



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월22일
(11) 등록번호 10-0996011
(24) 등록일자 2010년11월16일

(51) Int. Cl.
C07C 235/34 (2006.01) C07C 235/38 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7017932(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년03월15일
심사청구일자 2009년08월27일
(85) 번역문제출일자 2009년08월27일
(65) 공개번호 10-2009-0097969
(43) 공개일자 2009년09월16일
(62) 원출원 특허 10-2007-7023483
원출원일자(국제출원일자) 2006년03월15일
심사청구일자 2007년10월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/305620
(87) 국제공개번호 WO 2006/103979
국제공개일자 2006년10월05일
(30) 우선권주장 JP-P-2005-073223 2005년03월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌 JP09316046 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자 쇼와 덴코 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고
(72) 발명자 노자와, 가네오
일본 9693431 후쿠시마현 아이즈-와카마쓰시 가와히가시마찌오야자-히가시나가하라 아자-나가야찌 111 쇼와 덴코가부시카이가이사 내
오노, 가즈토시
일본 9693431 후쿠시마현 아이즈-와카마쓰시 가와히가시마찌오야자-히가시나가하라 아자-나가야찌 111 쇼와 덴코가부시카이가이사 내
핫토리, 요파로
일본 2100867 가나가와현 가와사끼시 가와사끼꾸 오기마찌 5-1쇼와 덴코 가부시카이가이사 코퍼레이트 알 앤 디 센터 내
(74) 대리인 박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 11 항

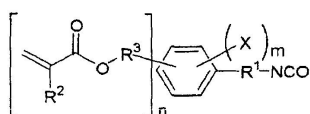
심사관 : 김은정

(54) (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

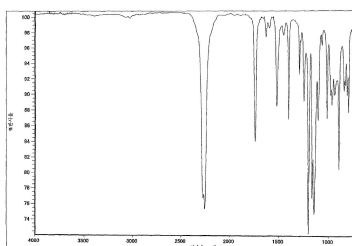
본 발명은 반응성이 우수함과 동시에, 고내열성 및 고굴절률을 부여할 수 있는 중합 특성이 상이한 2개 이상의 중합성 관능기와 방향환을 분자 내에 갖는 단량체, 및 상기 단량체의 공업적으로 유리한 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 단량체는, 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물이다.

<화학식 1>



(화학식 1 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기; R²는 수소 원자 또는 메틸기; R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기; X는 할로젠 원자 또는 전자 흡인기; m은 0 내지 4의 정수; n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 1≤m+n≤5임)

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

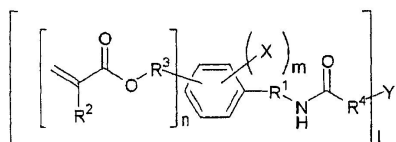
청구항 10

삭제

청구항 11

하기 화학식 12로 표시되는 반응성 단량체.

<화학식 12>



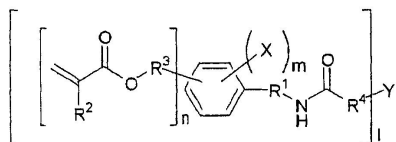
(화학식 12 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R⁴가 에테르기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, Y가 -(CH₂)_p(CF₂)_qF로 표시되는 기 (p는 0 내지 2의 정수를 나타내고, q는 0 내지 8의 정수를 나타내고, p와 q가 동시에 0이 되는 경우는 없음)를

나타내고, 1은 2, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

청구항 12

하기 화학식 12로 표시되는 반응성 단량체.

<화학식 12>

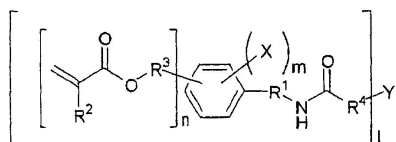


(화학식 12 중, R^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^4 는 에테르기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, Y는 플루오렌 골격을 갖는 기를 나타내고, 1은 2 내지 50의 정수, m은 0 내지 4의 정수, n은 2를 나타내고, $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

청구항 13

하기 화학식 12로 표시되는 반응성 단량체.

<화학식 12>



(화학식 12 중, R^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^4 는 NH기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, Y는 알킬기, 크실릴렌기, 불소를 함유하는 기 또는 노르보르난기를 나타내고, 1은 2 내지 50의 정수, m은 0 내지 4의 정수, n이 1 또는 2를 나타내고, $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

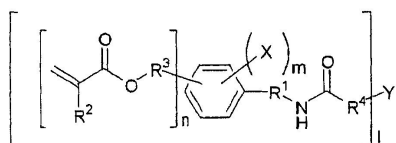
청구항 14

제13항에 있어서, 상기 화학식 12에서, Y가 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8$ 로 표시되는 기이거나, 또는 $-\text{R}^4-\text{Y}$ 가 2,6-디플루오로아닐린의 잔기인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

청구항 15

하기 화학식 12로 표시되는 반응성 단량체.

<화학식 12>



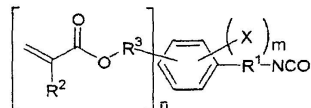
(화학식 12 중, R^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^4 는 티오에테르기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, Y가 직쇄 또는 분지된 포화

지방족기 또는 페닐기를 나타내고, 1은 2 내지 50의 정수, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

청구항 16

하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 히드록실기, 아미노기 또는 메르캅토기를 함유하는 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 반응성 단량체의 제조 방법.

<화학식 1>



(화학식 1 중, R^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 반응성 단량체와 중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 20

제19항에 기재된 경화성 조성물을 경화함으로써 형성된 경화물.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 중합 개시제가 광중합 개시제인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 에틸렌성 불포화 단량체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 23

제22항에 있어서, 컬러 필터를 형성하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 중합 특성이 상이한 2개 이상의 중합성 관능기를 갖고, 이소시아네이트기에 충분한 반응성을 갖는 신규 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물 및 그의 제조 방법에 관한 것이며, 이 이소시아네이트 화합물로부터 얻어지고, 특히 광학 재료에 적합한 반응성 단량체, 이 단량체를 함유하는 경화성 조성물

및 그 경화물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 1 분자 내에 중합 특성이 상이한 중합성 관능기를 갖는 단량체로서, 예를 들면 분자 내에 불포화기와 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(카렌즈 MOI, 쇼와 덴코 제조)가 알려져 있다. 이러한 2개의 상이한 중합 특성을 갖는 관능기, 즉 불포화기와 이소시아네이트기를 분자 내에 갖는 단량체는, 코팅 재료, 자외선 경화 도료, 열경화 도료, 성형 재료, 접착제, 잉크, 레지스트, 광학 재료, 광조형 재료, 인쇄판 재료, 치과 재료, 중합체 전지 재료 등의 분야에서, 수지의 원료 단량체로서 유용한 화합물이다.
- [0003] 이러한 화합물의 제조 방법으로서, 미국 특허 제2821544호 공보(특허 문헌 1)에는, 1 분자 내에 불포화기와 이소시아네이트기를 갖는 지방족 화합물의 제조 방법이 개시되어 있다. 구체적으로는, 불포화 카르복실산클로라이드와 아미노알코올 염산염의 반응에 의해, 불포화 카르복실산아미노알킬에스테르 염산염을 합성하고, 이어서 염화카르보닐을 반응시킴으로써 불포화 카르복실산이소시아네이트알킬에스테르를 얻는 방법이다.
- [0004] 그러나, 특허 문헌 1에 기재된 방법에서는, 얻어진 화합물이 불포화기에 기초한다고 생각되는 부생성물(불포화기에 대한 HCl 부가물 등)을 다량으로 함유하기 때문에, 반응 수율이 낮고, 정제에 많은 노동력이 필요해진다는 등의 문제점이 있다.
- [0005] 한편, 광학 분야 등에서는, 최근 고굴절률이나 고내열성 등의 요구가 있으며, 분자 내에 방향환을 갖는 단량체가 요구되고 있다. 이러한 화합물로서, 일본 특허 공개 제2003-12632호 공보(특허 문헌 2)에는, 1 분자 내에 불포화기와 이소시아네이트기를 갖고, 추가로 방향환을 갖는 3-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질이소시아네이트 화합물이 개시되어 있다.
- [0006] 그러나, 특허 문헌 2에 기재된 화합물은 불포화기를 벤질 위치에 갖기 때문에, 상기 화합물을 포함하는 경화물의 내후성이 낮고, 나아가서는 이소시아네이트기의 반응 속도가 느리다는 문제점이 있다.
- [0007] 또한, 상기에 대표된 이소시아네이트 화합물의 부가체에 대하여, 예를 들면 일본 특허 공개 제2000-086302호 공보(특허 문헌 3)에는, 특정한 디올 성분과 다염기산 성분의 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올, 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트 및 폴리이소시아네이트를 우레탄화 반응에 첨가함으로써 얻어지는 폴리에스테르폴리우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머를 사용함으로써, N-비닐피롤리돈 등의 흡수성이 높은 아크릴 단량체를 병용하거나, 우레탄기의 농도를 높게 하여도, 높은 광경화성 및 내열성을 갖는 조성물이 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 일본 특허 공개 제2000-204125호 공보(특허 문헌 4), 일본 특허 공개 제2001-200007호 공보(특허 문헌 5), 일본 특허 공개 제2004-014327호 공보(특허 문헌 6)에서도, 특정한 화학 구조를 갖는 우레탄아크릴레이트 화합물이 높은 내열성을 제공한다고 개시되어 있다.
- [0009] 그러나, 상기 기재된 내용에서는, 우레탄 화합물을 합성할 때 높은 반응 온도가 필요해지고, 장시간의 반응이 불가결하며, 촉매로서 환경에 부하가 가해지는 주석계의 촉매를 사용한다는 등의 요소 중 어느 하나를 포함하여, 개선의 여지가 남아있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

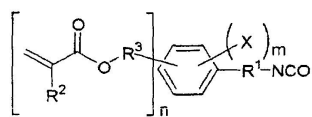
- [0010] 본 발명의 과제는 반응성이 우수함과 동시에, 고내열성 및 고굴절률을 부여할 수 있는 중합 특성이 상이한 2개 이상의 중합성 관능기와 방향환을 분자 내에 갖는 단량체, 및 상기 단량체의 공업적으로 유리한 제조 방법을 제공하여, 온화한 조건 등에서 얻어지는 상기 단량체의 부가체를 제공하고, 나아가서는 높은 내열성이나 경화성을 갖는 경화물을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- [0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토하였다. 그 결과, 분자 골격에 방향환을 갖고, 중합 특성이 상이한 2개 이상의 중합성 관능기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물 및 그의 제조 방법을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이하의 사항을 포함한다.

[0013] [1] 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

화학식 1



[0014]

[0015] (화학식 1 중, R^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, X는 독립적으로 할로겐 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

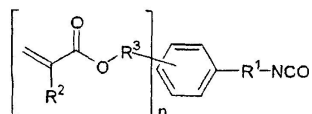
[0016] [2] 상기 [1]에 있어서, 상기 화학식 1 중의 R^3 이 단결합인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

[0017] [3] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 화학식 1 중의 n이 1인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

[0018] [4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1 중의 R^1 이 단결합인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

[0019] [5] 상기 [1]에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

화학식 2

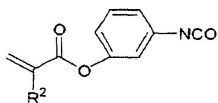


[0020]

[0021] *(화학식 2 중, R^1 , R^2 , R^3 및 n은 화학식 1 중의 R^1 , R^2 , R^3 및 n과 동일함)

[0022] [6] 상기 [1]에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

화학식 3

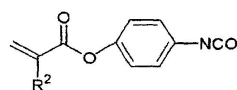


[0023]

[0024] (화학식 3 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄)

[0025] [7] 상기 [1]에 있어서, 하기 화학식 4로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물.

화학식 4



[0026]

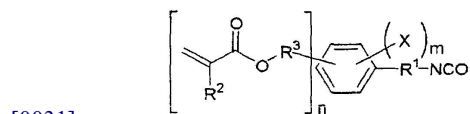
[0027] (화학식 4 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄)

[0028] [8] 상기 [1]에 있어서, 상기 화학식 1에서, 방향환 상의 이소시아네이트를 함유하는 기에 대하여, (메트)아크릴로일옥시기를 함유하는 치환기의 치환기 상수 σ 가 $-0.2 < \sigma < 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유

유 방향족 이소시아네이트 화합물.

[0029] [9] 하기 공정 (1) 내지 (4)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함 유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

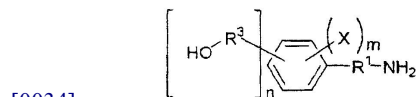
[0030] <화학식 1>



[0032] (화학식 1 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 1 ≤ m+n ≤ 5임)

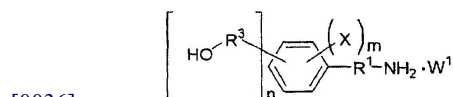
[0033] (1) 하기 화학식 5로 표시되는 히드록시페닐아민 화합물과 무기산으로부터, 하기 화학식 6으로 표시되는 히드록시페닐아미노 무기산염 화합물을 얻는 공정;

화학식 5



[0035] (화학식 5 중, R¹, R³, X, m 및 n은 화학식 1 중의 R¹, R³, X, m 및 n과 동일함)

화학식 6



[0037] (화학식 6 중, R¹, R³, X, m 및 n은 화학식 1 중의 R¹, R³, X, m 및 n과 동일하고, W¹은 무기산을 나타냄)

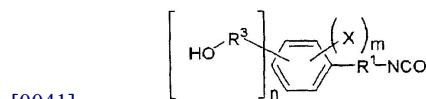
[0038] (2) 상기 공정 (1)에서 얻어진 히드록시페닐아미노 무기산염 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 화합물로부터, 하기 화학식 8로 표시되는 히드록시페닐 이소시아네이트 화합물을 얻는 공정;

화학식 7



[0040] (화학식 7 중, Z¹ 및 Z²는 각각 독립적으로 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 이미다졸류, 피라졸류 또는 R'O-를 나타내고, 상기 R'는 분지를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타냄)

화학식 8

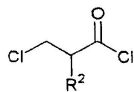


[0042] (화학식 8 중, R¹, R³, X, m 및 n은 화학식 1 중의 R¹, R³, X, m 및 n과 동일함)

[0043] (3) 상기 공정 (2)에서 얻어진 히드록시페닐 이소시아네이트 화합물과 하기 화학식 9로 표시되는 화합물로부터,

하기 화학식 10으로 표시되는 이소시아네이트기 함유 페닐에스테르 화합물을 얻는 공정;

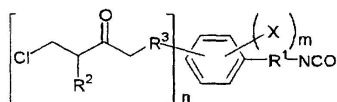
화학식 9



[0044]

[0045] (화학식 9 중, R²는 화학식 1 중의 R²와 동일함)

화학식 10



[0046]

[0047] (화학식 10 중, R¹ 내지 R³, X, m 및 n은 화학식 1 중의 R¹ 내지 R³, X, m 및 n과 동일함)

[0048] (4) 상기 공정 (3)에서 얻어진 이소시아네이트기 함유 페닐에스테르 화합물을 염기성 질소 화합물의 존재하에 탈염화소시키는 공정.

[0049] [10] 상기 [9]에 있어서, 상기 무기산이 황산, 질산, 염산, 탄산 및 인산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0050] [11] 상기 [9]에 있어서, 상기 공정 (1) 내지 (4)에서의 반응이 용매 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0051] [12] 상기 [11]에 있어서, 상기 공정 (1)에서 사용하는 용매가 물, 알코올류, 에스테르류, 에테르류, 방향족계 탄화수소류, 지방족계 탄화수소류 및 할로젠계 탄화수소류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0052] [13] 상기 [11]에 있어서, 상기 공정 (2) 내지 (4)에서 사용하는 용매가 에스테르류, 에테르류, 방향족계 탄화수소류, 지방족계 탄화수소류 및 할로젠계 탄화수소류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

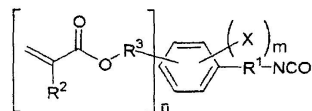
[0053] [14] 상기 [12]에 있어서, 상기 공정 (2)가 공정 (1)의 종료 후, 용매를 증류 제거하고 나서 행해지는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0054] [15] 상기 [9]에 있어서, 상기 공정 (4)의 염기성 질소 화합물이 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0055] [16] 상기 [9]에 있어서, 상기 공정 (3)에서 염기성 질소 화합물을 촉매로서 첨가하는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0056] [17] 하기 공정 (1') 내지 (3')를 포함하는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0057] <화학식 1>

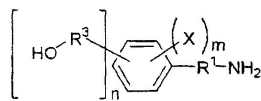


[0058]

[0059] (화학식 1 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 1 ≤ m+n ≤ 5임)

[0060] (1') 하기 화학식 5로 표시되는 히드록시페닐아민 화합물과 무기산으로부터, 하기 화학식 6으로 표시되는 히드록시페닐아미노 무기산염 화합물을 얻는 공정;

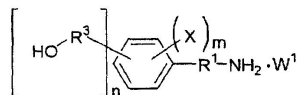
[0061] <화학식 5>



[0062]

[0063] (화학식 5 중, R^1 , R^3 , X, m 및 n은 화학식 1 중의 R^1 , R^3 , X, m 및 n과 동일함)

[0064] <화학식 6>



[0065]

[0066] (화학식 6 중, R^1 , R^3 , X, m 및 n은 화학식 1 중의 R^1 , R^3 , X 및 n, m과 동일하고, W^1 은 무기산을 나타냄)

[0067] (2') 상기 공정 (1')에서 얻어진 히드록시페닐아미노 무기산염 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 화합물로 부터, 하기 화학식 8로 표시되는 히드록시페닐 이소시아네이트 화합물을 얻는 공정;

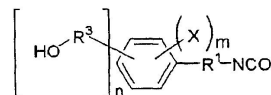
[0068] <화학식 7>



[0069]

[0070] (화학식 7 중, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 이미다졸류, 피라졸류 또는 $\text{R}'\text{O}-$ 를 나타내고, 상기 R' 는 분지를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타냄)

[0071] <화학식 8>

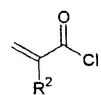


[0072]

[0073] (화학식 8 중, R^1 , R^3 , X, m 및 n은 화학식 1 중의 R^1 , R^3 , X, m 및 n과 동일함)

[0074] (3') 상기 공정 (2')에서 얻어진 히드록시페닐 이소시아네이트 화합물과 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 반응시키는 공정.

화학식 11



[0075]

[0076] (화학식 11 중, R^2 는 화학식 1 중의 R^2 와 동일함)

[0077] [18] 상기 [17]에 있어서, 상기 무기산이 황산, 질산, 염산, 탄산 및 인산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

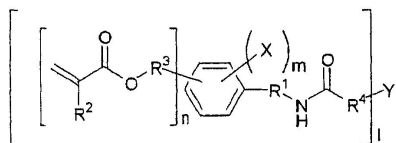
[0078] [19] 상기 [17]에 있어서, 상기 공정 (1') 내지 (3')에서의 반응이 용매 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

[0079] [20] 상기 [19]에 있어서, 상기 공정 (1')에서 사용하는 용매가 물, 알코올류, 에스테르류, 에테르류, 방향족계 탄화수소류, 지방족계 탄화수소류 및 할로젠계 탄화수소류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을

특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.

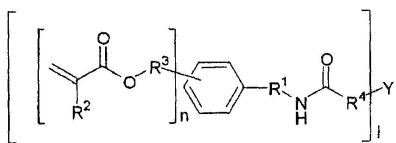
- [0080] [21] 상기 [19]에 있어서, 상기 공정 (2') 및 (3')에서 사용하는 용매가 에스테르류, 에테르류, 방향족계 탄화수소류, 지방족계 탄화수소류 및 할로젠계 탄화수소류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.
- [0081] [22] 상기 [20]에 있어서, 상기 공정 (2')가 공정 (1')의 종료 후, 용매를 증류 제거하고 나서 행해지는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.
- [0082] [23] 상기 [17]에 있어서, 상기 공정 (3')에서 염기성 질소 화합물을 촉매로서 첨가하는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제조 방법.
- [0083] [24] 하기 화학식 12로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.

화학식 12



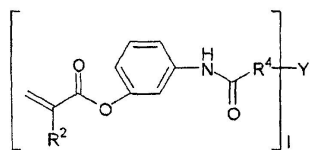
- [0084] (화학식 12 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R⁴는 에테르기, 티오에테르기 또는 NH기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, Y는 지방족기, 방향환을 포함하는 기, 복소환을 포함하는 기, 폴리카르보네이트 잔기, 폴리우레탄 잔기, 폴리에스테르 잔기, 또는 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물 잔기를 나타내고, l은 1 내지 50의 정수, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 1≤m+n≤5임)
- [0085] [25] 상기 [24]에 있어서, 상기 화학식 12 중의 R³이 단결합인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.
- [0086] [26] 상기 [24] 또는 [25]에 있어서, 상기 화학식 12 중의 n이 1인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.
- [0087] [27] 상기 [24] 내지 [26] 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 12 중의 R¹이 단결합인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.
- [0088] [28] 상기 [24]에 있어서, 하기 화학식 13으로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.

화학식 13



- [0090] (화학식 13 중, R¹, R², R³, R⁴, Y, l 및 n은 화학식 12 중의 R¹, R², R³, R⁴, Y, l 및 n과 동일함)
- [0091] [29] 상기 [24]에 있어서, 하기 화학식 14로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.

화학식 14

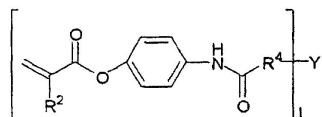


[0093]

[0094] (화학식 14 중, R^2 , R^4 , Y 및 l은 화학식 13 중의 R^2 , R^4 , Y 및 l과 동일함)

[0095] [30] 상기 [24]에 있어서, 하기 화학식 15로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.

