



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666768 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080059309. 8 *C08F 2/46* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 12. 21 *C08F 220/18* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08F 226/06* (2006. 01)
2009-294491 2009. 12. 25 JP *C08J 7/06* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C09J 7/02* (2006. 01)
2012. 06. 25 *C09J 139/04* (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2010/072971 2010. 12. 21
(87) PCT申请的公布数据
W02011/078152 JA 2011. 06. 30
(71) 申请人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府
(72) 发明人 丹羽理仁 冈本昌之
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51) Int. Cl.
C09J 133/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

粘合剂组合物及粘合片

(57) 摘要

本发明提供具有优异的高温保持力和低温粘接力、可形成低金属腐蚀性的粘合剂的粘合剂组合物及使用该组合物的粘合片。该粘合剂组合物至少包含单体混合物的共聚反应物,所述单体混合物为包含具有碳数 1~20 的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有噁唑啉基的不饱和单体(单体 m2)的组成。相对于总单体成分的单体 m2 的量为 1~70 质量%。

1. 一种粘合剂组合物，
其为丙烯酸系粘合剂组合物，
其包含满足以下全部条件的单体混合物的共聚反应物：
作为单体 m1，包含下式(I)所示的(甲基)丙烯酸烷基酯，以及，
作为单体 m2，包含占总单体成分 1~70 质量 % 的具有噁唑啉基的不饱和单体，
$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2 \quad (\text{I})$$

式(I)中，R¹ 为氢原子或甲基、R² 为碳数 1~20 的烷基。
2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其中，所述单体混合物实质上不包含含羧基单体。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂组合物，其中，所述单体 m2 为 2- 乙烯基 -2- 噁唑啉。
4. 根据权利要求 1~3 中的任一项所述的粘合剂组合物，其中，所述单体混合物具有该混合物的共聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 -10℃ 以下的单体组成。
5. 根据权利要求 1~4 中的任一项所述的粘合剂组合物，其中，其还包含交联剂。
6. 一种粘合片，其中，其具备由权利要求 1~5 中的任一项所述的组合物形成的粘合剂层。
7. 一种粘合片的制造方法，其为制造粘合片的方法，其包括：
(A) 将单体混合物供给于共聚反应来制备粘合剂组合物，这里，该单体混合物满足以下全部条件：
作为单体 m1，包含下述式(I)所示的(甲基)丙烯酸烷基酯，以及，
作为单体 m2，包含占总单体成分的 1~70 质量 % 的具有噁唑啉基的不饱和单体，
$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2 \quad (\text{I})$$

式(I)中，R¹ 为氢原子或甲基、R² 为碳数 1~20 的烷基；
(B) 在基材上涂覆所述组合物；以及，
(C) 将涂覆的所述组合物固化而形成粘合剂层。
8. 根据权利要求 7 所述的粘合片的制造方法，其中，所述单体混合物实质上不包含含羧基单体。
9. 根据权利要求 7 或 8 所述的粘合片的制造方法，其特征在于，通过光聚合部分性地进行所述共聚反应。
10. 根据权利要求 7 或 8 所述的粘合片的制造方法，其中，通过溶液聚合进行所述共聚反应。

粘合剂组合物及粘合片

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸系粘合剂组合物及粘合片。本申请主张基于 2009 年 12 月 25 日提交的日本专利申请 2009-294491 号的优先权,该申请的全部内容以参照的形式并入在本说明书中。

背景技术

[0002] 近年来,开始在物品的固定(接合)、搬运、保护、装饰等各种领域应用粘合(也称为压敏粘接。以下同样。)片。作为所述粘合片的代表例,可列举出具备使用丙烯酸系粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片。关于这种丙烯酸系粘合剂组合物,典型的是以能够形成以丙烯酸系聚合物为基础聚合物(主要的粘合性成分)的粘合剂层的方式构成。作为与丙烯酸系粘合剂组合物相关的现有技术文献可列举出专利文献 1~3。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1:日本专利申请公开平 5-117593 号公报

[0006] 专利文献 2:日本专利申请公开 2003-183596 号公报

[0007] 专利文献 3:日本专利申请公开 2003-165964 号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 包含利用粘合片(典型的是双面粘接性的粘合片)的接合部的构件等物品在高温环境(例如 80℃以上)下长期保持时,为了在该高温环境下也不发生该接合部的剥离,希望所使用的粘合片具备内聚性高的粘合剂层。特别是该接合部在高温环境且一定的载荷(沿剪断方向的载荷)下长期保持时,需要高内聚性。另一方面,若提高内聚性,则通常粘性(黏腻)降低、低温环境下的粘接力有些不足。但是,上述构件能够在低温至高温的宽温度区域中放置的情况(例如,被粘物为车辆等中包含的构件的情况)下,同时需要优异的高温保持力(高温下施加载荷的环境下的内聚性)和良好的低温粘接性(低温环境下的粘接性)。

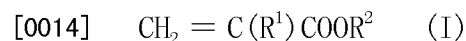
[0010] 在将丙烯酸系聚合物作为基础聚合物的粘合剂层中,将该聚合物设为包含较多具有羧基等酸性基团的单体(例如丙烯酸)的共聚组成能够成为用于提高上述粘合剂层的内聚性的有效手段。然而,通常具有羧基的单体有随着用量的增加粘合剂的低温特性(低温环境下的粘性、粘接性)急剧降低的倾向。因此,仅单纯地调节含酸性基团单体的用量难以高水平兼顾内聚性(例如高温保持力)和低温特性。另外,具有羧基的单体可能成为引起金属腐蚀的主要原因,因此根据粘合片的用途的不同而希望避免使用该单体。因此,不必须使用含羧基单体即具备上述那样的粘合性能的粘合片是有用的。

[0011] 本发明的目的之一在于,提供一种丙烯酸系粘合剂组合物,所述丙烯酸系粘合剂组合物不必须使用含羧基单体即可形成能高度平衡地实现高温保持力和低温粘接性的粘合剂层。本发明的另一个目的在于,提供具备所述粘合剂层的粘合片。相关的其他目的在

于提供制造所述粘合片的方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明提供的粘合剂组合物至少包含单体混合物的共聚反应物。该单体混合物包含作为单体 m1 的下述式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯、和作为单体 m2 的具有噁唑啉基的不饱和单体,



[0015] 这里、R¹ 为氢原子或甲基、R² 为碳数 1~20 的烷基。在优选的实施方式中,上述单体混合物具有实质上不包含含羧基单体的单体组成。上述单体混合物中所含的单体 m2 的量为总单体成分的 1~70 质量 %。上述共聚反应物可以是上述单体混合物的完全聚合物、也可以是其部分聚合物。在本说明书中,完全聚合物是指使上述单体混合物基本完全(即,几乎所有的单体成分)发生共聚反应而得到的生成物。另外,部分聚合物是指使上述单体混合物的一部分量发生共聚反应而得到的生成物。该部分聚合物典型的是包含上述单体混合物中所含的单体部分共聚而成的聚合物(可以包含较低聚合度的聚合物。例如,可以包含质均分子量大致为 1×10^4 以下的聚合物(有时也称为低聚物。))和未反应的单体。上述共聚反应物除了上述单体和 / 或它们的共聚物以外,还可以包含在共聚反应中使用的其他的成分(聚合引发剂、溶剂、分散介质等)。需要说明的是,这里的不饱和单体是指具有乙烯基、烯丙基等烯属不饱和基团的单体。

[0016] 根据所述组成的粘合剂组合物,上述单体混合物为包含(甲基)丙烯酸烷基酯和上述规定量的含噁唑啉基单体的组成,因此可以形成能够同时平衡性良好地实现高度的高温保持力和低温粘接性的粘合剂层。所述效果在上述单体混合物中的含羧基单体的含量较少、或进而该单体混合物为实质上不包含含羧基单体的组成的情况下也能够适宜地发挥。由此可以形成金属腐蚀性低的粘合剂层。粘合剂层例如可以如下形成:将上述粘合剂组合物赋予(涂覆)到基材上,然后根据需要实施适当的加工处理使其固化。另外,利用这里公开的任一种粘合剂组合物形成的粘合剂(可以是粘合片的一部分。)可以成为在作为振动的发生源的构造物、机械类中使用还发挥减振性能的粘合剂。所述粘合剂组合物从减少由车辆(汽车等)、空调设备以及其他产生的振动、噪音的观点出发是优选的。需要说明的是,在这里,减振性能是指吸收振动的特性(将固体表面的振动能转变为热能、减小固体表面的振动的特性)。

