



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113518813 A

(43) 申请公布日 2021.10.19

(21) 申请号 202080017333.9

(22) 申请日 2020.02.17

(30) 优先权数据

2019-036306 2019.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/006116 2020.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/175220 JA 2020.09.03

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 中村牧人 川崎波留 下间仁

铃木千登志 和田浩志

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡焯 刘多益

(51) Int.Cl.

C09J 175/08 (2006.01)

A61F 13/02 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09J 7/38 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件

(57) 摘要

本发明提供可获得具备良好的透湿性并且能够同时实现对皮肤的低粘和对基材的高粘的粘合剂的氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件。所述羟基末端氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件中,该羟基末端氨基甲酸酯预聚物由每1分子的平均羟基基数为2.1~3的环氧烷聚合物A、每1分子的羟基基数为1的环氧烷聚合物B和二异氰酸酯化合物反应而得,其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量在5000以上,所述羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元的含量超过10质量%。

1. 羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其是由每1分子的平均羟基数为2.1~3的环氧烷聚合物A、每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物B和二异氰酸酯化合物反应而得的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,

其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量在5000以上,

所述羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元的含量超过10质量%。

2. 如权利要求1所述的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量超过5000。

3. 如权利要求1或2所述的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述环氧烷聚合物A包含每1分子的羟基数为3的环氧烷聚合物a和每1分子的羟基数为2的环氧烷聚合物b。

4. 如权利要求3所述的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述环氧烷聚合物a的环氧乙烷单元的含量在15质量%以上。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,平均羟基数低于3.0。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元的含量为12~50质量%。

7. 粘合剂,其为使权利要求1~6中任一项所述的羟基末端氨基甲酸酯预聚物与含有1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的固化剂反应而得的粘合剂,

其中,所述粘合剂中的环氧乙烷单元的含量在10质量%以上。

8. 粘合剂,其是由每1分子的平均羟基数为2.1~3的环氧烷聚合物A、每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物反应而得的粘合剂,

其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量在5000以上,

所述粘合剂中的环氧乙烷单元的含量在10质量%以上。

9. 如权利要求8所述的粘合剂,其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量超过5000。

10. 如权利要求8或9所述的粘合剂,其中,所述环氧烷聚合物A包含每1分子的羟基数为3的环氧烷聚合物a和每1分子的羟基数为2的环氧烷聚合物b。

11. 如权利要求10所述的粘合剂,其中,所述环氧烷聚合物a的环氧乙烷单元的含量在15质量%以上。

12. 如权利要求8~11中任一项所述的粘合剂,其中,所述粘合剂中的环氧乙烷单元的含量为12~50质量%。

13. 如权利要求8~12中任一项所述的粘合剂,其中,80℃下的储能模量在 4.0×10^5 Pa以下。

14. 如权利要求8~13中任一项所述的粘合剂,其中,透湿度在 $3000\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上。

15. 如权利要求8~14中任一项所述的粘合剂,其中,对人皮肤的粘合力为 $0.2 \sim 1\text{N}/15\text{mm}$ 。

16. 如权利要求8~15中任一项所述的粘合剂,其中,对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值在 $2\text{N}/15\text{mm}$ 以上。

17. 贴附材料,其具备基材和设于所述基材表面的、含有权利要求8~16中任一项所述的粘合剂的粘合剂层。

18. 粘胶带,其具备基材和设于所述基材的至少一个表面的、含有权利要求8~16中任

一项所述的粘合剂的粘合剂层。

19. 可穿戴设备,其具备可穿戴设备主体和设于所述可穿戴设备主体的被粘合面的至少一部分的、含有权利要求8~16中任一项所述的粘合剂的粘合剂层。

20. 可穿戴设备套件,其包括可穿戴设备主体和用于将所述可穿戴设备主体贴附于皮肤的权利要求8~16中任一项所述的粘合剂、权利要求17所述的贴附材料或权利要求18所述的粘胶带。

氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件

技术领域

[0001] 本发明涉及氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件。

背景技术

[0002] 适用于皮肤的粘合剂作为贴附材料的粘合剂层使用时,为使皮肤发汗而产生的水分能够蒸散至贴附材料的外部,要求其透湿性良好。

[0003] 专利文献1记载了一种透湿度在 $5000\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上的皮肤适用的聚氨酯类粘合剂,其为使(1)数均分子量在5000以上且平均官能团数在2以上的具有聚环氧烷结构的多元醇、(2)数均分子量为1500~5000且平均官能团数为1的具有聚环氧烷结构的多元醇和(3)有机聚异氰酸酯反应而得的粘合剂。为获得上述粘合剂而使用的所有多元醇的平均官能团数为2~2.6,且上述粘合剂中的所有多元醇的环氧乙烷单元的含量为3~8重量%。

[0004] 此外,近年来为了将可穿戴设备贴附于皮肤而开始使用粘合剂,不仅要求其对于可穿戴设备主体的高粘合性,为了避免将可穿戴设备从皮肤取下时对皮肤造成损伤还要求其对于皮肤的低粘合性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5457446号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 适用于皮肤的粘合剂要求其具备良好的透湿性,还要求其能够同时实现对皮肤的低粘合性和对基材的高粘合性。

[0010] 但是,专利文献1记载的粘合剂对皮肤及基材的粘合力均高,将粘合剂用于皮肤时,存在将粘合剂从皮肤剥离时会损伤皮肤的可能性。

[0011] 因此,本发明所要解决的技术问题是提供可获得具备良好的透湿性并且能够同时实现对皮肤的低粘合和对基材的高粘合的粘合剂的氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件。

[0012] 解决技术问题所采用的技术方案

[0013] 以上技术问题可通过以下的构成解决。

[0014] [1]羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其是由每1分子的平均羟基数为2.1~3的环氧烷聚合物A、每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物B和二异氰酸酯化合物反应而得的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,

[0015] 其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量在5000以上,

[0016] 所述羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元的含量超过10质量%。

[0017] [2]如[1]记载的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量超过5000。

[0018] [3]如[1]或[2]记载的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述环氧烷聚合物A包含每1分子的羟基数为3的环氧烷聚合物a和每1分子的羟基数为2的环氧烷聚合物b。

[0019] [4]如[3]记载的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述环氧烷聚合物a的环氧乙烷单元的含量在15质量%以上。

[0020] [5]如[1]~[4]中任一项记载的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,平均羟基数低于3.0。

[0021] [6]如[1]~[5]中任一项记载的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,其中,所述羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元的含量为12~50质量%。

[0022] [7]粘合剂,其为使[1]~[6]中任一项记载的羟基末端氨基甲酸酯预聚物与含有1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的固化剂反应而得的粘合剂,其中,所述粘合剂中的环氧乙烷单元的含量在10质量%以上。

[0023] [8]粘合剂,其是由每1分子的平均羟基数为2.1~3的环氧烷聚合物A、每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物反应而得的粘合剂,

[0024] 其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量在5000以上,

[0025] 所述粘合剂中的环氧乙烷单元的含量在10质量%以上。

[0026] [9]如[8]记载的粘合剂,其中,所述环氧烷聚合物B的数均分子量超过5000。

[0027] [10]如[8]或[9]记载的粘合剂,其中,所述环氧烷聚合物A包含每1分子的羟基数为3的环氧烷聚合物a和每1分子的羟基数为2的环氧烷聚合物b。

[0028] [11]如[10]记载的粘合剂,其中,所述环氧烷聚合物a的环氧乙烷单元的含量在15质量%以上。

[0029] [12]如[8]~[11]中任一项记载的粘合剂,其中,所述粘合剂中的环氧乙烷单元的含量为12~50质量%。

[0030] [13]如[8]~[12]中任一项记载的粘合剂,其中,80℃下的储能模量在 4.0×10^5 Pa以下。

[0031] [14]如[8]~[13]中任一项记载的粘合剂,其中,透湿度在 $3000\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上。

[0032] [15]如[8]~[14]中任一项记载的粘合剂,其中,对人皮肤的粘合力为 $0.2 \sim 1\text{N}/15\text{mm}$ 。

[0033] [16]如[8]~[15]中任一项记载的粘合剂,其中,对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值在 $2\text{N}/15\text{mm}$ 以上。

[0034] [17]贴附材料,其具备基材和设于所述基材表面的、含有[8]~[16]中任一项记载的粘合剂的粘合剂层。

[0035] [18]粘胶带,其具备基材和设于所述基材的至少一个表面的、含有[8]~[16]中任一项记载的粘合剂的粘合剂层。

[0036] [19]可穿戴设备,其具备可穿戴设备主体和设于所述可穿戴设备主体的被粘合面的至少一部分的、含有[8]~[16]中任一项记载的粘合剂的粘合剂层。

[0037] [20]可穿戴设备套件,其包括可穿戴设备主体和用于将所述可穿戴设备主体贴附于皮肤的[8]~[16]中任一项记载的粘合剂、[17]记载的贴附材料或[18]记载的粘胶带。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明能够提供可获得具备良好的透湿性并且能够同时实现对皮肤的低粘和对基材的高粘的粘合剂的氨基甲酸酯预聚物、粘合剂、贴附材料、粘胶带、可穿戴设备及可穿戴设备套件。

