

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08K 5/53

C08L 63/00

(45) 공고일자 1986년03월15일

(11) 공고번호 86-000214

(21) 출원번호

특1982-0002172

(65) 공개번호

특1983-0010162

(22) 출원일자

1982년05월18일

(43) 공개일자

1983년12월26일

(30) 우선권주장

264, 256 1981년05월18일 미국(US)

(71) 출원인

에프엠씨 코포레이숀 찰스 씨. 펠로우스

미합중국 펜실바니아 19103 필라델피아 마켓트 스트리트 2000

(72) 발명자

에드워드 로버트 프렌쯔. 쥬니어

미합중국 뉴저지 08610 해밀턴 타운쉽 파인리 아베뉴 210

조셉 그린

미합중국 뉴저지 08816 이스트 번스워크 뉴도버 드라이브 3

(74) 대리인

이병호

심사관 : 김학수 (책자공보 제1143호)(54) 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드 함유 난연성 에폭시수지 조성물**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드 함유 난연성 에폭시수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

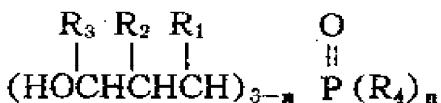
본 발명은, 유효량의 하이드록시알킬포스핀 옥사이드와 혼합하여 난연성(flame retardant)을 부여한 열경화성 에폭시수지 조성물에 관한 것이다.

에폭사이드 수지는 공자의 물질이며, 수많은 간행물에 기술되어 있다. 선행기술에서는 난연성을 개선하기 위해, 영국특허 제1,487,609호 및 미합중국 특허 제3,192,242호와 남아프리카공화국 특허 제18201/77호에 기술된 바와같이, 할로알킬그룹을 함유하는 포스페이트 및 포스포네이트 에스테르와 에폭시 수지를 혼합하여 왔다. 에폭시 수지에 난연첨가제로서 트리페닐포스핀을 사용하는 방법은 하기의 참조문헌에 기술되어 있다[참조문헌 : Martin 및 Price, "J. Applied Polymer Science", 12, 143-158 (1968)].

미합중국 특허 제2,916,473호에는 테트라키스하이드록시메틸포스포늄 클로라이드와 트리스하이드록시포스핀 옥사이드도 에폭시 수지에 사용할 수 있는 것으로 기술되어 있으며, 미합중국 특허 제4,151,229호에는 난연성 경화제로서 아미노알킬포스폰산 에스테르를 제안하고 있다.

마이어(Maier)의 미합중국 특허 제3,666,543호 및 제3,716,580호에는, 2-하이드록시알킬포스핀 옥사이드와 이의 할로겐화 유도체들이 난연제로서 유용성을 갖는 것으로 기술되어 있다. 그러나, 에폭사이드 수지조성물에 사용되는 공자의 난연 첨가제는 낮은 혼화성, 낮은 열안정성 또는 낮은 난연효과 등의 단점을 야기시킨다.

본 발명에 따라서, 소량 그러나 유효량의 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드를 에폭시수지에 첨가함으로써 난연성을 증진시킬 수 있다. 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드는, 아민 또는 무수물 경화제와 함께 사용되거나, 단독으로 또는 할로겐 특히 브롬함유 에폭시 수지와 혼합하여 사용할 수 있다. 에폭사이드 수지를 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드 및 무수물 또는 아민 경화제의 존재하에 가열 경화시키는 경우, 포스핀 옥사이드는 경화제 및/또는 말단 에폭시그룹과 반응하여 중합체 분자에 흡입되는 것으로 생각되어진다. 에폭시 수지에 난연성을 부여하는 유용한 포스핀 옥사이드는 하기 일반식을 갖는다 :



상기 식에서,

R₁은 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소, 페닐, 하이드록시메틸 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬 라디-

칼이고 :

R_2 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소, 하이드록시메틸 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고 :

R_3 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 또는 메틸라디칼이고 :

R_4 는 탄소수 2 내지 8의 알킬 라디칼이며 :

n 은 0 또는 1이다.

에폭시 수지의 난연성을 증가시키는데 특히 유효한 포스핀 옥사이드 첨가제는, 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드, 트리스(2-메틸-3-하이드록스프로필)포스핀 옥사이드, 2급-부틸비스(3-하이드록스프로필) 포스핀 옥사이드 및 이들의 혼합물이다. 상기 바람직한 포스핀옥사이드는, 알릴알콜 및/또는 메트알릴 알콜을 포스핀과 반응시킨다음, 생성된 3급 포스핀을 산화시켜 제조할 수 있다. 모노 2급 부틸 포스핀 옥사이드를 제조하기 위해서는, 먼저 포스핀을 부텐과 반응시키고, 이어서 알릴알콜을 첨가한다.

본 발명에서 난연제로서 사용하기 적합한 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드는, 1-부텐-3-올, 2-부텐-1-올, 2-헵텐-1-올, 신남일알콜, 2-부틸-2-프로펜-1올, 부텐-2-디올-1, 4 및 2-하이드록시메틸프로펜-1올-3과 같이 시판되고 있는 다른 알콜을 포스핀과 반응시켜 제조할 수도 있다.

