

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0098385 (43) 공개일자 2018년09월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09C 3/08 (2006.01) C01B 21/06 (2006.01) C01B 21/064 (2006.01) C01B 21/068 (2006.01) C01B 21/072 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01) C10M 103/00 (2006.01) C10M 105/20 (2006.01) H05K 7/20 (2006.01) (52) CPC특허분류 C09C 3/08 (2013.01) C01B 21/06 (2013.01) (21) 출원번호 10-2018-7021730 (22) 출원일자(국제) 2017년01월25일 심사청구일자 2018년07월26일 (85) 번역문제출일자 2018년07월26일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/002467 (87) 국제공개번호 WO 2017/131005 국제공개일자 2017년08월03일 (30) 우선권주장 JP-P-2016-012618 2016년01월26일 일본(JP) JP-P-2017-009112 2017년01월23일 일본(JP)		(71) 출원인 후지필름 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고 (72) 발명자 히토미 세이이치 일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번지 후지필름 가부시키키가이샤 나이 다카하시 게이타 일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번지 후지필름 가부시키키가이샤 나이 (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 표면 수식 무기물 및 그 제조 방법, 수지 조성물, 열전도 재료, 디바이스, 및 윤활제

(57) 요약

본 발명에 의하여, 무기 질화물이 일반식 I로 나타나는 화합물 등의 알데하이드 화합물로 표면 수식된 표면 수식 무기물; Z_2-X_1-CHO 일반식 I(식 중, Z_2 는 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 무수 카복실산기, 옥세탄일기, 옥시란일기, (메트)아크릴레이트기, 및 수소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, X_1 는 2가의 연결기를 나타냄), 및 상기 표면 수식 무기물과 옥세탄일기, 옥시란일기, 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 모노머를 포함하는 수지 조성물이 제공된다. 상기 표면 수식 무기물 또는 수지 조성물을 이용하여, 열전도성이 양호한 열전도 재료, 및 내구성이 높은 디바이스 등을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C01B 21/064 (2013.01)

C01B 21/068 (2013.01)

C01B 21/072 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

C10M 103/00 (2013.01)

C10M 105/20 (2013.01)

H05K 7/20472 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 질화물이 알데하이드 화합물로 표면 수식된, 표면 수식 무기물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알데하이드 화합물이 하기 일반식 I로 나타나는 화합물인, 표면 수식 무기물;

Z_L-X_X-CHO 일반식 I

식 중, Z_L 는 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 무수 카복실산기, 옥세탄일기, 옥시란일기, (메트)아크릴레이트기, 및 수소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, X_X 는 2가의 연결기를 나타낸다.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 알데하이드 화합물이 비축합 단환 방향환을 2개 이상 포함하거나, 또는 단환 방향환이 3개 이상 축합한 축합환을 포함하는 구조를 갖는, 표면 수식 무기물.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 알데하이드 화합물이, 단환 방향환이 3개 이상 축합한 축합환을 포함하는 구조를 갖는, 표면 수식 무기물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 질화물이 붕소, 알루미늄 또는 규소를 포함하는, 표면 수식 무기물.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 무기 질화물이 질화 붕소인, 표면 수식 무기물.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 무기 질화물이 질화 알루미늄인, 표면 수식 무기물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 수식이 상기 무기 질화물 표면에 알데하이드 화합물이 공유 결합하는 것에 근거하는 수식인, 표면 수식 무기물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 표면 수식 무기물과 옥세탄일기, 옥시란일기, 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 모노머를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 모노머가 옥시란일기를 갖는, 수지 조성물.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 알데하이드 화합물이 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는, 수지 조성물.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 경화제를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 알데하이드 화합물이 옥시란일기를 갖는, 수지 조성물.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 표면 수식 무기물을 포함하는, 열전도 재료.

청구항 15

청구항 9 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 열전도 재료.

청구항 16

청구항 14 또는 청구항 15에 있어서,

시트 형상인 열전도 재료.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

방열 시트인 열전도 재료.

청구항 18

청구항 14 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 기재된 열전도 재료를 포함하는, 디바이스.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 표면 수식 무기물을 포함하는, 윤활제.

청구항 20

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 표면 수식 무기물의 제조 방법으로서,

무기 질화물에 알데하이드 화합물을 접촉시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 접촉이 무기 질화물 및 알데하이드 화합물을 포함하는 용액을 교반함으로써 행해지는, 제조 방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 용액의 용매가, 아세트산 에틸, 메틸에틸케톤 또는 다이클로로메테인인, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 표면 수식 무기물 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또, 본 발명은 상기 표면 수식 무기물을 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 수지 조성물로 형성되는 열전도 재료, 및 상기 열전도 재료를 포함하는 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 무기 질화물은, 안료, 촉매, 전극 재료, 반도체 재료, 방열 재료, 열전도 재료, 및 윤활제 등으로서 응용 범위가 넓고, 입자상, 또는 기관상의 형태로 다양한 분야에서 이용되고 있다. 표면이 수식되는 것에 따라서는, 무기 질화물의 유기 재료에 대한 분산성이나 친화성이 향상되기 때문에, 응용 범위를 넓힐 수 있다.
- [0003] 무기 질화물의 표면 수식 방법으로서, 특허문헌 1에, 무기 질화물 입자 표면에 실레인, 알루미늄네이트, 타이타네이트 커플링제를 반응시킴으로써 무기 질화물 입자 표면을 개질하는 방법이 개시되어 있다. 또, 특허문헌 2에, 질화 붕소를 1,4-페닐렌다이아미소사이아네이트와 혼합하여 용매 중에서 가열 환류하는 방법이 보고되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는 무수물 부분과 산 클로라이드 부분의 2개의 반응점을 갖는 화합물 및 방향족 다이아미노 화합물을 이용한 방법에 대하여 기재가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2006-257392호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2001-192500호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본특허공보 4858470호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 무기 질화물의 표면 수식에 의하여 상기와 같은 수지 조성물 중에서의 수지 바인더와의 친화성이나 반응성도 향상된다. 무기 질화물의 표면 수식을 위한 화합물로서는, 무기 질화물 표면의 개질을 위한 특성과 함께, 이용되는 수지 바인더에 적합한 특성을 가질 필요가 있다. 예를 들면, 특허문헌 1의 방법에서는, 실레인 등과의 반응점이 되는 수산기가 무기 질화물의 표면에 적은 점에서 표면 개질로서 충분한 효과를 나타내는 것은 어려웠다. 한편, 특허문헌 2 또는 3 등의 방법은, 표면 수식에 있어서, 반응을 단계적으로 행할 필요가 있어 번잡했다.
- [0006] 본 발명은 무기 질화물에 흡착성이 높은 표면 수식이 실시된 표면 수식 무기물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또, 본 발명은 상기 표면 수식 무기물의 간편한 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은 열전도성이 양호한 열전도 재료를 부여할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것, 및 열전도성이 양호한 열전도 재료 및 내구성이 높은 디바이스를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자가 상기 과제의 해결을 위하여, 다양한 화합물을 이용하여 무기 질화물의 표면 수식을 시도하고 있던 중, 알데하이드 화합물이 현저하게 높은 무기 질화물에 대한 흡착성을 나타내는 것을 발견했다. 또, 알데하이드 화합물을 이용함으로써, 무기 질화물의 표면 수식이, 특허문헌 1~3에 개시된 방법과 비교하여 훨씬 용이하게 행할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명자는 상기 발견에 근거하여, 추가로 검토를 거듭하여 본 발명을 완성시켰다.

- [0008] 즉, 본 발명은 하기의 [1] 내지 [20]을 제공하는 것이다.
- [0009] [1] 무기 질화물이 알데하이드 화합물로 표면 수식된 표면 수식 무기물.
- [0010] [2] 상기 알데하이드 화합물이 하기 일반식 I로 나타나는 화합물인 [1]에 기재된 표면 수식 무기물;
- [0011] Z_z-X_x-CHO 일반식 I
- [0012] 식 중, Z_z 는 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 무수 카복실산기, 옥세탄일기, 옥시란일기, (메트)아크릴레이트기, 및 수소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, X_x 는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0013] [3] 상기 알데하이드 화합물이 비축합 단환 방향환을 2개 이상 포함하거나, 또는 단환 방향환이 3개 이상 축합한 축합환을 포함하는 구조를 갖는 [1] 또는 [2]에 기재된 표면 수식 무기물.
- [0014] [4] 상기 알데하이드 화합물이 단환 방향환이 3개 이상 축합한 축합환을 포함하는 구조를 갖는 [1] 또는 [2]에 기재된 표면 수식 무기물.
- [0015] [5] 상기 무기 질화물이 붕소, 알루미늄 또는 규소를 포함하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 표면 수식 무기물.
- [0016] [6] 상기 무기 질화물이 질화 붕소인 [5]에 기재된 표면 수식 무기물.
- [0017] [7] 상기 무기 질화물이 질화 알루미늄인 [5]에 기재된 표면 수식 무기물.
- [0018] [8] 상기 표면 수식이 상기 무기 질화물 표면에 알데하이드 화합물이 공유 결합하는 것에 근거하는 수식인 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 표면 수식 무기물.
- [0019] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 표면 수식 무기물과 옥세탄일기, 옥시란일기, 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 모노머를 포함하는 수지 조성물.
- [0020] [10] 상기 모노머가 옥시란일기를 갖는 [9]에 기재된 수지 조성물.
- [0021] [11] 상기 알데하이드 화합물이 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 [10]에 기재된 수지 조성물.
- [0022] [12] 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 경화제를 포함하는 [10]에 기재된 수지 조성물.
- [0023] [13] 상기 알데하이드 화합물이 옥시란일기를 갖는 [12]에 기재된 수지 조성물.
- [0024] [14] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 표면 수식 무기물을 포함하는 열전도 재료.
- [0025] [15] [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는 열전도 재료.
- [0026] [16] 시트 형상인 [14] 또는 [15]에 기재된 열전도 재료.
- [0027] [17] 방열 시트인 [16]에 기재된 열전도 재료.
- [0028] [18] [14] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 열전도 재료를 포함하는 디바이스.
- [0029] [19] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 표면 수식 무기물을 포함하는 윤활제.
- [0030] [20] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 표면 수식 무기물의 제조 방법으로서, 무기 질화물에 알데하이드 화합물을 접촉시키는 것을 포함하는 제조 방법.
- [0031] [21] 상기 접촉이 무기 질화물 및 알데하이드 화합물을 포함하는 용액을 교반함으로써 행해지는 [20]에 기재된 제조 방법.
- [0032] [22] 상기 용액의 용매가, 아세트산 에틸, 메틸에틸케톤 또는 다이클로로메테인인 [21]에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 의하여, 무기 질화물에 흡착성이 높은 표면 수식이 실시된 표면 수식 무기물이 제공된다. 또, 본 발

명은 상기 표면 수식 무기물의 간편한 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 표면 수식 무기물을 포함하는 수지 조성물은 열전도성이 양호한 열전도 재료 및 내구성이 높은 디바이스를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 알리자린 용액 및 산화 아연 첨가 후의 알리자린 용액의 여과액의 가시 흡수 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 2는 피렌의 각종 유도체에 각각 질화 붕소를 첨가한 후의 극대가 되는 특정 파장에서의 흡광도의 변화를 비교한 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 명세서에 있어서, "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다. 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴기"라는 기재는, "아크릴기 및 메타크릴기 중 어느 한쪽 또는 쌍방"의 의미를 나타낸다. "(메트)아크릴레이트" 등의 기재도 동일하다.

본 명세서에 있어서, "표면 수식"이란 표면의 적어도 일부에 유기물이 흡착되어 있는 상태를 의미한다. 흡착의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 결합되어 있는 상태이면 된다. 즉, 표면 수식은, 유기물의 일부가 탈리하여 얻어지는 유기기가 무기물 표면에 결합되어 있는 상태도 포함한다. 결합은, 공유 결합, 배위 결합, 이온 결합, 수소 결합, 판데르 발스 결합, 금속 결합 등, 어느 결합이어도 되지만, 공유 결합인 것이 바람직하다. 표면 수식은, 표면의 적어도 일부에 단분자막을 형성하도록 되어 있어도 된다. 단분자막은, 유기 분자의 화학 흡착에 의하여 형성되는 단층막이며, Self-Assembled Monolayer(SAM)로서 알려져 있다. 유기물은, 이른바 유기 화합물이며, 탄소 원자를 포함하는 화합물이고, 관례상 무기 화합물로 분류되는 일산화 탄소, 이산화 탄소, 탄산염 등을 제외한 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 표면 수식은, 표면의 일부만이어도 되고, 전체여도 된다.

본 명세서에 있어서, "표면 수식 무기물"은, 표면 수식되어 있는 무기물, 즉 무기물의 표면에 유기물이 흡착되어 있는 물질을 의미한다.

<무기물>

본 발명의 표면 수식 무기물에 있어서의 무기물로서는, 무기 질화물이 이용된다. 무기물은 무기 산화 질화물이어도 된다. 무기물의 형상은 특별히 한정되지 않고, 입자상이어도 되고, 필름 형상 혹은 판 형상이어도 된다.

입자는 미립상, 구상, 입방체상, 방추상, 인편상(鱗片狀), 응집상 또는 부정형상이면 된다.

