



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월21일
(11) 등록번호 10-1076134
(24) 등록일자 2011년10월17일

(51) Int. Cl.
C09J 133/08 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) C09J 11/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7009073(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년06월30일
심사청구일자 2011년04월21일
(85) 번역문제출일자 2011년04월21일
(65) 공개번호 10-2011-0045106
(43) 공개일자 2011년05월03일
(62) 원출원 특허 10-2006-7002603
원출원일자(국제출원일자) 2004년06월30일
심사청구일자 2009년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/021016
(87) 국제공개번호 WO 2005/017060
국제공개일자 2005년02월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-206774 2003년08월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성10077308 A
JP2000230162 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
나카무라, 사와코
일본 229-1185 가나가와켄 사가미하라시 3-쵸메
미나미 하시모토 8-8
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 조한술

(54) 할로젠 무함유 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트 또는 테이프

(57) 요약

본 발명의 목적은, 할로젠계 난연제를 함유하지 않으면서 적절한 접착 성능을 갖는 난연성 감압성 접착 시트 또는 테이프를 제공하는 것이다. 본 발명의 제1면에서는, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 질소 함유 단량체 및 카르복실기 함유 단량체 유래의 단위를 함유하는 아크릴계 중합체, 및 수화 금속 화합물을 포함하는 난연성 접착 시트 또는 테이프가 제공된다. 본 발명의 제2면에서는, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 질소 함유 단량체 또는 카르복실기 함유 단량체 유래의 단위를 함유하는 아크릴계 중합체, 및 수화 금속 화합물을 함유하는 난연성 함유 감압성 접착제층; 및 난연성 함유 감압성 접착제층의 적어도 한쪽 면의 적어도 일부와 접촉하고, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 카르복실기 함유 단량체 또는 질소 함유 단량체 유래의 단위를 함유하는 아크릴계 중합체를 함유하는 제2 감압성 접착제층을 포함하는 난연성 감압성 접착 테이프 또는 시트가 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체, 및 수화 금속 화합물을 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층; 및

난연제 함유 감압성 접착제층의 적어도 한쪽 면의 적어도 일부와 접촉하고, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체를 함유하는 제2 감압성 접착제층

을 포함하는 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위가 난연제 함유 감압성 접착제층 중에 존재하는 아크릴계 중합체의 단위로서 추가로 함유된 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위가 제2 감압성 접착제층 중에 존재하는 아크릴계 중합체의 단위로서 추가로 함유된 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 감압성 접착제층이 난연제 함유 감압성 접착제층의 양면의 적어도 일부에 존재하는 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트.

청구항 5

제4항에 있어서, 제2 감압성 접착제층이 난연제 함유 감압성 접착제층의 양면의 적어도 일부에 존재하고, 난연제 함유 감압성 접착제층이 발포체인 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트 또는 테이프에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 기기 및 그의 부품으로서 사용되는 많은 재료는 난연성일 것이 요구된다. 고성능을 제공하는 것으로 여겨지는 할로겐계 (예를 들어, 브롬계) 난연제가 상기 부품에 함유된 난연제로서 전형적으로 사용되지만, 연소 동안의 발연 및 독성 생성물의 생성에 관한 문제, 및 난연제를 함유하는 화합물의 폐기와 관련한 문제가 있다. 결과적으로, 전자 기기 및 부품 중에 존재하는 재료에 사용되는 할로겐계 난연제의 양을 감소시키거나 또는 그의 사용을 피하는 것이 요구되고 있다. 현재, 할로겐계 난연제의 대안으로서 감압성 접착 시트 또는 테이프에 첨가될 수 있는 할로겐 무함유 난연제의 공지된 예로는, 수화 금속 화합물, 포스페이트 에스테르, 암모늄 폴리포스페이트 및 적인이 포함된다 (예를 들어, 일본 특허 공개 제2002-161258호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-323268호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-269438호 공보 및 일본 특허 공표 (평)10-501009호 공보 (WO 95/32257) 참조).

[0003] 그러나, 포스페이트 에스테르 및 암모늄 폴리포스페이트는 브롬계 난연제에 비해 낮은 수준의 난연 성능을 갖는다. 또한, 인계 난연제는 플라스틱 중에서 가소제로서도 작용하기 때문에, 감압성 접착제의 극단적인 연화 및 난연제의 감압성 접착제층 표면으로의 블리딩이 발생하여 접착 성능이 감소되고, 적절한 유지력이 유지되는 것을 막는다. 적인은 인계 난연제의 효과를 향상시키기 위한 보조제로서 종종 첨가되지만, 연소 동안 포스핀 가스를 발생시킨다는 문제가 있다.

[0004] 반면, 수화 금속 화합물을 난연제로서 선택하는 경우, 브롬계 난연제와 동일한 정도의 난연성을 얻기 위해서는 다량의 수화 금속 화합물을 첨가하는 것이 필수적이다. 아크릴계 감압성 접착제는 통상 알킬 아크릴레이트와 아크릴산 등의 카르복실기를 함유하는 단량체의 공중합체로 구성되지만, 카르복실기 함유 단량체와 수화 금속

화합물 양쪽 모두 존재하는 경우 접착제 성능의 상당한 감소가 불가피하다. 보다 구체적으로는, 수화 금속 화합물의 첨가는 접착력, 유지력 및 초기 접착력 등의 요인에 있어 감압성 접착제의 접착 성능의 감소를 초래한다. 또한, 수화 금속 화합물의 첨가로 인해 감압성 접착제가 유연성을 손실하고, 이는 감압성 접착제가 피착체의 형상에 대해 합치(match)되는 능력을 감소시켜, 피착체와의 적절한 밀착이 방해된다.

