



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116829664 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280013961.9

(22) 申请日 2022.02.04

(30) 优先权数据

2021-020100 2021.02.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/004352 2022.02.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/172863 JA 2022.08.18

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 新林良太 高桥信行 斋藤勇人

黑木一博

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.

C09J 7/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

熔接膜和接合体

(57) 摘要

一种由苯氧基树脂形成的熔接膜,所述苯氧基树脂的 $\bar{M}_w$ 均分子量为70000以上,所述苯氧基树脂的 $\bar{M}_w$ 均分子量与数均分子量之比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为5.0以上。

1. 一种由苯氧基树脂形成的熔接膜,所述苯氧基树脂的 z 均分子量为70000以上,所述苯氧基树脂的 z 均分子量与数均分子量之比 M_z/M_n 为5.0以上。

2. 如权利要求1所述的熔接膜,所述熔接膜的厚度为1~1000 μm 。

3. 如权利要求1或2所述的熔接膜,所述熔接膜在第一基材和第二基材之间熔接时的拉伸剪切强度,在基于JIS K 6850:1999的试验中为10MPa以上。

4. 一种接合体,是将权利要求1~3中任一项所述的熔接膜在第一基材和第二基材之间熔接而成的。

5. 如权利要求4所述的接合体,所述第一基材和所述第二基材均由选自铝、铁、纤维强化塑料、玻璃、陶瓷、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚酰亚胺、聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯中的至少一种构成。

6. 权利要求4或5所述的接合体的制造方法,以选自加热、热压、超声波熔接和高频感应熔接中的至少一种方法,使熔接膜在第一基材和第二基材之间熔接。

熔接膜和接合体

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于将同种或异种的树脂材料、同种或异种的金属、金属和树脂牢固地熔接在一起的用途的熔接膜。

背景技术

[0002] 近年来,从产品的轻量化和低成本化等观点出发,在汽车部件、医疗设备、家电产品等树脂部件彼此、金属彼此、树脂部件与金属的接合中,不断应用以往的机械接合以外的接合方法。作为将树脂或金属材料相互接合的机械接合方法以外的方法,已经使用粘接剂接合、超声波熔接、振动熔接、热熔接、热风熔接、感应熔接、注射熔接等熔接,熔接是特别简便性高、生产性有用的接合方法。

[0003] 以往,作为熔接材料,使用热熔、环氧系树脂、反应型聚氨酯系树脂等。在热熔中,以数均分子量、重均分子量为指标进行了开发,研究了各种配合等(例如专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-41100号公报

发明内容

[0007] 发明要解决课题

[0008] 在上述热熔中,存在得不到充分的熔接强度、以及需要预处理等特殊的方法而费事等问题,得不到满意的性能。另外,在使用环氧系树脂或反应型聚氨酯系树脂的交联反应的情况下,需要严格的作业时间和水分等的管理,存在作业繁杂的课题。另外,从作业简便性的观点出发,希望将熔接剂膜化,但使用这些交联反应的环氧系树脂或反应型聚氨酯系树脂的保形性差,存在难以膜化的课题。

[0009] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其目的在于提供熔接强度和保形性优异的熔接膜、和使用该熔接膜的接合体和其制造方法。

[0010] 解决课题手段

[0011] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现由 z 均分子量、和 z 均分子量与数均分子量之比 $[M_z/M_n]$ 为特定值以上的苯氧基树脂形成的熔接膜能够解决上述课题。

[0012] 即,本公开涉及以下内容。

[0013] [1]. 一种由苯氧基树脂形成的熔接膜,所述苯氧基树脂的 z 均分子量为70000以上,所述苯氧基树脂的 z 均分子量与数均分子量之比 M_z/M_n 为5.0以上。

[0014] [2]. 如[1]所述的熔接膜,所述熔接膜的厚度为1~1000 μm 。

[0015] [3]. 如[1]或[2]所述的熔接膜,所述熔接膜在第一基材和第二基材之间熔接时的拉伸剪切强度,在基于JIS K 6850:1999的试验中为10MPa以上。

