



(10) 申请公布号 CN 116635498 A

(43) 申请公布日 2023.08.22

(21) 申请号 202180087269.6

(22) 申请日 2021.12.07

(30) 优先权数据

2020-218042 2020.12.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/044886 2021.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/138131 JA 2022.06.30

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 奥原健太

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.

G09J 11/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

粘合剂组合物、共聚物分散液、套剂、胶带和  
粘合方法

(57) 摘要

一种包含共聚物(A)、交联剂(B)和水性介质的粘合剂组合物,所述共聚物(A)具有来源于单体(a1)的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2)的结构单元、来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元,所述单体(a1)由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基)丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或这两者构成,所述共聚物(A)中来源于所述单体(a2)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,所述共聚物(A)中来源于所述单体(a3)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下,所述交联剂(B)含有选自多碳二亚胺化合物、多环氧化物和多异氰酸酯化合物中的1种以上,相对于所述共聚物(A)100质量份,所述交联剂(B)的含量为0.010质量份以上且10质量

份以下。

1. 一种粘合剂组合物, 包含共聚物(A)、交联剂(B)和水性介质,

所述共聚物(A)具有来源于单体(a1)的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2)的结构单元、来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元,

所述单体(a1)由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基)丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或这两者构成,

所述共聚物(A)中来源于所述单体(a2)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,

所述共聚物(A)中来源于所述单体(a3)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下,

所述交联剂(B)含有选自多碳二亚胺化合物、多环氧化合物和多异氰酸酯化合物中的1种以上,

相对于所述共聚物(A)100质量份,所述交联剂(B)的含量为0.010质量份以上且10质量份以下。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)具有来源于具有羟基的单体(a4)的结构单元,所述共聚物(A)中来源于所述单体(a4)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.10质量份以上且10质量份以下。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)不具有来自具有独立的多个烯属不饱和双键的化合物的结构单元。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)含有来自所述单体(a1)的结构单元、来自所述单体(a2)的结构单元、以及来自所述单体(a3)的结构单元总计90质量%以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)的玻璃化转变温度为-80℃以上且30℃以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粘合剂组合物,所述单体(a1)由(甲基)丙烯酸烷基酯构成。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)所含的全部烷氧基甲硅烷基中的二烷氧基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基的总计含有率为80mol%以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)所含的全部烷氧基甲硅烷基中的三烷氧基甲硅烷基的含有率为70mol%以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)为多碳二亚胺化合物。

10. 根据权利要求9所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)的碳二亚胺当量为150以上且1000以下。

11. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)为多环氧化合物。

12. 根据权利要求11所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)的环氧当量为70以上且700以下。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的粘合剂组合物,在不挥发成分中所述共聚物(A)和所述交联剂(B)的总计含有率为50质量%以上。

14. 一种用于制备权利要求1~13中任一项所述的粘合剂组合物的共聚物分散液, 包含共聚物(A) 和水性介质,

所述共聚物(A) 具有来源于单体(a1) 的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2) 的结构单元、以及来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3) 的结构单元,

所述单体(a1) 由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基) 丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或两者构成,

所述共聚物(A) 中来源于所述单体(a2) 的结构单元相对于来源于所述单体(a1) 的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,

所述共聚物(A) 中来源于所述单体(a3) 的结构单元相对于来源于所述单体(a1) 的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下。

15. 一种用于调制粘合剂组合物的套剂, 含有共聚物分散液和交联剂(B),

所述共聚物分散液含有共聚物(A) 和水性介质,

所述共聚物(A) 具有来源于单体(a1) 的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2) 的结构单元、以及来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3) 的结构单元,

所述单体(a1) 由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基) 丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或两者构成,

所述共聚物(A) 中来源于所述单体(a2) 的结构单元相对于来源于所述单体(a1) 的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,

所述共聚物(A) 中来源于所述单体(a3) 的结构单元相对于来源于所述单体(a1) 的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下,

所述交联剂(B) 含有选自多碳二亚胺化合物、多环氧化合物和多异氰酸酯化合物中的1种以上,

相对于100质量份的所述共聚物(A), 所述交联剂(B) 的含量为0.010质量份以上且10质量份以下。

16. 一种胶带, 具有基材和形成在所述基材表面上的粘合层,

该粘合层含有权利要求1~13中任一项所述的粘合剂组合物的固化物。

17. 一种粘合方法, 使用权利要求16所述的胶带。

18. 一种胶带的制造方法, 包含:

在基材上涂布权利要求1~13中任一项所述的粘合剂组合物的工序, 以及

从涂布在所述基材上的所述粘合剂组合合物中除去水性介质而形成粘合层的工序。

## 粘合剂组合物、共聚物分散液、套剂、胶带和粘合方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合剂组合物、共聚物分散液、套剂、胶带和粘合方法。

### 背景技术

[0002] 作为粘合剂的代表性用途有胶带。胶带在基材上形成有含有粘合剂的层即粘合层，胶带例如粘贴在物品上以修复各种物品或将物品彼此固定在一起。另外，在基材两面形成有粘合层的双面胶带用于汽车等运输设备、家电产品和文具等的广泛用途。

[0003] 作为胶带的代表性制法有：通过在基材上涂布将粘合剂溶解或分散在液体介质中的涂布液并使其干燥，在基材表面形成粘合层。粘合剂广泛使用天然橡胶系、合成橡胶系、丙烯酸系等，特别是丙烯酸系具有能够赋予各种功能性这方面的大特征。作为液体介质，近年来多研究使用水。

[0004] 例如，在专利文献1中记载了晶片加工用带，其特征在于，将在使用反应性表面活性剂聚合而成的丙烯酸系树脂乳液粘合剂中添加挥发性表面活性剂而成的丙烯酸系树脂乳液粘合剂配合液涂布在基材膜上。记载了将含有含羧酸乙烯基化合物的单体聚合而得到丙烯酸系树脂乳液粘合剂。另外，有在粘合剂配合液中添加四羟甲基-三-β-氮丙啶基丙酸酯的实施例。

[0005] 专利文献2中记载了粘合层含有粘合性微粒、粘合剂、增粘剂和具有碳二亚胺基的交联剂的再剥离性粘合片。另外，在实施例等中，在粘合性微粒的合成中作为单体使用丙烯酸。

[0006] 在专利文献3中，在实施例1中记载了含有将含有丙烯酸的单体共聚而成的共聚物和环氧交联剂的丙烯酸系粘合剂水分散液。另外，在实施例3等中，记载了含有将丙烯酸和硅烷偶联剂共聚而成的共聚物和噁唑啉系交联剂的丙烯酸系粘合剂水分散液。

[0007] 专利文献4中记载了含有使含有(甲基)丙烯酸烷基酯、含羧基不饱和单体、多官能性不饱和单体、其他不饱和单体的单体混合物乳液聚合而得到的乳液和交联剂的再剥离型水性粘合剂组合物。另外，作为其他不饱和单体，可以例示具有烷氧基甲硅烷基的单体。此外，还记载了交联剂为选自噁唑啉系化合物、碳二亚胺系化合物、环氧系化合物、氮丙啶系化合物中的至少1种。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开平5-171117号公报

[0011] 专利文献2：日本特开2005-126479号公报

[0012] 专利文献3：日本特开2013-189645号公报

[0013] 专利文献4：日本特开2004-256789号公报

### 发明内容

[0014] 发明要解决课题

[0015] 在专利文献1和2的方案中,高温环境下的粘合力 and 保持力有改善的余地。

[0016] 专利文献3的实施例1的方案在应用于胶带的情况下,在高温环境下的保持力有改善的余地。另外,专利文献3的实施例2等的方案在适用于胶带的情况下,在高温环境下的粘合力 and 保持力有改善的余地。