[0005] 일본 특허 공개 (평)11-269438호 공보에는, 탄소수가 4 내지 14인 알킬기를 함유하는 (메트)아크릴레이트 단량체 50 중량부 이상 및 공중합성 극성 비닐 단량체 0.5 내지 10 중량부를 필수로 하는 단량체 혼합물로부터 얻어지는 아크릴계 공중합체 100 중량부, 및 점착성 부여 수치 10 내지 100 중량부로 구성된 감압성 접착제 100 중량부에 대하여 수화 금속 화합물 50 내지 250 중량부를 함유하는 감압성 접착제가 개시되어 있다. 상기 문헌에서는, 극성 비닐 단량체의 예로서, 아크릴산, 이타콘산, (무수) 말레산 및 (무수) 푸마르산 등의 카르복실기 함유 단량체, 및 아크릴아미드 등의 질소 함유 단량체가 포함되어 있지만, 아크릴산만이 실시예에서 실제로 사용되었다. 접착력의 감소는, 전형적인 알킬 아크릴레이트 단량체와 아크릴산의 공중합체와 함께 수화 금속 화합물을 함유하는 감압성 접착제에 점착성 부여 수치를 첨가함으로써 어느 정도 보상할 수 있으나, 적절한 유지력은 얻어질 수 없다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 목적은 할로젠계 난연제를 함유하지 않으면서 적절한 접착 성능을 갖는 난연성 감압성 접착 시트 또는 테이프를 제공하는 것이다.

[0007] 상기 문제들을 해결하기 위해, 본 발명의 일면은, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 질소 함유 단량체 및 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체, 및 수화 금속 화합물을 포함하는 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트 또는 테이프를 제공한다.

[0008] 이러한 감압성 접착 시트 또는 테이프는 할로젠을 함유하지 않기 때문에, 연소 동안 독성 물질을 발생하지 않는다. 또한, 난연제로서 수화 금속 화합물을 함유함에도 불구하고 접착력 및 유지력이 모두 우수하다.

[0009] 본 발명의 다른 면은, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체, 및 수화 금속 화합물을 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층, 및 난연제 함유 감압성 접착제층의 적어도 한쪽 면의 적어도 일부와 접촉하고, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체를 함유하는 제2 감압성 접착제층을 포함하는 난연성 아크릴계 감압성 접착 테이프 또는 시트를 제공한다.

[0010] 이러한 감압성 접착 시트 또는 테이프는 카르복실기와 수화 금속 화합물간의 상호작용으로 인한 접착 성능의 감소를 발생시키지 않는다. 또한, 제2 감압성 접착제층의 존재로 인해 접착 시트 또는 테이프의 접착 표면은 난연제를 갖지 않는다. 결과적으로, 난연제로 인한 접착 성능의 감소를 방지할 수 있다. 또한, 난연제 함유 감압성 접착제층 중의 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위와 제2 감압성 접착제층 중의 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위는 높은 친화성을 갖기 때문에, 프라이머층을 제공해야 하지 않으면서 이들 층 사이에 적절한 층간 접착성이 존재하고, 따라서 층간 파괴의 발생이 방지된다.

[0011] 본 발명의 또다른 면은, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체, 및 수화 금속 화합물을 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층, 및 난연제 함유 감압성 접착제층의 적어도 한쪽 면의 적어도 일부와 접촉하고, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체를 함유하는 제2 감압성 접착제층을 포함하는 난연성 아크릴계 감압성 접착 시트 또는 테이프를 제공한다.

[0012] 이러한 감압성 접착 시트 또는 테이프에서는, 제2 감압성 접착제층의 존재로 인해 감압성 접착 시트 또는 테이프의 접착 표면 상에는 난연제가 존재하지 않는다. 결과적으로, 난연제로 인한 접착 성능의 감소를 방지할 수 있다. 또한, 난연제 함유 감압성 접착제층 중의 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위와 제2 감압성 접착제층 중의 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위는 높은 친화성을 갖기 때문에, 프라이머층을 제공해야 하지 않으면서 이들 층 사이에 적절한 층간 접착성이 존재하고, 따라서 층간 파괴의 발생이 방지된다.

[0013] 또한, 아크릴계 중합체가 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위 양쪽 모두를 함유하는 경우, 아크릴계 중합체는 이들 단량체를 기재로 하는 양쪽 단위 모두를 단일 중합체 분자 내에 함유할 수 있거나, 또는 이것은 카르복실기 함유 단량체를 기재로 하는 단위를 함유하는 아크릴계 중합체와 질소 함유 단량체를 기재로 하는 단위를 함유하는 아크릴계 중합체의 혼합물일 수 있다.

[0014] 하기에, 본 발명의 바람직한 실시양태의 상세한 설명을 제공한다. 또한, "감압성 접착 시트"와 "감압성 접착 테이프" 사이에는 실질적인 차이는 없고, 용어 "감압성 접착 시트 또는 테이프"는 간단히 "감압성 접착 시트"로 기재한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 감압성 접착제층

[0016] 수화 금속 화합물

[0017] 본 발명의 난연성 감압성 접착 시트는 난연제로서 수화 금속 화합물을 함유한다. 수화 금속 화합물은 할로젠계 난연제에 비해 연소 동안의 독성 생성물의 형성을 발생하지 않기 때문에 환경적으로 유리하다는 점에서 바람직하다. 또한, 수화 금속 화합물은 포스페이트 에스테르, 암모늄 폴리포스페이트 및 적인 등의 다른 할로젠 무함유 난연제에 비해 감압성 접착제층을 가스화하는 작용을 갖지 않기 때문에, 감압성 접착제층의 유지력에 불리한 영향을 주는 경향이 없으므로 또한 바람직하다.

[0018] 본 발명에서 사용되는 수화 금속 화합물의 예로는, 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄이 포함된다. 감압성 접착제층에 첨가되는 수화 금속 화합물의 양은 감압성 접착 시트에 원하는 난연 특성을 부여할 수 있는 범위내에서 적합하게 선택되며, 첨가량이 특별히 한정되지는 않는다. 수화 금속 화합물의 첨가량은 감압성 접착제층 100 중량부에 대하여 전형적으로 15 내지 400 중량부, 바람직하게는 30 내지 200 중량부이다. 수화 금속 화합물의 첨가량이 상기 범위내에 있으면, 감압성 접착 시트에 UL 연소 시험 (UL 94, V-2)에 합격하는 수준의 난연성을 부여할 수 있기 때문이다. 수화 금속 화합물의 양이 너무 많으면, 감압성 접착 시트의 유연성이 손상되고, 피착체와의 밀착성이 손실되어 접착 성능이 부적절해질 수 있다.

[0019] 또한, 수화 금속 화합물은 높은 열 전도율을 갖기 때문에, 감압성 접착 시트에 열 전도성을 부여한다. 결과적으로, 본 발명의 감압성 접착 시트는 방열 시트로서 사용될 수도 있다.

