



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0120198

(43) 공개일자 2006년11월24일

(21) 출원번호 10-2006-7011684

(22) 출원일자 2006년06월14일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년06월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/018614

(87) 국제공개번호 WO 2005/056683

국제출원일자 2004년12월14일

국제공개일자 2005년06월23일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00417176 2003년12월15일 일본(JP)

(71) 출원인 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시텐마 2조메 4-4

(72) 발명자 시바야마, 고이찌
일본 6188589 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1세키스이가
가쿠 고교가부시키가이샤내
요네자와, 고지
일본 6188589 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1세키스이가
가쿠 고교가부시키가이샤내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 열경화성 수지 조성물, 기관용 재료 및 기관용 필름

(57) 요약

역학적 물성, 치수 안정성 및 내열성이 우수한 성형품을 제공할 수 있을 뿐 아니라, 경화전에 부형된 형상을 경화 후에도 양호하게 유지할 수 있는 열경화성 수지 조성물을 제공한다. 열경화성 수지 100 중량부와 상기 열경화성 수지 중에 분산된 무기 화합물 1 내지 100 중량부를 포함하며, 상기 무기 화합물의 분산 입경이 2 μm 이하이고, 경화 전에 부형된 형상이 경화 후에 75 % 이상 유지되는 열경화성 수지 조성물, 및 상기 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되는 기관용 재료 및 기관용 필름.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

열경화성 수지 100 중량부와 상기 열경화성 수지 중에 분산된 무기 화합물 0.1 내지 100 중량부를 포함하며, 상기 무기 화합물의 분산 입경이 2 μm 이하이고, 경화 전 부형(賦型)된 형상이 경화 후에 75% 이상 유지되는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 무기 화합물이 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하는 무기 화합물인 열경화성 수지 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 화합물이 층상 규산염인 열경화성 수지 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열경화성 수지로서 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 기관용 재료.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 기관용 필름.

명세서

기술분야

본 발명은 경화 전에 부형된 형상의 경화 후의 유지 성능이 우수한 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열경화성 수지와 무기 화합물을 포함하고, 경화 후의 형상 유지성이 우수한 열경화성 수지 조성물, 및 상기 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되는 기관용 재료 및 기관용 필름에 관한 것이다.

배경기술

최근 들어 전자 기기의 고성능화, 고기능화, 소형화가 급속히 진행되고 있고, 전자 기기에 사용되는 전자 부품에 있어서도 소형화 및 경량화에 대한 요청이 높아지고 있다. 소형화 및 경량화에 따라 전자 부품의 소재에 대해서도 내열성, 기계적 강도, 전기 특성 등의 여러 물성의 추가적인 개선이 요구되고 있다. 예를 들면, 반도체 소자의 패키지나 반도체 소자를 실장하는 배선판에 대해서도 보다 고밀도, 고기능이면서 고성능인 것이 요구되고 있다.

전자 기기에 사용되는 다층 인쇄 기판은 복수층의 절연 기판으로 구성되어 있다. 종래, 이 층간 절연 기판으로서는 예를 들면, 열경화성 수지를 유리 섬유에 함침시킨 열경화성 수지 프리프레그(prepreg)나, 열경화성 수지 또는 광경화성 수지를 이용하여 구성된 필름이 사용되어 왔다. 상기 다층 인쇄 기판에 있어서도 고밀도화, 박형화를 위해 층간을 매우 얇게 하는

것이 요구되고 있으며, 박형의 유리 섬유를 이용한 층간 절연 기관이나 유리 섬유를 이용하지 않는 층간 절연 기관이 필요한 것으로 여겨지고 있다. 그와 같은 층간 절연 기관으로서의 예를 들면, (1) 고무(엘라스토머)류, (2) 아크릴 수지 등으로 변성한 열경화성 수지 재료 및 (3) 무기 충전제를 대량으로 배합한 열가소성 수지 재료 등을 이용하여 구성된 것이 알려져 있다.

일본 특허 공개 제2000-183539호 공보에는 고분자량 에폭시 중합체 및 다관능 에폭시 수지 등을 주성분으로 하는 바니시에 소정 입경을 갖는 무기 충전제를 배합하고, 지지체에 도포하여 절연층으로 하는 다층 절연 기관의 제조 방법이 개시되어 있다.

그러나, 상기 제조 방법에 의해 제조된 다층 절연 기관에서는 무기 충전제와 고분자량 에폭시 중합체나 다관능 에폭시 수지와와 계면 면적을 확보하여 기계적 강도 등의 역학적 물성을 충분히 향상시키기 위하여, 다량의 무기 충전제를 배합할 필요가 있었다. 그 때문에 절연층은 취화되거나, 지지체에 접합하기 위한 절연층의 연화가 어려운 등의 문제가 있었다.

또한, 다층 기관을 제조하는 경우에는 형성된 구리 패턴이나 비어 홀 등의 요철 부분에 절연층을 접합시킬 수 있다. 이러한 경우, 3 μm 이상의 평균 입경을 갖는 실리카 등의 통상적인 무기 충전제를 수지에 배합한 조성물로 절연층을 구성하는 경우, 경화시에 가열되면 수지 점도가 급격히 저하된다. 그 때문에 자중이나 표면 장력에 의해 수지 흐름이 발생하여 모든 부위에 있어서 충분한 절연층이 형성되지 않을 수 있었다.

또한, 최근 들어 전자 디바이스나 통신 디바이스의 광화를 지향한 개발이 진행되고 있다. 이와 같은 광통신용 고분자 재료에서의 현실적인 과제는 저손실일 것, 내열성이 우수할 것, 저열선팡창 계수를 가질 것, 투습성이 우수할 것, 굴절 성능 제어를 행할 수 있을 것 등이다. 여기서, 광통신용 재료에 있어서 저손실성이라 함은 광통신에 사용하는 파장대에 재료 자체가 광흡수대를 갖지 않는 것을 의미한다.

광통신용 재료로서, 문헌[전자 재료 2002년 12월호 제27 페이지 내지 제30 페이지 "복제 중합체 광도파로"]에는 복제 중합체 광도파로가 개시되어 있다. 여기에서는 원하는 코어 패턴을 본뜬 금형(스탬퍼)이 광경화성 수지에 가압되고, 그 후 UV 조사에 의해 코어 패턴이 전사되고 있다. 예를 들면, 동일한 공법을 열경화성 수지에 이용한 경우, 수지가 연화되어 있는 상태에서 금형(스탬퍼)를 가압한 뒤, 열경화 반응으로 수지를 경화시킬 때까지 수지 점도가 크게 저하되어 유동한다. 따라서, 코어 패턴을 고정밀도로 전사할 수 없거나, 또는 실제 사용시에 견딜 수 있는 전사 정밀도를 얻을 수 없다는 문제가 있었다.

따라서, 열경화성 재료에 있어서, 미경화시의 요철 추종성 등의 성형성, 및 내열성이 우수하면서 저선팡창률, 저흡습성 등의 물성이 우수할 뿐 아니라, 경화 후의 형상 유지성을 갖는 것이 강하게 요망되고 있다. 또한, 광통신 재료로서 열경화성 재료를 이용한 경우에는 이들 특성 외에 투명성도 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 경화 전에 부형된 형상을 경화 후에도 유지할 수 있는 열성형성이 우수하고, 얻어진 성형체의 역학적 물성, 치수 안정성 및 내열성 등이 우수하며, 또한 미세 성형성 및 고온 물성이 우수한 성형품을 얻는 것을 가능하게 하는 열경화성 수지 조성물, 및 상기 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성된 기관용 재료 및 기관용 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은 열경화성 수지 100 중량부와 상기 열경화성 수지 중에 분산된 무기 화합물 0.1 내지 100 중량부를 포함하며, 상기 무기 화합물의 분산 입경이 2 μm 이하이고, 경화 전 부형(賦型)된 형상이 경화 후에 75% 이상 유지되는 것을 특징으로 한다.

또한, 바람직하게는 상기 무기 화합물이 규소 및 산소를 구성 원소로서 보유하고 있고, 보다 바람직하게는 상기 무기 화합물은 층상 규산염이다.