[0017] 专利文献4的方案也同样在高温环境下的粘合力 and 保持力上有改善的余地。另外,烷氧基甲硅烷基用于发挥充分的效果的含量范围较窄,没有记载含有多少才能得到效果。不仅如此,在该文献中,具有烷氧基甲硅烷基的单体只是例示的各种种类的单体之一,其效果在该文献中也完全没有涉及。

[0018] 因此,本发明的课题在于提供一种粘合剂组合物,其不仅在常温下,在高温下也能发挥强的粘合力,进而能够形成在高温下也具有高保持力的粘合层。另外,本发明的课题在于提供一种不仅在常温下,在高温下也能发挥强的粘接力,而且在高温下也具有高的保持力的胶带。

[0019] 解决课题手段

[0020] [1]. 一种粘合剂组合物,包含共聚物(A)、交联剂(B)和水性介质,

[0021] 所述共聚物(A)具有来源于单体(a1)的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2)的结构单元、来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元,

[0022] 所述单体(a1)由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基)丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或这两者构成,

[0023] 所述共聚物(A)中来源于所述单体(a2)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,

[0024] 所述共聚物(A)中来源于所述单体(a3)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下,

[0025] 所述交联剂(B)含有选自多碳二亚胺化合物、多环氧化合物和多异氰酸酯化合物中的1种以上,

[0026] 相对于所述共聚物(A)100质量份,所述交联剂(B)的含量为0.010质量份以上且10质量份以下。

[0027] [2]. 根据[1]所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)具有来源于具有羟基的单体(a4)的结构单元,所述共聚物(A)中来源于所述单体(a4)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.10质量份以上且10质量份以下。

[0028] [3]. 根据[1]或[2]所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)不具有来自具有独立的多个烯属不饱和双键的化合物的结构单元。

[0029] [4]. 根据[1]~[3]中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)含有来自所述单体(a1)的结构单元、来自所述单体(a2)的结构单元、以及来自所述单体(a3)的结构单元总计90质量%以上。

[0030] [5]. 根据[1]~[4]中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)的玻璃化转变温度为-80℃以上且30℃以下。

[0031] [6]. 根据[1]~[5]中任一项所述的粘合剂组合物,所述单体(a1)由(甲基)丙烯酸烷基酯构成。

[0032] [7]. 根据[1]~[6]中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)所含的全部烷

氧基甲硅烷基中的二烷氧基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基的总计含有率为80mol%以上。

[0033] [8].根据[1]~[7]中任一项所述的粘合剂组合物,所述共聚物(A)所含的全部烷氧基甲硅烷基中的三烷氧基甲硅烷基的含有率为70mol%以上。

[0034] [9].根据[1]~[8]中任一项所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)为多碳二亚胺化合物。

[0035] [10].根据[9]所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)的碳二亚胺当量为150以上且1000以下。

[0036] [11].根据[1]~[8]中任一项所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)为多环氧化合物。

[0037] [12].根据[11]所述的粘合剂组合物,所述交联剂(B)的环氧当量为70以上且700以下。

[0038] [13].根据[1]~[12]中任一项所述的粘合剂组合物,在不挥发成分中所述共聚物(A)和所述交联剂(B)的总计含有率为50质量%以上。

[0039] [14].一种用于制备[1]~[13]中任一项所述的粘合剂组合物的共聚物分散液,包含共聚物(A)和水性介质,

[0040] 所述共聚物(A)具有来源于单体(a1)的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2)的结构单元、以及来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元,

[0041] 所述单体(a1)由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基)丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或两者构成,

[0042] 所述共聚物(A)中来源于所述单体(a2)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,

[0043] 所述共聚物(A)中来源于所述单体(a3)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下。

[0044] [15].一种用于调制粘合剂组合物的套剂,含有共聚物分散液和交联剂(B),

[0045] 所述共聚物分散液含有共聚物(A)和水性介质,

[0046] 所述共聚物(A)具有来源于单体(a1)的结构单元、来源于具有羧基的单体(a2)的结构单元、以及来源于具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元,

[0047] 所述单体(a1)由仅具有1个烯属不饱和双键的(甲基)丙烯酸烷基酯和仅具有1个烯属不饱和双键的烃中的任一者或两者构成,

[0048] 所述共聚物(A)中来源于所述单体(a2)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上且12质量份以下,

[0049] 所述共聚物(A)中来源于所述单体(a3)的结构单元相对于来源于所述单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上且3.5质量份以下,

[0050] 所述交联剂(B)含有选自多碳二亚胺化合物、多环氧化合物和多异氰酸酯化合物中的1种以上,

[0051] 相对于100质量份的所述共聚物(A),所述交联剂(B)的含量为0.010质量份以上且10质量份以下。

[0052] [16].一种胶带,具有基材和形成在所述基材表面上的粘合层,

[0053] 该粘合层含有[1]~[13]中任一项所述的粘合剂组合物的固化物。

[0054] [17].一种粘合方法,使用[16]所述的胶带。

[0055] [18].一种胶带的制造方法,包含:

[0056] 在基材上涂布[1]~[13]中任一项所述的粘合剂组合物的工序,以及

[0057] 从涂布在所述基材上的所述粘合剂组合物中除去水性介质而形成粘合层的工序。

[0058] 发明效果

[0059] 根据本发明可以提供一种粘合剂组合物,不仅在常温下,在高温下也能发挥强的粘合力,可以形成在高温下具有高保持力的粘合层。在本说明书中,粘合力定义为“由粘合片或胶带的粘合面与被粘物的接触产生的力”,是指剥离粘贴物时所需的力。在本说明书中,保持力定义为“将粘合片或胶带贴在被粘物上,在长度方向施加静载荷而偏移时粘合剂承受的力”,表示粘合层的凝聚力的强度。另外,根据本发明,可以提供不仅在常温下,在高温下也能发挥强的粘合力,而且在高温下也具有高的保持力的胶带。

### 具体实施方式

[0060] 在以下的说明中,如果没有特别说明,则表面表示“surface”。

[0061] “(甲基)丙烯酸”是丙烯酸和甲基丙烯酸的总称,“(甲基)丙烯酸酯”是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称。

[0062] “烯属不饱和双键”是指具有自由基聚合性的烯属不饱和双键,除非另外说明。

[0063] 在具有烯属不饱和双键的化合物的聚合物中来源于某个具有烯属不饱和双键的化合物的结构单元,将该化合物的烯属不饱和双键以外的部分的化学结构与聚合物中该结构单元的与烯属不饱和双键的对应的部分以外的部分的化学结构视为相同。例如,来自丙烯酸的结构单元在聚合物中具有由 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$ 表示的结构。

[0064] 在以下的说明中,成为某结构单元的来源的化合物是指与该结构单元之间具有上述关系的化合物,不需要与实际制造工序中使用的单体一致。

[0065] 另外,对于具有羧基这样的离子性官能团的结构单元,如果没有特别说明,则无论该官能团的一部分是没有被进行离子交换还是进行了离子交换,都视为来自相同的离子性化合物的结构单元。例如,由 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COONa})-$ 表示的结构单元也看做是来自甲基丙烯酸的结构单元。

[0066] 另外,对于具有独立的多个烯属不饱和双键的化合物,作为聚合物的结构单元也可以残留烯属不饱和双键。独立的多个烯属不饱和双键的是指彼此不形成共轭二烯的多个烯属不饱和双键。例如,来自二乙烯基苯结构单元可以是不具有烯属不饱和双键的结构(与任一烯属不饱和双键对应的部分都被收取入到聚合物的链中的形态),也可以是具有一个烯属不饱和双键的结构(其中只有与一个烯属不饱和双键对应的部分被收取入到聚合物链中的形式)。

