

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2025-0056887  
**(43) 공개일자** 2025년04월28일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07D 405/14 (2006.01) C07D 491/18 (2006.01)<br/>C08G 59/06 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)<br/>C08L 63/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C07D 405/14 (2013.01)<br/>C07D 491/18 (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7002059</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년08월24일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2025년01월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/030419</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/053402<br/>국제공개일자 2024년03월14일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2022-141291 2022년09월06일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>디아이씨 가부시끼가이샤<br/>일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58</p> <p>(72) 발명자<br/>아리타 가즈오<br/>일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐쵸 나이</p> <p>스즈키 에츠코<br/>일본 2858668 치바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 소고겐큐쵸 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>김진희, 김태홍</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **글리시딜기 함유 화합물, 경화성 수지 조성물, 경화물 및 적층체****(57) 요약**

본 발명은, 경화성 수지이면서, 경화물에 있어서, 수복성·재성형성·이해체성을 용이하게 실현할 수 있는 화합물, 및 그것을 이용하여 이루어지는 경화성 수지 조성물과 그 경화물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는, 글리시딜기를 하나 이상 갖는 공역 디엔 구조(A)와, 글리시디기를 하나 이상 갖는 친 디엔 구조(B)가, 딜스-알더(Diels-Alder) 반응에 의해 연결되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 글리시딜기 함유 화합물을 이용한다. 상기 공역 디엔 구조(A)가, 푸란 유래 구조 또는 안트라센 유래 구조이며, 상기 친 디엔 구조(B)가, 말레이미드 유래 구조인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

*C08G 59/063* (2013.01)

*C08G 59/40* (2013.01)

*C08L 63/00* (2013.01)

---

명세서

청구범위

청구항 1

글리시딜기를 하나 이상 갖는 공역 디엔 구조(A)와, 글리시딜기를 하나 이상 갖는 친 디엔 구조(B)가, 디스-알더(Diels-Alder) 반응에 의해 연결되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 글리시딜기 함유 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 디스-알더 반응에 의한 연결부의 해리 온도가 100℃ 이상인, 글리시딜기 함유 화합물.

청구항 3

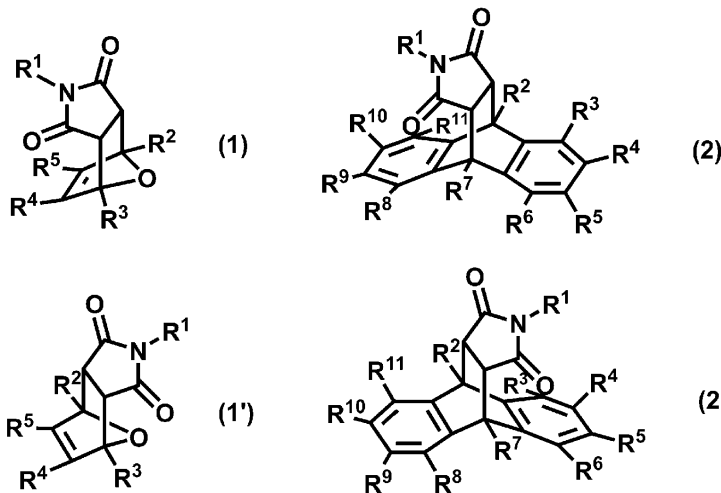
제1항에 있어서, 상기 공역 디엔 구조(A)가 푸란 유래 구조 또는 안트라센 유래 구조인, 글리시딜기 함유 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 친 디엔 구조(B)가 말레이미드 유래 구조인, 글리시딜기 함유 화합물.

청구항 5

하기 일반식으로 표시되는 글리시딜기 함유 화합물.



[식 중, R<sup>1</sup>은, 글리시딜기 또는 글리시딜기를 하나 이상 갖는 치환기이고, R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup>은, 각각, 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 카르복시기, 시아노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 아릴기 또는 글리시딜기이며,

상기한, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 글리시딜기의 탄소 원자 혹은 질소 원자 상에 치환기를 갖고 있어도 좋다.

단, 식 (1), (1')에서의 R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup> 중 적어도 하나, 식 (2), (2')에서의 R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup> 중 적어도 하나는 글리시딜기이거나, 글리시딜기를 하나 이상 갖고 있는 기이다.]

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 예폭시 당량이 100~500 g/eq의 범위인, 글리시딜기 함유 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 글리시딜기 함유 화합물과, 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)을 필수 성분으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 8**

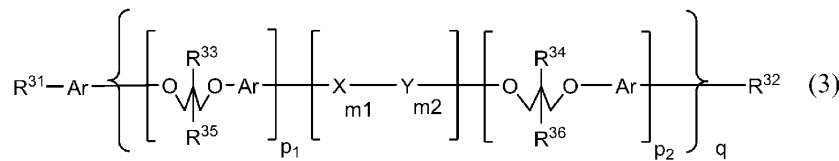
제7항에 있어서, 상기 글리시딜에테르기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)이 수산기 함유 화합물인, 경화성 수지 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 글리시딜기 함유 화합물 이외의, 에폭시 당량이 100 ~ 10,000 g/eq인 에폭시 수지를 더 포함하는, 경화성 수지 조성물.

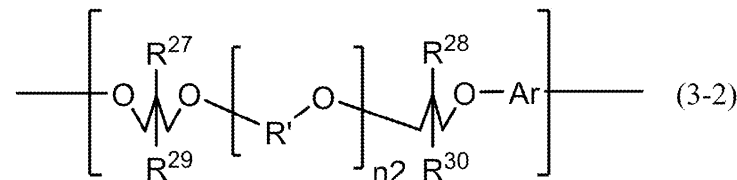
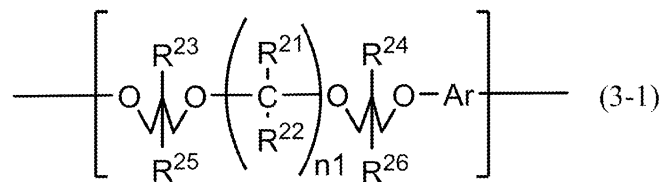
**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 에폭시 수지가 하기 식 (3)으로 표시되고, 또한 에폭시 당량이 500~10000 g/eq인, 경화성 수지 조성물.



[식 (3) 중, Ar은 각각 독립적으로 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이며,

X는 하기 식 (3-1)로 표시되는 구조 단위이고, Y는 하기 식 (3-2)로 표시되는 구조 단위이며,



[식 (3-1), (3-2) 중, Ar은 상기와 동일하고,

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이며,

R'는 탄소 원자수 2~12의 2가의 탄화수소기이고,

R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며,

R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고,

n<sub>1</sub>은 4~16의 정수이며,

n<sub>2</sub>는 반복 단위의 평균값으로 2~30이다.]

R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며,

R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고,

m1, m2, p1, p2, q는 반복의 평균값이며,  
 m1, m2는, 각각 독립적으로 0~25이며, 또한  $m1+m2 \geq 1$ 이고,  
 p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며,  
 q는 0.5~5이다.

단, 상기 식 (3-1)로 표시되는 구조 단위 X와 상기 식 (3-2)로 표시되는 구조 단위 Y의 결합은, 랜덤이어도 좋고 블록이어도 좋으며, 1분자 중에 존재하는 각 구조 단위 X, Y의 수의 총수가 각각 m1, m2인 것을 나타낸다.)

**청구항 11**

제7항에 있어서, 경화성 수지 조성물 중의 경화성 성분의 합계 질량에 대한, 딜스-알더 반응 유닛의 농도가 0.10 mmol/g 이상인, 경화성 수지 조성물.

**청구항 12**

제7항에 기재된 경화성 수지 조성물이 자기 수복성 조성물, 재성형 재료용 조성물 또는 이해체성 조성물인, 경화성 수지 조성물.

**청구항 13**

제7항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

**청구항 14**

기재와, 제13항에 기재된 경화물을 포함하는 층을 갖는 적층체.

**청구항 15**

제13항에 기재된 경화물을 함유하는 내열 부재.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 특정 구조를 갖는 글리시딜기 함유 화합물, 그것을 함유하는 경화성 수지 조성물, 경화물 및 그 경화물을 포함하는 층을 함유하는 적층체에 관한 것이다.

**배경 기술**

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

[0003] 한편, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 이용한 경화물에는, 장기 신뢰성의 낮음이 거론되며, 예컨대, 에폭시 수지의 경화물이 산화 열화하면, 크랙이 발생하는 경우가 있다.

[0004] 또한, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 일단 경화시켜 얻어지는 경화물은, 용제에 용해할 수 없고(불용), 또한 고온에서도 용해되지 않기(불용) 때문에, 재활용성이나 재사용성이 부족하여, 사용 후의 경화물이 폐기물이 되기 때문에, 폐기물의 삭감이나 환경에 대한 부하 경감을 실현하는 것이 과제로 되어 있다.

[0005] 그래서, 에폭시 수지 등을 이용한 경화물에는, 장수명화나 폐기물의 삭감이라는 과제 해결이 요구되고 있고, 이들의 해결에는, 경화물에 이(易)해체성이나 수복성·재성형성의 부여가 유효하다고 생각된다.

[0006] 이러한 배경 하에, 미리 열분해성을 갖는 화합물을 반응계 접착 성분에 배합해 둠으로써, 사용 후, 일정한 가열을 함으로써 접착 강도를 저하시켜, 해체 가능하게 하는 방법이 개시되어 있다(예컨대, 특허문헌 1 참조).

[0007] 또한, 에폭시 수지 등을 이용한 밀봉체에, 크랙이나 박리가 발생한 경우에도, 제1 열경화성 수지와, 제2 열경화성 수지 전구 물질을 내포하는 마이크로캡슐 입자를 이용함으로써, 자기 수복 가능한 밀봉체로 하는 수법이 개시되어 있다(예컨대, 특허문헌 2 참조).

[0008] 또한, 에폭시 수지 경화물에 대한 자기 수복성을 부여시키는 방법으로서, 딜스-알더(Diels-Alder) 반응에 의한

결합 부위를 삽입하는 것도 제공되고 있다(예컨대, 비특허문헌 1 참조).

[0009] 상기 이외에도, 수복성·재성형성을 부여하기 위해, 경화물 중으로의 동적 공유 결합이나 초분자 결합 등의 가역 결합을 이용한 연구도 활발히 행해지고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2013-256557호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2017-041496호 공보

**비특허문헌**

[0011] (비특허문헌 0001) Amendola, E., Iacono, S.D., Pastore, A., Curcio, M., Giordano, M. and Iadonisi, A. "Epoxy Thermosets with Self-Healing Ability", Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2015, 3, p162-167

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 상기 특허문헌 1에서 제공되고 있는 기술에서는, 해체 후의 접착제는 폐기하게 되어, 피접착체인 기재는 재활용 가능하기는 하지만, 전체적으로 재활용성이 부족하다는 문제가 있다. 또한 상기 특허문헌 2에서의 기술에서는, 자기 수복성을 일정 정도 갖는 것이지만, 재사용이라는 관점에서의 해결 수단이 아니라, 불필요해졌을 때의 폐기물의 문제는 남겨져 있다. 상기 비특허문헌 1에서 제공되고 있는 기술에서는, 레트로-딜스-알더 반응에 의해 생성된 저분자 화합물이 경화물로부터 휘발되어 질량 감소하거나, 혹은 재성형 시의 금형을 오염시킬 가능성이 있다.

[0013] 또한, 상기 가역 결합에 관여하는 사용 원료에 있어서는, 그 분자 운동성을 담보하게 할 필요가 있기 때문에, 사용 원료로서, 기계적 강도가 부족한 겔상 물질의 사용으로 한정되는 문제가 있고, 어느 것에 있어서나, 개량이 요구되고 있는 것이 현상이다. 따라서, 본 발명의 과제는, 경화성 수지이면서, 경화물에 있어서, 수복성·재성형성·이해체성을 용이하게 실현할 수 있는 화합물, 및 그것을 이용하여 이루어지는 경화성 수지 조성물과 그 경화물을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정 구조를 갖는 글리시딜에테르기 함유 화합물을 이용하여, 경화성 수지 조성물로서 이용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명을 완성하였다.

[0015] 즉 본 발명은, 이하의 양태를 포함하는 것이다.

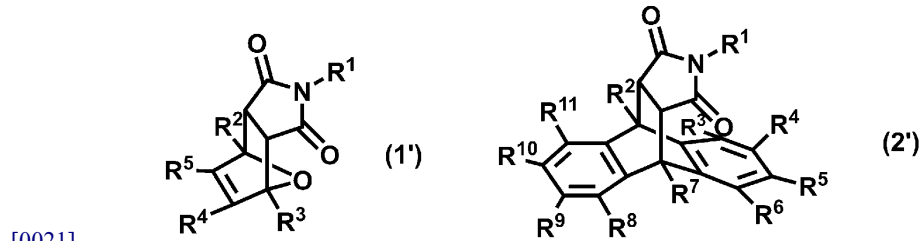
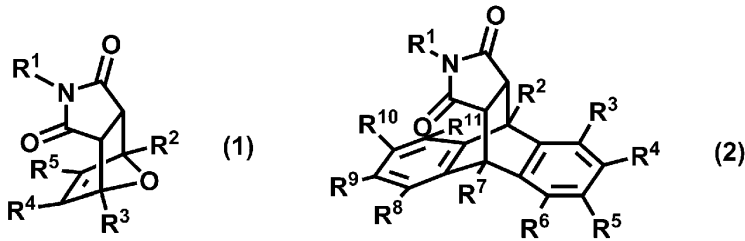
[0016] [1] 글리시딜기를 하나 이상 갖는 공역 디엔 구조(A)와, 글리시딜기를 하나 이상 갖는 친 디엔 구조(B)가, 딜스-알더 반응에 의해 연결되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 글리시딜기 함유 화합물.

[0017] [2] 상기 딜스-알더 반응에 의한 연결부의 해리 온도가 100℃ 이상인 [1]에 기재된 글리시딜기 함유 화합물.

[0018] [3] 상기 공역 디엔 구조(A)가, 푸란 유래 구조 또는 안트라센 유래 구조인 [1] 또는 [2]에 기재된 글리시딜기 함유 화합물.

[0019] [4] 상기 친 디엔 구조(B)가, 말레이미드 유래 구조인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 글리시딜기 함유 화합물.

[0020] [5] 하기 일반식으로 표시되는 글리시딜기 함유 화합물.



[0021]

[0022] [식 중, R<sup>1</sup>은, 글리시딜기 또는 글리시딜기를 하나 이상 갖는 치환기이고, R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup>은, 각각, 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 카르복시기, 시아노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 아릴기 또는 글리시딜기이며,

[0023] 상기한, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 글리시딜기의 탄소 원자 혹은 질소 원자 상에 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0024] 단, 식 (1), (1')에서의 R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup> 중 적어도 하나, 식 (2), (2')에서의 R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup> 중 적어도 하나는 글리시딜기이거나, 글리시딜기를 하나 이상 갖고 있는 기이다.]

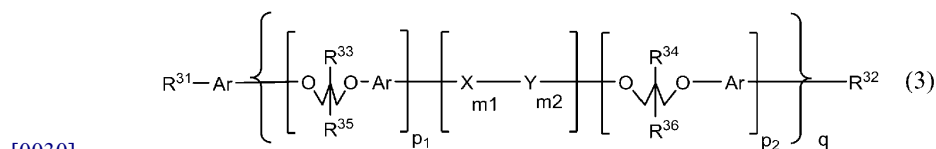
[0025] [6] 에폭시 당량이, 100~500 g/eq의 범위인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 글리시딜기 함유 화합물.

[0026] [7] 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 글리시딜기 함유 화합물과, 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)을 필수 성분으로 하는 경화성 수지 조성물.

[0027] [8] 상기 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)이, 수산기 함유 화합물인 [7]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0028] [9] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 글리시딜기 함유 화합물 이외의, 에폭시 당량이 100~10,000 g/eq인 에폭시 수지를 더 포함하는, [7] 또는 [8]에 기재된 경화성 수지 조성물.

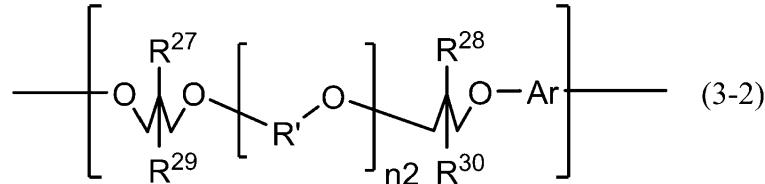
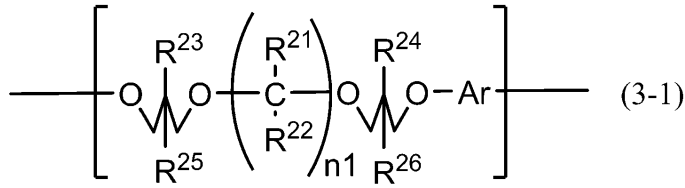
[0029] [10] 상기 에폭시 수지가, 하기 식 (3)으로 표시되며, 또한, 에폭시 당량이 500~10,000 g/eq인 [9]에 기재된 경화성 수지 조성물.



