



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월17일  
(11) 등록번호 10-1930148  
(24) 등록일자 2018년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 33/08 (2006.01) B29C 45/02 (2006.01)  
B29C 45/14 (2006.01) B29C 45/26 (2006.01)  
C08F 20/10 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08K 7/18 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08L 33/08 (2013.01)  
B29C 45/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7030278  
(22) 출원일자(국제) 2015년06월22일  
심사청구일자 2018년06월12일  
(85) 번역문제출일자 2016년10월28일  
(65) 공개번호 10-2017-0023787  
(43) 공개일자 2017년03월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/003111  
(87) 국제공개번호 WO 2015/198580  
국제공개일자 2015년12월30일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2014-128158 2014년06월23일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2014095038 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고  
(72) 발명자  
오바타 유타카  
일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1  
이와사키 다케시  
일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

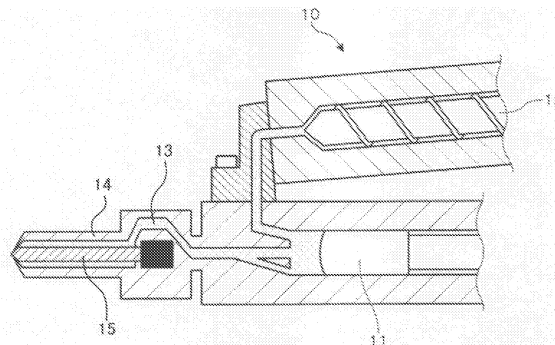
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 열경화성 조성물 및 당해 열경화 수지의 제조 방법

(57) 요약

25 ℃ 에서의 점도가 1 ~ 300 mPa · s 인, 치환 또는 무치환의, 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물, (B) 구상 실리카, 및 (C) 백색 안료를 포함하고, 25 ℃ 에서 10 s<sup>-1</sup> 의 전단 점도가 1 Pa · s 이상 500 Pa · s 이하이고, 25 ℃ 에서 100 s<sup>-1</sup> 의 전단 점도가 0.3 Pa · s 이상 100 Pa · s 이하인 열경화성 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B29C 45/14* (2013.01)

*B29C 45/26* (2013.01)

*C08F 20/10* (2013.01)

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08K 7/18* (2013.01)

*C08K 9/06* (2013.01)

(72) 발명자

**오가와 다이치**

일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1

**모리 하루히코**

일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1

---

(56) 선행기술조사문헌

JP2014080503 A

W02014054256 A1

JP2012131074 A

W02013146081 A1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 성분 (A) ~ (D) 및 (G) 를 필수 성분으로서 포함하고, 하기 성분 (E), (F) 및 (H) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 임의 성분으로서 포함하고 있어도 되고,

25 ℃ 에서  $10 \text{ s}^{-1}$  의 전단 점도가  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이상  $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이하이고, 25 ℃ 에서  $100 \text{ s}^{-1}$  의 전단 점도가  $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이상  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이하인 열경화성 조성물로서,

상기 열경화성 조성물 중의 상기 성분 (A), (D), (E) 및 (F) 의 합계 함유량이, 상기 성분 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량% 중, 7 ~ 50 질량% 이고,

상기 성분 (B), (C), (G) 및 (H) 의 합계 함유량이, 상기 성분 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량% 중, 50 ~ 93 질량% 인, 열경화성 조성물.

(A) 25 ℃ 에서의 점도가  $1 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  인, 치환 또는 무치환의, 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물

(B) 구상 (球狀) 실리카

(C) 이산화티탄

(D) (메트)아크릴산 또는 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물

(E) 상기 성분 (A) 및 상기 성분 (D) 이외의 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물

(F) 상기 성분 (A) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물

(G) 텔크

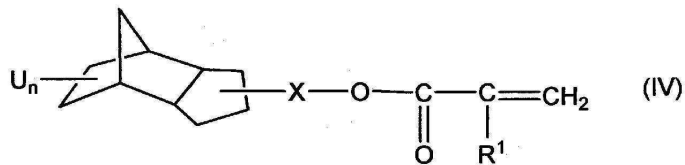
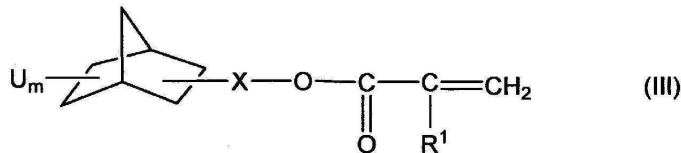
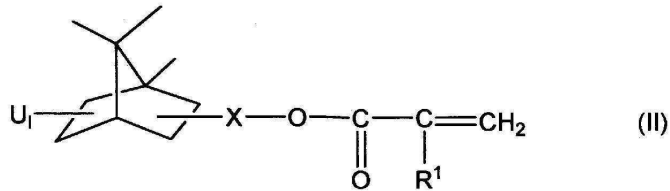
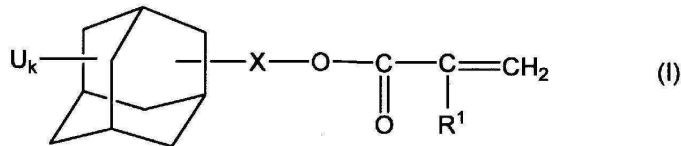
(H) 나노 입자

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 성분 (A) 가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 아다만틸기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 이소보르닐기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 노르보르닐기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 또는 하기 일반식 (IV) 로 나타내는 디시클로펜타닐기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물인, 열경화성 조성물.

[화학식 1]



(식 (I), (II), (III) 및 (IV)에 있어서,  $\text{R}^1$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

X는, 각각 독립적으로, 단결합, 탄소수 1 ~ 4의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4의 옥시알킬렌기를 나타낸다.

U는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기, 할로겐 원자, 수산기, 또는 2개의 U가 하나가 되어 형성된 =O를 나타낸다. k는 1 ~ 15의 정수를 나타낸다. l은 1 ~ 8의 정수를 나타낸다. m은 1 ~ 11의 정수를 나타낸다. n은 1 ~ 15의 정수를 나타낸다.

(식 중에 U가 복수 있는 경우, 복수의 U는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 성분 (A)가, 아다만틸메타크릴레이트, 1-노르보르닐메타크릴레이트, 1-이소보르닐메타크릴레이트, 또는 1-디시클로펜타닐메타크릴레이트인, 열경화성 조성물.

### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 성분 (A)의 (메트)아크릴레이트 화합물이, 치환 혹은 무치환의 아다만틸기, 치환 혹은 무치환의 노르보르닐기, 치환 혹은 무치환의 이소보르닐기, 및 치환 혹은 무치환의 디시클로펜타닐기에서 선택되는 1종 이상의 치환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물인, 열경화성 조성물.

### 청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 구상 실리카가 (메트)아크릴실란 표면 처리되어 있는, 열경화성 조성물.

### 청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 구상 실리카의 1차 입자 평균 입경이 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 인, 열경화성 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항에 기재된 열경화성 조성물을 플러저 내에 공급하는 공정,  
상기 플러저 내에 충전된 상기 열경화성 조성물을 상기 플러저에 의해, 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정,  
상기 캐비티 내에서 상기 열경화성 조성물을 열 경화하는 공정, 및  
열 경화한 열경화 수지를 꺼내는 공정을 포함하는, 열경화 수지의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,  
상기 캐비티부의 금형 온도가 100 ℃ 이상 180 ℃ 이하인, 열경화 수지의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,  
상기 플러저 내에 충전된 상기 열경화성 조성물을 상기 플러저에 의해, 상기 금형 내의 상기 캐비티에 충전하는  
공정에 있어서, 50 ℃ 이하로 온도 제어된 유동로를 통해서 상기 열경화성 조성물을 상기 금형 내의 상기 캐비  
티에 충전하는, 열경화 수지의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,  
상기 플러저 내에 충전된 상기 열경화성 조성물을 상기 플러저에 의해, 상기 금형 내의 상기 캐비티에 충전하는  
공정에 있어서, 상기 플러저 및 상기 캐비티 사이의 유동로에 상기 열경화성 조성물의 유동과 열의 수수를 차단  
하는 게이트 시스템을 갖는, 열경화 수지의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,  
상기 게이트 시스템의 게이트를 열고, 상기 금형 내의 상기 캐비티에 상기 열경화성 조성물을 충전하고,  
상기 열 경화가, 경화 개시 후에 상기 열경화성 조성물의 주입압을 높여, 경화 완료 전에 보압 (保壓) 을 실시  
하고, 보압 완료 후, 상기 게이트 시스템의 상기 게이트를 닫아 열 경화를 완료하는, 열경화 수지의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,  
상기 충전하는 공정과 상기 열 경화하는 공정을 0.2 분 ~ 3 분 이내에 실시하는, 열경화 수지의 제조 방법.

#### 청구항 13

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 열경화성 조성물 및 당해 열경화 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 보급이 진행되는 발광 다이오드 (LED) 등의 광 반도체를 이용한 발광 장치는, 통상적으로, 합성 수지를 반사재 (리플렉터) 로서 리드 프레임에 오목 형상으로 일체 성형하여 이루어지는 성형체의 리드 프레임 상에 광 반도체 (LED) 를 고정시키고, 에폭시 수지나 실리콘 수지 등의 봉지 (封止) 재료로 봉지함으로써 제조되고 있다.

[0003] 반사재용 재료로서, 특허문헌 1 에는, 아크릴레이트 수지 등의 열경화성 수지에 산화티탄 등의 백색 안료를 배합한 내열성 및 내후성이 우수하고, 또한 주변 부재와의 밀착성이 우수한 경화물을 부여하는 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 대표적인 백색 안료인 산화티탄을 사용하면, 열경화성 조성물의 점도가 오르기 쉬워 액의 유동성이 손상된다. 액의 유동성이 나쁘면, 리드 프레임에 수지 성형품을 형성했을 때에, 리드 프레임 성형체에 휜 또는 리플렉터의 미충전, 보이드 혹은 버를 발생시키기 때문에, 발광 장치의 양산성에 과제가 있었다. 또, 열경화성 조성물을 상온에서 보관해도 연속 성형성에 영향이 적은 것도 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 2012/056972호 팜플렛

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 리드 프레임에 리플렉터를 성형할 때에, 얻어지는 성형품의 미충전 및 보이드 발생을 막고, 버의 발생을 억제하는, 연속 성형성이 우수한 열경화성 조성물을 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 리드 프레임에 리플렉터를 성형할 때에, 얻어지는 성형품의 미충전 및 보이드 발생을 막고, 버의 발생을 억제하는, 연속 성형성이 우수한 열경화성 조성물의 성형 방법 및 열 경화 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 의하면, 이하의 열경화성 조성물 등이 제공된다.

[0009] 1. 하기 성분 (A) ~ (C) 를 포함하고,

[0010] 25 ℃ 에서  $10 \text{ s}^{-1}$  의 전단 점도가  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이상  $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이하이고, 25 ℃ 에서  $100 \text{ s}^{-1}$  의 전단 점도가  $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이상  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이하인 열경화성 조성물.

[0011] (A) 25 ℃ 에서의 점도가  $1 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  인, 치환 또는 무치환의, 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물

[0012] (B) 구상(球狀) 실리카

[0013] (C) 백색 안료

[0014] 2. 상기 성분 (A) ~ (C) 의 합계 100 질량% 에 대해, 성분 (B) 의 함유량이 10 ~ 90 질량% 이며, 성분 (C) 의 함유량이 3 ~ 50 질량% 인 1 에 기재의 열경화성 조성물.

[0015] 3. 상기 (메트)아크릴레이트 화합물이, 치환 혹은 무치환의 아다만틸기, 치환 혹은 무치환의 노르보르닐기, 치환 혹은 무치환의 이소보르닐기, 및 치환 혹은 무치환의 디시클로펜타닐기에서 선택되는 1 종 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물인 1 또는 2 기재의 열경화성 조성물.

[0016] 4. 또한 하기 성분 (D) ~ (F) 에서 선택되는 성분을 1 이상 포함하고,

[0017] 상기 성분 (A) ~ (F) 의 합계 100 질량% 에 대해, 성분 (C) 의 함유량이 3 ~ 50 질량% 이며, 성분 (B) 의 함유량이 10 ~ 90 질량% 인 1 ~ 3 중 어느 하나에 기재된 열경화성 조성물.