[0020] 아크릴계 중합체

[0021] 본 발명의 감압성 접착 시트는, 감압성 접착제층을 구성하는 아크릴계 중합체가 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 감압성 접착 시트의 감압성 접착제층은 단층으로 구성되거나, 또는 2층 이상으로 구성될 수도 있다.

[0022] 단층의 경우에는, 감압성 접착제층은 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된 단위, 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체를 함유한다. 별법으로, 감압성 접착제층은, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된 단위 및 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체와, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된 단위 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체의 혼합물일 수 있다. 아크릴계 중합체 중의 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위는 극성을 갖기 때문에, 이들은 감압성 접착제층에 응집성을 부여하여 접착력 및 유지력을 향상시키는 작용을 갖는다. 그러나, 수화 금속 화합물은 카르복실기와 상호작용하여 접착 성능 (접착력, 유지력)을 감소시킨다. 또한, 이러한 상호작용은 감압성 접착제층을 경질화시키는 결과로, 감압성 접착 시트가 피착체의 형상에 대해 합치되는 능력을 감소시킨다는 문제가 있다. 결과적으로, 이 문제는 아크릴계 중합체의 원료로서 카르복실기 함유 단량체 뿐만 아니라 질소 함유 단량체를 사용함으로써 완화될 수 있다. 반면, 질소 함유 단량체만을 사용하는 경우에 비해 질소 함유 단량체 및 카르복실기 함유 단량체 양쪽 모두를 조합하여 사용하는 경우에는 보다 우수한 접착 특성 (접착력, 유지력)이 발휘된다.

[0023] 반면, 감압성 접착제층이 2층 이상으로 구성된 경우에는, 적어도 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된 단위 및 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체 ("중합체 (A)"로 언급함)를 함유하는 층, 및 적어도 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된 단위 및 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유하는 아크릴계 중합체 ("중합체 (B)"로 언급함)를 함유하는 층이 서로 인접하여 배열된다. 이러한 방식으로 배열되는 경우, 카르복실기 함유 단량체는 전형적으로 산성이고, 질소 함유 단량체는 전형적으로 염기성이므로, 이들 극성 단량체로부터 유래된 단위는 서로 높은 친화성을 가지므로, 만족할만한 인접층들의 결합성 및 밀착성이 얻어진다. 결과적으로, 전형적으로 다층 감압성 접착제층을 갖는 종래의 감압성 접착 시트에서는 열가소성 수지 또는 다른 프라이머층이 각 층 사이에 삽입되어 있는 것과는 대조적으로, 다층 감압성 접착제층을 갖는 경우의 본 발명의 감압성 접착 시트에서는 프라이머층을 사용하지 않아도 각 층 사이의 접착력이 적절

하고, 사용시 층간 파괴를 방지할 수 있다. 또한, 중합체 (A)는 중합체 (B)에서와 동일하거나 상이한 질소 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유할 수도 있다. 유사하게, 중합체 (B)는 중합체 (A)에서와 동일하거나 상이한 카르복실기 함유 단량체로부터 유래된 단위를 함유할 수도 있다.

[0024] 감압성 접착 시트의 한쪽 면에 높은 수준의 접착 성능이 요구되는 용도의 일면에서는, 수화 금속 화합물 및 중합체 (B)를 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층, 및 수화 금속 화합물을 함유하지 않으며 중합체 (A)를 함유하는 제2 감압성 접착제층이 적층된 감압성 접착 시트를 제공할 수 있다. 이 경우에는, 제2 감압성 접착제층에서는 카르복실기와 수화 금속 화합물이 상호작용하지 않기 때문에, 제2 감압성 접착제층 쪽에 적절히 높은 접착 성능을 확보할 수 있다. 또한, 다른 면에서는, 수화 금속 화합물 및 중합체 (A)를 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층, 및 수화 금속 화합물을 함유하지 않으며 중합체 (B)를 함유하는 제2 감압성 접착제층이 적층된 접착 시트를 제공할 수 있다. 이 경우에는, 난연제 함유 감압성 접착제층에서 카르복실기와 수화 금속 화합물의 상호작용으로 인해 접착 성능이 감소될 수 있어도, 제2 감압성 접착제층 쪽에 적절히 높은 접착 성능을 확보할 수 있다. 양쪽 경우 모두에서, 감압성 접착 시트의 난연성을 향상시키기 위해 난연제 함유 감압성 접착제층의 두께를 가능한 한 두껍게 하는 것이 바람직하다. 또한, 여전히 접착 성능을 확보할 수 있는 범위내에서 제2 감압성 접착제층의 두께를 가능한 한 얇게 하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 감압성 접착제층은 난연제 함유 감압성 접착제층 상에 연속적으로 또는 불연속적으로 적층될 수 있다. 이러한 맥락에서, 용어 "연속적으로"는 층이 전체 표면 상에 형성되는 것을 의미하고, "불연속적으로"는 층이 표면 일부에 형성되는 것을 의미한다.

[0025] 감압성 접착 시트의 양면 상에 높은 수준의 접착 성능이 요구되는 용도에서는, 상기한 것과 유사한 접근을 기초로 하여 하기의 면을 고려할 수 있다. 일면에서, 본 발명은, 수화 금속 화합물 및 중합체 (B)를 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층 (코어층)의 양면에, 수화 금속 화합물을 함유하지 않으며 중합체 (A)를 함유하는 제2 감압성 접착제층 (쉬쓰(sheath)층)이 적층된 3층 이상의 층으로 구성된 감압성 접착 시트를 제공할 수 있다. 또한, 다른 면에서는, 수화 금속 화합물 및 중합체 (A)를 함유하는 난연제 함유 감압성 접착제층 (코어층)의 양면의 적어도 일부에, 수화 금속 화합물을 함유하지 않으며 중합체 (B)를 함유하는 제2 감압성 접착제층 (쉬쓰층)이 적층된 3층 이상의 층으로 구성된 감압성 접착 시트를 제공할 수 있다. 각 층은 연속 또는 불연속 층일 수 있다.

[0026] 본 발명의 감압성 접착 시트의 난연제 함유 감압성 접착제층은 발포체(foam)의 형태일 수도 있다. 이러한 경우에는, 감압성 접착 시트의 열 전도율은 감소되지만, 시트가 피착체의 형상에 대해 합치되는 능력이 향상되어 보다 높은 정도의 밀착성이 얻어진다. 따라서, 이는 피착체에 표면 요철이 있는 경우에 특히 유리하다.

