

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月29日(29.12.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/270613 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 65/48 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01) *C09J 171/12* (2006.01)

社内 Tokyo (JP). 齋藤 勇人 (SAITO, Hayato);
〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9
号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/025232

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S
ビル 7 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2022年6月24日(24.06.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-105019 2021年6月24日(24.06.2021) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

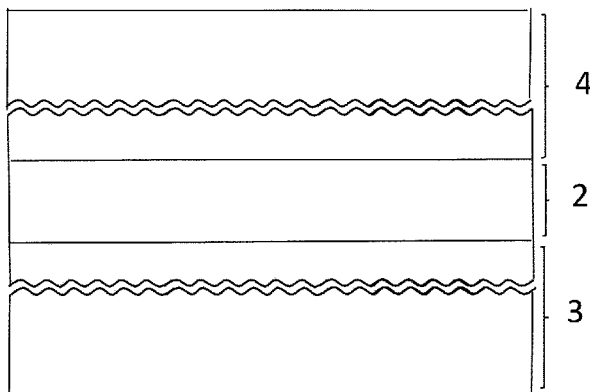
(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO
K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門
一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋 信行 (TAKAHASHI, Nobuyuki);
〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9
号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 黒木 一
博 (KUROKI, Kunihiro); 〒1058518 東京都港区
芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING BONDED BODY

(54) 発明の名称: 接合体の製造方法

図1



(57) Abstract: A method for manufacturing a bonded body, having: a pre-bonding step in which a substrate A, a solid bonding agent, and a substrate B are positioned in this order to prepare a layered body, said solid bonding agent having, as the primary component thereof, an amorphous thermoplastic resin that is a thermoplastic epoxy resin and/or a phenoxy resin; and a bonding step in which the layered body is heated and pressurized to melt the solid bonding agent, and the substrate A and the substrate B are bonded, wherein the amorphous thermoplastic resin has an epoxy equivalent of 1,600 or greater or the amorphous thermoplastic resin does not include an epoxy group, and the heat of fusion of the amorphous thermoplastic resin is 15 J/g or less.



WO 2022/270613 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 基材Aと、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤と、基材Bを、この順に配置して積層体を準備する接合前工程と、前記積層体を加熱及び加圧して前記固形接合剤を熔融させ、前記基材Aと前記基材Bを接合する接合工程を有し、前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である、接合体の製造方法。

明 細 書

発明の名称：接合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、異種材を容易にかつ強固に接合する用途に好適な、接合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、製品の軽量化及び高性能化等の観点から、自動車部品、医療機器、家電製品等、各種分野で部品のマルチ材料化が進んでいる。マルチ材料化とは、機能や材質の異なる材料（以下、異種材という）を併用することで材料の軽量化や高強度化を図る手法である。マルチ材料化の実現には、異種材を強固に接合する技術が不可欠である。

[0003] 異種材を強固に接合する手段として、液状型接着剤である熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤（特許文献1等）が広く使用されている。

液状型接着剤を用いた接合は、液状の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、塗布後に前記樹脂組成物を重合反応させて硬化させる硬化工程が必要となる。

このため、液状型接着剤を用いて接合を行う場合、塗布工程においては樹脂組成物の塗布に時間がかかり、硬化工程においては重合反応に時間がかかり（すなわち、接合プロセス時間が長く）、利便性に欠けるという問題がある。

本明細書において、接合プロセス時間とは、接合体を構成する少なくとも何れかの基材と、接合剤又は接着剤の接触時を始点、接合体の作製の完了時を終点として、始点から終点までの時間を意味する。例えば、基材に対して液状接着剤を塗布する工程及び乾燥工程に要する時間、固形接合剤を載せる工程に要する時間、基材同士を接着する（例えば、接着層を硬化させる）のに要する時間、が該当する。

[0004] 熱硬化型エポキシ樹脂組成物を基材に含浸または塗工後に半硬化させ、半

硬化状態（以下、Bステージ状）の熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤からなる接着剤層を有する積層体として、接合体の製造に用いる技術も開示されている（特許文献2等）。

しかし、Bステージ状の接着剤層を有する積層体を用いる場合も、Bステージ状の接着剤層を重合反応させて硬化させる硬化工程が必要となり、接合プロセス時間が長いという問題がある。

また、Bステージ状の接着剤層は、貯蔵安定性が悪く、常温での長期保管ができず、低温での保管が必要であり、オープンタイムが短く利便性に欠けるという問題がある。

本明細書においてオープンタイムとは、基材Aの上に、接合剤又は接着剤を塗布もしくは載せた後、基材Bを載せ終えるまでの制限時間を意味する。オープンタイム内であれば、接合剤又は接着剤の接着力が低下せず、十分な接着力で基材Aと基材Bを貼り合わせることができる。オープンタイムが長いほど、基材Aの上に接合剤又は接着剤を塗布もしくは載せた後、基材Bを載せ終えるまでの制限時間が長くなり、利便性が高い。

[0005] 異種材を接合する手段として、熱可塑性接着剤であるホットメルト接着剤も使用されている（特許文献3等）。ホットメルト接着剤は、常温では固体で、加熱溶融することにより液状化する。液状化させたホットメルト接着剤を、被着体に塗布し、冷却固化によって接合を形成する。ホットメルト接着剤は、重合反応を伴わない相変化を利用して接着を行うものであるため、塗布工程は不要であり、硬化時間が早く（すなわち、接合プロセス時間が短く）、利便性に優れる。また、ホットメルト接着剤は、常温での長期保管も可能であって、オープンタイムが長い点においても利便性に優れる。

[0006] しかし、従来のホットメルト接着剤は、溶融粘度を低くするために、結晶性の樹脂からなるか、もしくは、結晶性の樹脂を含む樹脂からなるため、接着樹脂内の凝集力が高く、基材への十分な相互作用を持つことができない。また、溶融して接着する際に、高温においては低粘度になり、接着面から流出しやすく、また粘度の制御がしにくいので膜厚が安定しない。これらの要

因により、従来のホットメルト接着剤では高い接着力を安定して得ることができないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2019-157018号公報

特許文献2：特開平10-17685号公報

特許文献3：特開平10-168417号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のように、従来技術のうち、接着性に優れる熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤では、液状型及びBステージ状の何れの形態でも、接合プロセス時間が長いという問題及びオープンタイムが短いという問題の少なくとも何れかの問題があり、接合プロセス時間が短く、かつ、オープンタイムが長いホットメルト接着剤は高い接着力を安定して得ることができないという問題があった。

