



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월25일

(11) 등록번호 10-2650640

(24) 등록일자 2024년03월19일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 18/025 (2013.01)
C08G 18/095 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7005753</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년08월24일
심사청구일자 2021년06월14일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년02월27일</p> <p>(65) 공개번호 10-2020-0044820</p> <p>(43) 공개일자 2020년04월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/031428</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/044719
국제공개일자 2019년03월07일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2017-163552 2017년08월28일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP10007984 A*
JP10007794 A
JP10008396 A
JP62001714 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
닛신보 케미칼 가부시키키가이샤
103-8650 일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 닌교초
2초메 31반 11고</p> <p>(72) 발명자
사사키 다카히로
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3
닛신보 케미칼 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
특허법인태평양</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 폴리카르보다이미드 화합물 및 열경화성 수지 조성물

(57) 요약

하기 일반식 (1)로 표시되는 폴리카르보다이미드 화합물. (일반식 (1) 중, R¹, R³은 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물의 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 제외한 잔기를 표시하고, R¹, R³은 동일하여도 상이하여도 된다. R²는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 하기 식 (i)로 표시되는 기, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 하기 식 (ii)로 표시되는 기를 포함한다. 상기 폴리카르보다이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R² 중의 하기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이고, 하기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이다. X¹, X²는 상기 유기 화합물과 이소시아네이트와의 반응에 의해 형성되는 기를 표시하고, X¹, X²는 동일하여도 상이하여도 된다. n은 2~50의 정수를 표시한다.)

(52) CPC특허분류

C08G 18/797 (2013.01)

C08G 59/4042 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

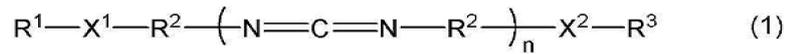
명세서

청구범위

청구항 1

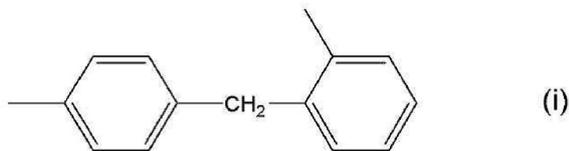
하기 일반식 (1)로 표시되는 폴리카르보디이미드 화합물.

[화 1]

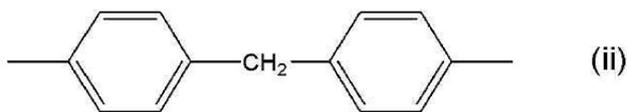


(일반식 (1) 중, R^1 , R^3 은 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물의 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 제외한 잔기를 표시하고, R^1 , R^3 은 동일하여도 상이하여도 된다. R^2 는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 하기 식 (i)로 표시되는 기, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 하기 식 (ii)로 표시되는 기를 포함한다. 상기 폴리카르보디이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R^2 중의 하기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 50~70 몰%이고, 하기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 30~50 몰%이다. X^1 , X^2 는 상기 유기 화합물과 이소시아네이트와의 반응에 의해 형성되는 기를 표시하고, X^1 , X^2 는 동일하여도 상이하여도 된다. n은 2~50의 정수를 표시한다.)

[화 2]



[화 3]



청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리카르보디이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R^2 중의 상기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 50~60 몰%이고, 상기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 40~50 몰%인, 폴리카르보디이미드 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물이 모노이소시아네이트, 모노알코올, 모노아민, 모노카르복실산, 및 산무수물로부터 선택되는 적어도 1종인, 폴리카르보디이미드 화합물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물이 모노이소시아네이트인, 폴리카르보

다이미드 화합물.

청구항 5

에폭시 수지와,

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 폴리카르보다이미드 화합물을 포함하는 열경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리카르보다이미드 화합물 및 당해 폴리카르보다이미드 화합물을 포함하는 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 폴리카르보다이미드 화합물은, 내열성 등이 뛰어난 것이기 때문에, 성형 재료, 수지의 개질제, 접착제 등의 여러가지 용도에 이용되어 왔다.

[0003] 상기 폴리카르보다이미드 화합물은, 유기 디이소시아네이트 또는 유기 디이소시아네이트와 유기 모노이소시아네이트로부터, 카르보다이미드화 촉매의 존재 하에서 탈탄산 반응에 의해 제조된다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 100 몰부와, 유기 모노이소시아네이트 5~25 몰부를 카르보다이미드화 촉매의 존재 하에서 탈탄산 반응시키는 것에 의해 폴리카르보다이미드를 얻고 있다. 또, 특허문헌 2에서는, 원료의 유기 디이소시아네이트 중 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 5 몰% 이상 이용하고, 당해 유기 디이소시아네이트 100 몰에 대해 모노이소시아네이트를 2~25 몰의 범위에서 이용하여, 카르보다이미드화 촉매의 존재 하에서 탈탄산 반응시키는 것에 의해 폴리카르보다이미드를 얻고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특개평 4-261428호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특개평 10-7794호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 원료의 유기 디이소시아네이트로서 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 100% 사용하여 폴리카르보다이미드를 제조한 경우, 얻어지는 폴리카르보다이미드는 그 스택킹(stack) 상호작용에 의해 겔화를 일으키기 쉽고, 보존 안정성이 낮아진다고 하는 문제가 있었다. 또, 원료 유래의 결정성에 의해 용매에의 용해성이 현저하게 낮고, 용매 사용 용도로써 사용할 수 없다고 하는 문제가 있었다.

