

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6067828号
(P6067828)

(45) 発行日 平成29年1月25日 (2017. 1. 25)

(24) 登録日 平成29年1月6日 (2017. 1. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 J 163/00 (2006. 01)	C O 9 J 163/00
C O 9 J 11/06 (2006. 01)	C O 9 J 11/06
C O 9 J 11/08 (2006. 01)	C O 9 J 11/08
C O 9 J 7/00 (2006. 01)	C O 9 J 7/00
C O 9 J 163/02 (2006. 01)	C O 9 J 163/02

請求項の数 14 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-232286 (P2015-232286)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成27年11月27日 (2015. 11. 27)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2016-108556 (P2016-108556A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年6月20日 (2016. 6. 20)	(73) 特許権者	000005326
審査請求日	平成28年9月27日 (2016. 9. 27)		本田技研工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-242550 (P2014-242550)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(32) 優先日	平成26年11月28日 (2014. 11. 28)	(74) 代理人	100091982
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 永井 浩之
早期審査対象出願		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理
		(72) 発明者	星 健太郎
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物及びそれを用いた粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂とアクリル粒子とエポキシ変性されたシラン化合物とエポキシ変性シリコーン樹脂と硬化剤とを少なくとも含み、前記アクリル粒子が、ブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体であることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂がビスフェノール A 型エポキシ樹脂である、請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】

前記アクリル粒子が、平均粒径 200 nm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】

前記粘着剤組成物の総質量を 100% としたときに、前記アクリル粒子の配合比率が、質量基準において 3% 以上、33% 以下である、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】

前記アクリル粒子が反応性官能基を有する、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】

10

20

前記反応性官能基がエポキシ基である、請求項 5 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 7】

前記アクリル粒子のポリメタクリレート又はポリアクリレートが、エポキシ変性ポリメタクリレート又はエポキシ変性ポリアクリレートである、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】

第 1 離型フィルムと第 2 離型フィルムとの間に粘着層を備え、

前記粘着層が、エポキシ樹脂とエポキシ変性されたアクリル粒子とシラン化合物とエポキシ変性シリコン樹脂と硬化剤とを少なくとも含み、前記アクリル粒子が、ブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体であることを特徴とする、粘着シート。

10

【請求項 9】

前記エポキシ樹脂がビスフェノール A 型エポキシ樹脂である、請求項 8 に記載の粘着シート。

【請求項 10】

前記アクリル粒子が、平均粒径 200 nm 以下である、請求項 8 又は 9 に記載の粘着シート。

【請求項 11】

前記粘着剤層の総質量を 100 % としたときに、前記アクリル粒子の配合比率が、質量基準において 3 % 以上、33 % 以下である、請求項 8 ～ 10 のいずれか一項に記載の粘着シート。

20

【請求項 12】

前記アクリル粒子が反応性官能基を有する、請求項 8 ～ 11 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 13】

前記反応性官能基がエポキシ基である、請求項 12 に記載の粘着シート。

【請求項 14】

前記アクリル粒子のポリメタクリレート又はポリアクリレートが、エポキシ変性ポリメタクリレート又はエポキシ変性ポリアクリレートである、請求項 8 ～ 13 のいずれか一項に記載の粘着シート。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着剤組成物に関し、さらに詳しくは、車体の複合部材を構成する軽量金属と軽量複合樹脂とが高い強度で接着でき、かつ外気温が大きく変化したり、水や融雪剤に接触するような場合であっても、優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物、及びそれを用いた粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車産業では、温暖化防止に炭酸ガス CO_2 排出の削減等の課題解決として、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、車体を使用する材料として、アルミニウムやマグネシウム等の軽量金属、FRP (CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics、GFRP : Glass Fiber Reinforced Plastics) 等の軽量複合樹脂とを使用する傾向が強くなってきている。そうしたアルミニウム等の軽量金属とFRP等の軽量複合樹脂との接合においては、一般的に行われている咬合や溶接は難しく、粘着剤を用いた接着方法が行われる。

40

【0003】

粘着剤には、接着時の強度特性と経時的な強度保持特性が要求されるが、特に車体に用いられる場合には、振動、衝撃、外気温の変化、風雨等に曝されるため、接着時にはより高い強度で接着でき、経時的にもより高い強度が保持されることが要求される。

50

【 0 0 0 4 】

なお、一般的な粘着剤としては、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されている。このエポキシ粘着剤は、硬化後の樹脂自体の機械的強度は高いものの、靱性がやや不十分であるとされている。このような課題に対し、特許文献 1 では、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。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 8 2 0 3 4 号公報

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 で提案された粘着剤では、熱可塑性樹脂をエポキシ粘着剤に添加しているため、粘着剤の耐熱性や耐水性をより高めることが要求されている。特に外気温が大きく変化したり、水や融雪剤に接触するような車両部材では、その要求が強く、十分な接着強度を保持し続けることが要求されている。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記要求に応えるためになされたものであって、その目的は、優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物、及びそれを用いた粘着シートを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するための本発明に係る粘着剤組成物は、エポキシ樹脂とアクリル粒子と硬化剤とを少なくとも含み、前記アクリル粒子が、ブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明に係る粘着剤組成物において、エポキシ樹脂はビスフェノール A 型エポキシ樹脂である用に構成できる。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る粘着剤組成物において、前記アクリル粒子が平均粒径 2 0 0 n m 以下であるように構成できる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明に係る粘着剤組成物において、前記粘着剤組成物の総質量を 1 0 0 % としたときに、前記アクリル粒子の配合比率が、質量基準において 3 % 以上、3 3 % 以下であるように構成できる。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る粘着剤組成物において、前記アクリル粒子が反応性官能基を有するように構成できる。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る粘着剤組成物において、前記反応性官能基がエポキシ基であるように構成できる。

