



(10) 授权公告号 CN 115803404 B

(45) 授权公告日 2025.03.25

(21) 申请号 202180049643.3

(22) 申请日 2021.10.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115803404 A

(43) 申请公布日 2023.03.14

(30) 优先权数据
2020-180945 2020.10.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/039651 2021.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/092149 JA 2022.05.05

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 内田德之 石堂泰志 福山诚
西垣达哉 堀尾明史 安田妃那

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.
C09J 7/26 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101454394 A, 2009.06.10
WO 2019066020 A1, 2019.04.04
审查员 颜润琦

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

粘合带

(57) 摘要

本发明目的在于提供具有优异的柔软性和耐冲击性的同时、并且环境负担也低的粘合带。本发明为一种粘合带,其具有发泡体基材和至少一个粘合剂层,所述发泡体基材含有具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物,所述粘合带含有生物来源碳。

1. 一种粘合带,其具有发泡体基材和至少一个粘合剂层,其中,所述发泡体基材含有具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物,所述粘合带含有生物来源碳,所述嵌段共聚物具有至少一个以上的硬嵌段,所述硬嵌段具有来自乙烯基芳香族化合物单体的结构。
2. 根据权利要求1所述的粘合带,其中,所述嵌段共聚物含有1重量%以上且40重量%以下的所述硬嵌段。
3. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述嵌段共聚物中的所述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构的含量为1重量%以上且30重量%以下。
4. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述硬嵌段具有来自具备交联性官能团的单体的结构。
5. 根据权利要求4所述的粘合带,其中,所述硬嵌段含有所述来自具备交联性官能团的单体的结构0.1重量%以上且30重量%以下。
6. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述发泡体基材含有生物来源碳。
7. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述(甲基)丙烯酸系单体含有包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体。
8. 根据权利要求7所述的粘合带,其中,所述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体具有碳原子数为7至12的烷基。
9. 根据权利要求7所述的粘合带,其中,所述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体是均聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 -40°C 以下的(甲基)丙烯酸系单体。
10. 根据权利要求7所述的粘合带,其中,所述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体为丙烯酸正庚酯或丙烯酸正辛酯。
11. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述粘合带的生物来源碳的含量为50重量%以上。
12. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的生物来源碳的含量为50重量%以上。
13. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述嵌段共聚物的生物来源碳的含量为50重量%以上。
14. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的表观密度为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。
15. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的凝胶分率为90%以下。
16. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的气泡的平均气泡直径为 $80\mu\text{m}$ 以下。
17. 根据权利要求1或2所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的厚度为 $40\mu\text{m}$ 以上且 $2900\mu\text{m}$ 以下。
18. 一种粘合带,其具有发泡体基材和至少一个粘合剂层,其中,所述发泡体基材含有共聚物,所述发泡体基材的凝胶分率为10%以上且41%以下,所述共聚物具有来自乙烯基芳香族化合物单体的结构以及来自(甲基)丙烯酸系单体的结构,

所述共聚物中的所述来自(甲基)丙烯酸系单体的结构的含量为70重量%以上且98重量%以下,

所述(甲基)丙烯酸系单体含有包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体,

所述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体具有碳原子数为7至12的烷基,

所述粘合带含有生物来源碳。

19.根据权利要求18所述的粘合带,其中,所述共聚物具有来自具备交联性官能团的单体的结构。

20.根据权利要求19所述的粘合带,其中,所述共聚物含有所述来自具备交联性官能团的单体的结构0.1重量%以上且30重量%以下。

21.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述发泡体基材含有生物来源碳。

22.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的表观密度为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

23.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的气泡的平均气泡直径为 $80\mu\text{m}$ 以下。

24.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的厚度为 $40\mu\text{m}$ 以上且 $2900\mu\text{m}$ 以下。

25.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体是均聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 -40°C 以下的(甲基)丙烯酸系单体。

26.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体为丙烯酸正庚酯或丙烯酸正辛酯。

27.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述粘合带的生物来源碳的含量为50重量%以上。

28.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述发泡体基材的生物来源碳的含量为50重量%以上。

29.根据权利要求18或19所述的粘合带,其中,所述共聚物的生物来源碳的含量为50重量%以上。

粘合带

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合带。

背景技术

[0002] 粘合带被用于组装手机、掌上电脑(Personal Digital Assistants,PDA)等移动电子设备(例如,专利文献1,2)。另外,粘合带还被用作将车载面板等车载用电子设备部件固定于车辆本身的用途。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2009-242541号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2009-258274号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 针对用于移动电子设备部件、车载用电子设备部件等的固定的粘合带,要求高粘合力同时也要求即使受到冲击也不剥离的耐冲击性。另一方面,近年的移动电子设备、车载用电子设备等,伴随高功能化其形状有更复杂化的倾向,有将粘合带贴附于高低差、角、非平面部等来使用的情况。在这样的情况,对粘合带而要求能够跟随被粘物的形状的优异的柔软性。然而,以往的粘合带尚不能充分使耐冲击性和柔软性兼顾,要求更高层次的能够使耐冲击性和柔软性兼顾的粘合带。另外,因近年的环境意识高涨,作为粘合带的功能性自不必说,还要求环境负担更低的产品。

[0009] 本发明的目的在于,提供一种具有优异的柔软性和耐冲击性、并且环境负担也低的粘合带。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明是一种粘合带,其是具有发泡体基材和至少一个粘合剂层的粘合带,上述发泡体基材含有具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物,上述粘合带含有生物来源碳。

[0012] 以下对本发明进行详细说明。

[0013] 本发明的粘合带具有发泡体基材和至少一个粘合剂层。

[0014] 通过使用发泡体基材作为粘合带的基材,本发明的粘合带能发挥优异的柔软性和耐冲击性。上述发泡体基材可具有连续气泡结构也可具有独立气泡结构,优选具有独立气泡结构。上述发泡体基材可为单层结构也可多层结构。

[0015] 本发明的粘合带含有生物来源碳。

[0016] 通过将生物来源的材料用于粘合带,可以制成环境负担低的粘合带。上述生物来源碳可包含于上述发泡体基材,也可包含于上述粘合剂层,在本发明的粘合带具有上述发泡体基材以及上述粘合剂层以外的层的情况下也可包含于该层,从可以发挥优异的柔软性

和耐冲击性的角度出发,优选上述发泡体基材含有生物来源碳。

[0017] 上述发泡体基材含有具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物。

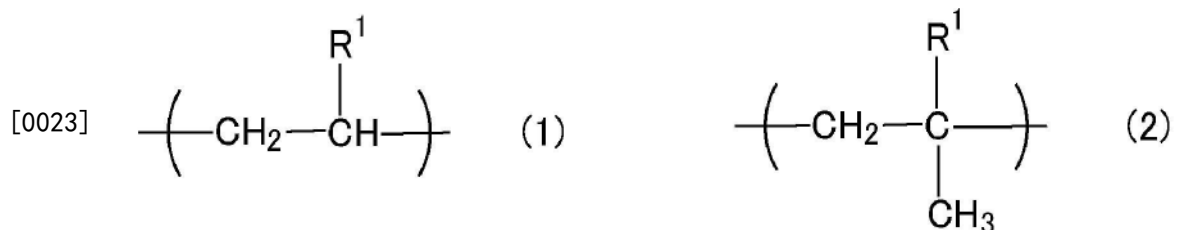
[0018] 通过使上述发泡体基材含有具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物,可以发挥优异的柔软性和耐冲击性。另外,通过具有来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段,从而可以赋予得到的粘合带耐热性,即使长时间暴露于高温环境下也可以抑制粘合带的变形、剥离。

[0019] 上述具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物,只要具备来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段就没有特别限定。其中,从可以更加提高柔软性和耐冲击性的角度出发,优选为具有来自具备刚直的结构单体的嵌段(以下,也称硬嵌段)和来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物。