화학식 15



[0096]

[0097] (화학식 15 중, R^2 , R^4 , Y 및 l은 화학식 13 중의 R^2 , R^4 , Y 및 l과 동일함)

[0098] [31] 상기 [24]에 기재된 화학식 12로 표시되고, 상기 화학식 12에서 방향환 상의 우레탄 결합을 함유하는 기에 대하여, 아크릴로일옥시기를 함유하는 치환기의 치환기 상수 σ 가 $0 < \sigma < 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0099] [32] 상기 [24]에 기재된 화학식 12로 표시되고, 상기 화학식 12에서 R^4 가 에테르기이고, Y가 알킬기, 크실릴렌기, 불소를 함유하는 기 또는 노르보르난기이고, l=1 또는 2인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0100] [33] 상기 [32]에 있어서, 상기 화학식 12의 Y가 $-(CH_2)_p(CF_2)_qF$ 로 표시되는 기(p는 0 내지 2의 정수를 나타내고, q는 0 내지 8의 정수를 나타내고, p와 q가 동시에 0이 되는 경우는 없음)인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0101] [34] 상기 [24]에 기재된 화학식 12로 표시되고, 상기 화학식 12에서 R^4 가 에테르기이고, Y가 플루오렌 골격을 갖는 기이고, n=2인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0102] [35] 상기 [24]에 기재된 화학식 12로 표시되고, 상기 화학식 12에서 R^4 가 NH기이고, Y가 알킬기, 크실릴렌기, 불소를 함유하는 기 또는 노르보르난기이고, n이 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0103] [36] 상기 [35]에 있어서, 상기 화학식 12에서, Y가 $-CH_2(CF_2)_qF$ 로 표시되는 기이거나, 또는 $-R^4-Y$ 가 2,6-디플루오로아닐린의 잔기인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0104] [37] 상기 [24]에 기재된 화학식 12로 표시되고, 상기 화학식 12에서 R^4 가 티오에테르기이고, Y가 직쇄 또는 분지된 포화 지방족기 또는 페닐기인 것을 특징으로 하는 반응성 단량체.

[0105] [38] 상기 [1]에 기재된 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는, 상기 [31] 내지 [37] 중 어느 하나에 기재된 반응성 단량체의 제조 방법.

[0106] [39] 상기 [24]에 있어서, 상기 화학식 12 중,

[0107] Y가 분자량 500 내지 5000의 폴리카르보네이트 골격을 포함하는 구조를 가짐과 동시에,

[0108] 알킬렌기가 트리메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기;

[0109] 알킬렌기가 테트라메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기;

[0110] 알킬렌기가 펜타메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기;

- [0111] 알킬렌기가 헥사메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기;
- [0112] 알킬렌기가 헵타메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기;
- [0113] 알킬렌기가 옥타메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기; 및
- [0114] 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,20-에이코산디올 잔기 및 1,4-시클로헥산디메탄올 잔기로부터 선택되는 1종 이상의 잔기를 갖고,
- [0115] n이 2인 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.
- [0116] [40] 상기 [39]에 있어서, 상기 알킬렌기가 트리메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기가 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,4-헵탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 및 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 잔기로부터 선택되고;
- [0117] 상기 알킬렌기가 테트라메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기가 1,4-부탄디올 잔기이고;
- [0118] 상기 알킬렌기가 펜타메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기가 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올 및 1,5-헥산디올 잔기로부터 선택되고;
- [0119] 상기 알킬렌기가 헥사메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기가 1,6-헥산디올 및 2-에틸-1,6-헥산디올 잔기로부터 선택되고;
- [0120] 상기 알킬렌기가 헵타메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기가 1,7-헵탄디올 잔기이고;
- [0121] 상기 알킬렌기가 옥타메틸렌기인 지방족 2가 알코올 잔기가 1,8-옥탄디올 및 2-메틸-1,8-옥탄디올 잔기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물.
- [0122] [41] 상기 [1]에 기재된 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 상기 [39]에 기재된 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법.
- [0123] [42] 상기 [1]에 기재된 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 반복 단위를 갖는 중합체 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법.
- [0124] [43] 상기 [42]에 있어서, 상기 중합체 화합물이 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물인 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법.
- [0125] [44] 상기 [41] 또는 [42]에 있어서, 상기 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물이 상기 [6]에 기재된 화학식 3 또는 상기 [7]에 기재된 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법.
- [0126] [45] 상기 [43]에 있어서, 상기 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물이 폴리에스테르폴리올 화합물, 폴리카르보네이트폴리올 화합물, 폴리에테르폴리올 화합물, 폴리우레탄폴리올 화합물, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체, 또는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법.
- [0127] [46] 상기 [43]에 있어서, 상기 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물이 카르복실기를 함유하는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법.
- [0128] [47] 상기 [1]에 기재된 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 반복 단위를 갖는 중합체 화합물을 반응시켜 얻어진 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.
- [0129] [48] 상기 [47]에 있어서, 상기 중합체 화합물이 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물인 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.
- [0130] [49] 상기 [47] 또는 [48]에 있어서, 상기 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물이 상기 [6]에 기재된 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.

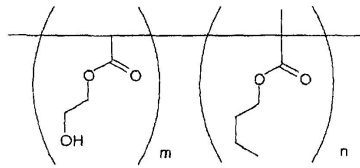
[0131] [50] 상기 [47] 또는 [48]에 있어서, 상기 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물이 상기 [7]에 기재된 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.

[0132] [51] 상기 [48]에 있어서, 상기 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물이 폴리에스테르폴리올 화합물, 폴리카르보네이트폴리올 화합물, 폴리에테르폴리올 화합물, 폴리우레탄폴리올 화합물, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체, 또는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.

[0133] [52] 상기 [48]에 있어서, 상기 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물이 카르복실기를 함유하는 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.

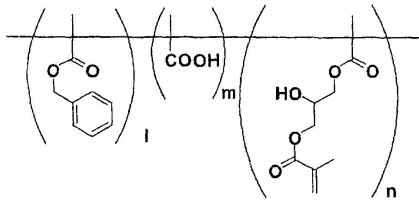
[0134] [53] 상기 [48]에 있어서, 상기 폴리히드록시 화합물이 분자량 5000 내지 50000의 하기 화학식 16 또는 17로 표시되는 반복 단위를 갖는 아크릴 공중합체인 것을 특징으로 하는 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체.

화학식 16



[0135]

화학식 17



[0136]

[0137] [54] 상기 [31] 내지 [37] 중 어느 하나에 기재된 반응성 단량체와 중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0138] [55] 상기 [54]에 기재된 경화성 조성물을 경화함으로써 형성된 경화물.

[0139] [56] 상기 [54]에 있어서, 상기 중합 개시제가 광중합 개시제인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0140] [57] 상기 [56]에 있어서, 에틸렌성 불포화 단량체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0141] [58] (A) 10 내지 40 질량%의 상기 [47] 내지 [53] 중 어느 하나에 기재된 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체, (B) 25 내지 60 질량%의 안료, (D) 2 내지 25 질량%의 광중합 개시제, (F) 5 내지 20 질량%의 에틸렌성 불포화 단량체, 및 (G) 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0142] [59] (A) 10 내지 40 질량%의 상기 [47] 내지 [53] 중 어느 하나에 기재된 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체, (B) 25 내지 60 질량%의 안료, (D) 2 내지 20 질량%의 광중합 개시제, (F) 5 내지 20 질량%의 에틸렌성 불포화 단량체, (G) 유기 용제, 및 (H) 2 내지 20 질량%의 다관능 티올을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0143] [60] 상기 [57] 내지 [59] 중 어느 하나에 있어서, 컬러 필터를 형성하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0144] [61] 상기 [58] 또는 [59]에 있어서, 상기 (B) 안료가 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0145] [62] (A) 상기 [47] 내지 [53] 중 어느 하나에 기재된 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체, (C) 열경화성 중합체, (D) 광중합 개시제, 및 (E) 열중합 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0146] [63] 상기 [62]에 있어서, 솔더 레지스트로서 사용되는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

[0147] [64] 상기 [62]에 기재된 경화성 조성물을 사용하여 형성된 절연 보호 피막.

[0148] [65] 상기 [64]에 기재된 절연 보호 피막을 갖는 인쇄 배선 기판.

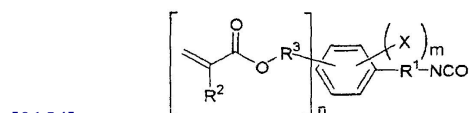
[0149] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0150] 이하, 본 발명에 따른 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물, 그의 제조 방법 및 우레탄 화합물의 합성에 대하여 상세히 설명한다. 또한, 본 명세서 중에서의 모든 화학식은 cis, trans 등의 입체 이성체를 모두 포함한다.

[0151] (i) (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물

[0152] 본 발명의 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

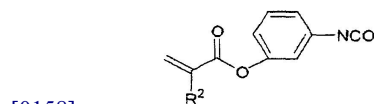
[0153] <화학식 1>



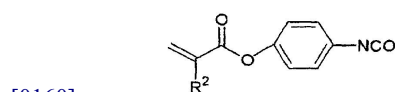
[0155] 화학식 1 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, 구체적으로는 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기 및 이소부틸렌기 등을 들 수 있다. 이 중에서 단결합, 메틸렌기 및 에틸렌기가 바람직하다. R²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, 구체적으로는 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 및 이소프로필렌기를 들 수 있다. 이 중에서 단결합, 메틸렌기 및 에틸렌기가 바람직하다. X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타낸다. m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 특히 1이 바람직하다. 단 1≤m+n≤5이다.

[0156] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(이하 "화합물 (I)"이라고도 함)의 바람직한 예로서, 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0157] <화학식 3>



[0159] <화학식 4>



[0161] 상기 화합물 (I)의 바람직한 구체예로서는 4-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트, 3-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트, 4-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트, 3-(아크릴로일옥시메틸)페닐이소시아네이트, 2-(아크릴로일옥시메틸)페닐이소시아네이트, 3,5-비스(메타크릴로일옥시메틸)페닐이소시아네이트 및 2,4-비스(아크릴로일옥시)페닐이소시아네이트를 들 수 있다.

[0162] 특히, 반응성 (메트)아크릴로일기를 포함하는 치환기로서는, 방향환 상의 이소시아네이트를 함유하는 기에 대하여 치환기 상수가 0<σ<0.8인 전자 흡인기가 바람직하고, 구체적으로는 메타크릴로일옥시기 및 아크릴로일옥시기 등을 들 수 있다.

[0163] 상기 화합물 (I)의 바람직한 구체예로서 예시한 이소시아네이트 화합물은, 반응성 (메트)아크릴로일기를 포함하는 치환기의 치환기 상수에 의해, 이소시아네이트기의 반응성을 제어하는 것이 가능해져, 실온하 또는 무촉매와 같은 조건하에서 부가 반응을 행하는 것이 가능해진다.

[0164] (ii) (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제1 제조 방법

[0165] 상기 화합물 (I)의 제1 제조 방법은,

[0166] (1) 상기 화학식 5로 표시되는 히드록시페닐아민 화합물(이하 "화합물 (V)"라고도 함)과 무기산으로부터, 상기 화학식 6으로 표시되는 히드록시페닐아미노 무기산염 화합물(이하 "화합물 (VI)"이라고도 함)을 합성하는 공정과,

[0167] (2) 상기 공정 (1)에서 얻어진 화합물 (VI)과 상기 화학식 7로 표시되는 화합물로부터, 상기 화학식 8로 표시되는 히드록시페닐 이소시아네이트 화합물(이하 "화합물 (VIII)"이라고도 함)을 합성하는 공정과,

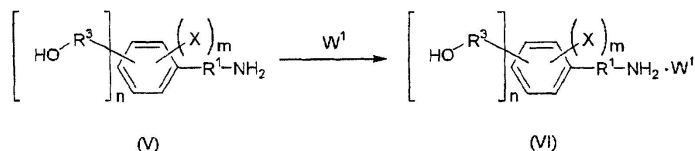
[0168] (3) 상기 공정 (2)에서 얻어진 화합물 (VIII)과 상기 화학식 9로 표시되는 화합물로부터, 상기 화학식 10으로 표시되는 이소시아네이트기 함유 페닐에스테르 화합물(이하 "화합물 (X)"이라고도 함)을 합성하는 공정과,

[0169] (4) 상기 공정 (3)에서 얻어진 화합물 (X)을 염기성 질소 화합물의 존재하에 탈염화수소시키는 공정을 포함한다.

[0170] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0171] <공정 (1)>

[0172] 공정 (1)은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 화학식 5로 표시되는 화합물 (V)와 무기산 (W^1)로부터, 화학식 6으로 표시되는 화합물 (VI)을 합성하는 공정이다.



[0173]

[0174] 상기 공정 (1)에서 원료로서 사용하는 화합물 (V)로서는, 예를 들면 4-아미노페놀, 3-아미노페놀, 2-아미노페놀, 4-(아미노메틸)페놀, 3-(아미노메틸)페놀, 2-(아미노메틸)페놀, 4-(1-아미노에틸)페놀, 3-(1-아미노에틸)페놀, 2-(1-아미노에틸)페놀, 4-(1-아미노프로필)페놀, 3-(1-아미노프로필)페놀, 2-(1-아미노프로필)페놀, 4-(2-아미노프로필)페놀, 3-(2-아미노프로필)페놀, 2-(2-아미노프로필)페놀, 4-(3-아미노프로필)페놀, 3-(3-아미노프로필)페놀, 2-(3-아미노프로필)페놀, 4-(1-아미노-1-메틸에틸)페놀, 3-(1-아미노-1-메틸에틸)페놀, 2-(1-아미노-1-메틸에틸)페놀, 4-(2-아미노-1-메틸에틸)페놀, 3-(2-아미노-1-메틸에틸)페놀, 2-(2-아미노-1-메틸에틸)페놀, 4-아미노-1,2-벤젠디올, 3-아미노-1,2-벤젠디올, 5-아미노-1,3-벤젠디올, 4-아미노-1,3-벤젠디올, 2-아미노-1,3-벤젠디올, 3-아미노-1,4-벤젠디올, 2-아미노-1,4-벤젠디올, 5-아미노메틸-1,3-벤젠디올, 4-아미노메틸-1,3-벤젠디올, 2-아미노메틸-1,3-벤젠디올, 4-아미노메틸-1,2-벤젠디올, 3-아미노메틸-1,2-벤젠디올, 4-(2-아미노에틸)-1,2-벤젠디올, 3-(2-아미노에틸)-1,2-벤젠디올, 5-(2-아미노에틸)-1,3-벤젠디올, 4-(2-아미노에틸)-1,3-벤젠디올, 2-(2-아미노에틸)-1,3-벤젠디올, 3-(3-아미노프로필)-1,4-벤젠디올, 2-(3-아미노프로필)-1,4-벤젠디올, 4-(3-아미노프로필)-1,2-벤젠디올, 3-(3-아미노프로필)-1,2-벤젠디올, 3-(2-아미노프로필)-1,4-벤젠디올, 2-(2-아미노프로필)-1,4-벤젠디올, 4-(2-아미노프로필)-1,2-벤젠디올, 3-(2-아미노프로필)-1,2-벤젠디올, 4-(2-아미노-1-메틸에틸)-1,2-벤젠디올, 3-(2-아미노-1-메틸에틸)-1,2-벤젠디올, 2-아미노-1,3,5-벤젠트리올, 6-아미노-1,2,4-벤젠트리올, 5-아미노-1,2,4-벤젠트리올, 3-아미노-1,2,4-벤젠트리올, 5-아미노-1,2,3-벤젠트리올, 4-아미노-1,2,3-벤젠트리올, 5-아미노메틸-1,2,3-벤젠트리올, 4-아미노메틸-1,2,3-벤젠트리올, (4-아미노페닐)에탄올, (3-아미노페닐)에탄올, (2-아미노페닐)에탄올, 2-(4-아미노페닐)에탄올, 2-(3-아미노페닐)에탄올, 2-(2-아미노페닐)에탄올, 2-[4-(아미노메틸)페닐]에탄올, 2-[2-(아미노메틸)페닐]에탄올, 3,5-비스(1-아미노페닐)에탄올 등을 들 수 있다.

[0175] 이 중에서 5-아미노-1,3-벤젠디올, 3,5-비스(1-아미노페닐)에탄올, 2-[4-(아미노메틸)페닐]에탄올, 4-(아미노메틸)페놀, 2-(아미노메틸)페놀, 4-아미노페놀, 3-아미노페놀 및 2-아미노페놀이 바람직하다.

[0176] 상기 공정 (1)에서 사용하는 무기산은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 황산, 질산, 염산, 탄산, 인산 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 염산, 탄산 및 건조 염화수소 가스이고, 보다 바람직하게는 염산 및 건조 염화수소 가스이고, 특히 바람직하게는 건조 염화수소 가스이다.

[0177] 상기 무기산의 사용량은 상기 아민 화합물 (V)의 종류에 따라 상이하며, 특별히 한정되지 않지만, 아민 화합물 (V) 1 몰에 대하여, 통상적으로 1 내지 5 몰, 바람직하게는 1 내지 1.2 몰이다. 무기산 사용량이 상기 범위보다 적으면, 수율이 저하될 가능성 및 다음의 공정에 악영향을 줄 가능성이 있다. 한편, 상기 범위를 초과하면 폐액 처리나 제외 장치 등에 부담이 되기 때문에 바람직하지 않다.

[0178] 상기 공정 (1)에서 사용하는 용매는 상기 아민 화합물 (V)의 종류에 따라 상이하며, 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로 용매를 사용하는 것이 바람직하지만, 원료의 아민 화합물 (V) 및/또는 생성되는 아미노무기산염 화합물 (VI)이 액체인 경우 또는 용융되는 경우에는, 용매를 사용하지 않을 수도 있다.

[0179] 사용할 수 있는 용매로서는, 예를 들면 물; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, n-헥산올 등의 알코올류; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르 등의 쉐상 에테르류; 디옥산, 디옥솔란, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르류; 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 메시틸렌, 쿠멘 등의 방향족계 탄화수소류; 프로판, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 지방족계 탄화수소류; 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디클로로벤젠 등의 할로젠계 탄화수소류를 들 수 있다. 이 중에서 디옥산, 디옥솔란, 테트라히드로푸란, 아세트산에틸 등이 극성이 높기 때문에 바람직하다.

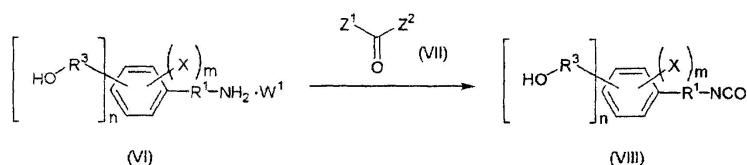
[0180] 상기 용매의 사용량으로서는, 아민 화합물 (V) 1 질량부에 대하여 통상적으로 2 내지 100 질량부, 바람직하게는 3 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 10 질량부이다. 용매량이 상기 범위보다 적으면 반응을 제어하는 것이 곤란해질 가능성이 있고, 상기 범위보다 많으면 반응 속도가 현저히 늦어질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0181] 반응 온도는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 통상적으로 0 내지 150 ℃, 바람직하게는 15 내지 120 ℃, 보다 바람직하게는 30 내지 100 ℃이다. 반응 온도가 상기 범위보다 낮으면 반응 속도가 늦어질 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 생성된 염이 열에 의해 분해될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0182] 상기 공정 (1)에서 얻어진 아미노무기산염 화합물 (VI)은 그대로 다음 공정 (2)에 사용할 수도 있지만, 용매를 증류 제거한 후 다음 공정 (2)에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 추출, 재결정 등의 통상적인 정제 방법에 의해 정제한 후 사용할 수도 있다.

[0183] <공정 (2)>

[0184] 공정 (2)는 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 상기 공정 (1)에서 얻어진 화합물 (VI)과 화학식 7로 표시되는 화합물 (VII)로부터, 화학식 8로 표시되는 화합물 (VIII)을 합성하는 공정이다.

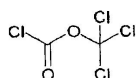


[0185]

[0186] 상기 화학식 7 중의 Z^1 및 Z^2 의 바람직한 예로서는, 불소 원자; 염소 원자; 브롬 원자; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기, 헥소시기, 시클로헥소시기 등의 알킬옥시기; 비닐옥시기, 알릴옥시기 등의 알케닐옥시기; 페닐옥시기, 톨릴옥시기, 크실릴옥시기, 비페닐옥시기, 나프틸옥시기, 안트릴옥시기, 페난트릴옥시기 등의 아릴옥시기; 이미다졸, 2-이미다졸린, 3-이미다졸린, 4-이미다졸린, 이미다졸리딘, 이미다졸리돈, 에틸렌요소, 에틸렌티오요소 등의 이미다졸류; 피라졸, 1-피라졸린, 2-피라졸린, 3-피라졸린, 피라졸리돈 등의 피라졸류 등을 들 수 있다. 이 중에서 염소 원자 및 불소 원자가보다 바람직하고, 특히 염소 원자가 바람직하다.

[0187] 또한, 상기 화합물의 이량체 또는 삼량체를 사용할 수 있다. 이량체는 화합물 (VII) 2 분자를 포함하며, 예를 들면 Z^1 및 Z^2 가 염소 원자인 경우, 하기 화학식 18로 표시된다.

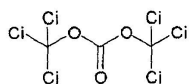
화학식 18



[0188]

[0189] 또한, 삼량체는 화합물 (VII) 3 분자를 포함하며, 예를 들면 Z^1 및 Z^2 가 염소 원자인 경우, 하기 화학식 19로 표시된다.

화학식 19



[0190]

[0191]

상기 아미노무기산염 화합물 (VI)에 대한 화합물 (VII)의 사용량은, 사용하는 화합물 (VII)의 종류에 따라 상이하며, 특별히 한정되지 않는다. 이론적으로, 화합물 (VI)과 화합물 (VII)의 반응은 1:1의 몰비로 진행되지만, 반응을 원활히 행하기 위해서는, 과잉량의 화합물 (VII)을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 화합물 (VI) 1 몰에 대하여 화합물 (VII)은 통상적으로 1 내지 10 몰, 바람직하게는 1 내지 5 몰이다. 화합물 (VII)의 양이 상기 범위보다 적으면, 미반응 아미노무기산염 화합물 (VI)이 증가하여, 수율이 저하됨과 동시에 불순물이 많아질 우려가 있다. 한편, 상기 범위를 초과하면 반응에는 아무런 영향을 주지 않지만, 제외 장치 등이 필요해지고, 환경에 대한 부하가 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0192]

상기 공정 (2)에서 사용되는 용매는 원료 아민 화합물 (V)의 종류에 따라 상이하며, 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로 용매를 사용하는 것이 바람직하지만, 아미노무기산염 화합물 (VI)이 액체인 경우 또는 용융되는 경우에는, 용매를 사용하지 않을 수도 있다. 사용할 수 있는 용매로서는, 상기 공정 (1)에서 예시한 용매 중, 물 및 알코올류를 제외한 각종 유기 용매를 들 수 있다.