[0067] 进而,在聚合后使与烯属不饱和双键的对应的链以外的部分,例如羧基、羟基、烷氧基甲硅烷基、环氧基等官能团化学反应,导入酯结构或其他官能团的情况等,在单体的化学结构与聚合物的化学结构不对应的情况下以反应后的化学结构为基准。例如,在将乙酸乙烯酯聚合,然后进行皂化的情况下,关于皂化后的结构单元,以聚合物的化学结构为基准考虑,不是来源于乙酸乙烯酯的结构单元,而是来源于乙烯醇的结构单元。但是,对于聚合后由具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)得到的结构单元的烷氧基甲硅烷基进行化学反应而

得到的化学结构,看做是来自具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元。

[0068] “不挥发成分”是将1g组合物称量到直径5cm的铝盘中,在1个大气压(1013hPa)下在干燥器内使空气循环的同时在105℃干燥1小时后残留的成分。组合物的形式可以列举出溶液、分散体、浆料,但不限于这些。“不挥发成分浓度”是指在所述条件下干燥后的不挥发成分相对于干燥前的组合物的质量(1g)的质量比例(质量%)。

[0069] 在本说明书中,“粘合剂”是指所述粘合剂组合物的固化物,即从粘合剂组合物中除去水分而固化而得到的物品。

[0070] 所述粘合剂在一个实施方式中,通过将所述粘合剂组合物在100℃下干燥3分钟,然后在40℃下静置3天而固化而得到。认为在40℃静置3天期间,粘合剂组合物的交联反应完成。

[0071] 另外,在本说明书中,“粘合剂组合物涂布层”是指从涂布在基材或脱模纸(以下称为基材等)上的粘合剂组合物中除去水性介质,在基材等上形成的层。

[0072] 使所述粘合剂组合物涂布层固化,可以得到粘合层。

[0073] 所述粘合层在一个实施方式中,通过将所述粘合剂组合物涂布层在40℃静置3天而固化而得到。

[0074] 所述粘合层也可以是在脱模纸上形成的粘合剂组合物涂布层转移到无纺布等基材上,然后在40℃下静置3天而固化形成的层。

[0075] <1. 粘合剂组合物>

[0076] 本实施方式的粘合剂组合物包含共聚物(A)、交联剂(B)和水性介质。粘合剂组合物中也可以含有其他添加剂等。

[0077] [1-1. 共聚物(A)]

[0078] 共聚物(A)是具有烯属不饱和双键的化合物的聚合物。共聚物(A)包含来自后述的单体(a1)的结构单元、来自具有羧基的单体(a2)的结构单元、以及来自具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元。另外,共聚物(A)优选含有来自具有羟基的单体(a4)的结构单元以及来自链转移剂等其他化合物(a6)的结构中的至少任一种,更优选含有两者。另外,共聚物(A)可以含有来源于不属于单体(a1)~(a4)中任一种的其他单体(a5)的结构单元。

[0079] 另外,共聚物(A)优选不具有来自具有独立的多个烯属不饱和双键的化合物的结构单元。作为具有独立的多个烯属不饱和双键的化合物,可以列举出例如二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等。

[0080] [1-1-1. 单体(a1)]

[0081] 单体(a1)由(甲基)丙烯酸烷基酯和具有烯属不饱和双键的烃中的任一者或两者组成。单体(a1)仅具有一个烯属不饱和双键。单体(a1)优选含有(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选由(甲基)丙烯酸烷基酯构成。单体(a1)可以包含一种化合物,也可以包含两种以上的化合物。

[0082] 在单体(a1)中,作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以列举出例如(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)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。其中,由于容易控制物性,因此优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0083] 作为具有烯属不饱和双键的烃,可以列举出例如苯乙烯 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯和丙烯等。考虑到共聚物(A)的制造成本,作为具有烯属不饱和双键的烃优选容易生成自由基的苯乙烯。

[0084] 在共聚物(A)中,可以根据来自单体(a1)的结构单元中包含的种类和其比例来调整共聚物(A)的玻璃化转变温度。作为降低共聚物(A)的玻璃化转变温度的结构单元可以列举出来自丙烯酸2-乙基己酯的结构单元和来自丙烯酸丁酯的结构单元,但是不限于这些。作为提高共聚物(A)的玻璃化转变温度的结构单元可以列举出来自甲基丙烯酸甲酯的结构单元和来自苯乙烯的结构单元,但是不限于这些。

[0085] [1-1-2. 单体(a2)]

[0086] 单体(a2)具有羧基。在本发明中,将具有烷氧基甲硅烷基的单体(即,符合单体(a3)定义的单体)且是具有羧基的单体看做是相当于单体(a3),而不相当于单体(a2)。羧基可以部分或全部形成盐,但盐的形成比例以数(mol数)为基准优选为10%以下。优选地,单体(a2)不具有多个独立的烯属不饱和双键。单体(a2)优选为具有烯属不饱和双键和羧基的化合物。

[0087] 作为具有烯属不饱和双键和羧基化合物,可以列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、柠康酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、丙烯酸2-羧基乙酯低聚物、2-丙烯酰氧乙基琥珀酸等 $\alpha, \beta$ -不饱和一元酸或二元酸;和邻苯二甲酸单[(甲基)丙烯酸单羟乙酯]酯、草酸单[(甲基)丙烯酸羟丙酯]酯等含羧基乙烯基化合物;等,它们可以使用1种以上。

[0088] 作为单体(a2),可以含有1种化合物,也可以含有2种以上的化合物。单体(a2)优选(甲基)丙烯酸,更优选由(甲基)丙烯酸构成。

[0089] 通过使用具有羧基的单体(a2)来提高耐热性的机理还不确定,但本发明人推测是基于以下的机理。即,推测来源于单体(a2)的结构单元的羧基与后述的交联剂(B)所具有的官能团反应而形成分子间交联(外部交联),通过这些交联对粘合层赋予凝聚力,粘合层的耐热性提高。

[0090] [1-1-3. 单体(a3)]

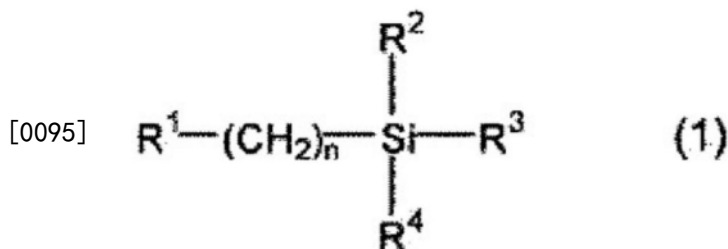
[0091] 单体(a3)具有烷氧基甲硅烷基。单体(a3)优选不具有多个独立的烯属不饱和双键,更优选仅具有一个烯属不饱和双键。

[0092] 共聚物(A)中所含的全部烷氧基甲硅烷基中的二烷氧基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基的总计含有率优选为80摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上,进一步优选为100摩尔%。共聚物(A)中所含的全部烷氧基甲硅烷基中的三烷氧基甲硅烷基的含有率优选为70mol%以上,更优选为80mol%以上,进一步优选为90mol%以上,特别优选为100mol%。这是因为共聚物(A)内部的交联密度提高,粘合层的耐热性提高的缘故。

[0093] 在此,将烷氧基甲硅烷基中含有的与硅原子结合的氧原子和通过该氧原子结合的烷基合在一起,称为“烷氧基甲硅烷基中含有的烷氧基”。例如,三烷氧基甲硅烷基中含有的烷氧基为3个。在共聚物(A)所含的全部烷氧基甲硅烷基中所含的烷氧基中,乙氧基和甲氧基的总计含有率优选为70mol%以上,更优选为80mol%以上,进一步优选为90mol%以上,特别优选为100mol%。这是因为烷氧基甲硅烷基的反应性提高,容易通过烷氧基甲硅烷基的量调整共聚物(A)内部的交联密度的缘故。

