



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0030475
(43) 공개일자 2025년03월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 177/12 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) H05K 9/00 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 177/12 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7000837
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월03일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년01월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/024689
- (87) 국제공개번호 WO 2024/009969
국제공개일자 2024년01월11일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-109188 2022년07월06일 일본(JP)

- (71) 출원인
도아고세이가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1코
- (72) 발명자
안도, 마사루
일본, 4550026, 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와초, 8, 씨/오 도아고세이가부시킴가이샤
토리이, 마사히로
일본, 4550026, 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와초, 8, 씨/오 도아고세이가부시킴가이샤
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 수

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **접착제 조성물, 본딩 필름, 접착제 조성물층 부착 적층체, 적층체 및 전자파 차폐 필름**

(57) 요약

본 개시의 접착제 조성물은 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 가지는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와, 에폭시 수지(B)를 포함한다. 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 100 질량부에 대해서, 상기 에폭시 수지(B)의 양이 1 질량부~60 질량부이다.

(52) CPC특허분류

C08L 75/04 (2013.01)

C09J 11/04 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 11/08 (2013.01)

C09J 9/02 (2013.01)

H05K 9/0081 (2013.01)

(72) 발명자

이와타, 아이

일본, 4550026, 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와
초, 8, 씨/오 도아고세이가부시킴가이샤

히라카와, 마코토

일본, 1058419, 도쿄, 미나토구, 니시신바시
1-14-1, 씨/오 도아고세이가부시킴가이샤

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 가지는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와,

에폭시 수지(B)를 포함하고,

상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 100 질량부에 대해서, 상기 에폭시 수지(B)의 양이 1 질량부~60 질량부인,

접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 아민가가 1.0 mgKOH/g~12.0 mgKOH/g인, 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 상기 폴리에스테르 부분이, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및/또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산과, 탄소수 2~54의 지방족 디올, 탄소수 2~54의 방향족 디올 또는 탄소수 2~54의 지환식 디올의 중축합물이고,

상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 상기 폴리아미드 부분이, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및/또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산 및/또는 탄소수 20~48의 이량화 지방족 이산을 포함하는 디카르본산과, 탄소수 6~44의 지방족 및/또는 탄소수 6~44의 지환식 골격을 가지는 디아민의 중축합물인, 접착제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

폴리우레탄 수지(C)를 추가로 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

경화물을 23℃의 물에 24시간 침지시켰을 때의 흡수율이 3% 이하인, 접착제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

도전성 필러(D)를 추가로 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 도전성 필러(D)의 함유량이, 상기 접착제 조성물에서의 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 상기 에폭시 수지(B) 및 임의의 성분으로서 함유해도 좋은 폴리에스테르 우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부에 대해서, 10 질량부~350 질량부인, 접착제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

알콕시실릴기를 가지는 이미다졸계 화합물(E)을 추가로 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

도전성을 가지지 않는 무기 필러(F)를 추가로 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

도전성을 가지지 않는 유기 필러(G)를 추가로 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물을 일부 경화시켜서 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층과, 상기 접착제 조성물층의 적어도 일방의 면에 접하는 이형 필름을 구비하는, 본딩 필름.

청구항 12

접착제 조성물층과, 상기 접착제 조성물층의 적어도 일방의 면에 접하는 기재 필름을 구비하고,

상기 접착제 조성물층이, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물의 미경화물로 이루어지는 접착제 조성물층, 상기 접착제 조성물의 일부가 경화하여 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층, 또는 상기 접착제 조성물이 경화하여 이루어지는 경화층인, 접착제 조성물층 부착 적층체.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 구비하는, 적층체.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 구비하는, 전자과 차폐 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 접착제 조성물, 본딩 필름, 접착제 조성물층 부착 적층체, 적층체 및 전자과 차폐 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플렉시블 프린트 배선판은, 한정된 공간에서도 입체적이면서 고밀도의 실장(實裝)이 가능하기 때문에, 그 용도가 확대되고 있다. 최근, 전자기기의 소형화, 경량화 등에 따라서, 플렉시블 프린트 배선판의 관련 제품은 다양화되고, 그 수요가 증대하고 있다. 이러한 관련 제품으로서는, 폴리이미드 필름에 동박을 부착시킨 플렉시블 동박적층판, 플렉시블 동박적층판에 전자 회로를 형성한 플렉시블 프린트 배선판, 플렉시블 프린트 배선판과 보강판을 부착시킨 플렉시블 프린트 배선판, 플렉시블 동박적층판 또는 플렉시블 프린트 배선판을 중첩하여 접합시킨 다층판 등이 있다. 플렉시블 동박적층판을 제조하는 경우, 폴리이미드 필름과 동박을 접착시키기 위해서, 통상, 접착제가 이용된다.

[0003] 종래의 접착제 조성물 또는 종래의 적층체로서는, 특허문헌 1~6에 기재된 방법이 알려져 있다.

[0004] 특허문헌 1에는 접착제가 기재되어 있다. 특허문헌 1에 기재된 접착제는, 산가가 100~2000 당량/t인 폴리에스테르 아미드 수지(A)와 에폭시 화합물(B)로 이루어진다.

[0005] 특허문헌 2에는 TAB용 접착 테이프가 기재되어 있다. 특허문헌 2에 기재된 접착 테이프는, 유기 절연 필름상에

적어도 폴리아미드 수지와 에폭시 수지와 페놀 수지를 함유하는 접착층을 마련하여 이루어진다. 이 접착층의 100℃에서의 탄성률이 200~500 MPa이고, 또한, 180℃에서의 탄성률이 10~100 MPa이다.

- [0006] 특허문헌 3에는 접착제 수지 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 3에 기재된 접착제 수지 조성물은, (A) 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 경화 성분과, (B) 비양성자성 용매에 가용(可溶)인 폴리아미드와, (C) 난연제와, (D) 용매를 포함한다. 상기 에폭시 수지가 페놀 아랄킬형의 에폭시 수지를 포함한다. 상기 용매가 비양성자성 용매로 구성된다. 상기 (A) 성분 및 상기 (B) 성분의 합계 중량에 대한 상기 (A) 성분의 중량 비율이 41~70 중량%이다.
- [0007] 특허문헌 4에는 열경화성 접착 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 4에 기재된 열경화성 접착 조성물은, 유리 전이 온도가 5℃ 이상인 (메타)아크릴 폴리머와, 액상 에폭시 수지와, 고휘 수지와, 말단에 반응성 관능기를 가지는 폴리아미드 엘라스토머와, 에폭시 수지 경화제를 함유한다. 상기 고휘 수지는 고휘 에폭시 수지, 고휘 페놀 수지로부터 선택되는 1종 이상이다. 상기 고휘 수지는 상기 액상 에폭시 수지와 상용성(相溶性)을 나타낸다. 상기 고휘 수지는 50℃ 이상 100℃ 이하의 연화점을 가진다.
- [0008] 특허문헌 5에는 폴리에스테르 아미드 수지 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 5에 기재된 폴리에스테르 아미드 수지 조성물은, 특정 구조의 폴리아미드 반복 단위를 가지는 폴리에스테르 아미드 수지 1~50 중량부와, 양 또는 음의 전극 활물질 99~50 중량부를 함유한다.
- [0009] 특허문헌 6에는 접착제 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 6에 기재된 접착제 조성물은, 폴리에테르에스테르아미드 100 중량부에 대해서, 스티렌-이소부틸렌-스티렌계 올레핀 엘라스토머, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌계 올레핀 엘라스토머 및 이들의 무수 말레산 변성물 중에서 1종 또는 2종 이상을 총량 1~300 중량부 함유하여 이루어진다.
- [0010] (특허문헌 1) 일본 특개 2006-152015호 공보
- [0011] (특허문헌 2) 일본 특개 2009-40814호 공보
- [0012] (특허문헌 3) 일본 특개 2012-25888호 공보
- [0013] (특허문헌 4) 일본 특개 2015-193683호 공보
- [0014] (특허문헌 5) 일본 특개 2010-31099호 공보
- [0015] (특허문헌 6) 국제 공개 제2012/011265호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 플렉시블 프린트 배선판 등의 뱀납 리플로우 공정에서는, 급격한 가열을 실시하면, 이용되는 접착제의 흡수이나 분해 가스에 의해서, 외관 이상(예를 들면, 팽창 등) 또는 강도 저하를 일으키는 경우가 있다. 그렇기 때문에, 통상, 뱀납 리플로우 공정 직전에 건조 처리를 한다. 그러나 최근, 생산성 향상을 위해서, 이 건조 처리를 필요로 하지 않는 접착제가 요구되고 있다. 플렉시블 배선판 등의 사용 환경으로부터, 고온 고습하에 장기 보관 후에도 강도 등이 저하되지 않는 접착제가 요구된다.
- [0017] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 얻어지는 경화물이 상습(常濕) 환경하에서도 뱀납 내열성이 뛰어나고, 또한 장기 내습열성도 뛰어난 접착제 조성물을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 접착제 조성물을 이용한 본딩 필름, 접착제 조성물층 부착 적층체, 적층체 또는 전자파 차폐 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 과제를 해결하기 위한 수단에는 이하의 양태가 포함된다.
- [0020] <1> 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 가지는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와,
- [0021] 에폭시 수지(B)를 포함하고,
- [0022] 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 100 질량부에 대해서, 상기 에폭시 수지(B)의 양이 1 질량부~60 질량부

인,

- [0023] 접착제 조성물.
- [0024] <2> 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 아민가가 1.0 mgKOH/g~12.0 mgKOH/g인, 상기 <1>에 기재된 접착제 조성물.
- [0025] <3> 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 상기 폴리에스테르 부분이, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및/또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산과, 탄소수 2~54의 지방족 디올, 탄소수 2~54의 방향족 디올 또는 탄소수 2~54의 지환식 디올의 중축합물이고,
- [0026] 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 상기 폴리아미드 부분이, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및/또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산 및/또는 탄소수 20~48의 이량화 지방족 이산을 포함하는 디카르본산과, 탄소수 6~44의 방향족 및/또는 탄소수 6~44의 지환식 골격을 가지는 디아민의 중축합물인, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 접착제 조성물.
- [0027] <4> 폴리우레탄 수지(C)를 추가로 포함하는, 상기 <1>~<3>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0028] <5> 경화물을 23℃의 물에 24시간 침지시켰을 때의 흡수율이 3% 이하인, 상기 <1>~<4>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0029] <6> 도전성 필러(D)를 추가로 포함하는, 상기 <1>~<5>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0030] <7> 상기 도전성 필러(D)의 함유량이, 상기 접착제 조성물에서의 상기 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 상기 에폭시 수지(B) 및 임의의 성분으로서 함유해도 좋은 폴리에스테르 우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부에 대해서, 10 질량부~350 질량부인, 상기 <6>에 기재된 접착제 조성물.
- [0031] <8> 알콕시실릴기를 가지는 이미다졸계 화합물(E)을 추가로 포함하는, 상기 <1>~<7>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0032] <9> 도전성을 가지지 않는 무기 필러(F)를 추가로 포함하는, 상기 <1>~<8>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0033] <10> 도전성을 가지지 않는 유기 필러(G)를 추가로 포함하는, 상기 <1>~<9>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0034] <11> 상기 <1>~<10>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물을 일부 경화시켜서 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층과, 상기 접착제 조성물층의 적어도 일방의 면에 접하는 이형 필름을 구비하는, 본딩 필름.
- [0035] <12> 접착제 조성물층과, 상기 접착제 조성물층의 적어도 일방의 면에 접하는 기재 필름을 구비하고,
- [0036] 상기 접착제 조성물층이, 상기 <1>~<10>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물의 미경화물로 이루어지는 접착제 조성물층, 상기 접착제 조성물의 일부가 경화하여 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층, 또는 상기 접착제 조성물이 경화하여 이루어지는 경화층인, 접착제 조성물층 부착 적층체.
- [0037] <13> 상기 <1>~<10>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 구비하는, 적층체.
- [0038] <14> 상기 <1>~<10>의 어느 하나에 기재된 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 구비하는, 전자파 차폐 필름.

발명의 효과

- [0039] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 얻어지는 경화물이 상습 환경하에서도 땀납 내열성이 뛰어나고, 또한 장기 내습열성도 뛰어난 접착제 조성물을 제공할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 상기 접착제 조성물을 이용한 본딩 필름, 접착제 조성물층 부착 적층체, 적층체 또는 전자파 차폐 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 개시의 대표적인 실시형태를 바탕으로 이루어지지만, 본 개시는 그러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 본원 명세서에서 '~'란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로 포함하는 의미로 사용된다.
- [0042] 본 명세서 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에서, 하나의 수치 범위로 기재된 상한치 또는 하한치는, 다른 단계적 기재의 수치 범위의 상한치 또는 하한치로 치환해도 좋다. 또한, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에서, 그 수치 범위의 상한치 또는 하한치는 실시예에 나타나 있는 수치로 치환해도 좋다.
- [0043] 본 개시에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 양은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 달리 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 상기 복수의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0044] 본 개시에 있어서, '공정'이라는 것은, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우라도 공정의 소기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0045] 본 개시에 있어서, '질량%'와 '중량%'는 동일한 의미이고, '질량부'와 '중량부'는 동일한 의미이다.
- [0046] 본 개시에 있어서, 2 이상의 바람직한 양태의 조합은 보다 바람직한 양태이다.
- [0047] 본 명세서에 있어서, '(메타)아크릴'은 아크릴 및 메타크릴 모두, 또는 어느 하나를 나타낸다.
- [0048] 본 명세서에서의 화합물의 일부에 있어서, 탄화수소 사슬을 탄소(C) 및 수소(H) 기호를 생략한 간략 구조식으로 기재하는 경우도 있다.
- [0049] 이하, 본 개시의 내용에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0050] (접착제 조성물)
- [0051] 본 개시의 접착제 조성물은, 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 가지는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와, 에폭시 수지(B)를 포함한다. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 100 질량부에 대해서, 에폭시 수지(B)의 양이 1 질량부~60 질량부이다.
- [0052] 본 개시의 접착제 조성물은, 폴리이미드 접착용 또는 금속 접착용 접착제 조성물로서 바람직하게 이용할 수 있고, 폴리이미드와 금속의 접착용 접착제 조성물로서 특히 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0053] 종래의 접착제 조성물의 경화물은, 상습 환경하에서, 땀납 내열성이 충분하지 않은 점을 본 발명자들이 발견하였다. 상술한 것처럼, 고온 고습하에 장기 보관 후에도 강도 등이 저하되지 않는 접착제 조성물이 요구되고 있다.
- [0054] 본 발명자들이 열심히 검토한 결과, 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 가지는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와, 에폭시 수지(B)를 포함하고, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 100 질량부에 대해서 에폭시 수지(B)의 양이 1 질량부~60 질량부인 점에서, 얻어지는 경화물이 상습 환경하에서도 땀납 내열성이 뛰어나고, 또한 장기 내습열성도 뛰어난 접착성 조성물을 제공할 수 있는 점을 발견하였다.
- [0055] 이 효과의 상세한 기구(機構)는 불명확하지만, 이하의 이유로 추측된다. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와 에폭시 수지(B)가 서로 협주적(協奏的)으로 작용하고, 서로 보완한다. 또한, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)를 구성하는 폴리에스테르 부분에 의해서, 수지의 소수성이 향상되고, 내습성이 향상된다. 그렇기 때문에, 얻어지는 경화물은 흡수율이 낮다. 얻어지는 경화물의 흡수는, 고온 고습하라고 해도, 장기에 걸쳐 억제된다. 얻어지는 경화물의 접착성도 장기에 걸쳐 유지된다. 얻어지는 경화물은 상습 환경하에서도 땀납 내열성이 뛰어나고, 또한 장기 내습열성도 뛰어나다.
- [0056] 본 개시의 접착제 조성물은, 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 가지는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)와, 에폭시 수지(B)를 포함한다. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 100 질량부에 대해서, 에폭시 수지(B)의 양이 1 질량부~60 질량부이다. 본 개시의 접착제 조성물은 상기 구성을 가짐으로써, 접착성 및 저장 안정성도 뛰어나다.
- [0057] 이하, 본 개시에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0058] 본 명세서에서는 '폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)' 등을 '성분(A)' 등이라고도 한다.
- [0059] <폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)>

