(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0032949
(43) 공개일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/045 (2016.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01) *C08G 59/66* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 175/14 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/045 (2013.01)
C08F 290/067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7004301
(22) 출원일자(국제) 2022년07월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/027061
(87) 국제공개번호 WO 2023/286701
국제공개일자 2023년01월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-116461 2021년07월14일 일본(JP)

(71) 출원인
나믹스 가부시끼가이샤
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치
(72) 발명자
오츠보, 고다이
일본 9503131 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내
스즈키, 후미야
일본 9503131 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내
사카타, 요코
일본 9503131 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물**

(57) 요 약

본 발명은, 열경화 처리에만 부친 경우에도 높은 경화성을 나타내고, 또한 UV 경화 처리 및 그것에 이어지는 열경화 처리에 의해, 적당한 유연성 및 신장성을 갖고, 종래의 UV-열경화형 접착제가 부여하는 경화물에 비해, 충격 흡수능이 향상된 경화물을 부여하는 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은, 하기 (A) 내지 (E): (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물 (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물 (C) 다관능 티올 화합물 (D) 광 라디칼 개시제 (E) 열경화 촉진제를 포함하는 경화성 수지 조성물이며, 상기 (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물에 포함되는 (메트)아크릴로일기의 총 수(총량), 상기 (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물에 포함되는 (메트)아크릴로일기의 총 수(총량), 및 상기 (C) 다관능 티올 화합물에 포함되는 티올기의 총 수(총량)가 소정의 관계를 만족시키는, 경화성 수지 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/67 (2013.01)
C08G 59/66 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
C09J 175/14 (2013.01)
C09J 4/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 (A) 내지 (E):

(A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물

(B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물

(C) 다관능 티올 화합물

(D) 광 라디칼 개시제

(E) 열경화 촉진제

를 포함하는 경화성 수지 조성물이며,

(B) (메트)아크릴레이트 화합물이 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하고,

[(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.001 내지 0.2이며,

[(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.5 내지 1.3인, 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (B) (메트)아크릴레이트 화합물이 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (F) 에폭시 수지를 더 포함하고,

[(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.5 내지 1.3이며,

[(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]<0.6인, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 다관능 티올 화합물이 3개 이상의 티올기를 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 다관능 티올 화합물이 3관능 티올 화합물 및/또는 4관능 티올 화합물을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 우레탄 화합물이 (메트)아크릴로일기를 2개 포함하는 우레탄 화합물을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는, 접착제.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물, 또는 제7항에 기재된 접착제를 경화시킴으로써 얻어지는, 경화물.

청구항 9

제8항에 기재된 경화물을 포함하는, 반도체 장치.

청구항 10

제8항에 기재된 경화물을 포함하는, 센서 모듈.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 경화성 수지 조성물, 그것을 포함하는 접착제, 그것을 경화시켜 얻어지는 경화물 및 그 경화물을 포함하는 반도체 장치 및 센서 모듈에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자외선(UV) 조사에 의한 경화(UV 경화), 및 그것에 이어지는 가열에 의한 경화(열경화)를 포함하는 2단계 처리에 의해 경화시키는 타입의 접착제(이하 「UV-열경화형 접착제」라고 칭함)는, 많은 분야에서 사용되고 있다(예를 들어 특허문헌 1을 참조). UV-열경화형 접착제는 UV를 접착제 전체에 조사할 수 없는 위치에 적용되는 경우에도, 가열에 의해 경화될 수 있기 때문에 유용하다(예를 들어 특허문헌 2를 참조). UV-열경화형 접착제에는, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 다관능 티올 화합물을 포함하는 경우가 있다.

[0003] UV-열경화형 접착제는 특히, 조립에 있어서 고정밀도의 위치 결정을 요하는 반도체 장치, 예를 들어 이미지 센서 모듈의 제조에 종종 사용되고 있다. 이미지 센서 모듈에서는, 각 부품 사이의 상대적인 위치 관계가 매우 중요하다. 그 때문에, 이미지 센서 모듈의 조립에서는, 각 부품의 위치 결정을 고정밀도로 행할 필요가 있다. UV-열경화형 접착제를 사용하면, UV 경화로 부품의 임시 고정을 행함으로써, 열경화 시에 있어서의 부품의 위치 어긋남을 방지할 수 있다. 또한, UV 경화로 각 부품이 임시 고정된 열경화 전의 중간 조립물을, 각 부품 사이의 상대적인 위치 관계를 변화시키지 않고, 열경화를 행하는 장소로 운반하는 것 등도 가능해진다. 그 때문에, 이미지 센서 모듈의 제조에 UV-열경화형 접착제를 사용하는 것은, 조립의 효율을 향상시키므로 매우 유용하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-077024호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2018/181421호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 종래의 UV-열경화형 접착제에서는, 접착 신뢰성이 불충분하다는 문제가 있었다. 각 부품을 UV-열경화형 접착제로 접착하여 조립물을 제작할 때, 자외선(UV) 조사에 의한 경화 처리(UV 경화 처리) 및 가열에 의한 경화 처리(열경화 처리)로 각 부품이 접착된 조립물이, 낙하 등에 의해 충격을 받는 경우가 있다. 그러한 경우, 종래의 UV-열경화형 접착제를 사용하여 제작된 조립물에서는, 접착된 부품(피착물)이 부분적으로, 또는 완전히 박리되어버리는 경우가 있었다.

[0006] 또한, 피착체의 구조에 따라서는, UV 경화 처리 시, 적용된 UV-열경화형 접착제 전체에 UV를 조사할 수 없는 영역이 피착체 중에 존재할 수 있다. 이러한 경우, UV 경화 처리 완료의 시점에서는, 적용된 UV-열경화형 접착제의 일부는 미반응인 채로, 접착에 기여하는 UV 경화물(UV 경화 처리만을 경험한 UV-열경화형 접착제)이 피착체

에 접하는 면적은 UV-열경화형 접착제가 피착체에 접하는 면적의 일부만이다. 이러한 경우도 있어, 열경화성이 우수한 UV-열경화형 접착제가 요망되고 있었다.

[0007] 본 발명은, 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해서, UV 경화 처리 및 열경화 처리 후, 낙하 등에 의해 충격을 받아도 피착물이 박리되지 않고, 또한 열경화 처리에만 부친 경우에도 높은 경화성을 나타내는, 접착 신뢰성이 우수한 UV-열경화형의 경화성 수지 조성물의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 도달하였다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하에 한정되는 것은 아니지만, 다음의 발명을 포함한다.

[0010] 1. 하기 (A) 내지 (E):

[0011] (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물

[0012] (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물

[0013] (C) 다관능 티올 화합물

[0014] (D) 광 라디칼 개시제

[0015] (E) 열경화 촉진제

[0016] 를 포함하는 경화성 수지 조성물이며,

[0017] (B) (메트)아크릴레이트 화합물이 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하고,

[0018] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.001 내지 0.2이며,

[0019] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.5 내지 1.3인, 경화성 수지 조성물.

[0020] 2. (B) (메트)아크릴레이트 화합물이 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함하는, 전항 1 기재의 경화성 수지 조성물.

[0021] 3. (F) 에폭시 수지를 더 포함하고,

[0022] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.5 내지 1.3이며,

[0023] [(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]<0.6인, 전항 1 또는 2 기재의 경화성 수지 조성물.

[0024] 4. (C) 다관능 티올 화합물이 3개 이상의 티올기를 포함하는, 전항 1 내지 3 중 어느 한 항 기재의 경화성 수지 조성물.

[0025] 5. (C) 다관능 티올 화합물이 3관능 티올 화합물 및/또는 4관능 티올 화합물을 포함하는, 전항 1 내지 4 중 어느 한 항 기재의 경화성 수지 조성물.

[0026] 6. (A) 우레탄 화합물이 (메트)아크릴로일기를 2개 포함하는 우레탄 화합물을 포함하는, 전항 1 내지 5 중 어느 한 항 기재의 경화성 수지 조성물.

[0027] 7. 전항 1 내지 6 중 어느 한 항 기재의 경화성 수지 조성물을 포함하는, 접착제.

[0028] 8. 전항 1 내지 6 중 어느 한 항 기재의 경화성 수지 조성물, 또는 전항 7 기재의 접착제를 경화시킴으로써 얻어지는, 경화물.

[0029] 9. 전항 8 기재의 경화물을 포함하는, 반도체 장치.

[0030] 10. 전항 8 기재의 경화물을 포함하는, 센서 모듈.

[0031] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물, (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물, (C) 다관능 티올 화합물, (D) 광 라디칼 개시제, 및 (E) 열경화 촉진제를 필수적인 성분으로서 포함한다. 이들 성분에 대하여 이하에 설명한다.

[0032] 또한 본 명세서에 있어서는, 합성 수지의 분야에 있어서의 관례에 따라서, 경화 전의 경화성 수지 조성물을 구성하는 성분에 대하여, 통상은 고분자(특히 합성 고분자)를 가리키는 용어 「수지」를 포함하는 명칭을, 그 성분이 고분자가 아님에도 불구하고 사용하는 경우가 있다.

