



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월22일
(11) 등록번호 10-1015738
(24) 등록일자 2011년02월10일

(51) Int. Cl.

C08G 77/455 (2006.01) C08G 77/54 (2006.01)

C08G 77/00 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0039684

(22) 출원일자 2004년06월01일

심사청구일자 2008년12월17일

(65) 공개번호 10-2004-0103788

(43) 공개일자 2004년12월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00156226 2003년06월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP1396515 A

JP평성10195278 A

EP1184403 A

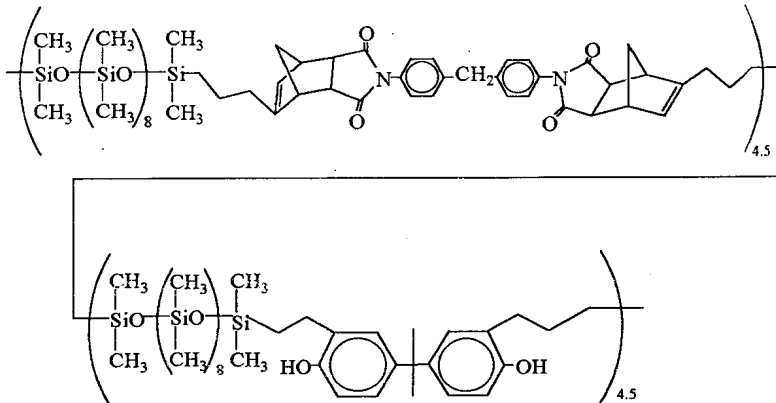
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 정태광

(54) 실록산 공중합체 및 그의 제조 방법 및 그것을 사용한열경화성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 구조를 갖는 실록산 공중합체에 관한 것이다.



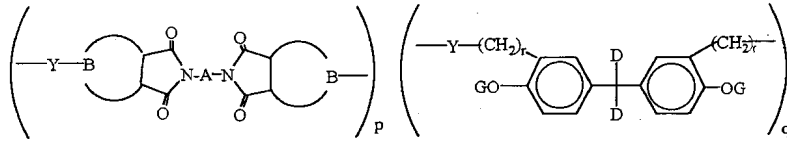
본 발명의 실리콘 공중합체는 비교적 저온에서의 가열 처리에 의해 쉽게 경화 수지 피막을 형성할 수 있는 특성을 갖는다. 이 경화 수지 피막은 케톤 등의 유기 용제에 대한 내성도 높고, 또한 고습 조건하에서도 구리 등의 금속 기관으로의 접착성·밀착성 및 내구성도 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1

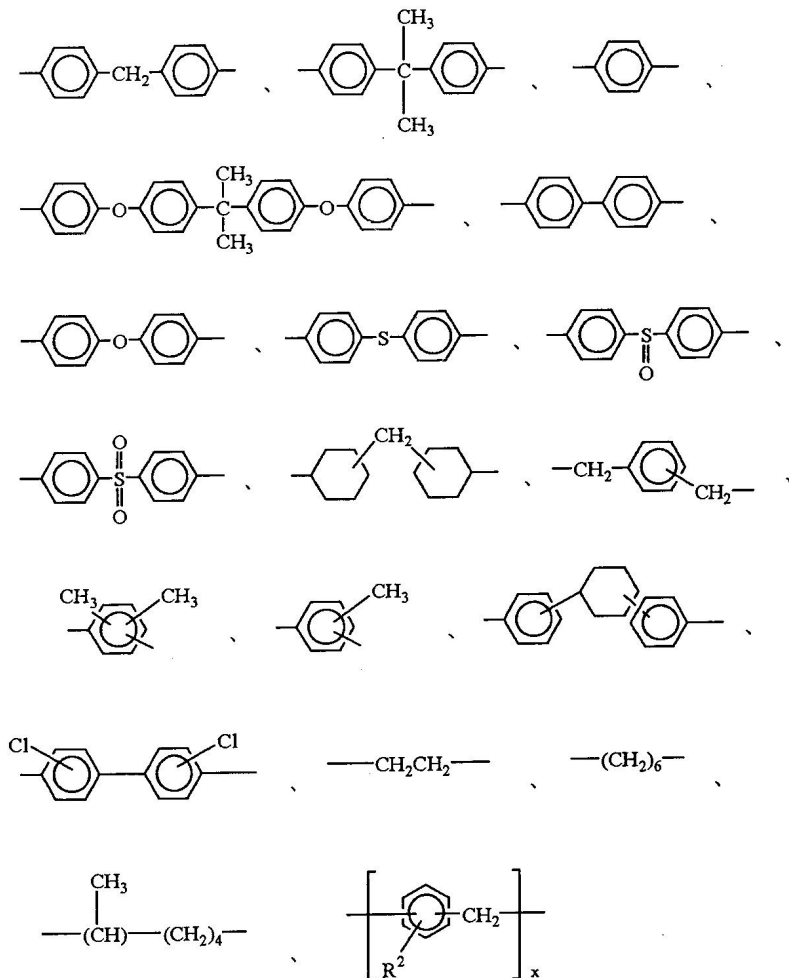
하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 실록산 공중합체.

<화학식 1>



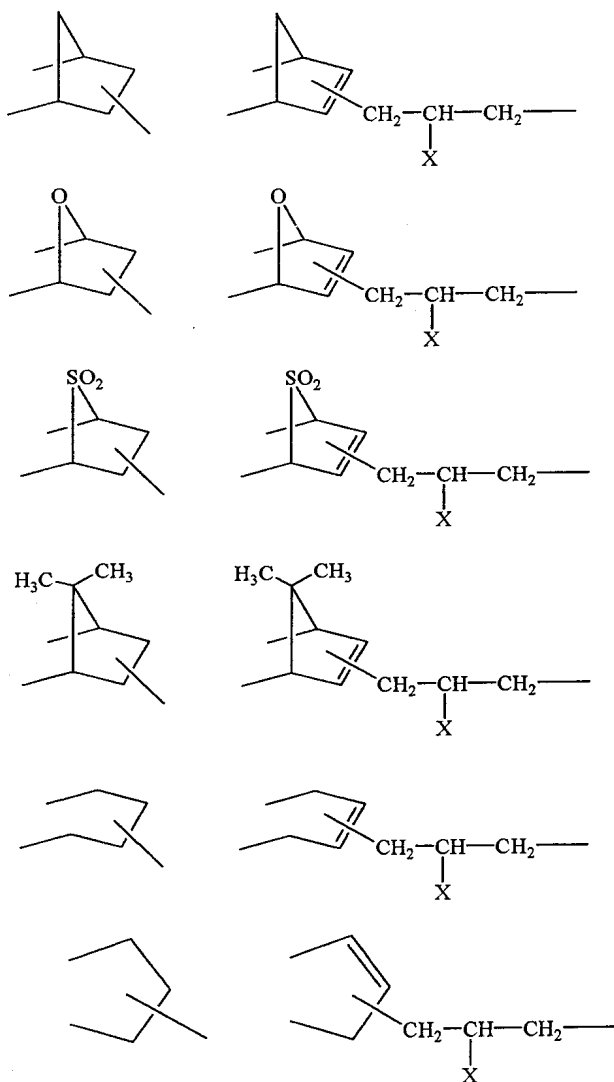
식 중, A는 하기 (A)군의 화학식으로부터 선택되는 2가의 유기기이고, B는 독립적으로 하기에 표시되는 (B)군의 화학식으로부터 선택되고, 이러한 화학식에서 대략 동일 방향으로 신장한 2 개의 단결합부가 이미드환에 결합하여 환을 형성하는 3가의 기이고, Y는 하기 화학식 2로 표시되는 2가의 기이고, p 및 q은 1 이상의 정수이고, $2 \leq p+q \leq 200$ 이며, r은 2 내지 8의 정수이고, D는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, G는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다.

(A) 군



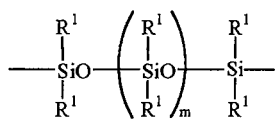
식 중, R²는 비치환 또는 치환의, 탄소 원자수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이고, x는 1 내지 20의 정수이다.

(B) 군



상기 각 식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

<화학식 2>

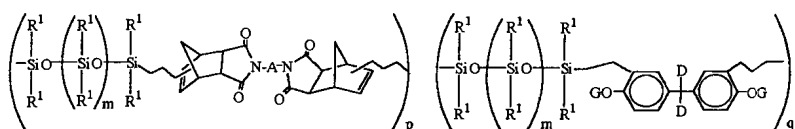


식 중, R^1 은 독립적으로 비치환 또는 치환의 탄소원자수 1 내지 12의 1가 탄화수소기를 나타내고, m 은 0 내지 100의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 실록산 공중합체.

