



(10) 申请公布号 CN 118647642 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202380019351.4

(22) 申请日 2023.01.30

(30) 优先权数据

2022-013573 2022.01.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/002904 2023.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145942 JA 2023.08.03

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 岛村和赖

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 田欣 段承恩

(51) Int.Cl.

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

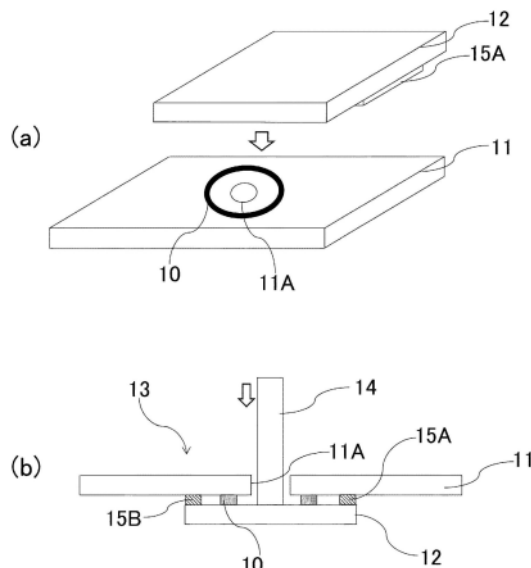
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

湿气固化型热熔树脂组合物、电子元件用粘接剂和固化物

(57) 摘要

本发明提供一种湿气固化型热熔树脂组合物,其含有聚氨酯预聚物,所述聚氨酯预聚物是多元醇(A)与多异氰酸酯化合物(B)的反应产物并且具有异氰酸酯基,所述多元醇(A)包含聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)和与该聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)不同的多元醇(a2),所述多元醇(a2)为选自聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇中的至少一种,该湿气固化型热熔树脂组合物的初始PUSH粘接力为3kgf/cm²以上。



1. 一种湿气固化型热熔树脂组合物,其含有聚氨酯预聚物,所述聚氨酯预聚物是多元醇(A)与多异氰酸酯化合物(B)的反应产物并且具有异氰酸酯基,所述多元醇(A)包含聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)和与该聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)不同的多元醇(a2),所述多元醇(a2)为选自聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇中的至少一种,该湿气固化型热熔树脂组合物的初始PUSH粘接力为 3kgf/cm^2 以上。

2. 根据权利要求1所述的湿气固化型热熔树脂组合物,其中聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)具有直链的碳原子数为3~8的亚烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述聚酯多元醇包含源自直链多元醇的结构单元和源自直链多元羧酸的结构单元。

4. 根据权利要求3所述的湿气固化型热熔树脂组合物,在所述聚酯多元醇中,所述直链多元醇为1,6-己二醇,并且所述直链多元羧酸为选自己二酸和癸二酸中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述聚碳酸酯多元醇包含源自碳原子数为8以上的直链多元醇的结构单元。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,在所述多元醇(A)中,含有40质量%以上且70质量%以下的聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)、30质量%以上且60质量%以下的多元醇(a2)。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述多元醇(a2)的数均分子量为2,000以上且4,000以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,还含有硅烷偶联剂。

9. 根据权利要求8所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述硅烷偶联剂含有芳香族胺类硅烷偶联剂。

10. 一种电子元件用粘接剂,其由权利要求1~9中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物制成。

11. 一种固化物,其为权利要求1~10中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物的固化物。

湿气固化型热熔树脂组合物、电子元件用粘接剂和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及湿气固化型热熔树脂组合物、由湿气固化型热熔树脂组合物制成的电子元件用粘接剂以及湿气固化型热熔树脂组合物的固化物。

背景技术

[0002] 以往,在智能手机、可穿戴设备等智能设备的零件彼此的粘接、组装中大多使用双面胶带。然而,近年来随着智能设备的小型化、曲面化,粘接面积变窄,或者为了应对复杂的粘接面而使用粘接剂。智能设备等便携电子设备由于随身携带,在携带或使用时会不小心掉落。因此,对设备的粘接部分要求耐冲击性,以使得粘合的零件彼此不会因落下时的冲击而脱落。

[0003] 例如,专利文献1中公开了一种湿气固化型热熔粘接剂组合物,其含有使聚酯多元醇(A)和聚醚多元醇(B)与异氰酸酯(C)反应而得到的具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物(i)、及与聚氨酯预聚物(i)不反应的成分(ii)。专利文献2中公开了一种湿气固化型热熔粘接剂组合物,其包含具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和抗氧化剂,所述聚氨酯预聚物是含有聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇的多元醇成分与异氰酸酯成分的反应物。专利文献1、2中记载了湿气固化型热熔粘接剂组合物的耐冲击性优异。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利6778379号公报

[0007] 专利文献2:日本专利6947172号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 但是,与人体接触机会多的智能设备大多与皮脂、汗、以及化妆品、防晒剂等护肤商品中所含的化学药品等接触,从提高制品耐久性方面考虑,有时要求电子元件用粘接剂要求具有耐皮脂性。但是,专利文献1、2中记载的粘接剂难以兼顾耐冲击性和耐皮脂性。

[0010] 因此,本发明的课题在于提供能够兼顾优异的耐冲击性和耐皮脂性的湿气固化型热熔树脂组合物、以及使用它的电子元件用粘接剂和固化物。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 本发明人进行了深入研究,结果发现,通过使用具有特定结构的聚氨酯预聚物,并且使初始PUSH粘接力为一定值以上,可以解决上述问题,从而完成了以下发明。本发明提供以下的[1]~[19]。

[0013] [1]一种湿气固化型热熔树脂组合物,其含有聚氨酯预聚物,所述聚氨酯预聚物是多元醇(A)与多异氰酸酯化合物(B)的反应产物并且具有异氰酸酯基,所述多元醇(A)包含聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)和与该聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)不同的多元醇(a2),所述多元醇(a2)为选自聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇中的至少一种,该湿气固化型热熔树脂组合物的

初始PUSH粘接力为3kgf/cm²以上。

[0014] [2]根据上述[1]所述的湿气固化型热熔树脂组合物,其中聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)具有直链的碳原子数为3~8的亚烷基。

[0015] [3]根据上述[1]或[2]所述的湿气固化型热熔树脂组合物,其中聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)在25℃为液态,多元醇(a2)在25℃为固体。

[0016] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述聚酯多元醇为选自通过多元羧酸与多元醇的反应而得到的聚酯多元醇、及将ε-己内酯开环聚合而得到的聚-ε-己内酯多元醇中的任意一种。

[0017] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述聚酯多元醇包含源自直链多元醇的结构单元和源自直链多元羧酸的结构单元。

[0018] [6]根据上述[5]所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述直链多元醇为在两端具有羟基的碳原子数为3~12的脂肪族多元醇,直链多元羧酸为在两端具有羧基的碳原子数为4~12的脂肪族羧酸。

[0019] [7]根据上述[5]所述的湿气固化型热熔树脂组合物,在所述聚酯多元醇中,所述直链多元醇为1,6-己二醇,并且上述直链多元羧酸为选自己二酸和癸二酸中的至少一种。

[0020] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述聚碳酸酯多元醇包含源自碳原子数为8以上的直链多元醇的结构单元。

[0021] [9]根据上述[8]所述的湿气固化型热熔树脂组合物,在所述聚碳酸酯多元醇中,以源自多羟基化合物的结构单元总量为基准,上述源自碳原子数为8以上的直链多元醇的结构单元为75摩尔%以上且100摩尔%以下。

[0022] [10]根据上述[1]~[9]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述聚碳酸酯多元醇具有源自不具有醚键的多羟基化合物的结构单元通过碳酸酯键连结而成的结构。

[0023] [11]根据上述[1]~[10]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,在所述多元醇(A)中,含有40质量%以上且70质量%以下的聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)、30质量%以上且60质量%以下的多元醇(a2)。

