(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0029535
(43) 공개일자 2020년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/20 (2018.01) *B32B 27/00* (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 7/20 (2018.01)
B32B 27/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004137
(22) 출원일자(국제) 2018년08월06일
심사청구일자 2020년02월12일
(85) 번역문제출일자 2020년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/029353
(87) 국제공개번호 WO 2019/031429
국제공개일자 2019년02월14일
(30) 우선권주장
PCT/JP2017/029188 2017년08월10일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 데라오카 세이사쿠쇼
일본 도쿄 시나가와-구 히로-마치 1-초메 4-22
(72) 발명자
레이 밍
일본 도쿄 시나가와-구 히로-마치 1-초메 4-22 가부시키가이샤 데라오카 세이사쿠쇼 나이
오기노 쇼헤이
일본 도쿄 시나가와-구 히로-마치 1-초메 4-22 가부시키가이샤 데라오카 세이사쿠쇼 나이
오오이시 카즈키
일본 도쿄 시나가와-구 히로-마치 1-초메 4-22 가부시키가이샤 데라오카 세이사쿠쇼 나이
(74) 대리인
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **접착 시트 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

기재의 편면 또는 양면에, 접착제 조성물을 스트라이프상으로 도공하여 접착층을 형성하는 공정을 갖는 접착 시트의 제조 방법에 있어서, 도공 및 건조 후의 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하가 되도록, 점도를 조정한 접착제 조성물을 사용하여 도공하는 것을 특징으로 하는 접착 시트의 제조 방법; 및, 그와 같이 하여 얻어진 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하인 접착 시트가 개시된다.

(52) CPC특허분류
C09J 201/00 (2013.01)
C09J 2201/622 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재의 편면 또는 양면에, 접착제 조성물을 스트라이프상으로 도공하여 접착제층을 형성하는 공정을 갖는 접착 시트의 제조 방법에 있어서,

도공 및 건조 후의 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하가 되도록, 점도를 조정한 접착제 조성물을 사용하여 도공하는 것을 특징으로 하는 접착 시트의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

접착제 조성물 중의 엘라스토머의 배합량에 의해, 도공하는 접착제 조성물의 점도를 조정하는 접착 시트의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

접착제 조성물 중의 용제의 배합량에 의해, 도공하는 접착제 조성물의 점도를 조정하는 접착 시트의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

도공하는 접착제 조성물의 점도가, 500~50,000mPa·S인 접착 시트의 제조 방법.

청구항 5

기재의 편면 또는 양면에, 스트라이프상의 접착층을 갖는 접착 시트에 있어서,

스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하인 것을 특징으로 하는 접착 시트.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

접착제층이, 엘라스토머를 10~50질량부(경화성 수지 성분 및 경화제 수지 성분의 합계 100질량부 기준) 포함하는 접착 시트.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

접착제층의 두께가, 2~300㎛인 접착 시트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 스트라이프상(狀)의 접착제층의 도공 단부의 치수 안정성이 우수한 접착 시트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에폭시 수지 접착제는 우수한 내열성, 절연성, 접착성을 가지므로, 구조 접착이나 부품 접착 등, 다양한 용도에

사용되고 있다. 또한, 발포성의 에폭시 수지 접착제층을 갖는 접착 시트는, 액상 에폭시 수지 접착제와 비교하여, 작업 주변의 오염이나 접착부 이외로의 누수가 없는 점에서 유용하다.

[0003] 특허문헌 1에는, 다관능 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지와, 경화제로서의 페놀 수지와, 경화 촉매로서의 이미다졸계 화합물과, 감온성 발포제를 함유하여 이루어지는 팽창성 접착제층을 갖는 접착 시트가 개시되어 있다. 이 접착 시트는, 특히 속경화성, 내열성, 접착성 등의 특성을 밸런스 좋게 갖고, 또한 충분한 충전성에 기인하여 열전도성 등의 제특성도 우수하다.

[0004] 한편, 접착 시트에는, 스트라이프상의 접착제층을 갖는 접착 시트가 있다. 이러한 타입의 접착 시트는, 통상, 기재 상에 접착제 조성물을 스트라이프상으로 도공하여, 건조함으로써 얻어진다. 단, 에폭시 수지는 건조 시의 가열에 의해 점성이 극단적으로 저하되는 경향이 있으므로, 도공액과 기재의 표면 에너지의 영향에 의해, 건조 시에 도공단(塗工端)이 내측으로 좁아지거나, 도공 단부가 부풀어 오르는 현상(에지부 변폭)이 발생하여, 스트라이프형의 접착제층의 단부의 치수 안정성이 뒤떨어지는 경향이 있다.

[0005] 또한, 기재 전면에 접착제층을 갖는 통상의 접착 시트를 제조하는 경우는, 도공, 건조 후에 도공 단부를 기재마다 컷트(트리밍)하므로, 접착제층의 도공 단부의 치수 안정성이 뒤떨어져도 통상은 문제가 되지 않는다. 즉 상기의 문제는, 스트라이프상의 접착제층을 갖는 접착 시트에 있어서의 특유한 문제라고 할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 제2016/163514호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일반적인 용도에 있어서는, 접착 시트의 접착제층은 압압되었을 때에 소성 변형하므로, 스트라이프상의 접착제층의 도공 단부의 치수 안정성이 뒤떨어져도 별로 문제가 되지 않는다. 그러나 본 발명자들은, 특정의 용도에 있어서는 압압되기 전의 치수 안정성, 특히 에지부 변폭이 문제가 되는 점에 주목했다. 예를 들면 에지부 변폭의 정도가 크면, 접착 시트를 첩착(貼着)하기 전에 에지부 변폭의 부분이 접착 불요(不要) 개소에 접촉하여 그 개소를 오염시키게 되는 경우가 있다. 또한, 테이프상의 접착 시트를 권회하는 경우에, 에지부 변폭의 부분에 기인하여 요철이 발생하여 외관이 저하되는 경우도 있다. 또한, 접착 불량을 일으키는 경우도 있다.

