



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0148086
(43) 공개일자 2021년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/26 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 59/26 (2013.01)
C08G 59/4028 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7026486
(22) 출원일자(국제) 2020년03월27일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2021년08월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/013956
(87) 국제공개번호 WO 2020/196819
국제공개일자 2020년10월01일

(30) 우선권주장
JP-P-2019-060745 2019년03월27일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시킴가이사 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고

(72) 발명자
코바야시 쇼타
일본국 사이타마켄 쿠키시 쇼부초 쇼와누마 20반 치 가부시킴가이사 아데카 내
타마소 켄이치
일본국 사이타마켄 쿠키시 쇼부초 쇼와누마 20반 치 가부시킴가이사 아데카 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명의 과제는 광 조사 및 가열에 의한 경화성이 뛰어나고, 액상 봉지제, 액상 접착제, 카메라 모듈용 접착제, 액정 씰링제 등의 용도에 알맞은 경화성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

본 발명은 (A) 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지, (B) 티올계 경화제, (C) 광 라디칼 개시제 및 (D) 열감응성 경화제를 함유하여 이루어지는 경화성 수지 조성물이다. (A) 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물이 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. (B)성분인 티올계 경화제가 25℃에서 액상인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/4064 (2013.01)

C08G 59/56 (2013.01)

C08G 59/68 (2013.01)

(72) 발명자

오가와 료

일본국 사이타마켄 쿠키시 쇼부초 쇼와누마 20반치
가부시키키가이샤 아데카 내

나가마츠 타모츠

일본국 사이타마켄 쿠키시 쇼부초 쇼와누마 20반치
가부시키키가이샤 아데카 내

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물, (B) 티올계 경화제, (C) 광 라디칼 개시제, 그리고 (D) 열잠재성 경화제 및 경화 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

(A) 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물이, 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지인, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

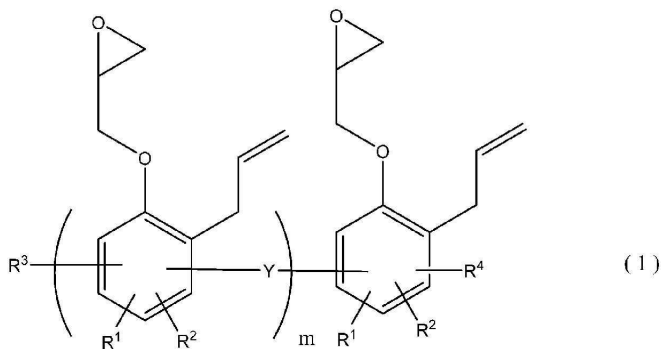
제2항에 있어서,

상기 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지가 벤젠환을 가지며, 알릴기가 에폭시기에 대하여 오르토 위치에 위치하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지가 하기 식(1)로 나타내는 화합물인, 경화성 수지 조성물.

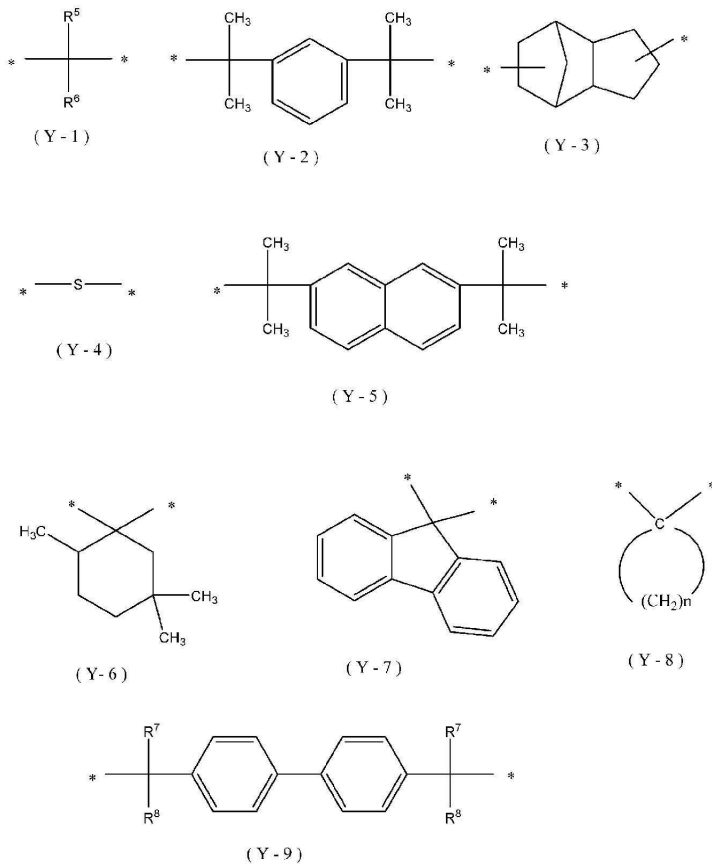


(식 중 m은 0 또는 양수를 나타내고, Y는 -S-, 또는 무치환 혹은 불소 치환의 2가의 탄화수소기를 나타내며, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 알릴기 또는 글리시딜옥시기를 나타낸다.)

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 식(1)에서의 Y가 하기 식(Y-1)~(Y-9)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 경화성 수지 조성물.



(식 중 n은 4~12의 정수를 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 무치환 혹은 불소 치환의 메틸기를 나타내며, *는 결합수(結合手)를 나타낸다.)

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
(B)성분인 티올계 경화제가 25℃에서 액상인, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
(B)성분인 티올계 경화제가 폴리티올 화합물인, 경화성 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 폴리티올 화합물은 다가 알코올류의 폴리티올에테르, 또는 환 내에 적어도 하나의 질소를 포함하는 복소환을 가지는 폴리티올인, 경화성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
(B)성분인 티올계 경화제를, (A)성분 중의 알릴기 1당량에 대하여 0.5당량 이상 1.5당량 이하 함유하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

(C)성분인 광 라디칼 개시제가, 아세토페논계 화합물, 벤질계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물 및 옥시메스테르계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 경화성 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

(C)성분이 아미노아세토페논계 화합물인, 경화성 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

(D)성분이 변성 아민계 경화제인, 경화성 수지 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 변성 아민계 경화제가, 활성 수소를 1개 이상 가지는 아민 화합물의 폴리에폭시 및/또는 이소시아네이트 부가물인, 경화성 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물에 대하여 광을 조사함으로써 가경화시키는 공정과,

가경화시킨 경화성 수지 조성물을 가열함으로써 경화시키는 공정을 구비하는, 경화성 수지 조성물의 경화 방법.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 광에 의해 가경화시킨 후에 열에 의해 경화시켜 얻어지는 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광 및 열에 의해 경화 가능하고, 액정 셀링제, 카메라 모듈용 접착제 등의 용도에 알맞게 사용할 수 있는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지는 접착제, 점착제, 봉지제, 도료, 코팅제 및 성형재료 등의 폭넓은 분야에서 이용되고 있다.

[0003] 최근, 스마트폰 등의 휴대기기의 박형화에 따라, 스마트폰 등의 휴대기기에 탑재되는 카메라 모듈은 소형화되어 오고 있다. 카메라 모듈의 소형화에 의해, 카메라 모듈의 구성 부재들을 접합하는 부위도 미세해지고 있기 때문에, 이들을 접합하는 접착제로부터 형성되는 접착층에는 높은 접착 강도가 요구된다.

[0004] 또한, 카메라 모듈 등의 조립에 사용되는 접착제는 고온처리에 의한 이미지 센서 등으로의 열적ダメージ를 피하기 위해 저온 경화성이 요구되고, 또한 생산 효율 향상의 관점에서 단시간 경화성도 동시에 요구된다. 이와 같은 관점에서, 저온 단시간 경화형 접착제로서, 자외선 경화형 접착제나 열경화 에폭시 수지계 접착제가 많이 이용되고 있다. 그러나 자외선 경화형 접착제는 속경화가 가능한 반면, 빛이 닿지 않는 부분의 접착에는 사용할 수 없는 등의 결점이 있다. 한편, 열경화 에폭시 수지계 접착제는 저온 단시간 경화형 접착제라고 해도, 접착하는 동안은 접착 자세를 유지하기 위해 접착하는 부재(부품)를 지그(jig)나 장치로 고정해야 하고, 또한 가열에 의한 온도 상승에 의해 점도가 저하되어, 경화 직전에 드리핑(dripping)이 생기거나 원하는 부분 이외에 흘러 버리는 등의 문제가 생겨, 반드시 만족할 수 있는 것이 아니었다.

