

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6409056号
(P6409056)

(45) 発行日 平成30年10月17日 (2018. 10. 17)

(24) 登録日 平成30年9月28日 (2018. 9. 28)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 133/10 (2006. 01) C O 9 J 133/10
C O 9 J 11/06 (2006. 01) C O 9 J 11/06
C O 9 J 9/02 (2006. 01) C O 9 J 9/02

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-516919 (P2016-516919)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年9月23日 (2014. 9. 23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2016-537440 (P2016-537440A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成28年12月1日 (2016. 12. 1)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/056968		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02015/048012		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015. 4. 2)		ム センター
審査請求日	平成29年7月3日 (2017. 7. 3)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	201310447377.7		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成25年9月25日 (2013. 9. 25)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧性接着剤組成物、導電性接着剤組成物、及びそれらから作製される接着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相互浸入ポリマーネットワークを形成するための熱硬化性感圧性接着剤組成物であって、

、

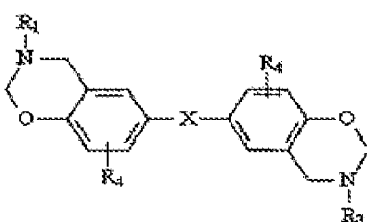
前記組成物の総重量に基づいて、以下の成分：

a) - 35 ~ 32 のガラス転移温度 T_g を有し、かつ相互浸入ポリマーネットワークを形成するためにベンゾオキサジンと反応することができる反応性官能基を有する、35 ~ 99 重量%の反応性ポリメタクリレート成分と、

b) 1 ~ 65 重量%の、以下の式で表されるベンゾオキサジン組成物と、を含み、

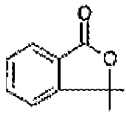
前記反応性官能基が、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、及びこれらの組み合わせから選択される、熱硬化性感圧性接着剤組成物。

【化 1】



[式中、

X は、共有結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキレン基、
【化 2】



$C = O$ 、 S 、 $S = O$ 、及び $O = S = O$ からなる群から選択され、

R_1 及び R_2 は、同じであるか又は異なり、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、及び $C_5 \sim C_{14}$ アリールからなる群から選択され、

R_4 は、水素、ハロゲン、及び $C_1 \sim C_6$ アルキルからなる群から選択される。]

【請求項 2】

請求項 1 に記載の熱硬化性感圧性接着剤組成物と、導電性材料と、を含む、導電性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2013 年 9 月 25 日出願の中国特許出願第 201310447377.7 号に対する優先権を主張し、その開示は、参照によりその全体が組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、熱硬化性の耐高温性(半)構造感圧性接着剤組成物、導電性接着剤組成物、それらから作製される接着テープ、及びそれらの使用に関する。感圧性接着剤又は導電性接着剤は、電子及び電気製品、自動車製品、並びに新しいエネルギー機器(例えば太陽エネルギー及び風力エネルギー機器)に使用することができる。

【0003】

(発明の背景)

ポリアクリレート感圧性接着剤は、非常に広範囲の用途を有する接着剤製品の一つである。産業で一般に使用される感圧性接着剤は、通常、イソオクチルメタクリレート(ISO A)又は 2-エチルヘキシルメタクリレート(2-EHA)及び他のモノマーの共重合によって行われる。これらの感圧性接着剤は、接合面の大部分に対して理想的な剥離強度を有し、したがって、極めて高い接合効率を有する。しかしながら、感圧性接着剤の決定的な短所は、接合強度が弱く(剪断強度は、通常、1 MPa 以下である)、したがって、感圧性接着剤は、小面積の接合に適していないことである。一方、ポリアクリレート感圧性接着剤は、通常、良好な耐温度性を有しない。これらの感圧性接着剤は、高温で徐々に分解し、感圧性接着剤の強度を低下させる。

【0004】

ポリオキサジン樹脂は、新しいタイプのフェノール樹脂であり、従来のフェノール樹脂の形成及び硬化プロセス中に小分子を放出するという短所を克服している。したがって、ポリオキサジン樹脂は、高性能材料を生成する態様において、研究者の広い注目を集めている。しかしながら、ポリオキサジン樹脂にも、高い脆性、高い硬化温度、及び困難なフィルム形成等の、いくつかの短所がある。

【0005】

国際公開第 2003/072638 号は、ベンゾオキサジン化合物又は樹脂及び少なくとも 1 つの他の硬化性不飽和化合物又は樹脂を含む、硬化性組成物を開示している。所望により、組成物は更に、硬化剤又は他の充填剤を含むことができる。そのような組成物は、接着剤、コーティング、及びシーラントとして使用することができる。

【0006】

しかしながら、良好な接合特性を有する一方で、周囲温度での良好な貯蔵特性を有する

10

20

30

40

50

接着剤を開発することに対する必要性が存在する。

【 0 0 0 7 】

(発 明 の 概 要)

従来技術に存在する問題を解決するために、本発明の発明者らは、特別に設計されたポリアクリレート及びオキサジンを含む感圧性接着剤組成物が、高い接合強度を有しながら、従来技術による周囲温度での貯蔵安定性という既存の問題を解決することができることを発見した。

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明は、熱硬化性感圧性接着剤組成物を提供し、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、以下の成分：

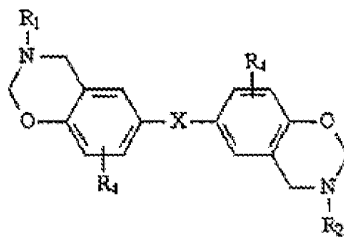
10

a) - 35 ~ 32 のガラス転移温度 T_g を有し、かつ相互浸入ポリマーネットワークを形成するためにベンゾオキサジンと反応することができる反応性官能基を有する、35 ~ 99 重量%、好ましくは50 ~ 99 重量%の反応性ポリメタクリレート成分と、

b) 1 ~ 65 重量%、好ましくは1 ~ 50 重量%の、以下の構造式で表されるベンゾオキサジン成分と、を含み、

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】

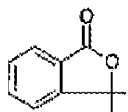


20

式中、

X は、共有結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキレン基、

【 化 2 】



30

$C = O$ 、 S 、 $S = O$ 、又は $O = S = O$ からなる群から選択され、

R_1 及び R_2 は、同じであるか又は異なり、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、又は $C_5 \sim C_{14}$ アリールからなる群から選択され、

R_4 は、水素、ハロゲン、又は $C_1 \sim C_6$ アルキルからなる群から選択される。

【 0 0 1 0 】

本発明の別の態様は、上で説明される熱硬化性感圧性接着剤組成物と、導電性材料とを含む、導電性接着剤組成物を提供する。

40

【 0 0 1 1 】

本発明の更に別の態様は、上で説明される熱硬化性感圧性接着剤組成物又は導電性接着剤組成物、及び基材を含む、接着テープを提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明はまた、電子及び電気製品、自動車製品、並びに新しいエネルギー機器に使用される膜を調製する際の、熱硬化性感圧性接着剤組成物又は導電性接着剤組成物の使用も提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明の熱硬化性感圧性接着剤組成物及び導電性接着剤組成物は、耐高温性の感圧性

(半) 構造接着剤組成物であり、通常之感圧性接着テープを使用する際の利便性及び有

50

効性といった利点を保ち、また、熱硬化させた後に（半）構造強度を達成することができる。更に、本発明の組成物は、室温で、優れた長期の（室温で１２ヶ月を超えるほどの長さの）貯蔵安定性を有する。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】本発明の感圧性接着剤組成物 R P A B O Z - 1 8、R P A B O Z - 2 0、R P A B O Z - 2 4、及び R P A B O Z - 2 5 の反応性ポリメタクリレート／ベンゾオキサジン系の弾性係数（ G' ）のレオロジー曲線を示す。

【００１５】

（発明の詳細な説明）

10

i . 定義

本明細書で使用されるとき、「構造接着剤」という用語は、 6.895 MPa （ $1,000 \text{ psi}$ ）（ 1 MPa は、約 145 psi に相当する）を超える剪断強度を有する接着剤を指す。