[0024] [12]根据上述[1]~[11]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,所述多元醇(a2)的数均分子量为2,000以上且4,000以下。

[0025] [13]根据上述[1]~[12]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,还含有硅烷偶联剂。

[0026] [14]根据上述[13]所述的湿气固化型热熔树脂组合物,其中硅烷偶联剂含有芳香族胺类硅烷偶联剂。

[0027] [15]根据上述[1]~[14]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物,以湿气固化型热熔树脂组合物总量为基准,上述聚氨酯预聚物的含量为30质量%以上且100质量%以下。

[0028] [16]一种电子元件用粘接剂,其由上述[1]~[15]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物制成。

[0029] [17]一种固化物,其为上述[1]~[15]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物的固化物。

[0030] [18]上述[1]~[15]中任一项所述的湿气固化型热熔树脂组合物在电子元件中的

应用。

[0031] [19]根据上述[18]所述的湿气固化型热熔树脂组合物的用途,其中电子元件为构成显示构件的元件。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,可以提供兼顾优异的耐冲击性和耐油脂性的湿气固化型热熔树脂组合物、以及使用它的电子元件用粘接剂和固化物。

附图说明

[0034] 图1是显示初始PUSH粘接力的评价方法的示意图,图1(a)是俯视图,图1(b)是侧视图。

[0035] 图2是显示耐冲击性的评价方法的侧视示意图。

[0036] 图3是用于抗冲击的射击模具的立体示意图。

具体实施方式

[0037] 以下,参照实施方式对本发明进行说明。

[0038] <聚氨酯预聚物>

[0039] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物含有聚氨酯预聚物。聚氨酯预聚物是多元醇(A)与多异氰酸酯化合物(B)的反应物,具有异氰酸酯基。

[0040] 作为聚氨酯预聚物,通过含有异氰酸酯基,可以对树脂组合物赋予湿气固化性。聚氨酯预聚物中含有的异氰酸酯基没有特别限制,可以为芳香族异氰酸酯基,也可以为脂肪族异氰酸酯基,还可以并用它们。在并用这些异氰酸酯基的情况下,作为聚氨酯预聚物,可以并用具有芳香族异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和具有脂肪族异氰酸酯基的聚氨酯预聚物,聚氨酯预聚物也可以是一个分子中具有芳香族异氰酸酯基和脂肪族异氰酸酯基这两者的化合物。

[0041] 需要说明的是,芳香族异氰酸酯基为直接键合于芳香族环的异氰酸酯基,脂肪族异氰酸酯基为异氰酸酯基直接键合于脂肪族碳原子的异氰酸酯基。芳香族异氰酸酯基为源自芳香族异氰酸酯化合物的异氰酸酯基,芳香族异氰酸酯化合物的详细情况如后所述。脂肪族异氰酸酯基为源自脂肪族异氰酸酯化合物的异氰酸酯基,脂肪族异氰酸酯化合物的详细情况如后所述。

[0042] 聚氨酯预聚物优选含有芳香族异氰酸酯基。如果聚氨酯预聚物含有芳香族异氰酸酯基,则容易提高湿气固化型热熔树脂组合物湿气固化后的粘接力(最终粘接力)。另外,湿气固化型热熔树脂组合物的固化物的耐油脂性提高,即使在与油脂成分接触后也容易将粘接力维持在高值。

[0043] 聚氨酯预聚物中的异氰酸酯基的数量没有特别限制,优选每分子中含有2个以上,优选在聚氨酯预聚物的两端含有异氰酸酯基。

[0044] 本发明的聚氨酯预聚物可以通过使多元醇(A)与多异氰酸酯化合物(B)反应而得到。多元醇(A)是具有2个以上羟基的化合物,多异氰酸酯化合物(B)是具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

[0045] 对于多元醇化合物(A)与多异氰酸酯化合物(B)的反应,例如以多元醇中的羟基

(OH) 与多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基 (NCO) 的摩尔比计在 $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1.5 \sim 2.5$ 的范围内进行。

[0046] [多元醇 (A)]

[0047] 在本发明中,多元醇 (A) 包含聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 和与聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 不同的多元醇 (a2)。此处,多元醇 (a2) 为选自聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇中的至少一种。在本发明中,作为聚氨酯预聚物中的多元醇 (A),通过使用以上的特定多元醇,可以兼顾优异的耐冲击性和耐脂性。以下,对各成分进行详细说明。

[0048] (聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1))

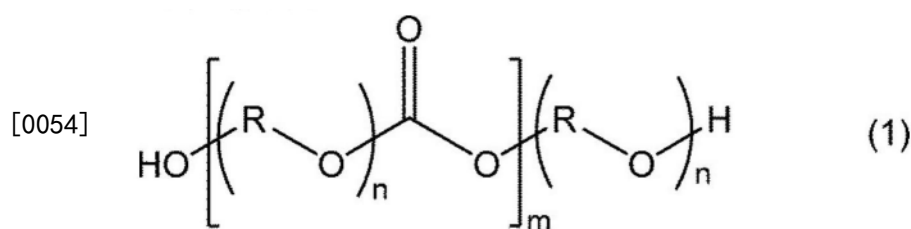
[0049] 聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 具有聚醚骨架和碳酸酯键。聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 是分子中具有 2 个以上羟基的化合物。另外,优选聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 在分子中具有 2 个以上碳酸酯键。在本发明中,通过使用聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 作为多元醇 (A),容易使耐脂性优异。

[0050] 在聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 中,聚醚骨架典型地具有二价烃基通过醚键连结而成的结构。二价烃基没有特别限制,例如为碳原子数 2 ~ 12、优选为碳原子数 3 ~ 8。另外,二价烃基可以为脂肪族烃基,也可以为具有芳香环的芳香族烃基,优选为脂肪族烃基。脂肪族烃基可以为直链,也可以具有支链,还可以具有脂环结构,优选为直链状。

[0051] 另外,聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 优选具有直链且碳原子数为 3 ~ 8 的亚烷基。聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1),通过具有直链且碳原子数为 3 ~ 8 的亚烷基,耐脂性、最终粘接力容易提高。

[0052] 上述亚烷基优选包含在聚醚骨架中,聚醚骨架中的上述二价烃基优选为直链且碳原子数为 3 ~ 8 的亚烷基。因此,聚醚骨架优选具有直链且碳原子数为 3 ~ 8 的亚烷基经由醚键连接而成的结构,作为亚烷基,更优选碳原子数为 3 ~ 5,最优选碳原子数为 4。

[0053] 另外,聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 可以具有多个聚醚骨架借助碳酸酯键键合而成的结构。对于聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1),优选每分子中含有的羟基为 2 个的聚醚聚碳酸酯二醇。聚醚聚碳酸酯二醇可以在分子的两端具有羟基。具体而言,更优选聚醚聚碳酸酯多元醇 (a1) 为以下的式 (1) 表示的化合物。



[0055] 上述式 (1) 中,R 表示碳原子数为 2 ~ 12 的二价烃基,n 为 2 ~ 90 的整数,m 为 1 ~ 35 的整数。需要说明的是,式 (1) 中,多个 R 可以相同,也可以不同。

[0056] 在上述式 (1) 中,R 优选为碳原子数 2 ~ 10、更优选为碳原子数 3 ~ 8、进一步优选为碳原子数 3 ~ 5、最优选为碳原子数 4。R 可以为脂肪族烃基,也可以为具有芳香环的芳香族烃基,优选为脂肪族烃基,更优选为脂肪族饱和烃基,其中进一步优选为直链且碳原子数为 3 ~ 8 的亚烷基。

[0057] 因此,作为具体的优选的 R,可以列举,三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基,其中,更优选三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基,最优选四亚甲基。这些亚