[0020] 具有硬嵌段和来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物,两种嵌段难以相容,有时构成:在来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的海中,硬嵌段凝集形成的岛散布的不均匀的相分离结构。而且认为,上述岛成为疑似交联点,赋予共聚物橡胶弹性,可以赋予所得到的粘合带高的柔软性和耐冲击性。另外还认为,若硬嵌段中导入交联性官能团,则可以对得到的粘合带赋予更进一步的柔软性和耐冲击性。上述具有硬嵌段和来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物可以为二嵌段结构、三嵌段结构等任何结构,从更提高柔软性和耐冲击性的角度出发,优选具备在硬嵌段之间具有来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的三嵌段结构。另外,上述具有硬嵌段和来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的嵌段共聚物也可为接枝共聚物。作为上述接枝共聚物,可以是侧链具有硬嵌段、主链具有来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的接枝共聚物。作为上述接枝共聚物,例如,可列举苯乙烯大分子单体-(甲基)丙烯酸单体共聚物等。

[0021] 关于上述硬嵌段,只要具有来自具备刚直的结构单体的结构就没有特别限定,可以是单一的具备刚直的结构单体的聚合物,也可是包含多个单体的共聚物,该多个单体包含具备刚直的结构单体。作为上述具备刚直的结构单体,例如,可列举乙烯基芳香族化合物、具有环状结构的化合物、侧链取代基短的(例如侧链取代基中的主链的碳原子数为2以下)化合物等。另外,上述硬嵌段可以具有来自甲基丙烯酸甲酯的结构。其中,从可以更好地提高耐冲击性的角度出发,上述硬嵌段更优选具有来自乙烯基芳香族化合物单体的结构。作为上述乙烯基芳香族化合物单体,例如,可列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯等。其中,从更加提高耐冲击性的角度出发,优选苯乙烯。需要说明的是,本说明书中,来自乙烯基芳香族化合物单体的结构是指下述通式(1)、(2)所示的结构。

[0022] [化学式1]



[0024] 式(1)、(2)中, R^1 表示具有芳香环的取代基。作为取代基 R^1 ,可列举苯基、甲基苯基、氯苯基等。

[0025] 在上述嵌段共聚物具有上述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构的情况下,上述

嵌段共聚物中的上述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构的含量优选为1重量%以上且30重量%以下。

[0026] 通过使上述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构的含量在上述范围内,可以更加提高柔软性和耐冲击性。上述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构的含量的更优选的下限为1.5重量%,进一步优选的下限为2重量%,特别优选的下限为2.5重量%,更优选的上限为24重量%,进一步优选的上限为19重量%,特别优选的上限为16重量%,尤其优选的上限为8重量%。

[0027] 上述硬嵌段优选具有来自具备交联性官能团的单体的结构。

[0028] 若硬嵌段具有交联性官能团,则通过交联提高了嵌段共聚物的橡胶弹性,可以更加提高柔软性和耐冲击性。上述交联性官能团可进行了交联也可未进行交联,即使是保持未进行交联的结构,通过官能团之间的相互作用从而嵌段内的内聚力提高进而柔软性和耐冲击性提高,但更优选进行了交联。需要说明的是,本说明书中,来自具备交联性官能团的单体的结构是指下述通式(3)、(4)所示的结构。

[0029] [化学式2]



[0031] 在此, R^2 表示包含至少一个官能团的取代基。作为官能团,可列举例如羧基、羟基、环氧基、双键、三键、氨基、酰胺基、腈基等。需要说明的是,取代基 R^2 可以包含烷基、醚基、羰基、酯基、碳酸酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基等作为其构成要素。

[0032] 上述具有交联性官能团的单体没有特别限定,例如,可列举含有羧基的单体、含有羟基的单体、含有环氧基的单体、含有双键的单体、含有三键的单体、含有氨基的单体、含有酰胺基的单体、含有腈基的单体等。其中,从可以更加提高柔软性和耐冲击性的角度出发,优选为从含有羟基的单体、含有羧基的单体、含有环氧基的单体、含有酰胺基的单体、含有双键的单体以及含有三键的单体中选择至少一种。作为含有羟基的单体,可列举(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等。作为上述含有羧基的单体,可列举(甲基)丙烯酸等。作为含有环氧基的单体,可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。作为含有酰胺基的单体,可列举(甲基)丙烯酰胺等。作为含有双键的单体,可列举(甲基)丙烯酸烯丙酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。作为含有三键的单体,可列举(甲基)丙烯酸炔丙酯等。在这之中,从可以对粘合带赋予更优异的柔软性和耐冲击性的角度出发,优选为含有羧基的单体,更优选为(甲基)丙烯酸系单体,进一步优选为丙烯酸。

[0033] 在上述硬嵌段为上述具备刚直的结构单体与上述具备交联性官能团的单体的共聚物的情况下,优选上述硬嵌段含有上述来自具备交联性官能团的单体的结构0.1重量%以上且30重量%以下。

[0034] 通过使上述硬嵌段中的上述来自具备交联性官能团的单体的结构的含量在上述范围内,可以更加提高柔软性和耐冲击性。上述来自具备交联性官能团的单体的结构的含量的更优选的下限为0.5重量%,进一步优选的下限为1重量%,更优选的上限为25重量%,

进一步优选的上限为20重量%。

[0035] 成为上述来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的原料的(甲基)丙烯酸系单体只要具有显示橡胶弹性的柔软性就没有特别限定,例如,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯等。其中,从容易兼顾耐热性、柔软性的角度出发,优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,更优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯。需要说明的是,上述(甲基)丙烯酸系单体可以单独使用,也可多个组合使用。

[0036] 上述(甲基)丙烯酸系单体优选含有包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体。

[0037] 通过使用包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体,可以制成环境负担更低的粘合带。

[0038] 相对于生物来源的碳中包含一定比例的放射性同位素(C-14),石油来源的碳中几乎不含有C-14。因此,上述生物来源的碳的含有率可通过对对象中含有的C-14的浓度进行测定而算出。具体而言,可以按照较多的生物塑料业界中利用的标准ASTM D6866来测定。

[0039] 作为上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体,即可以由生物来源的原料制造的(甲基)丙烯酸系单体,例如,可列举(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸1-甲基庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸烯正硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等。其中,从可以更加提高耐热性、耐冲击性的角度出发,上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体优选为具有碳原子数7至12的烷基的(甲基)丙烯酸系单体。认为通过利用这样的单体,从而聚合物的缠结点(日文:絡み合い点)间的分子量变得比较大,粘合带受到冲击时聚合物容易伸长,能够缓和冲击。作为上述具有碳原子数7至12的烷基的(甲基)丙烯酸系单体,可列举丙烯酸正庚酯、丙烯酸1-甲基庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯等。其中,从可以制成耐热性、耐冲击性更优异的粘合带的角度出发,优选为丙烯酸正庚酯或丙烯酸正辛酯。上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体可单独使用,也可多个组合使用。

[0040] 上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体优选为:均聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 -40°C 以下的(甲基)丙烯酸系单体。

[0041] 通过使将上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体制成均聚物时的 T_g 在上述范围,可以更加提高耐冲击性。上述玻璃化转变温度可以如下求出:对于将上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体制成重均分子量为10万~100万的均聚物而得的物质,使用示差扫描热量计(例如,SEIKO INSTRUMENTS公司制的220C等),在大气中、升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下进行测定。需要说明的是,上述玻璃化转变温度能够根据(甲基)丙烯酸系单体的种类进行调节。作为满足上述 T_g 的包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体,可列举丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯等。

[0042] 上述来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段在不损失本发明的效果的范围内可以使用(甲基)丙烯酸系单体以外的单体。