<화학식 3>



식 중, R^1 , A 및 m은 제1항에 규정한 바와 같고, p 및 q는 1 내지 100의 정수이다.

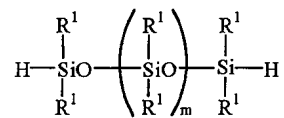
청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 실록산 공중합체 100 중량부, 에폭시 수지 1 내지 100 중량부, 경화 촉진제 0.001 내지 20 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

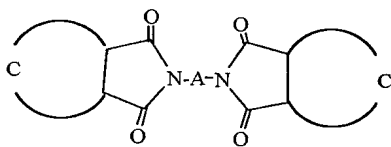
하기 화학식 4로 표시되는 오르가노폴리실록산과, 하기 화학식 5로 표시되는 이미드 화합물 및 하기 화학식 6으로 표시되는 불포화 결합 함유 화합물을 부가 반응시키는 것을 특징으로 하는 제1항에 기재된 실록산 공중합체의 제조 방법.

<화학식 4>



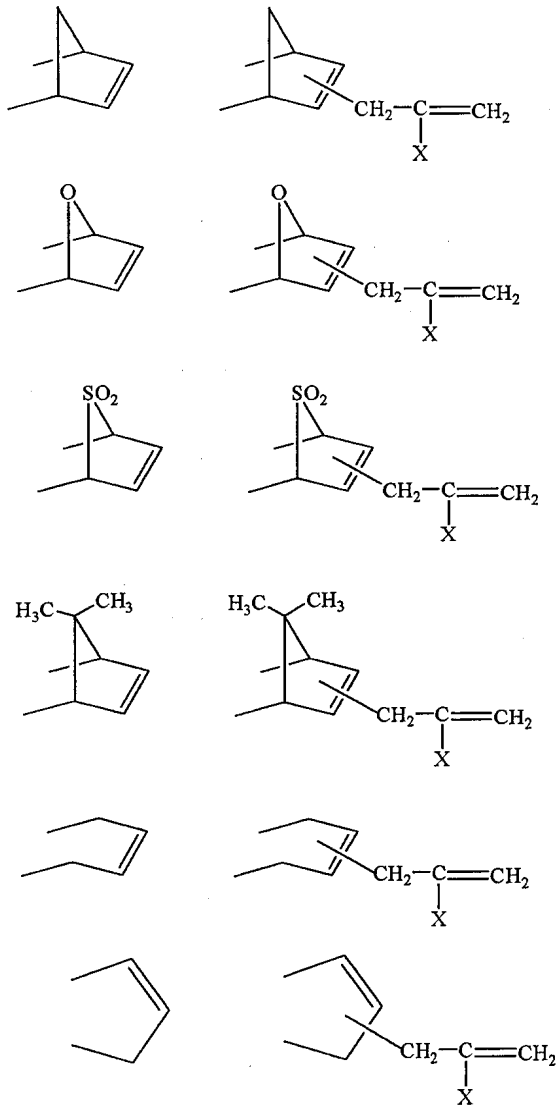
식 중, R^1 및 m은 제1항에 규정한 바와 같다.

<화학식 5>



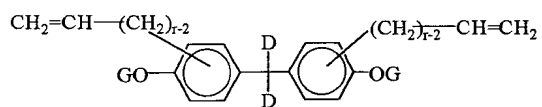
식 중, A는 제1항에 규정한 바와 같고, C는 독립적으로 하기에 표시되는 (C)군의 화학식으로부터 선택되는 2가의 기를 나타낸다.

<C 군>



식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

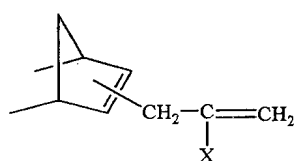
<화학식 6>



식 중, r은 2 내지 8의 정수이고, D는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, G는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 5 중의 C가 하기 화학식



(식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄)

으로 표시되는 2가의 기인 것을 특징으로 하는 실록산 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 기재된 실록산 공중합체를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 200 ℃ 이하의 온도로 경화시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화 수지 피막.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 내열성, 내용제성, 기재로의 접착성·밀착성이 우수한 신규한 이미드 결합 및 에폭시 반응성기를 갖는 실록산 공중합체, 그의 제조 방법 및 이 실록산 공중합체를 포함하는 열경화성 수지 조성물, 그의 경화 수지 피막에 관한 것이다.
- [0002] 폴리이미드 수지는 내열성 및 전기 절연성이 우수하므로 전자 부품 등의 수지 바니시 및 연성 인쇄 기판 재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리이미드 수지는 강직하기 때문에 가요성이 부족하고, 유리 전이점이 높기 때문에 사용 사정이 나쁘고, 또한 유기 용제에 대하여 용해성이 부족하다는 문제점이 있었다. 그래서, 실리콘 변성한 폴리이미드 수지가 여러가지로 제안되고 있다 (예를 들면 일본 특허 공개 평 10-195278호 공보, 일본 특허 공개 평 8-34851호 공보 참조). 이러한 실리콘 변성 폴리이미드 수지는 상기한 폴리이미드 수지의 결점을 보완하면서, 또한 기재로의 밀착력 및 전기 특성의 향상이 확인된다.
- [0003] 그러나, 종래의 실리콘 변성 폴리이미드 수지의 합성은 산 이무수물과 디아민 화합물을 반응시켜 폴리이미드산을 합성한 후, 150 ℃ 이상의 고온에서의 폐환 폴리이미드화 반응이 필요해지는 등, 합성 조건은 가혹하고, 또한 시간이 걸린다는 문제점을 갖고 있었다. 그 때문에, 종래의 실리콘 변성 폴리이미드 수지와 동등 이상의 기능을 가지고, 보다 간편히 합성할 수 있고, 또한 열경화성인 수지 재료가 요구되고 있다. 이러한 점에서, 본 발명자는 비교적 온화한 반응인 히드로실릴화에 의해 쉽게 이미드 실리콘 수지가 얻어진다는 것을 발견하였다 (일본 특허 출원 2002-259317호 참조). 이 이미드 실리콘 수지의 열경화성 수지 피막은 내용제성, 내습성 등이 우수한 것이지만, 100 ℃ 정도의 경화 온도에서는 장시간의 경화 시간을 필요로 하고, 단시간에 경화시키기 위해서는 200 ℃를 초과하는 경화 온도가 필요하여, 사용 가능한 재료 및 분야가 한정되어 버리는 경우가 있다.
- [0004] 또한, 비스나디이미드-폴리실록산 교호 공중합체에 에폭시 수지를 배합한 조성물이 전자 재료, 특히 반도체 봉지 수지 용도에 유효한 것으로 제안되어 있다 (예를 들면 일본 특허 공개 2003-20337호 공보 참조). 그러나, 본 조성물로서는 비스나디이미드-폴리실록산 교호 공중합체는 에폭시 수지와 반응하는 일이 없고, 단순히 저응력화, 내열성 향상을 위하여 첨가제로서 사용되고 있다. 이 때문에, 시간 경과에 따라 비스나디이미드-폴리실록산 교호 공중합체와 에폭시 수지와의 상분리가 생기기 쉬워져 신뢰성이 떨어지는 것으로 생각된다.