【００１６】

本明細書で使用されるとき、「構造強度」という用語は、 6.895 MPa （ $1,000 \text{ psi}$ ）を超える剪断強度を指す。

【００１７】

本明細書で使用されるとき、「半構造強度」という用語は、 0.689 MPa （ 100 psi ）を超え、 6.895 MPa （ $1,000 \text{ psi}$ ）未満の剪断強度を指す。

20

【００１８】

本明細書で説明される「（半）構造接着剤」は、半硬化（すなわち、不完全に硬化）させることができるが、半構造強度（すなわち、半構造接着剤の構造強度）を達成することができ、また、不完全に硬化させても、使用に対する要件を満たすことができる。そのような不完全に硬化させた半構造接着剤及び接合される材料は、それらを実際の作業条件下である特定の温度まで更に加熱した場合に、なお更に硬化して、より高い強度を達成する。

【００１９】

本明細書で使用されるとき、「メタクリレート」という用語は、アクリレート及び／又はメタクリレートを指す。

30

【００２０】

本明細書で使用されるとき、「アルキル」という用語は、１～１０個の炭素原子、好ましくは１～６個の炭素原子、及びより好ましくは１～４個の炭素原子を有する、飽和した直鎖又は分岐の非環式炭化水素を指す。代表的な直鎖アルキルとしては、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、及び n -デシルが挙げられ、一方で、代表的な分岐アルキルとしては、イソプロピル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、イソペンチル、２-メチルブチル、３-メチルブチル、２-メチルペンチル、３-メチルペンチル、４-メチルペンチル、２-メチルヘキシル、３-メチルヘキシル、４-メチルヘキシル、５-メチルヘキシル、２，３-ジメチルブチル、２，３-ジメチルペンチル、２，４-ジメチルペンチル、２，３-ジメチルヘキシル、２，４-ジメチルヘキシル、２，５-ジメチルヘキシル、２，２-ジメチルペンチル、２，２-ジメチルヘキシル、３，３-ジメチルペンチル、３，３-ジメチルヘキシル、４，４-ジメチルヘキシル、２-エチルペンチル、３-エチルペンチル、２-エチルヘキシル、３-エチルヘキシル、４-エチルヘキシル、２-メチル-２-エチルペンチル、２-メチル-３-エチルペンチル、２-メチル-４-エチルペンチル、２-メチル-２-エチルヘキシル、２-メチル-３-エチルヘキシル、２-メチル-４-エチルヘキシル、２，２-ジエチルペンチル、３，３-ジエチルヘキシル、２，２-ジエチルヘキシル、３，３-ジエチルヘキシル等が挙げられる。

40

【００２１】

「 $C_1 \sim C_6$ アルキル」という用語は、１～６個の炭素原子を有する、例えば、メチル

50

、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル等の直鎖又は分岐アルキルを指す。「 $C_1 \sim C_6$ アルキレン」という用語は、1～6個の炭素原子を有する、例えば、メチレン($-CH_2-$)、エチレン($-CH_2CH_2-$)、トリメチレン($-CH_2CH_2CH_2-$)、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、テトラメチレン($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、 $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 等の、直鎖又は分岐アルキレンを指す。

【0022】

「 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキレン基」という用語は、2つの自由原子価、及び架橋又は縮合され得る少なくとも1つの環を有する飽和炭化水素を指す。代表的な例としては、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、

10

【化3】



等が挙げられる。

【0023】

「ハロゲン」という用語は、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素、好ましくはフッ素、塩素、又は臭素、より好ましくは塩素又は臭素を含む。

【0024】

20

「 $C_5 \sim C_{14}$ アリール」という用語は、飽和若しくは不飽和であり得、縮合又は架橋され得る芳香族炭化水素基を含む。

【0025】

i i . 感圧性接着剤組成物

本発明は、熱硬化性感圧性接着剤組成物を提供し、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、以下の成分：

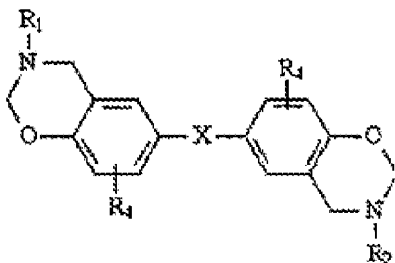
a) 35～32のガラス転移温度 T_g を有し、かつ相互浸入ポリマーネットワークを形成するためにベンゾオキサジンと反応することができる反応性官能基を有する、35～99重量%、好ましくは50～99重量%の反応性ポリメタクリレート成分と、

b) 1～65重量%、好ましくは1～50重量%の、以下の構造式で表されるベンゾオキサジン成分と、を含み、

30

【0026】

【化4】

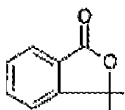


40

式中、

Xは、共有結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキレン基、

【化5】



50

C = O、S、S = O、又はO = S = Oからなる群から選択され、

R₁ 及び R₂ は、同じであるか又は異なり、互いに独立して水素、C₁ ~ C₆ アルキル、又はC₅ ~ C₁₄ アリールからなる群から選択され、

R₄ は、水素、ハロゲン、又はC₁ ~ C₆ アルキルからなる群から選択される。

【0027】

ある特定の実施形態によれば、ベンゾオキサジンは、組成物の総重量に基づいて、5 ~ 40重量%、好ましくは18 ~ 30重量%の量で存在する。

【0028】

ある特定の実施形態によれば、反応性ポリメタクリレート成分は、組成物の総重量に基づいて、60 ~ 95重量%の量で存在する。

10

【0029】

ある特定の実施形態によれば、反応性ポリメタクリレート成分は、組成物の総重量に基づいて、70 ~ 82重量%の量で存在する。

【0030】

ある特定の実施形態によれば、反応性官能基は、エポキシ基、カルボキシル基、及び水酸基からなる群の少なくとも1つから選択される。

【0031】

ある特定の実施形態によれば、反応性ポリメタクリレートは、以下のモノマー a₁ ~ a₃ から選択される1つ以上のモノマーの重合によって形成される。

a₁) アルキルメタクリレート及び/又はヒドロキシアルキルメタクリレート、

20

a₂) エポキシ官能基を含有するアルキルメタクリレート、及び

a₃) 所望により、メタクリル酸及び/又はメタクリルアミド。

【0032】

ある特定の実施形態によれば、a₁) のモノマーは、使用されている全てのモノマー(すなわち、1つ以上のモノマー)の総重量に基づいて、55 ~ 99重量%、好ましくは60 ~ 95重量%、及びより好ましくは60 ~ 85重量%の量で存在する。

【0033】

ある特定の実施形態によれば、a₂) のモノマーは、使用されている全てのモノマー(すなわち、1つ以上のモノマー)の総重量に基づいて、1 ~ 50重量%、好ましくは5 ~ 40重量%、及びより好ましくは5 ~ 30重量%の量で存在する。

30

【0034】

ある特定の実施形態によれば、a₃) のモノマーは、使用されている全てのモノマー(すなわち、1つ以上のモノマー)の総重量に基づいて、0 ~ 20重量%、好ましくは0 ~ 16重量%、より好ましくは5 ~ 15重量%、及び最も好ましくは10 ~ 15重量%の量で存在する。

【0035】

ある特定の実施形態によれば、a₁) のモノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、又はそれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0036】

ある特定の実施形態によれば、a₂) のモノマーは、グリシジルメタクリレートである。

【0037】

ある特定の実施形態によれば、a₃) のモノマーは、メタクリルアミド、アクリロイルモルホリン、及び/又はメタクリル酸である。

【0038】

本発明はまた、導電性接着剤組成物を提供し、この組成物は、上で説明される熱硬化性感圧性接着剤組成物と、導電性材料とを含む。

50

【0039】

ある特定の実施形態によれば、導電性材料としては、金属微粒子、合金微粒子、カーボンブラック、グラフェン、導電性鉱物、導電性有機化合物、表面を導電的に処理した基材、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。本発明に使用することができる基材は、繊維、小さいビーズ、薄いスライス、及び不規則な形状を有する他の微粒子から選択され得る。

