

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/115212 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09J 163/02 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)  
C09J 5/06 (2006.01) C09J 153/00 (2006.01)  
C09J 7/00 (2006.01) C09J 183/04 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051122
- (22) 国際出願日: 2015年1月16日(16.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-014636 2014年1月29日(29.01.2014) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星 健太郎(HOSHI Kentaro); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 榎本 勇人(ENOMOTO Yuto); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番

6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

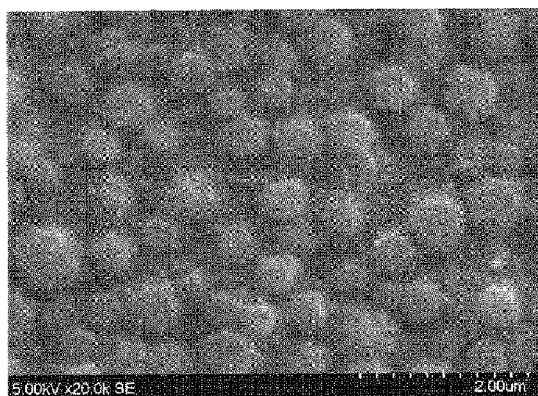
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADHESIVE AGENT COMPOSITION AND ADHESIVE SHEET PRODUCED USING SAME

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物およびそれを用いた粘着シート



AA 実施例 1 の粘着剤のSEM写真

FIG. 3:  
AA SEM image of adhesive agent of example 1

(57) Abstract: Provided is an adhesive agent composition which can adhere a metal to a metal, a metal to an organic material or an organic material to an organic material, has excellent storage stability, and can keep the adhesion strength thereof at an excellent level even under high-temperature hot-water environments. The adhesive agent composition according to the present invention comprises an epoxy resin, an epoxy-modified silicone resin, an acrylic resin and a curing agent, wherein the epoxy resin comprises a bisphenol-type bifunctional epoxy resin and a tri-functional or higher epoxy resin, and the acrylic resin comprises a (methyl methacrylate)-(butyl acrylate)-(methyl methacrylate) two-component copolymer or a modified product thereof.

(57) 要約: 金属同士、金属と有機材料、有機材料と有機材料とを接着できるとともに、保存安定性に優れ、かつ高温熱水環境下においても優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物を提供する。本発明による粘着剤組成物は、エポキシ樹脂と、エポキシ変性シリコン樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤とを含有する。本発明による粘着剤組成物は、ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とを含有し、前記アクリル樹脂が、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体またはその変性物を含む。

剤と、を含んでなる粘着剤組成物であって、前記エポキシ樹脂が、ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とを含有し、前記アクリル樹脂が、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体またはその変性物を含む。



WO 2015/115212 A1

## 明 細 書

発明の名称：粘着剤組成物およびそれを用いた粘着シート

### 技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物に関し、より詳しくは、金属同士、金属と有機材料、有機材料と有機材料とを接着できるとともに、保存安定性に優れ、かつ高温熱水環境下においても優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物、およびそれを用いた粘着シートに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、2つの被着体を一体化させる接合方法としては、咬合、溶接、粘着剤や粘着剤による接着方法があり、それぞれの分野で用途に応じて多用されている。近年、自動車などの輸送機関連の用途では、温暖化防止に炭酸ガスCO<sub>2</sub>排出の削減などの課題解決として、車体の軽量化、ハイブリッド車や電気自動車の普及が進んでいる。そのために、車体に軽量のアルミニウムやマグネシウム、FRP（CFRP：Carbon Fiber Reinforced Plastics、GFRP：Glass Fiber Reinforced Plastics）を使用する傾向が強くなってきている。

[0003] ところで、従来の溶接法では、アルミニウムと鉄などの異種材料の溶接は非常に困難であり、ガラス繊維や炭素繊維のFRPに至っては溶接自体が不可能であり、これらの材料（被着体）を、溶接と同定の接合強度を有するような接合方法が必要とされる。溶接等により接合できない材料間での接合方法としては、粘着剤を用いる方法があるが、このような材料を接合するための粘着剤としては、金属同士、金属と有機材料、有機材料と有機材料とを接着できること、接着強度が構造用途に使用できるように強力であること、また、接着強度は温度変化で劣化しないこと、などが求められている。

[0004] 上記のような要求を満たす粘着剤として、一般的に、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されている。しかしながら、エポキシ粘着剤は、硬化後の

樹脂自体の機械的強度は高いものの韌性に劣り、航空機や自動車等の用途にエポキシ粘着剤を使用した場合に、脆性破壊による接着強度の低下が問題となる場合がある。このような問題に対して、熱可塑性樹脂等をエポキシ樹脂に加えて、エポキシ粘着剤に柔軟性を持たせることが試みられている（例えば、特開2003-82034号公報等）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-82034号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特開2003-82034号公報で提案されているような、柔軟性を有する熱可塑性樹脂をエポキシ粘着剤に添加すると、粘着剤の耐熱性や耐水性が損なわれるため、高温環境下での使用に制限があったり、また耐水性が必要とされる用途に使用できないという問題があった。

[0007] 本発明者らは、特定の2種のエポキシ樹脂を用いることに加え、当該エポキシ樹脂にエポキシ変性シリコーン樹脂と特定のアクリル樹脂とを添加することにより、保存安定性に優れ、かつ高温熱水環境下においても優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物を実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

[0008] したがって、本発明の目的は、金属同士、金属と有機材料、有機材料と有機材料とを接着できるとともに、保存安定性に優れ、かつ高温熱水環境下においても優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物を提供することである。

[0009] また、本発明の別の目的は、上記のような粘着剤組成物を用いた粘着シートを提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明による粘着剤組成物は、エポキシ樹脂と、エポキシ変性シリコーン樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、を含んでなる粘着剤組成物であって、

前記エポキシ樹脂が、ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とを含んでなり、

前記アクリル樹脂が、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体またはその変性物を含んでなることを特徴とするものである。

[0011] また、本発明の態様によれば、前記ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂が、常温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂およびガラス転移温度が50～150℃の範囲にある常温で固体のビスフェノール型エポキシ樹脂の2種のビスフェノール型エポキシ樹脂からなるものであってもよい。

[0012] また、本発明の態様によれば、前記3官能以上のエポキシ樹脂が、ビス(アミノフェニル)メタン骨格を有する4官能エポキシ樹脂であってもよい。

[0013] また、本発明の態様によれば、粘着剤組成物はシランカップリング剤をさらに含んでいてもよい。

[0014] また、本発明の態様によれば、前記硬化剤がジシアンジアミド系硬化剤であってもよい。

[0015] また、本発明の態様によれば、前記硬化剤がジシアンアミド系硬化剤とシアネート系硬化剤とを含んでいてもよい。

[0016] また、本発明の態様によれば、前記ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とが、質量基準で75:65～115:65の割合で含まれていてもよい。

[0017] また、本発明の態様によれば、前記エポキシ樹脂が58.3～86.5質量部、前記エポキシ変性シリコン樹脂が8.3～28.8質量部、前記アクリル樹脂が3.9～16.6質量部、含まれていてもよい。

[0018] また、本発明の別の態様による粘着シートは、第1離型紙と、粘着層と、第2離型紙とを、この順で積層してなる粘着シートであって、前記粘着層が上記粘着剤組成物を含んでなるものである。

[0019] また、本発明の態様によれば、前記粘着層が芯材をさらに含んでなり、前記粘着剤が前記芯材に含浸されていてもよい。

[0020] また、本発明の別の態様による接着方法は、上記粘着シートを用いて第1被着体と第2被着体とを接着する方法であって、

前記粘着シートから、第1離型紙および第2離型紙を剥離し除去して粘着層を露出させ、

前記粘着層を、前記第1被着体および前記第2被着体で挟んで、前記第1被着体および前記第2被着体の仮固定を行い、

前記粘着層を、加熱することにより硬化させて、前記第1被着体および前記第2被着体を接着することを含んでなるものである。

[0021] また、本発明によれば、上記の接着方法により得られる貼合体も提供される。

### 発明の効果

[0022] 本発明による粘着剤組成物は、特定の2種のエポキシ樹脂を用いることに加え、当該エポキシ樹脂にエポキシ変性シリコーン樹脂と特定のアクリル樹脂とが添加されているため、保存安定性に優れ、かつ高温熱水環境下においても優れた接着強度を保持できる。