烷基可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0058] 在上述(1)中,n为2~90,优选为2~45,更优选为2~15,进一步优选为2~10,最优选为2~5。另外,m为1~35,优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6,最优选为2~6。

[0059] 聚醚聚碳酸酯多元醇(a1),优选以聚氧亚烷基二醇为原料,通过光气法、酯交换法等公知的方法制造即可。因此,上述聚醚骨架可以源自聚氧亚烷基二醇。作为聚氧亚烷基二醇的优选的具体例,可以列举聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、环氧丙烷与四氢呋喃的共聚聚醚二醇等,其中,更优选聚四亚甲基醚二醇(PTMG)。

[0060] 需要说明的是,聚氧亚烷基二醇可以仅使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0061] 聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)优选在常温(25℃)下为液态的聚醚聚碳酸酯。在多元醇(A)中,通过使聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)为液态,另一方面,如后所述,使多元醇(a2)为固体,从而使树脂组合物成为热熔性,并且开放时间也适度延长,容易使耐冲击性良好。

[0062] 聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量(Mn)没有特别限制,例如为600以上,优选为800以上,更优选为1,000以上,进一步优选为1,500以上,另外,例如为6,000以下,优选为5,000以下,更优选为4,000以下,进一步优选为3,500以下。通过使聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量为上述范围内,操作性良好,并且容易提高耐油脂性、耐冲击性等。

[0063] (多元醇(a2))

[0064] 用作多元醇(A)的多元醇(a2)为聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇中的至少一种,它们可以并用。多元醇(a2)优选为具有聚醚骨架和碳酸酯键的聚醚聚碳酸酯多元醇以外的多元醇。

[0065] <<聚酯多元醇>>

[0066] 作为用作多元醇(a2)的聚酯多元醇,可以列举例如,通过多元羧酸与多元醇的反应而得到的聚酯多元醇、将 ϵ -己内酯开环聚合而得到的聚- ϵ -己内酯多元醇等。其中,优选通过多元羧酸与多元醇的反应而得到的聚酯多元醇。另外,聚酯多元醇优选聚酯二醇。聚酯多元醇可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0067] 作为聚酯多元醇原料的多元羧酸,可以列举例如,对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸等二元的芳香族羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十亚甲基二羧酸、十二亚甲基二羧酸等二元的脂肪族羧酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、萘三羧酸等三元以上的芳香族羧酸、环己烷三羧酸、己烷三羧酸等三元以上的脂肪族羧酸等。这些多元羧酸可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0068] 作为聚酯多元醇原料的多元醇,可以列举例如,乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇等直链的脂肪族多元醇、新戊二醇等具有支化链结构的脂肪族多元醇、环己二醇等具有环状骨架的脂肪族多元醇等。这些多元醇可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0069] 作为聚酯多元醇中使用的多元羧酸,在上述品种中,优选直链多元羧酸。通过使用直链多元羧酸,结晶性容易变高,凝固时间也容易适度地加快。因此,初始PUSH粘接力变高,容易使耐冲击性良好。

[0070] 在聚酯多元醇中,直链多元羧酸作为多元羧酸可以单独使用,也可以与直链多元羧酸以外的多元羧酸组合使用。

[0071] 如上所述,聚酯多元醇优选包含源自直链多元羧酸的结构单元,其含量以全部源自多元羧酸的结构单元总量为基准例如为75摩尔%以上且100摩尔%以下、优选为85摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为95摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选为100摩尔%。

[0072] 需要说明的是,直链多元羧酸为二元的直链脂肪族羧酸,在其两端具有羧基。其中,直链的多元羧酸优选为碳原子数为4~12的脂肪族羧酸,进一步优选为碳原子数为6~10的脂肪族羧酸。因此,在上述品种中,脂肪族羧酸优选己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸,特别优选己二酸或癸二酸。

[0073] 聚酯多元醇,优选含有源自自己二酸及癸二酸中的聚羧酸的结构单元,其含量以源自聚羧酸的结构单元总量为基准例如为75摩尔%以上且100摩尔%以下、优选为85摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为95摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选为100摩尔%。

[0074] 需要说明的是,直链多元羧酸可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0075] 作为聚酯多元醇中使用的多元醇,在上述品种中,优选直链多元醇。通过使用直链多元醇,结晶性容易变高,凝固时间容易适度地变快。因此,初始PUSH粘接力变高,容易使耐冲击性良好。

[0076] 在聚酯多元醇中,直链多元醇可以作为多元醇单独使用,也可以与直链多元醇以外的多元醇组合使用。

[0077] 如上所述,聚酯多元醇优选包含源自直链多元醇的结构单元,其含量以源自多元醇的结构单元总量为基准例如为75摩尔%以上且100摩尔%以下、优选为85摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为95摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选为100摩尔%。

[0078] 另外,在聚酯多元醇中,从进一步提高结晶性方面考虑,优选使用直链多元醇作为多元醇,且使用直链多元羧酸作为多元羧酸。

[0079] 直链多元醇是二元的直链状的脂肪族多元醇,在其两端具有羟基。其中,直链多元醇优选为碳原子数为3~12的直链多元醇,进一步优选为碳原子数为5~8的直链多元醇,最优选为碳原子数为6的直链多元醇。

[0080] 作为直链多元醇的具体例,优选1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇,其中最优选1,6-己二醇。

[0081] 因此,聚酯多元醇优选含有源自1,6-己二醇的结构单元,其含量以源自多元醇的结构单元总量为基准例如为75摩尔%以上且100摩尔%以下、优选为85摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为95摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选为100摩尔%。

[0082] 需要说明的是,直链多元醇可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0083] <<聚碳酸酯多元醇>>

[0084] 多元醇(a2)中使用的聚碳酸酯多元醇具有源自多羟基化合物的结构单元通过碳酸酯键连结而成的结构。聚碳酸酯多元醇的制造方法没有特别限制,可以以多羟基化合物为原料,通过例如光气法、酯交换法等公知的方法制造。

[0085] 多羟基化合物通常为二羟基化合物。多羟基化合物可以为直链的脂肪族多元醇、具有支链结构或脂环结构的脂环族多元醇、芳香族多羟基化合物等中的任一种,多羟基化合物优选为直链多元醇。另外,多羟基化合物可以不具有醚键。

[0086] 直链多元醇是二元的直链脂肪族多元醇,在其两端具有羟基。直链多元醇例如碳原子数为4以上,其中优选碳原子数为8以上的直链多元醇。另外,直链多元醇的碳原子数例如为16以下,优选为12以下。

[0087] 上述直链多元醇,优选不具有醚键的直链脂肪族二醇,其中,优选两端具有羟基的烷二醇。

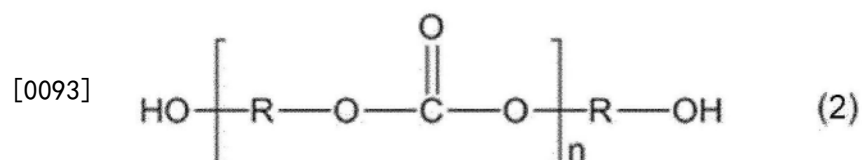
[0088] 作为聚碳酸酯多元醇原料的直链多元醇,例如可以列举,1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,15-十五烷二醇、1,16-十六烷二醇等。其中,优选1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇,其中更优选1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇,特别是最优选1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇。

[0089] 因此,聚碳酸酯多元醇优选含有源自直链多元醇的结构单元,其中,优选含有源自碳原子数为8以上的直链多元醇的结构单元。通过使聚碳酸酯多元醇含有源自碳原子数较多的直链多元醇的结构单元,结晶性变高,组合物的凝固时间容易适度变快。因此,初始PUSH粘接性变高,耐冲击性也容易提高。

