(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150786
(43) 공개일자 2023년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/00 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08K 5/34* (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 299/00 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7024793
(22) 출원일자(국제) 2022년02월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/006296
(87) 국제공개번호 WO 2022/185933
국제공개일자 2022년09월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-032416 2021년03월02일 일본(JP)

(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메 35-58
(72) 발명자
야마다 슌스케
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
나카노 히로아키
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
우지가와 마리
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
(74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물,경화물 및 물품**

(57) 요 약

본 발명은, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A)와, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물(b1) 및 금속염(b2)을 필수 원료로 하는 화합물(B)를 함유하는 것으로서, 상기 헤테로 원자가, 질소, 산소, 황 및 인으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물, 이것을 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화물 및 물품을 제공한다. 이 경화성 수지 조성물은, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/098 (2013.01)
C08K 5/34 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A)와,

비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물(b1) 및 금속염(b2)를 필수 원료로 하는 화합물(B)을 함유하는 것으로서,

상기 헤테로 원자가, 질소, 산소, 황 및 인으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

추가로, 경화제(C)를 함유하는 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속염(b2)의 금속이, 바나듐, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 비스무트, 희토류(rare earth), 붕소, 알루미늄, 네오디뮴 및 바륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속염(b2)이, 지방산 금속염인 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지방산 금속염이, 탄소 원자수 8~15의 지방산의 금속염인 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물(b1)이, 일분자 중에 적어도 1개의 탄소-질소 불포화 결합을 갖는 것인 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물(b1)의 분자량이, 300 이하인 경화성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속염(b2)의 금속 몰수를 기준으로 하여, 상기 화합물(b1)이, 0.3~11몰의 범위인 경화성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물(B)의 함유량이, 상기 수지(A) 고형분 100질량부에 대하여, 고형분으로서 5질량부 이하인 경화성 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 산기를 갖는 경화성 수지 조성물과, 광중합개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 기재된 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화물.

청구항 12

제11항에 기재된 경화물로 이루어지는 도막을 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 경화성 수지 조성물, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화물 및 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근래, 자외선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능한 활성 에너지선 경화성 조성물이나, 열에 의해 경화 가능한 열경화성 조성물 등의 경화성 조성물은, 잉크, 도료, 코팅제, 접착제, 광학부재 등의 분야에 있어서 널리 이용되고 있다. 그 중에서도, 상기 코팅제 용도로서는, 일반적으로, 각종 기재 표면에 의장성을 부여할 수 있음과 함께, 우수한 경화성을 갖고 있고, 또한, 기재 표면의 열화를 방지 가능한 도막을 형성할 수 있는 것이 요구되고 있다. 또한, 근래는, 얻어진 경화물의 내열성이나 기재 밀착성뿐만 아니라 우수한 작업 안정성이나 잠재성을 갖는 재료가 산업계로부터 요구되고 있다.

[0003] 종래의 활성 에너지선 경화성 조성물로서는, 크레졸노볼락형 에폭시 수지와 아크릴산과 무수프탈산을 반응시켜서 얻어지는 중간체에, 추가로 테트라히드로무수프탈산을 반응시켜서 얻어지는 에폭시아크릴레이트 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물이 알려져 있지만(예를 들면, 특허문헌 1 참조.), 내열성 및 기재 밀착성에 있어서는 향후 점점 더 높아지는 요구 특성을 만족하는 것이 아니고, 또한, 작업 안정성이나 잠재성에 있어서도 작금의 시장 요구에 대해 충분한 것이 아니었다.

[0004] 그래서, 내열성 및 기재 밀착성에 더하여, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖는 재료가 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개평 8-259663호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하려는 과제는, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물, 이것을 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화물 및 물품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지와, 비공유 전자쌍을 갖는 특정 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물 및 금속염을 필수 원료로 하는 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물을 이용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0008] 즉, 본 발명은, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A)와, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물(b1) 및 금속염(b2)을 필수 원료로 하는 화합물(B)을 함유하는 것으로서, 상기 헤테로 원자가, 질소,

산소, 황 및 인으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물, 경화물 및 물품에 관한 것이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 점에서, 코팅제나 접착제로서 이용할 수 있고, 특히 코팅제로서 호적하게 이용할 수 있다.

[0010] 또, 본 발명에서 말하는 「우수한 작업 안정성」이란, 경화성 수지 조성물의 취급 용이성, 즉, 활성 에너지선 조사 전의 경화 반응성이 현저하게 낮게 억제되는 특성의 것을 말하며, 「우수한 잠재성」이란, 저온역(0~100℃ 정도)에서는 경화 반응이 억제되고, 고온역(100℃ 이상)에서 경화 반응이 촉진하는 특성의 것을 말한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A)와, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물(b1) 및 금속염(b2)을 필수 원료로 하는 화합물(B)를 함유하는 것임을 특징으로 한다.

[0012] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A)로서는, 수지 중에 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 것이면 어느 것이어도 되고, 예를 들면, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에폭시 수지, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 우레탄 수지, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴 수지, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아미드이미드 수지, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴아미드 수지, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에스테르 수지 등을 들 수 있다.

[0013] 상기 산기로서는, 예를 들면, 카르복실기, 설폰산기, 인산기 등을 들 수 있다.

[0014] 상기 중합성 불포화기로서는, 예를 들면, (메타)아크릴로일기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-프로페닐기, 스티릴기, 스티릴메틸기, 말레이미드기, 비닐에테르기 등을 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 「(메타)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다. 또한, 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다. 또한, 「(메타)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

[0015] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 에폭시 수지, 불포화 일염기산, 및 다염기산무수물을 필수의 반응 원료로 하는 산기를 갖는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지나, 에폭시 수지, 불포화 일염기산, 다염기산무수물, 폴리이소시아네이트 화합물, 및 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응 원료로 하는 산기 및 우레탄 결합을 갖는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지 등을 들 수 있다.

[0016] 상기 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀형 에폭시 수지, 페닐렌에테르형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀노볼락형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축(共縮) 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 첨가 반응형 에폭시 수지, 비페닐아랄킬형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 잔텐형 에폭시 수지, 디히드록시벤젠형 에폭시 수지, 트리히드록시벤젠형 에폭시 수지, 옥사졸리돈형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

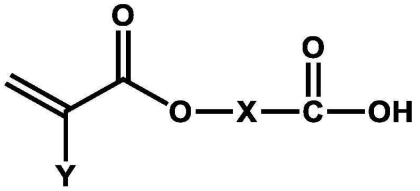
[0017] 상기 비스페놀형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀AP형 에폭시 수지, 비스페놀B형 에폭시 수지, 비스페놀BP형 에폭시 수지, 비스페놀E형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0018] 상기 수첨(水添) 비스페놀형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 수첨 비스페놀A형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀B형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀E형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀F형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀S형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0019] 상기 비페놀형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 4,4'-비페놀형 에폭시 수지, 2,2'-비페놀형 에폭시 수지, 테트라메틸-4,4'-비페놀형 에폭시 수지, 테트라메틸-2,2'-비페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0020] 상기 수첨 비페놀형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 수첨 4,4'-비페놀형 에폭시 수지, 수첨 2,2'-비페놀형 에폭시 수지, 수첨 테트라메틸-4,4'-비페놀형 에폭시 수지, 수첨 테트라메틸-2,2'-비페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0021] 상기 불포화 일염기산으로서는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산, α-시아노신남산, β-스티릴아크릴산, β-푸르푸릴아크릴산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 불포화 일염기산의 산할로겐화물, 에스테르화물도 이용할 수 있다. 또한, 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물 등도 이용할 수 있다.



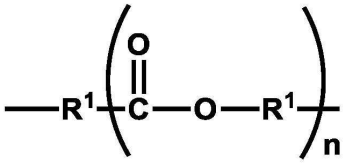
(1)

[0022]

[0023] [식 (1) 중, X는, 탄소수 1~10의 알킬렌쇄, 폴리옥시알킬렌쇄, (폴리)에스테르쇄, 방향족 탄화수소쇄, 또는 (폴리)카보네이트쇄를 나타내고, 구조 중에 할로겐 원자나 알콕시기 등을 갖고 있어도 된다. Y는, 수소 원자 또는 메틸기이다.]

[0024] 상기 폴리옥시알킬렌쇄로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌쇄, 폴리옥시프로필렌쇄 등을 들 수 있다.

[0025] 상기 (폴리)에스테르쇄로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (X-1)로 표시되는 (폴리)에스테르쇄를 들 수 있다.



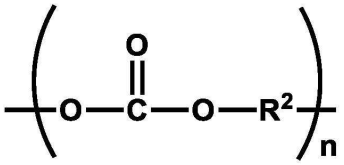
(X-1)

[0026]

[0027] [식 (X-1) 중, R^1은, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, n은 1~5의 정수이다.]

[0028] 상기 방향족 탄화수소쇄로서는, 예를 들면, 페닐렌쇄, 나프틸렌쇄, 비페닐렌쇄, 페닐나프틸렌쇄, 비나프틸렌쇄 등을 들 수 있다. 또한, 부분 구조로서, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환 등의 방향환을 갖는 탄화수소쇄도 이용할 수 있다.

[0029] 상기 (폴리)카보네이트쇄로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (X-2)로 표시되는 (폴리)카보네이트쇄를 들 수 있다.



(X-2)

[0030]

[0031] [식 (X-2) 중, R^2는, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, n은 1~5의 정수이다.]

[0032] 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 분자량은, 100~500의 범위가 바람직하고, 150~400의 범위가 보다 바람직하다.

[0033] 이들 불포화 일염기산은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0034] 상기 다염기산무수물로서는, 예를 들면, 지방족 다염기산무수물, 지환식 다염기산무수물, 방향족 다염기산무수물, 지방족 다염기산무수물의 산할로겐화물, 지환식 다염기산무수물의 산할로겐화물, 방향족 다염기산무수물의 산할로겐화물 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 지방족 다염기산무수물로서는, 예를 들면, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산의 산무수물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 지방족 다염기산무수물로서는, 지방족 탄화수소기는 직쇄형 및 분기형 중 어느 것이어도 되고, 구조 중에 불포화 결합을 갖고 있어도 된다.

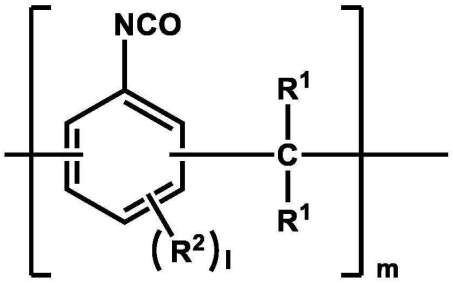
[0036] 상기 지환식 다염기산무수물로서는, 본 발명에서는, 산무수물기가 지환 구조에 결합하고 있는 것을 지환식 다염기산무수물로 하고, 그 이외의 구조 부위에 있어서의 방향환의 유무는 묻지 않는 것으로 한다. 상기 지환식 다염기산무수물로서는, 예를 들면, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 시클로헥산트

리카르복시산, 시클로헥산테트라카르복시산, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시산, 메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시산, 4-(2,5-디옥소테트라히드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복시산의 산무수물 등을 들 수 있다.

[0037] 상기 방향족 다염기산무수물로서는, 예를 들면, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌디카르복시산, 나프탈렌트리카르복시산, 나프탈렌테트라카르복시산, 비페닐디카르복시산, 비페닐트리카르복시산, 비페닐테트라카르복시산, 벤조페논테트라카르복시산의 산무수물 등을 들 수 있다.

[0038] 이들 다염기산무수물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 테트라히드로무수프탈산, 무수숙신산, 시클로헥산디카르복시산무수물이 바람직하다.

[0039] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 부탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 화합물; 노르보르난디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 수첨 자일릴렌디이소시아네이트, 수첨 디페닐메탄디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트 화합물; 톨릴렌디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나토-3,3'-디메틸비페닐, o-톨리딘디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 화합물; 하기 일반식 (2)로 표시되는 반복 구조를 갖는 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트; 이들 이소시아누레이트 변성체, 뷰렛 변성체, 알로파네이트 변성체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0040] 

(2)

[0041] [식 (2) 중, R^1은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~6의 탄화수소기 중 어느 하나이고, R^2는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~4의 알킬기이다. l은 0 또는 1~3의 정수이고, m은 1~15의 정수이다.]

