

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4026921号

(P4026921)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.		F I
C09J 7/00	(2006.01)	C09J 7/00
B29B 13/02	(2006.01)	B29B 13/02
C08J 5/18	(2006.01)	C08J 5/18
C09J 109/06	(2006.01)	C09J 109/06
C09J 163/00	(2006.01)	C09J 163/00

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-69487
 (22) 出願日 平成10年3月3日(1998.3.3)
 (65) 公開番号 特開平11-246827
 (43) 公開日 平成11年9月14日(1999.9.14)
 審査請求日 平成16年11月8日(2004.11.8)

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (74) 代理人 100088007
 弁理士 藤本 勉
 (72) 発明者 川口 恭彦
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内

審査官 山田 泰之

(56) 参考文献 特公昭45-039357(JP, B1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加熱硬化型接着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともスチレン・ブタジエン系ゴムとエポキシ系樹脂とその硬化剤を含む混合物のシートからなり、前記スチレン・ブタジエン系ゴムがスチレン含有量25～50重量%、ML1+4; 100に基づくムーニー粘度30～50ポイントのものであると共に、前記エポキシ系樹脂として少なくともダイマー酸変性のビスフェノールA型のものを含み、加熱処理前には粘着性を示し加熱処理により硬化することを特徴とする加熱硬化型接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、初期状態では粘着性による仮着力を有し、加熱処理で強固な接着力を発揮するエポキシ系の加熱硬化型接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、加熱処理前には粘着性を示し加熱処理で硬化して強固な接着力を発揮するエポキシ系の加熱硬化型接着シートとしては、高分子量の固体状エポキシ系樹脂と低分子量の液状エポキシ系樹脂を混合して硬化剤により硬化するようにしたものが知られていた。かかる加熱硬化型接着シートは、初期状態の粘着性により仮着力を示し被着体を仮固定できて接着操作の作業性に優れ、しかも加熱処理による簡単な操作で硬化して強固な接着力を発揮

し接着状態の信頼性に優れることから自動車や家電製品、スチール家具等の金属製品の組立て工程などの各種の分野で広く使用されている。

【0003】

しかしながら、従来の加熱硬化型接着シートにあっては、エポキシ系樹脂の固体物と液状物との混合バランスで初期状態の粘着性を創出する必要があり、温度変化に鋭敏で感温性が高く、春や秋等の温度で粘着特性を設定しても夏場では凝集力が低下して半液状の流動性のもとなり、冬場では硬くなって粘着性を喪失するなど夏冬の自然温度変化内にも状態が変化し、総じて初期粘着性が温度変化で大きく変化し加熱硬化型接着シートの使用環境が大きく制約される問題点があった。

【0004】

【発明の技術的課題】

本発明は、温度変化に鈍感で感温性が低く広い温度範囲で初期状態の粘着性を安定に維持し、夏場や冬場等の通年温度変化に対しても良好な粘着性を発揮して使用温度環境が広く、かつ初期状態では粘着性による良好な仮着力を示し、加熱処理で強固な接着力を発揮するエポキシ系の加熱硬化型接着シートの開発を課題とする。

【0005】

【課題の解決手段】

本発明は、少なくともスチレン・ブタジエン系ゴムとエポキシ系樹脂とその硬化剤を含む混合物のシートからなり、前記スチレン・ブタジエン系ゴムがスチレン含有量25～50重量%、ML1+4；100に基づくムーニー粘度30～50ポイントのものであると共に、前記エポキシ系樹脂として少なくともダイマー酸変性のビスフェノールA型のものを含み、加熱処理前には粘着性を示し加熱処理により硬化することを特徴とする加熱硬化型接着シートを提供するものである。

