



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월27일

(11) 등록번호 10-1952927

(24) 등록일자 2019년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/06 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/06 (2013.01)
C08G 59/688 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0010239
(22) 출원일자 2016년01월27일
심사청구일자 2017년11월01일
(65) 공개번호 10-2016-0094862
(43) 공개일자 2016년08월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-018461 2015년02월02일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US6077879 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이
일본국 오오사카후 오오사카시 추오구 고라이바시
4쵸메 1방 1고
(72) 발명자
요시다 마사토시
일본국 5648512 오사카 스이타시 니시오타비초
5-8 가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이내
오츠키 노부아키
일본국 5648512 오사카 스이타시 니시오타비초
5-8 가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이내
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 및 그 제조방법**

(57) 요약

뛰어난 내열충격성을 가지는 경화물을 제공할 수 있는 경화성 수지를 제공한다. 이 경화성 수지는 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산과의 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해 수득되고, 상기 에폭시 수지로서는 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지가 사용된다.

(52) CPC특허분류
C08J 3/24 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020090130852 A*
JP06192387 A*
JP2007199246 A
JP2008058601 A
US06077879 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산의 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해 수득되고,

상기 에폭시 수지로서 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 경화성 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 페놀 화합물을 0.15몰 이상 0.5몰 이하 반응시키는 경화성 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 불포화 일염기산을 0.5몰 이상 0.85몰 이하 반응시키는 경화성 수지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 페놀 화합물 및 상기 불포화 일염기산을, 양자의 합계로 0.8몰 이상 1.1몰 이하가 되도록 반응시키는 경화성 수지.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 반응 생성물 중의 하이드록실기 1화학당량에 대해서, 상기 다염기산 무수물을 0.1몰 이상 1.1몰 이하 반응시키는 경화성 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 이중결합 당량이 480g/eq 이상 620g/eq 이하인 경화성 수지.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 페놀 화합물을 0.15몰 이상 0.5몰 이하 반응시키는 경화성 수지.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 불포화 일염기산을 0.5몰 이상 0.85몰 이하 반응시키는 경화성 수지.

청구항 10

제 2 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 페놀 화합물 및 상기 불포화 일염기산을, 양자의 합계로 0.8몰 이상 1.1몰 이하가 되도록 반응시키는 경화성 수지.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 상기 반응 생성물 중의 하이드록실기 1화학당량에 대해서, 상기 다염기산 무수물을 0.1몰 이상 1.1몰 이하 반응시키는 경화성 수지.

청구항 12

제 2 항에 있어서, 이중결합 당량이 480g/eq 이상 620g/eq 이하인 경화성 수지.

청구항 13

연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산을 반응시켜서 변성 에폭시 수지 중간물을 얻는 공정과,

상기 중간물이 가지는 하이드록실기에 다염기산 무수물을 반응시키는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 경화성 수지의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 경화성 수지의 제조방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 페놀 화합물을 0.15몰 이상 0.5몰 이하 반응시키는 경화성 수지의 제조방법.

청구항 16

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 불포화 일염기산을 0.5몰 이상 0.85몰 이하 반응시키는 경화성 수지의 제조방법.

청구항 17

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서, 상기 페놀 화합물 및 상기 불포화 일염기산을, 양자의 합계로 0.8몰 이상 1.1몰 이하가 되도록 반응시키는 경화성 수지의 제조방법.

청구항 18

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 중간물이 가지는 하이드록실기 1화학당량에 대해서, 상기 다염기산 무수물을 0.1몰 이상 1.1몰 이하 반응시키는 경화성 수지의 제조방법.

청구항 19

제 1 항에 기재된 경화성 수지와, 중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 20

제 2 항에 기재된 경화성 수지와, 중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지, 또는 제 19 항 또는 제 20 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화시킨 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화상형성 용도 등에 사용할 수 있는 경화성 수지와 그 제조방법, 및 해당 경화성 수지를 함유하는 경화성 수지 조성물과 이것들의 경화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지를 불포화 일염기산으로 변성시킨 에폭시 아크릴레이트는 열 또는 빛(광)에 의해 경화시킬 수 있고, 경화물의 내약품성 등의 특성에 우수하기 때문에 경화성 수지로서 각종 성형재료나 도료용도에 사용되고 있다. 에폭시 아크릴레이트는 미세가공이나 화상 형성용의 광경화성 수지로서도 범용되고 있고, 이 분야에서는 화상의 미세화로의 대응의 점에서 사진법의 원리를 응용하는 동시에, 환경대책의 점에서 희박한 약 알칼리 수용액으로 현상하는 것이 할 수 있는 수지재료가 요구되고 있다. 이러한 관점으로부터, 에폭시 아크릴레이트에 다염기산

무수물을 반응시켜서 카복실기를 도입한 카복실기 함유 에폭시 아크릴레이트 등이 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1~4 등).

