



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0163357
(43) 공개일자 2023년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/35 (2018.01) C09J 123/30 (2006.01)
C09J 171/12 (2006.01) C09J 201/02 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 7/35 (2018.01)
C09J 123/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7026432
(22) 출원일자(국제) 2022년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/015344
(87) 국제공개번호 WO 2022/210673
국제공개일자 2022년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-058680 2021년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
린텍 가부시킴가이사
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23
(72) 발명자
니시지마 겐타
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23 린텍 가부시
킴가이사나이
가시오 미키히로
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼조 23-23 린텍 가부시
킴가이사나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

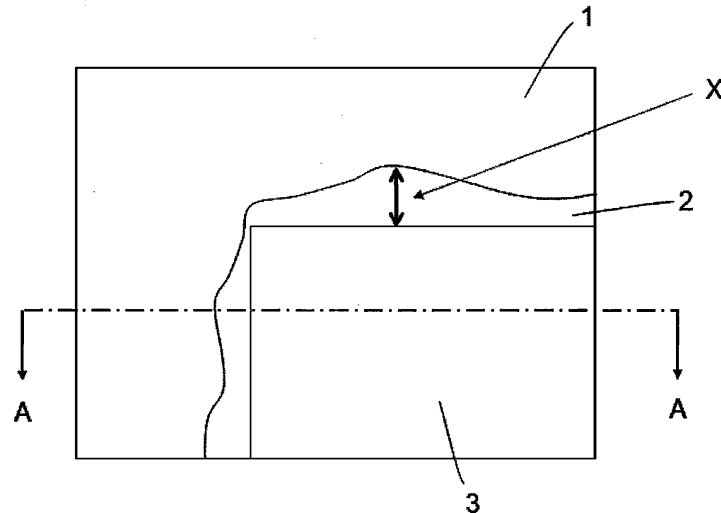
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 경화성 접착제 조성물, 경화물 및 경화물의 제조 방법

(57) 요약

반응성 관능기를 갖는 바인더 수지와 가교제가 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계와, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물이 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 초과
의 온도에서 반응이 진행되는 제 2 경화계를 포함하는 경화성 접착제 조성물, 그 경화물, 및 경화물의 제조 방법
을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09J 171/12 (2013.01)

C09J 201/02 (2013.01)

C09J 4/06 (2013.01)

C09J 2203/326 (2020.08)

C09J 2301/312 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

반응성 관능기를 갖는 바인더 수지와 가교제가 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계와,

탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물이 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 초과 온도에서 반응이 진행되는 제 2 경화계를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지가 폴리올레핀계 수지인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지가 산 변성 수지인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교제가 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교제가 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 2 이상 가지며, 또한, 25 ℃ 에서 액체인 비방향족의 화합물인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 카티온 중합 개시제를 함유하는 경화성 접착제 조성물로서, 제 2 경화계가, 상기 카티온 중합 개시제에 의해 반응이 개시되는 것인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화성 접착제 조성물이, 경화됨으로써, 23 ℃, 주파수 1 GHz 에 있어서의 유전 정접이 0.0050 미만인 경

화물을 부여하는 것인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화성 접착제 조성물이, 경화됨으로써, 23 ℃, 주파수 1 GHz 에 있어서의 비유전율이 3.00 이하인 경화물을 부여하는 것인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착제 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물로서, 하기 요건 1 및 요건 2 를 충족하는, 경화물.

- 요건 1 : 겔 분율이 10 질량% 이상이다.
- 요건 2 : 가일층의 열경화성을 갖는다.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 경화물이 시트상의 형상을 갖는, 경화물.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 경화물이 전자 디바이스용의 시트상 접착제인, 경화물.

청구항 14

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 경화물이 커버레이 필름용의 시트상 접착제인, 경화물.

청구항 15

이하의 공정 I 을 갖는, 제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 경화물의 제조 방법.

- 공정 I : 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시키는 공정

청구항 16

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착제 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물로서, 하기 요건 3 을 충족하는 경화물.

- 요건 3 : 겔 분율이 50 질량% 이상이다.

청구항 17

이하의 공정 IIa 및 공정 IIb 를 갖는, 제 16 항에 기재된 경화물의 제조 방법.

- 공정 IIa : 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시켜, 경화물을 형성하는 공정
- 공정 IIb : 공정 IIa 에서 형성된 경화물을 120 ℃ 초과 온도에서 추가로 경화시키는 공정

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 접착 공정에 있어서 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물, 그 경화물, 및 경화물의 제조

[0001]

방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 디바이스 등의 절연 수지층, 봉지체층, 접착 부재 등의 형성 재료로서, 경화성 접착제가 사용되는 경우가 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 접착 시트로서, 상기 열경화성 접착 시트의 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 (x1) 이 1 GPa 이상이고, 또한, 100 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 (x2) 가 1 GPa 이상인 열경화성 접착 시트가 기재되어 있다. 또한, 이 문헌에는, 동 문헌에 기재된 열경화성 접착 시트는, 고온하에 있어서의 피착체의 미소한 변형이나 어긋남을 효과적으로 억제할 수 있어, 피착체로서 반복해서 미소 변형할 수 있는 피착체의 고정에 사용한 경우에도, 경시적인 박리를 일으키기 어려운 것인 것도 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2017-110128호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 접착제 조성물을 사용하는 경우에 있어서는, 통상, 접착제 조성물의 도막에 가열 처리가 실시된다. 이러한 경우, 처리 조건에 따라서는 접착제 성분이 스며 나와, 주위의 오염을 일으킬 우려가 있었다.

[0006] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 접착 공정에 있어서 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물, 그 경화물, 및 경화물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 경화성 접착제 조성물에 대해 예의 검토하였다. 그 결과, 120 ℃ 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계와, 120 ℃ 초과 온도에서 반응이 진행되는 제 2 경화계를 갖도록 경화성 성분을 배합함으로써, 접착 공정에 있어서 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 이렇게 해서 본 발명에 의하면, 하기 <1> ~ <10> 의 경화성 접착제 조성물, <11> ~ <14> 및 <16> 의 경화물, 그리고 <15> 및 <17> 의 경화물의 제조 방법이 제공된다.

[0009] <1> 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지와 가교제가 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계와,

[0010] 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물이 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 초과 온도에서 반응이 진행되는 제 2 경화계를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

[0011] <2> 상기 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지가 폴리올레핀계 수지인, <1> 에 기재된 경화성 접착제 조성물.

[0012] <3> 상기 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지가 산 변성 수지인, <1> 또는 <2> 에 기재된 경화성 접착제 조성물.

[0013] <4> 상기 가교제가 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.

[0014] <5> 상기 가교제가 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물인, <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.

[0015] <6> 상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 2 이상 가지며, 또한, 25 ℃ 에서 액체인 비방향족의 화합물인, <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.

- [0016] <7> 상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 갖는 변성 폴리페닐렌 에테르 수지인, <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0017] <8> 추가로 카티온 중합 개시제를 함유하는 경화성 접착제 조성물로서, 제 2 경화계가, 상기 카티온 중합 개시제에 의해 반응이 개시되는 것인, <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0018] <9> 상기 경화성 접착제 조성물이, 경화됨으로써, 23 ℃, 주파수 1 GHz 에 있어서의 유전 정접이 0.0050 미만인 경화물을 부여하는 것인, <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0019] <10> 상기 경화성 접착제 조성물이, 경화됨으로써, 23 ℃, 주파수 1 GHz 에 있어서의 비유전율이 3.00 이하인 경화물을 부여하는 것인, <1> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물.
- [0020] <11> <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물로서, 하기 요건 1 및 요건 2 를 충족하는, 경화물.
- [0021] · 요건 1 : 겔 분율이 10 질량% 이상이다.
- [0022] · 요건 2 : 가일층의 열경화성을 갖는 것이다.
- [0023] <12> 상기 경화물이 시트상의 형상을 갖는 것인, <11> 에 기재된 경화물.
- [0024] <13> 상기 경화물이 전자 디바이스용의 시트상 접착제인, <11> 또는 <12> 에 기재된 경화물.
- [0025] <14> 상기 경화물이 커버레이 필름용의 시트상 접착제인, <11> 또는 <12> 에 기재된 경화물.
- [0026] <15> 이하의 공정 I 을 갖는, <11> ~ <14> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.
- [0027] · 공정 I : <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시키는 공정
- [0028] <16> <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물로서, 하기 요건 3 을 충족하는 경화물.
- [0029] · 요건 3 : 겔 분율이 50 질량% 이상이다.
- [0030] <17> 이하의 공정 IIa 및 공정 IIb 를 갖는, <16> 에 기재된 경화물의 제조 방법.
- [0031] · 공정 IIa : <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시켜, 경화물을 형성하는 공정
- [0032] · 공정 IIb : 공정 IIa 에서 형성된 경화물을 120 ℃ 초과 온도에서 추가로 경화시키는 공정

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 의하면, 접착 공정에 있어서 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물, 그 경화물, 및 경화물의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1 은, 접착제 성분의 삼출을 평가할 때에 사용한 적층체의 일부의 모식도 (평면도) 이다.
도 2 는, 도 1 의 A-A 단면을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 명세서에 기재된 수치 범위에 대해서는, 상한값 및 하한값을 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 수치 범위로서 「바람직하게는 30 ~ 100, 보다 바람직하게는 40 ~ 80」 이라고 기재되어 있는 경우, 「30 ~ 80」의 범위나 「40 ~ 100」의 범위도, 본 명세서에 기재된 수치 범위에 포함된다. 또, 예를 들어, 수치 범위로서 「바람직하게는 30 이상, 보다 바람직하게는 40 이상이고, 또, 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 80 이하이다」 라고 기재되어 있는 경우, 「30 ~ 80」의 범위나 「40 ~ 100」의 범위도, 본 명세서에 기재된 수치 범위에 포함된다.
- [0036] 또한, 본 명세서에 기재된 수치 범위로서, 예를 들어 「60 ~ 100」이라는 기재는, 「60 이상, 100 이하」라는

범위인 것을 의미한다.