【0006】

【発明の効果】

スチレン・ブタジエン系ゴムを併用することによりそれが粘着性の安定化剤として機能して、温度変化に対する感温性を抑制できて通年の温度変化等の広い温度範囲で初期状態の粘着性を安定に維持させることができ、広い温度環境下にて良好な粘着性を発揮して、初期状態の粘着性により良好な仮固定性を示して接着操作の作業効率に優れると共に、加熱処理による簡単な操作で強固な接着力を発揮して接着処理の信頼性に優れるエポキシ系の加熱硬化型接着シートを得ることができる。

【0007】

またスチレン・ブタジエン系ゴムとエポキシ系樹脂との混合物を加熱処理してそのエポキシ系樹脂を硬化させる方式により、スチレン・ブタジエン系ゴムとエポキシ系樹脂硬化体との相互分布性ないし均等分布性に優れて、粘着力や接着力等の性能の均質性に優れる加熱硬化型接着シートを得ることができる。

【0008】

【発明の実施形態】

本発明の加熱硬化型接着シートは、少なくともスチレン・ブタジエン系ゴムとエポキシ系樹脂とその硬化剤を含む混合物のシートからなり、前記スチレン・ブタジエン系ゴムがスチレン含有量25～50重量%、ML1+4；100に基づくムーニー粘度30～50ポイントのものであると共に、前記エポキシ系樹脂として少なくともダイマー酸変性のビスフェノールA型のものを含み、加熱処理前には粘着性を示し加熱処理により硬化するものからなる。

【0009】

加熱硬化型接着シートは、少なくともスチレン・ブタジエン系ゴムと、エポキシ系樹脂と、そのエポキシ系樹脂の硬化剤を用いてそれらを混合し、その混合物をシートに成形することにより形成することができる。なおその形成に際し、スチレン・ブタジエン系ゴムやエポキシ系樹脂、その硬化剤等の各混合成分は、それぞれ1種又は2種以上を用いる。

【0010】

10

20

30

40

50

スチレン・ブタジエン系ゴムとしては、例えばスチレン・ブタジエンランダム共重合体やスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブタジエンゴム等の如く、少なくともスチレンとブタジエンが適宜なポリマー形態で共重合したゴム状ポリマーを用いることができる。

【0011】

エポキシ系樹脂との相溶性やその硬化体の分離防止、シートの硬さ増加による粘着性の低下の防止や加熱硬化後の強固な接着力の発現性などの点より用いるスチレン・ブタジエン系ゴムは、スチレン含有量が25～50重量%のものであり、好ましくは27～49重量%、特に30～48重量%のものである。

【0012】

またエポキシ系樹脂との混合操作性やシートへの成形性、得られるシートの粘着性、特に高温側での凝集力の低下による易流動化の防止などの点より用いるスチレン・ブタジエン系ゴムは、その硬さがML1+4；100に基づくムーニー粘度が30～50ポイントのものであり、好ましくは32～49ポイント、特に35～47ポイントのものである。

【0013】

エポキシ系樹脂としては、例えばビスフェノール型やエーテルエステル型、ノボラックエポキシ型やエステル型、脂肪族型や環状脂肪族型、芳香族型や窒素含有グリシジルエーテル型、それらの変性型などの適宜なものを用いることができる。スチレン・ブタジエン系ゴムとの相溶性などの点よりは、ビスフェノールA型やビスフェノールF型、特にダイマー酸変性のビスフェノールA型のエポキシ系樹脂が好ましく用いられ、そのためダイマー酸変性のビスフェノールA型のエポキシ系樹脂が少なくとも用いられる。

【0014】

上記したようにエポキシ系樹脂は、1種又は2種以上を用いることができ、スチレン・ブタジエン系ゴムの軟硬等の性状に応じて固体状や液状等のエポキシ系樹脂を使い分けることができる。前記したスチレン含有量やムーニー粘度のスチレン・ブタジエン系ゴムでは、液状のエポキシ系樹脂を1種又は2種以上用いることが粘着性の制御などの点より有利である。