### 図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明による粘着シートの一実施態様による断面概略図である。  
[図2]本発明による粘着シートの他の実施態様による断面概略図である。  
[図3]実施例1の粘着剤の表面観察写真である。  
[図4]実施例2の粘着剤の表面観察写真である。  
[図5]比較例1の粘着剤の表面観察写真である。  
[図6]実施例1および比較例1の粘着剤の貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性を示したグラフである。  
[図7]実施例2の粘着剤の貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の温度依存性を示したグラフである。  
[図8]比較例8の粘着剤の貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の温度依存性を示したグラフである。  
[図9]実施例2の粘着剤の損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性を示したグラフ

である。

[図10]比較例8の粘着剤の損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性を示したグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0024] 本発明による粘着剤組成物は、エポキシ樹脂と、エポキシ変性シリコーン樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、を必須成分として含む。以下、粘着剤組成物を構成する各成分について説明する。

[0025] <エポキシ樹脂>

本発明による粘着剤組成物に用いられるエポキシ樹脂は、ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とを含む。ビスフェノール骨格を有する剛直なエポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂とを含むことにより、硬化後の粘着剤組成物の耐熱性を向上させることができる。

[0026] ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の公知のビスフェノール型エポキシ樹脂を使用でき、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

[0027] 上記したビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ビスフェノール骨格の繰り返し単位の数によって、常温で液体のものと、常温で固体のものが存在する。主鎖が0~1のビスフェノールA型エポキシ樹脂は常温で液体、主鎖が2~10のビスフェノールA型エポキシ樹脂は常温で固体である。このような比較的分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂は結晶性があり、常温で結晶化して固体のものも、融点以上の温度になると、急速に融解して低粘度の液状に変化する。したがって、被着体を接合する工程において、加熱によって粘着剤が被着体に密着し、固化することによって粘着剤と被着体とが強固に接着するため、接着強度を高めることができる。また、このような比較的分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、架橋密度が高くなるため、機械的強度が高く、耐薬品性がよく、硬化性が高く、吸湿性（自由体積が小さくなるため）が小さくなる特徴もある。

[0028] 本発明においては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、上記したような常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、常温で液体のビスフェノールA型エポキシ樹脂とを併用して使用することが好ましい。常温で固体のものと液体のものとを併用することにより、機械的強度を保ちつつ、柔軟性や製膜性を向上させることが出来るため、樹脂（粘着剤組成物）が本来有する機械的強度を維持しつつ、柔軟性や製膜性に優れた粘着シートを得ることができる。その結果、被着体どうしの接合強度を向上させることができる。常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、機械的強度、耐熱性および製膜性の観点から、ガラス転移温度が50～150℃の範囲にあるものが好ましい。具体的には、常温で液体である主鎖が0～1のビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン社製、JER 828が、常温で固体である主鎖が2～10のビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン社製、JER 1001などが例示できる。

[0029] 常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、常温で液体のビスフェノールA型エポキシ樹脂との配合割合は、粘着剤を使用する用途にもよるが、質量基準において、1：100～100：1の割合で含まれていることが好ましい。両者の配合割合を上記の範囲とすることによって、より接着強度に優れる粘着剤とすることができる。

[0030] 3官能以上のエポキシ樹脂としては、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂、テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタン構造を有するエポキシ樹脂、アミノフェノール構造を有するエポキシ樹脂、ビス（アミノフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂が挙げられ、これらの中でもビス（アミノフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。ビス（アミノフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂の一例としてはN, N, N', N' -テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。なお、エポキシ基としてはグリシジルアミン基やグリシジルエーテル基があるが、粘着剤組成物の保存安定性の観点からは、3以上のグリシ

ジルエーテル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。このような3官能以上のエポキシ樹脂を含有することにより、エポキシ樹脂が架橋構造を形成し、高温温水環境下での粘着剤の耐熱性が向上する。また、架橋形成により、エポキシ樹脂をマトリックスとした自己組織化が起こり、その結果、局所的に海島構造が形成される。このような海島構造により、硬化後の粘着剤に靱性を付与できるものと考えられる。

[0031] 上記したような3官能以上のエポキシ樹脂としては市販のものを使用してもよく、例えば、三菱化学株式会社製 JER1032H60（トリス（ヒドロキシフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂）、三菱化学株式会社製 JER1031S（テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタン構造を有するエポキシ樹脂）、株式会社ダイセル製 EHP E3150（オキシシラニルシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂）、三菱化学株式会社製 JER630（アミノフェノール構造を有するエポキシ樹脂）、三菱化学株式会社製 JER604（ビス（アミノフェニル）メタン構造を有するエポキシ樹脂）等が挙げられる。上記した3官能以上のエポキシ樹脂は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

[0032] 上記したビスフェノール型2官能エポキシ樹脂および3官能以上のエポキシ樹脂の配合割合は、質量基準において1：1～3：1が好ましく、より好ましい範囲は75：65～115：65である。ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と3官能以上のエポキシ樹脂とを上記の範囲で配合することにより、常温での接着強度がより向上するとともに、高温熱水環境下における接着強度も向上する。

[0033] 上記ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂および3官能以上のエポキシ樹脂を含めたエポキシ樹脂の含有量は、粘着剤組成物中の樹脂成分（即ち、エポキシ樹脂、エポキシ変性シリコーン樹脂およびアクリル樹脂）の合計量に対して40～90質量部の範囲であることが好ましく、特に58.3～86.5質量部の範囲であることが好ましい。

[0034] <エポキシ変性シリコーン樹脂>

本発明に用いられるエポキシ変性シリコーン樹脂は、シリコーン樹脂の一部にエポキシ基を導入したものをいう。シリコーン樹脂は、ポリオルガノシロキサン骨格を有する化合物であり、通常、主骨格（主鎖）部分が主としてオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、その主骨格が少なくとも1つのシラノール基を備える化合物であり、このシラノール基とエポキシ化合物との付加反応によりエポキシ変性シリコーン樹脂を得ることができる。シリコーン樹脂の主骨格は、少なくとも1つのシラノール基を有していれば分枝状の構造を有するものであってもよい。

[0035] 上記したエポキシ変性シリコーン樹脂としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(メチル)ジメトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(エチル)ジメトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(メチル)ジエトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(エチル)ジエトキシシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](メチル)ジメトキシシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](エチル)ジメトキシシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](メチル)ジエトキシシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](エチル)ジエトキシシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(メトキシ)ジメチルシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(メトキシ)ジエチルシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(エトキシ)ジメチルシラン、( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)(エトキシ)ジエチルシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](メトキシ)ジメチルシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](メトキシ)ジエチルシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](エトキシ)ジメチルシラン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル](エトキシ)ジエチルシラン、またはその部分縮合物が挙げられる。

上記したエポキシ変性シリコーン樹脂は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

[0036] 上記したようなエポキシ変性シリコーン樹脂としては市販のものを使用してもよく、例えば、ES1001N、ES1002T、ES1023（以上、信越シリコーン（株）製）；メチルシリケートMSEP2（三菱化学（株）製）等を挙げることができる。

[0037] エポキシ変性シリコーン樹脂の含有量は、粘着剤組成物中の樹脂成分（即ち、エポキシ樹脂、エポキシ変性シリコーン樹脂およびアクリル樹脂）の合計量に対して5～40質量部の範囲であることが好ましく、特に8.3～28.8質量部の範囲であることが好ましい。