[0009] 本発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、接合プロセス時間が短く、オープンタイムが長く、かつ、接着性に優れた接合技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、前記目的を達成するために、以下の手段を提供する。

なお、本明細書において、接合とは、物と物を繋合わせることを意味し、接着及び溶着はその下位概念である。接着とは、テープや接着剤の様な有機材（熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等）を介して、2つの被着材（接着しようとするもの）を接合することを意味する。溶着とは、熱可塑性樹脂等の表面を熱によって溶融し、接触加圧と冷却を行う過程で生じる、分子拡散による絡み合いと結晶化や、溶融時に生ずる基材との分子間相互作用を利用して接合することを意味する。

[0011] <接合体の製造方法>

[1] 基材Aと、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤と、基材Bを、この順に配置して積層体を準備する接合前工程と、前記積層体を加熱及び加圧して前記固形接合剤を熔融させ、前記基材Aと前記基材Bを接合する接合工程を有し、前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である、接合体の製造方法。

[2] 前記加熱及び加圧を、100~400℃及び0.01~20MPaの条件で行う、[1]に記載の接合体の製造方法。

[3] 熔融前の固形接合剤が、フィルム、棒、ペレット及び粉体からなる群から選択される何れかの形状を有する、[1]又は[2]に記載の接合体の製造方法。

[4] 前記基材Aが樹脂又は金属の少なくとも1種からなり、前記基材Bが樹脂又は金属の少なくとも1種からなる、[1]~[3]の何れかに記載の接合体の製造方法。

[0012] <接合体>

[5] 基材Aと基材Bを、接着層を介して接合してなる接合体であって、前記接着層が、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤を、前記基材Aと前記基材Bの間に配置し、加熱及び加圧して熔融させ、前記固形接合剤を固化させて形成されてなり、前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である、接合体。

[6] 前記加熱及び加圧を、100~400℃及び0.01~20MPaの条件で行う、[5]に記載の接合体。

[7] 前記基材Aが樹脂又は金属の少なくとも1種からなり、前記基材Bが樹脂又は金属の少なくとも1種からなる、[5]又は[6]に記載の接合

体。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、接合プロセス時間が短く、オープンタイムが長く、かつ、接着性に優れた接合技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態における接合体の構成を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] [接合体の製造方法]

本発明の接合体の製造方法について詳述する。以下の説明において、数値範囲を示す「a～b」の記載は、端点であるa及びbを含む数値範囲を示す。すなわち、「a以上b以下」（ $a < b$ である場合）、又は「a以下b以上」（ $a > b$ である場合）を意味する。

[0016] 本発明の接合体の製造方法は、基材Aと、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤と、基材Bを、この順に配置して積層体を準備する接合前工程と、前記積層体を加熱及び加圧して前記固形接合剤を溶融させ、前記基材Aと前記基材Bを接合する接合工程を有する。

前記接合前工程では、基材Aと固形接合剤との接合、および基材Bと固形接合剤との接合は何れも行わず、次の接合工程にて行う。固形接合剤はタック性を有していても良い。固形接合剤がタック性を有する場合は、接合前工程で固形接合剤が基材に対して仮固定される。

[0017] 以下、各工程について説明する。

[0018] <接合前工程>

接合前工程では、基材Aと、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤と、基材Bを、この順に配置して積層体を準備する。

前記積層体は、基材Aと固形接合剤、固形接合剤と基材Bの何れも、接合しておらず、それぞれ独立した部材を重ね合わせてなる。

前記固形接合剤の「固形」とは、常温で固体、即ち23℃の加圧のない状態下において流動性が無いことを意味する。

前記固形接合剤は、23℃の加圧のない状態下において30日以上変形せずに外形を保持でき、さらに変質しない特性を備えることが望ましい。

前記「主成分」とは、固形接合剤中の樹脂成分のうちで最も含有量の高い成分であって固形接合剤中の樹脂成分中における含有量が50質量%以上の成分を意味する。固形接合剤は、樹脂成分を50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、80質量%以上含むことが更に好ましく、90質量%以上含むことが特に好ましい。

[0019] (固形接合剤)

固形接合剤は、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とし、前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である。

本発明における非晶性樹脂とは、融点(T_m)を有するが、示差走査熱量計(DSC)を用いた測定において、明確な融解に伴う吸熱ピークを有しない、もしくは前記吸熱ピークが非常に小さい樹脂である。融解熱はDSCの吸熱ピークの面積と、熱可塑性樹脂成分の重量から算出される。無機充填剤などが固形接合剤に含まれる場合は、無機充填剤は除いた、樹脂成分の重量から算出する。具体的には、本発明における非晶性熱可塑性樹脂とは、以下のものを指す。試料を2-10mg秤量し、アルミ製パンに入れ、DSC(株式会社リガク製DSC8231)で23℃から10℃/minで200℃以上まで昇温し、DSCカーブを得る。次いでそのDSCカーブから求めた融解時の吸熱ピークの面積と、前記秤量値から融解熱を算出したときに、融解熱が15 J/g以下となる樹脂である。

[0020] 固形接合剤に非晶性熱可塑性樹脂の特性を十分に付与する点から、前記非晶性熱可塑性樹脂の含有量は、固形接合剤中の樹脂成分のうち、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量

%以上、最も好ましくは90質量%以上である。

[0021] 融解熱は、15 J/g以下であり、11 J/g以下であることが好ましく、7 J/g以下であることがより好ましく、4 J/g以下であることが更に好ましく、融解時の吸熱ピークが検出限界以下であることが最も好ましい。

エポキシ当量は、1,600以上であり、2,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、9,000以上であることが更に好ましく、検出限界以上であってエポキシ基が実質的に検出されないことが最も好ましい。

[0022] 熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とし、前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である固形接合剤では、加熱時に、従来のホットメルト接着剤で見られるような急激な粘度低下が起こらず、200℃を超える高温領域においても低粘度(0.001~100 Pa·s)状態には至らない。このため当該固形接合剤は、溶融した状態でも積層体から流れ出すことはなく、接着層の厚みが安定して確保でき、高い接着力を安定して得ることができる。

ここで言うエポキシ当量(エポキシ基1モルが含まれる前記樹脂の重量)は、接合前の固形接合剤に含まれる熱可塑性エポキシ樹脂もしくはフェノキシ樹脂成分のエポキシ当量の値であり、JIS-K7236:2001に規定された方法で測定された値(単位「g/eq.」)である。具体的には、電位差滴定装置を用い、溶媒としてシクロヘキサノンを使用し、臭素化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加え、0.1 mol/L過塩素酸-酢酸溶液を用い、溶媒希釈品(樹脂ワニス)は、不揮発分から固形分換算値としての数値を算出した値である。なお、2種以上の樹脂の混合物の場合はそれぞれの含有量とエポキシ当量から算出することもできる。