[0033] 또한 본 명세서에 있어서는, 「아크릴산」(또는 그의 유도체) 및 「메타크릴산」(또는 그의 유도체)의 총칭으로서, 「(메트)아크릴산」, 「(메트)아크릴레이트」, 「(메트)아크릴」, 「(메트)아크릴로일」 등의 명칭을 사용하는 경우가 있다. 이들 용어는 각각 독립된 하나의 용어로서도, 또는 다른 용어의 일부로서도 사용될 수 있다. 예를 들어, 용어 「(메트)아크릴산」은 「아크릴산 및/또는 메타크릴산」을 의미하고, 용어 「(메트)아크릴로일옥시기」는 「아크릴로일옥시기 및/또는 메타크릴로일옥시기」를 의미한다.

[0034] (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물

[0035] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A) 우레탄 화합물을 포함한다. 본 발명의 우레탄 화합물은 분자 중에 (메트)아크릴로일기를 포함한다. 우레탄 화합물이란, 우레탄 결합(-NH(C=O)O-)을 1개 이상 포함하는 화합물을 의미한다. 본 발명에 있어서 사용하는 우레탄 화합물은, 후술하는 다관능 티올 화합물 중의 티올기와 반응하는 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 포함한다.

[0036] (A) 우레탄 화합물은, 바람직하게는 (메트)아크릴로일기를 (메트)아크릴로일옥시기의 형태로 포함한다. (메트)아크릴로일옥시기를 포함하는 우레탄 화합물은, 1개 이상의 우레탄 결합 및 1개 이상의 히드록실기를 포함하는 화합물 1분자가, 1분자 이상의 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 구조(에스테르화되지 않은 히드록실기가 있어도 됨)를 갖는 화합물에 해당한다.

[0037] (A) 우레탄 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한 본 발명에 있어서는, (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물이, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴로일기를 2개 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0038] (메트)아크릴로일기를 1개 포함하는 우레탄 화합물의 예로서는, 2-(부틸카르바모일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(부틸카르바모일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 4-(부틸카르바모일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 2-(이소프로필카르바모일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(이소프로필카르바모일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 4-(이소프로필카르바모일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 2-(페닐카르바모일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(페닐카르바모일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 4-(페닐카르바모일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 2-(벤질카르바모일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(벤질카르바모일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 4-(벤질카르바모일옥시)부틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0039] (메트)아크릴로일기를 2개 이상 포함하는 우레탄 화합물은, 예를 들어 폴리이소시아네이트 화합물과, 폴리올 화합물과, 활성 수소를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머의 반응에 의해 얻어진다. 또한, 본 발명에서 사용되는 바람직한 우레탄 화합물로서는, 고충격 흡수성의 관점에서, 폴리카르보네이트 또는 폴리에테르를 주골격으로 하는 우레탄 화합물을 들 수 있다. 이들 우레탄 화합물은 상업적으로 구입할 수도 있고, 본 명세서에 기재하는 방법이나 당해 기술에 있어서 기타 공지된 방법에 의해 제조할 수도 있다.

[0040] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 지방족 폴리이소시아네이트, 방향 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트를 들 수 있고, 이 중에서도, 강직성 또한 내습성의 관점에서, 방향 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식(지방족 환상) 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

[0041] 방향 지방족 폴리이소시아네이트로서는, m-크실릴렌디이소시아네이트, m-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0042] 상기 지환식 폴리이소시아네이트로서는, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 시클로헥실렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌디이소시아네이트, 비스(2-이소시아나토에틸)-4-시클로헥실렌-1,2-디카르복실레이트 및 2,5- 또는 2,6-노르보르난디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 폴리올 화합물로서는, 분자 내에 2개 이상의 활성 수산기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 예를 들어 폴리에테르디올계, 폴리에스테르디올계, 폴리올레핀계, 폴리카르보네이트디올계를 들 수 있고, 구체적으로는 폴

리에틸렌디올, 폴리프로필렌디올, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 아디페이트계 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리부타디엔디올, 수소화폴리부타디엔디올, 폴리이소프렌디올, 수소화폴리이소프렌디올 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 활성 수소를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들어 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-메톡시프로필(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 상기 활성 수소를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머 대신에, 그 유사체, 예를 들어 N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-히드록시(메트)아크릴아미드 등을 사용할 수도 있다. 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0045] (A) 우레탄 화합물의 중량 평균 분자량은, 경화성 수지 조성물이 부여하는 충격 흡수성의 관점에서, 바람직하게는 500 내지 50000이며, 보다 바람직하게는 500 내지 25000이며, 더욱 바람직하게는 700 내지 15000이며, 특히 바람직하게는 1000 내지 10000이며, 가장 바람직하게는 2000 내지 10000이다.

[0046] 본 발명의 우레탄 화합물의 (메트)아크릴레이트 당량은, 바람직하게는 250 내지 12500이며, 보다 바람직하게는 350 내지 7500이며, 더욱 바람직하게는 500 내지 5000이며, 특히 바람직하게는 1000 내지 4500이다.

[0047] 본 발명에서 사용되는 우레탄 화합물은, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 UV 경화 처리 및 그것에 이어지는 열경화 처리에 부쳐 얻어지는 경화물에, 적당한 유연성 및 신장성을 부여한다. 이 유연성 및 신장성에 의해, 이 경화물의 충격 흡수능이 대폭 향상된다. 이 결과, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 사용하여 제작한 조립물은, 낙하 등에 의해 충격을 받아도, 부품(피착물)의 박리가 방지된다.

[0048] 단, 우레탄 화합물은 일반적으로 높은 점도를 갖는다. 이 화합물의 점도가 너무 높으면, 경화성 수지 조성물의 디스펜서에서의 토출성이 저하된다. 본 발명에 있어서는, 경화성 수지 조성물의 적절한 토출성이라는 관점에서, 본 발명의 우레탄 화합물은 25℃에서, 바람직하게는 0.5Pa·s 내지 2000Pa·s, 보다 바람직하게는 1mPa·s 내지 500Pa·s, 더욱 바람직하게는 1Pa·s 내지 200Pa·s, 특히 바람직하게는 1Pa·s 내지 100Pa·s의 점도를 갖는다.

[0049] (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물

[0050] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (B) (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한다. 본 발명의 (메트)아크릴레이트 화합물은 분자 중에 우레탄 결합을 포함하지 않는다. 본 발명의 (메트)아크릴레이트 화합물은, 후술하는 다관능 티올 화합물 중의 티올기와 반응하는 (메트)아크릴로일기를, (메트)아크릴로일옥시기의 형태로 1개 이상 포함하는 화합물이다. 단, (메트)아크릴로일기를 포함하는 실란 커플링제는, 본 발명의 (메트)아크릴레이트 화합물에 포함되지 않는다. 바람직하게는 본 발명의 (메트)아크릴레이트 화합물은 규소 원자를 포함하지 않는다.

[0051] (B) (메트)아크릴레이트 화합물은, 상기 구조적 요건을 만족시키고 있는 한, (메트)아크릴로일옥시기의 형태가 아닌 (메트)아크릴로일기를 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 해당하지 않는다.

[0052] (B) (메트)아크릴레이트 화합물은,

[0053] ·(메트)아크릴로일기를, (메트)아크릴로일옥시기의 형태로 2개 이상 포함하는 화합물인, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물; 및

[0054] ·(메트)아크릴로일기를, (메트)아크릴로일옥시기의 형태로 1개 포함하는 화합물인, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물

[0055] 로 크게 구별된다. (B) (메트)아크릴레이트 화합물은 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, (B) (메트)아크릴레이트 화합물은 추가로 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한다.

[0056] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 예로서는,

[0057] -비스페놀 A의 디(메트)아크릴레이트;

[0058] - 비스페놀 F의 디(메트)아크릴레이트;

[0059] - 이소시아누르 골격을 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트;

[0060] - 디메틸올트리시클로데칸의 디(메트)아크릴레이트;

[0061] - 트리메틸올프로판 또는 그 올리고머의 다관능 (메트)아크릴레이트;

[0062] - 디트리메틸올프로판의 다관능 (메트)아크릴레이트;

[0063] - 펜타에리트리톨 또는 그 올리고머의 다관능 (메트)아크릴레이트;

[0064] - 디펜타에리트리톨의 다관능 (메트)아크릴레이트; 및

[0065] - 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판의 디(메트)아크릴레이트;

[0066] - 폴리에틸렌글리콜의 디(메트)아크릴레이트;

[0067] - 폴리프로필렌글리콜의 디(메트)아크릴레이트;

[0068] - 쇄식 또는 환식의 알칸디올의 디(메트)아크릴레이트;

[0069] - 네오펜틸글리콜의 디(메트)아크릴레이트;

[0070] - 1분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 폴리에스테르;

[0071] - 글리세린의 다관능 (메트)아크릴레이트;

[0072] 등을 들 수 있다. 이들은 EO 변성 또는 PO 변성되어 있어도 된다. 이들 중에서도, 디메틸올트리시클로데칸의 디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판의 (트리/테트라)(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨의 헥사(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판의 디(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서 「다관능 (메트)아크릴레이트」란, (메트)아크릴로일옥시기를 2개 이상 포함하는 화합물을 가리킨다. 예를 들어, 「트리메틸올프로판 또는 그 올리고머의 다관능 (메트)아크릴레이트」란, 1분자의 트리메틸올프로판 또는 그 올리고머와 2분자 이상의 (메트)아크릴산의 에스테르를 가리킨다.

