(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0072555
(43) 공개일자 2025년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 407/12 (2006.01) *C08F 20/32* (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 407/12 (2013.01)
C08F 20/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7031219
(22) 출원일자(국제) 2023년09월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/034362
(87) 국제공개번호 WO 2024/070902
국제공개일자 2024년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-153856 2022년09월27일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
하세가와 유이
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키가이샤 아데카 내
코바야시 쇼타
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키가이샤 아데카 내
타마소 켄이치
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키가이샤 아데카 내
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **화합물, 상기 화합물의 제조 방법, 경화성 재료, 경화성 조성물, 경화물의 제조 방법 및 경화물**

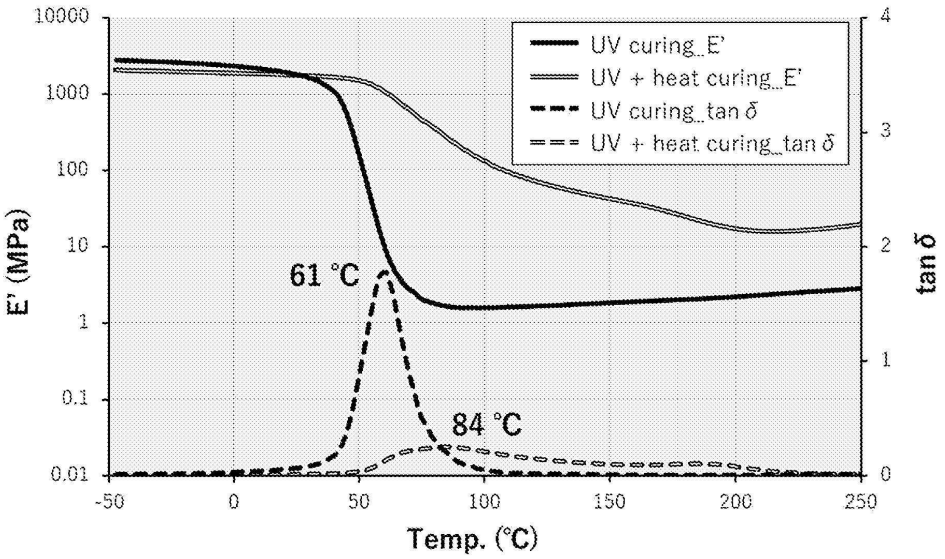
(57) 요 약

하기 식(1)로 표현되는 화합물.(식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^3은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 아크릴로일옥

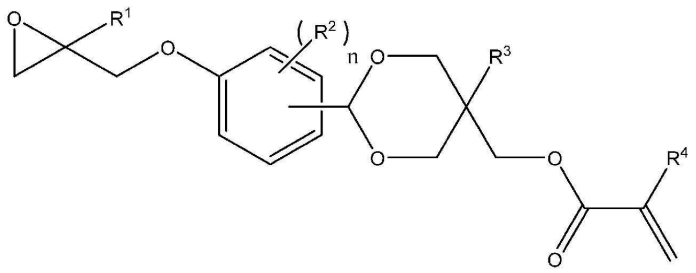
(뒷면에 계속)

대 표 도

(실시예 3에서 얻어진 경화물의 DMA의 측정 결과)



시메틸기 또는 메타크릴로일옥시메틸기를 나타내며, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 상기 치환기는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 또는 할로겐 원자 중에서 선택되는 기이다. n은 0~4의 수를 나타낸다.)



(1)

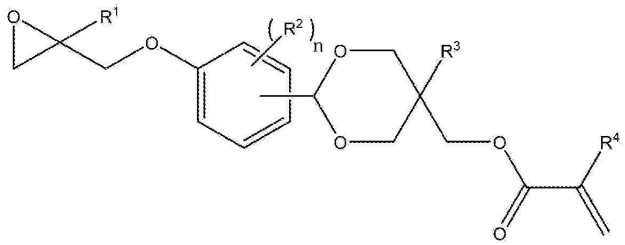
(52) CPC특허분류
C08G 59/20 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 표현되는 화합물.

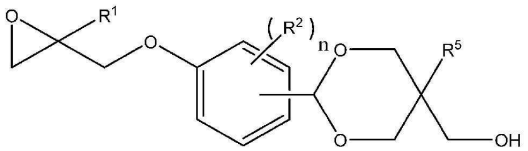


(1)

식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^3은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 아크릴로일옥시메틸기 또는 메타크릴로일옥시메틸기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

청구항 2

하기 일반식(2)로 표현되는 화합물.

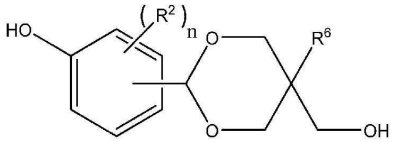


(2)

식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^5는 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

청구항 3

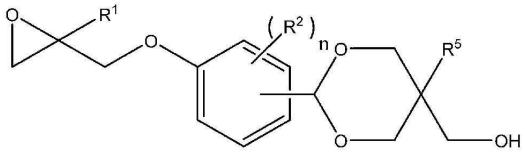
하기 일반식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜서 하기 일반식(2)로 표현되는 화합물을 제조하고, 이에 아크릴산 유도체 및/또는 메타크릴산 유도체를 사용하여 에스테르화하는 것을 특징으로 하는 하기 일반식(1)로 표현되는 화합물의 제조 방법.



(3)

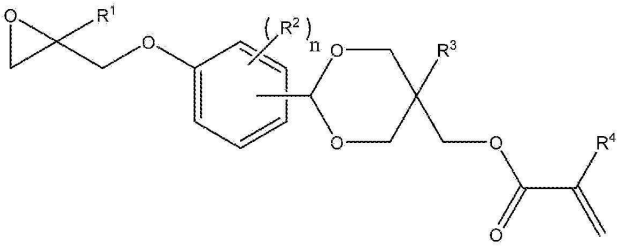
식 중, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원

자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R^6은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기 또는 하이드록시메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.



(2)

식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^5는 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.



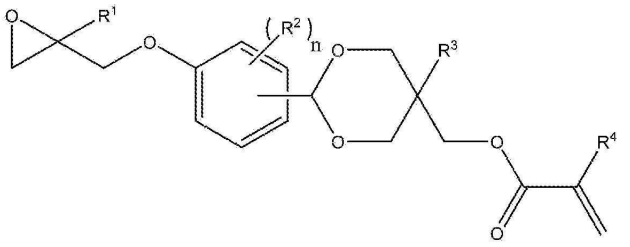
(1)

식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^3은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 아크릴로일옥시메틸기 또는 메타크릴로일옥시메틸기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

청구항 4

하기 일반식(1)로 표현되는 화합물과,

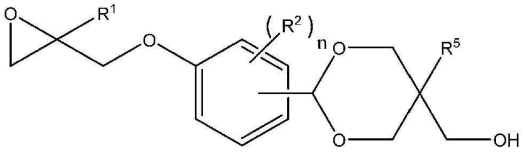
하기 일반식(2)로 표현되는 화합물 및 하기 일반식(4)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 재료.



(1)

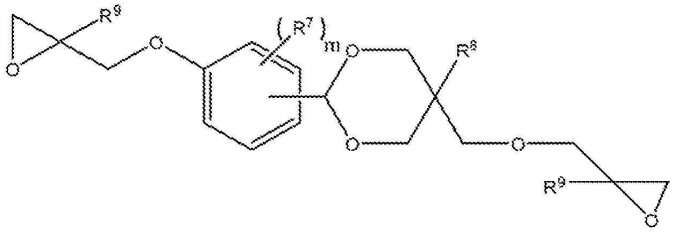
식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^3은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 아크릴로일옥시메틸기 또는 메타크릴

로일옥시메틸기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.



(2)

식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^5는 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.



(4)

식 중, R^7은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기, 수산기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^8은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시알킬기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 글리시딜옥시알킬기, β-메틸글리시딜옥시알킬기, 아크릴로일옥시알킬기 또는 메타크릴로일옥시알킬기를 나타낸다. R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0~4의 수를 나타낸다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 일반식(4)로 표현되는 화합물을 함유하는 경화성 재료.

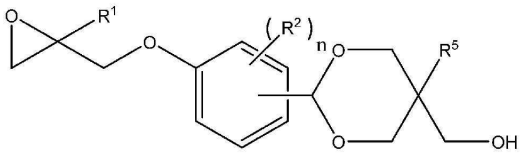
청구항 6

(A)제1항에 기재된 화합물 중 적어도 1종과, (B)경화제 중에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

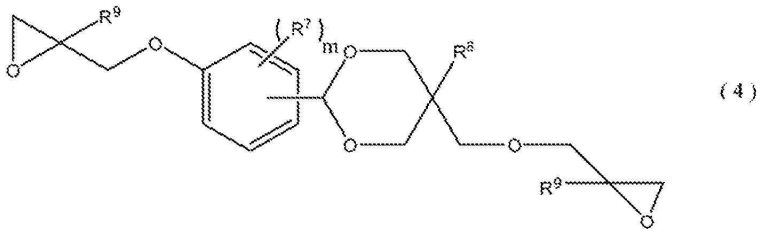
추가로, 하기 일반식(2)로 표현되는 화합물 및 하기 일반식(4)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 조성물.



(2)

식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자 수 1~20의 알킬기,

탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^5는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.



(4)

식 중, R^7은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기, 수산기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^8은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시알킬기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 글리시딜옥시알킬기, β-메틸글리시딜옥시알킬기, 아크릴로일옥시알킬기 또는 메타크릴로일옥시알킬기를 나타낸다. R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0~4의 수를 나타낸다.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 경화 공정을 가지는 경화물의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 경화 공정의 경화 방법이, 가열 또는 광 조사(照射) 중 적어도 어느 하나인, 경화물의 제조 방법.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 기재된 경화성 조성물의 경화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화합물에 관한 것이고, 상세하게는 반응성 불포화 결합과 에폭시기를 가지는 화합물에 관한 것이며, 또한 상기 화합물 중 적어도 1종과, 경화제 및 중합 개시제 중에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 경화성 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 스마트폰 등의 휴대기기의 박형화에 따라, 스마트폰 등의 휴대기기에 탑재되는 카메라 모듈은 소형화되어 오고 있다. 카메라 모듈의 소형화에 의해, 카메라 모듈의 구성 부재끼리를 접합하는 부위도 미세해져 오고 있기 때문에, 이들을 접합하는 접착제로부터 형성되는 접착층에는 높은 접착 강도가 요구된다.

[0003] 또한, 카메라 모듈 등의 조립에 사용되는 접착제는 고온 처리에 의한 이미지 센서 등으로의 열적 데미지를 피하기 위해 저온 경화성이 요구되고, 또한, 생산 효율향상의 관점에서 단시간 경화성도 동시에 요구된다. 이와 같은 관점에서, 저온 단시간 경화형 접착제로서, 자외선 경화형 접착제나 열 경화 에폭시 수지계 접착제가 많이 이용되고 있다. 그러나, 자외선 경화형 접착제는 빠른 경화가 가능한 반면, 광이 닿지 않는 부분의 접착에는 사용할 수 없는 등의 결점이 있다. 한편, 열 경화 에폭시 수지계 접착제는 저온 단시간 경화형 접착제라고 할지라도, 접착하는 동안은 접착 자세를 유지하기 위해 접착하는 부재(부품)를 지그(jig)나 장치로 고정해야만 하며, 또한, 가열에 의한 온도 상승에 의해 점도가 저하되어, 경화 직전에 늘어뜨림이 발생하거나, 소망부 이외에 흘

러버리는 등의 문제를 발생시키고, 반드시 만족할 수 있는 것이 아니었다.

[0004] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 광 조사(照射)에 의한 경화(예비 경화)에 의해 임시 고정하고, 열에 의해 추가로 경화(본 경화)시켜서 접착하는 타입의 접착제가 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 글리시딜기와 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물로 이루어지는 경화성 성분, 폴리티올 화합물 및 에폭시 경화 촉진제를 함유하는 광 및 가열 경화성 조성물이 제안되어 있다. 특허문헌 2에는 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물, 폴리티올 화합물, 광 라디칼 발생제, 잠재성 경화제를 포함하는 경화성 조성물이 제안되어 있고, (메타)아크릴로일기 및 에폭시기를 가지는 화합물도 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 기재되어 있는 에폭시(메타)아크릴레이트는 2개 이상의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응에 의해 에폭시기의 일부를 에스테르화하여 얻어지는 화합물이 기재되어 있는 것에 불과하고, 그 구조는 한정된 것이었다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에는 (메타)아크릴로일기와 글리시딜기를 가지는 화합물이 제안되어 있지만, 광과 열에 의한 경화 시스템에 사용하는 재료로는 충분한 경화성을 가진 것이 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2009-51954호

(특허문헌 0002) WO2018/181421 A1

(특허문헌 0003) US 20200048301 A1

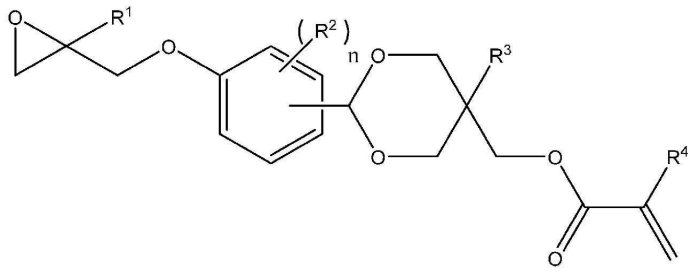
발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 광 및 열에 의한 경화가 가능한 경화성 조성물에 사용할 수 있는 화합물을 제공하는 것, 또한, 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어난 경화성 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 즉, 본 발명은 하기 일반식(1)로 표현되는 화합물을 제공하는 것이다.

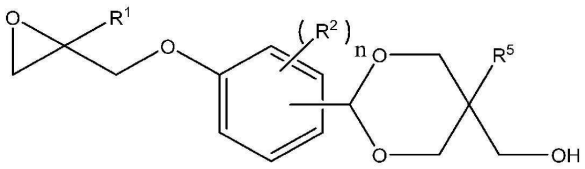


(1)

[0010]

[0011] 식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^3은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 아크릴로일옥시메틸기 또는 메타크릴로일옥시메틸기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

[0012] 또한, 본 발명은 하기 일반식(2)로 표현되는 화합물을 제공하는 것이다.

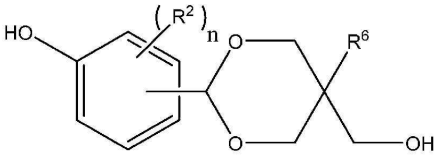


(2)

[0013]

[0014] 식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^5는 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

[0015] 또한, 하기 식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜서 식(2)로 표현되는 화합물을 제조하고, 이에 아크릴산에스테르 및/또는 메타크릴산에스테르를 사용하여 에스테르화하는 것을 특징으로 하는 식(1)로 표현되는 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.



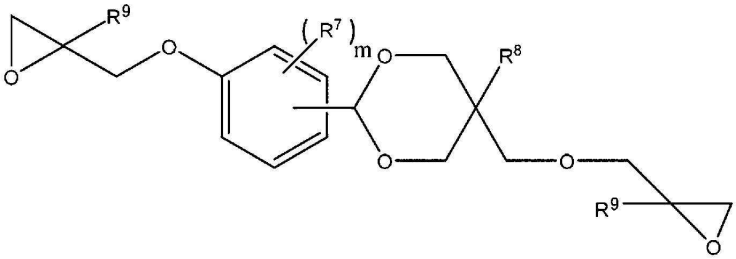
(3)

[0016]

[0017] 식 중, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R^6은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기 또는 하이드록시메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

[0018] 또한 본 발명은 식(1)로 표현되는 화합물과,

[0019] 식(2)로 표현되는 화합물 및 하기 일반식(4)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 재료를 제공하는 것이다.



(4)

[0020]

[0021] 식 중, R^7은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기, 수산기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^8은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시알킬기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 글리시딜옥시알킬기, β-메틸글리시딜옥시알킬기, 아크릴로일옥시알킬기 또는 메타크릴로일옥시알킬기를 나타낸다. R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0~4의 수를 나타낸다.