- [0003] 광경화성 수지에 의한 패턴형성에 있어서는 기관상에 경화성 수지를 도포하고 가열 건조를 실시해서 도막을 형성시킨 후, 이 도막에 패턴 형성을 필름을 압착하고, 노광하고, 현상한다는 일련의 공정이 채용되고 있다. 이것들의 일련의 공정에서는 패턴을 형성하기 위한 양호한 현상성이나 높은 해상도, 혹은 노광·현상 후의 패턴 형성용 필름의 박리성에 관련된 경화성 수지의 고착건조성이 요구되고 있으며, 다양한 검토가 이루어지고 있다. 또 최근에는 경화성 수지를 경화시킨 후의 경화물에도 높은 내구성이 요구되게 되었고, 경화물의 용도에 따라서는, 고온에서의 처리공정(예를 들면 솔더레지스트에 있어서의 솔더링, 컬러필터 기판에 있어서의 ITO막 형성 등)에 견딜 수 있는 내열성이나 내환경성으로서 내열충격성이 요구되게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 S61-243869호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 S63-258975호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 H11-222514호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2000-109541호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 상기 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 그 목적은 뛰어난 내열충격성을 가지는 경화물을 제공할 수 있는 경화성 수지와 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명의 경화성 수지란 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산의 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해 수득되는 것이고, 상기 에폭시 수지로서 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용하는 것에 특징을 갖는다. 본 발명의 경화성 수지는 에폭시 수지에 래디컬 중합성 이중결합과 카복실기가 도입된 것이 되기 때문에 알칼리 현상성과 열이나 빛(광)에 의한 경화성을 가지는 것이 된다. 그리고 에폭시 수지로서 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용하는 것에 의해, 수득되는 경화물은 고온과 저온의 열이력을 반복해서 제공해도 크랙이 발생하거나 하기 어려워져서 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성), 즉 내열충격성이 뛰어난 것이 된다.
- [0007] 본 발명은 또, 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산을 반응시켜서 변성 에폭시 수지 중간물을 얻는 공정과, 상기 중간물이 가지는 하이드록실기에 다염기산 무수물을 반응시키는 공정을 가지는 경화성 수지의 제조방법도 제공한다. 본 발명의 제조방법에 의하면 알칼리 현상성과 열이나 광에 의한 경화성을 가지고, 내열충격성이 우수한 경화성 수지를 얻을 수 있다.
- [0008] 에폭시 수지로서는 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 연화점 93℃ 이상의 크레졸 노볼락형의 에폭시 수지를 사용하는 것에 의해 수득되는 경화성 수지의 내열성이나 내열충격성을 높일 수 있다.
- [0009] 페놀 화합물은 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.15몰 이상 0.5몰 이하 반응시키는 것이 바람직하다. 이러한 비율로 페놀 화합물을 에폭시 수지에 대해서 반응시키는 것에 의해 경화성 수지의 경화성을 양호한 것으로 하기 쉽고, 또 수득되는 경화물의 가요성을 높일 수 있다.
- [0010] 불포화 일염기산은 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.5몰 이상 0.85몰 이하 반응시키는 것이 바람직하다. 이러한 비율로 불포화 일염기산을 에폭시 수지에 대해서 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지의 경화성을 양호한 것으로 하기 쉽고, 또 수득되는 경화물의 취성을 경감시킬 수 있다.
- [0011] 페놀 화합물 및 불포화 일염기산은 양자의 합계로 에폭시 수지의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.8몰 이상 1.1

몰 이하가 되도록 반응시키는 것이 바람직하다. 이러한 비율로 페놀 화합물과 불포화 일염기산을 에폭시 수지에 대해서 반응시키는 것에 의해 페놀 화합물이나 불포화 일염기산을 에폭시 수지에 도입하는 것의 효과가 충분하게 발휘되기 쉬워지고, 또 경화성 수지의 보존 안정성이 높아진다.

[0012] 다염기산 무수물은 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산과의 반응 생성물 중의 하이드록실기 1화합당량에 대해서 0.1몰 이상 1.1몰 이하 반응시키는 것이 바람직하다. 이렇게 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해 다염기산 무수물의 부가반응을 효율적으로 실시할 수 있고, 또 수득되는 경화성 수지에 카복실기를 호적하게 도입할 수 있다.

[0013] 경화성 수지는 이중 결합당량이 480g/eq 이상 620g/eq 이하인 것이 바람직하다. 경화성 수지가 이러한 이중 결합당량을 가지고 있으면, 경화성 수지의 경화성이 향상하고, 또 경화물의 열적 특성이나 가요성이 향상한다.

[0014] 본 발명에는 본 발명의 경화성 수지와 중합개시제를 함유하는 경화성 수지 조성물이나, 본 발명의 경화성 수지 또는 경화성 수지 조성물을 경화한 경화물도 포함된다. 본 발명의 경화물은 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용한 변성 에폭시 수지를 경화시켜서 수득된 것이기 때문에 내열충격성이 뛰어난 것이 된다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 경화성 수지 및 본 발명의 제조방법에 의해 수득되는 경화성 수지는 에폭시 수지에 래디컬 중합성 이중결합과 카복실기가 도입된 것이 되기 때문에 알칼리 현상성과 열이나 광에 의한 경화성을 가지는 것이 된다. 그리고 에폭시 수지로서 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용하는 것에 의해 수득되는 경화물은 고온과 저온의 열이력을 반복해서 제공해도 크랙이 발생하거나 하기 어려워져서 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성) 즉 내열충격성이 뛰어난 것이 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 경화성 수지는 에폭시 수지를 변성한 래디컬 중합성의 경화성 수지이고, 구체적으로는 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과 불포화 일염기산의 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해 수득되는 것이다. 본 발명의 경화성 수지는 에폭시 수지에 래디컬 중합성 이중결합과 카복실기가 도입된 것이 되기 때문에, 알칼리 현상성과 열이나 광에 의한 경화성을 가지는 것이 되고, 예를 들면, 화상 형성용 등의 알칼리 현상형 경화성 수지로 이용할 수 있다. 또 본 명세서에 있어서, 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산과의 반응 생성물을 「변성 에폭시 수지 중간물」이라고 언급하는 경우가 있다.

[0017] 본 발명의 경화성 수지는 예를 들면, 에폭시 수지와, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과, 불포화 일염기산을 반응시키고, 변성 에폭시 수지 중간물을 얻는 공정(제1 반응공정)과, 상기 중간물이 가지는 하이드록실기에 다염기산 무수물을 반응시키는 공정(제2 반응공정)을 가지는 제조방법에 의해 수득할 수 있다. 본 발명의 제조방법에 의하면, 에폭시 수지에 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물을 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지 중에 알코올성 하이드록실기를 도입할 수 있고, 추가로 불포화 일염기산을 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지 중에 래디컬 중합성 이중결합을 도입할 수 있다. 그리고 이렇게 해서 수득된 반응 생성물(변성 에폭시 수지 중간물)에 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지 중에 카복실기를 도입할 수 있다. 즉, 본 발명의 제조법에 의하면, 에폭시 수지에 래디컬 중합성 이중결합과 카복실기가 도입된 경화성 수지를 얻을 수 있고, 이러한 경화성 수지는 알칼리 현상성과 광경화성을 가지는 것이 된다.

