

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7009782号
(P7009782)

(45)発行日 令和4年1月26日(2022.1.26)

(24)登録日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	63/00	(2006.01)	C 0 8 L	63/00	A
C 0 8 L	33/00	(2006.01)	C 0 8 L	33/00	
C 0 8 K	3/08	(2006.01)	C 0 8 K	3/08	
C 0 8 G	59/18	(2006.01)	C 0 8 G	59/18	
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	

請求項の数 3 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-107048(P2017-107048)
 (22)出願日 平成29年5月30日(2017.5.30)
 (65)公開番号 特開2018-203812(P2018-203812
 A)
 (43)公開日 平成30年12月27日(2018.12.27)
 審査請求日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(73)特許権者 000004455
 昭和電工マテリアルズ株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74)代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74)代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74)代理人 100169454
 弁理士 平野 裕之
 (72)発明者 竹内 一雅
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 日立化成株式会社内
 (72)発明者 石原 千生
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属元素含有粉、エポキシ樹脂、及びアクリル樹脂を備え、
 互いに比重が異なる少なくとも二種類の前記金属元素含有粉を含み、
 二種類の前記金属元素含有粉の比重の差が3.0以上5.0以下である、
 シート。

【請求項2】

前記アクリル樹脂の重量平均分子量が50万以上150万以下である、
 請求項1記載のシート。

【請求項3】

硬化剤及び硬化促進剤を備える、
 請求項1又は2に記載のシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シートに関する。

【背景技術】

【0002】

金属粉末及び樹脂組成物から形成されるシートは、例えば、インダクタ、電磁波シールド、又はボンド磁石等の工業製品又はその原材料として利用される。(下記特許文献1～3

参照。)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2004-31786号公報

特開平8-273916号公報

特開平1-261897号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述のシートを用いた工業製品の製造過程では、例えば、成形、切削、積層、移動及び搬送等のようなシートの加工及びハンドリングが必要である。しかし、金属元素含有粉を含む従来のシートは十分な可撓性を有しないため、加工及びハンドリングに伴って破損し易かった。またシート自体を工業製品として用いる場合であっても、破損防止のためにシートの可撓性が要求される。

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、金属元素含有粉を含むにもかかわらず可撓性に優れたシート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】

【0006】

本発明の一側面に係るシートは、金属元素含有粉、エポキシ樹脂、及びアクリル樹脂を備える。

【0007】

本発明の一側面においては、アクリル樹脂の重量平均分子量が50万以上150万以下であってよい。

【0008】

本発明の一側面においては、金属元素含有粉の比重が7.0以上10.0以下であってよい。

【0009】

本発明の一側面においては、金属元素含有粉は、Fe単体及びFe系合金のうち少なくともいずれかを含んでよい。

【0010】

本発明の一側面に係るシートは、互いに比重が異なる少なくとも二種類の金属元素含有粉を含んでよい。

【0011】

本発明の一側面においては、二種類の金属元素含有粉の比重の差が3.0以上5.0以下であってよい。

【0012】

本発明の一側面に係るシートは、硬化剤及び硬化促進剤を備えてよい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、金属元素含有粉を含むにもかかわらず可撓性に優れたシートが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。ただし、本発明は下記実施形態に何ら限定されるものではない。