[0017] 作为上述单体 m2 的适宜的例子,可列举出 2- 乙烯基 -2- 噁唑啉。

[0018] 上述单体混合物优选具有可由该混合物生成的共聚物(即,以该混合物的单体组成作为共聚组成的共聚物)的玻璃化转变温度 T_g 为 -10 °C 以下(典型的是大致 -70 °C ~ -10 °C)的单体组成。上述共聚物的 T_g 采用利用 Fox 式由各单体成分(m1, m2, 其他任意的单体成分)的质量分率和作为均聚物的 T_g (开尔文 ;K) 算出的值。根据所述粘合剂组合物,可以形成即使在例如较低温(例如 0~10 °C 左右)下也能显示良好的粘合性能(粘性、低温粘接性)的粘合剂层。

[0019] 在一个实施方式中,上述粘合剂组合物还含有交联剂。根据所述粘合剂组合物,可以实现粘合性能(高温保持力、低温粘接性等)平衡更优异的粘合剂(可以是粘合片的粘合剂层。以下同样。))。

[0020] 作为其他方面,根据本发明,提供一种具备由这里所公开的任一种粘合剂组合物

形成的粘合剂层的粘合片。所述粘合片具备使用上述粘合剂组合物形成的粘合剂层,因此能够成为具备优异的高温保持力和低温粘接性(在优选的实施方式中,还具备低金属腐蚀性)的粘合片。这里公开的粘合片所优选的实施方式可以是在这些特性的基础上减振性能也优异的粘合片。

[0021] 作为其他方面,根据本发明,还提供一种制造粘合片的方法。该方法包括(A)将单体的混合物供给至共聚反应中来制备粘合剂组合物。这里,上述单体混合物具有包含下式(I) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (式中, R^1 为氢原子或甲基、 R^2 为碳数 1~20 的烷基。)所示的(甲基)丙烯酸烷基酯(单体 m1)和具有噁唑啉基的不饱和单体(单体 m2)的单体组成。另外,在总单体成分中,单体 m2 所占的量为 1~70 质量%。上述方法还包括(B)在基材上涂覆上述粘合剂组合物。上述方法进一步包括(C)对涂覆的上述组合物实施固化处理而形成粘合剂层。在优选的实施方式中,上述单体混合物实质上不含含有含羧基单体。

[0022] 在上述(A)工序中,上述共聚反应可以只进行会残存较多未反应单体的初始阶段(即,部分反应)、也可以进行至未反应单体基本未残存的最终阶段(即,几乎完全反应)。可以根据需要进行溶剂的除去或添加、交联剂的添加等。上述(C)工序中,上述组合物的涂覆后的固化处理可以是干燥(加热)、交联、追加的共聚反应、熟化等。这些加工处理可以是一种处理、也可以是两种以上的处理。可以同时、或经多阶段进行两种以上处理(例如,交联和干燥)。例如,仅使其干燥的处理(加热处理等)也包含在这里所述的固化处理中。根据所述方法,可以效率良好地制造粘合性能(高温保持力、低温粘接性等)优异的(在优选的实施方式中,还具有低金属腐蚀性)粘合片。

[0023] 在这里公开的粘合片制造方法的一个实施方式中,在上述(A)工序中,通过光聚合部分地进行上述共聚反应。所述方法在上述粘合剂组合物为无溶剂型的情况下可以优选采用。另外,在形成厚的粘合剂层的情况下也可以优选采用。

[0024] 在这里公开的粘合片制造方法的一个实施方式中,在上述(A)工序中,通过溶液聚合进行上述共聚反应。所述方法在上述粘合剂组合物为溶剂型的情况下可以优选采用。

附图说明

[0025] 图 1 为表示本发明的粘合片的一个构成例的剖面示意图。

[0026] 图 2 为表示本发明的粘合片的另一个构成例的剖面示意图。

[0027] 图 3 为表示本发明的粘合片的另一个构成例的剖面示意图。

[0028] 图 4 为表示本发明的粘合片的另一个构成例的剖面示意图。

[0029] 图 5 为表示本发明的粘合片的另一个构成例的剖面示意图。

[0030] 图 6 为表示本发明的粘合片的另一个构成例的剖面示意图。

[0031] 图 7 为表示悬臂梁试验中使用的试验片的构成的立体示意图。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的适宜的实施方式进行说明。需要说明的是,关于本发明的实施所必须的、本说明书中特别提到的事项以外的事项,可以基于本领域的现有技术以本领域技术人员的设计事项来把握。本发明可以根据本说明书所公开的内容和本领域中的技术常识来实施。

[0033] 这里公开的粘合剂组合物包含单体混合物的共聚反应物,所述单体混合物至少包含单体 m1, m2 作为必须成分。

[0034] 单体 m1 是下述式(I)表示的一种或两种以上的(甲基)丙烯酸烷基酯(烷基醇的(甲基)丙烯酸酯)。这里,“(甲基)丙烯酸”是包含丙烯酸与甲基丙烯酸的概念。

[0035] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (I)

[0036] 这里,式(I)中的 R^1 为氢原子或甲基。另外,式(I)中的 R^2 为碳数 1~20 的烷基。该烷基可以是直链状的、也可以具有支链。作为式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯的具体例子,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。在它们当中,优选 R^2 为碳数 2~14 (以下,有时将这种碳数的范围表示为“ C_{2-14} ”)的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、更优选 R^2 为 C_{2-10} 的烷基(例如正丁基、2-乙基己基等)的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0037] 在优选的实施方式中,单体 m1 的总量中大致 70 质量%以上(更优选为大致 90 质量%以上)为上述式(I)中的 R^2 为 C_{2-10} (更优选为 C_{4-8})的(甲基)丙烯酸烷基酯。也可以是单体 m1 实质上全部为(甲基)丙烯酸 C_{2-10} 烷基(更优选为 C_{4-8} 烷基)酯。上述单体混合物例如可以是单独包含丙烯酸正丁酯(BA)作为单体 m 1 的组成、单独包含丙烯酸 2-乙基己酯(2EHA)作为单体 m 1 的组成、包含 BA 和 2EHA 这两种作为单体 m1 的组成等。

[0038] 上述单体混合物所含的单体 m1 的量(包含两种以上的(甲基)丙烯酸烷基酯时,为它们的总量)可以为总单体成分的大致 30~90 质量%(优选为大致 40~80 质量%、更优选为大致 50~75 质量%)。为单体 m 1 的含量远小于上述范围的粘合剂组合物时,有时由该组合物形成的粘合剂层的粘合性能(粘性、特别是低温粘接性)容易变得不足。远大于上述范围时,上述单体混合物中可含有的单体 m2 的量减少,因此有时难以平衡性地实现目标粘合性能(高温保持力、低温粘接性)。需要说明的是,上述单体混合物的组成(单体组成)典型的是与使该混合物共聚而得到的共聚物的共聚比例(共聚组成)大致对应。

[0039] 上述单体混合物在单体 m 1 的基础上包含一种或两种以上的含噁唑啉基不饱和单体作为单体 m2。例如,可以使用具有乙烯基、烯丙基(丙烯基)等烯属不饱和基团的噁唑啉。作为所述不饱和单体,例如可列举出 2-乙炔基-2-噁唑啉、2-丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-乙炔基-4,4-二甲基-2-噁唑啉-5-酮、4-甲基-2-乙炔基-2-噁唑啉、5-甲基-2-乙炔基-2-噁唑啉、5-癸基-2-乙炔基-2-噁唑啉、2-(4-硝基苯基)-5-乙炔基-2-噁唑啉、3-乙炔基-4-噁唑啉-2-酮、2-(4-乙炔基苯基)-4,4-二甲基-2-噁唑啉、2-(4-乙炔基苯基)-2-噁唑啉、2-(4-乙炔基苯乙炔基)-4,4-二甲基-2-噁唑啉、2-(α -甲基-4-乙炔基苯乙炔基)-4,4-二甲基-2-噁唑啉、4-乙炔基-5,5-二甲基-2-噁唑啉、5-乙炔基-2-噁唑啉-2-羧酸叔丁酯、5-乙炔基-2-噁唑啉-2-羧酸甲酯等。从聚合性、获得的容易程度出发,作为特别优选的单体 m2,可例示出 2-乙炔基-2-噁唑啉。