具体实施方式

[0040] 本说明书中的用语的定义或含义如下所述。

[0041] “环氧烷聚合物”是指具有聚环氧烷链的聚合物。此外，将基于环氧烷的重复单元记为“环氧烷单元”。

[0042] “羟基末端氨基甲酸酯预聚物”是指使具有羟基的有机化合物和二异氰酸酯化合物反应而得的、分子链末端的至少一部分具有羟基、分子链中具有氨基甲酸酯键的化合物。此外，本说明书中，“异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物”是指1分子中具有2个以上羟基的有机化合物和聚异氰酸酯化合物反应而得的、分子链末端的至少一部分具有异氰酸酯基且分子链中具有氨基甲酸酯键的化合物。

[0043] 环氧烷聚合物的数均分子量(以下记为“Mn”)及分子量分布(以下记为“Mw/Mn”)是通过以下记载的方法测定而得的值。

[0044] 对于作为分子量测定用的标准试样的几种聚合度不同的单分散聚丙二醇聚合物，采用市售的GPC测定装置(HLC-8320GPC,东曹株式会社制)进行测定，制成基于聚丙二醇的分子量和保持时间之间关系的校准线，将作为测定试样的环氧烷聚合物用四氢呋喃稀释至0.5质量%，将其通过0.5μm的滤器后，用上述GPC测定装置对该测定试样进行测定。用上述校准线对测定试样的GPC光谱进行计算机分析，藉此求出测定试样的Mn及质均分子量(以下称为Mw)。

[0045] 分子量分布是Mw除以Mn而得的值。

[0046] 环氧烷聚合物的不饱和度是按照JIS-K1557-6的方法测定的值。

[0047] 环氧烷聚合物的羟值是按照JIS K 0070:1992的“化学制品的酸值、皂化值、酯值、碘值、羟值及不皂化物的试验方法”的滴定法进行测定并算出的值。

[0048] [羟基末端氨基甲酸酯预聚物]

[0049] 本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物是使环氧烷聚合物A、环氧烷聚合物B和二异氰酸酯化合物反应而得的产物。通过环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B所具有的羟基和二异氰酸酯化合物所具有的异氰酸酯基的反应，在环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和二异氰酸酯化合物之间形成氨基甲酸酯键。环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B所具有的羟基中，与二异氰酸酯化合物的异氰酸酯基未反应而残存的羟基成为氨基甲酸酯预聚物的分子链末端的羟基。

[0050] <环氧烷聚合物A>

[0051] 环氧烷聚合物A(以下也称为聚合物A)是每1分子的平均羟基数为2.1~3的环氧烷聚合物。

[0052] 环氧烷聚合物A的每1分子的平均羟基数只要为2.1~3，则无特别限定，更优选为2.2~2.8。平均羟基数如果在上述范围内，则透湿性更佳，易于同时实现对皮肤的低粘和对基材的高粘。

[0053] 环氧烷聚合物A的平均羟基数如果在2.1~3的范围内,则所得粘合剂对皮肤的粘合力及对基材的粘合力易于控制在合适的范围内,从皮肤剥离时的糊状残留物少而优选。糊状残留物是指粘合剂贴附于皮肤后剥离时残留在皮肤上的残留物。

[0054] 环氧烷聚合物A的每1分子的平均羟基数是通过采用¹³C-NMR(核磁共振)来确定引发剂的种类和摩尔比而算出的值。采用¹³C-NMR的分析中,由于发现了引发剂的特征峰,因此可由峰位置和峰面积来确定引发剂的种类和摩尔比。

[0055] 通常,环氧烷聚合物的每1分子的羟基数与合成该环氧烷聚合物时所采用的引发剂的每1分子的羟基数一致。例如采用丙三醇作为引发剂合成了环氧烷聚合物时,通常可获得每1分子的羟基数为3的环氧烷聚合物。此外,例如采用季戊四醇作为引发剂合成了环氧烷聚合物时,通常可获得每1分子的羟基数为4的环氧烷聚合物。而例如采用二丙二醇作为引发剂合成了环氧烷聚合物时,通常可获得每1分子的羟基数为2的环氧烷聚合物。

[0056] 环氧烷聚合物A的每1分子的平均羟基数是基于引发剂种类的由每1分子的羟基数和引发剂的摩尔分数算出的值。例如,丙三醇为30摩尔%、二丙二醇为70摩尔%时,平均羟基数为 $3 \times 0.3 + 2 \times 0.7 = 2.3$ 。

[0057] 合成环氧烷聚合物A时采用的环氧烷无特别限定,优选碳数2~5的环氧烷,更优选选自环氧乙烷和氧丙烯的1种以上,进一步更优选单独的环氧丙烷或并用环氧乙烷和环氧丙烷。

[0058] 并用环氧乙烷和环氧丙烷的情况下,环氧乙烷和环氧丙烷单元可以无规排列也可以嵌段排列。

[0059] 作为环氧烷并用环氧乙烷和环氧乙烷以外的环氧烷时的环氧乙烷和环氧乙烷以外的环氧烷的摩尔比没有特别限定,优选可使环氧烷聚合物A的环氧乙烷单元含量在后述范围内的摩尔比。存在环氧乙烷单元含量越多则环氧烷聚合物A的亲水性越高、环氧乙烷单元含量越少则环氧烷聚合物A的结晶性越低的倾向。

[0060] 环氧烷聚合物A的环氧乙烷单元含量无特别限定,优选0~80质量%,更优选0~60质量%,进一步优选5~55质量%,更进一步优选12~50质量%。环氧烷聚合物A的环氧乙烷单元含量如果在该范围内,则环氧烷聚合物A易变为非结晶,易于处理,所得粘合剂对皮肤的粘性更适度。

[0061] 环氧烷聚合物A的环氧乙烷单元含量是通过采用¹³C-NMR求出环氧烷链的单体组成而算出的值。例如,环氧烷聚合物A是由环氧丙烷单元和环氧乙烷单元构成的多元醇时,可由环氧丙烷单元中甲基的信号和环氧丙烷单元中及环氧乙烷单元中亚甲基的信号的面积比求出环氧乙烷单元含量。

[0062] 环氧烷聚合物A的Mn无特别限定,优选1000~50000,更优选5000~30000。环氧烷聚合物A的Mn如果在该范围内,则所得粘合剂的柔软性更佳。此外,所得粘合剂的粘合力 and 糊状残留物更适度。

[0063] 包含2种以上的环氧烷聚合物A时,各环氧烷聚合物A的Mn、Mw/Mn、不饱和度及平均官能团数优选均在上述范围内。

[0064] 环氧烷聚合物A优选包含每1分子的羟基数为3的环氧烷聚合物a(以下称为“聚合物a”)和每1分子的羟基数为2的环氧烷聚合物b(以下称为“聚合物b”)。环氧烷聚合物A如果同时包含聚合物a和聚合物b两者,则易于将对皮肤的粘合力和对基材的粘合力调整为更合

适的范围。

[0065] 聚合物a可以是2种以上。

[0066] 聚合物a的环氧乙烷单元含量无特别限定,优选0质量%以上,更优选为10~80质量%,进一步优选为15~60质量%,更进一步优选为15~30质量%。包含2种以上的聚合物a时的环氧乙烷单元含量优选由它们的加权平均算出的值在上述范围内。

[0067] 此外,对于聚合物a的Mn无特别限定,优选1000~50000,更优选5000~30000,进一步优选8000~25000。包含2种以上的聚合物a时的Mn优选各聚合物a的Mn在上述范围内。

[0068] 对聚合物a的Mw/Mn无特别限定,优选低于1.20,更优选低于1.13,特别优选低于1.10。聚合物a的分子量分布如果低于1.20,则易于使反应性良好,能够更有效地制造后述的氨基甲酸酯预聚物,易于使所得的氨基甲酸酯预聚物的粘度更低。

[0069] 聚合物a的不饱和度优选在0.015meq/g以下,更优选在0.013meq/g以下,进一步优选在0.008meq/g以下。环氧乙烷聚合物a的不饱和度可以为0。聚合物a的不饱和度如果在上述上限值以下,则所得的预聚物的固化性更佳,对皮肤的糊状残留物更少。

[0070] 包含2种以上的聚合物a时,各聚合物a的Mn、Mw/Mn及不饱和度优选在上述范围内。

[0071] 聚合物b可以为2种以上。

[0072] 聚合物b的环氧乙烷单元含量无特别限定,优选0质量%以上,更优选为10~80质量%,进一步优选为15~60质量%,更进一步优选为15~30质量%。包含2种以上的聚合物b时的环氧乙烷单元含量优选由它们的加权平均算出的值在上述范围内。

[0073] 此外,对于环氧乙烷聚合物b的Mn无特别限定,优选1000~50000,更优选5000~30000,进一步优选8000~25000。包含2种以上的聚合物b时的Mn优选各聚合物b的Mn在上述范围内。

[0074] 对聚合物b的Mw/Mn无特别限定,优选低于1.20,更优选低于1.13,特别优选低于1.10。环氧乙烷聚合物a的分子量分布如果低于1.20,则易于使反应性良好,能够更有效地制造后述的氨基甲酸酯预聚物,易于使所得的氨基甲酸酯预聚物的粘度更低。

[0075] 聚合物b的不饱和度优选在0.015meq/g以下,更优选在0.013meq/g以下,进一步优选在0.008meq/g以下。环氧乙烷聚合物b的不饱和度可以为0。聚合物b的不饱和度如果在上述上限值以下,则所得的预聚物的固化性更佳,对皮肤的糊状残留物更少。