- [0060] 본 개시의 접착제 조성물은 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)를 함유한다.
- [0061] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분을 포함한다.
- [0062] 폴리에스테르 부분은 2 이상의 에스테르 결합을 가진다. 폴리아미드 부분은 2 이상의 아미드 결합을 가진다. 폴리에스테르 부분과 폴리아미드 부분은 에스테르 결합 또는 아미드 결합을 통해서 결합하고 있어도 좋다. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는 2 이상의 에스테르 결합과 2 이상의 아미드 결합을 가지는 수지이면 좋다. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는, 폴리에스테르 사슬과 2 이상의 아미드 결합을 가지는 수지, 폴리아미드 사슬과 2 이상의 에스테르 결합을 가지는 수지, 폴리에스테르 사슬과 폴리아미드 사슬을 가지는 수지 등인 것이 바람직하다. 폴리에스테르 사슬의 중량평균분자량은 1,000 이상이어도 좋다. 폴리아미드 사슬의 중량평균분자량은 1,000 이상이어도 좋다. 폴리에스테르 사슬 및 폴리아미드 사슬의 각각의 중량평균분자량의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 150,000 이하여도 좋다.
- [0063] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는, 그 원료로서 폴리카르본산과, 폴리올과, 폴리아민을 적어도 반응시켜서 이루어지는 수지인 것이 바람직하고, 디카르본산과, 디올과, 디아민을 적어도 반응시켜서 이루어지는 수지인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는 직쇄상 수지인 것이 바람직하다.
- [0065] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는 방향환을 가지지 않는 것이 바람직하다. 직쇄상이고, 방향환을 가지지 않는 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)를 이용함으로써, 열프레스나 열라미네이트에서의 가공성을 향상시킬 수 있다.
- [0066] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)에서의 폴리에스테르 부분은, 산 성분과 알코올 성분으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0067] 산 성분으로서는, 다가 카르본산 화합물이 바람직하고, 디카르본산 화합물이 보다 바람직하다. 산 성분으로서는, 술포카르본산 화합물 등도 이용할 수 있다. 또한, 산 성분으로서는 지방족 산을 바람직하게 들 수 있다.
- [0068] 알코올 성분으로서는, 다가 알코올 화합물이 바람직하고, 디올 화합물이 보다 바람직하다.
- [0069] 상기 폴리에스테르 부분은 하이드록시카르본산 화합물에 의해 형성되어 있어도 좋다.
- [0070] 방향족 산으로서는, 예를 들면, 방향족 디카르본산 및 방향족 옥시카르본산 등을 들 수 있다. 방향족 디카르본산으로서는, 술포산기 및 술포산염기의 적어도 일방을 가지지 않는 방향족 디카르본산, 술포산기 또는 술포산염기를 가지는 방향족 디카르본산 등을 들 수 있다.
- [0071] 술포산기 및 술포산염기의 적어도 일방을 가지지 않는 방향족 디카르본산으로서는, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르본산, 비페닐디카르본산 및 5-하이드록시이소프탈산 등을 들 수 있다.
- [0072] 술포산기 또는 술포산염기를 가지는 방향족 디카르본산으로서는, 예를 들면, 술포테레프탈산, 5-술포이소프탈산, 4-술포프탈산, 4-술포나프탈렌-2,7-디카르본산, 5-(4-술포페녹시)이소프탈산, 술포테레프탈산, 그것들의 금속염, 및 그것들의 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0073] 방향족 옥시카르본산으로서는, 예를 들면, p-하이드록시벤조산, p-하이드록시페닐프로피온산, p-하이드록시페닐아세트산, 6-하이드록시-2-나프토산 및 4,4-비스(p-하이드록시페닐)발레르산 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 산 성분은, 수지 합성시에는 에스테르 등의 산 화합물의 유도체여도 좋다.
- [0075] 지방족 산 성분으로서는, 예를 들면, 지환족 디카르본산 및 지방족 디카르본산 등을 들 수 있다.
- [0076] 지환족 디카르본산으로서는, 예를 들면, 1,4-시클로헥산디카르본산, 1,3-시클로헥산디카르본산 및 1,2-시클로헥산디카르본산과 그 산무수물 등을 들 수 있다.
- [0077] 지방족 디카르본산으로서는, 예를 들면, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디오산 및 다이머산 등을 들 수 있다.
- [0078] 이것들 중에서도, 땀납 내구성 및 접착성의 관점에서, 산 성분으로서는 아젤라산 및/또는 다이머산을 포함하는 것이 바람직하고, 아젤라산을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0079] 땀납 내구성 및 접착성의 관점에서, 산 성분으로서는, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산이 바람직하고, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산 또는 탄소

수 6~22의 지환식 디카르본산이 보다 바람직하다.

- [0080] 다가 알코올 성분으로서, 지방족 디올 화합물, 지환족 디올 화합물, 방향족 함유 디올 화합물 및 에테르 결합 함유 디올 화합물 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0081] 지방족 디올 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 하이드록시피발산 네오펜틸글리콜에스테르, 디메틸올헵탄 및 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 등을 들 수 있다.
- [0082] 지환족 디올 화합물로서는, 예를 들면, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디올, 트리시클로데칸디메틸올, 스피로글리콜, 수소화 비스페놀A, 수소화 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.
- [0083] 방향족 함유 디올 화합물로서는, 예를 들면, 파라자일렌글리콜, 메타자일렌글리콜, 오르토자일렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 비스페놀A, 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 프로필렌옥사이드 부가물 등의, 비스페놀류의 2개의 페놀성 수산기에 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 각각 1~수 몰 부가하여 얻어지는 글리콜류 등을 들 수 있다.
- [0084] 에테르 결합 함유 디올 화합물로서는, 예를 들면, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리 에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜에틸렌옥사이드 부가물 및 네오펜틸글리콜프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.
- [0085] 이들 디올 중에서도, 측쇄를 가지는 디올(예를 들면, 네오펜틸글리콜이나 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 등)이 에폭시 수지 등과의 상용성 및 용액 안정성의 이유에서 바람직하다.
- [0086] 즉, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)를 구성하는 디올 성분은 에폭시 수지 등과의 상용성 및 용액 안정성의 관점에서, 측쇄를 가지는 디올을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0087] 측쇄를 가지는 디올에서의 측쇄는, 바람직하게는 알킬기이고, 알킬기의 탄소수는 예를 들면, 1, 2, 3, 4, 5의 어느 하나여도 좋다. 이것은 이후에 기재되는 측쇄를 가지는 디올에서도 동일하다.
- [0088] 측쇄를 가지는 디올로서는, 예를 들면, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 및 2,2-디메틸올프로피온산 등을 들 수 있다.
- [0089] 폴리에스테르 원료로서, 분자 구조 안에 하이드록시기와 카르복시기를 가지는 하이드록시카르본산 화합물을 사용할 수 있다. 당해 하이드록시카르본산 화합물로서는, 예를 들면, 5-하이드록시이소프탈산, p-하이드록시벤조산, p-하이드록시페네틸알코올, p-하이드록시페닐프로피온산, p-하이드록시페닐아세트산, 6-하이드록시-2-나프토산 및 4,4-비스(p-하이드록시페닐)발레리산 등을 들 수 있다.
- [0090] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분을 구성하는 성분은, 필요에 의해서 분지 골격을 도입할 목적으로, 3관능 이상의 폴리카르본산류 및/또는 폴리올류를 공중합해도 좋다. 3관능 이상의 폴리카르본산류 및/또는 폴리올류의 양은, 폴리에스테르 부분을 구성하는 전체 산 성분 또는 전체 다가 알코올 성분에 대해서, 0.1 몰%~5 몰% 정도이다. 특히, 경화제와 반응시켜서 경화층을 얻는 경우, 분지 골격을 도입함으로써, 수지의 말단기 농도(반응점)가 증가하여, 가교 밀도가 높은 경화층을 얻을 수 있다.
- [0091] 3관능 이상의 폴리카르본산으로서, 예를 들면, 트리멜리트산, 트리메스산, 에틸렌글리콜비스(안하이드로트리멜리테이트), 글리세롤트리스(안하이드로트리멜리테이트), 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 이무수물(DSDA), 4,4'-(헥사플루오르이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA) 등을 들 수 있다. 3관능 이상의 폴리올로서는, 예를 들면, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.
- [0092] 3관능 이상의 폴리카르본산 및/또는 폴리올의 양은, 전체 산 성분 또는 전체 다가 알코올 성분에 대해서, 바람직하게는 0.1 몰%~5 몰%, 보다 바람직하게는 0.1 몰%~3 몰%이다.
- [0093] 그 중에서도, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분은, 땀납 내열성 및 접착성의 관점에서, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및/또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산과, 탄소수 2~54의 지방족, 탄소수 2~54의 방향족 또는 탄소수 2~54의 지환식 디올의 중축합물인 것

이 바람직하다.

- [0094] 본 개시에 있어서, '탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및/또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산'은,
- [0095] 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산과,
- [0096] 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산 및 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산과,
- [0097] 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산 및 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산과,
- [0098] 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 및 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산과,
- [0099] 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산과,
- [0100] 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산과,
- [0101] 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산을 포함한다.
- [0102] 본 개시에 있어서, '탄소수 2~54의 지방족 디올, 탄소수 2~54의 방향족 디올 또는 탄소수 2~54의 지환식 디올'은,
- [0103] 탄소수 2~54의 지방족 디올과,
- [0104] 탄소수 2~54의 방향족 디올과,
- [0105] 탄소수 2~54의 지환식 디올을 포함한다.
- [0106] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분에는, 필요에 의해서 카르복시기를 도입할 목적으로, 산 부가가 실시되고 있어도 좋다. 산 부가의 양은, 폴리에스테르 부분을 구성하는 전체 산 성분 또는 전체 다가 알코올 성분에 대해서 0.1 몰%~10 몰% 정도이다. 산 부가에 모노카르본산, 디카르본산, 다관능 카르본산 화합물을 이용하면, 에스테르 교환에 의해 분자량의 저하가 일어날 우려가 있다. 그렇기 때문에, 산 부가에 산무수물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0107] 산무수물로서는, 예를 들면, 무수 숙신산, 무수 말레산, 오르토프탈산, 2,5-노보넨디카르본산 무수물, 테트라하이드로무수프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 이무수물(DSDA), 4,4'-(헥사플루오르이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA) 등을 들 수 있다.
- [0108] 산 부가의 방법은, 예를 들면, 폴리에스테르 증축합 후, 벌크 상태에서 직접 실시하는 방법 및 폴리에스테르를 용액화하여 부가하는 방법 등을 들 수 있다. 벌크 상태에서의 반응속도는 빠르다. 그러나, 벌크 상태에서의 반응에서는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분에 다량으로 산 부가를 실시하면 겔화가 일어나는 경우가 있고, 또한 벌크 상태에서의 반응 온도는 고온이다. 그렇기 때문에, 벌크 상태에서의 반응에서는 산소 가스를 차단하여 산화를 막는 등의 주의가 필요하다. 용액 상태에서의 산 부가에서는, 반응은 늦지만 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분에 다량의 카르복시기를 안정적으로 도입할 수 있다.
- [0109] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)에서의 폴리아미드 부분은 산 성분과 아민 성분으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0110] 산 성분으로서, 다가 카르본산 화합물이 바람직하고, 디카르본산 화합물이 보다 바람직하다. 산 성분으로서, 술포카르본산 화합물 및 지방족 산을 이용할 수 있다.
- [0111] 산 성분으로서, 폴리에스테르 부분의 산 성분으로서 상술한 것을 바람직하게 들 수 있다.
- [0112] 그 중에서도, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리아미드 부분은, 땀납 내열성 및 접촉성의 관점에서, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산, 탄소수 6~22의 방향족 디카르본산 또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산 및/또는 탄소수 20~48의 이량화 지방족 이산을 포함하는 디카르본산을 포함하는 것이 바람직하고, 탄소수 6~22의 지방족 디카르본산 또는 탄소수 6~22의 지환식 디카르본산 및/또는 탄소수 20~48의 이량화 지방족 이산을 포함하는 디카르본산을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 아젤라산을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0113] 상기 지방족, 방향족 또는 지환식 디카르본산의 탄소수는 6~12인 것이 바람직하고, 8~10인 것이 보다 바람직하

산을 포함하는 디카르본산과, 탄소수 6~44의 방향족 및/또는 탄소수 6~44의 지환식 골격을 가지는 디아민의 중 축합물인 것이 바람직하다.