[0005] 상술한 바와 같은 문제를 해결하기 위해, 광 조사에 의한 경화(예비경화)에 의해 가(假)고정하고, 열에 의해 추

가로 경화(본경화)시켜서 접착하는 타입의 접착제가 제안되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 글리시딜기와 (메타)아크로일기를 가지는 화합물로 이루어지는 경화성 성분, 폴리티올 화합물 및 에폭시 경화 촉진제를 함유하는 광 및 가열 경화성 조성물이 제안되고 있고, 특허문헌 2에는 에폭시 수지, 광 양이온 중합 개시제 및 열 음이온 경화제를 포함하는, 잠재성 경화형 에폭시 수지 조성물이 제안되고 있으며, 특허문헌 3에는 (메타)아크로일기를 가지는 화합물, 폴리티올 화합물, 광 라디칼 발생제, 잠재성 경화제를 포함하는 경화성 조성물이 제안되고 있고, (메타)아크로일기 및 에폭시기를 가지는 화합물도 기재되어 있다.

[0006] 그러나 상기 문헌에 시사되어 있는 에폭시(메타)아크릴레이트는 그 제법 상에서 폴리에폭시 수지와, 폴리(메타)아크릴 수지의 혼합물이 되기 때문에 접착성의 개선 효과를 만족시킬 수 있는 것이 얻어지지 않는다는 결점, 또한 그 점도가 높기 때문에 이것을 사용하여 얻어지는 경화성 수지 조성물의 점도가 높아진다는 결점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2009-51954호
- (특허문헌 0002) US2009/076180A1
- (특허문헌 0003) WO2018/181421

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 과제는 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어나고, 또한 낮은 점도이며 저장 안정성이 뛰어난 봉지제(封止劑) 혹은 접착제를 제공할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

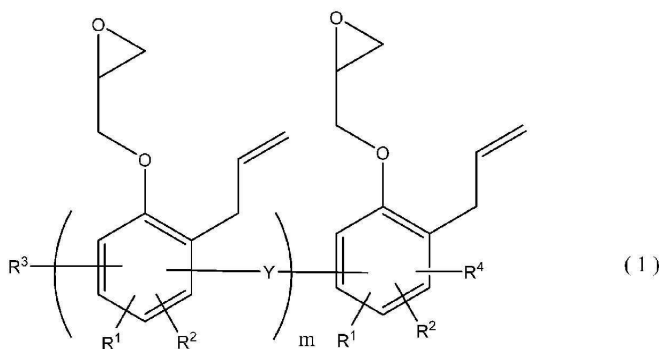
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 상기 과제는 (A) 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물, (B) 티올계 경화제, (C) 광 라디칼 개시제, 및 (D) 열잠재성 경화제 및 경화 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 경화성 수지 조성물에 의해 해결되었다.

[0010] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A) 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물이 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지가 벤젠환을 가지며, 알릴기가 에폭시기에 대하여 오르토 위치에 위치하는 것이 바람직하다.

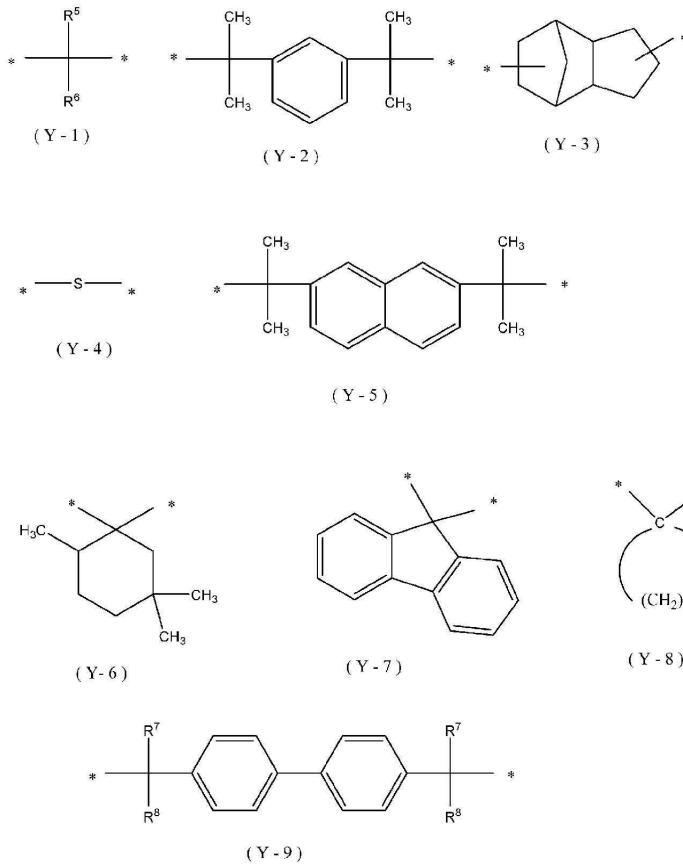
[0012] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A) 성분인 화합물이 하기 식(1)로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



[0013] [0014] (식 중 m은 0 또는 양수를 나타내고, Y는 -S-, 또는 무치환 혹은 불소 치환의 2가의 탄화수소기를 나타내며, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 알릴기 또는 글리시딜옥시기를 나타낸

다.)

[0015] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 식(1)에서의 Y가 하기 식(Y-1)~(Y-9)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.



[0016]

[0017] (식 중 n은 4~12의 정수를 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 무치환 혹은 불소 치환의 메틸기를 나타내며, *는 결합수(結合手)를 나타낸다.)

[0018] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (B)성분으로 나타내는 티올계 경화제가 25℃에서 액상인 티올계 경화제인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (B)성분인 티올계 경화제가 폴리티올 화합물인 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 폴리티올 화합물이, 다가 알코올류의 폴리티올에테르, 또는 환 내에 적어도 하나의 질소를 포함하는 복소환을 가지는 폴리티올인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (B)성분인 티올계 경화제를, (A)성분 중의 알릴기 1당량에 대하여 0.5당량 이상 1.5당량 이하 함유하는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (C)성분인 광 라디칼 개시제가, 아세토페논계 화합물, 벤질계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물 및 옥심에스테르계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (C)성분이 아미노아세토페논계 화합물인 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (D)성분이 변성 아민계 경화제인 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 변성 아민계 경화제가, 활성 수소를 1개 이상 가지는 아민 화합물의 폴리에폭시 및/또는 이소시아네이트 부가물인 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 경화성 수지 조성물을 광에 의해 가경화시키는 공정과, 가경화시킨 경화성 수지 조성물을 열에 의해 경화시키는 공정을 구비하는, 경화성 수지 조성물의 경화 방법을 제공하는 것이다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 경화성 수지 조성물을 광에 의해 가경화시킨 후에, 열에 의해 경화시켜서 얻어지는 경화물을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 광 경화성이 뛰어나고, 또한 열 경화성이 뛰어난 경화성 수지 조성물이 얻어진다. 상기 경화성 수지 조성물에 대해서는 광에 의해 가경화되고, 그 후 열에 의해 본경화를 실시하는 듀얼 경화를 실시할 수 있다. 이들 특성으로부터, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 액상 봉지제, 액상 접착제, 카메라 모듈용 접착제 및 액정 셀링제 등의 용도에 유용한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

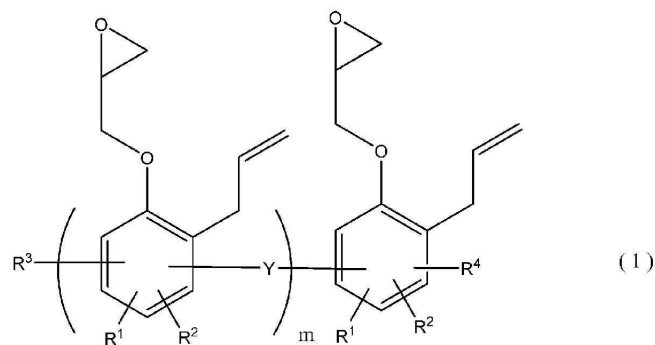
[0029] 이하, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 대해 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A) 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물(이하, 간단히 (A)성분이라고 하는 경우가 있음.)을 함유한다. 상기 (A)성분인 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물로는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지, 또는 복소환 골격에 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물을 들 수 있다. 본 발명에서는 내열성이 뛰어나고, 또한 에폭시기의 반응성이 뛰어난 것이 되기 때문에, 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0031] 상기 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지는 벤젠환 등의 단환식의 방향환을 함유하는 것이어도 되고, 나프탈렌환 등의 축합환식의 방향환을 가지는 것이어도 된다. (A)성분이 상기 방향족형 에폭시 수지인 경우, 에폭시기는, 상기 방향족형 에폭시 수지 중의 방향환에 1개 결합되어 있어도 되고, 2개 이상 결합되어 있어도 된다. 에폭시기가 결합되어 있는 방향환에는 알릴기가 1개 결합되어 있어도 되고, 2개 이상 결합되어 있어도 된다. 상기 방향족형 에폭시 수지에서의 에폭시기와 알릴기의 비는 경화성이 한층 양호해지기 때문에, 에폭시기 1개에 대하여, 알릴기가 0.5~3개인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다.