[0006] 또, 특허문헌 2에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 폴리카르보다이미드는, 내열성의 저하를 수반하지 않고 가요성을 향상시킬 수 있다고 한다. 그렇지만, 보존 안정성 및 용매에의 용해성에 대해서는 충분히 검토되어 있지 않다.

[0007] 본 발명은, 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 보존 안정성이 뛰어나고, 용매에의 용해성이 높고, 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용한 경우에 저온에서의 반응성이 억제된 폴리카르보다이미드 화합물 및 당해 폴리카르보다이미드 화합물을 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

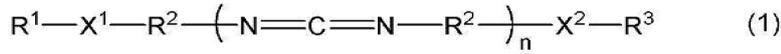
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결할 수 있도록 예의 검토한 결과, 하기의 발명에 의해 당해 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다.

[0009] 즉, 본원 개시는, 이하에 관한 것이다.

[0010] [1] 하기 일반식 (1)로 표시되는 폴리카르보디이미드 화합물.

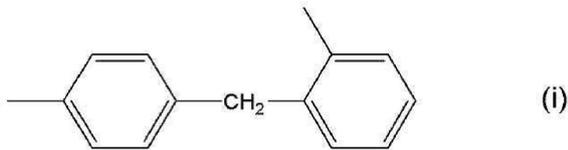
[0011] [화 1]



[0012]

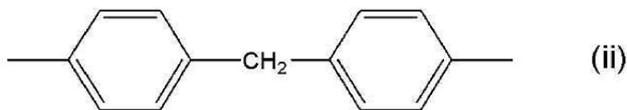
[0013] (일반식 (1) 중, R^1 , R^3 은 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물의 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 제외한 잔기를 표시하고, R^1 , R^3 은 동일하여도 상이하여도 된다. R^2 는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2가의 잔기인 하기 식 (i)로 표시되는 기, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2가의 잔기인 하기 식 (ii)로 표시되는 기를 포함한다. 상기 폴리카르보디이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R^2 중의 하기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이고, 하기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이다. X^1 , X^2 는 상기 유기 화합물과 이소시아네이트와의 반응에 의해 형성되는 기를 표시하고, X^1 , X^2 는 동일하여도 상이하여도 된다. n은 2~50의 정수를 표시한다.)

[0014] [화 2]



[0015]

[0016] [화 3]



[0017]

[0018] [2] 상기 폴리카르보디이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R^2 중의 상기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 50~60 몰%이고, 상기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 40~50 몰%인, 상기 [1]에 기재된 폴리카르보디이미드 화합물.

[0019] [3] 상기 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물이 모노이소시아네이트, 모노알코올, 모노아민, 모노카르복실산, 및 산무수물로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리카르보디이미드 화합물.

[0020] [4] 상기 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물이 모노이소시아네이트인, 상기 [3]에 기재된 폴리카르보디이미드 화합물.

[0021] [5] 에폭시 수지와, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리카르보디이미드 화합물을 포함하는 열경화성 수지 조성물.

발명의 효과

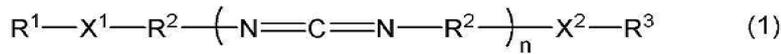
[0022] 본 발명에 의하면, 보존 안정성이 뛰어나고, 용매에의 용해성이 높고, 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용한 경우에 저온에서의 반응성이 억제된 폴리카르보디이미드 화합물 및 당해 폴리카르보디이미드 화합물을 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] [폴리카르보디이미드 화합물]

[0024] 본 발명의 폴리카르보디이미드 화합물은, 하기 일반식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 한다.

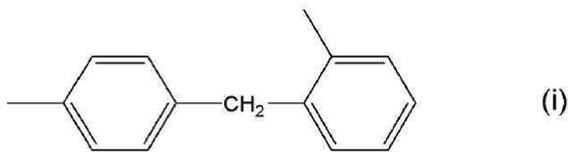
[0025] [화 4]



[0026]

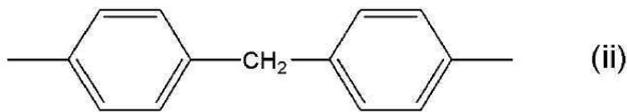
[0027] (일반식 (1) 중, R^1 , R^3 은 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물의 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 제외한 잔기를 표시하고, R^1 , R^3 은 동일하여도 상이하여도 된다. R^2 는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2가의 잔기인 하기 식 (i)로 표시되는 기, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2가의 잔기인 하기 식 (ii)로 표시되는 기를 포함한다. 상기 폴리카르보디이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R^2 중의 하기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이고, 하기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이다. X^1 , X^2 는 상기 유기 화합물과 이소시아네이트와의 반응에 의해 형성되는 기를 표시하고, X^1 , X^2 는 동일하여도 상이하여도 된다. n은 2~50의 정수를 표시한다.)

[0028] [화 5]



[0029]

[0030] [화 6]



[0031]

[0032] 상기 일반식 (1) 중, R^1 , R^3 은 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물의 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 제외한 잔기를 표시하고, R^1 , R^3 은 동일하여도 상이하여도 된다. 상기 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물(이하, 간단히 유기 화합물이라고도 한다)로서는, 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지면 특별히 한정되지 않지만, 반응성의 관점으로부터, 모노이소시아네이트, 모노알코올, 모노아민, 모노카르복실산, 및 산무수물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 폴리카르보디이미드 화합물 중의 카르보디이미드기의 함유 비율을 높이는 관점으로부터, 모노이소시아네이트인 것이 보다 바람직하다.

