



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월26일
(11) 등록번호 10-2048696
(24) 등록일자 2019년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/20 (2018.01) B32B 27/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7036111
(22) 출원일자(국제) 2013년07월04일
심사청구일자 2018년04월09일
(85) 번역문제출일자 2014년12월23일
(65) 공개번호 10-2015-0032538
(43) 공개일자 2015년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/068441
(87) 국제공개번호 WO 2014/007353
국제공개일자 2014년01월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-151711 2012년07월05일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010163586 A*
KR1020010100786 A*
KR1020100059735 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
린텍 가부시카이가이사
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23
(72) 발명자
오타카, 쇼
일본 1730001 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23방 23고
린텍 가부시카이가이사 내
오노, 요시토모
일본 1730001 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23방 23고
린텍 가부시카이가이사 내
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 **점착성 시트**

(57) 요약

점착성 수지 (A) 및 도전성 재료 (B)를 포함하는 점착성 조성물을 포함하는 점착체층을 갖는 점착성 시트이며, 도전성 재료 (B)를 제외한 상기 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0 이하인, 점착성 시트는 우수한 점착력을 가짐과 동시에, 점착체층의 표면 저항률이 낮기 때문에, 대전 방지성 및 도전성이 우수하다.

명세서

청구범위

청구항 1

점착성 수지 (A) 및 도전성 재료 (B)를 포함하는 점착성 조성물을 포함하는 점착제층을 갖는 점착성 시트이며, 도전성 재료 (B)를 제외한 상기 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0 mJ/m^2 이하이고, 상기 도전성 재료 (B)가 중량비 50 ~ 10000 인 카본 나노 재료이고, 상기 도전성 재료 (B)가 점착성 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.05 내지 10 질량부인 점착성 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 점착성 시트가 기재를 갖지 않는 점착성 시트 또는 절연성 재료를 포함하는 기재를 갖는 점착성 시트인 점착성 시트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 점착성 수지 (A)가 주체 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지, 실릴화 우레탄 수지, 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체(SIS) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS) 수지, 스티렌-블록-(에틸렌-코-부텐)-블록-스티렌 트리블록 공중합체(SEBS) 수지 및 폴리이소부틸렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 수지를 포함하는 점착성 시트.

청구항 4

제3항에 있어서, 점착성 수지 (A)가 주체 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 포함하며, 당해 (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유량이 3.0질량% 이하인 점착성 시트.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 점착성 수지 (A)가 점착 부여제 (b)를 더 포함하는 점착성 시트.

청구항 6

제5항에 있어서, 점착 부여제 (b)가 로진계 수지, 부분 수소화 테르펜계 수지를 제외한 테르펜계 수지 및 수소화 석유 수지로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 점착성 시트.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 점착성 수지 (A)가 주체 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 포함하며, 당해 (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 수산기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유량이 0.1 내지 30질량%인 점착성 시트.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 도전성 재료 (B)가 직경 1 내지 1000nm, 길이 10nm 내지 $200\mu\text{m}$ 인 카본 나노 재료인 점착성 시트.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 점착제층의 표면 저항률이 $9.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 이하인 점착성 시트.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 점착성 시트의 점착력이 2.0 N/25mm 이상인 점착성 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 점착제층을 갖는 점착성 시트에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 점착제층의 표면 저항률이 낮고, 대전 방지성 및 도전성이 우수한 점착성 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 컴퓨터, 통신 기기 등의 전자 기기를 수납하는 용기의 전자 차폐재, 전기 부품 등의 접지선, 또한 마찰 전기 등의 정전기로부터 발생하는 불꽃에 의한 발화 방지재 등의 각종 접합에는, 간이 점착성을 갖는 도전성의 점착성 시트가 사용되고 있다.

[0003] 도전성의 점착성 시트에 사용되는 점착성 조성물에는, 대전 방지성 및 도전성을 부여하기 위해서, 구리분, 은분, 니켈분, 알루미늄분 등의 금속분 등의 도전성 물질을 점착성 수지 중에 분산시킨 것이 다용되고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는 대전 방지성, 점착 특성 및 방진성의 향상을 도모한 대전 방지성 점착 테이프가 개시되어 있고, 구체적인 구성으로서, 기재의 편면 또는 양면에 도전성 재료를 분산시킨 제1 점착제층과, 나아가 당해 제1 점착제층 상에 도전성 재료를 함유하지 않는 소정의 두께의 제2 점착제층을 갖는 대전 방지성 점착 테이프가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-55710호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데, 상기의 도전성의 점착성 시트가 갖는 점착제층의 도전성을 향상시키기 위해서는, 점착제층의 형성 재료인 점착성 조성물 중에 도전성 물질을 다량으로 배합하여, 도전성 물질 입자의 상호의 접촉이 뾰뾰해지도록 할 필요가 있다.

[0007] 그러나, 점착성 조성물 중에 다량의 도전성 물질을 배합하면, 점착력이 저하되는 경향이 있다. 한편으로, 점착력을 높이기 위하여 도전성 물질의 함유량을 저감시키면, 도전성이 저하된다는 이율 배반의 문제가 있다.

[0008] 상기 문제에 대해서, 특허문헌 1에 기재된 대전 방지성 점착 테이프는 점착력 및 도전성을 모두 향상시킨다는 점에 있어서는 아직 불충분하다. 또한, 특허문헌 1에 기재된 대전 방지성 점착 테이프는 2층의 점착제층을 형성할 필요가 있기 때문에, 공정수가 많아지고, 생산성이 떨어진다는 문제도 갖는다.

[0009] 본 발명은, 우수한 점착력을 가짐과 동시에, 점착제층의 표면 저항률이 낮고, 대전 방지성 및 도전성이 우수한 점착성 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 점착성 시트를 구성하는 점착제층의 형성 재료인 점착성 조성물에 대해서, 도전성 재료를 제외한 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값 (이하, 단위 : mJ/m^2) 을 특정값 이하가 되도록 조정함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기 [1] 내지 [9]를 제공하는 것이다.

[0012] [1] 점착성 수지 (A) 및 도전성 재료 (B)를 포함하는 점착성 조성물을 포함하는 점착제층을 갖는 점착성 시트이며, 도전성 재료 (B)를 제외한 상기 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0 이하인, 점착성 시트.

- [0013] [2] 상기 점착성 시트가 기재를 갖지 않는 점착성 시트 또는 절연성 재료를 포함하는 기재를 갖는 점착성 시트인, 상기 [1]에 기재된 점착성 시트.
- [0014] [3] 점착성 수지 (A)가 주체 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지, 실릴화 우레탄 수지, 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체(SIS) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS) 수지, 스티렌-블록-(에틸렌-코-부텐)-블록-스티렌 트리블록 공중합체(SEBS) 수지 및 폴리이소부틸렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 수지를 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 점착성 시트.
- [0015] [4] 점착성 수지 (A)가 주체 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 포함하며, 당해 (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유량이 3.0질량% 이하인, 상기 [3]에 기재된 점착성 시트.
- [0016] [5] 점착성 수지 (A)가 점착 부여제 (b)를 더 포함하는, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 점착성 시트.
- [0017] [6] 점착 부여제 (b)가 로진계 수지, 부분 수소화 테르펜계 수지를 제외한 테르펜계 수지 및 수소화 석유 수지로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 상기 [5]에 기재된 점착성 시트.
- [0018] [7] 점착성 수지 (A)가 주체 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 포함하며, 당해 (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 수산기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유량이 0.1 내지 30질량%인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 점착성 시트.
- [0019] [8] 도전성 재료 (B)가 직경 1 내지 1000nm, 길이 10nm 내지 200 μ m인 카본 나노 재료인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 점착성 시트.
- [0020] [9] 상기 점착성 조성물 중의 도전성 재료 (B)의 함유량이 점착성 수지 (A) 100질량부에 대하여 0.05 내지 15질량부인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 점착성 시트.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 점착성 시트는, 우수한 점착력을 가짐과 동시에, 점착제층의 표면 저항률이 낮고, 대전 방지성 및 도전성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은, 본 발명의 점착성 시트의 구성 일례를 나타내는 점착성 시트의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하의 기재에 있어서, 「중량 평균 분자량(Mw)」은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법으로 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 값이고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된 값이다.
- [0024] 또한, 예를 들어 「(메트)아크릴산」이란, 「아크릴산」 및 「메타크릴산」의 양쪽을 나타내는 단어로서 사용되고 있고, 다른 유사 용어에 대해서도 동일하다.
- [0025] 본 발명의 점착성 시트는, 점착성 수지 (A) 및 도전성 재료 (B)를 포함하는 점착성 조성물을 포함하는 점착제층을 갖는다.
- [0026] 본 발명의 점착성 시트는, 당해 점착성 조성물을 포함하는 점착제층을 갖는 것이라면, 그의 구성은 특별히 한정되지 않는다.
- [0027] 도 1은, 본 발명의 점착성 시트의 구성이 나타내는 점착성 시트의 단면도이다.
- [0028] 본 발명의 점착성 시트의 구성은, 예를 들어 도 1의 (a)와 같이, 기재(11) 상에 점착제층(12)을 형성한, 기재 부착 점착성 시트(1a)를 들 수 있다.
- [0029] 그 밖에도, 도 1의 (b)와 같이, 기재(11)의 양면 상에 점착제층(12,12')을 형성한 점착성 시트(1b)나, 도 1의 (c)와 같이, 기재(11) 상에 형성한 점착제층(12) 상에 박리재(13)가 적층된 점착성 시트(1c)와 같은 구성일 수도 있다. 또한, 점착성 시트(1b)는 점착제층(12 및 12') 상에, 추가로 박리재가 마련되어 있을 수도 있다.
- [0030] 또한, 도 1의 (d)와 같이, 기재를 사용하지 않고, 점착제층(12)을 박리재(13)와 다른 박리재(13')로 협지한, 기

제가 없는 점착성 시트(1d)로 할 수도 있다. 이 점착성 시트(1d)의 박리재(13, 13')의 소재는 동일한 것일 수도 있고 상이한 것일 수도 있지만, 박리재(13)와 박리재(13')의 박리력이 상이하도록 조정된 소재인 것이 바람직하다.

