(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077132
(43) 공개일자 2016년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/66 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09K 3/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/66 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7013766
(22) 출원일자(국제) 2014년10월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년05월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/078388
(87) 국제공개번호 WO 2015/060439
국제공개일자 2015년04월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-222482 2013년10월25일 일본(JP)

(71) 출원인
아지노모토 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오구 교바시 1죠메15반1고
(72) 발명자
후루타 기요노리
일본 가나가와켄 2100801 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 내
핫토리 고스케
일본 가나가와켄 2100801 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

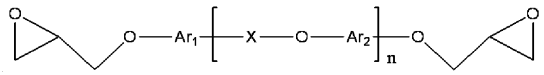
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **유연성 에폭시 수지 조성물**

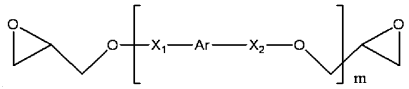
(57) 요 약

저온 경화성과 접착 강도 확보를 양립하고, 또한 저온 경화성과 내습성을 양립한 일액성 열경화성 조성물을 제공한다. 구체적으로는, 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트와, 에폭시 수지가 화학식 1 또는 화학식 2:

[화학식 1]



[화학식 2]



(화학식 1 및 화학식 2 중,

X, X_1 및 X_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기이고(단, X가 $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$인 경우를 제외한다),

Ar, Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기이고,

n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 20의 정수이다)

로 표시되는 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체를 함유하는, 일액형 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08J 3/247 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
C09K 3/12 (2013.01)
(72) 발명자
오기노 게이지
일본 가나가와켄 2100801 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 내
마스야마 마나부
일본 가나가와켄 2100801 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 내

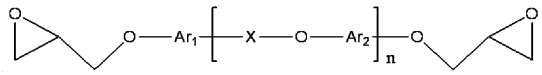
명 세 서

청구범위

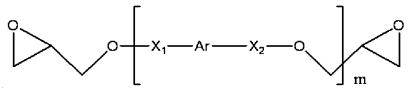
청구항 1

트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트와, 에폭시 수지가 화학식 1 또는 화학식 2:

[화학식 1]



[화학식 2]



(화학식 1 및 화학식 2 중,

X, X_1 및 X_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기이고(단, X가 $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$인 경우를 제외한다),

Ar, Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기이고,

n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 20의 정수이다)

로 표시되는 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체를 함유하는, 일액형 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기가 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기, 및 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌옥시기로부터 선택되는, 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기가,

(b1) $-O-CH(-CH_3)-(O-(CH_2)_p)_q-O-CH(-CH_3)-$,

(b2) $-(O-(CH_2)_r)_s-$,

(b3) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_t-$,

(b4) $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-(O-(CH_2)_u)_v-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$,

(b5) $-(O-(CH_2)_w)_y-O-CH_2-CH(-OH)-$, 및

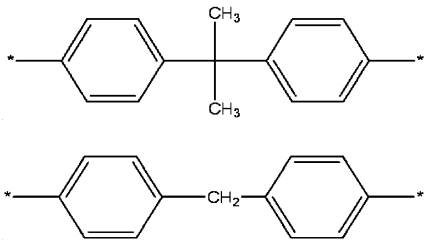
(b6) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_z-O-CH_2-CH(-OH)-$

(단, p, q, r, s, t, u, v, w, y 및 z는 각각 독립적으로, 1 내지 20의 정수이다)

로부터 선택되는, 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기가 각각 독립적으로,



및

로부터 선택되는, 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제를 추가로 함유하는, 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 보레이트 화합물, 티타네이트 화합물, 알루미네이트 화합물, 지르코네이트 화합물, 이소시아네이트 화합물, 카르복실산, 산 무수물 및 머캅토 유기산으로부터 선택되는 1 이상을 추가로 함유하는, 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물의 25℃에서의 탄성률이 10 내지 2500MPa인, 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물을 120℃, 85%RH의 조건하 24시간 방치 후에, JIS-K-6854-3에 따라 측정되는 박리 강도 B(N/25㎜)가 9 이상인, 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물을 JIS-K-6854-3에 따라 측정되는 박리 강도 A(N/25㎜)와, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물을 120℃, 85%RH의 조건하 24시간 방치 후에, JIS-K-6854-3에 따라 측정되는 박리 강도 B(N/25㎜)로부터 산출되는, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물의 강도 유지율(B/A)이 0.67 이상인, 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 함유하는, 접착제.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 함유하는, 밀봉용 재료.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 가열함으로써 얻어지는, 에폭시 수지 경화물.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 비스페놀 A형 에폭시 수지를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체와 상기 비스페놀 A형 에폭시 수지의 질량비가, [에폭시 화합물 또는 이들의 중합체]:[비스페놀 A형 에폭시 수지]=10:1 내지 1:10인, 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트와 특정의 에폭시 수지를 함유하는 일액형 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 당해 일액형 열경화성 수지 조성물을 포함하는 접착제 및 밀봉용 재료, 및 당해 경화성 수지 조성물을 가열함으로써 얻어지는 유연성 에폭시 수지 경화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에폭시 수지는, 기계적 특성, 전기적 특성, 열적 특성, 내약품성 및 접착 강도 등의 점에서 우수한 성능을 갖기 때문에, 염료, 전기 전자 절연 재료 및 접착제 등의 폭넓은 용도에 이용되어 왔다. 최근, 사용 시에 에폭시 수지와 경화제를 혼합하여 경화시키는, 이른바 2성분계 에폭시 수지 조성물에 더하여, 에폭시 수지와 경화제를 미리 혼합하고, 열 등에 의해 경화시키는 일액형 에폭시 수지 조성물이 개발되어 왔다. 특히, 최근의 전자 회로 분야에서는 플렉서블화, 박형화의 검토가 활발하게 이루어지고 있으며, 반도체 소자의 보호, 회로의 고밀화나 접속의 신뢰성 향상을 위해 저온 경화성의 일액형 에폭시 수지 조성물에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0003] 예를 들어, 티올 경화제를 사용한 저온 경화성의 일액형 에폭시 수지 조성물이 알려져 있다(특허문헌 1). 그러나, 저온 경화성을 너무 추구하면, 박리 강도가 떨어지는 경우가 있었다. 또한, 저온 경화성을 갖는 종래의 일액성 에폭시 수지 조성물에 포함되는 경화제는, 일반적으로 내습성이 낮고 고습 환경하에서 접착 강도가 저하된다는 문제가 생겼다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개평6-211969호

발명의 내용

[0005] [발명의 개요]

[0006] 본 발명의 목적은, 저온 경화성, 박리 강도, 내습성 전부를 겸비한 일액형 열경화성 조성물을 제공하는 것이다.

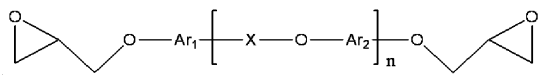
[0007] [과제의 해결 수단]

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트와 특정의 에폭시 수지를 함유하는 일액형 열경화성 수지 조성물에 의해, 바람직하게는 당해 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물의 25℃에서의 탄성률이 10 내지 2500MPa인 일액형 열경화성 수지 조성물에 의해 상기 과제를 해결하였다.

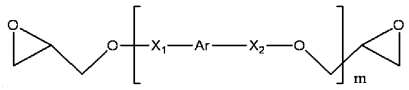
[0009] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0010] [1] 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트와, 에폭시 수지가 화학식 1 또는 화학식 2:

[0011] [화학식 1]

[0012] 

[0013] [화학식 2]

[0014] 

[0015] (화학식 1 및 화학식 2 중,

[0016] X, X_1 및 X_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기이고(단, X가 $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$인 경우를 제외한다),

[0017] Ar, Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기이고,

[0018] n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 20의 정수이다)

[0019] 로 표시되는 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체를 함유하는, 일액형 열경화성 수지 조성물.

[0020] [2] 상기 [1]에 있어서, 상기 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기가, 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기, 및 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌옥시기로부터 선택되는, 수지 조성물.

