(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093483
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) *C08G 59/24* (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
B32B 27/308 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7012763
(22) 출원일자(국제) 2022년10월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/039037
(87) 국제공개번호 WO 2023/079966
국제공개일자 2023년05월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-180317 2021년11월04일 일본(JP)

(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메 35-58
(72) 발명자
아리타 가즈오
일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐죠 나이
오츠 마사토
일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐죠 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

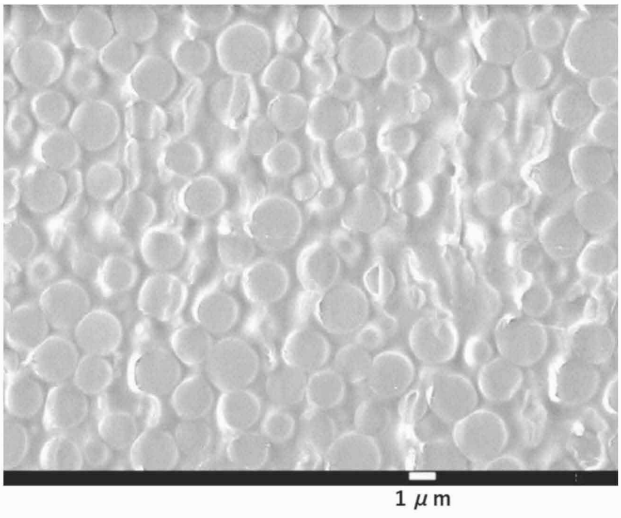
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **가교성 수지 조성물 및 경화물**

(57) 요 약

기계적 강도를 가짐과 더불어, 저온 영역에서의 유연성, 수복성, 재성형성을 발현할 수 있고, 얻어지는 경화물의 장수명화나 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있는 가교성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는, 연속상 및 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수 있는 가교성 수지 조성물로서, 상기 불연속상이 상기 연속상보다 인장 탄성률이 높고, 상기 연속상 내에 가역 결합을 함유하는 가교성 수지 조성물을 이용한다. 특히 상기 연속상이, 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물을 포함하고, 상기 불연속상이 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물을 포함하고, 상기 상 분리 구조가, 상기 연속상 및 상기 불연속상과 상기 경화제의 반응 생성물을 포함하는 가교성 수지 조성물인 것이 바람직하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B32B 27/38 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
C08G 59/4021 (2013.01)
C08G 59/50 (2013.01)
C08L 33/068 (2013.01)
C08L 33/14 (2013.01)
C08L 33/20 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)
(72) 발명자
아사노 유
일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐죠 나이
스즈키 에츠코
일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐죠 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

연속상 및 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수 있는 가교성 수지 조성물로서,

상기 불연속상이 상기 연속상보다 인장 탄성률이 높고,

상기 연속상 내에 가역 결합을 함유하는 가교성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 연속상이, 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

상기 불연속상이, 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

상기 상 분리 구조가, 상기 연속상 및 상기 불연속상과 상기 경화제의 반응 생성물을 포함하는 가교성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 연속상이, 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물 및/또는 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A의 자기 중합 생성물을 포함하고,

상기 불연속상이, 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물 및/또는 수지 성분 B의 자기 중합 생성물을 포함하고,

상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

상기 상 분리 구조가, 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함하는 가교성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불연속상과 상기 연속상의 인장 탄성률의 차가 1000 MPa 이상인 가교성 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 연속상의 인장 탄성률이 1000 MPa 미만인 가교성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재한 가교성 수지 조성물이 수복·재성형 재료용 조성물인 가교성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재한 가교성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 8

기재와 제7항에 기재한 경화물을 포함하는 층을 갖는 적층체.

청구항 9

제7항에 기재한 경화물을 함유하는 내열 부재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가교성 수지 조성물 및 상기 가교성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에폭시 수지로부터 얻어지는 경화물은, 내열성이나 기계적 강도, 전기 특성, 접착성 등이 우수하여, 전기·전자, 도료, 접착제 등의 다양한 분야에서 필요불가결한 재료이다.

[0003] 한편, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 이용한 경화물에는, 장기간 신뢰성이 낮다는 점을 들 수 있으며, 예컨대 에폭시 수지가 산화 열화하면 크랙이 발생하는 경우가 있다.

[0004] 또한, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지는, 일단 경화시켜 얻어지는 경화물은, 용제에 용해할 수 없고(불용), 또한 고온에서도 용해되지 않으므로(불융), 리사이클성이나 재사용성이 부족하여, 사용 후의 경화물이 폐기물로 되기 때문에, 폐기물의 삭감이나 환경에 대한 부하의 경감을 실현하는 것이 과제로 되어 있다.

[0005] 그래서, 에폭시 수지 등을 이용한 경화물에는, 장수명화나 폐기물의 삭감이라는 과제를 해결할 것이 요구되고 있고, 이들의 해결에는, 경화물에 수복성이나 재성형성을 부여하는 것이 유효하다고 생각된다.

[0006] 일반적인 수지 경화물에서 발생하는 크랙에 대하여, 예컨대 특허문헌 1에서는, 미응고 접착제를 봉입한 캡슐체를 복수 매립한 섬유 강화 플라스틱을 이용함으로써 자기 수복을 가능하게 하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 2에서는, 에폭시 수지 등을 이용한 밀봉재에 크랙이나 박리가 생긴 경우라도, 제1 열경화성 수지와 제2 열경화성 수지 전구 물질을 내포하는 마이크로캡슐 입자를 이용함으로써 자기 수복이 가능한 밀봉재가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특허공개 평8-52810호 공보

(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특허공개 2017-41493호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상술한 수복성·재성형성의 부여에는, 경화물 내에의 동적 공유 결합이나 초분자 결합 등의 가역 결합을 이용한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 그러나, 상기 가역 결합에 관여하는 사용 원료에 있어서는 그 분자 운동성을 담보시킬 필요가 있기 때문에, 사용 원료로서 기계적 강도가 부족한 겔형 물질의 사용에 한정된다는 문제가 있었다. 그래서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기계적 강도를 가짐과 더불어, 실온을 포함하는 저온 영역에 있어서의 유연성, 수복성, 재성형성을 발현할 수 있고, 나아가서는 경화물 자체의 장수명화나 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있는 가교성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 인장 탄성률이 다른 연속상과 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수 있는 가교성 수지 조성물을 이용함으로써, 얻어지는 경화물이 기계적 강도, 실온을 포함하는 저온 영역에 있어서의 유연성, 수복성, 재성형성을 발현할 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하의 양태를 갖는다.

[0012] [1] 연속상 및 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수 있는 가교성 수지 조성물로서,

[0013] 상기 불연속상이 상기 연속상보다 인장 탄성률이 높고,

[0014] 상기 연속상 내에 가역 결합을 함유하는 가교성 수지 조성물.

[0015] [2] 상기 연속상이, 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0016] 상기 불연속상이, 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0017] 상기 상 분리 구조가, 상기 연속상 및 상기 불연속상과 상기 경화제의 반응 생성물을 포함하는 상기 [1]에 기재한 가교성 수지 조성물.

[0018] [3] 상기 연속상이, 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물 및/또는 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0019] 상기 불연속상이, 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물 및/또는 수지 성분 B의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0020] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

[0021] 상기 상 분리 구조가, 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재한 가교성 수지 조성물.

[0022] [4] 상기 불연속상과 상기 연속상의 인장 탄성률의 차가 1000 MPa 이상인 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재한 가교성 수지 조성물.

[0023] [5] 상기 연속상의 인장 탄성률이 1000 MPa 미만인 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재한 가교성 수지 조성.

[0024] [6] 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재한 가교성 수지 조성물이 수복·재성형 재료용 조성물인 가교성 수지 조성물.

[0025] [7] 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재한 가교성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

[0026] [8] 기재(基材)와 상기 [7]에 기재한 경화물을 포함하는 층을 갖는 적층체.

[0027] [9] 상기 [7]에 기재한 경화물을 함유하는 내열 부재.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 연속상 및 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수 있고, 상기 불연속상이 상기 연속상보다 인장 탄성률이 높고, 상기 연속상 내에 가역 결합을 함유함으로써, 경화물 전체의 기계적 강도는 고탄성률의 불연속상에 의해 발현할 수 있고, 한편, 저탄성률의 연속상에 함유(도입)된 가역 결합에 의해, 실온을 포함하는 저온 영역에서도 분자 운동성이 양호하게 되고, 유연성이 부여되어, 경화물에 크랙 등이 발생한 경우라도 수복성이나 재성형성을 발휘할 수 있고, 경화물 자체의 장수명화나 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있으므로 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0029] [도 1] 실시예 1에서 얻은 경화물의 SEM 사진이다.

[도 2] 합성예 2에서 얻은 에폭시 수지(Ep-1)의 GPC 차트이다.

[도 3] 합성예 2에서 얻은 에폭시 수지(Ep-1)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] <가교성 수지 조성물>

[0031] 본 발명은, 연속상 및 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수 있는 가교성 수지 조성물로서,

[0032] 상기 불연속상이 상기 연속상보다 인장 탄성률이 높고,

[0033] 상기 연속상 내에 가역 결합을 함유하는 가교성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0034] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 연속상(바다부) 및 불연속상(섬부)으로 형성되는 상 분리 구조를 갖고, 상기 연속상(바다부)은 상기 불연속상(섬부)에 대하여 인장 탄성률이 낮고, 상기 가교성 수지 조성물의 경화가 진행함에 따라 상 분리 구조를 형성한 경화물로 된다.

[0035] 또한, 상기 가교성 수지 조성물은, 연속상 및 불연속상으로 형성되는 상 분리 구조를 갖는 경화물을 형성할 수

있고, 그 결과, 인장 탄성률이 높은 불연속상에 의해, 얻어지는 경화물 전체에 있어서의 기계적 강도가 향상되고, 한편, 가역 결합이 함유(도입)된 연속상은, 분자 운동성이 높고, 유연성이 우수하고, 실온(23℃)을 포함하는 저온 영역(예컨대 0~100℃)에서도 가역 결합에 의해 이들의 성능을 발휘할 수 있고, 경화물 크랙 등의 파손에 대하여 수복성이나 재성형성을 발휘할 수 있고, 경화물 자체의 장수명화나 경화물에 의한 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있으므로 유용하다.

[0036] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물에는, 예컨대 이하의 실시형태를 이용할 수 있다. 한편, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0037] (실시형태 1)

[0038] 본 발명의 가교성 수지 조성물로서는, 상기 연속상이 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0039] 상기 불연속상이 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0040] 상기 상 분리 구조가 상기 연속상 및 상기 불연속상과 상기 경화제의 반응 생성물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 상기 실시형태에서는, 수지 성분 A가 경화제와의 반응에 의해 반응 생성물(반응 생성물 A)이 얻어져, 이 반응 생성물이 연속상(섬부)의 기로 되는 구조를 형성하고, 수지 성분 B와 경화제의 반응에 의해 반응 생성물(반응 생성물 B)이 얻어져, 불연속상(바다부)의 기로 되는 구조를 형성하고, 또한, 양쪽 반응 생성물이 상기 경화제와 각각 반응(바다-섬 계면의 반응)함으로써 상 분리 구조(바다-섬 구조)를 형성할 수 있다.

[0042] 또한, 수지 성분 A와 수지 성분 B는, 수지 성분이 구조적(작용기 농도의 차이 등)으로 다르기 때문에, 경화제와의 반응성이 다르고, 수지 성분 A 또는 수지 성분 B 중 어느 하나가 한쪽의 수지 성분에 대하여 경화제와의 반응성이 높아, 반응이 진행되기 쉬워, 얻어지는 경화물은 상 분리 구조를 형성할 수 있다.

[0043] (실시형태 2)

[0044] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 연속상이 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물 및/또는 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0045] 상기 불연속상이 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물 및/또는 수지 성분 B의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0046] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

[0047] 상기 상 분리 구조가 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0048] 상기 실시형태에서는, 수지 성분 A가 경화제와의 반응에 의해 반응 생성물(반응 생성물 A)이 얻어거나, 혹은 수지 성분 A 단독(경화촉진제 등을 사용하는 경우는 있다)으로 자기 중합함으로써 자기 중합 생성물이 얻어져, 상기 반응 생성물 또는 자기 중합 생성물에 의해 연속상(섬부)의 기로 되는 구조를 형성하고,

[0049] 수지 성분 B가 경화제와의 반응에 의해 반응 생성물(반응 생성물 B)이 얻어지거나, 혹은 수지 성분 B 단독(경화촉진제 등을 사용하는 경우는 있다)으로 자기 중합함으로써 자기 중합 생성물이 얻어져, 상기 반응 생성물 또는 자기 중합 생성물에 의해 불연속상(바다부)의 기로 되는 구조를 형성하고,

[0050] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고, 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)가 반응함으로써, 얻어지는 경화물은 상 분리 구조(바다-섬 구조)를 형성할 수 있다.

[0051] 또한, 수지 성분 A와 수지 성분 B는, 각각의 반응성을 갖는 작용기를 조합함으로써 다양한 상 분리 구조로 조제할 수 있고, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예컨대 에폭시기와 페놀성 수산기, 에폭시기와 아미노기, 에폭시기와 카르복실기, 에폭시기와 산무수물기, 에폭시기와 티올기, 말레이미드기와 이중 결합(엔 반응),티올과 이중 결합, 이소시아네이트와 알코올성 수산기, 카르복실기와 알코올성 수산기, 아미노기와 카르복실기, SiH기와 이중 결합(히드로실릴화) 등의 조합이나, 에폭시기의 음이온 중합, 에폭시기의 양이온 중합, 말레이미드의 중합, 아크릴로일기의 중합, 알콕시실란의 가수분해 중축합 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서도 특히 내구성의 관점에서, 에폭시기와 페놀성 수산기, 에폭시기와 아미노기 및 에폭시기의 음이온 중합이 바람직하다.

[0052] 상기 실시형태 2에 관해서 구체적으로는 이하에 나타내는 실시형태 (2-1)~(2-4)가 포함되지만, 이하에 나타내

는 실시형태에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0053] (실시형태(2-1))

[0054] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 연속상이 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0055] 상기 불연속상이 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0056] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

[0057] 상기 상 분리 구조가 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0058] (실시형태(2-2))

[0059] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 연속상이 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0060] 상기 불연속상이 수지 성분 B의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0061] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

[0062] 상기 상 분리 구조가 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0063] (실시형태(2-3))

[0064] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 연속상이 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0065] 상기 불연속상이 수지 성분 B의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0066] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

[0067] 상기 상 분리 구조가 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0068] (실시형태(2-4))

[0069] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 연속상이 상기 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A의 자기 중합 생성물을 포함하고,

[0070] 상기 불연속상이 수지 성분 B와 경화제의 반응 생성물을 포함하고,

[0071] 상기 연속상 내의 작용기(a1)가 상기 불연속상 내의 작용기(b1)와 반응성을 갖고,

[0072] 상기 상 분리 구조가 상기 연속상 내의 작용기(a1)와 상기 불연속상 내의 작용기(b1)의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명에 있어서, 상기 연속상 내에 가역 결합을 함유하는 것을 특징으로 하지만, 상기 연속상을 형성하기 위해서, 예컨대 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)하는 것이 바람직하다. 가역 결합을 함유하는 수지 성분 A로서는, 예컨대 모노머 성분이나 폴리머 성분(이하, 「모노머 성분 등」이라고 부르는 경우가 있다.)과, 상기 모노머 성분 등과 반응성을 가지며 또한 가역 결합을 형성할 수 있는 화합물(이하, 「화합물 C」라고 부르는 경우가 있다.)을 반응시킴으로써, 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)할 수 있고, 나아가서는 연속상 내에 가역 결합을 함유(도입)할 수 있다.

[0074] 상기 화합물 C로서는 단독으로 혹은 복수의 화합물을 사용할 수 있다.

[0075] 또한, 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)하는 방법으로서, 모노머 성분 등와 함께, 모노머 성분 등과는 별도의 복수의 화합물(예컨대 「화합물 C'」와 「화합물 C"」)을 반응시킴으로써, 상기 별도의 복수의 화합물에 기인하여 수지 성분 A 내에 가역 결합을 형성하는 경우도 포함하는 것이다.