[0027] 본 발명의 감압성 접착 시트에서의 감압성 접착제층의 두께는 적절하게 선택되어야 하고, 이 두께는 특별히 한정되지는 않지만, 전형적으로 난연제 함유 감압성 접착제층으로만 구성된 단층인 경우에는 통상 0.1 mm 내지 5 mm이고, 2층 또는 3층 이상과 같은 다층인 경우에는 난연제 함유 감압성 접착제층의 두께는 통상 0.1 mm 내지 5 mm이며 난연제를 함유하지 않는 제2 감압성 접착제층의 두께는 통상 10 내지 100 μm이다. 두께가 상기와 같으면 감압성 접착 시트의 접착 성능이 확보되고, 감압성 접착 시트의 난연성에 대해 유의하게 불리한 영향을 미치지 않기 때문이다.

[0028] 단량체

[0029] 접착제층에 사용되는 아크릴계 중합체에 사용하기 위한 단량체는, 상기한 알킬(메트)아크릴레이트, 카르복실기 함유 단량체 및 질소 함유 단량체이다. 본 발명에서 사용할 수 있는 알킬(메트)아크릴레이트 단량체의 예로는, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 팔미틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 및 베헤닐(메트)아크릴레이트 등의 알킬기의 탄소수가 22 이하인 (메트)아크릴레이트 에스테르가 포함된다. 또한, 상기한 알킬(메트)아크릴레이트는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용한다. 또한, 알킬(메트)아크릴레이트는 특별히 한정되지는 않지만, 전형적으로 전체 단량체 혼합물 중량을 기준으로 하여 40 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상의 양으로 함유된다. 그러나, 상기 양은 99 % 미만이다.

[0030] 카르복실기 함유 단량체는 알킬(메트)아크릴레이트와 공중합할 수 있는 것이며, 그의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산 및 푸마르산 무수물이 포함된다. 카르복실기 함유 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용한다. 카르복실기 함유 단량체는 한정되지는 않지만, 전형적으로 전체 단량체 혼합물 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하의 양으로 함유된다. 카르복실기 함유 단량체는 0.5 중량

% 이상의 양으로 함유된다. 카르복실기 함유 단량체가 과량으로 존재하는 경우, 감압성 접착제에 적절한 초기 접착력이 부여될 수 없기 때문에 또는 감압성 접착제가 경질화되기 때문에, 만족할만한 접착 성능이 얻어질 수 없다.

[0031] 질소 함유 단량체는 알킬(메트)아크릴레이트와 공중합할 수 있는 것이며, 그의 예로는, 아크릴아미드 (예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드 및 디에틸아미노에틸메타크릴레이트), N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 및 아크릴로일모르폴린이 포함된다. 질소 함유 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용한다. 질소 함유 단량체는 한정되지는 않지만, 전형적으로 전체 단량체 혼합물 중량을 기준으로 하여 50 중량% 이하의 양으로 함유된다. 질소 함유 단량체는 0.5 중량% 이상의 양으로 함유된다. 질소 함유 단량체가 과량으로 존재하는 경우, 감압성 접착제에 적절한 초기 접착력이 부여될 수 없기 때문에 또는 감압성 접착제가 경질화되기 때문에, 만족할만한 접착 성능이 얻어질 수 없다.

[0032] 아크릴계 중합체의 제조

[0033] 상기 단량체의 중합은 용액 중합, 블럭 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 등의 각종 중합 방법을 이용하여 광중합 또는 열 중합 등의 수단에 의해 수행할 수 있다. 전자 빔 또는 감마선에 의한 방사선 중합을 사용할 수 있다. 광중합은 광중합 개시제의 존재 하에 단량체 혼합물에 UV선을 조사함으로써 수행한다. 열 중합은 열 중합 개시제의 존재 하에 단량체 혼합물을 50 내지 200 °C로 가열함으로써 수행한다. 광중합은 비교적 용이하게 수행할 수 있기 때문에 바람직하지만, 수화 금속 화합물 또는 하기하는 열 전도성 충전제 등의 형태의 임의 성분과 같은 첨가제를 함유하고, 중합성 재료를 통한 UV광의 투과성이 낮아지는 경우에는 열 중합을 이용하는 것도 고려할 수 있다.

[0034] 아크릴계 중합체는 필요에 따라 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 등의 다관능성 아크릴레이트 가교제 또는 이소시아네이트계 가교제에 의해 가교될 수 있다. 다관능성 아크릴레이트 가교제에 의한 가교는 단량체 혼합물에 다관능성 아크릴레이트를 첨가한 후 중합함으로써 수행할 수 있다. 이소시아네이트계 가교제에 의한 가교는, 히드록실기 함유 단량체 등의 이소시아네이트와 반응가능한 기를 함유하는 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 사용하여 아크릴계 중합체를 형성하고, 이어서 이소시아네이트와 이소시아네이트와 반응가능한 기를 반응시킴으로써 수행할 수 있다. 가교제의 양은 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 통상 0.01 내지 10 중량부이다.

[0035] 광개시제의 예로는, 벤조인 에틸 에테르 및 벤조인 이소프로필 에테르 등의 벤조인 에테르, 아니소인 에틸 에테르 및 아니소인 이소프로필 에테르, 미힐러 케톤(Michler's ketone) (4,4'-테트라메틸디아미노벤조페논), 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 (예를 들어, 사토머(Sartomer)로부터의 KB-1 또는 시바-스페셜티 케미칼(Ciba-Specialty Chemical)로부터의 이르가큐어(Irgacure, 상표명) 651), 2,2-디에톡시아세토페논 등의 치환 아세토페논이 포함된다. 기타 예로는, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논 등의 치환 α-케탈, 2-나프탈렌술폰일 클로라이드 등의 방향족 술폰일 클로라이드, 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등의 광 활성 옥심 화합물이 포함된다. 광중합 개시제의 양은 특별히 한정되지는 않지만, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 통상 0.001 내지 5 중량부이다.

