



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114901468 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202080088362.4

(22) 申请日 2020.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114901468 A

(43) 申请公布日 2022.08.12

(30) 优先权数据
2019-235250 2019.12.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/047656 2020.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/132148 JA 2021.07.01

(73) 专利权人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 池田胜司 高木诚司 瀬尾透
松井纯

(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
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
C09J 7/21 (2006.01)
C09J 7/35 (2006.01)
B32B 7/022 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108349230 A, 2018.07.31
CN 109427245 A, 2019.03.05
JP 2018177961 A, 2018.11.15
TW 201930386 A, 2019.08.01

审查员 刘丹红

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

层叠体和其制造方法以及汽车用外饰材料

(57) 摘要

借助粘接剂层叠线膨胀系数不同的多种材料的情况下,作为能减少进行了粘接剂的加热固化后的层叠体的翘曲的层叠体,提供下述。一种层叠体,其具备第1材料/粘接剂层/第2材料的构成,该第1材料和该第2材料的线膨胀系数彼此不同,所述粘接剂层含有下述式(1)所示的翘曲减少指数为30以上的粘接剂。翘曲减少指数=100-(WA/WB)×100…(1),在式(1)中,对于在宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板与冷轧钢板(SPCC)之间具备通过以厚度成为0.7mm的方式涂布所述粘接剂而形成的粘接剂层的解析模型层叠体、及不具备粘接剂层的解析模型层叠体,以解析模型的有限元进行分割时,WA是固定冷轧

钢板侧的中央、使温度从180℃变为25℃时的解析模型层叠体的端部的位移量(翘曲量(A)),WB是基准模型层叠体的端部的位移量(翘曲量(B)),并分别通过CAE软件而求出。

1. 一种层叠体,其依次具备第1材料与粘接剂层与第2材料,该第1材料和该第2材料的线膨胀系数彼此不同,所述粘接剂层在25~180℃下的平均储能模量为1~400MPa,且含有翘曲减少指数为30以上的粘接剂,

所述粘接剂的翘曲减少指数通过如下方式求出:

准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板即SPCC、及在所述铝板与所述冷轧钢板之间厚度为0.7mm的粘接剂的层的解析模型层叠体,

准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板即SPCC、且在所述铝板与所述冷轧钢板之间不具有粘接剂的基准模型层叠体,

固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering即CAE软件通过有限元法结构解析求出将解析模型层叠体的温度从180℃变为25℃时的解析模型层叠体的端部的位移量WA,

固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering即CAE软件通过有限元法结构解析求出将基准模型层叠体的温度从180℃变为25℃时的基准模型层叠体的端部的位移量WB,

通过下式(1)计算出翘曲减少指数,

翘曲减少指数=100-(WA/WB)×100…(1)。

2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,所述粘接剂层的厚度为0.1~2.0mm。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述粘接剂层以环氧树脂为主成分。

4. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述粘接剂层包含具有脂肪族骨架和芳香族骨架的2官能环氧化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述粘接剂层由片状粘接剂构成。

6. 根据权利要求5所述的层叠体,其中,所述片状粘接剂是使所述粘接剂浸渗于支撑体中而成的,该支撑体为无纺布。

7. 根据权利要求6所述的层叠体,其中,支撑体的密度为0.05~1.00g/cm³。

8. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述第1材料包含铝。

9. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述第2材料包含铁。

10. 一种汽车用外饰材料,其使用了权利要求1~9中任一项所述的层叠体。

11. 一种层叠体的制造方法,其包括如下工序:

片成型工序,将粘接剂成型为片状,得到片状粘接剂;

层叠工序,准备线膨胀系数彼此不同的第1材料和第2材料,在该第1材料和该第2材料的层间层叠所述片状粘接剂;和,

固化工序,通过加热使所述片状粘接剂固化,

所述粘接剂在25~180℃下的平均储能模量为1~400MPa,翘曲减少指数为30以上,

所述粘接剂的翘曲减少指数通过如下方式求出:

准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板即SPCC、及在所述铝板与所述冷轧钢板之间厚度为0.7mm的粘接剂的层的

解析模型层叠体,

准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板即SPCC、且在所述铝板与所述冷轧钢板之间不具有粘接剂的基准模型层叠体,

固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering即CAE软件通过有限元法结构解析求出将解析模型层叠体的温度从180°C变为25°C时的解析模型层叠体的端部的位移量WA,

固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering即CAE软件通过有限元法结构解析求出将基准模型层叠体的温度从180°C变为25°C时的基准模型层叠体的端部的位移量WB,

通过下式(1)计算出翘曲减少指数,

$$\text{翘曲减少指数} = 100 - (WA/WB) \times 100 \cdots (1)。$$

12. 根据权利要求11所述的层叠体的制造方法,其中,所述片成型工序包括如下工序:使所述粘接剂浸渗于支撑体而得到片状粘接剂。

13. 一种层叠体的制造方法,其包括如下工序:

直接涂布工序,准备线膨胀系数彼此不同的第1材料和第2材料,在该第1材料和该第2材料的至少一个表面直接涂布粘接剂,形成粘接剂层;

层叠工序,借助所述粘接剂层层叠所述第1材料和所述第2材料;和,

固化工序,通过加热使所述粘接剂层固化,

所述粘接剂在25~180°C下的平均储能模量为1~400MPa,翘曲减少指数为30以上,

所述粘接剂的翘曲减少指数通过如下方式求出:

准备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板即SPCC、及在所述铝板与所述冷轧钢板之间具备厚度为0.7mm的粘接剂的层的解析模型层叠体,

准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板即SPCC、且在所述铝板与所述冷轧钢板之间不具有粘接剂的基准模型层叠体,

固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering即CAE软件通过有限元法结构解析求出将解析模型层叠体的温度从180°C变为25°C时的解析模型层叠体的端部的位移量WA,

固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering即CAE软件通过有限元法结构解析求出将基准模型层叠体的温度从180°C变为25°C时的基准模型层叠体的端部的位移量WB,

通过下式(1)计算出翘曲减少指数,

$$\text{翘曲减少指数} = 100 - (WA/WB) \times 100 \cdots (1)。$$

层叠体和其制造方法以及汽车用外饰材料

技术领域

[0001] 本发明涉及：层叠有线膨胀系数不同的多种材料的层叠体和其制造方法以及汽车用外饰材料。

背景技术

[0002] 近年来,出于改善汽车的燃料效率、减少二氧化碳排出量等的目的,研究了汽车的轻量化。例如从使汽车的外饰材料轻量化、且改善强度、加工性的观点出发,研究了将层叠有钢板与铝板等多种材料的复合材料用于外饰材料。

[0003] 然而,借助粘接剂层叠多种材料的情况下,如果进行粘接剂的加热固化,则由于各材料的线膨胀系数的差异而在层叠体中有时会产生翘曲。

[0004] 作为减少线膨胀系数不同的多种材料所形成的层叠体的翘曲的技术,例如专利文献1中记载了一种具有热膨胀差的被粘物间的粘接结构,其为具有热膨胀差的被粘物彼此通过粘接剂层粘接而成的粘接结构,其特征在于,前述粘接剂层形成2层结构,且其中的至少一个层由以具有2个以上环氧基的环氧树脂为主成分、且在固化状态下具有挠性的挠性环氧组合物形成。

[0005] 另外,专利文献2中记载了一种金属树脂复合结构体,其特征在于,其为金属板与纤维增强树脂组合物借助发泡树脂组合物接合的3层的金属树脂复合结构体,上述发泡树脂组合物相对于环氧树脂100质量份包含:纤维长度1~3mm、纤维直径5~20 μ m的碳纤维和玻璃纤维中的至少一者的纤维2~30质量份、环氧树脂用热活性型固化剂3~30质量份、环氧树脂用热活性型固化催化剂0.5~15质量份、热分解型有机系发泡剂0.5~15质量份、长宽比为2:1以上的无机系填充剂50~200质量份、防气泡剂2~15质量份。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2004-323639号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2007-196545号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明提供:借助粘接剂层叠线膨胀系数不同的多种材料的情况下、能够减少进行粘接剂的加热固化后的层叠体的翘曲的层叠体。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 即,本发明的一方式的层叠体为依次层叠有第1材料与粘接剂层与第2材料的层叠体,

[0014] 该第1材料和该第2材料的线膨胀系数彼此不同,

[0015] 前述粘接剂层含有翘曲减少指数为30以上的粘接剂。

[0016] 所述粘接剂的翘曲减少指数通过如下方式求出:

[0017] 准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板 (SPCC)、及在所述铝板与所述冷轧钢板之间厚度为0.7mm的粘接剂的层的解析模型层叠体,

[0018] 准备具备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板、宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板 (SPCC)、且在所述铝板与所述冷轧钢板之间不具有粘接剂的基准模型层叠体,

[0019] 固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering (CAE) 软件通过有限元法结构解析求出将解析模型层叠体的温度从180℃变为25℃时的解析模型层叠体的端部的位移量WA,

[0020] 固定冷轧钢板的中央,使用Computer Aided Engineering (CAE) 软件通过有限元法结构解析求出将基准模型层叠体的温度从180℃变为25℃时的基准模型层叠体的端部的位移量WB,

[0021] 通过下式 (1) 计算出翘曲减少指数,

[0022] 翘曲减少指数 = $100 - (WA/WB) \times 100 \cdots (1)$

[0023] 另外,本发明的另一方式的层叠体为具备第1材料与粘接剂层与第2材料的构成的层叠体,该第1材料和该第2材料的线膨胀系数彼此不同,前述粘接剂层在25~180℃下的平均储能模量为1~400MPa。