[0076] 또한, 가역 결합에 관해서는, 수지 성분 A가 폴리머인 경우는, 그 측쇄나 주쇄의 어디에 형성되어 있어도 좋으며, 유연성의 관점에서 측쇄에 형성되어 있는 것이 보다 바람직하고, 내열성의 관점에서 주쇄에 형성되어 있는

것이 보다 바람직하다. 또한, 수지 성분 A의 구조가 동일하거나 혹은 유사한 경우는, 수복성의 관점에서는 측쇄에 형성되어 있는 것이 보다 바람직하고, 재성형의 관점에서는 주쇄에 형성되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0077] <수지 성분 A 및 수지 성분 B>

[0078] 상기 연속상을 형성할 수 있는 수지 성분(또는 수지 조성물) A 및 상기 불연속상을 형성할 수 있는 수지 성분(또는 수지 조성물) B에 관해서는, 각각의 수지 성분(또는 수지 조성물)의 경화물의 인장 탄성률의 차나, 상기 연속상 내에 도입되는 가역 결합에 기인하는 화합물 C나, 상기 모노머 성분 등과 상기 화합물 C', 상기 화합물 C"의 반응성의 차이 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.

[0079] 예컨대 상기 수지 성분 A 및 상기 수지 성분 B로서는, 에폭시 수지(에폭시 화합물), 아크릴계 수지(아크릴계 폴리머), 실리콘계 수지(실리콘계 폴리머), 우레탄계 수지(우레탄계 폴리머), 말레이미드 수지(말레이미드 화합물), 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 벤조옥사진 수지(폴리벤조옥사진), 시아네이트에스테르 수지 등을 들 수 있다.

[0080] 또한, 구체적인 상기 수지 성분 A와 상기 수지 성분 B의 조합으로서는, 예컨대 에폭시 수지와 다른 에폭시 수지(각각 단독의 에폭시 수지를 이용하여 얻어지는 경화물의 인장 탄성률의 차를 갖는다), 에폭시 수지와 기타 수지(예컨대 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 우레탄계 수지 등)의 조합 등이라도 좋다.

[0081] 이하에 구체적인 수지 성분에 관해서 설명한다.

[0082] <에폭시 수지>

[0083] 상기 가교성 수지 조성물에 에폭시 수지를 사용함으로써, 내열성, 기계적 강도, 접착 강도, 전기 절연성이 우수한 경화물을 얻을 수 있으므로 유용하게 된다. 또한, 상기 에폭시 수지의 조제 방법에는 공지·관용의 방법을 채용할 수 있다.

[0084] 상기 에폭시 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, α-나프톨노볼락형 에폭시 수지, β-나프톨노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 페놀비페닐아랄킬형 에폭시 수지 등의 아랄킬형 에폭시 수지; 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀AP형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 비스페놀B형 에폭시 수지, 비스페놀BP형 에폭시 수지, 비스페놀C형 에폭시 수지, 비스페놀E형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀A형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지, 비페닐 골격 및 디글리시딜옥시벤젠 골격을 갖는 에폭시 수지 등의 비페닐형 에폭시 수지; 나프탈렌형 에폭시 수지; 나프틸렌에테르형 에폭시 수지; 비나프톨형 에폭시 수지; 비나프틸형 에폭시 수지; 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시 수지 등의 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지; 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 트리글리시딜-p-아미노페놀형 에폭시 수지, 디아미노디페닐술폰의 글리시딜아민형 에폭시 수지 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 2,6-나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 헥사히드로무수프탈산의 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 등의 디글리시딜에스테르형 에폭시 수지; 디벤조피란, 헥사메틸디벤조피란, 7-페닐헥사메틸디벤조피란 등의 벤조피란형 에폭시 수지; 폴리에틸렌글리콜형 에폭시 수지, 폴리프로필렌글리콜형 에폭시 수지, 테트라메틸렌글리콜형 에폭시 수지, 1,4-부탄디올형 에폭시 수지, 1,6-헥산디올형 에폭시 수지, 1,12-도데칸디올형 에폭시 수지 등의 4개 이상의 원자가 직쇄상으로 연결된 유연 골격을 갖는 에폭시 수지; 4개 이상의 원자가 직쇄상으로 연결된 유연 골격과 비스페놀 등의 강직 골격의 공중합형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0085] 또한, 시판되는 에폭시 수지의 대부분은, 벤젠이나 나프탈렌으로 예시되는 방향족 골격이 고농도로 포함되고, 이러한 에폭시 수지를 이용하여 얻어지는 경화물의 인장 탄성률은 높은 것이 많으며, 그 중에서도 높은 인장 탄성률(예컨대 경화물의 인장 탄성률이 1500 MPa 이상)의 경화물이 얻어지는 경향이 있는 에폭시 수지로서, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, α-나프톨노볼락형 에폭시 수지, β-나프톨노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 페놀비페닐아랄킬형 에폭시 수지 등의 아랄킬형 에폭시 수지; 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀AP형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 비스페놀B형 에폭시 수지, 비스페놀BP형 에폭시 수지, 비스페놀C형 에폭시 수지, 비스페놀E형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀A형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지, 비페닐 골격 및 디글리시딜옥시벤젠 골격을 갖는 에폭시 수지 등의 비

페닐형 에폭시 수지; 나프탈렌형 에폭시 수지; 나프틸렌에테르형 에폭시 수지; 비나프톨형 에폭시 수지; 비나프틸형 에폭시 수지; 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시 수지 등의 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지; 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 트리글리시딜-p-아미노페놀형 에폭시 수지, 디아미노디페닐술폰의 글리시딜아민형 에폭시 수지 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 2,6-나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 헥사히드로무수프탈산의 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 등의 디글리시딜에스테르형 에폭시 수지; 디벤조피란, 헥사메틸디벤조피란, 7-페닐헥사메틸디벤조피란 등의 벤조피란형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0086] 한편, 얻어지는 경화물이 낮은 인장 탄성률로 되는 경향이 있는 에폭시 수지로서는, 강직한 방향족 골격에 유연한 지방족 골격(헤테로 원자를 포함하는 것도 포함한다)을 추가 도입하거나, 방향족 골격을 지방족 골격으로 치환하거나 함으로써 실현할 수 있다. 상기 에폭시 수지 골격 내에 지방족 골격을 도입하는 것은, 분자의 강직성의 조정뿐만 아니라 지방족 골격을 측쇄 방향으로 도입함으로써 가교 밀도를 저하시키거나, 지방족 골격을 주쇄 방향으로 추가 도입함으로써 얻어지는 경화물에 있어서의 가교점 거리를 확대시키는 등, 경화물의 고차 구조면에서의 저탄성률화 효과를 발휘할 수 있으므로 바람직하다.

[0087] 예컨대 저탄성률(예컨대 경화물의 인장 탄성률이 1000 MPa 미만)의 경화물이 얻어지는 에폭시 수지로서, 폴리에틸렌글리콜형 에폭시 수지, 폴리프로필렌글리콜형 에폭시 수지, 테트라메틸렌글리콜형 에폭시 수지, 1,4-부탄디올형 에폭시 수지, 1,6-헥산디올형 에폭시 수지, 1,12-도데칸디올형 에폭시 수지 등의 4개 이상의 원자가 직쇄상으로 연결된 유연 골격을 갖는 에폭시 수지; 4개 이상의 원자가 직쇄상으로 연결된 유연 골격과 비스페놀 등의 강직 골격의 공중합형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0088] 본 발명의 가교성 수지 조성물에 상술한 에폭시 수지를 사용하는 경우에는 경화촉진제를 함유하여도 좋다. 상기 경화촉진제로서는 다양한 것을 사용할 수 있지만, 예컨대 우레아 화합물, 인계 화합물, 제3급 아민, 이미다졸, 유기산 금속염, 루이스산, 아민 착염, 4급 암모늄염류, 주석카르복실산염, 유기 과산화물 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 염산, 황산, 인산 등의 무기산류; p-톨루엔술폰산, 인산모노이소프로필, 아세트산 등의 유기산류; 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 등; 티탄산에스테르류의 테트라이소프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트 등의 무기 염기류; 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노넨-5(DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 트리-n-부틸아민, 디메틸벤질아민, 모노에탄올아민, 이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, 1-메틸이미다졸, N,N-디메틸-4-아미노피리딘(DMAP) 등의 염기성 질소 원자를 함유하는 화합물류; 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DCMU) 등의 우레아 화합물; 테트라메틸암모늄염, 테트라부틸암모늄염, 디라우릴디메틸암모늄염 등의 각종 4급 암모늄염류이며, 카운터 음이온으로서 클로라이드, 브로마이드, 카르복실레이트 혹은 하이드로옥사이드 등을 갖는 4급 암모늄염류; 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세틸아세토네이트, 옥틸산주석 또는 스테아르산주석 등의 주석카르복실산염; 과산화벤조일, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 과산화라우로일, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤과산화물, t-부틸퍼벤조에이트 등의 유기 과산화물 등을 사용할 수 있다. 촉매는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0089] 또한, 본 발명의 가교성 수지 조성물에 상술한 에폭시 수지를 사용하는 경우, 활성에너지선으로 경화시킬 수도 있다. 이때는 중합개시제로서 광양이온 중합개시제를 이용하면 된다. 활성에너지선에는 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등을 이용할 수 있다.

[0090] 상기 광양이온 중합개시제로서는 아릴-술포늄염, 아릴-요오도늄염 등을 들 수 있고, 구체적으로는 아릴술포늄헥사플루오로포스페이트, 아릴술포늄헥사플루오로안티모네이트, 아릴술포늄테트라키스(펜타플루오로)붕산염, 트리(알킬페닐)술포늄헥사플루오로포스페이트 등을 이용할 수 있다. 광양이온 중합개시제는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상 병용하여도 좋다.

[0091] 또한, 상기 에폭시 수지를 함유하는 가교성 수지 조성물을 접착제 용도로서 사용하는 경우에는, 작업성, 저온경화성이 우수하다는 점에서, 우레아 화합물, 특히 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DCMU) 등이 바람직하다.

[0092] 또한, 상기 에폭시 수지를 함유하는 가교성 수지 조성물을 반도체 밀봉 재료 용도나 프린트 회로 기판, 빌드업 기판 등의 전자 재료로서 사용하는 경우에는, 경화성, 내열성, 전기 특성, 내습신뢰성 등이 우수하다는 점에서, 인계 화합물이라면 트리페닐포스핀, 제3급 아민이라면 디메틸아미노피리딘이나 이미다졸류, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-운데센(DBU), 벤질디메틸아민이 바람직하다.

[0093] 본 발명의 가교성 수지 조성물에 상술한 에폭시 수지를 사용하는 경우에는 경화제를 함유하여도 좋다. 상기 경

화제에는 다양한 것을 사용할 수 있지만, 예컨대 아민계 화합물, 산무수물계 화합물, 아미드계 화합물, 페놀계 화합물, 카르복실산계 화합물 등을 들 수 있다.

[0094] 상기 아민계 화합물로서는, 예컨대 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 폴리프로필렌글리콜디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 펜타에틸렌헥사민 등의 지방족 폴리아민류나, 메타크실릴렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 페닐렌디아민 등의 방향족 폴리아민류나, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르난디아민 등의 지환족 폴리아민류 등이나 디시안디아미드 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 산무수물계 화합물로서는, 예컨대 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수말레산, 무수말레산폴리프로필렌글리콜, 테트라히드로무수프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 무수메틸나딕산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 아미드계 화합물로서는, 예컨대 폴리카르복실산과 폴리아민으로부터 합성되는 지방족 폴리아미드, 또는 이것에 방향족환을 도입한 방향족 폴리아미드, 폴리아미드에 에폭시 화합물을 부가하여 이루어지는 지방족 폴리아미드 어덕트, 방향족 폴리아미드 어덕트 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 페놀계 화합물로서는, 예컨대 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가형 수지, 페놀아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지, 트리메틸올메탄 수지, 테트라페닐올에탄 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락 수지, 비페닐 변성 페놀 수지, 아미노트리아진 변성 페놀 수지나 이들의 변성물 등을 들 수 있다. 또한, 잠재성 촉매로서 이미다졸, BF3-아민 착체, 구아니딘 유도체 등도 들 수 있다.

[0098] 상기 카르복실산계 화합물로서는, 예컨대 카르복실산 말단 폴리에스테르, 폴리아크릴산, 말레산 변성 폴리프로필렌글리콜 등의 카르복실산 폴리머 등이나, 활성 에스테르 수지를 들 수 있다.

[0099] 이들 경화제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 경화제의 함유량은 목적에 따라서 적절히 설정할 수 있으며, 특정 범위에 한정되지 않는다. 또한, 언더필재 등의 용도나 일반 도료 용도에서는, 상기 아민계 화합물, 카르복실산계 화합물 및/또는 산무수물계 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 접착제나 플렉시블 배선 기판 용도에서는, 아민계 화합물, 특히 디시안디아미드가 작업성, 경화성, 장기간 안정성의 점에서 바람직하다. 또한, 반도체 밀봉 재료 용도에서는, 경화물의 내열성의 점에서 고형 타입의 페놀계 화합물이 바람직하다.

[0100] <아크릴계 수지(아크릴계 폴리머) 등>

[0101] 상기 가교성 수지 조성물에 아크릴계 수지(아크릴계 폴리머) 등을 사용함으로써, 속경화성(速硬化性)을 부여할 수 있고, 유연성이 우수한 경화물을 얻을 수 있으므로 유용하게 된다. 또한, 상기 아크릴계 수지 등의 조제 방법에는 공지·관용의 방법을 채용할 수 있으며, 예컨대 모노머만을 사용하는 경우나, 사전에 모노머를 중합한 폴리머와, 모노머와 병용하는 경우, 사전에 폴리머화한 것을 이용하는 경우 등을 예시할 수 있다.

[0102] 상기 아크릴계 수지 등을 구성하는 모노머 단위로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 (메트)아크릴산글리시딜, α-에틸(메트)아크릴산글리시딜, α-n-프로필(메트)아크릴산글리시딜, α-n-부틸(메트)아크릴산글리시딜, (메트)아크릴산-3,4-에폭시부틸, (메트)아크릴산-4,5-에폭시펜틸, (메트)아크릴산-6,7-에폭시펜틸, α-에틸(메트)아크릴산-6,7-에폭시펜틸, β-메틸글리시딜(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실, 락톤 변성 (메트)아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실, 비닐시클로헥센옥사이드;

[0103] (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산프로필, (메트)아크릴산-n-부틸, (메트)아크릴산-t-부틸, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산헵실, (메트)아크릴산옥틸, (메트)아크릴산노닐, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산도데실, (메트)아크릴산테트라데실, (메트)아크릴산헥사데실, (메트)아크릴산스테아릴, (메트)아크릴산옥타데실, (메트)아크릴산도코실 등의 탄소수 1~22의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르;

[0104] (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산이소보로닐, (메트)아크릴산디시클로펜타닐, (메트)아크릴산디시클로펜테닐옥시에틸 등의 지환식 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르;

[0105] (메트)아크릴산벤조일옥시에틸, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산페닐에틸, (메트)아크릴산페녹시에틸, (메트)아크릴산페녹시디에틸렌글리콜, (메트)아크릴산2-히드록시-3-페녹시프로필 등의 방향환을 갖는 (메트)아크릴산에스테르;

[0106] (메트)아크릴산히드록시에틸;

[0107] (메트)아크릴산히드록시프로필, (메트)아크릴산히드록시부틸, (메트)아크릴산글리세롤; 락톤 변성 (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등의 히드록시알킬기를 갖는 아크릴산에스테르;

[0108] 푸마르산디메틸, 푸마르산디에틸, 푸마르산디부틸, 이타콘산디메틸, 이타콘산디부틸, 푸마르산메틸에틸, 푸마르산메틸부틸, 이타콘산메틸에틸 등의 불포화 디카르복실산에스테르;

[0109] 스티렌, α-메틸스티렌, 클로로스티렌 등의 스티렌 유도체;

[0110] 부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 디메틸부타디엔 등의 디엔계 화합물;

[0111] 염화비닐, 브롬화비닐 등의 할로겐화비닐이나 할로겐화비닐리덴;

[0112] 메틸비닐케톤, 부틸비닐케톤 등의 불포화 케톤;

[0113] 아세트산비닐, 부티르산비닐 등의 비닐에스테르;

[0114] 메틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르;

[0115] 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 시안화비닐리덴 등의 시안화비닐; 아크릴아미드나 그 알키드 치환 아미드;

[0116] N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 N-치환 말레이미드;

[0117] 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 펜타플루오로프로필렌 혹은 헥사플루오로프로필렌과 같은 불소 함유 α-올레핀;

[0118] 트리플루오로메틸트리플루오로비닐에테르, 펜타플루오로에틸트리플루오로비닐에테르 혹은 헵타플루오로프로필트리플루오로비닐에테르와 같은 (퍼)플루오로알킬기의 탄소수가 1부터 18의 범위인 (퍼)플루오로알킬·퍼플루오로비닐에테르;