- [0133] 이에 따라, 흡수율이 낮고, 장기 내습열성이 뛰어난 접착제 조성물을 제공할 수 있다.
- [0134] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)를 제조하는데 있어서, 필요에 의해서 사슬 연장제를 사용해도 좋다.
- [0135] 사슬 연장제로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 부분의 구성 성분으로서 이미 기재한 디올 화합물, 및 1개의 카르복시기와 2개의 하이드록시기를 가지는 화합물(예를 들면, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등) 등을 들 수 있다.
- [0136] 그 중에서도, 사슬 연장제로서는, 도전성의 관점에서, 디올 화합물이 바람직하고, 측쇄를 가지는 디올 화합물이 보다 바람직하며, 분지 사슬을 가지는 디올 화합물이 특히 바람직하다.
- [0137] 측쇄를 가지는 디올 화합물은, 도전성의 관점에서, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 및 2,2-디메틸올프로피온산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 측쇄를 가지는 디올 화합물은, 네오펜틸글리콜 및 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물과, 2,2-디메틸올프로피온산을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0138] 사슬 연장제로서 폴리아민 화합물을 사용해도 좋다.
- [0139] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 제조 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 폴리카르본산, 폴리올 및 폴리아민, 필요에 의해서 상기 사슬 연장제를 일괄적으로 반응 용기에 넣어도 좋고, 분할해서 넣어도 좋다. 어느 쪽이든, 계내의 폴리올 및 폴리아민의 수산기가 및 아민가의 함계와, 폴리카르본산의 카르복시기의 함계에 대해서, 카르복시기/하이드록시기 및 아미노기의 관능기의 비율이, 바람직하게는 0.9 이상 1.1 이하, 보다 바람직하게는 0.98 이상 1.02 이하, 특히 바람직하게는 1이다. 이 반응은 용매의 존재하 또는 비존재하에 반응시켜서 제조할 수 있다. 용매로서는, 예를 들면, 에스테르계 용매(예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 부틸산 에틸 등), 에테르계 용매(예를 들면, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 디에틸 에테르 등), 케톤계 용매(예를 들면, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등), 방향족 탄화수소계 용매(예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등) 및 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 용매로서는, 환경 부하의 저감의 관점에서, 아세트산에틸 또는 메틸에틸케톤이 바람직하다. 반응 장치로서는 교반장치가 구비한 반응조에 한정되지 않고, 니더, 이축압출기와 같은 혼합 혼련 장치도 사용할 수 있다.
- [0140] 에스테르화 또는 아미드화 반응을 촉진시키기 위해서, 통상의 에스테르화 및/또는 아미드화 반응에서 이용되는 촉매(예를 들면, 테트라부톡시 티탄산염 등)를 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 촉합제 등도 이용해도 좋다.
- [0141] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)에서의 폴리에스테르 부분의 유리 전이 온도(Tg)는 접착성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 40℃~150℃인 것이 바람직하고, 45℃~120℃인 것이 보다 바람직하며, 50℃~90℃인 것이 더욱 바람직하고, 60℃~70℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0142] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 유리 전이 온도(Tg)는 접착성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 30℃~150℃인 것이 바람직하고, 40℃~140℃인 것이 보다 바람직하며, 50℃~90℃인 것이 더욱 바람직하고, 60℃~70℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0143] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 중량평균분자량(Mw)은, 뎀납 내열성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 5,000~150,000인 것이 바람직하고, 10,000~100,000인 것이 보다 바람직하며, 30,000~80,000인 것이 더욱 바람직하고, 40,000~60,000인 것이 특히 바람직하다. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 수평균 분자량(Mn)은 뎀납 내열성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 1,500~50,000인 것이 바람직하고, 10,000~25,000인 것이 보다 바람직하며, 13,000~20,000인 것이 더욱 바람직하다.
- [0144] 본 개시에서의 수지의 수평균 분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)의 값은, 하기 조건으로 겔 투과 크로마토그래피(이하, 'GPC'라고도 한다)에 의해 측정된 분자량을 폴리스티렌 환산한 값을 의미한다.
- [0145] <측정 조건>
- [0146] 장치: 도소(주) 제조 형식명 'HLC-8320'
- [0147] 컬럼: 도소(주) 제조 TSKgel SuperMultiporeHZ-MX 4개
- [0148] 용매: 테트라하이드로퓨란

- [0149] 킬럼 온도: 40℃
- [0150] 검출기: RI
- [0151] 유속: 600 μL/min
- [0152] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 아민가는 뿔납 내열성, 접착성 및 도전성의 관점에서, 1.0 mgKOH/g~12.0 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 3.0 mgKOH/g~11.0 mgKOH/g인 것이 보다 바람직하며, 6.0 mgKOH/g~10.0 mgKOH/g인 것이 더욱 바람직하고, 7.0 mgKOH/g~8.0 mgKOH/g인 것이 특히 바람직하다.
- [0153] 본 개시에서의 수지의 아민가는, JIS K 7237(1995)에 준거하여, 전위차 측정법에 의해 측정 및 산출하는 것으로 한다.
- [0154] 본 개시의 접착제 조성물은 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)를 1종 단독으로 함유하고 있어도 좋고, 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다.
- [0155] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 함유량은 접착성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 접착제 조성물의 전체 고형분 양에 대해서, 5 질량%~98 질량%인 것이 바람직하고, 10 질량%~95 질량%인 것이 보다 바람직하며, 20 질량%~90 질량%인 것이 더욱 바람직하고, 30 질량%~85 질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0156] <에폭시 수지(B)>
- [0157] 본 개시의 접착제 조성물은 에폭시 수지(B)를 함유한다.
- [0158] 에폭시 수지(B)는 접착성이나 접착 후의 경화부에서의 내열성 등을 부여하는 성분이다. 본 개시에서의 에폭시 수지(B)에는, 에폭시기를 가지는 고분자 화합물 뿐만 아니라, 에폭시기를 가지는 저분자 화합물도 포함된다. 에폭시 수지(B)에서의 에폭시기의 수는 2 이상인 것이 바람직하다.
- [0159] 에폭시 수지(B)로서는, 예를 들면, 글리시딜에스테르, 글리시딜에테르류, 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0160] 글리시딜에스테르로서는, 예를 들면, 오르토프탈산 디글리시딜에스테르, 이소프탈산 디글리시딜에스테르, 테레프탈산 디글리시딜에스테르, p-하이드록시벤조산 디글리시딜에스테르, 테트라하이드로프탈산 디글리시딜에스테르, 숙신산 디글리시딜에스테르, 아디프산 디글리시딜에스테르, 세바스산 디글리시딜에스테르, 트리멜리트산 트리글리시딜에스테르 등을 들 수 있다.
- [0161] 글리시딜에테르류로서는, 예를 들면, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그의 올리고머, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨테트라글리시딜에테르, 테트라페닐글리시딜에테르에탄, 트리페닐글리시딜에테르에탄, 소르비톨의 폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤의 폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0162] 노볼락형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 페놀 노볼락 에폭시 수지, o-크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0163] 에폭시 수지(B)로서는, 난연성을 부여한 브롬화 비스페놀A형 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지, 트리스페놀메탄 골격 함유 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 골격 함유 에폭시 수지, 나프탈렌 골격 함유 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 터셔리 부틸 카테콜형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 및 비스페놀S형 에폭시 수지 등도 이용할 수 있다.
- [0164] 그 중에서도, 에폭시 수지(B)는 접착성 및 뿔납 내열성의 관점에서, 트리스페놀메탄 골격 함유 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0165] 본 개시에서는 경화 후의 높은 내열성을 발현시키기 위해서, 에폭시 수지(B)는 1 분자중에 3개 이상의 에폭시기를 가지는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물을 이용하면, 1 분자중에 2개의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지를 이용한 경우에 비해서, 폴리에스테르 우레탄 수지(A)와, 카르복시기 또는 카르보산 무수물 구조를 가지는 수지(C)의 가교 반응성이 높아지고, 충분한 내열성을 얻을 수 있다.
- [0166] 에폭시 수지(B)에서의 1 분자중에 3개 이상의 에폭시기를 가지는 화합물의 함유량은, 내열성의 관점에서, 에폭시 수지(B)의 전체 질량에 대해서, 15 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 25 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

- [0167] 본 개시의 접착제 조성물은 에폭시 수지(B)를 1종 단독으로 함유하고 있어도 좋고, 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다.
- [0168] 에폭시 수지(B)의 함유량은 상기 접착제 조성물에서의 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 함유량 100 질량부에 대해서, 1 질량%~60 질량%이고, 땀납 내열성, 접착성 및 도전성의 관점에서, 2 질량%~50 질량%인 것이 바람직하고, 5 질량%~40 질량%인 것이 보다 바람직하며, 10 질량%~40 질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0169] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 및 에폭시 수지(B)의 총량은 땀납 내열성, 접착성 및 도전성의 관점에서, 접착제 조성물의 필러를 제외한 전체 고형분 양에 대해서, 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 100 질량%여도 좋다.
- [0170] <폴리우레탄 수지(C)>
- [0171] 본 개시의 접착제 조성물은 폴리우레탄 수지(C)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이에 따라서, 더욱 흡수율을 낮출 수 있다.
- [0172] 폴리우레탄 수지(C)로서 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 추가로 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0173] 폴리우레탄 수지(C)로서는, 특별히 제한은 없고, 공지의 폴리우레탄 수지를 이용할 수 있다. 폴리우레탄 수지(C)는 땀납 내열성, 접착성 및 도전성의 관점에서, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지인 것이 바람직하다.
- [0174] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 구성하는 디이소시아네이트 성분은, 탄소수 8~14의 탄화수소기를 가지는 디이소시아네이트 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0175] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지는 2 이상의 에스테르 결합과 2개 이상의 우레탄 결합을 가지는 수지이면 좋고, 폴리에스테르 사슬과 2 이상의 우레탄 결합을 가지는 수지인 것이 바람직하다.
- [0176] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지는 폴리에스테르 폴리올과, 폴리이소시아네이트와, 사슬 연장제를 적어도 반응시켜서 이루어지는 수지인 것이 바람직하다. 폴리에스테르 폴리우레탄 수지는 폴리에스테르 폴리올과, 폴리이소시아네이트와, 디올 화합물을 적어도 반응시켜서 이루어지는 수지인 것이 보다 바람직하다.
- [0177] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서의 폴리에스테르 부분은 산 성분과 알코올 성분으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0178] 산 성분으로서, 다가 카르본산 화합물이 바람직하고, 디카르본산 화합물이 보다 바람직하다. 산 성분으로서, 슬포카르본산 화합물 등도 이용할 수 있다. 또한, 산 성분으로서, 방향족산을 바람직하게 들 수 있다.
- [0179] 산 성분의 구체적인 예로서는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)에서 상술한 산 성분의 구체적인 예를 들 수 있다.
- [0180] 알코올 성분으로서, 다가 알코올 화합물이 바람직하고, 디올 화합물이 보다 바람직하다.
- [0181] 알코올 성분의 구체적인 예로서는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)에서 상술한 알코올 성분의 구체적인 예를 들 수 있다.
- [0182] 상기 폴리에스테르 부분은 하이드록시카르본산 화합물에 의해 형성되어 있어도 좋다.
- [0183] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 폴리에스테르 부분을 구성하는 전체 산 성분의 합계량 100 몰%에 대한 방향족 산의 양은, 접착성, 내열성 및 내습열성의 관점에서, 30 몰% 이상인 것이 바람직하고, 45 몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 60 몰% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0184] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 폴리에스테르 부분을 구성하는 성분에, 필요에 의해서 분지 골격을 도입할 목적으로 3관능 이상의 폴리카르본산류 및/또는 폴리올을 공중합해도 좋다. 3관능 이상의 폴리카르본산류 및/또는 폴리올류의 양은 폴리에스테르 부분을 구성하는 전체 산 성분 또는 전체 다가 알코올 성분에 대해서 0.1 몰%~5 몰% 정도이다. 특히, 경화제와 반응시켜서 경화층을 얻는 경우, 분지 골격을 도입함으로써 수지의 말단기 농도(반응점)가 증가하여, 가교 밀도가 높은 경화층을 얻을 수 있다.
- [0185] 3관능 이상의 폴리카르본산으로서, 예를 들면, 트리멜리트산, 트리메산, 에틸렌글리콜 비스(안하이드로트리멜리테이트), 글리세롤트리스(안하이드로트리멜리테이트), 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(OPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르

본산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르본산 이무수물(DSDA), 4,4'-(헥사플루오르이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA) 등을 들 수 있다. 3관능 이상의 폴리올로서는, 예를 들면, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

[0186] 3관능 이상의 폴리카르본산 및/또는 폴리올의 양은, 전체 산 성분 또는 전체 다가 알코올 성분에 대해서, 바람직하게는 0.1 몰%~5 몰%, 보다 바람직하게는 0.1 몰%~3 몰%이다.

[0187] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 폴리에스테르 부분에는, 필요에 의해서 카르복시기를 도입할 목적으로, 산 부가가 실시되고 있어도 좋다. 산 부가의 양은, 폴리에스테르 부분을 구성하는 전체 산 성분 또는 전체 다가 알코올 성분에 대해서, 0.1 몰%~10 몰% 정도이다. 산 부가에 모노카르본산, 디카르본산, 다관능 카르본산 화합물을 이용하면, 에스테르 교환에 의해서 분자량의 저하가 일어날 우려가 있다. 그렇기 때문에, 산 부가에 산무수물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0188] 산무수물로서는, 예를 들면, 무수 숙신산, 무수 말레산, 오르토프탈산, 2,5-노보넨디카르본산 무수물, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르본산 이무수물(DSDA), 4,4'-(헥사플루오르이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA) 등을 들 수 있다.

[0189] 산 부가의 방법은, 폴리에스테르 중축합 후, 벌크 상태에서 직접 실시하는 방법 및 폴리에스테르를 용액화하여 부가하는 방법 등을 들 수 있다. 벌크 상태에서의 반응속도는 빠르다. 그러나, 벌크 상태에서의 반응에서는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분에 다량으로 산 부가를 실시하면 겔화가 일어나는 경우가 있고, 또한 벌크 상태에서의 반응 온도는 고온이다. 그렇기 때문에, 벌크 상태에서의 반응에서는 산소 가스를 차단하여 산화를 방지하는 등의 주의가 필요하다. 용액 상태에서의 산 부가에서는, 반응은 늦지만, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)의 폴리에스테르 부분에 다량의 카르복시기를 안정적으로 도입할 수 있다.

[0190] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 폴리우레탄 부분은 디이소시아네이트 성분으로 적어도 구성된다.

[0191] 상기 디이소시아네이트 성분은, 탄소수 8~14의 탄화수소기를 가지는 디이소시아네이트 화합물을 포함한다. 탄화수소기 중의 메틸렌기는 비반응성 결합(예를 들면, -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 등)으로 치환되어도 좋다. 디이소시아네이트 성분에서의 탄소수 8~14의 탄화수소기를 가지는 디이소시아네이트 화합물의 양은, 통상 70 몰% 이상이고, 바람직하게는 90 몰% 이상이며, 100 몰%여도 좋다.

[0192] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 폴리우레탄 부분은, 디이소시아네이트 성분 이외에, 1관능 또는 3관능 이상의 이소시아네이트 성분으로 구성되어 있어도 좋다.

[0193] 상기 탄소수 8~14의 탄화수소기를 가지는 디이소시아네이트 화합물에서의 탄화수소기의 탄소수는, 얻어지는 경화물의 뎀납 후, 장기 신뢰성 시험 후 및 냉열 사이클 시험 후의 도전성의 관점에서, 8~12인 것이 바람직하고, 8~10인 것이 보다 바람직하다.

[0194] 상기 탄소수 8~14의 탄화수소기를 가지는 디이소시아네이트 화합물은, 얻어지는 경화물의 뎀납 후, 장기 신뢰성 시험 후 및 냉열 사이클 시험 후의 도전성의 관점에서, 지환식 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0195] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서는, 접착성의 관점에서, 폴리에스테르 부분 1 몰 당량에 대한 디이소시아네이트 성분의 양이 5 몰 당량~50 몰 당량인 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서는, 접착성의 관점에서, 폴리에스테르 부분 1 몰 당량에 대한 우레탄 결합의 양이 10 몰 당량~100 몰 당량인 것이 바람직하다.

[0196] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 제조에 사용하는 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트, 그 이량체(우레트디온), 그 삼량체(이소시아누레이트, 트리올 부가물, 뷰렛) 등의 1종 또는 그것들의 2종 이상의 혼합물이어도 좋다. 디이소시아네이트 성분으로서, 예를 들면, 디페닐메탄디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 2,6-나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르, m-자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 메틸렌비스(4-시클로헥실디이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트, 노보난디이소시아네이트 및 노보넨디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0197] 그 중에서도, 투명성, 얻어지는 경화물의 뎀납 후, 장기 신뢰성 시험 후 및 냉열 사이클 시험 후의 도전성의 관

점에서, 지방족 또는 지환족의 디이소시아네이트 화합물이 바람직하고, 지환족 디이소시아네이트 화합물이 특히 바람직하다. 입수의 용이성 및 냉열 사이클 시험 후의 도전성의 관점에서, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 메틸렌비스(4-시클로hex실디이소시아네이트) 또는 노보난디이소시아네이트가 바람직하고, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산이 특히 바람직하다.