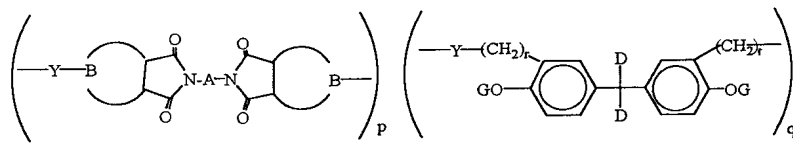
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0005] 본 발명은 상기 요구에 응할 수 있는 신뢰성이 우수한 신규한 실록산 공중합체 및 그의 제조 방법 및 그것을 사용한 열경화성 수지 조성물 및 그의 경화 수지피막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

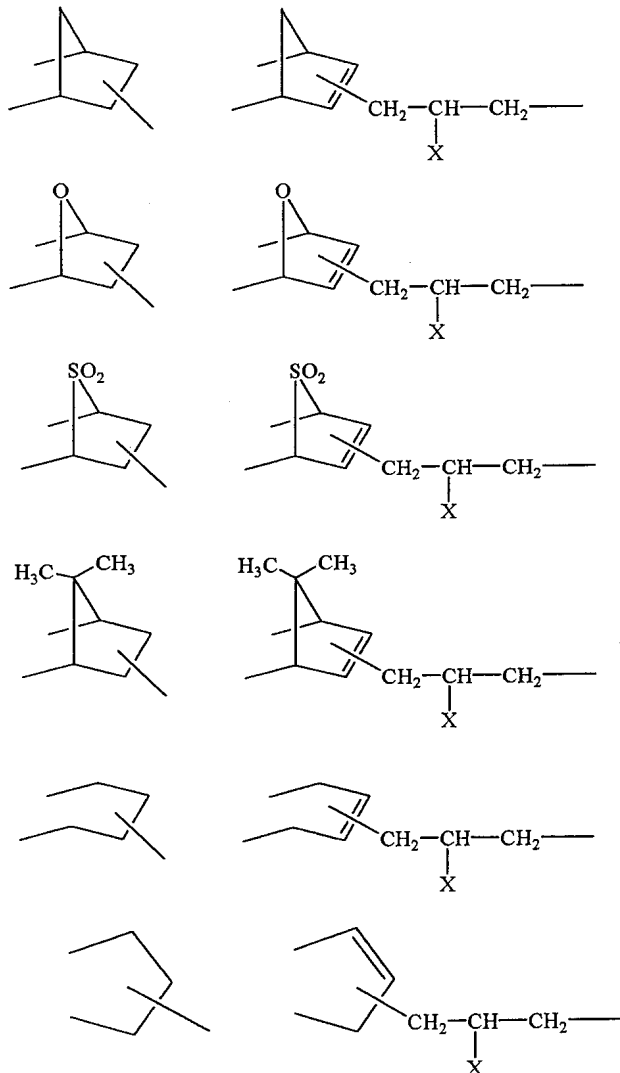
- [0006] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 행한 결과, 본 발명에 이르렀다. 즉, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 실록산 공중합체를 제공한다.

화학식 1



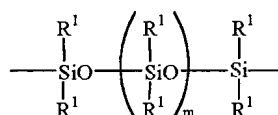
식 중, A는 2가의 유기기이고, B는 독립적으로 하기에 표시되는 (B)군의 화학식으로부터 선택되고, 이들 화학식에서 대략 동일 방향으로 신장한 2 개의 단결합부가 이미드환에 결합하여 환을 형성하고 있는 3가의 기이고, Y는 하기 화학식 2로 표시되는 2가의 기이고, p 및 q는 1 이상의 정수이고, $2 \leq p+q \leq 200$ 이며, r은 2 내지 8의 정수이고, D는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, G는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다.

(B)군



상기 각 식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

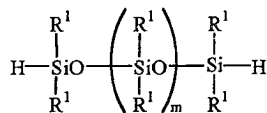
화학식 2



[0013] 식 중, R^1 은 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, m은 0 내지 100의 정수이다.

[0014] 또한, 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 오르가노폴리실록산과, 하기 화학식 5로 표시되는 이미드 화합물 및 하기 화학식 6으로 표시되는 불포화 결합 함유 화합물을 부가 반응시키는 것을 특징으로 하는 실록산 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

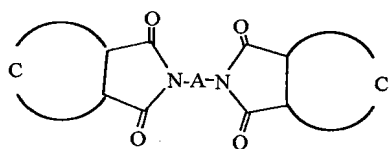
화학식 4



[0015]

[0016] 식 중, R^1 은 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, m은 0 내지 100의 정수이다.

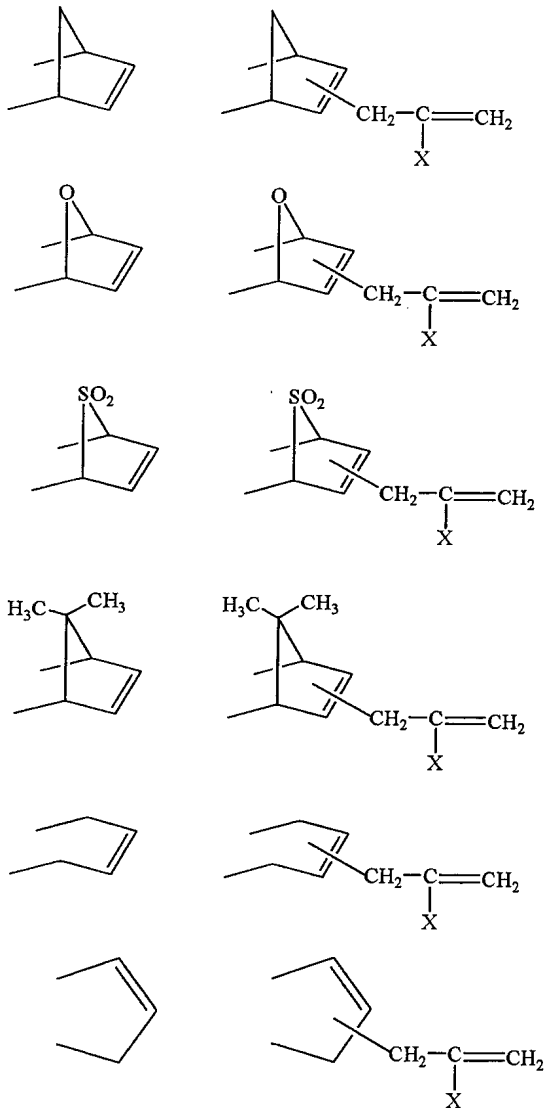
화학식 5



[0017]

[0018] 식 중, A는 2가의 유기기이고, C는 독립적으로 하기에 표시되는 (C)군의 화학식으로부터 선택되는 2가의 기를 나타낸다.

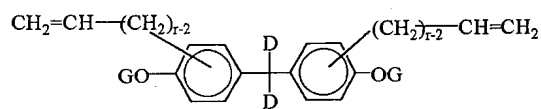
[0019] (C)군



[0020]

[0021] 식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

화학식 6



[0022]

[0023] 식 중, r은 2 내지 8의 정수이고, D는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, G는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 실록산 공중합체 100 중량부, 에폭시 수지 1 내지 100 중량부, 경화 촉진제 0.001 내지 20 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물 및 이 실록산 공중합체를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 200 °C 이하의 온도에서 경화시켜 이루어는 것을 특징으로 하는 경화 수지 피막을 제공한다.

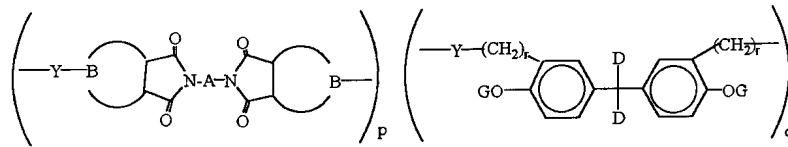
[0025] <발명의 실시 형태>

[0026] 이하, 본 발명에 관하여 더욱 자세히 설명한다.

[0027] [실록산 공중합체]

[0028] 본 발명의 실록산 공중합체는 상기한 바와 같이 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는다.

