



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0035528
(43) 공개일자 2024년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/29 (2018.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 37/15 (2006.01) C09J 123/26 (2006.01)
C09J 7/25 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 7/29 (2021.08)
B32B 27/08 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7004562
- (22) 출원일자(국제) 2022년07월13일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/027580
- (87) 국제공개번호 WO 2023/286808
국제공개일자 2023년01월19일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-116318 2021년07월14일 일본(JP)

- (71) 출원인
도아고세이가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1고
- (72) 발명자
오이시 마사유키
일본, 4550026, 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와초, 8, 씨/오 도아고세이가부시키가이샤
이마호리 마코토
일본, 4550026, 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와초, 8, 씨/오 도아고세이가부시키가이샤
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 수

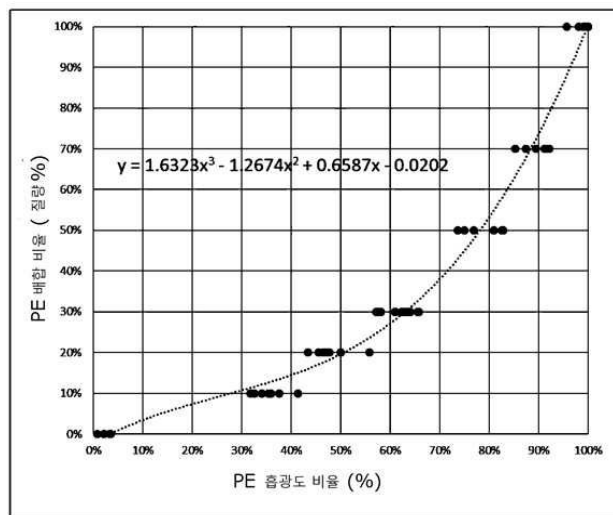
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 다층 시트 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명이 해결하고자 하는 과제는 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층과 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층을 포함하여, 층간의 박리 강도가 높은 다층 시트를 제공하는 것이다. 본 발명의 다층 시트는, 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층(A)과, 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층(B)을 포함하고, 상기 기재층(A)과 상기 접착제층(B) 사이에, 스티렌-디엔 블록 공중합체를 포함하는 타이층(C)을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/285 (2013.01)

B32B 27/302 (2013.01)

B32B 37/153 (2020.08)

C09J 123/26 (2013.01)

C09J 7/25 (2018.01)

B32B 2386/00 (2013.01)

(72) 발명자

미야무라 켄타로

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

이와쓰키 케이코

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

츠다 타카시

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

명세서

청구범위

청구항 1

폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층(A)과 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층(B)을 포함하고, 상기 기재층(A)과 상기 접착제층(B) 사이에 스티렌-디엔 블록 공중합체, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물을 포함하는 타이층(C)을 더 포함하는 다층 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기재층(A)의 연화점이 175℃ 이상인, 다층 시트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 기재층(A)의 160℃에 있어서의 저장 탄성률이 500MPa 이상인 다층 시트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산 변성 폴리올레핀이 무수 말레산 변성 폴리올레핀인, 다층 시트.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 타이층(C)이 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물을 포함하고, 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물이 카르복시산기, 카르복시산 무수물기, 에폭시기, 아미노기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 관능기를 갖는, 다층 시트.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 타이층(C)이 추가로 폴리페닐렌에테르를 포함하는, 다층 시트.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층(A)이 50 내지 300 μm의 두께를 갖고, 상기 접착제층(B)이 10 내지 100 μm의 두께를 갖고, 상기 타이층(C)이 2 내지 50 μm의 두께를 갖는, 다층 시트.

청구항 8

폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층(A), 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층(B), 및 스티렌-디엔 블록 공중합체, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물을 포함하는 타이층(C)을 준비하는 공정(1),

상기 기재층(A)과 상기 타이층(C) 중 적어도 한쪽을 160℃ 이상의 용융 상태로 하여 상기 기재층(A)과 상기 타이층(C)을 접촉시키는 공정(2) 및

상기 공정(2)과 동시 또는 상이한 시간에, 상기 타이층(C)과 상기 접착제층(B) 중 적어도 한쪽을 160℃ 이상의 용융 상태로 하여 상기 타이층(C)과 상기 접착제층(B)을 접촉시키는 공정(3)

을 포함하는, 다층 시트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 각종 부품의 접착이나 밀봉에 이용할 수 있고, 그 자체를 시트 형상 부재로서 사용할 수 있는, 접착성과 내열성이 우수한 다층 시트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 핫멜트형 접착제 조성물은, 접착성 필름 또는 시트(이하, 통합하여 "접착성 부재"라고 함)로서, 노트북, 스마트폰, 태블릿 및 자동차 등에 내장되는 리튬 이온 전지 및 연료 전지 등의 화학 전지, 및 태양 전지 및 캐패시터(콘덴서) 등의 물리 전지에 사용되고 있다. 이들 전지의 구성 부재의 기재에 이용되는, 철, 알루미늄, 티탄 및 기타 금속, 및 이들의 합금 등의 금속 기재를 접착하기 위해, 산에 의해 변성된 올레핀계 열가소성 수지(이하, "산 변성 폴리올레핀"이라고도 함)를 주성분으로 하는 핫멜트형 접착제 조성물을 이용하면, 비교적 양호한 접착력이 얻어지는 것이 알려져 있다.

[0003] 전지 용도에서는, 접착력에 더하여 전지의 구성 재료에 대한 내구성도 핫멜트형 접착제 조성물에 요구된다. 리튬 이온 전지에 있어서는, 전해질로서 이용하는 헥사플루오로인산리튬이 수분과 반응하여 불산이 발생하는 경우가 있고, 또, 연료 전지에 있어서는, 전지의 구성 부재인 전해질막으로부터 불산 등의 산이 발생하는 경우가 있어, 내산성이 요구된다. 또한, 리튬 이온 전지에 있어서는, 전해질의 용제로서 사용하는 에틸렌카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등에 대한 내구성, 니켈 수소 전지에 있어서는, 강알칼리 수용액에 대한 내구성이 필요해진다. 또한, 연료 전지에 있어서는, 발전에 의해 발열한 전지를 냉각할 목적으로, 전지 내부에 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜 등을 포함하는 냉각액을 순환시키기 때문에, 상기 에틸렌글리콜 등에 대한 내구성도 요구되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, 특정 성상을 만족하는 저점도 프로필렌계 베이스 폴리머 50 내지 99질량%와, 특정 성상을 만족하는 산 변성 프로필렌계 엘라스토퍼 1 내지 50질량%로 구성되는 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 포함하여 이루어지는 핫멜트 접착제가 개시되어 있다. 이것은, 폴리올레핀계 기재에 대한 부착성이 우수함과 동시에, 금속 기재와의 접착력도 우수한 것이다. 특허문헌 2에는 금속과 나일론계 수지의 접착제로서, 산 변성 폴리프로필렌이 기재되어 있다.

[0005] 산 변성 폴리올레핀계 접착성 필름 또는 시트를 기재층 상에 적층하여 다층 시트로 함으로써, 더욱 고성능·고기능의 접착성 부재를 얻는 것도 가능하다. 이 다층 시트의 기재층에는 강성이나 내열성이 우수한 엔지니어링 플라스틱이 사용된다. 산 변성 폴리올레핀계 접착제를 이와 같은 다층 시트로 함으로써, 강도나 강성, 가스 배리어성, 내약품성, 내산·알칼리성, 내열성 등이 향상되어, 상기 서술한 리튬 이온 전지나 연료 전지 등, 이들의 내구성이 요구되는 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 다층 시트를 리튬 이온 전지나 연료 전지의 접착성 부재에 사용함으로써, 구성 부재나 부품의 수를 저감시키는 것이 가능해지고, 비용 저감이나 생산성의 향상도 가능해진다.