[0036] 사용가능한 열 중합 개시제의 예로는, 디아실 퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 케톤 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르 및 퍼옥시디카르보네이트 등의 유기 과산화물 자유 라디칼 개시제가 포함된다. 구체적 예로는, 라우로일 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 시클로헥사논 퍼옥시드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 t-부틸 히드로퍼옥시드가 포함된다. 별법으로, 퍼솔페이트 및(또는) 비솔페이트가 조합될 수도 있다. 열 중합 개시제의 양은 특별히 한정되지는 않지만, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 통상 0.001 내지 5 중량부이다.

[0037] 감압성 접착 시트의 제조

[0038] 감압성 접착 시트의 제조에서는, 상기 단량체, 중합 개시제 및 가교제를 100 중량부의 총량으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 감압성 접착 시트는 하기와 같은 방식으로 제조할 수 있다. 우선, 상기 단량체를 블렌딩하고, 중합 개시제의 존재 하에 UV광 등의 적합한 수단으로 중합시켜 적합한 점도를 갖는 부분 중합체(시럽)를 형성한다. 이 시럽에 수화 금속 화합물 형태의 난연제를 첨가하여 중합 혼합물을 얻는다. 수화 금속 화합물과 함께, 열 전도성 충전제 (예를 들어, 알루미늄, 질화붕소), 안료, 노화 방지제 또는 열 안정화제 등의 다른 첨가제를 중합성 혼합물에 첨가할 수도 있다. 이어서, 얻어진 중합성 혼합물을 박리 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 등의 기재 상에 코팅하고, 중합 동안 억제 요인으로서 작용하는 산소를 차단하기 위해서, 코팅된 혼합물 상에 또다른 PET 필름 또는 다른 필름을 추가로 적층한다. 이어서, UV광 등의 적합한 수

단에 의해 추가로 중합하면, 단층 감압성 접착제층이 제공된 감압성 접착 시트를 얻을 수 있다. 다층 감압성 접착 시트는 상기한 방식으로 제조된 다층 감압성 접착제층을 적층함으로써 얻을 수 있다. 별법으로, 본 발명의 감압성 접착 시트가 비교적 두꺼운 난연제 함유 감압성 접착제층과 수화 금속 화합물을 함유하지 않는 비교적 얇은 제2 감압성 접착제층의 적층체인 경우에는, 난연제 함유 감압성 접착제층의 표면 상에 제2 감압성 접착제층에 상응하는 시트 형상의 감압성 접착제를 적층함으로써 (예를 들어, 전사 테이프 형태의 것으로 적층함으로써) 적절한 밀착성을 갖는 다층 감압성 접착 시트를 얻을 수도 있다. 또한, 난연제 함유 감압성 접착제층 상에 단량체 혼합물 또는 단량체 혼합물의 부분 중합체로 증점된 시럽을 코팅한 후, 상기 방법에 따라 중합함으로써 다층 감압성 접착 시트를 얻을 수도 있다. 또한, 난연제 함유 감압성 접착제층을 발포체 형태로 얻기 위해서는, 단량체 혼합물에 아조계 화합물 등의 발포제를 첨가한 후 화학적 발포시킬 수 있다. 또한, 저비점 알칸 또는 불소계 가스를 이용한 물리적 발포에 의해 발포체를 제조할 수도 있다. 별법으로, 발포 방법의 또다른 예로는, 단량체 혼합물을 부분적으로 중합하여 점도를 증가시킨 후, 질소 가스를 공급하면서 거품형성 기계로 혼합물을 거품형성시키는 거품형성 방법을 이용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 감압성 접착 시트에서 감압성 접착제층으로서 특히 바람직한 블렌드를 하기에 나타낸다.

[0040] 1. 단층으로 구성된 감압성 접착 시트

[0041] 1.1. 난연제 함유 감압성 접착제층

[0042] 이 층은, 질소 함유 단량체 및 카르복실기 함유 단량체 양쪽 모두를 함유하는 단량체 블렌드의 중합체 100 중량부, 수화 금속 화합물 약 30 내지 200 중량부, 및 필요에 따라 안료, 노화 방지제, 열 안정화제, 열 전도성 충전제 등을 함유한다. 여기서, 단량체 블렌드의 블렌딩 비율은 예를 들어 하기와 같다.

질소 함유 단량체 (예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드 또는 디에틸아미노에틸메타크릴레이트)	대략 3 내지 50 중량부
카르복실기 함유 단량체 (예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산)	대략 1 내지 10 중량부
알킬(메트)아크릴레이트	대략 40 내지 97 중량부
합계	100 중량부

[0043]

[0044] 2. 다층 감압성 접착 시트

[0045] 2.1. 난연제 함유 감압성 접착제층 (적어도 질소 함유 단량체를 함유함)

[0046] 이 층은, 질소 함유 단량체를 함유하는 단량체 블렌드의 중합체 100 중량부, 수화 금속 화합물 약 30 내지 200 중량부, 필요에 따라 안료, 노화 방지제, 열 안정화제, 열 전도성 충전제 등을 함유한다. 여기서, 단량체 블렌드의 블렌딩 비율은 예를 들어 하기와 같다.

질소 함유 단량체 (예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드 또는 디에틸아미노에틸메타크릴레이트)	대략 3 내지 50 중량부
카르복실기 함유 단량체 (예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산)	대략 0 내지 10 중량부
알킬(메트)아크릴레이트	대략 40 내지 97 중량부
합계	100 중량부

[0047]

[0048] 2.2. 난연제 함유 감압성 접착제층 (적어도 카르복실기 함유 단량체를 함유함)

[0049] 이 층은, 카르복실기 함유 단량체를 함유하는 단량체 블렌드의 중합체 100 중량부, 수화 금속 화합물 약 30 내지 200 중량부, 필요에 따라 안료, 노화 방지제, 열 안정화제, 열 전도성 충전제 등을 함유한다. 여기서, 단량체 블렌드의 블렌딩 비율은 예를 들어 하기와 같다.

카르복실기 함유 단량체 (예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산)	대략 1 내지 20 중량부
질소 함유 단량체 (예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드 또는 디에틸아미노에틸메타크릴레이트)	대략 0 내지 20 중량부
알킬(메트)아크릴레이트	대략 60 내지 99 중량부
합계	100 중량부

[0050]

[0051] 2.3. 난연제를 함유하지 않는 제2 감압성 접착제층 (적어도 카르복실기 함유 단량체를 함유함)

[0052] 하기 성분들로 구성된 중합체와, 필요에 따라 노화 방지제, 열 안정화제, 안료 등을 혼합한다.

