(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0055799
(43) 공개일자 2020년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/09 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 73/12* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08K 5/357 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/095 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7013130
(22) 출원일자(국제) 2018년12월21일
심사청구일자 2020년05월07일
(85) 번역문제출일자 2020년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/047382
(87) 국제공개번호 WO 2019/124558
국제공개일자 2019년06월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-246968 2017년12월22일 일본(JP)

(71) 출원인
데이진 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고
(72) 발명자
쇼지 신이치로
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고 데이진 가부시키가이샤 나이
야마모토 도모요시
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고 데이진 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **열경화성 수지 조성물**

(57) 요 약

본 발명은, 신속한 경화 속도, 매우 높은 내열성 및 매우 높은 장기 내열성을 갖는, 시아네이트에스테르계 경화성 수지 조성물 그리고 그것을 사용한 성형품 및 프리프레그를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, (A) 시아네이트에스테르 화합물, 및/또는 (B) 불포화 이미드 화합물과, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는, 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 그러한 열경화성 수지 조성물의 경화물을 함유하는 성형품, 및 그러한 열경화성 수지 조성물이 강화 섬유 기재에 함침되어 있는 프리프레그에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/76 (2013.01)
C08G 73/121 (2013.01)
C08J 5/04 (2013.01)
C08J 5/24 (2013.01)
C08K 5/357 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 시아네이트에스테르 화합물, 및/또는 (B) 불포화 이미드 화합물과,

(C) 고리형 카르보디이미드 화합물

을 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물을 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

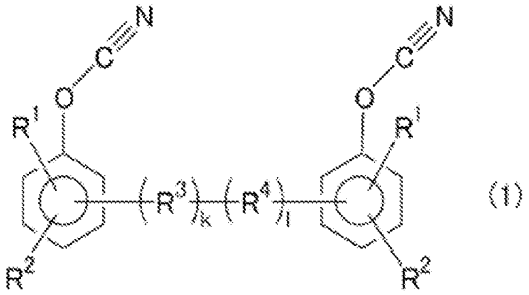
제 2 항에 있어서,

상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물이, 1 분자 중에 적어도 2 개의 시아네이트기를 갖는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

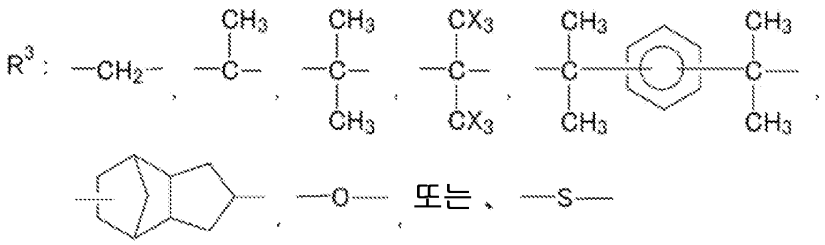
상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물이, 이하의 식 (1) 로 나타내는 화합물인, 열경화성 수지 조성물 :



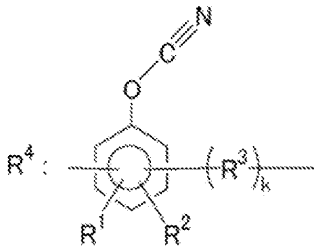
(1)

(식 중, R^1 및 R^2 는, 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 할로겐화알킬기, 또는 할로겐기를 나타내고 ;

R^3 은, 동일 또는 상이하며, 하기 화학식으로 나타내는 유기기를 나타내고 :



R^4 는, 동일 또는 상이하며, 하기 화학식으로 나타내는 유기기를 나타내고 :



k 는, 0 또는 1 이고 ; 또한 l 은, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 불포화 이미드 화합물을 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

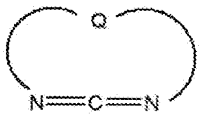
제 5 항에 있어서,

상기 (B) 불포화 이미드 화합물이, 비스말레이미드 화합물인, 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물이, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 고리형 구조를 적어도 1 개 함유하는 화합물인, 열경화성 수지 조성물 :



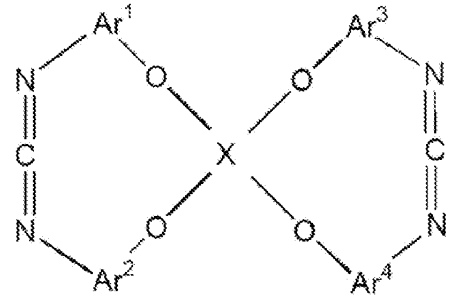
(2)

(식 중, Q 는, 헤테로 원자 및/또는 치환기를 함유하고 있어도 되는, 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이것들의 조합인 2 ~ 4 가의 결합기이다).

청구항 8

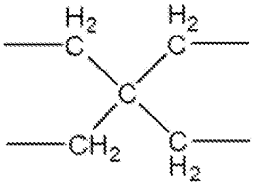
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물이, 하기 식 (2-1) 로 나타내는 화합물인, 열경화성 수지 조성물 :



(2-1)

(식 중, X 는, 하기 식 (i) 로 나타내는 4 가의 기이고 ;



(i)

Ar^1 ~ Ar^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는, 2 가의 단고리형 또는 축합 다고리형의 지환식기, 방향족기, 또는 복소고리기이고, 여기서 치환기는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기, 할로겐 원자, 니트로기, 아미드기, 하이드록실기, 에스테르기, 에테르기, 및 알데히드기로 이루어지는 군에서 선택되고, Ar^1 ~ Ar^4 가 복소고리형기인 경우, 그 복소고리형기는, O, N, S, 및 P 로 이루어지는 군에서 선택되는 헤테로 원자를 함유한다).

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물,

상기 (B) 불포화 이미드 화합물, 및

상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물

을 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물과 상기 (B) 불포화 이미드 화합물의 합계 100 질량부에 대해, 상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물이, 1 ~ 30 질량부의 범위에서 함유되는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물과 상기 (B) 불포화 이미드 화합물을, 90 : 10 ~ 50 : 50 의 질량비로 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물의 경화물을 함유하는, 성형품.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물이 강화 섬유 기재에 함침되어 있는, 프리프레그.

청구항 14

제 13 항에 기재된 프리프레그를 경화시킨, 섬유 강화 복합 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 시아네이트에스테르 화합물은, 시아네이트기 (-OCN) 를 갖는 화합물이다. 이 화합물은, 고리화 삼량화하여 트리아진 고리 구조를 생성하면서 중합하는 것이 알려져 있고, 그 경화된 수지는, 트리아진 고리 구조에서 기인하는 매우 높은 내열성을 갖는다. 그 때문에, 시아네이트에스테르 화합물의 경화 수지는, 프린트 배선판용 재료 등의 전자 재료 용도, 항공·우주 용도 등의 높은 기능성이 요구되는 분야에 있어서 사용되고 있다.

[0003] 특허문헌 1 및 2 는, 그러한 시아네이트에스테르계 조성물을 개시하고 있다.

[0004] 또, 불포화 이미드 화합물도 동일한 경화 수지로서 알려져 있다. 대표적인 불포화 이미드 화합물은, 비스말레이미드 화합물로, 말레이미드기의 불포화 결합이 중합하여, 매우 높은 내열성을 갖는 경화 수지를 만들어내는 것이 알려져 있다. 불포화 이미드 화합물을, 공경화 (共硬化) 반응성 화합물로서 사용하여, 시아네이트에스테르 화합물과 함께 공경화시킬 수도 있다.

