



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117616093 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202280048449.8

(22) 申请日 2022.04.28

(30) 优先权数据

2021-113987 2021.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/019362 2022.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/281906 JA 2023.01.12

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 立川悠 木内一之 熊田达也

原悠祐

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 杨薇

(51) Int. Cl.

C09J 7/35 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

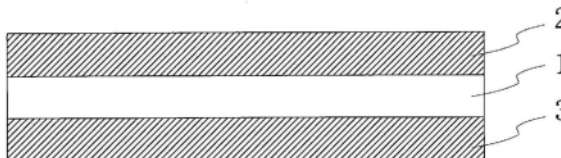
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

热固性粘接片

(57) 摘要

本发明提供将贴合于粘接面的剥离衬剥离时容易将剥离衬从粘接面剥离、处理性优异、并且不易发生粘接剂的溢出的热固性粘接片。热固性粘接片(1)的20℃的弹性模量G'为150~3000kPa、80℃的弹性模量G'为1kPa以上。热固性粘接片(1)优选含有环氧当量为200~800g/eq的环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)。



1. 一种热固性粘接片, 其20℃的弹性模量 G' 为150~3000kPa、80℃的弹性模量 G' 为1kPa以上。

2. 根据权利要求1所述的热固性粘接片, 其含有环氧当量为200~800g/eq的环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)。

3. 根据权利要求2所述的热固性粘接片, 其中,
环氧树脂(a)为选自双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂及二聚酸改性环氧树脂中的一种以上。

4. 根据权利要求2或3所述的热固性粘接片, 其中,
环氧树脂(a)与橡胶改性环氧树脂(b)的质量比为20:80~80:20。

5. 根据权利要求2~4中任一项所述的热固性粘接片, 其中,
相对于环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份, 含有环氧固化剂0.5~30质量份。

6. 根据权利要求5所述的热固性粘接片, 其中,
所述环氧固化剂含有双氰胺, 所述双氰胺的含量相对于环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份为0.5~20质量份。

7. 根据权利要求5或6所述的热固性粘接片, 其中,
所述环氧固化剂含有脲类化合物和/或咪唑类化合物, 脲类化合物和/或咪唑类化合物的含量相对于环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份为1~10质量份。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的热固性粘接片, 其包含填料。

9. 根据权利要求8所述的热固性粘接片, 其中,
所述填料的平均粒径为7~50nm。

10. 根据权利要求8或9所述的热固性粘接片, 其中,
每100g所述热固性粘接片的所述填料的比表面积为600~6000m²。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的热固性粘接片, 其为构件彼此间的粘接用途, 所述构件中的至少一者为金属制构件。

12. 根据权利要求11所述的热固性粘接片, 其用于金属制构件彼此间的粘接、或者金属制构件与纤维增强树脂制构件的粘接。

热固性粘接片

技术领域

[0001] 本发明涉及热固性粘接片。

背景技术

[0002] 近年来,例如为了将金属制的构件与其它构件贴合,有时使用能够通过加热发生固化而发挥出粘接力从而将构件彼此强固地粘接的热固性的双面粘合片。作为这样的热固性粘接片,已知有例如包含热固性树脂及固化剂的粘接片(例如,参见专利文献1~3)。

[0003] 用于构件彼此间的粘接固定的双面粘接片通常在直到使用时为止在两侧的粘接面贴合有剥离衬而保护着粘接面。进而,在使用双面粘接片的情况下,首先,将一侧的剥离衬剥离后将露出的粘接面贴合于一个构件,然后,将另一侧的剥离衬剥离后将露出的粘接面贴合于另一个构件而使用。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-197427号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2019-39005号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平7-157535号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 具有热固性的粘接片虽然会通过热发生固化而与构件强固地粘接,但是在热固化前多为柔软的材料。因此,例如在想要从具有热固性的双面粘接片的两侧的粘接面被剥离衬保护着的状态将一侧的剥离衬剥离时,存在下述问题:容易发生在粘接剂的一部分附着于剥离衬的状态下发生剥离而导致粘接片界面破损、即所谓的“哭泣分离(泣き別れ)”这样的问题。

[0011] 另外,在想要将双面粘接片的一侧的粘接面贴合于构件、然后将贴合于另一侧的粘接面的剥离衬剥离时,存在下述问题:有时不是剥离衬从粘接片的粘接面剥离、而是粘接片连同剥离衬一起从所贴合的构件发生剥离、即粘接片的转印性差这样的问题。因此,对于热固性粘接片,要求容易从在粘接面贴合有剥离衬的状态将剥离衬剥离,处理性优异。

[0012] 进一步,热固性粘接片在如上所述地贴合于构件之后,要进行加热使粘接片固化而与构件强固地粘接。但是,在将作为被粘附物的构件彼此间经由热固性粘接片贴合时、对热固性粘接片进行加热而使其固化时等,有时粘接片中的粘接剂会由于压力、热而发生流动,从构件间溢出,即发生溢胶。

[0013] 因此,对于热固性粘接片,要求在将剥离衬剥离时容易将剥离衬从粘接片的粘接面剥离、处理性优异,并且不易发生粘接剂的溢出。需要说明的是,就专利文献1~3中公开的粘接片而言,关于具备全部这些性质并未提及,而且没有公开具备后述的本发明的热固性粘接片所满足的性质的热固性粘接片。

[0014] 本发明是基于这样的背景而想出的,其目的在于提供在将剥离衬剥离时容易将剥离衬从粘接片的粘接面剥离、处理性优异,并且不易发生粘接剂的溢出的热固性粘接片。

[0015] 解决问题的方法

[0016] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现,对于20℃的弹性模量 G' 及80℃的弹性模量 G' 分别在特定范围内的热固性粘接片,在将贴合于粘接面的剥离衬剥离时容易将剥离衬从粘接面剥离、处理性优异,并且不易发生粘接剂的溢出。本发明是基于上述见解而完成的。

[0017] 即,本发明提供一种热固性粘接片,其20℃的弹性模量 G' 为150~3000kPa、80℃的弹性模量 G' 为1kPa以上。

[0018] 通过使上述热固性粘接片的20℃的弹性模量 G' 为150kPa以上,在热固化前,在室温附近具有适度的硬度,例如在想要从在双面粘接片的两侧的粘接面贴合有剥离衬的状态将一侧的剥离衬剥离时的剥离性优异,不易发生哭泣分离,处理性优异。另外,通过使20℃的弹性模量 G' 为3000kPa以下,热固化前的热固性粘接片在室温附近具有适度的柔性,在想要从使热固性粘接片的一侧的粘接面贴合于一个构件的状态将贴合于另一侧粘接面的剥离片剥离时的剥离性优异,容易将剥离衬沿着与粘接片的界面剥离,处理性优异。