또한, 본 발명에서는 열경화성 수지로서 바람직하게는 에폭시 수지가 사용된다.

본 발명에 따른 기관용 재료 및 기관용 필름은 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서는 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 무기 화합물이 0.1 내지 100 중량부의 비율로 배합되어 있고, 무기 화합물의 분산 입경이 2 μm 이하로 되어 있으며, 또한 경화 전에 부형된 형상은 경화 후에 75 % 이상 유지되기 때문에 성형 유지성이 우수하다. 따라서, 가열 성형시의 가온 속도를 높이거나 가압 속도를 높일 수 있다. 따라서, 성형시의 생산성을 효과적으로 높이는 것이 가능해진다. 또한, 상기 열경화성 수지에 무기 화합물이 분산되어 있고, 또한 열경화성 수지가 열에 의해 경화되기 때문에, 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 경화함으로써 얻어진 성형품은 역학적 물성, 치수 안정성 및 내열성에 있어서도 우수하다.

상기 무기 화합물로서 층상 규산염을 사용한 경우에는 경화시의 치수 변화 억제나 형상 유지율을 효과적으로 높일 수 있을 뿐 아니라, 단열성 및 내열성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

열경화성 수지로서 에폭시 수지를 이용한 경우에는 본 발명에 따라 형상 유지성을 높일 수 있을 뿐 아니라, 역학적 물성, 치수 안정성 및 내열성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 기관용 재료 및 기관용 필름은 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되어 있다. 따라서, 기관용 재료나 기관용 필름의 물성, 치수 정밀도 및 내열성을 높일 뿐 아니라, 다양한 형상의 기관용 재료 및 기관용 필름을 고정밀도로 열성형에 의해 얻을 수 있다.

실시예

이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

비스페놀 A형 에폭시 수지(도토가세이사 제조, YD-8125) 35 중량부 및 고휘 에폭시 수지(도토가세이사 제조, YP-55) 35 중량부를 포함하는 에폭시 수지 조성물 70 중량부, 디시안아지드(아데카사 제조, 아데카하드너 EH-3636) 2.7 중량부, 변성 이미다졸(아데카사 제조, 아데카하드너 EH-3366) 1.2 중량부, 층상 규산염으로서 디메틸디옥타데실암모늄염으로 유기화 처리된 합성 헥토라이트(코옵(Co-op) 케미칼사 제조, 루센타이트 SAN) 30 중량부, 유기 용매로서 디메틸포름아미드(와코 준야꾸사 제조, 특급) 200 중량부, 및 톨루엔(와코 준야꾸사 제조, 특급) 200 중량부를 비이커에 첨가하였다. 그 후, 교반기로 1 시간 교반한 후, 탈포하여 수지/층상 규산염 용액을 얻었다. 다음으로, 얻어진 수지/층상 규산염 용액을 폴리에틸렌테레프탈레이트의 시트상에 도포한 상태에서 용매를 제거하였다. 다음으로, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 가열하여 수지 조성물로 이루어지는 시험용 시트로서 두께 100 μm 의 미경화체를 제조하였다. 10장의 시험용 시트를 두께 1 mm가 되도록 적층 라미네이트하여 미경화된 판형 성형체를 제조하였다. 별도로, 상기 두께 1 mm의 시험용 시트를 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 평판 프레스에 있어서, 직경 및 홈 깊이가 각각 100 $\mu\text{m}/200 \mu\text{m}$, 200 $\mu\text{m}/400 \mu\text{m}$ 및 400 $\mu\text{m}/800 \mu\text{m}$ 의 원형 오목부를 갖는 금형에서 5 MPa의 압력으로 1분간 프레스하여 볼록 형상을 형성하였다. 또한, 이 부형된 미경화 시험 시트 및, 두께 100 μm 의 상기 시험용 시트를 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열 경화하여 부형 경화체 및 두께 100 μm 의 판형 성형체를 제조하였다.

(실시예 2)

합성 헥토라이트(코옵 케미칼사 제조, 루센타이트 SAN) 대신에 흡수 실리카(도꾸야마사 제조, 레올로실 MT-10)을 사용한 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물 및 각 성형체를 제조하였다.

(비교예 1)

합성 헥토라이트(코옵 케미칼사 제조, 루센타이트 SAN)를 배합하지 않은 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물 및 각 성형체를 제조하였다.

(비교예 2)

합성 헥토라이트(코옵 케미칼사 제조, 루센타이트 SAN) 대신에 구형 실리카(미즈비시레이온사 제조, 실리카에이스 QS-4; 평균 입경 4 μm) 20 중량부를 첨가 배합한 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물 및 각 성형체를 제조하였다.

(실시예 3)

합성 헥토타이트(코옵 케미칼사 제조, 루센타이트 SAN)의 배합량을 7 중량부로 한 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물 및 각 성형체를 제조하였다.

(실시예 4)

합성 헥토타이트(코옵 케미칼사 제조, 루센타이트 SAN)의 배합량을 15 중량부로 한 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물 및 각 성형체를 제조하였다.

<평가>

실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2에서 제조한 판형 성형체의 성능을 다음 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

(1) 열팽창 계수의 측정

두께 100 μm 의 각 판형 성형체를 재단하여 3 mm \times 25 mm으로 한 시험편을 TMA(Thermomechanical Analysys) 장치(세이코덴시사 제조, TMA/SS120C)를 이용하여 승온 속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 승온시켜 평균 선팽창률을 측정하고, 다음 항목에 대하여 평가하였다.

- 수지 조성물의 유리 전이 온도보다 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 10 $^{\circ}\text{C}$ 낮은 온도에서의 평균 선팽창률(α_1) [$^{\circ}\text{C}^{-1}$].
- 수지 조성물의 유리 전이 온도보다 10 $^{\circ}\text{C}$ 내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 높은 온도에서의 평균 선팽창률(α_2) [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]

(2) 층상 규산염의 평균 층간 거리

X선 회절 측정 장치(리가쿠사 제조, RINT 1100)를 이용하여 두께 100 μm 의 판형 성형체 내의 층상 규산염의 적층면의 회절로부터 얻어지는 회절 피크의 2θ 를 측정하였다. 하기 수학식 3의 브래그의 회절식에 의해 층상 규산염의 (001)면 간격 d 를 산출하고, 얻어진 d 를 평균 층간 거리(nm)로 하였다.

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

상기 수학식 3에서, λ 는 0.154이고, θ 는 회절각을 나타낸다.

(3) 5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율, 및 3층 이상의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율

두께 100 μm 의 판형 성형체를 투과형 전자 현미경에 의해 10만배로 관찰하고, 일정 면적 내에서 관찰할 수 있는 층상 규산염 적층체의 전체 층수 X 및 5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 층수 Y , 및 3층 이상의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 층수 Z 를 계측하였다. 하기 수학식 4에 의해 5층 이하, 하기 수학식 5에 의해 3층 이상의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율(%)을 산출하여 하기 판정 기준에 의해 층상 규산염의 분산 상태를 평가하였다.

(판정 기준)

$$\text{5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율(\%)} = (Y/X) \times 100$$

[판정 기준]

- …… 5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율이 10% 이상이었다.
- × …… 5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율이 10% 미만이었다.

3층 이상의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율(%) = $(Z/X) \times 100$

[판정 기준]

○ …… 3층 이상의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율이 30 % 이상, 70 % 이하였다.

× …… 3층 이상의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율이 30 % 미만, 또는 70 %보다 많았다.

(4) 수지 중의 무기 화합물의 분산 입경의 측정

두께 100 μm 의 판형 성형체를 투과형 전자 현미경에 의해 1만배로 관찰하고, 일정 면적 내에서 관찰할 수 있는 무기 화합물의 긴 변을 측정하였다.