[0042] 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 상기 각종 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)옥시에틸렌쇄, (폴리)옥시프로필렌쇄, (폴리)옥시테트라메틸렌쇄 등의 (폴리)옥시알킬렌쇄를 도입한 (폴리)옥시알킬렌 변성체나, 상기 각종 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)락톤 구조를 도입한 락톤 변성체 등도 이용할 수 있다. 이들 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0043] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에폭시 수지의 제조 방법으로서는, 특히 한정되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에폭시 수지의 제조에 있어서는, 필요에 따라 유기 용제 중에서 행해도 되고, 또한, 필요에 따라 염기성 촉매를 이용해도 된다.

[0044] 상기 유기 용제로서는, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 헵탄, 헥산, 미네랄스피릿 등의 탄화수소계 용제, 메틸에틸케톤, 아세톤, 디메틸포름아미드, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온, 디메틸아세트아미드 등의 케톤 용제; 테트라히드로퓨란, 디옥솔란 등의 환상(環狀) 에테르 용제; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르 용제; 톨루엔, 자일렌, 솔벤트나프타 등의 방향족 용제; 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 용제; 카르비톨, 셀로솔브, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 시클로헥산올, 프로필렌글리콜모노메틸에

테르 등의 알코올 용제; 프로필에테르, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카르비톨 등의 에테르계 용제; 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 디알킬렌글리콜모노알킬에테르, 디알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트 등의 글리콜에테르 용제; 대두유, 아마인유, 유채유, 서플라워유 등의 식물 유지; 메톡시프로판올, 시클로헥산온, 메틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0045] 또한, 상기 유기 용제로서는, 시판품을 이용할 수도 있고, 상기 시판품으로서는, 예를 들면, ENEOS가부시키가이샤제 「1호 스핀들유」, 「3호 솔벤트」, 「4호 솔벤트」, 「5호 솔벤트」, 「6호 솔벤트」, 「나프테졸H」, 「아르켄56NT」, 「AF솔벤트 4호 」, 「AF솔벤트 5호 」「AF솔벤트 6호 」「AF솔벤트 7호 」, 미쓰비시케미칼가부시키가이샤제 「다이야돌13」, 「다이야렌168」; 닛산가가쿠사부시키가이샤제 「F옥소콜」, 「F옥소콜180」; 이데미쓰고산가부시키가이샤제 「수퍼졸LA35」, 「수퍼졸LA38」; ExxonMobil Chemical사제「엑솔D80」, 「엑솔D110」, 「엑솔D120」, 「엑솔D130」, 「엑솔D160」, 「엑솔D100K」, 「엑솔D120K」, 「엑솔D130K」, 「엑솔D280」, 「엑솔D300」, 「엑솔D320」; 등을 들 수 있다.

[0046] 상기 염기성 촉매로서는, 예를 들면, N-메틸모르폴린, 피리딘, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노넨-5(DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 트리-n-부틸아민 또는 디메틸벤질아민, 부틸아민, 옥틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 1,4-디에틸이미다졸, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, 테트라메틸암모늄히드록시드 등의 아민 화합물류; 트리옥틸메틸암모늄클로라이드, 트리옥틸메틸암모늄아세테이트 등의 4급 암모늄염류; 트리메틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류; 테트라메틸포스포늄클로라이드, 테트라에틸포스포늄클로라이드, 테트라프로필포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 트리메틸(2-히드록실프로필)포스포늄클로라이드, 트리페닐포스포늄클로라이드, 벤질포스포늄클로라이드 등의 포스포늄염류; 디부틸주석디라우레이트, 옥틸주석트리라우레이트, 옥틸주석디아세테이트, 디옥틸주석디아세테이트, 디옥틸주석디네오데카노에이트, 디부틸주석디아세테이트, 옥틸산 주석, 1,1,3,3-테트라부틸-1,3-도데칸오일디스타녹산 등의 유기 주석 화합물; 옥틸산 아연, 옥틸산 비스무트 등의 유기 금속 화합물; 옥탄산 주석 등의 무기 주석 화합물; 무기 금속 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 수산화물 등을 이용할 수도 있다. 이들 염기성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0047] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 우레탄 수지로서는, 예를 들면, 폴리이소시아네이트 화합물, 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물, 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물, 및 필요에 따라 다염기산무수물, 상기 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물 이외의 폴리올 화합물을 반응시켜서 얻어진 것이나, 폴리이소시아네이트 화합물, 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물, 다염기산무수물, 및 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물 이외의 폴리올 화합물을 반응시켜서 얻어진 것 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 상술한 폴리이소시아네이트 화합물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0049] 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 상술한 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0050] 상기 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물로서는, 예를 들면, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산 등을 들 수 있다. 상기 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0051] 상기 다염기산무수물로서는, 상술한 다염기산무수물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 다염기산무수물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0052] 상기 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물 이외의 폴리올 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 지방족 폴리올 화합물; 비페놀, 비스페놀 등의 방향족 폴리올 화합물; 상기 각종 폴리올 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)옥시에틸렌쇄, (폴리)옥시프로필렌쇄, (폴리)옥시테트라메틸렌쇄 등의 (폴리)옥시알킬렌쇄를 도입한 (폴리)옥시알킬렌 변성체; 상기 각종 폴리올 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)락톤 구조를 도

입한 락톤 변성체 등을 들 수 있다. 상기 카르복실기를 갖는 폴리올 화합물 이외의 폴리올 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0053] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 우레탄 수지의 제조 방법으로서는, 특히 한정되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 우레탄 수지의 제조에 있어서는, 필요에 따라 유기 용제 중에서 행해도 되고, 또한, 필요에 따라 염기성 촉매를 이용해도 된다.

[0054] 상기 유기 용제로서는, 상술한 유기 용제로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0055] 상기 염기성 촉매로서는, 상술한 염기성 촉매로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 염기성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0056] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴 수지로서는, 예를 들면, 수산기나 카르복실기, 이소시아네이트기, 글리시딜기 등의 반응성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(α)을 필수의 성분으로서 중합시켜서 얻어지는 아크릴 수지 중간체에, 이들 관능기와 반응할 수 있는 반응성 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(β)을 추가로 반응시킴으로써 (메타)아크릴로일기를 도입하여 얻어지는 반응 생성물이나, 상기 반응 생성물 중의 수산기에 다염기산무수물을 반응시켜서 얻어지는 것 등을 들 수 있다.

[0057] 상기 아크릴 수지 중간체는, 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(α) 외에, 필요에 따라 그 밖의 중합성 불포화기를 갖는 화합물을 공중합시킨 것이어도 된다. 상기 그 밖의 중합성 불포화기를 갖는 화합물은, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산알킬에스테르; 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보로닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트 등의 지환식 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트; 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트 등의 방향환을 갖는 (메타)아크릴레이트; 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 실릴기를 갖는 (메타)아크릴레이트; 스티렌, α-메틸스티렌, 클로로스티렌 등의 스티렌 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0058] 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(β)는, 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(α)이 갖는 반응성 관능기와 반응하여 얻는 것이면 특히 한정되지 않지만, 반응성의 관점에서 이하의 조합인 것이 바람직하다. 즉, 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(α)로서 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 화합물(β)로서 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(α)로서 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 화합물(β)로서 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(α)로서 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 화합물(β)로서 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(α)로서 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용한 경우에는, (메타)아크릴레이트 화합물(β)로서 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(β)은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0059] 상기 다염기산무수물은, 상술한 다염기산무수물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 다염기산무수물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0060] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴 수지의 제조 방법으로서는, 특히 한정되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴 수지의 제조에 있어서는, 필요에 따라 유기 용제 중에서 행해도 되고, 또한, 필요에 따라 염기성 촉매를 이용해도 된다.

[0061] 상기 유기 용제로서는, 상술한 유기 용제로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0062] 상기 염기성 촉매로서는, 상술한 염기성 촉매로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 염기성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0063] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아미드이미드 수지로서는, 예를 들면, 산기 및/또는 산무수물기를 갖는 아미드이미드 수지와, 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물 및/또는 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물과, 필요에 따라, 수산기, 카르복실기, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 및 산무수물기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 반응성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어지는 것을 들 수 있다. 또, 상기 반응

성 관능기를 갖는 화합물은, (메타)아크릴로일기를 갖고 있어도 되고, 갖고있지 않아도 된다.

[0064] 상기 아미드이미드 수지로서는, 산기 또는 산무수물기 중 어느 한쪽만을 갖는 것이어도 되고, 양쪽을 갖는 것이어도 된다. 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물이나 (메타)아크릴로일기를 갖는 에폭시 화합물의 반응성이나 반응 제어의 관점에서, 산무수물기를 갖는 것이 바람직하고, 산기와 산무수물기의 양쪽을 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 아미드이미드 수지의 고형분 산가는, 중성 조건 하, 즉, 산무수물기를 개환시키지 않는 조건에서의 측정값이 60~350mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하다. 한편, 물의 존재 하 등, 산무수물기를 개환시킨 조건에서의 측정값이 61~360mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하다.

[0065] 상기 아미드이미드 수지로서는, 예를 들면, 폴리이소시아네이트 화합물과, 다염기산무수물을 반응 원료로서 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0066] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 상술한 폴리이소시아네이트 화합물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0067] 상기 다염기산무수물로서는, 상술한 다염기산무수물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 다염기산무수물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0068] 또한, 상기 아미드이미드 수지는, 필요에 따라, 상기 폴리이소시아네이트 화합물 및 다염기산무수물 이외에, 다염기산을 반응 원료로서 병용할 수도 있다.

[0069] 상기 다염기산으로서는, 일분자 중에 카르복실기를 2개 이상 갖는 화합물이면 어느 것도 이용할 수 있다. 예를 들면, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산, 시클로헥산트리카르복시산, 시클로헥산테트라카르복시산, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시산, 메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시산, 4-(2,5-디옥소테트라히드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복시산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌디카르복시산, 나프탈렌트리카르복시산, 나프탈렌테트라카르복시산, 비페닐디카르복시산, 비페닐트리카르복시산, 비페닐테트라카르복시산, 벤조페논테트라카르복시산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다염기산으로서는, 예를 들면, 공역 디엔계 비닐모노머와 아크릴로니트릴의 공중합체로서, 그 분자 중에 카르복실기를 갖는 중합체도 이용할 수 있다. 이들 다염기산은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0070] 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 상술한 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0071] 상기 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트글리시딜에테르, 에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등의 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트모노머나, 히드록시벤젠디글리시딜에테르, 디히드록시나프탈렌디글리시딜에테르, 비페놀디글리시딜에테르, 비스페놀디글리시딜에테르의 디글리시딜에테르화합물의 모노(메타)아크릴레이트화물 등을 들 수 있다. 이들 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0072] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아미드이미드 수지의 제조 방법으로서는, 특히 한정되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아미드이미드 수지의 제조에 있어서는, 필요에 따라 유기 용제 중에서 행해도 되고, 또한, 필요에 따라 염기성 촉매를 이용해도 된다.