[0043] 优选上述嵌段共聚物含有1重量%以上且40重量%以下的上述硬嵌段。通过使上

述硬嵌段的含量在上述范围内,能够形成柔软性、耐冲击性以及耐热性优异的发泡体基材。从进一步提高柔软性、耐冲击性以及耐热性的观点出发,上述硬嵌段的含量的更优选的下限为2重量%,进一步优选的下限为2.5重量%,特别优选的下限为3重量%,更优选的上限为35重量%,进一步优选的上限为30重量%,更进一步优选的上限为26重量%,再进一步优选的上限为20重量%,格外优选的上限为17重量%,特别优选的上限为8重量%。

[0044] 上述嵌段共聚物的聚合平均分子量优选为50000~800000。

[0045] 通过使嵌段共聚物的重均分子量在上述范围内,从而可以更加提高柔软性、耐冲击性以及耐热性。上述嵌段共聚物的聚合平均分子量的更优选的下限为75000,更优选的上限为600000。需要说明的是,上述重均分子量例如可以通过GPC法测定,可以使用Waters公司制“2690Separations Module”作为测定仪器,使用昭和电工公司制“GPC KF-806L”作为色谱柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量为1mL/min、色谱柱温度为40℃的条件下进行测定。

[0046] 作为得到上述嵌段共聚物的方法,可列举:使硬嵌段以及来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的原料单体在聚合引发剂的存在下分别进行自由基反应,得到硬嵌段以及来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段后,使两者反应的方法。另外,也可列举:通过上述方法得到硬嵌段后,继续投入来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段的原料单体,进行共聚的方法。作为使上述自由基反应进行的方法、即聚合方法,使用以往公知的方法,例如,可列举溶液聚合(沸点聚合或恒温聚合)、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等。

[0047] 上述发泡体基材可含有抗静电剂、脱模剂、抗氧化剂、耐候剂、晶体成核剂等添加剂、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、弹性体等树脂改性剂等。

[0048] 上述发泡体基材的表观密度优选为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0049] 通过使仅上述发泡体基材的表观密度在上述范围内,可以制成在维持强度的同时、柔软性和耐冲击性更优异的粘合带。从进一步提高粘合带的强度、柔软性和耐冲击性的观点出发,上述发泡体基材的更优选的下限为 $0.33\text{g}/\text{cm}^3$,更优选的上限为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选的下限为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选的上限为 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0050] 需要说明的是,上述表观密度可以依据JIS K 7222使用电子比重计(例如,MIRAGE公司制,“ED120T”)测定。

[0051] 上述发泡体基材优选凝胶分率为90%以下。

[0052] 通过使上述发泡体基材的凝胶分率在上述范围内,可以更加提高得到的粘合带的耐冲击性。从进一步提高粘合带的耐冲击性的观点出发,上述凝胶分率的更优选的上限为85%,进一步优选的上限为80%。上述凝胶分率的下限没有特别限定,例如是10%以上,尤其是20%以上,特别是35%以上。上述凝胶分率可以通过使上述硬嵌段和上述来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段中的至少一者交联来进行调节。需要说明的是,上述凝胶分率可以通过以下的方法测定。

[0053] 从得到的粘合带仅取出发泡体基材0.1g,浸渍于乙酸乙酯50ml中,用振摇机在温度23度、120rpm的条件下振摇24小时。振摇后,使用金属网(网眼#200目)将乙酸乙酯和吸收乙酸乙酯而溶胀的发泡体基材分离。使分离后的发泡体基材在110℃的条件下干燥1小时。测定包括干燥后的金属网的发泡体基材的重量,使用下式计算出发泡体基材的凝胶分率。

[0054] 凝胶分率(重量%) = $100 \times (W1 - W2) / W0$

[0055] (W0:初始发泡体基材重量,W1:包括干燥后的金属网的发泡体基材重量,W2:金属网的初始重量)

[0056] 关于上述发泡体基材,优选通过添加交联剂而在构成上述发泡体基材的树脂的主链间形成交联结构。通过在构成上述发泡体基材的树脂的主链间形成交联结构,从而可以分散间断施加的剥离应力,可以更加提高粘合带的耐热性、耐冲击性。上述交联剂没有特别限定,可根据构成上述发泡体基材的树脂所具有的官能团适当选择。具体而言,例如,可列举异氰酸酯系交联剂、氮丙啶系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物型交联剂等。其中,从能够将可更好提高柔软性和耐冲击性的具有醇性羟基、羧基的树脂交联的角度出发,优选为环氧系交联剂或异氰酸酯系交联剂。需要说明的是,上述异氰酸酯系交联剂将构成上述发泡体基材的树脂中的醇性羟基、羧基与交联剂的异氰酸酯基之间交联。另外,上述环氧系交联剂将构成上述发泡体基材的树脂中的羧基与交联剂的环氧基之间交联。

[0057] 相对于成为上述发泡体基材的主成分的树脂100重量份,上述交联剂的添加量优选为0.01重量份以上且10重量份以下,更优选为0.1重量份以上且7重量份以下。

[0058] 上述发泡体基材的气泡的平均气泡直径优选为80 μm 以下。

[0059] 通过使发泡体基材的平均气泡直径在上述范围内,可以更加提高得到的粘合带的强度与柔软性与耐冲击性的平衡。

[0060] 上述发泡体基材的平均气泡直径更优选为60 μm 以下,进一步优选为55 μm 以下。上述发泡体基材的平均气泡直径的下限没有特别限定,但从确保带柔软性的观点出发,优选为20 μm 以上,更优选为30 μm 以上。

[0061] 需要说明的是,上述平均气泡直径可由以下的方法测定。

[0062] 首先,将发泡体基材切割为50mm的正方形,浸入液氮1分钟后,使用剃刀以相对于发泡体基材的厚度方向而言而垂直的面切断。接下来,使用电子显微镜(例如,KEYENCE公司制,“VHX-900”等)在200倍的倍率下拍摄切断面的放大照片,针对厚度 \times 2mm的范围内存在的全部的泡孔而测定最长的泡孔直径(气泡的直径)。重复5次该操作,通过对得到的全部的泡孔直径进行平均来计算出平均气泡直径。

[0063] 上述发泡体基材的厚度没有特别限定,优选的下限为40 μm ,优选的上限为2900 μm 。通过使上述发泡体基材的厚度在上述范围内,可将本发明的粘合带适合地用于移动电子设备部件、车载用电子设备部件等的固定。从更适合地用于上述部件等的固定的观点出发,上述发泡体基材的厚度的更优选的下限为60 μm ,更优选的上限为1900 μm ,进一步优选的下限为80 μm ,进一步优选的上限为1400 μm ,特别优选的下限为100 μm ,特别优选的上限为1000 μm 。

[0064] 上述发泡体基材只要具有气泡结构即可,制造方法没有特别限定。作为制造方法,例如,可列举:上述发泡体基材通过发泡气体的作用来制造的方法;上述发泡体基材通过在原材料基体中配合中空球来制造的方法。其中,通过后者的方法制造的发泡体称为复合泡沫塑料,从耐冲击性和耐热性更优异的角度出发,优选上述发泡体基材为复合泡沫塑料。通过将发泡体基材设为复合泡沫塑料,得到具有发泡气泡的均匀的尺寸分布的独立气泡型的发泡体,因此发泡体基材整体的密度变得更稳定,可以更加提高耐冲击性。另外,复合泡沫塑料与其他的发泡体相比较,高温以及高压下的不可逆的破裂难以发生,因此显示出更高的耐热性。作为复合泡沫塑料,存在有:具有包含中空无机粒子的发泡结构的复合泡沫塑料;和具有包含中空有机粒子的发泡结构的复合泡沫塑料,从柔软性的观点出发,优选为具

有包含中空有机粒子的发泡结构的复合泡沫塑料。

[0065] 作为上述中空有机粒子,例如,可列举Expancel DU系列(日本Fillite公司制),ADVANCELL EM系列(积水化学工业公司制)等。其中,从易于将发泡后的泡孔直径设计于效果更高的领域的角度出发,优选为Expancel 461-20(最佳条件下的发泡后平均泡孔直径20 μm),Expancel 461-40(最佳条件下的发泡后平均泡孔直径40 μm),Expancel 043-80(最佳条件下的发泡后平均泡孔直径80 μm),ADVANCELL EML101(最佳条件下的发泡后平均泡孔直径50 μm)。