[0006] 다층 시트의 기재에 사용되는 엔지니어링 플라스틱으로서, 내열성, 강성, 치수 안정성, 비용의 점에서 폴리에틸렌나프탈레이트, 시클로올레핀 중합체 등의 내열성 폴리올레핀, 폴리페닐렌에테르계 합금, 방향족 폴리아미드 수지 등이 사용되어 왔다. 예를 들어, 특허문헌 3에는, 제1 시트와 제2 시트가 적층되어 있는 전자 기기의 밀봉용 적층 시트이며, 상기 제1 시트가 산 변성 폴리올레핀계 열가소성 수지를 포함하고, 상기 제2 시트가, 상기 제1 시트보다도 높은 용점을 갖고, 상기 제1 시트에 대한 상기 제2 시트의 25℃에서의 박리 강도가 0.5 내지 10.0[N/15mm]인 것을 특징으로 하는 전자 기기의 밀봉용 적층 시트가 기재되어 있다. 특허문헌 3에는, 제2 시트의 구체예로서 폴리에틸렌나프탈레이트가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2013-060521호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2017-109613호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제공개 제2011/013389호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같이, 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층과, 폴리에틸렌나프탈레이트, 시클로올레핀 폴리머 등의 내열성 폴리올레핀, 폴리페닐렌에테르, 방향족 폴리아미드 수지 등의 엔지니어링 플라스틱을 포함하는 기재층을 적층한 다층 시트가 접착성 부재로서 사용되고 있다. 그러나, 폴리에틸렌나프탈레이트나 방향족 폴리아미드 수지는 장기 사용 시에 가수분해되어, 수분과 접촉하는 환경 하에서의 내구성에 문제가 있었다. 시클로올레핀 폴리머는 연화점이 충분히 높지 않기 때문에 압착 온도가 제약된다는 문제가 있었다. 또, 시클로올레핀 폴리머는 강인성도 낮기 때문에 장기 사용으로 균열 등의 문제가 일어나기 쉬웠다.
- [0009] 폴리페닐렌에테르에는 다른 엔지니어링 플라스틱에 보이는 장기 사용 시의 열화에 관한 문제는 보이지 않지만, 접착제층에 사용하는 산 변성 폴리올레핀과 접착되지 않고, 용이하게 층간 박리되어 버린다는 중대한 문제가 있었다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층과 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층을 포함하는 다층 시트로서, 층간 박리 강도가 높은 다층 시트를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층과 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층을 포함하는 다층 시트를 개발함에 있어서, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토했다. 구체적으로는, 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층과 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층 사이에 접착력이 우수한 타이층을 새롭게 제공하고, 이 타이층에 의해 접착제층과 기재층을 결합시키는 발상으로 다양한 수지 재료를 탐색하고, 타이층에 적합한 수지 조성을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0012] 상기 과제를 해결하기 위한 수단에는, 이하의 양태가 포함된다.
- [0013] [1] 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층(A)과 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층(B)을 포함하고, 상기 기재층(A)과 상기 접착제층(B) 사이에 스티렌-디엔 블록 공중합체, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물을 포함하는 타이층(C)을 더 포함하는 다층 시트.
- [0014] [2] 상기 기재층(A)이 폴리페닐렌에테르 40 내지 99.9질량% 및 폴리스티렌 0 내지 59.9질량%를 포함하는 [1]에 기재된 다층 시트.
- [0015] [3] 상기 기재층(A)의 연화점이 175℃ 이상인, [1] 내지 [2] 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트.
- [0016] [4] 상기 기재층(A)의 160℃에 있어서의 저장 탄성률이 500MPa 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트.
- [0017] [5] 상기 산 변성 폴리올레핀이 무수 말레산 변성 폴리올레핀인, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트.
- [0018] [6] 상기 타이층(C)이 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물을 포함하고, 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 상기 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물이 카르복시산기, 카르복시산 무수물기, 에폭시기, 아미노기 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기를 갖는, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트.
- [0019] [7] 상기 타이층(C)이 폴리페닐렌에테르를 더 포함하는, [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트
- [0020] [8] 상기 기재층(A)이 50 내지 300 μm의 두께를 갖고, 상기 접착제층(B)이 10 내지 100 μm의 두께를 갖고, 상기 타이층(C)이 2 내지 50 μm의 두께를 갖는, [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트.
- [0021] [9] 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층(A), 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층(B), 및 스티렌-디엔 블록 공중합체, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물, 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 또는 스티렌-디

엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물을 포함하는 타이층(C)을 준비하는 공정(1), 상기 기재층(A)과 상기 타이층(C) 중 적어도 한쪽을 160°C 이상의 용융 상태로 하여 상기 기재층(A)과 상기 타이층(C)을 접촉시키는 공정(2), 및 상기 공정(2)와 동시 또는 상이한 시간에, 상기 타이층(C)과 상기 접착제층(B) 중 적어도 한쪽을 160°C 이상의 용융 상태로 하여 상기 타이층(C)과 상기 접착제층(B)을 접촉시키는 공정(3)을 포함하는, 다층 시트의 제조 방법.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층과 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층을 포함하는 다층 시트로서, 층간의 박리 강도가 높은 다층 시트를 제공할 수 있다.

[0023] 접착제층 및 기재층 사이에 스티렌-디엔 블록 공중합체나 그 수소 첨가물 및/또는 그들의 변성물을 주성분으로 하는 타이층을 형성함으로써, 접착제층과 기재층의 계면을 강고하게 접착하여, 접착력과 내열성이 우수한 다층 시트를 제조할 수 있다. 이로 인해 고성능이면서 경제적인 시트 형상 전지의 부재 등을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

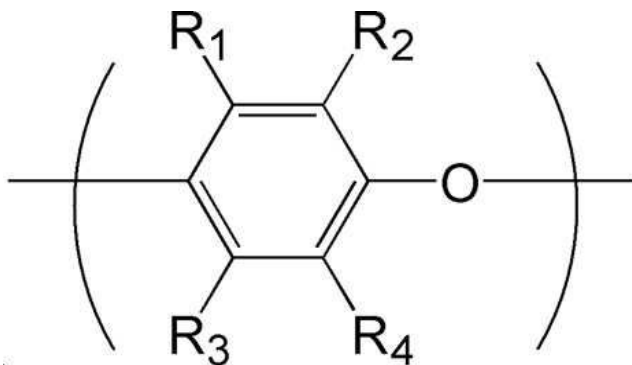
[0024] 도 1은 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 흡광도 비율을 질량 비율로 변환하기 위한 검량선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 다층 시트는, 폴리페닐렌에테르를 포함하는 기재층(A) 및 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 접착제층(B)을 포함하고, 추가로 기재층(A)과 접착제층(B) 사이에 스티렌-디엔 블록 공중합체나 그의 수소 첨가물 및/또는 이들의 변성물을 포함하는 타이층(C)을 갖는다. 타이층이란 기재층과 접착제층 사이에 배치되고, 이들을 강고하게 접착하여, 다층 시트의 박리 강도를 높이는 층이다. 기재층(A)은 중간층 또는 표면층이고, 접착제층(B)은 표면층이고, 타이층(C)은 중간층이다. 여기서, 표면층은 상표면 및 하표면 중 어느 하나에 배치되는 층이며, 중간층은 표면층 이외의 층이다. 접착제층(B)이 한쪽의 표면층에만 형성되는 경우에는, 타이층(C)만이 중간층이 되고, 기재층(A) 및 접착제층(B)은 모두 표면층이어도 된다. 전형적인 층 구성으로는, 기재층(A)/타이층(C)/접착제층(B)의 3층 시트 및 접착제층(B)/타이층(C)/기재층(A)/타이층(C)/접착제층(B)의 5층 시트를 들 수 있다.

[0026] 기재층(A)은 폴리페닐렌에테르를 포함한다. 폴리페닐렌에테르는 전형적으로는 이하 식에 의해 표시되는 단량체 단위를 포함하는 단독 중합체 또는 공중합체이다.

화학식 1



[0027] 식 중, R₁ 내지 R₄는 H 및 탄소수 1 내지 6의 알킬기로부터 선택되고, R¹ 및 R₃은 바람직하게는 H이며, R₂ 및 R₄는 바람직하게는 CH₃이다.

[0029] 기재층(A) 중의 폴리페닐렌에테르의 질량 비율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상이며, 100질량%이어도 된다. 기재층(A)에 있어서의 폴리페닐렌에테르의 질량 비율이 이와 같은 범위 내에 있음으로써, 다층 시트의 내열성을 향상시킬 수 있다. 기재층(A) 중의 폴리페닐렌에테르의 질량 비율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리페닐렌에테르 이외의 중합체를 기재층(A)에 있어서 사용하는 경우에는, 기재층(A) 중의 폴리페닐렌에테르의 질량 비율은, 바람직하게는 99.9질량%

이하, 보다 바람직하게는 98질량% 이하, 특히 바람직하게는 95질량% 이하이다. 폴리페닐렌에테르의 질량 비율이 이러한 범위 내에 있음으로써, 다층 시트의 성형성을 향상시킬 수 있다.

