

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5363807号
(P5363807)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 J 7/00 (2006.01)
C O 9 J 109/02 (2006.01)
C O 9 J 163/00 (2006.01)
C O 9 J 113/00 (2006.01)
C O 9 J 161/04 (2006.01)

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-515084 (P2008-515084)	(73) 特許権者	509120403
(86) (22) 出願日	平成18年5月24日 (2006.5.24)		テザ・ソシエタス・ヨーロッパ
(65) 公表番号	特表2008-545858 (P2008-545858A)		ドイツ連邦共和国、20253 ハンブルク、クヴィックボルンストラッセ、24
(43) 公表日	平成20年12月18日 (2008.12.18)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/004972		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02006/131214	(74) 代理人	100111486
(87) 国際公開日	平成18年12月14日 (2006.12.14)		弁理士 鍛冶澤 實
審査請求日	平成21年5月13日 (2009.5.13)	(74) 代理人	100139527
(31) 優先権主張番号	102005026191.4		弁理士 上西 克礼
(32) 優先日	平成17年6月6日 (2005.6.6)	(72) 発明者	フーゼマン・マルク
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国、22605 ハンブルク、シュトレーロフヴェーク、48

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成樹脂上に金属部材を固定するための熱活性化性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種類のニトリルゴム S 1 及び 15 ~ 45 のカルボン酸価を持つカルボキシ末端基含有ニトリルブタジエンゴム S 2、又は 25 ~ 150 のアミン価を持つアミン末端基含有ニトリルブタジエンゴム S 2 であって、そして 20,000 g/mol の重量平均分子量 M_w を持つ少なくとも 1 種類のニトリルブタジエンゴム S 2 並びにフェノールノボラック樹脂、フェノールレゾール樹脂、及びそれら二つの樹脂の組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種類の反応性樹脂よりなる混合物をベースとする、少なくとも 1 種類の熱活性化性接着剤を有する接着フィルム。

【請求項 2】

少なくとも 1 種類のニトリルゴム S 1 のアクリルニトリル部分が 15 ~ 45 重量%である、請求項 1 に記載の接着フィルム。

【請求項 3】

カルボキシ末端基又はアミン末端基を持つ少なくとも 1 種類のニトリルブタジエンゴム S 2 のアクリルニトリル部分が 5 ~ 30 重量%である、請求項 1 又は 2 に記載の接着フィルム。

【請求項 4】

ニトリルゴム S 1 とニトリルゴム S 2 との重量比が 30 : 70 ~ 95 : 5 であるように該ニトリルゴム S 1 と S 2 とを選択する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の接着フィルム。

10

20

【請求項 5】

少なくとも 1 種類の反応性樹脂が熱活性化性接着剤を基準として 30 ~ 75 重量%の割合で存在している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の接着フィルム。

【請求項 6】

混合物に接着力増強樹脂を、ニトリルゴム S 1 及び S 2 の混合物を基準として 30 重量%までの割合で添加する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の接着フィルム。

【請求項 7】

電子製品において金属部材を接合するための、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の接着フィルムの使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種類のニトリルゴム及び少なくとも 1 種類のニトリルブタジエンゴム及び少なくとも 1 種類の反応性樹脂よりなる混合物、特にポータブル家電製品において合成樹脂に金属部材を貼り付けるための接着剤のための該混合物に関する。この混合物は、接着後に - 15 以下の低温でも高い接着強度及び耐衝撃性を示す。

【背景技術】

【0002】

合成樹脂に金属部材を接着するためには、通常、両面粘着テープが使用される。この目的に必要な接着力は合成樹脂に金属部材を固定係留するのに十分なものである。金属としては特に鋼鉄、ステンレス並びにアルミニウムが使用される。合成樹脂としては例えば PVC、ABS、PC 又はこれらの合成樹脂をベースとするブレンドが使用される。しかしながらポータブル家電製品については要求がますます増大している。その一つはこれら製品がますます小さくなっており、その結果接着面積も小さくなっている。もう一方ではポータブル製品は広い温度範囲で使用されそして更に機械的負荷（ぶつける、落とす等）に曝される。これらの要求は合成樹脂に金属を接合するのに特に問題になる。落とした際に合成樹脂はエネルギーの一部を吸収するが、金属は全く変形しない。この場合、接着剤がエネルギーの大部分を吸収しなければならない。これは、熱活性化後に特に高い接着力を発揮することができる熱活性化性フィルムを使用することによって特に効果的に行うことができる。

20

30

【0003】

熱活性化性接着剤は 2 つのカテゴリーに分類できる：

- a) 熱可塑性熱活性化性フィルム
- b) 反応性熱活性化性フィルム。

【0004】

熱可塑性熱活性化性フィルムは久しい以前から既に公知であり、例えばポリエステル又はコポリアミドをベースとしている。これの市販品例は 3M 社（製品 615、615S）並びに tes a 社（製品 8440）から市販されている。ポータブル家電製品で用いるためにはこれらの熱可塑性熱活性化性フィルムは欠点も有している。それは、用途において打ち抜き品が主として加工されるので、特に加温加圧下で使用する際に“滲み出し挙動”があり、そしてその時にその形状が変化する。