【0015】

エポキシ系樹脂の混合量は、シートとした場合の接着力の発現性や、シートへの成形性、感温性の抑制などの点よりスチレン・ブタジエン系ゴム等のゴム成分100重量部あたり、20～300重量部、就中25～250重量部、特に30～200重量部が好ましい。

【0016】

エポキシ系樹脂の硬化剤としては、エポキシ系樹脂に応じた適宜なものを用いることができ、室温では硬化反応が進行しにくくて加熱により効率よく硬化反応が進行する潜在性硬化剤が好ましく用いうる。ちなみにその例としては、エチレンジアミンやプロピレンジアミン、ジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミン、それらのアミンアダクトやメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホンの如きアミン系化合物類、無水フタル酸や無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸無水物やヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物やピロメリット酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物やジクロロコハク酸無水物、ヘンゾフェノンテトラカルボン酸無水物やクロレンジック酸無水物の如き有機酸無水物系化合物類があげられる。

【0017】

またジシアンジアミドやポリアミドの如きアミド系化合物類、ジヒドラジットの如きヒドラジド系化合物類、メチルイミダゾールや2-エチル-4-メチルイミダゾール、エチルイミダゾールやイソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾールやフェニルイミダゾール、ウンデシルイミダゾールやヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールの如きイミダゾール系化合物類、メチルイミダゾリンや2-エチル-4-メチルイミダゾリン、エチルイミダゾリンやイソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリンやフェニルイミダゾリン、ウンデシルイミダゾリンやヘプタデシルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリンの如きイミダゾリン系化合物類、そ

10

20

30

40

50

の他、フェノール系化合物類やユリア系化合物類やポリスルフィドなどもエポキシ系樹脂の硬化剤としてあげられる。

【0018】

エポキシ系樹脂の硬化剤の混合量は、エポキシ系樹脂のエポキシ当量などに応じて適宜に決定することができ、通例のエポキシ系樹脂硬化の場合に準じうる。一般には、エポキシ系樹脂100重量部あたり、0.5～50重量部、就中1～20重量部、特に2～15重量部の混合量とされる。

【0019】

加熱硬化型接着シートの形成に際しては、スチレン・ブタジエン系ゴム、エポキシ系樹脂及びその硬化剤に加えて、混和性や粘着力等の物性の調節などを目的に必要に応じて従来
10
に準じた適宜な配合剤を添加することができる。ちなみにその配合剤の例としては、混和性や粘着特性の調節などを目的にスチレン・ブタジエン系ゴム以外のゴム成分として添加するゴム系ポリマーがあげられる。かかるゴム系ポリマーの配合量は、スチレン・ブタジエン系ゴムの物性維持、ひいては本願発明の目的達成性などの点より、スチレン・ブタジエン系ゴムに対して同量以下、就中80重量%以下、特に50重量%以下が好ましい。

【0020】

前記のゴム系ポリマーとしては、適宜なものを用いうる。ちなみにその例としては、エチレン・プロピレン・ジエンゴムないしエチレン・プロピレンやブテン-1の如き - オレフィン・ジシクロペンタジエンやエチリデンノルボルネンの如き非共役二重結合を有する環状又は非環状のポリエンを成分とするゴム系共重合体があげられる。
20

【0021】

またエチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレンターポリマーやシリコンゴム、フッ素ゴムやアクリルゴム、ポリウレタン系ゴムやポリアミド系ゴム、天然ゴムやポリイソブチレン、ポリイソプレンやクロロプレンゴム、ブチルゴムやニトリルブチルゴム、スチレン・イソプレン・スチレンゴムやスチレン・エチレン・ブチレン・スチレンゴム、スチレン・イソプレン・プロピレン・スチレンゴムやクロロスルホン化ポリエチレンなどもあげられる。