[0016] [4]. 一种接合体,是将[1]~[3]中任一项所述的熔接膜在第一基材和第二基材之

间熔接而成的。

[0017] [5].如[4]所述的接合体,所述第一基材和所述第二基材均由选自铝、铁、纤维强化塑料、玻璃、陶瓷、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚酰亚胺、聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯中的至少一种构成。

[0018] [6].如[4]或[5]所述的接合体的制造方法,以选自加热、热压、超声波熔接和高频感应熔接中的至少一种方法,使熔接膜在第一基材和第二基材之间熔接。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,可以提供熔接强度和保形性优异的熔接膜、和使用该熔接膜的接合体和其制造方法。

附图说明

[0021] 图1是显示本发明的一个实施方式中的接合体的结构的说明图。

具体实施方式

[0022] 以下,参照一个实施方式对本发明进行详细说明。

[0023] 在本说明书中,接合是指将物与物连接,粘接和熔接是其下位概念。所谓接合,是指通过胶带和粘接剂那样的有机材料(热固性树脂和热塑性树脂等)使两个被接材料(要接合在一起的材料)成为接合状态。

[0024] <熔接膜>

[0025] 本实施方式的熔接膜由苯氧基树脂形成,其特征在于,该苯氧基树脂的 z 均分子量为70000以上,上述苯氧基树脂的 z 均分子量与数均分子量之比 $[M_z/M_n]$ 为5.0以上。

[0026] 上述苯氧基树脂的 z 均分子量(M_z)为70000以上。如果所述 M_z 小于70000,则膜成型性和熔接强度有可能降低。从提高膜成型性和提高熔接强度的观点出发,上述 M_z 优选为70000~800000,更优选为70000~600000,进一步优选为70000~400000,还更优选为80000~250000。

[0027] 另外,在本说明书中,上述 M_z 、后述的 M_n 和 M_w 可以通过使用具有细孔的柱子来分离分子尺寸差异的装置的方法进行测定,具体而言可以通过实施例所述的方法进行测定。

[0028] 由于上述苯氧基树脂的 M_z 为70000以上,因此可以推测上述苯氧基树脂适度混合有形成三维分支的树脂和直链状的树脂。由此,上述苯氧基树脂的膜成型性良好,由上述苯氧基树脂形成的熔接膜的熔接强度优异。另外,上述熔接膜的保存稳定性和修复性优异。

[0029] 上述苯氧基树脂可以含有直链状的相对低分子量的树脂。通过含有该低分子量的树脂,可以提高熔接膜对被接材料的润湿性。

[0030] 苯氧基树脂的数均分子量(M_n)优选为6000~30000,更优选为6000~25000,进一步优选为6000~20000,更优选为7000~20000。当所述苯氧基树脂的 M_n 在所述范围内时,形成三维分支的树脂以一定程度存在,并且容易含有相对低分子量的树脂,熔接强度和对被接材料的润湿性优异。

[0031] 所述 M_z 与所述 M_n 的比 $[M_z/M_n]$ 为5.0以上。如果所述比 $[M_z/M_n]$ 小于5.0,则膜成型性和熔接强度有可能降低。从提高膜成型性和提高熔接强度的观点出发,上述比 $[M_z/M_n]$ 优选为5.0~200.0,更优选为5.0~100.0,进一步优选为5.0~50.0,进一步优选为5.0~

35.0,更优选为5.0~30.0,更进而优选为5.0~24.0。

[0032] 所述苯氧基树脂的重均分子量(Mw)优选为10000~500000,更优选为20000~300000,进一步优选为25000~150000,更进一步优选为25000~120000,还更优选为30000~120000。当所述苯氧基树脂的Mw在所述范围内时,一定程度存在形成了三维分支的树脂,并且容易含有相对低分子量的树脂,膜成型性和熔接强度优异。

[0033] 本发明中使用的苯氧基树脂只要所述Mz和所述比[Mz/Mn]分别为所述值以上即可,没有特别限定,例如可以列举出通过使2官能环氧化合物与具有2官能羟基的化合物在催化剂存在下反应而得到的树脂。