[0022] 또한, 본 발명은 (A)상기 일반식(1)로 표현되는 화합물 중 적어도 1종과, (B)경화제 중에서 선택되는 적어도 1

종을 함유하는 경화성 조성물, 및, 상기 조성물의 경화물 그리고 상기 조성물을 경화시키는 경화 공정을 가지는 경화물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의해 제공되는 화합물은 광 및 열에 의해 경화시키는 재료로서 적합한 것이다. 본 발명에 의해 제공되는 경화성 조성물은 충분한 광 경화성을 가지며, 열 경화성이 뛰어나기 때문에, 광에 의해 임시 경화하고, 그 후 열에 의해 본 경화를 실시하는 듀얼 경화에 적합하게 사용할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 제조 방법에 따르면, 광 및 열에 의한 경화 재료에 적합한 화합물을 공업적으로 유리한 방법으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실시예 3에서 얻어진 수지 조성물의 DMA의 측정 결과이다.

도 2는 실시예 6에서 얻어진 수지 조성물의 DMA의 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] A.화합물

[0027] 이하, 본 발명의 화합물에 대해 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명의 상기 일반식(1)로 표현되는 화합물(이하, "화합물(1)" 또는 "(A)성분"이라고도 함)은 상기에 나타낸 바와 같이, 글리시딜에테르기와 반응성 불포화 결합을 가지는 것이기 때문에, 각종 경화제, 각종 중합 개시제와 병용함으로써 광 및/또는 열에 의해 경화물을 제공하는 것이 가능하다. 한편, 반응성 불포화 결합은 "에틸렌성 불포화 결합"이라고 불리는 경우도 있다.

[0029] 상기 일반식(1) 중, R^2로 표현되는 탄소 원자 수 1~20의 알킬기로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 제2 부틸기, 제3 부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 제3 아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기, 이소데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 일반식(1) 중, R^2로 표현되는 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기로는 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 아밀옥시기, 헥실옥시기, 펜틸옥시기, 옥틸옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기 등을 들 수 있다.

[0031] 상기 일반식(1) 중, R^2로 표현되는 할로겐 원자로는 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0032] 상기 일반식(1) 중, R^2로 표현되는 치환기를 가져도 되는 아릴기 중 무치환의 아릴기로는 예를 들면, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 상기 치환기로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 제2 부틸기, 제3 부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 제3 아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기 등의 탄소 원자 수 1~10의 알킬기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 아밀옥시기, 헥실옥시기, 펜틸옥시기, 옥틸옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기 등의 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자 등을 들 수 있다.

[0033] 상기 일반식(1) 중, n은 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 특히, n이 0 또는 1인 것이, 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어나며, 원료의 입수가 용이함 등의 이유에 의해 바람직하다. 또한, n이 0이거나, n이 1 이상으로 R^2가 탄소 원자 수 1~4의 알킬기 또는 메톡시기인 것이, 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어나고, 원료의 입수가 용이함 등의 이유에 의해 바람직하다. 그 중에서도, 일반식(1) 중, n이 0 또는 1이며, 또한, R^2가 탄소 원자 수 1~4의 알킬기 또는 메톡시기인 것이 바람직하고, 특히, n이 0인 것이 바람직하다.

[0034] 상기 일반식(1) 중, R^3으로 표현되는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 제2 부틸기, 제3 부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 제3 아밀기, 헥실기,

헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기 등을 들 수 있다.

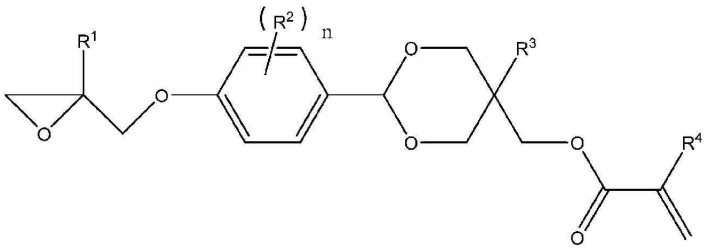
[0035] R^3은 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소 원자 수 1~5의 알킬기인 것이 특히 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기인 것이 그 중에서도 특히 바람직하고, 에틸기가 가장 바람직하다. R^3이 상기 기임으로써. 원료의 입수가 용이하고, 낮은 비용으로의 광 및 열에 의한 경화가 한층 용이해지기 때문이다.

[0036] R^4로는 수소 원자인 것이 광 경화성이 뛰어나다는 점에서 바람직하다. R^4가 메틸기인 것은 안정성과 경화물 물성이 뛰어나다는 점에서 바람직하다.

[0037] R^1로는 수소 원자인 것이 열 경화성이 뛰어나다는 점에서 바람직하다. R^1이 메틸기인 것은 안정성과 경화물 물성이 뛰어나다는 점에서 바람직하다.

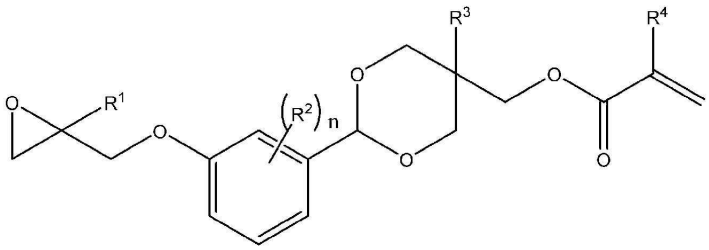
[0038] 화합물(1)은 하기 일반식(1a), (1b) 또는 (1c) 중 어느 하나로 표현되는 화합물인데, 이들이 혼합물로서 존재하는 것이어도 된다.

[0039] 예를 들면, 식(1a)로 표현되는 화합물은 광 경화성이 양호해지는 점에서 바람직하다. 또한, (1b) 또는 (1c), 특히 (1c)로 표현되는 화합물은 광 및 열 경화물의 내열성이 높은 점이나 결정화되기 어렵다는 점에서 바람직하다.



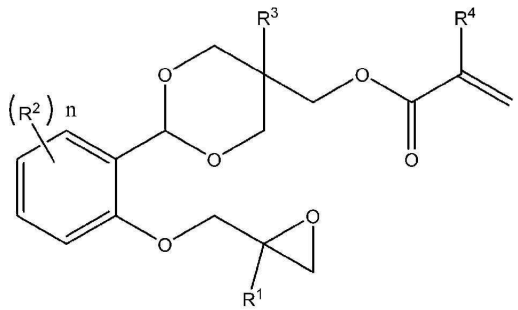
(1a)

[0040]



(1b)

[0041]

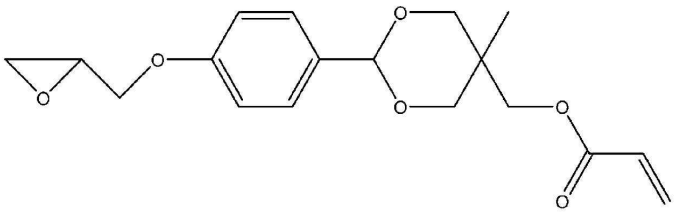


(1c)

[0042]

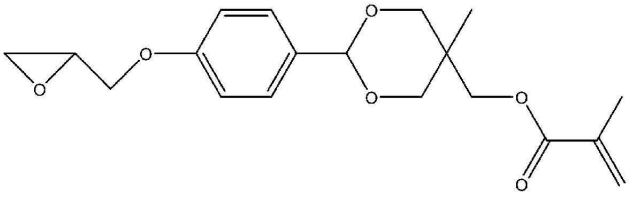
[0043] 한편, 상기 일반식(1a), (1b) 및 (1c)로 표현되는 화합물에서의 R^1, R^2, R^3, R^4 그리고 n은 상기 식(1)로 표현되는 것을 들 수 있다.

[0044] 하기에 상기 일반식(1a), (1b) 및 (1c)로 표현되는 화합물 중에서 구체예를 든다.



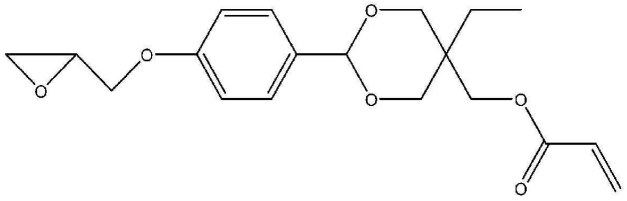
(1a - 1)

[0045]



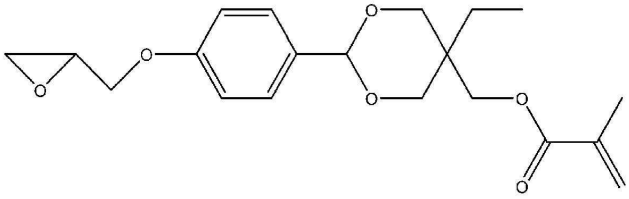
(1a - 2)

[0046]



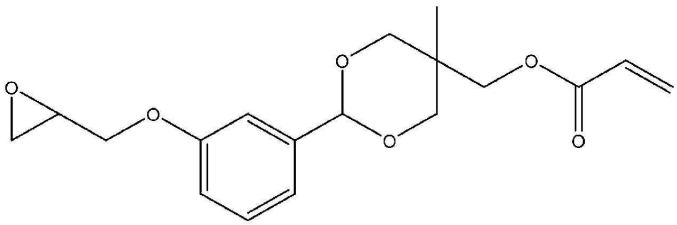
(1a - 3)

[0047]



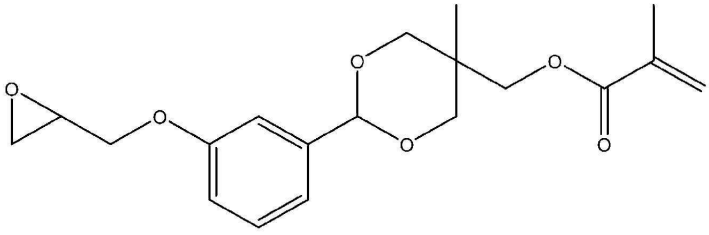
(1a - 4)

[0048]



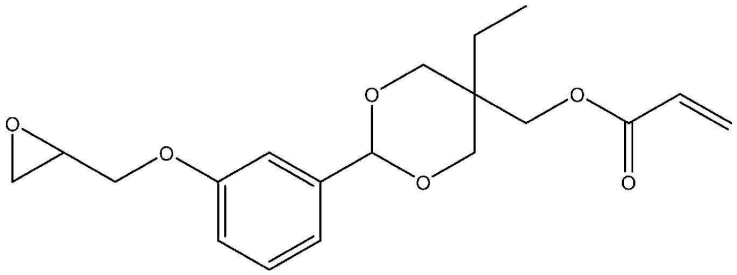
(1b - 1)

[0049]



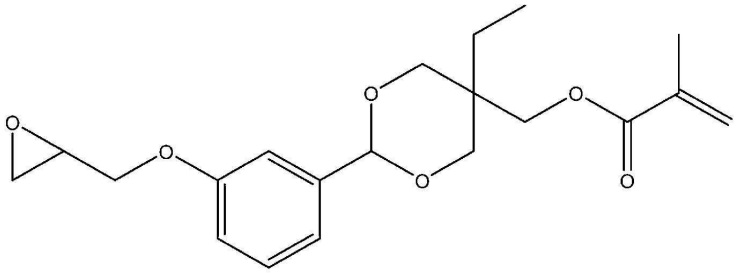
(1b -2)

[0050]



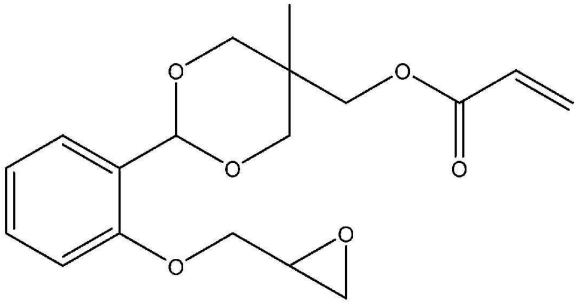
(1b - 3)

[0051]



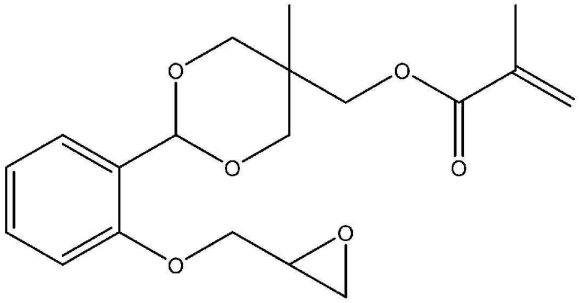
(1b -4)

[0052]



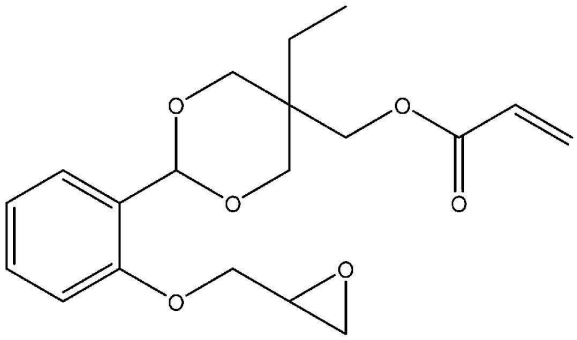
(1c - 1)

[0053]



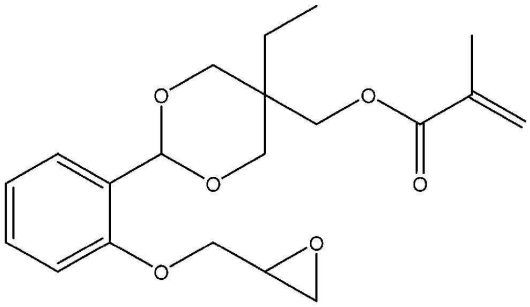
(1c - 2)

[0054]



(1c - 3)

[0055]



(1c - 4)

[0056]

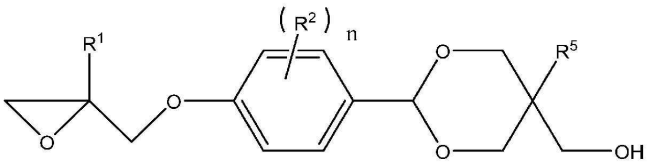
[0057] 본 발명의 화합물(1) 그리고 이들의 혼합물은 전체 염소량이 질량 기준으로 3000ppm 이하인 것이 바람직하고, 전체 염소량이 3000ppm을 초과한 경우에는 염화물 이온의 농도가 높으며, 이온 마이그레이션이 일어나기 쉬운 재료가 되고, 예를 들면, 전기·전자 부품용 접착제, 봉지제로서 사용한 경우에 신뢰성이 저하될 우려가 있다. 또한, 티탄 원자 함유량이 질량 기준으로 7000ppm 이하인 것이 바람직하다. 티탄 원자 함유량이 7000ppm을 초과하면 라디칼 중합성이 저하될 우려가 있다. 전체 염소량은 ASTM D5808에 기초하여 측정한다. 또한 티탄 원자 함유량은 JIS K0116:2014에 기초하여 측정할 수 있다.

[0058] 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물(이하, "화합물(2)"라고도 함)에서의 R^1, R^2 및 n의 예시 및 그의 바람직한 것으로는 상기 일반식(1)에서 R^1, R^2 및 n으로서 상기에서 예시한 것 및 그의 바람직한 것을 각각 들 수 있다. 또한, R^5로 표현되는 탄소 원자 수 1~20의 알킬기로는 예를 들면, 상기 일반식(1)에서 R^3으로서 예시한 것을 들 수 있다. R^5로 표현되는 기로는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기가 바람직하다. 그 중에서도, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자 수 1~5의 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기가 더 바람직하고, 에틸기가 특히 바람직하다. R^5가 상기 기임으로써 원료의 입수가 용이하고, 광 및 열에 의한 경화성 조성물에 적합한 화합물이 제공하기 쉽기 때문이다.

[0059] 화합물(1)의 원료로서 사용되는 화합물(2)의 R^5는 목적물의 화합물(1)의 R^3과 동일한 것이 바람직하다. 또한, 후술할 경화성 재료나 경화성 조성물에서, 화합물(1)과 화합물(2)가 병존하는 경우, 화합물(1)의 R^3과 화합물(2)의 R^5는 동일해도 되고 달라도 된다.