[0094] 单体(a3)优选为具有烯属不饱和双键和烷氧基甲硅烷基的化合物。作为具有烷氧

基甲硅烷基的单体(a3), 优选列举下述通式(1)所示的化合物。



[0096] 通式(1)中,  $R^1$ 表示甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基或乙烯基,  $R^2 \sim R^4$ 分别独立地表示碳原子数为1~20的烷氧基或碳原子数为1~20的烷基,  $R^2 \sim R^4$ 中的至少一个为碳原子数为1~20的烷氧基。 $n$ 表示0~20的整数。

[0097]  $n$ 优选为1~10, 更优选为1~5。碳原子数1~20的烷氧基的碳原子数优选碳原子数1~8, 更优选碳原子数1~3, 特别优选碳原子数1或2。碳原子数1~20的烷基的碳原子数优选碳原子数1~8, 更优选碳原子数1~3, 特别优选碳原子数1或2。

[0098] 作为碳原子数1~20的烷氧基, 可以列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、辛氧基等。另外, 作为碳原子数1~20的烷基, 可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等。

[0099] 作为通式(1)表示的单体, 优选乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等具有水解性烷氧基甲硅烷基的 $\alpha, \beta$ -乙烯性不饱和化合物。作为单体(a3), 更优选3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(通式(1)中 $R^1$ 为甲基丙烯酰氧基,  $R^2 \sim R^4$ 全部为甲氧基,  $n=3$ 的化合物)。作为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 可以列举出例如信越化学工业株式会社制的“KBM-503”。单体(a3)可以仅包含一种化合物, 也可以包含两种以上的化合物。

[0100] [1-1-4. 单体(a4)]

[0101] 单体(a4)具有羟基。在本发明中, 将具有烷氧基甲硅烷基的单体(即, 符合单体(a3)定义的单体)且具有羟基的单体看做是相当于单体(a3), 而不相当于单体(a4)。

[0102] 由于共聚物(A)具有来自单体(a4)的结构单元, 所以粘合层在高温下的保持力进一步提高。虽然该机理尚未确定, 但本发明人推测是由以下机理引起的。即, 推测有助于来自单体(a4)的结构单元的羟基与来自单体(a3)的结构单元的烷氧基甲硅烷基反应而形成分子内交联(内部交联)、和/或来自单体(a4)的结构单元的羟基与后述的交联剂(B)所具有的官能团反应而形成分子间交联(外部交联), 这些交联进一步提高了粘合层在高温下的保持力。

[0103] 来自单体(a4)的化合物优选不具有多个独立的烯属不饱和双键, 更优选仅具有一个烯属不饱和双键。单体(a4)优选为具有烯属不饱和双键和羟基的化合物。

[0104] 单体(a4)优选为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯, 更优选为具有羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯, 即(甲基)丙烯酸羟烷基酯。作为单体(a4), 可以列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯。其中, 更优选(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯, 进一步优选甲基丙烯酸2-羟乙基酯。单体(a4)可以仅包含一种化合物, 并且可以包含两种以上化合物。

[0105] [1-1-5. 单体(a5)]

[0106] 单体(a5)是具有烯属不饱和双键的化合物,不属于单体(a1)~(a4)中的任一种。

[0107] 作为单体(a5),可以列举出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)丙烯酸酯等烷基氨基(甲基)丙烯酸酯;甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、Versatic酸(碳原子数为9~11个的支链脂肪酸)乙烯酯等乙烯酯化合物;丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等共轭二烯化合物;1,1,1-三甲基胺甲基丙烯酰胺等含胺酰亚胺基乙烯基化合物;丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯基化合物;(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺化合物;磺酸烯丙酯、对苯乙烯磺酸钠等含有磺基的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和化合物;2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑等具有自由基聚合性的紫外线吸收剂;以及1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯等具有自由基聚合性的光稳定剂等。

[0108] [1-1-6.其它化合物(a6)]

[0109] 在本说明书中,“其他化合物(a6)”是成为构成共聚物(A)的结构或结构单元中除来自所述单体(a1)~(a5)的结构单元以外的结构或结构单元的来源于的化合物。作为该化合物(a6),可以列举出例如在共聚物(A)的合成工序中使用的聚合引发剂、链转移剂等。另外,对于其他化合物(a6),与单体(a1)~(a5)不同,聚合引发剂、链转移剂等化合物的结构与共聚物(A)中的其他化合物(a6)之间也可以没有所述对应关系。

[0110] 本实施方式中的来自各单体、链转移剂等化合物的结构单元的含量可以通过使用为了制造共聚物(A)而添加的各化合物的配合量来计算。

[0111] [1-1-7.各结构单元的含量]

[0112] 共聚物(A)优选含有来自单体(a1)的结构单元、来自单体(a2)的结构单元、以及来自单体(a3)的结构单元共计90质量%以上,更优选含有95质量%以上,进一步优选含有97质量%以上。这是为了抑制共聚物(A)的玻璃化转变温度的上升,提高粘合层的粘性、润湿性、进而密合力。

[0113] 来自单体(a2)的结构单元相对于来自单体(a1)的结构单元100质量份的含量为1.0质量份以上,优选为2.0质量份以上,更优选为3.0质量份以上。这是为了提高粘合层的凝聚力,提高耐热性。

[0114] 来自单体(a2)的结构单元相对于来自单体(a1)的结构单元100质量份的含量为12质量份以下,优选为8.0质量份以下,更优选为6.0质量份以下。这是因为适当地保持共聚物(A)的极性和粘合层的凝聚力,得到具有高粘合性的粘合层。

[0115] 来自单体(a3)的结构单元相对于来自单体(a1)的结构单元100质量份的含量为0.010质量份以上,更优选为0.020质量份以上,进一步优选为0.030质量份以上。这是为了提高粘合层的凝聚力,提高耐热性。

[0116] 来自单体(a3)的结构单元相对于来自单体(a1)的结构单元100质量份的含量为3.5质量份以下,优选为2.0质量份以下,更优选为1.2质量份以下,进一步优选为0.60质量份以下,更进一步优选为0.12质量份以下,特别优选为0.060质量份以下。这是为了适当地保持粘合层的凝聚力,得到具有高粘合性的粘合层。

[0117] 来自单体(a4)的结构单元相对于来自单体(a1)的结构单元100质量份的含量优选为0.10质量份以上,更优选为0.20质量份以上,进一步优选为0.30质量份以上。这是为了提高高温环境下的粘合层的保持力。

[0118] 来自单体(a4)的结构单元相对于来自单体(a1)的结构单元100质量份的含量优选为10质量份以下,更优选为5.0质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下,特别优选为0.60质量份以下。这是为了适当地保持共聚物(A)的极性和粘合层的凝聚力,得到具有充分粘合性的粘合层。

[0119] [1-1-8.共聚物(A)的玻璃化转变温度]

[0120] 共聚物(A)的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)优选为-80℃以上,更优选为-65℃以上,进一步优选为-55℃以上。这是为了提高粘合剂的凝聚力,对粘合层赋予更优异的耐热性。

[0121] 共聚物(A)的玻璃化转变温度优选为30℃以下,更优选为0℃以下,进一步优选为-20℃以下,特别优选为-35℃以下。这是为了提高后述的粘合剂组合物的润湿性,提高粘合层对基材的密合性。另外,这是为了提高粘合层的柔软性,提高干燥使用时的粘合层的粘性。

[0122] T<sub>g</sub>是根据构成聚合物的单体单元和其比例,通过以下所示的FOX的式计算得到的理论值。

[0123]  $1/T = W_1/T_1 + W_2/T_2 + W_3/T_3 + \dots + W_n/T_n$

[0124]  $T(K) = T_g(°C) + 273°C$ , T是共聚物(A)的玻璃化转变温度的绝对温度值。另外, W<sub>n</sub>是各结构单元的质量分数(≤1), T<sub>n</sub>是成为各结构单元的来源的化合物的均聚物的玻璃化转变温度(绝对温度)。另外,在本说明书中,各均聚物的玻璃化转变温度使用公知资料中记载的值。具体而言,使用文献“Polymer Handbook(第3版, John Wiley&Sons, Inc., 1989)”中列举的数值。