40

【0005】

更に反応性熱活性化性フィルムも使用される。このものは、弾性成分が高い弾性を有する場合に著しく良好な寸法安定性を有している。更に反応性樹脂は、接着強度を著しく高める架橋反応を起こす原因となる。例えばこのような接着のためにニトリルゴム及びフェノール樹脂をベースとする熱活性化性フィルムが使用される。例えば tes a 社の市販の製品 8401 が使用される。しかしながらこの反応性熱活性化性フィルムの欠点は接着強度が硬化条件に左右されることである。家電製品は大量生産されそしてそれぞれの部品が非常に短いサイクル時間で製造されるので特に高度な要求が課される。

【0006】

50

ニトリルゴムはその高い流動粘度によって熱活性化性フィルムに高い寸法安定性を与え、そして架橋反応によって金属及び合成樹脂への高い接着力を可能とする。しかしこの高い寸法安定性及び低い流動性は欠点をも有している。即ち、その高い強度の結果として熱活性化性フィルムは低温において非常に速やかに硬化しそして脆弱になり、非常に低い温度での接合物は衝撃に過敏になりヒビ割れるという結果をもたらす。

【0007】

従来、熱活性化性フィルムは、接着強度が高温でも低温でも非常に高くそしてそれ故に広い温度範囲をカバーできる状態で製造することに成功していない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明の課題は、従来技術を考慮して、ポータブル家電製品のために合成樹脂に金属部材を固定するための、広い温度範囲で使用することができる熱活性化粘着フィルムを提供することである。

【0009】

有利には該フィルムは - 20 の冷間衝撃試験に耐えそして - 20 ~ + 50 の温度範囲内で高い接合強度を示すべきである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この課題は、本発明に従って、少なくとも1種類のニトリルゴムS1及びカルボキシ末端基、アミン末端基、エポキシ末端基又はメタクリレート末端基を持ちそして20,000 g/mol以下の重量平均分子量 M_w を持つ少なくとも1種類のニトリルブタジエンゴムS2並びに、それ自体で、他の反応性樹脂と及び/又はS1及び/又はS2と架橋することができる少なくとも1種類の反応性樹脂よりなる混合物をベースする、少なくとも1種類の熱活性化性接着剤を有する接着フィルムによって解決される。

20

【0011】

ニトリルゴムS1及び官能化された末端基を持つニトリルブタジエンゴムS2及び少なくとも1種類の反応性樹脂よりなる本発明の混合物は、以下の性質の1つ、好ましくはそれ以上、非常に好ましくは全てを有する混合物である：

a) 少なくとも1つのガラス転移温度が10より大きくそして少なくとも1つのガラス転移温度が - 20より小さい。

30

b) 試験法Aに従って測定した落下高さが室温(RT)で1mより大きくそして - 20の温度で25cmより大きい。

c) 試験法Bによる接着強度が室温(RT)で3 N/mm²より大きくそして - 20の温度で6 N/mm²より大きい。

【0012】

この混合物はDSC(示差又は動的走査熱量計)で少なくとも2つの異なるガラス転移温度に特徴のあるミクロ相分離して存在している。

【0013】

本発明の混合物によれば接着フィルムの接着技術的性質の改善が達成される。

40

【0014】

本発明の混合物の有利な一つの実施態様においては、接着技術的性質の改善は特にミクロ相分離によって及び非常に低い温度(-20より下)及び高い温度(>10)での2つのガラス転移温度の発現によって(低温及び高温での接着技術的性質の組み合わせ)達成される。

【0015】

熱力学的に非相容性のポリマー鎖領域の化学的な連結によって、相応するポリマーはミクロ相分離を示す。即ち、熱力学的に相容性の領域が結合し、他方、熱力学的に非相容性の領域が、マクロ相分離を生じることなく、空間的に分離した領域に隔離される。組成次第で異なる構造の相をもたらす(“領域形成”)。本発明にとって、“理想的な”構造を

50

作製するためにミクロ相分離を測定し又は観察すること又は不完全な構造をもたらすことは必要ないことである。

【0016】

ミクロ相分離の存在を測定する代表的な方法には例えば以下のものがある：

- ・ 汚染剤 (Staining-Agentien) と色々な相互作用を示す物質の場合、透過電子顕微鏡 (TEM) ；
- ・ 表面形態、硬度又は接着のコントラストによる原子間力顕微鏡 (AFM) ；
- ・ 材料 / 照射効果断面において相違のある相を持つ材料の場合、散乱法 (中性子散乱、小角 X 線散乱) ；
- ・ 熱量測定法、例えば示差熱量測定法 (DSC) 又は示差熱分析 (DTA) 及び色々な軟化点を有する相を持つ材料のレオロジー測定 ；
- ・ 色々な動力を持つ相を持つ材料のための NMR スピン拡散。