- [0030] 기재층(A)은 폴리스티렌을 더 포함할 수 있다. 폴리스티렌은 임의 성분이며, 기재층(A)은 폴리스티렌을 포함하지 않아도 된다. 기재층(A) 중의 폴리스티렌의 질량 비율은, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 특히 바람직하게는 30질량% 이하이다. 폴리스티렌의 질량 비율이 이러한 범위 내에 있음으로써, 다층 시트의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 폴리스티렌으로는, 스티렌만의 중합체인 범용 폴리스티렌(GPPS), GPPS에 고무를 첨가하여 내충격성을 갖게 한 내충격성 폴리스티렌(HIPS)이 대표적이지만, 스티렌과 아크릴로니트릴 또는 (메타)아크릴산에스테르의 공중합체도 사용할 수 있다. 폴리스티렌으로서 사용되는 공중합체는 스티렌에서 유래되는 단량체 단위를 주성분(예를 들어, 전체 단량체 단위의 50질량% 이상)으로서 포함하는 것이다. 폴리스티렌이 공중합체인 경우, 폴리스티렌에 있어서의 스티렌 이외의 코모노머에서 유래하는 단량체 단위의 질량 비율은 바람직하게는 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 10질량% 이하이다. 코모노머에서 유래되는 단량체 단위의 질량 비율이 20질량% 이하에 있음으로써, 폴리페닐렌에테르와의 상용성이 향상되어, 상 분리를 방지할 수 있다.
- [0032] 기재층(A) 중의 폴리페닐렌에테르 및 폴리스티렌의 총량은, 바람직하게는 60질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이다. 기재층(A) 중의 폴리페닐렌에테르 및 폴리스티렌의 총량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 일 실시형태에서는 기재층(A) 중의 폴리페닐렌에테르 및 폴리스티렌의 총량은 바람직하게는 99.9질량% 이하, 보다 바람직하게는 98질량% 이하, 더욱 바람직하게는 95질량% 이하이다.
- [0033] 기재층(A)에는, 저온에서의 강인성 및 성형 안정성의 향상, 및 타이층(C)과의 접착성 개량 등을 목적으로 하여, 폴리페닐렌에테르 및 폴리스티렌 이외의 폴리머(이하, 그 외의 폴리머(A)라고 함)를 첨가할 수 있다.
- [0034] 그 외의 폴리머(A)로는, 예를 들어, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 스티렌계 블록 공중합체, 폴리올레핀에 스티렌 단독 중합체 또는 공중합체를 그래프트시킨 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 공중합체는 스티렌 단위를 부성분(예를 들어, 전체 단량체 단위의 40질량% 이하)으로서 포함하는 것이다. 폴리스티렌 사슬을 가짐으로써, 그 외의 폴리머(A)가 폴리페닐렌에테르와 높은 혼화성을 갖는 것이 가능해진다. 이들 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체는, 무수 말레산 등에 의한 산 변성, 산화제를 사용한 에폭시 변성, 말단 아민 변성 등에 의해 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기, 에폭시기, 아미노기 등의 관능기가 부여된 것이어도 된다. 이들 관능기가 타이층과의 계면 접착력 향상에 유효한 경우가 있다.
- [0035] 그 외의 폴리머(A)의 다른 예로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 미변성 또는 산 변성된 폴리올레핀을 사용해도 된다. 기재층(A)이 폴리올레핀을 포함하는 것에 의해 강인성이나 내약품성의 개선을 기대할 수 있다. 이들 폴리올레핀은 폴리페닐렌에테르와 상용하지 않기 때문에, 진술한 스티렌 단위를 포함하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 상용화제로서 병용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 그 외의 폴리머(A)를 사용하는 경우에 있어서, 기재층(A) 중의 그 외의 폴리머(A)의 함유량은, 예를 들어 0.1질량% 이상이어도 되고, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 특히 바람직하게는 3질량% 이상이다. 첨가량이 이러한 범위에 있는 경우에, 그 외의 폴리머(A)에 의한 개량 효과가 높아진다.
- [0037] 그 외의 폴리머(A)를 사용하는 경우에 있어서, 기재층(A) 중의 그 외의 폴리머(A)의 함유량은, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 특히 바람직하게는 10질량% 이하이다. 첨가량이 이러한 범위에 있는 경우에, 다층 시트가 높은 내열성 및 고온에서의 높은 접착력을 가질 수 있다.
- [0038] 그 외의 폴리머(A)를 사용하는 경우에 있어서, 기재층(A)은 폴리페닐렌에테르를 40 내지 99.9질량% 및 폴리스티렌을 0 내지 59.9질량% 포함해도 되고, 다층 시트의 성형성 및 내열성 향상의 점에서, 바람직하게는 폴리페닐렌에테르를 50 내지 98질량% 및 폴리스티렌을 0 내지 50질량% 포함하며, 보다 바람직하게는 폴리페닐렌에테르를 60 내지 95질량% 및 폴리스티렌을 0 내지 40질량% 포함한다.
- [0039] 기재층(A)의 연화점은, 바람직하게는 175℃ 이상, 보다 바람직하게는 180℃ 이상, 특히 바람직하게는 185℃ 이상이다. 연화점이 이 범위 내에 있음으로써, 다층 시트의 내열성이 향상된다.
- [0040] 기재층(A)의 160℃에 있어서의 저장 탄성률이 500MPa 이상인 것이 바람직하고, 700 이상인 것이 보다 바람직하고, 1000 이상인 것이 특히 바람직하다. 기재층(A)의 170℃에 있어서의 저장 탄성률이 500MPa 이상인 것이 바람직하고, 700 이상인 것이 보다 바람직하고, 1000 이상인 것이 특히 바람직하다. 그 온도역의 저장 탄성률이

500MPa 이상이면, 접착 시의 열압착에 의한 다층 시트의 변형·손상을 방지할 수 있다.

- [0041] 내열성의 점에서 기재층(A)의 압축 크리프 시험에 있어서의 두께 변화율은 바람직하게는 30% 이하, 보다 바람직하게는 25% 이하, 특히 바람직하게는 20% 이하이다. 두께 변화율은 이하에서 나타나는 실시예에 기재되는 방법에 따라서 측정되는 것이다.
- [0042] 내열성의 점에서 기재층(A)의 열수축 시험에 있어서의 열변화율은, 바람직하게는 0.50% 이하, 보다 바람직하게는 0.30% 이하, 특히 바람직하게는 0.20% 이하이다. 열변화율은 이하에서 나타나는 실시예에 기재되는 방법에 따라서 측정되는 것이다.
- [0043] 여기서, 본 발명에 있어서의 연화점과 저장 탄성률은 인장 점탄성 장치(히타치 하이테크 사이언스 제조 DMS6100)를 사용하여 구한 값이다. 구체적으로는, 주파수 1Hz, 승온 속도 2°C/분으로 실온으로부터 250°C까지 승온하고, 저장 탄성률·손실 탄성률·tanδ의 온도에 의한 변화를 기록한다. 본 발명에서 말하는 연화점이란, tanδ의 값이 최고값을 나타낸 온도를 의미한다.
- [0044] 기재층(A)의 멜트 플로우 레이트는, 바람직하게는 1g/10min 이상, 보다 바람직하게는 2g/10min 이상이다. 기재층(A)의 멜트 플로우 레이트는, 바람직하게는 50g/10min 이하, 보다 바람직하게는 30g/10min 이하이다. 기재층(A)의 멜트 플로우 레이트가 하한값 이하에서는 용융 점도가 높아 시트 성형이 어려워지고, 상한값 이상에서는 용융 장력이 너무 낮아서 역시 시트 성형이 어려워진다.
- [0045] 여기서, 멜트 플로우 레이트란, JIS K7210:2014에 준거하여 측정된 값이다. 기재층(A)의 멜트 플로우 레이트는 수지 온도 300°C, 하중 2.16kg으로 측정된 것이다.
- [0046] 기재층(A)은 산화 방지제, 자외선 흡수제, 충전제, 보강용 섬유, 이형제, 가공조제, 난연제, 가소제, 조색제, 대전 방지제, 안료, 염료, 발포제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 접착제층(B)은 산 변성 폴리올레핀을 포함한다. 산 변성 폴리올레핀은, 미변성의 폴리올레핀(이후, 간단히 "폴리올레핀"이라고도 기재함)이, 불포화 카르복시산, 불포화 카르복시산 무수물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산 화합물로 그래프트 변성된 것이다.
- [0048] 폴리올레핀을 구성하는 단량체 단위로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 등의 α-올레핀, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 디엔계 모노머, 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 모노머에서 유래하는 단량체 단위를 들 수 있다. 모노머의 탄소수는, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 5이다.
- [0049] 이들 중에서도, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 폴리머 블렌드, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 및 그들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리올레핀이, 피착체에 대한 높은 접착력을 갖기 때문에 바람직하다.
- [0050] 폴리에틸렌은, 에틸렌 단위를 주성분으로서 포함하는 폴리머이며, 단독 중합체여도, 공중합체여도 된다. 공중합체인 경우, 폴리에틸렌에 있어서의 에틸렌 단위의 함유량은 바람직하게는 50질량% 이상이며, 70질량% 이상이어도 된다. 폴리에틸렌의 구체예로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선 형상 저밀도 폴리에틸렌 등의 단독 중합체, 에틸렌-디엔 모노머 공중합체, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 에스테르 공중합체 등의 공중합체, 염소화 폴리에틸렌 등의 할로젠 변성체 등을 들 수 있다.
- [0051] 폴리프로필렌은, 프로필렌 단위를 주성분으로서 포함하는 폴리머이며, 단독 중합체여도, 공중합체여도 된다. 공중합체인 경우, 폴리프로필렌에 있어서의 프로필렌 단위의 함유량은 바람직하게는 50질량% 이상이며, 70질량% 이상이어도 된다. 폴리프로필렌의 구체예로는, 비정성 폴리프로필렌, 결정성 폴리프로필렌 등의 단독 중합체, 프로필렌-디엔 모노머 공중합체 등의 공중합체, 염소화 폴리프로필렌 등의 할로젠 변성체 등을 들 수 있다.
- [0052] 에틸렌-프로필렌 공중합체는, 에틸렌 단위와 프로필렌 단위를 포함하는 폴리머이며, 에틸렌 단위와 프로필렌 단위만으로 구성되어도 되고, 에틸렌 단위와 프로필렌 단위에 더하여 그 외의 단량체 단위를 더 포함해도 된다. 그 외의 단량체 단위를 포함하는 에틸렌-프로필렌 공중합체로서는, 예를 들어, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 공중합체를 들 수 있다. 에틸렌-프로필렌 공중합체에 있어서의 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 총량은 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 특히 바람직하게는 90질량% 이상이고, 100질량%이어도 된다.