[0125] [1-1-9.共聚物(A)的制备方法]

[0126] 共聚物(A)的制造方法没有特别限定,可以将成为构成共聚物(A)的各结构单元的来源的化合物作为单体进行聚合,也可以对一部分或全部结构单元在聚合其他化合物后,通过导入官能团等变为目标结构单元。作为共聚物(A)的制造方法,可以列举出例如使单体在水性介质中乳化,使用聚合引发剂进行乳液聚合的方法。在聚合中,可以使用链转移剂将共聚物的分子量和其分布控制在适当的范围内。也可以使用乳化剂使单体乳化。单体可以预先将全部量加入到反应器中,并且为了获得均匀的颗粒,也可以将包含用于形成共聚物(A)的结构单元的所有类型的单体的混合物连续或断续地进料,并在加入的同时进行聚合。聚合温度没有特别限定,优选为5~100℃,更优选为50~90℃。

[0127] 水性介质是水、亲水性溶剂或它们的混合物。作为亲水性溶剂可以列举出甲醇、乙醇、异丙醇和N-甲基吡咯烷酮。从聚合稳定性的观点出发,水性介质优选为水。另外,只要不损害聚合稳定性,作为水性介质,也可以使用添加了亲水性溶剂的水。

[0128] 作为乳液聚合中使用的聚合引发剂,可以列举出过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐系引发剂、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐等水溶性偶氮系引发剂、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢等有机过氧化物类、过氧化氢等。这些聚合引发剂可以单独使用,也可以混合使用。聚合引发剂的使用量相对于单体的总量优选为0.1~2质量%。

[0129] 另外,根据需要,可以与这些聚合引发剂一起使用还原剂。作为这样的还原剂,可以列举出抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖、甲醛亚硫酸金属盐等还原性有机化合物,硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢钠等还原性无机化合物等。

[0130] 作为链转移剂,可以列举出例如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正丁基硫醇、

2-乙基己基巯基乙酸酯、2-巯基乙醇、 $\beta$ -巯基丙酸、甲醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、苯甲醇等,但不限于此。链转移剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0131] 链转移剂的使用量若减少,则粘合剂的凝聚力提高,耐热性提高,若增加,则粘合剂的凝聚力降低,粘合层的粘合力提高。链转移剂的使用量相对于成为共聚物(A)中各结构单元的来源的各单体的总计量100质量份优选为0.0010质量份以上,更优选为0.050质量份以上,进一步优选为0.080质量份以上。这是为了形成具有强粘合力的粘合层。

[0132] 相对于成为共聚物(A)中各结构单元的来源的各单体的总计量100质量份,链转移剂的使用量优选为5.0质量份以下,更优选为2.0质量份以下,进一步优选为0.50质量份以下,特别优选为0.20质量份以下。这是为了提高粘合层的耐热性。

[0133] 作为乳化剂,没有特别限定,具体而言,可以列举出十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子性表面活性剂,聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等非离子性表面活性剂、鲸蜡基三甲基溴化铵、氯化月桂基吡啶鎓等阳离子性表面活性剂、月桂基甜菜碱等两性表面活性剂、以及其他反应性表面活性剂等。这些表面活性剂可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0134] [1-2.交联剂(B)]

[0135] 交联剂(B)可以包含选自多碳二亚胺化合物(具有多个碳二亚胺基(-N=C=N-所表示的结构)的化合物)、多环氧化合物(具有多个环氧基的化合物)、和多异氰酸酯化合物(具有多个异氰酸酯基的化合物)的化合物中的1种以上。另外,环氧基也可以是缩水甘油基的一部分。交联剂(B)可以是具有环氧基的碳二亚胺化合物。其中,特别是多碳二亚胺化合物和多环氧化合物,因为可以赋予粘合剂高的粘合力 and 凝聚力,所以优选。交联剂(B)优选为水溶性或水分散型的化合物。

[0136] 作为多碳二亚胺化合物,可以列举出例如对亚苯基-双(2,6-二甲苯基碳二亚胺)、四亚甲基-双(叔丁基碳二亚胺)、环己烷-1,4-双(亚甲基-叔丁基碳二亚胺)等化合物或日清紡ケミカル公司制的“カルボジライト(注册商标,以下同样)V-02”、“カルボジライトSV-02”、“カルボジライトV-04”、“カルボジライトV-10”、“カルボジライトE-02”、“カルボジライトE-03A”、“カルボジライトE-05”等。

[0137] 多碳二亚胺化合物的碳二亚胺当量(每1个碳二亚胺基对应的分子量)优选为150以上,更优选为250以上,进一步优选为300以上,特别优选为350以上。这是为了抑制与共聚物(A)的交联反应中的立体障碍,提高交联反应的速度和交联密度。

[0138] 多碳二亚胺化合物的碳二亚胺当量(每1个碳二亚胺基对应的分子量)优选为1000以下,更优选为750以下,进一步优选为600以下。这是为了在与共聚物(A)的交联反应中提高交联密度。

[0139] 作为多环氧化合物,可以列举出例如双酚A·环氧氯丙烷型环氧树脂、山梨糖醇聚缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコール(注册商标,以下同样)EX-611”、“デナコールEX-612”、“デナコールEX-614”、“デナコールEX-614B”、“デナコールEX-622”等)、聚甘油聚缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制造的“デナコールEX-512”、“デナコールEX-521”等)、季戊四醇聚缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制“デナコールEX-411”等)、二甘油聚缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコールEX-421”等)、甘油聚缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制“デナコールEX-

313”、“デナコールEX-314”等)、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコールEX-321”等)、间苯二酚二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司生产的“デナコールEX-201”等)、新戊二醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司生产的“デナコールEX-211”等)、1,6-己二醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコールEX-212”等)、氢化双酚A二缩水甘油醚(ヒドロジェネイテッドビスフェノールAジグリシジルエーテル,例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコールEX-252”等)、乙二醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコールEX-810”、“デナコールEX-811”等)、二甘醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制的“デナコールEX-850”、“デナコールEX-851”等)、聚乙二醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司生产的“デナコールEX-821”、“デナコールEX-830”、“デナコールEX-832”、“デナコールEX-841”、“デナコールEX-861”等)、丙二醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司制造“デナコールEX-911”等)、聚丙二醇二缩水甘油醚(例如,ナガセケムテックス公司生产的“デナコールEX-941”、“デナコールEX-920”、“デナコールEX-931”等)、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基胺、N,N,N',N'-四缩水甘油间苯二甲胺、1,3-双(N,N'-二缩水甘油氨基甲基)环己烷等。其中,优选水溶性类型的。

[0140] 多环氧化合物的环氧当量(每1个环氧基的分子量)优选为70以上,更优选为100以上。这是为了抑制与共聚物(A)的交联反应中的立体障碍,提高交联反应的速度和交联密度。

[0141] 多环氧化合物的环氧当量(每1个环氧基的分子量)优选为700以下,更优选为400以下,进一步优选为300以下,特别优选为200以下。这是为了在与共聚物(A)的交联反应中提高交联密度。

[0142] 作为多异氰酸酯化合物,可以列举出例如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基苯二甲撑二异氰酸酯等。作为具体的商品,可以列举出“スミジュールN”(住友バイエルウレタン公司制)这样的缩二脲多异氰酸酯化合物;“デスモジュールIL”、“デスモジュールHL”(バイエルA.G.公司制)、“コロネートEH”(日本ウレタン公司制)这样的具有异氰脲酸酯环的多异氰酸酯化合物;“スミジュールL”(住友バイエルウレタン公司制)、“コロネートHL”(日本ポリウレタン公司制)之类的加成多异氰酸酯化合物;“アクアネート100”、“アクアネート110”、“アクアネート200”、“アクアネート210”(日本ポリウレタン公司制)之类的自乳化型的水分散多异氰酸酯化合物等。其中,优选水分散多异氰酸酯化合物。另外,作为多异氰酸酯化合物,也可以使用封闭异氰酸酯化合物。