[0005] 특허문헌 3 은, 폴리에스테르의 가수분해를 억제하기 위해서, 고리형 카르보디이미드 화합물에 의해 폴리에스테르 말단의 카르복실기를 봉지 (封止) 하는 것을 개시하고 있다. 또, 특허문헌 4 에서는, 고리형 카르보디이미드 화합물을 경화제로서 함유하는 에폭시 수지 조성물을 개시하고 있고, 이와 같은 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 갖는 것을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-89899호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-124494호

(특허문헌 0003) 국제 공개 2010/071213호

(특허문헌 0004) 국제 공개 2016/039486호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 신속한 경화 속도, 매우 높은 내열성 및 매우 높은 장기 내열성을 갖는, 시아네이트에스테르계 경화성 수지 조성물 및 그것을 사용한 프리프레그를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 이하의 양태를 갖는 본 발명에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내었다.

[0009] 《양태 1》

[0010] (A) 시아네이트에스테르 화합물, 및/또는 (B) 불포화 이미드 화합물과,

[0011] (C) 고리형 카르보디이미드 화합물

[0012] 을 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

[0013] 《양태 2》

[0014] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물을 함유하는, 양태 1 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

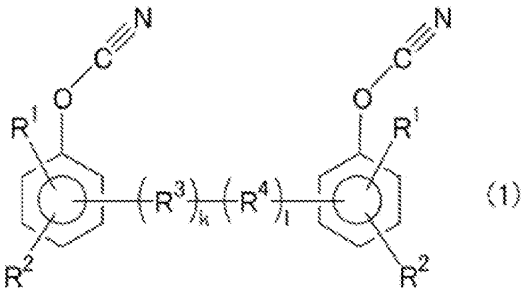
[0015] 《양태 3》

[0016] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물이, 1 분자 중에 적어도 2 개의 시아네이트기를 갖는, 양태 2 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0017] 《양태 4》

[0018] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물이, 이하의 식 (1) 로 나타내는 화합물인, 양태 2 또는 3 에 기재된 열경화성 수지 조성물 :

[0019] [화학식 1]



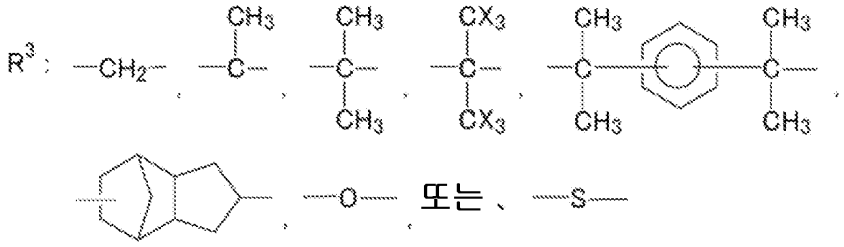
(1)

[0020]

[0021] (식 중, R^1 및 R^2 는, 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 할로겐화알킬기, 또는 할로겐기를 나타내고 ;

[0022] R^3 은, 동일 또는 상이하며, 하기 화학식으로 나타내는 유기기를 나타내고 :

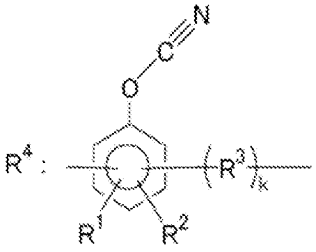
[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] R^4 는, 동일 또는 상이하며, 하기 화학식으로 나타내는 유기기를 나타내고 :

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] k 는, 0 또는 1 이고 ; 또한 l 은, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0029] 《양태 5》

[0030] 상기 (B) 불포화 이미드 화합물을 함유하는, 양태 1 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

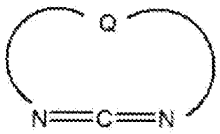
[0031] 《양태 6》

[0032] 상기 (B) 불포화 이미드 화합물이, 비스말레이미드 화합물인, 양태 5 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0033] 《양태 7》

[0034] 상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물이, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 고리형 구조를 적어도 1 개 함유하는 화합물인, 양태 1 ~ 6 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물 :

[0035] [화학식 4]



(2)

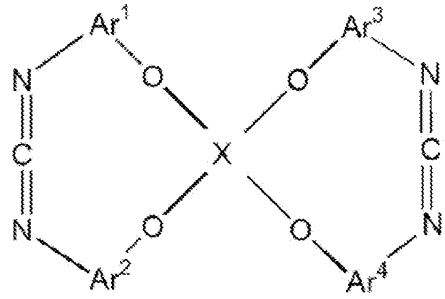
[0036]

[0037] (식 중, Q 는, 헤테로 원자 및/또는 치환기를 함유하고 있어도 되는, 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이것들의 조합인 2 ~ 4 가의 결합기이다).

[0038] 《양태 8》

[0039] 상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물이, 하기 식 (2-1) 로 나타내는 화합물인, 양태 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물 :

[0040] [화학식 5]

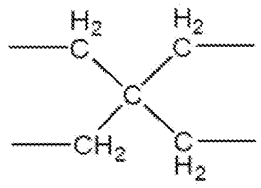


(2-1)

[0041]

[0042] (식 중, X 는, 하기 식 (i) 로 나타내는 4 가의 기이고 ;

[0043] [화학식 6]



(i)

[0044]

[0045] Ar^1 ~ Ar^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는, 2 가의 단고리형 또는 축합 다고리형의 지환식기, 방향족기, 또는 복소고리기이고, 여기서 치환기는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기, 할로겐 원자, 니트로기, 아미드기, 하이드록실기, 에스테르기, 에테르기, 및 알데히드기로 이루어지는 군에서 선택되고, Ar^1 ~ Ar^4 가 복소고리형기인 경우, 그 복소고리형기는, O, N, S, 및 P 로 이루어지는 군에서 선택되는 헤테로 원자를 함유한다).

[0046] 《양태 9》

[0047] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물,

[0048] 상기 (B) 불포화 이미드 화합물, 및

[0049] 상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물

[0050] 을 함유하는, 양태 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0051] 《양태 10》

[0052] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물과 상기 (B) 불포화 이미드 화합물의 합계 100 질량부에 대해, 상기 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물이, 1 ~ 30 질량부의 범위에서 함유되는, 양태 9 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0053] 《양태 11》

[0054] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물과 상기 (B) 불포화 이미드 화합물을, 90 : 10 ~ 50 : 50 의 질량비로 함

유하는, 양태 9 또는 10 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0055] 《양태 12》

[0056] 양태 1 ~ 11 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물의 경화물을 함유하는, 성형품.

[0057] 《양태 13》

[0058] 양태 1 ~ 11 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물이 강화 섬유 기재에 함침되어 있는, 프리프레그.

[0059] 《양태 14》

[0060] 양태 13 에 기재된 프리프레그를 경화시킨, 섬유 강화 복합 재료.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 《열경화성 수지 조성물》

[0062] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, (A) 시아네이트에스테르 화합물 및/또는 (B) 불포화 이미드 화합물과, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유한다.

[0063] 상기 서술한 바와 같이, (A) 시아네이트에스테르 화합물은, 시아네이트기 (-OCN) 가 고리화 삼량화하여 트리아진 고리 구조를 생성함으로써, 시아네이트에스테르계 수지는 매우 높은 내열성을 발현하고 있는 것으로 생각되고 있다. 또, (B) 불포화 이미드 화합물도, 말레이미드기의 불포화 결합이 중합하여, 매우 높은 내열성을 갖는 경화 수지를 만들어내는 것이 알려져 있다.