[0193]

용매의 사용량으로서는, 아미노무기산염 화합물 (VI) 1 질량부에 대하여 1.5 내지 200 질량부, 바람직하게는 2 내지 20 질량부이다. 용매량이 상기 범위보다 적으면 반응을 원활히 행할 수 없게 될 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 폐기하는 용매량이 증가되며, 환경에 대한 부하가 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0194]

공정 (2)에서의 반응 온도는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하지만, 통상적으로 30 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 120 °C이다. 반응 온도가 상기 범위보다 낮으면 반응 속도가 늦어질 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 아민무기산염 화합물 (VI)으로부터 무기산염이 유리되어, 불순물 생성의 원인이 될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0195]

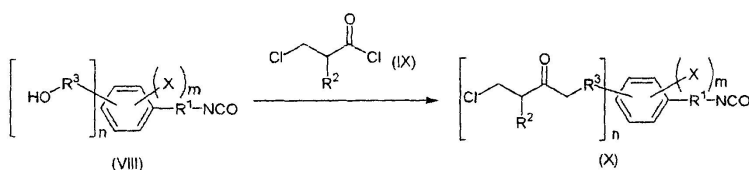
얻어진 이소시아네이트 화합물 (VIII)은 그대로 다음 공정 (3)의 반응에 사용할 수 있지만, 추출, 재결정, 증류 등의 정제 조작에 의해 정제한 후 사용할 수도 있다.

[0196]

<공정 (3)>

[0197]

공정 (3)은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 공정 (2)에서 얻어진 화합물 (VIII)과 화학식 9로 표시되는 화합물 (IX)로부터, 화학식 10으로 표시되는 화합물 (X)을 합성하는 공정이다.



[0198]

[0199]

상기 화합물 (IX), 예를 들면 3-클로로프로피온산클로라이드는, 디메틸포름아미드를 용매로 하고 메타크릴산과 포스겐을 반응시킴으로써 얻어진다. 이들 화합물은 일반적으로 시약으로서 구입할 수 있다.

[0200]

이소시아네이트 화합물 (VIII)에 대한 화합물 (IX)의 사용량은 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하지만, 일반적으로 화합물 (VIII) 1 몰에 대하여 1 내지 10 몰, 바람직하게는 3 내지 6 몰이다. 화합물 (IX)의 사용량이 상기 범위보다 적으면, 수율이 저하되어 불순물이 많아질 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 폐기물이 증가되며, 환경에 대한 부하가 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0201]

공정 (3)에서는 통상적으로 용매를 사용하는 것이 바람직하지만, 이소시아네이트 화합물이 액체인 경우 또는 용융되는 경우에는, 용매를 사용하지 않을 수도 있다. 사용할 수 있는 용매로서는, 상기 공정 (2)의 용매와 동일한 것을 들 수 있다.

[0202]

용매의 사용량으로서는, 이소시아네이트 화합물 (VIII) 1 질량부에 대하여 1.5 내지 200배 질량, 바람직하게는 2 내지 20배 질량이다. 용매량이 상기 범위보다 적으면, 반응을 원활히 행할 수 없게 될 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 폐기하는 용매량이 증가되며, 환경에 대한 부하가 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

다.

[0203] 공정 (3)에서의 반응 온도는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하지만, 통상적으로 30 내지 150 ℃, 바람직하게는 50 내지 120 ℃이다. 반응 온도가 상기 범위보다 낮으면 반응 속도가 늦어질 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 불순물이 증가될 가능성이 있음과 동시에, 불포화 결합이 중합될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0204] 공정 (3)에서는, 반응 속도를 촉진하는 촉매로서 염기성 질소 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 염기성 질소 화합물이란, 탈염화수소화 반응을 목적으로 한 염기성을 나타내는 질소 함유 화합물이다.

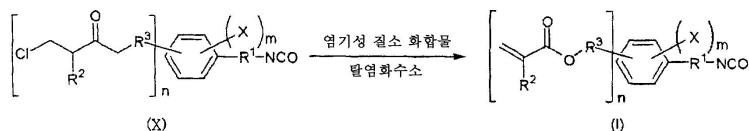
[0205] 이러한 염기성 질소 화합물로서는, 예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 디메틸에틸아민, 디메틸이소프로필아민, 디에틸메틸아민, 디메틸부틸아민, 디메틸헥실아민, 디이소프로필에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, 테트라메틸디아미노메탄, 디메틸벤질아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸-1,4-디아미노부탄, 테트라메틸-1,3-디아미노부탄, 테트라메틸-1,6-디아미노헥산, 펜타메틸 디에틸렌트리아민, 1-메틸피페리딘, 1-에틸피페리딘, N,N-메틸피페라진, N-메틸모르폴린, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노엔(DBN), 2,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, 제3급 질소를 함유하는 이온 교환 수지 등을 들 수 있다.

[0206] 상기 염기성 질소 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 상기 염기성 질소 화합물 중에서 트리메틸아민, 트리에틸아민 및 트리프로필아민이 바람직하다.

[0207] 얻어진 이소시아네이트기 함유 페닐에스테르 화합물 (X)은 그대로 다음 공정 (4)의 반응에 사용할 수 있지만, 추출, 재결정, 증류 등의 정제 조작에 의해 정제한 후 사용할 수도 있다.

[0208] <공정 (4)>

[0209] 공정 (4)는 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 공정 (3)에서 얻어진 화합물 (X)을 상기 염기성 질소 화합물의 존재하에 탈염화수소함으로써, 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물을 합성하는 공정이다.



[0210]

[0211] 공정 (4)에서 사용하는 염기성 질소 화합물로서는, 상기 공정 (3)에서 예시한 염기성 질소 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 공정 (4)에서는 제3급 질소 원자를 함유하는 염기성 질소 화합물이 바람직하고, 제3급 질소 원자를 함유하며, 상기 제3급 질소 원자가 방향환기 이외의 기, 예를 들면 알킬기를 1개 이상 갖고 있는 염기성 질소 화합물이 보다 바람직하다. 또한, 이 제3급 질소 원자에 결합되어 있는 방향환기는 1개 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리메틸아민, 트리에틸아민 및 트리프로필아민이 바람직하고, 특히 트리에틸아민이 바람직하다.

[0212] 상기 염기성 질소 화합물의 사용량은 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하지만, 상기 공정 (3) 종료 후의 반응액 중의 알칼리 분해성 염소의 농도를 측정하고, 그 측정값에 의해 염기성 질소 화합물의 양을 결정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 측정된 알칼리 분해성 염소 1 몰에 대하여, 염기성 질소 화합물의 양은 0.5 내지 10 몰, 바람직하게는 0.8 내지 5.0 몰, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 2.0 몰이다.

[0213] 염기성 질소 화합물의 사용량이 상기 범위보다 적으면 수율이 저하될 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 생성되는 화합물의 안정성이 악화될 가능성이 있고, 비용이 상승하기 때문에 바람직하지 않다.

[0214] 또한, 상기 알칼리 분해성 염소의 양은, 상기 공정 (3)에서 얻어진 반응액을 메탄올/물 혼합 용매로 희석하고, 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 가열한 후, 질산은 용액을 사용하여 전위차 적정법에 의해 얻어지는 값이며, 상세한 설명은 후술한다.

[0215] 공정 (4)에서 사용되는 용매는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하며, 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로 용매를 사용하는 것이 바람직하지만, 에스테르 화합물 (X)이 액체인 경우 또는 용융되는 경우에는, 용매를 사용하지 않을 수도 있다. 사용할 수 있는 용매로서는, 상기 공정 (2)와 동일한 것을 들 수 있다.

[0216] 용매의 사용량은, 예를 들면 에스테르 화합물 (X) 1 질량부에 대하여 1.5 내지 200 질량부, 바람직하게는 2 내

지 20 질량부이다. 용매량이 상기 범위보다 적으면 반응을 원활히 행할 수 없게 될 가능성이 있음과 동시에, 생성되는 염의 제거가 곤란해지고, 상기 범위를 초과하면 폐기하는 용매량이 증가되며, 환경에 대한 부하가 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0217] 공정 (4)에서의 반응 온도는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하하며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0 내지 150 °C, 바람직하게는 20 내지 100 °C이다. 반응 온도가 상기 범위보다 낮으면 반응 속도가 늦어질 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 탈염화수소 반응에 의해 생성된 불포화 결합이 중합될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0218] 상기 공정 (4)에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 (I)은 일반적인 조작, 즉 여과, 추출, 재결정, 증류 등에 의해 정제할 수 있다.

[0219] (iii) (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제2 제조 방법

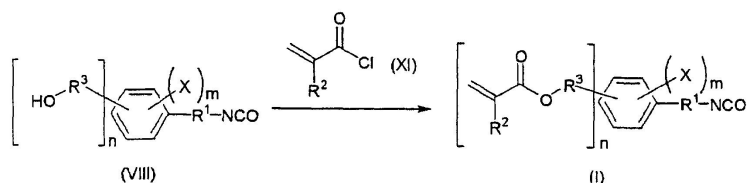
[0220] 이어서, 본 발명의 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물의 제2 제조 방법에 대하여 설명한다. 제2 제조 방법은,

[0221] (1') 상기 제1 제조 방법의 공정 (1)과 동일한 공정과,

[0222] (2') 상기 제1 제조 방법의 공정 (2)와 동일한 공정과,

[0223] (3') 상기 공정 (2')에서 얻어진 이소시아네이트 화합물 (VIII)과 화학식 11로 표시되는 화합물(이하 "화합물 (XI)"이라고도 함)로부터, 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물을 합성하는 공정을 포함한다.

[0224] 공정 (3')의 반응식을 이하에 나타낸다.



[0225]

[0226] 공정 (3')에서 사용되는 화합물 (XI)은, 예를 들면 메타크릴산클로라이드인 경우, 디메틸포름아미드를 용매로 하고 메타크릴산과 포스겐을 반응시킴으로써 얻어진다. 또한, 화합물 (XI)은 시약 회사로부터 구입할 수 있다.

[0227] 상기 화합물 (XI)의 사용량은 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하지만, 히드록시페닐 이소시아네이트 화합물 (VIII) 1 몰에 대하여 1 내지 10 몰, 바람직하게는 3 내지 6 몰이다. 화합물 (XI)의 사용량이 상기 범위보다 적으면 수율이 저하되고, 불순물이 증가될 가능성이 있으며, 상기 범위를 초과하면 폐기물이 증가하여, 처리 비용이 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0228] 상기 공정 (3')에서 사용되는 용매는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하하며, 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로 용매를 사용하는 것이 바람직하지만, 이소시아네이트 화합물 (VIII)이 액체인 경우 또는 용융되는 경우에는, 용매를 사용하지 않을 수도 있다. 사용할 수 있는 용매로서는, 상기 제1 제조 방법의 공정 (2)에서 예시한 것을 들 수 있다.

[0229] 용매의 사용량은, 화합물 (VIII) 1 질량부에 대하여 1.5 내지 200 질량부, 바람직하게는 2 내지 20 질량부이다. 용매량이 상기 범위보다 적으면 반응을 원활히 행할 수 없게 될 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 폐기하는 용매량이 증가되며, 환경에 대한 부하가 높아질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0230] 공정 (3')에서의 반응 온도는 사용하는 화합물의 종류에 따라 상이하지만, 통상적으로 30 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 120 °C이다. 반응 온도가 상기 범위보다 낮으면 반응 속도가 늦어질 가능성이 있고, 상기 범위를 초과하면 불순물이 증가될 가능성이 있음과 동시에, 불포화 결합이 중합될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0231] 상기 공정 (3')에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 (I)은 일반적인 조작, 즉 여과, 추출, 재결정, 증류 등에 의해 정제할 수 있다.

[0232] 본 발명의 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물은 고내열성 및 고굴절률 등을 부여하는 기능을 갖기 때문에, 기능성 수지의 분야에 유용하다. 예를 들면, 본 발명의 화합물 (I)과, 메틸메타크릴레이트,

메틸아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트류 또는 비닐에테르, 스티렌 등의 비닐기를 갖는 화합물 등을 공중합 시킴으로써, 고내열성 및 고굴절률 등의 기능을 갖는 기능성 중합체 재료를 제조할 수 있다.

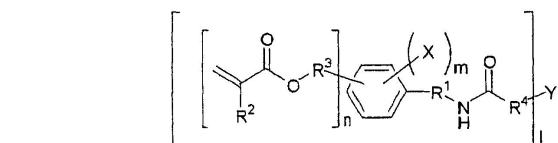
[0233] (iv) 반응성 단량체

[0234] 본 발명의 화합물 (I)과, 히드록실기, 아미노기, 카르복실기 등의 활성 수소를 갖는 단량체, 올리고머 또는 중합체 등을 반응시킴으로써, 상기 단량체, 올리고머 또는 중합체 등에 고내열성 및 고굴절률 등의 기능을 부여한 재료를 제조할 수 있다.

[0235] 또한, 본 발명의 화합물 (I)을 사용함으로써, 빠른 경화 속도를 실현하고, 고내열성 및 고굴절률 등의 기능을 갖는 조성물이 얻어질 가능성이 있다.

[0236] 예를 들면, 본 발명의 화합물 (I)과 분자 내에 히드록실기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써, 하기 화학식 12로 표시되는 (메트)아크릴로일기 함유 우레탄 화합물을 얻을 수 있다.

[0237] <화학식 12>



[0239] 상기 화학식 12 중, R¹은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, 구체적으로는 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기 및 이소부틸렌기 등을 들 수 있다. 이 중에서 단결합, 메틸렌기 및 에틸렌기가 바람직하다.

[0240] R²는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0241] R³은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, 구체적으로는 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 및 이소프로필렌기를 들 수 있다. 이 중에서 단결합, 메틸렌기 및 에틸렌기가 바람직하다.

[0242] R⁴는 에테르기, 티오에테르기 또는 NH기를 나타낸다.

[0243] X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타낸다.

[0244] l은 1 내지 50의 정수를 나타내고, m은 0 내지 4의 정수를 나타내고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 특히 1이 바람직하다. 단, 1 ≤ m+n ≤ 5이다.

[0245] Y는 지방족기, 방향환을 포함하는 기, 복소환을 포함하는 기, 폴리카르보네이트 잔기, 폴리우레탄 잔기, 폴리에스테르 잔기, 또는 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물 잔기이다.

[0246] 치환기 Y의 지방족기는 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄소쇄를 포함하며, 치환할 수 있는 위치를 1 내지 4개 갖는 기이다. 그 구체예로서는 직쇄 또는 분지된 알킬기, 직쇄 또는 분지된 알킬렌기, 환상 알킬기 등을 들 수 있다.

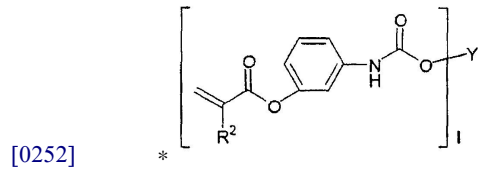
[0247] 치환기 Y의 지방족기는 추가로 치환기를 가질 수 있다. 이러한 치환기의 구체예로서는 에틸기, n-부틸기, n-헥실기, -CH₂CH₂(CF₂)₈F, -CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₃ 등의 알킬기; 시클로헥실기, 시클로알케닐기, 노르보르닐기 등의 환상 알킬기 등을 들 수 있다.

[0248] 치환기 Y의 방향족기는 치환할 수 있는 위치를 1 내지 4개 갖는 방향족기이고, 그 구체예로서는 페닐기, 크실릴렌기, 비스페놀기, 플루오렌기 등을 들 수 있다.

[0249] 치환기 Y의 복소환기는 치환할 수 있는 위치를 1 내지 4개 갖는 복소환기이고, 그 구체예로서는 피리딜기, 티에닐기, 푸릴기, 피페리딜기, 이미다졸릴기, 퀴놀릴기 등을 들 수 있다.

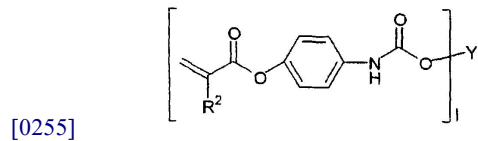
[0250] 상기 화학식 12로 표시되는 화합물의 특히 바람직한 예로서, 하기 화학식 14 또는 XV로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0251] <화학식 14>



[0253] (화학식 14 중, R^2 , Y 및 1은 화학식 12 중의 R^2 , Y 및 1과 동일함)

[0254] <화학식 15>



[0256] (화학식 15 중, R^2 , Y 및 1은 화학식 12 중의 R^2 , Y 및 1과 동일함)

[0257] 본 발명의 반응성 단량체는, 빛 또는 열에 의해 에틸렌성 불포화기에서 라디칼 중합 또는 양이온 중합 등이 발생하여 경화된다.

[0258] 이하, 본 발명의 반응성 단량체에서의 바람직한 구체예에 대하여, R^4 가 에테르기인 경우, 티오에테르기인 경우, NH기인 경우 각각에 대하여 설명한다.

[0259] < R^4 가 에테르기인 반응성 단량체>

[0260] 제1 예에서의 반응성 단량체에서는 화학식 12의 R^4 가 에테르기이고, Y가 불소를 함유하는 기이고, 1=1이다. 이러한 1개의 치환 위치를 갖는 불소 함유기의 구체예로서는 플루오로알킬기를 들 수 있다. 이 플루오로알킬기는 탄소수가 1 내지 20인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고, 직쇄 구조(예를 들면 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 등)일 수도 있고, 분지 구조(예를 들면 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 등)일 수도 있고, 지환식 구조(바람직하게는 5원환 또는 6원환, 예를 들면 피플루오로시클로헥실기, 피플루오로시클로펜틸기 또는 이들로 치환된 알킬기 등)일 수도 있고, 에테르 결합을 가질 수도 있다. 에테르 결합을 갖는 플루오로알킬기의 구체예로서는, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 등을 들 수 있다.

[0261] 또한, 상기한 플루오로알킬기는 동일한 분자 중에 복수 포함될 수 있다.

[0262] 화학식 12에서의 Y의 바람직한 예로서는, $-(\text{CH}_2)_p(\text{CF}_2)_q\text{F}$ 로 표시되는 기(p는 0 내지 2의 정수를 나타내고, q는 0 내지 8의 정수를 나타내고, p와 q가 동시에 0이 되는 경우는 없음)를 들 수 있다.

[0263] 불소 함량은, 반응성 단량체의 전체량에 대하여 30 중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 중량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상이다. 불소 함량이 낮으면 굴절률의 값이 커져 반사 방지막이나 클래딩재(cladding material)로서 사용되는 경우, 저굴절 재료로서의 특성을 발휘할 수 없는 경우가 있다. 예를 들면, 불소 함량이 40 중량% 미만이면 굴절률이 1.45 이상이 되는 경우가 있지만, 이러한 굴절률은 저굴절 재료로서 적절하지 않다. 단, 반응성 단량체를 1 성분으로 하여 조성물을 제조함으로써, 조성물의 전체량에 대하여 불소 함량을 50 중량% 이상으로 할 수 있다.

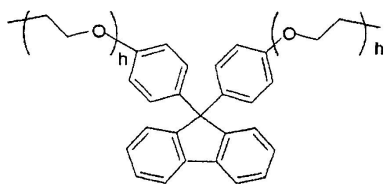
[0264] 제2 예에서의 반응성 단량체에서는 화학식 12의 R^4 가 에테르기이고, Y가 불소를 함유하는 기이고, 1=2이다. 이러한 2개의 치환 위치를 갖는 불소 함유기로서는, 불소 함유 디올로부터 얻어지는 기가 바람직하고, 불소 함유 디올의 구체예로서는 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1,5-펜탄디올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산디올, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로-1,8-옥탄디올 등의 피플루오로알킬디올; 피플루오로트리에틸렌글리콜, 피플루오로테트라에틸렌글리콜 등의 피플루오로알킬렌글리콜; α -(1,1-디플루오로-2-히드록시에틸)- ω -(2,2-디

플루오로에탄올)폴리(옥시-1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌), α -(1,1-디플루오로-2-히드록시에틸)- ω -(2,2-디플루오로에탄올)폴리(옥시-디플루오로메틸렌), α -(1,1-디플루오로-2-히드록시에틸)- ω -(2,2-디플루오로에탄올)폴리(옥시-디플루오로메틸렌)(옥시-1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌) 등의 폴리퍼플루오로알킬렌에테르디올; 3-퍼플루오로부틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로옥틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로부틸-1,2-에폭시프로판 등의 플루오로알킬에폭시드의 개환 디올; 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)헥사플루오로프로판 등을 들 수 있다. 또한, 이들 불소 함유 디올에 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 등의 알킬렌옥시드를 부가시킨 디올로부터 얻어지는 기일 수도 있다.

[0265] 반응성 단량체의 전체량에 대한 불소 함량의 바람직한 범위는 상술한 제1 예와 동일하다.

[0266] 제3 예에서의 반응성 단량체에서는 화학식 12의 R⁴가 에테르기이고, Y가 플루오렌 골격을 갖는 기이고, l=2이다. 이러한 플루오렌 골격을 갖는 기로서는, 하기 화학식 20으로 표시되는 기를 들 수 있다.

화학식 20



[0267]

[0268] 상기 화학식 20에서 h는 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 2이다.

[0269] <R⁴가 NH기인 반응성 단량체>

[0270] 제1 예에서의 반응성 단량체에서는 화학식 12의 R⁴가 NH기이고, Y가 불소를 함유하는 기이고, l=1이다. 이러한 1개의 치환 위치를 갖는 불소 함유기로서는, 상술한 R⁴가 에테르기인 경우와 동일한 기를 들 수 있지만, 바람직한 구체예로서는 F(CF₂)₃CH₂-, F(CF₂)₆CH₂-, F(CF₂)₇CH₂-, F(CF₂)₈CH₂-, 2,6-디플루오로아닐린의 잔기 등의 방향족 기를 들 수 있다.

[0271] 제2 예에서의 반응성 단량체에서는 화학식 12의 R^4 가 NH기이고, Y가 포화 지방족기 또는 방향족기이고, 1=2이다. 포화 지방족기로서는, 예를 들면 2개의 치환 위치를 갖는 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소쇄를 포함하는 기를 들 수 있다. 구체예로서는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥사메틸렌, 폴리옥시알킬렌 등의 알킬렌 직쇄 구조를 갖는 기, 시클로헥실, 노르보르난 등의 치환 구조를 갖는 기를 들 수 있다.