[0024] 发明的效果

[0025] 本发明的层叠体在层叠线膨胀系数不同的多种材料的情况下,能够减少进行粘接剂的加热固化后的层叠体的翘曲。

具体实施方式

[0026] 以下,基于本发明的实施方式例对本发明更详细地进行说明,但本发明不限于这些实施方式。

[0027] 1.层叠体

[0028] 本发明的一实施方式的层叠体是具备第1材料/粘接剂层/第2材料的构成的层叠体,该第1材料和该第2材料的线膨胀系数彼此不同,前述粘接剂层含有上述式 (1) 所示的翘曲减少指数成为30以上的粘接剂。

[0029] (1) 第1和第2材料

[0030] 本实施方式中的第1和第2材料只要线膨胀系数彼此不同就没有特别限定。

[0031] 作为该第1和第2材料,例如可以分别使用金属、树脂、玻璃等。可以使用这些材料中的仅1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0032] 作为上述金属,例如可以使用铝、铁、铜、钛、镁等单质金属和包含它们中的1种以上的金属的合金。

[0033] 另外,作为上述树脂,例如可以使用:环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基酯树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、有机硅树脂、丙烯酸类树脂、不饱和聚酯树脂等固化性树脂;聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚) 树脂、丙烯酸类树脂、聚氯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PBT (聚对苯二甲酸丁二醇酯) 等聚酯树脂、聚甲醛树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨基酰胺树脂、PES (聚醚砜)

树脂、PPS (聚苯硫醚) 树脂、PEI (聚醚酰亚胺) 树脂、PPE (聚苯醚) 树脂、聚对苯撑苯并噁唑树脂、PEEK (聚醚醚酮树脂)、聚缩醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等热塑性树脂。

[0034] 进而,也可以使用在上述树脂中添加了增强纤维的纤维增强树脂。作为该增强纤维,例如可以使用碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、玻璃纤维等无机纤维;聚酯纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、聚对苯撑苯并二噁唑纤维、芳族聚酰胺纤维、聚缩醛纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯腈纤维等有机纤维;纤维素系纤维等天然纤维等。

[0035] 作为上述第1和第2材料的组合,第1和第2材料分别为金属的情况下,特别是第1或第2材料包含铝或铁的情况下,进而第1材料包含铝、且第2材料包含铁的情况下,可以使用本发明。

[0036] 另外,第1和第2材料分别为金属的情况下,该第1材料与第2材料的线膨胀系数差为 2×10^{-6} [1/K] 以上的情况下,特别是该线膨胀系数差为 5×10^{-6} [1/K] 以上的情况下,可以使用本发明。

[0037] 该第1材料与第2材料的线膨胀系数差的上限没有特别限定,为 1×10^{-4} [1/K] 以下的情况下,特别是为 9×10^{-5} [1/K] 以下的情况下,更特别是为 7×10^{-5} [1/K] 以下的情况下,可以使用本发明。

[0038] 本实施方式中的第1和第2材料的厚度分别优选0.1~10mm、更优选0.3~5mm。通过设为上述范围内,从而能够兼顾轻量性与刚性,优选用于汽车用途等。

[0039] (2) 粘接剂层

[0040] 本实施方式中的粘接剂层含有下述式(1)所示的翘曲减少指数为30以上的粘接剂。

[0041] 对于本实施方式中的层叠体,通过在线膨胀系数彼此不同的第1材料与第2材料之间设置特定的粘接剂层,从而该粘接剂层吸收第1材料与第2材料的线膨胀系数差,能够减少层叠体的翘曲。

[0042] 为了得到翘曲减少指数为30以上的粘接剂,如后述,可以调整粘接剂的种类、成分、平均储能模量、厚度等。

[0043] <<翘曲减少指数>>

[0044] 本说明书中,“翘曲减少指数”是指:在铝板与冷轧钢板(SPCC)之间设置粘接剂层并加热时的层叠体的翘曲量与未设置该粘接剂层时的层叠体的翘曲量相比减少程度。

[0045] 该翘曲减少指数更详细地可以按以下的方式求出。

[0046] 准备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板(线膨胀系数: 23×10^{-6} [1/K]、杨氏模量:70GPa、泊松比:0.3)、及宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板(SPCC)(线膨胀系数: 16×10^{-6} [1/K]、杨氏模量:200GPa、泊松比:0.3)。将在铝板与冷轧钢板(SPCC)之间以厚度成为0.7mm的方式涂布粘接剂而得到的层叠体(解析模型层叠体)分割成解析模型的有限元。固定冷轧钢板(SPCC)侧的中央,以利用CAE(Computer Aided Engineering)软件的模拟计算出使温度从180℃变为25℃时的解析模型层叠体的端部的位移量(翘曲量(A))。

[0047] 以同样的方法,在铝板与SPCC(冷轧钢板)之间未设置粘接剂层地制作基准模型层叠体,使用CAE软件计算出该基准模型层叠体的翘曲量(B),基于下述式(1)求出翘曲减少指数。

[0048] 翘曲减少指数 = $100 - (WA/WB) \times 100 \dots (1)$

[0049] 式(1)中,WA为翘曲量(A),WB为翘曲量(B)。

[0050] 由上述式(1)表明,翘曲减少指数的值越高,越减少层叠体的翘曲。使100为上限,该翘曲减少指数优选30以上、更优选40以上。

[0051] <<平均储能模量>>

[0052] 本实施方式中的粘接剂优选的是,在具备第1材料/粘接剂层/第2材料的构成的层叠体中的固化后的状态下,25~180℃下的平均储能模量为1~400MPa。通过使该平均储能模量为上述数值范围内,从而可以使第1材料与第2材料之间的粘接性良好,且能够减少层叠体的翘曲。

[0053] 25~180℃的温度范围内的、高于粘接剂的玻璃化转变温度(T_g)的温度域内,储能模量低,第1材料与第2材料之间的线膨胀系数差所导致的应变由粘接剂基本得到缓和,不易产生层叠体的翘曲。另一方面,低于粘接剂的玻璃化转变温度(T_g)的温度域内,储能模量高,第1材料与第2材料之间的线膨胀系数差所导致的应变变得不易由粘接剂缓和,变得容易产生层叠体的翘曲。由此,通过取25~180℃下的储能模量的平均值,从而在高于玻璃化转变温度(T_g)的温度域与低于玻璃化转变温度(T_g)的温度域内的层叠体的应变的总量与粘接剂所产生的应变的缓和量被平均化。因此,该25~180℃下的平均储能模量与实际的翘曲量相关。

[0054] 从使第1材料与第2材料之间的粘接性良好的观点出发,该平均储能模量优选5MPa以上、更优选10MPa以上、进一步优选50MPa以上、进一步更优选80MPa以上。

[0055] 另外,从吸收第1材料与第2材料的线膨胀系数差的观点出发,该平均储能模量优选300MPa以下,更优选200MPa以下,进一步优选150MPa以下,进一步更优选120MPa以下。

[0056] 作为调整粘接剂的平均储能模量的方法,除选择粘接剂的成分、例如主成分树脂、固化剂等各成分的方法之外,还可以使用:(a)在主成分树脂的主链中导入体现柔软性的分子骨架的方法、(b)添加增塑剂、反应性稀释剂的方法、(c)添加弹性体、热塑性树脂作为改性剂的方法等。

[0057] 该平均储能模量例如可以按以下的方法求出。

[0058] 将粘接剂涂布于Teflon(注册商标)板上使得厚度成为0.5mm,以180℃、加热20分钟,使粘接剂固化。之后自然冷却,将固化后的粘接剂切成宽度5mm×长度10mm,制作试验片。使用动态粘弹性测定装置(IT Measurement Control Co.,Ltd.制“DVA 225”),且使用拉伸治具,以测定温度25~180℃、频率10Hz、升温速度10℃/分钟测定该试验片的储能模量,25~180℃下的储能模量的总和除以测定点数,从而计算出25~180℃下的储能模量的平均值。

[0059] <<平均线膨胀系数>>

[0060] 本实施方式中的粘接剂层的平均线膨胀系数(也称为“平均热膨胀系数”)如下:在0℃以上且该粘接剂层的玻璃化转变温度以下的温度范围中的测定范围内,通常大于0ppm/K、优选10ppm/K以上、更优选20ppm/K以上、进一步优选30ppm/K以上、特别优选50ppm/K以上。

[0061] 另外,粘接剂层的平均线膨胀系数通常为5000ppm/K以下,优选2000ppm/K以下,更优选1000ppm/K以下,进一步优选800ppm/K以下,特别优选600ppm/K以下,最优选400ppm/K以下。

[0062] 如果为该范围,则出于与层叠体中的第1材料、第2材料的层间的应变少、能够抑制翘曲、剥离发生的观点,更优选。

[0063] 需要说明的是,上述粘接剂层的平均线膨胀系数可以利用依据JIS K7197(2012年)的方法并利用热机械分析而测定。

[0064] 例如使用热分析装置“TMA Q400”(TA Instruments Japan, Inc.制),样品形状设为宽度5mm×长度16mm,在测定温度0~180℃、升温速度10℃/分钟下进行加热,测定面内方向上的热膨胀率,基于该结果,测定25~180℃下的面内方向上的热膨胀率,由曲线图的斜率计算出平均线膨胀系数。

