



(21) 申请号 202311699435.5

(22) 申请日 2023.12.12

(30) 优先权数据

2022-199606 2022.12.14 JP

(71) 申请人 爱天思株式会社

地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号

申请人 东洋科美株式会社

(72) 发明人 星野千寻 加藤悠太郎

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 谢续友 黄健

(51) Int. Cl.

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 7/30 (2018.01)

C08F 220/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

装饰片用粘着剂组合物、及使用其的装饰片、包含所述装饰片的装饰结构体以及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种装饰片用粘着剂组合物、装饰片、装饰结构体及其制造方法,在成形品的装饰中,加热前的重新粘贴性或高温下的耐久性优异,可对成形品赋予优异的外观,且对曲面的耐水接着保持性优异。一种装饰片用粘着剂组合物、以及使用所述装饰片用粘着剂组合物的装饰片、装饰结构体及装饰结构体的制造方法,所述装饰片用粘着剂组合物,包含(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)与硬化剂(B),所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)是单体混合物的共聚物,在所述单体混合物100质量%中,烷基的碳数为8~18的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)的含有率为10质量%~95质量%。

1. 一种装饰片用粘着剂组合物,其特征在于,
包含(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)与硬化剂(B),
所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)是单体混合物的共聚物,
在所述单体混合物100质量%中,烷基的碳数为8~18的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)
的含有率为10质量%~95质量%。
2. 根据权利要求1所述的装饰片用粘着剂组合物,其特征在于,构成所述(甲基)丙烯酸
酯共聚物(A)的单体混合物还含有烷基的碳数为1~4的(甲基)丙烯酸烷基酯(b),
在所述单体混合物100质量%中,所述(甲基)丙烯酸烷基酯(b)的含有率为1质量%~
50质量%。
3. 根据权利要求1所述的装饰片用粘着剂组合物,其特征在于,交联后的凝胶分率为
50%以上。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的装饰片用粘着剂组合物,其特征在于,用于通过
真空成形法或真空压空成形法向被粘物贴附装饰片。
5. 一种装饰片,其特征在于,包括基材、以及包含如权利要求1至4中任一项所述的装饰
片用粘着剂组合物的粘着层。
6. 一种装饰结构体,其特征在于,包括被粘物以及如权利要求5所述的装饰片,所述被
粘物是汽车内装外装零件、家电用零件及建筑材料用零件中的任一种。
7. 一种装饰结构体的制造方法,其特征在于,形成通过真空成形法或真空压空成形法
将装饰片与被粘物进行一体化而成的如权利要求6所述的装饰结构体。

装饰片用粘着剂组合物、及使用其的装饰片、包含所述装饰片的装饰结构体以及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种装饰片用粘着剂组合物、及使用其的装饰片、装饰结构体以及其制造方法。

背景技术

[0002] 粘着剂(也称为感压接着剂)例如被加工成胶带或标签等的形态,在遍及日用百货、包装材料、光学构件、汽车、建筑材料、医疗用途等多方面的用途中被利用。

[0003] 另一方面,在对汽车内装外装零件、家电用零件、建筑材料用零件等的表面进行装饰(装饰)的情况下,以前采用通过喷雾涂装等将涂料涂布于成形体的表面并使其干燥、加热硬化的方法。但是,此种方法除因挥发性有机溶剂的排出对作业环境造成的影响以外,在对每个成形品配备作业工序与生产设备的基础上,要求涂料的重叠涂刷,因此存在涂料的良率低、生产性变低的倾向。

[0004] 近年来,进一步以减少环境负荷或提高设计性为目的,不断推进从以前的喷雾涂装转向膜装饰方法。在装饰片向成形体贴附时使用粘着剂,使用了装饰片的装饰方法由于也可对具有三维凹凸的成形体表面进行装饰,因此在以汽车领域为代表的各种用途中受到关注。

[0005] 作为使用装饰片对汽车内装外装零件等具有三维形状的成形品进行装饰的方法,例如已知有嵌入成形及模内成形、真空成形法及真空压空成形法等。

[0006] 嵌入成形及模内成形,与零件的成形同时地进行装饰,并牢固地一体化。另一方面,真空成形及真空压空成形是如下方法,即,在零件完成后,在常温下贴合,加热并进行成形,由此进行装饰。即,由于在与成形品的成形不同的作业中,向成形品的外观表面贴附装饰片,因此可利用一台装置对各种形状的成形品贴附装饰片。另外,关于真空成形法及真空压空成形法,也能够进行在模内成形法等中难以实现的、在成形品端部从表面至背面的连续的包覆、即卷入包覆,因此经常使用。

[0007] 在专利文献1中公开了如下内容,即,通过使用以特定的比例含有两种具有特定范围的玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸聚合体的粘着剂组合物,可形成粘性低、初始重新粘帖性优异、基材/粘着剂层间的气泡少、涂膜外观也优异的粘着剂层。

[0008] 在专利文献2中公开了一种装饰膜,其使用粘着剂组合物,所述粘着剂组合物以特定的比例含有玻璃化转变温度为30℃以上且200℃以下、数量平均分子量为500~10,000的乙烯基聚合体与丙烯酸系粘着性聚合物。另外,在专利文献2中公开了如下内容,即,在涂敷所述粘着剂组合物并加以干燥而获得的粘着剂层满足特定的玻璃化转变温度条件的情况下,在高温高湿下的接着性或涂膜外观、对曲面等的接着性优异。

[0009] [现有技术文献]

[0010] [专利文献]

[0011] [专利文献1]国际公开第2021/049480号

[0012] [专利文献2]日本专利特开2018-2891号公报

发明内容

[0013] [发明所要解决的问题]

[0014] 通常,在利用真空成形法或真空压空成形法将装饰片贴附于成形品的情况下,由于在加热成形后无法重新粘贴,因此大多在成形前进行装饰片的重新粘贴。因此,要求装饰片可容易地重新粘贴。进而,设想汽车的内装品及外装品等在各种环境下使用,因此装饰片具有即便在高温环境下或暴露于水中的情况下也不会产生浮起及剥落等外观不良的优异的耐久性及密接性也很重要。

[0015] 专利文献1中记载的粘着剂组合物的初始重新粘贴性优异,另一方面,未提及高温环境下的耐久性等,在实用性能的方面有时不充分。

[0016] 专利文献2中记载的装饰膜虽可保持120℃且24小时下的耐久性,但担心更高的温度环境下(例如150℃)或长时间下的耐久性。另外,贴合至曲面等上的试样暴露于水中时有时会产生粘着片的浮起或剥落,产生外观不良。