[0018] (D) (메트)아크릴산 또는 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물

[0019] (E) 상기 성분 (A) 및 (D) 이외의 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물

[0020] (F) 상기 성분 (A) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합

물

- [0021] 5. 상기 구상 실리카가 (메트)아크릴실란 표면 처리되어 있는 1 ~ 4 중 어느 하나 기재의 열경화성 조성물.
- [0022] 6. 상기 구상 실리카의 1 차 입자 평균 입경이 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$  인 1 ~ 5 중 어느 하나 기재의 열경화성 조성물.
- [0023] 7. 또한 하기 성분 (G) 및 (H) 에서 선택되는 성분을 1 이상 포함하는 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 열경화성 조성물.
- [0024] (G) 판상 필러
- [0025] (H) 나노 입자
- [0026] 8. 1 ~ 7 중 어느 하나에 기재된 열경화성 조성물을 플러저 내에 공급하는 공정,
- [0027] 상기 플러저 내에 충전된 상기 열경화성 조성물을 상기 플러저에 의해, 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정,
- [0028] 상기 캐비티 내에서 상기 열경화성 조성물을 열 경화하는 공정, 및
- [0029] 열 경화한 열경화 수지를 꺼내는 공정을 포함하는 열경화 수지의 제조 방법.
- [0030] 9. 상기 캐비티부의 금형 온도가 100  $^{\circ}\text{C}$  이상 180  $^{\circ}\text{C}$  이하인 8 에 기재된 열경화 수지의 제조 방법.
- [0031] 10. 상기 플러저 내에 충전된 상기 열경화성 조성물을 상기 플러저에 의해, 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정 에 있어서, 50  $^{\circ}\text{C}$  이하로 온도 제어된 유동로를 통해서 상기 열경화성 조성물을 금형 내의 캐비티에 충전하는 8 또는 9 에 기재된 열경화 수지의 제조 방법.
- [0032] 11. 상기 플러저 내에 충전된 상기 열경화성 조성물을 상기 플러저에 의해, 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정 에 있어서, 상기 플러저 및 캐비티 사이의 유동로에 상기 열경화성 조성물의 유동과 열의 수수를 차단하는 게이트 시스템을 설치하는 8 ~ 10 중 어느 하나에 기재된 열경화 수지의 제조 방법.
- [0033] 12. 상기 게이트 시스템의 게이트를 열고, 금형 내의 캐비티에 상기 열경화성 조성물을 충전하고,
- [0034] 상기 열 경화가, 경화 개시 후에 상기 열경화성 조성물의 주입압을 높여, 경화 완료 전에 보압 (保壓) 을 실시 하고, 보압 완료 후, 상기 게이트 시스템의 게이트를 닫아 열 경화를 완료하는 11 에 기재된 열경화 수지의 제조 방법.
- [0035] 13. 상기 충전 공정과 상기 열 경화 공정을 0.2 분 ~ 3 분 이내에 실시하는 8 ~ 12 중 어느 하나에 기재된 열 경화 수지의 제조 방법.

### 발명의 효과

- [0036] 본 발명에 의하면, 리드 프레임에 리플렉터를 성형할 때에, 얻어지는 성형품의 미충전 및 보이드의 발생을 막고, 버의 발생을 억제하는 연속 성형성이 우수한 열경화성 조성물을 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 의하면, 리드 프레임에 리플렉터를 성형할 때에, 얻어지는 성형품의 미충전 및 보이드의 발생을 막고, 버의 발생을 억제하는 연속 성형성이 우수한 열경화성 조성물의 성형 방법 및 열 경화 수지의 제조 방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1 은, 본 발명의 열경화 수지의 제조 방법에 사용할 수 있는 충전 장치의 개략 단면도이다.
- 도 2 는, 본 발명의 열경화성 조성물의 제조 방법에 사용할 수 있는 성형기의 금형의 개략 단면도이다.
- 도 3 은, 본 발명의 열 경화 수지의 제조 방법의 일 실시형태에 관련된 점도와 시간의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 4 는, 본 발명의 열경화성 조성물을 사용한 광 반도체 소자 탑재용 기관, 및 광 반도체 발광 장치의 일 실시 형태를 나타내는 개략 단면도이며, (a) 는 리드 프레임의 단면도이고, (b) 는 광 반도체 소자 탑재용 기관의 단면도이고, (c) 는 광 반도체 발광 장치의 단면도이다.
- 도 5 는, 본 발명의 열경화성 조성물을 사용한 광 반도체 소자 탑재용 기관, 및 광 반도체 발광 장치의 다른 실시 형태를 나타내는 개략 단면도이며, (a) 는 리드 프레임의 단면도이고, (b) 는 광 반도체 소자 탑재용 기관의

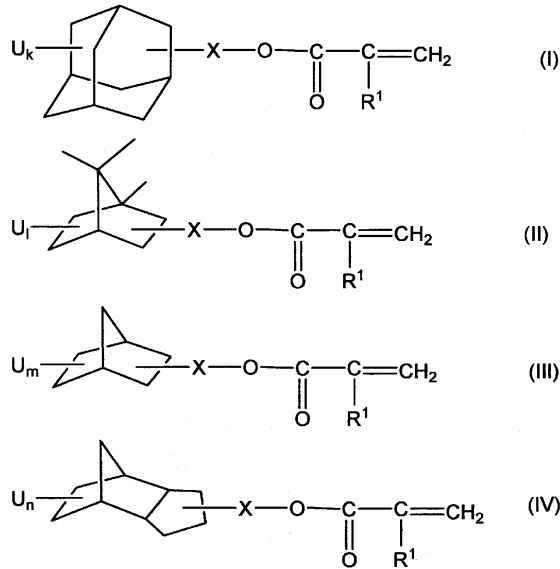
단면도이고, (c) 는 광 반도체 발광 장치의 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] [열경화성 조성물]
- [0040] 본 발명의 열경화성 조성물은, 하기 성분 (A) ~ (C) 를 포함하고, 25 ℃ 에서  $10\text{ s}^{-1}$  의 전단 점도가  $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이상  $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이하이고, 25 ℃ 에서  $100\text{ s}^{-1}$  의 전단 점도가  $0.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이상  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이하이다.
- [0041] (A) 25 ℃ 에서의 점도가  $1 \sim 300\text{ mPa}\cdot\text{s}$  인, 치환 또는 무치환의, 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물.
- [0042] (B) 구상 실리카
- [0043] (C) 백색 안료
- [0044] 본 발명의 열경화성 조성물 (이하, 간단히 본 발명의 조성물이라고 하는 경우가 있다) 은, 상기 성분 (A) ~ (C) 를 포함한 조성물의 점도를 25 ℃ 에서  $10\text{ s}^{-1}$  의 전단 점도를  $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이상  $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이하로 하고, 25 ℃ 에서  $100\text{ s}^{-1}$  의 전단 점도를  $0.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이상  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  이하로 함으로써, 연속 성형성이 우수하고, 얻어지는 성형품의 버의 발생을 억제할 수 있다. 또, 우수한 상온 보관성도 발휘할 수 있다.
- [0045] 각 전단 점도를 만족하지 않고, 낮은 경우, 다량의 버가 발생하고, 성형면에서는 버 제거 작업이 발생할 우려가 있어, 제품상은 외관 불량이 되어 바람직하지 않다. 한편, 높은 경우, 성형품이 미충전이 되어 제품에 외관 불량이 발생할 우려가 있어, 바람직하지 않다.
- [0046]  $100\text{ s}^{-1}$  의 전단 속도 및  $10\text{ s}^{-1}$  의 전단 속도는 각각, 캐비티 내에 재료를 주입하는 전기와 후기에 대응하고 있고, 각각의 값이 낮은 경우에는, 각각의 상태에서 버가 발생하고, 높은 경우에는 각각의 상태에서 미충전이 되기 때문에, 양 전단 속도에서의 점도를 상기 범위 내로 한다.
- [0047] 조성물의 점도를 상기 범위로 하는 것은, 조성물이 포함하는 각 성분의 배합량을 적절히 조정함으로써 가능해진다. 또, 조성물의 전단 점도는, 점탄성 측정 장치에 의해 확인할 수 있다.
- [0048] 이하, 본 발명의 조성물이 포함하는 각 성분에 대하여 설명한다:
- [0049] [성분 (A) : 25 ℃ 에서의 점도가  $1 \sim 300\text{ mPa}\cdot\text{s}$  인, 치환 또는 무치환의, 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0050] 본 발명의 조성물은, 성분 (A) 로서 25 ℃ 에서의 점도가  $1 \sim 300\text{ mPa}\cdot\text{s}$  인, 치환 또는 무치환의, 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물 (이하, 화합물 (A) 라고 부르는 경우가 있다) 을 포함한다.
- [0051] 화합물 (A) 는, 유리 전이점이 높은 중합체를 부여하기 때문에, 조성물 중에 포함함으로써, 조성물을 광 반도체 용의 반사재의 원료로서 사용한 경우에, 내열성, 내광성을 향상시킬 수 있다.
- [0052] 화합물 (A) 의 지환식 탄화수소기의 탄소수는, 6 이상이며, 6 ~ 30 이 바람직하고, 7 ~ 15 가 보다 바람직하다.
- [0053] 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상의 지환식 탄화수소기로서, 예를 들어, 치환 또는 무치환의 아다만틸기, 치환 또는 무치환의 노르보르닐기, 치환 또는 무치환의 이소보르닐기, 치환 또는 무치환의 디시클로펜타닐기, 그리고 치환 또는 무치환의 시클로헥실기를 들 수 있다.
- [0054] 화합물 (A) 는, 바람직하게는 하기 일반식으로 나타내는 아다만틸기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 (I), 이소보르닐기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 (II), 노르보르닐기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 (III), 또는 디시클로펜타닐기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 (IV) 이다.



[0055] [화학식 1]



[0056]

[0057] (식 (I), (II), (III) 및 (IV)에 있어서,  $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0058] X는, 각각 독립적으로, 단결합, 탄소수 1 ~ 4의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4의 옥시알킬렌기를 나타낸다.

[0059] 탄소수 1 ~ 4의 알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 부틸렌기, 2-메틸트리메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0060] 탄소수 1 ~ 4의 옥시알킬렌기로는, 예를 들어, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기 등을 들 수 있다. 이들 X 중에서도 내열성의 관점에서, 단결합이 바람직하다.

[0061] U는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 또는 2개의 U가 하나가 되어 형성된 =O를 나타낸다. k는 1 ~ 15의 정수를 나타낸다. l은 1 ~ 8의 정수를 나타낸다. m은 1 ~ 11의 정수를 나타낸다. n은 1 ~ 15의 정수를 나타낸다.

[0062] 또한, 식 중에 U가 복수 있는 경우, 복수의 U는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0063] 화합물 (A)는, 더욱 바람직하게는 아다만틸메타크릴레이트, 1-노르보르닐메타크릴레이트, 1-이소보르닐메타크릴레이트, 또는 1-디시클로펜타닐메타크릴레이트이며, 보다 바람직하게는 1-아다만틸메타크릴레이트, 1-노르보르닐메타크릴레이트, 1-이소보르닐메타크릴레이트이다. 이들 화합물은, 25 °C에서의 점도가 1 ~ 300 mPa · s이다.

[0064] 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 이상의 치환식 탄화수소기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0065] 화합물 (A)의 점도는, 1 ~ 300 mPa · s이며, 1 ~ 200 mPa · s인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 100 mPa · s인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같이 점도가 낮은 화합물 (A)를 조성물 중에 배합함으로써, 구상 실리카와 백색 안료의 충전성을 높일 수 있다.

[0066] 화합물 (A)의 점도는, 예를 들어, 레오미터나 회전식 점도계에 의해 측정할 수 있다.

[0067] [성분 (B) : 구상 실리카]

[0068] 성분 (B)로서 구상 실리카 ( $SiO_2$ )를 포함한다.

[0069] 후술하는 티탄산바륨 등의 (C) 백색 안료는, 액 중에서 침전하기 쉬워 사용할 수 있는 양이 한정되지만, 구상 실리카를 조합하여 사용함으로써 조성물 중의 무기물의 함유량을 보다 많이 할 수 있고, 재료 강도, 반사율, 내열성, 내광성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0070] 또, 조성물의 유동성을 유지하고, 성형할 때의 충전성을 높일 수 있다.

[0071] 구상 실리카의 1차 입자 평균 입경은, 레이저 회절에 의한 측정으로, 예를 들어 0.1 ~ 100  $\mu m$ 이며, 0.5 ~

70  $\mu\text{m}$  가 바람직하고, 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  가 보다 바람직하다. 이에 따라, 구상 실리카의 충전성을 높이거나, 성형 유로의 폐색을 억제할 수 있다.

