[0110] • 样品浓度:0.2质量% (四氢呋喃溶液)

[0111] • 样品注入量:10 μ L

[0112] • 样品柱:TSK保护柱SuperHZ-H(1根)+TSKgel SuperHZM-H(2根)

[0113] • 参比柱:TSKgel SuperH-RC(1根)

[0114] • 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0115] • 流速:0.6mL/min

[0116] • 检测器:差示折射计(RI)

[0117] • 柱温(测定温度):40 $^{\circ}$ C

[0118] 聚合物的玻璃化转变温度(Tg)没有特别限定,为0 $^{\circ}$ C以下时,能够抑制初始粘接力的降低,因此是优选的,更优选为-10 $^{\circ}$ C以下,进一步优选为-20 $^{\circ}$ C以下。另外,为-40 $^{\circ}$ C以下时,由电压施加引起的粘接力的降低率变得特别大,因此是特别优选的,最优选为-50 $^{\circ}$ C以下。

[0119] 玻璃化转变温度(Tg)例如可以基于下述式(Y)(Fox方程)来计算。

[0120] $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$ (Y)

[0121] [式(Y)中,Tg表示聚合物的玻璃化转变温度(单位:K),Tgi(i=1、2、……n)表示单体i形成了均聚物时的玻璃化转变温度(单位:K),Wi(i=1、2、……n)表示单体i在全部单体成分中的质量分率]

[0122] 上述式(Y)是聚合物由单体1、单体2、……、单体n这n种单体成分构成时的计算式。

[0123] 需要说明的是,所谓形成了均聚物时的玻璃化转变温度,是指该单体的均聚物的玻璃化转变温度,是指仅将某一单体(有时称为“单体X”)作为单体成分而形成的聚合物的玻璃化转变温度(Tg)。具体而言,在“Polymer Handbook(聚合物手册)”(第3版,John Wiley&Sons, Inc, 1989年)中列举了数值。需要说明的是,该文献中未记载的均聚物的玻璃化转变温度(Tg)是指例如通过以下的测定方法得到的值。即,向具备温度计、搅拌机、氮导入管及回流冷凝管的反应器中投入100质量份的单体X、2,2'-偶氮二异丁腈0.2质量份及作为聚合溶剂的乙酸乙酯200质量份,一边导入氮气一边搅拌1小时。如上所述地将聚合体系内的氧除去后,升温至63 $^{\circ}$ C,进行10小时反应。接着,冷却至室温,得到固态成分浓度为33质量%的均聚物溶液。接着,将该均聚物溶液流延涂布于剥离衬垫上,进行干燥从而制作厚度为约2mm的试验样品(片状的均聚物)。然后,称量约1~2mg的该试验样品至铝制的开放器皿(open cell)中,使用温度调制DSC(商品名“Q-2000”TA Instruments, Inc.制),在50ml/min的氮气氛下以5 $^{\circ}$ C/min的升温速度获得均聚物的可逆热流(Reversing Heat Flow)(比热成分)行为。参考JIS-K-7121,将在纵轴方向上与所得到的可逆热流的低温侧的基线和延长高温侧的基线而得到的直线相距等距离的直线、与玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线相交的点的温度作为制成均聚物时的玻璃化转变温度(Tg)。

[0124] 相对于粘合剂组合物总量(100质量%)而言,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中的聚合物的含量优选为50质量%以上99.9质量%以下,上限更优选为99.5质量%,进一步优选为99质量%,下限更优选为60质量%,进一步优选为70质量%。

[0125] (离子液体)

[0126] 就本发明的实施方式中的离子液体而言,只要是由一对阴离子和阳离子构成、且

于25℃为液体的熔融盐(常温熔融盐),就没有特别限定。以下举出阴离子及阳离子的例子,将它们组合而得到的离子性物质中,于25℃为液体的物质是离子液体,于25℃为固体的物质并非离子液体,而是后述的离子性固体。

[0127] 离子液体的阴离子例如可举出 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 Br^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 及 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 等。其中,作为阴离子,从化学上稳定、适合用于使电剥离性良好的方面考虑,优选为 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ [双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子]、及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ [双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子]等磺酰亚胺系化合物的阴离子。即,离子液体的阴离子优选包含选自自由双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子及双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子组成的组中的至少1种。

[0128] 从化学上稳定、适合用于使电剥离性良好的方面考虑,离子液体中的阳离子优选为含氮鎓、含硫鎓及含磷鎓阳离子,更优选为咪唑鎓系、铵系、吡咯烷鎓系及吡啶鎓系阳离子。

[0129] 作为咪唑鎓系阳离子,例如,可举出1-甲基咪唑鎓阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-戊基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-己基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-庚基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-壬基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十一烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十三烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十四烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十五烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十六烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十七烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十八烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十一烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-苄基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓阳离子、及1,3-双(十二烷基)咪唑鎓阳离子等。

[0130] 作为吡啶鎓系阳离子,例如,可举出1-丁基吡啶鎓阳离子、1-己基吡啶鎓阳离子、1-丁基-3-甲基吡啶鎓阳离子、1-丁基-4-甲基吡啶鎓阳离子、及1-辛基-4-甲基吡啶鎓阳离子等。

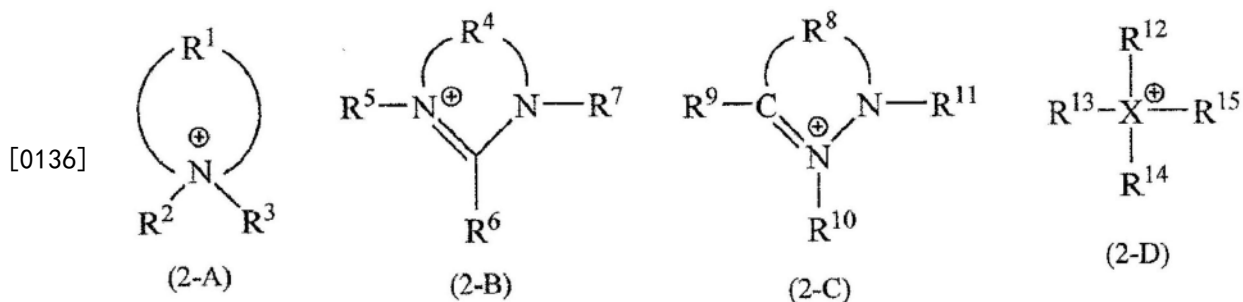
[0131] 作为吡咯烷鎓系阳离子,例如,可举出1-乙基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子及1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子等。

[0132] 作为铵系阳离子,例如,可举出四乙基铵阳离子、四丁基铵阳离子、甲基三辛基铵阳离子、十四烷基三己基铵阳离子、缩水甘油基三甲基铵阳离子及三甲基氨基乙基丙烯酸盐阳离子等。

[0133] 作为离子液体,从增大施加电压时的粘接力的降低率这样的观点考虑,优选选择分子量为160以下的阳离子作为构成离子液体的阳离子,特别优选为包含上述的 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ [双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子]或 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ [双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子]和分子量为160以下的阳离子的离子液体。作为分子量为160以下的阳离子,例如,可举出1-甲基咪唑鎓阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-戊基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基吡啶鎓阳离子、1-己基吡啶鎓阳离子、1-丁基-3-甲基吡啶鎓阳离子、1-丁基-4-甲基吡啶鎓阳离子、1-乙基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子、四乙基铵阳离子、缩水甘油基三甲基铵阳离子及三甲基氨基乙基丙烯酸盐阳离子等。

[0134] 另外,作为离子液体的阳离子,下述式(2-A)~(2-D)表示的阳离子也是优选的。

[0135] [化学式1]



[0137] 式(2-A)中的 R^1 表示碳原子数4~10的烃基(优选为碳原子数4~8的烃基,更优选为碳原子数4~6的烃基),也可以包含杂原子, R^2 及 R^3 相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~12的烃基(优选为碳原子数1~8的烃基,更优选为碳原子数2~6的烃基,进一步优选为碳原子数2~4的烃基),也可以包含杂原子。其中,氮原子与相邻的碳原子形成双键的情况下,不存在 R^3 。

[0138] 式(2-B)中的 R^4 表示碳原子数2~10的烃基(优选为碳原子数2~8的烃基,更优选为碳原子数2~6的烃基),也可以包含杂原子, R^5 、 R^6 及 R^7 相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~12的烃基(优选为碳原子数1~8的烃基,更优选为碳原子数2~6的烃基,进一步优选为碳原子数2~4的烃基),也可以包含杂原子。

[0139] 式(2-C)中的 R^8 表示碳原子数2~10的烃基(优选为碳原子数2~8的烃基,更优选为碳原子数2~6的烃基),也可以包含杂原子, R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~16的烃基(优选为碳原子数1~10的烃基,更优选为碳原子数1~8的烃基),也可以包含杂原子。

[0140] 式(2-D)中的X表示氮、硫或磷原子, R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 相同或不同,表示碳原子数1~16的烃基(优选为碳原子数1~14的烃基,更优选为碳原子数1~10的烃基,进一步优选为碳原子数1~8的烃基,特别优选为碳原子数1~6的烃基),也可以包含杂原子。其中,X为硫原子的情况下,不存在 R^{12} 。