무기 질화물은, 특별히 한정되지 않는다. 무기 질화물의 예로서는, 질화 붕소(BN), 질화 탄소(C₃N₄), 질화 규소(Si₃N₄), 질화 갈륨(GaN), 질화 인듐(InN), 질화 알루미늄(AlN), 질화 크로뮴(Cr₂N), 질화 구리(Cu₃N), 질화 철(Fe₄N), 질화 철(Fe₃N), 질화 란타넘(LaN), 질화 리튬(Li₃N), 질화 마그네슘(Mg₃N₂), 질화 몰리브데넘(Mo₂N), 질화 나이오븀(NbN), 질화 탄탈럼(TaN), 질화 타이타늄(TiN), 질화 텅스텐(W₂N), 질화 텅스텐(WN₂), 질화 이트륨(YN), 질화 지르코늄(ZrN) 등을 들 수 있다.

상기의 무기 질화물은, 단독으로 이용해도 되고, 복수를 조합하여 이용해도 된다.

본 발명의 표면 수식 무기물에 있어서의 무기 질화물은 알루미늄, 붕소 또는 규소를 포함하는 것이 바람직하고, 질화 알루미늄, 질화 붕소, 또는 질화 규소인 것이 바람직하다.

<알데하이드 화합물>

본 발명의 표면 수식 무기물의 표면 수식은 알데하이드 화합물을 이용하여 행해진다. 알데하이드 화합물은, 알데하이드기 부분으로 무기물 표면과 반응함으로써, 무기물을 표면 수식하고 있으면 된다. 알데하이드 화합물은, 예를 들면 이하 일반식 I로 나타나는 화합물이면 된다.

Z_Z-X_X-CHO 일반식 I

식 중, Z_Z는 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소시아네이트기, 카복실기, 무수 카복실산기, 옥세탄일기, 옥시란일기, (메트)아크릴레이트기, 및 수소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타낸다. X_X는 2가의 연

결기를 나타낸다.

- [0049] 또한, 본 명세서에 있어서, 옥시란일기는 에폭시기라고도 불리는 관능기이며, 옥사사이클로프로페인(옥시레인)을 포함하는 기이면 되고, 예를 들면 포화 탄화 수소환기의 인접하는 탄소 원자 2개가 옥소기(-O-)를 통하여 결합하여 옥시레인환을 형성하고 있는 기 등도 포함한다.
- [0050] 또, 본 명세서에 있어서, 관능기로서 "수산기"를 예로 들 때에는, 그 수산기는 페닐기 등의 방향족환에 직접 결합되어 있는 수산기인 것이 바람직하다. 또한, 무수 카복실산기는 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 피로멜리트산, 무수 트라이멜리트산 등의 산무수물로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 치환기이면 된다.
- [0051] X_n 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴렌기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는 헤테로아릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 연결기 A를 적어도 하나 포함한다. X_n 는 -O-, -CO-, -NH-, -CO-NH-, -COO-, 및 -O-COO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 연결기 B를 1개 이상 포함하고 있어도 된다. 즉, X_n 는 연결기 A, 2개 이상의 연결기 A의 조합으로 구성되는 연결기, 또는 1개 이상의 연결기 A 및 1개 이상의 연결기 B의 조합으로 구성되는 연결기이다.
- [0052] 상기의 치환기를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기에는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기 및 치환기를 갖고 있어도 되는 알켄일렌기가 포함된다.
- [0053] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 중 어느 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 1~30이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하다. 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트라이데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, 1-메틸뷰틸기, 아이소헥실기, 2-메틸헥실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다. 알킬기에 관한 상기 설명은 알킬기를 포함하는 알콕시기 등의 다른 기에 있어서도 동일하다. 또, 알킬렌기는 알킬기의 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이며, 알킬렌기의 예로서는 상기의 알킬기의 예의 각각으로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기를 들 수 있다.
- [0054] 본 명세서에 있어서, 알켄일기는 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 중 어느 것이어도 된다. 알켄일기의 탄소수는 2~30이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하다. 알켄일기의 구체예로서는, 바이닐기, 1-프로펜일기, 1-뷰텐일기, 1-메틸-1-프로펜일기, 1-사이클로펜텐일기, 1-사이클로헥센일기 등을 들 수 있다. 알켄일기에 관한 상기 설명은 알켄일기를 포함하는 다른 기에 있어서도 동일하다. 또, 알켄일렌기는 알켄일기의 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이며, 알켄일렌기의 예로서는 상기의 알켄일기의 예의 각각으로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기를 들 수 있다.
- [0055] 아릴기는 단환의 기여도 되고, 2 이상의 환을 포함하는 축합환의 기여도 된다. 아릴기의 탄소수는, 5~18이 바람직하고, 5~10이 보다 바람직하다. 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 인덴일기, 아세나프텐일기, 플루오렌일기, 피렌일기 등을 들 수 있다. 또, 아릴렌기는 아릴기의 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이며, 아릴렌기의 예로서는 상기의 아릴기의 예의 각각으로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기를 들 수 있다.
- [0056] 헤테로아릴기의 예에는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 포함하는 복소 방향환 상의 수소 원자를 1개 제외하고, 헤테로아릴기로 한 것을 들 수 있다. 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 포함하는 복소 방향환의 구체예로서는, 피롤, 피란, 싸이오펜, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 아이소옥사졸, 옥사다리아졸, 싸이아졸, 싸이아다리아졸, 인돌, 카바졸, 벤조피란, 다이벤조피란, 싸이아나프텐, 다이벤조싸이오펜, 인다졸벤즈이미다졸, 안트라닐, 벤즈아이소옥사졸, 벤즈옥사졸, 벤조싸이아졸, 퓨린, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 퀴놀린, 아크리딘, 아이소퀴놀린, 프탈라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 페난트롤린, 프테리딘 등을 들 수 있다. 또, 헤테로아릴렌기는 헤테로아릴기의 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이며, 헤테로아릴렌기의 예로서는 상기의 헤테로아릴기의 예의 각각으로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기를 들 수 있다.
- [0057] 본 명세서에 있어서, "치환기를 갖고 있어도 된다"라고 할 때의 치환기의 종류, 치환기의 위치, 치환기의 수는 특별히 한정되지 않는다. 치환기의 수는 예를 들면, 1개, 2개, 3개, 또는 그 이상이면 된다. 치환기의 예로서는 수소를 제거한 1가의 비금속 원자단을 들 수 있고, 예를 들면 이하의 치환기군 Y로부터 선택할 수 있다.

[0058] 치환기군 Y:

[0059] 할로젠 원자(-F, -Br, -Cl, -I), 하이드록실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 알킬다이싸이오기, 아릴다이싸이오기, 아미노기, N-알킬아미노기, N,N-다이알킬아미노기, N-아릴아미노기, N,N-다이아릴아미노기, N-알킬-N-아릴아미노기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, N-알킬카바모일옥시기, N-아릴카바모일옥시기, N,N-다이알킬카바모일옥시기, N,N-다이아릴카바모일옥시기, N-알킬-N-아릴카바모일옥시기, 알킬설펍시기, 아릴설펍시기, 아실싸이오기, 아실아미노기, N-알킬아실아미노기, N-아릴아실아미노기, 유레이도기, N'-알킬유레이도기, N',N'-다이알킬유레이도기, N'-아릴유레이도기, N',N'-다이아릴유레이도기, N'-알킬-N'-아릴유레이도기, N-알킬유레이도기, N-아릴유레이도기, N'-알킬-N-알킬유레이도기, N'-알킬-N-아릴유레이도기, N',N'-다이알킬-N-알킬유레이도기, N',N'-다이알킬-N-아릴유레이도기, N'-아릴-N-알킬유레이도기, N'-아릴-N-아릴유레이도기, N',N'-다이아릴-N-알킬유레이도기, N',N'-다이아릴-N-아릴유레이도기, N'-알킬-N'-아릴-N-알킬유레이도기, N'-알킬-N'-아릴-N-아릴유레이도기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, N-알킬-N-알콕시카보닐아미노기, N-알킬-N-아릴옥시카보닐아미노기, N-아릴-N-알콕시카보닐아미노기, N-아릴-N-아릴옥시카보닐아미노기, 폼일기, 아실기, 카복실기 및 그 공액염기기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 카바모일기, N-알킬카바모일기, N,N-다이알킬카바모일기, N-아릴카바모일기, N,N-다이아릴카바모일기, N-알킬-N-아릴카바모일기, 알킬설펍일기, 아릴설펍일기, 알킬설펍일기, 아릴설펍일기, 설펍기(-SO₃H) 및 그 공액염기기, 알콕시설펍일기, 아릴옥시설펍일기, 설펍나모일기, N-알킬설펍나모일기, N,N-다이알킬설펍나모일기, N-아릴설펍나모일기, N,N-다이아릴설펍나모일기, N-알킬-N-아릴설펍나모일기, 설펍파모일기, N-알킬설펍파모일기, N,N-다이알킬설펍파모일기, N-아릴설펍파모일기, N,N-다이아릴설펍파모일기, N-알킬-N-아릴설펍파모일기, N-아실설펍파모일기 및 그 공액염기기, N-알킬설펍일설펍파모일기(-SO₂NHSO₂(alkyl)) 및 그 공액염기기, N-아릴설펍일설펍파모일기(-SO₂NHSO₂(aryl)) 및 그 공액염기기, N-알킬설펍일카바모일기(-CONHSO₂(alkyl)) 및 그 공액염기기, N-아릴설펍일카바모일기(-CONHSO₂(aryl)) 및 그 공액염기기, 알콕시실릴기(-Si(Oalkyl)₃), 아릴옥시실릴기(-Si(Oaryl)₃), 하이드록시실릴기(-Si(OH)₃) 및 그 공액염기기, 포스포노기(-PO₃H₂) 및 그 공액염기기, 다이알킬포스포노기(-PO₃(alkyl)₂), 다이아릴포스포노기(-PO₃(aryl)₂), 알킬아릴포스포노기(-PO₃(alkyl)(aryl)), 모노알킬포스포노기(-PO₃H(alkyl)) 및 그 공액염기기, 모노아릴포스포노기(-PO₃H(aryl)) 및 그 공액염기기, 포스포노옥시기(-OPO₃H₂) 및 그 공액염기기, 다이알킬포스포노옥시기(-OPO₃(alkyl)₂), 다이아릴포스포노옥시기(-OPO₃(aryl)₂), 알킬아릴포스포노옥시기(-OPO₃(alkyl)(aryl)), 모노알킬포스포노옥시기(-OPO₃H(alkyl)) 및 그 공액염기기, 모노아릴포스포노옥시기(-OPO₃H(aryl)) 및 그 공액염기기, 사이아노기, 나이트로기, 아틸기, 알켄일기 및 알카인일기.

[0060] 또, 이들 치환기는 가능하다면 치환기끼리, 또는 치환되어 있는 기와 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0061] 일반식 I 중의 X_x로서는, 적어도 하나의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기를 포함하는 연결기가 바람직하다. 2개의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기가 -COO-로 연결되어 있는 부분 구조를 갖는 연결기가 보다 바람직하다. 또, X_x로서는, 무치환의 페닐렌기를 포함하는 연결기가 바람직하고, 이 무치환의 페닐렌기가 알데하이드기 유래의 탄소 원자에 직접 결합되어 있는 것이 특히 바람직하다.

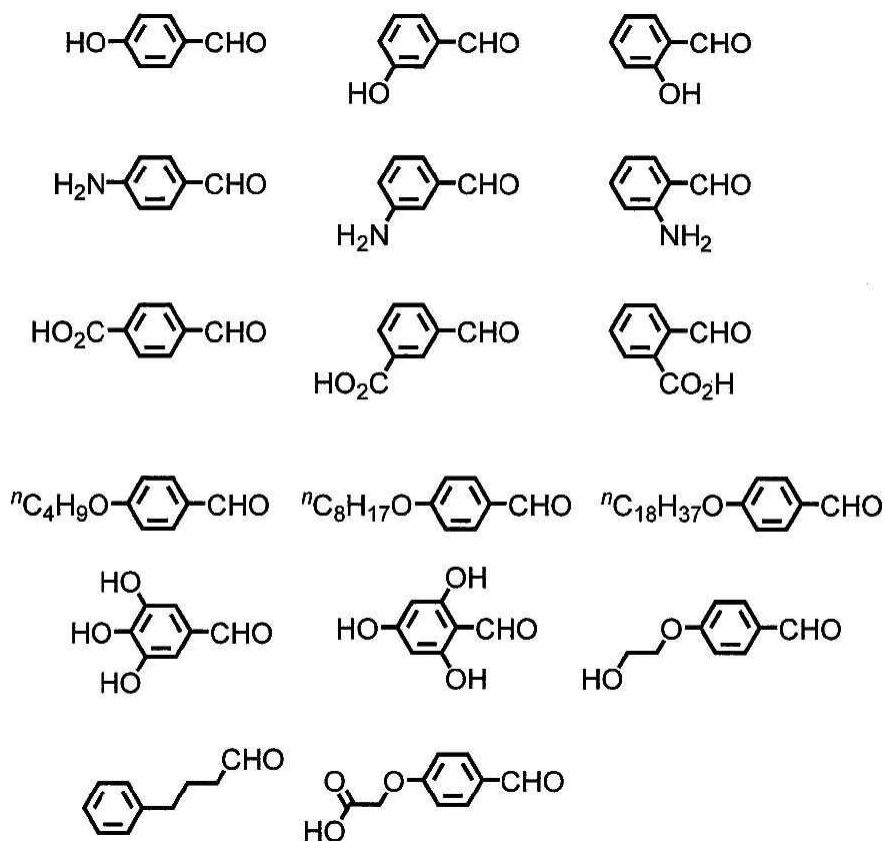
[0062] 일반식 I 중의 Z_z로서는, 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 무수 카복실산기가 보다 바람직하고, 아미노기, 싸이올기, 수산기가 더 바람직하다. 또, 특히 수지 조성물이 경화제로서, 아미노기, 싸이올기, 수산기, 아이소사이아네이트기, 카복실기, 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 경화제를 포함하는 경우에 있어서는, 일반식 I 중의 Z_z는 옥시란일기인 것도 바람직하다.