[0030]

[0031] [식 (3) 중, Ar은 각각 독립적으로 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이며,

[0032] X는 하기 식 (3-1)로 표시되는 구조 단위이고, Y는 하기 식 (3-2)로 표시되는 구조 단위이며,



[0033]

[0034] [식 (3-1), (3-2) 중, Ar은 상기와 동일하고,

[0035] R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이며,

[0036] R'는 탄소 원자수 2~12의 2가의 탄화수소기이고,

[0037] R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며,

[0038] R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0039] n<sub>1</sub>은 4~16의 정수이며,

[0040] n<sub>2</sub>는 반복 단위의 평균값으로 2~30이다.]

[0041] R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,

[0042] R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며,

[0043] R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0044] m1, m2, p1, p2, q는 반복의 평균값이며,

[0045] m1, m2는, 각각 독립적으로 0~25이며, 또한 m1+m2≥1이고,

[0046] p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며,

[0047] q는 0.5~5이다.

[0048] 단, 상기 식 (3-1)로 표시되는 구조 단위 X와 상기 식 (3-2)로 표시되는 구조 단위 Y의 결합은, 랜덤이어도 좋고 블록이어도 좋으며, 1분자 중에 존재하는 각 구조 단위 X, Y의 수의 총수가 각각 m1, m2인 것을 나타낸다.)

[0049] [11] 경화성 수지 조성물 중의 경화성 성분의 합계 질량에 대한, 디스-알더 반응 유닛의 농도가, 0.10 mmol/g 이상인 [7] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0050] [12] [7] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물이, 자기 수복성 조성물, 재생형 재료용 조성물 또는 이해체성 조성물인 경화성 수지 조성물.

[0051] [13] [7] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

[0052] [14] 기재와, [13]에 기재된 경화물을 포함하는 층을 갖는 적층체.

[0053] [15] [13]에 기재된 경화물을 함유하는 내열 부재.

### 발명의 효과

[0054] 본 발명에 따르면, 경화성 수지 조성물로 이루어지는 경화물에, 수복성, 재생형성, 이해체성을 부여할 수 있고,

또한, 재성형 시의 질량 감소도 없어, 경화물 자체의 장수명화나 폐기물의 삭감에 공헌할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0055] 다음에 본 발명을 실시하기 위한 형태를 상세히 설명한다. 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여, 적절하게 설계의 변경, 개량 등이 가해지는 것이 이해되어야 한다.
- [0056] 본 발명의 일 형태로서의 글리시딜기 함유 화합물은, 글리시딜기를 하나 이상 갖는 공역 디엔 구조(A)와 글리시딜기를 하나 이상 갖는 친 디엔 구조(B)가, 딜스-알더 반응에 의해 연결되어 이루어지는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서의 글리시딜기란, 치환기를 갖지 않는 글리시딜기만을 나타내는 것이 아니라, 탄소 원자 상에 치환기를 갖는 것도 포함한다. 또한, 딜스-알더 반응은, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 포함하지 않는 공역 디엔 구조 또는 친 디엔 구조의 반응인 헵의 딜스-알더 반응뿐만 아니라, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 공역 디엔 구조 또는 친 디엔 구조의 반응인 헤테로-딜스-알더 반응도 포함한다.
- [0057] 상기 딜스-알더 반응에 의한 가역 결합은, 공역 디엔과 친 디엔이 부가 반응하여 6원환을 형성하는 반응이다. 딜스-알더 반응은 평형 반응이기 때문에, 소정의 온도에서 레트로-딜스-알더 반응이 일어나 해리(해가교)된다. 이 가역성은, 경화물(3차원 가교체)이 된 후에도 유지되기 때문에, 상기 경화물에 흡집이나 외력 등의 기계 에너지를 부여한 경우에는, 딜스-알더 반응 유닛의 C-C 결합은, 통상의 공유 결합에 비해 결합 에너지가 낮음으로써, 딜스-알더 반응 유닛의 C-C 결합이 우선적으로 절단되게 된다. 그러나, 딜스-알더 반응 유닛의 C-C 결합은, 해리 온도보다 낮은 온도 영역에서는, 결합 방향으로 평형이 이동하기 때문에, 다시 부가체(딜스-알더 반응 유닛)를 형성하여, 흡집의 수복이나 재성형이 가능해진다고 생각된다.
- [0058] 따라서, 본 발명의 일 형태로서의 글리시딜기 함유 화합물은, 그 글리시딜기에 기초한 경화 반응에 의해 가교 구조에 받아들여지지만, 경화물이 충격을 받아, 크랙이 발생하거나, 분쇄되거나 하는 경우, 상기 가역 결합 부분에서 절단됨으로써, 이해체성을 발휘한다. 그러나, 진술한 바와 같이 상기 가역 결합은, 실온을 포함한 저온 영역에 있어서도, 가역적으로 결합이 재성형되고, 수복성이나 재성형성과 같은 기능을 발휘할 수 있으며, 예컨대, 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물을 이용하여 이루어지는 경화물을 분쇄한 경우에도, 실온을 포함한 저온이나 가온·가열 상태에 둬으로써, 가역 결합에 기초하여, 경화물의 수리가 용이하고, 또한 경화물을 분쇄시킨 후에 이것을 재성형하는 것도 가능하다. 이때, 절단된 부위의 반대 단은 경화물의 가교 구조와 화학 결합에 의해 연결되어 있기 때문에, 저분자 화합물이 발생하는 일이 없다. 이것로부터, 재성형 시의 가온~가열에 의해서도 휘발 성분의 발생이 억제되고, 질량 감소가 없으며, 또한 재성형에 이용하는 금형 등에 대한 오염을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 형태로서의 글리시딜기 함유 화합물은, 글리시딜기를 하나 이상 갖는 공역 디엔 구조(A)와 글리시딜기를 하나 이상 갖는 친 디엔 구조(B)가 연결되어 이루어진다. 상기 글리시딜기는, 예컨대, 글리시딜에테르기, 디글리시딜아미노기로서, 후술하는 공역 디엔 구조, 친 디엔 구조를 갖는 화합물에 직접 혹은 방향환 등의 다른 기를 통해 연결되어 있는 것이, 원료 입수 용이성의 관점에서 바람직한 것이다. 또한, 1분자 중에, 글리시딜에테르기와 디글리시딜아미노기 등, 상이한 형태의 글리시딜기를 복수 갖는 것이어도 좋다.
- [0060] 상기 공역 디엔 구조(A)로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 1,3-부타디엔 골격 등의 지방족 탄화수소 골격; 안트라센 등의 방향족 탄화수소 골격; 시클로펜타디엔이나 디시클로펜타디엔 등의 환식 디엔; 이미다졸환, 푸란환, 트리아진환, 티오펜환, 피롤환 등의 복소환 골격 등을 예시할 수 있다. 본 발명에서는, 이들 골격이나 고리를 갖는 화합물 중에 글리시딜기를 갖는 것을 필수로 하는 것이지만, 딜스-알더 반응을 저해하지 않는 범위에서 그 밖의 여러 가지 치환기를 갖고 있어도 좋다. 또한, 1분자 중의 글리시딜기의 수는 1개로 한정되지 않고, 복수 갖고 있어도 좋지만, 화합물의 입수 및 합성이 용이한 것이나, 경화성 수지 조성물로서 이용할 때의 반응성과, 경화물의 이해체·재성형성 등과의 밸런스의 관점에서, 1~3개인 것이 바람직하고, 1~2개인 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 또한 상기 친 디엔 구조(B)로서도, 특별히 한정되는 것은 아니며, 말레이미드기, 아크릴로일기, 비닐케톤기, 아세틸렌기, 알릴기, 디아조기, 니트로기, 벤조퀴논 골격 등을 갖는 화합물을 예시할 수 있다. 본 발명에서는, 이들 작용기를 갖는 화합물 중에 글리시딜기를 갖는 것을 필수로 하는 것이지만, 딜스-알더 반응을 저해하지 않는 범위에서 그 밖의 여러 가지 치환기를 갖고 있어도 좋다. 또한, 1분자 중의 글리시딜기의 수는 1개로 한정되지 않고, 복수 갖고 있어도 좋지만, 화합물의 입수 및 합성이 용이한 것이나, 경화성 수지 조성물로서 이용할 때의

반응성과, 경화물의 이해체·재성형성 등과의 밸런스의 관점에서, 1~3개인 것이 바람직하며, 1~2개인 것이 보다 바람직하다. 이들 작용기를 포함하는 화합물에 있어서도, 딜스-알더 반응을 저해하지 않는 범위에서 여러 가지 치환기나 구조를 포함하고 있어도 좋다.

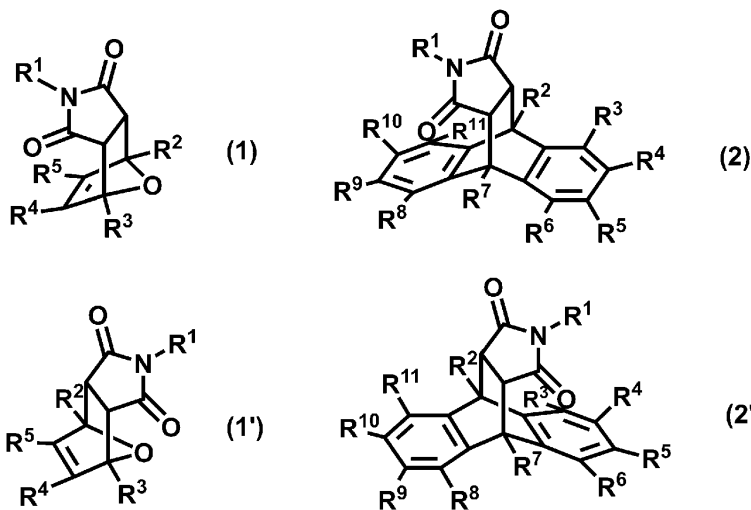
[0062] 본 발명의 일 형태로서의 글리시딜기 함유 화합물은, 전술한 공역 디엔 구조(A), 친 디엔 구조(B)를 조합하여 이루어지는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 경화성 수지 조성물로 했을 때의 반응성, 경화물로 했을 때의 기계 강도 등의 관점에서, 상기 화합물의 에폭시 당량은 100~500 g/eq의 범위인 것이 바람직하다.

[0063] 또한, 원료 입수 및 화합물의 합성 용이성의 관점, 경화물의 기계 강도 등의 관점에서는, 상기 공역 디엔 구조(A)가, 푸란 유래 구조 또는 안트라센 유래 구조인 것이 바람직하고, 친 디엔 구조(B)가, 말레이미드 유래 구조인 것이 바람직하다.

[0064] 또한 특히 경화물을, 내열 용도에 이용하는 경우에는, 해리 온도가 100℃ 이상이 되는 조합인 것이 바람직하고, 특히 120℃ 이상인 것이 바람직하다. 보다 고온에서 이용하는 경우에는, 해리 온도가 130℃ 이상으로 하는 것이 가능한, 공역 디엔 구조(A)가, 안트라센 유래 구조이고, 친 디엔 구조(B)가, 말레이미드 유래 구조인 것이 바람직하다.

[0065] 공역 디엔 구조(A)가 푸란 유래 구조 또는 안트라센 유래 구조이고, 친 디엔 구조(B)가 말레이미드 유래 구조인 화합물을 얻기 위해서는, 고리 상에 글리시딜기를 갖는 치환기를 갖는 푸란 화합물 또는 안트라센 화합물과, 글리시딜기를 갖는 치환기를 갖는 말레이미드 화합물을 이용하는 방법이, 제법이 간편하다는 점에서 바람직하다.

[0066] 본 발명의 일 형태인 글리시딜기 함유 화합물은, 하기 구조식으로 나타낼 수 있다.



[0067]

[0068] 식 중, R<sup>1</sup>은, 글리시딜기 또는 글리시딜기를 하나 이상 갖는 치환기이고, R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup>은, 각각, 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 카르복시기, 시아노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 아릴기 또는 글리시딜기이며,

[0069] 상기한, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 글리시딜기의 탄소 원자 혹은 질소 원자 상에 치환기를 갖고 있어도 좋다.

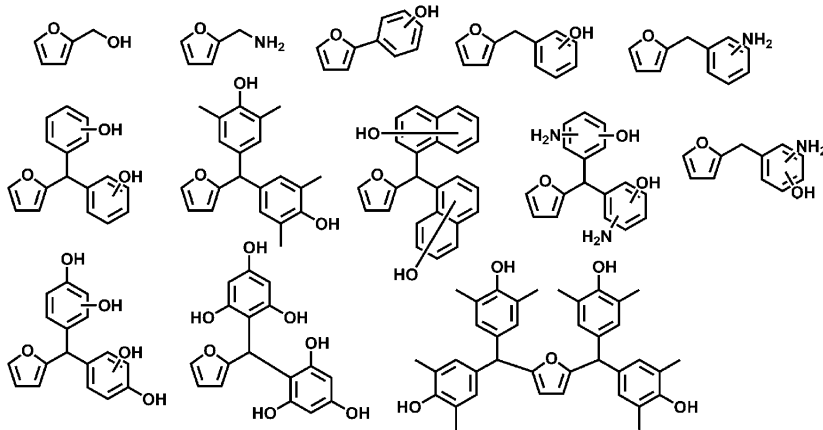
[0070] 단, 식 (1), (1')에서의 R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup> 중 적어도 하나, 식 (2), (2')에서의 R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup> 중 적어도 하나는 글리시딜기이거나, 글리시딜기를 하나 이상 갖고 있는 기이다.

[0071] 본 발명의 일 실시형태인 글리시딜기 함유 화합물의 제조 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니다. 목적의 구조에 의해, 단계적으로, 공지된 반응을 이용하여 제조하면 되고, 또한 원료로서도 시판되고 있는 것을 적절하게 조합함으로써 얻을 수 있다. 이하, 대표적인 합성 방법에 대해서 기재한다.

[0072] 공역 디엔과, 친 디엔이 부가 반응하여 6원환을 형성하는 딜스-알더 반응은 평형 반응이며, 부가 반응이 진행되는 온도보다, 더욱 고온에서는, 부가 반응부가 해리되어, 원래의 공역 디엔과 친 디엔으로 되돌아가는

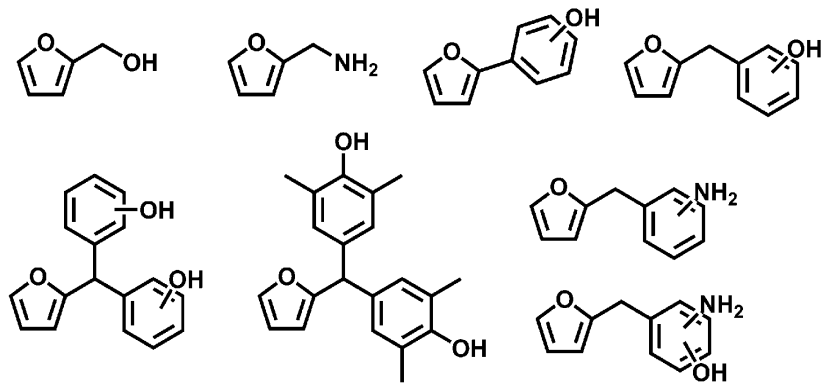
역반응인, 레트로-딜스-알더 반응이 진행되는 것은 널리 알려져 있다. 상기 딜스-알더 반응은 기지의 방법을 이용하면 된다. 예컨대, 공역 디엔 화합물과 친 디엔 화합물을 등몰, 경우에 따라서는 한쪽 성분을 과잉으로 혼합하고, 가열 용융 또는 용매에 용해하여, 실온~110℃의 온도에서 1~24시간 교반하며, 그대로 정제하지 않고 여과 분별이나 용매 증류 제거로 얻을 수도 있으며, 재결정, 재침전 및 크로마토그래피 등의, 통상 이용되는 분리 정제 방법에 의해 얻을 수도 있다.