[0066] 上述发泡体基材包含上述复合泡沫塑料以外的发泡体的情况下的发泡剂没有特别限定,可以使用热分解型发泡剂等以往公知的发泡剂。

[0067] 上述粘合剂层没有特别限定,例如,可列举:丙烯酸系粘合剂层、橡胶系粘合剂层、氨基甲酸酯粘合剂层、硅酮系粘合剂层等。其中,从耐热性优异,可以粘合于广泛种类的被覆体的角度出发,优选为含有丙烯酸系共聚物的丙烯酸系粘合剂层。

[0068] 关于构成上述丙烯酸系粘合剂层的丙烯酸系共聚物,从为了提高初始的粘性使得低温时的贴附容易程度变得良好的观点出发,优选为将含有丙烯酸丁酯和/或丙烯酸2-己基乙酯的单体混合物共聚得到。其中,更优选为将包含丙烯酸丁酯和丙烯酸2-己基乙酯的单体混合物共聚得到。即,优选为具有来自丙烯酸丁酯的结构单元和/或来自丙烯酸2-乙基己酯的结构单元的共聚物,更优选为具有来自丙烯酸丁酯的结构单元以及来自丙烯酸2-乙基己酯的结构单元的共聚物。

[0069] 另外,关于上述丙烯酸系共聚物,从可以制成环境负担更低的粘合带的观点出发,优选通过将包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体混合物共聚而得到。作为上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体,特别优选为丙烯酸丁酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸1-甲基庚酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯。

[0070] 上述丙烯酸丁酯在全部单体混合物中所占的含量的优选的下限为40重量%,优选的上限为80重量%。即,上述丙烯酸系共聚物中的上述来自丙烯酸丁酯的结构单元的含量的优选的下限为40重量%,优选的上限为80重量%。通过使上述丙烯酸丁酯的含量在上述范围内,可以兼顾高的粘合力 and 粘性。

[0071] 上述丙烯酸2-乙基己酯在全部单体混合物中所占的含量的优选的下限为10重量%,优选的上限为100重量%,更优选的下限为30重量%,更优选的上限为80重量%,进一步优选的下限为50重量%,进一步优选的上限为60重量%。

[0072] 即,上述丙烯酸系共聚物中上述来自丙烯酸2-乙基己酯的结构单元的含量的优选的下限为10重量%,优选的上限为100重量%,更优选的下限为30重量%,更优选的上限为80重量%,进一步优选的下限为50重量%,进一步优选的上限为60重量%。通过使上述丙烯酸2-乙基己酯的含量在上述范围内,可以发挥高的粘合力。

[0073] 上述包含生物来源碳的丙烯酸正庚酯在全部单体混合物中所占的含量的优选的下限为25重量%,优选的上限为100重量%。即,上述丙烯酸系共聚物中,来自上述包含生物来源碳的丙烯酸正庚酯的结构单元的含量的优选的下限为25重量%,优选的上限为100重量%。

[0074] 上述来自丙烯酸正庚酯的结构单元的含量的更优选的下限为48重量%,进一步优选的下限为50重量%,进一步更优选的下限为60重量%,再进一步优选的下限为70重量%,

更进一步优选的下限为80重量%。上述来自丙烯酸正庚酯的结构单元的含量的上限没有特别限定,可以是100重量%,从优选使上述丙烯酸系共聚物还具有来自具备交联性官能团的单体的结构单元等的角度出发,优选的上限为99重量%,更优选的上限为97重量%。

[0075] 上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体在全部单体混合物中所占的含量的优选的下限为50重量%,优选的上限为100重量%,更优选的下限为80重量%,更优选的上限为98重量%的。即,在上述丙烯酸系共聚物中,来自上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体的结构单元的含量的优选的下限为50重量%,优选的上限为100重量%,更优选的下限为80重量%,更优选的上限为98重量%。

[0076] 通过使上述包含生物来源碳的(甲基)丙烯酸系单体的含量在上述范围内,可以兼顾高的粘合力 and 降低环境负担。

[0077] 上述单体混合物可以根据需要包含除丙烯酸丁酯以及丙烯酸2-乙基己酯以外的能够共聚的其他的聚合性单体。作为上述能够共聚的其他的聚合性单体,例如,可列举:烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯、官能性单体等。

[0078] 作为上述烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。作为上述官能性单体,例如可列举(甲基)丙烯酸羟烷基酯、甘油二甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸酐、巴豆酸、马来酸、富马酸等。

[0079] 为将上述单体混合物共聚而得到上述丙烯酸系共聚物,使上述单体混合物在聚合引发剂的存在下进行自由基反应即可。作为使上述单体混合物进行自由基反应的方法、即聚合方法,使用以往公知的方法,例如,可列举溶液聚合(沸点聚合或恒温聚合)、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等。

[0080] 上述丙烯酸系共聚物的重均分子量(M_w),优选的下限为40万,优选的上限为150万。通过使上述丙烯酸系共聚物的重均分子量在上述范围内,可以发挥高的粘合力。从进一步提高粘合力的观点出发,上述重均分子量的更优选的下限为50万,更优选的上限为140万。

[0081] 需要说明的是,重均分子量(M_w)是基于GPC(Gel Permeation Chromatography:凝胶渗透色谱)的标准聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0082] 上述丙烯酸系共聚物的、重均分子量(M_w)相对于数均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)的优选的上限为10.0。若 M_w/M_n 为10.0以下,则低分子成分的比例被抑制,上述粘合剂层在高温下软化,体积强度(日文:バルク強度)的下降、粘合强度降低的情形被抑制。从同样的观点出发, M_w/M_n 的更优选的上限为5.0,进一步优选的上限为3.0。

[0083] 上述粘合剂层也可含有增粘树脂。

[0084] 作为上述增粘树脂,例如,可列举松香酯系树脂、氢化松香系树脂、萜烯系树脂、萜烯酚系树脂、香豆酮茛系树脂、脂环族饱和烃系树脂、C5系石油树脂、C9系石油树脂、C5~C9共聚系石油树脂等。这些增粘树脂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0085] 上述增粘树脂的含量没有特别限定,相对于成为上述粘合剂层的主成分的树脂(例如,丙烯酸系共聚物)100重量份,优选的下限为10重量份,优选的上限为60重量份。若上述增粘树脂的含量为10重量份以上,则可以抑制上述粘合剂层的粘合力的降低。若上述增

粘树脂的含量为60重量份以下,则可以抑制上述粘合剂层变硬所致的粘合力或粘性的降低。

[0086] 关于上述粘合剂层,优选通过添加交联剂从而在构成上述粘合剂层的树脂(例如,上述丙烯酸系共聚物、上述增粘树脂等)的主链间形成交联结构。上述交联剂没有特别限定,例如,可列举异氰酸酯系交联剂、氮丙啶系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物型交联剂等。其中,优选为异氰酸酯系交联剂。通过向上述粘合剂层中添加异氰酸酯系交联剂,从而异氰酸酯系交联剂的异氰酸酯基与构成上述粘合剂层的树脂(例如,上述丙烯酸系共聚物、上述增粘树脂等)中的醇性羟基反应,上述粘合剂层进行交联。若在构成上述粘合剂层的树脂的主链间形成交联结构,则上述粘合剂层可以使间断地施加的剥离应力分散,粘合带的粘合力进一步提高。

[0087] 上述交联剂的添加量相对于成为上述粘合剂层的主成分的树脂(例如,上述丙烯酸系共聚物)100重量份,优选为0.01~10重量份,更优选为0.1~7重量份。