[0032] 본 발명에서는 원료의 입수가 용이하기 때문에, 방향족형 에폭시 수지가 벤젠환을 가지는 것이 바람직하다. 방향족형 에폭시 수지가 벤젠환을 가지는 경우, 알릴기가 에폭시기에 대하여 적어도 오르토 위치에 위치하는 것이 바람직하고, 알릴기가 에폭시기에 대하여 오르토 위치에만 위치하는 것이 더 바람직하다.

[0033] 상기 알릴기를 가지는 방향족형 에폭시 수지로는, 하기 식(1)로 나타내는 화합물이 바람직하다.



[0034]

[0035] (식 중 m은 0 또는 양수를 나타내고, Y는 -S-, 또는 무치환 혹은 불소 치환의 2가의 탄화수소기를 나타내며, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 알릴기 또는 글리시딜옥시기를 나타낸다.)

[0036] 식(1) 중의 R¹, R², R³ 및 R⁴로 나타내는 탄소수 1~4의 알킬기로는 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 직쇄 알킬기, 그리고 이소프로필, 제2 부틸, 제3 부틸 및 이소부틸메틸기 등의 분기 알킬기를 들 수 있다.

[0037] 상기 식(1) 중의 Y로 나타내는 2가의 탄화수소기로는 예를 들면, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알킬렌알킬렌기, 아릴렌기 및 아릴렌알킬렌기 등을 들 수 있다.

[0038] 상기 알킬렌기는 탄소 원자수가 탄소 원자수 1~30인 것이 바람직하다. 상기 알킬렌기는 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 된다. 직쇄상의 알킬렌기로는 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸,

노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실 및 이코실 등의 직쇄상의 알킬기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 분기상의 알킬렌기로는 예를 들면, 이소프로필, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 이소옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 이소노닐 및 이소데실 등의 분기상의 알킬렌기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 알킬렌기는 직쇄 알킬렌기가 바람직하다.

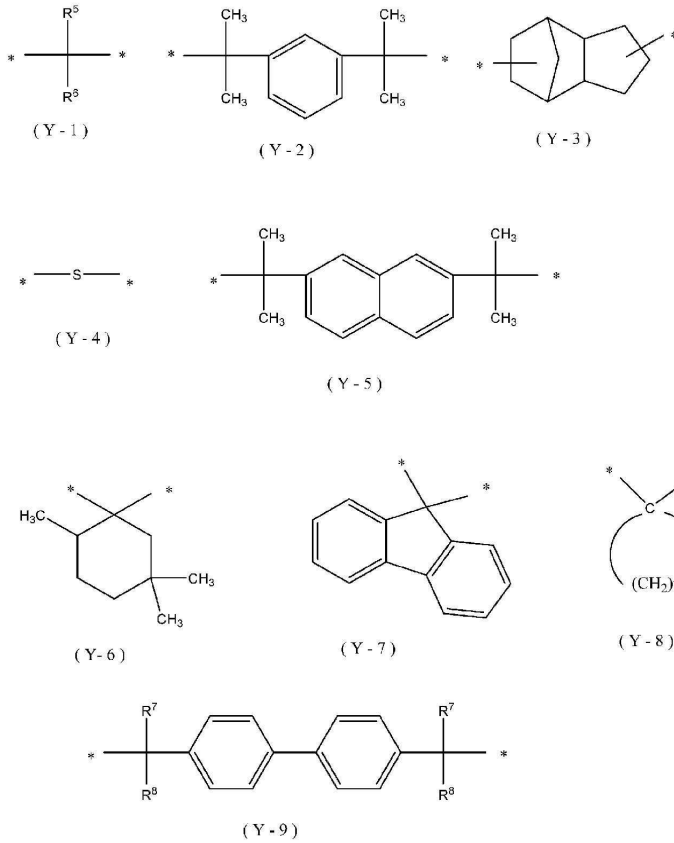
[0039] 상기 시클로알킬렌기는, 탄소 원자수가 탄소 원자수 6~30인 것이 바람직하다. 상기 시클로알킬렌기는 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 단환식 시클로알킬렌기로는 예를 들면, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 시클로트리데실, 시클로테트라데실, 시클로펜타데실, 시클로헥사데실, 시클로헵타데실, 시클로옥타데실, 시클로노나데실 및 시클로이코실 등의 단환식 시클로알킬기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 다환식 시클로알킬렌기로는 예를 들면, 아다만틸, 테카하이드로나프틸, 옥타하이드로펜탈렌, 비시클로[1.1.1]펜타닐 및 테트라테카하이드로안트라세닐 등의 다환식 시클로알킬기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 시클로알킬렌기는 다환식 시클로알킬렌기가 바람직하다.

[0040] 본 발명에서 시클로알킬렌알킬렌기란, 1개 이상의 알킬렌기와 1개 이상의 시클로알킬렌기가 조합된 2개의 기이다. 상기 시클로알킬렌알킬렌기는 탄소 원자수가 탄소 원자수 7~30인 것이 바람직하다. 상기 시클로알킬렌알킬렌기 중의 시클로알킬렌기는 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 단환식 시클로알킬렌알킬렌기로는 상기 알킬기의 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 상기 단환식 시클로알킬기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기, 또는 상기 단환식 시클로알킬기의 2개 이상의 수소 원자가 상기 알킬기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 다환식 시클로알킬렌알킬렌기로는 상기 알킬기의 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 상기 다환식 시클로알킬기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기, 또는 상기 다환식 시클로알킬기의 2개 이상의 수소 원자가 상기 알킬기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 본 발명에서는 시클로알킬렌알킬렌기는 단환식 시클로알킬렌알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0041] 상기 아릴렌기는 탄소 원자수가 탄소 원자수 6~30인 것이 바람직하다. 상기 아릴렌기는 단환식이어도 되고, 축합환식이어도 된다. 단환식 아릴렌기로는 예를 들면, 페닐 및 비페닐틸 등의 단환식 아릴기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 축합환식 아릴렌알킬렌기로는 나프틸, 안트릴, 페난트레닐, 및 플루오렌 등의 축합환식 아릴기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 아릴렌기는 축합환식 아릴렌기가 바람직하다.

[0042] 본 발명에서 아릴렌알킬렌기란, 1개 이상의 알킬렌기와 1개 이상의 아릴렌기가 조합된 2개의 기이다. 상기 아릴렌알킬렌기는 탄소 원자수가 탄소 원자수 7~30인 것이 바람직하다. 상기 아릴렌알킬렌기 중의 아릴렌기는 단환식이어도 되고, 축합환식이어도 된다. 단환식 아릴렌알킬렌기로는 상기 알킬기의 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 상기 단환식 아릴기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기, 또는 상기 단환식 아릴기의 2개 이상의 수소 원자가 상기 알킬기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 축합환식 아릴렌알킬렌기로는 상기 알킬기의 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 상기 축합환식 아릴기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기, 또는 상기 축합환식 아릴기의 2개 이상의 수소 원자가 상기 알킬기로 치환된 기로부터 수소 원자 1개를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 아릴렌알킬렌기는 단환식 아릴렌알킬렌기 또는 축합환식 아릴렌알킬렌기가 바람직하다.

[0043] 본 발명에서는 상기 식(1)에서의 Y가 하기 식(Y-1)~(Y-9)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.



[0044]

[0045]

(식 중 n은 4~12의 정수를 나타내고, R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 무치환 혹은 불소 치환의 메틸기를 나타내며, *는 결합수를 나타낸다.)

[0046]

식(1) 중의 R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 로 나타내는 불소 치환의 메틸기는 모노플루오로메틸이어도 되고, 디플루오로메틸이어도 되며, 트리플루오로메틸이어도 된다.

[0047]

본 발명에서는 Y가 Y-1인 화합물이 낮은 점도이기 때문에 특히 바람직하다. Y가 Y-1인 화합물 중에서도 R^5 가 수소 원자인 것이 원료의 입수가 용이하기 때문에 바람직하다.

[0048]

식(1)에서의 m은 0 또는 양수를 나타낸다. m이 정수인 경우, 낮은 점도이기 때문에, m은 0 초과 10 이하인 것이 바람직하고, m은 0 초과 5 이하인 것이 보다 바람직하며, m은 0 초과 3 이하인 것이 더 바람직하고, 0 초과 1 이하인 것이 보다 더 바람직하며, 0 초과 0.5 이하가 특히 바람직하다. 식(1)에서의 m은 예를 들면, 식(1)로 나타내는 화합물의 제조에 사용되는 알릴페놀류나 알데히드류 등의 원료 투입 비율로부터 결정할 수 있다.