[0029] <화학식 1>



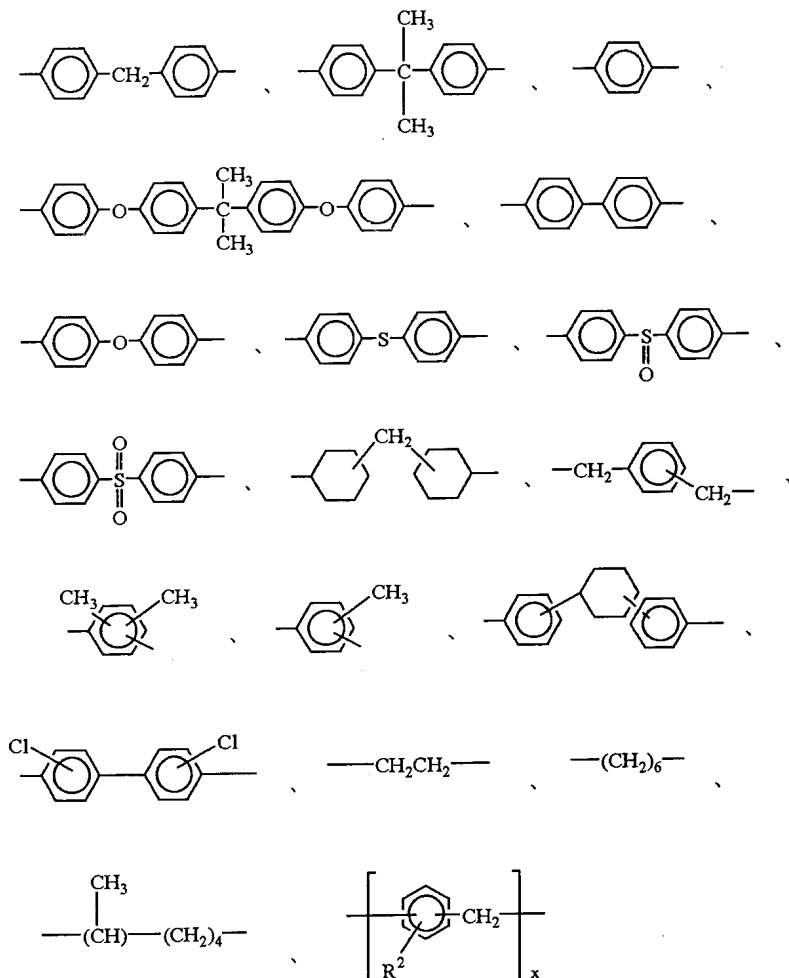
[0030]

[0031] 식 중, A는 2가의 유기기이고, 바람직하게는 하기 (A)군의 화학식으로부터 선택되는 것이 바람직하다. B는 독립적으로 하기에 표시되는 (B)군의 화학식으로부터 선택되고, 이들 화학식에서 대략 동일 방향으로 신장한 2 개의 단결합부가 이미드환에 결합하여 (또한, 화학식 중 결합 부위를 · 으로 나타냄) 환을 형성하고 있는 3가의 기이고, Y는 하기 화학식 2로 표시되는 2가의 기이고, p 및 q는 1 이상의 정수이고, $2 \leq p+q \leq 200$, 바람직하게는 $2 \leq p+q \leq 140$ 의 정수이고, r은 2 내지 8의 정수, 바람직하게는 2 내지 3의 정수이고, D는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, G는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다.

[0032] 또한, 이 실록산 공중합체의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 수평균 분자량은 1,000 내지 100,000, 특히 3,000 내지 50,000인 것이 바람직하다.

[0033] 또한, $0.1 \leq p/(p+q) \leq 0.9$, 보다 바람직하게는 $0.3 \leq p/(p+q) \leq 0.8$ 이다. $p/(p+q)$ 가 0.1 미만이면 밀착성이 나빠지고, 0.9를 초과하면 가교점이 적기 때문에 양호한 경화 피막이 얻어지지 않는 경우가 있다.

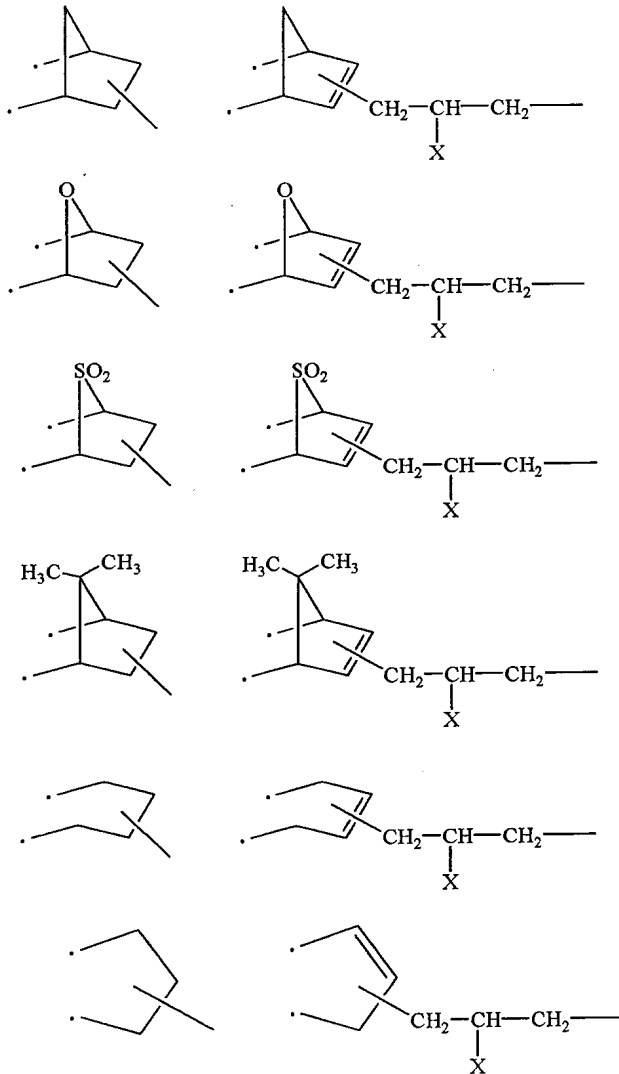
[0034] (A)군



[0035]

[0036] 식 중, R^2 는 비치환 또는 치환의, 탄소 원자수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 알킬기 등의 1가 탄화수소 기이고, x는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.

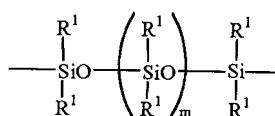
[0037] (B)군



[0038]

[0039] 상기 각 식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0040] <화학식 2>



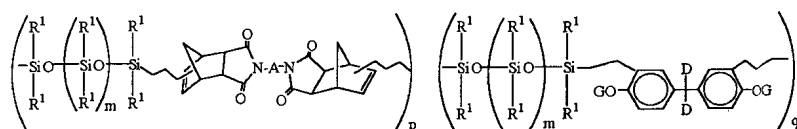
[0041]

[0042] 여기서, 상기 (A)군에서의 R²로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 3-클로로프로필기 등의 할로겐화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0043] 또한, 상기 화학식 2의 1가의 유기기인 R¹로서는, 비치환 또는 치환의, 탄소원자수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8의 1가 탄화수소기, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 3-클로로프로필기 등의 할로겐화 알킬기, 2-(트리메톡시실릴)에틸기 등의 트리알콕시실릴화 알킬기 등 이외에, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 시아노기, 트리메틸실록시기 등을 들 수 있다.

[0044] 또한, 실록산 공중합체로서는 특히 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

화학식 3



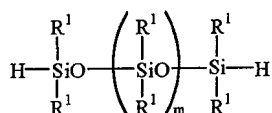
식 중, R^1 은 독립적으로 상기한 바와 같은 1가의 유기기이고, A는 상기한 바와 같은 2가의 유기기를 나타내고, m은 0 내지 100의 정수이며, p 및 q는 1 이상의 정수이고, $2 \leq p+q \leq 200$, 바람직하게는 $2 \leq p+q \leq 140$ 이고, $0.1 \leq p/(p+q) \leq 0.9$, 바람직하게는 $0.3 \leq p/(p+q) \leq 0.8$ 이다.

[실록산 공중합체의 제조]

<오르가노폴리실록산>

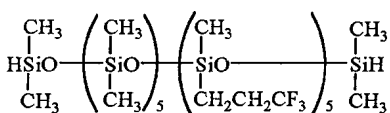
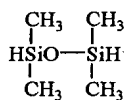
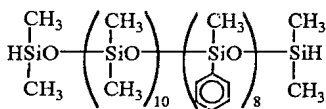
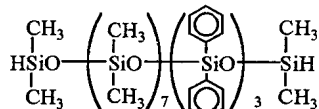
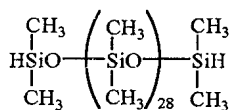
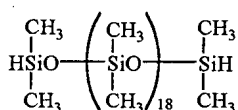
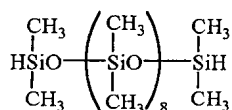
본 발명의 실록산 공중합체의 합성을 위해서는, 하기 화학식 4로 표시되는 말단의 규소 원자에 결합한 2 개의 수소 원자를 갖는 오르가노폴리실록산이 사용된다.

<화학식 4>



식 중, R^1 은 독립적으로 상기한 바와 같은 1가의 유기기를 나타내고, m 은 0 내지 100의 정수, 바람직하게는 0 내지 60의 정수이다.

상기 오르가노폴리실록산으로서는, 예를 들면 분자쇄 양 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸페닐폴리실록산 등을 들 수 있다. 이하에, 또한 바람직한 구체적인 예를 나타내지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.