[0021] [3] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기가,

[0022] (b1) $-O-CH(-CH_3)-(O-(CH_2)_p)_q-O-CH(-CH_3)-$,

[0023] (b2) $-(O-(CH_2)_r)_s-$,

[0024] (b3) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_t-$,

[0025] (b4) $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-(O-(CH_2)_u)_v-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$,

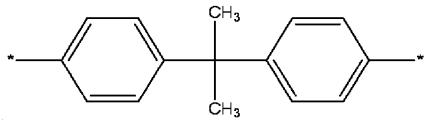
[0026] (b5) $-(O-(CH_2)_w)_y-O-CH_2-CH(-OH)-$, 및

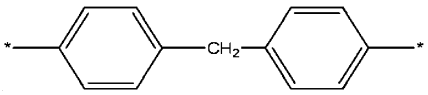
[0027] (b6) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_z-O-CH_2-CH(-OH)-$

[0028] (단, p, q, r, s, t, u, v, w, y 및 z는 각각 독립적으로, 1 내지 20의 정수이다)

[0029] 로부터 선택되는, 수지 조성물.

[0030] [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기가 각각 독립적으로,

[0031]  및

[0032] 

[0033] 로부터 선택되는, 수지 조성물.

[0034] [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 있어서, 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제를 추가로 함유하는, 수지 조성물.

[0035] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 있어서, 보레이트 화합물, 티타네이트 화합물, 알루미네이트 화합물, 지르코네이트 화합물, 이소시아네이트 화합물, 카르복실산, 산 무수물 및 머캅토 유기산으로부터 선택되는 1 이상을 추가로 함유하는, 수지 조성물.

[0036] [7] 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물의 25℃에서의 탄성률이 10 내지 2500MPa인, 수지 조성물.

[0037] [8] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물을 120℃, 85%RH의 조건하 24시간 방치 후에, JIS-K-6854-3에 따라 측정되는 박리 강도 B(N/25mm)가 9 이상인, 수지 조성물.

[0038] [9] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물을 JIS-K-6854-3에 따라 측정되는 박리 강도 A(N/25mm)와, 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물을 120℃, 85%RH의 조건하 24시간 방치 후에, JIS-K-6854-3에 따라 측정되는 박리 강도 B(N/25mm)로부터 산출되는 상기 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물의 강도 유지율(B/A)이 0.67 이상인, 수지 조성물.

[0039] [10] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 함유하는, 접착제.

[0040] [11] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 함유하는, 밀봉용 재료.

[0041] [12] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 가열함으로써 얻어지는, 에폭시 수지 경화물.

[0042] [13] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 있어서, 비스페놀 A형 에폭시 수지를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

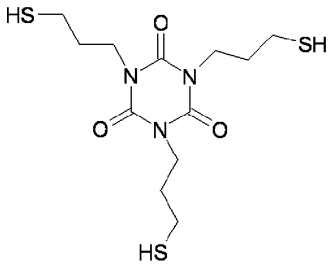
[0043] [14] [13]에 있어서, 상기 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체와 상기 비스페놀 A형 에폭시 수지의 질량비가, [에폭시 화합물 또는 이들의 중합체]:[비스페놀 A형 에폭시 수지]=10:1 내지 1:10인, 수지 조성물.

[0044] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물은 저온 경화성, 박리 강도, 내습성이 우수한 에폭시 수지 조성물이다. 특히, 박리 강도, 내습성이 우수하고, 탄성률이, 예를 들어, 10 내지 2500MPa 정도로 우수하기 때문에, 접착제, 밀봉용 재료에 사용할 수 있고, 또한 다이아 터치용 재료, 언더필용 재료, COB용 밀봉용 재료라는 용도에 사용할 수 있다. 여기서, 「일액형」 열경화성 수지 조성물이란, 경화제와 에폭시 수지를 미리 혼합한 조성물로서, 당해 조성물에 열을 가함으로써 경화하는 성질을 갖는 조성물을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] [트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트(TMPIC)]

[0046] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물에 함유되는 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트는, 이하의 구조식으로 나타낼 수 있는 티올 화합물이다.

[0047] 

[0048] 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트는 에폭시 수지의 경화제로서 작용한다.

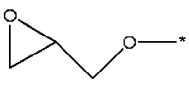
[0049] 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트의 함유량은, 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물에 포함되는 전체 에폭시 수지를 100질량부로 한 경우, 예를 들어 10 내지 100질량부, 바람직하게는 20 내지 90질량부, 보다 바람직하게는 30 내지 80질량부, 더욱 바람직하게는 40 내지 70질량부이다.

[0050] [에폭시 수지]

[0051] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물에 함유되는 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 예를 들어, 200 내지 1000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 내지 600이다. 에폭시 수지의 에폭시 당량이 200 이상이면 휘발성이 적고, 저점도로 되지 않고, 취급하기 쉬운 점도가 되므로 적합하다. 또한, 에폭시 수지의 에폭시 당량이 1000 이하이면 고점도로 되지 않고, 취급면에서 적합하다. 여기서, 에폭시 당량이란, 1당량의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지의 질량이며, 예를 들어, JIS K 7236(2009)에 준거하여 측정할 수 있다.

[0052] 본 발명의 에폭시 수지는, (a) 2 이상의 에폭시기, (b) 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기, 및 (c) 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기를 포함하는 에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0053] (a) 「2 이상의 에폭시기」에서 말하는 에폭시기는 이하의 화학식으로 표시되는 1가의 기이다.

[0054] 

[0055] (b) 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기

[0056] 여기서, 「주골격」이란, (a)의 2 이상의 에폭시기를 양 말단에 갖는 골격 중 가장 쇄가 긴 골격을 말한다.

[0057] 2가의 비방향족 탄화수소기에서, 주골격에 포함되는 -(CH_2)-의 수는 2 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 특히 바람직하게는 5 내지 30, 특히 바람직하게는 6 내지 20이다.

[0058] 당해 2 이상의 -(CH_2)-는, 직접 결합하고 있어도 좋고, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 이중 결합으로 결합된 2개의 탄소, 삼중 결합으로 결합된 2개의 탄소, 티오 에테르 결합을 통해 결합하고 있어도 좋다.

[0059] 「2 이상의 -(CH_2)-를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기」로서는, 예를 들어, 알킬렌기 및 알킬렌옥시기를 들 수 있고, 이들은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다.

[0060] 여기서 치환기로서는, 예를 들어, 수산기, 할로겐 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 머캅토기 및 옥소기로부터 선택되는 기를 들 수 있다.

[0061] 치환기로서 사용되는 할로겐 원자로서는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0062] 치환기로서 사용되는 알킬기는, 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 알킬기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 14, 더욱 바람직하게는 1 내지 12, 보다 더욱 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1 내지 3이다. 당해 알킬기로서는 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 2급-부틸기, 이소부틸기, 3급-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 및 데실기를 들 수 있다. 후술하는 바와 같이, 치환기로서 사용되는 알킬기는, 치환기(「2차 치환기」)를 추가로 갖고 있어도 좋다. 이러한 2차 치환기를 갖는 알킬기로서는, 예를 들어, 할로겐 원자로 치환된 알킬기를 들 수 있고, 구체적으로는 트리플루오로메틸기, 트리클로로메틸기, 테트라플루오로에틸기, 테트라클로로에틸기 등을 들 수 있다.

[0063] 치환기로서 사용되는 사이클로알킬기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 3 내지 6이다. 당해 사이클로알킬기로서는 예를 들어, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0064] 치환기로서 사용되는 알콕시기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 알콕시기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 6이다. 당해 알콕시기로서는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, 2급-부톡시기, 이소부톡시기, 3급-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 노닐옥시기, 및 데실옥시기를 들 수 있다.

[0065] 치환기로서 사용되는 사이클로알킬옥시기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 3 내지 6이다. 당해 사이클로알킬옥시기로서는, 예를 들어, 사이클로프로필옥시기, 사이클로부틸옥시기, 사이클로펜틸옥시기, 및 사이클로헥실옥시기를 들 수 있다.

[0066] 치환기로서 사용되는 아미노기는, 직쇄상 또는 분기상의 지방족, 또는 방향족중 어느 것이라도 좋다. 당해 아미노기의 탄소 원자수는 바람직하게는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 6이다. 당해 아미노기로서는 예를 들어, 아미노메틸기, 아미노에틸기, 아미노프로필기, 이소프로필아미노기, 아미노부톡시기, 2급-부틸아미노기, 이소부틸아미노기, 3급-부틸아미노기, 아미노펜틸기, 아미노헥실기, 아미노헵틸기, 아미노옥틸기, 아미노노닐기, 및 아미노데실기, 아미노페닐기 등을 들 수 있다.