- [0037] 또한, 본 명세서에 기재된 상한값 및 하한값의 규정에 있어서, 각각의 선택지 중에서 적절히 선택하고, 임의로 조합하여, 하한값 ~ 상한값의 수치 범위를 규정할 수 있다.
- [0038] 덧붙여, 본 명세서에 기재된 바람직한 양태로서 기재된 각종 요건은 복수 조합할 수 있다.
- [0039] 본 명세서에 있어서, 수평균 분자량 (Mn) 은, 테트라하이드로푸란 (THF) 을 용매로서 사용하여 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 를 실시하여, 표준 폴리스티렌 환산치로서 구할 수 있고, 예를 들어, 하기 조건에서 측정할 수 있다.
- [0040] (측정 조건의 예)
- [0041] · 겔 침투 크로마토그래프 장치 : 토소 주식회사 제조, 제품명 「HLC-8020」
- [0042] · 칼럼 : 「TSK guard column HXL-L」, 「TSK gel G2500HXL」, 「TSK gel G2000HXL」 및 「TSK gel G1000HXL」를 순차 연결한 것 (모두 토소 주식회사 제조)
- [0043] · 칼럼 온도 : 40 °C
- [0044] · 전개 용매 : 테트라하이드로푸란
- [0045] · 유속 : 1.0 mL/min
- [0046] 이하, 본 발명을, (1) 경화성 접착제 조성물, 그리고, (2) 경화물 및 경화물의 제조 방법으로 항을 나누어 상세하게 설명한다.
- [0047] (1) 경화성 접착제 조성물
- [0048] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지와 가교제가 반응하는 경화계로서, 120 °C 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계와, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물이 반응하는 경화계로서, 120 °C 초과 온도에서 반응이 진행되는 제 2 경화계를 포함한다.
- [0049] 또한, 본 발명의 경화성 접착제 조성물의 함유되는 성분은, 제 1 경화계 및 제 2 경화계의 일방으로 분류되는 성분이어도 되고, 제 1 경화계 및 제 2 경화계의 쌍방으로 분류되는 성분이어도 된다.
- [0050] 또한, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 제 1 경화계 및 제 2 경화계 중 어느 것으로도 분류되지 않는 성분을 함유해도 된다.
- [0051] 《제 1 경화계》
- [0052] 본 발명의 경화성 접착제 조성물에 포함되는 제 1 경화계는, 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지와 가교제가 반응하는 경화계로서, 120 °C 이하의 온도에서 반응이 진행되는 것이다.
- [0053] 제 1 경화계는, 120 °C 이하의 온도에서 반응이 진행되는 것이다. 제 1 경화계가 120 °C 이하의 온도에서 반응이 진행되는 것이기 때문에, 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 사용할 때에, 제 1 경화계의 반응을 비교적 온화한 조건에서 진행시킬 수 있다. 이 때문에, 제 2 경화계의 반응을 진행시키지 않고, 경화성 접착제 조성물의 도막 내에 가교 구조를 효율적으로 형성할 수 있다.
- [0054] 제 1 경화계는, 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지 (이하, 「바인더 수지 (A)」라고 기재하는 경우가 있다) 와, 바인더 수지 (A) 와 반응할 수 있는 가교제 (B) (이하, 「가교제 (B)」라고 기재하는 경우가 있다) 가 반응하는 경화계인 것이 바람직하다. 그 때문에, 제 1 경화계는, 바인더 수지 (A) 와 가교제 (B) 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0055] 제 1 경화계는, 바인더 수지 (A) 와 가교제 (B) 이외의 경화성 성분을 함유하고 있어도 된다. 제 1 경화계에 함유되는, 바인더 수지 (A) 와 가교제 (B) 이외의 다른 경화성 성분은, 제 1 경화계의 반응의 특성에 따라서, 적절히 선택할 수 있다. 또한, 다른 경화성 성분은, 제 2 경화계로도 분류되는 성분이어도 된다.
- [0056] 제 1 경화계의 반응 온도는, 바인더 수지 (A) 중의 반응성 관능기와 가교제 (B)와의 반응성을 고려하여, 바인더 수지 (A) 와 가교제 (B) 를 적절히 조합하여 사용함으로써 조절할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착제 조성물에 있어서, 제 1 경화계로서, (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전제량 (100 질량%) 에 대해, 40 질량% 이상, 50 질량%

이상, 60 질량% 이상, 65 질량% 이상, 또는 70 질량% 이상으로 해도 되고, 또, 94 질량% 이하, 90 질량% 이하, 85 질량% 이하, 80 질량% 이하, 또는 77 질량% 이하로 해도 된다.

- [0058] 본 명세서에 있어서, 「유효 성분」이란, 조성물 중의 성분으로서, 용매 이외의 성분을 말한다.
- [0059] <(A) 성분 : 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지>
- [0060] 제 1 경화제는, 경화성 성분으로서 반응성 관능기를 갖는 바인더 수지 (A) 를 함유한다.
- [0061] 제 1 경화제가 바인더 수지 (A) 를 함유하기 때문에, 후술하는 바와 같이, 접착 공정에 있어서의 주위의 오염을 억제할 수 있다.
- [0062] 바인더 수지 (A) 는, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0063] 바인더 수지 (A) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 특별히 한정되지 않지만, 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬운 점에서, 통상 10,000 이상, 바람직하게는 10,000 ~ 150,000, 보다 바람직하게는 10,000 ~ 100,000 이다.
- [0064] 바인더 수지 (A) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, 테트라하이드로푸란 (THF) 을 용매로서 사용하여 겔 · 퍼미에이션 · 크로마토그래피 (GPC) 를 실시하여, 표준 폴리스티렌 환산치로서 구할 수 있으며, 구체적인 측정 조건으로는 상기 서술한 바와 같다.
- [0065] 바인더 수지 (A) 의 함유량 (2 종 이상의 바인더 수지 (A) 를 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대해, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 65 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 80 질량% 이하이다.
- [0066] 바인더 수지 (A) 의 함유량이 50 질량% 이상이면, 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0067] 바인더 수지 (A) 의 함유량이 95 질량% 이하이면, 저유전 특성 (본 명세서에 있어서, 「저유전 특성」이란, 「저유전을 및 저유전 정접」을 말한다) 이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0068] 바인더 수지 (A) 로는 폴리올레핀계 수지, 폐녹시계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리비닐부티랄계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등을 들 수 있다.
- [0069] 이들 중에서도 바인더 수지 (A) 로는, 폴리올레핀계 수지가 바람직하다. 바인더 수지 (A) 가 폴리올레핀계 수지임으로써, 저유전 특성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0070] 또한, (A) 성분이 폴리올레핀계 수지인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 폴리올레핀계 수지 이외의 다른 바인더 수지를 함유해도 된다.
- [0071] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 바인더 수지의 함유량은, 폴리올레핀계 수지의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.
- [0072] 폴리올레핀계 수지란, 올레핀계 단량체 유래의 반복 단위를 포함하는 중합체를 말한다. 폴리올레핀계 수지는, 올레핀계 단량체 유래의 반복 단위만으로 이루어지는 중합체여도 되고, 올레핀계 단량체 유래의 반복 단위와, 올레핀계 단량체와 공중합 가능한 단량체 유래의 반복 단위로 이루어지는 중합체여도 된다.
- [0073] 올레핀계 단량체로는, 탄소수 2 ~ 8 의 α -올레핀이 바람직하고, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 또는 1-헥센이 보다 바람직하고, 에틸렌 또는 프로필렌이 더욱 바람직하다. 이들 올레핀계 단량체는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0074] 올레핀계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는, 아세트산비닐, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 등을 들 수 있다. 여기서, 「(메트)아크릴산」은, 아크릴산 또는 메타크릴산의 의미이다 (이하 동일).
- [0075] 이들 「올레핀계 단량체와 공중합 가능한 단량체」는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0076] 폴리올레핀계 수지로는, 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 중밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 폴리프로필렌 (PP), 에틸렌-프로필렌 공중합

체, 올레핀계 엘라스토머 (TPO), 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA), 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체 등을 들 수 있다.

- [0077] 바인더 수지 (A) 에 함유되는 반응성 관능기로는, 카르복시기, 카르복실산 무수물기, 카르복실산에스테르기, 수산기, 에폭시기, 아미드기, 암모늄기, 니트릴기, 아미노기, 이미드기, 이소시아네이트기, 아세틸기, 티올기, 에테르기, 티오에테르기, 술폰기, 포스포기, 니트로기, 우레탄기, 할로젠 원자, 알콕시실릴 등을 들 수 있다.
- [0078] 바인더 수지 (A) 는 변성 수지인 것이 바람직하다. 변성 수지는, 전구체로서의 수지에 변성제를 사용하여 변성 처리를 실시하여 얻어지는, 반응성 관능기가 도입된 수지이다.
- [0079] 바인더 수지의 변성 처리에 사용하는 변성제는, 분자 내에 반응성 관능기를 갖는 화합물이다. 반응성 관능기로는, 앞서 설명한 것을 들 수 있다.
- [0080] 변성 수지로는, 산기가 도입된 수지 (산 변성 수지) 나, 수산기가 도입된 수지를 들 수 있고, 산 변성 수지가 바람직하다. 산 변성 수지 중에서도, 산 무수물 구조가 도입된 수지가 바람직하다.
- [0081] 바인더 수지 (A) 로서 산 변성 수지를 사용함으로써, 저유전 특성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다. 또한, 산 변성 수지로서 산 무수물 구조가 도입된 수지를 사용함으로써, 가사 시간을 길게 유지하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0082] (A) 성분이 산 변성 수지인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 산 변성 수지 이외의 다른 바인더 수지를 함유해도 된다.
- [0083] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 바인더 수지의 함유량은, 산 변성 수지의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.
- [0084] 산 변성 수지로는, 예를 들어, 수지에 불포화 카르복실산 또는 불포화 카르복실산 무수물 (이하, 「불포화 카르복실산 등」이라고 하는 경우가 있다) 을 반응시켜, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물기를 도입 (그래프트 변성) 한 것을 들 수 있다.
- [0085] 수지에 반응시키는 불포화 카르복실산 등으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 아코니트산 등의 불포화 카르복실산 ; 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 글루타콘산, 무수 시트라콘산, 무수 아코니트산, 노르보르넨디카르복실산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물 등의 불포화 카르복실산 무수물 ; 을 들 수 있다.
- [0086] 이들은, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 접착 강도가 보다 높은 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬운 점에서, 무수 말레산이 바람직하다.
- [0087] 수지에 반응시키는 불포화 카르복실산 등의 양은, 수지 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 1 질량부이다. 이와 같이 하여 얻어진 산 변성 수지를 함유하는 경화성 접착제 조성물을 경화시킴으로써, 접착 강도가 보다 높은 경화물을 얻기 쉬워진다.
- [0088] 불포화 카르복실산 단위 또는 불포화 카르복실산 무수물 단위를 수지에 도입하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 유기 과산화물류 또는 아조니트릴류 등의 라디칼 발생제의 존재하에서, 수지와 불포화 카르복실산 등을, 수지의 용점 이상으로 가열 용융하여 반응시키는 방법, 또는, 수지와 불포화 카르복실산 등을 유기 용매에 용해시킨 후, 라디칼 발생제의 존재하에서 가열, 교반하여 반응시키는 방법 등에 의해, 수지에 불포화 카르복실산 등을 그래프트 공중합하는 방법을 들 수 있다.
- [0089] 바인더 수지 (A) 로는, 변성 폴리올레핀계 수지가 바람직하고, 산 변성 폴리올레핀계 수지가 보다 바람직하다. 바인더 수지 (A) 가 산 변성 폴리올레핀계 수지임으로써, 저유전 특성과 저오염성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0090] 변성 폴리올레핀계 수지는, 전구체로서의 폴리올레핀계 수지에 변성제를 사용하여 변성 처리를 실시하여 얻어지는, 반응성 관능기가 도입된 폴리올레핀계 수지이다.
- [0091] (A) 성분이 산 변성 폴리올레핀계 수지인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 산 변성 폴리올레핀계 수지 이외의 다른 바인더 수지를 함유해도 된다.
- [0092] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 바인더 수지의 함유량은, 산 변성 폴리올레핀계 수지의 전체량 100

질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.