[0031] 그 밖에도, 표면이 박리 처리된 박리재의 편면에 점착제층을 형성한 것을 롤 형상으로 감은 점착성 시트 등의 구성도 들 수 있다.

[0032] 본 발명의 점착성 시트의 점착제층 두께는 용도 등에 따라서 적절히 조정되지만, 바람직하게는 0.5 내지 100 μ m, 보다 바람직하게는 1 내지 60 μ m, 더욱 바람직하게는 3 내지 40 μ m이다. 0.5 μ m 이상이면, 피착체에 대하여 양호한 점착력이 얻어진다. 한편, 100 μ m 이하이면 생산성의 면에서 유리하고, 취급이 쉬운 점착성 시트가 될 수 있다.

[0033] [점착성 조성물]

[0034] 본 발명의 점착성 시트의 점착제층 형성 재료인 점착성 조성물은, 점착성 수지 (A)(이하, 「(A) 성분」이라고도 함) 및 도전성 재료 (B)(이하, 「(B) 성분」이라고도 함)를 포함하고, 도전성 재료 (B)를 제외한 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값(이하, 간단히 「반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값」이라고도 함)이 26.0 이하이다.

[0035] 당해 점착성 조성물은 점착성 수지 (A) 및 도전성 재료 (B)를 포함하지만, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 점착성 시트의 용도에 따라 그 밖의 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 있어서, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0 이하가 되는 점착성 조성물이면, 당해 점착성 조성물 중에 포함되는 점착성 수지 (A) 등의 각 성분의 종류 및 배합량은 한정되지 않는다.

[0037] 이하 설명하는 점착성 조성물에 포함되는 각 성분은, 상기 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 26.0 이하로 비교적 조정하기 쉬운 성분의 일례이다.

[0038] [점착성 수지 (A)]

[0039] 본 발명에서 사용하는 점착성 조성물 중에 포함되는 점착성 수지 (A)는 단독의 수지로 이루어지는 것일 수도 있고, 2종 이상의 수지를 조합하여 이루어지는 혼합물일 수도 있다.

[0040] 점착성 수지 (A)는, 점착성 조성물로 형성되는 점착제층을 주로 구성하고, 점착력 향상에 직접 기여하는 수지인 주체 수지 (a)로서, (메트)아크릴산 에스테르 수지, 실릴화 우레탄 수지, 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체 (SIS) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS) 수지, 스티렌-블록-(에틸렌-코-부텐)-블록-스티렌 트리블록 공중합체(SEBS) 수지 및 폴리이소부틸렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 이들 수지는 우수한 점착력을 가짐과 동시에, 수지 단독에서의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 작기 때문에, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하기 쉬운 수지이다.

[0042] 또한, 점착성 수지 (A)는 점착 부여제 (b)를 더 포함하는 것이 바람직하다. 점착 부여제 (b)는 점착성 시트의 점착력을 더욱 향상시키기 위해서, 주체 수지 (a)의 보조적인 역할을 담당하는 목적에서 첨가되는 것인데, 본 발명에 있어서는 (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 목적으로 첨가된다.

[0043] 주체 수지 (a)와 점착 부여제 (b)를 병용하는 경우, (A) 성분 중의 주체 수지 (a)의 함유량은 바람직하게는 40 내지 95질량%, 보다 바람직하게는 45 내지 90질량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85질량%이고, 점착 부여제 (b)의 함유량은 바람직하게는 5 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 10 내지 55질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 50질량%이다.

[0044] 단, 상기의 주체 수지 (a) 및 점착 부여제 (b)의 함유량은, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘

성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 관점에서, 사용하는 주체 수지 (a)의 종류에 따라 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

- [0045] 또한, 점착성 수지 (A)는 사용하는 주체 수지 (a)의 종류에 따라, 가교제나 경화 촉진제로서의 역할을 담당하는 촉매를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0046] 즉, 점착성 수지 (A)는 주체 수지 (a)와 함께, 점착 부여제 (b), 가교제 및 촉매를 필요에 따라서 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0047] <주체 수지 (a)>
- [0048] (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 관점에서, 점착성 수지 (A)는 주체 수지 (a)로서, (메트)아크릴산 에스테르 수지, 실릴화 우레탄 수지, 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체(SIS) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS) 수지, 스티렌-블록-(에틸렌-코-부텐)-블록-스티렌 트리블록 공중합체(SEBS) 수지 및 폴리이소부틸렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지를 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산 에스테르 수지, 실릴화 우레탄 수지 및 폴리이소부틸렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하고, (메트)아크릴산 에스테르 수지 및/또는 실릴화 우레탄 수지를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] (메트)아크릴산 에스테르 수지, 실릴화 우레탄 수지 및 폴리이소부틸렌계 수지의 상세에 대해서는, 이하와 같다.
- [0050] ((메트)아크릴산 에스테르 수지)
- [0051] (메트)아크릴산 에스테르 수지는 탄소수 4 이상의 알킬(메트)아크릴레이트 단량체(이하, 「단량체 (p1)」이라고도 함) 유래의 구성 단위 (p1)을 포함하는 수지인 것이 바람직하다.
- [0052] 단량체 (p1)이 갖는 알킬기의 탄소수로서는, 점착성 시트의 점착력을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 4 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 12, 더욱 바람직하게는 4 내지 6이다. 또한, 단량체 (p1)의 알킬기는 직쇄 및 분지쇄 중 어느 것이어도 된다.
- [0053] 단량체 (p1)로서는, 예를 들어 n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트 등의 부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0054] 또한, 이들 단량체 (p1)은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0055] 이들 중에서도, 점착성 시트의 점착력을 향상시키는 관점에서, 부틸(메트)아크릴레이트가 바람직하고, n-부틸(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0056] (메트)아크릴산 에스테르 수지는 점착성 시트의 점착력을 보다 향상시키는 관점에서, 구성 단위 (p1)과 함께, 추가로 관능기 함유 단량체 (p2)(이하, 「단량체 (p2)」라고도 함) 유래의 구성 단위 (p2)를 포함하는 수지인 것이 바람직하다.
- [0057] 또한, 여기에서 말하는 「관능기 함유 단량체 (p2)」의 「관능기」란, 후술하는 가교제와 반응하여, 가교 기점이 될 수 있는 관능기 또는 가교 촉진 효과를 갖는 관능기를 의미한다.
- [0058] 단량체 (p2)가 갖는 관능기로서는, 예를 들어 수산기, 카르복시기, 아미노기, 에폭시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 가교제와의 반응성의 관점에서, 카르복시기 또는 수산기가 바람직하다.
- [0059] 단량체 (p2)로서는, 예를 들어 수산기 함유 단량체, 카르복시기 함유 단량체, 아미노기 함유 단량체, 에폭시기 함유 단량체 등을 들 수 있다. 이들 단량체 (p2)는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0060] 이들 중에서도, 수산기 함유 단량체, 카르복시기 함유 단량체가 바람직하다.
- [0061] 수산기 함유 단량체로서는, 예를 들어 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 비닐알코올, 알릴알코올 등의 불포화 알코올류 등을 들 수 있다.
- [0062] 카르복시기 함유 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화 모노카르복실산; 푸

마르산, 이타콘산, 말레산, 시트라콘산 등의 에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 그의 무수물, 2-카르복시에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0063] (메트)아크릴산 에스테르 수지가 구성 단위 (p1) 및 (p2)를 포함하는 수지인 경우, (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구성 단위 중 구성 단위 (p1)의 함유량은 바람직하게는 40 내지 99.9질량%, 보다 바람직하게는 60 내지 99질량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 98질량%이고, 구성 단위 (p2)의 함유량은 바람직하게는 0.1 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 0.15 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 10질량%이다.

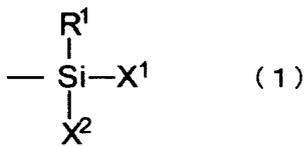
[0064] 또한, 상기 (메트)아크릴산 에스테르 수지는, 상기 구성 단위 (p1) 및 (p2)의 함유량을 만족하는 범위에서, 상기 구성 단위 (p1) 및 (p2) 이외의 그 밖의 단량체 유래의 구성 단위를 포함할 수도 있다.

[0065] 그 밖의 단량체로서는, 아크릴계 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 선택할 수 있고, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트 등의 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 올레핀류; 염화비닐, 비닐리덴 클로라이드 등의 할로젠화 올레핀류; 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 디엔계 단량체류; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴로일모르폴린, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0066] (메트)아크릴산 에스테르 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 25만 내지 150만, 보다 바람직하게는 35만 내지 130만, 더욱 바람직하게는 45만 내지 110만, 보다 더욱 바람직하게는 65만 내지 105만이다.