[0143] 多异氰酸酯化合物的异氰酸酯当量(每1个异氰酸酯基对应的分子量)优选为60以上,更优选为75以上。这是为了抑制与共聚物(A)的交联反应中的立体障碍,提高交联反应的速度和交联密度。

[0144] 多异氰酸酯化合物的异氰酸酯当量(每1个异氰酸酯基对应的分子量)优选为500以下,更优选为200以下,进一步优选为100以下。这是为了在与共聚物(A)的交联反应中提高交联密度。

[0145] [1-3. 共聚物(A)与交联剂(B)的量关系]

[0146] 在粘合剂组合物中,交联剂(B)相对于共聚物(A)100质量份的含量为0.010质量份以上,优选为0.020质量份以上,更优选为0.050质量份以上,进一步优选为0.15质量份以上,特别优选为0.40质量份以上。这是因为粒子间的交联密度增加,粘合剂的凝聚力提高,粘合层的强度提高的缘故。

[0147] 在粘合剂组合物中,交联剂(B)相对于100质量份共聚物(A)的含量为10质量份以下,优选5.0质量份以下,更优选3.0质量份以下,进一步优选1.0质量份以下。这是因为粘合层的柔软性提高,得到更强的粘合力的缘故。

[0148] [1-4.水性介质]

[0149] 水性介质是水、亲水性溶剂或它们的混合物。作为亲水性溶剂可以列举出甲醇、乙醇、异丙醇和N-甲基吡咯烷酮。水性介质优选为水。水性介质可以是与用于共聚物(A)聚合的水性溶剂相同的组成,也可以是不同的组成。

[0150] [1-5.其它添加剂]

[0151] 添加剂可以根据需要适当地包含在粘合剂组合物中。添加添加剂的时机没有特别限定。添加剂可以在共聚物(A)和交联剂(B)混合的同时或混合后加入。另外,添加剂也可以在共聚物(A)和交联剂(B)的混合前预先添加到任一或两种溶液或分散液中。作为添加剂,可以列举出例如pH调节剂、增粘剂等。另外,作为添加剂,可以适当使用增塑剂、抗氧化剂、填充剂、颜料、着色剂、湿润剂、消泡剂、增粘剂等。

[0152] 作为pH调节剂,可以使用一般的无机酸、有机酸等酸性物质和其盐、氨基酸等两性盐。作为有机酸pH调节剂,可以列举出例如乙酸、甲酸、乙醇酸、苹果酸、柠檬酸、马来酸、富马酸、丙二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、乳酸、丁酸、抗坏血酸、琥珀酸、酒石酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、己二酸、草酸、松香酸等。作为无机酸的pH调节剂,可以列举出硼酸、磷酸、盐酸、硝酸、亚硝酸、硫酸、亚硫酸等。此外,作为酸性物质的盐,可以列举出所述有机酸或无机酸与钠、钾、氨、氨基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺的盐等。另外,作为氨基酸的pH调节剂,可以列举出甘氨酸、双甘氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸、精氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸等。这些pH调节剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0153] 作为增粘剂,可以列举出例如松香树脂、松香酯树脂、氢化松香树脂、聚合松香树脂、 $\alpha$ -蒎烯树脂、 $\beta$ -蒎烯树脂、萜烯苯酚树脂、C5馏分系石油树脂、C9馏分系石油树脂、C5馏分/C9馏分系石油树脂、二环戊二烯系石油树脂、烷基苯酚树脂、二甲苯树脂、香豆酮树脂、香豆酮茚树脂等。增粘剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0154] [1-6.粘合剂组合物各成分的含量]

[0155] 粘合剂组合物的不挥发成分浓度优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上。这是因为可以以较少的粘合剂组合物的涂布量形成更多的粘合层。另外,这是因为涂布的粘合剂组合物的干燥时间变短,生产率提高。

[0156] 粘合剂组合物的不挥发成分浓度优选为75质量%以下,更优选为65质量%以下。这是为了抑制共聚物(A)在粘合剂组合物中的凝胶化。

[0157] 粘合剂组合物中,不挥发成分中的共聚物(A)和交联剂(B)的总计含有率优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。这是为了提高粘合层的粘合力和保持力,特别是高温下的保持力。

[0158] 粘合剂组合物中,不挥发成分中的共聚物(A)和交联剂(B)的总计含有率优选为90

质量%以下,更优选为80质量%以下。

[0159] [1-7. 粘合剂组合物调制用套剂]

[0160] 本实施方式的粘合剂组合物也可以作为将其构成成分分为多个添加剂的多个剂型的套剂来保存。

[0161] 也可以例如,预先作为套剂准备出含有所述共聚物(A)和水性介质的共聚物分散液和交联剂(B),在使用粘合剂组合物时,混合所述共聚物分散液和交联剂(B)来调制粘合剂组合物。

[0162] <2. 胶带>

[0163] [2-1. 胶带结构]

[0164] 作为本发明的粘合剂组合物的代表性用途,有胶带。本实施方式的胶带具备基材和在基材表面形成的粘合层。粘合层可以仅形成在基材的一个面上,也可以形成在两个面上。另外,本发明的胶带,粘合层也可以由脱模纸、脱模PET等公知的剥离衬垫保护。

[0165] 作为基材的材质,没有特别限定,可以列举出纸、塑料、布、金属等。另外,基材可以是膜,也可以是织布、无纺布,没有特别限定,但优选无纺布。这是因为粘合剂组合物浸入基材中,粘合层与基材之间的结合力提高。另外,本发明中的“基材”是将本发明的胶带用于被粘物,即在粘贴时与粘合层一起粘贴在被粘物上的部分,不包含在使用胶带时剥离的脱模纸等剥离衬垫。

[0166] 粘合层含有作为所述粘合剂组合物的固化物的粘合剂。粘合层除了该粘合剂以外,还可以含有粘合剂组合物中含有的添加剂等。如下面所述,在将粘合剂组合物涂布在基材上而制作的胶带中,粘合层中含有粘合剂组合物的不挥发成分。粘合层厚度优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为30 $\mu\text{m}$ 以上,进而更优选50 $\mu\text{m}$ 以上。这是因为能够使粘合层充分变形以追随被粘物的表面。粘合层厚度优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,更优选100 $\mu\text{m}$ 以下。这是为了抑制粘合层的凝聚破坏。粘合层可以包含两个以上的粘合层。

[0167] 另外,本发明的胶带除了基材、粘合层以外,也可以在不损害发明效果的范围内具备其他层(例如中间层、底涂层等)。

[0168] [2-2. 胶带的制造方法]

[0169] 胶带的制造方法包含:在基材的单面或双面涂布粘合剂组合物的工序;和从涂布在基材上的粘合剂组合物中除去水性介质而形成粘合层的工序。涂布时,为了调整粘合剂组合物的粘度,可以在粘合剂组合物中适当添加水性介质或增粘剂等。在两面涂布粘合剂组合物时,可以一面一面地涂布,也可以一次性在两面进行涂布。粘合剂组合物可以连续地涂布在基材上,也可以间歇地涂布。

[0170] 粘合剂组合物的涂布量没有特别限定,优选为10~500g/m<sup>2</sup>。涂布在基材上的粘合剂组合物的干燥温度没有特别限定,优选为20~160 $^{\circ}\text{C}$ 。这是因为可以得到具有充分的粘合力和凝聚力的粘合层。

[0171] <3. 粘合剂组合物和胶带的用途>

[0172] 在此,作为本发明的粘合剂组合物的优选用途之一,对胶带进行了说明,但本发明的粘合剂组合物的用途不限于此。例如,也可以将本发明的粘合剂组合物直接涂布在部件上,不使用胶带而与其他部件贴合。另外,作为胶带和以使用胶带为特征的粘合方法的用途,例如有电气产品、汽车、建筑部件、玩具等的用途。胶带的被粘材料没有特别限定,特别