[0040] 单体 m2 可以作为通过其分子间的相互作用而有助于提高粘合剂的内聚性的成分发挥作用。另外,也可以在粘合剂中作为赋予减振性能的成分发挥作用。上述单体混合物中所含的单体 m2 的量可以是总单体成分的大致 1~70 质量% (优选为大致 3~60 质量%、更优选为大致 5~50 质量%)。单体 m2 的量过少时,有时所得粘合剂(粘合剂层)的内聚性(特别是高温内聚性)不充分。过多时,有时粘性不足、低温粘接性降低。从赋予形成的粘合剂减振性能的观点出发,单体 m2 的量优选为 10 质量% 以上、更优选为 20 质量% 以上。从与粘合性能的平衡性出发,可以设定为例如 25~50 质量% 左右。

[0041] 这里公开的技术方案即使在上述单体混合物中的含羧基单体的含量较少(例如,不足总单体成分的 3 质量%、优选为不足 1 质量%、更优选为不足 0.5 质量%、例如不足 0.3 质量%)的情况下也可以优选地实施。在优选的实施方式中,上述单体混合物实质上不含含有含羧基单体。这里“含羧基单体”是指在一分子内至少具有一个羧基(也可以是酸酐的形式。)的乙烯基单体(烯属不饱和单体)。作为所述含羧基单体的具体例子,可列举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸等烯属不饱和单羧酸;马来酸、衣康酸、柠康酸等烯属不饱和二羧酸;马来酸酐、衣康酸酐等烯属不饱和二羧酸的酸酐等。另外,单体混合物“实质上不含含有”含羧基单体是指,单体混合物完全不含含有含羧基单体、或者其含量为总单体成分的 0.1 质量% 以下。

[0042] 上述单体混合物优选不仅实质上不含含有含羧基单体、而且实质上不含含有含羧基以外的酸性基团(磺酸基、磷酸基等)的单体。即,优选的是,含羧基单体及其以外的含酸性基团单体(包含含羧基单体和除此之外的含酸性基团单体的意思。)完全不含含有、或者其总量为总单体成分的 0.1 质量% 以下。所述粘合剂组合物可以形成在直接贴附于金属面时能更大地抑制使该金属面腐蚀的现象(即,对金属面的腐蚀性受到更大的抑制)的粘合剂层。

[0043] 上述单体混合物在作为必须成分的单体 m1、m2 的基础上还可以含有作为任意成分的其他单体。作为任意单体可以是选自不相当于单体 m1、m2 的单体的一种或两种以上。例如可列举出:(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羟己酯、(甲基)丙烯酸 8-羟辛酯、(甲基)丙烯酸 10-羟癸酯、(甲基)丙烯酸 12-羟基月桂酯、丙烯酸[4-(羟甲基)环己基]甲酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯;N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-1,3-噁嗪-2-酮、N-乙烯基-3,5-吗啉二酮等 N-乙烯基内酰胺;N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷等含 N-(甲基)丙烯酰基单体;(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯等含氨基(甲基)丙烯酸酯;N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等 N,N-二烷基丙烯酰胺;醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;脂环族(甲基)丙烯酸酯;含酰亚胺骨架单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等含氰基单体;不相当于单体 m1 的(即,烷基的碳数为 21 以上的)(甲基)丙烯酸烷基酯等。这些任意单体也可以有助于提高内聚性。例如,使上述单体混合物的共聚反应物为完全聚合物时,作为任意单体,可优选使用含羟基单体。

[0044] 上述单体混合物中所含的任意单体的总量相对于单体 m1、m2 的总计 100 质量份优选设定为大致 20 质量份以下(更优选为大致 15 质量份以下)。上述单体混合物可以是实质上不含任意单体的组成。任意单体的量过多时,有时无法平衡性良好地实现上述这种复合的粘合性能。

[0045] 这里公开的技术方案中的单体混合物优选具有如下的单体组成：以该混合物的单体组成为共聚组成的共聚物基于各单体的质量分率和作为均聚物(单一聚合物)的 T_g (开尔文 :K) 由 Fox 式算出的 T_g (理论值) 大致为 -10°C 以下(典型的是大致 $-70^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$)。从重视低温粘接性的观点出发, 具有 T_g 大致为 -20°C 以下(典型的是大致 $-70^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$) 的单体组成是更优选的。另外, 从使减振性能提高的观点出发, 具有 T_g 为 $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 左右的单体组成是优选的。可以调整单体组成(单体(m1、m2 和其他的任意单体) 的种类和质量分率) 以使 T_g 为上述范围。各种均聚物的 T_g 值记载于例如日刊工业新闻社的“粘合技术手册”、Wiley-Interscience 的“聚合物手册(Polymer Handbook)” 等中。在本说明书中, 作为由以下列举的单体制成的均聚物的 T_g , 分别采用以下的值。

[0046]

丙烯酸 2-乙基己酯 (2EHA)	-70°C
丙烯酸正丁酯 (BA)	-54°C
2-乙烯基-2-噁唑啉 (VOZO)	108°C
N-乙烯基-2-吡咯烷酮 (NVP)	54°C
二乙基丙烯酰胺 (DEAA)	81°C
丙烯酸 4-羟丁酯 (4HBA)	-32°C

[0047] 这里公开的粘合剂组合物至少包含上述单体混合物的共聚反应物。对上述单体混合物的共聚方法没有特别限定, 可以适宜采用以往公知的各种聚合方法。例如可以适宜采用：使用热聚合引发剂进行的聚合方法(溶液聚合、乳液聚合、本体聚合等热聚合)；通过在光聚合引发剂的存在下的光(紫外线等) 照射进行的光聚合；通过辐射线(β 射线、 γ 射线等) 等高能射线照射产生自由基、阳离子、阴离子等而进行的辐射线聚合等。

[0048] 对聚合的方式没有特别限定, 可以适宜选择以往公知的单体供给方法、聚合条件(温度、时间、压力等)、单体以外的使用成分(聚合引发剂、表面活性剂) 来进行。例如, 作为单体供给方法, 可以将全部单体混合物一次性供给到反应容器中(一次性供给)、也可以慢慢滴加来供给(连续供给)、还可以分为若干份每隔规定时间供给各份的量(分批供给)。单体混合物可以以部分或全部溶解于溶剂的溶液、或者在水中乳化而得到的分散液的形式供给。

[0049] 作为进行共聚反应时使用的聚合引发剂, 可以根据聚合方法, 从公知惯用的聚合引发剂中适宜选择一种或两种以上使用。在热聚合(溶液聚合、乳液聚合等)中, 可以使用例如偶氮系聚合引发剂、过氧化物系引发剂、过氧化物与还原剂组合成的氧化还原系引发剂、取代乙烷系引发剂等。热聚合在例如 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ (典型的是 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$) 左右的温度下可以优选实施。在光聚合中, 可以使用各种光聚合引发剂。

[0050] 作为偶氮系聚合引发剂, 可例示出 2, 2' - 偶氮二异丁腈(AIBN)、2, 2' - 偶氮双(2- 甲基丙脞) 二硫酸盐、2, 2' - 偶氮双(2- 脞基丙烷) 二盐酸盐、2, 2' - 偶氮双[2- (5- 甲基-2- 咪唑啉-2- 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2' - 偶氮双(N, N' - 二亚甲基异丁脞)、2, 2' - 偶氮双[N- (2- 羧乙基) -2- 甲基丙脞] 水合物、2, 2' - 偶氮双(4- 甲氧基-2, 4- 二甲基戊脞)、2, 2' - 偶氮双(2, 4- 二甲基戊脞)、2, 2' - 偶氮双(2- 甲基丁脞)、1, 1' - 偶氮双(环己烷-1- 甲

腈)、2, 2'-偶氮双(2, 4, 4-三甲基戊烷)、二甲基-2, 2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。

[0051] 作为过氧化物系引发剂,可例示出过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、苯甲酸过氧化叔丁酯、二枯基过氧化物、1, 1-双(叔丁基过氧化)-3, 3, 5-三甲基环己烷、1, 1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、过氧化氢等。

[0052] 作为氧化还原系引发剂,可例示出过氧化物与抗坏血酸的组合(双氧水与抗坏血酸的组合等)、过氧化物与铁(II)盐的组合(双氧水与铁(II)盐的组合等)、过硫酸盐与亚硫酸氢钠的组合等。

[0053] 作为取代乙烷系引发剂,可例示出苯基取代乙烷等。

[0054] 作为光聚合引发剂,可列举出缩酮系光聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、苯偶姻醚系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、 α -酮醇系光聚合引发剂、芳香族磺酰氯系光聚合引发剂、光活性肟系光聚合引发剂、苯偶姻系光聚合引发剂、苯偶酰系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂、噻吨酮系光聚合引发剂等。