[0067] (실릴화 우레탄 수지)

[0068] 실릴화 우레탄 수지는 주쇄 또는 측쇄에 우레탄 결합 및/또는 요소 결합을 가짐과 동시에, 주쇄의 양쪽 말단에 하기 화학식 (1)로 표시되는 가수분해성 실릴기를 갖는 수지가 바람직하다.



[0069] .

[0070] 상기 화학식 (1) 중, X^1 내지 X^2 는 각각 독립적으로 히드록시기 또는 알콕시기이고, R^1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다. 당해 알킬기는 직쇄일 수도 있고 분지쇄일 수도 있다.

[0071] 실릴화 우레탄 수지는 말단에 상기 화학식 (1)로 표시되는 가수분해성 실릴기를 갖는 점에서, 실릴화 우레탄 수지끼리의 가수분해 탈수 축합에 의해 효과적으로 삼차원 망목 구조를 형성할 수 있고, 점착력을 향상시킬 수 있다.

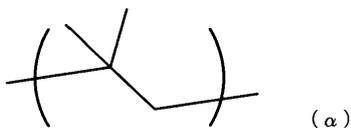
[0072] 화학식 (1) 중 R^1 로 표시되는 알킬기의 탄소수는 가수분해 탈수 축합의 반응성의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0073] 또한, 화학식 (1) 중 X^1 , X^2 가 알콕시기인 경우, 당해 알콕시기의 탄소수는 가수분해 탈수 축합 반응성의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0074] 실릴화 우레탄 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 1,000 내지 30만, 보다 바람직하게는 5,000 내지 20만, 더욱 바람직하게는 1만 내지 15만, 보다 더욱 바람직하게는 2만 내지 10만이다.

[0075] (폴리이소부틸렌계 수지)

[0076] 본 발명에서 사용하는 폴리이소부틸렌계 수지는 주쇄 또는 측쇄에 폴리이소부틸렌 골격을 갖는 수지이고, 구체적으로는 하기 구성 단위 (α)를 갖는 수지이다.



[0077] .

[0078] 폴리이소부틸렌계 수지로서는, 예를 들어 이소부틸렌의 단독 중합체인 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌과 이소프렌

의 공중합체, 이소부틸렌과 n-부텐의 공중합체, 이소부틸렌과 부타디엔의 공중합체, 및 이들 공중합체를 브롬화 또는 염소화 등을 시킨 할로겐화 부틸 고무 등을 들 수 있다.

- [0079] 이들 폴리이소부틸렌계 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0080] 또한, 폴리이소부틸렌계 수지가 공중합체인 경우, 이소부틸렌을 포함하는 구성 단위가 전체 구성 단위 중에서 가장 많이 포함되어 있는 것으로 한다.
- [0081] 폴리이소부틸렌계 수지의 전체 구성 단위에 대한, 이소부틸렌을 포함하는 구성 단위의 함유량은 바람직하게는 80 내지 100질량%, 보다 바람직하게는 90 내지 100질량%, 더욱 바람직하게는 95 내지 100질량%, 보다 더욱 바람직하게는 98 내지 100질량%이다.
- [0082] 폴리이소부틸렌계 수지의 합성 방법으로서, 염화알루미늄, 3불화붕소 등의 루이스산 촉매의 존재 하에서, 이소부틸렌 등의 단량체 성분을 중합하는 방법을 들 수 있다.
- [0083] 또한, 폴리이소부틸렌계 수지로서는, 시판품을 사용할 수도 있다. 시판품으로서, 비스타넥스(Vistanex) (엑손 케미컬 코.(Exxon Chemical Co.) 제조), 하이카(Hycar) (굿리치(Goodrich)사 제조), 오파놀(Oppanol) (바스프(BASF)사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0084] 또한, 본 발명에서 사용하는 폴리이소부틸렌계 수지는 수지의 말단이나 분자 내부에 중합성 이중 결합을 갖는 폴리이소부틸렌계 수지일 수도 있지만, 점착성 조성물로 형성되는 점착제층의 내구성 및 내후성을 향상시키는 관점에서, 수지의 생성시에 중합성 이중 결합이 소실되어, 뾰뾰한 분자 구조를 형성할 수 있는, 주쇄 및 측쇄에 중합성 이중 결합을 남기지 않는 이소부틸렌을 포함하는 구성 단위를 많이 포함하는 것이 바람직하다.
- [0085] 폴리이소부틸렌계 수지의 전체 구성 단위에 대한, 주쇄 및 측쇄에 중합성 이중 결합을 남기지 않는 이소부틸렌을 포함하는 구성 단위의 함유량은 바람직하게는 80 내지 100질량%, 보다 바람직하게는 90 내지 100질량%, 더욱 바람직하게는 95 내지 100질량%, 보다 더욱 바람직하게는 98 내지 100질량%이다.
- [0086] 본 발명에서 사용하는 폴리이소부틸렌계 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 응집력과 피착체에 대한 습윤성의 균형의 관점에서, 바람직하게는 2만 내지 80만, 보다 바람직하게는 3만 내지 55만, 더욱 바람직하게는 5만 내지 45만, 보다 더욱 바람직하게는 10만 내지 40만이다.
- [0087] 당해 중량 평균 분자량이 2만 이상이면, 점착성 조성물의 응집력이 향상하기 때문에, 유지력이 우수한 점착성 시트로 할 수 있다. 또한, 피착체를 오염시켜 버리는 것과 같은 폐해도 방지할 수 있다.
- [0088] 한편, 당해 중량 평균 분자량이 80만 이하이면, 얻어지는 점착성 조성물의 유연성이나 유동성이 양호해지고, 피착체와의 습윤성이 우수한 점착성 시트로 할 수 있다. 또한, 점착성 조성물을 제조할 때에 용매에 대한 용해성도 양호하게 할 수 있다.
- [0089] 본 발명에서 사용하는 폴리이소부틸렌계 수지는, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반테르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 관점에서, 중량 평균 분자량이 큰 폴리이소부틸렌계 수지와, 중량 평균 분자량이 작은 폴리이소부틸렌계 수지를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0090] 보다 구체적으로는, 본 발명에서 사용하는 폴리이소부틸렌계 수지는 중량 평균 분자량이 27 내지 80만인 폴리이소부틸렌계 수지 (a1)(이하, 「PIB계 수지 (a1)」이라고도 함)과, 중량 평균 분자량이 3 내지 25만인 폴리이소부틸렌계 수지 (a2)(이하, 「PIB계 수지 (a2)」라고도 함)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0091] 중량 평균 분자량이 큰 PIB계 수지 (a1)은, 점착성 조성물로 형성되는 점착제층의 내구성 및 내후성의 향상에 기여함과 동시에, 점착성 시트의 유지력 및 점착력의 향상에도 기여한다.
- [0092] 한편, 중량 평균 분자량이 작은 PIB계 수지 (a2)는, PIB계 수지 (a1)과 양호하게 상용하여 적절하게 PIB계 수지 (a1)을 가소화시킬 수 있고, 그것에 의하여, 당해 점착성 조성물을 포함하는 점착제층의 피착체에 대한 습윤성을 높이고, 얻어지는 점착성 시트의 점착 물성, 유연성, 유지력 등을 향상시킬 수 있다.
- [0093] PIB계 수지 (a1)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 27만 내지 80만, 보다 바람직하게는 30만 내지 60만, 더욱 바람직하게는 32만 내지 45만, 보다 더욱 바람직하게는 33만 내지 40만이다.
- [0094] PIB계 수지 (a1)의 중량 평균 분자량이 27만 이상이면, 점착성 조성물의 응집력을 충분히 향상시킬 수 있고, 점착력이 우수한 점착성 시트로 할 수 있다. 또한, 피착체에 대한 오염의 우려도 해소할 수 있다.