[0063] 알데하이드 화합물은, 쇠상의 구조를 갖고 있는 것도 바람직하다. 단분자막을 형성하기 쉽기 때문이다.

[0064] 이하에 일반식 I로 나타나는 알데하이드 화합물의 바람직한 예를 나타내지만, 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

[0065]

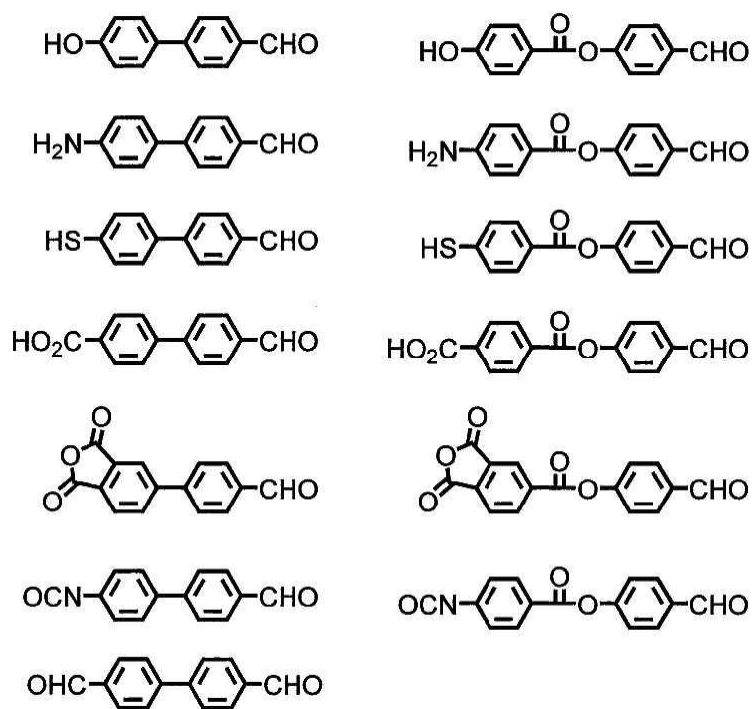
[화학식 1]



[0066]

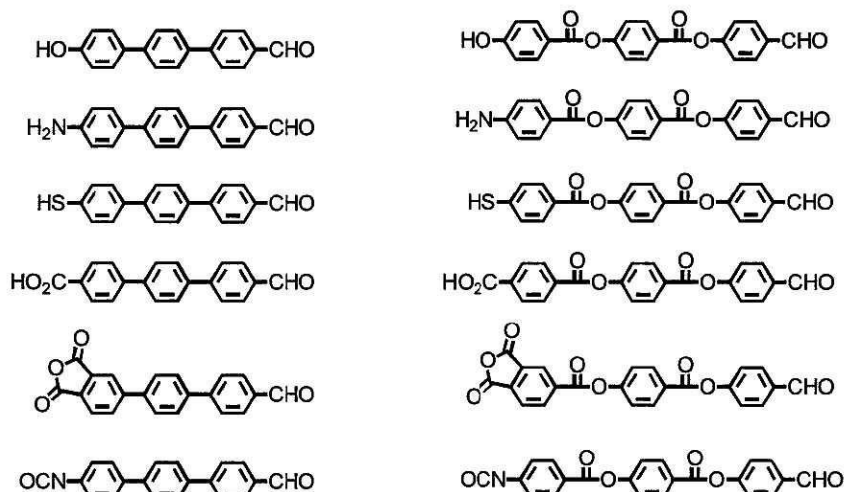
[0067]

[화학식 2]



[0068]

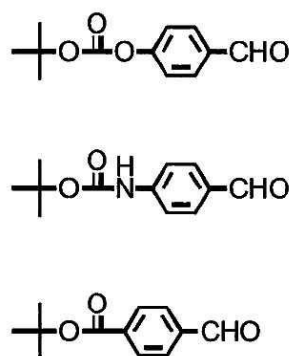
[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] 무기물과 접촉시킴으로써 또는 용매 중에서, 용이하게 분해되어 일반식 I로 나타나는 알데하이드 화합물을 부여하는 알데하이드 화합물도 바람직하다. 이와 같은 화합물의 예로서는 이하를 들 수 있다.

[0072] [화학식 4]



[0073]

[0074] 또, 알데하이드 화합물은 단환 방향환을 2개 이상 포함하는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 단환 방향환을 2개 이상 포함하는 구조에 의하여, 무기 질화물에 대한 흡착성을 보다 높게 할 수 있다. 무기 질화물에 대한 흡착성이 높아지면 무기 질화물끼리의 응집이 억제되어, 경화물 중에서 무기 질화물이 균일하게 분산하게 된다. 그 결과, 경화물의 열전도율이 향상된다.

[0075]

본 명세서에 있어서 단환 방향환은, 축합하고 있지 않은 단환의 방향환 또는 축합환 중의 개개의 단환의 방향환을 의미한다. 환을 구성하는 원자가 수로서는, 특별히 한정되지 않지만, 5~18 정도이면 되고, 5~10이 바람직하며, 5~6이 보다 바람직하다. 단환 방향환으로서는 탄소만으로 이루어지는 방향환이어도 되고, 환 구조에 탄소 이외의 원소를 포함하는 복소 방향환이어도 된다. 환 구조가 탄소만으로 이루어지는 방향환으로서는 벤젠환을 들 수 있다. 복소 방향환으로서는, 황 원자, 질소 원자, 및 산소 원자로부터 선택되는 원자를 1개 또는 2개 이상 포함하는 방향환을 들 수 있다. 복소 방향환으로서는, 황 원자를 포함하는 것이 바람직하고, 황 원자를 1개 포함하는 것이 보다 바람직하다. 복소 방향환의 구체예로서는, 싸이오펜환, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 퓨란환, 아이소싸이아졸환, 아이소옥사졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환 등을 들 수 있다. 방향환으로서는, 벤젠환 또는 싸이오펜환이 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다. 알데하이드 화합물은 단환 방향환을 3개 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 4개 이상 포함하는 것이 더 바람직하다. 알데하이드 화합물은, 단환 방향환을 2개 이상 포함하는 구조를 갖는 구조로서, 2개 이상의 단환 방향환이 축합한 축합환을 갖고 있는 것도 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 축합환에 대해서는 축합한 단환 방향환의 수를 단환 방향환의 수로서 계산한다. 즉, 예를 들면 3개의 단환 방향환이 축합한 축합환을 1개 갖는 알데하이드 화합물은 단환 방향환을 3개 포함한다. 본 명세서에 있어서, 특히 축합하고 있지 않은 단환 방향환의 수에 대하여 기재할 때에, "비축합 단환 방향환"이라는 기재를 이용하는 경우가 있다. 축합환으로서는, 3개 이상의 단환 방향환이 축합한 환이 보다 바람직하고, 4개 이상의 단환 방향환이 축합한 환이 더 바람직하다. 축합환을 형성하는 각 단환 방향환은 동일

해도 되고 달라도 된다. 축합환으로서는, 벤젠환이 3개 이상 축합한 환이 특히 바람직하다.

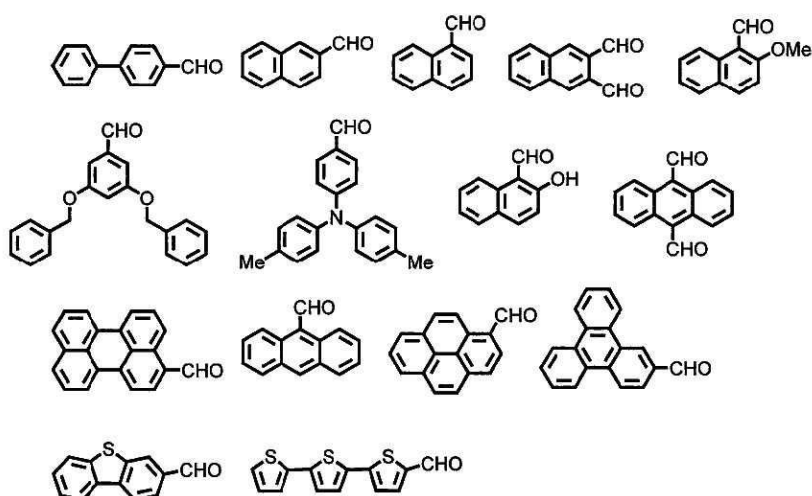
[0076] 알데하이드 화합물은 평면성이 높은 골격을 갖는 것이 바람직하다. 축합환은 평면성이 높아 바람직하다. 축합환을 구성하는 환의 수가 동일한 경우는, 보다 평면성이 높은 구조인 것이 바람직하다.

[0077] 벤젠환을 2개 이상 포함하는 구조를 갖는 알데하이드 화합물에 있어서, 알데하이드기는 벤젠환에 직접 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0078] 벤젠환을 2개 이상 포함하는 구조를 갖는 알데하이드 화합물은, 일반식 I로 나타나는 화합물이어도 된다. 즉, 일반식 I 중의 X_X 가 벤젠환을 2개 이상 포함하는 연결기여도 된다. 일반식 I 중의 X_X 가 벤젠환을 2개 이상 포함하는 연결기인 경우, 일반식 I 중의 Z_L 는 수소 원자인 것도 바람직하다.

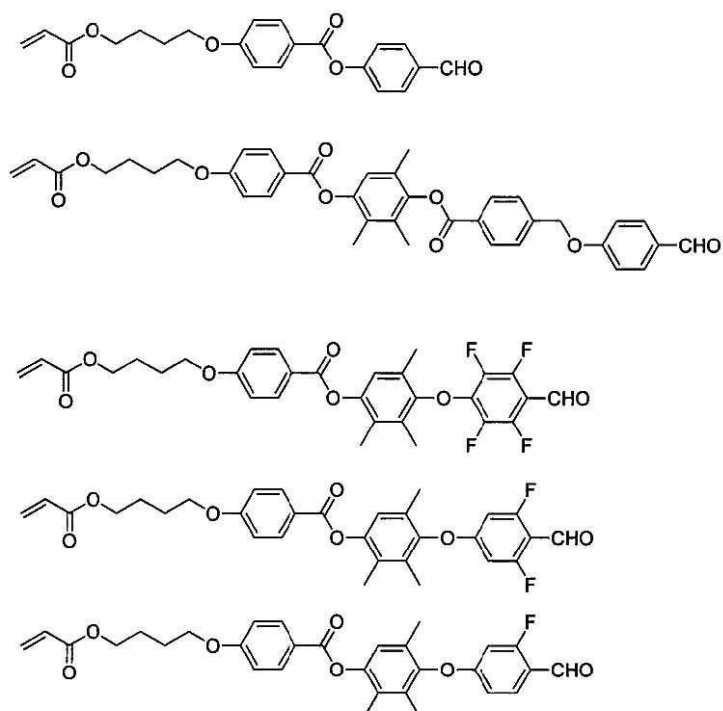
[0079] 벤젠환을 2개 이상 포함하는 구조를 갖는 알데하이드 화합물의 예를 이하에 나타내지만, 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] [화학식 5]



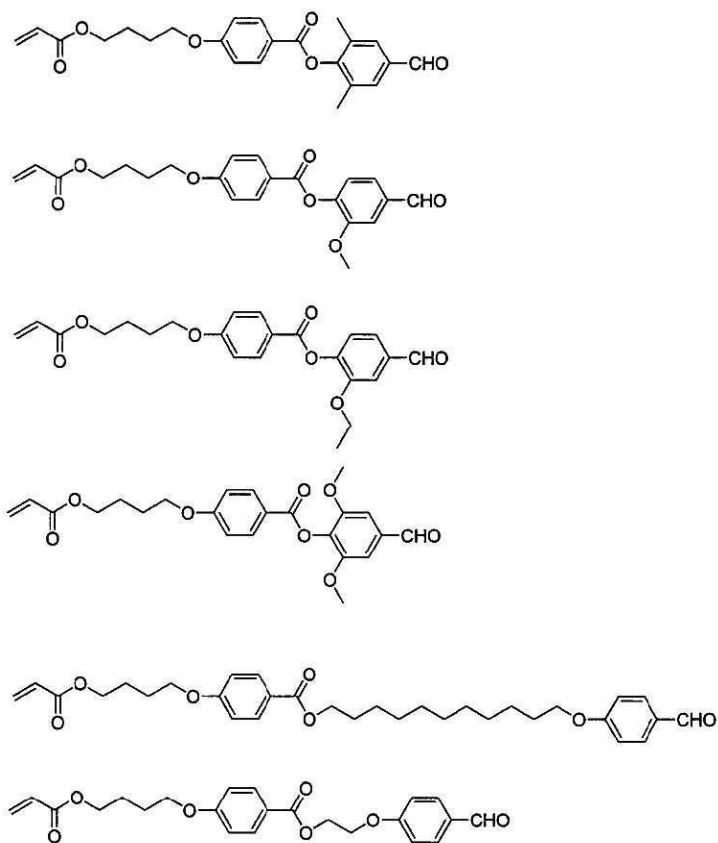
[0081]

[0082] [화학식 6]



[0083]

[0084] [화학식 7]



[0085]

[0086] 알데하이드 화합물은, 상술과 같이 구조의 평면성이 높을수록, 무기 질화물에 대한 흡착성이 높은 경향이 있다. 마찬가지로, 전자 밀도가 높을수록 무기 질화물에 대한 흡착성이 높고, 분자량에 대하여 부피가 낮은 골격일수록 무기 질화물에 대한 흡착성이 높은 경향이 있다.