[0049]

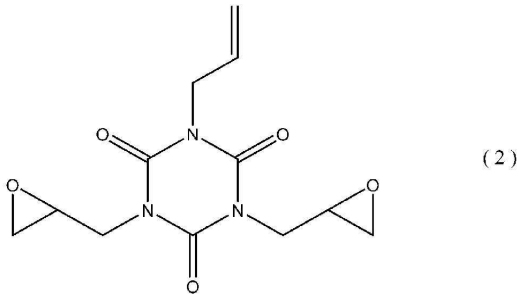
상기 식(1)로 나타내는 화합물은 예를 들면, MEH-8000H(메이와 가세이(주) 제품 알릴페놀노볼락) 등의 알릴기를 가지는 페놀류를 에피클로로하이드린을 사용하여 에폭시화함으로써 용이하게 얻을 수 있다.

[0050]

본 발명에서는 원료의 입수가 용이하기 때문에 식(1) 중의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0051]

복소환 골격에 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물로는 원료의 입수가 용이하기 때문에, 하기 식(2)로 나타내는 화합물이 바람직하다.



[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 (A) 성분인 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물은 경화성이 한층 양호해지기 때문에 그 에폭시 당량이 50~500g/eq.인 것이 바람직하고, 80~400g/eq.인 것이 보다 바람직하며, 100~300g/eq.인 것이 더 바람직하다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A)성분에 더하여, 광의 조사나 가열에 의해 경화 가능하고, 또한 (A)성분과는 다른 기타 중합성 화합물을 함유하고 있어도 된다. 기타 중합성 화합물로는 예를 들면, (A)성분에 포함되지 않는 에폭시 수지나 (A)성분에 포함되지 않는 라디칼 중합성 화합물을 들 수 있다. 단, 본 발명의 경화성 수지 조성물이 기타 중합성 화합물을 함유하는 경우, 본 발명의 효과가 충분히 발휘되지 않을 우려가 있기 때문에, 경화성 수지 조성물에서의 기타 중합성 화합물의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 100질량부를 초과하지 않는 것이 바람직하고, 50질량부를 초과하지 않는 것이 특히 바람직하며, 10질량부를 초과하지 않는 것이 특히 바람직하다.

상기 (A)성분에 포함되지 않는 에폭시 수지로는 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 피로카테콜, 플로로글루시놀 등의 단핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥산디올, 폴리글리콜, 티오디글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 비스페놀A-알킬렌옥사이드 부가물 등의 다가 알코올류의 폴리글리시딜에테르; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 숙신산, 글루타르산, 수베르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 다이머산, 트리머산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 등의 지방족, 방향족 또는 지환족 다염기산의 글리시딜에스테르류; 글리시딜메타크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체; 비닐시클로헥센디에폭사이드, 디시클로펜탄디엔디에폭사이드, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-6-메틸시클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트 등의 환상 올레핀 화합물의 에폭시화물; 에폭시화폴리부타디엔, 에폭시화스티렌-부타디엔 공중합물 등의 에폭시화 공역 디엔 중합체, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들 에폭시 수지는 말단 이소시아네이트의 프리폴리머에 의해 내부 가교된 것, 혹은 다가의 활성 수소 화합물(다가 페놀, 폴리아민, 카르보닐기 함유 화합물, 폴리인산에스테르 등)을 사용하여 고분자량화한 것이어도 된다.

상기 (A)성분에 포함되지 않는 에폭시 수지의 시판품으로는 예를 들면, 테나콜 EX-313, 테나콜 EX-314, 테나콜 EX-321, 테나콜 EX-411, 테나콜 EX-421, 테나콜 EX-512, 테나콜 EX-521, 테나콜 EX-611, 테나콜 EX-612, 테나콜 EX-614, 테나콜 EX-622, 테나콜 EX-830, 테나콜 EX-832, 테나콜 EX-841, 테나콜 EX-861, 테나콜 EX-920, 테나콜 EX-931, 테나콜 EX-201, 테나콜 EX-711, 테나콜 EX-721(나가세케무텍쿠스사 제품); 에포라이트 200E, 에포라이트 400E, 에포라이트 70P, 에포라이트 200P, 에포라이트 400P(교에이샤 가가쿠사 제품), 아데카레진 EP-4088S, EP-4088L, EP-4080E, 아데카레진 EP-4000, 아데카레진 EP-4005, 아데카레진 EP-4100, 아데카레진 EP-4901(ADEKA사 제품); 오그솔 PG-100, 오그솔 EG-200, 오그솔 EG-210, 오그솔 EG-250(오사카 가스 케미칼사 제품); YD시리즈, YDF시리즈, YDPN시리즈, TDCN시리즈(신닛테츠 수미킨 가가쿠); 셀록사이드 2021P, 셀록사이드 2081(다이셀사 제품); TECHMORE VG-3101L(프린테크사 제품); EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, XD-1000, NC-3000, EPPN-501H, EPPN-501HY, EPPN-502H, NC-7000L(니혼 카야쿠사 제품); YX8800(미쓰비시 케미칼 제품); HP4032, HP4032D, HP4700(DIC사 제품) 등을 들 수 있다.

상기 (A)성분과는 다른 라디칼 중합성 화합물로는 예를 들면, N-메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-부틸(메타)아크릴아미드, N-헥실(메타)아크릴아미드 등의 N-알킬기 함유 (메타)아크릴아미드 유도체; N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메타)아크릴아미드, N-메틸올-N-프로판(메타)아크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-에톡시메틸아

크릴아미드 등의 N-알콕시기 함유 (메타)아크릴아미드 유도체, N-아크릴로일모르폴린, N-아크릴로일피페리딘, N-메타크릴로일피페리딘, N-아크릴로일피롤리딘 등의 (메타)아크릴아미드 유도체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌 등의 불포화 지방족 탄화수소; (메타)아크릴산, α-클로로아크릴산, 이타콘산, 말레산, 시트라콘산, 푸마르산, 하이믹산, 크로톤산, 이소크로톤산, 비닐아세트산, 알릴아세트산, 계피산, 소르브산, 메사콘산, 숙신산모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등의 양 말단에 카르복시기와 수산기를 가지는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트; 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트·말레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트·말레이트, 디시클로펜타디엔·말레이트 혹은 1개의 카르복실기와 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 다관능 (메타)아크릴레이트 등의 불포화 다염기산; (메타)아크릴산-2-하이드록시에틸, (메타)아크릴산-2-하이드록시프로필, (메타)아크릴산글리시딜, 하기 아크릴 화합물 No.1-No.4, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산-t-부틸, (메타)아크릴산시클로헥실, (메타)아크릴산n-옥틸, (메타)아크릴산이소옥틸, (메타)아크릴산이소노닐, (메타)아크릴산스테아릴, (메타)아크릴산라우릴, (메타)아크릴산메톡시에틸, (메타)아크릴산디메틸아미노메틸, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸, (메타)아크릴산아미노프로필, (메타)아크릴산디메틸아미노프로필, (메타)아크릴산에톡시에틸, (메타)아크릴산폴리(에톡시)에틸, (메타)아크릴산부톡시에톡시에틸, (메타)아크릴산에틸헥실, (메타)아크릴산페녹시에틸, (메타)아크릴산테트라하이드로푸릴, (메타)아크릴산비닐, (메타)아크릴산알릴, (메타)아크릴산벤질, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메틸올디(메타)아크릴레이트, 트리[(메타)아크릴로일에틸]이소시아누레이트, 폴리에스테르(메타)아크릴레이트 올리고머 등의 불포화 일염기산 및 다가 알코올 또는 다가 페놀의 에스테르; (메타)아크릴산아연, (메타)아크릴산마그네슘 등의 불포화 다염기산의 금속염; 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 트리알킬테트라하이드로 무수 프탈산, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 트리알킬테트라하이드로 무수 프탈산-무수 말레산 부가물, 도데세닐 무수 숙신산, 무수 메틸하이믹산 등의 불포화 다염기산의 산 무수물; 아크롤레인 등의 불포화 알데히드; (메타)아크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴, 시안화알릴 등의 불포화 니트릴; 스티렌, 4-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-하이드록시스티렌, 4-클로로스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔, 비닐안식향산, 비닐페놀, 비닐술폰산, 4-비닐벤젠술폰산, 비닐벤질메틸에테르, 비닐벤질글리시딜에테르 등의 불포화 방향족 화합물; 메틸비닐케톤 등의 불포화 케톤; 비닐아민, 알릴아민, N-비닐피롤리돈, 비닐피페리딘 등의 불포화 아민 화합물; 알릴알코올, 크로틸알코올 등의 비닐알코올; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 알릴글리시딜에테르 등의 비닐에테르; 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 불포화 이미드류; 인텐, 1-메틸인텐 등의 인텐류; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 지방족 공역 디엔류; 폴리스티렌, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메타)아크릴레이트, 폴리실록산 등의 중합체 분자쇄의 말단에 모노(메타)아크릴로일기를 가지는 매크로 모노머류; 비닐클로라이드, 비닐리덴클로라이드, 디비닐숙시네이트, 디알릴프탈레이트, 트리알릴포스페이트, 트리알릴이소시아누레이트, 비닐티오에테르, 비닐이미다졸, 비닐옥사졸린, 비닐카바졸, 비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 수산기 함유 비닐 모노머 및 폴리이소시아네이트 화합물의 비닐우레탄 화합물, 수산기 함유 비닐 모노머 및 폴리에폭시 화합물의 비닐에폭시 화합물을 들 수 있다.