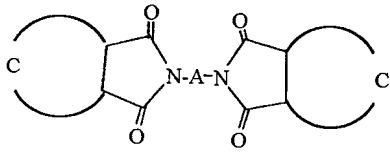
이들 오르가노폴리실록산은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<이미드 화합물>

본 발명의 실록산 공중합체의 합성을 위해서는 하기 화학식 5로 표시되는 2 개의 부가 반응 활성 탄소-탄소 이

중 결합을 갖는 이미드 화합물이 사용된다.

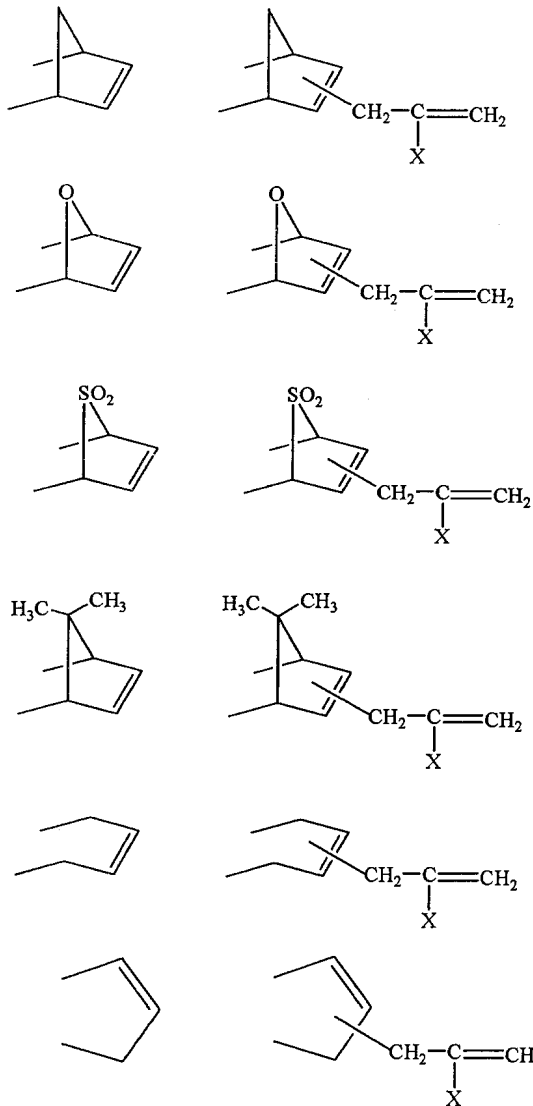
[0058] <화학식 5>



[0059]

[0060] 식 중, A는 상기한 바와 같은 2가의 유기기이고, C는 독립적으로 하기에 나타내는 (C)군의 화학식으로부터 선택되는 2가의 기를 나타낸다.

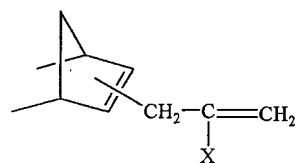
[0061] (C)군



[0062]

[0063] 식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

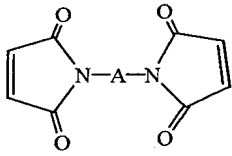
[0064] 또한, 이들 중에서는 하기 화학식의 것이 바람직하다.



[0065]

[0066] 식 중, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

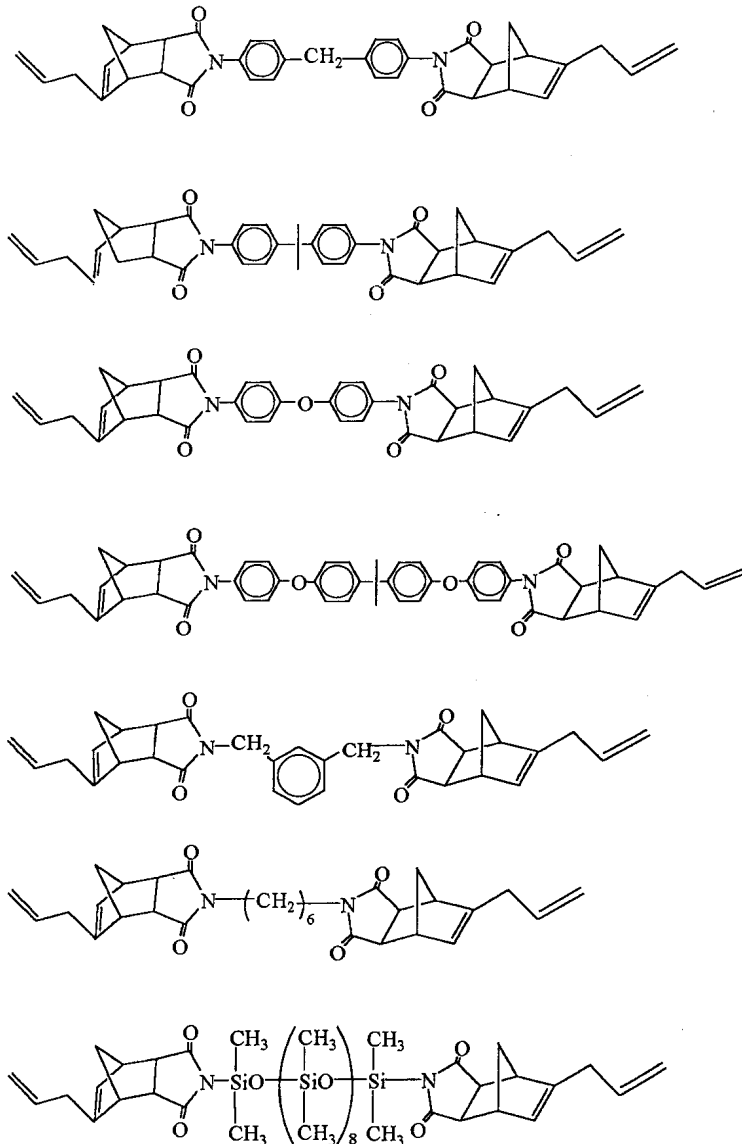
[0067] 또한, 하기 화학식으로 표시되는 이미드 화합물을 사용할 수도 있다.



[0068]

[0069] 식 중, A는 상기한 바와 같은 2가의 유기기를 나타낸다.

[0070] 이하에, 본 발명에서 사용하는 이미드 화합물의 구체적인 예를 나타내지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.



[0071]

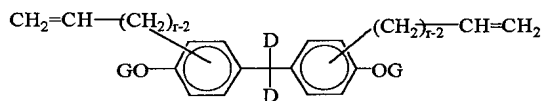
[0072] 이들 이미드 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0073] 이미드 화합물의 반응성에 대해서는, 환내 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합 (즉, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 표시되는 2가의 기)와 함께, 알릴기 등의 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합 (1가의 기, 예를 들면 $-\text{CH}=\text{CH}_2$)을 1 분자 중에 공유하는 이미드 화합물의 경우, 실질적으로 전자 (2가의 기)는 히드로실릴화 반응 ($\equiv\text{SiH}$ 기와의 부가 반응)에는 관여하지 않고, 불활성이고, 오로지 후자 (알릴기 등)이 상기 반응에 대하여 활성을 갖는다.

[0074] <불포화 결합 함유 화합물>

[0075] 본 발명의 실록산 공중합체를 얻기 위하여 또한 하기 화학식 6의 불포화 결합 함유 화합물이 사용된다.

[0076] <화학식 6>

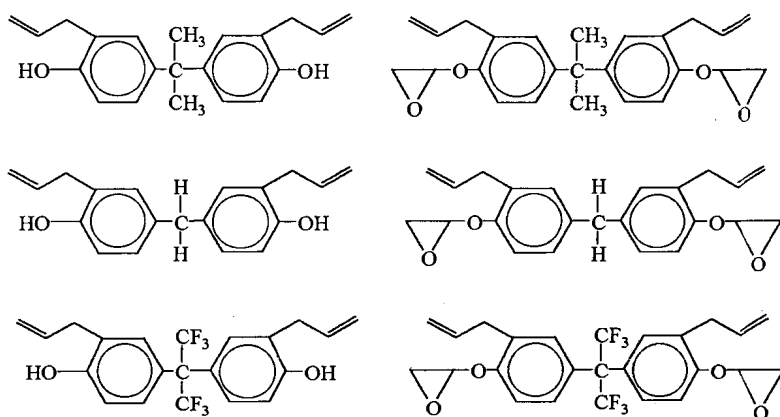


[0077]

[0078] 식 중, r은 2 내지 8의 정수이고, D는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, G는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다.