【0015】

本実施形態に係るシートは、金属元素含有粉、エポキシ樹脂、及びアクリル樹脂を備える。金属元素含有粉とは、例えば、金属単体、合金及び金属化合物からなる群より選ばれる

10

20

30

40

50

少なくとも一種の粉末であってよい。シートは、硬化剤及び硬化促進剤を備えてよい。シートは、添加剤を備えてもよい。以下では、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、硬化剤、硬化促進剤及び添加剤を包含する成分であって、有機溶媒と金属元素含有粉とを除く残りの成分（不揮発性成分）を、「樹脂組成物」と表記する場合がある。樹脂組成物に含まれる樹脂は、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂のみであってよい。樹脂組成物は、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂に加えて更に別の樹脂（例えばフェノール樹脂）を含んでもよい。添加剤とは、樹脂組成物のうち、樹脂、硬化剤及び硬化促進剤を除く残部の成分である。添加剤とは、例えば、カップリング剤又は難燃剤等である。シートに含まれるエポキシ樹脂の質量は、限定されないが、例えば、シートに含まれるエポキシ樹脂及びアクリル樹脂の質量の合計100質量部に対して、30～90質量部であってよい。シートに含まれるアクリル樹脂の質量は、限定されないが、例えば、シートに含まれるエポキシ樹脂及びアクリル樹脂の質量の合計100質量部に対して、10～70質量部であってよい。

10

【0016】

後述の通り、シートは、樹脂組成物、金属元素含有粉及び有機溶媒を含むペーストからシート状の成形体を形成し、成形体から有機溶媒を除去することによって得られる。有機溶媒の除去に伴って、樹脂組成物が金属元素含有粉を構成する個々の粒子の表面に付着する。そして樹脂組成物は、結合材（バインダ）として機能し、金属元素含有粉を構成する個々の粒子同士を互いに結着する。その結果、所望の形状を維持することができる程度の機械的強度を有するシートが形成される。アクリル樹脂を含まない従来シートの場合、金属元素含有粉が均一に分散し難く、金属元素含有粉が偏在する箇所においてシートが脆くなり、シートは十分な可撓性を有することができない。その結果、成形、切削、積層、移動及び搬送等のようなシートの加工及びハンドリングの際に、シートが破損し易い。特にシートにおける金属元素含有粉の含有量が大きかったり、金属元素含有粉の比重又は比重差が大きかったりする場合、上記の原因によりシートの可撓性が損なわれ易い。一方、本実施形態に係るシートは、エポキシ樹脂のみならず、エポキシ樹脂よりも分子量が大きく粘性の高いアクリル樹脂を含む。したがって、金属元素含有粉が比重等の要因によって移動することが、アクリル樹脂の高い粘性によって抑制される。その結果、金属元素含有粉がシート内で偏在することが抑制され、金属元素含有粉がシート内で均一に分散し易い。換言すれば、シートの組成が均一になり易い。金属元素含有粉の含有量が大きかったり、金属元素含有粉の比重が大きかったりしたとしても、上記のメカニズムにより、金属元素含有粉がシート内で偏在することが抑制され、金属元素含有粉がシート内で均一に分散し易い。また、アクリル樹脂を含む樹脂組成物の粘性自体もシートの可撓性に直接寄与する。以上のような理由により、シート全体の可撓性及び機械的強度が向上して、加工及びハンドリングの際にシートが破損し難い。ただし、本発明に係る作用効果は上記の事項に限定されない。

20

30

【0017】

本実施形態に係るシートは、未硬化の樹脂組成物と金属元素含有粉とを含んでよい。本実施形態に係るシートは、半硬化の樹脂組成物と金属元素含有粉とを含んでよい。本実施形態に係るシートは、樹脂組成物の硬化物と、当該硬化物によって互いに結着された金属元素含有粉とを含んでもよい。シートの加熱処理により、樹脂組成物（バインダ）が硬化して、金属元素含有粉同士をより強固に結着する。

40

【0018】

樹脂組成物の質量が、 M と表され、且つ金属元素含有粉の質量が、 m と表される場合、 $m / (m + M)$ は、例えば、0.900以上1.00未満、0.900以上0.998以下、0.900以上0.996以下、0.950以上1.00未満、0.950以上0.998以下、又は0.950以上0.996以下であってよい。本実施形態によれば、 $m / (m + M)$ が0.95以上であっても、シートが十分な可撓性及び機械的強度を有することができる。つまり、本実施形態によれば、シートにおける金属元素含有粉の割合が高い場合であっても、シートが十分な可撓性及び機械的強度を有することができる。 $m / (m + M) \cdot 100$ は、シートにおける金属元素含有粉の占積率といえる。つまり、本実施形

