



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649262 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201280032161. 8
 (22) 申请日 2012. 06. 01
 (30) 优先权数据
 2011-124508 2011. 06. 02 JP
 2011-215491 2011. 09. 29 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2013. 12. 27
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2012/064303 2012. 06. 01
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02012/165625 JA 2012. 12. 06
 (73) 专利权人 DIC 株式会社
 地址 日本国东京都
 专利权人 公立大学法人大阪市立大学
 (72) 发明人 松本章一 佐藤绘理子 森野彰规
 田中浩二郎
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
 公司 11021
 代理人 蒋亭

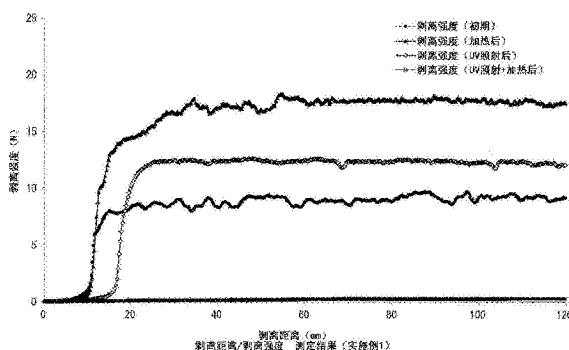
(51) Int. Cl.
 C09J 133/04(2006. 01)
 C09J 7/00(2006. 01)
 C09J 11/02(2006. 01)
 (56) 对比文件
 JP 2004043732 A, 2004. 02. 12,
 JP 2003313527 A, 2003. 11. 06,
 JP 2005023205 A, 2005. 01. 27,
 CN 1278544 A, 2001. 01. 03,
 审查员 潘科明

权利要求书1页 说明书23页 附图14页

(54) 发明名称
 易分解性粘合剂组合物及易分解性粘合带

(57) 摘要

本发明涉及一种易分解性粘合剂组合物,其含有丙烯酸系聚合物的同时,还含有酸催化剂或酸发生剂,所述丙烯酸系聚合物包含含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸 2-乙基己酯及含有极性基团的单体作为单体成分。通过该易分解性粘合剂组合物,可以实现适当的粘接性和分解性,分解时可以从被粘物/基材界面、或粘合剂层/被粘物界面良好地剥离。



1. 一种易分解性粘合剂组合物,其特征在于,
是含有丙烯酸系聚合物的同时,还含有酸催化剂或酸发生剂的粘合剂组合物,其中,
所述丙烯酸系聚合物包含含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸2-乙基己酯及含有极性基团的单体作为单体成分。
2. 根据权利要求1所述的易分解性粘合剂组合物,其中,
所述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体为选自(甲基)丙烯酸叔丁酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯及(甲基)丙烯酸苄基酯中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的易分解性粘合剂组合物,其中,
所述含有极性基团的单体为含有羟基的乙烯基单体。
4. 根据权利要求1或2所述的易分解性粘合剂组合物,其中,
所述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体的含量为形成所述丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的1~75质量%。
5. 根据权利要求1或2所述的易分解性粘合剂组合物,其中,
所述含有极性基团的单体的含量为形成所述丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的1~30质量%。
6. 根据权利要求1或2所述的易分解性粘合剂组合物,其中,
所述丙烯酸系聚合物为具有聚(甲基)丙烯酸酯链(A)和聚(甲基)丙烯酸酯链(B)的丙烯酸系嵌段聚合物,其中,所述聚(甲基)丙烯酸酯链(A)由所述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体形成,所述聚(甲基)丙烯酸酯链(B)含有所述丙烯酸2-乙基己酯和所述含有极性基团的单体作为单体成分。
7. 一种易分解性粘合带,其具有包含权利要求1~6中任一项所述的粘合剂组合物的粘合剂层。

易分解性粘合剂组合物及易分解性粘合带

技术领域

[0001] 本发明涉及在进行了向被粘物的贴附、物品间的固定之后在经过一定期间后能够使这种贴附、固定容易地发生分解的易分解性粘合带,以及实现该易分解性粘合带的易分解性粘合剂组合物。

背景技术

[0002] 粘合带作为操作性优异的高粘接可靠性的接合手段而用于OA机械、IT·家电产品、汽车等各产业领域中的部件固定用途、部件的暂时固定用途、表示产品信息的标签用途等中。近年来,从地球环境保护的观点考虑,在上述家电、汽车等各种产业领域中,使用后的产品的再循环、再利用的要求在提高。在对各种产品进行再循环、再利用时,需要进行将部件的固定或标签所使用的粘合带加以剥离的操作,但由于该粘合带设置于产品中的各处,因此希望通过简单的除去工序来实现操作成本的降低。

[0003] 作为易分解性的粘合带,例如已公开了具有粘接力不同的2层以上的粘合层的粘合构件(参照专利文献1)。该粘合带是下述的粘合构件,即,所述粘合构件借助具有重叠结构的粘合层的粘合构件中的弱粘合层对被粘物进行接合处理,从而实现被粘物的牢固的固定、和将该弱粘合层作为剥离面的容易的分解。但是,该粘合构件以多层粘合剂层作为必需的构成,因此存在制造成本变高的问题。此外,由于是借助弱粘合层来进行与被粘物的粘接的构成,因此,在提高粘接力的方面存在限制,难以用于牢固地固定物品的用途中。尤其是,在低温环境下,有时存在粘接性降低的问题,因此,要求在常温以及低温环境下具有稳定的粘接力的同时还能够实现分解性。

[0004] 作为其他的易分解性的粘合剂组合物,公开了一种含有脂肪族聚酯的粘合剂组合物(参照专利文献2)。公开了该粘合剂组合物在温水浸渍下的剥离操作中能够通过聚己内酯的水解促进作用而容易地剥离这一内容。但是,该粘合剂组合物在剥离时需要温水浸渍,因此在分解操作的构件较大的情况下设备成本较高,并且无法适用于对电子部件等加以再利用时等无法使用水的部件。

[0005] 此外,作为使用了丙烯酸系的嵌段共聚物的粘合剂组合物,公开了一种含有嵌段共聚物的粘合剂组合物,所述嵌段共聚物通过在制造出在丙烯酸系聚合物嵌段中具有羧基前体基团(-COO t-Butyl)的丙烯酸系共聚物后将该羧基前体基团转换为羧基而得到(参照专利文献3)。就该粘合剂组合物而言,具有制造在侧链具有叔丁基作为羧基前体基团的丙烯酸系共聚物的工序,但是所得的粘合剂组合物中未残存该叔丁基,故不具有分解性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-140093号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平9-137145号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2002-167566号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明所要解决的课题在于,提供易分解性粘合带、以及能够实现该易分解性粘合带的粘合剂组合物,所述易分解性粘合带可在常温以及低温环境下适于向被粘物的贴附和部件间的固定,并且,在分解时即使不使用温水等水也能够通过加热、能量射线照射而容易地分解。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明包含以下的方式。

[0015] (1)一种易分解性粘合剂组合物,其特征在于,是含有丙烯酸系聚合物的同时,还含有酸催化剂或酸发生剂的粘合剂组合物,其中,所述丙烯酸系聚合物包含含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸2-乙基己酯及含有极性基团的单体作为单体成分。

[0016] (2)根据上述(1)所述的易分解性粘合剂组合物,其中,所述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体为选自(甲基)丙烯酸叔丁酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯及(甲基)丙烯酸苄基酯中的至少一种。

[0017] (3)根据上述(1)或(2)所述的易分解性粘合剂组合物,其中,所述含有极性基团的单体为含有羟基的乙烯基单体。

[0018] (4)根据上述(1)~(3)中任一项所述的易分解性粘合剂组合物,其中,所述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体的含量为形成所述丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的1~75质量%。

[0019] (5)根据上述(1)~(4)中任一项所述的易分解性粘合剂组合物,其中,所述含有极性基团的单体的含量为形成所述丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的1~30质量%。

[0020] (6)根据上述(1)~(5)中任一项所述的易分解性粘合剂组合物,其中,所述丙烯酸系聚合物为具有聚(甲基)丙烯酸酯链(A)和聚(甲基)丙烯酸酯链(B)的丙烯酸系嵌段聚合物,其中,所述聚(甲基)丙烯酸酯链(A)由所述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体形成,所述聚(甲基)丙烯酸酯链(B)含有所述丙烯酸2-乙基己酯和所述含有极性基团的单体作为单体成分。

[0021] (7)一种易分解性粘合带,其具有包含所述(1)~(6)中任一项所述的粘合剂组合物的粘合剂层。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明的易分解性粘合剂组合物,在常温以及低温中的任意环境下均可实现良好的粘接性,并且在分解时通过热、光等简易的手段而能够容易地不残胶地进行分解。因此,能够不受特别限制地适用于以下用途,并且还可在分解时利用简易的加热设备、能量射线照射设备等来容易地进行分解,所述用途包括:适于再循环或再利用、且不论地域和环境如何均能够进行产品制造的OA机械、IT·家电产品、汽车等各产业领域的部件固定用途、部件的暂时固定用途、表示产品信息的标签用途等。

附图说明

[0024] 图1是表示实施例1中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0025] 图2是表示实施例2中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0026] 图3是表示实施例3中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0027] 图4是表示实施例4中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0028] 图5是表示比较例1中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0029] 图6是表示比较例2中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0030] 图7是表示比较例3中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0031] 图8是表示比较例4中的加热前后、UV照射后、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0032] 图9是表示实施例5中的初期、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0033] 图10是表示实施例6中的初期、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0034] 图11是表示实施例7中的初期、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0035] 图12是表示实施例8中的初期、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0036] 图13是表示实施例9中的初期、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

[0037] 图14是表示实施例10中的初期、以及UV照射和加热后的180°剥离强度(N/20mm)及剥离距离(mm/20mm宽)的图。

具体实施方式

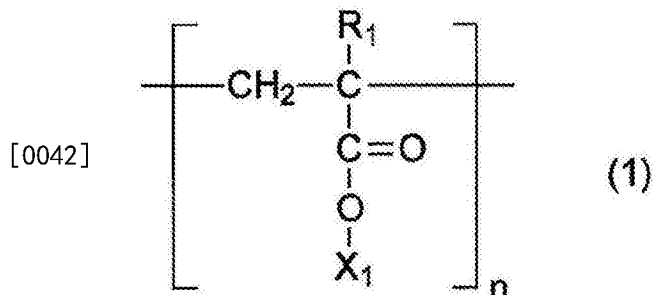
[0038] [丙烯酸系聚合物]

[0039] 本发明的易分解性粘合剂组合中所含有的丙烯酸系聚合物包含含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸2-乙基己酯及含有极性基团的单体作为单体成分。该丙烯酸系聚合物在侧链具有源自(甲基)丙烯酸酯单体的羧基前体基团,羧基前体基团通过酸催化剂、或者通过借助来自粘合剂层外部的光或热而产生酸的酸发生剂的酸成分而被转换为羧基,成为(甲基)丙烯酸。该(甲基)丙烯酸使粘合剂层的凝聚力提高,此外在生成(甲基)丙烯酸时发生发泡,因此,使粘合剂层的粘性降低,由此,侧链因基于外部刺激而产生的酸成分而发生分解,因此,粘合剂层的剥离性提高,从而能够良好地进行分解。

[0040] 作为羧基前体基团,并不特别限于借助酸而成为羧基的羧基前体基团,但可优选

使用借助酸而易于发生烯烃脱离的由具有仲碳原子或叔碳原子的烷基、和羧基所构成的酯基。此外,作为具有仲碳原子或叔碳原子的烷基以外的基团,还可优选使用容易在温和的条件下发生脱离的苄基等。该侧链分解时发生脱离的羧基前体基团中,发生脱离而产生烯、烷等气体的羧基前体基团有助于提高粘合剂层的剥离性,因此可得到更加良好的再剥离性,因而优选。

[0041] 由含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体所形成的丙烯酸系共聚物中的具有羧基前体基团的结构单元,优选为下式(1)所表示的结构单元。



[0043] 上式(1)中的R₁表示氢原子或甲基,优选为氢原子。此外,X₁借助酸的影响而脱离,且在上述式(1)中表示可形成羧基的烷基(优选为碳数1~20,更优选为碳数1~12)。在X₁为具有仲碳原子或叔碳原子的烷基的情况下,该烷基的仲碳原子或叔碳原子、与(甲基)丙烯酰氧基的氧原子键合。

[0044] 在含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体中,作为由具有仲碳原子的烷基的仲碳原子与(甲基)丙烯酰氧基键合而成的(甲基)丙烯酸酯单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸仲己酯、(甲基)丙烯酸仲辛酯、(甲基)丙烯酸仲壬酯、(甲基)丙烯酸仲癸酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯等。其中,丙烯酸环己酯易于得到适宜的分解性、并且易于得到无色且透明度高的粘合剂层,因此可优选使用。

[0045] 此外,作为由具有叔碳原子的烷基的叔碳原子与(甲基)丙烯酰氧基键合而成的(甲基)丙烯酸酯单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸叔己酯、(甲基)丙烯酸叔辛酯、(甲基)丙烯酸叔壬酯、(甲基)丙烯酸叔癸酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯等2-烷基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯等。

[0046] 此外,作为上述物质以外的含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体,还可优选使用(甲基)丙烯酸苄基酯。

[0047] 在上述(甲基)丙烯酸酯单体中,(甲基)丙烯酸叔丁酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、及(甲基)丙烯酸苄基酯尤其适合借助酸来形成羧基,因此适当地加以选择而可优选使用,其中,尤其可优选使用丙烯酸叔丁酯。此外,丙烯酸异冰片酯不仅适合借助酸来形成羧基,而且可使粘合剂层的热稳定性变高,易于得到无色且透明度高的粘合剂层,因此可特别优选使用。

[0048] 在本发明的粘合剂组合物中,优选可以使用仅通过加热或仅通过紫外线照射而进行分解的粘合剂组合物,但是在需要粘接稳定性的用途等中,有时优选为下述的粘合剂组合物:仅通过加热或仅通过紫外线照射并不发生粘接力大幅降低、而在加热及紫外线照射

的组合时发生粘接力大幅降低的粘合剂组合物。在这样的用途中,作为上述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体,优选使用仅通过加热或仅通过紫外线照射而不易发生粘接力大幅降低、而在加热及紫外线照射的组合时易于发生粘接力大幅降低的上述例示出的(甲基)丙烯酸酯单体,其中,特别优选可以使用(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸冰片酯、或丙烯酸叔丁酯。

[0049] 作为含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体的含量,由于构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的1~75质量%的情形易于实现适宜的粘接性和分解性,因此优选,更优选为1~60质量%,进一步优选为2~50质量%,特别优选为3~40质量%。