[0058] 상기 (A)성분에 포함되지 않는 라디칼 중합성 화합물의 시판품으로는 예를 들면, FFM-2, FFM-3, FFM-4 및 FFM-5(후지필름사 제품), 카야라드 DPHA, DPEA-12, PEG400DA, THE-330, RP-1040, NPGDA, PET30, R-684(이상, 니혼 카야쿠사 제품); 아로닉스 M-215, M-350(이상, 도아 고세이 제품); NK에스테르A-DPH, A-TMPT, A-DCP, A-HD-N, TMPT, DCP, NPG 및 HD-N(이상, 신나카무라 가가쿠 고교 제품); SPC-1000, SPC-3000(이상, 쇼와 덴코 제품); 등을 들 수 있다.

[0059] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (B) 티올계 경화제를 함유하는 것이다. (B)성분인 티올계 경화제는 (A)성분을 광의 조사 및 가열에 의해 경화시키기 위해 사용된다. 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 (B) 티올계 경화제는 낮은 점도의 경화성 수지 조성물을 얻는다는 관점에서 25℃에서 액상인 것이 바람직하다.

[0060] (B) 티올계 경화제로는 예를 들면, 폴리티올 화합물을 들 수 있다. 상기 폴리티올 화합물로는 예를 들면, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 디펜타에리트

리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토푸티레이트), 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)-1,3,4,6-테트라아자오크하이드로펜탈렌-2,5-디온, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로필)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7- 혹은 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)글리콜우릴, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 테트라키스(메르캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-메르캅토에틸티오메틸)메탄, 테트라키스(3-메르캅토프로필티오메틸)메탄, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄, 4,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,3-디티안, 1,1,5,5-테트라키스(메르캅토메틸티오)-3-티아펜탄, 1,1,6,6-테트라키스(메르캅토메틸티오)-3,4-디티아핵산, 2,2-비스(메르캅토메틸티오)에탄티올, 3-메르캅토메틸티오-1,7-디메르캅토-2,6-디티아헵탄, 3,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,9-디메르캅토-2,5,8-트리티아노난, 3-메르캅토메틸티오-1,6-디메르캅토-2,5-디티아핵산, 1,1,9,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-5-(3,3-비스(메르캅토메틸티오)-1-티아프로필)3,7-디티아노난, 트리스(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)메탄, 트리스(4,4-비스(메르캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 테트라키스(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)메탄, 테트라키스(4,4-비스(메르캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 3,5,9,11-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,13-디메르캅토-2,6,8,12-테트라티아트리데칸, 3,5,9,11,15,17-헥사키스(메르캅토메틸티오)-1,19-디메르캅토-2,6,8,12,14,18-헥사티아노나데칸, 9-(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)-3,5,13,15-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,17-디메르캅토-2,6,8,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3,4,8,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,11-디메르캅토-2,5,7,10-테트라티아운데칸, 3,4,8,9,13,14-헥사키스(메르캅토메틸티오)-1,16-디메르캅토-2,5,7,10,12,15-헥사티아헥사데칸, 8-[비스(메르캅토메틸티오)메틸]-3,4,12,13-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,15-디메르캅토-2,5,7,9,11,14-헥사티아헵타데칸, 4,6-비스[3,5-비스(메르캅토메틸티오)-7-메르캅토-2,6-디티아헵틸티오]-1,3-디티안, 4-[3,5-비스(메르캅토메틸티오)-7-메르캅토-2,6-디티아헵틸티오]-6-메르캅토메틸티오-1,3-디티안, 1,1-비스[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-1,3-비스(메르캅토메틸티오)프로판, 1-[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-3-[2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸]-7,9-비스(메르캅토메틸티오)-2,4,6,10-테트라티아운데칸, 1,5-비스[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-2,4-디티아펜탄, 3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-7,9-비스(메르캅토메틸티오)-1,11-디메르캅토-2,4,6,10-테트라티아운데칸, 9-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-3,5,13,15-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,17-디메르캅토-2,6,8,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-7,9,13,15-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,17-디메르캅토-2,4,6,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3,7-비스[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-1,9-디메르캅토-2,4,6,8-테트라티아노난, 4,6-비스{3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-5-메르캅토-2,4-디티아헵틸티오}-1,3-디티안, 4,6-비스[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-6-[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-1,3-디티안, 4-[3,4,8,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-11-메르캅토-2,5,7,10-테트라티아운데실]-5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오란, 4,5-비스[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아핵실티오]-1,3-디티오란, 4-[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아핵실티오]-5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오란, 4-[3-비스(메르캅토메틸티오)메틸-5,6-비스(메르캅토메틸티오)-8-메르캅토-2,4,7-트리티아옥틸]-5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오란, 2-{비스[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아핵실티오]메틸}-1,3-디티에탄, 2-[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아핵실티오]메르캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 2-[3,4,8,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-11-메르캅토-2,5,7,10-테트라티아운데실티오]메르캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 2-[3-비스(메르캅토메틸티오)메틸-5,6-비스(메르캅토메틸티오)-8-메르캅토-2,4,7-트리티아옥틸]메르캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 4,5-비스{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-메르캅토-2-티아프로필티오}-1,3-디티오란, 4-{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-메르캅토-2-티아프로필티오}-5-[1,2-비스(메르캅토메틸티오)-4-메르캅토-3-티아부틸티오]-1,3-디티오란, 2-{비스[4-(5-메르캅토메틸티오)-1,3-디티오라닐]티오]메틸}-1,3-디티에탄, 4-[4-(5-메르캅토메틸티오)-1,3-디티오라닐]티오}-5-{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-메르캅토-2-티아프로필티오}-1,3-디티오란 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 이들 폴리티올 화합물의 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0061] 이들 폴리티올 화합물의 시판품으로는 예를 들면, 시코쿠 가세이 고교(주) 제품 TS-G, SC 유키 가가쿠(주) 제품 DPMP, PEMP, 요도 가가쿠(주) PETG 등을 들 수 있다.

[0062] 본 발명에서는 경화성 조성물이 경화성이 한층 뛰어난 것이 되기 때문에 4가 이상의 폴리에틸렌티올 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌티올 화합물의 가수(價數)의 상한값은 특별히 제한은 없지만, 6가 이하로

하는 것이 바람직하다.