[0019] 另外,通过使上述热固性粘接片的80℃的弹性模量 G' 为1kPa以上,在热固化前,在施加了压力、热时具有充分的硬度,因此,粘接剂的流动性低,不易发生粘接剂从构件间溢出的现象。

[0020] 优选上述热固性粘接片含有环氧当量为200~800g/eq的环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)。

[0021] 优选环氧树脂(a)为选自双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、及二聚酸改性环氧树脂中的一种以上。

[0022] 优选环氧树脂(a)与橡胶改性环氧树脂(b)的质量比为20:80~80:20。

[0023] 优选相对于环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份,上述热固性粘接片含有环氧固化剂0.5~30质量份。

[0024] 优选上述环氧固化剂含有双氰胺,且上述双氰胺的含量相对于环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份为0.5~20质量份。

[0025] 优选上述环氧固化剂含有脲类化合物和/或咪唑类化合物,且脲类化合物和/或咪唑类化合物的含量相对于环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份为1~10质量份。

[0026] 优选上述热固性粘接片包含填料。

[0027] 优选上述填料的平均粒径为7~50nm。

[0028] 优选每100g上述热固性粘接片的上述填料的比表面积为600~6000m²。

[0029] 优选上述热固性粘接片为构件彼此间的粘接用途,且所述构件中的至少一者为金属制构件。

[0030] 优选上述热固性粘接片用于金属制构件彼此间的粘接、或者用于金属制构件与纤维增强树脂制构件的粘接。

[0031] 发明的效果

[0032] 对于本发明的热固性粘接片,在将贴合于粘接面的剥离衬剥离时容易将剥离衬从

粘接面剥离、处理性优异,并且不易发生粘接剂的溢出。

附图说明

[0033] 图1是本发明的一个实施方式的热固性粘接片的剖面示意图。

[0034] 符号说明

[0035] 1 热固性粘接片

[0036] 2、3 剥离衬

具体实施方式

[0037] [热固性粘接片]

[0038] 本发明的热固性粘接片的20℃的弹性模量 G' 为150~3000kPa、80℃的弹性模量 G' 为1kPa以上。

[0039] 上述热固性粘接片优选为双面粘接片,更优选为不具有基材的所谓“无基材”的双面粘接片。无基材的双面粘接片不存在与基材的层间破坏等因使用基材而引发的问题,另外,对被粘附物的追随性优异。上述热固性粘接片可以以单层的形式用于构件彼此间的粘接,也可以重叠多层而以热固性粘接片的层叠体的形式用于构件彼此间的粘接。另外,还可以使基材层贴合于上述热固性粘接片而以单面粘接片的形式使用。

[0040] 图1是示出本发明的热固性粘接片的一个实施方式的剖面示意图。图1所示的热固性粘接片1为双面粘接片。在热固性粘接片1的两侧的粘接面分别贴合有剥离衬2及3。

[0041] 上述20℃的弹性模量 G' 如上所述,为150~3000kPa。通过使20℃的弹性模量 G' 为150kPa以上,热固化前的热固性粘接片在室温附近具有适度的硬度,例如在想要从在双面粘接片的两侧的粘接面贴合有剥离衬的状态将一侧的剥离衬剥离时的剥离性优异,不易发生哭泣分离,处理性优异。通过使20℃的弹性模量 G' 为3000kPa以下,热固化前的热固性粘接片在室温附近具有适度的柔性,在想要从使热固性粘接片的一侧的粘接面贴合于一个构件的状态将贴合于另一侧粘接面的剥离片剥离时的剥离性优异,容易将剥离衬沿着与粘接片的界面剥离,处理性优异。

[0042] 上述20℃的弹性模量 G' 优选为200kPa以上、更优选为250kPa以上。另外,上述20℃的弹性模量 G' 优选为2000kPa以下、更优选为900kPa以下。

[0043] 如上所述,本发明的热固性粘接片的80℃的弹性模量 G' 为1kPa以上。通过使上述80℃的弹性模量 G' 为1kPa以上,热固化前的热固性粘接片在施加了压力、热时具有充分的硬度,因此,粘接剂的流动性低,不易发生粘接剂从构件间溢出的现象。

[0044] 上述80℃的弹性模量 G' 优选为3kPa以上、更优选为7kPa以上、进一步优选为10kPa以上。另外,上述80℃的弹性模量 G' 优选为500kPa以下、更优选为300kPa以下、进一步优选为200kPa以下。上述80℃的弹性模量 G' 为500kPa以下(特别是200kPa以下)时,对被粘附物的凹凸的追随性优异,剪切粘接力优异。

[0045] 上述20℃的弹性模量 G' 及上述80℃的弹性模量 G' 为热固性粘接片的热固化前的粘接片的弹性模量 G' 。可通过动态粘弹性(DMA)测定,以20℃或80℃下的储能模量的形式求出上述弹性模量 G' 。

[0046] 需要说明的是,在本说明书中,“热固化前”是指,未对热固性粘接片进行固化处

理、或是以使反应率小于50%的方式使其部分地发生了固化的状态。对于热固性树脂片的反应率,具体地,可以使用差示扫描量热仪(DSC),对于对象的粘接片(对象物)以及将该对象物在能够发生热固化的温度下进行加热而得到的材料(加热物)分别测定以升温速度10℃/min从0℃升温至300℃时的放热量[J/g],将对象物从0℃至300℃的放热量作为“对象物的放热量”、将加热物从0℃至300℃的放热量作为“加热后的放热量”,根据下式进行计算。

[0047] 反应率=加热后的放热量[J/g]÷对象物的放热量[J/g]×100

[0048] 上述热固性粘接片具有通过热而固化的性质。因此,上述热固性粘接片优选包含热固性树脂。

[0049] 上述热固性树脂是具有热固性的官能团的树脂。作为上述热固性树脂,例如可举出:环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂、热固性聚酰亚胺树脂、三聚氰胺类树脂、醇酸类树脂等。上述热固性树脂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0050] 作为上述环氧树脂,例如可举出:双酚型环氧树脂、氢化双酚型环氧树脂、螺环型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、茚型环氧树脂、萘烯型环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、三羟基苯基甲烷型环氧树脂、四酚基乙烷四缩水甘油醚(Tetraphenylol Ethane)型环氧树脂、乙内酰脲型环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯型环氧树脂等。另外,上述环氧树脂可以为二聚酸改性环氧树脂、氨基甲酸酯改性环氧树脂、橡胶改性环氧树脂等改性环氧树脂。另外,上述环氧树脂可以为脂肪族环氧树脂、脂环式环氧树脂、芳香族环氧树脂中的任意树脂,优选为脂环式环氧树脂、脂肪族环氧树脂。