[0023] 固形接合剤の主成分である非晶性熱可塑性樹脂の融点は50~400℃であることが好ましく、60~350℃であることがより好ましく、70~3

00℃であることが更に好ましい。50～400℃の範囲に融点があることにより、前記固形接合剤が加熱により効率よく変形、熔融し接着面に有効に濡れ広がるため高い接着力が得られる。

本明細書において、非晶性熱可塑性樹脂の融点とは、実質的に固体から軟化し、熱可塑性を帯び、熔融と接着が可能となる過程の温度範囲を意味する。

[0024] 従来の熱硬化性の接着剤では、接合体を解体することが困難であり、接合体を構成する異種材を分別してリサイクルすることが難しく（すなわち、リサイクル性に劣り）、また、接合体の製造工程において接合箇所のズレ等があった際や内容物や被着体に欠陥があり交換が必要な場合に貼り直しが難しく（すなわち、リペア性に劣り）、利便性に欠けるという問題があったが、前記固形接合剤は、熱で軟化・熔融させることができ、容易に剥離できるため、リサイクル性に優れる。また、前記固形接合剤は熱可塑性であるため、可逆的に軟化・熔融と硬化を繰り返すことができ、リペア性にも優れる。

[0025] 《熱可塑性エポキシ樹脂》

熱可塑性エポキシ樹脂は、（a）2官能エポキシ樹脂モノマーもしくはオリゴマーと（b）フェノール性水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、イソシアネート基及びシアネートエステル基からなる群より選ばれる同一の又は異なる2つの官能基を有する2官能性化合物との重合体であることが好ましい。

かかる化合物を使用することにより、直鎖状のポリマーを形成する重合反応が優先的に進行して、所望の特性を具備する熱可塑性エポキシ樹脂を得ることが可能となる。

[0026] 前記（a）2官能エポキシ樹脂モノマーもしくはオリゴマーとは、分子内にエポキシ基を2個有するエポキシ樹脂モノマーもしくはオリゴマーをいう。

前記（a）の具体例として、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、2官能のフェノールノボラック型エポキシ

樹脂、ビスフェノールA D型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、2官能のナフタレン型エポキシ樹脂、2官能の脂環式エポキシ樹脂、2官能のグリシジルエステル型エポキシ樹脂（例えばジグリシジルフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ダイマー酸ジグリシジルエステルなど）、2官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂（例えばジグリシジルアニリン、ジグリシジルトリイジンなど）、2官能の複素環式エポキシ樹脂、2官能のジアリールスルホン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂（例えばヒドロキノンジグリシジルエーテル、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテルなど）、2官能のアルキレングリシジルエーテル系化合物（例えばブタンジオールジグリシジルエーテル、ブテンジオールジグリシジルエーテル、ブチンジオールジグリシジルエーテルなど）、2官能のグリシジル基含有ヒダントイン化合物（例えば1,3-ジグリシジル-5,5-ジアリールヒダントイン、1-グリシジル-3-(グリシドキシアルキル)-5,5-ジアリールヒダントインなど）、2官能のグリシジル基含有シロキサン（例えば1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、 α , β -ビス(3-グリシドキシプロピル)ポリジメチルシロキサンなど）及びそれらの変性物などが挙げられる。これらのうち、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、ビフェニル型エポキシ樹脂が、反応性及び作業性の点から好ましい。

前記(b)のフェノール水酸基を持つ2官能性化合物としては、例えばカテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどのベンゼン環を1個有する一核体芳香族ジヒドロキシ化合物類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールAD)などのビスフェノール類、ジヒドロキシナフタレンなどの縮合環を有する化合物、ジアリ

ルレゾルシン、ジアリールビスフェノールA、トリアリルジヒドロキシビフェ

ニルなどのアリル基を導入した2官能フェノール化合物、ジブチルビスフェノールAなどが挙げられる。

前記(b)のカルボキシル基含有化合物の具体例としては、アジピン酸、コハク酸、マロン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸などが挙げられる。

前記(b)のメルカプト基を持つ2官能性化合物としては、例えば、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネートなどが挙げられる。

前記(b)のイソシアネート基含有の2官能性化合物の具体例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、及びトリレンジイソシアネート(TDI)などが挙げられる。

前記(b)のシアネートエステル基含有の2官能性化合物の具体例としては、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、及びビス(4-シアナトフェニル)メタンなどが挙げられる。

前記(b)のなかでもフェノール水酸基を持つ2官能性化合物が熱可塑性の重合物を得る観点から好ましく、フェノール性水酸基を2つ持ち、ビスフェノール構造もしくはビフェニル構造を持つ2官能性化合物が耐熱性および接着性の観点から好ましく、ビスフェノールA、ビスフェノールFもしくはビスフェノールSが耐熱性およびコストの観点から好ましい。

[0027] 前記(a)がビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂であり、前記(b)がビスフェノールA、ビスフェノールFもしくはビスフェノールSである場合、前記(a)と(b)の重合により得られるポリマーは、パラフェニレン構造とエーテル結合を主骨格とし、それらをアルキレン基で連結した主鎖と、重付加により生成した水酸基が側鎖に配置された構造を有する。

パラフェニレン骨格からなる直鎖状の構造により、重合後のポリマーの機械的強度を高めることができるとともに、側鎖に配置された水酸基により、基材への密着性を向上させることができる。この結果、熱硬化性樹脂の作業性を維持しながら、高い接着強度を実現することができる。さらに、熱可塑性樹脂である場合は、熱で軟化・溶融させることによってリサイクルおよびリペアが可能となり、熱硬化性樹脂における問題点であるリサイクル性およびリペア性を改善することができる。

[0028] 《フェノキシ樹脂》

フェノキシ樹脂は、ビスフェノール類と、エピクロルヒドリンより合成されるポリヒドロキシポリエーテルであり、熱可塑性を有する。フェノキシ樹脂の製造には、二価フェノール類とエピクロルヒドリンの直接反応による方法、二価フェノール類のジグリシジルエーテルと二価フェノール類の付加重合反応による方法が知られているが、本発明に用いられるフェノキシ樹脂はいずれの製法により得られるものであっても良い。二価フェノール類とエピクロルヒドリンの直接反応の場合は、二価フェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノール、ビフェニレンジオール、フルオレンジフェニル等のフェノール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等の脂肪族グリコールが挙げられる。中でも、コストや接着性、粘度、耐熱性の観点から、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSが好ましい。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

