



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0140586
(43) 공개일자 2016년12월07일

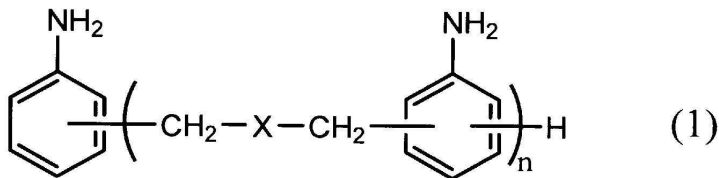
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 61/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C08G 61/02 (2013.01) C08G 2261/135 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7020369</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년03월26일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년07월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/059441</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/152007 국제공개일자 2015년10월08일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2014-076160 2014년04월02일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤 일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1 고</p> <p>(72) 발명자 쿠보키 켄이치 일본 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가 부시키가이샤 나이 키무라 마사미츠 일본 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가 부시키가이샤 나이 나카니시 마사타카 일본 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가 부시키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인 하영옥</p>
--	--

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 방향족 아민 수지, 말레이미드 수지, 경화성 수지 조성물 및 그 경화물

(57) 요약

본 발명은 부생물인 디페닐아민의 함량이 적은 방향족 아민 수지, 이것으로부터 유도되는 말레이미드 수지, 이들을 사용한 경화성 수지 조성물 및 이것을 경화함으로써 얻어지는 내열성, 저흡습성, 저유전 특성, 난연성, 강인성이 우수한 경화물을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 방향족 아민 수지는 아닐린과 비스할로게노메틸아달킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 반응시켜서 얻어지는 하기 식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지로서, 부생성물인 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하이다.



[식 중 X는 탄소수 6~18개의 치환 또는 무치환의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. n은 평균값이며 1≤n≤10을 나타낸다]

(52) CPC특허분류

C08G 2261/143 (2013.01)

C08G 2261/3424 (2013.01)

C08G 2261/592 (2013.01)

C08G 2261/76 (2013.01)

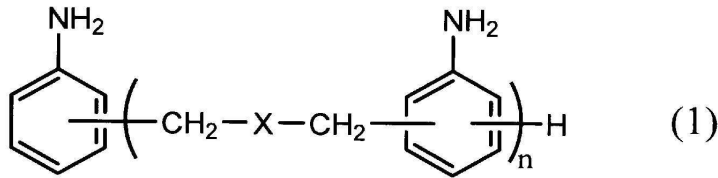
명세서

청구범위

청구항 1

아닐린과 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 반응시켜서 얻어지는 하기 식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지로서,

부생성물인 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하인 방향족 아민 수지.



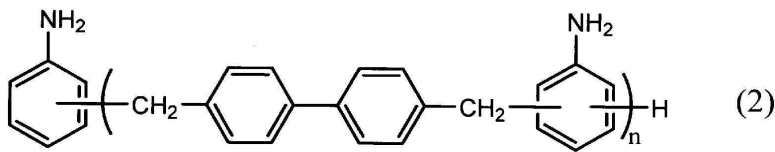
[식 중 X는 탄소수 6~18개의 치환 또는 무치환의 방향족 탄화수소를 나타낸다. n은 평균값이며 1≤n≤10을 나타낸다]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

아닐린과 비스할로게노메틸비페닐 유도체 또는 비페닐알코올 유도체를 반응시켜서 얻어지는 하기 식(2)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지로서,

부생성물인 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하인 방향족 아민 수지.



[식 중 n은 평균값이며, 1≤n≤10을 나타낸다]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

연화점이 65℃ 이하인 방향족 아민 수지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 방향족 아민 수지와, 말레산 또는 말레산 무수물을 반응시킴으로써 얻어지는 말레이미드 수지.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하인 말레이미드 수지.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 방향족 아민 수지 및 제 4 항 또는 제 5 항에 기재된 말레이미드 수지 중 적어도 한쪽을 포함하는 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향족 아민 수지 및 이것으로부터 유도되는 말레이미드 수지, 이들을 사용한 경화성 수지 조성물 및 그 경화물에 관한 것이며, 반도체 밀봉재, 프린트 배선 기판, 빌드 업 적층판 등의 전기·전자 부품이나, 탄소 섬유 강화 플라스틱, 유리 섬유 강화 플라스틱 등의 경량 고강도 재료에 적합하게 사용된다.