- [0072] 구상 실리카는 표면 처리 (특히 아크릴실란 처리) 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0073] 구상 실리카의 표면의 수산기에 실란 커플링제 (특히, 아크릴계 실란 커플링제) 를 반응시키고 유기 수식함으로써, 구상 실리카의 젖음성을 향상시킬 수 있고, 조성물에 있어서 유기 성분 (성분 (A) 및 임의 성분 (D), (E) 및 (F)) 중으로의 구상 실리카의 분산성을 향상하고, 또 경화물 강도를 향상할 수 있다.
- [0074] 조성물 중의 구상 실리카의 함유량은, 성분 (A), (B) 및 (C) 의 합계 100 질량% 에 대해, 또는, 후술하는 임의 성분 (D), (E), (F), (G) 및 (H) 의 1 이상이 존재하는 경우에는 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량% 에 대해, 예를 들어 10 ~ 90 질량% 이며, 20 ~ 85 질량% 인 것이 바람직하고, 30 ~ 80 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 35 ~ 80 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0075] 조성물 중의 구상 실리카의 함유량이, 상기 합계 질량% 에 대해 10 질량% 미만이면, 저점도가 되어 버나 상온 보관성이 손상되어, 물성으로는 재료 강도를 확보할 수 없을 우려가 있고, 90 질량% 보다 많으면, 고점도가 되어 유동성이 손상될 우려가 있다.
- [0076] [성분 (C) : 백색 안료]
- [0077] 본 발명의 조성물은, 성분 (C) 로서 백색 안료를 포함한다.
- [0078] 백색 안료의 구체예로는, 티탄산바륨, 산화지르코늄, 산화아연, 질화붕소, 이산화티탄, 알루미늄, 황화아연, 산화마그네슘, 티탄산칼륨, 황산바륨, 탄산칼슘, 실리콘 입자 등을 들 수 있다. 이들 중, 높은 반사율 및 입수 용이성의 관점에서는, 티탄산바륨, 산화지르코늄, 산화아연, 질화붕소, 이산화티탄이 바람직하고, 보다 높은 반사율의 관점에서는 이산화티탄이 바람직하다. 백색 안료는 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 또한, 이산화티탄의 결정형에는 루틸형 및 아나타제형이 존재하지만, 아나타제형은 광 촉매 기능을 갖기 때문에 수지를 열화시킬 우려가 있으므로, 본 발명에 있어서는 루틸형이 바람직하다.
- [0080] 조성물 중에 있어서의 백색 안료의 분산성의 관점에서, 백색 안료의 체적 평균 입경은, 0.01 ~ 20  $\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 10  $\mu\text{m}$  인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 1  $\mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하다. 체적 평균 입경은, 레이저 식 광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 D50 으로서 구할 수 있다.
- [0081] 백색 안료는 중공 입자여도 된다. 백색 안료가 중공 입자인 경우, 중공 입자의 외각 (外殼) 을 통과한 가시광선은 중공부에서 반사되기 때문에, 중공부에서의 반사율을 높이려면, 중공 입자를 구성하는 부분과 중공 입자 내부에 존재하는 기체와의 굴절률의 차가 큰 쪽이 바람직하다. 중공 입자 내부에 존재하는 기체는, 통상적으로 공기이지만, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스여도 되고, 또, 진공이어도 된다.
- [0082] 백색 안료에 대해, 규소 화합물, 알루미늄 화합물, 유기물 등으로 적절히 표면 처리를 해도 된다. 당해 표면 처리로는, 예를 들어, (메트)아크릴실란 처리, 알킬화 처리, 트리메틸실릴화 처리, 실리콘 처리, 커플링제에 의한 처리 등을 들 수 있다.
- [0083] 조성물 중의 백색 안료의 함유량은, 성분 (A), (B) 및 (C) 의 합계 100 질량% 에 대해, 또는, 후술하는 임의 성분 (D), (E), (F), (G) 및 (H) 의 1 이상이 존재하는 경우에는 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량% 에 대해, 예를 들어 3 ~ 50 질량% 이며, 4 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 35 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 25 질량% 이면 더욱 바람직하다.
- [0084] 조성물 중의 백색 안료의 함유량이, 상기 합계 질량% 에 대해 3 질량% 미만이면, 백색도가 손상될 우려가 있고, 50 질량% 보다 많으면, 고점도가 되어 유동성이 손상될 우려가 있다.
- [0085] 본 발명의 조성물은, 화합물 (A) 이외의 다른 중합성 아크릴레이트 화합물 등을 임의 성분으로서 포함해도 된다. 당해 임의 성분으로는, 하기 성분 (D), (E), (F) 에서 선택되는 1 이상을 들 수 있다.
- [0086] 성분 (D) : (메트)아크릴산, 또는 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물
- [0087] 성분 (E) : 성분 (A) 및 (D) 이외의 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물
- [0088] 성분 (F) : 성분 (A) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물

- [0089] 이하, 성분 (D) 를 화합물 (D), 성분 (E) 를 화합물 (E), 성분 (F) 를 화합물 (F) 라고 하는 경우가 있다.
- [0090] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (A), (D), (E) 및 (F) 의 합계 함유량은, 성분 (A) ~ (F) 의 합계를 100 질량%, 또는 성분 (A) ~ (G) 의 합계를 100 질량% 로 하여, 바람직하게는 1 ~ 40 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20 질량% 이다.
- [0091] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (A) 의 함유량은, 성분 (D), (E) 및 (F) 가 존재하는 경우, 화합물 (A), (D), (E) 및 (F) 의 합계를 100 질량% 로 하여, 바람직하게는 10 ~ 70 질량%, 보다 바람직하게는 15 ~ 60 질량%, 더욱 바람직하게는 20 ~ 50 질량% 이다.
- [0092] [성분 (D) : (메트)아크릴산, 또는 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0093] 화합물 (D) 는, (메트)아크릴산, 또는 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물이다. 탄소수 6 이상의 치환식 탄화수소기가 결합한 것은 아니고, 화합물 (A) 와는 중복하지 않는다.
- [0094] 화합물 (D) 는 극성을 갖기 때문에, 조성물이 화합물 (D) 를 함유함으로써, 극성을 갖는 금속 표면 등과 수소 결합 등을 형성하여 밀착성이 향상되고, 또, 극성기의 존재에 의해, 젖음성이 향상된다. 또한, 알킬렌글리콜기가 밀착성 부여에 관여하는 경우도 있을 수 있지만, 알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트는 화합물 (D) 에는 포함되지 않는 것으로 한다.
- [0095] 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물로는, 예를 들어, 탄소, 수소 이외의 원자를 포함하는 치환기가 에스테르 결합한 (메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있으며, 당해 치환기로는, 하이드록실기, 에폭시기, 글리시딜에테르기, 테트라하이드로푸르푸릴기, 이소시아네이트기, 카르복실기, 알콕시실릴기, 인산에스테르기, 락톤기, 옥세탄기, 테트라하이드로피라닐기, 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0096] 극성기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 구체예로는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 상품명 : 4-HBA, 닛폰 화성사 제조), 시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 상품명 : CHMMA, 닛폰 화성사 제조), 글리시딜(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르 (예를 들어, 상품명 : 4-HBAGE, 닛폰 화성사 제조), 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트, 비스(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, KAYAMER PM-2, KAYAMER PM-21 (상품명, 닛폰 화약사 제조),  $\gamma$ -부틸락톤(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산(3-메틸-3-옥세타닐), (메트)아크릴산(3-에틸-3-옥세타닐), 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0097] 본 발명에 있어서는, 화합물 (D) 로서, 상기 서술한 (메트)아크릴산 및 상기 서술한 극성기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 중에서 선택되는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0098] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (D) 의 함유량은, 밀착성의 관점에서, 화합물 (A), (D), (E) 및 (F) 의 합계를 100 질량% 로 하여, 바람직하게는 1 ~ 40 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 15 질량%, 더욱 바람직하게는 7 ~ 25 질량% 이다.
- [0099] [성분 (E) : 성분 (A) 및 (D) 이외의 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0100] [성분 (F) : 성분 (A) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0101] 화합물 (E) 는, 화합물 (A) 및 (D) 이외의 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물이다. 본 발명의 조성물에 있어서 화합물 (E) 를 함유함으로써, 점도나 경화물 경도를 조절할 수 있고, 또, 크랙의 발생 등을 억제할 수 있다.
- [0102] 또, 화합물 (F) 는, 화합물 (A) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이다. 화합물 (A), (D) 및 (E) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을, 기계적 강도나 경화 속도의 관점에서, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 조성물 중에 함유해도 된다.
- [0103] 화합물 (A) 및 (D) 이외의 (메트)아크릴레이트 화합물 (화합물 (E), (F)) 로는, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 변성 실리콘 오일, 지방족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 수 평균 분자량 400 이상의 폴리알킬렌글리

콜(메트)아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 및 폴리에스테르아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 (메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다. 화합물 (E) 는, 이들 중 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 선택하여 사용할 수 있다. 또, 화합물 (F) 는, 이들 중 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 선택하여 사용할 수 있다.

[0104] 본 발명에 사용할 수 있는 (메트)아크릴레이트 변성 실리콘 오일은, 아크릴기 및/또는 메타크릴기를 말단에 갖고, 바람직하게는 디알킬폴리실록산을 골격에 포함하는 화합물이다. 이 (메트)아크릴레이트 변성 실리콘 오일은, 많은 경우 디메틸폴리실록산의 변성물이지만, 메틸기 대신에 페닐기나 메틸기 이외의 알킬기에 의해 디알킬폴리실록산 골격 중의 알킬기의 전부, 혹은 일부가 치환되어 있어도 된다. 메틸기 이외의 알킬기로는 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있다. 이와 같은 화합물의 시판품으로는, 편말단 반응성 실리콘 오일 (예를 들어, X-22-174DX, X-22-2426, X-22-2475), 양 말단 반응성 실리콘 오일 (예를 들어, X-22-164A, X-22-164C, X-22-164E) (이상, 신에츠 화학 공업사 제조, 모두 상품명), 메타크릴레이트 변성 실리콘 오일 (예를 들어, BY16-152D, BY16-152, BY16-152C) (이상, 토레·다우코닝사 제조, 모두 상품명) 등을 사용할 수 있다.

[0105] 또, (메트)아크릴레이트 변성 실리콘 오일로서, 아크릴옥시알킬 말단이나 메타크릴옥시알킬 말단을 갖는 폴리디알킬실록산을 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 메타크릴옥시프로필 말단 폴리디메틸실록산, (3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필) 말단 폴리디메틸실록산, 아크릴옥시 말단 에틸렌옥사이드디메틸실록산 (A 블록) 및 에틸렌옥사이드 (B 블록) 로 이루어지는 ABA 형 트리블록 공중합체, 메타크릴옥시프로필 말단 분기 폴리디메틸실록산 등을 들 수 있다.

[0106] 본 발명에 사용할 수 있는 지방족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트는, 지방족 탄화수소 화합물로부터 수소 원자를 제거한 잔기에 (메트)아크릴레이트기가 결합한 화합물이다.

[0107] 본 발명에 사용할 수 있는 지방족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 유도할 수 있는 지방족 탄화수소 화합물로는 알칸이 바람직하고, 본 발명의 경화물의 물성의 관점에서는, 탄소수 12 이상의 알칸이 보다 바람직하다.

[0108] 본 발명에 사용할 수 있는 지방족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트에 있어서, (메트)아크릴레이트기의 수는 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고 복수여도 된다. (메트)아크릴레이트기의 수가 1 개인 경우, 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 알킬기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 12 이상 (바람직하게는 탄소수 12 ~ 24, 보다 바람직하게는 탄소수 12 ~ 18) 의 직사슬 알킬기이다. (메트)아크릴레이트기의 수가 2 개인 경우, 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 알킬렌기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 12 이상 (바람직하게는 탄소수 12 ~ 24, 보다 바람직하게는 탄소수 12 ~ 18) 의 직사슬 알킬렌기이다.

[0109] 탄소수 12 이상의 알킬기의 구체예로는, 도데실기 (라우릴기를 포함한다), 트리데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기 (스테아릴기를 포함한다), 에이코실기, 트리아콘틸기 및 테트라콘틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 12 이상의 알킬기 및 알킬렌기는, 폴리부타디엔이나 폴리이소프렌 등의 중합체의 수소화물에서 유래하는 알킬기 및 알킬렌기여도 된다. 탄소수 12 이상의 알킬렌기의 구체예로는, 상기 알킬기로부터 수소 원자를 제거한 2 개의 잔기를 들 수 있다.

[0110] 지방족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 구체예로는, 라우릴(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 에이코실(메트)아크릴레이트, 트리아콘틸(메트)아크릴레이트, 테트라콘틸(메트)아크릴레이트 등, 혹은 수소화폴리부타디엔디(메트)아크릴레이트, 수소화폴리이소프렌디(메트)아크릴레이트 등의 수소화폴리부타디엔이나 수소화폴리이소프렌 골격을 갖는 아크릴 또는 메타크릴 화합물을 들 수 있다.

[0111] 수 평균 분자량 400 이상의 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트를 사용함으로써, 본 발명의 조성물은 인성 (韌性) 이 우수한 경화물을 부여할 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 수 평균 분자량 400 이상의 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트에 있어서, (메트)아크릴레이트기의 수는 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고 복수여도 된다.

[0112] 당해 화합물의 수 평균 분자량은, 인성이나 밀착성의 관점, 그리고 성분 (A) 및 (D) 와의 상용성의 관점에서, 바람직하게는 400 ~ 10,000, 보다 바람직하게는 450 ~ 5,000, 더욱 바람직하게는 500 ~ 3,000 이다.

[0113] 수 평균 분자량 400 이상인 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트의 구체예로는, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에폭시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에폭시화펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들

중에서는, 인성이나 밀착성의 관점에서, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

- [0114] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트는, 내광성의 관점에서 방향족기를 함유하지 않는 것이 바람직하며, 당해 화합물의 수 평균 분자량은, 인성이나 성분(A) 및(D)와의 상용성의 관점에서, 바람직하게는 100 ~ 100,000, 보다 바람직하게는 500 ~ 80,000, 더욱 바람직하게는 1,000 ~ 50,000 이다.
- [0115] 그 외, 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 단관능 또는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 (화합물 (E), (F))의 구체예로는, 수 평균 분자량 400 미만의 폴리에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴레이트나 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소아밀(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 카프로락톤(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실디글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에톡시화네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로폭시화네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 에톡시화헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올디메타아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리스클로로에탄디올디(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발산네오펜틸글리콜아크릴산 부가물, 2-하이드록시-3-아크로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 에톡시화 수소 첨가 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 프로폭시화 수소 첨가 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화글리세린(메트)아크릴레이트, 프로폭시화글리세린(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 에톡시화이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 트리스(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0116] 본 발명에 있어서는, 화합물 (E)로서, 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 중 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0117] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (E)의 함유량은, 인성이나 밀착성의 관점에서, 화합물 (A), (D), (E) 및 (F)의 합계를 100 질량%로 하여, 바람직하게는 10 ~ 80 질량%, 보다 바람직하게는 15 ~ 60 질량%, 더욱 바람직하게는 15 ~ 50 질량%이다.
- [0118] 본 발명에 있어서는, 화합물 (F)로서, 상기 성분 (A) 이외의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 중 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (F)의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 관점에서, 화합물 (A), (D), (E) 및 (F)의 합계를 100 질량%로 하여, 바람직하게는 5 ~ 60 질량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 45 질량%, 더욱 바람직하게는 15 ~ 40 질량%이다.
- [0120] 본 발명의 조성물은, 바람직하게는 또한 하기 성분 (G) 및 (H)에서 선택되는 성분을 1 이상 포함한다:
- [0121] (G) 판상 필러
- [0122] (H) 나노 입자
- [0123] [성분 (G): 판상 필러]
- [0124] 성분 (G)인 판상 필러를 함유함으로써, 조성물의 점도나 얻어지는 경화물의 경도를 조정할 수 있고, 또, 조성물 성형시의 버를 억제할 수 있다.
- [0125] 판상 필러로는, 탠크, 카울린, 마이카, 클레이, 세리사이트, 유리 플레이크, 합성 하이드로탈사이트, 각종 금속



박, 흑연, 2황화몰리브덴, 2황화텅스텐, 질화붕소, 판상 산화철, 판상 탄산칼슘, 판상 수산화알루미늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탭크, 카울린, 마이카, 클레이, 흑연, 및 유리 플레이크가 바람직하고, 배합에 의해 반사율의 저하가 보이지 않는 점에서 탭크가 보다 바람직하다.