50

態によれば、シートにおける金属元素含有粉の占有率が95%以上である場合であっても、シートが十分な可撓性及び機械的強度を有することができる。

【0019】

エポキシ樹脂は、例えば、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂であってよい。エポキシ樹脂は、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ジフェニルメタン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、ナフトール類とフェノール類との共重合型エポキシ樹脂、アラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルコール類のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、パラキシリレン及びノ又はメタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジル型又はメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、及びオレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。エポキシ樹脂は、液体又は半固形であってよい。シートは上記のうち一種のエポキシ樹脂を備えてよく、シートは上記のうち複数種のエポキシ樹脂を備えてもよい。

10

20

【0020】

アクリル樹脂は、アクリル酸由来の構造単位(アクリルモノマー)及びメタクリル酸由来の構造単位(メタクリルモノマー)のうち少なくともいずれかを有する重合体又は共重合体である。アクリル樹脂は、例えば、ラジカル重合又はリビング重合によって形成されてよい。シートの可撓性を向上させる観点から、アクリル樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは50万以上150万以下、より好ましくは60万以上100万以下であってよい。アクリルモノマーは、例えば、アクリロニトリル、エチルアクリレート、及びブチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。メタクリルモノマーは、例えば、グリシジルメタクリレートであってよい。アクリル樹脂がグリシジル基を有してよい。シートは上記のうち一種のアクリル樹脂を備えてよく、シートは上記のうち複数種のアクリル樹脂を備えてもよい。

30

【0021】

上述の通り、金属元素含有粉は、例えば、金属単体、合金及び金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の粉末であってよい。合金は、固溶体、共晶及び金属間化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。合金とは、例えば、ステンレス鋼(Fe-Cr系合金、Fe-Ni-Cr系合金等)であってよい。金属化合物とは、例えば、フェライト等の酸化物であってよい。金属元素含有粉は、一種の金属元素又は複数種の金属元素を含んでよい。金属元素含有粉に含まれる金属元素は、例えば、卑金属元素、貴金属元素、遷移金属元素、又は希土類元素であってよい。金属元素含有粉に含まれる金属元素は、例えば、鉄(Fe)、銅(Cu)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、クロム(Cr)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、鉛(Pb)、銀(Ag)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)及びジスプロシウム(Dy)からなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。金属元素含有粉は、金属元素以外の元素を含んでもよい。金属元素含有粉は、例えば、酸素(O)、ベリリウム(Be)、リン(P)、ホウ素(B)、又はケイ素(Si)を含んでもよい。金属元素含有粉は、磁性粉であってよい。金属元素含有粉は、軟磁性合金、又は強磁性合金であってよい。金属元素含有粉は、例えば、Fe-Si系合金、Fe-Si-Al系合金(センダスト)、Fe-Ni系合金(パーマロイ)、Fe-Cu-Ni系合金(パーマロイ)、Fe-Co系合金(パーメンジュール)、Fe-Cr-Si系合金(電磁ステンレス鋼)、Nd

40

50

Fe-B系合金(希土類磁石)、Sm-Fe-N系合金(希土類磁石)、Al-Ni-Co系合金(アルニコ磁石)及びフェライトからなる群より選ばれる少なくとも一種からなる磁性粉であってよい。フェライトは、例えば、スピネルフェライト、六方晶フェライト、又はガーネットフェライトであってよい。金属元素含有粉は、Cu-Sn系合金、Cu-Sn-P系合金、Cu-Ni系合金、又はCu-Be系合金等の銅合金であってよい。金属元素含有粉は、上記の元素及び組成物のうち一種を含んでよく、上記の元素及び組成物のうち複数種を含んでもよい。