10

【0017】

ミクロ相分離の場合には、低いガラス転移温度を持つ領域によって低温衝撃強度及び低温での接着性が向上し、高い温度ではその領域によって高温での接着強度及び加圧及び加温の下での打抜き物の寸法安定性が維持される。

【0018】

ここに記載したガラス転移温度は、準定常状態実験、例えば DSC (示差又は動的走査熱量法) から得られるものである。

【0019】

20

ニトリルゴム S 1 及び S 2 の合計重量割合は反応性熱活性化性フィルムの全体組成の 25 ~ 70 重量%、特に 30 ~ 60 重量% が有利である。

【0020】

合成物質に金属部材を接合するためには、熱活性化性フィルムは表面の粗さ、曲率又は大きさ次第で 25 ~ 300 μm の層厚で使用され、特に有利な実施態様においては 50 ~ 50 μm の層厚で使用される。

【0021】

本発明の熱活性化性接着剤はニトリルゴム S 1 と、カルボキシ末端基、アミン末端基、エポキシ末端基又はメタクリレート末端基を持ちそして 20,000 g/mol の重量平均分子量 M_w を持つニトリルブタジエンゴム S 2 との混合物をベースとしている。

30

【0022】

ニトリルブタジエンゴムは Eni Chem 社の EuropreneTM 又は Bayer 社の KrynacTM 及び PerbunanTM 又は Zeon 社の BreonTM 及び Nipol NTM の登録商標で市販されている。水素化ニトリルブタジエンゴムは Bayer 社の TherbanTM 及び Zeon 社の ZetpolTM の登録商標で市販されている。ニトリルブタジエンゴムは熱間又は冷間でも重合される。

【0023】

ニトリルゴム S 1 は 15 ~ 45 重量% のアクリルニトリル分を有しているのが非常に有利である。反応性樹脂と完全に相分離するのを回避するためには、アクリルニトリル分は S 1 の全体量を基準として 15 重量% より多いのが有利である。ニトリルゴム S 1 の別の基準は ムーニー粘度 である。低温での高い柔軟性を保証しなければならないので、ムーニー粘度は 100 以下であるべきである (100 でのムーニー ML 1 + 4)。このようなニトリルゴムの市販例には例えば Zeon Chemicals 社の NipolTM N917 がある。

40

【0024】

20,000 g/mol の重量平均分子量 M_w を持つカルボキシ末端基、アミン末端基、エポキシ末端基又はメタクリレート末端基含有のニトリルブタジエンゴム S 2 は 5 ~ 30 重量% のアクリルニトリル分を有しているのが特に有利である。最適な混合性を得るために、アクリルニトリル分は S 2 の全体量を基準として少なくとも 5 重量% より多くあるべきである。ミクロ相分離を達成するためには、DSC における静的ガラス転位温度が -30 より低く、特に -35 より低くあるべきである。低温での高い柔軟性を保証しなければならないので、27 での粘度は 3,000,000 mPa.s より低く、1,

50

000, 000 mPa・sより低くあるべきである(装置:ブルックフィールドDV II, スピンドル21、回転数6回転/分、その他はDIN53018に従う)。このようなニトリルゴムの市販例には例えばNoveon社のHycarTMがある。

【0025】

カルボキシ末端基含有ニトリルブタジエンゴムについては、15~45、非常に好ましくは20~40のカルボン酸価を有するゴムを用いるのが有利である。カルボン酸価は、カルボン酸を完全に中和するために必要なKOHのmg数を値として記載される。

【0026】

アミン末端基含有ニトリルブタジエンゴムについては、25~150、非常に好ましくは30~125のアミン価を持つゴムを使用するのが特に有利である。アミン価とはエタノール溶液状態でHClで滴定することによって測定されるアミン当量をいう。この場合、アミン価は100gのゴム当たりのアミン当量を基準とするが、最終的には100で割る。

10

【0027】

中でも特に有利には、重量比が30%のニトリルゴムS1:70%のニトリルゴムS2から95%のニトリルゴムS1:5%のニトリルゴムS2の間にある様なニトリルゴムS1及びS2を使用する。更に有利にはニトリルゴムS1とニトリルゴムS2との重量比が40:60~70:30であるようなニトリルゴムを使用する。釣り合った重量比、要するに実質的に50:50を選択するのが特に有利であることが分かっている。

【0028】

20

熱活性化接着剤中の反応性樹脂の割合は75~30重量%であるのが特に有利である。非常に有利なグループにはエポキシ樹脂が含まれる。エポキシ樹脂の重量平均分子量 M_w は100g/mol~最高10,000g/molのポリマーエポキシ樹脂が有利である。

【0029】

エポキシ樹脂は例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、エピクロロヒドリン、グリシジルエステル、エピクロロヒドリンとp-アミノフェノールとの反応生成物が含まれる。

【0030】

特に有利な市販の例には例えばCiba Geigy社のAraldite^Q 6010、CY-281^Q、ECN^Q 1273、ECN^Q 1280、MY 720及びRD-2、Dow Chemical社のDER^Q 331、DER^Q 732、DER^Q 736、DEN^Q 432、DEN^Q 438及びDENTM 485、Shell Chemical社のEpon^Q 812、825、826、828、830、834、836、871、872、1001、1004、1031等並びに同様にShell Chemical社のHPTTM 1071、HPTTM 1079がある。