[0126] 또한, 판상 필러는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0127] 조성물 중의 성분 (G) 의 함유량은, (A) ~ (H) 와의 합계 100 질량% 에 대해, 예를 들어 1 ~ 30 질량% 이며, 3 ~ 20 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 15 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0128] 성분 (H) 인 나노 입자를 함유함으로써, 조성물의 점도를 조정할 수 있고, 조성물의 상온에서의 보관 안정성을 유지할 수 있어, 성형시의 문제가 줄일 수 있다.

[0129] 나노 입자로는, 은, 금, 규소, 탄화규소, 실리카, 산화동, 산화철, 산화코발트, 탄화티탄, 산화세륨, ITO, ATO, 하이드록시 애퍼타이트, 그라펜·산화 그라펜, 단층 카본 나노 튜브, 다층 카본 나노 튜브, 플러렌, 다이아몬드, 메스포러스 카본 등이 있다. 바람직하게는, 탄화규소, 실리카, 탄화티탄이 바람직하고, 백색도를 유지할 수 있다는 점에서 실리카, 탄화티탄이 보다 바람직하다.

[0130] 또한, 나노 입자는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0131] 조성물 중의 성분 (H) 의 함유량은, (A) ~ (H) 와의 합계 100 질량% 에 대해, 예를 들어 0.05 ~ 10 질량% 이며, 0.07 ~ 7 질량% 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 5 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 0.05 질량% 미만 이면, 상온 보관시의 안정성이 나쁘고, 고체 성분의 침강이 발생할 가능성이 있으며, 10 질량% 초과이면, 성형품의 외관 (전사성) 의 악화가 발생할 가능성이 있다.

[0132] 본 발명의 열경화성 조성물의 성분 (A), (D), (E) 및 (F) 는 열경화성 조성물의 점도를 저하시키고, 성분 (B), (C), (G) 및 (H) 는 경화성 조성물의 점도를 높게 한다.

[0133] 열경화성 조성물의 25 ℃ 에서  $10 \text{ s}^{-1}$  의 전단 점도를  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이상  $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이하, 25 ℃ 에서  $100 \text{ s}^{-1}$  의 전단 점도를  $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이상  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  이하로 하는 관점에서, 열경화성 조성물 중의 성분 (A), (D), (E) 및 (F) 의 함유량은, (A) ~ (H) 와의 합계 100 질량% 에 대해 7 ~ 50 질량% 이며, 7 ~ 35 질량% 인 것이 바람직하고, 8 ~ 25 질량% 가 보다 바람직하고, 열경화성 조성물 중의 성분 (B), (C), (G) 및 (H) 의 함유량은, (A) ~ (H) 와의 합계 100 질량% 에 대해 50 ~ 93 질량% 이며, 60 ~ 93 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 75 ~ 92 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 열경화성 조성물의 점도를 상기 점도 범위로 조정함으로써 연속 성형성이 우수하고, 얻어지는 성형품의 버의 발생을 억제할 수 있다.

[0135] 본 발명의 열경화성 조성물은, 성분 (A), (B) 및 (C) 를 포함하면 되고, 또한 임의로 성분 (D), (E), (F), (G) 및 (H) 에서 선택되는 1 이상을 포함해도 된다.

[0136] 본 발명의 열경화성 조성물은, 성분 (A) ~ (H) 의 함유량의 합계가, 예를 들어 85 중량% 이상, 95 중량% 이상, 또는 99 중량% 이상이어도 되고, 성분 (A) ~ (H) 만으로 이루어져도 된다.

[0137] [첨가제]

[0138] 본 발명의 열경화성 조성물은, 상기 성분 (A) ~ (H) 외에, 첨가제로서 중합 개시제, 산화 방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 가소제, 무기 충전제, 착색제, 대전 방지제, 미끄러짐제, 이형제, 난연제, 레벨링제, 소포제 등을 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0139] 이하, 본 발명의 조성물에 적합한 첨가제에 대하여 설명한다.

[0140] (중합 개시제)

[0141] 본 발명의 조성물을 열로 중합시킴으로써 경화물을 얻을 수 있다. 중합 반응을 촉진하기 위해서, 조성물에는 중합 개시제를 함유시켜도 된다. 중합 개시제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다.

[0142] 라디칼 중합 개시제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 케톤퍼옥사이드류, 하이드로퍼옥사이드류, 디아실퍼옥사이드류, 디알킬퍼옥사이드류, 퍼옥시케탈류, 알킬퍼에스테르류 (퍼옥시에스테르류), 퍼옥시카보네이트류 등을 들 수 있다.

- [0143] 케톤퍼옥사이드류의 구체예로는, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 메틸이소부틸케톤퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드, 메틸시클로헥사논퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0144] 하이드로퍼옥사이드류의 구체예로는, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0145] 디아실퍼옥사이드류의 구체예로는, 디이소부틸퍼옥사이드, 비스-3,5,5-트리메틸헥산을퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, m-톨루일벤조일퍼옥사이드, 숙신산퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0146] 디알킬퍼옥사이드류의 구체예로는, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필헥산, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디-t-헥실퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3 등을 들 수 있다.
- [0147] 퍼옥시케탈류의 구체예로는, 1,1-디-t-헥실퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디-t-헥실퍼옥시시클로헥산, 1,1-디-t-부틸퍼옥시-2-메틸시클로헥산, 1,1-디-t-부틸퍼옥시시클로헥산, 2,2-디(t-부틸퍼옥시)부탄, 4,4-비스 t-부틸퍼옥시펜탄산부틸 등을 들 수 있다.
- [0148] 알킬퍼에스테르류 (퍼옥시에스테르류)의 구체예로는, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, α-쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오텐타노에이트, t-헥실퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시이소부티레이트, 디-t-부틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디부틸퍼옥시트리메틸아디페이트, 2,5-디메틸-2,5-디-2-에틸헥사노일퍼옥시헥산, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실모노카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디벤조일퍼옥시헥산 등을 들 수 있다.
- [0149] 퍼옥시카보네이트류의 구체예로는, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시카보네이트, 디-4-t-부틸시클로헥실퍼옥시카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시카보네이트, 디-3-메톡시부틸퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필옥시디카보네이트, t-아밀퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트, 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카르복실옥시)헥산 등을 들 수 있다.
- [0150] 본 발명에 있어서는, 상기의 라디칼 중합 개시제를 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0151] 본 발명의 조성물에 있어서의 라디칼 중합 개시제의 함유량은, 성분 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 ~ 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부이다.
- [0152] (산화 방지제)
- [0153] 산화 방지제로는, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 비타민계 산화 방지제, 락톤계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제 등을 들 수 있다.
- [0154] 페놀계 산화 방지제로는, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, β-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산스테아릴에스테르, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 트리스[(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-{β-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-t-부틸벤질)이소시아누레이트 등을 들 수 있으며, 예를 들어, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1330, IRGANOX 3114, IRGANOX 3125, IRGANOX 3790 (이상, BASF 사 제조), CYANOX 1790 (사이아나미드사 제조), SUMILIZER BHT, SUMILIZER GA-80 (이상, 스미토모 화학 (주) 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다 (모두 상품명).
- [0155] 인계 산화 방지제로는, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]-N,N-비스[2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]-에틸]에타나민, 사이클릭네오펀탄테트라일비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있으며, 예를 들어, IRGAFOS 168, IRGAFOS 12,

IRGAFOS 38 (이상, BASF 사 제조), ADK STAB 329K, ADK STAB PEP36, ADK STAB PEP-8 (이상, (주) ADEKA 제조), Sandstab P-EPQ (클라리언트사 제조), Weston 618, Weston 619G, Weston 624 (이상, GE 사 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다 (모두 상품명).

[0156] 황계 산화 방지제로는, 디라우틸티오디프로피오네이트, 디스테아릴티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 라우릴스테아릴티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-도데실티오프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트) 등을 들 수 있으며, 예를 들어, DSTP 「요시토미」, DLTP 「요시토미」, DLTOIB, DMTP 「요시토미」 (이상, (주) 에이피아이 코퍼레이션 제조), Seenox 412S (시프로 화성 (주) 제조), Cyanox 1212 (사이아나미드사 제조), SUMILIZER TP-D (스미토모 화학 (주) 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다 (모두 상품명).

[0157] 비타민계 산화 방지제로는, 토크페롤, 2,5,7,8-테트라메틸-2(4',8',12'-트리메틸트리데실)쿠마론-6-올 등을 들 수 있으며, 예를 들어, IRGANOX E201 (BASF 사 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0158] 락톤계 산화 방지제로는, 일본 공개특허공보 평7-233160호, 일본 공개특허공보 평7-247278호에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다. 또, HP-136 (상품명, BASF 사 제조, 화합물명: 5,7-디-*t*-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조푸란-2-온) 등을 사용할 수도 있다.

[0159] 아민계 산화 방지제로는, IRGASTAB FS 042 (BASF 사 제조), GENOX EP (크롬프톤사 제조, 화합물명: 디알킬-N-메틸아민옥사이드) 등의 시판품을 들 수 있다 (모두 상품명).

[0160] 이들 산화 방지제는, 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 있어서의 산화 방지제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 관점에서, 성분 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.005 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.02 ~ 2 질량부이다.

[0161] (광 안정제)

[0162] 광 안정제로는, 자외선 흡수제나 힌다드아민계 광 안정제 등, 임의의 것을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 힌다드아민계 광 안정제이다.

[0163] 힌다드아민계 광 안정제의 구체예로는, ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-68, LA-77, LA-82, LA-87, LA-94 (이상, ADEKA 제조), Tinuvin 123, 144, 440, 662, 765, 770DF, Tinuvin XT 850 FF, Tinuvin XT 855 FF, Chimassorb 2020, 119, 944 (이상, BASF 사 제조), Hostavin N30 (Hoechst 사 제조), Cyasorb UV-3346, UV-3526 (Cytec 사 제조), Uval 299 (GLC 사 제조), Sanduvor PR-31 (클라리언트사 제조) 등을 들 수 있다 (모두 상품명).

[0164] 자외선 흡수제의 구체예로는, 아데카스타브 LA-31, 아데카스타브 LA-32, 아데카스타브 LA-36, 아데카스타브 LA-29, 아데카스타브 LA-46, 아데카스타브 LA-F70, 아데카스타브 1413 (이상, ADEKA 사 제조), Tinuvin P, Tinuvin 234, Tinuvin 326, Tinuvin 328, Tinuvin 329, Tinuvin 213, Tinuvin 571, Tinuvin 765, Tinuvin 1577ED, Chimassorb 81, Tinuvin 120 (이상, BASF 사 제조) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 BASF 사 제조의 Tinuvin 시리즈는 바람직하고, Tinuvin 765 가 보다 바람직하다.

[0165] 이들 광 안정제는, 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 있어서의 광 안정제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 관점에서, 성분 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.005 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.02 ~ 2 질량부이다.

[0166] (이형제)

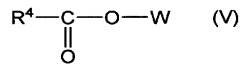
[0167] 내부 이형제에는 (메트)아크릴레이트 화합물에 대해 용해하여 양분산하고, 또한, 경화할 때에 저점도의 용융 상태으로써 분자 운동하기 쉽고, 경화시, 경화하는 수지 성분으로부터 분리되어, 금형과 경화 성분 사이에 존재함으로써, 이형성을 갖게 되고, 또, 이형시, 용융 상태에서 저점도인 것이 보다 이형성을 높일 수 있는 것이 요구된다. 내부 이형제로서 특별히 지정은 없지만, 지방족 화합물이 바람직하다.

[0168] 내부 이형제로서 사용하는 지방족 화합물은, 융점이  $-40^{\circ}\text{C}$  ~  $180^{\circ}\text{C}$  의 범위인 것이 바람직하고,  $-30^{\circ}\text{C}$  ~  $180^{\circ}\text{C}$  의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 지방족 화합물의 융점을  $-40^{\circ}\text{C}$  이상으로 함으로써, 경화시에 기화하여 제품 중에 기포 등이 발생하여 외관 불량을 일으키는 일이 없고, 양호한 이형성을 발현한다. 또, 지방족 화합물의 융점을  $180^{\circ}\text{C}$  이하로 함으로써, 용해성이 향상하여 양호한 외관과 이형성이 얻어진다.

