



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666339 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310435445. 8

(22) 申请日 2013. 09. 23

(30) 优先权数据

2012-209571 2012. 09. 24 JP

(71) 申请人 DIC 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 佐藤浩司 森野彰规

(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 133/08 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

水性粘合剂及粘合片

(57) 摘要

本发明所要解决的问题在于,提供一种胶粘力、保持力、恒负荷保持力等胶粘性优异的水性粘合剂。本发明提供如下的水性粘合剂,其特征在于,将利用含有丙烯酸类树脂(A)、增粘剂(B)及水性介质(C)的水性粘合剂而形成了粘合剂层的粘合片浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中,此时所得的萃取物的量相对于上述粘合片的粘合剂层的质量为3质量%以下。

1. 一种水性粘合剂,其特征在于,

将利用含有丙烯酸类树脂A、增粘剂B及水性介质C的水性粘合剂而形成了粘合剂层的粘合片浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中,此时所得的萃取物的量相对于所述粘合片的粘合剂层的质量为3质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的水性粘合剂,其中,

所述丙烯酸类树脂A的重均分子量为10万以上,所述增粘剂B的重均分子量为1,000~30,000的范围。

3. 一种粘合片,其特征在于,

在支承体表面具有使用权利要求1或2所述的水性粘合剂而形成的粘合层。

## 水性粘合剂及粘合片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种胶粘力、保持力、恒负荷保持力等胶粘性优异的水性粘合剂。

### 背景技术

[0002] 近年来,丙烯酸系粘合剂被用于以汽车及家电制品为首的各种工业制品的制造中。作为上述丙烯酸系粘合剂,以往所使用的是含有有机溶剂的所谓的溶剂型粘合剂。但是,从近年的减轻环境负担的观点考虑,希望从溶剂型粘合剂转变为水性粘合剂或无溶剂型的紫外线固化型粘合剂。

[0003] 另一方面,在使用丙烯酸系粘合剂的情况下,通常除了丙烯酸类树脂以外,出于提高常温下的胶粘性的目的,还使用增粘剂(例如参照专利文献1。)

[0004] 但是,在为水性粘合剂的情况下,与溶剂型粘合剂或紫外线固化型粘合剂不同,有时即使含有增粘剂也无法获得令人满意的粘合物性。对此可以认为是由加工后的粘合剂的结构所造成的。即,可以认为是由于如下缘故:在为溶剂型粘合剂或紫外线固化型粘合剂的情况下,会形成在丙烯酸类树脂中散布着增粘剂的大块的所谓海岛结构,与此相对,在为水性粘合剂的情况下,丙烯酸类树脂、增粘剂通过乳化剂而分散于水中,加工后也保持粒子的形状,而不会形成海岛结构。

[0005] 因此,需要的是胶粘力、保持力、恒负荷保持力等胶粘性优异的水性粘合剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2007-126546号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 本发明所要解决的问题在于,提供一种胶粘力、保持力、恒负荷保持力等胶粘性优异的水性粘合剂。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,通过将使用了含有丙烯酸类树脂、增粘剂及水性介质的水性粘合剂的粘合片浸渍在特定的溶剂中,使所得的萃取物的量达到特定的量,从而可以解决上述问题。

[0013] 即,本发明提供一种水性粘合剂,其特征在于,将利用含有丙烯酸类树脂(A)、增粘剂(B)及水性介质(C)的水性粘合剂而形成了粘合剂层的粘合片浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中,此时所得的萃取物的量相对于上述粘合剂的粘合剂层的质量为3质量%以下,本发明还提供使用该水性粘合剂而得到的粘合片。

[0014] 发明的效果

[0015] 本发明的水性粘合剂是胶粘力、保持力、恒负荷保持力(特别是对难粘接基材的恒负荷保持力)等胶粘性优异的粘合剂。

[0016] 另外,在采用了使用聚合性表面活性剂而得的增粘剂作为增粘剂(B)的情况下,可以赋予不会引起因湿气(水)的影响、湿热的影响而造成的胶粘力的降低的、优异的耐湿热性。

[0017] 因而,本发明的水性粘合剂例如可以用于以汽车内装饰材料的固定为首,具体来说是以汽车顶棚材料、车门装饰条的固定为首的、缓冲剂、密封剂、以保护携带电话、液晶显示器等电子机器等免受冲击为目的而设置于电子制品内部的缓冲材料等的固定、电子制品的外包装构件的固定、制造家具时的粘合片的制造等中。

### 具体实施方式

[0018] 本发明的水性粘合剂含有丙烯酸类树脂(A)、增粘剂(B)及水性介质(C)。

[0019] 作为上述丙烯酸类树脂(A),从稳定地分散于水性介质(C)中等方面考虑,可以举出具有阴离子性基团等亲水性基团的丙烯酸类树脂。

[0020] 作为上述阴离子性基团,例如可以举出羧基、或磺酰基、将它们用碱性化合物中和后的羧酸酯基或磺酸酯基等。

[0021] 作为上述碱性化合物,例如可以举出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属化合物;氢氧化钙、碳酸钙等碱土金属化合物;单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单丙胺、二甲基丙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、二亚乙基三胺等水溶性有机胺化合物或氨等。这些碱性化合物既可以单独使用,也可以并用2种以上。它们当中,在想要提高所得的被膜的耐久性的情况下,优选使用在常温下或通过加热而飞散的氨。

[0022] 另外,作为上述丙烯酸类树脂(A),从对粘附物赋予优异的胶粘性的方面考虑,优选使用尽可能不具有支链结构的直链的丙烯酸类树脂。

[0023] 作为上述丙烯酸类树脂(A),具体来说,可以举出通过使后述的乙烯基单体进行自由基聚合而得的树脂。

[0024] 作为上述乙烯基单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸烷基酯、具有羧基的乙烯基单体、具有羟基的乙烯基单体等。这些乙烯基单体既可以单独使用,也可以并用2种以上。而且,本发明中,所谓“(甲基)丙烯酸”,表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,表示丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0025] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸环己酯等。这些化合物既可以单独使用,也可以并用2种以上。它们当中,由于可以将丙烯酸类树脂(A)的玻璃化温度抑制得较低且对多孔体或表面极性低的粘附物赋予优异的胶粘性,因此,优选使用选自丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯及丙烯酸壬酯中的1种以上。另一方面,通过作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯而使用(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等,也可以对水性粘合剂赋予优异的胶粘性、耐湿热性、耐热胶粘力。

[0026] 另外,作为上述丙烯酸类树脂(A)的制造中可以使用的上述具有羧基的乙烯基单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 $\beta$ -羧基乙酯、2-(甲基)丙烯酰基丙酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、衣康酸半酯、马来酸半酯、马来酸酐、衣康酸酐、 $\beta$ -(甲

基) 丙烯酰氧基乙基氢化琥珀酸酯、 $\beta$ -(甲基) 羟乙基氢化邻苯二甲酸酯、以及它们的盐等。这些乙烯基单体既可以单独使用, 也可以并用 2 种以上。它们当中, 作为上述具有羧基的乙烯基单体, 优选使用 (甲基) 丙烯酸。