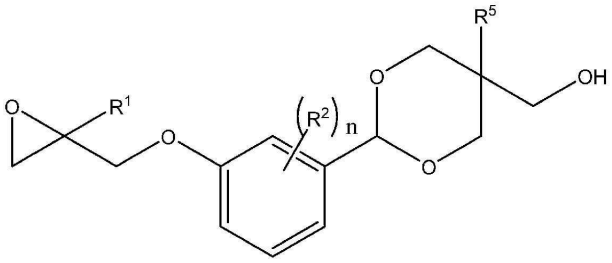
[0060] 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물은 알코올성 하이드록시기와 글리시딜기를 겸비하기 때문에, 다양한 용도에 적용할 수 있다. 또한, 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물은 본 발명에서는 상기 일반식(1)로 표현되는 화합물의 원료로서 유용한 것이다.

[0061] 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물은 하기 일반식(2a), (2b) 또는 (2c) 중 어느 하나로 표현되는 화합물인데, 이들이 혼합물로서 존재하는 것이어도 된다. 식(2a), (2b) 또는 (2c)로 표현되는 화합물은 각각 식(1a), (1b) 또는 (1c)로 표현되는 화합물의 원료가 된다. 후술할 경화성 재료 및 경화성 조성물에서는 화합물(1)과 화합물(2)가 병존하는 경우, 식(1a), (1b) 또는 (1c)로 표현되는 화합물과, 그의 원료인 화합물(2)(각각 식(2a), (2b) 또는 (2c)로 표현되는 화합물)가 병존하는 것이 바람직하지만, 이 양태에 한정되지 않는다.



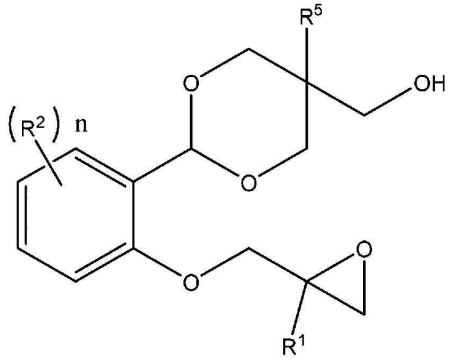
(2a)

[0062]



(2b)

[0063]

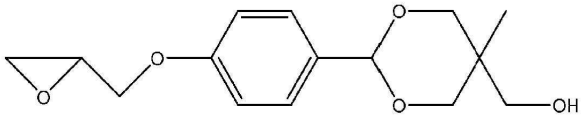


(2c)

[0064]

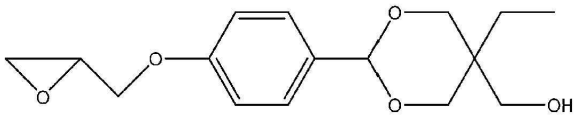
[0065] 한편, 상기 일반식(2a), (2b) 및 (2c)로 표현되는 화합물에서의 R^1, R^2, R^5 그리고 n은 상기 식(2)와 마찬가지이다.

[0066] 하기에 상기 일반식(2a), (2b) 및 (2c)로 표현되는 화합물 중에서 구체예를 든다.



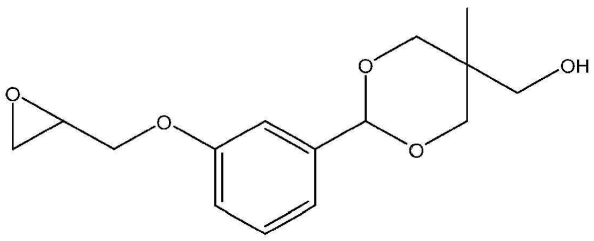
(2a - 1)

[0067]



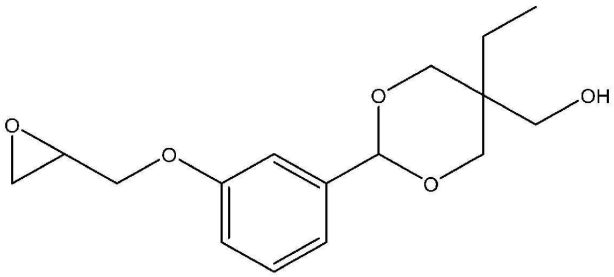
(2a - 2)

[0068]



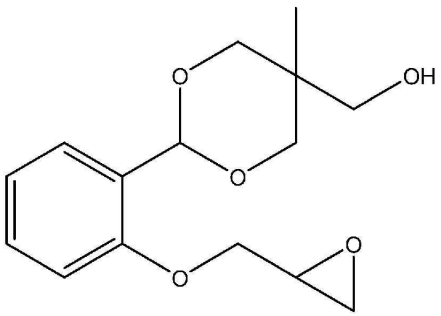
(2b - 1)

[0069]



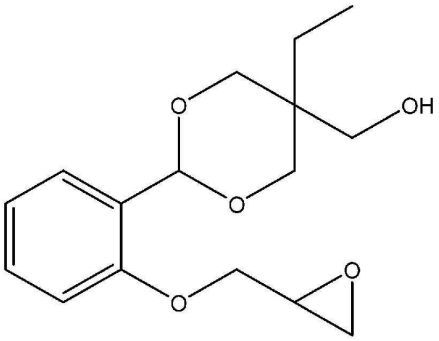
(2b - 2)

[0070]



(2c - 1)

[0071]



(2c - 2)

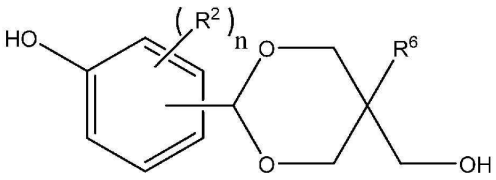
[0072]

[0073] 본 발명의 화합물(2) 그리고 이들의 혼합물은 전체 염소량이 질량 기준으로 3000ppm 이하인 것이 바람직하고, 전체 염소량이 3000ppm을 초과한 경우에는 염화물 이온의 농도가 높으며, 이온 마이그레이션이 일어나기 쉬운 재료가 되고, 예를 들면, 전기·전자 부품용 접착제, 봉지제로서 사용한 경우에 신뢰성이 저하될 우려가 있다. 또한, 티탄 원자 함유량이 질량 기준으로 7000ppm 이하인 것이 바람직하다. 티탄 원자 함유량이 7000ppm을 초과하면 라디칼 중합성을 저하할 우려가 있다.

[0074] 본 발명의 화합물(1)의 제조 방법은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 하기 일반식(3)으로 표현되는 수산기를 적어도 2개 함유하는 화합물에서의 페놀성 수산기와 알코올성 수산기의 반응성의 차이를 이용하여, 페놀성 수산기만을 글리시딜에테르화하여 화합물(2)를 제조하고, 화합물(2)의 알코올성 수산기를 아크릴산에스테르화 혹은 메타크릴산에스테르화함으로써 제조할 수 있다. 특허문헌 1 및 2와 같은 종래 기술은 에폭시기를 2개 이상 함유하는 에폭시 수지에서의 에폭시기의 일부를 아크릴산으로 에스테르화하는 것이다. 이 방법은 반응 생성물의 조성이 제어하기 어렵고, 제조 시에 미반응의 에폭시 수지가 비교적 많이 잔존하기 쉬우며 점도가 높아지기 쉬운 경향이 있는 등, 정제 비용을 고려한 광 및 열에 의한 경화 시스템에 적용하기 위해서는 만족할 수 있는 것이 아니었다. 이에 반해, 본 제법에서는 상기의 반응성의 차이를 이용할 수 있기 때문에 반응 생성물의 조성이 제어하기 쉽고, 정제 비용을 저감하면서 낮은 비용으로 광 및 열에 의한 경화 시스템에 적합한 경화성 재료를 제공할 수 있다.

[0075] 보다 구체적으로는 본 발명에서는 예를 들면, 이하에 서술하는 제조 방법에 의해 화합물(1)을 제조할 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명의 화합물(2)의 제조 방법은 하기 일반식(3)으로 표현되는 화합물(이하, "화합물(3)"이라고도 함)에서의 페놀성 수산기와 알코올성 수산기의 반응성의 차이를 이용하여, 페놀성 수산기만을 글리시딜에테르화함으로써 실시되는 것이다.



(3)

[0077]

[0078] (식 중, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. 상기 치환기는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 또는 할로겐 원자 중에서 선택되는 기이다. R^6은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기 또는 하이드록시메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.)

[0079] 화합물(3)에서의 R^2 및 n의 예시 및 그의 바람직한 것으로는 상기 일반식(1)에서 R^2 및 n에 대해 예시한 것 및 바람직한 것을 각각 들 수 있다. 또한, 화합물(3)에서의 R^6으로 표현되는 탄소 원자 수 1~20의 알킬기로는 예를 들면, 상기 일반식(1)에서 R^3으로서 예시한 것을 들 수 있다. R^6으로 표현되는 기로는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기 또는 하이드록시메틸기가 바람직하다. 그 중에서도, R^5에서 서술한 이유와 마찬가지의 이유로 탄소 원자 수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자 수 1~5의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기가 더 바람직하고, 에틸기가 특히 바람직하다. 화합물(2)의 원료로서 사용되는 화합물(3)의 R^6은 목적물의 화합물(2)의 R^5와 동일한 것이 바람직하다.

[0080] 상기 일반식(3)으로 표현되는 화합물에서의 페놀성 수산기를 글리시딜에테르화하는 방법으로는 일반식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린의 혼합물에 대하여 알칼리를 첨가하여 반응시키는 방법을 들 수 있다. 알칼리의 첨가 방법으로는 알칼리 수용액을 적하하는 방법 및 고체의 알칼리를 바람직하게는 복수회로 나누어 첨가하는 방법을 들 수 있다.

[0081] 상기 에피할로히드린으로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, β-메틸에피클로르히드린 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 알칼리로는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 금속수산화물을 들 수 있다.

[0083] 상기 일반식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린을 반응시킬 때의 에피할로히드린의 사용량은 상기 일반식(3)으로 표현되는 화합물에 대하여, 바람직하게는 몰비로 3~50배, 보다 바람직하게는 4~30배이다.

[0084] 또한, 알칼리의 사용량은 상기 일반식(3)으로 표현되는 화합물 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.8~1.5몰, 보다 바람직하게는 0.9~1.2몰의 범위이다.

[0085] 상기 일반식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린의 반응은 브롬화테트라부틸암모늄 등의 상간 이동 촉매를 사용할 필요는 없다. 본 명세서에서, 식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린의 반응에 상간 이동 촉매를 사용하지 않는다란, 식(3)으로 표현되는 화합물의 질량에 대하여, 상간 이동 촉매의 질량이 100분의 1 미만인 것을 가리킨다.

[0086] 상기 일반식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린의 반응은 필요에 따라 가열하, 가압 또는 감압하에서 실시된다.

[0087] 또한, 반응 온도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 제조 시간의 단축이나 반응 효율의 점에서, 40℃ 이상 120℃ 이하인 것이 바람직하고, 60℃ 이상 100℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0088] 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물을 아크릴산에스테르화 또는 메타아크릴산에스테르화하여 상기 일반식(1)로 표현되는 화합물을 제조하는 방법으로는 아크릴산 유도체 및/또는 메타크릴산 유도체를 사용하여 에스테르화하는 방법을 들 수 있다.

[0089] 구체적으로는 아크릴산메틸 등의 아크릴산에스테르 및/또는 메타크릴산메틸 등의 메타크릴에스테르를 사용하여, 디알킬주석옥사이드, 테트라알킬티타네이트 등의 촉매 존재하에서 에스테르화하는 방법, 염화아크릴로일 및/또는 염화메타크릴로일을 사용하여 트리에틸아민 등의 중화제의 존재하에서 에스테르화하는 방법을 들 수 있다.

[0090] 제조 시간의 단축이나 반응 효율의 점에서 전자의 아크릴산에스테르 및/또는 메타크릴에스테르를 사용하여 촉매

의 존재하에서 에스테르화하는 경우의 반응 온도는 예를 들면 50~100℃인 것이 바람직하고, 70~90℃인 것이 보다 바람직하다. 또한 제조 시간의 단축이나 반응 효율의 점에서 후자의 염화아크릴로일 및/또는 염화메타크릴로일을 사용하여 중화제의 존재하에서 에스테르화하는 경우의 반응 온도는 예를 들면 0~30℃인 것이 바람직하다.

[0091] 특히, 아크릴산에스테르 및/또는 메타아크릴산에스테르를 사용하는 방법을 채용하는 것이 안전성과 반응 효율, 특히 부반응을 억제할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0092] 아크릴산 유도체 및/또는 메타크릴산 유도체의 사용량은 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물에 대하여, 몰비로 2배 이상인 것이 바람직하고, 3배 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 아크릴산 유도체 및/또는 메타크릴산 유도체의 사용량은 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물에 대하여, 몰비로 10배 이하인 것이 제조 효율 등의 점에서 바람직하고, 7배 이하가 보다 바람직하다.

[0093] B.경화성 재료

[0094] 다음으로, 본 개시의 경화성 재료에 대해 설명한다.

[0095] 본 개시의 경화성 재료는 상술한 식(1)로 표현되는 화합물(이하, "화합물(1)"이라고도 함)을 함유하는 것을 특징 중 하나로 하는 것이다.

[0096] 본 개시의 적합한 한 형태로서, 상기 화합물(1)과,

[0097] 화합물(2) 및 상기 일반식(4)로 표현되는 화합물(이하, "화합물(4)"라고도 함) 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 재료를 들 수 있다. 특히, 화합물(2) 및 (4)가 화합물(1)을 상기 적합한 제조 방법으로 제조했을 때의 불순물인 것이, 제조 비용을 저감하면서 상술한 효과가 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0098] R^7로 표현되는 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 그리고 할로겐 원자로는 각각 식(1)에서의 R^2로 표현되는 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 그리고 할로겐 원자와 마찬가지의 기를 들 수 있다.

[0099] R^7로 표현되는 치환되어 있어도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기의 치환기로서의 탄소 원자 수 1~10의 알킬기 및 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기, 할로겐 원자에 대해서도, 식(1)에서의 R^2로 표현되는 치환되어 있어도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기의 치환기로서 상기에서 든 기와 마찬가지의 기를 들 수 있다.

[0100] 또한, R^7로 표현되는 기로서 바람직한 것으로도, R^2의 바람직한 것과 마찬가지의 기를 들 수 있다.

[0101] m에 대해서도 그의 바람직한 수치 범위는 n과 마찬가지이다. R^9의 바람직한 것으로는 상기 R^1과 마찬가지이다.

[0102] R^8에서의 상기 하이드록시알킬기로는 하이드록시메틸기, 하이드록시에틸기, 하이드록시프로필기 등을 들 수 있다.

[0103] 상기 글리시딜옥시알킬기로는 글리시딜옥시메틸기, 글리시딜옥시에틸기 등을 들 수 있다.

[0104] 상기 아크릴로일옥시알킬기로는 아크릴로일옥시메틸기, 아크릴로일옥시에틸기 등을 들 수 있다.

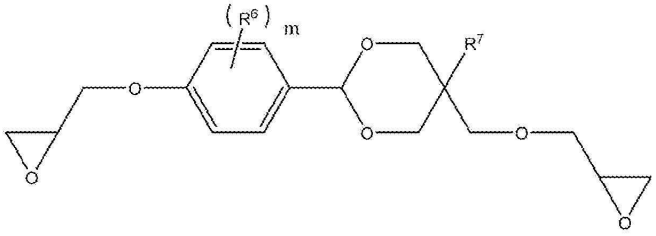
[0105] 상기 메타크릴로일옥시알킬기로는 메타크릴로일옥시메틸기, 메타크릴로일옥시에틸기 등을 들 수 있다.

[0106] R^8로는 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기가 바람직하고, 그 중에서도 탄소 원자 수 1~10의 알킬기가 바람직하며, 탄소 원자 수 1~5의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 특히 바람직하며, 에틸기가 가장 바람직하다.

[0107] 불순물로서 생성하는 화합물(4)의 R^7, m, R^8 및 R^9는 목적물의 화합물(1)의 R^2, n, R^3 및 R^1과 각각 동일한 것이 바람직하다. 후술할 경화성 재료나 경화성 조성물에서, 화합물(1)과 화합물(4)가 병존하는 경우, 화합물(4)의 R^7, m, R^8 및 R^9와 화합물(1)의 R^2, n, R^3 및 R^1은 각각 동일해도 되고, 어느 하나가 달라도 된다.