[0038] <アクリル樹脂>

本発明による粘着剤組成物に含まれるアクリル樹脂として、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体またはその変性物を使用する。このようなメタアクリル酸エステル重合体ブロック（以下、MMAと略す場合がある）と、アクリル酸ブチル重合体ブロック（以下、BAと略す場合がある）とからなる2元ブロック共重合体を、上記したエポキシ樹脂に添加することにより、靱性を有し、かつ、高温環境下においても優れた接着強度を保持でき、かつ耐水性にも優れる粘着剤を実現できる。その理由は定かではないが、以下のように推定できる。

[0039] MMA-BA-MMAの2元共重合体は、MMA部分が「硬い」セグメントとなり、BA部分が「柔らかい」セグメントとなる。従来の粘着剤では、エポキシ樹脂に靱性（柔軟性）を付与するためにアクリル樹脂を添加することが行われていたが、アクリル樹脂を添加することにより、粘着剤自体の耐熱性が低下していた。上記のような「硬い」セグメントと「柔らかい」セグメントとを併せ持つアクリル樹脂であれば、「硬い」セグメント部分が耐熱性に寄与し、「柔らかい」セグメント部分が、靱性ないし柔軟性に寄与するため、靱性を有し、かつ、高温環境下においても優れた接着強度を保持でき、かつ耐水性にも優れる粘着剤を実現できるものと考えられる。

[0040] 上記したMMA-B A-MMAの2元共重合体は、一般的なリビングラジカル重合を用いて製造することができる。このうち、重合反応の制御の容易さの点などから、原始移動ラジカル重合によって好適に製造することができる。原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤とし、金属錯体を触媒とする重合法である。リビングラジカル重合法によりMMA-B A-MMAの2元共重合体を製造する場合、モノマー単位を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次の重合体ブロックを重合する方法、別々に重合した重合体ブロックを反応により結合する方法などが挙げられるが、モノマー単位の逐次添加による方法によってMMA-B A-MMAの2元共重合体を製造することが好ましい。

[0041] モノマー単位の逐次添加によりMMA-B A-MMAの2元共重合体を製造する方法においては、MMAブロックを構成するメタアクリル酸エステルと、B Aブロックを構成するアクリル酸ブチルとの添加順序について、先にメタアクリル酸エステルモノマーを重合した後にアクリル酸ブチルモノマーを追加する方法と、先にアクリル酸ブチルモノマーを重合した後にメタアクリル酸エステルモノマーを追加する方法が挙げられるが、先にアクリル酸ブチルモノマーを重合して、B Aブロックの重合末端からMMAブロックを重合させる方が、重合制御が容易である。MMAとB Aとの比率は、リビングラジカル重合反応させる際のモノマーの投入量によって制御することができる。MMA-B A-MMAの2元共重合体におけるMMAブロックとB Aブロックとの割合は、B Aブロックの割合が増加すると、粘着剤の靱性や柔軟性が向上し、一方、MMAブロックの割合が増加すると、粘着剤の耐熱性が向上する。本発明においては、粘着剤の靱性および耐熱性の観点から、MMAブロックとB Aブロックとの割合は、モノマー単位の数において、1 : 1 ~ 50 : 1であることが好ましい。

[0042] 上記したMMA-B A-MMAの2元共重合体は、B AブロックまたはMMAブロックの一部に、カルボン酸、水酸基、アミド基等の官能基を導入し

た変性物であってもよい。このような変性物を使用することにより、より耐熱性が向上するとともに、上記したエポキシ樹脂との相溶性も向上するため、より接着強度が向上するが、カルボン酸、水酸基、アミド基等の親水性の官能基を有しているため、耐水性が低下する傾向にある。

[0043] 上記したエポキシ樹脂にMMA-B A-MMA 2元共重合体を添加すると、MMAブロック部分がエポキシ樹脂と相溶し、B Aブロック部分がエポキシ樹脂と相溶しないため、エポキシ樹脂をマトリックスとした自己組織化が起こる。その結果、樹脂硬化前の段階で、エポキシ樹脂が海、アクリル樹脂が島である海島構造が発現する。また、MMA-B A-MMA 2元共重合体に上記のような官能基が導入されている場合、エポキシ樹脂とアクリル樹脂との相溶性が向上するため、島部分が小さくなり、見かけ上、両者が相溶した状態となる。このような海島構造や見かけ上の相溶状態が発現されることにより、界面破壊を避けることができ、優れた接着強度を維持できる。一方、官能基を導入していない未変性アクリル樹脂を使用するなど、アクリル樹脂の極性を下げてエポキシ樹脂との相溶性を低下させると、上記したのとは逆に、エポキシ樹脂が島、アクリル樹脂が海であるような海島構造が発現するため、接着強度をある程度維持しつつ、高温熱水環境下での粘着シートの接着性の保持力が向上するものと考えられる。このような海島構造を有する場合、粘着剤（樹脂）と被着体との界面からの水侵入を抑制できるため、さらに耐水性に優れた粘着シートを実現することができる。

[0044] 上記のような海島構造を発現させるには、エポキシ樹脂とアクリル樹脂（MMA-B A-MMA 2元共重合体）とを、質量基準において、100：4～100：20の割合で配合することが好ましい。上記のような割合で両者を配合すると、樹脂硬化前の段階で、エポキシ樹脂（海）中に、ナノオーダーレベルの微粒子状にアクリル樹脂（島）が分散し、見かけ上の相溶状態が発現される。見かけ上の相溶状態を維持しながら樹脂が硬化することにより優れた接着強度を維持できる。

[0045] <硬化剤>

アクリル樹脂とエポキシ樹脂とは加熱等により反応が進行して粘着剤組成物が硬化するが、本発明においては、硬化反応を促進するために、粘着剤組成物中に硬化剤が含まれる。硬化剤としては、例えばジエチレントリアミン（DETA）、トリエチレンテトラミン（TETA）、メタキシレリレンジアミン（MXDA）などの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン（DDM）、*m*-フェニレンジアミン（MPDA）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）などの芳香族ポリアミンのほか、ジシアンジアミド（DICY）、有機酸ジヒドララジドを含むポリアミン化合物等のアミン系硬化剤、ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）などの脂環族酸無水物（液状酸無水物）、無水トリメリット酸（TMA）、無水ピロメリット酸（PMDA）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）等の芳香族酸無水物等の酸無水物系硬化剤、フェノール樹脂等のフェノール系硬化剤、ブロックイソシアネート等のイソシアネート系硬化剤等が例示できる。これらのなかでも、アミン系硬化剤を好適に使用することができ、特にジシアンジアミド系硬化剤が好ましい。

[0046] 硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤を使用する場合、ブロックイソシアネートを併用して用いることが好ましい。ジシアンジアミドとブロックイソシアネートとを併用して用いることにより粘着剤の保存安定性が向上する。また、シアネート系硬化剤を併用することにより、金属等のように被着体表面に水酸基が存在する場合は水酸基と粘着成分との間に架橋が形成されるため、表面密着力が向上する。

[0047] ブロックイソシアネートとは、イソシアネート化合物のイソシアネート基にブロック剤を付加反応させて得られる反応生成物である。従って、ブロックイソシアネートは、イソシアネート基がブロック剤により保護されて不活性化されたものである。このブロックイソシアネートを所定温度にて加熱処理することにより、このブロック剤がイソシアネート基から解離、すなわち脱ブロックして、活性なイソシアネート基が再生される。

[0048] イソシアネート化合物としては、1分子内に2個以上のイソシアネート基

を有するイソシアネートを挙げることができる。具体的には、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート及び4, 4'-ジフェニルジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、並びにジシクロヘプタントリイソシアネートなどの脂環式イソシアネートなどが挙げられる。

[0049] また、ブロック剤としては、例えば、アセト酢酸エチル等の活性メチレン系ブロック剤、フェノール、クレゾール及びキシレノール等のフェノール系ブロック剤、ジメチルピラゾール等のピラゾール系ブロック剤、メタノール、エタノール、マロン酸ジエチル、乳酸メチル及び乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤、メチルエチルケトンオキシム、ジアセチルモノオキシム及びシクロヘキサノオキシム等のオキシム系ブロック剤、ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン及びチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤、コハク酸イミド等のイミド系ブロック剤、アニリン及びブチルアミン等のアミン系ブロック剤、イミダゾール及び2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤、並びにメチレンイミン及びプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が挙げられる。