배경 기술

[0002] 최근 전기·전자 부품을 탑재하는 적층판은 그 이용 분야의 확대에 따라 요구 특성이 광범위하며, 또한 고도화되어 있다. 예를 들면, 종래 반도체 칩은 금속제의 리드 프레임에 탑재하는 것이 주류이었지만, CPU 등의 고도화한 처리 능력이 있는 반도체 칩은 고분자 재료에 의해 제작되는 적층판에 탑재되는 것이 많아지고 있다. CPU 등의 소자의 고속화가 진행되어 클럭 주파수가 높아짐에 따라 신호 전파 지연이나 전송 손실이 문제가 되고, 배선판에 저유전율화, 저유전정접화가 요구되도록 되어 있다. 동시에 소자의 고속화에 따라 칩의 발열이 커지고 있기 때문에 내열성을 높일 필요도 발생하고 있다. 또한, 최근 휴대 전화 등의 모바일 전자 기기가 보급되어 와 있고, 정밀 전자 기기가 옥외 환경이나 인체의 극근방에서 사용·휴대되도록 되어 와 있기 때문에 외적 환경(특히, 내습열)에 대한 내성이 필요해진다. 또한, 자동차 분야에 있어서는 급속하게 전자화가 진행되고, 엔진 근처에 정밀 전자 기기가 배치되는 경우도 있어 내열·내습성이 보다 높은 레벨에서 요구되도록 되어 있다. 한편, 자동차 용도나 휴대 기기 등에 사용되기 때문에 난연성 등의 안전성도 한층 더 중요하게 되어 있지만, 최근의 환경 문제 의식의 향상에 따라 할로겐계의 난연제를 사용하는 것이 기피되어 와 있어 할로젠을 사용하지 않고 난연성을 부여할 필요가 늘고 있다.

[0003] 종래, 예를 들면 특허문헌 1에 기재되는 비스페놀A형 시아네이트에스테르 화합물과 비스말레이미드 화합물을 병용한 수지인 BT레진을 사용한 배선판이 내열성이나 내약품, 전기 특성 등이 우수하고, 고성능 배선판으로서 폭넓게 사용되어 왔지만, 상기와 같이 추가적인 고성능이 요구되는 상황 하에 있어서 개선이 필요로 되어 있다.

[0004] 또한, 최근 에너지 절약의 필요로부터 비행기, 자동차, 열차, 선박 등의 경량화가 진행되고 있다. 종래는 금속 재료를 사용하고 있었던 것을 경량이며 고강도인 탄소 섬유 복합 재료로 치환하는 검토가 탈것 분야에서 특별히 행해지고 있다. 예를 들면, 보잉 787에 있어서는 복합 재료의 비율을 높임으로써 경량화를 행하여 연료 효율을 대폭으로 올리고 있다. 자동차 분야에서는 일부이지만 복합 재료제의 프로펠러 샤프트를 탑재하고 있고, 또한 고급차 대상으로 차체를 복합 재료로 만드는 움직임도 있다.

[0005] 종래는 에폭시 수지의 비스페놀A디글리시딜에테르나 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 등과, 경화제로서 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰 등을 사용한 복합 재료가 사용되어 왔지만, 보다 경량화를 진행시키기 위해서는 복합 재료의 적용을 넓힐 필요가 있고, 그 때문에 종래의 수지에서는 달성할 수 없는 특성이 요구되도록 되어 와 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공고 소 54-30440호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공고 평 8-16151호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허 제 5030297호 공보

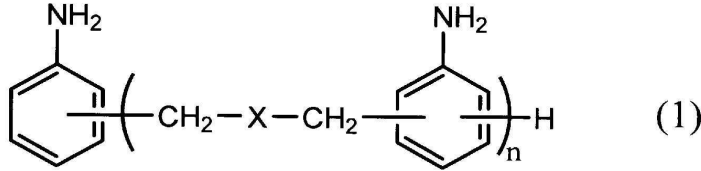
발명의 내용

[0007] 본 발명의 목적은 부생물인 디페닐아민의 함량이 적은 방향족 아민 수지, 이것으로부터 유도되는 말레이미드 수지, 이들을 사용한 경화성 수지 조성물 및 이것을 경화함으로써 얻어지는 내열성, 저흡습성, 저유전 특성, 난연성, 강인성이 우수한 경화물을 제공하는 것에 있다.

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구한 결과, 본 발명을 완성시키는 것에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은 하기 [1]~[7]을 제공하는 것이다.

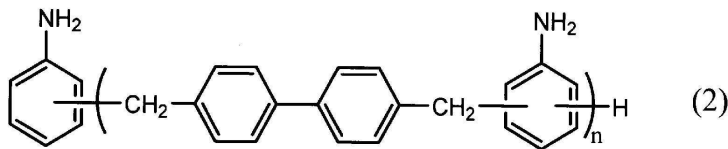
[0010] [1] 아닐린과 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 반응시켜서 얻어지는 하기 식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지로서, 부생성물인 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하인 방향족 아민 수지.



[0011]

[0012] [식 중 X는 탄소수 6~18개의 치환 또는 무치환의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. n은 평균값이며, 1 ≤ n ≤ 10을 나타낸다]

[0013] [2] [1]에 있어서, 아닐린과 비스할로게노메틸비페닐 유도체 또는 비페닐알코올 유도체를 반응시켜서 얻어지는 하기 식(2)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지로서, 부생성물인 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하인 방향족 아민 수지.



[0014]

[0015] [식 중 n은 평균값이며 1 ≤ n ≤ 10을 나타낸다]

[0016] [3] [1] 또는 [2]에 있어서, 연화점이 65℃ 이하인 방향족 아민 수지.

[0017] [4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 방향족 아민 수지와, 말레산 또는 말레산 무수물을 반응시킴으로써 얻어지는 말레이미드 수지.