- [0093] <(B) 성분 : 가교제>
- [0094] 제 1 경화제는, 경화성 성분으로서 바인더 수지 (A) 와 반응할 수 있는 가교제 (B) 를 함유한다.
- [0095] 제 1 경화제가 가교제 (B) 를 함유하기 때문에, 후술하는 바와 같이, 접착 공정에 있어서의 주위의 오염을 억제할 수 있다.
- [0096] 또한, 가교제 (B) 는, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0097] 가교제 (B) 의 분자량은, 바람직하게는 1000 이하이고, 보다 바람직하게는 800 이하, 더욱 바람직하게는 700 이하, 보다 더욱 바람직하게는 600 이하, 특히 바람직하게는 500 이하이다.
- [0098] 가교제 (B) 의 분자량이 1000 이하임으로써, 바인더 수지 (A) 와의 반응의 충돌 확률이 높아지고, 가교 구조를 형성하기 쉬워져, 접착 공정에 있어서의 주위의 오염의 억제 효과가 높은 경화성 접착제 조성물이 될 수 있다.
- [0099] 가교제 (B) 의 분자량의 하한값은 특별히 없지만, 통상 100 이상, 바람직하게는 200 이상이다.
- [0100] 또한, 가교제 (B) 의 분자량은, 가교제 (B) 로서 사용되는 화합물의 구조식으로부터 정해지는 식량이다.
- [0101] 가교제 (B) 의 함유량 (2 종 이상의 가교제 (B) 를 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대해, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.7 질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.9 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다.
- [0102] 가교제 (B) 의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량에 대하여 0.1 질량% 이상임으로써, 주위를 오염시키기 어려운 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0103] 또한, 가교제 (B) 의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량에 대하여 5 질량% 이하임으로써, 저유전 특성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0104] (A) 성분 100 질량부에 대한, 가교제 (B) 의 함유량 (2 종 이상의 가교제 (B) 를 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량부 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.8 질량부 이상, 특히 바람직하게는 1.2 질량부 이상이고, 또한, 바람직하게는 10 질량부 이하, 보다 바람직하게는 7 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량부 이하, 보다 더욱 바람직하게는 3 질량부 이하이다.
- [0105] 가교제 (B) 는 바인더 수지 (A) 와 반응할 수 있는 화합물이다. 따라서, 가교제 (B) 로는, 바인더 수지 (A) 중의 반응성 관능기에 대하여 반응성을 갖는 반응성기나 반응성 부위를 갖는 것을 적절히 선택할 필요가 있다.
- [0106] 예를 들어, 가교제 (B) 로는, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 아지리딘계 가교제 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 저장 안정성의 관점에서, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 및 금속 킬레이트계 가교제에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.
- [0107] 또한, 본 발명의 일 양태에 있어서, 예를 들어, 바인더 수지 (A) 가 산 변성 수지이고, 바인더 수지 (A) 중의 반응성 관능기가 카르복시기나 카르복실산 무수물기인 경우, 가교제 (B) 로는, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제 및 금속 킬레이트계 가교제에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.
- [0108] 이소시아네이트계 가교제는, 분자 내에 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물이다.
- [0109] 이소시아네이트계 가교제로는, 예를 들어, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 자일렌다이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 테트라메틸자일렌다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 및 이들의 폴리이소시아네이트 화합물과 트리메틸올프로판 등의 폴리올 화합물의 어덕트체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 뷰렛체나 이소시아누레이드체 등을 들 수 있다.
- [0110] 에폭시계 가교제는, 분자 내에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물이다.

- [0111] 에폭시계 가교제로는, 1,3-비스(N,N'-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜아민 등을 들 수 있다.
- [0112] 금속 킬레이트계 가교제는, 가교점으로서 기능하는 금속 이온을 갖는 킬레이트 화합물이다.
- [0113] 금속 킬레이트계 가교제로는, 예를 들면, 금속 이온이 알루미늄 이온, 지르코늄 이온, 티타늄 이온, 아연 이온, 철 이온, 주석 이온 등인 금속 킬레이트 화합물을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 알루미늄 킬레이트 화합물이 바람직하다.
- [0114] 알루미늄 킬레이트 화합물로는, 예를 들어, 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 아세틸아세토네이트알루미늄비스(에틸아세토아세테이트), 디이소프로폭시알루미늄모노올레일아세토아세테이트, 모노이소프로폭시알루미늄비스올레일아세토아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 양태에 있어서, 가교제 (B) 로는, 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물이 바람직하고, 이소시아누레이트 골격을 가지며, 또한 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0116] 가교제 (B) 가 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물임으로써, 저유전 특성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0117] 또한, (B) 성분이 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물 이외의 다른 가교제를 함유해도 된다.
- [0118] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 가교제의 함유량은, 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 100 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 특히 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.
- [0119] 본 발명의 일 양태에 있어서, 저유전 특성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬운 점에서, 가교제 (B) 로는, 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물인 이소시아네이트계 가교제가 바람직하고, 폴리 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트체가 보다 바람직하고, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트의 이소시아네이트체 [1,3,5-트리스(5-이소시아네이트펜틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온] 또는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아네이트체 [1,3,5-트리스(6-이소시아네이트헥실)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온] 이 더욱 바람직하다.
- [0120] 또한, (B) 성분이 이소시아네이트계 가교제인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 당해 이소시아네이트계 가교제 이외의 다른 가교제를 함유해도 된다.
- [0121] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 가교제의 함유량은, 상기 이소시아네이트계 가교제의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 100 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 특히 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.
- [0122] 본 발명의 일 양태에 있어서, 접착 공정에 있어서의 주위의 오염을 억제할 수 있는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬운 점에서, 가교제 (B) 로는, 에폭시계 가교제가 바람직하다.
- [0123] (B) 성분이 에폭시계 가교제인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 에폭시계 가교제 이외의 다른 가교제를 함유해도 된다.
- [0124] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 가교제의 함유량은, 에폭시계 가교제의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 100 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 특히 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.
- [0125] 가교제 (B) 는, 바인더 수지 (A) 와 반응할 수 있는 화합물이기 때문에, 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 도포하여 얻어진 도막 내에서 바인더 수지 (A) 와 가교제 (B) 를 반응시켜, 도막 내에 가교 구조를 구축할 수 있다. 내부에 가교 구조를 갖는 도막은, 가열되어도 유동화되기 어려운 것이다. 따라서, 2 개의 피착체를 접착하기 전에 도막 내에 가교 구조를 구축함으로써, 2 개의 피착체를 접착할 때에 가열 처리를 실시해도, 도막 내의 접착제 성분이 스며 나오는 것을 억제한 채로, 도막을 완전히 경화시킬 수 있다.
- [0126] 이와 같이, 본 발명의 경화성 접착제 조성물에 있어서는, 접착 공정을 실시하기 전에, 바인더 수지 (A) 와 가교제 (B) 의 반응 (제 1 경화계의 반응) 을 진행시킴으로써, 접착 공정에 있어서의 주위의 오염을 억제할 수

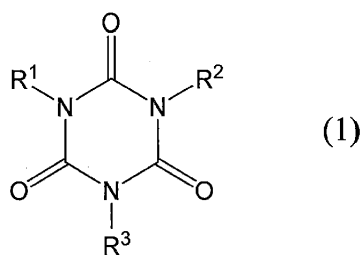
있다.