[0018] 본 발명에서는 에폭시 수지로서, 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용한다. 에폭시 수지는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기체를 가지는 화합물이라면 특별하게 한정되지 않고, 공지의 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 에폭시 수지로서는 비스페놀형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지; 지환식 에폭시 수지; 테트라글리시딜아미노디페닐메탄 등의 다관능성 글리시딜아민 수지; 테트라페닐글리시딜에테르에탄 등의 다관능성 글리시딜에테르 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지나 크레졸 노볼락형 에폭시 수지; 페놀, o-크레졸, m-크레졸, 나프톨 등의 페놀 화합물과, 페놀성 하이드록실기를 가지는 방향족 알데히드의 축합반응에 의해 수득되는 폴리페놀 화합물과, 에피클로로하이드린과의 반응물; 페놀 화합물과 디비닐벤젠이나 다시이클로펜타디엔 등의 디올레핀 화합물의 부가반응에 의해 수득되는 폴리페놀 화합물과, 에피클로로하이드린의 반응물; 4-비닐사이클로헥센- 1-옥사이드의 개환 중합물을 과산으로 에폭시화한 것; 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 헥테로사이클을 가지는 에폭시 수지; 등을 들 수 있다. 또, 이것들의 에폭시 수지의 2분자 이상을 다염기산, 폴리페놀 화합물, 다관능 아미노 화합물 혹은 다가 티올 등의 사슬 연장제와의 반응에 의해 결합해서 사슬 연장한 것을 사용할 수 있다.

- [0019] 에폭시 수지로서는 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지는 에폭시 수지의 적어도 일부로서 사용할 수 있다. 크레졸 노볼락형의 에폭시 수지를 사용하는 것에 의해 수득되는 경화성 수지의 내열성을 높일 수 있다. 크레졸 노볼락형 에폭시 수지로서는 공지의 것을 사용할 수 있는데 예를 들면, 크레졸과 에피클로로하이드린의 반응에 의해 제조할 수 있다.
- [0020] 에폭시 수지는 연화점 93℃ 이상의 것을 사용한다. 에폭시 수지로서 연화점 93℃ 이상의 것을 사용하는 것에 의해, 경화성 수지를 경화시키는 것에 의해 수득되는 경화물은 현상성이 뛰어난 동시에, 고온과 저온의 열이력을 반복해서 제공해도 크랙이 발생하거나 하기 어려워져서 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성), 즉 내열충격성이 뛰어난 것이 된다. 에폭시 수지의 연화점은 93.5℃ 이상이 더 바람직하고, 94℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또, 내열충격성을 더욱 높이는 점에서 에폭시 수지로서 연화점은 96℃ 이상의 것을 사용하는 것도 바람직하다. 에폭시 수지로서는 연화점 93℃ 이상의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 연화점을 가지는 크레졸 노볼락형 에폭시 수지는 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 중에서도 비교적 연화점이 높은 것이 되고, 특히 내열충격성이 뛰어난 것이 된다.
- [0021] 한편, 에폭시 수지의 연화점의 상한은 특별하게 한정되지 않지만, 취급성의 관점에서 110℃ 이하인 것이 바람직하다. 또, 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 경우에는 연화점은 103℃ 이하가 바람직하고, 102.5℃ 이하가 더 바람직하고, 102℃ 이하가 더욱 바람직하고, 이것으로 현상성이 우수한 경화성 수지를 얻기 쉬워진다.
- [0022] 본 발명에서는 연화점 93℃ 이상의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지가 에폭시 수지의 주성분이 되도록 사용할 수 있는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 연화점 93℃ 이상의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지가 전체 에폭시 수지 100질량% 중, 80질량% 이상이 되도록 사용되고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 더욱 더 바람직하고, 에폭시 수지로서 실질적으로 연화점 93℃ 이상의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지만을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0023] 연화점 93℃ 이상의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지로서는 DIC사의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 N-695나 NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 YDCN-704A 등을 사용할 수 있다. 에폭시 수지의 연화점은 JIS K 7234(1986)에 따라서 산출할 수 있다.
- [0024] 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물은 페놀 화합물에 알코올성 하이드록실기가 간접적으로 결합한 것으로, 알코올성 하이드록실기와 페놀성 하이드록실기를 가지고 있다. 이들 2개의 하이드록실기는 에폭시 수지의 에폭시기와의 반응성이 서로 달라서 에폭시기에 대해서는 페놀성 하이드록실기가 우선적으로 반응한다. 그 때문에 에폭시 수지에 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물을 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지 중에 페녹시기를 통해서 알코올성 하이드록실기를 도입할 수 있다. 페놀 화합물은 복수의 알코올성 하이드록실기 또는 페놀성 하이드록실기를 가지고 있을 수도 있고, 또 다른 치환기를 가지고 있을 수도 있다. 또, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물에는 알코올성 하이드록실기를 가지는 나프톨 등도 포함되는 것으로 한다.
- [0025] 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서는 예를 들면, p-하이드록시페닐-2-에탄올, p-하이드록시페닐-3-프로판올, p-하이드록시페닐-4-부탄올, (비스)하이드록시메틸페놀, 하이드록시메틸-디-t-부틸페놀 등의 하이드록시알킬페놀; 하이드록시에틸크레졸, (비스)하이드록시메틸크레졸 등의 하이드록시알킬크레졸; 하이드록시벤조산, 하이드록시페닐벤조산, 하이드록시페녹시벤조산 등의 카복실기 함유 페놀 화합물과, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세롤 등과의 에스테르화물; 비스페놀의 모노에틸렌옥사이드 부가물; 비스페놀의 모노프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 이것들의 페놀 화합물은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 하이드록시알킬페놀 또는 하이드록시알킬크레졸을 사용하는 것이 바람직하고, 하이드록시알킬페놀이 더 바람직하다.
- [0026] 불포화 일염기산은 1분자 중에 1개의 산기와 1개 이상의 라디칼 중합성 불포화결합을 가지는 화합물일 수 있고, 산기로서는 카복실기인 것이 바람직하다. 불포화 일염기산을 에폭시 수지에 반응시키는 것에 의해, 산기가 에폭시 수지의 에폭시기와 반응해서 에폭시 수지 중에 라디칼 중합성 이중결합을 도입할 수 있다.
- [0027] 불포화 일염기산으로서의 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산, β-아크릴옥시프로피온산, 1개의 하이드록실기와 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 하이드록시알킬(메타)아크릴레이트와 이염기산 무수물의 반응물, 1개의 하이드록실기와 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 다관능 (메타)아크릴레이트와 이염기산 무수물의 반응물, 이것들의 일염기산의 카프로락톤 변성물 등을 들 수 있다. 이것들의 불포화 일염기산은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 알케닐카복시산을 사용하는 것이 바람직하고, 아크릴산 또

는 메타크릴산이 더 바람직하다.