카르복실기 함유 단량체 (예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산)	대략 1 내지 20 중량부
질소 함유 단량체 (예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드 또는 디에틸아미노에틸메타크릴레이트)	대략 0 내지 20 중량부
알킬(메트)아크릴레이트	대략 60 내지 99 중량부
합계	100 중량부
두께	대략 10 내지 100 μm

[0053]

[0054] 2.3. 난연제를 함유하지 않는 제2 감압성 접착제층 (적어도 질소 함유 단량체를 함유함)

[0055] 하기 성분들로 구성된 중합체와, 필요에 따라 노화 방지제, 열 안정화제, 안료 등을 혼합한다.

질소 함유 단량체 (예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드 또는 디에틸아미노에틸메타크릴레이트)	대략 3 내지 50 중량부
카르복실기 함유 단량체 (예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산)	대략 0 내지 10 중량부
알킬(메트)아크릴레이트	대략 40 내지 97 중량부
합계	100 중량부
두께	대략 10 내지 100 μm

[0056]

[0057] 상기한 방식으로 블렌딩한 감압성 접착제층을 이용하여 본 발명에 따라 제조된 감압성 접착 시트는 하기 특성을 갖는 것으로 판명되었다.

[0058] (1) 높은 접착력, 보다 구체적으로는 180 ° 에서 필링(peeling)시 접착 성능이 8 N/cm 이상.

[0059] (2) 만족할만한 난연성, 보다 구체적으로는 UL 난연 규격인 UL94 V-2에 합격하는 난연성.

[0060] (3) 피착체에 대한 만족할만한 형상 합치, 보다 구체적으로는 아스커(Asker) 모델 C 고무 경도 시험기로 측정된 경도가 60 ° 이하.

[0061] (4) 높은 열 전도율, 보다 구체적으로는 열 전도율이 0.3 (W/m·K) 이상.

[0062] 감압성 접착 시트의 형태

[0063] 본 발명의 감압성 시트는, 기재의 한쪽 면 또는 양면의 적어도 일부에 본 발명의 단층 또는 다층 감압성 접착제층을 갖는 기재를 갖는 감압성 접착 시트의 형태일 수 있거나, 또는 본 발명의 단층 또는 다층 감압성 접착제층으로만 구성된 감압성 접착 시트의 형태일 수 있다. 예를 들어, 기재로서 고강도 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리이미드를 사용하여, 기재의 표면 상에 감압성 접착제층을 제공함으로써 높은 강도를 갖는 접착 시트를 형성할 수 있다. 반면, 본 발명의 감압성 접착 시트는 우수한 접착 성능을 나타내면서, 열 전도성도 높기 때문에, 전자 부품 또는 다른 발열 부재와 방열 시트 또는 다른 방열 부재와의 커플링을 위한 열 전도성 시트로서 사용할 수도 있다. 이러한 경우, 기재를 갖지 않는 감압성 접착 시트를 사용함으로써 높은 수준의 열 전도성의 이점을 충분히 발휘할 수 있다.

[0064] 또한, 감압성 접착 시트의 감압성 접착제층의 표면은 제조 후 보관 및 수송 동안의 보호를 위해 제거가능한 라이너로 피복될 수 있다.

[0065] <실시예>

[0066] 실시예 1

[0067] 하기 블렌딩 비율을 갖는 단량체 블렌드를 유리 용기 중에서 혼합하여 얻은 혼합물을, 혼합 용액 중의 용존 산소를 질소 분위기로 치환한 후, 저압 수은 램프를 이용하여 수 분 동안 자외선광을 조사함으로써 부분 광중합하였다.

단량체 블렌드	100 중량부
단량체 블렌딩 비율	
디메틸아크릴아미드	15 중량부 (코우진(Kohjin))
이소옥틸아크릴레이트	83 중량부 (3M)
아크릴산	2 중량부 (미쯔비시 케미칼(Mitsubishi Chemical))
중합 개시제	
이르가큐어 651	0.20 중량부 (시바-스페셜티 케미칼)

[0068]

[0069]

상기와 같이 부분 중합하여 얻어진 점성 액체 100 중량부에 수화 금속 화합물 (수산화알루미늄 B53, 130 중량부, 닛케이 산교(Nikkei Sangyo)) 형태의 난연제를 첨가하고, 혼합기로 균일해질 때까지 교반하였다. 얻어진 액체 혼합물을 박리 처리된 폴리에스테르 필름 (두께: 50 μm) 상에 1 mm 두께로 나이프 코팅한 후, 광중합 동안 억제 요인으로서 작용하는 산소를 차단하기 위해 상기 폴리에스테르 필름을 코팅액으로 피복하였다. 이어서, 폴리에스테르 필름 상에 저압 수은 램프로부터의 자외선광을 약 10분 동안 조사하여, 혼합 액체 중의 단량체를 광중합시켜 할로젠 무함유 난연성 감압성 접착 시트를 얻었다.

[0070]

실시예 2

[0071]

실시예 1에서 얻어진 시트의 양면 상에 카르복실기를 함유하는 감압성 접착제를 25 μm의 두께로 코팅하여 할로젠 무함유 난연성 감압성 접착 시트를 얻었다.

[0072]

카르복실기 함유 감압성 접착 시트는 하기 재료의 공중합체였다.

감압성 접착제 블렌딩 비율:	
아크릴산	10 중량부 (미쯔비시 케미칼)
이소옥틸아크릴레이트	90 중량부 (3M)

[0073]

[0074]

비교예 1

[0075]

광중합성 단량체 블렌드의 블렌딩 비율을 하기와 같이 하고, 난연제로서 수산화알루미늄 B73 110 중량부 (닛케이 산교)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 할로젠 무함유 난연성 감압성 접착 시트를 얻었다.

감압성 접착제 블렌딩 비율:	
디메틸아크릴아미드	10 중량부 (코우진)
n-부틸아크릴레이트	90 중량부 (미쯔비시 케미칼)

[0076]

[0077]

실시예 3

[0078]

비교예 1에서 얻어진 시트의 양면 상에 실시예 2에서와 동일한 감압성 접착제를 유사하게 코팅하여 할로젠 무함유 난연성 감압성 접착 시트를 얻었다.