[0079] 본 발명에서 사용되는 화학식 6으로 표시되는 불포화 결합 함유 화합물의 구체적인 예를 이하에 나타낸다.

[0080] 이들 화합물은 비닐기, 알릴기 등의 불포화 결합, 또한 에폭시기와 반응하는 수산기, 에폭시기를 갖는 화합물이고, 본 발명의 실록산 공중합체와 열경화성 수지 조성물의 한 성분인 에폭시 화합물이 반응함으로써, 피막의 고강도화, 신뢰성의 향상을 도모할 수 있다.



[0081]

[0082] <부가 반응>

[0083] 본 발명에 관한 실록산 공중합체의 제조 방법은 상기 화학식 5, 6의 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합 함유 화합물과 상기 화학식 4의 오르가노폴리실록산을 히드로실릴화에 의해 부가시키는 것이지만 (예를 들면 ≡SiH와 CH2=CH- 또는 -CH=CH-와의 부가 반응), 해당 반응에서 사용되는 촉매는 종래부터 공지된 촉매일 수 있고, 예를 들면 염화백금산, 염화백금산의 알코올 용액, 백금의 올레핀 착체, 백금의 알케닐실록산 착체, 백금의 카르보닐 착체 등의 백금계 촉매, 트리스(트리페닐포스핀)로듐 등의 로듐계 촉매, 비스(시클로옥타디에닐)디클로로이리듐 등의 이리듐계 촉매가 바람직하게 사용된다.

[0084] 상기 부가 반응용 촉매의 사용량은 촉매로서의 유효량일 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 상기 화학식 5의 이미드 화합물 및 화학식 6의 불포화 결합 함유 화합물과 상기 오르가노폴리실록산의 합계량 100 중량부에 대하여 0.001내지 20 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부 정도이다.

[0085] 또한, 상기 부가 반응에는 상기 반응 원료의 종류 등에 따라 용매를 사용하지 않을 수도 있지만, 필요에 따라서 용매를 사용할 수도 있다. 용매를 사용할 경우의 예로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 에테르계 화합물, 헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 시클로헥산 등의 극성용제를 들 수 있다.

[0086] 반응 온도는 특별히 제한되는 것은 없지만, 바람직하게는 60 ℃ 내지 120 ℃의 범위이고, 또한 반응 시간은 통상 30 분 내지 12 시간 정도이다.

[0087] 또한, 상기 부가 반응에 있어서, 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자 (즉, ≡SiH기)를 2 개 이상 갖는 오르가노폴리실록산의 ≡SiH기의 당량을 α라 하고, 1 분자 중에 2개 이상의 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화학식 5의 이미드 화합물 및 화학식 6의 불포화 결합 함유 화합물 중의 히드로실릴화 반응에 활성인 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합의 당량을 β라 한 경우, 양자의 배합비는 통상 0.5 ≤ α/β ≤ 1.5, 보다 바람직하게는 0.7 ≤ α/β ≤ 1.3이다. 상기 비의 값이 이 범위를 초과하면 지나치게 작아도, 반대로 지나치게 많아도 얻어진 실록산 공중합체로부터 양호한 경화 수지 피막이 얻어지지 않는 경우가 있다.

- [0088] 또한, 화학식 5의 이미드 화합물 중의 히드로실릴화 반응에 활성인 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합의 당량을 γ , 화학식 6의 불포화 결합 함유 화합물의 히드로실릴화 반응에 활성인 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합의 당량을 δ 라 한 경우, 양자의 배합비는 통상 $0.1 \leq \gamma / (\gamma + \delta) \leq 0.9$, 보다 바람직하게는 $0.2 \leq \gamma / (\gamma + \delta) \leq 0.8$ 이다. 상기 비의 값이 0.1 미만이면 밀착성이 나빠지는 경우가 있고, 0.9를 초과하면 가교점이 적기 때문에 양호한 경화 피막이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0089] [실록산 공중합체 열경화 수지 조성물]
- [0090] 본 발명의 실록산 공중합체를 함유하는 열경화성 수지 조성물은 본 발명의 실록산 중합체, 에폭시 수지 및 경화 촉진제를 포함한다.
- [0091] 에폭시 수지의 예로서는 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디글리시딜 비스페놀 A 등의 비스페놀 A형 에폭시 수지, 디글리시딜 비스페놀 F 등의 비스페놀 F형 에폭시 수지, 트리페닐포스포판트리글리시딜에테르 등의 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 등의 환상 지방족 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트, 디글리시딜헥사히드로프탈레이트, 디메틸글리시딜프탈레이트 등의 글리시딜에스테르계 수지, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜톨루이딘, 테트라글리시딜비스아미노메틸시클로헥산 등의 글리시딜아민계 수지 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서 1 분자 중에 에폭시기를 1 개 포함하는 단관능 에폭시 화합물을 첨가할 수도 있다.
- [0092] 에폭시 수지의 첨가량은 실록산 공중합체 100 중량부에 대하여 에폭시 수지 1 내지 100 중량부, 바람직하게는 5 내지 50 중량부이다. 상기한 범위를 초과하면 경화 불량이 생기거나 경화물이 약해지는 경우가 있다.
- [0093] 또한, 경화 촉진제의 예로서는 트리페닐포스핀, 트리시클로헥실포스핀 등의 유기 포스핀 화합물, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 트리에탄올아민 등의 아미노 화합물, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 이미다졸 화합물을 들 수 있다. 이들 경화 촉진제의 첨가량은 실록산 공중합체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부이다. 10 중량부를 초과하면 가사 시간이 나빠지는 경우가 있다.
- [0094] 본 발명의 실록산 공중합체를 함유하는 열경화성 수지 조성물은, 실록산 공중합체, 에폭시 수지 및 경화 촉진제의 조합에 의해 상온에서 액상, 분말상, 필름상과 여러가지 형상을 얻을 수 있다. 또한, 사용의 편리성을 고려하여 용제로 희석하여 사용하여도 상관없다. 이 경우, 사용 가능한 용제는 상기 열경화성 수지 조성물과 상용하는 것일 수 있고, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 에테르계 화합물, 헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소, 아세톤, 2-부타논, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제, N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, 시클로헥사논, 디메틸아세트아미드 등의 극성 용제를 들 수 있다.
- [0095] [그 밖의 성분 등]
- [0096] 또한, 본 발명의 실록산 공중합체를 함유하는 열경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라서 무기질 충전제를 배합할 수도 있다. 이 무기질 충전제의 예로서는, 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미나, 카본 블랙, 운모, 클레이, 카울린, 유리 비드, 질화 알루미늄, 산화 아연, 탄산칼슘, 산화 티탄 등을 들 수 있다. 이러한 무기질 충전제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 그 배합량은 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 상기 실록산 공중합체와 에폭시 수지와의 합계량 100 중량부에 대하여 1 내지 500 중량부 정도이다.
- [0097] 또한, 본 발명의 실록산 공중합체를 포함하는 열경화성 수지 조성물에는, 도전성을 부여하기 위해서 필요에 따라 도전성 물질을 배합한 수지 조성물로 하여도 좋다. 이 도전성 물질의 예로서는 금, 은, 구리, 니켈 등의 금속 입자, 플라스틱 등의 표면을 금속으로 피복한 입자, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 중합체를 들 수 있다. 이러한 도전성 물질은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 그 배합량은 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 실록산 공중합체와 에폭시 수지와의 합계량 100 중량부에 대하여 100 내지 1,000 중량부 정도이다.
- [0098] 또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화 수지 피막과 기재와의 접착성·밀착성을 향상시키기 위해서 필요에 따라 카본 평서닐 실란을 첨가할 수도 있다. 카본 평서닐 실란의 예로서는 γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, 2-(γ -아미노프로필)에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여도 사용할 수 있다. 또한, 카본 평서

널 실란의 배합량은 통상 실록산 공중합체와 에폭시 수지와와의 합계량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부 정도이다.

