

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 2 部門第 4 区分
 【発行日】平成 19 年 8 月 16 日 (2007.8.16)

【公開番号】特開 2006-15570 (P2006-15570A)
 【公開日】平成 18 年 1 月 19 日 (2006.1.19)
 【年通号数】公開・登録公報 2006-003
 【出願番号】特願 2004-194805 (P2004-194805)
 【国際特許分類】

B 3 2 B 7/02 (2006.01)

B 3 2 B 27/18 (2006.01)

F 1 6 J 15/10 (2006.01)

【F I】

B 3 2 B 7/02 1 0 1

B 3 2 B 7/02 1 0 4

B 3 2 B 27/18 D

F 1 6 J 15/10 X

【手続補正書】
 【提出日】平成 19 年 7 月 2 日 (2007.7.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 5】

前記シート状弾性基体 (12) の 25% 圧縮硬さは 0.035 MPa 以下に設定されている請求項 1 ~ 4 の何れか 一項 に記載の導電性シート状弾性体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 6】

前記導電層 (14) の転写により、得られる導電性シート状弾性体 (10, 24, 26, 28) の表面抵抗値が $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \Omega$ 以下に設定される請求項 1 ~ 5 の何れか 一項 に記載の導電性シート状弾性体。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 7】

前記シート状弾性基体 (12) は、発泡体からなる請求項 1 ~ 6 の何れか 一項 に記載の導電性シート状弾性体。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 8】

前記導電層(14)の厚みは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に設定されている請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載の導電性シート状弾性体。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 9】

前記導電剤(16)として、カーボンブラックが使用される請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載の導電性シート状弾性体。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 13

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 13】

前記導電剤(16)としてカーボンブラックが使用されると共に、その使用量は100質量部のベース樹脂(15)に対して $10 \sim 65$ 質量部の範囲に設定される請求項 10 ～ 12 の何れか一項に記載の導電性シート状弾性体の製造方法。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 14

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 14】

所要厚みのシート状弾性基体(12)と、基材フィルム(18)の一方の表面に導電剤(16)を分散させたベース樹脂(15)からなる導電層(14)を形成した導電層転写用フィルム(20)とを準備し、

前記シート状弾性基体(12)に導電層(14)が対向するよう導電層転写用フィルム(20)を積層した後、該シート状弾性基体(12)および導電層(14)を該導電層(14)がゴム状態であって、その弾性率が $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下となる転写可能温度域で加熱するおよび/または加圧することで接合させ、

前記導電層(14)から基材フィルム(18)を剥離することで転写するようにしたことを特徴とする導電性シート状弾性体の製造方法。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

またパッキンの表面に対して、導電剤等の導電性発現物質を含む樹脂をコーティングまたは含浸させて導電性を付与する方法や、金属箔等の導電性シートを一体成形または粘着剤や接着剤等により一体化して導電性を付与する方法もある。特許文献2に開示された発明「電磁波遮蔽材料」の如く、ポリウレタン樹脂等の基材に、導電性導電剤を含む塗膜と金属薄膜層とを積層することで、導電性を付与したものも提案されている。このパッキンは、電気機器の複雑な内部構造に対応して十分なシール性を発現するために、密度や圧縮荷重等の各物性を綿密に設定して所要の柔軟性および弾力性を発現するように設計されているが、基材に金属薄膜層からなる導電性シートを積層することで、この導電性シートの剛性故に基材の弾力性や柔軟性が損なわれてしまう欠点があり、また金属故に錆び易く、経

時的に所要の導電性を発現しなくなる虞がある。更に導電性導電剤を含む塗膜は、導電剤とベース樹脂とを、(1)水もしくは(2)有機溶剤に溶解または分散させた塗料を塗布することで形成されるが、(1)溶媒が水の場合、短時間での乾燥は困難で生産効率が低下してしまい、また(2)溶媒が有機溶剤の場合、ポリウレタン樹脂等の基材を劣化させる点や、その高い環境負荷が問題となる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