[0018] [5] [4]에 있어서, 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하인 말레이미드 수지.

[0019] [6] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 방향족 아민 수지 및 [4] 또는 [5]에 기재된 말레이미드 수지 중 적어도 한쪽을 포함하는 경화성 수지 조성물.

[0020] [7] [6]에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물.

[0021] (발명의 효과)

[0022] 본 발명의 방향족 아민 수지, 말레이미드 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물을 경화함으로써 고내열성, 저흡습성, 저유전 특성, 난연성, 강인성이 우수한 특성을 함께 갖는 경화물을 제공할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 전기 전자 부품의 밀봉이나 회로 기관, 탄소 섬유 복합재 등에 유용한 재료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 방향족 아민 수지는 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 화합물을 포함하고, 제조 중에 부생되는 디페닐아민의 함유량이 1중량% 이하로, 바람직하게는 0.5중량% 이하로, 보다 바람직하게는 0.2중량% 이하로 제어된 것이다.

[0024] 식(1) 또는 식(2)의 화합물의 제법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 일본국 특허공고 평 8-16151호 공보나 일본국 특허 제5030297호 공보에는 아닐린과 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체와의 반응이 기재되어 있지만, 이들과 마찬가지로의 방법을 채용해서 아닐린과 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 반응시킴으로써 식(1) 또는 식(2)의 화합물이 얻어진다.

[0025] 사용되는 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체로서는 1,4-비스클로로메틸벤젠, 1,3-비스클로로메틸벤젠, 1,2-비스클로로메틸벤젠, 1,4-비스브로모메틸벤젠, 1,3-비스브로모메틸벤젠, 1,2-비스브로모메틸벤젠, 1,4-디메톡시메틸벤젠, 1,3-디메톡시메틸벤젠, 1,2-디메톡시메틸벤젠, 1,4-디에톡시메틸벤젠, 1,3-디에톡

시메틸벤젠, 1,2-디에톡시메틸벤젠, 1,4-디히드록시메틸벤젠, 1,3-디히드록시메틸벤젠, 1,2-디히드록시메틸벤젠, 2,6-디히드록시메틸나프탈렌, 1,5-디히드록시메틸나프탈렌, 2,6-디메톡시메틸나프탈렌, 1,5-디메톡시메틸나프탈렌, 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐, 4,4'-비스(브로모메틸)비페닐, 4,4'-비스(플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스(요오드메틸)비페닐, 4,4'-디메톡시메틸비페닐, 4,4'-디에톡시메틸비페닐, 4,4'-디프로폭시메틸비페닐, 4,4'-디이소프로폭시메틸비페닐, 4,4'-디이소부톡시메틸비페닐, 4,4'-디부톡시메틸비페닐, 4,4'-디-tert-부톡시메틸비페닐, 4,4'-디히드록시메틸비페닐 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체의 사용량은 사용되는 아닐린 1몰에 대해서 통상 0.05~0.8몰이며, 바람직하게는 0.1~0.6몰이다.

[0026] 반응시 필요에 따라 염산, 인산, 황산, 포름산, 염화아연, 염화 제 2 철, 염화알루미늄, p-톨루엔술포산, 메탄술포산 등의 산성 촉매를 사용해도 좋다. 이들은 단독이어도 2종 이상 병용해도 좋다. 촉매의 사용량은 사용되는 아닐린 1몰에 대해서 통상 0.1~0.8몰이며, 바람직하게는 0.2~0.7몰이다. 지나치게 많으면 반응 용액의 점도가 지나치게 높아서 교반이 곤란해질 우려가 있고, 지나치게 적으면 반응의 진행이 느려질 우려가 있다.

[0027] 반응은 필요에 따라 톨루엔, 크실렌 등의 유기 용제를 사용해서 행해도, 무용제로 행해도 좋다. 예를 들면, 아닐린과 용제의 혼합 용액에 산성 촉매를 첨가한 후 촉매가 물을 포함하는 경우에는 공비에 의해 물을 계 내로부터 제거한다. 그런 뒤에 40~100℃, 바람직하게는 50~80℃에서 비스할로게노메틸아랄킬유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 1~5시간, 바람직하게는 2~4시간 걸쳐서 첨가하고, 그 후 용제를 계 내로부터 제거하면서 승온해서 180~240℃, 바람직하게는 190~220℃에서 5~30시간, 바람직하게는 5~20시간 반응을 행한다. 반응 종료 후 알칼리 수용액으로 산성 촉매를 중화 후 유층에 비수용성 유기 용제를 첨가해서 폐수가 중성이 될 때까지 수세를 반복한다. 일본국 특허공개 평 8-16151호 공보나 일본국 특허 제5030297호 공보에 있어서는 언급되지 않고 있지만, 이 단계에서 부생성물인 디페닐아민은 촉매량·원료 사용 비율·온도·시간 등에 따라 다르지만, 통상 수지 중에 2~10중량% 포함된다. 디페닐아민은 아닐린을 증류 제거하는 조건에서는 제거할 수 없다. 적어도 아닐린의 비점 이상의 온도에서의 가열 감압 하에서의 수증기나 대량의 질소 가스 등의 불활성 가스의 취입을 행함으로써 디페닐아민을 제거할 수 있다.