[0008] 본 발명은, 이상과 같은 종래 기술의 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 스트라이프상의 접착제층의 도공 단부의 치수 안정성이 우수한 접착 시트 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 목적을 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 도공 및 건조 후의 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께와 에지 부분 이외의 두께의 비가 특정의 값 이하가 되도록, 점도를 조정한 접착제 조성물을 사용하여 도공하는 것이 매우 유효하다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 즉 본 발명은, 기재의 편면 또는 양면에, 접착제 조성물을 스트라이프상으로 도공하여 접착층을 형성하는 공정을 갖는 접착 시트의 제조 방법에 있어서,

[0011] 도공 및 건조 후의 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하가 되도록, 점도를 조정한 접착제 조성물을 사용하여 도공하는 것을 특징으로 하는 접착 시트의 제조 방법이다.

[0012] 또한 본 발명은, 기재의 편면 또는 양면에, 스트라이프상의 접착층을 갖는 접착 시트에 있어서,

[0013] 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하인 것을 특징으로 하는 접착 시트이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 스트라이프상의 접착제층의 도공 단부의 치수 안정성이 우수한 접착 시트 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] [기재]

[0016] 본 발명에 사용하는 기재는, 스트라이프상 접착제층을 지지하기 위한 부재이다. 기재의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 내열 절연성 기재인 것이 바람직하다. 내열성의 레벨은 사용하는 용도에 따라 상이하지만, 예를 들면, 기재(1)의 용융 온도는, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 250℃ 이상이다. 또한 예를 들면, UL-746B에 준거하여 측정되는 기재(1)의 연속 사용 온도는, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이다.

[0017] 기재는, 하나의 부재로 이루어지는 단층 기재여도 되고, 첩합용(貼合用) 접착제에 의해 하나의 부재와 다른 부재를 첩합한 적층 구조를 갖는 적층체로 이루어지는 기재여도 된다. 기재는 유연성을 갖고 있어도 되고, 혹은 반발성을 갖고 있어도 되며, 그 성상은 용도에 따라 적절히 선택된다. 접착 시트의 강도(强度)나 형상 유지성(保持性)이 요구되는 용도에 있어서는, 기재(1)는 적층체로 이루어지는 기재인 것이 바람직하다.

[0018] 기재를 구성하는 부재는, 수지 필름, 부직포 또는 종이인 것이 바람직하고, 수지 필름인 것이 보다 바람직하다. 기재가 적층체로 이루어지는 기재인 경우, 그 부재는, 수지 필름, 부직포 및 종이로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 부재인 것이 바람직하고, 적어도 하나는 수지 필름인 것이 보다 바람직하다.

[0019] 수지 필름의 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리뷰틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 방향족 폴리에스터 등의 폴리에스터계 수지; 폴리카보네이트; 폴리아릴레이트; 폴리유레테인; 폴리아마이드, 폴리에터아마이드 등의 폴리아마이드계 수지; 폴리이미드, 폴리에터이미드, 폴리아마이드이미드 등의 폴리이미드계 수지; 폴리설폰, 폴리에터설폰 등의 폴리설폰계 수지; 폴리에터케톤, 폴리에터에터케톤 등의 폴리에터케톤계 수지; 폴리페닐렌설파이드(PPS); 변성 폴리페닐렌옥사이드;를 들 수 있다. 2종 이상의 수지 필름을 병용해도 된다. 그 중에서도, 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드, 폴리에터에터케톤이 바람직하다.

[0020] 기재에는, 접착제층과의 밀착성을 향상시키기 위하여, 코로나 처리나 프라이머 처리 등을 실시해도 된다.

[0021] 기재의 두께는, 사용 용도에 따라 적절히 선택하면 되지만, 통상은 2~200㎛이다. 바람직하게는 9~100㎛, 보다 바람직하게는 12~50㎛이다.

[0022] [접착제층]

[0023] 본 발명에 있어서 접착제층은, 기재의 편면 또는 양면의 적어도 일부에 스트라이프상으로 설치된다. 스트라이프상 접착제층이란, 기재의 전면이 아닌 일부분에 설치되는 길이 방향으로 띠상으로 신장된 패턴의 접착제층이다. 기재 상에 스트라이프상 접착제층이 형성되어 있지 않은 부분, 즉 기재의 표면이 노출되는 부분은, 기재의 중앙부여도 되고, 양단부 또는 편단부여도 된다. 스트라이프상 접착제층은, 기재의 길이 방향으로 신장된 한 개의 띠상의 층이어도 되고, 복수 개의 띠상의 층이어도 된다.