[0027] 通过使用上述具有羧基的乙烯基单体, 可以向丙烯酸类树脂 (A) 中导入羧基或羧酸酯基。该羧基等例如在使用环氧交联剂、噁唑啉交联剂、碳二亚胺交联剂、硅烷交联剂等的情况下会与交联剂所具有的官能团反应。这样, 就可以形成胶粘性、耐湿热性、耐热胶粘力等粘合性能优异的粘合剂层。另外, 通过导入上述羧基等, 还可以对上述丙烯酸类树脂 (A) 赋予良好的水分散稳定性。

[0028] 另外, 作为上述丙烯酸类树脂 (A) 的制造中可以使用的上述具有羟基的乙烯基单体, 例如可以举出 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯、聚乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、单 (甲基) 丙烯酸甘油酯等。这些乙烯基单体既可以单独使用, 也可以并用 2 种以上。

[0029] 通过使用上述具有羟基的乙烯基单体, 从而可以向丙烯酸类树脂 (A) 中导入羟基。该羟基例如在使用异氰酸酯交联剂等的情况下会与交联剂所具有的异氰酸酯基反应。这样, 就可以形成胶粘性、耐湿热性、耐热胶粘力等粘合性能优异的粘合剂层。

[0030] 作为上述丙烯酸类树脂 (A) 的制造中使用的乙烯基单体, 除了上述的单体以外, 根据需要也可以使用其他的乙烯基单体。

[0031] 作为其他的乙烯基单体, 例如可以举出 (甲基) 丙烯酸氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸 N-单烷基氨基烷基酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、(甲基) 丙烯酰胺、N-甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N-乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、二丙酮 (甲基) 丙烯酰胺、N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N-异丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-丁基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二乙基 (甲基) 丙烯酰胺等具有酰胺基的乙烯基单体; 丙烯醛、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等乙烯酯化合物; 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚等乙烯基醚化合物; (甲基) 丙烯腈等乙烯基腈化合物; 苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基苯甲醚、 $\alpha$ -卤代苯乙烯、乙烯基萘等具有芳香环的乙烯基单体; 异戊二烯、丁二烯、乙烯等不具有官能团的乙烯基单体; N-乙烯基吡咯烷酮等杂环式乙烯基单体等。这些乙烯基单体既可以单独使用, 也可以并用 2 种以上。

[0032] 作为本发明中使用的丙烯酸类树脂 (A), 从可以进一步提高对于粘附物的胶粘性和耐水胶粘力的方面、可以抑制来自于上述丙烯酸类树脂 (A) 的萃取物的方面考虑, 优选使用将相对于上述乙烯基单体的总量而言含有 45 质量%~99 质量%的上述 (甲基) 丙烯酸烷基酯以及 0.5 质量%~5 质量%的具有羧基的乙烯基单体的、乙烯基单体混合物聚合而得的树脂, 更优选使用将含有 70 质量%~99 质量%的上述 (甲基) 丙烯酸烷基酯以及 0.5 质量%~5 质量%的含羧基的乙烯基单体的、乙烯基单体混合物聚合而得的树脂。

[0033] 作为上述丙烯酸类树脂 (A) 的制造方法, 例如可以举出通过将上述乙烯基单体在聚合引发剂、后述的水性介质 (C)、并根据需要在链转移剂、表面活性剂的存在下进行乳化聚合而进行制造的方法。

[0034] 上述乳化聚合优选在 0°C~80°C 左右的温度范围中反应 3 小时~10 小时左右, 利用乳化聚合法来进行上述乙烯基单体的自由基聚合。

[0035] 作为上述聚合引发剂,例如可以使用偶氮引发剂、过硫酸盐系引发剂、过氧化物系引发剂、过硫酸盐-还原剂、过氧化物-还原剂、铁-过氧化物等氧化还原系引发剂等。这些聚合引发剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0036] 作为上述偶氮引发剂,例如可以举出2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双(1-亚氨基-1-吡咯烷-2-甲基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、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'-二亚甲基异丁基脒)等,作为过硫酸盐系引发剂,例如可以举出过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等,作为过氧化物系引发剂,例如可以举出过氧化苯甲酰、叔丁基氢过氧化物、过氧化氢等,作为还原剂,例如可以举出抗坏血酸钠、异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠等,作为铁,例如可以举出三氯化铁等。这些聚合引发剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。它们当中,由于氧化还原系引发剂与热分解系引发剂相比,自由基量容易增多,因此丙烯酸类树脂(A)容易具有由脱氢造成的支链结构,因而优选使用作为热分解系引发剂的过硫酸盐系引发剂、偶氮引发剂。其中,如果使用10小时减半期温度在反应温度内或者反应温度附近的过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双(1-亚氨基-1-吡咯烷-2-甲基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺},则可以用少量发生反应,耐湿热性变得良好,因此优选。

[0037] 作为上述聚合引发剂的使用量,相对于上述乙烯基单体的总量,为0.01质量%~5质量%的范围,优选为0.05质量%~1质量%的范围,更优选为0.02质量%~0.5质量%的范围。

[0038] 作为上述链转移剂,例如可以举出月桂基硫醇、缩水甘油基硫醇、巯基乙酸、2-巯基乙醇、巯基乙酸、巯基乙酸2-乙基己酯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、D-柠檬烯、蒎品油烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物等。这些链转移剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0039] 作为使用上述链转移剂时的使用量,相对于上述乙烯基单体的总量,优选为0.001质量%~5质量%的范围。

[0040] 作为上述表面活性剂,例如可以举出阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、双离子性表面活性剂、聚合性表面活性剂等。这些表面活性剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。它们当中,从提高粘合剂的机械稳定性的方面考虑,优选使用阴离子性表面活性剂,从提高耐水性的观点考虑,优选使用聚合性表面活性剂。

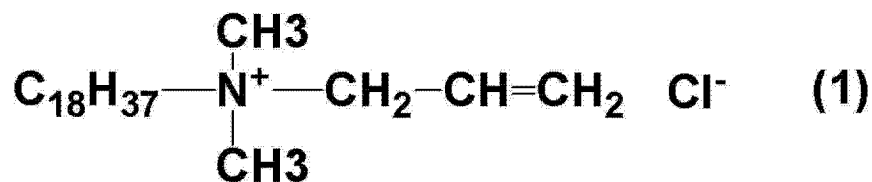
[0041] 作为上述阴离子性表面活性剂,例如可以举出碳数为12以上的高级醇的硫酸酯、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯烷基苯基磺酸盐等。这些阴离子性表面活性剂既可以单独使用也可以并用2种以上。