[0087] 알데하이드 화합물로서는, 시판 중인 알데하이드 화합물을 그대로 이용해도 되고, 합성해도 된다. 방향족 알데하이드는 대응하는 화합물의 Vilsmeier(빌스마이어) 반응에 의하여 합성할 수 있다. 또, 지방족 알데하이드는 대응하는 화합물의 산화 반응에 의하여 합성할 수 있다.

[0088] <표면 수식 무기물>

[0089] 표면 수식 무기물에 있어서, 알데하이드 화합물은, 무기 질화물을 표면 수식하고 있다. 알데하이드 화합물은, 무기 질화물과 화학 반응하여, 표면 수식을 달성하고 있는 것이 바람직하다. 알데하이드 화합물은 무기물 표면의 $-NH_2$ 기와 반응하여, $-N=CH-$ 로 나타나는 결합을 형성한다고 추측된다. 이와 같은 결합을 통하여, 예를 들면 알데하이드 화합물로서, 일반식 I로 나타나는 화합물을 이용한 경우, Z_2-X_1 로 나타나는 유기쇄가 무기 질화물 표면에 존재할 수 있다. 유기쇄는, 바람직하게는 정렬하여, 단분자막을 형성하고 있으면 된다.

[0090] 본 발명의 표면 수식 무기물의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 입자상이어도 되고, 필름 형상 혹은 판 형상이어도 된다. 입자상의 표면 수식 무기물은 분산 등의 처리를 이용하여 또한 미립자로 되어 있어도 된다. 또, 표면 수식 무기물은 나노 시트, 나노 튜브, 나노 로드 등의 형상이어도 된다.

[0091] <표면 수식 무기물의 제조 방법>

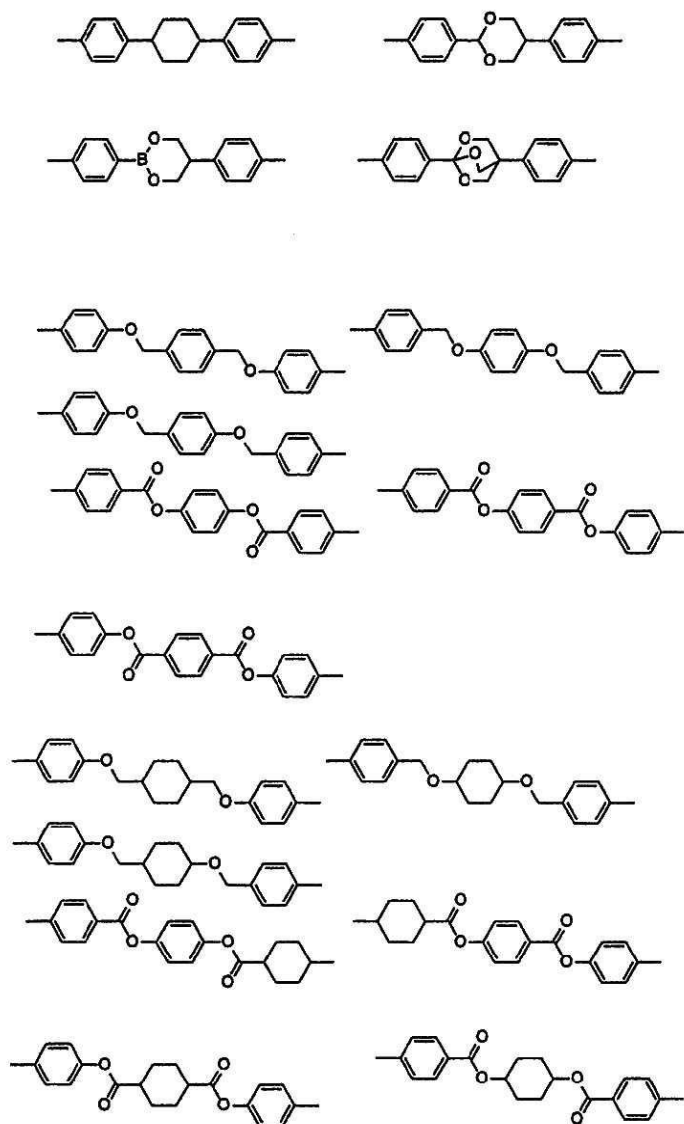
[0092] 표면 수식 무기물은, 무기 질화물을 알데하이드 화합물과 접촉시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다. 무기 질화물과 알데하이드 화합물의 접촉은, 예를 들면 무기 질화물 및 알데하이드 화합물을 포함하는 용액을 교반함으로써 행할 수 있다. 특히, 무기 질화물이 입자상인 경우, 교반으로 상기 접촉을 하는 것이 바람직하다.

[0093] 상기 용액의 용매는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 용매인 것이 바람직하다. 유기 용매의 예로서는, 아세트산 에틸, 메틸에틸케톤(MEK), 다이클로로메테인, 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 들 수 있다.

- [0094] 상기 용액은, 후술하는 수지 바인더 등의 그 외의 성분을 포함하는 것이어도 된다. 무기 질화물, 알데하이드 화합물, 및 수지 바인더를 포함하는 조성물로는, 용이하게 표면 수식 무기물 및 수지 바인더를 포함하는 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0095] 무기 질화물과 알데하이드 화합물의 혼합비는, 무기 질화물의 구조, 표면적, 알데하이드 화합물의 분자의 액세스비 등의 구조를 고려하여 결정하면 된다.
- [0096] 교반 조건은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 실온하여도 되고, 교반 회전수 50rpm 정도의 교반을 1~10초 정도 행해도 된다.
- [0097] <수지 조성물>
- [0098] 본 발명의 표면 수식 무기물은 상기와 같은 알데하이드 화합물을 이용하여 무기 질화물이 표면 수식되어 있음으로써, 무기 질화물의 유기 용매, 수용매, 수지 등에 대한 분산 성능이 개선되어 있다. 이것을 이용하여, 수식 무기물은 추가로 수지 바인더와 혼합하여 수지 조성물로서 다양한 용도에 적용할 수 있다.
- [0099] 수지 바인더는, 옥세탄일기, 옥시란일기, 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖는 주제(主劑)이면 된다.
- [0100] 수지 조성물은 표면 수식 무기물을 1종 포함하고 있어도 되고 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 또, 수지 조성물은 수지 바인더를 1종 포함하고 있어도 되고 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0101] 수지 조성물은 표면 수식 무기물 및 수지 바인더(주제) 외에, 경화제, 경화 촉진제, 중합 개시제 등을 포함하고 있어도 된다. 본 명세서에 있어서, 경화제는, 수산기, 아미노기, 싸이올기, 아이소시아아네이트기, 카복실기 및 무수 카복실산기로부터 선택되는 관능기를 갖는 화합물을 의미하고, 주제는 (메트)아크릴기, 옥시란일기, 및 옥세탄일기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0102] 또한, 수지 조성물은 주제만을 포함하고 있어도 되고, 주제 및 경화제를 포함하고 있어도 된다.
- [0103] [주제: 수지 바인더]
- [0104] 주제의 예로서는, 공지의 각종 에폭시 수지 모노머 또는 아크릴 수지 모노머를 들 수 있다. 예를 들면, 일본 특허공보 제4118691호의 0028에 기재된 에폭시 수지 모노머 및 아크릴 수지 모노머, 일본 공개특허공보 2008-13759호의 0006~0011에 기재된 에폭시 화합물, 일본 공개특허공보 2013-227451호의 0032~0100에 기재된 에폭시 수지 혼합물 등도 이용할 수 있다. 주제로서는, 후술하는 액정 화합물을 이용해도 된다.
- [0105] 주제는 수지 조성물 중에 수지 조성물 중의 총 고형분 질량(용매를 제외한 질량)에 대하여, 10질량%~90질량%로 포함되어 있는 것이 바람직하고, 20질량%~70질량%로 포함되어 있는 것이 보다 바람직하며, 30질량%~60질량%로 포함되어 있는 것이 더 바람직하다.
- [0106] (액정 화합물)
- [0107] 주제로서는, 액정 화합물을 이용해도 된다. 액정 화합물은, 봉상 액정 화합물 또는 원반상 액정 화합물 중 어느 것이어도 된다.
- [0108] --봉상 액정 화합물--
- [0109] 봉상 액정 화합물로서는, 아조메타인류, 아족시류, 사이아노바이페닐류, 사이아노페닐에스터류, 벤조산 에스터류, 사이클로헥세인카복실산 페닐에스터류, 사이아노페닐사이클로헥세인류, 사이아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐다이옥세인류, 톨란류 및 알켄일사이클로헥실벤조나이트릴류가 바람직하게 이용된다. 이상과 같은 저분자 액정 화합물뿐만 아니라, 고분자 액정 화합물도 이용할 수 있다. 상기 고분자 액정 화합물은, 저분자의 반응성기를 갖는 봉상 액정 화합물이 중합한 고분자 화합물이다. 특히 바람직하게 이용되는 봉상 액정 화합물로서는, 하기 일반식 (XXI)로 나타나는 봉상 액정 화합물을 들 수 있다.
- [0110] 일반식 (XXI): $Q^1-L^{111}-A^{111}-L^{113}-M-L^{114}-A^{112}-L^{112}-Q^2$
- [0111] 식 중, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로, 중합성기이며, L^{111} , L^{112} , L^{113} 및 L^{114} 는 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. A^{111} 및 A^{112} 는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 2~20의 스페이서기를 나타낸다. M은 메소젠기를 나타낸다.

- [0112] Q^1 및 Q^2 중 적어도 하나는 옥시란일기인 것이 바람직하고, 모두 옥시란일기인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] L^{111} , L^{112} , L^{113} 및 L^{114} 로 나타나는 2가의 연결기로서는, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-NR^{112}-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-CO-NR^{112}-$, $-NR^{112}-CO-$, $-O-CO-$, $-O-CO-NR^{112}-$, $-NR^{112}-CO-O-$, 및 $NR^{112}-CO-NR^{112}-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기인 것이 바람직하다. 상기 R^{112} 는 탄소 원자수가 1~7의 알킬기 또는 수소 원자이다. 상기 식 (XXI) 중, Q^1-L^{111} 및 Q^2-L^{112} 는, $CH_2=CH-CO-O-$, $CH_2=C(CH_3)-CO-O-$ 및 $CH_2=C(Cl)-CO-O-CO-O-$ 가 바람직하고, $CH_2=CH-CO-O-$ 가 가장 바람직하다.
- [0114] A^{111} 및 A^{112} 는 탄소 원자수 2~20을 갖는 스페이서기를 나타낸다. 탄소 원자수 2~12의 알킬렌기, 알켄일렌기, 및 알카인일렌기가 바람직하고, 특히 알킬렌기가 바람직하다. 스페이서기는 쇠상인 것이 바람직하고, 인접하고 있지 않는 산소 원자 또는 황 원자를 포함하고 있어도 된다. 또, 상기 스페이서기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 할로젠 원자(불소, 염소, 브로민), 사이아노기, 메틸기, 에틸기가 치환되어 있어도 된다.
- [0115] M으로 나타나는 메소젠기로서는, 모든 공지의 메소젠기를 들 수 있다. 특히 하기 일반식 (XXII)로 나타나는 기가 바람직하다.
- [0116] 일반식 (XXII): $-(W^1-L^{115})_n-W^2-$
- [0117] 식 중, W^1 및 W^2 는 각각 독립적으로, 2가의 환상 알킬렌기 혹은 환상 알켄일렌기, 2가의 아릴기 또는 2가의 헤테로환기를 나타내고, L^{115} 는 단결합 또는 연결기를 나타내며, 연결기의 구체예로서는, 상기 식 (I) 중, $L^{111} \sim L^{114}$ 로 나타나는 기의 구체예, $-CH_2-O-$, 및 $-O-CH_2-$ 를 들 수 있다. n은 1, 2 또는 3을 나타낸다.
- [0118] W^1 및 W^2 로서는, 1,4-사이클로헥세인다이일, 1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-다이일, 피리딘-2,5-다이일, 1,3,4-싸이아다리아졸-2,5-다이일, 1,3,4-옥사다리아졸-2,5-다이일, 나프탈렌-2,6-다이일, 나프탈렌-1,5-다이일, 싸이오펜-2,5-다이일, 피리다진-3,6-다이일을 들 수 있다. 1,4-사이클로헥세인다이일의 경우, 트랜스체 및 시스체의 구조 이성체가 있지만, 어느 쪽의 이성체여도 되고, 임의의 비율의 혼합물이어도 된다. 트랜스체인 것이 보다 바람직하다. W^1 및 W^2 는 각각 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 할로젠 원자(불소, 염소, 브로민, 아이오딘), 사이아노기, 탄소 원자수 1~10의 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기 등), 탄소 원자수 1~10의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기 등), 탄소 원자수 1~10의 아실기(폼일기, 아세틸기 등), 탄소 원자수 1~10의 알콕시카보닐기(메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기 등), 탄소 원자수 1~10의 아실옥시기(아세틸옥시기, 프로피온일옥시기 등), 나이트로기, 트라이플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 일반식 (XXII)로 나타나는 메소젠기의 기본 골격으로 바람직한 것을 이하에 예시한다. 이들에 상기 치환기가 치환되어 있어도 된다.

[0120] [화학식 8]



[0121]

[0122] 또한, 일반식 (XXI)로 나타나는 화합물은, 일본 공표특허공보 평11-513019호(W097/00600)에 기재된 방법을 참조하여 합성할 수 있다.

[0123] 봉상 액정 화합물은, 일본 공개특허공보 평11-323162호, 일본 특허공보 4118691호에 기재된 메소겐기를 갖는 모노머여도 된다.