[0024] 접착제층의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 열경화성 수지, 경화제 및 경화 촉매를 함유하는 열경화성의 접착제층이며, 보다 바람직하게는 팽창성 접착제층(예를 들면 감온성 발포제를 함유하는 팽창성 접착제층)이고, 특히 바람직하게는 열경화성 수지로서 에폭시 수지를 포함하는 발포성 에폭시 접착제층이다.

[0025] 에폭시 수지는, 다관능 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 다관능 에폭시 수지의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 페놀 노볼락형, 크레졸 노볼락형 등의 노볼락형 에폭시 수지 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 노볼락형 에폭시 수지를 사용하면, 경화물의 유리 전이점이 높아지므로 고온 하에서도 접착력이 안정되는 경향이 있다.

[0026] 에폭시 수지로서, 다관능 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 병용해도 된다. 다관능 에폭시 수지 및 그 이외의 에폭시 수지를 혼합하여 사용함으로써, 에폭시 수지의 연화점, 용융 점도, 유리 전이점, 저장 탄성률 등의 물성을 용이하게 상세히 조정할 수 있다. 일반적으로, 연화점이 낮거나 또는 액상의 에폭시 수지를 혼합하면, 접착제층의 가열 시의 유동성 및 경화 전후의 가요성을 높일 수 있다. 한편, 연화점이 높거나 또는 반고체 혹은 고체의 에폭시 수지를 혼합하면, 접착제층 표면의 점착성을 낮게 할 수 있다. 또한, 액상의 에폭시 수지는, 감온성 발포제에 포함되는 분상(粉狀) 또는 입상(粒狀)의 열팽창성 마이크로 캡슐 등의 성분을 예비 분산시킬 목적

이나, 에폭시 수지 성분을 균일하게 혼합시킬 목적으로도 사용할 수 있다.

[0027] 이러한 혼합 가능한 에폭시 수지의 구체예로서는, 비스페놀 A형, 다이머산 변성 비스페놀 A형, 비스페놀 F형 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 헥세인다이올다이글리시딜에터 등의 지방족 골격을 갖는 에폭시 수지; 페녹시 수지(비스페놀류와 에피클로로하이드린으로부터 합성되는 폴리하이드록시폴리에터); 결정 에폭시 수지를 들 수 있다. 결정 에폭시 수지는, 상온에서는 무점착성의 고체인데 대해, 융점 이상에서 용융 점도가 크게 저하되는 점에서, 융점 이상에서는 반응성 희석제로서 작용한다. 그 때문에, 결정 에폭시 수지를 접착제층에 포함하면, 접착제층의 가열 시의 유동성을 보다 높일 수 있어, 접착제층의 열팽창에 유리하게 작용한다. 또한, 실온에서 비점착성의 고체인 점에서, 접착제층 표면의 점착성을 저감하거나, 또는 접착제층 표면을 비점착성으로 하는 데 도움이 된다. 접착제층을 용융 코팅법에 의해 형성하는 경우, 결정 에폭시 수지의 융점 이상으로 가열함으로써, 에폭시 수지의 용융 점도를 저하시켜 용융 코팅의 속도를 높일 수도 있다.

[0028] 에폭시 수지의 수평균 분자량은, GPC에 의한 표준 폴리스타이렌 환산으로, 일반적으로 100~60000이다. 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 일반적으로 50~30000g/eq이다.

[0029] 접착제층에 사용하는 경화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지를 사용하는 경우는 페놀 수지가 바람직하다. 페놀 수지를 경화제로서 사용하여, 후술하는 경화 촉매로서의 이미다졸계 화합물과 조합하여 사용하면, 경화 시간을 단축하고 또한 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 경화제로서 페놀 수지를 사용함으로써, 내열성, 전기 특성 등의 설계가 용이해진다. 페놀 수지의 첨가량은, 이론상으로는, 에폭시 수지의 에폭시 당량수에 대한 페놀 수지의 수산기 당량수가 1대 1 근방이 되도록 결정된다. 에폭시 수지의 에폭시 당량수에 대한 페놀 수지의 수산기 당량수의 비율은, 통상은 0.5~2.0, 바람직하게는 0.8~1.2이다.

[0030] 접착제층에 사용하는 경화 촉매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 경화제로서 페놀 수지를 사용하는 경우는 이미다졸계 화합물이 바람직하다. 이미다졸계 화합물을 경화 촉매로서 사용하고, 경화제로서의 페놀 수지와 조합하여 사용하면, 경화 시간을 단축할 수 있고 또한 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 이미다졸계 화합물은 다른 경화 촉매와 비교하여, 단독 촉매로서 사용 가능하고 또한 입경이 매우 미세한 그레이드도 있으므로 사용하기 쉽다는 이점이 있다.

[0031] 이미다졸계 화합물의 구체예로서는, 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2,4-다이에틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시이미다졸 등의 이미다졸 유도체를 들 수 있다. 2종 이상의 이미다졸계 화합물을 병용해도 된다. 그 중에서도, 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸이미다졸이 바람직하다. 이미다졸계 화합물의 함유량은, 접착제층 중의 수지 성분 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.1~1.0 질량부, 보다 바람직하게는 0.3~0.8질량부이다.