[0034] 作为上述2官能环氧化合物,可以列举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、萘型2官能环氧树脂等芳香族环氧树脂;1,6-己二醇二缩水甘油醚等脂肪族环氧树脂。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0035] 特别优选双酚A型环氧树脂,其分子量优选为250~6000,更优选为300~6000,进一步优选为700~5000。如果所述分子量在该范围内,则膜成型性良好。

[0036] 作为上述具有2官能羟基的化合物,可以列举出例如双酚A、双酚F、双酚S、联苯酚等酚类;乙二醇、丙二醇、二乙二醇等脂肪族二醇。其中,从成本、粘接性、耐水性的观点出发,优选双酚A、双酚S,特别优选双酚S。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0037] 上述具有2官能羟基的化合物的配合量相对于上述2官能环氧化合物1.0当量优选为0.4~1.2当量,更优选为0.5~1.0当量。如果上述具有2官能羟基的化合物的配合量在上述范围内,则膜成型性良好。另外,苯氧基树脂的Mz和比[Mz/Mn]容易分别为上述值以上。

[0038] 作为上述催化剂,可以列举出例如三乙胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺;优选使用三苯基膦等磷系化合物等。其中,从稳定性的观点出发,优选三苯基膦。

[0039] 上述催化剂的使用量没有特别限制,相对于2官能环氧化合物和具有2官能羟基的化合物的合计100质量份,优选为0.01~10.00质量份,更优选为0.10~1.00质量份,进一步优选为0.15~0.50质量份。

[0040] 2官能环氧化合物与具有2官能羟基的化合物的反应优选在50~200℃下进行。

[0041] 在本发明中,除了具有2官能的羟基的化合物以外,可以使用2官能羧基化合物和2官能硫醇化合物。2官能羧基化合物只要是分子内具有2个羧基的化合物即可,可以列举出例如对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸;草酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、马来酸、富马酸等脂肪族二羧酸。作为2官能硫醇化合物,只要是分子内具有2个巯基的化合物即可,可以列举出例如昭和电工株式会社制的2官能仲硫醇化合物カレンズMT(注册商标)BD1:1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷等。

[0042] (熔接膜的制造方法)

[0043] 本实施方式的熔接膜的制造方法没有特别限定,可以列举出例如,对将上述2官能环氧树脂和上述具有2官能羟基的化合物加热混合而得到的树脂组合物、或将上述2官能环氧树脂和上述具有2官能羟基的化合物溶解在溶剂中、并从得到的混合物中根据需要除去上述溶剂而得到的固体成分95质量%以上的树脂组合物加热压缩,得到由苯氧基树脂形成的熔接膜的方法等。

[0044] 根据上述制造方法,可以简便地制造由苯氧基树脂形成的熔接膜。另外,苯氧基树脂的Mz和比[Mz/Mn]容易分别为上述值以上。

[0045] 另外,本说明书中的“固体成分”是指除去溶剂等挥发成分后的组合物中的成分。

[0046] 使用催化剂时,催化剂可以与上述2官能环氧化合物和上述具有2官能羟基的化合物同时添加到溶剂中,也可以在上述2官能环氧树脂和上述具有2官能羟基的化合物溶解在溶剂中之后添加。

[0047] 作为溶剂,优选甲乙酮、环己酮、甲苯、二甲苯、丙酮等。

[0048] 作为对上述树脂组合物进行加热压缩的方法,可以列举出例如用加热的压力(热压)等进行压缩的方法。

[0049] 所述热压的温度优选为120~250℃,更优选为130~200℃,进一步优选为140~180℃。

[0050] 另外,通过热压压缩上述树脂组合物时的压缩时间优选为0.5~4小时,更优选为0.5~3小时,进一步优选为0.5~2小时。

[0051] 本实施方式的熔接膜的厚度优选为1~1000μm,更优选10~800μm,更优选20~500μm。

[0052] 本实施方式的熔接膜在第一基材和第二基材之间熔接时的拉伸剪切强度,在基于JIS K 6850:1999的试验中优选为10MPa以上,更优选为13MPa以上。