(5) 흡수율의 측정

두께 100 μm 의 판형 성형체를 3×5 cm의 직사각형으로 한 시험편을 제조하고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 건조시킨 후의 무게(W1)를 측정하였다. 이어서, 시험편을 물에 침지하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 끓는 물 속에 1 시간 방치한 후 꺼내고, 천으로 정성스레 닦은 후의 무게(W2)를 측정하였다. 하기 식에 의해 흡수율을 구하였다.

$$\text{흡수율}(\%) = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

(6) 부형성 평가

실시에 및 비교예에 있어서, 성형시의 부형성을 다음 요령으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 한편, 표 1에서의 부형성 1, 2 및 3은 각각 성형체를 성형하는 금형의 오목 홈 치수의 H/D가 100 $\mu\text{m}/200 \mu\text{m}$, 200 $\mu\text{m}/400 \mu\text{m}$ 및 400 $\mu\text{m}/800 \mu\text{m}$ 인 경우에서, 경화 전의 H/D를 주사형 전자 현미경에 의해 비스듬하게 촬영하고, 사진으로부터 치수비를 구하였다. 각각, 부형 전의 결과를 표 1에 나타내었다.

(7) 형상 유지성의 확인

경화 후의 부형성 1, 2 및 3의 평가시에 성형한 시료를 실시예 1의 경화 조건 170 $^{\circ}\text{C}$, 1 시간으로 가열하였다. 그 후, 상온에서 냉각하고, H/D를 주사형 전자 현미경에 의해 비스듬하게 촬영하여 사진으로부터 치수비를 구하고, 잔존한 H/D를 측정하였다. 경화 전후의 H/D의 비로부터, 상기 부형성 1, 2 및 3의 평가시에 성형한 시료에 대하여 각각 형상 유지성 1, 2 및 3을 평가하였다. 하기 표 1에 결과를 나타내었다. 한편, 표 1에서의 ○ 표시는 경화 전후의 H/D비가 75 % 이상인 경우를, ×는 경화 전후의 H/D비가 75 % 미만인 경우를 나타낸다.

또한, 도 1에 나타낸 바와 같이, 경화 전의 수직면 P_0 이 경화 후에 경사되었을 경우, 상기 경사한 면의 수평면과의 각도 θ 를 SEM에 의해 측정하였다. θ 가 80 내지 90 $^{\circ}$ 인 경우를 ○, θ 가 80 $^{\circ}$ 미만 또는 형상 유지할 수 없는 경우를 ×로 하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(8) 전체 광선 투과율의 측정

용도에 따라 필요하게 되는 광과장 영역에 있어서 투과율의 최소치를 전체 광선 투과율로 하지만, 본 실시예 및 비교예에서는 190 nm 내지 3200 nm까지의 범위에서 구하였다. 투과율은 자외 가시 분광 광도계(시마즈제작소사 제조, UV-3150) 등을 이용하여 구할 수 있다.

[표 1]

	실시에				비교예	
	1	2	3	4	1	2
CTE ($\alpha 1$) : $\times 10E-6$ (1/°C)	54.0	59.5	69.5	64.3	121.5	109.3
CTE ($\alpha 2$) : $\times 10E-6$ (1/°C)	67.2	190.3	138.5	122.6	957.3	450.7
평균 층간 거리 (nm)	3.5<	-	3.5<	3.5<	-	-
5층 이하의 비율 (%)	○	-	○	○	-	-
3층 이상의 비율 (%)	○	○	○	○	-	-
수지층의 분산 입경 (μm)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	-	4.1
흡수율 (%)	0.85	0.95	1.1	0.92	3.44	2.85
부형성 1	87	78	100	100	N. D.	40
부형성 2	100	100	100	100	N. D.	88
부형성 3	100	100	100	100	94	100
형상유지성 1 : H/D비의 평가	○	○	○	○	-	-
형상유지성 2 : H/D비의 평가	○	○	○	○	-	×
형상유지성 3 : H/D비의 평가	○	○	○	○	×	○
형상유지성 1A : 각도 θ 의 평가	○	○	○	○	-	-
형상유지성 2B : 각도 θ 의 평가	○	○	○	○	-	-
형상유지성 3C : 각도 θ 의 평가	○	○	○	○	-	○
전체 광선투과율 (%)	90	82	93	91	94	72

$\times 10E-6$ 은 $\times 10^{-6}$ 임을 나타냄

N. D.는 수지가 금형에서 이형되지 않고, 재료 파괴로 측정할 수 없음.

형상 유지성 1 내지 3의 평가에 있어서 -는 부형성이 나빠 평가하지 않음

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 및 비교예에서 형상 유지성 평가의 하나로서 경화 후의 자립성을 평가한 방법을 설명하기 위한 도면이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 형태에 대하여 설명하여 본 발명을 분명히 한다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용한 경우, 일반적인 열경화성 수지 조성물의 열성형시의 급격한 온도 변화나 압력 변화에 따른 수지의 수축, 삼출, 및 성형체의 균열이 생기기 어렵다. 한편, 일반적인 열성형이란 예를 들면, 압축 성형법, 트랜스퍼 성형법, 열적층 성형법, SMC 성형법 등을 광범위하게 포함하는 것으로 한다.

일반적인 열성형에 있어서, 예폭시 수지와 같은 열경화성 수지에서는 승온에 따른 유동성 증가와 경화 반응에 의한 증점이 동시에 일어난다. 따라서, 열성형 중의 온도 및(또는) 압력의 조정에 의한 용융 점도의 제어가 중요하고, 급속한 승온이나 가압에 의해 생산성을 높이는 것은 곤란하였다. 그러나, 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용함으로써 가온 속도를 높이거나, 가압 속도를 높일 수 있고, 이에 따라 열경화성 수지 조성물의 성형 효율을 높일 수 있다.

본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은 열경화성 수지 100 중량부와 무기 화합물 0.1 내지 100 중량부를 포함하며, 경화 전에 부형된 형상을 경화 후에 75 % 이상 유지한다. 상기 75 % 이상으로 표시되는 형상 유지율은, H를 원주형으로 부형된 형상의 높이, D를 직경으로 했을 때, 경화 전후의 H/D로부터 구할 수 있다. 예를 들면, 경화 전에 H/D=2의 형상이 되도록 부형하고, 경화 후에 H/D가 1.5 이상이면 형상 유지율은 75 % 이상이 된다.

한편, 본 발명에서는 열경화성 수지 조성물의 부형 방법은 특별히 한정되지 않으며, 프레스 또는 압축 등의 적절한 방법에 의해 수행할 수 있다.

형에 충전된 재료 경화하는 것이 가능함은 물론, 형상 유지율이 75 % 이상이면 형에 충전한 채 경화시키지 않고 형의 형상을 열경화성 수지에 전사하고, 형을 떼어낸 후에 가열 경화하는 것이 가능해지기 때문에, 열경화성 수지의 이형 성형의 생산성을 용이하게 높일 수 있다. 한편, 상기 형상 유지율은 보다 바람직하게는 80 % 이상이다.

본 발명에 있어서, 상기 열경화성 수지 조성물에 배합되는 무기 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 열경화성 수지 중에서의 분산 입경이 2 μm 이하인 것이 바람직하다. 일반적으로 열경화성 수지에 무기 화합물이 첨가되면, 얻어지는 복합 재료의 탄성률이나 열용융시 등의 고온시의 점도가 높아진다. 특히, 입경이 작은 무기 화합물이 첨가되면 수지와 무기 화합물과의 계면적이 커져 고온에서의 점도가 상승한다. 이에 따라, 금형 등으로부터의 이형성도 높일 수 있다. 본 발명에 있어서는 분산 입경이 2 μm 이하인 무기 화합물을 배합함으로써, 상기 열경화성 수지 조성물의 치수 변화 억제나 형상 유지율을 효과적으로 높일 수 있다. 바람직하게는 분산 입경이 1 μm 이하인 무기 화합물이 사용된다.

상기 무기 화합물의 예로서는 실리카, 활석, 운모, 금속 수산화물, 탄산칼슘, 규산염 등을 들 수 있다. 특히, 수지 중에서의 분산 입경이 2 μm 이하인 무기 화합물로서는 흡드(fumed) 실리카, 에어로졸 등의 규소 및 산소를 포함하는 미분 실리카 등이 비표면적이 크고, 수지와 접촉 면적이 커지기 때문에 바람직하게 사용된다.