[0073] 상기 공역 디엔 구조(A)가 푸란 유래 구조의 화합물을 얻기 위해서는, 글리시딜기의 전구체인 수산기나 아미노기를 갖는 푸란 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 하기 식에 열거되는 화합물 중 어느 하나를 이용할 수 있다. 화합물 중의 수산기는, 예컨대, 실시예 중에 기재된 바와 같은 공지된 방법에 의해 글리시딜에테르기로 할 수 있고, 또한 아미노기는, 마찬가지로 디글리시딜아미노기로 할 수 있다. 또한, 벤젠환, 나프탈렌환을 갖는 화합물에 있어서, 수산기나 아미노기는, 상기 고리 상의 어느 위치에 결합하고 있어도 좋다.



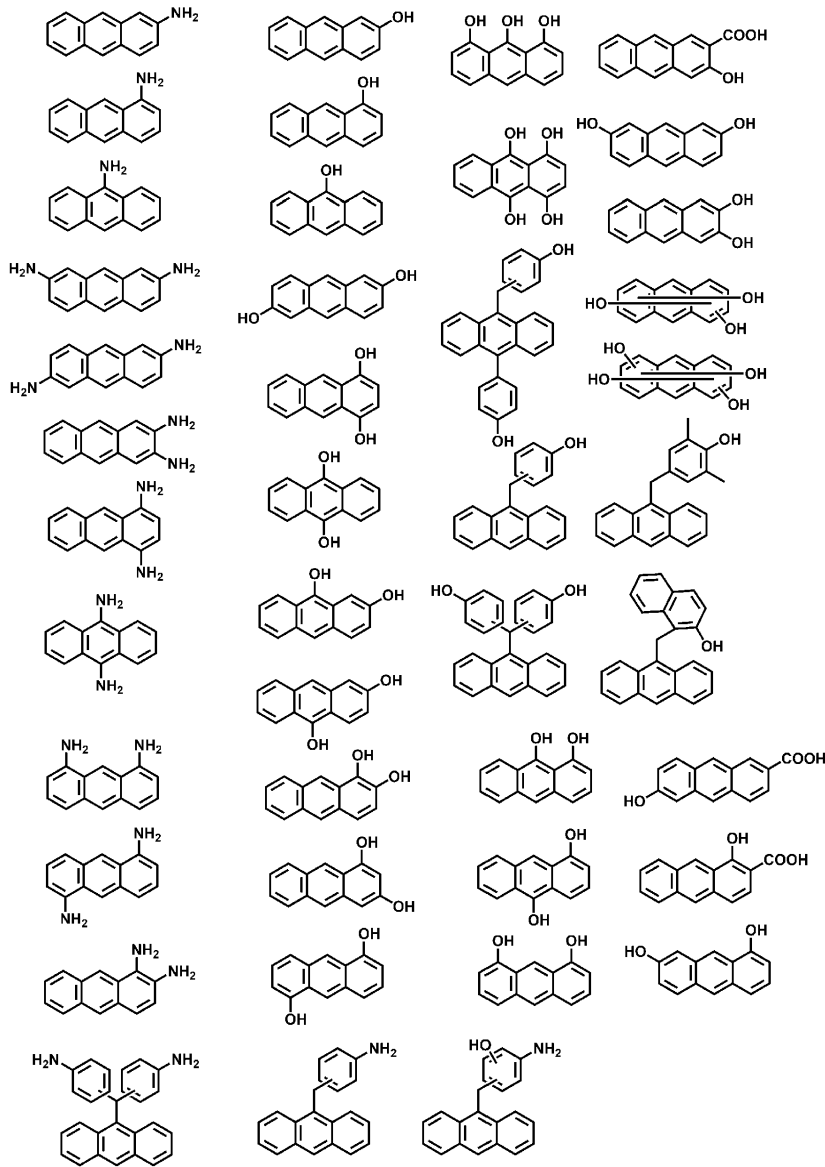
[0074]

[0075] 상기 식 중에서도, 특히 이하에 나타내는 화합물은 반응성과 경화물 물성, 및 이해체성, 수복성이나 재성형성의 밸런스의 관점에서 특히 바람직하다.



[0076]

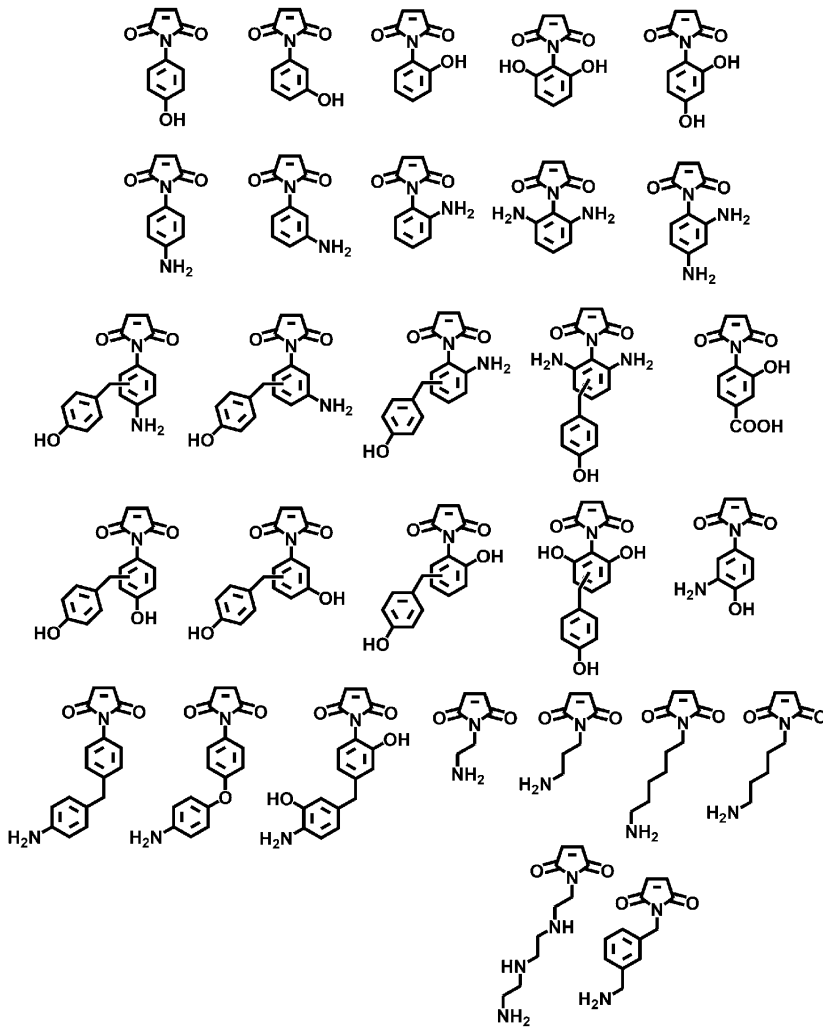
[0077] 상기 공역 디엔 구조(A)가 안트라센 유래 구조의 화합물을 얻기 위해서는, 글리시딜기의 전구체인 수산기나 아미노기를 갖는 안트라센 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 하기 식에 열거되는 화합물 중 어느 하나를 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 9-(4-히드록시벤질)-10-(4-히드록시페닐)안트라센, 히드록시안트라센은 경화성이 양호한 점에서 바람직하고, 9-(4-히드록시벤질)-10-(4-히드록시페닐)안트라센, 모노히드록시안트라센은 반응성과 경화물 물성, 및 수복성이나 재성형성의 밸런스 상에서 특히 바람직하다. 화합물 중의 수산기는, 예컨대, 실시예 중에 기재된 바와 같은 공지된 방법에 의해 글리시딜에테르기로 할 수 있고, 아미노기는 마찬가지로, 디글리시딜아미노기로 할 수 있다.



[0078]

[0079]

친 디엔 구조(B)가, 말레이미드 유래 구조인 화합물을 얻기 위해서는, 글리시딜기의 전구체인 수산기나 아미노기를 갖는 말레이미드 화합물을 원료로서 이용하는 것이 바람직하다. 상기 수산기나 아미노기를 갖는 말레이미드 화합물로서는, 하기 식에 열거되는 화합물 중 어느 하나를 들 수 있다. 이들 중에서도, 히드록시페닐말레이미드가, 이것을 글리시딜에테르화한 경우, 경화성에 있어서 바람직하고, 모노히드록시페닐말레이미드가 반응성과 경화물 물성, 및 수축성이나 재성형성의 밸런스 면에서 특히 바람직한 원료이다. 모노히드록시페닐말레이미드 중에서는, 경화물의 내열성의 관점에서 파라히드록시페닐말레이미드가 특히 바람직하다. 화합물 중의 수산기는, 예컨대, 실시예 중에 기재된 바와 같은 공지된 방법에 의해 글리시딜에테르기로 할 수 있고, 아미노기는 마찬가지로, 디글리시딜아미노기로 할 수 있다.



[0080]

[0081]

또한, 상기 푸란 화합물, 안트라센 화합물, 말레이미드 화합물의 구조는, 각각, 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 니트로기, 아미드기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 시아노기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 치환기로서 갖고 있는 것을 포함한다. 또한, 상기 식에 열거되는 화합물의 구조에 있어서, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 카르복시기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 및 아릴기는, 이들이 갖는 탄소 원자·질소 원자에 여러 가지 치환기가 더 결합한 것도 포함한다.

[0082]

본 발명의 글리시딜기 함유 화합물은, 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)을 병용함으로써, 경화성 수지 조성물로 할 수 있다. 경화성 수지 조성물은, 접착제나 도료, 포토레지스트, 프린트 배선 기판, 반도체 밀봉 재료 등의 각종 전기·전자 부재 용도에 적합하게 이용할 수 있다.

[0083]

상기 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)로서는, 예컨대, 아민 화합물, 산무수물, 아미드 화합물, 페놀성 수산기 함유 화합물, 카르복실산계 화합물, 티올 화합물 등의 각종 공지된 에폭시 수지용 경화제를 들 수 있다. 상기 경화제로서는, 목적으로 하는 경화물의 물성에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 특히 기계적 강도나 기재와의 밀착성 등의 관점에서는 수산기 함유 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

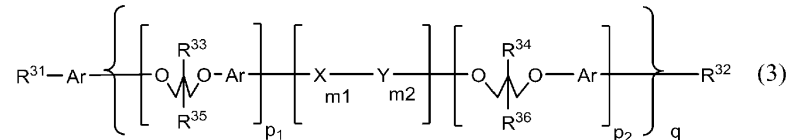
[0084]

상기 아민 화합물로서는, 예컨대, 트리메틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 트리에틸렌디아민, 디프로필렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타디아민, 헥사메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 1,4-디아자비스클로(2,2,2)옥탄(트리에틸렌디아민), 폴리옥시에틸렌디아민, 폴리옥시프로필렌디아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 디메틸아미노에톡시에톡시에탄올, 트리에탄올아민, 디메틸아미노헥산올, 벤질메틸아민, 디메틸벤질아민, m-크실렌디아민, α-메틸벤질메틸아민 등의 지방족 아민 화합물;

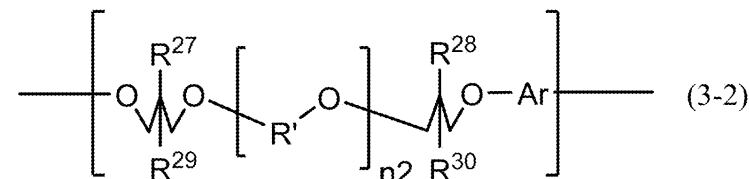
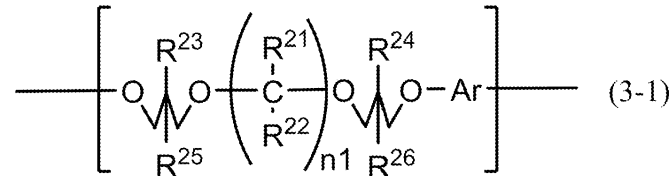
- [0085] 피페리딘, 피페라진, 멘탄디아민, 이소포론디아민, 메틸모르폴린, 에틸모르폴린, N,N',N"-트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로-s-트리아진, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥시스피로(5,5)운데칸 어덕트, N-아미노에틸피페라진, 트리메틸아미노에틸피페라진, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, N,N'-디메틸피페라진, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-운데센(DBU) 등의 지환식 및 복소환식 아민 화합물;
- [0086] o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 피리딘, 피콜린 등의 방향족 아민 화합물;
- [0087] 에폭시 화합물 부가 폴리아민, 마이클 부가 폴리아민, 만니히 부가 폴리아민, 티오요소 부가 폴리아민, 케톤 봉쇄 폴리아민, 디시안디아미드, 구아니딘, 유기산 히드라지드, 디아미노말레오니트릴, 아민이미드, 삼불화붕소-피페리딘 착체, 삼불화붕소-모노에틸아민 착체 등의 변성 아민 화합물 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기 산무수물로서는, 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수말레산, 무수말레산폴리프로필렌글리콜, 테트라히드로무수프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 무수메틸나딕산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 페놀성 수산기 함유 화합물로서는, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 및 비스(4-히드록시페닐)술폰 등의 비스페놀류, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가형 수지, 페놀아랄킬 수지(자이록 수지), 나프톨아랄킬 수지, 트리메틸올메탄 수지, 테트라페닐올에탄 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락 수지, 비페닐 변성 페놀 수지(비스메틸렌기로 페놀핵이 연결된 다가 페놀 화합물), 비페닐 변성 나프톨 수지(비스메틸렌기로 페놀핵이 연결된 다가 나프톨 화합물), 아미노트리아진 변성 페놀 수지(멜라민, 벤조구아니민 등으로 페놀핵이 연결된 다가 페놀 화합물)나 알콕시기 함유 방향족 변성 노볼락 수지(포름알데히드로 페놀핵 및 알콕시기 함유 방향족이 연결된 다가 페놀 화합물) 등의 다가 페놀 화합물을 들 수 있다.
- [0090] 상기 아미드계 화합물로서는, 예컨대 디시안디아미드나 폴리아미드아민 등을 들 수 있다. 상기 폴리아미드아민은, 예컨대, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 등의 지방족 디카르복실산이나, 지방산, 다이머산 등의 카르복실산 화합물과, 지방족 폴리아민이나 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 폴리아민 등을 반응시켜 얻어지는 것을 들 수 있다.
- [0091] 상기 카르복실산 화합물로서는, 카르복실산 말단 폴리에스테르, 폴리아크릴산, 말레산 변성 폴리프로필렌글리콜 등의 카르복실산 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0092] 상기 티올 화합물로서는, 2분자 중에 2개 이상의 티올기를 함유하는 것이 바람직하다. 예컨대, 3,3'-디티오디프로피온산, 트리메틸올프로판트리스(티오글리콜레이트), 펜타에리스리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 에틸렌글리콜디티오글리콜레이트, 1,4-비스(3-메르캅토부틸옥시)부탄, 트리스[(3-메르캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트), 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)글리콜우리콜, 4-부탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,10-데칸디티올 등을 들 수 있다.
- [0093] 이들 경화제를 이용하는 경우, 경화제는 1종류만으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여도 좋다. 또한, 언더필재 등의 용도나 일반 도료 용도에 있어서는, 상기 아민계 화합물, 카르복실산계 화합물, 및/또는 산무수물계 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 접착제나 플렉시블 배선 기판 용도에 있어서는 아민계 화합물, 특히 디시안디아미드가 작용성, 경화성, 장기 안정성의 점에서 바람직하다. 또한, 반도체 밀봉 재료 용도에 있어서는 경화물의 내열성의 점에서 고형 타입의 페놀계 화합물이 바람직하다. 또한, 배터리 용도에 있어서는, 지방족 아민이나 티올 화합물이 저온 경화의 점에서 바람직하다.
- [0094] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물 이외의 그 밖의 에폭시 수지를 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 병용할 수 있다.
- [0095] 상기 그 밖의 에폭시 수지는, 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 폴리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 액상 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에

폭시 수지 등의 브롬화에폭시 수지, 고휘 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 페닐렌에테르형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 비페닐 변성 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 단독으로도, 2종 이상을 병용하여도 좋으며, 목적으로 하는 용도나 경화물의 물성 등에 따라 여러 가지 선택하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0096] 이들 중에서도, 에폭시 당량이 100~10,000 g/eq인 에폭시 수지를 병용하는 것이, 경화성과 얻어지는 경화물의 가교 밀도의 밸런스가 우수하다는 관점에서 바람직하고, 특히, 하기 식 (3)으로 표시되며, 또한, 에폭시 당량이 500~10000 g/eq인 에폭시 수지를 이용하는 것이 바람직하다.