[0073] 본 발명에 있어서는, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이 2관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 2관능 (메트)아크릴레이트 화합물이란, (메트)아크릴로일기를, (메트)아크릴로일옥시기의 형태로 2개 포함하는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이다. 마찬가지로, 3관능 및 4관능 (메트)아크릴레이트 화합물이란, (메트)아크릴로일기를, (메트)아크릴로일옥시기의 형태로 각각 3개 및 4개 포함하는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이다.

[0074] (B) (메트)아크릴레이트 화합물 중, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량은, 경화성의 관점에서, 바람직하게는 150 내지 700이며, 보다 바람직하게는 150 내지 600이며, 더욱 바람직하게는 150 내지 500이며, 특히 바람직하게는 180 내지 495이며, 가장 바람직하게는 200 내지 490이다. 또한, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이 폴리머인 경우나 복수의 화학종을 포함하는 경우에는, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량은 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[0075] 한편, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 예로서는,

[0076] - 에틸(메트)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 이소아밀(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 4-tert-부틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 3-페녹시벤질(메트)아크릴레이트 등의, 1가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스테르;

[0077] - 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 아크릴산이소노닐, 3,3,5-트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 환상 트리메틸올프로판포르말아크릴레

이트, 1-나프탈렌메틸(메트)아크릴레이트, 1-에틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-에틸시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라히드로디시클로펜타디에닐(메트)아크릴레이트, 2-(o-페닐페녹시)에틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐시클로헥실(메트)아크릴레이트, (2-메틸-2-에틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만타닐(메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만타닐(메트)아크릴레이트, 2-이소프로필아다만탄-2-일(메트)아크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸(메트)아크릴레이트, (아다만탄-1-일옥시)메틸(메트)아크릴레이트, 2-이소프로필-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸-1-에틸-1-아다만틸메탄올(메트)아크릴레이트, 1,1-디에틸-1-아다만틸메탄올(메트)아크릴레이트, 2-시클로헥실프로판-2-일(메트)아크릴레이트, 1-이소프로필시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-에틸시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 테트라히드로피라닐(메트)아크릴레이트, 테트라히드로-2-푸라닐(메트)아크릴레이트, 2-옥소테트라히드로푸란-3-일(메트)아크릴레이트, (5-옥소테트라히드로푸란-2-일)메틸(메트)아크릴레이트, (2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸(메트)아크릴레이트, 1-에톡시에틸(메트)아크릴레이트 등의 다가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트

[0078] 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0079] (B) (메트)아크릴레이트 화합물 중, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량은, 경화성의 관점에서, 바람직하게는 100 내지 400이며, 보다 바람직하게는 120 내지 380이며, 더욱 바람직하게는 140 내지 360이며, 특히 바람직하게는 160 내지 340이다. 또한, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물이 폴리머인 경우나 복수의 화학종을 포함하는 경우에는, 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량은 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[0080] 본 발명의 (메트)아크릴레이트 화합물이 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 더하여 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 경우, 다관능 티올 화합물의 티올기는, 우레탄 화합물 및 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴로일기에 대하여 과잉이다. 이 과잉 분의 티올기가 UV 조사 하 및/또는 가열 하에서 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴로일기와 반응한다. 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴로일기와 티올기의 반응에서는, 가교가 형성되지 않는다. 이 결과, 얻어지는 경화물은, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하지 않는 경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물에 비해, 가교 밀도가 낮아진다. 이 가교 밀도의 저하에 의해, 경화물의 유연성이 향상되고, 물성이 개선되는 경우가 있다. 예를 들어, 경화물의 충격 흡수능이 더욱 향상되고, 경화물의 피착체로부터의 박리가 보다 일어나기 어려워질 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 점도 조절제로서 첨가하는 경우도 있다. 상술한 바와 같이, 상기 (A) 우레탄 화합물은 점도가 높으므로, 본 발명의 경화성 수지 조성물이 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 더하여 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 경우, 디스펜서에서의 토출성을 적절한 것으로 하는 것이 용이해진다.

[0082] 본 발명의 (메트)아크릴레이트 화합물이 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 더하여 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 경우, [단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]는 0.01 내지 0.5인 것이 바람직하고, 0.1 내지 0.4인 것이 보다 바람직하다. [단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 상기 범위에 있을 경우, 경화물의 낙하 내성이 더욱 향상되는, 경화성 수지 조성물의 점도가 저하되고, 토출성이 개선되는 등의 이점이 있다.

[0083] [단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]>0.5이면, UV 및 열경화 시의 반응성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0084] (C) 다관능 티올 화합물

[0085] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (C) 다관능 티올 화합물을 포함한다. 본 발명에 있어서 사용하는 다관능 티올 화합물은, 상기 우레탄 화합물 및 (메트)아크릴레이트 화합물 중의 (메트)아크릴로일기(정확하게는, 그 중의 이중 결합)와 반응하는 티올기를 2개 이상 포함하는 화합물이다. 다관능 티올 화합물은 3개 이상의 티올기를 포함하는 것이 바람직하다. 다관능 티올 화합물은 3관능 티올 화합물 및/또는 4관능 티올 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 3관능 및 4관능의 티올 화합물이란, 티올기를 각각 3개 및 4개 포함하는 티올 화합물이다.

[0086] 다관능 티올 화합물은, 분자 중에 에스테르 결합 등의 가수 분해성의 부분 구조를 갖는 (즉, 가수 분해성의) 티올 화합물과, 그러한 부분 구조를 갖지 않는(즉, 비가수 분해성의) 티올 화합물로 크게 구별된다.

[0087] 가수 분해성의 다관능 티올 화합물의 예로서는, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제: TMMP), 트리스-[(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트(SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제: TEMPIC), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제: PEMP), 테트라에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트)(SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제: EGMP-4), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제: DPMP), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(쇼와 덴코 가부시키가이샤제: 카렌즈 MT(등록 상표) PE1), 1,3,5-트리스(3-머캅토부티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(쇼와 덴코 가부시키가이샤제: 카렌즈 MT(등록 상표) NR1) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0088] 한편, 비가수 분해성의 다관능 티올 화합물의 예로서는, 1,3,4,6-테트라키스(2-머캅토에틸)글리콜우릴(시꼬꾸 가세이 고교 가부시키가이샤제: TS-G), (1,3,4,6-테트라키스(3-머캅토프로필)글리콜우릴(시꼬꾸 가세이 고교 가부시키가이샤제: C3 TS-G), 1,3,4,6-테트라키스(머캅토메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(머캅토메틸)-3a-메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(2-머캅토에틸)-3a-메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a-메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(머캅토메틸)-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(2-머캅토에틸)-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(머캅토메틸)-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(2-머캅토에틸)-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 펜타에리트리톨트리프로판티올(SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제: PEPT), 펜타에리트리톨테트라프로판티올, 1,2,3-트리스(머캅토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-머캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(3-머캅토프로필티오)프로판, 4-머캅토메틸-1,8-디머캅토-3,6-디티아옥탄, 5,7-디머캅토메틸-1,11-디머캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디머캅토메틸-1,11-디머캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,8-디머캅토메틸-1,11-디머캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 테트라키스(머캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-머캅토에틸티오메틸)메탄, 테트라키스(3-머캅토프로필티오메틸)메탄, 1,1,3,3-테트라키스(머캅토메틸티오)프로판, 1,1,2,2-테트라키스(머캅토메틸티오)에탄, 1,1,5,5-테트라키스(머캅토메틸티오)-3-티아펜탄, 1,1,6,6-테트라키스(머캅토메틸티오)-3,4-디티아헥산, 2,2-비스(머캅토메틸티오)에탄티올, 3-머캅토메틸티오-1,7-디머캅토-2,6-디티아헵탄, 3,6-비스(머캅토메틸티오)-1,9-디머캅토-2,5,8-트리티아노난, 3-머캅토메틸티오-1,6-디머캅토-2,5-디티아헥산, 1,1,9,9-테트라키스(머캅토메틸티오)-5-(3,3-비스(머캅토메틸티오)-1-티아 프로필) 3,7-디티아노난, 트리스(2,2-비스(머캅토메틸티오)에틸)메탄, 트리스(4,4-비스(머캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 테트라키스(2,2-비스(머캅토메틸티오)에틸)메탄, 테트라키스(4,4-비스(머캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 3,5,9,11-테트라키스(머캅토메틸티오)-1,13-디머캅토-2,6,8,12-테트라티아트리데칸, 3,5,9,11,15,17-헥사키스(머캅토메틸티오)-1,19-디머캅토-2,6,8,12,14,18-헥사티아노나데칸, 9-(2,2-비스(머캅토메틸티오)에틸)-3,5,13,15-테트라키스(머캅토메틸티오)-1,17-디머캅토-2,6,8,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3,4,8,9-테트라키스(머캅토메틸티오)-1,11-디머캅토-2,5,7,10-테트라티아운데칸, 3,4,8,9,13,14-헥사키스(머캅토메틸티오)-1,16-디머캅토-2,5,7,10,12,15-헥사티아헥사데칸, 8-[비스(머캅토메틸티오)메틸]-3,4,12,13-테트라키스(머캅토메틸티오)-1,15-디머캅토-2,5,7,9,11,14-헥사티아펜타데칸, 4,6-비스[3,5-비스(머캅토메틸티오)-7-머캅토-2,6-디티아헵틸티오]-1,3-디티안, 4-[3,5-비스(머캅토메틸티오)-7-머캅토-2,6-디티아헵틸티오]-6-머캅토메틸티오-1,3-디티안, 1,1-비스[4-(6-머캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-1,3-비스(머캅토메틸티오)프로판, 1-[4-(6-머캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-3-[2,2-비스(머캅토메틸티오)에틸]-7,9-비스(머캅토메틸티오)-2,4,6,10-테트라티아운데칸, 3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-7,9-비스(머캅토메틸티오)-1,11-디머캅토-2,4,6,10-테트라티아운데칸, 9-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-3,5,13,15-테트라키스(머캅토메틸티오)-1,17-디머캅토-2,6,8,10,12,16-헥사티아헵타데칸, 3-[2-(1,3-디티에타닐)]메틸-7,9,13,15-테트라키스(머캅토메틸티오)-1,17-디머캅토-2,4,6,10,12,16-헥사티아헵타데칸,
4,6-비스[4-(6-머캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-6-[4-(6-머캅토메틸티오)-1,3-디티아닐티오]-1,3-디티안, 4-[3,4,8,9-테트라키스(머캅토메틸티오)-11-머캅토-2,5,7,10-테트라티아운데실]-5-머캅토메틸티오-1,3-디티올란, 4,5-비스[3,4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2,5-디티아헥실티오]-1,3-디티올란, 4-[3,4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2,5-디티아헥실티오]-5-머캅토메틸티오-1,3-디티올란, 4-[3-비스(머캅토메틸티오)메틸-5,6-비스(머캅토메틸티오)-8-머캅토-2,4,7-트리티아옥틸]-5-머캅토메틸티오-1,3-디티올란, 2-{비스[3,4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2,5-디티아헥실티오]메틸}-1,3-디티에탄, 2-[3,4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2,5-디티아헥실티오]머캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 2-[3,4,8,9-테트라키스(머캅토메틸티오)-11-머캅토-2,5,7,10-테트라티아운데실티오]머캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 2-[3-비스(머캅토메틸티오)메틸-5,6-비스(머캅토메틸티오)-