또한, 본 발명에 따른 수지 조성물에서는 보다 바람직하게는 수지 중에서 분산 입경이 2 μm 이하인 무기 화합물은 층상 규산염이다. 층상 규산염은 판형 무기 화합물이며, 종횡비가 크다. 층상 규산염을 첨가하면, 얻어지는 복합 재료의 탄성률이나 열용융시 등 고온시의 점도를 높일 수 있다. 특히, 열경화성 수지 중에 층상 규산염의 박편상 결정이 박리되어 고도로 분산되어 있는 경우, 열경화성 수지와 층상 규산염과의 계면적이 매우 커져 층상 규산염을 소량 첨가한 경우라도 고온하에서의 점도를 높일 수 있다.

상기 층상 규산염으로서는 예를 들면, 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 스티븐사이트 및 논트로나이트 등의 스멕타이트계 점토 광물, 팽윤성 운모, 버미클라이트, 할로이사이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 팽윤성 운모, 및 버미클라이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하게 사용된다. 이들 층상 규산염은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

층상 규산염이 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 팽윤성 운모 및 버미클라이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 경우에는 수지 중의 분산성이 높아지고, 수지와 층상 규산염과의 계면적이 커진다. 따라서, 수지의 구속 효과가 높아지기 때문에 수지 강도나 고온에서의 치수 안정성을 향상시킬 수 있다.

상기 층상 규산염의 결정 형상은 특별히 한정되지 않지만, 평균 길이의 바람직한 하한은 0.01 μm , 상한은 3 μm , 두께의 바람직한 하한은 0.001 μm , 상한은 1 μm , 종횡비의 바람직한 하한은 20, 상한은 500이고, 평균 길이의 보다 바람직한 하한은 0.05 μm , 상한은 2 μm , 두께의 보다 바람직한 하한은 0.01 μm , 상한은 0.5 μm , 종횡비의 보다 바람직한 하한은 50, 상한은 200이다.

상기 층상 규산염은 하기 수학적 식 1로 정의되는 형상 이방성 효과가 큰 것이 바람직하다. 형상 이방성 효과가 큰 층상 규산염을 사용함으로써, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어지는 수지는 우수한 역학적 물성을 갖게 된다.

$$\text{형상 이방성 효과} = \text{결정 표면(A)의 면적} / \text{결정 표면(B)의 면적}$$

상기 수학적 식 1에서, 결정 표면(A)은 층 표면을 의미하고, 결정 표면(B)은 층 측면을 의미한다.

상기 층상 규산염의 층 사이에 존재하는 교환성 금속 양이온이란 층상 규산염의 박편상 결정 표면에 존재하는 나트륨이나 칼슘 등의 금속 이온을 의미한다. 이들 금속 이온은 양이온성 물질과의 양이온 교환성을 갖기 때문에, 양이온성을 갖는 여러 물질을 상기 층상 규산염의 결정층 사이에 삽입(인터칼레이트)할 수 있다.

상기 층상 규산염의 양이온 교환 용량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 50 밀리당량/100 g, 상한은 200 밀리당량/100 g이다. 양이온 교환 용량이 50 밀리당량/100 g 미만이면 양이온 교환에 의해 층상 규산염의 결정층 사이에 인터칼레이트되는 양이온성 물질의 양이 적어지기 때문에 결정층 사이가 충분히 비극성화(소수화)되지 않을 수 있다. 양이온 교환 용량이 200 밀리당량/100 g을 초과하면, 층상 규산염의 결정층간의 결합력이 너무 견고해져서 결정 박편이 박리되기 어려워질 수 있다.

상기 층상 규산염으로서는 화학 처리됨으로써 수지 중으로의 분산성이 향상되는 것이 바람직하다. 이러한 층상 규산염을 이하에서는 유기화 층상 규산염이라고도 한다. 상기 화학 처리로서는 예를 들면, 이하에 나타내는 화학수식(1)법 내지 화학수식(6)법에 의해 실시할 수 있다. 이들 화학수식법은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 화학수식(1)법은 양이온성 계면 활성제에 의한 양이온 교환법이라고도 하며, 구체적으로는 저극성 수지를 이용하여 본 발명의 수지 조성물을 얻을 때에 미리 층상 규산염의 층간을 양이온성 계면 활성제로 양이온 교환하고, 소수화해 두는 방법이다. 미리 층상 규산염의 층간을 소수화해 둠으로써 층상 규산염과 저극성 수지와의 친화성이 높아져 층상 규산염을 저극성 수지 중에 보다 균일하게 미분산시킬 수 있다.

상기 양이온성 계면활성제는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염 등을 들 수 있다. 그 중에서도 층상 규산염의 결정층 사이를 충분히 소수화할 수 있는 점에서, 탄소수 6 이상의 알킬암모늄 이온, 방향족 4급 암모늄 이온 또는 복소환 4급 암모늄 이온이 바람직하게 사용된다.

상기 4급 암모늄염은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 트리메틸알킬암모늄염, 트리에틸알킬암모늄염, 트리부틸알킬암모늄염, 디메틸디알킬암모늄염, 디부틸디알킬암모늄염, 메틸벤질디알킬암모늄염, 디벤질디알킬암모늄염, 트리알킬메틸암모늄염, 트리알킬에틸암모늄염, 트리알킬부틸암모늄염; 벤질메틸{2-[2-(p-1,1,3,3-테트라메틸부틸페녹시)에틸]}암모늄 클로라이드 등의 방향환을 갖는 4급 암모늄염; 트리메틸페닐암모늄 등의 방향족 아민 유래의 4급 암모늄염; 알킬피리디늄염, 이미다졸륨염 등의 복소환을 갖는 4급 암모늄염; 폴리에틸렌 글리콜쇄를 2개 갖는 디알킬 4급 암모늄염, 폴리프로필렌 글리콜쇄를 2개 갖는 디알킬 4급 암모늄염, 폴리에틸렌 글리콜쇄를 1개 갖는 트리알킬 4급 암모늄염, 폴리프로필렌 글리콜쇄를 1개 갖는 트리알킬 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 라우릴트리메틸암모늄염, 스테아릴트리메틸암모늄염, 트리옥틸메틸암모늄염, 디스테아릴디메틸암모늄염, 디경화 우지 디메틸암모늄염, 디스테아릴디벤질암모늄염, N-폴리옥시에틸렌-N-라우릴-N,N-디메틸암모늄염 등이 바람직하다. 이들 4급 암모늄염은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 4급 포스포늄염은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 도데실트리페닐포스포늄염, 메틸트리페닐포스포늄염, 라우릴트리메틸포스포늄염, 스테아릴트리메틸포스포늄염, 트리옥틸메틸포스포늄염, 디스테아릴디메틸포스포늄염, 디스테아릴디벤질포스포늄염 등을 들 수 있다. 이들 4급 포스포늄염은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 화학수식(2)법은 상기 화학수식(1)법으로 화학 처리된 유기화 층상 규산염의 결정 표면에 존재하는 수산기를 수산기와 화학 결합할 수 있는 관능기 또는 수산기와 화학적 친화성이 큰 관능기를 분자 말단에 하나 이상 갖는 화합물로 화학 처리하는 방법이다.

상기 수산기와 화학 결합할 수 있는 관능기 또는 수산기와 화학적 친화성이 큰 관능기는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 알콕시기, 글리시딜기, 카르복실기(이염기성 산 무수물도 포함), 수산기, 이소시아네이트기, 알데히드기 등을 들 수 있다.

상기 수산기와 화학 결합할 수 있는 관능기를 갖는 화합물 또는 수산기와 화학적 친화성이 큰 관능기를 갖는 화합물은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 상기 관능기를 갖는, 실란 화합물, 티타네이트 화합물, 글리시딜 화합물, 카르복실산류, 술폰산류, 알코올류 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 실란 화합물은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필디메틸메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -아미노프로필디메틸에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸) γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸) γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸) γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 실란 화합물은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 화학수식(3)법은 화학수식(1)법으로 화학 처리된 유기화 층상 규산염의 결정 표면에 존재하는 수산기를, 수산기와 화학 결합할 수 있는 관능기 또는 수산기와 화학적 친화성이 큰 관능기, 및 반응성 관능기를 분자 말단에 1개 이상 갖는 화합물로 화학 처리하는 방법이다.