[0055] 作为缩酮系光聚合引发剂的具体例子,可列举出 2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙烷-1-酮[例如、商品名“IRGACURE 651”(Ciba Specialty Chemicals Inc. 制品)]等。

[0056] 作为苯乙酮系光聚合引发剂的具体例子,可列举出 1-羟基环己基苯基酮[例如,商品名“IRGACURE 184”(Ciba Specialty Chemicals Inc. 制品)]、2, 2-二乙氧基苯乙酮、2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、4-苯氧基二氯苯乙酮、4-(叔丁基)二氯苯乙酮等。

[0057] 作为苯偶姻醚系光聚合引发剂的具体例子,可列举出苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等。

[0058] 作为酰基氧化膦系光聚合引发剂,可以使用例如商品名“Lucirin TPO”(BASF 公司制品)等。

[0059] 作为 α -酮醇系光聚合引发剂的具体例子,可列举出 2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-[4-(2-羟乙基)苯基]-2-甲基丙烷-1-酮等。

[0060] 作为芳香族磺酰氯系光聚合引发剂的具体例子,可列举出 2-萘磺酰氯等。

[0061] 作为光活性肟系光聚合引发剂的具体例子,可列举出 1-苯基-1, 1-丙烷二酮-2-(邻乙氧基羰基)-肟等。

[0062] 作为苯偶姻系光聚合引发剂的具体例子,可列举出苯偶姻。

[0063] 作为苯偶酰系光聚合引发剂的具体例子,可列举出苯偶酰。

[0064] 作为二苯甲酮系光聚合引发剂的具体例子,可列举出二苯甲酮、苯甲酰苯甲酸、3, 3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、聚乙烯基二苯甲酮、 α -羟基环己基苯基酮等。

[0065] 作为噻吨酮系光聚合引发剂的具体例子,可列举出噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2, 4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2, 4-二异丙基噻吨酮、十二烷基噻吨酮等。

[0066] 聚合引发剂的用量为通常的用量即可,例如,可以从相对于总单体成分 100 质量份为 0.001~5 质量份(典型的是 0.01~2 质量份、例如大致为 0.01~1 质量份)左右的范围选择。聚合引发剂的用量过多或者过少时,有时难以得到所期望的粘合性能。

[0067] 作为在乳液聚合中使用的乳化剂(表面活性剂),可以使用阴离子系乳化剂、非离子系乳化剂等。作为阴离子系乳化剂,可例示出聚氧乙烯烷基醚硫酸钠、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、聚氧乙烯烷基硫代琥珀酸钠等。作为非离子系乳化剂,可例示出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯

烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物等。另外,也可以使用在这些阴离子系或非离子系乳化剂中导入了自由基聚合性基团(乙烯基、丙烯基、异丙烯基、乙烯基醚基(乙烯氧基)、烯丙基醚基(烯丙氧基)等)的结构自由基聚合性乳化剂(反应性乳化剂)。这种乳化剂可以仅单独使用一种、或者组合使用两种以上。乳化剂的用量(固体成分基准)相对于总单体成分 100 质量份可以设定为例如大致 $0.2 \sim 10$ 质量份左右(优选大致 $0.5 \sim 5$ 质量份左右)。

[0068] 这里公开的粘合剂组合物中所含的共聚反应物是使上述单体混合物至少部分共聚而得到的生成物,可以是部分聚合物、也可以是完全聚合物。即,对上述共聚反应物中的单体的聚合率(单体转化率)没有特别限制,上述粘合剂组合物可以包含未反应的单体、也可以实质上不包含。另外,可以包含在共聚反应中使用的其他成分(可以是聚合引发剂、溶剂、分散介质等。)。上述粘合剂组合物中,在上述共聚反应物的基础上,还可以根据需要进一步追加聚合引发剂、溶剂、分散介质等其他成分。

[0069] 共聚反应物的聚合率通过以下的方法求出。

[0070] [聚合率测定]

[0071] 从共聚反应物中采取并精确称量约 0.5g 的样品(质量 W_{p1})。接着,将该样品在 130°C 下加热 2 小时,从而使未反应单体挥发,精确称量该加热后残留的样品的质量(质量 W_{p2})。聚合率通过将各值代入下式求出。

[0072] 聚合率 = $(W_{p2}/W_{p1}) \times 100\%$

[0073] 在一个实施方式中,上述共聚反应物可以是聚合率例如 $2 \sim 40$ 质量%左右(优选为 $5 \sim 20$ 质量%左右)的部分聚合物。该部分聚合物能够形成由单体成分的一部分形成的共聚物与未反应的单体混合存在的浆液状。以下,有时将这种性状的部分聚合物称为“单体浆液”。对进行上述单体混合物的部分聚合时的聚合方法没有特别的限制,可以采用上述那样的各种聚合方法。所述形态的粘合剂组合物成为能够通过进一步使其固化(聚合)(典型的是,进一步供给至共聚反应中而将聚合率提高至与完全聚合物同等程度为止)而形成粘合剂的构成。对用于固化该组合物的聚合方法没有特别限制,可以与在上述单体混合物的部分聚合中使用的聚合方法(制备上述组合物时的聚合方法)相同、也可以不同。所述形态的粘合剂组合物的聚合率低、包含未反应单体,因此,即使未被溶剂或分散介质稀释,也具有可以涂覆的粘度。因此,所述形态可以优选适用于例如实质上不包含溶剂的形态(无溶剂型)的粘合剂组合物。无溶剂型粘合剂组合物通过设为利用不需要溶剂或分散介质的聚合方法(光聚合或辐射线聚合等)能够固化的构成,在将该组合物涂覆在适当的基材(可以是剥离衬垫。)上之后,可以通过光照射或辐射线照射等简便的固化处理形成粘合剂层。此时,可以根据需要实施适当的交联处理等。

[0074] 上述部分聚合物的聚合率过高时,根据粘合剂组合物的形态的不同,有时会损害该组合物的操作性。例如,在无溶剂型粘合剂组合物的情况下,有时粘度过高、常温下的涂覆变难。另一方面,聚合率过低时,通过该组合物的固化而得到的粘合剂的特性容易变得不稳定,另外,有时该组合物的粘度过低会使涂覆变难。

[0075] 无溶剂型的粘合剂组合物例如可以通过利用光聚合使上述单体混合物部分共聚而容易地制备。另外,也可以将通过基于光聚合以外的聚合方法的部分聚合、或者各种聚合方法得到的较低分子量的共聚物与未反应的单体混合,制备与上述通过光聚合而得到的部

分聚合物相当的组合物。从效率性以及简便性的观点出发,优选利用光聚合进行上述单体混合物的部分聚合。利用光聚合时,可以通过改变光的照射量而容易地控制上述部分聚合物的聚合率(单体转化率),对粘度进行调节。另外,由于所得部分聚合物已经包含光聚合引发剂,因此为在使该组合物进一步固化而形成粘合剂时能保持原样地光固化的构成。此时,可以根据需要追加光聚合引发剂。追加的光聚合引发剂可以与在部分聚合中使用的光聚合引发剂相同、也可以不同。通过光聚合以外的方法制备的无溶剂型粘合剂组合物可以通过添加光聚合引发剂而产生光固化性。光固化性的无溶剂型粘合剂组合物具有能够容易形成厚的粘合剂层的优点。另外,由于不使用有机溶剂,因此在环境卫生上也是优选的。

[0076] 对光聚合引发剂的用量没有特别限制,例如可以适宜采用上述通常的聚合引发剂的用量。需要说明的是,这里所谓的光聚合引发剂的用量是指在粘合剂组合物的制造过程中使用的光聚合引发剂的总量。因此,在通过光聚合而得到的部分聚合物中追加(后添加)光聚合引发剂而成的粘合剂组合物中是指在该部分聚合中使用的部分和追加的部分的总量。

[0077] 在一个实施方式中,上述共聚反应物是通过上述的方法测定的聚合率为大致 95 质量%以上(优选大致 99 质量%以上)的完全聚合物。所述方式可以优选适用于例如用溶剂(有机溶剂、水或它们的混合物)将粘合剂成分稀释(溶解或分散)至适度的粘度的形态(溶剂型(有机溶剂溶液状)、水溶液状、乳液状等)的粘合剂组合物。所述形态的粘合剂组合物通过设为包含完全聚合物的形态,在将该组合物涂覆在适当的基材(可以是剥离衬垫。)上之后,可以通过干燥等简便的固化处理形成粘合剂层。此时,可以根据需要实施适当的交联处理等。