8-머캅토-2,4,7-트리티아옥틸]머캅토메틸티오메틸-1,3-디티에탄, 4-{1-[2-(1,3-디티에타닐)]-3-머캅토-2-티아프로필티오}-5-[1,2-비스(머캅토메틸티오)-4-머캅토-3-티아부틸티오]-1,3-디티올란 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0089] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서는,

[0090] · 상기 (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물에 포함되는 (메트)아크릴로일기의 총 수(총량),

[0091] · 상기 (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물에 포함되는 (메트)아크릴로일기의 총 수(총량), 및

[0092] · 상기 (C) 다관능 티올 화합물에 포함되는 티올기의 총 수(총량)

[0093] 가, 소정의 관계를 만족시킬 필요가 있다. 구체적으로는, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서는,

[0094] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.001 내지 0.2이며,

[0095] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.5 내지 1.3이다.

[0096] (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수는, 상기 우레탄 화합물에 포함되는 상기 우레탄 화합물의 질량(g)을, 그 우레탄 화합물의 (메트)아크릴레이트 당량으로 나눈 몫(복수종의 상기 우레탄 화합물이 포함되는 경우에는, 각 우레탄 화합물에 관한 그러한 몫의 합계)이다. (메트)아크릴레이트 당량은, 상기 우레탄 화합물의 분자량을, 그 우레탄 화합물 1분자 중의 (메트)아크릴로일기수로 나눈 몫으로서 산출된다.

[0097] 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수도, 상기 우레탄 화합물에 관한 그것과 마찬가지로 하여 구할 수 있다.

[0098] 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수는, 다관능 티올 화합물에 포함되는 다관능 티올 화합물의 질량(g)을, 그 다관능 티올 화합물의 티올 당량으로 나눈 몫(다관능 티올 화합물이 복수 포함되는 경우에는, 각 다관능 티올 화합물에 관한 그러한 몫의 합계)이다. 티올 당량은 요오드 적정법에 의해 결정할 수 있다. 이 방법은 널리 알려져 있고, 예를 들어 일본 특허 공개 제2012-153794호의 단락 0079에 개시되어 있다. 이 방법으로는 티올 당량을 구할 수 없는 경우에는, 그 다관능 티올 화합물의 분자량을, 그 다관능 티올 화합물 1분자 중의 티올기수로 나눈 몫으로서 산출해도 된다.

[0099] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 0.2 초과이면, 디스펜스 시의 토출성이 저하되는, 경화성이 불충분해지는 등의 문제가 발생할 우려가 있다. 한편, [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 0.001 미만이면, 경화물의 유연성이 불충분해져, 경화물이 피착체로부터 박리되기 쉽다.

[0100] 본 발명에 있어서, [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]는, 바람직하게는 0.001 내지 0.15이며, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.125이며, 더욱 바람직하게는 0.002 내지 0.1이다.

[0101] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 0.5 미만이면, 경화성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 1.3 초과이면, 경화성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0102] 본 발명에 있어서, [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]는, 바람직하게는 0.6 내지 1.3이며, 보다 바람직하게는 0.7 내지 1.2이며, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2이며, 특히 바람직하게는 0.9 내지 1.1이다.

[0103] (D) 광 라디칼 개시제

[0104] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 광 라디칼 개시제를 포함한다. 광 라디칼 개시제를 사용함으로써, 경화성 수

지 조성물을 단시간의 UV 조사로 경화시키는 것이 가능해진다. 본 발명에 있어서 사용 가능한 광 라디칼 개시제는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용하는 것이 가능하다. 광 라디칼 개시제의 예로서는, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 디에톡시아세토페논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인n-부틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤질디메틸케탈, 벤조페논, 벤조일벤조산, 벤조일벤조산메틸, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 아크릴화벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 티오크산톤, 2-클로르티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 캄포퀴논 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0105] (E) 열경화 촉진제

[0106] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 열경화 촉진제를 포함한다. 열경화 촉진제를 사용함으로써, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 저온 조건 하에서도 단시간에 경화시킬 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 열경화 촉진제는 염기성 물질이다. 염기성 물질은 3급 아민 화합물 및/또는 이미다졸 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 염기성 물질을 사용하면, 티올기와 (메트)아크릴로일기의 경화 반응을 효율적으로 촉진시킬 수 있다. 열경화 촉진제는 잠재성 경화 촉매인 것이 바람직하다. 잠재성 경화 촉매란, 실온에서는 불활성인 상태이고 가열함으로써 활성화되어, 경화 촉매로서 기능하는 화합물이며, 예를 들어 상온에서 고체인 이미다졸 화합물; 아민 화합물과 에폭시 화합물의 반응 생성물(아민-에폭시 어덕트계) 등의 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉매; 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물 또는 요소 화합물의 반응 생성물(요소 어덕트계) 등을 들 수 있다.

[0107] 3급 아민 화합물 및/또는 이미다졸 화합물을 포함하는 잠재성 경화 촉매의 시판품의 대표적인 예로서는, 「아지큐어 PN-23」(상품명, 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제), 「아지큐어 PN-40」(상품명, 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제), 「아지큐어 PN-50」(상품명, 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제), 「노바큐어 HX-3742」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제), 「노바큐어 HX-3721」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제), 「노바큐어 HXA9322HP」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제), 「노바큐어 HXA3922HP」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제), 「노바큐어 HXA3932HP」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제), 「노바큐어 HXA9382HP」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제), 「후지큐어 FXR1121」(상품명, 가부시키가이샤 T&K TOKA제), 「후지큐어 FXE-1000」(상품명, 가부시키가이샤 T&K TOKA제), 「후지큐어 FXR-1020」(상품명, 가부시키가이샤 T&K TOKA제), 「후지큐어 FXR-1030」(상품명, 가부시키가이샤 T&K TOKA제) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 열경화 촉진제는 단독이어도 2종 이상을 병용해도 된다. 열경화 촉진제로서는, 가용 시간, 경화성의 관점에서, 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화 촉매가 바람직하다.