[0033] 상기 모노이소시아네이트로서는, 예를 들면, 메틸 이소시아네이트, 에틸 이소시아네이트, 프로필 이소시아네이트, n-, sec- 혹은 ter-부틸 이소시아네이트 등의 저급 알킬 이소시아네이트; 시클로헥실 이소시아네이트 등의 지환식 지방족 이소시아네이트; 페닐 이소시아네이트, 톨릴 이소시아네이트, 디메틸페닐 이소시아네이트, 2,6-다이소프로필페닐 이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응성의 관점으로부터, 페닐 이소시아네이트, 톨릴 이소시아네이트가 바람직하고, 페닐 이소시아네이트가 보다 바람직하다. 이것들은, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0034] 상기 모노알코올로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 시클로헥사놀, 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 모노아민으로서는, 예를 들면, 부틸아민, 시클로헥실아민 등의 1급 아민; 디에틸아민, 디부틸아민, 디시클로헥실아민 등의 2급 아민을 들 수 있다.

[0036] 상기 모노카르복실산으로서는, 예를 들면, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 이소발레르산, 핵산산, 라우르산, 미르스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라킨산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산 등을 들 수 있다.

[0037] 상기 산무수물로서는, 무수 프탈산, 무수 아세트산, 무수 숙신산, 무수 말레인산, 무수 벤조산 등을 들 수 있다.

[0038] 이것들은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0039] R^2 는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 상기 식 (i)로 표시되는 기, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 하기 식 (ii)로 표시되는 기를 포함한다.

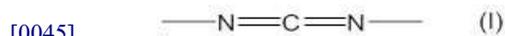
[0040] 상기 식 (i)로 표시되는 기는, 비직선적인 구조이기 때문에 인접하는 카르보다이미드기에 대해 그 구조가 입체 장애가 되어, 폴리카르보다이미드 화합물의 겔화를 억제하고, 결정성을 저하시킨다고 추측된다. 이것에 의해, 본 발명의 폴리카르보다이미드 화합물은 보존 안정성이 뛰어나고, 높은 용매 용해성을 가진다고 추측된다. 또, 본 발명의 폴리카르보다이미드 화합물을 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용한 경우, 저온에서의 반응성을 억제할 수 있다고 추측된다.

[0041] 본 발명의 폴리카르보다이미드 화합물 중에 있어서의 모든 R^2 중의 상기 식 (i)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이고, 상기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율은 30~70 몰%이다. 상기 식 (i)로 표시되는 기의 비율이 30 몰% 미만에서는, 겔화하기 쉬워지고, 보존 안정성 및 용매에의 용해성이 저하될 우려가 있고, 70 몰%를 초과하면, 입체 장애가 너무 큰 것에 의해 반응성이 저하되고, 에폭시 수지와 경화시켰을 때에 원하는 성능을 얻을 수 없을 우려가 있다. 이러한 관점으로부터, 폴리카르보다이미드 화합물 중에 있어서의 R^2 는, 상기 식 (i)로 표시되는 기의 비율이 바람직하게는 40~65 몰%, 보다 바람직하게는 50~60 몰%이고, 상기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율이 바람직하게는 35~60 몰%, 보다 바람직하게는 40~50 몰%이다.

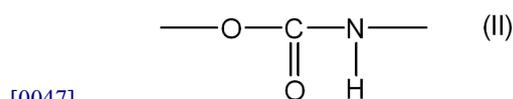
[0042] 상기 R^2 는, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 상기 식 (i)로 표시되는 기, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기인 상기 식 (ii)로 표시되는 기를 각각 상기 범위 내에서 포함하고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 다른 디이소시아네이트 화합물로부터 이소시아네이트기를 제외한 2개의 잔기를 포함해도 된다. 다른 디이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 노르보난 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 X^1 , X^2 는 상기 유기 화합물과 이소시아네이트와의 반응에 의해 형성되는 기를 표시하고, X^1 , X^2 는 동일하여도 상이하어도 된다. 예를 들면, 상기 유기 화합물이 모노이소시아네이트인 경우, X^1 , X^2 는 하기 식 (I)로 표시되는 기이고, 상기 유기 화합물이 모노알코올인 경우, X^1 , X^2 는 하기 식 (II)로 표시되는 기이고, 상기 유기 화합물이 모노아민인 경우, X^1 , X^2 는 하기 식 (III)으로 표시되는 기이고, 상기 유기 화합물이 모노카르복실산인 경우, X^1 , X^2 는 하기 식 (IV)로 표시되는 기이며, 상기 유기 화합물이 산무수물인 경우, X^1 , X^2 는 하기 식 (V)로 표시되는 기이다.

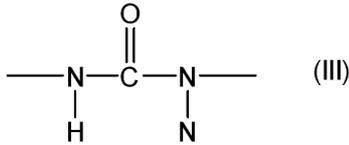
[0044] [화 5]



[0046] [화 6]

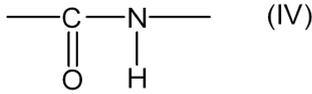


[0048] [화 7]



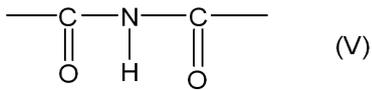
[0049]

[0050] [화 8]



[0051]

[0052] [화 9]

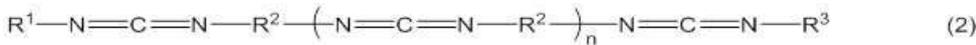


[0053]

[0054] 또, 상기 일반식 (1) 중, n은 2~50의 정수를 표시한다. n이 2 미만에서는 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용한 경우에 가교성이 뒤떨어질 우려가 있고, n이 50을 초과하면 폴리카르보디이미드 화합물이 겔화하기 쉬워지고, 핸들링성이 저하될 우려가 있다. 이러한 관점으로부터, n은 바람직하게는 3~40의 정수, 보다 바람직하게는 4~30의 정수, 더욱 바람직하게는 5~20의 정수를 표시한다.