[0124] --원반상 액정 화합물--

[0125] 원반상 액정 화합물은 적어도 부분적으로 원반상 구조를 갖는다. 원반상 구조는, 적어도 방향족환을 갖고, 분자간의 π - π 상호 작용에 근거하는 스택킹 구조의 형성에 의하여 기둥상 구조를 형성할 수 있는 화합물을 말한다. 원반상 구조로서, 구체적으로는, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 7990-7993 또는 일본 공개특허공보 평7-306317호에 기재된 트라이페닐렌 구조나, 일본 공개특허공보 2007-2220호, 일본 공개특허공보 2010-244038호에 기재된 3치환 벤젠 구조 등을 들 수 있다.

[0126] 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 상기의 원반상 구조를 갖는 화합물로서 액정성을 갖지 않는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

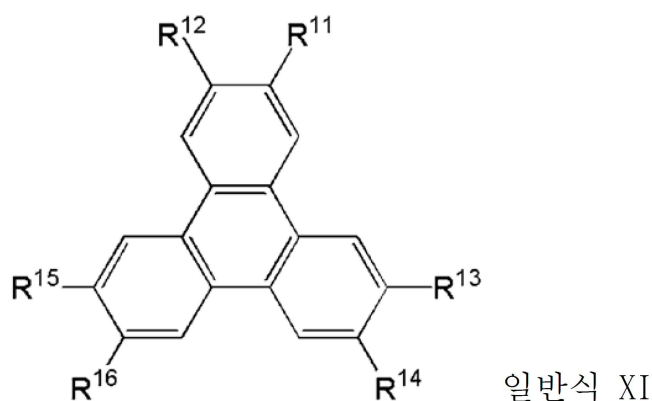
[0127] 본 발명자는, 원반상 구조를 갖는 화합물이, 높은 열전도성을 부여하는 것을 발견했다. 특정 이론에 구애되는 것은 아니지만, 상기의 높은 열전도성은, 봉상 화합물이 직선적(일차원적)으로밖에 열전도할 수 없는 것에 반하여, 원반상 화합물은 법선 방향으로 평면적(이차원적)으로 열전도할 수 있기 때문에, 열전도 패스가 증가하여 열전도율이 향상되기 때문이라고 생각된다.

[0128] 또, 원반상 구조를 갖는 화합물의 첨가에 의하여 수지 조성물의 경화물의 내열성을 높일 수 있다. 내열성 향상을 위하여, 원반상 구조를 갖는 화합물은 3개 이상의 관능기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0129] 원반상 액정 화합물은 3개 이상의 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 3개 이상의 관능기를 갖는 모노머를 포함하는 수지 조성물의 경화물은 유리 전이 온도가 높고, 내열성이 높은 경향이 있다. 원반상 화합물은 봉상의 구조를 갖는 화합물과 비교하여, 메소겐 부분의 특성에 영향을 주지 않아 3개 이상의 관능기를 갖기 쉽다. 원반상 화합물이 갖는 관능기의 수는 8개 이하인 것이 바람직하고, 6개 이하인 것이 보다 바람직하다. 관능기는 모두 옥시란일기인 것이 바람직하다.

[0130] 원반상 화합물로서는 이하의 일반식 (XI)로 나타나는 화합물 또는 일반식 (XII)로 나타나는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0131] [화학식 9]



[0132]

[0133] 식 중, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ 또는 $*-X^{12}-Y^{12}$ 를 나타내고, *는 트라이페닐렌환과의 결합 위치를 나타내며, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 중 2개 이상은 $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ 이고, X^{11} 및 X^{12} 는 각각 독립적으로, 단결합, $-O-$, $-C(=O)-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)O-$, $-OC(=O)NH-$, $-OC(=O)S-$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NH-$, $-C(=O)S-$, $-NHC(=O)-$, $-NHC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$, $-NHC(=O)S-$, $-S-$, $-SC(=O)-$, $-SC(=O)O-$, $-SC(=O)NH-$, 또는 $-SC(=O)S-$ 를 나타내며, L^{11} 은 2가의 연결기 또는 단결합을 나타내고, P^{11} 은 (메트)아크틸기, 옥시란일기, 옥세탄일기, 수산기, 아미노기, 싸이올기, 아이소시아네이트기, 카복실기 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 나타내며, Y^{12} 는 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기에 있어서 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-C(=O)-$, $-OC(=O)-$, 또는 $-C(=O)O-$ 로 치환된 기를 나타낸다.

[0134] R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 은 3개 이상이 $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ 인 것이 바람직하다. 특히 R^{11} , R^{12} 중 어느 하나 이상, R^{13} , R^{14} 중 어느 하나 이상, 및 R^{15} , R^{16} 중 어느 하나 이상이 $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ 인 것이 바람직하다. R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 이 모두 $*-X^{11}-L^{11}-P^{11}$ 인 것이 더 바람직하고, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{16} 이 모두 동일한 것이 특히 바람직하다.

[0135] X^{11} 및 X^{12} 로서는, 각각 독립적으로, $-O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)O-$, $-OC(=O)NH-$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NH-$, $-NHC(=O)-$, 또는 $NHC(=O)O-$ 가 바람직하고, $-OC(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)NH-$, 또는 $C(=O)NH-$ 가 보다 바람직하며, $-C(=O)O-$ 가 특히 바람직하다.

[0136] L^{11} 은 X^{11} 과 P^{11} 을 연결하는 2가의 연결기 혹은 단결합을 나타낸다. 2가의 연결기로서는, $-O-$, $-OC(=O)-$, $-C(=O)O-$, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~8, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6)의 알킬렌기, 탄소수 6~20(바람직하게는 탄소수 6~14, 보다 바람직하게는 탄소수 6~10)의 아릴렌기, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있고, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기가 바람직하다. 탄소수 6~20의 아릴

렌기로서는, 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-나프틸렌기, 1,5-나프틸렌기, 안트라센일렌기 등을 들 수 있고, 1,4-페닐렌기가 바람직하다.

[0137] 상기 알킬렌기 및 상기 아릴렌기는 각각 치환기를 갖고 있어도 된다. 여기에서의 치환기로서는 후술하는 치환기 군 Y에 나타내는 치환기 외에, 알킬기, 알켄일기가 포함된다. 치환기의 수는 1~3인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다. 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다. 여기에서의 치환기로서는 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 알킬렌기 및 아릴렌기는 무치환인 것도 바람직하다. 특히 알킬렌기는 무치환인 것이 바람직하다.

[0138] P^{11} 은 (메트)아크릴기, 옥시란일기, 옥세탄일기, 수산기, 아미노기, 싸이올기, 아이소사이아네이트기, 카복실기 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 나타낸다. P^{11} 은 옥시란일기인 것이 바람직하다.

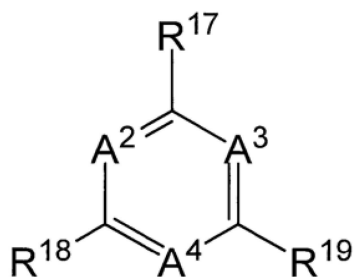
[0139] 또한, P^{11} 이 수산기일 때, L^{11} 은 아릴렌기를 포함하고, 이 아릴렌기는 P^{11} 과 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0140] Y^{12} 는 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기에 있어서 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -C(=O)-, -OC(=O)-, 또는 -C(=O)O-로 치환된 기를 나타낸다. Y^{12} 가 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기에 있어서 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -C(=O)-, -OC(=O)-, 또는 -C(=O)O-로 치환된 기의 경우, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. 탄소수 1~20의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, n-펜틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-다이메틸프로필기, n-헥실기, 아이소헥실기, 직쇄상 또는 분기쇄상의 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 또는 도데실기를 들 수 있다. 환상의 알킬기의 탄소수는, 3~20이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하며, 또 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하며, 6 이하가 더 바람직하다. 환상의 알킬기의 예로서는, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기를 들 수 있다.

[0141] Y^{12} 로서는, 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 알킬렌옥사이드기가 바람직하고, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 에틸렌옥사이드기 혹은 프로필렌옥사이드기가 보다 바람직하다.

[0142] 상기 일반식 (XI)로 나타나는 화합물의 구체예에 대해서는, 일본 공개특허공보 평7-281028호의 단락 번호 0028~0036, 일본 공개특허공보 평7-306317호, 일본 공개특허공보 2005-156822호의 단락 번호 0016~0018, 일본 공개특허공보 2006-301614호의 단락 번호 0067~0072, 및 액정 편람(헤이세이 12년 마루젠 가부시기가이샤 발간) 330페이지~333페이지에 기재된 것을 참조할 수 있다.

[0143] [화학식 10]



일반식 (XII)

[0144]

[0145] 식 중, A^2 , A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 -CH= 또는 -N=을 나타내고, R^{17} , R^{18} , 및 R^{19} 는 각각 독립적으로, $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n21}-L^{21}-P^{21}$ 또는 $*-X^{211}-(Z^{22}-X^{222})_{n22}-Y^{22}$ 를 나타내며, *는 중심환과의 결합 위치를 나타내고, R^{17} , R^{18} , 및 R^{19} 중 2개 이상은 $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n21}-L^{21}-P^{21}$ 이며, X^{211} , 및 X^{212} 는 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-, -OC(=O)NH-, -OC(=O)S-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -C(=O)S-, -NHC(=O)-, -NHC(=O)O-,

$-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(=\text{O})\text{S}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SC}(=\text{O})-$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{SC}(=\text{O})\text{NH}-$, 또는 $\text{SC}(=\text{O})\text{S}-$ 를 나타내고, Z^{21} 및 Z^{22} 는 각각 독립적으로, 5원환 혹은 6원환의 방향족기, 또는 5원환 혹은 6원환의 비방향족기를 나타내며, L^{21} 은 X^{212} 와 P^{21} 을 연결하는 2가의 연결기 혹은 단결합을 나타내고, P^{21} 은 (메트)아크릴기, 옥시란일기, 옥세탄일기, 수산기, 아미노기, 싸이올기, 아이소시아아네이트기, 카복실기 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 나타내며, Y^{22} 는 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기에 있어서 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$, 또는 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 로 치환된 기를 나타내고, n^{21} 및 n^{22} 는 각각 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내며, n^{21} 및 n^{22} 가 2 이상인 경우의 복수 개 있는 $Z^{21}-X^{212}$ 및 $Z^{22}-X^{222}$ 는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0146] R^{17} , R^{18} , 및 R^{19} 는, 모두 $*-X^{211}-(Z^{21}-X^{212})_{n21}-L^{21}-P^{21}$ 인 것이 바람직하다. R^{17} , R^{18} , 및 R^{19} 는 모두 동일한 것이 보다 바람직하다.

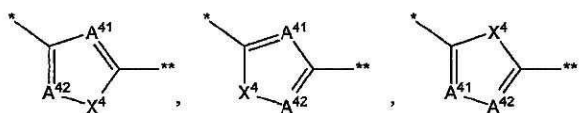
[0147] X^{211} , X^{212} , X^{221} 및 X^{222} 로서는, 단결합, $-\text{OC}(=\text{O})-$ 가 바람직하다.

[0148] Z^{21} 및 Z^{22} 는 각각 독립적으로, 5원환 혹은 6원환의 방향족기, 또는 5원환 혹은 6원환의 비방향족기를 나타내고, 예를 들면 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 복소환기 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 방향족기 및 비방향족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 여기에서의 치환기로서는 후술하는 치환기군 Y에 나타내는 치환기 외에, 알킬기, 알켄일기가 포함된다. 치환기는 1개 또는 2개인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다. 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다. 여기에서의 치환기로서는 할로젠 원자 또는 메틸기가 바람직하다. 할로젠 원자로서는 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하다. 상기 방향족기 및 비방향족기는 무치환인 것도 바람직하다.

[0150] 복소환으로서, 예를 들면 이하의 복소환을 들 수 있다.

[0151] [화학식 11]



[0152]

[0153] 식 중, *는 X^{211} 에 결합되는 부위를 나타내고, **는 X^{212} 에 결합되는 부위를 나타내며; A^{41} 및 A^{42} 는 각각 독립적으로 메타인 또는 질소 원자를 나타내고, X^4 는 산소 원자, 황 원자, 메틸렌 또는 이미노를 나타낸다.

[0154] A^{41} 및 A^{42} 는 적어도 한쪽이 질소 원자인 것이 바람직하고, 양쪽 모두가 질소 원자인 것이 보다 바람직하다. 또, X^4 는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0155] L^{21} 은 각각 독립적으로, X^{212} 와 P^{21} 을 연결하는 2가의 연결기 혹은 단결합을 나타내고, 일반식 (XI)에 있어서의 L^{11} 과 동의이다. L^{21} 로서는, $-\text{O}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~8, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6)의 알킬렌기, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하다.