[0042] 上述聚合性表面活性剂具有自由基聚合性不饱和双键,优选使用具有乙烯基的聚合性表面活性剂。作为上述聚合性表面活性剂,例如可以举出烷基烯丙基磺基琥珀酸铵盐、烷基烯丙基磺基琥珀酸钠盐、聚氧乙烯壬基丙基苯基醚硫酸酯铵盐、聚氧乙烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基硫酸酯铵盐、聚氧化烯烯基醚硫酸酯铵盐、 $\alpha$ -磺基- $\omega$ -(1-(壬基苯氧基)甲基-2-(2-丙烯基氧基)乙氧基)-聚(氧基-1,2-乙烷二基)铵盐、 $\alpha$ -磺基- $\omega$ -(1-(烷氧基)甲基-2-(2-丙烯基氧基)乙氧基)-聚(氧基-1,2-乙烷二基)铵盐、二(甲基丙烯酸烷基)磷酸酯、甲基丙烯酸环氧乙烷加成物硫酸酯的钠盐、双(聚氧乙烯多环苯基醚)甲基丙烯酸酯硫酸酯盐、烷氧基聚乙二醇马来酸酯、聚氧化烯烯基醚、2-钠硫代烷基甲基丙烯酸酯等。这些聚合性表面活性剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0043] 另外,作为上述聚合性表面活性剂,具体来说,可以作为市售品买到包含具有聚氧乙烯结构和硫酸酯结构的化合物的“Latemul S-180”“S-180A”“PD-104”(以上为花王株式会社制)、“RS-3000”(以上为三洋化成工业株式会社制)、“Aqualon HS-5”“HS-10”“BC-5”“BC-20”“KH-05”“KH-10”“KH-1025”(以上为第一工业制药株式会社制)、“Adeka Reasoap SE-10”“SE-20”“SR-10”“SR-1025”“SR-20”“SR-30”“SR-3025”(以上为旭电化工业株式会社制)、“Antox MS-60”(以上为日本乳化剂株式会社制)等;具有硫酸酯结构的“ELEMNOL JS-20”(以上为三洋化成工业株式会社制)、“Antox MS-2N”(以上为日本乳化剂株式会社制);具有磷酸基的“NEWFONTIER A-229E”(以上为第一工业制药株式会社制)等;包含具有聚氧乙烯结构和羧酸基的化合物的“Antox EMH-20”“LMH-20”“SMH-20”(以上为日本乳化剂株式会社制)等;包含具有非离子性亲水基团的化合物的“Aqualon RN-10”“RN-20”“RN-30”“RN-50”(以上为第一工业制药株式会社制)、“Latemul PD-104”“PD-420”“PD-430”“PD-450”(以上为花王株式会社制)、“Adeka Reasoap ER-10”“ER-20”“ER-30”“ER-40”(以上为株式会社 ADEKA 制)等。

[0044] 另外,作为上述聚合性表面活性剂,例如也可以使用如下述化学式(1)所示的阳离子性聚合性表面活性剂。在使用上述阳离子性聚合性表面活性剂的情况下,作为丙烯酸类树脂(A),可以使用具有非离子性基团的丙烯酸类树脂或具有阳离子性基团的丙烯酸类树脂。

[0045]



[0046] 作为上述聚合性表面活性剂,在上述当中,从赋予优异的胶粘性的方面考虑,优选使用具有聚氧乙烯结构或硫酸酯结构作为亲水性部的聚合性表面活性剂。

[0047] 另外,作为上述聚合性表面活性剂的重均分子量,从提高丙烯酸类树脂(A)在水性介质(C)中的分散稳定性、提高粘合剂的胶粘性的方面考虑,优选为150~5,000的范围。

[0048] 作为上述聚合性表面活性剂的使用量,从可以进一步提高胶粘性的方面考虑,相对于上述乙烯基单体的总量,优选在0.1质量%~5质量%的范围中使用,更优选为0.1质量%~3质量%的范围。

[0049] 作为利用以上的方法得到的丙烯酸类树脂(A)的重均分子量,从胶粘性的方面考虑,优选为10万以上,更优选为30万~200万的范围,特别优选为50万~100万的范围。另外,通过将上述丙烯酸类树脂(A)的重均分子量设定为该范围,可以极大地抑制低分子量体等的生成,因此在借助以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液所进行的萃取时,可以极大地抑制来自于丙烯酸类树脂(A)的萃取物,因此优选。

[0050] 作为上述丙烯酸类树脂(A)的玻璃化温度( $T_g$ ),从胶粘性的方面考虑,优选为 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $-10^{\circ}\text{C}$ ~ $-70^{\circ}\text{C}$ 的范围,进一步优选为 $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $-70^{\circ}\text{C}$ 的范围。而且,上述丙烯酸类树脂(A)的玻璃化温度表示根据如下得到的差示热曲线所得到的中间点玻璃化温度,即,将上述丙烯酸类树脂(A)放入差示扫描量热仪(DSC)装置内,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温到( $T_g+50^{\circ}\text{C}$ )后,保持3分钟,其后急冷而得到差示热曲线。

[0051] 作为上述丙烯酸类树脂(A)的平均粒径,从可以对粘附物赋予优异的胶粘力、尤其是优异的投锚性的观点考虑,优选为 $50\text{nm}$ ~ $500\text{nm}$ 的范围,更优选为 $100\text{nm}$ ~ $400\text{nm}$ 的范围。而且,上述丙烯酸类树脂(A)的平均粒径表示利用动态散射法所测得的值。

[0052] 对于上述丙烯酸类树脂(A)与水性介质(C)的质量比例,从分散稳定性的方面考虑,优选为 $10/90$ ~ $70/30$ 的范围,更优选为 $30/70$ ~ $60/40$ 的范围。

[0053] 作为上述增粘剂(B),从可以赋予良好的胶粘性(特别是恒负荷保持力)的方面考虑,可很好地利用使用丙烯酸类单体而得的增粘剂。

[0054] 作为上述丙烯酸类单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸等具有羧基的丙烯酸类单体;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等具有羟基的丙烯酸类单体;(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等具有酰胺基的丙烯酸类单体;N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等具有氨基的丙烯酸类单体;N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯氯化甲基季盐、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯氯化甲基季盐等具有被阳离子化了的氨基的丙烯酸类单体;丙烯腈等具有氰基的丙烯酸类单体等。这些丙烯酸类单体既可以单独使用,也可以并用2种以上。它们当中,从胶粘性的方面考虑,优选使用(甲基)丙烯酸烷基酯,从可以进一步赋予耐湿热性的方面考虑,更优选使用(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等具有脂环结构的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0055] 作为上述具有脂环结构的(甲基)丙烯酸烷基酯的使用量,相对于构成增粘剂(B)的聚合性原料总量(丙烯酸类单体、后述的其他的乙烯基单体及聚合性表面活性剂的总质量),优选为50质量%~99质量%的范围,更优选为70质量%~99质量%的范围。