[0055] 본 발명의 폴리카르보디이미드 화합물은, X¹, X²가 상기 식 (i)로 표시되는 기인 하기 일반식 (2)로 표시되는 폴리카르보디이미드 화합물인 것이 바람직하다.

[0056] [화 9]



[0057]

[0058] (폴리카르보디이미드 화합물의 제조 방법)

[0059] 본 발명의 폴리카르보디이미드 화합물은 공지의 방법에 따라 제조할 수 있다.

[0060] 예를 들면, (i) 디이소시아네이트를 촉매의 존재 하에서 카르보디이미드화 반응하여 이소시아네이트 말단 폴리 카르보디이미드를 얻고, 그 다음에, 당해 이소시아네이트 말단 폴리카르보디이미드에 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물을 첨가하여, 말단 봉지(封止) 반응하는 방법, (ii) 디이소시아네이트 및 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물을 촉매의 존재 하에서, 카르보디이미드 화 반응 및 말단 봉지 반응하는 방법, (iii) 디이소시아네이트 및 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물을 반응시키고나서 촉매를 첨가하고, 그 다음에, 카르보디이미드화 반응 및 말단 봉지 반응하는 방법 등을 들 수 있다.

[0061] 본 발명에서는, 상기 일반식 (1) 중의 n의 수를 제어하는 관점으로부터, 상기 (ii)의 방법에 따라 제조하는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 디이소시아네이트의 구체적인 예로서는 상기한 바와 같다.

[0063] 본 발명에서는, 사용되는 디이소시아네이트 중, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(2,4'-MDI)가 30~60 몰%, 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-MDI)가 40~70 몰% 포함된다. 디이소시아네이트 중의 2,4'-MDI의 비율 및 4,4'-MDI의 비율을 적당히 조정하는 것에 의해, 상기 일반식 (1) 중의 모든 R² 중의 상기 식 (i)로 표시되는 기의 비율, 및 상기 식 (ii)로 표시되는 기의 비율을 각각 상기 범위 내로 할 수 있다.

[0064] 디이소시아네이트 중의 2,4'-MDI의 비율이 30 몰% 미만에서는, 얻어지는 폴리카르보디이미드 화합물이 겔화하기 쉬워지고, 보존 안정성 및 용매에의 용해성이 저하될 우려가 있고, 60 몰%를 초과하면 반응성이 저하되어, 원하는 폴리카르보디이미드 화합물을 얻을 수 없을 우려가 있다. 이러한 관점으로부터, 사용되는 디이소시아네이트 중의 2,4'-MDI의 비율은 바람직하게는 40~65 몰%, 보다 바람직하게는 40~60 몰%, 더욱 바람직하게는 50~60 몰% 이고, 4,4'-MDI의 비율은 바람직하게는 35~60 몰%, 보다 바람직하게는 40~60 몰%, 더욱 바람직하게는 40~50 몰%

이다.

- [0065] 상기 카르보다이미드화 반응에 이용되는 촉매로서는, 예를 들면, 1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-에틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 3-메틸-2-포스포렌-1-옥사이드 및 이들의 3-포스포렌 이성질체 등의 포스포렌 옥사이드 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 반응성의 관점으로부터, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드가 바람직하다.
- [0066] 촉매의 사용량은, 디이소시아네이트 100 질량부에 대해서, 통상 0.01~5.0 질량부이다.
- [0067] 상기 카르보다이미드화 반응은, 무용매에서도 수행할 수 있고, 용매 중에서 수행할 수도 있다. 사용할 수 있는 용매로서는, 테트라하이드록시퓨란, 1,3-디옥산, 및 디옥소란 등의 지환식 에테르: 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소: 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 퍼클렌(perchlene), 트리클로로에탄, 및 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소, 및 시클로헥사논 등을 들 수 있다. 이것들은, 단독이어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0068] 상기 카르보다이미드화 반응의 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 용매를 이용하지 않는 경우, 바람직하게는 40~250℃, 보다 바람직하게는 40~200℃, 더욱 바람직하게는 40~150℃에서, 바람직하게는 1~30시간, 보다 바람직하게는 1~20시간, 더욱 바람직하게는 1~10시간이다. 또, 용매 중에서 반응을 수행하는 경우는, 40℃~용매의 비점까지인 것이 바람직하다.
- [0069] 상기 디이소시아네이트 및/또는 이소시아네이트 말단 폴리카르보다이미드와, 상기 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물을 반응시키는 것에 의해, 당해 디이소시아네이트가 가지는 이소시아네이트기 및/또는 이소시아네이트 말단 폴리카르보다이미드가 가지는 이소시아네이트기가, 상기 유기 화합물에 의해 봉지된다.
- [0070] 상기 유기 화합물의 구체적인 예로서는 상기한 바와 같다.
- [0071] 상기 유기 화합물의 배합량은, 상기 일반식 (1) 중의 n이 상기 범위 내가 되도록 적당히 조정하면 된다.
- [0072] 이와 같이 하여 얻어진 폴리카르보다이미드 화합물은, 용매에의 용해성이 높고, 보존 안정성이 뛰어나다. 또, 당해 폴리카르보다이미드 화합물을 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용한 경우에, 저온에서의 반응성이 억제되고, 당해 폴리카르보다이미드 화합물을 포함하는 열경화성 수지 조성물의 핸들링성, 내열성 및 성형성이 뛰어나도록 할 수 있다.
- [0073] [열경화성 수지 조성물]
- [0074] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 열경화성 수지와, 전술의 폴리카르보다이미드 화합물을 포함한다.
- [0075] 본 발명에서 이용하는 열경화성 수지로서는, 에폭시기, 카르복실기, 아미노기, 또는 수산기를 가지는 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 핸들링성, 내열성의 관점으로부터, 1 분자 중에 2 이상의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0076] (에폭시 수지)
- [0077] 에폭시 수지는, 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 가지는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 에폭시 수지를 이용할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 시클로펜타디엔형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 실온에서 액상의 에폭시 수지가 바람직하다. 이들 수지는, 단독이어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0078] (폴리카르보다이미드 화합물)
- [0079] 본 발명의 폴리카르보다이미드 화합물은, 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용된다. 당해 폴리카르보다이미드 화합물은, 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용한 경우에, 저온에서의 반응성이 억제되고, 열경화성 수지 조성물의 증점을 억제하고, 핸들링성 및 성형성을 향상시킬 수 있다. 또, 열경화성 수지 조성물의 내열성을 높일 수 있다.
- [0080] 폴리카르보다이미드 화합물은, 전술의 [폴리카르보다이미드 화합물]의 항에서 설명한 바와 같다.
- [0081] 열경화성 수지 조성물 중의 폴리카르보다이미드 화합물의 배합량은, 내열성의 관점으로부터, 에폭시 수지 중의 에폭시기에 대한 폴리카르보다이미드 화합물 중의 카르보다이미드기가, 0.1~2.0 당량인 것이 바람직하고,