[0065] 粘接剂层的平均线膨胀系数的调整除通过粘接剂的成分、例如主成分树脂、固化剂等各成分的种类的选择来进行之外,还可以通过芳香环等强直成分向树脂骨架中的导入、基于分子量控制的交联密度的增加、填料、增塑剂的添加等来进行。

[0066] <<玻璃化转变温度(Tg)>>

[0067] 本实施方式中的粘接剂层的玻璃化转变温度(Tg)通常为-130℃以上、优选-110℃以上、更优选-80℃以上、进一步优选-70℃以上、特别优选-60℃以上。

[0068] 另外,通常为190℃以下,优选170℃以下,更优选150℃以下,进一步优选130℃以下。

[0069] 通过使粘接剂层的玻璃化转变温度(Tg)为上述范围内,从而本实施方式中的层叠体的借助粘接剂层的两被粘物的线膨胀系数差所产生的固化后至冷却时发生的应力降低,能够减少翘曲。

[0070] 粘接剂层的玻璃化转变温度可以由粘弹性测定中的tanδ峰求出。

[0071] 作为调整粘接剂层的玻璃化转变温度的方法,除使用粘接剂的成分、例如主成分树脂、固化剂等各成分的种类的选择的方法之外,还可以使用:芳香环、双键部等耐热结构向树脂骨架中的导入、相互作用大的极性基团的导入、通过分子量控制而增加交联密度等方法。

[0072] <<厚度>>

[0073] 本实施方式中的粘接剂层的厚度优选为0.1~2.0mm。通过使该粘接剂层的厚度为上述数值范围内,从而使第1材料与第2材料之间的粘接性良好,且能够减少层叠体的翘曲。

[0074] 其中,从吸收第1材料与第2材料的线膨胀系数差的观点出发,该粘接剂层的厚度优选0.2mm以上、更优选0.3mm以上、进一步优选0.4mm以上。

[0075] 另外,粘接剂层的厚度越薄,作为粘接剂层的拉伸剪切粘接强度越改善,因此,该粘接剂层的厚度优选1.8mm以下,更优选1.6mm以下,进一步优选1.4mm以下。

[0076] <<拉伸剪切粘接强度>>

[0077] 对于本实施方式中的粘接剂,在具备第1材料/粘接剂层/第2材料的构成的层叠体中的固化后的状态下,拉伸剪切粘接强度优选10MPa以上、更优选15MPa以上、进一步优选20MPa以上。通过使该拉伸剪切粘接强度为上述数值范围内,从而第1材料与第2材料之间的粘接性变得良好。

[0078] 另外,从伴有层叠体的再利用等的再剥离的观点出发,该粘接剂层的拉伸剪切粘接强度优选50MPa以下,更优选45MPa以下,进一步优选40MPa以下。

[0079] 该拉伸剪切粘接强度例如可以以JIS K 6850中记载的方法求出。更详细地如以

下。

[0080] 使用2张宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的SUS(不锈钢),在一张SUS上的宽度25mm×长度12.5mm的范围内涂布粘接剂使得厚度成为0.05~0.20mm。使用夹具,借助粘接剂涂布面将SUS(不锈钢)彼此压接,以180℃加热20分钟,使粘接剂固化,制作试验片。使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制“Autograph AG-X”),在23℃50%RH下、以速度5mm/分钟测定该试验片的拉伸剪切粘接强度。

[0081] <<粘接剂层的成分>>

[0082] 本实施方式中的粘接剂层的成分只要上述翘曲减少指数成为30以上就没有特别限定,从与第1和第2材料的粘接性、耐久性、耐热性的观点出发,优选使用以环氧树脂为主成分树脂者。

[0083] 此处,本说明书中的“主成分”是指:构成粘接剂层的成分中含量(质量%)最高的成分。粘接剂层中的该主成分的含量优选50质量%以上、其中优选70质量%以上、其中优选80质量%以上、其中优选90质量%以上(需要说明的是,可以为100质量%)。

[0084] <环氧树脂>

[0085] 以下,对本实施方式中的环氧树脂的优选例进行说明。

[0086] 作为上述环氧树脂,例如可以举出醇型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、萘型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、脂肪族环氧树脂等各种环氧树脂。

[0087] 本实施方式中的环氧树脂可以使用上述中示例的环氧树脂中的仅1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0088] 其中,作为本实施方式中的环氧树脂,优选使用具有苯基骨架(苯酚骨架)、萘骨架、苈骨架、联苯骨架、蒽骨架、芘骨架、氧杂蒽骨架、金刚烷骨架和二环戊二烯骨架中的至少1者以上的骨架的环氧树脂,从耐热性的观点出发,更优选使用具有苯基骨架、苈骨架和联苯骨架中的至少一者以上的环氧树脂,从制造的容易性和耐热性的观点出发,进一步优选使用具有双酚A骨架、双酚F骨架和联苯骨架中的至少1者以上的骨架的环氧树脂。

[0089] 环氧树脂的种类和骨架可以根据NMR(核磁共振波谱法)、IR(红外光谱法)、SEM(扫描型电子显微镜)分析、IPC(高频电感耦合等离子体)发射分光光度分析法、TGA(热重分析)、DSC(差示扫描量热测定)和各种色谱法等而确认。

[0090] 本实施方式中的环氧树脂进一步优选含有上述环氧树脂中、由下述所示的环氧树脂前体和固化剂得到者。

[0091] (环氧树脂前体)

[0092] 本实施方式中的环氧树脂前体是指:含有通过固化而可以得到环氧树脂的环氧化合物1种以上的物质。该环氧化合物是在分子中具有环氧基的化合物,是利用后述的固化剂和固化催化剂中的至少一者进行加成反应或自聚合反应而能构成热固化性树脂的化合物。

[0093] 作为上述环氧化合物,例如可以使用:具有双酚A、双酚F、双酚B、双酚C、双酚AD、双酚苯乙酮等双酚类、联苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、二羟基萘等骨架的2官能酚型环氧化合物等2官能芳香族环氧化合物;2官能缩水甘油醚型环氧化合物、2官能缩水甘油酯型环氧化合物、2官能缩水甘油胺型环氧化合物、2官能线状脂肪族环氧化合物等2官能脂肪

族环氧化合物;2官能脂环式环氧化合物;2官能杂环式环氧化合物;氢化双酚A型环氧化合物等氢化型的环氧化合物等。

[0094] 本实施方式中的环氧树脂前体可以使用上述中示例的环氧化合物中的仅1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0095] 作为本实施方式中的环氧树脂前体,优选含有包含上述中示例的环氧化合物的1种以上的化合物。

[0096] 从得到的环氧树脂的柔软性的观点出发,更优选使用2官能脂肪族环氧化合物至少1种。

[0097] 本实施方式中的环氧树脂前体更优选含有2官能脂肪族环氧化合物和芳香族化合物。

[0098] 作为上述2官能脂肪族环氧化合物,可以使用:使碳数2~12的二醇与表卤代醇反应后、进行蒸馏纯化而得到的、源自二缩水甘油醚的纯度为90质量%以上的脂肪族环氧化合物。

[0099] 作为上述2官能脂肪族环氧化合物,例如可以举出乙二醇的缩水甘油醚、丙二醇的缩水甘油醚、1,4-丁二醇的缩水甘油醚、1,6-己二醇的缩水甘油醚、1,8-辛二醇的缩水甘油醚、1,10-癸二醇的缩水甘油醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇的缩水甘油醚、二乙二醇的缩水甘油醚、三乙二醇的缩水甘油醚、四乙二醇的缩水甘油醚、六乙二醇的缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇的缩水甘油醚等。

[0100] 其中,从环氧树脂前体的低粘化效果大、固化物的耐热性降低少的观点出发,优选使用1,4-丁二醇的缩水甘油醚、1,6-己二醇的缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇的缩水甘油醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇的缩水甘油醚。

[0101] 作为上述芳香族化合物,例如可以举出具有双酚A、双酚F、双酚B、双酚C、双酚AD、双酚苯乙酮等双酚类、联苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、二羟基萘等骨架的化合物。

[0102] 其中,从得到的环氧树脂的刚性和耐热性的观点出发,优选使用双酚A和双酚F中的至少一者。

[0103] 即,本实施方式中的环氧树脂前体进一步优选含有2官能脂肪族环氧化合物、且含有双酚A和双酚F中的至少一者化合物。

[0104] 本实施方式中的环氧树脂前体含有包含环氧化合物的2种以上的化合物的情况下,作为该环氧树脂前体,优选使用使该2种以上的化合物混合和/或反应而成者,更优选使用使该2种以上的化合物与聚合引发剂混合并进行聚合反应而成者。

[0105] 作为上述聚合引发剂,可以使用与环氧树脂前体的固化中使用的固化剂相同者。其中,优选磷盐、铈盐、苯并噻唑鎓盐、铵盐等热聚合引发剂,更优选磷盐。

[0106] 即,作为本实施方式中的环氧树脂前体,优选使用使上述中示例的2官能脂肪族环氧化合物与芳香族化合物与聚合引发剂混合并进行聚合反应而得到者,更优选使用使2官能脂肪族环氧化合物与双酚A和双酚F中的至少一者化合物与聚合引发剂混合并进行聚合反应而得到者。

[0107] 因此,本实施方式中的环氧树脂前体特别优选包含具有脂肪族骨架和芳香族骨架这两者的2官能环氧化合物。

[0108] (平均分子量)

[0109] 本实施方式中的环氧树脂前体的分子量没有特别限制。

[0110] 环氧树脂前体的分子量以通过凝胶渗透色谱法(GPC)而测得的聚苯乙烯换算的质均分子量(Mw)的值计、通常为100以上、优选200以上、更优选300以上。另一方面,环氧树脂前体的分子量通常为200000以下,优选100000以下,更优选50000以下。