[0272] 또한 방향족기로서는 페닐렌기, 크실릴렌기, 4,4'-메틸렌비스(페닐아민)기, 2,3,5,6-테트라플루오로-페닐기, 2,3,5,6-테트라플루오로-1,4-크실릴렌기 등을 들 수 있다.

[0273] <R⁴가 티오에테르기인 반응성 단량체>

[0274] R⁴가 티오에테르기인 경우의 치환기 Y로서는, R⁴가 에테르기 또는 NH기인 상술한 경우와 동일한 기를 들 수 있다. 치환기 Y의 구체예로서는, 화학식 1의 (메트)아크릴로일기 함유 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를, 메르캅토기를 1개 이상 갖는 다음과 같은 화합물에 부가함으로써 얻어진 것을 들 수 있다. 이러한 메르캅토기를 1개 이상 갖는 화합물의 구체예로서는 메틸메르캅탄, 에틸메르캅탄, 프로필메르캅탄, 부틸메르캅탄, 아밀메르캅탄, 헥실메르캅탄, 헵틸메르캅탄, 옥틸메르캅탄, 노닐메르캅탄, 시클로헥틸메르캅탄, 시클로헥실메르캅탄, 푸르푸릴메르캅탄, 티오펜올, 티오크레졸, 에틸티오펜올, 벤질메르캅탄, 1,2-에탄디티올, 1,2-프로판디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,2,3-프로판트리티올, 1,1-시클로헥산디티올, 1,2-시클로헥산디티올, 비스클로[2,2,1]헵타-exo-cis-2,3-디티올, 1,1-비스(메르캅토메틸)시클로헥산, 비스(2-메르캅토에틸)에테르, 에틸렌글리콜비스(2-메르캅토아세테이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판비스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올프로판비스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트ρί톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리트ρί톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,2-디메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,3-비스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,4-비스(2-메르캅토에틸)벤젠,

틸)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,3-비스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,4-비스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠, 1,3,5-트리메르캅토벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4-트리스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,3,5-트리스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,2,4-트리스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,3,5-트리스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,2,3,4-테트라메르캅토벤젠, 1,2,3,5-테트라메르캅토벤젠, 1,2,4,5-테트라메르캅토벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(2-메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(2-메르캅토에틸렌옥시)벤젠, 2,2'-디메르캅토비페닐, 4,4'-티오비스-벤젠티올, 4,4'-디메르캅토비페닐, 4,4'-디메르캅토비벤질, 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,4-나프탈렌디티올, 1,5-나프탈렌디티올, 2,6-나프탈렌디티올, 2,7-나프탈렌디티올, 2,4-디메틸벤젠-1,3-디티올, 4,5-디메틸벤젠-1,3-디티올, 9,10-안트라센디메탄티올, 1,3-비스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,4-비스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오메틸)벤젠, 1,3-비스(2-메르캅토에틸티오메틸)벤젠, 1,4-비스(2-메르캅토에틸티오메틸)벤젠, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,4-트리스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,3,5-트리스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3,4-테트라키스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3,5-테트라키스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(2-메르캅토에틸티오)벤젠, 비스(2-메르캅토에틸)술폰, 비스(2-메르캅토에틸티오)메탄, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)에탄, 1,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 테트라키스(2-메르캅토에틸티오메틸)메탄, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판티올, 2,5-디메르캅토-1,4-디티올, 비스(2-메르캅토에틸)디술폰, 3,4-티오펜디티올, 1,2-비스(2-메르캅토에틸)티오-3-메르캅토프로판, 비스-(2-메르캅토에틸티오-3-메르캅토프로판)술폰 등을 들 수 있다. 이 중에서도 옥틸메르캅탄, 1,6-헥산디티올, 2-메르캅토에틸술폰, 1,4-디메르캅토벤젠이 바람직하다.

[0275] (v) 반응성 단량체의 제조 방법

[0276] 본 발명에서의 화학식 12의 반응성 단량체는, 화학식 1로 표시되는 2개의 중합성 관능기를 함유하는 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 화합물, 예를 들면 히드록실기, 아미노기 또는 메르캅토기를 함유하는 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다. 그 반응 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 혼합하는 것만으로 화학식 12의 반응성 단량체를 얻을 수 있다.

[0277] 상기 화학식 12의 화합물의 제조 방법으로서, (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 히드록실기를 함유하는 화합물을 용매 중에서 반응시킬 때에는, 우레탄화 촉매를 사용하는 것이 일반적으로 행해지고 있다. 우레탄화 촉매를 사용함으로써, 반응을 현저히 빠르게 할 수 있다.

[0278] 우레탄화 촉매로서는, 예를 들면 디부틸주석디라우레이트, 나프텐산구리, 나프텐산코발트, 나프텐산아연 등을 들 수 있다. 그러나, 이들 촉매는 모두 중금속류를 포함하기 때문에, 친환경화를 고려한 경우 최대한 사용을 회피할 필요가 있다.

[0279] 또한, 우레탄화 반응에서의 방향족 이소시아네이트의 반응성은, 방향환 상의 치환기의 전자 흡인성 또는 치환기 상수에 크게 영향을 받는다.

[0280] 치환기 상수란, 하메트의 식에 기초하여 정의된 방향환 상의 활성 수소를 갖는 치환기의 반응성을 정량화한 파라미터이며, 치환기가 수소 원자인 경우, 치환기 상수는 0으로 정의되어 있다. 일반적으로 전자 공여성기의 치환기 상수는 음, 전자 흡인성기의 치환기 상수는 양이며, 그 절대값이 높을수록 효과도 크다.

[0281] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 방향족 이소시아네이트에서는, 치환기의 전자 흡인성이 높을수록 이소시아네이트기의 반응성을 높인다는 관점에서 바람직하고, 치환기 상수가 양의 값이면, 반응을 촉진시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0282] 예를 들면, 비치환된 페닐이소시아네이트나 p-메틸페닐이소시아네이트를 사용한 경우에는, 화학식 1로 표시되는 방향족 이소시아네이트에 비해, 이소시아네이트기의 반응성이 대폭 저하되는 경향이 있다.

[0283] 비치환된 페닐이소시아네이트의 치환기 상수는 상기한 바와 같이 0이고, p-메틸페닐이소시아네이트의 치환기 상수는 -0.17로, 모두 양의 값이 아니고, 모두 전자 흡인성기도 아니다. 이것은, 두 화합물의 이소시아네이트기의 반응성이 화학식 1의 이소시아네이트 단량체에 비해 낮다는 결과를 지지하는 것이다.

[0284] 한편, 화학식 1로 표시되는 화합물은 히드록실기에 대한 충분한 반응성을 갖고 있으며, 촉매를 사용하지 않고,

상기 반응성 단량체를 제조하기 위한 반응을 완결시키는 것이 가능하다. 그 반응 온도는 바람직하게는 0 ℃ 내지 60 ℃이고, 보다 바람직하게는 25 ℃ 내지 40 ℃이다. 반응 온도가 0 ℃ 미만이면 반응이 완결되지 않고, 원료가 잔류될 우려가 있으며, 60 ℃를 초과하면 부반응이 일어나거나, 또는 착색될 우려가 있기 때문에 모두 바람직하지 않다.

[0285] 또한, 상기 방법을 이용함으로써, 반응 조성을 간략화할 수 있고, 중금속류의 배제에 의해 환경에 대한 부하를 감소시킬 수 있어, 공업적으로 매우 유용하다.

[0286] 상기한 반응은 히드록실기, 아미노기 및 메르캡토기 이외의 기로도 진행된다고 알려져 있다. 예를 들면, 이소시아네이트기는 카르복실기 등과도 반응하기 때문에, 부가 반응에 의해 반응성 에틸렌성 불포화기를 도입할 수 있다.

[0287] 따라서, 이러한 화학식 1의 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 1개의 반응성 에틸렌성 불포화기를 함유하는 이소시아네이트 화합물을 병용하여, 히드록실기, 아미노기 또는 메르캡토기를 함유하는 화합물과 반응시킬 수 있다. 이러한 1개의 반응성 에틸렌성 불포화기를 함유하는 이소시아네이트 화합물의 구체예로서는, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-(2-에틸부테노일옥시)에틸이소시아네이트, 2-(2-프로필부테노일옥시)에틸이소시아네이트, 메타크릴로일옥시메틸이소시아네이트, 아크릴로일옥시메틸이소시아네이트, (2-에틸부테노일옥시)메틸이소시아네이트, (2-프로필부테노일옥시)메틸이소시아네이트, 3-메타크릴로일옥시프로필이소시아네이트, 3-아크릴로일옥시프로필이소시아네이트, 3-(2-에틸부테노일옥시)프로필이소시아네이트, 3-(2-프로필부테노일옥시)프로필이소시아네이트, 4-메타크릴로일옥시부틸이소시아네이트, 4-아크릴로일옥시부틸이소시아네이트, 4-(2-에틸부테노일옥시)부틸이소시아네이트, 4-(2-프로필부테노일옥시)부틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0288] (vi) 경화성 조성물

[0289] 본 발명의 경화 조성물은 화학식 12의 반응성 단량체와 중합 개시제를 함유한다. 중합 개시제로서는 광중합 개시제를 사용할 수 있고, 자외선 또는 가시광선 등의 활성 에너지선을 조사함으로써, 반응성 단량체가 중합 반응을 일으켜 경화물을 얻을 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 구체예로서는 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2'-디메톡시-2-페닐아세토페논, 크산톤, 플루오렌, 플루오레논, 벤즈알데히드, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카르바졸, 3-메틸아세토페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 미힐러 케톤, 벤조일프로필에테르, 벤조인에틸에테르, 벤질디메틸케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0290] 이 중에서도 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤이 바람직하다.

[0291] 상기한 광중합 개시제는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0292] 또한, 열에 의해 반응성 단량체의 중합 반응을 일으켜, 경화물을 얻을 수도 있다. 즉, 열중합 개시제를 반응성 단량체에 첨가함으로써, 열경화성 조성물을 제조할 수 있다. 이러한 열중합 개시제로서는 디아실퍼옥시드류, 케톤퍼옥시드류, 히드로퍼옥시드류, 디알킬퍼옥시드류, 퍼옥시에스테르류, 아조계 화합물, 과황산염 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0293] 중합 개시제의 사용량은, 반응성 단량체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부이다. 중합 개시제의 사용량이 0.1 중량부 미만이면, 반응성 단량체의 중합 속도가 늦어지는 경우가 있다. 또한, 산소 등에 의한 중합 저해를 받기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, 중합 개시제의 사용량이 20 중량부를 초과하면, 반대로 중합 반응이 억제되어 얻어지는 경화막의 강도, 밀착 강도, 내열성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 착색의 원인이 된다.

[0294] 본 발명의 경화성 조성물은, 화학식 12의 반응성 단량체 이외의 반응성 단량체를 함유할 수 있다. 이러한 반응성 단량체를 함유시킴으로써, 조성물의 점도를 조정할 수 있음과 동시에, 얻어지는 경화물의 특성, 예를 들면 반응성, 경도, 탄성, 밀착성 등의 기계적 특성, 투명성 등의 광학적 특성을 조정할 수 있다.

[0295] 이러한 반응성 단량체의 구체예로서는,

[0296] 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, 디이소프로페닐벤젠,

o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 1,1-디페닐에틸렌, p-메톡시스티렌, N,N-디메틸-p-아미노스티렌, N,N-디에틸-p-아미노스티렌, 에틸렌성 불포화 피리딘, 에틸렌성 불포화 이미다졸 등의 에틸렌성 불포화 방향족 화합물;

[0297] (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 카르복실기 함유 화합물;

[0298] 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 아밀(메트)아크릴레이트, 이소아밀(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 운데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 이소스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트류;

[0299] 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로헵틸(메트)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실(메트)아크릴레이트 등의 플루오로알킬(메트)아크릴레이트류;

[0300] 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류;

[0301] 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트 등의 페녹시알킬(메트)아크릴레이트류;

[0302] 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 프로폭시에틸(메트)아크릴레이트, 부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시부틸(메트)아크릴레이트 등의 알콕시알킬(메트)아크릴레이트류;

[0303] 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트류;

[0304] 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트류;

[0305] 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 4-부틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리스클로데카닐(메트)아크릴레이트 등의 시클로알킬(메트)아크릴레이트류;

[0306] 벤질(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 히드록시피발산에스테르네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시에틸(메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 반응성 단량체는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0307] 본 발명의 경화성 조성물은, 화학식 12의 반응성 단량체와 중합 개시제를 실온 또는 가열 조건하에서, 믹서, 볼 밀, 3축 롤 등의 혼합기에 의해 혼합하거나, 또는 반응성 단량체나 용제 등을 희석제로서 첨가하여 용해함으로써, 배합 및 조정할 수 있다. 여기서 희석제로서 사용되는 반응성 단량체의 구체예로서는 상술한 반응성 단량체 등을 들 수 있다. 용제의 구체예로서는 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소프로필 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 염화메틸렌 등의 할로젠화 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0308] 본 발명의 경화성 조성물은, 예를 들면 기재 위에 경화성 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 방사선을 조사하거나 또는 가열함으로써 경화시킬 수 있다. 경화를 위해, 방사선의 조사와 가열을 모두 행할 수 있다.

[0309] 도막의 두께는 평가용으로서 1 내지 200 μm 가 바람직하지만, 용도에 따라 적절히 설정된다.

[0310] 도포 방법으로서, 예를 들면 다이 코터, 스핀 코터, 분무 코터, 커튼 코터, 롤 코터 등에 의한 도포, 스크린 인쇄 등에 의한 도포, 침지 등에 의한 도포를 들 수 있다.

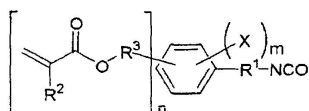
[0311] 경화를 위해 사용되는 방사선으로서, 전자선 또는 자외로부터 적외의 파장 범위의 빛이 바람직하다. 예를 들면, 자외선이면 초고압 수은 광원 또는 메탈 할라이드 광원, 가시광선이면 메탈 할라이드 광원 또는 할로겐 광원, 적외선이면 할로겐 광원을 사용할 수 있지만, 이외에도 레이저, LED 등의 광원을 사용할 수 있다. 방사선의 조사량은 광원의 종류, 도막의 막 두께 등에 따라 적당히 설정된다.

[0312] 본 발명의 경화성 조성물은 레지스트(솔더 레지스트, 에칭 레지스트, 컬러 필터 레지스트, 스페이서 등), 실링(방수 실링 등), 도료(방오 도료, 불소계 도료, 수성 도료 등), 감압성 접착제 및 접착제(접착제, 다이싱 테이프 등), 인쇄판(CTP판, 오프셋판 등), 인쇄 교정(컬러프루프 등), 렌즈(콘택트 렌즈, 마이크로 렌즈, 광 도파로 등), 치과 재료, 표면 처리(광택유 코팅, 디스크 코팅 등), 전지 재료(고체 전해질 등) 등의 용도에 사용할 수 있다.

[0313] (vii) (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체

[0314] 본 발명의 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체는, 하기 화학식 1로 표시되는 이소시아네이트 화합물과, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 반복 단위를 갖는 중합체 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물이다.

[0315] <화학식 1>

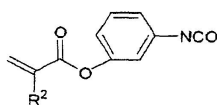


[0316]

[0317] (화학식 1 중, R^1 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 은 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지된 알킬렌기를 나타내고, X는 독립적으로 할로젠 원자 또는 전자 흡인기를 나타내고, m은 0 내지 4의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타낸다. 단 $1 \leq m+n \leq 5$ 임)

[0318] 상기 이소시아네이트 화합물에서의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

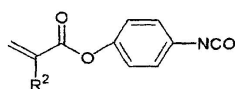
[0319] <화학식 3>



[0320]

[0321] (화학식 3 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄)

[0322] <화학식 4>



[0323]

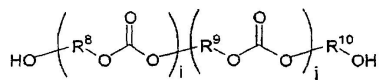
[0324] (화학식 4 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄)

[0325] 여기서, 화학식 1의 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 상기한 중합체 화합물은 히드록실기, 아미노기, 메르캅토기 등의 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 반복 단위를 갖고 있다. 이들 히드록실기, 아미노기 또는 메르캅토기는 화학식 1의 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합, 요소 결합 또는 티오우레탄 결합을 형성한다.

- [0326] 여기서, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 반복 단위란, 이러한 관능기를 갖거나 또는 중합 반응에 의해 상기 관능기를 형성 가능한 단량체를 기준으로 한 반복 단위이며, 단량체를 중합시킴으로써 상기 중합체 화합물이 얻어진다. 중합체 화합물은 동일종의 단량체를 포함하는 단독 중합체일 수도 있고, 서로 이종의 단량체끼리의 공중합체일 수도 있다.
- [0327] 상기 중합체 화합물로서는 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물이 바람직하다.
- [0328] 본 발명의 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피(질량부, PC)에 의한 폴리스티렌 환산의 값)은, 통상적으로 500 내지 100,000이고, 바람직하게는 8,000 내지 40,000이다.
- [0329] (viii) (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법
- [0330] 상기한 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체는 화학식 1의 이소시아네이트 화합물과, 활성 수소를 갖는 관능기가 결합된 반복 단위를 갖는 중합체 화합물을 반응시켜 얻어지지만, 그 반응 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 이들을 혼합하는 것만으로 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체를 얻을 수 있다.
- [0331] 상기 (메트)아크릴레이트 중합체 (A)의 제조 방법으로서, (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물과, 히드록실기를 함유하는 화합물을 용매 중에서 반응시킬 때에는, 우레탄화 촉매를 사용하는 것이 일반적으로 행해지고 있다. 우레탄화 촉매를 사용함으로써, 반응을 현저히 빠르게 할 수 있다.
- [0332] 우레탄화 촉매의 구체예로서는 디부틸주석디라우레이트, 나프텐산구리, 나프텐산코발트, 나프텐산아연 등을 들 수 있다. 그러나, 이들 촉매는 모두 중금속류이므로, 친환경화를 고려한 경우 최대한 사용을 피할 필요가 있다.
- [0333] 또한, 우레탄화 반응에서의 방향족 이소시아네이트의 반응성은, 방향환 상의 치환기의 전자 흡인성 또는 치환기 상수에 크게 영향을 받는다. 치환기 상수란, 하메트의 식에 기초하여 정의된 방향환 상의 활성 수소를 갖는 치환기의 반응성을 정량화한 파라미터이며, 일반적으로 전자 공여성기의 치환기 상수는 음, 전자 흡인성기의 치환기 상수는 양이고, 그 절대값이 높을수록 효과도 크다.
- [0334] 본 발명의 화학식 1의 방향족 이소시아네이트에서는, 치환기의 전자 흡인성이 높을수록 이소시아네이트기의 반응성을 높인다는 관점에서 바람직하고, 치환기 상수가 양의 값이면, 반응을 촉진시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0335] 예를 들면, 비치환된 페닐이소시아네이트나 p-메틸페닐이소시아네이트를 사용한 경우에는, 화학식 1로 표시되는 방향족 이소시아네이트에 비해, 이소시아네이트기의 대폭적인 반응성의 저하가 관찰된다.
- [0336] 비치환된 페닐이소시아네이트의 치환기 상수를 0으로 한 경우, p-메틸페닐이소시아네이트의 치환기 상수는 -0.17이고, 이것은 상기한 결과를 지지하는 것이다.
- [0337] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 히드록실기에 대한 충분한 반응성을 갖고 있으며, 촉매를 사용하지 않고 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체를 제조하기 위한 반응을 완결시키는 것이 가능하다. 그 반응 온도는 0 ℃ 내지 60 ℃이고, 바람직하게는 25 ℃ 내지 40 ℃이다. 반응 온도가 0 ℃ 미만이면 반응이 완결되지 않고, 원료가 잔류될 우려가 있으며, 60 ℃를 초과하면 부반응이 일어나거나, 또는 착색될 우려가 있기 때문에 모두 바람직하지 않다.
- [0338] (ix) 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물
- [0339] 본 발명에서 사용되는 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물은 폴리에스테르폴리올 화합물, 폴리카르보네이트폴리올 화합물, 폴리에테르폴리올 화합물, 폴리우레탄폴리올 화합물, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체, 또는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물이다.
- [0340] (ix-a) 폴리에스테르폴리올 화합물
- [0341] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르폴리올 화합물은, 1 분자 중에 2 이상의 히드록실기와 1 이상의 에스테르 결합을 갖는 화합물이며, 그 구체예로서는 다가 알코올과 다염기산의 에스테르로부터 얻어지는 폴리에스테르계 폴리올, 폴리카프로락톤디올, 폴리부티로락톤디올 등의 폴리락톤계 디올 등을 들 수 있다. 또한, 카르복실기가 잔존하도록 합성된 폴리에스테르폴리올 화합물을 사용할 수도 있다.
- [0342] (ix-b) 폴리카르보네이트폴리올 화합물

[0343] 본 발명에서 사용되는 폴리카르보네이트폴리올은, 1 분자 중에 2 이상의 히드록실기와 1 이상의 카르보네이트 결합을 갖는 화합물이다. 이 중에서도, 하기 화학식 21로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식 21



[0344]

[0345] (화학식 21 중, R^8 , R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 히드록실기 및/또는 카르복실기를 가질 수도 있는 탄소수가 2 내지 30인 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기를 나타내고, i 및 j 는 각각 독립적으로 0 내지 100의 정수를 나타냄)

[0346] R^8 , R^9 및 R^{10} 은 바람직하게는 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌기이고, 그 구체예로서는 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 프로필렌기, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌기, 1,2-시클로헥실렌기, 1,3-시클로헥실렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0347] 상기한 폴리카르보네이트폴리올 화합물은, 예를 들면 디페닐카르보네이트 등의 디아릴카르보네이트와, 에틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린, 소르비톨 등의 폴리올의 반응에 의해 얻을 수 있다.

[0348] (ix-c) 폴리에테르폴리올 화합물

[0349] 본 발명에서 사용되는 폴리에테르폴리올 화합물은 바람직하게는 2 이상의 알킬렌글리콜이 탈수하여 축합된 구조를 갖는 화합물이다. 이러한 화합물은 알킬렌글리콜의 축합 또는 알킬렌옥시드의 개환 중합 등에 의해 제조된다.

[0350] 알킬렌글리콜의 구체예로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다.