[0108] 또한 열경화 촉진제에는, 다관능 에폭시 수지에 분산된 분산액의 형태로 제공되는 것이 있다. 그러한 형태의 열경화 촉진제를 사용하는 경우, 그것이 분산되어 있는 다관능 에폭시 수지의 양은, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 경우에 따라서 포함되는, 후술하는 에폭시 수지의 양에 포함되는 것에 주의해야 한다.

[0109] 또한 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 적절한 토출성이라는 관점에서, 25℃의 측정에 있어서, 바람직하게는 1Pa·s 내지 100Pa·s, 보다 바람직하게는 5Pa·s 내지 90Pa·s, 더욱 바람직하게는 10Pa·s 내지 80Pa·s, 특히 바람직하게는 20Pa·s 내지 70Pa·s의 점도를 갖는다. 점도는, 예를 들어 브룩필드사제, 디지털 온도계 DV1, 스핀들 SC4-14를 사용하여, 회전 속도 50rpm의 조건에서 측정할 수 있다.

[0110] 본 발명의 경화성 조성물은, 원한다면 상기 성분 (A) 내지 (E) 이외의 임의 성분, 예를 들어 이하에 설명하는 에폭시 수지나 첨가제를 필요에 따라서 함유해도 된다.

[0111] (F) 에폭시 수지

[0112] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 원한다면 (F) 에폭시 수지를 포함하고 있어도 된다. 에폭시 수지는, 상기 다관능 티올 화합물 중의 티올기와 반응하는 에폭시기를 1개 이상 포함하는 화합물이다. 통상, 에폭시기와 티올기는 UV 조사 하에서는 반응하지 않지만, 가열 하에서는 반응할 수 있다.

[0113] 에폭시 수지는 단관능 에폭시 수지와 다관능 에폭시 수지로 크게 구별된다. 에폭시 수지는 이들 중 한쪽만을 포함해도 되고, 이들 양쪽을 포함해도 된다.

[0114] 단관능 에폭시 수지는 에폭시기를 1개 포함하는 에폭시 수지이다. 단관능 에폭시 수지의 예로서는, n-부틸글리

시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 크레실글리시딜에테르, p-s-부틸페닐글리시딜에테르, 스티렌옥시드, α-피넨옥시드, 4-tert-부틸페닐글리시딜에테르, 네오데칸산글리시딜에스테르, 2-(4,4-디메틸펜탄-2-일)-5,7,7-트리메틸옥탄산글리시딜에스테르 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0115] 다관능 에폭시 수지는 에폭시기를 2개 이상 포함하는 에폭시 수지이다. 다관능 에폭시 수지는 지방족 다관능 에폭시 수지와 방향족 다관능 에폭시 수지로 크게 구별된다. 지방족 다관능 에폭시 수지는, 방향환을 포함하지 않는 구조를 갖는 다관능 에폭시 수지이다. 지방족 다관능 에폭시 수지의 예로서는,

[0116] - (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,2-에폭시-4-(2-메틸옥시라닐)-1-메틸시클로헥산, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 수지;

[0117] -트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르와 같은 트리에폭시 수지;

[0118] -비닐(3,4-시클로헥센)디옥시드, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,1-스피로-(3,4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산과 같은 지환식 에폭시 수지;

[0119] -테트라글리시딜비스(아미노메틸)시클로헥산과 같은 글리시딜아민형 에폭시 수지;

[0120] -1,3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인과 같은 히단토인형 에폭시 수지; 및

[0121] -1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산과 같은 실리콘 골격을 갖는 에폭시 수지

[0122] 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0123] 방향족 다관능 에폭시 수지는, 방향환을 포함하는 구조를 갖는 다관능 에폭시 수지이다. 비스페놀 A형 에폭시 수지 등, 종래 빈용되고 있는 에폭시 수지에는 이러한 종류의 것이 많다. 방향족 다관능 에폭시 수지의 예로서는,

[0124] - 비스페놀 A형 에폭시 수지;

[0125] - p-글리시딜옥시페닐디메틸트리스비스페놀 A 디글리시딜에테르와 같은 분지상 다관능 비스페놀 A형 에폭시 수지;

[0126] - 비스페놀 F형 에폭시 수지;

[0127] - 노볼락형 에폭시 수지;

[0128] - 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시 수지;

[0129] - 플루오렌형 에폭시 수지;

[0130] - 비페닐아르알킬에폭시 수지;

[0131] - 1,4-페닐디메탄올디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 수지;

[0132] - 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디글리시딜옥시비페닐과 같은 비페닐형 에폭시 수지;

[0133] - 디글리시딜아닐린, 디글리시딜톨루이딘, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민과 같은 글리시딜아민형 에폭시 수지; 및

[0134] - 나프탈렌환 함유 에폭시 수지

[0135] 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0136] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 에폭시 수지를 포함하는 경우,

[0137] [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]=0.5

내지 1.3이며,

[0138] [(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]<0.6인 것이 바람직하다.

[0139] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물이 에폭시 수지를 포함하는 경우, [(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]≥0.05인 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 어느 양태에 있어서는, [(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]는, 0.05 내지 0.6, 바람직하게는 0.2 내지 0.4이다.

[0140] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, (A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수, (B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수, (C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수 및 (F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수가, 상기 관계를 만족시키는 경우, 다관능 티올 화합물의 티올기는 우레탄 화합물 및 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴로일기에 대하여 과잉이다. 이 과잉 분의 티올기가 가열하에서 에폭시기와 반응한다. 그러나 실제로는, UV 경화 처리에 의해 중합체가 형성되어, 계 내에서의 에폭시 수지의 운동이 제한되기 때문에, 에폭시기와 티올기의 반응에서는, 거의 가교가 형성되지 않는다. 이 결과, 얻어지는 경화물은, 에폭시 수지를 포함하지 않는 경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물에 비해, 가교 밀도가 낮으며 유연하다. 이 유연성에 의해, 경화물의 충격 흡수능이 더욱 향상되고, 경화물의 피착체로부터의 박리가 보다 일어나기 어려워진다. 또한, 에폭시기와 티올기는 반응하기 때문에, 에폭시 수지에 포함되는 에폭시기의 개환이 일어나서 히드록실기가 발생한다. 이 히드록실기는, 경화물의 피착체에 대한 접착력의 향상, 나아가서는 경화물의 피착체로부터의 박리의 방지에 기여할 수 있다.

[0141] 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수는, 에폭시 수지의 질량(g)을, 그 에폭시 수지의 에폭시 당량으로 나눈 몫(복수종의 에폭시 수지가 포함되는 경우에는, 각 에폭시 수지에 관한 그러한 몫의 합계)이다. 에폭시 당량은 JIS K7236에 기재되어 있는 방법에 의해 구할 수 있다. 이 방법으로는 에폭시 당량을 구할 수 없는 경우에는, 그 에폭시 수지의 분자량을, 그 에폭시 수지 1분자 중의 에폭시기수로 나눈 몫으로서 산출해도 된다.

[0142] ·충전제

[0143] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 원한다면 충전제, 특히 실리카 필러 및/또는 탈크 필러를 포함하고 있어도 된다. 충전제는, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻어지는 경화물의 내서멀 사이클성을 향상시키기 위해 첨가할 수 있다. 충전제의 첨가에 의해 내서멀 사이클성이 향상되는 것은, 경화물의 선팽창 계수가 감소하는, 즉 서멀 사이클에 의한 경화물의 팽창·수축이 억제되기 때문이다. 또한, 경화 시의 수축도 억제된다.

[0144] 충전제를 사용하는 경우, 그 평균 입경은 0.1 내지 10㎛인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 평균 입경이란, 특별히 언급하지 않는 한, ISO-13320(2009)에 준거하여 레이저 회절법에 의해 측정한 체적 기준의 메디안 직경(d50)을 가리킨다.

[0145] 충전제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 경화성 수지 조성물의 총 질량에 대하여 1 내지 70질량%인 것이 바람직하고, 5 내지 60질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0146] 충전제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 실리카 필러 및 탈크 필러 이외의 충전제의 구체적인 예로서는, 알루미나 필러, 탄산칼슘 필러, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러, 실리콘 필러, 아크릴 필러, 스티렌 필러 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0147] 또한 본 발명에 있어서, 충전제는 표면 처리되어 있어도 된다.

[0148] ·안정제

[0149] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 원한다면 안정제를 포함하고 있어도 된다. 안정제는, 본 발명의 경화성 수지 조성물에, 그 저장 안정성을 향상시켜, 가용 시간을 길게 하기 위해 첨가할 수 있다. 일액형 접착제의 안정제로서 공지된 각종 안정제를 사용할 수 있지만, 저장 안정성을 향상시키는 효과가 높기 때문에, 액상 붕산에스테르 화합물, 알루미늄 킬레이트 및 유기산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 바람직하다.