- [0198] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 제조하는데 있어서, 필요에 의해서 사슬 연장제를 사용해도 좋다.
- [0199] 사슬 연장제로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 부분의 구성 성분으로서 이미 기재한 디올 화합물, 1개의 카르복시기와 2개의 하이드록시기를 가지는 화합물(예를 들면, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등) 등을 들 수 있다.
- [0200] 그 중에서도, 사슬 연장제로서는, 도전성의 관점에서, 디올 화합물이 바람직하고, 측쇄를 가지는 디올 화합물이 보다 바람직하며, 분지 사슬을 가지는 디올 화합물이 특히 바람직하다.
- [0201] 측쇄를 가지는 디올 화합물은, 도전성의 관점에서, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 및 2,2-디메틸올프로피온산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 측쇄를 가지는 디올 화합물은, 네오펜틸글리콜 및 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물과, 2,2-디메틸올프로피온산을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0202] 사슬 연장제로서 폴리아미노 화합물을 사용해도 좋다. 일 실시형태에서는, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지는 우레아 결합을 포함하지 않는 것이 바람직한 경우가 있다.
- [0203] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 제조 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리이소시아네이트, 필요에 의해서 상기 사슬 연장제를 일괄적으로 반응 용기에 넣어도 좋고, 분할해서 넣어도 좋다. 어느 쪽이든, 계내의 폴리에스테르 폴리올 및 사슬 연장제의 수산기와의 합계와, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기의 합계에 대해서, 이소시아네이트기/하이드록시기의 관능기의 비율이, 바람직하게는 0.9 이상 1.1 이하, 보다 바람직하게는 0.98 이상 1.02 이하, 특히 바람직하게는 1이다. 이 반응은, 이소시아네이트기에 대해서 불활성인 용매의 존재하 또는 비존재하에 반응시켜서 제조할 수 있다. 그 용매로서는, 에스테르계 용매(예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 부틸산에틸 등), 에테르계 용매(예를 들면, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 디에틸에테르 등), 케톤계 용매(예를 들면, 시클로hex산, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등), 방향족 탄화수소계 용매(예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등) 및 이들의 혼합 용매를 들 수 있다. 용매로서는, 환경 부하 저감의 관점에서, 아세트산에틸 또는 메틸에틸케톤이 바람직하다. 반응 장치로서는 교반장치가 구비한 반응관에 한정되지 않고, 니더, 이축압출기와 같은 혼합 혼련 장치도 사용할 수 있다.
- [0204] 우레탄 반응을 촉진시키기 위해서, 통상의 우레탄 반응에서 이용되는 촉매를 이용해도 좋다. 이러한 촉매로서는, 예를 들면, 주석계 촉매(예를 들면, 트리메틸틴라우레이트, 디메틸틴라우레이트, 트리메틸틴하이드록시드, 디메틸틴디하이드록시드, 스테너스 옥토에이트 등), 납계 촉매(예를 들면, 올레산납, 납-2-에틸hex소에이트 등), 아민계 촉매(예를 들면, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 모르폴린, 디아자비스클로옥탄, 디아자비스클로운데센 등) 등을 사용할 수 있다.
- [0205] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서의 폴리에스테르 부분의 유리 전이 온도(Tg)는, 접착성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 40℃~150℃인 것이 바람직하고, 45℃~120℃인 것이 보다 바람직하며, 50℃~90℃인 것이 더욱 바람직하고, 60℃~70℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0206] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 접착성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 30℃~150℃인 것이 바람직하고, 40℃~140℃인 것이 보다 바람직하며, 50℃~90℃인 것이 더욱 바람직하고, 60℃~70℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0207] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 수평균 분자량(Mn)은, 도전성 및 내열성의 관점에서, 5,000~100,000인 것이 바람직하고, 10,000~80,000인 것이 보다 바람직하며, 20,000~60,000인 것이 더욱 바람직하고, 25,000~50,000인 것이 특히 바람직하다. 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 도전성 및 내열성의 관점에서, 20,000~400,000인 것이 바람직하고, 40,000~320,000인 것이 보다 바람직하며, 80,000~240,000인 것이 더욱 바람직하다.
- [0208] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서의 우레탄 결합 1개당 분자량은, 도전성 및 내열성의 관점에서, 200~8,000인 것이 바람직하고, 200~5,000인 것이 보다 바람직하며, 300~2,000인 것이 더욱 바람직하고, 400~1,500인 것이 특

히 바람직하며, 700~1,000인 것이 가장 바람직하다.

- [0209] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서 1 분자당 40개의 우레탄 결합이 존재하고, 수평균 분자량이 32,000인 경우는, 우레탄 결합 1개당 분자량은 800(32,000/40=800)이다. 폴리에스테르 폴리우레탄 수지가 1 분자당 X개의 우레탄 결합을 가지고, 수평균 분자량이 Y인 경우, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서의 우레탄 결합 1개당 분자량은 Y/X가 된다. 원료 조성으로부터 산출하는 경우에, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 원료인 폴리에스테르 폴리올 1 몰에 대해서 반응시킨 이소시아네이트기의 몰수를 '폴리에스테르 폴리우레탄 수지에서의 우레탄 결합의 개수'라고 간주할 수도 있다.
- [0210] 폴리우레탄 수지(C)의 산가(바람직하게는, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 산가)는, 접착성 및 도전성의 관점에서, 0 mgKOH/g~50 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 0.1 mgKOH/g~20 mgKOH/g인 것이 보다 바람직하며, 0.1 mgKOH/g~5 mgKOH/g인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 mgKOH/g~5.0 mgKOH/g인 것이 특히 바람직하다.
- [0211] 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 산가는, 내열성의 관점에서는, 20 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 5.0 mgKOH/g 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0212] 본 개시에서의 수지의 산가 측정 방법은, 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 이용하여, 시료를 수산화 칼륨 벤질 알코올 용액으로 중화 적정하여 산가를 구하는 방법이다.
- [0213] 그 중에서도, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지는, 접착성, 도전성 및 내열성의 관점에서, 수평균 분자량이 1,000~50,000의 폴리에스테르 구조를 가지는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 수평균 분자량이 2,000~40,000의 폴리에스테르 구조를 가지는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 수평균 분자량이 3,000~30,000의 폴리에스테르 구조를 가지는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 수평균 분자량이 8,000~30,000의 폴리에스테르 구조를 가지는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 포함하는 것이 특히 바람직하며, 수평균 분자량이 15,000~30,000의 폴리에스테르 구조를 가지는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지가 가장 바람직하다.
- [0214] 본 개시의 접착제 조성물은, 폴리우레탄 수지(C)를 함유해도 좋다. 폴리우레탄 수지(C)는 1종 단독이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.
- [0215] 폴리우레탄 수지(C)의 함유량(바람직하게는, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지의 함유량)은, 뽀납 내열성, 접착성 및 도전성의 관점에서, 접착제 조성물의 전체 고형분 양에 대해서, 1 질량%~50 질량%인 것이 바람직하고, 5 질량%~40 질량%인 것이 보다 바람직하며, 15 질량%~35 질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0216] <도전성 필러(D)>
- [0217] 본 개시의 접착제 조성물은, 도전성 및 뽀납 내열성의 관점에서, 도전성 필러(G)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0218] 도전성 필러의 체적 저항율은 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만인 것이 바람직하다.
- [0219] 도전성 필러(D)로서는, 도전성 금속(예를 들면, 금, 백금, 은, 구리, 니켈 등) 또는 그 합금으로 이루어지는 금속 입자를 바람직하게 들 수 있다. 도전성 필러(D)는 비용 저감의 관점에서, 단일 조성의 입자가 아닌 입자여도 좋다. 단일 조성의 입자가 아닌 입자(이하, '피복 입자'라고도 한다)는 핵체와, 핵체에 부착한 피복층을 가진다. 핵체는 금속 또는 수지로 이루어진다. 피복층은 도전성이 높은 소재로 형성되어 있다. 상기 핵체는 니켈, 실리카, 구리 및 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 것이 바람직하고, 도전성의 금속 또는 그 합금으로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 상기 피복층은 도전성이 뛰어난 재료로 이루어지는 층인 것이 바람직하고, 도전성 금속 또는 도전성 폴리머로 이루어지는 층인 것이 바람직하다.
- [0220] 도전성 금속은, 예를 들면, 금, 백금, 은, 주석, 망간 및 인듐 등, 및 그 합금을 들 수 있다. 도전성 폴리머는, 폴리 아닐린, 폴리 아세틸렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 도전성의 면에서, 은이 바람직하다.
- [0221] 산화 인듐 주석 등의 도전성 금속 산화물, 카본 블랙 등도 들 수 있다.
- [0222] 피복 입자의 피복층의 비율은, 비용 및 도전성의 관점에서, 핵체 100 질량부에 대해서, 1 질량부~40 질량부가 바람직하고, 5 질량부~30 질량부가 보다 바람직하다.
- [0223] 상기 피복 입자는 피복층이 핵체를 완전하게 덮고 있는 입자인 것이 바람직하다. 핵체의 일부가 노출되어 있어

도 좋다. 핵체의 일부가 노출되어 있는 경우, 핵체의 표면 면적에 대한 핵체의 피복층에 피복되어 있는 면적의 비율은, 도전성이 유지되기 쉬운 관점에서, 70% 이상인 것이 바람직하다.

[0224] 도전성 필러(D)의 형상은 원하는 도전성을 얻을 수 있으면 한정되지 않는다. 도전성 필러(D)의 형상은, 구형상, 플레이크 형상, 잎 형상, 수지 형상, 플레이트 형상, 바늘 형상, 막대 형상 또는 포도 형상이 바람직하다.

[0225] 도전성 필러(D)의 평균 입자 지름은, 도전성 및 저장 안정성의 관점에서, 1 μ m~100 μ m인 것이 바람직하고, 3 μ m~50 μ m인 것이 보다 바람직하며, 4 μ m~15 μ m인 것이 특히 바람직하다.

[0226] 본 명세서에서의 필러의 평균 입자 지름은, 레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치 LS 13320(벡크만콜터사 제조)을 사용하여, 토네이도 드라이 가루 샘플 모듈에서 필러를 측정하여 얻은 체적 기준의 입도 분포에서의 D50 평균 입자 지름이다. D50 평균 입자 지름은 체적 기준의 입도 분포의 미립자 측으로부터의 입자의 적산치가 50 체적%인 입도의 직경의 평균 입자 지름을 나타낸다.

[0227] 본 개시의 접착제 조성물은 도전성 필러(D)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이에 따라서, 도전성을 가지는 접착제 조성물을 제공할 수 있다. 도전성 필러(D)는 1종 단독이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.

[0228] 도전성 필러(D)의 함유량은 도전성, 내열성 및 저장 안정성의 관점에서, 상기 접착제 조성물에서의 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 임의의 성분으로서 함유되어 있어도 좋은 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부에 대해서, 1 질량부~500 질량부인 것이 바람직하고, 10 질량부~350 질량부인 것이 보다 바람직하며, 10 질량부~200 질량부인 것이 특히 바람직하다.

[0229] 본 개시에 있어서, '상기 접착제 조성물에서의 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 임의의 성분으로서 함유되어 있어도 좋은 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부'란,

[0230] 접착제 조성물이 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)를 함유하는 경우는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부를 나타내고,

[0231] 접착제 조성물이 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)를 함유하지 않는 경우는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 및 에폭시 수지(B)의 합계량 100 질량부를 나타낸다.

[0232] <이미다졸실란 화합물(E)>

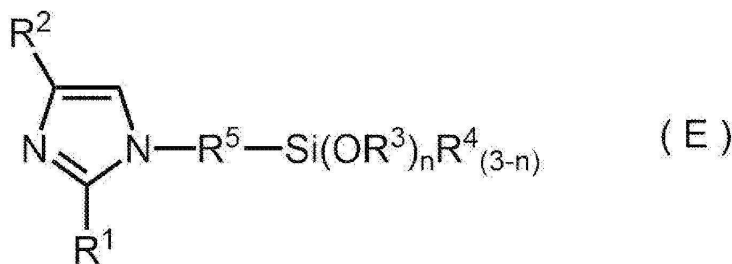
[0233] 본 개시의 접착제 조성물은, 도전성 및 접착성의 관점에서, 이미다졸실란 화합물(E)을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0234] 이미다졸실란 화합물(E)은 1 이상의 이미다졸환 구조와 1 이상의 실란 구조를 가지는 화합물을 나타낸다. 이미다졸실란 화합물(E)은 에폭시 수지(B)의 경화제로서 작용한다고 추정된다.

[0235] 이미다졸실란 화합물(E)은, 도전성 및 접착성의 관점에서, 1개의 이미다졸환 구조와 1개의 실릴기를 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0236] 이미다졸실란 화합물(E)로서는, 도전성 및 접착성의 관점에서, 하기 식(E)로 나타나는 화합물 또는 그 산 부가물을 바람직하게 들 수 있다.

[0237] [화학식 1]

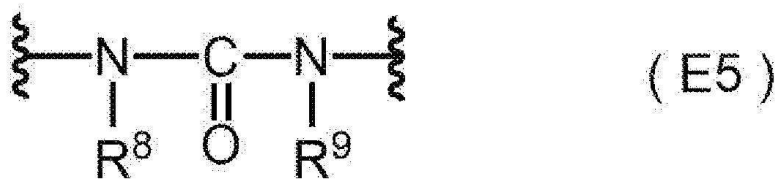
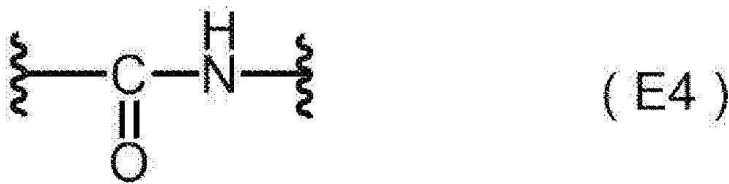
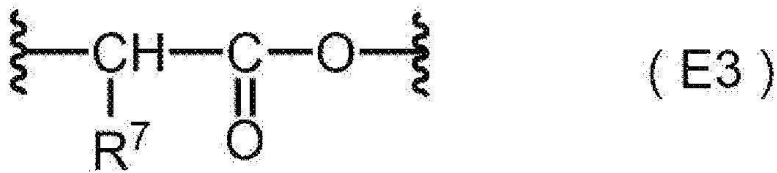
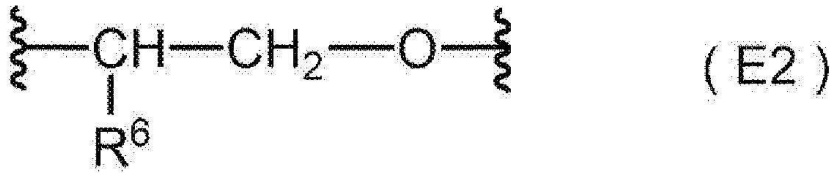


[0238]

[0239] 식(E) 중, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 포화 탄화 수소기, 불포화 탄화수소기 또는 아릴기를 나타내고, 상기 각 기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타

낸다. R³의 적어도 하나는 알킬기이고, 상기 알킬기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. n은 1-3의 정수를 나타낸다. R⁵는 알킬렌기, 또는 알킬렌기의 일부가 식(E2)~식(E5)의 적어도 어느 하나로 치환되어 있는 기를 나타낸다.