[0097] [식 (3) 중, Ar은 각각 독립적으로 무치환 또는 치환기를 갖는 방향환을 갖는 구조이며,  
 [0098] X는 하기 식 (3-1)로 표시되는 구조 단위이고, Y는 하기 식 (3-2)로 표시되는 구조 단위이며,  
 [0099]



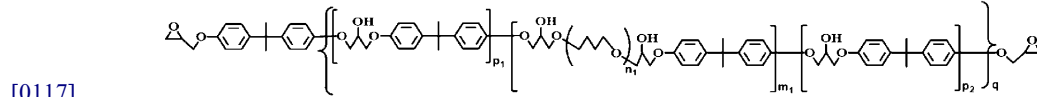
[0100] 식 (3-1), (3-2) 중, Ar은 상기와 동일하고,  
 [0101] R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이며,  
 [0102] R'는 탄소 원자수 2~12의 2가의 탄화수소기이고,  
 [0103] R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>은 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며,  
 [0104] R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고,  
 [0105] n<sub>1</sub>은 4~16의 정수이며,  
 [0106] n<sub>2</sub>는 반복 단위의 평균값으로 2~30이다.]  
 [0107] R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>는 각각 독립적으로 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이고,  
 [0108] R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>는 각각 독립적으로 수산기, 글리시딜에테르기 또는 2-메틸글리시딜에테르기이며,  
 [0109] R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고,  
 [0110] m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, q는 반복의 평균값이며,  
 [0111] m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로 0~25이며, 또한 m<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>≥1이고,  
 [0112]

[0113] p1, p2는 각각 독립적으로 0~5이며,

[0114] q는 0.5~5이다.

[0115] 단, 상기 식 (3-1)로 표시되는 구조 단위 X와 상기 식 (3-2)로 표시되는 구조 단위 Y의 결합은, 랜덤이어도 좋고 블록이어도 좋으며, 1분자 중에 존재하는 각 구조 단위 X, Y의 수의 총수가 각각 m1, m2인 것을 나타낸다.

[0116] 상기 에폭시 수지로서, 예컨대, 하기 식으로 표시되는 에폭시 수지를 이용하여도 좋다. 이러한 에폭시 수지를 이용함으로써, 에폭시 수지 경화물의 수복성이나 재성형성의 효과가 향상되고, 유연성과 강인성의 밸런스가 양호해진다.



[0118] (식 (5) 중, p1, p2, q, m1 및 n1은 반복의 평균값이고, 각각 독립적으로, p1은 0~5, p2는 0~5, q는 0.5~5, m1은 0~25, n1은 2~30이다.)

[0119] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 에폭시 수지는, 이것을 단독으로 조합하여 경화성 수지 조성물로 하여도 좋지만, 한층 더 경화물에 대한 유연성을 부여시켜 이해체성을 용이하게 발현시킬 수 있다는 관점에서, 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지를 더 병용하는 것도 바람직한 것이다.

[0120] 상기한 병용할 수 있는 에폭시 수지로서는, 그 에폭시 당량이 100~300 g/eq의 범위이면 되고, 그 구조로서는 한정되지 않는다. 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 폴리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 액상 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 브롬화에폭시 수지, 고휘 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 페닐렌에테르형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 비페닐 변성 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 단독으로도, 2종 이상을 병용하여도 좋으며, 목적으로 하는 용도나 경화물의 물성 등에 따라 여러 가지 선택하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0121] 이들 중에서도, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 폴리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 액상 에폭시 수지 중 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지를 이용하는 것이 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지 중 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지를 이용하는 것이 특히 바람직하다.

[0122] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 에폭시 수지와 상기 에폭시 당량이 100~300 g/eq인 에폭시 수지의 사용 비율로서는, 특별히 한정은 없지만, 경화물 중에서 상분리되기 쉽다는 관점에서, 전자와 후자의 질량 비율이 97:3~3:97이고, 바람직하게는 10:90~90:10, 특히 바람직하게는 80:20~20:80이다. 경화물 중에서 상분리됨으로써, 해도(海島) 구조가 되어, 경화물의 접착성과 응력 완화능이 양립되고, 특히 넓은 온도 영역에서 높은 접착력을 발휘하며, 또한, 수지 조성물의 가열 경화 전후에 있어서의 성형 수축률을 저감하는 효과를 갖는다.

[0123] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중에 있어서의 가역 결합의 농도는, 경화성 수지 조성물에 있어서의 경화성 성분의 합계 질량에 대하여 0.10 mmol/g 이상이 바람직하다. 이러한 구성에 따르면, 경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 수복성 및 재성형성이 모두 더욱 양호해진다. 전술한 가역 결합의 농도는, 0.10~3.00 mmol/g인 것이 보다 바람직하고, 0.15~2.00 mmol/g인 것이 보다 더 바람직하다. 또한, 가역 결합의 농도는, 목적으로 하는 경화물의 동적 점탄성 측정기(DMA)의 tan δ 피크 톱으로 정의되는 유리 전이 온도 등에 의해 적절하게 선정할 수 있다. 예컨대, 유리 전이 온도를 기준으로 하는 경우, 경화물의 유리 전이 온도가 실온 부근의 것이라면, 바람직한 범위의 저온도측에서도, 충분한 수복성 및 재성형성 기능이 발현되기 쉬워진다. 한편, 목적으로 하는 경화물의 유리 전이 온도가 기준으로서 100℃를 초과하는 것이라면, 바람직한 범위의 고온도측에서 기능이 발현되기 쉬워진다. 단, DMA로 측정된 유리 전이 온도를 초과하는 온도 영역에서는, 일반적으로 분자 운동성이

높아, 글리시딜기 함유 화합물의 농도가 낮더라도 충분한 수복성 및 재성형성 기능이 발휘되기 쉬워지기 때문에, 예컨대, 수복을 위한 에이징 온도나 재성형을 위한 가열 온도를 적시에 조정하는 것으로도, 수복성 및 재성형성 기능의 발현 효과는 조정 가능하다. 이와 같이, 경화물의 유리 전이 온도와 가역 결합의 농도의 관계는, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0124] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의, 글리시딜기의 함계와, 이 글리시딜기와 반응 가능한 활성기의 함계의 비율로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 얻어지는 경화물의 기계적 물성 등이 양호하다는 점에서, 수지 조성물 중의 글리시딜기의 함계 1 당량에 대하여, 글리시딜기와 반응 가능한 활성기가 0.4~1.5 당량이 되는 양이 바람직하다.
- [0125] 또한, 경화성 수지 조성물 중에는 경화 촉진제를 포함하고 있어도 좋다. 상기 경화 촉진제로서는 여러 가지의 것을 사용할 수 있지만, 예컨대, 우레아 화합물, 인 화합물, 제3급 아민, 이미다졸, 이미다졸린, 유기산 금속염, 루이스산, 아민 착염 등을 들 수 있다. 접착제 용도로서 사용하는 경우에는, 작업성, 저온 경화성이 우수하다는 점에서, 우레아 화합물, 특히 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DCMU)가 바람직하다. 반도체 밀봉 재료 용도로서 사용하는 경우에는, 경화성, 내열성, 전기 특성, 내습 신뢰성 등이 우수하다는 점에서, 인계 화합물에서는 트리페닐포스핀, 제3급 아민에서는 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-운데센이 바람직하다.
- [0126] 상기 인 화합물로서는, 예컨대, 에틸포스핀, 부틸포스핀 등의 알킬포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀; 디메틸포스핀, 디프로필포스핀 등의 디알킬포스핀; 디페닐포스핀, 메틸에틸포스핀 등의 제2 포스핀; 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀 등의 제3 포스핀 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 이미다졸로서는, 예컨대, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 3-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 5-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 3-에틸이미다졸, 4-에틸이미다졸, 5-에틸이미다졸, 1-n-프로필이미다졸, 2-n-프로필이미다졸, 1-이소프로필이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 1-n-부틸이미다졸, 2-n-부틸이미다졸, 1-이소부틸이미다졸, 2-이소부틸이미다졸, 2-운데실-1H-이미다졸, 2-헵타데실-1H-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-페닐이미다졸, 2-페닐-1H-이미다졸, 4-메틸-2-페닐-1H-이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(2-시아노에톡시)메틸이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸튕클로라이드, 1-벤질-2-페닐이미다졸 염산염 등을 들 수 있다.
- [0128] 상기 이미다졸린 화합물은, 예컨대, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린 등을 들 수 있다.
- [0129] 상기 우레아 화합물로서는, 예컨대, p-클로로페닐-N,N-디메틸요소, 3-페닐-1,1-디메틸요소, 3-(3,4-디클로로페닐)-N,N-디메틸요소, N-(3-클로로-4-메틸페닐)-N',N'-디메틸요소 등을 들 수 있다.
- [0130] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 그 밖의 열경화성 수지나 열가소성 수지를, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 병용하여도 좋다.
- [0131] 그 밖의 열경화성 수지로서는, 예컨대, 시아네이트에스테르 수지, 벤조옥사진 구조를 갖는 수지, 활성 에스테르 수지, 비닐벤질 화합물, 아크릴 화합물, 스티렌과 말레산 무수물의 공중합물 등을 들 수 있다. 상기한 다른 열경화성 수지를 병용하는 경우, 그 사용량은 본 발명의 효과를 저해하지 않으면 특별히 제한을 받지 않지만, 경화성 수지 조성물 100 질량부 중 1~50 질량부의 범위인 것이 바람직하다.
- [0132] 상기 시아네이트에스테르 수지로서는, 예컨대, 비스페놀 A형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 F형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 E형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 S형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀술폰 피드형 시아네이트에스테르 수지, 페닐렌에테르형 시아네이트에스테르 수지, 나프틸렌에테르형 시아네이트에스테르 수지, 비페닐형 시아네이트에스테르 수지, 테트라메틸비페닐형 시아네이트에스테르 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 시아네이트에스테르 수지, 페놀노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 크레졸노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 트리페닐메탄형 시아네이트에스테르 수지, 테트라페닐에탄형 시아네이트에스테르 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 시아네이트에스테르 수지, 페놀아랄킬형 시아네이트에스테르 수지, 나프톨노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 나프톨아랄킬형 시아네이트에스테르 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 시아네이트에스테르 수지, 비페닐 변성 노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 안트라센형 시아네이트에스테르 수지

테르 수지 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용하여도 좋고, 2종류 이상을 병용하여도 좋다.

- [0133] 이들 시아네이트에스테르 수지 중에서도, 특히 내열성이 우수한 경화물을 얻을 수 있다는 점에 있어서는, 비스페놀 A형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 F형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 E형 시아네이트에스테르 수지, 폴리히드록시나프탈렌형 시아네이트에스테르 수지, 나프틸렌에테르형 시아네이트에스테르 수지, 노볼락형 시아네이트에스테르 수지를 이용하는 것이 바람직하고, 유전 특성이 우수한 경화물을 얻을 수 있다는 점에 있어서는, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 시아네이트에스테르 수지가 바람직하다.
- [0134] 벤조옥사진 구조를 갖는 수지로서는, 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 비스페놀 F와 포르말린과 아닐린의 반응 생성물(F-a형 벤조옥사진 수지)이나 디아미노디페닐메탄과 포르말린과 페놀의 반응 생성물(P-d형 벤조옥사진 수지), 비스페놀 A와 포르말린과 아닐린의 반응 생성물, 디히드록시디페닐에테르와 포르말린과 아닐린의 반응 생성물, 디아미노디페닐에테르와 포르말린과 페놀의 반응 생성물, 디시클로펜타디엔-페놀 부가형 수지와 포르말린과 아닐린의 반응 생성물, 페놀프탈레인과 포르말린과 아닐린의 반응 생성물, 디페닐술퍼드와 포르말린과 아닐린의 반응 생성물 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용하여도 좋고, 2종류 이상을 병용하여도 좋다.
- [0135] 상기 활성 에스테르 수지로서는, 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 페놀에스테르류, 티오펜에스테르류, N-히드록시아민에스테르류, 복소환 히드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 이용된다. 상기 활성 에스테르 수지는, 카르복실산 화합물 및/또는 티오크르복실산 화합물과, 히드록시 화합물 및/또는 티올 화합물과의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히 내열성 향상의 관점에서, 카르복실산 화합물 또는 그 할라이드와 히드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르 수지가 바람직하고, 카르복실산 화합물 또는 그 할라이드와, 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르 수지가 보다 바람직하다. 카르복실산 화합물로서는, 예컨대 안식향산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등, 또는 그 할라이드를 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 히드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 디히드록시디페닐에테르, 페놀프탈레인, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디엔-페놀 부가형 수지 등을 들 수 있다.
- [0136] 활성 에스테르 수지로서, 구체적으로는 디시클로펜타디엔-페놀 부가 구조를 포함하는 활성 에스테르계 수지, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 수지, 페놀노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르 수지, 페놀노볼락의 벤조일화물인 활성 에스테르 수지 등이 바람직하고, 그 중에서도 필 강도의 향상이 우수하다고 하는 점에서, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 구조를 포함하는 활성 에스테르 수지, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 수지가 보다 바람직하다.
- [0137] 또한, 각종 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 등의 지환식 디엔 화합물과 페놀 화합물의 부가 중합 수지, 페놀성 수산화기 함유 화합물과 알콕시기 함유 방향족 화합물의 변성 노볼락 수지, 페놀아랄킬 수지(자이록 수지), 나프톨아랄킬 수지, 트리메틸올메탄 수지, 테트라페닐올메탄 수지, 비페닐 변성 페놀 수지, 비페닐 변성 나프톨 수지, 아미노트리아진 변성 페놀 수지 및 각종 비닐 중합체를 병용하여도 좋다.
- [0138] 상기 각종 노볼락 수지는, 보다 구체적으로는, 페놀, 페닐페놀, 레조르시놀, 비페닐, 비스페놀 A나 비스페놀 F 등의 비스페놀, 나프톨, 디히드록시나프탈렌 등의 페놀성 수산화기 함유 화합물과, 알데히드 화합물을 산 촉매 조건 하에서 반응시켜 얻어지는 중합체를 들 수 있다.
- [0139] 상기 각종 비닐 중합체는, 폴리히드록시스티렌, 폴리스티렌, 폴리비닐나프탈렌, 폴리비닐안트라센, 폴리비닐카르바졸, 폴리인덴, 폴리아세나프틸렌, 폴리노르보르넨, 폴리시클로데센, 폴리테트라시클로도데센, 폴리노르트리시클렌, 폴리(메트)아크릴레이트 등의 비닐 화합물의 단독 중합체 혹은 이들의 공중합체를 들 수 있다.
- [0140] 열가소성 수지란, 가열에 의해 용융 성형 가능한 수지를 말한다. 그 구체예로서는 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 고무 변성 폴리스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌(AS) 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 아크릴 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 에틸렌비닐알코올 수지, 아세트산셀룰로오스 수지, 아이오노머 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리젓산 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰 수지, 폴리페닐렌술퍼드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 열가소성 폴리이미드 수지, 폴리이미

트라이드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리케톤 수지, 액정 폴리에스테르 수지, 불소 수지, 신디오택틱 폴리스티렌 수지, 환상 폴리올레핀 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 1종 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