모든 공지의 에폭시 수지용 경화제를 포스핀 옥사이드 난연 경화제와 함께 사용할 수도 있지만, 아민과 무수물 경화제가 특히 바람직하다. 3-하이드록시알킬포스핀옥사이드는, 필요에 따라 무수 프탈산과 나드산메틸 무수물등과 같은 전형적인 환상 디카복실산 무수물과 반응시켜 중간체 에스테르를 생성시키고, 이를 에폭시수지 시스템내에서 더 반응시켜 경화된 난연성 물질을 수득할 수 있다. 다른 방법으로서, 3-하이드록시알킬포스핀옥사이드를 에피클로로히드린과 같은 에폭시수지단량체와 반응시키고, 염산을 제거하여, 글리시딜 에테르 유도체를 제조할 수 있다. 이와같은 중간체는 에폭시수지와 탁월한 혼화성을 가지며, 경화제와 포스핀옥사이드의 3개의 하이드록시 그룹과의 반응을 최소화시킨다.

다른 방법으로서, 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드를 비경화 에폭시수지와 혼합하든지 부분적으로 반응시킨다음, 경화제, 무수물 또는 아민을 첨가하여 수지를 경화시킬 수 있다.

3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드를 함유하는 에폭시수지에 적합한 다른 경화제는, 메틸렌 디아닐린과 같은 방향족아민이나 디시안디아미드와 같은 다른 아민, 또는 4, 4'-디아미노디페닐 살폰과 같은 다른 고온경화제나 BF_3 -모노에틸아민 착화물이다.

본 명세서에 기술된 하이드록시알킬포스핀옥사이드는 모든 공지의 에폭시수지와 반응하므로, 사용할 수 있는 각 에폭시수지와 경화제는 특별히 정해져 있는 것이 아니다. 에폭시수지 기술분야에서 통상적인 모든 경화제는 본 발명의 난연성 에폭시수지의 제조에 사용할 수 있으므로, 사용가능한 경화제를 상기에 기술한 것만으로 제한할 필요는 없다.

에폭시수지 및/또는 포스핀 옥사이드 및/또는 경화제의 작용도(functionality)가 3이상인 경우에, 불용성 성형품의 제조시 가교결합이 발생할 수 있는 반면, 에폭시수지, 포스핀 옥사이드 및 무수물 또는 아민의 작용도가 2 이하인 경우, 열가소성 수지가 수득되는 것은 자명할 것이다.

에폭시수지 단량체를 첨가하기 전에, 3-하이드록시알킬포스핀옥사이드와 경화제의 혼합물을 제조할 수 있다. 이와 같은 포스핀 옥사이드-경화제 중간체는, 용액이 생성될 때까지 포스핀 산화물을 예를 들어 무수물과 함께 70° 내지 120°C로 가열함으로써 제조할 수 있다. 무수 프탈산과 나드산메틸 무수물의 혼합물과 같이 모든 비율로 혼합된 무수물을 사용할 수 있다.

포스핀 옥사이드는 최종수지 제형에 25중량%까지 함유될 수 있지만, 함유된 에폭사이드 중량기준으로 약 5 내지 20중량%의 양으로 함유되는 것이 바람직하다. 무수물을 경화제로서 사용할 경우, 화학량론적량, 즉 에폭사이드의 당량에 대한 이염기산 무수물의 몰비는 약 0.80 내지 약 1.2인 것이 바람직하다. 임의로 에폭사이드 당량에 대한 무수물의 몰비는 약 0.90 내지 1.00이다.

에폭시수지모노머중에서의 3-하이드록시 알킬포스핀옥사이드의 용해도가 문제로되지 않는 경우에, 포스핀옥사이드는 첫번째로 에폭시 수지와 혼합하거나 첫번째로 무수물 경화제와 혼합할 수 있고, 또는 이들 3가지를 동시에 혼합할 수 있다. 3-하이드록시알킬포스핀옥사이드는 추가적인 촉진제를 첨가할 필요가 없을정도로 에폭시수지의 경화에 촉진효과를 나타내는 것을 알게되었다.

상기 수지 혼합물은, 테프론 스페이서(spacer)를 갖는 마이라-내벽처리(mylar-lined)된 유리판으로 이루어진 금형내에서 가열하여 사이트로 성형한다.

충진제를 수지-포스핀 옥사이드 혼합물에 가하고, 이어서 압축, 이송 혹은 사출성형할 수 있다. 본 발명의 에폭시수지 혼합물은 건식성형 또는 습식레이-업(lay-up) 기법에 의해 라미네이트용 수지로도 사용할수 있다. 바람직한 기질은 유리직물이지만, 직물 또는 부직포나 셀룰로오스의 사이트를 상기 유리직물 대신 사용하여 상이한 물리적 및 전기적 성질을 갖는 라미네이트를 수득할수 있다. 이러한 에폭시 수지는 에폭시 수지와 관련된 모든 용도로 사용할 수 있으나, 라미네이트화된 인쇄회로판, 풋팅 화합물, 주물, 캡슐화 및 성형분말 등을 포함하는 전기적 용도에 가장 적합하다. 또한, 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드-에폭시수지 조성물은 코팅, 봉합제 혹은 접착제로서 사용할 수 있으며, 충진제 및 다른 첨가제를 함께 또는 단독으로 사용할 수도 있다.