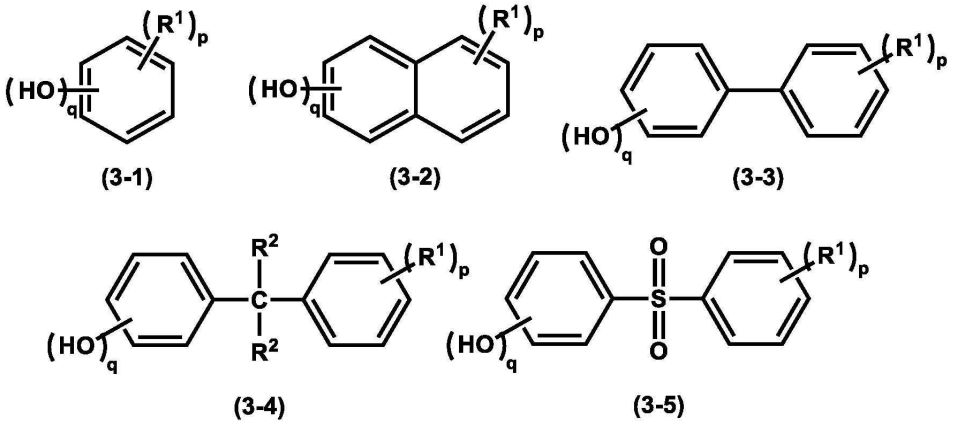
[0073] 상기 유기 용제로서는, 상술한 유기 용제로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0074] 상기 염기성 촉매로서는, 상술한 염기성 촉매로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 염기성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0075] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴아미드 수지로서는, 예를 들면, 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 알킬렌옥사이드 또는 알킬렌카보네이트와, N-알콕시알킬(메타)아크릴아미드 화합물과, 다염기산무수물과, 필요에 따라 불포화 일염기산을 반응시켜서 얻어진 것을 들 수 있다.

[0076] 상기 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 분자 내에 페놀성 수산기를 적어도 1개 갖는 화합물을 말한다. 상기

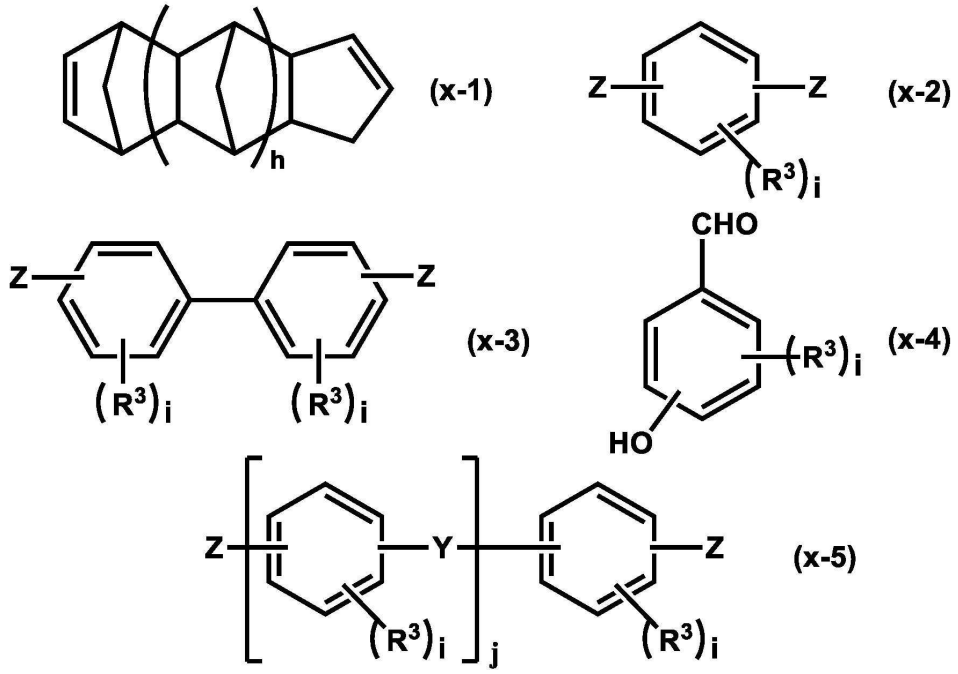
분자 내에 페놀성 수산기를 적어도 1개 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (3-1)~(3-5)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0077]

[0078] 상기 일반식 (3-1)~(3-5)에 있어서, R^1은, 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 1~20의 알콕시기, 아릴기, 할로겐 원자 중 어느 하나이고, R^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다. 또한, p는, 0 또는 1이상의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1~3의 정수이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다. q는, 1 이상의 정수이고, 바람직하게는, 2 또는 3이다. 또, 상기 일반식에 있어서의 방향환 상의 치환기의 위치에 대해서는, 임의이고, 예를 들면, 일반식 (3-2)의 나프탈렌환에 있어서는 어느 하나의 환 상에 치환해 있어도 되고, 일반식 (3-3)에서는, 일분자 중에 존재하는 벤젠환 중 어느 하나의 환 상에 치환해 있어도 되고, 일반식 (3-4)에서는, 일분자 중에 존재하는 벤젠환 중 어느 하나의 환 상에 치환해 있어도 되고, 일반식 (3-5)에서는, 일분자 중에 존재하는 벤젠환 중 어느 하나의 환 상에 치환해 있어도 되는 것을 나타내고, 일분자 중에 있어서의 치환기의 개수가 p 및 q인 것을 나타내고 있다.

[0079] 또한, 상기 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 분자 내에 페놀성 수산기를 적어도 1개 갖는 화합물과, 하기 일반식 (x-1)~(x-5) 중 어느 하나로 표시되는 화합물 및/또는 포름알데히드를 필수의 반응 원료로 하는 반응 생성물 등도 이용할 수 있다. 또한, 분자 내에 페놀성 수산기를 적어도 1개 갖는 화합물의 1종 또는 2종 이상을 반응 원료로 하는 노볼락형 페놀 수지 등도 이용할 수 있다.



[0080]

[0081] [식 (x-1) 중, h는 0 또는 1이다. 식 (x-2)~(x-5) 중, R^3은, 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 1~20의 알콕시기, 아릴기, 할로겐 원자 중 어느 하나이고, i는, 0 또는 1~4의 정수이다. 식 (x-2), (x-3) 및 (x-5)

중, Z는, 비닐기, 할로메틸기, 히드록시메틸기, 알킬옥시메틸기 중 어느 하나이다. 식 (x-5) 중, Y는, 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기 중 어느 하나이고, j는 1~4의 정수이다.]

[0082] 상기 일반식 (3-1)~(3-5)로 표시되는 화합물, 및 상기 반응 생성물의 구체예로서는, 페놀, 크레졸, 자일레놀; 디메틸페놀, 디에틸페놀 등의 디알킬페놀; 트리메틸페놀, 트리에틸페놀 등의 트리알킬페놀; 디페닐페놀, 트리페닐페놀, 카테콜, 레조르시놀, 히드로퀴논, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜, 4-알릴피로카테콜, 테트라메틸비스페놀A, 1,2,3-트리히드록시벤젠, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 1-나프톨, 2-나프톨, 1,3-나프탈렌디올, 1,5-나프탈렌디올, 2,6-나프탈렌디올, 2,7-나프탈렌디올, 폴리페닐렌에테르형 디올, 폴리나프틸렌에테르형 디올, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 비스페놀노볼락형 수지, 나프톨노볼락형 수지, 페놀아랄킬형 수지, 나프톨아랄킬형 수지, 시클로환 구조를 갖는 페놀 수지 등을 들 수 있다.

[0083] 이들 페놀성 수산기를 갖는 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0084] 상기 알킬렌옥사이드로서는, 예를 들면, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 펜틸렌옥사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드가 바람직하다. 상기 알킬렌옥사이드는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0085] 상기 알킬렌카보네이트로서는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 펜틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트가 바람직하다. 상기 알킬렌카보네이트는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0086] 상기 N-알콕시알킬(메타)아크릴아미드 화합물로서는, 예를 들면, N-메톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-에톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-메톡시에틸(메타)아크릴아미드, N-에톡시에틸(메타)아크릴아미드, N-부톡시에틸(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 상기 N-알콕시알킬(메타)아크릴아미드 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0087] 상기 다염기산무수물로서는, 상술한 다염기산무수물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 다염기산무수물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0088] 상기 불포화 일염기산으로서는, 상술한 불포화 일염기산으로서 예시한 것과 마찬가지를 이용할 수 있고, 상기 불포화 일염기산은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0089] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴아미드 수지의 제조 방법으로서는, 특히 한정되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 아크릴아미드 수지의 제조에 있어서는, 필요에 따라 유기 용제 중에서 행해도 되고, 또한, 필요에 따라 염기성 촉매 및/또는 산성 촉매를 이용해도 된다.

[0090] 상기 유기 용제로서는, 상술한 유기 용제로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0091] 상기 염기성 촉매로서는, 상술한 염기성 촉매로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 염기성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0092] 상기 산성 촉매로서는, 예를 들면, 염산, 황산, 인산 등의 무기산, 메탄설폰산, 파라톨루엔설폰산, 옥살산 등의 유기산, 삼불화붕소, 무수염화알루미늄, 염화아연 등의 루이스산 등을 들 수 있다. 또한, 설포닐기 등의 강산을 갖는 고체산 촉매 등도 이용할 수 있다. 이들 산성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0093] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에스테르 수지로서는, 예를 들면, 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 알킬렌옥사이드 또는 알킬렌카보네이트와, 불포화 일염기산과, 다염기산무수물을 반응시켜서 얻어진 것을 들 수 있다.

[0094] 상기 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 상술한 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 페놀성 수산기를 갖는 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0095] 상기 알킬렌옥사이드로서는, 상술한 알킬렌옥사이드로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화

성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드가 바람직하다. 상기 알킬렌옥사이드는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0096] 상기 알킬렌카보네이트로서는, 상술한 알킬렌카보네이트로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트가 바람직하다. 상기 알킬렌카보네이트는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0097] 상기 불포화 일염기산으로서는, 상술한 불포화 일염기산으로서 예시한 것과 마찬가지를 이용할 수 있고, 상기 불포화 일염기산은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0098] 상기 다염기산무수물로서는, 상술한 다염기산무수물로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 다염기산무수물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0099] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에스테르 수지의 제조 방법으로서는, 특히 한정되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 에스테르 수지의 제조에 있어서는, 필요에 따라 유기 용제 중에서 행해도 되고, 또한, 필요에 따라 염기성 촉매 및 산성 촉매를 이용해도 된다.

[0100] 상기 유기 용제로서는, 상술한 유기 용제로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0101] 상기 염기성 촉매로서는, 상술한 염기성 촉매로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 염기성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0102] 상기 산성 촉매로서는, 상술한 산성 촉매로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 산성 촉매는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0103] 상기 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A)의 함유량은, 경화성 수지 조성물의 고형분 중에, 5~95질량%의 범위가 바람직하고, 20~80질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0104] 상기 화합물(B)로서는, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물(b1) 및 금속염(b2)를 필수 원료로 하는 것으로서, 예를 들면, 상기 화합물(b1) 및 상기 금속염(b2)이 배위 결합으로 착(錯) 형성하고 있는 것 등을 들 수 있다. 또한, 상기 화합물(B)로서는, 상기 화합물(b1) 및 상기 금속염(b2)의 혼합물이어도 되고, 또한, 상기 착 형성하고 있는 것과 상기 혼합물이 혼재하고 있는 것이어도 된다.