- [0028] 에폭시 수지와 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물 및 불포화 일염기산과의 반응은 에폭시 수지와 불포화 일염기산을 반응시키고, 이어서 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물을 반응시키는 방법, 에폭시 수지에 대해서 불포화 일염기산과 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물을 일괄해서 반응시키는 방법, 에폭시 수지와 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물을 반응시키고, 이어서 불포화 일염기산과 반응시키는 방법 등이 있는데, 어느 것을 채용할 수도 있다.
- [0029] 에폭시 수지에 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과 불포화 일염기산을 반응시킬 때, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물은 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량(몰 당량)에 대해서 0.15몰 이상 반응시키는 것이 바람직하고, 0.2몰 이상이 더 바람직하고, 0.25몰 이상이 더욱 바람직하고, 또 0.5몰 이하가 바람직하고, 0.45몰 이하가 더 바람직하고, 0.4몰 이하가 더욱 바람직하다. 페놀 화합물을 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.15몰 이상 반응시키는 것에 의해, 수득되는 경화물의 가요성을 높일 수 있다. 페놀 화합물을 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.5몰 이하 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지의 경화성을 양호한 것으로 하기 쉬워진다.
- [0030] 불포화 일염기산은 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량(몰 당량)에 대해서 0.5몰 이상 반응시키는 것이 바람직하고, 0.55몰 이상이 더 바람직하고, 0.6몰 이상이 더욱 바람직하고, 또 0.85몰 이하가 바람직하고, 0.8몰 이하가 더 바람직하고, 0.75몰 이하가 더욱 바람직하다. 불포화 일염기산을 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.5몰 이상 반응시키는 것에 의해, 경화성 수지의 경화성을 양호한 것으로 하기 쉬워진다. 불포화 일염기산을 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량에 대해서 0.85몰 이하 반응시키는 것에 의해, 수득되는 경화물의 취성을 경감시킬 수 있다.
- [0031] 페놀 화합물과 불포화 일염기산의 합계량으로서는 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량(몰 당량)에 대해서 0.8몰 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.85몰 이상이 더 바람직하고, 또 1.1몰 이하가 바람직하고, 1.05몰 이하가 더 바람직하다. 페놀 화합물과 불포화 일염기산의 합계량이 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량의 0.8몰 이상이면, 페놀 화합물이나 불포화 일염기산을 에폭시 수지에 도입하는 것의 효과가 충분하게 발휘되기 쉬워진다. 한편, 페놀 화합물과 불포화 일염기산의 합계량이 에폭시 수지 중의 에폭시기 1화학당량의 1.1몰 이하이면, 미반응으로 잔존하는 페놀 화합물이나 불포화 일염기산의 양이 저감되고, 경화성 수지의 보존 안정성이 높아지고, 이것들의 저분자 화합물이 경화물의 특성저하를 발생시키는 것을 억제할 수 있다.
- [0032] 에폭시 수지에 대한 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물과 불포화 일염기산의 반응은 전술한 바와 같이, 어느 것을 먼저 실시해도 좋고, 동시에 반응시켜도 좋다.
- [0033] 이것들의 반응은 후술하는 래디컬 중합성 화합물이나 용매 등의 희석제의 존재 하 혹은 비 존재 하에서, 하이드로퀴논이나 산소 등의 중합금지제, 및 트리에틸 아민 등의 3급 아민 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물, 금속의 유기산염 또는 무기산염(염화리튬 등) 혹은 킬레이트 화합물 등의 반응촉매의 공존 하, 통상 80℃~130℃에서 실시하는 것에 의해, 반응 생성물(변성 에폭시 수지 중간물)이 수득된다.
- [0034] 변성 에폭시 수지 중간물에는 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물 유래의 하이드록실기와, 페놀 화합물과 불포화 일염기산이 에폭시 수지 중의 에폭시기와 반응하는 것에 의해 에폭시기가 개환해서 생성한 하이드록실기가 존재하고 있다. 변성 에폭시 수지 중간물에 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해, 다염기산 무수물이 변성 에폭시 수지 중간물이 가지는 하이드록실기와 반응해서 카복실기가 도입된 경화성 수지를 얻을 수 있다. 수득되는 카복실기 함유 경화성 수지는 알칼리 현상이 가능하게 되므로, 화상 형성용 등의 알칼리 현상형 경화성 수지로서 이용할 수 있다.
- [0035] 상기한 바와 같이 해서 수득되는 경화성 수지는 에폭시기가 개환해서 생성한 하이드록실기보다도 페놀 화합물 유래의 하이드록실기 쪽이 입체장애가 적기 때문에, 다염기산 무수물은 페놀 화합물 유래의 하이드록실기에 우선적으로 반응한다고 생각된다. 그 결과, 불포화 일염기산과의 반응에 의해 도입된 이중결합 부분과, 다염기산 무수물과의 반응에 의해 도입된 카복실기가 충분하게 떨어져서 존재하고, 각각의 작용기의 기능이 효과적으로 발휘되기 쉬워진다. 그 때문에 경화성 수지는 래디컬 중합성이나 알칼리 현상성이 뛰어난 것이 되고, 또 경화물의 취성도 경감된다.
- [0036] 다염기산 무수물로서는 무수 프탈산, 무수 숙신산, 옥테닐 무수 숙신산, 펜타도데세닐 무수 숙신산, 무수 말레산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 3,6-엔도메틸렌

하이드로 무수 프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라하이드로 무수 프탈산, 테트라브로모 무수 프탈산, 트리멜리트산 등의 이염기산 무수물; 비페닐테트라카복시산 2무수물, 디페닐에테르테트라카복시산 2무수물, 부탄테트라카복시산 2무수물, 사이클로펜탄테트라카복시산 2무수물, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카복시산 2무수물 등의 지방족 혹은 방향족 4염기산 2무수물 등을 들 수 있다. 이것들의 다염기산 무수물은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 이염기산 무수물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0037] 다염기산 무수물은 변성 에폭시 수지 중간물 중의 하이드록실기 1화학당량(몰 당량)에 대해서 다염기산 무수물 중의 산무수물기가 0.1몰 이상이 되도록 반응시키는 것이 바람직하고, 0.2몰 이상이 더 바람직하고, 또 1.1몰 이하가 바람직하고, 0.9몰 이하가 더 바람직하다. 이렇게 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해, 수득되는 경화성 수지에 카복실기를 효과적으로 도입할 수 있고, 또 다염기산 무수물과 변성 에폭시 수지 중간물과의 반응을 효율적으로 실시할 수 있다.