30

【0031】

市販の良好に適するエポキシ樹脂の例にはビニルシクロヘキサジオキサイド、例えばUnion Carbide社のERL-4206、ERL-4221、ERL 4201、ERL-4289又はERL-0400がある。

【0032】

ノボラック樹脂としては、例えばCelanese社のEpi-RezTM 5132、住友化学社のESCN-001、Ciba Geigy社のCY-281、Dow Chemical社のDENTM 431、DENTM 438、Quatrex 5010、日本火薬株式会社のRE 305S、大日本インキ化学株式会社のEpiclonTM N673又はShell Chemical社のEpikoteTM 152も有利に使用される。

40

【0033】

更に反応性樹脂としてメラミン樹脂、例えばCytec社のCymelTM 327及び323も使用される。

【0034】

更に反応性樹脂としてテルペンフェノール樹脂、例えばArizona Chemical社のNIREZTM 2019も使用される。

【0035】

更に反応性樹脂としてフェノール樹脂、例えばToto Kasei社のYP 50、Union Carbide

50

社のPKHC及び昭和ユニオン合成株式会社のBKR 2620も使用される。更に、反応性樹脂としてフェノールレゾール樹脂も他のフェノール樹脂と組合せて使用される。

【 0 0 3 6 】

更に反応性樹脂としてポリイソシアネート、例えば日本ポリウレタン社のCoronate™ L、Bayer社のDesmodur™ N3300 又はMondur™ 489も使用される。

【 0 0 3 7 】

本発明の接着フィルムの有利な一つの実施態様においては、ブレンドに更に粘着性付与（粘着性化）樹脂を添加してもよく、熱活性化接着剤の混合物全体を基準として30重量%までの割合で添加するのが非常に有利である。添加する粘着性付与樹脂としては既に公知の及び文献に記載されたあらゆる粘着性付与樹脂を例外なく使用することができる。代表例にはピネン樹脂、インデン樹脂及びコロホニウム樹脂、それらの不均化した、水素化した、重合した及びエステル化した誘導体及びその塩及び脂肪族及び芳香族炭化水素樹脂、テルペン樹脂及びテルペン - フェノール樹脂並びにC5 -、C9 - 並びに他の炭化水素樹脂を挙げることができる。得られる接着剤の性質を所望の通りに調整するために、これらの樹脂の及び他の樹脂との任意の組合せも使用することができる。一般にゴムS1及び/又はS2と相容性（溶解性）のあるあらゆる樹脂が使用される。特に脂肪族、芳香族、アルキル芳香族炭化水素樹脂、純粋のモノマーをベースとする炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、官能性炭化水素樹脂及び天然樹脂が特に挙げられる。Donatas Satas の “Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (感圧接着剤技術ハンドブック)” (van Nostrand, 1989)の従来技術において明瞭に説明されている。

【 0 0 3 8 】

両方の成分の間での反応を促進するためには、任意の架橋剤及び促進剤とを混合物に添加することも可能である。

【 0 0 3 9 】

促進剤としては例えばイミダゾール類、四国化学株式会社の2M7、2E4MN、2PZ-CN、2PZ-CNS、P0505、L07Nの名称で市販されるもの又は Air Products社のCurezol 2MZが適している。更に架橋剤としてはHMTA（ヘキサメチレンテトラミン）としての添加物が適する。

【 0 0 4 0 】

更にアミン類、特に第三アミンも反応促進のために使用される。

【 0 0 4 1 】

反応性樹脂の他に可塑剤も使用される。本発明の一つの有利な実施態様においては、ポリグリコールエーテル、ポリエチレンオキシド、リン酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル及び安息香酸エステルをベースとする可塑剤を使用することができる。更に芳香族カルボン酸エステル、高分子ジオール、スルホンアミド及びアジピン酸エステルも使用される。

【 0 0 4 2 】

更に任意の充填剤（例えば繊維、カーボンブラック、酸化亜鉛、二酸化チタン、チョーク、中実又は中空ガラスビーズ、他の材料の微小球状物、珪酸、珪酸塩）、核形成剤、発泡剤、接着増強添加物及び熱可塑剤、配合剤及び/又は老化防止剤、例えば第一及び第二酸化防止剤の形又は光安定剤の形のものを使用することができる。

【 0 0 4 3 】

特に有利な一つの他の実施態様においてはブレンドに他の添加物、例えばポリビニルホルマール、ポリアクリレートゴム、クロロプレンゴム、エチレン - プロピレン - ジエンゴム、メチル - ビニル - シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、テトラフルオロエチレン - プロピレンコポリマーゴム、ブチルゴム及びスチレン - ブタジエンゴムを添加する。

【 0 0 4 4 】

ポリブチラールには、Solutia社のButvar™、Wacker社のPioloform™及びクラレ株式会社のMowital™として市販されている。ポリアクリレートゴムはゼオン株式会社のNipol AR™として市販されている。クロロプレンゴムはBayer社のBaypren™として市販されてい