[0051] 作为上述双酚型环氧树脂,例如可举出:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、溴化双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂等。作为上述缩水甘油醚型环氧树脂,例如可举出:三(缩水甘油基氧基苯基)甲烷、四(缩水甘油基氧基苯基)乙烷等。作为上述缩水甘油胺型环氧树脂,例如可举出:四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷等。作为上述酚醛清漆型环氧树脂,例如可举出:甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、 α -萘酚酚醛清漆型环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂等。作为上述环氧树脂,其中,从处理性优异的观点考虑,优选为双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、二聚酸改性环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、二聚酸改性环氧树脂。另外,上述双酚型环氧树脂可以在双酚骨架之间具有柔软成分的嵌段结构。作为上述柔软成分,可举出直链状烷基、乙二醇基、丙二醇基、丁二醇基等亚烷基二醇基等。

[0052] 作为上述热固性树脂,其中,优选为环氧树脂。上述环氧树脂优选包含环氧当量为200~800g/eq的环氧树脂,更优选进一步包含橡胶改性环氧树脂。需要说明的是,在本说明书中,有时将上述环氧当量为200~800g/eq的环氧树脂称为“环氧树脂(a)”,将上述橡胶改性环氧树脂称为“橡胶改性环氧树脂(b)”。如果包含环氧树脂(a),则环氧树脂(a)中的交联点彼此间具有适度的距离,因此,容易使热固性粘接片在20℃下的弹性模量G'达到上述的范围。另外,如果在包含环氧树脂(a)的同时包含橡胶改性环氧树脂(b),则能够将包含环氧树脂(a)的热固性粘接片强韧化,从而更稳定地保持片形状。环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)分别可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0053] 需要说明的是,环氧树脂(a)与橡胶改性环氧树脂(b)是互不相同的树脂。例如,环氧树脂(a)可以为橡胶改性环氧树脂以外的环氧树脂,橡胶改性环氧树脂(b)的环氧当量可以小于200g/eq或超过800g/eq。

[0054] (环氧树脂(a))

[0055] 环氧树脂(a)的环氧当量为200~800g/eq。上述环氧当量优选为200~500g/eq、更优选为200~400g/eq。另外,上述环氧当量可以为400~750g/eq或500~700g/eq。如果环氧当量为200g/eq以上,则热固性粘接片具有适度的硬度,将剥离衬剥离时更不易发生哭泣分离,另外更不易发生粘接剂的溢出。如果环氧当量为800g/eq以下,则热固性粘接片具有适度的柔性,在将热固性粘接片的一侧的粘接面贴合于被粘附物的状态下相对于被粘附物的粘合性优异,将贴合于另一侧的粘接面的剥离衬剥离时的转印性更优异。

[0056] 环氧树脂(a)可以是在常温下为固体的环氧树脂、在常温下为液体的环氧树脂、或者在常温下为半固体的环氧树脂,从容易得到转印性优异、并且不易发生溢出的热固性粘接片的观点考虑,优选为半固体的环氧树脂。需要说明的是,“半固体”是指在20℃下为固体、在40℃下为液态的物质。另外,从容易得到转印性优异、并且不易发生溢出的热固性粘接片的观点考虑,环氧树脂(a)的软化点优选为70℃以下。另外,环氧树脂(a)优选为半固体或软化点为70℃以下的环氧树脂。

[0057] 作为环氧树脂(a),其中,从处理性、获取容易度优异的观点考虑,优选为双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、二聚酸改性环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、二聚酸改性环氧树脂。

[0058] (橡胶改性环氧树脂(b))

[0059] 橡胶改性环氧树脂(b)在环氧树脂中包含橡胶成分。作为上述橡胶成分,例如可举出:丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、有机硅橡胶、丁基橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯橡胶、氯丁橡胶、NBR、SBR、IR、EPR、末端羧基改性丁二烯-丙烯腈共聚物橡胶(CTBN)、苯乙烯-丁二烯类弹性体等。上述橡胶成分可以仅使用一种,也可以使用两种以上。其中,从能够更充分地将热固性粘接片强韧化的观点考虑,橡胶改性环氧树脂(b)优选为CTBN改性环氧树脂。

[0060] 作为橡胶改性环氧树脂(b)中的环氧树脂,可举出上述树脂。其中,优选为双酚型环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂。

[0061] 橡胶改性环氧树脂(b)的环氧当量优选为1000~2000g/eq,更优选为1200~1800g/eq。上述环氧当量为上述范围内时,热固性粘接片在20℃下的弹性模量G'容易达到上述范围内。另外,上述环氧当量为1000g/eq以上时,热固性粘接片具有适度的硬度,将剥离衬剥离时更不易发生哭泣分离,而且更不易发生粘接剂的溢出。

[0062] 橡胶改性环氧树脂(b)可以使用市售品。作为CTBN改性双酚A型环氧树脂的市售品,例如可举出:商品名“HyPoxRK84L”、商品名“HyPoxRK820”、商品名“HyPoxRA1340”、商品名“HyPoxRA16213”、商品名“HyPoxRA840”、商品名“HyPoxRA95”(以上为HUNTSMAN公司制)、商品名“EPR-1630”(株式会社ADEKA制)等。作为CTBN改性双酚F型环氧树脂的市售品,可举出:商品名“HyPoxRF1320”、商品名“HyPoxRF1341”、商品名“HyPoxRF928”、商品名“HyPoxRF933”(以上为HUNTSMAN公司制)等。作为CTBN改性二醇型环氧树脂的市售品,可举出:商品名“HyPoxRM20”、商品名“HyPoxRM22”(以上为HUNTSMAN公司制)等。作为其它橡胶改性环氧树脂(b)的市售品,可举出:商品名“TSR-960”(DIC株式会社制)、商品名“EPR-1415-

1”、商品名“EPR-2000”、商品名“EPR-2007”(以上为株式会社ADEKA制、NBR改性环氧树脂)等。

[0063] 环氧树脂(a)与橡胶改性环氧树脂(b)的质量比[前者:后者]优选为20:80~80:20、更优选为30:70~70:30、进一步优选为40:60~60:40。环氧树脂(a)的比例为20以上时,热固性粘接片的转印性更优异。橡胶改性环氧树脂(b)的比例为20以上时,将一侧的剥离衬从热固性粘接片剥离时的剥离性更优异。