[0038] 변성 에폭시 수지 중간물과 다염기산 무수물의 반응은 후술하는 래디컬 중합성 화합물이나 용매 등의 희석제의 존재 하 또는 비존재 하에서, 하이드로퀴논이나 산소 등의 중합금지제의 존재 하, 통상 50℃~130℃에서 실시한다. 이때 필요에 따라서 트리에틸아민 등의 3급 아민, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염, 염화리튬 등의 금속염 등을 촉매로서 첨가할 수도 있다. 또, 변성 에폭시 수지 중간물과 다염기산 무수물의 반응은 변성 에폭시 수지 중간물의 생성반응에 이어서, 반응용액 중에 다염기산 무수물을 첨가해서 실시하는 것이 간편하다.

[0039] 변성 에폭시 수지 중간물과 다염기산 무수물을 반응시키는 것에 의해 수득된 반응 생성물은 여과하는 것이 바람직하다. 즉 본 발명에 있어서는 변성 에폭시 수지 중간물과 다염기산 무수물을 반응시켜서 조생성물을 얻은 후, 당해 조생성물을 여과하는 공정(여과공정)을 실시하는 것이 바람직하다. 여과를 실시하는 것에 의해 조생성물에 포함되는 불용물(불순물)을 제거할 수 있고, 이렇게 해서 수득된 경화성 수지는 화상형성에서의 사용에 있어서 양호한 패턴 정밀도를 실현할 수 있는 것이 된다.

[0040] 여과는 백 필터, 카트리지 필터, 스테인리스 철망 등의 공지의 여과재를 사용해서 실시할 수 있고, 사용용매나 산에 대한 내성을 가지는 여과재를 사용하는 것이 바람직하다. 여과는 상압에서 실시할 수도 있고, 여과재의 1차측(입력측)을 가압해서 실시할 수도 있고, 여과재의 2차측(출력측)을 감압해서 실시할 수도 있고, 공지의 여과수법을 채용할 수도 있다. 여과재의 포어 직경(체눈크기)은 여과 정밀도를 높이는 관점에서 100 μ m 이하가 바람직하고, 50 μ m 이하가 더 바람직하고, 또 여과속도(생산성)를 확보하는 점에서 0.1 μ m 이상이 바람직하고, 1 μ m 이상이 더 바람직하다. 여과온도는 작업환경, 안전성, 생산성을 고려해서 20℃ 이상이 바람직하고, 30℃ 이상이 더 바람직하고, 또 100℃ 이하가 바람직하고, 95℃ 이하가 더 바람직하다.

[0041] 본 발명의 경화성 수지의 산가는 30mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40mgKOH/g 이상이 더 바람직하고, 50mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 또 120mgKOH/g 이하가 바람직하고, 110mgKOH/g 이하가 더 바람직하고, 100mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 경화성 수지의 산가가 30mgKOH/g 이상이면, 약 알칼리 수용액으로도 양호한 알칼리 현상성을 발현하기 쉬워진다. 경화성 수지의 산가가 120mgKOH/g 이하이면, 알칼리 현상액에 의해 노광 부분이 침식되기 어려워지고, 또 경화물의 내수성이나 내습성이 향상한다.

[0042] 경화성 수지는 이중결합 당량(래디컬 중합성 이중결합 1화학당량 당의 분자량)이 480g/eq 이상인 것이 바람직하고, 490g/eq 이상인 것이 더 바람직하고, 500g/eq 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또 620g/eq 이하인 것이 바람직하고, 610g/eq 이하인 것이 더 바람직하고, 600g/eq 이하인 것이 더욱 바람직하다. 에폭시 수지의 연화점과 함께 경화성 수지의 이중결합 당량을 제어하는 것에 의해서 수득되는 경화물의 물성의 폭이 넓어진다. 경화성 수지의 이중결합 당량이 480g/eq 이상이면, 경화성 수지의 경화성이 향상하고, 또 경화물의 열적 특성이 양호한 것이 된다. 경화성 수지의 이중결합 당량이 620g/eq 이하이면, 경화물의 가요성이 향상한다. 이중결합 당량은 경화성 수지의 총질량을, 경화성 수지에 도입된 래디컬 중합성 이중결합의 몰수로 나누는 것에 의해 산출된다.

[0043] 이상과 같이, 본 발명의 경화성 수지는 에폭시 수지에 래디컬 중합성 이중결합과 카복실기가 도입되어 있기 때문에, 알칼리 현상성과 열이나 광에 의한 경화성을 가지는 것이 된다. 이때, 다염기산 무수물을 반응시키기 전에, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물을 에폭시 수지와 반응시키고 있기 때문에, 이중결합 부분과 카복실기가 충분하게 떨어져서 존재하게 되고, 각각의 작용기의 기능이 효과적으로 발휘되기 쉬워진다. 게다가, 에폭시 수지로서, 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용하고 있기 때문에 수득되는 경화물은 고온과 저온의 열이력을 반복해 제공해도 크랙이 발생하거나 하기 어려워져서 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성), 즉 내열충격성이 뛰어난 것이 된다.