- [0127] 《제 2 경화계》
- [0128] 본 발명의 경화성 접착제 조성물에 포함되는 제 2 경화계는, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물이 반응하는 경화계로서, 120 ℃ 초과 온도에서 반응이 진행되는 것이다.
- [0129] 제 2 경화계가 120 ℃ 초과 온도에서 반응이 진행되는 것이기 때문에, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 제 1 경화계의 반응이 종료된 후에 있어서도, 충분한 접착 능력을 구비한 것이 된다.
- [0130] 제 2 경화계는, 경화성 성분으로서, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 함유하는 것이다. 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이 관여하는 반응에 관해서는, 반응 개시 시점을 비교적 용이하게 제어할 수 있기 때문에, 제 1 경화계의 반응이 진행되고 있는 동안에는 제 2 경화계의 반응을 진행시키지 않고, 제 1 경화계의 반응이 종료된 후에 제 2 경화계의 반응을 확실하게 진행시킬 수 있다.
- [0131] 또, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 함유하는 경화성 접착제 조성물의 경화물은, 저유전 특성이 우수한 경향이 있다.
- [0132] 제 2 경화계는, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 1 종 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0133] 제 2 경화계의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물로는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 2 이상 가지며, 또한, 25 ℃ 에서 액체인 화합물 (이하, 「탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C)」라고 기재하는 경우가 있다) 이나, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 갖는 중합체 (이하, 「탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D)」라고 기재하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.
- [0134] 본 발명의 일 양태의 경화성 접착제 조성물에 있어서, 제 2 경화계로서, (C) 성분 및 (D) 성분의 합계 함유량은, 당해 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대해, 6 질량% 이상, 10 질량% 이상, 15 질량% 이상, 20 질량% 이상, 또는 23 질량% 이상으로 해도 되고, 또, 60 질량% 이하, 50 질량% 이하, 40 질량% 이하, 35 질량% 이하, 또는 30 질량% 이하로 해도 된다.
- [0135] <(C) 성분 : 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물>
- [0136] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 2 이상 갖는다. 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 가 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 2 이상 가짐으로써, 접착 강도나 내열성이 보다 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0137] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0138] 또한, 경화물 중에 형성되는 가교 구조가 적당히 성글게 되어 있음으로써, 경화물 중의 크랙의 발생이 억제되는 경향이 있다. 이 때문에, 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 의 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기의 수는, 바람직하게는 2 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 이다.
- [0139] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 에 함유되는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 2 ~ 5 이다.
- [0140] 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기로는, 비닐기, 알릴기, 3-부테닐기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기, 이소프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 비닐벤질기, 비닐나프틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 알릴기가 바람직하다.
- [0141] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 는, 25 ℃ 에서 액체인 화합물이다. 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 가 25 ℃ 에서 액체인 화합물임으로써, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은 제 1 경화계의 반응을 거친 후에 있어서도, 라미네이트 처리시에 양호한 젖음 확산성을 가져, 라미네이트 적성이 보다 우수한 것이 된다.
- [0142] 「25 ℃ 에서 액체」란, 25 ℃ 에 있어서 유동성을 갖는 것을 의미한다. 예를 들면, 25 ℃ 에서 액체인 화합물이란, E 형 점도계를 사용하여, 25 ℃, 1.0 rpm 으로 측정된 점도가 2 ~ 10000 mPa·s 의 화합물이다.
- [0143] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 는, 비방향족의 화합물인 것이 바람직하다. 비방향족의 화합물이란, 방향 고리를 갖지 않는 화합물을 의미한다. 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 가 비방향족의 화합물임으로써, 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 를 함유하는 경화성 접착제 조성물의 경화물은,

보다 저유전 특성이 우수한 경향이 있다.

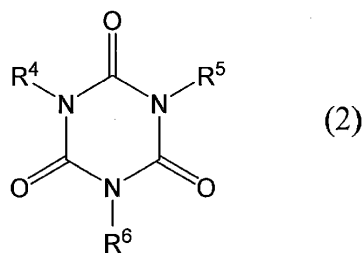
- [0144] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 는, 복소 고리 골격을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 가 복소 고리 골격을 갖는 화합물임으로써, 접착 강도 및 저유전 특성이 보다 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0145] (C) 성분이 복소 고리 골격을 갖는 화합물인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 당해 복소 고리 골격을 갖는 화합물 이외의 다른 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물을 함유해도 된다.
- [0146] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물의 함유량은, 상기 복소 고리 골격을 갖는 화합물의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.
- [0147] 복소 고리 골격으로는, 이소시아누레이트 골격이나 글리콜우릴 골격을 들 수 있다.
- [0148] 복소 고리 골격은, n 회 회전축을 대칭 요소로서 갖는 것이 바람직하다. 그러한 복소 고리 골격을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 를 함유하는 경화성 접착제 조성물의 경화물은, 보다 저유전 특성이 우수한 경향이 있다.
- [0149] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 의 분자량은, 1,000 이하가 바람직하고, 800 이하가 보다 바람직하고, 650 이하가 더욱 바람직하고, 500 이하가 보다 더욱 바람직하다.
- [0150] 분자량이 1,000 이하의 화합물은, 25 ℃ 에서 액체라는 요건을 만족하는 경향이 있다.
- [0151] 또, 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 의 분자량은, 100 이상이 바람직하고, 200 이상이 보다 바람직하고, 275 이상이 더욱 바람직하다.
- [0152] 분자량이 100 이상인 화합물이면, 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 는, 경화성 접착제 조성물의 건조 공정이나, 열경화 공정에 있어서도 휘발되기 어렵기 때문에, 목적하는 물성을 갖는 경화물을 얻기 쉬워진다.
- [0153] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 로는, 이소시아누레이트 골격을 갖는 화합물이나, 글리콜우릴 골격을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0154] 이소시아누레이트 골격을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 로는, 하기 식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0155] [화학식 1]



[0156]

[0157] [화학식 2]



[0158]

[0159] 식 (1) 중, R¹, R² 는, 각각 독립적으로, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 나타내고, R³ 은, 탄소수 1 ~

15 의 포화 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 15 의, 알콕시기 치환 알킬기를 나타낸다.

[0160] 식 (2) 중, $R^4 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 나타낸다.

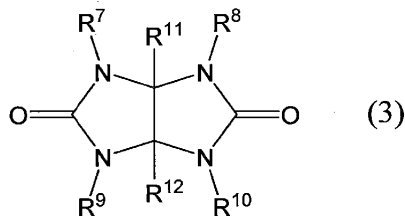
[0161] R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 으로 나타내는 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기는 앞서 설명한 바와 같다.

[0162] R^3 으로 나타내는 포화 탄화수소기의 탄소수는 1 ~ 15 이고, 5 ~ 15 가 바람직하고, 8 ~ 15 가 보다 바람직하다. R^3 으로 나타내는 포화 탄화수소기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기 등을 들 수 있다.

[0163] R^3 으로 나타내는 알콕시기 치환 알킬기의 탄소수는, 2 ~ 15 이고, 2 ~ 12 가 바람직하고, 3 ~ 10 이 보다 바람직하다. R^3 으로 나타내는 알콕시기 치환 알킬기로는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 2-메톡시에톡시메틸기, 벤질옥시메틸기 등을 들 수 있다.

[0164] 글리콜우릴 골격을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 로는, 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0165] [화학식 3]

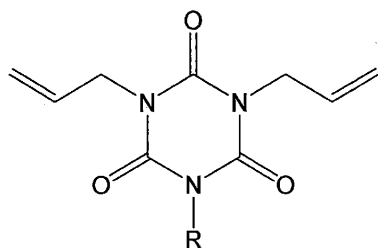


[0166]

[0167] 식 (3) 중, $R^7 \sim R^{10}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 15 의 탄화수소기를 나타내고, 이들 중 적어도 2 개는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기이다. R^{11}, R^{12} 는, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 15 의 포화 탄화수소기를 나타낸다.

[0168] 이들 중에서도, 적당한 가교 밀도를 갖고, 또 저유전 특성이 우수한 경화물을 얻기 쉬운 점에서, 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 로는, 이소시아누레이드 골격을 갖는 화합물이 바람직하고, 식 (1) 로 나타내는 화합물이 보다 바람직하고, 하기 식으로 나타내는 화합물이 더욱 바람직하다.

[0169] [화학식 4]



[0170]

[0171] 식 중, R 은, 탄소수 5 ~ 15 의 포화 탄화수소기를 나타내고, 탄소수 8 ~ 15 의 포화 탄화수소기가 바람직하다.

[0172] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 를 함유하는 경우, 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 의 함유량 (2 종 이상의 (C) 성분을 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대해, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 8.5 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하이다.

[0173] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량 중 5 질량

% 이상임으로써, 접착 강도가 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.

- [0174] 탄소-탄소 이중 결합 함유 액상 화합물 (C) 의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량 중 25 질량 % 이하임으로써, 저유전 특성이 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0175] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 경화성 화합물 (C) 를 함유하는 경우, (A) 성분 100 질량부에 대한, 경화성 화합물 (C) 의 함유량 (2 중 이상의 경화성 화합물 (C) 를 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 바람직하게는 3 질량부 이상, 보다 바람직하게는 5 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 7 질량부 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 30 질량부 이하, 보다 바람직하게는 25 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량부 이하, 보다 더욱 바람직하게는 16 질량부 이하이다.
- [0176] <(D) 성분 : 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체>
- [0177] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 갖는 중합체이다. 제 2 경화계가 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 를 함유함으로써, 접착 강도나 내열성이 보다 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0178] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 중 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0179] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 에 함유되는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기의 수는, 바람직하게는 2 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 이다.
- [0180] 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기의 수가 상기 범위 내임으로써, 접착 강도나 내열성이 보다 우수하고, 또한 크랙의 발생이 억제된 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0181] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 에 함유되는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 ~ 20, 보다 바람직하게는 2 ~ 15 이다.
- [0182] 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기로는, 비닐기, 알릴기, 3-부테닐기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기, 이소프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 비닐벤질기, 비닐나프틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 저유전 특성이 우수한 경화물을 얻기 쉬운 점에서, 비닐벤질기가 바람직하다.
- [0183] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, 바람직하게는 500 ~ 5,000, 보다 바람직하게는 500 ~ 3,000 이다.
- [0184] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, 테트라하이드로푸란 (THF) 을 용매로서 사용하여 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 를 실시하여, 표준 폴리스티렌 환산치로서 구할 수 있으며, 구체적인 측정 조건으로는 상기 서술한 바와 같다.
- [0185] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 로는, 폴리올레핀계 수지, 페녹시계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리비닐부티랄계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지 등을 들 수 있다.
- [0186] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 를 함유하는 경우, 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 의 함유량 (2 중 이상의 (D) 성분을 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대해, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 또한, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하이다.
- [0187] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 의 함유량이 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량 중 1 질량% 이상임으로써, 접착 강도가 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0188] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량 중 30 질량% 이하임으로써, 접부성 (貼付性) 을 부여하기 쉬워진다.
- [0189] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 를 함유하는 경우, (A) 성분 100 질량부에 대한, 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D) 의 함유량 (2 중 이상의 (D) 성분을 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 바람직하게는 5 질량부 이상, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량부 이상, 보다 더욱 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 또한, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 35 질량부 이하, 보다 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하이다.
- [0190] 저유전 특성이 보다 우수한 경화물을 부여하는 경화성 접착제 조성물을 얻기 쉬운 점에서, 탄소-탄소 이중 결합

함유 중합체 (D) 로는, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 수지 (이하, 「탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D')」라고 기재하는 경우가 있다)가 바람직하다.

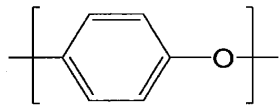
[0191] (D) 성분이 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 당해 (D') 성분 이외의 다른 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체를 함유해도 된다.

[0192] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체의 함유량은, 상기 (D') 성분의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.