[0156] P^{21} 은 각각 독립적으로 관능기를 나타내고, 일반식 (XI)에 있어서의 P^{11} 과 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0157] Y^{22} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기에 있어서 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$, 또는 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 로 치환된 기를 나타내고, 일반식 (XI)에 있어서의 Y^{12} 와 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

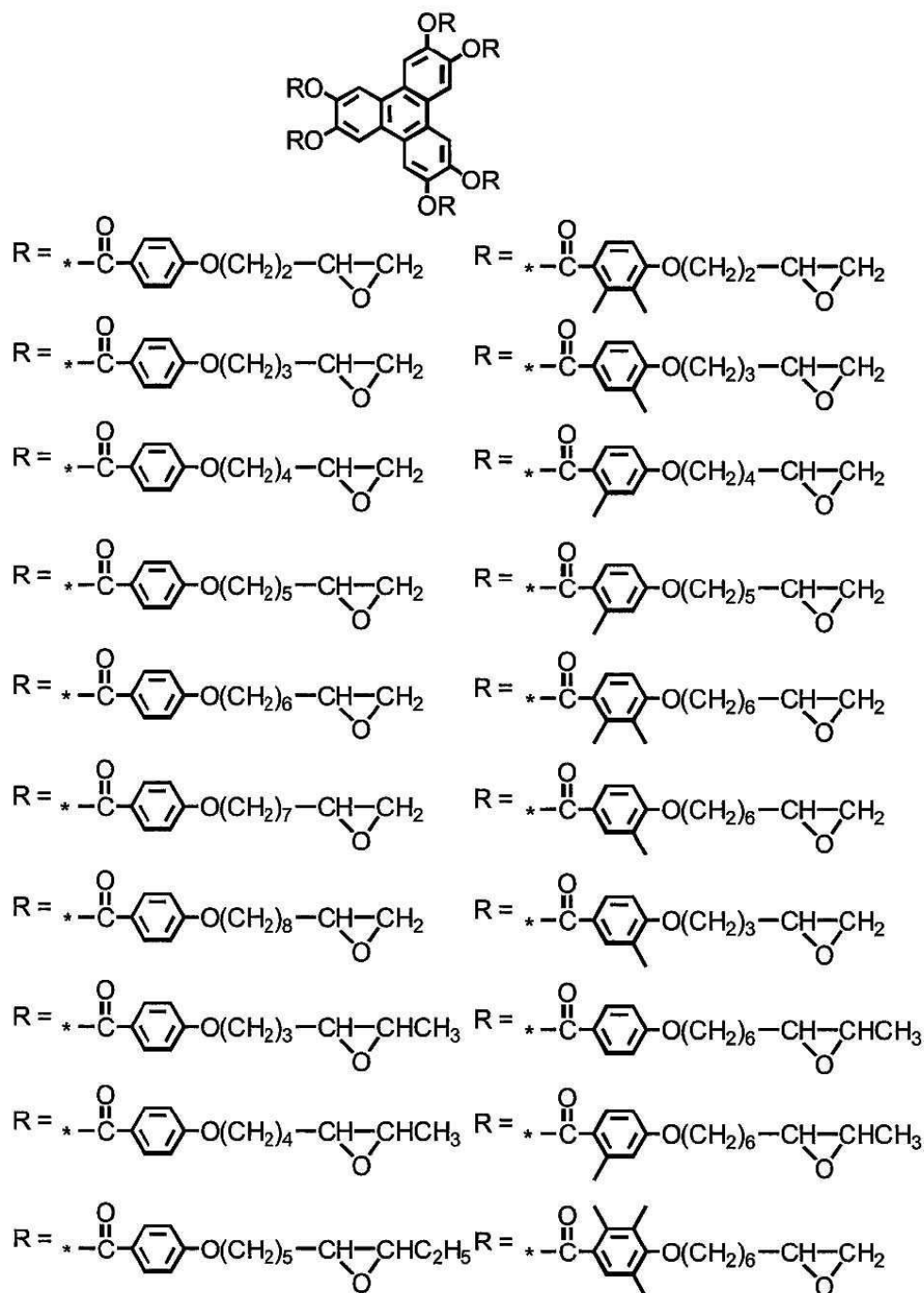
[0158] n^{21} 및 n^{22} 는 각각 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내고, 1~3의 정수가 바람직하며, 2~3이 보다 바람직하다.

[0159] 일반식 (XII)로 나타나는 화합물의 상제, 및 구체예에 대해서는, 일본 공개특허공보 2010-244038호의 단락 [0013]~[0077] 기재를 참조할 수 있고, 그 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0160] 일반식 (XI) 또는 일반식 (XII)로 나타나는 화합물로서는, 수소 결합성 관능기를 갖는 화합물인 것이, 전자 밀도를 감소시킴으로써 스테킹을 강하게 하고, 칼럼상 집합체를 형성하기 쉬워진다는 관점에서 바람직하다. 수소 결합성 관능기로서는, $-OC(=O)NH-$, $-C(=O)NH-$, $-NHC(=O)-$, $-NHC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$, $-NHC(=O)S-$, 또는 $SC(=O)NH-$ 등을 들 수 있다.

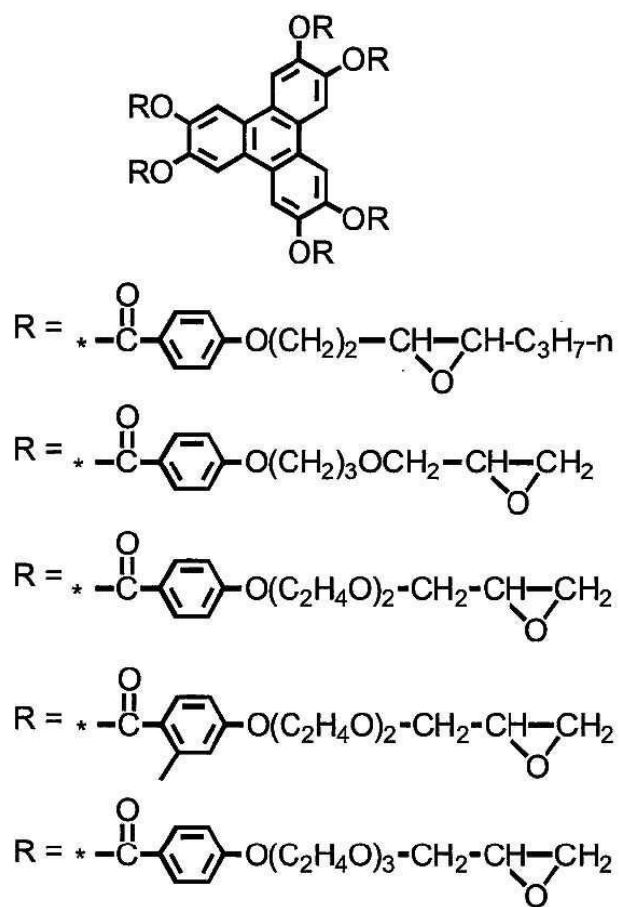
[0161] 일반식 (XI)로 나타나는 화합물, 일반식 (XII)로 나타나는 화합물로서 특히 바람직한 구체예로서는 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0162] [화학식 12]



[0163]

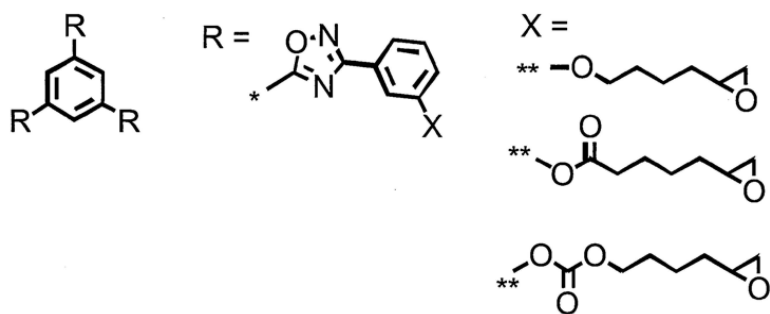
[0164] [화학식 13]



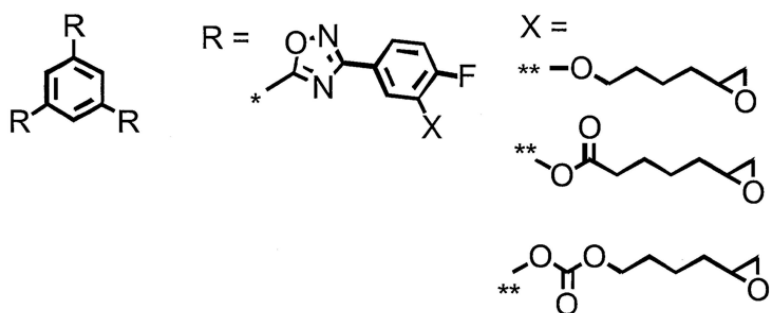
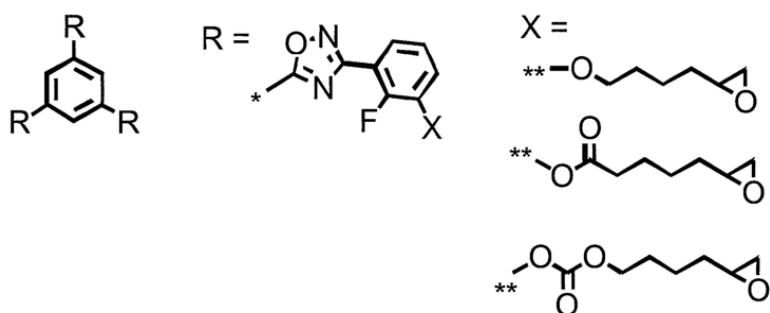
[0165]

[0166]

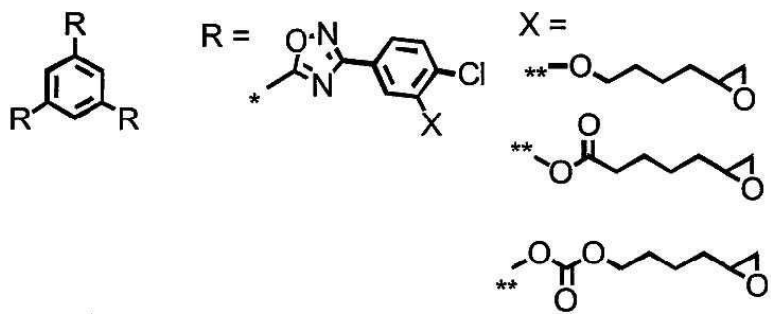
[화학식 14]



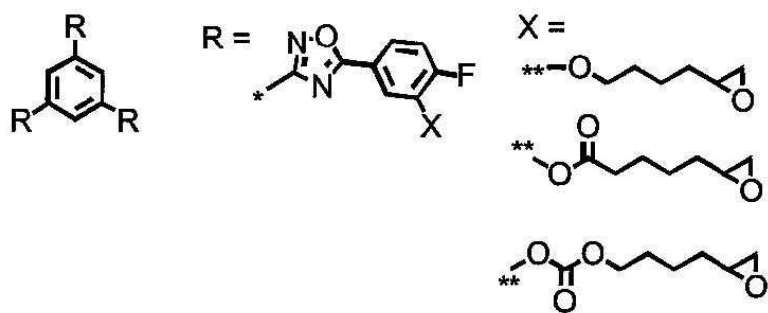
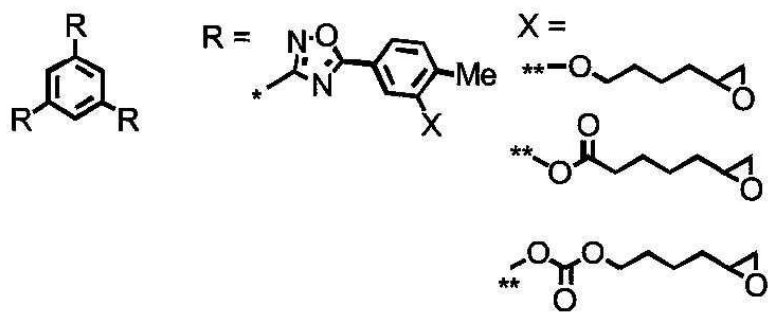
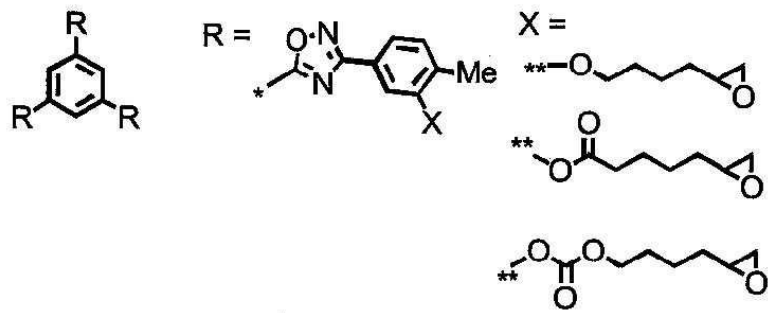
**는 결합 위치를 나타낸다. 이하 동일



[0167]



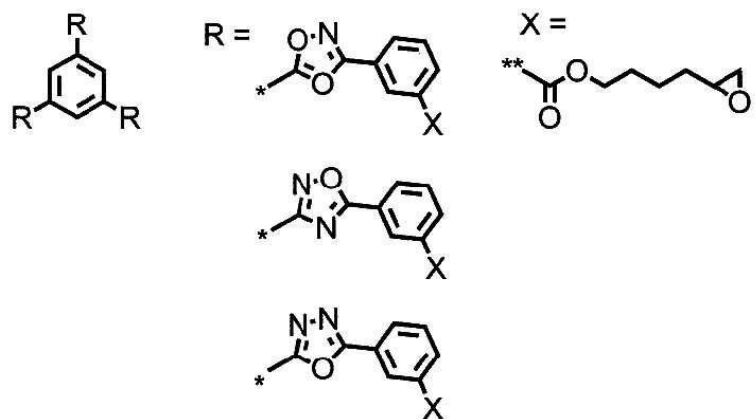
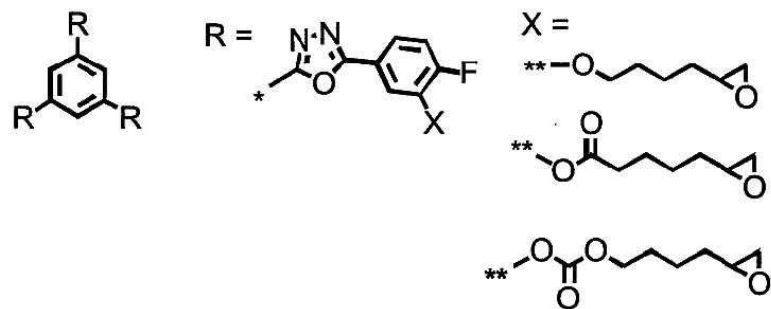
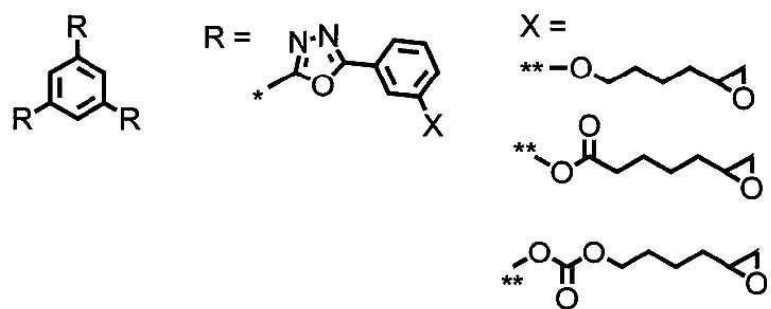
[0170] [화학식 16]