[0053] 上述拉伸剪切强度具体地可以通过实施例记载的方法测定。

[0054] <接合体>

[0055] 图1是显示本发明的一个实施方式(本实施方式)中的接合体的结构的说明图。如图1所示,本实施方式的接合体10是将熔接膜1在第一基材2和第二基材3之间熔接而成的。作为上述熔接方法,可以列举出选自加热、热压、超声波熔接和高频感应熔接中的至少一种方法。其中,优选热压、超声波熔接、高频感应熔接。

[0056] 所述第一基材和所述第二基材均为选自铝、铁、纤维强化塑料(FRP)、玻璃、陶瓷、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚酰亚胺、聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯中的至少一种,更优选选自铝、铁、聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯中的至少一种。

[0057] 所述第一基材和所述第二基材可以由相同的材料构成,也可以由不同的材料构成。

[0058] 所述第一基材和所述第二基材都优选为了除去表面的污染物和/或锚定效果而对表面实施预处理。

[0059] 作为预处理,可以列举出例如脱脂处理、UV臭氧处理、喷砂处理、研磨处理、等离子体处理、电晕放电处理、激光处理、蚀刻处理、火焰处理等。

[0060] 作为预处理,优选清洗基材的表面的预处理或在表面上形成凹凸的预处理。具体而言,在基材由铝、玻璃、陶瓷或铁构成情况下,优选选自脱脂处理、UV臭氧处理、喷砂处理、研磨处理、等离子体处理、蚀刻处理中的至少一种,在基材由FRP、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚酰亚胺、聚酰胺或聚对苯二甲酸丁二醇酯构成时,优选选自脱脂处理、UV臭氧处理、喷射(blast)处理、研磨处理、等离子体处理和电晕放电处理中的至少1种。

[0061] 预处理可以仅实施1种,也可以实施2种以上。作为这些预处理的具体方法,可以使用公知的方法。

[0062] 虽然通常认为FRP的表面存在来自树脂或增强材料的羟基,玻璃和陶瓷表面原本存在羟基,但通过上述预处理新生成羟基,可以增加基材表面的羟基。

[0063] 上述脱脂处理是用丙酮、甲苯等有机溶剂等溶解除去基材表面的油脂等污垢的方法。

[0064] 所述UV臭氧处理是利用从低压汞灯发出的短波长的紫外线所具有的能量和由此产生的臭氧(O_3)的力,对表面进行清洗或改性的方法。在玻璃的情况下,成为进行表面的有机系杂质的除去的表面清洗法之一。通常,使用低压汞灯的清洗表面改性装置被称为“UV臭氧清洁剂”、“UV清洗装置”、“紫外线表面改性装置”等。

[0065] 作为上述喷射处理,可以列举出例如湿喷处理、喷丸处理、喷砂处理等。其中,湿喷处理与干喷处理相比能够得到更致密的面,因此优选。

[0066] 作为上述研磨处理,可以列举出例如使用研磨布的抛光、使用研磨纸(砂纸)的辊研磨、电解研磨等。

[0067] 所述等离子体处理,是用高压电源和棒制作等离子体束,使其与原材料表面碰撞,使分子激发而成为官能状态的处理,可以列举出能够在原材料表面赋予羟基或极性基团的大气压等离子体处理方法等。

[0068] 上述电晕放电处理,可以列举出实施高分子膜的表面改性的方法,是以从电极放出的电子切断高分子表面层的高分子主链或侧链而产生的自由基为起点,在表面产生羟基或极性基团的方法。

[0069] 所述激光处理是通过激光照射快速加热、冷却仅基材的表面,改善表面特性的技术,是对表面的粗糙化有效的方法。可以使用公知的激光处理技术。

[0070] 作为上述蚀刻处理,例如可以进行碱法、磷酸-硫酸法、氟化物法、铬酸-硫酸法、盐铁法等化学蚀刻处理;电解蚀刻法等电化学蚀刻处理等。

[0071] 所述火焰处理是通过使燃烧气体和空气的混合气体燃烧来使空气中的氧气等离子体化,通过将氧等离子体赋予处理对象物来实现表面的亲水化的方法。可以使用公知的火焰处理技术。