[0119] 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오로데실(메트)아크릴레이트 혹은 퍼플루오로에틸옥시에틸(메트)아크릴레이트와 같은 (퍼)플루오로알킬기의 탄소수가 1부터 18의 범위인 (퍼)플루오로알킬(메트)아크릴레이트;

[0120] 3-메아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 실릴기 함유 (메트)아크릴레이트;

[0121] N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 혹은 N,N-디에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등의 N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0122] (메트)아크릴산, (아크릴로일옥시)아세트산, 아크릴산2-카르복시에틸, 아크릴산3-카르복시프로필, 숙신산1-[2-(아크릴로일옥시)에틸], 프탈산1-(2-아크릴로일옥시에틸), 헥사히드로프탈산수소2-(아크릴로일옥시)에틸 및 이들의 락톤 변성물 등의 불포화 모노카르복실산; 말레산 등의 불포화 디카르복실산;

[0123] 무수숙신산이나 무수말레산 등의 산무수산과 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 수산기 함유 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머를 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 다작용 (메트)아크릴레이트 등;

[0124] 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트;

[0125] 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 글리세린디아크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등의 지방족 (메트)아크릴레이트 화합물;

[0126] 아크릴산4-히드록시페닐, 아크릴산β-히드록시페네틸, 아크릴산4-히드록시페네틸, 아크릴산1-페닐-2-히드록시에틸, 아크릴산3-히드록시-4-아세틸페닐, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 등;

[0127] (메트)아크릴산, (아크릴로일옥시)아세트산, 아크릴산2-카르복시에틸, 아크릴산3-카르복시프로필, 숙신산1-[2-(아크릴로일옥시)에틸], 프탈산1-(2-아크릴로일옥시에틸), 헥사히드로프탈산수소2-(아크릴로일옥시)에틸 및 이들의 락톤 변성물 등의 불포화 모노카르복실산; 말레산 등의 불포화 디카르복실산; 무수숙신산이나 무수말레산 등의 산무수산과 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 수산기 함유 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머를 반

응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 다작용 (메트)아크릴레이트;

[0128] (메트)아크릴산글리시딜, α-에틸(메트)아크릴산글리시딜, α-n-프로필(메트)아크릴산글리시딜, α-n-부틸(메트)아크릴산글리시딜, (메트)아크릴산-3,4-에폭시부틸, (메트)아크릴산-4,5-에폭시펜틸, (메트)아크릴산-6,7-에폭시펜틸, α-에틸(메트)아크릴산-6,7-에폭시펜틸, β-메틸글리시딜(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실, 락톤 변성 (메트)아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실, 비닐시클로헥센옥사이드 등;

[0129] 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트 등;

[0130] (메트)아크릴레이트로서는, 예컨대 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, N-비닐피롤리돈, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 인산(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산(메트)아크릴레이트, 페녹시(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 페녹시(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 페녹시(메트)아크릴레이트, 노닐페놀(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 노닐페놀(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 노닐페놀(메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸하이드로겐프탈레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필하이드로겐프탈레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필헥사히드로하이드로겐프탈레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필테트라히드로하이드로겐프탈레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 아다만틸모노(메트)아크릴레이트 등의 단작용 (메트)아크릴레이트 단량체 등;을 들 수 있다.

[0131] 상기 모노머 단위는 중합개시제를 사용함으로써 상기 아크릴계 수지(아크릴계 폴리머) 등을 조제할 수 있다.

[0132] 상기 중합개시제로서는, 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시에틸헥사노에이트, 1,1'-비스-(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물 및 과산화수소 등을 들 수 있다.

[0133] 또한, 얻어지는 경화물이 높은 인장 탄성률로 되는 경향이 있는 아크릴계 수지로서는, 메타크릴산메틸 등의 지방쇄가 짧은 모노머나, 이소보르닐메타크릴레이트, 메타크릴산디시클로펜타닐, 스티렌 등의 강직한 지환식 골격이나 방향족 골격을 갖는 모노머를 많이 이용함으로써 분자의 강직성을 높이거나, 디비닐벤젠, 비스페놀A디글리시딜메타크릴레이트 등의 가교제로서 작용하는 모노머를 이용하여 가교 밀도를 높이거나 함으로써, 고탄성률의 경화물을 얻을 수 있다.

[0134] 한편, 얻어지는 경화물이 낮은 인장 탄성률로 되는 경향이 있는 아크릴계 수지로서는, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아크릴산-n-부틸, 라우릴아크릴레이트 등의 유연한 장쇄의 지방족 골격(헤테로 원자를 포함하는 것도 포함한다)을 갖는 모노머를 많이 이용함으로써 분자의 유연성을 높이거나, 중량 평균 분자량 10만 이상의 직쇄상 (메트)아크릴계 폴리머를 이용함으로써 경화물의 가교점 거리를 확대시키는 등, 경화물의 고차 구조면에서의 저탄성률화 효과를 발휘할 수 있으므로 바람직하다.

[0135] 본 발명의 가교성 수지 조성물에 상술한 아크릴계 수지 등을 사용하는 경우에는 가교제를 함유하여도 좋다. 또한, 여기서 가교제란, 상기 (실시형태 1) 및 (실시형태 2)에서의 경화제와 같은 성능을 발휘할 수 있는 것으로, 경화제라고 바꿔 말할 수 있다.

[0136] 상기 가교제로서는 다양한 것을 사용할 수 있지만, 예컨대 이소시아네이트계 가교제, 카르보디이미드계 가교제, 에폭시계 가교제, 멜라민계 가교제, 과산화물계 가교제, 요소계 가교제, 금속 알콕시드계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 금속염계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 아지리딘계 가교제 및 아민계 가교제 등을 들 수 있다. 이

들 가교제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 가교제의 함유량은 목적으로 하는 가교도에 따라서 적절하게 설정할 수 있고, 특정 범위에 한정되지 않는다.

[0137] <실리콘계 수지(실리콘계 폴리머)>

[0138] 상기 가교성 수지 조성물에 실리콘계 수지를 사용함으로써, 유연성이나 시일성이 우수한 경화물로 되어 유용하게 된다. 또한, 상기 실리콘계 수지를 조제하는 방법에는 공지·관용의 방법을 채용할 수 있다.

[0139] 상기 실리콘계 수지(예컨대 오르가노폴리실록산)의 조제에는, 예컨대 하기 식 (1)로 표시되는 알콕시기를 갖는 실란 화합물을 이용할 수 있다.

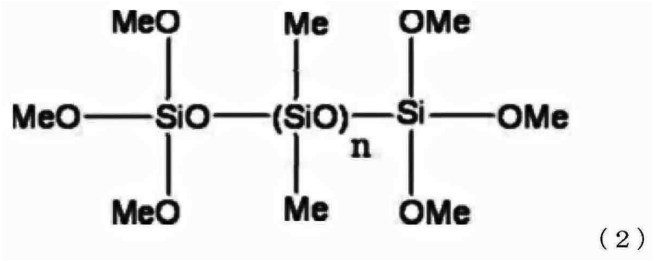
[0140] $Si(OR^1)_nR^2_{4-n}$ (1)

[0141] 상기 식 (1) 중, n은 2, 3 또는 4를 나타내고, R^1은 알킬기를 나타내고, R^2는 유기기를 나타낸다.

[0142] 상기 식 (1)로 표시되는 화합물로서는, 예컨대 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 등의 디알콕시실란; 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 트리알콕시실란; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로필옥시실란 등의 테트라알콕시실란; γ-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메트)아크릴옥시알킬트리알콕시실란; 등을 들 수 있다.

[0143] 또한, (메트)아크릴옥시트리알콕시실란은 아크릴옥시트리알콕시실란 또는 메타크릴옥시트리알콕시실란임을 의미한다. (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴옥시알킬기에 관해서도 마찬가지다.

[0144] 상기 오르가노폴리실록산으로서는 예컨대 하기 식 (2)로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0145] 

(2)

[0146] 상기 식 (2) 중, n은 오르가노폴리실록산의 분자량에 대응하는 수치로 할 수 있다.

[0147] 상기 식 (2)로 표시되는 화합물은, 예컨대 양 말단에 실라놀기를 갖는 폴리실록산을, 테트라메톡시실란으로 변성함으로써 제조할 수 있다.

[0148] 상기 오르가노폴리실록산으로서는, 상기 식 (2)로 표시되는 것이나, 알콕시실란의 가수분해 축합물로 봉쇄된 디오르가노폴리실록산이 바람직하다. 또한, 메톡시실란 말단의 프로필렌글리콜 폴리머 등의 주쇄에 유연 골격을 갖는 메톡시실란이나, 말단을 아미노프로필트리메톡시실란 등으로 변성한 것 등도 바람직하다.

[0149] 상기 실리콘계 수지(오르가노폴리실록산)의 조제 시에 사용할 수 있는 축합 촉매로서는, 실라놀기, 가수분해성 실릴기의 축합에 사용되는 촉매라면 특별히 제한되지 않는다.

[0150] 상기 축합 촉매는, 금속의 염; 착체; 알코올레이트; 산화물; 다원 금속 산화물, 이들의 염 및/또는 착체; 이들의 조합으로 할 수 있다. 상기 축합 촉매는 금속염 화합물인 것이 실온 안정성, 경화성이 우수하다고 하는 관점에서 바람직하다.

[0151] 또한, 상기 축합 촉매으로서는, 경화성, 실온 안정성이 우수하다고 하는 관점에서, Al, Zn, Sn, Zr, Hf, Ti 및 란타노이드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 금속 화합물인 것이 바람직하고, 금속염 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0152] 알루미늄 화합물로서는, 예컨대 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 트리스(에틸아세토아세테이트)알루미늄, 에틸아세토아세테이트알루미늄디이소프로필레이트와 같은 알킬아세토아세테이트알루미늄디이소프로필레이트, 알루미늄부톡시비스에틸아세토아세테이트 등의 알루미늄 킬레이트; 옥틸산알루미늄, 환상의 알루미늄옥사이드를 함유하는 화합물, 알루미늄트리아세테이트, 알루미늄트리스테아레이트와 같은 알루미늄염; 알루미늄sec-부티레

이트, 알루미늄트리에톡시드, 알루미늄트리이소프로폭시드, 알콕시아릴알루미네이트와 같은 알루미늄알코올레이트를 들 수 있다.

[0153] 아연 화합물(아연의 금속염 화합물)로서는, 예컨대 아연아세테이트, 아연아세틸아세테이트, 2-에틸헥산산아연, 옥틸산아연, 네오데칸산아연, 라우르산아연, 스테아르산아연과 같은 지방족 카르복실산아연, 나프텐산아연과 같은 지환식 카르복실산아연, 안식향산아연, p-tert-부틸안식향산아연, 아연살리실레이트와 같은 방향족 카르복실산아연 등의 카르복실산염; 아연(메트)아크릴레이트; 아연아세틸아세토네이트[Zn(II)아세틸아세토네이트, $Zn(acac)_2$], 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트Zn와 같은 아연 킬레이트를 들 수 있다.

[0154] 주석 화합물로서는, 경화성, 실온 안정성이 우수하다고 하는 관점에서, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디올레에이트, 디부틸주석지라우릴레이트, 디부틸주석옥시아세테이트, 디부틸주석옥시옥틸레이트, 디부틸주석옥시라우레이트와 같은 4가 주석의 금속염 화합물; 비스(2-에틸헥산산)주석과 같은 2가 주석의 금속염 화합물이 바람직하다.

[0155] 지르코늄 화합물로서는, 지방족 카르복실산염 및/또는 지환식 카르복실산염이 바람직하고, 지환식 카르복실산염이 보다 바람직하다. 예컨대 디옥틸산지르코닐, 디네오데칸산지르코닐과 같은 지방족 카르복실산염; 나프텐산지르코닐, 시클로헥산산지르코닐과 같은 지환식 카르복실산염; 안식향산지르코닐과 같은 방향족 카르복실산염을 들 수 있다.

[0156] 란타노이드 화합물로서는 예컨대 란타노이드의 2-에틸헥산산염, 란타노이드의 나프텐산염 등을 들 수 있다. 그 중에서도 본 발명의 조성물의 가열 경화성이 우수하다고 하는 관점에서, 란탄, 세륨, 디스프로슘 또는 이테르븀의 2-에틸헥산산염이 바람직하고, 세륨의 2-에틸헥산산염(트리스(2-에틸헥산산)세륨)이 보다 바람직하다.

[0157] 티탄 화합물로서는, 예컨대 테트라에톡시티탄, 테트라이소프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄, 테트라옥톡시티탄과 같은 알코올레이트; 디이소프로폭시티탄에틸아세토아세테이트, 디이소프로폭시티탄아세틸아세토네이트와 같은 티탄의 금속염 화합물을 들 수 있다.

[0158] 얻어지는 경화물이 높은 인장 탄성률로 되는 경향이 있는 실리콘계 수지로서는, 예컨대 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 강직한 방향족 골격을 갖는 모노머를 많이 이용하고, 분자의 강직성을 높이거나, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로필옥시실란 등의 4작용 알콕시실란을 많이 이용하여, 가교 밀도를 높이는 것 등을 생각할 수 있다.

[0159] 한편, 얻어지는 경화물이 낮은 인장 탄성률로 되는 경향이 있는 실리콘계 수지로서는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란 등의 2작용 알콕시실란을 많이 이용하여 가교 밀도를 저하시키거나, 메톡시실란 말단의 프로필렌글리콜 폴리머나 중량 평균 분자량 10만 이상의 직쇄상 폴리머를 이용함으로써, 경화물의 가교점 거리를 확대시키는 등, 경화물의 고차 구조면에서의 저탄성률화 효과를 발휘할 수 있으므로 바람직하다.

[0160] 본 발명의 가교성 수지 조성물에 상술한 실리콘계 수지를 사용하는 경우에는 가교제를 함유하여도 좋다. 상기 가교제로서는 다양한 것을 사용할 수 있지만, 예컨대 히드로실릴기(SiH기)를 갖는 실록산계 가교제(실리콘계 가교제)나 과산화물계 가교제 등을 이용할 수 있다. 이들 가교제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 가교제의 함유량은 목적으로 하는 가교도에 따라서 적절하게 설정할 수 있고, 특정 범위에 한정되지 않는다.

[0161] <그 밖의 수지>

[0162] 상기 수지 성분 A 및 상기 수지 성분 B로서는, 에폭시 수지나 아크릴계 수지 등, 실리콘계 수지 등에 더하여, 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물의 특성을 해치지 않는 범위라면, 그 밖의 수지를 사용할 수 있다. 상기 그 밖의 수지로서는, 예컨대 상기 수지 성분 A 또는 수지 성분 B에 에폭시 수지를 사용하는 경우에는, 저온 영역에서는 상기 에폭시 수지와 서로 녹여 1상의 용액으로 되고, 한편, 고온 영역에서는 서로 녹지 않는다는 것이 알려져 있는 폴리에테르술폰 등의 열가소성 수지나, 양 말단에 카르복실기나 아미노기를 갖고, 에폭시기와 반응할 수 있는 액상 니트릴 고무(CTBN이나 ATBN 등)를 들 수 있다.

[0163] <화합물 C, 화합물 C', 화합물 C">

[0164] 상기 연속상 내에 가역 결합을 함유(도입)하기 위해서, 예컨대 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)하는 것이 바람직하고, 상기 가역 결합에 기인하는 화합물 C나, 화합물 C와는 별도로 복수의 화합물로서 예컨대

화합물 C'와 화합물 C"를 반응시킴으로써, 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)할 수 있고, 나아가서는 연속상 내에 가역 결합을 함유(도입)할 수 있다.

[0165] 상기 화합물 C를 이용하여, 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)하는 방법으로서는, 상기 화합물 C는 그 구조(골격) 내에 이미 가역 결합을 함유하는 화합물이며, 수지 성분 A와 반응함으로써 직접적으로 수지 성분 A의 구조(골격) 내에 화합물 C에 기인하는 가역 결합이 도입되는 것이다.

[0166] 또한, 상기 화합물 C'와 상기 화합물 C"를 반응시킴으로써, 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)하는 방법으로서는, 예컨대 상기 모노머 성분 등과 함께 상기 화합물 C'와 상기 화합물 C"를 혼합하여 반응시킴으로써, 상기 화합물 C'와 상기 화합물 C"의 반응성을 갖는 작용기끼리 반응하여, 간접적으로 상기 모노머 성분 등으로 형성되는 수지 성분 A의 구조(골격) 내에 상기 화합물 C'와 상기 화합물 C"의 반응에 의해 생성되는 가역 결합이 도입되는 것이다. 예컨대 상기 모노머 성분 등과, 상기 화합물 C'가 반응(결합)한 상태(전구체 형성)에 대하여, 상기 화합물 C"의 반응성의 작용기가 상기 전구체 내 반응성의 작용기와 반응함으로써, 상기 수지 성분 A 내에 가역 결합을 함유(도입)하는 경우를 들 수 있다.