[0028] 경화성 수지 조성물에 디페닐아민이 포함되어 있으면, 예를 들면 에폭시 수지와와의 경화 반응에 사용할 경우, 분자쇄의 종말단이 되어버리고, 함량이 많으면 경화 망눈이 충분히 형성되지 않아 기계 강도를 현저하게 떨어뜨려 버린다. 또한, 방향족 아민 수지 중에 디페닐아민이 포함되면 말레이미드화 후에도 디페닐아민이 그대로 잔존하여 반응에 기여하지 않고 그대로 경화물 중에 남기 때문에 장기 사용 중에 블리드 아웃을 하여 내열 분해성이 저하된다. 따라서, 디페닐아민 함량은 1중량% 이하, 바람직하게는 0.5중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.2중량% 이하로 하는 것이 요구된다.

[0029] 본 발명의 방향족 아민 수지의 연화점은 65℃ 이하가 바람직하고, 60℃ 이하가 보다 바람직하다. 연화점이 65℃ 보다 높으면 말레이미드화된 수지의 점도가 높아져서 탄소 섬유나 유리 섬유에 함침되기 어려워진다. 희석 용제를 늘려서 점도를 내리면 수지가 충분히 부착되지 않을 가능성이 있다.

[0030] 본 발명의 말레이미드 수지는 식(1) 또는 식(2)의 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지에 말레산 또는 말레산 무수물을 용제, 촉매의 존재 하에 반응시켜서 얻어지지만, 예를 들면 일본국 특허공개 평 3-100016호 공보나 일본국 특허공개 소 61-229863호 공보에 기재된 방법 등을 채용하면 좋다. 그 경우, 반응중에 생성하는 수를 계 내로부터 제거할 필요가 있기 때문에 반응에서 사용하는 용제는 비수용성의 용제를 사용한다. 예를 들면, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 용제, 시클로헥산, n-헥산 등의 지방족 용제, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르계 용제, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온 등의 케톤계 용제 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 상기 비수용성 용제에 첨가해서 비프로톤성 극성 용제를 병용할 수도 있다. 예를 들면, 디메틸술포, 디메틸술포시드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 비프로톤성 극성 용제를 사용하는 경우에는 병용하는 비수용성 용제보다 비점이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 촉매는 특별히 한정되지 않지만, p-톨루엔술포산, 히드록시-p-톨루엔술포산, 메탄술포산, 황산, 인산 등의 산성 촉매를 들 수 있다.

[0031] 예를 들면, 말레산을 톨루엔에 용해하고, 교반 하에서 식(1) 또는 식(2)의 화합물을 포함하는 방향족 아민 수지의 N-메틸피롤리돈 용액을 첨가하고, 그 후 p-톨루엔술포산을 첨가해서 환류 조건 하에서 생성하는 물을 계 내로부터 제거하면서 반응을 행한다.

[0032] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 필수 성분 중 하나인 방향족 아민 수지와 가교 반응 가능한 화합물로서는 에폭

시기, 말레이미드기, 알데히드기, 케톤기, 산 무수물기, 이소시아네이트기, 카르보닐기 등의 방향족 아민 수지와 가교 반응할 수 있는 관능기(또는 구조)를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.