[0150] 액상 붕산에스테르 화합물의 예로서는, 2,2'-옥시비스(5,5'-디메틸-1,3,2-옥사보리난), 트리메틸보레이트, 트리에틸보레이트, 트리-n-프로필보레이트, 트리이소프로필보레이트, 트리-n-부틸보레이트, 트리펜틸보레이트, 트리알릴보레이트, 트리헥실보레이트, 트리시클로헥실보레이트, 트리옥틸보레이트, 트리노닐보레이트, 트리데실보레

이트, 트리도데실보레이트, 트리헥사데실보레이트, 트리옥타데실보레이트, 트리스(2-에틸헥실옥시)보란, 비스(1,4,7,10-테트라옥사운데실)(1,4,7,10,13-펜타옥사테트라데실)(1,4,7-트리옥사운데실)보란, 트리벤질보레이트, 트리페닐보레이트, 트리-o-톨릴보레이트, 트리-m-톨릴보레이트, 트리에탄올아민보레이트 등을 들 수 있다. 액상 붕산에스테르 화합물은 상온(25℃)에서 액상이기 때문에, 배합물 점도를 낮게 억제할 수 있으므로 바람직하다. 알루미늄 킬레이트로서는, 예를 들어 알루미늄 킬레이트 A(가와켄 파인 케미컬 가부시키가이샤제)를 사용할 수 있다. 유기산으로서는, 예를 들어 바르비투르산을 사용할 수 있다.

[0151] 안정제를 첨가하는 경우, 그 첨가량은, 경화성 수지 조성물의 합계량 100질량부에 대하여 0.01 내지 30질량부인 것이 바람직하고, 0.05 내지 25질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 20질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0152] · 커플링제

[0153] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 원한다면 커플링제를 포함하고 있어도 된다. 커플링제, 특히 실란 커플링제의 첨가는, 접착 강도 향상의 관점에서 바람직하다. 실란 커플링제는, 무기 재료와 화학 결합할 수 있는 관능기와, 유기 재료와 화학 결합할 수 있는 관능기를 포함하는, 2종 이상의 다른 관능기를 그 분자 중에 갖는 유기 규소 화합물이다. 일반적으로, 무기 재료와 화학 결합할 수 있는 관능기는 가수 분해성 실릴기이며, 알콕시기, 특히 메톡시기 및/또는 에톡시기를 포함하는 실릴기가, 이 관능기로서 사용되고 있다. 유기 재료와 화학 결합할 수 있는 관능기로서는, 비닐기, 에폭시기, (메트)아크릴기, 스티릴기, 비치환 또는 치환 아미노기, 머캅토기, 우레이드기, 이소시아네이트기 등이 사용되고 있다. 커플링제로서는, 상기한 관능기를 갖는 각종 실란 커플링제를 사용할 수 있다. 실란 커플링제의 구체예로서는, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술피드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0154] 또한, 실란 커플링제(상기 충전제의 표면 처리에 사용되는 것을 포함함)는 (메트)아크릴로일기나, 에폭시기 등의 반응성 관능기를 갖고 있는 경우가 있다. 그러나, 본 발명에 있어서, 실란 커플링제는 성분 (A) 내지 (F)에 포함되지 않는다.

[0155] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 커플링제의 첨가량은, 접착 강도 향상의 관점에서, 경화성 수지 조성물의 합계량 100질량부에 대하여 0.01질량부 내지 50질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 30질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0156] · 요변제

[0157] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 원한다면 요변제를 포함하고 있어도 된다. 본 발명에 있어서 사용하는 요변제는 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 요변제의 예로서는, 실리카 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 실리카는 천연 실리카(규석, 석영 등)여도 되고, 합성 실리카여도 된다. 합성 실리카는 건식법 및 습식법을 포함하는 임의의 방법으로 합성될 수 있다.

[0158] 또한 요변제는 표면 처리제(예를 들어, 폴리디메틸실록산)로 표면 처리되어 있어도 된다. 본 발명에 있어서는, 요변제의 적어도 일부가 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 요변제의 1차 입자의 평균 입경은 5 내지 50nm인 것이 바람직하다.

[0159] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 요변제를, 경화성 수지 조성물의 총 질량에 대하여 0.1 내지 30질량% 포함하는 것이 바람직하고, 1 내지 20질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 15질량% 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0160] · 기타 첨가제

[0161] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 원한다면 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서, 기타 첨가제, 예를 들어 카본 블랙, 티타늄 블랙, 이온 트랩제, 레벨링제, 산화 방지제, 소포제, 점도 조정제, 난연제, 착색제, 용제 등을 포함하고 있어도 된다. 각 첨가제의 종류, 첨가량은 통상의 방법대로이다.

[0162] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 성분 (A) 내지 (E) 및 원하면 성분 (F)나 첨가제를, 적절한 혼합기에 동시에 또는 따로따로 도입하여, 필요하면 가열에 의해 용융시키면서 교반하여 혼합하고, 균일한 조성물로 함으로써, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이 혼합

기는 특별히 한정되지 않지만, 교반 장치 및 가열 장치를 구비한 분쇄기, 헨쉘 믹서, 3개 롤 밀, 볼 밀, 플라네터리 믹서, 비즈 밀 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 장치를 적절히 조합하여 사용해도 된다.

[0163] 이와 같이 하여 얻어진 경화성 수지 조성물은, 상술한 바와 같이,

[0164] · 자외선(UV) 조사에 의한 경화 처리(UV 경화 처리), 및/또는

[0165] · 가열에 의한 경화 처리(열경화 처리)

[0166] 를 포함하는 경화 처리에 부침으로써, 경화물로 변환할 수 있다.

[0167] 상기 UV 경화 처리는 상온에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물에, 충분한 적산 광량의 자외선을 수광시킴으로써 행할 수 있다. 조사 강도는 100 내지 10000mW/cm^2인 것이 바람직하고, 1000 내지 9000mW/cm^2인 것이 보다 바람직하다. 자외선의 파장은 315 내지 450nm인 것이 바람직하고, 340 내지 430nm인 것이 보다 바람직하고, 350 내지 380nm인 것이 특히 바람직하다. 자외선의 광원은 특별히 한정되지 않고, 질화갈륨계 UV-LED 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물이 수광하는 자외선의 적산 광량은, 바람직하게는 200mJ/cm^2 이상이며, 보다 바람직하게는 500mJ/cm^2 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000mJ/cm^2 이상이며, 특히 바람직하게는 2000mJ/cm^2 이상이다. 적산 광량의 상한에 특별히 제한은 없고, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 자유롭게 설정할 수 있다. 자외선의 적산 광량은, 자외선 적산 광량계 및 수광기 등의 당해 분야에서 통상 사용되는 측정 기기를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 중심 파장을 365nm로 한 자외선의 파장 영역(310 내지 390nm)에 있어서의 적산 광량은, 자외선 적산 광량계(우시오 덴키 가부시키가이샤제, UIT-250) 및 수광기(우시오 덴키 가부시키가이샤제, UVD-S365)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0168] 한편, 열경화는, UV 경화 후의 본 발명의 경화성 수지 조성물을, 적절한 조건 하에서 가열함으로써 행할 수 있다. 이 가열은 60 내지 120℃에서 행하는 것이 바람직하고, 60 내지 100℃에서 행하는 것이 보다 바람직하고, 70 내지 90℃에서 행하는 것이 특히 바람직하다. 또한 이 가열은 5 내지 180분간 행하는 것이 바람직하고, 10 내지 120분간 행하는 것이 보다 바람직하고, 20 내지 70분간 행하는 것이 특히 바람직하다.

[0169] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 UV 경화 처리 및 그것에 이어지는 열경화 처리에 부쳐 얻어지는 경화물은, 종래의 UV-열경화형 접착제가 부여하는 경화물에 비해, 유연성 및 신장성이 향상되어 있고, 이에 수반하여 충격 흡수능도 대폭 향상되어 있다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 사용하여 제작된 조립물이 낙하 등에 의해 뜻하지 않은 충격을 받아도, 부품(피착물)의 박리가 방지된다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 열처리에만 부쳐 경화물로 하는 경우도, 충분한 경화성을 나타낸다. 본 발명의 경화성 수지 조성물의 이러한 성질은, UV 경화 처리 및 그것에 이어지는 열경화 처리를 행하는 경우에도, 더 한층의 접착 신뢰성의 향상에 도움이 된다. 이것은, UV 경화 처리 시에, 경화성 수지 조성물에 UV 조사를 받지 않은 부분이 존재하였다고 해도, 그 부분은 이어지는 열경화에 의해 충분히 경화되는 것을 의미하기 때문이다.

[0170] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 예를 들어 각종 전자 부품을 포함하는 반도체 장치나, 전자 부품을 구성하는 부품끼리를 접합시키기 위한 접착제, 또는 그 원료로서 사용할 수 있다.

[0171] 본 발명에 있어서는, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는 접착제도 제공된다. 본 발명의 접착제는, 예를 들어 모듈이나 전자 부품 등의 고정에 적합하다.

[0172] 또한, 본 발명에 있어서는, 본 발명의 경화성 수지 조성물 또는 접착제를, UV 경화 처리, 및/또는 열경화 처리에 의해 경화시킴으로써 얻어지는 경화물도 제공된다. 바람직하게는 이 경화물은, UV 경화 처리의 후에 열경화 처리에 부침으로써 조제된다. 본 발명에 있어서는 추가로, 본 발명의 경화물을 포함하는 반도체 장치도 제공된다. 본 발명에 있어서는 추가로, 본 발명의 반도체 장치를 포함하는 센서 모듈도 제공된다.

