

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480037607.1

[51] Int. Cl.

C08F 255/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月30日

[11] 授权公告号 CN 100545186C

[22] 申请日 2004.12.6

[21] 申请号 200480037607.1

[30] 优先权

[32] 2003.12.16 [33] JP [31] 418619/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/018147 2004.12.6

[87] 国际公布 WO2005/058990 日 2005.6.30

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.16

[73] 专利权人 三井化学聚氨酯株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松坂康弘 白木宽之

[56] 参考文献

JP2003 - 113207A 2003.4.18

CN1400244A 2003.3.5

JP2001 - 220474A 2001.8.14

JP2001 - 279048A 2001.10.10

CN1303874A 2001.7.18

审查员 沙 柯

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 朱 梅

权利要求书4页 说明书43页

[54] 发明名称

水性分散剂及其制造方法,及乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的粘接方法

[57] 摘要

一种水性分散剂,包括:(A)乙烯/ α -链烯共聚物,(B)乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物,(C)光聚合引发剂以及(D)乙烯性不饱和单体,根据需要还包括(E)乙烯/醋酸乙烯共聚物以及(F)非水性有机溶剂。

1、一种水性分散剂，其特征在于，包括：(A)乙烯/ α -链烯共聚物，(B)乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物，(C)光聚合引发剂以及(D)乙烯性不饱和单体；

乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)为乙烯/醋酸乙烯共聚物的部分皂化物的羧基变性树脂。

2、如权利要求1所述的水性分散剂，进一步包括：(E)乙烯/醋酸乙烯共聚物以及(F)非水性有机溶剂。

3、如权利要求1或2所述的水性分散剂，其特征是，上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)为：

(i)由乙烯与碳数3~20的 α -链烯得到的共聚物，

(ii)以 ASTM D1505 为标准测定的密度 23℃ 在 0.857~0.910g/cm³ 的范围，

(iii)以 ASTM D1238 为标准测定的 190℃ 下、2.16kg 载荷时的熔体流动速度 MFR(2.16)为 0.1~40g/10 分钟的范围，

(iv)用凝胶渗透色谱 GPC 测定的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比 M_w/M_n 在 1.5~3.0 的范围。

4、如权利要求1或2所述的水性分散剂，其特征是，上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)为：

(v)以 ASTM D1238 为标准测定的 190℃ 下、10kg 载荷时的熔体流动速度 MFR(10)与 190℃ 下、2.16kg 载荷时的熔体流动速度 MFR(2.16)的比 $MFR(10)/MFR(2.16)$ 满足下式(1)及(2)的关系，

$$\text{MFR}(10)/\text{MFR}(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

$$\text{Mw}/\text{Mn} + 5.0 \leq \text{MFR}(10)/\text{MFR}(2.16) \quad (2)$$

式中, Mw 为重均分子量、Mn 为数均分子量,

(vi) ^{13}C -NMR 谱中, $\text{T}\alpha\beta$ 与 $\text{T}\alpha\alpha$ 的强度比 $\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha$ 为小于等于 0.5,

(vii) 从下式(3)算出的 B 值在 0.9 ~ 1.5 的范围,

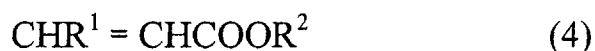
$$B = [\text{POE}]/(2[\text{PE}][\text{PO}]) \quad (3)$$

式中, [PE] 为由共聚物的乙烯衍生的构造单位的摩尔分率、[PO] 为由共聚物的 α -链烯衍生的构造单位的摩尔分率、[POE] 为对于共聚物所有二聚体较链的乙烯/ α -链烯较链数的占有率。

5、如权利要求 1 或 2 所述的水性分散剂, 其特征是, 上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)为乙烯/1-丁烯共聚物。

6、如权利要求 1 或 2 所述的水性分散剂, 其特征是上述乙烯性不饱和单体(D)为(甲基)丙烯酸酯。

7、如权利要求 6 所述的水性分散剂, 其特征是, 上述(甲基)丙烯酸酯为至少含有下式(4)表示的(甲基)丙烯酸酯,



式中, R^1 为氢原子或甲基、 R^2 为碳数 6 ~ 16 的烷基。

8、如权利要求 2 所述的水性分散剂, 其特征是, 上述非水性有机溶剂(F)为沸点大于等于 100°C 的有机溶剂。

9、如权利要求 2 所述的水性分散剂，其特征是，相对于 100 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(A)，含 10~300 重量份的乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)、0~200 重量份的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)。

10、一种水性分散剂的制造方法，其特征是：

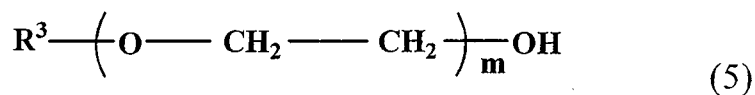
在非水性有机溶剂(F)内至少溶解或分散(A)乙烯/ α -链烯共聚物、(B)乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物即乙烯/醋酸乙烯共聚物的部分皂化物的羧基变性树脂、(C)光聚合引发剂以及(D)乙烯性不饱和单体，来调制油滴成分；

使用(G)表面活性剂将该油滴成分分散在水中。

11、一种粘接性组合物，其特征是，包括权利要求 1~9 任意一项所述的水性分散剂。

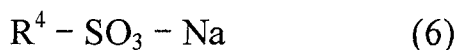
12、一种粘接方法，其特征是，使用由含有权利要求 1~9 任意一项所述的水性分散剂的 UV 硬化型水性乳浊液组合物构成的乙烯/ α -链烯共聚物用底漆，粘接由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件。

13、如权利要求 12 所述的粘接方法，其特征是，使用含下式(5)



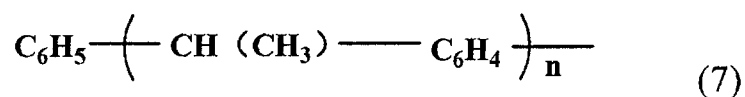
式中， R^3 为脂肪族或芳香族烃基且 R^3 的碳数在 4~35 的范围，m 为 5~20，

以及下式(6)



式中， R^4 为脂肪族或芳香族烃基且 R^4 的碳数在4~25的范围，
表示的表面活性剂中的至少一种表面活性剂的清洗剂用组合物，清洗
由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件后，涂布上述UV硬化型水性乳
浊液组合物粘接乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件。

14、如权利要求13所述的粘接方法，其特征是，上述式(5)中的
 R^3 为，下式(7)表示的苯乙烯化苯基；



式中， n 大于等于0且小于4。

15、如权利要求13所述的粘接方法，其特征是，上述清洗剂用组
合物进一步包括成膜物。

水性分散剂及其制造方法，
及乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的粘接方法

技术领域

本发明涉及水性分散剂及含其的粘接剂或涂底漆等粘接性组合物，与使用这些粘接由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的方法。

背景技术

在建筑内外装饰材料、汽车的内装饰材料或玻璃框架等部件、包装材料、日用品等很多领域中，为得到低比重即重量轻且柔软而机械强度高的产品，使用架桥发泡体的技术。为减轻重量而只对树脂进行发泡会引起机械强度降低，而该架桥发泡体是通过树脂的架桥反应使分子链结合，抑制机械强度的降低，且通过发泡实现轻量化。

鞋物或穿着用物，比如运动鞋等的鞋底(主要是密度鞋底)需用轻、长时间使用中不变形且具有适于恶劣条件下使用的机械强度和推斥弹性的材料。此类领域也可以使用架桥发泡体。

例如，鞋底中广泛使用以乙烯/醋酸乙烯共聚物为组合物成形的架桥发泡体，但该架桥发泡物因比重大、压缩永久变形度高而存在重、经长时间使用鞋底被压缩失去推斥弹性等机械强度的问题。

专利文献1中公开了 ASKER-C 硬度在 20~80 的范围、低比重且永久压缩变形(CS)小、具有优良的拉伸强度特性、拉断强度特性和推斥弹性的乙烯/ α -链烯共聚物的非架桥发泡体及架桥发泡体。

但是，以该乙烯/ α -链烯共聚物的架桥发泡体构成的成型件，虽然成型件自身的物理特性优良，却由于构成树脂构造而极性低，与其它材料组合制造鞋等产品时，有粘接不良的情况。

另一方面，现有技术中，作为粘接塑料薄膜、塑料薄片、泡沫塑料、纤维、合成皮革、金属等各种成型品而使用的粘接性组合物，一直广泛使用有机溶剂性粘接剂。

有机溶剂性粘接剂对较硬的成形品呈高粘接性，用于各种用途。但近年来，因其有易燃性和对环境卫生不理想而代替有机溶剂性粘接剂开始开发水性粘接剂。在制鞋行业也开始需求水性粘接剂或水性涂底漆。

水性粘接剂已知的有含乙烯/醋酸乙烯共聚物的水性乳浊液构成的粘接性组合物。例如，专利文献2中公开了含乙烯/醋酸乙烯共聚物皂化物的羧基变性树脂和表面活性剂的水性乳浊液组合物。更具体的是，公开了将乙烯/醋酸乙烯共聚物皂化物的羧基变性树脂用表面活性剂向水乳化，且根据需要可含有乙烯性不饱和单体或光聚合引发剂的粘接性组合物。据记载，该粘接性组合物对广泛的材料具有高粘接性，也能够良好的粘接成型品等。