0.2~1.5 당량인 것이 보다 바람직하다.

- [0082] 열경화성 수지 조성물의 총량(단, 충전제는 제외한다) 중에 있어서의, 상기 열경화성 수지 및 상기 폴리카르보디이미드 화합물의 합계 함유량은, 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0083] (경화 촉진제)
- [0084] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 에폭시 수지와, 폴리카르보디이미드 화합물과의 경화 반응을 촉진하기 위해서, 추가로 경화 촉진제를 함유해도 된다.
- [0085] 경화 촉진제는, 경화 반응을 촉진하는 것이면 그 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 이미다졸 화합물, 아민 화합물, 유기 인계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 이미다졸 화합물이 바람직하게 이용된다.
- [0086] 경화 촉진제의 배합량은, 에폭시 수지 100 질량부에 대해서 0.1~5 질량부인 것이 바람직하고, 0.1~3 질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 열경화성 수지 조성물의 총량(단, 충전제는 제외한다) 중에 있어서의, 상기 열경화성 수지, 상기 폴리카르보디이미드 화합물 및 경화 촉진제의 합계 함유량은, 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상, 예를 들면 100 질량%이다.
- [0088] (그 외의 성분)
- [0089] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 임의의 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제의 구체적인 예로서는, 커플링제, 충전제, 이형제, 착색제, 난연제, 소포제 등을 들 수 있다.
- [0090] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 전술의 폴리카르보디이미드 화합물을 에폭시 수지 등의 경화제로서 이용하는 것에 의해, 당해 수지 조성물의 중점이 억제되고, 핸들링성 및 성형성이 뛰어나면서, 그 경화물의 내열성이 뛰어난 것으로 인해, 전자 기관, 봉지제 등에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0091] **실시예**
- [0092] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예에 기재된 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 실시예 1~5 및 비교예 1~3에서 사용한 원료는 이하와 같다.
- [0094] <디이소시아네이트>
- [0095] · 밀리오네이트(등록상표) NM: 토소 주식회사 제, 모노머릭(monomeric) MDI(2,4'-MDI:4,4'-MDI=54:46)
- [0096] · 밀리오네이트(등록상표) MT: 토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI(4,4'-MDI)
- [0097] <이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물(모노이소시아네이트)>
- [0098] · 페닐 이소시아네이트
- [0099] <카르보디이미드화 촉매>
- [0100] · 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드
- [0101] <용매>
- [0102] · 테트라하이드로퓨란(THF)
- [0103] (실시예 1: 폴리카르보디이미드 화합물 (a)의 합성 [원료의 디이소시아네이트 화합물 중, 2,4'-MDI: 54%, 4,4'-MDI: 46%])
- [0104] 디이소시아네이트 화합물로서, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(2,4'-MDI) 54%와 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-MDI) 46%의 혼합물(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) NM) 100 질량부, 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물로서, 페닐 이소시아네이트 6.3 질량부 및 카르보디이미드화 촉매로서, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 0.6 질량부를 환류관 및 교반기 부착 반응 용기에 넣고, 질소 기류 하 100℃에서 2시간 교반하고, 적외선 흡수(IR) 스펙트럼 측정에 의한 파장 2270 cm⁻¹ 전후의 이소시아네이트기에 의한 흡수 피크가 거의 소실한 것을 확인하고, 중합도 16의 폴리카르보디이미드 화합

물 (a)를 얻었다.