[0017] 本公开的目的在于提供一种装饰片用粘着剂组合物、装饰片、装饰结构体及装饰结构体的制造方法,在使用真空成形法或真空压空成形法的成形品的装饰中,加热前的重新粘贴性或高温下的耐久性优异,可对成形品赋予优异的外观,且对曲面的耐水接着保持性优异。

[0018] [解决问题的技术手段]

[0019] 为了解决所述课题,本发明人等人进行了努力研究,结果完成了本公开。

[0020] 本公开的装饰片用粘着剂组合物,包含(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)与硬化剂(B),所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)是单体混合物的共聚物,在所述单体混合物100质量%中,烷基的碳数为8~18的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)的含有率为10质量%~95质量%。

[0021] 一实施例是所述装饰片用粘着剂组合物,其中,构成所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的单体混合物还含有烷基的碳数为1~4的(甲基)丙烯酸烷基酯(b),在所述单体混合物100质量%中,所述(甲基)丙烯酸烷基酯(b)的含有率为1质量%~50质量%。

[0022] 一实施例是任一项的所述装饰片用粘着剂组合物,其中,交联后的凝胶分率为50%以上。

[0023] 一实施例是任一项的所述装饰片用粘着剂组合物,其中,用于通过真空成形法或真空压空成形法向被粘物贴附装饰片。

[0024] 本公开的装饰片,包括基材、以及包含任一项的所述装饰片用粘着剂组合物的粘着层。

[0025] 本公开的装饰结构体,包括被粘物以及所述装饰片,所述被粘物是汽车内装外装零件、家电用零件及建筑材料用零件中的任一种。

[0026] 本公开的装饰结构体的制造方法,形成将所述装饰片通过真空成形法或真空压空成形法与所述被粘物进行一体化而成的所述装饰结构体。

[0027] [发明的效果]

[0028] 根据本公开,能够提供一种装饰片用粘着剂组合物、装饰片、装饰结构体及其制造方法,在使用真空成形法或真空压空成形法的成形品的装饰中,加热前的重新粘贴性或高

温下的耐久性优异,可对成形品赋予优异的外观,且对曲面的耐水接着保持性优异。本公开的装饰片用粘着剂组合物含有包含特定量的规定的(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)以及硬化剂(B)。本发明人等人得知,当利用所述粘着剂组合物形成粘着剂层时,通过其适度的疏水性的高度与柔软性,可在提高对曲面的耐水接着保持性的同时,高水平地兼顾其他性能。此外,对于曲面以外的凹凸部等复杂的形状也可发挥由所述粘着剂组合物带来的耐水接着保持性的效果。

具体实施方式

[0029] 如所述那样,本公开的装饰片用粘着剂组合物、装饰片、装饰结构体及装饰结构体的制造方法具有下述[1]~[7]的结构。

[0030] [1]一种装饰片用粘着剂组合物,其中,包含(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)与硬化剂(B),所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)是单体混合物的共聚物,在所述单体混合物100质量%中,烷基的碳数为8~18的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)的含有率为10质量%~95质量%。

[0031] [2]根据[1]所述的装饰片用粘着剂组合物,其中,构成所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的单体混合物还含有烷基的碳数为1~4的(甲基)丙烯酸烷基酯(b),在所述单体混合物100质量%中,所述(甲基)丙烯酸烷基酯(b)的含有率为1质量%~50质量%。

[0032] [3]根据[1]或[2]所述的装饰片用粘着剂组合物,其中,交联后的凝胶分率为50%以上。

[0033] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的装饰片用粘着剂组合物,其中,用于通过真空成形法或真空压空成形法向被粘物贴附装饰片。

[0034] [5]一种装饰片,其中,包括基材、以及包含根据[1]至[4]中任一项所述的装饰片用粘着剂组合物的粘着层。

[0035] [6]一种装饰结构体,其中,包括被粘物以及根据[5]所述的装饰片,所述被粘物是汽车内装外装零件、家电用零件及建筑材料用零件中的任一种。

[0036] [7]一种装饰结构体的制造方法,其中,形成通过真空成形法或真空压空成形法将所述装饰片与所述被粘物进行一体化而成的根据[6]所述的装饰结构体。

[0037] 以下,对本公开进行详细说明。此外,只要与本公开的主旨一致,则其他的实施方式当然也包含于本公开的范畴内。

[0038] 此外,在本公开中,所谓“片”是指具有可挠性的层叠体,也包含被称为“膜”的薄的层叠体。

[0039] 在本公开中,所谓“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”中的任一者或两者,所谓“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”中的任一者或两者。

[0040] 在本公开中使用“~”确定的数值范围设为包含在“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0041] 在本说明书中阶段性记载的数值范围中,在一个数值范围中所记载的上限值或下限值可置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本说明书中记载的数值范围中,所述数值范围的上限值或下限值也可置换为实施例所示的值。

[0042] 本说明书中有时将装饰片用粘着剂组合物简称为“粘着剂组合物”。

[0043] 在本说明书中,“Mw”是通过凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography,

GPC)测定而求出的聚苯乙烯换算的重量平均分子量。“Mn”是通过GPC测定而求出的聚苯乙烯换算的数量平均分子量。

[0044] 这些重量平均分子量、数量平均分子量可通过[实施例]项中记载的方法进行测定。

[0045] 另外,以下对本实施方式进行详细说明,但以下的说明是本实施方式的一例(代表例),本公开只要不超过其要旨,则并不限定于这些内容。

[0046] <装饰片用粘着剂组合物>

[0047] 本公开的装饰片用粘着剂组合物,包含(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)与硬化剂(B),所述(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)是单体混合物的共聚物,在所述单体混合物100质量%中,烷基的碳数为8~18的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)的含有率为10质量%~95质量%。

[0048] <(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)>

[0049] 本公开的粘着剂组合物(以下,也记作本粘着剂组合物)所包含的(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)(以下,也记作共聚物(A))是将至少包含特定的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体的混合物的全部或一部分聚合而获得的共聚物。

[0050] 在单体混合物100质量%中,具有碳数8~18的直链烷基的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)的含有率为10质量%~95质量%。通过设为所述范围内,可高水平地兼顾粘着力、高温下的耐久性及对曲面的耐水接着保持性。就相同的观点而言,(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)的含有率更优选为30质量%~85质量%。

[0051] 作为具有碳数8~18的直链烷基的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a),例如可列举:(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(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)丙烯酸硬脂酯等。

[0052] 根据与其他成分的相容性、其他成分的分散性、对基材及被粘物的接着性、及交联性等的调整的目的,在共聚物(A)的合成中,也可使用具有碳数8~18的直链烷基的(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)以外的其他单体。