[0351] 알킬렌옥시드의 구체예로서는 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 테트라히드로푸란, 스티렌옥시드, 페닐글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0352] 폴리에테르폴리올 화합물의 구체예로서는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 에틸렌옥시드/프로필렌옥시드 공중합체, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0353] (ix-d) 폴리우레탄폴리올 화합물

[0354] 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄폴리올 화합물은, 1 분자 중에 2 이상의 히드록실기와 1 이상의 우레탄 결합을 갖는 것이다. 이들은 폴리이소시아네이트와 폴리올을 임의의 적절한 방법에 의해 반응시킴으로써 얻어진다. 이 반응시에, 화학식 1의 이소시아네이트 화합물을 함께 주입하여 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체를 제조할 수 있다.

[0355] 폴리이소시아네이트의 구체예로서는 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페닐메틸렌디이소시아네이트, (o, m 또는 p)-크실렌디이소시아네이트, 메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디메틸렌디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디메틸렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0356] 폴리올의 구체예로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 디올 화합물, 글리세린, 트리메틸올프로판 등의 트리올 화합물, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 디글리세린 등을 들 수 있다.

[0357] 또한, 폴리올 화합물로서 디히드록시 지방족 카르복실산 등의 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물을 사용할 수 있으며, (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체 중에 카르복실기를 도입함으로써 알칼리 현상성을 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0358] 이러한 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물로서는 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등을 들 수 있다. 이들은

1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0359] 또한, 폴리올로서 상기 (ix-a)의 폴리에스테르폴리올 화합물, 상기 (ix-b)의 폴리카르보네이트폴리올 화합물, 상기 (ix-c)의 폴리에테르폴리올 화합물을 사용할 수도 있다.

[0360] (ix-e) 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체

[0361] 본 발명에서 사용되는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 1종 이상을 임의의 적절한 방법에 의해 단독 중합 또는 공중합시켜 얻어지는 중합체이다. 여기서 사용되는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 구체예로서는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판-산화알킬렌 부가물-모노(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥사노일옥시에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0362] 이 중에서도 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 이들 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0363] 공중합체를 구성하는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 이외의 구성 성분은 이들과의 공중합성을 갖는 불포화 화합물이고, 그 구체예로서는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트; 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트 등의 지환식(메트)아크릴레이트; 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 페닐카르비톨(메트)아크릴레이트, 노닐페닐(메트)아크릴레이트, 노닐페닐카르비톨(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시(메트)아크릴레이트 등의 방향족(메트)아크릴레이트; 2-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-tert-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 메타크릴옥시에틸포스페이트, 비스-메타크릴옥시에틸포스페이트, 메타크릴옥시에틸페닐산포스페이트(페닐 P) 등의 인 원자를 갖는 메타크릴레이트; 글리시딜(메트)아크릴레이트; 알릴(메트)아크릴레이트; 페녹시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0364] 또한, (메트)아크릴산, 이타콘산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 폴리카프로락톤(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일옥시에틸프탈레이트, (메트)아크릴로일옥시에틸숙시네이트 등의 카르복실기 또는 산 무수물기를 갖는 불포화 화합물을 사용할 수도 있다.

[0365] 또한, 본 명세서에서 (메트)아크릴레이트 등의 표현은 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 의미한다.

[0366] 또한, N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 N-비닐 화합물, 스티렌, 비닐톨루엔 등의 비닐 방향족 화합물도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0367] (ix-f) 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물

[0368] 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물은 에폭시 수지의 에폭시기에 불포화 모노카르복실산을 부가시킨 것이며, 경우에 따라 추가로 다염기산 무수물을 반응시킴으로써 얻어진다. 여기서 사용할 수 있는 에폭시 수지의 구체예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 수지, (o, m, p)-크레졸노볼락 에폭시 수지, 페놀노볼락 에폭시 수지, 나프톨 변성 노볼락 에폭시 수지, 할로젠화 페놀노볼락 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0369] 이 중에서도 광감도의 면에서 노볼락에폭시 수지, (o, m, p)-크레졸노볼락 에폭시 수지, 페놀노볼락 에폭시 수지, 나프톨 변성 노볼락 에폭시 수지, 할로젠화 페놀노볼락 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지를 원료로서 사용한 카르복실산기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가 바람직하다.

[0370] 본 발명의 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피(질량부, PC)에 의한 폴리스티렌 환산의 값)은, 통상적으로 500 내지 100,000이고, 바람직하게는 8,000 내지 40,000이다. 수 평균 분자량 500 미만이면, 피막 강도가 현저히 저하된다. 한편, 수 평균 분자량이 40,000을 초과하면, 현상성이

나 가요성이 저하된다.

- [0371] 본 발명의 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체를 레지스트에 사용하는 경우, 그 산가가 5 내지 150 mgKOH/g 인 것이 바람직하고, 30 내지 120 mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 산가가 5 mgKOH/g 미만이면, 알칼리 현상 성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 산가가 150 mgKOH/g을 초과하면, 경화막의 내알칼리성·전기 특성 등을 손상시키는 경우가 있다.
- [0372] 상술한 반복 단위를 갖는 폴리히드록시 화합물 중, 카르복실기를 갖는 화합물은, 화학식 1의 이소시아네이트가 특정 반응 조건에서 카르복실기와 반응하여 아마이드 결합을 생성한다. 이러한 반응에 의해 화학식 1의 화합물을 부가시킬 수 있다.
- [0373] 또한, 이러한 화학식 1의 이소시아네이트 화합물과, 1개의 반응성 에틸렌성 불포화기를 함유하는 이소시아네이트 화합물을 병용하여, 히드록실기 (또는 아미노기, 메르캅토기)를 함유하는 중합체 화합물과 반응시킬 수도 있다. 이러한 1개의 반응성 에틸렌성 불포화기를 함유하는 이소시아네이트 화합물의 구체예로서는, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-(2-에틸부테노일옥시)에틸이소시아네이트, 2-(2-프로필부테노일옥시)에틸이소시아네이트, 메타크릴로일옥시메틸이소시아네이트, 아크릴로일옥시메틸이소시아네이트, (2-에틸부테노일옥시)메틸이소시아네이트, (2-프로필부테노일옥시)메틸이소시아네이트, 3-메타크릴로일옥시프로필이소시아네이트, 3-아크릴로일옥시프로필이소시아네이트, 3-(2-에틸부테노일옥시)프로필이소시아네이트, 3-(2-프로필부테노일옥시)프로필이소시아네이트, 4-메타크릴로일옥시부틸이소시아네이트, 4-아크릴로일옥시부틸이소시아네이트, 4-(2-에틸부테노일옥시)부틸이소시아네이트, 4-(2-프로필부테노일옥시)부틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0374] (x) 경화성 조성물
- [0375] 본 발명의 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체 이외에, 다른 성분을 배합함으로써 경화성 조성물이 얻어진다. 이 경화성 조성물은, 레지스트(솔더 레지스트, 에칭 레지스트, 컬러 필터 레지스트, 스페이서 등), 실링(방수 실링 등), 도료(방오 도료, 불소계 도료, 수성 도료 등), 감압성 접착제 및 접착체(접착제, 다이싱 테이프 등), 인쇄판(CTP판, 오프셋판 등), 인쇄 교정(컬러프루프 등), 렌즈(콘택트 렌즈, 마이크로 렌즈, 광 도 파로 등), 치과 재료, 표면 처리(광섬유 코팅, 디스크 코팅 등), 전지 재료(고체 전해질 등) 등의 용도에 사용할 수 있다.
- [0376] 예를 들면, 컬러 필터용에 바람직한 경화성 조성물, 또는 솔더 레지스트용에 바람직한 경화성 조성물의 구체예는 이하와 같다. 또한, 이러한 경화성 조성물에 사용되는 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체로서 특히 바람직한 것은, 폴리히드록시 화합물에 화학식 1의 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트 중합체이다.
- [0377] (x-a) 컬러 필터용에 바람직한 경화성 조성물
- [0378] 이 경화성 조성물은 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체, (B) 안료, (D) 광중합 개시제, (F) 에틸렌성 불포화 단량체 및 (G) 유기 용제를 함유한다.
- [0379] (x-a-a) (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체
- [0380] 상기한 경화성 조성물에서의 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 함유량은 통상적으로 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 내지 90 질량%이다. (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체와, (F) 에틸렌성 불포화 단량체 등의 다른 경화성 성분의 질량비는 강도와 광감도의 균형의 면에서 바람직하게는 30/70 내지 90/10, 보다 바람직하게는 40/60 내지 85/15이다. (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 질량비가 30/70보다 작아지면, 피막 강도가 저하된다. 한편, (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 질량비가 90/10보다 커지면, 경화 수축이 커진다.
- [0381] (x-a-b) (B) 안료
- [0382] (B) 안료로서는 적색, 녹색, 청색의 안료를 사용할 수 있지만, 방사선을 최대한 차폐하는 것으로서는 흑색 안료를 들 수 있다. 이러한 흑색 안료로서 공지된 것을 사용할 수 있는데, 그 구체예로서는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 카본 나노 튜브, 흑연, 철흑, 산화철계 흑색 안료, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 티탄 블랙 등을 들 수 있다. 또한, 적색, 녹색, 청색의 삼색의 유기 안료를 혼합하여 흑색계 안료로서 사용할 수도 있다.
- [0383] 이 중에서도 카본 블랙, 티탄 블랙이 바람직하고, 차광률, 화상 특성의 면에서 특히 카본 블랙이 바람직하다.

- [0384] 카본 블랙으로서는 시판되어 있는 것을 사용할 수 있으며, 그 바람직한 입경은 분산성, 해상도를 고려하면 5 내지 200 nm, 보다 바람직하게는 10 내지 100 nm이다. 입경이 5 nm 미만이면 균일한 분산이 곤란해지고, 입경이 200 nm를 초과하면 해상도가 저하된다.
- [0385] 카본 블랙의 구체예로서는, 데구사사 제조의 스페셜 블랙(Special Black) 550, 스페셜 블랙 350, 스페셜 블랙 250, 스페셜 블랙 100, 스페셜 블랙 4, 미쯔비시 가가꾸(주) 제조의 MA 100, MA 220, MA 230, 캐봇사 제조의 블랙펄즈(BLACKPEARLS) 480, 콜롬비안 카본사 제조의 라벤(RAVEN) 410, 라벤 420, 라벤 450, 라벤 500 등을 들 수 있다.
- [0386] (x-a-c) (D) 광중합 개시제
- [0387] (D) 광중합 개시제는 활성 광선에 의해 여기되어 라디칼을 발생하고, 에틸렌성 불포화 결합의 중합을 개시하는 화합물이다. 이러한 광중합 개시제는 고자광하에 라디칼을 발생할 필요가 있기 때문에, 광감도가 높은 것이 바람직하다. 광중합 개시제의 구체예로서는 헥사아릴비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 아미노아세토페논계 화합물, 증감 색소와 유기 붕소염계 화합물의 조합, 티타노센계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0388] 이 중에서도 헥사아릴비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 아미노아세토페논계 화합물, 글리옥시에스테르계 화합물, 비스아실포스핀옥시드계 화합물 및 이들의 조합이 바람직하다.
- [0389] 헥사아릴비이미다졸계 화합물의 구체예로서는 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(m-메톡시페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(o-메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0390] 감도를 더욱 높이기 위해 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 벤조페논계 화합물, 2,4-디에틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물 등을 증감제로서 첨가할 수 있다.
- [0391] 트리아진계 화합물의 구체예로서는 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-프로피오닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-벤조일-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스(4-메톡시페닐)-6-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-2,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-클로로스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-아미노페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스(3-클로로페닐)-6-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-아미노스티릴)-4,6-비스(디클로로메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0392] 아미노아세토페논계 화합물의 구체예로서는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등을 들 수 있다.
- [0393] 벤조페논계 화합물의 구체예로서는 벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 벤조일벤조산, 4-페닐벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술퍼드, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, (2-아크릴로일옥시에틸)(4-벤조일벤질)디메틸암모늄브로마이드, 4-(3-디메틸아미노-2-히드록시프로폭시)-벤조페논메토클로라이드모노하이드레이트, (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0394] 티오크산톤계 화합물의 구체예로서는 티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-(3-디메틸아미노-2-히드록시프로폭시)-3,4-디메틸-9H-티오크산텐-9-온메토클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0395] 퀴논계 화합물의 구체예로서는 2-에틸안트라퀴논, 9,10-페난트렌퀴논 등을 들 수 있다.
- [0396] 티타노센계 화합물의 구체예로서는 일본 특허 공개 (소)59-152396호 공보, 일본 특허 공개 (소)61-151197호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-10602호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-41484호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-291호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-12403호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-20293호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-27393호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-52050호 공보, 일본 특허 공개 (평)4-221958호 공보, 일본 특허 공개 (평)4-21975호 공보 등에 기재된 티타노센 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는 디시클로펜타디에닐-Ti-디클로라이드, 디시

클로펜타디에닐-Ti-디페닐, 디시클로펜타디에닐-Ti-비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐-Ti-비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐-Ti-비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐-Ti-비스(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐-Ti-비스(2,4-디플루오로페닐), 비스(메틸시클로펜타디에닐)-Ti-비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 비스(메틸시클로펜타디에닐)-Ti-비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 비스(메틸시클로펜타디에닐)-Ti-비스(2,6-디플루오로페닐) 등을 들 수 있다.

[0397] 옥사디아졸계 화합물의 구체예로서는 할로메틸기를 갖는 2-페닐-5-트리클로로메틸-1,3,4,-옥사디아졸, 2-(p-메틸페닐)-5-트리클로로메틸-1,3,4,-옥사디아졸, 2-(p-메톡시페닐)-5-트리클로로메틸-1,3,4,-옥사디아졸, 2-스티릴-5-트리클로로메틸-1,3,4,-옥사디아졸, 2-(p-메톡시스티릴)-5-트리클로로메틸-1,3,4,-옥사디아졸, 2-(p-부톡시스티릴)-5-트리클로로메틸-1,3,4,-옥사디아졸 등을 들 수 있다.

[0398] 글리옥시에스테르계 화합물의 구체예로서는 벤질디메틸케탈, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등을 들 수 있다.

[0399] 비스아실포스핀옥시드계 화합물의 구체예로서는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥시드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥시드 등을 들 수 있다.

[0400] (x-a-d) (F) 에틸렌성 불포화 단량체

[0401] (F) 에틸렌성 불포화 단량체는 활성 광선의 조사시에 (D) 광중합 개시제로부터 발생하는 라디칼로 가교되는 화합물이고, 조성물의 점도를 조정하는 역할 등을 한다. 구체적으로는 (메트)아크릴산에스테르가 바람직하게 사용된다.

[0402] (메트)아크릴산에스테르의 구체예로서는,

[0403] 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트;

[0404] 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트 등의 지환식 (메트)아크릴레이트;

[0405] 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 페닐카르비톨(메트)아크릴레이트, 노닐페닐(메트)아크릴레이트, 노닐페닐카르비톨(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시(메트)아크릴레이트 등의 방향족 (메트)아크릴레이트;

[0406] 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 부탄디올모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 페녹시히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트 등의 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트;

[0407] 2-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-tert-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노기를 갖는 (메트)아크릴레이트;

[0408] 메타크릴옥시에틸포스페이트, 비스-메타크릴옥시에틸포스페이트, 메타크릴옥시에틸페닐산포스페이트(페닐 P) 등의 인 원자를 갖는 메타크릴레이트;

[0409] 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 비스-글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 디아크릴레이트;

[0410] 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 폴리아크릴레이트;

[0411] 비스페놀 S의 에틸렌옥시드 4 몰 변성 디아크릴레이트, 비스페놀 A의 에틸렌옥시드 4 몰 변성 디아크릴레이트, 지방산 변성 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 프로필렌옥시드 3 몰 변성 트리아크릴레이트,

트리메틸올프로판의 프로필렌옥사이드 6 몰 변성 트리아크릴레이트 등의 변성 폴리올폴리아크릴레이트;

- [0412] 비스(아크릴로일옥시에틸)모노히드록시에틸이소시아누레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, ϵ -카프로락톤 변성 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 등의 이소시아누르산 골격을 갖는 폴리아크릴레이트;
- [0413] α , ω -디아크릴로일-(비스에틸렌글리콜)-프탈레이트, α , ω -테트라아크릴로일-(비스트리메틸올프로판)-테트라히드로프탈레이트 등의 폴리에스테르아크릴레이트;
- [0414] 글리시딜(메트)아크릴레이트; 알릴(메트)아크릴레이트; ω -히드록시헥사노일옥시에틸(메트)아크릴레이트; 폴리카프로락톤(메트)아크릴레이트; (메트)아크릴로일옥시에틸프탈레이트; (메트)아크릴로일옥시에틸숙시네이트; 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트; 페녹시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0415] 또한, (F) 에틸렌성 불포화 단량체로서 N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 N-비닐 화합물, 폴리에스테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트 등을 사용할 수도 있다.
- [0416] 이 중에서도 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트가 바람직하다. 또한 경화성이나 내열성이 높아지는 관점에서, 에틸렌성 불포화기를 3개 이상 갖는 것이 바람직하다.
- [0417] (x-a-e) (G) 유기 용제
- [0418] (G) 유기 용제의 구체예로서는 디이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 부틸에테르 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸(n, sec, tert), 아세트산아밀, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸 등의 에스테르류; 메틸에틸케톤, 이소부틸케톤, 디이소프로필케톤, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-t-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르 등의 글리콜류, 및 이들 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0419] (G) 유기 용제는 다른 각 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이며, 그 비점은 바람직하게는 100 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 120 내지 170 °C이다. (G) 유기 용제의 사용량은, 경화성 조성물 중에서의 고형분 농도가 5 내지 50 질량%, 바람직하게는 10 내지 30 질량%의 범위가 되는 양이다.
- [0420] (x-a-f) (H) 다관능 티올
- [0421] 상기한 경화성 조성물은 (H) 다관능 티올을 함유할 수 있다. (H) 다관능 티올은 티올기를 2개 이상 갖는 화합물이고, 그 구체예로서는 헥산디티올, 데칸디티올, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 부탄디올비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 트리메르캅토프로피온산트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 1,4-디메틸메르캅토벤젠, 2,4,6-트리메르캅토-s-트리아진, 2-(N,N-디부틸아미노)-4,6-디메르캅토-s-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0422] (x-a-g) 각 성분의 함유량
- [0423] 상기한 경화성 조성물에서, (G) 유기 용제 이외의 각 성분의 바람직한 함유율은 이하와 같다.
- [0424] (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 함유량은, 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 10 내지 40 질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 35 질량%이다. 함유량이 10 질량% 미만이면 피막 강도가 저하되는 경우가 있다. 한편, 함유량이 40 질량%를 초과하면 충분한 광학 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0425] (B) 안료의 함유량은 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 25 내지 60 질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 55 질량%이다. 함유량이 25 질량% 미만이면 충분한 광학 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 함유량이 60 질량%를 초과하면 피막 강도가 저하되는 경우가 있다.

- [0426] (D) 광중합 개시제의 함유량은, 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 2 내지 25 질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 질량%이다. 함유량이 2 질량% 미만이면 충분한 광감도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 함유량이 25 질량%를 초과하면 광감도가 지나치게 높아 반대로 해상도가 저하되는 경우가 있다.
- [0427] (F) 에틸렌성 불포화 단량체의 함유량은 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 5 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 8 내지 18 질량%이다. 함유량이 5 질량% 미만이면 충분한 광감도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 함유량이 20 질량%를 초과하면 충분한 광학 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0428] (H) 다관능 티올을 첨가하는 경우 (D) 광중합 개시제의 함유량은, 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 2 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 3 내지 15 질량%이다. 함유량이 2 질량% 미만이면 충분한 광감도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 함유량이 20 질량%를 초과하면 광감도가 지나치게 높아 반대로 해상도가 저하되는 경우가 있다. 다관능 티올 (F)의 함유량은, 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 2 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 3 내지 15 질량%이다. 함유량이 2 질량% 미만이면 다관능 티올의 효과가 나타나지 않는 경우가 있다. 한편, 함유량이 20 질량%를 초과하면 광감도가 지나치게 높아 반대로 해상도가 저하되는 경우가 있다.
- [0429] 상기한 경화성 조성물에는, 상술한 각 성분 이외에 안료 분산제, 밀착 향상제, 레벨링제, 현상 개량제, 산화 방지제, 열중합 금지제 등을 첨가할 수 있다. 특히 착색 재료를 미세히 분산시키고, 그 분산 상태를 안정화시키는 것이 품질 안정성 중요하기 때문에, 필요에 따라 안료 분산제를 배합하는 것이 바람직하다.
- [0430] (x-a-h) 경화성 조성물의 제조 방법
- [0431] 상기한 경화성 조성물은, 상술한 각 성분을 임의의 적절한 방법으로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 혼합 방법은 각 성분을 동시에 혼합하는 방법, 각 성분을 순차 혼합하는 방법 중 어느 하나일 수 있다.
- [0432] 또한, 배합하는 전체 성분을 혼합하여 분산 처리를 행하면, 분산시의 발열 때문에 고반응성의 성분이 변성될 우려가 있다. 이 때문에, 흑색계 등의 (B) 안료를 (G) 용제 및 안료 분산제, 또는 (G) 용제, 안료 분산제 및 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 혼합물과 함께 미리 분산 처리한 후, 나머지 성분을 혼합하는 방법으로 혼합을 행하는 것이 바람직하다.
- [0433] 분산 처리는 페인트 컨디셔너, 비드밀, 볼밀, 3축 롤밀, 스톤밀, 제트밀, 균질화기 등을 사용하여 행할 수 있다.
- [0434] 비드밀로 분산시키는 경우에는, 0.1 내지 수 mm 직경의 유리 비드 또는 지르코니아 비드가 바람직하게 사용된다. 분산시의 온도는 통상적으로 0 내지 100 ℃이고, 바람직하게는 실온 내지 80 ℃이다. 분산 시간은 착색 조성물의 조성(착색 재료, 용제, 분산제, 결합제 중합체), 비드밀의 장치 크기 등에 따라 적절한 시간으로 한다.
- [0435] 3축 롤밀로 분산시키는 경우에, 분산시의 온도는 통상적으로 0 내지 60 ℃이다. 롤의 마찰열이 커서 온도가 60 ℃를 초과하는 경우에는, 순환수로 롤 내부를 냉각한다. 잉크를 3축 롤밀에 통과시키는 횟수는 롤의 선 속도, 롤 사이의 압력, 재료의 점도 등의 조건에 따라 상이하지만, 예를 들면 2 내지 10회이다.
- [0436] 상기 분산 처리에 의해 얻어진 조성물을 나머지 성분과 임의의 적절한 방법으로 혼합함으로써 경화성 조성물이 제조된다.
- [0437] (x-a-i) 컬러 필터의 제조 방법
- [0438] 상술한 경화성 조성물을 투명 기판 위에 도포하며, 용제를 오븐 등으로 건조한 후 노광 현상하여 패턴을 형성시키고, 이어서 후소성을 행함으로써 컬러 필터가 제조된다.
- [0439] 상기한 투명 기판의 구체예로서는, 석영 유리, 붕규산 유리, 표면을 실리카 코팅한 소다 석회 유리 등의 무기 유리류; 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀, 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리술폰 등의 열가소성 플라스틱; 에폭시 중합체, 폴리에스테르 중합체 등의 열경화성 플라스틱 등의 필름 또는 시트 등을 들 수 있다. 이러한 투명 기판에는, 표면의 접착성 등의 물성을 개선하기 위해, 미리 코로나 방전 처리, 오존 처리, 실란 커플링제나 우레탄 중합체 등의 각종 중합체에 의한 박막 처리 등을 실시할 수 있다.
- [0440] *경화성 조성물의 투명 기판으로의 도포는 딥 코터, 롤 코터, 와이어바, 플로우 코터, 다이 코터, 분무 코터,

스핀 코터 등의 도포 장치를 사용하여 행할 수 있다.