- [0105] 여기서, 「중합도」란, 상기 일반식 (1) 중의 n을 표시한다.
- [0106] (실시예 2: 폴리카르보다이미드 화합물 (b)의 합성 [2,4'-MDI: 54%])
- [0107] 실시예 1에서, 페닐 이소시아네이트의 배합량을 9.5 질량부로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 중합도 11의 폴리카르보다이미드 화합물 (b)를 얻었다.
- [0108] (실시예 3: 폴리카르보다이미드 화합물 (c)의 합성 [2,4'-MDI: 54%])
- [0109] 실시예 1에서, 페닐 이소시아네이트의 배합량을 15.8 질량부로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 중합도 6의 폴리카르보다이미드 화합물 (c)를 얻었다.
- [0110] (실시예 4: 폴리카르보다이미드 화합물 (d)의 합성 [2,4'-MDI: 38%])
- [0111] 실시예 2에서, 디이소시아네이트 화합물로서, 2,4'-MDI 54%와 4,4'-MDI 46%의 혼합물(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) NM) 70.4 질량부, 및 4,4'-MDI(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) MT) 29.6 질량부를 이용한 것 외에는 실시예 2와 동일하게 하여 중합도 11의 폴리카르보다이미드 화합물 (d)를 얻었다.
- [0112] (실시예 5: 폴리카르보다이미드 화합물 (e)의 합성 [2,4'-MDI: 54%])
- [0113] 실시예 1에서, 용매로서 테트라하이드로퓨란(THF)을 300 질량부 이용하고, 용매 환류 하로 한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 중합도 16의 폴리카르보다이미드 화합물 (e)를 얻었다.
- [0114] (비교예 1: 폴리카르보다이미드 화합물 (f)의 합성 [4,4'-MDI: 100%])
- [0115] 디이소시아네이트 화합물로서, 4,4'-MDI(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) MT) 100 질량부, 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물로서, 페닐 이소시아네이트 9.5 질량부 및 카르보다이미드화 촉매로서, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 0.6 질량부를 환류관 및 교반기 부착 반응 용기에 넣고, 질소 기류 하 100℃에서 2시간 교반하였지만, 반응 도중에 겔화하였다.
- [0116] (비교예 2: 폴리카르보다이미드 화합물 (g)의 합성 [4,4'-MDI: 100%])
- [0117] 디이소시아네이트 화합물로서, 4,4'-MDI(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) MT) 100 질량부, 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능기를 1개 가지는 유기 화합물로서, 페닐 이소시아네이트 9.5 질량부, 용매로서 테트라하이드로퓨란(THF)을 300 질량부 및 카르보다이미드화 촉매로서, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 0.6 질량부를 환류관 및 교반기 부착 반응 용기에 넣고, 질소 기류 하, 용매 환류 하에서 3시간 교반하고, 적외선 흡수(IR) 스펙트럼 측정에 의한 파장 2270 cm^{-1} 전후의 이소시아네이트기에 의한 흡수 피크가 거의 소실한 것을 확인한 후, 50℃의 건조기에서 테트라하이드로퓨란을 증발시켜 중합도 11의 폴리카르보다이미드 화합물 (g)를 얻었다.
- [0118] (비교예 3: 폴리카르보다이미드 화합물 (h)의 합성 [2,4'-MDI: 19%])
- [0119] 비교예 2에서, 디이소시아네이트 화합물로서, 2,4'-MDI 54%와 4,4'-MDI 46%의 혼합물(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) NM) 35.2 질량부, 및 4,4'-MDI(토소 주식회사 제, 모노머릭 MDI; 밀리오네이트(등록상표) MT) 64.8 질량부를 이용하고, 반응 온도를 100℃로 변경한 것 외에는 비교예 2와 동일하게 하여 중합도 11의 폴리카르보다이미드 화합물 (h)를 얻었다.
- [0120] <평가 항목>
- [0121] (1) 용매에의 용해성
- [0122] 테트라하이드로퓨란 100 질량부에 대해, 실시예 1~5 및 비교예 2, 3에서 얻어진 폴리카르보다이미드 화합물 50 질량부를 첨가하고 실온(25℃)에서 10분간 교반하였다. 균일 용액이 된 것을 「용해」, 완전히 녹지 않은 것을 「불용」으로서 평가하였다.
- [0123] 또, 테트라하이드로퓨란을 시클로헥산 및 톨루엔으로 변경하고 동일한 조작에 의해 폴리카르보다이미드 화합물의 용해성에 대해 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0124] (2) 보존 안정성 시험 1: 용매(톨루엔) 중에서의 보존 안정성

[0125] 실시예 1~5 및 비교예 3에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물을, 각각 톨루엔 중에 50 wt%가 되도록 용해하여, 폴리카르보디이미드 용액을 얻었다. 이 폴리카르보디이미드 용액을 밀폐 용기에 넣고, 상온(20℃)에서 방치하여, 겔화할 때까지(육안으로 고형물이 석출할 때까지)의 시간을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0126] 나아가, 겔화할 때까지의 시간이 길수록 폴리카르보디이미드 화합물의 보존 안정성이 좋은 것이 된다.

[0127] (3) 보존 안정성 시험 2: 100℃에서의 겔 타임 측정

[0128] 실시예 1~5 및 비교예 3에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물을 분쇄기로 분말로 하여 알루미늄 살레에 넣고, 100℃로 가열한 핫플레이트에 실었다. 알루미늄 살레를 유지하면서 내용물을 스페틀러로 짓고, 겔화할 때까지(스페틀러로 혼합할 수 없게 될 때까지)의 시간을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0129] 나아가, 겔화할 때까지의 시간이 길수록 폴리카르보디이미드 화합물의 보존 안정성이 좋은 것이 된다.