[0099] [열경화성 수지 피막]

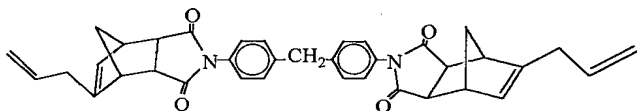
[0100] 상기 실록산 공중합체를 함유하는 열경화성 수지 피막은, 무용제 또는 상기부가 반응에서 사용 가능한 상기 톨루엔, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 용제에 용해하여 유리, 철, 구리, 니켈, 알루미늄 등의 금속, 유리 등의 기재 또는 PET 필름, 폴리이미드 필름 등의 플라스틱 기재로 이루어지는 기판 상에 도포하고, 용제를 증발·제거하여 막을 형성한 후에, 40 ℃ 내지 200 ℃, 바람직하게는 80 ℃ 내지 150 ℃의 범위의 온도 조건으로, 0.01 내지 30 시간, 바람직하게는 0.1 내지 20 시간 가열함으로써, 표면이 평활하고, 알코올류, 케톤류, 톨루엔류 등에 대한 내용제성이 우수한 양호한 경화 수지 피막을 제공한다. 경화 수지 피막은 형성 방법에 따라서도 달라지지만, 1 μm 내지 1 cm 정도의 범위 내에서 임의의 것으로 할 수 있다. 또한, 얻어진 경화 수지 피막은 기재와의 접착성·밀착성이 우수한 것이다.

[0101] <실시예>

[0102] 이하, 실시예와 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.

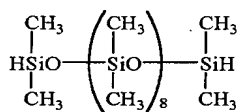
[0103] <실시예 1> (실록산 공중합체의 합성)

[0104] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 2L 플라스크 내에, 하기 화학식



[0105]

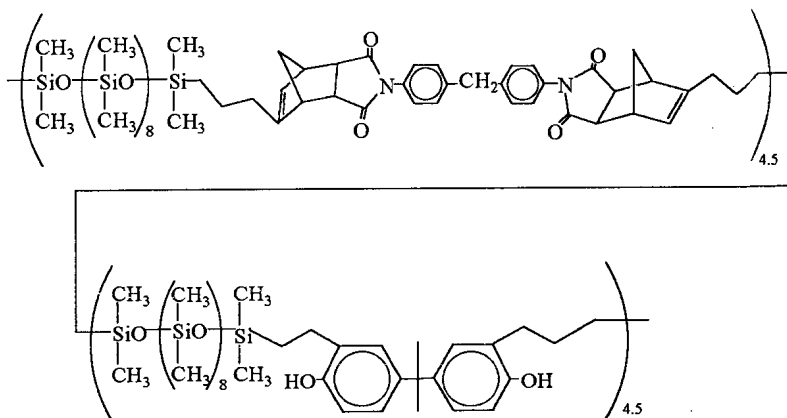
[0106] 으로 표시되는 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 이미드 화합물 114 중량부 (0.2 몰), 평균적으로 하기 화합식



[0107]

[0108] 으로 표시되는 오트가노폴리실록산 290 중량부 (0.4 몰), 디알릴비스페놀 A 61 중량부 (0.2 몰) 및 톨루엔 500 중량부를 가하고, 2 중량%의 염화백금산의 에탄올 용액을 0.3 중량부 첨가하여, 90 ℃에서 5 시간 교반하였다. 얻어진 반응 생성물로부터 용매를 제거하여 목적으로 하는 실록산 공중합체 405 중량부를 얻었다. 이 실록산 공중합체의 외관은 담황색의 투명한 점조체였다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 수평균 분자량은 10,500이었다.

[0109] GPC 분석, IR 분석의 결과, 얻어진 실록산 공중합체는 평균적으로 하기 화학식으로 표시된다는 것을 알 수 있었다.



[0110]

[0111] 이하에, IR 분석 결과를 나타낸다.

[0112] · IR 분석:

[0113] 알칸 C-H 신축: $2,962\text{ cm}^{-1}$

[0114] 이미드 C=O 신축: $1,778\text{ cm}^{-1}$, $1,714\text{ cm}^{-1}$

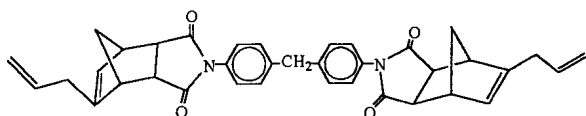
[0115] 이미드 C-N 신축: $1,379\text{ cm}^{-1}$

[0116] Si-C 신축: $1,260\text{ cm}^{-1}$

[0117] Si-O-Si 신축: $1,099\text{ cm}^{-1}$

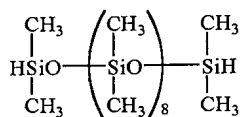
[0118] <실시예 2> (실록산 공중합체의 합성)

[0119] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 2L 플라스크 내에, 하기 화학식



[0120]

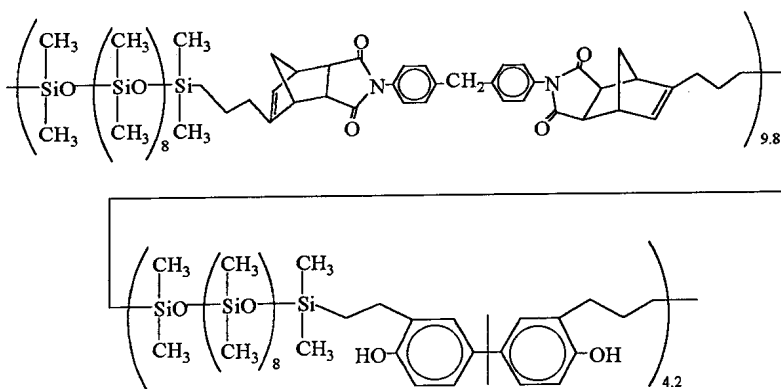
[0121] 으로 표시되는 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 이미드 화합물 160 중량부 (0.28 몰), 평균적으로 하기 화학식



[0122]

[0123] 으로 표시되는 오르가노폴리실록산 290 중량부 (0.4 몰), 디알릴비스페놀 A 37 중량부 (0.12 몰) 및 톨루엔 500 중량부를 가지고, 2 중량%의 염화백금산의 에탄올 용액을 0.3 중량부 첨가하여 90 °C에서 5 시간 교반하였다. 얻어진 반응 생성물로부터 용매를 제거하여 목적으로 하는 실록산 공중합체 430 중량부를 얻었다. 이 실록산 공중합체의 외관은 담황색의 투명한 고체였다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 수평균 분자량은 17,000 이었다.

[0124] GPC 분석, IR 분석의 결과, 얻어진 실록산 공중합체는 평균적으로 하기 화학식으로 표시되는 것임을 알 수 있었다.



[0125]

[0126] 이하에, IR 분석 결과를 나타내었다.

[0127] · IR 분석:

[0128] 알칸 C-H 신축: $2,962\text{ cm}^{-1}$

[0129] 이미드 C=O 신축: $1,778\text{ cm}^{-1}$, $1,714\text{ cm}^{-1}$

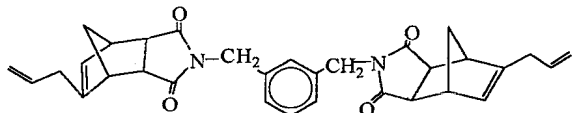
[0130] 이미드 C-N 신축: $1,379\text{ cm}^{-1}$

[0131] Si-C 신축: $1,260\text{ cm}^{-1}$

[0132] Si-O-Si 신축: $1,099\text{ cm}^{-1}$

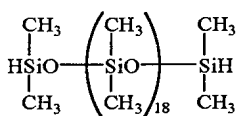
[0133] <실시예 3> (실록산 공중합체의 합성)

[0134] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 2L 플라스크 내에, 하기 화학식



[0135]

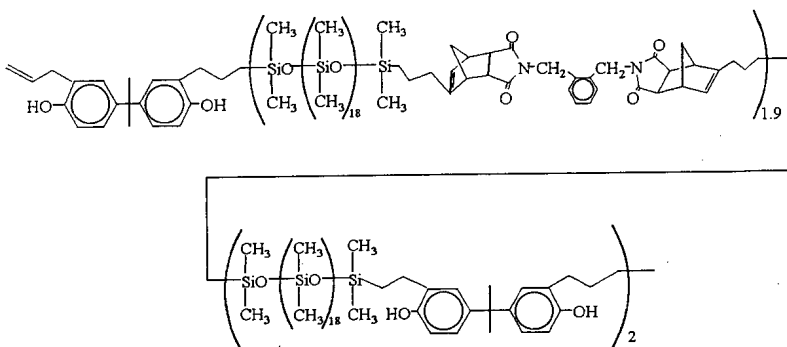
[0136] 으로 표시되는 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 이미드 화합물 102 중량부 (0.2 몰), 평균적으로 하기 화학식



[0137]

[0138] 으로 표시되는 오르가노폴리실록산 586.4 중량부 (0.4 몰) 및 톨루엔 800 중량부를 가하고, 2 중량%의 염화백금산의 에탄올 용액을 0.5 중량부 첨가하여, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 교반하였다. 그 후, 디알릴비스페놀 A 170 중량부 (0.28 몰)을 적하하여, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 교반하였다. 얻어진 반응 생성물로부터 용매를 제거하여 목적으로 하는 실록산 공중합체 684 중량부를 얻었다. 이 실록산 공중합체의 외관은 담황색의 투명한 액상이고, 점도는 $33.2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이었다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 수평균 분자량은 7,600이었다.