40

【 0 0 1 4 】

本発明に係る粘着剤組成物において、前記アクリル粒子のブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートが、エポキシ変性ポリメタクリレート又はエポキシ変性ポリアクリレートであるように構成できる。

【 0 0 1 5 】

上記課題を解決するための本発明に係る粘着シートは、第 1 離型フィルムと第 2 離型フィルムとの間に粘着層を備え、前記粘着層が、エポキシ樹脂とアクリル粒子と硬化剤とを少なくとも含み、前記アクリル粒子が、ブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

50

本発明に係る粘着シートにおいて、エポキシ樹脂はビスフェノール A 型エポキシ樹脂である用に構成できる。

【0017】

本発明に係る粘着シートにおいて、前記アクリル粒子が平均粒径 200 nm 以下であるように構成できる。

【0018】

本発明に係る粘着シートにおいて、前記粘着剤層の総質量を 100 % としたときに、前記アクリル粒子の配合比率が、質量基準において 3 % 以上、33 % 以下であるように構成できる。

【0019】

本発明に係る粘着シートにおいて、前記アクリル粒子が反応性官能基を有するように構成できる。

【0020】

本発明に係る粘着シートにおいて、前記反応性官能基がエポキシ基であるように構成できる。

【0021】

本発明に係る粘着シートにおいて、前記アクリル粒子のブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートが、エポキシ変性ポリメタクリレート又はエポキシ変性ポリアクリレートであるように構成できる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、優れた接着強度を保持できる粘着剤組成物、及びそれを用いた粘着シートを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明による粘着シートの一例を示す断面概略図である。

【図2】実施例1で得られた粘着層の表面観察写真(A)と、比較例1で得られた粘着層の表面観察写真(B)である。

【図3】実施例1で得られた粘着層の透過型顕微鏡写真(A)と、比較例1で得られた粘着層の透過型顕微鏡写真(B)である。

【図4】実施例1及び比較例1で得られた粘着剤の貯蔵弾性率(E')及び損失正接($\tan \delta$)の温度依存性を示したグラフである。

【図5】実施例1で得られた粘着層について、初期時と80 200時間後の貯蔵弾性率(E')のグラフ(A)と、初期時と80 200時間後の損失正接($\tan \delta$)の温度依存性のグラフ(B)である。

【図6】比較例1で得られた粘着層について、初期時と80 200時間後の貯蔵弾性率(E')のグラフ(A)と、初期時と80 200時間後の損失正接($\tan \delta$)の温度依存性のグラフ(B)である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明に係る粘着剤組成物及び粘着シートについて詳しく説明する。本発明の範囲はその要旨の範囲を含み、下記の実施形態に限定されない。

【0025】

[粘着剤組成物]

本発明に係る粘着剤組成物は、粘着層を形成できる粘着剤組成物である。そして、その粘着剤組成物は、エポキシ樹脂とアクリル粒子と硬化剤とを少なくとも含み、そのアクリル粒子がブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体である。

【0026】

この粘着剤組成物は、エポキシ樹脂中に特定のアクリル粒子が含まれるので、そのアクリル

10

20

30

40

50

リル粒子の作用により優れた接着強度を保持することができる。この粘着材組成物は、特に、軽量複合樹脂と軽量金属部材とが高い強度で接着でき、かつ外気温が大きく変化したり、水や融雪剤に接触するような場合であっても、優れた接着強度を保持することができる。一例として、車体に用いられる場合には、接着部が、振動、衝撃、外気温の変化、風雨、水や融雪剤に接触等の過酷要因に曝されるため、この粘着剤組成物は、例えばFRPとアルミニウムとの接着時にはより高い強度で接着でき、経時的にもより高い強度を保持することができる点で優れている。

【0027】

以下、粘着剤組成物を構成する各成分について説明する。

【0028】

(エポキシ樹脂)

本発明の粘着剤組成物に含まれるエポキシ樹脂は、少なくとも1つ以上のエポキシ基またはグリシジル基を有するプレポリマーであり、硬化剤との併用により架橋重合反応により硬化して、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。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ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂等の芳香族系または脂環式のエポキシ樹脂や、脂肪族系のエポキシ樹脂、さらには、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、レゾールフェノール樹脂等のフェノール樹脂、ユリア(尿素)樹脂、メラミン樹脂等のトリアジン環を有する樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂、シアネートエステル樹脂等が挙げられる。これらエポキシ系樹脂の中でも、ビスフェノール骨格を有する剛直な2官能エポキシ樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂を好適に使用できる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂には、ビスフェノール骨格の繰り返し単位数によって、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であり、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。本発明では、常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【0029】

常温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、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。そのため、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ので、接着強度を高めることができる。このようなビスフェノール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)が小さくなるという特徴があり、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。なお、本発明の効果を阻害しない範囲内で、常温で液体のビスフェノールA型エポキシ樹脂を含んでいてもよい。