포스핀옥사이드 첨가제의 존재하에 경화된 에폭시수지의 물리적 및 전기적 특성은 첨가제를 함유하지 않는 에폭시수지와 거의 동일하며, 유리전이온도와 같은 열적특성 및 열변형온도(heat distortion temp)는 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드를 함유하지 않는 수지와 거의같다. 적당한 제

형 및 경화온도를 사용함으로써 존재할수도 있는 상기의 변화를 최소로 할수 있다.

본 명세서에 기술된 3-하이드록시알킬포스핀 옥사이드는 에폭시수지중에 유일의 난연제로서 사용되거나, 다른 할로겐함유 난연제와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 특히, 테트라브로모비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 [등록상표 DER 542® ; 미합중국 미시간 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니사의 제조시판품]와 같은 브롬화된 비스페놀 A 기본 수지와 혼합된 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드를 함유하는 혼합물이 효과적이다.

후술되는 실시예들은, 본 발명의 바람직한 태양을 예시한 것이다. 이들 실시예에서 사용된 모든 부는 별도로 명시하지 않는한 중량부를 나타내는 것이다.

[실시예 I]

18.0g(0.08몰)의 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드, 30.0g(0.20몰)의 무수 프탈산 및 18.0g(0.10몰)의 나드산 메틸 무수물의 혼합물을, 비이커내에서 균질용액이 생성될때까지 질소 대기 하에서 15 내지 20분동안 약 120°C로 가열 및 교반시킨다. 실온으로 냉각시킨 혼합물은 점착열 오일이다. 이 혼합물을 다시 100°C로 가열하고, 110내지 150포이즈의 정도 및 185 내지 192의 당량을 갖는 2, 2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A)[등록상표 EPON 828® ; 미합중국 텍사스주 휴스톤 소재의 Shell Development Company 사에서 시판] 1몰과 에피클로로히드린 2몰로부터 유도된 에폭시수지 60g (0.321당량)을 첨가한다. 용액은 신속히 생성되며, 이 혼합물을 2개의 평판 TEFLON® 금형 ($7.62\text{cm} \times 12.7\text{cm} \times 0.32\text{cm}$)내로 주입시킨다. TEFLON®은 미합중국 델라웨어 월밍تون 소재의 이.아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니에서 제조시판되는 비닐 플루오라이드 종합체에 대하여 사용되는 등록상표이다. 상기 주입시킬 금형은 오븐에 위치시켜, 100°C에서 2시간동안 경화시키고, 다시 160°C에서 3시간동안 후속경화시킨다. 성형품은 높은 광택을 갖는 경질의 황색 유리체이다. 이것을 시험목적상 너비 1.27cm의 스트립으로 절단한다.

시료는 하기 참조문헌에 기술된 방법에 따라서 연소도(Flammability)에 관하여 시험한다[참조문헌 : Underwriter Laboratories Bulletin No. 94, "Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 2nd Ed., 2nd Impression (1976.7.30); 1974년 2월 1일 개정]. 상기 참조문헌 섹션 3에 기술되어 있는, 물질 94V-0, 94V-1 또는 94V-2로 분류하는 수직연소시험(Vertical burning test)을 사용한다. 10회의 연소에 대한 평균 연소시간은 3.8초이고, 수직 연소시험 등급은 V-0이다. ASTM 시험 D2863에 의해 측정된 산소 인덱스는 30.4이다. 차동주사 열량계법(differential scanning calorimetry)으로 측정된 유리전이온도(T_g)는 88°C이다.

[실시예 II]

트리스(3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드를 수지 경화제혼합물에서 제외시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 I 과 동일한 절차를 반복한다. 열경화된 에폭시수지는 완전하게 연소하며, 이의 산소인덱스는 19.1이고, 차동주사 열량계법으로 측정된 유리전이온도는 125°C이다.

[실시예 III]

18g(0.08몰)의 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 대신에 13.2g(0.06몰)의 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 I 과 동일한 절차를 반복한다. 생성된 조성물은 32.7의 산소인덱스를 갖는다. 10회의 연소에 대한 평균 연소시간은 22초이고, 수직 연소시험등급은 V-1이다. 차동주사 열량계법으로 측정된 유리전이온도는 108°C이다.

[실시예 IV]

9.0g (0.04몰)의 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드, 27g(0.18몰)의 무수 프탈산 및 16.2g(0.09몰)의 나드산메틸 무수물의 혼합물을 균질용액이 될때까지 비이커내에서 질소대기하에 15 내지 20분동안 약 120°C로 가열 및 교반시킨다. 실온으로 냉각시킨 혼합물은 점착성 오일이다. 이 혼합물을 100°C로 재가열하고 실시예 I에서 기술된 에폭시 수지60g(0.321 당량)을 첨가한다. 용액은 신속하게 생성되며, 이를 금형내로 주입시키고, 오븐중에 100°C로 2시간동안 경화시킨다음, 160°C에서 추가로 3시간동안 경화시킨다. 경화된 성형품은 너비 1.27cm의 시험용 스트립으로 절단한다.

본 실시예의 생성물은 30.4의 산소 인덱스를 갖는다. 10회의 연소에 대한 평균 연소시간은 4.6초이고, 수직연소시험 등급은 V-0이다. 차동주사 열량계법으로 측정된 유리전이온도는 113°C이다.