- [0044] 다음에, 경화성 수지 조성물에 대해서 설명한다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기에 설명한 경화성 수지와 중합개시제를 함유한다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 본 발명의 경화성 수지의 제조방법에 의해 경화성 수지를 얻는 공정과, 경화성 수지와 중합개시제를 배합하는 공정(배합공정)을 가지는 제조방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0045] 경화성 수지 조성물은 열을 제공하거나 광조사하는 것에 의해, 경화성 수지를 경화시켜서 경화물을 형성할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지는 공지의 열중합개시제를 사용하는 것에 의해 열경화도 가능하지만, 포토리소그래피에 의해 경화물을 미세가공하거나 화상 형성할 수 있도록 하는 점에서 광중합 개시제를 첨가해서 광경화시키는 것이 바람직하다. 이 점에서, 중합개시제로서는 광중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0046] 열중합개시제로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 쿠벤하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시옥토에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 라우로일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물이나 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조계 화합물을 들 수 있다. 열중합 용도에는 수지 조성물 중에 경화촉진제를 혼합해서 사용할 수도 있고, 이러한 경화촉진제로서는, 나프텐산 코발트나 옥틸산 코발트 등 혹은 3급 아민을 대표예로서 들 수 있다. 열중합개시제는 경화성 수지와 필요에 의해 사용되는 래디컬 중합성 화합물의 합계 100질량부에 대해서 0.05 질량부~5질량부의 사용이 바람직하다.
- [0047] 광중합 개시제로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인과 그 알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오키산톤, 2,4-디이소프로필티오키산톤, 2-클로로티오키산톤 등의 티오키산톤류; 아세토페논 디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)벤조페논3,3',4,4'-테트라키스(t-부틸디옥시카보닐)벤조페논 등의 벤조페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온이나 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1; 아실포스핀옥사이드류 및 크산톤류 등을 들 수 있다.
- [0048] 이것들의 광중합 개시제는 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용되고, 경화성 수지와 필요에 의해 사용되는 래디컬 중합성 화합물의 합계 100질량부에 대해서 0.5질량부~30질량부 포함되어 있는 것이 바람직하다. 광중합 개시제의 양이 0.5질량부보다 적을 경우에는, 광조사 시간을 늘리지 않으면 안되거나, 광조사를 실시해도 중합이 일어나기 어렵거나 하기 때문에, 적절한 표면경도가 취득되지 않게 된다. 또, 광중합 개시제를 질량부를 넘어서 배합해도 다량으로 사용할 메리트는 없다.
- [0049] 경화성 수지 조성물은 래디컬 중합성 화합물을 함유할 수도 있다. 따라서 배합공정에서는 경화성 수지와 중합개시제에 부가해서 중합성 화합물을 추가로 배합할 수도 있다. 래디컬 중합성 화합물은 래디컬 중합 가능한 이중결합을 1개만 가지는 것일 수도, 2개 이상 가지는 것일 수도 있다. 래디컬 중합성 화합물은 광중합에 관여하고, 취득되는 경화물의 특성을 개선하거나, 경화성 수지 조성물의 점도를 조정할 수 있다. 래디컬 중합성 화합물을 사용하는 경우의 바람직한 사용량은 경화성 수지 100질량부에 대해서 5질량부 이상이 바람직하고, 10질량부 이상이 더 바람직하고, 또 500질량부 이하가 바람직하고, 100질량부 이하가 더 바람직하다.
- [0050] 래디컬 중합성 화합물로서는 래디컬 중합성 올리고머나 래디컬 중합성 모노머를 들 수 있다. 래디컬 중합성 올리고머로서는 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트 등을 사용할 수 있고, 래디컬 중합성 모노머로서는 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, α-클로로스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 디알릴벤젠포스포네이트 등의 방향족 비닐계 모노머; 아세트산 비닐, 아디프산 비닐 등의 비닐에스테르모노머; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, β-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, (2-옥소-1,3-디옥소란-4-일)-메틸(메타)아크릴레이트, (디)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨엑사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴계 모노머; 트리알릴시아누레이트 등을 사용할 수 있다. 이것들은 경화성 수지의 용도나 요구특성에 따라서 적당하게 선택되며, 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0051] 경화성 수지 조성물은 용매를 함유할 수도 있다. 따라서 배합공정에서는 경화성 수지와 중합개시제에 부가해서, 용매를 추가로 배합할 수도 있다. 용매로서는 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류; 셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 카르비톨, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류; 셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, (디)프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 글루타르산(디)메틸, 숙신산(디)메틸, 아디프산(디)메틸 등의 에스테르류; 메

틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; (디)에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 이것들의 용매는 1종 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있고, 사용시에 경화성 수지 조성물이 최적 점도가 되도록 적당량 사용한다.

[0052] 경화성 수지 조성물은 추가로 필요에 따라서 탈크, 점토, 황산바륨, 실리카 등의 충전재, 착색용 안료, 소포제, 커플링제, 레벨링제, 증감제, 이형제, 윤활제가소제, 산화방지제, 자외선흡수제, 난연제, 중합억제제, 증점제 등의 공지의 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0053] 본 발명에는 경화성 수지 또는 경화성 수지 조성물을 경화한 경화물도 포함된다. 본 발명의 경화물은 본 발명의 경화성 수지 조성물의 제조방법에 의해 경화성 수지 조성물을 얻는 공정과 경화성 수지 조성물을 경화하는 공정(경화공정)을 가지는 제조방법에 의해 수득할 수 있다. 경화공정에서는 경화성 수지 조성물에 열을 첨가하거나 광조사하는 것에 의해, 경화성 수지 조성물 또는 거기에 포함되는 경화성 수지를 경화시킬 수 있다.

[0054] 본 발명의 경화성 수지는 기재에 도포하고, 노광해서 경화물 도막을 얻은 후, 미노광 부분을 알칼리 용액에 용해하는 것에 의해, 알칼리 현상을 실시할 수 있다. 사용 가능한 알칼리로서는 예를 들면, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화 나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속화합물; 수산화 칼슘 등의 알칼리 토금속 화합물; 암모니아; 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노프로필아민, 디메틸프로필아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌이민 등의 수용성 유기 아민류를 들 수 있고, 이것들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명의 경화성 수지 또는 경화성 수지 조성물은 액상으로 직접 기재에 도포하는 방법 이외에도, 미리 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 필름에 도포해서 건조시킨 드라이 필름의 형태로 사용할 수도 있다. 이 경우, 드라이 필름을 기재에 적층하고, 노광 전 또는 노광 후에 필름을 박리할 수도 있다. 또, 인쇄 제판 분야에서 최근 많이 사용되고 있는 CTP(Computer To Plate) 시스템, 즉, 노광시에 패턴 형성용 필름을 사용하지 않고, 디지털화된 데이터에 의해 레이저광을 직접, 도막 상에 주사·노광해서 묘화하는 방법에 의해 경화물을 얻을 수도 있다.