[0139] GPC 분석, IR 분석의 결과, 얻어진 실록산 공중합체는 평균적으로 하기 화학식으로 표시되는 것을 알았다.



[0140]

[0141] · IR 분석:

[0142] 알칸 C-H 신축: $2,963\text{ cm}^{-1}$

[0143] 이미드 C=O 신축: $1,771\text{ cm}^{-1}$, $1,704\text{ cm}^{-1}$

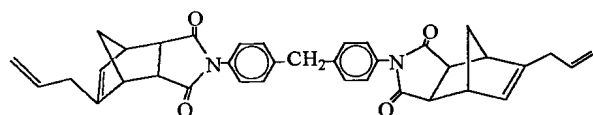
[0144] 이미드 C-N 신축: $1,379\text{ cm}^{-1}$

[0145] Si-C 신축: $1,260\text{ cm}^{-1}$

[0146] Si-O-Si 신축: $1,099\text{ cm}^{-1}$

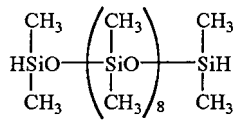
[0147] <비교예 1> (실록산 공중합체의 합성)

[0148] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 1L 플라스크 내에, 하기 화학식



[0149]

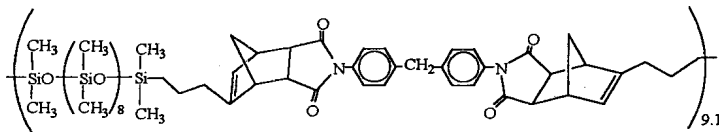
[0150] 으로 표시되는 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 이미드 화합물 100 중량부 (0.175 몰), 평균적으로 하기 화학식



[0151]

[0152] 으로 표시되는 오르가노폴리실록산 128 중량부 (0.176 몰) 및 톨루엔 200 중량부를 가하고, 2 중량%의 염화백금산의 에탄올 용액을 0.2 중량부 첨가하여, 90 ℃에서 5 시간 교반하였다. 얻어진 반응 생성물로부터 용매를 제거하여 목적으로 하는 실록산 공중합체 218 중량부를 얻었다. 이 실록산 공중합체의 외관은 담황색의 투명한 고체였다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 수평균 분자량은 12,000이었다.

[0153] GPC 분석, IR 분석의 결과, 얻어진 이미드 실리콘 수지는 평균적으로 하기 화학식으로 표시되는 것임을 알 수 있었다.



[0154]

[0155] <실시예 4> (경화 수지 피막의 제조)

[0156] 상기 실시예 1 내지 3에서 얻어진 실록산 공중합체 및 비교예 1의 실록산 공중합체를 하기 표 1의 배합비로 사용하여 각각 열경화성 수지 조성물을 제조하였다. 또한 희석 용제를 사용한 경우는 용제에 농도가 30 중량%가 되도록 용해하여 수지 용액으로 하였다. 또한 GT는 디글리시딜톨루이딘을 나타내고, TGAPM은 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄을 나타내고, 2-MI는 2-메틸이미다졸을 나타낸다.

[0157] 상기 각 수지 조성물을 60 ℃의 온도에서 30 분간, 또한 150 ℃의 온도에서 1 시간 가열하여, 경화 수지 피막 (두께: 120 μm)를 제조하여 경화 후의 물성을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0158] 또한, 상기 각 수지 조성물을 각각 유리 기판 상에 도포하고, 60 ℃의 온도에서 30 분간, 또한 150 ℃의 온도에서 1 시간 가열하여 경화 수지 피막 (두께 90 μm)를 제조하였다. 상기에서 얻어진 유리 기판 상에 밀착한 상태의 각 경화 수지피막을 메틸에틸케톤 환류하에서 60 분간 침지한 후, 피막 표면의 변화 유무를 관찰하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 「표면 평활」이라는 표시는 경화 수지의 피막 표면이 메틸에틸케톤에 의해 팽윤하여, 상기 표면에 변형, 요철 등이 발생되지 않은 것을 나타내었다.

[0159] 또한, 상기 각 수지 조성물을 각각 구리 기판 및 유리 기판 상에 도포하고, 60 ℃의 온도에서 30 분간, 또한 150 ℃의 온도에서 1 시간 가열하여, 경화 수지 피막 (두께: 15 μm)를 각 기판 상에 형성하였다. 계속해서, 2.1 기압의 포화 수증기 중에 72 시간 방치한 후 또는 150 ℃의 열풍 순환기 중에 240 시간 방치한 후, 각 기판 상의 상기 각 경화 피막에 대해서 바둑판눈 박리 테스트 (JIS K5400)를 행하고, 고온 고습 조건 방치 후의 접착성을 평가하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0160] 또한, 표 3 중의 수치 (분자/분모)는, 분획수 100 (분모) 당 박리하지 않은 분획수 (분자)를 나타낸다. 즉, 100/100의 경우는 전혀 박리되지 않고 0/100의 경우는 모두 박리된 것을 나타낸다.

[0161] 다음으로, 상기 각 수지 조성물을 각각 구리 기판에 도포하고, 상기과 동일한 조건으로 경화 수지 피막 (두께: 15 μm)를 구리 기판 상에 형성하였다. 이것을 시험편으로 하여 2 mmφ의 만드렐에 의해 굴곡 추종성을 조사하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0162] 또한, ○이라는 표시는, 굴곡 추종성이 양호하고, 피막의 기재로부터의 박리 또는 경화 피막의 파단이 발생되지 않은 것을 나타낸다.

표 1

열경화성 수지 조성물	조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4
실록산 공중합체	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1
배합량(중량부)	100	100	100	100
에폭시 수지	GT	TGAPM	GT	GT
배합량(중량부)	20	12	25	20
경화 촉진제	2-MI	2-MI	2-MI	2-MI
배합량(중량부)	0.1	0.1	0.2	0.1
희석용제	톨루엔	2-부타논	없음	톨루엔
수지 조성물 외관	황색 투명 액체	황색 투명 액체	백탁 액상	황색 투명 액체

표 2

열경화성 수지 조성물	조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4
탄성률 (MPa)	340	260	29	250
유리전이점 (°C)	55	50	25	50
파단 강도 (MPa)	17	11	4.5	4
파단시의 신장 (%)	60	110	40	90
5% 중량 감소 (°C)	360	345	360	350

표 3

열경화성 수지 조성물		조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4
내용제성		표면 평활	표면 평활	표면 평활	표면 요철
PCT 내성 (바둑판눈 박리시험)	구리	100/100	100/100	100/100	91/100
	유리	100/100	100/100	100/100	95/100
150°C 내열성 (바둑판눈 박리시험)	구리	100/100	100/100	100/100	95/100
	유리	100/100	100/100	100/100	97/100
굴곡 추종성		○	○	○	○

발명의 효과

본 발명의 실리콘 공중합체 및 그것을 사용한 열경화성 수지 조성물은, 비교적 저온에서의 가열 처리에 의해 쉽게 경화 수지 피막을 형성할 수 있는 특성을 갖는다. 이 경화 수지 피막은 케톤 등의 유기 용제에 대한 내성도 높고, 또한 고습 조건하에서도 구리 등의 금속 기판으로의 접착성·밀착성 및 내구성도 우수하다. 따라서, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 다이본드재, 언더필재, 각종 금속의 표면 보호, 반도체 소자의 보호재, 각종 전자 회로 기판의 표면 보호재 및 층간 접착제, 내열 접착제, 내열 도료, 도전 접착제 결합제 등으로서 유용하다.