【0030】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、機械的強度、耐熱性及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のJER1001等を例示できる。

【0031】

なお、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とともに、3官能以上のエポキシ樹脂を含んでいてもよい。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

10

20

30

40

50

構造を有するエポキシ樹脂を挙げることができる。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く、その一例としては、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を挙げることができる。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、高温溶液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。こうした3官能以上のエポキシ樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲内で含有させることができ、3官能以上のエポキシ樹脂を含有させる場合におけるその含有量は、粘着剤組成物の総質量に対して5～50質量%である。

10

【0032】

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(ジアミノジフェニルメタン構造を有するエポキシ樹脂)等を挙げることができる。上記した3官能以上のエポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

20

【0033】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂や、必要に応じて含有させることができる常温で液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、3官能以上のエポキシ樹脂等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の合計量に対して、40質量部以上、90質量部以下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)

エポキシ変性シリコーン樹脂は、必要に応じて粘着剤組成物に含まれていてもよい。エポキシ変性シリコーン樹脂が含まれることにより、耐熱性と柔軟性(靱性)を両立させることができる。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又はエポキシ化合物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。また、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂との反応物であってもよく、例えばエポキシ樹脂骨格中のOH基とシラノールとが反応したものであってもよい。なお、当該反応物において、エポキシ樹脂の方が多くなり見かけ上エポキシ樹脂にシリコーンがぶら下がっているようなものであっても、エポキシ変性シリコーン樹脂とする。エポキシ変性シリコーン樹脂は単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

30

40

【0035】

また、上記したエポキシ変性シリコーン樹脂に加えて、エポキシ変性されたシラン化合物を併用してもよい。エポキシ変性シリコーン樹脂とエポキシ変性されたシラン化合物とを併用することにより、より一層耐水性および接着強度が向上する。エポキシ変性されたシラン化合物としては、例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-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、(-グリシドキシプロピル)(メチル)ジメトキシシラン、(-グリシドキシ

50

プロピル) (エチル)ジメトキシシラン、(-グリシドキシプロピル) (メチル)ジエトキシシラン、(-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、(-グリシドキシプロピル) (メトキシ)ジメチルシラン、(-グリシドキシプロピル) (メトキシ)ジエチルシラン、(-グリシドキシプロピル) (エトキシ)ジメチルシラン、(-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、又はその部分縮合物を挙げることができる。こうしたエポキシ変性化合物は、単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。また、市販のものを使用してもよく、例えば、ES1001N、ES1002T、ES1023 (以上、信越シリコン株式会社製) ; メチルシリケートMSEP2 (三菱化学株式会社製) 等を挙げることができる。

10

【0036】

エポキシ変性シリコン樹脂を含有させる場合、その含有量は、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ン樹脂及びアクリル粒子) の合計量に

20

【0037】

(アクリル樹脂)

アクリル樹脂は、粘着剤組成物に必要な応じて含まれるが、含まれていることが好ましい。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 (ポリメチルメタクリレート - ポリブチルアクリレート - ポリメチルメタクリレートの2元共重合体を含む) 又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と略することがある。) と、アクリル酸ブチル重合体ブロック (以下、BAと略することがある) とからなる2元ブロック共重合体を、上記したビスフェノールA型エポキシ樹脂や3官能以上のエポキシ樹脂を含むエポキシ

30

【0038】

前記の効果の発現は以下のように推定できる。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、車体用途での使用環境下において、優れた接着強度を保持できる粘着層を実現できるものと考えられる。

40

【0039】

MMA - BA - MMAの2元共重合体は、BAブロック又は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、接着強度が向上する。

【0040】

50

MMA - BA - MMA 2元共重合体をエポキシ樹脂に添加すると、MMAブロック部分がエポキシ樹脂と相溶し、BA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 - BA - 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、車体用途での使用環境下において、優れた接着強度を保持できる。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等、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。そのため、接着強度をある程度維持しつつ、車体用途での使用環境下において、優れた接着強度を保持できる粘着層を実現でき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の侵入を抑制できるため、さらに接着強度保持特性に優れた粘着層を実現することができる。

10

【0041】

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 - BA - MMA 2元共重合体）とを、質量基準において、100 : 4 ~ 100 : 100の割合で配合することが好ましい。この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。

20

【0042】

（アクリル粒子）

アクリル粒子は、ブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体を有している。ブタジエン系ゴムのみをエポキシ樹脂に添加した場合、通常、ブタジエン系ゴムのみを粒子は粘着剤組成物中や粘着層中で凝集してしまうおそれがある。それに対して、本発明のコアシェル構造のアクリル微粒子では、ブタジエン系ゴムがポリメタクリレート又はポリアクリレートに覆われているので、エポキシ樹脂に添加しても凝集しにくく、アクリル粒子のコア部のブタジエン系ゴムを粘着剤組成物中や粘着層中でアクリル粒子群のネットワークを構築させながら粒子の状態で分散させることができ、得られた粘着層に靱性を付与することができる。