[0064] 上述热固性粘接片中的上述热固性树脂(特别是环氧树脂)的含有比例相对于热固性粘接片的总量(100质量%)优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上。上述含有比例优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下。另外,优选环氧树脂(a)与橡胶改性环氧树脂(b)的合计的含有比例在上述范围内。

[0065] (环氧固化剂)

[0066] 在上述热固性粘接片包含环氧树脂(特别是环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b))作为上述热固性树脂的情况下,上述热固性粘接片优选包含环氧固化剂。上述环氧固化剂在加热时会促进环氧树脂中的环氧基的聚合。上述环氧固化剂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0067] 作为上述环氧固化剂,可以使用可用于环氧树脂的固化的公知或惯用的固化剂,例如可举出:脲类化合物、胺类化合物、酸酐类化合物、酰胺类化合物、酰肼类固化剂、咪唑类固化剂、咪唑啉类化合物、三苯基膦类化合物、热产碱剂、三卤代硼烷类化合物、羧酸类化合物、酚醛树脂类化合物、多硫醇类固化剂等。

[0068] 作为脲类化合物,例如可举出:3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(DCMU)、N'-苯基-N,N-二甲基脲、1,1'-(甲基-1,3-亚苯基)双(3,3'-二甲基脲)、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲、N'-[3-[[[(二甲基氨基)羰基]氨基]甲基]-3,5,5-三甲基环己基]-N,N'-二甲基脲、3,3'-[亚甲基双-(1,3-亚苯基)]双(1,1-二甲基脲)等。

[0069] 作为胺类化合物,例如可举出:乙二胺、丙二胺、二乙三胺、三乙四胺、它们的胺加合物、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯砜等。

[0070] 作为酸酐类化合物,例如可举出:甲基四氢邻苯二甲酸酐(4-甲基四氢邻苯二甲酸酐、3-甲基四氢邻苯二甲酸酐等)、甲基六氢邻苯二甲酸酐(4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、3-甲基六氢邻苯二甲酸酐等)、十二烯基琥珀酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯二羧酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、4-(4-甲基-3-戊烯基)四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、己二酸酐、癸二酸酐、十二烷二酸酐、甲基环己烯四酸酐、乙烯基醚-马来酸酐共聚物、烷基苯乙烯-马来酸酐共聚物等。

[0071] 作为酰胺类化合物,例如可举出:双氰胺、聚酰胺等。

[0072] 作为酰肼类化合物,例如可举出:己二酸二酰肼等二酰肼等。

[0073] 作为咪唑类化合物,可举出:2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苄基-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-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、偏苯三酸盐、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'-十一烷基咪唑基-(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-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑2-甲基咪唑等。

[0074] 作为咪唑啉类化合物,例如可举出:甲基咪唑啉、2-乙基-4-甲基咪唑啉、乙基咪唑啉、异丙基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、苯基咪唑啉、十一烷基咪唑啉、十七烷基咪唑啉、2-苯基-4-甲基咪唑啉等。

[0075] 作为三苯基膦类化合物,可举出:三苯基膦、三丁基膦、三(对甲基苯基)膦、三(壬基苯基)膦、二苯基甲苯基膦、四苯基溴化^磷、甲基三苯基^磷、甲基三苯基氯化^磷、甲氧基甲基三苯基^磷、苄基三苯基氯化^磷等。三苯基膦类化合物中也包含同时具有三苯基膦结构和三苯基硼烷结构的化合物。作为这样的化合物,例如可举出:四苯基^磷四苯基硼酸盐、四苯基^磷四对甲苯基硼酸盐、苄基三苯基^磷四苯基硼酸盐、三苯基膦三苯基硼烷等。

[0076] 作为热产碱剂,可举出:1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)或其盐、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(DBN)或其盐等。

[0077] 作为三卤代硼烷类化合物,可举出三氯硼烷等。

[0078] 上述环氧固化剂优选为潜在型固化剂。潜在型固化剂通过热固化时的热而发挥出作为固化剂的作用,因此,热固化前的状态下的热固性粘接片的保存稳定性及粘合性、转印性优异。另外,上述环氧固化剂可以为微胶囊型的固化剂。

[0079] 作为上述环氧固化剂,其中,从热固性粘接片的固化后的粘接力变得更高的观点考虑,优选为酰胺类化合物,更优选为双氰胺。另外,作为上述环氧固化剂,优选包含脲类化合物和/或咪唑类化合物。进一步,特别优选除了酰胺类化合物以外还包含脲类化合物和/或咪唑类化合物。脲类化合物及咪唑类化合物(特别是脲类化合物)在环氧树脂与酰胺类化合物发生反应时作为固化促进剂发挥作用,具有促进其反应速度的功能。

[0080] 上述热固性粘接片中的上述环氧固化剂的含量相对于环氧树脂的总量100质量份(特别是环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份)优选为0.5~30质量份、更优选为1~20质量份、进一步优选为4~16质量份、特别优选为4.5~15质量份。上述含量为上述范围内时,热固性粘接片的固化后的粘接力变得更高。

[0081] 上述热固性粘接片中的酰胺类化合物的含量相对于环氧树脂的总量100质量份(特别是环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份)优选为0.5~20质量份、更优选为1~15质量份、进一步优选为2~10质量份。上述含量为上述范围内时,热固性粘接片的固化后的粘接力变得更高。

[0082] 上述热固性粘接片中的脲类化合物和/或咪唑类化合物的含量相对于环氧树脂的总量100质量份(特别是环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份)优选为1~10质量份、更优选为1.5~8质量份、进一步优选为2~7质量份。上述含量为上述范围内时,热固性粘接片的固化后的粘接力变得更高。

[0083] (填料)

[0084] 上述热固性粘接片优选包含填料。如果包含填料,则容易使热固性粘接片在80℃下的弹性模量G'达到上述的范围。上述填料可以仅使用一种,也可以使用两种以上。作为填料,可举出无机填料及有机填料。

[0085] 作为上述无机填料的构成材料,例如可举出:氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸

镁、硅酸钙、硅酸镁、氧化钙、氧化镁、氧化铝、氮化铝、硼酸铝晶须、氮化硼、二氧化硅(结晶性二氧化硅、非晶性二氧化硅等)等。另外,作为上述无机填料的构成材料,还可举出:铝、金、银、铜、镍等金属单质、合金、无定形炭黑、石墨等。

[0086] 作为上述无机填料,除了上述构成材料的填料以外,可举出:云母、滑石、高岭土、硅灰石、长石、闪长岩、绿泥石、膨润土、蒙脱石、白云石、石英、方英石、中空陶瓷珠、中空玻璃珠、玻璃珠等。