[0064] 본 발명자들은, 그 매우 높은 내열성을 갖는 시아네이트에스테르계 수지 및/또는 (B) 불포화 이미드 화합물이, 그 모노머에 고리형 카르보디이미드 화합물을 소량 함유하는 것만으로, 더욱 높은 유리 전이 온도를 갖는 폴리머가 되는 것을 알아내었다. 또한, 종래의 수지는, 높은 온도에서 장시간 처리되면 내열성이 악화되는 데 대하여, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어진 경화 수지는, 높은 온도에서 장시간 처리되어도 내열성이 실질적으로 저하되는 일이 없었다. 이와 같은 매우 높은 내열성과 매우 높은 장기 내열성을 갖는 시아네이트에스테르계 경화 수지 또는 이미드계 경화 수지를 종래 기술에 의해 얻는 것은 매우 곤란하여, 전자 재료 용도, 항공·우주 용도 등의 높은 기능성이 요구되는 분야에 있어서의 이 수지의 적용 범위를 한층 더 확대시키는 것을 기대할 수 있다.

[0065] 또, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하지 않는 조성물과 비교하여, 경화 속도도 빨라지는 것을 알 수 있었다. 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하지 않는 조성물과 비교하여, 본 발명의 조성물의 경화 반응이 조기에 시작되는 것에도 불구하고, 그 경화물이 매우 높은 내열성과 매우 높은 장기 내열성을 갖는다는 점은 예상 밖이었다.

[0066] 이론에 구속되지 않지만, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유함으로써, 시아네이트에스테르 화합물의 다량화 반응 및/또는 불포화 이미드 화합물의 중합 반응에 추가하여, 시아네이트기 및/또는 불포화 이미드기와 카르보디이미드기와의 사이에서 반응이 일어나는 것으로 생각된다. 이들 관능기와 카르보디이미드기와의 사이에서 반응이 일어나는 것에 의해 질소 함유량이 많은 복소고리를 형성하고, 이것이 매우 높은 내열성을 발현시키고 있는 것으로 생각된다. 또, 시아네이트에스테르 화합물 및/또는 불포화 이미드 화합물의 열 분해가 발생해도, 그 열 분해에 의해 절단된 말단에, 카르보디이미드기가 수복되도록 반응하고, 그것에 수반하여 생기는 이소시아네이트기가 새로운 경화 성분이 됨으로써, 장기 내열성이 발현되어 있는 것으로 생각된다.

[0067] 〈(A) 시아네이트에스테르 화합물〉

[0068] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, (A) 시아네이트에스테르 화합물을 함유할 수 있다. (A) 시아네이트에스테르 화합물은, 시아네이트기 (-OCN) 를 갖는 한 특별히 제한되지 않지만, 1 분자 중에 적어도 2 개의 시아네이트기를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 분자 중에 적어도 2 개의 시아네이트기와 적어도 1 개의 방향고리 또는 축합 방향고리를 함유하는 화합물인 것이 바람직하다. 예를 들어, (A) 시아네이트에스테르 화합물로는, 2 ~ 4 개 또는 2 ~ 3 개의 시아네이트기와, 치환기를 가지고 있어도 되는 1 ~ 3 개 또는 ~ 2 개의 방향고리 또는 축합고리를 함유하는 화합물일 수 있다. 본 명세서에 있어서, (A) 시아네이트에스테르 화합물이란, 시아네이트에스테르 화합물과 그 프레폴리머를 포함한다.

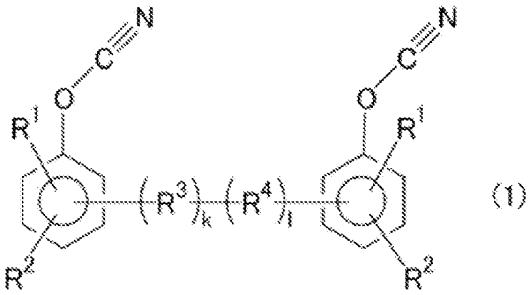
[0069] 예를 들어, 그러한 (A) 시아네이트에스테르 화합물의 구체예로는, 1,3- 또는 1,4-디시아네이트벤젠, 1,3,5-트리

시아네이트벤젠, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6- 또는 2,7-디시아네이트나프탈렌, 1,3,6-트리시아네이트나프탈렌, 4,4-디시아네이트비페닐, 비스(4-시아네이트페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아네이트페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)프로판, 비스(4-시아네이트페닐)에테르, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)술폰, 트리스(4-시아네이트페닐)포스파이트, 트리스(4-시아네이트페닐)포스페이트, 노볼락이나 수산기 함유 열가소성 수지 (예를 들어 하이드록시폴리페닐렌에테르, 하이드록시폴리스티렌, 하이드록시폴리카보네이트 등) 의 올리고머 등과 할로겐화시안과의 반응에 의해 얻어지는 시아네이트에스테르 화합물, 페놀을 디시클로펜타디엔으로 결합하여 이루어지는 다관능 페놀과 할로겐화시안을 반응시켜 얻어지는 시아네이트에스테르 화합물 등을 들 수 있고, 1 종 혹은 2 종 이상을 적절히 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0070] 바람직한 (A) 시아네이트에스테르 화합물로는, 1,3- 또는 1,4-디시아네이트벤젠, 1,3,5-트리시아네이트벤젠, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 비스(4-시아네이트페닐)메탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 및 페놀노볼락시아네이트를 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판을 들 수 있으며, 이들 시아네이트에스테르 화합물의 시아네이트기의 삼량화에 의해 형성되는 트리아진 고리를 갖는 분자량 400 ~ 6,000 의 프레폴리머가 바람직하게 사용된다.

[0071] 예를 들어, (A) 시아네이트에스테르 화합물로는, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물을 들 수도 있다.

[0072] [화학식 7]

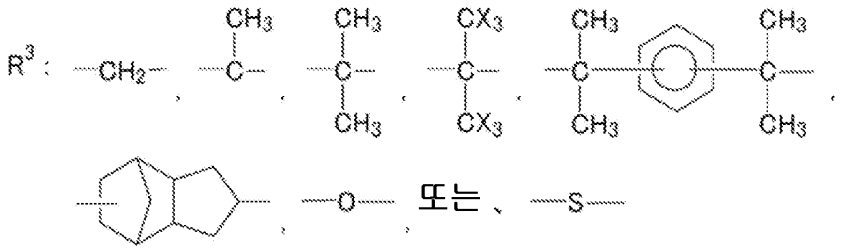
[0073] 

(1)

[0074] (식 중, R^1 및 R^2 는, 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 할로겐화알킬기, 또는 할로겐기를 나타내고 ;

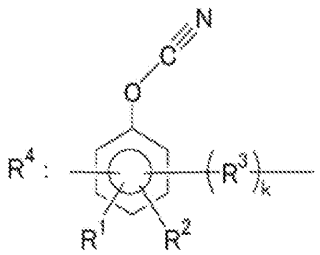
[0075] R^3 은, 동일 또는 상이하며, 하기 화학식으로 나타내는 유기기를 나타내고 :

[0076] [화학식 8]

[0077] 

[0078] R^4 는, 동일 또는 상이하며, 하기 화학식으로 나타내는 유기기를 나타내고 :

[0079] [화학식 9]



[0080]

[0081] k 는, 0 또는 1 이고 ; 또한 l 은, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0082] 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물로는, 상기 서술한 시아네이트에스테르 화합물의 구체예와도 중복되지만, 예를 들어, 비스(4-시아네이트페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 비스(3-메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 비스(4-시아네이트페닐)-1,1-에탄, 비스(4-시아네이트페닐)-2,2-에탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 디(4-시아네이트페닐)에테르, 디(4-시아네이트페닐)티오에테르, 4,4-{1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)}비스페닐시아네이트, 4,4-디시아네이트페닐, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1'-비스-(p-시아네이트페닐)-에탄, 2,2'-비스(p-시아네이트페닐)프로판, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 2,2'-비스(p-시아네이트페닐)헥사플루오로프로판, α,α'-비스(4-시아네이트페닐)-m-디이소프로필벤젠 등의 2 가 페놀의 시아네이트에스테르 ; 트리스(4-시아네이트페닐)-1,1,1-에탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)-4-시아네이트페닐-1,1,1-에탄 등의 3 가 페놀의 시아네이트에스테르 ; 페놀 노볼락형의 시아네이트에스테르, 크레졸 노볼락형의 시아네이트에스테르, 디시클로펜타디엔 비스페놀형의 시아네이트에스테르 ; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 경화물의 유전 특성이나 경화성 등의 관점에서, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판이나, 페놀 노볼락형의 시아네이트에스테르가 바람직하다.