[0056] 在制造使用上述丙烯酸类单体而得到的增粘剂时,根据需要,也可以使用其他的乙烯基单体。

[0057] 作为上述其他的乙烯基单体,例如可以举出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等乙烯基酯化合物;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚等乙烯基醚化合物;(甲基)丙烯腈等乙烯基腈化合物;苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基苯甲醚、 $\alpha$ -卤代苯乙烯、乙烯基萘等具有芳香环的乙烯基单体;异戊二烯、丁二烯、乙烯等不具有官能团的乙烯基单体;乙烯基吡咯烷酮等杂环式乙烯基单体、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、 $\gamma$ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等具有交联性官能团的乙烯基单体等。这些乙烯基单体既可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0058] 从可以赋予优异的耐湿热性的方面、在借助以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液所进行的萃取时可以抑制来自于增粘剂(B)的萃取物的方面考虑,在使用丙烯酸类单体所得到的增粘剂中,优选除了上述丙烯酸类单体以外还使用聚合性表面活性剂。上述聚合性表面活性剂可以使用与上述丙烯酸类树脂(A)的制造中所用的聚合性表面活性剂相同的物质。在上述聚合性表面活性剂当中,从可以提高增粘剂(B)向水性介质(C)中的分散稳定性及粘合剂的耐湿热性的方面考虑,优选使用具有聚氧乙烯结构或硫酸酯结构作为亲水性部的物质。特别是,由于聚氧乙烯结构在反应中被自由基分解而会有萃取物量增加的情况,因此,优选使用不具有聚氧乙烯结构而具有硫酸酯结构的物质。另外,优选使用150~5,000的范围的重均分子量的聚合性表面活性剂。

[0059] 作为上述聚合性表面活性剂的使用量,从可以进一步提高耐湿热性的方面或可以进一步抑制萃取物的方面考虑,相对于上述丙烯酸类单体总量,优选为0.01质量%~5质量%的范围,更优选为0.1质量%~3.5质量%的范围。

[0060] 而且,在制造使用上述丙烯酸类单体而得到的增粘剂时,根据需要,也可以使用上述聚合性表面活性剂以外的阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、双离子性表面活性剂等其他的表面活性剂。在使用上述聚合性表面活性剂时,在将其量相对于上述丙烯酸类单体总量而设为0.5质量%以下的情况下、在90℃以上的高温条件下进行增粘剂(B)的制造的情况下、使增粘剂(B)的平均粒径达到500nm以上的情况下,出于防止增粘剂(B)的凝聚等目的,优选使用上述其他的表面活性剂。而且,上述其他的表面活性剂可以使用与上述丙烯酸类树脂(A)的制造中所用的表面活性剂相同的物质。其中,优选使用阴离子性表面活性剂。

[0061] 在使用上述其他的表面活性剂的情况下,作为上述其他的表面活性剂的使用量,相对于上述聚合性原料,优选为0.01质量%~2质量%的范围。

[0062] 作为上述增粘剂(B)的制造方法,例如可以举出使上述丙烯酸类单体和优选上述聚合性表面活性剂,在聚合引发剂、水性介质(C)、根据需要使用的上述其他的乙烯基单体、上述其他的表面活性剂及链转移剂的存在下,进行乳化聚合的方法。

[0063] 上述乳化聚合优选在0℃~200℃左右的温度范围中反应1小时~10小时左右,利用乳化聚合法进行上述丙烯酸类单体、及优选上述聚合性表面活性剂、以及根据需要使用的上述其他的乙烯基单体的自由基聚合。

[0064] 作为上述聚合引发剂,可以使用与上述丙烯酸类树脂(A)的制造中可以使用的聚合引发剂相同的物质。其中,从可以提高耐湿热性的方面考虑,优选使用过氧化氢或过硫酸钾。

[0065] 作为上述聚合引发剂的使用量,相对于上述丙烯酸类单体的总量,为0.01质

量%~10质量%的范围,优选为0.1质量%~6质量%的范围。

[0066] 作为上述链转移剂,可以使用与上述丙烯酸类树脂(A)的制造中可以使用的链转移剂相同的物质。作为使用上述链转移剂时的使用量,相对于上述丙烯酸类单体的总量,优选为0.001质量%~5质量%的范围。

[0067] 作为利用以上的方法得到的增粘剂(B)的重均分子量,从可以进一步提高与上述丙烯酸类树脂(A)的相溶性、恒负荷保持力、耐湿热性的方面考虑,以及从可以抑制来自于增粘剂(B)的萃取物的方面考虑,优选为1,000~30,000的范围,更优选为3,000~10,000的范围。

[0068] 作为将上述增粘剂(B)的重均分子量调整为1,000~30,000的范围的方法,例如可以举出使用上述链转移剂的方法、大量使用上述聚合引发剂的方法、使乳化聚合时的聚合温度在100℃以上而进行的方法等。

[0069] 作为上述增粘剂(B)的玻璃化温度,从可以进一步提高耐湿热性的方面考虑,优选为30℃~300℃的范围,更优选为50℃~200℃的范围。上述增粘剂(B)的玻璃化温度表示的是与上述丙烯酸类树脂(A)的玻璃化温度相同地操作而得到的值。

[0070] 作为上述增粘剂(B)的软化点,从可以进一步提高耐湿热性的方面考虑,优选为50℃~300℃的范围,更优选为70℃~300℃的范围。而且,上述增粘剂(B)的软化点表示的是利用环球法(JIS K5902)而测得的值。

[0071] 作为上述增粘剂(B)的平均粒径,从可以进一步提高耐湿热性的方面考虑,优选为50nm~500nm的范围,更优选为100nm~300nm的范围。

[0072] 上述增粘剂(B)与上述丙烯酸类树脂(A)的质量比例优选为10/90~90/10的范围,更优选为10/90~50/50的范围。

[0073] 作为上述增粘剂(B),优选与水性介质(C)混合。上述增粘剂(B)与水性介质(C)的质量比例优选为10/90~70/30的范围,更优选为20/80~60/40的范围。

[0074] 作为上述水性介质(C),可以使用水、与水混和的亲水性有机溶剂、它们的混合物等。作为上述亲水性有机溶剂,例如可以使用甲醇、乙醇、正丙醇及异丙醇等醇溶剂;丙酮、甲乙酮等酮溶剂;乙二醇、二甘醇、丙二醇等聚亚烷基二醇溶剂;聚亚烷基二醇的烷基醚溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮等内酰胺溶剂等一般作为高沸点溶剂而为人所知的溶剂。这些水性介质既可以单独使用,也可以并用2种以上。本发明中,既可以仅使用水,也可以使用水及与水混和的有机溶剂的混合物,还可以仅使用与水混和的有机溶剂。它们当中,从安全性、对环境造成的负担的方面考虑,优选仅使用水、或者使用水及与水混和的有机溶剂的混合物,特别优选仅使用水。

[0075] 上述水性介质(C)相对于本发明的水性粘合剂的总量优选含有25质量%~90质量%,更优选含有35质量%~70质量%。

[0076] 本发明中所用的水性粘合剂也可以除了上述的成分以外,出于提高胶粘性的目的,还使用交联剂。在使用该交联剂的情况下,作为上述丙烯酸类树脂(A),优选使用具有可以与交联剂反应的官能团、具体来说具有上述的羟基或羧基等的丙烯酸类树脂。