[0053] 更具体而言,构成共聚物(A)的单体混合物优选为还包含烷基的碳数为1~4的(甲基)丙烯酸烷基酯(b)。所述(甲基)丙烯酸直链烷基酯(a)及所述(甲基)丙烯酸烷基酯(b)均可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0054] 作为具有碳数1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(b),例如可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯等。

[0055] 在单体混合物100质量%中,具有碳数1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(b)的含有率优选为1质量%~50质量%,更优选为5质量%~40质量%。通过设为所述范围内,可更高水平地兼顾粘着力、高温下的耐久性及对曲面的耐水接着保持性。

[0056] 构成共聚物(A)的单体混合物优选为还包含具有可与后述的硬化剂(B)形成交联结构的官能基的单体(c)。作为所述官能基,例如可列举:羟基、酸性基、不饱和键基(例如,双键基)、环氧基等。所述单体(c)可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0057] 就基材密接性或高温下的耐久性的观点而言,进而优选为使用含羟基的单体、含酸性基的单体作为所述单体(c),特别优选为使用含酸性基的单体作为所述单体(c)。

[0058] 作为含酸性基的单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯、衣康酸、马来酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基酸性磷酸酯、及2-甲基丙烯酰氧基乙基酸性磷酸酯等具有酸性基的乙烯基系单体。

[0059] 就重新粘贴性及高温下的耐久性、对曲面的耐水接着保持性的观点而言,在单体混合物100质量%中,构成共聚物(A)的单体混合物中的含酸性基的单体的含有率优选为2质量%~25质量%,更优选为5质量%~20质量%。

[0060] 作为含羟基的单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-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、及聚烷二醇单(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系单体、以及聚烷二醇烯丙基醚等具有羟基的烯丙基醚系单体等、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、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、及N-甲基-N-2-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等具有羟基的(甲基)丙烯酰胺系单体。

[0061] 就重新粘贴性及高温下的耐久性、对曲面的接着性的观点而言,在单体混合物100质量%中,构成共聚物(A)的单体混合物中的含羟基的单体的含有率优选为0.01质量%~5质量%,更优选为0.1质量%~3质量%。

[0062] 进而,作为可包含于构成共聚物(A)的单体混合物中的其他单体(c),例如可列举以下者。

[0063] 可列举:乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、苯乙烯、月桂酸乙烯基酯、癸酸乙烯基酯、辛酸乙烯基酯、壬酸乙烯基酯等乙烯基系单体;

[0064] (甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萘酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯等具有碳数5~26的直链烷基或分支烷基的(甲基)丙烯酸酯(其中,(甲基)丙烯酸碳数8~18的直链烷基酯(a)除外);

[0065] (甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烷基酯、及(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯等具有脂肪族环的(甲基)丙烯酸酯系单体;

[0066] (甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(邻苯基苯氧基)乙酯、及壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有芳香族环的(甲基)丙烯酸酯系单体;

[0067] (甲基)丙烯酸2-甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸3-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基丁酯、及(甲基)丙烯酸4-乙氧基丁酯等具有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯系单体;

[0068] 甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙

二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、及苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有聚醚链的(甲基)丙烯酸酯系单体;

[0069] N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、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、及N-乙烯基-3,5-吗啉二酮等N-乙烯基环状酰胺系单体;

[0070] (甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺、及N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体;

[0071] 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、及N,N-二(叔丁基)(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺系单体;

[0072] N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、及N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺等。

[0073] 这些单体视需要可包含于构成共聚物(A)的单体混合物中,也可不包含于构成共聚物(A)的单体混合物中。但是,在单体混合物中包含这些单体的情况下,就粘着剂组合物的涂敷性等观点而言,更优选为使用乙酸乙烯酯。

[0074] 在单体混合物100质量%中,构成共聚物(A)的单体混合物中的所述单体(c)的合计含有率优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。通过设为所述范围内,可更高水平地兼顾粘着力、高温下的耐久性及耐水接着保持性。

[0075] (甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的聚合形态并无特别限定。即,共聚物(A)可为至少包含特定的(甲基)丙烯酸烷基酯的各单体的交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物等中的任一种。例如,嵌段共聚物可为二嵌段,也可为三嵌段。

[0076] 共聚物(A)的合成中可使用以前公知的方法。共聚物(A)例如可通过溶液聚合法、本体聚合法、乳化聚合法、悬浮聚合法等公知的聚合方法来制造。另外,共聚物(A)的合成中可适宜使用活性自由基聚合法或活性能量射线聚合法等公知的聚合法。此时,共聚物(A)合成用的单体混合物中可包含光聚合引发剂或以前公知的添加剂。作为活性能量射线,可使用紫外线、可见光线、X射线、伽马射线、或电子束等。另外,紫外线的照射中可使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氙气灯、金属卤化物灯、无电极灯、发光二极管(light emitting diode,LED)等光源。

[0077] 共聚物(A)的各结构单元(单体成分)的含有率可使用核磁共振分析(nuclear magnetic resonance,NMR)、气相色谱仪(gas chromatograph,GC)等各种设备来确定。

[0078] (甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的重量平均分子量(Mw)优选为超过300,000,更优选为500,000以上,进而优选为700,000以上。另外,共聚物(A)的重量平均分子量优选为1,500,000以下,更优选为1,300,000以下,进而优选为1,200,000以下。

[0079] 在共聚物(A)的Mw满足所述下限值的条件的情况下,容易确保适于涂敷的粘度,另外可容易地防止在成形品的装饰后装饰片部分产生偏移,导致产生装饰成形品的外观劣化。另外,在共聚物(A)的Mw满足所述上限值的条件的情况下,可容易地抑制为能够涂敷的粘度范围,可容易地防止涂敷高Mw的(甲基)丙烯酸酯共聚物时容易产生的涂敷不均或涂敷条纹等涂膜外观不良。

[0080] <硬化剂(B)>

[0081] 本公开的粘着剂组合物包含硬化剂(B)。通过使(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)具有交联基,利用硬化剂(B)使其交联,可进一步提高粘着层的凝聚力或粘着力、高温下的耐久性、耐水性。

[0082] 作为本公开的粘着剂组合物所含有的硬化剂(B),例如可列举:异氰酸酯化合物、环氧化合物、氮丙啶化合物、金属螯合物化合物、胺化合物、丙烯酸酯化合物等。这些中,就粘着力或溶液稳定性的观点而言,更优选为异氰酸酯化合物、环氧化合物、金属螯合物化合物,就高温环境下的耐久性的观点而言,进而优选为环氧化合物。