[0032] 접착제층에 사용하는 감온성 발포제로서는, 예를 들면, 탄산 암모늄, 탄산 수소 암모늄, 아질산 암모늄, 수소화붕소 암모늄, 아자이드류 등의 무기계 발포제; 트라이클로로모노플루오로메테인 등의 불화 알케인, 아조비스아이소뷰티로나이트릴 등의 아조계 화합물, 파라톨루엔설폰일하이드라자이드 등의 하이드라진계 화합물, p-톨루엔설폰일세미카바자이드 등의 세미카바자이드계 화합물, 5-모폴릴-1,2,3,4-싸이아트라이아졸 등의 트라이아졸계 화합물, N,N-다이나이트로소테레프탈아마이드 등의 N-나이트로소 화합물 등의 유기계 발포제; 탄화 수소계 화합물 등으로 이루어지는 열팽창제를 마이크로 캡슐화시킨 열팽창성 마이크로 캡슐;을 들 수 있다. 2종 이상의 감온성 발포제를 병용해도 된다. 에폭시 수지를 사용하는 경우는, 에폭시 수지의 경화를 저해하지 않고, 에폭시 수지의 물성에 주는 악영향을 적게 한다는 점에서, 열팽창성 마이크로 캡슐이 바람직하다.

[0033] 열팽창성 마이크로 캡슐은, 가스 배리어성을 갖는 열가소성 수지를 셸(shell)로 하고, 셸의 내부에 열팽창제를 내포시킨 마이크로 캡슐이다. 열팽창성 마이크로 캡슐을 가열하면, 셸의 열가소성 수지가 연화되어, 열팽창제의 체적이 증대함으로써, 캡슐이 팽창된다. 예를 들면, 저비점의 탄화 수소계 화합물의 기화를 캡슐의 팽창에 이용할 수 있다.

[0034] 열팽창성 마이크로 캡슐의 팽창(발포) 온도는, 에폭시 수지의 연화점 이상이며, 또한 에폭시 수지의 경화 반응의 활성화 온도 이하인 것이 바람직하다. 이 발포 온도가 에폭시 수지의 연화점 이상이면, 부드러워진 에폭시 수지 중에서 열팽창제를 충분히 팽창시킬 수 있어, 발포 후의 접착제층의 두께를 균일하게 할 수 있다. 또한, 이 발포 온도가 에폭시 수지의 경화 반응의 활성화 온도 이하이면, 발포 전에 에폭시 수지가 경화되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 에폭시 수지의 연화점을 경화 반응의 활성화 온도 이하로 함으로써, 접착 시트의 제조 공정에 용융 또는 용액 코팅이 포함되는 경우에, 이들의 코팅 공정 및 그에 수반하는 건조 공정 중에 에폭시 수지가 젤화되는 것을 방지할 수 있다.

[0035] 에폭시 수지의 연화점은, JIS K 2207에 규정되는 환구식 연화점 시험법을 이용하여 측정할 수 있다. 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 온도란, 열팽창성 마이크로 캡슐의 체적 변화가 발생하는 온도이며, 예를 들면 70℃ 이상 200℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이상 180℃ 이하의 범위로부터 선택할 수 있다.

[0036] 감온성 발포제의 함유량 및 체적 팽창률은, 경화된 접착제층에 요구되는 강도 및 접착력, 접착 시트에 요구되는 팽창률 등에 따라, 적절히 결정할 수 있다. 감온성 발포제의 함유량은, 접착제층 중의 수지 성분 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.5~20질량부, 보다 바람직하게는 2~15질량부이다. 발포 후의 접착 시트의 두께의 증가 배수는, 예를 들면, 1.1배 이상 10배 이하로 할 수 있다.

[0037] 접착제층에는, 기재와의 밀착성, 접착 시트를 접었을 때의 유연성, 접착제의 도공 시의 레벨링성, 가열 발포 경화할 때의 누수 방지 등의 점에서, 다른 수지(내열성 수지 등)를 첨가하는 것이 바람직하다. 다른 수지의 구체예로서는, 폴리에스터 수지, 뷰티랄 수지, 유레테인 수지, 카복실기 말단 뷰타다이엔나이트릴 고무(CTBN), 에폭시 변성 뷰타다이엔을 들 수 있다.

[0038] 특히 본 발명에 있어서는, 접착제 조성물 중의 엘라스토머의 배합량(및/또는 용제의 배합량)에 의해, 도공하는 접착제 조성물의 점도를 조정하는 것이 바람직하다. 엘라스토머의 종류는 한정되지 않지만, 유레테인 수지가 보다 바람직하다. 접착제층 중의 엘라스토머의 양은, 바람직하게는 10~50질량부, 보다 바람직하게는 15~35질량부이다(에폭시 수지 등의 경화성 수지 성분 및 경화제 수지 성분의 합계 100질량부 기준).

[0039] 유레테인 수지는, 일반적으로, 폴리올 단량체 단위로 이루어지는 소프트 세그먼트와, 다관능 아이소사이아네이트 화합물이나 저분자 글라이콜 단량체 단위로 이루어지는 하드 세그먼트를 포함하는 수지이다. 유레테인 수지에 사용하는 폴리올은, 수산기를 2개 이상 갖는 화합물이다. 고무 탄성 신장 회복률 등의 특성을 높이는 점에서, 폴리올의 수산기수는, 바람직하게는 2~3이며, 보다 바람직하게는 2이다. 폴리올로서는, 예를 들면, 폴리에스터폴리올, 폴리에터폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 피마자유계 폴리올을 사용할 수 있다. 2종 이상의 폴리올을 병용해도 된다.