[0077] 作为上述交联剂,例如可以举出甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚聚异氰酸酯、聚酯聚异氰酸酯、三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯三聚体加成物等异氰酸酯交联剂;聚乙二醇二缩水甘

油醚等环氧交联剂；甲基化三羟甲基三聚氰胺、丁基化六羟甲基三聚氰胺等多官能性三聚氰胺化合物；噁唑啉交联剂、碳二亚胺交联剂、硅烷交联剂、氮丙啶交联剂、有机金属交联剂等外部添加交联剂等。这些交联剂既可以单独使用，也可以并用 2 种以上。它们当中，优选使用环氧交联剂、噁唑啉交联剂、硅烷交联剂、异氰酸酯交联剂。作为异氰酸酯交联剂，从提高耐黄变性的方面考虑，优选使用脂肪族系异氰酸酯交联剂。

[0078] 对于上述交联剂的使用量，例如相对于丙烯酸类树脂 (A) 的总量，优选为 0.01 质量%~5 质量%的范围，更优选为 0.01 质量%~3 质量%的范围。

[0079] 本发明中所用的水性粘合剂例如可以通过将利用上述方法预先制造的丙烯酸类树脂 (A)、与利用上述方法预先制造的增粘剂 (B) 的水分散液等混合而进行制造。

[0080] 上述水性粘合剂例如可以用于在支承体的一面或两面具有粘合剂层的粘合片的制造中。另外，也可以用于不具有支承体的仅由粘合剂层构成的粘合片的制造中。

[0081] 上述粘合片例如可以通过向支承体的一面或两面涂布上述水性粘合剂并将水性介质 (C) 干燥除去而进行制造。

[0082] 上述水性粘合剂的涂布例如可以使用辊涂机、凹版涂布机、反向涂布机、唇式涂布机、喷涂机、气刀涂布机、模涂机、逗号涂布机等来进行。

[0083] 另外，在向上述粘合片上贴附脱模片的情况下，可以举出在利用上述方法得到的粘合片的表面贴附脱模片的方法；在脱模片上涂布上述水性粘合剂并在将水性介质 (C) 除去等后再在该粘合剂层表面贴附支承体的方法。

[0084] 上述粘合片所具有的粘合剂层优选通过适当地选择所使用的水性粘合剂中所含的官能团的种类或量、聚合条件、交联剂的种类或量，从而调整为 10 质量%~90 质量%。特别是，为了兼顾与粗糙面或低极性粘附物等难粘接的面的胶粘性、可以耐受所要贴附的构件的反作用力或尺寸变化的胶粘性、高温下的凝聚力等，因而凝胶百分率更优选为 30 质量%~50 质量%。

[0085] 而且，本说明书中，所谓凝胶百分率是指凝胶部分的含量，例如可以通过测定将粘合剂层浸渍于四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯等良溶剂中后再进行干燥而得的物体的质量、与浸渍前的粘合剂层的质量的比而求出。凝胶百分率可以通过在丙烯酸类树脂 (A) 的聚合中借助引发剂而进行的脱氢所引起的支化、使用交联剂而加以调整。交联剂既可以在丙烯酸类树脂 (A) 的聚合中使用，另外也可以在丙烯酸类树脂 (A) 与增粘剂 (B) 的混合后使用。另外，交联方法也可以使用热交联、光交联之类的以往公知的方法。利用交联剂可以进一步增大作为粘合剂的凝聚力。

[0086] 作为上述支承体，可以举出发泡体、膜、无纺布、纸等。

[0087] 作为上述发泡体的材质，可以举出聚氨酯、EPDM、聚乙烯等。作为上述膜的材质，可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚氯乙烯、尼龙、聚乙烯醇、赛璐玢等。作为上述无纺布的材质，可以举出棉、麻、浆粕、人造丝、乙酸酯纤维、聚酯纤维、聚乙烯醇纤维、聚酰胺纤维等、以及它们的混合物等。此外，根据需要，也可以实施粘胶浸渗、或以热塑性树脂作为粘合剂的浸渗处理。

[0088] 如果是本发明的水性粘合剂，则作为上述支承体，即使在向属于较为亲水性的表面涂布等的情况下，也可以不受湿气等的影响，而维持优异的胶粘性。

[0089] 从提高与上述粘合剂层的密合性的观点考虑，可以对上述支承体的表面预先实施

借助电晕处理等的易粘接表面处理。

[0090] 形成于上述支承体表面的粘合剂层的厚度没有特别限制,然而优选为  $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$  的范围,更优选为  $15\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$  的范围。

[0091] 虽然利用以上的方法可以得到粘合片,然而从解决本发明的问题的方面考虑,将该粘合片浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中,此时所得到的萃取物的量相对于上述粘合剂的粘合剂层的质量必须为 3 质量%以下,更优选为 2.7 质量%以下。

[0092] 作为上述萃取物,上述链转移剂、聚合引发剂等的残留物也被认为是原因之一,作为从量的观点出发的主要原因,可以认为是来源于上述增粘剂 (B) 的制造时的未反应物、表面活性剂等。因而,减少上述未反应物、表面活性剂等非常有助于减少粘合剂的粘合剂层中的萃取物的量。

[0093] 从减少上述粘合剂的粘合剂层中的萃取物的量的方面考虑,将上述增粘剂 (B) 浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中时,所得到的萃取物的量相对于上述增粘剂 (B) 的质量优选为 3 质量%以下,更优选为 2.8 质量%以下,进一步优选为 2.5 质量%以下,特别优选为 2.3 质量%以下。

[0094] 作为减少来源于上述增粘剂 (B) 的制造时的未反应物等且减少上述粘合剂的粘合剂层中的萃取物的量的方法,特别优选使用上述聚合性表面活性剂的方法。

[0095] 而且,作为进行上述萃取时的萃取方法,只要是将萃取物完全萃取的条件,就没有特别限定,然而例如作为一例,可以举出后述的 [ 萃取物的量的测定方法 ]。

[0096] [ 实施例 ]

[0097] 以下,将利用实施例对本发明进行详细说明。

[0098] 《合成例 1》丙烯酸类树脂 (A-1)

[0099] 通过向具备搅拌装置的容器中,加入作为聚合性表面活性剂的“Latemul PD-104”(花王株式会社制,具有氧乙烯的加成摩尔数为 15 摩尔且氧丁烯的加成摩尔数为 6 摩尔的聚氧乙烯-聚氧丁烯结构和硫酸酯结构的、作为聚氧化烯烯基醚硫酸酯铵盐的聚合性表面活性剂,不挥发成分为 20 质量%)5 质量份、及“Aqualon KH-1025”(第一工业制药株式会社制,具有氧乙烯的加成摩尔数为 10 摩尔的聚氧乙烯结构和硫酸酯结构的、作为聚氧乙烯-1-(烯丙基氧基甲基)烷基硫酸酯铵盐的聚合性表面活性剂,不挥发成分为 20 质量%)5.6 质量份、丙烯酸 2-乙基己酯 45.5 质量份、丙烯酸丁酯 45.5 质量份、甲基丙烯酸甲酯 5 质量份、N-乙烯基吡咯烷酮 1.5 质量份以及丙烯酸 2.5 质量份,并进行搅拌,从而制备出乳化液。