另，专利文献3中公开了一种水性乳浊液组合物，内含乙烯/醋酸乙烯共聚物或其变形树脂、光聚合引发剂及乙烯性不饱和单体的胶束分散在水中。还公开了该乳浊液组合物对于表面极性低的被粘接物具有充分的粘接性能，且可使乳浊液具有良好的稳定性，并能提高机械稳定性、储藏稳定性。

但是，虽然专利文献 2 记载的粘接性组合物或专利文献 3 记载的水性乳浊液组合物对乙烯/醋酸乙烯共聚物等极性共聚物构成的成型件呈高粘接强度，但例如，对专利文献 1 所记载的乙烯/ α -链烯共聚物等低极性的成型件很难实现充分的粘接性。因此，乙烯/ α -链烯共聚物的成型件依然使用有机溶剂性粘接剂，急需开发对乙烯/ α -链烯共聚物等低极性共聚物构成的成型件具有高粘接强度的水性粘接剂或水性乳浊液。

专利文献 1: 特开 2000 - 344924 公报

专利文献 2: 欧洲公开专利公报 EP1106628A1 号

专利文献 3: 特开 2003 - 113207 公报

发明内容

本发明的目的是为解决现有技术中的问题，提供一种水性分散剂以及含该水性分散剂的粘接组合物，对于各种成型件、尤其是对于乙烯/ α -链烯共聚物等低极性共聚物构成的成型件具有高粘接强度，从粘接初期开始就能够实现充分的粘接强度，且具有优良的保存稳定性和机械稳定性。另一目的是提供以高粘接强度粘接由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的方法。

本发明人为解决上述问题而进行研究后发现，含乙烯/ α -链烯共聚物和乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物的水性分散剂对于由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件具有高粘接强度，以完成本发明。

即，本发明涉及的水性分散剂，其特征是，包括：(A)乙烯/ α -链烯共聚物，(B)乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物，(C)光聚合引发剂以及(D)

乙烯性不饱和单体。该水性分散剂优选为还包括(E)乙烯/醋酸乙烯共聚物以及(F)非水性有机溶剂。

上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为:

(i)由乙烯和碳数3~20的 α -链烯反应得到的共聚物,

(ii)以 ASTM D1505 为标准测定的密度(23℃)在 0.857~0.910g/cm³ 的范围,

(iii)以 ASTM D1238 为标准测定的在 190℃下 2.16kg 载荷时的熔体流动速度(MFR(2.16))为 0.1~40g/10 分钟的范围。

(iv)凝胶渗透色谱(GPC)测定的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)在 1.5~3.0 的范围。

上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为:

(v)以 ASTM D1238 为标准测定的在 190℃下 10kg 载荷时的熔体流动速度(MFR(10))与在 190℃下 2.16kg 载荷时的熔体流动速度(MFR(2.16))满足下式(1)及(2)的关系,

$$\text{MFR}(10)/\text{MFR}(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

$$\text{Mw}/\text{Mn} + 5.0 \leq \text{MFR}(10)/\text{MFR}(2.16) \quad (2)$$

(式中, Mw 为重均分子量、Mn 为数均分子量)

(vi)¹³C-NMR 谱中, T $\alpha\beta$ 与 T $\alpha\alpha$ 的强度比(T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$)为小于等于 0.5,

(vii)从下式(3)算出的 B 的值在 0.9~1.5 的范围,

$$B = [\text{POE}]/(2[\text{PE}][\text{PO}]) \quad (3)$$

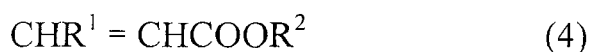
(式中, [PE]为由共聚物中的乙烯衍生的构造单位的摩尔分率、[PO]为由共聚物中的 α -链烯衍生的构造单位的摩尔分率、[POE]为对于共聚物所有二聚体较链的乙烯/ α -链烯较链数的占有率)

上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为乙烯/1-丁烯共聚物。

上述乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)优选为乙烯/醋酸乙烯共聚物的部分皂化物的羧基变性树脂。

上述乙烯性不饱和单体(D)优选为(甲基)丙烯酸酯。

上述(甲基)丙烯酸酯优选为至少含有下式(4)表示的(甲基)丙烯酸酯。



(式中, R^1 为氢原子或甲基、 R^2 为碳数6~16的烃基。)

上述非水性有机溶剂(F)优选为沸点大于等于100℃的有机溶剂。

上述水性分散剂优选为, 对于100重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(A), 含有10~300重量份的乙烯/醋酸乙烯共聚物的变性体(B)、0~200重量份的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)。

本发明的水性分散剂的制造方法, 其特征为:

在(F)非水性有机溶剂内至少溶解或分散(A)乙烯/ α -链烯共聚物、(B)乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物、(C)光聚合引发剂以及(D)乙烯性不饱和单体, 而调制油滴成分;

使用(G)表面活性剂,使该油滴成分分散在水中。

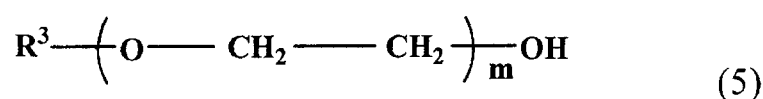
本发明的粘接性组合物的特征是含上述水性分散体。

本发明的粘接方法的特征是,使用以 UV 硬化型水性乳浊液组合物构成的乙烯/ α -链烯共聚物用底漆,粘接由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件。

上述 UV 硬化型水性乳浊液组合物优选为含上述水性分散体。

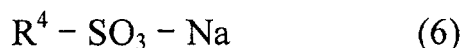
本发明的粘接方法优选为,使用含下式(5)

[化 1]



(式中、 R^3 为脂肪族或芳香族烃基且 R^3 的碳数在4~35的范围,m为5~20)

或者下式(6)



(式中、 R^4 为脂肪族或芳香族烃基且 R^4 的碳数在4~25的范围)

表示的表面活性剂中至少一种表面活性剂的洗净剂用组合物,清洗由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件后,涂布上述 UV 硬化型水性乳浊液组合物而粘接乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件。

上述式(5)中的 R^3 优选为,下式(7)表示的苯乙烯化苯基。

[化 2]



(式中、n 为 0~4)

上述洗净剂用组合物优选为还含有成膜物。

本发明的水性分散剂非常适合作为底涂漆、粘接剂等粘接性组合物，对广泛的材料具有高粘接性。尤其对以乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件具有很高的粘接强度。另，该粘接性组合物可确保低极性的被粘物、分层表面充分的粘湿性，能够获得充足的粘接性能。因该水性分散剂是水性物质，所以没有引起火灾的危险，可得到良好的卫生环境。而且，当该分散剂为水性乳浊液组合物时，乳浊液的稳定性好，可提高机械稳定性以及保存稳定性。

具体实施方式

<水性分散剂>

本发明的水性分散剂是含乙烯/ α -链烯共聚物(A)，乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)，光聚合引发剂(C)以及乙烯性不饱和单体(D)的水性分散剂。根据需要还含有乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)以及非水性有机溶剂(F)。

首先，对本发明使用的成分(A)~(F)进行说明。

(A)乙烯/ α -链烯共聚物:

本发明所使用的乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为由乙烯和碳数3~20的 α -链烯获得的非晶性或低结晶性无规共聚物或嵌段共聚物。此

类共聚物优选为, (i)密度(23℃)通常在 $0.857 \sim 0.910\text{g/cm}^3$ 的范围、优选 $0.860 \sim 0.905\text{g/cm}^3$; (ii)流动速度(MFR、190℃、载荷 2.16kg)通常是 $0.1 \sim 40\text{g}/10$ 分钟、优选 $0.5 \sim 20\text{g}/10$ 分钟的软质乙烯/ α -链烯共聚物。其中,密度是以 ASTM D1505 为标准在 23℃下测定的值,流动速度(MFR)是以 ASTM D1238 为标准在 190℃下 2.16kg 载荷时测定的值。

此类乙烯/ α -链烯共聚物(A)共聚物优选为(iii)凝胶渗透色谱(GPC)测定的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比(Mw/ Mn)在 1.5~3.0 的范围,更优选为 1.7~2.5 的范围。其中, Mw 及 Mn 是在柱: TSK GNHHT、柱温度: 140℃、流动相: 邻环苯、流量: 1.0mL/min、试料浓度: 0.1 重量%、注入量: 400 μL 的条件下,使用凝胶渗透色谱(GPC)测定,并通过聚苯乙烯换算的值。含有 Mw/ Mn 在上述范围的乙烯/ α -链烯共聚物的分散剂的粘接性组合中,对于乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件呈很高的粘接性。此类乙烯/ α -链烯共聚物(A)通常呈弹性体的性质。

另, 乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为(v)以 ASTM D1238 为标准测定的在 190℃下 10kg 载荷时的熔体流动速度(MFR(10))与在 190℃下 2.16kg 载荷时的熔体流动速度(MFR(2.16))的比(MFR(10) /MFR(2.16))满足下式(1)

$$\text{MFR}(10)/\text{MFR}(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