[0083] 상기 (A) 시아네이트에스테르 화합물로는 또한, 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물이 갖는 시아네이트기가 고리화하여 트리아진 고리 구조를 형성하여 이루어지는 프레폴리머 (예를 들어, 삼량체, 오량체) 를 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 조작성이나, 다른 경화성 수지에 대한 용해성의 관점에서 삼량체가 바람직하다.

[0084] 그 프레폴리머는, 상기한 시아네이트에스테르 화합물의 모노머를, 예를 들어 광산, 루이스산 등의 산류 ; 나트륨알코올레이트 등, 제 3 급 아민류 등의 염기 ; 탄산나트륨 등의 염류 등을 촉매로 하여 중합시키는 것에 의해서 얻어도 된다.

[0085] 〈(B) 불포화 이미드 화합물〉

[0086] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, (B) 불포화 이미드 화합물을 함유할 수 있다. (B) 불포화 이미드 화합물은, 그것 단독으로 경화 반응을 함과 함께, 시아네이트에스테르 화합물과 반응하여 조성물을 경화시킬 수 있는, 불포화 이미드기를 갖는 화합물이다. 본 명세서에 있어서, (B) 불포화 이미드 화합물이란, 불포화 이미드 화합물과 그 프레폴리머를 포함한다. 또, 여기서 불포화 이미드기란, 중합성의 불포화 결합을 갖는 이미드기를 의미한다.

[0087] 상기 불포화 이미드기를 갖는 화합물로는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 말레이미드기 또는 나디이미드기를 갖는 화합물이다.

[0088] 말레이미드기를 갖는 화합물로는 특별히 제한되지 않지만, 비스말레이미드 화합물 (비스말레이미드 수지) 을 들 수 있다. 비스말레이미드 화합물로는, 분자 내에 2 개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 비스말레이미드와 알데히드 화합물의 공축합물 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 또, 말레이미드기를 갖는 화합물로서 방향고리에 말레이미드가 결합되어 있는 방향족 말레이미드를 들 수 있고, 특히 2 개의 방향고리의 각각에 말레이미드기가 결합되어 있는 방향족 비스말레이미드를 들 수 있다.

[0089] 상기 비스말레이미드 화합물로는, 예를 들어, 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, N,N'-에틸렌비스말레이미드, N,N'-헥사메틸렌비스말레이미드, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, N,N'-p-페닐렌비스말레이미드, 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]메탄, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판, N,N'-p,p'-디페닐디메틸실릴비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐에테르비스

말레이미드, N,N'-메틸렌비스(3-클로로-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, N,N'-4,4'-디시클로헥실메탄비스말레이미드, N,N'-디메틸렌시클로헥산비스말레이미드, N,N'-m-자일렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐시클로헥산비스말레이미드, N-페닐말레이미드, 폴리페닐메탄말레이미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 알데히드 화합물로는, 예를 들어, 포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드, 하이드록시페닐알데히드 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 나디이미드기를 갖는 화합물로는 특별히 제한되지 않지만, 방향족 아민 화합물과 노르보르넨디카르복실산 무수물의 이미드화 반응에 의한 생성물이 바람직하며, 나디이미드 화합물로는, 분자 내에 2 개 이상의 나디이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0091] 상기 나디이미드 화합물로는, 예를 들어, 4,4'-디페닐메탄비스나디이미드, N,N'-에틸렌비스나디이미드, N,N'-헥사메틸렌비스나디이미드, N,N'-m-페닐렌비스나디이미드, N,N'-p-페닐렌비스나디이미드, 2,2-비스[4-(4-나디이미드페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-나디이미드페녹시)페닐]메탄, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(4-나디이미드페녹시)페닐]프로판, N,N'-p,p'-디페닐디메틸실릴비스나디이미드, N,N'-4,4'-디페닐에테르비스나디이미드, N,N'-메틸렌비스(3-클로로-p-페닐렌)비스나디이미드, N,N'-4,4'-디페닐술폰비스나디이미드, N,N'-4,4'-디시클로헥실메탄비스나디이미드, N,N'-디메틸렌시클로헥산비스나디이미드, N,N'-m-자일렌비스나디이미드, N,N'-4,4'-디페닐시클로헥산비스나디이미드, N-페닐나디이미드 등을 들 수 있다.
그 중에서도, 상기 알데히드 화합물로는, 예를 들어, 포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드, 하이드록시페닐알데히드 등을 들 수 있다.

[0092] (B) 불포화 이미드 화합물을, (A) 시아네이트에스테르 화합물 100 질량부에 대해, 10 질량부 이상, 20 질량부 이상, 50 질량부 이상, 100 질량부 이상, 150 질량부 이상, 또는 20 질량부 이상의 질량부로 열경화성 수지 조성물 중에 함유시킬 수 있고, 500 질량부 이하, 400 질량부 이하, 300 질량부 이하, 200 질량부 이하, 150 질량부 이하, 100 질량부 이하, 50 질량부 이하, 또는 30 질량부 이하로 열경화성 수지 조성물 중에 함유시킬 수 있다. 예를 들어, (A) 시아네이트에스테르 화합물과 (B) 불포화 이미드 화합물은, 90 : 10 ~ 50 : 50 또는 80 : 20 ~ 60 : 40 의 질량비로 열경화성 수지 조성물 중에 함유되어 있어도 된다.

[0093] 〈(C) 고리형 카르보디이미드 화합물〉

[0094] (C) 고리형 카르보디이미드 화합물로는, 특허문헌 3 및 4 에 기재된 바와 같은 고리형 카르보디이미드 화합물을 사용할 수 있다.

[0095] 예를 들어, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물은, 8 개 이상 또는 10 개 이상 또한 50 개 이하, 30 개 이하, 20 개 이하 또는 15 개 이하의 원자로 구성된 고리형 구조를 적어도 1 개 함유하는 화합물로서, 2 가의 카르보디이미드기 (-N=C=N-) 가 그 고리형 구조의 일부에 함유되어 있는 화합물일 수 있다. 이 경우, 고리형 구조는, 2 개 이상 있어도 되고, 또 스피로 고리형 구조여도 된다. 카르보디이미드기는, 그들 고리형 구조의 각각에 함유되어 있어도 되고, 1 개의 고리형부에 1 개만이 함유되어 있어도 된다. (C) 고리형 카르보디이미드 화합물은, 1 개의 고리형 구조 중에는, 1 개의 카르보디이미드기만을 갖는 것이 바람직하다.