- [0053] 폴리올레핀에는, 이들 수지의 복수 성분으로 이루어지는 물리적 블렌드 외에, 성형기 내에서 이중 고분자 간에 관능기를 반응시킨 반응 블렌드, 복수 세그먼트로 이루어지는 그래프트 공중합체나 블록 공중합체, 이들을 상용 화제로서 이용한 물리적 블렌드를 마이크로 분산시킨 조성물 등도 포함된다.
- [0054] 폴리올레핀에 포함되는 전체 단량체 단위에 있어서, 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 합계량은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 특히 바람직하게는 90질량% 이상이며, 100질량%이어도 된다.
- [0055] 폴리올레핀에 포함되는 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 질량 비율(에틸렌 단위/프로필렌 단위)은, 바람직하게는 10/90 내지 40/60이며, 보다 바람직하게는 15/85 내지 35/65이다. 에틸렌 단위의 질량 비율이 이 범위의 하한값 이상에 있음으로써, 산 변성 폴리올레핀의 열압착성이 향상되어, 접착력을 향상시킬 수 있다. 에틸렌 단위의 질량 비율이 이 범위의 상한값 이하에 있음으로써, 고온에서의 접착력을 향상시킬 수 있다. 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 질량 비율을 위에 나타낸 범위 내로 함으로써, 고온에서의 접착 내구성과 저온에서의 접착 내구성을 양립시킬 수 있다. 또한, 폴리올레핀이 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 폴리머 블렌드인 경우에, "폴리올레핀에 포함되는 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 질량 비율"은, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌에 포함되는 모든 에틸렌 단위와 프로필렌 단위에 있어서의 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 질량 비율을 의미한다.
- [0056] 에틸렌 단위 및 프로필렌 단위의 질량 비율은, IR 스펙트럼에 있어서의 폴리에틸렌의 특성 흡수(719cm^{-1})와 폴리프로필렌의 특성 흡수(1167cm^{-1})의 흡광도 비율로부터 결정된다. 구체적으로는, 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 흡광도 비율을 질량 비율로 변환하기 위한 검량선을 이용한다. 검량선은 시판 중인 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 각종 비율로 배합하고, 배합 비율과 흡광도 비율을 플롯하여 작성할 수 있다. 보다 구체적으로는 후술하는 실시예를 참조하기 바란다.
- [0057] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 공중합체는 에틸렌 단위 및 프로필렌 단위 이외의 단량체 단위를 포함할 수 있다. 에틸렌 단위 및 프로필렌 단위 이외의 단량체 단위를 형성하는 그 외의 모노머의 예로는, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 등의 α -올레핀, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 디엔계 모노머, 아세트산비닐, 아크릴산에스테르, 아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴산에스테르 등의 불포화 카르복시산 및 그 유도체, 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 폴리올레핀에 있어서의 에틸렌 단위 및 프로필렌 단위 이외의 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 특히 바람직하게는 10질량% 이하이다. 이러한 범위에 에틸렌 단위 및 프로필렌 단위 이외의 단량체 단위의 함유량이 있으면, 폴리올레핀의 내수성, 내약품성, 내구성 등의 특성이 높아짐과 동시에, 폴리올레핀을 저비용으로 제조하는 것이 가능해진다.
- [0058] 폴리올레핀의 제조 방법으로서, 중합 촉매를 사용하는 공지된 제조 방법을 들 수 있다. 중합 촉매로서는 지글러 촉매나 메탈로센 촉매를 들 수 있고, 중합 방법으로서는 슬러리 중합이나 기상 중합을 들 수 있다. 폴리프로필렌 블록 폴리머라고 칭해지는 내충격성 폴리프로필렌은, 실질적으로 폴리프로필렌과 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체의 혼합물이며, 프로필렌의 단독 중합체를 얻는 제1 공정과 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 얻는 제2 공정으로 이루어지는 프로세스로 제조할 수 있다.
- [0059] 산 변성 폴리올레핀을 제조할 때에 이용하는 산 화합물은, 불포화 카르복시산, 불포화 카르복시산 무수물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0060] 불포화 카르복시산은 에틸렌성 이중 결합 및 카르복시산기를 동일 분자 내에 갖는 화합물이며, 각종 불포화 모노카르복시산 및 불포화 디카르복시산 등을 들 수 있다. 이들 산 화합물은 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0061] 불포화 모노카르복시산의 구체예로서는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 이소크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0062] 불포화 디카르복시산의 구체예로서는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 나드산 및 엔딕산 등을 들 수 있다.
- [0063] 불포화 카르복시산 무수물은 에틸렌성 이중 결합 및 카르복시산 무수물기를 동일 분자 내에 갖는 화합물이며, 상기 불포화 디카르복시산의 산 무수물 등을 들 수 있다. 불포화 디카르복시산의 산 무수물의 구체예로서는, 무수 말레산, 무수 푸마르산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산, 무수 나드산 및 무수 엔딕산 등을 들 수 있다.
- [0064] 이들 중에서, 변성 효과가 높다는 점에서, 말레산 및 무수 말레산이 바람직하게 사용되고, 무수 말레산이 특히

바람직하게 사용된다.

- [0065] 그래프트 변성의 방법으로는, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 유기 과산화물 또는 지방족 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제의 존재하에서, 산 화합물을 폴리올레핀과 함께 용융 상태 또는 용액 상태로 그래프트 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0066] 그래프트 반응의 온도는 용액 상태로 반응시키는 경우에는 80 내지 160℃, 용융 상태로 반응시키는 경우에는 150 내지 300℃이 바람직하다. 용액 상태, 용융 상태 각각에 있어서, 상기의 반응 온도 범위의 하한값 이상에서 반응률이 높아지고, 상기의 반응 온도 범위의 상한값 이하에서 수지의 분자량 저하를 억제할 수 있어, 얻어지는 산 변성 폴리올레핀의 기계적 강도를 유지할 수 있다.
- [0067] 사용하는 라디칼 중합 개시제는, 반응 온도 등을 고려하여, 시판되는 유기 과산화물로부터 선정해도 된다.
- [0068] 그래프트 변성에 사용한 산 화합물의 일부가 미반응인 경우에는, 접착력에 대한 악영향을 억제하기 위해서, 감압 유거 등의 공지된 방법에 의해, 미반응의 산 화합물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0069] 산 변성 폴리올레핀에 그래프트되어 있는 산 화합물의 양은, 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.4질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 0.6질량% 이상이다. 이와 같은 범위로 그래프트된 산 화합물의 양이 있는 경우에는, 접착제층(B)의 접착성을 높일 수 있다.
- [0070] 산 변성 폴리올레핀에 그래프트되어 있는 산 화합물의 양은, 바람직하게는 5질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 2질량% 이하이며, 특히 바람직하게는 1질량% 이하이다. 이와 같은 범위에 그래프트된 산 화합물의 양이 있는 경우에는, 분자량 저하에 의한 물성 저하를 억제할 수 있다.
- [0071] 본 명세서에 있어서, 산 변성 폴리올레핀에 그래프트되어 있는 산 화합물의 양은 산 변성 폴리올레핀의 산가로 부터 다음 식으로 정의된다.
- [0072] 그래프트량(질량%)=산가×M×100/(1000×56.1×V)
- [0073] 식 중, M 및 V는 다음 식으로 정의된다.
- [0074] M=(산 화합물의 분자량)+(산 화합물 중의 불포화기의 수)×1.008
- [0075] V=산기의 가수(단, 산무수물기를 포함하는 경우에는, 산무수물기를 완전히 가수분해했을 때의 산기의 가수임)
- [0076] 산가는, 시료 1g 중에 포함되는 산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램수를 나타내고, JIS K 0070:1992에 준하여 측정된다.
- [0077] 산 변성 폴리올레핀의 용점은 바람직하게는 130℃ 이상, 보다 바람직하게는 135℃ 이상이다. 이와 같은 범위에 산 변성 폴리올레핀의 용점이 있는 경우에는, 접착제층(B)의 내열성이나 고온에서의 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 산 변성 폴리올레핀의 용점은 바람직하게는 160℃ 이하, 보다 바람직하게는 150℃ 이하이다. 이러한 범위로 산 변성 폴리올레핀의 용점이 있는 경우에는, 양호한 열압착성을 얻을 수 있고, 또한 저온에서의 접착 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명에 있어서 용점이란, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, 일단 180℃에서 수 분 유지한 후에 0℃까지 냉각하고, 그 후 매분 10℃씩 200℃까지 승온하는 과정에서 발생하는 흡열 피크의 정점의 온도를 의미한다.
- [0080] 산 변성 폴리올레핀의 멜트 플로우 레이트는, 바람직하게는 3g/10min 이상, 보다 바람직하게는 7g/10min 이상이다. 산 변성 폴리올레핀의 멜트 플로우 레이트는, 바람직하게는 50g/10min 이하, 보다 바람직하게는 30g/10min 이하이다.
- [0081] 본 발명에 있어서 멜트 플로우 레이트란, JIS K7210:2014에 준거하여 측정된 값이다. 접착제층(B)의 멜트 플로우 레이트는, 수지 온도 230℃, 하중 2.16kg으로 측정된 것이다.
- [0082] 접착제층(B)에 있어서의 산 변성 폴리올레핀의 함유량은, 2질량% 이상이어도 된다. 예를 들어, 산 변성 폴리올레핀은 미변성의 폴리올레핀과 혼합하여 사용해도 되고, 산 변성도가 높은 산 변성 폴리올레핀을 사용하는 경우에는 2질량% 정도의 소량을 사용해도 된다. 일 실시형태에 있어서는, 접착제층(B)에 있어서의 산 변성 폴리올레핀의 함유량은 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 특히 바람직하게는 90질량% 이상

이고, 100질량%이어도 된다.