[0076] 包含2种以上的聚合物b时,各聚合物b的Mn、Mw/Mn及不饱和度优选在上述范围内。

[0077] 聚合物a相对于聚合物a和聚合物b合计质量的含有比例无特别限定,优选为5~95质量%,更优选为10~80质量%,进一步更优选为15~60质量%。聚合物a相对于聚合物a和聚合物b合计质量的含有比例如果在该范围内,则所得粘合剂从皮肤剥离时的糊状残留物少而优选。

[0078] 环氧乙烷聚合物A所包含的聚合物a和聚合物b的比例可如下计算。

[0079] 按照JIS K 0070:1992的“化学制品的酸值、皂化值、酯值、碘值、羟值及不皂化物的试验方法”的滴定法,算出环氧乙烷聚合物A的羟值。还测定GPC,采用以环氧乙烷聚合物作为标准物而得的校准线进行分析,藉此算出环氧乙烷聚合物A的环氧乙烷聚合物换算数均分子量。

[0080] 将以上获得的羟值和Mn代入“(羟值×Mn)/56100”的式子,算出平均羟基数。

[0081] 然后,采用¹³C-NMR,例如通过确认有无来自丙三醇的叔碳等,来确定环氧乙烷聚合物A所包含的引发剂的种类,由上述平均官能团数和引发剂种类的信息,求出来自各引发剂的

单元的含有比例,藉此算出环氧烷聚合物A所包含的聚合物a和聚合物b的比例。

[0082] 环氧烷聚合物A只要每1分子的平均羟基数达到2.1~3即可,可包含聚合物a、聚合物b及环氧烷聚合物B以外的环氧烷聚合物。作为该环氧烷聚合物a、环氧烷聚合物b及环氧烷聚合物B以外的环氧烷聚合物,可例举每1分子的羟基数为4以上的环氧烷聚合物及Mn低于5000的每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物。

[0083] 环氧烷聚合物A中的聚合物a及聚合物b合计质量比例优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0084] 对于环氧烷聚合物A的制造方法无特别限定,可例举每1分子的羟基数为3的聚合物a及每1分子的羟基数为2的聚合物b分别合成后将其混合的方法,以及以每1分子的羟基数为3的聚合物a及每1分子的羟基数为2的聚合物b的混合物来合成环氧烷聚合物A的方法。

[0085] 合成环氧烷聚合物A时,优选在催化剂的存在下使环氧烷开环加成于1分子中具有2个以上羟基的引发剂。

[0086] 为合成聚合物b,采用1分子中具有2个羟基的引发剂。作为用于合成聚合物b的1分子中具有2个羟基的引发剂,优选选自乙二醇、二乙二醇、丙二醇及二丙二醇的1种以上,更优选选自丙二醇及二丙二醇的1种以上,进一步更优选为丙二醇。丙二醇价格低易获得,可降低聚合物b的合成成本。

[0087] 为合成聚合物a,采用1分子中具有3个羟基的引发剂。作为用于合成聚合物a的引发剂,优选丙三醇。丙三醇价格低易获得,可降低环氧烷聚合物a的合成成本。

[0088] 为合成环氧烷聚合物A可包含的每1分子的羟基数为4以上的环氧烷聚合物,采用1分子中具有4个以上羟基的引发剂。作为1分子中具有4个以上羟基的引发剂,可例举二丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇及三季戊四醇等四元以上多元醇类,以及葡萄糖、山梨糖醇、右旋糖、左旋糖、蔗糖及甲基葡萄糖苷等糖类或其衍生物,但并不限于此。

[0089] 为合成环氧烷聚合物A可包含的每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物,采用1分子中具有1个羟基的引发剂。1分子中具有1个羟基的引发剂与后述合成环氧烷聚合物B时可采用的引发剂相同。但是,环氧烷聚合物A可包含的每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物的Mn低于5000。

[0090] 以每1分子的羟基数不同的环氧烷聚合物的混合物合成环氧烷聚合物A时,混合使用1分子中的羟基数不同的引发剂。根据使所得的环氧烷聚合物的平均羟基数达到2.1~3的条件来设定所使用的引发剂的种类及量。

[0091] 聚合物a、聚合物b、每1分子的羟基数为4以上的环氧烷聚合物及Mn小于5000的每1分子的羟基数为1的环氧烷聚合物的合成时所采用的环氧烷与合成上述环氧烷聚合物A时所采用的环氧烷相同。

[0092] 作为使环氧烷开环加成聚合于引发剂的催化剂,可采用公知的催化剂。例如,可例举KOH这样的碱催化剂、有机铝化合物和卟啉反应而得的络合物这样的过渡金属化合物—卟啉络合物催化剂、复合金属氧化物络合物催化剂、由磷腈化合物形成的催化剂。

[0093] 采用复合金属氧化物络合物催化剂获得环氧烷聚合物A时,可使所得的环氧烷聚合物A的分子量狭窄,易于获得粘度低的环氧烷聚合物A,因而优选。

[0094] 复合金属氧化物络合物催化剂可采用以往公知的化合物,使用了复合金属氧化物络合物催化剂的聚合物的制造方法也可采用公知的方法。例如,国际公开第2003/062301号

公报、国际公开第2004/067633号公报、日本专利特开2004-269776号公报、日本专利特开2005-015786号公报、国际公开第2013/065802号公报、日本专利特开2015-010162号公报等中公开的化合物及制造方法。

[0095] 作为使环氧烷开环加成聚合于引发剂而获得环氧烷聚合物A的方法,可采用以往公知的方法。例如,可采用国际公开第2011/125951号公报、日本专利第5648797号公报等中公开的制造方法。

[0096] <环氧烷聚合物B>

[0097] 环氧烷聚合物B是每1分子的平均羟基数为1、Mn在5000以上的环氧烷聚合物。优选环氧烷聚合物B的Mn超过5000。

[0098] 环氧烷聚合物B的每1分子的羟基数为1。环氧烷聚合物B的羟基数可采用¹³C-NMR测定。具体来讲,根据采用¹³C-NMR获得的峰来确定引发剂的种类,如果该引发剂是1分子中具有1个羟基的引发剂,则可知羟基数为1。

[0099] 环氧烷聚合物B具有使1种以上的环氧烷开环加成于1分子中具有1个羟基的引发剂的结构。

[0100] 环氧烷的碳数无特别限定,优选2~5,更优选2~3。使2种以上的环氧烷开环加成于引发剂时,来自各环氧烷的单元可以无规排列也可以嵌段排列。

[0101] 作为环氧烷,优选单独使用环氧丙烷或者并用环氧丙烷和环氧乙烷。并用环氧丙烷和环氧乙烷时的环氧丙烷和环氧乙烷的摩尔比无特别限定,优选使环氧烷聚合物B的环氧乙烷单元含量在后述范围内的摩尔比。存在环氧丙烷单元含量越多则环氧烷聚合物B的结晶性越低、环氧乙烷单元含量越多则环氧烷聚合物B的亲水性越高的倾向。

[0102] 环氧烷聚合物B可以是2种以上。

[0103] 环氧烷聚合物B的环氧乙烷单元含量无特别限定,优选0~80质量%,更优选为0~60质量%,进一步优选为5~55质量%,更进一步优选为10~50质量%。环氧烷聚合物B的环氧乙烷单元含量如果在该范围内,则所得粘合剂对皮肤的粘合性及透湿性更适度。

[0104] 环氧烷聚合物B的环氧乙烷单元含量与环氧烷聚合物A同样计算。包含2种以上的环氧烷聚合物B时的环氧乙烷单元含量优选由它们的加权平均算出的值在上述范围内。

[0105] 环氧烷聚合物B的Mn只要在5000以上,则无特别限定,优选5000~50000,更优选超过5000在50000以下,进一步优选8000~30000。如果环氧烷聚合物B的Mn在5000以上,则所得的粘合剂的柔软性及贴附于皮肤时对皮肤的贴合度更佳。如果环氧烷聚合物B的Mn超过5000,则所得粘合剂的柔软性更佳。此外,将所得粘合剂贴附于皮肤时对皮肤的贴合度更佳。

[0106] 对环氧烷聚合物B的Mw/Mn无特别限定,优选低于1.20,更优选低于1.13,特别优选低于1.10。环氧烷聚合物B的分子量分布如果低于1.20,则易于使反应性良好,能够更有效地制造后述的氨基甲酸酯预聚物,易于使所得的氨基甲酸酯预聚物的粘度更低。

[0107] 环氧烷聚合物B的不饱和度优选在0.015meq/g以下,更优选在0.013meq/g以下,进一步优选在0.008meq/g以下。环氧烷聚合物B的不饱和度可以为0。环氧烷聚合物B的不饱和度如果在上述上限值以下,则所得的预聚物的固化性更佳,对皮肤的糊状残留物更少。环氧烷聚合物B的Mn与环氧烷聚合物A同样测定。

[0108] 包含2种以上的环氧烷聚合物B时,各环氧烷聚合物B的Mn、Mw/Mn及不饱和度优选

在上述范围内。

[0109] 合成环氧烷聚合物B时,优选在催化剂的存在下使环氧烷开环加成于1分子中具有1个羟基的引发剂。

[0110] 作为用于合成环氧烷聚合物B的1分子中具有1个羟基的引发剂,优选碳数2~4的一元醇,更优选是选自丙醇(正丙醇)、2-丙醇(异丙醇)、1-丁醇(正丁醇)、2-丁醇(仲丁醇)、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)及2-甲基-2-丙醇(叔丁醇)的至少1种,进一步优选为选自1-丁醇(正丁醇)、2-丁醇(仲丁醇)、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)及2-甲基-2-丙醇(叔丁醇)的至少1种。碳数2~4的醇价格低易获得,可降低环氧烷聚合物B的合成成本。