[0056] 본 발명의 경화물은 연화점 93℃ 이상의 에폭시 수지를 사용한 변성 에폭시 수지를 경화시켜서 수득된 것이기 때문에 고온과 저온의 열이력을 반복해서 제공해도 크랙이 발생하거나 하기 어렵고, 내열충격성이 뛰어난 것이 된다.

[0057] 본원은 2015년 02월 02일에 출원된 일본국 특허출원 제2015-018461호에 의거하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2015년 02월 02일에 출원된 일본국 특허출원 제2015-018461호의 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해서 인용된다.

[0059] 실시예

[0060] 이하에, 실시예를 나타내는 것에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위는 이것들에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 변경 실시를 하는 것은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또, 이하의 설명에서는 특별히 언급하지 않는 한 「부」는 「질량부」를, 「%」는 「질량%」를 나타낸다.

[0062] (1) 경화성 수지의 합성

[0063] (1-1) 합성예 1

[0064] 연화점 94℃, 에폭시 당량 212g/eq의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(DIC사의 N-695) 212부를 에틸카르비톨아세테이트 200부에 용해하고, 반응촉매로서 트리페닐포스핀 1.5부, 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.3부를 사용하고, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서 p-하이드록시페닐-2-에탄올 41부와, 불포화 일염기산으로서 아크릴산 51부를 첨가하고, 110℃에서 15시간 반응시켰다. 이어서, 다염기산 무수물로서 테트라하이드로 무수 프탈산 68부를 첨가하고, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 수득된 반응액을 90℃까지 온도를 내리고, 300메시의 스테인리스 철망(체눈크기 약 50 μ m)을 사용해서 여과했다. 그 결과, 산가 70mgKOH/g, 이중결합 당량 530g/eq의 경화성 수지를 65% 포함하는 에틸카르비톨아세테이트 용액(A-1)을 얻었다.

[0066] (1-2) 합성예 2

[0067] 연화점 96℃, 에폭시 당량 210g/eq의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.의 YDCN-704A) 210부를 에틸카르비톨아세테이트 198부에 용해하고, 반응촉매로서 트리페닐포스핀 1.5부, 중

합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.3부를 사용하고, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서 p-하이드록시페닐-2-에탄올 41부와, 불포화 일염기산으로서 아크릴산 51부를 첨가하고, 110℃에서 15시간 반응시켰다. 이어서, 다염기산 무수물로서 테트라하이드로 무수 프탈산 65부를 첨가하고, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 수득된 반응액을 90℃까지 온도를 내리고, 300메시의 스테인리스 철망(체눈크기 약 50 μ m)을 사용해서 여과했다. 그 결과, 산가 69mgKOH/g, 이중결합 당량 520g/eq의 경화성 수지를 65% 포함하는 에틸카르비톨아세테이트 용액(A-2)을 얻었다.

[0069] (1-3) 합성예 3

합성예 2에서 사용한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지210부를 에틸카르비톨아세테이트 201부에 용해하고, 반응촉매로서 트리페닐포스핀 1.5부, 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.3부를 사용하고, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서 p-하이드록시페닐-2-에탄올 48부와, 불포화 일염기산으로서 아크릴산 48부를 첨가하고, 110℃에서 15시간 반응시켰다. 이어서, 다염기산 무수물로서 테트라하이드로 무수 프탈산 68부를 첨가하고, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 수득된 반응액을 90℃까지 온도를 내리고, 300메시의 스테인리스 철망(체눈크기 약 50 μ m)을 사용해서 여과했다. 그 결과, 산가 70mgKOH/g, 이중결합 당량 570g/eq의 경화성 수지를 65% 포함하는 에틸카르비톨아세테이트 용액(A-3)을 얻었다.

[0072] (1-4) 합성예 4

합성예 1에서 사용한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(DIC사의 N-695) 106부와 합성예 2에서 사용한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.의 YDCN-704A) 105부를 에틸카르비톨아세테이트 200부에 용해하고, 반응촉매로서 트리페닐포스핀 1.5부, 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.3부를 사용하고, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서 p-하이드록시페닐-2-에탄올 41부와, 불포화 일염기산으로서 아크릴산 51부를 첨가하고, 110℃에서 15시간 반응시켰다. 이어서, 다염기산 무수물로서 테트라하이드로 무수 프탈산 68부를 첨가하고, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 수득된 반응액을 90℃까지 온도를 내리고, 300메시의 스테인리스 철망(체눈크기 약 50 μ m)을 사용해서 여과했다. 그 결과, 산가 71mgKOH/g, 이중결합 당량 530g/eq의 경화성 수지를 65% 포함하는 에틸카르비톨아세테이트 용액(A-4)을 얻었다.

[0075] (1-5) 비교 합성예 1

연화점 90℃, 에폭시 당량 219g/eq의 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(Sumitomo Chemical Co. Ltd.의 ESCN-220HH) 219부를 에틸카르비톨아세테이트 204부에 용해하고, 반응촉매로서 트리페닐포스핀 1.5부, 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.3부를 사용하고, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서 p-하이드록시페닐-2-에탄올 41부와, 불포화 일염기산으로서 아크릴산 51부를 첨가하고, 110℃에서 15시간 반응시켰다. 이어서, 다염기산 무수물로서 테트라하이드로 무수 프탈산 68부를 첨가하고, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 수득된 반응액을 90℃까지 온도를 내리고, 300메시의 스테인리스 철망(체눈크기 약 50 μ m)을 사용해서 여과했다. 그 결과, 산가 69mgKOH/g, 이중결합 당량 540g/eq의 경화성 수지를 65% 포함하는 에틸카르비톨아세테이트 용액(B-1)을 얻었다.

[0078] (1-6) 비교 합성예 2

비교 합성예 1에서 사용한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 219부를 에틸카르비톨아세테이트 203부에 용해하고, 반응촉매로서 트리페닐포스핀 1.5부, 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.3부를 사용하고, 알코올성 하이드록실기를 가지는 페놀 화합물로서 p-하이드록시페닐-2-에탄올 30부와, 불포화 일염기산으로서 아크릴산 57부를 첨가하고, 110℃에서 15시간 반응시켰다. 이어서, 다염기산 무수물로서 테트라하이드로 무수 프탈산 68부를 첨가하고, 100℃에서 5시간 반응시켰다. 수득된 반응액을 90℃까지 온도를 내리고, 300메시의 스테인리스 철망(체눈크기 약 50 μ m)을 사용해서 여과했다. 그 결과, 산가 70mgKOH/g, 이중결합 당량 480g/eq의 경화성 수지를 65% 포함하는 에틸카르비톨아세테이트 용액(B-2)을 얻었다.