次に、本発明に係る導電性シート状弾性体およびその製造方法につき、好適な実施例を挙げて、添付図面を参照しながら以下説明する。本願の発明者は、クッション性やシール性等のパッキンに必要とされる物性を備えるシート状弾性基体の少なくとも一方の表面に対して、所要の導電剤を分散させ、かつ該シート状弾性基体に応じて物性を備えるベース樹脂からなる導電層を基材フィルム上に形成した導電層転写用フィルムを積層し、該導電層を転写することで携帯電話等にパッキンとして好適に使用し得るクッション性やシール性、柔軟性、形状追従性および形状保持性等の各種物性を有し、かつ所要の導電性が付与された肉薄の導電性シート状弾性体を得られることを知見したものである。また導電層において接着剤としての役割も担い得るベース樹脂の物性、具体的には弾性率を制御してシート状弾性基体に対して接合させるべく行なわれる加熱を所定の温度で実施することで、導電層のシート状弾性基体に対する追従性を確保し得ると共に、導電層がシート状弾性基体に対して流動により浸透等して硬度等の諸物性値に与える悪影響の発生と、また内部に分散されている導電剤の比重等の違いによる浮遊または沈降による偏在とを回避し得ることも併せて確認した。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

シート状弾性基体12に導電性を付与する導電層14は、所要のベース樹脂15と、このベース樹脂15中に分散された導電剤16とからなり、静電気等による各種弊害を回避するため、用途等に応じてその表面抵抗値が $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \Omega$ の範囲に設定されている。また本発明においては、この導電層14をシート状弾性基体12に接合することで、後述([0027]～[0031]参照)する如く、導電性シート状弾性体10の最大点伸度/破断点伸度が0.95以上に設定されるおよび/またはその最大点応力/最大点伸度は0.1以下に設定される。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

そして導電層14の厚みは、ベース樹脂15の種類によらず $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に設定される。導電層14の厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満であると、表面抵抗値が静電気等による各種弊害を回避し得る $1.0 \times 10^6 \Omega$ を超える場合があり、一方 $10 \mu\text{m}$ を超えると、シート状弾性基体12と導電層14との積層体、すなわち導電性シート状弾性体10のクッション性を損なう場合がある。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

また前述([0029])の項目で、導電層14のシート状弾性基体12に対する追従性は、双方の柔軟性が略同一であれば良好となるとしているが、これはシート状弾性基体12に導電層14を積層した際に、導電層14の存在がシート状弾性基体12の物性(殊に柔軟性等)の発現に影響を与えなければ、同様に良好な結果を得ることが可能である。そして本願の発明者は、最大点伸度と最大点応力とを使用した、最大点応力/最大点伸度の値が0.1を超えると導電層14の表面にシワや亀裂が発生することを見出し、その値が0.1以下であれば、導電層14の存在がシート状弾性基体12の物性の発現に影響を与えず、追従性等について良好な結果が得られることを(後述の実験1[0061]参照)確認した。すなわち最大点伸度と最大点応力とを使用し、最大点応力/最大点伸度の指標を用いることでも、本発明に係るシート状弾性基体12および導電層14から構成される導電性シート状弾性体10を定義し得る。また好適には、最大点応力/最大点伸度の値が0.01以下であることが望まれ、この場合、0.1以下で0.01を超える数値範囲に比較して、微細なシワ等は全く観察されず、非常に良好な追従性の発現が確認された。そしてこれら2つの指標については、夫々が単独であっても、重複した条件であっても、本発明に係る導電性シート状弾性体10を定義し得る。なお最大点応力/最大点伸度の値については、導電性シート状弾性体10のヤング率を擬似的に表したものである。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