[0141] 本发明的实施方式中,离子液体的阳离子优选包含选自含氮鎓阳离子、含硫鎓阳离子及含磷鎓阳离子组成的组中的至少1种。

[0142] 离子液体中的阳离子的分子量例如为500以下,优选为400以下,更优选为300以下,进一步优选为250以下,特别优选为200以下,最优选为160以下。另外,通常为50以上。认为离子液体中的阳离子具有下述性质:在粘合剂层中,在施加电压时移动至阴极侧,集中在粘合剂层与被粘物的界面附近。本发明中,由于此原因,电压施加中的粘接力较之初始粘接力降低,产生电剥离性。分子量为500以下这样的分子量小的阳离子从下述方面来看是合适的:阳离子向粘合剂层中的阴极侧的移动变得更容易,增大施加电压时的粘接力的降低率。

[0143] 作为离子液体的市售品,例如,可举出第一工业制药株式会社制的“ELEXCEL AS-110”、“ELEXCEL MP-442”、“ELEXCEL IL-210”、“ELEXCEL MP-471”、“ELEXCEL MP-456”、“ELEXCEL AS-804”、Mitsubishi Materials Co.,Ltd.制的“HMI-FSI”、Japan Carlit Co.,Ltd.制的“CIL-312”及“CIL-313”等。

[0144] 离子液体的离子传导率优选为0.1mS/cm以上。更优选为1mS/cm以上,进一步优选为3mS/cm以上,更加优选为5mS/cm以上,进一步更加优选为10mS/cm以上,特别优选为15mS/cm以上。

cm以上,最优选为20mS/cm以上。上限不特别受限,通过具有上述的离子传导率,从而即使是低电压,粘接力也会充分降低。需要说明的是,离子传导率例如可以使用Solartron公司制1260频率响应分析仪,通过AC阻抗法来测定。

[0145] 关于本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中的离子液体的含量(配合量),相对于聚合物100质量份而言,从降低电压施加中的粘接力的观点考虑优选为0.5质量份以上,从提高初始粘接力的观点考虑优选为30质量份以下。从同样的观点考虑,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,特别优选为10质量份以下,最优选为5质量份以下。另外,更优选为0.6质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,特别优选为1.0质量份以上,最优选为1.5质量份以上。

[0146] (赋粘剂)

[0147] 就本发明的实施方式涉及的赋粘剂而言,赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]之积(以下,也简称为“酸值与含量之积”)小于1200。酸值与含量之积只要小于1200即可,但由于存在电剥离性随着粘合剂中含有的羧酸基量的增大而恶化的倾向,因此,例如优选为1000以下,更优选为750以下,进一步优选为500以下,最优选为300以下。作为下限,也没有特别限定,但从电剥离性的观点考虑,例如可以设定为10以上。

[0148] 此处,作为上述酸值的值,可以采用通过JIS K0070:1992中规定的电位差滴定法而测定的值。具体的测定方法如以下所示。

[0149] [酸值的测定方法]

[0150] 1. 试剂

[0151] (1) 作为溶剂,使用将乙醚与乙醇以4:1的体积比混合搅拌而得到的溶剂。

[0152] (2) 作为测定试剂,使用0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液。

[0153] (3) 作为指示剂,使用酚酞溶液。

[0154] 2. 操作

[0155] (1) 向溶剂中加入数滴酚酞溶液,利用0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液进行中和。

[0156] (2) 在烧杯中精密称量而采集约5g试样,添加在上述1)中进行了中和的溶剂50mL,在平板加热器(80℃)上彻底地搅拌溶解。

[0157] (3) 利用0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液进行电位差滴定。将所得到的滴定曲线的拐点作为终点。

[0158] 3. 计算

[0159] 利用下式算出酸值。

[0160] 酸值(mgKOH/g) = $(B \times f \times 5.611) / S$

[0161] 此处,

[0162] B: 试样所使用的0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液的量(mL),

[0163] f: 0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液的因数(factor),

[0164] S: 试样的质量(g),

[0165] 5.611: 氢氧化钾的分子量56.11的1/10。

[0166] 需要说明的是,赋粘剂的羟值没有特别限定,可以大于0mgKOH/g,但优选为0mgKOH/g。

[0167] 赋粘剂的软化点优选为100℃以上,更优选为120℃以上,进一步优选为130℃以上,最优选为145℃以上。通过使赋粘剂的软化点为100℃以上,能够进一步提高未施加电压时的粘接力、即初始粘接力。另外,软化点优选为200℃以下,更优选为180℃以下,进一步优选为170℃以下,最优选为160℃以下。通过使赋粘剂的软化点为200℃以下,从而粘合剂层中的赋粘剂的分散性变得良好,不易发生赋粘剂的析出、相分离,不易阻碍施加电压时的粘合剂层中的离子液体的移动。

[0168] 此处所谓的赋粘剂的软化点可定义为基于JIS K5902及JIS K2207中规定的软化点试验方法(环球法)而测定的值。具体而言,使试样在尽可能低的温度下迅速地熔融,将其在置于平坦金属板上的环中装满,注意不要起泡。冷却后,利用稍微加热的小刀将从包含环的上端的平面突出的部分切除。接着,将支撑器(环台)放入直径为85mm以上且高度为127mm以上的玻璃容器(加热浴)中,注入甘油直至深度成为90mm以上。接着,将钢球(直径为9.5mm,重量为3.5g)和装满试样的环以不相互接触的方式浸入甘油中,将甘油的温度在20℃±5℃保持15分钟。接着,将钢球载置于环中的试样的表面的中央,将其置于支撑器上的固定位置。接着,将从环的上端至甘油面的距离保持为50mm,放置温度计,将温度计的汞球的中心位置设定为与环的中心相同的高度,对容器进行加热。使加热中使用的本生灯的火火焰位于容器的底部的中心与边缘的中间,使加热均匀。需要说明的是,加热开始后达到40℃之后的浴温上升的比例必须是每分钟 5.0 ± 0.5 ℃。试样逐渐软化而从环中流下,读取最终接触底板时的温度,将其作为软化点。软化点的测定同时以2个以上进行,采用其平均值。

[0169] 作为赋粘剂,例如,可使用赋粘树脂。作为赋粘树脂的具体例,可举出酚系赋粘树脂、萜烯系赋粘树脂、松香系赋粘树脂、烃系赋粘树脂、环氧系赋粘树脂、聚酰胺系赋粘树脂、弹性体系赋粘树脂、酮系赋粘树脂等。

[0170] 作为酚系赋粘树脂,例如,可举出萜烯酚树脂、氢化萜烯酚树脂、烷基酚醛树脂、松香酚醛树脂、二甲苯甲醛系树脂等。

[0171] 所谓萜烯酚树脂,是指包含萜烯残基及酚残基的聚合物,其概念包括萜烯类与酚化合物的共聚物(萜烯-酚共聚物树脂)、和对萜烯类的均聚物或共聚物进行酚改性而得到的树脂(酚改性萜烯树脂)这两者。作为构成这样的萜烯酚树脂的萜烯类,例如,可举出 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯(包括d体、l体及d/l体(双戊烯))等单萜烯类等。

[0172] 所谓氢化萜烯酚树脂,是指具有对这样的萜烯酚树脂进行氢化而成的结构的氢化萜烯酚树脂,有时也称为加氢萜烯酚树脂。

[0173] 烷基酚醛树脂是由烷基酚和甲醛得到的树脂(油性酚醛树脂)。作为烷基酚醛树脂,例如,可举出Novolac型及Resol型。

[0174] 作为松香酚醛树脂,例如,可举出松香类或各种松香衍生物(包括松香酯类、不饱和脂肪酸改性松香类及不饱和脂肪酸改性松香酯类)的酚改性物等。作为松香酚醛树脂,例如,可举出通过利用酸催化剂使酚加成于松香类或各种松香衍生物并进行热聚合的方法等得到的松香酚醛树脂等。

[0175] 作为萜烯系赋粘树脂,例如,可举出萜烯树脂、萜烯酚树脂、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。

[0176] 作为萜烯树脂,可举出 α -蒎烯、 β -蒎烯、d-柠檬烯、l-柠檬烯、双戊烯等萜烯类(典型而言为单萜烯类)的聚合物等。作为1种萜烯类的均聚物,例如,可举出 α -蒎烯聚合物、 β -

蒹烯聚合物、双戊烯聚合物等。

[0177] 松香系赋粘树脂的概念中包括松香类及松香衍生物树脂这两者。

[0178] 作为松香类,例如,可举出脂松香、木松香、妥尔油松香等未改性松香(生松香);通过氢化、歧化、聚合等对这些未改性松香进行改性而得到的改性松香(氢化松香、歧化松香、聚合松香、其他的经化学修饰的松香等);等等。

[0179] 作为松香衍生物树脂,例如,可举出作为未改性松香与醇类形成的酯的未改性松香酯、作为改性松香与醇类形成的酯的改性松香酯等松香酯类;利用不饱和脂肪酸对松香类进行改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香类;利用不饱和脂肪酸对松香酯类进行改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香酯类;对松香类、松香衍生物树脂(松香酯类、不饱和脂肪酸改性松香类、不饱和脂肪酸改性松香酯类等)的羧基进行还原处理而得到的松香醇类;松香酚类;它们的金属盐;等等。