フェノキシ樹脂は、エポキシ樹脂に類似の化学構造をもち、パラフェニレン構造とエーテル結合を主骨格とし、それらを連結した主鎖と、水酸基が側鎖に配置された構造を有する。

[0029] 《熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂》

前記熱可塑性エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）測定によるポリスチレン換算の値である重量平均分子量が10,000～500,000であることが好ましく、

18,000~300,000であることがより好ましく、20,000~200,000であることが更に好ましい。重量平均分子量はGPCによって検出される溶出ピーク位置から算出され、それぞれ標準ポリスチレン換算での分子量の値である。重量平均分子量がこの値の範囲であると熱可塑性と耐熱性のバランスが良く、効率よく溶融によって接合体が得られ、その耐熱性も高くなる。重量平均分子量が10,000以上であると耐熱性に優れ、500,000以下であると溶融時の粘度が低く、接着性が高くなる。

[0030] 《固形接合剤の製造方法》

固形接合剤の製造方法は特に限定されないが、例えば、2官能エポキシ化合物のモノマーもしくはオリゴマーを加熱して重合させることで得られる。重合の際に粘度を低減させて攪拌しやすくするために溶媒を加えても良い。溶媒を加える場合はその除去が必要であり、乾燥もしくは重合またはその両方を離型フィルムなどの上にて行うことで固形接合剤を得ても良い。

必要に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲で、その他の添加剤を配合することができる。非晶性熱可塑性樹脂の全量に対する添加剤の配合量は、50体積%以下であることが好ましく、30体積%以下であることがより好ましく、20体積%以下であることが更に好ましく、10体積%以下であることが最も好ましい。なお、添加剤の体積%とは、固形接合剤の重合前に含有された添加剤の体積の、非晶性熱可塑性樹脂の全量の体積を基準とした体積比を表しており、この添加剤の体積は、含有される添加剤の重量を添加剤の真比重で除して求めることができる。

[0031] 上記添加剤としては、例えば、粘度調整剤、無機フィラー、有機フィラー（樹脂粉体）、消泡剤、シランカップリング剤等のカップリング剤、顔料等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

粘度調整剤としては、例えば、反応性希釈剤等を使用することができる。

無機フィラーとしては、例えば、球状溶融シリカ、鉄などの金属の金属粉、珪砂、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、酸性白土、珪藻土、カオリン、

石英、酸化チタン、シリカ、フェノール樹脂マイクロバルーン、ガラスバルーン等が挙げられる。

このようにして得られた固形接合剤は、未反応のモノマーや末端エポキシ基含有量が少ないか実質的に含まれないため、貯蔵安定性に優れ、常温での長期保存も可能である。

[0032] 固形接合剤の形態は特に限定されないが、フィルム、棒、ペレット及び粉体からなる群から選択される何れかの形状を有することが好ましい。特に、外形の少なくとも1辺が5 mm以下であることが好ましく、3 mm以下であることがより好ましく、1 mm以下であることが更に好ましく、0.5 mm以下であることがより更に好ましく、0.3 mm以下であることが最も好ましい。外形の少なくとも1辺が5 mm以下である固形接合剤を、基材Aと基材Bの間に挟み、加熱及び加圧することで、固形接合剤が効率よく接着面に広がり、高い接着力が得られる。

[0033] 固形接合剤は、接着力やその耐熱性を阻害しない範囲で、タック性があっても良い。その場合、積層体準備工程においては基材に対して前記固形接合剤が仮固定される。

[0034] <接合工程>

接合工程では、前記積層体を加熱及び加圧して前記固形接合剤を溶融させ、その後、温度を下げることにより前記固形接合剤を固化させ、前記基材Aと前記基材Bを接合する。

[0035] 前記加熱の温度は、100～400℃が好ましく、120～350℃がより好ましく、150℃～300℃が更に好ましい。100～400℃で加熱することにより、前記固形接合剤が効率よく変形、溶融し接着面に有効に濡れ広がるため高い接着力が得られる。

前記加圧の圧力は0.01～20 MPaが好ましく、0.1～10 MPaがより好ましく、0.2～5 MPaが更に好ましい。0.01～20 MPaで加圧することにより、前記固形接合剤が効率よく変形し接着面に有効に濡れ広がるため高い接着力が得られる。基材AもしくはBの少なくともどちら

か一方が熱可塑性樹脂の場合、0.01～20MPaで加圧することにより、固形接合剤と基材を相溶化させ、強い接着力を得ることができる。

[0036] 固形接合剤の主成分である熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂は、樹脂内の凝集力が低く、かつ水酸基を有しているため、基材との相互作用が強く、従来の結晶性のホットメルト接着剤よりも高い接着力で異種材を接合することができる。

[0037] 前記基材Aと前記基材Bの接合は、固形接合剤の相変化（固体～液体～固体）を利用したものであり、化学反応を伴わないため、従来の熱硬化型のエポキシ樹脂よりも短時間で接合を完了することができる。

[0038] [接合体]

図1に、本発明の接合体の一実施形態を示す。図1に示す接合体1は、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とし、前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15J/g以下である、固形接合剤が溶融後固化した接着層2を介して、基材A3と基材B4が、接合一体化されたものである。本発明の接合体は、異種材の接合体でも、優れた接合強度を示す。接合強度は、接着層と基材との間に働く界面相互作用の強さの他に、接着層の厚さ、接着剤を構成するポリマーの分子量や化学構造、力学的特性、粘弾性的特性など数多くの因子に影響を受けるため、本発明の接合体が優れた接合強度を示す機構の詳細は明らかではないが、接着層2を構成する非晶性熱可塑性樹脂内の凝集力が低いことと、樹脂内に水酸基が存在し、接着層と基材A、及び、接着層と基材Bの界面で水素結合やファンデルワールス力などの化学結合や分子間力を形成することが主な要因であると推測される。しかしながら、前記接合体において、前記接合体の前記界面の状態又は特性はナノメートルレベル以下のごく薄い化学構造であり、分析が困難であり、それを特定することにより、固形接合剤の使用によらないものと区別すべく表現することは、現時点の技術において、不可能又は非実際的である。

[0039] 接着層が熱可塑性樹脂からなる本発明の接合体は、リサイクル性及びリペア性に優れ、接合体を加熱することで、容易に基材Aと基材Bに解体することができる。

[0040] 基材Aと基材Bは、それぞれ、樹脂又は金属の少なくとも1種であることが好ましい。

前記金属は、アルミニウム、鉄、銅、マグネシウムおよびそれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、接着力や基材の強度の観点と、前記固形接合剤との界面接着力の強度の観点から、アルミニウム合金及び鉄合金の少なくとも何れかであると、強固な接合体が得られるので、特に好ましい。