[0111] 作为催化剂,优选与环氧烷聚合物A同样采用DMC催化剂。但是,由于环氧烷聚合物B的Mn为5000以上,因此调节反应时间等反应条件以使所合成的环氧烷聚合物的Mn达到5000以上。

[0112] <二异氰酸酯化合物>

[0113] 用于与上述环氧烷聚合物A及上述环氧烷聚合物B反应而获得本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的二异氰酸酯化合物只要是1分子中具有2个异氰酸酯基的有机化合物,则无特别限定。

[0114] 二异氰酸酯化合物可以是选自脂肪族二异氰酸酯化合物、脂环式二异氰酸酯化合物、芳香族二异氰酸酯化合物及芳香脂肪族二异氰酸酯化合物的至少1种。

[0115] 脂肪族二异氰酸酯化合物例如为四亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯及六亚甲基二异氰酸酯等直链脂肪族二异氰酸酯,以及2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯及3-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯等支链脂肪族二异氰酸酯,但并不限于此。作为脂肪族二异氰酸酯化合物,从所得的聚氨酯(粘合剂)的玻璃化温度更高、拉伸强度及断裂时的伸长率更佳的角度考虑,优选直链脂肪族二异氰酸酯,更优选碳数4~8的直链脂肪族二异氰酸酯,进一步更优选六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

[0116] 作为脂环式二异氰酸酯,例如为异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯及1,3-(异氰酸甲酯基)环己烷,但并不限于此。作为脂环式二异氰酸酯化合物,从所得的聚氨酯(粘合剂)的玻璃化温度更高、拉伸强度及断裂时的伸长率更佳的角度考虑,优选异佛尔酮二异氰酸酯及4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯中的任一种或两者,更优选异佛尔酮二异氰酸酯。

[0117] 作为芳香族二异氰酸酯化合物,例如为甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、4,4'-二苄基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯及1,4-苯二异氰酸酯,但并不限于此。作为芳香族二异氰酸酯化合物,从所得的聚氨酯的玻璃化温度更高的角度考虑,优选二苯甲烷二异氰酸酯,更优选4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)。

[0118] 作为芳香脂肪族二异氰酸酯化合物,例如为二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯及 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯,但并不限于此。作为芳香脂肪族二异氰酸酯化合物,从所得的聚氨酯的断裂时的伸长率更佳的角度考虑,优选 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯。

[0119] 从所得的聚氨酯的拉伸强度及断裂时的伸长率更佳的角度考虑,本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造时所采用的二异氰酸酯优选选自脂肪族二异氰酸酯化合物及脂环式二异氰酸酯化合物的1种以上,更优选脂肪族二异氰酸酯化合物,进一步更优选碳数4~6的脂肪族二异氰酸酯化合物,更进一步优选选自HDI及其改性体的1种以上,再进一步优选是HDI或HDI的异氰脲酸酯改性体。

[0120] 作为用于制造本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的二异氰酸酯化合物,也可采用以二醇将上述脂肪族二异氰酸酯化合物、脂环式二异氰酸酯化合物、芳香族二异氰酸酯化合物或芳香脂肪族二异氰酸酯化合物预聚物化而得的2官能的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物。

[0121] 作为用于制造异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的二醇,例如为乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇及1,6-己二醇,但并不限于此。作为二醇,从所得的聚氨酯(粘合剂)的玻璃化温度更高的角度考虑,优选选自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇及1,6-己二醇的1种以上,更优选丙二醇。

[0122] 制造异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物时的异氰酸酯指数超过100。异氰酸酯指数是二异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的摩尔数除以二醇的羟基的摩尔数而得的值的100倍的值。

[0123] 作为2官能的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的市售品,可例举例如Duranate D101、Duranate D201以及Duranate A201H(均为旭化成株式会社(旭化成社)制),但并不限于此。

[0124] <羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造方法>

[0125] 对于本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造方法无特别限定,可例举使环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B与二异氰酸酯化合物以使得异氰酸酯指数低于100的比例反应的方法。异氰酸酯指数是二异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的摩尔数除以环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B的羟基的合计摩尔数而得的值的100倍的值。

[0126] 环氧烷聚合物A相对于环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B合计质量的含有比例无特别限定,优选10~95质量%,更优选20~80质量%。环氧烷聚合物A相对于环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B合计质量的含有比例如果在该范围内,则所得粘合剂的透过性和其与皮肤及基材的粘合性的平衡可更好地保持。

[0127] 羟基末端氨基甲酸酯预聚物的平均羟基数优选低于3.0,更好为1.7~2.9,进一步更好为1.7~2.5,特好为1.8~2.4。羟基末端氨基甲酸酯预聚物的平均羟基数如果在该范围内,则所得粘合剂的透过性和其与皮肤及基材的粘合性的平衡可更好地保持。

[0128] 羟基末端氨基甲酸酯预聚物的“平均羟基数 f 均是由下式(I)算出的值。

[0129]
$$f = (1000f_n/Mn) / [\{(1000/Mn) - (\text{不饱和度}/f_n)\} + \text{不饱和度}] \cdots (I)$$

[0130] 其中, f_n 是制造环氧烷聚合物时作为原料使用的引发剂的每1分子的活性氢原子数。

[0131] 此外,并用多种环氧烷聚合物时的“平均官能团数 f_{ave} ”可通过下式(II)算出。

[0132]
$$f_{ave} = \Sigma (f_i \times W_i/Mn_i) / \Sigma (W_i/Mn_i) \cdots (II)$$

[0133] 其中, f_i 是各环氧烷聚合物中作为原料使用的引发剂的每1分子的活性氢原子数, W_i 是各环氧烷聚合物的质量份, Mn_i 是各环氧烷聚合物的Mn。

- [0134] 本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造中可根据需要使用催化剂。
- [0135] 催化剂优选采用选自叔胺类化合物及有机金属类化合物的1种以上。
- [0136] 叔胺类聚合物例如为三乙胺、三亚乙基二胺及1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳-7-烯(DBU),但并不限于此。
- [0137] 有机金属类化合物优选选自锡类化合物及非锡类化合物的1种以上。
- [0138] 锡类化合物例如为二氯化二丁基锡、氧化二丁基锡、二溴化二丁基锡、二马来酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、二乙酸二丁基锡、硫化二丁基锡、硫化三丁基锡、氧化三丁基锡、乙酸三丁基锡、乙氧基三乙基锡、乙氧基三丁基锡、氧化二辛基锡、氯化三丁基锡、三氯乙酸三丁基锡及2-乙基己酸锡,但并不限于此。
- [0139] 非锡类化合物例如为二氯化二丁基钛、钛酸四丁酯及三氯化丁氧基钛等钛类化合物,辛酸铅、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅及环烷酸铅等铅类化合物,2-乙基己酸铁及乙酰丙酮铁等铁类化合物,苯甲酸钴及2-乙基己酸钴等钴类化合物,环烷酸锌及2-乙基己酸锌等锌类化合物,以及环烷酸镉等镉类化合物。
- [0140] 催化剂可以单独使用1种,也可2种以上组合使用。
- [0141] 使用催化剂时的催化剂的用量无特别限定,相对于环氧烷聚合物A及氧化烯氧化物B和二异氰酸酯化合物的合计100质量份,优选0.01~1.0质量份。
- [0142] 本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造可根据需要使用溶剂。
- [0143] 溶剂优选选自丙酮及甲基乙基酮等酮、乙酸乙酯等酯、甲苯及二甲苯等芳香族烃的1种以上。
- [0144] 溶剂可以2种以上组合使用。
- [0145] 使用溶剂时的溶剂的用量无特别限定,相对于环氧烷聚合物和二异氰酸酯化合物的合计100质量份,优选50~500质量份。
- [0146] 作为本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造方法,例如可例举以下的方法。
- [0147] 制造方法1:将二异氰酸酯化合物、环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B、催化剂及溶剂一起放入烧瓶的方法。
- [0148] 制造方法2:将环氧烷聚合物A及氧化物聚合物B、催化剂及溶剂放入烧瓶,然后在其中滴入添加二异氰酸酯化合物的方法。
- [0149] 其中,制造方法2因为使原料中的低分子成分优先反应,可使分子量分布更窄,反应控制更容易,因而优选。
- [0150] 反应温度优选低于100℃,更好为85~95℃。反应温度如果低于100℃,则易于控制氨基甲酸酯反应以外的副反应,所以容易获得所希望的预聚物。
- [0151] 制造本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物时的异氰酸酯指数优选为30~95,更优选为40~95,进一步优选为50~95。异氰酸酯指数如果在该范围内,则能够制得具备适度的分子链长度的羟基末端氨基甲酸酯预聚物,生产性更高。
- [0152] 反应结束后,优选添加反应停止剂,使得上述催化剂失活。作为反应停止剂,可例举例如乙酰丙酮,但并不限于此。反应停止剂可2种以上并用。
- [0153] <羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元含量>
- [0154] 本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元含量为10质量%,优选为10~80质量%,更优选为12~50质量%。本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙

烷单元含量如果为10质量%以上,则所得的粘合剂可同时实现对皮肤的低粘合性和对基材的高粘合性。

[0155] [粘合剂]