[0050] 上記したブロックイソシアネートは市販のものを使用してもよく、例えばMF-K60B、SBN-70D、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80B、E402-B80T（旭化成ケミカルズ社製）が挙げられる。

[0051] 硬化剤の粘着剤組成物中の含有量は、エポキシ樹脂およびエポキシ変性シリコーン樹脂100質量部に対して5~30質量部含まれていることが好ましい。硬化剤の配合比を上記範囲とすることにより、粘着シートを被着体と接合するまで保管した場合のその保管期間中の保存安定性（ポットライフ）

を維持することができるとともに、接合後の耐熱性もより一層向上し、温度変化によらず高い接着強度を維持することができる。また、硬化剤の配合比が上記範囲であれば、粘着剤の硬化後も未反応の硬化剤が残留しないため、接着力が低下しない。

[0052] <その他の成分>

本発明による粘着剤組成物には、必要に応じて、例えば、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度、その他等を改良、改質する目的で、例えば、滑剤、可塑剤、充填剤、フィラー、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、染料、顔料等の着色剤、その他等を添加してもよい。また、必要に応じて、さらにシラン系、チタン系、アルミニウム系などのカップリング剤を含むことができる。これにより樹脂と被着体および樹脂と後述する芯材材との密着性を向上させることができる。

[0053] 粘着剤組成物は、上記した各成分を混合し、必要に応じて混練、分散して、粘着剤を調製することができる。混合ないし分散方法は、特に限定されるものではなく、通常の混練分散機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ペブルミル、トロンミル、ツェグバリ (S z e g v a r i) アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、デスパー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、デスパーザー、ホモジナイザー、および超音波分散機などが適用できる。硬いエポキシ樹脂として複数種を用いる場合は、先にこれらを混合攪拌し、次に硬化剤を混合攪拌し、溶媒で希釈した後に、軟かいエポキシ樹脂を混合攪拌し、次いで、アクリル樹脂を混合攪拌することが好ましい。

[0054] <粘着シート>

本発明による粘着シートは、図1に示すように、上記の粘着剤組成物からなる粘着層の両面に第1離型紙および第2離型紙が設けられている層構成を

有する。なお、本明細書では、第1離型紙21Aと第2離型紙21Bとを合わせて離型紙21と呼称する。粘着層は、図2に示すように、芯材をさらに含み、粘着剤が芯材に含浸されていてもよい。芯材としては、織布または不織布が好ましく、従来公知の種々の織布または不織布を使用できる例えば、液晶ポリマーなどの耐熱性のあるプラスチックの繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維などが例示でき、これらで構成した織布、不織布が使用できる。

[0055] 粘着層が芯材を含む場合、コーティング機を用いて、後記する第1離型紙21と芯材15とを重ねて走行させて、その芯材15面に上記した粘着剤13組成物を塗布することで、芯材15へ含浸されるので、乾燥後に、塗布面に第2離型紙21Bを貼り合わせて、粘着シート1が得られる。

[0056] 離型紙への粘着剤組成物の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ロールコート、リバーロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバーコート、コンマコート、ロッドコート、ブレードコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ダイコート、リップコート、ディップコートなどが適用できる。組成物を、第1離型紙21Aの離型面、または第1離型紙21Aと芯材15を重ねて、芯材15面へ、上記のコーティング法で塗布して、乾燥した後に、第2離型紙21Bを貼り合わせればよい。組成物（塗布液）の粘度は、1～20000センチストークス（25℃）程度、好ましくは1～2000センチストークスに調整する。芯材15へ含浸塗布する場合には、粘度が低い方が好ましく、1～1000センチストークスである。

[0057] 第1離型紙21Aと第2離型紙21Bは同じものでも異なったものを用いてもよい。離型紙21としては、離型フィルム、セパレート紙、セパレートフィルム、セパ紙、剥離フィルム、剥離紙等の従来公知のものを好適に使用できる。また、上質紙、コート紙、含浸紙、プラスチックフィルムなどの離型紙用基材の片面または両面に離型層を形成したものを用いてもよい。離型層としては、離型性を有する材料であれば、特に限定されないが、例えば、

シリコーン樹脂、有機樹脂変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アミノアルキド樹脂、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂などがある。これらの樹脂は、エマルジョン型、溶剤型または無溶剤型のいずれもが使用できる。

[0058] 離形層は、離形層成分を分散および／または溶解した塗液を、離型紙用基材フィルムの片面に塗布し、加熱乾燥および／または硬化させて形成する。塗液の塗布方法としては、公知で任意の塗布法が適用でき、例えば、ロールコート、グラビアコート、スプレーコートなどである。また、離形層は、必要に応じて、基材フィルムの少なくとも片面の、全面または一部に形成してもよい。

[0059] 第一および第二離型紙の剥離力は、粘着シートに対し、 $1 \sim 2000 \text{ mN/cm}$ 程度、さらに $100 \sim 1000 \text{ mN/cm}$ であることが好ましい。離形層の剥離力を上記範囲とすることにより、粘着シートや被着材との剥離力が確保でき、剥がれたり部分的に浮いたりすることを避けることができる。安定した離型性を確保できる。安定した離形性や加工性の点で、ポリジメチルシロキサンを主成分とする付加および／または重縮合型の剥離紙用硬化型シリコーン樹脂が好ましい。

[0060] <被着体の接着方法>

被着体との接合は、粘着シート1の第1離型紙21Aおよび第2離型紙21Bを剥離し除去して、粘着層11を露出させる。露出した粘着層11を、2つの同じまたは異なる第1被着体および第2被着体で挟み、粘着層11の粘着性で保持させる。次いで、加熱、または加圧加熱することで粘着層11を硬化させて、第1被着体および第2被着体を強固に接着させることができる。このように、本発明による粘着シートを用いることにより、初期粘着性を利用して、被着体どうしを仮固定でき、その後、例えばバッチ方式により粘着シートを熱硬化させて被着体を接着できるため、プレヒートなどの工程を省くことができるとともに、生産性が著しく向上する。

[0061] 被着体としては、特に限定されるものではないが、金属、無機材料、有機

材料、これらを組み合わせた複合材料や、積層材料などが例示できる。

[0062] 硬化時の加熱温度は、60℃～250℃程度、好ましくは100℃～180℃である。加熱時間は1～240分間、好ましくは10～120分間である。硬化した粘着シート1の粘着層11は、初期粘着性を有し、プレヒートなどの工程がなく、粘着力のみで被着体を保持して作業できるので、作業性がよく、低コストでもある。また、粘着層の材料およびその配合比を選択することで、金属同士、金属と有機材料、有機材料と有機材料とを接着することができる。さらに、エポキシ樹脂に起因する強固な接着強度が得られ、この接着強度は温度変化でも劣化しにくく、また、アクリル樹脂に起因するために脆質性が低く、優れた剪断強度と高い耐衝撃性、耐熱性を有するので、構造用途に使用できる。

[0063] <貼合体>

本発明による粘着シートを用いることにより、従来の溶接法では困難な、ガラス繊維や炭素繊維のFRP、異種金属などの材料（被着体）を強力に接合でき、例えば、アルミニウムと鉄等の金属との貼合体や、FRPやCFRPどうしの貼合体を得ることができる。これら貼合体は、温度変化を受けることなく優れた接着強度を保持できるとともに、脆質性が低く、優れた剪断強度と高い耐衝撃性、耐熱性を有するため、自動車、航空機、船舶等の分野に限らず、電子機器類、電子機器筐体、家電製品、インフラ系構造物、ライフライン建材、一般建材等の分野で利用することができる。

### 実施例

[0064] 本発明を、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例の内容に限定されるものではない。なお、各層の各組成物は溶媒を除いた固形分の質量部である。