[0173] **실시예**

[0174] 이하, 본 발명에 대해서, 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 이하의 실시예에 있어서, 부, %는 별도의 언급이 없는 한 질량부, 질량%를 나타낸다.

[0175] 실시예 1 내지 20, 비교예 1 내지 4

[0176] 표 1에 나타내는 배합에 따라서, 3개 롤 밀을 사용하여 소정의 양의 각 성분을 혼합함으로써, 경화성 수지 조성물을 조제하였다. 표 1에 있어서, 각 성분의 양은 질량부(단위: g)로 표시되어 있다.

[0177] (A) (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물

[0178] 실시예 및 비교예에 있어서, (메트)아크릴로일기를 포함하는 우레탄 화합물로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0179] (A-1): 폴리에테르계 우레탄아크릴레이트(상품명: 아트레진 UN6200, 네가미 고교 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 3250)

[0180] (A-2): 어덕트 타입 우레탄아크릴레이트(상품명: 아트레진 UN-2601, 네가미 고교 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 800)

[0181] (A-3): 연질 우레탄아크릴레이트(상품명: 시코(등록 상표) UV-3000B, 미쓰비시 케미컬 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 9000)

[0182] (A-4): 폴리카르보네이트계 우레탄아크릴레이트(상품명: UN-9200A, 네가미 고교 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 7500)

[0183] (A-5): 연질 우레탄아크릴레이트(상품명: 시코(등록 상표) UV-2000B, 미쓰비시 케미컬 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 6500)

[0184] (A-6): 폴리카르보네이트계 우레탄아크릴레이트(상품명: UN-5590, 네가미 고교 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 4500)

[0185] (B) 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물

[0186] 실시예 및 비교예에 있어서, 우레탄 결합을 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0187] (b1) 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물

[0188] (B-1): 디메틸올트리시클로데칸디아크릴레이트(상품명: 라이트 아크릴레이트 DCP-A, 교에샤 가가꾸 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 152)

[0189] (B-2): 2-(2-아크릴로일옥시-1,1-디메틸에틸)-5-아크릴로일옥시메틸-5-에틸-1,3-디옥산(상품명: KAYARAD R-604, 닛폰 가야쿠 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 163)

[0190] (B-3): 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트(상품명: EBECRYL 140, 다이셀·올넥스 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 110)

[0191] (b2) 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물

[0192] (B-4): 이소보르닐아크릴레이트(상품명: 라이트 아크릴레이트 IBXA, 교에샤 가가꾸 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 208)

[0193] (B-5): 4-t-부틸시클로헥실아크릴레이트(상품명: 코실머(등록 상표) TBCHA(등록 상표), KJ 케미컬즈 가부시키가이샤제, (메트)아크릴레이트 당량: 198)

[0194] (C) 다관능 티올 화합물

[0195] 실시예 및 비교예에 있어서, (C) 다관능 티올 화합물로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0196] (C-1): 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(상품명: PEMP, SC 유키 가가쿠 가부시키가이샤제, 티올 당량: 122)

[0197] (C-2): 1,3,4,6-테트라키스(3-머캅토프로필)글리콜우릴(상품명: C3 TS-G, 시꼬꾸 가세이 고교 가부시키가이샤제, 티올 당량: 114)

[0198] (D) 광 라디칼 개시제

[0199] (D-1): 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(상품명: Omnirad 184, IGM Resins B.V.제)

[0200] (D-2): 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드(Omnirad TPO, IGM Resins B.V.제)

[0201] (E) 열경화 촉진제

[0202] 실시예 및 비교예에 있어서, (E) 열경화 촉진제로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0203] (E-1): 아민-에폭시 어덕트계 잠재성 경화 촉매 1(상품명: 후지큐어 FXR1121, 가부시키가이샤 T&K TOKA제)

[0204] (E-2): 아민-에폭시 어덕트계 잠재성 경화 촉매 2(상품명: 아지큐어 PN-23, 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제)

[0205] (F) 에폭시 수지

[0206] 실시예 및 비교예에 있어서, (F) 에폭시 수지로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0207] (F-1): 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명: JER834, 미쓰비시 케미컬 홀딩스제, 에폭시 당량: 250)

[0208] (F-2): 1,4-시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르(상품명: 쇼프리(등록 상표) CDMDG, 쇼와 덴코 가부시키가이샤제, 에폭시 당량: 136)

[0209] (G) 기타 첨가제

[0210] (g1) 충전제

[0211] 실시예 및 비교예에 있어서, 충전제로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0212] (G-1): 합성 구상 실리카(상품명: SE2200SEE, 가부시키가이샤 애드마텍스제)

[0213] (G-2): 미립자 탈크(상품명: 5000PJ, 마쓰무라 산교 가부시키가이샤제)

[0214] (g2) 안정제

[0215] 실시예 및 비교예에 있어서, 안정제로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0216] (G-3): 붕산트리이소프로필(도꾜 가세이 고교 가부시키가이샤제)

[0217] (G-4): N-니트로소-N-페닐히드록실아민알루미늄(후지 필름 와코 쥰야쿠 가부시키가이샤제)

[0218] (g3) 요변제

[0219] 실시예 및 비교예에 있어서, 요변제로서 사용한 화합물은, 이하와 같다.

[0220] (G-5): 퓸드 실리카(상품명: CAB-O-SIL(등록 상표) TS-720, Cabot Corporation제, 폴리디메틸실록산으로 표면 처리되어 있음)

[0221] 표 중의 이하의 기호는, 이하를 나타낸다.

[0222] [(A)+(b1)+(b2)+(F)]/(C): [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(b1) 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(b2) 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]

[0223] (A)/(C): [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]

[0224] [(A)+(b1)]/(C): [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(b1) 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]

[0225] (b2)/(C): [(b2) 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]

[0226] (F)/(C): [(F) 에폭시 수지에 관한 에폭시기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]

[0227] (열경화성의 평가)

[0228] 2매의 유리판에, 실리콘계 이형제를 각각 도포하였다. 이들 유리판의 한쪽의, 이형제가 도포된 면에, 직육면체상의 높이 0.3㎜의 폴리이미드제 스페이서 2개를 얹고, 그들 사이에 경화성 수지 조성물을 도포하였다. 이 유리판에, 다른 쪽의 유리판을, 이형제가 도포된 면을 아래로 하여, 경화성 수지 조성물 및 스페이서가 2매의 유리판 사이에 끼워지도록 하여 얹었다. 2매의 유리판 사이의 경화성 수지 조성물을, 송풍 건조기 안에서, 80℃에서 60분간의 가열에 의한 열경화 처리에 부쳤다.

[0229] 열경화 처리 완료 시에, 경화성 수지 조성물이 그 형상을 유지한 채로 박리할 수 있는 막을 형성하였는지 여부에 기초하여, 경화성 수지 조성물의 열경화성을 각각 평가하였다. 표 중의 기호 「○」는, 열경화 처리 완료

시에, 경화성 수지 조성물이 그 형상을 유지한 채로 박리할 수 있는 막을 형성한 것을 나타낸다. 표 중의 기호 「×」는, 열경화 처리 완료 시에, 경화성 수지 조성물이 그 형상을 유지한 채로 박리할 수 있는 막을 형성하지 않은 것을 나타낸다.

[0230] (낙하 내성의 평가)

[0231] 상기 (열경화성의 평가)가 「○」였던 수지 조성물에 대해서, 낙하 내성의 평가를 이하와 같이 행하였다.

[0232] 2.5㎝×7.5㎝×2㎜의 액정 폴리머(라페로스(등록 상표) E463i, 폴리플라스틱스 가부시키가이샤제)제의 판(이하 「LCP판」이라고 칭함) 상의 8군데에, 직경 2㎜의 구멍을 형성한 두께 150㎛의 폴리이미드 필름을 사용하여, 공판 인쇄에 의해, 경화성 수지 조성물을 원형이 되도록 인쇄하였다. 인쇄 후의 조성물은 2㎜φ이고, 두께 0.1㎜였다. 인쇄한 경화성 수지 조성물 상에, 각각 1.5㎜×3㎜×0.5㎜의 알루미나 칩 8개를, 1.5㎜×0.5㎜의 면이 아래로 되도록 얹었다. 경화성 수지 조성물을, 엑세리타스·테크놀로지스사제 UV LED 조사 장치 AC475를 사용하는, 적산 광량 2000mJ/cm^2(우시오 덴키 가부시키가이샤제 UIT-250(수광기 UVD-365를 접속)으로 측정)에서의, UV 조사에 의한 UV 경화 처리, 이어서 송풍 건조기 안에 있어서의, 80℃에서 60분간의 가열에 의한 열경화 처리에 부침으로써, 알루미나 칩을 LCP판에 접착시켰다. 이 알루미나 칩이 접착된 LCP판을 시료로서 사용하고, 이하와 같이 하여, 전자동 낙하 시험 장치 FIT-18(가부시키가이샤 히타치 테크놀로지 앤드 서비스제)을 사용하여 낙하 시험을 행하였다.