[0156] 本发明的粘合剂是每1分子的平均羟基数为2.1~3的环氧烷聚合物A、每1分子的羟基数为1且数均分子量为5000以上的环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物反应而得的环氧乙烷单元含量为10质量%以上的粘合剂,或者是本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物和含有1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的固化剂(以下有时简称为“固化剂”)反应而得的粘合剂。

[0157] 上述聚异氰酸酯是1分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,包括上述二异氰酸酯化合物和后述的1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物。

[0158] 本发明的粘合剂中的环氧乙烷单元含量为10质量%以上,优选为10~80质量%,更优选为12~50质量%。本发明的粘合剂中的环氧乙烷单元含量如果为10质量%以上,则透湿性更佳,对高极性的基材的粘合性更高,且湿润状态下角质不易被剥离。

[0159] 本发明的粘合剂的25℃下的储能模量优选为 $1.0 \times 10^4 \text{Pa} \sim 5.0 \times 10^5 \text{Pa}$,更优选 $2.0 \times 10^4 \text{Pa} \sim 4.8 \times 10^5 \text{Pa}$,更进一步优选 $2.0 \times 10^4 \text{Pa} \sim 3.0 \times 10^5 \text{Pa}$,特别优选为 $2.0 \times 10^4 \text{Pa} \sim 2.5 \times 10^5 \text{Pa}$,最优选为 $2.0 \times 10^4 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 。本发明的粘合剂的储能模量如果在上述范围内,则对皮肤的密合性更佳,不易有糊状残留物,能够获得更好的皮肤粘合力。

[0160] 本发明的粘合剂的80℃下的储能模量优选在 $4.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 以下,更优选在 $5.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 以上但低于 $3.0 \times 10^5 \text{Pa}$,进一步优选 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \sim 6.0 \times 10^4 \text{Pa}$,更进一步优选 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \sim 4.0 \times 10^4 \text{Pa}$,特别好为 $2.0 \times 10^3 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 。本发明的粘合剂的储能模量如果在上述范围内,则对皮肤的密合性更佳,不易有糊状残留物,能够获得更好的皮肤粘合力。

[0161] <粘合剂的制造方法>

[0162] 下面对使本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂反应来制造粘合剂的方法进行说明。

[0163] 固化剂除了含有1分子中具有3个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物以外,还可含有1分子中具有2个异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物(二异氰酸酯化合物)。

[0164] 作为上述二异氰酸酯化合物,可例举上述二异氰酸酯化合物及上述2官能的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物。作为上述1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物,可例举上述二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯改性体、上述二异氰酸酯化合物的缩二脲改性体、上述二异氰酸酯化合物的脲基甲酸酯改性体、上述二异氰酸酯化合物和1分子中具有3个以上羟基的多元醇反应而得的3官能以上的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物(加成改性体)。作为异氰脲酸酯改性体,例如可例举CORONATE HX(东曹株式会社(東ソー株式会社)制)。作为缩二脲改性体,例如可例举Duranate 24A-100(旭化成株式会社制)。作为3官能以上的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的市售品,例如可例举CORONATE L、CORONATE L-55E及CORONATE L-45E(均由东曹株式会社制),但并不限于此。

[0165] 使羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂反应来制造本发明的粘合剂时的异氰酸酯指数超过100,更好为105~160。异氰酸酯指数是固化剂的异氰酸酯基的摩尔数除以羟基末端氨基甲酸酯预聚物的羟基的摩尔数而得的值的100倍的值。

[0166] 使羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂反应来制造本发明的粘合剂时可根据需

要使用催化剂。催化剂的种类优选上述催化剂。此外,催化剂的用量相对于羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂的合计100质量份,优选为0.01~1.0质量份。反应结束后优选添加反应停止剂使得催化剂失活。

[0167] 使羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂反应来制造本发明的粘合剂时可根据需要使用溶剂。溶剂的种类优选上述溶剂。此外,溶剂的用量相对于羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂的合计100质量份,优选为50~500质量份。

[0168] 使羟基末端氨基甲酸酯预聚物和固化剂反应时的温度优选低于100℃,更好为85~95℃。

[0169] 下面对使上述环氧烷聚合物A、上述环氧烷聚合物B、聚异氰酸酯化合物反应来制造粘合剂的方法进行说明。

[0170] 该制造方法中的上述聚异氰酸酯化合物可选自1分子中具有2个异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物及1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物。例如,作为与上述环氧烷聚合物A及上述环氧烷聚合物B反应的聚异氰酸酯化合物,可使用1种以上的上述二异氰酸酯化合物及可作为上述固化剂使用的聚异氰酸酯化合物。

[0171] 该制造方法中的异氰酸酯指数超过100,更好为105~160。异氰酸酯指数是聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的摩尔数除以环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B的羟基的合计摩尔数而得的值的100倍的值。

[0172] 使环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物反应来制造本发明的粘合剂时,可根据需要使用催化剂。催化剂的种类优选上述催化剂。此外,催化剂的用量相对于环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物的合计100质量份,优选为0.01~1.0质量份。反应结束后优选添加反应停止剂使得催化剂失活。

[0173] 使环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物反应来制造本发明的粘合剂时可根据需要使用溶剂。溶剂的种类优选上述溶剂。此外,溶剂的用量相对于环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物的合计100质量份,优选为50~500质量份。

[0174] 使环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和聚异氰酸酯化合物反应时的温度优选低于100℃,更好为85~95℃。

[0175] <可掺入粘合剂的成分>

[0176] 本发明的粘合剂中还可掺入1种以上的增塑剂、抗氧化剂、防静电剂、填充剂、紫外线吸收剂、光稳定剂及均平剂等各种添加剂。

[0177] 对增塑剂无特别限定,从与其他成分的相容性的角度考虑,优选碳数8~30的脂肪酸酯或磷酸酯等。本发明的粘合剂如果含有增塑剂,则粘合剂对被粘合体的浸润性更高。

[0178] 作为碳数8~30的脂肪酸酯,例如可例举碳数6~18的一元酸或多元酸和碳数18以下的支链醇的酯、碳数14~18的不饱和脂肪酸或支链酸和四元以下醇的酯、碳数6~18的一元酸或多元酸和聚烷二醇的酯、用过氧化物等将不饱和部位环氧化而得的脂肪酸酯等。

[0179] 作为磷酸酯,可例举例如亚磷酸或磷酸和碳数2~18的直链或支链醇形成的酯化合物。

[0180] 对抗氧化剂无特别限定,优选酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、硫类抗氧化剂及磷类抗氧化剂,从皮肤过敏性低的角度考虑,优选酚类抗氧化剂。如果本发明的粘合剂含有抗氧化剂,则可抑制粘合剂的热劣化。

[0181] 作为酚类抗氧化剂的具体例,可例举2,6-二叔丁基对甲酚等一元酚类抗氧化剂,2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等双酚类抗氧化剂,以及1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷等高分子型酚类抗氧化剂。

[0182] 作为胺类抗氧化剂的具体例,可例举双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、琥珀酸二甲酯和1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶乙醇的缩聚物、N,N',N'',N'''-四-(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、二丁胺·1,3,5-三嗪·N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺和N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物等。

[0183] 作为硫类抗氧化剂的具体例,可例举例如3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯及3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯。

[0184] 作为磷类抗氧化剂的具体例,可例举例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸基酯及亚磷酸苯基二异癸基酯。

[0185] 对于防静电剂无特别限定,可例举无机盐、离子液体及表面活性剂。本发明的粘合剂如果含有防静电剂,则可抑制静电放电,例如易于防止组装入可穿戴设备的电子部件等的破损。

[0186] 作为无机盐,可例举例如氯化钠、氯化钾、氯化锂、高氯酸钾、氯化铵、氯酸钾、氯化铝、氯化铜、氯化亚铁、氯化铁、硫酸铵、硝酸钾、硝酸钠、碳酸钠及硫氰酸钠。

[0187] 离子液体是阳离子和阴离子的盐,阳离子例如优选咪唑啉鎓盐、吡啶鎓盐或铵离子。

[0188] 表面活性剂可例举甘油脂肪酸酯等非离子性表面活性剂、烷基磺酸盐等阴离子性表面活性剂、四烷基铵盐等阳离子性表面活性剂及两性表面活性剂。

[0189] 填充剂例如可例举滑石、碳酸钙及氧化钛

[0190] 紫外线吸收剂例如可例举二苯酮类紫外线吸收剂、苯并三唑类紫外线吸收剂、水杨酸类紫外线吸收剂、草酰苯胺类紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂及三嗪类紫外线吸收剂。

[0191] 光稳定剂例如可例举受阻胺类光稳定剂及紫外线稳定剂。

[0192] 作为上述受阻胺类光稳定剂,可例举[癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯]、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯及癸二酸甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯等,但并不限于此。

[0193] 作为上述紫外线稳定剂,可例举双(辛基苯基)硫化镍、[2,2-紫外硫代双(4-叔辛基苯酚)]-正丁胺镍、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-磷酸单乙酯镍络合物、二丁基二硫代氨基甲酸镍、苯甲酸盐型淬灭剂(クエンチャー)及二丁基二硫代氨基甲酸镍等,但并不限于此。

[0194] <透湿度>

[0195] 本发明的粘合剂的透湿度优选 $3000\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上,更优选为 $3500\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上,进一步更优选为 $4000\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上。透湿度的上限无特别限定。

[0196] 本发明的粘合剂的透湿度以每1天通过每 1m^2 试验片的水蒸气量求出。

[0197] 试验片如下制作。

[0198] 将羟基末端氨基甲酸酯预聚物或环氧烷聚合物A及环氧烷聚合物B和固化剂混合,以干燥膜厚达到 $25\mu\text{m}$ 的条件用刮板涂布机将其涂布在实施了剥离处理的聚酯膜(剥离体,