[0105] 상기 화합물(b1)로서는, 질소, 산소, 황 및 인으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 것이면 어느 것이어도 되고, 예를 들면, N-메틸모르폴린, 피리딘, 피리딘-2-카르복시산, 피리딘-3-카르복시산, 피리딘-4-카르복시산, 피콜린아미드, 피콜릴아민, DL-피페콜산, 페난트롤린, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노넨-5(DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 4-디메틸아미노아민(DMAP), 디시안디아미드(DICY), 트리-n-부틸아민, 디메틸벤질아민, 부틸아민, 1,2-프로판디아민, 1,2-시클로헥산디아민, 옥틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 2-[[(2-디메틸아미노)에틸]메틸아미노]에탄올, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 1,4-디에틸이미다졸, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, 테트라메틸암모늄히드록시드, 8-퀴놀리놀, 5-클로로-8-퀴놀리놀, 2,2'-비피리딜 및 그 유도체, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀 및 그 유도체, 2,2'-메틸렌비스〔6-(2h-벤조트리아졸-2-일)-4-tert-옥틸페놀〕 등의 아민 화합물; 트리옥틸메틸암모늄클로라이드, 트리옥틸메틸암모늄아세테이트 등의 4급 암모늄염; 트리메틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리-tert-부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리자일릴포스핀, 트리-tert-부톡시페닐포스핀, 디페닐피리딜포스핀, 디페닐시클로헥실포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 디-tert-부틸(2-부테닐)포스핀, 디-tert-부틸(3-메틸-2-부테닐)포스핀, 디-tert-부틸페닐포스핀, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀, 트리스(디에틸아미노)포스핀, 비스(디페닐포스피노)에탄, 비스(디페닐포스피노)프로판, 비스(디페닐포스피노)부탄, 비스(디페닐포스피노)펜탄, 비스(디페닐포스피노)디페닐에테르, 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스피노)-9H-잔텐, 9,9-디메틸-4,5-비스(디-tert-부틸포스피노)-9H-잔텐, 비스(디페닐포스피노)페로센, 비스(디-iso-프로필포스피노)페로센, 비스(디-tert-부틸포스피노)페로센, 디페닐포스피노스티렌 등의 포스핀 화합물; 테트라메틸포스포늄클로라이드, 테트라에틸포스포늄클로라이드, 테트라프로필포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 트리메틸(2-히드록실프

로필)포스포늄클로라이드, 트리페닐포스포늄클로라이드, 벤질포스포늄클로라이드, 메틸트리부틸포스포늄디메틸포스페이트 등의 포스포늄염; 티오젖산, 2-아미노티오페놀, 2,2'-디티오디아닐린 등의 황계 화합물 등을 들 수 있다. 또한, tert-부틸이소시아나이드, 아다만틸이소시아나이드 등도 이용할 수도 있다. 이들 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 중에서도, 일분자 중에 적어도 1개의 탄소-질소 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하고, 분자량이 300이하의 것이 보다 바람직하다.

[0106] 상기 금속염(b2)의 금속으로서는, 예를 들면, 바나듐, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 비스무트, 희토류(rare earth), 붕소, 알루미늄, 네오디뮴, 바륨 등을 들 수 있다. 이들 금속은 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 망간, 철, 구리, 아연, 비스무트, 희토류, 네오디뮴, 바륨이 바람직하다.

[0107] 또한, 상기 금속염(b2)로서는, 예를 들면, 지방산 금속염, 방향족 카르복시산 금속염, 지환식 카르복시산 금속염 등을 들 수 있다. 이들 금속염은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 지방산 금속염이 바람직하다.

[0108] 상기 지방산 금속염을 구성하는 지방산으로서는, 예를 들면, 다이머산, 트리머산, 아크릴산, 메타크릴산, 포름산, 옥틸산(2-에틸헥산산), 네오데칸산, 나프텐산, 이소노난산, 부티르산, 펜탄산, 동유산(桐油酸), 수지산, 톨유 지방산, 야자유 지방산, 대두유 지방산, 아마인유 지방산, 서플라워유 지방산, 탈수 피마자유 지방산, 동유 지방산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 이소스테아르산, 올레산 등을 들 수 있다. 이들 지방산은 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 탄소 원자수 8~15의 지방산이 바람직하다.

[0109] 상기 지방산 금속염은 시판품으로서 판매되고 있는 것을 사용할 수 있지만, 필요에 따라 제조할 수도 있다. 예를 들면 상기 지방산 금속염은, 지방산에 금속의 수화물, 수산화물, 탄산염 등을 더한 후, 가열 조건 하에서 교반하여 반응시키는 방법에 의해 제조할 수 있다. 반응 온도는 통상 40℃~200℃이고, 바람직하게는 50℃~150℃이다. 또한, 반응 시간은 통상 0.5~10시간이고, 바람직하게는 0.5~5시간이다. 지방산과 금속 원자의 투입량의 비율은, 금속 원자 1몰에 대해 지방산이 1.0~4.0몰의 범위인 것이 바람직하고, 1.5~3.5몰의 범위인 것이 보다 바람직하다. 지방산 금속염을 제조하는 다른 방법으로서는, 지방산을 나트륨염 등, 물에 가용한 염으로서 물에 용해하고, 이것에, 물에 가용한 금속염을 더해서, 복분해로 불리는 이온 교환 반응을 행하여, 수세, 탈수, 여과하는 방법을 들 수 있다.

[0110] 상기 금속염(b2)의 사용량은, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 금속염(b2)의 금속의 몰수를 기준으로 하여, 상기 화합물(b1) 1몰에 대하여, 0.3~11몰의 범위가 바람직하고, 0.5~8몰의 범위가 보다 바람직하고, 0.5~5몰의 범위가 특히 바람직하다.

[0111] 상기 화합물(B)의 함유량은, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 수지(A)의 고형분 100질량부에 대하여, 고형분으로서 5질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.05~5질량부의 범위가 보다 바람직하고, 0.1~5질량부의 범위가 특히 바람직하다.

[0112] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 제조 방법으로서는, 특히 제한되지 않고, 어떠한 방법에 의해 제조해도 된다. 예를 들면, 각 배합 성분을 혼합하여 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 혼합 방법은 특히 한정되지 않으며, 페인트 셰이커, 디스퍼, 롤 밀, 비드 밀, 볼 밀, 애트라이터, 샌드 밀, 비드 밀 등을 이용해도 된다.

[0113] 본 발명의 경화성 수지 조성물로서는, 필요에 따라, 경화제(C)를 함유할 수도 있다.

[0114] 상기 경화제(C)로서는, 예를 들면, 에폭시 수지, 다염기산, 불포화 일염기산, 아민 화합물, 아미드 화합물, 아조 화합물, 유기 과산화물, 폴리올 화합물 등을 들 수 있다.

[0115] 상기 에폭시 수지로서는, 상술한 에폭시 수지로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 에폭시 수지는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0116] 상기 다염기산으로서는, 예를 들면, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라

산, 세바스산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산, 시클로헥산트리카르복시산, 시클로헥산테트라카르복시산, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시산, 메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복시산, 4-(2,5-디옥소테트라히드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복시산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌디카르복시산, 나프탈렌트리카르복시산, 나프탈렌테트라카르복시산, 비페닐디카르복시산, 비페닐트리카르복시산, 비페닐테트라카르복시산, 벤조페논테트라카르복시산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다염기산으로서는, 예를 들면, 공역 디엔계 비닐모노머와 아크릴로니트릴의 공중합체이며, 그 분자 중에 카르복실기를 갖는 중합체도 이용할 수 있다. 이들 다염기산은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0117] 상기 불포화 일염기산으로서는, 상술한 불포화 일염기산으로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 불포화 일염기산은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0118] 상기 아민 화합물로서는, 예를 들면, 디아미노디페닐메탄, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디아미노디페닐설폰, 이소포론디아민, 이미다졸, BF3-아민 착체, 구아니딘 유도체 등을 들 수 있다. 이들 아민 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0119] 상기 아미드계 화합물로서는, 예를 들면, 디시안디아미드, 리놀렌산의 2량체와 에틸렌디아민에 의해 합성되는 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 아미드 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0120] 상기 아조 화합물로서는, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

[0121] 상기 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시디카보네이트, 알킬퍼옥시카보네이트 등을 들 수 있다. 이들 유기 과산화물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0122] 상기 폴리올 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 3-메틸-1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 글리세린, 글리세린모노(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄, 트리메틸올메탄모노(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리메틸올프로판모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트 등의 폴리올모노머; 상기 폴리올모노머와, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 1,4-시클로헥산디카르복시산 등의 디카르복시산의 공축합에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올; 상기 폴리올모노머와, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤, 3-메틸-δ-발레로락톤 등의 여러가지의 락톤의 중축합 반응에 의해 얻어지는 락톤형 폴리에스테르폴리올; 상기 폴리올모노머와, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 테트라히드로퓨란, 에틸글리시딜에테르, 프로필글리시딜에테르 등의 환상 에테르 화합물의 개환중합에 의해 얻어지는 폴리에테르폴리올 등을 들 수 있다. 이들 폴리올 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0123] 이들 경화제(C)는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 중에서도, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 에폭시 수지가 바람직하다.

[0124] 또한, 상기 경화제(C)의 함유량은, 우수한 작업 안정성 및 잠재성을 갖고, 내열성 및 기재 밀착성이 우수한 경화물을 형성 가능한 경화성 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 수지(A)의 고형분 100질량부에 대하여, 5~60질량부의 범위가 바람직하고, 10~50질량부의 범위가 보다 바람직하고, 20~40질량부의 범위가 특히 바람직하다.

[0125] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 상기 경화성 수지 조성물과 광중합개시제를 포함하는 것이다.

[0126] 상기 광중합개시제로서는, 예를 들면, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-〔4-(2-히드록시에톡시)페닐〕-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 티오잔톤 및 티오잔톤 유도체, 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 디페닐(2,4,6-트리메톡시벤조일)포스핀옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥시드, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온 등의 광라디칼중합개시제 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 그 밖의 광중합개시제의 시판품으로서는, 예를 들면, 「Omnirad 1173」, 「Omnirad 184」, 「Omnirad 127」, 「Omnirad 2959」, 「Omnirad 369」, 「Omnirad 379」, 「Omnirad 907」, 「Omnirad 4265」, 「Omnirad

1000」, 「Omnirad 651」, 「Omnirad TPO」, 「Omnirad 819」, 「Omnirad 2022」, 「Omnirad 2100」, 「Omnirad 754」, 「Omnirad 784」, 「Omnirad 500」, 「Omnirad 81」(IGM Resins사제); 「KAYACURE DETX」, 「KAYACURE MBP」, 「KAYACURE DMBI」, 「KAYACURE EPA」, 「KAYACURE OA」(니혼가야쿠가부시키가이샤제); 「Vicure 10」, 「Vicure 55」(Stoffa Chemical사제); 「Trigonal P1」(Akzo Nobel사제), 「SANDORAY 1000」(SANDOZ사제); 「DEAP」(Upjohn Chemical사제), 「Quantacure PDO」, 「Quantacure ITX」, 「Quantacure EPD」(Ward Blenkinsop사제); 「Runtecure 1104」(Runtec사제) 등을 들 수 있다. 이들 광중합개시제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0128] 상기 광중합개시제의 첨가량은, 예를 들면, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 용제 이외의 성분의 합계 중에 0.05~15질량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.1~10질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0129] 또한, 상기 광중합개시제는, 필요에 따라, 아민 화합물, 요소 화합물, 함황 화합물, 함인 화합물, 함염소 화합물, 니트릴 화합물 등의 광증감제를 병용할 수도 있다.

[0130] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 상기 수지(A)와 상기 수지(B)이외의 그 밖의 수지 성분을 함유해도 된다. 상기 그 밖의 수지 성분으로서는, 각종 (메타)아크릴레이트모노머 등을 들 수 있다.

[0131] 상기 각종 (메타)아크릴레이트모노머로서는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트 등의 지방족 모노(메타)아크릴레이트 화합물; 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸모노(메타)아크릴레이트 등의 지환형 모노(메타)아크릴레이트 화합물; 글리시딜(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등의 복소환형 모노(메타)아크릴레이트 화합물; 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 페닐벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 페녹시벤질(메타)아크릴레이트, 페닐페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등의 방향족 모노(메타)아크릴레이트 화합물 등의 모노(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 각종 모노(메타)아크릴레이트모노머의 분자 구조 중에 (폴리)옥시에틸렌쇄, (폴리)옥시프로필렌쇄, (폴리)옥시테트라메틸렌쇄 등의 폴리옥시알킬렌쇄를 도입한 (폴리)옥시알킬렌 변성 모노(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 각종 모노(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)락톤 구조를 도입한 락톤 변성 모노(메타)아크릴레이트 화합물; 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 지방족 디(메타)아크릴레이트 화합물; 1,4-시클로헥산디메탄올디(메타)아크릴레이트, 노르보르난디(메타)아크릴레이트, 노르보르난디메탄올디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트 등의 지환형 디(메타)아크릴레이트 화합물; 비페놀디(메타)아크릴레이트, 비스페놀디(메타)아크릴레이트 등의 방향족 디(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 각종 디(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)옥시에틸렌쇄, (폴리)옥시프로필렌쇄, (폴리)옥시테트라메틸렌쇄 등의 (폴리)옥시알킬렌쇄를 도입한 폴리옥시알킬렌 변성 디(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 각종 디(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)락톤 구조를 도입한 락톤 변성 디(메타)아크릴레이트 화합물; 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트 등의 지방족 트리(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 지방족 트리(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)옥시에틸렌쇄, (폴리)옥시프로필렌쇄, (폴리)옥시테트라메틸렌쇄 등의 (폴리)옥시알킬렌쇄를 도입한 (폴리)옥시알킬렌 변성 트리(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 지방족 트리(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)락톤 구조를 도입한 락톤 변성 트리(메타)아크릴레이트 화합물; 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 4관능 이상의 지방족 폴리(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 지방족 폴리(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)옥시에틸렌쇄, (폴리)옥시프로필렌쇄, (폴리)옥시테트라메틸렌쇄 등의 (폴리)옥시알킬렌쇄을 도입한 4관능 이상의 (폴리)옥시알킬렌 변성 폴리(메타)아크릴레이트 화합물; 상기 지방족 폴리(메타)아크릴레이트 화합물의 분자 구조 중에 (폴리)락톤 구조를 도입한 4관능 이상의 락톤 변성 폴리(메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0132] 또한, 상기 그 밖의 (메타)아크릴레이트모노머로서는, 상술한 것 외에, 페놀 화합물과, 환상 카보네이트 화합물 또는 환상 에테르 화합물과, 불포화 모노카르복시산을 필수의 반응 원료로 하는 (메타)아크릴레이트모노머를 이용할 수 있다.