【0040】

ある特定の実施形態によれば、導電性材料は、表面を導電的に処理した繊維（導電性繊維）である。

【0041】

ある特定の実施形態によれば、導電性材料は、組成物の総重量に基づいて、10～90重量%、好ましくは30～70重量%、及びより好ましくは40～60重量%の量で存在する。より具体的には、導電性接着剤は、組成物の総重量に基づいて、10～90重量%の導電性材料及び10～90重量%の熱硬化性感圧性接着剤組成物、好ましくは30～70重量%の導電性材料、より好ましくは40～60重量%の導電性材料及び40～60重量%の熱硬化性感圧性接着剤組成物を含む。

【0042】

本発明はまた、上で説明される熱硬化性感圧性接着剤組成物又は導電性接着剤組成物と、基材とを含む、接着テープも提供する。

【0043】

本発明はまた、電子及び電気製品、自動車製品、並びに新しいエネルギー機器に使用される膜を調製する際の、上で説明される熱硬化性感圧性接着剤組成物又は導電性接着剤組成物の使用にも関する。

【0044】

本発明の熱硬化性感圧性接着剤組成物は、好ましくは220を超えない温度で硬化する。好ましくは、硬化温度は、160～220、より好ましくは170～190である。更に、本発明の熱硬化性感圧性接着剤組成物は、40で、好ましくは室温で、長期間にわたって、8ヶ月もの長さにもわたって、より好ましくは12ヶ月を超える期間にわたって貯蔵することができる。

【0045】

本発明の組成物に関連するいくつかの成分は、下記に更に詳細に説明される。

【0046】

成分a)：反応性ポリメタクリレート成分

本発明の反応性ポリメタクリレート成分は、反応性官能基を有するポリメタクリレートである。反応性官能基の例は、エポキシ基、カルボキシ基、及び水酸基、又はそれらの組み合わせである。

【0047】

本発明の実施形態において、反応性ポリメタクリレート成分は、熱硬化性感圧性接着剤組成物の総重量に基づいて、35～99重量%、好ましくは45～95重量%、より好ましくは55～95重量%、更により好ましくは60～95重量%、及びなお更に好ましくは70～82重量%の量で存在する。

【0048】

本発明の反応性ポリメタクリレート成分は、以下のモノマーa1～a3から選択される1つ以上のモノマーのフリーラジカル重合によって形成される。

a1) アルキルメタクリレート及び/又はヒドロキシアルキルメタクリレート、

a2) エポキシ官能基を含有するアルキルメタクリレート、及び

a3) 所望により、メタクリル酸及び/又はメタクリルアミド。

【0049】

本発明の発明者らは、低温で貯蔵したときに良好な安定性を有する熱硬化性感圧性接着剤組成物を得るために、反応性ポリメタクリレート成分がベンゾオキサジンとの良好な相

10

20

30

40

50

溶性を有するだけでなく、相互浸入ポリマーネットワーク（IPN）構造を形成するように加熱したとき、ベンゾオキサジンの開環中に硬化温度でベンゾオキサジンと反応も行うように、組成物の成分を選択できることを発見した。

【0050】

本発明の一実施形態において、成分a1)中のアルキルメタクリレートの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等（それらからの可能な異性体を含む）が挙げられる。好ましくは、成分a1)のアルキルメタクリレートは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレートからなる群、又はその群の中の2つを超えるタイプのメタクリレートの混合物から選択される。より好ましくは、成分a1)のアルキルメタクリレートは、ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレートからなる群、又はその群の中の2つを超えるタイプのメタクリレートの混合物から選択される。

10

【0051】

本発明の一実施形態において、成分a1)中のアルキルメタクリレートの例としては、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート（それらからの可能な異性体を含む）が挙げられる。好ましくは、成分a1)中のアルキルメタクリレートは、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートからなる群、又はその群の中の2つを超えるタイプのメタクリレートの混合物から選択される。より好ましくは、成分a1)中のアルキルメタクリレートは、ヒドロキシメチルメタクリレート及び/又はヒドロキシエチルメタクリレートからなる群から選択される。

20

【0052】

本発明の一実施形態によれば、成分a1)は、好ましくは、アルキルメタクリレート及びヒドロキシアルキルメタクリレートの両方を含む。ヒドロキシアルキルメタクリレートの存在は、低硬化温度を達成するために特に好ましい。

30

【0053】

本発明の一実施形態において、成分a2)中のエポキシ官能基を含有するアルキルメタクリレートの例としては、複数の第三級又は第四級エポキシアルキル（エポキシプロピル又はエポキシブチル）単位を含む、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート等が挙げられる。好ましくは、成分a2)中のエポキシ官能基を含有するアルキルメタクリレートは、エポキシプロピルによって置換される、上で説明されるメチルメタクリレートである。特に好ましくは、成分a2)中のエポキシ官能基を含有するアルキルメタクリレートとしては、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（4HBAGE）、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられる。好ましくは、成分a2)中のエポキシ官能基を含有するアルキルメタクリレートとしては、グリシジルメタクリレートが挙げられる。

40

【0054】

モノマーa1)は、使用されている全てのモノマー（すなわち、1つ以上のモノマー）の総重量に基づいて、50~99重量%、好ましくは60~98重量%の量で存在する。

【0055】

モノマーa2)は、通常、使用されている全てのモノマー（すなわち、1つ以上のモノマー）の総重量に基づいて、2~70重量%及び好ましくは5~40重量%の量で存在する。本発明の発明者らは、この範囲の量を有するモノマーa2)が、感圧性接着剤の耐老

50

化性に好ましいことを発見した。

【0056】

モノマー a 3) は、使用されている全てのモノマー（すなわち、1つ以上のモノマー）の総重量に基づいて、0～20重量%、好ましくは0～16重量%、より好ましくは5～15%、及び最も好ましくは10～15%の量で存在する。

【0057】

本発明の一実施形態において、モノマー a 3) は、任意である。存在する場合、モノマー a 3) は、メタクリル酸、メタクリルアミド化合物、又は任意のそれらの混合物とすることができる。

【0058】

本発明に使用することができるメタクリルアミド化合物としては、N - t e r t - ブチルアクリルアミド、N - ヘキシルメタクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、N - ノニルメタクリルアミド、N - ドデシルメタクリルアミド、N - ヘキサデシルメタクリルアミド、N - メタクリルアミドカブロン酸、N - メタクリルアミドウンデカノン酸、N , Nジブチルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、及びN - ヒドロキシエチルメタクリルアミド等の、メタクリルアミドが挙げられる。アクリロイルモルホリンが好ましい。メタクリルアミド化合物の包含は、低硬化温度を達成するために特に好ましい。

【0059】

本発明のある特定の特に好ましい実施形態によれば、本発明に使用する反応性ポリメタクリレート成分を選択するときには、溶解度パラメータの差を考慮しなければならない、一方で、反応性ポリメタクリレート成分は、相互浸入ポリマーネットワーク（IPN）構造を形成するように加熱したとき、ベンゾオキサジンの開環中にベンゾオキサジンと反応することができなければならない。

【0060】

本発明の反応性ポリメタクリレート成分は、 $-35 \sim -32$ 、好ましくは $-25 \sim -30$ 、より好ましくは $-22 \sim -27$ 、及び最も好ましくは $-22 \sim -10$ のガラス転移温度（Tg）を有する。最終的な接着剤の良好な強度は、ポリメタクリレート成分のTgがこの範囲に入っているときに硬化させた後に達成することができる。

【0061】

ポリマーのTgは、DSC及び当技術分野の他の従来の方法によって測定することができるか、又はFOXの式によって算出することができる。FOXの式については、H E M a n j u n r a の P o l y m e r P h y s i s c s（改訂版）、F u d a n U n i v e r s i t y P r e s s（1990年10月）、254ページを参照されたい。

【0062】

FOXの式は、コポリマーの組成物を有するコポリマーのTgと、ホモポリマーのTgとの関係を説明するために使用される方程式である。モノマー単位A、B、C等によって形成されるコポリマーの場合、そのTgは、以下の式によって表すことができる。

【0063】

【数1】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}} + \frac{W_C}{T_{gC}} + \dots$$