有用的是被粘材料为聚丙烯等塑料部件、SUS、铝等金属部件。

[0173] 实施例

[0174] 以下,对本发明的实施例和比较例进行说明。但是,本发明不受实施例的限制。

[0175] <1. 粘合剂组合物的制作>

[0176] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝器的聚合装置中,混合23质量份离子交换水和0.10质量份作为乳化剂的アクアロンKH-10(第一工业制药公司制),在氮气氛下升温至80℃。将聚合装置内的混合液一边搅拌一边保持在80℃,添加2质量份5.0质量%过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂。在添加了聚合引发剂的所述混合液中用4小时滴加含有50质量份离子交换水、1.0质量份乳化剂、以及总计100质量份的单体和链转移剂的单体乳化液。

[0177] 在此滴加的单体和链转移剂种类如各实施例和比较例中表1、表2-1和表2-2所示。在此滴加的单体和链转移剂的总计100质量份中各成分的含有率如表1、表2-1和表2-2的各实施例和比较例的左栏所示。在此滴加的单体和链转移剂相对于单体(a1)100质量份的使用量如表1、表2-1和表2-2的各实施例和比较例的右栏所示。在开始滴加单体乳化液的同时,用4小时滴加2.5质量%过硫酸钾水溶液20质量份。

[0178] 滴加结束后,在80℃下反应2小时。然后,将聚合装置内的混合液冷却至25℃。添加氨水作为中和剂,将pH调整为8.5。进而,添加25质量份作为增粘剂的スーパーエステルE-865NT(荒川化学工业公司制)、2.0质量份作为增粘剂的プライマルASE-60(ダウケミカル公司制)。然后,在各实施例和比较例中添加表1、表2-1和表2-2的左栏所示的种类和量的交联剂(交联剂(B)或其他交联剂),得到粘合剂组合物。另外,以下表中的交联剂的添加量是指“相对于共聚物(A)100质量份的交联剂的添加量(质量份)”。

[0179]

表1

共聚物 (A)	成为构成共聚物 (A) 的结构单元的来源的单体 (a1~a4) 和其他化合物 (a6)		实施例1		实施例2		实施例3		实施例4		实施例5		实施例6		实施例7	
	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2
(a1)	28		28		56		28		28		28		28		28	
	61	100	61	100	28	100	61	100	61	100	62	100	62	100	61	100
	5.5		5.5		11		5.5		5.5		5.5		5.5		5.5	
	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7
(a3)	0.040	0.042	0.040	0.042	0.040	0.042	0.040	0.042	0.080	0.084	0.040	0.042	0.040	0.042	0.040	0.042
(a4)	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	—	—	0.40	0.42	0.40	0.42
链转移剂(a6)	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	—	—	0.13	0.14
共聚物 (A) 的玻璃化转变温度 Tg [°C]	-47		-47		-47		-47		-47		-47		-47		-47	
交联剂 (B)	SV-02(碳二亚胺当量 : 430)(※4)		—		0.60		0.60		0.60		0.60		0.20		—	
	EX-313(环氧当量 : 141)(※5)		—		—		—		—		—		—		—	
	DN(异氰酸酯当量 : 84.1)(※6)		—		—		—		—		—		—		—	
评价	评价1: 初始粘合力[N/25mm]		26.3		25.0		19.2		19.2		33.8		28.0		18.0	
	评价2: 高温粘合力[N/25mm]		12.3		13.5		8.6		8.6		14.4		8.7		8.9	
	评价3: 高温保持力[mm]		0.4		0.3		0.4		0.2		0.8		0.2		0.7	

※1: 相对于单体 (a1-a4) 和其他的化合物 (a6) 的总计量的比例

※2: 相对于单体 (a1) 100质量份的使用量

※3: 信越化学工业株式会社制、KBM-503

※4: 日清纺ケミカル公司制、カルボジライト (注册商标) SV-02

※5: ナガセケムテックス公司制、デナコール (注册商标) EX-313

※6: 住化コバステロウレタン公司制、デスモジュール (注册商标) ultra DN, 六亚甲基二异氰酸酯

[0180]

表 2-1

成为构成共聚物 (A) 的结构单元的来源的单体 (a1~a5) 和其他化合物 (a6)		比较例1		比较例2		比较例3		比较例4		比较例5		比较例6			
		含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2		
共聚物 (A)	(a1)	丙烯酸2-乙基己酯	28	100	28	100	28	100	28	100	28	100	28	100	
		丙烯酸正丁酯	61		61		61		61		61		61		
		甲基丙烯酸甲酯	5.5		5.5		5.5		5.5		5.5		5.5		
	(a2)	甲基丙烯酸	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	4.5	4.7	
	(a3)	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(※3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.042
(a4)	甲基丙烯酸2-羟乙酯	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42
(a5)	乙二醇二甲基丙烯酸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	二烯基苯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	链转移剂 (a6)	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14
	正十二烷基硫醇	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47
交联剂 (B)	SV-02(碳二亚胺当量:430)(※4)	0.60	3.0	0.60	3.0	0.60	3.0	0.60	3.0	0.60	3.0	0.60	3.0	0.60	15
	EX-313(环氧当量:141)(※5)	-	-	-	-	0.10	0.60	-	-	-	-	-	-	-	-
交联剂	WS-700(咪唑啉当量:222)(※7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
评价	评价1: 初始粘合力[N/25mm]	39.7	19.0	33.8	16.0	33.8	16.0	33.8	16.0	33.8	16.0	33.8	16.0	33.8	6.5
	评价2: 高温粘合力[N/25mm]	14.4	7.1	10.1	7.2	10.1	7.2	10.1	7.2	10.1	7.2	10.1	7.2	10.1	3.8
	评价3: 高温保持力[mm]	2.3	0.6	1.2	0.2	1.2	0.2	1.2	0.2	1.2	0.2	1.2	0.2	1.2	0.1

※1: 相对于单体(a1~a5)和作为其他的化合物的链转移剂(a6)的总计量的比例

※2: 相对于单体(a1)100质量份的使用量

※3: 信越化学工业株式会社制、KBM-503

※4: 日清紡ケミカル公司制、カルボジライト(注册商标)SV-02

※5: ナカセケムテックス公司制、テナコール(注册商标)EX-313

※7: 日本触媒公司制、エポクロス(注册商标) WS-700

[0181]

表2-2

表2-2		比较例7	比较例8	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12
共聚物 (A)	成为构成共聚物(A)的结构单元的 来源的单体(a1~a5)和其他化合物 (a6)	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2	含量 [%]※1	[质量份] ※2
		(a1)	28	100	28	100	28
(a2)	丙烯酸2-乙基己酯 丙烯酸正丁酯	61	100	59	100	59	100
		5.5	4.7	5.5	4.7	5.5	4.7
(a3)	甲基丙烯酸 3-甲基丙烯酰氧基 丙基三甲氧基硅烷(※3)	0.040	0.042	—	—	—	—
(a4)	甲基丙烯酸2-羟乙酯	0.40	0.42	0.40	0.42	0.40	0.42
(a5)	乙二醇二甲基丙烯酸酯 二乙烯基苯	—	—	2.0	2.2	—	—
		—	—	—	—	—	—
链转移剂(a6)	正十二烷基硫醇	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14
共聚物(A)的 玻璃化转变温度Tg [°C]		-47	-47	-47	-47	-47	-47
交联剂 (B)	SV-02(碳二亚胺当量:430)(※4)	—	0.60	0.60	0.60	0.60	—
交联剂	EX-313(环氧当量:141)(※5)	—	—	—	—	—	—
	WS-700(咪唑啉当量:222)(※7)	—	—	—	—	—	0.40
评价	评价1: 初始粘合力[N/25mm]	28.8	18.9	14.5	17.6	13.0	16.1
	评价2: 高温粘合力[N/25mm]	16.8	7.9	6.7	7.7	6.3	7.2
	评价3: 高温保持力[mm]	×(落下)	×(落下)	0.6	×(落下)	0.6	1.1