[0083] 作为异氰酸酯系硬化剂(异氰酸酯化合物),例如可列举:甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、及聚亚甲基聚苯基异氰酸酯等二异氰酸酯与三羟甲基丙烷等多元醇化合物的加合物体、以及其缩二脲体、以及其异氰脲酸酯体、以及所述二异氰酸酯与聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇、及聚异戊二烯多元醇等中的任一种多元醇的加合物体等在分子内具有三个以上的异氰酸酯基的化合物;甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、及聚亚甲基聚苯基异氰酸酯等二异氰酸酯、以及六亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯体等在分子内具有两个异氰酸酯基的化合物等。这些中,甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物体可容易地调整粘着物性,因此优选。此外,异氰酸酯基的个数为平均个数。

[0084] 作为环氧系硬化剂(环氧化合物),例如可列举:双酚A-表氯醇型的环氧系树脂、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、及N,N,N',N'-四缩水甘油基氨基苯基甲烷等。

[0085] 作为金属螯合物系硬化剂(金属螯合物化合物),例如可列举:铝、铁、铜、锌、锡、钛、镍、锑、镁、钒、铬及钴等多价金属与乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯的配位化合物等。

[0086] 作为氮丙啶化合物,例如可列举:N,N'-六亚甲基双(1-氮丙啶碳酰胺)、亚甲基双[N-(1-氮丙啶基羰基)-4-苯胺]、四羟甲基甲烷三(β -氮丙啶基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(β -氮丙啶基丙酸酯)等。另外,若说起市售品,则例如可列举“TAZO”、“TAZM”相互药工公司制造、“凯米泰陶(chemitite)PZ-33”日本催化剂公司制造等。

[0087] 作为胺化合物,例如可列举:六亚甲基二胺、三乙基二胺、聚乙烯亚胺、六亚甲基四胺、二亚乙基三胺、三乙基四胺、异佛尔酮二胺、氨基树脂及亚甲基树脂等。

[0088] 作为丙烯酸酯化合物,例如可列举1,6-己二醇丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯等。

[0089] 硬化剂(B)的含量只要根据共聚物(A)的种类或交联度等所期望的物性等适宜变更即可。但是,就粘着力或重新粘贴性、高温下的耐久性的观点而言,相对于共聚物(A)100质量份,硬化剂(B)的含量优选为0.01质量份~30质量份,更优选为0.02质量份~10质量份,进而优选为0.03质量份~5质量份,特别优选为0.05质量份~3质量份。其中,通过将作为硬化剂的环氧化合物的含量设为所述范围内,可更高水平地兼顾到150℃为止的高温环

境下的密接性与耐热性。

[0090] 本公开的粘着剂组合物的交联度由凝胶分率表示,其测定方法如后述的实施例所示那样。交联后的凝胶分率越高,重新粘贴性、高温环境下的耐久性越优异,因此本公开中的粘着剂组合物的交联后的凝胶分率优选为50%以上。凝胶分率可为100%。粘着剂组合物的交联度可通过变更硬化剂(B)的调配量等来适宜调整。

[0091] 本公开的粘着剂组合物除包含共聚物(A)及硬化剂(B)以外,视需要也可包含溶剂、粘着赋予剂、共聚物(A)以外的树脂、塑化剂、硅烷偶合剂、流平剂、无机微粒子和/或有机微粒子、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂等任意的添加剂。这些添加剂的添加量可在获得本公开的效果的范围内适宜选择,例如优选为在共聚物(A)及硬化剂(B)的含量满足本说明书中记载的优选的范围内适宜设定。

[0092] 作为(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)以外的树脂,可列举公知的热塑性树脂。作为所述树脂,例如可列举:低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、低结晶(非晶)聚丙烯、离聚物树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等乙烯共聚物、以及聚烯烃改性聚合物等烯烃系共聚物、以及丁二烯系弹性体、酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、苯乙烯-丁二烯系弹性体、苯乙烯-异戊二烯系弹性体、聚氨基甲酸酯系弹性体等热塑性弹性体、以及热塑性聚酯、以及聚酰胺系共聚物等聚酰胺系树脂、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯系树脂、玻璃纸(cellophane)、聚丙烯腈、以及氯乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物等聚氯乙烯系树脂等。这些树脂可单独使用一种,或者混合两种以上而使用。在本粘着剂组合物的固体成分100质量%中,这些其他树脂的含有率优选为未滿10质量%。若这些树脂的含有率未滿10质量%,则容易获得良好的相容性,可容易地获得适度的粘着力。

[0093] 在将本公开的粘着剂组合物涂敷于被贴附物时,可直接利用(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的聚合时的溶剂,另外,可进而追加溶剂。可在这些溶剂中适宜使用任意的溶剂。

[0094] 作为所述溶剂,例如可列举:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲苯、二甲苯、己烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁酮、甲醇、乙醇、正丙醇、及异丙醇等。这些有机溶剂可单独使用,也可并用两种以上。添加这些有机溶剂,可调整粘着剂组合物的粘度,也可对粘着剂组合物进行加温使粘度降低。

[0095] 就溶解性、干燥性的观点而言,优选为使用溶解度参数(solubility parameter, SP)值为9以上的溶剂。作为SP值为9以上的有机溶剂,可列举:乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、异丙醇等。这些中,优选为使用乙酸乙酯。

[0096] 另一方面,就降低粘着剂组合物的粘度的观点而言,优选为使用SP值未滿9的溶剂。作为SP值未滿9的有机溶剂,可列举:己烷、庚烷、辛烷等。

[0097] 出于调整粘着力之目的,本公开的粘着剂组合物可包含粘着赋予剂(粘着赋予树脂)。作为粘着赋予剂,并无特别限定,例如可列举:松香系树脂、萜烯系树脂、合成烃系树脂等。

[0098] 作为松香系树脂,例如可列举:松香酯、聚合松香、氢化松香、歧化松香、马来酸改性松香、富马酸改性松香、松香酚醛树脂、天然松香等。

[0099] 作为萜烯系树脂,例如可列举: α -蒎烯树脂、 β -蒎烯树脂、二戊烯树脂、芳香族改性萜烯树脂、氢化萜烯树脂、萜烯酚醛树脂、酸改性萜烯树脂、苯乙烯化萜烯树脂、及苯乙烯-

脂肪族烃系共聚物树脂等。

[0100] 合成烃系树脂例如可列举：香豆酮系树脂、香豆酮-茛系树脂、苯乙烯系树脂、二甲苯系树脂、酚系树脂、石油系树脂等。

[0101] 就获得对被贴附物的良好的粘着力的观点而言，作为粘着赋予剂，其中，优选为使用松香系树脂、萜烯系树脂。粘着赋予剂可单独使用一种，或者混合两种以上而使用。

[0102] 相对于丙烯酸酯共聚物(A) 100质量份，粘着赋予剂的含量优选为未满30质量份，更优选为25质量份以下，进而优选为20质量份以下。通过将粘着赋予剂的含量设为未满30质量份，容易获得良好的相容性，容易获得适度的重新粘贴性、优异的成形品外观。