[0065] 実施例1～20および比較例1～8

<粘着剤組成物の調製>

下記の表1および表2に示す組成に従って、各エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、シランカップリング剤、硬化剤ないし硬化促進剤を添加して攪拌機に

より混合した後、混合物にアクリル樹脂を添加して混合することにより、粘着剤を調製した。なお、下記の表中、

JER828、JER1001は、三菱化学社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂を、

2021Pは、株式会社ダイセルの脂環式2官能エポキシ樹脂（セロキサイド）を、

YH-300は、新日鉄住金化学株式会社の脂肪族グリシジルエーテルを、

ES1023は、信越化学株式会社のエポキシ変性シリコーン樹脂を、

TSR960は、DIC株式会社のゴム変性エポキシ樹脂を、

M22Nは、アルケマ社製のアミド系極性基が導入された変性メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体を、

SM4032XM10は、アルケマ社製のカルボキシル基が導入された変性メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体を、

M22は、アルケマ社製のメチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体を、

KBM-403、KBM-803は、信越シリコーン社製のシランカップリング剤を、

DICY7は、三菱化学社製のジシアンジアミトを、

HIPA-2E4MZは、日本曹達社製の包接イミダゾールを、

MF-K60B、SBN-70Dは、旭化成株式会社製のブロックイソシアネートを

それぞれ表す。

[0066]

[表1]

粘着剤組成		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ビスフェノール型 2官能エポキシ樹脂 脂環/脂肪族系 2官能エポキシ樹脂 多官能エポキシ樹脂 エポキシ変性 シリコン樹脂	JER828 (液状)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	JER1001 (固体, Tg=64°C)	10	50	10	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	2021P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	YH-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	JER604	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
エポキシ変性 シリコン樹脂 ゴム変性 2官能エポキシ樹脂	ES1023	60	20	60	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	TSR960	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	M22N (変性 PMMA-BA- PMMA)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	SM4032XM10 (変性 PMMA-BA-PMMA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
	M22 (PMMA-BA-PMMA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
シランカップリング剤	KBM-403	-	-	2	2	1	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	KBM-803	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DIC7 (ジシランジメチル)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
硬化剤/ 硬化促進剤	HIPA-2E4MZ (イミダゾール)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	MF-K60B (7-ロクイソシアネート)	-	-	-	-	-	-	-	0.5	2	10	-	-	-	-	-
	SBN-70D (7-ロクイソシアネート)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	2	10	-	-	-

[0067] [表2]

粘着剤組成	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ビニール型 2官能エポキシ樹脂	JER828 (液状)	150	—	—	65	85	65	30
	JER1001 (固体, Tg=64°C)	—	50	50	50	50	50	170
脂環/脂肪族系 2官能エポキシ樹脂	2021P	—	65	—	—	—	—	—
	YH-300	—	—	65	—	—	—	—
多官能エポキシ樹脂	JER604	—	65	65	65	65	65	—
	ES1023	—	20	20	20	—	20	—
エポキシ変性 シリコン樹脂	TSR960	—	—	—	—	—	—	—
	M22N (変性 PMMA-BA-PMMA)	—	30	30	30	—	—	30
アクリル樹脂	SM4032XM10 (変性 PMMA-BA-PMMA)	—	—	—	—	30	—	—
	M22 (PMMA-BA-PMMA)	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤	KBM-403	—	—	—	—	2	2	—
	KBM-803	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤/ 硬化促進剤	DICY7 (ジシランジメチル)	14	—	—	—	14	14	14
	H1PA-2E4MZ (イミダゾール)	9	—	—	—	9	9	9
	MF-K60B (フロックイソシアネート)	—	—	—	—	—	—	—
	SBN-70D (フロックイソシアネート)	—	—	—	—	—	—	—

[0068] <粘着シートの作製>

得られた粘着剤を、セパフィルム (SP-PET 03BU、東セロ社製) に重ね合わせた芯材 (ポリエステル不織布 OL150S、日本バイリーン社製) の表面に、コンマコーターにて、塗布量が 100 g/m<sup>2</sup> となるように塗布して、芯材に粘着剤を含浸させて粘着層を形成し、その粘着層上に、セパフィルム (SP-PET 01BU、東セロ社製) を貼り合わせることに

より粘着シートを作製した。

[0069] <貼合体の作製>

得られた粘着シートを25mm×12.5mmに裁断し、一方のセパフィルムを剥離して粘着層を露出させて、一方の被着体である鉄板（長さ100mm×幅25mm×厚み1.5mm）の先端部分に貼り付けた。鉄板に貼り付けた粘着シートからセパフィルムを剥離して粘着層を露出させて、その粘着層部分に、他方の被着体である鉄板（長さ100mm×幅25mm×厚み1.5mm）の先端部分を貼り付けた。

[0070] 次に、仮固定された被着体の上に3kgの荷重をかけて130℃で2時間、粘着層の加熱硬化を行うことにより貼合体を得た。

[0071] <接着強度評価>

(1) 初期接着強度

得られた各貼合体について、23℃、50%RHの環境下で、得られた貼合体の両端をテンシロン（RTF1350、エアンドデイ社製）に固定して、10mm/minで引張り、せん断強度を測定した。評価結果は、下記の表3に示される通りであった。

[0072] (2) 高温熱水環境下に保管後の接着強度

得られた各貼合体を蒸留水中に浸漬し、80℃の環境下に200時間静置した後、蒸留水中から貼合体を取り出し、23℃、50%RHの環境下に24時間静置した。続いて、上記と同様にしてせん断強度を測定した。また、初期粘着強度に対する高温熱水環境下に保管後の接着強度の保持率を、高温熱水環境下に保管後の接着強度（Mpa）／初期粘着強度（Mpa）×100（%）として算出した。評価結果は、下記の表3に示される通りであった。

[0073] <製膜性の評価>

セパフィルム（SP-PET 01BU、東セロ社製）に、乾燥後の塗布量が50g/m<sup>2</sup>となるように粘着剤をコンマコーターにて塗布し、100℃で3分間の乾燥を行い、塗布面の外観を観察した。評価基準は以下の通りと

した。

○：塗布膜が均一な厚み（±5 μm）である

×：セパフィルムの表面で粘着剤が弾いて塗布されていない箇所が存在する

評価結果は下記の表3に示される通りであった。

[0074] <保存安定性の評価>

各実施例および比較例の粘着シートから一方のセパフィルムを剥離して粘着層を露出させ、その粘着層部分に、表面を洗浄したアルミ板（6061）を載置し、その上から、手動式圧着装置（JIS0237）を用いて、圧着速度約5 mm/秒で1往復させて、接着シートとアルミ板とを貼り合わせて試験サンプルを得た。次いで、得られた試験サンプルを、テンシロン（オリエンテック製RTA-1T）を用いて、180°、300 mm/minでピール引き剥がし強度（N/cm）を測定した。

[0075] また、各実施例および比較例の粘着シートを、23℃、50%RHの環境下に1月間静置した後、上記と同様にして試験サンプルを作製してピール引き剥がし強度を測定した。試験サンプル作製後の初期粘着力に対して、50%以上の初期粘着性を有しているものをタック有り（○）とした。評価結果は、下記の表3に示される通りであった。

[0076]

[表3]

	接着強度 (MPa)			製膜性	保存安定性
	初期	熱水処理後	保持率 (%)		
実施例 1	25	18	72	○	○
実施例 2	24	19	79	○	○
実施例 3	24	23	96	○	○
実施例 4	24	23	96	○	○
実施例 5	24	21	88	○	○
実施例 6	25	24	96	○	○
実施例 7	25	23	92	○	○
実施例 8	31	31	100	○	○
実施例 9	30	31	103	○	○
実施例 10	29	30	103	○	○
実施例 11	32	32	100	○	○
実施例 12	31	30	97	○	○
実施例 13	29	29	100	○	○
実施例 14	27	23	85	○	○
実施例 15	14	13	93	○	○
比較例 1	22	11	50	×	○
比較例 2	23	14	61	○	○
比較例 3	12	6	50	○	○
比較例 4	15	10	67	○	○
比較例 5	19	10	53	○	○
比較例 6	22	15	68	○	○
比較例 7	20	12	60	×	○
比較例 8	29	17	59	○	○