[0133] 상기 페놀 화합물로서는, 예를 들면, 크레졸, 자일레놀, 카테콜, 레조르시놀, 히드로퀴논, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜, 4-알릴피로카테콜, 1,2,3-트리히드록시벤젠, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 1-나프톨, 2-나프톨, 1,3-나프

탈렌디올, 1,5-나프탈렌디올, 2,6-나프탈렌디올, 2,7-나프탈렌디올, 수첨 비스페놀, 수첨 비페놀, 폴리페닐렌에테르형 디올, 폴리나프틸렌에테르형 디올, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 비스페놀노볼락형 수지, 나프톨노볼락형 수지, 페놀아랄킬형 수지, 나프톨아랄킬형 수지, 시클로환 구조를 갖는 페놀 수지 등을 들 수 있다.

[0134] 상기 환상 카보네이트 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 펜틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 이들 환상 카보네이트 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0135] 상기 환상 에테르 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다. 이들 환상 에테르 화합물은, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0136] 상기 불포화 모노카르복시산으로서는, 상술한 불포화 일염기산으로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있다.

[0137] 상기 그 밖의 (메타)아크릴레이트모노머의 함유량은, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 불휘발분 중에 90질량% 이하가 바람직하다.

[0138] 또한, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 경화촉진제, 자외선 흡수제, 중합금지제, 산화방지제, 유기 용제, 무기질 충전재나 폴리머 미립자, 안료, 소포제, 점도조정제, 레벨링제, 난연제, 보존안정화제 등의 각종 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0139] 상기 경화촉진제로서는, 경화 반응을 촉진하는 것으로서, 예를 들면, 인계 화합물, 아민계 화합물, 이미다졸, 유기산 금속염, 루이스산, 아민 착염 등을 들 수 있다. 이들 경화촉진제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 상기 경화촉진제의 첨가량은, 예를 들면, 상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 고형분 중에 0.01~10질량%의 범위에서 이용하는 것이 바람직하다.

[0140] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2-[4-{(2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시}-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-{(2-히드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시}-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진 유도체, 2-(2'-잔텐카르복시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-o-니트로벤질옥시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-잔텐카르복시-4-도데실옥시벤조페논, 2-o-니트로벤질옥시-4-도데실옥시벤조페논 등을 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0141] 상기 중합금지제로서는, 예를 들면, p-메톡시페놀, p-메톡시크레졸, 4-메톡시-1-나프톨, 4,4'-디알콕시-2,2'-비-1-나프톨, 3-(N-살리실로일)아미노-1,2,4-트리아졸, N'1,N'12-비스(2-히드록시벤조일)도데칸디히드라지드, 스티렌화 페놀, N-이소프로필-N'-페닐벤젠-1,4-디아민, 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 등의 페놀 화합물, 히드로퀴논, 메틸히드로퀴논, p-벤조퀴논, 메틸-p-벤조퀴논, 2,5-디페닐벤조퀴논, 2-히드록시-1,4-나프토퀴논, 안트라퀴논, 디페노퀴논 등의 퀴논 화합물, 멜라민, p-페닐렌디아민, 4-아미노디페닐아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N-i-프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1.3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, 4,4'-디쿠밀-디페닐아민, 4,4'-디옥틸-디페닐아민, 폴리(2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린), 스티렌화 디페닐아민, 스티렌화 디페닐아민과 2,4,4-트리메틸펜텐의 반응 생성물, 디페닐아민과 2,4,4-트리메틸펜텐의 반응 생성물 등의 아민 화합물, 페노티아진, 디스테아릴티오디프로피오네이트, 2,2-비스({[3-(도데실티오)프로피오닐]옥시}메틸)-1,3-프로판디일=비스[3-(도데실티오)프로피오네이트], 디트리데칸-1-일=3,3'-설판디일디프로파노에이트 등의 티오에테르 화합물, N-니트로소디페닐아민, N-니트로소페닐나프틸아민, p-니트로소페놀, 니트로소벤젠, p-니트로소디페닐아민, α-니트로소-β-나프톨 등, N,N-디메틸p-니트로소아닐린, p-니트로소디페닐아민, p-니트로소디메틸아민, p-니트론-N,N-디에틸아민, N-니트로소에탄올아민, N-니트로소디-n-부틸아민, N-니트로소-N-n-부틸-4-부탄올아민, N-니트로소-디이소프로판올아민, N-니트로소-N-에틸-4-부탄올아민, 5-니트로소-8-히드록시퀴놀린, N-니트로소모르폴린, N-니트로소-N-페닐히드록실아민암모늄염, 니트로소벤젠, N-니트로소-N-메틸-p-톨루엔설폰아미드, N-니트로소-N-에틸우레탄, N-니트로소-N-n-프로필우레탄, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 1-니트로소-2-나프톨-3,6-설폰산나트륨, 2-니트로소-1-나프톨-4-설폰산나트륨, 2-니트로소-5-메틸아미노페놀염산염, 2-니트로소-5-메틸아미노페놀염산염 등의 니트로소 화합물, 인산과 옥타데칸-1-올의 에스테르, 트리페닐포스파이트, 3,9-디옥타데칸-1-일-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸, 트리스노닐페닐포스파이트, 아인산-(1-메틸에틸리덴)-디-4,1-페닐렌테트라-C12-15-알킬에스테르, 2-에틸헥실=디페닐=포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 트리이소데실=포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등의 포스파이트 화합물, 비스(디메틸디티오카르바마

토-κ(2)S,S')아연, 디에틸디티오카르밤산아연, 디부틸·디티오카르밤산아연 등의 아연 화합물, 비스(N,N-디부틸카르바모디티오아토-S,S')니켈 등의 니켈 화합물, 1,3-디히드로-2H-벤조이미다졸-2-티온, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 2-메틸-4,6-비스[(옥탄-1-일설파닐)메틸]페놀, 디라우릴티오디프로피온산에스테르, 3,3'-티오디프로피온산디스테아릴 등의 황 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중합금지제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0142] 상기 산화방지제로서는, 상기 중합금지제에서 예시한 화합물과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 산화방지제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0143] 또한, 상기 중합금지제, 및 상기 산화방지제의 시판품으로서는, 예를 들면, 와코쥰야쿠고교가부시키가이샤제 「Q-1300」, 「Q-1301」, 스미토모가가쿠가부시키가이샤제 「스미라이저 BBM-S」, 「스미라이저 GA-80」 등을 들 수 있다.

[0144] 상기 유기 용제로서는, 상술한 유기 용제로서 예시한 것과 마찬가지의 것을 이용할 수 있고, 상기 유기 용제는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0145] 상기 무기질 충전재로서는, 예를 들면, 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미나, 질화규소, 수산화알루미늄 등을 들 수 있다.

[0146] 상기 안료로서는, 공지 관용의 무기 안료나 유기 안료를 사용할 수 있다.

[0147] 상기 무기 안료로서는, 예를 들면, 백색 안료, 안티몬 레드, 벵갈라, 카드뮴 레드, 카드뮴 옐로우, 코발트 블루, 감청, 군청, 카본 블랙, 흑연 등을 들 수 있다. 이들 무기 안료는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0148] 상기 백색 안료로서는, 예를 들면, 산화티타늄, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 황산바륨, 실리카, 탈크, 마이카, 수산화알루미늄, 규산칼슘, 규산알루미늄, 중공 수지 입자, 황화아연 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 유기 안료로서는, 예를 들면, 퀴나크리돈 안료, 퀴나크리돈퀴논 안료, 디옥사진 안료, 프탈로시아닌 안료, 안트라피리미딘 안료, 안탄트론 안료, 인단트론 안료, 플라반트론 안료, 페릴렌 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 페리논 안료, 퀴노프탈론 안료, 안트라퀴논 안료, 티오인디고 안료, 벤즈이미다졸론 안료, 아조 안료 등을 들 수 있다. 이들 유기 안료는, 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0150] 상기 난연제로서는, 예를 들면, 적린, 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄, 폴리인산암모늄 등의 인산암모늄, 인산아미드 등의 무기인 화합물; 인산에스테르 화합물, 포스폰산 화합물, 포스핀산 화합물, 포스핀옥시드 화합물, 포스포란 화합물, 유기계 함질소인 화합물, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(2,5－디히드로옥시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(2,7-디히드로옥시나프틸)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드 등의 환상 유기 인 화합물, 및 그것을 에폭시 수지나 페놀 수지 등의 화합물과 반응시킨 유도체 등의 유기 인 화합물; 트리아진 화합물, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물, 페노티아진 등의 질소계 난연제; 실리콘 오일, 실리콘 고무, 실리콘 수지 등의 실리콘계 난연제; 금속 수산화물, 금속 산화물, 금속탄산염 화합물, 금속분, 붕소 화합물, 저융점 유리 등의 무기 난연제 등을 들 수 있다. 이들 난연제는, 단독으로도 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 이들 난연제를 이용하는 경우는, 전체 수지 조성물 중 0.1~20질량%의 범위인 것이 바람직하다.

[0151] 본 발명의 경화물은, 상기 활성 에너지선 경화성 수지 조성물에, 활성 에너지선을 조사함으로써 얻을 수 있다. 상기 활성 에너지선으로서는, 예를 들면, 자외선, 전자선, α선, β선, γ선 등의 전리 방사선을 들 수 있다. 또한, 상기 활성 에너지선으로서, 자외선을 이용하는 경우, 자외선에 의한 경화 반응을 효율 좋게 행함에 있어서, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 하에서 조사해도 되고, 공기 분위기 하에서 조사해도 된다.

[0152] 자외선 발생원으로서는, 실용성, 경제성의 면에서 자외선 램프가 일반적으로 이용되고 있다. 구체적으로는, 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 제논 램프, 갈륨 램프, 메탈 할라이드 램프, 태양광, LED 등을 들 수 있다.

[0153] 상기 활성 에너지선의 적산 광량은, 특히 제한되지 않지만, 0.1~50kJ/㎡인 것이 바람직하고, 0.5~10kJ/㎡인 것이 보다 바람직하다. 적산 광량이 상기 범위이면, 미경화 부분의 발생의 방지 또는 억제를 할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0154] 또, 상기 활성 에너지선의 조사는, 1단계로 행해도 되고, 2단계 이상으로 나눠서 행해도 된다.

[0155] 본 발명의 물품은, 상기 경화물로 이루어지는 도막을 갖는 것이다. 상기 물품으로서는, 예를 들면, 휴대 전화, 가전 제품, 자동차 내외 장재, OA 기기 등의 플라스틱 성형품이나, 반도체 디바이스, 표시 디바이스, 촬상 디바이스 등을 들 수 있다.