- [0441] 도포 후, 용제의 건조는 임의의 적절한 방법으로 행하는 것이 가능하며, 핫 플레이트, IR 오븐, 대류식 오븐 등의 건조 장치를 사용할 수 있다. 건조 온도는 40 내지 150 °C가 바람직하고, 건조 시간은 10초 내지 60분이 바람직하다. 또한, 진공 상태에서 용제를 건조할 수 있다.
- [0442] 노광은 시료 위에 포토마스크를 배치하고, 포토마스크를 통해 화상 노광함으로써 행해진다. 노광에 사용하는 광원의 구체예로서는 크세논 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등 등의 램프 광원, 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저, 질소 레이저 등의 레이저 광원 등을 들 수 있다. 특정 파장의 조사광만을 사용하는 경우에는, 광학 필터를 이용할 수도 있다.
- [0443] 현상 처리에는 현상액을 사용하여 침지, 샤워, 패들법 등으로 레지스트의 현상을 행한다. 현상액으로서의 미노 광부의 레지스트막을 용해시키는 능력이 있는 용제를 사용할 수 있으며, 그 구체예로서는 아세톤, 염화메틸렌, 트리클렌, 시클로헥산 등의 유기 용제를 들 수 있다.
- [0444] 또한, 현상액으로서 알칼리 현상액을 사용할 수 있다. 이러한 알칼리 현상액의 구체예로서는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기의 알칼리제, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 수산화테트라알킬암모늄염 등의 유기 알칼리제 등을 함유한 수용액을 들 수 있다. 알칼리 현상액에는, 필요에 따라 계면활성제, 수용성의 유기 용제, 수산기 또는 카르복실기를 갖는 저분자 화합물 등을 함유시킬 수 있다. 특히 계면활성제는 현상성, 해상성, 마탕 오염 등에 대하여 개선 효과를 갖는 것이 많으므로, 이러한 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0445] 현상액용의 계면활성제의 구체예로서는 나프탈렌술폰산나트륨기, 벤젠술폰산나트륨기 등을 갖는 음이온성 계면활성제, 폴리알킬렌옥시기를 갖는 비이온성 계면활성제, 테트라알킬암모늄기를 갖는 양이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0446] 현상 처리는 통상적으로 10 내지 50 °C, 바람직하게는 15 내지 45 °C의 현상 온도에서 침지 현상, 분무 현상, 브러시 현상, 초음파 현상 등의 방법에 의해 행해진다.
- [0447] 후소성은 통상적으로 용제 건조와 동일한 장치를 사용하여, 온도 150 내지 300 °C에서 1 내지 120 분간 행해진다. 이와 같이 하여 얻어지는 매트릭스의 막 두께는, 바람직하게는 0.1 내지 2 μm , 보다 바람직하게는 0.1 내지 1.5 μm , 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 μm 이다. 매트릭스로서의 기능을 행하기 위해, 이들 막 두께에서 광학 농도가 3 이상인 것이 바람직하다.
- [0448] 상기한 방법으로 제조된 흑색 매트릭스 패턴은, 통상적으로 패턴간에 20 내지 200 μm 정도의 개구부가 설치되어 있고, 후속 공정에서 이 공간에 R, G, B의 화소가 형성된다. 통상적으로 각 화소는 R, G, B의 3색이고, 상술한 안료 또는 염료로 착색된 경화성 조성물을 사용하여, 흑색 매트릭스의 형성과 마찬가지로 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체를 사용한 경화성 조성물로 형성할 수 있다.
- [0449] $*(x-b)$ 솔더 레지스트용에 바람직한 경화성 조성물
- [0450] 이 경화성 조성물은 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체, (C) 열경화성 중합체, (D) 광중합 개시제, (F) 에틸렌성 불포화 단량체, (E) 열중합 촉매를 함유한다.
- [0451] $(x-b-a)$ (C) 열경화성 중합체
- [0452] (C) 열경화성 중합체는 열경화 성분으로서 조성물에 함유되는 것이며, 그 자체가 열에 의해 경화되는 것일 수도 있고, 열에 의해 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 카르복실기와 반응하는 것일 수도 있다.
- [0453] (C) 열경화성 중합체의 구체예로서는, 에폭시 중합체; 페놀 중합체; 실리콘 중합체; 헥사메톡시멜라민, 헥사부톡시멜라민, 축합 헥사메톡시멜라민 등의 멜라민 유도체; 디메틸올요소 등의 요소 화합물; 테트라메틸올-비스페놀 A 등의 비스페놀 A계 화합물; 옥사졸린 화합물; 옥세탄 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0454] 이 중에서도 에폭시 중합체가 바람직하다. 에폭시 중합체의 구체예로서는 비스페놀 A형 에폭시 중합체, 수소첨가 비스페놀 A형 에폭시 중합체, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 중합체, 비스페놀 F형 에폭시 중합체, 노볼락형 에폭시 중합체, 페놀노볼락형 에폭시 중합체, 크레졸노볼락형 에폭시 중합체, N-글리시딜형 에폭시 중합체, 비

스페놀 A의 노볼락형 에폭시 중합체, 킬레이트형 에폭시 중합체, 글리옥살형 에폭시 중합체, 아미노기 함유 에폭시 중합체, 고무 변성 에폭시 중합체, 디시클로펜타디엔페놀릭형 에폭시 중합체, 실리콘 변성 에폭시 중합체, ε -카프로락톤 변성 에폭시 중합체 등의 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물; 비스페놀 S형 에폭시 중합체, 디글리시딜프탈레이트 중합체, 복소환식 에폭시 중합체, 비크실레놀형 에폭시 중합체, 비페닐형 에폭시 중합체, 테트라글리시딜크실레놀에탄 중합체 등을 들 수 있다.

[0455] 또한, 난연성 부여를 위해 염소, 브롬 등의 할로젠 또는 인 등의 원자가 열이나 물에 의해 분해되기 어려운 결합 상태로 그 구조 중에 도입된 것을 사용할 수 있다. 이들 에폭시 중합체는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0456] (C) 열경화성 중합체의 함유량은, 광경화 성분의 합계 100 질량부에 대하여 바람직하게는 10 내지 150 질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 50 질량부이다. (C) 열경화성 중합체의 함유량이 10 질량부 미만이면, 경화막의 땀납 내열성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, (C) 열경화성 중합체의 함유량이 150 질량부를 초과하면, 경화막의 수축량이 많아져, 경화막을 FPC 기관의 절연 보호 피막에 사용한 경우 변형이 증대되는 경향이 있다.

[0457] (x-b-b) (D) 광중합 개시제

[0458] (D) 광중합 개시제로서는, 상술한 컬러 필터용에 바람직한 경화성 조성물에 사용되는 것과 동일한 광중합 개시제를 사용할 수 있다.

[0459] (D) 광중합 개시제의 함유량은 우레탄(메트)아크릴레이트 중합체 (A), (F) 에틸렌성 불포화 단량체, 필요에 따라 배합되는 카르복실기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.2 내지 10 질량부이다. (D) 광중합 개시제의 함유량이 0.1 질량부 미만이면, 조성물의 경화가 불충분해지는 경우가 있다.

[0460] (x-b-c) (E) 열중합 촉매

[0461] (E) 열중합 촉매는 (C) 열경화성 중합체를 열경화시키는 작용을 나타내는 것이며, 그 구체예로서는 아민류; 상기 아민류의 염화물 등의 아민염류 또는 제4급 암모늄염류; 환상 지방족산 무수물, 지방족산 무수물, 방향족산 무수물 등의 산 무수물류; 폴리아미드류, 이미다졸류, 트리아진 화합물 등의 질소 함유 복소환 화합물류; 유기 금속 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0462] 아민류의 구체예로서는, 지방족 또는 방향족의 제1, 제2, 제3 아민을 들 수 있다.

[0463] 지방족 아민의 구체예로서는 폴리메틸렌디아민, 폴리에테르디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타민, 트리에틸렌테트라민, 디메틸아미노프로필아민, 멘텐디아민, 아미노에틸에탄올아민, 비스(헥사메틸렌)트리아민, 1,3,6-트리스아미노메틸헥산, 트리부틸아민, 1,4-디아자비스클로[2,2,2]옥탄, 1,8-디아자비스클로[5,4,0]운데센-7-엔 등을 들 수 있다.

[0464] 방향족 아민의 구체예로서는 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰 등을 들 수 있다.

[0465] 산 무수물류의 구체예로서는 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 에틸렌글리콜비스(안히드로트리멜리테이트), 글리세롤트리스(안히드로트리멜리테이트) 등의 방향족산 무수물, 및 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 메틸나딕산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 폴리아디프산 무수물, 클로렌드산 무수물, 테트라브로프탈산 무수물 등을 들 수 있다.

[0466] 폴리아미드류의 구체예로서는 다이머산에 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 등의 폴리아민을 축합 반응시켜 얻어지는 제1 또는 제2 아미노기를 갖는 폴리아미노아미드 등을 들 수 있다.

[0467] 이미다졸류의 구체예로서는 이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실 이미다졸륨-트리멜리테이트, 2-메틸이미다졸륨-이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0468] 트리아진 화합물은 질소 원자 3개를 포함하는 6원환을 갖는 화합물이고, 그 구체예로서는 멜라민, N-에틸렌멜라민, N,N',N''-트리페닐멜라민 등의 멜라민 화합물; 시아누르산, 이소시아누르산, 트리메틸시아누레이트, 이소시아누레이트, 트리에틸시아누레이트, 트리스(에틸이소시아누레이트), 트리(n-프로필)시아누레이트, 트리스(n-프로필)이소시아누레이트, 디에틸시아누레이트, N,N'-디에틸이소시아누레이트, 메틸시아누레이트, 메틸이소시아누레이트 등의 시아누르산 화합물; 멜라민 화합물과 시아누르산 화합물의 등몰 반응물 등의 시아누르산 멜라민 화합물 등을 들 수 있다.

- [0469] 유기 금속 화합물의 구체예로서는 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석말레에이트, 2-에틸헥산산아연 등의 유기 산 금속염; 니켈아세틸아세토네이트, 아연아세틸아세토네이트 등의 1,3-디케톤 금속 착염; 티탄테트라부톡시드, 지르코늄테트라부톡시드, 알루미늄부톡시드 등의 금속 알콕시드 등을 들 수 있다.
- [0470] (E) 열중합 촉매의 사용량은, (C) 열경화성 중합체 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.5 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량부이다. (E) 열중합 촉매의 사용량이 0.5 질량부보다 적으면, 경화 반응이 충분히 진행되지 않고, 내열성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 장시간 고온에서의 경화가 필요로 되기 때문에, 작업 효율 저하의 원인이 되는 경우가 있다. 한편, (E) 열중합 촉매의 사용량이 20 질량부를 초과하면, 조성물 중의 카르복실기와 반응하여 겔화가 발생하기 쉬워지고, 보존 안정성의 저하 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다.
- [0471] (x-b-d) (F) 에틸렌성 불포화 단량체
- [0472] (F) 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 상술한 컬러 필터용에 바람직한 경화성 조성물에 사용되는 것과 동일한 에틸렌성 불포화 단량체를 사용할 수 있다.
- [0473] (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체와 그 이외의 다른 (F) 에틸렌성 불포화 단량체의 배합비는, 질량비로 바람직하게는 95:5 내지 50:50, 보다 바람직하게는 90:10 내지 60:40, 더욱 바람직하게는 85:15 내지 70:30이다. (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 배합비가 95를 초과하면, 조성물을 포함하는 경화막의 내열성이 저하되는 경우가 있다. 한편, (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체의 배합비가 5 미만이면 조성물의 알칼리 가용성이 저하되는 경향이 있다.
- [0474] 또한, 경화성의 성분으로서, 필요에 따라 카르복실기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물을 사용할 수도 있다. 이러한 카르복실기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면 상기 (ix-f)에 기재된 것을 사용할 수 있다. 그 산가는 바람직하게는 10 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 45 내지 160 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 50 내지 140 mgKOH/g이다. 이러한 산가의 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물을 사용하면, 조성물의 알칼리 용해성과 경화막의 내알칼리성의 균형을 향상시킬 수 있다. 산가가 10 mgKOH/g 미만이면, 알칼리 용해성이 악화된다. 한편, 산가가 지나치게 크면, 조성물의 성분 구성에 따라 경화막의 내알칼리성 및 전기 특성 등의 레지스트로서의 특성이 저하되는 경우가 있다. 카르복실기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물을 사용하는 경우에는, 카르복실기를 갖는 (A) 반응성 (메트)아크릴레이트 중합체 100 질량부에 대하여, 100 질량부 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0475] (x-b-e) 경화성 조성물의 제조 방법
- [0476] 상기한 경화성 조성물은, 상술한 컬러 필터용에 바람직한 경화성 조성물과 마찬가지로, 상술한 각 성분을 통상적인 방법으로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 혼합의 방법은 특별히 제한은 없으며, 일부의 성분을 혼합한 후 나머지 성분을 혼합할 수도 있고, 모든 성분을 일괄적으로 혼합할 수도 있다.
- [0477] 또한, 점도 조절 등을 위해 필요에 따라 조성물에 유기 용매를 첨가할 수도 있다. 이와 같이 점도를 조절함으로써, 롤러 코팅, 스핀 코팅, 스크린 코팅, 커튼 코팅 등으로 대상물 위에 도포하거나, 인쇄하기 쉬워진다. 유기 용매로서는 에틸메틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 아세토아세트산에틸, γ -부티로락톤, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매; 부탄올, 벤질알코올 등의 알코올계 용매; 카르비톨아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브계, 카르비톨계 및 이들의 에스테르, 에테르 유도체의 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용매; 디메틸술폰 시드; 페놀, 크레졸 등의 페놀계 용매; 니트로 화합물계 용매; 톨루엔, 크실렌, 헥사메틸벤젠, 쿠멘 방향족계 용매, 테트라린, 데칼린, 디센텐 등의 탄화수소를 포함하는 방향족계 또는 지환족계의 용매 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0478] 유기 용매의 사용량은 조성물의 점도가 500 내지 500,000 mPa·s, 보다 바람직하게는 1,000 내지 500,000 mPa·s(브룩필드(Brookfield) 점도계로 25 ℃에서 측정)가 되는 양이 바람직하다. 조성물이 이러한 점도이면 대상물로의 도포나 인쇄에 적합하고, 사용하기 쉬워진다. 또한, 이러한 점도로 하기 위해 바람직한 유기 용매의 사용량은, 유기 용매 이외의 고형분의 1.5 질량배 이하이다. 1.5 질량배를 초과하면 고형분 농도가 낮아지기 때문에, 이 조성물을 기판 등에 인쇄하는 경우 1회의 인쇄로는 충분한 막 두께가 얻어지지 않아, 다수회의 인쇄가 필요해지는 경우가 있다.
- [0479] 또한, 이러한 조성물에 추가로 착색제를 첨가하여, 잉크로서 사용할 수도 있다. 착색제의 구체예로서는 프탈로

시아닌·블루, 프탈로시아닌·그린, 요오드·그린, 디스아조 옐로우, 크리스탈 바이올렛, 산화티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등을 들 수 있다. 잉크로서 사용하는 경우에도 그 점도는 500 내지 500,000 mPa·s인 것이 바람직하다.

- [0480] 조성물에는, 유동성의 조정을 위해 추가로 유동 조정제를 첨가할 수 있다. 유동성 조정제를 첨가함으로써, 조성물을 롤러 코팅, 스핀 코팅, 스크린 코팅, 커튼 코팅 등으로 대상물에 도포하는 경우 등에 조성물의 유동성을 적절하게 조정할 수 있다.
- [0481] 유동 조정제의 구체예로서는 무기 또는 유기 충전제, 왁스, 계면활성제 등을 들 수 있다. 무기 충전제의 구체예로서는 탈크, 황산바륨, 티탄산바륨, 실리카, 알루미늄, 클레이, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 규산염 화합물 등을 들 수 있다. 유기 충전제의 구체예로서는 실리콘 수지, 실리콘 고무, 불소 수지 등을 들 수 있다. 왁스의 구체예로서는 폴리아미드 왁스, 산화폴리에틸렌 왁스 등을 들 수 있다. 계면활성제의 구체예로서는 실리콘 오일, 고급 지방산 에스테르, 아미드 등을 들 수 있다. 이들 유동성 조정제는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0482] 또한, 조성물에는 필요에 따라 열중합 금지제, 증점제, 소포제, 레벨링제, 밀착성 부여제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다. 열중합 금지제의 구체예로서는 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, tert-부틸카테콜, 피로갈롤, 페노티아진 등을 들 수 있다. 증점제의 구체예로서는 석면, 오르벤, 벤톤, 몬모틸로나이트 등을 들 수 있다. 소포제는 인쇄, 도공시 또는 경화시에 발생하는 기포를 제거하기 위해 사용되며, 그 구체예로서는 아크릴계, 실리콘계 등의 계면활성제를 들 수 있다. 레벨링제는 인쇄, 도공시에 발생하는 피막 표면의 요철을 제거하기 위해 사용되며, 그 구체예로서는 아크릴계, 실리콘계 등의 계면활성제를 들 수 있다. 밀착성 부여제의 구체예로서는 이미다졸계 밀착성 부여제, 티아졸계 밀착성 부여제, 트리아졸계 밀착성 부여제, 실란 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0483] 또한, 다른 첨가제로서, 예를 들면 보존 안정성을 위해 자외선 방지제, 가소제 등을 첨가할 수 있다.
- [0484] 또한, 상기한 경화성 조성물을 기관 위 등에 스크린 인쇄에 의해 적당한 두께로 도포하고, 열 처리 및 건조하여 도포막을 얻는다. 그 후 노광, 현상하고, 열경화시킴으로써 경화물로 할 수 있다.
- [0485] 상기한 경화성 조성물은 다양한 용도에 사용할 수 있지만, 특히 광감도, 현상성이 우수하고, 경화시켜 박막으로 한 경우의 기관과의 밀착성, 절연성, 내열성, 변형성, 가요성, 외관의 면에서도 우수하기 때문에, 인쇄 배선 기관의 절연 보호 피막으로서의 사용에 적합하다. 절연 보호 피막을 형성하는 경우에는, 조성물이나 잉크를 회로가 형성된 기관 위에 10 내지 100 μm 의 두께로 도포한 후, 60 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 약 5 내지 30 분간 열 처리하여 건조시켜 5 내지 70 μm 의 두께로 한다. 이어서, 원하는 노광 패턴을 갖는 네가티브 마스크를 통해 노광하고, 미노광 부분을 현상액으로 제거하여 현상한다. 그 후, 100 내지 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 약 10 내지 40 분간 열경화하여 경화시킨다.
- [0486] 이 경화성 조성물은 경화물로 한 경우의 가요성이 특히 우수하며, 경화물은 양호한 유연성을 갖고 있기 때문에, FPC 기관의 절연 보호 피막에 사용하는 데 특히 적합하고, 컬링이 적고, 취급성도 우수한 FPC 기관으로 할 수 있다. 또한, 예를 들면 다층 인쇄 배선 기관의 층간의 절연 수지층으로서 사용할 수도 있다.
- [0487] 노광에 사용되는 활성 광원에는 공지된 활성 광원, 예를 들면 카본 아크, 수은 증기 아크, 크세논 아크 등으로부터 발생하는 활성광이 사용된다.
- [0488] 현상액에는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.
- [0489] 또한, 이 경화성 조성물은 건식 필름 레지스트의 감광층에 사용할 수도 있다. 건식 필름 레지스트는, 중합체 필름 등을 포함하는 지지체 위에 조성물을 포함하는 감광층을 갖는 것이다. 감광층의 두께는 10 내지 70 μm 가 바람직하다. 지지체에 사용되는 중합체 필름의 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 지방족 폴리에스테르 등의 폴리에스테르 수지, 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함하는 필름 등을 들 수 있다.
- [0490] 건식 필름 레지스트는 경화성 조성물을 지지체 위에 도포하여 건조하고, 감광층을 형성함으로써 얻어진다. 또한, 형성된 감광층 위에 커버 필름을 설치함으로써 지지체, 감광층, 커버 필름이 차례로 적층되고, 감광층의 양면에 필름을 갖는 건식 필름 레지스트를 제조할 수 있다. 커버 필름은 건식 필름 레지스트의 사용시에는 박리되지만, 사용하는 동안 감광층 위에 커버 필름이 설치됨으로써 감광층을 보호할 수 있고, 가용 시간이 우수한

건식 필름 레지스트가 된다.

[0491] 건식 필름 레지스트를 사용하여 인쇄 배선 기판에 절연 보호 피막을 형성하기 위해서는, 우선 건식 필름 레지스트의 감광층과 기판을 접합한다. 여기서, 커버 필름이 설치되어 있는 건식 필름 레지스트를 사용하는 경우에는, 커버 필름을 박리하여 감광층을 노출시킨 후 기판에 접촉시킨다.