[0050] 本发明所使用的丙烯酸系聚合物通过在上述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体中并用丙烯酸2-乙基己酯和含有极性基团的单体来作为共聚成分,从而能够实现适宜的粘接性和分解性。作为含有极性基团的单体,可以例示出具有羟基、羧基、氨基、亚氨基或酰胺基等极性基团的乙烯基单体,这些单体通过分子间相互作用而易于有助于粘接性的提高、分解时的粘合剂层的凝聚力的提高,因此优选。其中,可优选使用能够形成氢键的含有极性基团的乙烯基单体,就含有羟基的乙烯基单体而言,因为粘接性提高、粘接后的粘合剂层的经时稳定性优异,并且在分解时易于确保粘合剂层的凝聚力,因此有助于在被粘物/粘合剂层界面、粘合剂层/基材界面的分解,易于得到适宜的分解性,因此特别优选。

[0051] 作为含有羟基的乙烯基单体,例如,可以适宜选择而使用(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3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基己酯、(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、以及(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯等。其中,优选可以使用(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯或(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯,特别优选可以使用(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0052] 此外,作为含有羧基的乙烯基单体,例如可以使用丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、巴豆酸、丙烯酸二聚物、环氧乙烷改性琥珀酸丙烯酸酯等具有羧基的单体等。

[0053] 此外,作为含有酰胺基的乙烯基单体,例如可以使用丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺、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、二丙酮丙烯酰胺等,作为含有氨基的乙烯基单体,例如可以使用氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0054] 此外,作为含有亚氨基的单体,例如可以使用环己基马来酰亚胺、异丙基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、衣康酰亚胺等。

[0055] 从易于得到良好的粘接性的观点考虑,丙烯酸2-乙基己酯的含量优选为构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的20质量%以上,更优选为30~95质量%,更进一步优选为40~90质量%,特别优选为50~80质量%。

[0056] 此外,就含有极性基团的单体(优选为含有极性基团的乙烯基单体)的含量而言,通过使用构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的1~30质量%,优选5~30质量%,更优选8~25质量%,进一步优选10~20质量%,从而能够提高粘接力,并且即使为较高的粘接力,也可以良好地分解,此外,通过使含有极性基团的单体的含量在5质量%以上,更优选为

8质量%以上,进一步优选为10质量%以上,从而在分解时在粘合剂层/被粘物界面或粘合剂层/基材界面能够更良好地易于剥离。

[0057] 本发明所使用的丙烯酸系聚合物也可适宜使用上述单体以外的单体成分,也可以使用上述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸2-乙基己酯以外的具有碳数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯。作为该具有碳数1~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(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)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯等。此外,也可以使用苯乙烯、醋酸乙烯酯等单体。

[0058] 在并用上述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酸2-乙基己酯及含有极性基团的单体以外的单体的情况下,其含量优选设为所使用的丙烯酸2-乙基己酯的相同质量%以下,优选设为构成丙烯酸系聚合物的全部单体成分中的20质量%以下、更优选设为10质量%以下。

[0059] 本发明所使用的丙烯酸系聚合物可以是上述单体成分的无规聚合物,也可以是嵌段聚合物。如果是无规聚合物,则易于确保初期的粘接力,因此优选。此外,如果是嵌段聚合物,则在被粘物/粘合剂层界面、粘合剂层/基材界面中的剥离时不易发生粘滑(stick slipping),尤其易于得到适宜的分解性,因此优选。在使丙烯酸系聚合物为嵌段聚合物的情况下,通过形成包含含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体的聚(甲基)丙烯酸酯链(A)、与包含丙烯酸2乙基己酯及含有极性基团的单体作为单体成分的聚(甲基)丙烯酸酯链(B)的嵌段共聚物,从而易于得到适宜的粘接性和分解性,因此优选。该嵌段共聚物可以是一个聚(甲基)丙烯酸酯链(A)与一个聚(甲基)丙烯酸酯链(B)的嵌段共聚物(AB型嵌段共聚物),也可以是多个聚(甲基)丙烯酸酯链(A)和多个聚(甲基)丙烯酸酯链(B)无规地嵌段聚合而成的嵌段共聚物(ABA型、BAB型、ABAB型、ABABA型等)。此外,聚(甲基)丙烯酸酯链(A)只要是包含含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体的重复单元数为10以上的聚合物链,就可通过酸催化剂、或者通过借助来自粘合剂层外部的热或光而产生酸的酸发生剂的酸成分来进行侧链分解,可有助于粘合剂层的剥离。该重复单元数只要是可聚合的重复单元数、且可实现粘合特性的重复单元数,则没有特别限制,但优选为10以上,更优选为20以上,上限优选为10万以下。

[0060] 在使丙烯酸系聚合物为上述聚(甲基)丙烯酸酯链(A)和聚(甲基)丙烯酸酯链(B)的嵌段共聚物的情况下,就丙烯酸系聚合物中的各聚合物链的含有比率而言,(A)相对于(A)和(B)的合计优选为75摩尔%以下。而且,摩尔比(A)/(B)所表示的共聚比率优选为75/25~1/99,更优选为65/35~3/97,更进一步优选为50/50~10/90,特别优选为40/60~15/85。通过使嵌段共聚比为该范围,从而易于适宜地表现出聚(甲基)丙烯酸酯链(A)所带来的适宜的分解性、和聚(甲基)丙烯酸酯链(B)的粘性等特性。

[0061] 本发明所使用的丙烯酸系聚合物的质量平均分子量只要在1万~200万左右的范围内根据使用方式来适宜调整即可,在利用后述的活性自由基聚合法制造上述丙烯酸系聚合物的情况下,从维持良好的生产效率的观点出发,优选设为1万~10万左右,从维持分解前的良好的粘合强度的观点出发,优选设为15万以上,更优选设为30万以上,特别优选设为

45万~100万左右。此外,尤其是在希望确保分解时的粘合剂层的凝聚力的情况下,还优选设为60万以上。在本发明的粘合剂组合物的数均分子量为15万以上的情况下,易于实现高粘接力和适宜的分解性,因此优选。

[0062] 上述质量平均分子量及数均分子量为利用凝胶渗透色谱法(GPC)的标准聚苯乙烯换算。作为测定条件的示例,可以使用以下条件来进行测定:使用HLC-8220GPC(东曹公司制),色谱柱使用TSK gel GMHXL[东曹制],色谱柱温度为40℃,洗脱液为四氢呋喃,流量设为1.0mL/分钟,标准聚苯乙烯使用TSK标准聚苯乙烯。

[0063] 为了对分子量进行调整,也可以在聚合中使用链转移剂。作为链转移剂,可以使用公知的链转移剂,例如月桂基硫醇、缩水甘油基硫醇、巯基乙酸(mercapto-acetic acid)、2-巯基乙醇、巯基乙酸(thioglycolic acid)、巯基乙酸2-乙基己酯、2,3-二巯基-1-丙醇等。

[0064] 上述丙烯酸系聚合物例如可通过使上述丙烯酸类单体的混合物发生自由基聚合反应而加以制造。作为上述丙烯酸系聚合物的制造方法,具体而言,可以列举出活性自由基聚合法、使用偶氮系引发剂或过氧化物而进行的现有已知的自由基聚合法。其中,就采用活性自由基聚合法的情形而言,不会引起自由基聚合过程中的链转移反应、停止反应等副反应,可抑制低分子量成分的生成,可制造分子量分布窄的丙烯酸系聚合物,因此优选。

[0065] 作为上述活性自由基聚合法,例如可以列举出:原子转移自由基聚合法(ATRP法)、使用包含高周期15族或16族元素的有机杂化化合物作为催化剂的活性自由基聚合法(将有机杂化化合物作为媒介的自由基聚合法)(TERP法等)、借助硝基氧的活性自由基聚合法(NMP法)、可逆加成断裂链转移聚合反应法(RAFT法)等。

[0066] 上述原子转移自由基聚合法(ATRP法)是在例如过渡金属络合物和有机卤化物的存在下,使上述的丙烯酸类单体进行聚合的方法。

[0067] 作为构成上述过渡金属络合物的过渡金属,例如可以使用Cu、Ru、Fe、Rh、V、Ni、或它们的卤化物。此外,作为与上述过渡金属配位的配体,可以列举出联吡啶衍生物、硫醇衍生物、三氟酸酯(trifluorate)衍生物、叔烷胺衍生物等。

[0068] 上述有机卤化物为聚合引发剂,例如可以使用2-溴(或氯)丙酸甲酯、2-溴(或氯)丙酸乙酯、2-溴(或氯)-2-甲基丙酸甲酯、2-溴(或氯)-2-甲基丙酸乙酯、1-苯基乙基氯(或溴)(chloro(or bromo)1-phenylethyl)、2-溴(或氯)丙酸2-羟基乙酯、2-溴(或氯)丙酸4-羟基丁酯、2-溴(或氯)-2-甲基丙酸2-羟基乙酯、2-溴(或氯)-2-甲基丙酸4-羟基丁酯等。

[0069] 以有机杂化化合物作为媒介的自由基聚合法是在有机杂化化合物和自由基引发剂的存在下使上述丙烯酸类单体进行聚合的方法。利用将该有机杂化化合物作为媒介的自由基聚合法,易于使丙烯酸类共聚物的分子量高分子量化,易于提高粘接性,因此优选。

[0070] 作为以有机杂化化合物作为媒介的自由基聚合法所使用的有机杂化化合物,优选可以使用有机碲化合物、有机二碲化合物、有机铋化合物、有机铊化合物。作为上述有机杂化化合物的具体例,可以适宜使用:日本特开2004-323693号公报、W02004/14818公报、日本特开2006-225524号公报、日本特开2006-299278号公报、日本特开2008-291216号公报、日本特开2009-149877号公报等中公开的有机碲化合物、有机二碲化合物,日本特开2009-149877号公报、W02006/62255公报等中公开的有机铋化合物,日本特开2009-149877号公报、W02006/1496公报等中公开的有机铊化合物等周知的化合物。具体而言,例

如,优选可以例示出:2-甲基碲烷基(tellanyl)-2-甲基丙酸甲酯、2-甲基碲烷基-2-甲基丙酸乙酯、2-正丁基-2-苯基碲烷基丙酸乙酯、2-甲基-2-苯基碲烷基丙酸乙酯、2-甲基碲烷基丙腈、2-甲基-2-甲基碲烷基丙腈、(甲基碲烷基-甲基)苯、(1-甲基碲烷基-乙基)苯、(2-甲基碲烷基-丙基)苯、(1-苯基碲烷基-乙基)苯、2-甲基-2-正丁基碲烷基-丙酸乙酯、2-甲基-2-二甲基铋烷基(bismuthanyl)丙酸甲酯、2-甲基-2-二苯基铋烷基丙腈、2-甲基-2-二甲基苯基铋烷基丙腈、2-甲基-2-二甲基锑烷基(stibanyl)丙酸甲酯、2-甲基-2-二甲基锑烷基丙腈、1-二甲基锑烷基-1-苯基乙烷、二甲基二碲化物、二乙基二碲化物、二正丙基二碲化物、二异丙基二碲化物、二环丙基二碲化物、二正丁基二碲化物、二仲丁基二碲化物、二叔丁基二碲化物、二环丁基二碲化物、二苯基二碲化物、双-(对甲氧基苯基)二碲化物、双-(对氨基苯基)二碲化物、双-(对硝基苯基)二碲化物、双-(对氰基苯基)二碲化物、双-(对磺酰基苯基)二碲化物、二萘基二碲化物、二吡啶基二碲化物等。优选可以例示出二甲基二碲化物、二乙基二碲化物、二正丙基二碲化物、二正丁基二碲化物、二苯基二碲化物等化合物。

[0071] 此外,上述丙烯酸系聚合物例如也可以如下制造:利用上述的自由基聚合法使上述的含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体进行聚合,由此制造包含上述含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯单体的均聚物的聚(甲基)丙烯酸酯链(A),接着,利用与上述相同的方法,制造聚(甲基)丙烯酸酯链(B),再利用在上述(A)及(B)中分别导入的乙炔基与叠氮基的环化加成反应等点击(click)反应,从而使上述聚(甲基)丙烯酸酯链(A)和(B)键合。

[0072] [酸催化剂、酸发生剂]

[0073] 作为本发明所使用的酸催化剂,例如,可以从对甲苯磺酸、苯磺酸等芳香族磺酸、脂肪族磺酸等有机酸、盐酸或硫酸等无机酸、以及它们的水合物等中适宜选择并使用。

[0074] 本发明所使用的酸发生剂例如为:可通过利用紫外线等能量射线的光照射而引发阳离子聚合的产生酸的光致酸发生剂、通过加热等而产生酸的热致酸发生剂。其中,光致酸发生剂可通过光和热这两种外部刺激而使粘合剂层适宜地分解,另一方面,在作为粘合剂组合物而加以保管时或作为粘合带而将物品固定时,不易容易地发生解体、分解,能够保持稳定的保存性、粘合特性,因此特别优选加以使用。

[0075] 作为上述光致酸发生剂,例如可以从N-羟基萘酰亚胺三氟甲烷磺酸酯、N-羟基萘酰亚胺甲磺酸酯、N-羟基萘酰亚胺苯磺酸酯、N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、三苯基铊三氟甲烷磺酸酯、二苯基-4-甲基苯基铊三氟甲烷磺酸酯、二苯基-2,4,6-三甲基苯基铊-对甲苯磺酸酯、双(十二烷基苯基)碘鎓六氟铋酸盐、双(叔丁基苯基)碘鎓六氟磷酸盐、双(叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、三苯基铊三氟甲烷磺酸盐、联苯碘鎓三氟甲烷磺酸盐、苯基-(3-羟基-十五烷基苯基)碘鎓六氟铋酸盐、及苯基-(3-羟基十五烷基苯基)碘鎓六氟铋酸盐等中适宜选择而加以使用。

[0076] 这些光致酸发生剂只要根据所使用的用途适宜选择即可。例如,有时这些酸发生剂因与粘合剂的混合而导致热分解温度降低,因此,其中,就使用N-羟基萘酰亚胺三氟甲烷磺酸酯、双(环己基磺酰基)重氮甲烷等酸发生剂单独的热分解温度约为150°C以上的光致酸发生剂的情况而言,从防止保存时等因热的影响而产生酸而使粘合剂组合物进行分解的方面考虑,是优选的。