상기 화학수식(4)법은 화학수식(1)법으로 화학 처리된 유기화 층상 규산염의 결정 표면을 음이온성 계면 활성을 갖는 화합물로 화학 처리하는 방법이다.

상기 음이온성 계면 활성을 갖는 화합물은 이온 상호 작용에 의해 층상 규산염을 화학 처리할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 음이온성 계면 활성을 갖는 화합물로서는 예를 들면, 라우릴산 나트륨, 스테아르산 나트륨, 올레산 나트륨, 고급 알코올 황산 에스테르염, 제2급 고급 알코올 황산 에스테르염, 불포화 알코올 황산 에스테르염 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 화학수식(5)법은 상기 음이온성 계면 활성을 갖는 화합물 중, 분자쇄 중의 음이온 부위 이외에 반응성 관능기를 하나 이상 갖는 화합물로 화학 처리하는 방법이다.

상기 화학수식(6)법은 화학수식(1)법 내지 화학수식(5)법 중 어느 하나의 방법으로 화학 처리된 유기화 층상 규산염에 추가로 예를 들면, 무수 말레산 변성 폴리페닐렌 에테르 수지와 같은 층상 규산염과 반응 가능한 관능기를 갖는 수지를 이용하는 방법이다.

상기 층상 규산염은 본 발명의 수지 조성물 중에 광각 X선 회절 측정법에 의해 측정된 (001)면의 평균 층간 거리가 3 nm 이상이면서 일부 또는 전부의 적층체가 5층 이하이도록 분산되어 있는 것이 바람직하다. 상기 평균 층간 거리가 3 nm 이상이면서 일부 또는 전부의 적층체가 5층 이하이도록 층상 규산염이 분산되어 있으므로 수지와 층상 규산염과의 계면 면적은 충분히 커진다. 또한, 층상 규산염의 박편상 결정간의 거리는 적절하게 되어, 고온 물성, 역학적 물성, 내열성, 치수 안정성 등에 있어서 분산에 의한 개선 효과를 충분히 얻을 수 있다.

상기 평균 층간 거리의 바람직한 상한은 5 nm이다. 5 nm를 초과하면, 층상 규산염의 결정 박편이 층마다 분리되어 상호 작용을 무시할 수 있을 만큼 약해지기 때문에, 고온에서의 속박 강도가 약해져 충분한 치수 안정성을 얻을 수 없는 경우가 있다.

한편, 본 명세서에 있어서, 층상 규산염의 평균 층간 거리란 층상 규산염의 박편상 결정을 층이라 간주했을 경우에 있어서의 층간 거리의 평균을 의미한다. 평균 층간 거리는 X선 회절 피크 및 투과형 전자 현미경 촬영, 즉, 광각 X선 회절 측정법에 의해 산출할 수 있다.

상기 일부 또는 전부의 적층체가 5층 이하이도록 층상 규산염이 분산되어 있다고 함은 구체적으로는 층상 규산염의 박편상 결정간의 상호 작용이 약해져서 박편상 결정 적층체의 일부 또는 전부가 분산되어 있는 것을 의미한다. 바람직하게는 층상 규산염 적층체의 10 % 이상이 5층 이하의 상태로 분산되어 있고, 층상 규산염 적층체의 20 % 이상이 5층 이하의 상태로 분산되어 있는 것이 보다 바람직하다.

한편, 5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 층상 규산염의 비율은 수지 조성물을 투과형 전자 현미경에 의해 5만 내지 10만배로 확대하여 관찰하고, 일정 면적 내에서 관찰할 수 있는 층상 규산염 적층체의 전체 층수 X 및 5층 이하의 적층체로서 분산되어 있는 적층체의 층수 Y를 계측함으로써 하기 수학적 2로부터 산출할 수 있다.

$$5\text{층 이하로 분산되어 있는 층상 규산염의 비율}(\%) = (Y/X) \times 100$$

또한, 층상 규산염 적층체에서의 적층수는 층상 규산염의 분산에 의한 효과를 얻기 위해서는 5층 이하인 것이 바람직하다.

그러나, 실제적으로는 층상 규산염은 적층수가 3층 정도로 분산되어 있으면 상술한 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

적층수를 작게 하기 위해서는 층상 규산염의 분산성이 향상되도록, 예를 들면 양이온 교환시키는 양이온성 계면 활성제의 양 등의 화학 처리량을 많게 하는 것을 들 수 있다. 그러나, 이 경우, 다량으로 배합된 양이온성 계면 활성제에 의해 물성 저하가 발생할 우려가 있다. 또한, 분산시의 분산 조건을 한층 더 가혹하게 하는 것을 들 수 있으며, 예를 들면 압출기로 분산시키는 경우에는 압출 중의 전단력을 높이거나, 믹서로 교반하는 경우에는 회전 날개의 회전수를 높게 하는 등의 방법을 들 수 있다.

따라서, 층상 규산염 적층체의 30 % 이상이 3층 이상의 상태로 분산되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 3층 이상의 비율이 과잉으로 증가하면 상술한 물성을 얻기 어려워지기 때문에 3층 이상의 상태로 분산되어 있는 층상 규산염의 적층체의 비율은 70 % 이하인 것이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물에서는 광각 X선 회절 측정법에 의해 측정된 (001)면의 평균 층간 거리가 3 nm 이상이면서 일부 또는 전부의 적층체가 5층 이하인 층상 규산염이 분산되어 있는 경우에는 수지와 층상 규산염과의 계면 면적이 충분히 커져,

수지와 증상 규산염 표면과의 상호 작용이 커진다. 따라서, 용융 점도가 높아져 열 프레스 등의 열성형성이 향상될 뿐 아니라, 주름, 엠보싱 등으로 부형된 형상도 유지하기 쉽고, 동시에 형(型)으로부터의 이형성도 우수하다. 또한, 상온에서 고온까지의 넓은 온도 영역에서 탄성률 등의 역학적 물성이 향상된다. 또한, 수지의 Tg 또는 용점 이상의 고온에서도 역학적 물성을 유지할 수 있고, 고온시의 선팅창률도 낮게 억제할 수 있다. 이러한 이유는 분명하지 않지만, Tg 또는 용점 이상의 온도 영역에서도 미분산 상태의 증상 규산염이 일종의 유사 가교점으로서 작용하고 있기 때문에 이들 물성이 발현된다고 생각된다. 또한, 이 유사 가교점은 공유 결합을 포함하는 것은 아니기 때문에 일정 전단 속도하에서는 이 유사 가교점은 유지되지 않고, 따라서, 열성형에 있어서 충분한 유동성을 유지하는 것이라 생각된다. 한편, 증상 규산염의 박편상 결정간의 거리도 적절하게 되기 때문에, 연소시에 증상 규산염의 박편상 결정이 이동하여 난연 피막이 되는 소결체를 형성하기 쉬워진다. 이 소결체는 연소시의 초기 단계에서 형성되기 때문에 외계로부터의 산소의 공급을 차단할 뿐 아니라, 연소에 의해 발생하는 가연성 가스도 차단할 수 있어, 본 발명의 수지 조성물은 우수한 난연성을 발현한다.

또한, 상기 수지 조성물에서는 나노미터 크기로 증상 규산염이 미분산되어 있는 점에서 투명성이 우수하다. 또한, 드릴 천공이나 레이저 천공에 의한 가공에 대해서는 국소적인 큰 무기 화합물이 없기 때문에 용이하다.

열경화성 수지 중에 증상 규산염을 분산시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 유기화 증상 규산염을 이용하는 방법, 수지와 증상 규산염을 통상적인 방법에 의해 혼합하는 방법, 분산제를 이용하는 방법, 증상 규산염을 용제에 분산시킨 상태에서 수지와 혼합시키는 방법 등을 들 수 있다.