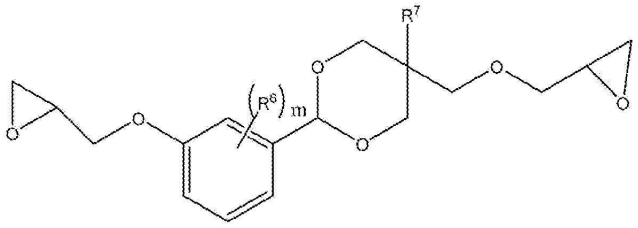
[0108] 상기 일반식(4)로 표현되는 화합물은 하기 일반식(4a), (4b) 또는 (4c) 중 어느 하나로 표현되는 화합물인데, 이들이 혼합물로서 존재하는 것이어도 된다.

[0109] 식(4a), (4b) 또는 (4c)로 표현되는 화합물은 각각 식(1a), (1b) 또는 (1c)로 표현되는 화합물의 불순물이 된다. 후술할 경화성 재료 및 경화성 조성물에서는 화합물(1)과 화합물(4)가 병존하는 경우, 식(1a), (1b) 또는 (1c)로 표현되는 화합물과, 대응하는 화합물(4)(각각 식(4a), (4b) 또는 (4c)로 표현되는 화합물)가 병존하는 것이 바람직하지만, 이에 한정되지 않는다.



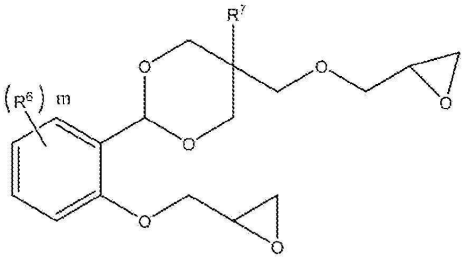
(4a)

[0110]



(4b)

[0111]

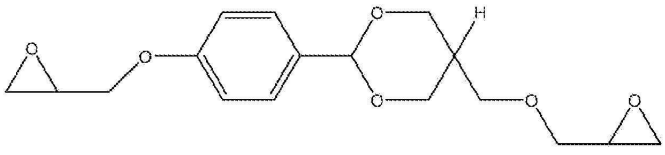


(4c)

[0112]

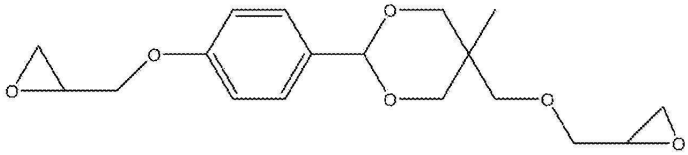
[0113] 한편, 상기 일반식(4a), (4b) 및 (4c)로 표현되는 화합물에서의 R^1, R^2, R^5 그리고 n은 상기 식(4)와 마찬가지이다.

[0114] 하기에 상기 일반식(4a), (4b) 및 (4c)로 표현되는 화합물 중에서, 구체예를 든다.



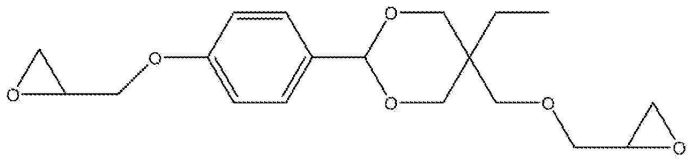
(4a-1)

[0115]



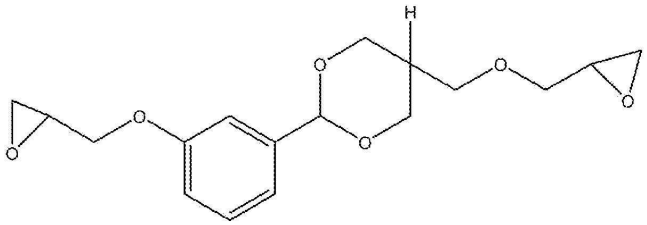
(4a-2)

[0116]



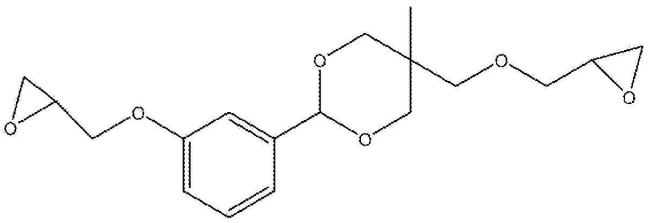
(4a - 3)

[0117]



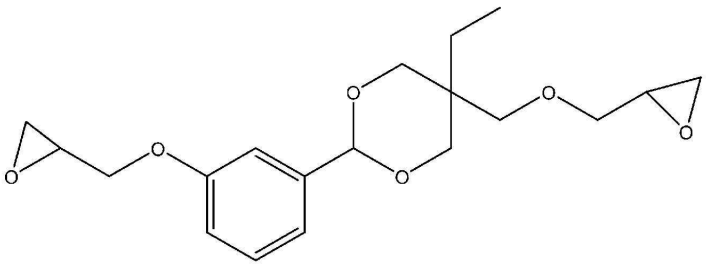
(4b - 1)

[0118]



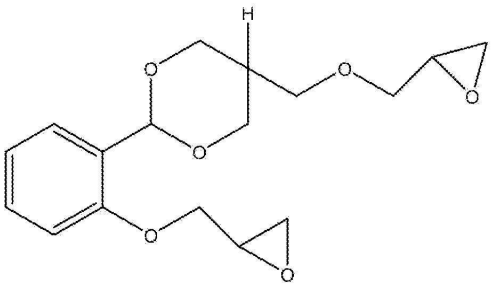
(4b -2)

[0119]



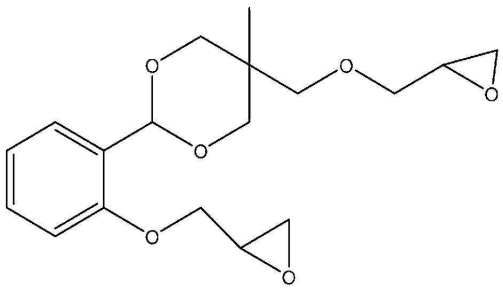
(4b - 3)

[0120]



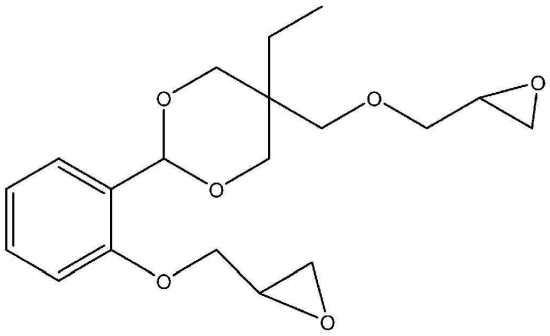
(4c - 1)

[0121]



(4c - 2)

[0122]



(4c - 3)

[0123]

[0124] 본 개시의 경화성 재료는 화합물(2) 및 화합물(4) 중 화합물(4)를 함유하는 것이 경화 후에 얻어지는 경화물의 내열성의 점에서 바람직하다.

[0125] 본 개시에서는 화합물(1)과, 화합물(2) 및 화합물(4) 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 재료에서, 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(4)의 합계 중, 화합물(1)의 비율은 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 95질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 하한임으로써, 식(1)의 화합물에 의한 광 및 열 경화성이 양호하다는 효과가 뛰어나기 때문이다. 화합물(1)의 비율의 상한으로는 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(4)의 합계 중, 100질량%인 것이 바람직하지만, 화합물(2) 및/또는 화합물(4)를 함유하는 경우는 제조 비용의 저감 등의 점에서, 99.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 98질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0126] 또한 상기 경화성 재료에서, 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(4)의 합계 중, 화합물(2)의 비율은 15질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하며, 6질량% 이하가 특히 바람직하다. 식(1)의 화합물의 함유량을 확보하여, 광 및 열 경화성이 양호하다는 효과가 뛰어나기 때문이다. 화합물(2)를 함유하는 경우, 제조 비용, 내열성 등으로부터, 그 양은 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(4)의 합계 중, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더 바람직하다.

[0127] 또한, 상기 경화성 재료에서, 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(4)의 합계 중, 화합물(4)의 비율은 15질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하며, 5질량% 이하가 특히 바람직하다. 화합물(4)의 비율이 상기 값 이하임으로써 식(1)의 화합물의 함유량을 확보하여, 광 및 열 경화성이 양호하다는 효과가 뛰어나기 때문이다. 화합물(4)를 함유하는 경우, 그 양은 제조 비용, 내열성 등으로부터, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더 바람직하다.

[0128] C.경화성 조성물

[0129] 다음으로, 본 발명의 경화성 조성물에 대해 상세히 기술한다.

[0130] 본 발명의 경화성 조성물에는 (A)상기 일반식(1)로 표현되는 화합물(이하, "(A)성분"이라고도 함) 중 적어도 1종과, (B)경화제(이하, "(B)성분"이라고도 함)를 함유하여 이루어지는 것이다. (A)성분으로는 화합물(1)만을 사용해도 되고, 예를 들면 상기 경화성 재료를 사용해도 된다.

[0131] 본 발명의 경화성 조성물에는 반응성 불포화 결합 및 에폭시기를 각각 1개 이상 가지는 상기 (A)성분 이외의 화합물을 함유시킬 수 있다. 상기 화합물로는 예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트, 알릴페놀의 글리시딜에테르, 디글리시딜모노알릴에테르, 에폭시아크릴레이트류 등을 들 수 있다. 또한 R^8이 아크릴로일옥시알킬기 또는 메타릴로일옥시알킬기인 경우, 화합물(4)도 들 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명의 경화성 조성물에는 반응성 불포화 결합 및 에폭시기 중, 에폭시기만을 가지는 화합물 또는 반응성 불포화 결합만을 가지는 화합물을 함유할 수도 있다.

[0133] 상기 에폭시기만을 가지는 화합물로는 화합물(2) 및 화합물(4)(R^8이 아크릴로일옥시알킬기 또는 메타릴로일옥시알킬기 이외인 경우)를 들 수 있다.

[0134] 또한 예를 들면, 공지의 에폭시 수지를 들 수 있다. 상기 에폭시 수지로는 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 피로카테콜, 플로로글루시놀 등의 단핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물; 디하이드록시나프탈렌, 비페놀, 메틸렌비스페놀(비스페놀F), 메틸렌비스(오르토크레졸), 에틸리덴비스페놀, 이소프로필리덴비스페놀(비스페놀A), 이소프로필리덴비스(오르토크레졸), 테트라브로모비스페놀A, 1,3-비스(4-하이드록시쿠밀벤젠), 1,4-

비스(4-하이드록시쿠밀벤젠), 1,1,3-트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 1,1,2,2-테트라(4-하이드록시페닐)에탄, 티오비스페놀, 술포닐비스페놀, 옥시비스페놀, 페놀노볼락, 오르토크레졸노볼락, 에틸페놀노볼락, 부틸페놀노볼락, 옥틸페놀노볼락, 레조르신노볼락, 테르펜페놀 등의 다핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥산디올, 폴리글리콜, 티오디글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 비스페놀A-알킬렌옥사이드 부가물, 디시클로펜타디엔디메탄올디글리시딜에테르 등의 다가 알코올류의 폴리글리시딜에테르; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 석신산, 글루탈산, 수베르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 다이머 산, 트리머산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 등의 지방족, 방향족 또는 지환족 다염기산의 글리시딜에스테르류; 글리시딜메타크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체; 비닐시클로헥센디에폭시드, 디시클로펜탄디엔디에폭사이드, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-6-메틸시클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트 등의 환상 올레핀 화합물의 에폭시화물; 에폭시화폴리부타디엔, 에폭시화스티렌-부타디엔 공중합물 등의 에폭시화 공역디엔 중합체, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들 에폭시 수지는 말단 이소시아네이트의 프레폴리머에 의해 내부 가교된 것, 혹은 다가의 활성 수소 화합물(다가 페놀, 폴리아민, 카르보닐기 함유 화합물, 폴리인산에스테르 등)을 사용하여 고분자량화된 것이어도 된다.

[0135] 상기 에폭시 수지의 시판품으로는 예를 들면, 데나콜 EX-313, 데나콜 EX-314, 데나콜 EX-321, 데나콜 EX-411, 데나콜 EX-421, 데나콜 EX-512, 데나콜 EX-521, 데나콜 EX-611, 데나콜 EX-612, 데나콜 EX-614, 데나콜 EX-622, 데나콜 EX-830, 데나콜 EX-832, 데나콜 EX-841, 데나콜 EX-861 데나콜 EX-920, 데나콜 EX-931, 데나콜 EX-201, 데나콜 EX-711, 데나콜 EX-721, (나가세케무텍쿠스사 제품); 에포라이트 200E, 에포라이트 400E, 에포라이트 70P, 에포라이트 200P, 에포라이트 400P(교에이샤 케미칼사 제품), 아데카 레진 EP-4088S, EP-4088L, EP-4080E, 아데카 레진 EP-4000, 아데카 레진 EP-4005, 아데카 레진 EP-4100, 아데카 레진 EP-4901(ADEKA사 제품); 오그솔 PG-100, 오그솔 EG-200, 오그솔 EG-210, 오그솔 EG-250(오사카 가스 케미칼사 제품); YD 시리즈, YDF 시리즈, YDPN 시리즈, TDCN 시리즈(신닛테츠스미킹 가가쿠); 셀록사이드 2021P, 셀록사이드 2081(다이셀사 제품); TECHMORE VG-3101L(프린테크사 제품); EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, XD-1000, NC-3000, EPPN-501H, EPPN-501HY, EPPN-502H, NC-7000L(니폰카야쿠사 제품); YX8800(미쓰비시 케미컬 제품); HP4032, HP4032D, HP4700(DIC사 제품) 등을 들 수 있다.

[0136] 상기 반응성 불포화 결합만을 가지는 화합물로는 예를 들면, N-메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-부틸(메타)아크릴아미드, N-헥실(메타)아크릴아미드 등의 N-알킬기 함유 (메타)아크릴아미드 유도체; N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메타)아크릴아미드, N-메틸올-N-프로판(메타)아크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-에톡시메틸아크릴아미드 등의 N-알콕시기 함유 (메타)아크릴아미드 유도체, N-아크릴로일모르폴린, N-아크릴로일피페리딘, N-메타크릴로일피페리딘, N-아크릴로일피롤리딘 등의 (메타)아크릴아미드 유도체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌 등의 불포화 지방족 탄화수소; (메타)아크릴산, α-클로르아크릴산, 이타콘산, 말레산, 시토라콘산, 푸마르산, 하이믹산, 크로톤산, 이소크로톤산, 비닐아세트산, 알릴아세트산, 계피산, 소르브산, 메사콘산, 석신산모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등의 양 말단에 카르복시기와 수산기를 가지는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트; 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트·말레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트·말레이트, 디시클로펜타디엔·말레이트 혹은 1개의 카르복시기와 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 다관능 (메타)아크릴레이트 등의 불포화 다염기산; (메타)아크릴산-2-하이드록시에틸, (메타)아크릴산-2-하이드록시프로필, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산-t-부틸, (메타)아크릴산시클로헥실, (메타)아크릴산n-옥틸, (메타)아크릴산이소옥틸, (메타)아크릴산이소노닐, (메타)아크릴산스테아릴, (메타)아크릴산라우릴, (메타)아크릴산메톡시에틸, (메타)아크릴산디메틸아미노메틸, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸, (메타)아크릴산아미노프로필, (메타)아크릴산디메틸아미노프로필, (메타)아크릴산에톡시에틸, (메타)아크릴산폴리(에톡시)에틸, (메타)아크릴산부톡시에톡시에틸, (메타)아크릴산에틸헥실, (메타)아크릴산페녹시에틸, (메타)아크릴산테트라하이드로푸릴, (메타)아크릴산비닐, (메타)아크릴산알릴, (메타)아크릴산벤질, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이

트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메틸올디(메타)아크릴레이트, 트리[(메타)아크릴로일에틸]이소시아누레이트, 폴리에스테르(메타)아크릴레이트올리고머 등의 불포화 일염기산 및 다가 알코올 또는 다가 페놀의 에스테르; (메타)아크릴산아연, (메타)아크릴산마그네슘 등의 불포화 다염기산의 금속염; 아크롤레인 등의 불포화 알데히드; (메타)아크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴, 시안화알릴 등의 불포화 니트릴; 스티렌, 4-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-하이드록시스티렌, 4-클로로스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔, 비닐안식향산, 비닐페놀, 비닐술폰산, 4-비닐벤젠술폰산, 비닐벤질메틸에테르, 비닐벤질글리시딜에테르 등의 불포화 방향족 화합물; 메틸비닐케톤 등의 불포화 케톤; 비닐아민, 알릴아민, N-비닐피롤리돈, 비닐피페리딘 등의 불포화 아민 화합물; 알릴알코올, 크로틸알코올 등의 비닐알코올; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 알릴글리시딜에테르 등의 비닐에테르; 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 불포화이미드류; 인덴, 1-메틸인덴 등의 인덴류; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 지방족 공역디엔류; 폴리스티렌, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메타)아크릴레이트, 폴리실록산 등의 중합체 분자쇄의 말단에 모노(메타)아크릴로일기를 가지는 매크로모노머류; 비닐클로리드, 비닐리덴클로리드, 디비닐숙시네이트, 디알릴프탈레이트, 트리알릴포스파이트, 트리알릴이소시아누레이트, 비닐티오에테르, 비닐이미다졸, 비닐옥사졸린, 비닐카르바졸, 비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 수산기 함유 비닐모노머 및 폴리이소시아네이트 화합물의 비닐우레탄 화합물, 수산기 함유 비닐모노머 및 폴리에폭시 화합물의 비닐에폭시 화합물을 들 수 있다.