[0167] 이와 같이 가역 결합이 도입된 수지 성분을 사용하여 얻은 경화물은, 예컨대 상기 경화물이 충격을 받아 크랙이 발생하거나 분쇄되는 경우, 상기 가역 결합 부분에서 절단되기 쉽지만, 한편, 상기 가역 결합은, 실온을 포함하는 저온 영역에서도 가역적으로 결합이 재성형되어, 수복성이나 재성형성과 같은 기능을 발휘할 수 있기 때문에, 저온 수복성이나 저온 재성형이 우수한 경화물을 얻을 수 있으므로 유용하다. 예컨대 저탄성률의 연속상과 고탄성률의 불연속상을 갖는 상 분리 구조의 경화물을 분쇄한 경우라도, 실온을 포함하는 저온이나 가온·가열 상태에 둠으로써, 가역 결합에 기초하여 경화물을 수복·재성형할 수 있다.

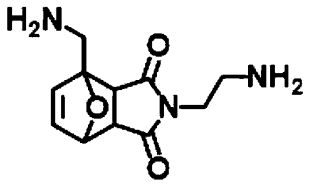
[0168] 상기 가역 결합으로서는 공유 결합계나 비공유 결합계인 것을 들 수 있고, 경화물의 내구성이라는 관점에서 공유 결합계가 바람직하다. 그 중에서도 경화물 분쇄 후의 수복 시간이나 재성형 시간이 짧다는 관점에서는 비공유 결합계가 바람직하다.

[0169] 상기 공유 결합계로서는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 딜스-알더(Diels-Alder) 반응에 의한 부가형 구조, 디술피드 결합, 에스테르 결합, 보론산에스테르 결합, 힌더드 우레아 결합, 올레핀메타세시스 반응, 알콕시아민 골격, 디아릴비벤조푸라논 골격, 아미드 결합 등을 들 수 있다. 그 중에서도 경화물의 내가수분해성 등의 관점에서, 딜스-알더 반응에 의한 부가형 구조가 바람직하다.

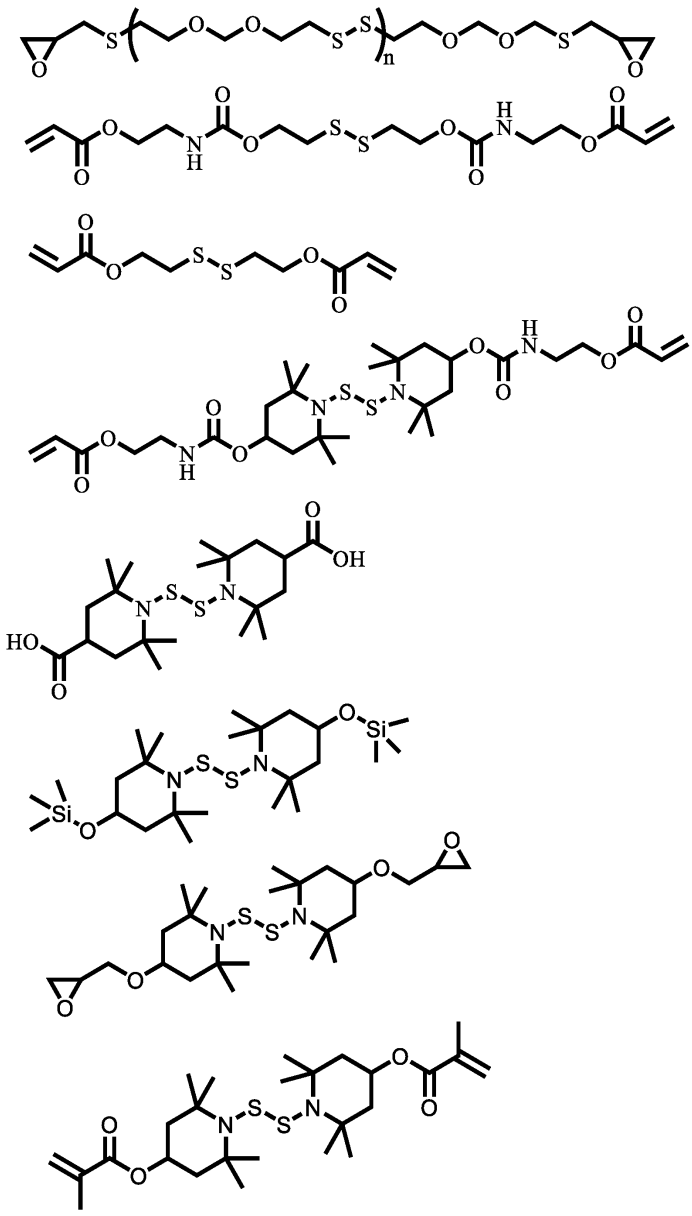
[0170] 상기 비공유 결합계로서는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 반데르발스힘, 이온 결합, 시클로덱스트린의 포접 결합, 우레이도피리미디논 유닛이나 폴리에테르티오요소 등의 수소 결합 등을 들 수 있다. 그 중에서도 수복 시간이나 재성형 시간이 짧다는 관점에서 수소 결합이 바람직하다.

[0171] 상기 가역 결합을 연속상 내에 도입하기 위해서, 예컨대 이하에 나타내는 화합물(여기서는 화합물 C에 상당한다) 등을 들 수 있고, 내가수분해성 염소나 내산성의 관점에서 이하의 딜스-알더 반응에 의한 부가형 구조체를 이용하는 것이 바람직하다.

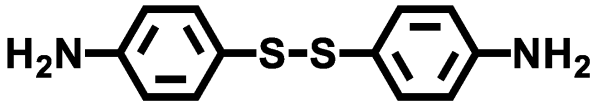
[0172] 상기 딜스-알더 반응에 의한 부가형 구조의 화합물로서 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

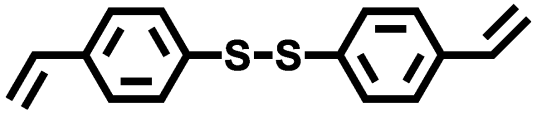
[0173] 

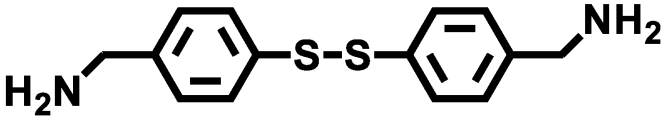
[0174] 상기 디술피드 결합을 함유하는 화합물로서 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.



[0175]

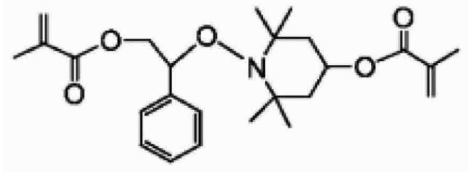




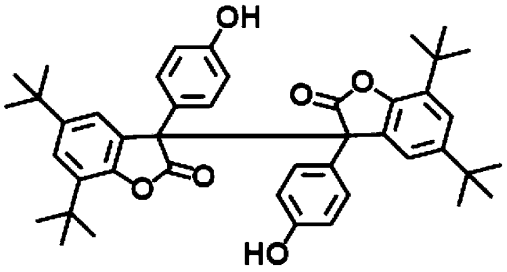


[0176]

[0177] 상기 알콕시아민 골격을 함유하는 화합물로서 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

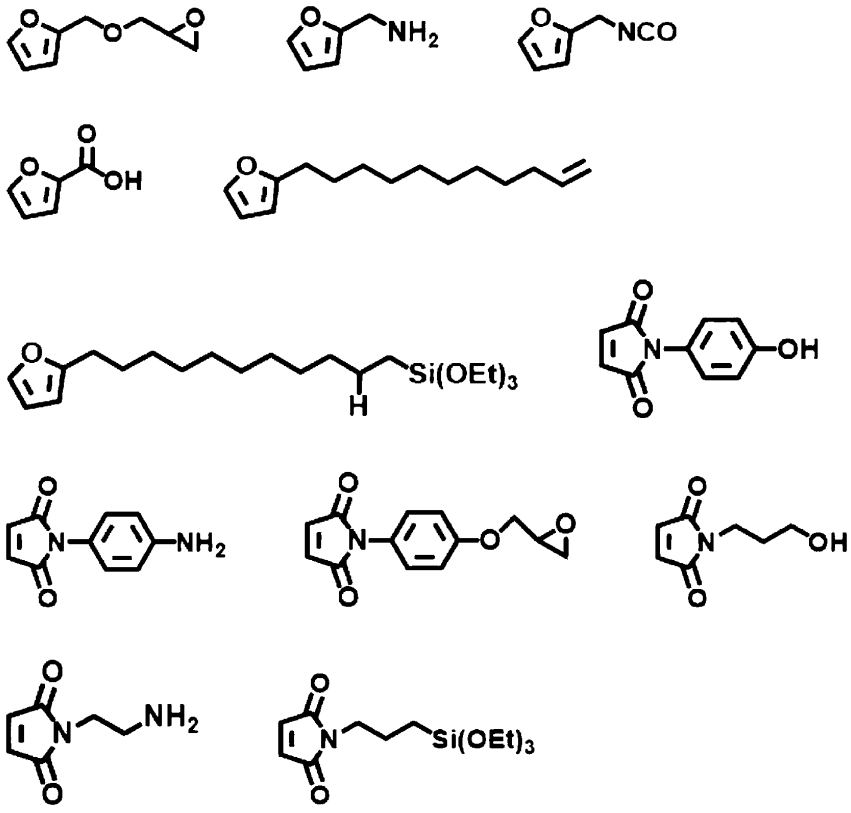
[0178] 

[0179] 상기 디아릴비벤조푸라논 골격을 함유하는 화합물로서 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

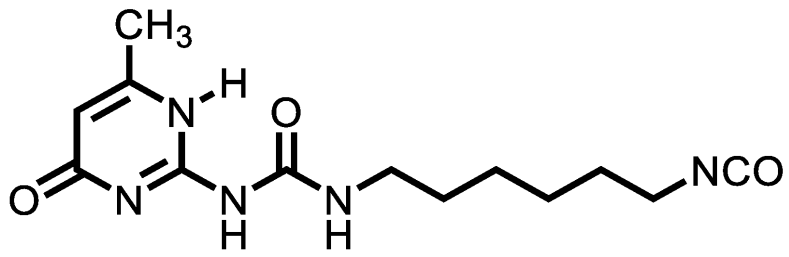
[0180] 

[0181] 또한, 상기 화합물 C'나 상기 화합물 C"로서는 예컨대 이하의 화합물(전구체 화합물) 등을 들 수 있고, 내열성의 관점에서, 푸란류나 말레이미드류로 대표되는 딜스-알더 반응의 전구체가 되는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0182] 상기 딜스-알더 반응에 의한 부가형 구조체의 전구체 화합물로서 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0183] 

[0184] 또한, 상기 전구체 화합물로서 수소 결합을 형성하는 전구체 화합물을 들 수 있으며, 이하에 나타내는 화합물이 그 일례이다.



[0185]

[0186] 본 발명의 가교성 수지 조성물 내에 있어서의 가역 결합의 몰 농도(mmol/g)는, 수지 성분 A, 수지 성분 B 및 화합물 C(화합물 C'와 상기 화합물 C"의 합계)의 합계 질량에 대하여, 0.10 mmol/g 이상이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 가교성 수지 조성물에 가열 처리를 실시하여 얻어진 가교성 수지 경화물의 수복성 및 재성형성 모두 더욱 양호하게 된다. 상기 가역 결합의 몰 농도로서 보다 바람직하게는 0.10~3.00 mmol/g이며, 더욱 바람직하게는 0.15~2.00 mmol/g이다.

[0187] 또한, 본 발명의 가교성 수지 조성물이 상기 혹은 하기한 병용 가능한 다른 수지를 포함하는 경우는, 본 발명의 가교성 수지 조성물 내에 있어서의 가역 결합의 몰 농도는, 수지 성분 A, 수지 성분 B 및 화합물 C(화합물 C'와 상기 화합물 C"의 합계)에 더하여, 상기 병용 가능한 수지와의 합계 질량(g수)에 대하여, 바람직하게는 0.10 mmol/g 이상이며, 보다 바람직하게는 0.10~3.00 mmol/g이고, 더욱 바람직하게는 0.15~2.00 mmol/g이다. 상기 가역 결합의 몰 농도는 이하의 식에 의해서 산출할 수 있다. 여기서, 가역 결합의 몰수는 이론 몰수이다.

[0188] (가역 결합의 몰 농도)(mmol/g) = (가역 결합의 몰수)/(수지 성분 A + 수지 성분 B + 화합물 C(또는 화합물 C' + 상기 화합물 C"의 합계 g수))의 합계 g수)

[0189] 또한, 상기 가역 결합의 몰 농도는, 목적으로 하는 가교성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 동적 점탄성 측정기(DMA)의 tanδ 피크톱에서 정의되는 유리 전이 온도(Tg) 등에 따라서 적절하게 선정할 수 있다. 예컨대 유리 전이 온도(Tg)(℃)를 기준으로 하는 경우, 이것이 실온 부근인 경화물을 얻는 경우에는, 바람직한 범위의 낮은 몰 농도 측에서도 충분한 수복성 및 재성형 기능이 발현되기 쉽게 된다. 한편, 목적으로 하는 경화물의 유리 전이 온도가 기준으로서 100℃를 넘는 것이라면, 바람직한 범위의 높은 몰 농도 측에서 기능이 발현되기 쉽게 된다. 단, 동적 점탄성 측정기(DMA)에 의해 측정된 유리 전이 온도는, 경화물의 동적 탄성률이 급격히 저하하는 온도이기 때문에, 이 온도를 넘는 온도 영역에서는, 가역 결합의 농도가 낮더라도 충분한 수복성 및 재성형성 기능이 발현되기 쉽게 되므로, 수복을 위한 에이징 온도나 재성형을 위한 가열 온도를 적시에 조정하는 것으로도 수복성 및 재성형성 기능의 발현 효과는 조정할 수 있으며, 경화물의 유리 전이 온도와 가역 결합의 몰 농도의 관계는 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0190] <충전제>

[0191] 본 발명의 가교성 수지 조성물은 추가로 충전제를 함유하여도 좋다. 충전제로서는 무기 충전제와 유기 충전제를 들 수 있다. 무기 충전제로서는 예컨대 무기 미립자를 들 수 있다.

[0192] 상기 무기 미립자로서는, 예컨대 내열성이 우수한 것으로서 알루미나, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 실리카(석영, 흄드 실리카, 침강성 실리카, 무수규산, 용융 실리카, 결정성 실리카, 초미분 무정형 실리카 등) 등; 열전도가 우수한 것으로서 질화붕소, 질화알루미늄, 산화알루미나, 산화티탄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화규소, 다이아몬드 등; 도전성이 우수한 것으로서 금속 단일체 또는 합금(예컨대 철, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 금, 은, 백금, 아연, 망간, 스테인리스 등)을 이용한 금속 충전제 및/또는 금속 피복 충전제; 배리어성이 우수한 것으로서 운모, 클레이, 카올린, 탈크, 제올라이트, 규회석(Wollastonite), 스멕타이트 등의 광물 등이나 티탄산칼륨, 황산마그네슘, 세피올라이트, 조노트라이트(Xonotlite), 붕산알루미늄, 탄산칼슘, 산화티탄, 황산바륨, 산화아연, 수산화마그네슘; 굴절률이 높은 것으로서 티탄산바륨, 산화지르코니아, 산화티탄 등; 광촉매성을 띠는 것으로서 티탄, 세륨, 아연, 구리, 알루미늄, 주석, 인듐, 인, 탄소, 황, 텔륨, 니켈, 철, 코발트, 은, 몰리브덴, 스트론튬, 크롬, 바륨, 납 등의 광촉매 금속, 상기 금속의 복합물, 이들의 산화물 등; 내마모성이 우수한 것으로서 실리카, 알루미나, 지르코니아, 산화마그네슘 등의 금속, 그리고 이들의 복합물 및 산화물 등; 도전성이 우수한 것으로서 은, 구리 등의 금속, 산화주석, 산화인듐 등; 절연성이 우수한 것으로서 실리카 등; 자외선 차폐가 우수한 것으로서 산화티탄, 산화아연 등이다.