※1: 相对于单体(a1~a5)和作为其他的化合物的链转移剂(a6)的总计量的比例

※2: 相对于单体(a1)100质量份的使用量

※3: 信越化学工业株式会社制、KBM-503

※4: 日清紡ケミカル公司制、カルボジライト(注册商标)SV-02

※5: ナガセケムテックス公司制、デナコール(注册商标)EX-313

※7: 日本触媒公司制、エポクロス(注册商标) WS-700

[0182]

<2. 胶带的制作>

[0183]

将各实施例和比较例中得到的粘合剂组合物涂布在脱模纸(林コンバーテック公

司制KP-8D)的脱模面上。涂抹器使用涂布宽度为15cm的刮刀。将涂布的粘合剂组合物在100℃下干燥3分钟,从粘合剂组合物中除去水性介质,在脱模面上形成膜厚为60μm的粘合剂组合物涂布层。将脱模面上的粘合剂组合物涂布层转印到切成A4尺寸的厚度40μm、在单位面积重量14g/m<sup>2</sup>的无纺布(基材:材质为人造丝)的两面上。将转印在无纺布上的粘合剂组合物涂布层在40℃下养护3天,形成粘合层。这样,得到了具备基材和在基材表面形成的粘合层的胶带。另外,为了避免异物附着在粘合层上,即使在转印后也不剥离脱模纸。

[0184] <3. 胶带的评价>

[0185] 对各实施例和比较例中制作的胶带进行以下的评价。评价结果如表1、表2-1和表2-2所示。另外,在以下的说明中,各实施例和比较例中的操作如果没有特别说明则是共通的。

[0186] [3-1. 评价1:的测定]

[0187] 剥离胶带单面的脱模纸,贴上厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。从这个膜切出25mm×250mm。进而,将胶带的相反侧的面的脱模纸沿长度方向剥离一半而切下,贴合在聚丙烯(PP)板上,制作评价用样品。通过在23℃的气氛下使2kg辊往返1次来进行贴合。评价用样品中胶带与聚丙烯板的贴合部分成为25mm×125mm的长方形。贴合部分的端部均不与聚丙烯板的端部重叠。即,在该状态下,胶带的长度方向的一端侧的一半与聚丙烯板贴合,另一端侧的一半与脱模纸贴合。

[0188] 制作评价用样品后,在温度23℃的气氛下放置30分钟。然后,在温度23℃的气氛下进行以下步骤的测定。

[0189] 试验是所谓的180°剥离试验。将评价用试样的胶带以粘贴在聚丙烯板上的部分和未粘贴的部分之间的边界作为折返线折回180°。用试验机(テンシロンRTG-1210(株式会社エー・アンド・デイ制)上侧的卡盘抓住胶带没有粘贴聚丙烯板的那侧(折回的一方)的一端。用下侧的卡盘抓住夹着折返线与上侧的卡盘对抗的聚丙烯板的一端。

[0190] 在该状态下,从聚丙烯板以200mm/min的速度剥离胶带,得到剥离长度(mm)-剥离力(N)的线图。在得到的线图中,计算出剥离长度为25~100mm时的剥离力的平均值(N)(剥离长度为25~100mm的线图的面積除以剥离长度的值),将该数值作为初始粘接力(N/25mm)。另外,在任一实施例和比较例中,在试验中,没有发生粘合层与基材之间的剥离和粘合层的凝聚破坏。

[0191] [3-2. 评价2:高温环境下的粘合力的测定]

[0192] 按照与上述步骤相同的步骤制作评价用样品后,在温度70℃的恒温槽中放置30分钟。然后,在温度70℃的气氛下按照上述步骤进行180°剥离试验,将剥离长度为25~100mm时的剥离力的平均值(mN)作为高温保管后的粘合力(N/25mm)。另外,高温环境下的测定中使用了オートグラフAG-X(株式会社岛津制作所制)作为试验机。

[0193] [3-3. 评价3:高温保持力的测定]

[0194] 剥离粘合双面胶带的单面的脱模纸,贴上厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。在胶带的另一面上从长度方向的一端剥离脱模纸25mm,以覆盖脱模纸被剥离了的全部部分的方式贴合SUS板(SUS#304),制作评价用试样。即,在评价用试样中,胶带和SUS板贴合范围为25mm×25mm的正方形。贴合通过在23℃的气氛下使2kg的辊往返1次来进行。另外,此时仅将胶带的、贴合于SUS板的一端的延长上的、未贴合胶带的SUS板的部分设置为

SUS板侧卡盘部。

[0195] 将评价用样品放置在80℃的恒温槽中30分钟。然后,在80℃的恒温槽内,使用试验机(保持力试验机(テスター産業株式会社制)),用卡盘抓住评价用试样的SUS板侧卡盘部,在胶带的未贴合SUS板那侧的长度方向的一端悬挂500g的配重,放置24小时。然后,测定胶带相对于SUS板在铅垂方向上偏离的距离(mm)。

[0196] <4. 评价结果>

[0197] 如表1所示,使用实施例的粘合剂组合物制作的胶带不仅在常温下,在高温下也发挥强的粘合力,进而形成在高温下也具有高保持力的粘合层。

[0198] 另一方面,在共聚物(A)中,在使用不含有来自具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元的粘合剂组合物而制作的比较例1~4和比较例8~11的胶带中,高温粘合力 and 高温保持力中的至少任一种不充分。

[0199] 在这些之中,在比较例2中,粘合剂组合物中的交联剂(B)的配合量增加了,但胶带的初始粘合力 and 高温粘合力降低。另外,在比较例3和比较例4中,作为交联剂(B)使用了多环氧化物,但胶带的高温保持力或高温粘合力不充分。由此可知,在共聚物(A)不含有来自具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元的结构中,无论增加粘合剂组合物中所含的交联剂(B)的量,还是改变交联剂(B)的官能团的种类,本发明的目的也无法实现。

[0200] 另外,在所述比较例中,在较多使用乙二醇二甲基丙烯酸酯代替单体(a3)的比较例9和较多使用二乙烯基苯的比较例11的胶带中,初始粘合力不充分。另外,在使用少量乙二醇二甲基丙烯酸酯代替单体(a3)的比较例8和使用少量二乙烯基苯的比较例10的胶带中,高温保持力显著差。由此可知,在共聚物(A)不含有来自具有烷氧基甲硅烷基的单体(a3)的结构单元的结构中,即使取而代之而导入来自具有独立的多个烯属不饱和双键的化合物的结构单元,也无法实现本发明的目的。

[0201] 在共聚物(A)中,使用含有过量来自单体(a3)的结构单元的粘合剂组合物制作的比较例5的胶带,初始粘合力 and 高温粘合力不充分。

[0202] 在使用含有过量交联剂(B)的粘合剂组合物而制作的比较例6的胶带中,初始粘合力 and 高温粘合力不充分。另一方面,在使用交联剂(B)含量少的粘合剂组合物制作的比较例7的胶带中,初始粘合力 and 高温粘合力明显差。

[0203] 在使用含有噁唑啉基的交联剂代替交联剂(B)的比较例12中,高温粘合力 and 高温保持力不足。

[0204] 如上所述,根据本发明,可以提供一种水分散型粘合剂组合物,不仅在常温下,而且在高温下也能发挥强的粘合力,能够形成在高温下具有高保持力的粘合层。另外,根据本发明,可以提供不仅在常温下,在高温下也能发挥强的粘合力,而且在高温下也具有高的保持力的胶带。