[0088] 关于上述粘合剂层,出于提高粘合力的目的,可以含有硅烷偶联剂。上述硅烷偶联剂没有特别限定,例如,可列举环氧硅烷类、丙烯酸系硅烷类、甲基丙烯酸系硅烷类、氨基硅烷类、异氰酸酯硅烷类等。

[0089] 关于上述粘合剂层,出于赋予遮光性的目的,可以含有着色材料。上述着色材料没有特别限定,例如,可列举炭黑、苯胺黑、氧化钛等。其中,从相对廉价且化学性能稳定的角度出发,优选为炭黑。

[0090] 关于上述粘合剂层,根据需要,可以含有无机微粒、导电微粒、抗氧化剂、发泡剂、有机填充剂、无机填充剂等以往公知的微粒以及添加剂。

[0091] 上述粘合剂层的厚度没有特别限定,优选的下限为0.01mm,优选的上限为0.1mm。通过使上述粘合剂层的厚度在上述范围内,本发明的粘合带可以适合地用于移动电子设备部件、车载用电子设备部件等的固定。从适合于上述部件等的固定的观点出发,上述粘合剂层的厚度的更优选的下限为0.015mm,更优选的上限为0.09mm。

[0092] 本发明的粘合带,可在上述发泡体基材的至少一个面上具有树脂层。

[0093] 通过具有上述树脂层,从而所得到的粘合带的强度提高,因此可以进一步提高耐冲击性,特别是可以提高受到反复冲击时的耐久性(翻滚性)。上述树脂层可以形成于上述发泡体基材的单面也可以形成于两面,优选形成于发泡体基材的单面。

[0094] 构成上述树脂层的树脂优选具有耐热性。作为具有耐热性的、构成上述树脂层的树脂,例如,可列举聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、硅树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺、聚碳酸酯等。其中,从得到柔软性优异的粘合带的角度出发,优选为丙烯酸系树脂、聚酯系树脂,更优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0095] 上述树脂层可以着色。通过对上述树脂层进行着色,可以赋予粘合带遮光性。

[0096] 将上述树脂层着色的方法没有特别限定,例如,可列举:将炭黑、氧化钛等粒子或微细的气泡揉入构成上述树脂层的树脂中的方法;在上述树脂层的表面涂布墨液的方法等。

[0097] 上述树脂层根据需要可以含有无机微粒、导电微粒、增塑剂、增粘剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、发泡剂、有机填充剂、无机填充剂等以往公知的微粒以及添加剂。

[0098] 上述树脂层的厚度没有特别限定,优选的下限为5 μ m,优选的上限为100 μ m。通过使

上述树脂层的厚度在上述范围内,可以兼顾粘合带的操作性和耐冲击性。从进一步兼顾操作性和耐冲击性的观点出发,上述树脂层的厚度的更优选的下限为10 μm ,更优选的上限为70 μm 。

[0099] 本发明的粘合带根据需要可以具有上述发泡体基材、上述粘合剂层以外的其他的层。

[0100] 本发明的粘合带优选粘合剂层的厚度与发泡体基材的厚度的比(粘合剂层厚度/发泡体基材厚度)为0.1以上且2以下。通过使粘合剂层与发泡体基材的厚度的比在上述范围内,从而所得到的粘合带整体的强度提高,所以可以进一步提高耐冲击性。上述粘合剂层的厚度与发泡体基材的厚度的比更优选为0.15以上,更优选为1.2以下。需要说明的是,上述粘合剂层的厚度是指两面的粘合剂层的厚度的合计。

[0101] 本发明的粘合带的厚度没有特别限定,优选的下限为0.04mm,更优选的下限为0.05mm,优选的上限为2mm,更优选的上限为1.5mm。通过使本发明的粘合带的厚度在上述范围内,可以制成操作性优异的粘合带。

[0102] 本发明的粘合带优选生物来源碳的含量为10重量%以上。生物来源的碳的含有率为10重量%以上是“生物基制品”的基准。

[0103] 通过使本发明的粘合带中的生物来源碳的含量为10重量%以上,从节约石油资源的观点、减小二氧化碳的排放量的观点出发,可以制成环境负担更低的粘合带。上述生物来源的碳的含量的更优选的下限为20重量%以上,进一步优选的下限为40重量%,更进一步优选的下限为50重量%,再进一步优选的下限为60重量%。上述生物来源的碳的含有率的上限没有特别限定,可以为100重量%。

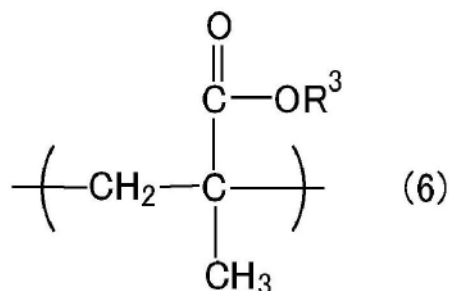
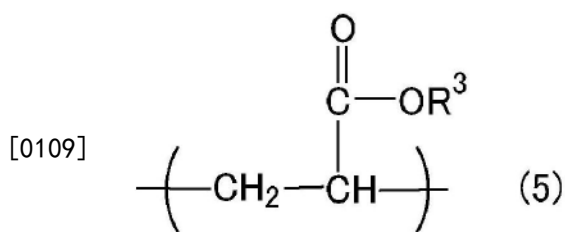
[0104] 其中,上述发泡体基材的生物来源碳的含量更优选为50重量%以上,上述嵌段共聚物的生物来源碳的含量优选为40重量%以上,更优选为50重量%以上。

[0105] 作为本发明的粘合带的制造方法没有特别限定,例如,可列举以下这样的方法。首先,将粘合剂溶液涂敷于脱模膜上,干燥而形成粘合剂层,用同样的方法形成第二个粘合剂层。接下来,通过上述方法制造未发泡体基材,将上述树脂层层叠于上述未发泡体基材而形成层叠体。在此之后,将得到的粘合剂层贴合于所得到的层叠体的两面,通过加热使未发泡体基材发泡而制造粘合带。

[0106] 本发明的粘合带的形状没有特别限定,可列举长方形、框架状、圆形、椭圆形、环形等。

[0107] 本发明的粘合带通过使用上述嵌段共聚物作为发泡体基材,从而可以发挥优异的柔软性以及耐冲击性。另一方面,本发明人们进行研讨,结果发现:在发泡体基材含有包含上述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构以及上述来自(甲基)丙烯酸系单体的结构的共聚物的情况下,即使为无规共聚物也可以发挥优异的柔软性、耐冲击性以及耐热性。这认为可能因为是:在纳米级或分子级的极小等级中,与上述相分离结构同样的相互作用在起作用。需要说明的是,本说明书中的来自(甲基)丙烯酸系单体的结构是指下述通式(5)、(6)所示的结构。

[0108] [化学式3]



[0110] 在此, R^3 表示侧链。作为侧链 R^3 ,可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、月桂基、异硬脂基等。

[0111] 粘合带具有这样的发泡体基材和至少一个粘合剂层,上述发泡体基材含有共聚物,上述共聚物具有来自乙烯基芳香族化合物单体的结构以及来自(甲基)丙烯酸系单体的结构,上述粘合带含有生物来源碳,该粘合带(以下,也称含有共聚物的粘合带)也是本发明之一。

[0112] 作为上述共聚物,没有特别限制,可以是无规共聚物,也可以是接枝聚合物。

[0113] 关于上述乙烯基芳香族化合物单体以及上述(甲基)丙烯酸系单体,可以使用与上述嵌段共聚物相同的单体。

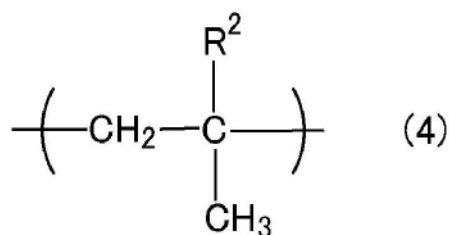
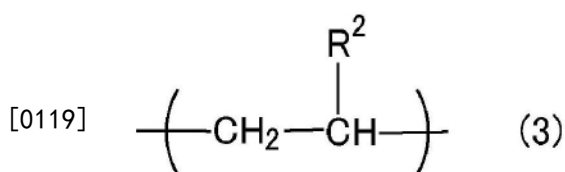
[0114] 上述共聚物优选含有1重量%以上的上述来自乙烯基芳香族化合物单体的结构,更优选含有2重量%以上,进一步优选含有5重量%以上,优选含有30重量%以下,更优选含有19重量%以下,进一步优选含有15重量%以下,更进一步优选含有10重量%以下。