[0103] 本公开的粘着剂组合物优选为含有(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)作为主要成分。此外，所谓主要成分，是指对象物(此处为本公开的粘着剂组合物)所包含的全部成分中调配量最多的成分。

[0104] 具体而言，本公开的粘着剂组合物的固体成分100质量%中的(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的含有率优选为70质量%以上，更优选为80质量%以上，进而优选为90质量%以上，特别优选为95质量%以上。若在本粘着剂组合物的固体成分100质量%中包含70质量%以上的(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)，则可容易地获得能够在常温下重新粘贴、且无气泡卷入及异物混入的适度的粘着力。另外，本公开的粘着剂组合物的固体成分100质量%中的(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的含有率优选为99.99质量%以下，更优选为99.97质量%以下，进而优选为99.95质量%以下，特别优选为99质量%以下。若在本粘着剂组合物的固体成分100质量%中(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)为99.99质量%以下，则可容易地获得优异的高温下的耐久性、重新粘贴性及涂膜外观。此外，本粘着剂组合物可包括共聚物(A)与硬化剂(B)。

[0105] 本公开的粘着剂组合物的粘度在23℃、相对湿度50%(以下，为50%RH)的环境下优选为1,000mPa·s~10,000mPa·s，更优选为1,000mPa·s~8,000mPa·s，进而优选为1,000mPa·s~5,000mPa·s。通过粘度处于所述范围内，则可容易地确保涂敷性。此外，粘度的测定方法如后述的实施例所示那样。

[0106] <装饰片>

[0107] 本公开的装饰片(以下，也记作本装饰片)包括基材、以及包含本公开的粘着剂组合物的硬化物的粘着层。视需要，粘着层的露出面可由剥离片包覆。此外，剥离片在将粘着片贴附在被粘物时被剥离。

[0108] 作为基材，并无特别限制，可列举树脂片、纸、及金属箔等。基材可为在这些基材的至少一个面层叠有任意一个以上的层的层叠片。视需要，可对基材的形成任意的粘着层的一侧的面实施电晕放电处理及锚涂剂涂布等易接着处理。

[0109] 作为剥离片，并无特别限制，可使用在树脂片或纸等基材片的表面实施了剥离剂涂布等公知的剥离处理的公知的剥离片。

[0110] 对于具有粘着层的本公开的装饰片的制造方法，可适宜使用以前公知的方法，并无特别限定。例如，通过刀涂、棒涂、刮板涂布、刮刀涂布、辊涂、流延涂布等将视需要利用溶剂稀释后的本粘着剂组合物涂布于形成有表面层与装饰层的片上，形成涂膜。继而，视需要对所述涂膜进行加热并干燥或硬化，由此可在所述片上形成粘着剂层(固化物)。

[0111] 此外，在本公开的粘着剂组合物中包含的共聚物(A)需要利用活性能量射线进行

交联的情况下,将本粘着剂组合物涂敷于片上后,照射活性能量射线,由此可在所述片上形成粘着剂层(交联物)。此时,例如可使用带式输送机式的紫外线照射装置,对涂敷于片上的粘着剂组合物进行紫外线照射而获得粘着剂层。紫外线照射量例如可设为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且 $5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

[0112] 本公开的装饰片在常温(例如, 25°C)下具有适度的粘着力,并且在高温(例如, $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$)下接着时具有优异的接着性,进而可在高温下长期(例如, 100°C 、7天)维持性质。因此,本装饰片例如可应用于利用三维表面装饰(Three dimension Overlay Method: TOM成形)进行的对飞机、汽车、建筑材料的内装外装、护理及医疗领域、电气化制品等的装饰。

[0113] <装饰结构体及其制造方法>

[0114] 本公开的装饰结构体(以下,也记作本装饰结构体)可通过使用本粘着剂组合物将装饰片贴附于被粘物而形成。本装饰结构体可包含被粘物、以及贴附于所述被粘物的包括粘着层及基材的装饰片。本装饰结构体可通过利用真空成形法或真空压空成形法将所述装饰片与被粘物一体化而形成。作为被粘物,并无特别限定,可使用各种形状的被贴附物(例如,三维形状的成形品)。所述被粘物例如可为汽车内装外装零件、家电用零件及建筑材料用零件中的任一种。另外,本公开的粘着剂组合物可优选地用作利用真空成形法及真空压空成形法中的任一者向被粘物贴附装饰片的用途。真空成形法及真空压空成形法可适宜应用以前公知的方法。

[0115] 更具体而言,本公开的装饰结构体例如可依次包含表面层、装饰层及粘着层。

[0116] 表面层是成为装饰成形品的表面的层,可适宜使用在装饰片的领域中以前公知的层。作为表面层,例如可由丙烯酸树脂、聚氨基甲酸酯、氟树脂等各种树脂构成。另外,也可对表面层的露出面实施压花加工。表面层主要以下述装饰层的表面保护为目的。

[0117] 装饰层是用以对装饰对象物进行装饰的层,根据使用用途,可使用各种材料。装饰层例如可包含选自由烯烃系树脂、苯乙烯系树脂及氯乙烯树脂所组成的群组中的至少一种树脂。另外,作为任意的要素,装饰层可还包含设计层、主体层、接合层等其他层。装饰片的层数、各层的种类、配置、厚度等可适宜选择,并无特别限定。

[0118] 粘着层是用以将装饰片贴附于被粘物(例如,成形为三维形状的成形品)的层,可通过将粘着剂组合物(例如,涂布于基材上后)干燥或照射紫外线等进行交联而形成。

[0119] [实施例]

[0120] 接下来,示出实施例并进一步说明详细情况,但本公开不受这些例子的限定。例中,只要无特别说明,则“份”表示“质量份”,“%”表示“质量%”。另外,表中的调配量为质量份。

[0121] <重量平均分子量(M_w)的测定>

[0122] (甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的 M_w 通过以下的方法进行测定。将溶解于四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)中的共聚物(A)供于根据其分子尺寸的差进行分离定量的液相色谱法(凝胶渗透色谱法),确定 M_w 。测定装置是使用岛津制作所制造的GPC的LC-GPC系统“Prominence”(商品名)。重量平均分子量的决定通过聚苯乙烯换算来进行。关于管柱,串联连结东曹(Tosoh)公司制造、商品名:GMHXL 4根、东曹(Tosoh)公司制造、商品名:HXL-H 1根,流量设为 $1.0\text{ml}/\text{min}$,并以管柱温度为 40°C 来进行测定。

[0123] [(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的制造例]