[0193] 이들 무기 미립자는, 용도에 따라 적시에 선택하면 되며, 단독으로 사용하여도 복수 종류를 조합하여 사용하여도 상관없다. 또한, 상기 무기 미립자는, 예로 든 특성 이외에도 다양한 특성을 가지므로, 적시에 용도에 맞춰

선택하면 된다.

[0194] 예컨대 상기 무기 미립자로서 실리카를 이용하는 경우, 특별히 한정은 없고, 분말형 실리카나 콜로이달 실리카 등, 공지된 실리카 미립자를 사용할 수 있다. 시판되는 분말형 실리카 미립자로서는, 예컨대 니혼아에로질(주) 제조의 아에로질 50, 200, 아사히가라스(주) 제조의 실렉스 H31, H32, H51, H52, H121, H122, 니혼실리카고교(주) 제조의 E220A, E220, 후지실리시아(주) 제조의 SYLYSIA470, 니혼이타가라스(주) 제조의 SG 후레이크 등을 들 수 있다. 또한, 시판되는 콜로이달 실리카로서는, 예컨대 닛산가가쿠고교(주) 제조의 메탄올실리카졸, IPA-ST, MEK-ST, NBA-ST, XBA-ST, DMAC-ST, ST-UP, ST-OUP, ST-20, ST-40, ST-C, ST-N, ST-O, ST-50, ST-OL 등을 들 수 있다.

[0195] 또한, 표면 수식을 한 실리카 미립자를 이용하여도 좋으며, 예컨대 상기 실리카 미립자를, 소수성기를 갖는 반응성 실란커플링제로 표면 처리한 것이나, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 것을 들 수 있다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판되는 분말형 실리카로서는, 니혼아에로질(주) 제조의 아에로질 RM50, R711 등, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판되는 콜로이달 실리카로서는 닛산가가쿠고교(주) 제조의 MIBK-SD 등을 들 수 있다.

[0196] 상기 실리카 미립자의 형상은, 특별히 한정은 없고, 구상, 중공상, 다공질상, 봉상, 판상, 섬유상 또는 부정형상인 것을 이용할 수 있다. 또한, 일차 입자 직경은 5~200 nm의 범위가 바람직하다. 5 nm 미만이면 분산체 내 무기 미립자의 분산이 불충분하게 되고, 200 nm를 넘는 직경이면 경화물의 충분한 기계적 강도를 유지할 수 없을 우려가 있다.

[0197] 상기 산화티탄 미립자로서는, 체질 안료뿐만 아니라, 자외광 응답형 광촉매를 사용할 수 있으며, 예컨대 아나타아제형 산화티탄, 루틸형 산화티탄, 브루카이트형 산화티탄 등을 사용할 수 있다. 더욱이, 산화티탄의 결정 구조 내에 이종 원소를 도핑시켜 가시광에 응답시키도록 설계된 입자에 관해서도 이용할 수 있다. 산화티탄에 도핑시키는 원소로서는, 질소, 황, 탄소, 불소, 인 등의 음이온 원소나, 크롬, 철, 코발트, 망간 등의 양이온 원소가 적합하게 이용된다. 또한, 형태로서는 분말, 유기 용매 내 혹은 수중에 분산시킨 졸 혹은 슬러리를 이용할 수 있다. 시판되는 분말형 산화티탄 미립자로서는 예컨대 니혼아에로질(주) 제조의 아에로질 P-25, 테이카(주) 제조의 ATM-100 등을 들 수 있다. 또한, 시판되는 슬러리형 산화티탄 미립자로서는 예컨대 테이카(주)의 TKD-701 등을 들 수 있다.

[0198] <섬유질 기질>

[0199] 본 발명의 가교성 수지 조성물은 추가로 섬유질 기질을 함유하여도 좋다. 본 발명의 섬유질 기질은, 특별히 한정은 없지만, 섬유 강화 수지에 이용되는 것이 바람직하고, 무기 섬유나 유기 섬유를 들 수 있다.

[0200] 상기 무기 섬유로서는, 카본 섬유, 유리 섬유, 보론 섬유, 알루미나 섬유, 탄화규소 섬유 등의 무기 섬유 외에, 탄소 섬유, 활성탄 섬유, 흑연 섬유, 유리 섬유, 텅스텐카바이드 섬유, 실리콘카바이드 섬유(탄화규소 섬유), 세라믹스 섬유, 알루미나 섬유, 천연 섬유, 현무암 등의 광물 섬유, 보론 섬유, 질화붕소 섬유, 탄화붕소 섬유 및 금속 섬유 등을 들 수 있다. 상기 금속 섬유로서는 예컨대 알루미늄 섬유, 구리 섬유, 황동 섬유, 스테인리스 섬유, 스틸 섬유를 들 수 있다.

[0201] 상기 유기 섬유로서는, 폴리벤자졸, 아라미드, PBO(폴리파라페닐렌벤즈옥사졸), 폴리페닐렌술피드, 폴리에스테르, 아크릴, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리비닐알코올, 폴리아릴레이트 등의 수지 재료를 포함하는 합성 섬유나, 셀룰로오스, 펄프, 면, 양모, 견과 같은 천연 섬유, 단백질, 폴리펩티드, 알긴산 등의 재생 섬유 등을 들 수 있다.

[0202] 상기 섬유질 기질로서는, 그 중에서도 카본 섬유와 유리 섬유는 산업상 이용 범위가 넓기 때문에 바람직하다. 이들 중에서 1종류만 이용하여도 좋고, 복수 종류를 동시에 이용하여도 좋다.

[0203] 본 발명의 섬유질 기질은, 섬유 집합체라도 좋고, 섬유가 연속되어 있어도 불연속형이라도 상관없고, 직포형이라도 부직포형이라도 상관없다. 또한, 섬유를 한쪽 방향으로 정렬한 섬유 다발이라도 좋고, 섬유 다발을 늘어놓은 시트형이라도 좋다. 또한, 섬유의 집합체에 두께를 갖게 한 입체 형상이라도 상관없다.

[0204] <분산매>

[0205] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 가교성 수지 조성물의 고형 분량이나 점도를 조정할 목적으로 분산매를 사용하여도 좋다. 분산매로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 액상 매체면 되며, 각종 유기 용제, 액상 유기 폴리

머 등을 들 수 있다.

[0206] 상기 유기 용제로서는, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK) 등의 케톤류, 테트라히드로푸란(THF), 디옥솔란 등의 환상 에테르류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족류, 카르비톨, 셀로솔브, 메탄올, 이소프로판올, 부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류를 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 병용하여 사용할 수 있지만, 그 중에서도 메틸에틸케톤이 도공 시의 휘발성이나 용매 회수의 면에서 바람직하다.

[0207] 상기 액상 유기 폴리머란, 경화 반응에 직접 기여하지 않는 액상 유기 폴리머이며, 예컨대 카르복실기 함유 폴리머 변성물(플로렌 G-900, NC-500: 교에이샤), 아크릴 폴리머(플로렌 WK-20: 교에이샤), 특수 변성 인산에스테르의 아민염(HIPLAAD ED-251: 구스모토가세이), 변성 아크릴계 블록 공중합물(DISPERBYK2000; 빅케미) 등을 들 수 있다.

[0208] <수지>

[0209] 본 발명의 가교성 수지 조성물은 상술한 각종 수지나 화합물 이외의 수지를 함유하고 있어도 좋다. 이러한 수지로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위라면 공지·관용의 수지를 배합하면 되며, 예컨대 열경화성 수지나 열가소성 수지를 이용할 수 있다.

[0210] 상기 열경화성 수지란, 가열 또는 방사선이나 촉매 등의 수단에 의해서 경화될 때에 실질적으로 불용성 또한 불융성으로 변화할 수 있는 특성을 가진 수지이다. 그 구체예로서는 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 디알릴테레프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 우레탄 수지, 푸란 수지, 케톤 수지, 크실렌 수지, 열경화성 폴리이미드 수지, 벤조옥사진 수지, 활성 에스테르 수지, 아닐린 수지, 시아네이트에스테르 수지, 스티렌·무수말레산(SMA) 수지, 말레이미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 열경화성 수지는 1종 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

[0211] 상기 열가소성 수지란, 가열에 의해 용융 성형 가능한 수지를 가리킨다. 그 구체예로서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 고무 변성 폴리스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌(AS) 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 아크릴 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 에틸렌비닐알코올 수지, 아세트산셀룰로오스 수지, 아이오노머 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리젖산 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리설폰 수지, 폴리페닐렌술피드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 열가소성 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리케톤 수지, 액정 폴리에스테르 수지, 불소 수지, 신디오택틱 폴리스티렌 수지, 환상 폴리올레핀 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 1종 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

[0212] <그 밖의 배합물>

[0213] 본 발명의 가교성 수지 조성물은 그 밖의 배합물을 함유하고 있어도 좋다. 예컨대 상술한 것 이외의 촉매, 중합 개시제, 무기 안료, 유기 안료, 체질 안료, 점토광물, 왁스, 계면활성제, 안정제, 유동조정제, 커플링제, 염료, 레벨링제, 리올로지 컨트롤제, 자외선흡수제, 산화방지제, 난연제, 가소제, 반응성희석제 등을 들 수 있다.

[0214] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 불연속상과 상기 연속상의 인장 탄성률의 차가 1000 MPa 이상인 것이 바람직하고, 1500 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 2000 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 인장 탄성률의 차를 가짐으로써, 기계적 강도와 유연성의 양립을 도모할 수 있으므로 유용하다.

[0215] 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 연속상의 인장 탄성률이 1000 MPa 미만인 것이 바람직하고, 0.1 MPa～500 MPa인 것이 보다 바람직하고, 0.1 MPa～100 MPa인 것이 더욱 바람직하다. 상기 연속상의 인장 탄성률이 상기 범위 내임으로써 수복성 효과가 높아져 바람직하다.

[0216] 또한, 본 발명의 가교성 수지 조성물은, 상기 불연속상의 인장 탄성률이 1500 MPa～6000 MPa인 것이 바람직하고, 2000 MPa～5000 MPa인 것이 보다 바람직하고, 2000 MPa～4000 MPa인 것이 더욱 바람직하다. 상기 불연속상의 인장 탄성률이 상기 범위 내임으로써 열변형 온도가 높아져 바람직하다.

[0217] 본 발명의 가교성 수지 조성물은 수복·재성형 재료용 조성물인 것이 바람직하다. 상기 가교성 수지 조성물은, 경화물을 형성했을 때에, 상 분리 구조를 형성하여, 고탄성률의 불연속상에 의해 기계적 강도를 발현할 수 있고, 한편, 저탄성률의 연속상에 가역 결합이 도입됨으로써, 실온을 포함하는 저온 영역에서도 분자 운동성이

양호하게 되고, 유연성이 부여되어, 경화물에 크랙 등이 발생한 경우라도 수복성이나 재성형성을 발휘할 수 있기 때문에, 수복·재성형 재료용 조성물로서 유용하다.

[0218] <경화물>

[0219] 본 발명은 상기 가교성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물에 관한 것이다. 상기 경화물은, 연속상(바다부) 및 불연속상(섬부)으로 형성되는 상 분리 구조(바다-섬 구조)를 갖고, 상기 연속상(바다부)은 상기 불연속상(섬부)에 대하여 인장 탄성률이 낮고, 상기 가교성 수지 조성물의 경화가 진행됨에 따라 상 분리 구조를 형성한 경화물인 것을 특징으로 한다. 이러한 구조를 갖는 경화물은, 고탄성률의 불연속상에 의해 기계적 강도를 발현할 수 있고, 한편, 저탄성률의 연속상에 가역 결합이 도입됨으로써, 실온을 포함하는 저온 영역에서도 분자 운동성이 양호하게 되고, 유연성이 부여되어, 경화물에 크랙 등이 발생한 경우라도 수복성이나 재성형성을 발휘할 수 있고, 경화물 자체의 장수명화나 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있으므로 유용하다.

[0220] 상기 가교성 수지 조성물을 경화시키는 경우에는 상온 또는 가열에 의한 경화를 행하면 된다. 경화할 때에는 공지·관용의 경화 촉매를 이용하여도 상관없다. 열경화를 행하는 경우, 1회의 가열로 경화시키더라도 좋고, 다단계의 가열 공정을 거쳐 경화시키더라도 상관없다.

[0221] 또한, 본 발명의 가교성 수지 조성물은 활성에너지선으로 경화시킬 수도 있다. 이때는 중합개시제로서 광양이온 중합개시제를 이용하면 된다. 활성에너지선으로서는 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등을 이용할 수 있다.

[0222] 또한, 상기 경화물은, 연속상(바다부) 및 불연속상(섬부)으로 형성되는 상 분리 구조(바다-섬 구조)를 갖지만, 그 함유 비율(면적분률: %)로서, 기계적 강도의 관점에서 바람직하게는 연속상(바다부):불연속상(섬부)이 70:30~30:70이며, 보다 바람직하게는 60:40~40:60이다. 상기 범위 내이면 수복성이나 재성형성과 기계적 강도의 밸런스가 우수하므로 유용하다.

[0223] 또한, 내열성의 관점에서, 바람직하게는 연속상(바다부):불연속상(섬부)이 60:40~10:90이며, 보다 바람직하게는 50:50~10:90이다. 상기 범위 내이면 수복성이나 재성형성과 내열성의 밸런스가 우수하므로 유용하다.

[0224] 또한, 수복성이나 재성형성을 우선한다는 관점에서, 바람직하게는 연속상(바다부):불연속상(섬부)=90:10~50:50이며, 보다 바람직하게는 90:10~60:40이다. 상기 범위 내이면 수복성이나 재성형성이 우수하므로 유용하다.

[0225] 또한, 상기 범위 내로 조제하는 방법으로서는, 수지 성분 A와 수지 성분 B 및 화합물 C의 배합 비율의 조정이나, 수지 성분 A와 수지 성분 B의 경화 속도차의 조정, 수지 성분 A와 수지 성분 B의 점도차의 조정, 수지 성분 A와 수지 성분 B의 상용성의 조정, 그 밖에 일반적으로 상 분리 구조의 조정에 이용되는 제반 조건의, 경화 온도의 변경, 수지 성분의 배합 순서, 촉매종의 선정, 결정성 물질의 활용이나 결정화 속도차 등의 활용 등을 들 수 있다.

[0226] 또한, 연속상(바다부)와 불연속상(섬부)의 함유 비율(면적분률(%))은 SEM 사진으로부터의 화상 처리에 의해 산출할 수 있다(화상 해석식 입도 분포 측정 소프트웨어 Mac-View Ver.4.0을 이용하여 화상 처리로부터 면적분률(%)을 산출할 수 있다.).

[0227] (가교성 수지 조성물 및 경화물의 용도)

[0228] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 내열성, 유연성 및 기계적 강도를 양립할 수 있고, 또한 수복성 및 재성형성이 우수하므로, 다양한 용도로 사용할 수 있으며, 구체적으로는 이하에 나타내는 용도에 유용하다.

[0229] <적층체>

[0230] 본 발명은 기재와 상기 경화물을 포함하는 층을 갖는 적층체에 관한 것이다. 상기 적층체의 기재로서는, 금속이나 유리 등의 무기 재료나, 플라스틱이나 목재와 같은 유기 재료 등, 용도에 따라서 적시에 사용하면 되며, 적층체의 형상이라도 좋고, 평판, 시트상 혹은 삼차원 구조를 갖고 있어도 좋고, 입체형이라도 좋다. 전면에 또는 일부에 곡률을 갖는 것 등, 목적에 따른 임의의 형상이라도 좋다. 또한, 기재의 경도, 두께 등에도 제한은 없다. 또한, 본 발명의 경화물을 기재로 하고, 추가로 본 발명의 경화물을 적층하여도 좋다.