厚50 μm)上,于100 $^{\circ}\text{C}$ 固化干燥3分钟,在上述剥离体上形成粘合剂层。在所得的粘合剂层上贴附对粘合剂的透湿度没有影响的粗网眼尼龙网,在热风干燥机中于50 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下保存3天,使粘合剂层的交联反应完成,剥去剥离体,制得试验片。

[0199] 透湿度如下测定:在40 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下,利用试验片隔出的一侧的空间的相对湿度为90%、另一侧的空间利用吸湿剂保持为干燥状态时,测定24小时(1天)内通过试验片的水蒸气的质量(g),以每1 m^2 的试验材料进行换算。测定按照JIS Z 0208:1976防湿包装材料的透湿度试验方法(杯式法)进行,将直径比杯子内径大约10mm的圆形试验片盖在加入了约50g氯化钾吸湿剂的杯子上,装上橡胶垫圈和压环后用螺丝拧紧以使试验片不会移位。测定该试验片的总质量后,将其放入40 $^{\circ}\text{C}$ 、90%RH气氛下的恒温恒湿槽内,测定每隔一定时间的质量变化,根据下式求出透湿度。

[0200] 透湿度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$) = $W \times 240000/S$

[0201] 其中,S表示透湿面积(cm^2),W表示每1小时的质量增加(g/hr)。

[0202] <对酚醛树脂的粘合力>

[0203] 本发明的粘合剂对酚醛树脂的粘合力优选2.5N/15mm以上,更好为3N/15mm以上。

[0204] 本发明的粘合剂对酚醛树脂的粘合力是按照JIS Z 0237:2009的粘胶带·粘片试验方法的[10粘合力]记载的试验方法,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下将15mm宽的试验片贴附于电木面板(酚醛树脂板,住友电木株式会社(住友ベークライト社)制),以300mm/分钟的速度用2kg的橡胶辊往返压接1次,放置20分钟后,测定剥离角度90度或180度、剥离速度300mm/分钟的剥离力而得的粘合力。

[0205] <对人皮肤的粘合力>

[0206] 本发明的粘合剂对人皮肤的粘合力优选0.2~1N/15mm以上,更好为0.3~0.7N/15mm以上。

[0207] 本发明的粘合剂对人皮肤的粘合力是上述对酚醛树脂的粘合力的测定方法中用人的手背替代电木面板进行测定而得的粘合力。人的手背经异丙醇脱脂风干后使用。

[0208] <对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值>

[0209] 本发明的粘合剂对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值优选在2N/15mm以上,更优选为2.5N/15mm以上。

[0210] 对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值通过下式算出。

[0211] [对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值] =

[0212] [对酚醛树脂的粘合力] - [对人皮肤的粘合力]

[0213] [二液型粘合剂]

[0214] 本发明的粘合剂也可以是包含含有本发明的羟基末端氨基甲酸酯预聚物的第1剂和含有1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的第2剂的二液型粘合剂。

[0215] 通过混合第1剂和第2剂,进行氨基甲酸酯键的形成,获得含有聚氨酯的粘合剂。

[0216] 上述含有1分子中具有3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的第2剂与上述固化剂相同。

[0217] 第1剂或第2剂还可进一步含有催化剂、溶剂、上述可掺入粘合剂的成分等。

[0218] 第1剂和第2剂被分别装入不同的容器。容器可利用管、瓶等各种容器。

[0219] 本发明的二液型粘合剂的销售形态除了包含第1剂及第2剂的形态以外,还可以是

包含第1剂但不包含第2剂的形态。不包含第2剂的销售形态下,用户可使用另外准备的固化剂,提高用户的自由度。

[0220] [贴附材料]

[0221] 本发明的贴附材料具备基材和设于该基材表面的、含有本发明粘合剂的粘合剂层。

[0222] 本发明的贴附材料的形态优选是粘合剂层设于基材膜的一面、并具备覆盖粘合剂层的粘合面且以可剥离的方式层叠的剥离衬里。

[0223] 上述基材膜的厚度无特别限定,优选为1~9 μm ,更优选为3~9 μm 。如果基材膜的厚度在该范围内,则可在减小贴附材料断裂可能性的同时确保贴附材料对皮肤表面的贴合度。对上述基材膜的材料无特别限定,可例举例如聚醚氨基甲酸酯及聚酯氨基甲酸酯等氨基甲酸酯类聚合物,聚醚聚酰胺嵌段聚合物等酰胺类聚合物,聚丙烯酸酯等丙烯酸类聚合物,聚乙烯、聚丙烯及乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等烯烃类聚合物,聚醚聚酯等酯类聚合物。作为基材膜的材料,从透湿性的角度考虑,优选氨基甲酸酯类聚合物或酰胺类聚合物。基材膜的材料可单独使用1种,也可组合使用2种以上。另外,也可以是由不同材料制得的基材膜层叠而得的层叠膜。基材膜可以与织布、无纺布、编织布或网等布帛层叠。粘合剂层的厚度无特别限定,优选10~50 μm ,更优选15~35 μm 。粘合剂层的厚度如果在该范围内,则粘合剂层对皮肤表面的密合性更佳。

[0224] 为了防止粘合剂层的表面的污染,本发明的贴附材料优选在使用前一直用剥离衬里覆盖粘合剂层表面。该剥离衬里可使用通常被用于皮肤或贴附于皮肤的粘胶带的衬里材料。具体来讲,可使用无木纸、玻璃纸或羊皮纸等表面涂布了有机硅树脂或氟树脂等具有剥离性能的剥离剂的材料,或使用在无木纸上锚固涂敷了树脂而得的材料或在无木纸上层叠了聚乙烯的材料等的表面再涂布了有机硅树脂或氟树脂等具有剥离性能的剥离剂的材料。

[0225] 本发明的贴附材料可以在上述基材膜的与形成有粘合剂层的面相反侧的面上层叠可剥离的负载膜。负载膜的材料无特别限定,优选塑料膜及纸。特别是具备透明度的塑料膜,在贴附于皮肤的同时可隔着贴附材料看到贴附位置,因此在固定导管等医疗器械时其实用性特别显著。将负载膜以可剥离的形式贴合于基材膜的背面时,可采用吹胀成型、挤出层叠成型、层叠成型或浇铸等方法。负载膜的厚度因材质而不同,通常优选为15~200 μm 左右,更优选20~100 μm 左右。

[0226] [粘胶带]

[0227] 本发明的粘胶带具备基材和设于所述基材的至少一个表面的、含有本发明粘合剂的粘合剂层。

[0228] 本发明的粘胶带中,粘合剂层可仅设于基材的一个表面,也可设于基材的两个表面。

[0229] 本发明的粘胶带的形态优选是粘合剂层设于基材膜的一面、并具备覆盖粘合剂层的粘合面且以可剥离的方式层叠的剥离衬里。该形态被特别称为单面粘胶带。

[0230] 基材膜及剥离衬里与本发明的贴附材料相同。另外,粘合剂层的厚度也与本发明的贴附材料中的粘合剂层的厚度相同。

[0231] 该形态的粘胶带可用于以用粘胶带覆盖想要固定于皮肤表面的物品的至少一部分的形态,将想要固定于皮肤表面的物品固定于皮肤表面。

[0232] 本发明的粘胶带的另一形态优选是粘合剂层设于基材膜的两面、并具备覆盖粘合剂层的粘合面且以可剥离的方式层叠的剥离衬里。该形态被特别称为双面粘胶带。

[0233] 基材膜及剥离衬里与本发明的贴附材料相同。另外，粘合剂层的厚度也与本发明的贴附材料中的粘合剂层的厚度相同。

[0234] 该形态的粘胶带可用于以粘胶带介于想要固定于皮肤表面的物品的与皮肤表面接触的部分的至少一部分和皮肤表面之间的形态，将想要固定于皮肤表面的物品固定于皮肤表面。

[0235] 本发明的粘胶带的又一形态是粘合剂层设于可剥离的基材膜的一面、并具备覆盖粘合剂层的粘合面且以可剥离的方式层叠的剥离衬里。该形态被特别称为粘合剂转印胶带。

[0236] 可剥离的基材膜优选在可用于本发明的贴附材料的基材膜的表面涂布了有机硅树脂或氟树脂等具有可剥离性能的剥离剂的膜。剥离衬里与本发明的贴附材料相同。另外，粘合剂层的厚度也与本发明的贴附材料中的粘合剂层的厚度相同。

[0237] 该形态的粘胶带可用于以粘合剂层介于想要固定于皮肤表面的物品的与皮肤表面接触的部分的至少一部分和皮肤表面之间的形态，将想要固定于皮肤表面的物品固定于皮肤表面。在想要固定于皮肤表面的物品和皮肤表面之间仅介有粘合剂层，而不存在基材膜，因此能够使得物品和皮肤表面的密合性更佳。

[0238] [可穿戴设备、可穿戴设备套件]

[0239] 本发明的可穿戴设备具备可穿戴设备主体和设于该可穿戴设备主体的被粘合面的至少一部分的、含有本发明粘合剂的粘合剂层。

[0240] 此外，本发明的可穿戴设备套件包括可穿戴设备主体和用于将该可穿戴设备主体贴附于哺乳类的皮肤的本发明粘合剂、本发明贴附材料或本发明粘胶带。

[0241] 对可穿戴设备无特别限定，可例举例如心率、心率变异、心率间隔、心率波形、心电图、肌电活动、活动量、血压、体表温度、脑波、脑波间隔或呼吸间隔等的传感器。