- [0141] 이들 그 밖의 수지를 이용하는 경우, 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물과 그 밖의 수지의 배합 비율은, 용도에 따라 임의로 설정할 수 있지만, 본 발명이 발휘하는 수복성이나 재성형성을 저해하지 않는다는 관점에서, 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물 100 질량부에 대하여, 그 밖의 수지가 0.5~100 질량부가 되는 비율인 것이 바람직하다.
- [0142] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 높은 난연성이 요구되는 용도에 이용하는 경우에는, 실질적으로 할로겐 원자를 함유하지 않는 비할로겐계 난연제를 배합하여도 좋다.
- [0143] 상기 비할로겐계 난연제는, 예컨대, 인계 난연제, 질소계 난연제, 실리콘계 난연제, 무기계 난연제, 유기 금속염계 난연제 등을 들 수 있고, 이들의 사용에 있어서도 전혀 제한되는 것은 아니며, 단독으로 사용하여도, 동일계의 난연제를 복수 이용하여도 좋고, 또한, 상이한 계의 난연제를 조합하여 이용하는 것도 가능하다.
- [0144] 상기 인계 난연제는, 무기계, 유기계 중 어느 것이나 사용할 수 있다. 무기계 화합물로서는, 예컨대, 적린(red phosphorus), 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄, 폴리인산암모늄 등의 인산암모늄류, 인산아미드 등의 무기계 함질소 인 화합물을 들 수 있다.
- [0145] 또한, 상기 적린은, 가수분해 등의 방식을 목적으로 표면 처리가 행해져 있는 것이 바람직하고, 표면 처리 방법으로서, 예컨대, (i) 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화아연, 수산화티탄, 산화비스무트, 수산화비스무트, 질산비스무트 또는 이들의 혼합물 등의 무기 화합물로 피복 처리하는 방법, (ii) 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화아연, 수산화티탄 등의 무기 화합물, 및 페놀 수지 등의 열경화성 수지의 혼합물로 피복 처리하는 방법, (iii) 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화아연, 수산화티탄 등의 무기 화합물의 피막 위에 페놀 수지 등의 열경화성 수지로 이중으로 피복 처리하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기 유기 인계 화합물은, 예컨대, 인산에스테르 화합물, 포스폰산 화합물, 포스핀산 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 포스포란 화합물, 유기계 함질소 인 화합물 등의 범용 유기 인계 화합물 외에, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(2,5-디히드로옥시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(2,7-디히드로옥시나프틸)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등의 환상 유기 인 화합물 및 그것을 예폭시 수지나 페놀 수지 등의 화합물과 반응시킨 유도체 등을 들 수 있다.
- [0147] 이들 인계 난연제의 배합량으로서는, 인계 난연제의 종류, 수지 조성물의 다른 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라 적절하게 선택되는 것이지만, 예컨대, 비할로겐계 난연제 및 그 밖의 충전제나 첨가제 등 모두를 배합한 수지 조성물 100 질량부 중, 적린을 비할로겐계 난연제로서 사용하는 경우에는 0.1 질량부~2.0 질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하고, 유기 인 화합물을 이용하는 경우에는 마찬가지로 0.1 질량부~10.0 질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하며, 0.5 질량부~6.0 질량부의 범위에서 배합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0148] 또한 상기 인계 난연제를 사용하는 경우, 이 인계 난연제에 하이드로탈사이트, 수산화마그네슘, 붕소 화합물, 산화지르코늄, 흑색 염료, 탄산칼슘, 제올라이트, 몰리브덴산아연, 활성탄 등을 병용하여도 좋다.
- [0149] 상기 질소계 난연제는, 예컨대, 트리아진 화합물, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물, 페노티아진 등을 들 수 있고, 트리아진 화합물, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물이 바람직하다.
- [0150] 상기 트리아진 화합물은, 예컨대, 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 멜론, 멜람, 숙시노구아나민, 에틸렌디멜라민, 폴리인산멜라민, 트리구아나민 등 외에, 예컨대, (1) 황산구아닐멜라민, 황산멜렘, 황산멜람 등의 황산아미노트리아진 화합물, (2) 페놀, 크레졸, 크실레놀, 부틸페놀, 노닐페놀 등의 페놀류와, 멜라민, 벤조구아나민, 아세토구아나민, 포름구아나민 등의 멜라민류 및 포름알데히드와의 공축합물, (3) 상기 (2)의 공축합물과 페놀포름알데히드 축합물 등의 페놀 수지류와의 혼합물, (4) 상기 (2), (3)을 추가로 동유(桐油), 이성화 아미노인유 등으로 변성한 것 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 시아누르산 화합물은, 예컨대, 시아누르산, 시아누르산 멜라민 등을 들 수 있다.
- [0152] 상기 질소계 난연제의 배합량으로서는, 질소계 난연제의 종류, 수지 조성물의 다른 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라 적절하게 선택되는 것이지만, 예컨대, 비할로겐계 난연제 및 그 밖의 충전제나 첨가제 등 모두를 배합한 수지 조성물 100 질량부 중, 0.05~10 질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하고, 0.1 질량부~5 질량부

의 범위에서 배합하는 것이 보다 바람직하다.

- [0153] 또한 상기 질소계 난연제를 사용할 때, 금속 수산화물, 몰리브덴 화합물 등을 병용하여도 좋다.
- [0154] 상기 실리콘계 난연제는, 규소 원자를 함유하는 유기 화합물이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 예컨대, 실리콘 오일, 실리콘 고무, 실리콘 수지 등을 들 수 있다. 상기 실리콘계 난연제의 배합량으로서는, 실리콘계 난연제의 종류, 수지 조성물의 다른 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라 적절하게 선택되는 것이지만, 예컨대, 비할로젠계 난연제 및 그 밖의 충전제나 첨가제 등 모두를 배합한 수지 조성물 100 질량부 중, 0.05~20 질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다. 또한 상기 실리콘계 난연제를 사용할 때, 몰리브덴 화합물, 알루미늄 등을 병용하여도 좋다.
- [0155] 상기 무기계 난연제는, 예컨대, 금속 수산화물, 금속 산화물, 금속 탄산염 화합물, 금속 분말, 붕소 화합물, 저융점 유리 등을 들 수 있다.
- [0156] 상기 금속 수산화물은, 예컨대, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 돌로마이트, 하이드로탈사이트, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화지르코늄 등을 들 수 있다.
- [0157] 상기 금속 산화물은, 예컨대, 몰리브덴산아연, 삼산화몰리브덴, 주석산아연, 산화주석, 산화알루미늄, 산화철, 산화티탄, 산화망간, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무트, 산화크롬, 산화니켈, 산화구리, 산화텅스텐 등을 들 수 있다.
- [0158] 상기 금속 탄산염 화합물은, 예컨대, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨, 염기성 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산철, 탄산코발트, 탄산티탄 등을 들 수 있다.
- [0159] 상기 금속 분말은, 예컨대, 알루미늄, 철, 티탄, 망간, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무트, 크롬, 니켈, 구리, 텅스텐, 주석 등을 들 수 있다.
- [0160] 상기 붕소 화합물은, 예컨대, 붕산아연, 메타붕산아연, 메타붕산바륨, 붕산, 붕사 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 저융점 유리는, 예컨대, 씨프리(보쿠스이·브라운사), 수화 유리  $SiO_2-MgO-H_2O$ ,  $PbO-B_2O_3$ 계,  $ZnO-P_2O_5-MgO$ 계,  $P_2O_5-B_2O_3-PbO-MgO$ 계,  $P-Sn-O-F$ 계,  $PbO-V_2O_5-TeO_2$ 계,  $Al_2O_3-H_2O$ 계, 붕규산납계 등의 유리상 화합물을 들 수 있다.
- [0162] 상기 무기계 난연제의 배합량으로서는, 무기계 난연제의 종류, 수지 조성물의 다른 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라 적절하게 선택되는 것이지만, 예컨대, 비할로젠계 난연제 및 그 밖의 충전제나 첨가제 등 모두를 배합한 수지 조성물 100 질량부 중, 0.05 질량부~20 질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하고, 0.5 질량부~15 질량부의 범위에서 배합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0163] 상기 유기 금속염계 난연제는, 예컨대, 페로센, 아세틸아세토네이트 금속 착체, 유기 금속 카르보닐 화합물, 유기 코발트염 화합물, 유기 술폰산 금속염, 금속 원자와 방향족 화합물 또는 복소환 화합물이 이온 결합 또는 배위 결합한 화합물 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 유기 금속염계 난연제의 배합량으로서는, 유기 금속염계 난연제의 종류, 수지 조성물의 다른 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라 적절하게 선택되는 것이지만, 예컨대, 비할로젠계 난연제 및 그 밖의 충전제나 첨가제 등 모두를 배합한 수지 조성물 100 질량부 중, 0.005 질량부~10 질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다.
- [0165] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 필러를 함유하여도 좋다. 필러로서는, 무기 필러와 유기 필러를 들 수 있다. 무기 필러로서는, 예컨대 무기 미립자를 들 수 있다.
- [0166] 무기 미립자로서는, 예컨대, 내열성이 우수한 것으로서는, 알루미늄, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 실리카(석영, 흡드 실리카, 침강성 실리카, 무수규산, 용융 실리카, 결정성 실리카, 초미분 무정형 실리카 등) 등; 열전도가 우수한 것으로서는, 질화붕소, 질화알루미늄, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화규소, 다이아몬드 등; 도전성이 우수한 것으로서는, 금속 단체(單體) 또는 합금(예컨대, 철, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 금, 은, 백금, 아연, 망간, 스테인리스 등)을 이용한 금속 필러 및/또는 금속 피복 필러; 배리어성이 우수한 것으로서는, 마이카, 클레이, 카올린, 탈크, 제올라이트, 윌라스토나이트, 스�멕타이트 등의 광물 등이나 티탄산칼슘, 황산마그네슘, 세피올라이트, 조놀라이트(zonolite), 붕산알루미늄, 탄산칼슘, 산화티탄, 황산바륨, 산화아연, 수산화마그네슘; 굴절률이 높은 것으로서는, 티탄산바륨, 산화지르코니아, 산화티탄 등; 광촉매성을 나타내는 것으로서는, 티탄, 세륨, 아연, 구리, 알루미늄, 주석, 인듐, 인, 탄소, 황, 루테튬, 니켈,

철, 코발트, 은, 몰리브덴, 스트론튬, 크롬, 바륨, 납 등의 광촉매 금속, 상기 금속의 복합물, 이들의 산화물 등; 내마모성이 우수한 것으로서는, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 산화마그네슘 등의 금속, 및 이들의 복합물 및 산화물 등; 도전성이 우수한 것으로서는, 은, 구리 등의 금속, 산화주석, 산화인듐 등; 절연성이 우수한 것으로서는, 실리카 등; 자외선 차폐가 우수한 것으로서는, 산화티탄, 산화아연 등이다. 이들 무기 미립자는, 용도에 따라 적시에 선택하면 되고, 단독으로 사용하여도, 복수종 조합하여 사용하여도 상관없다. 또한, 상기 무기 미립자는, 예를 든 특성 이외에도 다양한 특성을 갖기 때문에, 적시에 용도에 맞춰 선택하면 된다.

[0167] 예컨대 무기 미립자로서 실리카를 이용하는 경우, 특별히 한정은 없고 분말상의 실리카나 콜로이드 실리카 등 공지된 실리카 미립자를 사용할 수 있다. 시판되고 있는 분말상의 실리카 미립자로서는, 예컨대, 닛폰에어로질(주) 제조 에어로질 50, 200, 아사히가라스(주) 제조 실텍스 H31, H32, H51, H52, H121, H122, 니혼실리카고교(주) 제조 E220A, E220, 후지실리시아(주) 제조 SYLYSIA470, 니혼이타가라스(주) 제조 SG 플레이크 등을 들 수 있다.

[0168] 또한, 시판되고 있는 콜로이드 실리카로서는, 예컨대, 닛산카가쿠고교(주) 제조 메탄올실리카졸, IPA-ST, MEK-ST, NBA-ST, XBA-ST, DMAC-ST, ST-UP, ST-OUP, ST-20, ST-40, ST-C, ST-N, ST-O, ST-50, ST-OL 등을 들 수 있다.

[0169] 표면 수식을 한 실리카 미립자를 이용하여도 좋고, 예컨대, 상기 실리카 미립자를, 소수성기를 갖는 반응성 실란 커플링제로 표면 처리한 것이나, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 것을 들 수 있다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판되고 있는 분말상의 실리카로서는, 닛폰에어로질(주) 제조 에어로질 RM50, R711 등, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판되고 있는 콜로이드 실리카로서는, 닛산카가쿠고교(주) 제조 MIBK-SD 등을 들 수 있다.

[0170] 상기 실리카 미립자의 형상은 특별히 한정은 없고, 구상, 중공상, 다공질상, 막대상, 판상, 섬유상 또는 부정형상의 것을 이용할 수 있다. 또한 일차 입자 직경은, 5~200 nm의 범위가 바람직하다.

[0171] 산화티탄 미립자로서는, 체질 안료뿐만 아니라 자외광 응답형 광촉매를 사용할 수 있고, 예컨대 아나타제형 산화티탄, 루틸형 산화티탄, 브루카이트형 산화티탄 등을 사용할 수 있다. 또한, 산화티탄의 결정 구조 중에 이종 원소를 도핑시켜 가시광에 응답시키도록 설계된 입자에 대해서도 이용할 수 있다. 산화티탄에 도핑시키는 원소로서는, 질소, 황, 탄소, 불소, 인 등의 음이온 원소나, 크롬, 철, 코발트, 망간 등의 양이온 원소가 적합하게 이용된다. 또한, 형태로서는, 분말, 유기 용매 중 혹은 수중에 분산시킨 졸 혹은 슬러리를 이용할 수 있다. 시판되고 있는 분말상의 산화티탄 미립자로서는, 예컨대, 닛폰에어로질(주) 제조 에어로질 P-25, 테이카(주) 제조 ATM-100 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 슬러리상의 산화티탄 미립자로서는, 예컨대, 테이카(주) TKD-701 등을 들 수 있다.

[0172] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 섬유질 기질을 더 함유하여도 좋다. 상기 섬유질 기질은, 특별히 한정은 없지만, 섬유 강화 수지에 이용되는 것이 바람직하고, 무기 섬유나 유기 섬유를 들 수 있다.

[0173] 무기 섬유로서는, 카본 섬유, 유리 섬유, 보론 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유 등의 무기 섬유 외에, 탄소 섬유, 활성탄 섬유, 흑연 섬유, 텅스텐 카바이드 섬유, 실리콘 카바이드 섬유(탄화규소 섬유), 세라믹스 섬유, 천연 섬유, 현무암 등의 광물 섬유, 질화붕소 섬유, 탄화붕소 섬유 및 금속 섬유 등을 들 수 있다. 상기 금속 섬유로서는, 예컨대, 알루미늄 섬유, 구리 섬유, 황동 섬유, 스테인리스 섬유, 스틸 섬유를 들 수 있다.

[0174] 유기 섬유로서는, 폴리벤자졸, 아라미드, PBO(폴리파라페닐렌벤즈옥사졸), 폴리페닐렌술폰이드, 폴리에스테르, 아크릴, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리비닐알코올, 폴리아릴레이트 등의 수지 재료를 포함하는 합성 섬유나, 셀룰로오스, 펄프, 면, 양모, 실크와 같은 천연 섬유, 단백질, 폴리펩티드, 알긴산 등의 재생 섬유 등을 들 수 있다.

[0175] 그 중에서도, 카본 섬유와 유리 섬유는, 산업상 이용 범위가 넓기 때문에 바람직하다. 이들 중, 1종류만 이용하여도 좋고, 복수종을 동시에 이용하여도 좋다.

[0176] 상기 섬유질 기질은, 섬유의 집합체여도 좋고, 섬유가 연속하고 있어도, 불연속상이어도 상관없으며, 직포상이어도, 부직포상이어도 상관없다. 또한, 섬유를 한쪽 방향으로 정렬한 섬유 다발이어도 좋고, 섬유 다발을 배열한 시트상이어도 좋다. 또한, 섬유의 집합체에 두께를 갖게 한 입체 형상이어도 상관없다.

[0177] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 수지 조성물의 고형분량이나 점도를 조절할 목적으로, 분산매를 사용하여도 좋다. 분산매로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 액상 매체이면 되고, 각종 유기 용제, 액상 유기 폴리머 등

을 들 수 있다.