[0171]

[0172]

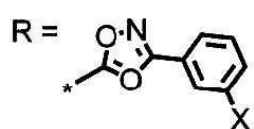
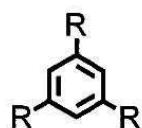
[화학식 17]



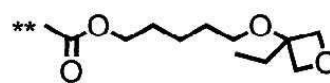
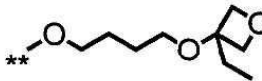
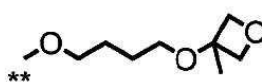
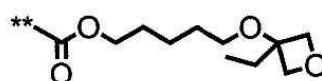
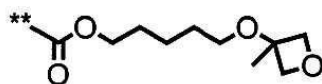
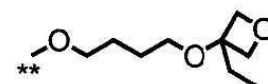
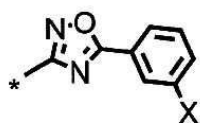
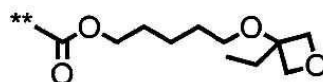
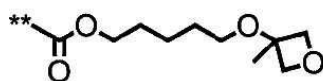
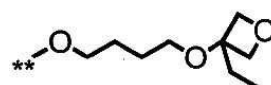
[0173]

[0174]

[화학식 18]

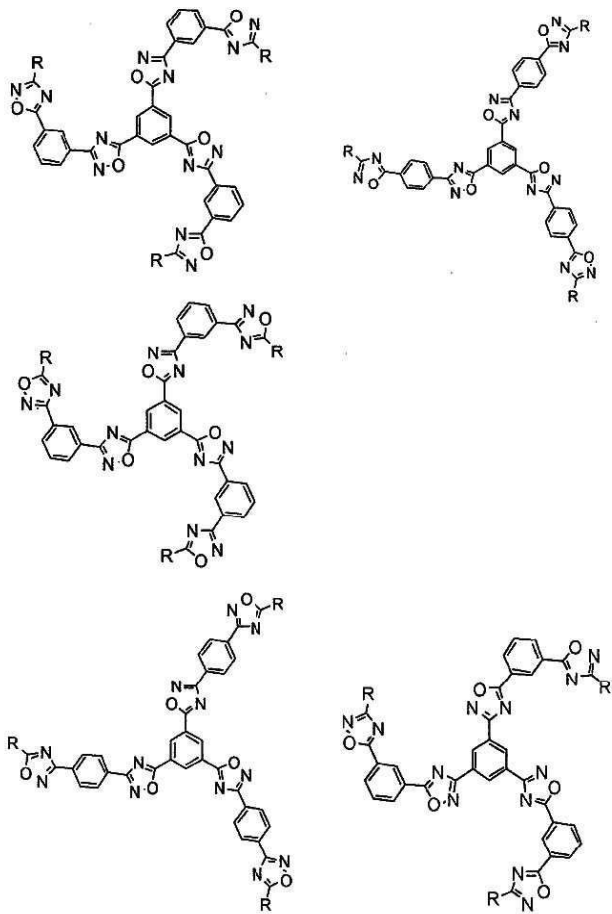


X =



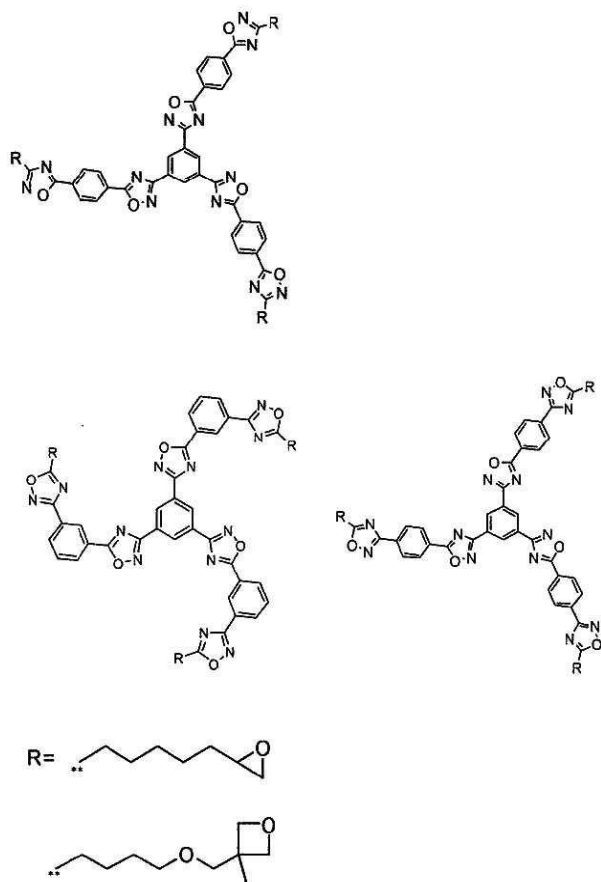
[0175]

[0176] [화학식 19]



[0177]

[0178] [화학식 20]



[0179]

[0180] 일반식 (XI)로 나타나는 화합물은, 일본 공개특허공보 평7-306317호, 일본 공개특허공보 평7-281028호, 일본 공개특허공보 2005-156822호, 및 일본 공개특허공보 2006-301614호에 기재된 방법에 준하여 합성할 수 있다.

[0181] 일반식 (XII)로 나타나는 화합물은, 일본 공개특허공보 2010-244038호, 일본 공개특허공보 2006-76992호, 및 일본 공개특허공보 2007-2220호에 기재된 방법에 준하여 합성할 수 있다.

[0182] [경화제]

[0183] 수지 조성물은 경화제를 포함하고 있어도 된다.

[0184] 경화제는, 수산기, 아미노기, 싸이올기, 아이소사이아네이트기, 카복실기 및 무수 카복실산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 경화제는, 수산기, 아미노기, 싸이올기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 경화제는 상기 관능기를 2개 이상 포함하는 것이 바람직하고, 2개 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0185] 경화제의 예로서는, 일본 특허공보 제4118691호의 0028에 기재된 에폭시 수지용 경화제, 일본 공개특허공보 2008-13759호의 0016~0018에 기재된 아민계 경화제, 페놀계 경화제 또는 산무수물계 경화제, 일본 공개특허공보 2013-227451호의 0101~0150에 기재된 아민계 경화제, 페놀계 경화제 등을 들 수 있다.

[0186] 이들 중, 특히 아민계 경화제가 바람직하고, 예를 들면 4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메톡시바이페닐, 4,4'-다이아미노페닐벤조에이트, 1,5-다이아미노나프탈렌, 1,3-다이아미노나프탈렌, 1,4-다이아미노나프탈렌, 1,8-다이아미노나프탈렌 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0187] 경화제는, 수지 조성물 중에 수지 조성물 중의 총 고형분 질량(용매를 제외한 질량)에 대하여, 90질량%~10질량%로 포함되어 있는 것이 바람직하고, 80질량%~30질량%로 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0188] [경화 촉진제]

- [0189] 수지 조성물은 경화 촉진제를 포함하고 있어도 된다. 경화 촉진제의 예로서는 트라이페닐포스핀, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 삼불화 붕소 아민 착체, 1-벤질-2-메틸이미다졸 등, 및 일본 공개특허공보 2012-67225호 단락 0052에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0190] [중합 개시제]
- [0191] 특히, 관능기로서 (메트)아크릴기를 갖는 원반상 화합물 또는 (메트)아크릴기를 갖는 그 외의 주제를 포함하는 경우에 있어서, 수지 조성물은 일본 공개특허공보 2010-125782의 [0062] 단락 및 일본 공개특허공보 2015-052710의 [0054] 단락에 기재된 중합 개시제를 포함하는 것도 바람직하다.
- [0192] 경화 촉진제 및 중합 개시제는 수지 조성물 중에 수지 조성물 중의 총 고형분 질량(용매를 제외한 질량)에 대하여, 20질량%~0.1질량%로 포함되어 있는 것이 바람직하고, 10질량%~1질량%로 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0193] [용매]
- [0194] 수지 조성물은 용액으로서 조제되어 있어도 된다.
- [0195] 상기 용액의 용매는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 용매인 것이 바람직하다. 유기 용매의 예로서는, 아세트산 에틸, 메틸에틸케톤(MEK), 다이클로로메테인, 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 들 수 있다.
- [0196] <표면 수식 무기물의 용도>
- [0197] 본 발명의 표면 수식 무기물은 그대로, 또는 상기와 같은 수지 조성물의 형태로서, 안료, 촉매, 전극 재료, 반도체 재료, 방열 재료, 열전도 재료, 및 윤활제 등으로서 다양한 분야에 응용할 수 있다. 본 발명의 표면 수식 무기물은 특히 열전도 재료, 윤활제의 형성에 이용되는 것이 바람직하다.
- [0198] [열전도 재료]
- [0199] 열전도 재료는 열전도성을 갖는 재료이다. 열전도 재료는 방열 시트 등의 방열재로서 이용할 수 있고, 파워 반도체 디바이스 등의 각종 디바이스의 방열 용도에 이용할 수 있다.
- [0200] 열전도 재료의 형상은 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라 다양한 형상으로 성형된 것이어도 된다. 전형적으로는, 열전도 재료는 필름 형상 또는 시트 형상인 것이 바람직하다.
- [0201] 본 발명의 열전도 재료는, 표면 수식 무기물 및 수지 바인더를 포함하는 수지 조성물의 경화물을 포함한다. 경화물은 상기 수지 조성물의 경화 반응에 의하여 제작할 수 있다. 경화는 열경화 반응이어도 되고 광경화 반응이어도 되며, 수지 조성물 중의 모노머의 관능기에 따라 선택하면 된다. 일반적으로는 경화는 열경화 반응인 것이 바람직하다. 경화 시의 가열 온도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 50℃~200℃, 바람직하게는 60℃~150℃의 범위에서 적절히 선택하면 된다.
- [0202] 경화는, 필름 형상 또는 시트 형상으로 한 수지 조성물에 대하여 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 수지 조성물을 도포 성막하여 경화 반응을 행하면 된다. 그때, 프레스 가공을 행해도 된다.
- [0203] 또, 경화는 반경화여도 되고, 열전도 재료는 사용되는 디바이스 등에 접촉하도록 배치한 후에 가열 등에 의하여 추가로 경화를 진행시켜, 본경화하는 것이어도 된다. 상기 본경화 시의 가열 등에 의하여, 디바이스와 본 발명의 열전도 재료가 접촉하는 것도 바람직하다.
- [0204] 경화 반응을 포함하는 열전도 재료의 제작에 대해서는, "고열 전도성 콤포짓 재료"(씨엠씨 숏판, 다케자와 요시타카 저)를 참조할 수 있다.
- [0205] [윤활제]
- [0206] 상기와 같이 얻어지는 표면 수식 무기물은, 윤활제의 제작에 사용할 수 있다. 윤활제는 그리스(저분자 모노머, 고분자 수지) 등에 표면 수식 무기물을 혼합, 분산 혹은 혼련함으로써 제작할 수 있다. 그리스로서는, 종래 공지의 것을 사용해도 된다. 윤활제의 제작에는, 특히 무기물이 질화 붕소인 표면 수식 무기물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 질화 붕소는 고온 영역에서 그 자체가 윤활성을 나타내는 것이 알려져 있기 때문이다.
- [0207] 실시예
- [0208] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 시약, 물질량과 그 비율, 조작 등은 본 발명의 취지로부터 이탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이

하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

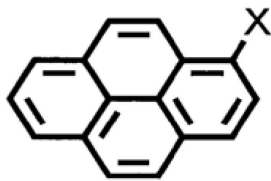
[0209] <실험계의 확립>

[0210] 알리자린은 산화 아연과 결합하여 산화 아연 표면을 수식하는 것이 잘 알려져 있는 화합물이다(일본 특허공보 5479175호). 알리자린(와코 준야쿠사제, 카탈로그 번호 015-01151) 12mg을 메틸에틸케톤 300mL에 용해시키고, 이 용액의 가시 흡수 스펙트럼(시마즈 세이사쿠쇼제 UV-3100PC)을 이용하여 파장 427nm의 흡광도를 측정했다. 또한, 이 용액의 25mL를 별도로 준비한 산화 아연 미립자(와코 준야쿠사제, 264-00365)에 첨가하여 가볍게 교반했다. 약 5분 후, 용액의 상등액을 0.45 마이크론 필터(싸토리우스사제 Minisart RC15)를 사용하여 필터 여과했다. 이 필터 여과한 액에 대하여, 상기와 동일하게 흡광도를 측정했다. 그 결과, 산화 아연 첨가 전의 흡광도에 대하여, 첨가 후의 용액의 흡광도가 27.6%였다. 또한, 양자에서 측정된 흡수 스펙트럼을 도 1에 나타낸다. 얻어진 결과로부터, 상기와 같은 흡광도의 비교를 행함으로써, 흡광도의 감소분으로부터 화합물의 무기물의 표면 수식의 유무, 및 그 정도를 결정할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0211] (무기 질화물에 대한 흡착 시험)

[0212] 이하에 나타내는 구조를 갖는 피렌 화합물 5.0mg을 다이클로로메테인 300mL에 용해시키고, 질화 붕소(3M사제, BORONID Cooling Filer Platelete001) 500mg에 각각 25mL를 첨가하여, 교반봉으로 가볍게 교반했다. 약 5분 후, 각 용액의 상등액을 0.45 마이크론 필터(싸토리우스사제 Minisart RC15)를 사용하여 필터 여과했다. 이 필터 여과한 액을 자외·가시 흡수 스펙트럼(시마즈 세이사쿠쇼제 UV-3100PC)을 이용하여 흡광도를 측정했다. 결과를 도 2에 나타낸다. 또, 질화 붕소를 첨가하지 않은 피렌 화합물의 다이클로로메테인 용액의 특정 극대 파장에서의 흡광도를 100%로 하여, 질화 붕소를 첨가 후의 상기 여과액의 특정 파장에서의 흡광도를 %로 나타내고, 비교한 결과를 이하 표 1 및 도 2에 나타낸다.