[0115] 上述共聚物优选含有70重量%以上的上述来自(甲基)丙烯酸系单体的结构,更优选含有81重量%以上,优选含有99重量%以下,更优选含有98重量%以下。

[0116] 上述共聚物优选具有来自具备交联性官能团的单体的结构。

[0117] 若上述共聚物具有交联性官能团,则通过交联、官能团间的相互作用等共聚物的橡胶弹性提高,所以可以进一步提高柔软性和耐冲击性。上述交联性官能团可以进行了交联也可以未进行交联,即使是保持未进行交联的结构,也通过官能团间的相互作用而内聚力提高、柔软性和耐冲击性提高,但更优选进行了交联。需要说明的是,本说明书中,来自具备交联性官能团的单体的结构是指下述通式(3)、(4)所示的结构。

[0118] [化学式4]



[0120] 在此, R^2 表示包含至少一个官能团的取代基。作为官能团,例如,可列举羧基、羟基、环氧基、双键、三键、氨基、酰胺基、腈基等。需要说明的是,取代基 R^2 可以包含烷基、醚基、羰基、酯基、碳酸酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基等作为其构成要素。

[0121] 对上述具有交联性官能团的单体没有特别限定,例如,可列举含有羧基的单体、含有羟基的单体、含有环氧基的单体、含有双键的单体、含有三键的单体、含有氨基的单体、含有酰胺基的单体、含有腈基的单体等。其中,从进一步提高柔软性和耐冲击性的角度出发,

优选为选自含有羟基的单体、含有羧基的单体、含有环氧基的单体、含有酰胺基的单体、含有双键的单体以及含有三键的单体所组成的组中的至少一种。作为含有羟基的单体,可列举(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等。作为上述含有羧基的单体,可列举(甲基)丙烯酸等。作为含有环氧基的单体,可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。作为含有酰胺基的单体,可列举(甲基)丙烯酰胺等。作为含有双键的单体,可列举(甲基)丙烯酸烯丙酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。作为含有三键的单体,可列举(甲基)丙烯酸炔丙酯等。在这些之中,从可以进一步赋予粘合带优异的柔软性和耐冲击性的角度出发,优选为含有羧基的单体,更优选为(甲基)丙烯酸系单体,进一步优选为丙烯酸。

[0122] 上述共聚物优选含有0.1重量%以上且30重量%以下的上述来自具备交联性官能团的单体的结构。

[0123] 通过使上述共聚物中的上述来自具备交联性官能团的单体的结构的含量为上述范围内,可以进一步提高柔软性和耐冲击性。上述来自具备交联性官能团的单体的结构的含量的更优选的下限为0.5重量%,进一步优选的下限为1重量%,更优选的上限为20重量%,进一步优选的上限为10重量%。

[0124] 作为上述共聚物的制造方法,例如,使将乙烯基芳香族化合物单体、(甲基)丙烯酸系单体、以及根据需要的具有交联性官能团的单体和其他的单体混合后的溶液,在聚合引发剂的存在下进行自由基反应即可。作为使自由基反应的方法,使用以往公知的方法,例如,可列举溶液聚合(沸点聚合或恒温聚合)、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等。

[0125] 关于本发明的含有共聚物的粘合带,优选生物来源碳的含量为10重量%。生物来源的碳的含量为10重量%以上是“生物基制品”的基准。

[0126] 通过使本发明的含有共聚物的粘合带中的生物来源碳的含量为10重量%以上,从节约石油资源的观点、减小二氧化碳的排放量的观点出发,可以制成环境负担更低粘合带。上述生物来源的碳的含量的更优选的下限为20重量%以上,进一步优选的下限为40重量%,更进一步优选的下限为50重量%,再进一步优选的下限为60重量%。上述生物来源的碳的含有率的上限没有特别限定,可以为100重量%。

[0127] 其中,上述发泡体基材的生物来源碳的含量更优选为50重量%以上,上述共聚物的生物来源碳的含量进一步优选为50重量%以上。

[0128] 就本发明的含有共聚物的粘合带而言,关于上述共聚物以外的上述发泡体基材的材料以及其含量、表观密度、凝胶分率、平均气泡直径,厚度、制造方法,可以使用与使用上述嵌段共聚物的粘合带的发泡体基材相同者。

[0129] 就本发明的含有共聚物的粘合带而言,关于上述粘合剂层,可以使用与使用上述嵌段共聚物的粘合带的粘合剂层相同的粘合剂层。

[0130] 就本发明的含有共聚物的粘合带而言,关于除上述发泡体基材以及粘合剂层以外的部分,可以使用与使用上述嵌段共聚物的粘合带相同者。

[0131] 发明效果

[0132] 根据本发明,可以提供具有优异的柔软性和耐冲击性,并且环境负担也低的粘合带。

附图说明

[0133] 图1(a)是表示粘合带的保持力试验的状态的正面图。

[0134] 图1(b)是表示粘合带的保持力试验的状态的侧面图。

具体实施方式

[0135] 以下列举实施例对本发明的实施方式进行进一步详细地说明,本发明不仅限于这些实施例。

[0136] (实施例1)

[0137] (1) 未发泡体基材的制造

[0138] 将1,6-己二硫醇0.902g、二硫化碳1.83g和二甲基甲酰胺11mL投入2口烧瓶中,在25℃下搅拌。向其中耗时15分钟滴下三乙胺2.49g,在25℃下搅拌3小时。接下来,耗时15分钟滴下 α -溴苯乙酸甲酯2.75g,在25℃下搅拌4小时。在此之后,向反应液中加入萃取溶剂(正己烷:乙酸乙酯=50:50)100mL和水50mL后分液萃取。将第一次和第二次的通过萃取分液得到的有机层混合,依次用1M盐酸50mL、水50mL、饱和食盐水50mL洗涤。向洗涤后的有机层中加入硫酸钠进行干燥后,过滤掉硫酸钠,使用蒸发器浓缩滤液,除去有机溶剂。通过硅胶柱层析法纯化所得到的浓缩物而得到RAFT剂。

[0139] 将苯乙烯(St)87重量份、丙烯酸(AAc)12重量份、丙烯酸羟基乙酯(HEA)1重量份、RAFT剂1.9重量份和2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(ABN-E)0.2重量份投入2口烧瓶中,一边用氮气对烧瓶内进行置换一边升温到85℃。在此之后,在85℃下搅拌6小时进行聚合反应(第一阶段反应)。

[0140] 反应完成后,将正己烷4000重量份投入烧瓶内,搅拌使反应物沉淀后,过滤未反应的单体(St、AA、HEA)以及RAFT剂,将反应物在70℃下减压干燥得到共聚物(硬嵌段)。

[0141] 将含有丙烯酸丁酯(BA,非生物来源)50重量份、丙烯酸正庚酯(nHPA,生物来源)50重量份、ABN-E 0.058重量份、以及乙酸乙酯50重量份的混合物、和上述得到的共聚物(硬嵌段)投入2口烧瓶中,一边用氮气对烧瓶内进行置换一边升温到85℃。在此之后,在85℃下搅拌6小时进行聚合反应(第二阶段反应),得到包含由硬嵌段和来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段(软嵌段)形成的嵌段共聚物的反应液。需要说明的是,混合物(来自(甲基)丙烯酸系单体的嵌段和硬嵌段)的配合量设为:使所得到的嵌段共聚物中的硬嵌段的含量为17重量%的量。