[0180] 作为松香酯类,例如,可举出未改性松香或改性松香(例如,氢化松香、歧化松香、聚合松香等)的甲基酯、三乙二醇酯、甘油酯、季戊四醇酯、马来酸酯等。

[0181] 作为烃系赋粘树脂,例如,可举出脂肪族系烃树脂、芳香族系烃树脂(例如,苯乙烯系树脂、二甲苯系树脂等)、脂肪族系环状烃树脂、脂肪族·芳香族系石油树脂(苯乙烯-烯炔系共聚物等)、脂肪族·脂环族系石油树脂、氢化烃树脂、苯并咪唑系树脂、苯并咪唑茛系树脂等。

[0182] 其中,优选萘烯系赋粘树脂或松香系赋粘树脂。赋粘剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0183] 本发明的实施方式中,组合使用2种以上的赋粘剂时,针对各种赋粘剂求出酸值与含量之积,将它们加在一起而得到的值小于1200即可。组合使用2种以上的赋粘剂时的将各个酸值与含量之积加在一起而得到的值的优选范围与单独使用时的优选范围同样。

[0184] 本发明的实施方式涉及的赋粘剂的优选的酸值根据使用的赋粘剂的含量的不同而有所不同,通常,从电剥离性的观点考虑,例如优选为50mgKOH/g以下,更优选为30mgKOH/g以下,最优选为10mgKOH/g。作为下限,没有特别限定。

[0185] 作为赋粘剂的酸值,优选为1~200mgKOH/g。

[0186] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中的赋粘剂的含量根据使用的赋粘剂的酸值的大小而有所不同,通常,从电剥离性的观点考虑,例如,相对于前述聚合物100质量份而言,优选为5质量份以上,更优选为7.5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,最优选为15质量份以上。通过使赋粘剂的含量为5质量份以上,从而容易获得添加赋粘剂的效果、即兼顾初始粘接力和电剥离性的效果。另外,作为上限,优选为50质量份以下,更优选为45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,最优选为30质量份。通过使赋粘剂的含量为50质量份以下,能够保持树脂中的赋粘剂的分散性,容易获得初始粘接力。

[0187] 作为粘合剂组合物中的赋粘剂的含量,相对于聚合物100质量份而言,优选为5~50质量份。

[0188] (第2聚合物)

[0189] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以还包含玻璃化转变温度(Tg)为40~180℃的第2聚合物。

[0190] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中,第2聚合物的玻璃化转变温度(Tg)必

须为40~180℃。另外,为与聚合物不同的聚合物即可。

[0191] 就本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物而言,通过包含玻璃化转变温度(Tg)为40~180℃的第2聚合物,可获得弹性模量提高的效果,在未施加电压时发挥优异的粘接力,能够形成即使在高温高湿环境下保管后粘接力也会由于电压的施加而充分降低的、湿热稳定性优异的粘合剂层。

[0192] 从粘合特性的观点考虑,第2聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为60℃以上,优选为70℃以上。另外,从粘合特性的观点考虑,必须为180℃以下,进一步优选为160℃以下,进一步优选为140℃以下,进一步优选为120℃以下,优选为100℃以下。

[0193] 关于第2聚合物中的玻璃化转变温度(Tg),可以利用与聚合物中的玻璃化转变温度(Tg)同样的方法算出。

[0194] 另外,第2聚合物中的玻璃化转变温度(Tg)可以通过构成第2聚合物的单体的种类、配合量等来进行调整。

[0195] 本发明的实施方式中,第2聚合物只要是Tg满足上述特定范围的聚合物,就没有特别限制,可以使用通常的有机高分子化合物,可举出单体的聚合物或部分聚合物。上述单体可以为1种单体,也可以为2种以上的单体混合物。需要说明的是,上述部分聚合物是指单体或单体混合物中的1种或2种以上的成分发生了部分聚合的聚合物。

[0196] 另外,作为上述第2聚合物,可以为具有粘合性的聚合物,也可以为上述的赋粘树脂。作为第2聚合物,优选除了上述的赋粘树脂之外还包含有机高分子化合物。通过使粘合剂组合物包含第2聚合物、尤其是作为第2聚合物的有机高分子化合物,可进一步改善初始粘接力及电剥离性,因此是优选的。

[0197] 作为第2聚合物中包含的有机高分子化合物,例如,可举出丙烯酸系聚合物、橡胶系聚合物、乙烯基烷基醚系聚合物、有机硅系聚合物、聚酯系聚合物、聚酰胺系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、氟系聚合物、环氧系聚合物等。

[0198] 需要说明的是,本说明书中,第2聚合物中的有机高分子化合物是指作为单体的聚合物或部分聚合物的化合物,是指与赋粘树脂及聚合物不同的成分。

[0199] 上述之中,从粘合特性的观点考虑,优选使用丙烯酸系聚合物、聚酯系聚合物。

[0200] 本发明的实施方式中,用作第2聚合物中的有机高分子化合物的丙烯酸系聚合物可以使用市售的聚合物,也可以使丙烯酸系的单体成分聚合而得到。

[0201] 作为用作第2聚合物中的有机高分子化合物的丙烯酸系聚合物的市售品,例如,可举出ARUFON UH2170、UC3000(东亚合成株式会社制)等。

[0202] 作为丙烯酸系的单体成分,可以使用任意的丙烯酸系单体,例如,可举出含羟基的丙烯酸系单体、聚合性丙烯酸系单体等。

[0203] 构成第2聚合物中的有机高分子化合物的丙烯酸系单体成分优选包含聚合性丙烯酸系单体。丙烯酸系单体成分中包含的聚合性丙烯酸系单体可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0204] 作为聚合性单体,例如,可举出丙烯酸(AA)、N-乙基-2-吡咯烷酮、甲基丙烯酸双环戊基酯、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯(CHMA)、丙烯酸异冰片基酯(IBXMA)、丙烯酸 β -羧基乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙

烯腈、丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、羟丁基丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉 (ACMO)、1-乙烯基咪唑等,从能进一步呈现本发明的效果的方面考虑,优选为选自丙烯酸、丙烯酸甲酯 (MA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯 (CHMA)、丙烯酸异冰片基酯 (IBXMA) 及丙烯酰基吗啉 (ACMO) 中的至少1种,更优选为选自丙烯酸 (AA)、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯 (CHMA)、丙烯酸异冰片基酯 (IBXMA) 中的至少1种。

[0205] 从粘合特性的观点考虑,丙烯酸系单体成分中的聚合性单体的含有比例优选为1质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为30质量%以上,进一步优选为50质量%以上,优选为80质量%以上。

[0206] 作为含羟基单体,具体而言,例如,可举出(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯 (4HBA)、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-羟基月桂基酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;(甲基)丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲酯等羟基烷基环烷烃(甲基)丙烯酸酯;羟乙基(甲基)丙烯酰胺、烯丙醇、2-羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚等其他含羟基单体;等等。

[0207] 作为含羟基单体,它们之中,从操作性的方面以及能进一步呈现本发明的效果的方面考虑,优选为(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,更优选为具有碳原子数2~6的羟基烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,具体而言,优选为选自(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯及(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯中的至少1种,更优选为丙烯酸4-羟基丁酯 (4HBA)。

[0208] 从粘合特性的观点考虑,丙烯酸系单体成分中的含羟基单体的含有比例优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,优选为15质量份。另外,从粘合特性的观点考虑,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0209] 本发明的实施方式涉及的第2聚合物中的有机高分子化合物可在不损害本发明的效果的范围内通过任意的适当的聚合来制造。

[0210] 作为使本发明的实施方式涉及的第2聚合物中的有机高分子化合物聚合的方法,例如,可举出溶液聚合方法、乳液聚合方法、本体聚合方法、基于活性能量射线照射的聚合方法(活性能量射线聚合方法)等。它们之中,优选本体聚合方法、溶液聚合方法,更优选溶液聚合方法。

[0211] 作为可在聚合中使用的溶剂,例如,可举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯类;甲苯、苯等芳香族烃类;正己烷、正庚烷等脂肪族烃类;环己烷、甲基环己烷等脂环式烃类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;等有机溶剂。溶剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0212] 在聚合中,可在不损害本发明的效果的范围内采用任意的适当的聚合引发剂(例如,热聚合引发剂、光聚合引发剂等)。聚合引发剂可以仅为1种,也可以为2种以上。需要说明的是,在进行溶液聚合的情况下,优选使用油溶性的聚合引发剂。

[0213] 作为热聚合引发剂,可在不损害本发明的效果的范围内采用任意的适当的热聚合引发剂。热聚合引发剂可以仅为1种,也可以为2种以上。作为热聚合引发剂,例如,可举出2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈 (AMBN)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸、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)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)等偶氮系引发剂;过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷等过氧化物系引发剂等。

[0214] 作为热聚合引发剂的使用量,例如,相对于可用于构成第2聚合物中的有机高分子化合物的全部单体(单体组合物)100质量份而言,优选为0.1质量份~15质量份。

[0215] 作为光聚合引发剂,可在不损害本发明的效果的范围内采用任意的适当的光聚合引发剂。光聚合引发剂可以仅为1种,也可以为2种以上。作为这样的光聚合引发剂,例如,可举出安息香醚系光聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、 α -乙酮醇系光聚合引发剂、芳香族磺酰氯系光聚合引发剂、光活性肟系光聚合引发剂、苯偶姻系光聚合引发剂、苯偶酰系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂、缩酮系光聚合引发剂、噻吨酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂等。

[0216] 作为光聚合引发剂的使用量,例如,相对于可用于构成第2聚合物中的有机高分子化合物的全部单体(单体组合物)100质量份而言,优选为0.001质量份~0.5质量份。