- [0033] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 필수 성분 중 하나인 말레이미드 수지와 가교 반응 가능한 화합물로서는 아미노기, 시아네이트기, 페놀성 수산기, 알코올성 수산기, 알릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 공역 디엔기 등의 말레이미드 수지와 가교 반응할 수 있는 관능기(또는 구조)를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0034] 아민 화합물과 말레이미드 화합물은 가교 반응하므로 본 발명의 방향족 아민 수지와 말레이미드 수지를 병용해도 좋다. 말레이미드 수지는 자기 중합도 가능하므로 단독 사용도 가능하다. 또한, 본 발명의 방향족 아민 수지 이외의 아민 화합물 또는 본 발명의 말레이미드 수지 이외의 말레이미드 화합물을 병용해도 상관없다.
- [0035] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 본 발명의 방향족 아민 수지 또는 말레이미드 수지의 함유량은 통상 10중량% 이상이며, 바람직하게는 15중량% 이상이며, 보다 바람직하게는 20중량% 이상이다.
- [0036] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 아민 화합물로서는 종래 공지된 아민 화합물을 사용할 수 있다. 아민 화합물의 구체예로서는 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, m-크실렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸아미노프로필아민, 이소포론디아민, 1,3-비스아미노페닐시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 노보넨디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 디아미노디페닐메탄, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 디시안디아미드, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민, N-아미노에틸피페라진, 아닐린·포르말린 수지 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 아민 화합물의 배합량은 중량비로 본 발명의 방향족 아민 수지의 바람직하게는 5배 이하, 보다 바람직하게는 2배 이하의 범위이다.
- [0037] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 말레이미드 화합물로서는 종래 공지된 말레이미드 화합물을 사용할 수 있다. 말레이미드 화합물의 구체예로서는 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 폴리페닐메탄말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 2,2'-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 4,4'-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 말레이미드 화합물의 배합량은 중량비로 본 발명의 말레이미드 수지의 바람직하게는 5배 이하, 보다 바람직하게는 2배 이하의 범위이다.
- [0038] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 시아네이트에스테르 화합물을 배합할 수도 있다.
- [0039] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 시아네이트에스테르 화합물로서는 종래 공지된 시아네이트에스테르 화합물을 사용할 수 있다. 시아네이트에스테르 화합물의 구체예로서는 페놀류와 각종 알데히드의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물과의 중축합물, 페놀류와 케톤류의 중축합물 및 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물 등을 할로젠화시안과 반응시킴으로써 얻어지는 시아네이트에스테르 화합물을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 사용해도 좋다.
- [0040] 상기 페놀류로서는 페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디히드록시벤젠, 알킬 치환 디히드록시벤젠, 디히드록시나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0041] 상기 각종 알데히드로서는 포름알데히드, 아세트알데히드, 알킬알데히드, 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, 나프토탄알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드 등을 들 수 있다.
- [0042] 상기 각종 디엔 화합물로서는 디시클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐시클로헥센, 노보나디엔, 비닐노보넨, 테트라히드로인텐, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 케톤류로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0044] 또한, 일본국 특허공개 2005-264154호 공보에 합성 방법이 기재되어 있는 시아네이트에스테르 화합물은 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 시아네이트에스테르 화합물로서 특히 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 에폭시 수지를 배합할 수도 있다.
- [0046] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 에폭시 수지로서는 종래 공지된 에폭시 수지 모두 사용할 수 있다. 에폭시 수지의 구체예로서는 페놀류와 각종 알데히드의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물의 중축합물,

페놀류와 케톤류의 중축합물, 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물 및 알코올류 등을 글리시딜화한 글리시딜 에테르계 에폭시 수지, 4-비닐-1-시클로헥센디에폭시드나 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트 등을 대표로 하는 지환식 에폭시 수지, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄(TGDDM)이나 트리글리시딜-p-아미노페놀 등을 대표로 하는 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0047] 또한, 페놀류와 상기 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 축합 반응시킴으로써 얻어지는 페놀아랄킬 수지를 원료로 해서 에피클로로히드린과 탈염산 반응시킴으로써 얻어지는 에폭시 수지는 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 에폭시 수지로서 특히 바람직하다.

[0048] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 페놀 수지를 배합할 수도 있다.

[0049] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 페놀 수지로서는 종래 공지된 페놀 수지 모두 사용할 수 있다. 페놀 수지의 구체예로서는 비스페놀류(비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 비페놀, 비스페놀AD 등), 페놀류(페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디히드록시벤젠, 알킬 치환 디히드록시벤젠, 디히드록시나프탈렌 등)와 각종 알데히드(포름알데히드, 아세트알데히드, 알킬알데히드, 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, 나프톨알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드 등)의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물(디시클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐시클로헥센, 노보나디엔, 비닐노보넨, 테트라히드로인덴, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등)의 중축합물, 페놀류와 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논 등)의 중축합물, 페놀류와 방향족 디메탄올류(벤젠디메탄올, a, a', a', a'-벤젠디메탄올, 비페닐디메탄올, a, a', a', a'-비페닐디메탄올 등)의 중축합물, 페놀류와 방향족 디클로로메틸류(a, a'-디클로로크실렌, 비스클로로메틸비페닐 등)의 중축합물, 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물 및 이들의 변성물을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0050] 또한, 페놀류와 상기 비스할로게노메틸아랄킬 유도체 또는 아랄킬알코올 유도체를 축합 반응시킴으로써 얻어지는 페놀아랄킬 수지는 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 페놀 수지로서 특히 바람직하다.

[0051] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 산 무수물기를 갖는 화합물을 배합할 수도 있다.

[0052] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 산 무수물기를 갖는 화합물로서는 종래 공지된 모두 사용할 수 있다. 산 무수물기를 갖는 화합물의 구체예로서는 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 2무수물, 피로멜리트산 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.

[0053] 산 무수물기를 갖는 화합물은 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다. 또한, 산 무수물기와 아민이 반응한 결과, 아미드산이 되지만, 200°C~300°C에서 더 가열하면 탈수 반응에 의해 이미드 구조가 되고, 내열성이 매우 우수한 재료가 된다.

[0054] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라서 경화용의 촉매(경화 촉진제)를 배합할 수 있다. 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자-비스클로[5.4.0]운데센-7, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 벤질디메틸아민 등의 아민류, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 등의 포스핀류, 옥틸산 주석, 옥틸산 아연, 디부틸주석디말레이트, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 올레산 주석 등의 유기 금속염, 염화아연, 염화알루미늄, 염화주석 등의 금속염화물, di-tert-부틸퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드 등의 유기 과산화물, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 등의 아조 화합물, 염산, 황산, 인산 등의 광산, 3불화붕소 등의 루이스산, 탄산 나트륨이나 염화리튬 등의 염류 등을 들 수 있다. 경화용의 촉매의 배합량은 경화성 수지 조성물의 합계 100중량부에 대해서 바람직하게는 10중량부 이하, 보다 바람직하게는 5중량부 이하의 범위이다.