[0242] 对设于可穿戴设备主体的被粘合面的至少一部分的粘合剂层的厚度无特别限定，优选10~50 μm ，更优选15~40 μm 。粘合剂层的厚度如果在该范围内，则可穿戴设备贴附于皮肤时可穿戴设备主体更不易脱落，从皮肤剥离时贴附面更不易破损。

[0243] 也可用本发明的贴附材料或本发明的粘胶带将可穿戴设备主体贴附于皮肤。

[0244] 能够以可穿戴设备主体夹在贴附材料和皮肤之间的形态将可穿戴设备贴附于皮肤。

[0245] 粘胶带为单面粘胶带的情况下，能够以可穿戴设备主体夹在粘胶带和皮肤之间的形态将可穿戴设备贴附于皮肤。

[0246] 粘胶带为双面粘胶带的情况下，能够以粘胶带介于可穿戴设备主体和皮肤之间的形态将可穿戴设备贴附于皮肤。

[0247] 粘胶带为粘合剂转印胶带的情况下，能够以粘合剂层转印至可穿戴设备的被粘合面的至少一部分、仅粘合剂层介于可穿戴设备主体和皮肤之间的形态将可穿戴设备贴附于皮肤。

[0248] 上述皮肤优选哺乳类的皮肤，更好是陆生哺乳类的皮肤，进一步更好是人的皮肤。人的皮肤包括口唇粘膜。

[0249] 实施例

[0250] 以下,通过例示对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于这些例示,在不改变本发明的主旨的前提下可进行各种变形。

[0251] [环氧烷聚合物的合成]

[0252] (合成例1:聚合物A1的合成)

[0253] 作为引发剂,使用丙三醇。

[0254] 首先,在耐压反应容器内投入1000g引发剂、TBA-DMC催化剂浆料,获得反应液。TBA-DMC催化剂浆料的投入量是使反应液中的TBA-DMC催化剂的金属浓度达到46ppm的量。

[0255] 然后,将耐压反应容器内进行氮置换后,一边搅拌反应液一边加热,达到135℃后停止加热,一边继续搅拌一边向耐压反应容器内供给环氧丙烷120g(相对于100质量份引发剂为12质量份),进行反应。

[0256] 反应液的温度上升停止后冷却至135℃,一边搅拌反应液一边向耐压反应容器内供给4728g环氧丙烷。确认无内压变化、反应结束后,用合成吸附剂(KYOWAAD 600S、协和化学工业株式会社(协和化学工業社)制)进行催化剂中和、除去作业。

[0257] 所得聚合物A1的羟基数、羟值、Mn、Mw/Mn、不饱和度、环氧乙烷单元(以下称为“E0单元”)的含量示于表1。这些值是通过上述方法测定的值。对于以下的合成例中获得的聚合物也同样示于表1。

[0258] (合成例2:聚合物A2的合成)

[0259] 除了将环氧丙烷中的20质量%改为环氧乙烷之外,与合成例1同样地合成聚合物A2。

[0260] (合成例3:聚合物A3的合成)

[0261] 除了将环氧丙烷中的80质量%改为环氧乙烷之外,与合成例1同样地合成聚合物A3。

[0262] (合成例4:聚合物A4的合成)

[0263] 除了将引发剂从丙三醇改为丙二醇之外,与合成例1同样地合成聚合物A4。

[0264] (合成例5:聚合物A5的合成)

[0265] 除了将引发剂从丙三醇改为丙二醇之外,与合成例2同样地合成聚合物A5。

[0266] (合成例6:聚合物B1的合成)

[0267] 除了将引发剂从丙三醇改为1-丁醇之外,与合成例1同样地合成聚合物B1。

[0268] (合成例7:聚合物B2的合成)

[0269] 除了将引发剂从丙三醇改为1-丁醇之外,与合成例2同样地合成聚合物B2。

[0270] [表1]

聚合物	每1分子的羟基数	羟值 [mgKOH/g]	Mn (GPC)	Mw/Mn (GPC)	不饱和度 [meq/g]	EO单元含量 [质量%]
A1	3	6.9	9090	1.10	0.005	0
A2	3	17.6	8470	1.19	0.013	20
[0271] A3	3	16.4	14300	1.05	0.003	80
A4	2	10.7	9990	1.06	0.006	0
A5	2	11.8	9510	1.06	0.011	20
B1	1	5.5	11190	1.08	0.006	0
B2	1	5.2	11430	1.08	0.005	20

[0272] <羟值>

[0273] 按照JIS K 0070:1992的“化学制品的酸值、皂化值、酯值、碘值、羟值及不皂化物的试验方法”的滴定法,算出环氧烷聚合物A的羟值。

[0274] <羟基末端氨基甲酸酯预聚物的制造>

[0275] [制造例1]

[0276] 在具备温度计、搅拌机及冷却管的反应容器中,如表2所示,加入30质量份的聚合物A1、70质量份的聚合物A4、甲苯及乙酸乙酯100质量份。然后,加入氨基甲酸酯化催化剂(二月桂酸二丁基锡,东京化成工业株式会社制)0.03质量份,于40℃混合后加入1.51质量份的作为二异氰酸酯化合物的六亚甲基二异氰酸酯(Duramate 50M,旭化成株式会社制,表1中以“HDI”表示),于80℃使其反应。异氰酸酯指数为80。通过反应引起发热,内温达到约80℃,粘度也随时间上升。适时一边加入乙酸乙酯进行稀释一边将温度保持在80℃进行7小时的反应,形成均一透明的液体,获得平均羟基数为2.3的羟基末端氨基甲酸酯预聚物(也称为“氨基甲酸酯预聚物U1”)。

[0277] [制造例2]

[0278] 如表2所示,使用30质量份的聚合物A2、40质量份的聚合物A5、30质量份的聚合物B1来替代聚合物A1、A4,并且作为二异氰酸酯化合物使用5.00质量份D201(异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物,旭化成株式会社制),除此以外与制造例1同样操作,获得平均羟基数为2.1的羟基末端氨基甲酸酯预聚物(也称为“氨基甲酸酯预聚物U2”)。

[0279] [制造例3]

[0280] 如表2所示,使用30质量份的聚合物B2来替代聚合物B1,并且作为二异氰酸酯化合物使用4.91质量份D201,除此以外与制造例2同样操作,获得平均羟基数为2.0的羟基末端氨基甲酸酯预聚物(也称为“氨基甲酸酯预聚物U3”)。

[0281] [制造例4]

[0282] 如表2所示,使用30质量份的聚合物A3来替代聚合物A2,并且作为二异氰酸酯化合物使用4.77质量份D201,除此以外与制造例3同样操作,获得平均羟基数为1.9的羟基末端氨基甲酸酯预聚物(也称为“氨基甲酸酯预聚物U4”)。

[0283] <粘合剂的制造>

[0284] [例1]

[0285] 如表3所示,将100质量份的氨基甲酸酯预聚物U1和2质量份的固化剂(CORONATE L,东曹株式会社制产品名)均一混合后脱泡,以干燥膜厚达到25 μm 的条件用刮板涂布机将其涂布在实施了剥离处理的聚酯膜(剥离体,厚50 μm)上,然后于100 $^{\circ}\text{C}$ 固化干燥3分钟。在所得的粘合剂层上贴附厚38 μm 的聚酯膜(支持体)后,在热风干燥机中于50 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下保存3天,使粘合剂层的交联反应完成,制得粘合剂。

[0286] 所得粘合剂中的环氧乙烷单元含量为0质量%。

[0287] [例2]

[0288] 如表3所示,除了用氨基甲酸酯预聚物U2替代氨基甲酸酯预聚物U1以外,其他与例1同样操作,制得粘合剂。所得粘合剂中的环氧乙烷单元含量为14质量%。

[0289] [例3]

[0290] 如表3所示,除了作为羟基末端氨基甲酸酯预聚物使用氨基甲酸酯预聚物U3以外,其他与例1同样操作,制得粘合剂。所得粘合剂中的环氧乙烷单元含量为20质量%。

[0291] [例4]

[0292] 如表3所示,除了作为羟基末端氨基甲酸酯预聚物使用氨基甲酸酯预聚物U4以外,其他与例1同样操作,制得粘合剂。所得粘合剂中的环氧乙烷单元含量为38质量%。

[0293] [例5]

[0294] 如表3所示,除了用Duranate E-402-80B(旭化成株式会社制产品名)4质量份替代作为固化剂的CORONATE L以外,与例3同样操作,制得粘合剂。所得粘合剂中的环氧乙烷单元含量为20质量%。

[0295] [表2]

[0296]

			制造例			
			1	2	3	4
掺合量 [质量份]	聚合物	A1	30	—	—	—
		A2	—	30	30	—
		A3	—	—	—	30
		A4	70	—	—	—
		A5	—	40	40	40
		B1	—	30	—	—
	B2	—	—	30	30	
	二异氰酸 酯化合物	HDI	1.51	—	—	—
		D201	—	5.00	4.91	4.77
	催化剂	二月桂酸 二丁基锡	0.03	0.03	0.03	0.03
平均羟基数			2.3	2.1	2.0	1.9
异氰酸酯指数			80	90	90	90
EO单元含量[质量%]			0	14	20	38
氨基甲酸酯预聚物			U1	U2	U3	U4