[0137] 본 발명의 경화성 조성물에서의 (A)성분(화합물(1))의 양은 30질량% 이상 99질량% 이하인 것이 경화성 조성물에서의 경화성 등의 점에서 바람직하고, 50질량% 이상 97질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한 (A)성분 및 (A)성분 이외의 화합물을 포함시키고, 에폭시기 및/또는 반응성 불포화 결합을 가지는 화합물의 합계량도, 경화성 조성물 중 30질량% 이상 99질량% 이하이어도 되고, 50질량% 이상 97질량% 이하이어도 된다. 경화성 조성물이 (A)성분에 추가로 에폭시기 및/또는 반응성 불포화 결합을 가지는 기타 화합물을 함유하는 경우에는 경화성 등의 점에서 상기 기타 화합물의 양은 (A)성분 100질량부에 대하여 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 70질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0138] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 사용되는 (B)성분인 경화제로는 예를 들면, 아민계 경화제, 페놀계 경화제, 산무수물계 경화제, 폴리티올계 경화제, 중합 개시제 등이 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0139] 상기 아민계 경화제로는 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노부탄, 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌디아민 등의 알킬렌디아민류; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타민 등의 폴리알킬폴리아민류; 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노메틸시클로헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실프로판, 비스(4-아미노시클로헥실)술폰, 4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 2,2'-디메틸-4,4‘-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 노르보르넨디아민 등의 지환식 폴리아민류; m-크실릴렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 디에틸톨루엔디아민, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아민벤젠, 1-메틸-3,5-디에틸-2,6-디아미노벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,6-디아미노벤젠, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5,3',5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 폴리아민류; 벤조구아나민, 아세토구아나민 등의 구아나민류; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-아미노프로필이미다졸 등의 이미다졸류; 옥살산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드, 석신산디하이드라지드, 글루탈산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 수베르산디하이드라지드, 아젤라산디하이드라지드, 세바스산디하이드라지드, 프탈산디하이드라지드 등의 디하이드라지드류; N,N-디메틸아미노에틸아민, N,N-디에틸아미노에틸아민, N,N-디이소프로필아미노에틸아민, N,N-디알릴아미노에틸아민, N,N-벤질메틸아미노에틸아민, N,N-디벤질아미노에틸아민, N,N-시클로헥실메틸아미노에틸아민, N,N-디시클로헥실아미노에틸아민, N-(2-아미노에틸)피롤리딘, N-(2-아미노에틸)피페리딘, N-(2-아미노에틸)모르폴린, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)-N'-메틸피페라진, N,N-디메틸아미노프로필아민, N,N-디에틸아미노프로필아민, N,N-디이소프로필아미노프로필아민, N,N-디알릴아미노프로필아민, N,N-벤질메틸아미노프로필아민, N,N-디벤질아미노프로필아민, N,N-시클로헥실메틸아미노프로필아민, N,N-디시클로헥실아미노프로필아민, N-(3-아미노프로필)피롤리딘, N-(3-아미노프로필)피페리딘, N-(3-아미노프로필)모르폴린, N-(3-아미노프로필)피페라진, N-(3-아미노프로필)-N'-메틸피페리딘, 4-(N,N-디메틸아미노)벤질아민, 4-(N,N-디에틸아미노)벤질아민, 4-(N,N-디이소프로필아미노)벤질아민, N,N,-디메틸이소포론디아민, N,N-디메틸비스아미노시클로헥산, N,N,N'-트리메틸에틸렌디아민, N'-에틸-N,N-디메틸에틸렌디아민, N'-에틸-N,N-디메틸프로판디아민, N'-에틸-N,N-디벤질아미

노프로필아민; N,N-(비스아미노프로필)-N-메틸아민, N,N-비스아미노프로필에틸아민, N,N-비스아미노프로필프로필아민, N,N-비스아미노프로필부틸아민, N,N-비스아미노프로필펜틸아민, N,N-비스아미노프로필헥실아민, N,N-비스아미노프로필-2-에틸헥실아민, N,N-비스아미노프로필시클로헥실아민, N,N-비스아미노프로필벤질아민, N,N-비스아미노프로필알릴아민, 비스〔3-(N,N-디메틸아미노프로필)〕아민, 비스〔3-(N,N-디에틸아미노프로필)〕아민, 비스〔3-(N,N-디이소프로필아미노프로필)〕아민, 비스〔3-(N,N-디부틸아미노프로필)〕아민 등을 들 수 있다.

[0140] 또한, 상기 아민계 경화제는 각종 변성하여 얻어지는 아민계 잠재성 경화제로 한 것이어도 된다. 변성 아민으로는 예를 들면, 상기 아민 화합물과 카르복실산의 탈수 축합물, 상기 아민 화합물과 에폭시 화합물(상기 에폭시 수지로서 예시한 화합물)의 부가물, 상기 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물(하기에 예시하는 이소시아네이트 화합물)의 부가물, 아민 화합물의 마이클 부가물, 아민 화합물의 만니히 반응물, 아민 화합물과 요소(尿素)의 축합물, 아민 화합물과 케톤의 축합물 등의 변성 아민 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들면, 옥살산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드, 석신산디하이드라지드, 글루탈산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 수베르산디하이드라지드, 아젤라산디하이드라지드, 세바스산디하이드라지드, 프탈산디하이드라지드 등의 이염기산디하이드라지드; 벤조구아나민, 아세토구아나민 등의 구아나민; 디시안디아미드; 멜라민 등도 아민계 잠재성 경화제로서 사용할 수 있다.

[0141] 상기 이소시아네이트 화합물로는 예를 들면, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 1,5-테트라하이드로나프탈렌디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 디아니시딘디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥실디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트; 테트라메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4 및/또는 (2,4,4)-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트; 상기 예시한 디이소시아네이트의 이소시아누레이트3량화물, 뷰렛3량화물, 트리메틸올프로판어덕트화물 등; 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 1-메틸벤졸-2,4,6-트리이소시아네이트, 디메틸트리페닐메탄테트라이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0142] 또한 이들 이소시아네이트 화합물은 카르보디이미드 변성, 이소시아누레이트 변성, 뷰렛 변성 등의 형태로 사용해도 되고, 각종의 블로킹제에 의해 블록된 블록 이소시아네이트의 형태로 사용해도 된다.

[0143] 상기 페놀계 경화제로는 예를 들면, 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 방향족 탄화수소포름알데히드 수지 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔페놀 부가형 수지, 페놀아르알킬 수지(자일록 수지), 나프톨아르알킬 수지, 트리스페닐올메탄 수지, 테트라페닐올에탄 수지, 나프톨 노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합 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(페놀 골격, 트리아진환 및 1급 아미노기를 분자 구조 중에 가지는 화합물), 및, 알콕시기 함유 방향환 변성 노볼락 수지(포름알데하이드로 페놀핵 및 알콕시기 함유 방향환이 연결된 다가 페놀 화합물) 등의 다가 페놀 화합물을 들 수 있다.

[0144] 산무수물계 경화제로는 예를 들면, 무수하이믹산, 무수프탈산, 무수말레산, 무수메틸하이믹산, 무수석신산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 메틸테트라하이드로무수프탈산, 메틸헥사하이드로무수프탈산, 트리알킬테트라하이드로무수프탈산-무수말레산 부가물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 및 수소화메틸나딕산 무수물 등을 들 수 있다.

[0145] 상기 폴리티올계 경화제로는 예를 들면, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토부티레이트),
1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)-1,3,4,6-테트라아자옥하이드로펜탈렌-2,5-디온, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로필)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 4,8-, 4,7-혹은 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 1,3,4,6-테트라키스(2-메르캅토에틸)글리콜우릴, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 테트라키스(메르캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-메르캅토에틸티

오메틸)메탄, 테트라키스(3-메르캅토프로필티오메틸)메탄, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄, 4,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,3-디티안, 1,1,5,5-테트라키스(메르캅토메틸티오)-3-티아펜탄, 1,1,6,6-테트라키스(메르캅토메틸티오)-3,4-디티아헥산, 2,2-비스(메르캅토메틸티오)에탄티올, 3-메르캅토메틸티오-1,7-디메르캅토-2,6-디티아헵탄, 3,6-비스(메르캅토메틸티오)-1,9-디메르캅토-2,5,8-트리티아노난, 3-메르캅토메틸티오-1,6-디메르캅토-2,5-디티아헥산, 1,1,9,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-5-(3,3-비스(메르캅토메틸티오)-1-티아프로필)3,7-디티아노난, 트리스(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)메탄, 트리스(4,4-비스(메르캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 테트라키스(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)메탄, 테트라키스(4,4-비스(메르캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 3,5,9,11-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,13-디메르캅토-2,6,8,12-테트라티아트리데칸, 3,5,9,11,15,17-헥사키스(메르캅토메틸티오)-1,19-디메르캅토-2,6,8,12,14,18-헥사티아노나데칸, 9-(2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸)-3,5,13,15-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,17-디메르캅토-2,6,8,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3,4,8,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,11-디메르캅토-2,5,7,10-테트라티아운데칸, 3,4,8,9,13,14-헥사키스(메르캅토메틸티오)-1,16-디메르캅토-2,5,7,10,12,15-헥사티아헥사데칸, 8-[비스(메르캅토메틸티오)메틸]-3,4,12,13-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,15-디메르캅토-2,5,7,9,11,14-헥사티아펜타데칸, 4,6-비스[3,5-비스(메르캅토메틸티오)-7-메르캅토-2,6-디티아헵틸티오]-1,3-디티안, 4-[3,5-비스(메르캅토메틸티오)-7-메르캅토-2,6-디티아헵틸티오]-6-메르캅토메틸티오-1,3-디티안, 1,1-비스[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-1,3-비스(메르캅토메틸티오)프로판, 1-[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-3-[2,2-비스(메르캅토메틸티오)에틸]-7,9-비스(메르캅토메틸티오)-2,4,6,10-테트라티아운데칸, 1,5-비스[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-2,4-디티아펜탄, 3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-7,9-비스(메르캅토메틸티오)-1,11-디메르캅토-2,4,6,10-테트라티아운데칸, 9-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-3,5,13,15-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,17-디메르캅토-2,6,8,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-7,9,13,15-테트라키스(메르캅토메틸티오)-1,17-디메르캅토-2,4,6,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3,7-비스[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-1,9-디메르캅토-2,4,6,8-테트라티아노난, 4,6-비스{3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-5-메르캅토-2,4-디티아펜틸티오}-1,3-디티안, 4, 6-비스[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-6-[4-(6-메르캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-1,3-디티안, 4-[3,4,8,9-테트라키스(메르캅토메틸티오)-11-메르캅토-2,5,7,10-테트라티아운데실]-5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오란, 4,5-비스[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아헥실티오]-1,3-디티오란, 4-[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아헥실티오]-5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오란, 4-[3-비스(메르캅토메틸티오)메틸-5,6-비스(메르캅토메틸티오)-8-메르캅토-2,4,7-트리티아옥틸]-5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오란, 2-{비스[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아헥실티오]메틸}-1,3-디티에탄, 2-[3,4-비스(메르캅토메틸티오)-6-메르캅토-2,5-디티아헥실티오]메르캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 2-[3,4,8,9-테트라키스(메르캅토)메틸티오)-11-메르캅토-2,5,7,10-테트라티아운데실티오]메르캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 2-[3-비스(메르캅토메틸티오)메틸-5,6-비스(메르캅토)메틸티오)-8-메르캅토-2,4,7-트리티아옥틸]메르캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 4,5-비스{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-메르캅토-2-티아프로필티오}-1,3-디티오란, 4-{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-메르캅토-2-티아프로필티오}-5-[1,2-비스(메르캅토메틸티오)-4-메르캅토-3-티아부틸티오]-1,3-디티오란, 2-{비스[4-(5-메르캅토메틸티오-1,3-디티올라닐)티오]메틸}-1,3-디티에탄, 4-[4-(5-메르캅토메틸티오-1,3-디티오라닐)티오]-5-{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-메르캅토-2-티아프로필티오}-1,3-디티오란 등을 들 수 있다.

[0146] 특히, 4가 이상의 폴리티올 화합물을 사용함으로써 경화성이 뛰어난 경화성 조성물이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0147] 상기 아민계 경화제, 페놀계 경화제, 산무수물계 경화제, 폴리티올계 경화제는 에폭시 수지용 경화제로서 알려져 있고, 이들의 시판품으로는 예를 들면, 아데카 하드너 EH-3636S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 디시안디아미드형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-4351S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 디시안디아미드형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5011S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 이미다졸형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5046S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 이미다졸형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-4357S(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5057P(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아데카 하드너 EH-5057PK(가부시키가이샤 ADEKA 제품; 폴리아민형 잠재성 경화제), 아미큐어 PN-23(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 제품; 아민어덕트계 잠재성 경화제), 아미큐어 PN-40(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 제품; 아민어덕트계 잠재성 경화제), 아미큐어 VDH(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤 제품; 하이드라지드계 잠재성 경화제), 후지큐어 FXR-1020(가부시키가이샤 T&K TOKA 제품; 잠재성 경화제), 시코쿠 가세이 고교(주) 제품 TS-G, SC 유키 카가쿠(주) 제품 DPMP, PEMP, 요토 카가쿠(주) 제품 PETG 등을 들 수 있다.

[0148] 상기 에폭시 수지 경화제(상기 아민계 경화제, 페놀계 경화제, 산무수물계 경화제 및 폴리티올계 경화제에서 선택되는 경화제)의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, (A)성분 100질량부에 대하여 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 2~50질량부인 것이 보다 바람직하다. (A)성분과 에폭시기 및/또는 반응성 불포화 결합을 가지는 기타 화합물을 함유하는 경우에는 상기 기타 화합물과 (A)성분의 합계 100질량부에 대하여 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 2~50질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0149] 또한, 본 발명의 경화성 조성물에는 상기 에폭시 수지용 경화제와 함께 경화 촉매를 병용할 수 있고, 상기 경화 촉매로는 예를 들면, 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물; 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 포스포늄염; 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 아민류; 트리메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염류; 3-(p-클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-페닐-1,1-디메틸우레아, 이소포론디이소시아네이트-디메틸우레아, 톨릴렌디이소시아네이트-디메틸우레아 등의 우레아류; 및, 3불화붕소와, 3급 아민류나 에테르 화합물 등의 착화합물 등을 예시할 수 있다. 이들 경화 촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0150] 본 발명의 경화성 조성물에서의 경화 촉매의 사용량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.01~20질량부인 것이 바람직하다. (A)성분과, 에폭시기 및/또는 반응성 불포화 결합을 가지는 기타 화합물을 함유하는 경우에는 상기 기타 화합물과 (A)성분의 합계 100질량부에 대하여 0.01~20질량부인 것이 바람직하다.

[0151] 상기 중합 개시제로는 열 라디칼 중합 개시제, 광 라디칼 중합 개시제, 양이온 중합 개시제를 들 수 있다.

[0152] 상기 중합 개시제로는 열 라디칼 중합 개시제, 광 라디칼 중합 개시제, 양이온 중합 개시제를 들 수 있다.

[0153] 열 라디칼 중합 개시제로는 가열에 의해 라디칼을 발생하는 것이면 특별히 제한되지 않고 종래 기지(旣知)의 화합물을 사용하는 것이 가능하며, 예를 들면, 아조계 화합물, 과산화물 및 과황산염 등을 바람직한 것으로서 예시할 수 있다.