[0231] 상기 적층체에 있어서, 경화물을 포함하는 층(경화물층)은, 기재에 대하여 직접 도공이나 성형에 의해 형성하여도 좋고, 이미 성형한 것을 적층시키더라도 상관없다. 직접 도공하는 경우, 도공 방법에 특별히 한정은 없고, 스프레이법, 스핀코트법, 딥코트법, 롤코트법, 블레이드코트법, 닥터롤법, 닥터블레이드법, 커튼코트법, 슬릿코트법, 스크린인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 직접 성형하는 경우는, 인몰드 성형, 인서트 성형, 진공 성형,

압출 라미네이트 성형, 프레스 성형 등을 들 수 있다. 성형된 조성물을 적층하는 경우, 미경화 또는 반경화된 조성물층을 적층하고 나서 경화시키더라도 좋고, 조성물을 완전 경화한 경화물층을 기재에 대하여 적층하여도 좋다. 또한, 상기 경화물을 포함하는 층(경화물층)에 대하여, 기재가 될 수 있는 전구체를 도공하여 경화시킴으로써 적층시키더라도 좋고, 기재가 될 수 있는 전구체 또는 본 발명의 가교성 수지 조성물이 미경화 혹은 반경화인 상태에서 접착시킨 후에 경화시키더라도 좋다. 기재가 될 수 있는 전구체로서는, 특별히 한정은 없고, 각종 경화성의 수지 조성물 등이 이용된다.

[0232] <프라이머>

[0233] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 금속 및/또는 금속 산화물에 대한 접착성이, 유연성이 풍부한 연속상과 기계적 강도가 높은 비연속상의 조합에 의해서 특히 높기 때문에, 금속용 프라이머로서 특히 양호하게 사용할 수 있다. 금속으로서는 구리, 알루미늄, 금, 은, 철, 플래티늄, 크롬, 니켈, 주석, 티탄, 아연, 각종 합금 및 이들의 복합 재료를 들 수 있고, 금속 산화물로서는 이들 금속의 단독 산화물 및/또는 복합 산화물을 들 수 있다. 특히 철, 구리, 알루미늄에 대한 접착력이 우수하기 때문에, 철, 구리, 알루미늄용 접착제로서 양호하게 사용할 수 있다.

[0234] <접착제>

[0235] 또한, 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 유연성이 풍부한 연속상을 가짐으로써 응력을 완화할 수 있으므로, 특히 이종 소재의 접착에 바람직하게 이용할 수 있다. 예컨대 금속-비금속 사이와 같은 이종 소재의 접착에 이용한 경우에도, 온도 환경의 변화에 영향을 받지 않고서 높은 접착성을 유지할 수 있어, 벗겨짐 등이 생기기 어렵다. 구체적인 용도로서는, 자동차, 전차, 토목건축, 일렉트로닉스, 항공기, 우주산업 분야의 구조 부재의 접착제로서 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 상기 접착제는, 구조 부재 용도 외에, 일반 사무용, 의료용, 탄소섬유, 축전지의 셀이나 모듈이나 케이스용 등의 접착제로서도 사용할 수 있고, 광학 부품 접합용 접착제, 광디스크 접합용 접착제, 프린트 배선판 실장용 접착제, 다이본딩 접착제, 언더필 등의 반도체용 접착제, BGA 보강용 언더필, 이방성 도전성 필름, 이방성 도전성 페이스트 등의 실장용 접착제로서 사용할 수 있다.

[0236] <섬유 강화 수지>

[0237] 본 발명의 가교성 수지 조성물이 섬유질 기질을 함유하고, 상기 섬유질 기질이 강화 섬유인 경우, 섬유질 기질을 함유하는 가교성 수지 조성물은 섬유 강화 수지로서 이용할 수 있다. 상기 가교성 수지 조성물에 상기 섬유질 기질을 함유시키는 방법으로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위라면 특별히 한정되지 않고, 섬유질 기질과 가교성 수지 조성물을, 혼련, 도포, 함침, 주입, 압착 등의 방법으로 복합화하는 방법을 들 수 있고, 섬유의 형태 및 섬유 강화 수지의 용도에 따라 적시에 선택할 수 있다.

[0238] 상기 섬유 강화 수지를 성형하는 방법에 관해서는 특별히 한정되지 않는다. 판상 제품을 제조하는 것이라면 압출 성형법이 일반적이지만, 평면 프레스에 의해서도 성형 가능하다. 이밖에 압출 성형법, 블로우 성형법, 압축 성형법, 진공 성형법, 사출 성형법 등을 이용할 수도 있다. 또한, 필름형 제품을 제조하는 것이라면, 용융 압출법 외에 용액 캐스트법을 이용할 수 있고, 용융 성형 방법을 이용하는 경우, 인플레이션 필름 성형, 캐스트 성형, 압출 라미네이션 성형, 카렌더 성형, 시트 성형, 섬유 성형, 블로우 성형, 사출 성형, 회전 성형, 피복 성형 등을 들 수 있다. 또한, 활성에너지선으로 경화하는 수지의 경우, 활성에너지선을 이용한 각종 경화 방법을 이용하여 경화물을 제조할 수 있다. 특히 열경화성 수지를 매트릭스 수지의 주성분으로 하는 경우에는, 성형 재료를 프리프레그화하여 프레스나 오토크레이브에 의해 가압 가열하는 성형법을 들 수 있고, 이밖에도 RTM(Resin Transfer Molding) 성형, VaRTM(Vacuum assist Resin Transfer Molding) 성형, 적층 성형, 핸드 레이업 성형 등을 들 수 있다.

[0239] <그 밖의 성형 재료>

[0240] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물로서, 특히 에폭시 수지를 이용한 경화물은, 내열성이 우수하고, 게다가 수복성이나 재성형성을 발휘할 수 있기 때문에, 대형 케이스나 케이스 내부의 주형재(注型材), 기어나 풀리 등의 성형 재료에 사용할 수 있다. 이들은 수지 단독의 경화물이라도 좋고, 유리 칩 등의 섬유 강화된 경화물이라도 좋다.

[0241] <내열 재료 및 전자 재료>

[0242] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물(특히 에폭시 수지를 이용한 경화물)은, 내열성이나

유연성, 기계적 강도, 게다가 수복성이나 재성형성이 우수하기 때문에, 내열 재료 및 전자 재료로서도 사용 가능하다. 특히 반도체 밀봉 재료, 반도체 장치, 프리프레그, 프린트 회로 기판, 플렉시블 기판, 빌드업 필름, 빌드업 기판, 도전성 페이스트, 접착제나 레지스트 재료 등에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 섬유 강화 수지의 매트릭스 수지에도 적합하게 사용할 수 있으며, 고내열성의 프리프레그로서 특히 적합하다.

[0243] 또한, 상기 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 내열 부재나 전자 부재로서 각종 용도에 적합하게 사용할 수 있으며, 예컨대 산업용 기계 부품, 일반 기계 부품, 자동차·철도·차량 등의 부품, 우주·항공 관련 부품, 전자·전기 부품, 건축 재료, 용기·포장 부재, 생활용품, 스포츠·레저용품, 풍력발전용 하우징 부재 등을 들 수 있고, 특별히 이들에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 수지 등의 내열성이 우수한 수지 성분을 사용할 때는 내열 부재로서 특히 유용하다.

[0244] 이하에 상술한 내열 재료나 전자 재료의 대표적인 제품에 관해서 구체예를 들어 설명한다.

[0245] 1. 반도체 밀봉 재료

[0246] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 반도체 밀봉 재료를 얻는 방법으로서는, 상기 가교성 수지 조성물에, 경화 촉진제 및 무기 충전제 등의 배합제를 필요에 따라서 압출기, 니더, 롤 등을 이용하여 균일하게 될 때까지 충분히 용융 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이때 무기 충전제로서는 통상 용융 실리카가 이용되지만, 파워 트랜지스터, 파워 IC용 고열전도 반도체 밀봉재로서 이용하는 경우는, 용융 실리카보다 열전도율이 높은 결정 실리카, 알루미나, 질화규소 등의 고충전화, 또는 용융 실리카, 결정성 실리카, 알루미나, 질화규소 등을 이용하면 좋다. 그 충전율은 가교성 수지 조성물 100 질량부 당, 무기 충전제를 30~95 질량부의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 난연성이나 내습성이나 내땜납크랙성의 향상, 선팽창 계수의 저하를 도모하기 위해서는, 70 질량부 이상이 보다 바람직하고, 80 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0247] 2. 반도체 장치

[0248] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 반도체 장치를 얻는 반도체 패키지 성형으로서는, 상기 반도체 밀봉 재료를 주형, 혹은 트랜스퍼성형기, 사출성형기 등을 이용하여 성형하고, 또한 50~250℃에서 2~10시간 동안 가열하는 방법을 들 수 있다.

[0249] 3. 프리프레그

[0250] 섬유 강화 수지는 미경화 혹은 반경화의 프리프레그라고 불리는 상태를 형성할 수 있다. 프리프레그 상태에서 제품을 유통시킨 후, 최종 경화를 행하여 경화물을 형성하여도 좋다. 적층체를 형성하는 경우는, 프리프레그를 형성한 후, 그 밖의 층을 적층하고 나서 최종 경화를 행함으로써, 각 층이 밀착한 적층체를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 이때 이용하는 조성물과 섬유질 기질의 질량 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 프리프레그 내 수지분이 20~60 질량%가 되도록 조제하는 것이 바람직하다.

[0251] 4. 프린트 배선 기판

[0252] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 프린트 배선 기판을 얻는 방법으로서는, 상기 프리프레그를 통상의 방법에 의해 적층하고, 적절하게 동박을 겹쳐, 1~10 MPa의 가압 하에 170~300℃에서 10분~3시간, 가열 압착시키는 방법을 들 수 있다.

[0253] 5. 플렉시블 기판

[0254] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 플렉시블 기판을 제조하는 방법으로서는, 이하에 나타내는 3개의 공정을 포함하는 방법으로 제조되는 것을 들 수 있다. 제1 공정은, 수지 성분이나 유기 용제 등을 배합한 가교성 수지 조성물을 리버스롤 코터, 콤마 코터 등의 도포기를 이용하여 전기 절연성 필름에 도포하는 공정이고, 제2 공정은, 가열기를 이용하여 60~170℃에서 1~15분간 동안, 가교성 수지 조성물이 도포된 전기 절연성 필름을 가열하고, 전기 절연성 필름으로부터 용제를 휘발시켜, 가교성 수지 조성물을 B-스테이지화하는 공정이고, 제3 공정은, 가교성 수지 조성물이 B-스테이지화된 전기 절연성 필름에 가열 롤 등을 이용하여 접착제에 금속박을 열압착(압착 압력은 2~200 N/cm, 압착 온도는 40~200℃가 바람직하다)하는 공정이다. 또한, 상기 3개의 공정을 거침으로써 충분한 접착 성능이 얻어지면 여기서 끝내더라도 상관없지만, 완전 접착 성능이 필요한 경우는, 추가로 100~200℃에서 1~24시간의 조건으로 후경화시키는 것이 바람직하다. 최종적으로 경화시킨 후의 수지 조성물층의 두께는 5~100 ㎛의 범위가 바람직하다.

[0255] 6. 빌드업 기판

[0256] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 빌드업 기판을 얻는 방법으로서는 예컨대 이하의 공정을 들 수 있다. 우선, 고무, 충전제 등을 적절하게 배합한 상기 가교성 수지 조성물을, 회로를 형성한 회로 기판에 스프레이 코팅법, 커튼 코팅법 등을 이용하여 도포한 후, 경화시키는 공정(공정 1). 그 후, 필요에 따라서 소정의 스루홀부 등의 구멍뚫기를 행한 후, 조화제(粗化劑)에 의해 처리하고, 그 표면을 탕세(湯洗)함으로써 요철을 형성시켜, 구리 등의 금속을 도금 처리하는 공정(공정 2). 이러한 조작을 원하는 바에 따라 순차 반복하여, 수지 절연층 및 소정의 회로 패턴의 도체층을 교대로 빌드업하여 형성하는 공정(공정 3). 또한, 스루홀부의 구멍뚫기는 최외층의 수지 절연층의 형성 후에 행한다. 또한, 본 발명의 빌드업 기판은, 동박 상에서 상기 수지 조성물을 반경화시킨 수지 구비 동박을, 회로를 형성한 배선 기판 상에 170~300℃에서 가열 압착함으로써, 조화면을 형성하고, 도금 처리 공정을 생략하여, 빌드업 기판을 제작할 수도 있다.

[0257] 7. 빌드업 필름

[0258] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 빌드업 필름을 얻는 방법으로서는, 기재인 지지 필름의 표면에 상기 가교성 수지 조성물을 도포하고, 또한 가열하거나 혹은 열풍 분무 등에 의해 유기 용제를 건조시켜 가교성 수지 조성물의 층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0259] 여기서 이용하는 유기 용제로서는, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 이용하는 것이 바람직하고, 또한, 불휘발분 30~60 질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0260] 형성되는 가교성 수지 조성물의 층의 두께는 통상 도체층의 두께 이상으로 한다. 회로 기판이 갖는 도체층의 두께는 통상 5~70 ㎛의 범위이기 때문에, 가교성 수지 조성물의 층의 두께는 10~100 ㎛의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 가교성 수지 조성물의 층은 후술하는 보호 필름으로 보호되어 있어도 좋다. 보호 필름으로 보호함으로써, 수지 조성물층 표면에의 먼지 등의 부착이나 상처를 방지할 수 있다.

[0261] 상기한 지지 필름 및 보호 필름은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있다.), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 나아가서는 이형지 동박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 들 수 있다. 또한, 지지 필름 및 보호 필름은 매드 처리, 코로나 처리 외에 이형 처리를 실시해 두어도 좋다. 지지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 10~150 ㎛이며, 바람직하게는 25~50 ㎛의 범위에서 이용된다. 또한, 보호 필름의 두께는 1~40 ㎛로 하는 것이 바람직하다.

[0262] 상기 지지 필름은, 회로 기판에 라미네이트한 후에, 혹은 가열 경화함으로써 절연층을 형성한 후에 박리된다. 빌드업 필름을 구성하는 가교성 수지 조성물의 층이 가열 경화한 후에 지지 필름을 박리하면, 경화 공정에서 먼지 등이 부착하는 것을 막을 수 있다. 경화 후에 박리하는 경우, 통상 지지 필름에는 미리 이형 처리가 실시된다.

[0263] 상기한 것과 같이 하여 얻은 빌드업 필름을 이용하여 다층 프린트 회로 기판을 제조할 수 있다. 예컨대 가교성 수지 조성물의 층이 보호 필름으로 보호되어 있는 경우는, 이들을 박리한 후, 가교성 수지 조성물의 층을 회로 기판에 직접 접하도록 회로 기판의 편면 또는 양면에, 예컨대 진공 라미네이트법에 의해 라미네이트한다. 라미네이트 방법은 배치(batch)식이라도 롤에 의한 연속식이라도 좋다. 또한, 필요에 따라, 라미네이트를 행하기 전에 빌드업 필름 및 회로 기판을 필요에 따라서 가열(프리히트)해 두어도 좋다. 라미네이트 조건은, 압착 온도(라미네이트 온도)를 70~140℃로 하는 것이 바람직하고, 압착 압력을 1~11 kgf/cm^2(9.8×10^4~107.9×10^4 N/m^2)로 하는 것이 바람직하고, 공기압을 20 mmHg(26.7 hPa) 이하의 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다.

[0264] 8. 도전성 페이스트

[0265] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 도전성 페이스트를 얻는 방법으로서는, 예컨대 도전성 입자를 상기 가교성 수지 조성물 내에 분산시키는 방법을 들 수 있다. 상기 도전성 페이스트는, 이용하는 도전성 입자의 종류에 따라서, 회로 접속용 페이스트 수지 조성물이나 이방성 도전 접착제로 할 수 있다.

[0266] 9. 기타

[0267] 상기에서 반도체 밀봉 재료 등을 제조하는 방법에 관해서 설명했지만, 가교성 수지 조성물로 그 밖의 경화물을 제조할 수도 있다. 그 밖의 경화물의 제조 방법으로서는 일반적인 가교성 수지 조성물의 경화 방법에 준거하여 제조할 수 있다. 예컨대 가열 온도 조건은 조합하는 경화제의 종류나 용도 등에 따라서 적절하게 선택하면 된다.

[0268] **실시예**

[0269] 이어서, 본 발명을 실시예, 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 이하에서 「부」 및 「%」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0270] ^{1}H-NMR, FD-MS 스펙트럼 및 GPC는 이하의 조건으로 측정했다.