[실시예 V]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드 수지 60g (0.321당량)과 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 12.1g(0.054몰)과의 혼합물을, 질소대기하에서 용액이 형성될때까지 170°C로 90분간 가열한다. 생성용액을 100°C로 냉각시키고, 45.0g(0.034몰)의 무수 프탈산을 첨가한다. 첨가된 무수물을 교반하여 15분내에 용해시키고, 혼합물을 금형내로 주입하여, 100°C에서 3시간, 135°C에서 2시간 그리고 160°C에서 2.5시간동안 경화시킨다. 금형에서 깨낸 경화된 수지는, 우수한 물리적 성질을 갖는 경질의 황색 유리체이다. 본 실시예의 방법으로 제조된 혼합물은, 실시예 I의 방법으로 제조된 혼합물보다 짧은 끗-수명(pot-life)를 가지므로, 본 실시예의 혼합물은 금형에 주입시키기전에 겔이 형성되지 않도록 주의해야 한다. 경화된 수지는, 4.7초의 평균 연소시간(UL-94 시험에 의한 V-0등급)을 가지며, 31의 산소 인덱스와 120°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 VI]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드 수지 60g(0.321당량)을 계량하여 비이커에 넣고, 30g(0.20몰)의 무수 프탈산, 18.0g(0.10몰)의 나드산메틸 무수물 및 18.0g(0.08몰)의 2급부틸 비스(3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드를 첨가혼합시킨다. 생성된 혼합물을 질소대기하에서 120°C로 가열하고, 모든 고체가 용액중에 용해되도록 30분간 걸쳐 교반시킨다. 이어서, 액체혼합물은, 폴리에틸렌 테레프탈

레이트 필름[미합중국 멜라웨어주 월밍تون 소재의 0.I. 아이. 듀퐁 드 네모아스 앤드 캠파니에서 MYLAR® 이라는 등록상표로 제조 시판되는 제품]으로 내벽처리된 두께 0.64cm의 파이렉스 유리판 2장으로 구성된 금형내에서 성형한다. MYLAR® 필름의 두께는 0.08mm(3밀)이며, 이들 사이에는 0.32cm의 TEFLON® U-형 스페이서가 위치한다. 이어서, 금형을 100°C의 오븐중에 2시간동안 위치시키고, 160°C에서 3시간동안 더 경화시킨다. 금형에서 꺼낸 경화된 수지는, 평균 연소시간 11.7초 (UL-94에 의한 등급 V-1), 산소인덱스 31.8 및 유리 전이온도 95°C를 갖는 0.32cm 두께의 경질의 연황색 시이트이다.

[실시예 VII]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드수지 95g(0.48당량)을, 19.0g(0.084몰)의 트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드와 함께 비이커내에서 질소대기하에 160°C로 1시간동안 교반 및 가열시킨다. 수득된 용액을 80°C로 냉각시키고, 27.3g(0.135몰)의 비스(4-아미노페닐) 메탄(보통 메틸렌 디아닐린으로 칭함)을 첨가한다. 이어서, 혼합물을 모든 첨가된 메틸렌 디아닐린이 용액내에 용해되도록 100°C로 30분간 추가 교반 및 가열한다. 생성 혼합물을 실시예 I에 기술된 TEFLON® 금형내로 주입시킨 다음, 100°C에서 3시간, 200°C에서 1시간동안 오븐중에서 가열하여 경화시킨다.

금형에서 꺼낸 생성물은 경질의 호박색 유리체이다. 성형품은, 연소시간 2.7초(UL-94에 의한 등급 V-0), 산소 인덱스 31.3 및 유리전이온도 105°C를 갖는다.

[실시예 VIII]

트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드를 조성물에 가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 VII과 동일한 절차를 반복한다. 생성된 성형품(난연성을 갖지 않는다)은 25.5의 산소지수를 가지며, UL-94 수직연소시험에서 완전하게 연소된다. 본 실시예 성형품의 유리전이온도는 175°C이다.

[실시예 IX]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드 수지 60g(0.321당량), 트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 18.0g (0.08몰) 및 나드산 메틸 무수물 54.0g(0.30몰)의 혼합용액을 실시예 I의 방법으로 제조한다. 상기 수지혼합물을 60g 부분을 50° 내지 60°C의 온도로 가열한 2개의 압연기(two-roll mill)중에서 60g의 유리섬유와 혼합한다. 30분후, 유리섬유는 양호하게 피복되며, 이때 이를 압연기로부터 꺼낸다. 이와 같이 제조된 유리총진 수지 혼합물을 5cm 디스크 금형을 사용하여 압축 성형하고, 15g의 유리총진수지를 149°C(300°F)에서 40분간 압축성형한 다음, 압력을 65KPa(9500psi)로 증가시킨다. 금형으로부터 균질한 5cm의 디스크를 수득한다.

[실시예 X]

수지조성물에 유리섬유를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 IX와 동일한 절차를 반복한다. 이와같이 제조된 제품의 전기적 특성을, 실시예 IX의 유리섬유를 함유하는 조성물의 전기적 특성과 비교하여, 표 III에 수록하였다.

[실시예 X I]

트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드를 가하지 않는 것을 제외하고는 전술한 실시예와 동일한 절차를 반복한다. 이와같이 경화된 난연첨가제-비함유 에폭시수지의 전기적 성질을 유리총진제의 존재 또는 부재의 트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 함유 경화제품의 전기적 성질과 비교한다.