30

【0043】

さらに、アクリル粒子の分散性をより向上させるために、アクリル粒子は反応性官能基を有することが好ましい。エポキシ樹脂との相溶性を向上させる観点より、反応性官能基をエポキシ基とすることが好ましい。エポキシ基等の反応性官能基は、シェル部のポリメタクリレート又はポリアクリレートに有することが好ましい。あるいは、シェル部のポリメタクリレート又はポリアクリレートを予め、エポキシ変性ポリメタクリレート又はエポキシ変性ポリアクリレートとしてもよい。エポキシ変性ポリメタクリレート又はエポキシ変性ポリアクリレートは、ポリメタクリレート又はポリアクリレートにエポキシ基が導入されていれば特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート類のアクリル鎖を反応させてエポキシ基を導入したものであってもよい。

40

【0044】

アクリル粒子は、平均粒径200nm以下であることが好ましい。平均粒径が例えばμオーダーのアクリル微粒子では、微粒子を構成するアクリル部分のTgが顕著になるため、見かけ上Tgが低下する。一方、平均粒径が200nm以下のアクリル微粒子では、粘着剤組成物中に分散するアクリル微粒子があたかも相溶しているように挙動するため、アクリル部分のTgが隠れる。そのため、全体としてのTg低下がなく、むしろ局所ごとにアクリル微粒子のネットワークを作るため、Tgは向上する。特に、アクリル粒子にエポキシ基等の反応性官能基が導入されている場合は、Tgの向上効果が顕著である。Tgの

50

向上は、耐水性に大きく影響し、そのT_gを高く保つことにより、耐水性を保持することができる。なお、アクリル微粒子の平均粒径の下限は特に限定されないが、入手性、靱性付与効果、再凝集性等の観点から、10nm以上であることが好ましい。

【0045】

アクリル粒子は、粘着剤組成物の総質量を100%としたときに、アクリル粒子の質量比率が3%以上、33%以下となるように含まれていることが好ましい。また、アクリル粒子の含有量M₁と、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含み、必要に応じて3官能以上のエポキシ樹脂も含む。）の含有量M₂との比（M₁/M₂）が0.05以上、0.35以下になるように含まれていることが好ましい。

【0046】

なお、エポキシ樹脂とアクリル粒子とを配合することにより、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粒子（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。そして、アクリル粒子が含まれることにより、海島の島構造中にそのアクリル粒子が微分散するように局所化し易くなる。海島構造の島部分に、アクリル粒子が微分散するという特殊な海島構造は、得られた粘着層の耐水性を高めることができ、特に車体に用いられる場合のように、振動、衝撃、外気温の変化、風雨、水や融雪剤に接触等の過酷要因に曝された場合であっても、接着時にはより高い強度で接着でき、経時的にもより高い強度が保持されることができる。

【0047】

（硬化剤）

エポキシ樹脂、アクリル樹脂及び硬化剤（硬化触媒を含む）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。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）等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）等の芳香族ポリアミン；ジシアンジアミド（DICY）、有機酸ジヒドラジド等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）等の脂環族酸無水物（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を挙げることができる。また、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も挙げることができる。これらの中でも、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。

【0048】

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、車体用好ましく用いられるアルミニウムやマグネシウム等の軽量金属の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。

【0049】

ブロックイソシアネートは、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。したがって、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。

【0050】

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

10

20

30

40

50

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等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等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等の脂環式イソシアネート等を挙げることができる。

【0051】

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エ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を挙げることができる。

【0052】

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、SBN70D、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80B、E402-B80T（旭化成ケミカルズ株式会社製）を挙げることができる。

【0053】

硬化剤の粘着剤組成物中の含有量は、硬化剤のアミン価や酸価によって適宜決定することができる。例えば、硬化剤としてジシアンジアミドを使用した場合、硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂及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。硬化剤の配合比がこの範囲内であれば、接合後の耐熱性を高くでき、接着強度が温度変化によって劣化することを抑制できるとともに、保存安定性（ポットライフ）を維持することができる。なお、保存安定性が低いと、粘着シートを被着体と接合するまで保管した場合の保存期間中に硬化反応が進行してしまう場合がある。硬化剤の含有量が多すぎると、粘着剤組成物が硬化した後も未反応の硬化剤が残留し、接着力が低下する場合がある。

【0054】

（その他）

本発明に係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、アルミニウム系等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及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。

【0055】

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、トロロンミル、ツェグバリ（Szegevari）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、リボンプレンダー、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、及び超音波分散機等が適用できる。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

10

20

30

40

50

クリル樹脂を混合攪拌することが好ましい。

【0056】

〔粘着シート〕

本発明に係る粘着シート10は、図1に示すように、粘着層1を、第1離型フィルム2Aと第2離型フィルム2Bとの間に有している。その粘着層1は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル粒子と硬化剤とを少なくとも含み、そのアクリル粒子が、ブタジエン系ゴムとポリメタクリレート又はポリアクリレートとを有するコアシェル構造体である。また、その粘着層1は、粘着層1を介して金属と複合樹脂とを接着した後、80の水、80の10%NaCl溶液、及び80の50%CaCl₂溶液のそれぞれに200時間浸漬させた後における接着強度保持率が68%以上を満たすものである。なお、以下

10

【0057】

粘着層1は、芯材（図示しない）をさらに含み、粘着剤が芯材に含浸された態様であってもよい。芯材としては、織布又は不織布が好ましく、従来公知の種々の織布又は不織布を挙げることができる。例えば、液晶ポリマー等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、ポリエステル不織布、ビニロン繊維、発泡ウレタン等を挙げることができ、これらで構成した織布、不織布を使用することができる。