【0022】

金属元素含有粉の比重は、7.0以上10.0以下、又は7.0以上9.0以下であってよい。比重が上記範囲内である金属元素含有粉は、例えば、鉄粉、銅粉、Fe-Cr-Si系合金、及びNd-Fe-B系合金からなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。アクリル樹脂を含まない従来のシートが、比重が7.0以上である重い金属元素含有粉を含む場合、金属元素含有粉が自重によってシート内を移動して局所に偏在し易い。換言すれば、アクリル樹脂を含まない従来のシートが、比重が7.0以上である重い金属元素含有粉を含む場合、金属元素含有粉がシート内で均一に分散し難く、シートの可撓性が損なわれ易い。一方、本実施形態に係るシートは、比重が7.0以上である重い金属元素含有粉を含む場合であっても、上述の理由により、十分な可撓性を有することができる。

10

【0023】

金属元素含有粉は、Fe単体及びFe系合金のうち少なくともいずれかを含んでよい。Fe系合金は、例えば、Fe-Si-Cr系合金、又はNd-Fe-B系合金であってよい。金属元素含有粉としてFe単体及びFe系合金のうち少なくともいずれかを含むシートは、高い占積率を有し、磁気特性に優れる。

20

【0024】

シートは、互いに比重が異なる少なくとも二種類の金属元素含有粉を含んでよい。比重が異なる二種類の金属元素含有粉の組合せは、例えば、鉄粉及び銅粉、鉄粉及びアルミニウム粉、鉄粉及びチタン粉であってよい。二種類の金属元素含有粉の比重の差が3.0以上5.0以下であってよい。比重の差が3.0以上5.0以下である二種類の金属元素含有粉の組合せは、例えば、鉄粉及びアルミニウム粉の組合せ、又は鉄粉及びチタン粉の組合せであってよい。アクリル樹脂を含まない従来のシートが、比重が異なる二種類以上の金属元素含有粉を含む場合、比重の差に起因して、金属元素含有粉がシート内で均一に分散し難く、局所に偏在し易い。例えばシートの作製過程において、比重が大きい金属元素含有粉が自重によって移動して、シートの局所に偏在することがある。その結果、シートの可撓性が損なわれ易く、二種以上の金属元素含有粉其々に由来する物性が、シート全体にわたって均一に付与され難い。一方、本実施形態に係るシートは、エポキシ樹脂のみならず、エポキシ樹脂よりも分子量が大きく粘性の高いアクリル樹脂を含む。したがって、二種以上の金属元素含有粉の比重の差が大きい場合であっても、金属元素含有粉の移動及び局在がアクリル樹脂の粘性によって抑制され、各金属元素含有粉がシート内で均一に分散し易い。その結果、比重が異なる二種類以上の金属元素含有粉を含むシート全体の可撓性及び機械的強度が向上し易い。また二種類以上の金属元素含有粉を含むシート全体の組成が均一になり易く、二種類以上の金属元素含有粉其々に由来する所望の物性が、シート全体に均一に付与され易い。以上のことから、本実施形態に係るシートは、例えば、合金化が困難である複数種の金属粉末を、所望の配合比で含むことができる。また本実施形態に係るシートは、合金化により個々の金属単体に由来する物性が損なわれてしまうような複数種の金属粉末を含む場合であっても、個々の金属単体に由来する物性を損なうことなく兼ね備えることができる。

30

40

【0025】

シートに含まれる金属元素含有粉の組成又は組合せに応じて、シートの電磁気的特性又は熱伝導性等の諸特性を自在に制御し、シートを様々な工業製品又はそれらの原材料に利用することができる。シートが用いられる工業製品は、例えば、自動車、医療機器、電子機器、電気機器、情報通信機器、家電製品、音響機器、及び一般産業機器であってよい。例

50

例えば、シートが金属元素含有粉として、Fe Si Cr系合金又はフェライト等の磁性粉を含む場合、シートはEMIフィルタ等のインダクタの原材料（例えば磁心）として利用されてよい。シートが金属元素含有粉として永久磁石の粉末を含む場合、シートはボンド磁石として利用されてよい。シートが金属元素含有粉として鉄粉と銅粉とを含む場合、シートは電磁波シールドとして利用されてよい。