シート状弾性基体12に導電性を付与する導電層14は、前述([0020])の如く、所要のベース樹脂15と、このベース樹脂15中に分散された導電性付与物質である導電剤16とからなり、導電性シート状弾性体10の表面抵抗値を $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \Omega$ の範囲として導電性を確保して、静電気等による各種弊害を回避するものである。そして実施例1において導電層14は、基材フィルム18上に導電層14を所要の厚さで予め形成した導電層転写用フィルム20を用いることで、シート状弾性基体12に対して転写される。具体的には、導電層転写用フィルム20の導電層14上に、シート状弾性基体12の原料である流動状態の弾性基体原料Mを供給し、これに加熱を施して反応・硬化させることでシート状弾性基体12としつつ導電層14と接合させ、その後導電層14から基材フィルム18を剥離させることでなされる。なおこのときの加熱温度は、導電層14の転写可能温度域内に設定される。この転写可能温度域と、ベース樹脂15の種類選択との設定により、導電層14を所定のゴム状態に維持し、導電層14とシート状弾性基体12とを接合をより強固な状態とすることも可能である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

また導電層14は、前述([0022])の如く、シート状弾性基体12に対する接合時に掛けられる転写可能温度域において、ゴム状態を維持し、かつその弾性率が $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下となっていればよい。そしてこの条件は実施例1において具体的には、DSC(示差走査熱量分析)を用いて測定したガラス転移温度が0以上であることで好適に達

成され、更にベース樹脂 15 が非結晶性物質であるか、またはベース樹脂 15 が結晶性物質である場合にはその融解温度が 150 以上になるよう設定されることで好適に達成される。シート状弾性基体 12 に対する一体成形工法による導電層 14 の転写は、後述([0043]および[0044])する如く、導電層転写用フィルム 20 に形成された導電層 14 に対して、流動状態の弾性基体原料 M を供給し、この弾性基体原料 M に熱を加えて反応・硬化させることでなされる。導電層 14 は、弾性基体原料 M を反応・硬化するため所定の温度(硬化温度)まで加熱した際の高温状態に耐えること、すなわち硬化温度が転写可能温度域内であって、少なくとも融解して液状化等せずにその層形状を保持する熱的性質を有することが必要とされる。これは前述される如く、非結晶性のベース樹脂 15 の使用によって好適に達成される。また結晶性のベース樹脂 15 であっても、その融解温度が弾性基体原料 M の硬化温度より高ければ使用可能である。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

実施例 2 では、予め弾性基体原料 M を反応・硬化させて作製されたシート状弾性基体 12 に対して導電層 14 を積層し、これに熱を加えることでシート状弾性基体 12 および導電層 14 を接合すること(以下、熱転写工法と云う)で転写した導電性シート状弾性体について説明する。なお実施例 1 と共通する構成については、説明を省略して異なる構成のみ説明する。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

熱転写工法を用いる場合、導電層 14 は、その転写性等の点から 100 質量部のベース樹脂 15 に対して、導電剤 16 の使用量(配合割合)を 30 質量部以下とするのが好ましい。導電剤 16 の使用量が 30 質量部を超えると、ベース樹脂 15 の導電剤 16 に対する量が相対的に減少することになるため、導電層 14 の接合強度、すなわち転写性が悪化し、更にシート状弾性基体 12 に対する追従性も悪化してしまう。導電剤 16 の使用量は、導電層 14 が達成すべき表面抵抗値により適宜選択されるものであり、例えば静電気によるトラブルを防止し得るパッキン等の用途では、表面抵抗値を $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \Omega$ とすることが望まれるが、このような表面抵抗値はアセチレンブラックやオイルファーンブラック等のカーボンブラックからなる導電剤 16 を、100 質量部のベース樹脂 15 に対して 10 ~ 30 質量部の範囲で使用することで達成される。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

(実施例 2 の製造方法)

実施例 2 では、導電層転写用フィルム 20 と同様にシート状弾性基体 12 を予め準備し、この双方をベース樹脂 15 を制御下に転写可能状態とする、すなわち層形状を保持したまま溶解してシート状弾性基体 12 内部に浸透しない程度の状態となる転写可能温度域に加熱することで、シート状弾性基体 12 および導電層 14 を熱接合により積層した後、導電層 14 から基材フィルム 18 を剥離除去して導電性シート状弾性体 28 を製造している