[0193] 폴리페닐렌에테르 수지란, 주사슬에 폴리페닐렌에테르 골격을 갖는 수지를 말한다.

[0194] 폴리페닐렌 골격이란, 하기 식으로 나타내는 반복 단위, 또는, 상기 식 중의 수소 원자가 치환되어 이루어지는 반복 단위를 갖는 골격을 말한다.

[0195] [화학식 5]



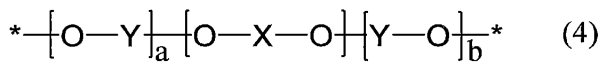
[0196]

[0197] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 는, 폴리페닐렌에테르 골격과, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 갖는 화합물이다.

[0198] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 는 폴리페닐렌에테르 골격을 갖는 점에서, 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 를 함유하는 경화성 접착제 조성물의 경화물은 저유전 특성이 우수하다.

[0199] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 중의 폴리페닐렌에테르 골격으로는, 하기 식 (4) 로 나타내는 것을 들 수 있다.

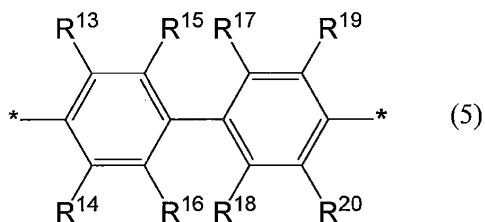
[0200] [화학식 6]



[0201]

[0202] 식 (4) 중, X 는, 하기 식 (5) 또는 식 (6) 으로 나타내는 2 개의 기이고, Y 는 각각 독립적으로, 하기 식 (7) 로 나타내는 2 개의 기이고, a 및 b 는 0 ~ 100 의 정수이고, a 와 b 중 적어도 어느 일방이 1 이상이다. * 는 결합손을 나타낸다 (이하, 동일).

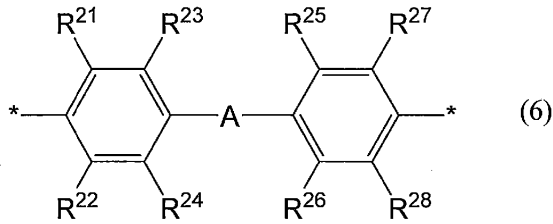
[0203] [화학식 7]



[0204]

[0205] 식 (5) 중, R¹³ ~ R²⁰ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

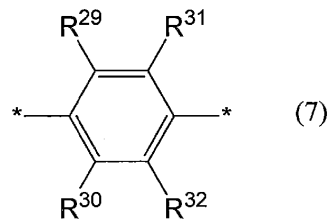
[0206] [화학식 8]



[0207]

[0208] 식 (6) 중, $R^{21} \sim R^{28}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다. A 는, 탄소수 20 이하의, 직사슬형, 분기형, 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기를 나타낸다.

[0209] [화학식 9]

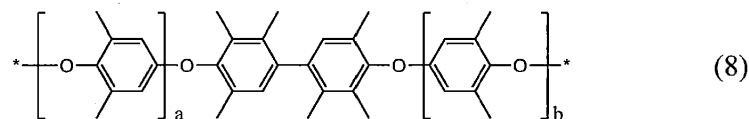


[0210]

[0211] 식 (7) 중, $R^{29} \sim R^{32}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0212] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 중의 폴리페닐렌에테르 골격으로는, 하기 식 (8) 로 나타내는 것을 들 수 있다.

[0213] [화학식 10]



[0214]

[0215] (a 및 b 는 0 ~ 100 의 정수이고, a 와 b 중 적어도 어느 일방이 1 이상이다.)

[0216] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 중의, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기로는, 앞서 설명한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 저유전 특성이 우수한 경화물을 얻기 쉬운 점에서, 비닐벤질기가 보다 바람직하다.

[0217] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 로는, 저유전 특성이 우수한 경화물을 얻기 쉬운 점에서, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 폴리페닐렌에테르 골격의 양 말단에 갖는 수지가 바람직하다.

[0218] (D) 성분이, 말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기를 폴리페닐렌에테르 골격의 양 말단에 갖는 수지인 경화성 접착제 조성물로 했을 경우, 당해 경화성 접착제 조성물은, 다른 성분으로서, 당해 수지 이외의 다른 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체를 함유해도 된다.

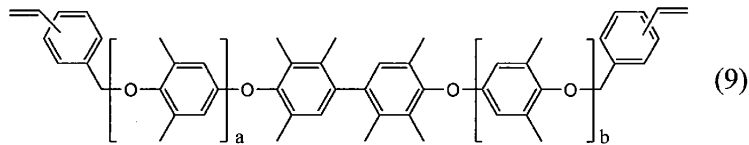
[0219] 상기 경화성 접착제 조성물에 있어서, 다른 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체의 함유량은, 상기 수지의 전체량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0 ~ 5 질량부이다.

[0220] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 는, 폴리페닐렌에테르 골격을 형성한 후, 말단에 「말단에 이중 결합을 갖는 탄화수소기」를 도입함으로써 얻을 수 있다.

[0221] 예를 들면, 양 말단에 비닐벤질기를 갖는 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 는, 2 관능 페놀 화합물과 1 관능 페놀 화합물을 반응시켜, 양 말단에 페놀성 수산기를 갖는 중합체를 얻은 후, 4-(클로로메틸)스티렌을 사용하여 말단 페놀성 수산기를 비닐벤질에테르화함으로써 얻을 수 있다.

[0222] 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체 (D') 로는, 하기 식 (9) 로 나타내는 것을 들 수 있다.

[0223] [화학식 11]



[0224]

[0225] <카티온 중합 개시제>

[0226] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 카티온 중합 개시제를 함유하는 것으로서, 카티온 중합 개시제에 의해 제 2 경화계의 반응이 개시되는 것이 바람직하다.

[0227] 카티온 중합 개시제를 함유하는 경화성 접착제 조성물에 있어서는, 목적에 따른 반응성을 갖는 카티온 중합 개시제를 적절히 선택함으로써, 제 2 경화계의 안정성이나 반응성을 조절할 수 있다.

[0228] 카티온 중합 개시제는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0229] 카티온 중합 개시제로는, 열 카티온 중합 개시제가 바람직하다.

[0230] 열 카티온 중합 개시제는, 가열에 의해 중합을 개시시키는 카티온종을 발생시킬 수 있는 화합물이다.

[0231] 열 카티온 중합 개시제로는, 술포늄염, 제 4 급 암모늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 요오드늄염 등을 들 수 있다.

[0232] 술포늄염으로는, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로알시네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄헥사플루오로알시네이트, 디페닐(4-페닐티오편)술포늄헥사플루오로알시네이트 등을 들 수 있다.

[0233] 제 4 급 암모늄염으로는, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라부틸암모늄헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸암모늄하이드로젠술포이트, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄p-톨루엔술포네이트, N,N-디메틸-N-벤질아닐리늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디메틸-N-벤질아닐리늄테트라플루오로보레이트, N,N-디메틸-N-벤질피리디늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디에틸-N-벤질트리플루오로메탄술포네이트, N,N-디메틸-N-(4-메톡시벤질)피리디늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디에틸-N-(4-메톡시벤질)톨루이디늄헥사플루오로안티모네이트 등을 구체적으로 들 수 있다.

[0234] 포스포늄염으로는, 에틸트리페닐포스포늄헥사플루오로안티모네이트, 테트라부틸포스포늄헥사플루오로안티모네이트 등을 들 수 있다.

[0235] 요오드늄염으로는, 디페닐요오드늄헥사플루오로알시네이트, 비스(4-클로로페닐)요오드늄헥사플루오로알시네이트, 비스(4-브로모페닐)요오드늄헥사플루오로알시네이트, 페닐(4-메톡시페닐)요오드늄헥사플루오로알시네이트 등을 들 수 있다.

[0236] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 카티온 중합 개시제를 함유하는 경우, 카티온 중합 개시제의 적어도 일부는, 하기의 조건에서 시차 주사 열량 측정을 실시하여 얻어지는 발열 피크의 피크 톱 온도가 120 °C 초과가 되는 고온 반응성 열 카티온 중합 개시제인 것이 바람직하다.

[0237] (시차 주사 열량 측정 조건)

[0238] 측정 대상이 되는 카티온 중합 개시제를 0.1 질량부, 비스페놀 A 디글리시딜에테르를 100 질량부, γ-부티로락톤을 0.1 질량부 배합하여 이루어지는 혼합물을 측정 시료로 하고, 30 °C 에서 300 °C 까지 10 °C/분의 승온 속도로 시차 주사 열량 측정을 실시하여, 발열 피크의 피크 온도를 측정한다.

[0239] 고온 반응성 열 카티온 중합 개시제를 함유하는 경화성 접착제 조성물은, 제 2 경화계의 반응이 진행되는 온도가 120 °C 초과로 되기 쉬운 것이 된다. 고온 반응성 열 카티온 중합 개시제의 상기 발열 피크의 피크 톱 온도는, 경화성 접착제 조성물을 경화할 때의 온도가 지나치게 고온이 되지 않도록 하는 관점에서, 250 °C 이하인 것이 바람직하다.