【0058】

粘着層1が芯材を含む場合、コーティング機を用いて、第1離型フィルム2Aと芯材とを重ねて走行させて、その芯材面に粘着剤組成物を塗布することで、芯材に粘着剤組成物を含浸させることができる。含浸させた後のものを乾燥させ、塗布面に第2離型フィルム2Bを貼り合わせることにより、粘着シート10を得ることができる。

20

【0059】

離型フィルム2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、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、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、ディップコート等を挙げることができる。粘着剤組成物を、第1離型フィルム2Aの離型面、又は第1離型フィルム2Aと芯材を重ねた芯材面に、上記のコーティング法で塗布して乾燥し、その後に第2離型フィルム2Bを貼り合わせればよい。粘着剤組成物（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。

30

【0060】

第1離型フィルム2Aと第2離型フィルム2Bとは同じものでも異なったものであってもよい。離型フィルム2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等の離型フィルム用基材の片面又は両面に離型層を形成したものをを用いてもよい。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、ポリエステル樹脂等がある。これらの樹脂は、エマルジョン型、溶剤型又は無溶剤型のいずれもが使用できる。

40

【0061】

離形層は、離形層成分を分散及び／又は溶解した塗液を、離型フィルム用基材フィルムの片面に塗布し、加熱乾燥及び／又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、スプレーコート等である。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、全面又は一部に形成してもよい。

【0062】

50

第1及び第2離型フィルムの剥離力は、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。離形層の剥離力が 1 mN/cm 未満の場合は、粘着シートや被着材との剥離力が弱く、剥がれたり部分的に浮いたりする。また、 2000 mN/cm より大きい場合は、離形層の剥離力が強く、剥離しにくい。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及び/又は重縮合型の剥離紙用硬化型シリコン樹脂が好ましい。

【0063】

[被着体の接着方法]

被着体との接合は、粘着シート10の第1離型フィルム2A及び第2離型フィルム2Bを剥離して除去し、粘着層1を露出させる。露出した粘着層1を、2つの同じ又は異なる第1被着体及び第2被着体で挟み、粘着層1の粘着性で保持させる。次いで、加熱、又は加圧加熱することで粘着層1を硬化させて、第1被着体及び第2被着体を強固に接着させることができる。このように、初期粘着性を利用して、被着体同士を仮固定でき、その後、例えばバッチ方式により粘着シート10を熱硬化させて被着体を接着できるため、プレヒート等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。

【0064】

被着体としては、特に限定されるものではないが、車体に使用されるアルミニウムやマグネシウム等の軽量金属と、FRP(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics、GFRP: Glass Fiber Reinforced Plastics)等の軽量複合樹脂とを挙げることができ、この軽量金属と軽量複合樹脂との接着に好ましく用いられる。なお、それ以外の、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、積層材料等であってもよい。

【0065】

硬化時の加熱温度は、 $60 \sim 250$ 程度、好ましくは $100 \sim 180$ である。加熱時間は $1 \sim 240$ 分間、好ましくは $10 \sim 120$ 分間である。硬化した粘着シート10の粘着層1は、初期粘着性を有し、プレヒート等の工程がなく、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。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また、エポキシ樹脂中に特定のアクリル粒子が含まれるので、そのアクリル粒子の作用により優れた接着強度を保持することができる。

【0066】

[貼合体]

本発明に係る粘着シート10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と、アルミニウムやマグネシウム等の軽量金属とを強力に接合できる。本発明に係る粘着剤組成物で形成された粘着層1は、後述する実施例に示すように、そうした金属と複合樹脂とを接着した後、80 の水、80 の10%NaCl溶液、及び80 の50%CaCl₂溶液のそれぞれに200時間浸漬させた後における接着強度保持率が68%以上を満たす。

【0067】

また、アルミニウムと鉄等の金属との貼合体や、FRPやCFRP同士の貼合体を得ることができる。これら貼合体は、温度変化の影響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、特に車体に用いられる場合のように、振動、衝撃、外気温の変化、風雨、水や融雪剤に接触等の過酷要因に曝される用途に好ましく適用できる。そうした用途であれば、自動車に限らず、また、航空機、船舶等の分野にとどまらず、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】

【0068】

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。

【 0 0 6 9 】

[実施例 1]

実施例 1 の粘着剤組成物を、2 官能のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（J E R 1 0 0 1、三菱化学株式会社）と、シェル部がポリメタクリレートでコア部がブタジエン系ゴムであるコアシェル構造を有するアクリル粒子とを、質量基準で 6 7 : 3 3 の割合で配合した組成物 6 5 質量部、4 官能のエポキシ樹脂（J E R 6 0 4、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、三菱化学株式会社）6 5 質量部、シリコーン骨格エポキシ樹脂（E S 1 0 2 3、信越化学工業株式会社）2 0 質量部、アクリル樹脂（M 2 2 N、P M M A - P B A - P M M A 共重合体、アルケマ株式会社）3 0 質量部、エポキシ型シランカップリング剤（K B M 4 0 3、信越化学工業株式会社）2 質量部、ジシアンジアミド（D I C Y 7、三菱化学株式会社）1 4 質量部、イミダゾール（a j i c u r e M Y H、味の素ファインテクノ株式会社）9 質量部、で調製した。