[0169] 상기 지방족 화합물로는, 하기 식 (V) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.



[0170] [화학식 2]



[0171]

[0172] (식 (V) 중,  $\text{R}^4$  는, 탄소수 6 ~ 30 의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

[0173]  $\text{W}$  는, 수소 원자, 금속 원자 또는 탄소수 1 ~ 8 의 탄화수소기를 나타낸다.

[0174] 또한,  $\text{W}$  가 금속 원자인 경우,  $\text{O}$  와  $\text{W}$  는 이온 결합하고 있다.)

[0175] 식 (V) 의  $\text{R}^4$  의 지방족 탄화수소기는, 직사슬 구조여도 되고 분기 구조여도 되며, 분자 사슬 내의 결합 상태는 단결합만이어도 되고, 다중 결합이 포함되어 있어도 된다. 구체적으로는 지방족 포화 탄화수소기나 지방족 불포화 탄화수소기이다. 지방족 불포화 탄화수소기 중의 다중 결합수는 1 개여도 되고 그 이상이어도 된다.

[0176]  $\text{R}^4$  의 탄화수소기의 탄소수는 6 ~ 30 이다. 탄소수가 6 미만인 경우에는 경화시에 휘발되어 버리는 등 하여, 형 (型) 과 재료 사이에 지방족 화합물이 존재할 수 없어 이형성이 발현하지 않거나, 재료 중에 기포가 남거나 할 가능성이 있다. 탄소수가 30 초과인 경우에는, 재료의 운동성이 낮아져, 재료 중에 지방족 화합물이 삽입되어 재료가 불투명해지거나, 이형성이 발현되지 않거나 한다.  $\text{R}^4$  의 탄화수소기의 바람직한 탄소수는 6 ~ 26 이며, 보다 바람직하게는 8 ~ 22 이다.

[0177] 식 (V) 의  $\text{W}$  에 있어서의 금속 원자로는, 리튬이나 나트륨 등의 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 토금속, 아연, 알루미늄을 들 수 있다.

[0178] 또한,  $\text{W}$  가 알칼리 토금속이나 알루미늄인 경우, 2 가 이상이 되기 때문에, 지방족 화합물의 식 (V) 는  $(\text{R}^4-\text{CO}-\text{O})_q-\text{W}$  로 나타내어지고,  $q$  가 2 ~ 4 가 된다.

[0179] 식 (V) 의  $\text{W}$  에 있어서의 지방족 탄화수소기는, 직사슬 구조여도 되고 분기 구조여도 되며, 분자 사슬 중의 결합 상태는 단결합만이어도 되고, 다중 결합이 포함되어 있어도 된다. 구체적으로는 지방족 포화 탄화수소기나 지방족 불포화 탄화수소기이다.

[0180] 지방족 불포화 탄화수소기 중의 다중 결합수는 1 개여도 되고 그 이상이어도 된다.  $\text{W}$  의 지방족 탄화수소기의 탄소수는 1 ~ 8 이다. 탄소수가 8 이상인 경우에는 지방족 화합물의 용점의 상승이나 용해성의 저하를 초래하고, 지방족 화합물이 경화시 수지 성분 중에 삽입되거나, 편재하거나 하여, 이형성이 발현하지 않거나, 불투명해지거나 할 우려가 있다.  $\text{W}$  의 지방족 탄화수소기의 바람직한 탄소수는 1 ~ 6 이다.

[0181] 또한, 양호한 이형성을 발현하기 위해서, 일반식 (V) 로 나타내는 지방족 화합물의  $\text{W}$  가 수소 원자인 경우에는,  $\text{R}^4$  가 탄소수 6 ~ 20 의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하다. 또,  $\text{W}$  가 금속 원자인 경우에는  $\text{R}^4$  가 탄소수 6 ~ 18 의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하다.  $\text{W}$  가 지방족 탄화수소기인 경우에는,  $\text{R}^4$  와  $\text{W}$  의 지방족 탄화수소기의 탄소수의 합계가 7 ~ 30 인 것이 바람직하다.

[0182] 본 발명에 있어서의 이형체의 함유량은, 성분 (A) ~ (H) 의 합계 100 질량부에 대해, 0.01 ~ 10 질량부이며, 바람직하게는 0.01 ~ 5 질량부이다. 이형체의 함유량이, 10 질량부를 초과하면, 금형 형상의 전사성이나 열에 대한 형상 안정성이 유지되지 않게 될 우려가 있다. 한편, 0.01 질량부 미만에서는 이형성이 얻어지지 않게 될 우려가 있다.

[0183] 본 발명의 조성물은, 상기의 성분 (A) ~ (H) 를, 소정의 양비로 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 교반기 (믹서) 등의 임의의 공지 수단을 사용할 수 있다. 또, 상온, 냉각하, 또는 가열하에서, 상압, 감압하, 또는 가압하에서 혼합할 수 있다.

[0184] 본 발명의 조성물은, 예를 들어 광 반도체용의 반사재 (리플렉터) 로서 적합한 재료이며, 발광 장치 제조시에 발생할 수 있는 리드 프레임 성형체의 휨이나 미충전을 저감할 수 있다. 또, 발광 장치의 양산성 및 광 반사율의 수명을 향상시킬 수 있고, 성형 후에 발생하는 버를 억제하여, 버 제거를 생략할 수 있다. 이에 따라 성형체의 내전해 처리 후의 품질을 향상시킬 수 있다.

[0185] 또, 본 발명의 조성물은, 성형시의 사용 온도하에서 사용할 수 있는 시간을 길게 할 수 있는 재료이다.

- [0186] 경화물은, 본 발명의 조성물을 사용하여 트랜스퍼 성형, 압축 성형 또는 사출 성형함으로써 제조할 수 있다.
- [0187] 트랜스퍼 성형의 경우, 트랜스퍼 성형기를 사용하여, 예를 들어, 형체력 (型締力) 5 ~ 20 kN, 성형 온도 100 ~ 190 °C 에서 성형 시간 30 ~ 500 초, 바람직하게는 성형 온도 100 ~ 180 °C 에서 성형 시간 30 ~ 180 초로 성형할 수 있다. 압축 성형의 경우, 컴프레션 성형기를 사용하여, 예를 들어, 성형 온도 100 ~ 190 °C 에서 성형 시간 30 ~ 600 초, 바람직하게는 성형 온도 110 ~ 170 °C 에서 성형 시간 30 ~ 300 초로 성형할 수 있다. 어느 성형법에 있어서도, 후 경화를 예를 들어 150 ~ 185 °C 에서 0.5 ~ 24 시간 실시해도 된다.
- [0188] 액상 사출 성형을 이용하여, 예를 들어, 형체력 10 kN ~ 40 kN, 성형 온도 100 ~ 190 °C 에서 성형 시간 30 ~ 500 초, 바람직하게는 성형 온도 100 ~ 180 °C 에서 성형 시간 20 ~ 180 초로 성형할 수 있다.
- [0189] 또, 본 발명의 조성물을 트랜스퍼 성형, 압축 성형, 액상 수지 사출 성형, 인서트 성형 등으로 성형할 때, 예비 중합을 실시해도 된다.
- [0190] [열경화 수지의 제조 방법]
- [0191] 본 발명의 열경화 수지의 제조 방법은, 하기 공정 (1) ~ (4) 를 포함한다 :
- [0192] (1) 본 발명의 열경화성 조성물을 플런저 내에 공급하는 공정
- [0193] (2) 플런저 내에 충전된 열경화성 조성물을 플런저에 의해, 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정
- [0194] (3) 캐비티 내에서 열경화성 조성물을 열 경화하는 공정
- [0195] (4) 열 경화한 열경화 수지를 꺼내는 공정
- [0196] 본 발명의 열경화성 조성물은 저점도 재료이기 때문에, 금형 내에 압을 가하여 충전하면, 조성물 중의 액 성분은 1  $\mu$ m 의 간극이더라도 충전 가능하다. 한편으로, 본 발명의 열경화성 조성물은 구상 실리카나 백색 안료를 포함하기 때문에, 열경화성 조성물을 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정에서, 열경화성 조성물의 수지 성분만이 충전되는 「액 빠짐」 현상이 일어날 우려가 있다. 또, 본 발명의 조성물은 열경화성이기 때문에, 성형 직전까지 가열해서는 안되고, 또한 성형시에는 충분히 가열할 필요가 있는 것 외에, 가열 경화시에 산소가 있으면, 경화가 완전히 되지 않을 우려가 있다.
- [0197] 본 발명의 성형 방법에서는, 스크루 타입 사출 성형기가 아니라 플런저를 구비하는 플런저 타입 사출 성형기를 사용함으로써, 저점도 조성물이더라도 누출 (백 플로우) 이나 액 빠짐 현상의 발생을 방지할 수 있다. 또, 캐비티 내에서 열 경화하므로 산소 부존재하에서의 열 경화가 가능하다. 따라서, 본 발명의 성형 방법은, 본 발명의 열경화성 조성물의 성형 방법으로서 바람직하다.
- [0198] 도 1 은, 본 발명의 사출 성형 방법이 실시 가능한 성형기의 일 실시형태를 나타내는 도면이다.
- [0199] 도 1 의 성형기는, 본 발명의 열경화성 조성물을 금형에 압출하는 플런저 기구를 갖는 사출 성형기로서, 도 1 에 나타내는 플런저 (11) 를 갖는 충전 장치 (10) 와, 도 2 의 (A) 에 나타내는 캐비티 (21) 를 구비한 금형 (20) 을 구비하고, 도시는 생략하지만, 금형 (20) 내의 캐비티 (21) 를 탈기하기 위한 세공 (細孔) 에 접속된 탈기 수단으로서의 감압 장치와, 금형 (20) 에 접속된 가열 수단으로서의 가열 장치와, 냉각 장치를 구비한다. 성형된 재료는, 본 발명의 열경화 수지이다.
- [0200] 충전 장치 (10) 로는, 공지된 플런저를 갖는 충전 장치를 사용할 수 있다. 통상적으로, 플런저 (11) 를 갖는 충전 장치 (10) 는 도 1 에 나타내는 바와 같이, 피드부와 역지 방지 기능을 구비하고, 당해 스크루 (12) 를 회전시킴으로써, 도시되지 않은 투입구로부터 투입된 재료를 피드, 교반 및 혼합하지만, 본 실시형태에 있어서는, 균일한 액체인 원료 조성물을 투입하기 때문에 교반 및 혼합은 필요없다. 따라서, 스크루 형상은 필요하지 않고, 투입구로부터의 압송에 의한 재료 피드와 역지 방지 기능만이어도 된다.
- [0201] 본 발명의 열경화성 조성물의 성형 방법에서는, 플런저 내에 공급된 열경화성 조성물을 플런저에 의해 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정에 있어서, 50 °C 이하로 온도 제어된 유동로를 통해서 열경화성 조성물을 금형 내의 캐비티에 충전한다. 도 2 에 나타내는 장치를 사용하여 본 발명의 성형 방법을 실시하는 경우, 상기 유동로는, 충전 장치 (10) 에 있어서의 원료 조성물의 유동 경로 (13) 및 금형 (20) 에 있어서의 도입로가 대응하고, 냉각부 (14) 를 이용하여 당해 유동로를 50 °C 이하로 온도 제어하면 된다.
- [0202] 본 발명의 열경화성 조성물의 성형 방법에서는, 바람직하게는 플런저 내에 충전된 열경화성 조성물을 플런저에

의해 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정에 있어서, 플런저 및 캐비티 사이의 유로부에 경화액의 유동과 열의 수수를 차단하는 게이트 시스템을 갖는다. 이하, 도 2 를 이용하여 본 발명의 성형 방법을 설명한다.