[0096] 고리형 구조 중 원자수란, 고리형 구조를 직접 구성하는 원자의 수를 의미하고, 예를 들어, 8 원 (員) 고리이면 8, 50 원 고리이면 50 이다. 고리형 구조 중의 원자수가 8 ~ 50 의 범위이면, 고리형 카르보디이미드 화합물의 안정성을 일정 정도 유지할 수 있기 때문에, 보관 및 사용이 비교적 용이해진다. 반응성의 관점에서는, 고리 원의 수의 상한치에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 50 이하의 원자수의 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물은 비교적 합성이 용이해진다. 이러한 관점에서 고리형 구조 중의 원자수는, 바람직하게는 10 ~ 30, 보다 바람직하게는 10 ~ 20, 특히 바람직하게는 10 ~ 15 의 범위가 선택된다.

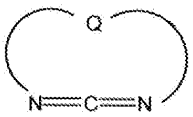
[0097] (C) 고리형 카르보디이미드 화합물은, 경화 수지의 내열성을 향상시키는 관점에서, 1 분자 내에 2 개 이상 카르보디이미드기를 함유하는 다가 고리형 카르보디이미드 화합물인 것이 바람직하다. 특히, 열경화성 수지 조성물의 경화제로서 사용하는 경우에는, 경화 성능의 관점에서, 1 분자 내에 2 개 혹은 3 개의 카르보디이미드기를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 고리형 카르보디이미드 화합물은 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] (C) 고리형 카르보디이미드 화합물의 분자량은, 바람직하게는 100 ~ 1,000 이다. 이와 같은 범위이면, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물에 대해서 구조의 안정성, 휘발성 등에 문제가 발생하기 어렵고, 또한 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 합성할 때의 수율이 비교적 양호해진다. 이러한 관점에서, 보다 바람직하게는 100 ~ 750 이고, 더욱 바람직하게는 250 ~ 750 이다.

[0099] 예를 들어, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물은, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 고리형 구조를 갖는 화합물이어

도 된다 :

[0100] [화학식 10]

[0101] 

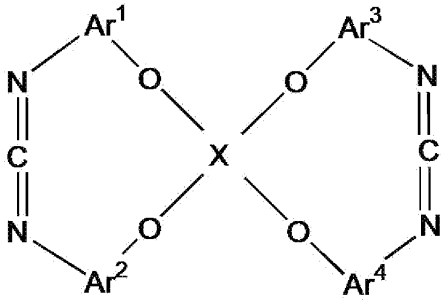
(2)

[0102] (식 중, Q 는, 헤테로 원자 및/또는 치환기를 함유하고 있어도 되는, 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이것들의 조합인 2 ~ 4 가의 결합기이다).

[0103] 식 중, Q 는, $-Ar^a-O-X-O-Ar^b-$ 로 나타내는 기인 것이 바람직하다. Ar^a 및 Ar^b 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는, 단고리형 또는 축합 다고리형의 지환식기, 방향족기, 또는 복소고리기여도 되고, 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는, 페닐렌기 또는 나프탈렌-디일기이다. 이 경우, 치환기는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기, 할로겐 원자, 니트로기, 아미드기, 하이드록실기, 에스테르기, 에테르기, 알데히드기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 혹은 페닐기이다. X 는, 2 개의 고리형 구조를 갖는 경우에는 알칸디일기인 것이 바람직하다. 4 개의 고리형 구조를 갖는 경우에는 알칸테트라일기인 것이 바람직하다.

[0104] 이와 같은 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물로는, 예를 들어, 식 (2-1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

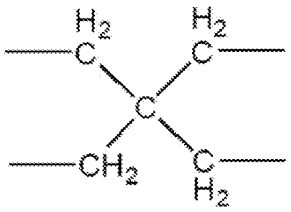
[0105] [화학식 11]

[0106] 

(2-1)

[0107] 식 중 X 는, 하기 식 (i) 로 나타내는 4 가의 기이다. 식 중 Ar^1 ~ Ar^4 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는, 2 가의 단고리형 또는 축합 다고리형의 지환식기, 방향족기, 또는 복소고리기여도 되고, 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 오르토페닐렌기 또는 1,2-나프탈렌-디일기이다. 치환기로서 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기, 할로겐 원자, 니트로기, 아미드기, 하이드록실기, 에스테르기, 에테르기, 알데히드기 등을 들 수 있다. 또 Ar^1 ~ Ar^4 가 복소고리형기인 경우, 그 복소고리형기는, O, N, S, 및 P 로 이루어지는 군에서 선택되는 헤테로 원자를 함유한다.

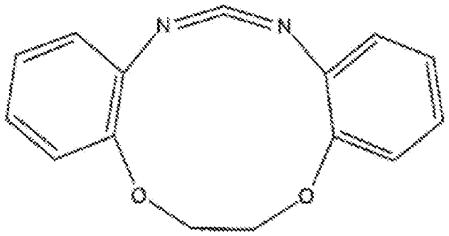
[0108] [화학식 12]

[0109] 

(i)

[0110] 바람직하게 사용할 수 있는 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물로는, 하기 식 (2-2) 또는 (2-3) 으로 나타내는 화합물이 예시된다.

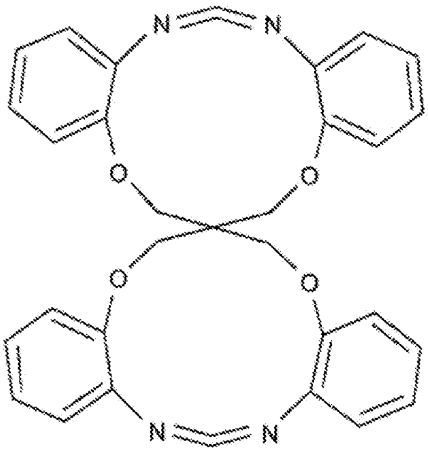
[0111] [화학식 13]



(2-2)

[0112]

[0113] [화학식 14]



(2-3)

[0114]

[0115] (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을, (A) 시아네이트에스테르 화합물 및/또는 (B) 불포화 이미드 화합물 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상, 3 질량부 이상, 5 질량부 이상, 10 질량부 이상, 12 질량부 이상, 또는 15 질량부 이상의 질량부로 열경화성 수지 조성물 중에 함유시킬 수 있고, 30 질량부 이하, 20 질량부 이하, 15 질량부 이하, 또는 10 질량부 이하로 열경화성 수지 조성물 중에 함유시킬 수 있다.

[0116] 〈기타〉

[0117] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 용도에 따라서, 에폭시 수지, 페놀 수지 등의 다른 열경화성 수지 또는 열가소성 수지를 병용해도 된다. 그러한 수지로는, 특허문헌 2 에 기재된 수지에 있어서 병용 가능한 수지로서 개시되어 있는 수지를 들 수 있다. 한편으로, 본 발명에 있어서는, 매우 높은 내열성을 얻기 위해서, 이러한 기타 수지들을 함유하고 있지 않은 조성물도 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 열경화 수지 조성물은, (A) 시아네이트에스테르 화합물, (B) 불포화 이미드 화합물, 및 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물의 합계를 100 질량부로 하고, 그것 이외의 수지 성분의 함유량이, 50 질량부 이하, 30 질량부 이하, 20 질량부 이하, 10 질량부 이하, 5 질량부 이하, 3 질량부 이하, 1 질량부 이하, 또는 0.1 질량부 이하여도 된다.

[0118] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 가열에 의해 경화되지만, 경화를 더욱 촉진하는 목적에서, 공지된 경화 촉매나 경화 촉진제를 추가로 배합해도 된다.