[0111] 另外,环氧树脂前体的数均分子量(Mn)通常为100以上、优选200以上、更优选300以上。另一方面,环氧树脂前体的数均分子量通常为100000以下,优选80000以下,更优选50000以下。

[0112] 通过使环氧树脂前体的分子量为上述范围内,从而固化剂、各种环氧树脂前体中的各成分的溶解性变得良好,得到的粘接剂的粘度等成为以通常的制造设备容易处理的物性,粘接性变高,故优选。

[0113] (环氧基当量)

[0114] 本实施方式中的环氧树脂前体的环氧基当量(或环氧当量)可以根据JIS K 7236所示的方法而测定。

[0115] 环氧树脂前体的环氧基当量通常为50以上、优选80以上、更优选100以上、进一步优选120以上、特别优选150以上。另一方面,环氧树脂前体的环氧基当量通常为100000以下,优选10000以下,更优选3000以下,进一步优选1500以下,特别优选1000以下。

[0116] 环氧树脂前体的环氧当量如果为100000以下,则环氧基和反应后产生的羟基量变多,因此,与成为被粘物的第1材料、第2材料的相互作用增大,固化后的粘接性优异。

[0117] 另一方面,环氧树脂前体的环氧当量如果为50以上,则交联密度变低,柔软性、伸缩性改善,从而层叠体中的翘曲的减少效果优异。

[0118] 作为调整环氧树脂前体的环氧基当量的方法,可以通过减少环氧树脂骨架中的聚合度、或导入分子量小的骨架等方法而调整。

[0119] (粘度)

[0120] 本实施方式中的环氧树脂前体在25℃、1atm下的粘度优选0.01Pa·s以上、进一步优选0.05Pa·s以上、特别优选0.1Pa·s以上。另一方面,环氧树脂前体的粘度优选10000Pa·s以下,进一步优选8000Pa·s以下,特别优选5000Pa·s以下。

[0121] 环氧树脂前体的粘度如果为10000Pa·s以下,则可以改善对支撑体的浸渗性。另外,环氧树脂前体的粘度如果为0.01Pa·s以上,则可以改善将粘接剂成型为片状时的操作性,或防止制作层叠体时的树脂流动。

[0122] 环氧树脂前体的粘度可以如下求出:由使用B型旋转粘度计(Brookfield粘度计)并根据25℃的条件下测得的值求出。

[0123] 环氧树脂前体的粘度的调整可以根据基于重复单元量的控制等的分子量的减少、单元结构中的极性基团量的减少等方法而降低。

[0124] (固化剂)

[0125] 作为本实施方式中的固化剂,可以举出通过热而引发反应的热固化剂、通过光而引发反应的光固化剂等。

[0126] 该固化剂可以根据本实施方式的层叠体中的粘接剂的固化方法而适宜选择公知的固化剂。例如,使用光固化方法的情况下,可以选择光固化剂(光聚合引发剂),使用热固化方法的情况下,可以选择热固化剂(热聚合引发剂)。需要说明的是,光固化方法是指:活

性能量射线固化方法中的、使用紫外线、可见光线、红外线中的至少1种的固化方法。

[0127] 在难以照射光的环境下想要固化的情况下,优选以热固化方法将本实施方式中的环氧树脂前体进行固化,本实施方式中,优选使用热固化剂或组合热固化剂与光固化剂而使用。

[0128] =热固化剂=

[0129] 作为本实施方式中的热固化剂,例如可以举出酚系固化剂;脂肪族胺、聚醚胺、脂环式胺、芳香族胺等胺系固化剂;酸酐系固化剂;酰胺系固化剂;脲系固化剂;叔胺;咪唑和其衍生物;有机磷类;磷盐;四苯基硼盐;有机酸二酰肼;卤代硼胺络合物;聚硫醇系固化剂;异氰酸酯系固化剂;封端异氰酸酯系固化剂等。

[0130] 上述中,酚系固化剂、胺系固化剂、酸酐系固化剂等通过与环氧树脂前体反应,从而掺入至环氧树脂的骨架内。

[0131] 因此,作为本实施方式中的环氧树脂中配混的量,最优选环氧基与活性部(活性氢部、酸酐部)成为化学当量(1.0)的固化剂当量,为了调整粘度、反应速度、固化后的物性,可以调整固化剂的配混量。该情况下,相对于环氧基,作为固化剂的配混量,优选化学当量的0.4以上、更优选0.5以上、进一步优选0.6以上。另外,作为化学当量,优选5.0以下,更优选4.0以下,进一步优选3.0以下。

[0132] 通过使配混量为上述的范围内,从而不会发生使用时的未反应成分的溶出、交联密度不足,环氧树脂的耐热性、耐湿性变得良好,故优选。

[0133] 另外,对于除酚系固化剂、胺系固化剂、酸酐系固化剂以外的固化剂,通常在环氧树脂前体的自聚合中主要作为固化催化剂或固化剂的助催化剂发挥作用。

[0134] 作为这种固化剂的配混量,相对于环氧树脂前体100质量份,优选0.01质量份以上、更优选0.05质量份以上、进一步优选0.1质量份以上。另一方面,同一固化剂的配混量相对于环氧树脂前体100质量份,优选20质量份以下,更优选15质量份以下,进一步优选10质量份以下。

[0135] 配混量如果为0.01质量份以上,则可以促进环氧树脂前体的固化反应。另外,配混量如果为20质量份以下,则树脂复合材料中,不易产生固化剂的残留所导致的耐热性、耐湿性等物性降低、不易产生使用时的催化剂的渗出。

[0136] -酚系固化剂-

[0137] 作为上述酚系固化剂,例如可以举出双酚A、双酚F、4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯醚、1,4-双(4-羟基苯氧基)苯、1,3-双(4-羟基苯氧基)苯、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯基酮、4,4'-二羟基二苯基砜、4,4'-二羟基联苯、2,2'-二羟基联苯、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物、苯酚酚醛清漆、双酚A酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、间甲酚酚醛清漆、对甲酚酚醛清漆、二甲苯酚酚醛清漆、聚-对羟基苯乙烯、氢醌、间苯二酚、邻苯二酚、叔丁基邻苯二酚、叔丁基氢醌、间苯三酚、连苯三酚、叔丁基连苯三酚、烯丙基化连苯三酚、聚烯丙基化连苯三酚、1,2,4-苯三酚、2,3,4-三羟基二苯甲酮、1,2-二羟基萘、1,3-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、1,8-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,4-二羟基萘、2,5-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,8-二羟基萘、上述二羟基萘的烯丙基化物、聚烯丙基化物、烯丙基化双酚A、烯丙基化双酚F、烯丙基化苯酚酚醛清漆、烯丙基化连苯三酚等。

[0138] -胺系固化剂-

[0139] 作为上述胺系固化剂,可以使用脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环式胺类、芳香族胺类等。

[0140] 作为脂肪族胺类,例如可以举出乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丙烷、六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、二乙烯三胺、亚氨基双丙胺、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N-羟基乙基乙二胺、四(羟基乙基)乙二胺等。

[0141] 作为聚醚胺类,例如可以举出三乙二醇二胺、四乙二醇二胺、二乙二醇双(丙胺)、聚氧丙烯二胺、聚氧丙烯三胺类等。

[0142] 作为脂环式胺类,例如可以举出异佛尔酮二胺、孟烯二胺、N-氨基乙基哌嗪、双(4-氨基-3-甲基二环己基)甲烷、双(氨基甲基)环己烷、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、降冰片烯二胺等。

[0143] 作为芳香族胺类,可以举出四氯对二甲苯二胺、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基苯甲醚、2,4-甲苯二胺、2,4-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、2,4-二氨基二苯基砷、4,4'-二氨基二苯基砷、间氨基苯酚、间氨基苄胺、苄基二甲胺、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、三乙醇胺、甲基苄胺、 α -(间氨基苯基)乙胺、 α -(对氨基苯基)乙胺、二氨基二乙基二甲基二苯基甲烷、 α,α' -双(4-氨基苯基)-对二异丙基苯等。

[0144] -酸酐系固化剂-

[0145] 作为上述酸酐系固化剂,例如可以举出十二烯基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酐、聚(苯基十六烷二酸)酐、甲基四氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐、六氢苯二甲酸酐、甲基腐殖酸酐、四氢苯二甲酸酐、三烷基四氢苯二甲酸酐、甲基环己烯二羧酸酐、甲基环己烯四羧酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双偏苯三酸酐二酐、氯桥酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、5-(2,5-二氧化四氢-3-咪喃基)-3-甲基-3-环己烷-1,2-二羧酸酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、1-甲基-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐等。

[0146] -酰胺系固化剂-

[0147] 作为上述酰胺系固化剂,例如可以举出双氰胺、聚酰胺树脂等。

[0148] -脲系固化剂-

[0149] 作为上述脲系固化剂,例如可以举出3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、甲苯双(二甲基脲)、4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)等脲化合物等。

[0150] -叔胺-

[0151] 作为上述叔胺,例如可以举出1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳-7-烯、三乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等。

[0152] -咪唑和其衍生物-

[0153] 作为上述咪唑和其衍生物,例如可以举出1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4(5)-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸酯、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-

均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、和这些咪唑类加成于环氧化合物而得到的化合物等。

[0154] -有机磷类-

[0155] 作为上述有机磷类,例如可以举出三丁基磷、甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等。