[0090] 源自碳原子数为8以上的直链多元醇的结构单元以源自多羟基化合物的结构单元总量为基准例如为75摩尔%以上且100摩尔%以下、优选为85摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为95摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选为100摩尔%。

[0091] 需要说明的是,直链多元醇可以单独使用一种,也可以并用2种以上。

[0092] 聚碳酸酯多元醇优选聚碳酸酯二醇,作为聚碳酸酯二醇的具体例,可以列举以下式(2)表示的化合物。



[0094] 式(2)中,R为碳原子数为4~16的二价烃基,n为2~120的整数。

[0095] 式(2)中,R优选为脂肪族饱和烃基。通过使R为脂肪族饱和烃基,耐热性、柔软性容易变得良好。由脂肪族饱和烃基构成的R可以具有链状结构或环状结构,优选具有链状结构。另外,链状结构的R可以为直链状或支化链状中的任一种,优选为直链状。

[0096] n优选为2~25,更优选为2~20,进一步优选为5~20,最优选为5~15。

[0097] 另外,在聚氨酯预聚物中,聚碳酸酯多元醇中所含的R可以单独使用一种,也可以并用2种以上。在并用2种以上的情况下,R优选为碳原子数为8以上的直链状脂肪族饱和烃基。作为R,通过使用碳原子数为8以上的直链状脂肪族饱和烃基,结晶性变高,凝固时间也容易适度地变快。因此,初始PUSH粘接性容易变高,耐冲击性也容易提高。

[0098] 在聚碳酸酯多元醇中,R可以全部为碳原子数为8以上的直链状的脂肪族饱和烃基,也可以是一部分为碳原子数为8以上的直链状脂肪族饱和烃基。在聚碳酸酯多元醇中,对于R,相对于全部R碳原子数为8以上的直链状脂肪族饱和烃基的比例例如可以为75摩尔%以上且100摩尔%以下、优选85摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选95摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选100摩尔%。碳原子数为8以上的直链状脂肪族饱和烃基优选碳原子

数为12以下。

[0099] 作为R的优选的具体例,可以列举,四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基,这些之中,优选八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基,更优选八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基,进一步优选十亚甲基、十二亚甲基,更进一步优选十亚甲基。

[0100] 需要说明的是,聚碳酸酯多元醇可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0101] 多元醇(a2)可以是常温(25℃)下为固体的多元醇。多元醇(a2)在常温下为固体时,容易使树脂组合物热熔。多元醇(a2)的数均分子量(Mn)没有特别限制,例如为1,000以上、优选为1,500以上、更优选为2,000以上,另外,例如为6,000以下、优选为5,000以下、更优选为4,000以下。通过使多元醇(a2)的数均分子量在上述范围内,可以具有适度的结晶性。因此,具有适度的开放时间和凝固时间,初始PUSH粘接力变高,耐冲击性也容易变得良好。

[0102] 需要说明的是,聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)和多元醇(a2)的数均分子量(Mn)可以由测定的羟值(mgKOH/g)按照以下的步骤算出。具体而言,首先,按照JIS K 1557-1测定多元醇的羟值(mgKOH/g)。接着,根据所测定的羟值(mgKOH/g)和KOH的式量,求出羟基量(mmol/g)。然后,对得到的羟基量(mmol/g)求倒数而换算为“g/mol”,在此基础上乘以官能团数(羟基数),由此可以求出数均分子量(Mn)。

[0103] 聚氨酯预聚物可以通过使聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)和多元醇(a2)的混合物与多异氰酸酯化合物(B)反应而得到。因此,聚氨酯预聚物的至少一部分或全部在每分子中具有源自聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)的结构单元和源自多元醇(a2)的结构单元这两者。

[0104] 在多元醇(A)中,优选含有35质量%以上且75质量%以下的聚醚聚碳酸酯多元醇(a1),且含有25质量%以上且65质量%以下的多元醇(a2)。如果将二醇(a1)和多元醇(a2)的含量设定为上述范围内,则容易利用聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)提高耐油脂性和耐冲击性,且容易利用多元醇(a2)使初始PUSH粘接力变大,耐冲击性也提高。

[0105] 从上述方面考虑,多元醇(A)中的聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)的含量更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,另外,更优选为70质量%以下,进一步优选为65质量%以下。

[0106] 另外,多元醇(A)中的多元醇(a2)的含量更优选为30质量%以上,进一步优选为35质量%以上,另外,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。

[0107] 需要说明的是,只要不损害本发明的效果,多元醇(A)也可以含有聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)和多元醇(a2)以外的多元醇(其它多元醇)。多元醇(A)中,其他多元醇的含量例如为0质量%以上且20质量%以下,优选为0质量%以上且10质量%以下,更优选为0质量%以上且5质量%以下,最优选为0质量%。

[0108] (多异氰酸酯化合物(B))

[0109] 作为多异氰酸酯化合物,可以列举芳香族多异氰酸酯化合物、脂肪族多异氰酸酯化合物。作为芳香族多异氰酸酯化合物,例如可以列举,二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯的液态改性物、甲苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯等。芳香族多异氰酸酯化合物可以是将它们多聚化而得到的物质,可以是聚合MDI等。

[0110] 作为脂肪族多异氰酸酯化合物,例如可以列举,六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚

甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、反式环己烷-1,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、双(异氰酸酯甲基)环己烷、二环己基甲烷二异氰酸酯等。脂肪族多异氰酸酯化合物可以是将它们多聚化而成的物质等。

[0111] 多异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0112] 在本发明中,在聚氨酯预聚物的合成中,若使用芳香族多异氰酸酯化合物,则聚氨酯预聚物含有芳香族异氰酸酯基,若使用脂肪族多异氰酸酯化合物,则聚氨酯预聚物含有脂肪族异氰酸酯基。在本发明中,作为多异氰酸酯化合物(B),优选使用芳香族多异氰酸酯化合物,其中更优选二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。

[0113] 湿气固化型热熔树脂组合物中的聚氨酯预聚物的含量没有特别限制,以湿气固化型热熔树脂组合物总量为基准,例如为30质量%以上,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上。通过使聚氨酯预聚物的含量为上述下限值以上,从而容易对湿气固化型热熔树脂组合物赋予耐冲击性和耐皮脂性。另外,可以利用聚氨酯预聚物将树脂组合物适当地进行湿气固化。聚氨酯预聚物的上述含量只要为100质量%以下即可,为了适度地含有其他成分,优选为99.9质量%以下,更优选为99.5质量%以下,进一步优选为99质量%以下。

[0114] [湿气固化促进催化剂]

[0115] 湿气固化型热熔树脂组合物可以含有促进聚氨酯预聚物的湿气固化反应的湿气固化促进催化剂。通过使用湿气固化促进催化剂,湿气固化型热熔树脂组合物的湿气固化性变得更优异,容易提高粘接力。

[0116] 作为湿气固化促进催化剂,具体而言,可以列举胺类化合物、金属类催化剂等,优选胺类化合物。作为胺类化合物,可以列举二(甲基吗啉代)二乙基醚、4-吗啉代丙基吗啉、双(2-吗啉代乙基)醚等具有吗啉骨架的化合物、双(2-二甲基氨基乙基)醚、1,2-双(二甲基氨基)乙烷等具有2个二甲基氨基的含二甲基氨基的胺化合物、三乙胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、2,6,7-三甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷等。

[0117] 作为金属类催化剂,可以列举二月桂酸二正丁基锡、二乙酸二正丁基锡、辛酸锡等锡化合物、辛酸锌、环烷酸锌等锌化合物、四乙酰丙酮铅、环烷酸铜、环烷酸钴等其他金属化合物。

[0118] 湿气固化促进催化剂的含量相对于聚氨酯预聚物100质量份优选为0.01质量份以上且5质量份以下,更优选为0.05质量份以上且3质量份以下,进一步优选为0.1质量份以上且2质量份以下。