- [0178] 상기 유기 용제로서는, 예컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK) 등의 케톤류, 테트라히드로푸란(THF), 디옥솔란 등의 환상 에테르류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족류, 카르비톨, 셀로솔브, 메탄올, 이소프로판올, 부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류를 들 수 있고, 이들을 단독 또는 병용하여 사용 가능하지만, 그 중에서도 메틸에틸케톤이 도공시의 휘발성이나 용매 회수의 면에서 바람직하다.
- [0179] 상기 액상 유기 폴리머란, 경화 반응에 직접 기여하지 않는 액상 유기 폴리머이며, 예컨대, 아크릴폴리머(플로렌 WK-20: 코에이사), 특수 변성 인산에스테르의 아민염(HIPLAAD ED-251: 쿠스모토카세이), 변성 아크릴계 블록공중합물(DISPERBYK2000; 빅케미) 등을 들 수 있다.
- [0180] 본 발명의 수지 조성물은, 그 밖의 배합물을 갖고 있어도 상관없다. 예컨대, 촉매, 중합개시제, 무기 안료, 유기 안료, 체질 안료, 점도 광물, 왁스, 계면활성제, 안정제, 유동 조정제, 커플링제, 염료, 레벨링제, 레올로지 컨트롤제, 자외선흡수제, 산화방지제, 난연제, 가스제, 반응성 희석제 등을 들 수 있다.
- [0181] 본 발명의 수지 조성물을 경화시킴으로써, 경화물을 얻을 수 있다. 경화시키는 경우에는, 상온 또는 가열에 의한 경화를 행하면 된다. 열경화를 행하는 경우, 1회의 가열로 경화시켜도 좋고, 다단계의 가열 공정을 거쳐 경화시켜도 상관없다.
- [0182] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 활성 에너지선으로 경화시키는 것도 가능하다. 그때에는, 중합개시제로서 광양이온 중합개시제를 이용하면 된다. 활성 에너지선으로서는, 가시광선, 자외선, X선, 전자선 등을 이용할 수 있다.
- [0183] 광양이온 중합개시제로서는, 아릴-술포늄염, 아릴-요오도늄염 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 아릴술포늄헥사플루오로포스페이트, 아릴술포늄헥사플루오로안티모네이트, 아릴술포늄테트라키스(펜타플루오로)붕산염, 트리(알킬페닐)술포늄헥사플루오로포스페이트 등을 이용할 수 있다. 광양이온 중합개시제는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상 병용하여도 좋다.
- [0184] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 전술한 각 성분을 균일하게 혼합하면 되고, 그 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 포트밀, 볼밀, 비드밀, 롤밀, 호모게나이저, 수퍼밀, 호모디스퍼, 만능 믹서, 뱀버리 믹서, 니더 등을 이용하여 균일하게 혼합함으로써 조제할 수 있다.
- [0185] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 전술한 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물 및 상기 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I), 또한 필요에 따라 전술한 병용 가능한 경화제, 필러, 섬유질 기질, 분산매, 전술한 각종 화합물 이외의 수지를, 전술한 유기 용제 등의 분산매에 용해한다. 용해 후에는 용매를 증류 제거하고, 진공 오븐 등에 의해 감압 건조함으로써 경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 전술한 구성 재료를 균일 혼합한 상태의 것이어도 좋다. 이때, 혼합기 등으로 균일하게 혼합하는 것이 바람직하다. 각 구성 재료의 배합 비율은, 원하는 경화물의 기계적 강도, 내열성, 수축성 및 재성형성 등의 특성에 따라 적절하게 조제할 수 있다. 또한, 경화성 수지 조성물의 제작에 있어서, 구체적인 구성 재료의 혼합순으로는 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0186] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물에 의해, 상기 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)을 경화하여 이루어진다. 경화 방법은, 이용하는 상기 글리시딜기 함유 화합물과 반응성을 갖는 화합물 (I)의 성질에 따라 공지된 방법을 적절하게 선택하여 채용할 수 있다.
- [0187] 본 발명의 경화물은, 전술한 바와 같이 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물에 의해 경화되어 있기 때문에, 적절한 가교 밀도를 발현시킴으로써, 양호한 기계적 강도를 유지할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화물에 흠집이나 외력 등의 기계 에너지를 부여한 경우에는, 가역 결합이 절단되지만, 결합 방향으로 평행이 이동하기 때문에, 다시 부가체를 형성하고, 흠집의 수복이나 재성형이 가능해진다고 생각된다.
- [0188] 얻어진 경화물의 구조는, 푸리에 변환형 적외 분광(FT-IR) 등을 이용한 적외선 흡수(IR) 스펙트럼법, 원소 분석법, X선 산란법 등에 의해 확인할 수 있다.
- [0189] 본 발명의 일 실시형태인 경화물은, 전술한 바와 같이, 본 발명의 글리시딜기 함유 화합물을 경화성 수지 조성물의 일 성분으로서 이용함으로써 얻을 수 있지만, 글리시딜기 함유 화합물의 중간체인, 전술한 글리시딜기를 하나 이상 갖는 공역 디엔과 친 디엔을 이용하여, 경화의 과정에서, 상기 글리시딜기 함유 화합물을 형성하면서

(in situ로 합성하면서) 경화물로 할 수도 있다.

- [0190] 본 발명의 경화성 수지 조성물 및 이 경화성 수지 조성물에 의해 제작되는 경화물은, 이해체성, 수복성, 또한 재성형성을 갖고 있어, 이하의 용도에 유용하다.
- [0191] 본 발명의 경화성 수지 경화물은 기재와 적층함으로써 적층체로 할 수 있다. 적층체의 기재로서는, 금속이나 유리 등의 무기 재료나, 플라스틱이나 목재와 같은 유기 재료 등, 용도에 따라 적시에 사용하면 되고, 적층체의 형상이어도 되며, 평판, 시트상, 혹은 삼차원 구조를 갖고 있어도 되고, 입체상이어도 된다. 전체면에 또는 일부에 곡률을 갖는 것 등, 목적에 따른 임의의 형상이어도 된다. 또한, 기재의 경도, 두께 등에도 제한은 없다. 또한, 제1 기재, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 층, 제2 기재의 순서로 적층되어 이루어지는 다층 적층체로 하여도 좋다. 본 실시형태의 경화성 수지 조성물은 접착성이 우수하기 때문에, 제1 기재와 제2 기재를 접착시키는 접착체로서 적합하게 사용 가능하다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 경화물을 기재로 하고, 본 발명의 경화물을 더 적층하여도 좋다.
- [0192] 또한, 본 발명의 경화성 수지 경화물은, 응력을 완화할 수 있기 때문에, 특히 이종 소재의 접착에 적합하게 이용 가능하다. 예컨대, 기재가 금속 및/또는 금속 산화물이고, 제2 기재가 플라스틱층과 같은 이종 소재에 의한 적층체여도, 본 발명의 경화물의 응력 완화 능력으로부터 접착력이 유지된다.
- [0193] 본 발명의 경화물과 기재를 적층하여 이루어지는 적층체에 있어서, 경화물을 포함하는 층은, 기재에 대하여 직접 도공이나 성형에 의해 형성하여도 좋고, 이미 성형한 것을 적층시켜도 상관없다. 직접 도공하는 경우, 도공 방법으로서 특별히 한정은 없고, 스프레이법, 스핀 코트법, 딥법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 닥터 롤법, 닥터 블레이드법, 커튼 코트법, 슬릿 코트법, 스크린 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 직접 성형하는 경우는, 인몰드 성형, 인서트 성형, 진공 성형, 압출 라미네이트 성형, 프레스 성형 등을 들 수 있다. 성형된 조성물을 적층하는 경우, 미경화 또는 반경화된 조성물층을 적층하고 나서 경화시켜도 좋고, 조성물을 완전 경화한 경화물을 포함하는 층을 기재에 대하여 적층하여도 좋다. 또한, 본 발명의 경화물에 대하여, 기재가 될 수 있는 전구체를 도공하여 경화시킴으로써 적층시켜도 좋고, 기재가 될 수 있는 전구체 또는 본 발명의 조성물을 미경화 혹은 반경화의 상태로 접착시킨 후에 경화시켜도 좋다. 기재가 될 수 있는 전구체로서는 특별히 한정은 없고, 각종 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.
- [0194] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물은, 금속 및/또는 금속 산화물에 대한 접착성이 특히 높기 때문에, 금속용 프라이머로서 특히 양호하게 사용 가능하다. 금속으로서는 구리, 알루미늄, 금, 은, 철, 백금, 크롬, 니켈, 주석, 티탄, 아연, 각종 합금 및 이들을 복합한 재료를 들 수 있고, 금속 산화물로서는 이들 금속의 단독 산화물 및/또는 복합 산화물을 들 수 있다. 특히 철, 구리, 알루미늄에 대한 접착력이 우수하기 때문에, 철, 구리, 알루미늄용 접착체로서 양호하게 사용 가능하다.
- [0195] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 자동차, 전차, 토목 건축, 일렉트로닉스, 항공기, 우주 산업 분야의 구조 부재의 접착체로서 적합하게 이용할 수 있다. 상기 접착체는, 예컨대, 금속-비금속간과 같은 이소재(異素材)의 접착에 이용한 경우에도, 온도 환경의 변화에 영향을 받지 않고 높은 접착성을 유지할 수 있어, 박리 등이 발생하기 어렵다. 또한, 상기 접착체는, 구조 부재 용도 외에, 일반 사무용, 의료용, 탄소 섬유, 축전지의 셀이나 모듈이나 케이스용 등의 접착체로서도 사용할 수 있고, 광학 부품 접합용 접착제, 광디스크 접합용 접착제, 프린트 배선판 실장용 접착제, 다이본딩 접착제, 언더필 등의 반도체용 접착제, BGA 보강용 언더필, 이방성 도전성 필름, 이방성 도전성 페이스트 등의 실장용 접착체로서 사용할 수 있다.
- [0196] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 섬유질 기질을 가지며, 상기 섬유질 기질이 강화 섬유인 경우, 섬유질 기질을 함유하는 경화성 수지 조성물은, 섬유 강화 수지로서 이용할 수 있다. 조성물에 대하여 섬유질 기질을 함유시키는 방법은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 섬유질 기질과 조성물을, 혼련, 도포, 함침, 주입, 압착 등의 방법으로 복합화하는 방법을 들 수 있으며, 섬유의 형태 및 섬유 강화 수지의 용도에 따라 적시에 선택할 수 있다.
- [0197] 섬유 강화 수지를 성형하는 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 판상의 제품을 제조하는 것이면, 압출 성형법이 일반적이지만, 평면 프레스에 의해서도 가능하다. 그 밖에, 압출 성형법, 블로우 성형법, 압축 성형법, 진공 성형법, 사출 성형법 등을 이용하는 것이 가능하다. 또한 필름상의 제품을 제조하는 것이면, 용융 압출법 외에, 용액 캐스트법을 이용할 수 있고, 용융 성형 방법을 이용하는 경우, 인플레이션 필름 성형, 캐스트 성형, 압출 라미네이션 성형, 캘린더 성형, 시트 성형, 섬유 성형, 블로우 성형, 사출 성형, 회전 성형, 피복 성형 등을 들 수 있다. 또한, 활성 에너지선으로 경화하는 수지의 경우, 활성 에너지선을 이용한 각종 경화 방법을 이

용하여 경화물을 제조할 수 있다. 특히, 열경화성 수지를 매트릭스 수지의 주성분으로 하는 경우에는, 성형 재료를 프리프레그화하여 프레스나 오토클레이브에 의해 가압 가열하는 성형법을 들 수 있고, 이 밖에도 RTM(Resin Transfer Molding) 성형, VaRTM(Vacuum assist Resin Transfer Molding) 성형, 적층 성형, 핸드 레이업 성형 등을 들 수 있다.

[0198] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 그것을 이용한 경화물이, 수복성, 재성형성, 이해체성을 갖고 있기 때문에, 대형 케이스나 모터 하우징, 케이스 내부의 주형재, 기어나 폴리 등의 성형 재료에 사용할 수 있다. 이들은 수지 단독의 경화물이어도 좋고, 유리 칩 등의 섬유 강화된 경화물이어도 좋다.

[0199] 섬유 강화 수지는, 미경화 혹은 반경화의 프리프레그라고 불리는 상태를 형성할 수 있다. 프리프레그의 상태로 제품을 유통시킨 후, 최종 경화를 행하여 경화물을 형성하여도 좋다. 적층체를 형성하는 경우에는, 프리프레그를 형성한 후, 그 밖의 층을 적층하고 나서 최종 경화를 행함으로써, 각 층이 밀착된 적층체를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 이때 이용하는 조성물과 섬유질 기질의 질량 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 프리프레그 중의 수지분이 20~60 질량%가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.

[0200] 본 발명의 경화물은 수복성, 이해체성 또한 재성형성을 갖고 있고, 특히 해리 온도가 높은 조합을 이용하고 있는 경우 등은, 내열 재료 및 전자 재료로서 사용 가능하다. 특히, 반도체 밀봉재, 회로 기관, 빌드업 필름, 빌드업 기관 등이나, 접착제나 레지스트 재료에 적합하게 사용 가능하다. 또한, 섬유 강화 수지의 매트릭스 수지에도 적합하게 사용 가능하고, 고내열성의 프리프레그로서 특히 적합하다. 이렇게 해서 얻어지는 내열 부재나 전자 부재는, 각종 용도에 적합하게 사용 가능하고, 예컨대, 산업용 기계 부품, 일반 기계 부품, 자동차·철도·차량 등 부품, 우주·항공 관련 부품, 전자·전기 부품, 건축 재료, 용기·포장 부재, 생활 용품, 스포츠·레저용품, 풍력 발전용 하우징 부재 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0201] 그 중에서도, 경화물에 있어서의 이해체성 등이 우수한 특징을 살려, 자동차, 전차, 토목 건축, 일렉트로닉스, 항공기, 우주 산업 분야의 구조 부재의 접착제로서 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명의 접착제는, 예컨대, 금속-비금속간과 같은 이소재의 접착에 이용한 경우에도, 높은 접착성을 유지할 수 있다. 또한, 본 발명의 접착제는, 구조 부재 용도 외에, 일반 사무용, 의료용, 탄소 섬유, 축전지의 셀이나 모듈이나 케이스용 등의 접착제로서도 사용할 수 있고, 광학 부품 접합용 접착제, 광디스크 접합용 접착제, 프린트 배선판 실장용 접착제, 다이본딩 접착제, 언더필 등의 반도체용 접착제, BGA 보강용 언더필, 이방성 도전성 필름, 이방성 도전성 페이스트 등의 실장용 접착제 등을 들 수 있다.

[0202] 이하, 대표적인 제품에 대해서 예를 들어 설명한다.

[0203] 1. 반도체 밀봉 재료

[0204] 본 발명의 수지 조성물로부터 반도체 밀봉 재료를 얻는 방법으로는, 상기 수지 조성물, 및 경화 촉진제, 및 무기 충전제 등의 배합제를 필요에 따라 압출기, 니더, 롤 등을 이용하여 균일해질 때까지 충분히 용융 혼합하는 방법을 들 수 있다. 그때, 무기 충전제로서는, 통상, 용융 실리카가 이용되지만, 파워 트랜지스터, 파워 IC용 고열전도 반도체 밀봉제로서 이용하는 경우는, 용융 실리카보다 열전도율이 높은 결정 실리카, 알루미늄, 질화규소 등의 고충전화, 또는 용융 실리카, 결정성 실리카, 알루미늄, 질화규소 등을 이용하면 좋다. 그 충전율은 경화성 수지 조성물 100 질량부당, 무기 충전제를 30~95 질량%의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 난연성이나 내습성이나 내납땀 크랙성의 향상, 선팽창계수의 저하를 도모하기 위해서는, 70 질량부 이상이 보다 바람직하며, 80 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0205] 2. 반도체 장치

[0206] 본 발명의 경화성 수지 조성물로부터 반도체 장치를 얻는 반도체 패키지 성형으로서는, 상기 반도체 밀봉 재료를 주형, 혹은 트랜스퍼 성형기, 사출 성형기 등을 이용하여 성형하고, 추가로 50~250℃에서 2~10시간 동안, 가열하는 방법을 들 수 있다.

[0207] 3. 프린트 회로 기관

[0208] 본 발명의 조성물로부터 프린트 회로 기관을 얻는 방법으로는, 상기 프리프레그를, 통상적인 방법에 따라 적층하고, 적절하게 동박을 겹쳐, 1~10 MPa의 가압 하에 170~300℃에서 10분~3시간, 가열 압착시키는 방법을 들 수 있다.

[0209] 4. 플렉시블 기관

[0210] 본 발명의 가교성 수지 조성물로부터 플렉시블 기판을 제조하는 방법으로서, 이하에 나타내는 3개의 공정을 포함하는 방법으로 제조되는 것을 들 수 있다. 제1 공정은, 수지 성분이나 유기 용제 등을 배합한 가교성 수지 조성물을, 리버스 롤 코터, 콤파 코터 등의 도포기를 이용하여, 전기 절연성 필름에 도포하는 공정이며, 제2 공정은, 가열기를 이용하여 60~170℃에서 1~15분간 동안, 가교성 수지 조성물이 도포된 전기 절연성 필름을 가열하고, 전기 절연성 필름으로부터 용제를 휘발시켜, 가교성 수지 조성물을 B-스테이지화하는 공정이며, 제3 공정은, 가교성 수지 조성물이 B-스테이지화된 전기 절연성 필름에, 가열 롤 등을 이용하여, 접착제에 금속박을 열압착(압착 압력은 2~200 N/cm, 압착 온도는 40~200℃가 바람직함)하는 공정이다. 또한, 상기 3개의 공정을 거침으로써, 충분한 접착 성능이 얻어지면, 여기서 끝내도 상관없지만, 완전 접착 성능이 필요한 경우는, 추가로 100~200℃에서 1~24시간의 조건에서 후경화시키는 것이 바람직하다. 최종적으로 경화시킨 후의 수지 조성물층의 두께는, 5~100 μm의 범위가 바람직하다.