[0240] [화학식 2]



[0241]

[0242] 식(E2), 식(E3) 및 식(E5) 중, R⁶은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타낸다. R⁷은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R⁸ 및 R⁹는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 상기 각 기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 파선 부분은 다른 구조와의 결합 위치를 나타낸다.

[0243] 접착제 조성물이 이미다졸실란 화합물(E)(특히, 상기 식(E)로 나타나는 화합물)을 함유하면, 금속(특히, 금 도금된 동박)에 대한 접착성이 향상한다. 이것은 실란 구조 및 이미다졸환 구조가 금속 표면과 높은 친화성을 나타낸다. 그렇기 때문에, 그 상호작용에 의해서 접착성이 향상된다고 추정된다. 또한, 이미다졸환 구조는 에폭시 수지(B)와도 반응할 수 있다. 그렇기 때문에, 후술하는 리플로우 공정에서도 이 접착성 향상 작용을 유지할 수 있다고 추정된다.

[0244] 이미다졸실란 화합물(E)은, 이미다졸환 구조와, 알콕시실릴기를 1분자 중에 함께 가지는 화합물인 것이 바람직하다. 본 개시의 접착성 조성물이 알콕시실릴기를 가지는 이미다졸실란 화합물(E)을 추가로 포함함으로써, 땀납 내열성을 보다 높일 수 있다.

[0245] 상기 이미다졸환 구조에서의 이미다졸환은 치환기(예를 들면, 포화 탄화 수소기 및 불포화 탄화수소기 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0246] 식(E)에 있어서, R¹, R², R³ 및 R⁴가 알킬기인 경우에, 그 탄소수는 1-3인 것이 바람직하다.

[0247] 이미다졸실란 화합물(E)을 구성하는 이미다졸환 구조로서는, 이미다졸환 구조, 2-알킬이미다졸환 구조, 2,4-디알킬이미다졸환 구조 및 4-비닐이미다졸환 구조 등을 들 수 있다.

[0248] 이미다졸실란 화합물(E)에 있어서, 상기 알콕시실릴기와 이미다졸환 구조란, 알킬렌기, 또는 알킬렌기의 일부가 식(E2)~식(E5)의 어느 하나로 치환되어 있는 기를 통해서 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0249] 식(E)의 R⁵에서의 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 3~7인 것이 보다 바람직하다.

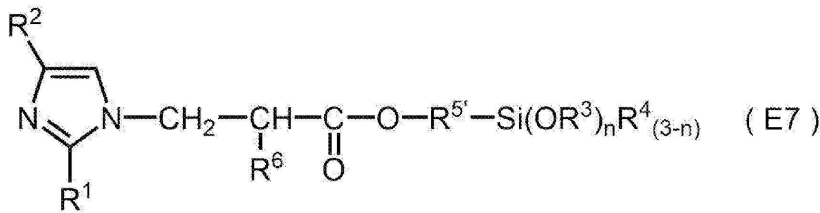
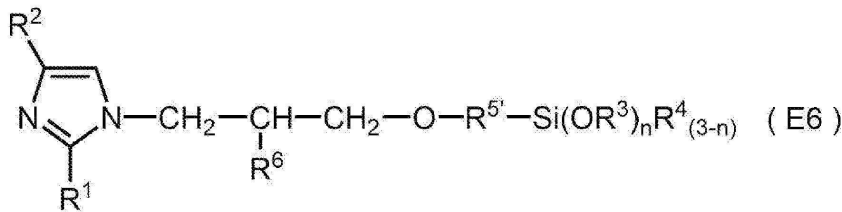
[0250] 이미다졸실란 화합물(E)은, 예를 들면, 이미다졸 화합물과 3-글리시독시알킬실란 화합물 등과의 반응에 의해 바람직하게 합성할 수 있다.

[0251] 이미다졸실란 화합물(E)은 알콕시실릴기의 가수분해에 의해서 생기는 실라놀 화합물이어도 좋고, 실라놀 화합물의 탈수 축합 반응에 의해서 생기는 폴리오가노실록산 화합물이어도 좋고, 이것들의 혼합물이어도 좋다.

[0252] 식(E)로 나타나는 화합물에 부가하는 산으로서, 예를 들면, 아세트산, 유산, 살리실산, 벤조산, 아디프산, 프탈산, 구연산, 주석산, 말레산, 트리멜리트산, 인산 및 이소시아누르산 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 함께 이용할 수 있다.

[0253] 이미다졸실란 화합물(E)로서는, 도전성 및 접착성의 관점에서, 하기 식(E6) 또는 식(E7)로 나타나는 화합물, 또는 그 산 부가물인 것이 보다 바람직하다.

[0254] [화학식 3]



[0255]

[0256] 식(E6) 및 식(E7) 중, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 포화 탄화 수소기, 불포화 탄화수소기 또는 아릴기를 나타내고, 상기 각 기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R³의 적어도 하나는 알킬기이고, 상기 알킬기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. n은 1~3의 정수를 나타낸다. R^{5'}는 알킬렌기를 나타낸다. R⁶은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타낸다.

[0257] 식(E6) 및 식(E7)의 R^{5'}에서의 알킬렌기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 3~7인 것이 보다 바람직하다.

[0258] 이미다졸실란 화합물(E)로서는, 예를 들면, 1-(2-하이드록시-3-트리메톡시실릴프로폭시프로필)이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-트리에톡시실릴프로폭시프로필)이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-트리프로폭시실릴프로폭시프로필)이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-트리부톡시실릴프로폭시프로필)이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-트리에톡시실릴프로폭시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-트리에톡시실릴프로폭시프로필)-4-메틸이미다졸, 1-(3-옥소-4-트리메톡시실릴프로폭시프로필)이미다졸 및 1-(3-트리메톡시실릴프로필아미노)이미다졸 등을 들 수 있다.

[0259] 그 중에서도, 상기 식(E6) 또는 식(E7)로 나타나는 화합물 또는 그 산 부가물은, 내열성이 양호하고, 용제에 대한 용해성을 향상시키는 관점에서, 식(D6)로 나타나는 화합물의 산 부가물이 보다 바람직하다.

[0260] 상기 식(E6)으로 나타나는 화합물은, 이미다졸 화합물과 3-글리시독시프로필실란 화합물을 반응시키는 등에 의해 바람직하게 얻을 수 있다.

[0261] 이미다졸 화합물로서는, 예를 들면, 이미다졸, 2-알킬이미다졸, 2,4디알킬이미다졸 및 4-비닐이미다졸 등을 들 수 있다.

[0262] 3-글리시독시프로필실란 화합물로서는, 예를 들면, 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-글리시독시프로필디아콕시알킬실란, 3-글리시독시프로필알콕시디아킬실란 등을 들 수 있다.

[0263] 이것들 중에서 특히 바람직한 것은, 이미다졸과 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 반응물이다.

- [0264] 상기 식(E7)로 나타나는 화합물은, 이미다졸 화합물과 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 등을 반응시키는 등에 의해서 바람직하게 얻을 수 있다.
- [0265] 본 개시의 접착제 조성물은, 이미다졸실란 화합물(E)을 1종 단독으로 함유하고 있어도 좋고, 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다.
- [0266] 이미다졸실란 화합물(E)의 함유량은, 도전성 및 접착성의 관점에서, 상기 접착제 조성물에서의 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 임의로 함유하고 있어도 좋은 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부에 대해서, 0.05 질량부~20 질량부인 것이 바람직하고, 0.1 질량부~10 질량부인 것이 보다 바람직하며, 1 질량부~5 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0267] <무기 필러(F)>
- [0268] 본 개시의 접착제 조성물은, 땀납 내열성 및 도전성의 관점에서, 도전성을 가지지 않는 무기 필러(F)(이하, 단순히 '무기 필러(F)'라고도 한다.)를 추가로 포함하는 것이 바람직하고, 도전성을 가지지 않는 무기 필러(F) 및 후술하는 도전성을 가지지 않는 유기 필러(G)를 추가로 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0269] 본 명세서에서의 도전성을 가지지 않는 무기 필러(F) 및 후술하는 도전성을 가지지 않는 유기 필러(G)는, 상술한 도전성 필러(D) 이외의 무기 필러 또는 유기 필러로 한다.
- [0270] 무기 필러(F)로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 비도전성 무기 필러 및 도전성 무기 필러를 들 수 있다. 비도전성 무기 필러로서는, 예를 들면, 탄산칼슘 입자, 산화 티탄 입자, 산화 알루미늄 입자, 산화 아연 입자, 탈크 입자, 실리카 입자 등을 들 수 있다. 도전성 무기 필러로서는, 예를 들면, 카본 블랙 입자 등을 들 수 있다.
- [0271] 그 중에서도, 얻어지는 경화물의 초기, 땀납 후, 장기 신뢰성 시험 후 및 냉열 사이클 시험 후의 도전성의 관점에서, 무기 필러(F)로서는, 탈크 입자 및 실리카 입자로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 입자가 바람직하고, 탈크 입자가 보다 바람직하다.
- [0272] 무기 필러(F)의 평균 입자 지름은, 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 경화물의 초기, 땀납 후, 장기 신뢰성 시험 후 및 냉열 사이클 시험 후의 도전성, 도포성 및 도포 두께 조정성의 관점에서, 0.001 μm ~50 μm 인 것이 바람직하고, 0.005 μm ~30 μm 인 것이 보다 바람직하며, 0.01 μm ~10 μm 인 것이 특히 바람직하다.
- [0273] 무기 필러(F)는 1종 단독이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다. 무기 필러(F)는, 땀납 내열성 및 도전성의 관점에서, 2종 이상인 것이 바람직하고, 2종인 것이 보다 바람직하다.
- [0274] 무기 필러(F)의 함유량은, 접착성, 도전성 및 경화성의 관점에서, 상기 접착제 조성물에서의 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 임의로 함유하고 있어도 좋은 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부에 대해서, 0.1 질량부~50 질량부인 것이 바람직하고, 0.5 질량부~20 질량부인 것이 보다 바람직하며, 1 질량부~10 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0275] <유기 필러(G)>
- [0276] 본 개시의 접착제 조성물은, 땀납 내열성, 도전성 및 내습열성의 관점에서, 도전성을 가지지 않는 유기 필러(G)(이하, 단순히 '유기 필러(G)'라고도 한다.)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0277] 유기 필러(G)로서는, 예를 들면, (메타)아크릴 수지 입자, 폴리 부타디엔 입자, 나일론 입자, 폴리올레핀 입자, 폴리에스테르 입자, 폴리카보네이트 입자, 폴리비닐알코올 입자, 폴리비닐에테르 입자, 폴리비닐부티랄 입자, 실리콘 고무 입자, 폴리우레탄 입자, 페놀 수지 입자 및 폴리 4불화 에틸렌 입자 등을 들 수 있다.
- [0278] 유기 필러는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 임의로 함유하고 있어도 좋은 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)와 용해시킨 경우에, 이들 수지의 상용성(相溶性)을 높일 수 있다. 또한, 이들 수지의 상용성 및 액 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 실리콘 입자, 폴리부타디엔 입자, (메타)아크릴 수지 입자 또는 폴리우레탄 입자가 특히 바람직하다.
- [0279] 유기 필러(G)의 평균 입자 지름은, 특별히 한정되지 않지만, 도포성 및 도포 두께 조정성의 관점에서, 0.5 μm ~50 μm 인 것이 바람직하고, 1 μm ~30 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0280] 본 개시의 접착제 조성물은 유기 필러(G)를 함유해도 좋다. 유기 필러(G)는 1종 단독이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.

- [0281] 유기 필러(G)의 함유량은, 접착성, 도전성 및 경화성의 관점에서, 상기 접착제 조성물에서의 폴리에스테르 폴리 아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 임의로 함유하고 있어도 좋은 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(C)의 합계량 100 질량부에 대해서, 1 질량부~50 질량부인 것이 바람직하고, 5 질량부~40 질량부인 것이 보다 바람직하며, 10 질량부~20 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0282] 본 개시의 수지제 조성물은, 상술한 성분 이외의 다른 첨가제를 접착제 조성물의 기능에 영향을 주지 않는 정도로 함유하고 있어도 좋다.
- [0283] 다른 첨가제로서는, 예를 들면, 상술한 것 이외의 다른 열가소성 수지, 접착 부여제, 난연제, 경화제, 경화촉진제, 커플링제, 열노화 방지제, 레벨링제, 소포제(消泡劑) 및 용제 등을 들 수 있다.
- [0284] 상기 다른 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 페녹시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지 및 폴리비닐계 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0285] 상기 접착 부여제로서는, 예를 들면, 쿠마론-인덴 수지, 테르펜 수지, 테르펜-페놀수지, 로진 수지, p-t-부틸페놀-아세틸렌 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 자일렌-포름알데히드 수지, 석유계 탄화수소 수지, 수소 첨가 탄화수소 수지 및 테레핀계 수지 등을 들 수 있다. 이들 접착 부여제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0286] 상기 난연제는 유기계 난연제 및 무기계 난연제의 어느 하나여도 좋다.
- [0287] 유기계 난연제로서는, 예를 들면, 인계 난연제, 질소계 난연제 및 규소계 난연제 등을 들 수 있다.
- [0288] 인계 난연제로서는, 예를 들면, 인산 멜라민, 폴리 인산 멜라민, 인산 구아니딘, 폴리 인산 구아니딘, 인산 암모늄, 폴리 인산 암모늄, 인산 아미드 암모늄, 폴리 인산 아미드 암모늄, 인산 카바메이트, 폴리 인산 카바메이트, 트리스디에틸포스핀산 알루미늄, 트리스메틸에틸포스핀산 알루미늄, 트리스디페닐포스핀산 알루미늄, 비스디에틸포스핀산 아연, 비스메틸에틸포스핀산 아연, 비스디페닐포스핀산 아연, 비스디에틸포스핀산 티타닐, 테트라키스디에틸포스핀산 티타늄, 비스메틸에틸포스핀산 티타닐, 테트라키스메틸에틸포스핀산 티타늄, 비스디페닐포스핀산 티타닐, 테트라키스디페닐포스핀산 티타늄 등을 들 수 있다.
- [0289] 질소계 난연제로서는, 예를 들면, 멜라민, 멜람, 멜라민시아누레이드 등의 트리아진계 화합물이나, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물, 트리아졸계 화합물, 테트라졸 화합물, 디아조 화합물, 요소 등을 들 수 있다.
- [0290] 규소계 난연제로서는, 예를 들면, 실리콘 화합물, 실란 화합물 등을 들 수 있다.
- [0291] 무기계 난연제로서는, 예를 들면, 금속 수산화물, 금속 산화물, 탄산 아연, 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 바륨, 붕산 아연, 수화(水和) 유리 등을 들 수 있다.
- [0292] 금속 수산화물로서는, 예를 들면, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 수산화 지르코늄, 수산화 바륨, 수산화 칼슘 등을 들 수 있다.
- [0293] 금속 산화물로서는, 예를 들면, 산화 주석, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 아연, 산화 몰리브덴, 산화 니켈 등을 들 수 있다.
- [0294] 이들 난연제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0295] 상기 경화제는 에폭시 수지(B)와의 반응에 의해서 가교 구조를 형성하기 위한 성분이다. 경화제는, 예를 들면, 산계 경화제, 염기성 활성 수소계 경화제, 폴리 메르캡탄계 경화제, 노볼락 수지계 경화제, 요소 수지계 경화제 및 멜라민 수지계 경화제 등을 들 수 있다.
- [0296] 산계 경화제로서는, 예를 들면, 아민계 경화제(예를 들면, 지방족 디아민, 지방족계 폴리아민, 환상 지방족 디아민 및 방향족 디아민 등), 폴리아미드아민계 경화제, 지방족 다가 카르본산, 지환식 다가 카르본산, 방향족 다가 카르본산 및 그것들의 산무수물 등을 들 수 있다.
- [0297] 염기성 활성 수소계 경화제로서는, 예를 들면, 디시안디아미드, 유기산 다이하이드라자이드 등을 들 수 있다.
- [0298] 이들 경화제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0299] 지방족 디아민계 경화제로서는, 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌

디아민, 폴리메틸렌디아민, 폴리에테르디아민, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민 및 트리메틸헥사메틸렌디아민 등을 들 수 있다.