[0072] 实施例

[0073] 接着,通过实施例具体说明本发明,但本发明不受这些例子的任何限定。

[0074] (制造例1)

[0075] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER(注册商标)1007(三菱化学株式会社制,双酚A型环氧树脂,分子量约4060)1.0当量(203g)、双酚S(分子量250)1.0当量(12.5g)、0.8g三苯基膦和400g甲乙酮,在氮气气氛下一边搅拌一边升温至100℃。确认目视溶解,冷却至40℃,得到固体成分35质量%的树脂组合物。然后除去溶剂,得到固体成分为100质量%的树脂组合物(EP-1)。

[0076] (制造例2)

[0077] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中,加入jER(注册商标)1007(三菱化学株式会社制,双酚A型环氧树脂,分子量约4060)1.0当量(203g)、双酚S(分子量250)0.8当量(10.0g)、0.8g三苯基膦和397g甲乙酮,在氮气气氛下一边搅拌一边升温至100℃。目视确认溶解了,冷却至40℃,得到固体成分35质量%的树脂组合物。然后除去溶剂,得到固体成分为100质量%的树脂组合物(EP-2)。

[0078] (制造例3)

[0079] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER(注册商

标) 1007 (三菱化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约4060) 1.0当量 (203g)、双酚S (分子量250) 0.5当量 (6.3g)、0.8g三苯基膦和390g甲乙酮, 在氮气气氛下一边搅拌一边升温至100℃。目视确认溶解了, 冷却至40℃, 得到固体成分35质量%的树脂组合物。然后除去溶剂, 得到固体成分为100质量%的树脂组合物 (EP-3)。

[0080] (制造例4)

[0081] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中, 添加jER (注册商标) 1001 (三菱化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约900) 1.0当量 (270g)、双酚S (分子量250) 0.95当量 (71.3g)、0.8g三苯基膦和515g甲乙酮, 在氮气气氛下一边搅拌一边升温至100℃。目视确认溶解了, 冷却至40℃, 得到固体成分35质量%的树脂组合物。然后除去溶剂, 得到固体成分为100质量%的树脂组合物 (EP-4)。

[0082] (制造例5)

[0083] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中, 添加了エポシク R140P (三井化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约378) 1.0当量 (189g)、双酚S (分子量250) 0.95当量 (119g) 和三苯基膦0.8g, 在氮气气氛下一边搅拌一边升温到100℃。目视确认溶解, 得到固体成分100质量%的树脂组合物 (EP-5)。

[0084] (制造例6)

[0085] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER (注册商标) 1007 (三菱化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约4060) 1.0当量 (203g)、双酚S (分子量250) 0.25当量 (3.1g)、0.8g三苯基膦和390g甲乙酮, 在氮气气氛下一边搅拌一边升温至100℃。目视确认溶解了, 冷却至40℃, 得到固体成分35质量%的树脂组合物。然后除去溶剂, 得到固体成分为100质量%的树脂组合物 (EP-6)。

[0086] (制造例7)

[0087] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER (注册商标) 1007 (三菱化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约4060) 1.0当量 (203g)、双酚S (分子量250) 0.95当量 (11.8g)、0.8g三苯基膦和198g环己酮, 在氮气气氛下升温至170℃使其反应。反应6.5小时后, 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 确认双酚S的峰消失, 结束反应, 得到固体成分52质量%的苯氧基树脂。然后除去溶剂, 得到固体成分为100质量%的苯氧基树脂 (EP-7)。

[0088] (制造例8)

[0089] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加エポシク R140P (三井化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约378) 1.0当量 (189g)、双酚S (分子量250) 0.95当量 (119g)、三苯基膦0.8g和1232g环己酮, 在氮气气氛下升温至170℃使其反应。反应4小时后, 通过GPC确认双酚S的峰消失了, 结束反应, 得到固体成分25质量%的苯氧基树脂。然后除去溶剂, 得到固体成分为100质量%的苯氧基树脂 (EP-8)。