[0040] 폴리올을 가교시키기 위한 가교제로서 사용하는 다관능 아이소사이아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 다관능 지방족계 아이소사이아네이트 화합물, 다관능 지환족계 아이소사이아네이트 화합물, 다관능 방향족계 아이소사이아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 이들 화합물의 트라이메틸올프로페인 어덕트체, 물과 반응한 뷰렛체, 아이소사이아누레이트환을 갖는 3량체도 사용할 수 있다. 2종 이상의 다관능 아이소사이아네이트 화합물을 병용해도 된다.

[0041] 다관능 지방족계 아이소사이아네이트 화합물의 구체예로서는, 트라이메틸렌다이아이소사이아네이트, 테트라메틸렌다이아이소사이아네이트, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트, 펜타메틸렌다이아이소사이아네이트, 1,2-프로필렌다이아이소사이아네이트, 1,3-뷰틸렌다이아이소사이아네이트, 도데카메틸렌다이아이소사이아네이트, 2,4,4-트라이메틸헥사메틸렌다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0042] 다관능 지환족계 아이소사이아네이트 화합물의 구체예로서는 1,3-사이클로펜텐다이아이소사이아네이트, 1,3-사이클로헥세인다이아이소사이아네이트, 1,4-사이클로헥세인다이아이소사이아네이트, 아이소포론다이아이소사이아네이트, 수소 첨가 다이페닐메테인다이아이소사이아네이트, 수소 첨가 자일릴렌다이아이소사이아네이트, 수소 첨가 톨릴렌다이아이소사이아네이트, 수소 첨가 테트라메틸자일릴렌다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0043] 다관능 방향족계 다이아이소사이아네이트 화합물의 구체예로서는, 페닐렌다이아이소사이아네이트, 2,4-톨릴렌다이아이소사이아네이트, 2,6-톨릴렌다이아이소사이아네이트, 2,2'-다이페닐메테인다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐메테인다이아이소사이아네이트, 4,4'-톨루이딘다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐에터다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐다이아이소사이아네이트, 1,5-나프탈렌다이아이소사이아네이트, 자일릴렌다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0044] 유레테인 수지는, 이상 설명한 폴리올과 다관능 아이소사이아네이트 화합물을 함유하는 조성물을 경화시켜 얻어진다. 특히, 고무 탄성 신장 회복률 등의 특성의 점에서, 저결정성의 선상 폴리에스터계 폴리유레테인 수지가 바람직하고, 헥세인다이올코폴리에스터계 폴리유레테인 수지, 폴리테트라메틸렌글라이콜계 폴리유레테인 수지가 보다 바람직하다.

[0045] 접착제층은, 내열성이나 열전도성의 점에서, 내열성 필러를 포함하는 것이 바람직하다. 내열성 필러의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 칼슘, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 질화 붕소, 질화 규소, 산화 규소, 탈크(규산 마그네슘) 등의 무기 필러를 들 수 있다. 2종 이상의 내열

성 필러를 병용해도 된다. 내열성 필러의 함유량은, 바람직하게는 20~300질량부, 보다 바람직하게는 50~100질량부이다(에폭시 수지 등의 경화성 수지 성분 및 경화제 수지 성분의 합계 100질량부 기준).

[0046] 접착제층은, 필요에 따라, 페놀계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등의 산화 방지제, 에폭시 변성 알콕시실레인 등의 실레인 커플링제, 흄드 실리카 등의 틱소트로피제, 식별을 위한 안료나 염료 등의 첨가제를 포함해도 된다.

[0047] 접착제층의 두께는, 사용 용도에 따라 적절히 결정하면 되지만, 통상 2~300㎛, 바람직하게는 2~150㎛이다.

[0048] [접착 시트 및 그 제조 방법]

[0049] 본 발명의 접착 시트는, 스트라이프상 접착제층의 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)가 1.8 이하인 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 접착 시트의 제조 방법은, 이 비(Te/T)가 1.8 이하가 되도록, 점도를 조정한 접착제 조성물을 사용하여 도공하는 것을 특징으로 한다. 이 차(Te-T)는, 바람직하게는 1.6 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하이다.

[0050] 접착제층은, 예를 들면 공지의 용액 코팅법으로 형성할 수 있다. 도공하는 접착제 조성물의 점도는, 상기의 비(Te/T)가 1.8 이하가 되는 것과 같은 점도이면 되며, 접착제의 종류, 접착층의 두께, 도공 조건에 따라 적절히 결정하면 된다. 통상은, 도공하는 접착제 조성물의 점도는, 바람직하게는 500~50,000mPa·S, 보다 바람직하게는 1,000~10,000mPa·S이다. 특히 바람직하게는 3,000~9,000mPa·S이다. 이 점도는, 예를 들면 엘라스토머의 배합량이나 용제의 배합량에 의해 조정할 수 있다.

[0051] 도공하는 접착제 조성물의 점도의 조정은, 엘라스토머의 배합량과 용제의 배합량 중 어느 한 쪽에 의해 실시해도 상관없다. 단, 엘라스토머를 배합하지 않고, 용제의 배합량을 줄이고 도공액의 농도를 높게 하는, 즉 점도를 높게 하는 것도 가능은 하지만, 이 경우는 접착제 조성물의 보관 중(도공 전)에 경화 반응이 진행하여 증점되거나, 촉매가 실활하여 경화 반응이 일어나지 않게 될 우려가 있다. 따라서, 엘라스토머 및 용제 양방의 배합량에 의해 조정하는 것이 바람직하다. 또한 점도가 동일한 정도이더라도, 엘라스토머의 배합량이 비교적 많은 접착제 조성물 쪽이, 엘라스토머의 배합량이 비교적 적은 접착제 조성물보다도 비(Te/T)가 저감되는 경향이 있다. 또한, 엘라스토머의 배합량과 용제의 배합량이 동일해도, 그 밖의 성분(예를 들면 에폭시 접착제)의 종류나 배합량이 상이하면, 점도도 상이하게 된다. 또한, 접착제 조성물은 보관 중에 점도가 변화되는 경우가 있으므로, 도공 직전에 점도를 조정하는 것도 바람직하다.