[0067] 치환기로서 사용되는 실릴기는, 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 실릴기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 6이다. 당해 실릴기로서는, 예를 들어 메틸실릴기, 에틸실릴기, 프로필실릴기, 이소프로필실릴기, 부톡시실릴기, 2급-부틸실릴기, 이소부틸실릴기, 3급-부틸실릴기, 펜틸실릴기, 헥실실릴기, 헵틸실릴기, 옥틸실릴기, 노닐실릴기, 및 데실실릴기를 들 수 있다.

[0068] 치환기로서 사용되는 아실기는, 식: -C(=O)-R1로 표시되는 기(식 중, R1은 알킬기)를 말한다. R1로 표시되는 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 아실기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 13, 더욱 바람직하게는 2 내지 7이다. 당해 아실기로서는, 예를 들어, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 및 피발로일기를 들 수 있다.

[0069] 치환기로서 사용되는 아실옥시기는, 식: -O-C(=O)-R2로 표시되는 기(식 중, R2는 알킬기)를 말한다. R2로 표시되는 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 아실옥시기의 탄소 원자수는, 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 13, 더욱 바람직하게는 2 내지 7이다. 당해 아실옥시기로서는, 예를 들어

아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 및 피발로일옥시기를 들 수 있다.

[0070] 「2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기」는, 2 이상의 $-(CH_2)-$ 외에 사이클로알킬렌기, 사이클로알케닐렌기, 사이클로알키닐렌기, 알카폴리에닐렌기, 알카디이닐렌기, 알카트리이닐렌기 등, 메틸렌기 이외의 비방향족계의 2가의 기를 추가로 포함해도 좋다.

[0071] 「2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기」로서는, 예를 들어 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기, 또는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌옥시기가 바람직하다. 또한, 여기서 상기 탄소수는, 치환기를 포함하는 경우는 치환기의 탄소수를 제외한 수이다.

[0072] 알킬렌옥시기는, 예를 들어 이하의 식으로 표시되는 구조 중 1개 이상을 갖고 있어도 좋다.

[0073] (b1) $-O-CH(-CH_3)-(O-(CH_2)_p)_q-O-CH(-CH_3)-$,

[0074] (b2) $-(O-(CH_2)_r)_s-$,

[0075] (b3) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_t-$,

[0076] (b4) $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-(O-(CH_2)_u)_v-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$,

[0077] (b5) $-(O-(CH_2)_w)_y-O-CH_2-CH(-OH)-$, 및

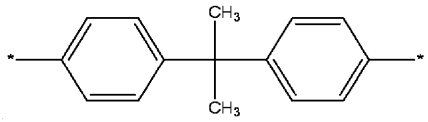
[0078] (b6) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_z-O-CH_2-CH(-OH)-$

[0079] 여기서, p, r, u 및 w는 1 내지 20의 정수이며, 1 내지 10이 보다 바람직하고, 1 내지 6이 보다 바람직하고, 1 내지 3이 보다 바람직하다. 여기서, q, s, t, v, y 및 z는 1 내지 20의 정수이며, 1 내지 10이 보다 바람직하고, 1 내지 6이 보다 바람직하고, 1 내지 3이 보다 바람직하다.

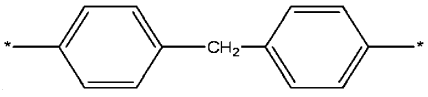
[0080] (c) 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기

[0081] 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기에서, 방향족기는, 예를 들어, 페닐렌기, 나프탈렌기, 안트라센기, 비페닐기라도 좋다. 페닐렌기는 오르토, 메타 또는 파라의 페닐렌기일 수 있다. 2가의 방향족 함유 탄화수소기 중에, 당해 방향족기를 2 이상 포함하고 있어도 좋다. 2 이상의 방향족기를 포함하는 경우, 당해 방향족기는 직접 결합하고 있어도 좋고, 알킬렌기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 이중 결합으로 결합된 2개의 탄소, 삼중 결합으로 결합된 2개의 탄소 등을 통하여 결합하고 있어도 좋다.

[0082] 특히, 바람직한 2가의 방향족 함유 탄화수소기로서는,

[0083] 

및

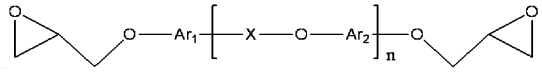
[0084] 

[0085] 를 들 수 있다.

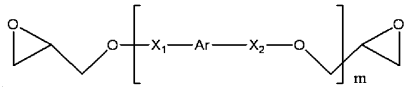
[0086] 본 발명의 에폭시 화합물은, 주골격이 환상이 아니라 선형인, 에폭시기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시 화합물 전체로서 선형이면, 주골격 중에 2가의 방향족기와 같은 2가의 환상기를 일부에 포함해도 좋다. 또한, 주골격을 구성하는 기가 상술한 바와 같은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 「에폭시 화합물의 중합체」란, 당해 에폭시 화합물이 중합하여, 예를 들어 분자량 500 내지 1500 정도의 중합체가 된 것을 말한다.

[0087] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물은, 에폭시 수지로서 이하의 화학식 1 또는 화학식 2로 나타나는 구조로 표시되는 에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0088] [화학식 1]

[0089] 

[0090] [화학식 2]

[0091] 

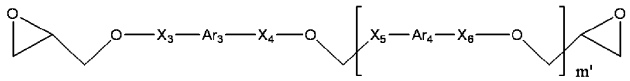
[0092] 화학식 1 및 2 중, X, X_1 및 X_2는 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기(단, X가 $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$인 경우를 제외한다)이다. 여기서, 「2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기」의 정의는, 상술한 바와 같다. 화학식 1 중의 n개의 X는 서로 동일해도 상이해도 좋다. 화학식 2 중의 m개의 X_1, m개의 X_2는 서로 동일해도 상이해도 좋다. X, X_1 및 X_2는 상술한 (b1) 내지 (b6)으로부터 선택되는 기일 수 있다.

[0093] 화학식 1 및 2 중, Ar, Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 치환기를 갖고 있어도, 갖고 있지 않아도 좋은, 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기이다. 「2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기」의 정의는 상술한 바와 같다.

[0094] 화학식 1 및 2 중, n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.

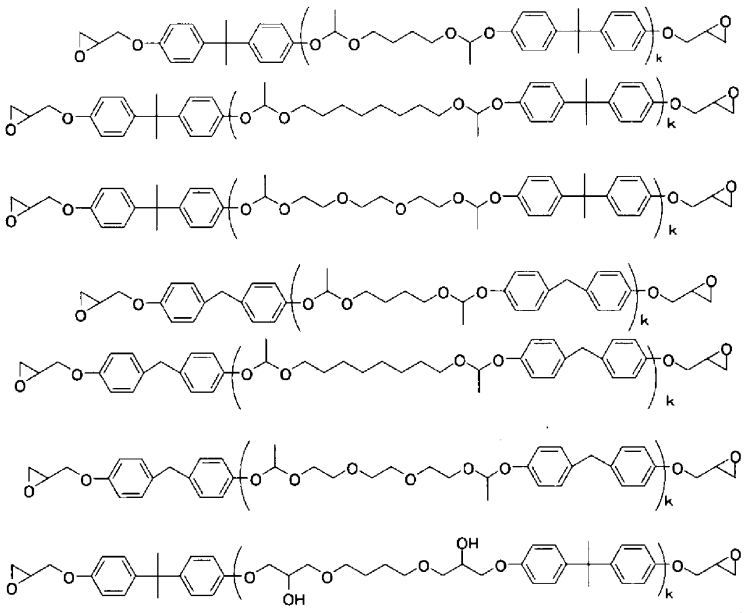
[0095] 또한, 화학식 2의 에폭시 수지는, 이하의 화학식 2'로 표시되는 구조를 갖고 있어도 좋다.

[0096] [화학식 2']

[0097] 

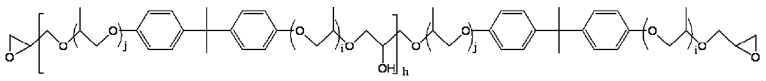
[0098] 화학식 2' 중의 X_{3-6} 및 Ar_{3-4}의 정의는 상술한 X나 Ar의 정의와 같다. 화학식 2' 중의 X_3, X_4, m'개의 X_5, m'개의 X_6은 서로 동일해도 상이해도 좋다. X 및 X_{3-6}은 상술한 (b1) 내지 (b6)으로부터 선택되는 기일 수 있다. m'는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.