【0026】

金属元素含有粉を構成する個々の粒子の形状は、特に限定されない。個々の粒子は、例えば、球状、扁平形状、又は針状であってよい。金属元素含有粉の平均粒子径は、例えば、好ましくは20～300 μm、より好ましくは40～250 μmであってよい。シートは、平均粒子径が異なる複数種の金属元素含有粉を含んでよい。平均粒子径が大きい金属元素含有粉の間に形成される隙間に、平均粒子径が小さい別の金属元素含有粉が充填されることで、シートにおける金属元素含有粉の占積率が高まる。金属元素含有粉の粒度分布は、例えば、篩い分けによる重量測定、又はレーザー回折・散乱装置等の測定機器を用いた分析)に基づいて算出される。

10

【0027】

硬化剤は、低温から室温の範囲でエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤と、加熱に伴ってエポキシ樹脂を硬化させる加熱硬化型硬化剤と、に分類される。低温から室温の範囲でエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤は、例えば、脂肪族ポリアミン、ポリアミノアミド、及びポリメルカプタン等である。加熱硬化型硬化剤は、例えば、芳香族ポリアミン、酸無水物、フェノールノボラック樹脂、及びジシアンジアミド(DICY)等である。

20

【0028】

低温から室温の範囲でエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を用いた場合、エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移点は低く、エポキシ樹脂の硬化物は軟らかい傾向がある。その結果、シートも軟らかくなり易い。一方、シートの耐熱性を向上させる観点から、硬化剤は、好ましくは加熱硬化型の硬化剤、より好ましくはフェノール樹脂、さらに好ましくはフェノールノボラック樹脂であってよい。特に硬化剤としてフェノールノボラック樹脂を用いることで、ガラス転移点が高いエポキシ樹脂の硬化物が得られ易い。その結果、シートの耐熱性及び機械強度が向上し易い。

【0029】

フェノール樹脂は、例えば、アラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、サリチルアルデヒド型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ベンズアルデヒド型フェノールとアラルキル型フェノールとの共重合型フェノール樹脂、パラキシリレン及びノ又はメタキシリレン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、及びトリフェニルメタン型フェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。フェノール樹脂は、上記のうちの2種以上から構成される共重合体であってもよい。市販のフェノール樹脂としては、例えば、荒川化学工業株式会社製のタマノル758、又は日立化成株式会社製のHP-850N等を用いてもよい。

30

【0030】

フェノールノボラック樹脂は、例えば、フェノール類及びノ又はナフトール類と、アルデヒド類と、を酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂であってよい。フェノールノボラック樹脂を構成するフェノール類は、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール及びアミノフェノールからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。フェノールノボラック樹脂を構成するナフトール類は、例えば、-ナフトール、-ナフトール及びジヒドロキシナフトレンからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。フェノールノボラック樹脂を構成するアルデヒド類は、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド及びサリチルアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。

40

50

【0031】

硬化剤は、例えば、1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する化合物であってもよい。1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する化合物は、例えば、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及び置換又は非置換のビフェノールからなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。

【0032】

シートは、上記のうち一種のフェノール樹脂を備えてよく、シートは、上記のうち複数種のフェノール樹脂を備えてもよい。シートは、上記のうち一種の硬化剤を備えてよく、シートは、上記のうち複数種の硬化剤を備えてもよい。

【0033】

エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する硬化剤中の活性基（フェノール性OH基）の比率は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、好ましくは0.5～1.5当量、より好ましくは0.9～1.4当量、さらに好ましくは1.0～1.2当量であってもよい。硬化剤中の活性基の比率が0.5当量未満である場合、硬化後のエポキシ樹脂の単位重量当たりのOH量が少なくなり、樹脂組成物（エポキシ樹脂）の硬化速度が低下する。また硬化剤中の活性基の比率が0.5当量未満である場合、得られる硬化物のガラス転移温度が低くなったり、硬化物の十分な弾性率が得られなかったりする。一方、硬化剤中の活性基の比率が1.5当量を超える場合、硬化後のシートの機械的強度が低下する傾向がある。ただし、硬化剤中の活性基の比率が上記範囲外である場合であっても、本発明に係る効果は得られる。