10

【 0 0 7 0 】

[実施例 2]

実施例 2 の粘着剤組成物を、2 官能のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（J E R 1 0 0 1、三菱化学株式会社）と、シェル部がポリメタクリレートでコア部がブタジエン系ゴムであるコアシェル構造を有するアクリル粒子とを、質量基準で 6 7 : 3 3 の割合で配合した組成物 1 5 0 質量部、ジシアンジアミド（D I C Y 7、三菱化学株式会社）1 4 質量部、イミダゾール（a j i c u r e M Y H、味の素ファインテクノ株式会社）9 質量部で、調整した。

20

【 0 0 7 1 】

[比較例 1]

比較例 1 の粘着剤組成物を、2 官能のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（J E R 8 2 8、三菱化学株式会社）2 0 0 質量部、ジシアンジアミド（D I C Y 7、三菱化学株式会社）1 4 質量部、イミダゾール（a j i c u r e M Y H、味の素ファインテクノ株式会社）9 質量部で調製した。

【 0 0 7 2 】

[粘着シートの作製]

実施例 1、2 と比較例 1 で得られた粘着剤組成物を、離型フィルム（セパフィルム：S P - P E T 0 3 B U、東セロ株式会社製）に重ね合わせた芯材（ポリエステル不織布：O L 1 5 0 S、日本バイリーン株式会社製）の表面に、コンマコーターにて塗布量が 100 g/m^2 となるように塗布し、芯材に粘着剤を含浸させて粘着層を形成した。その粘着層上に、離型フィルム（セパフィルム：S P - P E T 0 1 B U、東セロ株式会社製）を貼り合わせるにより、粘着層の両面に離型シートが貼り合わされた粘着シートを作製した。

30

【 0 0 7 3 】

[貼合体の作製]

作製された粘着シートを、長さ 2 5 mm、幅 1 2 . 5 mm に裁断し、一方の離型フィルムを剥離して粘着層を露出させた。露出した粘着層をアルミニウム（J I S 規格：6 0 6 1 合金、長さ 1 0 0 mm、幅 2 5 mm、厚さ 1 . 5 mm）の先端部分に貼り付けた。アルミニウムに貼りつけた粘着シートから他方の離型フィルムを剥離して粘着層を露出させた。露出した粘着層に、剥離フィルムを除去した未硬化 C F R P プリプレグ（T R 3 1 1 0 # 3 3 1、三菱レイヨン株式会社製）を貼り付け、さらにその上に上記と同様に離形フィルムを剥離した粘着シートを貼り付け、露出した粘着層をアルミニウムの先端部分に貼り付けた。最終構成としては、アルミニウム / 粘着層 / プリプレグ層 / 粘着層 / アルミニウムとした。

40

【 0 0 7 4 】

こうして、アルミニウムと C F R P とを仮固定した後、その仮固定部分上に 3 k g の荷重をかけて 1 3 0 で 2 時間の加熱を行い、粘着層を硬化させて貼合体を得た。

【 0 0 7 5 】

50

〔接着強度の評価〕

〔初期の接着強度〕

作製された貼合体の両端を、23、50%RHの環境下でテンシロン万能材料試験機（RTF-1350、株式会社エーアンドデイ製）に固定し、10mm/分で引っ張り、せん断強度を測定した。測定結果を表1に示した。

【0076】

〔高温熱水環境下に保管した後の接着強度〕

作製された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、初期の粘着強度に対する高温熱水環境下に保管した後の接着強度の保持率を、〔高温熱水環境下に保管した後の接着強度（MPa）〕／〔初期粘着強度（MPa）〕×100（％）、として算出した。結果を表1に示した。

【0077】

〔製膜性の評価〕

離型フィルム（セパフィルム：SP-PET01BU、東セロ株式会社製）に、乾燥後の塗布量が50g/m²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、「」：塗布膜が均一な厚さ（±5μm）であるとき、「×」：離型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したとき、とした。結果を表1に示した。

【0078】

〔保存安定性の評価〕

作製された粘着シートを用い、各粘着シートから一方の離型フィルムを剥離して粘着層を露出させ、剥離した粘着層の部分に、表面を洗浄したアルミニウム板（JIS規格：6061合金、長さ100mm、幅25mm、厚さ1.5mm）を載置し、その上から、手動式圧着装置（JIS Z0237）を用いて圧着速度約5mm/秒で1往復させて、粘着シートとアルミニウム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、テンシロン万能試験機（株式会社オリエンテック製：RTA-1T）を用いて、180°、300mm/分でピール引き剥がし強度（N/cm）を測定した。また、作製された粘着シートを、23、50%RHの環境下に1月間静置した後、上記と同様に試験サンプルを作製し、ピール引き剥がし強度を測定した。試験サンプルを作製した後の初期粘着力に対して、1月間静置下した後であっても50%以上の粘着力を保持しているものを「」とし、50%未満のものを「×」とした。結果を表1に示した。

【0079】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1
接着強度 (MPa)	初期	22	21	22
	熱水試験後	22	14	11
	CaCl ₂ 溶液浸漬試験後	23	17	17
	NaCl溶液浸漬試験後	23	15	15
接着強度保持特性 (%)	熱水試験後	100	68	50
	CaCl ₂ 溶液浸漬試験後	105	80	77
	NaCl溶液浸漬試験後	106	73	68
製膜性	製膜性	○	×	×
保存安定性	保存安定性	○	○	○