[0154] 상기 아조계 화합물로는 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(메틸이소부티레이트), 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄) 등을 들 수 있다.

[0155] 상기 과산화물로는 예를 들면, 벤조일퍼옥사이드, 디-t-부틸벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트 및 디(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.

[0156] 상기 과황산염으로는 예를 들면, 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨 등의 과황산염 등을 들 수 있다.

[0157] 상기 광 라디칼 중합 개시제로는 광 조사에 의해 라디칼을 발생하는 것이면 특별히 제한되지 않고 종래 기지의 화합물을 사용하는 것이 가능하며, 예를 들면, 아세토페논계 화합물, 벤질계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물 및 옥심에스테르계 화합물 등을 바람직한 것으로서 예시할 수 있다.

[0158] 상기 아세토페논계 화합물로는 예를 들면, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 4'-이소프로필-2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-하이드록시메틸-2-메틸프로피오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, p-디메틸아미노아세토페논, p-터셔리부틸디클로로아세토페논, p-터셔리부틸트리클로로아세토페논, p-아지드벤잘아세토페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로파논-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인-n-부틸에테르, 벤조인이소부틸에테르 및 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0159] 상기 벤질계 화합물로는 예를 들면, 벤질 등을 들 수 있다.

[0160] 상기 벤조페논계 화합물로는 예를 들면, 벤조페논, o-벤조일안식향산메틸, 미힐러케톤, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논 및 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드 등을 들 수 있다.

[0161] 상기 티옥산톤계 화합물로는 예를 들면, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤 등을 들 수 있다.

[0162] 상기 옥심에스테르계 화합물이란, 옥심에스테르기를 가지는 화합물을 의미하고, 상기 광 라디칼 중합 개시제 중에서도 감도가 양호하기 때문에, 본 발명의 경화성 조성물에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0163] 상기 옥심에스테르계 화합물 중에서도 카르바졸 골격, 디페닐술피드 골격 또는 플루오렌 골격을 가지는 화합물은 특히 감도가 높기 때문에 본 발명의 경화성 조성물에 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0164] 기타 라디칼 중합 개시제로는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드계 화합물 및 비스(시클로펜타디에닐)-비스[2,6-디플루오로-3-(필-1-일)]티타늄 등의 티타노센계 화합물 등을 들 수 있다.

[0165] 시판의 라디칼 중합 개시제로는 아데카 옵토머 N-1414, N-1717, N-1919, 아데카 아클즈 NCI-831, NCI-930(이상, ADEKA 제품); IRGACURE184, IRGACURE369, IRGACURE651, IRGACURE907, IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE784(이상, BASF 제품); TR-PBG-304, TR-PBG-305, TR-PBG-309 및 TR-PBG-314(이상, Tronly 제품); 등을 들 수 있다.

[0166] 상기 양이온 중합 개시제란 에너지선 조사 또는 가열에 의해 양이온 중합을 개시시키는 물질을 방출시키는 것이 가능한 화합물이라면 어떠한 것이라도 지장이 없지만, 바람직하게는 에너지선의 조사에 의해 루이스산을 방출하는 오늄염인 복염, 또는 그의 유도체이다. 이러한 화합물의 대표적인 것으로는 하기 일반식,

[0167] $[A]^{r+}[B]^{r-}$

[0168] 로 표현되는 양이온과 음이온의 염을 들 수 있다.

[0169] 여기서 양이온 $[A]^{r+}$는 오늄인 것이 바람직하고, 그 구조는 예를 들면, 하기 일반식,

[0170] $[(R^{12})_aQ]^{r+}$

[0171] 로 나타낼 수 있다.

[0172] 또한 여기서, R^{12}는 탄소 원자 수가 1~60이며, 탄소 원자 이외의 원자를 몇 개 포함하고 있어도 되는 유기의 기이다. a는 1~5인 정수이다. a개의 R^{12}는 각각 독립적으로, 동일해도 되고 달라도 된다. 또한, 적어도 1개는 방향환을 가지는 상기와 같은 유기의 기인 것이 바람직하다. Q는 S, N, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, I, Br, Cl, F, N=N으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 혹은 원자단이다. 또한, 양이온 $[A]^{r+}$ 중의 Q의 원자값을 q로 했을 때, r=a-q인 관계가 성립하는 것이 필요하다(단, N=N은 원자값 0으로서 취급함).

[0173] 또한, 음이온 $[B]^{r-}$은 할로겐화물 착체인 것이 바람직하고, 그 구조는 예를 들면, 하기 일반식,

[0174] $[LY_b]^{r-}$로 나타낼 수 있다.

[0175] 또한 여기서, L은 할로겐화물 착체의 중심 원자인 금속 또는 반금속(Metalloid)이며, B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co 등이다. Y는 할로겐 원자이다. b는 3~7인 정수이다. 또한, 음이온 $[B]^{r-}$ 중의 L의 원자값을 p로 했을 때, r=b-p인 관계가 성립하는 것이 필요하다.

[0176] 상기 일반식의 음이온 $[LY_b]^{r-}$의 구체예로는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라(3,5-디플루오로-4-메톡시페닐)보레이트, 테트라플루오로보레이트$(BF_4)^-$, 헥사플루오로포스페이트$(PF_6)^-$, 헥사플루오로안티모네이트$(SbF_6)^-$, 헥사플루오로알세네이트$(AsF_6)^-$, 헥사클로로안티모네이트$(SbCl6)^-$ 등을 들 수 있다.

[0177] 또한, 음이온 $[B]^{r-}$는 하기 일반식,

[0178] $[LY_{b-1}(OH)]^{r}$

[0179] 로 표현되는 구조의 것도 바람직하게 사용할 수 있다. L, Y, b는 상기와 마찬가지이다.

[0180] 또한, 그 외 사용할 수 있는 음이온으로는 과염소산이온$(ClO_4)^-$, 트리플루오로메틸아황산이온$(CF_3SO_3)^-$, 플루오로술폰산이온$(FSO_3)^-$, 톨루엔술폰산음이온, 트리니트로벤젠술폰산음이온, 컴퍼술포네이트, 노나플로로부탄술포네이트, 헥사데카플로로옥탄술포네이트, 테트라아릴보레이트, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0181] 본 발명에서는 이와 같은 오늄염 중에서도 하기의 (가)~(다)의 방향족 오늄염을 사용하는 것이 특히 유효하다.

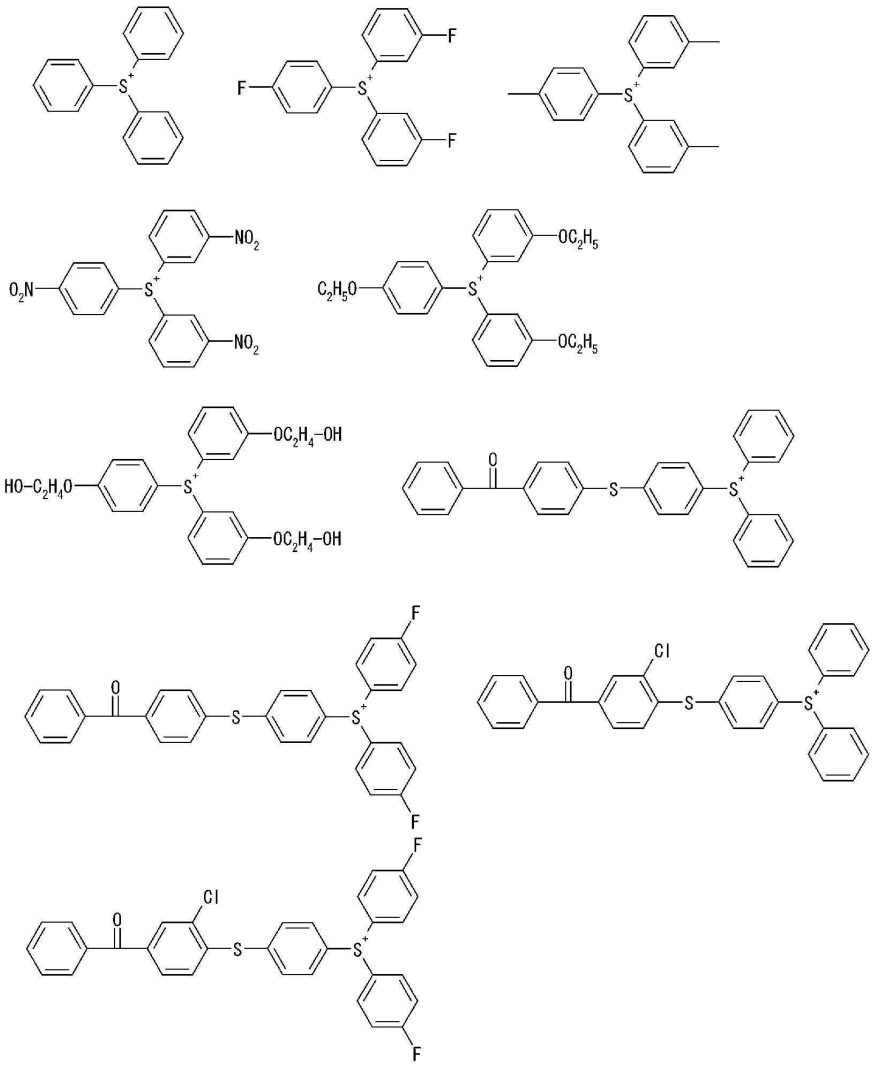
이들 중에서, 그 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0182] (가) 페닐디아조늄헥사플루오로포스페이트, 4-메톡시페닐디아조늄헥사플루오로안티모네이트, 4-메틸페닐디아조늄헥사플루오로포스페이트 등의 아릴디아조늄염

[0183] (나) 디페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 디(4-메틸페닐)요오드늄헥사플루오로포스페이트, 디(4-tert-부틸페닐)요오드늄헥사플루오로포스페이트, 톨릴쿠밀요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디아릴요오드늄염

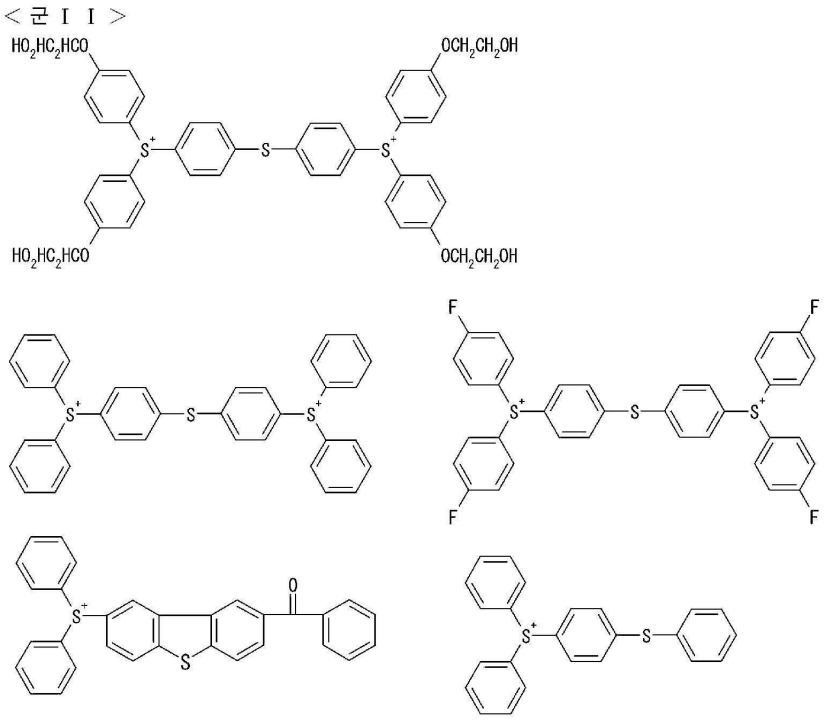
[0184] (다) 하기 군I 또는 군II로 표현되는 술포늄양이온과 헥사플루오로안티몬이온, 헥사플루오로포스페이트이온, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이온 등의 술포늄염

＜군 I ＞



[0185]

＜군 Ⅰ Ⅰ＞



[0186]

[0187] 본 발명의 경화제 조성물에서의 상기 중합 개시제의 사용량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.001~20질량부인 것이 바람직하다. (A)성분과 에폭시기 및/또는 반응성 불포화 결합을 가지는 기타 화합물을 함유하는 경우에는 상기 기타 화합물과 (A)성분의 합계 100질량부에 대하여 상기 중합 개시제의 사용량을 0.001~20질량부로 할 수 있고, 20질량부 이하로 함으로써 경화물의 흡수율이나 경화물 강도 등의 여러 물성으로의 영향을 억제할 수 있다.

[0188] 본 발명의 경화성 조성물을, 중합 개시제를 사용하여 광 경화할 때에는 증감제 및 증감 조제를 사용할 수 있다. 증감제 및 증감 조제로는 안트라센계 화합물, 나프탈렌계 화합물 등을 들 수 있다.

[0189] 상기 안트라센계 화합물로는 예를 들면, 9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디프로폭시안트라센, 9,10-디이소프로폭시안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디펜틸옥시안트라센, 9,10-디헥실옥시안트라센, 9,10-비스(2-메톡시에톡시)안트라센, 9,10-비스(2-에톡시에톡시)안트라센, 9,10-비스(2-부톡시에톡시)안트라센, 9,10-비스(3-부톡시프로폭시)안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디에톡시안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디프로폭시안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디이소프로폭시안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디부톡시안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디펜틸옥시안트라센, 2-메틸- 또는 2-에틸-9,10-디헥실옥시안트라센 등을 들 수 있다.

[0190] 상기 나프탈렌계 화합물로는 예를 들면, 4-메톡시-1-나프톨, 4-에톡시-1-나프톨, 4-프로폭시-1-나프톨, 4-부톡시-1-나프톨, 4-헥실옥시-1-나프톨, 1,4-디메톡시나프탈렌, 1-에톡시-4-메톡시나프탈렌, 1,4-디에톡시나프탈렌, 1,4-디프로폭시나프탈렌, 1,4-디부톡시나프탈렌 등을 들 수 있다.

[0191] 본 발명의 경화성 조성물은 필요에 따라, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-8-아미노옥틸트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민 등의 아미노실란 화합물; 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토실란 화합물; 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 에폭시실란 화합물 등의 실란 커플링제, 모노글리시딜에테르류, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 벤질알코올, 콜타르 등의 반응성 또는 비반응성의 희석제(가소제); 유리 섬유, 탄소 섬유, 셀룰로오스, 규사, 시멘트, 카올린, 클레이, 수산화알루미늄, 벤토나이트, 탤크, 실리카, 미분말 실리카, 2산화티탄, 카본블랙, 그래파이트, 산화철, 역청 물질 등의 충진제 또는 안료; 칸데릴라 왁스, 카르나우바 왁스, 목랍, 백랍, 밀랍, 라놀린, 경랍, 몬탄 왁스, 석유 왁스, 지방산 왁스, 지방산에스테르, 지방산에테르, 방향족에스테르, 방향족에테르 등의 윤활제; 증점제; 틱소프로픽제; 산화방

지제; 광 안정제; 자외선 흡수제; 난연제; 소포제; 방청제; 콜로이달 실리카, 콜로이달알루미나 등의 공지의 첨가물을 함유해도 되고, 또한, 크실렌 수지나 석유 수지 등의, 점착성 수지류를 병용할 수도 있다.

[0192] 본 발명의 경화성 조성물은 (B)성분인 경화제의 종류를 바꾸거나, 복수 조합하여 사용함으로써, 광 및/또는 열에 의해 경화하는 것이 가능한 것이다.

[0193] 그 중에서도, 본 발명의 경화성 조성물은 (B)성분으로서 광중합 개시제와 아민계 경화제를 병용하고, 광 조사에 의해 임시 경화를 한 후에 열 경화하는 방법을 적합하게 채용할 수 있다. 그 경우에는 에폭시기만을 가지는 화합물 및/또는 반응성 불포화 결합만을 가지는 화합물을 많이 함유하면, 경화가 불충분한 경우가 있거나, 경화물의 물성이 저하될 우려가 있다. 이 때문에, 에폭시기만을 가지는 화합물 및/또는 반응성 불포화 결합만을 가지는 화합물의 양이 합계로 본 발명의 화합물 (A)성분 100질량부에 대하여 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 70질량부 이하인 것이 더 바람직하다. 또한 광중합 개시제는 광 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다.