优选满足下式(1)'

$$7.0 \leq \text{MFR}(10)/\text{MFR}(2.16) \leq 15.0 \quad (1)'$$

且优选满足下式(2)。

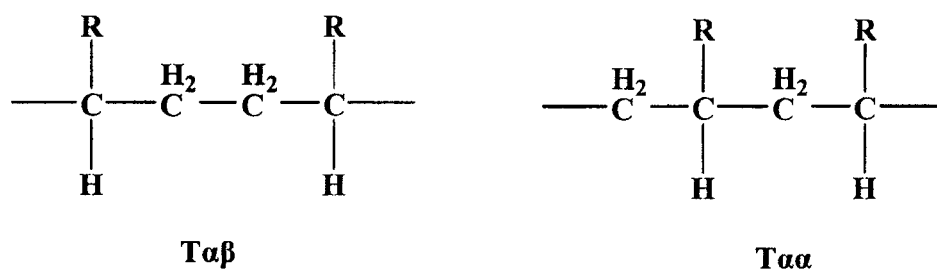
$$M_w / M_n + 5.0 \leq MFR(10) / MFR(2.16) \quad (2)$$

(式中, M_w 为重均分子量、 M_n 为数均分子量)

含有 $MFR(10) / MFR(2.16)$ 满足上述关系的乙烯/ α -链烯共聚物的分散剂的粘接性组合物, 对于乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件呈很高的粘接性。

乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为(vi) ^{13}C -NMR 谱中的 $T_{\alpha\beta}$ 与 $T_{\alpha\alpha}$ 的强度比($T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$)为小于等于 0.5, 更优选为小于等于 0.4。其中, ^{13}C -NMR 谱中的 $T_{\alpha\alpha}$ 和 $T_{\alpha\beta}$ 为由碳原子数大于等于 3 的 α -链烯衍生的单位结构中的 CH_2 的峰值强度, 是指如下式所示的对 3 级碳不同位置的两种 CH_2 。

[化 3]



可用下面的方法求得上述 $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$ 强度比。使用 ^{13}C -NMR 测定装置(例如, 日本电子(株)制 JEOL-GX270)测定乙烯/ α -链烯共聚物(A)的 ^{13}C -NMR 谱。使用试料浓度为 5 重量%的六氯丁二烯/ d^6 -苯 = 2/1(体积比)的混合溶液, 在 67.8MHz、25℃下以 d^6 -苯(128ppm)为基准的条件下进行测定。用林德满阿德姆斯的提案(nalysis Chemistry43, p1245(1971)、J.C.Randall(Review Macromolecular

Chemistry Physics, C29,201(1989))对得到的 ^{13}C - NMR 谱进行解析,求得 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 强度比。

乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为(vii)由下式(3)算出的 B 值在 0.9 ~ 1.5 的范围,

$$B = [\text{POE}]/(2[\text{PE}][\text{PO}]) \quad (3)$$

(式中, [PE]为从共聚物的乙烯衍生的构造单位的摩尔分率、[PO]为从共聚物的 α -链烯衍生的构造单位的摩尔分率、[POE]为对于共聚物所有二聚体较链的乙烯/ α -链烯较链数的占有率)

其中, [PE]、[PO]及[POE]可从乙烯/ α -链烯共聚物(A)的 ^{13}C - NMR 谱计算。

该 B 值是表示乙烯/ α -链烯共聚物中的乙烯与碳数 3 ~ 10 的 α -链烯的分布状态的指数,可根据 J. C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))等的报告求得。B 值越大, 乙烯或 α -链烯的嵌段较链越短, 乙烯及 α -链烯具有同样分布, 表示共聚橡胶的组分分布越窄。当 B 值越小于 1.0, 乙烯及 α -链烯共聚物的组分分布变广, 越有使用保存性恶化等的问题。

乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为, 通过 X 射线衍生效测定结晶度通常是 40% 以下, 优选是 30% 以下。

此类乙烯/ α -链烯共聚物(A)可用如, 使用钒类催化剂、钛类催化剂或芳环烯金属衍生物类催化剂等将乙烯与碳原子数 3~20 的 α -链烯共聚合的现有公知方法来制造。

碳原子数 3~20 的 α -链烯有, 丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、4-甲基-1-丙烯等。其中优选为碳原子数为 3~10 的 α -链烯, 更优选为, 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯。另, 可以将这些 α -链烯单独使用或 2 种以上组合使用。

乙烯/ α -链烯共聚物(A)优选为含 75~95 摩尔%的由乙烯衍生的单位结构, 5~25 摩尔%的由碳原子数为 3~20 的 α -链烯衍生的单位结构。乙烯/ α -链烯共聚物(A)在不影响本发明目的的范围内, 除这些单位以外, 还可含由其它聚合性单体衍生的单位结构。

乙烯/ α -链烯共聚物(A)具体有, 乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/丙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物等。其中, 优选为乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物等。更优选为乙烯/1-丁烯共聚物。这些共聚物优选为无规共聚物或嵌段共聚物, 更优选为无规共聚物。

(B) 乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物:

本发明使用的乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)没有特别限定, 优选乙烯/醋酸乙烯共聚物的羧基改性物、乙烯/醋酸乙烯共聚物的异氰酸酯改性物、乙烯/醋酸乙烯共聚物的环氧改性物等。其中优选为乙烯/醋酸乙烯共聚物部分皂化物的羧基变性树脂(以下略称“C-HEVA”)。C-HEVA 可根据, 如特公平 5-26802 号公报的记载制造。首先, 将乙烯/醋酸乙烯共聚物(以下略称“EVA”)溶解于有机溶剂, 向其溶液添

加低级醇。其后，在有特定量水的条件下添加催化剂碱性醇化物，而部分皂化(皂化度 10~90%左右)得到乙烯/醋酸乙烯共聚物部分皂化物(以下略称“HEVA”)。然后，用如不饱和羧酸或酸酐等的酸将该 HEVA 变性。

乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)的羟基价优选为 0~250mgKOH/g，其酸价优选为 0~150mgKOH/g。当羟基价与酸价不在上述范围时，会引起粘接性下降。

(C)光聚合引发剂:

本发明所用的光聚合引发剂(C)有，酰基膦氧化物类、苯乙酮类、苯偶姻醚类、二苯(基)甲酮类、硫杂蒽酮类等的聚合引发剂。

酰基膦氧化物类聚合引发剂有，2,4,6-三甲基苯酰膦氧化物(如 BASF 公司制造的 Lucirin TPO)，双(2,6-二甲氧二苯酰)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(BAPO)、双(2,4,6-三甲基苯酰)苯膦氧化物，双(2,4,6-三甲基苯酰)-n-丁基膦氧化物等。

苯乙酮类聚合引发剂有，二乙氧基苯乙酮-2-羟基-2-甲基-1-苯丙-1-酮(例如，Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造的 Drocore1173)、甲苯二甲基缩酮(例如，Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造的 Irgacure 651、BASF 公司制造的 LucirinBDK)、1-羟基-环己基苯酮(例如，Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造的 Irgacure 184)、2-甲基-2-吗啉代(4-硫甲苯)丙-1-酮(例如，Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造的 Irgacure 907)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯)-丁酮(例如，Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造的

Irgacure 369)、2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯)苯]丙酮低聚物(例如, Lanbarti 公司制造的 Escure KIP)等。

苯偶姻醚类聚合引发剂有, 二苯基乙醇酮、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等。

二苯(基)甲酮类聚合引发剂有, 二苯(基)甲酮、O-苯酰基苯甲酸甲酯、4-甲基苯铜、4-苯基苯铜、4-苯酰-4'-甲基二苯砷、2,4,6-三甲基苯铜、(4-苯酰苄基)三甲基氯化铵等。

硫杂蒽酮类聚合引发剂有, 2-或4-异丙硫杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、2,4-二氯硫杂蒽酮等。

本发明中, 除上述光聚合引发剂以外, 还可以使用甲基苯乙醛酯(AKZO 公司制造 BICURE-55)或3,6-双(2-吗啉代异丁基)-9-丁基吡啶9-氮杂茛(旭电化社制造 A-Cure3)、二戊化合物、等。

这些光聚合引发剂可单独或2种以上组合使用。2种以上组合使用时例如有, IRGACURE1700(双(2,6二甲氧二苯酰)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物/2-羟基-2-甲基-1-苯丙-1-酮 = 25/75%)、IRGACURE1800(双(2,6二甲氧二苯酰)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物/1-羟基环己-苯酮 = 25/75%)(皆由 Ciba Specialty Chemicals Inc.公司制造)等市场销售的商品。

为促进光聚合引发剂(C)的光聚合反应, 根据需要, 可与光聚合引发剂配合使用各种增感剂或光聚合促进剂, 例如二烷基氨基苯甲酸酯或其衍生物(4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸酯等)、磷类光聚合促进剂(三苯磷等的芳香磷、三烷基磷等磷化合物)等。

(D)乙烯性不饱和单体:

本发明所使用的乙烯性不饱和单体(D)有, 单官能团单体、二官能团单体以及多官能团单体。

单官能团单体(单官能聚合性烯释剂)例如有,

杂环式乙烯性不饱和化合物(如, N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基癸内酰胺等的N-乙烯-含氮杂环化合物; 吗啉(甲基)丙烯酸酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯等的杂环(甲基)丙烯酸酯);

N-乙烯甲酰胺、N-乙烯乙酰胺;

二烷基氨基乙(甲基)丙烯酸酯(如, 二甲基氨基乙(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙(甲基)丙烯酸酯);

N,N'-二甲基丙烯酰胺; 烷氧基(聚)烷基二醇(甲基)丙烯酸酯(如甲氧乙(甲基)丙烯酸酯、甲氧聚乙(甲基)丙烯酸酯、丁氧聚乙(甲基)丙烯酸酯);

苄氧基甲基(甲基)丙烯酸酯(例如, 壬苄氧基乙基(甲基)丙烯酸酯);

苯氧基(聚)烷基二醇(甲基)丙烯酸酯(例如, 苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙(甲基)丙烯酸酯);

烷基(甲基)丙烯酸酯(例如, 丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、异辛(甲基)丙烯酸酯、异癸基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、异十四烷基(甲基)丙烯酸酯、异十八烷酰(甲基)丙烯酸酯);

环烷基(甲基)丙烯酸酯(例如, 环己基(甲基)丙烯酸酯);

芳烷基(甲基)丙烯酸酯(例如, 苜基(甲基)丙烯酸酯);

含架桥环式烃基的(甲基)丙烯酸酯(例如, 异冰片基(甲基)丙烯酸酯、双环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯羟基烷基(甲基)丙烯酸酯、三环癸二烯羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、异甲酰基羟基(甲基)丙烯酸酯);

含羟基(甲基)丙烯酸酯(例如, 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰羟基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸、3-丙烯酰羟基甘油单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基二乙基(甲基)丙烯酰磷酸酯、4-羟基二环己基(甲基)丙烯酸酯、新戊基乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯乙二醇(甲基)丙烯酸酯等);

聚 ϵ -癸内酰胺单(甲基)丙烯酸酯; 还氧丙基(甲基)丙烯酸酯; 单[2-(甲基)丙烯酰羟基乙基]酸磷酸酯;

含卤(甲基)丙烯酸酯(如甲苯氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、全氟辛基乙基(甲基)丙烯酸酯)等。

二官能团单体(二官能团聚合性烯释剂)例如有,

2,2-二甲基-3-羟基丙基-2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯的二(甲基)丙烯酸酯;

(聚氧)亚烷基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如, 乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二酮二(甲基)丙烯酸酯、1,6-六亚甲基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二酮二(甲基)丙烯酸酯、五丁

四醇二(甲基)丙烯酸酯、三甲醇丙基二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 的烷基氧化物(乙烯氧化物、丙烯氧化物)加成物的二(甲基)丙烯酸酯(例如, 2,2 - 双(羟基乙氧基苯)丙烷的二(甲基)丙烯酸酯);

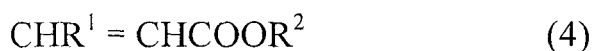
含架桥环式烃基的二(甲基)丙烯酸酯(例如, 三环癸二羟甲基的二(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯二(甲基)丙烯酸酯);

二官能团环氧树脂的(甲基)丙烯酸酯加成物(例如, 2,2 - 双(缩水甘油羟基苯)丙烷的(甲基)丙烯酸酯加成物)等。

多官能团单体(多官能团聚合性烯释剂)例如有, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三羟基三(甲基)丙烯酸酯、五丁四醇三(甲基)丙烯酸酯、五丁四醇四(甲基)丙烯酸酯、双五丁四醇六(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰羟基)异氰酯、三(2 - 羟基乙基)异氰酯的三(甲基)丙烯酸酯、三(羟基丙基)异氰酯的三(甲基)丙烯酸酯、三丙烯基三苯六(甲)酸、三丙烯异氰酯等。

这些乙烯性不饱和单体可以单独或将 2 种以上组合使用。

另, 上述乙烯性不饱和单体中优选为(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯优选使用含下式(4)的(甲基)丙烯酸酯。



(式中, R^1 为氢原子或甲基、 R^2 为碳数 6 ~ 16 的烃基。)

碳数 6 ~ 16 的烃基包括脂肪族烃基、脂环族烃基、芳香脂肪族烃基、芳香族烃基等。此类(甲基)丙烯酸酯例如有, 2 - 乙基己基(甲基)丙烯酸

酯、异辛基(甲基)丙烯酸酯、异癸基(甲基)丙烯酸酯、十二碳基(甲基)丙烯酸酯、异十四碳基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯等。

另, 优选将上述含 R^2 为碳数 6~16 的烃基的(甲基)丙烯酸酯与下式(8)



(式中, R^1 为氢原子或甲基、 R^2 为含羟基且含碳数 2~5 的烃基的基。)表示的(甲基)丙烯酸酯一起使用。

上述式(8)表示的(甲基)丙烯酸酯例如有, 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯等。通过使用上述式(8)表示的(甲基)丙烯酸酯, 在下述油滴成分的调制中, 可提高乙烯/醋酸乙烯共聚物及其变性体和光聚合引发剂双方的溶解性及分散性, 还可提高粘接性。另, 通过将该(甲基)丙烯酸酯与别的乙烯性不饱和单体适当组合使用, 可调整粘接性, 如提高粘接性。

其中, 上述式(8)表示的(甲基)丙烯酸酯中的亲水性高的(甲基)丙烯酸酯可以后添加到分散体中。

(E) 乙烯/醋酸乙烯共聚物:

本发明中可根据需要使用乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)。本发明所使用的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)可用高压法、乳化法等公知方法制造。此时所使用的醋酸乙烯的比率是, 相对乙烯和醋酸乙烯的总量, 优选 5~50 重量%, 更优选为 10~40 重量%。醋酸乙烯的比率达不到上述范围的

下限时,对广泛的成型件的粘接性降低;超过上述范围的上限时,对由乙烯/醋酸乙烯共聚物构成的成型件的粘接性降低。

乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)的流动速度(190℃、载荷 2160g)优选是0.1~500g/10分钟、更优选为1~300g/10分钟。本发明中,乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)的流动速度(MFR)是以ASTM D1238为标准在190℃、2160g载荷的条件下测定的值。

乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)可以单独或2种以上组合使用。醋酸乙烯含量低的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)不易作为水性分散剂的油滴成分溶解,但可通过与醋酸乙烯含量高的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)一起使用而提高水性分散剂的稳定性。

(F)非水性有机溶剂;

本发明使用的非水性有机溶剂(F)优选为对水的溶解度小得可以被忽略的程度的溶剂,例如,对水的溶解度通常是5重量%以下,优选是3重量%以下。另,非水性有机溶剂(F)在常温下为流动性溶剂。

此类非水性有机溶剂(F)有脂肪族烃、芳香族烃、脂环烃、卤化烃等的烃类;醇类;苯酚类;醚类;酮类;酯类等。

脂肪族烃有己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十二烷等。

芳香族烃有苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、(对)异丙基苯、1,3,5-三甲基苯、环己苯、二乙基苯、十二碳基苯、苯乙烯等。

脂环烃有环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、p-蒎烯、双环己基、环己烯、 α -松油二环烯、二戊烯、d-苈烯、萘烷等。

卤化烃有氯代甲烷、二氯烷、三氯甲烷、四氯化碳等。

另，此类烃类的混合物有自然来源且被提纯的化合物，例如苯炔、石脑油、石油醚、汽油、煤油、溶剂轻油、樟脑油、松节油、松油等。

醇类有庚醇、辛醇、2-乙基-1-己醇、壬醇、癸醇、十二碳基醇、松油醇等。

苯酚类有苯酚、甲酚、二甲苯酚等。

醚类有二乙醚、二丁醚、二己醚、乙烯基乙烯醚、茴香醚、丁基苯醚、甲氧基甲苯、苜基乙醚、二苯醚、咪喃、四氢咪喃、四氢吡喃、桉油醇等。

酮类有甲基乙酮、2-戊酮、2-己酮、甲基异丁酮、庚酮、二异丁酮、异佛尔酮、环己酮、甲基环己酮、苯乙酮、樟脑、樟脑油等。

酯类有甲酸甲酯、甲酸丁酯、甲酸乙酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、醋酸异戊酯、丙酸乙酯、丙酸异戊酯等。

这些非水性有机溶剂可以单独或2种以上组合使用。在这些非水性有机溶剂当中，从使用保存的角度出发，优选为沸点大于等于100℃的非水性有机溶剂。而且，由于乙烯/醋酸乙烯共聚物以及乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物的溶解性高，优选使用脂环烃类。

<水性分散剂>

本发明的水性分散剂中，相对于100重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(A)，含5~500重量份的乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)，优选为含10~300重量份。乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)的含量在上述范

围时，尤其对由乙烯/醋酸乙烯共聚物构成的成型件等难粘接材料呈高粘接强度，对表面极性低的被粘物也可得到比初期更充分的粘接强度。乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)的含量超过上述范围的上限时，对由乙烯/ α -链烯共聚物等低极性材料构成的成型件的粘接性降低；达不到上述范围的下限时，不只对低极性材料，对广泛材料的粘接性都降低。