[0078] 溶剂型的粘合剂组合物例如可以通过将上述单体混合物供给至溶液聚合中而容易地制备。利用溶液聚合时,能够有效地形成完全聚合物。也可以通过使利用溶液聚合以外的聚合方法得到的共聚反应物(典型的是,与利用上述溶液聚合得到的完全聚合物相当的共聚反应物)溶解在适当的有机溶剂中进行制备。从效率性的观点出发,优选利用溶液聚合制备。溶剂型粘合剂组合物具有制备、涂覆后的固化处理所需的时间较短这样的优点。

[0079] 乳液状的粘合剂组合物例如可以通过将上述单体混合物供给至乳液聚合中而容易地制备。利用乳液聚合时,可以有效地形成完全聚合物。也可以通过在适当的乳化剂的存在下使利用乳液聚合以外的聚合方法得到的共聚反应物(典型的是,与利用上述乳液聚合得到的完全聚合物相当的共聚反应物)在水性溶剂(典型的是水)中乳化进行制备。从效率性的观点出发,优选利用乳液聚合制备。

[0080] 在优选的实施方式中,这里公开的粘合剂组合物含有交联剂。通过使用所述交联剂,可以赋予由该组合物形成的粘合剂层以适度的内聚力和粘合力。作为交联剂,可以适当选择粘合剂的领域中现有公知的交联剂。例如可以使用多官能(甲基)丙烯酸酯、异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、氮丙啶系交联剂、三聚氰胺系交联剂、金属螯合物系交联剂、金属盐系交联剂、过氧化物系交联剂、噁唑啉系交联剂、脲系交联剂、氨基系交联剂、碳二亚胺系交联剂、偶联剂系交联剂(例如硅烷偶联剂)等。可以单独使用它们当中的一种、也可以组合使用两种以上。交联剂优选在上述单体混合物的共聚反应(完全聚合或部分聚合)之后添加(即后添加)。

[0081] 在上述共聚反应物为部分聚合物的实施方式中,作为上述交联剂,可优选使用多

官能(甲基)丙烯酸酯(即,一分子内具有两个以上的(甲基)丙烯酰基的单体)。例如可列举出 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。从聚合反应性(交联反应性)等观点出发,更优选使用多官能丙烯酸酯。在优选的实施方式中,作为交联剂,仅使用一种或两种以上(典型的是一种)的多官能(甲基)丙烯酸酯。或者,也可以在不显著损害本发明的效果的范围内组合使用所述多官能(甲基)丙烯酸酯和其他的交联剂(例如异氰酸酯系交联剂)。

[0082] 关于作为交联剂而配混的多官能(甲基)丙烯酸酯的用量,相对于单体成分 100 质量份例如可以设定为大致 0.001~5 质量份。优选设定为大致 0.01~3 质量份(例如大致 0.05~0.5 质量份)是适当的。多官能(甲基)丙烯酸酯的用量过少时无法发挥充分的交联效果,有时内聚力、耐回弹性有降低的倾向。另一方面,多官能(甲基)丙烯酸酯的用量过多时,固化后所形成的粘合剂的弹性模量过高,有时粘接力、粘性会容易降低。

[0083] 在上述共聚反应物为完全聚合物的实施方式中,可优选使用异氰酸酯系交联剂。在优选的实施方式中,作为交联剂,仅使用一种或两种以上(典型的是一种)的异氰酸酯系交联剂。或者,也可以在不显著损害本发明的效果的范围内组合使用异氰酸酯系交联剂和其他的交联剂。

[0084] 作为异氰酸酯系化合物的例子,可列举出 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化四甲基二甲苯二异氰酸酯等脂环族多异氰酸酯;2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、2-硝基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基二苯基-4,4'-二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;对亚二甲苯二异氰酸酯、间亚二甲苯二异氰酸酯等芳香脂肪族多异氰酸酯;等。

[0085] 其中,作为异氰酸酯系交联剂,还可以使用上述例示的异氰酸酯系化合物的二聚体、三聚体、反应产物或聚合物(例如二苯基甲烷二异氰酸酯的二聚体、三聚体,三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯的反应产物,三羟甲基丙烷和六亚甲基二异氰酸酯的反应产物、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、聚醚多异氰酸酯、聚酯多异氰酸酯)等。例如,可优选使用三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯的反应产物。

[0086] 关于异氰酸酯系交联剂的用量,可以设定为例如:相对于单体成分 100 质量份(粘合剂组合物中的单体成分的聚合率为大致 100%时,与形成的共聚物 100 质量份大致对应。)大致为 0.001~10 质量份(例如大致为 0.001~5 质量份),优选设定为 0.01~5 质量份(例如为 0.01~3 质量份)左右。交联剂的用量过少时,难以发挥充分的效果(使粘合性能提高的效果),该用量过多也容易破坏粘合特性的平衡性。

[0087] 对这里公开的粘合片具备的粘合剂层而言,优选其粘合剂的凝胶率例如为大致 20~80%左右。可以适当设定单体组成、粘合剂组合物中的单体成分的聚合率、所形成的共聚物的分子量、粘合剂层的形成条件(干燥条件、光照射条件等)、交联剂种类和用量等条件,

以形成具有上述凝胶率的粘合剂(在包含交联剂的组成中为交联后的粘合剂)。粘合剂的凝胶率过低时,往往内聚力容易不足。另一方面,凝胶率过高时,有时粘合力、粘性会变得容易降低。利用凝胶率大致在 25~80% (例如大致 55~75%) 的范围内的粘合剂时,可以实现更良好的粘合性能。

[0088] 这里“粘合剂的凝胶率”是指通过如下方法测定的值。该凝胶率可以以粘合剂中的醋酸乙酯不溶成分的质量比例来把握。

[0089] [凝胶率的测定方法]

[0090] 用平均孔径 0.2 μm 的多孔聚四氟乙烯膜(质量 W_{g2})将粘合剂样品(质量 W_{g1})包成荷包状,将开口用风筝线(质量 W_{g3})绑住。将该荷包浸渍在 50mL 醋酸乙酯中,在室温(典型的是 23℃)下保持 7 日仅使粘合剂层中的溶胶成分溶出到上述膜外,然后将上述荷包取出,拭去外表面上附着的醋酸乙酯,在 130℃将该荷包干燥 2 小时,对该荷包的质量(W_{g4})进行测定。粘合剂的凝胶率通过将各值代入以下的式中求出。

[0091] 凝胶率 = $[(W_{g4} - W_{g2} - W_{g3}) / W_{g1}] \times 100\%$

[0092] 其中,作为上述多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜,使用可从日东电工株式会社获得的商品名“NITOFロン(注册商标)NTF 1122”(平均孔径 0.2 μm、孔隙率 75%、厚度 85 μm)或与其相当的产品是理想的。

[0093] 进行上述单体混合物的共聚反应时,可以根据需要使用链转移剂(可以作为分子量调节剂或聚合度调节剂来把握。)。作为链转移剂,可以使用一种或两种以上公知或惯用的链转移剂。链转移剂的用量为与通常相同程度的用量即可,例如,可以在相对于单体原料 100 质量份为大致 0.001~0.5 质量份左右的范围内选择。

[0094] 这里公开的粘合剂组合物可以含有粘合剂组合物领域中常用的各种添加剂作为任意成分。作为所述任意成分,可例示出增粘剂(松香系树脂、石油系树脂、萘系树脂、酚醛系树脂、酮系树脂等)、增塑剂、软化剂、填充剂、着色剂(颜料、染料等)、抗氧化剂、流平剂、稳定剂、防腐剂等。这些添加剂可以通过常规方法使用现有公知的添加剂,不是本发明的特征,因此省略详细的说明。

[0095] 这里公开的粘合剂组合物优选如下来构成:通过根据需要进行的固化处理(干燥、交联、聚合等)所形成的粘合剂中所含的上述单体混合物的最终共聚物(相当于完全聚合物中所含的丙烯酸系共聚物。)占大致 50 质量%以上(更优选为大致 70 质量%以上、例如 90 质量%以上)。所述粘合剂组合物可以形成粘合性能更好的粘合剂。