- [0203] 도 2 에 나타내는 장치를 사용하여 본 발명의 성형 방법을 실시하는 경우, 니들 (223) 및 개구부 (222) 가 상기 게이트 시스템에 대응한다. 상기 서술한 바와 같이 니들 (223) 이 가동 금형 (23) 측으로 이동하고, 개구부 (222) 를 폐쇄함으로써 도입로 (221) 가 가열부 (22A) 의 앞쪽에서 분단되고, 도입로 (221) 에 도입된 조성물이 냉각부 (22B) 내에 머물러, 조성물의 유동과 열의 수수를 차단할 수 있다. 조성물의 유동과 열의 수수를 차단할 수 있는 시스템으로서, 밸브 게이트 시스템이나 섷 오프 노즐 시스템 등이 있다.
- [0204] 가열 장치는, 가열부 (22A) 및 가동 금형 (23) 을 가열하는 장치이다. 이들의 가열에 의해, 캐비티 (232) 내의 온도 (「캐비티 온도」라고도 한다) 를 소정의 온도로 할 수 있다. 본 발명의 성형 방법에서는, 바람직하게는 캐비티부의 금형 온도를 100 ℃ 이상 180 도 이하로 한다.
- [0205] 냉각 장치는, 원료 조성물의 유동로를 냉각시키는 장치이다. 구체적으로는, 충전 장치 (10) 및 금형 (20) 의 냉각부 (22B) 를 10 ℃ 이상, 50 ℃ 이하로 냉각시키면 된다.
- [0206] 또한, 사출 성형의 경우, 도 1 의 니들 (15) 과 도 2 의 니들 (223), 도 1 의 유동 경로 (13) 와 도 2 의 도입로 (221) 는 대응하고 있다.
- [0207] 상기 성형기를 사용한 열경화성 조성물의 성형 방법은, 예를 들어 소정량의 열경화성 조성물을 플런저 내에 공급하는 공정 (공급 공정), 플런저 내에 충전된 열경화성 조성물을 플런저에 의해 금형 내의 캐비티에 충전하는 공정 (충전 공정), 캐비티 내에서 열경화성 조성물을 열 경화하는 공정 (경화 공정), 및 열경화성 조성물을 열 경화한 경화물을 꺼내는 공정 (이형 공정) 을 포함한다.
- [0208] (공급 공정)
- [0209] 성형을 트랜스퍼 성형이나 압축으로 실시하는 경우에는, 시린지 등의 공급 장치를 사용하여 금형 내의 플런저부에 재료를 적량 삽입함으로써 계량할 수 있다.
- [0210] 성형을 사출 성형으로 실시하는 경우에는, 원료 조성물을 도시되지 않은 투입구로부터 도 1 에 나타난 충전 장치 (10) 에 주입한다. 투입된 원료 조성물은, 유동부 (13) 로 압출되고, 이어서 플런저 (11) 로 소정량이 계량된다. 계량이 종료 혹은 사출 전에, 스크루 (12) 가 전진하고, 플런저 (11) 가 동작할 때의 역지 밸브가 되는 기능을 갖고 있다. 이 사이, 유동로는 냉각 장치에 의해 냉각되고 있기 때문에, 원료 조성물은 경화하는 일 없이 스무스하게 유동한다.
- [0211] (충전 공정)
- [0212] 충전 공정은 도 2 의 (B) 에 대응한다.
- [0213] 열경화성 조성물을 캐비티에 주입할 때에, 캐비티 내의 공기를 방출하는 벤트 혹은, 도 2 의 감압관 (240) 과 같은 감압 장치에 접속되어 캐비티 내를 감압 가능하게 하는 세공을 구비한 캐비티 내를 감압해 둘 필요가 있다. 이유는, 열경화성 조성물을 캐비티에 주입하고, 완전히 충전하는 과정에서, 벤트는 캐비티 내의 공기를 방출하기 때문이며, 캐비티 내 감압은 공기가 없는 상태로 함으로써 완전히 충전될 수 있도록 하기 위함이다. 이 기구가 없는 경우에는, 재료의 충전시에 캐비티 내의 에어가 빠져주는 기구가 필요하다 (예를 들어, 벤트 기구).
- [0214] 열경화성 조성물을 성형하려면, 먼저, 가동 금형 (23) 을 고정 금형 (22) 에 근접시켜, 형체 (型締) 를 실시한다 (도 2 의 (A)). 가동 금형 (23) 의 탄성 부재 (238) 가 고정 금형 (22) 의 탄성 부재 (224) 에 맞닿는 위치에서 일단 가동 금형 (23) 의 이동을 멈춘다.
- [0215] 열경화성 조성물의 캐비티로의 충전은, 게이트 시스템의 게이트를 열고 (니들 (223) 을 고정 금형 (22) 측으로 이동시킨다), 금형 내의 캐비티 (21) 에 열경화성 조성물을 충전함으로써 실시한다. 가동 금형 (23) 및 고정 금형 (22) 에 형성된 가열부 (22A) 는 항상 가온해 두고, 캐비티 온도가 60 ℃ 이상, 바람직하게는 100 ℃ 이상 180 ℃ 이하, 특히 바람직하게는 110 ℃ 이상 170 ℃ 이하가 되도록 설정한다.
- [0216] 또한, 사출 성형기를 사용하는 경우에는, 사출부로부터 캐비티로의 주입을 개시할 때, 섷 오프 노즐 (경우에 따라서는 밸브 게이트) 의 노즐을 열고, 사출부의 플런저를 가동시켜, 열 경화 성분을 캐비티 내에 주입한다. 트랜스퍼 성형기를 사용하는 경우에는, 플런저 내로부터 캐비티부까지 모든 것을 경화시키기 때문에, 재료의 캐비티로의 유동이 가능하면 되고, 열의 수수를 차단할 필요는 없다.

- [0217] (경화 공정)
- [0218] 경화 공정은 도 2 의 (C) 가 대응한다.
- [0219] 캐비티 (21) 로의 원료 조성물의 충전이 완료하면, 동시에 원료 조성물의 경화가 개시되지만, 성형품의 전사성을 향상시키기 위해서는, 소정의 압력을 가하여 경화시키는 것이 필요하다. 즉, 플런저 (11) 를 1.0 MPa 이상 15 MPa 이하로 가압한 상태인 것이 바람직하다. 전사성을 향상시키기 위해서, 원료 조성물에 가하는 이 압을 보압이라고 한다.
- [0220] 경화 공정은, 바람직하게는 경화 개시 후에 열경화성 조성물의 주입압을 높여, 경화 완료 전에 보압을 실시하고, 보압 완료 후, 게이트 시스템의 게이트를 닫고 열 경화를 실시한다. 구체적으로 게이트를 닫는 방법은, 니들 (223) 을 전진시키고 개구부 (222) 를 폐쇄한다. 성형 과정에 있어서, 냉각 장치를 작동시켜, 원료 조성물의 유동로 전역, 즉, 성형기의 충전 장치 (10) 및 금형 (20) 의 고정 금형 (22) 에 형성된 냉각부 (22B) 를 냉각시킨다. 이 때, 유동로 전역이 10 °C 이상, 50 °C 이하로 유지되는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 30 °C 이하로 설정된다.
- [0221] 이하에, 플런저 (11) 에서의 보압과, 보압 개시의 타이밍에 대하여 설명한다. 도 3 은, 본 실시형태에 있어서의 원료 조성물의 점도와 시간의 관계를 나타낸 도면이다. 도 3 에 있어서, 재료를 캐비티에 주입하고 나서 충전이 완료할 때까지의 기간 (P1) 은, 재료에 열이 가해져 경화가 시작될 때까지의 유도기에 상당한다. 경화 공정은, 열을 가하여 재료가 경화하기 시작하고 나서, 경화에 이를 때까지 동안의 경화 초기 (P2) 와, 경화가 완료하는 경화 후기 (P3) 의 2 단계로 나뉘어진다. 원료 조성물의 점도는, 유도기 (P1) 에 있어서는, 저점도인 상태로 변화가 없고, 경화 초기 (P2) 에 있어서는, 저점도에서 고점도로 현저한 점도 변화를 나타내며, 경화 후기 (P3) 에서는 고점도의 상태에서 완만하게 상승한다.
- [0222] 경화 초기 (P2) 에서는, 원료 조성물이 액체에서 고체로 변화하는 점도 변화 뿐만 아니라, 체적 변화도 발생함으로써, 수축한다. 그러므로, 실제 성형에서는 원료 조성물에 압을 가하지 않으면, 성형품이 전사성이 떨어지는 것이 되어 버린다. 전사성을 좋게 하기 위해서는, 원료 조성물에 압을 가하고 (보압), 금형 (20) 에 원료 조성물을 밀착시킴과 함께 게이트 부분으로부터 원료 조성물을 보충할 필요가 있다.
- [0223] 그러나, 본 실시형태의 원료 조성물과 같이 저점도의 재료에 있어서는, 재료 점도가 저점도의 상태에서 압을 가하면, 저점도재이기 때문에, 고정 금형 (22) 과 가동 금형 (23) 의 간극으로부터 재료가 누출되어 경화하는 (버) 불량 현상이나, 압출 핀 주위의 간극 등에 원료 조성물이 침투하는 것에 의한 압출 핀의 동작 불량 등이 발생한다. 한편, 경화 초기 (P2) 에서 점도가 높아진 상태나, 경화 후기 (P3) 의 상태에서 압을 가해도, 원료 조성물의 점도가 높기 때문에 압축 변형할 수 없어 전사성을 향상시킬 수 없다. 따라서, 전사성이 높은 성형품을 얻기 위해서는, 보압 개시의 타이밍 (보압 개시 시각 (T)) 을 경화 공정의 유도기 (P1) 로부터 경화 초기 (P2) 로 이행하는 타이밍에 맞추어 필요가 있다.
- [0224] 여기서, 캐비티 (21) 내의 원료 조성물의 점도를 검출할 수 있으면 보압 개시 시각 (T) 을 결정할 수 있지만, 원료 조성물의 점도를 측정하기 위해서는, 금형 (20) 의 캐비티 (21) 중에서 원료 조성물 점도를 측정하는 장치를 장착할 필요가 있다. 이것은, 금형 (20) 이 대형화할 뿐만 아니라, 기구도 복잡해지고, 제조 비용도 현저하게 높아지기 때문에, 현실적이지 않다.
- [0225] 본 실시형태에 있어서의 원료 조성물은, 경화 초기 (P2) 에서 증점합과 동시에 수축하기 시작한다. 따라서, 수축하기 시작하는 시간을 검출하면, 보압 개시 시각 (T) 을 적절히 결정할 수 있다.
- [0226] 경화 공정에 있어서, 상기 서술한 조건으로 보압함으로써, 성형품의 함몰이나 변형을 방지하고, 전사성을 향상시킬 수 있다.
- [0227] 일정 시간의 보압 완료 후, 도 2 의 (C) 에 나타내는 바와 같이 니들 (223) 을 전진시켜 개구부 (222) 를 폐쇄하고, 미경화 부분이 발생하지 않도록, 일정 시간 가열하여 원료 조성물을 완전히 경화시킨다.
- [0228] 여기서 플런저 (11) 를 전진시켜 금형 (20) 의 캐비티 (21) 내에 열경화성 조성물을 충전하고, 충전에 필요한 시간  $t_1$  로 한다. 충전이 완료하면, 플런저 (11) 는 정지한다. 또, 원료 조성물의 경화가 개시되면, 동시에 열경화성 조성물의 수축이 발생하기 때문에, 충전 공정 완료 후 정지하고 있던 플런저 (11) 이 재차 전진을 개시한다. 충전 공정 완료부터, 수축에 의해 플런저 (11) 가 재차 전진 개시하기까지 필요로 한 시간  $t_2$  로 한다. 또한 가열하여 원료 조성물을 완전히 경화시키는 데 필요로 하는 시간을  $t_3$  으로 한 경우,  $t_1 +$



$t_2 + t_3$  (충전 공정과 열 경화 공정에 필요로 하는 합계 시간) 은, 바람직하게는 0.2 분 ~ 3 분으로 한다. 더욱 바람직하게는 0.2 분 ~ 2 분이다. 0.2 분 이하인 경우, 미경화가 발생할 우려가 있고, 3 분 이상인 경우에는 양산성의 관점에서 바람직하지 않다.

[이형 공정]

이형 공정은, 도 2 의 (D) 가 대응한다.

가동 금형 (23) 을 고정 금형 (22) 으로부터 떼어 놓음으로써, 캐비티 내의 경화물을 꺼낼 수 있다. 이형성이 나쁜 경우에는, 적절히, 이젝터 기구를 금형 내에 형성해도 된다.

[경화물]

본 발명의 경화물 (열경화성 수지) 은, 상기 설명한 본 발명의 열경화성 조성물을 열로 중합하여 경화함으로써 얻을 수 있으며, 바람직하게는 본 발명의 제조 방법에 의해 성형한 경화물이다.

본 발명의 경화물은, 예를 들어 광 반도체 발광 장치용의 반사재 등으로서 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명의 경화물을 사용한 반사재는, 장시간 사용해도 반사율이 저하되지 않고, 가시광 영역의 반사율이 높고, 내열성·내후성이 우수하고, 주변 부재와의 밀착성이 우수하다.

본 발명의 반사재는, 가시광 영역의 반사율이 높고, 장시간 사용해도 반사율의 저하가 작다. 본 발명의 반사재의 파장 450 nm 에서의 광 반사율은, 초기값으로 바람직하게는 85 % 이상, 보다 바람직하게는 90 % 이상, 더욱 바람직하게는 93 % 이상이며, 150 °C 1,000 시간의 열화 테스트 후의 광 반사율의 초기 반사율로부터의 저하량은 바람직하게는 20 % 이하, 보다 바람직하게는 15 % 이하, 더욱 바람직하게는 10 % 이하를 달성할 수 있다. 또한, 광 반사율은, 실시예에 기재된 방법에 의해 구해진다.

[광 반도체 발광 장치]

본 발명의 광 반도체 발광 장치는, 상기 설명한 본 발명의 반사재를 포함한다. 광 반도체 발광 장치의 다른 구성은 공지된 것으로 할 수 있다.

본 발명의 광 반도체 소자 탑재용 기관, 및 광 반도체 발광 장치를 또한 도면을 사용하여 설명한다. 도 4 는, 본 발명의 광 반도체 소자 탑재용 기관, 및 광 반도체 장치의 일 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다. 도 4 의 (a) 는, 리드 프레임 (510) 을 나타낸다.

도 4 의 (b) 는, 도 4 의 (a) 의 리드 프레임 (510) 에 반사재 (521) 로서 수지 성형체를 성형한 광 반도체 소자 탑재용 기관 (520) 을 나타낸다. 광 반도체 소자 탑재용 기관 (520) 은, 리드 프레임 (510) 및 반사재 (521) 로 이루어지는 저면과, 반사재 (521) 로 이루어지는 내주 측면으로 구성되는 오목부를 갖는다. 반사재 (521) 를 구성하는 수지 성형체는, 본 발명의 조성물을 경화시킨 것이다.