## [0077] &lt;粘着剤の相溶状態の観察&gt;

実施例 1、実施例 2 および比較例 1 の粘着シートを 130℃で 2 時間硬化させた後、一方のセパレートフィルムを剥離して粘着層を露出させ、電子顕微鏡 (SU3500、日立ハイテック社製) を用いて表面観察を行、粘着剤の相溶状態を確認した。得られた電子顕微鏡写真は図 3 ~ 図 5 に示される通りであった。図 3 および 4 に示される通り、実施例の粘着剤は、海島構造が発現していることが観察された。また、島部分は大きい島と小さい島が混在した状態であることが確認できた。理論に拘束されるわけではないが、海に相当する部分はエポキシ樹脂であり、大きい島は架橋したエポキシ樹脂であり、小さい島はアクリル樹脂であると思われる。一方、比較例の粘着剤は均一に相溶していて海島構造が発現していないことが観察された。

## [0078] &lt;動的粘弾性測定&gt;

実施例1および比較例1の各粘着シートを130℃で2時間硬化させた後、両面のセパフィルムを剥離して粘着剤を得た。この粘着剤の25℃での貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定を、ティー・エイ・インスツルメント社製の固体粘弾性アナライザーRSA-IIIを用い、JIS K7244-1に準拠した動的粘弾性測定法（アタッチメントモード：圧縮モード，周波数：1 Hz，温度：-50～150℃、昇温速度：5℃/分）にて行った。結果は、図6に示される通りであった。図6に示した $E'$  および  $\tan \delta$  の温度依存性のプロファイルからも明らかのように、比較例1の粘着剤よりも実施例の粘着剤の方が軟化点が高かった。以上の結果から、本発明による粘着剤組成物は、高温熱水環境下においても優れた接着強度を保持できることがわかる。

[0079] また、実施例2および比較例8の各粘着シートを130℃で2時間硬化させた後、両面のセパフィルムを剥離して粘着剤を得た。硬化させた粘着剤を80℃の熱水に浸漬し200時間静置する熱水処理を行った。粘着剤の熱水処理前後の25℃での貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定を上記と同様にして測定した。結果は図7および図8（実施例2）ならびに図9および図10（比較例8）に示される通りであった。比較例8では、 $E'$  および  $\tan \delta$  の測定結果から熱水処理後に粘着剤のガラス転移温度が低温側にシフトしているのに対して、実施例2では熱水処理後にガラス転移温度の低下がなく、むしろ80℃の熱履歴を加えることにより僅かではあるがガラス転移温度が上昇していることがわかる。これらの測定結果から、実施例の粘着シートは、熱水環境下に置かれた場合であっても凝集力が低下せず、耐水性が向上することを示唆している。

**符号の説明**

- [0080] 1：接着シート  
11：接着層  
13：接着剤

1 5 : 芯材

2 1 : 離型紙

2 1 A : 第 1 離型紙

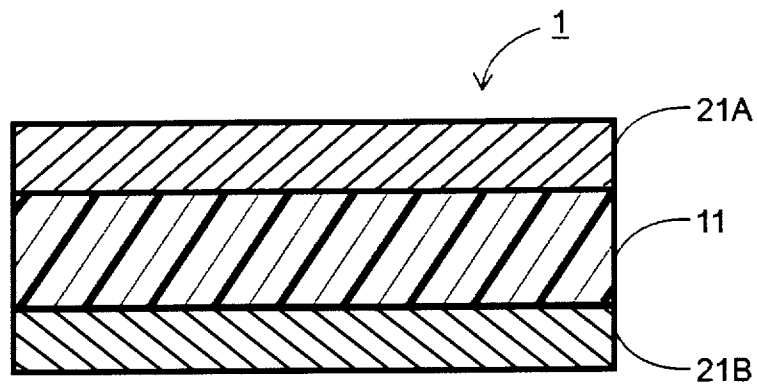
2 1 B : 第 2 離型紙

## 請求の範囲

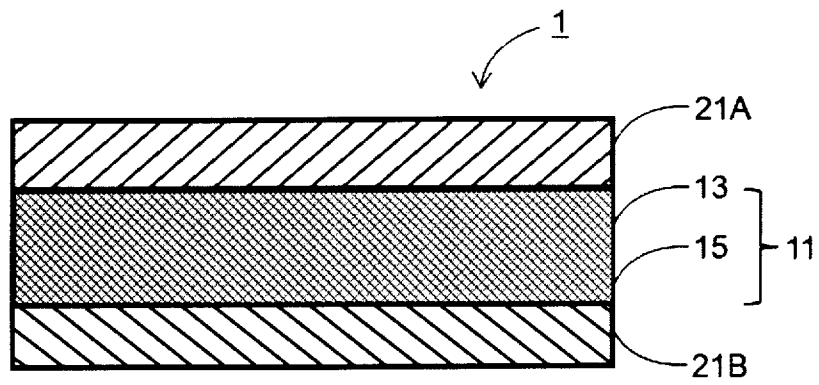
- [請求項1] エポキシ樹脂と、エポキシ変性シリコン樹脂と、アクリル樹脂と、硬化剤と、を含んでなる粘着剤組成物であって、  
前記エポキシ樹脂が、ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とを含んでなり、  
前記アクリル樹脂が、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレートの2元共重合体またはその変性物を含んでなることを特徴とする、粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂が、常温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂およびガラス転移温度が50～150℃の範囲にある常温で固体のビスフェノール型エポキシ樹脂の2種のビスフェノール型エポキシ樹脂からなる、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記3官能以上のエポキシ樹脂が、ビス(アミノフェニル)メタン骨格を有する4官能エポキシ樹脂である、請求項1または2に記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] シランカップリング剤をさらに含んでなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記硬化剤がジシアンジアミド系硬化剤である、請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記硬化剤が、ジシアンアミド系硬化剤とシアネート系硬化剤とを含んでなる、請求項5に記載の粘着剤組成物。
- [請求項7] 前記ビスフェノール型2官能エポキシ樹脂と、3官能以上のエポキシ樹脂とが、質量基準で75：65～115：65の割合で含まれてなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項8] 前記エポキシ樹脂が58.3～86.5質量部、前記エポキシ変性シリコン樹脂が8.3～28.8質量部、前記アクリル樹脂が3.9～16.6質量部、含まれてなる、請求項1～7のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

- [請求項9] 第1離型紙と、粘着層と、第2離型紙とを、この順で積層してなる粘着シートであって、前記粘着層が、請求項1～8のいずれか一項に記載の粘着剤組成物を含んでなる、粘着シート。
- [請求項10] 前記粘着層が芯材をさらに含んでなり、前記粘着剤が前記芯材に含まれている、請求項9に記載の粘着シート。
- [請求項11] 請求項9または10に記載の粘着シートを用いて第1被着体と第2被着体とを接着する方法であって、  
前記粘着シートから、第1離型紙および第2離型紙を剥離し除去して粘着層を露出させ、  
前記粘着層を、前記第1被着体および前記第2被着体で挟んで、前記第1被着体および前記第2被着体の仮固定を行い、  
前記粘着層を、加熱することにより硬化させて、前記第1被着体および前記第2被着体を接着することを含んでなる、方法。
- [請求項12] 請求項11に記載の方法により得られる貼合体。