【0080】

〔粘着剤の相溶状態の観察〕

実施例1、2及び比較例1で得られた粘着剤組成物で作製した粘着シートを、130

で2時間硬化させた後、一方の離型フィルムを剥離して粘着層を露出させ、電子顕微鏡（製品名：SU3500、日立ハイテク株式会社製）を用いて表面観察を行い、粘着剤の相溶状態を確認した。また、同様にして透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。得られた電子顕微鏡写真を図2に、透過型顕微鏡写真を図3に示した。図2（A）及び図3（A）に示すように、実施例1，2の粘着剤組成物で得た粘着層は、海島構造が発現していることが観察された。ナノサイズのアクリル粒子が局所的に点在している海島構造となっていることが確認された。海はエポキシ樹脂、小さい島はアクリル粒子であると思われる。なお、実施例1では、アクリル樹脂が添加されているが、図2（A）及び図3（A）では、見かけ上の相溶状態のために、アクリル樹脂に起因する海島構造は観察されていないと思われる。

10

【0081】

一方、図2（B）及び図3（B）に示すように、比較例1の粘着剤組成物で得た粘着層は、均一に相溶して海島構造が発現していないことが観察された。

【0082】

〔動的粘弾性測定〕

実施例1，2及び比較例1で得られた粘着剤組成物で作製した粘着シートを、130で2時間硬化させた後、両面の離型フィルムを剥離して粘着層を得た。この粘着層の25での貯蔵弾性率（ E' ）及び損失正接（ $\tan \delta$ ）の測定を、固体粘弾性アナライザー（ティー・エイ・インスツルメント株式会社製、RSA-II）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：1Hz、温度：-50～150、昇温速度：5/分）にて行った。結果を図4に示した。図4の貯蔵弾性率（ E' ）と損失正接（ $\tan \delta$ ）の温度依存性のグラフからも明らかなように、比較例1の粘着層よりも実施例1の粘着層の方が軟化点が高かった。この結果から、実施例1で得られた粘着剤組成物で作製した粘着層は、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。

20

【0083】

次に、実施例1と比較例1で得られた粘着層について、初期時と80～200時間後の貯蔵弾性率（ E' ）と損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。図5は、実施例1で得られた粘着層について、初期時と80～200時間後の貯蔵弾性率（ E' ）のグラフ（A）と、初期時と80～200時間後の損失正接（ $\tan \delta$ ）の温度依存性のグラフ（B）であり、図6は、比較例1で得られた粘着層について、初期時と80～200時間後の貯蔵弾性率（ E' ）のグラフ（A）と、初期時と80～200時間後の損失正接（ $\tan \delta$ ）の温度依存性のグラフ（B）である。

30

【0084】

図5及び図6の結果より、比較例1では、 E' 及び $\tan \delta$ の測定結果から、熱水処理後に粘着層のガラス転移温度が低温側に顕著にシフトし、吸水等による凝集力の低下があったものと思われる。これに対し、実施例1では、熱水処理後の粘着層にガラス転移温度の低下がなく、吸水等による凝集力の低下がないと推察される。