[0090] (制造例9)

[0091] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER (注册商标) 1007 (三菱化学株式会社制, 双酚A型环氧树脂, 分子量约4060) 1.0当量 (203g)、双酚S (分子量250) 0.95当量 (11.8g)、0.8g三苯基膦和400g环己酮, 在氮气气氛下升温至170℃使其反应。反应6.5小时后, 通过GPC确认双酚S的峰消失了, 结束反应, 得到固体成分35质量%

的苯氧基树脂。然后除去溶剂,得到固体成分为100质量%的苯氧基树脂(EP-9)。

[0092] (制造例10)

[0093] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER(注册商标)1007(三菱化学株式会社制,双酚A型环氧树脂,分子量约4060)1.0当量(203g)、双酚S(分子量250)0.95当量(11.8g)、7.2g三苯基膦和200g环己酮,在氮气气氛下升温至170℃使其反应。反应4小时后,通过GPC确认双酚S的峰消失了,结束反应,得到固体成分52质量%的苯氧基树脂。然后除去溶剂,得到固体成分为100质量%的苯氧基树脂(EP-10)。

[0094] (制造例11)

[0095] 在升温至140℃的2L混合机3011(高林理化株式会社制)中加入jER(注册商标)1007(三菱化学株式会社制,双酚A型环氧树脂,分子量约4060)1.0当量(939g),在低速搅拌的同时溶解。溶解后,分4次投入双酚S(分子量250)0.95当量(56.3g),在维持140℃的状态下,以转速30rpm搅拌直至双酚S溶解。目视确认双酚S的溶解后,投入3.8g三苯基膦,在温度140℃、转速30rpm的条件下搅拌45分钟,得到固体成分100质量%的树脂组合物(EP-11)。

[0096] (制造例12)

[0097] 在升温至140℃的2L混合机3011(高林理化株式会社制)中加入jER(注册商标)1007(三菱化学株式会社制,双酚A型环氧树脂,分子量约4060)1.0当量(939g),在低速搅拌的同时溶解。溶解后,分4次投入双酚S(分子量250)1.0当量(57.5g),在维持140℃的状态下,以转速30rpm搅拌直至双酚S溶解。目视确认双酚S的溶解后投入3.8g三苯基膦,在温度160℃、转速30rpm的条件下搅拌80分钟,得到固体成分100质量%的树脂组合物(EP-12)。

[0098] (制造例13)

[0099] 在带有搅拌机、环流冷却器、气体导入管和温度计的反应装置中添加jER(注册商标)1007(三菱化学株式会社制,双酚A型环氧树脂,分子量约4060)1.0当量(203g)、双酚S(分子量250)0.5当量(6.3g)、BRG-555 0.5当量(5.2g)(アイカ工业株式会社制,酚醛清漆系酚醛树脂)、三苯基膦0.8g和环己酮400g,在氮气气氛下升温至170℃使其反应。反应6.5小时后,通过GPC确认双酚S的峰消失了,结束反应,得到固体成分35质量%的苯氧基树脂。然后从中除去溶剂,得到固体成分为100质量%的苯氧基树脂(EP-13)。

[0100] (实施例1~8和比较例1~5)

[0101] [熔接膜的制作]

[0102] 在压机上板和下板设置非粘合氟树脂膜(ニトフロン(注册商标)No.900UL,日东电工株式会社制),在下板的非粘合氟树脂膜上配置制造例1~13中得到的树脂组合物或苯氧基树脂后,将上述压机加热至160℃将所述树脂组合物或苯氧基树脂加热压缩2小时,制作厚度为50μm的熔接膜。使用得到的熔接膜,实施以下的评价。结果如表1所示。

[0103] <评价>

[0104] (1)熔接膜的保形性

[0105] 评价中,将熔接膜成型了的评价为“A”,将稍微有点脆但可以脱模而得到熔接膜的评价为“B”,将不能作为熔接膜脱模的评价为“C”。

[0106] (2)分子量测定(Mz、Mn、Mw)