【0034】

硬化促進剤は、例えば、エポキシ樹脂と反応してエポキシ樹脂の硬化を促進させる組成物であれば限定されない。硬化促進剤は、例えば、アルキル基置換イミダゾール、又はベンゾイミダゾール等のイミダゾール類であってもよい。シートは、一種の硬化促進剤を備えてよく、複数種の硬化促進剤を備えてもよい。

【0035】

硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が得られる量であればよく、特に限定されない。ただし、樹脂組成物の吸湿時の硬化性及び流動性を改善する観点からは、硬化促進剤の配合量は、100質量部のエポキシ樹脂に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは1～15質量部であってもよい。硬化促進剤の含有量は、エポキシ樹脂及び硬化剤の質量の合計に対して0.001質量部以上5質量部以下であることが好ましい。硬化促進剤の配合量が0.1質量部未満である場合、十分な硬化促進効果が得られ難い。硬化促進剤の配合量が30質量部を超える場合、シートの保存安定性が低下し易い。ただし、硬化促進剤の配合量及び含有量が上記範囲外である場合であっても、本発明に係る効果は得られる。

【0036】

カップリング剤は、樹脂組成物と金属元素含有粉との密着性を向上させ、シートの可撓性及び機械的強度を向上させる。カップリング剤は、例えば、シラン系化合物（シランカップリング剤）、チタン系化合物、アルミニウム化合物（アルミニウムキレート類）、及びアルミニウム/ジルコニウム系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。シランカップリング剤は、例えば、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、酸無水物系シラン及びビニルシランからなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。特に、アミノフェニル系のシランカップリング剤が好ましい。シートは、上記のうち一種のカップリング剤を備えてよく、上記のうち複数種のカップリング剤を備えてもよい。

【0037】

シートの環境安全性、リサイクル性、成形加工性及び低コストのために、シートは難燃剤を含んでよい。難燃剤は、例えば、臭素系難燃剤、鱗茎難燃剤、水和金属化合物系難燃剤、シリコン系難燃剤、窒素含有化合物、ヒンダードアミン化合物、有機金属化合物及び芳香族エンブラからなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。シートは、上記の

10

20

30

40

50

うち一種の難燃剤を備えてよく、上記のうち複数種の難燃剤を備えてもよい。

【0038】

シートの厚みは、用途に応じて調整されるので、特に限定されない。シートの厚みは、例えば、0.03mm以上2mm以下、又は0.03mm以上1mm以下であってよい。シートを補強するために、シートの一部又は全体に、シート状の基材が密着してよい。シートの片方の表面のみに基材が密着してよく、シートの両方の表面が密着していてもよい。つまり、一枚のシートが一对の基材で挟まれていてよい。

【0039】

シートは、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂に加えて、更に他の樹脂を備えてよい。シートは、例えば、シリコン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、及びポリエチレンテレフタレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。シートに含まれる樹脂は、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂のみであってよい。

10

【0040】

本実施形態に係るシートの製造方法は、第一工程、第二工程及び第三工程を備えてよい。以下では、各工程の詳細を説明する。

【0041】

第一工程では、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、金属元素含有粉及び有機溶媒を均一に混合することにより、ペーストを調製する。換言すれば、上述の樹脂組成物、金属元素含有粉及び有機溶媒を混合することにより、ペーストを調製する。ペーストは、硬化剤及び硬化促進剤を含んでよい。ペーストは、シランカップリング剤及び難燃剤等の添加剤を含んでよい。有機溶媒は、上述のシートの各成分を溶解する液体であればよく、特に限定されない。有機溶媒は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、シクロヘキサノン及びキシレンからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。作業性の観点から、有機溶媒は常温で液体であることが好ましく、且つ有機溶媒の沸点が60以上150以下であることが好ましい。

20

【0042】

第二工程では、ペーストを基材の表面に塗布する。そして、基材に塗布されたペーストを乾燥して有機溶媒を除去することにより、Bステージのシートを基材の表面に形成する。Bステージのシートを、完成品として用いてよい。