[0492] 이어서, 감광층과 기판을 가압 롤러 등을 사용하여 40 내지 120 °C 정도에서 열 압착하여, 기판 위에 감광층을 적층한다. 그 후, 감광층을 원하는 노광 패턴을 갖는 네가티브 마스크를 통해 노광하고, 감광층으로부터 지지체를 박리하고, 미노광 부분을 현상액으로 제거하여 현상하고, 감광층을 열경화시킴으로써, 기판의 표면에 절연 보호 피막이 설치된 인쇄 배선 기판을 제조한다. 또한, 이러한 건식 필름 레지스트를 사용하여, 다층 인쇄 배선 기판의 층간에 절연 수지층을 형성할 수도 있다.

효 과

[0493] 본 발명의 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물은 반응성이 우수함과 동시에, 고내열성이나 고굴절률성 등의 기능을 부여한다. 따라서 코팅 재료, 자외선 경화 도료, 열경화 도료, 성형 재료, 접착제, 잉크, 레지스트, 광학 재료, 광조형 재료, 인쇄판 재료, 치과 재료, 중합체 전지 재료 등의 광범한 분야에서, 원료 단량체로서 사용할 수 있다.

[0494] 또한, 본 발명의 (메트)아크릴로일기 함유 방향족 이소시아네이트 화합물을 사용하여 합성되는 반응성 단량체는 온화한 조건하에서 단시간에 얻어지며, 반응을 촉진하기 위한 촉매를 사용하지 않기 때문에, 착색이나 불순물 등의 요소를 억제한 경화물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0495] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다. 또한, 실시예에서 사용한 분석 기기 및 분석 조건은 이하와 같다.

[0496] <가스 크로마토그래피>

[0497] 분석 기기: 시마즈 세이사꾸쇼사 제조 "GC14A"

[0498] 칼럼: J&W사 제조 "DB-1", 30 m×0.53 mm×1.5 μm

[0499] 칼럼 온도: 70 °C 내지 250 °C까지 10 °C/분으로 승온, 250 °C에서 18 분간 유지

[0500] 적분기: 시마즈 세이사꾸쇼사 제조 "CR7A"

[0501] 주입물 온도: 220 °C

[0502] 검출기 온도: 270 °C FID

[0503] 검출기: FID H₂ 40 ml/분 공기 400 ml/분

[0504] 캐리어 가스: He 10 ml/분

[0505] <자동 적정 장치>

[0506] 적정기: 히라누마 산교사 제조 "COM-550"

[0507] <적외 분광 분석>

[0508] 분석 기기: 써모 니콜렛 재팬사(Thermo Nicolet Japan) 제조 "아바타(AVATAR) 360 FT-IR"

[0509] 측정법: 반사법

[0510] <핵 자기 공명>

[0511] 분석 기기: JEOL사 제조 "JNM-AL400형"

[0512] [실시예 1]

[0513] [공정 (1)]

[0514] 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 환류 응축기를 구비한 300 ml의 4구 플라스크에, 질소 분위기하에 4-아미노페

놀(도쿄 가세이 고교사 제조, 시약) 10 g(0.09 몰)과, 용매로서 1,4-디옥산 100 ml를 주입하였다. 이어서, 50 ℃로 가열하고, 염화수소 가스를 100 ml/분의 유량으로 1 시간 동안 공급하였다.

[0515] [공정 (2)]

[0516] 얻어진 액체를 55 ℃로 가열하고, 염화카르보닐 27.1 g(0.27 몰)을 6 시간에 걸쳐서 공급하고, 3 시간 동안 온도를 유지하였다. 반응 종료 후, 질소를 도입하여 용존 염화카르보닐을 제거하였다. 샘플을 채취하여 가스 크로마토그래피(이하 "GC"라고 함)로 분석한 결과, 4-이소시아네이트페놀이 수율 90 %로 얻어졌다.

[0517] [공정 (3)]

[0518] 얻어진 액체에 o-디클로로벤젠 100 ml를 첨가하고, 추가로 3-클로로프로피온산클로라이드 31.0 g(0.25 mmol)을 첨가한 후, 130 ℃에서 9 시간 동안 가열하였다. 이때, 1,4-디옥산을 계 외로 증류 제거하면서 반응을 행하였다. 얻어진 반응액의 알칼리 분해성 염소를 이하의 방법으로 분석하였다.

[0519] 300 ml 마개 부착 삼각 플라스크에 시료 약 0.5 g을 정확하게 칭량하고, 메탄올/정제수 혼합액(용량비: 70/30) 100 ml를 첨가한 후, 30 % 수산화나트륨 수용액 10 ml를 첨가하였다. 이 삼각 플라스크에 응축관을 부착하여 80 ℃의 수조에서 1 시간 동안 가열 환류시킨 후, 실온까지 냉각하였다. 이어서, 얻어진 용액을 메스 플라스크로 이동시키고, 정제수를 첨가하여 전체를 200 ml로 하였다.

[0520] 얻어진 액체 10 ml를 정확하게 200 ml의 비커에 넣고, 정제수를 100 ml 첨가하고, (1+1) 질산 1 ml를 첨가하고, 1/50 규정 질산은 용액을 사용하여 전위차 적정을 행하여, 하기 수학적 식 1로부터 알칼리 분해성 염소의 농도를 구하였다. 단, 하기 수학적 식 1에서, A는 질산은 적정량(ml), B는 질산은 수용액의 인자이다.

수학적 식 1

[0521] $\text{염소 농도}(\%) = A \times B \times 35.5 / 50 \times (\text{샘플 질량}) \times 100$

[0522] 얻어진 반응액으로부터 o-디클로로벤젠을 증류 제거한 반응액은 29.2 g이고, 그 중의 알칼리 분해성 염소 농도는 4.1 %였다. 따라서, 반응액 중의 알칼리 분해성 염소는 1.20 g(0.03 몰)으로 산출되었다.

[0523] [공정 (4)]

[0524] 반응액 및 90 ml의 톨루엔을 200 ml의 플라스크에 주입하고, 트리에틸아민 4.4 g(0.04 몰)을 1 시간에 걸쳐서 첨가하였다. 이어서, 50 ℃에서 6 시간 동안 가열 교반한 후, 실온으로 냉각하였다. 생성된 고형분을 여과하여 분리하여, 여과액 95 g을 얻었다.

[0525] [정제 공정]

[0526] 얻어진 여과액에 페노티아진(도쿄 가세이 고교사 제조, 시약) 0.02 g 및 2,6-비스-t-부틸히드록시톨루엔(시그마 알드리치 재팬(주) 제조, 시약) 0.02 g을 첨가하고, 진공 펌프로 압력을 10 kPa로 감압하여 용매를 증류 제거하였다. 얻어진 농축액을 100 ml 플라스크에 주입하고, 0.5 kPa로 감압하여 증류하여, 100 내지 110 ℃의 증류분 5.0 g을 얻었다.

[0527] 얻어진 증류분은 적외 분광 분석(이하 "IR"이라고 함) 및 핵 자기 공명 분석(이하 "NMR"이라고 함)에 의해, 4-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트로 동정되었다. 이 IR 및 NMR 차트를 도 1 및 도 2에 나타낸다. 또한, 4-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트의 수율은 24 %였다.

[0528] [실시예 2]

[0529] [공정 (1)]

[0530] 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 환류 응축기를 구비한 300 ml의 4구 플라스크에, 질소 분위기하에 3-아미노페놀(도쿄 가세이 고교사 제조, 시약) 15 g(0.14 몰) 및 아세트산에틸 100 ml를 주입하였다. 이어서, 50 ℃로 가열하고, 염화수소 가스를 100 ml/분의 유량으로 1 시간 동안 공급하였다.

[0531] [공정 (2)]

[0532] 얻어진 액체를 55 ℃로 가열하고, 염화카르보닐 40.6 g(0.41 몰)을 6 시간에 걸쳐서 공급한 후, 60 ℃에서 3 시간 동안 가열을 계속하였다. 반응 종료 후, 질소를 도입하여 용존 염화카르보닐을 제거하였다. 샘플을 채취하여 GC 분석을 행한 결과, 4-이소시아네이트페놀이 수율 90 %로 얻어졌다.

- [0533] [공정 (3)]
- [0534] 얻어진 반응액에 o-디클로로벤젠 100 ml를 첨가하고, 추가로 3-클로로프로피온산클로라이드 46.5 g(0.37 mmol)을 첨가한 후, 130 °C에서 1 시간 동안 가열을 계속하였다. 이때, 아세트산에틸을 계 외로 증류 제거하면서 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 반응액을 0.5 kPa로 감압하여 증류하고, 100 내지 110 °C의 증류분을 회수하여, 3-클로로프로피오닐옥시-1-이소시아네이트-벤젠 25 g을 얻었다.
- [0535] 얻어진 액체의 알칼리 분해성 염소를 상기 방법으로 분석한 결과, 알칼리 분해성 염소 농도는 6.4 %이고, 25 g의 액체 중의 알칼리 분해성 염소는 1.60 g(0.04 몰)이었다.
- [0536] [공정 (4)]
- [0537] 얻어진 액체 25 g을 100 ml의 플라스크에 주입하고, 추가로 50 g의 톨루엔을 주입하고, 트리에틸아민 5.1 g(0.05 몰)을 1 시간에 걸쳐서 적가하였다. 이어서, 50 °C에서 6 시간 동안 가열 교반한 후, 실온으로 냉각하였다. 생성된 고형분을 여과하고 분리하여, 여과액 72.5 g을 얻었다.
- [0538] [정제 공정]
- [0539] 얻어진 여과액에 페노티아진 0.02 g 및 2,6-비스-t-부틸히드록시톨루엔 0.02 g을 첨가하고, 진공 펌프로 압력을 10 kPa로 감압하여 용매를 증류 제거하였다. 이 농축액을 50 ml 플라스크에 주입하고, 0.5 kPa로 감압하여 증류하여, 100 내지 110 °C의 증류분 6.1 g을 얻었다.
- [0540] 얻어진 증류분은 IR 및 NMR에 의해 3-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트로 동정되었다. 이 IR 및 NMR 차트를 도 3 및 도 4에 나타낸다. 또한, 3-아크릴로일옥시페닐이소시아네이트의 수율은 23.9 %였다.
- [0541] [실시예 3]
- [0542] [공정 (1')]
- [0543] 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 환류 응축기를 구비한 300 ml의 4구 플라스크에, 질소 분위기하에 4-아미노페놀 10 g(0.09 몰) 및 1,4-디옥산 100 ml를 주입하였다. 이어서, 50 °C로 가열하고, 염화수소 가스를 100 ml/분의 유량으로 1 시간 동안 공급하였다.
- [0544] [공정 (2')]
- [0545] 얻어진 액체를 55 °C로 가열하고, 염화카르보닐 27.1 g(0.27 몰)을 6 시간에 걸쳐서 공급하며, 그 후 60 °C에서 3 시간 동안 가열을 계속하였다. 반응 종료 후, 질소를 도입하여 용존 염화카르보닐을 제거하였다. 샘플을 채취하여 GC 분석한 결과, 4-이소시아네이트페놀이 수율 90 %로 얻어졌다.
- [0546] [공정 (3')]
- [0547] 얻어진 액체에 메타크릴산클로라이드(도쿄 가세이 고교사 제조, 시약) 22.3 g(0.25 mmol)을 첨가한 후, 110 °C에서 6 시간 동안 가열을 계속하였다. 이때, 1,4-디옥산을 계 외로 증류 제거하면서 반응을 행하였다.
- [0548] [정제 공정]
- [0549] 얻어진 반응액에 페노티아진 0.02 g 및 2,6-비스-t-부틸히드록시톨루엔 0.02 g을 첨가하고, 진공 펌프로 압력을 10 kPa로 감압하여 용매를 증류 제거하였다. 이 농축액을 100 ml 플라스크에 주입하고, 0.5 kPa로 감압하고 증류하여, 100 내지 110 °C의 증류분 6.4 g을 얻었다. 증류분은 4-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트로 동정되었고, 수율은 31 %였다.
- [0550] [실시예 4]
- [0551] [공정 (1')]
- [0552] 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 환류 응축기를 구비한 500 ml 4구 플라스크에, 질소 분위기하에 3-아미노페놀(미쓰이 가가꾸 제조, 시약) 30 g(0.275 몰) 및 1,4-디옥산 350 ml를 주입하였다. 이어서, 60 °C로 가열하고, 염화수소 가스를 100 ml/분의 유량으로 70 분간 공급하였다.
- [0553] [공정 (2')]
- [0554] 얻어진 액체를 60 °C로 가열하고, 염화카르보닐 54.0 g(0.54 몰)을 5 시간에 걸쳐서 공급하고, 3 시간 동안 온도를 유지하였다. 반응 종료 후, 질소를 도입하여 염화카르보닐을 제거하였다. 샘플을 채취하여 GC 분석한 결

과, 3-이소시아네이트페놀이 수율 90 %로 얻어졌다.

[0555] *[공정 (3')]

[0556] 얻어진 액체에 o-디클로로벤젠 300 ml를 첨가하고, 추가로 메타크릴산클로라이드 200 g(1.91 몰), 페노티아진 1.0 g을 첨가한 후, 110 °C에서 48 시간 동안 가열하였다.

[0557] [정제 공정]

[0558] 얻어진 반응액에 페노티아진 1.0 g 및 2,6-비스-t-부틸히드록시톨루엔 0.5 g을 첨가하고, 진공 펌프로 압력을 10 kPa로 감압하여 용매를 증류 제거하였다. 이 농축액을 100 ml 플라스크에 주입하고, 0.1 kPa로 감압하고 증류 제거하여, 123 내지 125 °C의 증류분 13.8 g을 얻었다. 증류분은 3-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트로 동정되었고, 수율은 25 %였다.

[0559] [실시예 5, 6]

[0560] (1) 화학식 1의 화합물의 이소시아네이트기의 반응성

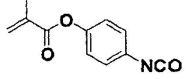
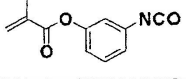
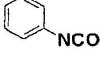
[0561] 반응기에 4-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트 0.613 g, 2-프로판올 0.721 g, 톨루엔 5 ml를 첨가하고, 60 °C의 오일조에서 가열 교반을 행하였다. 일정 시간마다 소량의 샘플을 채취하고, NaCl판을 사용하여 IR 측정하여 2272 cm^{-1} 부근의 이소시아네이트기의 흡수 피크의 강도를 측정하며, 피크가 제거될 때까지의 시간을 측정하였다. 또한, 3-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트에 대해서도 동일한 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0562] [비교예 1]

[0563] (2) 페닐이소시아네이트의 이소시아네이트기의 반응성

[0564] 반응기에 페닐이소시아네이트 0.477 g, 2-프로판올 0.721 g 및 톨루엔 5 ml를 첨가하고, 60 °C의 오일조에서 가열 교반을 행하였다. 일정 시간마다 소량의 샘플을 채취하고, NaCl판을 사용하여 IR 측정하여 2272 cm^{-1} 부근의 이소시아네이트의 흡수 피크의 강도를 측정하며, 피크가 완전히 제거될 때까지의 시간을 측정하고자 시도하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	이소시아네이트	반응 온도 (°C)	NCO기량 (mmol)	OH기량 (mmol)	NCO기 소실 시간 (min)
실시예 5		25	5	15	240
실시예 6		25	5	15	180
비교예 1		25	5	15	450 (98%)

[0565]

[0566] [실시 제조예 1]

[0567] (1) 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-1)의 합성

[0568] 교반 장치, 온도계 및 응축기를 구비한 반응 용기에 폴리카르보네이트디올(구라레(주) 제조, C3090, 평균 분자량 3000) 3.66 g 및 4-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트 0.521 g을 투입하고, 용매로서 염화메틸렌 10 ml를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 그 후, 디부틸주석디라우레이트 0.0174 g을 투입하였다. 추가로 교반을 계속하여, 적외선 흡수 스펙트럼으로 이소시아네이트기의 흡수 피크(2280 cm^{-1})가 거의 소실된 것을 확인하고 반응을 종료하여, 점조 액체인 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-1)을 얻었다. 얻어진 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-

1)의 NMR 차트를 도 5에 나타낸다.

[0569] [비교 제조예 1]

[0570] (2) 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-2)의 합성

[0571] 교반 장치, 온도계 및 응축기를 구비한 반응 용기에 폴리카르보네이트디올(구라레(주) 제조, C3090, 평균 분자량 3000) 30.089 g 및 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 3.149 g을 투입하고, 용매로서 염화메틸렌 100 ml를 첨가하였다. 1 시간 동안 교반한 후, 디부틸주석디라우레이트 0.133 g을 투입하였다. 추가로 교반을 계속하여, 적외선 흡수 스펙트럼으로 이소시아네이트기의 흡수 피크(2280 cm^{-1})가 거의 소실된 것을 확인하고 반응을 종료하여, 점조 액체인 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-2)를 얻었다. 얻어진 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-2)의 NMR 차트를 도 6에 나타낸다.

[0572] [실시 제조예 2]

[0573] (메트)아크릴 공중합체 (XVI)의 합성

[0574] 적하 깔때기, 온도계, 응축관 및 교반기를 부착한 4구 플라스크에 히드록시에틸아크릴레이트 9.917 g, 부틸메타크릴레이트 48.533 g, 메르캅토에탄올 0.133 g 및 프로필렌글리콜모노메톡시아세테이트(이하 "PMA"라고 함) 62.97 g을 주입하고, 4구 플라스크 내를 1 시간 동안 질소 치환하였다. 또한 오일조에서 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 가온한 후, 아조비스이소부티로니트릴 0.84 g과 PMA 62.97 g의 혼합액을 1 시간에 걸쳐서 첨가하였다. 3 시간 동안 중합을 행한 후, 아조비스이소부티로니트릴 0.27 g과 PMA 7.00 g의 혼합액을 첨가하고, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켜 1.5 시간 동안 중합을 행하였다. 그 후, 실온하에 냉각하고, 감압 증류로 용매를 일정량 제거한 후, 1.5 l의 메탄올 중에서 중합체 성분을 제거하고, 헥산 중에서 정제를 행함으로써, 백색의 (메트)아크릴 공중합체 (XVI) 55.29 g을 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량은 25,000이었다.

[0575] [실시 제조예 3]

[0576] (1) 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MPI)의 합성

[0577] 반응기에 4-메타크릴로일옥시페닐이소시아네이트 0.215 g, (메트)아크릴 공중합체 (XVI) 1.454 g, 디부틸주석디라우레이트 0.0067 g 및 염화메틸렌 5 ml를 첨가하여 교반하였다. 적외선 흡수 스펙트럼으로 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280 cm^{-1})이 거의 소실된 것을 확인하고 반응을 종료하여, 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MPI)를 얻었다. 얻어진 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MPI)의 NMR 차트를 도 7에 나타낸다.

[0578] [비교 제조예 2]

[0579] (2) 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MOI)의 합성

[0580] 반응기에 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 0.180 g, (메트)아크릴 공중합체 (XVI)을 1.614 g, 디부틸주석디라우레이트 0.0067 g 및 염화메틸렌 5 ml를 첨가하여 교반하였다. 적외선 흡수 스펙트럼으로 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280 cm^{-1})이 거의 소실된 것을 확인하고 반응을 종료하여, 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MOI)를 얻었다. 얻어진 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MOI)의 NMR 차트를 도 8에 나타낸다.

[0581] [실시에 7 내지 12, 비교예 2 내지 5]

[0582] (1) 경화성 조성물의 제조 및 평가 샘플 제조

[0583] 표 2a 및 표 2b에 나타난 종류 및 양의 반응성 우레탄 화합물과, 표 2a 및 표 2b에 나타난 양의 반응성 단량체로서 비스페놀 A형 양쪽 말단 비스아크릴레이트 단량체(다이이찌 고교 세이야꾸(주) 제조, BPE4-A)와, 표 2a 및 표 2b에 나타난 양의 광중합 개시제로서 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(시바 스페셜티 케미칼즈(주) 제조, 이르가큐어(Irgacure) 184)을 디클로로메탄(준세이 가가꾸사 제조) 20 g 중에 실온에서 교반 혼합함으로써, 균일하게 용해시켜 경화성 조성물 용액을 얻었다. 얻어진 경화성 조성물 용액을 유리 기판(크기 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$)에 건조막 두께가 약 $200\text{ }\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 용제를 건조함으로써 평가 샘플을 얻었다.

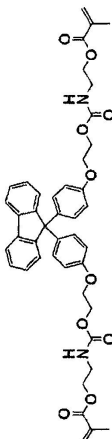
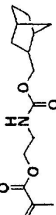
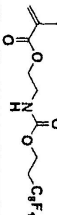
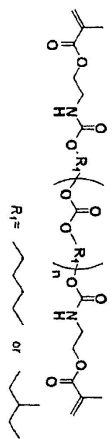
[0584] 또한, 실시에 12에서 사용한 반응성 우레탄 화합물은 실시 제조예 1에서 얻어진 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-1)이고, 실시에 7 내지 11에서 사용한 반응성 우레탄 화합물은 실시 제조예 1에서 원료 화합물 등을 변경함으로써 제조하였다. 또한, 비교예 5에서 사용한 반응성 우레탄 화합물은 비교 제조예 1에서 얻어진 우레탄(메트)아크릴레이트 (U-2)이고, 비교예 2 내지 4에서 사용한 반응성 우레탄 화합물은 비교 제조예 1에서 원료 화합물 등

을 변경함으로써 제조하였다.