[0156] -磷盐-

[0157] 作为上述磷盐,例如可以举出四苯基磷/四苯基硼酸盐、四苯基磷/乙基三苯基硼酸盐、四丁基磷/四丁基硼酸盐等。

[0158] -四苯基硼盐-

[0159] 作为上述四苯基硼盐,例如可以举出2-乙基-4-甲基咪唑/四苯基硼酸盐、N-甲基吗啉/四苯基硼酸盐等。

[0160] =光固化剂=

[0161] 作为本实施方式中的光固化剂,例如可以举出苯乙酮类、二苯甲酮类、苯偶姻醚类、羟基酮类、酰基氧化膦类、重氮阳离子鎓盐、碘鎓阳离子鎓盐、铈阳离子鎓盐等。

[0162] 作为光固化剂的具体例,可以举出1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-羟基-环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-[甲基-1-(4-甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻异丙醚、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-羟基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇低聚物、异丙基噻吨酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、[4-(甲基苯基硫代)苯基]苯基甲烷、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、二苯甲酮、乙基蒽醌、二苯甲酮铵盐、噻吨酮铵盐、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、1,4-二苯甲酰基苯、10-丁基-2-氯吡啶酮、2,2'-双(邻氯苯基)-4,5,4',5'-四(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(邻氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2-苯甲酰基萘、4-苯甲酰基联苯、4-苯甲酰基二苯醚、丙烯酸化二苯甲酮、二苯甲酰、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛、邻甲基苯甲酰基苯甲酸酯、对二甲基氨基苯甲酸乙酯、对二甲基氨基苯甲酸异戊基乙酯、活性叔胺、咪唑/苯酮系光聚合引发剂、吡啶系光聚合引发剂、三嗪系光聚合引发剂、苯甲酰、三烯丙基铈、六氟磷酸酯盐、六氟化磷系芳香族铈盐、六氟化铈系芳香族铈盐、三烯丙基铈、六氟铈、4-甲基苯基-[4-(2-甲基丙基)苯基]-碘鎓/六氟磷酸盐、1-[4-(苯基硫代)-2-(0-苯甲酰基丙基)]1,2-辛烷二酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰基丙基)、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸2-乙基己酯、(9-氧代-9H-氧杂蒽-2-基)苯基碘鎓六氟磷酸盐、双[4-正烷基(C10~13)苯基]碘鎓六氟磷酸盐、双[4-正烷基(C10~13)苯基]碘鎓六氟铈、三苯基铈三氟磺酸盐、三苯基铈双环[2.2.1]庚烷-1-甲烷磺酸盐、(9-氧代-9H-氧杂蒽-2-基)苯基铈六氟磷酸盐、对叠氮基苯甲醛、对叠氮基苯乙酮、对叠氮基苯甲酸、对叠氮基苯甲醛-2-磺酸钠盐、对叠氮基苯亚甲基苯乙酮、4,4'-二叠氮基查耳酮、4,4'-

二叠氨基二苯基硫醚、3,3'-二叠氨基二苯基硫醚、2,6-双-(4'-叠氨基苯亚甲基)-4-甲基环己烷、1,3-双-(4'-叠氨基苯亚甲基)-丙酮、4,4'-二叠氨基查耳酮-2-磺酸钠盐、4,4'-二叠氨基芪-2,2'-二磺酸钠盐、1,3'-双-(4'-叠氨基苯亚甲基)-2'-二磺酸钠盐-2-丙酮、2,6-双-(4'-叠氨基苯亚甲基)-2'-磺酸(钠盐)环己酮、2,6-双-(4'-叠氨基苯亚甲基)-2'-磺酸(钠盐)4-甲基-环己酮、 α -氰基-4,4'-二苯并芪、2,5-双-(4'-叠氨基苯亚甲基磺酸钠盐)环戊酮、3-磺酰基叠氨基苯甲酸、4-磺酰基叠氨基苯甲酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂叉基丙酮酸、对叠氨基- α -氰基肉桂酸、对亚苯基二丙烯酸、对亚苯基二丙烯酸二乙酯、聚乙烯基肉桂酸酯、聚苯氧基-异丙基肉桂叉基乙酸酯、聚苯氧基-异丙基- α -氰基肉桂叉基乙酸酯、萘醌(1,2)二叠氨基(2)-4-磺酸钠盐、萘醌(1,2)二叠氨基(2)-5-磺酸钠盐、萘醌(1,2)二叠氨基(2)-5-磺酸酯(I)、萘醌(1,2)二叠氨基(2)-5-磺酸酯(II)、萘醌(1,2)二叠氨基(2)-4-磺酸盐、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮三(萘醌二叠氨基磺酸)酯、萘醌-1,2,5-(三羟基二苯甲酮)三酯、1,4-亚氨基醌-二叠氨基(4)-2-磺酰胺(I)、1-重氮-2,5-二乙氧基-4-对三巯基苯盐、5-硝基苊、N-乙酰基氨基-4-硝基萘、有机硼化合物、除这些以外的通过光而产生阳离子的光产酸剂、通过光而产生阴离子的光产碱剂等。

[0163] 本实施方式中的固化剂可以单独使用上述中示例的固化剂中的1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0164] 需要说明的是,该固化剂可以与溶剂等一起形成络合物。另外,也可以形成多聚体。

[0165] 该固化剂可以在层叠体的制造后被完全分解,也可以一部分被分解,还可以不被分解。

[0166] <特别优选的实施方式>

[0167] 以下,对特别优选的实施方式进行说明。

[0168] 方法(a),选择环氧树脂作为上述粘接剂的主成分树脂、在该环氧树脂的主链中导入体现柔软性的分子骨架。

[0169] 作为该分子骨架的导入方法,可以举出使用具有聚氧化烯、丙烯酸类、有机硅、聚酯、氨基甲酸酯等骨架的环氧树脂前体的方法。

[0170] 另外,作为上述环氧树脂前体,可以使用市售的具有柔软性的环氧树脂前体。具体而言,例如可以举出jER871(Mitsubishi Chemical Corporation制)、jER872(Mitsubishi Chemical Corporation制)、YX7105(Mitsubishi Chemical Corporation制)、YL7175-1000(Mitsubishi Chemical Corporation制)、YL7410(Mitsubishi Chemical Corporation制)、氨基甲酸酯改性环氧树脂、CTBN改性BPA型环氧树脂、E0改性BPA型环氧树脂、EPICLON EXA-4816(DIC株式会社制)、EPICLON EXA-4850(DIC株式会社制)、EPICLON TSR-960(DIC株式会社制)、EPICLON TSR-601(DIC株式会社制)、EPICLON 1650-75MPX(DIC株式会社制)、RIKARESIN BEO-60E(New Japan Chemical Co.,Ltd.制)、RIKARESIN BEO-20E(New Japan Chemical Co.,Ltd.制)、RIKARESIN DME-100(New Japan Chemical Co.,Ltd.制)等。

[0171] 方法(b),选择环氧树脂作为上述粘接剂的主成分树脂、且添加增塑剂、反应性稀释剂。

[0172] 作为上述(b)的方法中使用的增塑剂,没有特别限定,例如可以举出由酸和醇合成的酯化合物。作为使用的酸,可以举出苯二甲酸、四氢苯二甲酸、六氢苯二甲酸、偏苯三酸、

均苯四酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、马来酸、衣康酸、磷酸、柠檬酸、环氧环己基二羧酸、苯甲酸等。

[0173] 另外,通过在增塑剂中导入环氧基,从而能够抑制增塑剂的渗出,制作均匀的组合物。作为上述化合物,例如可以举出SANSOCIZER E-PS、SANSOCIZER E-PO、SANSOCIZER E-4030、SANSOCIZER E-6000、SANSOCIZER E-2000H、SANSOCIZER E-9000H(均为New Japan Chemical Co.,Ltd.制)、环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油、环氧化脂肪酸辛酯、环氧化脂肪酸烷基酯、ADEKACIZER(ADEKA Corporation制)等。

[0174] 作为上述(b)的方法中使用的反应性稀释剂,例如可以举出Mitsubishi Chemical Corporation制YED系列(YED111N、YED111AN、YED122、YED188、YED216M、YED216D等)、PG-207N(Nippon Steel Corporation制)、NEOTOHTO S(Nippon Steel Corporation制)、DENACOL系列(Nagase ChemteX Corporation制)、CELLOXIDE 2021P、2081、2000(Daicel Corporation制)等。

[0175] 方法(c),选择环氧树脂作为上述粘接剂的主成分树脂、添加弹性体、热塑性树脂作为改性剂。

[0176] 对于作为上述(c)的方法中使用的改性剂而添加的弹性体、热塑性树脂,例如可以举出聚酯、丙烯酸类改性环氧树脂、聚酰胺、环氧化植物油、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯缩醛、改性聚乙烯醇缩丁醛、改性聚乙烯基缩醛、硅油、MQ resin等。

[0177] 优选以上述中示例的方法中、(a)在环氧树脂的主链中导入体现柔软性的分子骨架的方法将环氧树脂的储能模量调整为期望的范围。

[0178] <粘接剂中的其他成分>

[0179] 本实施方式中的粘接剂除上述环氧树脂以外,根据需要还可以含有上述以外的树脂、填料(填充剂)、分散剂、表面活性剂、增塑剂、抗氧化剂、颜料、偶联剂、稀释剂、挠性赋予剂、湿润剂、着色剂、紫外线吸收剂、受阻胺系光稳定剂等光稳定剂、脱泡剂、脱模剂、流动调整剂、溶剂等各种添加剂。