[0100] 将具备温度计、滴加装置、回流冷却管及搅拌装置的聚合容器内用氮气进行置换,加入离子交换水 55.5 质量份,在搅拌的同时将内温升温到  $60^{\circ}\text{C}$ 。

[0101] 向上述聚合容器内,相对于上述乳化液的总量加入 1 质量%的量的乳化液,然后添加焦亚硫酸钠水溶液(不挥发成分为 3 质量%)1 质量份、过硫酸铵水溶液(不挥发成分为 3 质量%)1 质量份,开始聚合。

[0102] 保持 30 分钟后,将剩下的乳化液(99 质量%)和过硫酸铵水溶液(不挥发成分为 1 质量%)10 质量份,用 6 小时滴加到上述聚合容器内,进行聚合。

[0103] 滴加结束后,将聚合容器在内温  $60^{\circ}\text{C}$  下保持 1 小时,然后,将聚合容器冷却到约  $25^{\circ}\text{C}$  后,用 200 目滤布(聚酯)过滤内容物,从而得到不挥发成分为 51.5 质量%、粒径为

320nm、重均分子量为 80 万的丙烯酸类树脂 (A-1) 的水分散液。

[0104] 上述丙烯酸类树脂 (A-1) 的用差示扫描量热仪 (DSC、TA Instrument 株式会社制) 测定的玻璃化温度 (中间点玻璃化温度) 为  $-43^{\circ}\text{C}$ 。

[0105] 《合成例 2》增粘剂 (B-1)

[0106] 通过向具备搅拌装置的容器中, 加入作为聚合性表面活性剂的 Latemul “PD-104”(花王株式会社制, 具有氧乙烯的加成摩尔数为 15 摩尔且氧丁烯的加成摩尔数为 6 摩尔的聚氧乙烯-聚氧丁烯结构和硫酸酯结构的、作为聚氧化烯烯基醚硫酸酯铵盐的聚合性表面活性剂, 不挥发成分为 20 质量%) 7.5 质量份、作为阴离子性表面活性剂的 “Neogen SC-F”(第一工业制药株式会社制、十二烷基苯磺酸钠、不挥发成分为 63 质量%) 0.1 质量份、甲基丙烯酸环己酯 100 质量份、作为链转移剂的月桂基硫醇 0.5 质量份、离子交换水 19.4 质量份, 并进行搅拌, 从而制备出乳化液

[0107] 将具备温度计、滴加装置、回流冷却管及搅拌装置的聚合容器内用氮气进行置换, 加入作为聚合性表面活性剂的上述 “Latemul PD-104” 7.5 质量份、作为非聚合性表面活性剂的上述 “Neogen SC-F” 1 质量份和离子交换水 167.5 质量份, 在搅拌的同时将容器内升温到  $130^{\circ}\text{C}$ 。

[0108] 向上述聚合容器中加入过氧化氢水溶液 (不挥发成分为 12.4 质量%) 10.2 质量份, 保持 15 分钟后, 将上述乳化液和过氧化氢水溶液 (不挥发成分为 12.4 质量%) 30.5 质量份, 用 3 小时向上述聚合容器内滴加。

[0109] 滴加结束后, 将聚合容器以内温  $130^{\circ}\text{C}$  保持 1 小时, 然后, 将聚合容器冷却到约  $25^{\circ}\text{C}$  后, 将内容物用 200 目滤布 (聚酯) 过滤, 从而得到不挥发成分为 30 质量%、粒径为 130nm、重均分子量为 5,300 的增粘剂 (B-1)。而且, 将增粘剂 (B-1) 浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中时, 此时所得到的萃取物的量相对于增粘剂 (B-1) 的质量为 2.5 质量%。该萃取物的量如后述的 [萃取物的量的测定方法 (增粘剂 (B))] 所述地进行测定。

[0110] 《合成例 3》增粘剂 (B-2)

[0111] 通过向具备搅拌装置的容器中, 加入作为聚合性表面活性剂的 “ELEMNOL JS-20”(三洋化成株式会社制、不挥发成分为 39 质量%) 5.6 质量份、甲基丙烯酸环己酯 100 质量份、作为链转移剂的月桂基硫醇 4.5 质量份、离子交换水 20 质量份, 并进行搅拌, 从而制备出乳化液。

[0112] 将具备温度计、滴加装置、回流冷却管及搅拌装置的聚合容器内用氮气进行置换, 加入作为聚合性表面活性剂的上述 “ELEMNOL JS-20” 1.3 质量份和离子交换水 177.5 质量份, 在搅拌的同时将容器内升温到  $90^{\circ}\text{C}$ 。

[0113] 向上述聚合容器中加入过硫酸钾水溶液 (不挥发成分为 2 质量%) 5 质量份, 保持 15 分钟后, 将上述乳化液、过硫酸钾水溶液 (不挥发成分为 2 质量%) 15 质量份, 用 3 小时滴加到上述聚合容器内。

[0114] 滴加结束后, 将聚合容器以内温  $90^{\circ}\text{C}$  保持 1 小时, 然后, 将聚合容器冷却到约  $25^{\circ}\text{C}$  后, 通过将内容物用 200 目滤布 (聚酯) 过滤, 从而得到不挥发成分为 30 质量%、粒径为 120nm、重均分子量为 5,200 的增粘剂 (B-2)。而且, 将增粘剂 (B-2) 浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中时, 此时所得到的萃取物的量相对于增粘剂 (B-2) 的质量为 1.5 质量%。

[0115] 《合成例 4》增粘剂 (B-3)

[0116] 通过向具备搅拌装置的容器中,加入作为阴离子性表面活性剂的“Neogen SC-F”(第一工业制药株式会社制、十二烷基苯磺酸钠、不挥发成分为 63 质量%)1.8 质量份、甲基丙烯酸环己酯 100 质量份、离子交换水 22 质量份,并进行搅拌,从而制备出乳化液。

[0117] 将具备温度计、滴加装置、回流冷却管及搅拌装置的加压密闭聚合容器内用氮气进行置换,加入作为非聚合性表面活性剂的“Neogen SC-F”3.5 质量份和离子交换水 182.2 质量份,在搅拌的同时将容器内升温到 130℃。

[0118] 向上述聚合容器内加入过氧化氢水溶液(不挥发成分为 12.4 质量%)10.2 质量份,保持 15 分钟后,将上述乳化液、过氧化氢水溶液(不挥发成分为 12.4 质量%)30.5 质量份,用 3 小时滴加到上述聚合容器内。