[0077] 此外,在光致酸发生剂中,就双(环己基磺酰基)重氮甲烷等因加热而产生气体的

光致酸发生剂而言,通过基于光而产生酸、和基于加热而产生气体,从而尤其易于实现高分解性,因此优选。就N-羟基萘酰亚胺三氟甲烷磺酸酯等即使通过100°C左右的加热也不易产生气体的光致酸发生剂而言,由于可以得到热稳定性高的粘合剂层,因此优选。

[0078] 而且,在光致酸发生剂中,就骨架中具有苯环、萘环结构等光吸收性的结构的光致酸发生剂而言,由于可以通过少的光照射时间、少的含量来实现分解性,因此易于降低制造成本、分解成本,因而优选。另一方面,就不具有这些光吸收性的结构的光致酸发生剂而言,优选可以适用于需要对光照射具有稳定性的情形。

[0079] 此外,作为上述热致酸发生剂,可以使用铈盐、苯并噻唑鎓(benzothiazonium)盐、铵盐、磷盐,例如可以从4-乙酰氧基苯基二甲基铈六氟砷酸盐、苄基-4-羟基苯基甲基铈六氟铈酸盐、4-乙酰氧基苯基苄基甲基铈六氟铈酸盐、二苄基-4-羟基苯基铈六氟铈酸盐、4-乙酰氧基苯基苄基铈六氟铈酸盐、及3-苄基苯并噻唑鎓六氟铈酸盐等中适宜选择并加以使用。

[0080] [粘合剂组合物]

[0081] 本发明的粘合剂组合物含有上述丙烯酸系聚合物的同时,还含有酸催化剂或酸发生剂。就利用该粘合剂组合物而形成的粘合剂层而言,在贴附时,不仅在常温下而且在低温环境下也可以表现出良好的粘接性,能够充分发挥丙烯酸系聚合物的粘合特性,在进行分解时,在酸催化剂、借助加热或光等外部刺激而产生酸的酸发生剂的存在下,通过进行加热、光照射,从而使聚合物侧链的羧基前体基团(优选(甲基)丙烯酰氧基所键合的仲碳原子或叔碳原子)被分解,可以使粘合力大幅降低,且使分解变得容易。

[0082] 作为粘合剂组合物中的酸催化剂或酸发生剂的含量,只要根据所使用的酸催化剂或酸发生剂的种类、所要求的分解性进行适宜调整即可,相对于含有羧基前体基团的(甲基)丙烯酸酯所具有的羧基前体基团1摩尔,优选含有10摩尔%以下,特别优选含有1~10摩尔%的范围。其中,在光致酸发生剂的情况下,当使用具有光吸收性的结构的光致酸发生剂时,优选为0.1~5摩尔%左右,特别优选为0.1~3摩尔%。另一方面,当使用不具有光吸收性的结构的光致酸发生剂时,优选为3~10摩尔%左右,特别优选为4~8摩尔%。

[0083] 对于所使用的丙烯酸系聚合物,相对于上述丙烯酸系聚合物100质量份,优选含有15质量份以下的上述酸催化剂或酸发生剂。其中,当使用具有光吸收性的结构的光致酸发生剂时,相对于上述丙烯酸系聚合物100质量份,优选为0.1~5重量份左右,特别优选为0.2~3重量份。另一方面,当使用不具有光吸收性的结构的光致酸发生剂时,相对于上述丙烯酸系聚合物100质量份,优选为5~15重量份左右,特别优选为7~12重量份。

[0084] 本发明的粘合剂组合物是含有丙烯酸系聚合物作为主要构成成分的丙烯酸系粘合剂组合物,可以是仅含有上述的丙烯酸系聚合物作为丙烯酸系聚合物的粘合剂组合物,也可以是还含有其他的丙烯酸系聚合物的粘合剂组合物。此外,也可以根据需要含有增粘树脂、交联剂、其他的添加剂等。

[0085] (增粘树脂)

[0086] 在本发明的粘合剂组合物中,为了调整所得的粘合剂层的强粘接性,可以使用增粘树脂。作为本发明所使用的增粘树脂,例如可以例示出松香系、聚合松香系、聚合松香酯系、松香酚系、稳定化松香酯系、歧化松香酯系、萜烯系、萜烯酚系、石油树脂系等。

[0087] (溶剂)

[0088] 在本发明的粘合剂组合物中,可以使用粘合剂组合物所通常使用的溶剂,例如可以使用甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、甲乙酮、己烷等。此外,在形成水系粘合剂组合物(水性粘合剂)的情况下,可以使用水、或者以水为主体的水性溶剂。

[0089] (交联剂)

[0090] 在本发明的粘合剂组合物中,为了提高所得的粘合剂层的凝聚力,还优选使用交联剂。作为交联剂,可以使用公知的异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、氮丙啶系交联剂、多价金属盐系交联剂、金属螯合物系交联剂、酮-酰肼系交联剂、噁唑啉系交联剂、碳二亚胺系交联剂、硅烷系交联剂、缩水甘油基(烷氧基)环氧硅烷系交联剂等。

[0091] (添加剂)

[0092] 在本发明的粘合剂组合物中,作为添加剂,可以根据需要在不阻碍本发明的所要求的效果的范围内,将用于调节pH的碱(氨水等)或酸、发泡剂、增塑剂、软化剂、抗氧化剂、玻璃或塑料制的纤维·球·珠·金属粉末等填充剂、颜料·染料等着色剂、pH调节剂、皮膜形成助剂、流平剂、增稠剂、疏水剂、消泡剂等公知的添加剂任意地添加到粘合剂组合物中。

[0093] 上述发泡剂从进行粘合剂的分解的方面考虑而可以使用,例如可以使用通过进行加热而发生体积膨胀的无机发泡剂、有机发泡剂及热膨胀性中空球体等。

[0094] [易分解性粘合带]

[0095] 本发明的易分解性粘合带是具有包含上述的粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带。粘合剂层可以为单层的粘合剂的层,也可以为层叠多层粘合剂的层而成的粘合剂层。此外,可以是具有基材的粘合带,也可以是不具有基材而仅由粘合剂层构成的粘合带的形态。此外,可以是仅在基材的一面具有粘合剂层的形态,也可以是在基材的两面具有粘合剂层的双面粘合带的形态。在两个以上的构件的固定用途中,可以适宜使用仅由粘合剂层构成的粘合带、双面粘合带。

[0096] 作为上述基材,例如可以使用包含聚烯烃(例如聚丙烯、聚乙烯)、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚苯乙烯、ABS、聚碳酸酯、聚酰亚胺膜、聚氯乙烯、尼龙、聚乙烯醇等的塑料系膜,包含浆类、人造纤维、马尼拉麻、丙烯腈、尼龙、聚酯等的无纺布、纸、布、或金属箔等,从易于兼顾再剥离性和粘接性的观点考虑,可以适宜使用聚酯系膜、无纺布。

[0097] 此外,为了提高基材与粘合剂层的密合性,可以对基材的一面或两面实施电晕处理、等离子体处理、锚固涂布(anchor coat)处理等。

[0098] 本发明的易分解性粘合带在具有基材的情况下,可以通过以下方法来制造:使用辊涂机或模涂机等将上述粘合剂组合物直接涂布在基材上后,经过干燥工序,使间隔件贴合的直涂法;在间隔件上暂时涂布粘合剂组合物,在经过干燥工序后,转印于基材的转印法。在不具有基材的情况下,可以通过在间隔件上涂布粘合剂组合物并使其他的间隔件贴合的方法来制造。

[0099] 就本发明的易分解性粘合带而言,通过使用间隙8milli-inch的敷贴机将上述易分解性粘合剂组合物涂布在厚度为50 μ m的PET膜上,进行干燥,从而形成粘合带,在23 $^{\circ}$ C 50%的环境下,在SUS板上,使重2kg的手压滚往复1次来进行压接,静置1小时后,使用拉伸试验仪以30mm/分钟的速度、在180 $^{\circ}$ 方向上进行剥离,此时的粘接力优选为1N/20mm以上,更优选为2~30N/20mm,特别优选为3~20N/20mm。本发明的易分解性粘合带即使在部件间固

定时具有适宜的高粘接力,也可实现适宜的分解性。

[0100] (分解方法)

[0101] 就本发明的易分解性粘合带而言,在贴附时良好地粘接于被粘对象或固定于部件之间,当进行分解、剥离时,能够通过基于热、光的外部刺激而良好地剥离。就热、光的外部刺激而言,只要根据所使用的酸催化剂或酸发生剂来进行适宜调整即可,但优选在贴附时的通常的使用方式中不会发生的温度或强度的热、光条件下能够剥离。

[0102] 在本发明的易分解性粘合带含有酸催化剂的情况下,通过借助加热来促进羧基前体基团的脱离反应,并且借助粘合剂层的流动性增加而使酸适宜地在粘合剂层中扩散,由此可以使粘合带适宜地分解。此外,在含有借助热、光而产生酸的酸发生剂的情况下,通过进行光照射、加热而产生酸,从而可使粘合带适宜地分解,在该酸的存在下,通过根据需要进一步进行加热等,从而通过进一步促进羧基前体基团的脱离反应、借助粘合剂层的流动性增加所引起的酸扩散,而可以进一步适宜地使粘合带分解。尤其是在本发明中,优选使用光致酸发生剂,通过照射紫外线等光而产生可使粘合剂分解的酸,然后,通过进行加热,而使由上述酸所引起的粘合剂的分解高效地进行。

[0103] 紫外线等光的强度只要为所使用的光致酸发生剂适宜地产生酸的能量以上即可,此外,就加热温度而言,只要在热致酸发生剂适宜地产生酸的温度以上进行加热即可。此外,就酸存在下的加热温度而言,只要按照如下温度进行调整即可,即,基于粘合剂组合物的玻璃化转变温度来使粘合剂层的流动性上升而可使酸有效地扩散的温度,或者促进羧基前体基团的脱离反应而有效地进行侧链分解的温度。

[0104] 本发明的易分解性粘合带在操作工序中的粘接不良、再循环时的构件间的分离时,具有可借助热、光等外部刺激而容易地分解的再剥离性。因此,适宜作为进行汽车、建材、OA、家电业界等工业用途中的各种产品的部件间固定的粘带来使用。

[0105] 实施例

[0106] (制造例1)

[0107] 聚丙烯酸叔丁酯(1)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.86mg、丙烯酸叔丁酯1.46g以及醋酸乙酯1.46g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物3.19 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(1)的反应溶液。利用 1 H-NMR(300MHz)分析可知聚合率为79%。另外,利用GPC分析可知: $M_n=73,800$ 、 $PD(M_w/M_n)=1.28$ 。

[0108] 丙烯酸系嵌段共聚物(1)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(1)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯4.48g及丙烯酸2-羟基乙酯0.82g以及醋酸乙酯5.30g的混合溶液,在50 $^{\circ}$ C下反应7小时。利用 1 H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为82%,丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为49%,丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为58%。反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系嵌段共聚物(1)。利用GPC分析可知: $M_n=265,000$ 、 $M_w=462,000$ 、 $PD=1.74$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=29.0/56.9/14.1。

[0109] (制造例2)

[0110] 聚丙烯酸叔丁酯(2)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.93mg、丙烯酸叔丁酯1.71g以及醋酸乙酯3.42g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物3.43 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(2)的反应溶液。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知聚合率为76%。另外,利用GPC分析可知: $M_n=93,200$ 、 $PD=1.30$ 。

[0111] 丙烯酸系嵌段共聚物(2)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(2)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)5.66g、丙烯酸2-羟基乙酯0.23g,在50 $^{\circ}$ C下反应4小时。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为87%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为46%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为52%。

[0112] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系嵌段共聚物(2)。利用GPC分析可知: $M_n=257,800$ 、 $M_w=383,000$ 、 $PD=1.49$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=35.3/61.5/3.2。

[0113] (制造例3)

[0114] 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.96mg、丙烯酸叔丁酯1.89g、丙烯酸正丁酯3.11g、丙烯酸2-羟基乙酯0.65g以及醋酸乙酯5.65g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物3.56 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应4小时。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为77%、丙烯酸正丁酯的聚合率为76%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为79%。反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系无规共聚物(1)。利用GPC分析可知: $M_n=253,400$ 、 $M_w=475,000$ 、 $PD=1.88$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/nBA/HEA=33.5/53.7/12.8。

[0115] (制造例4)

[0116] 将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)1.23mg、丙烯酸叔丁酯1.89g、丙烯酸正丁酯3.29g、丙烯酸2-羟基乙酯0.16g以及醋酸乙酯2.05g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物4.55 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应5小时。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为91%、丙烯酸正丁酯的聚合率为90%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为90%。反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系无规共聚物(2)。利用GPC分析可知: $M_n=277,100$ 、 $M_w=463,000$ 、 $PD=1.67$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/nBA/HEA=35.5/61.1/3.4。

[0117] (制造例5)

[0118] 聚丙烯酸叔丁酯(3)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)1.21mg、丙烯酸叔丁酯1.33g以及醋酸乙酯2.66g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气

鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物4.49 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(3)的反应溶液。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知聚合率为79%。另外,利用GPC分析可知: $M_n=73,800$ 、 $PD=1.26$ 。

[0119] 丙烯酸系嵌段共聚物(3)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(3)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸正丁酯5.90g以及丙烯酸2-羟基乙酯1.16g的混合溶液,在50 $^{\circ}$ C下反应3小时。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为90%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为42%、丙烯酸正丁酯的聚合率为49%。

[0120] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系嵌段共聚物(3)。利用GPC分析可知: $M_n=266,300$ 、 $M_w=570,000$ 、 $PD=2.14$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/nBA/HEA=33.2/53.1/13.7。

[0121] (制造例6)

[0122] 聚丙烯酸叔丁酯(4)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)1.15mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.48g以及醋酸乙酯2.95g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物4.25 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(4)的反应溶液。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知聚合率为74%。另外,利用GPC分析可知: $M_n=68,600$ 、 $PD=1.32$ 。

[0123] 丙烯酸系嵌段共聚物(4)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(4)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸正丁酯(nBA)5.76g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.23g的混合溶液,在50 $^{\circ}$ C下反应12小时。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为90%、丙烯酸正丁酯的聚合率为60%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为62%。

[0124] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、和含有其他共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(4)。利用GPC分析可知: $M_n=239,200$ 、 $M_w=354,000$ 、 $PD=1.48$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/nBA/HEA=29.2/67.2/3.6。

[0125] (制造例7)

[0126] 将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.49mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.00g、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)1.63g、丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.40g以及醋酸乙酯3.01g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物1.83 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应2小时。利用 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为77%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为73%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为81%。

[0127] 反应结束后,将聚合溶液注入氯仿20mL中进行稀释,注入到甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系无规共聚物(3)。利用GPC分析可知: $M_n=285,700$ 、 $PD=2.03$ 。共聚物