[0087] 作为上述有机填料的构成材料,例如可举出:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺等。

[0088] 上述填料的形状没有特别限定,可以具有球状、薄片状(鳞片状)、树枝状、纤维状、不规则(多面体)等各种形状。

[0089] 作为上述填料,其中优选为无机填料,更优选为二氧化硅填料。

[0090] 二氧化硅填料也可以被实施了疏水化处理等表面处理。作为用于疏水化处理的处理剂,例如可举出:甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷、甲基三烷氧基硅烷、二甲基二烷氧基硅烷、三甲基烷氧基硅烷、乙基三氯硅烷、丙基三氯硅烷、己基三氯硅烷、长链烷基三氯硅烷、乙基三烷氧基硅烷、丙基三烷氧基硅烷、己基三烷氧基硅烷、长链烷基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰基硅烷、氟烷基硅烷、全氟烷基硅烷等有机甲硅烷基化合物;二甲基聚硅氧烷(硅油)、甲基苯基聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、氨基改性有机硅等有机硅化合物等。

[0091] 上述填料的平均粒径优选为50nm以下、更优选为40nm以下。上述平均粒径为50nm以下时,更不易发生粘接剂的溢出。上述填料的平均粒径优选为7nm以上、更优选为10nm以上。上述平均粒径为7nm以上时,体积密度高,处理性优异。需要说明的是,上述无机填料的平均粒径例如可以使用光度式的粒度分布计(例如,商品名“LA-910”、株式会社堀场制作所制)求出。

[0092] 上述填料的比表面积优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。上述比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,更不易发生粘接剂的溢出。从可以选择体积密度高、处理性优异的粒子的观点考虑,上述填料的比表面积优选为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0093] 上述热固性粘接片每100g的上述填料的比表面积优选为 $600\sim 6000\text{m}^2$ 、更优选为 $800\sim 5000\text{m}^2$ 。上述比表面积为 600m^2 以上时,更不易发生粘接剂的溢出。上述比表面积为 6000m^2 以下时,对被粘附物的凹凸的追随性优异,剪切粘接力优异。

[0094] 上述热固性粘接片中的上述填料的含量相对于环氧树脂的总量100质量份(特别是环氧树脂(a)及橡胶改性环氧树脂(b)的合计100质量份)优选为5~40质量份、更优选为6~35质量份、进一步优选为8~30质量份。上述含量为5质量份以上时,能够提高热固性粘接片在 80°C 下的弹性模量 G' ,能够进一步抑制粘接剂的溢出。上述含量为40质量份以下时,热固性粘接片的转印性更优异。

[0095] 上述热固性粘接片也可以含有着色剂。上述着色剂可以为颜料,也可以为染料。作为着色剂,例如可举出:黑系着色剂、青系着色剂、品红系着色剂、黄系着色剂等。上述着色剂可以仅含有一种,也可以含有两者以上。上述热固性粘接片中的上述着色剂的比例相对于上述热固性粘接片的总量(100质量%)优选为0.05~5质量%、更优选为0.1~2质量%。

[0096] 作为黑系着色剂,例如可举出:炭黑、碳纳米管、石墨、氧化铜、二氧化锰、甲亚胺偶

氮黑等偶氮类颜料、苯胺黑、花黑、钛黑、酞菁黑、活性炭、铁氧体、磁铁矿、氧化铬、氧化铁、二硫化钼、复合氧化物类黑色色素、蒽醌类有机黑色染料、偶氮类有机黑色染料等。作为炭黑,例如可举出:炉黑、槽法黑、乙炔黑、热黑、灯黑等。作为黑系着色剂,还可举出:C.I.溶剂黑3、溶剂黑7、溶剂黑22、溶剂黑27、溶剂黑29、溶剂黑34、溶剂黑43、溶剂黑70;C.I.直接黑17、直接黑19、直接黑22、直接黑32、直接黑38、直接黑51、直接黑71;C.I.酸性黑1、酸性黑2、酸性黑24、酸性黑26、酸性黑31、酸性黑48、酸性黑52、酸性黑107、酸性黑109、酸性黑110、酸性黑119、酸性黑154;C.I.分散黑1、分散黑3、分散黑10、分散黑24;C.I.颜料黑1、颜料黑7等。

[0097] 作为青系着色剂,例如可举出:C.I.溶剂蓝25、溶剂蓝36、溶剂蓝60、溶剂蓝70、溶剂蓝93、溶剂蓝95;C.I.酸性蓝6、酸性蓝45;C.I.颜料蓝1、颜料蓝2、颜料蓝3、颜料蓝15、颜料蓝15:1、颜料蓝15:2、颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料蓝15:5、颜料蓝15:6、颜料蓝16、颜料蓝17、颜料蓝17:1、颜料蓝18、颜料蓝22、颜料蓝25、颜料蓝56、颜料蓝60、颜料蓝63、颜料蓝65、颜料蓝66;C.I.还原蓝4;还原蓝60、C.I.颜料绿7等。

[0098] 作为品红系着色剂,例如可举出:C.I.溶剂红1、溶剂红3、溶剂红8、溶剂红23、溶剂红24、溶剂红25、溶剂红27、溶剂红30、溶剂红49、溶剂红52、溶剂红58、溶剂红63、溶剂红81、溶剂红82、溶剂红83、溶剂红84、溶剂红100、溶剂红109、溶剂红111、溶剂红121、溶剂红122;C.I.分散红9;C.I.溶剂紫8、溶剂紫13、溶剂紫14、溶剂紫21、溶剂紫27;C.I.分散紫1;C.I.碱性红1、碱性红2、碱性红9、碱性红12、碱性红13、碱性红14、碱性红15、碱性红17、碱性红18、碱性红22、碱性红23、碱性红24、碱性红27、碱性红29、碱性红32、碱性红34、碱性红35、碱性红36、碱性红37、碱性红38、碱性红39、碱性红40;C.I.碱性紫1、碱性紫3、碱性紫7、碱性紫10、碱性紫14、碱性紫15、碱性紫21、碱性紫25、碱性紫26、碱性紫27、28等。另外,作为品红系着色剂,例如可举出:C.I.颜料红1、颜料红2、颜料红3、颜料红4、颜料红5、颜料红6、颜料红7、颜料红8、颜料红9、颜料红10、颜料红11、颜料红12、颜料红13、颜料红14、颜料红15、颜料红16、颜料红17、颜料红18、颜料红19、颜料红21、颜料红22、颜料红23、颜料红30、颜料红31、颜料红32、颜料红37、颜料红38、颜料红39、颜料红40、颜料红41、颜料红42、颜料红48:1、颜料红48:2、颜料红48:3、颜料红48:4、颜料红49、颜料红49:1、颜料红50、颜料红51、颜料红52、颜料红52:2、颜料红53:1、颜料红54、颜料红55、颜料红56、颜料红57:1、颜料红58、颜料红60、颜料红60:1、颜料红63、颜料红63:1、颜料红63:2、颜料红64、颜料红64:1、颜料红67、颜料红68、颜料红81、颜料红83、颜料红87、颜料红88、颜料红89、颜料红90、颜料红92、颜料红101、颜料红104、颜料红105、颜料红106、颜料红108、颜料红112、颜料红114、颜料红122、颜料红123、颜料红139、颜料红144、颜料红146、颜料红147、颜料红149、颜料红150、颜料红151、颜料红163、颜料红166、颜料红168、颜料红170、颜料红171、颜料红172、颜料红175、颜料红176、颜料红177、颜料红178、颜料红179、颜料红184、颜料红185、颜料红187、颜料红190、颜料红193、颜料红202、颜料红206、颜料红207、颜料红209、颜料红219、颜料红222、颜料红224、颜料红238、颜料红245;C.I.颜料紫3、颜料紫9、颜料紫19、颜料紫23、颜料紫31、颜料紫32、颜料紫33、颜料紫36、颜料紫38、颜料紫43、颜料紫50;C.I.还原红1、还原红2、还原红10、还原红13、还原红15、还原红23、还原红29、还原红35等。