る。エチレン - プロピレン - ジエンゴムはDSM社のKeltanTM、Exxon Mobil社のVistalonTM及びBayer社のBuna EPTMとして市販されている。メチル - ビニル - シリコーンゴムはDow Corning社のSilasticTM及びGE Silicones社のSiloprenTMとして市販されている。フルオロシリコーンゴムはGE Silicones社のSilasticTMとして市販されている。ブチルゴムはExxon Mobil社のEsso ButylTMとして市販されている。スチレン - ブタジエンゴムはBayer社のBuna STM、Eni Chem社のEuropreneTM及びBayer社のPolysar STMとして市販されている。ポリビニルホルマールはLadd Research社のFormvarTMとして市販されている。

【 0 0 4 5 】

別の有利な一つの実施態様においては、ブレンドに他の添加物、例えば以下のポリマー群から選ばれる熱可塑性物質を添加する：ポリウレタン、ポリスチレン、アクリルニトリル - ブタジエン - スチレンターポリマー、ポリエステル、硬質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニル、ポリオキシメチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカルボナート、フッ素化ポリマー、例えばポリテトラフルオールエチレン、ポリアミド、エチレン酢酸ビニル、ポリビニルアセテート、ポリイミド、ポリエーテル、コポリアミド、コポリエステル、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブテン及びポリ(メタ)アクリレート。

【 0 0 4 6 】

熱活性化性フィルムの接着力は目的にかなう他の添加物によって向上させることができる。例えばポリイミン又はポリ酢酸ビニルコポリマーを接着力増強添加物として使用することができる。

【 0 0 4 7 】

製造方法：

本発明の混合物(ブレンド)は熱活性化性接着剤として有利に使用される。熱活性化性接着剤は溶液から又は溶融物状態で製造することができる。溶液状態でのブレンドの製造には、成分の少なくとも1種類を良好に溶解する溶剤を使用するのが有利である。混合物を製造するためには公知の攪拌装置、例えばニーダーを使用する。この目的のために熱を供給することも必要である。この熱活性化性接着剤を次いで溶液又は溶融物の状態で特に一時的な支持体の上に塗布する。溶液状態で塗布した後は乾燥室で溶剤を除去する。溶融状態での被覆では、ブレンドから予め溶剤が除かれている。特に有利な一つの実施態様においては、溶剤が減圧のもとで濃縮化用押出機を用いて追い出される。この目的のために、例えば好ましくは溶剤が、異なる又は同じ減圧段階で留去されそしてフィーダー予備加熱器を備えている一軸スクリュウ式又は二軸スクリュウ式押出機を用いることができる。次いで溶融ノズル又は押出ノズルによって塗装する。その際に最適な塗膜厚を達成するために場合によっては接着フィルムを引き延ばす。

【 0 0 4 8 】

本発明の別の一つの実施態様においては、熱活性化性接着剤を溶融状態で製造する。樹脂の配合のためにはニーダー、二軸スクリュウ式押出機又は遊星ローラー式押出機を使用することができる。

【 0 0 4 9 】

次いで塗装を再び溶融物から行い、再び一次的な支持体に塗布する。溶融ノズル又は押出ノズルを通して塗布し、その際に最適な塗装厚を達成するために接着フィルムを場合によっては引き延ばす。

【 0 0 5 0 】

支持体材料としては当業者に熟知される通例の材料、例えばフィルム(ポリエステル、PET、PE、PP、BOPP、PVC、ポリイミド)、フリース、発泡体、繊維及び織物シート状物並びに剥離紙(グラシン、HDP E、LDPE)が使用される。支持体材料は剥離層を有していてもよい。剥離層は本発明の非常に有利な一つの実施態様においては剥離用シリコーン塗料又は剥離用フッ素化塗料よりなる。特に有利な一つの実施態様においては、熱活性化性接着剤を剥離紙の上に直接塗布し、次いで更にトランスファーテープとして使用する。比較的厚い層厚を製造するためには複数の接着剤層を一緒に積層する

ことも有利である。これは特に熱及び圧力の供給下に行うのが有利である。

【 0 0 5 1 】

実施例：

試験方法：

落下試験 A) (これについては図 1 及び 3 参照)

接合面積は 2 cm^2 である。幅 2 cm の 1.5 mm の厚さのアルミニウム板 (1) を幅 2 cm で層厚 3 mm のポリカーボネート (PC) 板 (2) と、本発明の熱活性化性接着フィルム (3) を用いて貼り合わせる。

【 0 0 5 2 】

第一段階で $200 \mu\text{m}$ の厚さの熱活性化性フィルムを 95°C の熱い加熱板と一緒にアルミニウムに積層する。次いで剥離シートを除去する。試験体の接着を加熱圧縮機 (図 3 参照 ; 1 = アルミニウム板、2 = ポリカーボネート板、3 = 熱活性化性接着フィルム、4 = 圧縮用ラム、5 = 圧力) で実施する。その際にアルミニウム板側から加熱する。熱活性化は 180°C の熱い熱圧縮スタンプで 5 bar の圧力及び 5 秒の圧縮期間実施する。