[0107] 将各实施例和比较例中制作的熔接膜溶解于四氢呋喃中,使用Prominence 501(昭和科学株式会社制、Detector:Shodex(注册商标)RI-501(昭和电工株式会社制),在以

下条件下进行测定。

[0108] 色谱柱:昭和电工制LF-804×两个

[0109] 色谱柱温度:40℃

[0110] 样品:聚合物0.4质量%的四氢呋喃溶液

[0111] 流量:1ml/分钟

[0112] 洗脱液:四氢呋喃

[0113] (3)熔接膜的厚度

[0114] 将得到的熔接膜的厚度在23℃、湿度50%的气氛中放置24小时后,使用株式会社ミツトヨ制的MDC-25MX进行测定。

[0115] (4)拉伸剪切试验

[0116] [接合试验体-1(钢板/熔接膜/钢板)的制作]

[0117] 对25mm×100mm、厚度3mm的冷轧钢板的表面进行10分钟的喷射(blast)处理后,用甲乙酮对喷射面进行脱脂。在脱脂的面上放置熔接膜,将进行了同样处理的冷轧钢板以接合部的重叠长度12.5mm、宽度25mm的方式重叠,用夹子固定。在固定的状态下,在160℃的气氛中放置2小时使其熔接,制作接合试验体-1。这里,接合部是指试验体用基材重合的部位。

[0118] [接合试验体-2(铝/熔接膜/铝)的制作]

[0119] 除了代替冷轧钢板使用25mm×100mm、厚度1.6mm的铝A6061-T6以外,采用与上述接合试验体-1的制作相同的方法制作接合试验体-2。

[0120] [接合试验体-3(铝/熔接膜/聚碳酸酯)的制作]

[0121] 使用注塑机(住友重机械工业株式会社制SE100V),以气缸温度290℃、模具温度85℃、注塑速度30mm/秒、保压70MPa下3秒和50MPa下2秒、冷却时间13秒的条件注塑成型聚碳酸酯121R(SABIC公司制),得到25mm×100mm、厚度2mm的聚碳酸酯板。

[0122] 作为试验体用基材,准备得到的聚碳酸酯板和铝板。铝板为对25mm×100mm、厚度1.6mm的铝A6061-T6的表面进行10分钟的喷射处理后,用甲乙酮对喷射面进行脱脂而得的。

[0123] 在铝板脱脂的面上放置熔接膜,将聚碳酸酯板以接合部的重叠长度为12.5mm、宽度为25mm的方式重叠固定,使用高频感应熔接机(精电舍电子工业株式会社制、发振器UH-2.5K、压机JIIP30S)将固定部通过高频感应使金属发热,通过加热、加压将铝板和聚碳酸酯板接合,制作接合试验体-3。加压力为110N(压力2.2MPa),发振频率为900kHz,发振时间为5秒。

[0124] 对于各接合试验体,按照JIS K 6850:1999,用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制万能试验机オートグラフ“AG-IS”;负荷传感器10kN,拉伸速度10mm/min,温度23℃,50%RH)进行拉伸剪切强度试验,测定接合强度。测量结果如表1所示。

[0125]

表 1

	单位	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
树脂组合物或苯氧基树脂	—	EP-1	EP-2	EP-3	EP-4	EP-5	EP-7	EP-11	EP-12
数均分子量(Mn)	—	17,139	14,302	9,765	11,812	6,196	13,898	18,532	20,521
重均分子量(Mw)	—	56,730	70,665	34,274	81,085	26,207	35,689	110,202	120,105
Z 均分子量 (Mz)	—	144,975	208,991	81,202	270,146	152,441	72,372	387,364	588,921
比 (Mz/Mn)	—	8.5	14.6	8.3	22.9	24.6	5.2	20.9	28.7
熔接膜的保形性	—	A	A	A	A	B	A	A	B
熔接膜的厚度	μm	75	97	153	53	45	30	482	553
拉伸剪切强度	接合试验体—1	16.2	17.0	16.9	13.5	10.5	11.0	12.2	10.5
	接合试验体—2	17.4	17.4	12.2	10.7	17.2	13.5	16.8	12.2
	接合试验体—3	26.0	22.0	18.2	23.8	19.8	21.0	20.8	15.8