前記樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、繊維強化プラスチック（FRP）からなる群から選択される1種であることが好ましく、接着力やコスト、成形の容易性の観点から、熱可塑性樹脂であることがより好ましい。

基材Aと基材Bの組み合わせは特に限定されない。

基材Aと基材Bの形状も特に限定されない。

[0041] 基材Aと基材Bに各基材に適した前処理をすることで高い接着力が得られることがある。前処理としては、基材の表面を洗浄する前処理または表面に凹凸を付ける前処理が好ましい。具体的には、基材がアルミニウム、ガラス、セラミック、又は鉄からなる場合、脱脂処理、UVオゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、プラズマ処理、エッチング処理からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、基材がFRP、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアーテルイミド、ポリアミド、又はポリブチレンテレフタレートからなる場合、脱脂処理、UVオゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、プラズマ処理及びコロナ放電処理からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

前処理は、1種のみであってもよく、2種以上を施してもよい。これらの前処理の具体的な方法としては、公知の方法を用いることができる。

実施例

[0042] 次に、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のものに特に限定されるものではない。以下の実施例において、基材Aと基材Bをまとめて接合基材という。

[0043] <接合基材>

以下の接合基材を使用した。

《PA6（6-ナイロン）》

東レ株式会社製アミランCM3001G-30を射出成形して、幅10mm、長さ45mm、厚さ3mmの試験片を得た。表面処理はせずに使用した。

超音波溶着の際に効率よく加熱をするために断面が正三角形の高さ0.5mmの線状の突起を端から2.5mmの場所に作成した。

《PBT（ポリブチレンテレフタレート）》

SABIC製20-1001を射出成形して、幅18mm、長さ45mm、厚さ1.5mmの試験片を得た。表面処理はせずに使用した。

《PC（ポリカーボネート）》

SABIC製121Rを射出成形して、幅10mm、長さ45mm、厚さ3mmの試験片を得た。表面処理はせずに使用した。

《鉄》

SPCC-SDの表面をブラスト処理し、幅10mm、長さ45mm、厚さ2.3mmの試験片を得た。

《アルミニウム》

A6061-T6の表面をブラスト処理し、幅10mm、長さ45mm、厚さ3mmの試験片を得た。

[0044] <熱可塑性エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂の重量平均分子量、融解熱及びエポキシ当量>

固形接合剤の重量平均分子量、融解熱及びエポキシ当量を、それぞれ以下のように求めた。

[0045] （重量平均分子量）

熱可塑性エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、Prominence 501（昭和サイエンス株式会社製、Detector: Shodex（登録商標）RI-501（昭和電工株式会社製））を用い、以下の条件で測定した。

カラム：昭和電工株式会社製 LF-804×2本

カラム温度：40℃

試料：樹脂の0.4質量%テトラヒドロフラン溶液

流量：1ml/分

溶離液：テトラヒドロフラン

較正法：標準ポリスチレンによる換算

[0046]（融解熱）

熱可塑性エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂を2～10mg秤量し、アルミ製パンに入れ、DSC（株式会社リガク製DSC8231）で23℃から10℃/minで200℃まで昇温し、DSCカーブを得た。そのDSCカーブの融解時の吸熱ピークの面積と前記秤量値から融解熱を算出した。

[0047]（エポキシ当量）

JIS K-7236：2001で測定し、樹脂固形分としての値に換算した。また、反応を伴わない単純混合物の場合はそれぞれのエポキシ当量と含有量から算出した。

[0048] <実施例1>

（固形接合剤P-1）

攪拌機、環流冷却器、ガス導入管、及び温度計を付した反応装置に、jER（登録商標）1007（三菱ケミカル株式会社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、重量平均分子量約10,000）1.0等量（203g）、ビスフェノールS 1.0等量（12.5g）、トリフェニルホスフィン2.4g、及びメチルエチルケトン1,000gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら100℃まで昇温した。目視で溶解したことを確認し、40℃まで冷却して固形分約20質量%の樹脂組成物を得た。これから溶剤を除去して1

60℃で2時間加熱し、固形分100質量%の厚さ100μmのフィルム状の固形接合剤（P-1）を得た。重量平均分子量は約37,000であった。エポキシ当量は検出限界以上であった。DSCにおいて融解時の吸熱ピークは検出されなかった。

（接合体）

接合体は下記3種類を作製した。

また、オープンタイム評価用に、前記アルミニウム基材（基材A）の上に固形接合剤を配置した後に3日間静置し、その後に前記PC基材（基材B）を載せた以外は下記《金属・金属》と同様にして、オープンタイム評価用接合体も作製した。

《樹脂・樹脂》

基材Aである前記PBT基材の上に、10×15mmの大きさに裁断した前記固形接合剤P-1を配置し、その後速やかに、その上に基材Bである前記PA6基材を前記三角形の突起が載るように配置した。これらの基材同士の重なりは幅10mm、奥行き5mmとした。前記固形接合剤P-1は前記基材同士の重なり領域をすべて覆うように配置した。つまり、前記基材Aと基材B同士は、直接触れず、その間に前記固形接合剤が介在した状態として、未接合の積層体を準備した。本明細書において「その後速やかに」とは、30分以内程度を目途に、を意味する。

超音波溶着機（精電舎電子工業株式会社製、発振器J11930S、プレスJ11P30S）を用いて超音波を印可し、加熱及び加圧により試験片同士を接合した。沈み込み量は0.6mmにし、超音波印可時間は1秒以内とした。（前記沈み込みが完了した時点で1秒よりも時間が短くても終了。）その後の保持時間は1秒とした。加圧力は110N（圧力2.2MPa）、発振周波数は28.5kHzを用いた。

《樹脂・金属》

基材Aである前記アルミニウム基材の上に、10×15mmの大きさに裁断した前記固形接合剤P-1を配置し、その後速やかに、その上に基材Bで

ある前記PC基材を配置した。これらの基材同士の重なりは幅10mm、奥行き5mmとした。前記固形接合剤P-1は前記基材同士の重なり領域をすべて覆うように配置した。つまり、前記基材Aと基材B同士は、直接接触せず、その間に前記固形接合剤が介在した状態として、未接合の積層体を準備した。

高周波誘導溶着機（精電舎電子工業株式会社製、発振器UH-2.5K、プレスJ11P30S）を用いて高周波誘導により金属を発熱させ、加熱及び加圧により試験片同士を接合した。加圧力は110N（圧力2.2MPa）、発振周波数は900kHzとした。発振時間は6秒とした。