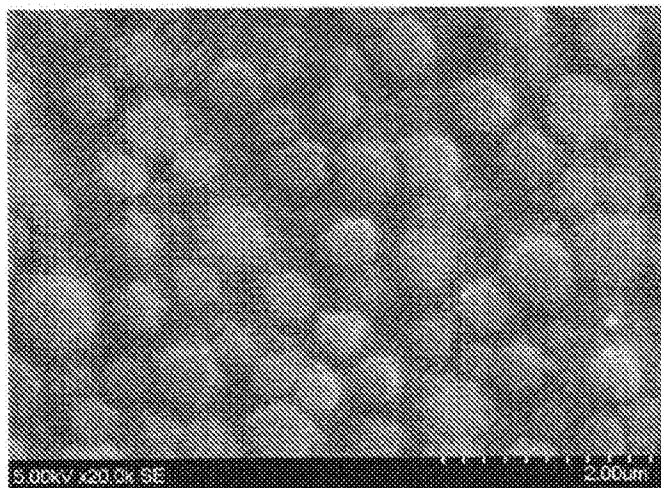
[図1]



[図2]

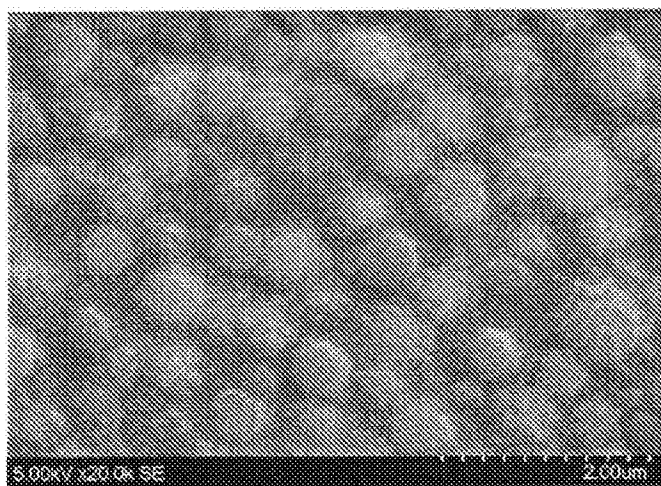


[図3]



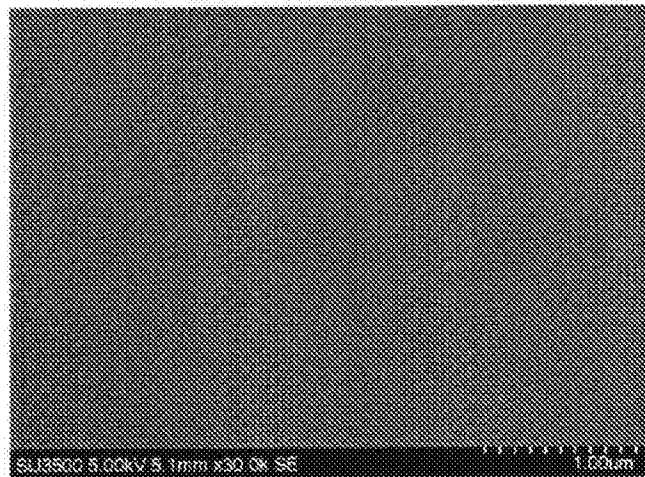
実施例1の粘着剤のSEM写真

[図4]



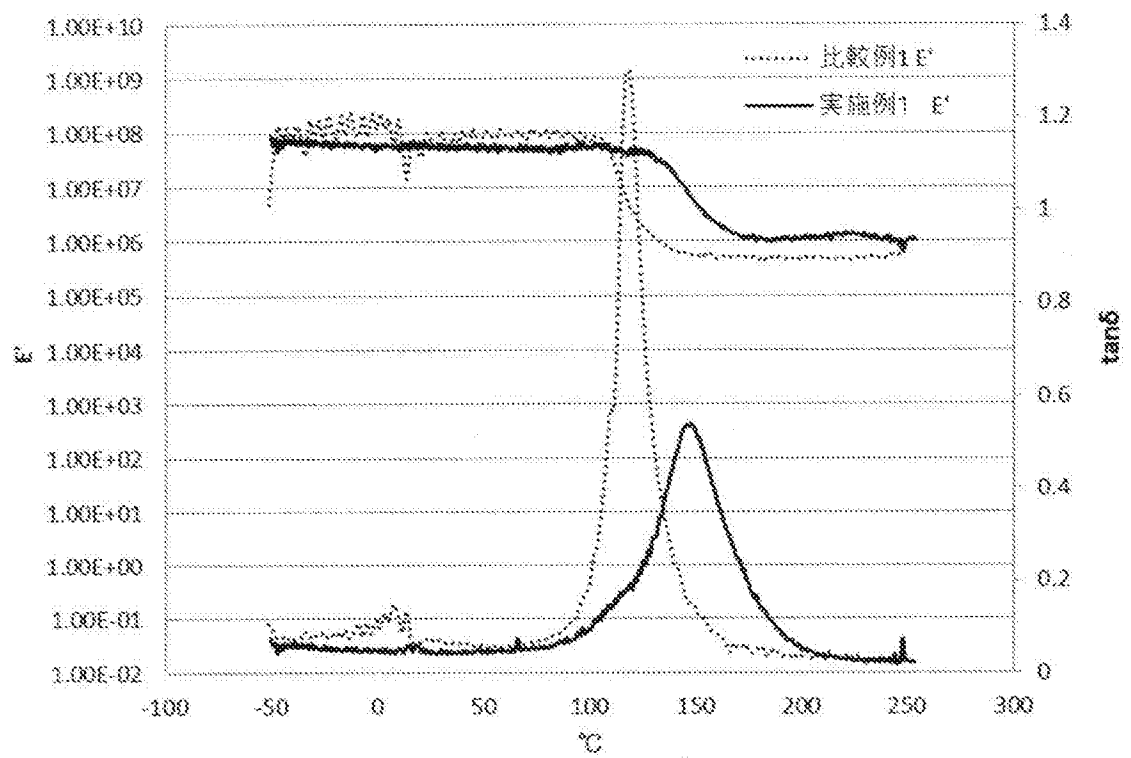
実施例2の粘着剤のSEM写真

[図5]