【0022】

さらにエポキシ系樹脂の硬化促進を目的とした、例えばDCMU等の尿素系化合物類やイミダゾール類などの適宜な硬化促進剤も配合することができる。加えて混和性や接着力の調節などを目的に例えばポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステルの如きアクリル系ポリマーやポリ塩化ビニル、ポリエチレンやポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体やポリ酢酸ビニル、ポリアミドやポリエステル、塩素化ポリエチレンやウレタン系ポリマー、スチレン系ポリマーやシリコン系ポリマーなどの適宜な非ゴム系ポリマーも配合することができる。
30

【0023】

前記の非ゴム系ポリマーの配合量は、初期状態での良好な粘着性の達成性などの点より、ゴム系ポリマーの80重量%以下、就中50重量%以下、特に30重量%以下が好ましい。
。

【0024】

またさらに混和性や粘着性、シートへの成形性の調節などを目的に、例えば塩素化パラフィン等のパラフィン類やワックス類、ナフテン類やアロマ類やアスファルト類、アマニ油等の乾性油類や動植物油類、石油系オイル類や各種の低分量ポリマー類、フタル酸エステル類やリン酸エステル類、ステアリン酸やそのエステル類、アルキルスルホン酸エステル類や石油系樹脂の如き粘着付与剤等からなる軟化剤なども配合することができる。
40

【0025】

さらに加熱硬化型接着シートには、タルクや炭酸カルシウム、クレーや雲母粉、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム、亜鉛華やベントナイト、カーボンブラックやシリカ、アルミナやアルミニウムシリケート、アセチレンブラックやアルミニウム粉の如き充填剤、その他、可塑剤や老化防止剤、酸化防止剤や顔料、着色剤や防カビ剤なども配合するこ
50

とができる。

【0026】

なお上記したステアリン酸やそのエステル類は、滑剤などとしても有用であり、また前記の亜鉛華は安定剤として、カーボンブラックは補強剤などとしても有用である。従って、各種の滑剤や安定剤や補強剤なども配合しうる成分の例としてあげられる。

【0027】

加熱硬化型接着シートを形成する各配合成分の混合は、例えばニーダやミキシングロール等の混練機を介して全配合成分を一度に、又は配合成分を区分して複数回に分けて混合する方式などの適宜な方式で行うことができる。その際、エポキシ系樹脂の硬化が進行する程度に温度上昇する混合方式は好ましくない。

10

【0028】

接着シートは、スチレン・ブタジエン系ゴムやエポキシ系樹脂等を成分とする上記した混合物を、例えばミキシングロールやカレンダーロールや押出成形等による適宜な方式でシート状に成形する方法などにより形成することができる。シート厚は、接着対象などに応じて適宜に決定しうるが、一般には5 mm以下、就中1 μ m ~ 3 mm、特に10 μ m ~ 2 mmとされる。

【0029】

なお接着シートは、不織布等の布や紙、プラスチックフィルムや金属箔などからなる適宜な支持基材の片面又は両面に上記混合物の層を設けた補強シートなどとしても形成することができる。

20

【0030】

接着シートの初期状態における粘着力は、被着体の重量等に基づく仮固定力などに応じて適宜に決定しうるが、一般には仮固定物の位置修正なども加味した接着作業性などの点より、常温におけるステンレス板に対する90度剥離強度(剥離速度300 mm/分)に基づいて、3 ~ 500 g/cm、就中5 ~ 300 g/cm、特に10 ~ 200 g/cmが好ましい。

【0031】

本発明による接着シートは、例えば初期状態の粘着力に基づいて被着体を仮固定した後、加熱処理してエポキシ系樹脂を硬化させ強固な接着力を発現させる方法などの適宜な方法で用いる。エポキシ系樹脂の硬化処理は、硬化剤による硬化開始温度や被着体の耐熱温度などにより従来の硬化処理に準じた適宜な条件で行うことができる。