[0180] 它们的配混量相对于环氧树脂前体与固化剂的总和100质量份,优选20质量份以下。另一方面,其下限没有特别限定,优选0.1质量份以上。

[0181] (填料)

[0182] 本实施方式中的粘接剂可以含有填料(填充剂)。作为填料,可以举出粉末状的增强剂、填充剂等。

[0183] 作为填料的具体例,可以举出氧化铝、氧化镁等金属氧化物;碳酸钙、碳酸镁等金属碳酸盐;硅藻土粉末、碱性硅酸镁、焙烧粘土、微粉末二氧化硅、熔融二氧化硅等硅化合物;氢氧化铝等金属氢氧化物;高岭土、云母、石英粉末、石墨、炭黑、碳纳米管、二硫化钼、氮化硼、氮化硅、氮化铝等。

[0184] 另外,可以使用纤维质的填料作为上述填料。作为纤维质的填料,例如可以举出玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维、芳族聚酰胺纤维、纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体等。

[0185] 另外,也可以使用有机纤维、无机纤维的布或者无纺布作为上述填料。

[0186] 进而,也可以使用对上述中示例的填料的表面进行硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂、铝酸盐系偶联剂或者底漆处理等表面处理而成者。

[0187] 本实施方式中的层叠体通过调整粘接剂的成分、粘接剂层的储能模量、厚度等,从而缓和第1材料与第2材料之间的线膨胀系数差所产生的应变,构思不同于在粘接剂中添加填充剂使其热膨胀、填充材料间的孔隙的现有技术。而且,本发明能够减少层叠体的翘曲而不降低粘接强度,但现有技术中,难以兼顾该粘接强度与层叠体的翘曲减少效果。因此,想要兼顾粘接强度与层叠体的翘曲减少效果的情况下,不含填料、热膨胀性微粒等填充剂时,也可以特别适合使用本发明。

[0188] (分散剂)

[0189] 本实施方式中的粘接剂可以含有分散剂。分散剂是指:发挥使填料均匀地分散于粘接剂中和制造后的层叠体中的效果的化合物。

[0190] 作为上述分散剂,例如可以举出甲基氢聚硅氧烷、聚甲氧基硅烷、聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷PEG-7琥珀酸盐等聚硅氧烷化合物和其盐;硅烷化合物等(甲基二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二氯苯基硅烷、氯三甲基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三氯硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三氯硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷、3-羧基丙基三甲基三甲氧基硅烷等)有机硅化合物;甲酸、乙酸、丁酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、6-羟基己酸等羧酸化合物;月桂酰磷酸、三辛基磷等有机磷化合物;二甲胺、三丁胺、三甲胺、环己胺、乙二胺、聚乙烯亚胺等胺化合物、羧酸胺化合物、和磷酸胺化合物等。

[0191] 需要说明的是,羧酸胺化合物是指:具有羧基和氨基这两者的官能团的化合物,磷酸胺化合物是指:具有磷酸基和氨基这两者的官能团的化合物。

[0192] 本实施方式中的粘接剂可以单独使用上述中示例的分散剂中的1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。后述的表面活性剂也有时作为分散剂发挥作用。

[0193] 需要说明的是,该分散剂在制造层叠体后可以完全被分解,也可以一部分被分解,也可以不被分解。

[0194] (表面活性剂)

[0195] 本实施方式中的粘接剂可以含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,从而制造层叠体时,可以防止由于微小的泡或异物的附着等而在层叠体中引起凹陷、干燥不均的发生等。

[0196] 另外,通过表面活性剂,可以改善粘接剂的湿润性。

[0197] 作为上述表面活性剂,没有特别限制,可以使用公知的表面活性剂(阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂)。

[0198] 其中,优选硅系表面活性剂、氟系表面活性剂、乙炔二醇系表面活性剂。

[0199] 对于表面活性剂的具体例,作为非离子系表面活性剂,可以举出TRITON X100(Dow Chemical Company制),作为氟系表面活性剂,可以举出ZONYL FS300(EI du Pont de Nemours Company制),作为硅系表面活性剂,可以举出BYK-310、BYK-320、BYK-345(BYK Chemicals Co.,Ltd.)制),作为乙炔二醇系表面活性剂,可以举出SURFYNOL 104、SURFYNOL 465(Air Products and Chemicals,Inc.制)、OLFINE EXP4036、OLFINE EXP4200(Nisshin

Chemical Industry, Co., Ltd. 制)。

[0200] 本实施方式中的粘接剂可以单独使用上述中示例的表面活性剂中的1种,也可以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0201] 需要说明的是,该表面活性剂在制造层叠体后可以完全被分解,也可以一部分被分解,还可以不被分解。

[0202] <<片状粘接剂>>

[0203] 本实施方式中的粘接剂层可以为片状粘接剂。

[0204] 该片状粘接剂可以在基材薄膜上设有前述粘接剂,在第1材料和第2材料的层间层叠片状粘接剂的情况下,将基材薄膜剥离后再使用。进一步该片状粘接剂可以为使前述粘接剂浸渗于支撑体而成者。

[0205] 在基材薄膜上设置粘接剂的情况下,作为该基材薄膜,例如可以使用经有机硅、三聚氰胺等脱模处理的PET薄膜、聚乙烯系薄膜、聚丙烯系薄膜、氟系薄膜、聚酰亚胺薄膜等。

[0206] 另外,使粘接剂浸渗于支撑体的情况下,作为该支撑体,例如可以使用无纺布、多孔材料等,其中优选无纺布。

[0207] 从抑制制作层叠体时的加压下的树脂流动、改善片状粘接剂中的树脂的保持性、作为粘接剂层的伴有刚性的粘接性的观点出发,该支撑体的密度优选 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0208] 另外,从改善片状粘接剂中的树脂的浸渗性、改善层叠体中的轻量性、改善界面密合性的观点出发,优选 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进一步优选 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0209] 片状粘接剂的厚度优选 $0.1\sim 2.0\text{mm}$ 。通过使该片状粘接剂的厚度为上述数值范围内,从而可以使第1材料与第2材料之间的粘接性良好,且能够减少层叠体的翘曲。

[0210] 其中,该片状粘接剂的厚度优选 0.2mm 以上、更优选 0.3mm 以上、进一步优选 0.4mm 以上。另外,粘接剂层的厚度越薄,作为层叠体的拉伸剪切粘接强度越改善,因此,该片状粘接剂的厚度优选 1.8mm 以下,更优选 1.6mm 以下,进一步优选 1.4mm 以下。

[0211] (3) 其他层

[0212] 本实施方式中的层叠体除第1材料、第2材料和粘接剂层以外还可以具有其他层。

[0213] 例如,该层叠体可以还具有线膨胀系数不同于第1材料和第2材料的第3材料,可以依次层叠有第1材料/第1粘接剂层/第2材料/第2粘接剂层/第3材料。

[0214] 该情况下,只要第1粘接剂层和第2粘接剂层中的任意者含有上述翘曲减少指数为30以上的粘接剂即可,优选第1粘接剂层和第2粘接剂层中的任意者均含有上述翘曲减少指数为30以上的粘接剂。第1粘接剂层与第2粘接剂层可以相同,也可以为不同。

[0215] 2. 层叠体的制造方法

[0216] 本发明的一实施方式中的层叠体(以下,也称为“本层叠体1”)的制造方法包括如下工序:片成型工序,将上述翘曲减少指数为30以上的粘接剂成型为片状,得到片状粘接剂;层叠工序,准备线膨胀系数彼此不同的第1材料和第2材料,在该第1材料和该第2材料的层间层叠片状粘接剂;和,固化工序,通过加热使前述粘接剂固化。

[0217] 另外,本发明的另一实施方式中的层叠体(以下,称为“本层叠体2”)的制造方法包括如下工序:直接涂布工序,准备线膨胀系数彼此不同的第1材料和第2材料,在该第1材料和该第2材料的至少一个表面上直接涂布上述翘曲减少指数为30以上的粘接剂,形成粘接

剂层;层叠工序,借助前述粘接剂层层叠前述第1材料和前述第2材料;和,固化工序,通过加热使前述粘接剂固化。

[0218] 以下,对各自的工序进行说明。

[0219] (1)片成型工序

[0220] 该片成型工序中,将粘接剂成型为片状,得到片状粘接剂。

[0221] 作为成型为片状的方法,可以举出如下方法:在基材薄膜上层压或涂布粘接剂,得到基材薄膜/粘接剂/基材薄膜的层叠体。具体而言,可以举出使用T模头等挤出层压、压延辊、双带压机等片成型装置的方法;逗点涂布法、凹版涂布法、逆式涂布法、刮刀涂布法、浸渍涂布法、喷涂法、气刀涂布法、旋涂法、辊涂法、印刷法、浸渍法、滑动涂布法、幕涂法、模涂法、浇注法、棒涂法、挤压涂布法等。

[0222] 上述片成型工序中,也可以进行使前述粘接剂浸渗于支撑体的浸渗工序。

[0223] 该浸渗工序中的粘接剂的浸渗方法可以进行公知的方法。作为该浸渗方法,例如可以举出如下方法:使上述片成型工序中在基材薄膜上设有粘接剂而成为与支撑体以成为基材薄膜/粘接剂/支撑体/粘接剂/基材薄膜的方式进行层叠,使用真空层压机、压延辊、双带压机等进行浸渗的层压法;使粘接剂直接浸渗于支撑体的浸渍/辊隙法、唇涂法、喷涂法、幕涂法等。