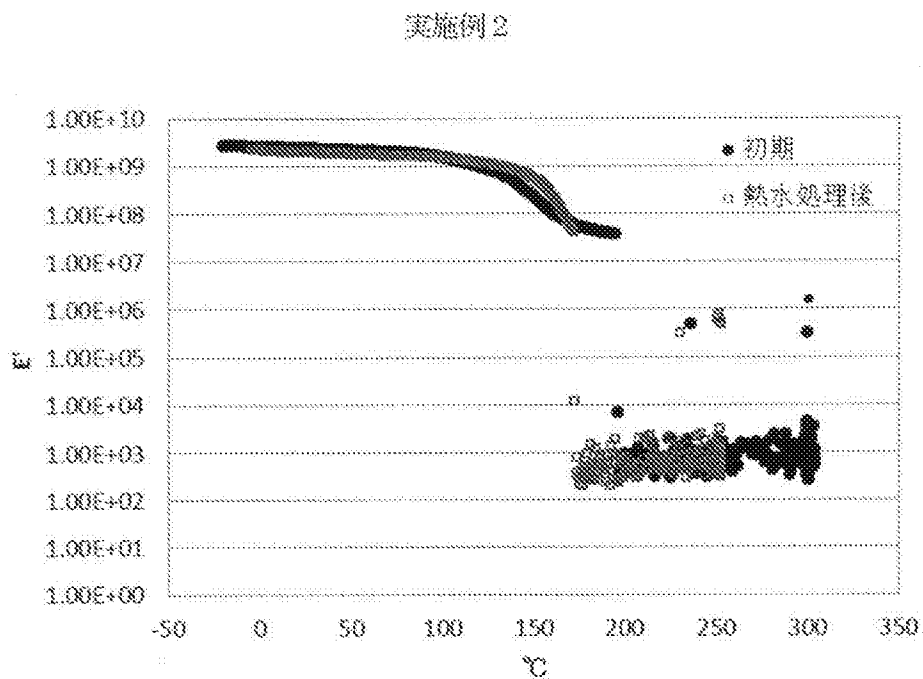


比較例1の粘着剤のSEM写真

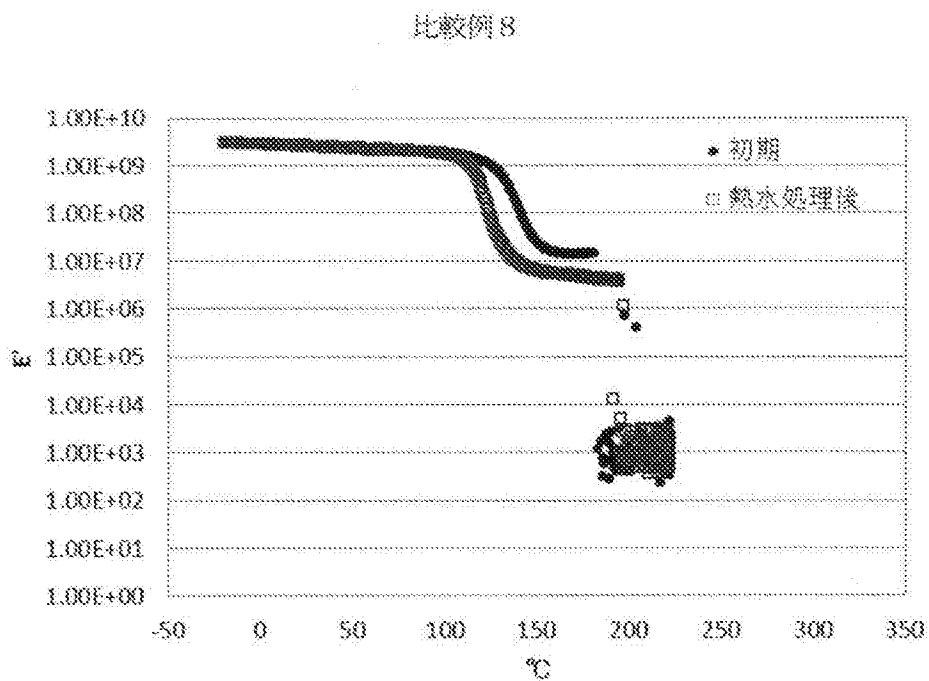
[図6]



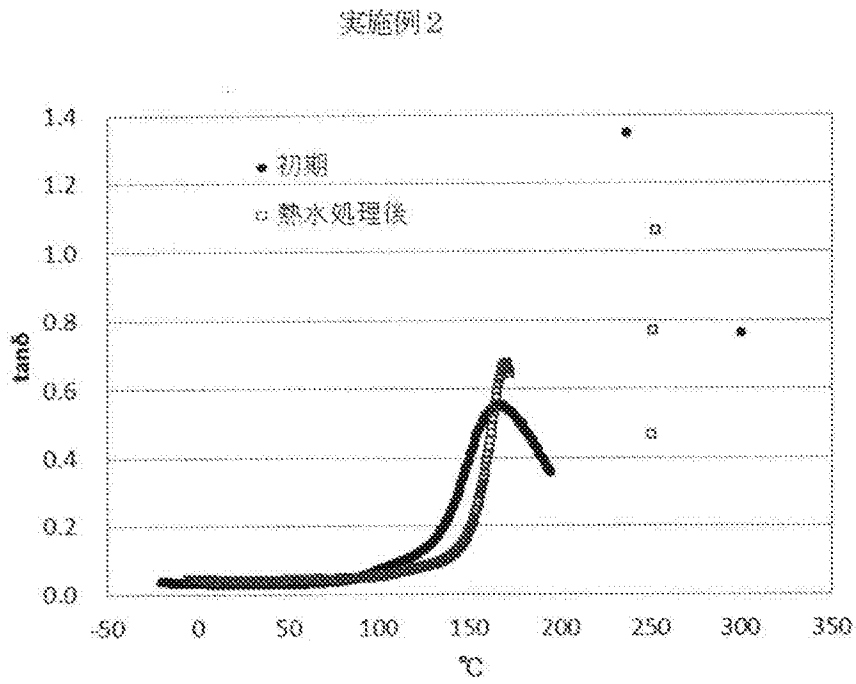
[図7]



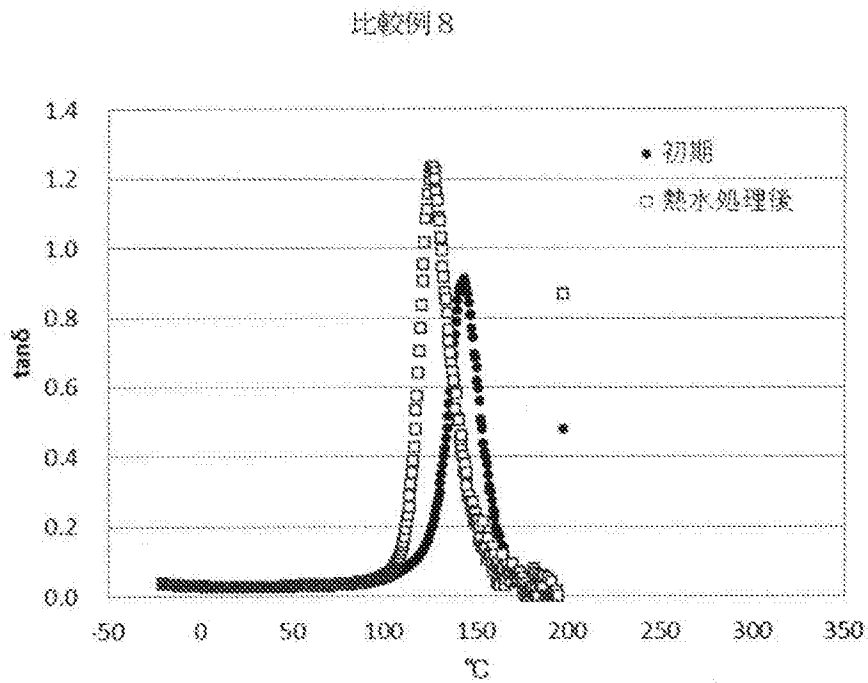
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051122

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C09J163/02(2006.01)i, C09J5/06(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, C09J153/00(2006.01)i, C09J183/04(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C09J1/00-201/10, C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015							
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
A	JP 2013-006974 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraph [0008]; examples (Family: none)	1-12								
A	WO 2010/035859 A1 (Toray Industries, Inc.), 01 April 2010 (01.04.2010), claims; paragraphs [0027] to [0030], [0052], [0119]; examples; referential examples (Family: none)	1-12								
A	JP 05-112631 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 May 1993 (07.05.1993), claims; paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-12								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search 28 January 2015 (28.01.15)		Date of mailing of the international search report 17 March 2015 (17.03.15)								
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.								

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/051122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-277591 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 01-215818 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 1989 (29.08.1989), claims; page 6, upper right column; examples; comparative examples (Family: none)	1-12
A	JP 2007-332314 A (JSR Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0019] to [0020] (Family: none)	1-12
P,A	WO 2014/103040 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; examples (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09J163/02(2006.01)i, C09J5/06(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, C09J153/00(2006.01)i, C09J183/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09J1/00-201/10, C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-006974 A（大日本印刷株式会社） 2013.01.10, 【特許請求の範囲】、【0008】、実施例 （ファミリーなし）	1-12
A	WO 2010/035859 A1（東レ株式会社） 2010.04.01, 請求の範囲、[0027] - 「0030」、[0052]、 [0119]、実施例、参考実施例 （ファミリーなし）	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 28.01.2015	国際調査報告の発送日 17.03.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松原 宜史 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 4162

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-112631 A (日立化成工業株式会社) 1993.05.07, 【特許請求の範囲】、【0004】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-277591 A (住友ベークライト株式会社) 2003.10.02, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 01-215818 A (日立化成工業株式会社) 1989.08.29, 特許請求の範囲、第6頁右上欄、実施例、比較例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-332314 A (JSR株式会社) 2007.12.27, 【0019】 - 【0020】 (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2014/103040 A1 (大日本印刷株式会社) 2014.07.03, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-2