[0119] 본 발명의 열경화성 수지 조성물에는, 그 최종 용도의 목적에 따라서, 조성물 본래의 특성이 손상되지 않는 범위에서, 여러 가지 첨가물을 배합할 수 있다. 이들 첨가물로는, 천연 또는 합성의 수지류, 무기 또는 유기의 섬유질 보강제나 충전재 등이고, 원하는 바에 따라서 적절히 조합하여 사용된다. 또 염료, 안료, 증점제, 활제, 소포제, 분산제, 레벨링제, 광 증감제, 난연제, 광택제, 중합 금지제, 틱소성 부여제 등의 각종 첨가제가, 원하는 바에 따라서 적절히 조합하여 사용된다.

[0120] 《열경화성 수지의 경화 방법》

[0121] 상기한 열경화성 수지 조성물의 경화 조건으로는, 수지 조성물의 구성 비율, 추가된 경화 촉매나 경화 촉진제의 유무 등에 의해서 변화되지만, 통상 100 ~ 300 ℃ 의 범위에서, 적절히 선택하여, 소정 시간 가열 처리함으로써, 열경화물을 얻을 수 있다. 이 때의 압력 설정은 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는, 가압하는 것이 바람직하고, 통상 0.01 ~ 50 ㎫, 바람직하게는 0.5 ~ 15 ㎫ 의 범위에서 적절히 선택하면 된다.

[0122] 《성형품》

[0123] 본 발명의 성형품은, 상기한 열경화성 수지 조성물을 경화하여 얻을 수 있고, 판상 또는 시트상, 삼차원 형상 등의 여러 가지 형태로 될 수 있다. 성형품을 얻는 경우에는, 트랜스퍼 성형, 시트 성형, 컴프레션 성형, 프레스 성형 등의 주지된 성형법을 사용할 수 있다. 또, 액체상의 상기 열경화성 수지 조성물을, 바 코터, 다이 코터, 닥터 블레이드, 베이커 어플리케이터 등으로 시트 기재 상에 도포하고 경화시켜, 시트 기재와의 적층체로 해도 되고, 또 시트 기재로부터 박리시켜 시트상으로 해도 된다.

[0124] 또한, 성형품의 용도는, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 수지 시트, 프린트 배선판의 절연층, 반도체 패키지용 재료 등을 들 수 있다.

[0125] 《프리프레그》

[0126] 본 발명의 프리프레그는, 강화 섬유 기재에 상기한 열경화성 수지 조성물이 함침되어 있는 것이다. 본 발명의 프리프레그는, 매우 높은 내열성과 매우 높은 장기 내열성을 갖기 때문에, 전자 재료 용도, 항공·우주 용도 등의 높은 기능성이 요구되는 분야에 있어서 매우 유용하다. 본 발명의 프리프레그는, 시아네이트에스테르 화합물 등을 사용한 열경화성 수지 조성물에 의한 종래의 프리프레그와 동일한 구성 및 제조 방법으로 할 수 있다.

[0127] 강화 섬유 기재를 구성하는 강화 섬유로는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 탄화규소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 세라믹 섬유, 알루미나 섬유, 보론 섬유, 금속 섬유, 광물 섬유, 암석 섬유 및 슬래그 섬유 등을 들 수 있다. 이들 강화 섬유 중에서도, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유가 바람직하고, 비강도, 비탄성률이 양호하고 경량이면서 또한 고강도의 섬유 강화 복합 재료가 얻어지는 탄소 섬유가 보다 바람직하며, 탄소 섬유 중에서도, 인장 강도가 우수한 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 계 탄소 섬유가 특히 바람직하다.

[0128] 강화 섬유 기재의 형상은 한정되지 않지만, 시트상물인 것이 가공성의 면에서 바람직하다. 강화 섬유 시트로는, 예를 들어, 여러 개의 강화 섬유를 일방향으로 가지런하게 맞춘 시트상물이나, 평직이나 능직 등의 2 방향 직물, 다축 직물, 부직포, 매트, 니트, 끈목, 강화 섬유를 초지한 종이 등을 들 수 있다. 강화 섬유 시트의 두께는, 0.01 ~ 3 ㎜ 가 바람직하고, 0.1 ~ 1.5 ㎜ 가 보다 바람직하다. 또, 강화 섬유 시트의 겉보기 중량은, 70 ~ 400 g/㎡ 가 바람직하고, 100 ~ 300 g/㎡ 가 보다 바람직하다.

[0129] 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 함유량은, 강화 섬유 기재와 열경화성 수지 조성물의 합계 질량에 대해 20 ~ 60 질량부가 바람직하고, 30 ~ 50 질량부가 보다 바람직하다. 이와 같은 범위이면, 섬유 강화 복합 재료의 내부에 보이드 등이 발생할 우려가 낮고, 또한 강화 섬유의 함유량이 충분해지기 때문에, 얻어지는 프리프레그의 강도를 높일 수 있다.

[0130] 프리프레그는, 상기 열경화성 수지 조성물을 강화 섬유 기재 내에 함침시킴으로써 제조할 수 있다. 열경화성 수지 조성물을 강화 섬유 기재 내에 함침시키는 방법으로는, 공지된 습식법이나 건식법을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 건식법인 핫 멜트법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0131] 핫 멜트법은, 상기 열경화성 수지 조성물과 포개어 쌓은 강화 섬유 기재를 가압하에서 가열함으로써, 상기 열경화성 수지 조성물의 점도를 저하시켜 강화 섬유 기재 내에 함침시킨다. 강화 섬유 기재가 시트상물인 경우, 필름상으로 성형한 상기 수지 조성물을 강화 섬유 기재에 포개어 쌓는 것이 바람직하다.

[0132] 《섬유 강화 복합 재료》

[0133] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는, 상기한 프리프레그를 공지된 수법에 의해 경화시킴으로써 얻어진다. 본 프리프레그를 사용하여 섬유 강화 복합 재료를 제작하는 방법으로는, 종래 공지된 방법, 예를 들어, 매뉴얼 레이업, 자동 테이프 레이업 (ATL), 자동 섬유 배치, 진공 배깅, 오토클레이브 경화, 오토클레이브 이외의 경화, 유체 원용 가공, 압력 지원 프로세스, 매치 몰드 프로세스, 단순 프레스 경화, 프레스 크레이브 경화, 또는 연속 밴드 프레스를 사용하는 방법을 들 수 있다.

[0134] 이와 같은 섬유 강화 복합 재료는, 프리프레그에 동박을 적층하고, 경화시켜 얻어지는 구리 피복 적층판이어도 되고, 그 구리 피복 적층판으로 제작된 프린트 배선판이어도 된다.

[0135] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 한층 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이로써 한정되는 것은 아니다.

[0136] **실시예**

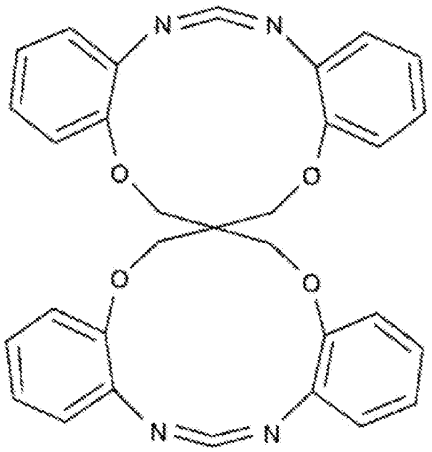
[0137] 실험 1 : (A) 시아네이트에스테르 화합물, (B) 불포화 이미드 화합물, 및 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 조성물에 대한 실험

[0138] 《실시예 1 및 비교예 1 ~ 2》

[0139] 〈제조예〉

[0140] (A) 시아네이트에스테르 화합물로서 대표적인 화합물인, 비스페놀 A 디시아네이트 (이하, 「BADCY」라고 한다) ; (B) 불포화 이미드 화합물로서 대표적인 화합물인, 4,4'-페닐메탄비스말레이미드 (이하, 「BMI」라고 한다) ; 및 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물로는, 하기 식 (2-3) 으로 나타내는 화합물 (이하, 「SX-1」이라고 한다) 을 준비하였다. 또, (A) 시아네이트에스테르 화합물과 (B) 불포화 이미드 화합물의 반응에서 사용되는 경화 촉매로서, 나프텐산코발트·미네랄 스피릿 용액 (6 w/v%, 이하 「나프텐산 Co」) 을 준비하였다.