【 0 0 5 3 】

次いで落下試験を実施する (図中の矢印 : 落下方向) 。 PC 板に 50 g の重り (4) で固定する。次にこの複合体全体を色々な高さから鋼鉄製板 (5) の上に落下させる。熱活性化性フィルムでの接着物が未だ衝撃を吸収できそして A1 / PC 試験体が互いにバラバラにならない高さを測定する。更にこの試験を異なる温度で実施する。

【 0 0 5 4 】

接着強度 B) (これについては図 2 及び 3 参照) :

接着強度は動的剪断試験を用いて測定する (図 2 参照) 。接着面積は 2 cm^2 である。幅 2 cm の 1.5 mm の厚さのアルミニウム板 (1) を幅 2 cm で層厚 3 mm のポリカーボネート (PC) 板 (2) と、本発明の熱活性化性接着フィルム (3) によって貼り合わせる。

【 0 0 5 5 】

第一段階で $200 \mu\text{m}$ の厚さの熱活性化性フィルムを 95°C の熱さの加熱板によってアルミニウム板に積層する。次いで剥離フィルムを除去する。試験体の接着物を加熱圧縮機 (図 3 参照 ; 1 = アルミニウム板、2 = ポリカーボネート板、3 = 熱活性化性接着フィルム、4 = 圧縮用ラム、5 = 圧力) 中で貼り合わせる。その際にアルミニウム板側から加熱する。熱活性化は 180°C の厚い熱圧縮スタンプで 5 bar の圧力及び 5 秒の圧縮期間実施する。

【 0 0 5 6 】

次いで試験体をつヴィク装置 (Zwickmaschine) で 10 mm / 分 でゆっくり増加する力 F を用いて引き剥がす。測定される単位は N / mm^2 で示しそして試験体 (アルミニウム及びポリカーボネート) を互いに分離するための測定される最大の力が値である。この測定は色々な温度で実施する :

- 20°C で 0% の湿度 ;

23°C で 50% の湿度 ;

50°C で 50% の湿度。

【 0 0 5 7 】

測定は圧縮及び熱活性化後にただちに実施する。その際にそれぞれの温度領域に、順応させるために約 30 分待機させる。

【 0 0 5 8 】

セルホーン試験 (handytest) C) :

熱活性化性フィルムをポリカーボネート製セルホーンケーシングにアルミニウム - トリムピースを接合するために $200 \mu\text{m}$ の層厚で使用する。接合面積は約 4 cm^2 である。接合するために加熱圧縮装置を 180°C 、 5 bar 及び 5 秒間の硬化時間使用する。24 時間後にセルホーンシェルを接合後に -20°C に冷却する。次いでこの試料をこの温度で互いに反対側に捻じる。

【 0 0 5 9 】

分子量測定：

平均分子量 M_w (重量平均) の測定をゲルパーミッションクロマトグラフィーで次のパラメータに応じて行う：

溶離液：T H F / 0 . 1 容量%トリフルオロ酢酸；

予備カラム：P S S - S D V , 1 0 μ 、内径 8 . 0 m m \times 5 0 m m

カラム：P S S - S D V , 1 0 μ 直線状物、内径 8 . 0 m m \times 3 0 0 m m

ポンプ：T S P P 1 0 0

流速：0 . 5 m L / 分

試料濃度：1 . 5 g / L

射出システム：1 0 0 μ L の射出容積を持つ T S P A S 3 0 0 0

温度：2 5

検出器：Shodex RI 71。

10

【 0 0 6 0 】

内部標準としてトルエンに対して測定する。

キャリブレーションはポリスチレン標準を用いてカラムの分離領域で実施した。公知のマークハウビク (Mark Houwink) 係数 a 及び K を利用したポリスチレンーキャリブレーションを一般に P M M A - キャリブレーションに換算した。

【 0 0 6 1 】

分子量平均値の計算及びその分布は通例の (P M M A -) キャリブレーションをベースとしてストリップ法 (WinGPC Version 6.20) によって換算して行った。

全ての表示は “ P M M A - モル質量当量 ” である。

20

【 0 0 6 2 】

参考例 1)：

5 0 重量%の Breon N36 C80 (ニトリルゴム、製造元：ゼオン社)、8 重量%の H M T A (Rohm & Haas社) を混入した 4 0 重量%のフェノール - ノボラック樹脂 Durez 33040 及び 1 0 重量%のフェノールレゾール樹脂 9610 LW (製造元：Bakelite社) をニーダー中で 3 0 % 濃度メチルエチルケトン溶液として製造する。混練時間は 2 0 時間である。次いで熱活性化性接着剤をグラシン剥離紙上に溶液状態で塗布しそして 1 0 0 で 1 0 分間乾燥する。乾燥後に層厚は 1 0 0 μ m である。次にこのような二枚の層を、ロール式積層装置を用いて 1 0 0 で積層する。その後、層厚は 2 0 0 μ m である。