《金属・金属》

基材Aである前記アルミニウム基材の上に、10×15mmの大きさに裁断した前記固形接合剤P-1を配置し、その後速やかに、その上に基材Bである前記鉄基材を配置した。これらの基材同士の重なりは幅10mm、奥行き5mmとした。前記固形接合剤P-1は前記基材同士の重なり領域をすべて覆うように配置した。つまり、前記基材Aと基材B同士は、直接接触せず、その間に前記固形接合剤が介在した状態として、未接合の積層体を準備した。

高周波誘導溶着機（精電舎電子工業株式会社製、発振器UH-2.5K、プレスJ11P30S）を用いて高周波誘導により金属を発熱させ、加熱及び加圧により試験片同士を接合した。加圧力は110N（圧力2.2MPa）、発振周波数は900kHzとした。発振時間は5秒とした。

[0049] <実施例2>

（固形接合剤P-2）

攪拌機、環流冷却器、ガス導入管、及び温度計を付した反応装置に、エノトート（登録商標）YP-50S（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、フェノキシ樹脂、重量平均分子量約50,000）20g、シクロヘキサノン80gを仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温し、目視で溶解したことを確認し、40℃まで冷却して固形分20質量%の樹脂組成物を得た。これが

ら溶剤を除去して固形分100質量%の厚さ100 μ mのフィルム状の固形接合剤(P-2)を得た。重量平均分子量は50,000、エポキシ当量は検出限界以上であった。DSCにおいて融解熱ピークは検出されなかった。

(接合体)

固形接合剤としてP-2を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0050] <実施例3>

(固形接合剤P-3)

前記樹脂組成物P-2と結晶性エポキシ樹脂YSLV-80XY(日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製)を98対2の質量比で混合し、固形接合剤(P-3)を得た。重量平均分子量は36,000、エポキシ当量は9600g/eq、融解熱は2J/gであった。

(接合体)

固形接合剤としてP-3を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0051] <実施例4>

(固形接合剤P-4)

前記樹脂組成物P-2と結晶性エポキシ樹脂YSLV-80XY(日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製)を94対6の質量比で混合し、固形接合剤(P-4)を得た。重量平均分子量は35,000、エポキシ当量は2100g/eq、融解熱は4J/gであった。

(接合体)

固形接合剤としてP-4を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0052] <実施例5>

(固形接合剤P-5)

前記樹脂組成物P-2と結晶性エポキシ樹脂YSLV-80XY(日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製)を89対11の質量比で混合し、固形接合

剤（P-5）を得た。重量平均分子量は33,000、エポキシ当量は1700g/eq、融解熱は11J/gであった。

（接合体）

固形接合剤としてP-5を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0053] <実施例6>

（固形接合剤P-6）

攪拌機、環流冷却器、ガス導入管、及び温度計を付した反応装置に、jER（登録商標）1007（三菱ケミカル株式会社株式会社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、分子量約4060）1.0等量（203g）、ビスフェノールS（分子量250）0.6等量（12.5g）、トリフェニルホスフィン2.4g、及びメチルエチルケトン1,000gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら100℃まで昇温した。目視で溶解したことを確認し、40℃まで冷却して固形分約20質量%の樹脂組成物を得た。これから溶剤を除去して160℃で2時間加熱し、固形分100質量%の厚さ100μmのフィルム状の固形接合剤（P-6）を得た。重量平均分子量は約30,000、エポキシ当量は検出限界以上であった。DSCにおいて融解熱ピークは検出されなかった。

（接合体）

接合体の作成方法は、固形接合剤としてP-6を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0054] <比較例1>

（固形接合剤Q-1）

熱硬化性液状エポキシ接着剤E-250（コニシ株式会社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂とアミン硬化剤の2液タイプ）の2液を混合し、離型フィルムに塗布し、100℃で1時間硬化させたあと、冷却し、離型フィルムから剥がして厚さ100μmのフィルム状の固形接合剤（Q-1）を得た。

DSCにおいて融解熱ピークは検出されなかった。エポキシ当量および重量平均分子量は溶媒に不溶の為測定できなかった。

(接合体)

固形接合剤としてQ-1を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0055] <比較例2>

(固形接合剤Q-2)

非晶性のポリカーボネートフィルム（ユーピロン（登録商標）FE2000、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製、厚さ100 μ m）を固形接合体Q-2として用いた。DSCにおいて融解熱ピークは検出されなかった。

(接合体)

固形接合剤としてQ-2を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0056] <比較例3>

(固形接合剤Q-3)

結晶性エポキシ樹脂YSLV-80XY（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）を固形接合剤（Q-3）として用いた。エポキシ当量は192g/eqであった。重量平均分子量は340であった。融解熱は70J/gであった。

(接合体)

固形接合剤としてQ-3を用いること以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。

[0057] <比較例4>

(接合体)

熱硬化性液状エポキシ接着剤E-250（コニシ株式会社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂とアミン硬化剤の2液タイプ）の2液を混合し、前記実施例1と同様のそれぞれ3種の基材Aと基材Bに塗布し、1分以内に貼り合

わせをし、その後、クリップにて固定した状態で100℃のオーブン内に1時間静置することで接着成分を硬化させ、その後、室温まで冷却することで3種類の接合体を作製した。

また、前記熱硬化性液状エポキシ接着剤E-250を基材Aと基材Bに塗布した後、3日間静置した後に貼り合わせをしたこと以外は上記と同様にして、オープンタイム評価用接合体も作製した。

[0058] <比較例5>

フラスコに、jER（登録商標）1007（三菱ケミカル株式会社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、重量平均分子量約10,000）1.0等量（203g）、ビスフェノールS 1.0等量（12.5g）、トリフェニルホスフィン2.4g、及びメチルエチルケトン1,000gを仕込み、常温で攪拌することで固形分約20質量%の液状樹脂組成物を得た。前記実施例1と同様のそれぞれ3種の基材Bの上に、前記液状樹脂組成物をバーコート塗布し、室温で30分乾燥させた後に、160℃のオーブンに2時間静置することで、厚さ100μmの固形の熱可塑性エポキシ樹脂重合体コーティング層を基材Bの表面上に形成した。コーティング層の重量平均分子量は約40,000であった。エポキシ当量は検出限界以上であった。DSCにおいて融解熱ピークは検出されなかった。

（接合体）

前記コーティング層を持つ基材Bの上に基材Aを直接配置したこと以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体を作製した。

また、オープンタイム評価用に、熱可塑性エポキシ樹脂重合体コーティング層を基材Bの表面上に形成した後、3日間静置し、その後に基材Aと積層した以外は上記と同様にして、オープンタイム評価用接合体も作製した。