。この導電性シート状弾性体 28 は、基本的に図 1 に示す導電性シート状弾性体 10 と同様の構成を備えるもので、図 9 に示す製造装置 70 によって製造される。製造装置 70 は、基本的に前述([0039])した製造装置 30 と同様の構成を備えるが、シート状弾性基体 12 を弾性基体原料 M として供給・硬化させるのではなく、別工程でシート状弾性基体 12 を予め製造してロール状に巻き取り、このロール状のシート状弾性基体 12 をロール機構 32 の一部を構成するシート状弾性基体供給ロール 32d として用い、製造装置 70 に対してシート状弾性基体 12 を供給している。この製造装置 70 は、シート状弾性基体供給ロール 32d の下流に、導電層 14 に確実に熱を供給して加熱すると共に、シート状弾性基体 12 と導電層 14 とを確実に接合させる一対の加熱押圧ロール 35, 35 が備えられている。すなわち製造装置 70 では、一対の加熱押圧ロール 35, 35 で導電層 14 およびシート状弾性基体 12 を加熱することで、転写可能状態になったベース樹脂 15 の化学的・物理的な接着力でシート状弾性基体 12 と導電層 14 とを接合・熱転写させている。また導電層 14 に加えられる熱は、転写対象物であり基材となるシート状弾性基体 12 に対して悪影響を及ぼさない 60 ~ 150 の範囲に設定される。この温度が 60 未満の場合、一対の加熱押圧ロール 35, 35 によって加えられる瞬間的な条件においての制御が困難となると共に、ベース樹脂 15 の如何に関わらず転写に十分な弾性率となし得なくなる虞があり、150 を超えるとシート状弾性基体 12 を構成する組成が熱硬化等の導電性シート状弾性体 10 としての使用に差し障る影響が無視できなくなる。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

このように、熱転写工法による導電性シート状弾性体の製造においても、実施例 1 と同様に環境性の向上および生産効率の向上を図り得る。更に製造装置 70 に対して製造すべき分量としたシート状弾性基体 12 および導電層転写用フィルム 20 を予めセットし得るため、例えば少数ロットにも容易に対応し、多種の製品需要にフレキシブルに対応し、製造の幅を広げることが可能となっている。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

なお実施例 1、変更例、別の変更例または実施例 2 では、夫々導電性シート状弾性体 10, 24, 26 および 28 は連続して製造されているが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば 5m 程度の導電層転写用フィルム 20 や、基材シート 22 を使用して、バッチ的に弾性基体原料 M の供給および加熱等を実施するようにしてもよい。またシート状弾性基体 12 と導電層 14 とは、一体成形工法では加熱された弾性基体原料 M の反応・硬化時の接着作用の発現で強固に一体的に積層され、熱転写工法では加熱された導電層 14 のベース樹脂 15 による接着作用の発現で強固に接合されるが、導電層 14 におけるシート状弾性体 12 に対向する面に塗布したホットメルト型等の接着剤を併用するようにして、シート状弾性基体 12 および導電層 14 の接合強度を更に向上させることもできる。これは吐出ノズル 34 の上流に接着剤の付与機構を備えたり、導電層転写用フィルムの準備工程において、導電層 14 の露出面に対して予め接着剤を付与することでなされる。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

使用物質について

- ・導電剤：オイルファーンエスブラック
- ・シート状弾性基体：ポリウレタンフォーム(商品名 SR - S - 24 ; イノアックコーポレーション製)
- ・ベース樹脂A：ポリウレタン(重量平均分子量240,000、TMA(熱機械分析)測定によるガラス転移温度-35.3))
- ・ベース樹脂B：ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量52,000、TMA測定によるガラス転移温度26.3))
- ・ベース樹脂C：スチレンブタジエンスチレン共重合体(質量平均分子量93,000、TMA測定によるガラス転移温度83.4 (スチレン単量体とブタジエン単量体との質量比40:60))
- ・ベース樹脂D：ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量100,000、TMA測定によるガラス転移温度75.0))
- ・ベース樹脂J：ポリウレタン(重量平均分子量105,000、TMA(熱機械分析)測定によるガラス転移温度48.0))
- ・ベース樹脂K：ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量27,000、TMA測定によるガラス転移温度34.2))