- [0095] 한편, PIB계 수지 (a1)의 중량 평균 분자량이 80만 이하이면, 점착성 조성물의 응집력이 너무 높아지는 것에 의한 유연성이나 유동성의 저하라고 하는 폐해를 피할 수 있고, 상기 조성물을 포함하는 점착제층의 피착체와의 습윤을 양호하게 할 수 있다. 또한, 점착성 조성물을 제조할 때, 용매에 대한 용해성을 양호하게 할 수 있다.
- [0096] PIB계 수지 (a2)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 2만 내지 25만이지만, 보다 바람직하게는 8만 내지 23만, 보다 바람직하게는 14만 내지 22만, 더욱 바람직하게는 18만 내지 21만이다.
- [0097] 중량 평균 분자량이 2만 이상이면, 점착성 조성물로 형성한 점착제층에 있어서, PIB계 수지 (a2)가 저분자 성분으로서 분리되어 피착체가 오염되는 폐해를 피할 수 있고, 또한 고온 하에서 발생하는 아웃 가스 발생량이 증가하는 등의 물성에 미치는 영향도 피할 수 있다.
- [0098] 한편, 25만 이하이면, PIB계 수지 (a1)을 충분히 가소화시킬 수 있고, 형성되는 점착제층의 피착체와의 습윤을 양호하게 할 수 있다.
- [0099] 여기서, PIB계 수지 (a1) 100질량부에 대한 PIB계 수지 (a2)의 함유 비율은, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 관점에서, 바람직하게는 5 내지 55질량부, 보다 바람직하게는 6 내지 40질량부, 더욱 바람직하게는 7 내지 30질량부, 보다 더욱 바람직하게는 8 내지 20질량부이다.
- [0100] 또한, 상기 PIB계 수지 (a1) 및 (a2)는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0101] <점착 부여제 (b)>
- [0102] 본 발명에 있어서, 점착성 시트의 점착력을 향상시킴과 동시에, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 관점에서, 점착성 수지 (A)는 점착 부여제 (b)를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0103] 점착 부여제 (b)로서는, 로진 수지, 로진 페놀 수지, 및 그의 에스테르 화합물 등의 로진계 수지; 이들 로진계 수지를 수소화한 수소화 로진계 수지; 테르펜 수지, 테르펜페놀 수지, 방향족 변성 테르펜 수지 등의 테르펜계 수지; 이들 테르펜계 수지를 수소화한 수소화 테르펜 수지; 수소화 석유 수지 등을 들 수 있다.
- [0104] 또한, 수소화 석유 수지란, 석유 수지에 수소 첨가한 것으로, 완전 수소화 수지만만 아니라, 수소화율을 달리하는 부분 수소화 수지도 포함된다.
- [0105] 또한, 본 발명에 있어서 석유 수지란, 석유 유래의 수지인 것을 특징으로 하고, 수소화 테르펜계 수지, 수소화 로진계 수지, 수소화 로진 에스테르계 수지, 불균화 로진, 불균화 로진 에스테르계 수지 등의 생체 유래의 수지를 제외한 개념이다.
- [0106] 구체적인 수소화 석유 수지로서는, 예를 들어 석유 나프타의 열 분해로 생성되는, 펜텐, 이소프렌, 피페린, 1,3-펜타디엔 등의 C5 유분(留分)을 공중합하여 얻어지는 C5계 석유 수지 및 이 C5계 석유 수지의 수소화 수지; 석유 나프타의 열 분해로 생성되는 인덴, 비닐톨루엔, α - 또는 β -메틸스티렌 등의 C9 유분을 공중합하여 얻어지는 C9계 석유 수지 및 이 C9계 석유 수지의 수소화 수지; 이 C5 유분과 C9 유분의 공중합 석유 수지의 수소화 수지 등을 들 수 있다.
- [0107] 이들 중에서도, 점착성 시트의 점착력을 향상시킴과 동시에, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 관점에서, 로진계 수지, 부분 수소화 테르펜계 수지를 제외한 테르펜계 수지 및 수소화 석유 수지로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 로진계 수지 및 부분 수소화 테르펜계 수지를 제외한 테르펜계 수지 중 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0108] 점착 부여제 (b)의 연화점은 바람직하게는 60 내지 170℃, 보다 바람직하게는 65 내지 160℃, 더욱 바람직하게는 70 내지 150℃이다.
- [0109] 또한, 「연화점」은 JIS K 2531에 준거하여 측정된 값이다.
- [0110] <가교제>
- [0111] 점착성 수지 (A) 중에, 상술한 관능기 함유 단량체 (p2) 유래의 구성 단위 (p2)를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 수지 등의 상술한 관능기를 갖는 수지를 함유하는 경우, 점착성 수지 (A)는 가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 가교제는 상기 수지의 관능기와 반응하여, 수지끼리를 가교시키는 것이다.
- [0112] 가교제로서는, 예를 들어 툴릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등, 및 그들의 어덕트체 등의

이소시아네이트계 가교제; 에틸렌글리콜글리시딜에테르 등의 에폭시계 가교제; 헥사 [1-(2-메틸)-아지리디닐] 트리포스파트리아진 등의 아지리딘계 가교제; 알루미늄 킬레이트 등의 킬레이트계 가교제 등을 들 수 있다. 이 가교제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

- [0113] 이들 중에서도, 응집력을 높여서 점착력을 향상시키는 관점 및 입수 용이성 등의 관점에서, 이소시아네이트계 가교제가 바람직하다.
- [0114] 가교제의 배합량은, 점착성 수지 (A)에 포함되는 수지의 구조 중에 갖는 관능기 수에 의해 적절히 조정되는데, 가교 반응을 촉진시키는 관점에서, (메트)아크릴산 에스테르 수지 등의 상술한 관능기를 갖는 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 0.03 내지 7질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 4질량부이다.
- [0115] <촉매(경화 촉진제)>
- [0116] 점착성 수지 (A) 중에 실릴화 우레탄 수지를 포함하는 경우, 실릴화 우레탄 수지의 실릴기끼리의 가교 반응을 촉진시키고, 점착력을 향상시키는 관점에서, 점착성 수지 (A)는 경화 촉진제로서의 역할을 담당하는 촉매를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0117] 당해 촉매로서는 가교 밀도의 제어가 용이하고, 점착력 및 응집력을 향상시키는 관점에서, 알루미늄계 촉매, 티타늄계 촉매, 지르코늄계 촉매 및 3불화붕소계 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0118] 알루미늄계 촉매로서는, 알루미늄의 알콕시드, 알루미늄 킬레이트, 염화알루미늄(III)이 바람직하다.
- [0119] 티타늄계 촉매로서는, 티타늄의 알콕시드, 티타늄 킬레이트, 염화티타늄(IV)이 바람직하다.
- [0120] 지르코늄계 촉매로서는, 지르코늄의 알콕시드, 지르코늄 킬레이트, 염화지르코늄(IV)이 바람직하다.
- [0121] 3불화붕소계 촉매로서는, 3불화붕소의 아민 착체나 알코올 착체가 바람직하다.
- [0122] 촉매의 배합량은 촉매 작용의 관점에서, 실릴화 우레탄 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 8질량부, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 5질량부이다.
- [0123] [도전성 재료 (B)]
- [0124] 본 발명에서 사용하는 도전성 재료 (B)로서는, 도전성을 갖는 재료라면 특별히 한정되지는 않지만, 점착성 시트의 점착제층의 표면 저항률을 효율적으로 저하시키는 관점에서, 카본 나노 재료인 것이 바람직하다.
- [0125] 카본 나노 재료란, 6원환 배열 구조를 주 구조로 하는 그래파이트 시트를 포함하는 물질을 포함하고, 붕소나 질소 등의 탄소 이외의 원소를 함유하고 있을 수도 있고, 다른 물질에 내포되어 있는 형태일 수도 있다.
- [0126] 카본 나노 재료로서는, 예를 들어 카본 나노 튜브, 카본 나노 섬유, 카본 나노 혼(horn), 카본 나노 콘(cone), 풀러렌 등을 들 수 있다.
- [0127] 이들 카본 나노 재료는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0128] 또한, 카본 나노 튜브는 탄소 6원환 구조를 주 구조로 하는 그래파이트(흑연) 시트가 원통 형상으로 폐쇄된 구조를 갖는 튜브 형상의 탄소 다면체이다.
- [0129] 카본 나노 튜브에는, 1층의 흑연 시트가 원통 형상으로 폐쇄된 구조를 갖는 단층 카본 나노 튜브와, 2층의 흑연 시트가 원통 형상으로 폐쇄된 구조를 갖는 2층 카본 나노 튜브와, 흑연 시트가 3층 이상 동심 통 형상으로 폐쇄된 다층 구조를 갖는 다층 카본 나노 튜브가 있고, 이들 중 어느 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0130] 카본 나노 재료의 직경(섬유 직경)은 바람직하게는 1 내지 1000nm, 보다 바람직하게는 3 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 100nm이다.
- [0131] 카본 나노 재료의 길이(섬유 길이)는 바람직하게는 10nm 내지 200 μ m, 보다 바람직하게는 50nm 내지 100 μ m, 더욱 바람직하게는 100nm 내지 50 μ m이다.
- [0132] 카본 나노 재료의 중형비는, 형성하는 점착제층의 표면 저항률을 저하시키는 관점에서, 바람직하게는 10 내지 10000, 보다 바람직하게는 50 내지 7000, 더욱 바람직하게는 200 내지 5000, 더욱 바람직하게는 300 내지 3500, 보다 더욱 바람직하게는 400 내지 2000이다.