[0124] <共聚物(A-1)>

[0125] 向包括搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加装置、氮气导入管的反应容器(以下,也简单记作“反应容器”)中,在氮气环境下,装入丙烯酸正辛酯(NOA)90份、丙烯酸(AA)10份、乙酸乙酯65份、MEK 20份、2,2'-偶氮双异丁腈0.03份。一边搅拌一边进行加热,确认聚合反应的开始,在回流温度下反应2小时。继而,向反应溶液中添加2,2'-偶氮双异丁腈0.03份,持续反应6小时。之后,将反应容器冷却,加入乙酸乙酯并调节为不挥发成分40%,获得重量平均分子量70万的共聚物(A-1)溶液。

[0126] <共聚物(A-2)~共聚物(A-19)、共聚物(A'-1)~共聚物(A'-6)>

[0127] 在共聚物(A-2)~共聚物(A-19)、共聚物(A'-1)~共聚物(A'-6)的制造中,变更表1及表2中记载的(甲基)丙烯酸酯(a)、(甲基)丙烯酸酯(b)、其他单体的种类及它们的调配比,除此以外通过与共聚物(A-1)相同的操作获得共聚物(A-2)~共聚物(A-19)、共聚物(A'-1)~共聚物(A'-6)。

[0128] <共聚物(A-20)>

[0129] 向包括搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加装置、氮气导入管的反应容器中,在氮气环境下,装入甲基丙烯酸月桂酯(LMA)60份、甲基丙烯酸(MA)30份、丙烯酸(AA)10份、乙酸乙酯30份、MEK 55份、2,2'-偶氮双异丁腈0.03份。一边搅拌一边进行加热,确认聚合反应的开始,在回流温度下反应2小时。继而,向反应溶液中添加2,2'-偶氮双异丁腈0.03份,持续反应6小时。之后,将反应容器冷却,加入乙酸乙酯并调节为不挥发成分40%,获得重量平均分子量15万的共聚物(A-20)溶液。

[0130] <共聚物(A-21)>

[0131] 向包括搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加装置、氮气导入管的反应容器中,在氮气环境下,装入甲基丙烯酸月桂酯(LMA)60份、甲基丙烯酸(MA)30份、丙烯酸(AA)10份、乙酸乙酯40份、MEK 45份、2,2'-偶氮双异丁腈0.03份。一边搅拌一边进行加热,确认聚合反应的开始,在回流温度下反应2小时。继而,向反应溶液中添加2,2'-偶氮双异丁腈0.03份,持续反应6小时。之后,将反应容器冷却,加入乙酸乙酯并调节为不挥发成分40%,获得重量平均分子量30万的共聚物(A-21)溶液。

[0132] <共聚物(A-22)>

[0133] 向包括搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加装置、氮气导入管的反应容器中,在氮气环境下,装入甲基丙烯酸月桂酯(LMA)60份、甲基丙烯酸(MA)30份、丙烯酸(AA)10份、乙酸乙酯85份、2,2'-偶氮双异丁腈0.03份。一边搅拌一边进行加热,确认聚合反应的开始,在回流温度下反应2小时。继而,向反应溶液中添加2,2'-偶氮双异丁腈0.03份,持续反应6小时。之后,将反应容器冷却,加入乙酸乙酯并调节为不挥发成分40%,获得重量平均分子量130万的共聚物(A-22)溶液。

[0134] <共聚物(A-23)>

[0135] 向包括搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加装置、氮气导入管的反应容器中,在氮气环境下,装入甲基丙烯酸月桂酯(LMA)60份、甲基丙烯酸(MA)30份、丙烯酸(AA)10份、丙酮20份、2,2'-偶氮双异丁腈0.03份。一边搅拌一边进行加热,确认聚合反应的开始,在回流温度下反应2小时。继而,向反应溶液中添加2,2'-偶氮双异丁腈0.03份,持续反应6小时。之后,

将反应容器冷却,加入乙酸乙酯并调节为不挥发成分40%,获得重量平均分子量150万的共聚物(A-23)溶液。

[0136] <共聚物(A-24)>

[0137] 向包括搅拌机、温度计、回流冷却管、滴加装置、氮气导入管的反应容器中,在氮气环境下,装入甲基丙烯酸月桂酯(LMA)60份、甲基丙烯酸(MA)30份、丙烯酸(AA)10份、乙酸乙酯55份、丙酮30份、2,2'-偶氮双异丁腈0.03份。一边搅拌一边进行加热,确认聚合反应的开始,在回流温度下反应2小时。继而,向反应溶液中添加2,2'-偶氮双异丁腈0.03份,持续反应6小时。之后,将反应容器冷却,加入乙酸乙酯并调节为不挥发成分40%,获得重量平均分子量180万的共聚物(A-24)溶液。

[0138] 例示化合物具体地示于以下的表1、表2中,但并不限于这些。

[0139] [表1]

[0140] 表1.

		(甲基)丙烯酸酯共聚物 (A)												Mw 万
		单体/份												
		(甲基)丙烯酸酯 (a)				(甲基)丙烯酸酯 (b)		其他单体				合计		
		NOA	LA	LMA	STA	MA	BA	2EHA	VAc	AA	HEA			
[0141]	制 造 例	A-1	90							10		100	70	
		A-2	60					30		10		100	70	
		A-3	25					65		10		100	70	
		A-4		60				30		10		100	70	
		A-5			60			30		10		100	70	
		A-6				60		30		10		100	70	
		A-7			60			30		10		100	70	
		A-8			85		5			10		100	70	
		A-9			60		30			10		100	70	
		A-10			30		60			10		100	70	
		A-11			60			30		10		100	70	
		A-12			60		20		10	10		100	70	
		A-13			69		20		10		1	100	70	
		A-14			60		20		10	9	1	100	70	
		A-15			69.5		30			0.5		100	70	
		A-16			68		30			2		100	70	
		A-17			50		30			20		100	70	
		A-18			45		30			25		100	70	
		A-19			42		28			30		100	70	
		A-20			60		30			10		100	15	
		A-21			60		30			10		100	30	
		A-22			60		30			10		100	130	
		A-23			60		30			10		100	150	
		A-24			60		30			10		100	180	

[0142] [表2]

[0143] 表2.