- [0300] 지방족 폴리아민계 경화제로서는, 예를 들면, 디에틸렌트리아민, 이미노비스(헥사메틸렌)트리아민, 트리헥사테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 아미노에틸에탄올아민, 트리(메틸아미노)헥산, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸아미노프로필아민 및 메틸이미노비스프로필아민 등을 들 수 있다.
- [0301] 환상 지방족 디아민계 경화제로서는, 예를 들면, 면전(綿栓) 디아민, 이소포논디아민, 비스(4-아미노-3-메틸디시클로헥실)메탄, 디아미노디시클로헥실메탄, 비스(아미노메틸)시클로헥산, N-에틸아미노피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필)2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 및 메타자일릴렌디아민의 수소 첨가물 등을 들 수 있다.
- [0302] 방향족 디아민계 경화제로서는, 예를 들면, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 디아미노디에틸디페닐메탄 및 메타자일릴렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0303] 지방족 다가 카르본산계 경화제 및 산무수물계 경화제로서는, 예를 들면, 숙신산, 아디프산, 도데세닐 무수 숙신산, 폴리아디프산무수물, 폴리아젤라산무수물 및 폴리세바스산무수물 등을 들 수 있다.
- [0304] 지환식 다가 카르본산계 경화제 및 산무수물계 경화제로서는, 예를 들면, 메틸테트라하이드로프탈산, 메틸헥사하이드로프탈산, 메틸하이믹산, 헥사하이드로프탈산, 테트라하이드로프탈산, 트리알킬테트라하이드로프탈산, 메틸시클로디카르본산 및 그것들의 산무수물 등을 들 수 있다.
- [0305] 방향족 다가 카르본산계 경화제 및 산무수물계 경화제로서는, 예를 들면, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르본산, 에틸렌글리콜글리콜비스트리멜리트산, 글리세롤트리스트리멜리트산 및 그것들의 산무수물 등을 들 수 있다.
- [0306] 폴리 메르캡탄계 경화제로서는, 예를 들면, 메르캡토화 에폭시 수지 및 메르캡토 프로피온산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0307] 노볼락계 경화제로서는, 예를 들면, 페놀 노볼락계 경화제 및 크레졸 노볼락계 경화제 등을 들 수 있다.
- [0308] 본 개시의 접착제 조성물이 상기 경화제를 함유하는 경우, 경화제의 함유량은 그 관능기 당량이 접착성 및 내열성의 관점에서, 에폭시 수지(B)의 에폭시기 1 몰 당량에 대해서, 바람직하게는 0.2 몰 당량~2.5 몰 당량, 보다 바람직하게는 0.4 몰 당량~2.0 몰 당량이다.
- [0309] 상기 경화촉진제는 에폭시 수지(B)의 반응을 촉진시킬 목적으로 사용하는 성분이고, 제3급 아민계 경화촉진제, 제3급 아민염계 경화촉진제 및 이미다졸계 경화촉진제 등을 사용할 수 있다.
- [0310] 이들 경화촉진제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0311] 제3 아민계 경화촉진제로서는, 예를 들면, 벤질디메틸아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 테트라메틸구아니딘, 트리에탄올아민, N,N'-디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센 등을 들 수 있다.
- [0312] 제3 아민염계 경화촉진제로서는, 예를 들면, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센의 포름산염, 옥틸산염, p-톨루엔술폰산염, o-프탈산염, 페놀염 또는 페놀 노볼락 수지염이나, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노넨의, 포름산염, 옥틸산염, p-톨루엔술폰산염, o-프탈산염, 페놀염 및 페놀 노볼락 수지염 등을 들 수 있다.
- [0313] 이미다졸계 경화촉진제로서는, 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-메틸-4-에틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진이소시아누르산 부가물, 2-페닐이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸 및 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0314] 본 개시의 접착제 조성물이 경화촉진제를 함유하는 경우, 상기 경화촉진제의 함유량은, 접착성 및 내열성의 관점에서, 에폭시 수지(B) 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 1 질량부~10 질량부, 보다 바람직하게는 2 질량부~5 질량부이다.
- [0315] 상기 커플링제로서는, 예를 들면, 실란계 커플링제, 티탄산염계 커플링제, 알루미늄산염계 커플링제 및 지르코늄계 커플링제 등을 들 수 있다.

- [0316] 실란계 커플링제로서는, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라실과이드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이미다졸실란 등을 들 수 있다.
- [0317] 이것들은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 이용해도 좋다.
- [0318] 상기 열노화 방지제로서는, 예를 들면, 페놀계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 및 인계 산화 방지제 등을 들 수 있다.
- [0319] 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, n-옥타데실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등을 들 수 있다.
- [0320] 황계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 디라우틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-디티오프로피오네이트 등을 들 수 있다.
- [0321] 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등을 들 수 있다.
- [0322] 이것들은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 이용해도 좋다.
- [0323] 본 개시의 접착제 조성물은 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A), 에폭시 수지(B) 및 필요에 따라서 그 외의 성분을 혼합하여 조제할 수 있다.
- [0324] 본 개시의 접착제 조성물은 용액 또는 분산액 상태로 바람직하게 이용되는 점에서, 용제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0325] 용제로서는, 예를 들면, 알코올류, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 에스테르류 및 지방족 탄화수소류 등을 들 수 있다.
- [0326] 알코올류로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-프로필알코올, 이소부틸알코올, n-부틸알코올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 및 디아세톤알코올 등을 들 수 있다.
- [0327] 케톤류로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논 및 이소포론 등을 들 수 있다.
- [0328] 방향족 탄화수소류로서는, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 메시틸렌 등을 들 수 있다.
- [0329] 에스테르류로서는, 예를 들면, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0330] 지방족 탄화수소류로서는, 예를 들면, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0331] 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)는 양성자성 용매에 쉽게 용해되고, 이것들 중에서 알코올류를 포함하는 용제가 바람직하다.
- [0332] 이들 용제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 이용해도 좋다. 본 개시의 접착제 조성물이 용제를 포함하는 용액 또는 분산액이면, 피착체로의 도공 및 접착제 조성물층의 형성을 원활하게 실시할 수 있고, 원하는 두께의 접착제 조성물층을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0333] 본 개시의 접착제 조성물이 용제를 포함하는 경우, 도막 형성성을 포함하는 작업성 등의 관점에서, 용제의 고형분 농도는, 바람직하게는 3 질량%~80 질량%, 보다 바람직하게는 10 질량%~50 질량%이다.
- [0334] 본 개시의 접착제 조성물에 의한 바람직한 피착체의 재질은, 예를 들면, 고분자 재료, 금속 재료 등을 들 수 있다. 고분자 재료로서는, 예를 들면, 폴리이미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 아라미드 수지 및 액정 폴리머 등을 들 수 있다. 금속 재료로서는, 예를 들면, 구리, 알루미늄 및 스테인리스 등을 들 수 있다. 피착체의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 피착체로서의 2개의 부재끼리 본 개시의 접착제 조성물에 의해 접착시켜서 일체화된 복합화물을 제조할 수 있다. 2개 부재의 재질은 동일해도 좋고, 상이해도 좋다. 본 개시의 접착제 조성물을 이용함으로써, 접착성을 가지는 접착제 조성물층을 가지는 제품(예를 들면, 커

버레이 필름, 본딩 시트 등)을 제조할 수 있다.

- [0335] 본 개시의 접착제 조성물에 있어서, 본 개시의 접착제 조성물을 경화시킨 경화물을 23℃의 물에 24시간 침지시켰을 때의 흡수율은, 땀납 내열성, 접착성 및 방습성의 관점에서, 4% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하인 것이 보다 바람직하며, 2.7% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 흡수율의 하한치는 0%이다.
- [0336] 본 개시에서의 접착제 조성물의 경화물의 흡수율은, 하기와 같이 하여 산출된다. 시트, 접착제 조성물층 및 시트를 이 순서대로 적층시켜서 적층체를 얻는다. 적층체를 150℃, 3 MPa의 조건으로 5분간 가열 압착한 후, 160℃에서 2시간 가열 경화시켜서, 두께 100 μm의 접착제 조성물의 경화물을 제작한다. 이에 따라서, 적층체를 얻는다. 적층체는, 시트, 접착제 조성물의 경화물 및 시트가 이 순서대로 적층되어 이루어진다. JIS K 7114(2001)에 준거하여, 적층체를 23℃의 물에 24시간 침지시켰을 때의 흡수율을 접착제 조성물의 경화물의 흡수율로 한다.
- [0337] (접착제 조성물층 부착 적층체 및 적층체)
- [0338] 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체는, 본 개시의 접착제 조성물을 이용한 적층체이다. 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체는, 접착제 조성물층과, 상기 접착제 조성물층의 적어도 일방의 면에 접하는 기재(基材) 필름을 구비한다. 상기 접착제 조성물층은, 본 개시의 접착제 조성물의 미경화물로 이루어지는 접착제 조성물층, 상기 접착제 조성물을 일부 경화시켜서 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층 또는 상기 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층이다.
- [0339] 본 개시에 있어서, '접착제 조성물의 미경화물'이란, 접착제 조성물의 미경화 상태를 나타낸다.
- [0340] 본 개시에 있어서, '접착제 조성물층이 B 스테이지 상태이다'란, 접착제 조성물층의 일부가 경화되기 시작한 반경화 상태를 나타낸다. 바꾸어 말하면, B 스테이지 상태는 가열 등에 의해서, 접착제 조성물층의 경화가 추가로 진행되는 상태이다.
- [0341] 본 개시의 접착제 조성물의 미경화물로 이루어지는 상기 접착제 조성물층은, 용제를 포함하는 접착제 조성물을 이용하는 경우, 본 개시의 접착제 조성물로부터 용제의 적어도 일부를 제거한 층인 것이 바람직하다.
- [0342] 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체 및 본 개시의 적층체는, 기재를 가지는 것이 바람직하고, 기재 위에 본 개시의 접착제 조성물로 이루어지는 층을 가지는 것이 보다 바람직하다.
- [0343] 기재로서는, 특별히 제한은 없고, 공지의 기재를 이용할 수 있다.
- [0344] 기재로서는, 필름 형상의 기재(기재 필름)인 것이 바람직하다.
- [0345] 기재 필름으로서의 수지 필름인 것이 바람직하고, 폴리이미드 필름 또는 아라미드 필름인 것이 보다 바람직하며, 폴리이미드 필름인 것이 특히 바람직하다.
- [0346] 상기 폴리이미드 필름 또는 아라미드 필름은, 전기적 절연성을 가지는 것이면 특별히 한정되지 않고, 폴리이미드 수지 또는 아라미드 수지만으로 이루어지는 필름, 폴리이미드 수지 또는 아라미드 수지와 첨가제를 포함하는 필름 등을 들 수 있다. 접착제 조성물층이 형성되는 측에는 표면 처리가 되어 있어도 좋다.
- [0347] 상기 기재의 두께는 특별히 제한은 없지만, 3 μm~125 μm인 것이 바람직하다.
- [0348] 상기 접착제 조성물층의 두께는, 5 μm~50 μm인 것이 바람직하고, 10 μm~40 μm인 것이 보다 바람직하다.
- [0349] 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 용제를 포함하는 본 개시의 접착제 조성물을 기재 필름(예를 들면, 폴리이미드 필름 등)의 표면에 도포해서 접착제 조성물층을 형성한 후, 상기 접착제 조성물층으로부터 상기 용제의 적어도 일부를 제거하는 방법(이하, '제1 방법'이라고도 한다) 등을 들 수 있다. 제1 방법에 따라서, B 스테이지 상태의 접착제 조성물층을 가지는 적층체를 제조할 수 있다.
- [0350] 상기 용제를 제거할 때의 건조 온도는, 40℃~250℃인 것이 바람직하고, 70℃~170℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0351] 건조는, 접착제 조성물이 도포된 적층체를 화로 안을 통과시켜서 실시된다. 화로에서는 열풍 건조, 원적외선 가열 및 고주파 유도 가열 등이 이루어진다.
- [0352] 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체는, 필요에 따라서, 상기 접착제 조성물층의 표면에 보관 등을 위해서 이형성 필름을 추가로 가지고 있어도 좋다.
- [0353] 상기 이형성 필름으로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 실리콘

이형 처리지, 폴리올레핀 수지 코팅지, 폴리메틸펜텐(TPX) 필름, 불소계 수지 필름 등을 들 수 있다. 이형성 필름은 공지의 것이어도 좋다.