[0055] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 유기 용제를 첨가해서 바니시형상의 조성물(이하, 단순히 바니시라고 한다)로 할 수 있다. 사용되는 용제로서는, 예를 들면 γ -부티로락톤류, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸이미다졸리돈 등의 아미드계 용제, 테트라메틸렌술폰 등의 술폰류, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리

콜모노메틸에테르모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 에테르계 용제, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥산온 등의 케톤계 용제, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용제를 들 수 있다. 용제는 얻어진 바니시 중의 용제를 제거하는 고형분 농도가 통상 10~80중량%, 바람직하게는 20~70중량%가 되는 범위에서 사용한다.

[0056] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라서 공지의 첨가제를 배합할 수 있다. 사용할 수 있는 첨가제의 구체예로서는 에폭시 수지용 경화제, 폴리부타디엔 및 이 변성물, 아크릴로니트릴 공중합체의 변성물, 폴리페닐렌에테르, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리이미드, 불소 수지, 말레이미드계 화합물, 시아네이트에스테르계 화합물, 실리콘 겔, 실리콘 오일, 및 실리카, 알루미늄, 탄산 칼슘, 석영분, 알루미늄 분말, 그래파이트, 탈크, 클레이, 산화철, 산화티탄, 질화알루미늄, 아스베스토스, 마이카, 유리 분말 등의 무기 충전제, 실란커플링제 등의 충전제의 표면 처리제, 이형제, 카본 블랙, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 착색제를 들 수 있다. 이들 첨가제의 배합량은 경화성 수지 조성물 100중량부에 대해서 바람직하게는 1,000중량부 이하, 보다 바람직하게는 700중량부 이하의 범위이다.

[0057] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 조제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 각 성분을 균일하게 혼합하는 것만이어도 또는 프리폴리머화해도 좋다. 예를 들면, 말레이미드 수지와 시아네이트에스테르 화합물을 촉매의 존재 하 또는 부존재 하, 용제의 존재 하 또는 부존재 하에 있어서 가열함으로써 프리폴리머화한다. 마찬가지로 본 발명의 방향족 아민 수지 및/또는 본 발명의 말레이미드 수지와, 필요에 따라 에폭시 수지, 아민 화합물, 말레이미드계 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 페놀 수지, 산 무수물 화합물 및 기타 첨가제를 추가해서 프리폴리머화해도 좋다. 각 성분의 혼합 또는 프리폴리머화는 용제의 부존재 하에서는 예를 들면 압출기, 니더, 롤 등을 사용하고, 용제의 존재 하에서는 교반 장치가 부착된 반응 가마 등을 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 가열 용융하고, 저점도화해서 유리 섬유, 카본 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리이미드 섬유, 알루미늄 섬유 등의 강화 섬유에 함침시킴으로써 프리프레그를 얻을 수 있다.

[0059] 또한, 상기 바니시를 강화 섬유에 함침시켜서 가열 건조시킴으로써 프리프레그를 얻을 수도 있다.

[0060] 상기 프리프레그를 소망의 형태로 재단, 필요에 따라 동박 등과 적층 후 적층물에 프레스 성형법이나 오토 클레이브 성형법, 시트 와인딩 성형법 등에 의해 압력을 가하면서 경화성 수지 조성물을 가열 경화시킴으로써 전기전자용 적층판(프린트 배선판)이나, 탄소 섬유 강화재를 얻을 수 있다.

[0061] 실시예

[0062] 이하, 실시예, 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본문 중 「부」 및 「%」는 각각 「중량부」 및 「중량%」를 나타낸다. 연화점 및 용융 점도는 하기 방법에 의해 측정했다.

[0063] · 연화점: JIS K-7234에 준한 방법에 의해 측정

[0064] · 용융 점도: 콘 플레이트법으로의 150℃에 있어서의 점도

[0065] · 디페닐아민 함량: 가스크로마토그래피에 의해 측정

[0066] 실시예 1

[0067] 온도계, 냉각관, 디스타크 공비 증류 트랩, 교반기를 부착한 플라스크에 아닐린 372부와 톨루엔 200부를 주입하고, 실온에서 35% 염산 146부를 1시간으로 적하했다. 적하 종료 후 가열해서 공비해 오는 물과 톨루엔을 냉각·분액한 후 유기층인 톨루엔만을 계 내에 리턴시켜서 탈수를 행했다. 이어서, 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐 125부를 60~70℃로 유지하면서 1시간 걸쳐서 첨가하고, 동 온도에서 2시간 반응을 더 행했다. 반응 종료 후 승온을 하면서 톨루엔을 증류 제거해서 계 내를 195~200℃로 하고, 이 온도에서 15시간 반응을 했다. 그 후 냉각하면서 30% 수산화나트륨 수용액 330부를 계 내가 격렬하게 환류되지 않도록 천천히 적하하고, 80℃ 이하에서 승온시에 증류 제거한 톨루엔을 계 내로 리턴시키고, 70℃~80℃에서 정치했다. 분리한 하층의 수층을 제거하고, 반응액의 수세를 세정액이 중성이 될 때까지 반복했다. 이어서, 로터리 이베퍼레이터에서 유층으로부터 가열 감압 하(200℃, 0.6kPa)에 있어서 과잉의 아닐린과 톨루엔을 증류 제거함으로써 방향족 아민 수지(a1) 173부를 얻었다. 방향족 아민 수지(a1) 중의 디페닐아민은 2.0%이었다.