[0059] <比較例6>

攪拌機、環流冷却器、ガス導入管、及び温度計を付した反応装置に、フェノート（登録商標）YP-50S（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、フェノキシ樹脂、重量平均分子量約50,000）20g、シクロヘキサ

ノン80gを仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温し、目視で溶解したことを確認し、40℃まで冷却して固形分20質量%の液状樹脂組成物を得た。前記実施例1と同様のそれぞれ3種の基材Bの上に、前記液状樹脂組成物をバーコート塗布し、70℃のオーブンに30分静置することで、厚さ100μmのフェノキシ樹脂コーティング層を基材Bの表面上に形成した。前記コーティング層の重量平均分子量は約50,000であった。エポキシ当量は検出限界以上であった。DSCにおいて融解熱ピークは検出されなかった。

(接合体)

前記フェノキシ樹脂コーティング層を持つ基材Bの上に基材Aを直接配置したこと以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体を作製した。

また、オープンタイム評価用に、フェノキシ樹脂コーティング層を基材Bの表面上に形成した後、3日間静置し、その後に基材Aと積層した以外は上記と同様にして、オープンタイム評価用接合体も作製した。

[0060] <比較例7>

(接合体)

固形接合剤として結晶性のポリアミド系ホットメルト接着剤フィルムNT-120(日本マタイ株式会社製、厚さ100μm)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、3種類の接合体及びオープンタイム評価用接合体を作製した。融解熱は60J/gであった。

[0061] [せん断接着力]

実施例1~6、比較例1~7で得られた接合体を測定温度(23℃もしくは80℃)で30分以上静置後、ISO19095に準拠して、引張試験機(万能試験機オートグラフ「AG-X plus」(株式会社島津製作所製);ロードセル10kN、引張速度10mm/min)にて、23℃および80℃雰囲気での引張りせん断接着強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を表1に示す。

[0062] [接合プロセス時間]

接合プロセス時間は下記のように測定した。

接合体を構成する少なくとも何れかの基材と接合剤の接触時を始点、接合体の作製の完了時を終点として、始点から終点までの時間を測定した。加熱及び加圧時間については、3種の接合体でのそれぞれの数値を平均した。

[0063] [リサイクル性]

前記接合体のアルミニウムと鉄のそれぞれの接合体を200℃のホットプレートに置いて1分加熱した後、1N以下の力で容易に剥離できるかで判断した。剥離できれば良好（○）で、剥離できなければ不適（×）とした。

[0064] [リペア性]

前記引張りせん断強度試験の23℃での試験後の接着面が破断したアルミニウムと鉄のそれぞれの試験片（基材AもしくはBまたはその両方の表面に接合固体の層が残存している）のうち基材Bの上に基材Aを配置し、前記実施例1と同様に接合体を作成することでリペア接合体を得た。前記リペア接合体の23℃のせん断接着力を前記試験方法と同様に測定し、1回目のせん断接着力の80%以上であれば良好（○）で、80%未満ならば不適（×）とした。

[0065] [オープンタイム評価]

オープンタイム評価用接合体を用いて、前記引張りせん断接着強度試験を23℃で実施した。前記実施例及び比較例の方法で作成した試験片と比べてせん断接着力が80%以上であれば良好（○）で、80%未満であれば不適（×）とした。オープンタイム評価が良好（○）とは、オープンタイムが長く、利便性に優れることを意味する。

[0066]

[表1]

表 1

接合剤の性質	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム
接合剤の形態	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム
樹脂主成分	熱可塑性エポキシ樹脂	フェノキシ樹脂	フェノキシ樹脂	フェノキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂	熱可塑性エポキシ樹脂
重量平均分子量	37000	50000	36000	36000	35000	35000	35000	33000	33000	30000	30000	30000
融解熱[J/g]	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し
エポキシ当量[g/eq]	検出限界以上	検出限界以上	9600	9600	2	2	4	11	11	検出限界以上	検出限界以上	検出限界以上
23℃	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂
せん断接着	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]
80℃	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着
力[MPa]	17	14	16	16	19	22	22	23	23	21	23	23
力[MPa]	25	19	23	23	8	8	7	5	5	7	7	7
力[MPa]	8	18	17	17	15	15	16	14	14	13	13	13
力[MPa]	11	12	15	15	13	13	13	13	13	11	11	11
接合プロセス時間	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒
リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
リペア性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
オープンタイム評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接合剤の性質	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
接合剤の形態	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム
樹脂主成分	熱硬化性エポキシ樹脂	ポリアーポネート	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂	熱硬化性エポキシ樹脂
重量平均分子量	-	-	340	70	340	340	340	40000	40000	50000	50000	50000
融解熱[J/g]	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し	融解ビーク無し
エポキシ当量[g/eq]	-	-	192	192	-	-	-	検出限界以上	検出限界以上	検出限界以上	検出限界以上	検出限界以上
23℃	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂	樹脂/樹脂
せん断接着	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]	力[MPa]
80℃	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着	せん断接着
力[MPa]	9	11	5	5	3	3	3	4	4	5	5	5
力[MPa]	1	3	加熱時に基材変形	加熱時に基材変形	2	2	2	9	9	21	21	21
力[MPa]	0	1	2	2	4	4	4	21	21	5	5	5
力[MPa]	6	7	5	5	1	1	1	4	4	20	20	20
力[MPa]	1	3	2	2	3	3	3	150分	150分	32分	32分	32分
接合プロセス時間	3.5秒	3.5秒	3.5秒	3.5秒	70分	70分	70分	32分	32分	32分	32分	32分
リサイクル性	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
リペア性	x	○	○	○	x	x	x	○	○	○	○	○
オープンタイム評価	x	○	○	○	x	x	x	○	○	○	○	○

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の方製造法で得た接合体は、例えば、ドアサイドパネル、ボンネットルーフ、テールゲート、ステアリングハンガー、Aピラー、Bピラー、Cピラー、Dピラー、クラッシュボックス、パワーコントロールユニット（PCU）ハウジング、電動コンプレッサー部材（内壁部、吸入ポート部、エキゾーストコントロールバルブ（ECV）挿入部、マウントボス部等）、リチウムイオン電池（LIB）スペーサー、電池ケース、LEDヘッドランプ等の自動車用部品や、スマートフォン、ノートパソコン、タブレットパソコン、スマートウォッチ、大型液晶テレビ（LCD-TV）、屋外LED照明の構造体等として用いられるが、特にこれら例示の用途に限定されるものではない。