- [0354] B 스테이지 상태의 접착제 조성물층의 두께는, 5 μm~100 μm인 것이 바람직하고, 5 μm~70 μm인 것이 보다 바람직하며, 5 μm~50 μm인 것이 더욱 바람직하고, 10 μm~40 μm인 것이 특히 바람직하다.
- [0355] 상기 기재 필름 및 접착제 조성물층의 두께는, 용도에 따라서 선택되지만, 전기 특성을 향상시키기 위해서 기재 필름은 보다 얇은 두께여도 좋다. 상기 기재 필름의 바람직한 두께로서는, 상술한 상기 기재의 바람직한 두께와 동일하다.
- [0356] 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체에서는, 접착제 조성물층의 두께(A)와 기재 필름의 두께(B)의 비(A/B)는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하다. 또한, 접착제 조성물층의 두께가 기재 필름의 두께보다 두꺼운 것이 바람직하다.
- [0357] 본 개시의 적층체를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 기재 필름의 표면에, 용제를 포함하는 본 개시의 접착제 조성물을 도공한 후, 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체의 경우와 동일하게 하여 건조하고, 그 다음, 형성한 접착제 조성물층의 표면과 피착체를 면 접촉시켜서 라미네이트(예를 들면, 80℃~150℃에서 열라미네이트)를 실시한다. 이에 따라서, 적층체(기재 필름/접착제 조성물층/피착체)를 얻을 수 있다. 적층체(기재 필름/접착제 조성물층/피착체)는 기재 필름, 접착제 조성물층 및 피착체가 이 순서대로 적층되어 이루어진다. 그 다음, 이 적층체(기재 필름/접착제 조성물층/피착체)를 가열 압착하고, 추가로 애프터 큐어에 의해 접착제 조성물층을 경화하여 경화층으로 하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.
- [0358] 가열 압착의 조건은, 압착 가능하면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 150℃~200℃ 및 압력 1 MPa~3 MPa의 조건으로 1분간~60분간으로 할 수 있다. 애프터 큐어의 조건은, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 100℃~200℃, 30분 ~4시간으로 할 수 있다.
- [0359] 경화층의 두께는 5 μm~100 μm인 것이 바람직하고, 5 μm~70 μm인 것이 보다 바람직하며, 5 μm~50 μm인 것이 더욱 바람직하고, 10 μm~40 μm인 것이 특히 바람직하다.
- [0360] 피착체는, 특별히 제한은 없고, 상술한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 피착체가 바람직하고, 동박 또는 도금된 동박이 보다 바람직하며, 금 도금된 동박이 특히 바람직하다.
- [0361] 피착체의 형상 및 크기 등에 대해서도 특별히 제한은 없고, 공지의 것을 이용할 수 있다.
- [0362] 본 개시의 적층체는 본 개시의 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 구비한다.
- [0363] 본 개시의 적층체의 일 실시양태로서는, 플렉시블 동박적층판을 들 수 있다.
- [0364] 즉, 본 개시의 플렉시블 동박적층판은 본 개시의 접착제 조성물로 이루어지는 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 가진다. 본 개시의 플렉시블 동박적층판은 폴리이미드 필름 또는 아라미드 필름과 본 개시의 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층과, 동박을 구비하는 적층체인 것이 바람직하다.
- [0365] 본 개시의 플렉시블 동박적층판에 있어서, 상기 경화층 및 상기 동박은 폴리이미드 필름 또는 아라미드 필름의 양면에 형성되어 있어도 좋다. 본 개시의 접착제 조성물은 구리를 포함하는 물품과의 접착성이 뛰어나다. 그렇기 때문에, 본 개시의 플렉시블 동박적층판은 일체화물로서 안정성이 뛰어나다.
- [0366] 상기 폴리이미드 필름 또는 아라미드 필름의 구성은, 상술한 본 개시의 커버레이 필름에서의 폴리이미드 필름 또는 아라미드 필름과 동일하다.
- [0367] 상기 경화층의 두께는, 5 μm~50 μm인 것이 바람직하고, 10 μm~40 μm인 것이 보다 바람직하다.
- [0368] 상기 동박으로서, 특별히 한정되지 않고, 전해 동박 및 압연 동박 등을 들 수 있다.
- [0369] 상기 동박은 공지의 금속(예를 들면, 금 및 은 등) 또는 합금에 의해 도금된 것이어도 좋다.
- [0370] 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체의 일 실시양태로서는, 후술하는 본딩 필름, 전자파 차폐 필름 및 커버레이 필름 등을 들 수 있다.
- [0371] -본딩 필름-
- [0372] 본 개시의 본딩 필름은 본 개시의 접착제 조성물을 이용한 것이다. 본 개시의 본딩 필름은, 본 개시의 접착제 조성물을 일부 경화시켜서 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층과, 상기 접착제 조성물층의 적어도

일방의 면에 접하는 이형 필름을 구비하는 것이 바람직하다.

- [0373] 본 개시의 본딩 필름은 상술한 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체의 일 실시양태이기도 하다.
- [0374] 본 개시의 본딩 필름은 2매의 이형성 필름 사이에 접착제 조성물층을 구비하는 양태여도 좋다.
- [0375] 상기 이형성 필름으로서의 상술한 것과 같은 공지의 것이 이용된다.
- [0376] 상기 이형성 필름의 두께는 20 μm~100 μm인 것이 바람직하다.
- [0377] 상기 접착제 조성물층의 두께는, 5 μm~100 μm인 것이 바람직하고, 10 μm~60 μm인 것이 보다 바람직하다.
- [0378] 본 개시의 본딩 시트를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 이형성 필름의 표면에 용제를 포함하는 본 개시의 접착제 조성물을 도공한 후, 상술한 본 개시의 접착제 조성물층 부착 적층체의 경우와 동일하게 하여 건조하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.
- [0379] -전자과 차폐 필름-
- [0380] 본 개시의 전자과 차폐 필름은 본 개시의 접착제 조성물을 이용한 것이다. 본 개시의 전자과 차폐 필름은 접착제 조성물층을 가지는 것이 바람직하다. 접착제 조성물층은 본 개시의 접착제 조성물의 미경화물로 이루어지는 접착제 조성물층, 상기 접착제 조성물을 일부 경화시켜서 이루어지는 B 스테이지 상태의 접착제 조성물층 또는 상기 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층이다. 본 개시의 전자과 차폐 필름은 상기 접착제 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화층을 가지는 것이 보다 바람직하다.
- [0381] 본 개시의 전자과 차폐 필름은 상기 접착제 조성물층과 보호층을 가지는 것이 바람직하다.
- [0382] 보호층은 절연성 접착제 조성물로 이루어지는 층이면 특별히 한정되지 않고, 공지의 것이면 좋다. 보호층은, 본 개시의 접착제 조성물에 사용되는 수지 성분을 사용해도 좋다. 보호층은 조성이나 경도가 다른 2 이상의 층으로 형성되어 있어도 좋다.
- [0383] 보호층은 필요에 따라서 경화촉진제, 점착성 부여제, 산화 방지제, 안료, 염료, 가소제, 자외선 흡수제, 소포제, 레벨링제, 충전제, 난연제, 점도 조절제 및 블로킹 방지제 등을 포함해도 좋다.
- [0384] 본 개시의 전자과 차폐 필름에서의 접착제 조성물층의 두께는 특별히 제한은 없지만, 도전성 및 그라운드 회로와의 접속성의 관점에서, 3 μm~30 μm인 것이 바람직하다.
- [0385] 그 다음, 본 개시의 전자과 차폐 필름의 제조 방법의 구체적인 양태에 대해서 설명한다.
- [0386] 본 개시의 전자과 차폐 필름의 제조 방법으로서, 예를 들면, 박리성 필름의 일방의 면에 보호층용 접착제 조성물을 코팅 및 건조하여 보호층을 형성하고, 상기 보호층 위에 본 개시의 접착제 조성물을 코팅 및 건조하여 접착제 조성물층을 형성하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0387] 예시한 것과 같은 제조 방법에 의해서, 접착제 조성물층, 보호층 및 박리성 필름이 이 순서대로 적층되어 이루어지는 전자과 차폐 필름을 얻을 수 있다.
- [0388] 접착제 조성물층 및 보호층을 마련하는 방법은, 공지의 코팅 방법이면 좋다. 접착제 조성물층 및 보호층을 마련하는 방법으로서, 예를 들면, 그라비아 코팅 방식, 키스 코팅 방식, 다이 코팅 방식, 립 코팅 방식, 콤팩트 코팅 방식, 블레이드 코팅 방식, 롤 코팅 방식, 나이프 코팅 방식, 스프레이 코팅 방식, 바 코팅 방식, 스핀 코팅 방식, 딥 코팅 방식 등을 들 수 있다.
- [0389] 본 개시의 전자과 차폐 필름은, 예를 들면, 열프레스에 의해 프린트 배선판 위에 접착시킬 수 있다. 상기 접착제 조성물층은, 가열에 의해서 부드러워지고, 가압에 의해서 프린트 배선판 위에 마련된 그라운드부로 흘러 들어간다. 이에 따라서, 그라운드 회로와 도전성 접착제가 전기적으로 접속된다. 그 결과, 차폐 효과는 향상된다.
- [0390] **실시예**
- [0391] 이하, 실시예를 바탕으로 본 개시를 구체적으로 설명한다. 본 개시는 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이하에서 '부' 및 '%'는, 달리 언급하지 않는 한 '질량부' 및 '질량%'를 각각 의미한다.
- [0392] <<사용한 원료>>
- [0393] 1. 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A)

- [0394] <폴리에스테르 폴리아미드 수지(a1)의 제작>
- [0395] 교반기, 환류 탈수 장치 및 증류관을 갖춘 플라스크에, 다이머산 7 질량부, 아젤라산 406 질량부, 이소포논디아민 364 질량부 및 증류수 120 질량부를 넣었다. 온도를 120℃로 승온시켜서 물을 유출(溜出)시킨 후에, 20℃/시간의 비율로 240℃까지 승온시켜서, 1시간 유지하였다. 이 반응 생성물에 추가로 아젤라산 200 질량부, 네오펜틸글리콜 125 질량부 및 에스테르화 촉매로서 테트라부톡시 티탄산염 2.1 질량부를 첨가한 바, 온도가 150℃까지 저하되었다. 다시 220℃까지 승온시켜서 아민가가 7.6 mgKOH/g이 될 때까지 반응을 계속하여 폴리에스테르 폴리아미드 수지(a1)를 얻었다.
- [0396] <폴리에스테르 폴리아미드 수지(a2)의 제작>
- [0397] 아민가가 4.3 mgKOH/g이 될 때까지 반응을 계속하는 것 이외에는, 폴리에스테르 폴리아미드 수지(a1)의 제작과 동일하게 하여 폴리에스테르 폴리아미드 수지(a2)를 얻었다.
- [0398] 2. 폴리에스테르를 포함하지 않는 폴리아미드 수지(A')
- [0399] <폴리에스테르를 포함하지 않는 폴리아미드 수지(a3)의 제작>
- [0400] 교반기, 환류 탈수 장치 및 증류관을 갖춘 플라스크에, 아젤라산 65 질량부, 도데칸디오산 190 질량부, 피페라진 100 질량부 및 증류수 120 질량부를 넣었다. 온도를 120℃로 승온시켜서 물을 유출시킨 후에, 20℃/시간의 비율로 240℃로 승온시켜서, 3시간 반응을 계속하여 폴리아미드 수지(a3)를 얻었다. 이 수지의 아민가는 4.5 mgKOH/g였다.
- [0401] 3. 에폭시 수지(B)
- [0402] 에폭시 수지(b1): 미즈비시 케미컬(주) 제조 트리스페놀메탄형 에폭시 수지 'jER 1032H60'(상품명)
- [0403] 에폭시 수지(b2): DIC(주) 제조 비스페놀A 노볼락형 에폭시 수지 'EPICLON N-865'(상품명)
- [0404] 에폭시 수지(b3): 미즈비시 케미컬(주) 제조 비스페놀A형 에폭시 수지 'jER 1055'(상품명)
- [0405] 4. 폴리우레탄 수지(C)
- [0406] <폴리우레탄 수지(c1)의 제작>
- [0407] 교반기, 환류 탈수 장치 및 증류관을 갖춘 플라스크에, 'PES-360HVXM30'(도아고세이(주) 제조 아론멜트(등록상표) PES-360HVXM30, 수평균 분자량: 20,000, 유리 전이점: 65℃)을 600 질량부, 톨루엔 100 질량부 및 네오펜틸글리콜 20 질량부를 넣었다. 온도를 120℃로 승온시켜서 물을 포함하는 용매를 100 질량부 유출시킨 후, 온도를 105℃로 낮추고, 2,2-디메틸올프로피온산 0.4 질량부를 넣어서 용해시켰다. 그 후, 헥사메틸렌디아소시아네이트를 34 질량부 첨가하고, 30분 후에 디라우린산 디부틸주석을 0.2 질량부 더하였다. 6시간 반응을 계속한 후, 톨루엔/2-프로판올로 희석하여 고형분 농도를 30%로 조정된 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(c1)의 용액을 얻었다. 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(c1)의 수평균 분자량은 36,000이고, 중량평균분자량은 140,000이며, 산가는 2 mgKOH/g였다.
- [0408] <폴리우레탄 수지(c2)의 제작>
- [0409] 교반기, 환류 탈수 장치 및 증류관을 갖춘 플라스크에, 'PES-360HVXM30' 600 질량부, 톨루엔 100 질량부, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 30 질량부를 넣었다. 온도를 120℃로 승온시켜서 물을 포함하는 용매를 100 질량부 유출시킨 후에, 온도를 105℃로 낮추고, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산 0.4 질량부를 넣어서 용해시켰다. 그 후, 노보난디아소시아네이트(NBDI)를 42 질량부 첨가하고, 30분 후에 디라우린산 디부틸주석을 0.2 질량부 더하였다. 소정의 분자량에 도달할 때까지 반응을 계속한 후, 톨루엔/2-프로판올로 희석하여 고형분 농도를 30%로 조정된 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(c2)의 용액을 얻었다. 폴리에스테르 폴리우레탄 수지(c2)의 수평균 분자량은 35,000이고, 중량평균분자량은 120,000이며, 산가는 2 mgKOH/g였다.
- [0410] 5. 도전성 필러(D)
- [0411] 후쿠다 금속박분공업(주) 제조 구리 분말 'FCC-115A'(상품명)
- [0412] 6. 이미다졸실란 화합물(E)
- [0413] 1-(2-하이드록시-3-트리메톡시실릴프로폭시프로필)이미다졸

- [0414] 6. 도전성을 가지지 않는 무기 필러(F)
- [0415] 무기 필러(f1): 일본 아에로졸(주) 제조 'R972'(상품명; 평균 입경 16 nm, 실리카 입자)
- [0416] 무기 필러(f2): 일본 탈크(주) 제조 탈크 'SG-95'(상품명; 평균 입경 2.5 μm, 탈크 입자)
- [0417] 7. 도전성을 가지지 않는 유기 필러(G)
- [0418] 유기 필러(g1): 네가미 공업(주) 제조 아크릴 비즈 'J-4P'(상품명; 평균 입경 2.2 μm, 아크릴 수지 입자)
- [0419] 유기 필러(g2): 네가미 공업(주) 제조 우레탄 비즈 'TK-800T'(상품명; 평균 입경 8 μm, 폴리우레탄 수지 입자)
- [0420] 8. 난연제
- [0421] 클라리언트사 제조 포스핀산 금속염 'Exolit OP935'(상품명)
- [0422] 9. 용제
- [0423] 톨루엔, 메틸이소부틸케톤 및 2-프로판올로 이루어지는 혼합 용매(질량비=100:20:20)
- [0424] (실시에 1~16 및 비교예 1~4)
- [0425] 교반장치 부착 플라스크에 상기 원료를 표 1에 나타내는 비율로 첨가하고, 60℃ 가운데에 6시간 교반하여, 용제에 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 또는 폴리에스테르를 포함하지 않는 폴리아미드 수지(A'), 에폭시 수지(B), 폴리우레탄 수지(C), 이미다졸실란 화합물(E) 및 경화촉진제를 용해시켜서, 도전성 필러(D), 무기 필러(F), 유기 필러(G) 및 난연제를 분산시킴으로써 액상 접착제 조성물을 제조하였다. 그 후, 이 모든 액상 접착제 조성물들을 이용하여, 커버레이 필름, 본딩 시트, 및 접착 시험편 A 및 B를 제작하고, 하기 (i)~(x)의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0426] (1) 커버레이 필름의 제작
- [0427] 두께 25 μm의 폴리이미드 필름의 표면에, 액상 접착제 조성물을 건조 후의 두께가 15 μm가 되도록 물 도포하고, 120℃에서 2분간 건조시켜서 접착제층을 가지는 커버레이 필름을 얻었다.
- [0428] (2) 접착 시험편 A의 제작
- [0429] 후쿠다 금속박분공업(주) 제조의 두께 35 μm의 압연 처리 동박을 준비하였다. 경면(鏡面)을 상기 커버레이 필름의 접착제층 면에 접촉하도록 적층하고, 150℃, 0.3 MPa, 1 m/분의 조건으로 라미네이트를 실시하여 적층체(폴리이미드 필름/접착제층/동박)를 얻었다. 얻어진 적층체(폴리이미드 필름/접착제층/동박)는 폴리이미드 필름, 접착제층 및 동박이 이 순서대로 적층되어 이루어진다. 얻어진 적층체(폴리이미드 필름/접착제층/동박)를 150℃, 3 MPa의 조건으로 5분간 가열하여 압착한 후, 추가로, 오븐으로 160℃에서 2시간 애프터 큐어를 실시하였다. 이에 따라서, 접착 시험편 A를 얻었다.
- [0430] (3) 본딩 시트의 제작
- [0431] 두께 35 μm의 이형성 PET 필름을 준비하였다. 액상 접착제 조성물과 후쿠다 금속박분공업(주) 제조 구리 분말 'FCC-115A'를 고형분 수지 전체의 15 질량%가 되도록 배합한 혼합물을 준비하였다. 이형성 PET 필름의 표면에 상기 혼합물을 건조 후의 두께가 25 μm가 되도록 물 도포하고, 140℃에서 2분간 건조시켜서 접착제층을 가지는 본딩 시트를 얻었다.
- [0432] (4) 접착 시험편 B의 제작
- [0433] 플렉시블 프린트 배선판을 준비하였다. 플렉시블 프린트 배선판은 니켈 도금된 SUS304판(두께: 300 μm)과, 폴리이미드 필름(두께: 25 μm)과, 회로 패턴(재질: 구리)과, 커버레이 필름(두께: 37.5 μm)을 구비한다. SUS304판, 폴리이미드 필름 및 회로 패턴은 이 순서대로 적층된다. 커버레이 필름은 회로 패턴상에 적층되어 있다. 커버레이 필름은 직경 1 mm의 스루홀을 가진다.
- [0434] 처음에, SUS304판의 니켈 도금 처리면을 상기 본딩 시트의 접착제층면에 접촉하도록 적층하고, 150℃, 0.3 MPa, 1 m/분의 조건으로 라미네이트를 실시하여 적층체(SUS판/접착제층/이형성 PET 필름)를 얻었다. 적층체(SUS판/접착제층/이형성 PET 필름)는 SUS304판, 접착제층 및 이형성 PET 필름이 이 순서대로 적층되어 이루어진다. 그 후, 적층체(SUS판/접착제층/이형성 PET 필름)로부터 이형성 PET 필름을 벗기고, 노출된 접착제층의 표면에 플렉시블 프린트 배선판(두께 25 μm의 폴리이미드 필름 위에 동박 회로가 형성되어 있고, 그 동박 회로 위에 직경 1