- [0133] 또한, 상기의 카본 나노 재료의 평균 직경, 평균 길이, 중형비의 값은 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된 값을 의미한다.
- [0134] 또한, 상기의 도전성 재료 (B)는, 점착제층 중에서 도전성 재료끼리 근접한 상태를 유지함으로써, 점착제층의 표면 저항률을 효과적으로 저하시키는 관점에서, 용매 중에 도전성 재료끼리 점착제층 전체에 치우침이 없이 근접한 상태로 점착성 조성물 중에 함유되는 것이 바람직하다.
- [0135] 용매로서는 물, 유기 용매를 들 수 있고, 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매로서는, 예를 들어 물, 메틸에틸 케톤, 아세톤, 아세트산에틸, 테트라히드로푸란, 디옥산, 시클로헥산, n-헥산, 톨루엔, 크실렌, n-프로판올, 이소프로판올 등을 들 수 있다.
- [0136] 도전성 재료의 분산액은, 상기 용매 중에 당해 도전성 재료를 첨가한 후, 초음파 등을 가함으로써 얻을 수 있다.
- [0137] 점착성 조성물 중의 도전성 재료 (B)의 함유량은 점착성 수지 (A) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05 내지 15질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5질량부이다. 당해 함유량이 0.05질량부 이상이면, 형성하는 점착제층의 표면 저항률을 저하시킬 수 있다. 한편, 당해 함유량이 15질량부 이하이면, 점착력이 양호한 점착성 시트로 할 수 있다.
- [0138] [그 밖의 첨가제]
- [0139] 점착성 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 점착성 시트의 용도에 따라 그 밖의 첨가제를 함유시킬 수도 있다. 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어 자외선 흡수제, 산화 방지제, 연화제(가소제), 충전제, 방청제, 안료, 염료 등을 들 수 있다.
- [0140] 이들 첨가제를 배합하는 경우, 첨가제의 배합량은 점착성 수지 (A) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 6질량부이다.
- [0141] 또한, 점착성 조성물은 기재나 박리 시트 등에 도포하기 쉽게 하고, 작업성을 향상시키기 위해서, 추가로 유기 용매로 희석하여 점착성 조성물의 용액 형태로 할 수도 있다.
- [0142] 유기 용매로서는, 예를 들어 메틸에틸케톤, 아세톤, 아세트산에틸, 테트라히드로푸란, 디옥산, 시클로헥산, n-헥산, 톨루엔, 크실렌, n-프로판올, 이소프로판올 등을 들 수 있다.
- [0143] 또한, 이들 유기 용매는 점착성 수지 (A)의 제조시에 사용된 유기 용매를 그대로 사용할 수도 있고, 해당 점착제 용액을 균일하게 도포할 수 있도록, 제조시에 사용된 유기 용매 이외의 1종 이상의 유기 용매를 첨가할 수도 있다.
- [0144] 점착제 용액의 고형분 농도는 바람직하게는 5 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 10 내지 45질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량%가 되도록 유기 용매를 배합하는 것이 바람직하다. 당해 고형분 농도가 10질량% 이상이면, 용제의 사용량으로서는 충분하고, 기재 등에 도포할 때의 도포 및 건조의 효율이 향상된다. 한편, 당해 고형분 농도가 60질량% 이하이면 적당한 점도가 되고, 도포 작업이 용이하게 된다.
- [0145] [(B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값]
- [0146] 본 발명에 있어서, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물을 단체(單體)로 시트 형상으로 형성한 시험 샘플을 사용하여 측정한다. 구체적으로는, 당해 표면 자유에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은, 상기 시험 샘플을 시트 형상으로 형성하고 나서 3시간 경과 후에, 당해 시험 샘플의 표면에 3종의 용매(순수, 디요오도메탄 및 1-브로모나프탈렌)를 적하하고, 각각에 대한 정적 접촉각을 측정된 후에, 측정된 값을 기초로, 기타자키 하타법에 의해, 점착성 수지의 표면 자유 에너지 γ_s^{total} 의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 를 산출한 값이고, 보다 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값을 의미한다.
- [0147] 또한, 점착성 조성물을 유기 용매로 희석했을 경우, 샘플 제조시에 당해 유기 용매는 제거되기 때문에, 유기 용매의 희석 유무는 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값에는 영향을 미치지 않는다.

[0148] 참고로, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된, 일반적인 각종 수지 단독의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 표 1에 나타내었다.

표 1

재질	표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d
폴리아크릴산	42~46
폴리아세탈 수지	41~45
폴리카르보네이트 수지	40~44
폴리스티렌 수지	40~44
폴리염화비닐 수지	40~44
나일론 6	40~44
페놀 수지	39~43
폴리메타크릴산 수지	39~43
폴리비닐알코올 수지	38~42
나일론 6,6	38~42
폴리에테르에테르케톤 수지	37~41
아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지	37~41
폴리에테르이미드 수지	36~40
멜라민 수지	36~40
에폭시 수지	35~39
스테인리스	33~37
유리	32~36
폴리에틸렌 수지	31~35
폴리불화비닐리텐 수지	31~35
폴리프로필렌 수지	31~35
고밀도 폴리에틸렌 수지	28~32
우레탄 수지(구성 단위 폴리카프로라탐)	24~28
우레탄 수지(구성 단위 폴리프로필렌글리콜)	22~26
우레탄 수지(구성 단위 폴리테트라메틸렌글리콜)	11~15

[0149]

[0150] 본 발명에 있어서, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은 26.0 이하인데, 바람직하게는 25.0 이하, 보다 바람직하게는 24.0 이하, 더욱 바람직하게는 23.5 이하, 보다 더욱 바람직하게는 23.0 이하이다.

[0151] 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0을 초과하면, 형성한 점착체층의 표면 저항률이 상승해 버리는 경향이 있고, 또한 점착력의 저하도 보이게 된다.

[0152] 또한, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은 바람직하게는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 10.0 이상, 더욱 바람직하게는 15.0 이상이다.

[0153] 여기서, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은 사용하는 주체 수지 (a) 및 점착 부여제 (b)의 종류나 각종 물성 값을 적절히 선택함으로써 조정 가능하다.

[0154] 즉, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은 주체 수지 (a)를 구성하는 유래의 단량체 종류 및 그의 단량체 유래의 구성 단위 함유 비율, 주체 수지 (a)가 갖는 관능기의 종류, 주체 수지 (a)의 중량 평균 분자량, 점착 부여제 (b)의 종류, 점착 부여제 (b)의 연화점, 주체 수지 (a)와 점착 부여제 (b)와의 구체적인 조합, 주체 수지 (a) 및 점착 부여제 (b)의 함유량 등에 의존한다고 생각된다.

[0155] 또한, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값은 가교제나 촉매, 상술한 첨가제를 배합하는 것에 의해 다소의 변화는 있지만, 각 첨가제의 배합량이 상술한 범위 내라면 크게 변화하는 것은 아니다.

[0156] 보다 구체적으로는, 이하의 점을 고려하면, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정할 수 있다. 또한, 여기에서 예를 드는 사항은 어디까지나 예시이고, 본 발명에 있어서, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 조정하는 수단은 다음의 사항으로 제한되지 않는다.

[0157] 점착 부여제 (b)로서 부분 수소화 테르펜계 수지를 사용하면, 점착성 수지 (A)의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값

이 상승하는 경향이 있고, 실릴화 우레탄 수지와 조합하면, 그 상승 경향이 보다 현저하게 드러난다.

- [0158] 분자간 상호 작용이 작은 구조를 갖는 중합체일수록, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 저하되는 경향이 있다. 반대로, 예를 들어 아크릴산과 같이 분자간 상호 작용이 큰 구조를 갖는 중합체를 사용함으로써 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 상승하는 경향이 있다.
- [0159] 그로 인해, 주제 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 사용하는 경우, (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위 함유량이 5.0질량%를 초과하면, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 상승하는 경향이 있다.
- [0160] (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유량은 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 바람직하게는 3.0질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2.0질량% 이하이다.
- [0161] 중합체 분자 내에서, 특정한 관능기 간에 상호 작용을 갖는 경우, 중합체 분자간의 상호 작용이 비교적 작아지고, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 저하되는 경향이 있다.
- [0162] 예를 들어, 주제 수지 (a)로서 수산기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 사용하는 경우, 중합체 분자 내에 갖는 복수개의 수산기 간에 상호 작용을 갖기 때문에, 중합체 분자간의 상호 작용을 작게 조정할 수 있고, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 저하되는 경향이 있다.
- [0163] 그로 인해, (메트)아크릴산 에스테르 수지의 전체 구조 단위 중에 포함되는 수산기 함유 단량체 유래의 구성 단위 함유량은, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 바람직하게는 0.1 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 10질량%, 보다 더욱 바람직하게는 0.4 내지 3질량%이다.
- [0164] 주제 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 사용하는 경우, 점착 부여제 (b)로서는, (메트)아크릴산 에스테르 수지와 상용성이 좋은 화합물(예를 들어, 로진계 수지 등)과 조합하면, 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 상승하는 경향이 있다.
- [0165] 주제 수지 (a)로서 (메트)아크릴산 에스테르 수지를 사용하는 경우, 점착성 수지 (A) 중의 주제 수지 (a)의 함유량은 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 바람직하게는 60 내지 95질량%, 보다 바람직하게는 65 내지 90질량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 85질량%이고, 점착 부여제 (b)의 함유량은 바람직하게는 5 내지 40질량%, 보다 바람직하게는 10 내지 35질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량%이다.
- [0166] 주제 수지 (a)로서 실릴화 우레탄 수지를 사용하는 경우, 점착 부여제 (b)로서는, 실릴화 우레탄 수지와 상용성이 좋은 화합물(예를 들어, 테르펜페놀계 수지 등)과 조합하면, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 저하되는 경향이 있다.
- [0167] 주제 수지 (a)로서 실릴화 우레탄 수지를 사용하는 경우, 점착성 수지 (A) 중의 주제 수지 (a)의 함유량은 당해 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 바람직하게는 40 내지 70질량%, 보다 바람직하게는 40 내지 65질량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60질량%이고, 점착 부여제 (b)의 함유량은 바람직하게는 30 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 35 내지 60질량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60질량%이다.
- [0168] 또한, 주제 수지 (a)로서, 폴리이소부틸렌계 수지와 같은 탄소와 수소만으로 구성되는 분자 구조를 갖는 수지를 사용하는 경우, 분자간의 상호 작용이 작기 때문에, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 저하되는 경향이 있다.
- [0169] 또한, 주제 수지 (a)로서 폴리이소부틸렌계 수지를 사용하는 경우에는, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의

범위로 조정하는 관점에서, 상술한 중량 평균 분자량이 다른 PIB계 수치 (a1)과 PIB계 수치 (a2)를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0170] 또한, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의 범위로 조정하는 데 있어서, 사용하는 PIB계 수치 (a1)과 PIB계 수치 (a2)의 중량 평균 분자량이나, PIB계 수치 (a1)과 PIB계 수치 (a2)와의 배합비의 적합한 범위는 상술한 바와 같다.