[0217] 在第2聚合物中的有机高分子化合物的聚合时,为了调整分子量,可以使用链转移剂。作为链转移剂,例如,可举出2-巯基乙醇、 α -硫代甘油、2,3-二巯基-1-丙醇、辛基硫醇、叔壬基硫醇、十二烷基硫醇(月桂基硫醇)、叔十二烷基硫醇、缩水甘油基硫醇、巯基乙酸、巯基乙酸甲酯、巯基乙酸乙酯、巯基乙酸丙酯、巯基乙酸丁酯、巯基乙酸叔丁酯、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基乙酸辛酯、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸癸酯、巯基乙酸十二烷基酯、乙二醇的巯基乙酸酯、新戊二醇的巯基乙酸酯、季戊四醇的巯基乙酸酯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。它们之中,从抑制本发明的双面粘合胶带的白化等的观点考虑,优选2-巯基乙醇、巯基乙酸甲酯,特别优选2-巯基乙醇。链转移剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0218] 例如,相对于可用于构成第2聚合物中的有机高分子化合物的全部单体(单体组合物)100质量份而言,链转移剂的使用量优选为0.1质量份~20质量份,更优选为0.2质量份~15质量份,进一步优选为0.3质量份~10质量份。

[0219] 第2聚合物中的有机高分子化合物的重均分子量没有特别限定,优选为500以上100万以下。重均分子量的上限更优选为80万,进一步优选为60万,进一步优选为40万,进一步优选为20万,进一步优选为10万,进一步优选为1万,下限更优选为1000,进一步优选为2000,进一步优选为3000,进一步优选为4000。若重均分子量为500以上,则能够有效地抑制由表面偏析导致的剥离了粘合剂层后的被粘物表面被污染这样的不良情况。另外,若重均分子量为100万以下,则能够有效地抑制粘合剂层的凝集力降低而在剥离后的被粘物上产生残胶这样的不良情况。

[0220] 从粘合特性的观点考虑,相对于聚合物100质量份而言,第2聚合物中的有机高分子化合物的含量优选为1~40质量份,更优选为1~30质量份,进一步优选为1~20质量份,特别优选为1~10质量份。

[0221] 上述第2聚合物可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0222] 关于本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中的第2聚合物的含量,相对于聚合物100质量份或作为聚合物的原料的单体混合物100质量份而言,从粘合特性的观点考虑,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,特别优选为15质

量份以上,更加优选为20质量份以上,更进一步优选为25质量份以上,最优选为30质量份以上。另外,从粘合特性的观点考虑,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下。

[0223] 相对于聚合物100质量份而言,第2聚合物的含量也可以为1~50质量份。

[0224] 这些第2聚合物可以在得到聚合物之后添加,也可以在得到聚合物之前与作为聚合物的原料的单体混合物一起配合并经过聚合反应,但优选聚合物及第2聚合物在各自经过聚合反应之后配合。

[0225] (其他成分)

[0226] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以根据需要在不损害本发明的效果的范围内含有1种或2种以上的除聚合物、离子液体及第2聚合物以外的成分(以下,有时称为“其他成分”)。以下,对本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中可含有的其他成分进行说明。

[0227] (催化剂)

[0228] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以含有催化剂。作为催化剂,例如,可举出有机金属系化合物、叔胺化合物等。催化剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0229] 作为有机金属系化合物,例如,可以举出铁系化合物、锡系化合物、钛系化合物、锆系化合物、铅系化合物、钴系化合物、锌系化合物。它们之中,从反应速度和粘合剂层的适用期的方面考虑,优选铁系化合物、锡系化合物。

[0230] 作为铁系化合物,例如,可举出乙酰丙酮铁、2-乙基己酸铁。

[0231] 作为锡系化合物,例如,可举出二丁基二氯化锡、二丁基氧化锡、二丁基二溴化锡、马来酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二丁基硫化锡、三丁基甲氧基锡、乙酸三丁基锡、三乙基乙氧基锡、三丁基乙氧基锡、二辛基氧化锡、二月桂酸二辛基锡、三丁基氯化锡、三氯乙酸三丁基锡、2-乙基己酸锡。

[0232] 作为钛系化合物,例如,可举出二丁基二氯化钛、钛酸四丁酯、丁氧基三氯化钛。

[0233] 作为锆系化合物,例如,可举出环烷酸锆、乙酰丙酮锆。

[0234] 作为铅系化合物,例如,可举出油酸铅、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅、环烷酸铅。

[0235] 作为钴系化合物,例如,可举出2-乙基己酸钴、苯甲酸钴。

[0236] 作为锌系化合物,例如,可举出环烷酸锌、2-乙基己酸锌。

[0237] 作为叔胺化合物,例如,可举出三乙基胺、三亚乙基二胺、1,8-二氮杂双环-(5,4,0)-十一碳-7-烯。

[0238] 相对于多元醇(A)而言,催化剂的量优选为0.02重量%~0.50重量%,更优选为0.05重量%~0.40重量%,进一步优选为0.07重量%。

[0239] (离子性添加剂)

[0240] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以出于控制电剥离力的目的而含有离子性添加剂。作为离子性添加剂,例如可以使用离子性固体。

[0241] 离子性固体是于25℃为固体的离子性物质。离子性固体没有特别限定,例如,可以使用将前述离子液体的说明栏中例示的阴离子和阳离子组合而得到的离子性物质中的固体物质。粘合剂组合物含有离子性固体的情况下,相对于聚合物100质量份而言,离子性固体的含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,另外,优选为10质量份以下,更优

选为5质量份以下,进一步优选为2.5质量份以下。

[0242] (交联剂)

[0243] 出于通过使聚合物交联来改良蠕变性、剪切性的目的,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以根据需要而含有交联剂。作为交联剂,例如,可举出异氰酸酯系交联剂、碳二亚胺系交联剂、环氧系交联剂、三聚氰胺系交联剂、过氧化物系交联剂、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、噁唑啉系交联剂、氮杂环丙烷系交联剂及胺系交联剂等。作为异氰酸酯系交联剂,例如,可举出甲苯二异氰酸酯及亚甲基双异氰酸苯酯等。作为碳二亚胺系交联剂,例如,可考虑聚碳二亚胺树脂等。作为环氧系交联剂,例如,可举出N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、二缩水甘油基苯胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷及1,6-己二醇二缩水甘油醚等。相对于聚合物100质量份而言,含有交联剂时的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.7质量份以上,另外,优选为50质量份以下,更优选为10质量份以下,进一步优选为3质量份以下。需要说明的是,交联剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0244] (聚乙二醇、四乙二醇二甲基醚)

[0245] 出于帮助施加电压时的离子液体的移动的目的,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以根据需要而含有聚乙二醇、四乙二醇二甲基醚。作为聚乙二醇、四乙二醇二甲基醚,可以使用具有100~6000的数均分子量的物质。相对于聚合物100质量份而言,含有这些成分时的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,另外,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。

[0246] (导电性填料)

[0247] 出于对粘合剂组合物赋予导电性的目的,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以根据需要而含有导电性填料。作为导电性填料,没有特别限定,可以使用一般的已知或常用的导电性填料,例如,可以使用石墨、炭黑、碳纤维、银、铜等的金属粉等。相对于聚合物100质量份而言,含有导电性填料时的含量优选为0.1质量份以上200质量份以下。

[0248] (防腐蚀剂)

[0249] 出于抑制金属被粘物的腐蚀的目的,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物可以根据需要而含有防腐蚀剂。作为防腐蚀剂,没有特别限定,可以使用一般的已知或常用的防腐蚀剂,例如,可以使用碳二亚胺化合物、吸附型抑制剂、螯合物成型金属钝化剂等。

[0250] 作为碳二亚胺化合物,例如,可举出1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺、N,N'-二环己基碳二亚胺、N,N'-二异丙基碳二亚胺、1-乙基-3-叔丁基碳二亚胺、N-环己基-N'(2-吗啉代乙基)碳二亚胺、N,N'-二叔丁基碳二亚胺、1,3-双(对甲苯基)碳二亚胺等。这些碳二亚胺化合物可以单独使用或者组合2种以上而使用。相对于聚合物100质量份而言,在本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有碳二亚胺化合物时的含量优选为0.01质量份以上10质量份以下。

[0251] 作为吸附型抑制剂,例如可举出烷基胺、羧酸盐、羧酸衍生物、烷基磷酸盐等。吸附型抑制剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。相对于聚合物100质量份而言,在本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有烷基胺作为吸附型抑制剂时的含量优选为0.01质量份以上20质量份以下。相对于聚合物100质量份而言,在本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有羧酸盐作为吸附型抑制剂时的含量优选为0.01质量份以上10质量份以下。相

对于聚合物100质量份而言,在本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有羧酸衍生物作为吸附型抑制剂时的含量优选为0.01质量份以上10质量份以下。相对于聚合物100质量份而言,在本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有烷基磷酸盐作为吸附型抑制剂时的含量优选为0.01质量份以上10质量份以下。

[0252] 作为螯合物形成型金属钝化剂,例如,可以使用含三唑基化合物或含苯并三唑基化合物。它们使不锈钢、铝等金属的表面钝化的作用高,而且即使包含于粘合成分中也不易对粘接性造成影响,从上述方面考虑是优选的。螯合物形成型金属钝化剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。相对于聚合物100质量份而言,在本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物中含有螯合物形成型金属钝化剂时的含量优选为0.01质量份以上20质量份以下。