[0240] 고온 반응성 열 카티온 중합 개시제의 시판품으로는, 예를 들어, 산에이드 SI-B3, 산에이드 SI-B4, 산에이드

SI-B5, 산에이드 SI-150 (모두 산신 화학 공업 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0241] 경화성 접착제 조성물이 카티온 중합 개시제를 함유하는 경우, 카티온 중합 개시제의 함유량은, 카티온 중합성 화합물인 (C) 성분 및 (D) 성분의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.2 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 6 질량부 이하, 보다 바람직하게는 5 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 4 질량부 이하이다.
- [0242] 카티온 중합 개시제의 함유량이 0.01 질량부 이상임으로써, 반응성이 저하되는 것을 막기 쉬워진다.
- [0243] 카티온 중합 개시제의 함유량이 6 질량부 이하임으로써, 피착체의 부식을 억제하기 쉬워진다.
- [0244] 카티온 중합 개시제로서 열 카티온 중합 개시제를 사용하는 경우, 하기의 조건에서 시차 주사 열량 측정을 실시하여, 열 카티온 중합 개시제의 열적 안정성이나 반응성을 파악하고, 제 2 경화계의 반응의 반응 개시 온도를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0245] (시차 주사 열량 측정 조건)
- [0246] 열 카티온 중합 개시제 0.1 질량부, 비스페놀 A 디글리시딜에테르 100 질량부, γ -부티로락톤 0.1 질량부의 혼합물을 측정 시료로서 사용하여, 30 °C 에서 300 °C 까지 10 °C/분의 승온 속도로 시차 주사 열량 측정을 실시하여, 발열 피크의 피크 톱 온도를 검출한다.
- [0247] 예를 들어, 벤질(4-하이드록시페닐)(메틸)술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 발열 피크의 피크 톱 온도는 140 °C 이다.
- [0248] 열 카티온 중합 개시제는, 상기 측정에 의한 발열 피크의 피크 톱 온도가 120 ~ 180 °C 인 것이 바람직하고, 130 ~ 160 °C 인 것이 보다 바람직하다.
- [0249] <실란 커플링제>
- [0250] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 실란 커플링제를 함유해도 된다.
- [0251] 실란 커플링제는, 제 1 경화계의 반응에 관여하는 것이어도 되고, 제 2 경화계의 반응에 관여하는 것이어도 되며, 이들 경화계 중 어느 것에도 관여하지 않는 것이어도 된다. 사용하는 실란 커플링제가, 제 1 경화계의 반응이나 제 2 경화계의 반응에 관여하는지 여부는, 통상, 실란 커플링제 중의 치환기의 반응성에 의해 결정된다.
- [0252] 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0253] 실란 커플링제로는, 공지된 실란 커플링제를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 분자 내에 알콕시실릴기를 적어도 1 개 갖는 유기 규소 화합물이 바람직하다.
- [0254] 실란 커플링제로는, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴로일기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0255] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 트리클로로비닐실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란 등의 비닐기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0256] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0257] p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란 등의 스티릴기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0258] N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸·부틸리덴) 프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란의 염산염 등의 아미노기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0259] 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이드기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0260] 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란 등의 할로겐 원자를 갖는 실란 커플링제 ;

- [0261] 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0262] 비스(트리메톡시실릴프로필)테트라술폰아이드, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술폰아이드 등의 술폰아이드기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0263] 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0264] 알릴트리클로로실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란 등의 알릴기를 갖는 실란 커플링제 ;
- [0265] 3-하이드록시프로필트리메톡시실란, 3-하이드록시프로필트리에톡시실란 등의 수산기를 갖는 실란 커플링제 ; 등을 들 수 있다.
- [0266] 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0267] 경화성 접착제 조성물이 실란 커플링제를 함유하는 경우, 실란 커플링제의 함유량 (2 종 이상의 실란 커플링제를 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분의 전체량 (100 질량%) 에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.08 질량% 이상이고, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하이다.
- [0268] 실란 커플링제의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량 중 0.01 질량% 이상임으로써, 고온 고습 시험 후의 접착성을 유지하기 쉬워진다.
- [0269] 실란 커플링제의 함유량이, 경화성 접착제 조성물의 유효 성분 전체량 중 5 질량% 이하임으로써, 고온 고습 시험 후의 접착성을 유지하기 쉬워진다.
- [0270] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 실란 커플링제를 함유하는 경우, (A) 성분 100 질량부에 대한, 실란 커플링제의 함유량 (2 종 이상의 실란 커플링제를 함유할 때에는 이들의 합계량) 은, 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.15 질량부 이상이고, 또, 바람직하게는 3 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.7 질량부 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.5 질량부 이하이다.
- [0271] <용매>
- [0272] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 용매를 함유하여, 용액의 형태로 해도 된다.
- [0273] 용매로는, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매 ; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소계 용매 ; 등을 들 수 있다.
- [0274] 이들 용매는, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0275] 경화성 접착제 조성물이 용매를 함유할 때, 용매의 함유량은, 도포성 등을 고려하여 적절히 결정할 수 있다.
- [0276] <그 밖의 성분>
- [0277] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서, 지금까지 설명해 온 것 이외의 성분 (그 밖의 성분) 을 함유해도 된다.
- [0278] 그 밖의 성분으로는, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 광 안정제, 산화 방지제, 수지 안정제, 충전제, 안료, 증량제, 연화제 등의 첨가제를 들 수 있다.
- [0279] 이것들은, 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0280] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이 이들 첨가제를 함유할 때, 그 함유량은, 목적에 맞추어 적절히 결정할 수 있다.
- [0281] 《경화성 접착제 조성물의 제조 방법 및 사용 방법》
- [0282] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 바인더 수지 (A), 가교제 (B), 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물과, 그 밖의 임의 성분을, 통상적인 방법에 따라 적절히 혼합 및 교반함으로써 조제할 수 있다.
- [0283] 본 발명의 경화성 접착제 조성물의 사용 방법은 특별히 한정되지 않는다.

- [0284] 예를 들어, 일방의 피착체에 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 도포하고, 얻어진 도막을 건조하고, 또한, 제 1 경화계의 반응을 진행시켜, 도막 내에 가교 구조를 형성한다. 이어서, 이 도막에 다른 일방의 피착체를 포갠 후, 제 2 경화계의 반응을 진행시킴으로써 이들 피착체를 접착할 수 있다.
- [0285] 경화성 접착제 조성물을 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 바 코트법, 나이프 코트법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 다이 코트법, 그라비아 코트법 등을 들 수 있다.
- [0286] 도막을 건조시키는 방법으로는, 열풍 건조, 열롤 건조, 적외선 조사 등, 종래 공지된 건조 방법을 들 수 있다.
- [0287] 도막을 건조시킬 때의 조건으로는, 예를 들어, 80 ~ 120 °C 에서 30 초 내지 5 분간이다.
- [0288] 또한, 도막의 건조 조건에 따라서는, 도막의 건조 처리와, 제 1 경화계의 반응을 겸할 수 있다.
- [0289] 도막의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1 ~ 50 μm 이고, 바람직하게는 1 ~ 25 μm , 보다 바람직하게는 5 ~ 25 μm 이다.
- [0290] 또한, 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 사용하여 접착 시트를 제조하고, 이 접착 시트를 사용하여 2 개의 피착체를 접착해도 된다.
- [0291] 예를 들면, 박리 필름 상에 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 도포하고, 얻어진 도막을 건조하고, 또한, 제 1 경화계의 반응을 진행시킴으로써 가교 구조를 갖는 도막(접착 시트의 접착제층)을 얻을 수 있다.
- [0292] 경화성 접착제 조성물의 도포 방법, 건조 방법은 상기한 것을 이용할 수 있다.
- [0293] 또한, 바람직한 도막의 두께나, 도막의 건조 처리와 제 1 경화계의 반응을 겸하는 점도 상기한 바와 같다.
- [0294] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물이 경화됨으로써, 23 °C, 주파수 1 GHz 에 있어서의 유전 정접이 0.0050 미만의 경화물을 부여하는 것이 바람직하고, 0.0030 이하의 경화물을 부여하는 것이 보다 바람직하고, 0.0020 이하의 경화물을 부여하는 것이 보다 바람직하고, 0.0015 이하의 경화물을 부여하는 것이 보다 바람직하고, 0.0012 이하의 경화물을 부여하는 것이 더욱 바람직하고, 0.0010 이하의 경화물을 부여하는 것이 보다 더욱 바람직하고, 0.0008 이하의 경화물을 부여하는 것이 특히 바람직하다. 이 조건에 있어서의 유전 정접의 하한은 특별히 없지만, 통상 0.0001 이상이다.
- [0295] 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물이 경화됨으로써, 23 °C, 주파수 1 GHz 에 있어서의 비유전율이 3.00 이하인 경화물을 부여하는 것이 바람직하고, 2.75 이하인 경화물을 부여하는 것이 보다 바람직하고, 2.50 이하인 경화물을 부여하는 것이 더욱 바람직하다. 이 조건에 있어서의 비유전율의 하한은 특별히 없지만, 통상 2.00 이상이다.
- [0296] 또한, 상기의 유전 정접이나 비유전율의 측정에 사용하는 시료는, 측정이 가능한 것인 한, 그 경화 상태는 한정되지 않는다.
- [0297] 유전 정접 및 비유전율의 측정 시료의 일례로는, 건조 처리 및 제 1 경화계의 반응으로서 100 °C 2 분간의 가열 처리를 실시한 후의 도막을 들 수 있다.
- [0298] 본 발명의 경화성 접착제 조성물이, 경화 반응에 의해 상기의 유전 특성을 갖는 경화물을 부여하는 것인 경우, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 전자 디바이스 내의, 접착 부재, 보호 부재, 절연 부재 등의 형성 재료로서 바람직하게 사용된다.
- [0299] (2) 경화물 및 경화물의 제조 방법
- [0300] 본 발명의 경화물은, 이하의 경화물 (α) 또는 경화물 (β) 이다.
- [0301] 경화물 (α) : 원료 조성물이 본 발명의 경화성 접착제 조성물인 경화물로서, 하기 요건 1 및 요건 2 를 충족하는 경화물
- [0302] · 요건 1 : 겔 분율이 10 질량% 이상이다.
- [0303] · 요건 2 : 가일층의 열경화성을 갖는 것이다.
- [0304] 경화물 (β) : 원료 조성물이 본 발명의 경화성 접착제 조성물인 경화물로서, 하기 요건 3 을 충족하는 경화물
- [0305] · 요건 3 : 겔 분율이 50 질량% 이상이다.