中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=33.2/51.9/14.9。

[0128] (制造例8)

[0129] 将2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)2.68mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)0.82g、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)1.39g、丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.29g以及甲苯5.00g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气后,在60°C的油浴中反应3小时。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为64%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为59%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为79%。反应结束后,将聚合溶液用氯仿20mL进行稀释,并注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40°C下真空干燥10小时,得到丙烯酸系无规共聚物(4)。利用GPC分析可知:Mn=149,700、PD=2.23。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=32.6/51.2/16.2。

[0130] (制造例9)

[0131] 聚丙烯酸叔丁酯(5)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.74mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.28g以及醋酸乙酯2.55g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物2.74μL使用微量注射器添加至试管中,在50°C的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(5)的反应溶液。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知聚合率为69%。另外,利用GPC分析可知:Mn=65,600、PD=1.29。

[0132] 丙烯酸系嵌段共聚物(5)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(5)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)4.33g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.47g的混合溶液,在50°C下反应4小时。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为83%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为42%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为49%。

[0133] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40°C下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、以及含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(5)。利用GPC分析可知:Mn=187,900、Mw=268,200、PD=1.43。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/A=33.5/58.4/8.1。

[0134] (制造例10)

[0135] 聚丙烯酸叔丁酯(6)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.68mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.31g以及醋酸乙酯2.61g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物2.53μL使用微量注射器添加至试管中,在50°C的油浴中反应2.5小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(6)的反应溶液。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知聚合率为68%。另外,利用GPC分析可知:Mn=73,700、PD=1.28。

[0136] 丙烯酸系嵌段共聚物(6)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(6)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)4.45g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.36g的混合溶液,在50°C下反应4小时。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为85%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为45%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为50%。

[0137] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40℃下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、以及含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(6)。利用GPC分析可知: $M_n=203,600$ 、 $M_w=302,900$ 、 $PD=1.49$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=32.9/61.3/5.8。

[0138] (制造例11)

[0139] 聚丙烯酸叔丁酯(7)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.97mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.67g以及醋酸乙酯3.34g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物3.59 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50℃的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(7)的反应溶液。利用 $^1H-NMR(300MHz)$ 分析可知聚合率为73%。另外,利用GPC分析可知: $M_n=61,900$ 、 $PD=1.26$ 。

[0140] 丙烯酸系嵌段共聚物(7)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(7)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)5.66g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.62g的混合溶液,在50℃下反应6小时。利用 $^1H-NMR(300MHz)$ 分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为81%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为34%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为42%。

[0141] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40℃下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、和含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(7)。利用GPC分析可知: $M_n=140,200$ 、 $M_w=196,400$ 、 $PD=1.40$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=38.5/54.0/7.6。

[0142] (制造例12)

[0143] 聚丙烯酸叔丁酯(8)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.73mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)0.82g以及醋酸乙酯1.64g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物2.71 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50℃的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(8)的反应溶液。利用 $^1H-NMR(300MHz)$ 分析可知聚合率为72%。另外,利用GPC分析可知: $M_n=43,100$ 、 $PD=1.26$ 。

[0144] 丙烯酸系嵌段共聚物(8)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(8)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)5.20g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.96g的混合溶液,在50℃下反应4小时。利用 $^1H-NMR(300MHz)$ 分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为81%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为46%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为57%。

[0145] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40℃下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、和含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(8)。利用GPC分析可知: $M_n=215,000$ 、 $M_w=357,500$ 、 $PD=1.66$ 。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/

HEA=17.0/66.5/16.5。

[0146] (制造例13)

[0147] 聚丙烯酸叔丁酯(9)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.77mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)0.35g以及醋酸乙酯1.40g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物2.84 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的油浴中反应2小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(9)的反应溶液。利用 1 H-NMR(300MHz)分析可知聚合率为50%。另外,利用GPC分析可知:Mn=15,700、PD=1.21。

[0148] 丙烯酸系嵌段共聚物(9)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(9)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)6.13g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)1.28g的混合溶液,在50 $^{\circ}$ C下反应6小时。利用 1 H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为62%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为42%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为58%。

[0149] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、和含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(9)。利用GPC分析可知:Mn=253,000、Mw=394,700、PD=1.56。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=3.9/72.9/23.3。

[0150] (制造例14)

[0151] 聚丙烯酸叔丁酯(10)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)2.28mg、2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)0.89mg、二苯基二碲化物(DPDT)2.16mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.30g以及醋酸乙酯2.60g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。在60 $^{\circ}$ C的油浴中反应2.5小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(10)的反应溶液。利用 1 H-NMR(300MHz)分析可知聚合率为64%。另外,利用GPC分析可知:Mn=61,500、PD=1.58。

[0152] 丙烯酸系嵌段共聚物(10)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(10)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)4.29g以及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)0.27g的混合溶液,在60 $^{\circ}$ C下反应3小时。利用 1 H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为83%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为49%、丙烯酸2-羟基乙酯的聚合率为63%。

[0153] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分率)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40 $^{\circ}$ C下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、和含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(10)。利用GPC分析可知:Mn=204,000、Mw=371,300、PD=1.82。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HEA=29.5/64.4/6.1。

[0154] (制造例15)

[0155] 聚丙烯酸叔丁酯(11)的合成:将2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(AMVN)0.74mg、丙烯酸叔丁酯(tBA)1.26g以及醋酸乙酯2.52g的混合溶液放入试管,通过30分钟的氩气鼓泡来进行脱气。将有机单碲化合物2.75 μ L使用微量注射器添加至试管中,在50 $^{\circ}$ C的

油浴中反应2.5小时,得到聚丙烯酸叔丁酯(11)的反应溶液。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知聚合率为75%。另外,利用GPC分析可知:Mn=68,600、PD=1.28。

[0156] 丙烯酸系嵌段共聚物(11)的合成:在由上述得到的聚丙烯酸叔丁酯(11)的反应溶液中,添加预先进行了30分钟的氩气鼓泡的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)4.23g以及4-羟丁基丙烯酸酯(HBA)1.16g的混合溶液,在50°C下反应3小时。利用¹H-NMR(300MHz)分析可知:丙烯酸叔丁酯的聚合率为86%、丙烯酸2-乙基己酯的聚合率为44%、4-羟丁基丙烯酸酯的聚合率为46%。

[0157] 反应结束后,将聚合溶液注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物沉淀,通过倾析除去上清液。将所得的沉淀溶解于氯仿50mL中,注入甲醇:水(80:20体积分数)中使聚合物再沉淀。通过倾析除去上清液后,在减压下在40°C下真空干燥10小时,得到包含聚丙烯酸叔丁酯链、和含有其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链的丙烯酸系嵌段共聚物(11)。利用GPC分析可知:Mn=192,500、Mw=321,600、PD=1.67。共聚物中的构成成分的质量比为tBA/2EHA/HBA=30.3/53.6/16.1。

[0158] (实施例1)

[0159] 在上述制造例1中得到的丙烯酸系嵌段共聚物(1)中,相对于丙烯酸系嵌段共聚物(1)中的叔丁基,加入0.4mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸发生剂,使用丙酮进行稀释,得到包含15重量%的丙酮溶液的粘合剂组合物。使用间隙8milli-inch的敷贴机,将所得的粘合剂组合物涂布在厚50μm的PET膜上,进行12小时减压干燥,制成粘合片。按照下述分解性试验以及粘接性实验,对制成的粘合片的分解性和粘接性进行评价。将所得的结果示于表1及图1。

[0160] (实施例2)

[0161] 使用由上述制造例2得到的丙烯酸系嵌段共聚物(2)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性以及粘接性进行评价。将所得的结果示于表1及图2。

[0162] (实施例3)

[0163] 使用由上述制造例7得到的丙烯酸系无规共聚物(3)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性及粘接性进行评价。将所得的结果示于表1及图3。

[0164] (实施例4)

[0165] 使用由上述制造例8得到的丙烯酸系无规共聚物(4)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性及粘接性进行评价。将所得的结果示于表1及图4。

[0166] (比较例1)

[0167] 使用由上述制造例3得到的丙烯酸系无规共聚物(1)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性及粘接性进行评价。将所得的结果示于

表2及图5。

[0168] (比较例2)

[0169] 使用由上述制造例4得到的丙烯酸系无规共聚物(2)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性及粘接性进行评价。将所得的结果示于表2及图6。

[0170] (比较例3)

[0171] 使用由上述制造例5得到的丙烯酸系嵌段共聚物(3)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性及粘接性进行评价。将所得的结果示于表2及图7。

[0172] (比较例4)

[0173] 使用由上述制造例6得到的丙烯酸系嵌段共聚物(4)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性及粘接性进行评价。将所得的结果示于表2及图8。

[0174] (实施例5)

[0175] 使用由上述制造例9得到的丙烯酸系嵌段共聚物(5)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3及图9。

[0176] (实施例6)

[0177] 使用由上述制造例10得到的丙烯酸系嵌段共聚物(6)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3及图10。

[0178] (实施例7)

[0179] 使用在由上述制造例11得到的丙烯酸系嵌段共聚物(7)中相对于丙烯酸系嵌段共聚物(7)中的叔丁基而言加入了0.3mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸发生剂的粘合剂组合物,来代替在丙烯酸系嵌段共聚物(1)中相对于丙烯酸系嵌段共聚物(1)中的叔丁基而言加入了0.4mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸发生剂的粘合剂组合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作而制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3及图11。

[0180] (实施例8)

[0181] 使用在由上述制造例12得到的丙烯酸系嵌段共聚物(8)中相对于丙烯酸系嵌段共聚物(8)中的叔丁基而言加入了0.7mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸发生剂的粘合剂组合物,来代替在丙烯酸系嵌段共聚物(1)中相对于丙烯酸系嵌段共聚物(1)中的叔丁基而言加入了0.4mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸

发生剂的粘合剂组合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作而制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3及图12。

[0182] (实施例9)

[0183] 使用在由上述制造例13得到的丙烯酸系嵌段共聚物(9)中相对于丙烯酸系嵌段共聚物(9)中的叔丁基而言加入了2.9mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸发生剂的粘合剂组合物,来代替在丙烯酸系嵌段共聚物(1)中相对于丙烯酸系嵌段共聚物(1)中的叔丁基而言加入了0.4mol%的N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯(NIT)作为光致酸发生剂的粘合剂组合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作而制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3及图13。

[0184] (实施例10)

[0185] 使用由上述制造例14得到的丙烯酸系嵌段共聚物(10)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作而制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3及图14。

[0186] (实施例11)

[0187] 使用由上述制造例15得到的丙烯酸系嵌段共聚物(11)来代替丙烯酸系嵌段共聚物(1),除此以外,进行与实施例1同样的操作而制成粘合剂组合物。对于所得的粘合剂组合物,进行与实施例1同样的操作而制成粘合片,对分解性进行评价。将所得的结果示于表3。

[0188] <分解性试验>

[0189] 将由实施例1~5及比较例1~4得到的粘合片切断成宽20mm、长175mm的长方形状,在宽50mm、长150mm、厚0.5mm的SUS板上,在23°C50%的环境下,使重量为2kg的手压滚往复1次来进行压接,制成4个同样的试验片。

[0190] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%环境下静置1小时后,使用拉伸试验仪,以30mm/分钟的速度进行剥离,测定180°剥离强度(初期)。

[0191] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%环境下静置30分钟后,在100°C下加热1小时,然后放冷至23°C(约30分钟)(加热)。

[0192] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%环境下静置30分钟后,在室温下照射1小时紫外线,然后静置30分钟(UV照射)。

[0193] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%环境下静置30分钟后,照射1小时紫外线,然后在100°C下加热1小时,放冷至23°C(约30分钟)(UV→加热)。

[0194] 对于这些试验片,使用拉伸试验仪,以30mm/分钟的速度进行剥离,测定180°剥离强度。表中示出了剥离距离为30~120mm时所测得的剥离强度的平均值。

[0195] 需要说明的是,紫外线照射使用东芝理化学用汞灯“SHL-100UVQ-2”(75W)作为光源,将光源与试样的距离设为10cm,灯点亮后经过15分钟以上后再对试样进行照射(在以下的实施例、比较例中,以相同的条件进行照射)。

[0196] 将由实施例6~11得到的粘合片切断成宽20mm、长175mm的长方形状,在宽50mm、长150mm、厚0.5mm的SUS板上,在23°C50%RH的环境下,使重量为2kg的手压滚往复1次来进行

压接,制成2个同样的试验片。

[0197] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%RH环境下静置1小时后,使用拉伸试验仪,以30mm/分钟的速度进行剥离,测定180°剥离强度(初期)。

[0198] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%RH环境下静置30分钟后,照射1小时紫外线,然后在100°C下加热1小时,放冷至23°C(约30分钟)(UV→加热)。

[0199] 对于这些试验片,使用拉伸试验仪,以30mm/分钟的速度进行剥离,测定180°剥离强度。表中示出了剥离距离为30~120mm时所测得的剥离强度的平均值,显示粘滑的数值表示的是其振幅。

[0200] 需要说明的是,紫外线照射所使用的光源与上述的光源相同。

[0201] <粘接性试验>

[0202] 将粘合片切断成宽20mm、长175mm的长方形状,在宽50mm、长150mm、厚0.5mm的SUS板上,在23°C50%环境下,使重量为2kg的手压滚往复1次来进行压接,制成2个同样的试验片。

[0203] 使压接后的试验片中的1个在23°C50%环境下静置1小时后,使用拉伸试验仪,以300mm/分钟的速度进行剥离,测定180°剥离强度(23°C)。

[0204] 使压接后的试验片中的1个在0°C环境下静置1小时后,使用拉伸试验仪,以300mm/分钟的速度进行剥离,测定180°剥离强度(0°C)。

[0205] 将得到的结果示于表中(实施例1~4及比较例1~4、粘接性试验[N1])。

[0206] 另外,重复同样的操作,在23°C及0°C的各个温度下,对3个试验片进行评价,将平均值示于表中(实施例1~13及比较例1~4、粘接性试验[N3])。

[0207] [表1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
共聚方式		嵌段	嵌段	无规	无规
丙烯酸系聚合物	tBA	33.4	37.9	39	37.9
	co-tBA	1.1	5.4		
	总 tBA	34.5	43.3	39	37.9
	2EHA	47	52.5	42	41.3
	HEA	18.5	4.3	19	20.8
分子量	Mw	462000	383000	580300	333700
	Mw/Mn	1.74	1.49	2.03	2.29
[0208] 酸发生剂	NIT	0.4	0.4	0.4	0.4
分解性试验 N/20mm	初期	9	5.6	9.1	9.2
	加热	17.6	8.3	12.2	14.2(CF)
	UV 照射	12.3	9.7	12.4	7.8
	UV→加热	0	0.2	0.62(SS)	0.37 (SS+CF)
粘接性试验 N/20mm	23°C [N1]	11.5	8	8.6	9
	0°C [N1]	2	3.1	2	1.6
	23°C [N3]	9.67	7.1	8.4	7.5
	0°C [N3]	3.7	4	2	1.6