상기 무기 화합물의 상기 열경화성 수지 100 중량부에 대한 배합량에 대해서는 하한은 0.1 중량부, 상한은 100 중량부이다. 상기 무기 화합물의 배합량이 0.1 중량부 미만이면 고온 물성이나 흡수성의 개선 효과가 작아지고, 경화 후의 형상 유지성이 저하된다. 상기 무기 화합물 배합량이 100 중량부를 초과하면 본 발명의 수지 조성물의 밀도(비중)가 높아지고, 기계적 강도도 저하되기 때문에 실용성이 부족하게 된다. 상기 무기 화합물의 배합량의 바람직한 하한은 1 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 무기 화합물의 배합량이 1 중량부 미만이면 본 발명의 수지 조성물을 얇게 성형했을 때에 충분한 고온 물성의 개선 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 상기 무기 화합물의 배합량이 80 중량부를 초과하면 성형성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 무기 화합물의 배합량의 보다 바람직한 범위는 1 내지 70 중량부이다. 무기 화합물의 배합량이 1 내지 70 중량부이면 역학적 물성, 공정 적성에서 문제가 되는 영역은 없고, 경화 후의 형상 유지성과 충분한 고온 물성, 저흡수성을 얻을 수 있다.

무기 화합물의 배합 비율의 보다 바람직한 범위는 1 내지 60 중량부, 보다 바람직한 범위는 5 내지 40 중량부이다.

또한, 형에 충전된 재료 경화하는 경우, 상기 열가소성 수지 조성물 중에 배합되는 무기 화합물은 0.1 내지 40 중량부이면 바람직하고, 0.1 중량부 미만인 경우, 형상 유지성을 얻을 수 없고, 40 중량부를 초과하여 배합되더라도 경화시의 치수 안정성의 향상 효과가 희미해진다. 무기 화합물의 배합 비율의 바람직한 범위는 1 내지 20 중량부이다.

원하는 형상으로 부형하는 경우, 증상 규산염은 상기 에폭시 수지 및 상기 에폭시 수지 경화제를 포함하는 수지 성분 100 중량부에 대하여 0.2 내지 40 중량부의 범위로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 증상 규산염은 0.5 내지 20 중량부의 범위로 포함되어 있는 것이 보다 바람직하며, 1.0 내지 10 중량부의 범위로 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 증상 규산염이 0.2 중량부보다 적으면 경화 후의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 증상 규산염이 40 중량부보다 많으면 수지의 점도가 높아져 원하는 형상으로 부형하기 어려워진다.

또한, 열경화성 수지 조성물이 증상 규산염 이외의 무기 화합물을 포함하는 경우, 증상 규산염과 무기 화합물의 배합 비율은 1:1 내지 1:20의 범위로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 배합 비율이 1:1 내지 1:20의 범위인 경우에는 수지의 점도가 대폭 증가하는 일이 없고, 또한, 기계적 물성 등을 향상시킬 수 있다. 따라서, 배합 비율을 1:1 내지 1:20의 범위로 하면 흐름성이 양호해지기 때문에 빌드업 용도 등에 바람직하게 사용할 수 있고, 이 경우, 추중성 및 평탄성이 우수하고, 또한 기계적 물성 등도 우수하다.

본 발명에서 사용되는 열경화성 수지란 상온에서 액상, 반고형상 또는 고형상일 수 있다. 또한, 상기 열경화성 수지는 상온이나 또는 가열하에서 유동성을 나타내는 비교적 저분자량의 물질이, 온도 작용에 의해, 필요에 따라 경화제 및 촉매와 병용함으로써, 경화 반응이나 가교 반응 등의 화학 반응을 일으켜 분자량을 증대시키면서 3차원 망상 구조를 형성하여 불용 불용의 수지가 될 수 있는 수지를 말하는 것으로 한다.

상기 열경화성 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에폭시 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌 에테르 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 규소 수지, 벤조옥사진 수지, 멜라민 수지, 유리아 수지, 알릴 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수

지, 비스말레이미드트리아진 수지, 알키드 수지, 푸란 수지, 폴리우레탄 수지, 아닐린 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 에폭시 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌 에테르 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 규소 수지, 벤조옥사진 수지, 및 멜라민 수지 등이 바람직하다. 이들 열경화성 수지는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

바람직하게는, 본 발명에 있어서는 상기 열경화성 수지로서 에폭시 수지가 사용된다. 에폭시 수지를 이용한 경우에는 본 발명에 따라 경화시의 치수 변화 억제나 형상 유지성이 우수할 뿐 아니라, 역학적 물성이나 치수 정밀도가 우수하면서 내열성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

상기 에폭시 수지란 하나 이상의 에폭시기를 갖는 유기 화합물을 말한다. 상기 에폭시 수지 중의 에폭시기 수는 1 분자당 1 개 이상인 것이 바람직하고, 1 분자당 2 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 1 분자당 에폭시기의 수는 에폭시 수지 중의 에폭시기의 총수를 에폭시 수지 중의 분자의 총수로 나눔으로써 구할 수 있다.

상기 에폭시 수지로서는 종래 공지된 에폭시 수지를 사용할 수 있고, 예를 들면, 이하에 나타내는 에폭시 수지(1) 내지 에폭시 수지(11) 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 에폭시 수지(1)로서는 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 트리스페놀메탄 트리글리시딜 에테르, 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지 등의 방향족 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 등의 지환식 에폭시 수지, 및 이들의 수첨화물이나 브롬화물 등을 들 수 있다.

에폭시 수지가 비스페놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 및 나프탈렌형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고 있는 경우에는 분자쇄가 강직하기 때문에, 재료의 강도나 고온에서의 치수 안정성이 우수하다. 또한, 분자의 패킹성도 높기 때문에 유전 정접 등의 전기적 특성도 우수하다.

상기 에폭시 수지(2)로서는 예를 들면, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트, 3,4-에폭시-2-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-2-메틸시클로헥산 카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥사논-메타-디옥산, 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르 등의 지환족 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시 수지(2) 중 시판되는 것으로서는 예를 들면, 다이셀 가가꾸 고교사 제조의 상품명 "EHPE-3150"(연화 온도 71 °C) 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(3)로서는 예를 들면, 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올의 디글리시딜 에테르, 글리세린의 트리글리시딜 에테르, 트리 메틸올프로판의 트리글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜의 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜의 디글리시딜 에테르, 탄소수가 2 내지 9(바람직하게는 2 내지 4)인 알킬렌기를 포함하는 폴리옥시알킬렌 글리콜이나 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 등을 포함하는 장쇄 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 등의 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(4)로서는 예를 들면, 프탈산 디글리시딜 에스테르, 테트라히드로프탈산 디글리시딜 에스테르, 헥사히드로프탈산 디글리시딜 에스테르, 디글리시딜-p-옥시벤조산, 살리실산의 글리시딜 에테르-글리시딜 에스테르, 다이머산 글리시딜 에스테르 등의 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지 및 이들의 수첨화물 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(5)로서는 예를 들면, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 환상 알킬렌 요소의 N,N'-디글리시딜 유도체, p-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, m-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지 및 이들의 수첨화물 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(6)로서는 예를 들면, 글리시딜 (메트)아크릴레이트와, 에틸렌, 아세트산 비닐, (메트)아크릴산 에스테르 등의 라디칼 중합성 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(7)로서는 예를 들면, 에폭시화 폴리부타디엔 등의 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 중합체 또는 그 부분 수첨화물의 중합체에 있어서의 불포화 탄소의 이중 결합을 에폭시화한 것 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(8)로서는 예를 들면, 에폭시화 SBS 등과 같은, 비닐 방향족 화합물을 주체로 하는 중합체 블록과, 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 중합체 블록 또는 그 부분 수첨화물의 중합체 블록을 동일 분자내에 갖는 블록 공중합체에 있어서의, 공액 디엔 화합물의 불포화 탄소의 이중 결합을 에폭시화한 것 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(9)로서는 예를 들면, 1 분자당 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 에폭시기를 갖는 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(10)로서는 예를 들면, 상기 에폭시 수지(1) 내지 (9)의 구조 중에 우레탄 결합이나 폴리카프로락톤 결합을 도입한, 우레탄 변성 에폭시 수지나 폴리카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지(11)로서는 예를 들면, 상기 에폭시 수지(1) 내지 (10)에 NBR, CTBN, 폴리부타디엔, 아크릴 고무 등의 고무 성분을 함유시킨 고무 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 수지 이외에 하나 이상의 옥실란환을 갖는 수지 또는 올리고머가 첨가되어 있을 수 있다.