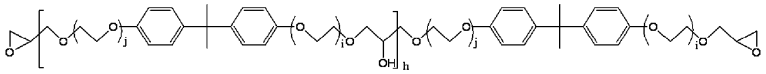
[0099] 본 발명에서 사용할 수 있는 구체적인 에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체로서는, 예를 들어, 이하의 구조의 수지(k는 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 1 내지 5의 정수)를 들 수 있다.

[0100] 

[0101] 또한, 예를 들어, 이하의 구조의 수지(h는 각각 0 내지 20의 정수, 바람직하게는 0 내지 5의 정수이고, i, j는

각각 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 바람직하게는 i+j=2 내지 10의 정수)를 들 수 있다.

[0102]  및

[0103] 

[0104] 또한, 예를 들어, DIC Corporation사 제조 EXA-4850-150(화학식 1에 해당), EXA-4816(화학식 1에 해당), 및 EXA-4822(화학식 1에 해당); ADEKA사 제조 EP-4000S(화학식 2에 해당), EP-4000SS(화학식 2에 해당), EP-4003S(화학식 2에 해당), EP-4010S(화학식 2에 해당), 및 EP-4011S(화학식 2에 해당); 신닛폰 리카사 제조 BEO-60E 및 BPO-20E; 및 미쓰비시 가가쿠사 제조 YL7175-500, YL7175-1000, 및 YL7410 등을 들 수 있다.

[0105] 본원의 일액형 열경화성 수지 조성물은, 상기 에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체에 더하여, 또는 대신하여 수지 조성물의 경화물의 25℃에서의 탄성률이 원하는 범위가 되는 한, 다양한 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 AD, 비스페놀 E, 카테콜, 레조르시놀 등의 다가 페놀이나 글리세린이나 폴리에틸렌 글리콜 등의 다가 알코올과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜 에테르; p-하이드록시 벤조산, β-하이드록시 나프토산과 같은 하이드록시산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜 에테르 에스테르; 프탈산, 테레프탈산과 같은 폴리카르복실산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜 에스테르; 또한 에폭시화 페놀 노볼락 수지, 에폭시화 크레졸 노볼락 수지, 에폭시화 폴리올레핀, 환식 지방족 에폭시 수지, 기타 우레탄 변성 에폭시 수지; 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0106] 고내열성 및 저흡습성을 유지하는 등의 관점에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 비페닐아랄킬형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 방향족 글리시딜아민형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지 및 비스페놀 F형 에폭시 수지가 보다 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지가 보다 바람직하다.

[0107] 이들 수지는 액상이라도, 고형상이라도 좋다. 또한, 액상 수지와 고형상 수지의 혼합물을 사용해도 좋다. 여기서, 「액상」 및 「고형상」이란, 상온(25℃)에서의 에폭시 수지의 상태를 가리킨다. 도공성, 가공성, 접착성의 관점에서, 사용하는 에폭시 수지 전체의 적어도 10질량% 이상이 액상 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0108] 이러한 수지의 구체예로서, 비스페놀 A형(이하 BPA형이라고 약칭하는 경우도 있다) 에폭시 수지(미쓰비시 가가쿠사 제조 「JER828EL」, 「JER827」, 「JER1001」), 비스페놀 F형 에폭시 수지(미쓰비시 가가쿠사 제조 「JER807」), 액상 비스페놀 AF형 에폭시 수지(도도 가세이사 제조 「ZX1059」), 수소 첨가된 구조의 에폭시 수지(미쓰비시 가가쿠사 제조 「JERYX8000」), 디사이클로펜타디엔형 다관능성 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP7200」), 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지(다이셀 가가쿠 고교사 제조 「PB-3600」), 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지(닛폰 가야쿠사 제조 「NC3000H」, 「NC3000L」, 미쓰비시 가가쿠사 제조 「YX4000」) 등을 들 수 있다. 이 중에서도 고내열이며 저점도인 BPA형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 미쓰비시 가가쿠사 제조의 「JER828EL」,「JER827」,「JER1001」, 및 「JER807」이 바람직하고, 「JER828EL」이 보다 바람직하다.

[0109] 「에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체」에 더하여 BPA형 에폭시 수지를 사용하는 경우, 「에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체」와 BPA형 에폭시 수지의 질량비는 예를 들어, 「에폭시 화합물 또는 그것들의 중합체」:BPA형 에폭시 수지=10:1 내지 1:10, 바람직하게는 10:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 9:1 내지 1:2, 더욱 바람직하게는 8:1 내지 1:1이다.

[0110] [기타 첨가제]

[0111] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 임의로 TMPIC 이외의 에폭시 수지용 경화제, 경화 촉진제, 난연제, 보존 안정성 향상제, 충전제, 희석제, 용제, 안료, 가요성 부여제, 커플링제, 산화 방지제, 틱소트로피성 부여제, 분산제 등의 각종 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0112] TMPIC 이외의 에폭시 수지용 경화제로서는, 예를 들어 이미다졸계 경화제나 아민계 경화제를 들 수 있다. 또한, TMPIC 이외의 티올 화합물, 예를 들어, 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMTP), 트리메틸올프로판 트리스(티오글리콜레이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(티오글리콜레이트), 에틸렌 글리콜 디티오글

리콜레이트, 트리메틸올프로판 트리스(β-티오프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(β-티오프로피오네이트), 디펜타에리스리톨 폴리(β-티오프로피오네이트) 등의 폴리올과 머캅토 유기산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 티올 화합물도 에폭시 수지용 경화제로서 사용할 수 있다.

[0113] 본 발명에서 사용할 수 있는 경화 촉진제로서는, 예를 들어 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제를 들 수 있다. 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제란, 실온(25℃)에서는 상술한 에폭시 수지에 불용인 고체이고, 가열함으로써 가용화하여 에폭시 수지의 경화 촉진제로서 기능하는 화합물이며, 상온에서 고체인 이미다졸 화합물, 및 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제를 들 수 있는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제의 예로서는, 아민 화합물과 에폭시 화합물의 반응 생성물(아민-에폭시 어덕트계), 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물 또는 우레아 화합물의 반응 생성물(우레아형 어덕트계) 등을 들 수 있다. 이것들 중 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제가 바람직하다.

[0114] 상기 상온에서 고체인 이미다졸 화합물로서는, 예를 들어, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 2,4-디아미노-6-(2-메틸이미다졸릴-(1))-에틸-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸릴-(1)')-에틸-S-트리아진·이소시아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸-트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸-트리멜리테이트, N-(2-메틸이미다졸릴-1-에틸)-우레아, N,N'-(2-메틸이미다졸릴-(1)-에틸)-아디포일디아미드 등을 들 수 있는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0115] 상기 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제(아민-에폭시 어덕트계)의 제조 원료의 하나로서 사용되는 에폭시 화합물로서는, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 카테콜, 레조르시놀 등 다가 페놀, 또는 글리세린이나 폴리에틸렌 글리콜과 같은 다가 알코올과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜 에테르; p-하이드록시 벤조산, β-하이드록시 나프토산과 같은 하이드록시산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 글리시딜 에테르 에스테르; 프탈산, 테레프탈산과 같은 폴리카르복실산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜 에스테르; 4,4'-디아미노디페닐메탄이나 m-아미노페놀 등과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻어지는 글리시딜 아민 화합물; 추가로는 에폭시화 페놀 노볼락 수지, 에폭시화 크레졸 노볼락 수지, 에폭시화 폴리올레핀 등의 다관능성 에폭시 화합물이나 부틸글리시딜 에테르, 페닐글리시딜 에테르, 글리시딜 메타크릴레이트 등의 단관능성 에폭시 화합물; 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0116] 상기 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제의 제조 원료로서 사용되는 아민 화합물은, 에폭시기와 부가 반응할 수 있는 활성 수소를 분자 내에 1개 이상 갖고, 또한 1급 아미노기, 2급 아미노기 및 3급 아미노기 중에서 선택된 관능기를 적어도 분자 내에 1 이상 갖는 것이라면 좋다. 이러한 아민 화합물로서는, 예를 들어 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, n-프로필아민, 2-하이드록시에틸아미노프로필아민, 사이클로헥실아민, 4,4'-디아미노-디사이클로헥실메탄과 같은 지방족 아민류; 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2-메틸아닐린 등의 방향족 아민 화합물; 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸린, 2,4-디메틸이미다졸린, 피페리딘, 피페라진 등의 질소 원자가 함유된 복소환 화합물; 등을 들 수 있는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0117] 또한, 이 중에서 특히 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 화합물은 우수한 경화 촉진능을 갖는 잠재성 경화 촉진제를 부여하는 원료이며, 그러한 화합물의 예로서는 예를 들어, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸아미노프로필아민, 디-n-프로필아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 디메틸아미노에틸아민, 디에틸아미노에틸아민, N-메틸피페라진 등의 아민 화합물이나, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 이미다졸 화합물과 같은 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 1급 또는 2급 아민류; 2-디메틸아미노에탄올, 1-메틸-2-디메틸아미노에탄올, 1-페녹시메틸-2-디메틸아미노에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 1-부톡시메틸-2-디메틸아미노에탄올, 1-(2-하이드록시-3-페녹시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-페녹시프로필)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-부톡시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-부톡시프로필)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-하이드록시-3-페녹시프로필)-2-페닐이미다졸린, 1-(2-하이드록시-3-부톡시프로필)-2-메틸이미다졸린, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, N-β-하이드록시에틸모르폴린, 2-디메틸아미노에탄티올, 2-머캅토피리딘, 2-벤조이미다졸, 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조티아졸, 4-머캅토피리딘, N,N-디메틸아미노벤조산, N,N-디메틸글리신, 니코틴산, 이소니코틴산, 피콜린산, N,N-디메틸글리신하이드라자이드, N,N-디메틸프로피온산 하이드라자이드, 니코틴산 하이드라자이드, 이소니코틴산 하이드라자이드 등과 같은, 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 알코올류, 페놀류, 티올류, 카르복실산류 및 하이드라자이드류; 등을 들 수 있다.