[0099] 作为黄系着色剂,例如可举出:C.I.溶剂黄19、溶剂黄44、溶剂黄77、溶剂黄79、溶剂黄81、溶剂黄82、溶剂黄93、溶剂黄98、溶剂黄103、溶剂黄104、溶剂黄112、溶剂黄162;

C.I. 颜料橙31、颜料橙43;C.I. 颜料黄1、颜料黄2、颜料黄3、颜料黄4、颜料黄5、颜料黄6、颜料黄7、颜料黄10、颜料黄11、颜料黄12、颜料黄13、颜料黄14、颜料黄15、颜料黄16、颜料黄17、颜料黄23、颜料黄24、颜料黄34、颜料黄35、颜料黄37、颜料黄42、颜料黄53、颜料黄55、颜料黄65、颜料黄73、颜料黄74、颜料黄75、颜料黄81、颜料黄83、颜料黄93、颜料黄94、颜料黄95、颜料黄97、颜料黄98、颜料黄100、颜料黄101、颜料黄104、颜料黄108、颜料黄109、颜料黄110、颜料黄113、颜料黄114、颜料黄116、颜料黄117、颜料黄120、颜料黄128、颜料黄129、颜料黄133、颜料黄138、颜料黄139、颜料黄147、颜料黄150、颜料黄151、颜料黄153、颜料黄154、颜料黄155、颜料黄156、颜料黄167、颜料黄172、颜料黄173、颜料黄180、颜料黄185、颜料黄195;C.I. 还原黄1、还原黄3、还原黄20等。

[0100] 在不损害本发明的效果的范围内,上述热固性粘接片也可以包含除上述各种成分以外的其它成分。作为上述其它成分,可举出:其它固化促进剂、热塑性树脂、增粘树脂(松香衍生物、聚萘烯树脂、石油树脂、油溶性酚等)、抗老化剂、抗氧剂、增塑剂、软化剂、表面活性剂、抗静电剂、表面润滑剂、流平剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻聚剂、阻燃剂、硅烷偶联剂、离子捕捉剂、箔状物等。上述其它成分可以分别仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0101] 上述热固性粘接片的厚度没有特别限定,优选为10~1000 μm 、更优选为30~750 μm 、进一步优选为50~500 μm 。上述厚度为10 μm 以上时,将上述热固性粘接片用于构件彼此间的粘接时的粘接性更优异。

[0102] 对于上述热固性粘接片,以利用粒度100的砂纸进行了研磨后的2片AL合金A5052夹持粘接部分的方式使两侧的粘接面贴合并进行了热固化后,在拉伸速度1.3mm/分、剥离角度0°的条件下进行测定时的剪切粘接力优选为1MPa以上、更优选为5MPa以上、更优选为10MPa以上。上述剪切粘接力为1MPa以上时,构件彼此间的粘接性优异。

[0103] 本发明的热固性粘接片优选用于构件彼此间的粘接。上述热固性粘接片与金属的粘接性优异,因此,优选用于金属制构件的粘接。另外,优选用于金属制构件彼此间的粘接。另外,本发明的热固性树脂片在不同种材料的构件彼此间的粘接性也优异。因此,本发明的热固性粘接片也优选用于金属制构件与纤维增强树脂制构件的粘接。作为上述增强纤维,可举出公知或惯用的增强纤维,可举出:碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、石墨纤维、碳化硅纤维、高强度聚乙烯纤维、碳化钨纤维、聚对亚苯基苯并二噁唑纤维(PBO纤维)等。

[0104] 对于上述热固性粘接片,可以在直到使用时为止使粘接片的表面(粘接面)贴合有剥离衬(隔膜)。需要说明的是,上述热固性粘接片中的两面的各粘接面可以分别利用2片剥离衬进行保护,也可以利用1片两面成为了剥离面的剥离衬以卷绕成卷状的形态(卷绕体)进行保护。剥离衬可被用作粘接片的保护材料,在贴附于被粘附物时被剥离。需要说明的是,剥离衬也可以不是必须设置的。

[0105] 作为上述剥离衬,可以使用惯用的剥离纸等,没有特别限定,例如可举出:具有剥离处理层的基材、由氟聚合物形成的低粘接性基材、由无极性聚合物形成的低粘接性基材等。作为上述具有剥离处理层的基材,例如可举出:利用有机硅类、长链烷基类、氟类、硫化钼等剥离处理剂进行了表面处理的塑料膜、纸等。作为上述由氟聚合物形成的低粘接性基材中的氟类聚合物,例如可举出:聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、氯氟乙烯-偏氟乙烯共聚物等。另外,作为上述无极性聚合物,例如

可举出：烯烃类树脂（例如，聚乙烯、聚丙烯等）等。需要说明的是，剥离衬可以通过公知或惯用的方法形成。另外，剥离衬的厚度也没有特别限定。

[0106] 上述热固性粘接片例如可以如下地制造：将用于形成粘接片的粘接剂组合物涂布（涂敷）于剥离衬上，根据需要将其得到的粘接剂组合物层干燥而使其凝固。上述粘接剂组合物例如可以通过使环氧树脂（a）、橡胶改性环氧树脂（b）、上述环氧固化剂、上述填料等上述的各种成分溶解/分散于有机溶剂等溶剂中并进行混合而制作。