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

(実験2) 実施例1に係る一体成形工法で製造される導電性シート状弾性体について

本発明に係る導電性シート状弾性体を一体成形工法、具体的には前述([0039])した製造装置30を使用して以下の手順で製造した導電性シート状弾性体について、表3に示すベース樹脂の種類(実験1で使用したベース樹脂のうちA~Cと、E~I)および導電剤の使用量における実験例2-1~2-11に係る導電性シート状弾性体を製造し、この表面抵抗値(Ω)と、追従性についての測定・判定を行なった。ここで追従性については、○：良好、△：多少悪い、×：使用不可の3段階で評価した。なお参考的にベース樹脂および導電剤からなる導電層のガラス転移温度()、25 弾性率(Pa)および150 弾性率(Pa)についても併記した。また使用した各原料であって実験1で説明がなされていないものについては、以下に記す。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

使用物質について

- ・ベース樹脂E：ポリウレタン(重量平均分子量83,000、TMA(熱機械分析)測定によるガラス転移温度40.0))
- ・ベース樹脂F：ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量76,000、TMA測定によるガラス転移温度75.0))
- ・ベース樹脂G：ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量72,000、TMA測定によるガラス転移温度70.0))
- ・ベース樹脂H：スチレンブタジエンスチレン共重合体(質量平均分子量150,000、TMA測定によるガラス転移温度90.0 (スチレン単量体とブタジエン単量体との質量

比 3 1 : 6 9))

・ベース樹脂 I : ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量 6 7 , 0 0 0、TMA 測定によるガラス転移温度 6 5 . 0)

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 3】

(実験 3) 実施例 2 に係る熱転写工法で製造される導電性シート状弾性体について

本発明に係る導電性シート状弾性体を熱転写工法、具体的には前述([0 0 5 6])した製造装置 7 0 を使用して以下の手順で製造した導電性シート状弾性体について、表 4 に示すベース樹脂の種類(実験 1 または実験 2 で使用したベース樹脂のうち A ~ E、H、J および K と、L ~ N)および導電剤の使用量に従った実験例 3 - 1 ~ 3 - 1 4 に係る導電性シート状弾性体を製造し、この表面抵抗値(Ω)の測定と、追従性および転写性についての判定とを行なった。ここで導電層転写用フィルムの製造方法および弾性率等の測定方法は実験 1 または実験 2 と同様であって、得られた各実験例に係る導電層転写用フィルムを、供給ロール 3 2 a にセットする。そして実験例 3 - 1 4 のみ導電層の厚みを 1 0 μ m に設定し、それ以外は 5 μ m に設定した。また追従性については、○ : 良好、△ : 多少悪い、× : 使用不可の 3 段階で、転写性については、○ : 良好、× : 使用不可の 2 段階で夫々評価した。なお参考的にベース樹脂および導電剤からなる導電層のガラス転移温度()、2 5 弾性率(Pa)および 1 5 0 弾性率(Pa)についても併記した。また使用した各原料であって実験 1 または実験 2 で説明がなされていないものについては、以下に記す。

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 4】

使用物質について

・ベース樹脂 L : スチレン ブタジエンスチレン共重合体(質量平均分子量 1 3 0 , 0 0 0、TMA 測定によるガラス転移温度 4 4 . 8 (スチレン単量体と ブタジエン単量体との質量比 3 0 : 7 0))

・ベース樹脂 M : ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量 1 0 0 , 0 0 0、TMA 測定によるガラス転移温度 1 2 . 0)

・ベース樹脂 N : ポリエステル変性ポリウレタン(質量平均分子量 6 5 , 0 0 0、TMA 測定によるガラス転移温度 6 5 . 0)