[0119] [偶联剂]

[0120] 湿气固化型热熔树脂组合物可以含有偶联剂。通过使湿气固化型热熔树脂组合物含有偶联剂,容易提高粘接力。作为偶联剂,可以列举例如硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、锆酸酯类偶联剂等。

[0121] 在偶联剂中,从提高粘接性的效果优异方面考虑,优选硅烷偶联剂。另外,在硅烷偶联剂中,从改善耐冲击性的效果优异方面考虑,优选硫醇类硅烷偶联剂、胺类硅烷偶联剂,更优选胺类硅烷偶联剂,进一步优选分子内具有芳香族环的含胺类硅烷偶联剂,其中特别优选具有芳香族胺的含芳香族胺类硅烷偶联剂。

[0122] 作为上述胺类硅烷偶联剂,可以列举例如N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等。其中,优选N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0123] 作为上述硫醇类硅烷偶联剂,可以列举例如,3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0124] 作为硅烷偶联剂,可以使用硫醇类硅烷偶联剂、胺类硅烷偶联剂以外的其他硅烷偶联剂。

[0125] 作为其他硅烷偶联剂,可以列举例如,3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷,2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,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,乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、1,6-双(三甲氧基硅基)己烷等。

[0126] 作为上述钛酸酯类偶联剂,可以列举例如,二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、四乙酰丙酮钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等。

[0127] 作为上述锆酸酯类偶联剂,可以列举例如,四正丙氧基锆、四正丁氧基锆等。

[0128] 偶联剂可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0129] 相对于聚氨酯预聚物100质量份,偶联剂的含量优选为0.05质量份以上且8质量份以下,更优选为0.2质量份以上且6质量份以下,进一步优选为0.5质量份以上且4质量份以下。通过将偶联剂的含量设定在这些范围内,不会对固化物的各种性能造成影响,容易提高粘接力。

[0130] (其他成分)

[0131] 湿气固化型热熔树脂组合物,除了上述的聚氨酯预聚物以外,还可以含有热固化性树脂、光固化性树脂、湿气固化性树脂等通过热、活性能量射线、湿气等进行固化的固化性树脂,也可以含有热塑性树脂。而且,可以含有具备通过活性能量射线的照射而进行聚合的乙烯基、(甲基)丙烯酰基等光聚合性双键的自由基聚合性化合物。需要说明的是,作为活性能量射线,可以列举可见光、紫外线、红外线、X射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线等。

[0132] 另外,对于本发明的湿气固化型热熔树脂组合物,除了湿气固化促进催化剂、偶联剂以外,还可以含有添加剂(也称为“其它添加剂”)。作为其他添加剂,可以列举增塑剂、增粘剂、颜料、染料等着色剂、填充剂、抗氧化剂、表面活性剂、阻燃剂、蜡粒子、离子液体、发泡粒子、膨胀粒子、反应性稀释剂等。

[0133] [初始PUSH粘接力]

[0134] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物的初始PUSH粘接力为 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上。初始PUSH粘接力是使湿气固化型热熔树脂组合物熔融并涂布于被粘物,经过规定的开放时间

后,将该被粘物隔着所涂布的湿气固化型热熔树脂组合物贴合于其他被粘物并压接,经过5分钟时测定的粘接力。需要说明的是,作为开放时间,分别在30秒或300秒进行测定,将更高的数值作为初始PUSH粘接力。湿气固化型热熔树脂组合物,通过使结晶性适度地高,固化速度一定程度地快,由此凝固时间也适度地变快,可以使初始PUSH粘接力为一定值以上。

[0135] 另一方面,湿气固化型热熔树脂组合物的结晶性过高时,会在被粘物的贴合前固化,初始PUSH粘接力变低。另外,如果湿气固化型热熔树脂组合物的结晶性过低,则经过5分钟后不会充分固化,初始PUSH粘接力变低。

[0136] 因此,湿气固化型热熔树脂组合物的初始PUSH粘接力为 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上时,也可以说是表示聚氨酯预聚物具有适度的结晶性的指标。而且,在本发明中,通过使用上述特定的聚氨酯预聚物,并且使初始PUSH粘接力为 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上而使聚氨酯预聚物具有适度的结晶性,从而耐冲击性变得良好。

[0137] 从提高初始粘接力 and 耐冲击性方面考虑,上述初始PUSH粘接力优选为 $4\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上,更优选为 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上,进一步优选为 $6\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上。另外,初始PUSH粘接力没有特别限制,例如可以为 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下,也可以为 $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下。

[0138] 具体而言,初始PUSH粘接力可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0139] 初始PUSH粘接力,例如可以通过构成聚氨酯预聚物的成分来调整,如上所述,通过使湿气固化型热熔树脂组合物适度地具有结晶性,从而容易达到一定值以上。更具体而言,通过使用具有适度结晶性的多元醇作为聚氨酯预聚物的原料多元醇(a2),可以提高初始PUSH粘接力。另外,通过在聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)中使用结晶性低的(优选为液状的)多元醇,可得到适当的柔软性,容易提高初始PUSH粘接力。

[0140] [油酸浸渍后的重量增加率]

[0141] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物,固化物的油酸浸渍后的重量增加率优选为15%以下、更优选为12%以下、进一步优选为10%以下、更进一步优选为8%以下。若在便携电子设备中长期使用,则皮脂、汗、化学药品等与固化物接触,但通过降低油酸浸渍后的重量增加率,即使固化物与皮脂成分接触,也能够防止吸收皮脂成分。因此,可以防止对被粘物的粘接力随着使用而降低,能够适合用作便携电子设备用的粘接剂。油酸浸渍后的重量增加率越低越好,为0%以上即可,实用上可以为1%以上。

[0142] 需要说明的是,作为油酸浸渍后的重量增加率,如后述的实施例所示,是将通过使湿气固化型热熔树脂组合物湿气固化而得到的规定尺寸的膜状样品在 40°C 的油酸中浸渍3天时的重量增加率。

[0143] [耐久次数]

[0144] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物,对借助湿气固化型热熔树脂组合物将一对被粘物间贴合、然后使该树脂组合物湿气固化而得到的测定用样品实施耐冲击试验时的耐久次数优选为50次以上,更优选为100次以上,进一步优选为150次以上。在本发明中,通过使上述耐久次数变多,耐冲击性变得良好,即使在使用时电子设备落下,也能够防止由树脂组合物粘接的元件在落下时脱落。

[0145] 需要说明的是,耐冲击试验是通过使用杜邦式降落冲击试验机,使200g的不锈钢制的重物从150mm的高度相对于一方被粘物反复落下至一方被粘物剥落为止来进行,将直至一方被粘物剥落为止使重物落下的次数作为耐久次数。

[0146] (制造方法)

[0147] 在本发明的湿气固化型热熔树脂组合物的制造中,首先,准备聚氨酯预聚物。如上所述,聚氨酯预聚物可以通过使多异氰酸酯化合物(B)与多元醇(A)进行反应而得到。然后,根据需要在聚氨酯预聚物中加入湿气固化促进催化剂、偶联剂、它们以外的其它成分等,用公知的混合机进行混合,由此能够得到湿气固化型热熔树脂组合物。作为混合机,没有特别限制,例如可以列举均质分散机、均质混合机、万能混合机、行星式混合机、行星式搅拌装置、捏合机、三辊磨等。

[0148] <使用方法>

[0149] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物被固化,以固化物的形式使用。本发明的上述湿气固化型热熔树脂组合物,例如可以作为粘接剂使用,利用固化后的湿气固化型热熔树脂组合物使例如一对被粘物间粘接。