[0107] 就本发明的热固性粘接片而言，在将贴合于粘接面的剥离衬剥离时，容易将剥离衬从粘接面剥离，处理性优异，并且不易发生粘接剂的溢出。因此，例如在从热固性粘接片的两侧的粘接面被剥离衬保护的状态将一侧的剥离衬剥离时，不会发生所谓的“哭泣分离”，能够在不导致粘接片界面发生破损的情况下将剥离衬剥离。另外，将热固性双面粘接片的一侧的粘接面贴合于构件，然后将贴合于另一侧粘接面的剥离衬剥离时，粘接片的转印性优异，粘接片不会连同剥离衬一起从所贴合的构件剥离，能够容易地将剥离衬从粘接片的粘接面剥离。进一步，本发明的热固性粘接片在贴合于被粘附物后，进行加热而使粘接片固化，从而与构件强固地粘接。在将作为被粘附物的构件彼此间经由热固性粘接片而贴合时、对热固性粘接片进行加热而使其固化时等，粘接片中的粘接剂不易因压力、热而从构件间溢出。

[0108] 实施例

[0109] 以下，举出实施例对本发明更详细地进行说明，但本发明不受到这些实施例的任何限定。需要说明的是，构成实施例及比较例中的粘接片的各成分的组成如表中所示。其中，在表中，表示粘接片的组成的各数值的单位是该粘接片内的相对的“质量份”。

[0110] 实施例1

[0111] 在橡胶改性环氧树脂（商品名“HyPoxRK84L”、HUNTSMAN公司制）中以使固体成分比率达到50wt %的方式添加甲乙酮（MEK），充分搅拌，得到了橡胶改性环氧树脂溶液。然后，将上述橡胶改性环氧树脂溶液80质量份（以橡胶改性环氧树脂计为40质量份）、双酚A型环氧树脂（商品名“JER-834”、三菱化学株式会社制）60质量份、二氧化硅填料（商品名“Aerosil RY-200”、Japan AEROSIL株式会社制）5质量份、双氰胺类固化剂（商品名“Omicure DDA-50”、HUNTSMAN公司制）5质量份、及3-（3,4-二氯苯基）-1,1-二甲基脲（DCMU）（东京化成工业株式会社制）2质量份混合，以使固体成分比率达到45wt %的方式添加了MEK。然后，利用高速搅拌机（商品名“HOMODISPER”、PRIMIX株式会社制）以2000rpm搅拌1分钟，进一步利用行星搅拌装置（商品名“Awatori Rintaro”、株式会社TIHINKY制）以2000rpm脱泡1分钟，由此制作了粘接剂组合物。

[0112] 接下来，使用涂敷器，在具有实施了脱模处理的面的厚度75 μ m的PET制隔膜（2面隔膜）的脱模处理面上以使干燥时的厚度达到0.1mm的方式涂布上述粘接剂组合物，形成了粘接剂组合物层。接下来，在60℃下加热10分钟，使溶剂干燥，形成了粘接剂层。然后，使具有实施了脱模处理的面的厚度38 μ m的PET制隔膜（1面隔膜）的脱模处理面贴合于粘接剂层表面，制作了粘接片。

[0113] 实施例2～18、比较例1～6

[0114] 将在粘接剂组合物的制作中使用的各种原料的种类及配合量如表1及表2所示地进行变更，除此以外，与实施例1同样地制作了粘接片。

[0115] 表1及表2中示出的各种原料如下。

[0116] (环氧树脂(a))

[0117] jER-828:商品名“jER-828”、常温液态双酚A型环氧树脂、环氧当量184~194g/eq、三菱化学株式会社制

[0118] jER-834:商品名“jER-834”、半固体双酚A型环氧树脂、环氧当量230~270g/eq、三菱化学株式会社制

[0119] jER-1001:商品名“jER-1001”、固体双酚A型环氧树脂、环氧当量450~500g/eq、三菱化学株式会社制

[0120] jER-872:商品名“jER-872”、半固体二聚酸改性环氧树脂、环氧当量600~700g/eq、三菱化学株式会社制

[0121] jER-157S65B80:商品名“jER-157S65B80”、固体特殊酚醛清漆型环氧树脂的溶液型、环氧当量200~220g/eq、三菱化学株式会社制

[0122] jER-YX7105:商品名“jER-YX7105”、常温液态超挠性环氧树脂、环氧当量440~520g/eq、三菱化学株式会社制

[0123] (橡胶改性环氧树脂(b))

[0124] EPR-1630:商品名“EPR-1630”、使环氧与CTBN反应而得到的环氧树脂、环氧当量900g/eq、株式会社ADEKA制

[0125] HyPoxRK84L:商品名“HyPoxRK84L”、使双酚A型环氧与CTBN反应而得到的环氧树脂、环氧当量1250~1500g/eq、HUNTSMAN公司制

[0126] (环氧固化剂)

[0127] Omicure DDA-50:商品名“Omicure DDA-50”、双氰胺、HUNTSMAN公司制

[0128] DCMU:3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、东京化成品株式会社制

[0129] Omicure U-24M:商品名“Omicure U-24M”、1,1'-(4-甲基-1,3-亚苯基)双(3,3'-二甲基脲)、HUNTSMAN公司制

[0130] 2PHZ-PW:商品名“2PHZ-PW”、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、四国化成工业株式会社制

[0131] (填料)

[0132] Aerosil RY-50:商品名“Aerosil RY-50”、经过了疏水化处理的气相二氧化硅、比表面积35~65m²/g、平均粒径40nm、Japan AEROSIL株式会社制

[0133] Aerosil RY-200:商品名“Aerosil RY-200”、经过了疏水化处理的气相二氧化硅、比表面积175~225m²/g、平均粒径12nm、Japan AEROSIL株式会社制

[0134] <评价>

[0135] 对在实施例及比较例中得到的粘接片进行了以下的评价。将结果示于表中。

[0136] (1) 弹性模量G'

[0137] 层叠在实施例及比较例中制作的粘接片的粘接剂层、直到厚度达到1mm以上,并进行了切出、使得Φ8mm。使用流变仪(商品名“ARES G2”、TA Instrument公司制),在频率1Hz、升温速度5℃/分、测定温度0~100℃的条件下对动态粘弹性进行了测定。测定时,在弹性模量G'达到了1MPa以下的情况下,即使是100℃以下也中止测定。另外,在弹性模量G'达到了1MPa以下的温度为80℃以下的情况下,将80℃的弹性模量G'记录为1MPa以下。如上所述地