- [0083] 접착제층(B)에는, 저온에서의 접착력, 접착 내구성, 성형 안정성 향상 및 기재층(A)과의 접착성 등의 개량을 목적으로 하여, 산 변성 폴리올레핀 이외의 폴리머(이하, 그 외의 폴리머(B)라고 함)를 첨가할 수 있다. 그 외의 폴리머(B)로는, 예를 들어 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 그리고 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체 등의 스티렌계 블록 공중합체, 폴리올레핀에 스티렌 단독 중합체나 공중합체를 그래프트시킨 스티렌계 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 미변성의 폴리올레핀을 그 외의 폴리머(B)로서 첨가해도 된다.
- [0084] 그 외의 폴리머(B)를 사용하는 경우, 접착제층(B)에 있어서의 그 외의 폴리머(B)의 함유량의 하한은, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 특히 바람직하게는 3질량% 이상이다. 첨가량이 이러한 범위에 있는 경우에, 그 외의 폴리머(B)에 의한 개량 효과가 높아진다.
- [0085] 그 외의 폴리머(B)를 사용하는 경우, 접착제층(B)에 있어서의 그 외의 폴리머(B)의 함유량의 상한으로는, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 특히 바람직하게는 10질량% 이하이다. 첨가량이 이와 같은 범위에 있는 경우에, 접착제층(B)이 높은 내열성 및 높은 고온에서의 접착력을 얻을 수 있다. 상술한 바와 같이, 산 변성도가 높은 산 변성 폴리올레핀을 사용하는 경우에는 산 변성 폴리올레핀의 함유량을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 경우에, 미변성 폴리올레핀의 함유량은 높아도 되고, 접착제 조성물에 있어서의 미변성 폴리올레핀의 함유량의 상한은 98질량%이어도 된다.
- [0086] 접착제층(B)은 산화 방지제, 자외선 흡수제, 충전제, 보강용 섬유, 이형제, 가공조제, 난연제, 가소제, 조핵제, 대전 방지제, 안료, 염료, 발포제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0087] 타이층(C)은 스티렌-디엔 블록 공중합체 혹은 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물(이하, 이들을 총칭하여 "SBP"라고 함) 또는 스티렌-디엔 블록 공중합체의 변성물 혹은 스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물(이하, 이들을 총칭하여 "변성 SBP"라고 함)을 포함한다. 변성 SBP는 SBP를 변성하여 반응성기를 도입한 것이다. 이들 중 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수를 혼합하여 사용해도 된다. SBP 및 변성 SBP는 타이층(C)의 주성분인 것이 바람직하다. 타이층(C) 중, 특히 타이층(C)을 구성하는 전체 수지 성분 중, SBP와 변성 SBP의 합계량은 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 특히 바람직하게는 60질량% 이상이다. SBP와 변성 SBP의 합계량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 타이층(C) 중, 특히 타이층(C)을 구성하는 전체 수지 성분 중, SBP와 변성 SBP의 합계량은 80질량% 이하여도 된다.
- [0088] 구체적인 SBP의 예로서는, 스티렌-부타디엔 이원 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 삼원 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 이원 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 삼원 블록 공중합체, 및 이들 분자 사슬 중의 이중 결합의 일부 또는 전부를 수소 첨가한 폴리머를 들 수 있다. 시판품을 입시하기 쉽다는 이유에서, 삼원 블록 공중합체가 바람직하게 사용된다.
- [0089] 이들 블록 공중합체 중에서는, 스티렌-부타디엔 이원 블록 공중합체의 수소 첨가물인 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 삼원 블록 공중합체(이하, SEBS라고 약칭하는 경우가 있음), 스티렌-이소프렌 이원 블록 공중합체의 수소 첨가물인 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 삼원 블록 공중합체(이하, SEPS라고 약칭하는 경우가 있음)가, 접착제층(B)의 주성분인 산 변성 폴리올레핀과 혼화하기 쉽기 때문에 바람직하게 사용된다.
- [0090] 위에 설명한 SBP는 기재층(A)의 주성분인 폴리페닐렌에테르와 상용하는 폴리스티렌 사슬과, 접착제층(B)의 산 변성 폴리올레핀과 상용하는 폴리올레핀 사슬을 동일 분자 내에 갖는 점에서, 양층을 접착시키는 타이층(C)에 포함되는 수지로서 적합하다. 그러나, SBP에 반응성기를 부여한 변성 SBP를 사용함으로써, 접착제층(B)에 대한 접착 효과를 더욱 높일 수 있다.
- [0091] 반응성기로는 접착제층(B)에 함유되는 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기와의 상호 작용 또는 반응에 의해, 수소 결합, 이온 결합 또는 공유 결합을 형성하는 관능기가 바람직하고, 그 구체적으로는, 카르복시산기, 카르복시산 무수물기, 에폭시기, 아미노기를 들 수 있다. 이들 중에서도 에폭시기 및 아미노기가 바람직하고, 아미노기가 특히 바람직하다.
- [0092] SBP를 변성하여 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기를 도입하는 방법으로서, 접착제층(B)의 설명 중에서 서술한 산 변성이 바람직하게 사용된다. 구체적인 원료, 방법, 반응 조건 등에 대해서는 접착제층(B)의 기술을 참고하기 바란다. SBP의 폴리디엔 사슬 중의 이중 결합 중 적어도 일부를 남김으로써, 무수 말레산 등에 의한

산 변성 반응이 용이해진다. 산 변성에 의해 디엔 블록 사슬 중에 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기가 부가된다. 그 결과, 변성 SBP 중의 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기와 접착제층(B) 중의 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기의 수소 결합을 주로 하는 상호 작용이 높아져, 접착제층(B)과 타이층(C)의 접착력이 향상된다.

[0093] SBP를 변성하여 에폭시기를 도입하는 방법으로서, SBP의 폴리디엔 블록의 이중 결합을 과아세트산 등의 유기 과산화물로 산화하여, 에폭시화하는 방법이 바람직하게 이용된다. 에폭시화의 원료에 이용하는 SBP는, 이중 결합 중 적어도 일부를 남기는 한에 있어서 수소 첨가되어 있어도 좋다. 스티렌-디엔계 블록 공중합체의 에폭시화물은, 일반적으로는 원료인 스티렌-디엔계 블록 공중합체를 유기 용매에 용해시키고, 에폭시화제를 주입하여 80℃ 이하의 온도에서 반응시키고, 반응 후 유기 용매를 증발시켜 제거함으로써 제조할 수 있다. 폴리디엔 블록에 도입한 에폭시기는 접착제층(B) 중의 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기와 반응하여, 공유 결합을 형성함으로써, 접착제층(B)과 타이층(C)의 접착력이 향상된다.

[0094] SBP를 변성하여 아미노기를 도입하는 방법으로서, SBP의 기본적인 합성 방법인 음이온 리빙 중합의 과정에서, 활성 말단을 변성제로 말단 봉쇄하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, SBP의 합성 과정 중, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온 등의 변성제를 첨가하여 말단 음이온에 부가 반응시켜, 생성물을 프로톤에서 처리하는 방법을 들 수 있다.

[0095] 이 방법으로 아민 변성을 실시하면, 폴리스티렌 블록의 말단에 아미노기를 갖는 아민 변성 SBP가 얻어진다. 아미노기는 SBP 분자의 한쪽 말단에만 존재해도, 양쪽 말단에 존재해도 된다. 말단 아미노기로서는 제1급 아민(-NH₂)과 제2급 아민(-NHR [R은 수소 이외의 임의의 기이며, 바람직하게는 알킬기이다])을 바람직하게 이용할 수 있다. 또한 시판품의 입수가 용이하기 때문에, 디블록 공중합체보다 트리블록 공중합체가 바람직하게 이용된다. 아미노기가 도입된 변성 SBP는, 접착제층(B) 중의 카르복시산기 또는 카르복시산 무수물기와 상호 작용 또는 반응하여, 수소 결합, 이온 결합, 나아가서는 공유 결합을 형성할 수 있기 때문에, 접착제층(B)과 타이층(C)의 접착력이 향상된다.

[0096] 타이층(C)은 폴리페닐렌에테르를 포함하는 것이 바람직하다. 타이층(C) 중에 포함되는 폴리페닐렌에테르의 양은, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상이다. 타이층(C) 중에 포함되는 폴리페닐렌에테르의 양은, 바람직하게는 70질량% 미만, 보다 바람직하게는 50질량% 미만이다. 폴리페닐렌에테르는 임의 성분이며, 경우에 따라서는 사용하지 않아도 상관없다.