[0211] 5. 빌드업 기판

[0212] 본 발명의 조성물로부터 빌드업 기판을 얻는 방법은, 예컨대 이하의 공정을 들 수 있다. 우선, 고무, 필러 등을 적절하게 배합한 상기 조성물을, 회로를 형성한 회로 기판에 스프레이 코팅법, 커튼 코팅법 등을 이용하여 도포한 후, 경화시키는 공정(공정 1). 그 후, 필요에 따라 소정의 스루홀부 등의 천공을 행한 후, 조화제(粗化劑)에 의해 처리하고, 그 표면을 뜨거운 물로 세정함으로써 요철을 형성시켜, 구리 등의 금속을 도금 처리하는 공정(공정 2). 이러한 조작을 소망에 따라 순차적으로 반복하고, 수지 절연층 및 소정의 회로 패턴의 도체층을 교대로 빌드업하여 형성하는 공정(공정 3). 또한, 스루홀부의 천공은, 최외층의 수지 절연층의 형성 후에 행한다. 또한, 본 발명의 빌드업 기판은, 동박 상에서 상기 수지 조성물을 반경화시킨 수지 부착 동박을, 회로를 형성한 배선 기판 상에, 170~300℃에서 가열 압착함으로써, 조화면을 형성하고, 도금 처리의 공정을 생략하여, 빌드업 기판을 제작하는 것도 가능하다.

[0213] 6. 빌드업 필름

[0214] 본 발명의 조성물로부터 빌드업 필름을 얻는 방법으로서, 기재인 지지 필름(Y)의 표면에, 상기 조성물을 도포하고, 또한 가열, 혹은 열풍을 내뿜는 등에 의해 유기 용제를 건조시켜 조성물의 층(X)을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0215] 여기서 이용하는 유기 용제로서는, 예컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔부아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 이용하는 것이 바람직하고, 또한, 불휘발분 30~60 질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0216] 형성되는 층(X)의 두께는 통상 도체층의 두께 이상으로 한다. 회로 기판이 갖는 도체층의 두께는 통상 5~70 μm의 범위이기 때문에, 수지 조성물층의 두께는 10~100 μm의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 상기 조성물의 층(X)은, 후술하는 보호 필름으로 보호되어 있어도 좋다. 보호 필름으로 보호함으로써, 수지 조성물층 표면의 먼지 등의 부착이나 흡집을 방지할 수 있다.

[0217] 상기한 지지 필름 및 보호 필름은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 나아가서는 이형지나 동박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 들 수 있다. 또한, 지지 필름 및 보호 필름은 매트 처리, 코로나 처리 외에, 이형 처리를 행하고 있어도 좋다. 지지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 10~150 μm이며, 바람직하게는 25~50 μm의 범위에서 이용된다. 또한 보호 필름의 두께는 1~40 μm로 하는 것이 바람직하다.

[0218] 상기한 지지 필름(Y)은, 회로 기판에 라미네이트한 후에, 혹은 가열 경화함으로써 절연층을 형성한 후에, 박리된다. 빌드업 필름을 구성하는 경화성 수지 조성물층이 가열 경화한 후에 지지 필름(Y)을 박리하면, 경화 공정에서의 먼지 등의 부착을 막을 수 있다. 경화 후에 박리하는 경우, 통상, 지지 필름에는 미리 이형 처리가 행해진다.

[0219] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 빌드업 필름을 이용하여 다층 프린트 회로 기판을 제조할 수 있다. 예컨대, 층(X)이 보호 필름으로 보호되어 있는 경우는 이들을 박리한 후, 층(X)을 회로 기판에 직접 접하도록 회로 기판의 편면 또는 양면에, 예컨대 진공 라미네이트법에 의해 라미네이트한다. 라미네이트의 방법은 배치식이어도 롤에 의한 연속식이어도 좋다. 또한 필요에 따라, 라미네이트를 행하기 전에 빌드업 필름 및 회로 기판을 필요에 따

라 가열(프리히트)해 두어도 좋다. 라미네이트의 조건은, 압착 온도(라미네이트 온도)를 70~140℃로 하는 것이 바람직하고, 압착 압력을 1~11 kgf/cm<sup>2</sup>(9.8×10<sup>4</sup>~107.9×10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>)로 하는 것이 바람직하며, 공기압을 20 mmHg(26.7 hPa) 이하의 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다.

- [0220] 7. 도전 페이스트
- [0221] 본 발명의 조성물로부터 도전 페이스트를 얻는 방법으로서, 예컨대, 도전성 입자를 상기 조성물 중에 분산시키는 방법을 들 수 있다. 상기 도전 페이스트는, 이용하는 도전성 입자의 종류에 따라, 회로 접속용 페이스트 수지 조성물이나 이방성 도전 접착제로 할 수 있다.
- [0222] **실시예**
- [0223] 다음에 본 발명을 실시예, 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 이하에 있어서 「부」 및 「%」는 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다. 본 발명은 이것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0224] <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR, FD-MS 스펙트럼, GPC는 이하의 조건에서 측정하였다.
- [0225] <sup>1</sup>H-NMR: JEOL RESONANCE 제조 「JNM-ECA600」
- [0226] 자장 강도: 600 MHz
- [0227] 적산 횟수: 32회
- [0228] 용매: CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>
- [0229] 시료 농도: 30 질량%
- [0230] <sup>13</sup>C-NMR: JEOL RESONANCE 제조 「JNM-ECA600」
- [0231] 자장 강도: 150 MHz
- [0232] 적산 횟수: 320회
- [0233] 용매: DMSO-d<sub>6</sub>
- [0234] 시료 농도: 30 질량%
- [0235] FD-MS: 니혼덴시 가부시키가이샤 제조 「JMS-T100GC AccuTOF」
- [0236] 측정 범위: m/z=50.00~2000.00
- [0237] 변화율: 25.6 mA/min
- [0238] 최종 전류값: 40 mA
- [0239] 캐소드 전압: -10 kV
- [0240] GPC: 도소 가부시키가이샤 제조 「HLC-8320GPC」
- [0241] 칼럼: 도소 가부시키가이샤 제조 「TSK-GEL G2000HXL」 + 「TSK-GEL G3000HXL」 + 「TSK-GEL G4000HXL」
- [0242] 검출기: RI(시차 굴절률계)
- [0243] 측정 조건: 40℃
- [0244] 이동상: 테트라히드로푸란
- [0245] 유속: 1 ml/min
- [0246] 표준: 도소 가부시키가이샤 제조 「PStQuick A」 「PStQuick B」 「PStQuick E」 「PStQuick F」
- [0247] 합성한 에폭시 수지의 에폭시 당량에 대해서는, JIS K7236에 따라 측정을 행하여, 에폭시 당량(g/eq)을 산출하였다.
- [0248] 반복 단위수의 산출 방법으로서, GPC 분자량 측정이나, FD-MS, NMR 등의 적절한 각종 기기 분석 결과로부터의

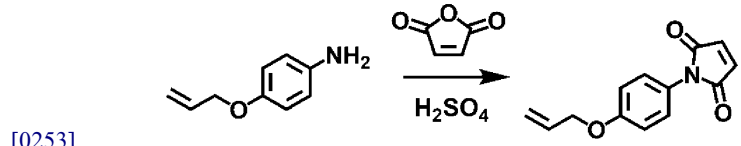
산출을 예시할 수 있다.

[0249] 합성예 1

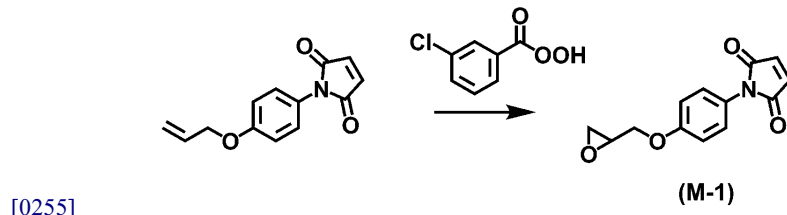
[0250] 온도계 및 교반기를 부착한 플라스크에 4-히드록시아세트아닐리드 151 g(1.0 몰)과 아세톤 300 g, 탄산칼륨 166 g(1.2 몰)을 주입하여, 리플렉스 온도까지 승온하였다. 그 후, 브롬화알릴 144 g(1.2 몰)을 적하하고, 7시간 더 반응시켰다. 실온까지 냉각시켜 탄산칼륨을 여과로 제거하고, 여과액 중의 아세톤과 과잉의 브롬화알릴을 증발기에 의해 감압 증류 제거하였다. 얻어진 고체를 에탄올 222 g에 용해시키고, 35% 염산 수용액 417 g(4.0 몰)을 적하하여, 60~65℃에서 12시간 반응시켰다. 실온까지 냉각시킨 후, 20% 수산화나트륨 수용액 880 g(4.4 몰)로 중화하여, 아세트산에틸 373 g으로 3회 분액을 행하였다. 유기층을 황산나트륨으로 탈수한 후, 아세트산에틸을 증발기에 의해 감압 증류 제거하고, 4-알릴옥시아닐린 113 g(0.76 몰, 수율 76%)을 얻었다.



[0252] 온도계 및 교반기를 부착한 플라스크에 무수 말레인산 82 g(0.84 몰)을 첨가하여, 톨루엔 1590 g, DMF 9.0 g에 용해시켰다. 빙욕에서 10℃ 이하로 유지하면서, DMF 150 g에 용해시킨 4-알릴옥시아닐린 113 g(0.76 몰)을 적하한 후, 25℃에서 2시간 반응시켰다. 계속해서, 95% 황산 10 g을 첨가하고, 110℃에서 5시간 반응시킨 후, 톨루엔을 감압 증류 제거하였다. 아세트산에틸 1200 g을 첨가하여 3회 분액을 행한 후, 2% 탄산수소나트륨 수용액으로 2회 분액을 행하였다. 유기층을 황산나트륨으로 탈수한 후, 아세트산에틸을 증발기에 의해 감압 증류 제거하고, N-알릴옥시페닐말레이미드 150 g(0.66 몰, 수율 87%)을 얻었다.

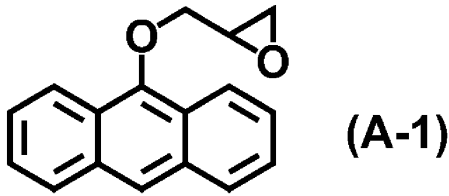


[0254] 온도계 및 교반기를 부착한 플라스크에 N-알릴옥시페닐말레이미드 150 g(0.66 몰)과 디클로로메탄 3390 g을 주입하여 용해시켰다. 빙욕에서 10℃ 이하로 유지하면서 m-클로로안식향산 1200 g을 적하하고, 그 후 실온에서 72 시간 반응시켰다. 포화 탄산수소나트륨 수용액 402 g으로 중화한 후, 포화 아황산나트륨 수용액 403 g을 적하하였다. 수층을 제거한 후, 2% 탄산수소나트륨 수용액으로 3회, 물로 4회 분액을 행하였다. 유기층을 황산나트륨으로 탈수한 후, 디클로로메탄을 증발기에 의해 감압 증류 제거하고, 갈색 고체 60 g(0.24 몰, 수율 37%)을 얻었다. 예폭시 당량은 253 g/eq였다. <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의해, 4-글루시딜옥시페닐말레이미드(M-1)가 얻어지고 있는 것을 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz): 2.72-2.87(m, 2H), 3.84-3.90(m, 1H), 4.36(dd, 1H), 4.39(dd, 1H), 7.16(s, 2H), 7.03-7.30(m, 4H).



[0256] 합성예 2

[0257] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관 및 교반기를 부착한 플라스크에, 질소 분위기 하, 빙수욕에 침지하면서, 9-안트론 38.8 g(0.20 몰)에 디메틸아세트아미드 180 ml를 첨가하여 슬러리로 하고, 거기에 8.09% 수산화나트륨 수용액 110 g(0.22 몰)을 첨가하였다. 이어서, 디메틸아세트아미드 40 ml에 용해한 에피브로모히드린 27.7 g(0.20 몰)을 적하하였다. 1시간 교반한 후, 빙수욕을 제거하고, 물 70 g을 첨가하며, 석출된 고체를 여과 분별한 후 감압 건조시켜, 23.6 g(수율 47%)의 고체를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의해, 9-(2-글리시딜옥시)안트라센(A-1)이 얻어지고 있는 것을 확인하였다. 예폭시 당량은 265 g/eq였다. <sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 600 MHz): δ=2.79-2.96(m, 2H), 3.54-3.62(m, 1H), 4.17(dd, 1H), 4.50(dd, 1H), 7.40-7.56(m, 4H), 7.94-8.05(m, 2H), 8.24(s, 1H), 8.30-8.42(m, 2H).



[0258]

[0259]

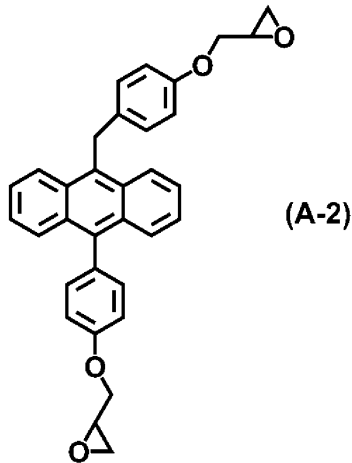
[0260]

합성예 3

온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에, 질소 가스 퍼지를 행하면서, 9-(4-히드록시벤질)-10-(4-히드록시페닐)안트라센(아사히유기자이 가부시키가이샤 제조: 제품명 BIP-ANT: 수산기 당량 188 g/eq) 18.8 g, 에피클로로히드린 92.5 g(1.0 몰), n-부탄올 23 g을 주입하여 용해시켰다. 65℃로 승온한 후, 공비(共沸)하는 압력까지 감압하여, 49% 수산화나트륨 수용액 7.35 g(0.09 몰)을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 동일한 조건에서 0.5시간 교반을 계속하였다. 그 동안, 공비에 의해 유출(溜出)된 유출분(溜出分)을 딥-스타크 트랩으로 분리하여, 수층을 제거하고, 유층을 반응계 내로 되돌리면서 반응을 행하였다. 그 후, 미반응의 에피클로로히드린을 감압 증류에 의해 증류 제거시켰다. 그것으로 얻어진 조생성물에 메틸이소부틸케톤 150 g과 n-부탄올 150 g을 첨가하여 용해하였다. 또한, 이 용액에 10% 수산화나트륨 수용액 10 g을 첨가하여 80℃에서 2시간 반응시킨 후에, 세정액의 pH가 중성이 될 때까지 물 50 g으로 수세를 3회 반복하였다. 계속해서 공비에 의해 계내를 탈수하고, 정밀 여과를 거친 후에, 용매를 감압 하에서 증류 제거하여, 글리시딜기 함유 안트라센 화합물 (A-2)를 22.0 g 얻었다. 에폭시 당량은 257 g/eq였다.

[0261]

또한, 상기 글리시딜기 함유 안트라센 화합물 (A-2)는, 질량 스펙트럼에서 측정하고, 하기 구조식으로 표시되는 이론 구조에 상당하는 M+=488의 피크가 얻어졌기 때문에, 글리시딜기 함유 안트라센 화합물 (A-2)는, 하기 구조식을 함유하는 것이 확인되었다.



[0262]

[0263]

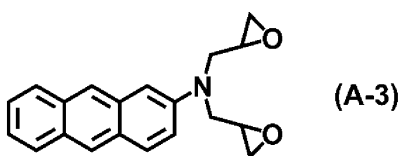
[0264]

합성예 4

합성예 3의 9-(4-히드록시벤질)-10-(4-히드록시페닐)안트라센(아사히유기자이 가부시키가이샤 제조: 제품명 BIP-ANT: 수산기 당량 188 g/eq) 18.8 g을 2-아미노안트라센 9.65 g으로 변경한 것 이외에는, 합성예 3과 동일한 조작을 행하여, 글리시딜기 함유 안트라센 화합물 (A-3)을 12.2 g 얻었다. 에폭시 당량은 183 g/eq였다.

[0265]

또한, 상기 글리시딜기 함유 안트라센 화합물 (A-3)은, 질량 스펙트럼에서 측정하고, 하기 구조식으로 표시되는 이론 구조에 상당하는 M+=305의 피크가 얻어졌기 때문에, 글리시딜기 함유 안트라센 화합물 (A-3)은, 하기 구조식을 함유하는 것이 확인되었다.