[0156] [실시예]

[0157] 이하, 실시예와 비교예에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또, 본 발명은, 이하에 든 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0158] (합성예 1: 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)의 조제)

[0159] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 123질량부를 넣고, 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지 「EPICLON N-680」(디아이씨가부시키가이샤제, 연화점 86℃, 에폭시 당량: 214g/eq)(이하, 「에폭시 수지(1)」로 약기한다) 214질량부를 용해하고, 디부틸히드록시톨루엔 0.9질량부, 메토퀴논 0.2질량부 더한 후, 아크릴산 72질량부, 트리페닐포스핀 1.4질량부를 첨가하여, 공기를 불어넣으면서 120℃에서 10시간 반응을 행했다. 이어서, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 72질량부, 테트라히드로무수프탈산 76질량부를 더하고 110℃에서 3시간 반응하여, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)를 얻었다. 이 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)의 불휘발분은 65질량%이고, 고형분 산가는 80mgKOH/g이었다.

[0160] (합성예 2: 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A2)의 조제)

[0161] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 노볼락형 페놀 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「PHENOLITE TD-2093」페놀성 수산기 당량 104g/eq) 104질량부, 프로필렌카보네이트 53.6질량부, 50% 수산화칼륨 수용액 1.1질량부를 첨가하고, 질소 분위기 하에서 170℃로 승온했다. 프로필렌카보네이트 53.6질량부를 발포를 보면서, 분할로 첨가하고, 10시간 반응시켜, 폴리올 수지(1)를 얻었다. 이 폴리올 수지(1)의 수산기 당량은, 172g/당량이었다. 이어서, 톨루엔 143질량부, 얻어진 폴리올 수지(1) 172질량부, 아크릴산 41질량부, 파라톨루엔설폰산 6.4질량부, 메토퀴논 1.1질량부를 첨가하고, 공기를 불어넣고, 교반하면서, 85℃에서 감압하고, 환류시키면서 20시간 반응시켰다. 그 후, 50℃까지 냉각하여, 얻어진 반응 용액을 수세했다. 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 111질량부, 디부틸히드록시톨루엔 0.5질량부, 메토퀴논 0.1질량부를 첨가하고, 80℃에서 톨루엔을 탈용제했다. 이어서, 테트라히드로무수프탈산 57.8질량부, 트리페닐포스핀 1.0질량부를 첨가하고, 110℃에서 8시간 반응시켜, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A2)를 얻었다. 이 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A2)의 불휘발분은 70질량%이고, 고형분 산가는 79mgKOH/g이었다.

[0162] (합성예 3: 금속염(1)의 조제)

[0163] 네오데칸산 44.7질량부와 수산화나트륨 9.3질량부를 80℃에서 반응하고, 황산망간 20.0질량부를 더하여 80℃에서 반응시켰다. 부생하는 황산나트륨을 수세 후, 130℃에서 감압 탈수하고, 벤질알코올 37.5질량부를 더하여 네오데칸산망간 용액〔금속염(1)〕 93.6질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(1) 중의 망간 함유량은, 6.84질량%였다.

[0164] (합성예 4: 금속염(2)의 조제)

[0165] 네오데칸산 42.6질량부와 수산화나트륨 7.1질량부를 80℃에서 반응하고, 황산제일철 21.8질량부를 더하여 80℃에서 반응시켰다. 부생하는 황산나트륨을 수세 후, 130℃에서 감압 탈수하고, 석유계 탄화수소 41.7질량부를 더하여 네오데칸산철 용액〔금속염(2)〕 84.1질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(2) 중의 철 함유량은, 5질량%였다.

[0166] (합성예 5: 금속염(3)의 조제)

[0167] 2-에틸헥산산 319.0질량부와 수산화코발트 100.0질량부를 130℃에서 반응하고, 130℃에서 감압 탈수 후, 석유계 탄화수소 134.2질량부를 더하여 2-에틸헥산산 코발트 용액〔금속염(3)〕 502.3질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(3) 중의 코발트 함유량은, 12질량%였다.

[0168] (합성예 6: 금속염(4)의 조제)

[0169] 네오데칸산 217.1질량부와 수산화나트륨 36.0질량부를 80℃에서 반응시키고, 추가로 황산동 100.0질량부를 더하

여 80℃에서 반응시켰다. 부생하는 황산나트륨을 수세 후, 130℃에서 감압 탈수하고 석유계 탄화수소 76.2질량부를 더하여 네오데칸산구리 용액〔금속염(4)〕 301.6질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(4) 중의 구리 함유량은, 8질량%였다.

[0170] (합성예 7: 금속염(5)의 조제)

[0171] 2-에틸헥산산 277.0질량부와 산화 아연 100.0질량부를 120℃에서 반응하고, 120℃에서 감압 탈수 후, 2-에틸헥산산아연〔금속염(5)〕 354.5질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(5) 중의 아연 함유량은, 22질량%였다.

[0172] (합성예 8: 금속염(6)의 조제)

[0173] 2-에틸헥산산 330.6질량부와 산화 비스무트 125.0질량부를 130℃에서 반응하고, 130℃에서 감압 탈수 후, 2-에틸헥산산비스무트〔금속염(6)〕 439.5질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(6) 중의 비스무트 함유량은, 25질량%였다.

[0174] (합성예 9: 금속염(7)의 조제)

[0175] 2-에틸헥산산 44.3질량부와 수산화나트륨 11.8질량부를 80℃에서 반응하고, 추가로 염화희토류 용액 69.0질량부를 더하여, 130℃에서 감압 탈수 후, 석유계 탄화수소 155.8질량부, 2-에틸헥산산 11.3질량부, 부틸디글리콜 5.1질량부를 더하여 2-에틸헥산산희토류 용액〔금속염(7)〕 218.5질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(7) 중의 세륨 함유량은, 6질량%였다.

[0176] (합성예 10: 금속염(8)의 조제)

[0177] 2-에틸헥산산 223.9질량부와 수산화바륨 150.0질량부를 110℃에서 반응하고, 90℃에서 감압 탈수 후, 석유계 탄화수소 127.7질량부, 부틸디글리콜 12.8질량부를 더하여 2-에틸헥산산바륨 용액〔금속염(8)〕 418.5질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(8) 중의 바륨 함유량은, 15질량%였다.

[0178] (합성예 11: 금속염(9)의 조제)

[0179] 네오데칸산 224.8질량부와 산화네오디뮴 60.0질량부를 130℃에서 반응하고, 130℃에서 감압 탈수 후, 시클로헥산 306.9질량부를 더하여 네오데칸산네오디뮴 용액〔금속염(9)〕 570.0질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(9) 중의 네오디뮴 함유량은, 8.8질량%였다.

[0180] (합성예 12: 금속염(10)의 조제)

[0181] 2-에틸헥산산 131.5질량부와 탄산지르코늄 200.0질량부를 115℃에서 반응하고, 90℃에서 감압 탈수 후, 석유계 탄화수소 61.3질량부를 더하여 2-에틸헥산산지르코늄 용액〔금속염(10)〕 247.5질량부를 얻었다. 얻어진 금속염(10) 중의 지르코늄 함유량은, 24질량%였다.

[0182] (합성예 13: 화합물(B1)의 조제)

[0183] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 1-메틸이미다졸(분자량 82.1g/mol) 41질량부, 합성예 8에서 얻은 금속염(6) 417.5질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B1)을 얻었다. 또, 금속염(6)의 금속 1몰에 대한 1-메틸이미다졸의 몰수는, 1.0이었다.

[0184] (합성예 14: 화합물(B2)의 조제)

[0185] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 2-메틸이미다졸(분자량 82.1g/mol) 41질량부, 합성예 11에서 얻은 금속염(9) 818.3질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B2)을 얻었다. 또, 금속염(9)의 금속 1몰에 대한 2-메틸이미다졸의 몰수는, 1.0이었다.

[0186] (합성예 15: 화합물(B3)의 조제)

[0187] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 4-메틸이미다졸(분자량 82.1g/mol) 41질량부, 합성예 5에서 얻은 금속염(3) 245.1질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B3)을 얻었다. 또, 금속염(3)의 금속 1몰에 대한 4-메틸이미다졸의 몰수는, 1.0이었다.

[0188] (합성예 16: 화합물(B4)의 조제)

[0189] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액

250.1질량부를 얻었다. 이어서, 4-메틸이미다졸 6질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B4)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 4-메틸이미다졸의 몰수는, 2.0이었다.

[0190] (합성예 17: 화합물(B5)의 조제)

[0191] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 4-메틸이미다졸 41질량부, 합성예 12에서 얻은 금속염(10) 189.8질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B5)을 얻었다. 또, 금속염(10)의 금속 1몰에 대한 4-메틸이미다졸의 몰수는, 1.0이었다.

[0192] (합성예 18: 화합물(B6)의 조제)

[0193] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 4-메틸이미다졸 41질량부, 합성예 7에서 얻은 금속염(5) 148.5질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B6)을 얻었다. 또, 금속염(5)의 금속 1몰에 대한 4-메틸이미다졸의 몰수는, 1.0이었다.

[0194] (합성예 19: 화합물(B7)의 조제)

[0195] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 4-메틸이미다졸 41질량부, 합성예 9에서 얻은 금속염(7) 1166.1질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B7)을 얻었다.또, 금속염(7)의 금속 1몰에 대한 4-메틸이미다졸의 몰수는, 1.0이었다.

[0196] (합성예 20: 화합물(B8)의 조제)

[0197] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 디아자비시클로운데센(분자량 152.2g/mol) 76질량부, 합성예 10에서 얻은 금속염(8) 457.7질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B8)을 얻었다. 또, 금속염(8)의 금속 1몰에 대한 디아자비시클로운데센의 몰수는, 1.0이었다.

[0198] (합성예 21: 화합물(B9)의 조제)

[0199] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 디아자비시클로운데센(분자량 152.2g/mol) 11.1질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B9)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 디아자비시클로운데센의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0200] (합성예 22: 화합물(B10)의 조제)

[0201] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 디아자비시클로노넨(분자량 124.2g/mol) 9.0질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B10)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 디아자비시클로노넨의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0202] (합성예 23: 화합물(B11)의 조제)

[0203] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-비피리딘(분자량 156.2g/mol) 11.4질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B11)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-비피리딘의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0204] (합성예 24: 화합물(B12)의 조제)

[0205] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 20.6질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B12)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0206] (합성예 25: 화합물(B13)의 조제)

[0207] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 10.3질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B13)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 1.5였다.

[0208] (합성예 26: 화합물(B14)의 조제)

[0209] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 61.7질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B14)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 4.0이었다.

[0210] (합성예 27: 화합물(B15)의 조제)

[0211] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 102.8질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B15)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 6.0이었다.

[0212] (합성예 28: 화합물(B16)의 조제)

[0213] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 205.5질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B16)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 11.0이었다.

[0214] (합성예 29: 화합물(B17)의 조제)

[0215] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 8-퀴놀리놀(분자량 145.2g/mol) 72.5질량부, 합성예 8에서 얻은 금속염(6) 418질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B17)을 얻었다. 또, 금속염(6)의 금속 1몰에 대한 8-퀴놀리놀의 몰수는, 1.0이었다.

[0216] (합성예 30: 화합물(B18)의 조제)

[0217] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 디아자비시클로운데센(분자량 152.2g/mol) 76질량부, 합성예 6에서 얻은 금속염(4) 396.9질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B18)을 얻었다. 또, 금속염(4)의 금속 1몰에 대한 디아자비시클로운데센의 몰수는, 1.0이었다.

[0218] (합성예 31: 화합물(B19)의 조제)

[0219] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 디아자비시클로운데센(분자량 152.2g/mol) 38질량부, 합성예 4에서 얻은 금속염(2) 893.1질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B19)을 얻었다. 또, 금속염(2)의 금속 1몰에 대한 디아자비시클로운데센의 몰수는, 1.0이었다.