[0097] 타이층(C)에 사용하는 폴리페닐렌에테르는, 기재층(A)에 사용되는 것과 동일한 폴리페닐렌에테르여도 된다. 타이층(C)에 폴리페닐렌에테르를 첨가함으로써 기재층(A)과의 혼화성이 향상되고, 계면 접착력을 높일 수 있다.

[0098] 타이층(C)에 사용하는 폴리페닐렌에테르는, 범용의 것보다 분자량이 낮은 폴리페닐렌에테르여도 된다. 저분자량 폴리페닐렌에테르를 사용함으로써 성형성이 향상되고, 타이층(C)의 필수 성분인 SBP 또는 변성 SBP와의 혼화성이 향상된다. 나아가, 기재층(A)과의 혼화성이 높아져, 기재층(A)과 타이층(C)의 계면 박리를 방지할 수 있다. 저분자량 폴리페닐렌에테르의 중량 평균 분자량은 300 내지 20,000이 바람직하고, 500 내지 10,000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량이 하한값 이상에 있음으로써 휘발성 불순물의 생성을 억제할 수 있고, 상한값 이하에 있음으로써 성형성이 향상된다. 또한, 이때의 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산의 분자량이다.

[0099] 저분자량 폴리페닐렌에테르의 230℃에서 측정된 MFR은, 바람직하게는 1g/10분 이상, 보다 바람직하게는 10g/10분 이상이다. MFR을 이 범위로 제어함으로써 SBP 및 변성 SBP, 및 기재층(A)과의 혼화성이 향상된다.

[0100] 타이층(C)에는 SBP 및 변성 SBP, 그리고 폴리페닐렌에테르 이외에, 성형성이나 계면 강도의 조정 등을 목적으로 하여, 다른 폴리머(이하, 그 외의 폴리머(C)라고 함)를 첨가할 수 있다. 그 외의 폴리머(C)로서는, 예를 들어 폴리스티렌, 미변성 폴리올레핀, 폴리올레핀에 스티렌 단독 중합체나 공중합체를 그래프트시킨 스티렌계 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다.

[0101] 그 외의 폴리머(C)로서 폴리스티렌을 사용하는 경우, 스티렌만의 단독중합체, 고무를 첨가하여 내충격성을 갖게 한 내충격성 폴리스티렌, 및 스티렌과 아크릴로니트릴 또는 (메타)아크릴산에스테르의 공중합체 등을 사용할 수 있다. 폴리스티렌이 공중합체인 경우, 폴리스티렌에 있어서의 스티렌 이외의 코모노머에서 유래하는 단량체 단위의 질량 비율은 바람직하게는 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 10질량% 이하이다. 코모노머에서 유래되는 단량체 단위의 질량 비율이 20질량% 이하에 있음으로써, 폴리페닐렌에테르와의 상용성이 향상되어, 상 분리

를 방지할 수 있다.

- [0102] 타이층(C)에 에폭시 변성 SBP를 사용하는 경우, 그 외의 폴리머(C)으로서 에폭시기를 함유하는 스티렌 공중합체를 사용하면, 에폭시기 농도를 더욱 높임으로써 접착제층(B)과의 접착력을 높일 수 있다. 에폭시기를 함유하는 스티렌 공중합체의 구체예로서는, 스티렌과 (메타)아크릴산글리시딜의 공중합체를 들 수 있다.
- [0103] 그 외의 폴리머(C)를 사용하는 경우, 타이층(C)에 있어서의 그 외의 폴리머(C)의 함유량은, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 특히 바람직하게는 3질량% 이상이다. 첨가량이 이러한 범위에 있는 경우에, 그 외의 폴리머(C)에 의한 개량 효과가 높아진다.
- [0104] 그 외의 중합체(C)를 사용하는 경우, 타이층(C)에 있어서의 그 외의 중합체(C)의 함유량은, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하이다. 첨가량이 이러한 범위에 있는 경우에, 그 외의 폴리머(C)에 의한 개량 효과가 높아진다.
- [0105] 타이층(C)의 멜트 플로우 레이트는, 바람직하게는 0.1g/10min 이상, 보다 바람직하게는 0.5g/10min 이상이다. 타이층(C)의 멜트 플로우 레이트는, 바람직하게는 100g/10min 이하, 보다 바람직하게는 60g/10min 이하이다. 타이층(C)의 멜트 플로우 레이트가 하한값 이하에서는 용융 점도가 높아 시트 성형이 어려워지고, 상한값 이상에서는 용융 장력이 지나치게 낮아 역시 시트 성형이 어려워진다.
- [0106] 여기서, 멜트 플로우 레이트란, JIS K7210:2014에 준거하여 측정된 값이다. 타이층(C)의 멜트 플로우 레이트는 수지 온도 260℃, 하중 2.16kg에서 측정된 것이다.
- [0107] 타이층(C)은 산화 방지제, 자외선 흡수제, 충전제, 보강용 섬유, 이형제, 가공조제, 난연제, 가소제, 조핵제, 대전 방지제, 안료, 염료, 발포제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 다층 시트는 피착체와 강고하게 접착할 수 있다. 다층 시트의 접착제층(B)을 피착체, 특히 두께 0.1mm의 SUS304판에 접착시켜 접합체를 제작한 경우, 다층 시트와 피착체, 특히 두께 0.1mm의 SUS304판의 상온 박리 강도는 바람직하게는 2N/10mm 이상, 보다 바람직하게는 5N/mm 이상이다. 여기서, 상온은 23℃이며, 상온 박리 강도는 후술하는 실시예에 기재된 조건에서 측정된다.
- [0109] 기재층(A)은 50 내지 300 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 바람직하고, 70 내지 250 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 보다 바람직하고, 100 내지 200 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 특히 바람직하다. 기재층(A)의 두께가 이 하한값 이상에 있어서, 충분한 강성이 얻어진다. 기재층(A)의 두께가 이 상한값 이하에 있어서, 전지 등의 다층 시트를 내장한 물품의 두께에 대한 영향을 저감시킬 수 있다.
- [0110] 접착제층(B)은 10 내지 100 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 바람직하고, 20 내지 80 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 보다 바람직하고, 30 내지 70 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 특히 바람직하다. 접착제층(B)의 두께가 이 하한값 이상에 있어서, 접착 불량률의 발생을 억제할 수 있다. 접착제층(B)의 두께가 이 상한값 이하에 있어서, 다층 시트로부터의 접착제의 돌출을 방지할 수 있어, 전지 등의 다층 시트를 장착한 물품의 문제의 발생을 방지할 수 있다.
- [0111] 타이층(C)은 2 내지 50 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 바람직하고, 5 내지 40 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 보다 바람직하고, 10 내지 30 μm의 범위 내의 두께를 갖는 것이 특히 바람직하다. 타이층(C)의 두께가 이 하한값 이상에 있어서, 충분한 접착성이 얻어진다. 타이층(C)의 두께가 이 상한값 이하에 있어서, 전지 등의 다층 시트를 장착한 물품의 두께에 대한 영향을 저감시킬 수 있다.
- [0112] 이와 같은 범위로 다층 시트의 각 층의 두께를 제어함으로써, 다층 시트 및 그것을 사용한 접합체가 우수한 접착 성능, 내구성, 생산성, 경제성을 발휘할 수 있다.
- [0113] 기재층(A), 접착제층(B) 및 타이층(C)은, 일반적으로는, 각각, 원료인 수지 조성물로 제조된다. 기재층(A), 접착제층(B) 및 타이층(C)의 원료인 수지 조성물이란, 각각, 위에서 설명한 기재층(A), 접착제층(B) 및 타이층(C)의 구성 성분으로 이루어지는, 수지를 주성분으로 하는 조성물이다. 수지 조성물은, 주성분이 되는 수지 및 필요에 따라 그 외의 성분을, 압출기, 뱅버리 믹서, 또는 열롤 등으로 용융 혼련하고, 다이스 헤드의 노즐 구멍으로부터 압출된 스트랜드를 인장하면서 물 등으로 냉각 고화하여, 펠릿 형상으로 절단하는 방법 등으로 제조할 수 있다.
- [0114] 기재층(A)에 사용되는 수지 조성물의 용융 혼련의 온도는, 바람직하게는 150 내지 320℃, 보다 바람직하게는

180 내지 300℃이고, 혼련 시간은, 통상적으로 0.5 내지 20분이고, 바람직하게는 1 내지 15분이다.