[0118] 상기 에폭시 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시켜 잠재성 경화 촉진제를 제조할 때에, 분자 내에 활성 수소를 2 이상 갖는 활성 수소 화합물을 추가로 첨가할 수도 있다. 이러한 활성 수소 화합물로서는, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 하이드로퀴논, 카테콜, 레조르시놀, 피로갈롤, 페놀 노볼락 수지 등의 다가 페놀류, 트리메틸올 프로판 등의 다가 알코올류, 아디프산, 프탈산 등의 다가 카르복실산류, 1,2-디머캅토에탄, 2-머캅토에탄올, 1-머캅토-3-페녹시-2-프로판올, 머캅토아세트산, 안트라닐산, 젖산 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0119] 상기 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제의 제조 원료로서 사용되는 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어, n-부틸 이소시아네이트, 이소프로필 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, 벤질 이소시아네이트 등의 단관능 이소시아네이트 화합물; 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(예: 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 파라페닐렌 디이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트, 바이사이클로헵탄 트리이소시아네이트 등의 다관능 이소시아네이트 화합물; 또한, 이들 다관능 이소시아네이트 화합물과 활성 수소 화합물의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트기 함유 화합물; 등도 사용할 수 있다. 이러한 말단 이소시아네이트기 함유 화합물의 예로서는, 톨릴렌 이소시아네이트와 트리메틸올 프로판의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트기를 갖는 부가 화합물, 톨릴렌 디이소시아네이트와 펜타에리스리톨의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트기를 갖는 부가 화합물 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0120] 또한, 상기 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제의 제조 원료로서 사용되는 우레아 화합물로서, 예를 들어, 우레아, 티오 우레아 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0121] 상기 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제는, 예를 들어, 상기의 제조 원료를 적당히 혼합하고, 실온부터 200℃의 온도에서 반응시킨 후, 냉각 고화하고 나서 분쇄하거나, 또는 메틸 에틸 케톤, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등의 용매 중에서 반응시키고, 탈용매 후, 고형분을 분쇄함으로써 용이하게 얻을 수 있다.

[0122] 상기 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제로서 시판되고 있는 대표적인 예로서는, 예를 들어 아민-에폭시 어덕트계(아민 어덕트계)로서는 아지노모토 파인테크노사 제조 「아미큐어 PN-23」, 「아미큐어 PN-H」, 에이·씨·알사 제조 「하드너 X-3661S」, 「하드너 X-3670S」, 아사히 가세이사 제조 「노바큐어 HX-3742」, 「노바큐어 HX-3721」 등을 들 수 있고, 또한, 우레아형 어덕트계로서는 T&K TOKA사 제조 「FXE-1000」, 「FXR-1030」, 「FXR-1081」 등을 들 수 있는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0123] 에폭시 수지의 전체 함유량을 100질량부로 한 경우, 경화 촉진제의 함유량은 0.1 내지 100질량부인 것이 바람직하고, 1 내지 60질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 30질량부가 더욱 바람직하다.

[0124] 본 발명에서 사용할 수 있는 보존 안정성 향상제는, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 우수한 보존 안정성을 실현시키기 위해 첨가해도 좋다. 보존 안정성 향상제로서는, 예를 들어 보레이트 화합물, 티타네이트 화합물, 알루미네이트 화합물, 지르코네이트 화합물, 이소시아네이트 화합물, 카르복실산, 산 무수물 및 머캅토 유기산을 들 수 있다.

[0125] 상기 보레이트 화합물로서는, 예를 들어, 트리메틸 보레이트, 트리에틸 보레이트(TEB), 트리-n-프로필 보레이트, 트리이소프로필 보레이트, 트리-n-부틸 보레이트, 트리펜틸 보레이트, 트리알릴 보레이트, 트리헥실 보레이트, 트리사이클로헥실 보레이트, 트리옥틸 보레이트, 트리노닐 보레이트, 트리데실 보레이트, 트리도데실 보레이트, 트리헥사데실 보레이트, 트리옥타데실 보레이트, 트리스(2-에틸헥 실옥시) 보란, 비스(1,4,7,10-테트라옥사운데실)(1,4,7,10,13-펜타옥사테트라데실)(1,4,7-트리옥사운데실) 보란, 트리벤질 보레이트, 트리페닐 보레이트, 트리-o-톨릴 보레이트, 트리-m-톨릴 보레이트, 트리에탄올아민 보레이트 등을 들 수 있다.

[0126] 상기 티타네이트 화합물로서는, 예를 들어, 테트라에틸 티타네이트, 테트라프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 알루미네이트 화합물로서는, 예를 들어, 트리에틸 알루미네이트, 트리프로필 알루미네이트, 트리이소프로필 알루미네이트, 트리부틸 알루미네이트, 트리옥틸 알루미네이트 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 지르코네이트 화합물로서는, 예를 들어, 테트라에틸 지르코네이트, 테트라프로필 지르코네이트, 테트라이소프로필 지르코네이트, 테트라부틸 지르코네이트 등을 들 수 있다.

[0129] 상기 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어, n-부틸 이소시아네이트, 이소프로필 이소시아네이트, 2-클로로

에틸 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, p-클로로페닐 이소시아네이트, 벤질 이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2-에틸페닐 이소시아네이트, 2,6-디메틸페닐 이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트(예: 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 파라페닐렌 디이소시아네이트, 바이사이클로헵탄 트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0130] 상기 카르복실산으로서는, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 카프로산, 카프릴산 등의 포화 지방족 일염기산, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 불포화 지방족 일염기산, 모노클로로 아세트산, 디클로로 아세트산 등의 할로겐화 지방산, 글리콜산, 젖산 등의 일염기성 옥시산, 글리옥살산, 포도산 등의 지방족 알데하이드산 및 케톤산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 말레산 등의 지방족 다염기산, 벤조산, 할로겐화 벤조산, 톨루산, 페닐 아세트산, 계피산, 만델산 등의 방향족 일염기산, 프탈산, 트리메신산 등의 방향족 다염기산 등을 들 수 있다 .