30

【0043】

基材は、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、又はポリイミドフィルム等の樹脂フィルムであってよい。基材は、離型処理が施された樹脂フィルムであってよい。基材は、セパニウム(離型処理が施されたアルミニウム箔)であってよい。

【0044】

ペーストの塗布方法は、例えば、バーコータ、コンマコータ、又はディップコータであってよい。

【0045】

基材に塗布されたペーストの乾燥温度は、有機溶媒の種類に応じて適宜調整されてよい。乾燥温度は、例えば、60以上160以下、好ましくは70以上140以下、さらに好ましくは80以上130以下であってよい。乾燥温度が60未満である場合、乾燥に長時間を要する。また乾燥温度が60未満である場合、有機溶媒がシート中に残ってシートの機械的強度が損なわれたり、シートに皺が生じたり、第三工程においてボイドが発生したりする。一方、乾燥温度が160を超える場合、有機溶媒の急激な揮発によって第二工程においてボイドが発生したり、樹脂組成物の硬化が進み過ぎたりする。

40

【0046】

第三工程では、シート(Bステージのシート)を熱処理によって硬化させ、Cステージのシートを得る。Cステージのシートを、完成品として用いてよい。熱処理の温度は、シート中の樹脂組成物が十分に硬化する温度であればよい。熱処理の温度は、例えば、好まし

50

くは150以上300以下、より好ましくは175以上250以下であってよい。シート中の金属元素含有粉の酸化を抑制するために、熱処理を不活性雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理温度が300を超える合、熱処理の雰囲気に不可避免的に含まれる微量の酸素によって金属元素含有粉が酸化されたり、樹脂硬化物が劣化したりする。金属元素含有粉の酸化、及び樹脂硬化物の劣化を抑制しながら樹脂組成物を十分に硬化させるためには、熱処理温度の保持時間は、好ましくは数分以上4時間以下、より好ましくは5分以上1時間以下であってよい。

【実施例】

【0047】

以下では実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

10

【0048】

(実施例1)

<第一工程>

アクリル樹脂252.72g、エポキシ樹脂の2-ブタノン溶液44.94g、フェノールノボラック樹脂の2-ブタノン溶液17.88g、及び硬化促進剤の2-ブタノン溶液4.51gを計り取り、これらの原料を650mlの軟膏容器に容れた。

【0049】

アクリル樹脂としては、ナガセケムテックス株式会社製の「HTR-860-P3」を用いた。アクリル樹脂のNV(不揮発分の含有量)は、12.5質量%であった。アクリル樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、80万であった。

20

【0050】

エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の「NC3000-H」を用いた。エポキシ樹脂の2-ブタノン溶液のNV(不揮発分の含有量)は、50.2質量%であった。

【0051】

フェノールノボラック樹脂(硬化剤)としては、日立化成株式会社製の「HP850N」を用いた。フェノールノボラック樹脂の2-ブタノン溶液のNV(不揮発分の含有量)は、50.5質量%であった。

【0052】

硬化促進剤としては、四国化成株式会社製の「2PZ-CN」を用いた。硬化促進剤の2-ブタノン溶液のNV(不揮発分の含有量)は、5.0質量%であった。

30

【0053】

軟膏容器内の全原料を自公転攪拌機で攪拌・混合することにより、バインダ樹脂ワニスを得た。自公転攪拌機としては、シンキー株式会社製の「ARE-500」を用いた。攪拌・混合工程では、自公転攪拌機の公転速度を5分間1000rpmに維持し、続いて公転速度を1分間2000rpmに維持した。

【0054】

上記のバインダ樹脂ワニス8.5g、鉄粉60g、及びシランカップリング剤0.18gを計り取り、これらを150mlの軟膏容器に容れた。鉄粉の比重は7.8であった。シランカップリング剤としては、信越シリコン株式会社製の「KBM-573」を用いた。軟膏容器内の原料を、自公転攪拌機を用いて公転速度1000rpmで40秒攪拌した。続いて、粘度の調整のために、シクロヘキサノン2gを軟膏容器内へ導入した。更に軟膏容器内の原料を自公転攪拌機で計5回攪拌することにより、ペーストを得た。