式中、

Tgは、コポリマーのTgであり、

W_A、W_B、W_C等は、それぞれ、モノマー単位A、B、C等の質量分率であり、

Tg_A、Tg_B、Tg_C等は、それぞれ、ホモポリマーA、ホモポリマーB、ホモポリマーC等の対応するTgである。

【0064】

本発明の反応性ポリメタクリレート成分 a) は、1 つ以上のモノマーのフリーラジカル重合によって形成することができる。重合に使用される開始剤、溶媒、及び他の補助剤は、当業者によって従来通りに選択される。これらのモノマーは、ベンゾオキサジンとの良好な相溶性を有しなければならない。使用することができるモノマーは、上で説明される通りである。

【 0 0 6 5 】

上で説明される反応性官能基を有する反応性ポリメタクリレート成分 a) は、溶媒中の従来のフリーラジカル重合によって合成することができる。成分 a) は、通常、熱硬化性感圧性接着剤組成物の総重量に基づいて、35 ~ 99 重量%、好ましくは45 ~ 95 重量%、より好ましくは55 ~ 95 重量%、更により好ましくは60 ~ 95 重量%、及び最も好ましくは70 ~ 82 重量%の量で存在する。したがって、この成分は、ベンゾオキサジンとの良好な相溶性を有することができ、また、硬化させた後に組成物中に形成されるポリベンゾオキサジン樹脂に対して良好な靱性向上効果を有することができる。

10

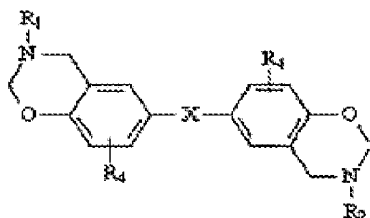
【 0 0 6 6 】

成分 b) : ベンゾキサジン

ベンゾオキサジンは、本発明で使用される熱硬化性感圧性接着剤組成物の別の重要な成分である。加熱したとき、開環中に反応することができ、少なくとも2つのオキサジン官能基を有する、任意のベンゾオキサジンとすることができる。例えば、本発明に使用されるベンゾオキサジンは、以下の構造を有し、

【 0 0 6 7 】

【 化 6 】

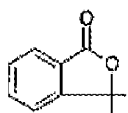


式中、

X は、共有結合、C₁ ~ C₆ アルキレン、C₃ ~ C₁₀ シクロアルキレン基、

30

【 化 7 】



C = O、S、S = O、又は O = S = O からなる群から選択され、

R₁ 及び R₂ は、同じであるか又は異なり、水素、C₁ ~ C₆ アルキル、又は C₅ ~ C₁₄ アリールからなる群から選択され、

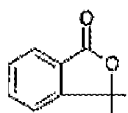
R₄ は、水素、ハロゲン、又は C₁ ~ C₆ アルキルからなる群から選択される。

40

【 0 0 6 8 】

好ましくは、上の群 X は、メチレン、エチレン、直鎖又は分岐トリメチレン、直鎖又は分岐ブチレン、

【 化 8 】



C = O、S、S = O、又は O = S = O 等である。

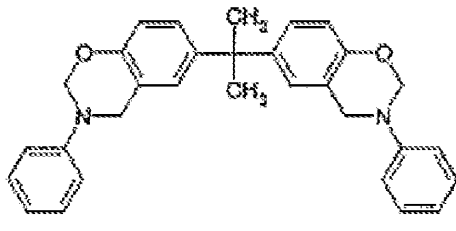
50

【 0 0 6 9 】

好ましくは、上の群 R_1 及び R_2 は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ベンジル、及びフェニルエチルからなる群から選択される。

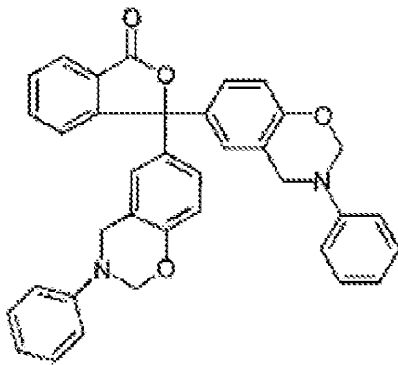
【 0 0 7 0 】

本発明の別の実施形態において、ベンゾオキサジンの例としては、
【化 9】



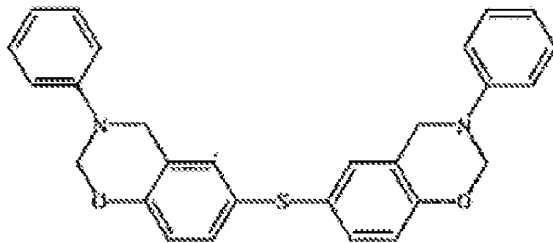
(A)

10



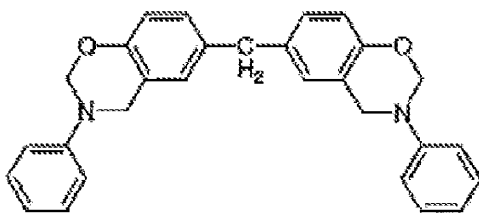
(B)

20

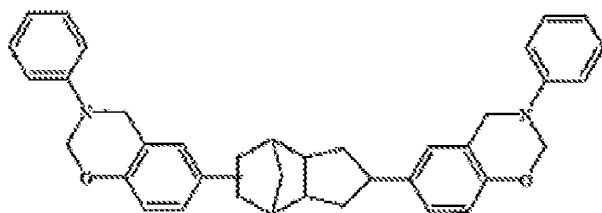


(C)

30



(D)



(E)

40

【 0 0 7 1 】

市販の製品としては、例えば、Huntsman Corporationによる通常のビスフェノール - A系ベンゾオキサジン樹脂MT35600（式A）、Shanghai Zhaoyu Chemical Material Co., Ltd., による通常のビスフェノール - A系ベンゾオキサジン樹脂PN001（式A）等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

50

成分b)のベンゾオキサジンは、通常、熱硬化性感圧性接着剤組成物の総重量に基づいて、1～65重量%、好ましくは1～55重量%、より好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～40重量%、及びなお更に好ましくは18～30重量%の量で存在する。これは、(半)構造接着テープが、硬化させた後に十分な強度を有することを確実にする。

【0073】

いかなる理論にも束縛されるものではないが、現在、本発明に従って加えられるベンゾオキサジン及び反応性ポリメタクリレート成分の特定の組成物は、加熱されたとき、同時に互いに反応すると考えられている。ベンゾオキサジンの一部分は、反応性ポリメタクリレートと反応してIPNを形成し、ベンゾオキサジンの別の部分は、反応性ポリメタクリレートの存在下で、低温で硬化させて半構造強度を提供する。

【0074】

iii. 導電性接着剤組成物

本発明の別の態様は、熱硬化性感圧性接着剤組成物と、導電性材料とを含む、導電性接着剤組成物を提供する。導電性材料としては、金属微粒子、合金微粒子、カーボンブラック、グラフェン、導電性鉱物、導電性有機化合物、表面を導電的に処理した基材、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。本発明に使用することができる基材は、繊維、小さいビーズ、薄いスライス、及び不規則な形状を有する他の微粒子から選択され得る。

【0075】

導電性繊維

本発明で言及される熱硬化性感圧性接着剤組成物の導電性機能成分は、導電性繊維とすることができる。適切な導電性繊維としては、実際には、約50マイクロオーム-cm(μ -cm)未満の、一般的には、約4 μ -cm未満の体積抵抗率を有する、任意の繊維材料が挙げられる。導電性繊維の例としては、銅、アルミニウム、銀及び金、並びにそれらの合金等の導電性金属で作製される繊維が挙げられる。導電性繊維はまた、電気絶縁材料の改良によって、例えば、導電性を天然又は合成のポリマーに提供する培地を導入すること(例えば、金属微粒子を繊維の中へ組み込むこと)によって調製することもできる。導電性繊維はまた、金属製繊維上に金属を電気めっき若しくはコーティングすることによって、又は非金属繊維コア上に金属を電気めっきすることによって形成することもできる。繊維上に電気めっきするために使用される金属としては、銅、ニッケル、コバルト、銀、金、パラジウム、プラチナ、ルテニウム及びロジウム、並びにそれらの合金が挙げられる。非金属繊維コアとしては、炭素、黒鉛、ガラス、ポリエステル、及び他の合成材料が挙げられる。例示的な金属を電気めっきした繊維としては、ニッケルを電気めっきした炭素繊維、金をコーティングしたポリエチレン繊維、金を電気めっきしたポリプロピレン繊維、ロジウムをコーティングした繊維、銅繊維、銀繊維、アルミニウム繊維、及びそれらの組み合わせが挙げられる。導電性繊維の組み合わせも使用され得る。