표 2a

	반응성 우레탄 화합물		반응성 단량체	중합 개시제
	종류	(g)	(g)	(g)
실시예 7		5	5	0.2
실시예 8		5	5	0.2
실시예 9		5	5	0.2
실시예 10		10	—	0.2
실시예 11		10	—	0.2
실시예 12		10	—	0.2

표 2b

	반응성 우레탄 화합물		(g)	(g)	중합 개시제
	종류				
비표예 2			5	5	0.2
비표예 3			5	5	0.2
비표예 4			10	—	0.2
비표예 5			10	—	0.2

(2) 반응성 단량체의 경화성 조성물에 대한 평가

<경화성>

(1)에서 얻어진 평가 샘플을 초고압 수은 램프를 장착한 노광 장치(우시오 덴끼 제조, 멀티 라이트 ML-251A/B)에서 반응이 정상 상태가 되도록 500 mJ/cm²에서 노광하였다. 이때, 적외 분광계(닛본 분포사 제조, FT/IR7000)로 스펙트럼을 얻고 에틸렌성 불포화기 흡수 피크(810 cm⁻¹)를 관찰하였다. 노광 전후 에틸렌성 불포화기 흡수 피크의 변화량(노광 후의 흡수 피크 강도/노광 전의 흡수 피크 강도×100: %)으로부터 에틸렌성 불포화기 반응성을 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

<밀착 강도>

(1)에서 얻어진 평가 샘플을 초고압 수은 램프를 장착한 노광 장치로 3 J/cm² 노광하였다. 경화된 각 샘플의 경화막 표면을 샌드 페이퍼로 문지르고, 밀착성 시험기(엘코미터 인스트루먼트사(Elcometer Instrument, Ltd.) 제조, 엘코미터(Elcometer))의 홀더를 에폭시 접착제(미쯔이 가가꾸사 제조, HC-1210)로 경화시키고, 밀착성 시험기로 밀착 강도를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

<내열성>

(1)에서 얻어진 평가 샘플을 초고압 수은 램프를 장착한 노광 장치로 3 J/cm² 노광하였다. 경화된 각 샘플에 대하여, 시차 주사 열량계(세이코 인스트루먼트사 제조, 엑스타(EXSTAR) 6000)에 의해 분해 온도를 측정하여 내열성을 비교하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0594] <굴절률>

[0595] (1)에서 제조한 경화성 조성물을 PET 필름 위에 건조막 두께가 약 200 μm 가 되도록 도포하고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 용제를 건조함으로써 평가 샘플을 얻었다. 얻어진 평가 샘플을 초고압 수은 램프 장착한 노광 장치로 3 J/ cm^2 노광하였다. 경화된 각 샘플을 필름으로서 박리하고, 아베 굴절계를 사용하여 경화된 필름의 굴절률을 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0596] <경화 수축률>

[0597] (1)에서 제조한 경화성 조성물을 PET 필름 위에 건조막 두께가 약 200 μm 가 되도록 도포하고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 용제를 건조함으로써 평가 샘플을 얻었다. 얻어진 평가 샘플의 막 두께를 측정한 후, 초고압 수은 램프를 장착한 노광 장치로 3 J/ cm^2 노광하였다. 경화된 각 샘플의 막 두께를 재차 측정하여, 막 두께의 감소율로부터 경화 수축률을 산출하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	밀착 강도 (N/ mm^2)	경화 수축률 (%)	분해 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	굴절률
실시예 7	3. 5	6. 9	>400	1. 573
실시예 8	3. 5	6. 2	>400	1. 584
실시예 9	3. 4	8. 3	390	1. 572
실시예 10	1. 2	7. 6	225	1. 435
실시예 11	3. 5	1. 7	285	1. 493
실시예 12	3. 8	1. 6	288	1. 493
비교예 2	0. 7	12. 6	310	1. 560
비교예 3	1. 1	15. 6	265	1. 544
비교예 4	0. 2	10. 0	175	1. 397
비교예 5	2. 4	2. 1	230	1. 484

[0598]

[0599] [실시예 13, 14, 비교예 6, 7]

[0600] (1) 경화성 조성물의 제조 및 평가 샘플 제조

[0601] 표 4에 나타난 종류 및 양의 반응성 중합체와, 표 4에 나타난 양의 광중합 개시제로서의 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(시바 스페셜티 케미컬즈(주) 제조, 이르가큐어 184)을 디클로로메탄(준세이 가가꾸사 제조) 20 g 중에 실온에서 교반 혼합함으로써, 균일하게 용해시켜 경화성 조성물 용액을 얻었다. 얻어진 경화성 조성물 용액을 유리 기판(크기 50 mm $\times$ 50 mm)에 건조 막 두께가 약 200 μm 가 되도록 도포하고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 용제를 건조함으로써 평가 샘플을 얻었다.

[0602] 또한, 실시예 14에서 사용한 반응성 중합체는 실시 제조예 3에서 얻어진 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MPI)이고, 실시예 13에서 사용한 반응성 중합체는 실시 제조예 3에서 원료 화합물 등을 변경함으로써 제조하였다. 또한, 비교예 7에서 사용한 반응성 중합체는 비교 제조예 2에서 얻어진 반응성 아크릴 공중합체 (P1-MOI)이고, 비교예 6에서 사용한 반응성 중합체는 비교 제조예 2에서 원료 화합물 등을 변경함으로써 제조하였다.

표 4

	반응성 우레탄 중합체		중합 개시제
	종류	(g)	(g)
실시예 13		10	0.2
실시예 14		10	0.2
비교예 6		10	0.2
비교예 7		10	0.2

(2) 반응성 중합체의 경화성 조성물에 대한 평가

<내열성>

*(1)에서 얻어진 평가 샘플을 초고압 수은 램프를 장착한 노광 장치로 3 J/cm² 노광하였다. 경화된 각 샘플에 대하여, 시차 주사 열량계(세이코 인스트루먼트사 제조, 엑스타 6000)에 의해 분해 온도를 측정하여 내열성을 비교하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	실시예 13	실시예 14	비교예 6	비교예 7
내열 온도 (°C)	310	275	250	230

도면의 간단한 설명

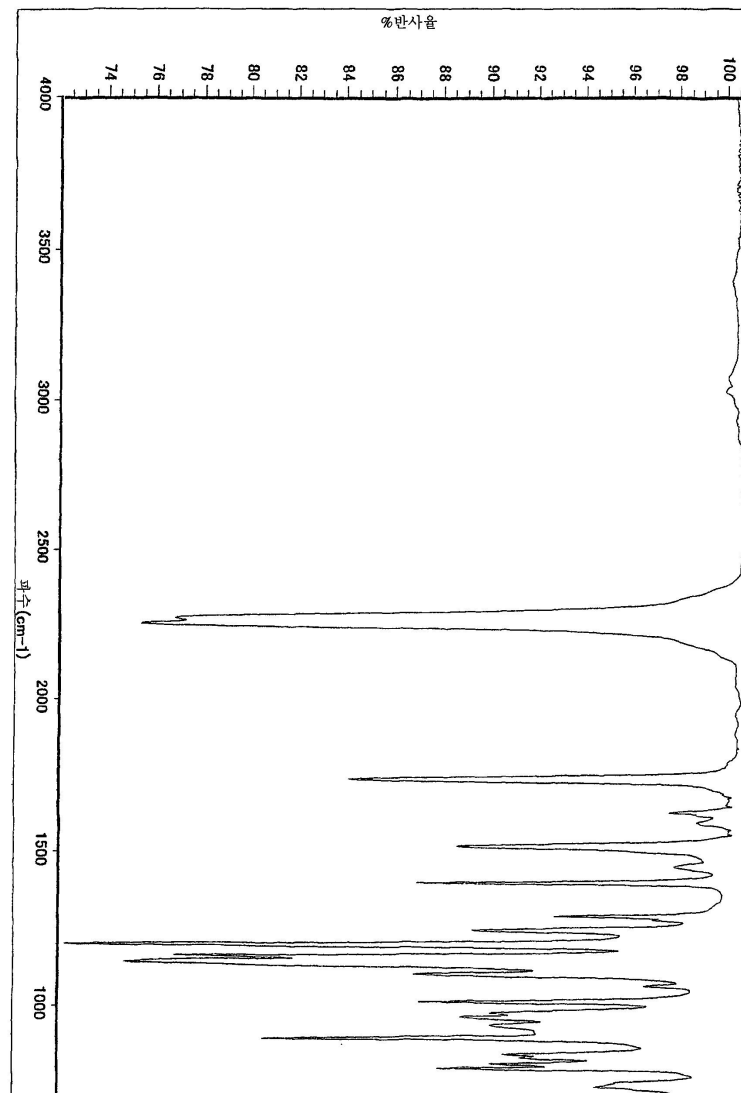
[도 1] 실시예 1에서 얻은 화합물의 IR 차트이다.

[도 2] 실시예 1에서 얻은 화합물의 NMR 차트이다.

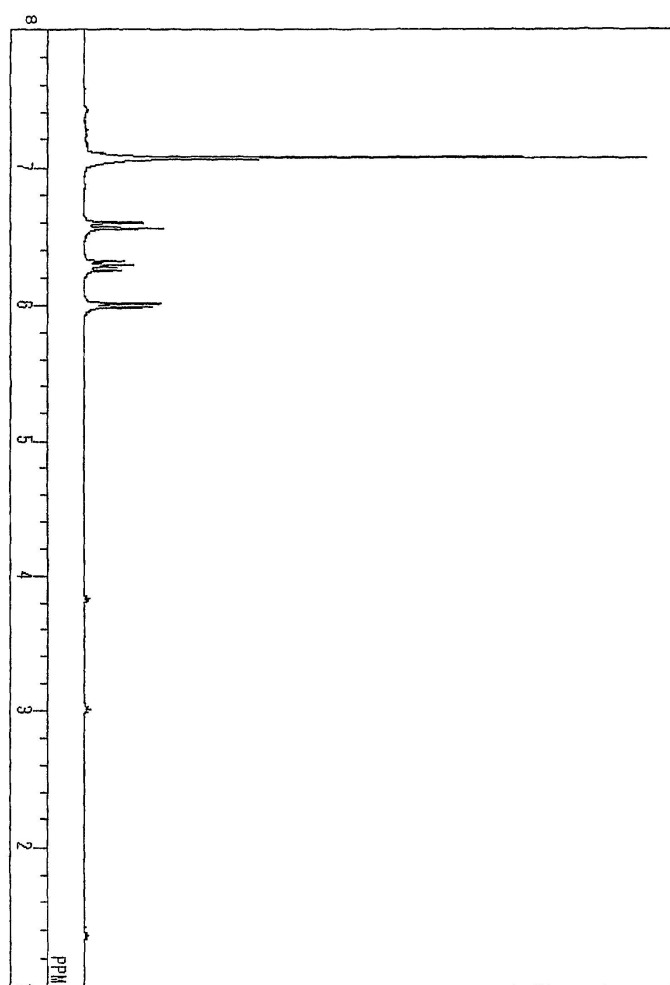
- [0610] [도 3] 실시예 2에서 얻은 화합물의 IR 차트이다.
- [0611] [도 4] 실시예 2에서 얻은 화합물의 NMR 차트이다.
- [0612] [도 5] 실시 제조예 1에서 얻은 화합물의 NMR 차트이다.
- [0613] [도 6] 비교 제조예 1에서 얻은 화합물의 NMR 차트이다.
- [0614] [도 7] 실시 제조예 3에서 얻은 화합물의 NMR 차트이다.
- [0615] [도 8] 비교 제조예 2에서 얻은 화합물의 NMR 차트이다.

도면

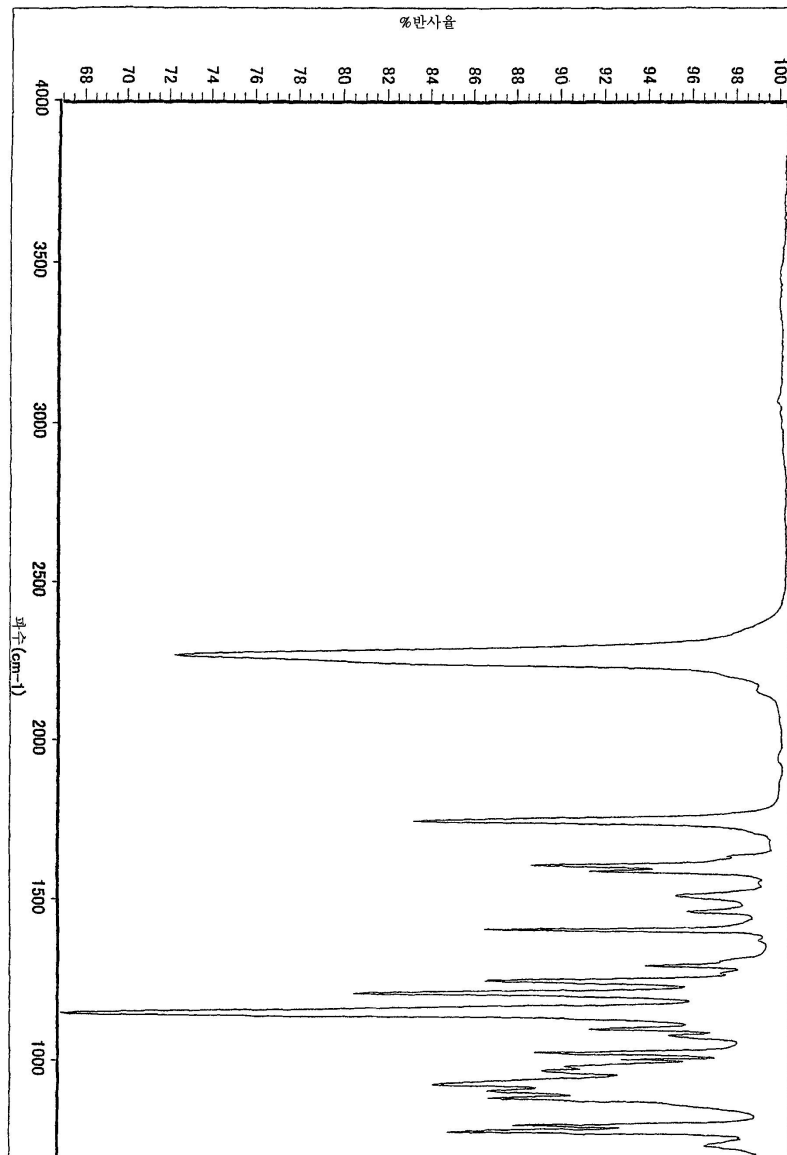
도면1



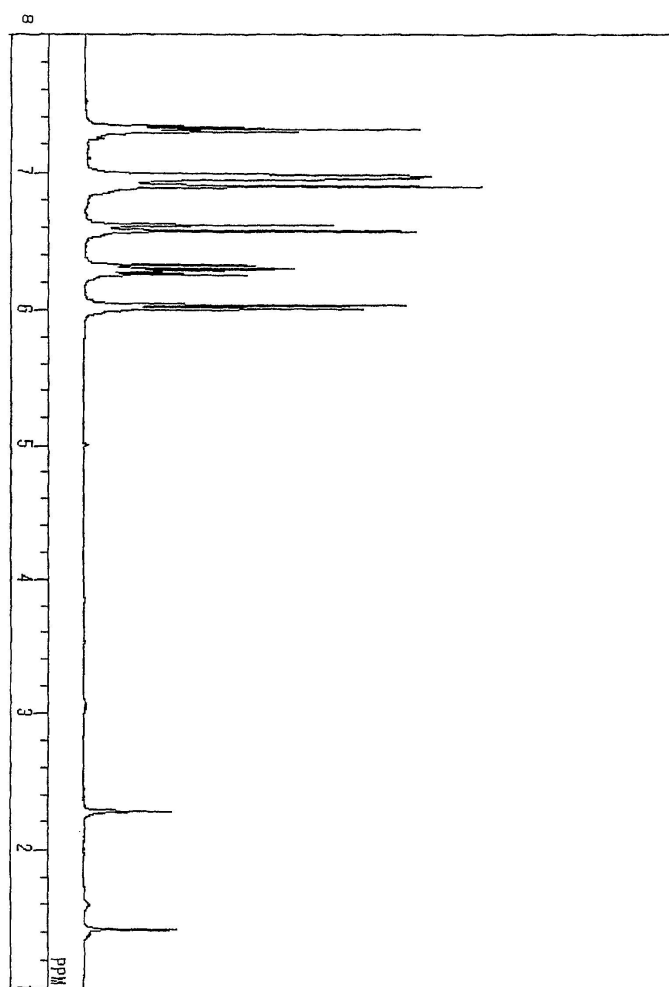
도면2



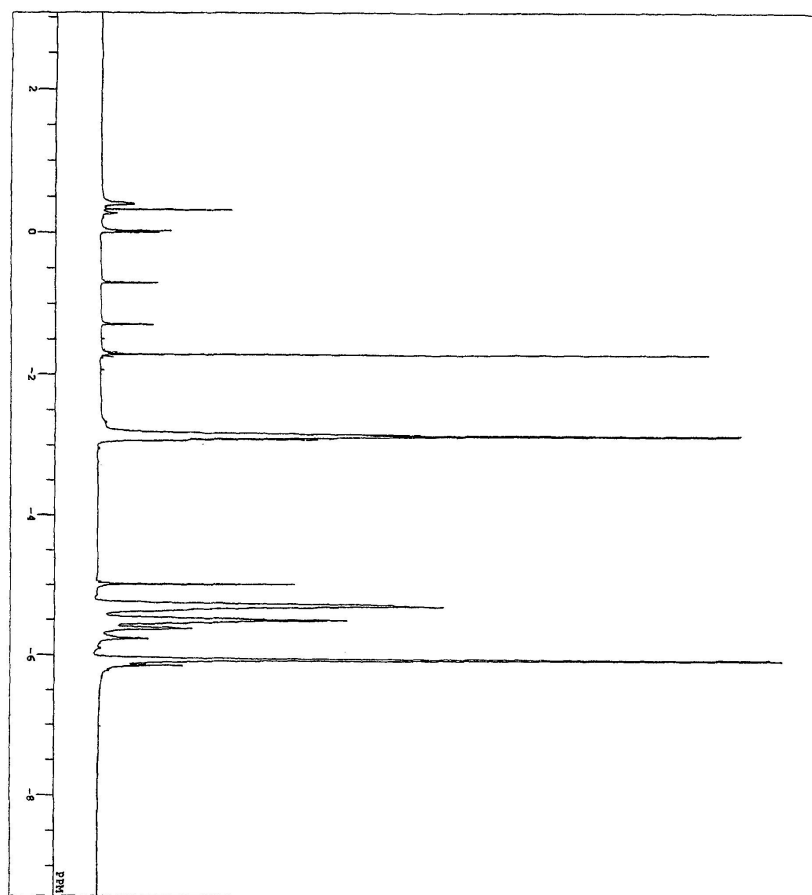
도면3



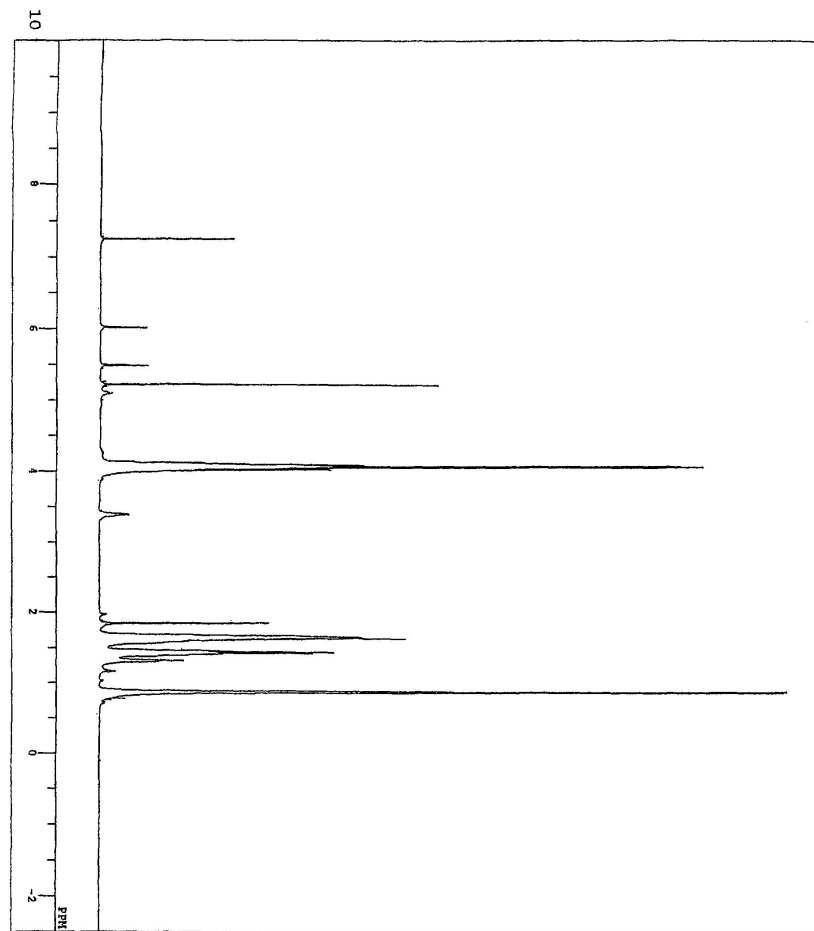
도면4



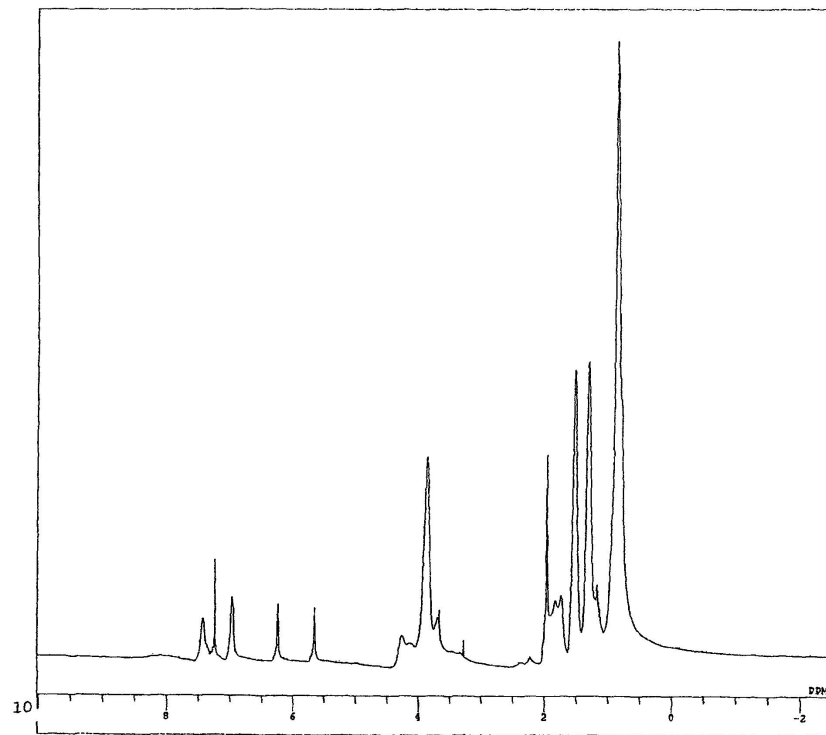
도면5



도면6



도면7



도면8