[0096] 本发明的粘合片具备使用这里公开的任一种粘合剂组合物形成的粘合剂层。可以是将所述粘合剂层固定(没有从当该基材分离粘合剂层的意图)设置在片状基材(支撑体)的单面或双面的形态的粘合片(所谓的带基材粘合片),或者,也可以是将该粘合剂层设置在例如剥离衬垫(剥离纸、表面实施过剥离处理的树脂片等)这样的具有剥离性的支撑体上的形态(粘附时支撑粘合剂层的基材以剥离衬垫的形式被除去的形态)的粘合片(所谓的无基材合片)。这里所谓的粘合片的概念可以包含被称作粘合带、粘合标签、粘合薄膜等的物质。其中,上述粘合剂层不限于连续地形成的粘合片,也可以是形成为例如点状、线状等规则或不规则图案的粘合剂层。

[0097] 这里公开的粘合片可以是具有例如图 1~图 6 中示意性示出的剖面结构的粘合片。其中图 1,图 2 是双面粘接性的带基材的粘合片(带基材双面粘合片)的构成例。图 1 所示

的粘合片 11 具有如下构成：在基材 1 的两面设置有粘合剂层 2，这些粘合剂层 2 分别被至少该粘合剂层侧成为剥离面的剥离衬垫 3 保护。图 2 所示的粘合片 12 具有如下构成：在基材 1 的两面设置有粘合剂层 2，这些粘合剂层中的一层被双面成为剥离面的剥离衬垫 3 保护。这种粘合片 12 可以形成如下构成：通过卷绕该粘合片 12 使另一层粘合剂层与剥离衬垫 3 的背面抵接，该另一层粘合剂层也被剥离衬垫 3 保护。

[0098] 图 3, 图 4 为无基材粘合片的构成例。图 3 所示的粘合片 13 具有无基材的粘合剂层 2 的双面分别被至少该粘合剂层侧成为剥离面的剥离衬垫 3 保护的构成。图 4 所示的粘合片 14 具有无基材的粘合剂层 2 的一个面被双面成为剥离面的剥离衬垫 3 保护的构成，可以形成将其卷绕时粘合剂层 2 的另一面与剥离衬垫 3 抵接，从而该另一面也被剥离衬垫 3 保护的构成。

[0099] 图 5, 图 6 为单面粘接性的带基材粘合片的构成例。图 5 所示的粘合片 15 具有如下构成：在基材 1 的一个面上设置有粘合剂层 2，该粘合剂层 2 的表面(粘接面)被至少该粘合剂层侧成为剥离面的剥离衬垫 3 保护。图 6 所示的粘合片 16 具有在基材 1 的一个面上设置有粘合剂层 2 的构成。也可以形成如下构成：该基材 1 的另一面成为剥离面，将粘合片 16 卷绕时粘合剂层 2 与该另一面抵接，该粘合剂层的表面(粘接面)被基材 1 的另一面保护。

[0100] 作为上述基材，可以根据粘合片的用途适宜选择使用例如聚丙烯薄膜、乙烯-丙烯共聚物薄膜、聚酯薄膜、聚氯乙烯薄膜等塑料薄膜；聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫等泡沫基材；牛皮纸、皱纹纸、和纸等纸；棉布、短纤布等布；聚酯无纺布、维尼纶无纺布等无纺布；铝箔、铜箔等金属箔等。作为上述塑料薄膜，无拉伸薄膜和拉伸(单轴拉伸或双轴拉伸)薄膜均可使用。另外，可以对基材中设置粘合剂层的表面实施底涂剂的涂覆、电晕放电处理等表面处理。基材的厚度可以根据目的来适当选择，通常为大致 $10\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ (典型的是 $10\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$) 左右。

[0101] 上述粘合剂层可以是这里公开的任一种粘合剂组合物的固化层。即可优选通过如下方式形成：在将该粘合剂组合物赋予(典型的是涂覆)在适当的基材(可以是剥离衬垫。)上之后，适当实施固化处理，由此形成。进行两种以上的固化处理(干燥、交联、聚合等)时，它们可以同时或分多阶段进行。

[0102] 在使用部分聚合物的粘合剂组合物中，典型的是，进行最终的共聚反应(将部分聚合物进一步供给至共聚反应中来形成完全聚合物)作为上述固化处理。例如，如果为光固化性的粘合剂组合物，则进行光照射。也可以根据需要进行交联、干燥等固化处理。例如，在为光固化性粘合剂组合物而需要进行干燥的情况下，在干燥后进行光固化即可。

[0103] 在使用完全聚合物的粘合剂组合物中，典型的是，根据需要进行干燥(加热干燥)、交联等处理作为上述固化处理。

[0104] 粘合剂组合物的涂覆例如可以使用凹版辊涂布机、逆转辊涂布机、辊舐涂布机、浸渍辊涂布机、棒涂布机、刮刀涂布机、喷雾涂布机等常用的涂布机来进行。从促进交联反应、提高制造效率等观点考虑，粘合剂组合物的干燥优选在加热下进行。虽然还取决于涂覆该组合物的支撑体的种类，但可以采用例如大致 $40\sim 150\text{°C}$ 左右的干燥温度。

[0105] 其中，带基材粘合片的情况下，可以直接将粘合剂组合物赋予在基材上来形成粘合剂层，也可以将在剥离衬垫上形成的粘合剂层转印到基材上。

[0106] 对粘合剂层的厚度没有特别限定，通常可以通过设定为例如大致 $10\ \mu\text{m}$ 以上(优

选为大致 20 μm 以上、更优选为大致 30 μm 以上) 来实现良好的粘合性能(例如粘接强度)。另外,通过增厚粘合剂层,可以使减振性能提高。例如,粘合剂层的厚度可以厚至大致 2000 μm 左右。

[0107] 这里公开的粘合片所优选的实施方式可以为:发挥基于 JISK 7391 “非约束型减振复合梁减振性能的试验方法”,在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、400Hz~600Hz 下通过下述方法测定的损耗系数为 0.1 以上这样的优异的减振性能的粘合片。所述粘合片在对成为振动的发生源的构造物、设备类贴附减振材料(吸收振动的材料)时可以优选使用。这里公开的粘合剂组合物的固化物也可以作为不以接合为目的的减振材料使用。

[0108] [减振性能]

[0109] 如图 7 所示,将用玻璃布 100 (10mm \times 220mm、厚度 0.2mm) 裱合的粘合剂层 2 (10mm \times 220mm、厚度 0.8mm) 贴合在一边的端部具有固定用的根底(root) 部的 SPCC 钢板 200 (冷轧钢板 steel plate cold commercial (通用的冷轧钢板);10mm \times 250mm (包括根底部 30mm)、厚度 0.8mm) 上,构筑试验片。利用根底部将该试验片固定在悬臂梁试验测定装置上,在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下,通过半值宽度法测定频率 400Hz~600Hz 下的损耗系数。

[0110] 作为上述玻璃布,使用 IPC 标准 7628 型的玻璃布。例如,可以使用将细丝直径为 9 μm 、束数为 400 束的号数 67.5tex 的玻璃纤维束织成经密 44 根/25mm、纬密 32 根/25mm 的平织,对所得织布进行加热脱油处理和施胶剂除去处理而制作的玻璃布、或者与其相当的玻璃布。如上述这样制作的玻璃布可以是质量 210g/mw、厚度 200 μm 、透气性 3 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 左右的玻璃布。另外,关于上述 SPCC 钢板的根底部,例如可以使用耐热温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 的环氧树脂粘接剂将 SPCC 钢片 210 (10mm \times 30mm、厚度 1mm) 粘接在 SPCC 钢板 200 上来构筑。作为上述悬臂梁试验测定装置,例如可以使用 Brüel & Kjær 公司制造的电磁传感器型号“MM-0002”、或与其相当的产品。

[0111] 以下,对与本发明相关的若干实施例进行说明,但并不意味着将本发明限定于所述实施例所示的内容。需要说明的是,以下的说明中“份”和“%”在没有特别限定的情况下为质量基准。

[0112] [粘合片的制作]

[0113] 如以下所述制作例 1~13 的粘合片。将它们的单体组成、由该组成基于 Fox 式算出的 T_g 、以及采用的聚合方法示于表 1。

[0114] <例 1>

[0115] 相对于包含 95 份 2EHA 和 5 份 VOZO 的单体混合物 100 份,添加作为光聚合引发剂的 0.05 份 2,2-二甲氧基 1,2-二苯基乙烷-1-酮(Ciba Specialty Chemicals Inc. 制品、商品名“IRGACURE651”)和 0.05 份 1-羟基-环己基-苯基酮(Ciba Specialty Chemicals Inc. 制品、商品名“IRGACURE 184”)。将该混合物在氮气气氛下搅拌充分地除去溶解氧后,对该混合物照射紫外线,从而得到聚合率 10.5% 的部分聚合物(单体浆液)。