[0220] (합성예 32: 화합물(B20)의 조제)

[0221] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 1,2-시클로헥산디아민(분자량 114.19g/mol) 4.2질량부를 첨가하고, 70℃에서 1

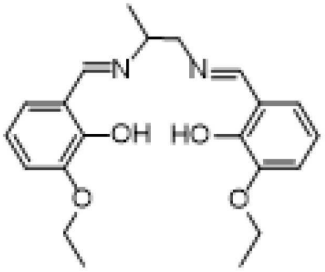
시간 교반하여, 목적의 화합물(B20)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 1,2-시클로헥산디아민의 몰수는, 1.5였다.

[0222] (합성예 33: 화합물(B21)의 조제)

[0223] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 4-디메틸아미노피리딘(분자량 122.2g/mol) 8.9질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B21)을 얻었다. 또, 금속염(2)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 4-디메틸아미노피리딘의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0224] (합성예 34: 화합물(B22)의 조제)

[0225] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 하기 구조식으로 표시되는 화합물(분자량 370.4g/mol) 27.0질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B22)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 하기 구조식으로 표시되는 화합물의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0226] 

[0227] (합성예 35: 화합물(B23)의 조제)

[0228] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 티오젖산(분자량 106.1g/mol) 7.7질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B22)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 티오젖산의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0229] (합성예 36: 화합물(B24)의 조제)

[0230] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 8-퀴놀리놀(분자량 145.2g/mol) 36.3질량부, 합성예 8에서 얻은 금속염(6) 418질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B17)을 얻었다. 또, 금속염(6)의 금속 1몰에 대한 8-퀴놀리놀의 몰수는, 0.5였다.

[0231] (합성예 37: 화합물(B25)의 조제)

[0232] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 5에서 얻은 금속염(3) 39.9질량부와 벤질알코올 139.8질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 2-에틸헥산산 코발트와 피콜린산의 착체 용액 189.7질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-비피리딘(분자량 156.2g/mol) 12.69질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B25)을 얻었다. 또, 금속염(3)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-비피리딘의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0233] (합성예 38: 화합물(B26)의 조제)

[0234] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 5에서 얻은 금속염(3) 39.9질량부와 벤질알코올 139.8질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 2-에틸헥산산 코발트와 피콜린산의 착체 용액 189.7질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 22.94질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B26)을 얻었다. 또, 금속염(3)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0235] (합성예 39: 화합물(B27)의 조제)

[0236] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 5에서 얻은 금속염(3) 39.9질량부와 벤질알코올 139.8질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 2-에틸헥산산 코발트와 피콜린산의 착체 용액 189.7질량부를 얻었다. 이어서, 8-퀴놀리놀(분자량 145.2g/mol) 11.79질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B27)을 얻었다. 또, 금속염(3)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 8-퀴놀리놀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0237] (합성예 40: 화합물(B28)의 조제)

[0238] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 7에서 얻은 금속염(5) 24.2질량부와 벤질알코올 136.7질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 2-에틸헥산산 아연과 피콜린산의 착체 용액 170.8질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-비피리딘(분자량 156.2g/mol) 12.68질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B28)을 얻었다. 또, 금속염(5)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-비피리딘의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0239] (합성예 41: 화합물(B29)의 조제)

[0240] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 7에서 얻은 금속염(5) 24.2질량부와 벤질알코올 136.7질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 2-에틸헥산산아연과 피콜린산의 착체 용액 170.8질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 22.92질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B29)을 얻었다. 또, 금속염(5)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0241] (합성예 42: 화합물(B30)의 조제)

[0242] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 7에서 얻은 금속염(5) 24.2질량부와 벤질알코올 136.7질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 2-에틸헥산산아연과 피콜린산의 착체 용액 170.8질량부를 얻었다. 이어서, 1,2-시클로헥산디아민(분자량 114.19g/mol) 4.63질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B30)을 얻었다. 또, 금속염(5)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및, 1,2-시클로헥산디아민의 합계 몰수는, 1.5였다.

[0243] (합성예 43: 화합물(B31)의 조제)

[0244] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 붕산트리부틸 18.88질량부와 벤질알코올 115.5질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 붕산트리부틸과 피콜린산의 착체 용액 144.4질량부를 얻었다. 이어서, 8-퀴놀리놀(분자량 145.2g/mol) 11.79질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B31)을 얻었다. 또, 붕산트리부틸의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 8-퀴놀리놀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0245] (합성예 44: 화합물(B32)의 조제)

[0246] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 4에서 얻은 금속염(2) 90.73질량부와 벤질알코올 189.7질량부와 피콜린산 10.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산철과 피콜린산의 착체 용액 290.4질량부를 얻었다. 이어서, 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀(분자량 282.2g/mol) 22.92질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B32)을 얻었다. 또, 금속염(2)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2,2'-[프로판-1,2-디일비스(아자닐릴리덴메타닐릴리덴)]디페놀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0247] (합성예 45: 화합물(B33)의 조제)

[0248] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2-피콜릴아민(분자량 108.1g/mol) 7.88질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B33)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2-피콜릴아민의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0249] (합성예 46: 화합물(B34)의 조제)

[0250] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 2-피콜릴아민(분자량 108.1g/mol) 30질량부, 합성예 6에서 얻은 금속염(4) 220.3질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B34)을 얻었다. 또, 금속염(4)의 금속 1몰에 대한 2-피콜릴아민의 몰수는, 1.0이었다.

[0251] (합성예 47: 화합물(B35)의 조제)

[0252] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 2-피콜릴아민(분자량 108.1g/mol) 30질량부, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 222.8질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B35)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 2-피콜릴아민의 몰수는, 1.0이었다.

[0253] (합성예 48: 화합물(B36)의 조제)

[0254] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 2-피콜린아미드(분자량 122.1g/mol) 30질량부, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 197.2질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B36)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 2-피콜린아미드의 몰수는, 1.0이었다.

[0255] (합성예 49: 화합물(B37)의 조제)

[0256] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 2-피콜린아미드(분자량 122.1g/mol) 8.9질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B37)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 2-피콜린아미드의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0257] (합성예 50: 화합물(B38)의 조제)

[0258] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서, 1,10-페난트롤린(분자량 180.2g/mol) 13.13질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B38)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 1,10-페난트롤린의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0259] (합성예 51: 화합물(B39)의 조제)

[0260] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서 트리스(디에틸아미노)포스핀(분자량 247.4g/mol) 18.03질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B39)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 트리스(디에틸아미노)포스핀의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0261] (합성예 52: 화합물(B40)의 조제)

[0262] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 네오데칸산망간과 피콜린산의 착체 용액 250.1질량부를 얻었다. 이어서 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판(분자량 412.4g/mol) 30.06질량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 교반하여, 목적의 화합물(B40)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산 및 1,3-비스((디페닐포스피노)프로판의 합계 몰수는, 2.0이었다.

[0263] (합성예 53: 화합물(B41)의 조제)

[0264] 온도계, 교반기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 금속염(1) 29.4질량부와 벤질알코올 211.7질량부와 피콜린산 9.0질량부를 더하고 50℃에서 1시간 반응하여, 목적의 화합물(B41)을 얻었다. 또, 금속염(1)의 금속 1몰에 대한 피콜린산의 몰수는, 1.0이었다.

[0265] (실시예 1: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(1)의 조제)

[0266] 합성예 1에서 얻은 불휘발분 65질량%의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1) 100질량부(고형분으로서 65질량부)와, 합성예 13에서 얻은 화합물(B1) 0.65질량부(고형분)와, 경화제로서 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지

(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」, 에폭시 당량: 214) 19.7질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(1)을 얻고, 이어서, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 10.6질량부와, 광중합성개시제(IGM Resins사제 「Omnirad 907」) 3.3질량부와, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 6.4질량부와, 2-에틸-4-메틸-이미다졸 0.4질량부와, 프탈로시아닌그린 0.5질량부를 혼합하여, 활성 에너지 경화성 수지 조성물(1)을 얻었다.

[0267] (실시예 2~44: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(2)~(44)의 조제)

[0268] 표 1~4에 나타내는 배합 비율로 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(2)~(44)을 얻었다.

[0269] (비교예 1: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R1)의 조제)

[0270] 합성예 1에서 얻은 불휘발분 65질량%의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1) 100질량부(고형분으로서 65질량부)와, 1-메틸이미다졸 0.65질량부와, 경화제로서 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」, 에폭시 당량: 214) 19.7질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(1)을 얻고, 이어서, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 10.4질량부와, 광중합성개시제(IGM Resins사제 「Omnirad 907」) 3.3질량부와, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 6.5질량부와, 2-에틸-4-메틸-이미다졸 0.4질량부와, 프탈로시아닌그린 0.5질량부를 혼합하여, 활성 에너지 경화성 수지 조성물(R1)을 얻었다.

[0271] (비교예 2: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R2)의 조제)

[0272] 합성예 1에서 얻은 불휘발분 65질량%의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1) 100질량부(고형분으로서 65질량부)와, 금속염(6) 0.65질량부(고형분)와, 경화제로서 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」, 에폭시 당량: 214) 19.7질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(1)을 얻고, 이어서, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 10.4질량부와, 광중합성개시제(IGM Resins사제 「Omnirad 907」) 3.3질량부와, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 6.5질량부와, 2-에틸-4-메틸-이미다졸 0.4질량부와, 프탈로시아닌그린 0.5질량부를 혼합하여, 활성 에너지 경화성 수지 조성물(R2)을 얻었다.

[0273] 상기의 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(1)~(44), (R1) 및 (R2)를 이용하여, 하기의 평가를 행했다.

[0274] [작업 안정성의 평가 방법]

[0275] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을, 어플리케이터를 이용하여 유리 기재 상에 막두께 50㎛가 되도록 도포한 후, 80℃에서 각각 20분간, 30분간, 40분간, 50분간, 60분간, 70분간, 80분간 건조시켜, 건조 시간이 상이한 샘플을 작성했다. 이들을 1% 탄산나트륨 수용액에서 30℃ 180초간 현상하고, 기재 상에 잔사가 남지 않은 샘플의 80℃에서의 건조 시간을 건조 관리 폭으로서 평가했다. 또, 건조 관리 폭이 길수록 작업 안정성이 우수한 것을 나타낸다.

[0276] 실시예 1~44에서 제작한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(1)~(44), 및 비교예 1 및 2에서 제작한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R1) 및 (R2)의 조성 및 평가 결과를 표 1~4에 나타낸다.

[0277] [표 1]

표 1		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
조성 (질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지 (A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	화합물 (B1)	1.0											
	화합물 (B2)		1.0										
	화합물 (B3)			1.0									
	화합물 (B4)				1.0								
	화합물 (B5)					1.0							
	화합물 (B6)						1.0						
	화합물 (B7)							1.0					
	화합물 (B8)								1.0				
	화합물 (B9)									1.0			
	화합물 (B10)										1.0		
	화합물 (B11)											1.0	
	화합물 (B12)												1.0
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	2-에틸-4-메틸-이미다졸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	프탈로시아닌그린	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
평가	작업 안정성 [건조 관리 폭 (분)]	50	50	50	60	40	50	70	40	60	60	60	60

[0278]

[0279] [표 2]

표 2		실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
조성 (질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	화합물 (B13)	1.0											
	화합물 (B14)		1.0										
	화합물 (B15)			1.0									
	화합물 (B16)				1.0								
	화합물 (B17)					1.0							
	화합물 (B18)						1.0						
	화합물 (B19)							1.0					
	화합물 (B20)								1.0				
	화합물 (B21)									1.0			
	화합물 (B22)										1.0		
	화합물 (B23)											1.0	
	화합물 (B24)												1.0
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	2-에틸-4-메틸-이미다졸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	프탈로시아닌그린	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
평가	작업 안정성 [건조 관리 폭(분)]	70	60	50	50	70	40	40	70	60	40	40	60

[0280]

[0281] [표 3]

표 3		실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33	실시예 34	실시예 35	실시예 36
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)
조성(질량부)	산기 및 중합성불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	화합물(B25)	1.0											
	화합물(B26)		1.0										
	화합물(B27)			1.0									
	화합물(B28)				1.0								
	화합물(B29)					1.0							
	화합물(B30)						1.0						
	화합물(B31)							1.0					
	화합물(B32)								1.0				
	화합물(B33)									1.0			
	화합물(B34)										1.0		
	화합물(B35)											1.0	
	화합물(B36)												1.0
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	2-에틸-4메틸-이미다졸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	프탈로시아닌그린	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
평가	작업 안정성 [건조 관리 폭(분)]	60	60	50	50	50	50	50	40	50	50	50	60

[0282]

[0283] [표 4]

표 4		실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	비교예 1	비교예 2
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(R1)	(R2)
조성 (질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65		65	65
	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A2)								70		
	화합물 (B12)						2.0	3.25			
	화합물 (B37)	1.0									
	화합물 (B38)		1.0								
	화합물 (B39)			1.0							
	화합물 (B40)				1.0						
	화합물 (B41)					1.0			1.0		
	1-메틸이미다졸									0.65	
	금속염 (6)										0.65
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	20.9	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	11.3	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5	3.3	3.3
	디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.0	6.5	6.5
	2-에틸-4메틸-이미다졸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	프탈로시아닌그린	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
평가	작업 안정성 [건조 관리 폭 (분)]	50	60	60	60	60	50	40	90	-	60

[0284]

[0285] (실시예 45: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(45)의 조제)

[0286] 합성예 1에서 얻은 불휘발분 65질량%의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1) 100질량부(고형분으로서 65질량부)와, 합성예 13에서 얻은 화합물(B1) 0.65질량부(고형분)와, 경화제로서 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」, 에폭시 당량: 214) 19.7질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(1)을 얻고, 이어서, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 10.6질량부와, 광중합성개시제(IGM Resins사제 「Omnirad 907」) 3.3질량부를 혼합하여, 활성 에너지 경화성 수지 조성물(45)을 얻었다.