[0224] 支撑体的厚度和浸渗于支撑体的粘接剂的量优选以片状粘接剂层的厚度成为0.1~2.0mm的方式进行调节。

[0225] (2)直接涂布工序

[0226] 该直接涂布工序中,在第1材料和第2材料的至少一个表面上涂布粘接剂。粘接剂可以仅涂布于第1材料和第2材料中的任一者,也可以涂布于第1材料和第2材料这两者。

[0227] 粘接剂的涂布方法可以为公知的方法。作为该涂布方法,例如可以举出逗点涂布法、凹版涂布法、逆式涂布法、刮刀涂布法、浸渍涂布法、喷涂法、气刀涂布法、旋涂法、辊涂法、印刷法、浸渍法、滑动涂布法、幕涂法、模涂法、浇注法、棒涂法、挤压涂布法等。

[0228] 该粘接剂的涂布量优选调节至粘接剂层的厚度成为0.1~2.0mm的量。

[0229] (3)层叠工序

[0230] 本层叠体1中的该层叠工序中,在该第1材料和该第2材料的层间层叠片状粘接剂并贴附。

[0231] 本层叠体1中的层叠方法可以为公知的方法。例如使用基材薄膜/粘接剂/基材薄膜的层叠体作为片状粘接剂的情况下,可以举出如下方法:将一个基材薄膜剥离,使粘接剂面载置于第1材料并贴附后,将另一基材薄膜剥离,在粘接剂面载置第2材料并贴附。

[0232] 本层叠体2中的该层叠工序中,借助前述粘接剂层层叠第1材料和第2材料并贴附。

[0233] 本层叠体2中的层叠方法可以为公知的方法。例如,在第2材料的表面涂布粘接剂的情况下,可以举出如下方法:使第2材料为最下层,在第2材料的粘接剂涂布面载置第1材料,将第1材料与第2材料贴附。

[0234] (4)固化工序

[0235] 该固化工序中,将本层叠体1或2加热,使粘接剂固化。

[0236] 固化剂的种类、加热温度、时间等条件根据粘接剂中含有的树脂的种类等而适宜选择。例如,通过低分子量的环氧树脂前体、高活性的固化剂的使用、2种以上的固化剂的组

合使用、高温加热、长时间加热等从而可以提高反应性。加热条件也受到使用的固化剂等的影 响,但通常为30℃以上、优选50℃以上、更优选60℃以上、进一步优选80℃以上。另一方面,加热条件通常为400℃以下、优选300℃以下、更优选250℃以下、进一步优选200℃以下。固化温度如果为上述范围内,则在短时间内容易得到高品质的层叠体,对翘曲的减少也是有效的。

[0237] 3. 用途

[0238] 本发明的层叠体是层叠有线膨胀系数不同的多种材料的翘曲少的层叠体,因此,例如可以适合作为需要使用要求强度的改善和轻量化、且面积较大的材料的汽车用途、航空机用途、车辆用途等的外饰材料使用。

[0239] 实施例

[0240] 以下,根据实施例,对本发明具体地进行说明。但本发明不受以下的实施例的任何限定。

[0241] 本发明中使用的测定法和评价方法如下所述。

[0242] <平均储能模量>

[0243] 将实施例和比较例中制作的各粘接剂涂布于Teflon(注册商标)板上使得厚度成为0.5mm,在热风干燥炉中、以180℃加热20分钟,使粘接剂固化。之后自然冷却,将固化后的粘接剂切成宽度5mm×长度10mm,制作试验片。使用动态粘弹性测定装置(IT Measurement Control Co.,Ltd.制“DVA 225”)且使用拉伸治具,以测定温度25~180℃、频率10Hz、升温速度10℃/分钟测定试验片的储能模量,25~180℃下的储能模量的总和除以测定点数,从而计算出25~180℃下的储能模量的平均值。

[0244] <翘曲量(CAE)>

[0245] 准备宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板(线膨胀系数: 23×10^{-6} [1/K]、杨氏模量:70GPa、泊松比:0.3)、及宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的冷轧钢板(SPCC)(线膨胀系数: 16×10^{-6} [1/K]、杨氏模量:200GPa、泊松比:0.3),将在铝板与冷轧钢板(SPCC)之间以厚度成为0.1mm的方式涂布实施例以及比例较中制作的各粘接剂而得到的层叠体(解析模型层叠体)分割成解析模型的有限元。

[0246] 固定SPCC(冷轧钢板)侧的中央,利用CAE(Computer Aided Engineering)软件“ANSYS”的模拟(有限元法结构解析)计算出使温度从180℃变为25℃时的解析模型层叠体的端部的位移量(翘曲量(A))。

[0247] 以同样的方法,将粘接剂的厚度变更为0.2mm、0.4mm、0.7mm,进而制作解析模型层叠体,使用CAE软件计算出各翘曲量(A)。

[0248] <翘曲减少指数(CAE)>

[0249] 以与上述<翘曲量(CAE)>同样的方法,在铝板与SPCC(冷轧钢板)之间未设置粘接剂层地制作基准模型层叠体,使用CAE软件计算出该基准模型层叠体的翘曲量(B)。由该翘曲量(B)和上述<翘曲量(CAE)>中计算出的翘曲量(A)基于下述式(1)求出翘曲减少指数。

[0250] 翘曲减少指数 = $100 - (WA/WB) \times 100 \cdots (1)$

[0251] 式(1)中,WA为翘曲量(A),WB为翘曲量(B)。

[0252] <减少效率>

[0253] 以以下的基准判定实施例和比较例中制作的各粘接剂的翘曲减少效率。

- [0254] ○(好):粘接剂的厚度为0.7mm时的翘曲减少指数为30以上
- [0255] ×(差):粘接剂的厚度为0.7mm时的翘曲减少指数低于30
- [0256] <拉伸剪切粘接强度>
- [0257] 依据JIS K 6850记载的方法,以下述的方法测定拉伸剪切粘接强度。
- [0258] 使用2张宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的SUS(不锈钢),在一个SUS上的宽度25mm×长度12.5mm的范围内,涂布实施例和比较例中制作的各粘接剂使其厚度成为0.2mm。使用夹具,借助粘接剂涂布面将SUS(不锈钢)彼此压接,以180℃加热20分钟,使粘接剂固化,制作试验片。使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制“Autograph AG-X”),在23℃、50%RH下、以速度5mm/分钟测定各试验片的拉伸剪切粘接强度。
- [0259] <翘曲量(实测值)>
- [0260] 使用宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的铝板(A5052P,Nippon Testpanel Co., Ltd.制)和宽度25mm×长度140mm×厚度1.6mm的铁板(JIS G3141中记载的SPCC~SB(冷轧钢板)、Nippon Testpanel Co.,Ltd.制)作为标准试验片。
- [0261] 在铝板整面均匀地涂布实施例和比较例中制作的各粘接剂使得厚度成为0.2mm,从上方放置铁板,使用夹具进行压接,制作层叠体。将该层叠体在热风干燥炉中以180℃加热20分钟,使粘接剂固化后,进行自然冷却,拆下夹具,以铝板为下方的方式载置于SUS(不锈钢)上。使用ABS DIGIMATIC indicator(Mitutoyo Corporation制“ID-SX”),对于角4个点和中央1个点测定该层叠体与SUS的总计厚度,基于下述式(2)求出翘曲量。
- [0262] 翘曲量 = $T_c - T_a \cdots (2)$
- [0263] 式(2)中, T_c 为中央1个点的厚度, T_a 为角4个点的平均的厚度。
- [0264] <翘曲量(判定)>
- [0265] 对于上述翘曲量的实测值,根据下述判定基准进行评价。
- [0266] ○(非常好):翘曲量低于0.3mm
- [0267] △(好):翘曲量为0.3mm以上且低于0.5mm
- [0268] ×(差):翘曲量为0.5mm以上
- [0269] [环氧树脂前体的制造]
- [0270] 作为实施例1~4的环氧树脂前体,使用如以下制造而成者。
- [0271] <环氧树脂前体(α)的制造>
- [0272] 首先,在具备搅拌机、滴液漏斗和温度计的1L容量玻璃制烧瓶中,投入预先加热至45℃的1,6-己二醇141.8质量份(以下简称作“份”)、三氟化硼乙醚0.51份,加热至80℃。花费时间滴加环氧氯丙烷244.3份以使以不成为85℃以上。边保持为80~85℃边进行1小时熟化后,冷却至45℃。向其中加入22质量%氢氧化钠水溶液528.0份,加热至45℃,急剧搅拌4小时。冷却至室温(25℃),将水相分离去除,在减压下加热,将未反应的环氧氯丙烷、水去除,得到粗1,6-己二醇二缩水甘油醚283.6份。
- [0273] 将该粗1,6-己二醇二缩水甘油醚在Oldershaw蒸馏塔(15级)中进行蒸馏纯化,将压力1300Pa、170~190℃的馏分作为主馏分,得到1,6-己二醇二缩水甘油醚127.6份。
- [0274] 该1,6-己二醇二缩水甘油醚的二缩水甘油体纯度、总氯量和环氧当量如以下所述。
- [0275] 二缩水甘油体纯度:97质量%

[0276] 总氯量:0.15质量%

[0277] 环氧当量:116g/eq

[0278] 在耐压反应容器中放入得到的2官能环氧化合物(1,6-己二醇二缩水甘油醚)100份和双酚F(酚性羟基当量:100g/eq)53.5份、和作为聚合引发剂的乙基三苯基碘化磷(30质量%甲基溶纤剂溶液)0.08份,在氮气气氛下以165~170℃进行5小时聚合反应,得到环氧树脂前体(α)。