	单位	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
树脂组合物或苯氧基树脂	—	EP-8	EP-9	EP-10	EP-6	EP-13
数均分子量(Mn)	—	5,815	9,426	8,851	8,121	14,900
重均分子量(Mw)	—	13,910	20,165	26,913	23,400	31,800
Z 均分子量 (Mz)	—	25,920	35,786	49,483	48,497	70,021
比 (Mz/Mn)	—	4.5	3.8	5.6	6.0	4.7
熔接膜的保形性	—	C	B	B	C	A
熔接膜的厚度	μm	— ^{*1}	108	94	— ^{*1}	702
拉伸剪切强度	接合试验体—1	— ^{*1}	8.0	9.8	— ^{*1}	2.4
	接合试验体—2	— ^{*1}	9.0	8.3	— ^{*1}	3.3
	接合试验体—3	— ^{*1}	15.2	16.0	— ^{*1}	4.8

*1: 不能评价

[0126] 在使用由Mz为70000以上、比[Mz/Mn]为5.0以上的苯氧基树脂形成的熔接膜的实施例1~8中,由于具有能够脱模的程度的强度,因此操作性优异,拉伸剪切强度高达10MPa

以上,熔接强度优异。

[0127] 产业可利用性

[0128] 使用了本实施方式熔接膜而成的接合体,可以作为例如:车门侧板、罩顶、尾门、转向架、A柱、B柱、C柱、D柱、碰撞箱、动力控制单元(PCU)壳体、电动压缩机部件(内壁部、吸入口部、排气控制阀(ECV)插入部、安装凸台部等)、锂离子电池(LIB)隔板、电池盒、LED前照灯等汽车用部件、智能手机、笔记本电脑、平板电脑、智能手表、大型液晶电视(LCD-TV)、室外LED照明的结构体等使用,但并不特别限于这些例示的用途。

[0129] 附图符号说明

[0130] 10 接合体

[0131] 1 熔接膜

[0132] 2 第一基材

[0133] 3 第二基材

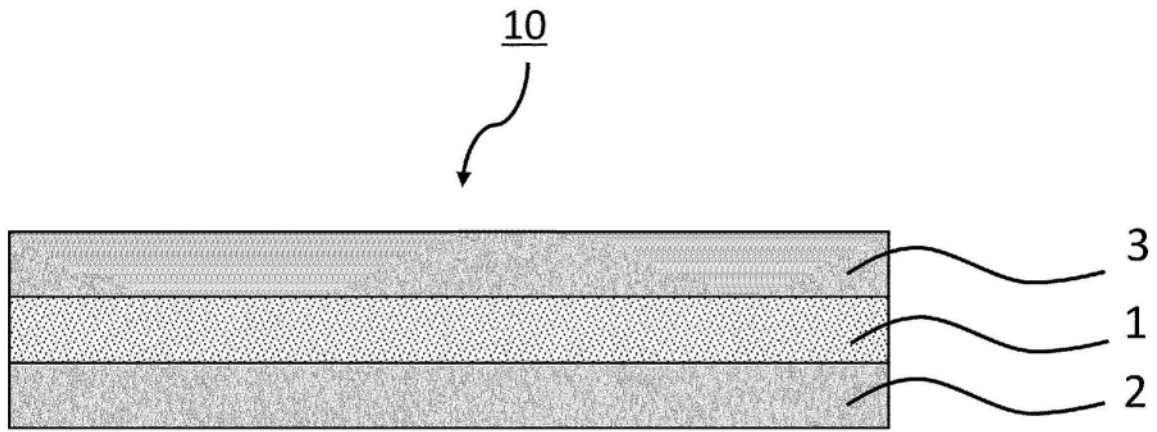


图1