另，在上述水性分散剂中，除上述乙烯/ α -链烯共聚物(A)及乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)之外，在不损害本发明效果的范围内还可含有乙烯/醋酸乙烯共聚物等其它树脂。此时水性分散剂优选为相对其固形成分，含15重量%以上的乙烯/ α -链烯共聚物(A)。本说明书中所述的水性分散剂的固形成分是指当去除水性分散剂中的水分后残留的成分。本发明中，因水性分散剂中含有乙烯性不饱和单体，所以通过对水性分散剂进行紫外线照射、在130℃的干燥箱内干燥10分钟测定干燥后的重量而求得该固形成分的量。具体是在直径70mm ϕ 的铝蒸发皿上铺与蒸发皿内径相同大小的漂白布，在其上称取0.5g的水性分散剂。然后，在UV照射器(日本电池(株)制、水银灯型、H120N)内用150mJ/cm²的紫外线进行10次照射后，再在130℃的干燥箱内干燥10分钟测定干燥后的重量而求得。

且，上述水性分散剂中，相对于100重量份乙烯/ α -链烯共聚物(A)，含0~500重量份的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)，优选为含0~200重量份，更优选为含5~200重量份。乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)的含量在上述范围时，对广泛的材料呈高粘接强度，对表面极性低的被粘物也能具有充足的沾湿性，可得到比初期更充分的粘接强度。而且水性

分散剂具有良好的稳定性,可获得机械稳定性及保存稳定性优良的水性分散剂。

水性分散剂中的光聚合引发剂(C)的比率优选为相对于100重量份乙烯/ α -链烯共聚物(A)与乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)的总量,含5~1000重量份,更优选为含10~500重量份。乙烯性不饱和单体(D)的比率优选为相对于100重量份乙烯/ α -链烯共聚物(A)与乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)的总量,含50~5000重量份,更优选为含100~2000重量份。非水性有机溶剂(F)的量为只要是可充分溶解乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)及其变性体的量即可,例如,从水性分散剂的制造工序或后述的粘接方法中的水性分散剂使用保存的角度出发,优选为相对于100重量份乙烯/ α -链烯共聚物(A)与乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)的总量,含有150~1000重量份的范围。

本发明的水性分散剂含乙烯/ α -链烯共聚物(A),乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B),光聚合引发剂(C)以及乙烯性不饱和单体(D)的水性分散剂,根据需要另含乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)以及非水性有机溶剂(F),对其形态并无特别限制。例如,可以由上述成分(A)~(F)构成的胶束分散于水中形成的水性乳浊液组合物。另,也可以是水性乳浊液组合物,或上述成分(A)~(F)的一部分,例如乙烯性不饱和单体(D)的水溶性成分溶于水相的组合物。且也可以是没有形成胶束、上述成分(A)~(F)全部溶解于水的组合物。

本发明的水性分散剂根据其目的及用途,可含氯化聚链烯、松脂类、氨基甲酸酯乳胶、有机硅烷偶合剂等提高粘接性的成分;抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂、增白剂、燃料等的各种添加剂。

氯化聚链烯例如有氯化聚链烯树脂，将氯化聚链烯树脂与除其以外的共聚物混合而得到的混合物等。此类氯化聚链烯树脂有，用已知的方法氯化已知的聚链烯树脂，例如氯化聚乙烯、聚丙烯、乙烯-聚丙烯-二烯烃共聚物、聚丁烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异丙烯共聚物等聚链烯类或向这些聚链烯类导入羧基、羟基、酸酐基等的变性聚链烯类而获得的树脂。

这些氯化聚链烯可以单独使用或组合 2 种以上使用。氯化聚链烯的使用量可在不损害本发明效果的范围内适当选择。氯化聚链烯的氯含量虽无特别限制，但从提高由聚链烯构成的被粘物的粘合性考虑，优选为 15~40 重量%。

此类氯化聚链烯中优选为氯化聚丙烯及/或聚乙烯而得到的氯化聚链烯树脂、用酸酐等变性上述示例的氯化聚链烯树脂的酸酐变性氯化聚链烯树脂。

松脂类例如有，以松香酸为主要成分的热可塑性树脂橡胶松脂、木松香、松浆油松脂等。更具体有添水松脂(二氢松香酸、四氢松香酸)、不均化松胶、不均化添水松胶、聚合松胶(包括部分聚合松胶)等变性松胶类；松胶类或变性松胶类的烷基酯、二醇酯、甘油酯或季戊四醇酯；聚乙烯的酸的一部分具有松脂或变性松脂的松脂变性聚乙烯等。松脂变性聚乙烯可通过松脂或者变性松脂的缩水甘油酸酯与含羧基的化合物反应获得。这些松脂类可以单独使用或组合 2 种以上使用。松脂的使用量可在不损害本发明效果的范围内适当选择。

有机硅烷偶合剂例如有环氧松胶、氨基松胶、乙烯松胶等。其中优选为环氧松胶。具体的环氧松胶有 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧松胶、

γ -环氧丙氧基丙基三乙氧松胶、 γ -环氧丙氧基丙基甲基氧松胶、 β -(3,4-还氧环己基)乙基三甲氧松胶等。这些有机硅烷偶合剂可以1种单独使用或组合2种以上使用。而且,有机硅烷偶合剂的使用量可在不损害本发明效果的范围内适当选择。

<水性分散剂的制造方法>

本发明的水性分散体例如可以用以下方法制造。

首先,将乙烯/ α -链烯共聚物(A)、乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)、光聚合引发剂(C)、乙烯性不饱和单体(D)以及根据需要,将乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)加入到非水性有机溶剂(F),通过适当的搅拌混合,将上述成分(A)~(E)溶解或分散于非水性有机溶剂(F)当中而调制油滴成分。此时,上述成分(A)~(E)中的水溶性成分可在后述的乳化阶段添加。搅拌/混合时,根据需要可加热到40~90℃。另,在水性分散剂中不需要非水性有机溶剂(F)时,可从在此调制的油滴成分中去除非水性有机溶剂进行减量。

接着,通过表面活性剂将该油滴成分在水中乳化而得到水性分散剂。乳化方法有,在强搅拌下,向油滴成分添加表面活性剂与水,进行相逆转乳化(强制乳化)的方法等。另,可以将上述成分(A)~(E)中的水溶性成分在乳化时添加,也可以向乳化后的水性分散剂添加。

使用提高粘接性的成分时,可添加到乳化前的油滴成分、也可以添加到乳化后的水性分散剂。

本发明使用的表面活性剂无特别限制,可是用公知的表面活性剂。例如有脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯硫酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、聚氧亚烷基烷醚硫酸酯盐、聚氧烷醚羧酸盐、聚氧亚烷基烷醚磷酸盐

等的负离子类表面活性剂；烷基胺盐、第4级铵盐等的阳离子类表面活性剂；聚氧亚烷基烷醚、聚氧亚烷基烷苯醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯等的非离子类表面活性剂等。

其中优选为含氧化乙烯基的表面活性剂。氧化乙烯基的表面活性剂例如有聚氧乙烯基烷醚硫酸盐、聚氧乙烯基烷醚、聚氧乙烯基山梨糖醇酐脂肪酸酯、其它聚氧乙烯的衍生物、及向其加成乙烯性不饱和基等的反应性表面活性剂等聚氧乙烯类表面活性剂。

上述表面活性剂可以1种单独使用或组合2种以上使用。表面活性剂的使用量只要可以乳化(强制乳化)上述油滴成分即可，无特殊限制，但相对于100重量份油滴成分，优选为3~50重量份，更优选为5~30重量份。表面活性剂的使用量达不到上述下限时，导致分散性降低；而超出上述上限时，导致粘接性降低。

所要添加的水量只要可以乳化(强制乳化)上述油滴成分即可，无特殊限制，例如相对于100重量份油滴成分，优选为100~3000重量份，更优选为200~2000重量份。

如上述获得的水性分散剂优选为，调制成其固形成分为通常1~50重量%、优选为3~40重量%。

水性分散剂为水性乳浊液组合物时，水性乳浊液组合物以胶束分散于水中的状态存在。该胶束内包：乙烯/ α -链烯共聚物(A)，乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(B)，光聚合引发剂(C)以及乙烯性不饱和单体(D)的水性分散剂，以及根据需要时的乙烯/醋酸乙烯共聚物(E)，以及非水性有机溶剂(F)。胶束的大小优选为其内径是200~300nm。其中，

上述成分(A)~(F)可全部内包于胶束中,也可以一部分溶解于水。被水溶解的成分有水溶性乙烯性不饱和单体,例如丙烯酸酯等。

<粘接性组合物>

本发明的粘接性组合物是含上述水性分散剂的组合物,可作为粘接剂或底漆使用。该粘接性组合物对包括低极性材料的广泛材料都具有高粘接性。例如,能够良好粘接橡胶薄膜、橡胶薄片、泡沫橡胶、纤维、合成皮革、金属等的各种成型件。尤其,因该粘接组合物所含的水性分散剂含有上述成分(A)~(F),对由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型体等表面极性低的被粘物也能具有充足的沾湿性,可得到充分的粘接强度的同时,水性分散剂具有良好的稳定性,及优良的机械稳定性及保存稳定性。另,具有良好的初期粘接性及耐水性,可有效的用于各种用途。且因该粘接组合物是水性物质,所以引火的危险性低,可确保良好的卫生环境。