표 1

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
다이소시아네이트	말리오네이트NM (2,4'-MDI:4,4'-MDI=54:46)	질량부	100	100	100	70.4	100	—	—	35.2
	말리오네이트MT (4,4'-MDI)	질량부	—	—	—	29.6	—	100	100	64.8
2,4'-MDI와 4,4'-MDI의 비 (2,4'-MDI:4,4'-MDI)		—	54:46	54:46	54:46	38:62	54:46	0:100	0:100	19:81
모노이소시아네이트	페닐 이소시아네이트	질량부	6.3	9.5	15.8	9.5	6.3	9.5	9.5	9.5
카르보디이미드화 촉매	3-메틸-1-메틸-2-포스포렌-1-옥사이드	질량부	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
용매	테트라하이드로퓨란(THF)	질량부	—	—	—	—	300	—	300	300
THF 증발		—	—	—	—	—	있음	—	있음	있음
중합도		—	16	11	6	11	16	겔화	11	11
용매에의 용해성	테트라하이드로퓨란	—	용해	용해	용해	용해	용해	불용*1	불용	용해
	시클로헥산	—	용해	용해	용해	용해	용해	불용*1	불용	용해
	톨루엔	—	용해	용해	용해	용해	용해	불용*1	불용	용해
보존 안정성 시험 1	톨루엔 중에서의 보존 안정성	일	18	21	27	8	18	—	—	3
보존 안정성 시험 2	100℃에서의 겔 타임 측정	초	216	268	302	210	214	—	—	121

* 1) 비교예 1 은 다이소시아네이트 화합물로서, 4,4'-MDI만 이용하고 무용매에서 만능시켰지만, 반응 도중에 겔화하였다. 나아가, 겔화한 것은 용매에 불용이었다.

[0130]

[0131] 실시예 1~5에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물은 모든 용매에 용해하고, 톨루엔 중에서의 보존 안정성이 뛰어났다. 한편, 다이소시아네이트 화합물로서, 4,4'-MDI만 이용하여 테트라하이드로퓨란 중에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물은 어느 용매에도 용해하지 않았다(비교예 2). 또, 2,4'-MDI의 비율이 본 발명에서 규정하는 범위보다도 적은 폴리카르보디이미드 화합물은 모든 용매에 용해하였지만, 톨루엔 중에서의 보존 안정성이 낮았다(비교예 3).

[0132] 실시예 6~13 및 비교예 4, 5에서 사용한 원료는 이하와 같다.

[0133] <에폭시 수지>

[0134] · JER(등록상표) 828: 미츠비시 케미컬 주식회사 제, 비스페놀 A형 에폭시 수지

[0135] · NC-3000: 닛폰 카야쿠 주식회사 제, 비페닐형 에폭시 수지

[0136] <경화제>

[0137] · 실시예 1에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물 (a)

[0138] · 실시예 2에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물 (b)

[0139] · 실시예 3에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물 (c)

[0140] · 실시예 4에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물 (d)

[0141] · 비교예 2에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물 (g)

[0142] · 비교예 3에서 합성한 폴리카르보디이미드 화합물 (h)

[0143] <경화 촉진제>

[0144] · 큐레졸(CUREZOL) TBZ: 시코쿠 카세이 공업 주식회사 제, 이미다졸계 에폭시 수지 경화 촉진제

[0145] (실시예 6)

- [0146] 에폭시 수지(미즈비시 케미컬 주식회사 제, 비스페놀 A형 에폭시 수지; jER(등록상표) 828) 100 질량부, 분쇄기로 분말로 한 실시예 1의 폴리카르보디이미드 화합물 (a) 91 질량부를 알루미늄 살레에 넣고, 100℃의 핫플레이트에 실고 수지를 스페틀러로 혼합하여, 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 얻었다.
- [0147] (실시예 7~9 및 비교예 4)
- [0148] 폴리카르보디이미드 화합물을 표 2에 나타난 조성으로 변경한 것 외에는 실시예 6과 동일하게 하여, 실시예 7~9, 및 비교예 4의 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 얻었다. 나아가, 표 2 중, 공란은 배합 없음을 표시한다.
- [0149] (실시예 10)
- [0150] 에폭시 수지(닛폰 카야쿠 주식회사 제, 비페닐형 에폭시 수지; NC-3000) 100 질량부, 분쇄기로 분말로 한 실시예 1의 폴리카르보디이미드 화합물 (a) 73.3 질량부, 및 경화 촉진제(시코쿠 카세이 공업 주식회사 제, 이마다즐게 에폭시 수지 경화 촉진제; 큐레졸 TBZ) 0.2 질량부를 알루미늄 살레에 넣고, 100℃의 핫플레이트에 실고 수지를 혼합하여, 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 얻었다.
- [0151] (실시예 11~13 및 비교예 5)
- [0152] 폴리카르보디이미드 화합물을 표 3에 나타난 조성으로 변경한 것 외에는 실시예 10과 동일하게 하여, 실시예 11~13, 및 비교예 5의 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 얻었다. 나아가, 표 3 중, 공란은 배합 없음을 표시한다.
- [0153] (실시예 14)
- [0154] 에폭시 수지(미즈비시 케미컬 주식회사 제, 비스페놀 A형 에폭시 수지; jER(등록상표) 828) 100 질량부, 분쇄기로 분말로 한 실시예 1의 폴리카르보디이미드 화합물 (a) 91 질량부를 테트라하이드로퓨란 200 중량부에 용해하고, 이형 PET 필름에 캐스트하여 100℃에서 5분 건조시키고, 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 얻었다.
- [0155] (실시예 15~17)
- [0156] 폴리카르보디이미드 화합물을 표 4에 나타난 조성으로 변경한 것 외에는 실시예 14와 동일하게 하여, 실시예 15~17의 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 얻었다. 나아가, 표 4 중, 공란은 배합 없음을 표시한다.
- [0157] <평가 항목>
- [0158] (4) 경화성 시험: 120℃ 및 185℃에서의 겔 타임 측정
- [0159] (4-1) 120℃에서의 겔 타임 측정
- [0160] 실시예 6~13 및 비교예 4, 5에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 분쇄기로 분말로 하여 알루미늄 살레에 넣고, 120℃로 가열한 핫플레이트에 실었다. 알루미늄 살레를 유지하면서 내용물을 스페틀러로 짓고, 겔화할 때까지(스페틀러로 혼합할 수 없게 될 때까지)의 시간을 측정하였다. 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.
- [0161] 나아가, 겔화할 때까지의 시간이 길수록 폴리카르보디이미드 화합물의 저온에서의 반응성이 억제되고 있는 것이 된다.
- [0162] (4-2) 185℃에서의 겔 타임 측정
- [0163] 상기 (4-1)에서, 핫플레이트의 온도를 185℃로 변경하고, 상기 조작과 동일하게 하여 겔화할 때까지의 시간을 측정하였다. 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.
- [0164] 나아가, 온도 185℃에서의 겔 타임 측정은, 폴리카르보디이미드 화합물을 경화제로서 이용할 때의 경화 반응성을 나타낸다.
- [0165] (5) 유리 전이 온도
- [0166] 실시예 6~17 및 비교예 4~5에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물을 180℃에서 2시간 가열하여 성형체(세로 2cm×가로 1cm×두께 100 μ m)를 얻었다. 얻어진 성형체를, 동적 점탄성 측정기(세이코 인스트루