【0076】

好ましくは、導電性金属は、10～60重量%、好ましくは15～30重量%、及びより好ましくは15～25重量%の量で導電性繊維中に存在する。本発明の一実施形態において、導電性繊維の長さとの比は、約2～20、好ましくは5～15である。好ましくは、導電性繊維の平均長は、50～500マイクロメートル、好ましくは60～300マイクロメートル、及びより好ましくは75～150マイクロメートルであり得る。例えばPotters Industries Inc., Valley Forge, PennsylvaniaのSF82TF20等の、市販の導電性繊維は、20重量%の銀含有量及び130×15マイクロメートルの平均長×直径を有する。

【0077】

導電性接着剤組成物において、導電性材料は、通常、導電性接着剤組成物の総重量に基づいて、10～90重量%、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%の量である。しかしながら、より多い又はより少ない量を使用することもできる。よ

り具体的には、導電性接着剤は、導電性接着剤組成物の総重量に基づいて、10～90重量%の導電性材料及び10～90重量%の熱硬化性感圧性接着剤組成物、好ましくは30～70重量%の導電性材料、より好ましくは、40～60重量%の導電性材料及び40～60重量%の熱硬化性感圧性接着剤組成物を含む。反応性ポリメタクリレート成分及びベンゾオキサジン成分の量は、熱硬化性感圧性接着剤組成物に関する上の説明と合致する。

【0078】

i v . 膜の調製

本発明の熱硬化性感圧性接着剤組成物及び対応する導電性接着剤組成物は、基材上にコーティングして膜を形成することができる。

【0079】

基材は、例えば、片面の剥離紙又は剥離フィルムを含むことができる。

【0080】

組成物は、従来の方法によって、ある特定の厚さを有する基材上に液体の形態でコーティングすることができ、次いで、加熱によって溶媒を除去して、ある特定の厚さを有する接着剤膜を形成する。

【0081】

利用可能なコーティング方法としては、ローラーの刃コーティング、コンマロールコーティング、ドラッグブレードコーティング、逆ロールコーティング、マイヤーコーティング、グラビアロールコーティング、スロットダイコーティング等が挙げられる。更に好ましいコーティング方法は、コンマロールコーティング及びスロットダイコーティングである。本発明の熱硬化性の耐高温性感圧性半構造接着剤は、コーティングする前に、500～23000cpの、好ましくは1500～16000cpの粘性を有するべきである。非常に高い又は非常に低い粘度は、熱硬化性感圧性接着剤のコーティングに好ましくない。

【0082】

熱硬化性、耐高温性、感圧性（半）構造接着剤の膜の厚さ（乾燥させた接着剤の厚さ）は、8～250マイクロメートル、好ましくは25～150マイクロメートル、より好ましくは50～125マイクロメートルとすることができる。非常に高い又は非常に低い粘度は、熱硬化性感圧性接着剤のコーティングに好ましくない。非常に厚い又は非常に薄い厚さは、熱硬化性感圧性接着剤のコーティング及び使用に好ましくない。

【0083】

v . 本発明の有利な結果

本発明の発明者らは、驚くべきことに、組成物又はそれによって作製される接着テープに以下の効果があることを発見した。

- 感圧性接着剤の初期接着性及び打抜き成形性を有する。
- 低温熱硬化性を有する。
- 硬化させた後に半構造～構造強度を有する。
- 硬化させた後に耐高温性を有する（リフローはんだ付けプロセスのとき、長期の場合は150、短期の場合は280）。
- 長期の耐老化性を有する。

【0084】

本発明の熱硬化性の耐高温性感圧性（半）構造接着剤は、従来の感圧性接着テープの特性を示し（すなわち、初期接着性を有し、最小の圧力の適用で物体に接着することができ、打抜きによって形成することができ）、また、ある特定の温度で硬化させることができ、また、硬化させた後に半構造～構造強度を達成することができる。硬化させた接着テープは、耐高温性（リフローはんだ付けプロセスのとき、長期の場合は150、短期の場合は280）及び長期の耐老化性を有する。したがって、この接着テープは、特に、電子及び電気、自動車、並びに新しいエネルギー（太陽エネルギー及び風力エネルギー）の市場における応用例に適している。

【0085】

10

20

30

40

50

本発明の別の利点は、本発明によるそのような熱硬化性の耐高温性半構造接着剤及びそれによって作製される接着テープを、室温で長期間（室温で12ヶ月を超えるほどの長さ）にわたって貯蔵することができ、本発明による熱硬化性の耐高温性半構造接着剤及びそれによって作製される接着テープの輸送及び貯蔵コストを大幅に削減できることである。

【0086】

本発明者らの研究は、本発明の組成物中のベンゾオキサジン及びポリメタクリレート成分が相乗効果をもたらし、その効果は、良好な耐温度性及び（半）構造強度を提供するだけでなく、ベンゾオキサジン樹脂の脆性も大幅に低下させ、系の硬化温度も効果的に低下させ、また、接着剤膜又は接着テープ製品を生成するための良好な膜形成能力も提供することを発見した。したがって、熱硬化性の耐高温性感圧性（半）構造接着剤及びそれによって作製される接着テープは、通常性感圧性接着テープを使用する際の利便性及び有効性といった利点を保つことに加えて、熱硬化させた後に（半）構造強度を達成することができる。

10

【0087】

本発明の熱硬化性感圧性接着剤組成物は、反応性ポリメタクリレート及びベンゾオキサジン樹脂のハイブリッド系を含む。熱硬化性感圧性半構造接着剤組成物は、硬化させたときに、不完全に硬化し得る。しかしながら、この組成物は、既に半構造強度を達成しており、また、不完全に硬化させても、使用に対する要件を完全に満たすことができる。特別な反応性ポリメタクリレートは、反応性であり、かつベンゾオキサジンを有する相互浸入ポリマーネットワーク（IPN）を形成することができるので、系は、より高い温度に耐えることができる。一方で、そのような熱硬化性の耐高温性（半）構造接着剤及びそれによって作製される接着テープは、室温で12ヶ月を超えるほどの長さにわたって貯蔵することができる。ベンゾオキサジン樹脂は、小分子を放出せず、かつ更に硬化させたときの収縮がほぼゼロであるので、応用例に影響を及ぼさない。

20

【0088】

室温で長期間の貯蔵を可能にすることに加えて、本発明の感圧性接着剤組成物の耐高温性は、組成物を、耐温度性について過酷な要件が課される種々の分野でを使用することを可能にする。例えば、第1に、電子PCB製品の小型化に関する要件のため、ハイブリッド回路基板の組み立てには、リフローはんだ付けプロセスが使用される。現在、大部分の製造業者は、環境保護により配慮するために、既に無鉛リフローはんだ付けプロセスを採用している。そのような場合、プロセス温度は、数分にわたって260℃に（試験目的では、5分にわたって300℃にも）到達し得る。そのような条件下で、接着剤又は接着テープは、接合部品の信頼性を確保するために、劣化してはならず、かつ十分に高い接合強度を維持できなければならない。また、例えば、太陽電池アセンブリは、少なくとも25年の屋外寿命を達成することができるときにだけ、商業化される経済価値を有する。したがって、太陽電池アセンブリは、一般に、以下の促進老化試験に合格することが必要である。熱サイクル試験（-40℃～90℃）、200サイクル（TC200）、高温多湿試験（85℃/85%のRH）、1000時間（DH1000）、及び低温度試験（HF10）。全てのこれらの試験は、接合剤が良好な耐熱特性を有することを必要とする。