상기 에폭시 수지를 열경화시킬 때에는 바람직하게는 경화제가 사용된다. 이러한 경화제로서는 종래부터 공지된 에폭시 수지용 경화제를 사용할 수 있다. 이러한 경화제로서는 예를 들면, 아민 화합물, 아민 화합물로부터 합성되는 폴리아미노아미드 화합물 등의 화합물, 3급 아민 화합물, 이미다졸 화합물, 히드라지드 화합물, 멜라민 화합물, 산 무수물, 페놀 화합물, 열잠재성 양이온 중합 촉매, 디시안아미드 및 그 유도체 등을 들 수 있다. 이들 경화제는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 아민 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민 등의 쇠상 지방족 아민 및 그 유도체; 멘센디아민, 이소포논디아민, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 디아미노디시클로헥실메탄, 비스(아미노메틸)시클로헥산, N-아미노에틸피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸 등의 환상 지방족 아민 및 그 유도체; m-크실렌디아민, a-(m/p-아미노페닐)에틸아민, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, a,a-비스(4-아미노페닐)-p-디이소프로필벤젠 등의 방향족 아민 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 아민 화합물로부터 합성되는 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상기 아민 화합물과, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데카이산, 이소프탈산, 테레프탈산, 디히드로이소프탈산, 테트라히드로이소프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 카르복실산 화합물로부터 합성되는 폴리아미노아미드 화합물 및 그 유도체; 상기 아민 화합물과, 디아미노디페닐메탄 비스말레이미드 등의 말레이미드 화합물로부터 합성되는 폴리아미노이미드 화합물 및 그 유도체; 상기 아민 화합물과 케톤 화합물로부터 합성되는 케티민 화합물 및 그 유도체; 상기 아민 화합물과, 에폭시 화합물, 요소, 티오요소, 알데히드 화합물, 페놀 화합물, 아크릴 화합물 등의 화합물로부터 합성되는 폴리아미노 화합물 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 3급 아민 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, N, N-디메틸피페라진, 피리딘, 피콜린, 벤질디메틸아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자비스시클로(5,4,0)운데센-1 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 이미다졸 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 히드라지드 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 1,3-비스(히드라지노카르보에틸)-5-이소프로필히단토인, 7,11-옥타데카디엔-1,18-디카르보히드라지드, 에이코산이산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 멜라민 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 2,4-디아미노-6-비닐-1,3,5-트리아진 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 산 무수물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 에틸렌글리콜비스안히드روت리멜리테이트, 글리세롤트리스안히드روت리멜리테이트, 메틸테트라히드로무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 나드산 무수물, 메틸나드산 무수물, 트리알킬테트라히드로 무수

프탈산, 헥사히드로 무수프탈산, 메틸헥사히드로 무수프탈산, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 트리알킬테트라히드로 무수프탈산-무수 말레산 부가물, 도데센일 무수 숙신산, 폴리아젤라산 무수물, 폴리도데칸산 무수물, 클로렌드산 무수물 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 페놀 화합물은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 페놀노볼락, o-크레졸노볼락, p-크레졸노볼락, t-부틸페놀노볼락, 디시클로펜타디엔크레졸 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 열잠재성 양이온 중합 촉매는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 6불화안티몬, 6불화인, 4불화붕소 등을 쌍음이온으로 하는, 벤질술포늄염, 벤질암모늄염, 벤질피리디늄염, 벤질술포늄염 등의 이온성 열잠재성 양이온 중합 촉매; N-벤질프탈이미드, 방향족 술포산 에스테르 등의 비이온성 열잠재성 양이온 중합 촉매를 들 수 있다.

상기 열경화형 변성 폴리페닐렌 에테르 수지로서는 예를 들면, 상기 폴리페닐렌 에테르 수지를 글리시딜기, 이소시아네이트기, 아미노기 등의 열경화성을 갖는 관능기로 변성한 수지 등을 들 수 있다. 이들 열경화형 변성 폴리페닐렌 에테르 수지는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 열경화성 폴리이미드 수지는 분자 주쇄 중에 이미드 결합을 갖는 수지이며, 구체적으로는, 예를 들면 방향족 디아민과 방향족 테트라카르복실산과의 축합 중합체, 방향족 디아민과 비스말레이미드와의 부가 중합체인 비스말레이미드 수지, 아미노벤조산 히드라지드와 비스말레이미드와의 부가 중합체인 폴리아미노비스말레이미드 수지, 디시아네이트 화합물과 비스말레이미드 수지로 구성되는 비스말레이미드트리아진 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 비스말레이미드트리아진 수지가 바람직하게 사용된다. 이들 열경화성 폴리이미드 수지는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

상기 규소 수지는 분자쇄 중에 규소-규소 결합, 규소-탄소 결합, 실록산 결합 또는 규소-질소 결합을 포함하는 것이며, 구체적으로는, 예를 들면 폴리실록산, 폴리카르보실란, 폴리실라잔 등을 들 수 있다.

상기 벤조옥사진 수지란 벤조옥사진 단량체의 옥사진환의 개환 중합이 가능한 단량체 및 개환 중합에 의해 얻어지는 수지를 말한다. 상기 벤조옥사진 단량체는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 옥사진환의 질소에 페닐기, 메틸기, 시클로헥실기 등의 치환기가 결합한 것, 2개의 옥사진환의 질소 사이에 페닐기, 메틸기, 시클로헥실기 등의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다.

상기 유리어 수지로서는 요소와 포름알데히드와의 부가 축합 반응으로 얻어지는 열경화성 수지를 들 수 있다. 상기 유리어 수지의 경화 반응에 사용되는 경화제는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 무기산, 유기산, 산성 황산 나트륨과 같은 산성염으로 이루어지는 현재성 경화제; 카르복실산 에스테르, 산 무수물, 염화 암모늄, 인산 암모늄 등의 염류와 같은 잠재성 경화제를 들 수 있다. 그 중에서도 저장 수명 등에서 잠재성 경화제가 바람직하다.

상기 알릴 수지로서는 디알릴프탈레이트 단량체의 중합 및 경화 반응에 의해 얻어지는 것을 들 수 있다. 상기 디알릴프탈레이트 단량체로서는 예를 들면 오르토체, 이소체, 테레체를 들 수 있다. 경화 반응의 촉매는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, t-부틸퍼벤조에이트와 디-t-부틸퍼옥사이드와의 병용이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물에서는 본 발명의 과제 달성을 저해하지 않는 범위에서 광경화성 수지가 추가로 배합되어 있을 수 있다. 광경화성 수지로서는 예를 들면, 에폭시 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌 에테르 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 규소 수지, 벤조옥사진 수지, 펠라민 수지, 유리어 수지, 알릴 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비스말레이미드트리아진 수지, 알키드 수지, 푸란 수지, 폴리우레탄 수지, 아닐린 수지 등을 들 수 있다. 상기 광경화성 수지는 1종만이 첨가될 수도 있고, 2종 이상이 첨가될 수도 있다.