[0233] 상기 시료를, 상기 시험 장치 부속의 고정 지그(총중량 160g)에 낙하의 충격으로 분리되지 않도록 고정하고, 이 고정 지그를 상기 시험 장치에 세팅하였다. 이 때, 시료가 고정 지그마다 시험 장치에 세팅된 상태에 있어서, 시료의 알루미나 칩이 접착되어 있는 면을 위로 하고, LCP판이 지면과 수평해지도록 하였다. 그 후, 고정 지그마다 시료를 강제 낙하시킴으로써, 시료에 낙하 충격을 부하하였다. 시료의 강제 낙하는, 시험 장치를 적절하게 설정함으로써, 충돌 직전의 속도가 5424㎜/s인 조건 하에서 행하였다. 1개의 시료에 대해서, 접착된 8개의 알루미나 칩이 모두 분리될 때까지, 상기 낙하 시험을 반복하였다.

[0234] 낙하 내성의 평가는, 8개의 알루미나 칩이 모두 분리될 때까지에 요구되는 낙하 시험의 횟수에 기초하여 행하였다. 낙하 시험의 횟수가 5회 이상인 경우, 낙하 내성을 ○로 평가하고, 낙하 시험의 횟수가 5회 미만이었을 경우, 낙하 내성을 ×로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0235] [표 1-1]

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
(A)		(A-1)	10.00	30.00	20.00	10.00					
		(A-2)					30.00				
		(A-3)						10.00			
		(A-4)							10.00		
		(A-5)								10.00	
		(A-6)									10.00
(B)	(b1)	(B-1)	42.84	31.33	21.22	23.11	17.77	42.84	23.11	23.11	23.11
		(B-2)									
		(B-3)									
	(b2)	(B-4)				10.54	6.95		10.54	10.54	10.54
		(B-5)									
(C)		(C-1)	34.76	26.27	46.38	31.29	24.53	34.76	31.29	31.29	31.29
		(C-2)									
(D)		(D-1)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
		(D-2)									
(E)		(E-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		(E-2)									
(F)		(F-1)				12.67	8.35		12.67	12.67	12.67
		(F-2)									
(g1)		(G-1)									
		(G-2)									
(g2)		(G-3)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
		(G-4)									
(g3)		(G-5)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
합계			100	100	100	100	100	100	100	100	100
[(A)+(b1)+(b2)+(F)]/(C)			1.00	1.00	0.38	1.00	1.10	0.99	0.99	0.99	1.00
(A)/(C)			0.011	0.043	0.016	0.012	0.19	0.0039	0.0052	0.0060	0.009
[(A)+(b1)]/(C)			1.00	1.00	0.38	0.60	0.77	0.99	0.60	0.60	0.60
(b2)/(C)			0.00	0.00	0.00	0.20	0.17	0.00	0.20	0.20	0.20
(F)/(C)			0.00	0.00	0.00	0.20	0.17	0.00	0.20	0.20	0.20
열경화성			○	○	○	○	○	○	○	○	○
낙하 내성			○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0236]

[0237] [표 1-2]

			실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16	실시예17
(A)		(A-1)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	15.00	15.00	40.00
		(A-2)								
		(A-3)								
		(A-4)								
		(A-5)								
		(A-6)								
(B)	(b1)	(B-1)			19.65	22.83	28.82	30.71	29.84	16.46
		(B-2)	34.77							
		(B-3)		20.58						
	(b2)	(B-4)	4.87	10.02		6.64	6.57	10.51		3.22
		(B-5)			22.70					
(C)		(C-1)	32.11	34.95	28.39	32.93		31.38	30.50	20.38
		(C-2)					34.31			
(D)		(D-1)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		0.20	0.20
		(D-2)						0.20		
(E)		(E-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		2.00
		(E-2)							2.00	
(F)		(F-1)	5.85	12.05	6.87		7.90		12.27	7.74
		(F-2)				15.20				
(g1)		(G-1)								
		(G-2)								
(g2)		(G-3)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
		(G-4)								
(g3)		(G-5)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
합계			100	100	100	100	100	100	100	100
[(A)+(b1)+(b2)+(F)] /(C)			1.00	1.00	1.18	1.10	0.85	1.00	1.00	1.00
(A)/(C)			0.012	0.011	0.013	0.011	0.010	0.018	0.018	0.074
[(A)+(b1)] /(C)			0.82	0.67	0.57	0.57	0.64	0.80	0.80	0.72
(b2)/(C)			0.09	0.17	0.49	0.12	0.10	0.20	0.00	0.09
(F)/(C)			0.09	0.17	0.12	0.41	0.10	0.00	0.20	0.19
열경화성			○	○	○	○	○	○	○	○
낙하 내성			○	○	○	○	○	○	○	○

[0238]

[0239] [표 1-3]

			실시예18	실시예19	실시예20	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
(A)		(A-1)	10.00	10.00	10.00		65.00	40.00	10.00
		(A-2)							
		(A-3)							
		(A-4)							
		(A-5)							
		(A-6)							
(B)	(b1)	(B-1)	31.24	22.28	27.59	48.60	7.22	20.00	19.72
		(B-2)							
		(B-3)							
	(b2)	(B-4)	9.16	6.53	8.09		2.12	20.00	
		(B-5)							
(C)		(C-1)	36.19	25.93	32.00	39.00	10.72	7.60	57.88
		(C-2)							
(D)		(D-1)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
		(D-2)							
(E)		(E-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		(E-2)							
(F)		(F-1)	11.01	7.85	9.72		2.54		
		(F-2)							
(g1)		(G-1)		20.00					
		(G-2)			10.00				
(g2)		(G-3)	0.20	0.20	0.20				
		(G-4)			0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
(g3)		(G-5)		5.00		10.00	10.00	10.00	10.00
합계			100	100	100	100	100	100	100
[(A)+(b1)+(b2)+(F)]/(C)			1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	3.85	0.28
(A)/(C)			0.010	0.014	0.012	0.000	0.23	0.20	0.0065
[(A)+(b1)]/(C)			0.70	0.70	0.70	1.00	0.77	2.31	0.28
(b2)/(C)			0.15	0.15	0.15	0.00	0.12	1.54	0.00
(F)/(C)			0.15	0.15	0.15	0.00	0.12	0.00	0.00
열경화성			○	○	○	○	×	×	×
낙하 내성			○	○	○	×	-	-	-

[0240]

[0241] (결과의 고찰)

[0242] 표 1로부터 명백한 바와 같이, 적절한 양의 (A) 우레탄 화합물, (B) (메트)아크릴레이트 화합물, (C) 다관능 티올 화합물, (D) 광 라디칼 개시제, 및 (E) 열경화 촉진제를 포함하는, 실시예 1 내지 20의 경화성 수지 조성물을 사용하고, UV 경화 처리 및 열경화 처리를 행하여 접착된 부품(피착물)은, 낙하에 의해 충격을 받아도 분리되기 어렵다. 또한, 실시예 1 내지 20의 경화성 수지 조성물은 모두, 열경화 처리에만 부친 경우에도, 충분히 경화되어 있었다. 또한, 실시예 1 내지 20의 경화성 수지 조성물은 모두, 상기 UV 경화 처리에만 부친 경우에도, 충분히 경화되어 있었다.

[0243] 한편, [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 0.001 미만인 경화성 수지 조성물을 사용하고, UV 경화 처리 및 열경화 처리를 행하여 접착된 부품(피착물)은, 낙하에 의해 충격을 받으면 분리되어 버린다(비교예 1). [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 0.2 초과인 경화성 수지 조성물은 열경화 처리에만 부친 경우, 충분히 경화되지 않는다(비교예 2).

[0244] 또한, [(A) 우레탄 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수+(B) (메트)아크릴레이트 화합물에 관한 (메트)아크릴로일기의 총 수]/[(C) 다관능 티올 화합물에 관한 티올기의 총 수]가 0.5 내지 1.3의 범위에 없는 경화성 수지 조성물은, 열경화 처리에만 부친 경우, 충분히 경화되지 않는다(비교예 3 내지 4).

산업상 이용가능성

[0245] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, UV 경화 처리 및 그것에 이어지는 열경화 처리에 의해, 적당한 유연성 및 신장성을 갖고, 종래의 UV-열경화형 접착제가 부여하는 경화물에 비해, 충격 흡수능이 향상된 경화물을 부여한다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 열경화 처리에만 부친 경우에도, 높은 경화성을 나타낸다. 이 결과, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 접착 신뢰성이 우수하고, 이것을 사용하여 제작된 조립물이 낙하 등에 의해 충격을 받아도, 부품(피착물)의 박리가 방지된다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 센서 모듈의 부품 접착 등에 매우 유용하다.

[0246] 일본 특허 출원 제2021-116461호(출원일: 2021년 7월 14일)의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[0247] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허 출원 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허 출원 및 기술 규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이고 또한 개개로 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서에 참조에 의해 도입된다.