- [0115] 접착제층(B)에 사용되는 수지 조성물의 용융 혼련의 온도는, 바람직하게는 150 내지 270℃, 보다 바람직하게는 170 내지 250℃이고, 혼련 시간은, 통상적으로 0.5 내지 20분이고, 바람직하게는 1 내지 15분이다.
- [0116] 타이층(C)에 사용되는 수지 조성물의 용융 혼련의 온도는, 바람직하게는 150 내지 320℃, 보다 바람직하게는 170 내지 300℃이고, 혼련 시간은, 통상적으로 0.5 내지 20분이고, 바람직하게는 1 내지 15분이다.
- [0117] 이와 같이 하여 얻어진 기재층(A)에 사용되는 수지 조성물, 접착제층(B)에 사용되는 수지 조성물 및 타이층(C)에 사용되는 수지 조성물을, 종래의 공지된 방법, 예를 들어 압축 성형, 사출 성형, 압출 성형, 다층 압출 성형, 이형 압출 성형 또는 중공 성형에 의해, 용도에 따른 각종 형상의 다층 시트로 할 수 있다.
- [0118] 기재층(A), 접착제층(B) 및 타이층(C)은 미리 각각 시트로서 준비한 것을 열라미네이트 가공하여 다층화해도 되고, 다층 압출 성형과 같이 시트화와 다층화를 동시에 행하여 다층화해도 된다. 어느 경우에 있어서도, 기재층(A)과 타이층(C) 중 적어도 한쪽을 용융 상태로 하여 기재층(A)과 타이층(C)을 접촉시키고, 타이층(C)과 접착제층(B) 중 적어도 한쪽을 용융 상태로 하여 타이층(C)과 접착제층(B)을 접촉시키는 것이 바람직하다. 기재층(A)과 타이층(C) 모두, 타이층(C)과 접착제층(B) 모두가 용융 상태에 있는 상태에서 접촉시키는 것이 더욱 바람직하다. 접촉시키는 온도가 하한값 미만인 경우, 접착제층(B)과 타이층(C), 타이층(C)과 기재층(A)의 용착이 충분히 진행되지 않아, 층간 접착력이 불충분해질 우려가 있다. 기재층(A) 및 접착제층(B)의 타이층(C)에 대한 접촉은 동시에 실시해도 되고, 각각 실시해도 된다.
- [0119] 본 발명의 다층 시트는, 생산성과 제조 비용의 관점에서 다층 압출 성형에 의해 시트화하는 것이 바람직하다. 일반적인 압출 성형에서는 T 다이로부터 압출된 층상의 용융 수지가 롤 등에 의해 냉각·인연(引延)되어 시트가 된다. 복수의 수지를 동시에 압출하는 "공압출"에 의해, 다층 성형이 가능해진다. 공압출의 구체적 방법으로서, T 다이의 앞에서 수지를 합류시키는 "피드 블록법"과, 단층을 각각 매니폴드 내에서 넓히고 나서, T 다이의 토출구인 립에서 합류시키는 "멀티 매니폴드법"이 있다. 본 발명의 다층 시트의 제조에서는 이들 중 어느 방법을 사용해도 되고, 그 외의 방법을 사용해도 된다. 또한, 상기한 다층 압출 성형에 의해 압출된 다층 시트를, 계속해서 가열물에 의해 열라미네이트(열압착)해도 된다. 열라미네이트 공정을 추가함으로써, 층간 접착력이 더욱 향상되는 경우가 있다. 열라미네이트 공정의 바람직한 온도 조건은 전술한 바와 같다.
- [0120] 본 발명의 다층 시트는, 금속, 유리, 세라믹스 또는 플라스틱 등 각종 재료로 형성되어 있는 피착체와 접착할 수 있다. 이로써 다층 시트와 피착체를 포함하는 접합체를 제작할 수 있다. 예를 들어, 다층 시트를 포함하는 접합체를, 층상 전지의 부재·부품으로서 이용할 수 있다.
- [0121] 피착체로서 사용되는 금속은, 일반적으로 알려진 금속판, 금속 평면판 혹은 금속박이어도 되고, 철, 구리, 알루미늄, 납, 아연, 티탄, 크롬, 스테인리스 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 철, 알루미늄, 티탄, 스테인리스가 특히 바람직하다.
- [0122] 피착체로서 사용되는 플라스틱에는, 각종 열가소성 또는 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 유리 또는 세라믹스 등의 무기물, 금속 또는 탄소 등의 필러 또는 섬유를 수지에 복합화한 복합 재료를 사용해도 된다.
- [0123] 실시예
- [0124] 이하에, 실시예를 나타내어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 또한, 특별한 기재가 없는 경우에는, 이하에 있어서 "부"는 질량부를 의미하고, "%"는 질량%를 의미한다. 또한, 특별한 기재가 없는 경우에는, "PPE"는 폴리페닐렌에테르를, "PS"는 폴리스티렌을, "PP"는 폴리프로필렌을, "PE"는 폴리에틸렌을, "MAH"는 무수말레산을 각각 의미한다.
- [0125] [접착제층(B)]
- [0126] 에틸렌-프로필렌계의 무수 말레산폴리올레핀 B1을 준비하였다. 무수 말레산 변성 폴리올레핀 B1의 PE/PP 배합 비율 및 무수 말레산의 양을 이하 (1) 내지 (2)에 기재된 순서로 확인하였다.
- [0127] (1) PE/PP 배합 비율
- [0128] 시판 중인 폴리에틸렌 수지(케이오 폴리에틸렌 주식회사 제조 P9210)와 폴리프로필렌 수지(니혼 폴리프로 주식회사 제조 웨이맥스 MF3)를 각종 배합비로 압출기로 용융 혼련하고, 얻어진 수지 혼합물을 탁상 프레스 성형기를 사용하여 성형하여, 두께 약 2mm의 수지 시트를 제작하였다.

[0129] PerkinElmer사 제조 Spectrum100을 이용하여, 전반사 흡수법(ATR법)으로 수지 시트의 절단면으로부터 IR 스펙트럼을 얻었다. 얻어진 IR 스펙트럼의 719cm^{-1} (PE 특성 흡수)과 1167cm^{-1} (PP 특성 흡수)의 흡광도로부터 PE 흡광도 비율을 구하였다. 이 흡광도 비율과 용융 혼련 시의 배합 비율을 플롯하여 검량선을 작성하였다. PE 배합 비율과 PE 흡광도 비율의 결과를 표 1에, 플롯의 결과를 도 1에 나타낸다.

[0130] 또한, 측정 오차를 고려하여 반복수를 4 이상으로 하였다. 이 플롯의 근사 곡선을 PE/PP 배합 비율을 결정하기 위한 검량선으로서 이용하였다.

표 1

PE 배합비율(wt%)	PE 흡광도 비율(%)
0	3, 1, 3, 2
10	35, 41, 36, 32, 34, 33, 38
20	43, 56, 47, 48, 50, 46, 46
30	61, 62, 61, 66, 58, 58, 57, 64, 64, 66, 64, 63, 63
50	81, 83, 83, 74, 77, 75
70	91, 92, 91, 88, 85, 89
100	100, 100, 98, 96, 99

[0131]

[0132] 무수 말레산 변성 폴리올레핀 B1을 두께 2mm의 수지 시트로 성형하고, 그 단면을 측정면으로 하여 IR 스펙트럼을 동일하게 측정하였다. 얻어진 IR 스펙트럼을 기초로, 작성한 검량선을 이용하여 무수 말레산 변성 폴리올레핀 B1의 PE/PP 배합 비율을 결정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0133] (2) 무수 말레산의 양

[0134] 또한, 무수 말레산 변성 폴리올레핀 B1 중에 그래프트되어 있는 무수 말레산의 양을 중화 적정에 의해 정량했다. 중화 적정에서는 시료인 무수 말레산 변성 폴리올레핀 B1을 크실렌에 가열 용해하고, 얻어진 용액을, 페놀 레드를 지시약으로 하여 수산화칼륨의 에탄올 용액으로 적정하였다. 적정 결과로부터 무수 말레산량을 산출한 무수 말레산량의 결과를 표 2에 나타낸다.

[0135] (3) 멜트 플로우 레이트

[0136] 멜트 플로우 레이트(MFR)는, 시판 중인 멜트 인덱서(주식회사 도요정기제작소 제조 G-02)를 이용하여, JIS K7210:2014에 준거하여, 수지 온도 230°C , 하중 2.16kg으로 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

무수 말레산 변성 폴리올레핀	배합 비율(wt%)		MAH량 (wt%)	MFR (g/10분)
	PP	PE		
B1	18	82	0.7	14.2

[0137]

[0138] [타이층(C)]

[0139] 아래에 나타내는 표 3의 "타이층(C) 조성"에 기재되는 수지를 표 3에 기재된 배합 비율(질량%)로 용융 혼련하여, 타이층(C) 용의 수지 조성물을 준비했다.