[0209] [表2]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
共聚方式		无规	无规	嵌段	嵌段
丙烯酸系聚合物	tBA	33.1	35.5	28.7	24.2
	co-tBA			4	5
	总 tBA	33.1	35.5	32.7	29.2
	nBA	53	60.8	52.3	67
	HEA	13.9	3.7	14.9	3.9
分子量	Mw	475000	463000	570000	354000
	Mw/Mn	1.88	1.67	2.14	1.48
酸发生剂	NIT	0.4	0.4	0.4	0.4
分解性试验 N/20mm	初期	6.7	7.7	4.8	9.1
	加热	18.7	16	16.5	18.8
	UV 照射	8.9	8.1	11.2	10.2
	UV→加热	0(SS)	0.55 (SS+CF)	0	0
粘接性试验 N/20mm	23℃ [N1]	7	8.1	9.3	8.7
	0℃ [N1]	0.32	0.65	0.1	0.2
	23℃ [N3]	9.2	7.3	8.7	7.4
	0℃ [N3]	0.31	0.65	0.15	0.22

[0212] [表3]

[0213]

共聚方式	实施例 5		实施例 6		实施例 7		实施例 8		实施例 9		实施例 10		实施例 11	
	嵌段		嵌段		嵌段		嵌段		嵌段		嵌段		嵌段	
丙烯酸系 聚合物	tBA	33.8	32.3	40.7	18.6	3.3	28.1	32.3	3.3	8.3	3.3	28.1	32.3	3.3
	co-tBA	6.5	7.9	4.9	2.3	1.5	8.3	4.7	1.5	8.3	1.5	8.3	4.7	1.5
	总 tBA	40.3	40.2	45.6	20.9	4.8	36.4	37	4.8	36.4	4.8	36.4	37	4.8
	2EHA	48.9	52	44.5	56.8	63.2	55.3	45.5	63.2	55.3	63.2	55.3	45.5	63.2
	HEA	10.8	7.8	9.9	22.3	32	8.3	17.5	32	8.3	32	8.3	17.5	32
	HBA													
分子量	Mw	269000	304000	196000	357000	395000	372000	323000	395000	372000	395000	372000	323000	323000
酸发生剂	Mw/Mn	1.43	1.49	1.4	1.66	1.56	1.82	1.67	1.56	1.82	1.56	1.82	1.67	1.67
	NIT	0.4	0.4	0.3	0.7	2.9	0.4	0.4	2.9	0.4	2.9	0.4	0.4	0.4
粘接力 N/20mm	初期	11.5	10.8	2.8	10.9	6.4	8.3	11.7	6.4	8.3	6.4	8.3	11.7	6.4
	UV→加热	0	0.2	0.1	0	0.09	0.09	0.4	0.09	0.09	0.09	0.09	0.4	0.4
	23°C [N3]	10.6	6.05	4.85	9.7	5	7.4	9.9	5	7.4	5	7.4	9.9	5
粘接性试验 N/20mm	0°C [N3]	5.5	2.4	2.1	6	5.2	3	7.5	5.2	3	5.2	3	7.5	5.2

[0214] 表1~3中的丙烯酸系聚合物中的各成分的数值表示摩尔比。此外,表中的简写分别如下所示。此外,粘接力的项目中(SS)表示发生了粘滑,(CF)表示发生了凝聚破坏。另外,粘接力的项目中(SS+CF)表示同时发生了粘滑和凝聚破坏。

[0215] tBA:形成聚丙烯酸叔丁酯链的丙烯酸叔丁酯

[0216] co-tBA:与聚丙烯酸叔丁酯链共聚的包含其他的共聚成分的聚丙烯酸酯链所含的丙烯酸叔丁酯

[0217] 2EHA:丙烯酸2-乙基己酯

[0218] nBA: 丙烯酸正丁酯

[0219] HEA: 丙烯酸2-羟基乙酯

[0220] HBA: 丙烯酸4-羟基丁酯

[0221] 从上述表可知: 实施例1~11的本发明的粘合剂组合物在常温及低温下具有适宜的粘接性且具有适宜的分解性。另外, 使用了嵌段共聚物的实施例1、2、5~11的粘合剂组合物在分解时没有发生粘滑, 具有特别适宜的分解性。另外, 实施例1、5~11的粘合剂组合物在分解时能够在粘合剂层/基材界面良好地进行剥离。另一方面, 比较例1~4的粘合剂组合物虽然具有分解性, 但是在低温下的粘接性不足。

[0222] 产业上的可利用性

[0223] 根据本发明的易分解性粘合剂组合物, 在常温及低温中的任意环境下均可实现良好的粘接性, 且在分解时利用热、光等简易的手段, 可容易地不残胶地进行分解。因此, 可不受特别限制地适用于以下用途, 并且还可在分解时利用简易的加热设备、能量射线照射设备等容易地分解, 所述用途包括: 适于再循环或再利用、且不论地域和季节如何均能够制造产品的OA机械、IT·家电产品、汽车等各产业领域的部件固定用途、部件的暂时固定用途、表示产品信息的标签用途等。