[0253] 相对于聚合物100质量份而言,防腐蚀剂的总含量(配合量)优选为0.01质量份以上30质量份以下。

[0254] (各种添加剂)

[0255] 除此之外,本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物还可以含有填充剂、增塑剂、抗老化剂、抗氧化剂、颜料(染料)、阻燃剂、溶剂、表面活性剂(流平剂)、防锈剂及抗静电剂等各种添加剂。就这些成分的总含量而言,只要实现本发明的效果即可,没有特别限制,相对于聚合物100质量份而言,优选为0.01质量份以上20质量份以下,更优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下。

[0256] 作为填充剂,例如,可举出二氧化硅、氧化铁、氧化锌、氧化铝、氧化钛、氧化钡、氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌、叶蜡石粘土、高岭石粘土及煅烧粘土等。

[0257] 增塑剂可以使用一般的树脂组合物等中所用的已知常用的增塑剂,例如,可以使用石蜡油、操作油等油、液态聚异戊二烯、液态聚丁二烯、液态乙烯-丙烯橡胶等液态橡胶、四氢邻苯二甲酸、壬二酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸、己二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸及它们的衍生物、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯(DINA)及琥珀酸异癸酯等。

[0258] 作为抗老化剂,例如,可举出受阻酚系、脂肪族及芳香族的受阻胺系等的化合物。

[0259] 作为抗氧化剂,例如,可举出丁基羟基甲苯(BHT)及丁基羟基苯甲醚(BHA)等。

[0260] 作为颜料,例如,可举出二氧化钛、氧化锌、群青、氧化铁红、锌钡白、铅、镉、铁、钴、铝、盐酸盐、硫酸盐等无机颜料、偶氮颜料及酞菁铜颜料等有机颜料等。

[0261] 作为防锈剂,例如,可举出磷酸锌、单宁酸衍生物、磷酸酯、碱式磺酸盐及各种防锈颜料等。

[0262] 作为粘接赋予剂,例如,可举出钛偶联剂及锆偶联剂等。

[0263] 作为抗静电剂,一般可举出季铵盐或聚乙醇酸、环氧乙烷衍生物等亲水性化合物等。

[0264] <初始粘接力及电剥离力>

[0265] 本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物的粘接力可以利用各种方法来评价,例如可以通过实施例一栏中记载的180°剥离试验来评价。

[0266] 就本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物而言,如实施例一栏中记载的那样形成粘合片并进行180°剥离试验而测定的初始粘接力优选为4.0N/cm以上,更优选为4.5N/cm以上,进一步优选为5.0N/cm以上,特别优选为5.5N/cm以上,最优选为6.0N/cm以上。若初始粘

接为4.0N/cm以上,则与被粘物的粘接充分,被粘物不易剥落或偏移。

[0267] 另外,就本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物而言,优选的是,如实施例一栏中记载的那样形成粘合片、施加30V的电压30秒钟后一边施加30V的电压一边通过180°剥离试验测定的粘接力即电剥离力相较于初始粘接力而言充分小。

[0268] 就本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物而言,如实施例一栏中记载的那样形成粘合片、施加30V的电压30秒钟后一边施加30V的电压一边通过180°剥离试验测定的电剥离力优选为1.0N/cm以下,更优选为0.5N/cm以下,进一步优选为0.3N/cm以下,特别优选为0.1N/cm以下,最优选为0.05N/cm以下。若电剥离力为1.0N/cm以下,则电剥离性优异,因此再操作性能提高,容易供于再循环。

[0269] 需要说明的是,电剥离时的施加电压及电压施加时间不限于上述记载,只要能够进行粘合片的剥离即可,没有特别限定。关于它们的优选范围,如以下所示。

[0270] 施加电压优选为1V以上,更优选为3V以上,进一步优选为6V以上。另外,优选为100V以下,更优选为50V以下,进一步优选为30V以下,特别优选为15V以下。

[0271] 电压施加时间优选为60秒以下,更优选为40秒以下,进一步优选为20秒以下,特别优选为10秒以下。在这样的情况下,作业性优异。另外,施加时间越短越好,但通常为1秒以上。

[0272] <粘合剂组合物的制造方法>

[0273] 就本发明的粘合剂组合物而言,没有特别限制,可以通过将聚合物、离子液体、赋粘剂及根据需要配合的交联剂、聚乙二醇、导电性填料等适当地搅拌混合来制造。

[0274] [粘合片]

[0275] (粘合片的构成)

[0276] 本发明的实施方式涉及的粘合片只要具有至少一层由上述的本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物形成的粘合剂层(以下也称为“电剥离型粘合剂层”),就没有特别限制。本发明的实施方式涉及的粘合片也可以具有除电剥离型粘合剂层以外的不含有离子液体的粘合剂层(以下,有时称为“其他粘合剂层”)。本发明的实施方式涉及的粘合片也可以除了上述以外还具有基材、导电层、通电用基材、中间层及底涂层等。本发明的实施方式涉及的粘合片例如可以为卷绕成卷状的形态、片状的形态。

[0277] 需要说明的是,“粘合片”也包括“粘合胶带”的含义。即,本发明的实施方式涉及的粘合片也可以为具有带状形态的粘合胶带。

[0278] 本发明的实施方式涉及的粘合片也可以不具有基材而仅由电剥离型粘合剂层形成,即,为不含基材层的(无基材的)双面粘合片。本发明的实施方式涉及的粘合片也可以为具有基材、且该基材的两面为粘合剂层(电剥离型粘合剂层或其他粘合剂层)的双面粘合片。另外,本发明的实施方式涉及的粘合片也可以为具有基材、且仅该基材的单面为粘合剂层(电剥离型粘合剂层或其他粘合剂层)的单面粘合片。需要说明的是,本发明的实施方式涉及的粘合片也可以具有保护粘合剂层表面的目的的剥离衬垫,但该剥离衬垫不包括于本发明的实施方式涉及的粘合片中。

[0279] 作为本发明的实施方式涉及的粘合片的结构,没有特别限制,优选可举出图1所示的粘合片X1、图2中示出层叠结构的粘合片X2、图3中示出层叠结构的粘合片X3。粘合片X1为仅由电剥离型粘合剂层1形成的无基材的双面粘合片。粘合片X2为具有粘合剂层2、通电用

基材5(基材3及导电层4)、电剥离型粘合剂层1的层构成的带有基材的双面粘合片。粘合片X3为具有粘合剂层2、通电用基材5(基材3及导电层4)、电剥离型粘合剂层1、通电用基材5(基材3及导电层4)、粘合剂层2的层构成的带有基材的双面粘合片。在图2及3所示的粘合片X2及X3的通电用基材5中,基材3并非必需,也可以仅为导电层4。另外,在图2的粘合片X2中,也可以为不设置粘合剂层2的单面粘合片。

[0280] 作为基材3,没有特别限定,可举出纸等纸系基材、布、无纺布等纤维系基材、由各种塑料(聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂等)形成的膜、片材等塑料系基材、它们的层叠体等。基材可以具有单层的形态,另外,也可以具有多层的形态。需要说明的是,也可以根据需要而对基材实施背面处理、抗静电处理、底涂处理等各种处理。

[0281] 作为导电层4,只要为具有导电性的层即可,没有特别限定,可以为金属(例如铝、镁、铜、铁、锡、金等)箔、金属板(例如铝、镁、铜、铁、锡、银等)等金属系基材、导电性聚合物等,另外,也可以为设置于基材3上的金属蒸镀膜等。

[0282] 作为通电用基材5,只要为具有导电层的(通电的)基材即可,没有特别限定,可举出在基材的表面形成金属层而得到的基材等,例如,可举出利用镀覆法、化学蒸镀法、溅射等方法在上文所例示的基材的表面形成金属层而得到的基材。作为金属层,可举出上文所例示的金属、金属板、导电性聚合物等。

[0283] 粘合片X1中,两面的被粘物优选为具有金属被粘面的被粘物。粘合片X2中,电剥离型粘合剂层1侧的被粘物优选为具有金属被粘面的被粘物。

[0284] 作为金属被粘面,可举出具有导电性的、由以例如铝、铜、铁、镁、锡、金、银及铅等为主成分的金属形成的面,其中优选为由包含铁或铝的金属(例如不锈钢等)形成的面。作为具有金属被粘面的被粘物,例如,可举出由以铝、铜、铁、镁、锡、金、银及铅等为主成分的金属形成的片材、部件及板等。作为除具有金属被粘面的被粘物以外的被粘物,没有特别限定,可举出纸、布及无纺布等纤维片材、各种塑料的膜、片材等。

[0285] 从初始粘接力的观点考虑,电剥离型粘合剂层1的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下。电剥离型粘合剂层1的厚度的上限更优选为 $500\mu\text{m}$,进一步优选为 $300\mu\text{m}$,进一步优选为 $200\mu\text{m}$,进一步优选为 $150\mu\text{m}$,进一步优选为 $100\mu\text{m}$,进一步优选为 $80\mu\text{m}$,进一步优选为 $70\mu\text{m}$,进一步优选为 $60\mu\text{m}$,进一步优选为 $50\mu\text{m}$,下限更优选为 $5\mu\text{m}$,进一步优选为 $10\mu\text{m}$,进一步优选为 $20\mu\text{m}$,进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 。