[0213] [화합식 21]



(X는 치환기를 나타냄)

[0214]

[0215] [표 1]

	흡수 파장 (nm)	흡착 전 흡광도	흡착 후 흡광도	잔존율(%)
피렌	337	0.862	0.777	90.1
1-피렌보론산	346	0.695	0.172	24.7
1-피렌메탄올	344	0.730	0.452	61.9
1-나이트로피렌	404	0.832	0.674	81.0
1-브로모피렌	346	0.960	0.733	76.4
1-아미노피렌	398	0.602	0.513	85.2
1-하이드록시피렌	383	0.280	0.206	73.6
1-피렌카복실산	396	1.102	0.822	74.6
1-피렌카복시알데하이드	385	0.161	0.021	13.0

[0216]

[0217] 상기 표가 나타내는 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 1-피렌카복시알데하이드를 이용하여 예에서는, 질화 붕소의 첨가 전과 비교하여, 첨가 후에는 현저하게 385nm에서의 흡광도가 감소했다. 이 감소분은 알데하이드 화합물이 질화 붕소의 표면에 흡착하여, 단분자막을 형성했던 것에 상당하고 있고, 그 흡착물은 폐놀성 수산기를 갖는 하이드록시피렌 등 그 외의 화합물과 비교하여 현저하게 높은 것을 알 수 있다.

[0218] <표면 수식 무기물을 포함하는 조성물의 경화물의 제작>

[0219] <수지 조성물을 이용한 자립막의 형성>

[0220] 각각, 표 2의 재료를 혼합하여 슬러리를 제작하고, 2.0cm×2.5cm의 PET 필름(코스모샤인, 도요보사제, 막두께

50 μm) 상에 1mL를 스핀 코터를 이용하여 도포하여 균일한 면상을 갖는 막을 제작했다. 상기 막을 핫플레이트 상에 배치하고, 60℃ 30초, 80℃ 30초, 100℃ 30초와 단계적으로 용제를 증발시켰다. 그 후, 추가로 160℃에서 30초로 가열한 후에 실온까지 냉각하고, PET 필름으로부터 박리하여, 약 400 μm 의 자립막을 얻었다.

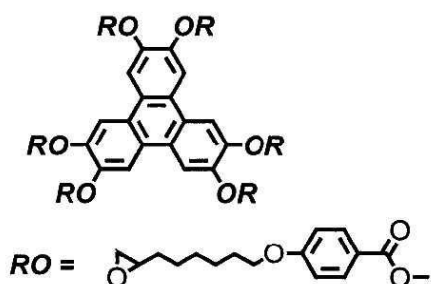
[0221] 표 2 중의 재료는 이하와 같이 준비했다.

[0222] [주제]

[0223] (원반상 액정 화합물 2)

[0224] 일본 특허공보 2696480호의 실시예에 기재된 방법에 따라, 화합물 TP-85를 합성하고, 원반상 액정 화합물 2로 했다.

[0225] [화학식 22]

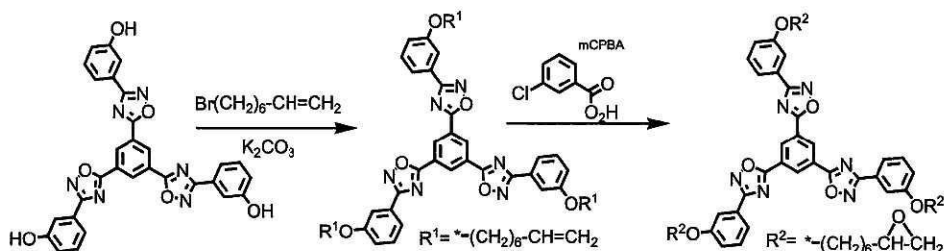


[0226]

[0227] (원반상 액정 화합물 4)

[0228] 일본 특허공보 5385937호에 기재된 실시예에 기재된 방법에 따라 하기 트라이하이드록시체를 합성했다. 이것을 일본 특허공보 2696480의 실시예에 기재된 방법을 따라, 알킬화 후에 mCPBA로 산화시켜 하기 원반상 액정 화합물 4를 얻었다.

[0229] [화학식 23]

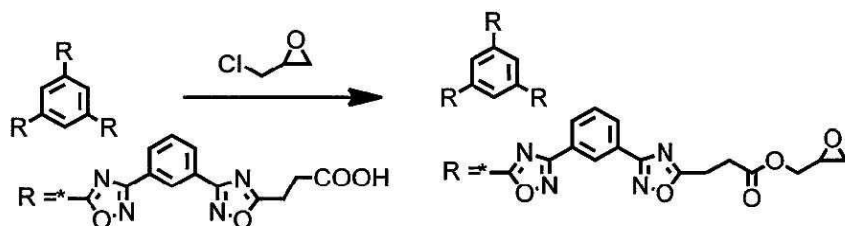


[0230]

[0231] (원반상 액정 화합물 6)

[0232] 일본 특허공보 5620129호에 기재된 실시예 13에 기재된 방법에 따라 하기 중간체를 합성한 후에, 에피클로로하이드린과 반응시켜 원반상 액정 화합물 6을 합성했다.

[0233] [화학식 24]



[0234]

[0235] (봉상 화합물)

[0236] 봉상 화합물 1: jER YL6121H(미쓰비시 가가쿠사제)

[0237] 봉상 화합물 2: jER 828US(미쓰비시 가가쿠사제)

- [0238] (경화제)
- [0239] 경화제 1: 1,5-나프탈렌다이아민(도쿄 가세이 고교사제)
- [0240] 경화제 2: 4,4'-다이아미노다이페닐메테인(도쿄 가세이 고교사제)
- [0241] 경화제 3: 4,4'-다이아미노다이페닐설폰(도쿄 가세이 고교사제)
- [0242] (무기 질화물)
- [0243] 질화 붕소 1(이하, BN1): BORONID Cooling Filer AGGLOMERATE 50(3M사제)
- [0244] 질화 붕소 2(이하, BN2): BORONID Cooling Filer AGGLOMERATE 100(3M사제)
- [0245] 질화 붕소 3(이하, BN3): DENKA BORON NITRIDE FP70(덴카사제)
- [0246] 알루미늄: AW70(마이크론사제)
- [0247] (알데하이드 화합물)
- [0248] 알데하이드 1: p-하이드록시벤즈알데하이드(Aldrich사제)
- [0249] 알데하이드 2: p-아미노벤즈알데하이드(도쿄 가세이사제)
- [0250] [열전도율의 측정]
- [0251] (1) 아이페이즈사제의 "아이페이즈 · 모바일 1u"를 이용하여, 두께 방향의 열확산율을 측정했다.
- [0252] (2) 메틀러 · 토레도사제의 천칭 "XS204"("고체 비중 측정 키트 사용")를 이용하여 비중을 측정했다.
- [0253] (3) 세이코 인스트루먼트사제의 "DSC320/6200"을 이용하여, 10℃/분의 승온 조건하, 25℃에 있어서의 비열을 DSC7의 소프트웨어를 이용하여 구했다.
- [0254] (4) 얻어진 열확산율에 비중 및 비열을 곱함으로써 열전도율을 산출했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0255]

[표 2]

	주 제	g	경화제	g	무기 질화물	g	표면 수식제	g	용매	g	열전도율 (W/m·K)
실시에 1	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	13.4
실시에 2	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 2	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	13.2
실시에 3	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 3	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	13.6
실시에 4	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1(80)+ 알투미나(20)	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	12.9
실시에 5	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN2	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	12.6
실시에 6	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN3	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	13.1
실시에 7	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 2	0.05	MEK	5	14.4
실시에 8	원반상 액정 화합물 4	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	12.2
실시에 9	원반상 액정 화합물 4	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 2	0.05	MEK	5	12.1
실시에 10	원반상 액정 화합물 6	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	12.4
실시에 11	원반상 액정 화합물 6	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 2	0.05	MEK	5	13.2
실시에 12	공상 화합물 1	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	9.5
실시에 13	공상 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1	5	알데하이드 1	0.05	MEK	5	9.1
비교예 1	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	11.2
비교예 2	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 2	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	10.9
비교예 3	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 3	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	10.5
비교예 4	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1(80)+ 알투미나(20)	5	없음	0.00	MEK	5	10.3
비교예 5	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN2	5	없음	0.00	MEK	5	9.8
비교예 6	원반상 액정 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN3	5	없음	0.00	MEK	5	9.6
비교예 7	원반상 액정 화합물 4	3	경화제 1	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	10.1
비교예 8	원반상 액정 화합물 6	3	경화제 1	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	10.5
비교예 9	공상 화합물 1	3	경화제 1	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	8.1
비교예 10	공상 화합물 2	3	경화제 1	2.5	BN1	5	없음	0.00	MEK	5	7.3

[0256]

[0257]

표 2에 나타난 결과로부터, 알데하이드 화합물을 표면 수식제로서 이용한 모든 실시예에 있어서, 알데하이드 화합물을 이용하지 않은 비교예보다 높은 열전도도가 얻어져 있는 것을 알 수 있다.

[0258]

<무기 질화물에 대한 흡착량 측정 시험>

[0259]

표 3에 기재된 구조를 갖는 각 샘플 10mg을 아세트나이트릴 100mL에 용해시키고, 추가로 1/10로 희석시켰다. 그 20mL에 텐카 가부시키가이샤제 질화 붕소 SGPS 0.5g을 첨가하여 수 초 교반했다. 첨가 전후의 여과액의 흡광도를 시마즈 셰이사쿠쇼제 UV-3100PC로 측정하여, 샘플의 총 흡착량을 산출했다. 각 샘플의 측정 파장은 표 3에 나타내는 바와 같다. 총 흡착량을 질화 붕소 SGPS의 카탈로그에 기재된 값으로부터 계산되는 총 표면적으로 나누어, 흡착량을 산출했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0260] [표 3]

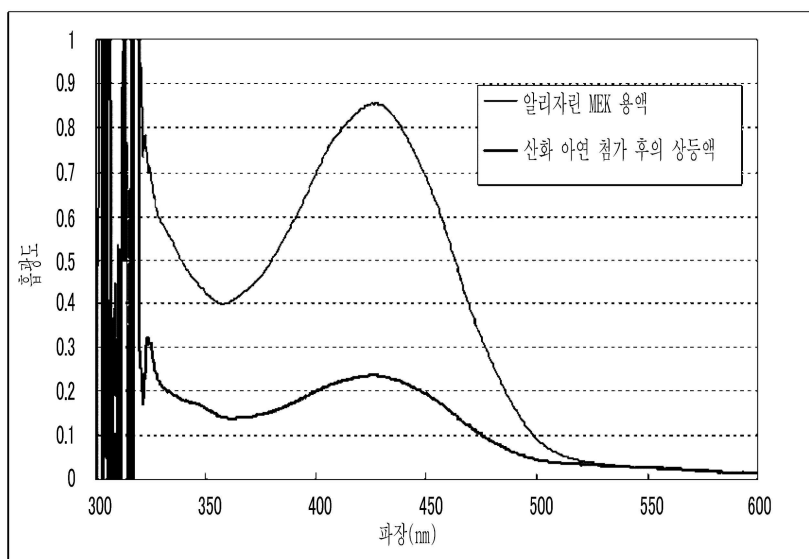
샘플 No.	구조	흡착량 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	측정 파장 [nm]
1	<chem>C8H17O-C6H4-CHO</chem>	0.005	275
2	<chem>c1ccc2ccccc2c1-CHO</chem>	0.010	282
3	<chem>c1ccc2ccccc2c1-CHO</chem>	0.011	310
4	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1-CHO</chem>	0.142	398
5	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1-CHO</chem>	0.104	393
6	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1-CHO</chem>	0.270	361
7	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1-CHO</chem>	0.433	302
8	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1-CHO</chem>	0.549	465
11	<chem>(MeO)3Si-CH2-CH2-CH2-NH-C6H5</chem>	0.000	250

[0261]

[0262] 표 3에 나타내는 결과로부터, 알데하이드 화합물에 포함되는 단환 방향환의 수가 많을수록 흡착량이 많은 것을 알 수 있다. 또, 축합환을 갖는 구조에 있어서는, 평면성이 높을수록, 흡착량이 많은 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