도 4 의 (c) 는, 도 4 의 (b) 의 광 반도체 소자 탑재용 기관의 리드 프레임 상에 광 반도체 소자 (531) 를 탑재하고, 광 반도체 소자 (531) 와 광 반도체 소자 (531) 가 탑재되지 않는 다른 일방의 리드 프레임을 와이어 (532) 로 본딩하고, 오목부를 투명 수지 (봉지 수지) (533) 로 봉지한 광 반도체 발광 장치 (530) 를 나타낸다. 봉지 수지의 내부에는 청색 등의 발광을 백색으로 변환하기 위한 형광체 (534) 가 포함되어 있어도 된다.

또, 도 5 는, 본 발명의 광 반도체 소자 탑재용 기관, 및 광 반도체 발광 장치의 다른 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다.

도 5 의 (a) 는, 리드 프레임 (610) 을 나타낸다.

도 5 의 (b) 는, 도 5 의 (a) 의 리드 프레임 (610) 의 사이에 반사재 (621) 로서 수지 성형체를 성형한 광 반도체 소자 탑재용 기관 (620) 을 나타낸다. 광 반도체 소자 탑재용 기관 (620) 은, 리드 프레임 (610) 과, 리드 프레임 (610) 의 사이에 본 발명의 반사재 (621) 를 구비하고 있다.

도 5 의 (c) 는, 도 5 의 (b) 의 광 반도체 소자 탑재용 기관을 구비한 광 반도체 발광 장치 (630) 를 나타낸다. 리드 프레임 (610) 상에 광 반도체 소자 (631) 를 탑재하고, 본딩 와이어 (632) 에 의해 전기적으로 접속한 후, 트랜스퍼 성형 또는 압축 성형 등의 방법에 의해 투명 봉지 수지 (633) 로 이루어지는 봉지 수지부를 일괄로 경화 성형하여 광 반도체 소자 (631) 의 봉지를 실시한 후, 다이싱에 의해 개편화한다. 봉지 수지의 내부에는 청색 등의 발광을 백색으로 변환하기 위한 형광체 (634) 가 포함되어 있어도 된다.

- [0245] 광 반도체 소자 탑재용 기관의 각 부의 치수·형상은 특별히 한정되지 않고, 적절히 설정할 수 있다. 또, 봉지 수지(봉지재)는, 예를 들어, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아크릴레이트 수지 등으로 구성된다.
- [0246] 실시예
- [0247] 이하에 본 발명의 실시예를 들어 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0248] 실시예 1-30 및 비교예 1-10
- [0249] 표 1-4 에 나타내는 원료 및 조성비로 열경화성 조성물을 조제하고, 이하에 나타내는 성형 조건 A 또는 B 로 성형품을 얻었다.
- [0250] 또한, 조성물의 조제는, 먼저, 액 성분 및 첨가제 성분을 각각 계량하고, 이들을 혼합·교반하였다. 그 다음에, 무기 성분을 각각 계량하여 첨가하고, 마지막으로 교반하여 조성물로 하였다. 무기 성분을 배합하는 순번은 (H) 성분, (G) 성분, (C) 성분, (B) 성분의 순서로 하였다.
- [0251] 교반 장치로는 자전과 공전으로 교반할 수 있는 교반 장치를 사용하였다. 회전 수로는 자전 1000 rpm 과 공전 2000 rpm 회전 시간은 1 분으로 하였다.
- [0252] [LTM 성형 (성형 조건 A)]
- [0253] 성형기: 액상 트랜스퍼 성형기 G-Line, 아픽 야마다사 제조
- [0254] 저온부의 유로 온도: 25 ℃
- [0255] 유로 및 차단 방법: 시린지를 사용한 매뉴얼 차단
- [0256] 고온부의 유로 온도 및 캐비티 온도: 첨가제로서 퍼부틸 E 를 사용한 경우에는 150 ℃, 첨가제로서 퍼헥사 HC 를 사용한 경우에는 130 ℃ 로 설정하였다.
- [0257] 충전 시간: 10 초
- [0258] 충전 압력: 2 MPa (충전 시간 우선)
- [0259] 보압 시간: 15 초
- [0260] 보압시 압력: 5 MPa
- [0261] 경화 시간: 90 초
- [0262] [LIM 성형 (성형 조건 B)]
- [0263] 성형기: 액상 열경화성 수지 사출 성형기 LA-40S, (주) 소덱사 제조
- [0264] 저온부의 유로 온도: 15 ℃
- [0265] 유로 및 열 차단 방법: 셔트 오프 노즐 사용
- [0266] 고온부의 유로 온도 및 캐비티 온도: 첨가제로서 퍼부틸 E 를 사용한 경우에는 150 ℃, 첨가제로서 퍼헥사 HC 를 사용한 경우에는 130 ℃ 로 설정하였다.
- [0267] 충전 시간: 10 초
- [0268] 충전시 압력: 2 MPa (충전 시간 우선)
- [0269] 보압 시간: 15 초
- [0270] 보압시 압력: 5 MPa
- [0271] 경화 시간: 90 초
- [0272] 열경화성 조성물의 조제에 사용한 각 성분은 이하와 같다:
- [0273] [성분 (A): (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0274] AM: 아다만틸메타크릴레이트 (M-104, 이데미츠 흥산 주식회사 제조, 25 ℃ 에서의 점도: 10 mPa·s)
- [0275] IBMA: 1-이소보르닐메타크릴레이트 (IB-X, 교에이샤 화학 주식회사 제조, 25 ℃ 에서의 점도: 10 mPa·s)

- [0276] [성분 (D), (E), (F) : (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0277] LA : 라우릴아크릴레이트 (SR335, 아르케마 주식회사 제조)
- [0278] StMA : 스테아릴메타크릴레이트 (큐에이샤 화학 주식회사 제조)
- [0279] SR351 : 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (아르케마 주식회사 제조)
- [0280] GMA : 글리시딜메타크릴레이트 (블렘마 GH, 닛폰 유지 주식회사 제조)
- [0281] DCP : 트리시클로데칸디메탄올디메타크릴레이트 (신나카무라 화학 공업 주식회사 제조)
- [0282] A-DON-N : 1,10-데칸디올디아크릴레이트 (신나카무라 화학 공업 주식회사 제조)
- [0283] 3000MK : 비스페놀 A 디글리시딜에테르메타크릴산 부가물 (3000 MK, 큐에이샤 화학 주식회사 제조)
- [0284] MMA : 메틸메타크릴레이트 (히로시마 와코 주식회사 제조)
- [0285] [성분 (B) : 구상 실리카]
- [0286] CRS1085-SF630 : 평균 입경 (D50) 15  $\mu\text{m}$  의 구상 실리카 (주식회사 타츠모리 제조)
- [0287] CR1015-MSR35TS : 평균 입경 (D50) 15  $\mu\text{m}$  의 구상 실리카 (주식회사 타츠모리 제조)
- [0288] CRS1035-LER4 : 주식회사 타츠모리 평균 입경 (D50) 2  $\mu\text{m}$  의 구상 실리카
- [0289] TS12-046HA : 평균 입경 (D50) 15  $\mu\text{m}$  의 구상 실리카 (신닛테츠 주금 머테리얼즈 주식회사 마이크론 컴퍼니 제조)
- [0290] [성분 (C) : 백색 안료]
- [0291] PC-3 : 산화티탄 (이시하라 산업 주식회사 제조) 평균 입경 0.2  $\mu\text{m}$
- [0292] [성분 (G) : 판상 필러]
- [0293] TP-A : 텔크 (후지 텔크 공업 주식회사) 평균 입경 5  $\mu\text{m}$
- [0294] [성분 (H) : 나노 입자]
- [0295] R711 : 푼드 실리카 (닛폰 아에로질 주식회사 제조) 입경 5 ~ 50 nm
- [0296] [첨가제]
- [0297] Tinuvin 765 : 자외선 흡수제 (BASF 재팬 주식회사 제조)
- [0298] StMg : 스테아르산마그네슘 (닛폰 유지 주식회사 제조)
- [0299] StZn : 스테아르산아연 (다이니치 화학 공업 주식회사 제조)
- [0300] 퍼부틸 E : 유기 과산화물 (닛폰 유지 주식회사 제조)
- [0301] 퍼헥사 HC : 유기 과산화물 (닛폰 유지 주식회사 제조)
- [0302] 조제한 조성물 및 얻어진 성형품에 대해, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1-4 에 나타낸다.
- [0303] (1) 점도 측정 방법
- [0304] 조제한 조성물에 대해, 점탄성 측정 장치를 사용하여 하기의 조건으로 용융 점도를 측정하였다.
- [0305] 장치명 : Anton Paar 사 제조 physica MCR301
- [0306] 측정법 : 플레이트-플레이트
- [0307] 플레이트 직경 : 25 mm  $\phi$
- [0308] 온도 : 25  $^{\circ}\text{C}$
- [0309] 플레이트, 플레이트 간격 : 0.6 mm
- [0310] 전단 속도 : 1 ~ 200 (1/s)

- [0311] 이 전단 속도 영역에서 10 (1/s) 와 100 (1/s) 에서의 전단 점도를 점도로 하였다.
- [0312] 또한, 측정시, 미끄러짐이 발생하여 측정할 수 없는 경우에는, 두께가 변화하지 않는 범위에서 노멀 포스를 가한 경우도 있다.
- [0313] (2) 상온 보관성
- [0314] 조제한 조성물을 2 일간 25 ℃ 에서 방치하고, 그 후, 사용한 금형을 이용하여 성형했을 때에, 쇼트나 버가 발생하지 않는 경우에는 「○」 를, 편방이 발생하고 있는 경우에는 「△」 로, 양방이 발생하고 있는 경우에는 「×」 로 평가하였다.
- [0315] (3) 금형 및 양(良)성형의 평가
- [0316] 성형성 평가의 금형은, 폭 (10 mm) × 길이 (50 mm) × 두께 (1 mm), 유동 말단부에는 폭 (5 mm) × 길이 (10 mm) × 두께 (0.03 mm) 의 벤트를 갖는 금형을 사용하였다. 또, 특성 평가용 금형은 폭 (50 mm) × 길이 (50 mm) × 두께 (2 mm) 의 금형을 사용하였다.
- [0317] (3-1) 성형성 평가
- [0318] 성형성 평가로서, 쇼트의 발생 유무를 확인하였다. 금형을 소정의 온도로 설정하고, 10 초 내지 15 초 동안에 충전시키는 과정에서 성형품 중에 육안으로 보이거나, 미충전의 양방이 발생하고 있는 경우에는 ×, 편방이 발생하고 있는 경우에는 △, 어느 쪽도 발생하고 있지 않은 경우에는 ○ 로 평가하였다.
- [0319] (3-2) 버 발생의 유무
- [0320] 금형을 소정의 온도로 설정하고, 10 초 내지 15 초 동안에 충전시키는 과정에서 성형품 중에 육안으로 벤트부 말단을 넘은 버나, 벤트부 이외의 부분으로부터 버가 발생하고 있는 경우에는 「×」, 편방이 발생하고 있는 경우에는 「△」, 어느 쪽도 발생하고 있지 않은 경우에는 「○」 로 평가하였다.
- [0321] (4) 광 반사율 측정
- [0322] 얻어진 성형품에 대해, 멀티퍼포스 대형 시료실 유닛 ((주) 시마즈 제작소 제조, 상품명: MPC-2200) 을 장착한 자기 분광 광도계 ((주) 시마즈 제작소 제조, 상품명: UV-2400PC) 를 사용하여, 경화물 시험편의 광 반사율을 측정하였다.
- [0323] (5) LED 통전 시험 (내광성의 평가)
- [0324] 청색 LED ((주) 제넬라이트 제조, 상품명: OBL-CH2424) 를 실장한 LED 패키지 상에 경화물의 시험편을 고정시키고, 환경 온도 60 ℃ 하에서, 전류값 150 mA 로 1 주간 통전하여 발광시키고, 그 후의 경화물 시험편의 LED 광의 조사면을 육안 관찰하여, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0325] ○: 변색 없음
- [0326] ×: 광의 조사면이 갈색으로 변색
- [0327] (7) 굽힘 탄성률 및 굽힘 강도 측정
- [0328] 얻어진 성형품에 대해, ISO178 에 준거하여 굽힘 탄성률 및 굽힘 강도를 측정하였다.
- [0329] (8) 내열성 평가
- [0330] 경화물 시험편의 초기값의 광 반사율을 측정한 후, 오븐으로 180 ℃ 에서 72 시간 가열을 실시하고 나서 가열 후의 경화물 시험편의 광 반사율을 측정하였다. 초기의 반사율로부터 가열 후의 반사율의 차가 5 % 미만인 경우에는 ○ 로 하고, 5 이상 10 % 미만인 경우에는 △ 로 하고, 10 % 이상인 경우에는 × 로 하였다.