[0286] 本实施方式电剥离型粘合片的厚度优选为 $20\mu\text{m}$ 以上 $3000\mu\text{m}$ 以下。厚度的上限更优选为 $1000\mu\text{m}$,进一步优选为 $500\mu\text{m}$,进一步优选为 $300\mu\text{m}$,进一步优选为 $250\mu\text{m}$,进一步优选为 $200\mu\text{m}$,进一步优选为 $150\mu\text{m}$,进一步优选为 $100\mu\text{m}$,下限更优选为 $30\mu\text{m}$,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 。

[0287] 从粘接力的观点考虑,粘合剂层2的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下。粘合剂层2的厚度的上限更优选为 $1000\mu\text{m}$,进一步优选为 $500\mu\text{m}$,特别优选为 $100\mu\text{m}$,下限更优选为 $3\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\mu\text{m}$,特别优选为 $8\mu\text{m}$ 。

[0288] 基材3的厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下。厚度的上限更优选为 $500\mu\text{m}$,进一步优选为 $300\mu\text{m}$,特别优选为 $100\mu\text{m}$,下限更优选为 $12\mu\text{m}$,进一步优选为 $25\mu\text{m}$ 。

[0289] 导电层4的厚度优选为 $0.001\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下。厚度的上限更优选为 $500\mu\text{m}$,进一

步优选为300 μm ,进一步优选为50 μm ,进一步优选为10 μm ,下限更优选为0.01 μm ,更优选为0.03 μm ,进一步优选为0.05 μm 。

[0290] 通用电基材5的厚度优选为10 μm 以上1000 μm 以下。厚度的上限更优选为500 μm ,进一步优选为300 μm ,特别优选为100 μm ,下限更优选为12 μm ,进一步优选为25 μm 。

[0291] 本发明的实施方式涉及的粘合片的电剥离型粘合剂层及其他粘合剂层的表面可以利用剥离衬垫进行保护。作为剥离衬垫,没有特别限定,可举出:对纸、塑料膜等基材(衬垫基材)的表面进行有机硅处理而得到的剥离衬垫;利用聚烯烃系树脂对纸、塑料膜等基材(衬垫基材)的表面进行层压而得到的剥离衬垫等。剥离衬垫的厚度没有特别限定,优选为10 μm 以上100 μm 以下。

[0292] 本发明的实施方式涉及的粘合片的厚度优选为20 μm 以上3000 μm 以下。厚度的上限更优选为1000 μm ,进一步优选为500 μm ,进一步优选为300 μm ,进一步优选为250 μm ,进一步优选为200 μm ,进一步优选为150 μm ,进一步优选为100 μm ,下限更优选为30 μm ,进一步优选为50 μm 。

[0293] 尤其在为图2所示的粘合片X2的情况下,粘合片的厚度优选为50 μm 以上2000 μm 以下。厚度的上限更优选为1000 μm ,进一步优选为500 μm ,进一步优选为300 μm ,进一步优选为250 μm ,进一步优选为200 μm ,进一步优选为150 μm ,下限更优选为80 μm ,进一步优选为100 μm 。

[0294] 尤其在为图3所示的粘合片X3的情况下,粘合片的厚度优选为20 μm 以上3000 μm 以下。厚度的上限更优选为1000 μm ,进一步优选为500 μm ,进一步优选为300 μm ,进一步优选为250 μm ,进一步优选为200 μm ,进一步优选为150 μm ,下限更优选为50 μm ,进一步优选为80 μm ,进一步优选为100 μm 。

[0295] 本发明的实施方式涉及的粘合片可以还具备涂层。涂层优选设置于电剥离型粘合剂层与导电层之间。

[0296] 就本实施方式的电剥离型粘合片而言,通过还具备涂层,从而阻挡电剥离型粘合剂层中包含的离子液体因施加电压而侵入导电层,实现防止导电层从基材剥落的效果。

[0297] 另外,由于涂层与电剥离型粘合剂层相接,因此使电剥离型粘合剂层与导电层的密合力提高,实现防止由于暴露于高温环境下的电剥离型粘合剂层的热固化而使电剥离型粘合剂层与导电性的材料(例如被粘物等)的界面粘接力降低并在电剥离型粘合片内发生剥落的效果。

[0298] 涂层是以树脂或无机物为主成分的层,可以利用以树脂成分为主体的树脂组合物、以无机物质为主体的组合物形成。

[0299] 涂层优选包含选自聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、环氧系树脂、氨基甲酸酯系树脂中的至少一种树脂或选自SiN_x、SiO_x、Al₂O₃、Ni、NiCr中的至少一种无机物。

[0300] (粘合片的制造方法)

[0301] 本发明的实施方式涉及的粘合片的制造方法可以采用已知或常用的制造方法。就本发明的实施方式涉及的粘合片中的电剥离型粘合剂层而言,可举出下述方法等:在剥离衬垫上涂布将本发明的实施方式涉及的粘合剂组合物根据需要溶解于溶剂而得到的溶液,进行干燥及/或固化。另外,就其他粘合剂层而言,可举出下述方法等:在剥离衬垫上涂布将不含离子液体的粘合剂组合物根据需要溶解于溶剂而得到的溶液,进行干燥及/或固化。需要说明的是,溶剂及剥离衬垫可以使用上文中列举的溶剂及剥离衬垫。

[0302] 在涂布时,可以使用常用的涂布机(例如,凹版辊涂布机、逆转辊涂布机、吻式辊涂机、浸入辊涂机、棒涂机、刮刀式涂布机、喷雾辊涂布机等)。

[0303] 可以通过上述方法来制造电剥离型粘合剂层及其他粘合剂层,并且可以通过适当地在基材、导电层、通电用基材上层叠电剥离型粘合剂层及其他粘合剂层从而制造本发明的实施方式涉及的粘合片。需要说明的是,也可以使用基材、导电层、通电用基材来代替剥离衬垫,涂布粘合剂组合物从而制造粘合片。

[0304] (粘合片的电剥离方法)

[0305] 本发明的实施方式涉及的粘合片从被粘物的剥离可以通过下述方式来进行:通过向电剥离型粘合剂层施加电压,从而在电剥离型粘合剂层的厚度方向上产生电位差。

[0306] 例如,就将粘合片X1贴附至导电性的被粘物而得到的接合体而言,可以向导电性的被粘物通电,对电剥离型粘合剂层施加电压,由此进行剥离。

[0307] 在粘合片X2中电剥离型粘合剂层侧为具有金属被粘面的被粘物的情况下,可以向该导电性被粘物和导电层4通电,对电剥离型粘合剂层施加电压,由此进行剥离。

[0308] 在粘合片X3的情况下,可以向两面的导电层4通电,对电剥离型粘合剂层施加电压,由此进行剥离。

[0309] 通电优选以对电剥离型粘合剂层整体施加电压的方式在粘合片的一端和另一端连接端子来进行。需要说明的是,在被粘物具有金属被粘面的情况下,上述的一端和另一端可以为具有金属被粘面的被粘物的一部分。需要说明的是,在剥离时,也可以在金属被粘面与电剥离型粘合剂层的界面处添加水后施加电压。

[0310] (粘合片的用途)

[0311] 作为以往的再剥离技术,有通过照射紫外线(UV)而使其固化从而剥离的粘合剂层、通过热而剥离的粘合剂层。使用了这样的粘合剂层的粘合片在难以照射紫外线(UV)的情况、由于热而对作为被粘物的构件产生损伤的情况下无法使用。具备上述电剥离型粘合剂层的本发明的实施方式涉及的粘合片不使用紫外线、热,因此,不会损坏作为被粘物的构件,可通过施加电压而容易地剥离。

[0312] 利用上述特性,本发明的实施方式涉及的粘合片适合于智能手机、移动电话、笔记本电脑、摄像机、数码相机等移动终端所使用的二次电池(例如,锂离子电池组)在壳体中的固定的用途。另外,本发明的实施方式涉及的粘合片适合于车载用构件(例如,电池、马达等)的固定用途。而且,本发明的实施方式涉及的粘合片适合于半导体制造工艺及检查中的固定用途(例如,陶瓷电容器、锂离子蓄电池等)。此外,本发明的实施方式涉及的粘合片适合于金属加工工艺中的保护用途(例如,面向铁路的不锈钢板等)。

[0313] 另外,关于作为利用本发明的实施方式涉及的粘合片进行接合的对象的刚性构件,例如,可举出半导体晶圆用途的硅基板、LED用的蓝宝石基板、SiC基板及金属基底基板、显示器用的TFT基板及滤色器基板、以及有机EL面板用的基底基板。关于作为利用双面粘合片进行接合的对象的脆弱构件,例如,可举出化合物半导体基板等半导体基板、MEMS装置用途的硅基板、被动式矩阵基板、智能手机用的表面覆盖玻璃、在该覆盖玻璃上附属设置触摸面板传感器而成的OGS(One Glass Solution,单片玻璃触控技术)基板、以倍半硅氧烷等为主成分的有机基板及有机无机混合基板、柔性显示器用的柔性玻璃基板、以及石墨烯片。

[0314] [接合体]