- [0063] 본 발명의 경화성 조성물에서는 경화성 조성물이 경화성이 한층 뛰어난 것이 되기 때문에, (B)티올계 경화제로서, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프티레이트) 등의 다가 알코올류의 폴리티올에테르를 사용하는 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, (B)티올계 경화제로서, 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)글리콜우릴 및 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로필)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등의 환 내에 적어도 하나의 질소를 포함하는 복소환을 가지는 폴리티올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 경화성 조성물에서의 (B)티올계 경화제의 함유량은, (A)성분 중의 알릴기 및 에폭시기와 반응할 수 있는 티올기를 가지기에 충분한 양이면 된다. 양호한 경화물을 얻는 관점에서, 본 발명의 경화성 조성물에서의 (B)티올계 경화제의 함유량은, (B)성분이 (A)성분 중의 알릴기 및 에폭시기 양자와 반응할 수 있기 때문에 그 하한값이, (A)성분 중의 알릴기 1당량에 대하여 0.5당량 이상이 되는 양이 바람직하고, 0.7당량 이상이 되는 양이 보다 바람직하며, 0.8당량 이상이 되는 양이 더 바람직하고, 그 상한값은 (A)성분 중의 알릴기 1당량에 대하여 3.0당량 이하가 되는 양이 바람직하고, 1.5당량 이하가 되는 양이 보다 바람직하며, 1.2당량 이하가 되는 양이 더 바람직하고, 1.0당량 이하가 되는 양이 특히 바람직하다. 동일한 관점에서, 본 발명의 경화성 조성물에서의 (B)티올계 경화제의 함유량은, (A)성분 중의 알릴기 1당량에 대하여 0.5~3.0당량이 되는 양이 바람직하고, 0.7~2.7당량이 되는 양이 보다 바람직하며, 0.8~2.5당량이 되는 양이 보다 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (C) 광 라디칼 개시제를 함유한다. (C)성분인 광 라디칼 개시제로는 광 조사에 의해 라디칼을 발생시키는 화합물이라면 특별히 제한되지 않고 종래 기지의 화합물을 사용하는 것이 가능하다. (C) 광 라디칼 개시제로는 예를 들면, 아세토페논계 화합물, 벤질계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물 및 옥심에스테르계 화합물 등을 바람직한 것으로서 예시할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 양호한 광 경화성을 얻는다는 관점에서, 아세토페논계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 아세토페논계 화합물로는 예를 들면, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 4'-이소프로필-2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-하이드록시메틸-2-메틸프로피오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, p-디메틸아미노아세토페논, p-터셔리부틸디클로로아세토페논, p-터셔리부틸트리클로로아세토페논, p-아지드벤잘아세토페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인-n-부틸에테르, 벤조인 이소부틸에테르 및 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 등을 들 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 양호한 광 경화성을 얻는다는 관점에서, p-디메틸아미노아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논 등의 아미노아세토페논계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 벤질계 화합물로는 예를 들면, 벤질 등을 들 수 있다.
- [0068] 벤조페논계 화합물로는 예를 들면, 벤조페논, o-벤조일안식향산메틸, 미힐러케톤, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논 및 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드 등을 들 수 있다.
- [0069] 티오크산톤계 화합물로는 예를 들면, 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0070] 본 발명에서 옥심에스테르계 화합물이란, 옥심에스테르기를 가지는 화합물을 의미한다. 상기 광 라디칼 중합성 개시제 중에서도 감도가 양호하기 때문에 본 발명의 경화성 조성물에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 옥심에스테르계 화합물로는, 카르바졸 골격을 가지는 화합물, 디페닐술파이드 골격을 가지는 화합물, 또는 플루오렌 골격을 가지는 화합물이 감도가 특히 높기 때문에 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 (C) 광 라디칼 개시제로서, 아세토페논계 화합물, 벤질계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물 및 옥심에스테르계 화합물 이외에 기타 광 라디칼 중합성 개시제를 사용해도 된다. 기타 광 라디칼 중합성 개시제로는, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀 옥사이드계 화합물 및 비스(시클로펜타디에닐)-비스[2,6-디플루오로-3-(필-1-일)]티타늄 등의 티타노센계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0073] 본 발명에서는 상기 광 라디칼 개시제의 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0074] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 (C) 광 라디칼 개시제로서, 시판의 광 라디칼 개시제를 사용할 수 있다.

시판의 광 라디칼 개시제로는, 아데카 옵토머 N-1414, N-1717, N-1919, 아데카 아클즈 NCI-831, NCI-930(이상, ADEKA 제품); IRGACURE184, IRGACURE369, IRGACURE651, IRGACURE907, IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE784(이상, BASF 제품); TR-PBG-304, TR-PBG-305, TR-PBG-309 및 TR-PBG-314(이상, Tronly 제품); 등을 들 수 있다.

[0075] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 (C) 광 라디칼 개시제의 함유량은 (A)성분의 알릴기와 (B)성분의 티올기의 반응을 개시하기에 충분한 양으로 하면 된다. 양호한 광 경화성을 얻는다는 관점에서, (A)성분 및 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부 함유하는 것이 바람직하고, 1~10질량부 함유하는 것이 보다 바람직하다. 동일한 관점에서, (A)성분 및 (B)성분의 합계 100질량부에 대하여 (C)성분을 0.1질량부 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.3질량부 이상 함유하는 것이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상 함유하는 것이 더 바람직하고, 0.7질량부 이상 함유하는 것이 특히 바람직하며, 또한 10질량부 이하 함유하는 것이 바람직하고, 5질량부 이하 함유하는 것이 보다 바람직하며, 2.5질량부 이하 함유하는 것이 더 바람직하고, 2.0질량부 이하 함유하는 것이 특히 바람직하며, 0.1~10질량부 함유하는 것이 바람직하고, 0.3~5질량부 함유하는 것이 보다 바람직하며, 0.5~2.5질량부 함유하는 것이 더 바람직하고, 0.7~2.0질량부 함유하는 것이 특히 바람직하며, 0.9~1.4질량부 함유하는 것이 가장 바람직하다.

[0076] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (D) 열잠재성 경화제 및 경화 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유한다. 본 발명에서 열잠재성 경화제란, 40℃ 이하에서는 경화성 수지 조성물을 경화시키지 않고, 가열에 의해 경화성 수지 조성물을 경화시키는 경화제를 의미한다. 열잠재성 경화제는 70℃ 이상의 가열에 의해 경화성 수지 조성물을 경화시키는 것이 바람직하다.

[0077] (D)성분인 열잠재성 경화제로는 예를 들면, 옥살산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드, 숙신산디하이드라지드, 글루타르산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 수베르산디하이드라지드, 아젤라산디하이드라지드, 세바스산디하이드라지드 및 프탈산디하이드라지드 등의 이염기산디하이드라지드; 벤조구아나민 및 아세트구아나민 등의 구아나민; 디시안디아미드; 벨라민; 아민과 카르복실산의 탈수 축합물, 아민과 에폭시의 부가물, 아민과 이소시아네이트의 부가물, 아민의 마이클 부가물, 아민의 마니히 반응물, 아민과 요소(尿素)의 축합물, 아민과 케톤의 축합물 등의 변성 아민계 경화제 등을 들 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은, (D)성분인 열잠재성 경화제로서, (A)성분 및 (B)성분의 경화 촉매로서도 작용하기 때문에 변성 아민계 경화제를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 상술의 열잠재성 경화제의 1종을 단독으로 사용해도 되고, 상기 열잠재성 경화제의 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0078] 상기 변성 아민계 경화제로는, 활성 수소를 1개 이상 가지는 아민 화합물의 폴리에폭시 및/또는 이소시아네이트 부가물, 혹은 이것에 페놀 수지를 조합하여 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0079] 상기 활성 수소를 1개 이상 가지는 아민 화합물로는 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노부탄, 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌디아민 등의 알킬렌디아민류; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타민 등의 폴리알킬폴리아민류; 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노메틸시클로헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실프로판, 비스(4-아미노시클로헥실)술폰, 4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 노보넨디아민 등의 지환식 폴리아민류; m-크실렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 디에틸톨루엔디아민, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아민벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,6-디아미노벤젠, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5,3',5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 폴리아민류; 벤조구아나민, 아세트구아나민 등의 구아나민류; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-아미노프로필이미다졸 등의 이미다졸류; 옥살산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드, 숙신산디하이드라지드, 글루타르산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 수베르산디하이드라지드, 아젤라산디하이드라지드, 세바스산디하이드라지드, 프탈산디하이드라지드 등의 디하이드라지드류; N,N-디메틸아미노에틸아민, N,N-디에틸아미노에틸아민, N,N-디이소프로필아미노에틸아민, N,N-디알릴아미노에틸아민, N,N-벤질메틸아미노에틸아민, N,N-디벤질아미노에틸아민, N,N-시클로헥실메틸아미노에틸아민, N,N-디시클로헥실아미노에틸아민, N-(2-아미노에틸)피롤리딘, N-(2-아미노에틸)피페리딘, N-(2-아미노에틸)모르폴린, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)-N'-메틸피페라진, N,N-디메틸아미노프로필아민, N,N-디에틸아미노프로필아민, N,N-디이소프로필아미노프로필아민, N,N-디알릴아미노프로필아민, N,N-벤질메틸아미노프로필아민, N,N-디벤질아미노프로필아민, N,N-시클로헥실메틸아미노프로필아민, N,N-디시클로헥실아미노프로필아민,