使用现有公知的方法将此类粘接性组合物涂布在成型件的表面,将其作为粘接剂可与别的材料粘接。另,也可以将此类粘接性组合物涂布在成型件的表面、作为底漆,再涂布其它现有公知的粘接剂与别的材料粘接。粘接性组合物可以单独使用,也可以与公知的粘接剂和底漆混合使用。通常,优选为涂布粘接性组合物后,用 $50 \sim 1000 \text{mJ/cm}^2$ 的紫外线进行照射。

<粘接方法>

本发明的粘接方法是使用由UV硬化型水性乳浊液组合物构成的乙烯/ α -链烯共聚物用粘接剂或底漆,粘接由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的方法。上述UV硬化型水性乳浊液组合物优选为含上述

水性分散剂。由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件是使用乙烯/ α -链烯共聚物成型所得，例如有混合发泡剂作为发泡体成型的物质、使用架桥剂作为架桥体成型的物质等。具体有，特开2000-344924号公报所记载的成型件。

在本发明的粘接方法中，在由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的表面涂布上述UV硬化型水性乳浊液组合物，将形成的涂布层作为粘接剂层与其它材料粘接。另，也可以在乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件的表面涂布上述UV硬化型水性乳浊液组合物，将形成的涂布层作为底漆层，在其上涂布现有公知的粘接剂而形成粘接剂层，再与其它材料粘接。

现有公知的粘接剂例如有氨基甲酸酯类粘接剂、丙烯酸树脂类粘接剂、乙烯/醋酸乙烯共聚物类粘接剂、变性乙烯/醋酸乙烯共聚物类粘接剂、聚链烯树脂类粘接剂、变性聚链烯树脂类粘接剂、合成橡胶类粘接剂、松胶树脂类粘接剂等。这些粘接剂可以使用溶剂性、水性粘接剂的任意一种，但出于引火危险性和环境卫生的考虑，优选使用水性粘接剂。

UV硬化型水性乳浊液组合物的涂布方法可是用刷涂、喷涂、浸涂等的公知方法。UV硬化型水性乳浊液组合物的涂布量优选为0.1~100g/m²，更优选为0.5~50g/m²。当涂布量达不到上述下限时，无法得到UV硬化型水性乳浊液的效果，而引起粘接力不足；而超出上述上限时，涂布量不经济。

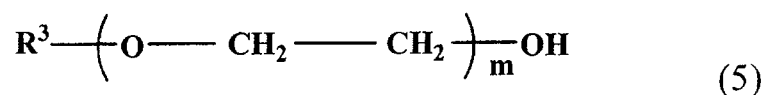
(清洗方法)

本发明的粘接方法优选为可根据需要清洗被粘物(由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件)的表面后,再涂布UV硬化型水性乳浊液组合物。通过该清洗操作可去除在成型时粘附或生成的粘接阻碍成分。粘接阻碍成分例如有离型剂、油脂、灰尘等。这些可通过用水、温水、溶剂、清洗剂等清洗。其中,从清洗效果高、且没有引火的危险性和不恶化操作环境的角度出发,优选为使用水性清洗净剂清洗。

本发明的清洗剂是用于去除在成型由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件时使用或生成的粘接阻碍成分的清洗剂,是在作为媒体的水中分散含具有表面活性作用的表面活性剂的清洗剂用组合物而获得的。

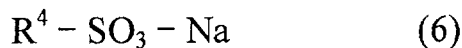
具体是含有从下式(5)

[化4]



(式中、 R^3 为脂肪族或芳香族烃基且 R^3 的碳数在4~35的范围, m 为5~20,优选为6~15)

以及下式(6)



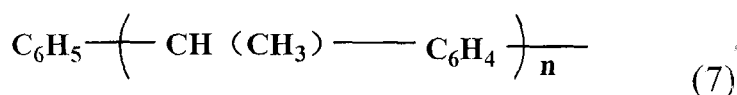
(式中、 R^4 为脂肪族或芳香族烃基且 R^4 的碳数在4~25的范围)

表示的表面活性剂中选择的至少一种表面活性剂的清洗剂用组合物。

上述式(5)表示的表面活性剂为非离子表面活性剂。式中 R^3 为,例如月桂酰基、十六烷基、硬脂酰基、油烯基、十四烷基、苯基、苯乙

烯化苯基、二苯乙烯化苯基等。其中优选为，下式(7)表示的苯乙烯化苯基及其聚合物。

[化5]



(式中、n为0~4, 优选为0~2)

上式(6)表示的表面活性剂为负离子类表面活性剂。式中的R⁴为, 例如月桂酰基、十六烷基、硬脂酰基、油烯基、十四烷基、苯基、苯乙烯化苯基、二苯乙烯化苯基、聚氧二乙烯月桂酰基醚基、直链或分枝十二(烷)基苯基、烷基萘基等。

这些表面活性剂可以单独使用或组合2种以上使用。在不损害本发明效果的范围内可与清洗用表面活性剂合用。可合用的表面活性剂例如有聚氧亚烷基烷基醚、聚氧乙烯衍生物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等的非离子类表面活性剂; 烷基硫酸酯盐、聚氧亚烷基烷基醚硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、脂肪酸盐、萘基磺酸福尔马林缩合物盐等负离子类表面活性剂; 烷基胺盐、第4级铵盐等的阳离子类表面活性剂; 烷基氨盐、烷基氨氧化物等的两性离子类表面活性剂。

(成膜物)

上述洗净剂用组合物根据需要还可含有成膜物。成膜物其本身无清洗功能或没有显著的清洗功能, 但添加到清洗剂用组合物时可明显提高其清洗功能, 尤其提高洗净剂主要成分的表面活性剂的清洗能力。

此类成膜物至少具有多价金属阳离子捕捉作用、污物分散作用以及碱缓冲作用中的一个作用。具有此类作用的成膜物例如有水溶性无机化合物、非水溶性无机化合物、有机化合物等。水溶性无机化合物有磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐等。非水溶性无机化合物有铝硅酸盐、结晶性硅酸盐等。有机化合物有羧酸盐、有机羧酸盐聚合物等。这些成膜物的盐的抗衡离子优选为碱金属盐、胺类，更优选为钠/钾、一元乙醇胺、二乙醇胺。在本发明中也可以使用此类成膜物与表面活性剂的混合物即洗衣用洗涤剂或洗餐具用洗涤剂等。

本发明使用的清洗剂是将上述清洗剂用组合物溶解或分散在水中所得。洗净剂用组合物的浓度越小越好，优选为 0.01% ~ 20%，更优选为 1% ~ 10%。当浓度小于等于 0.01% 时，无法得到清洗剂的效果；浓度大于等于 20% 时，不经济。

被粘物(成型件)的清洗是通过将该洗净剂与由乙烯/醋酸乙烯共聚物构成的成型件接触而进行的。清洗方法可以是分段式或连续式。接触时间可以适当选择，但接触时间短时无法达到清洗剂的效果，接触时间长则生产效率降低，因此优选为 0.1 秒 ~ 10 小时左右。而且，在清洗剂与成型件接触的过程中，还可以通过搅拌清洗剂提高清洗效果。并且，同时还可以使用超声波等。

以上述方法将清洗剂与成型件接触后，去除粘附在成型件表面的清洗剂。清洗剂以高浓度残留在成型件表面时，降低 UV 硬化型水性乳浊液的粘接强度。可用公知方法去除洗净剂，但优选为使用水去除。另，可以同时使用离心分离去除清洗剂的方法提高去除清洗剂的效率。

<实施例>

下面通过实施例说明本发明，但本发明并不局限于实施例内容。
另，在下面的实施例以及比较例中所使用的“份”及“%”无特别限定时表示“重量份”及“重量%”。

<调制例>

(1) 催化溶液的调制

向 18.4mg 的三苯基碳鎓(四戊氟苯)硼酸酯加入 5mL 的甲苯溶解，调制成浓度为 0.004mM/ml 的甲苯溶液(a)。另，向 1.8mg 的 [二甲基(t-丁基胺)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)松脂]钛二氯化物添加 5ml 甲苯溶解，调制成浓度为 0.001mM/ml 的甲苯溶液(b)。

接着，向 0.38ml 上述甲苯溶液(a)及 0.38ml 甲苯溶液(b)添加烯释用甲苯 4.24ml，调制了以硼原子换算为 0.002mM/ml 三苯基碳鎓(四戊氟苯)硼酸酯、以及以钛原子换算为 0.0005mM/ml [二甲基(t-丁基胺)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)松脂]钛二氯化物的催化溶液。