[0131] 상기 산 무수물로서는, 예를 들어, 무수 숙신산, 무수 도데시닐숙신산, 무수 말레산, 메틸사이클로펜타디엔과 무수 말레산의 부가물, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸 테트라하이드로 무수 프탈산 등의 지방족 또는 지방족 다염기산 무수물 등, 무수 프탈산, 무수 트리멜리산, 무수 피로멜리산 등의 방향족 다염기산 무수물 등을 들 수 있다. 산 무수물로서 시판되고 있는 대표적인 예로서는, 예를 들어, 에폭시 수지의 경화제로서도 사용할 수 있는 메틸 테트라하이드로 무수 프탈산인, 히타치 가세이사 제조 HN-2200(분자량=166)을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0132] 상기 머캅토 유기산으로서는, 예를 들어, 머캅토 아세트산, 머캅토 프로피온산, 머캅토 부티르산, 머캅토 숙신산, 디머캅토 숙신산 등의 머캅토 지방족 모노카르복실산, 하이드록시 유기산과 머캅토 유기산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 머캅토 지방족 모노카르복실산, 머캅토 벤조산 등의 머캅토 방향족 모노카르복실산 등을 들 수 있다.

[0133] 보존 안정성 향상제로서는, 이들 중 범용성·안전성이 높고, 보존 안정성을 향상시키는 관점으로부터, 보레이트 화합물이 바람직하고, 트리에틸 보레이트, 트리-n-프로필 보레이트, 트리이소프로필 보레이트, 트리-n-부틸 보레이트가 보다 바람직하고, 트리에틸 보레이트가 더욱 바람직하다. 보존 안정성 향상제의 함유량은 에폭시 수지의 보존 안정성이 높아지기만 하면 특별히 제한은 없지만, 에폭시 수지의 전체 함유량을 100질량부로 한 경우, 보존 안정성 향상제의 함유량이 0.001 내지 50질량부인 것이 바람직하고, 0.05 내지 30질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 10질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 위에 설명한 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트, 에폭시 수지, 및 임의 성분인 각종 첨가제를 원료로 하여 본 발명의 경화성 수지 조성물을 제조할 수 있다. 경화성 수지 조성물의 조제는, 특별한 곤란은 없고, 종래 공지의 방법에 준하여 실시할 수 있다. 예를 들어, 3개 롤, 플라네터리 믹서 등의 혼합기로 각 성분을 혼합하여 본 발명의 일액형 열경화성 에폭시 수지 조성물을 조제할 수 있다.

[0135] 또한, 얻어진 일액형 열경화성 수지 조성물의 경화도 특별한 곤란은 없고, 이것도 종래 공지의 방법에 준하여 실시할 수 있다. 예를 들어, 얻어진 일액형 열경화성 수지 조성물을 가열함으로써 경화할 수 있다. 가열은, 예를 들어 50 내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 120℃, 보다 바람직하게는 70 내지 100℃의 온도에서, 예를 들어 1 내지 60분, 바람직하게는 3 내지 30분, 보다 바람직하게는 5 내지 15분의 시간 실시하는 것이 적당하다. 특히, 80℃ 또는 100℃에서 10분간 이하의 가열에 의해 경화하면, 적당한 저온 속경화성이 있다고 판단할 수 있다.

[0136] 틱소트로피성 부여제로서는, 미분말 실리카, 지방산 아마이드, 폴리올레핀계 중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는. 미분말 실리카 「AEROSIL 200」(닛폰 아에로질사 제조), 「AEROSIL R805」(닛폰 아에로질사 제조) 등을 이용할 수 있다.

[0137] [일액형 열경화성 수지 조성물의 특성]

[0138] ·탄성률

[0139] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물은, 그 경화물의 25℃에서의 탄성률이, 예를 들어 10 내지 2500MPa이다. 이러한 탄성률이면, 얻어지는 경화물의 접착 강도를 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. 보다 바람직한 경화물의 탄성률은, 예를 들어 20 내지 2450MPa이고, 더욱 바람직한 경화물의 탄성률은, 30 내지 2400MPa이고, 특히 바람직한 경화물의 탄성률은 50 내지 2300MPa이다. 여기서, 탄성률은 JIS-K-7161에 따라 25℃, 40%RH의 환경하

에서 인장 시험을 텐실론 만능 시험기(오리엔테크사 제조, RTM-500)를 사용하여 실시하여 측정할 수 있다.

[0140] ·박리 강도 A(T자 박리 시험)

[0141] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물은, JIS-K-6854-3에 준거한 T자 박리 시험에 의한 인장 강도의 값(이하, 박리 강도 A라고 부르는 경우가 있다)이 5N/25㎜ 이상, 바람직하게는 8 내지 40N/25㎜, 보다 바람직하게는 11 내지 30N/25㎜이다. 여기서, 당해 T자 박리 시험에 의한 인장 강도(박리 강도 A)는 이하와 같이 하여 측정할 수 있다. 우선, 강판(25㎜×150㎜×0.4㎜)의 시험편을 아세톤으로 적신 걸레로 닦고, 유분을 닦아 낸다. 또한, 당해 강판의 접착면의 표면을 엔들리스 벨트(endless belt) #120으로 연마한다. 강판의 연마면에 수지 조성물을 두께 약 20 내지 30㎛ 균일하게 도포한다. 또 1장의 강판을 포개어 클립 4개로 접합 압체한다. 이 때, 배어나온 수지 조성물은 즉시 닦아내는 편이 좋다. 시험편을 오븐 안에 균등하게 정렬하고, 80℃, 60분 시간 가열 경화하여 접착시킨다. 얻어진 시험편을 텐실론 만능 시험기(오리엔테크사 제조, RTM-500)로 인장 강도를 측정하였다(측정 환경; 온도 25℃/습도 40%, 인장 속도; 50㎜/분). 평균 박리 하중(N)을 기초로, 25㎜폭당의 박리 강도 A를 산출한다. T자 박리 시험에 의한 인장 강도의 측정에는, 동일 수지 조성물에 대하여 시험편을 각각 3개 조제하는 것이 적당하다.

[0142] ·박리 강도 B(고습도 시험)

[0143] 상기 박리 강도 A의 시험을 고습도하에 일정 기간 방치한 후에 반복한 경우의 인장 강도(이하, 박리 강도 B라고 부르는 경우가 있다)는, 예를 들어, 9N/25㎜ 이상, 바람직하게는 10N/25㎜ 이상, 보다 바람직하게는 10 내지 50N/25㎜, 더욱 바람직하게는 11 내지 30N/25㎜인 것이 적당하다. 이 박리 강도 B는 일액형 열경화성 수지 조성물의 내습성을 평가하기 위해 실시된다. 여기서, 당해 고습도하에서의 인장 강도(박리 강도 B)는 이하와 같이 하여 측정할 수 있다. 즉, 상기 JIS-K-6854-3에 준거한 T자 시험 박리 시험의 수순으로 별도 작성한 시험편을, 바람직하게는 각각 3개 준비한다. 각 시험편을 120℃, 85%RH의 조건으로 설정된 프레셔 쿠커 시험기에 24시간 방치한 후, 얻어진 시험편을 텐실론 만능 시험기(오리엔테크사 제조, RTM-500)로 인장 강도를 측정한다(측정 환경; 온도 25℃/습도 40%, 인장 속도; 50㎜/분). 평균 박리 하중(N)을 기초로, 25㎜ 폭당의 박리 강도 B를 산출할 수 있다.

[0144] ·강도 유지율

[0145] 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물의 강도 유지율은,

[0146] [강도 유지율]=[박리 강도 B]/[박리 강도 A]

[0147] 로부터 산출할 수 있고, 예를 들어 0.67 이상, 바람직하게는 0.68 이상, 보다 바람직하게는 0.80 내지 2.0, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.5인 것이 적당하다. 당해 강도 유지율에 의해 습도가 본 발명의 일액형 열경화성 수지 조성물의 박리 강도에 미치는 영향을 평가할 수 있다. 강도 유지율의 값이 클수록 시험편이 높은 습도에 대하여 내성이 있다고 말할 수 있다.

[0148] [에폭시 수지 경화물, 접착제, 밀봉 재료 등]

[0149] 본 발명에는, 상기 일액성 열경화성 수지 조성물을 가열함으로써 얻어지는 에폭시 수지 경화물도 포함되며, 당해 에폭시 수지 경화물을 함유하는 기능성 제품도 포함된다. 기능성 제품으로서는, 예를 들어, 접착제, 주형제, 밀봉용 재료, 실링제, 섬유 강화용 수지, 코팅제 또는 안료 등을 들 수 있다.

[0150] 이 중에서도, 본 발명은 상술한 일액성 열경화성 수지 조성물을 함유하는 접착제에 관한 것이다. 여기서 접착제는 전자 부품의 접착, 반도체 소자의 다이아 터치의 분야에서 사용할 수 있는 접착제이다. 접착제로서 바람직하게는, 경화제와 에폭시 수지 조성물을 미리 혼합한 일액형 에폭시 수지 접착제이다.