또한, 광경화성 수지가 첨가되는 경우, 필요에 따라 상기 광경화성 수지의 경화를 이루기 위해 광잠재성 양이온 중합 개시제가 적절히 배합된다. 상기 광잠재성 양이온 중합 개시제는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 6불화안티몬, 6불화인, 4불화붕소 등을 쌍음이온으로 하는, 방향족 디아조늄염, 방향족 할로늄염 및 방향족 술포늄염 등의 오늄염류, 및, 철-아렌 착체, 티타노센 착체 및 아릴실란올-알루미늄 착체 등의 유기 금속 착체류 등의 이온성 광잠재성 양이온 중합 개시제; 니트로벤질 에스테르, 술포산 유도체, 인산 에스테르, 페놀술포산 에스테르, 디아조나프토퀸논, N-히드록시이미드술포네이트 등의 비이온성 광잠재성 양이온 중합 개시제를 들 수 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 본 발명의 과제 달성을 저해하지 않는 범위에서 열가소성 엘라스토머류가 배합될 수 있다. 열가소성 엘라스토머류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 스티렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머 등을 들 수 있다. 수지와 상용성을 높이기 위해 이들 열가소성 엘라스토머를 관능기 변성한 것일 수도 있다. 이들 열가소성 엘라스토머류는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 본 발명의 과제 달성을 저해하지 않는 범위에서 가교 고무류가 배합될 수 있다. 가교 고무류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 1,2-폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴 고무, 부틸 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 실리콘 고무, 우레탄 고무 등을 들 수 있다. 수지와 상용성을 높이기 위해 이들 가교 고무를 관능기 변성한 것이 바람직하다. 상기 관능기 변성한 가교 고무는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 에폭시 변성 부타디엔 고무나 에폭시 변성 니트릴 고무 등을 들 수 있다. 이들 가교 고무류는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 본 발명의 과제 달성을 저해하지 않는 범위에서 엔지니어링 플라스틱이 배합될 수 있다.

엔지니어링 플라스틱이 함유되어 있는 열경화성 수지 조성물에서는 층상 규산염이 분산되면 잘 취화되지 않아 우수한 전기적 특성이 발현된다. 또한, 엔지니어링 플라스틱이 함유되면 열경화성 수지 조성물은 Tg이 높아지기 때문에 선팅창률이 감소된다. 또한, 엔지니어링 플라스틱이 함유되면 열경화성 수지 조성물의 신장률을 한층 더 높일 수 있고, 열경화성 수지 조성물의 취화가 감소된다.

열경화성 수지 조성물이 성형체가 되었을 때에 엔지니어링 플라스틱은 분산상으로서 존재하는 것이 바람직하다. 열경화성 수지 조성물이 성형체가 되었을 때에 엔지니어링 플라스틱이 분산층으로서 존재함으로써, 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성된 성형체 및 그 경화물은 취화가 감소되는 동시에 충분한 역학적 특성을 유지하면서 우수한 전기적 특성을 발현하게 된다.

열경화성 수지 조성물이 성형체가 되었을 때에 엔지니어링 플라스틱은 미분산되어 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 엔지니어링 플라스틱은 3 μm 이하로 균일하게 분산되어 있는 것이 바람직하다. 엔지니어링 플라스틱이 미세하게 분산되어 있는 경우에는 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성된 성형체 및 그 경화물에서는 우수한 전기적 특성이 발현되는 동시에 수지 강도나 신장률이 향상되고, 파괴 인성이 향상된다.

상기 엔지니어링 플라스틱은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 방향족 폴리에스테르 수지, 변성 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리에테르케톤 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 에폭시 수지와 상용성이나 엔지니어링 플라스틱 자체가 갖는 특성 등을 고려하면, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리이미드 수지 및 폴리에테르이미드 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 엔지니어링 플라스틱이 바람직하게 사용된다. 이들 엔지니어링 플라스틱은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

본 발명에 따른 기관용 재료 및 기관용 필름은 본 발명에 따른 열경화성 수지를 이용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이 경우, 기관용 재료 및 기관용 필름의 성형 후의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 이용함으로써 열성형시의 형상 유지율을 높일 수 있다. 따라서, 다양한 형상의 기관용 재료를 본 발명에 따라 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 기관용 재료 및 기관용 필름은 무기 화합물이 열경화성 수지에 대하여 상기 특정 비율로 배합되어 있기 때문에 역학적 물성, 치수 안정성 및 내열성이 우수하다.

또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에서는 열경화성 수지 중에 무기 화합물이 미세하게, 특히 바람직하게는 나노미터 크기로 미분산되어 있기 때문에 저선팅창률, 내열성, 저흡수율일 뿐 아니라, 높은 투명성도 실현할 수 있다. 따라서, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 광패키지 형성 재료, 광도파로 재료, 중합체 광섬유용 재료, 접속 재료, 밀봉 재료 등의 광회로 형성 재료, 광통신용 재료로서도 바람직하게 사용할 수 있다.

상기 광통신용 재료로서 사용하는 경우, 광통신 등에 이용하는 광원으로서는 가시광, 적외선 및 자외선 등 임의의 파장을 생성하는 임의의 광원을 사용할 수 있고, 레이저, 발광 다이오드, 크세논 램프, 아크등, 백열 전구, 형광 방전등 등을 들 수 있다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 광도파로의 코어층 및(또는) 클래드층으로서 사용할 수 있다.

광도파로는 빛을 통과시키는 코어층과 코어층에 접하는 클래드층으로 구성되며, 광원에 사용하는 빛에 대하여 감쇠율이 작은 코어층과 이에 접하는 굴절률이 다른 클래드층이 코어층의 굴절률을 N_k , 클래드층의 굴절률을 N_g 라 했을 때 $N_k > N_g$ 를 만족시키도록 구성된다.

코어층 또는 클래드층으로서 사용할 수 있는 본 발명의 열경화성 수지 조성물 이외의 재료로서는 예를 들면, 유리, 석영, 가소성 불소 수지, 열가소성 아크릴계 수지, 불소화 폴리이미드 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 평판형의 코어층과 얇은 평판형의 클래드층으로 이루어진 평면형 광도파로를 형성하고, 얇은 클래드층에 대하여 코어층과 반대측에 매체를 배치하고, 매체측으로 스며 나오는 빛(소멸파)을 이용한 센서용 재료 등에 사용할 수 있다.

상기 광회로 형성 재료로서 사용하는 경우, 광회로의 형성 방법으로서는 예를 들면, 실리콘 기판상에 열경화성 수지로서 불소화 폴리이미드를 이용한 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 용제에 용해하고, 하부 클래드층으로서 스핀 코팅으로 도포, 가열하여 형성하고, 그 위에 하부 클래드층보다 굴절률이 높은 열경화성 수지인 불소화 폴리이미드를 이용한 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 경화시켜서 코어층을 형성한다. 그 후에 포토리소그래피, 건식 에칭 등으로 코어층을 패터닝하고, 추가로 코어층보다 굴절률이 낮은 불소화 폴리이미드를 열경화성 수지로서 이용한 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 경화시켜 클래드층을 마찬가지로 형성하는 등으로 광회로를 형성하는 것을 들 수 있다.

본 발명의 수지 조성물의 성형 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 압출기로 용융 혼련한 후에 압출하고, T 다이나 원형 다이 등을 이용하여 필름형으로 성형하는 압출 성형법; 유기 용제 등의 용매에 용해 또는 분산시킨 후, 캐스팅하여 필름형으로 성형하는 캐스팅 성형법; 유기 용제 등의 용매에 용해 또는 분산하여 얻은 바니시 중에 유리 등의 무기 재료나 유기 중합체로 이루어지는 섬유상 또는 부직포상의 기재를 침지하여 필름형으로 성형하는 침지 성형법 등을 들 수 있다. 한편, 상기 침지 성형법에서 사용하는 기재는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌벤조옥사졸 섬유 등을 들 수 있다.

또한, 상기 방법으로 얻어진 본 발명의 수지 조성물은 압축 성형법, 트랜스퍼 성형법, 열적층 성형법, SMC 성형법 등 일반적인 경화성 수지의 성형에 매우 적합하고, 또한 금형(스탬퍼)을 이용하여 원하는 코어 패턴을 전사시키는 성형법에도 바람직하다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물, 및 상기 열경화성 수지 조성물을 이용하여 구성되어 있는 수지 시트 등은 투명성이 우수하다. 따라서, 도파로의 코어층에 클래드층 재료로서, 또한, 디지털 다기능 디스크(DVD), 콤팩트 디스크(CD) 등의 용도의 기판으로서, 금형 형상을 본 발명에 따른 수지 조성물에 전사, 성형하는 경우나, 전기 전자 재료, 특히 절연 필름, 접착 필름으로서 기재에 적층하는 경우 등에 얼라인먼트(위치 정합)가 용이해진다. 또한, 공기 개입에 따른 공극 유무의 확인도 용이해진다.

도면

도면1