[0142] 提取反应液的一部分,在其中投入正己烷4000重量份,搅拌使反应物沉淀后,过滤未反应的单体(BA、nHPA)以及溶剂,将反应物在70℃下减压干燥而从反应液中取出嵌段共聚物。关于得到的嵌段共聚物,通过GPC法测定的重均分子量为25万。上述重均分子量如下测定:使用Waters公司制“2690Separations Module”作为测定机器,使用昭和电工公司制“GPC KF-806L”作为色谱柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量1mL/min、色谱柱温度40℃的条件下测定。

[0143] 以使固体成分含量成为35%的方式使所得到的嵌段共聚物溶解到乙酸乙酯中,相对于嵌段共聚物100重量份,加入作为发泡剂的Expancel 461-40(日本Fillite公司制,表中记载为DU40)0.30重量份、作为交联剂的TETRAD C(三菱瓦斯化学公司制)0.2重量份进一步充分地搅拌,得到基材溶液。将得到的基材溶液涂敷于单面实施了脱模处理的50 μ m的聚

对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜的脱模处理面上,在90℃下干燥7分钟而得到未发泡体基材。未发泡体基材的厚度调整至:将未发泡体基材在130℃下加热1分钟时成为100 μm 。

[0144] (2) 粘合剂溶液的制备

[0145] 将乙酸乙酯52重量份加入到具备温度计、搅拌机、冷却管的反应器中,进行氮置换后,加热反应器而开始回流。乙酸乙酯沸腾起30分钟后加入作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.08重量份。向其中,将包含丙烯酸丁酯70重量份、丙烯酸2-乙基己酯27重量份、丙烯酸3重量份、丙烯酸2-羟基乙酯0.2重量份的单体混合物耗时1小时30分钟匀速且缓慢地滴下而使之反应。滴下完成30分钟后添加偶氮二异丁腈0.1重量份,进一步聚合反应5小时,向反应器内加入乙酸乙酯而边稀释边冷却,由此得到固体成分含量40重量%的丙烯酸系无规共聚物的溶液。

[0146] 关于得到的丙烯酸系无规共聚物,通过GPC法测定的重均分子量为71万。重均分子量(Mw)相对于数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)为5.5。上述重均分子量以及数均分子量如下测定:使用Waters公司制“2690 Separations Module”作为测定机器,使用昭和电工公司制“GPC KF-806L”作为色谱柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量1mL/min、色谱柱温度40℃的条件下测定。

[0147] 相对于所得到的丙烯酸系无规共聚物的固体成分含量为100重量份,添加软化点150℃的聚合松香酯15重量份、软化点145℃的萜烯酚10重量份、软化点70℃的松香酯10重量份。进一步地,添加乙酸乙酯(不二化学药品公司制)30重量份、异氰酸酯系交联剂(东曹公司制Coronate L45)3.0重量份,进行搅拌,得到粘合剂溶液。

[0148] (3) 粘合带的制造

[0149] 在单面实施了脱模处理的50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面上,以干燥覆膜的厚度成为50 μm 的方式用刮刀对所得到的粘合剂溶液进行涂敷,在110℃下加热5分钟而使涂敷溶液干燥,得到粘合剂层。接下来,使用相同的步骤制造再一个粘合剂层而得到两个粘合剂层。在此之后,从上述得到的未发泡体基材将脱模膜剥离,将得到的两个粘合剂层分别贴合于未发泡体基材的两面,在40℃的环境下静置48小时。48小时后从40℃环境中取出,通过在130℃下加热1分钟使基材发泡,得到粘合带。

[0150] (4) 带密度的测定

[0151] 使用电子比重计(MIRAGE公司制,ED120T),测定所得到的粘合带的密度。

[0152] (5) 发泡体基材的表观密度的测定

[0153] 依据JIS K 7222使用电子比重计(MIRAGE公司制,ED120T)测定所得到的发泡体基材的密度。

[0154] (6) 发泡体基材的凝胶分率的测定

[0155] 从得到的粘合带仅取出发泡体基材0.1g,浸渍于乙酸乙酯50ml中,用振摇机在温度23度、120rpm的条件下振摇24小时。振摇后,使用金属网(网眼#200目),将乙酸乙酯和吸收乙酸乙酯而溶胀的发泡体基材分离。分离后的发泡体基材在110℃的条件下干燥1小时。测定包括干燥后的金属网的发泡体基材的重量,由下式计算出发泡体基材的凝胶分率。

[0156] 凝胶分率(重量%) = $100 \times (W1 - W2) / W0$

[0157] (W0:初始发泡体基材重量,W1:包括干燥后的金属网的发泡体基材重量,W2:金属网的初始重量)

[0158] (7) 粘合带以及基材的生物来源碳含量的测定

[0159] 关于得到的粘合带以及发泡体基材,依据ASTM D6866测定碳的放射性同位素(^{14}C)的浓度,由此测定粘合带以及基材的生物来源碳含量。

[0160] (实施例2~15、比较例1~3)

[0161] 除了将发泡体基材的组成、表观密度、厚度以及发泡剂的配合量设为如表1所示以外,与实施例1相同地得到粘合带。关于比较例1以及3,因不包含发泡剂,故在 130°C 下加热1分钟后仍是未发泡体的状态。关于得到的粘合带以及发泡体基材(比较例1以及3为未发泡体基材),进行与实施例1相同的各种测定。比较例2中,作为构成发泡体基材的嵌段共聚物,使用SIS(苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物,日本ZEON公司制,Quintac3421)。需要说明的是,表中的原料如下所示。

[0162] n0A:丙烯酸正辛酯(生物来源)

[0163] 1-MHA:丙烯酸1-甲基庚酯(生物来源)

[0164] LA:丙烯酸月桂酯(生物来源)

[0165] LMA:甲基丙烯酸月桂酯(生物来源)

[0166] IBOA:丙烯酸异冰片酯(生物来源)

[0167] 异戊二烯:非(甲基)丙烯酸系单体(非生物来源)

[0168] (实施例16,17)

[0169] (1) 未发泡体基材的制造

[0170] 除了将组成如表1所示设定以外,与实施例1相同地得到未发泡体基材。

[0171] (2) 粘合剂溶液的制备

[0172] 在反应容器内,加入作为聚合溶剂的乙酸乙酯,使用氮气进行鼓泡后,边使氮气流入边加热反应容器而开始回流。接着,将作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.1重量份用乙酸乙酯稀释10倍而得的聚合引发剂溶液投入反应容器内,将丙烯酸正庚酯(生物来源)96.9重量份、丙烯酸2.9重量份以及丙烯酸2-羟基乙酯0.1重量份耗时2小时滴下添加。滴下完成后,将作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.1重量份用乙酸乙酯稀释10倍而得的聚合引发剂溶液再次投入反应容器内,进行4小时的聚合反应,得到含有丙烯酸系无规共聚物的溶液。

[0173] 关于得到的丙烯酸系无规共聚物,通过GPC法测定的重均分子量为100万。重均分子量(M_w)相对于数均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)为5.5。上述重均分子量以及数均分子量如下测定:使用Waters公司制“2690Separations Module”作为测定机器,使用昭和电工公司制“GPC KF-806L”作为色谱柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量 $1\text{mL}/\text{min}$ 、色谱柱温度 40°C 的条件下测定。

[0174] 相对于所得到的丙烯酸系无规共聚物的固体成分含量100重量份,添加软化点 150°C 的聚合松香酯15重量份、软化点 145°C 的萜烯酚10重量份、软化点 100°C 的松香酯10重量份。进一步地,添加乙酸乙酯(不二化学药品公司制)30重量份、异氰酸酯系交联剂(东曹公司制Coronate L45)0.2重量份,进行搅拌,得到粘合剂溶液。