符号の説明

- | | | |
|--------|---|-----|
| [0068] | 1 | 接合体 |
| | 2 | 接着層 |
| | 3 | 基材A |
| | 4 | 基材B |

請求の範囲

- [請求項1] 基材Aと、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤と、基材Bを、この順に配置して積層体を準備する接合前工程と、
前記積層体を加熱及び加圧して前記固形接合剤を熔融させ、前記基材Aと前記基材Bを接合する接合工程を有し、
前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、
前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である、接合体の製造方法。
- [請求項2] 前記加熱及び加圧を、100～400℃及び0.01～20 MPaの条件で行う、請求項1に記載の接合体の製造方法。
- [請求項3] 熔融前の固形接合剤が、フィルム、棒、ペレット及び粉体からなる群から選択される何れかの形状を有する、請求項1又は2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項4] 前記基材Aが樹脂又は金属の少なくとも1種からなり、前記基材Bが樹脂又は金属の少なくとも1種からなる、請求項1～3の何れか1項に記載の接合体の製造方法。
- [請求項5] 基材Aと基材Bを、接着層を介して接合してなる接合体であって、
前記接着層が、熱可塑性エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の少なくとも何れかである非晶性熱可塑性樹脂を主成分とする固形接合剤を、
前記基材Aと前記基材Bの間に配置し、加熱及び加圧して熔融させ、
前記固形接合剤を固化させて形成されてなり、
前記非晶性熱可塑性樹脂のエポキシ当量が1,600以上もしくは前記非晶性熱可塑性樹脂がエポキシ基を含まず、
前記非晶性熱可塑性樹脂の融解熱が15 J/g以下である、接合体。
- [請求項6] 前記加熱及び加圧を、100～400℃及び0.01～20 MPa

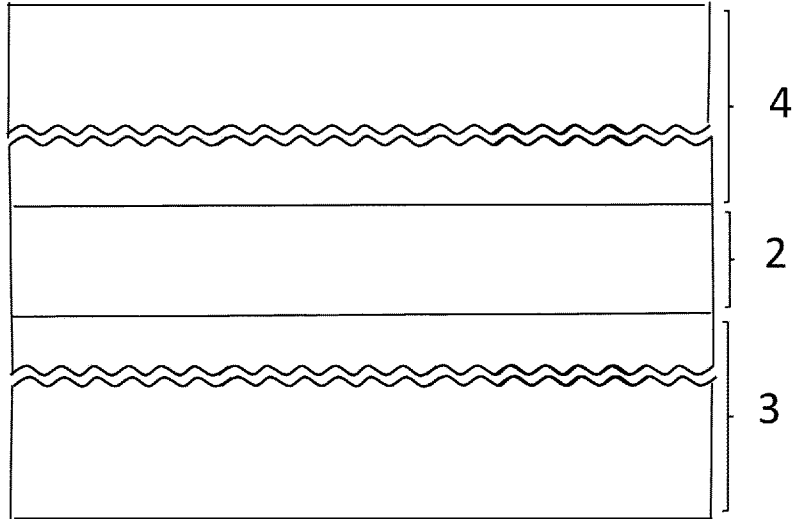
の条件で行う、請求項5に記載の接合体。

[請求項7] 前記基材Aが樹脂又は金属の少なくとも1種からなり、前記基材Bが樹脂又は金属の少なくとも1種からなる、請求項5又は6に記載の接合体。

[図1]

図1

1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/025232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B29C 65/48</i> (2006.01)i; <i>C09J 5/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 171/12</i> (2006.01)i FI: B29C65/48; C09J5/06; C09J163/00; C09J171/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C65/48; C09J163/00; C09J171/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/124215 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) paragraphs [0026]-[0028], [0034]-[0044], [0063]-[0069], [0121], [0131], [0133], [0136], [0138], [0140], [0142], [0146], claims, fig. 1, 2	1-7
Y		3
A	JP 11-181349 A (TOYO INK MFG. CO., LTD.) 06 July 1999 (1999-07-06) paragraph [0077]	1-7
X	JP 10-251613 A (JAPAN CROWN CORK CO., LTD.) 22 September 1998 (1998-09-22) claims, paragraph [0010], [0013], [0042], [0048], [0053]	1-2, 4-7
Y		3
A	WO 2011/016408 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 10 February 2011 (2011-02-10) paragraph [0064]	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 July 2022		Date of mailing of the international search report 26 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/025232

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/124215	A1	05 July 2018	US 2021/0129488 A1 fig. 1, 2, paragraphs [0048]- [0051], [0057]-[0067], [0088]- [0096], [0164], [0179], [0182], [0196], [0199], [0200], [0202], [0206], claims, fig. 1, 2 EP 3564029 A1 CN 110121413 A KR 10-2019-0095318 A	
JP	11-181349	A	06 July 1999	(Family: none)	
JP	10-251613	A	22 September 1998	(Family: none)	
WO	2011/016408	A1	10 February 2011	KR 10-2012-0039753 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29C 65/48(2006.01)i; C09J 5/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 171/12(2006.01)i FI: B29C65/48; C09J5/06; C09J163/00; C09J171/12		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B29C65/48; C09J163/00; C09J171/12 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/124215 A1（新日鉄住金化学株式会社）05.07.2018（2018-07-05） [0026]ないし[0028]、[0034]ないし[0044]、[0063]ないし[0069]、[0121]、 [0131]、[0133]、[0136]、[0138]、[0140]、[0142]、[0146]、請求の範囲、図1 及び2	1-7
Y		3
A	JP 11-181349 A（東洋インキ製造株式会社）06.07.1999（1999-07-06） 段落0077	1-7
X	JP 10-251613 A（日本クラウンコルク株式会社）22.09.1998（1998-09-22） 特許請求の範囲、段落0010、0013、0042、0048、0053	1-2, 4-7
Y		3
A	WO 2011/016408 A1（味の素株式会社）10.02.2011（2011-02-10） [0064]	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
11.07.2022	26.07.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神田 和輝 4R 3439 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/025232

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/124215	A1	05.07.2018	US 2021/0129488 A1 FIG.1、2、[0048]ない し[0051]、[0057]ない し[0067]、[0088]ないし [0096]、[0164]、[0179]、 [0182]、[0196]、[0199]、 [0200]、[0202]、[0206]、 請求の範囲、図1及び2 EP 3564029 A1 CN 110121413 A KR 10-2019-0095318 A	
JP	11-181349	A	06.07.1999	(ファミリーなし)	
JP	10-251613	A	22.09.1998	(ファミリーなし)	
WO	2011/016408	A1	10.02.2011	KR 10-2012-0039753 A	