[0068] 얻어진 수지를 다시 로터리 이베퍼레이터에서 가열 감압 상태(200℃, 4kPa)에 있어서 수증기 취입 대신에 물을 소량씩 적하했다. 그 결과, 방향족 아민 수지(A1) 166부를 얻었다. 얻어진 방향족 아민 수지(A1)의 연화점은 56℃, 용융 점도는 0.035Pa·s, 디페닐아민은 0.1% 이하이었다.

- [0069] 실시예 2
- [0070] 실시예 1에 있어서, 아닐린 372부를 457부로 변경한 이외에는 마찬가지로의 조작을 행한 결과 방향족 아민 수지(a2) 181부를 얻었다. 방향족 아민 수지(a2) 중의 디페닐아민은 3.0%이었다. 얻어진 수지를 다시 로터리 이베퍼레이터에서 가열 감압 하(200℃, 4kPa)에 있어서 수증기 취입 대신에 물을 소량씩 적하였다. 그 결과, 방향족 아민 수지(A2) 166부를 얻었다. 얻어진 방향족 아민 수지(A2)의 연화점은 53℃, 용융 점도는 0.025Pa·s, 디페닐아민은 0.1% 이하이었다.
- [0071] 실시예 3
- [0072] 실시예 1에 있어서, 아닐린 372부를 186부로 변경한 이외에는 마찬가지로의 조작을 행한 결과 방향족 아민 수지(A3) 181부를 얻었다. 얻어진 방향족 아민 수지(A3)의 연화점은 64℃, 용융 점도는 0.1Pa·s, 디페닐아민은 0.16%이었다.
- [0073] 실시예 4
- [0074] 온도계, 냉각관, 디스탁 공비 증류 트랩, 교반기를 부착한 플라스크에 무수 말레산 147부와 톨루엔 300부를 투입하고, 가열해서 공비해오는 물과 톨루엔을 냉각·분액한 후 유기층인 톨루엔만을 계 내로 리턴시켜서 탈수를 행했다. 이어서, 실시예 1에서 얻어진 방향족 아민 수지(A1) 195부를 N-메틸-2-피롤리돈 195부에 용해한 수지 용액을 계 내를 80~85℃로 유지하면서 1시간 걸쳐서 적하였다. 적하 종료 후 동 온도에서 2시간 반응을 행하고, p-톨루엔술포산 3부를 추가하고, 환류 조건에서 공비해오는 축합수와 톨루엔을 냉각·분액한 후 유기층인 톨루엔만을 계 내로 리턴시켜서 탈수를 행하면서 20시간 반응을 행했다. 반응 종료 후 톨루엔을 120부 추가하고, 수 세를 반복해서 p-톨루엔술포산 및 과잉의 무수말레산을 제거하고, 가열해서 공비에 의해 물을 계 내로부터 제외했다. 이어서, 반응 용액을 농축해서 말레이미드 수지(M1)를 70% 함유하는 수지 용액을 얻었다. 말레이미드 수지(M1) 중의 디페닐아민 함량은 0.1% 이하이었다.
- [0075] 비교예 1
- [0076] 실시예 4에 있어서, 방향족 아민 수지(A1)를 방향족 아민 수지(a1)로 변경한 이외에는 마찬가지로의 조작을 행한 결과 말레이미드 수지(m1)의 70% 수지 용액을 얻었다. 말레이미드 수지(m1) 중의 디페닐아민 함량은 1.4%이었다.
- [0077] 실시예 5~6, 비교예 2~3
- [0078] 실시예 1에서 얻어진 방향족 아민 수지(A1) 및 (a1)을 사용하고, 각종 에폭시 수지를 표 1의 비율(중량부)로 배합하고, 믹싱 롤로 혼련, 태블릿화 후 트랜스퍼 성형으로 수지 성형체를 조제하고, 160℃에서 2시간, 180℃에서 8시간 더 경화시켰다. 또한, 조성물이 실온에서 액상인 것은 각 성분을 금속 용기 중에서 가열 용융 혼합해서 그대로 금형에 유입하고, 160℃에서 2시간, 180℃에서 8시간 더 경화시켰다. 이와 같이 해서 얻어진 경화물의 물성을 이하의 항목에 대해서 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0079] · 유리 전이 온도: 동적 점탄성 시험기에 의해 측정하고, tan δ가 최대값일 때의 온도.
- [0080] · 흡습률: 121℃/100%에서 24시간 후의 중량 증가율. 시험편은 직경 50mm×두께 4mm의 원반.
- [0081] · Izod 충격 시험값: JIS K7110에 준거해서 행했다.