[0144]

		(甲基)丙烯酸酯共聚物 (A)							
		单体/份							Mw 万
		(甲基)丙烯酸酯 (a)	(甲基)丙烯酸酯 (b)	其他单体				合计	
				NOA	BA	ISTA	BEA		
比较制造例	A'-1	5	85				10	100	70
	A'-2	97					3	100	70
	A'-3		90				10	100	70
	A'-4			90			10	100	70
	A'-5				90		10	100	70
	A'-6					90	10	100	70

[0145] 以下记载表1、表2的缩写。

[0146] [(甲基)丙烯酸酯(a)]

[0147] NOA:丙烯酸正辛酯(烷基的碳数8)

[0148] LA:丙烯酸月桂酯(烷基的碳数12)

[0149] LMA:甲基丙烯酸月桂酯(烷基的碳数12)

[0150] STA:丙烯酸硬脂酯(烷基的碳数18)

[0151] [(甲基)丙烯酸酯(b)]

[0152] MA:丙烯酸甲酯(烷基的碳数1)

[0153] BA:丙烯酸丁酯(烷基的碳数4)

[0154] [其他单体]

[0155] 2EHA:丙烯酸2-乙基己酯

[0156] VAc:乙酸乙烯基酯

[0157] AA:丙烯酸

[0158] HEA:丙烯酸羟基乙酯

[0159] ISTA:丙烯酸异硬脂酯

[0160] BEA:丙烯酸山萘酯(烷基的碳数21)

[0161] CHA:丙烯酸环己酯

[0162] (实施例1)

[0163] 相对于所述制造例中获得的共聚物(A-1)100份,调配作为硬化剂(B)的特拉德(TETRAD)-X(商品名,三菱瓦斯化学股份有限公司制造)0.1份(不挥发成分换算),进而加入作为溶剂的乙酸乙酯,调整为不挥发成分30%,获得实施例1的粘着剂组合物。依照以下所示的测定方法及评价方法对所获得的粘着剂组合物进行评价。

[0164] <凝胶分率>

[0165] 以干燥后的厚度为25 μ m的方式将所获得的粘着剂组合物涂布于在单面实施脱模处理的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(厚度38 μ m)的脱模处理面上。继而,在105℃下干燥2分钟后,将所述涂膜层压于厚度50 μ m的基材(聚对苯二甲酸乙二酯制),在23℃、50%RH环境下养护7天。

[0166] 从获得的粘着片切出宽度3mm且长度100mm的试验片,测定重量。从试验片将剥离片加以剥离,将露出的粘着剂层贴附于300目的不锈钢制金属网,折叠金属网以免试验片剥落,在包裹试验片的状态下浸渍于作为提取液的乙酸乙酯中,在50℃下静置24小时。浸渍后,取出金属网,利用少量的乙酸乙酯进行清洗,在100℃下干燥30分钟后,测定重量。凝胶

分率(%)是通过下述式(1)来算出。

[0167] (凝胶分率) = $\{(W2-W0-W3)/(W1-W0-W3)\} \times 100$ (式1)

[0168] W0:金属网的重量

[0169] W1:金属网+试验片的重量

[0170] W2:金属网+试验片的干燥后的重量

[0171] W3:试验片的基材的重量

[0172] <粘度>

[0173] 所获得的粘着剂组合物的粘度(mPa·s)是在23℃-50%RH环境下,使用B型粘度计以60转/分钟进行测定。

[0174] <装饰片的制作方法>

[0175] 以干燥后的厚度为25μm的方式将所获得的粘着剂组合物涂布于在单面实施脱模处理的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(厚度38μm)的脱模处理面上。继而,在105℃下干燥2分钟后,将所述涂膜贴合于市售的氯乙烯膜,在23℃-50%RH的环境下养护7天,制作装饰片。

[0176] <涂敷性>

[0177] 基于以下的评价基准,对利用所述方法获得装饰片时的本粘着剂组合物的涂敷性进行评价。

[0178] (评价基准)

[0179] AA:以涂敷速度30m/min及50m/min进行涂敷时,涂敷面平滑且无条纹产生。非常良好。

[0180] A:以涂敷速度30m/min进行涂敷时,涂敷面平滑且无条纹产生,以涂敷速度50m/min进行涂敷时,在涂敷面产生1个或2个条纹。良好。

[0181] B:以涂敷速度30m/min进行涂敷时,在涂敷面产生1个或2个条纹。可实用。

[0182] C:以涂敷速度30m/min进行涂敷时,在涂敷面产生3个以上的条纹。无法实用。

[0183] <重新粘贴性>

[0184] 基于以下的评价基准来评价将利用所述方法获得的装饰片安装于TOM成形机(布施真空股份有限公司制造,NGF成形机)的模框上时的对ABS树脂板的重新粘贴性。

[0185] (评价基准)

[0186] AA:在试样面未残留剥离痕迹,也无剥离音。非常良好。

[0187] A:在试样面未残留剥离痕迹,但有剥离音。良好。

[0188] B:在试样面残留部分剥离痕迹。可实用。

[0189] C:在试样面整面残留剥离痕迹。无法实用。

[0190] <成形后的耐久性>

[0191] 将利用所述方法获得的装饰片安装于TOM成形机(布施真空股份有限公司制造,NGF成形机)的模框后,在框内设置10cm×7cm×厚度5mm的ABS树脂板。之后,在130℃下以利用装饰片覆盖ABS树脂板的方式进行成形,获得成形物。之后,将获得的成形物在23℃-50%RH环境下放置24小时后,在成形物表面以十字刻入5cm长度的切口,在高温(100℃及150℃)下分别放置168小时后,基于以下评价基准对浮起及偏移进行评价。

[0192] (评价基准)

[0193] AA:虽然无浮起及剥落但产生未满1mm的偏移,或者未产生浮起、剥落及偏移中的

任一种。非常良好。

[0194] A:虽然无浮起及剥落,但产生1mm以上且未滿3mm的偏移。良好。

[0195] B:虽然无浮起及剥落,但产生3mm以上且未滿10mm的偏移。可实用。

[0196] C:产生浮起或剥落,或者虽然无浮起及剥落但产生10mm以上的偏移。无法实用。

[0197] <耐水曲面接着保持性>

[0198] 将利用所述方法获得的装饰片安装于TOM成形机(布施真空股份有限公司制造,NGF成形机)的模框后,在框内设置10cm×7cm×厚度5mm的ABS树脂板及50mmφ(直径)的圆筒状聚丙烯(PP)树脂。之后,在130℃下以利用装饰片覆盖所述圆筒状聚丙烯(PP)树脂的圆周方向的方式进行成形,获得成形物。之后,将所获得的成形物在23℃-50%RH环境下放置24小时后,在成形物表面以十字刻入4cm长度的切口,在40℃下浸水24小时后,基于以下的评价基准评价此时的测定试样的切口部分的状态。

[0199] (评价基准)