[0141] [화학식 15]



(2-3)

[0142]

[0143] 상기한 (A) 시아네이트에스테르 화합물 3.5 g 을, 30 ㎖ 스케일의 스크루관 보틀에 주입하여, 정온 건조기「ON-300S」 (애즈원 (주) 제조) 로 내온이 150 ℃ 가 될 때까지 승온시키고, 꺼내어, 교반봉으로 충분히 교반하였다. 이 작업을 반복하여, (A) 시아네이트에스테르 화합물을 용융시켰다. 그리고 상기한 (B) 불포화 이미드 화합물 1.5 g 을 첨가하여, 동일한 조작으로 용해시켰다. 마지막으로, 상기한 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물 또는 상기 경화 촉매를 표 1 에 기재한 양으로 추가하고, 재빠르게 혼합하여, 균일한 수지 조성물을 제조하였다. 또, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물 및 경화 촉매를 첨가하지 않은 (A) 시아네이트에스테르 화합물과 (B) 불포화 이미드 화합물만을 함유하는 조성물도 제조하였다. 이로써, 실시예 1 및 비교예 1 ~ 2 의 열경화성 수지 조성물을 제조하였다.

[0144] 〈평가〉

[0145] 이들 수지 조성물을, 테플론 코팅한 스테인리스판 위에 1 g 세팅하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 를 사용하여, 150 ℃ 에서 0.5 시간, 170 ℃ 에서 2 시간, 마지막으로 240 ℃ 에서 경화 처리하였다.

[0146] 240 ℃ 에서의 경화시, 0.5 시간, 1 시간, 2 시간, 4 시간에서 샘플링하여, 각각의 Tg 측정을 실시하였다.

[0147] Tg 측정은, DSC (TA 인스트루먼트사 제조, TA-2920) 를 사용하여, 제조한 열경화성 수지 조성물을, 제 1 사이클에 있어서, 질소 기류하, 20 ℃/분으로 320 ℃ 까지 승온시키고, 유리 전이 온도 (Tg) 를 측정하였다.

[0148] 〈결과〉

[0149] 결과를 표 1 에 정리한다.

표 1

[0150]

	(A) BADCY	(B) BMI	(C) SX-1	나프텐산Co	240℃에서 가열했을 때의 Tg 의 경시 변화			
					0.5 h후	1.0 h후	2.0 h후	4.0 h후
실시예 1	70	30	10	-	239	245	257	256
비교예 1	70	30	-	-	미경화	232	245	229
비교예 2	70	30	-	0.1	207	225	240	232

[0151] 고리형 카르보디이미드 화합물도 경화 촉매도 함유하지 않는 비교예 1 에서는, 경화에 필요한 시간이 느릴 뿐 아니라, 4 시간의 가열 후에 Tg 가 크게 저하되어 있었다. 경화 촉매를 함유하는 비교예 2 는, 경화에 필요한 시간은 비교적 짧게는 되어 있지만, 최대 Tg 가 낮고, 또한 4 시간의 가열 후에 Tg 가 저하되어 있었다. 이에 대하여, 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 240 ℃ 에서의 가열 후 0.5 시간 후에는 매우 높은 Tg 를 가지고 있으면서, 4 시간 가열된 후에도 높은 Tg 를 유지하고 있었다.

[0152] 《실시예 2 및 비교예 3》

[0153] 〈제조예〉

[0154] (B) 불포화 이미드 화합물로서 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄을 사용하여 상기한 실험과 동일한 실험을 실시하였다.

[0155] 즉, (A) 시아네이트에스테르 화합물 (BADCY) 1.3 g 을, 13.5 ㎖ 스케일의 유리컵 (애즈원 (주) 제조 (GC-24)) 에 주입하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 로 내온이 160 ℃ 가 될 때까지 승온시키고, 꺼내어, 교반봉으로 충분히 교반하였다. 이 작업을 반복하여, 시아네이트에스테르 화합물을 용융시켰다. 그리고, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물 (SX-1) 0.13 g 을 첨가하여 동일한 조작으로 용해시켰다. 마지막으로, 상기한 (B) 불포화 이미드 화합물 0.69 g 을 첨가하고, 동일한 조작으로 용해시켜, 실시예 2 의 균일한 수지 조성물을 제조하였다. 또, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 첨가하지 않은 (A) 시아네이트에스테르 화합물과 (B) 불포화 이미드 화합물만을 함유하는 비교예 3 의 조성물도 제조하였다.

[0156] 〈평가 및 결과〉

[0157] 이들 수지 조성물을, 테플론 코팅한 스테인리스판 위에 1 g 세팅하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 를 사용하여, 150 ℃ 에서 0.5 시간, 170 ℃ 에서 2 시간, 마지막으로 240 ℃ 에서 경화 처리한 결과, 상기한 실험과 마찬가지로, 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 실시예 2 의 수지 조성물에서 경화 촉진이 확인되었다.

[0158] 실험 2 : (A) 시아네이트에스테르 화합물 및 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 조성물에 대한 실험

[0159] 《실시예 3 및 비교예 4》

[0160] 〈제조예〉

[0161] (A) 시아네이트에스테르 화합물 (BADCY) 0.5 g 을, 13.5 ㎖ 스케일의 유리컵 (애즈원 (주) 제조 (GC-24)) 에 주입하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 로 내온이 160 ℃ 가 될 때까지 승온시키고, 꺼내어, 교반봉으로 충분히 교반하였다. 이 작업을 반복하여, (A) 시아네이트에스테르 화합물을 용융시켰다. 그리고, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물 (SX-1) 0.1 g 을 첨가하여 동일한 조작으로 용해시켜, 실시예 3 의 수지 조성물을 제조하였다. 또, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 첨가하지 않은 (A) 시아네이트에스테르 화합물 (BADCY) 만의 비교예 4 도 준비하였다.

[0162] 〈평가 및 결과〉

[0163] 이들을, 테플론 코팅한 스테인리스판 위에 1 g 세팅하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 를 사용하여, 150 ℃ 에서 0.5 시간, 170 ℃ 에서 2 시간 동안 경화 처리한 결과, 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 실시예 3 의 수지 조성물에서 경화 촉진이 확인되었다.

[0164] 실험 3 : (B) 불포화 이미드 화합물 및 (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 조성물에 대한 실험

[0165] 《실시예 4 및 비교예 5》

[0166] 〈제조예〉

[0167] (B) 불포화 이미드 화합물 (BMI) 0.5 g 을, 13.5 ㎖ 스케일의 유리컵 (애즈원 (주) 제조 (GC-24)) 에 주입하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 로 내온이 160 ℃ 가 될 때까지 승온시키고, 꺼내어, 교반봉으로 충분히 교반하였다. 이 작업을 반복하여, (B) 불포화 이미드 화합물을 용융시켰다. 그리고, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물 (SX-1) 0.1 g 을 첨가하여, 동일한 조작으로 용해시켰다. 또, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 첨가하지 않은 (B) 불포화 이미드 화합물 (BMI) 만의 비교예 5 도 준비하였다.