[0052] 특히 접착제 조성물이 에폭시 접착제를 포함하는 경우는, 이상과 같이 접착제 조성물의 점도를 조정하는 것은 매우 효과적이다. 에폭시 접착제는 도공 후의 건조 공정의 가열에 의해 점성이 극단적으로 저하되는 경향이 있으므로, 도공액과 기재의 표면 에너지의 영향에 의해, 에지부 변폭이 발생하기 쉬운 경향이 있기 때문이다.

[0053] 본 발명의 접착 시트는, 접착제층이 감온성 발포제를 포함하는 경우, 발포 경화 전의 시트의 두께는 바람직하게는 10~1000㎛, 보다 바람직하게는 10~250㎛, 특히 바람직하게는 20~200㎛이다.

[0054] 실시예

[0055] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0056] 실시예 및 비교예에서 사용한 에폭시 수지 EP1~EP7, 엘라스토머 E1~E3, 경화제T1~T3, 경화 촉매 T4, 감온성 발포제 H, 내열 무기 필러 J1~J3, 활제 S1~S2, 유기 용제, 기재 첩합용 접착제 및 상도(上塗) 접착제의, 기재(단층과 적층) 배합을 이하의 표 1~표 7에 나타낸다.

표 1

[0057]

에폭시 수지	연화점(℃)	상태	에폭시 당량(g/eq)	특징
EP1	92	고체	218	o-크레졸노볼락형, 접착성
EP2	70	〃	210	특수 다관능 노볼락형, 내열성
EP3	70	〃	290	바이페닐 구조 함유, 고인성(高靭性), 고내열성
EP4	61	〃	210	다관능, 고내열, 고유연성
EP5	86	〃	230	나프탈렌환, 내열성, 인성
EP6	-	반고체	176	페놀노볼락형 일반 타입 타입, 고내열성
EP7	92	고체	395	아이소사이아네이트 변성, 고인성, 고접착성

표 2

[0058]

엘라스토머	특징
E1	선상 폴리에스터폴리유레테인, 접착성, 유연성 타입, 연화점 87℃, 분자량 222300
E2	아크릴로나이트릴 고무, 나이트릴 함유량 40.5%
E3	변성 스타이렌뷰타다이엔 고무, 유리 전이 온도 -60℃

표 3

[0059]

경화제 · 촉매	연화점 (℃)	수산기 또는 아민 당량(g/eq)	특징
T1(페놀 수지)	87	178	노볼락형, 고내열성 타입
T2(페놀 수지)	155	100	다관능 타입
T3(아민 수지)	융점 62	34	메타페닐렌다이아민
T4(이미다졸)	융점 220	-	2PHZ-PW(시코쿠 화성사제), 활성 영역: 141~153℃, 개시 영역: 153~168℃

표 4

[0060]

감온성 발포제	입경(㎛)	팽창 개시 온도(℃)	최대 팽창 온도(℃)
H	9	120~130	145~155

표 5

[0061]

내열 필러	입경(㎛)	화학 성분	특징
J1	3	산화 마그네슘	열전도성, 내열성, 전기 절연성 타입
J2	5	규산 마그네슘	열전도성, 내열성, 전기 절연성 타입
J3	직경 6, 길이 10	유리	수지층 보강(깎임 방지), 강도(가공성 향상), 내열성 향상

표 6

[0062]

활제	성분	배합량(질량부)
S1	X52-6015(신에츠 화학 공업사제)	32
	CAT-PM-10A(신에츠 화학 공업사제)	1.6
	CRA92(아사히 화성 바커사제)	94.3
	증류수	265
	다이에틸렌글라이콜	7.1
	합계	400
S2	NC003(20%)(주쿄 유시사제)	10
	아세틸렌다이올(에어프로덕츠사제)	0.4
	증류수	389.6
	합계	400

표 7

[0063]

용제	비점(℃)
MEK	79.6
톨루엔	110.6
아세트산 에틸	77.1
다이아이소뷰틸케톤	168.4

[0064] 실시예 및 비교예에서 사용한 첩합용 접착제 조성물, 열팽창성 접착제 조성물 등의 배합의 상세를 이하의 표 8 및 9에 나타낸다.