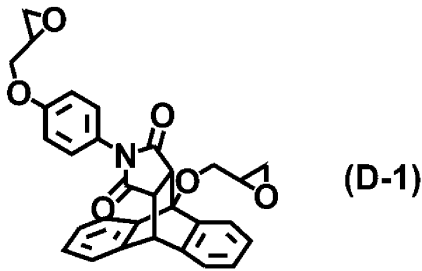


[0266]

[0267]

실시예 1

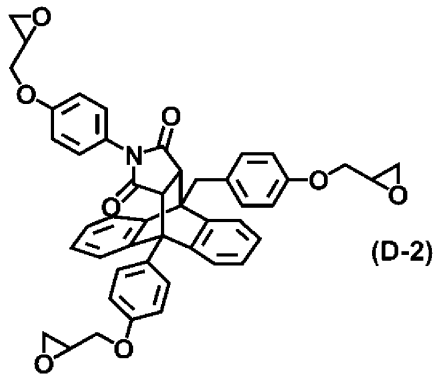
[0268] 온도계, 교반기, 냉각관을 부착한 플라스크에, 합성예 1에서 얻어진 (M-1)을 30.4 g(0.12 몰)과, 합성예 2에서 얻어진 (A-1)을 26.5 g(0.1 몰), 톨루엔 180 g과 메틸이소부틸케톤 180 g을 주입하여, 80℃에서 12시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시켜, 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 감압 하에서 건조시켜, 딜스-알더 반응 부가체인 글리시딜기 함유 화합물 (D-1)을 얻었다. 에폭시 당량은 337 g/eq, 수량 38.9 g, 수율 75%.



[0269]

[0270] 실시예 2

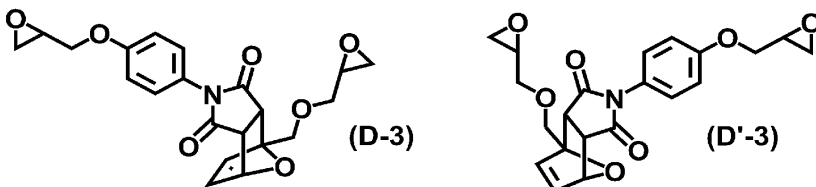
[0271] 온도계, 교반기, 냉각관을 부착한 플라스크에, 합성예 1에서 얻어진 (M-1)을 30.4 g(0.12 몰)과, 합성예 3에서 얻어진 (A-2)를 51.4 g(0.1 몰), 톨루엔 200 g과 메틸이소부틸케톤 200 g을 주입하여, 80℃에서 12시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시켜, 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 감압 하에서 건조시켜, 딜스-알더 반응 부가체인 글리시딜기 함유 화합물 (D-2)를 얻었다. 에폭시 당량은 307 g/eq, 수량 61.4 g, 수율 80%.



[0272]

[0273] 실시예 3

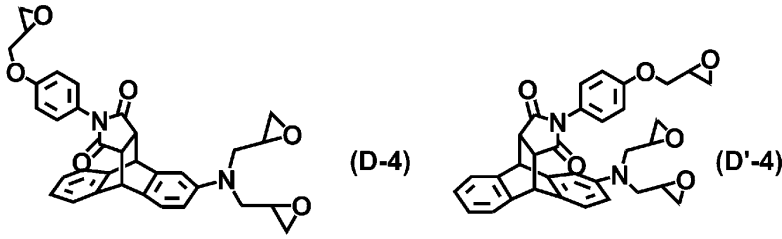
[0274] 온도계, 교반기, 냉각관을 부착한 플라스크에, 합성예 1에서 얻어진 (M-1)을 30.4 g(0.12 몰)과, 푸르푸릴글리시딜에테르(머크 제조 시약)를 15.4 g(0.1 몰), 톨루엔 180 g과 메틸이소부틸케톤 180 g을 주입하여, 80℃에서 12시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시켜, 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 감압 하에서 건조시켜, 딜스-알더 반응 부가체인 글리시딜기 함유 화합물 (D-3) 및 (D'-3)의 혼합물을 얻었다. 에폭시 당량은 224 g/eq, 수량 36.7 g, 수율 90%.



[0275]

[0276] 실시예 4

[0277] 온도계, 교반기, 냉각관을 부착한 플라스크에, 합성예 1에서 얻어진 (M-1)을 30.4 g(0.12 몰)과, 합성예 4에서 얻어진 (A-4)를 36.6 g(0.1 몰), 톨루엔 200 g과 메틸이소부틸케톤 200 g을 주입하여, 80℃에서 12시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시켜, 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 감압 하에서 건조시켜, 딜스-알더 반응 부가체인 글리시딜기 함유 화합물 (D-4) 및 (D'-4)의 혼합물을 얻었다. 에폭시 당량은 210 g/eq, 수량 57.0 g, 수율 85%.



[0278]

[0279]

비교예 1

[0280]

온도계, 교반기, 냉각관을 부착한 플라스크에, BMI-1000(다이와카세고교 제조 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드)를 43.0 g(0.12 몰)과, 푸르푸릴글리시딜에테르(머크 제조 시약)를 30.8 g 0.2 몰), 톨루엔 200 g과 메틸이소부틸케톤 200 g을 주입하여, 80℃에서 12시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시켜, 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 감압 하에서 건조시켜, 디스-알더 반응 부가체 (D-5)를 얻었다. 에폭시 당량은 400 g/eq, 수량 40.0 g, 수율 60%.

[0281]

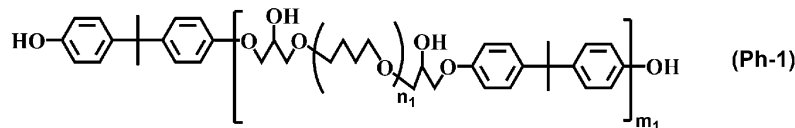
[0282]

합성예 5

[0283]

온도계 및 교반기를 부착한 플라스크에 폴리테트라메틸렌글리콜의 디글리시딜에테르(나가세켄텍스 제조 「테나콜 EX-991L」 : 에폭시 당량 445 g/eq) 445 g(0.5 몰)과, 비스페놀 A(수산기 당량 114 g/eq) 171 g(0.75 몰)을 첨가하고, 140℃까지 30분간 소요하여 승온한 후, 4% 수산화나트륨 수용액 3.1 g을 첨가하였다. 그 후, 30분간 소요하여 150℃까지 승온하고, 150℃에서 16시간 더 반응시켰다. 그 후, 중화량의 인산소다를 첨가하여, 하기 식 (Ph-1)로 표시되는 히드록시 화합물을 616 g 얻었다. 상기 히드록시 화합물은, 질량 스펙트럼에서 하기 식 중의  $m_1=1$ ,  $n_1=11$ 의 이론 구조에 해당하는  $M+=1380$ 의 피크가 얻어졌기 때문에, PTMG(폴리테트라메틸렌에테르글리콜)형(BPA: 비스페놀 A)의 히드록시 화합물을 함유하는 것이 확인되었다. 이 히드록시 화합물 (Ph-1)의 GPC로부터 산출한 수산기 당량은 1080 g/eq이고,  $n_1$ 의 평균값은 10.6,  $m_1$ 의 평균값은 0.76이었다.

[0284]



[0285]

합성예 6

[0286]

온도계, 적하 깔때기, 냉각관 및 교반기를 부착한 플라스크에, 질소 가스 피지를 행하면서, 합성예 5에서 얻어진 히드록시 화합물 (Ph-1)을 200 g, 에피클로로히드린 437 g(4.72 몰), n-부탄올 118 g을 첨가하여, 용해시켰다. 65℃로 승온한 후, 공비(共沸)하는 압력까지 감압하여, 49% 수산화나트륨 수용액 6.66 g(0.08 몰)을 5시간에 걸쳐 적하하였다.

[0287]

다음으로, 동일한 조건에서 0.5시간 교반을 계속하였다. 그 동안, 공비에 의해 유출(溜出)된 유출분(溜出分)을 딥-스타크 트랩으로 분리하여, 수층을 제거하고, 유층을 반응계 내로 되돌리면서 반응을 행하였다. 그 후, 미반응의 에피클로로히드린을 감압 증류에 의해 증류 제거시켰다. 얻어진 조(粗)에폭시 수지에 메틸이소부틸케톤 150 g과 n-부탄올 150 g을 첨가하여 용해하였다.

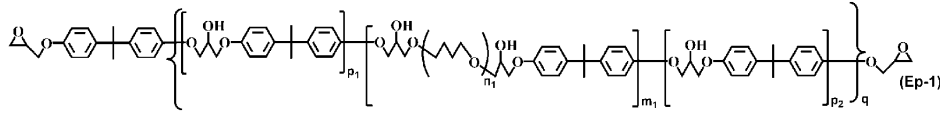
[0288]

이 용액에 10% 수산화나트륨 수용액 10 g을 더 첨가하여 80℃에서 2시간 반응시킨 후에 세정액의 PH가 중성이 될 때까지 물 50 g으로 수세를 3회 반복하였다.

[0289]

다음으로, 공비에 의해 계 내를 탈수하고, 정밀 여과를 거친 후에, 용매를 감압 하에서 증류 제거하여, 에폭시 수지 (Ep-1)을 190 g 얻었다. 얻어진 에폭시 수지 (Ep-1)의 에폭시 당량은 1192 g/eq였다. 상기 에폭시 수지 (Ep-1)은, 질량 스펙트럼에서 하기 식 중의  $m_1=1$ ,  $n_1=11$ ,  $q=1$ ,  $p_1=0$ ,  $p_2=0$ 의 이론 구조에 해당하는  $M+=1492$ 의 피

크가 얻어졌기 때문에, PTMG형(BPA)의 에폭시 수지를 함유하는 것이 확인되었다.



[0290]

[0291]

조성물 및 경화물의 제작 1

[0292]

표에 따른 배합(표 안의 숫자는 질량 기준)으로, 각 화합물을 이용하고, 2분물을 이용하여 100℃의 온도에서 10분간 용융 혼련하여, 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이 경화성 수지 조성물을, 180℃에서 60분간 프레스 성형하고, 그 후 180℃에서 5시간 더 경화시킨 후, 두께 0.7 mm의 경화물을 얻었다.

[0293]

<재성형 시험-1>

[0294]

제작한 경화물을 동결 분쇄하였다. 분쇄한 경화물 0.07 g을 1변이 10 mm인 정사각형, 두께 0.5 mm의 형틀에 넣어 150℃에서 3시간 진공 프레스를 행하였다. 얻어진 경화물의 외관과 프레스 경면의 오염 상황을 육안으로 관찰하였다. 판단 기준은 하기와 같다.

[0295]

경화물 외관

[0296]

A: 이음매가 소실되고, 경화물이 일체화되었다.

[0297]

B: 이음매를 일부 육안으로 확인할 수 있지만, 경화물이 일체화되었다.

[0298]

C: 딱딱한 형상을 하고 있어, 가벼운 힘을 가하면 산산조각이 났다.

[0299]

프레스 경면의 오염 상황

[0300]

A: 오염 없음

[0301]

B: 오염의 부착이 약간 있지만 제거 가능한 범위

[0302]

C: 오염의 부착이 있고, 용제를 사용하지 않으면 제거할 수 없다

[0303]

<수복 시험>

[0304]

제작한 경화물을 면도날로 절단하고, 발생한 파단면을 접촉시킨 후, 건조기 내에서 150℃에서 24시간의 에이징을 행하였다. 건조기로부터 꺼낸 후, 경화물의 단면끼리의 접합 유무를 육안으로 확인하였다. 판단 기준은 하기와 같다.

[0305]

A: 접합하고, 경화물을 90° 절곡하여도 접합부가 해리되지 않는다.

[0306]

B: 접합하고, 경화물을 구부리면 접합부가 해리된다.

[0307]

C: 접합하지 않았다.

[0308]

<해체성 시험>

[0309]

표에 따른 배합(표 안의 숫자는 질량 기준)으로, 각 화합물을 이용하고, 2분물을 이용하여 100℃의 온도에서 10분간 용융 혼련하여, 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이 경화성 수지 조성물을, 2장의 냉간 압연 강판(TP 기체 가부시킴이샤 제조 「SPCC-SD」, 1.0 mm×25 mm×100 mm) 중 1장에 간극 없이 균일하게 살포하고, 스페이서로서 유리 비드(포터즈·발로티니 가부시킴이샤 제조 「J-80」)를 첨가하고, 다른 1장의 SPCC-SD를 접합하였다(접착 면적: 25 mm×12.5 mm). 이것을 180℃에서 60분간 가열 경화를 행하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편을, 120℃의 건조기 내에 매달고, 기체의 한쪽에 500 g의 분동(分銅)에 의해 하중을 가하였다. 이 상태에서 30분 정지시켜, 기체의 접착 상태를 평가하였다. 판단 기준은 하기와 같다.

[0310]

A: 접착 부분의 어긋남이 생겨, 하중을 가한 쪽의 접착 기체가 낙하하였다.

[0311]

B: 접착 부분의 어긋남이 생겼다.

[0312]

C: 기체의 변화가 발생하지 않았다.

[0313]

조성물 및 경화물의 제작 2

- [0314] 표에 따른 배합(표 안의 숫자는 질량 기준)으로, 각 화합물을 배합하고, 2-에틸-4메틸-이미다졸을 에폭시 수지와 경화제의 합계 질량에 대하여 0.5 질량% 첨가하고, 메틸에틸케톤으로 불휘발분을 58 질량%로 조정하여, 경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0315] 이어서, 그것을 유리 클로스(glass cloth)(닛토보세키 가부시기가이샤 제조, 2116 타입, 폭 210 mm×길이 280 mm×두께 100 μm)에 함침시킨 후에, 160℃에서 2분간 건조하여 용제를 휘발시킨 프리프레그를 얻었다. 이 프리프레그를 6장 적층하고, 200℃에서 90분간 프레스 성형하여 적층형의 경화물을 얻었다.
- [0316] <재성형 시험-2>
- [0317] 제작한 적층형의 평탄한 경화물을, 중심 부분에 폭 100 mm, 길이 100 mm, 깊이 10 mm의 오목부가 있는 금형에 넣어 180℃에서 3시간 진공 프레스를 행하였다. 얻어진 경화물의 외관을 육안으로 관찰하였다. 판단 기준은 하기와 같다.
- [0318] 경화물 외관
- [0319] A: 균열 등이 없고, 금형대로 성형된 경화물을 얻었다.
- [0320] B: 균열이 일부 육안으로 확인되지만, 금형대로 성형된 경화물을 얻었다.
- [0321] C: 변형에 추종할 수 없어 균열이 생겼다.

표 1

		실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
에폭시 수지	D-1	94.1				11.4	
	D-2		93.6				31.9
	D-3			91.4			
	D-4				90.9		
	D-5						
	Ep-1					56.2	64.8
	EPICLON 850S					27.6	
경화제	DICY	5.9	6.4	8.6	9.1	4.8	3.3
촉진제	DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
DA 농도*	mmol/g	1.3	1.5	2	1.4	0.17	0.52
재성형 시험-1	외관	A	A	A	A	A	A
	오염 상황	A	A	B	A	A	A
수복 시험		A	A	A	A	A	A
해체성 시험		B	B	A	B	B	B

\*경화성 수지 조성물 안의 경화성 성분의 합계 질량에 대한, Diels-Alder 반응 유닛의 농도

[0322]

표 2

		비교예 2	비교예 3	비교예 4
에폭시 수지	D-1			
	D-2			
	D-3			
	D-4			
	D-5	95	11.4	
	Ep-1		56.2	63.8
	EPICLON 850S		27.6	31.5
경화제	DICY	5	4.8	4.7
촉진제	DCMU	0.85	0.85	0.85
DA 농도*	mmol/g	1.2	0.14	0
재성형 시험-1	외관	B	B	C
	오염 상황	C	C	A
수복 시험		B	B	C
해체성 시험		B	C	C

[0323]

[0324] EPICLON850-S: BPA형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량 188 g/eq

[0325] DICY: 디시안디아미드

[0326] DCMU: 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸요소

표 3

		실시에11	실시에12	실시에13	실시에14	실시에15	실시에 16
에폭시 수지	D-1	76.4				9.6	
	D-2		74.7				28.2
	D-3			68.3			
	D-4				66.9		
	D-5						
	Ep-1					47.2	57.3
	EPICLON 850S					23.2	
경화제	TD2131	23.6	25.3	31.7	33.1	20	14.5
촉진제	2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DA 농도*	mmol/g	1.1	1.2	1.5	1.1	0.14	0.46
재성형 시험-2	외관	B	B	A	B	A	A
	오염 상황	A	A	A	A	A	A

[0327]

표 4

		비교예 5	비교예 6	비교예 7
에폭시 수지	D-1			
	D-2			
	D-3			
	D-4			
	D-5	79.4	9.6	
	Ep-1		47.2	53.8
	EPICLON 850S		23.2	26.6
경화제	TD2131	20.6	20	19.6
촉진제	2E4MZ	0.5	0.5	0.5
DA 농도*	mmol/g	1	0.12	0
재성형 시험-2	외관	B	B	C
	오염 상황	C	C	A

[0328]

[0329] TD2131: 페놀노블락 수지, 수산기 당량 104 g/eq

[0330] 2E4MZ: 2-에틸-4-메틸-이미다졸