[0271] ^{1}H-NMR: JEOL RESONANCE 제조의 「JNM-ECA600」

[0272] 자장 강도: 600 MHz

[0273] 적산 횟수: 32회

[0274] 용매: DMSO-d6

[0275] 시료 농도: 30 질량%

[0276] FD-MS: 니혼덴시가부시키가이샤 제조의 「JMS-T100GC AccuTOF」

[0277] 측정 범위: m/z=50.00～2000.00

[0278] 변화율: 25.6 mA/min

[0279] 최종 전류치: 40 mA

[0280] 캐소드 전압: -10 kV

[0281] GPC: 도소가부시키가이샤 제조의 「HLC-8320GPC」

[0282] 컬럼: 도소가부시키가이샤 제조의 「TSK-GEL G2000HXL」+「TSK-GEL G3000HXL」+「TSK-GEL G4000HXL」

[0283] 검출기: RI(시차굴절률계)

[0284] 측정 조건: 40℃

[0285] 이동상: 테트라히드로푸란

[0286] 유속: 1 ml/min

[0287] 표준: 도소가부시키가이샤 제조의 「PStQuick A」, 「PStQuick B」, 「PStQuick E」, 「PStQuick F」

[0288] 합성한 에폭시 수지의 에폭시 당량에 관해서는, JIS K7236에 따라 측정하여, 에폭시 당량(g/eq)을 산출했다.

[0289] 반복 단위수의 산출 방법으로서는, GPC 분자량 측정이나, FD-MS, NMR 등의 적절한 각종 기기 분석 결과로부터의 산출을 예시할 수 있다.

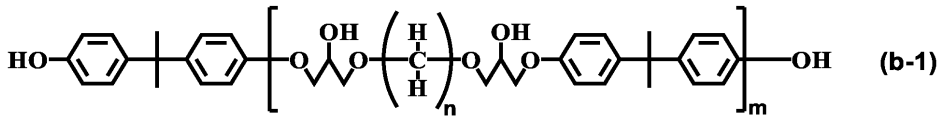
[0290] [합성예 1]

[0291] 온도계, 교반기를 부착한 플라스크에 1,12-도데칸디올의 디글리시딜에테르(욧카이치고세이가부시키가이샤 제조: 에폭시 당량 210 g/eq) 210 g(0.5 몰)과 비스페놀A(수산기 당량 114 g/eq) 119.7 g(0.53 몰)을 주입하고, 140℃까지 30분간 걸쳐 승온한 후, 20% 수산화나트륨 수용액 3.2 g을 주입했다. 그 후, 30분간 걸쳐 150℃까지 승온하고, 또한 150℃에서 16시간 반응시켰다. 그 후, 중화량(中和量)의 인산 소다를 첨가하여, 히드록시 화합물(Ph-1)을 320 g 얻었다.

[0292] 상기 히드록시 화합물(Ph-1)은, 질량 스펙트럼(FD-MS 스펙트럼)으로 측정하여, 하기 구조식 (b-1)로 표시되고, 하기 구조식 (b-1)에서의 m=1, n=12의 이론 구조에 상당하는 M+=771의 피크가 얻어졌기 때문에, 구조식 (b-1)로 표시되는 구조의 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다.

[0293] 상기 히드록시 화합물(Ph-1)의 ^{1}H-NMR 및 GPC에 의해 산출하여, 수산기 당량은 2000 g/eq, 수산기 당량으로부터

산출한 상기 구조식 (b-1)에서의 m의 평균치는 6.9였다.



(b-1)

[0294]

[0295] [합성예 2]

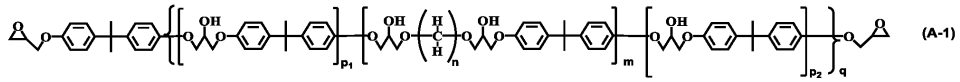
[0296] 온도계, 적하 깔대기, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에, 질소 가스 퍼지를 실시하면서, 합성예 1에서 얻은 히드록시 화합물(Ph-1)을 200 g, 에피크롤히드린 437 g(4.72 몰), n-부탄올 118 g을 주입하여 용해시켰다. 65℃로 승온한 후, 공비하는 압력까지 감압하고, 49% 수산화나트륨 수용액 6.66 g(0.08 몰)을 5시간 걸쳐 적하했다. 그 후, 같은 조건으로 0.5시간 교반을 계속했다. 이 사이, 공비에 의해 유출(留出)되어 온 유출분을 딘스탁 트랩으로 분리하여, 물층을 제거하고, 유층(油層)을 반응계 내로 되돌리면서 반응을 행했다. 그 후, 미반응의 에피크롤히드린을 감압 증류에 의해 유거시켰다. 거기서 얻은 거친 에폭시 수지에 메틸이소부틸케톤 150 g과 n-부탄올 150 g을 가하여 용해했다. 추가로 이 용액에 10% 수산화나트륨 수용액 10 g을 첨가하여 80℃에서 2시간 반응시킨 후에, 세정액의 pH가 중성이 될 때까지 물 50 g으로 수세를 3회 반복했다. 이어서 공비에 의해서 계 내부를 탈수하고, 정밀 여과를 거친 후에, 용매를 감압 하에서 유거하여, 에폭시 수지(Ep-1)를 190 g 얻었다.

[0297] 상기 에폭시 수지(Ep-1)의 에폭시 당량은 2320 g/eq였다.

[0298] 또한, 상기 에폭시 수지(Ep-1)는, 질량 스펙트럼으로 측정하여, 하기 구조식 (A-1)로 표시되고, 하기 구조식 (A-1)에서의 m=1, n=12, p1=0, p2=0, q=1의 이론 구조에 상당하는 M+=883의 피크가 얻어졌기 때문에, 하기 구조식 (A-1)로 표시되는 구조의 에폭시 수지(Ep-1)를 함유하는 것이 확인되었다.

[0299] 또한, 상기 에폭시 수지(Ep-1)는, 하기 구조식 (A-1)에 있어서, q=0인 화합물을 포함하고 있고, GPC(도 2 참조)로 확인한 바, q=0인 화합물을 0.7 질량%의 비율로 함유하는 것이며, 하기 구조식 (A-1)에서의 m의 평균치는 8.0이었다.

[0300] 또한, ^{1}H-NMR 스펙트럼(도 3 참조)에 의해, 1.19 및 1.44 ppm 부근에 도데칸쇄 유래의 피크, 1.55 ppm 부근에 비스페놀A 구조에 포함되는 이소프로필리덴 결합 유래의 피크, 2.69~2.82 ppm에 에폭시기 유래의 피크, 5.02 ppm 부근에 지방족성 수산기의 피크, 6.80~7.06 ppm에 방향환 유래의 피크에 의해, 하기 구조식 (A-1)로 표시되는 구조의 에폭시 수지(Ep-1)를 함유하는 것을 확인했다.



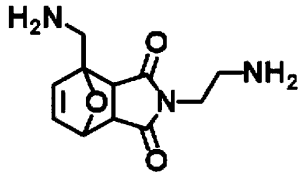
(A-1)

[0301]

[0302] [합성예 3]

[0303] 「J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 53,2094(2015)」에 기재된 합성 방법에 따라서, 딜스-알더 반응 부가체(Diamine DA Adduct Cross-Linker)를 얻었다. 질량 스펙트럼으로 M+=237의 피크가 얻어졌기 때문에 구조를 확인했다.

[0304] 구체적인 합성 방법으로서는, 정해진 방법으로 N-Boc-에틸렌디아민과 무수말레산을 아세트산 용매 내에서 말레이미드화한 것과, Boc 보호한 푸르푸릴아민을 준비했다. 이들을 아세트산에틸 내, 실온 하에서 24시간 딜스-알더 반응을 진행시켰다. 얻어진 딜스-알더 반응 부가체(10.0 g, 22.9 mmol)를, 맨 처음에 0℃에서 디클로로메탄(100 mL)에 용해하고, 이어서 트리플루오로아세트산(40 mL)을 가하여 3시간 교반하고, 그 사이에 용액을 실온에 도달시켰다. 혼합물을 농축하여, 디에틸에테르로 4회(30 mL) 세정했다. 남은 용매를 증발시킨 후, 얻어진 백색 분말을 30 mL의 메탄올에 용해했다. 이 메탄올 용액은, 이온 교환 수지를 수회 플래시한 후, 담황색으로 변화되었다. 얻어진 용액을 알칼리알루미나로 여과하고, 무수황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압 하에서 35℃에서 증발시켜, Diamine DA Adduct Cross-Linker(4.3 g, 80%)를 갈색의 점조(粘稠) 액체로서 얻었다.

[0305] 

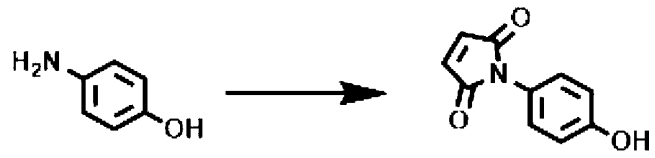
[0306] [합성예 4]

[0307] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계를 갖춘 반응 용기에, n-부틸아크릴레이트 400 질량부, 에틸아크릴레이트 200 질량부, 아크릴로니트릴 200 질량부, 글리시딜메타크릴레이트 40 질량부, 푸르푸릴메타크릴레이트 160 질량부, 아세트산에틸 1000 질량부를 주입하고, 교반 하에, 질소를 불어 넣어 가면서 70℃까지 승온했다. 1시간 후에, 미리 아세트산에틸로 용해한 2,2'-아조비스(2-메틸부틸니트릴) 용액 10 질량부(고형분 5%)를 첨가했다. 그 후, 교반 하에 70℃에서 8시간 홀드한 후, 150℃까지 승온하여, 감압 하에서 아세트산에틸을 유거했다. 내용물을 냉각하여, 중량 평균 분자량 80만의 아크릴 폴리머(AP-1)를 얻었다.

[0308] [합성예 5]

[0309] 「Polymer Vol. 37, No. 16, 3721-3727; 1996」에 기재된 방법에 따라서, 4-아미노페놀을 원료로 하여, 4-히드록시페닐말레이미드(4-HPM)를 합성했다. 질량 스펙트럼으로 M+=189의 피크가 얻어졌기 때문에 구조를 확인했다.

[0310] 구체적인 합성 방법으로서는, 온도계, 냉각관, 딘스탁 트랩, 교반기를 부착한 3 L 플라스크에 무수말레산 76.5 g(0.78 mol), 톨루엔 1.8 L를 주입하여, 실온에서 교반했다. 이어서, 4-아미노페놀 38.7 g(0.35 mol)과 DMF 200 mL의 혼합 용액을 1시간 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 실온에서 추가로 2시간 반응시켰다. p-톨루엔술폰산 일수화물 9.82 g을 가하고, 반응액을 가열하여 환류 하에서 공비하여 오는 물과 톨루엔을 냉각·분리한 후, 톨루엔만을 계 내로 되돌려, 탈수 반응을 8시간 행했다. 실온까지 공냉 후, 이것을 증류수에 재침(再沈)시키고, 석출된 반응물을 여과 분별하면서 빨래하여 세정했다. 반응물을 80℃에서 4시간 진공 건조를 행하여, 4-히드록시페닐말레이미드(4-HPM)를 50 g 얻었다.

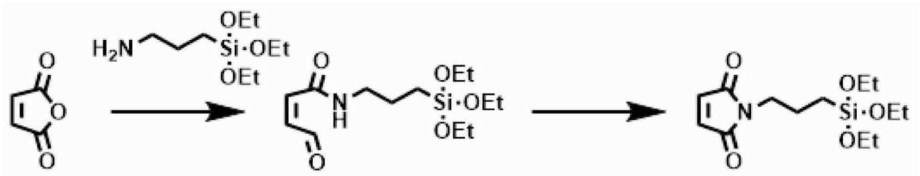
[0311] 

[0312] [합성예 6]

[0313] 「Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids」(24, 1076～1077(2005)」에 기재된 합성 방법에 따라서 N-(프로필트리에톡시실란)말레이미드(TESiM)를 얻었다. 질량 스펙트럼으로 M+=301의 피크가 얻어졌기 때문에 구조를 확인했다.

[0314] 구체적인 합성 방법으로서는, N-프로필트리에톡시실란을, 용매인 디클로로메탄 내 무수말레산과 혼합하여, 중간체로서 N-(프로필트리에톡시실란)말레산을 얻었다(반응 시간은 1시간 정도). 이어서, 사용한 용매를 제거함으로써 백색 결정의 생성물을 단리했다.

[0315] 이어서, N-(프로필트리에톡시실란)말레산을 말레이미드 고리화하기 위해서, N-(프로필트리에톡시실란)말레산을 염화아연과 헥사메탈디실라잔과 함께 혼합하고, 80℃로 가열하여 반응시켜, N-(프로필트리에톡시실란)말레이미드(TESiM)를 얻었다.

[0316] 

[0317] [실시예 1～3 및 비교예 1～2]

[0318] [가교성 수지 조성물 및 경화물의 제작]

[0319] 표 1 및 표 2에 따른 배합으로, 에폭시 수지 등의 수지, 경화제 및 경화촉진제 등을 혼합기(가부시키가이샤싱키

제조의 「아와토리렌타로우 ARV-200」)로 균일 혼합하여, 가교성 수지 조성물을 얻었다.

[0320] 얻은 가교성 수지 조성물을, 실리콘 튜브를 스페이서로 하여, 알루미늄 경면판(가부시키가이샤엔지니어링테스트서비스 제조의 「JIS H 4000 A1050P」)으로 사이에 끼워, 각각 표 1 및 표 2에 기재한 경화 조건 및 에이징 조건으로 경화 반응을 행하여, 열변형 온도 측정용으로 두께 4 ㎜, 수복성 평가용으로 두께 0.8 ㎜의 경화물을 얻었다.

표 1

		실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
에폭시 수지	Ep-1	46	-	99	-
	EPICLON 850S	46	46	-	90
아크릴 폴리머	AP-1		46		
경화제	Diamine DA Adduct Cross-linker	3	-	3	3
	4-HPM	-	8	-	-
	DICY	5	-	1	10
	DDM		11		
경화촉진제	DCMU	8.5	-	8.5	8.5
경화 조건	온도(℃)	160	120	160	160
	시간	3시간	1시간	3시간	3시간
에이징 조건	온도(℃)	60	60	60	60
	시간	12시간	12시간	12시간	12시간

[0321]

표 2

		실시예3
에폭시 수지와 주석 화합물(촉매)의 배합물	EP-001(주제)	47
말레이미드 화합물	TESiM	4
푸란 화합물	푸르푸릴글리시딜에테르	2
변성 실리콘 수지와 3급 아민(촉매)의 배합물	EP-001(경화제)	47
경화 조건	온도(℃)	23
	시간	1주간
에이징 조건	온도	-
	시간	24시간

[0322]

[0323] 표에서 사용한 재료는 이하와 같다.

[0324] EPICLON 850S: 비스페놀A형 에폭시 수지(DIC가부시키가이샤 제조, 에폭시 당량 188 g/eq)

[0325] 푸르푸릴글리시딜에테르: (간토가가쿠가부시키가이샤 제조)

[0326] EP-001(주제): 에폭시·변성 실리콘계의 반응 유발 상 분리형의 2액형 접착제

[0327] (세메다인가부시키가이샤 제조), 비스페놀A형 에폭시 수지를 주성분으로 한 에폭시 수지 조성물에 실리콘 수지용의 경화 촉매인 주석 화합물이 배합된 것)

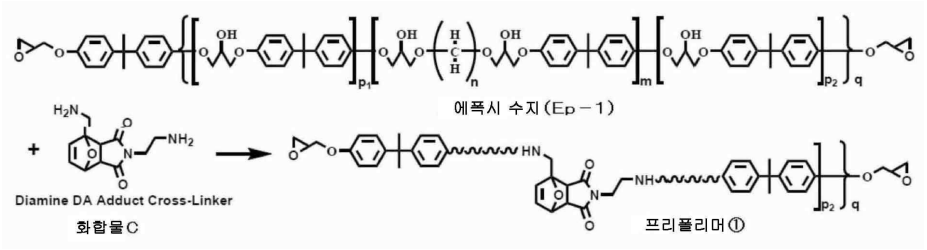
[0328] EP-001(경화제): 경화제(세메다인가부시키가이샤 제조), EP-001(주제)(변성 실리콘 수지)에 에폭시 수지용의 경화 촉매인 3급 아민이 배합된 것

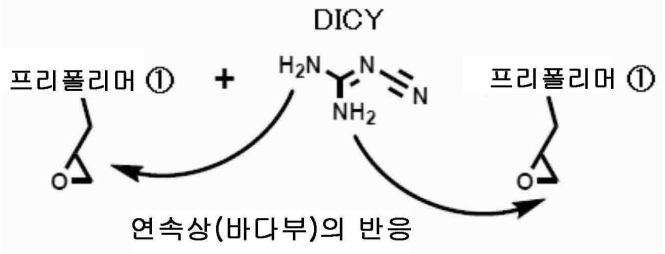
[0329] DICY: 디시안디아미드(미쓰비시케미칼가부시키가이샤 제조의 「DICY7」)

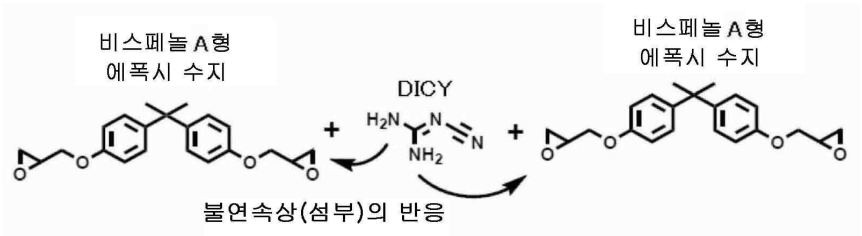
[0330] DDM: 디아미노디페닐메탄(간토가가쿠가부시키가이샤 제조)

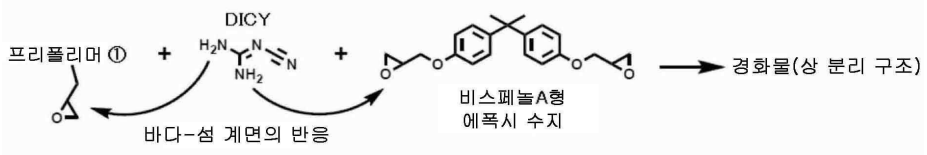
[0331] DCMU: 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DIC가부시키가이샤 제조, 「B-605-IM」)

[0332] (1) 실시예 1 및 비교예 1은, 사전에 에폭시 수지(Ep-1)와 Diamine DA Adduct Cross-Linker를 50℃에서 24시간 혼합한 것을 사용했다. 이하에 실시예 1에서의 반응 경로의 모식도를 나타냈다.