표 8

[0065]

배합 (질량부)		배합 1 (첩합)	배합 2	배합 3	배합 4	배합 5
EP1		30	30	30	30	10
EP2		30	30	30	30	
EP3		30	30	20	10	
EP4		10	10			30
EP5					30	
EP6						60
EP7				20		
E1		35	30			30
E2				26		
E3					36	
T1		62	62			94
T2				37		
T3					15	
T4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
H			10	8	10	10
J1		25	20	15	18	15
J2		50	20	15	18	15
J3			10	8	10	20
용제	MEK	사용	사용	사용	사용	사용
	톨루엔		사용	사용	사용	사용
농도(%)		50	55	55	55	55
점도(mPa · S)		-	3800	4500	3500	4100

표 9

[0066]

배합 (질량부)		배합 6 비교예용	배합 7 비교예용	배합 8 비교예용	배합 9 비교예용	배합 10 비교예용
EP1		30	30	30	30	30
EP2		30	30	30	30	30
EP3		30	30	30	30	30
EP4		10	10	10	10	10
E1		없음	15	30	30	30
T1		62	62	62	62	62
T4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
H		10	10	10	10	10
J1		20	20	20	20	20
J2		20	20	20	20	20
J3		10	10	10	10	10
용제	MEK	사용	사용	사용	사용	사용
	톨루엔	사용	사용	사용	사용	사용
농도(%)		60	65	20	35	70
점도(mPa · S)		2900	4100	6	103	83000

[0067] 실시예 및 비교예에서 사용한 필름 F1~F5, 적층 기재를 이하의 표 10 및 표 11에 나타낸다.

표 10

[0068]

내열 필름	소재	두께(㎛)	제조 메이커(상품명)
F1(필름)	PEN	38	테이진 듀폰 필름(테오넥스 Q51)
F2(필름)	PEN	100	테이진 듀폰 필름(테오넥스 Q51)
F3(필름)	PPS	38	도오레(토렐리나 #38-2030)
F4(필름)	PPS	100	도오레(토렐리나 #50-2030)
F5(필름)	PPS	50	도오레(토렐리나 #100-2030)

표 11

[0069]

기재	K1	K2	K3	K4	K5
구성(I면)	F2	F4	F5	F1	F3
구성(II면)	-	-	-	F1	F3

[0070] K4 및 K5는, 표 8의 배합 1(첩합)을 사용하여 첩합했다.

[0071] <실시예 1~5, 비교예 1~5>

[0072] 표 12 및 13에 나타내는 각 재료를 사용하여, 기재 상에 접착제 조성물을 스트라이프상으로 도공하고, 건조함으로써 스트라이프상의 접착층을 형성하여, 접착 시트를 얻었다. 이 각 접착 시트를 이하의 방법에 의해 평가했다. 결과를 표 12 및 13에 나타낸다.

[0073] [접착제 탄력성]

[0074] 편면 실리콘 이형(離型) 처리한 폴리에스터 필름에, 건조 후의 접착제층 두께가 50㎛가 되도록 도공했을 때의 접착제의 탄력성의 유무를 평가했다.

[0075] 「○」: 탄력성이 없다.

[0076] 「×」: 탄력성이 있다.

[0077] [도포 에지부 변폭(Te/T)]

[0078] 두께 100㎛의 기재의 양면에, 접착제 탄력성의 평가에서 사용한 샘플을 전사하고, 그 접착제 에지 부분의 두께를 공초점(共焦点) 레이저 현미경으로 계측하여, 도포 에지부 변폭의 비율로서, 에지 부분의 두께(Te)와 에지 부분 이외의 두께(T)의 비(Te/T)를 산출했다.

[0079] [건조성]

[0080] 발포 경화 전의 시료 표면에 손가락을 대어 끈적임의 유무를 확인하여, 건조성을 평가했다.

[0081] 「○」: 끈적임이 없다.

[0082] 「×」: 끈적임이 있다.

[0083] [강도(强度)]

[0084] 발포 전후의 접착 시트의 강도로서, 발포 접착 시트를 접을 때의 저항력을 측정했다. 구체적으로는, JIS P 8125 「종이 및 판지-강도 시험 방법-(테이버 강도 시험 방법)」에 준하여 시험을 실시하여, 다음 식에 의해 굽힘 모멘트를 산출했다.

[0085] 굽힘 모멘트(gf · cm)=(눈금의 수치)×38.0(mm)÷(측정한 시험편의 폭: mm)

[0086] [형상 유지성]

[0087] 알루미늄 L자형 프레임(판두께 3mm)에 발포 전의 시험편을 두고, 피자 커터와 같은 형상의 압부(押付) 지그를 시험편 위에서부터 45도의 각도로, 코너를 향해 압부 회전시키면서, 시험편을 L자형이 되도록 절곡 가공을 실시했다. 절곡 가공 후에 시험편을 꺼내, 5초 후의 시험편의 형상을 분도기로 측정했다. 다음 식에 의해

[0088] 계산을 실시하여, 이하의 기준으로 형상 유지성을 평가했다.

[0089] 형상 유지율(%)=90도÷(절곡 가공 5초 후의 각도)×100(%)

[0090] 「◎」: 형상 유지율이 80% 이상, 100% 이하

[0091] 「○」: 형상 유지율이 65% 이상, 80% 미만

[0092] 「×」: 형상 유지율이 65% 미만

[0093] [삽입성(활성)]

[0094] 상기 형상 보유성 시험의 요령으로 ㄷ자상으로 절곡한 시험편을, 스테이터 코어의 슬롯을 상정한 지그에 매초 500mm의 속도로 삽입하여, 시험편이 걸리지 않게 삽입할 수 있는지 아닌지를 평가했다.

[0095] 「○」: 도중에 걸리지 않는다

[0096] 「×」: 도중에 걸린다

[0097] [접착제층 깎임]

[0098] 상기 삽입성 시험에 있어서, 삽입 후의 시험편으로부터 발포 접착 수지층이 내열 기재로부터 깎여 있는지, 또한 깎인 발포 접착제층이 비산하고 있는지 아닌지를 관찰했다.