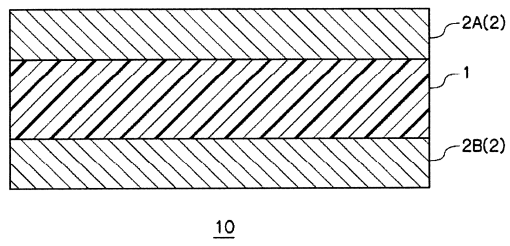
【符号の説明】

【0085】

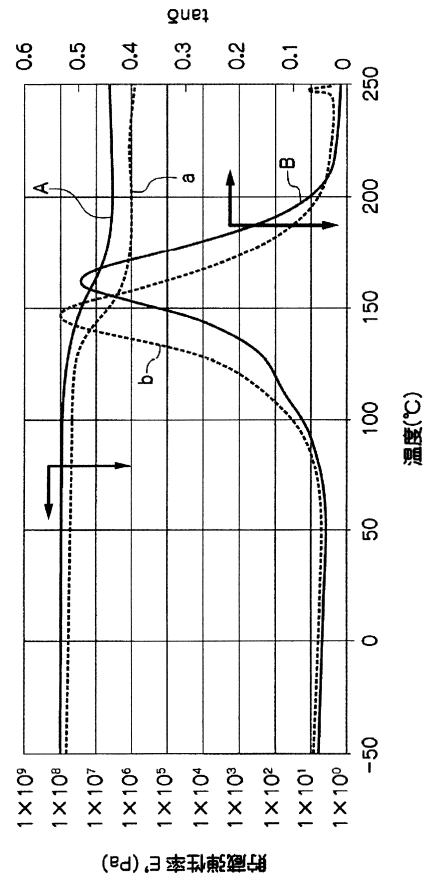
40

- 1 粘着層
- 2 A 第1離型フィルム
- 2 B 第2離型フィルム
- 10 粘着シート

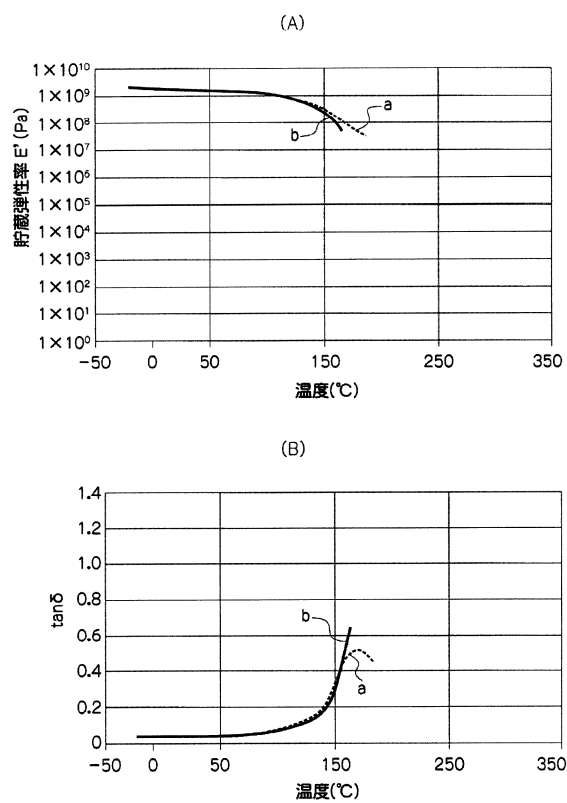
【図 1】



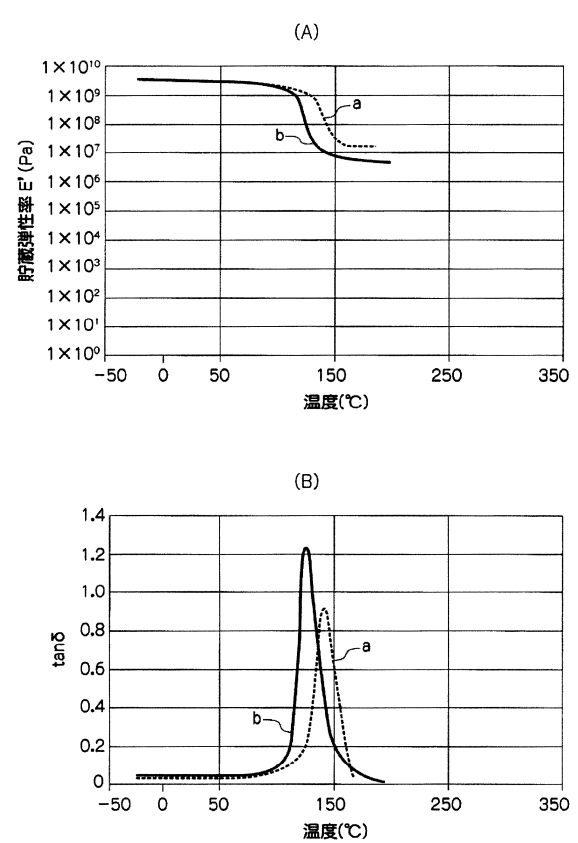
【図 4】



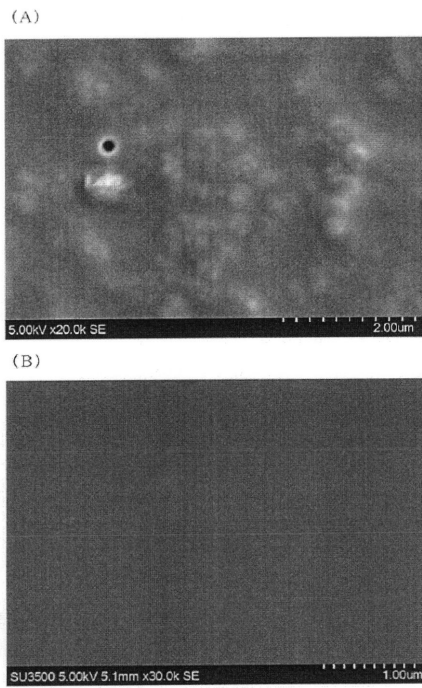
【図 5】



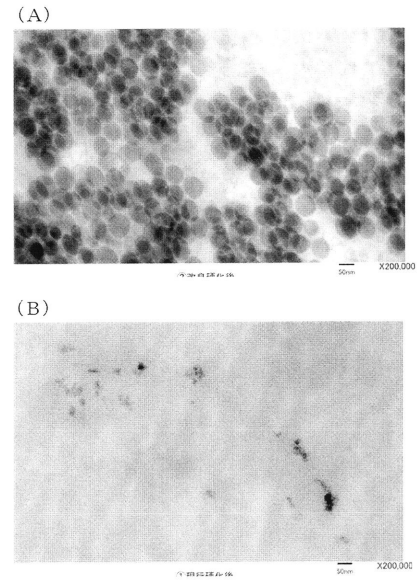
【図 6】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 築 山 一 樹
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
- (72)発明者 田 中 将 史
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
- (72)発明者 西 雅 章
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特表2009-506169(JP,A)
特開2011-202043(JP,A)
特表2010-516844(JP,A)
国際公開第2011/016408(WO,A1)
特表2009-545656(JP,A)
特開2008-201998(JP,A)
特開2010-084083(JP,A)
特表2011-529118(JP,A)
国際公開第2006/019041(WO,A1)
特開2004-018803(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10