30

【0089】

本発明の利点は、以下の非限定的な実施例において更に例示される。しかしながら、実施例において使用される特定の材料及びそれらの量、並びに他の実験条件は、本発明を制限するものとして解釈するべきではない。具体的に提示されていない限り、分率、比率、及びパーセンテージは、質量によるものである。

40

【実施例】

【0090】

試験方法：

本発明では、実施例及び比較実施例で得られる試験片に対して、以下の試験を行う。

【0091】

1. 熱硬化試験

50

本発明の熱硬化性の耐高温性感圧性半構造接着テープを、その剥離紙から分離し、その接着面を有する標準試験アルミニウムプレートに付着させ、次いで、別の標準試験アルミニウム板で覆う。2つの標準試験アルミニウムプレートを、鉄製のクランプとともにクランプし、オープンの中へ配置して、ある特定の温度で硬化させ、次いで、試験を行う前に23の恒温及び50%の恒湿の環境の中に24時間配置する。

【0092】

2. 重なり剪断強度 (OLS) の試験

試験は、FINAT FTM2 (FINAT Technical Handbook - Test Methods、8th edition) で説明される方法に従って行い、剪断強度は、直接測定することができる。

10

【0093】

3. T型剥離強度

導電性接着テープは、幅25mmの試験片ストリップに切断する。接着テープの接着面は、25マイクロメートルのポリイミド (PI) フィルム又は5-mil (0.1mm) の陽極酸化アルミニウム箔に付着させ、180及び0.4MPaで10sec (秒) 間熱圧接する。次いで、接着テープの裏の剥離紙又は剥離フィルムを剥がし、付着させた接着テープを有するPIフィルム又はアルミニウム箔を、別のPIフィルム又はアルミニウム箔の上に、そのフィルム又は箔が接着面に面するように配置し、次いで、180及び0.4MPaで30分 (min) 間熱圧接する。次いで、貼り合せた試験ストリップを、180のオープンの中へ配置し、30分間加熱し、その後に室温で1時間超冷却する。

20

【0094】

試験は、FINAT FTM2 (FINAT Technical Handbook - Test Methods、8th edition) で説明される方法に従って行い、T型剥離強度は、直接得ることができる。全ての試験は、25マイクロメートルのポリイミド (PI) フィルムを基材として行う。

【0095】

4. 室温での保存試験

OLSの変化を測定することによって室温での保存を評価する。換言すれば、新しく作製した接着テープの初期OLS、P0を測定し、接着テープをある特定の温度 (40) のオープンの中で所定の期間保ち、その後に同じ方法で再度OLS、P1を測定する。P1をP0の80%に維持することができれば、保存期間が最長であるとみなされる。

30

【0096】

5. 硬化程度 (硬化度) の試験

硬化反応は、一般的に、発熱反応であるので、硬化度は、DCS (TA Q200) によって好都合に測定することができる。放出される熱量は、樹脂の官能基のタイプ、反応に関与する官能基の数、並びに硬化剤のタイプ及び量に依存する。しかしながら、ある特定の配合物の樹脂系について、放出される硬化反応の熱は、確定的である。したがって、硬化度は、以下の式によって算出することができる。

$$= (H0 - HR) \times 100\% / H0$$

式中、H0は、不完全に硬化した樹脂系が完全に硬化したときの放出される総熱量 (J/g) であり、HRは、硬化後の残留反応熱 (J/g) である。

40

【0097】

6. 耐高温性の試験

熱安定性は、60mL/分の空気流量及び10/分の加熱速度による熱重量分析 (TA Q500) を使用することによって特徴付けることができる。

【0098】

7. 耐老化性の試験

試験片は、ある特定の条件下で硬化させ、次いで、85及び85%の相対湿度の老化オープンの中へある特定の期間配置する。次いで、試験方法2で説明される方法に従ってOLSを測定する。

50

【 0 0 9 9 】

8．導電性の試験

導電性は、下記に説明される方法に従って試験することができる。

導電性接着テープは、18 mm × 18 mmの試験片に切断する。接着テープの接着面は、SUS316Lステンレス鋼ストラップ（直径 15.5 mm、厚さ0.5 mm）に付着させ、180 及び0.4 MPaで10秒間熱圧接する。次いで、接着テープの裏の剥離紙又は剥離フィルムを剥がし、付着させた接着テープを有するステンレス鋼ストラップを、試験プレート上の銅を露出させた領域の中に、その銅を露出させた領域が接着面に面するように配置し、次いで180 及び0.4 MPaで30分間熱圧接する。次いで、貼り合わせた試験プレート及びステンレス鋼ストラップを、180 のオープンの中へ配置し、30分間加熱し、その後に室温で1時間超冷却する。

10

【 0 1 0 0 】

ステンレス鋼ストラップと試験プレートの端部の銅を露出させた領域との間の電気抵抗を、デジタル電気抵抗計で測定する。

実施例で使用される原材料に関する情報は、表1に列記される。

【 0 1 0 1 】

【表1】

表1:

製品	説明	製造業者
BA	アクリル酸ブチル(T _g =−54℃)	BASF社(ドイツ)
MA	アクリル酸メチル(T _g =8℃)	BASF社(ドイツ)
2-EHA	(T _g =−67℃)	BASF社(ドイツ)
AA	アクリル酸(T _g =106℃)	BASF社(ドイツ)
AcMO	アクリロイルモルホリン(T _g =145℃)	Nantong Volant Chem-Corp.
GMA	メタクリル酸グリンジル(T _g =75℃)	Dow Chemical社(米国)
2-HEA	アクリル酸ヒドロキシエチル(T _g =−15℃)	BASF社(ドイツ)
VAZO-67	2, 2'-アゾビス(2-メチルプチロニトリル)(AMBN)、フリーラジカル熱開始剤	Du Pont社(米国)
EA	酢酸エチル溶媒	Shanghai Wujing Chemical Co., Ltd.
PN001	ビスフェノール-A系ベンゾオキサジン、メチルエチルケトン(MEK)中70%	Shanghai Zhaoyu Chemical Material Co., Ltd.
SF82TF20	導電性繊維、銀含有量20%(重量)、平均長×直径=130×15マイクロメートル	Potters Industries Inc.(米国)

20

30

【 0 1 0 2 】

試験実施例1:

1．反応性官能基を有する反応性ポリメタクリレート合成

全ての原材料は、下記の表2～4に従って計量し、500 mLの三口フラスコの中へ配置し、そして、N₂でパージしながら、空気攪拌器(モデルZD-J-1、Shanghai Zoda Coating Equipment Co., Ltd.)で攪拌して、60 に上昇させた温度で24 hours(時間)反応を実行した。次いで、混合物を冷却させて、淡黄色で透明の粘性液体(40%の固体含有量を有する)を生じた。粘性液体は、いかなる処理も行わずに、次の実験に直接使用することができる。

40

【 0 1 0 3 】

【表 2】

表2:

	組成物 (g)		T _g (°C)
RPA-A1	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	87/13/0/149.8/0.2	-2
RPA-A2	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	80/15/5/149.8/0.2	-2
RPA-A3	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	73/17/10/149.8/0.2	-2
RPA-A4	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	65/20/15/149.8/0.2	-2
RPA-A5	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	59/21/20/149.8/0.2	-2
RPA-A6	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	44/26/30/149.8/0.2	-2
RPA-A7	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	30/30/40/149.8/0.2	-2

10

【0104】

【表 3】

表3:

アイテム番号	組成物 (g)		T _g (°C)
RPA-B1	2-EHA/BA/GMA/EA/VAZO-67	87/13/0/149.8/0.2	-63
RPA-B2	2-EHA/BA/GMA/EA/VAZO-67	80/15/5/149.8/0.2	-60
RPA-C1	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	50/45/5/149.8/0.2	-22
RPA-C2	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	65/30/5/149.8/0.2	-12
RPA-C3	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	73/22/5/149.8/0.2	-7
RPA-C4	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	80/15/5/149.8/0.2	-2
RPA-A2	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	87/8/5/149.8/0.2	3
RPA-C5	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	95/0/5/149.8/0.2	10
RPA-C6	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	60/35/5/149.8/0.2	27