[0315] 本发明的实施方式涉及的接合体具备本发明的实施方式涉及的粘合片、和导电性的材料,是粘合片中的电剥离型粘合剂层粘贴于导电性的材料而得到的接合体。

[0316] 导电性的材料优选为具有金属被粘面的被粘物,作为具有金属被粘面的被粘物,例如,可举出由以铝、铜、铁、镁、锡、金、银及铅等为主成分的金属形成的被粘物,其中优选为包含铝的金属。

[0317] 作为本发明的实施方式涉及的接合体,例如,可举出:在电剥离型粘合剂层1的两面具备具有金属被粘面的被粘物的接合体即粘合片X1;在电剥离型粘合剂层1侧具备具有金属被粘面的被粘物、且在粘合剂层2侧具备被粘物的接合体即粘合片X2;在粘合剂层2的两面具备被粘物的接合体即粘合片X3;等等。

[0318] 如以上说明的那样,本说明书中公开了以下事项。

[0319] <1>

[0320] 粘合剂组合物,其含有聚合物、离子液体和赋粘剂,

[0321] 前述赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于前述聚合物100质量份而言的前述赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200。

[0322] <2>

[0323] 如<1>所述的粘合剂组合物,其中,前述赋粘剂的软化点为100℃以上。

[0324] <3>

[0325] 如<1>或<2>所述的粘合剂组合物,其中,相对于前述聚合物100质量份而言,前述赋粘剂的含量为5~50质量份。

[0326] <4>

[0327] 如<1>~<3>中任一项所述的粘合剂组合物,其中,前述赋粘剂为萜烯系赋粘树脂或松香系赋粘树脂。

[0328] <5>

[0329] 如<1>~<4>中任一项所述的粘合剂组合物,其中,前述离子液体的阴离子包含选自由双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子及双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子组成的组中的至少1种。

[0330] <6>

[0331] 如<1>~<5>中任一项所述的粘合剂组合物,其中,前述聚合物包含选自由聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物及丙烯酸系聚合物组成的组中的至少1种。

[0332] <7>

[0333] 如<1>~<6>中任一项所述的粘合剂组合物,其还含有玻璃化转变温度(Tg)为40~180℃的第2聚合物。

[0334] <8>

[0335] 如<7>所述的粘合剂组合物,其中,相对于前述聚合物100质量份而言,前述第2聚合物的含量为1~50质量份。

[0336] <9>

[0337] 如<1>~<8>中任一项所述的粘合剂组合物,其用于电剥离。

[0338] <10>

[0339] 粘合片,其具备由<1>~<9>中任一项所述的粘合剂组合物形成的粘合剂层。

[0340] <11>

[0341] 接合体,其具备<10>所述的粘合片、和导电性的材料,

[0342] 前述粘合剂层粘贴于前述导电性的材料。

[0343] 实施例

[0344] 以下,利用实施例来更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的限定。下述的重均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)法测定的。另外,丙烯酸系聚合物和第二聚合物的T_g由前述的FOX方程求出,聚酯系聚合物的T_g采用目录值。此外,赋粘剂中的酸值、羟值、T_g及软化点在原则上采用目录值,对于没有目录值的情况,采用实测值。需要说明的是,在目录值存在范围的情况下,原则上采用中央值。

[0345] <聚合物>

[0346] (丙烯酸系聚合物1溶液的制作)

[0347] 将作为单体成分的丙烯酸正丁酯(BA):87质量份、丙烯酸2-甲氧基乙酯(MEA):10质量份、丙烯酸(AA):3质量份、及作为聚合溶剂的乙酸乙酯:150质量份投入可分离式烧瓶中,一边导入氮气一边搅拌1小时。如上所述地将聚合体系内的氧除去后,加入作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN):0.2质量份,升温至63℃,进行6小时反应。然后,加入乙酸乙酯,得到固态成分浓度为40质量%的丙烯酸系聚合物1溶液。所得到的丙烯酸系聚合物1的重均分子量为75万。另外,T_g为-45℃。

[0348] (丙烯酸系聚合物2溶液的制作)

[0349] 将作为单体成分的丙烯酸正丁酯(BA):95质量份、丙烯酸(AA):5质量份、及作为聚合溶剂的乙酸乙酯:150质量份投入可分离式烧瓶中,一边导入氮气一边搅拌1小时。如上所述地将聚合体系内的氧除去后,加入作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN):0.2质量份,升温至63℃,进行6小时反应。然后,加入乙酸乙酯,得到固态成分浓度为40质量%的丙烯酸系聚合物2溶液。所得到的丙烯酸系聚合物2的重均分子量为60万。另外,T_g为-47℃。

[0350] <第2聚合物>

[0351] 将作为单体成分的甲基丙烯酸环己酯(CHMA):95质量份、丙烯酸(AA):5质量份、作为聚合溶剂的乙酸乙酯:300质量份、及作为链转移剂的2-巯基乙醇(硫甘醇):3质量份投入可分离式烧瓶中,一边导入氮气一边搅拌1小时。如上所述地将聚合体系内的氧除去后,加入作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN):0.2质量份,升温至65℃,进行3小时反应,接着,于75℃进行2小时反应,得到固态成分浓度为25质量%的第2聚合物溶液。所得到的第2聚合物的T_g为68℃。

[0352] [实施例1~20、比较例1~5]

[0353] <粘合剂组合物的制作>

[0354] 如表1~2中记载的那样使用上文中得到的丙烯酸系聚合物溶液、第2聚合物溶液、已将固态成分浓度调整为50质量%的各赋粘剂的乙酸乙酯溶液、以下所示的交联剂、离子液体及催化剂的各成分,进行搅拌、混合,得到已将固态成分浓度调整为25质量%的实施例1~20及比较例1~5的各电剥离用粘合剂组合物(溶液)。需要说明的是,在粘合剂组合物的固态成分浓度的调整中,使用了乙酸乙酯。在表1~2中示出各成分的配合量。

[0355] 需要说明的是,表1~2中的各成分的值是指质量份。另外,聚合物、第2聚合物及赋粘剂的配合量(质量份)各自表示以固态成分计的配合量(质量份)。

[0356] <电剥离型粘合剂层的制作>

[0357] 使用涂敷器,将上文中得到的电剥离用粘合剂组合物(溶液)以成为均匀的厚度的方式涂布至表面经剥离处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬垫(商品名“MRF38”,Mitsubishi Chemical Corporation制)的剥离处理面上。接下来,于150℃进行3分钟的加热干燥,使用手压辊将表面经剥离处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬垫(商品名“MRE38”,Mitsubishi Chemical Corporation制)的剥离处理面层压至粘合剂层上,得到厚度为60μm的电剥离型粘合剂层(粘合片)。

[0358] <带有基材的单面粘合片的制作>

[0359] 将所得到的电剥离型粘合剂层(粘合片)制成10mm×80mm的尺寸的片材,将剥离衬垫(MRE38)剥离,在所露出的电剥离型粘合剂层面上贴合带有金属层的膜(商品名“1005CR”,东丽株式会社制,厚度为12μm,尺寸为10mm×100mm)的金属层侧的面,制成带有基材的单面粘合片。

[0360] <接合体的制作>

[0361] 将带有基材的单面粘合片的剥离衬垫(MRF38)剥离,以该粘合片的一端从被粘物突出2mm左右的方式在剥离后的面上贴附作为被粘物的不锈钢板,利用2kg的辊往返按压1次,在23℃的环境下放置30分钟,得到由不锈钢板6/电剥离型粘合剂层(粘合片)1'/带有金属层的膜(通电用基材)5'形成的接合体。将该接合体的概要示于图4。

[0362] <酸值与含量之积>

[0363] 将赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]相乘,由此求出酸值与含量之积。将结果示于表1~2。

[0364] <评价>

[0365] (180°剥离力)

[0366] 使用实施例及比较例的接合体进行180°剥离试验。所使用的被粘接材料为不锈钢板(SUS304,尺寸:30mm×120mm)。

[0367] 利用剥离试验机(商品名“变角度剥离试验机YSP”,旭精工株式会社制),沿图4中的箭头方向进行剥离,对180°剥离试验(拉伸速度:300mm/min,剥离温度为23℃)中的粘接力进行测定,从而测定180°剥离力,将其作为初始粘接力。

[0368] 需要说明的是,将初始粘接力为4.0N/cm以上的情况评价为○,将初始粘接力小于4.0N/cm的情况评价为×。将测定结果示于表1~2。

[0369] (电剥离力)

[0370] 作为被粘接材料,使用不锈钢板(SUS316,尺寸:30mm×120mm)。

[0371] 将接合体利用2kg的辊往返按压1次从而制作,在23℃的环境下放置30分钟后,在剥离之前,在接合体的图4中的α和β的部位分别安装直流电流机的负极及正极的电极,以30V的电压进行30秒钟的电压施加,在该状态下一边施加电压一边与上述的180°剥离力测定同样地操作,进行剥离,对电压施加中的粘接力进行测定,作为电剥离力。

[0372] 需要说明的是,将电剥离力为1.0N/cm以下的情况评价为○,将电剥离力大于1.0N/cm的情况评价为×。将测定结果示于表1~2。

[0373] [表1]

[0374]