[0200] AA:无浮起及剥落。非常良好。

[0201] A:浮起或剥落长度超过0mm且未滿3mm。良好。

[0202] B:浮起或剥落长度为3mm以上且未滿8mm。可实用。

[0203] C:浮起或剥落长度为8mm以上。无法实用。

[0204] <成形后的涂膜外观>

[0205] 将利用所述方法获得的装饰片安装于TOM成形机(布施真空股份有限公司制造,NGF成形机)的模框后,在框内设置10cm×7cm×厚度5mm的ABS树脂板。之后,在130℃下以利用装饰片覆盖ABS树脂板的方式进行成形,获得成形物。基于以下的评价基准对所述成形后的表面状态进行评价。

[0206] (评价基准)

[0207] AA:无发泡或破泡痕迹等缺点的产生。非常良好。

[0208] A:产生1个以上且未滿5个的缺点。良好。

[0209] B:产生5个以上且9个以下的缺点。可实用。

[0210] C:产生10个以上的缺点。无法实用。

[0211] (实施例2~实施例32、比较例1~比较例7)

[0212] 将粘着剂组合物中含有的(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)及(甲基)丙烯酸酯共聚物(A')以及硬化剂(B)、粘着赋予剂的种类或调配量变更为表3、表4中记载的内容,除此以外与实施例1同样地获得实施例2~实施例32、比较例1~比较例7的粘着剂组合物及粘着片。此外,例示化合物具体地示于表3、表4,但并不限于这些。

[0213] [表3]

[0214]

表 3.

粘着剂组合物																	评价			
	(甲基)丙烯酸酯共聚物 (A) /份		硬化剂/份				粘着赋予剂/份			凝胶分率[%]	涂敷性	重新粘贴性	成形后的耐久性		耐水曲面 接着保持 性	成形后的 涂膜外观				
			特拉德 (TETRAD) -X	特拉德 (TETRAD) -C	TDI-TMP	铝螯合物 A	T-130	D-125	FTR6100				100℃	150℃						
实 施 例	1	A-1	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	AA	B		
	2	A-2	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	AA	A		
	3	A-3	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	A	B		
	4	A-4	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	AA	B		
	5	A-5	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	AA	A		
	6	A-6	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	AA	B		
	7	A-7	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	A	AA		
	8	A-8	100	0.1								4000	55	AA	AA	AA	A	A		
	9	A-9	100	0.1								4000	55	AA	AA	AA	AA	A		
	10	A-10	100	0.1								6000	55	A	AA	AA	A	A		
	11	A-11	100	0.1								4000	55	AA	A	AA	AA	A		
	12	A-12	100	0.1								4000	55	AA	AA	AA	AA	AA		
	13	A-13	100	0.1								4000	55	AA	AA	A	A	AA		
	14	A-14	100	0.1								4000	55	AA	AA	AA	AA	AA		
	15	A-15	100	0.1								4000	55	AA	A	A	A	B		
	16	A-16	100	0.1								4000	55	AA	A	AA	A	A		
	17	A-17	100	0.1								4000	55	AA	A	AA	AA	A		
	18	A-18	100	0.1								6000	55	A	B	AA	B	A		
	19	A-19	100	0.1								8000	55	B	B	AA	A	B		
	20	A-20	100	0.14								4000	55	AA	AA	A	B	A		
	21	A-21	100	0.12								4000	55	AA	AA	A	A	A		
	22	A-22	100	0.08								6000	55	A	AA	AA	AA	A		
	23	A-23	100	0.07								6000	55	A	A	AA	AA	A		
	24	A-24	100	0.05								8000	55	B	A	AA	AA	A		
	25	A-14	100		0.1							4000	55	AA	AA	AA	AA	AA		
	26	A-14	100			2						4000	55	AA	AA	A	B	A		
	27	A-14	100				1					4000	55	AA	AA	AA	A	AA		
	28	A-14	100	0.03								4000	35	AA	B	A	B	AA		
	29	A-14	100	0.2								4000	75	AA	AA	AA	AA	AA		
	30	A-14	100	0.12				20				4000	55	AA	AA	A	AA	AA		
	31	A-14	100	0.12					20			4000	55	AA	AA	A	AA	A		
	32	A-14	100	0.12							20	4000	55	AA	AA	A	A	AA		

[0215] [表4]

[0216] 表4.

		粘着剂组合物					评价						
		(甲基)丙烯酸酯共聚物 (A) /份		硬化剂/份	粘度 [mPa·s]	凝胶分 率[%]	涂敷性	重新粘 贴性	成形后的耐久性		耐水曲 面接合 保持性	成形后 的涂膜 外观	
				特拉德 (TETRAD) -X					100℃	150℃			
[0217]	比较例	1	A'-1	100	0.1	6000	55	A	B	A	A	C	C
		2	A'-2	100	0.1	6000	55	A	C	A	B	A	C
		3	A'-3	100	0.1	6000	55	A	B	A	A	C	C
		4	A'-4	100	0.1	6000	55	A	C	AA	AA	A	B
		5	A'-5	100	0.1	8000	55	B	C	AA	A	A	B
		6	A'-6	100	0.1	8000	55	B	C	AA	A	B	B
		7	A-14	100		4000	0	A	C	C	C	B	C

[0218] 以下记载表3、表4的缩写。

[0219] [硬化剂(B)]

[0220] 特拉德(TETRAD) -X:环氧系交联剂(三菱瓦斯化学股份有限公司制造,N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺)

[0221] 特拉德(TETRAD) -C:环氧交联剂(三菱瓦斯化学股份有限公司制造,N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷)

[0222] TDI-TMP:甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物

[0223] 铝螯合物A:三乙酰丙酮酸铝(川研精细化学(Kawaken fine chemical)公司制造)

[0224] [粘着赋予剂]

[0225] T-130:安原化学(Yasuhara Chemical)股份有限公司制造的萜烯系树脂

[0226] D-125:荒川化学工业股份有限公司制造的松香系树脂

[0227] FTR6100:三井化学股份有限公司制造的芳香族系烃树脂

[0228] 本公开并不限于所述实施方式及实施例,只要不脱离本公开的主旨,则能够适宜地进行设计变更。

[0229] 如表3的实施例1~实施例32所示,本公开的粘着剂组合物的涂敷性、重新粘贴性、高温下的耐久性、耐水曲面接着保持性及成形品的外观优异。与此相对,可知表4的比较例1~比较例7中所述物性差。

[0230] 如以上那样具有优异的性质的本粘着剂组合物可优选地用于粘着膜、粘着片、粘着胶带、标签等各种粘着加工制品。作为粘着加工制品的具体例,可列举:粘着片、粘着膜、粘着胶带、感压性胶带、表面保护膜、表面保护胶带、遮蔽胶带、电气绝缘用胶带、层压物等。进而,本公开的组合物例如也可优选地用于飞机、汽车、铁路、建筑材料内装外装、护理及医疗领域、电气化制品等的装饰,其使用用途并无特别限定。