40

【0055】

<第二工程>

ヨシミツ精機株式会社製のパーコータを用いて、上記のペーストを基材の表面に塗布した。基材としては、離型処理が施されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた。基材に塗布されたペーストを130で12分間乾燥することにより、実施例1のBステージのシートを基材の表面に形成した。乾燥されたシートの厚みは、200μmであった。乾燥工程には、タバイエスペック社製の温風循環型乾燥機を用いた。

50

【 0 0 5 6 】

< 第三工程 >

Bステージのシートを、離型処理が施された一対のSUS板で挟むことにより、シートを2MPaで加圧した。シートを加圧しながら180℃で20分間加熱することにより、シートを硬化させた。以上の手順で、実施例1のCステージのシートを作製した。実施例1のシートにおける鉄粉（金属元素含有粉）の占積率は、95%以上であった。

【 0 0 5 7 】

（実施例2～6）

実施例2～6では、金属元素含有粉として、鉄粉の代わりに、下記表1に示される1種類の粉末を用いた。金属元素含有粉の組成を除いて実施例1と同様の方法で、実施例2～6

10

【 0 0 5 8 】

（実施例7～10）

実施例7～10では、金属元素含有粉として、鉄粉の代わりに、組成が異なる2種類の金属元素含有粉を用いた。実施例7～10で用いた各金属元素含有粉の組成、比重及び質量は、下記表1に示される。これらの事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例7～10

【 0 0 5 9 】

（比較例1）

アクリル樹脂を用いなかったこと以外は実施例1と同様方法で、比較例1のシートを作製

20

【 0 0 6 0 】

[可撓性の評価]

以下の試験により、実施例1～10及び比較例1其々のシートの可撓性を個別に評価した。

【 0 0 6 1 】

PETフィルムの表面全体に形成されたBステージのシートを、PETフィルムと共に、その長さ方向に沿ってプラスチック管に巻き付けた。巻き付けの際には、PETフィルムを内側に配置した。PETフィルムの寸法は10cm×20cmであった。プラスチック管の直径は10cmであった。プラスチック管に巻き付けられたシートの状態を目視により観察した。実施例1～10のシートのいずれも可撓性に優れていたため、実施例1～10のシートはPETフィルムから剥離せず、実施例1～10のシートにおけるクラック（亀裂）は発見されなかった。つまり、実施例1～10のシート及びPETフィルムの状態には、巻き付けに伴う変化がなかった。一方、比較例1の場合、巻き付けの過程でシートがPETフィルムから剥離したり、比較例1のシートにクラックが生じたりした。つまり比較例1の場合、シートをPETフィルムと密着させたまま破損することなくプラスチック管に巻き付けることができなかった。以上のように、実施例1～10其々のシートは比較例1のシートに比べて可撓性に優れていることが確認された。

30

【 0 0 6 2 】

40

50

【表 1】

表 1		金属元素含有粉の質量 (g)																		
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1								
金属元素含有粉	組成	7.8	8.8	2.7	8.7	7.9	4.8	4.5												
	比重 (-)	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Fe単体	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cu単体	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Al単体	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	FeCrSi合金	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	NdFeB合金	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	フェライト	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ti単体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	可撻性	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	劣

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明に係るシートは、例えば、インダクタ等に用いられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 5 K 9/00 (2006.01) H 0 5 K 9/00 W

(72)発明者 前田 英雄
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

(72)発明者 小坂 正彦
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特開2015-082554(JP,A)
国際公開第2016/182663(WO,A1)
特開2007-031695(JP,A)
国際公開第2015/029696(WO,A1)
特開2016-145287(JP,A)
特開2004-031786(JP,A)
特開平08-273916(JP,A)
特開平01-261897(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 G 5 9 / 1 8
C 0 8 J 5 / 1 8
H 0 5 K 9 / 0 0