[0119] 滴加结束后,将聚合容器以内温 130℃保持 1 小时,然后,将聚合容器冷却到约 25℃后,通过将内容物用 200 目滤布(聚酯)过滤,从而得到固体成分为 29.4 质量%、粒径为 114nm、重均分子量为 5,500 的增粘剂 (B-3)。而且,将增粘剂 (B-3) 浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中,此时得到的萃取物的量相对于增粘剂 (B-3) 的质量为 3.3 质量%。

[0120] 《实施例 1》

[0121] 将上述丙烯酸类树脂 (A-1) 的水分散液 194.2 质量份、上述增粘剂 (B-1)83.3 质量份混合后,通过混合 12.5 质量%的氨水和增粘剂 (“BONCOAT 3750-E”DIC 株式会社制、不挥发成分为 23 质量%),从而得到调整为 pH8、BM 粘度 10,000mPa·s 的混合物。

[0122] 然后,作为交联剂而混合油溶性环氧化合物 (“TETRAD-C”三菱瓦斯化学株式会社制)的乙醇溶液(不挥发成分为 10 质量%)0.36 质量份,用 200 目滤布(聚酯)过滤,从而得到水性粘合剂 (1)。

[0123] 《实施例 2》

[0124] 将上述丙烯酸类树脂 (A-1) 的水分散液 194.2 质量份、与上述增粘剂 (B-2)83.3 质量份混合后,通过混合 12.5 质量%的氨水和增粘剂 (“BONCOAT 3750-E”DIC 株式会社制、不挥发成分为 23 质量%),从而得到调整为 pH8、BM 粘度 10,000mPa·s 的混合物。

[0125] 然后,作为交联剂而混合油溶性环氧化合物 (“TETRAD-C”三菱瓦斯化学株式会社制)的乙醇溶液(不挥发成分为 10 质量%)0.28 质量份,用 200 目滤布(聚酯)过滤,从而得到水性粘合剂 (2)。

[0126] 《比较例 1》

[0127] 将上述丙烯酸类树脂 (A-1) 的水分散液 194.2 质量份、含有聚合松香乳液的增粘剂 (“Super Ester E-865NT”荒川化学株式会社制、不挥发成分为 50 质量%、以下简称“聚合松香”。)50 质量份混合后,混合 12.5 质量%的氨水和增粘剂 (“BONCOAT 3750-E”DIC 株式会社制、不挥发成分为 23 质量%),从而得到调整为 pH8、BM 粘度 10,000mPa·s 的混合物。

[0128] 然后,作为交联剂而混合油溶性环氧化合物 (“TETRAD-C”三菱瓦斯化学株式会社制)的乙醇溶液(不挥发成分为 10 质量%)0.27 质量份,用 200 目滤布(聚酯)过滤,从而得到水性粘合剂 (3)。

[0129] 而且,将上述聚合松香浸渍在以体积比计等量的水与甲醇的混合溶液中,此时得

到的萃取物的量相对于聚合松香的质量为 26.7 质量%。

[0130] 《比较例 2》

[0131] 将上述丙烯酸类树脂 (A-1) 的水分散液 194.2 质量份、与上述增粘剂 (B-3) 85 质量份混合后,通过混合 12.5 质量%的氨水和增粘剂 (“BONCOAT 3750-E”DIC 株式会社制、不挥发成分为 23 质量%),从而得到调整为 pH8、BM 粘度 10,000mPa·s 的混合物。

[0132] 然后,作为交联剂而混合油溶性环氧化合物 (“TETRAD-C”三菱瓦斯化学株式会社制)的乙醇溶液(不挥发成分为 10 质量%)0.27 质量份,用 200 目滤布(聚酯)过滤,从而得到水性粘合剂 (4)。

[0133] 本发明中所用的丙烯酸类树脂 (A) 的重均分子量是利用凝胶渗透色谱 (GPC) 法在下述的条件下测定的。

[0134] 测定装置:高速 GPC 装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0135] 色谱柱:将东曹株式会社制的下述的色谱柱串联后使用。

[0136] “TSKgel GMHXL”(7.8mmI. D. × 30cm) × 4 根

[0137] 检测器:RI(差示折射仪)

[0138] 柱温:40℃

[0139] 洗脱液:四氢呋喃 (THF)

[0140] 流速:1.0mL/分钟

[0141] 注入量:100 μ L(试样浓度为 0.4 质量%的四氢呋喃溶液)

[0142] 标准试样:使用下述的标准聚苯乙烯而制成校正曲线。

[0143] (标准聚苯乙烯)

[0144] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-500”

[0145] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-1000”

[0146] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-2500”

[0147] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-5000”

[0148] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-1”

[0149] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-2”

[0150] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-4”

[0151] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-10”

[0152] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-20”

[0153] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-40”

[0154] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-80”

[0155] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-128”

[0156] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-288”

[0157] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-380”

[0158] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-450”

[0159] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-850”

[0160] 本发明中所用的增粘剂 (B) 及聚合性表面活性剂的重均分子量是除了将色谱柱变更为以下的色谱柱以外,与上述丙烯酸类树脂 (A) 的重均分子量的测定方法相同地进行操作而测得的。

[0161] “TSKgel G5000” (7.8mm I. D. × 30cm) × 1 根

[0162] “TSKgel G4000” (7.8mm I. D. × 30cm) × 1 根

[0163] “TSKgel G3000” (7.8mm I. D. × 30cm) × 1 根

[0164] “TSKgel G2000” (7.8mm I. D. × 30cm) × 1 根

[0165] [ 粘合片的制作 ]

[0166] 使用涂敷机将上述水性粘合剂以使干燥形成的粘合剂层的厚度为 60 μ m 的方式涂布在厚 25 μ m 的由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的膜（支承体）的表面。

[0167] 然后,将上述涂布膜在 100℃ 的干燥炉中干燥 3 分钟,在上述涂布膜的表面载置由实施了脱模处理的厚 25 μ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的脱模片,通过使用 5kg 的辊而进行往复 1 次的负载,从而将它们压接,得到层叠体。

[0168] 通过将所得的层叠体在 40℃ 的气氛下静置 48 小时,进行老化,从而制成粘合片。

[0169] [ 凝胶百分率的评价方法 ]

[0170] 将利用上述方法制作的粘合片切取为纵 20mm 及横 100mm 的大小,将由此所得的材料作为试验片。使用精密天平测定出从上述试验片中除去 25 μ m 脱模片后的粘合剂层和支承体的总质量 (W1)。

[0171] 然后,将上述粘合剂层在 50cc 的甲苯中浸渍 24 小时后,在 100℃ 的干燥炉中干燥 2 小时。使用精密天平测定出干燥后的粘合剂层的质量 (W2)。

[0172] 依照 (质量 (W2) - 支承体的质量) / (质量 (W1) - 支承体的质量) × 100, 算出凝胶百分率。

[0173] [ 胶粘性的评价方法 ]

[0174] 利用下述的胶粘力 (刚刚制造粘合片后) 和恒负荷保持力来评价胶粘性。

[0175] [ 胶粘力 (刚刚制造粘合片后) 的评价方法 ]