[실시예 X II]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드 수지 80g(0.428당량)을 트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드 16.0g(0.071몰)과 함께, 모든 트리스 (3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드가 용해될때까지 질소대기하에서 30분동안 180°C로 가열 및 교반시킨다. 생성 용액을 110°C로 냉각시키고, 3.0g(0.04몰)의 디시안디아미드를 첨가한다. 이어서, 혼합물을 30분간 130°C로 가열하여 디시안디아미드를 용해시킨다음, 이. 아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캠파니에서 등록상표 TEDLAR®으로 제조시판되는 폴리비닐 플루오라이드 필름으로 내벽처리된 2개의 20cm×25cm×0.64cm 파이렉스 유리판으로 구성된 예열 처리된 금형내로 용해수지를 주입시킨다. 사용된 금형을 구성하는 2개의 유리판은 0.32cm TEFLON® U-형 스페이서에 의해 이격되고, C-클램프에 의해 고정되어 있다. 금형을 200°C의 오븐내에 2.5시간동안 위치시켜, 경화를 수행한다. 경화후에, 금형을 냉각시키고, 금형을 해제하여, 경질의 투명한 호박색 성형품을 수득한다. 본 실시예 성형품의 유리전이온도는 차동주사 열량계법에 의한 측정치로 99°C이다.

[실시예 X III]

16.0g(0.071몰)의 트리스(3-하이드록시프로필) 포스핀 옥사이드 대신에 16.0g(0.071몰)의 2급부틸 비스(3-하이드록시프로필) 포스핀 옥사이드를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 X II과 동일한 절차를 반복한다. 2급부틸비스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드와 디시안디아미드를 함유하는 에폭시 수지를 성형하고, 실시예 X II에서 사용된 온도보다 낮은 온도, 즉 160° 내지 170°C에서 3시간동안 경화시킨다. 생성된 성형품은 64°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 X IV]

16.0g(0.071몰)의 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 대신에 12.6g(0.06몰)의 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 X II와 동일한 절차를 반복한다.

본 실시예의 성형품은 113°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 X V]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드 수지 63.5g(0.34당량), 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 10.0g(0.04몰) 및 디시안디아미드 4.0g(0.06몰)의 혼합용액을 실시예 X II에 기술된 방법으로 제조한다.

별개의 비이커내에서, 19.0g(0.03몰)의 테트라브로모비스페놀 A와 실시예 I에서 기술된 에폭사이드 수지 36.5g(0.20당량)을 질소대기하에서 촉매로서 0.02g의 메틸 트리스(3-하이드록시프로필)포르포늄 클로라이드와 함께 150°C로 교반 및 가열시킨다. 발열반응이 발생하여 온도는 185°C로 상승한다. 15분간 165°C의 온도를 유지시킨 다음, 실온으로 냉각시킨다. 생성된 경질 및 취질 고체를 소형파편으로 파쇄하여, 이를 상기 최초로 제조한 수지 용액에 첨가한다. 이어서, 혼합물을 15분간 130°C로 가열하여, 혼합물을 균질용액으로 만든다음, 이를 실시예 X II에서 기술한 방식의 예열 금형태로 주입시킨다. 금형을 200°C의 오븐중에 2시간동안 위치시키고, 냉각한 다음, 개방하여 차동주사 열량계 법에 의한 측정치로 122°C의 유리전이온도를 갖는 경질의 투명한 호박색 성형품을 수득한다.

[실시예 X VI]

실시예 I에서 기술된 에폭사이드수지 36.1g(0.19당량)를 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 7.25g(0.03몰)과 함께, 질소대기하에 30분간 180°C로 가열교반시켜, 사용된 모든 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드를 용해시킨다. 생성용액을 110°C로 냉각시키고, 3g(0.04몰)의 디시안디아미드를 첨가한다음, 30분간 130°C로 가열하여, 디시안디아미드를 용해시킨다.

별개의 비이커내에서, 테트라브로모비스페놀 A 8.32g(0.015몰)과 실시예 I에서 사용된 에폭사이드 수지 15.98g(0.085당량)을, 질소대기하에 촉매로서 0.01g의 메틸 트리스(3-하이드록시프로필)포르포늄 클로라이드와 함께 150°C에서 교반혼합시킨다. 이때, 발열반응이 발생하여, 온도가 185°C로 상승한다. 온도를 165°C로 15분간 유지시킨다. 이어서, 혼합물을 약 100°C로 냉각시키고, 실시예 I에서의 에폭사이드수지 27.9g(0.15당량)을 첨가하고 혼합하여, 균질용액을 제조한다. 이렇게 수득된 수지용액을 상기 최초로 제조된 수지용액에 첨가하고, 이를 예열된 금형내로 주입시킨다음, 200°C에서 2시간동안 경화시킨다. 경화된 제품은 121°C의 유리전이온도를 갖는 경질의 호박색 유리체이다.