[0194] D.경화물 및 경화물의 제조 방법

[0195] 본 개시의 경화물의 제조 방법은 상기 경화성 조성물을 경화시키는 경화 공정을 가진다. 상기 경화 공정의 경화 방법은 가열 또는 광 조사 중 적어도 어느 하나이며, 양쪽인 것이 바람직하다.

[0196] 광 경화에서, 조사되는 광으로는 파장 300㎚~450㎚의 광을 포함하는 것으로 할 수 있다. 광 경화에 사용하는 광원으로는 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논 램프, 메탈 할로겐 램프, 전자선 조사 장치, X선 조사 장치, 레이저(아르곤 레이저, 색소 레이저, 질소 레이저, LED, 헬륨카드뮴 레이저 등)를 들 수 있다.

[0197] 열 경화에서의 가열 온도로는 상기 경화물을 안정적으로 경화할 수 있는 것이면 되고, 상기 경화제의 종류 등에 따라 적절히 설정되는 것이지만, 예를 들면, 10℃ 이상 250℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 60℃ 이상 200℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

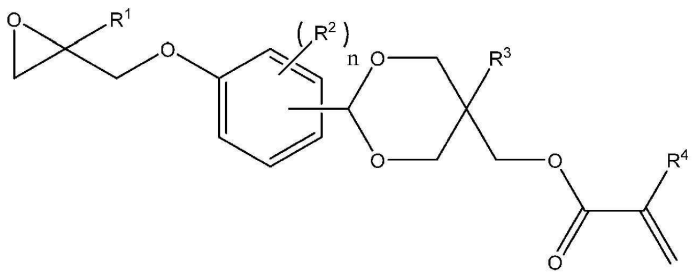
[0198] 본 발명의 경화성 조성물의 경화물은 광 경화 후에 열 경화가 이루어져서 얻어진 경화물인 것이, 내열성 등의 성능이 뛰어난 점에서 바람직하다. 본 기재는 상태를 나타내는 것이라고 출원인은 생각하고 있다. 본 기재가 만일 제조 방법에 의해 물건을 특정하는 것이라고 해도, 경화성 화합물을 소정 조건으로 경화한 경화물에 대해 본 명세서에 기재된 것 이외의 구조·특성을 특정하는 것에는 다대한 실험 시간을 요하기 때문에 불가능·비실제적인 사정이 있다.

[0199] 본 발명의 경화성 조성물은 예를 들면, 도료, 접착제, 점착제, 코팅제, 섬유 집속제, 건축 재료, 전자 부품 등의 광범위한 용도로 사용할 수 있는 것이다. 특히, 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어난 것이기 때문에, 듀얼 경화가 가능한 용도에 사용할 수 있다. 이들 특성으로부터, 본 발명의 경화성 조성물은 액상 봉지제, 액상 접착제, 액정 씰제, 카메라 모듈용 접착제 등의 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

[0200] E.기타

[0201] [1]

[0202] 하기 일반식(1)로 표현되는 화합물.



(1)

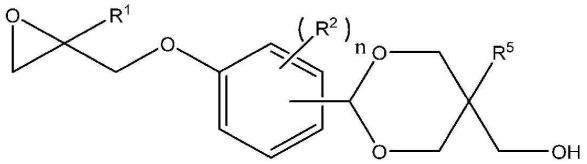
[0203]

[0204] 식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^3은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 아크릴로일옥시메틸기 또는 메타크릴

로일옥시메틸기를 나타내고, R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

[0205] [2]

[0206] 하기 일반식(2)로 표현되는 화합물.



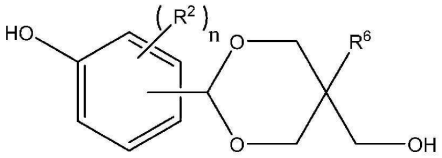
(2)

[0207]

[0208] 식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내며, R^5는 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시메틸기, 글리시딜에테르기 또는 메틸글리시딜에테르기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

[0209] [3]

[0210] 하기 일반식(3)으로 표현되는 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜서 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물을 제조하고, 이에 아크릴산 유도체 및/또는 메타크릴산 유도체를 사용하여 에스테르화하는 것을 특징으로 하는 상기 일반식(1)로 표현되는 화합물의 제조 방법.



(3)

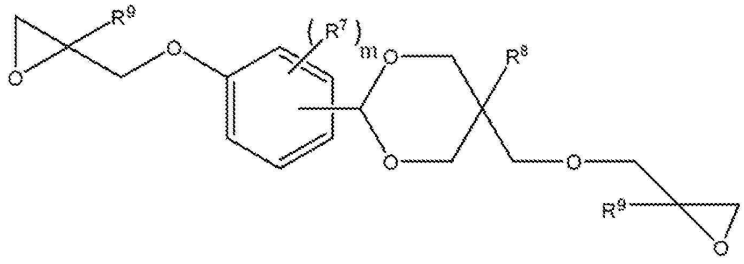
[0211]

[0212] 식 중, R^2는 각각 독립적으로 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄소 원자 수 5~10의 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R^6은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기 또는 하이드록시메틸기를 나타낸다. n은 0~4의 수를 나타낸다.

[0213] [4]

[0214] 상기 일반식(1)로 표현되는 화합물과,

[0215] 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물 및 하기 일반식(4)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 재료.



(4)

[0216]

[0217] 식 중, R^7은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자 수 1~20의 알킬기, 탄소 원자 수 1~20의 알콕시기, 치환기로서 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 탄소 원자 수 1~10의 알콕시기, 수산기 혹은 할로겐 원자를 가져도 되는 탄

소 원자 수 5~10의 아릴기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^8은 수소 원자, 탄소 원자 수 1~10의 알킬기, 하이드록시알킬기, 글리시딜에테르기, 메틸글리시딜에테르기, 글리시딜옥시알킬기, β-메틸글리시딜옥시알킬기, 아크릴로일옥시알킬기 또는 메타크릴로일옥시알킬기를 나타낸다. R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0~4의 수를 나타낸다.

[0218] [5]

[0219] 제4항에 있어서,

[0220] 상기 일반식(4)로 표현되는 화합물을 함유하는 경화성 재료.

[0221] [6]

[0222] (A)제1항에 기재된 화합물 중 적어도 1종과, (B)경화제 중에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 경화성 조성물.

[0223] [7]

[0224] 제6항에 있어서,

[0225] 추가로, 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물 및 상기 일반식(4)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 경화성 조성물.

[0226] [8]

[0227] 제6항 또는 제7항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 경화 공정을 가지는 경화물의 제조 방법.

[0228] [9]

[0229] 제8항에 있어서,

[0230] 상기 경화 공정의 경화 방법이 가열 또는 광 조사 중 적어도 어느 하나인, 경화물의 제조 방법.

[0231] [10]

[0232] 제6항 또는 제7항에 기재된 경화성 조성물의 경화물.

[0233] **실시예**

[0234] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0235] 〔실시예 1〕 DOP-EP(하기 식으로 표현되는 화합물)의 제조

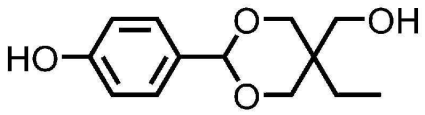
[0236] 환류 장치, 교반 장치 및 적하 장치를 구비한 플라스크 중에, DOP(하기 식으로 표현되는 화합물) 238g(1.0몰), 에피클로로히드린 463g(5.0몰, 5.0당량)을 투입했다. 여기에, 48질량% 수산화나트륨 수용액 79g(0.95몰)을 65~70℃, 21.0kPa로 2시간 30분에 걸쳐서 적하했다. 반응 종료 후, 잉여의 에피클로로히드린을 감압 증류제거했다. 그 후, 거기에 톨루엔 450g(150질량%)을 첨가하고, 3회 수세한 후 톨루엔을 제거하고, 조(粗)생물을 얻었다.

[0237] 조수량 277.35g, 조수율 93.7%, 에폭시 당량 314g/eq.(이론 에폭시 당량 294g/eq.), 비누화 가능 염소 4600ppm

[0238] 상기 조생물 266g을 톨루엔 450g(150질량%)으로 용해하고, 48질량% 수산화나트륨 수용액 4.7g(50밀리몰)을 적하하여 60℃에서 2시간 반응시켰다. 얻어진 반응 생성물을 3회 수세한 후에 톨루엔을 제거하고, 목적물을 얻었다.

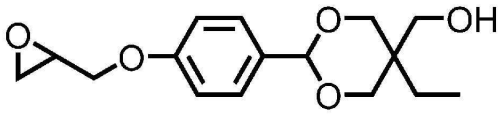
[0239] 수량 277.35g, 수율 93.7%, 에폭시 당량 298g/eq.(이론 에폭시 당량 294g/eq.), 전체 염소 1500질량ppm

[0240] 얻어진 화합물(DOP-EP)의 H^1-NMR 측정 결과를 하기에 나타냈다. NMR은 니혼덴시 제품 ECX-400을 이용하여 측정했다. 측정 용매로서 중디메틸술폭시드(중DMSO)를 사용했다.



DOP

[0241]

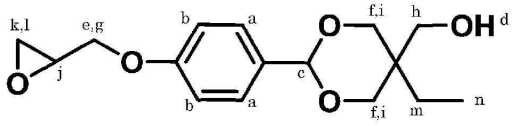


DOP-EP

[0242]

[0243] (실시예 1에서 얻어진 화합물의 ^{1}H-NMR의 측정 결과)

DOP-EP
^{1}H-NMR (400MHz, DMSO-d6, 25℃) : δ=7.32 (d, 2H, J=8.8Hz, a), 6.93 (d, 2H, J=9.2Hz, b), 5.35 (s, 1H, c), 4.60 (t, 1H, J-5.0Hz, d), 4.32 (dd, 1H, J-11.2, 2.8Hz, e), 3.91 (d, 2H, J=11.2Hz, f), 3.82 (dd, 1H, J=11.6, 6.8Hz, g), 3.66 (d, 2H, J=4.8Hz, h), 3.56 (d, 2H, J-11.2Hz, i), 3.32 (m, 1H, j), 2.83 (t, 1H, J-5.2Hz, k), 2.70 (dd, 1H, J-5.2, 2.8Hz, l), 1.14 (q, 2H, J=8.0Hz, m), 0.78 (t, 3H, J=7.6Hz, n).



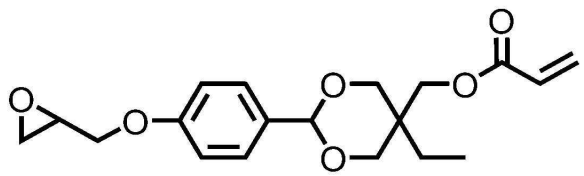
[0244]

[0245] 〔실시예 2〕 DOP-EP-AC(하기 식으로 표현되는 화합물)의 제조

[0246] 환류 장치 및 교반 장치를 구비한 플라스크 중에, 상기에 의해 얻어진 화합물 DOP-EP 236g(0.80몰), 및 아크릴산메틸 310g(3.6몰, 4.5당량)을 투입했다. 추가로, 테트라부톡시티탄 6.8g(2.5몰%) 및 톨루엔 353g(150질량%)을 투입하고, 81℃~87℃에서 11시간 교반하면서 탈메탄올하여 에스테르화 반응을 실시했다. 반응 생성물에 물을 첨가하여 60℃에서 1시간 교반 후, 60℃, 20Pa로 환류 탈수를 실시하고, 여과 후 톨루엔을 제거하고 목적물(하기 DOP-EP-AC)을 얻었다.

[0247] 수량 238.5g, 수율 93.7%, 에폭시 당량 369g/eq.(이론 에폭시 당량 348g/eq.), 전체 염소 770질량ppm, Ti 원자 함유량 1.3질량ppm

[0248] 얻어진 화합물 DOP-EP-AC의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 하기에 나타냈다. NMR은 니혼덴시 제품 ECX-NMR은 니혼덴시 제품 ECX-400을 이용하여 측정했다. 측정 용매로서 중디메틸술폭시드(중DMSO)를 사용했다.

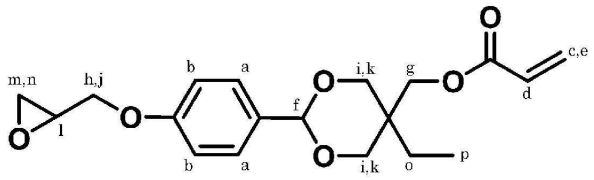


DOP-EP-AC

[0249]

[0250] (실시예 2에서 얻어진 화합물의 ^{1}H-NMR의 측정 결과)

DOP-EP-AC
^{1}H-NMR (400MHz, DMSO-d6, 25℃) : δ=7.33 (d, 2H, J=8.8Hz, a), 6.94 (d, 2H, J=8.8Hz, b), 6.36 (dd, 1H, J-17.2, 1.6Hz, c), 6.25-6.18 (m, 1H, d), 5.97 (dd, 1H, J=10.0, 1.6Hz, e), 5.43 (s, 1H, f), 4.41 (s, 2H, g), 4.32 (dd, 1H, J=11.6, 2.8 Hz, h), 3.97 (d, 2H, J-12.0Hz, i), 3.82 (dd, 1H, J-11.4, 6.8 Hz, j), 3.70 (d, 2H, J=12Hz, k), 3.31 (m, 1H, l), 2.83 (t, 1H, J=5.2Hz, m), 2.70 (dd, 1H, J=5.2, 2.8 Hz, n), 1.22 (q, 2H, J=7.6Hz, o), 0.80 (t, 3H, J=7.2Hz, p).



[0251]

[0252] 〔실시예 3〕

[0253] 상기 실시예 2에 의해 얻어진 DOP-EP-AC 100질량부, 이르가큐어 184(비에이에스에프사 제품; 1-하이드록시시클로헥산-1-일페닐케톤) 3질량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3질량부를 유성 교반 장치로 혼련하고, 경화성 조성물을 조제했다. 유리판 상에, 상기에서 조제한 경화성 조성물을 바 코터로 300㎛ 두께로 도포하여 도막을 얻었다. 얻어진 경화성 조성물에 대해 하기 조건으로, 광 경화를 실시하거나, 또는 광 경화 및 열 경화를 이 순서로 실시하고, 그 경화물의 동적 점탄성 시험을 하기 조건으로 실시했다. 결과를 도 1에 나타낸다. 한편 광 조사 후, 열 경화 전의 단계에서 경화가 충분히 진행되고, 이형 가능한 도막이 생겨 있는 것을 확인했다.

[0254] 광 경화: HOYA 제품 LED-UV 조사기 LS 시리즈로 0.5W로 2.0초 자외선을 조사했다.

[0255] 열 경화: 열 순환식 오븐으로 150℃에서 2시간 가열했다.

[0256] 동적 점탄성 시험: TA인스트루먼트 제품 RSA를 이용하여, 유리 전이점(Tg)을 측정했다. 시험편으로는 폭 4㎜×길이 60㎜×두께 300㎛의 긴 직사각형상의 시험편을 제작했다.

[0257] 〔실시예 4〕 DOP2-EP(하기 식으로 표현되는 화합물)의 제조

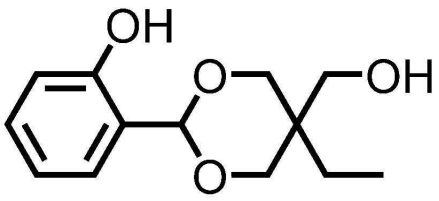
[0258] 환류 장치, 교반 장치 및 적하 장치를 구비한 플라스크 중에, DOP2(하기 식으로 표현되는 화합물) 160g(0.67몰), 에피클로로히드린 496g(5.4몰, 8.0당량)을 투입했다. 여기에 48질량% 수산화나트륨 수용액 53.3g(0.64몰)을 65~70℃, 18.0kPa로 2시간 30분에 걸쳐 적하했다. 반응 종료 후, 잉여의 에피클로로히드린을 감압 증류제거했다. 그 후, 거기에 톨루엔 298g(150질량%)을 첨가하고, 3회 수세한 후 톨루엔을 제거하고, 조생물을 얻었다.