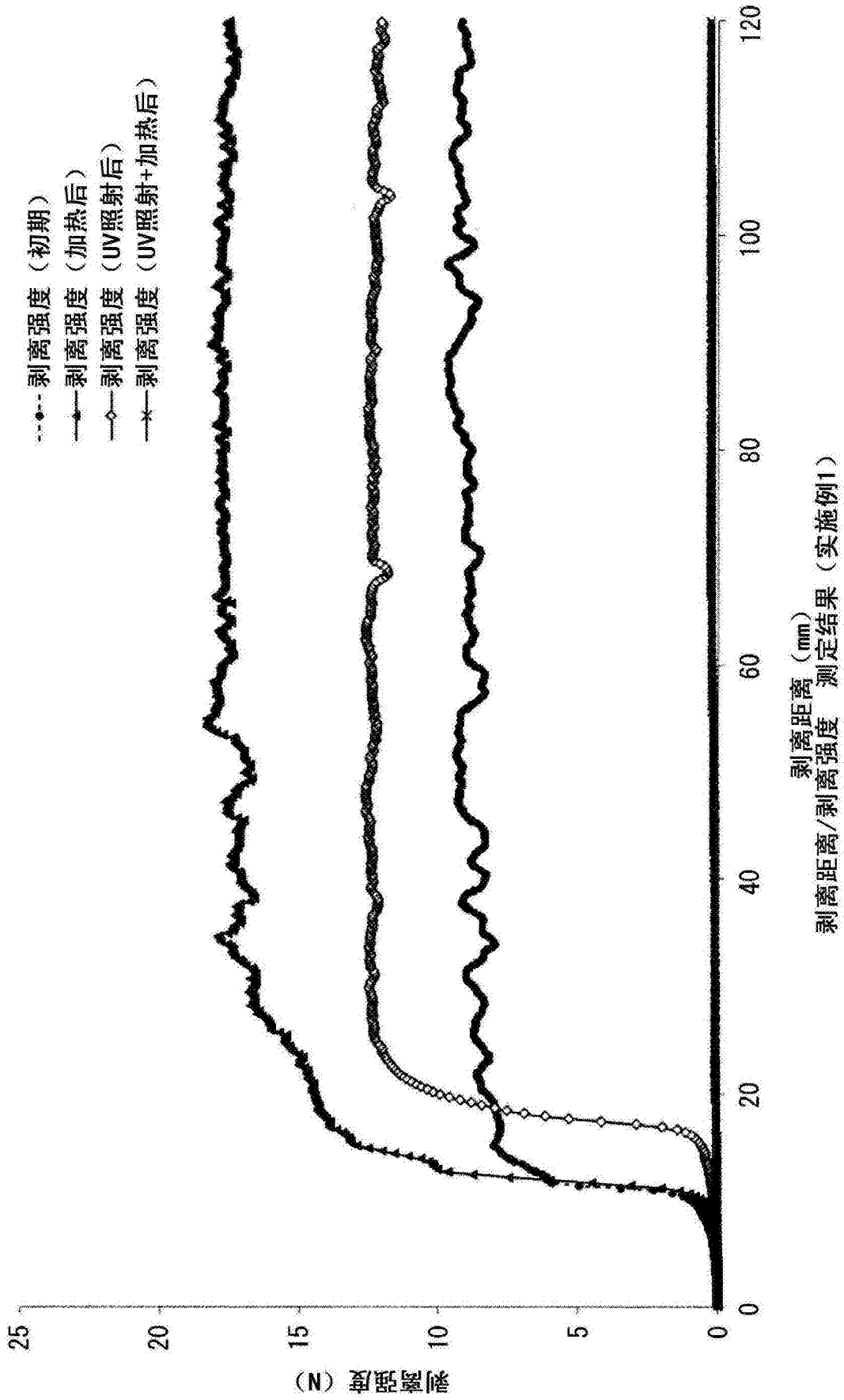


图1

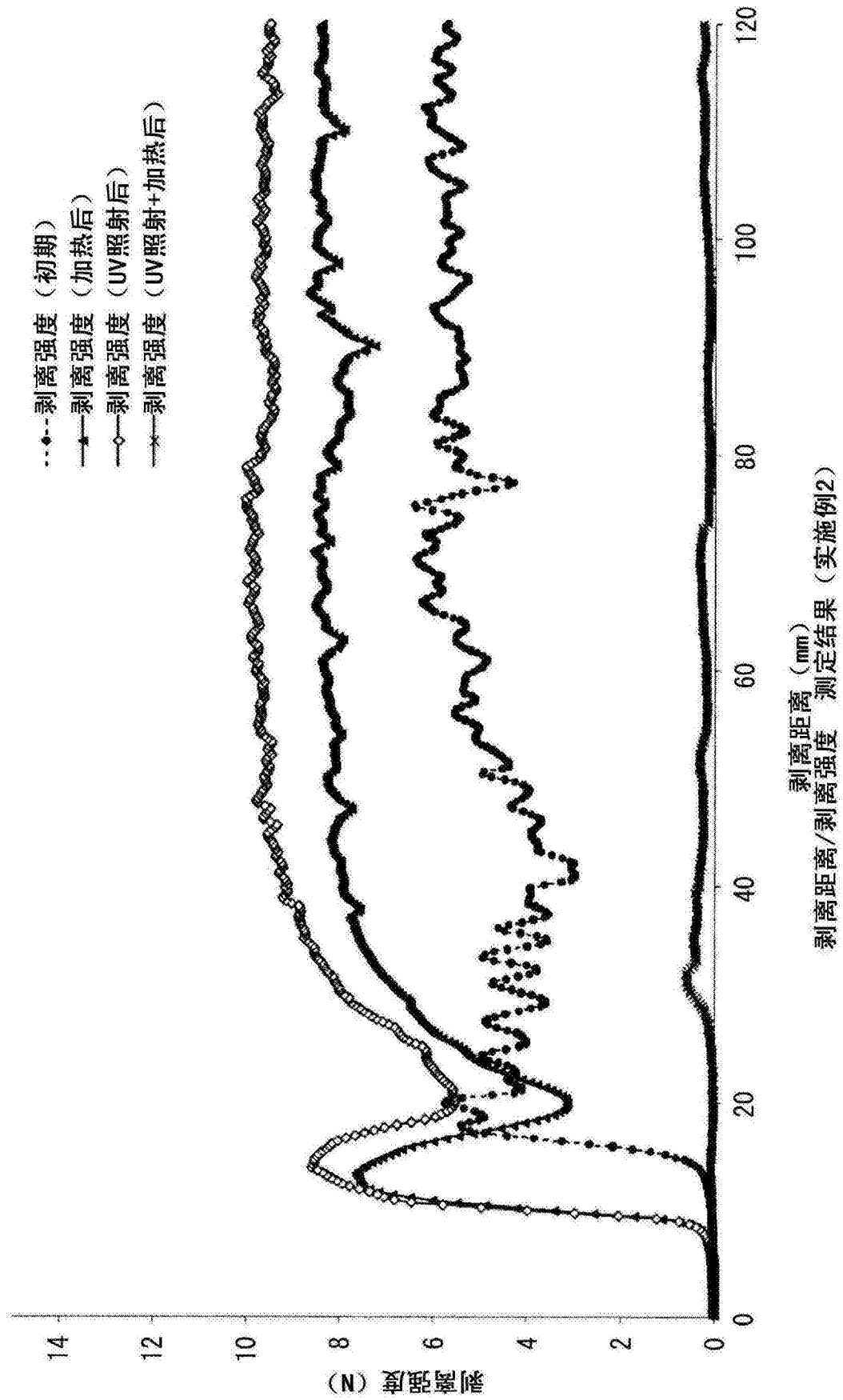


图2

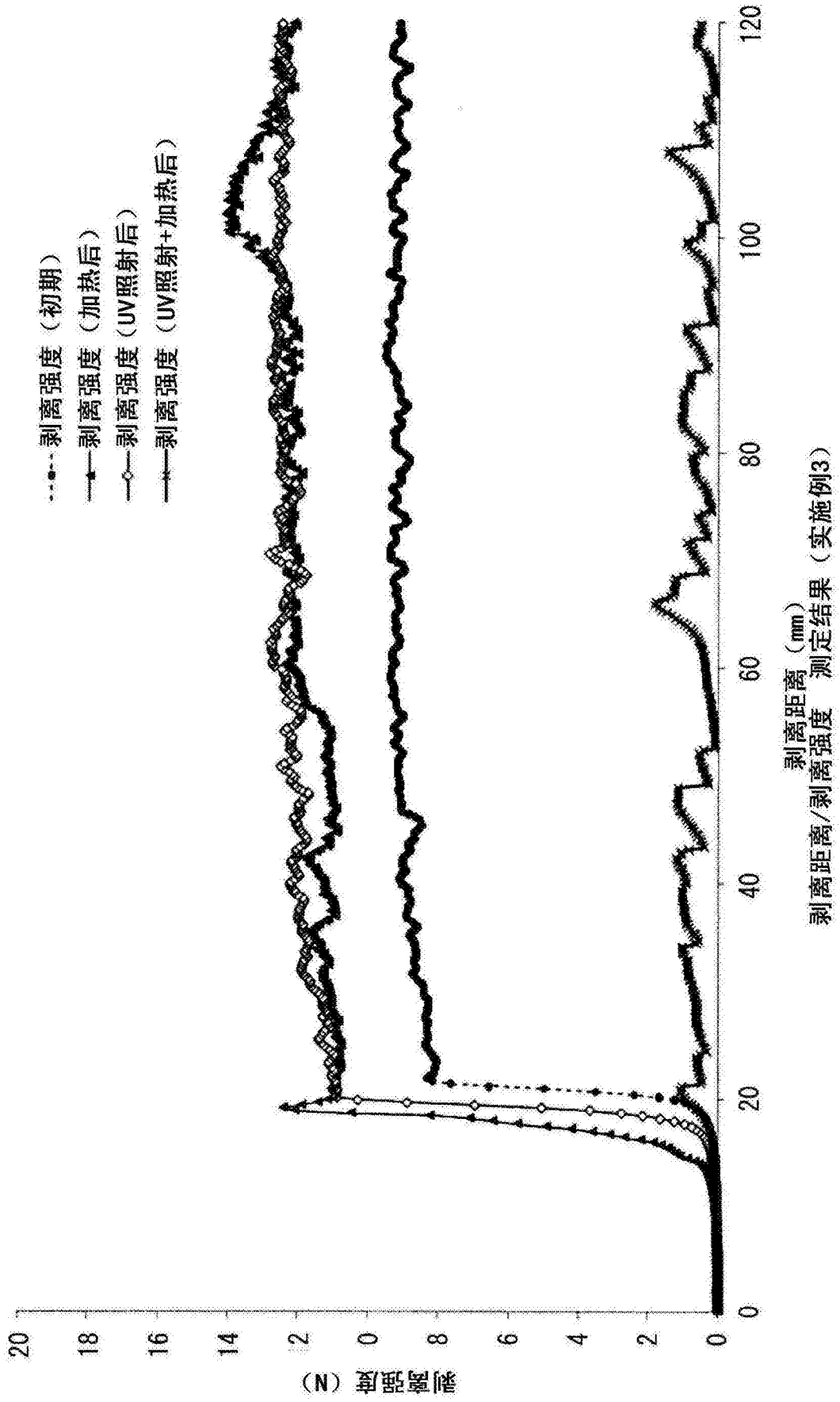


图3

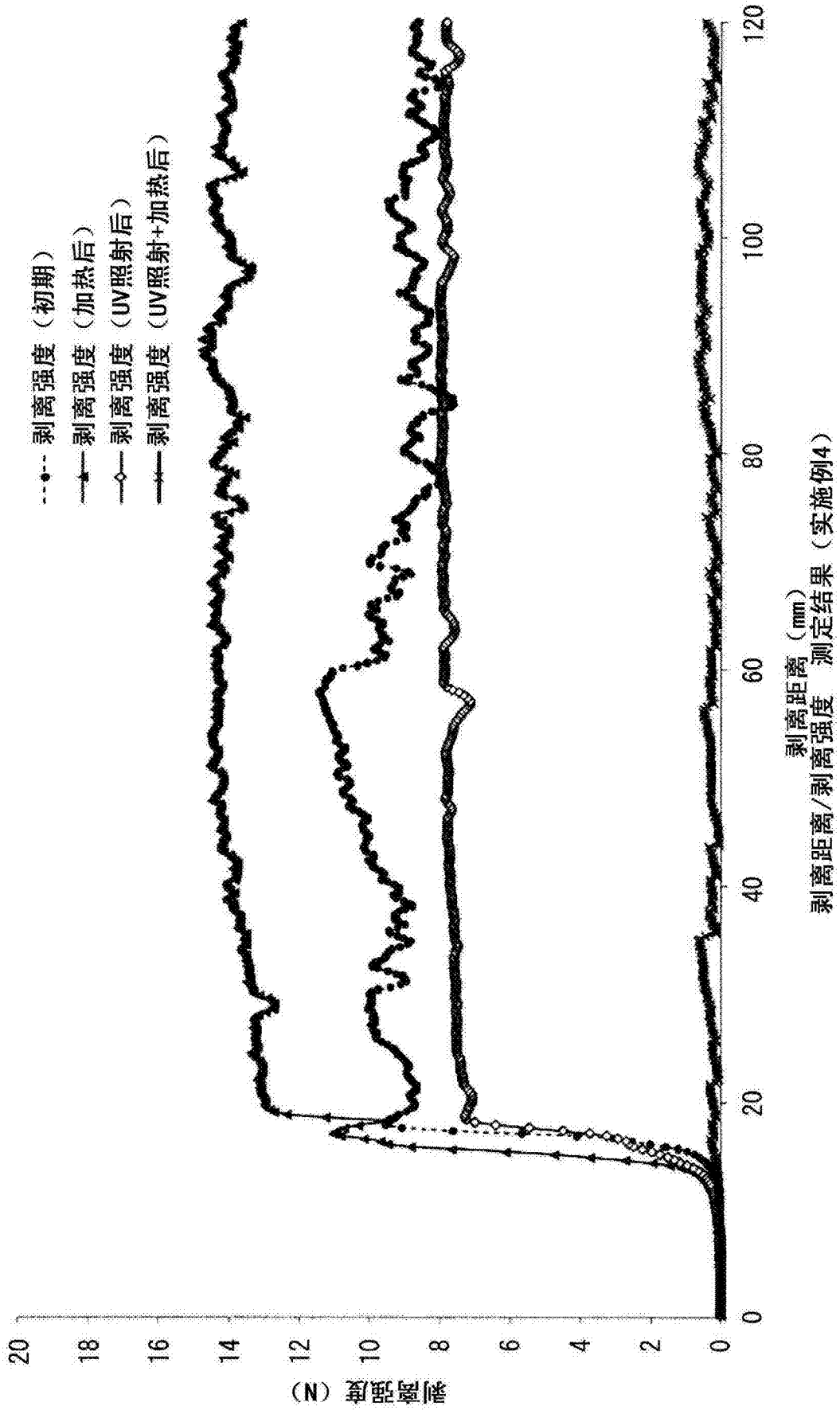


图4

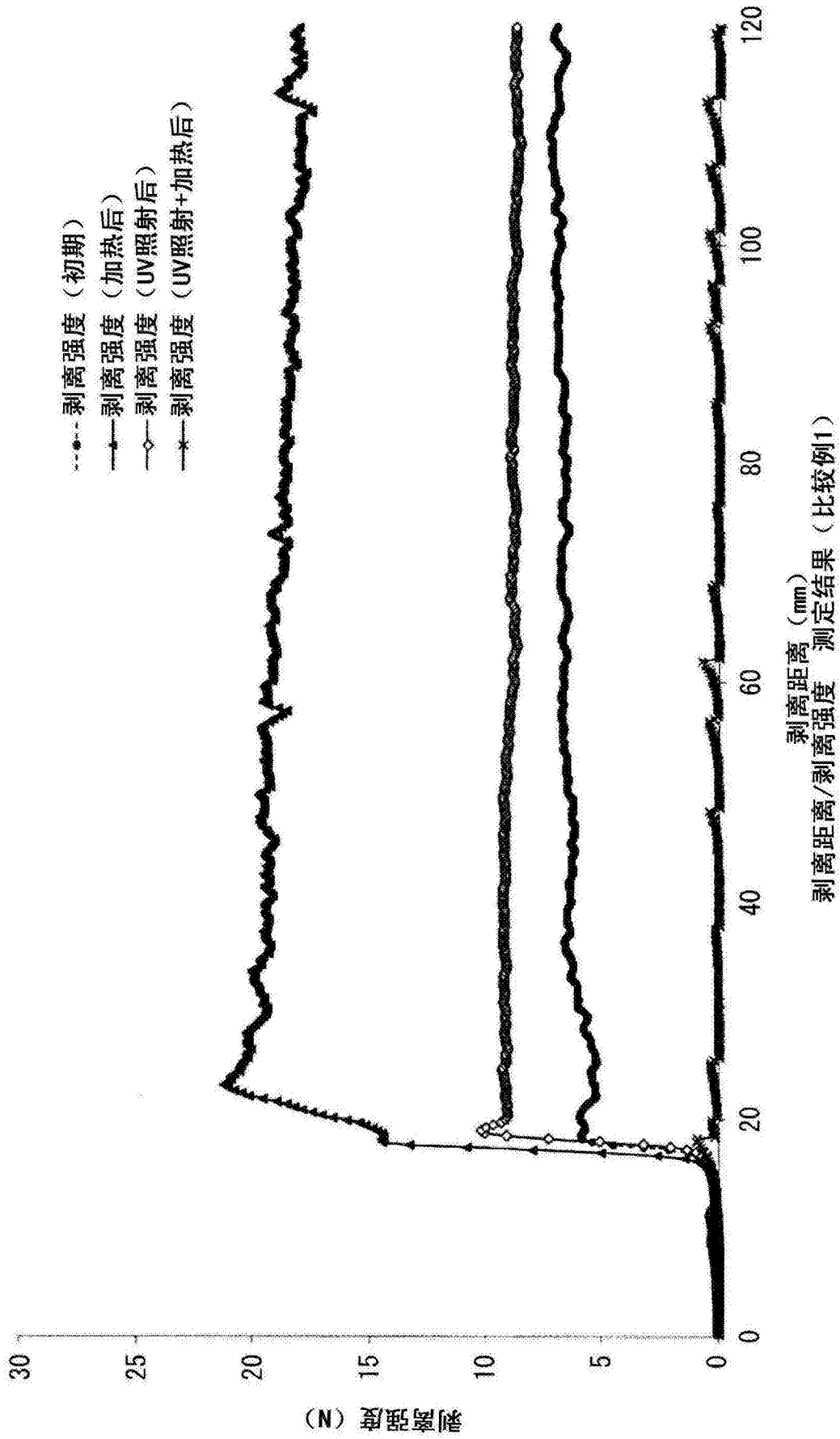