[실시예 X VII]

실시예 X II의 방법으로 제조된 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드와 디시안디아미드를 함유하는 수지용액 200g을, 디시안디아미드가 용액중에 완전용해된 후, 110°C로 30분간 가열하고, 직경 15cm 금속접시에 뜯는다. 15cm × 10cm의 유리직물(미합중국 버지니아주 알타비스타 소재의 Burlington Mills사 시판품으로서 I 399 사상가공된 style 7628/50/97) 9조각을 수지중에 침지시켜 직물을 완전 피복시킨다음, 180°C의 오븐중에 4내지 5분간 방치한다. 이어서, 점착성이 없어진 프리프레그(prepreg)를 오븐으로부터 꺼내어, 38중량%의 수지가 함유되어 있음을 확인한다. 이러한 프리프레그를 선별하고, 199°C(390°F), 2.76MPa(400psi)에서 1시간동안 압착시킨다. 생성된 라미네이트는 37%의 수지함량과 94°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 X VIII]

실시예 I에서 사용된 에폭사이드 수지 400g(2.14당량)을 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 80.0g(0.355몰)과 함께 질소대기하에서 180°C로 30분간 가열 및 교반하여, 모든 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드를 용해시킨다. 생성용액을 110°C로 냉각하고, 15.0g(0.22몰)의 디시안디아미드를 첨가한다. 생성 혼합물을 30분간 130°C로 가열하여 디시안디아미드를 용해시킨 다음, 수지를 냉각시키고, 메틸에틸케톤 100g과 2-메톡시에탄올 100g과의 혼합물중에 용해시킨다.

15cm × 10.0cm의 유리직물(Burlington Mill사에서 제조하는 시판품으로서 I 339사상가공된 type 7628-50-97) 9조각을 200°C의 오븐중에서 1.5시간동안 건조시키고, 상기 제조된 수지용액에 30초간 침지시킨다음, 180° 내지 185°C의 오븐중에서 5분간 건조시킨다. 생성된 프리프레그는 40%의 수지를 함유하며, 점착성을 갖지 않는다. 이를 프리프레그를 선별하고, TEFLON® 내벽처리된 금속판 사이에서 2.76MPa(400psi) 및 199°C(390°F)로 압착시킨다. 최종 생성된 라미네이트는 39%의 수지를 함유하며, 이의 유리전이온도는 98°C이다. 본 실시예의 라미네이트는 육안관찰가능한 공기기포를 갖지 않으며, 강력한 응집강도를 특징으로 한다.

[실시예 X IX]

실시예 I에서 사용된 에폭사이드 수지 100g(0.53당량) 및 테트라브로모비스페놀 A 54g(0.10몰)을 메틸 트리스하이드록시프로필 포스포늄 클로라이드(촉매)와 함께 질소대기하에 교반시키면서 150°C로 가열하여, 테트라브로모비스페놀A (TBBP-A)를 함유하는 수지용액을 제조한다. 발열반응이 발생하여, 온도는 185°C로 상승하게 된다. 온도를 185°C로 15분간 유지시킨다음, 실온으로 냉각시킨다. 냉각된 수지는 호박색 유리체이며, 이를 작은 파편으로 파쇄하고, 이중 71.2g를 21.6g의 아세톤중에 용해시킨다. 디메틸포름아미드 13g중에 용해시킨 디시안디아미드 2.8g(0.04몰)을 상기 용액에 첨가한다. 소량의 침전이 발생하며, 이는 35°C로 가온함으로써 용해된다.

7.6cm × 7.6cm의 유리섬유조각 8개를 상기 제조된 수지용액중에 침지시킨다, 150°C에서 6분간 건조시킨다. 이를 조각은 49%의 수지를 함유하며, 점착성을 갖지 않는다. 이를 조각을 1.38 MPa(200psi) 및 171°C(340°F)에서 압착시킨다. 냉각시킨후의 라미네이트는 31%의 수지를 함유한다. 유리전이온도는 124°C이다.

[실시예 X X]

2몰의 에피클로로히드린과 1몰의 2, 2-비스(3, 5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판으로 부터 유도된 에폭사이드수지[이는 통상 테트라브로모비스페놀 A라고 불리워지며, 305내지 355의 에폭사이드

당량을 가지며, 40° 내지 55°C의 듀란 연화점을 갖는다. (미합중국 미시간 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 컴파니사에서 DER 542®의 상표로 제조 시판) 42.3g(0.13당량)을, 질소대기하 120°C에서, 실시예 I에서 사용된 에폭사이드 수지55.8g(0.30당량)과 혼합시킨다.

상기 생성 수지 혼합물에, 온도를 120°C로 유지시키면서 40g(0.27몰)의 무수프탈산 및 24.1g(0.14몰)의 나드산 메틸 무수물을 질소대기하에서 교반 첨가시킨다. 혼합물이 균질화된 다음, 0.5g의 벤질 디메틸아민을 첨가하고, 생성 혼합물을 실시예 1에 기술된 바와같이 금형내로 주입시키고, 100°C에서 2시간 그리고 160°C에서 3시간동안 경화시킨다. 생성된 황색 유리체는 32.7의 산소인덱스와 140°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 XXI]

상기 실시예에서 사용된 DER 542® 42.3g(0.13당량)대신에 에폭시수지 DER 542® 9.7g(0.03당량)을, 그리고 상기 실시예에서 사용된 수지 55.8g(0.30당량)대신에 실시예 I의 에폭사이드 74.4g(0.40당량)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 절차를 반복한다. 본 실시예 제품의 산소인덱스는 23.50이고, 유리전이온도는 140°C이다.