[0175] (3) 粘合带的制造

[0176] 除使用所得到的未发泡体基材和粘合剂溶液以外,与实施例1相同地得到粘合带。关于得到的粘合带,进行与实施例1相同的各种测定。

[0177] (实施例18)

[0178] (1) 未发泡体基材的制造

[0179] 将乙酸乙酯52重量份加入到具备温度计、搅拌机、冷却管的反应器中,进行氮置换后,加热反应器而开始回流。乙酸乙酯沸腾起30分钟后加入作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.08重量份。向其中,将包含丙烯酸正庚酯90重量份、苯乙烯(St,非生物来源)9重量份、丙烯酸(AAc,非生物来源)1重量份的单体混合物耗时1小时30分钟匀速且缓慢地低下而使之反应。滴下完成30分钟后添加偶氮二异丁腈0.1重量份,进一步聚合反应5小时,向反应器内加入乙酸乙酯而边稀释边冷却,得到固体成分含量40重量%的无规共聚物的溶液。

[0180] 关于得到的无规共聚物,通过GPC法测定的重均分子量为35万。上述重均分子量如下测定:使用Waters公司制“2690Separations Module”作为测定机器,使用昭和电工公司制“GPC KF-806L”作为色谱柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量1mL/min、色谱柱温度40℃的条件下测定。

[0181] 以使固体成分含量成为35%的方式使所得到的无规共聚物溶解到乙酸乙酯中,相对于无规共聚物100重量份,加入作为发泡剂的Expance1 461-400.30重量份,作为交联剂的TETRAD C 0.2重量份进一步充分地搅拌,得到基材溶液。将得到的基材溶液涂敷于单面实施了脱模处理的50 μ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面上,在90℃下干燥7分钟而得到包含接枝共聚物未发泡体基材。未发泡体基材的厚度调整至:将未发泡体基材在130℃下加热1分钟时成为100 μ m。

[0182] (2) 粘合带的制造

[0183] 除了使用所得到的包含无规共聚物的未发泡体基材以外,与实施例1相同地得到粘合带。关于得到的粘合带,进行与实施例1相同的各种测定。

[0184] (实施例19~21,比较例4)

[0185] 发泡体基材的组成如表2所示地设定以外,与实施例18相同地得到粘合带。对于得到的粘合带,进行与实施例1相同的各种测定。

[0186] <评价>

[0187] 关于实施例、比较例中得到的粘合带进行以下的评价。结果如表1、2所示。

[0188] (耐冲击性的评价)

[0189] 将得到的粘合带冲裁为尺寸45mm \times 60mm、宽1mm的口字型。将冲裁后的粘合带的一面,贴附于中央具有40mm \times 40mm的孔的80mm \times 115mm、厚度2mm的口字型的不锈钢板的中央。接下来,在粘合带的另一侧的面贴附50mm \times 70mm、厚度4mm的强化玻璃板,用5kg的砝码压接10秒,在23℃下静置24小时得到试验用的层叠体。将得到的层叠体以强化玻璃板成为下面的方式固定于不锈钢制的框状体(内径60mm \times 90mm)。在此之后,使150g的铁球向强化玻璃板的中央落下。提高使铁球落下的高度,测定强化玻璃板从不锈钢板剥离时的铁球的高度。将强化玻璃板从不锈钢板剥离时的铁球的高度为50cm以上的情况用“◎”、将40cm以上且小于50cm的情况用“○”、将小于40cm的情况用“×”来评价耐冲击性。

[0190] (保持力的评价)

[0191] 图1中,示出说明粘合带的保持力试验的示意图。首先,将粘合带的尺寸为25mm \times 25mm的试验片1的一个面(表面)贴合于SUS板2,从试验片1的另一面(背面)侧用2kg的橡胶辊以300mm/分钟的速度使其往返一次。接着,使铝板3贴合于试验片1的背面,从铝板3侧用0.5kg的重物加压10秒而压接后,在23℃、相对湿度50%的环境下放置24小时,制作保持力

[0195]

[表2]

| | | 18 | 19 | 20 | 21 | 比较例 | |
|-----------|---------------|-------------------|------|------|------|------|------|
| 发泡体 基材 | 共聚物的种类 | - | 无规 | 无规 | 无规 | 无规 | |
| | 共重合物 (重量比) | BA | - | - | - | - | 100 |
| | | nHPA | - | - | 90 | 65 | - |
| | | nOA | - | 90 | - | - | - |
| | | St | - | 9 | 9 | 5 | - |
| | | AAc | - | 1 | 0.1 | 30 | 3 |
| | 重均分子量 | 万 | 35 | 34 | 35 | 32 | 30 |
| | 发泡剂 | 种类 | - | DU40 | DU40 | DU40 | DU40 |
| | | 份量 | 重量份 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | 交联剂 | 份量 | 重量份 | 0.2 | 1 | 0.01 | 0.2 |
| 凝胶分率 | | % | 41 | 41 | 38 | 40 | |
| 粘剂层 | 表观密度 | g/cm ³ | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | |
| | 厚度 | μm | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 评价 | 厚度(每单面) | μm | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| | 粘合带的生物来源碳的含量 | % | 42 | 43 | 43 | 36 | |
| 评价 | 基材的生物来源碳的含量 | % | 61 | 64 | 64 | 49 | |
| | 耐冲击性 | 高度 | cm | 45 | 45 | 40 | 25 |
| | | 判断 | - | ○ | ○ | ○ | × |
| | 保持力 | 0.5kg、1h | - | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 1kg、1h | | - | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 压缩强度 | 测定值 | kPa | 48 | 46 | 45 | 79 | |
| | 判断 | - | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | |

[0196]

产业上的可利用性

[0197]

根据本发明,可以提供具有优异的柔软性和耐冲击性、并且环境负担也低的粘合带。

[0198]

附图标记说明

[0199]

1 粘合带的尺寸25mm×25mm的试验片

[0200]

2 SUS板

[0201]

3 铝板

[0202]

4 重物(0.5kg或1.0kg)

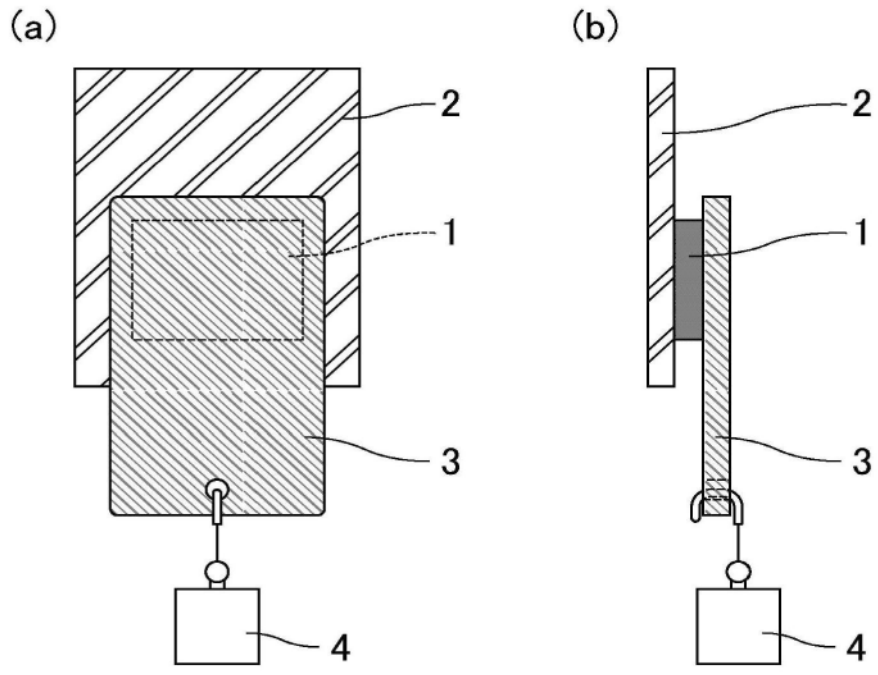


图1