图5

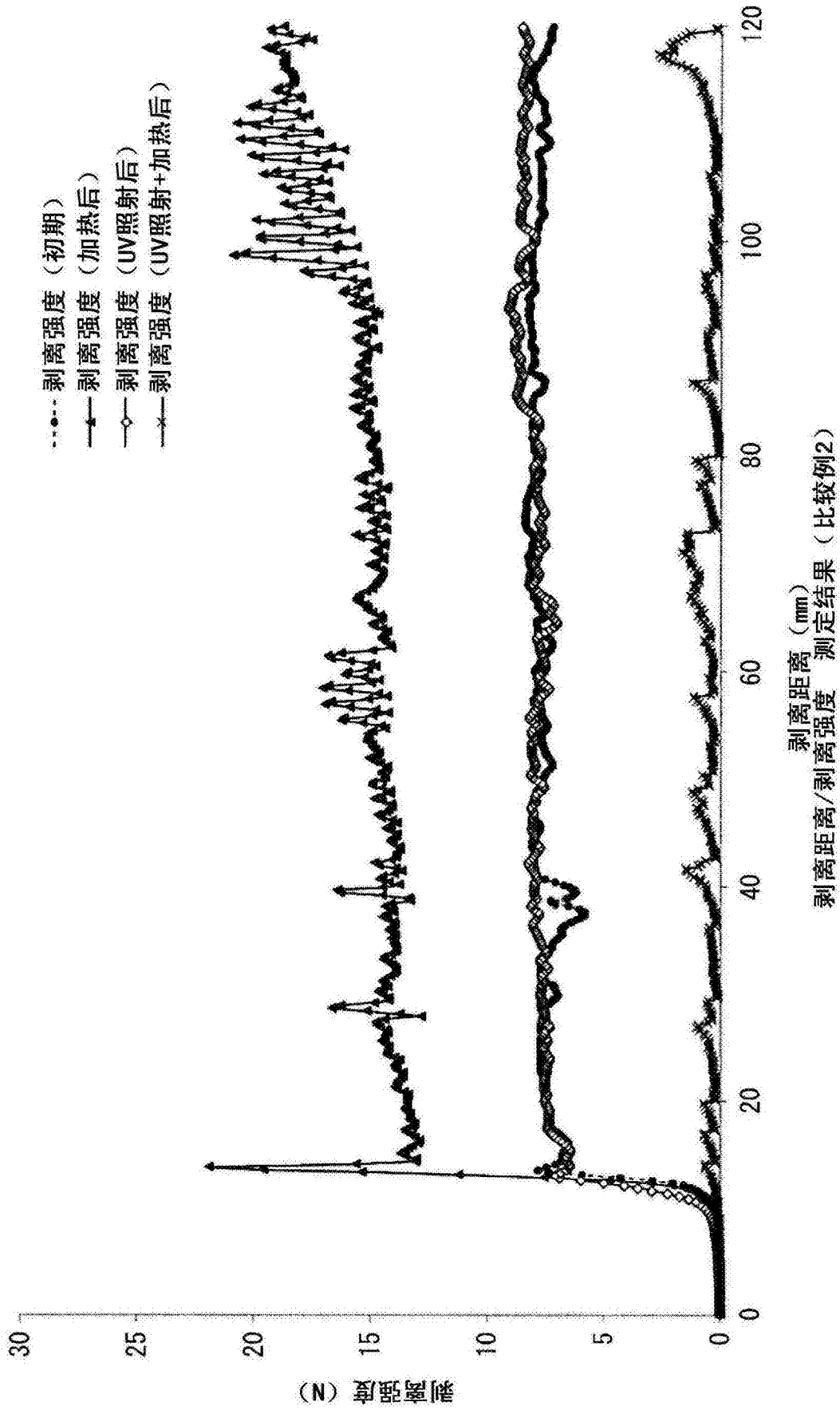


图6

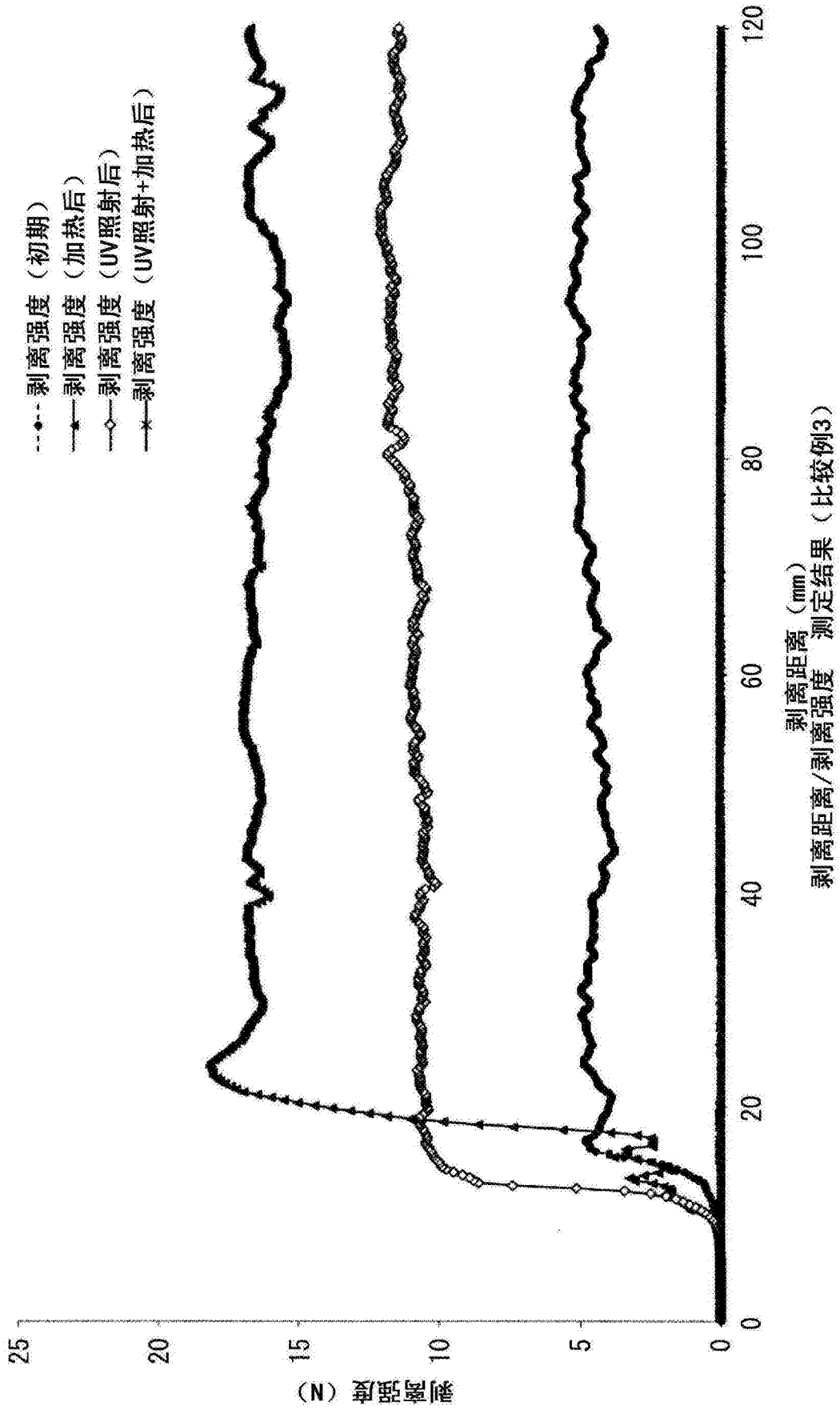


图7

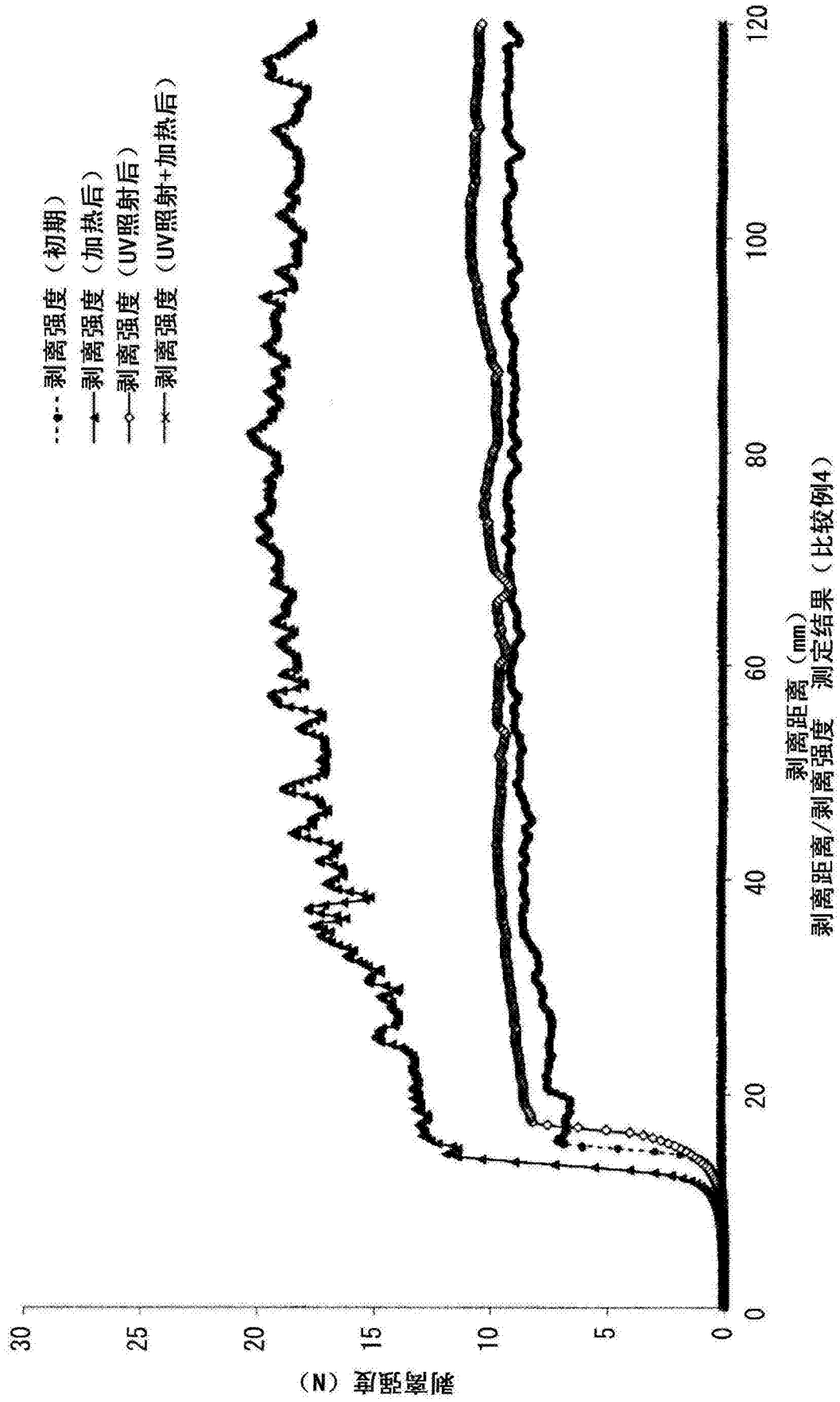


图8

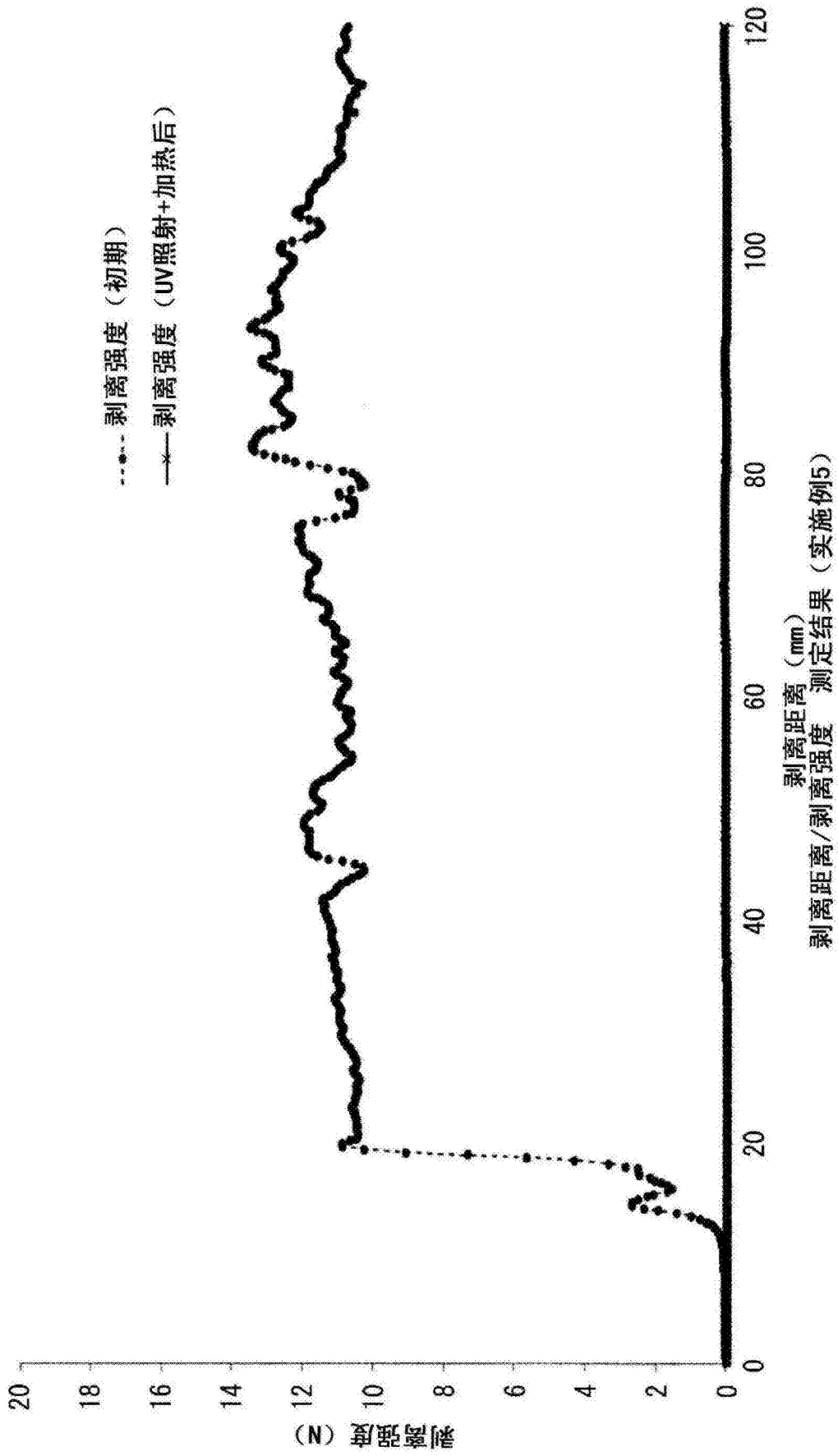


图9