测定了20℃及80℃的弹性模量 G' 。

[0138] (2) 哭泣分离

[0139] 将在实施例及比较例中制作的粘接片切出宽度10mm×长度50mm。对隔膜以10mm/分的速度从端部剥离,将仅在一侧的隔膜上残留粘接剂的情况评价为“○”,将在两侧的隔膜上残留粘接剂的情况评价为“×”。

[0140] (3) 转印性

[0141] 将在实施例及比较例中制作的粘接片切出宽度10mm×长度50mm。将用乙酸乙酯进行了清洗后的SUS304BA作为被粘附物。将切出的粘接片的1面隔膜剥离,将粘接面贴附于被粘附物。在室温下静置5分钟后,将2面隔膜剥离时,将在被粘附物上残留粘接剂的情况评价为“○”,将在2面隔膜上残留或在被粘附物和2面隔膜这两者上残留的情况评价为“×”。

[0142] (4) 溢胶

[0143] 对在上述剪切粘接力的测定中制作的试验片进行观察,观察了从两片被粘附物之间溢出的粘接剂的量。将溢出的粘接剂小于1mm的情况评价为“○”,将1mm以上且小于2mm的情况评价为“△”,将2mm以上的情况评价为“×”。

[0144] (5) 剪切粘接力

[0145] 基本的操作基于JIS K6850:1999而实施。具体而言,首先,用粒度100的砂纸对宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的AL合金A5052在相对于长度方向为45°及135°的方向上各研磨了3次。使用乙酸乙酯对经过了研磨后的面进行了清洗,风干30分钟,由此得到了被粘附物。另一方面,将在实施例及比较例中制作的粘接片切出宽度25mm×长度12.5mm。将切出的粘接片的1面隔膜剥离,将粘接面贴附于被粘附物。接下来,将2面隔膜剥离,贴附于另一片被粘附物。将2面隔膜剥离时,粘接片未转印的情况下以60℃层压10秒钟而进行了转印。以约2~7kPa将两片被粘附物进行了临时固定。在临时固定了的状态下,在150℃的烘箱中加热1小时,使粘接片固化,自然冷却后将临时固定解除,制成了试验片。用拉伸试验机的卡盘将所得到的试验片的两端25mm固定,以1.3mm/分的速度移动试验机直到发生断裂为止,将最大应力作为剪切粘接力。

[0146]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
环氧树脂 (a)	jER-828	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	jER-834	60	60	60	60	60	20	40	80	60	60	-	60
	jER-1001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
	jER-872	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	jER-157S65B80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
橡胶改性环氧树脂 (b)	jER-YX7105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	EPR-1630	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HyPoxRK84L	40	40	40	40	40	80	60	20	40	40	40	40
	Omicure DDA-50	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10
	DCMU	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
环氧固化剂	Omicure U-24M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2PHZ-PW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aerosil RY-50	-	-	-	-	-	-	-	-	25	35	-	-
	Aerosil RY-200	5	10	15	25	35	10	7	10	-	-	7	7
	粘接片每 100g 的填料比表面积 [m ²]	893	1709	2459	3788	4930	1709	1228	1709	947	1232	1228	1176
弹性模量 G' [kPa]	20°C	154.8	296.9	331.4	766.7	2524.0	1881.8	625.1	164.1	274.6	489.4	2984.8	227.6
	80°C	4.3	25.3	105.5	243.7	422.7	29.9	8.2	45.3	11.3	27.4	14.8	10.8
	哭泣分离	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	转印性	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	△	○
	处理性	△	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
溢胶													
剪切粘接力 [MPa]		20.6	17.7	15.8	10.6	5.8	16.6	20.8	16.0	18.9	17.4	18.3	19.6

[0147]

[表 2]

		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
环氧树脂 (a)	jER-828	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
	jER-834	60	60	60	-	-	-	50	60	10	90	-	60
	jER-1001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	jER-872	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-
	jER-157S65B80	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-
	jER-YX7105	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-
橡胶改性环氧树脂 (b)	EPR-1630	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
	HyPoxRK84L	40	40	40	40	40	60	50	40	90	10	40	-
	Omicure DDA-50	2.5	5	5	3.8	3.8	3.8	5	5	5	5	5	5
	DCMU	-	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2
环氧固化剂	Omicure U-24M	5	-	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-
	2PHZ-PW	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aerosil RY-50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aerosil RY-200	7	7	9	7	7	7	-	3	10	10	7	10
粘接片每 100g 的填料比表面积 [m ²]		1223	1228	1435	1209	1209	1209	0	545	1709	1709	1228	1709
弹性模量 G' [kPa]	20℃	192.7	195.8	261.5	353.2	424.4	178.4	230.9	119.0	4591.2	104.6	131.2	64.0
	80℃	7.1	9.2	16.8	7.6	6.0	6.4	<1	<1	73.3	43.1	11.9	5.8
	哭泣分离	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×
处理性	转印性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	溢胶	△	△	○	○	△	△	×	×	○	○	○	△
剪切粘接力 [MPa]		17.3	18.7	19.5	9.7	12.7	12.3	19.5	20.6	12.1	14.5	18.5	15.1

[0148] 如表1及表2所示,本发明的热固性粘接片未发生哭泣分离,转印性优异,评价为处理性优异。另外,未发生粘接剂的溢出。另一方面,在80℃的弹性模量G' 低的情况下(比较例

1、2) 确认到了溢胶。在20℃的弹性模量 G' 高的情况下 (比较例3) ,转印性差,评价为处理性差。在20℃的弹性模量 G' 低的情况下 (比较例2、4~6) ,发生哭泣分离,评价为处理性差。

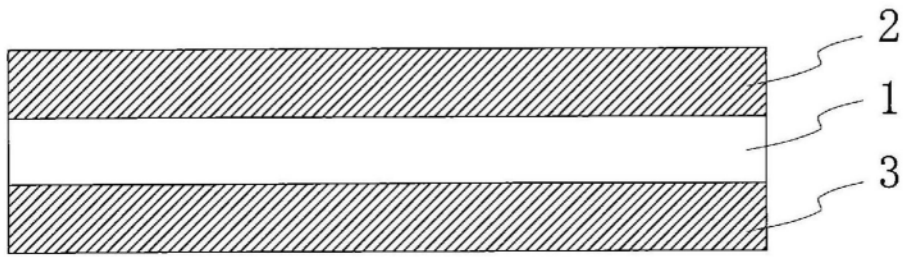


图1