[0333] 

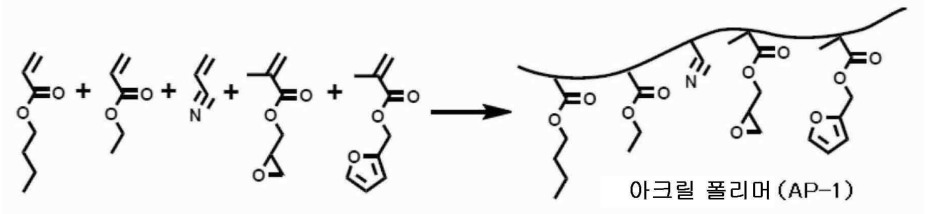
[0334] 

[0335] 

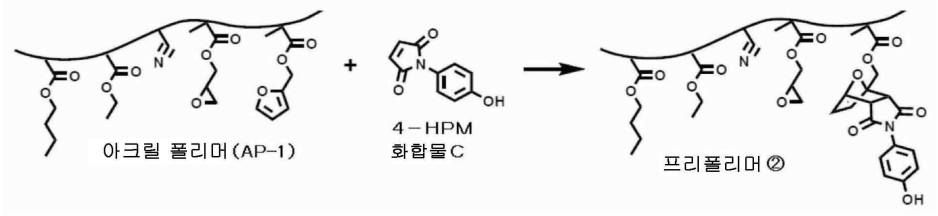
[0336] 

[0337] (2) 실시예 2는, 사전에 아크릴 폴리머(AP-1)와 4-HPM을 50℃에서 24시간 혼합한 것을 사용했다. 이하에 실시예 2에서의 반응 경로의 모식도를 나타냈다.

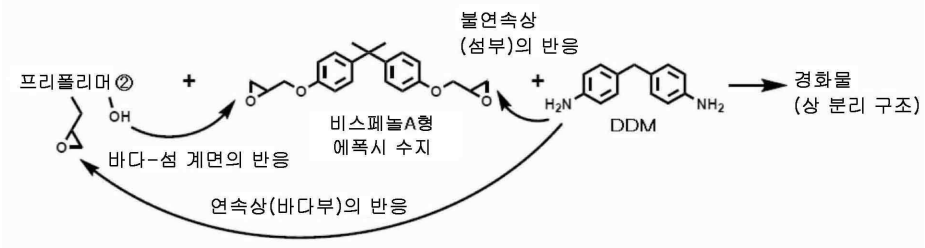
[0338]



[0339]

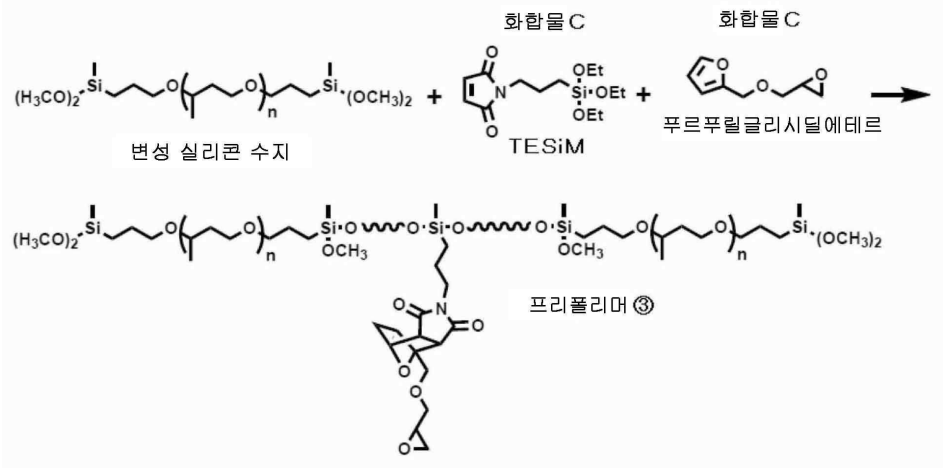


[0340]



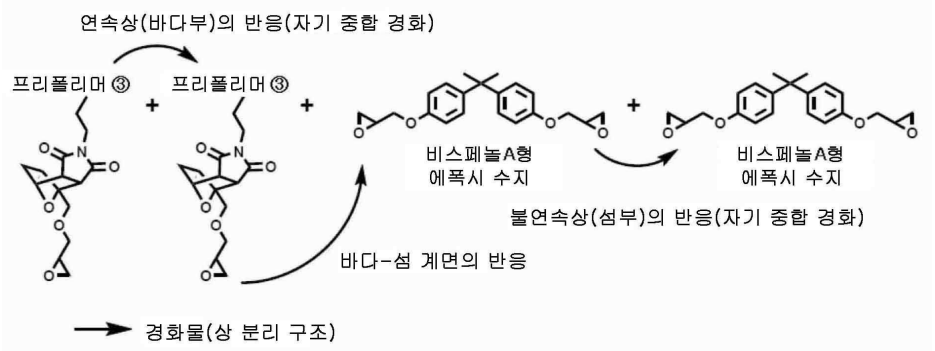
[0341] (3) 실시예 3은, 사전에 TESiM과 푸르푸릴글리시딜에테르를 50℃에서 24시간 혼합한 것을 사용했다. 이하에 실시예 3에서의 반응 경로의 모식도를 나타냈다.

[0342]



[0343] 상기 TESiM과 푸르푸릴글리시딜에테르의 반응물이 화합물 C에 상당하는 기능(가역 결합 함유)을 갖는다.

[0344]



[0345] (4) 비교예 2는, 사전에 EPICLON 850S와 Diamine DA Adduct Cross-Linker를 50℃에서 24시간 혼합한 것을 사용했다.

[0346] <인장 시험>

[0347] 수지 경화물을 펀칭 블레이드로 덤벨 형상(JIS K 7161-2-1BA)으로 펀칭하여, 이것을 시험편으로 했다. 이 시험편을 인장 시험기(가부시키가이샤시마즈세이사쿠쇼 제조의 「오토그라프 AG-IS」)를 이용하여 JIS K 7162-2에 따라 행하여, 측정 환경 23℃에 있어서의 최대점 응력(MPa), 최대점 왜곡률(%) 및 인장 탄성률(MPa)을 평가했다(시험 속도: 2 mm/min).

[0348] <열변형 온도>

[0349] 80 mm×10 mm×두께 4 mm의 경화물을 측정에 사용했다. 측정은 JIS K7191-1,2:2015에 준거하여 플래트-와이즈에 의한 시험을 실시했다. 구체적으로는 HDT 시험 장치 「Auto-HDT3D-2」((주)도요세이키세이사쿠쇼 제조)를 이용하여, 지점 사이 거리 64 mm, 하중 1.80 MPa(고하중) 및 0.45 MPa(저하중), 승온 속도 120℃/시간의 조건으로 열변형 온도(℃)를 측정했다.

[0350] <수복성 평가>

[0351] 재성형 전의 경화물(초기값) 및 이것을 분쇄한 후에 재성형(조건: 60℃에서 24시간, 단, 실시예 3만 10℃에서 24시간)한 것을, 각각을 펀칭 블레이드로 덤벨 형상(JIS K 7161-2-1BA)으로 펀칭하여, 이것을 시험편으로 했다. 이 시험편을 인장 시험기(가부시키가이샤시마즈세이사쿠쇼 제조의 「오토그라프 AG-IS」)를 이용하여 JIS K 7162-2에 따라서 행하여, 측정 환경 23℃에 있어서의 최대점 응력(MPa) 및 최대점 왜곡률(%)을 평가하여(시험 속도: 2 mm/min), 「재성형품값/초기값×100」으로 최대점 응력 수복률(%) 및 최대점 왜곡률 수복률(%)을 산출했다.

[0352] <상 분리 구조의 관찰>

[0353] 얻은 경화물을, 울트라 마이크로톰으로 단면을 제작하여, 상 분리 구조를 관찰했다. 구체적인 관찰 방법은 주사형 전자현미경(SEM)(예컨대 실시예 1의 도 1을 참조)을 이용하여 실시했다.

[0354] SEM 관찰에 의해, 경화물 내 상 분리 구조의 유무를 확인할 수 있으며, 경화물이 상 분리 구조를 갖고, 그 구조가 바다-섬 구조를 형성하는 경우는, 섬부(불연속상)의 평균 입경(㎛)을 측정했다. 또한, 평균 입경에 관해서는, 200 ㎛×260 ㎛의 시야 안에 있는 섬부(불연속상)로부터 50개의 섬부(불연속상)를 임의로 추출하여 입경을 측정하여, 평균 입경을 구했다(실시예 1의 경우, 섬부의 도메인 평균 입경은 1.2 ㎛이고, 섬부의 면적분률은 화상 해석식 입도 분포 측정 소프트웨어 Mac-View Ver.4.0을 이용하여 화상 처리로부터 면적분률(%)을 산출할 수 있다. 화상 처리로부터 산출한 결과, 47%였다.).

[0355] <SEM>

[0356] 사용 기종: 니혼덴시 제조의 JSM-7800F,

[0357] 가속 전압: 5 kV

표 3

[0358]

		수지 성분 등	인장 탄성율(MPa)
실시예1	불연속상(섬부)	EPICLON 850S+DICY	3740
	연속상(바다부)	Ep-1+DICY	1
실시예2	불연속상(섬부)	EPICLON 850S+DDM	3550
	연속상(바다부)	Ap-1단독	10
실시예3	불연속상(섬부)	EP-001(주제)+3급 아민	4020
	연속상(바다부)	EP-001(경화제)+주석 화합물	0.5

표 4

[0359]

			실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
가역 결합의 몰 농도(mmol/g)			0.12	0.40	0.13	0.12	0.12
경화물의 상 분리 구조의 형성 유무			있음	있음	있음	없음	없음
열변형 온도	(℃)		145	130	40	10	150
인장 시험	최대점 응력 (MPa)	초기	20	17	7	1미만	30
		수복 후	40	35	13	1미만	2
	최대점 왜곡률 (%)	초기	100	420	180	400	1
		수복 후	95	400	160	50	1미만
신장률의 수복률 (60℃×24시간 프레스 성형)	최대점 응력 수복률(%)		200	206	-	평가 불가	7
	최대점 왜곡률 수복률(%)		95	95	-	10	평가 불가
신장률의 수복률 (10℃×24시간 프레스 성형)	최대점 응력 수복률(%)		-	-	186	-	-
	최대점 왜곡률 수복률(%)		-	-	89	-	-

[0360] 표 3 및 표 4의 평가 결과로부터, 실시예에서는, 가교성 수지 조성물을 경화하는 조건이 실온(23℃)에서부터 고온(160℃)의 범위에 있어서 상 분리 구조를 갖는 경화물을 얻을 수 있고, 내열성(열변형 온도)이나 기계적 강도(인장 특성), 수복률에 있어서도 우수한 기능을 발휘한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 3에서는, 실시예 1 등과 비교하여 열변형 온도가 낮은 경향이 있지만, 실제로 실시예 3에 이용한 실리콘 수지를 베이스로 한, 가역 결합 도입 전의 실리콘 수지와 비교하여, 실시예 3은 열변형 온도가 상승하고 있어, 내열성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

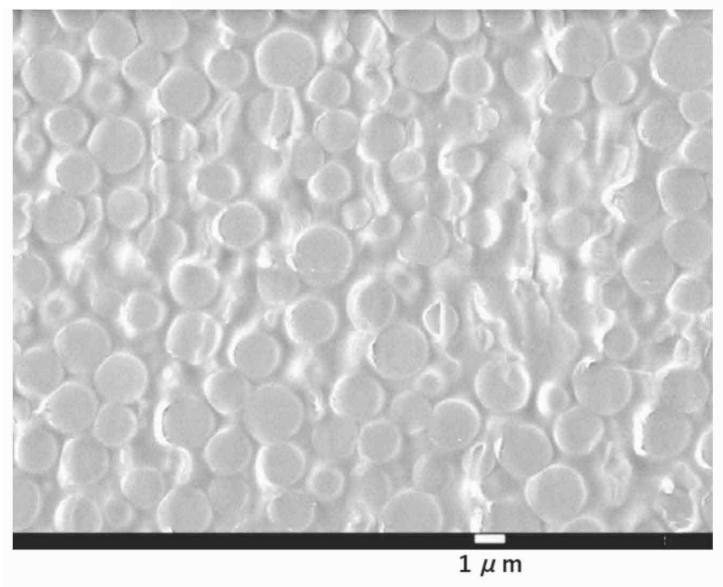
[0361] 한편, 비교예에서는, 경화물이 원하는 상 분리 구조를 형성하지 않고, 화합물 C에 상당하는 화합물을 사용한 경우라도, 가역 결합의 기능이 충분히 발휘되지 않고, 내열성(열변형 온도)이나 기계적 강도(인장 특성) 중 어느 하나가 낮거나 혹은 평가할 수 없을 정도로 낮아, 실시예와 비교하여 내열성이나 기계적 강도, 수복성 및 재성형성을 동시에 만족하는 것은 얻지 못했다.

산업상 이용가능성

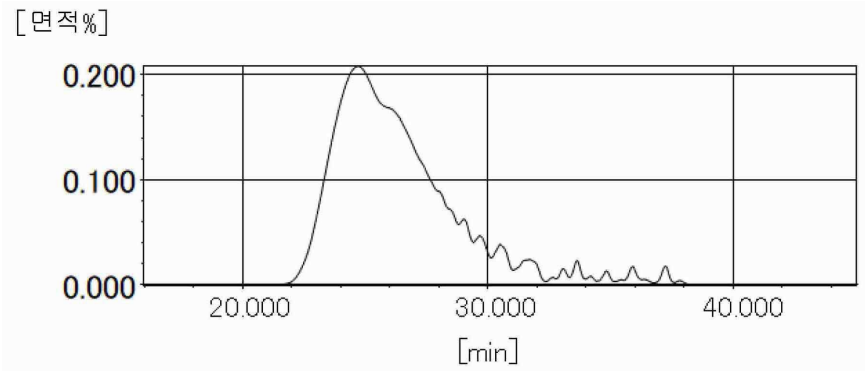
[0362] 본 발명의 가교성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 고탄성률의 불연속상에 의해 경화물 전체의 기계적 강도를 향상시키고, 저탄성률의 연속상에 의해 경화물 내에 가역 결합이 포함됨으로써, 실온을 포함하는 저온 영역에서도 분자 운동성이 양호하게 되고, 유연성이 부여되고, 경화물에 크랙 등이 발생한 경우라도 수복성이나 재성형성을 발휘할 수 있고, 경화물 자체의 장수명화나 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있기 때문에, 예컨대 구조 부재용 접착제, 섬유 복합 재료, 반도체 밀봉 재료, 반도체 장치, 프리프레그, 프린트 회로 기판, 플렉시블 기판, 빌드업 필름, 빌드업 기판, 도전성 페이스트, 접착제나 레지스트 재료 등에 적합하게 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