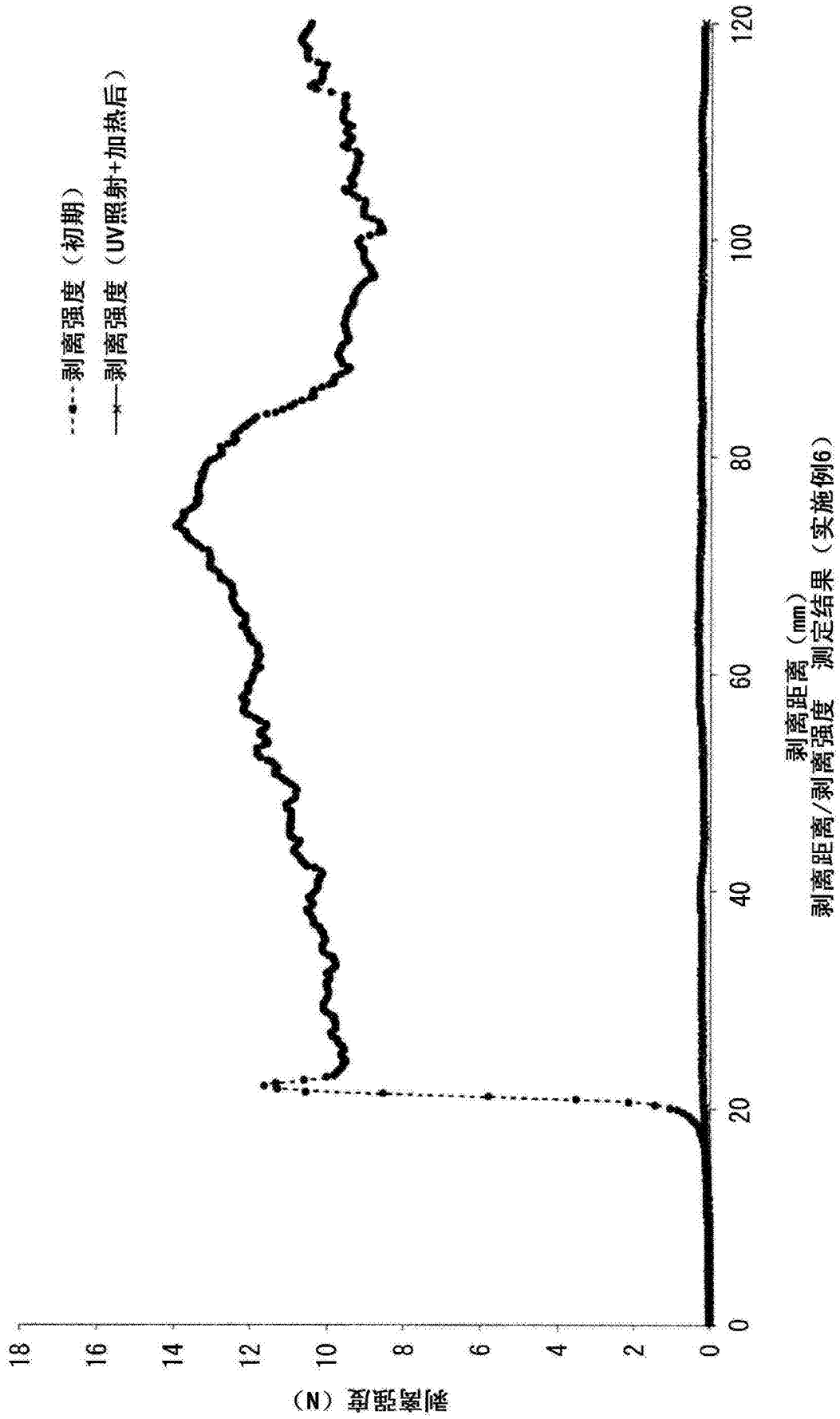


图10

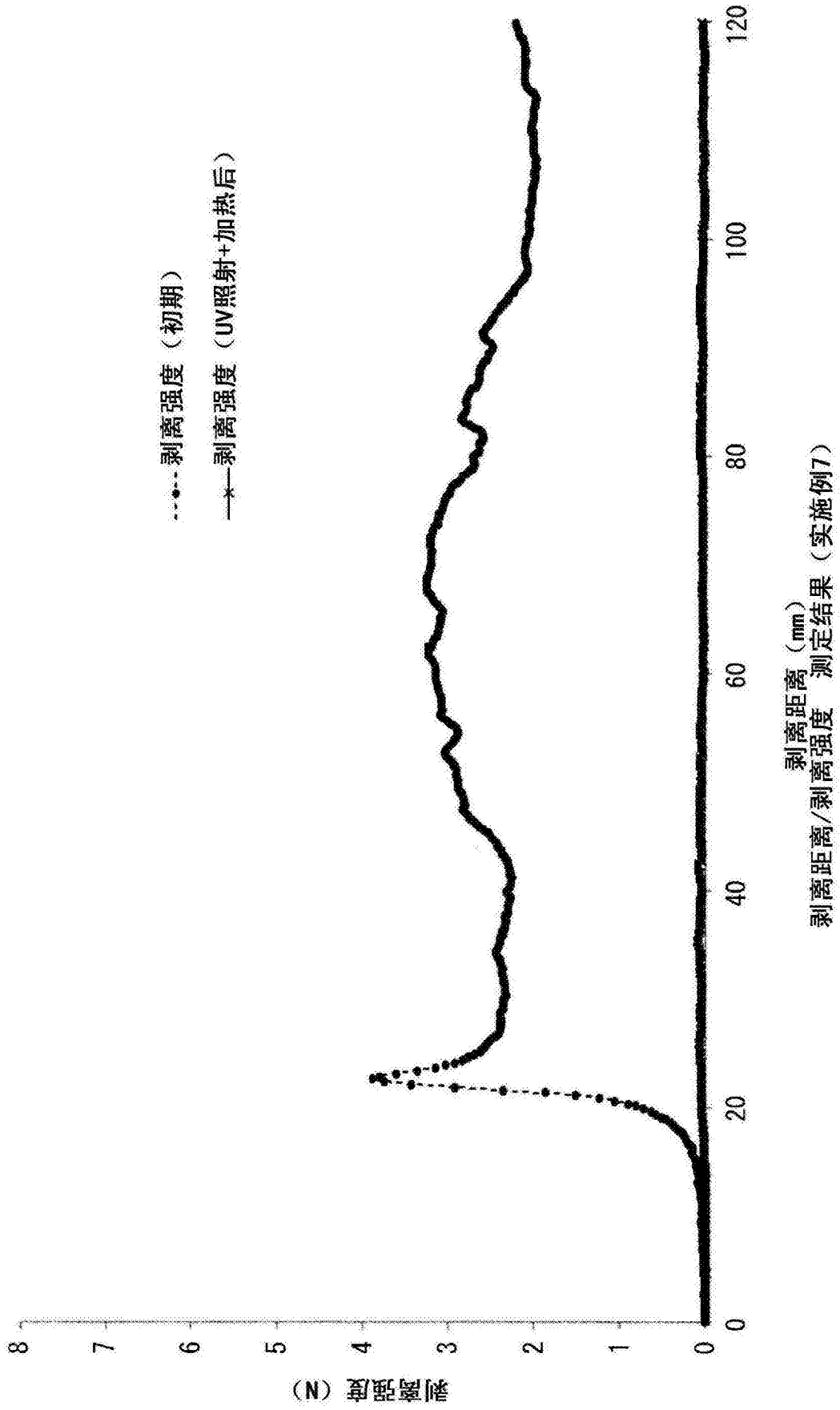


图11

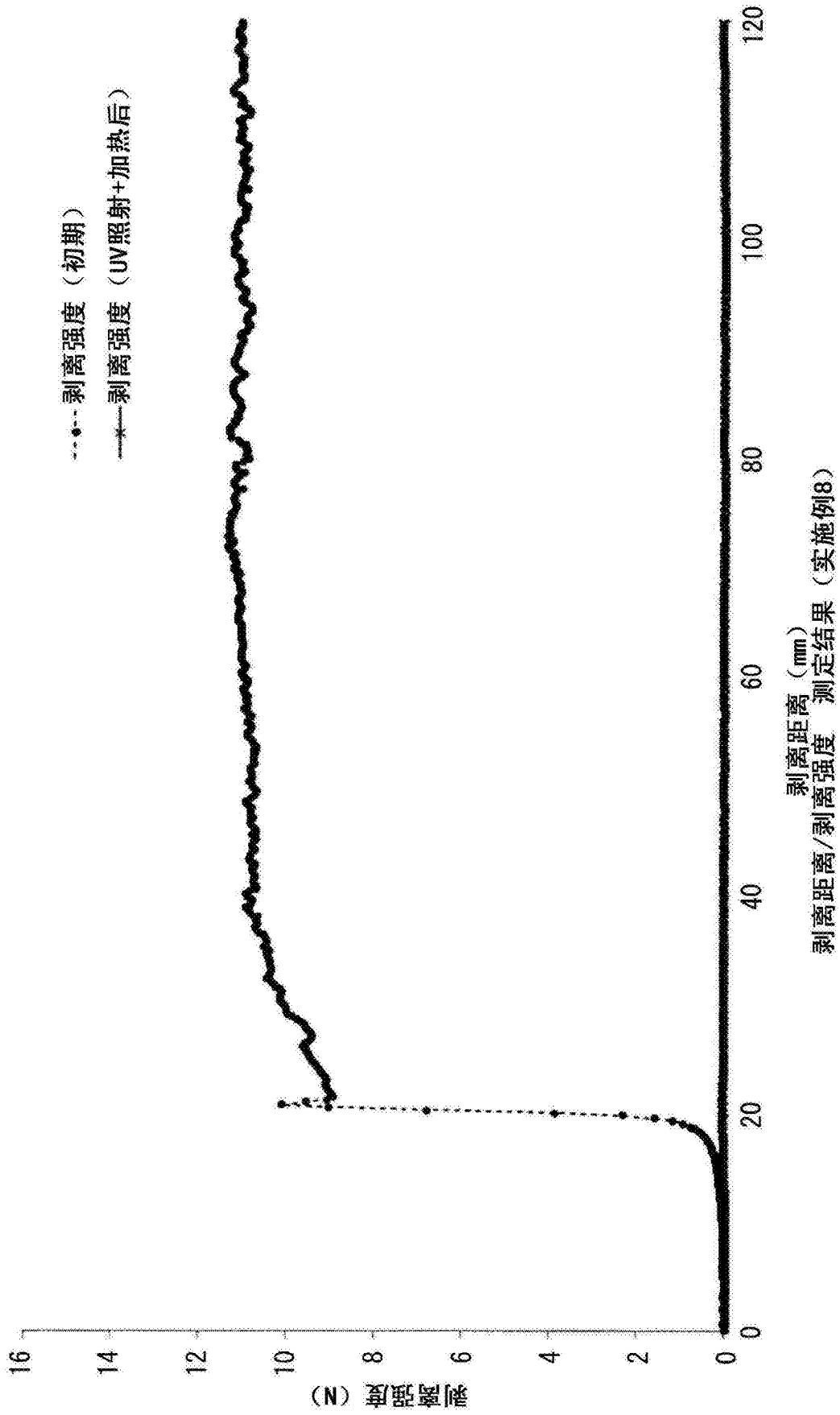


图12

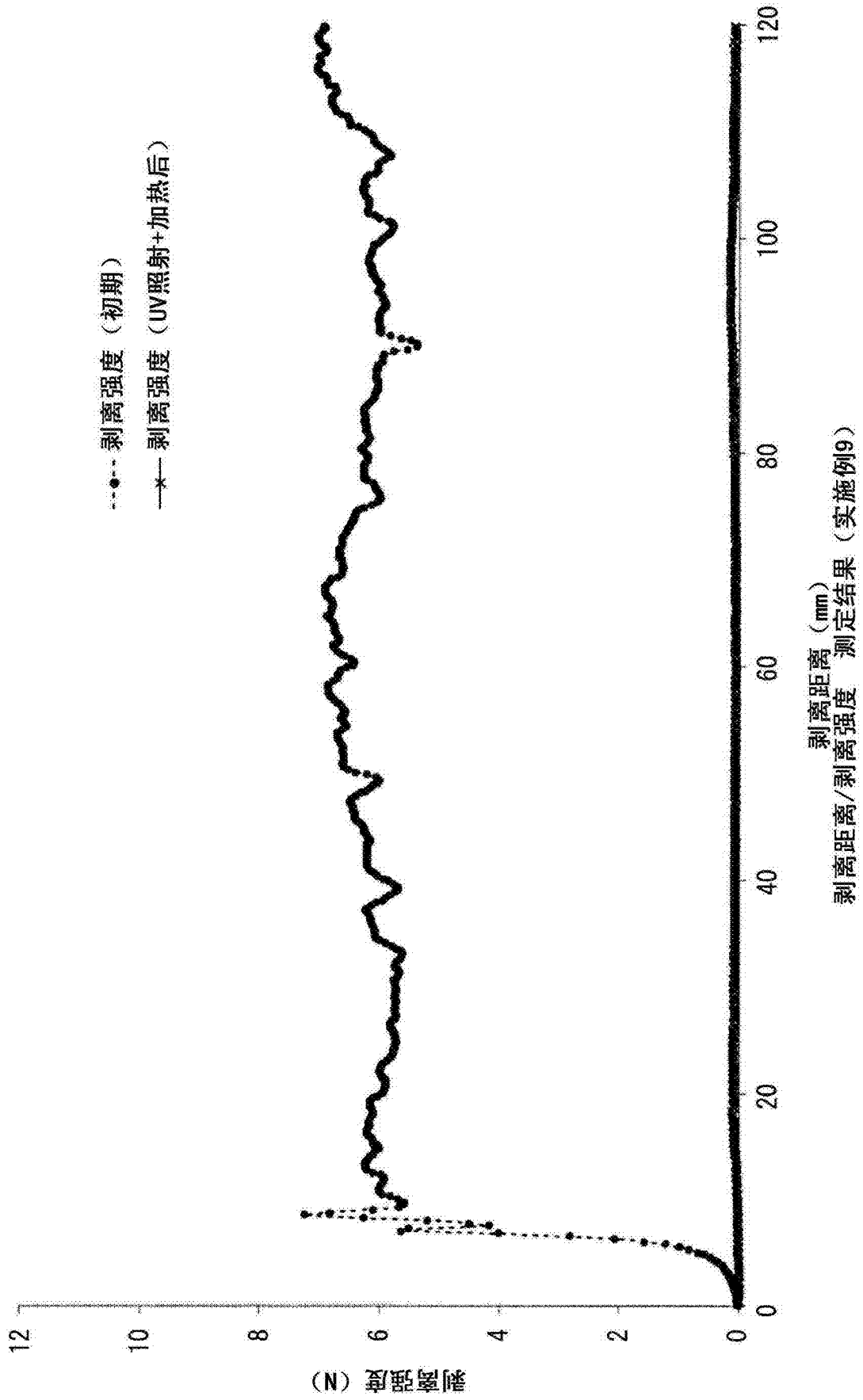


图13

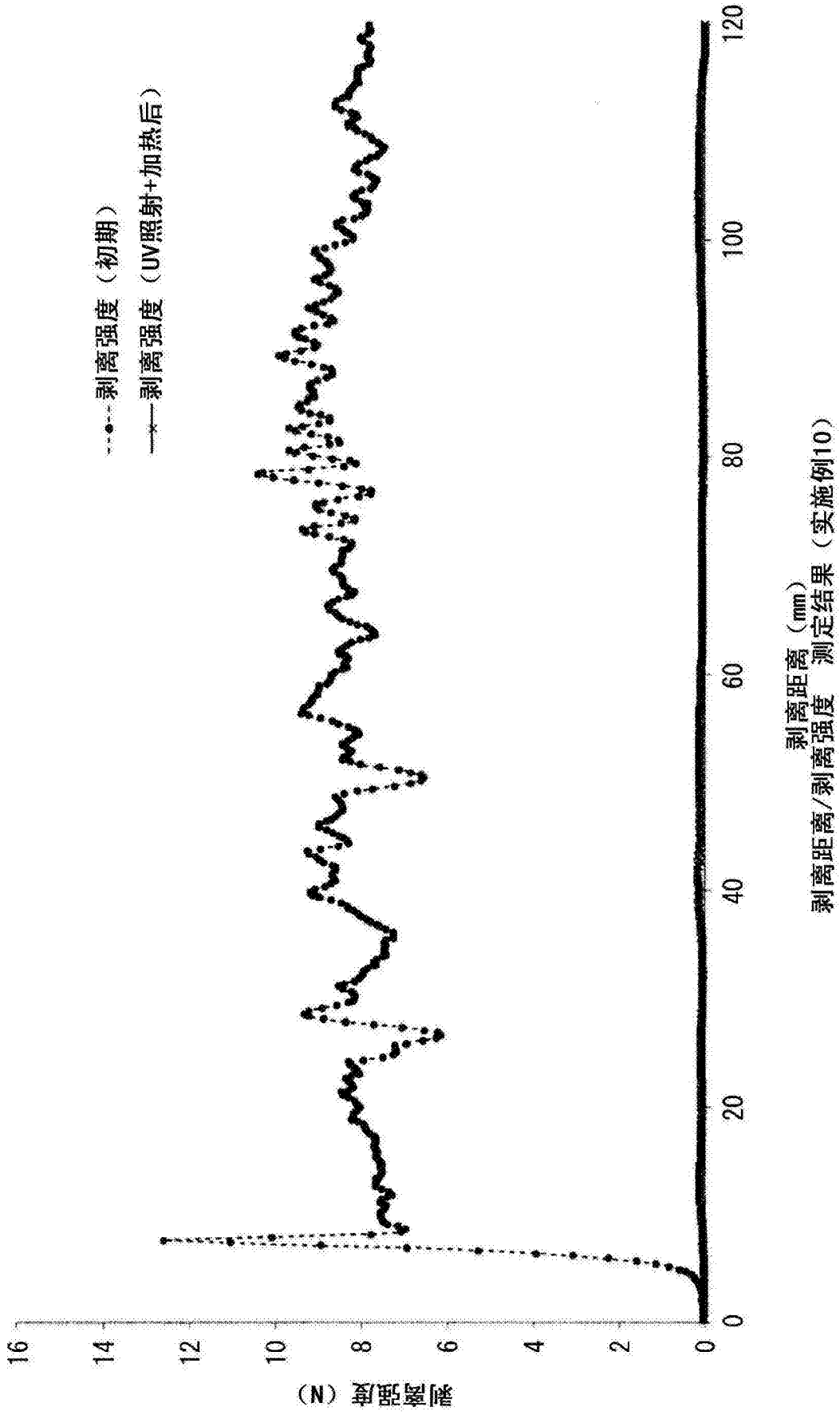


图14