N-(3-아미노프로필)피롤리딘, N-(3-아미노프로필)피페리딘, N-(3-아미노프로필)모르폴린, N-(3-아미노프로필)피페라진, N-(3-아미노프로필)-N'-메틸피페리딘, 4-(N,N-디메틸아미노)벤질아민, 4-(N,N-디에틸아미노)벤질아민, 4-(N,N-디이소프로필아미노)벤질아민, N,N,-디메틸이소포론디아민, N,N-디메틸비스아미노시클로헥산, N,N,N'-트리메틸에틸렌디아민, N'-에틸-N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N,N'-트리메틸에틸렌디아민, N'-에틸-N,N-디메틸프로판디아민, N'-에틸-N,N-디벤질아미노프로필아민; N,N-(비스아미노프로필)-N-메틸아민, N,N-비스아미노프로필에틸아민, N,N-비스아미노프로필프로필아민, N,N-비스아미노프로필부틸아민, N,N-비스아미노프로필펜틸아민, N,N-비스아미노프로필헥실아민, N,N-비스아미노프로필-2-에틸헥실아민, N,N-비스아미노프로필시클로헥실아민, N,N-비스아미노프로필벤질아민, N,N-비스아미노프로필알릴아민, 비스 [3-(N,N-디메틸아미노프로필)] 아민, 비스 [3-(N,N-디에틸아미노프로필)] 아민, 비스 [3-(N,N-디이소프로필아미노프로필)] 아민, 비스 [3-(N,N-디부틸아미노프로필)] 아민 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 예폭시 화합물로는 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 피로카테콜, 플로로글루시놀 등의 단핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물; 디하이드록시나프탈렌, 비페놀, 메틸렌비스페놀(비스페놀F), 메틸렌비스(오르토크레졸), 에틸리덴비스페놀, 이소프로필리덴비스페놀(비스페놀A), 이소프로필리덴비스(오르토크레졸), 테트라브로모비스페놀A, 1,3-비스(4-하이드록시쿠밀벤젠), 1,4-비스(4-하이드록시쿠밀벤젠), 1,1,3-트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 1,1,2,2-테트라(4-하이드록시페닐)에탄, 티오비스페놀, 술폰비스페놀, 옥시비스페놀, 페놀노볼락, 오르토크레졸노볼락, 에틸페놀노볼락, 부틸페놀노볼락, 옥틸페놀노볼락, 레조르신노볼락, 테르펜페놀 등의 다핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥산디올, 폴리글리콜, 티오디글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 비스페놀A-알킬렌옥사이드 부가물 등의 다가 알코올류의 폴리글리시딜에테르; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 숙신산, 글루타르산, 수베르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 다이머산, 트리머산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 등의 지방족, 방향족 또는 지환족 다염기산의 글리시딜에스테르류, 및 글리시딜메타크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체; N,N-디글리시딜아닐린, 비스(4-(N-메틸-N-글리시딜아미노)페닐)메탄, 디글리시딜오르토톨루이딘 등의 글리시딜아미노기를 가지는 예폭시 화합물; 비닐시클로헥센디에폭사이드, 디시클로펜탄디엔디에폭사이드, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-6-메틸시클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트 등의 환상 올레핀 화합물의 에폭시화물; 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 스티렌-부타디엔 공중합물 등의 에폭시화 공역 디엔 중합체, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환 화합물을 들 수 있다.

[0081] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로는 예를 들면, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 1,5-테트라하이드로나프탈렌디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 디아니신딘디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥실디이소시아네이트, 노보넨디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트; 테트라메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4 및/또는 (2,4,4)-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트; 상기 예시의 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 3량화물, 뷰렛 3량화물, 트리메틸올프로판 어덕트화물 등; 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 1-메틸벤졸-2,4,6-트리이소시아네이트, 디메틸트리페닐메탄테트라이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0082] 또한, 이들 이소시아네이트 화합물은 카르보다이미드 변성, 이소시아누레이트 변성, 바이우레트 변성 등의 형태로 사용해도 되고, 각종 블로킹제에 의해 블록된 블록 이소시아네이트의 형태로 사용해도 된다.

[0083] 상기 페놀 수지로는 예를 들면, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가형 수지, 페놀아르알킬 수지(자일록 수지), 나프톨아르알킬 수지, 트리스페닐올메탄 수지, 테트라페닐올에탄 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락 수지, 비페닐 변성 페놀 수지(비스메틸렌기로 페놀 핵이 연결된 다가 페놀 화합물), 비페닐 변성 나프톨 수지(비스메틸렌기로 페놀 핵이 연결된 다가 나프톨 화합물), 아미노트리아진 변성 페놀 수지(페놀 골격, 트리아진환 및 1급 아미노기를 분자 구조 중에 가지는 화합물), 및 알콕시기 함유 방향환 변성 노볼락 수지(포름알데히드로 페놀 핵 및 알콕시기 함유 방향환이 연결된 다가 페놀 화합물) 등의 다가 페놀 화합물을 들 수 있다.

[0084] 상기 변성 아민계 경화제로는 시판품을 사용할 수 있다. 상기 변성 아민계 경화제의 시판품으로는 예를 들면,

아데카 하드너 EH-3636S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 디시안디아미드형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-4351S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 디시안디아미드형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5011S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 이미다졸형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5046S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 이미다졸형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-4357S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5057P(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5057PK(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-4370S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리에틸렌아민형 잠재성 경화제), 아미큐어 PN-23(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 제품; 아민 어덕트계 잠재성 경화제), 아미큐어 PN-40(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 제품; 아민 어덕트계 잠재성 경화제), 아미큐어 VDH(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 제품; 하이드라지드계 잠재성 경화제), 후지큐어 FXR-1020(가부시키가이샤 T&K TOKA 제품; 잠재성 경화제) 등을 들 수 있다.

[0085] 본 발명의 (D)성분인 경화 촉매로는 예를 들면, 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물; 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 포스포늄염; 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-{3- [(3-트리메톡시실릴)프로필아미노카르보닐아미노] 프로필}-2-메틸이미다졸, 1- [3-트리메톡시실릴프로필아미노메틸] -4-메틸이미다졸, 1- [3-(트리메톡시실릴프로필)] 이미다졸, 1- [3-(트리메톡시실릴프로필)] 이미다졸 등의 이미다졸류; 상기 이미다졸류와, 트리멜리트산, 이소시아누르산, 붕소 등과의 염인 이미다졸염류; 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 아민류; 트리메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염류; 3-(p-클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-페닐-1,1-디메틸우레아, 이소포론다이소시아네이트-디메틸우레아, 톨릴렌다이소시아네이트-디메틸우레아 등의 우레아류; 및, 3불화붕소와, 아민류나 에테르 화합물 등과의 착화합물 등을 예시할 수 있다. 이들 경화촉진제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0086] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 (D) 열잠재성 경화제 및 경화 촉매의 함유량은 경화성 수지 조성물이 양호한 열경화성을 가지는 것이 되고, 또한 얻어지는 경화물의 물성이 양호해지기 때문에, (A)성분 100질량부에 대하여, 열잠재성 경화제 및 경화 촉매의 합계로 0.01~55질량부인 것이 바람직하고, 0.01~20질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0087] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 광의 조사 및 가열에 의해 경화하는 것이다. 광의 조사에 의한 경화는, (A)성분의 알릴기와 (B)성분의 티올기가 (C)성분의 광 라디칼 개시제의 존재 하에서 반응함으로써 일어난다. 가열에 의한 경화는 (A)성분의 에폭시기와 (B)성분의 티올기가 (D)성분의 열잠재성 경화제 및/또는 경화 촉매의 존재 하에서 반응하여 일어나는 경우와, (A)성분의 에폭시기와 (D)성분의 열잠재성 경화제가 반응하여 일어난다고 생각된다.

[0088] 본 발명에서는 필요에 따라 상기 (A)성분, (B)성분, (C)성분 및 (D)성분 이외의 기타 성분을 함유하고 있어도 된다. 기타 성분으로는 예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-8-아미노옥틸트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민 등의 아미노실란 화합물; 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토실란 화합물; 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 에폭시실란 화합물 등의 실란 커플링제, 모노글리시딜에테르류, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 벤질알코올, 콜타르 등의 반응성 또는 비반응성의 희석제(가소제); 유리 섬유, 탄소 섬유, 셀룰로오스, 규사, 시멘트, 카올린, 클레이, 수산화알루미늄, 벤토나이트, 텔크, 실리카, 미분말 실리카, 이산화티탄, 카본 블랙, 그래파이트, 산화철, 역청 물질 등의 충전제 또는 안료; 칸델릴라 왁스, 카나우바 왁스, 목랍, 충백랍, 밀랍, 라놀린, 경랍, 몬탄 왁스, 석유 왁스, 지방산 왁스, 지방산에스테르, 지방산에테르, 방향족 에스테르, 방향족 에테르 등의 윤활제; 증점제; 텍스트로픽제; 산화 방지제; 광 안정제; 자외선흡수제; 난연제; 소포제; 방청제; 콜로이드 실리카, 콜로이드 알루미늄 등을 들 수 있고, 또한, 크실렌 수지나 석유 수지 등의 점착성 수지류를 병용할 수도 있다.