- [0306] 《경화물 (α)》
- [0307] 경화물 (α) 는, 원료 조성물이 본 발명의 경화성 접착제 조성물인 경화물로서, 상기 요건 1 및 요건 2 를 충족하는 경화물이다.
- [0308] 경화물 (α) 의 겔 분율은 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 25 질량% 이상이다.
- [0309] 겔 분율이 10 질량% 이상인 경화물은, 내부에 가교 구조가 충분히 형성된 것이다. 따라서, 그러한 경화물에 대하여 열 프레스 처리 등의 가열 처리를 실시해도, 접착제 성분이 대량으로 스며 나오는 일은 없어, 주위의 오염이 억제된다.
- [0310] 경화물 (α) 의 겔 분율은, 통상 70 질량% 이하이고, 바람직하게는 60 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 50 질량% 미만이다.
- [0311] 겔 분율이 70 질량% 이하인 경화물 (α) 는, 경화성이나, 피착체와의 밀착성이 우수한 경향이 있다.
- [0312] 경화물 (α) 의 겔 분율은, 실시예에 기재하는 바와 같이, 측정 시료를, 23 ℃ 에서 168 시간, 톨루엔에 침지시키는 실험을 실시함으로써 산출할 수 있다.
- [0313] 경화물 (α) 는, 가일층의 열경화성을 갖는 것이다. 경화물 (α) 의 경화성은, 통상, 제 1 경화계의 반응과 제 2 경화계의 반응의 양방에서 기인하는 것 (제 1 경화계의 구성 성분이 일부 미반응인채로 남아있는 경우) 이거나, 또는, 제 2 경화계의 반응에만 기인하는 것 (제 1 경화계의 반응이 이미 완결된 경우) 이다.
- [0314] 경화물 (α) 는, 시트상의 형상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0315] 경화물 (α) 가 시트상의 형상을 가짐으로써, 2 개의 피착체의 접착을 열 프레스 처리 등에 의해 효율적으로 실시할 수 있다.
- [0316] 시트상의 형상을 갖는 경화물 (α) (이하, 「열경화성 시트상 접착제」라고 기재하는 경우가 있다) 는, 보관이나 운반시의 보호를 위해, 편측 또는 양측에 보호 시트 등을 가지고 있어도 된다.
- [0317] 열경화성 시트상 접착제가 저유전 특성이 우수한 것인 경우, 그 열경화성 시트상 접착제는, 전자 디바이스용의 시트상 접착제나, 커버레이 필름용의 시트상 접착제로서 바람직하게 사용된다.
- [0318] 전자 디바이스용의 시트상 접착제는, 전자 디바이스 중의 각종 부품의 접착이나, 전자 디바이스 중의 회로의 보호나 절연에 사용되는 시트상 접착제이다.
- [0319] 전자 디바이스로는, 스마트폰, 태블릿 단말 등의 통신 기기를 들 수 있다.
- [0320] 커버레이 필름용의 시트상 접착제는, 커버레이 필름을 제조할 때에 사용되는 시트상 접착제이다. 커버레이 필름은, 예를 들어, 플렉시블 프린트 배선판의 표면을 보호하기 위해 사용되는 적층 필름으로, 통상, 절연성 수지층과 접착제층을 갖는다.
- [0321] 열경화성 시트상 접착제는, 이 접착제층으로서 유용하다.
- [0322] 《경화물 (α) 의 제조 방법》
- [0323] 본 발명의 「경화물 (α) 의 제조 방법」은, 이하의 공정 I 을 갖는 것이다.
- [0324] 공정 I : 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시키는 공정
- [0325] 상기과 같이, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 120 ℃ 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계를 갖는 것이다.
- [0326] 공정 I 은, 이 제 1 경화계의 반응을 진행시켜, 경화성 접착제 조성물 내에 가교 구조를 구축하는 것이다.
- [0327] 공정 I 에 있어서의 가열 온도는, 120 ℃ 이하, 바람직하게는 110 ℃ 이하이다.
- [0328] 공정 I 에 있어서의 가열 온도는, 통상 0 ℃ 이상, 바람직하게는 20 ℃ 이상이다.
- [0329] 공정 I 에 있어서의 가열 시간은, 통상, 0.5 ~ 5 분, 바람직하게는 1 ~ 3 분이다.
- [0330] 《경화물 (β)》

- [0331] 경화물 (β) 는, 원료 조성물이 본 발명의 경화성 접착제 조성물인 경화물로서, 상기 요건 3 을 충족하는 경화물이다.
- [0332] 경화물 (β) 의 겔 분율은 50 질량% 이상이고, 바람직하게는 55 질량% 이상이다.
- [0333] 경화물 (β) 는, 예를 들어 전자 디바이스 등의 접착 부재, 보호 부재, 절연 부재 등으로서 사용된다. 경화물 (β) 의 겔 분율이 50 질량% 이상임으로써, 이들 용도에 있어서 충분한 성능이 발휘된다.
- [0334] 경화물 (β) 의 겔 분율의 상한은 특별히 없지만, 통상 95 질량% 이하이고, 바람직하게는 90 질량% 이하이다.
- [0335] 경화물 (β) 의 겔 분율은, 경화물 (α) 의 겔 분율의 산출 방법과 동일한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0336] 《경화물 (β) 의 제조 방법》
- [0337] 본 발명의 「경화물 (β) 의 제조 방법」은, 이하의 공정 IIa 및 공정 IIb 를 갖는 것이다. 또한, 이하의 공정 III 을 갖는 것이어도 된다.
- [0338] 공정 IIa : 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시켜, 경화물을 형성하는 공정
- [0339] · 공정 IIb : 공정 IIa 에서 형성된 경화물을 120 ℃ 초과 온도에서 추가로 경화시키는 공정
- [0340] 공정 III : 본 발명의 경화성 접착제 조성물을, 반응 개시 온도가 120 ℃ 이하, 반응 종료 온도가 120 ℃ 초과 의 승온 조건하에서 경화시키는 공정
- [0341] 상기와 같이, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은, 120 ℃ 이하의 온도에서 반응이 진행되는 제 1 경화계와, 120 ℃ 초과 온도에서 반응이 진행되는 제 2 경화계를 갖는다.
- [0342] 본 발명의 「경화물 (β) 의 제조 방법」은, 제 1 경화계의 반응과 제 2 경화계의 반응을 이용하여, 경화물을 제조하는 방법이다.
- [0343] 공정 IIa 및 공정 IIb 를 갖는 제조 방법은, 경화성 접착제 조성물로부터, 2 단계로 경화물 (β) 를 제조하는 방법이다. 즉, 본 발명의 경화성 접착제 조성물을 120 ℃ 이하의 온도에서 경화시킴으로써, 상기 경화물 (α) 가 얻어진다. 이어서, 경화물 (α) 를 120 ℃ 초과 온도에서 가열함으로써, 제 2 경화계의 반응을 진행시켜, 경화물 (β) 를 얻을 수 있다.
- [0344] 공정 IIa 는, 경화물 (α) 의 제조 방법으로서 설명한 바와 같다.
- [0345] 공정 IIb 에 있어서의 가열 온도는, 120 ℃ 초과, 바람직하게는 140 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 150 ℃ 이상이고, 또한 바람직하게는 180 ℃ 이하이다.
- [0346] 공정 IIb 에 있어서의 가열 시간은 통상, 0.5 ~ 3 시간, 바람직하게는 1 ~ 2 시간이다.
- [0347] 공정 III 은, 경화성 접착제 조성물로부터, 1 단계로 경화물 (β) 를 제조하는 방법이다. 즉, 본 발명의 경화성 접착제 조성물을, 반응 개시 온도가 120 ℃ 이하, 반응 종료 온도가 120 ℃ 초과 의 승온 조건하에서 경화시킴으로써, 초반부터 중반에 걸쳐서는 주로 제 1 경화계의 반응을 진행시키고, 중반부터 중반에 걸쳐서는 주로 제 2 경화계의 반응을 진행시켜, 경화물 (β) 를 얻을 수 있다.
- [0348] 공정 III 에 있어서의 승온 조건의 반응 개시 온도는, 120 ℃ 이하, 바람직하게는 110 ℃ 이하이다.
- [0349] 공정 III 에 있어서의 승온 조건의 반응 개시 온도는, 통상 0 ℃ 이상, 바람직하게는 20 ℃ 이상이다.
- [0350] 공정 III 에 있어서의 승온 조건의 반응 종료 온도는 120 ℃ 초과, 바람직하게는 140 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 150 ~ 180 ℃ 이다.
- [0351] 공정 III 에 있어서의 가열 시간은, 통상, 0.5 ~ 3 시간, 바람직하게는 1 ~ 2 시간이다.
- [0352] **실시예**
- [0353] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 본 발명은, 이하의 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0354] [실시예 또는 비교예에서 사용한 화합물]
- [0355] · 바인더 수지 (A1) : 무수 말레산 변성 α-올레핀 중합체 미츠이 화학 주식회사 제조, 상품명 : 유니스톨 H-

200, 수평균 분자량 : 47,000]