표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
원료	모노머	AM	6		8		7		6			7
		IBMA		6		7		6		8	8	
		LA	6	6	7	6	5	5	6	4	4	5
		StMA										
		SR351	0.8	0.8								
		GMA	2.3	2.2	2	2	3	3	3	2	2	3
		DCP			3	5						
		A-DOD-N					5	6		6	6	5
		3000MK							5			
		MMA										
	실리카	CRS1085-SF630	75	75	60	60	60	55	60	70	65	
		CRS1015-MSR35TS										60
		CRS1035-LER4										
		TS12-046HA										
	백색	PC-3	10	10	10	10	10	15	10	10	10	10
	탈크	TP-A25			10	10	10	10	10		5	10
	첨가제	Tinuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		StMg	1.5			1.5	1.5					1.5
		StZn		1	1.5			1.5	1	2	1.5	
		R711					1	2	1	4	3	1
		퍼부틸 E	0.18			0.25	0.23					0.23
		퍼헥사 HC		1	0.8			1	0.8	1	1	
		CEL-W-7005										
	도달 [질량%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
제조방법	성형 방법		LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM
	유로의 차단 유무		있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	유로의 폐색 유무		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
평가결과	쇼트 발생 유무		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	바 유무		△	△	○	○	○	○	○	△	○	○
	상온 보관성		×	×	△	△	○	○	○	○	○	○
	전단 점도 [Pa·s]	10(1/s)	13	13	12	12	15	20	20	8	10	15
		100(1/s)	2	2	3	3	4	4	6	1	2	5
	광 반사율 [%]		94	94	94	94	94	95	94	94	94	94
	굽힘 탄성률 [MPa]		7500	7500	6500	6500	6500	7000	6500	6000	6000	6500
	굽힘 강도 [MPa]		70	70	45	45	45	45	45	70	50	45
	내열성		○	○	△	△	○	○	△	○	○	○
	내광성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0331]

표 2

			실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20
원료	모노머	AM		6		7		4.5		15.75		6
		IBMA	6		8		6		12.8		13.5	
		LA	5	6	4	5	5	4.5	6.4	11.25	11.25	6
		StMA										
		SR351										
		GMA	3	3	2	3	3	2.25	3.2	6.75	6.75	3
		DCP										
		A-DOD-N	6		6	5	6		9.6	11.25	13.5	
		3000MK		5				3.75				5
		MMA										
	실리카	CRS1085-SF630										
		CRS1015-MSR35TS	60	60	65	45	45	48	38			
		CRS1035-LER4				15	15	17	15			
		TS12-046HA								35	35	60
	백색	PC-3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		TP-A25	10	10	5	10	10	10	5	10	10	10
	첨가제	Tinuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		StMg				1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		StZn	1.5	1	1.5		1.5					
		R711	2	2	0.5	2	3	3	0.5	3	3	3
		퍼부틸 E				0.23		0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
		퍼헥사 HC	1	0.8	1		1					
		CEL-W-7005										
	토털 [질량%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
제조 방법	성형 방법		LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM
	유로의 차단 유무		있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	유로의 폐색 유무		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
평가 결과	쇼트 발생 유무		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	배 유무		○	○	○	○	○	○	△	△	△	○
	상온 보관성		○	○	○	○	○	○	△	△	△	○
	전단 점도 [Pa·s]	10(1/s)	20	40	12	14	15	50	14	8	8	45
		100(1/s)	5	9	3	3	3	15	3	2	2	10
	광 반사율 [%]		94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
	굽힘 탄성률 [MPa]		6500	6500	6500	6500	6500	13000	5500	4000	4000	5500
	굽힘 강도 [MPa]		45	45	50	45	45	40	40	35	35	40
	내열성		○	△	○	○	○	△	○	○	○	△
	내광성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0332]

표 3

		실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30
원료	모노머	AM	6		8		7		6		
		JBMA	8		6		7		6	8	8
		LA	4	6	6	7	6	5	5	6	4
		StMA									
		SR351		0.75	0.75						
		GMA	2	2.25	2.25	2	2	3	3	3	2
		DCP				3	5				
		A-DOD-N	6					5	6		6
		3000MK							5		
		MMA									
	실리카	CRS1085-SF630		75	75	60	60	60	60	60	65
		CRS1015-MSR35TS									
		CRS1035-LER4									
		TS12-046HA	65								
	백색	PC-3	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	탈크	TP-A25	5			10	10	10	10		5
	첨가제	Timuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		StMg	1.5	1.5			1.5	1.5			
		StZn			1	1.5			1.5	1	2
		R711	0.5					1	2	1	4
		퍼부틸 E	0.23	0.18			0.25	0.23			
		퍼헥사 HC			1	0.8			1	0.8	1
		CEL-W-7005									
		도넛 [질량%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
제조 방법	성형 방법	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM
	유로의 차단 유무	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	유로의 폐색 유무	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
평가 결과	쇼트 발생 유무	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		배 유무	○	△	△	○	○	○	○	△	○
		상온 보관성	○	△	△	△	△	○	○	○	○
	전단 점도 [Pa·s]	10(1/s)	25	13	13	12	12	15	18	20	8
		100(1/s)	6	2	2	3	3	4	4	6	1
	광 반사율 [%]	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
	굽힘 탄성률 [MPa]	6500	7500	7500	6500	6500	6500	6500	5500	6000	6500
	굽힘 강도 [MPa]	50	50	50	45	45	45	45	40	70	50
	내열성	○	○	○	△	△	○	○	△	○	○
	내광성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0333]

표 4

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
원료	모노머	AM	2		2				2
		JBMA	24		24			24	
		LA	12	1	12	1	5	12	1
		StMA							
		SR351							
		GMA	6	1	6	1		6	1
		DGP							
		A-DOD-N	18	2	18	2	5	18	2
		3000MK							
		MMA					10		
	실리카	CRS1085-SF630	30	69	30	69		70	30
		CRS1015-MSR35TS							
		CRS1035-LER4							
		TS12-046HA							
	백색	PC-3	10	25	10	25		10	10
	탈크	TP-A25							
	첨가제	Tinuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
		StMg	1.5		1.5			1.5	
		StZn		1.5		1.5		1.5	1.5
		R711							
		퍼부틸 E		1		1			1
		퍼헥사 HC	1		1		1	1	
		CEL-W-7005					100		
	토달 [질량%]		100	100	100	100	100	100	100
제조 방법	성형 방법	LTM	LTM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM
	유로의 차단 유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	유로의 폐색 유무	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
평가 결과	쇼트 발생 유무	○	×	○	×	-	○	○	×
	배 유무	×	△	×	△	-	×	×	△
	상온 보관성	×	△	×	△	-	×	×	○
	전단 점도 [Pa·s]	10(1/s)	2	750	2	750	>1000	8	2
		100(1/s)	0.1	40	0.1	40	>1000	1	0.1
	광 반사율 [%]	94	95	94	95	-	94	94	94
	굽힘 탄성률 [MPa]	2000	13000	2000	13000	-	5500	2000	13000
	굽힘 강도 [MPa]	30	30	30	30	-	40	30	30
	내열성	○	○	○	○	-	×	○	○
	내광성	○	○	○	○	-	×	○	○

[0334]

[0335] 산업상 이용가능성

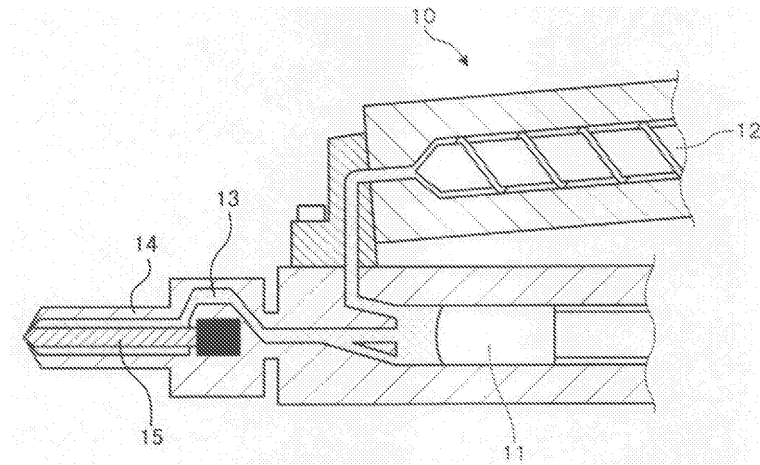
[0336] 본 발명의 조성물 및 경화물은, 광 반도체 발광 장치용의 반사재의 원료로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0337] 상기에 본 발명의 실시형태 및/또는 실시예를 몇 가지 상세하게 설명했지만, 당업자는, 본 발명의 신규 교시 및 효과로부터 실질적으로 멀어지는 일 없이, 이들 예시인 실시형태 및/또는 실시예에 많은 변경을 가하는 것이 용이하다. 따라서, 이들의 많은 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

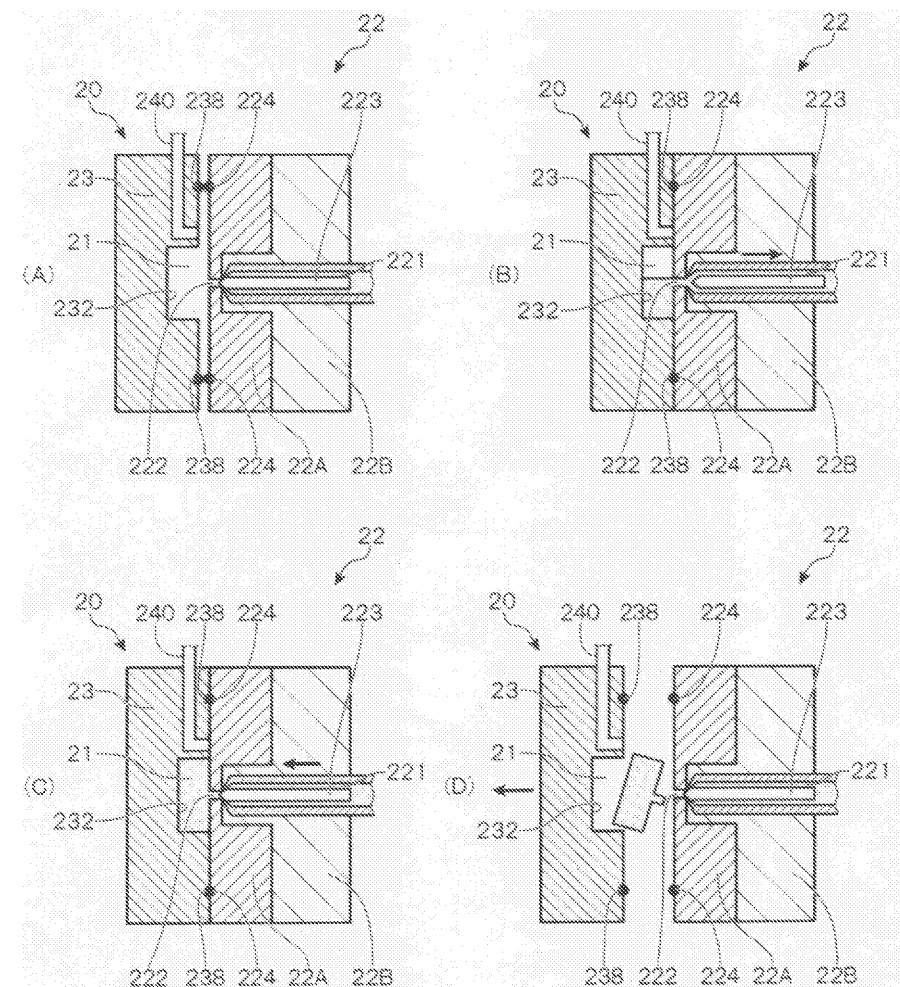
[0338] 본원의 파리 우선의 기초가 되는 일본 출원 명세서의 내용을 모두 여기에 원용한다.

도면

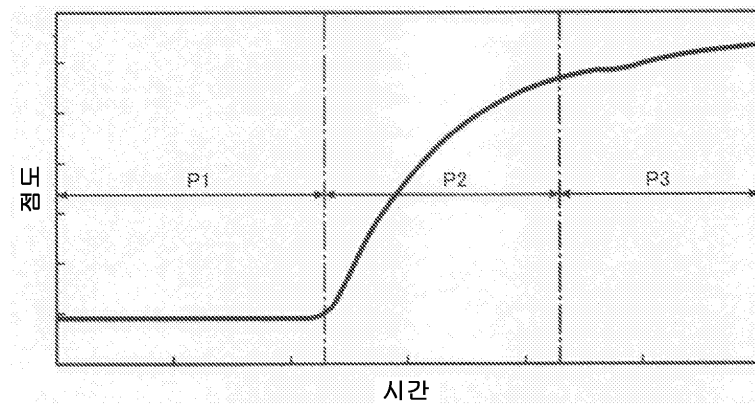
도면1



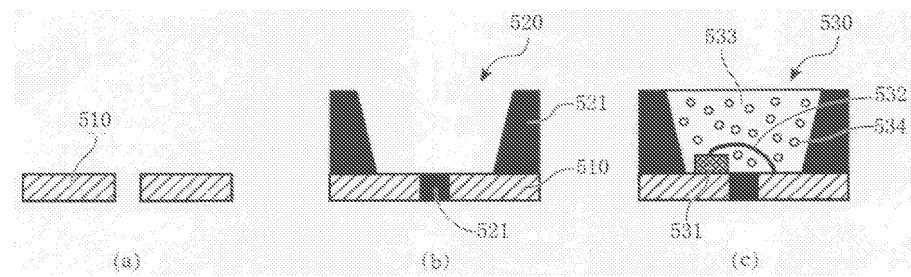
도면2



도면3



도면4



도면5