[0079]

실시예 4

[0080]

단량체 블렌드의 블렌딩 비율을 하기와 같이 하고, 난연제로서 수산화마그네슘 키스마(Kisma) 5J (교와 케미칼(Kyowa Chemical)) 130 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 얻어진 할로젠 무함유 난연성 감압성 접착 시트의 양면 상에 질소 함유 단량체 유래의 단위를 함유하는 감압성 접착제를 25 μm의 두께로 코팅하여 할로젠 무함유 난연성 접착 시트를 얻었다.

단량체 블렌딩 비율:	
아크릴산	5 중량부 (미쯔비시 케미칼)
n-부틸아크릴레이트	95 중량부 (미쯔비시 케미칼)

[0081]

[0082]

질소 함유 단량체 유래의 단위를 함유하는 감압성 접착제는 하기 재료의 공중합체였다.

감압성 접착제 블렌딩 비율:	
디메틸아크릴아미드	20 중량부 (코우진)
아크릴산	3 중량부 (미쯔비시 케미칼)
이소옥틸아크릴레이트	77 중량부 (3M)

[0083]

[0084]

비교예 2

[0085]

단량체 블렌드의 블렌딩 비율을 하기와 같이 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 샘플 시트를 얻었다.

단량체 블렌딩 비율:	
아크릴산	5 중량부 (미쯔비시 케미칼)
n-부틸아크릴레이트	95 중량부 (미쯔비시 케미칼)

[0086]

[0087] 비교예 3

[0088] 비교예 2에서 얻어진 시트의 양면 상에 실시예 3에 기재한 카르복실기를 함유하는 감압성 접착제를 25 μm의 두께로 코팅하여 샘플 시트를 얻었다.

[0089] 비교예 4

[0090] 비교예 2에서 얻어진 시트의 양면 상에 폴리에스테르계 열가소성 수지를 5 μm 두께로 100 °C에서 가열 나이프 코팅하고, 그 위에 비교예 3에 기재한 카르복실기를 함유하는 감압성 접착제를 25 μm의 두께로 코팅하고, 박리 처리된 폴리에스테르 필름을 피복한 후, 표면을 130 °C에서 10초 동안 압착 및 가열하여 샘플 시트를 얻었다.

[0091] 비교예 5

[0092] 유리 용기 중의 하기 블렌딩 비율을 갖는 단량체 블렌드 100 중량부의 혼합물을, 혼합 용액 중의 용존 산소를 질소 분위기로 치환한 후, 저압 수은 램프를 이용하여 수 분 동안 자외선광을 조사함으로써 부분 광중합하였다.

단량체 블렌딩 비율:	
아크릴산	5 중량부 (미쯔비시 케미칼)
이소옥틸아크릴레이트	95 중량부 (3M)
광중합 개시제 (이르가큐어 651)	0.20 중량부 (시마-스페셜티 케미칼)

[0093]

[0094] 중합하여 얻어진 점성 액체 100 중량부에 포스페이트 에스테르 형태의 난연제를 하기와 같이 첨가하고, 이어서 혼합기로 균일하게 교반하였다.

난연제:	
레오페이스(Leoface) 80	20 중량부 (아지노모토-파인-테크노(Ajinomoto-Fine-Techno))

[0095]

[0096] 얻어진 혼합물을 박리 처리된 폴리에스테르 필름 (50 μm) 상에 1 mm 두께로 나이프 코팅한 후, 광중합 동안 억제 요인으로서 작용하는 산소를 차단하기 위해 상기 폴리에스테르 필름을 코팅액으로 피복하였다. 이어서, 폴리에스테르 필름 상에 저압 수은 램프로부터의 자외선광을 약 10분 동안 조사하여, 혼합 액체 중의 단량체를 광중합시켜 샘플 시트를 얻었다.

[0097] 비교예 6

[0098] 하기 난연제를 첨가한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방식으로 하여 샘플 시트를 얻었다.

난연제:	
수산화알루미늄 B53	100 중량부 (넛케이 산교)

[0099]

[0100] 얻어진 감압성 시트 샘플의 평가 방법 및 평가 결과

[0101] 평가 방법:

[0102] 1) 접착력

[0103] 얻어진 시트의 접착력을 측정하기 위해서, 만능 인장 시험 기계 (시마즈 코퍼레이션(Shimadzu Corporation)에서 제조된 오토그래프(Autograph) (상표명))를 이용하였고, 시험 방법은 JIS-Z-0237에 기초하는 180 ° 필링 강도였다. 얻어진 각 시트를 폭 25 mm 및 길이 200 mm로 절단하여 각 샘플을 얻었다. 23+/-2 °C, 65+/-5 % RH의 조건 하에, 각 샘플을 스테인레스강 (SUS304) 판에 부착시켰다. 고무 롤러로 2 kg의 하중 (고무 경도: 75 내지 85 °)으로 샘플을 압축하였다. 스테인레스강판은 사용 전에 톨루엔 용매를 사용하여 세척하고 완전히 건조시켰다. 샘플을 23+/-2 °C, 65+/-5 % RH의 조건 하에 처리하고, 인장 시험 기계에 고정시켜 300 mm/분의 속도로 스테인레스강판에 대하여 180 ° 로 필링하였다. 필링시 강도를 접착력으로 간주하고 평균값으로 얻었다. 얻어진 각 시트의 접착력은 압축한 20분 후에 측정된 값이었다.

[0104] 얻어진 시트의 난연성은 UL 규격 UL94 V-2에 기초하여 평가하였다.