[0171] 주제 수치 (a)로서 폴리이소부틸렌계 수지를 사용하는 경우, 점착 부여제 (b)로서는, 폴리이소부틸렌계 수치와 상용성이 좋은 화합물(예를 들어, 수소화 석유 수치 등)과 조합하면, 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 저하되는 경향이 있다.

[0172] 주제 수치 (a)로서 폴리이소부틸렌계 수지를 사용하는 경우, 점착성 수치 (A) 중의 주제 수치 (a)의 함유량은 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 바람직하게는 55 내지 99질량%, 보다 바람직하게는 65 내지 97질량%, 더욱 바람직하게는 75 내지 95질량%이고, 점착 부여제 (b)의 함유량은 바람직하게는 1 내지 45질량%, 보다 바람직하게는 3 내지 35질량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 25질량%이다.

[0173] [기재]

[0174] 상술한 바와 같이, 본 발명의 점착성 시트는 기재를 갖는 점착성 시트일 수도 있다.

[0175] 사용하는 기재는 특별히 한정되지 않고, 점착성 시트의 사용 목적에 따라서 적절히 선정되고, 금속 등의 도전성 재료를 포함하는 기재일 수도 있고, 절연성 재료를 포함하는 기재일 수도 있다.

[0176] 단, 본 발명의 점착성 시트는, 당해 점착성 시트가 갖는 점착제층이 단독이라도 우수한 대전 방지성 및 도전성을 갖고 있기 때문에, 금속 등의 도전성 재료를 포함하는 기재를 사용하지 않아도, 우수한 대전 방지성 및 도전성을 갖는다.

[0177] 그로 인해, 본 발명의 점착성 시트는, 다양한 용도로 사용할 수 있다는 관점에서, 절연성 재료를 포함하는 기재를 갖는 점착성 시트가 바람직하다.

[0178] 절연성 재료를 포함하는 기재로서는, 예를 들어 상질지, 아트지, 코팅지, 글라신지 등이나 이들 종이 기재에 폴리에틸렌 등의 열 가소성 수지를 라미네이트한 라미네이트지 등의 각종 종이류; 부직포 등의 다공질 재료; 폴리에틸렌 수치, 폴리프로필렌 수치 등의 폴리올레핀 수치, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수치, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수치 등의 폴리에스테르 수치, 아세테이트 수치, ABS 수치, 폴리스티렌 수치, 염화비닐 수치 등을 포함하는 플라스틱 필름 또는 시트; 이들 수지의 혼합물을 포함하는 플라스틱 필름 또는 시트; 이들 플라스틱 필름 또는 시트의 적층체를 포함하는 플라스틱 필름 또는 시트 등을 들 수 있다.

[0179] 또한, 플라스틱 필름 또는 시트 등의 기재 시트는 미연신일 수도 있고, 세로 또는 가로 등의 1축 방향 또는 2축 방향으로 연신되어 있을 수도 있다.

[0180] 또한, 기재에는 추가로 자외선 흡수제, 광 안정제, 산화 방지제, 대전 방지제, 슬립제, 블로킹 방지제, 착색제 등이 함유되어 있을 수도 있다.

[0181] 기재의 두께는 특별히 제한은 없지만, 취급 용이성의 관점에서, 바람직하게는 10 내지 250 μ m, 보다 바람직하게는 15 내지 200 μ m, 더욱 바람직하게는 20 내지 150 μ m이다.

[0182] 기재가 플라스틱 필름 또는 시트인 경우, 기재와 점착제층과의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 필요에 따라, 기재의 표면에 대하여 산화법이나 요철화법 등의 표면 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0183] 산화법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 코로나 방전 처리법, 플라즈마 처리법, 크롬산 산화(습식), 화염 처리, 열풍 처리, 오존·자외선 조사 처리 등을 들 수 있다. 또한, 요철화법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 샌드 블라스트법, 용제 처리법 등을 들 수 있다. 이들 표면 처리는 기재의 종류에 따라 적절히 선정되지만, 점착제층과의 밀착성의 향상 효과나 조작성의 관점에서, 코로나 방전 처리법이 바람직하다. 또한, 프라이머 처리를 실시할 수도 있다.

[0184] [박리제]

[0185] 또한, 본 발명의 점착성 시트는 상술한 바와 같이, 기재를 갖지 않는 점착성 시트일 수도 있다. 즉, 본 발명의

점착성 시트가 갖는 점착제층이 단독이어도 우수한 대전 방지성 및 도전성을 갖고 있기 때문에, 금속 등의 도전성 재료를 포함하는 기재를 사용하지 않아도, 기제가 없는 점착성 시트여도, 우수한 대전 방지성 및 도전성을 갖는다.

- [0186] 기제가 없는 점착성 시트는 상술한 기제 대신 박리재가 사용되고, 점착성 시트의 사용시에는 당해 박리재는 제거된다.
- [0187] 박리제로서는, 양면 박리 처리를 한 박리 시트나, 편면 박리 처리된 박리 시트 등이 사용되고, 박리재용의 기제 상에 박리제를 도포한 것 등을 들 수 있다.
- [0188] 박리재용의 기제로서는, 예를 들어 글라신지, 코팅지, 상질지 등의 종이 기제, 이들 종이 기제에 폴리에틸렌 등의 열 가소성 수지를 라미네이트한 라미네이트지, 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르 수지 필름, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지 등의 폴리올레핀 수지 필름 등의 플라스틱 필름 등을 들 수 있다.
- [0189] 박리제로서는, 예를 들어 실리콘계 수지, 올레핀계 수지, 이소프렌계 수지, 부타디엔계 수지 등의 고무계 엘라스토머, 장쇄 알킬계 수지, 알키드계 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있다.
- [0190] 박리재의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 10 내지 200 μ m, 보다 바람직하게는 25 내지 150 μ m이다.
- [0191] [점착성 시트의 제조 방법]
- [0192] 점착성 시트의 제조 방법으로서 특별히 제한은 없고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 상술한 유기 용매를 배합한 점착성 조성물의 용액을 공지된 도포 방법에 의해 제조하는 방법을 들 수 있다.
- [0193] 도포 방법으로서, 예를 들어 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 바 코팅법, 나이프 코팅법, 롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 다이 코팅법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0194] 구체적인 제조 방법으로서, 도 1의 (a)와 같이, 기재(11) 상에 점착제층(12)이 형성된 점착성 시트(1a)의 제조 방법으로서, 예를 들어 기재(11)의 한쪽 면에 점착성 조성물의 용액을 직접 도포하고, 건조하여 점착제층(12)을 형성시켜서 제조하는 방법이나, 점착성 조성물의 용액을 사용하여 미리 제작한 후술하는 점착성 시트(1d)의 한쪽의 박리재를 제거하여, 기재(11)의 한쪽 면과 점착제층(12)을 접합하여 제조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0195] 또한 도 1의 (b)와 같이, 기재(11)의 양면에 점착제층(12, 12')을 형성한 점착성 시트(1b)의 제조 방법으로서, 예를 들어 기재의 양면 각각에 점착성 조성물의 용액을 직접 도포하고, 건조하여 점착제층(12, 12')을 형성시켜서 제조하는 방법이나, 미리 제작한 후술하는 점착성 시트(1d)의 한쪽의 박리재를 제거하여 기재(11)의 한쪽 면과 점착제층을 접합하고, 기재(11)의 다른 쪽 면에 점착성 조성물의 용액을 직접 도포하고, 건조하여 점착제층을 형성시켜 제조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0196] 또한 도 1의 (c)와 같이, 기재(11) 상에 형성한 점착제층(12) 상에 박리재(13)가 적층된 점착성 시트(1c)의 제조 방법으로서, 예를 들어 상술한 점착성 시트(1a)의 점착제층(12)의 면과 박리재(13)를 접합하여 제조하는 방법이나, 박리재(13)의 박리 처리면에 점착성 조성물의 용액을 직접 도포하고, 건조하여 점착제층(12)을 형성시킨 후, 점착제층(12)과 기재(11)를 접합하여 제조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0197] 그리고 도 1의 (d)와 같이, 기재를 사용하지 않고, 점착제층(12)을 박리재(13, 13')로 협지한 점착성 시트(1d)의 제조 방법으로서, 예를 들어 박리재(13)의 박리 처리면에 점착성 조성물의 용액을 직접 도포하고, 건조하여 점착제층(12)을 형성시킨 후, 점착제층(12)과 박리재(13')를 접합하여 제조하는 방법이나, 양면에 박리 처리된 박리재의 편면에 점착성 조성물의 용액을 직접 도포하고, 건조하여 점착제층을 형성시킨 후, 롤 형상으로 감아서 1층 테이프 형상의 기재를 갖지 않는 양면 점착성 테이프로서 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이, 박리재(13)와 박리재(13')의 박리력을 상이하게 조정하는 것이 바람직하다.
- [0198] 유기 용매를 배합한 경우의 점착성 조성물의 용액의 고형분 농도는 바람직하게는 10 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 12 내지 45질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량%이다.
- [0199] 또한, 기재나 박리재의 박리층면에 점착성 조성물을 유기 용매에 용해시킨 용액을 도포한 후, 80 내지 150 $^{\circ}$ C의 온도에서 30초 내지 5분간 가열하는 것이 바람직하다.
- [0200] [점착성 시트의 물성]
- [0201] 본 발명의 점착성 시트는 우수한 점착력을 가짐과 동시에, 점착제층의 표면 저항률이 낮고, 대전 방지성 및 도

전성이 우수하다.