[0150] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物,例如可以加热至熔融,以熔融的状态涂布于一方被粘物,然后,隔着所涂布的湿气固化型热熔树脂组合物将另一方被粘物叠合于一方被粘物上。由此,被粘物间被冷却而固化的湿气固化型热熔树脂组合物暂时固定。湿气固化型热熔树脂组合物可以加热至例如60℃以上且130℃以下、优选80℃以上且110℃以下而熔融。

[0151] 然后,对于湿气固化型热熔树脂组合物,例如可以通过放置于大气中而利用湿气固化,被粘物间利用固化后的湿气固化型热熔树脂组合物以比暂时固定时高的粘接力(最终粘接力)被正式固定。

[0152] 本发明的湿气固化型热熔树脂组合物优选用作例如电子元件用粘接剂。被粘物没有特别限制,优选为构成电子设备的各种电子元件,更优选为构成便携电子设备的电子元件。作为被粘物的材质,可以为金属、玻璃、塑料等中的任一种。另外,作为被粘物的形状,没有特别限制,可以列举例如膜状、片状、板状、面板状、托盘状、杆(棒状体)状、箱体状、框体状等。

[0153] 作为便携电子设备,没有特别限制,可以列举智能手机等便携电话、数码相机、可穿戴终端、便携游戏机、平板型计算机、笔记本型计算机、动作相机等,在这些设备之中,优选智能手机、可穿戴终端。

[0154] 电子元件通常具有基板,因此,使用本发明的湿气固化型热熔树脂组合物的便携电子设备等电子设备可以具有湿气固化型热熔树脂组合物的固化物和基板。在基板上通常设置有各种电子电路等。

[0155] 在电子设备中,例如可以将基板作为被粘物,借助本发明的湿气固化型热熔树脂组合物将基板彼此接合,也可以借助本发明的湿气固化型热熔树脂组合物将基板与电子设备的其它电子元件(例如壳体)等接合。

[0156] 例如,本发明的湿气固化型热熔树脂组合物可以用于在电子设备内部等,例如将基板与基板接合而得到组装元件。这样得到的组装元件具有第一基板、第二基板和本发明的固化物,第一基板的至少一部分经由固化物与第二基板的至少一部分接合。

[0157] 另外,本发明的湿气固化型热熔树脂组合物可以用于显示构件的固定用途。即,使用湿气固化型热熔树脂组合物的电子元件可以为构成显示构件的元件。显示构件是用于图像显示等的构件,例如可以列举,液晶面板、有机EL面板、LED显示器面板、段式显示器面板、

等离子体显示器面板、显示装置用的背光面板等。本发明的湿气固化型热熔树脂组合物可以用于使显示构件粘接于显示构件以外的其它构件(例如壳体)上,也可以使构成显示构件的构件彼此粘接。

[0158] 实施例

[0159] 通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不受这些例子的任何限制。

[0160] 在本实施例中,如下测定各种物性。

[0161] (初始PUSH粘接力)

[0162] 如图1(a)所示,准备90mm×50mm且厚度为5mm、在中心具有直径12mm的圆形孔11A的第一基板11、以及50mm×50mm且厚度为5mm的第二基板12。第一基板11和第二基板12均为聚碳酸酯板。在第二基板12的两侧端部粘贴间隔件15A、15B(参见图1(b))。需要说明的是,间隔件15A、15B是宽度3mm、长度50mm、厚度0.15mm的胶带。需要说明的是,作为间隔件15A、15B的胶带,使用单面粘合带。

[0163] 以将第一基板11的孔11A包围在中心的方式,使用分配器(武藏Engineering公司制,“Shotmaster 200DS”)以涂布速度12mm/s、宽度1mm±0.2mm、高度0.15mm±0.05mm将加热至100℃的湿气固化型热熔树脂组合物10涂布成φ25mm的圆形。

[0164] 将上述的涂布结束时刻视为0秒,经过30秒或300秒的开放时间后,以第一和第二基板11、12彼此的中心位置一致的方式隔着湿气固化型热熔树脂组合物10在第一基板11上叠合第二基板12,在第二基板12上进一步静置250g的重物3分钟,由此使第一和第二基板11、12隔着湿气固化型热熔树脂组合物10压接,得到测定用样品13。此时,对于第一及第二基板11、12之间的距离,保持为距间隔件15A、15B为0.15mm。对于测定用样品13,去除250g的砝码,在25℃、50%RH下放置。

[0165] 接着,以第一基板11为上侧、第二基板12为下侧的方式配置测定用样品13,在用不锈钢制夹具支撑第一基板11的状态下,将直径为10mm的截面为圆形的棒状构件14插入孔11A中。然后,如图1(b)所示,利用棒状构件14以10mm/分钟的速度铅直向下按压第二基板12,测定第二基板12从第一基板11剥离时的应力,作为初始PUSH粘接力。需要说明的是,对于初始PUSH粘接力,调整在25℃、50%RH下放置的时间,在压接开始5分钟后进行测定。需要说明的是,从涂布至初始PUSH粘接力的测定在25℃、50%RH的环境下进行。

[0166] 需要说明的是,在上述的分配器中,将湿气固化型热熔树脂组合物填充至30cc注射器(武藏Engineering公司制,“PSY-30F”),在注射器的前端设置内径为0.66mm的针(武藏Engineering公司制造,“PN-20G-A”)。注射器的加温保持器和温度控制单元使用武藏Engineering公司制造的“TCU-02”。从注射器排出湿气固化型热熔树脂组合物的方法采用利用气压进行挤压的方法,气压控制单元使用武藏Engineering公司制造的“ML-5000XII”。对于湿气固化型热熔树脂组合物的排出量,通过使气压在0.01~0.30MPa之间变动来进行调整。

[0167] (耐冲击性试验)

[0168] 如图2所示,以与初始PUSH粘接力同样的步骤得到测定用样品13后,将测定用样品13在25℃、湿度50%RH的环境下放置72小时。放置72小时后,将第一基板11配置于上侧,将第二基板12配置于下侧,然后用不锈钢制夹具支撑第一基板11。但是,在耐冲击性试验中,使用铝板作为第一基板11,使用强化玻璃板作为第二基板12。铝板的尺寸与初始PUSH粘接

力测定时使用的聚碳酸酯板相同,强化玻璃板的厚度为1.5mm,除此以外,尺寸与聚碳酸酯板相同。

[0169] 需要说明的是,铝板使用如下所述进行了预处理的铝板。用25mmol/L的氢氧化钠水溶液清洗1分钟,接着,重复3次用蒸馏水洗涤30秒的处理。然后,擦去表面的水分,接着用丙酮擦拭表面,自然干燥,进行等离子体处理。在进行等离子体处理后30分钟以内进行贴合。等离子体处理的条件如下所述。

[0170] 氮气流量:200L/min

[0171] 清洁干燥空气(CDA)流量:1000mL/min

[0172] 电压:255V

[0173] 电流:0.63A

[0174] 等离子体头速度:250mm/min

[0175] 等离子体头与基材之间的距离:3mm

[0176] 装置:积水化学工业公司制,“AP-T03”

[0177] 另外,准备图3所示的不锈钢制冲压模具16。冲压模具16是在一端设有头部16B的棒状构件,冲压模具16的棒状部分16A在另一端侧设有直径10mm、长度17mm的圆柱状小径部16C,在头部16B侧设有长度65mm的圆柱状大径部16D,大径部16D和小径部16C经由长度3mm的连接部16E连接。连接部16E呈锥状,直径从大径部16D朝向小径部16C逐渐变小。

[0178] 头部16B具有与大径部16D连接的直径30mm、高度15mm的圆柱状基部16F,并且在基部16F的一端侧具备端面直径为16mm、高度为3mm的前端16G。

[0179] 如图2所示,冲击模具16以立起于第二基板12的中心之上的方式将棒状部分16A的大径部16D插入杜邦式降落冲击试验机的支撑孔(未图示)中,且将棒状部分16A的小径部16C插入第一基板11的孔11A中。