[0151] 상기 접착제는 본 발명의 일액성 열경화성 수지 조성물 이외에 임의로 TMPIC 이외의 에폭시 수지용 경화제, 경화 촉진제, 난연제, 보존 안정성 향상제, 충전제, 희석제, 용제, 안료, 가요성 부여제, 커플링제, 산화 방지제, 틱소트로피성 부여제, 분산제 등의 각종 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.

[0152] 본 발명은 또한, 상술한 일액성 열경화성 수지 조성물을 함유하는 밀봉용 재료에 관한 것이다. 여기서 밀봉용 재료란, 플립 칩 실장 시의 언더필제, 칩 온보드용 밀봉제 등의 밀봉용 재료는 본 발명의 일액성 열경화성 수지 조성물 이외에, 임의로 TMPIC 이외의 에폭시 수지용 경화제, 경화 촉진제, 난연제, 보존 안정성 향상제, 충전제, 희석제, 용제, 안료, 가요성 부여제, 커플링제, 산화 방지제, 틱소트로피성 부여제, 분산제 등의 각종 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.

[0153] **실시예**

[0154] 이하, 실시예에 따라 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 기재 중의 「부」는 「질량부」를 의미한다.

[0155] [일액형 열경화성 수지 조성물의 조제]

[0156] 표 1에 나타내는 배합 조성의 각 수지 조성물을 조제하였다. 플라스틱 용기에 표 1에 나타내는 소정량의 재료를 계량하고 취한 후, 자전·공전 진공 믹서 아와토리 렌타로(신키사 제조; ARE-250)를 사용하여 실온(25℃)에서 2000rpm으로 충분히 혼합하고, 추가로 1분간 탈포하여 목적의 수지 조성물을 얻었다.

[0157] 또한, 사용한 재료의 상세는 이하와 같다.

[0158] EXA4850-150: DIC사 제조, 비닐 에테르 변성 비스페놀형 에폭시 수지, 에폭시 당량 450g/eq(화학식 1에 해당)

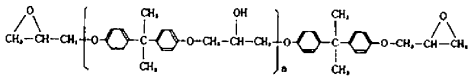
[0159] EXA4816: DIC사 제조, 지방족 쇄 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 403g/eq(화학식 1에 해당)

[0160] EP-4010S: 아데카사 제조, PO 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 350g/eq(화학식 2에 해당)

[0161] YL7410: 미쓰비시 가가쿠사 제조, 폴리에테르 변성 에폭시 수지, 에폭시 당량 420g/eq(화학식 1에 해당)

[0162] JER828EL: 미쓰비시 가가쿠사 제조, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 190g/eq

[0163] JER1001: 미쓰비시 가가쿠사 제조, 고형 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 1475g/eq

[0164]  (n=3)

[0165] TMPIC: 아지노모토 파인테크노사 제조, 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트, 티올기 합계 당량 117g/eq

[0166] TMTP: 요도 가가쿠사 제조, 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트), 티올기 합계 당량 133g/eq

[0167] PN-23: 아지노모토 파인테크노사 제조, 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉진제

[0168] FXR-1081: T&K TOKA사 제조, 변성 폴리아민계 잠재성 경화제

[0169] AEROSIL 200: 닛폰 아에로질사 제조, 흄드 실리카

[0170] TEB: 도쿄 가세이사 제조, 트리에틸 보레이트

[0171] HN-2200: 히타치 가세이 고교사 제조, 3 또는 4-메틸-1,2,3,6-테트라하이드로 무수 프탈산

[0172] (티올기 합계 당량=1당량의 티올기를 포함하는 티올기 함유 화합물의 질량)

[0173] [티올/에폭시 당량비]

[0174] 표 1 중의 「티올/에폭시 당량비」는 이하의 식으로부터 구하였다.

[0175] 「티올/에폭시 당량비」=(티올 질량÷티올기 합계 당량)÷(에폭시 수지 질량÷에폭시 당량)

[0176] [점도의 측정]

[0177] RE80형 점도계(도키 산교사 제조)에 콘 로터(로터 코드 No.6; 3° xR9.7)를 장착하고, 측정실에 측정 대상의 수지 조성물 0.2 내지 0.3ml를 시린지로 계량하여 취하였다. 측정 시에는 점도계의 측정실을 외부 순환형 항온조에서 25.0℃로 온도 관리하였다. 로터의 회전수를 0.5, 1, 20 및 100rpm으로 설정하고 각각의 회전수에서의 120초 후의 점도를 계측하였다(단위: Pa·s).

[0178] [일액형 열경화성 수지 조성물의 경화물의 탄성율 측정]

[0179] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 실시예 및 비교예의 에폭시 수지 경화물의 탄성률을 다음과 같이 하여 측정하였다. 우선, 얻어진 각 수지 조성물을 이형 PTFE 필름(아플렉스 50N: 아사히 가라스사 제조) 위에 바 코트를 사용하여 도포하고, 80℃에서 60분간 가열하여 경화시켰다. 경화체의 두께는 50㎛이었다. 그 후, PTFE 필름을 이형하였다. JIS-K-7161에 준거하여 25℃, 40%RH, 인장 속도 50mm/분으로 텐실론 만능 시험기(오리엔테크사 제조, RTM-500)를 사용하여 인장 시험을 실시하였다.

[0180] [유리 전이점의 측정]

[0181] 7㎜×30㎜의 시험편을 작성하고, JIS-K-7244-4에 준거하여 DMA 측정 장치(세이코 인스트루먼트사 제조, DMS6100)를 사용하여 인장법, 주파수 1Hz, 승온 속도 2℃/분, 측정 온도 범위 0℃ 내지 300℃의 조건에서 tanδ를 측정하였다. 얻어진 tanδ 커브에서 피크가 발현하는 온도를 유리 전이 온도로 하였다. 단위는 ℃이다.

[0182] [저온 경화성의 평가]

[0183] 본 발명의 수지 조성물의 저온 경화성은, JISC6521에 준거한 겔 타임(겔화 시간)을 측정함으로써 평가하였다.

[0184] 구체적으로는, 우선 핫 플레이트식 겔화 시험기(GT-D: 닛신 가가쿠사 제조)에 의해 각 실시예 및 비교예의 수지 조성물이 60℃ 및 80℃에서 실을 당기지 않게 된 시간을 측정하였다. 구체적으로는, 약 0.5g의 시료(수지 조성물)를 핫 플레이트식 겔화 시험기 위에 놓고 60℃(60℃ 겔 타임) 또는 80℃(80℃ 겔 타임)가 된 시점을 시점(始點)으로 하여, 수지 조성물이 핫 플레이트 위에서 직경 25㎜의 범위 내에 들어가도록, 당해 수지 조성물에 대하여 선단 폭 5㎜의 주걱으로 접촉 원운동을 반복하고(1초 1회전), 수지 조성물을 핫 플레이트에서 30㎜ 수직으로 들어 올려 실모양의 것이 끊어지게 되었을 때를 종점으로 하고, 당해 시점에서 종점까지의 시간을 겔화하기까지의 시간으로 간주하여 측정을 실시하였다. 또한, 주걱은 수지의 점도가 낮은 동안은 들어 올리지 않도록 하고, 점도가 상승되면 때때로 핫 플레이트에서 약 30㎜ 수직으로 들어 올려 실 모양의 것이 끊어질 때까지 이 상하 운동을 반복하여 실시하였다. 측정은 3회 반복하여 그 평균값을 사용하였다.

[0185] [박리 강도의 평가]

[0186] T자 박리 시험

[0187] 강판(25㎜×150㎜×0.4㎜)의 시험편을 아세톤으로 적신 걸레로 닦아, 유분을 닦아내었다. 또한, 당해 강판의 접착면의 표면을 엔들리스 벨트 #120으로 연마하였다. 강판의 연마면에 수지 조성물을 두께 약 20 내지 30㎛로 균일하게 도포하였다. 또 1장의 강판을 포개어 클립 4개로 접합 압체하였다. 이 때, 배어나온 수지 조성물은 즉시 닦아내었다. 시험편을 오븐 안에 균등하게 정렬하고, 80℃, 60분 시간 가열 경화하여 접착시켰다. 동일 수지 조성물에 대하여 시험편을 각각 3개 조제하였다. 얻어진 시험편을 텐실론 만능 시험기(오리엔테크사 제조, RTM-500)로, JIS-K-6854-3에 따라 인장 강도를 측정하였다(측정 환경; 온도 25℃/습도 40%, 인장 속도; 50㎜/분). 평균 박리 하중(N)을 기초로 25㎜ 폭당의 박리 강도 A를 산출하였다.