[0176] 将利用上述方法得到的粘合片切取为宽 20mm × 长 100mm 的大小,将所得的材料作为试验片。在 23℃、湿度 50% 的气氛下,从上述试验片中除去脱模片,在该粘合剂层表面载置 SUS (BA) 基材 (株式会社 Engineering Test Service 制),通过从其上部施加 5kg 辊往复 1 次的负荷,从而将它们贴合,静置 1 小时。

[0177] 然后,在 23℃、湿度 50% 的气氛下,对于上述粘合剂层与上述 SUS 基材之间的粘接强度,依照 JIS Z 0237,测定出沿 180 度方向以 300mm/min 的速度进行剥离时的剥离强度。

[0178] [ 湿热试验后的胶粘力的评价方法 ]

[0179] 将利用上述方法得到的粘合片切取为宽 20mm × 长 100mm 的大小,将所得的材料作为试验片。在 23℃、湿度 50% 的气氛下,从上述试验片中除去脱模片,在其粘合剂层表面载置 SUS 基材,通过从其上部施加 5kg 辊往复 1 次的负荷,从而将它们贴合。

[0180] 然后,将由上述粘合片和上述聚丙烯基材构成的层叠体在 70℃、湿度 95% 的气氛下静置 500 小时后,取出至 23℃、湿度 50% 的气氛下,静置 1 小时后,对于上述粘合剂层与上述 SUS 基材之间的粘接强度,在 23℃、湿度 50% 的气氛下,依照 JIS Z 0237,测定出沿 180 度方向以 300mm/min 的速度剥离时的剥离强度。

[0181] [ 耐湿热性的评价方法 ]

[0182] 基于湿热试验后的胶粘力相对于粘合片刚刚制造后的胶粘力的比例 (保持率),评价了耐湿热性。具体来说,根据基于 (( 湿热试验后的胶粘力) / ( 刚刚制造后的胶粘

力)) $\times 100(\%)$ 的式子算出的保持率,进行了评价。而且,上述保持率以有效数字3位进行了四舍五入。

[0183] 在上述保持率为80%以上的情况下评价为“A”,在60%以上且小于80%的情况下评价为“B”,在40%以上且小于60%的情况下评价为“C”,在0%以上且小于40%的情况下评价为“D”。

[0184] [恒负荷保持力的评价方法]

[0185] 将利用上述方法得到的粘合片切取为纵20mm及横80mm的大小,将所得的材料作为试验片。在23℃、湿度50%的气氛下,从试验片中除去脱模片,在其粘合剂层表面载置聚丙烯基材,通过从其上部施加5kg辊1次往复的负荷,从而将它们贴合。在23℃、湿度50%的气氛下静置24小时后,以达到90°的角度的方式施加100g的负荷,设置在40℃的气氛下,开始测定。以30分钟后所偏离的距离进行评价,对于在不到30分钟时就落下的试验片记录该时间。

[0186] 而且,在偏离的距离小于5mm的情况下评价为“A”,在5mm以上且小于10mm的情况下评价为“B”,在10mm以上的情况下评价为“C”。

[0187] [萃取物的量的测定方法(粘合片)]

[0188] 将利用上述方法得到的粘合片切取成纵30cm及横30cm的大小,将所得的材料作为试验片。在23℃、湿度50%的气氛下,从试验片中除去脱模片,在粘合剂层表面,载置预先测定出质量的擦拭纸(“WIPER S-200”日本制纸CRECIA株式会社制),通过从其上部施加5kg辊1次往复的负荷,从而将它们贴合。使用精密天平测定贴合后的试验片的质量,将减去上述支撑体及擦拭纸的质量后的值设为质量(W3)。

[0189] 然后,将贴合后的试验片切割为2cm见方,放入三角烧瓶内,再向三角烧瓶中注入水与甲醇的以体积比计为等量的混合溶液100ml,使切割出的试验片完全浸渍在上述混合溶液中。在三角烧瓶中安装冷凝器,在搅拌下在80℃的水浴中用3小时进行萃取。使用No. 5A的滤纸进行过滤,将滤液用蒸发仪干燥。使用精密天平测定干燥物的质量,将减去上述支撑体及擦拭纸的质量的值设为质量(W4)。

[0190] 基于(质量(W4))/(质量(W3)) $\times 100$ 的计算式,算出萃取物相对于上述粘合片的量(质量%)。

[0191] [萃取物的量的测定方法(增粘剂(B))]

[0192] 使用涂敷机将上述增粘剂(B)以使干燥形成的增粘剂层的厚度为60 $\mu\text{m}$ 的方式涂布在厚25 $\mu\text{m}$ 的由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的膜的表面。

[0193] 然后,将上述涂布膜在23℃、湿度50%的气氛下静置24小时并干燥。得到干燥涂膜后,将三角烧瓶静置在精密天平上,将干燥涂膜用刮勺(スパーチラー)加入到三角烧瓶内,直至达到约5g左右。用精密天平测定出加入到三角烧瓶内的干燥涂膜的质量(W5)。然后,向三角烧瓶中注入水与甲醇的以体积比计为等量的混合溶液30ml,使干燥涂膜完全地浸渍在上述混合溶液中。在三角烧瓶中安装冷凝器,在搅拌下在80℃的水浴中用3小时进行萃取。使用No. 5A的滤纸过滤,将滤液用蒸发仪干燥。使用精密天平测定出干燥物的质量(W6)。

[0194] 基于(质量(W6))/(质量(W5)) $\times 100$ 的计算式,算出萃取物相对于上述增粘剂(B)的量(质量%)。

[0195] [表 1]

表 1		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
丙烯酸类树脂 (A)		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
增粘剂 (B)		(B-1)	(B-2)	聚合松香	(B-3)
水性介质 (C)		离子交换水	离子交换水	离子交换水	离子交换水
水性粘合剂		(1)	(2)	(3)	(4)
[0196] 萃取物相对于粘合片的粘合剂层的质量的量 (质量%)		2.8	2.5	4.1	3.8
凝胶百分率 (质量%)		37.2	42.0	39.7	40.5
胶粘性 (刚刚制造后, N/25mm)	SUS	14.9	13.2	15.5	15.9
胶粘性 (湿热试验后, N/26mm)	SUS	11.1	10.7	4.7	2.7
耐湿热性 (保持率(%))		74.5	81.1	30.3	17.0
耐湿热性的评价		B	A	D	D
恒负荷保持力 (mm)	PP	4	2.2	6.1	16
恒负荷保持力的评价		A	A	B	C

[0197] 可知:对于作为使用了本发明的增粘剂的水性粘合剂的实施例 1 及实施例 2,在胶粘性(特别是对难粘接基材的恒负荷保持力)方面优异。另外可知:耐湿热性也很优异。

[0198] 另一方面,可知:比较例 1 是使用聚合松香系的增粘剂而萃取物的量超过 3 质量%的方式,然而恒负荷保持力差。另外,耐湿热性也不好。

[0199] 可知:比较例 2 是萃取物的量超过 3 质量%的方式,然而恒负荷保持力不好。