[0180] 在该状态下,使用杜邦式降落冲击试验机,使200g的不锈钢制重物17从相对于头部16B的前端16G的高度为150mm的位置向头部16B的前端16G铅垂向下反复落下,将直至第二基板12因重物17的冲击而剥落为止的重物的落下次数作为耐久次数进行评价。耐久次数越多,表示耐冲击性越高。

[0181] (耐皮脂性)

[0182] 将加热至100℃而熔融的湿气固化型热熔树脂组合物倒入宽度6mm、长度35mm、厚度0.5mm的特氟龙(注册商标)模具中,使其固化,由此得到固化物膜。湿气固化型热熔树脂组合物的固化是通过在25℃、50%RH下放置72小时而使其湿气固化来进行。

[0183] 在玻璃容器(マルエム社制,螺纹管No.5)中放入油酸(试剂,富士フイルム和光纯药(株)制)16mL,在40℃、湿度90%RH的气氛下,使固化物膜在上述容器内的油酸中浸渍72小时。然后,提起浸渍后的固化物膜后,擦去附着于表面的油酸,测定重量,求出相对于浸渍前的固化物膜的重量增加率。重量增加率越低,表示耐皮脂性越高。

[0184] 重量增加率如下计算。

[0185] 重量增加率[%] = (浸渍后的重量 - 浸渍前的重量) × 100 / 浸渍前的重量
各实施例、比较例中使用的成分如下所述。

[0186] <多元醇>

[0187] (聚醚聚碳酸酯多元醇)

[0188] PEPCD:聚醚聚碳酸酯二醇(聚醚骨架:源自PTMG),三菱化学公司制,“PEPCD NT-2002”,常温下为液态

[0189] (聚醚二醇)

[0190] PED:聚四亚甲基二醇,保土谷化学公司制造的“PTG L-2000”,常温下为液态

[0191] (聚酯二醇)

[0192] PEsD1:丰国制油公司制,“HS2H-351A”,多元醇:1,6-己二醇(HD),多元羧酸:己二酸(AA),常温下为固体

[0193] PEsD2:丰国制油公司制,“HS2H-200S”,多元醇:1,6-己二醇(HD)、多元羧酸:癸二酸(SA),常温下为固体

[0194] PEsD3:丰国制油公司制,“HS2H-458T”,多元醇:1,6-己二醇(HD)、多元羧酸:己二酸(AA)和TPA(对苯二甲酸)的共聚物,常温下为固体

[0195] PEsD4:丰国制油公司制,“HS2H-201AP”,多元醇:1,6-己二醇(HD)、多元羧酸:己二酸(AA),常温下为固体

[0196] (聚碳酸酯多元醇)

[0197] PCD1:宇部兴产公司制,“Etanacol1 UH-200”,源自1,6-己二醇(HD)的聚碳酸酯二醇,常温下为固体

[0198] PCD2:三菱化学公司制,“BENEBiOL NL2000D”,源自1,10-癸二醇(1,10-DDO)的聚碳酸酯二醇、固体,常温下为固体

[0199] PCD3:三菱化学公司制,“BENEBiOL NL2010DB”,源自1,4-丁二醇(BD)和1,10-癸二醇(1,10-DDO)的共聚聚碳酸酯二醇,常温下为固体

[0200] <多异氰酸酯化合物>

[0201] 住化コベストロ社制,“Sumidur 44S41”,二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)

[0202] <偶联剂>

[0203] 信越化学工业公司制,“KBM-573”,N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷

[0204] <湿气固化催化剂>

[0205] サンファプロ公司制,“U-cat 660M”,双(2-吗啉代乙基)醚

[0206] [实施例1]

[0207] 将作为多元醇(A)的60质量份的PEPCD和40质量份的PEsD1加入500mL容量的可分离式烧瓶中。将烧瓶内在真空下(20mmHg以下)、110℃下搅拌至水分达到200ppm以下,进行脱水混合。然后封入氮气而形成常压,将作为多异氰酸酯化合物(B)的二苯基甲烷二异氰酸酯22质量份加入烧瓶内,进而在80℃下搅拌3小时使其反应,得到具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物。

[0208] 对于得到的聚氨酯预聚物,以表1中记载的配比添加偶联剂和湿气固化催化剂,利用行星式搅拌装置(シンキー公司制,“あわとり練太郎”)在温度80℃下进行搅拌,得到实施例1的湿气固化型热熔树脂组合物。

[0209] [实施例2~6、比较例1~4]

[0210] 除了将聚氨酯预聚物合成时使用的多元醇的原料和使用量、以及多异氰酸酯化合物的使用量如表1中记载的那样进行变更之外,按照与实施例1同样的方式进行实施。

[0211]

表 1

聚氰酸酯预聚物原料				实施例												比较例			
成分 (基本骨架)				Mn	mmol/g	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4				
多元醇 (质量份)	PEPCD	PTMG		2,000	1.00	60	60	70	40	60	60	60				60			
	PED	PTMG		2,000	1.00									60					
	PEsD1	HD/AA		3,500	0.57	40					20								
	PEsD2	HD/SA		2,000	1.00		40	30	60				40	40					
	PEsD3	HD/AA, TPA		4,500	0.44								40						
	PEsD4	HD/AA		2,000	1.00						20								
	PCD1	HD		2,000	1.00										60				
多异氰酸酯化合物 (质量份)	1,10-DDO		2,000	1.00						40									
	1,4-BD, 1,10-DDO		2,000	1.00												40			
	MDI		250	7.99	22	26	26	26	26	26	24	20	26	26	26	26			
配合 异氰酸酯基 / 羟基之比 (摩尔比) (质量份)	聚氰酸酯预聚物				NCO/OH	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1			
	偶联剂					122	126	126	126	126	124	120	126	126	126	126			
	湿气固化催化剂					2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			
	N- 苯基 -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷 双 (2- 吗啉代乙基) 醚					0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
	初始 PUSH 粘接力				压接开始 5 分钟后的 PUSH 强度 (0. T.)	8 (30s)	7 (30s)	4 (30s)	9 (30s)	6 (30s)	4 (300s)	0 (300s)	5 (30s)	15 (30s)	0 (300s)	0 (300s)			
评价	耐冲击性				杜邦试验 (200g × 150mm)	170	170	240	120	100	200	7	90	70	30	30			
	耐皮脂性				油酸浸渍后的重量增加率 (40℃, 3 天)	7	7	9	4	7	7	11	22	1	8	8			

[0212] ※作为表1中的mmol/g,对于多元醇表示每1g的羟基量,对于多异氰酸酯化合物表示每1g的异氰酸酯基量。

[0213] ※作为Mn,对于多元醇是通过由羟值得到的羟基量 (mmol/g) 和官能团数求出的数均分子量,对于多异氰酸酯化合物是通过NCO%和官能团数求出的分子量。

[0214] ※作为压接开始5分钟后的PUSH强度,记载的是开放时间30秒或300秒下测定的结果中较高的数值。需要说明的是,括号内表示测定所记载的值时的开放时间(秒)。

[0215] 如表1所示,各实施例的湿气固化型热熔树脂组合物含有由多元醇得到的聚氨酯预聚物,并且初始PUSH粘接力为一定值以上,所述多元醇具有聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)、以及聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇中的任意一种。因此,耐冲击性和耐皮脂性这两者优异。

[0216] 与此相对,比较例1、4的湿气固化型热熔树脂组合物虽然含有由具有聚醚聚碳酸酯多元醇(a1)、以及聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇中的任意一种多元醇得到的聚氨酯预聚物,但由于初始PUSH粘接力低,因此无法使耐冲击性良好。