[0116] 相对于该部分聚合物,作为交联剂,添加相对于所使用的单体 100 份为 0.05 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),均匀地搅拌混合。将其涂覆在第一片剥离衬垫上,在该涂覆层上层叠第二片剥离衬垫。在照度约 5 mW/cm^2 、光量约 36000 mJ/cm^2 的条件下对其照射紫外线,形成固化后的厚度为 50 μm 的粘合剂层,得到双面粘合片。需要说明的是,作为上述剥离衬垫,均使用与上述粘合剂层相接的面经有机硅系剥离剂剥离处理过的厚度 38 μm 的

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜。

[0117] <例 2 >

[0118] 将单体混合物的组成设定为 90 份 2EHA 和 10 份 VOZO,与例 1 同样地操作得到聚合率 11.0% 的部分聚合物。除此之外与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0119] <例 3 >

[0120] 将单体混合物的组成设定为 80 份 2EHA 和 20 份 VOZO,除此之外与例 1 同样地操作,得到聚合率约 20% 的部分聚合物。将向其中添加的 HDDA 的量设定为相对于 100 份单体为 0.15 份,除此之外与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0121] <例 4 >

[0122] 将单体混合物的组成设定为 70 份 BA 和 30 份 VOZO,除此之外与例 1 同样地操作,得到聚合率 15.9% 的部分聚合物。将向其中添加的 HDDA 的量设定为相对于 100 份单体为 0.18 份,除此之外与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0123] <例 5 >

[0124] 将单体混合物的组成设定为 60 份 2EHA 和 40 份 VOZO,除此之外与例 1 同样地操作,得到聚合率 18.1% 的部分聚合物。将向其中添加的 HDDA 的量设定为相对于 100 份单体为 0.12 份,除此之外与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0125] <例 6 >

[0126] 向具备冷凝管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗和搅拌器的反应容器中添加 70 份 2EHA、30 份 VOZO、1 份 4HBA 和 48.5 份醋酸乙酯,边缓慢搅拌边导入氮气对容器内进行氮气置换。将该反应液加热至 60℃,添加 0.2 份 AIBN(聚合引发剂),在 60℃ 下进行 5 小时聚合反应。接着加热至 70℃,添加 0.2 份 AIBN,进一步在 70℃ 下进行 3.5 小时聚合反应。在所得的丙烯酸系聚合物溶液中,相对于该溶液中所含的丙烯酸系聚合物 100 份,添加 3 份异氰酸酯系交联剂(日本聚氨酯工业株式会社制造、商品名“Coronate HL”)(C/HL),均匀地搅拌混合。

[0127] 将其涂覆在第一片剥离衬垫上,在 100℃ 下干燥(固化)3 分钟,从而形成厚度 50 μm 的粘合剂层。在粘合剂层上层叠第二片剥离衬垫,得到双面粘合片。需要说明的是,作为上述剥离衬垫,均使用与上述粘合剂层相接的面用有机硅系剥离剂剥离处理过的厚度 30 μm 的 PET 薄膜。

[0128] <例 7 >

[0129] 将单体组成设定为 60 份 2EHA、40 份 VOZO、1 份 4HBA,将在所得的丙烯酸系聚合物溶液中添加的 C/HL 的量设定为 1 份,除此之外,与例 6 同样地操作,得到双面粘合片。

[0130] <例 8 >

[0131] 将单体组成设定为 40 份 2EHA、60 份 VOZO、1 份 4HBA,将在所得的丙烯酸系聚合物溶液中添加的 C/HL 的量设定为 1 份,除此之外,与例 6 同样地操作,得到双面粘合片。

[0132] <例 9 >

[0133] 将单体混合物的组成设定为 80 份 2EHA 和 20 份 NVP,与例 1 同样地操作,得到聚合率 13.5% 的部分聚合物。对其添加相对于使用的单体 100 份为 0.02 份的 HDDA 作为交联剂,均匀地搅拌混合。将其涂覆在第一片剥离衬垫上,在该涂覆层上层叠第二片剥离衬垫。在照度约 5mW/cm²、光量约 720mJ/cm² 的条件下对其照射紫外线,从而形成固化后的厚度为

50 μm 的粘合剂层,得到双面粘合片。需要说明的是,作为上述剥离衬垫,使用与例 1 同样的剥离衬垫。

[0134] <例 10 >

[0135] 将单体混合物的组成设定为 60 份 2EHA 和 40 份 NVP,与例 1 同样地操作,得到聚合率 9.3% 的部分聚合物。将对其添加的 HDDA 的量设定为相对于 100 份单体为 0.02 份,除此之外,与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0136] <例 11 >

[0137] 将单体混合物的组成设定为 70 份 2EHA 和 30 份 DEAA,与例 1 同样实施,得到聚合率 11.1% 的部分聚合物。相对于使用的单体 100 份,对其添加作为交联剂的 HDDA 0.08 份、和作为聚合引发剂的追加部分的商品名“IRGACURE 184”和商品名“IRGACURE 651”各 0.01 份,均匀地搅拌混合。将其涂覆在剥离衬垫上,除此之外,与例 9 同样地操作,得到双面粘合片。

[0138] <例 12 >

[0139] 将单体混合物的组成设定为 90 份 2EHA 和 10 份丙烯酸(AA、均聚物的 T_g 106 $^{\circ}\text{C}$),与例 1 同样地操作,得到聚合率 10% 的部分聚合物。将向其中添加的 HDDA 的量设定为相对于 100 份单体为 0.04 份,除此之外,与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0140] <例 13 >

[0141] 将单体混合物的组成设定为 75 份 2EHA 和 25 份 AA,与例 1 同样地操作,得到聚合率 7.4% 的部分聚合物。将向其中添加的 HDDA 的量设定为相对于 100 份单体为 0.04 份,除此之外,与例 1 同样地操作,得到双面粘合片。

[0142] 对各粘合片进行以下的评价试验。将其结果示于表 2。

[0143] [粘合剂的凝胶率]

[0144] 对于各粘合片,通过上述方法对粘合剂的凝胶率进行测定。作为多孔 PTFE 膜(质量 W_2),使用 100mm \times 100mm 的商品名“NITOFLOX (注册商标)NTF 1122”(日东电工株式会社制品)。风筝线(质量 W_3)使用粗 1.5mm、长度约 100mm 的风筝线。粘合剂样品(质量 W_1)使用从将各粘合片裁切为 20cm 2 大小所得的粘合片上剥离两个剥离衬垫后得到的样品。

[0145] [金属腐蚀性]

[0146] 从各粘合片(30mm \times 30mm)上剥离第一片剥离衬垫,在露出的第一粘合面上贴合厚度 25 μm 的透明 PET 薄膜(未进行剥离处理)。接着,剥离第二片剥离衬垫,在露出的第二粘合面上贴合厚度 80 μm 的铜箔,制作试验片。将其在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、95%RH 的气氛下保持 170 小时后,从 PET 薄膜侧通过目视观察粘合片贴合处的铜箔表面,确认铜箔表面有无变色(腐蚀),分 2 阶段对各粘合片的金属腐蚀性进行评价。铜箔表面未发现明显的变色的情况下将金属腐蚀性评价为“低”,发现明显的变色的情况下将金属腐蚀性评价为“高”。

[0147] [减振性能]

[0148] 通过上述方法对例 4,5,10 的各粘合片测定 20 $^{\circ}\text{C}$ 、400~600Hz 下的损耗系数。作为测定装置,使用 Brüel & Kjær 公司制造的电磁传感器(型号“MM-0002”)。

[0149] [高温保持力]

[0150] [80 $^{\circ}\text{C}$]

[0151] 使用蠕变试验机对各粘合片的 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持力进行测定。即,在剥离各粘合片的第一

片剥离衬垫而露出的第一粘合面上贴合厚度 25 μm 的 PET 薄膜。将其裁切成宽度 10mm, 制作试验片。以宽度 10mm、长度 20mm 的粘接面积将从上述试验片剥离第二片剥离衬垫而露出的第二粘合面贴附在胶木板上。将其在 80°C 下保持 30 分钟后, 使胶木板下垂, 在试验片的自由端施加 500g 的载荷。根据 JIS Z 0237, 在施加了该载荷的状态下、在 80°C 的环境下放置 2 小时, 测定经过 2 小时时试验片从初始贴附位置偏离的距离 (mm)。