[0297] [表3]

			例1	例2	例3	例4	例5	
掺合量 [质量份]	氨基甲酸 酯预聚物	U1	100	—	—	—	—	
		U2	—	100	—	—	—	
		U3	—	—	100	—	100	
		U4	—	—	—	100	—	
	固化剂	CORONATE L	2	2	1.5	1.5	—	
		Duranate E-402-80B	—	—	—	—	4	
EO单元含量[质量%]			0	14	20	38	20	
[0298] 粘合剂 的特性	透湿度		[g/m ² ·天]	2900	4900	4900	4900	4400
			评价	D	B	B	B	B
	粘 合 力	对酚醛 树脂	[N/15mm]	4.8	3.4	4.3	3.5	5.0
			评价	A	A	A	A	A
		对皮肤	[N/15mm]	0.02	0.5	0.5	0.4	0.4
			评价	D	A	A	A	A
	粘合力的差		[N/15mm]	4.8	2.9	3.8	3.1	4.6
			评价	A	A	A	A	A
储能 模量	25℃	[Pa]	4.1×10 ⁵	3.1×10 ⁵	3.0×10 ⁴	4.6×10 ⁵	3.1×10 ⁴	
	80℃		2.8×10 ⁵	1.3×10 ⁵	6.3×10 ³	1.6×10 ⁵	2.5×10 ³	

[0299] 表2中,聚合物、二异氰酸酯化合物及催化剂的掺合量以质量份表示。另外,“异氰酸酯指数”是制造羟基末端氨基甲酸酯预聚物时采用的二异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的摩尔数除以环氧烷聚合物的羟基的合计摩尔数而得的值的100倍的值,“EO单元含量”是羟基末端氨基甲酸酯预聚物中的环氧乙烷单元的质量比例(单位:质量%)。“—”表示未掺合该成分。

[0300] 表3中,氨基甲酸酯预聚物及固化剂的掺合量以质量份表示。“EO单元含量”是粘合剂中的环氧乙烷单元的比例(单位:质量%)。“—”表示未掺合该成分。

[0301] [粘合剂的特性评价]

[0302] 对例1~5的粘合剂评价了透湿度、对酚醛树脂的粘合力、对人皮肤的粘合力、对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值、储能模量。结果示于表3,试验片除非另有说明,是通过将贴附材料以原始卷绕流向为长边(MD方向)的方式切割成15mm宽×60mm而制作的。此外,将贴附材料从载体剥离后进行测定。

[0303] <透湿度>

[0304] 透湿度以24小时(1天)内通过每1m²试验片的水蒸气的质量求出。

[0305] 按照表3记载的量使用制得的氨基甲酸酯预聚物100质量份、固化剂(CORONATE L

(东曹株式会社制产品名)或Duranate E-402-80B(旭化成株式会社制产品名)),均一混合后脱泡,以干燥膜厚达到25 μ m的条件用刮板涂布机将其涂布在实施了剥离处理的聚酯膜(剥离体,厚50 μ m)上,然后于100 $^{\circ}$ C固化干燥3分钟,在上述剥离体上形成粘合剂层。在所得的粘合剂层上贴附对粘合剂的透湿度没有影响的粗网眼尼龙网后,在热风干燥机中于50 $^{\circ}$ C的气氛下保存3天,使粘合剂层的交联反应完成,剥去剥离体,制得试验片。

[0306] 透湿度如下测定:在40 $^{\circ}$ C的气氛下,利用试验片隔出的一侧的空间的相对湿度为90%、另一侧的空间利用吸湿剂保持为干燥状态时,测定24小时(1天)内通过试验片的水蒸气的质量(g),以每1m²的试验材料进行换算。测定按照JIS Z 0208:1976防湿包装材料的透湿度试验方法(杯式法)进行,将直径比杯子内径大约10mm的圆形试验片盖在加入了约50g氯化钾吸湿剂的杯子上,装上橡胶垫圈和压环后用螺丝拧紧以使试验片不会移位。测定该试验片的总质量后,将其放入40 $^{\circ}$ C、90%RH气氛下的恒温恒湿槽内,测定每隔一定时间的质量变化,根据下式求出透湿度。

[0307] 透湿度(g/m²·天) = W × 240000/S

[0308] 其中,S表示透湿面积(cm²),W表示每1小时的质量增加(g/hr)。

[0309] 按照以下标准评价透湿度。

[0310] A · · · 5000g/m²·天以上

[0311] B · · · 4000g/m²·天以上低于5000g/m²·天

[0312] C · · · 3000g/m²·天以上低于4000g/m²·天

[0313] D · · · 低于3000g/m²·天

[0314] 表3的“透湿度”一栏中所示为算出的透湿度及透湿度的评价结果。

[0315] <对酚醛树脂的粘合力>

[0316] 按照JIS Z 0237:2009的粘胶带·粘合片试验方法的[10粘合力]记载的试验方法,在25 $^{\circ}$ C的气氛下将15mm宽的试验片贴附于电木面板(酚醛树脂板,住友电木株式会社制),以300mm/分钟的速度用2kg的橡胶辊往返压接1次,放置20分钟后,测定剥离角度90度或180度、剥离速度300mm/分钟的剥离力。

[0317] 按照以下评价标准评价对酚醛树脂的粘合力。

[0318] A · · · 3.0N/15mm以上

[0319] B · · · 2.5N/15mm以上低于3.0N/15mm

[0320] C · · · 2.0N/15mm以上低于2.5N/15mm

[0321] D · · · 低于2.0N/15mm

[0322] 表3的“对酚醛树脂的粘合力”一栏中所示为测得的对酚醛树脂的粘合力及对酚醛树脂的粘合力的评价结果。

[0323] <对人皮肤的粘合力>

[0324] 用人的手背替代电木面板,与对酚醛树脂的粘合力同样地进行测定。人的手背经异丙醇脱脂风干后使用。

[0325] 按照以下评价标准评价对人皮肤的粘合力。

[0326] A · · · 0.2~1.0N/15mm

[0327] D · · · 低于0.2N/15mm或超过1.0N/15mm

[0328] 表3的“对皮肤的粘合力”一栏中所示为测得的对人皮肤的粘合力及对人皮肤的粘

合力的评价结果。

[0329] <对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值>

[0330] 对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值通过下式算出。

[0331] [对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值] =

[0332] [对酚醛树脂的粘合力] - [对人皮肤的粘合力]

[0333] 按照以下标准评价对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值。

[0334] A · · · 2.5N/15mm以上

[0335] B · · · 2.0N/15mm以上低于2.5N/15mm

[0336] C · · · 1.5N/15mm以上低于2.0N/15mm

[0337] D · · · 低于1.5N/15mm

[0338] 表3的“粘合力的差”一栏中所示为算出的对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值及对酚醛树脂的粘合力和对人皮肤的粘合力的差值的评价结果。

[0339] <储能模量>

[0340] 按照表3记载的量使用制得的氨基甲酸酯预聚物100质量份、固化剂(CORONATE L(东曹株式会社制产品名)或Duranate E-402-80B(旭化成株式会社制产品名)),均一混合后脱泡,以干燥膜厚达到25 μ m的条件用刮板涂布机将其涂布在实施了剥离处理的聚酯膜(剥离体,厚50 μ m)上,然后于100 $^{\circ}$ C固化干燥3分钟,在上述剥离体上形成粘合剂层。在所得的粘合剂层上贴附剥离体后,在热风干燥机中于50 $^{\circ}$ C的气氛下保存3天,使粘合剂层的交联反应完成,剥去剥离体,形成宽4cm \times 长30cm的尺寸。将其圆整成直径约3mm的长度4cm的圆柱状而作为试验样品。储能模量E'是按照以下的测定条件测定所得的试验样品的形变1%的条件下的储能模量E'(kPa)而得的值。25 $^{\circ}$ C及80 $^{\circ}$ C下的储能模量示于表3。

[0341] 测定装置:动态粘弹性测定装置(EXSTAR 6000 DMS 6100,精工株式会社(セイコーインスツル社)制产品名)

[0342] 模式:拉伸模式

[0343] 温度范围:-80~130 $^{\circ}$ C

[0344] 升温速度:3 $^{\circ}$ C/分钟

[0345] 测定频率:1Hz

[0346] [结果的说明]

[0347] 表3中,例2~5相当于本发明的实施例,例1相当于本发明的比较例。

[0348] 透湿度的评价如果为A、B或C,则粘合剂的透湿性优良。

[0349] 如果对酚醛树脂的粘合力的评价为A、B或C,对皮肤的粘合力的评价为A,对粘合力的差的评价为A、B或C,则可同时实现对皮肤的低粘合和对基材的高粘合。

[0350] 因此,例2~5的粘合剂的透湿性优良,且可同时实现对皮肤的低粘合和对基材的高粘合。与此相对,例1的粘合剂的透湿度低,对皮肤的粘合性低。出现以上结果考虑是E0单元的含量低、粘合剂的极性低的缘故。

[0351] 产业上利用的可能性

[0352] 使用本发明的氨基甲酸酯预聚物的粘合剂具有优良的透湿性,同时具备对皮肤的低粘合性和对基材的高粘合性,因此,特别适合用作安装各种可穿戴设备时采用的粘合剂。

[0353] 另外,在这里引用2019年2月28日提出申请的日本专利申请2019-036306号的说明

书、权利要求书、附图及摘要的所有内容作为本发明说明书的公开。