[0217] 另外,比较例2由于未使用聚醚聚碳酸酯多元醇(a1),因此无法使耐皮脂性良好。比较例3中未使用聚醚聚碳酸酯多元醇(a1),因此无法使耐冲击性良好。

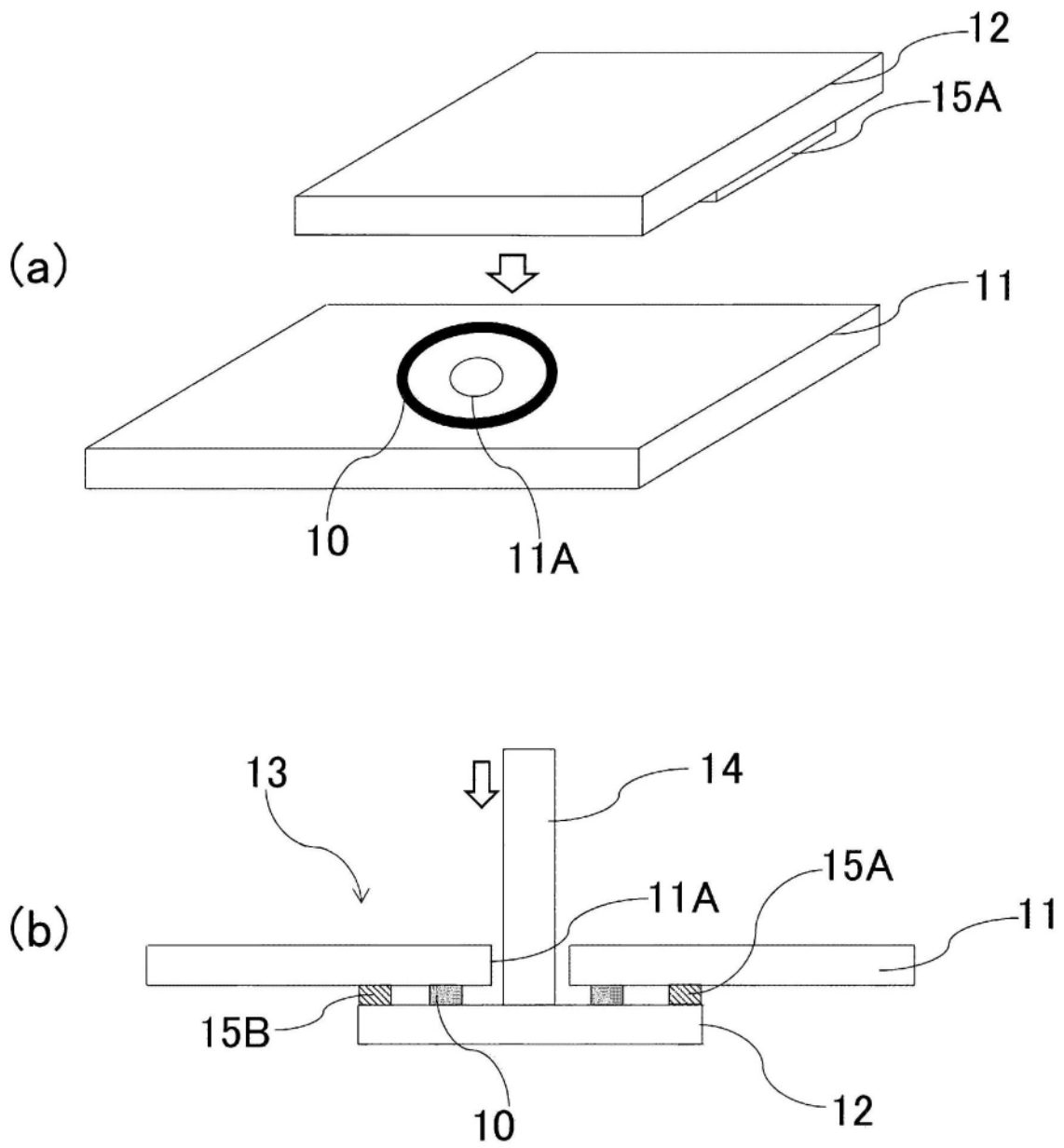


图1

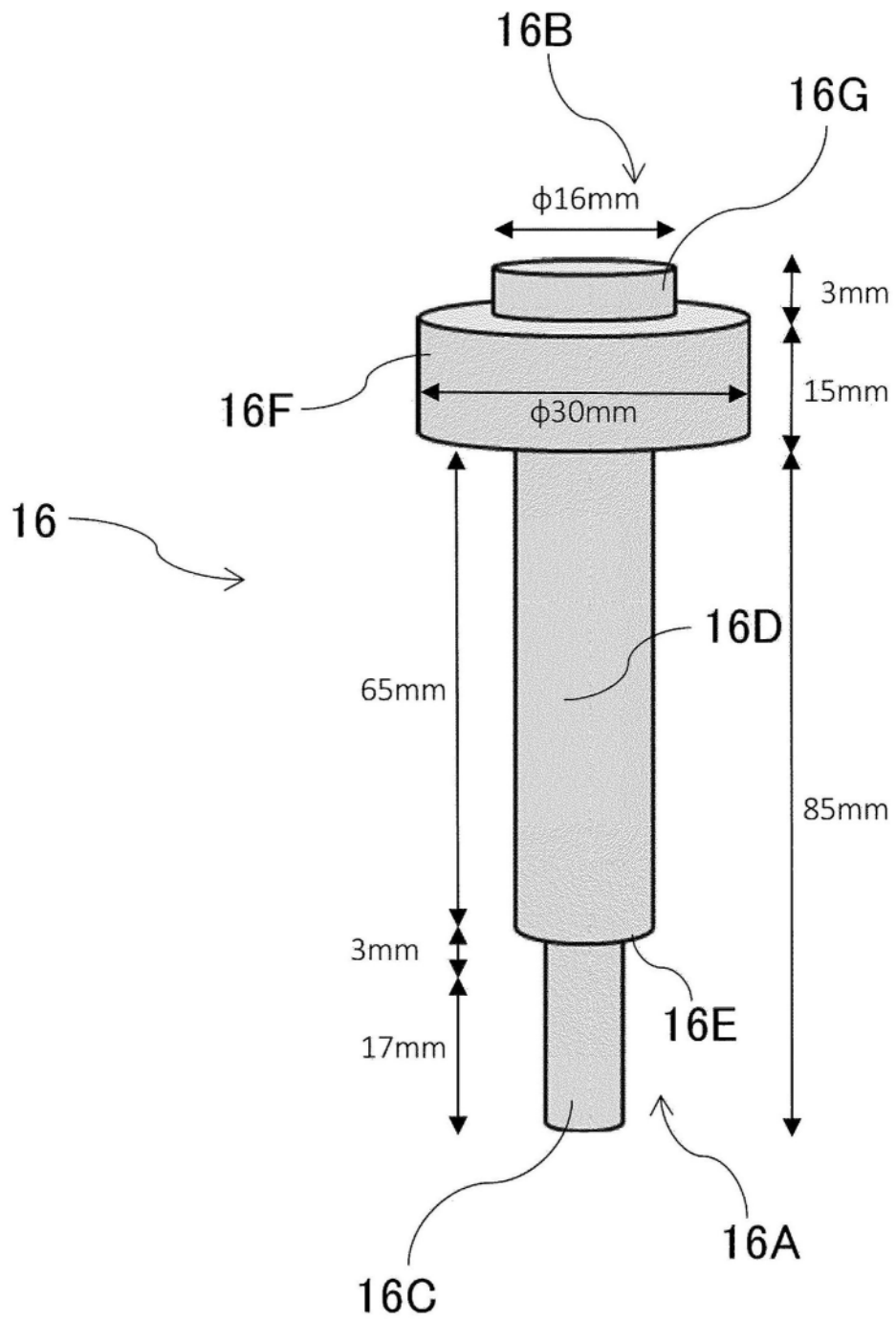


图3