(2) 乙烯/1-丁烯共聚物的调制

向充分充填了氮的 1.5L 容量、带搅拌翼的 SUS 制造的高压釜(锅)里导入 23℃、750ml 的庚烷。在回转搅拌翼及用冰冷却的同时，向高压釜(锅)导入 10g 1-丁烯、120ml 氢。其后将高压釜(锅)加热到 100℃，且用乙烯加压到总压为 6KG 为止。在高压釜(锅)的内压达到 6KG 的时刻，用氮气压入了三异丁基铝(TIBA)的 1.0mM/ml 的己烷溶液。

接着用氮向高压釜(锅)压入 5ml 的上记(1)所调制的催化溶液开始聚合。其后 5 分钟，将高压釜(锅)温度调整到 100℃，且直接充入乙烯至压力达到 6KG 为止。聚合开始 5 分钟后，使用泵向高压釜(锅)导

入 5ml 甲醇而停止聚合后,将高压釜(锅)降压至大气压。向反应溶液搅拌注入 3L 的甲醇。将所得含溶剂的聚合物在 130℃、600torr 的条件下进行干燥,得到了 10g 的乙烯/丁烯共聚物。所得乙烯/1-丁烯共聚物的密度(23℃)为 885kg/m³、MFR(190℃、载荷 2.16kg)为 1.2g/10 分钟、Mw/Mn 为 2.1、MFR(10)/MFR(2.16)为 10.0, B 值为 1.0、T_{αβ}/T_{αα} 为 0.3。

(3) 清洗剂的调制

在 18000 重量份的水中分散由 1000 重量份的非离子类表面活性剂(商品名: EMVLKENN A90(花王(株)制造)、200 重量份的直链烷基苯磺酸钠(商品名: NEOPERKKSU No.6 粉(花王(株)制造)、200 重量份的 4A 型沸石、100 重量份的硅酸钠、100 重量份的碳酸钠、400 重量份的硫酸钠构成的清洗剂组合物获得清洗剂。

<制造例>

将由 100 重量份的上记调制例(2)所得乙烯/1-丁烯共聚物、0.5 重量份的过氧化二异丙苯(DCP)、0.35 重量份(TAIC 换算值)的三丙烯基异氰鸟二酰酯(TAIC)(商品名: M-60(TAIC 含量为 60 重量%)(日本化成(株)制造))、7 重量份的氯化二羧基胺以及 10 重量份的滑石粉构成的混合物,在轧辊表面温度为 100℃的轧辊上混炼 10 分钟后,形成了薄板状。

接着将得到的薄板安放在冲压模具上、在 150kg/cm²、160℃、12 分钟条件下加压加热、获得了发泡成型件(厚度 24.5mm、纵 1500mm、横 200mm)。

实施例 1

水性分散剂(水性乳浊液组合物)的调制

将 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造))、25 重量份的 C-HEVA(氢基价: 0mgKOH/g 、酸价: 84mgKOH/g 、四氢呋喃溶液(树脂含量 20 重量%)、商品名: TAKEMELT SD-700(三井武田化学社制造))、5 重量份的 1-羟基-环己基-苯酮(光聚合引发剂、商品名: IRGACURE-184(Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造))、5 重量份的 4-甲基二苯(基)甲酮、40 重量份的异冰片甲基丙烯酸酯、40 重量份的松节油(商品名: gumterebinthN (YATUHARA 化学社制造))等向反应容器添加后,同时搅拌升温至 60°C 溶解。其后降压去除四氢呋喃,调制了油滴成分。

在高速搅拌机中搅拌(转数: 2000rpm)的同时,向油滴成分添加 50 重量份的聚氧亚烷基烷醚硫酸酯盐类表面活性剂(商品名: EMVL27C(花王(株)制造))、810 重量份的离子交换水和 40 重量份的 2-羟基甲基丙烯酸酯,进行强制乳化,得到水性乳浊液组合物。

用肉眼观察制造后(初期)的乳浊液和以 40°C 保存 7 天的乳浊液,根据以下标准进行评价。

A: 均匀分散的稳定乳浊液

B: 发生相分离或生成沉淀物

(2)成型件的粘接

将在上述制造例中得到的发泡成型件浸泡于调制例(3)中得到的清洗剂中, 搅拌5分钟。然后, 取出发泡成型件, 用自来水充分清洗后, 在55℃的干燥箱中干燥5分钟得到已清洗发泡成型件。

向该已清洗发泡成型件以10g/m²的比例涂布上记(1)所调制水性乳液, 在55℃的干燥箱中干燥5分钟。其后在UV照射器(日本电池(株)制、水银灯型、H120N)内用150mJ/cm²的紫外线进行2次照射后, 再涂布2液的氨基甲酸酯类水性粘接剂后进行干燥。

另一方面, 对橡胶薄板(200mm×50mm×3mm的薄板状成型件)的粘接面进行抛光处理, 涂布橡胶用底漆, 干燥后再涂布2液的氨基甲酸酯类水性粘接剂后进行干燥。

将涂有粘接剂的上述发泡成型件和橡胶薄板通过涂有粘接剂的面相互粘贴, 在0.4MPa的压力下进行压合。根据JIS K6854基准, 通过180度剥离试验测定从压合结束开始5分钟后、10分钟后、30分钟后、1天后的粘接强度。其中, 对粘接5分钟后的粘接性能进行了以下3阶段的评价。但是, 括号内为实测值。另, 观察到有材料破损的成型件或橡胶薄板时, 其粘接强度值后面标有“sf”。

粘接性能 A: 粘接强度大于等于20N/cm

B: 粘接强度10~20N/cm

C: 粘接强度小于10N/cm

另, 确认了上述操作中发生的臭气, 以下述标准进行了评价。结果如表1所示。

臭气 A: 无强烈臭气的发生

B: 有强烈臭气的发生

实施例 2

除代替 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造)), 使用 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 885kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF810(三井化学社制造))之外, 进行与实施例 1 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物, 与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 3

除代替 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造)), 使用 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 870kg/m^3 、MFR: $35\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF7350(三井化学社制造)), 代替 40 重量份的松节油使用 20 重量份的松节油(商品名: gumterebinthN (YATUHARA 化学社制造)) 和 20 重量份的柠檬油精(商品名: D limonene (YATUHARA 化学社制造)) 之外, 进行与实施例 1 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物, 与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 4

除代替 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 870kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF7350(三井化学社制造)), 使用 5

重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 870kg/m^3 、MFR: $1\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF8100(三井化学社制造))之外, 进行与实施例 3 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物, 与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 5

除代替 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造)), 使用 2.5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 902kg/m^3 、MFR: $30\text{g}/10$ 分钟、商品名: ENGAGE-JI 8402(DuPont Dow Elastomers 社制造))和 2.5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 870kg/m^3 、MFR: $30\text{g}/10$ 分钟、商品名: ENGAGE-JI 8407(DuPont Dow Elastomers 社制造)), 代替 40 重量份的异冰片甲基丙烯酸酯使用 20 重量份的异冰片甲基丙烯酸酯和 20 重量份的环己基甲基丙烯酸酯, 代替 40 重量份的松节油使用 10 当量份的柠檬油精(商品名: D limonene (YATUHARA 化学社制造))与 30 重量份的芳香族烃(商品名: SOLVESSO 150(ExxonMobil 化学社制造))之外, 进行与实施例 1 相同的操作调制油滴成分。

在高速搅拌机中搅拌(转数: 2000rpm)的同时, 向油滴成分添加 30 重量份的聚氧亚烷基烷醚硫酸酯盐类表面活性剂(商品名: EMVL27C(花王(株)制造))、20 重量份的聚氧乙烯甲烷醚类表面活性剂(商品名: EMVLGENN A-90(花王(株)制造))、810 重量份的离子交换水和 40 重量份的 2-羟基甲基丙烯酸酯, 进行强制乳化, 得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物，与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板，测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 6

除代替 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造)), 使用 2.5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造))和 2.5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 870kg/m^3 、MFR: $35\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF7350(三井化学社制造)), 代替 40 重量份的松节油使用 20 重量份的柠檬油精(商品名: D limonene (YATUHARA 化学社制造))和 20 重量份的异链烷类烃油(商品名: IPSOLVENT (出光石油化学社制造))之外, 进行与实施例 1 相同的操作调制得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物，与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板，测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 7

除代替 2.5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造))使用 2.5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 885kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF810(三井化学社制造))之外, 进行与实施例 6 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物，与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板，测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 8

将 1 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造))、2 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 885kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF810(三井化学社制造))、1 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 870kg/m^3 、MFR: $35\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF7350(三井化学社制造))、20 重量份的 C-HEVA(氨基价: 0mgKOH/g 、酸价: 84mgKOH/g 、四氢呋喃溶液(树脂含量 20 重量%))、商品名: TAKEMELT SD-700(三井武田化学社制造))、5 重量份的 1-羟基-环己基-苯酮(光聚合引发剂、商品名: IRGACURE-184(Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造))、与 5 重量份的 4-甲基二苯(基)甲酮、40 重量份的异冰片甲基丙烯酸酯、20 重量份的柠檬油精(商品名: D limonene (YATUHARA 化学社制造))、20 重量份的异链烷类烃油(商品名: IPSOLVENT (出光石油化学社制造))、1 重量份的乙烯-醋酸乙烯共聚物(醋酸乙烯含量: 33%、MFR: $1\text{g}/10$ 分钟、商品名: EBAFUREKKSU EV170(三井化学社制造))、1 重量份的乙烯-醋酸乙烯共聚物(醋酸乙烯含量: 19%、MFR: $2.5\text{g}/10$ 分钟、商品名: EBAFUREKKSU EV460(三井化学社制造))添加到反应容器后, 同时搅拌升温至 60°C 溶解。其后降压去除四氢呋喃, 调制了油滴成分。