- [0105] 2) 난연성
- [0106] 얻어진 각 시트를 12.7 mm × 127 mm (1/2 인치 × 5 인치)로 절단하여 각각 5개의 시험편을 형성하였다. 시험편의 한쪽 단부를 수직으로 매달았다. 버너 화염을 시험편의 자유 단부에 먼저 10초 동안 시험편에 적용하였다. 그 후, 화염 적용을 중단하고, 이어서 다시 10초 동안 시험편에 화염을 적용하였다.
- [0107] 얻어진 각 시트를 하기 UL 94V-2의 평가 기준에 따라서 평가하였다.
- [0108] - 총 유염(flaming) 연소 시간 (최초 화염 적용 후 연소가 지속된 시간과 제2 화염 적용 후 연소가 지속된 시간의 합계)은 30초 미만이다.
- [0109] - 5개 시험편 각각의 유염 연소 시간의 합은 250초 미만이다.
- [0110] - 제2 화염 적용 후의 각 시험편의 유염 연소 시간 및 무염(glowing) 연소 시간은 60초 이하이다.
- [0111] - 시험편 중 어느 하나로부터 연소 적하물이 낙하하여 아래에 배치된 코튼을 점화한다.
- [0112] - 시험편은 모두 그의 클램프 부분까지 타지 않는다.
- [0113] 3) 시트 경도
- [0114] 얻어진 시트를 10 mm 두께가 되도록 적층한 후, 아스커 고무 경도 시험기 타입 C (고분시 게이끼(Kobunshi Keiki))를 이용하여 시트에 대해 경도 시험기를 압착시킨 직후에 얻어진 값 (최대값)을 경도로서 측정하였다.
- [0115] 4) 시트 열 전도성
- [0116] 얻어진 시트의 열 전도율을, 고속 열 전도성 시험기 모델 QTM-D3 (교오토 일렉트로닉스 메뉴팩처링(Kyoto Electronics Mfg.))을 이용하여 측정하였다.
- [0117] 5) 내열 전단 유지력
- [0118] 얻어진 시트를 25 mm × 25 mm 크기 (접착면)로 절단하고, 감압성 접착제 표면의 양면을 각각 스테인레스강관에 2 kg 롤러로 시트 상에서 왕복하여 압력을 인가함으로써 부착시켰다. 실온 (25 °C)에서 30분 동안 방치한 후, 90 °C 분위기에서 1 kg 추를 매달아, 샘플이 스테인레스강관으로부터 낙하할 때까지의 시간을 측정하였다. 실험 결과, 5000분 이상 후에도 낙하하지 않는 샘플에 대해서는 "5000+"라고 기재하였다.
- [0119] 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

단량체 ¹⁾	실시에 1 단층	실시에 2		실시에 3		실시에 4		비교예 1 단층	비교예 2 단층
		외층	내층	외층	내층	외층	내층		
이소옥틸아크릴레이트 n-부틸아크릴레이트 디메틸아크릴아미드 아크릴산 이르카큐어 651	A+B 83	A 90	A+B 83	A 90	B 90	A+B 77	A 95	B 90	A 95
	15		15		10	20	5	10	5
	2	10	2	10	0.2	3	0.2	0.2	0.2
단연체 수산화알루미늄 수산화마그네슘 포스페이트 에스테르	수화 금속 130	없음	수화 금속 130	없음	수화 금속 110	없음	수화 금속 130	수화 금속 110	수화 금속 130
포라이머중 (총간 열가소성 수치)	--	없음	없음	없음	없음	없음	없음	--	--
180° 필링 강도 (N/cm) 단연성 (UL 94V-2) 경도 (°) 열전도율 (W/mk) 내열 전단 유격력 (분)	10 합격 43 0.5 312	21 합격 44 0.5 5000+	20 합격 38 0.5 5000+	16 합격 48 0.5 5000+	8 합격 40 0.5 280	6 합격 35 0.5 130			

	비교예 3		비교예 4		비교예 5	비교예 6
	외층	내층	외층	내층		
단광체 ^{*)} 이소옥틸아크릴레이트 n-부틸아크릴레이트 디메틸아크릴아미드 디에틸아크릴아미드 아크릴산 이르가큐어 651	A 90	A 95	A 90	A 95	A 95	A 95
난연체 수산화알루미늄 수산화마그네슘 포스페이트 에스테르	없음	수화 금속 130	없음	수화 금속 130	P 20	P + 수화 금속 100 20
프라이머층 (중간 열가소성 수지) 180° 필링 강도 (N/cm) 난연성 (UL 94V-2) 경도 (°) 열전도율 (W/mk) 내열 전단 유지력 (분)	없음	5.2 ^{°2} 분합력 35 0.5 15 ^{°3}	있음	4.8 ^{°2} 분합력 36 0.5 6 ^{°3}	-- 15 10 0.4 2	-- 10 13 0.4 23

*1): A는 카르복실기 함유 단광체를 나타내고, B는 질소 함유 단광체를 나타낸다.
*2): 파괴 모드는 중간 파괴였다.
*3): 파괴 모드는 층간 파괴였다.

[0121]

[0122]

평가 결과로부터 하기 사항이 판명되었다.

[0123]

실시에 1 내지 4는 높은 정도의 접착 성능 및 난연 성능, 피착체의 형상에 대한 만족할만한 합치 능력, 및 높은 열 전도율을 갖는 것으로 판명되었다.

[0124]

비교예 1 및 2는 필링 강도 및 내열 유지력의 면에서 본 발명의 감압성 접착 시트에 비해 불량하였다. 이들은 높은 정도의 접착 성능이 요구되는 용도에 적합하지 않는 것으로 판명되었다.

[0125]

필링 강도 및 내열 유지력 실험에서 비교예 3 및 4에서는 층간 파괴가 나타났다. 결과적으로, 높은 정도의 접착 성능이 요구되는 용도 또는 분리 후의 잔류 접착체가 바람직하지 않은 용도에 적합하지 않은 것으로 판명되었다. 또한, 이들 비교예는 UL 규격 94V-2의 요건을 만족시키지 않았기 때문에, 난연성이 요구되는 용도에도 적합하지 않았다.

[0126]

비교예 5에서는, 포스페이트 에스테르 난연제가 가소제로서 작용하는 것으로 인해 경도의 극단적인 감소가 나타났다, 적용 동안의 취급 용이성 및 사용 동안의 내열 유지력 또한 감소되었다. 또한, 이 비교예는 난연제의 비효율성으로 인해 UL 규격 94V-2의 요건도 만족시키지 않았기 때문에, 난연성이 요구되는 용도에 적합하지 않았

다.

[0127] 비교예 6에서는 비교예 4와 유사한 경도 및 내열 유지력의 감소가 나타났고, 또한 높은 정도의 접착 성능이 요구되는 용도에 적합하지 않았다.

[0128] 본 발명의 할로겐 무함유 난연성 감압성 접착 시트는, 높은 접착력, UL 난연성 규격 94V-2의 요건을 만족시키는 난연성, 피착체에 대한 만족할만한 형상 합치 능력 및 높은 열 전도율을 동시에 가질 수 있다.