[실시예 XXII]

DER 542® 을 42.3g(0.13당량)사용하는 대신에 19.9g(0.06당량)을 사용하고, 실시예 I에서의 수지를 55.8g(0.30당량)대신 68.6g(0.37당량)으로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 XX와 동일한 절차를 반복한다. 본 실시예 제품의 산소 인덱스는 26이고, 유리전이온도는 138°C이다.

[실시예 XXIII]

DER 542® 을 42.3g(0.13당량)사용하는 대신에 30.8g(0.09당량)을 사용하고, 실시예 I의 에폭사이드를 55.8g(0.30당량)사용하는 대신 62.4g(0.33당량)사용하는 것을 제외하고는 실시예 XX와 동일한 절차를 반복한다. 본 실시예의 제품은 29.3의 산소 인덱스와 130°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 XXIV]

실시예(I)에 기술된 에폭사이드 수지 34.6g(0.19당량), 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드 5.9g(0.026몰), 무수 프탈산 20.0g(0.14몰) 및 나드산 메틸 무수물 12.0g(0.08몰)의 혼합물을 균질용액이 수득될 때까지 질소대기하에 110°C로 가열 및 교반시킨다. 생성균질 수지 혼합물에, 실시예 XX에서 사용된 브롬화 에폭시수지(DER 542®) 8.9g(0.03당량)을 첨가하고, 균질 혼합물이 수득될 때까지 교반을 계속한다. 생성균질 혼합물을 금형내에 주입성형하고, 100°C에서 2시간 그리고 160°C에서 3시간동안 오븐내에서 경화시킨다.

본 실시예의 제품은 경질의 황색 유리체이며, 34.3의 산소 인덱스 및 130°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 XXV]

하기의 변화를 수행하여 실시예 XXIV의 절차를 반복한다.

EPON 828®	36.5g(0.20당량)
-----------	---------------

DER 542®	5.0g(0.015당량)
----------	---------------

트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드	2.9g(0.013몰)
-------------------------	--------------

경화된 제품은 28.8의 산소인덱스와 109°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 XXVI]

하기의 변화를 수행하여 실시예 XXIV의 절차를 반복한다.

EPON 828®	36.5g(0.20당량)
-----------	---------------

DER 542®	5.2g(0.016당량)
----------	---------------

트리스(3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드	5.7g(0.025몰)
------------------------	--------------

생성된 제품은 31의 산소 인덱스와 110°C의 유리전이온도를 갖는다.

[실시예 XXVII]

하기의 변화를 수행하여 실시예 XXIV의 절차를 반복한다.

EPON 828®	34.6g(0.019당량)
-----------	----------------

DER 542®	8.4g(0.025당량)
----------	---------------

트리스(3-하이드록시프로필)포스핀옥사이드	2.9g(0.013몰)
------------------------	--------------

생성된 제품은 30.7의 산소 인덱스와 110°C의 유리전이온도를 갖는다.

[표 I]

에폭시 수지 중의 3-하이드록시프로필 포스핀 옥사이드

실시예 번호	첨가제	wt. %	P %	경화제 ¹	무수물당량 ²
I	THPPO ⁵	14.3	2.0	PA/NMA=2	.95
II	None	—	—	PA/NMA=2	.95
III	THPPO ⁵	10.7	1.5	PA/NMA=2	.95
IV	THPPO ⁵	8.0	1.1	PA/NMA=2	.85
V	THPPO ⁵	10.3	1.4	PA	.95
VI	BHPPO ⁶	14.3	2.0	PA/NMA=2	.95
VII	THPPO ⁵	13.5	1.9	MDA ⁷ (28 PHR)	—
VIII	없음	—	—	MDA ⁷ (28 PHR)	—

실시예 번호	산소인티스 ³	등급	UL-94 ⁴ 평균 연소시간	Tg(°C)
I	30.4	V-0	3.8초	88
II	19.1	연소	—	125
III	32.7	V-1	22.0초	108
IV	30.4	V-0	4.6초	113
V	31.0	V-0	4.7초	120
VI	31.3	V-1	11.7초	95
VII	31.3	V-0	2.7초	105
VIII	25.5	연소	—	175

1 : PA=무수 프탈산 : NMA=나드산 메틸 무수물

2 : 무수물의 몰수/에폭사이드의 당량수의 비

3 : ASTM D 2863

4 : UL-94 수직연소시험-등급 및 평균연소시간

5 : 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드

6 : 2급-부틸 비스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드

7 : 메틸렌 디아닐린은 비스(4-아미노페닐)메탄이다.