在高速搅拌机中搅拌(转数: 2000rpm)的同时, 向该油滴成分添加 30 重量份的聚氧亚烷基烷醚硫酸酯盐类表面活性剂(商品名: EMVL27C(花王(株)制造))、20 重量份的聚氧亚烷基烷醚类表面活性剂(商品名: EMVLGENN A-90(花王(株)制造))、810 重量份的离子交换水

和 40 重量份的 2-羟基甲基丙烯酸酯，进行强制乳化，得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物，与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板，测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

实施例 9

代替实施例 8 所使用的 3 种乙烯/ α -链烯共聚物，使用 1 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度： 870kg/m^3 、MFR：1g / 10 分钟、商品名：ENGAGE-JI8100(Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造)、1 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度： 902kg/m^3 、MFR：30g / 10 分钟、商品名：ENGAGE-JI8402(Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造)、1 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度： 870kg/m^3 、MFR：30g / 10 分钟、商品名：ENGAGE-JI8407(Ciba Specialty Chemicals Inc 公司制造)，将 1 重量份的乙烯-醋酸乙烯共聚物(醋酸乙烯含量：33%、MFR：1g / 10 分钟、商品名：EBAFUREKKSU EV170(三井化学社制造))变为 2 重量份，代替 20 重量份的柠檬油精使用 10 重量份的柠檬油精(商品名：D limonene (YATUHARA 化学社制造)和 10 重量份的芳香族烃(商品名：SOLVESSO 150(ExxonMobil Chemical 化学社制造))之外，进行与实施例 8 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物，与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板，测定了粘接强度。结果如表 1 所示。

<比较例 1>

将对上述例中所得发泡成型件进行与实施例 1 相同的清洗, 得已清洗发泡成型件。在该已清洗发泡成型件的表面涂布 2 液的氨基甲酸酯类粘接剂后干燥。

用与实施例 1 相同的方法将涂布了粘接剂的橡胶薄板和涂有粘接剂的上述发泡成型体粘接, 测定粘接强度。结果如表 2 所示。

<比较例 2>

代替 40 重量份的松节油使用 890 重量份的甲苯以外, 进行与实施例 1 相同的操作调制得到油滴成分。

代替水性乳浊液组合物使用该油滴成分, 用与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 2 所示。

其中, 干燥及 UV 照射时, 溶剂有强臭气发生, 恶化了操作环境。

<比较例 3>

除不使用 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 885kg/m^3 、MFR: $1.2\text{g}/10$ 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造)), 并将 25 重量份的 C-HEVA(氢基价: 0mgKOH/g 、酸价: 84mgKOH/g 、四氢呋喃溶液(树脂含量 20 重量%)商品名: TAKEMELT SD-700(三井武田化学社制造))变为 50 重量份之外, 进行与实施例 2 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物, 与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 2 所示。

<比较例 4>

除不使用 C-HEVA(氨基价: 0mgKOH/g、酸价: 84mgKOH/g、四氢呋喃溶液(树脂含量 20 重量%)商品名: TAKEMELT SD-700(三井武田化学社制造)), 并将 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m³、MFR: 1.2g/10 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造))变为 10 重量份之外, 进行与实施例 1 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物, 与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 2 所示。

<比较例 5>

除代替 5 重量份的乙烯/ α -链烯共聚物(密度: 862kg/m³、MFR: 1.2g/10 分钟、商品名: TAFMER-DF610(三井化学社制造))使用 3 重量份的乙烯-醋酸乙烯共聚物(醋酸乙烯含量: 33%、MFR: 1g/10 分钟、商品名: EBAFUREKKSU EV170(三井 DuPon 化学社制造))和 2 重量份的乙烯-醋酸乙烯共聚物(醋酸乙烯含量: 19%、MFR: 2.5g/10 分钟、商品名: EBAFUREKKSU EV460(三井 DuPon 化学社制造))之外, 进行与实施例 1 相同的操作得到水性乳浊液组合物。

使用该水性乳浊液组合物, 与实施例 1 相同的方法粘接已清洗发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 2 所示。

<比较例 6>

除直接使用未清洗发泡体之外, 与实施例 1 相同的方法粘接发泡成型件和橡胶薄板, 测定了粘接强度。结果如表 2 所示。

表 1

	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	实施 例 8	实施 例 9
(A) 乙烯/ α -链烯 共聚物(份)									
TAFMER-DF610	5					2.5		1	
TAFMER-DF810		5					2.5	2	
TAFMER-DF7350			5			2.5	2.5	1	
ENGAGAGE8100				5					1
ENGAGAGE8402					2.5				1
ENGAGAGE8407					2.5				1
(B) 乙烯/醋酸乙烯 共聚物的改性物(份)									
TAKEMELT SD-700(括号内为 改性体量)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	20(4)	20(4)
(C)光聚合引发剂(份)									
Irgacure 184	5	5	5	5	5	5	5	5	5
4-甲基苯酮	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(D)乙烯性不饱和单体 (份)									
异冰片甲基丙烯酸酯	40	40	40	40	20	40	40	40	40
环己基甲基丙烯酸酯					20				
2-羟基甲基丙烯酸 酯	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(E)乙烯/醋酸乙烯共聚物 (份)									
EVAFLEX EV170								1	2
EVAFLEX EV460								1	1
(F)非水性有机溶剂(份)									
松节油	40	40	20	20					
柠檬油精			20	20	10	20	20	20	10
SOLVESSO150					30				10
IP Solvent						20	20	20	20
甲苯									
表面活性剂(份)									
EMVL27C	50	50	50	50	30	50	50	30	30
EMVLGEN A-90					20			20	20
离子交换水	810	810	810	810	810	810	810	810	810
有无清洗成型件 臭气	有 A	有 A	有 A	有 A	有 A	无 A	有 A	有 A	无 A
保存稳定性									
初期	A	A	A	A	A	A	A	A	A
保存 7 天(40℃)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
粘接性能									
5 分钟后	A(27)	A(26)	A(23)	A(21)	A(22)	A(24)	A(25)	A(22)	A(24)
10 分钟后	31	31	25	24	25	27	28	25	28
30 分钟后	44sf	43	39	35	43	48sf	50sf	45sf	46sf
1 天后	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf

粘接性能(5 分钟后) A: 粘接强度大于等于 20N/cm, B: 粘接强度 10 ~ 20N/cm、

C: 粘接强度小于 10N/cm

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
(A) 乙烯/ α -链烯共聚物(份)						
TAFMER-DF610		5		10		5
TAFMER-DF810						
TAFMER-DF7350						
ENGAGAGE8100						
ENGAGAGE8402						
ENGAGAGE8407						
(B) 乙烯/醋酸乙烯共聚物的改性物(份)						
TAKEMELT SD-700 (括号内为改性体量)		25(5)	50(10)		25(5)	25(5)
(C) 光聚合引发剂(份)						
Irgacure 184		5	5	5	5	5
4-甲基苯酮		5	5	5	5	5
(D) 乙烯性不饱和单体(份)						
异冰片甲基丙烯酸酯		40	40	40	40	40
环己基甲基丙烯酸酯						
2-羟基甲基丙烯酸酯		40	40	40	40	40
(E) 乙烯/醋酸乙烯共聚物(份)						
EVAFLEX EV170					3	
EVAFLEX EV460					2	
(F) 非水性有机溶剂(份)						
松节油			40	40	40	40
柠檬油精						
SOLVESSO150						
IP Solvent						
甲苯		890				
表面活性剂(份)						
EMVL27C			50	50	30	50
EMVLGEN A-90						
离子交换水			810	810	810	810
有无清洗成型件	有	有	有	有	有	无
臭气	A	B	A	A	A	A
保存稳定性						
初期		A	A	B	A	A
保存 7 天(40°C)		A	A	C	C	A
粘接性能						
5 分钟后	C(3)	A(21)	B(12)	C(9)	B(13)	C(5)
10 分钟后	6	26	17	14	20	10
30 分钟后	6	42	25	17	30	12
1 天后	8	>50sf	33	23	35	24

粘接性能(5 分钟后) A: 粘接强度大于等于 20N/cm, B: 粘接强度 10 ~ 20N/cm,
C: 粘接强度小于 10N/cm

产业上的可利用性

通过本发明可以高粘接强度粘接由乙烯/ α -链烯共聚物构成的成型件等低极性成型件, 能够良好粘接橡胶薄膜、橡胶薄片、泡沫橡胶、

纤维、合成皮革、金属等的各种成型件。例如，适用于在建筑内外装饰材料、汽车的内装饰材料或玻璃框架等部件、包装材料、日用品等的架桥发泡体，尤其适用于鞋物或运动鞋等的鞋底。