표 1

	실시예 5	실시예 6	비교예 2	비교예 3
에폭시 수지	E1 100	E2 100	E1 100	E2 100
경화제	A1 36	A1 53	a1 36	a1 53
유리 전이 온도(℃)	210	205	200	197
흡습률(%)	0.8	0.9	1	1.1
Izod 충격 시험값(KJm)	16.4	15.8	14.7	14.4

[0082]

[0083] 주)

[0084] (E1): NC-3000(Nippon Kayaku Co., Ltd.제 에폭시당량 270g/eq)

[0085] (E2): jER-828(Japan Environment Research Co., Ltd.제 에폭시당량 185)

[0086] (A1), (a1): 실시예 1에서 합성한 방향족 아민 수지

[0087] 실시예 7, 비교예 4

[0088] 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판 50부를 실시예 4에서 얻어진 말레이미드 수지(M1) 및 비교예 1에서 얻어진 말레이미드 수지(m1) 용액 643부에 용해하고, 130℃에서 10시간 예비 반응시켜서 프리폴리머를 얻었다. 이것에 상술한 에폭시 수지(E2) 150부, 옥틸산 아연 2부를 첨가해서 균일하게 혼합했다. 이와 같이 해서 얻어진 용액을 유리판 상에 얇게 도포하고, 170℃에서 2시간, 250℃에서 1시간 경화시켰다. 얻어진 경화물을 분쇄하고, 입경을 42메시온, 60메시패스로 일치시키고, 각각 5부를 채취해서 50부의 이온 교환수에 분산시켜 121℃에서 20시간 프레스 쿠키 테스트를 행했다. 그 후 분말을 제거하고, 추출수의 전기 전도도를 측정하여 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예 7	비교예 4
말레이미드 수지	M1	m1
전기 전도도 (μS)	43	112

[0089]

[0090] 실시예 8, 비교예 5

[0091] 실시예 1에서 얻어진 방향족 아민 수지(A1) 및 (a1)를 사용해서 표 3의 비율(중량부)로 배합하고, 믹싱 롤로 혼련, 태블릿화 후 트랜스퍼 성형으로 수지 성형체를 조제하고, 160℃에서 2시간, 180℃에서 8시간 더 경화시켰다. 이와 같이 해서 얻어진 경화물의 물성을 이하의 항목에 대해서 측정하여 표 3에 나타낸다.

[0092] · 난연성 시험

[0093] 난연성의 판정: UL94에 준거. 샘플 사이즈는 폭 12.5mm×길이 150mm로 하고, 두께는 0.8mm로 시험을 행했다.

[0094] 잔염 시간: 0.8mm의 시험편의 토탈 잔염 시간

표 3

	실시예 8	비교예 5
에폭시 수지	E1 100	E1 100
경화제	A1 36	a1 36
필러	664	664
경화 촉진제	2	2
잔염 시간	29	51
난연성	V-0	V-1

[0095]

[0096] 주)

[0097] 필러: 용융 실리카(Tatsumori Ltd.제 MSR-2212)

[0098] 경화 촉진제: 살리실산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제)

[0099] 표 1로부터 디페닐아민 함량이 적은 실시예 쪽이 비교예에 비해 유리 전이 온도 및 Izod 충격 시험값이 높고, 가교 망눈이 강고한 것이 관찰된다. 또한, 표 2로부터 디페닐아민 함량이 적은 방향족 아민 수지로부터 유도된 말레이미드 수지의 경화물인 실시예 쪽이 비교예에 비해 추출수의 전기 전도도가 낮고, 전기·전자 부품 등에 사용했을 경우, 여러 가지 사용 환경에서도 불량이 일어나기 어려운 것으로 여겨진다. 표 3으로부터 디페닐아민 함량이 적은 방향족 아민 수지를 사용한 실시예 쪽이 비교예에 비해 난연성이 양호하며 내열 분해성이 우수하여 전기·전자 부품 등에 사용했을 경우 안전성이 높은 것으로 여겨진다.

[0100] 본 발명을 특정 실시형태를 참조해서 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 멀어지는 일 없이 여러 가지 변경 및 수정이 가능한 것은 당업자에 있어서 명백하다.

[0101] 또한, 본 출원은 2014년 4월 2일자로 출원된 일본국 특허출원(일본 특허출원 2014-076160)에 의거하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다. 또한, 여기에 인용되는 모든 참조는 전체로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0102] 본 발명의 방향족 아민 수지, 말레이미드 수지를 포함하는 경화성 수지 조성물은 경화함으로써 얻어지는 그 경화물이 내열성, 저흡습성, 저유전 특성, 난연성, 강인성이 우수하므로 반도체 밀봉재, 프린트 배선 기판, 빌드업 적층판 등의 전기·전자 부품이나 탄소 섬유 강화 플라스틱, 유리 섬유 강화 플라스틱 등의 경량 고강도 재료로의 사용에 유용하다.