30

【0032】

一般的な加熱硬化条件は、100 ~ 300、就中120 ~ 250、特に150 ~ 200、1分間以上、就中5 ~ 180分間、特に15 ~ 90分間である。かかる加熱硬化処理で通例、加熱硬化型接着シートが軟化して被着体に良密着したのちエポキシ系樹脂の硬化が進行して硬質化し、目的とする強固な接着力が発現する。本発明においては前記した硬化処理を異なる温度条件による多段階加熱方式等にも行うことができ、適宜な硬化処理方式を採ることができる。

【0033】

本発明による接着シートは、自動車や家電製品、半導体製品や金属製品の組立て工程などの各種の分野で好ましく用いることができる。なお接着シートは、実用に供するまでの間、セパレータを介した巻回体とする方式や両面にセパレータを仮着する方式などの適宜な方式で、接着シートにゴミ等が付着しないよう被覆保護することが好ましい。

40

【0034】

【実施例】

実施例1

スチレン含有量が46重量%で、ML₁₊₄; 100に基づくムーニー粘度が45ポイントのスチレン・ブタジエン系ゴム(旭化成社製、ソルブレン303、以下同じ)200部(重量部、以下同じ)、ダイマー酸変性の液状エポキシ樹脂(東都化成社製、エポトートYD-172)100部、タルク100部及びカーボン50部を130の二本ロールで混練し、その混練物を約30に冷却後、ジシアンジアミド5部及び硬化促進剤(DCM

50

U) 0.5部を加えて30の二本ロールでさらに混練し、その混合物をセパレータ間に配置してプレスし、厚さ0.8mmの加熱硬化型接着シートを得た。

【0035】

実施例2

エポキシ樹脂としてエポトートYD-172:50部及び液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製、エピコート#828)50部を用いたほかは実施例1に準じて加熱硬化型接着シートを得た。

【0036】

比較例

エピコート#828:60部、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製、エピコート#1010)40部、タルク50部及びカーボン25部を130の二本ロールで混練し、その混練物を約60に冷却後、ジシアンジアミド5部及びDCMU0.5部を加えて60の二本ロールでさらに混練し、その混合物をセパレータ間に配置してプレスし、厚さ0.8mmの加熱硬化型接着シートを得た。

【0037】

評価試験

初期粘着力

実施例、比較例で得た加熱硬化型接着シートにおける片面のセパレータを剥がしてその面を介し2kgfのゴムロールを一往復させる方式にて圧着する方法で、5、25又は40とした接着シートをステンレス板に接着し、その90度剥離接着力(剥離速度300mm/分)を調べた。

【0038】

加熱接着力(剪断接着力)

実施例、比較例で得た30mm角の加熱硬化型接着シートにおける両面のセパレータを剥がして幅25mm、長さ100mm、厚さ1.2mmの冷間圧延鋼板の二片を25mm×12mmの接着面積で接着した後、180で30分間加熱して硬化処理し、その剪断接着力を調べた。

【0039】

加熱接着力(T型剥離接着力)

実施例、比較例で得た加熱硬化型接着シートをそのセパレータを剥がして幅25mm、長さ150mm、厚さ0.8mmの冷間圧延鋼板に25mm×100mmの接着面積で接着した後、180で30分間加熱して硬化処理し、そのT型剥離接着力を調べた。

【0040】

前記の結果を次表に示した。

		実施例1	実施例2	比較例
初期粘着力 (g/cm)	5℃	25	50	0*1
	25℃	35	60	50
	40℃	80	120	0*2
加熱接着力	剪断接着力(kg/cm ²)	105	130	150
	T型剥離接着力(kg/25mm)	15	5	4

* 1 : 測定不可

* 2 : 凝集力不足で測定不可

【 0 0 4 0 】

表より、実施例では5～40の広い温度範囲で安定した初期粘着力を示して仮固定による接着作業性に優れており、加熱処理で強固な接着力が発現することがわかる。

10

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09J 7/00

B29B 13/02

C08J 5/18

C09J 109/06

C09J 163/00