[0089] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 예를 들면, 도료, 접착제, 점착제, 코팅제, 섬유 집속제, 건축재료, 전자부품 등의 광범위한 용도에 사용할 수 있는 것이다. 특히, 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어난 것이기 때문에, 듀얼 경화가 가능한 용도에 사용할 수 있다. 즉, 액상 봉지(封止)제, 액상 접착제, 액정 셀링제, 카메라 모듈용 접착제 등의 용도에 알맞게 사용할 수 있다.

[0090] 다음으로, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화 방법에 대해 설명한다.

[0091] 본 발명의 경화 방법은, 상술의 경화성 수지 조성물에 대하여 광을 조사함으로써 가경화시키는 가경화 공정과, 가경화시킨 경화성 수지 조성물을 가열함으로써 경화시키는 경화 공정을 구비한다. 본 발명에서 가경화란, 완전히 경화된 상태는 아니지만, 경화성 수지 조성물의 탭크(tackiness)가 없어진 상태를 의미한다.

[0092] 상기 가경화 공정에서는 경화성 수지 조성물에 가시광선, 적외선, 자외선, X선 등의 광선을 조사함으로써, 경화성 수지 조성물을 가경화시킨다. 양호한 경화물(가경화물)이 얻어지기 때문에, 파장이 150~500nm인 광선을 이용하는 것이 바람직하고, 250~450nm의 광선을 이용하는 것이 보다 바람직하며, 300~400nm의 광선을 이용하는 것이 더 바람직하다. 광원으로는 저압 수은 램프(살균 램프, 형광 케미컬 램프, 블랙 라이트), 고압 방전 램프(고압 수은램프, 메탈할라이드 램프), 또는 쇼트 아크 방전 램프(초고압 수은 램프, 크세논 램프, 수은 크세논 램프) 등을 들 수 있고, 본 발명에서는 초고압 수은 램프를 사용하는 것이 바람직하다. 광원으로부터의 광은 그대로 경화성 조성물에 조사하는 경우도 있고, 필터에 의해 선택한 특정 파장(또는 특정 파장 영역)을 경화성 수지 조성물에 조사하는 경우도 있다. 바람직한 조사 에너지 밀도는 2~5000mJ/cm²이고, 더 바람직한 범위는 10~3500mJ/cm²이며, 특히 바람직한 범위는 100~3500mJ/cm²이다. 바람직한 조도는 0.1~5000mW/cm²이며, 더 바람직한 조도는 1~2000mW/cm²이다. 광을 조사할 때의 온도는 경화성 수지 조성물이 액정상을 가지도록 설정할 수 있는데, 바람직한 조사 온도는 100℃ 이하이며, 더 바람직하게는 실온이다. 100℃ 이상의 온도에서는 열에 의한 중합이 일어날 수 있으므로 양호한 배향이 얻어지지 않을 때가 있다. 실온이란, 의도적으로 가열을 실시하지 않은 상태에서의 주위의 온도를 말한다.

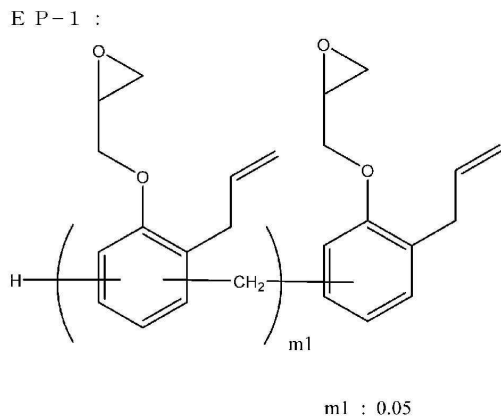
[0093] 가경화시킨 경화성 수지 조성물을 가열함으로써 경화시키는 경화 공정에서의 가열 조건에 특별히 제한은 없고, 공지의 조건을 채용할 수 있다. 경화성 수지 조성물을 확실하게 경화시키고, 또한 가열에 의한 부재에 열적 데미지를 주는 것을 피하기 위해, 50~200℃, 특히 60~150℃에서 30~120분, 특히 50~100분 가열하는 것이 바람직하다. 가열 수단으로는 예를 들면, 열순환식 오븐 등을 이용할 수 있다.

[0094] 실시예

[0095] 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이들 실시예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.

[0096] [제조예 1] 에폭시 수지 [EP-1] 의 제조 방법

[0097] 환류 장치, 교반 장치, 적하 장치를 구비한 플라스크 안에, 알릴페놀노볼락 [m1=0.05] 을 140g(1.0mol), 및 에피클로로하이드린 648g(7.0mol)을 투입하고, 적하 장치 안에 수산화나트륨 83.3g(1.0mol)을 48% 수용액으로 하여 넣어 둔다. 수산화나트륨 수용액을, 내부온도 100~120℃의 환류화로 4시간에 걸쳐 적하하고, 동시에 공비상류(共沸上流)에 의해 물을 제거했다. 그 후 1시간 더 반응시킨 뒤, 탈(脫)에피클로로하이드린, 수세, 탈용제 및 여과를 하여, 하기의 알릴페놀노볼락형 에폭시 수지 EP-1을 얻었다. EP-1의 에폭시 당량은 214g/eq.이었다.



[0098] [실시예 1~4 그리고 비교예 1 및 2]

[0100] 하기 표 1에 나타내는 성분을 같은 표에 나타내는 양으로 혼합하여, 실시예 1~4 그리고 비교예 1 및 2의 경화성 조성물을 조제했다.

[0101] 테프론(등록상표) 테이프를 붙인 유리판 상에, 조제한 경화성 조성물을 바코터에 의해 도포하여 경화성 조성물

의 도막을 형성했다. 형성한 도막을 하기의 조건으로 광에 의해 가경화시키고, 가경화한 도막을 하기의 조건으로 열에 의해 경화시켰다. 가경화한 도막, 및 경화한 도막에 대하여 이하의 평가를 실시했다.

[0102] [경화 조건]

[0103] 광에 의한 가경화: JATEC 제품 J-Cure1500CV를 이용하여, 파장이 365nm인 자외선을 노광량 3,000mJ/cm²로 실온(25℃) 하에 조사했다.

[0104] 열에 의한 경화: 열순환식 오븐으로 100℃×1h로 가열하고, 그 후 150℃×1h 가열했다.

[0105] [평가 기준]

[0106] 광 경화성: 광 조사 후, 경화가 충분히 이루어져 이형(離型) 가능한 도막이 생긴 것을 A로 하고, 경화가 불충분하여 도막을 박리할 수 없었던 것을 B로 했다. 결과를 하기의 표 1에 나타낸다.

[0107] 경화물의 물성: TA 인스트루먼트 제품 RSA를 이용하여, 광 경화 후 및 열경화 후의 유리 전이점(Tg)을 측정했다. 시험편으로서 폭 4mm×길이 60mm×두께 0.3μm의 긴 직사각형 모양의 것을 사용했다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
성분(A)	EP-1	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g		
	BPADGE					5.0 g	5.0 g
	DABPA					5.0 g	5.0 g
성분(B)	T-1	11.4 g	5.7 g			7.7 g	4.2 g
	T-2			8.6 g	4.3 g		
성분(C)	Irg-907	0.2 g	0.2 g	0.2 g	0.2 g	0.2 g	0.2 g
성분(D)	EH-4370S	1.1 g		0.9 g		0.9 g	
	EH-5057P		5.0 g		5.0 g		5.0 g
평가 결과	광 경화성	A	A	A	A	B	B
	광 경화 후의 Tg	44℃	32℃	36℃	30℃	—*1	—*1
	열 경화 후의 Tg	71℃	73℃	92℃	83℃	—*1	—*1

BPADGE: 비스페놀A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 180

DABPA: 비스(3,3'-디아릴)비스페놀A

T-1: 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(25℃에서 액상)

T-2: 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토폰데일)글리콜유릴(25℃에서 액상)

Irg-907: IGM 레진사 제품 아세토페논계 광중합 개시제(제품명: omnirad 907)

EH-4370S: (주)ADEKA 제품 변성 아민계 경화제

EH-5057P: (주)ADEKA 제품 변성 아민계 경화제

*1: 시험편이 생기지 않았기 때문에 측정 불능

[0108]

[0109] 실시예로부터 분명한 바와 같이, 알릴기와 에폭시기를 가지는 화합물, 폴리티올 화합물, 광 라디칼 개시제 및 열잠재성 경화제/경화 촉매로 이루어지는 경화성 조성물은 광 경화가 가능하고, 열경화를 더 추가함으로써 뛰어난 물성의 경화물을 제공할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0110] 본 발명의 경화성 조성물은 광 및 열에 의해 경화 가능하기 때문에, 액상 봉지제, 액상 접착제, 카메라 모듈용 접착제, 액정 셀제 등의 용도에 사용할 수 있는 것이다.