- [0202] 본 발명의 점착성 시트의 점착제층의 표면 저항률은 바람직하게는 $9.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 이하, 보다 바람직하게는 $6.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 이하, 보다 바람직하게는 $5.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 이하, 더욱 바람직하게는 $7.0 \times 10^4 \Omega/\square$ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 $5.0 \times 10^4 \Omega/\square$ 이하이다.
- [0203] 또한, 상기 점착제층의 표면 저항률 값은 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값을 의미한다.
- [0204] 또한, 피착체가 스테인리스인 경우의 본 발명 점착성 시트의 점착력은 바람직하게는 2.0N/25mm 이상, 보다 바람직하게는 5.0N/25mm 이상, 보다 바람직하게는 10.0N/25mm 이상, 더욱 바람직하게는 12.0N/25mm 이상, 보다 더욱 바람직하게는 17.0N/25mm 이상이다.
- [0205] 또한, 상기의 점착성 시트의 점착력은 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값을 의미한다.
- [0206] <실시예>
- [0207] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 성분의 하기 물성에 대해서, 이하에 기재한 방법에 의해 측정된 값을 사용하였다.
- [0208] <카본 나노 튜브의 섬유 직경, 평균 길이, 종횡비>
- [0209] 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지스사 제조, 제품명 「S-4700」)을 사용하여, 카본 나노 튜브를 관찰하여 측정된 값이다.
- [0210] <중량 평균 분자량(Mw)>
- [0211] 겔 침투 크로마토그래프 장치(도소 가부시끼가이샤 제조, 제품명 「HLC-8020」)을 사용하여, 하기의 조건 하에서 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값을 사용하였다.
- [0212] (측정 조건)
- [0213] · 칼럼: 「TSK 가드 칼럼(guard column) HXL-H」 「TSK gel GMHXL($\times 2$)」 「TSK gel G2000HXL」(모두 도소 가부시끼가이샤 제조)
- [0214] · 칼럼 온도: 40℃
- [0215] · 전개 용매: 테트라히드로푸란
- [0216] · 유속: 1.0mL/min
- [0217] <연화점>
- [0218] 점착 부여제 (b)의 연화점에 대해서, JIS K 2531에 준거하여 측정된 값을 사용하였다.
- [0219] (제조예 1: 카본 나노 튜브 분산액 (1)의 제조)
- [0220] 도전성 재료인, 다층 카본 나노 튜브(필젠사 제조, 제품명 「F-M-ML-1/25」, 섬유 직경: 10nm, 길이: 5 내지 15 μm , 종횡비: 500 내지 1500)를 아세트산 에틸에 첨가하고, 초음파 세정기(42kHz, 125W)로 초음파에 의한 진동을 1시간 부여하여, 아세트산 에틸 중에 분산시켜, 다층 카본 나노 튜브 농도가 0.3질량%인 카본 나노 튜브 분산액 (1)을 제조하였다.
- [0221] (제조예 2: 카본 나노 튜브 분산액 (2)의 제조)
- [0222] 도전성 재료인, 다층 카본 나노 튜브(우베 고산사 제조, 제품명 「AMC」, 섬유 직경: 5 내지 15nm, 길이: 1 내지 1.5 μm , 종횡비: 67 내지 300)를 아세트산 에틸에 첨가하고, 초음파 세정기(42kHz, 125W)로 초음파에 의한 진동을 1시간 부여하여, 아세트산 에틸 중에 분산시켜, 다층 카본 나노 튜브 농도가 0.3질량%인 카본 나노 튜브 분산액 (2)를 제조하였다.
- [0223] (실시예 1)
- [0224] (1) 점착성 조성물의 제조
- [0225] 주제 수지 (a)로서 「아크릴산 에스테르 수지 (1)(n-부틸아크릴레이트(BA)/메틸메타크릴레이트(MMA)/아세트산 비닐(VAc)/2-히드록시에틸아크릴레이트(2HEA)=80.0/10.0/9.0/1.0(질량비), 중량 평균 분자량: 100만, 용제: 아

세트산 에틸, 고형분 농도 15질량%)」 80.0질량부(고형분비)를 배합하고, 추가로 점착 부여제 (b)로서 로진계 수지 「KE-359」(제품명, 아라까와 가가꾸 고교(주) 제조, 연화점: 94 내지 104℃, 고형분 농도: 50질량%) 20.0질량부(고형분비)를 배합하고 혼합하여, 점착성 수지의 아세트산 에틸 용액을 제조하였다.

- [0226] 계속해서, 당해 점착성 수지의 용액의 고형분 100질량부에 대하여, 가교제로서 이소시아네이트계 가교제 「BXX5640」(제품명, 도요 잉크 세이조(주) 제조) 1.35질량부(고형분비)를 배합하고, 추가로 상기 제조예 1에서 제조한 카본 나노 튜브 분산액 (1) 1.0질량부(고형분비)를 배합하여 혼합하고, 균일하게 교반하여, 점착성 조성물의 아세트산 에틸 용액을 제조하였다.
- [0227] (2) 점착성 시트의 제작
- [0228] 제조한 점착성 조성물의 아세트산 에틸 용액을, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 포함하는 두께 50 μ m의 기재의 편면 상에, 건조 후의 막 두께가 25 μ m가 되도록 도포하여 도포막을 형성하고, 당해 도포막을 건조시켜 점착성 시트를 제작하였다.
- [0229] (실시에 2 내지 8, 비교예 1 내지 6)
- [0230] 점착성 조성물 중의 각 성분의 종류 및/또는 배합량을 표 1에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 점착성 조성물의 아세트산 에틸 용액을 제조하고, 당해 용액을 사용하여 점착성 시트를 제작하였다. 또한, 표 1 중의 배합량은 고형분비이다.
- [0231] 또한, 각 실시예 및 비교예에서 사용한 각 성분은 이하와 같다.
- [0232] <주제 수지 (a)>
- [0233] · 아크릴산 에스테르 수지 (2): n-부틸아크릴레이트(BA)/아크릴산(AA)=98.0/2.0(질량비), 중량 평균 분자량: 100만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 15질량%.
- [0234] · 아크릴산 에스테르 수지 (3): n-부틸아크릴레이트(BA)/아크릴산(AA)=90.0/10.0(질량비), 중량 평균 분자량: 70만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 33.6질량%.
- [0235] · 아크릴산 에스테르 수지 (4): n-부틸아크릴레이트(BA)/아크릴산(AA)=95.0/5.0(질량비), 중량 평균 분자량: 70만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 40질량%.
- [0236] · 아크릴산 에스테르 수지 (5): n-부틸아크릴레이트(BA)/아크릴산(AA)=80.0/20.0(질량비), 중량 평균 분자량: 70만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 33.6질량%.
- [0237] · 아크릴산 에스테르 수지 (6): n-부틸아크릴레이트(BA)/메틸아크릴레이트(MA)/아크릴로일모르폴린(ACMO)/2-히드록시에틸아크릴레이트(2HEA)=83.0/2.0/14.0/1.0(질량비), 중량 평균 분자량: 65만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 35질량%.
- [0238] · 실릴화 우레탄 수지 (1): 폴리옥시프로필렌디올/이소포논디이소시아네이트/N-아미노에틸- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란/메틸아크릴레이트=93.7/2.3/2.2/1.8(질량비), 중량 평균 분자량: 5만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 70질량%.
- [0239] · 스티렌-블록-(에틸렌-코-부텐)-블록-스티렌 트리블록 공중합체(SEBS) 수지 (1): 쉘 가가꾸사 제조, 제품명 「크레이톤 G1657」, 스티렌 함량: 13질량%, 중량 평균 분자량: 15만, 용제: 아세트산 에틸, 고형분 농도: 30질량%.
- [0240] · 폴리이소부틸렌계 수지 (1): 오파놀 B50(제품명, 바스프사 제조, 중량 평균 분자량 34만의 폴리이소부틸렌계 수지)/오파놀 B30(제품명, 바스프사 제조, 중량 평균 분자량 20만의 폴리이소부틸렌계 수지)=100/10(질량비)의 폴리이소부틸렌계 수지 혼합물, 용제: 톨루엔, 고형분 농도: 20질량%.
- [0241] <점착 부여제 (b)>
- [0242] · 로진계 수지 「하리에스터 TF」: 제품명, 하리마 가세이(주) 제조, 연화점: 75 내지 85℃.
- [0243] · 로진계 수지 「KE-359」: 아라까와 가가꾸 고교(주) 제조, 제품명, 연화점: 94 내지 104℃, 고형분 농도: 50질량%.
- [0244] · 테르펜페놀계 수지 「YS 폴리스터 T130」: 제품명, 야스하라 케미컬사 제조, 연화점: 130℃.