[0259] 조수량 181.2g, 조수율 91.7%, 에폭시 당량 316g/eq.(이론 에폭시 당량 294g/eq.), 비누화 가능 염소 3400ppm

[0260] 상기 조생물 166g을 톨루엔 332g(200질량%)으로 용해하고, 48질량% 수산화나트륨 수용액 2.0g(24밀리몰)을 적하하여 60℃에서 2시간 반응시켰다. 반응 생성물을 3회 수세한 후에 톨루엔을 제거하고, 목적물을 얻었다.

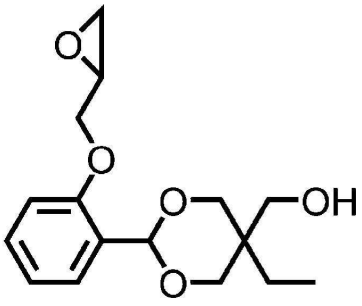
[0261] 수량 159.9g, 수율 96.3%, 에폭시 당량 324g/eq.(이론 에폭시 당량 294g/eq.), 전체 염소 736ppm

[0262] 얻어진 화합물(DOP2-EP)의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 하기에 나타냈다. NMR은 니혼덴시 제품 ECX-400을 이용하여 측정했다. 측정 용매로서 중디메틸술폭시드(중DMSO)를 사용했다.



DOP2

[0263]

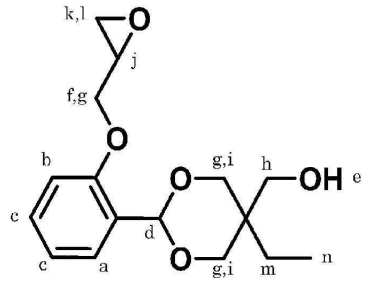


DOP2 -EP

[0264]

[0265] (실시예 4에서 얻어진 화합물의 ^{1}H-NMR의 측정 결과)

DOP2-EP
^{1}H-NMR (400MHz、DMSO-d6、25℃) : δ=7.46 (dd, 1H, J=7.2, 1.6Hz, a), 7.33-7.29 (m, 1H, b), 7.11-6.95 (m, 2H, c), 5.69-5.67 (m, 1H, d), 4.62 (t, 1H, J=5.6Hz, e), 4.34 (dd, 1H, J=11.4, 2.0Hz, f), 3.92-3.87 (m, 3H, g), 3.71 (d, 2H, J=4.8Hz, h), 3.56 (d, 2H, J=11.2Hz, i), 3.34 (m, 1H, j), 2.85 (t, 1H, J=5.2Hz, k), 2.73 (dd, 1H, J=5.2, 2.8Hz, l), 1.15 (q, 2H, J=7.6Hz, m), 0.78 (t, 3H, J=7.6Hz, n).



[0266]

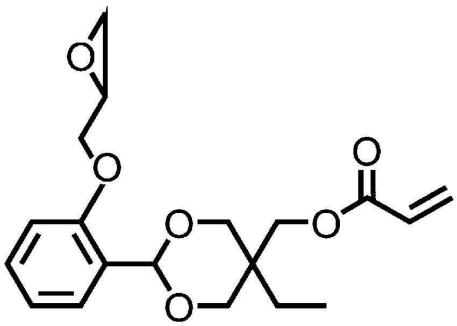
[0267] [실시예 5] DOP2-EP-AC(하기 식으로 표현되는 화합물)의 제조

[0268] 환류 장치 및 교반 장치를 구비한 플라스크 중에, 상기에 의해 얻어진 화합물 DOP2-EP 130g(0.44몰), 및 아크릴산메틸 148g(1.7몰, 3.9당량)을 투입했다. 추가로, 테트라부톡시티탄 3.8g(2.5몰%) 및 톨루엔 195g(150질량%)을 투입하고, 81℃~87℃에서 21시간 교반하면서 탈메탄올 반응을 실시했다. 얻어진 반응 생성물에 물을 첨가하여 60℃에서 1시간 교반 후, 60℃, 20Pa로 환류 탈수를 실시하고, 여과 후 톨루엔을 제거하고 목적물(하기 DOP2-EP-AC)을 얻었다.

[0269] 수량 133.3g, 수율 86.6%, 에폭시 당량 395g/eq.(이론 에폭시 당량 348g/eq.), 전체 염소 604질량ppm, Ti 원자 함유량 22.0질량ppm

[0270] 얻어진 화합물 DOP2-EP-AC의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 하기에 나타냈다. NMR은 니혼덴시 제품 ECX-400을 이용하여 측

정했다. 측정 용매로서 중디메틸술폭시드(DMSO)를 사용했다.

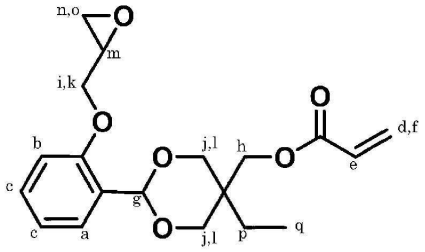


DOP2-EP-AC

[0271]

[0272] (실시예 5에서 얻어진 화합물의 ^{1}H-NMR의 측정 결과)

DOP EP-AC
^{1}H-NMR (400MHz, DMSO-d6, 25℃) : δ=7.46 (dd, 1H, J=7.8, 2.0 Hz, a), 7.34-7.30 (m, 1H, b), 7.03-6.96 (m, 2H, c), 6.37 (dd, 1H, J=17.4, 1.6Hz, d), 6.25 6.18 (m, 1H, e), 5.97 (dd, 1H, J=10.4, 1.6Hz, f), 5.75 (s, 1H, g), 4.45 (s, 2H, h), 4.34 (dd, 1H, J=11.6, 2.8Hz, i), 3.97 (d, 2H, J=11.6Hz, j), 3.90 (dd, 1H, J=11.8, 6.4Hz, k), 3.70 (d, 2H, J=12Hz, l), 3.33 (m, 1H, m), 2.85 (t, 1H, J-4.8Hz, n), 2.74 (dd, 1H, J-5.2, 2.4Hz, o), 1.24 (q, 2H, J-7.2Hz, p), 0.80 (t, 3H, J=8Hz, q).



[0273]

[0274] 〔실시예 6〕

[0275] 상기 실시예 5에 의해 얻어진 DOP2-EP-AC 100질량부, 이르가큐어 184(비에이에스에프사 제품; 1-하이드록시시클로헥산-1-일페닐케톤) 3질량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3질량부를 유성 교반 장치로 혼련하고, 경화성 조성물을 조제했다. 유리판 상에, 상기에서 조제한 경화성 조성물을 바 코터로 300㎛ 두께로 도포하여 도막을 얻었다. 얻어진 경화성 조성물에 대해 하기 조건으로, 광 경화 및 열 경화를 이 순서로 실시하고, 그 경화물의 동적 점탄성 시험을 하기 조건으로 실시했다. 결과를 도 2에 나타냈다(UV curing의 결과는 미측정). 한편 광 조사 후, 열 경화 전의 단계에서 경화가 충분히 진행되고, 이형 가능한 도막이 생겨 있는 것을 확인했다.

[0276] 광 경화: HOYA 제품 LED-UV 조사기 LS 시리즈로 0.5W로 2.0초 자외선을 조사했다.

[0277] 열 경화: 열 순환식 오븐으로 150℃×2시간 가열했다.

[0278] DMA(동적 점탄성 측정): TA 인스트루먼트 제품 RSA를 이용하여, 유리 전이점(Tg)을 측정했다. 시험편으로는 폭 5㎜×길이 60㎜×두께 300㎛의 긴 직사각형상의 시험편을 제작했다.

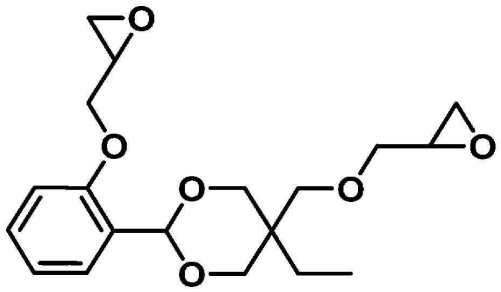
[0279] 상기와 같이, 실시예 2에서 얻어진 화합물이 충분한 광 경화성을 가지며, 또한 열 경화성도 뛰어난 것을 도 1과 같이 확인했다. 또한, 상기와 같이, 실시예 5에서 얻어진 화합물도 충분한 광 경화성을 가지고 있었다. 또한 실시예 5에서 얻어진 화합물을 사용한 광 및 열 경화물은 도 2와 같이, 열 경화 온도인 150℃ 지남까지 저장 탄성율 E'의 대폭적인 저하가 없고, 일정한 경화성을 나타냈다. 또한 실시예 5의 화합물을 사용한 광 및 열 경화물은 유리 전이점이 183℃로 높은 내열성을 가지는 것도 알 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 의해 제공되는 화합물은 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어난 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

[0280] 〔실시예 7〕 DOP2-EP/DOP2-EP-AC 혼합물의 제조

[0281] 환류 장치 및 교반 장치를 구비한 플라스크 중에, 상기에 의해 얻어진 화합물 DOP2-EP 130g(0.44몰), 및 아크릴산메틸 148g(1.7몰, 3.9당량)을 투입했다. 추가로, 테트라부톡시티탄 3.8g(2.5몰%), 톨루엔 195g(150질량%)을 투입하고, 81℃~87℃에서 12시간 교반하면서 탈메탄올 반응을 실시했다. 얻어진 반응 생성물에 물을 첨가하여 60℃에서 1시간 교반 후, 60℃, 20Pa로 환류 탈수를 실시하고, 여과 후 톨루엔을 제거하고, 경화성 재료 1을 얻었다. 가스 크로마토그래피에 의해 분석한 바, 상기 경화성 재료 1은 DOP2-EP 및 DOP2-EP-AC의 혼합물이며, 질량비(DOP2-EP:DOP2-EP-AC)가 5:95인 것을 확인할 수 있었다.

[0282] 〔실시예 8〕 DOP2-EP/DOP2-EP2(하기 식으로 표현되는 화합물)의 혼합물의 제조

[0283] 환류 장치, 교반 장치 및 적하 장치를 구비한 플라스크 중에, DOP2를 160g(0.67몰), 에피클로로히드린 496g(5.4몰, 8.0당량)을 투입했다. 여기에, 48질량% 수산화나트륨 수용액 53.3g(0.70몰)을 65~70℃, 18.0kPa로 2시간 30분에 걸쳐 적하했다. 반응 종료 후, 잉여의 에피클로로히드린을 감압 증류제거했다. 그 후, 거기에 톨루엔 298g(150질량%)을 첨가하고, 3회 수세한 후 톨루엔을 제거하고, 경화성 재료 2를 얻었다. 가스 크로마토그래피에 의해 분석한 바, 상기 경화성 재료 2는 DOP2-EP 및 DOP2-EP2의 혼합물이며, 질량비(DOP2-EP:DOP2-EP2)가 97:3인 것을 확인할 수 있었다.



DOP2-EP2

[0284]

[0285] 〔실시예 9〕 DOP2-EP/DOP2-EP2/DOP2-EP-AC 혼합물의 제조

[0286] 환류 장치 및 교반 장치를 구비한 플라스크 중에, 상기에 의해 얻어진 경화성 재료 2를 130g(0.44몰), 및 아크릴산메틸 148g(1.7몰, 3.9당량)을 투입했다. 추가로, 테트라부톡시티탄 3.8g(2.5몰%) 및 톨루엔 195g(150질량%)을 투입하고, 81℃~87℃에서 12시간 교반하면서 탈메탄올 반응을 실시했다. 얻어진 반응 생성물에 물을 첨가하여 60℃에서 1시간 교반 후, 60℃, 20Pa로 환류 탈수를 실시하고, 여과 후 톨루엔을 제거하고, 경화성 재료 3을 얻었다. 가스 크로마토그래피에 의해 분석한 바, 상기 경화성 재료 3은 DOP2-EP, DOP2-EP-AC, DOP2-EP-AC의 혼합물이며, 질량비(DOP2-EP:DOP2-EP2:DOP2-EP-AC)가 5:3:92인 것을 확인할 수 있었다.

[0287] 상기 실시예 7에서 얻어진 경화성 재료 1, 혹은 실시예 9에 의해 얻어진 경화성 재료 3 100질량부, 이르가큐어 184(비에이에스에프사 제품; 1-하이드록시시클로헥산-1-일페닐케톤) 3질량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3질량부를 유성 교반 장치로 혼련하고, 경화성 조성물을 조제했다. 유리판 상에, 상기에서 조제한 경화성 조성물을 바코터로 300㎛ 두께로 도포하여 도막을 얻었다. 얻어진 경화성 조성물에 대해 하기 조건으로, 광 경화 및 열 경화를 이 순서로 실시하고, 경화의 유무(A, B)를 이하의 평가 기준으로 확인했다.

[0288] 광 경화: HOYA 제품 LED-UV 조사기 LS 시리즈로 0.5W로 2.0초 자외선을 조사했다.

[0289] (광 경화성의 평가 기준)

[0290] A: 광 경화 후, 열 경화 전에서, 경화가 충분히 진행되고, 이형 가능한 도막이 형성되어 있는 것을 확인했다.

[0291] B: 광 경화 후, 열 경화 전에서, 경화가 불충분하여 이형 가능한 도막이 형성되어 있지 않은 것을 확인했다.

[0292] 열 경화: 열 순환식 오븐으로 150℃×2시간 가열했다.

[0293] (열 경화성의 평가 기준)

[0294] A: 열 경화 후에서, 경화가 충분히 진행되고, 이형 가능한 도막이 형성되어 있는 것을 확인했다.

[0295] B: 열 경화 후에서, 경화가 불충분하고, 경화가 불충분하여 이형 가능한 도막이 형성되어 있지 않은 것을 확인

했다.

표 1

		실시예 10	실시예 11
배합 (질량부)	경화성 재료 1 (DOP2-EP: DOP2-EP-AC =5:95)	100	-
	경화성 재료 3 (DOP2-EP: DOP2-EP2: DOP2-EP-AC =5:3:92)	-	100
	이르가큐어 184	3	3
	2E4MZ	3	3
평가	광 경화성	A	A
	열 경화성	A	A

[0296]

[0297] 이상과 같이, 식(1)의 화합물과, 식(2)의 화합물 및/또는 식(4)의 화합물을 포함하는 혼합물을 포함하는 경화성 조성물에 대해서도, 충분한 광 경화성 및 열 경화성을 가지는 것을 확인했다.

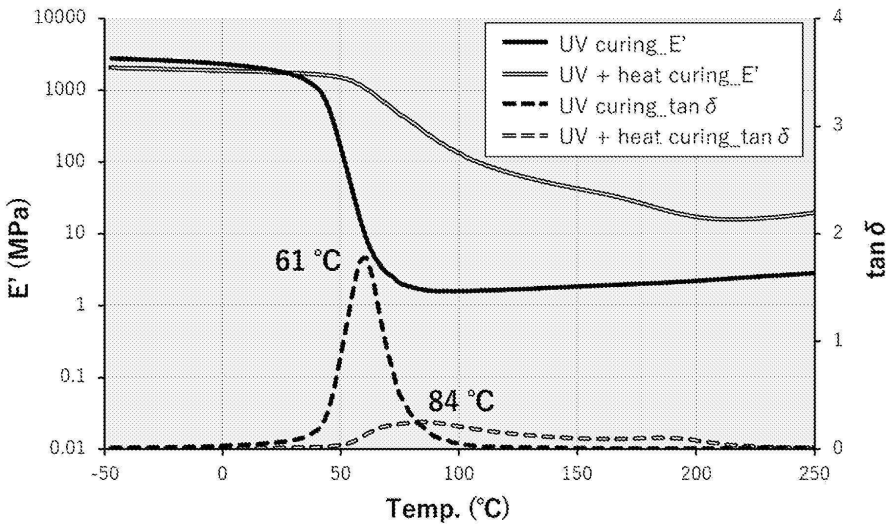
산업상 이용가능성

[0298] 본 발명의 화합물은 광 및 열에 의한 경화가 가능하며, 또한, 그것을 함유하여 얻어지는 경화성 조성물은 광 및 열에 의한 경화성이 뛰어나기 때문에, 액상 봉지제, 액상 접착제, 카메라 모듈용 접착제, 액정 씰제 등의 용도에 사용할 수 있는 것이다.

도면

도면1

(실시예 3에서 얻어진 경화물의 DMA의 측정 결과)



도면2

(실시예 6에서 얻어진 경화물의 DMA의 측정 결과)