[0279] 得到的环氧树脂前体(α)的环氧当量为500g/eq、数均分子量为1600。

[0280] <实施例1>

[0281] 在塑料容器中,导入环氧树脂前体(α)66g、和作为环氧树脂前体的苯酚酚醛清漆型环氧化合物“jER152”(Mitsubishi Chemical Corporation制)19g后,添加作为改性树脂的高分子量饱和共聚聚酯树脂“NICHIGO-POLYESTER LP-011”(Mitsubishi Chemical Corporation制)15g,加热至100℃并混合后,进行5分钟真空搅拌脱泡。环氧树脂前体和改性树脂分别以70℃预热后进行混合。

[0282] 之后,冷却至60℃后,添加作为潜伏性固化剂的双氰胺“DICY7”(Mitsubishi Chemical Corporation制)8g、和二氯苯基二甲基脲“DCMU”(Nacalai Tesque, Inc.制)2g,进行5分钟真空搅拌脱泡,从而制作粘接剂样品。

[0283] <实施例2>

[0284] 在塑料容器中,导入环氧树脂前体(α)64g、作为环氧树脂前体的苯酚酚醛清漆型环氧化合物“jER152”(Mitsubishi Chemical Corporation制)16g后,添加作为改性树脂的丙烯酸类改性环氧树脂“NS7008”(Mitsubishi Chemical Corporation制)20g,加热至100℃并混合后,进行5分钟真空搅拌脱泡。环氧树脂前体和改性树脂分别以70℃预热后进行混合。

[0285] 之后,冷却至60℃后,添加作为潜伏性固化剂的双氰胺“DICY7”(Mitsubishi Chemical Corporation制)8g、和二氯苯基二甲基脲“DCMU”(Nacalai Tesque, Inc.制)2g,进行5分钟真空搅拌脱泡,从而制作粘接剂样品。

[0286] <实施例3>

[0287] 如表1变更丙烯酸类改性环氧树脂“NS7008”(Mitsubishi Chemical Corporation制)的添加量,除此之外,以与实施例2同样的方法制作粘接剂样品。

[0288] <实施例4>

[0289] 如表1变更环氧树脂前体(α)和“jER152”(Mitsubishi Chemical Corporation制)的添加量,除此之外,以与实施例2同样的方法制作粘接剂样品。

[0290] <实施例5>

[0291] 在塑料容器中,添加双酚A型环氧化合物“jER828”(Mitsubishi Chemical Corporation制)20g、双酚A型环氧化合物“jER1001”(Mitsubishi Chemical Corporation制)20g、作为CTBN改性环氧树脂80~90质量%和双酚A型环氧化合物10~20质量%的混合物的“ADEKA RESIN EPR-1630”(ADEKA Corporation制)40g、和作为MBS聚合物(核壳型丙烯酸类橡胶)55~65质量%和双酚A型环氧化合物35~45质量%的混合物的“KaneAce(注册商标)MX-154”(Kaneka Corporation制)20g,加热至100℃并混合后,进行5分钟真空搅拌脱泡。

[0292] 之后,冷却至60℃后,添加作为潜伏性固化剂的双氰胺“DICY7”(Mitsubishi Chemical Corporation制)8g、和二氯苯基二甲基脲“DCMU”(Nacalai Tesque, Inc.制)2g,进行5分钟真空搅拌脱泡,从而制作粘接剂样品。

[0293] <比较例1>

[0294] 在塑料容器中,导入作为环氧树脂前体的双酚A型环氧化合物「jER828」(Mitsubishi Chemical Corporation制)80g、和作为改性树脂的环氧化聚丁二烯“EPOLEAD PB3600”(Daicel Corporation制)20g后,加热至100℃并混合后,进行5分钟真空搅拌脱泡。环氧树脂前体和改性树脂分别以70℃预热后进行混合。

[0295] 之后,冷却至60℃后,添加作为潜伏性固化剂的双氰胺“DICY7”(Mitsubishi Chemical Corporation制)8g、和二氯苯基二甲基脲“DCMU”(Nacalai Tesque, Inc.制)2g,进行5分钟真空搅拌脱泡,从而制作粘接剂样品。

[0296] <比较例2>

[0297] 如表1变更作为环氧树脂前体的双酚A型环氧树脂“jER828”(Mitsubishi Chemical Corporation制)和环氧化聚丁二烯“EPOLEAD PB3600”(Daicel Corporation制)的添加量,除此之外,以与比较例1同样的方法制作粘接剂样品。

[0298] <比较例3>

[0299] 使用环氧树脂系单组分型固化粘接剂“Scotch-Weld SW-2214”(3M Company制)作为粘接剂样品。

[0300] 对于上述得到的实施例1~5和比较例1~3的粘接剂,分别依据前述测定法和评价方法,进行测定和评价,将其结果示于下述表1。

[0301] [表1]

[0302]

项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
环氧树脂(α)	66	64	64	56	-	-	-	-
JER152	19	16	16	24	-	-	-	-
NS7008	-	20	15	20	-	-	-	-
JER828	-	-	-	-	20	80	90	-
JER1001	-	-	-	-	20	-	-	-
EPOLEAD PB3600	-	-	-	-	-	20	10	-
LP-011	15	-	-	-	-	-	-	-
EPR-1630	-	-	-	-	40	-	-	-
KaneAce MX-154	-	-	-	-	20	-	-	-
SW-2214	-	-	-	-	-	-	-	100
DICY7	8	8	8	8	8	8	8	-
DCMU	2	2	2	2	2	2	2	-
弹性模量(25~180°C平均)	5	85	104	201	61	445	669	3186
t=0.1mm	0.28	0.64	0.65	0.68	0.61	0.71	0.72	0.73
t=0.2mm	0.19	0.59	0.60	0.64	0.54	0.67	0.69	0.70
t=0.4mm	0.12	0.51	0.53	0.58	0.46	0.62	0.64	0.66
t=0.7mm	0.09	0.44	0.46	0.52	0.41	0.56	0.58	0.60
t=0.1mm	63	17	16	11	22	9	7	6
t=0.2mm	76	24	23	16	30	13	12	10
t=0.4mm	85	34	32	23	41	20	18	15
t=0.7mm	90	43	41	31	48	27	25	22
减少效率	○	○	○	○	○	×	×	×
拉伸剪切粘接强度	16	21	20	21	28	22	27	23
mm	0.03	0.24	0.26	0.48	0.47	0.65	0.70	0.61
翘曲量	○	○	○	△	△	×	×	×
判定	○	○	○	△	△	×	×	×

[0303] 对于实施例1~5的粘接剂,该粘接剂的厚度为0.7mm时的翘曲减少指数为30以上,翘曲量的实测值为0.5mm以下。

[0304] 由此可知,根据使用了实施例1~5的粘接剂的层叠体,能够减少进行了粘接剂的加热固化后的层叠体的翘曲。

[0305] 另外,实施例1~5的粘接剂的拉伸剪切粘接强度为10MPa以上,第1和第2材料间的粘接性也良好。

[0306] 认为这是由于,实施例1~5的粘接剂所含有的环氧树脂通过具有脂肪族骨架和源自芳香族化合物的骨架这两者,从而产生脂肪族骨架所具有的柔软性、芳香族化合物部分所具有的刚性与金属密合性。

[0307] 进而,对于实施例1~3的粘接剂,该粘接剂的厚度为0.7mm时的翘曲减少指数为40以上,翘曲量的实测值成为0.3mm以下。

[0308] 由此可知,根据使用了实施例1~3的粘接剂的层叠体,可以进一步减少进行了粘接剂的加热固化后的层叠体的翘曲。

[0309] 另外,实施例2~5的粘接剂的25~180℃下的平均储能模量为80MPa以上,从而拉伸剪切粘接强度成为20MPa以上,第1和第2材料间的粘接性特别好。

[0310] 另外,将实施例1~3的粘接剂涂布于作为基材薄膜的经有机硅脱模处理的PET薄膜“MRF75”上,从另一者插入另1张基材薄膜,利用层压机制作片状粘接剂(厚度0.8mm)。使用片状粘接剂的情况下,也可以实现等同的翘曲减少效率,进一步拉伸剪切粘接强度优异。

[0311] 另外,使用玻璃纤维无纺布(密度 $0.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、Oribest Co.,Ltd.制、产品编号“RAP-110”)中浸渗有实施例1~3的粘接剂而得到的片状粘接剂(厚度0.8mm)的情况下,可以实现等同的翘曲减少效率,进一步拉伸剪切粘接强度优异。

[0312] 另一方面,对于比较例1~3的粘接剂,使用一般的环氧树脂(双酚A二缩水甘油醚:BPADGE)作为环氧树脂前体,和25~180℃下的平均储能模量超过400MPa,从而该粘接剂的厚度为0.7mm时的翘曲减少指数变得低于30。因此,翘曲量的实测值超过0.5mm,翘曲的减少效果不充分。

[0313] 由这些结果可知,借助粘接剂的厚度为0.7mm时的翘曲减少指数成为30以上的粘接剂,层叠线膨胀系数不同的多种材料,从而能够减少进行了粘接剂的加热固化后的层叠体的翘曲。因此可知,使用了实施例的粘接剂的层叠体适合作为汽车用外饰材料。

[0314] 上述实施例中,示出了本发明中的具体方式,但上述实施例只不过是单纯的示例,不作限定性解释。对于本领域技术人员来说显而易见的各种变形意图为本发明的保护范围内。