[0168] 〈평가 및 결과〉

[0169] 이들을, 테플론 코팅한 스테인리스 판 위에 0.4 g 세팅하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 를 사용하여, 150 ℃ 에서 0.5 시간, 170 ℃ 에서 2 시간 동안 경화 처리한 결과, 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하는 실시예 4 의 수지 조성물에서 경화 촉진이 확인되었다.

[0170] 실험 4 : 성형품의 시험

[0171] 《실시예 5 및 비교예 6》

[0172] 〈수지판의 제조〉

[0173] (A) 시아네이트에스테르 화합물 (BADCY) 50.96 g 을, 100 ㎖ 스케일의 내열 비커에 주입하고, 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 로 내온이 210 ℃ 가 될 때까지 승온시키고, 꺼내어, 교반봉으로 충분히 교반하였다. 이 작업을 반복하여, (A) 시아네이트에스테르 화합물을 용융시켰다. 다음으로, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물 (SX-1) 을 5.096 g 을 첨가하여, 동일한 조작으로 용해시켰다.

[0174] 그리고, (B) 불포화 이미드 화합물 (BMI) 21.84 g 을 첨가하여, 동일한 조작으로 용해시켰다. 얻어진 혼합 용액을 준비해 둔 몰드에 부어 넣고, 진공 건조기「AVO-250N」(애즈원 (주) 제조) 을 사용하여 내온 165 ℃, 풀 진공으로 10 분간 탈포를 실시하였다. 몰드는, 두께 1 ㎝ 와 두께 2 ㎜ 의 실리콘 고무 시트 (애즈원 (주) 제조) 를 컷하여, 외경 14 ㎝ × 가로세로 10 ㎝, 내경 12 ㎝ × 가로세로 8 ㎝, 높이 1.2 ㎝ 의 수지판 경화용의 몰드를 제작하고, 바닥면에 점착 발프론 테이프를 붙인 것을 사용하였다.

[0175] 탈포 후, 내온이 170 ℃ 가 될 때까지 승온시켜 둔 정온 건조기「ON-300S」(애즈원 (주) 제조) 에 혼합 용액을 부어 넣은 몰드를 재빠르게 투입하여, 170 ℃ 에서 2 시간 경화시킨다. 그 후, 일단 꺼내고, 정온 건조기의 내온이 240 ℃ 가 될 때까지 승온시키고 나서, 몰드를 재투입하여, 4 시간 경화를 실시하였다.

[0176] 얻어진 수지판은, 다이아몬드 소 (LUXO 사 제조) 로 잘라내고, 사포 (에스코사 제조) #240, #1000, #2000 을 사용하여 각 물성 평가의 사이즈에 맞는 시험편을 제조하였다. 또, 굽힘 시험용의 시험편에 대해서는, 추가로 알루미나 현탁액 (바이코우스키 재팬 (주)) 에 의한 경면 마무리를 실시하였다.

[0177] 또, (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 함유하지 않고, (A) 시아네이트에스테르 화합물과 (B) 불포화 이미드 화합물만을 함유하는 조성물도 제조하였다. 단, 각 성분을 용융 혼합할 때의 용융 온도는 210 에서 180 ℃ 로 변경하였다.

[0178] 이로써, 실시예 5 및 비교예 6 의 열경화성 수지 조성물의 수지 시험편을 제조하였다.

[0179] 〈평가〉

[0180] 제조한 시험편 (44 ㎜ × 12 ㎜ × 2 ㎜) 을 사용하여, 하기 조건으로 DMA 측정을 실시하고, 차트로부터 E'' 및 tanδ 를 구하였다.

[0181] · 측정 장치 : TA 인스트루먼트사 제조 「RSA-3」

[0182] · 측정 분위기 : 질소

[0183] · 승온 속도 : 5 K/min

[0184] · 온도 범위 : 100 ℃ ~ 320 ℃ (비교예 3), 100 ℃ ~ 350 ℃ (실시예 2)

[0185] · 진동 주파수 : 10 Hz

[0186] · 변형 : 0.1 % (설정치)

[0187] · 지오메트리 : 3 점 굽힘 (하부 항간 (桁間) 40 ㎜)

[0188] · 시료 폭 12 ㎜, 시료 두께 2 ㎜

[0189] · 정하중/동하중비 = 1.1

[0190] 제조한 시험편 (80 ㎜ × 10 ㎜ × 4 ㎜) 을 사용하여, 하기 조건으로 텐실론 측정을 실시하고, 측정치로부터 탄성률 및 파단 신도를 구하였다.

[0191] · 측정 장치 : ORIENTEC 사 제조 「RTC-1225A」

[0192] · 로드 셀 : ORIENTEC 사 제조 「UR-1kN-D」

[0193] · 측정 규격 : JIS K7171

[0194] · 시험 속도 : 2 ㎜/min

[0195] · 지오메트리 : 3 점 굽힘

[0196] · 지점간 거리 L : L = 16 × h (64 ㎜)

[0197] · 시료 길이 : 80 ㎜ (3 점 평균)

[0198] · 폭 : 10 ㎜ (3 점 평균)

[0199] · 두께 : 4 ㎜ = h (3 점 평균)

[0200] · 시험 온도 : 25 ℃

[0201] 제조한 시험편 (5 ㎜ × 5 ㎜ × 5 ㎜) 을 사용하여, 하기 조건으로 TMA 측정을 실시하고, 측정치로부터 선팽창 계수 및 치수 변화율을 구하였다.

[0202] · 측정 장치 : TA 인스트루먼트사 제조 「TMA Q400」

[0203] · 측정 모드 : 압축 (매크로 팽창 프로브, 직경 : 6.07 ㎜)

[0204] · 하중 : 0.05 N

[0205] · 측정 온도 범위 : 20 ℃ ~ 310 ℃

[0206] · 승온 속도 : 5 ℃/min

[0207] · 측정 분위기 : He 가스 (50 ㎖/min)

[0208] · 해석 조건 : 선팽창 계수는 30 ℃ ~ 200 ℃ (저온역), 200 ℃ ~ 300 ℃ (고온역), 치수 변화율은 30 ~ 300 ℃ 에서 해석을 실시하여 값을 구했다.

[0209] 〈결과〉

[0210] 결과는 표 2 에 정리한다.

표 2

[0211]

	(C) SX-1	DMA		TMA			텐실론	
		E''	tanδ	선팽창 계수 [μm/(m·℃)]		치수 변화율	탄성률	파단 신도
		[℃]	[℃]	저온역	고온역	[%]	[GPa]	[%]
실시예 5	유	255	287	50.7	101.7	1.88	3.79	5.15
비교예 6	무	219	270	55.8	123.3	2.18	3.73	5.14

[0212] (C) 고리형 카르보디이미드 화합물을 사용하여 경화시킨 실시예 5 의 성형품은, 비교예 6 의 성형품과 비교하여, 동등 이상의 기계적 특성을 가지고 있으면서, 높은 내열성과 치수 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0213] **산업상 이용가능성**

[0214] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 그 우수한 물성, 작업성을 이용하여, 여러 가지 용도에 이용되는 것으로, 예를 들어, 프리프레그, 구리 피복 적층판 등의 프린트 배선판용 재료, 구조 재료, 주형용 수지 등에 바람직하게 사용되는 것이다.