[0081] (2) 경화성 수지 조성물의 조제와 평가 방법

[0082] (2-1) 조제방법

합성예 1~4 및 비교 합성예 1~2에서 수득된 각 경화성 수지용액을 사용하고, 표 1에 나타내는 배합조성에 따라서 경화성 수지 조성물을 조제하고, 각각 실시예 1~4 및 비교예 1, 2로 해서 이하의 방법으로 평가를 실시했다.

[0085] (2-2) 교착건조성-1

- [0086] 각 경화성 수지 조성물을 두께 0.5mm의 동판 상에 20~30 μ m의 두께로 도포하고, 열풍 순환식 건조로 중에서 80℃로 30분간 건조하고, 도막을 얻었다. 이 도막의 고착건조성을 손끝 접촉(지촉)에 의해 하기 기준으로 평가했다.
- [0087] ○: 고착건조가 전혀 인정되지 않음
- [0088] △: 고착건조가 약간 인정됨
- [0089] ×: 고착건조가 현저하게 인정됨
- [0091] **(2-3) 고착건조성-2**
- [0092] 고착건조성-1의 평가 시와 동일하게 해서 건조한 도막을 형성했다. 이어서, 도막 상에 네거티브 필름을 압착하고, 자외선 노광장치를 사용해서 2J/cm²의 노광을 실시했다. 노광 후, 네거티브 필름을 벗길 때의 상태를 하기 기준으로 평가했다.
- [0093] ○: 박리음 없이 박리할 수 있다
- [0094] △: 박리음이 있다
- [0095] ×: 네거티브 필름에 도막이 부착
- [0097] **(2-4) 현상성**
- [0098] 각 경화성 수지 조성물을 두께 0.5mm의 동판 상에 20~30 μ m의 두께로 도포하고, 열풍 순환식 건조로 중에서 80℃로 30분간 건조하고, 도막을 얻었다. 이어서, 도막 상에 네거티브 필름을 압착하고, 자외선 노광장치를 사용해서 2J/cm²의 노광을 실시했다. 네거티브 필름을 벗기고, 1% Na₂CO₃ 수용액을 사용해서 30℃에서 80초간 현상을 실시하고, 잔존하는 수지 도막의 존재를 하기기준에 의해 육안으로 평가했다.
- [0099] ○: 현상성 양호(미노광 부분에 부착물이 전혀 없음)
- [0100] ×: 현상성 불량(미노광 부분에 부착물이 남음)
- [0102] **(2-5) 유리전이온도**
- [0103] 각 경화성 수지 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에 건조 후의 막 두께가 약 100 μ m가 되도록 도포한 후, 80℃에서 30분간 건조시키고 도막을 얻었다. 이어서, 자외선 노광장치를 사용해서 2J/cm²의 노광을 실시한 후, 추가로 150℃로 1시간 가열했다.
- [0104] 이것을 실온까지 냉각한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로부터 경화 도막을 박리하고, 시험편을 얻었다. 이 시험편을 사용해서 열분석 장치 TMA를 사용해서 인장모드로 유리전이온도를 측정했다.
- [0106] **(2-6) 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성)**
- [0107] 현상성 평가 시와 마찬가지로, 건조, 도막형성, 노광, 현상을 실시하고, 경화물을 얻었다. 이것을 150℃에서 1시간 가열해서 시험기판으로 했다. 이 시험기판을 사용해서 -65℃에서 15분, 150℃에서 15분을 1사이클로 해서 냉열 사이클 시험을 실시하고, 250 사이클 마다 외관을 관찰하고, 하기기준에서 육안으로 평가했다.
- [0108] ○: 500사이클 실시해도 크랙이 관찰되지 않았다
- [0109] △: 500사이클까지 실시한 시점에서 크랙이 관찰되었다
- [0110] ×: 250사이클까지 실시한 시점에서 크랙이 관찰되었다
- [0112] **(3) 결과**
- [0113] 각 경화성 수지 조성물의 시험 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 연화점이 94℃ 또는 96℃의 크레졸 노불락형 에폭시 수지를 사용한 실시예 1~4에서는 수득된 경화물은 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성)이 뛰어난 것이 되고, 또 고착건조성이나 현상성에도 뛰어난 것이 되었다. 한편, 연화점이 90℃의 크레졸 노불락형 에폭시 수지를 사용한 비교예 1,2에서는 수득된 경화물은 냉열 사이클 시험을 500사이클 혹은 250사이클 반복하는 사이에 크랙이 발생하고, 냉열 사이클 시험내성(TCT 내성)이 떨어지는 것이 되었다.

표 1

	경화성 수지용액		모노머		중합개시제		tack free성 -1	tack free성 -2	현상성	유리전이 온도(℃)	TCT 내성
	종류	배합량(부)	배합량(부)	배합량(부)	배합량(부)	배합량(부)					
실시예1	A-1	154	10	10	5	5	○	○	○	119	○
실시예2	A-2	154	10	10	5	5	○	○	○	122	○
실시예3	A-3	154	10	10	5	5	○	○	○	118	○
실시예4	A-4	154	10	10	5	5	○	○	○	120	○
비교예1	B-1	154	10	10	5	5	○	△	○	108	△
비교예2	B-2	154	10	10	5	5	○	△	○	114	×

* 모노머(레디컬 중합성 화합물): 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트
중합개시제: IRGACURE(등록상표) 907 (BASF저팬사의 광중합개시제)

[0114]

산업상 이용가능성

[0115]

본 발명의 경화성 수지 및 경화성 수지 조성물은 알칼리 현상 가능한 화상형성 용도로서, 예를 들면, 인쇄
제판, 컬러필터의 보호막, 컬러필터, 블랙 매트릭스 등의 액정 표시판 제조용 등의 각종 용도에 효과적으로 사용
할 수 있다.