表 1

组成	聚合物	酸值 [mgKOH/g]	软化点 [°C]	实施例										比较例					
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	
				100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
丙烯酸系聚合物1 (BA/MEA/AA=87/10/3)	丙烯酸系聚合物2 (BA/AA=95/5)	-	-																
		AS-110	V-05	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
组 成	离子液体	-	-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	交联剂	6	100	15															
	Pinecrystal KE-311	10	125	5	15	50													
	Pensel D-125	30	120			15	30			15									
	HARITACK 4740	43	100						15										
赋粘剂	Pensel AZ	15	170																
	Pensel KK	135	125																
HARIESTER MSR-4																			
酸值与含量之积				90	50	150	500	450	900	645	225	450	675	1200	1290	1350	2025	-	-
评 价	初始粘接力 [N/cm]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	电剥离力 (30v30s) [N/cm]	5.5	4.5	5.0	5.7	6.9	5.8	5.6	4.9	5.7	5.6	6.0	4.2	4.8	3.2	1.4	1.7	0.003	0.003

[0375]

[表2]

[0376]

表2

	组成	酸值 [mgKOH/g]	软化点 [°C]	实施例																	
				11	12	13	14	15	16	17	18	19	20								
聚合物	丙烯酸系聚合物1 (BA/MEA/AA=87/10/3)	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100									
	丙烯酸系聚合物2 (BA/AA=95/5)	-	-										100								
	聚酯系聚合物 NP-110S50EO	-	-																100		
	氨基甲酸酯系聚合物 UR-V8700	-	-																		100
	离子液体 AS-110	-	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
交联剂	V-05	-	-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	CORONATE L	-	-																		3
催化剂	ZC-150	-	-																		0.01
	Pinecrystal KE-311	6	100	10	10	7.5	5						7.5					7.5	7.5	7.5	7.5
赋粘剂	Pensel AZ	43	100										7.5								
	Pensel KK	15	170											7.5							
	HARIESTER MSR-4	135	125												5						
第2聚合物 酸值与含量之积	CHMA/AA=95/5			1	5	7.5	10	7.5	10	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5	5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
				60	60	45	30	323	113	675	45	45	45	45	675	45	45	45	45	45	45
评价	初始粘接力 [N/cm]			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	电剥离力(30v30s) [N/cm]			5.3	5.6	5.6	5.8	5.8	5.8	5.2	5.0	5.9	5.7	5.8	5.0	5.2	5.9	5.7	5.7	5.7	5.8
				<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

[0377] 关于表1~2中的酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、赋粘剂、离子液体、交联剂及催化剂的简称,如下所述。需要说明的是,只要没有特别记载,则下述的赋粘剂的羟值为0mgKOH/g。

[0378] (聚酯系聚合物)

- [0379] NP-110S50E0:聚酯树脂,Mitsubishi Chemical Corporation制,Tg=-50℃
- [0380] (氨基甲酸酯系聚合物)
- [0381] UR-V8700:氨基甲酸酯改性聚酯树脂,商品名“VYLON UR-V8700”,东洋纺株式会社制
- [0382] (赋粘剂)
- [0383] Pinecrystal KE-311:松香系赋粘树脂,荒川化学工业公司制,酸值为6mgKOH/g,Tg=50℃,软化点为100℃
- [0384] Pensel D-125:松香系赋粘树脂,荒川化学工业公司制,酸值为10mgKOH/g,Tg=75℃,软化点为125℃
- [0385] HARITACK 4740:松香系赋粘树脂,Harima Chemicals Group,Inc.制,酸值为30mgKOH/g,Tg=70℃,软化点为120℃
- [0386] Pensel AZ:松香系赋粘树脂,荒川化学工业公司制,酸值为43mgKOH/g,Tg=50℃,软化点为100℃
- [0387] Pensel KK:松香系赋粘树脂,荒川化学工业公司制,酸值为15mgKOH/g,Tg=120℃,软化点为170℃
- [0388] HARIESTER MSR-4:松香系赋粘树脂,Harima Chemicals Group,Inc.制,酸值为135mgKOH/g,Tg=75℃,软化点为125℃
- [0389] (离子液体)
- [0390] AS-110:阳离子:1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子,阴离子:双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子,商品名“ELEXCEL AS-110”,第一工业制药株式会社制
- [0391] (交联剂)
- [0392] V-05:聚碳二亚胺树脂,商品名“CARBODILITE V-05”,Nisshinbo Chemical Inc.制
- [0393] CORONATE L:异氰酸酯系交联剂,TOSOH株式会社制
- [0394] (催化剂)
- [0395] ZC-150:乙酰丙酮锆,商品名“ORGATIX ZC-150”,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制

[0396] 就由实施例1~20的粘合剂组合物形成的电剥离型粘合剂层而言,赋粘剂的酸值[mgKOH/g]与相对于聚合物100质量份而言的赋粘剂的含量[质量份]之积小于1200,因此,初始粘接力均高,并且电剥离性均优异。另外,就由实施例11~20的粘合剂组合物形成的电剥离型粘合剂层而言,由于还包含第2聚合物,因此观察到初始粘接力及电剥离性的进一步改善。

[0397] 本发明并不限于前述的各实施方式,可在权利要求所示的范围内进行各种变更,关于将在不同实施方式中分别公开的技术手段适当地组合而得到的实施方式,也包括在本发明的技术范围内。

[0398] 以上,参照附图对各种实施方式进行了说明,但自不必说,本发明并不限于所述例子。本领域技术人员显然能在权利要求书所记载的范畴内想到各种变更例或修改例,可理解它们也当然属于本发明的技术范围内。另外,在不脱离发明主旨的范围内,也可以将上述实施方式中的各构成要素任意组合。

[0399] 需要说明的是,本申请是基于2021年9月30日提出申请的日本专利申请(日本特愿2021-161475)、2022年1月7日提出申请的日本专利申请(日本特愿2022-001918)及2022年2月24日提出申请的日本专利申请(日本特愿2022-026642)而完成的,其内容通过引用并入本申请中。

[0400] 附图标记说明

[0401] X1、X2、X3粘合片

[0402] 1 电剥离型粘合剂层

[0403] 2 粘合剂层

[0404] 3 基材

[0405] 4 导电层

[0406] 5通电用基材



图1

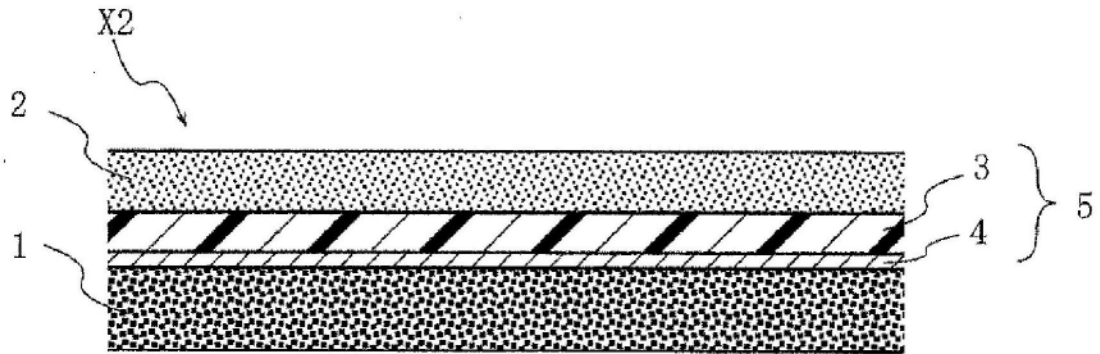


图2

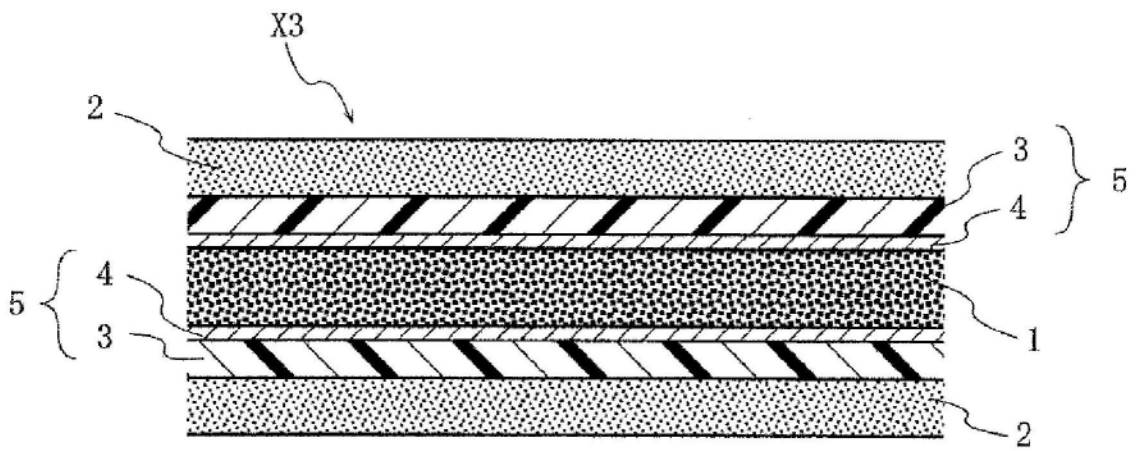


图3

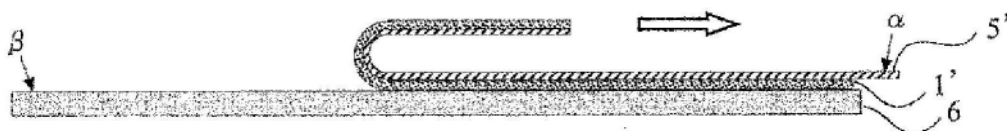


图4