mm의 스루홀을 가지는 두께 37.5 μm의 커버레이 필름이 적층된 배선판)에 150℃, 3 MPa의 조건으로 5분간 가열 압착한 후, 추가로, 오븐으로 160℃에서 2시간의 애프터 큐어를 실시하였다. 이에 따라서, 접착 시험편 B(SUS판/접착제층/플렉시블 프린트 배선판)를 제작하였다. 접착 시험편 B는 SUS판, 접착제층 및 플렉시블 프린트 배선판이 이 순서대로 적층되어 이루어진다.

- [0435] (i) 폴리에스테르 폴리아미드 수지(A) 등의 아민가
- [0436] JIS K 7237(1995)에 준거하여, 전위차 적정법에 의해 수지의 아민가를 산출하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0437] (ii) 경화물의 흡수율
- [0438] 본딩 시트를 적층시켜서 150℃, 3 MPa의 조건으로 5분간 가열 압착한 후, 160℃에서 2시간 가열 경화시켜서, 두께 100 μm의 접착제 경화물을 제작하였다. JIS K 7114(2001)에 준거하여, 접착제 경화물을 23℃의 물에 24시간 침지시켰을 때의 흡수율을 산출하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0439] (iii) 박리 접착 강도
- [0440] 접착성을 평가하기 위해서, JIS C 6481 '프린트 배선판용 동박적층판 시험 방법'에 준거하여, 온도 23℃ 및 인장 속도 50 mm/분의 조건으로, 각 접착 시험편 A의 동박을 폴리이미드 필름으로부터 벗길 때의 180° 박리 접착 강도(N/cm)를 측정하였다. 측정시의 접착 시험편의 폭은 1.0 cm로 하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0441] 표 1 중, '박리 접착 강도' 항목을 박리 접착 강도의 '초기'로 표시하였다. 박리 접착 강도의 측정치가 5.0N/cm 이상인 것을 'A'로 표시하였다. 박리 접착 강도의 측정치가 3.5N/cm 이상 5.0N/cm 미만인 것을 'B'로 표시하였다. 박리 접착 강도의 측정치가 3.5N/cm 미만인 것을 'C'로 표시하였다.
- [0442] (iv) 장기습열시험 후의 박리 접착 강도(장기 내습열성)
- [0443] 각 접착 시험편 A를 85℃, 85%RH, 1,000시간 보관하고, JIS C 6481 '프린트 배선판용 동박적층판 시험 방법'에 준거하여, 온도 23℃ 및 인장 속도 50 mm/분의 조건으로, 보관 후의 각 접착 시험편 A의 동박을 폴리이미드 필름으로부터 벗길 때의 180° 박리 접착 강도(N/mm)를 측정하였다. 측정시의 접착 시험편의 폭은 1.0 cm로 하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0444] 표 1 중, '장기습열시험 후의 박리 접착 강도(장기 내습열성)' 항목을 박리 접착 강도의 '85℃/85%RH 1000hr 시험 후'로 표시하였다. 박리 접착 강도의 측정치가 5.0N/cm 이상인 것을 'A'로 표시하였다. 박리 접착 강도의 측정치가 3.5N/cm 이상 5.0N/cm 미만인 것을 'B'로 표시하였다. 박리 접착 강도의 측정치가 3.5N/cm 미만인 것을 'C'로 표시하였다. 장기습열시험 후의 박리 접착 강도(장기 내습열성)의 허용 가능한 평가 결과는 'A' 또는 'B'이다.
- [0445] (v) 땀납 내열성(땀납시의 외관, 땀납 처리 후의 박리 접착 강도)
- [0446] JIS C 6481(1996)에 준거하여, 하기 조건으로 시험을 실시하였다.
- [0447] 절대건조 땀납 시험: JIS C 6481(1996)에 준거하여, 105±2℃에서 전처리를 한 직후, 폴리이미드 필름의 면을 위로 하고, 260℃의 땀납욕에 60초간 띄웠다.
- [0448] 상습 땀납 시험: JIS C 6481(1996)에 준거하여, 105±2℃에서 전처리를 한 후, 상습하(23±2℃, 50~60%RH)에서 24시간 방치하고 나서, 폴리이미드 필름의 면을 위로 하고, 260℃의 땀납욕에 60초간 띄웠다.
- [0449] 각 땀납 시험 후의 접착 시험편 A에 대해서, 접착제층의 팽창, 벗겨짐 등의 외관 이상 유무를 육안으로 각각 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0450] 표 1 중, '땀납시의 외관' 항목을, 외관의 '상습 땀납 시험 후'로 표시하였다. 마이크로 보이드(microvoid)나 팽창 및 벗겨짐 등의 외관 이상이 확인되지 않은 것을 'A'로 표시하였다. 마이크로 보이드가 조금 보인 것을 'B'로 표시하였다. 팽창 및 벗겨짐 등의 외관 이상이 확인된 것을 'C'로 표시하였다.
- [0451] 또한, 상습 땀납 시험 후의 접착 시험편 A에 대해서, JIS C 6481에 준거하여, 23℃에서 폴리이미드 필름을 금도금된 동박으로부터 벗길 때의 180° 박리 접착 강도(N/cm)를 측정하였다. 측정시의 접착 시험편의 폭은 10 mm로 하고, 인장 속도는 50 mm/분으로 하였다. 측정시의 접착 시험편의 폭은 10 mm로 하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0452] 표 1 중, '땀납 처리 후의 박리 접착 강도' 항목을, 박리 접착 강도의 '상습 땀납 시험 후'로 표시하였다. 박리 강도의 측정치가 5.0N/cm 이상인 것을 'A'로 표시하였다. 박리 강도의 측정치가 3.5N/cm 이상 5.0N/cm 미만인 것을 'B'로 표시하였다. 박리 강도의 측정치가 3.5N/cm 미만인 것을 'C'로 표시하였다. 땀납 처리 후의 박리 접착 강도의 허용 가능한 결과는 'A' 또는 'B'이다.
- [0453] (vi) 도전성(초기, 접속 저항)
- [0454] 상기 접착 시험편 B(SUS판/접착제층/플렉시블 프린트 배선판)의 SUS판과 플렉시블 프린트 배선판의 동박 회로 사이의 접속 저항값을 저항값 측정기로 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0455] 표 1 중, '도전성(초기, 접속 저항)' 항목을, 도전성의 '초기'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 0.3Ω 미만인 것을 'A'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 0.3Ω 이상 1.0Ω 미만인 것을 'B'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 1.0Ω 이상인 것을 'C'로 표시하였다.
- [0456] (vii) 장기습열시험 후의 도전성
- [0457] 상기 접착 시험편 B를 85℃, 85%RH의 항온항습조에 1,000시간 방치하였다. 그 후, 접착 시험편 B의 SUS판과 플렉시블 프린트 배선판의 동박 회로 사이의 접속 저항값을 저항값 측정기로 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0458] 표 1 중, '장기습열시험 후의 도전성' 항목을, 도전성의 '85℃/85%RH 1000hr 시험 후'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 0.3Ω 미만인 것을 'A'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 0.3Ω 이상 1.0Ω 미만인 것을 'B'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 1.0Ω 이상인 것을 'C'로 표시하였다.
- [0459] (viii) 땀납 처리 후의 도전성(땀납 후 도전성, 접속 저항)
- [0460] 상기 접착 시험편 B를 260℃의 땀납욕에 60초간 띄웠다. 그 후, 땀납욕에서 꺼낸 접착 시험편 B의 SUS판과 플렉시블 프린트 배선판의 동박 회로 사이의 접속 저항값을 저항값 측정기로 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0461] 표 1 중, '땀납 처리 후의 도전성(땀납 후 도전성, 접속 저항)' 항목을, 도전성의 '상습 땀납 시험 후'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 0.3Ω 미만인 것을 'A'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 0.3Ω 이상 1.0Ω 미만인 것을 'B'로 표시하였다. 접속 저항값의 측정치가 1.0Ω 이상인 것을 'C'로 표시하였다.
- [0462] (ix) 난연성
- [0463] 상기 커버레이 필름을 160℃에서 2시간 가열 경화시키고, UL-94에 준거하여 난연성 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0464] 'VTM-0'의 판정 기준을 만족하는 것(VTM-0 클래스)을 'A'로 표시하였다. 'VTM-0'의 판정 기준을 만족하지 않는 것(VTM-1 클래스 또는 VTM-2 클래스)을 'F'로 표시하였다.
- [0465] (x) 접착제 조성물의 저장 안정성
- [0466] 표 1에 기재된 조성을 가지는 실시예 1~16 및 비교예 1~4의 접착제 조성물(접착제 조성물)을 각각 유리병에 넣고 밀봉하며, 5℃에서 소정의 시간 보관하여 조성물의 결정성을 관찰하였다. 소정의 시간 보관 후, 접착제 조성물의 겔화 또는 액 분리가 확인된 것을 저장 안정성 불량으로 간주하고, 하기 평가 기준으로 접착제 조성물의 저장 안정성 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0467] <평가 기준>
- [0468] A: 1주간 이상 겔화 또는 액 분리가 확인되지 않았다.
- [0469] F: 1주간 미만으로 겔화 또는 액 분리가 생겼다.

표 1

비교예	실시에																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
합계	폴리에스테르 폴리아미드 수치(A)	a1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	폴리에스테르를 포함하지 않는 폴리아미드 수치(A1)	a2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	
	에폭시 수치(B)	a3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
		b1	20	20	35	35	50	20	20	—	10	20	—	—	—	—	20
		b2	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	10	10	10	10	10
	폴리우레탄 수치(C)	b3	—	—	—	—	—	—	—	10	5	—	10	10	10	10	—
		c1	—	40	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	40
	도전성 필러(D)	e2	—	—	—	—	—	—	40	40	40	40	40	40	40	—	—
		이미다졸계 화합물(E)	e1	—	40	40	40	40	50	50	50	50	60	60	60	150	230
	무기 필러(F)	f1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5	5	5	—	—
f2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10	10	—	—	
유기 필러(G)	g1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	30	15	—	—	
	g2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	
정확률관계	난연제	—	—	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	용제	—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
성분(A) 또는 성분(A)의 아민가(mgKOH/g)	상승	250	300	300	300	300	350	350	350	350	400	450	450	450	250	250	
	경화물의 흡수율(23°C×24hr)(%)	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	4.3	7.6	7.6	4.5	
박리 접착 강도	조기	2.6	2.2	2.6	2.7	2.7	2.8	2.2	2.0	2.1	1.9	1.7	2.1	1.7	2.1	2.6	
	85°C/85%RH(1000hr)시험 후 상승 땀납 시험 후	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	
외판	조기	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	85°C/85%RH(1000hr)시험 후 상승 땀납 시험 후	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	
도전성	조기	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	85°C/85%RH(1000hr)시험 후 상승 땀납 시험 후	—	—	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
저장 안정성	난연성	—	—	B	B	A	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	
	저장 안정성	—	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

[0470]

[0471]

[0472]

[0473]

[0474]

표 1에 기재된 접착제 조성물 조성에서의 각 성분란의 수치 단위는 질량부이다.

상기 표 1에 나타내는 결과로부터 분명한 것처럼, 실시예 1~16의 접착제 조성물은, 비교예 1~4의 접착제 조성물에 비해서 얻어지는 경화물이 상승 환경하에서도 땀납 내열성이 뛰어나고, 또한 장기 내습열성도 뛰어난 접착제 조성물이었다.

실시예 3~16의 접착제 조성물, 도전성 필러(D) 및 난연제를 포함하고, 얻어지는 경화물이 난연성 및 도전성이 뛰어난 것이었다. 실시예 2~6에서는 에폭시 수치(B)의 첨가량을 변화시키고 있지만, 폴리에스테르 폴리아미드 수치(A) 100 질량부에 대해서 에폭시 수치(B) 35 질량부 이상을 첨가한 실시예 4~6에서 상승 땀납 시험 후의 박리 접착 강도가 높았다. 특히, 이미다졸계 화합물(E)을 첨가한 실시예 5에서는, 얻어진 접착제 조성물은 상승 땀납 시험 후의 도전성도 뛰어났다. 실시예 11에서는 무기 필러(F)를 접착제 조성물에 첨가하고, 상승 땀납 시험 후의 박리 접착 강도가 개선되어 있었다. 실시예 12에서는 무기 필러(F) 및 유기 필러(G)를 접착제 조성물에 첨가하고, 상승 땀납 시험 후의 박리 접착 강도 및 도전성이 개선되어 있었다.

2022년 7월 6일에 출원된 일본 특허 출원 2022-109188의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 반영된다.

[0475] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허 출원 및 기술 규격은 각각의 문헌, 특허 출원 및 기술 규격이 참조에 의해 반영되는 것이 구체적이면서 또한 각각에 기록된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 반영된다.