[0152] [100°C]

[0153] 与 80°C 保持力同样地对各粘合片的 100°C 保持力进行测定。

[0154] [低温粘接力]

[0155] [对亚克力板]

[0156] 在从各粘合片剥离第一片剥离衬垫而露出的第一粘合面上贴合厚度 50 μm 的 PET 薄膜 (未进行剥离处理)。将其裁切成宽度 25mm, 制成试验片, 将该试验片在 5°C、50%RH 的环境下保持 30 分钟。从上述试验片剥离第二片剥离衬垫, 通过使 5kg 的辊滚动一次的方法将其压接在被粘物上。作为上述被粘物, 使用以浸入有异丙醇的擦拭用回丝往复擦拭 10 次的方式清洁而得到的清洁的亚克力板。将其在 5°C 的环境下保持 30 分钟后, 使用拉伸试验机在拉伸速度 300mm/分钟、剥离角度 180° 的条件下测定对亚克力板的剥离强度 (N/25mm)。

[0157] [对 ABS 板]

[0158] 代替亚克力板而使用通过与上述同样的方式清洁了的 ABS 板, 测定对 ABS 板的剥离强度 (N/25mm)。

[0159] [表 1]

[0160] 表 1

[0161]

例	m1	含 N 单体			4HBA	AA	Tg (°C)	聚合方法
		VOZO	NVP	DEAA				
1	95	5	—	—	—	—	-65	UV
2	90	10	—	—	—	—	-60	UV
3	80	20	—	—	—	—	-49	UV
4	70	30	—	—	—	—	-22	UV
5	60	40	—	—	—	—	-23	UV
6	70	30	—	—	1	—	-37	溶液
7	60	40	—	—	1	—	-23	溶液
8	40	60	—	—	1	—	9	溶液
9	80	—	20	—	—	—	-53	UV
10	60	—	40	—	—	—	-34	UV
11	70	—	—	30	—	—	-40	UV
12	90	—	—	—	—	10	-60	UV
13	75	—	—	—	—	25	-43	UV

[0162] [表 2]

[0163] 表 2

[0164]

例	凝胶率	金属 腐蚀性	高温保持力 (mm)		低温粘接力 (N/25mm)		减振性能
			80°C	100°C	丙烯酸	ABS	
1	72.9	低	0.2	0.1	15.8	17.9	——
2	83.4	低	0.15	0.1	19.2	17.7	——
3	26.7	低	0.1	0.1	13.3	13.6	——
4	75.6	低	0.1	0.18	20	21.4	高
5	65.0	低	0.2	0.18	22	24.8	高
6	72.0	低	0.1	0.1	17.8	18.3	——
7	55.4	低	0.35	0.25	20.8	21.2	——
8	57.6	低	0.25	0.3	7	6.4	——
9	57.7	低	0.2	落下	23.3	21.6	——
10	81.4	低	9	落下	1.3	1.6	低
11	49.0	低	落下	落下	24	26.3	——
12	69.7	高	0.72	落下	7.2	7.6	——
13	85.1	高	0.1	0.1	0.1	0.1	——

[0165] 如表 1,2 所示,未使用含羧基单体的例 1~11 的粘合片的金属腐蚀性均低。另一方面,使用了含羧基单体的例 12,13 的粘合片显示出高的金属腐蚀性。在这些低金属腐蚀性的例 1~11 的粘合片中,在单体 m1 的基础上使用 VOZO 而成的例 1~8 的粘合片均同时实现了如下各种特性:对金属的腐蚀性低;在高温下的内聚性优异;即使在低温下对 ABS、丙烯酸等树脂也显示出良好的粘接性。另外,例 4,5 的粘合片在上述特性的基础上还发挥了优异的减振性能。另一方面,在单体 m1 的基础上使用 VOZO 以外的含 N 单体而成的例 9~11 的粘合片在 100°C 下的保持力试验中均发生了落下等,高温下的内聚性不充分。例 10 的粘合片的减振性能也低。

[0166] 以上对本发明的具体例进行了详细的说明,但这些仅为例示,并非对权利要求进行限定。权利要求所述的技术方案中包含对以上例示的具体例进行各种变形、变更而得到的方案。

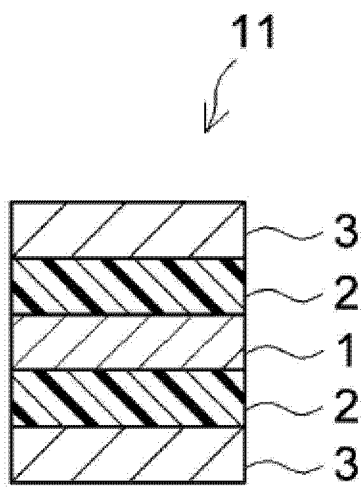


图 1

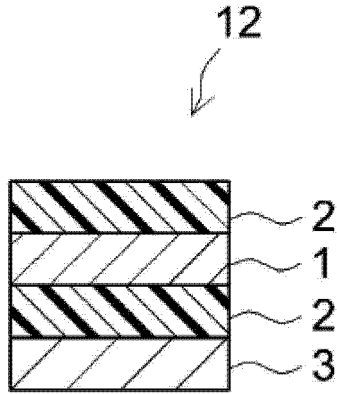


图 2

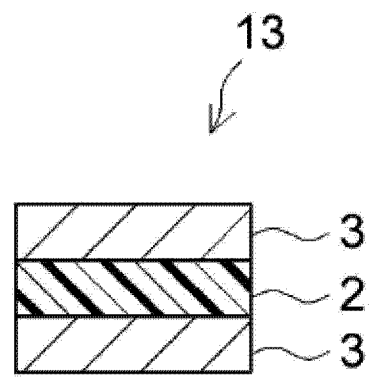


图 3

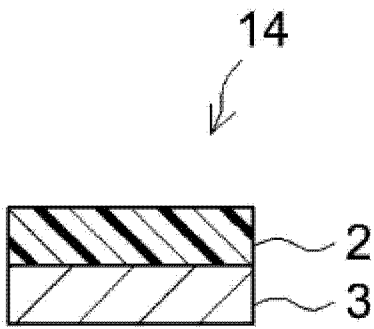


图 4

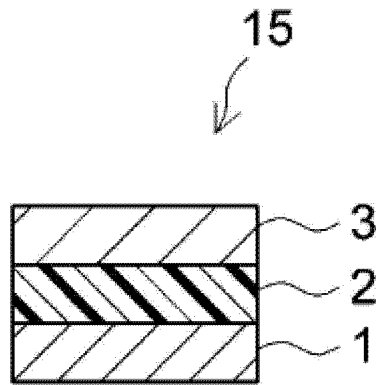


图 5

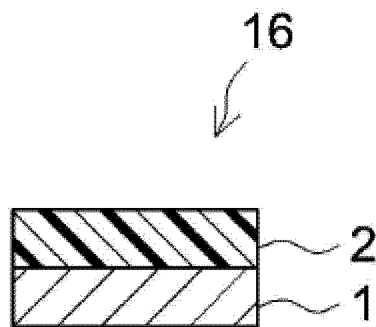


图 6

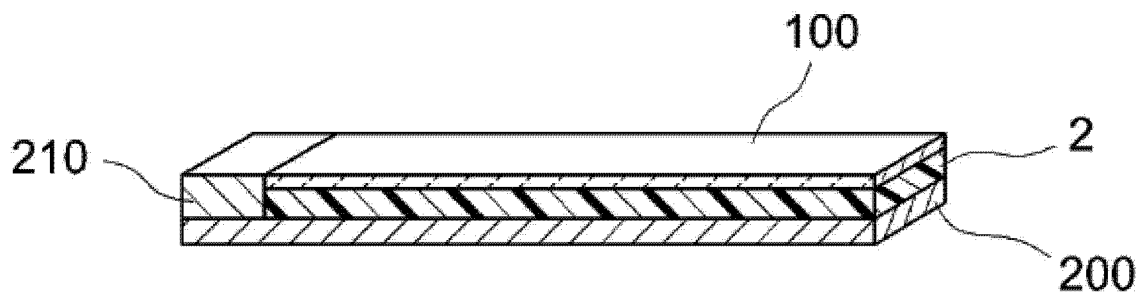


图 7