[0287] (실시예 46~88: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(46)~(88)의 조제)

[0288] 표 5~8에 나타내는 배합 비율로 실시예 45와 마찬가지의 방법에 의해, 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(46)~(88)을 얻었다.

[0289] (비교예 3: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R3)의 조제)

[0290] 합성예 1에서 얻은 불휘발분 65질량%의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1) 100질량부(고형분으로서 65질량부)와, 1-메틸이미다졸 0.65질량부와, 경화제로서 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」, 에폭시 당량: 214) 19.7질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(1)을 얻고, 이어서, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 10.4질량부와, 광중합성개시제(IGM Resins사제 「Omnirad 907」) 3.3질량부를 혼합하여, 활성 에너지 경화성 수지 조성물(R3)을 얻었다.

[0291] (비교예 4: 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R4)의 조제)

[0292] 합성예 1에서 얻은 불휘발분 65질량%의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1) 100질량부(고형분으로서 65질량부)와, 금속염(6) 0.65질량부(고형분)와, 경화제로서 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」, 에폭시 당량: 214) 19.7질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(1)을 얻고, 이어서, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 10.4질량부와, 광중합성개시제(IGM Resins사제 「Omnirad 907」) 3.3질량부를 혼합하여, 활성 에너지 경화성 수지 조성물(R4)을 얻었다.

[0293] 상기의 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(45)~(88), (R3) 및 (R4)를 이용하여, 하기의 평가를 행했다.

[0294] [내열성의 평가 방법]

[0295] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을, 어플리케이터를 이용해서 동박(후루카와산교가부시키가이샤제, 전해 동박 「F2-WS」18㎛) 상에 막두께 50㎛가 되도록 도포하고, 80℃에서 30분 건조시켰다. 이어서, 메탈 할라이드 램프를 이용하여 10kJ/㎡의 자외선을 조사한 후, 160℃에서 1시간 가열하여, 경화 도막을 얻었다. 이어서, 상기 경화 도막을 동박에서 박리하여, 경화물을 얻었다. 상기 경화물로부터 6mm×35mm의 시험편을 잘라내고, 점탄성 측정 장치(DMA:레오메트릭사제 고체 점탄성 측정 장치 「RSAII」, 인장법: 주파수 1Hz, 승온 속도 3℃/분)를 이용하여, 탄성률 변화가 최대로 되는 온도를 유리 전이 온도로서 평가했다. 또, 유리 전이 온도가 높을수록 내열성이 우수한 것을 나타낸다.

[0296] [기재 밀착성의 평가 방법]

[0297] 기재 밀착성의 평가는, 필 강도의 측정에 의해 행했다.

[0298] <시험편 1의 제작>

[0299] 동박(후루카와산교가부시키가이샤제, 전해 동박 「F2-WS」18㎛) 상에 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물을 50㎛의 어플리케이터로 도포하고, 메탈 할라이드 램프를 이용하여 10kJ/㎡의 자외선을 조사한 후, 160℃에서 1시간 가열하여, 시험편 1을 얻었다.

[0300] <필 강도의 측정 방법>

[0301] 상기 시험편 1을 폭 1cm, 길이 12cm의 크기로 잘라내고, 박리 시험기(가부시키가이샤A&D제 「A&D텐시론」, 박리 속도 50mm/분)를 이용하여 90° 필 강도를 측정했다.

[0302] [잠재성의 평가 방법]

[0303] 잠재성의 평가는, DSC의 측정에 의해 행했다.

[0304] 시차 주사 열량 분석 장치(METTOLER TOLEDO주식회사제 「DSC3+」, 샘플량 4.0~8.0mg, 알루미늄제 샘플 팬 사이즈 φ5×2.5mm, 승온 속도 3℃/분, 질소 유량 40ml/분, 온도 범위 0~180℃)에 의해 발열 개시 온도를 측정했다. 또, 발열 개시 온도는, 컴퓨터에 의해 자동 계산한 「온세트(Onset)온도」에 의해 판단했다.

[0305] 실시예 45~88에서 제작한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(45)~(88), 및 비교예 3 및 4에서 제작한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물(R3) 및 (R4)의 조성 및 평가 결과를 표 5~8에 나타낸다.

[0306] [표 5]

표 5		실시예 45	실시예 46	실시예 47	실시예 48	실시예 49	실시예 50	실시예 51	실시예 52	실시예 53	실시예 54	실시예 55	실시예 56
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(45)	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)
조성(질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	화합물(B1)	1.0											
	화합물(B2)		1.0										
	화합물(B3)			1.0									
	화합물(B4)				1.0								
	화합물(B5)					1.0							
	화합물(B6)						1.0						
	화합물(B7)							1.0					
	화합물(B8)								1.0				
	화합물(B9)									1.0			
	화합물(B10)										1.0		
	화합물(B11)											1.0	
	화합물(B12)												1.0
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
평가	내열성(DMA, Tg, ℃)	185	185	180	189	177	181	176	168	186	189	182	165
	밀착성(N/cm)	0.495	0.541	0.464	0.618	0.629	0.630	0.663	0.642	0.531	0.530	0.555	0.511
	잠재성(DSC, 발열 개시 온도, ℃)	131	132	133	134	130	135	161	128	137	141	148	154

[0307]

[0308] [표 6]

표 6		실시예 57	실시예 58	실시예 59	실시예 60	실시예 61	실시예 62	실시예 63	실시예 64	실시예 65	실시예 66	실시예 67	실시예 68
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(57)	(58)	(59)	(60)	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)
조성(질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	화합물(B13)	1.0											
	화합물(B14)		1.0										
	화합물(B15)			1.0									
	화합물(B16)				1.0								
	화합물(B17)					1.0							
	화합물(B18)						1.0						
	화합물(B19)							1.0					
	화합물(B20)								1.0				
	화합물(B21)									1.0			
	화합물(B22)										1.0		
	화합물(B23)											1.0	
	화합물(B24)												1.0
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
평가	내열성(DMA, Tg, ℃)	169	177	170	172	180	186	172	184	189	158	152	159
	밀착성(N/cm)	0.591	0.588	0.583	0.600	0.649	0.501	0.495	0.520	0.567	0.461	0.536	0.593
	잠재성(DSC, 발열 개시 온도 , ℃)	159	155	157	155	164	133	134	155	133	147	141	170

[0309]

[0310] [표 7]

표 7		실시예 69	실시예 70	실시예 71	실시예 72	실시예 73	실시예 74	실시예 75	실시예 76	실시예 77	실시예 78	실시예 79	실시예 80
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)	(79)	(80)
조성 (질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	화합물 (B25)	1.0											
	화합물 (B26)		1.0										
	화합물 (B27)			1.0									
	화합물 (B28)				1.0								
	화합물 (B29)					1.0							
	화합물 (B30)						1.0						
	화합물 (B31)							1.0					
	화합물 (B32)								1.0				
	화합물 (B33)									1.0			
	화합물 (B34)										1.0		
	화합물 (B35)											1.0	
	화합물 (B36)												1.0
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
평가	내열성 (DMA, Tg, ℃)	185	179	182	176	186	184	185	177	177	176	176	184
	밀착성 (N/cm)	0.492	0.570	0.467	0.542	0.499	0.462	0.661	0.740	0.644	0.798	0.630	0.566
	잠재성 (DSC, 발열 개시 온도, ℃)	155	154	159	151	154	152	149	149	143	146	146	150

[0311]

[0312] [표 8]

표 8		실시예 81	실시예 82	실시예 83	실시예 84	실시예 85	실시예 86	실시예 87	실시예 88	비교예 3	비교예 4
활성 에너지선 경화성 수지 조성물		(81)	(82)	(83)	(84)	(85)	(86)	(87)	(88)	(R3)	(R4)
조성 (질량부)	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1)	65	65	65	65	65	65	65		65	65
	산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A2)								70		
	화합물 (B12)						2.0	3.25			
	화합물 (B37)	1.0									
	화합물 (B38)		1.0								
	화합물 (B39)			1.0							
	화합물 (B40)				1.0						
	화합물 (B41)					1.0			1.0		
	1-메틸이미다졸									0.65	
	금속염 (6)										0.65
	경화제	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	20.6	19.7	19.7
	유기 용제	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	11.1	10.6	10.6
	광중합개시제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5	3.3	3.3
평가	내열성 (DMA, Tg, ℃)	181	179	180	182	184	171	178	155	161	154
	밀착성 (N/cm)	0.578	0.498	0.543	0.512	0.645	0.521	0.546	0.674	0.408	0.451
	잠재성 (DSC, 발열 개시 온도, ℃)	159	152	147	141	151	149	144	137	61	-

[0313]

[0314] 또, 표 1~8에 있어서의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지(A1), 및 화합물(B1)~(B41)의 질량부의 기재는, 고형분값이다.

[0315] 표 4 중의 「-」는, 현상 불가를 나타낸다.

[0316] 표 8 중의 「-」는, 발열 개시 온도를 확인할 수 없고 반응하지 않았음을 나타낸다.

[0317] 표 1~8 중의 「경화제」는, 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제 「EPICLON N-680」)를 나타낸다.

[0318] 표 1~8 중의 「유기 용제」는, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 나타낸다.

[0319] 표 1~8 중의 「광중합개시제」는, IGM Resins사제 「Omnirad 907」을 나타낸다.

[0320] 표 1~4에 나타낸 실시예 1~44는, 본 발명의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지와, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물 및 금속염을 필수 원료로 하는 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물을 이용한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 예이다. 이들 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은 우수한 작업 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0321] 또한, 표 5~8에 나타낸 실시예 45~88은, 본 발명의 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지와, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물 및 금속염을 필수 원료로 하는 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물을 이용한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 예이다. 이들 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 우수한 잠재성을 갖고, 또한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화물은, 우수한 내열성 및 기재 밀착성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0322] 한편, 비교예 1 및 3은, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지와, 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로 원자를 분자 내에 갖는 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물을 이용한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 예이다. 이 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 작업 안정성 및 잠재성이 현저하게 불충분하고, 또한, 이 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화물은, 내열성 및 기재 밀착성에 관해서도 불충분한 것을 확인할 수 있었다.

[0323] 비교예 2 및 4는, 산기 및 중합성 불포화기를 갖는 수지와, 금속염을 함유하는 경화성 수지 조성물을 이용한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 예이다. 이 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은, 잠재성이 현저하게 불충분하고, 또한, 이 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 경화물은, 내열성 및 기재 밀착성에 관해서도 불충분한 것을 확인할 수 있었다.