주식회사 제, DMS6100)를 이용하여, 승온 속도 10℃/분의 조건에서 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 2~4에 나타낸다.

[0167] 나아가, 유리 전이 온도가 높을수록, 내열성이 높고, 고온시의 특성 변화가 없고 신뢰성이 높은 것을 기대할 수 있다.

표 2

		단위	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	비교예 4
에폭시 수지	jER828	질량부	100	100	100	100	100
경화제	폴리카르보디이미드화합물 (a)	질량부	91				
	폴리카르보디이미드화합물 (b)	질량부		91			
	폴리카르보디이미드화합물 (c)	질량부			91		
	폴리카르보디이미드화합물 (d)	질량부				91	
	폴리카르보디이미드화합물 (h)	질량부					91
경화성 시험	겔 타임 측정 (120℃)	초	557	623	784	597	189
	겔 타임 측정 (185℃)	초	282	360	474	290	120
유리 전이 온도		℃	251	250	250	252	255

[0168]

[0169] 실시예 6~9에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물의 120℃에서의 겔 타임은 557~784초이고, 비교예 4의 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물과 비교하여 모두 길고, 폴리카르보디이미드 화합물의 저온에서의 반응성이 억제되고 있음을 알 수 있다. 또, 185℃에서의 겔 타임은 너무 길어지지 않아, 충분한 경화 반응성을 나타냄을 알 수 있다. 추가로, 당해 수지 조성물의 성형체의 유리 전이 온도는 모두 250℃ 이상으로 높고, 내열성이 뛰어났다.

표 3

		단위	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	비교예 5
에폭시 수지	NC-3000	질량부	100	100	100	100	100
경화제	폴리카르보디이미드화합물 (a)	질량부	73.3				
	폴리카르보디이미드화합물 (b)	질량부		73.3			
	폴리카르보디이미드화합물 (c)	질량부			73.3		
	폴리카르보디이미드화합물 (d)	질량부				73.3	
	폴리카르보디이미드화합물 (g)	질량부					73.3
경화 촉진제	큐레졸 TBZ	질량부	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
경화성 시험	겔 타임 측정 (120℃)	초	570	668	795	503	201
	겔 타임 측정 (185℃)	초	337	391	492	296	130
유리 전이 온도		℃	272	270	269	270	270

[0170]

[0171] 실시예 10~13에서 얻어진 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물의 120℃에서의 겔 타임은 503~795초이고, 비교예 5의 폴리카르보디이미드 화합물 함유 수지 조성물과 비교하여 모두 길고, 폴리카르보디이미드 화합물의 저온에서의 반응성이 억제되고 있음을 알 수 있다. 또, 185℃에서의 겔 타임은 너무 길어지지 않아, 충분한 경화 반응성을 나타냄을 알 수 있다. 추가로, 당해 수지 조성물의 성형체의 유리 전이 온도는 모두 260℃ 이상으로 높고, 내열성이 뛰어났다.

표 4

		단위	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17
에폭시 수지	jER828	질량부	100	100	100	100
경화제	폴리카르보디이미드화합물 (a)	질량부	91			
	폴리카르보디이미드화합물 (b)	질량부		91		
	폴리카르보디이미드화합물 (c)	질량부			91	
	폴리카르보디이미드화합물 (d)	질량부				91
유리 전이 온도		℃	251	250	250	252

[0172]

[0173] 실시예 14~17의 결과로부터, 본 발명의 폴리카르보디이미드 화합물을 용매에 용해시켜도 유리 전이 온도가 높은

경화물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.