- [0245] · 테르펜페놀계 수지 「YS 폴리스터 S145」: 제품명, 야스하라 케미컬사 제조, 테르펜페놀 공중합체, 연화점: 145℃.
- [0246] · 테르펜페놀계 수지 「YS 폴리스터 G125」: 제품명, 야스하라 케미컬사 제조, 테르펜페놀 공중합체, 연화점: 125℃.
- [0247] · 부분 수소화 테르펜페놀계 수지 「YS 폴리스터 TH130」: 제품명, 야스하라 케미컬사 제조, 연화점: 130℃.
- [0248] · 수소화 석유 수지 「아르콘 P-125」: 제품명, 아라카와 가가꾸 고교사 제조, 연화점: 125℃.
- [0249] <가교제>
- [0250] · 이소시아네이트계 가교제 「콜로네이트 L」: 제품명, 닛본 폴리우레탄(주) 제조, 고형분 농도: 75질량%.
- [0251] · 이소시아네이트계 가교제 「BXX5640」: 제품명, 도요 잉크 세이조(주) 제조.
- [0252] <촉매>
- [0253] · 티타늄 킬레이트계 촉매 「오르가틱스 TC-100」: 제품명, 마쯔모토 파인 케미컬(주) 제조.
- [0254] <도전성 재료 (B)>
- [0255] · 카본 나노 튜브 분산액 (1): 제조예 1에서 제조한 카본 나노 튜브 분산액.
- [0256] · 카본 나노 튜브 분산액 (2): 제조예 2에서 제조한 카본 나노 튜브 분산액.
- [0257] 실시예 및 비교예에서 제조 및 제작한 점착성 수지 또는 점착성 시트의 하기 물성에 대해서, 이하에 기재한 방법에 의해 산출 또는 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0258] (1) 점착성 수지의 표면 자유 에너지의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값
- [0259] 도전성 재료 (B)를 함유하지 않고, 그 이외의 성분을 함유한 점착성 조성물을 단체로 시트 형상으로 형성한 시험 샘플을 제작하고, 제작하고 나서 3시간 경과 후에, 당해 시험 샘플의 표면에 3종의 용매(순수, 디요오도메탄 및 1-브로모나프탈렌)를 적하하고, 당해 시험 샘플의 순수, 디요오도메탄 및 1-브로모나프탈렌 각각에 대한 3초 후의 정적 접촉각을 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸 가부시키가이샤 제조, 제품명 「DM-701」)를 사용하여 측정하고, 측정된 값을 기초로 기타자키 하타법에 의해 점착성 수지의 표면 자유 에너지 γ_s^{total} 의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값을 산출하였다.
- [0260] (2) 점착제층의 표면 저항률
- [0261] 제작한 점착성 시트를 20mm×40mm로 커트한 것을 시험편으로 사용하였다.
- [0262] 당해 시험편을 23℃, 50% RH(상대 습도)의 환경 하에서 24시간 방치 후, 저저항율계(가부시키가이샤 미쯔비시 가가꾸 어닐리테크 제조, 제품명 「로레스터 GP MCP-T610형」)를 사용하여, JIS-K7194에 준거하여 점착성 시트의 점착제층의 표면 저항률을 측정하였다.
- [0263] 또한, 당해 측정은 3회 행하여 표 1에는 3회 행한 측정값의 평균값을 기재하고 있다.
- [0264] (3) 점착성 시트의 점착력
- [0265] 제작한 점착성 시트를 25mm×300mm로 커트한 것을 시험편으로 사용하였다.
- [0266] 당해 시험편을 23℃, 50% RH(상대 습도)의 환경 하에서, 스테인리스판(SUS304, 360번 연마)에 부착하고, 동일한 환경 하에서 24시간 방치한 후, JIS Z0237:2000에 기초하여, 180° 박리법에 의해, 인장 속도 300mm/분으로, 점착성 시트의 점착력을 측정하였다.

표 2

비교예	구체 수치 (a)	점착성 수치(A)			도전성 계보(B)		(A) 성분 내 100셀당에 대한 함유량	(B) 성분 중 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d	표면 저항률 (Ω/\square)	점착력 (N/25mm)		
		점착성 수치 (a)	점착 부양계 (b)	가교제/축매	카본 나노 계보	계보						
실시에 1	인크릴산에스테르 수치(1) (BA/MAA/VAc/2H/EA =80.0/10.0/9.0/1.0)	80.0	로진계 수치 (KE-389)	20.0	이소시아네이트계 가교제(BX5640)	1.35	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	17.5	3.0×10^4	13.85
실시에 2	인크릴산에스테르 수치(2) (BA/AA=80/20)	86.7	로진계 수치 (하리엔에스터 TR)	33.3	이소시아네이트계 가교제(폴로메이트 L)	0.06	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	1.00	23.5	5.7×10^4	20.90
실시에 3	실릴화 우레탄 수치 (1)	50.0	테르펜페놀계 수치 (YS 폴리스터 T130)	50.0	티타늄 킬레이트계 (오르가텍스TC-100)	0.92	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	24.4	6.2×10^4	18.85
실시에 4	실릴화 우레탄 수치 (1)	50.0	테르펜페놀계 수치 (YS 폴리스터 S145)	50.0	티타늄 킬레이트계 (오르가텍스TC-100)	0.92	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	22.6	2.9×10^4	19.25
실시에 5	실릴화 우레탄 수치 (1)	50.0	테르펜페놀계 수치 (YS 폴리스터 G125)	50.0	티타늄 킬레이트계 (오르가텍스TC-100)	0.92	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	21.7	6.6×10^4	22.40
실시에 6	실릴화 우레탄 수치 (1)	50.0	테르펜페놀계 수치 (YS 폴리스터 S125)	50.0	티타늄 킬레이트계 (오르가텍스TC-100)	0.92	다중 카본 나노 튜브 분산액 (2)	8.0	7.93	22.6	1.5×10^5	14.75
실시에 7	폴리아소부틸렌계 수치(1)	90.9	수산화 석유 수치 (아드포-P-123)	9.1	-	-	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	1.00	25.2	6.5×10^5	2.50
실시에 8	인크릴산에스테르 수치(8) (BA/MAA/GMO/2H/EA =83.0/2.0/14.0/1.0)	100.0	-	-	이소시아네이트계 가교제(BX5640)	1.80	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.98	13.5	5.8×10^5	7.50
비교예 1	인크릴산에스테르 수치(3) (BA/AA=90.0/10.0)	100.0	-	-	이소시아네이트계 가교제(폴로메이트 L)	1.11	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	21.5	1.8×10^6	22.45
비교예 2	인크릴산에스테르 수치(4) (BA/AA=95.0/5.0)	100.0	-	-	이소시아네이트계 가교제(폴로메이트 L)	2.00	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.98	26.6	1.1×10^6	3.50
비교예 3	인크릴산에스테르 수치(5) (BA/AA=60.0/20.0)	100.0	-	-	이소시아네이트계 가교제(폴로메이트 L)	2.30	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.98	31.2	6.5×10^7	*3
비교예 4	실릴화 우레탄 수치(1)	50.0	로진계 수치 (KE-389)	50.0	티타늄 킬레이트계 (오르가텍스TC-100)	0.92	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	32.9	8.7×10^5	9.35
비교예 5	실릴화 우레탄 수치(1)	50.0	부분 수산화 테르펜페놀계 수치 (YS 폴리스터 TH30)	50.0	티타늄 킬레이트계 (오르가텍스TC-100)	0.92	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	0.99	30.6	3.3×10^6	17.80
비교예 6	SPBS 수치(1)	50.0	부분 수산화 테르펜페놀계 수치 (YS 폴리스터 TH30)	50.0	-	-	다중 카본 나노 튜브 분산액 (1)	1.0	1.00	27.2	3.5×10^6	0.50

*1: 고휘분 비 *2: 점착성 수치 (A)의 영역의 고휘분 100셀당부에 대한 고휘분비 *3: 점착성 시트의 점착제층이 스티렌인리스판에 전착했기 때문에 측정 불가

[0267]

[0268]

[0269]

[0270]

[0271]

표 1로부터, 실시에 1 내지 8의 점착성 시트는, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0 이하인 점착성 수지를 사용하고 있기 때문에, 점착제층의 표면 저항률도 낮고, 점착력도 양호하였다.

한편, 비교예 1 내지 6의 점착성 시트는, (B) 성분을 제외한 점착성 조성물의 반데르발스 힘 성분 γ_s^d 의 값이 26.0을 초과하기 때문에, 점착제층의 표면 저항률이 높고, 또한 비교예 6의 점착성 시트는 점착력이 떨어진 결과가 되었다. 또한, 비교예 3의 점착성 시트는 점착력의 측정시에, 점착성 시트의 점착제층이 피착체인 스티렌인리스판에 전착해 버려, 점착력의 측정을 행할 수 없었다.

<산업상 이용 가능성>

본 발명의 점착성 시트는 우수한 점착력을 가짐과 동시에, 점착제층의 표면 저항률이 낮고, 대전 방지성 및 도전성이 우수하다. 그로 인해, 본 발명의 점착성 시트는, 예를 들어 컴퓨터, 통신 기기 등의 전자 기기를 수납

하는 용기의 전자 차폐재, 전기 부품 등의 접지선, 나아가 마찰 전기 등의 정전기로부터 발생하는 불꽃에 의한 발화 방지재 등의 부재에 사용되는 접합 부재로서 적합하다.

부호의 설명

1, 1a, 1b, 1c, 1d 접착성 시트

11 기재

12, 12' 점착제층

13, 13' 박리재

도면

도면1