30

【 0 0 6 3 】

参考例 2)：

5 0 重量%の Nipol N1094-80 (ニトリルゴム、製造元：ゼオン社)、8 重量%の H M T A (Rohm & Haas社) を混入した 4 0 重量%のフェノール - ノボラック樹脂 Durez 33040 及び 1 0 重量%のフェノールレゾール樹脂 9610 LW (製造元：Bakelite社) をニーダー中で 3 0 % 濃度メチルエチルケトン溶液として製造する。混練時間は 2 0 時間である。次いで熱活性化性接着剤をグラシン剥離紙上に溶液状態で塗布しそして 1 0 0 で 1 0 分間乾燥する。乾燥後に層厚は 1 0 0 μ m である。次にこのような二枚の層を、ロール式積層装置を用いて 1 0 0 で積層する。その後、層厚は 2 0 0 μ m である。

40

【 0 0 6 4 】

例 3)：

3 5 重量%の Nipol N1094-80 (ニトリルゴム、製造元：ゼオン社)、1 5 重量%の CT BN 1300X13 CL (カルボキシ末端基含有ニトリルブタジエンゴム、製造元：Noveon社、 M_w : 3 1 5 0 g / m o l、2 7 で 5 0 0 , 0 0 0 m P a . s、カルボン酸価：3 2、アクリルニトリル分：2 6 重量%)、8 重量%の H M T A (Rohm & Haas社) を混入した 4 0 重量%のフェノール - ノボラック樹脂 Durez 33040 及び 1 0 重量%のフェノールレゾール樹脂 9610 LW (製造元：Bakelite社) をニーダー中で 3 0 % 濃度メチルエチルケトン溶液として製造する。混練時間は 2 0 時間である。次いでこの熱活性化性接着剤をグラシン剥離紙上に溶液状態で塗布しそして 1 0 0 で 1 0 分間乾燥する。乾燥後に層厚は 1 0 0 μ

50

mである。次にこのような二枚の層を、ロール式積層装置を用いて100で積層する。その後、層厚は200 μ mである。

【0065】

例4)：

30重量%のNipol N1094-80 (ニトリルゴム、製造元：ゼオン社)、20重量%のCTBN 1300X13 CL (カルボキシ末端基含有ニトリルブタジエンゴム、製造元：Noveon社、 M_w ：3150g/mol、27で500,000mPa.s、カルボン酸価：32、アクリルニトリル分：26重量%)、8重量%のHMTA (Rohm & Haas社)を混入した40重量%のフェノール-ノボラック樹脂Durez 33040 及び10重量%のフェノールレゾール樹脂9610 LW (製造元：Bakelite社)をニーダー中で30%濃度メチルエチルケトン溶液として製造する。混練時間は20時間である。次いでこの熱活性化性接着剤をグラシン剥離紙上に溶液状態で塗布しそして100で10分間乾燥する。乾燥後に層厚は100 μ mである。次にこのような二枚の層をロール式積層装置を用いて100で積層する。その後、層厚は200 μ mである。

10

【0066】

例5)：

35重量%のNipol N1094-80 (ニトリルゴム、製造元：ゼオン社)、15重量%のATBN 1300X45 (アミン末端基含有ニトリルブタジエンゴム、製造元：Noveon社、 M_w ：3750g/mol、27で375,000mPa.s、アミン価：30、アクリルニトリル分：18重量%)、8重量%のHMTA (Rohm & Haas社)を混入した40重量%のフェノール-ノボラック樹脂Durez 33040 及び10重量%のフェノールレゾール樹脂9610 LW (製造元：Bakelite社)をニーダー中で30%濃度メチルエチルケトン溶液として製造する。混練時間は20時間である。次いでこの熱活性化性接着剤をグラシン剥離紙上に溶液状態で塗布しそして100で10分間乾燥する。乾燥後に層厚は100 μ mである。次にこのような二枚の層をロール式積層装置を用いて100で積層する。その後、層厚は200 μ mである。

20

【0067】

例6)：

30重量%のNipol N1094-80 (ニトリルゴム、製造元：ゼオン社)、20重量%のATBN 1300X45 (アミン末端基含有ニトリルブタジエンゴム、製造元：Noveon社、 M_w ：3750g/mol、27で375,000mPa.s、アミン価：30、アクリルニトリル分：18重量%)、8重量%のHMTA (Rohm & Haas社)を混入した40重量%のフェノール-ノボラック樹脂Durez 33040 及び10重量%のフェノールレゾール樹脂9610 LW (製造元：Bakelite社)をニーダー中で30%濃度メチルエチルケトン溶液として製造する。混練時間は20時間である。次いでこの熱活性化性接着剤をグラシン剥離紙上に溶液状態で塗布しそして100で10分間乾燥する。乾燥後に層厚は100 μ mである。次にこのような二枚の層をロール式積層装置を用いて100で積層する。その後、層厚は200 μ mである。