20

【0106】

2. 感圧性接着剤組成物の調製

表5の種々の成分を計量し、500mLのフラスコの中へ配置し、そして、空気攪拌器（モデルZD-J-1、Shanghai Zoda Coating Equipment Co., Ltd.）で30分間攪拌して、反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を生じた。反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を、20分間放置して気泡を除去し、次いで、コンマロールコーターによって両側にシリコン金型剥離剤をコーティングしたPETモールド剥離フィルム上にコーティングした。コーティングの厚さは、50マイクロメートル（乾燥させた接着剤の厚さ）に制御した。105℃のオーブンの中で10分間乾燥させて溶媒を除去した後に、熱硬化性の耐高温性感圧性半構造接着テープを得ることができる。

30

【0107】

【表 5】

表5:

アイテム番号	組成物(g)		OLS(MPa) エージング前	OLS(MPa) エージング後
RPABOZ-1	RPA-A1/PN001	250/60	13.15	4.78
RPABOZ-2	RPA-A2/PN001	250/60	14.30	12.60
RPABOZ-3	RPA-A3/PN001	250/60	15.82	14.23
RPABOZ-4	RPA-A4/PN001	250/60	16.15	14.90
RPABOZ-5	RPA-A5/PN001	250/60	15.58	15.52
RPABOZ-6	RPA-A6/PN001	250/60	15.49	14.27
RPABOZ-7	RPA-A7/PN001	250/60	16.38	15.12

10

【0108】

接着テープは、試験方法1に従って180℃で30分間硬化させ、次いで、試験方法2に従ってそのOLSを測定した。

【0109】

上の表から、反応性ポリメタクリレートRPABOZ-1~RPABOZ-7は、同じTg(-2℃)を有するが、GMA含有量は異なることが分かる。試験実施例1の結果から、GMA含有量は、OLSに殆ど影響を及ぼさないことが分かる。異なるGMA含有量(0~40%)を有する(しかし、同じTgを有する)ポリマーに対応する老化前のOLS値には、本質的に殆ど差がない。しかしながら、老化後のOLS値は、GMA含有量により高い関連がある。ポリマーがGMAを全く含有しなければ、老化後のOLS値は減少する。しかしながら、耐老化性は、ポリマーが5%を超えるGMAを含有すると、大幅に増加し得る。その理由は、GMAモノマー中のエポキシ官能基がベンゾオキサジン樹脂と反応して、相互浸入ポリマーネットワーク(IPN)構造を生じるからである。

20

【0110】

試験実施例2:

表6の種々の成分を計量し、500mLのフラスコの中へ配置し、そして、空気攪拌器(モデルZD-J-1、Shanghai Zoda Coating Equipment Co., Ltd.)で30分間攪拌して、反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を生じた。反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を、20分間放置して気泡を除去し、次いで、コンマロールコーターによって両側にシリコン金型剥離剤をコーティングしたPETモールド剥離フィルム上にコーティングした。コーティングの厚さは、50マイクロメートル(乾燥させた接着剤の厚さ)に制御した。105℃のオーブンの中で10分間乾燥させて溶媒を除去した後に、熱硬化性の耐高温性感圧性半構造接着テープを得ることができる。接着テープは、試験方法1に従って180℃で30分間硬化させ、次いで、試験方法2に従ってそのOLSを測定した。

30

【0111】

40

【表 6】

表 6:

アイテム番号	組成物 (g)		OLS (MPa)
RPABOZ-8	RPA-B1/PN001	250/60	0.02
RPABOZ-9	RPA-B2/PN001	250/60	0.12
RPABOZ-10	RPA-C1/PN001	250/60	2.18
RPABOZ-11	RPA-C2/PN001	250/60	9.22
RPABOZ-12	RPA-C3/PN001	250/60	10.06
RPABOZ-13 (RPABOZ-2)	RPA-C4/PN001	250/60	14.30
RPABOZ-14	RPA-C5/PN001	250/60	17.20
RPABOZ-15	RPA-C6/PN001	250/60	19.02
RPABOZ-16	RPA-C7/PN001	250/60	18.76

10

【0112】

表 6 の結果から、反応性ポリメタクリレート RPABOZ-8 ~ RPABOZ-16 は、同じ GMA 含有量 (5%) を有するが、Tg は異なる (-63 ~ 27) ことが分かる。反応性ポリメタクリレートの Tg が低過ぎる (< -60) と、その OLS 値も極めて低く、反応性ポリメタクリレートは、本質的にいかなる半構造強度も有しない。反応性ポリメタクリレートの Tg が増加するにつれて、その OLS も増加する。しかしながら、Tg が 10 以上に到達すると、OLS の増加は明確でなくなるが、接着剤の脆性は増加する。

20

【0113】

試験実施例 3:

表 7 の種々の成分を計量し、500 mL のフラスコの中へ配置し、そして、空気攪拌器 (モデル ZD-J-1、Shanghai Zoda Coating Equipment Co., Ltd.) で 30 分間攪拌して、反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を生じた。反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を、20 分間放置して気泡を除去し、次いで、コンマロールコーターによって両側にシリコン金型剥離剤をコーティングした PET モールド剥離フィルム上にコーティングした。コーティングの厚さは、50 マイクロメートル (乾燥させた接着剤の厚さ) に制御した。オーブンの中で溶媒を乾燥させて除去した後、熱硬化性の耐高温性感圧性半構造接着テープを得ることができる。接着テープは、試験方法 1 に従って 180 で 30 分間硬化させ、次いで、試験方法 2 に従ってその OLS (MPa) を測定し、そして、試験方法 3 に従ってその T 型剥離強度 (N/mm) を測定した。

30

【0114】

【表 7】

表 7:

アイテム番号	組成物 (g)		OLS (MPa)	T型剥離強度 (N/mm)
RPABOZ-17	RPA-A2/PN001	250/0	1.64	0.71
RPABOZ-18	RPA-A2/PN001	250/15	2.88	2.22
RPABOZ-19	RPA-A2/PN001	250/35	4.82	1.86
RPABOZ-20 (RPABOZ-2)	RPA-A2/PN001	250/60	14.30	1.41
RPABOZ-21	RPA-A2/PN001	250/95	15.06	1.38
RPABOZ-22	RPA-A2/PN001	250/145	12.33	0.82
RPABOZ-23	RPA-A2/PN001	250/215	11.20	0.34

10

【0115】

表 7 の結果から、ベンゾオキサジンの含有量が、接着剤の OLS 及び剥離強度に影響を及ぼすことが分かる。ベンゾオキサジンの含有量がゼロ（純粋な反応性ポリメタクリレート）であるときであっても、高温で老化させた後の接着剤の OLS は、依然として 1.64 MPa に到達し得る。ベンゾオキサジンの含有量が増加するにつれて、OLS は、最初

20

に増加し、その後に減少する傾向を呈する。その理由は、主として、180 で 30 分間硬化させるという条件が、全てのベンゾオキサジンを完全に硬化させるのに十分でないからである。むしろ、余分なベンゾオキサジンモノマーは、OLS を減少させる。また、剥離強度にも類似する傾向がある。反応性ポリメタクリレートとベンゾオキサジンとの比率が適切に整合する限り、比較的均衡のとれた剪断力及び剥離力を有する配合物を得ることができることが分かる。

【0119】

試験実施例 5：反応性ポリメタクリレート／ベンゾオキサジン系の老化特性の評価

表 9 に示される 2 つの試験片を、試験方法 1 に従って 180 で 30 分間硬化させ、次いで、試験方法 2 に従ってそれらの OLS (MPa) を測定した。試験片は、それぞれ、

30

85 及び 85 % の相対湿度の老化オープンの中へ配置し、1 週間後及び 4 週間後に、再度それらの OLS を測定した。

【0120】

【表 9】

表 9:

アイテム番号	OLS (MPa)			T型剥離強度 (N/mm)		
	エージング前	エージング後1週間	エージング後4週間	エージング前	エージング後1週間	エージング後4週間
RPABOZ-18	2.88	2.71	2.76	2.22	2.53	2.89
RPABOZ-20	4.30	13.77	14.80	1.41	1.46	1.38

40

【0121】

上の表から、85 及び 85 % の相対湿度で老化させた後に、ほぼ全ての試験片の OLS 及び T 型剥離強度が良好に維持されていることが分かる。いくつかの試験片の OLS 及び T 型剥離強度は減少するが、それらの減少は僅かな範囲であり、また、全てがそれらの初期強度の 90 % を超えて維持され得る。いくつかの試験片については、OLS 及び T 型剥離強度が増加する場合もある。結果は、反応性ポリメタクリレート／ベンゾオキサジン系の（半）構造接着剤が、硬化させた後に優れた耐老化特性を有することを示している。

【0122】

試験実施例 6：反応性ポリメタクリレート／ベンゾオキサジン系の硬化特性の評価

表 10 で示される 2 つの試験片を、それぞれ、試験方法 1 に従って 150 で 30 分間

50

、180 で30分間、及び210 で30分間硬化させ、次いで、試験方法2に従ってそれらのOLS(MPa)を測定し、そして、試験方法5に従ってそれらの硬化程度を評価した。

【0123】

【表10】

表10:

アイテム番号	OLS(MPa)			硬化程度(%)		
	150℃ 30分間	180℃ 30分間	210℃ 30分間	150℃ 30分間	180℃ 30分間	210℃ 30分間
RPABOZ-18	1.93	2.88	5.55	15	60	91
RPABOZ-20	12.83	14.30	15.31	20	85	95

10

【0124】

上の表から、硬化温度が高くなるにつれて、硬化程度も増加し、対応するOLSも増加することが分かる。しかしながら、硬化程度の試験結果から判断して、試験片は、不完全に硬化している。にもかかわらず、この試験片は、既に半構造強度を達成しており、また、不完全に硬化させても、使用に対する要件を完全に満たすことができる。そのような不完全に硬化させた半構造接着剤及びそれに接合させた材料は、実際の作業環境においてある特定の温度に到達するまで更に加熱した場合、なお更に硬化して、より高い強度を達成する。ベンゾオキサジン樹脂は、小分子を放出せず、かつ更に硬化させたときの収縮がほぼゼロであるので、応用例に影響を及ぼさない。

20

【0125】

図1は、上の表においてRPABOZ-18、RPABOZ-20、RPABOZ-24、及びRPABOZ-25として番号付けした、反応性ポリメタクリレート/ベンゾオキサジン系の弾性係数(G') (TA InstrumentsのARESレオメーター、周波数1Hz、30 ~ 260 の温度で走査)のレオロジー曲線を示す。異なる官能基を含有する反応性ポリメタクリレート樹脂は、ベンゾオキサジンの硬化プロセスに対して異なる促進効果を有する。AA官能基を含有するものは、ベンゾオキサジンの硬化プロセスに対して最も明確な促進効果を有する(温度が145 に到達するとすぐに反応が起こる)。

30

【0126】

試験実施例7: 試験方法6による上の2つの試験片の熱安定性の評価

下記の表11のTGAデータから、反応性ポリメタクリレート/ベンゾオキサジン系の全ての半構造接着剤が、優れた熱安定性を有することが分かる。重量の減少が5%に到達する温度は、主として300 を超える。

【0127】

【表11】

表11:

アイテム番号	T5(℃)	T10(℃)	Tmax(℃)
RPABOZ-18	357	376	416
RPABOZ-20	304	355	411

40

【0128】

試験実施例8: 反応性ポリメタクリレート/ベンゾオキサジン系の室温での貯蔵特性の評価

上の2つの試験片の室温での貯蔵特性を、試験方法4に従って評価した。下記の表12から、反応性ポリメタクリレート/ベンゾオキサジン系の(半)構造接着剤が、室温で優れた貯蔵特性を有することが分かる。

【0129】

【表 12】

表12:

アイテム番号	T5(°C)	T10(°C)	Tmax(°C)
	0日	1週間	4週間
RPABOZ-18	2.88	3.01	2.94
RPABOZ-20	14.30	14.20	15.02

【0130】

試験実施例9:

下記の表13の種々の成分を計量し、500mLのフラスコの中へ配置し、そして、適切な量のEAを加えてコーティングに適した混合溶液を作製し、次いで、空気攪拌器（モデルZD-J-1、Shanghai Zoda Coating Equipment Co., Ltd.）で30分間攪拌して、導電性繊維を伴う反応性官能基/ベンゾオキサジン樹脂を有する反応性ポリメタクリレートのハイブリッド溶液を生じた。上記で説明される溶液を20分間放置して気泡を除去し、次いで、コンマロールコーターによってシリコン金型剥離剤をコーティングしたPETモールド剥離フィルム上にコーティングした。コーティングの厚さは、50マイクロメートル（乾燥させた接着剤の厚さ）に制御した。オープンの中で溶媒を乾燥させて除去した後に、熱硬化性導電性接着テープを得ることができる。

【0131】

【表13】

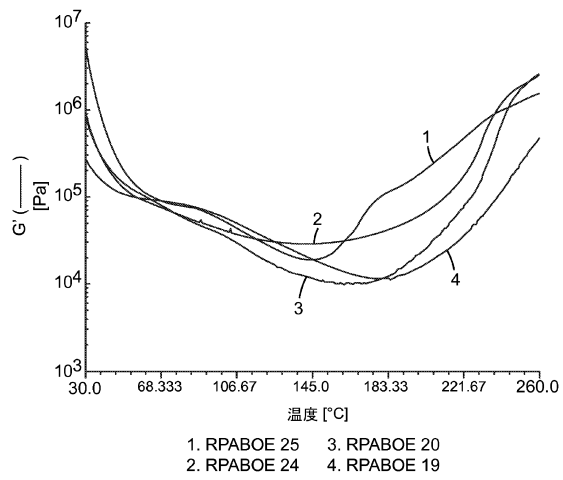
表13:

アイテム番号	実施例1	実施例2	実施例3
RPA-A1	90	54	36
PM001	10	6	4
SF82TF20	0	40	60
T型剥離強度(N/mm)			
Al-to-Al	2.1	1.9	1.1
PI-to-PI	1.8	1.3	0.9
接触電気抵抗(Ω)			
φ2.0mm	—	14.2	1.2
φ3.5mm	—	7.7	0.5

【0132】

上のテーブルで示されるように、Z軸の導電性は、導電性繊維を加え、一方で、それでも高い粘度を維持することによって、達成され得る。

【図 1】

**Fig. 1**

フロントページの続き

- (72)発明者 ウー, チン
中華人民共和国, 上海 200336, シン イ ロード 8, マックスドゥ センター
38/エフ
- (72)発明者 ファン, ジン
中華人民共和国, 上海 200336, シン イ ロード 8, マックスドゥ センター
38/エフ
- (72)発明者 ガオ, フェイ
中華人民共和国, 上海, 201199, ミンハン ディストリクト, シンシ サウス ロ
ード レーン128, ナンバー 25, ルーム 402
- (72)発明者 イン, グァンナン
中華人民共和国, 上海 200336, シン イ ロード 8, マックスドゥ センター
38/エフ
- (72)発明者 ゴン, ホイ
中華人民共和国, 上海 200336, シン イ ロード 8, マックスドゥ センター
38/エフ
- (72)発明者 ジャン, ジェンダ
中華人民共和国, 上海 200336, シン イ ロード 8, マックスドゥ センター
38/エフ
- (72)発明者 ワン, ユーティン
中華人民共和国, 上海 200336, シン イ ロード 8, マックスドゥ センター
38/エフ

審査官 上坊寺 宏枝

- (56)参考文献 国際公開第2011/047123(WO, A1)
特表2014-510803(JP, A)
特表2015-525263(JP, A)
特開2014-101430(JP, A)
国際公開第2012/107556(WO, A1)
国際公開第2012/071484(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10