- [0356] · 이소시아네이트계 가교제 (B1) : 1,3,5-트리스(5-이소시아네이트펜틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온, [미츠비 화학 주식회사 제조, 상품명 : 스타비오 D-370N, 분자량 : 462]
- [0357] · 에폭시계 가교제 (B2) : 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, [미츠비시 가스 화학 주식회사 제조, 상품명 : TETRAD-C, 분자량 : 362]
- [0358] · 금속 킬레이트계 가교제 (B3) : 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), [소켄 화학 주식회사 제조, 상품명 : M-5A, 분자량 : 324]
- [0359] · 경화성 화합물 (C1) : 이소시아누레이트 골격과 2 개의 알릴기를 갖는 화합물 [시코쿠 화성 공업 주식회사 제조, 상품명 : L-DAIC]
- [0360] · 폴리페닐렌에테르 수지 (D1) : 비닐벤질 변성 폴리페닐렌에테르 [미츠비시 가스 화학 주식회사 제조, 상품명 : OPE-2St 1200, 수평균 분자량 : 1200]
- [0361] · 카티온 중합 개시제 (E1) : 열 카티온 중합 개시제 [산신 화학 공업 주식회사 제조, 상품명 : 산에이드 SI-B3]
- [0362] · 실란 커플링제 (F1) : 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란 [신에츠 화학 공업 주식회사 제조, 상품명 : KBM4803]
- [0363] <열 카티온 중합 개시제의 반응성 평가>
- [0364] 카티온 중합 개시제 (E1) 0.1 질량부, 비스페놀 A 디글리시딜에테르 (미츠비시 케미컬사 제조, jER828) 100 질량부, γ -부티로락톤 0.1 질량부의 혼합물을 측정 시료로서 사용하여, 30 ~ 300 °C 까지 10 °C/분의 승온 속도로 시차 주사 열량 측정을 실시한 결과, 발열 피크의 피크 톱 온도는 140 °C 였다.
- [0365] <실시예 1>
- [0366] 바인더 수지 (A1) 100 질량부, 이소시아네이트 가교제 (B1) 0.5 질량부, 경화성 화합물 (C1) 12.5 질량부, 폴리페닐렌에테르 수지 (D1) 25 질량부, 카티온 중합 개시제 (E1) 0.12 질량부, 실란 커플링제 (F1) 0.2 질량부를 톨루엔에 용해하여, 경화성 접착제 조성물을 조제하였다.
- [0367] 박리 시트 (제 1 박리 시트, 런텍 주식회사 제조, 상품명 : SP-PET752150) 의 박리 처리면 상에, 얻어진 경화성 접착제 조성물을 도포하여 도막을 형성하고, 얻어진 도막을 100 °C 에서 2 분간 건조하여, 두께가 15 μ m 인 접착제층 (경화물 (α)) 을 형성하였다. 이 접착제층의 표출된 표면 상에, 또 1 장의 박리 시트 (제 2 박리 시트, 런텍 주식회사 제조, 상품명 : SP-PET381130) 의 박리 처리면을 접합하여 접착 시트를 얻었다.
- [0368] <실시예 2 ~ 5, 비교예 1>
- [0369] 성분의 배합량 혹은 종류를 표 1 에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 경화성 접착제 조성물을 조제하고, 접착 시트를 얻었다.
- [0370] <접착제층 (경화물 (α)) 의 겔 분율>
- [0371] 실시예 또는 비교예에서 얻은 접착 시트를 세로 80 mm×가로 80 mm 의 크기로 절단한 후, 박리 시트를 2 장 모두 박리하여, 접착제층을 얻었다. 이어서, 얻어진 접착제층을, 미리 질량을 측정된 폴리에스테르제 메시 (메시 사이즈 200) 로 감싸, 시험 샘플을 제작하였다. 시험 샘플을 온도 23 °C, 상대 습도 50 % 의 환경하에 24 시간 정치 (靜置) 한 후, 시험 샘플의 질량을 정밀 천칭으로 칭량하였다. 얻어진 측정값에 기초하여, 침지 전의 접착제층의 질량 (M1) 을 산출하였다.
- [0372] 다음으로, 시험 샘플을, 실온하 (23 °C) 에서 톨루엔 0.2 L 에 168 시간 침지시켰다. 침지 후, 시험 샘플을 꺼내고, 당해 시험 샘플을, 100 °C 의 오븐 중에서 2 시간 건조시킨 후, 온도 23 °C, 상대 습도 50 % 의 환경하에서, 24 시간 정치하였다. 건조 후의 시험 샘플의 질량을 정밀 천칭으로 칭량하였다. 얻어진 측정값에 기초하여, 침지 및 건조 후의 접착제층의 질량 (M2) 을 산출하였다.
- [0373] M1 의 값 및 M2 의 값으로부터, 하기 식에 의해 접착제층의 겔 분율을 산출하였다.
- [0374] · 겔 분율 (질량%) = $(M2/M1) \times 100$

- [0375] <경화물 (β)의 겔 분율>
- [0376] 실시예 또는 비교예에서 얻은 접착 시트를 세로 80 mm×가로 80 mm의 크기로 절단한 후, 오븐에서 160 °C에서 1시간 가열하였다. 박리 시트를 벗겨내고 얻어진 경화물 (β)를 사용하여, 상기와 동일하게 하여 경화물 (β)의 겔 분율을 산출하였다.
- [0377] <성분의 삼출 평가>
- [0378] 실시예 또는 비교예에서 얻은 접착 시트의 박리 시트를 1장 벗기고, 노출된 접착제층을, 열 라미네이터를 사용하여 100 °C에서 폴리이미드 필름 (도레이·듀폰사 제조, 캡톤, 두께 25 μ m)과 압착시켜, 박리 시트/접착제층/폴리이미드 필름의 구조의 적층체를 얻었다. 이어서, 이 적층체의 박리 시트를 벗겨내고, 노출된 접착제층을, 열 라미네이터를 사용하여 100 °C에서 동박과 압착시켜, 동박/접착제층/폴리이미드 필름의 구조의 적층체를 얻었다. 또한, 동박이 다른 2개의 층에 비해 면적이 넓기 때문에, 접착제층의 접착제 성분이 스며 나온 경우, 동박 위에 부착되게 된다.
- [0379] 이 적층체에 대해, 171 °C, 1.38 MPa의 조건으로 20분간 열 프레스 처리를 실시하였다.
- [0380] 냉각 후, 평면에서 보아 접착제층으로부터 가장 스며 나온 접착제 성분의 길이 (도 1 중의 X로 나타낸 부분의 길이 (μ m))를, 디지털 현미경을 사용하여 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0381] 또한, 도 1은, 실시예에 있어서, 접착제 성분의 삼출을 평가할 때에 사용한 적층체를 열 프레스 처리한 후를 평면에서 보았을 때의 모식 평면도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 열 프레스 처리에 의해, 상기 적층체의 동박 (1)과 폴리이미드 필름 (3) 사이에 협지된 접착제층 (경화물)의 일부는, 스며 나오고, 동박 (1)상에 스며 나온 접착제 성분 (2)이 부착될 수 있다. 이 때, 도 1과 같이, 평면에서 보았을 때에, 스며 나온 접착제 성분 (2)과 폴리이미드 필름 (3)까지의 거리의 최대값 X를 「접착제 성분의 삼출 길이」로 하여, 표 1에 기재하고 있다.
- [0382] <비유전율, 유전 정점>
- [0383] 실시예 또는 비교예에서 얻은 접착 시트의 접착제층을 약 1 mm의 두께가 되도록 복수 장 포갠 후, 열 라미네이터를 사용하여 100 °C에서 융착 처리를 실시하여, 박리 시트/약 1 mm 두께의 접착제층/박리 시트의 구조의 적층체를 얻었다. 이 적층체의 양측의 박리 시트를 박리하여, 측정용 시료를 얻었다.
- [0384] 얻어진 측정용 시료에 대해, RF 임피던스·머티리얼 애널라이저 (키사이트 테크놀로지사 제조, E4991A)를 사용하여, 23 °C, 1 GHz에 있어서의 비유전율 및 유전 정점을 측정하였다. 또한, 본 명세서에서는, 고주파 영역이란, 300 MHz ~ 300 GHz의 영역을 가리키는 것이지만, 본 실시예에서는 고주파 영역의 일례로서 1 GHz를 채용하였다.
- [0385] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

접착제 조성물의 조성 배합량비 (질량부)										조성물의 유로 성분의 전량 (100 질량%) 에 대한 각 성분의 함유량 (질량%)						접착제 성분의 상층 길이 [μm]	비유전율	유전 정적	결 본율 (질량%)	
제 1 경화계					제 2 경화계					(A1)	(B1) (B2) (B3)	(C1)	(D1)	(E1)	(F1)				점착제층 (경화율 (α))	경화율 (β)
바인더 수지 (A1)	이소시아네이트 계 기교제 (B1)	에폭시계 기교제 (B2)	금속 칼리염계 기교제 (B3)	탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물	경화성 화합물 (C1)	폴리메틸렌 에테르 수지 (D1)	카티온 중합 개시제 (E1)	실란 카플링제 (F1)												
실시예 1	100	0.5	-	-	12.5	25	0.12	0.2	72.3	0.36	9.0	18.1	0.087	0.145	98	2.36	0.0008	27.8	58.8	
실시예 2	100	1.0	-	-	12.5	25	0.12	0.2	72.0	0.72	9.0	18.0	0.086	0.144	14	2.37	0.0009	44.6	64.9	
실시예 3	100	1.5	-	-	12.5	25	0.12	0.2	71.8	1.08	9.0	17.9	0.086	0.144	14	2.38	0.0010	46.3	64.2	
실시예 4	100	-	0.5	-	12.5	25	0.12	0.2	72.3	0.36	9.0	18.1	0.087	0.145	16	2.38	0.0011	57.1	65.7	
실시예 5	100	-	-	0.5	12.5	25	0.12	0.2	72.3	0.36	9.0	18.1	0.087	0.145	95	2.38	0.0012	33.6	60.6	
비교예 1	100	-	-	-	12.5	25	0.12	0.2	72.6	0.00	9.1	18.1	0.087	0.145	574	2.39	0.0010	3.8	23.4	

[0386]

[0387]

[0388]

[0389]

실시예 1 ~ 5 에서 얻어진 경화성 접착제 조성물은, 제 1 경화계와 제 2 경화계를 갖는 것이다.

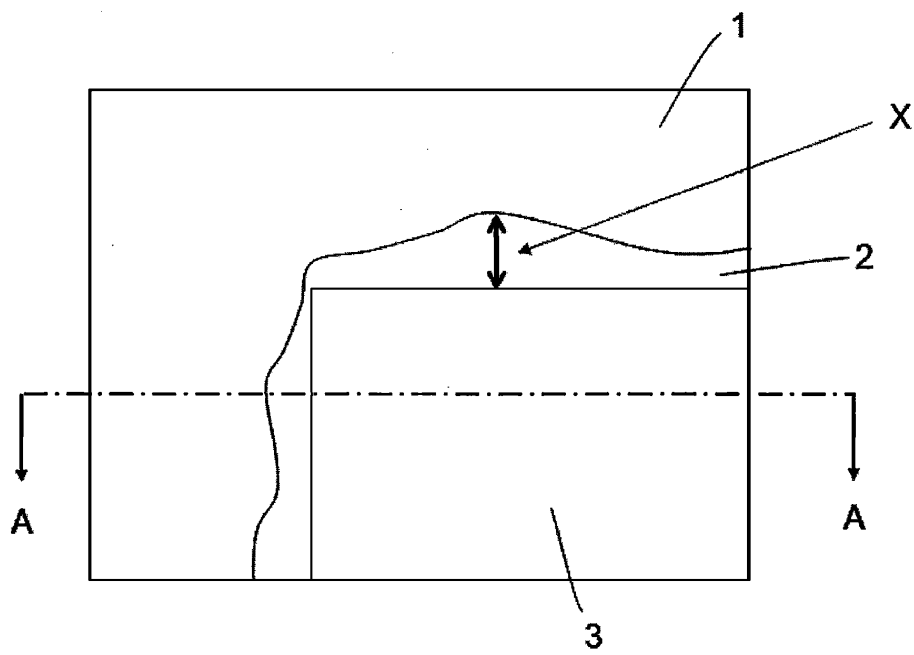
이들 경화성 접착제 조성물을 사용할 때, 제 1 경화계의 반응을 이용해서 도막 내에 가교 구조를 형성하고 나서 접착 공정을 실시함으로써, 접착제 성분이 스며 나오는 것을 억제할 수 있다.

부호의 설명

- 1 : 동박
- 2 : 접착제층 또는 스며 나온 접착제 성분
- 3 : 폴리이미드 필름

도면

도면1



도면2