[0099] 「○」: 접착 수지의 깎임 및 비산이 없다

[0100] 「△」: 접착 수지가 깎여 있지만 비산은 없다

[0101] 「×」: 접착 수지가 깎여, 비산하고 있다

[0102] [접착 시트의 두께]

[0103] 발포 전의 접착 시트의 두께는, JIS Z 0237 「점착 테이프 · 점착 시트 시험 방법」에 준하여, 두께측정기에 의한 시험 방법에 의해 측정했다. 발포 후의 접착 시트의 두께는, 발포 전의 접착 시트를 50×50mm의 사이즈로 잘라, 열풍 건조기에 종방향으로 매달고, 170℃, 10분의 조건으로 발포 경화시켜, 실온에서 2시간 냉각하여, 그 후 상기와 같은 방법으로 측정했다.

[0104] [인장 강도]

[0105] JIS C 2107 「전기 절연용 점착 테이프 시험 방법」에 준하여, 발포 전의 접착 시트의 인장 강도(N/10mm)을 측

정했다. 또한, 접착 시트의 발포 방법은, 상기의 접착 시트의 두께의 항목에 기재한 방법과 동일하다(이하 동일).

[0106] [신도]

[0107] JIS C 2107 「전기 절연용 점착 테이프 시험 방법」에 준하여, 발포 전의 접착 시트의 신도(%)를 측정했다.

[0108] [단열(端裂) 저항]

[0109] JIS C 2151 「전기용 플라스틱 필름 시험 방법」의 B법에 준하여, 발포 전의 접착 시트의 단열 저항(N/20㎜)을 측정했다.

[0110] [절연 파괴 전압]

[0111] JIS C 2107 「전기 절연용 점착 테이프 시험 방법」에 준하여, 발포 후의 접착 시트의 절연 파괴 전압(kV)을 측정했다.

[0112] [전단 접착력(실온(23℃), 200℃ 가열)]

[0113] JIS Z 1541 「초강력 양면 점착 테이프」에 기재된 인장 전단 접착력 시험 방법에 준하여, 이하에 나타낸 것과 같은 발포 후의 접착 시트의 전단 접착력을 측정했다. 피착체로서는 SPCC판(닛신 제강사제, 상품명 SPCC-SB NCB, 1.0㎜ 두께, 12×100㎜)를 사용했다. 시료 첩부(貼付) 면적은 10×10㎜, 발포 경화 조건은 170℃, 10분, 인장 속도는 200㎜/분으로 했다. 우선, 발포 전의 접착 시트를 SPCC판에 올리고, 또한 2개의 금속 간극 게이지를 개재하여 다른 SPCC판을 올리고, 이어서 접착 시트를 발포 경화시켜, 이 발포 후의 접착 시트에 대해서 인장 전단 접착력 측정(실온(23℃), 200℃ 가열)을 실시했다.

표 12

[0114]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
접착 시트 구성	기재	K4	K5	K1	K2	K3
	팽창성 접착제층	배합 2	배합 2	배합 3	배합 4	배합 5
접착제 도공성	접착제 탄력성	○	○	○	○	○
	Te/T	1.5	1.5	1.6	1.4	1.6
	건조성	○	○	○	○	○
접착 시트 가공성 [발포 전]	강도(gf · cm)	151				136
	형상 유지성	◎	◎	○	○	○
	삽입성(활성)	○	○	○	○	○
	접착제층 깎임	○	○	○	○	○
두께(㎛)	발포 전	197	199	208	199	159
	발포 후	529	493	524	475	329
인장 강도[발포 전] (N/15㎜)		277	248	332	377	
신도[발포 전] (%)		97	48	74	117	
단열(端裂) 저항[발포 전] (N/20㎜)		642		323	920	
절연 파괴 전압[발포 후] (kV)		22.0	14.1	15.4	27.2	13
전단 접착력 [발포 후](N/cm²)	클리어런스(㎛)	325	325	362	325	300
	실온	544	512	425	521	374
	200℃	149	114	210	141	190

표 13

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
접착 시트 구성	기재	K5	K5	K5	K5	K5
	팽창성 접착제층	배합 6	배합 7	배합 8	배합 9	배합 10
접착제 도공성	접착제 탄력성	×	×	×	×	고점도로 인해 도공 불가능하기 때문에 미평가
	Te/T	2.2	1.9	2.2	2.0	
	건조성	○	○	△	△	
	강도(gf · cm)	접착 불연속이기 때문에 미평가				
	형상 유지성					
	삽입성(활성)					
	접착제층 깎임					
두께(μm)	발포 전					
	발포 후					
인장 강도[발포 전](N/15mm)						
신도[발포 전](%)						
단열(端裂) 저항[발포 전](N/20mm)						
절연 파괴 전압[발포 후] (kV)						
전단 접착력 [발포 후](N/cm^2)	클리어런스(μm)					
	실온					
	200℃					

[0115]

[0116] 산업상 이용가능성

[0117] 본 발명의 접착 시트는, 스트라이프상의 접착제층의 도공 단부의 치수 안정성이 우수하므로, 전기 전자 분야, 자동차 관련 분야, 토목 건축 분야 등의 폭넓은 분야에 있어서, 다양한 용도에 유용하다.