[0188] [내습성의 평가]

[0189] 시험편의 내습성을 평가하기 위해, 상기 박리 강도 A의 시험을 고습도하에 일정 기간 방치한 후에 반복하였다. 구체적으로는, 상기 T자 시험 박리 시험의 수순으로 별도 작성한 시험편을 각각 3개 준비하였다. 각 시험편을 120℃, 85%RH의 조건으로 설정된 프레셔 쿠커 시험기에 24시간 방치한 후, 얻어진 시험편을 텐실론 만능 시험기(오리엔테크사 제조, RTM-500)로 JIS-K-6854-3에 따라 인장 강도를 측정하였다(측정 환경; 온도 25℃/습도 40%, 인장 속도; 50㎜/분). 평균 박리 하중(N)을 기초로 25㎜ 폭당의 박리 강도 B를 산출하였다.

[0190] [강도 유지율]

[0191] 습도가 박리 강도에 미치는 영향을 평가하기 위해 강도 유지율을 산출하였다. 강도 유지율은, 상기 박리 강도 A와 박리 강도 B의 값으로부터 이하와 같이 하여 산출하였다.

[0192] [강도 유지율]=[박리 강도 B]/[박리 강도 A]

[0193] 강도 유지율의 값이 클수록 시험편이 높은 습도에 대하여 내성이 있다고 말할 수 있다.

[0194] [평가 결과의 고찰]

[0195] 상기 각 평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 9의 일액성 열경화성 수지 조성물은 비교예의 수지 조성물에 비해 양호한 저온 경화성 및 양호한 내습성을 갖는 것을 알 수 있었다.

표 1

		당량	실시예 1	2	3	4	5	6	7	8	9	비교예 1	2	3	4
EXA4850-150	에폭시 수지(화학식 1에 해당)	450	50	50		80	70			50	50			50	50
EXA4816	에폭시 수지(화학식 1에 해당)	403						80	80						
EP-4010S	에폭시 수지(화학식 2에 해당)	350			50										
YL7410	에폭시 수지(화학식 1에 해당)	420							80						
JER828EL	에폭시 수지(BPA형)	190	50	50	50	20	30	20	20	50	50	50	100	50	50	50
JER1001	에폭시 수지(BPA형)	475												50		
TMPIC		117	44	44	46	33	36	35	38	40	23			43		
TMTP		133								5	23	69				
PN-23	아미다졸계 잠재성 경화제		15		15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	15	
FXR-1081	변성 폴리아민계 잠재성 경화제			15												
AEROSIL 200			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TEB			0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4			
HN-2200														62		
합계			160.4	160.4	164.4	149.4	152.4	151.4	154.4	161.4	162.41	185.4	159.4	168	116	
티올/에폭시 당량비			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	
점도	회전수(rpm)		20	20	20	20	20	1	20	20	20	100	0.5			
	Pa·s		19.4	22.4	26.9	21.5	20.7	343.5	39.8	17.0	9.2	1.7	756.0			
경화물의 탄성률 (MPa)			1522	2070	2424	52	137	2348	2222	1427	375	1832	2626	-	-	
경화물의 유리 전이 온도 (℃)			47	50	50	23	32	48	36	45	36	40	79	-	-	
저온 경화성	60℃겔 타임(초)		>900	>900	>900	>900	>900	>900	>900	>900	>900	729	287	>900	-	
	80℃겔 타임(초)		158	183	174	209	218	169	224	155	121	62	174	-	-	
내습성	박리 강도A(N/25mm)		14.0	14.0	17.2	9.6	10.5	15.4	22.1	20.5	17.6	13.4	15.9	-	-	
	박리 강도B(N/25mm)		12.8	11.4	20.1	11.1	14.8	13.2	27.2	28.0	12.1	8.8	8.4	-	-	
	강도 유지율(B/A)		0.92	0.81	1.17	1.15	1.41	0.85	1.23	1.37	0.69	0.66	0.53			

- 미경화로 인해 측정 불가
에폭시 수지의 당량은 에폭시 당량
TMPIC 및 TMTP의 당량은 티올기 함계 당량

[0196]

[0197] 또한, 본 발명은 이하의 양태라도 좋다.

[0198] [1]

[0199] 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트와 에폭시 수지를 함유하는 일액형 열경화성 수지 조성물로서, 당해 수지 조성물의 경화물의 25℃에서의 탄성률이 10 내지 2500MPa인, 일액형 열경화성 수지 조성물.

[0200] [2]

[0201] [1]에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량이 200 내지 1000인, 수지 조성물.

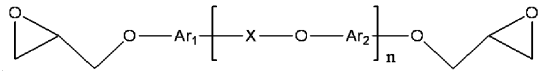
[0202] [3]

[0203] [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 에폭시 수지가, 분자 내에 (a) 2 이상의 에폭시기, (b) 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기, 및 (c) 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기를 포함하는 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체를 함유하는, 수지 조성물.

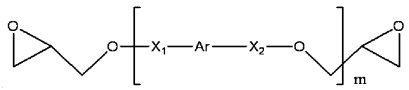
[0204] [4]

[0205] [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지가 화학식 1 또는 화학식 2:

[0206] [화학식 1]

[0207] 

[0208] [화학식 2]

[0209] 

[0210] (화학식 1 및 화학식 2 중,

[0211] X, X_1 및 X_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기이고(단, X가 $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$인 경우를 제외한다),

[0212] Ar, Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기이고,

[0213] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다)

[0214] 로 표시되는 에폭시 화합물 또는 이들의 중합체를 함유하는, 수지 조성물.

[0215] [5]

[0216] [3] 또는 [4]에 있어서, 상기 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기가 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기, 및 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌옥시기로부터 선택되는, 수지 조성물.

[0217] [6]

[0218] [3] 내지 [5] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 2 이상의 $-(CH_2)-$를 주골격에 포함하는 2가의 비방향족 탄화수소기가,

[0219] (b1) $-O-CH(-CH_3)-(O-(CH_2)_p)_q-O-CH(-CH_3)-$,

[0220] (b2) $-(O-(CH_2)_r)_s-$,

[0221] (b3) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_t-$,

[0222] (b4) $-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-(O-(CH_2)_u)_v-O-CH_2-CH(-OH)-CH_2-$,

[0223] (b5) $-(O-(CH_2)_w)_y-O-CH_2-CH(-OH)-$, 및

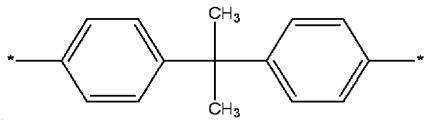
[0224] (b6) $-(O-CH_2-CH(-CH_3))_z-O-CH_2-CH(-OH)-$

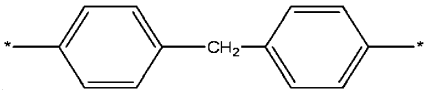
[0225] (단, p, q, r, s, t, u, v, w, y 및 z는 각각 독립적으로, 1 내지 20의 정수이다)

[0226] 로부터 선택되는, 수지 조성물.

[0227] [7]

[0228] [3] 내지 [6] 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2가의 방향족기를 주골격에 포함하는 2가의 방향족 함유 탄화수소기가 각각 독립적으로,

[0229]  및

[0230] 

[0231] 로부터 선택되는, 수지 조성물.

[0232] [8]

[0233] [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 있어서, 고체 분산형 잠재성 경화 촉진제를 추가로 함유하는, 수지 조성물.

[0234] [9]

[0235] [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 있어서, 보레이트 화합물, 티타네이트 화합물, 알루미네이트 화합물, 지르코네이트 화합물, 이소시아네이트 화합물, 카르복실산, 산 무수물 및 머캅토 유기산으로부터 선택되는 1 이상을 추가로 함유하는, 수지 조성물.

[0236] [10]

[0237] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 함유하는 접착제.

[0238] [11]

[0239] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 함유하는 밀봉용 재료.

[0240] [12]

[0241] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 가열함으로써 얻어지는 에폭시 수지 경화물.