30

【0068】

結果：

40

本発明の熱活性化性接着フィルム3～6を2つの参考例1及び2と同様に試験する。参考例1は1種類のニトリルゴム及び36重量%のアクリルニトリル分を有する熱活性化性の標準接着剤をベースとする熱活性化性フィルムである。参考例2は1種類のニトリルゴム及び23重量%のアクリルニトリル分を有する熱活性化性の標準接着剤をベースとする熱活性化性フィルムである。全ての例はアルミニウムをポリカーボネートに貼り付けるための理想的な硬化条件のもとで例えばセルホーンの製造でしばしば採用される条件を使用している。貼り合わせ後に試験体を落下試験に付す。結果を表1に示す。それぞれの落下高さはcmで示した。

【0069】

【表 1】

表 1 :

例	試験法A (室温)	試験法 (-20℃)
参考例 1	> 150 cm	8 cm
参考例 2	> 150 cm	15 cm
例 3	> 150 cm	70 cm
例 4	> 150 cm	80 cm
例 5	> 150 cm	60 cm
例 6	> 150 cm	90 cm

10

表 1 は、本発明の例 3 ~ 6 が - 20 で著しく良好な冷間耐衝撃性を示すことを示している。これはより高い落下高さに反映されている。これに対して、室温では相違が非常に僅かであり、全ての例が高い耐衝撃性を示す。

【0070】

更に各例について接着強度を異なる温度で測定した。全ての例の貼合わせ / 硬化条件は再び一定に維持した。結果を表 2 に示す。

【0071】

【表 2】

表 2 :

例	試験法B (室温)	試験法B (+50℃)	試験法B (-20℃)
参考例 1	4.3 N/mm ²	1.5 N/mm ²	4.8 N/mm ²
参考例 2	3.9 N/mm ²	1.0 N/mm ²	5.5 N/mm ²
例 3	4.2 N/mm ²	2.0 N/mm ²	10.1 N/mm ²
例 4	4.8 N/mm ²	2.3 N/mm ²	12.2 N/mm ²
例 5	4.0 N/mm ²	1.6 N/mm ²	9.8 N/mm ²
例 6	5.1 N/mm ²	2.1 N/mm ²	13.5 N/mm ²

20

表 2 から、特に低温では本発明の例 3 ~ 6 の接着強度が最高であることがわかる。これは、卓越した冷間衝撃強度との関係で本発明の例が明らかに良好な温度挙動を示すことがわかる。

30

【0072】

最後の実験ではセルホーンシェルとアルミニウムトリムピースとの実地での接合を実施する。その時、-20 の温度でセルホーンシェルを捻じる。参考例 1 及び 2 の場合には、接合部が非常に容易に開いた。これに対して本発明の例 3 ~ 6 は低温でも問題なく捻じることができ、それ故に冷間において明らかに良好な接着挙動を示す。これに対して室温では全ての 6 つの例が問題ない挙動を示しそして高い接合を示した。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】は落下試験説明図である。

【図 2】は動的剪断試験説明図である。

40

【図 3】は落下試験及び接着強度測定の説明図である。

【符号の説明】

【0074】

- 1・・・アルミニウム板
- 2・・・ポリカーボネート板
- 3・・・熱活性化性接着シート

【図 1】

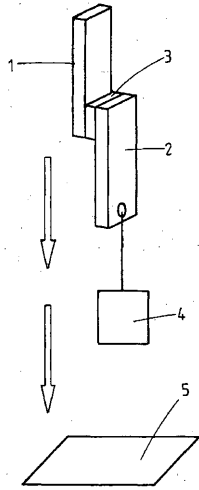


FIG.1

【図 2】

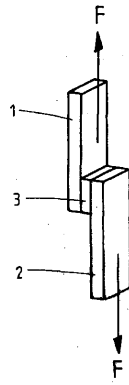


FIG.2

【図 3】

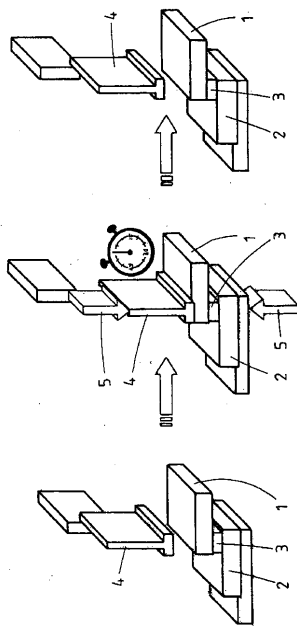


FIG.3

フロントページの続き

(72)発明者 ハンネマン・フランク

ドイツ連邦共和国、2 2 0 4 7 ハンブルク、ピラウアー・ストラーセ、1 3 3

(72)発明者 コープ・マティアス

ドイツ連邦共和国、2 2 8 4 8 ノルダーシュテット、ベッカーシュティーク、2

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 5 5 4 8 3 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 0 8 9 6 5 (J P , A)

特表平 0 5 - 5 0 6 8 7 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 3 1 0 4 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 8 1 8 5 8 (J P , A)

特開昭 6 3 - 0 5 7 6 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J