[0140] [기재층(A)]

- [0141] 시판되는 PPE/PS 합금인, 아사히 가세이 주식회사 제조 자이론 1000H<Tg=184℃(DSC)>를 기재층(A) 용의 수지로 사용하여 사용하였다. 벨트 플로우 레이트, 연화점, 저장 탄성률, 크리프량, 열변화율을 이하 (1) 내지 (4)에 기재된 바와 같이 측정하고, 이하의 결과를 얻었다.
- [0142] (1) 벨트 플로우 레이트
- [0143] 벨트 플로우 레이트(MFR)는, 시판 중인 벨트 인텍서(주식회사 도요정기제작소 제조 G-02)를 이용하여, JIS K7210:2014에 준거하여 300℃, 하중 2.16kg으로 측정하였다. 벨트 플로우 레이트는 5.7(g/10분)이었다.
- [0144] (2) 연화점과 저장 탄성률
- [0145] 기재층(A) 용의 수지 조성물을 탁상 프레스 성형기를 사용하여 두께 약 0.2mm의 시트 형상으로 성형하였다. 이 수지 시트를 10mm×4.5mm의 사이즈로 잘라내고, 인장 점탄성 장치(히타치 하이테크 사이언스 제조 DMS6100)를 사용하여 점탄성 특성을 측정하였다. 구체적으로는, 주파수 1Hz, 승온 속도 2℃/분으로 실온으로부터 250℃까지 승온하고, 저장 탄성률, 손실 탄성률, 및 tan δ의 온도에 의한 변화를 기록하였다. 연화점은 tan δ의 값이 최고치를 나타낸 온도로 했다. 측정 결과, 연화점은 196℃, 160℃에서의 저장 탄성률은 1,985MPa, 170℃에서의 저장 탄성률은 1,779MPa이었다.
- [0146] (3) 압축 크리프 시험
- [0147] 기재층(A) 용의 수지 조성물을 탁상 프레스 성형기를 사용하여 두께 1mm의 시트 형상으로 성형하였다. 이 수지 시트를 10mm×10mm의 사이즈로 잘라내고, 5매 겹쳐 두께 5mm의 시료로 하였다. 열프레스 장치(신포고교 주식회사 제조 디지털 프레스 CYPT-50)를 사용하여, 온도 170℃, 압력 6MPa으로 12시간 가열하고, 시험 전의 두께에 대한 시험 전후의 두께 변화량의 비율을 크리프량(%)으로서 계산했다. 측정의 결과, 압축 크리프량은 14%였다.
- [0148] (4) 열수축 시험
- [0149] 기재층(A) 용의 수지 조성물을 탁상 프레스 성형기를 사용하여 두께 약 100 μm의 시트 형상으로 성형하였다. 이 수지 시트를 200mm×100mm의 사이즈로 잘라내어 시료로 하였다. 180℃의 건조기 내에 30초간, 제작한 시료를 매달아, 가열 전후의 치수 변화로부터 열변화율을 계산하였다. 열변화율은, 장변의 변화율의 절대치와 단변의 변화율의 절대치의 평균이다. 측정의 결과, 열변화율은 0.07%로 약간이었다.
- [0150] [다층 시트]
- [0151] 각 예에 있어서, 위에 기재된 기재층(A)용 수지, 접착제층(B)용 수지 및 표 3에 기재한 조성의 타이층(C)용 수지를 사용하여, 이하의 방법으로 5층의 다층 시트를 제작하고, 평가를 하였다. 또한, 비교예 1의 다층 시트에는 타이층(C)을 형성하지 않았다.
- [0152] 기재층(A) 용의 수지를, 탁상 프레스 성형기를 사용하여 두께 약 150 μm의 기재층(A)으로 하였다. 접착제층(B) 용의 수지는, 탁상 프레스 성형기를 사용하여 두께 약 50 μm의 접착제층(B)으로 하였다. 타이층(C) 용의 수지 조성물은, 탁상 프레스 성형기를 사용하여 두께 약 25 μm의 타이층(C)으로 하였다. 기재층(A), 접착제층(B), 타이층(C)을 접착제층(B)/타이층(C)/기재층(A)/타이층(C)/접착제층(B)의 순으로 겹쳐, 마찬가지로 탁상 프레스 성형기로 압착 온도 260℃에서 10초간 열압착하여 5층 시트를 얻었다.
- [0153] [시험편]
- [0154] 피착체로서 두께 0.1mm의 SUS304판을 이용하여, 다층 시트의 양면을 SUS304판으로 사이에 끼우고, 정밀 프레스기로 열압착(160℃, 10초, 0.3MPa)하여, 접합체를 제작했다. 이 접합체를 폭 10mm의 스트랩 형상으로 커트하여 시험편으로 하였다. 시험편의 접착부는 폭 10mm, 길이 15mm였다. 얻어진 시험편의 상온 박리 강도, 온수 박리 강도, 및 정하중 침지 낙하 시간을 이하 (1) 내지 (3)에 기재된 바와 같이 측정하였다.
- [0155] (1) 상온 박리 시험
- [0156] 상온 박리 시험에서는, 23℃에서, 인스트론사 제조의 인장 시험 장치(인스트론 5564)를 사용하여, 인장 속도 50mm/분으로 SUS304판을 박리시켜, 안정된 영역에서의 박리력을 박리 강도로 하였다. 이 결과를 상온 박리 강도(N/10mm)로서 표 3에 나타낸다.
- [0157] (2) 온수 박리 시험
- [0158] 온수 박리 시험에서는, 주식회사 이마다 제조 계측 스탠드 MX2-1000N에 동사 제조의 로드셀 eDPU-50N을 장착하

고, 바닥에 흑을 장착한 가열 수조 중에 95℃의 온수를 채우고, 시험편을 침지한 상태에서 박리시켜 마찬가지로 박리 강도를 평가하였다. 이 결과를 온수 박리 강도(N/10mm)로서 표 3에 나타낸다.

[0159] (3) 수중에서의 접착 내구성

[0160] 수중에서의 접착 내구성을 평가하기 위해, 정하중 침지 시험을 실시했다. 정하중 침지 시험은, 일정한 박리 하중을 가한 상태에서 95℃ 온수 중에 시험편을 유지하고, SUS304판이 박리될 때까지의 시간(낙하 시간)에서 접착 내구성을 평가하는 시험법이다. 시험편은 박리 강도의 측정에 사용한 것과 동일하다. 시험편의 손잡이부의 한쪽을 철사로 고정 가대에 연결하고, 다른 쪽을 추에 연결했다. 수면 상에 설치한 고정 가대로부터 시험편을 추와 함께 95℃ 온수 중에 매달고, 수중에서 추에 의해 박리 하중(1N)을 걸었다. 이때, 피착체인 SUS304판이 완전히 분리될 때까지 필요로 하는 시간(낙하 시간)을 측정하였다. 이 결과를 정하중 침지 낙하 시간(hr)으로서 표 3에 나타낸다.

표 3

타이층(C) 조성 (wt%)	PX100F SA120 MP10	온도(°C)	박리강도 (N/10mm)	정하중침지낙하시간 (hr)	비교예 1		실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5		실시예 6	
					280	<1	100	280	25	75	40	60	20	80	50	50	20	20
다층 시트의 접착 시험		280	280	<1	440	>500	>500	>500	>500	>500	330	35						

[0161]

표 3 중의 타이층(C)에 사용한 수지의 상세는 이하와 같다.

[0162]

PX100F: 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱 주식회사 제조 PPE PX100F, Tg=204℃(DSC)

[0163]

SA120: SABIC 재팬 합동회사 제조 저분자량 PPE, 제품명 노틸 SA120, 230℃에서 측정된 MFR=48g/10분

[0164]

MP10: 아사히 가세이 주식회사 제조 말단 아민 변성 수첨 스티렌계 열가소성 엘라스토머(스티렌-디엔 블록 공중합체의 수소 첨가물의 변성물(SEBS))터프테크 MP10, 스티렌 함량 30%, 230℃에서 측정된 MFR=3.8g/10분

[0165]

[0166] 표 3의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 말단 아민 변성 수첨 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 포함하는 타이층을 사용함으로써, 피착체와의 접착력 및 내구성이 대폭 향상되었다. 또한, 타이층이 폴리페닐렌에테르를 포함함으로써, 다층 시트의 박리 강도 및 수중에서의 접착 내구성이 향상되었다. 특히, 실시예 2 내지 4에 나타내는 바와 같이, 타이층이 폴리페닐렌에테르를 25 내지 40질량% 포함하는 경우에, 다층 시트의 박리 강도 및 수중에서의 접착 내구성이 크게 향상되었다.

산업상 이용가능성

[0167] 본 발명의 다층 시트는, 금속 및 그 외의 재료의 접착이나 시일에 유용하고, 얻어지는 접합체가 계속적 또는 단속적으로 수분과 접촉할 수 있는 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 강성이나 내열성이 우수한 기재층(A)를 갖고, 특정 배합의 타이층(C)을 부여함으로써 접착제층(B)과의 계면 강도가 향상되어 강고한 접합체가 되기 때문에, 전지의 구성 부재로서 유용하고, 전지의 부품수나 비용의 저감, 생산성의 대폭적인 향상에 기여할 수 있다.

[0168] 다른 용도로서는, 예를 들어 금속 도체 또는 광 파이버를 수지 성형품으로 피복한 전선·케이블, 자동차 기구 부품, 자동차 외장품, 자동차 내장품, 급전용 성형 기관, 광원 반사용 광반사판, 고체 메탄올 전지용 연료 케이스, 금속 파이프용 단열재, 차량용 단열재, 연료 전지 배수관, 가식 성형품, 수냉용 탱크, 보일러 외장 케이스, 프린터의 잉크 주변 부품·부재, 물 배관, 조인트, 이차 전지 알칼리 축전지조, 각종 층상 전지의 개스킷 시일재 등을 들 수 있다.

[0169] 2021년 7월 14일에 출원된 일본 특허 출원 제2021-116318호의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

도면

도면1