[표 II]

디시안디아미드로 경화된 에폭시 수지중의 3-하이드록시프로필 포스핀 옥사이드

실시예 번호	첨가제	wt. %	등급	평균 연소시간	Tg
XII	THPPO ⁸	16	V-0	2.8초	99°C
XIII	BHPPO ⁶	16	V-0	3.2초	64°C
XIV	THPPO ⁸	12.6	V-1	8.2초	113°C
XV	THPPO ⁸ TBBP-A ²	7.5 21.7	V-0	1.0초	122°C
XVI	THPPO ⁸ TBBP-A ²	7.4 8.6	V-0	3.5초	121°C
XVII	TBBP-A ²	35	V-0	1.0초	124°C

1 : 10회의 연소에 대한 등급 및 평균 연소시간

2 : 테트라브로모비스페놀 A

3 : 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드

4 : 2급-부틸 비스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드

[표 III]

3-하이드록시프로필 포스핀 옥사이드를 함유하는 에폭시 수지-전기적 특성

실험 번호	첨가제	경화제 ¹	충전제	유전상수 ²	AC손실계수 ³	부피 고유저항 ⁴ (ohm-cm)
IX	THPPO ⁴ (13.6 wt. %)	NMA	50%	100 cps 4.4 10 ³ cps 4.4 10 ⁴ cps 4.4 10 ⁵ cps 4.3	.0008 .0039 .0080 .0171	
X	THPPO ⁴ (13.6 wt. %)	NMA	없음	100 cps 3.6 10 ³ cps 3.6 10 ⁴ cps 3.6 10 ⁵ cps 3.5	.0012 .0042 .0080 .015	1.5 × 10 ¹⁶
XI	콩반	NMA	없음	100 cps 4.1 10 ³ cps 4.1 10 ⁴ cps 4.0 10 ⁵ cps 3.8	.0015 .0023 .0041 .015	2 × 10 ¹⁵

1 : NMA는 나드산 메틸 무수물이다.

2 : ASTM D 150

3 : ASTM D 257

4 : 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드

[표 IV]

에폭시 수지-3-하이드록시프로필 포스핀 옥사이드와 브롬의 사용¹

실험 번호	wt. % THPPO ⁴	% P	wt. % DER 542 [®]	% Br	OI ²	등급	평균연소시간	Tg
I	—	—	—	—	19.1	연소		125°C
XX	—	—	26	12	32.7	V-0	1.8초	140°C
XXI	—	—	6.2	3	23.5	연소		140°C
XXII	—	—	13.0	6	26.0	V-1	25.0초	138°C
XXIII	—	—	19.5	9	29.3	V-1	5.9초	130°C
XXIV	7.2	1.0	10.8	5	34.3	V-0	1.4초	130°C
XXV	3.8	0.5	6.5	3	28.8	V-1	11.3초	109°C
XXVI	7.2	1.0	6.5	3	31.0	V-0	2.5초	110°C
XXVII	3.7	0.5	10.6	5	30.7	V-0	2.6초	110°C

1. 사용된 경화제는 무수 프탈산과 나드산 메틸 무수물(2: 1)이다. 무수물의 몰수대 에폭사이드의 당량수의 비는 0.95이다.

2. 산소 인덱스 ASTM D2863.

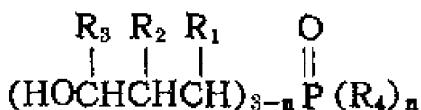
3 : UL-94테스트. 10회의 연소에 대한 등급 및 평균연소시간.

4. 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드.

(57) 청구의 범위

청구항 1

에폭시수지 및 에폭시수지 중량기준으로 약 5 내지 약 20중량%의 하기일반식의 3-하이드록시프로필 포스핀 옥사이드로 이루어진 난연성 에폭시수지 조성을.

상기 식에서, R₁은 수소, 페닐, 하이드록시메틸 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, R₂는 수소, 하이드록시메틸 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬라디칼이며, R₃는 수소 또는 메틸라디칼이고, R₄는 탄소수 2 내지 8의 알킬 라디칼이며, n은 0 또는 10이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 언급된 3-하이드록시프로핀포스핀옥사이드가 트리스(3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 언급된 3-하이드록시프로핀포스핀옥사이드가 트리스(2-에틸-3-하이드록시프로필)포스핀 옥사이드인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 언급된 에폭시수지가 에피클로로히드린과 비스페놀 A와의 반응 생성물인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 테트라브로모비스페놀 A를 추가의 난연제로 함유하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 유효량의 경화제를 더 함유하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 언급된 경화제가 나드산 메틸 무수물인 조성물.

청구항 8

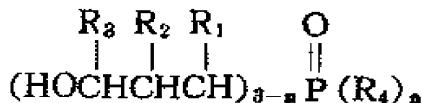
제6항에 있어서, 언급된 경화제가 메틸렌디아닐린인 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, 언급된 경화제가 디시안디아미드인 조성물.

청구항 10

에폭시수지, 하기 일반식의 3-하이드록시프로핀포스핀 옥사이드 및 경화제로 이루어진 에폭시기본 수지혼합물을 제조하고, 다수의 기판을 상기 제조된 수지혼합물로 피복시킨다음, 열과 압력하에 성형하여 상기 피복된 기판의 인접층으로 이루어진 단일구조를 형성시킴을 특징으로하는, 난연성 라미네이트의 제조방법.



상기 식에서, R_1 은 수소, 페닐, 하이드록시메틸 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬라디칼이고, R_2 는 수소, 하이드록시메틸 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬 라디칼이며, R_3 는 수소 또는 메틸라디칼이고, R_4 는 탄소수 2 내지 8의 알킬 라디칼이며, n 은 0 또는 10이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 언급된 3-하이드록시프로필포스핀 옥사이드를 융점으로 가열한 에폭시수지에 용해시키고 이어서 경화제를 상기 생성된 수지혼합물에 용해시켜 수지혼합물을 제조하는 방법.

청구항 12

제10 또는 11항에 있어서, 언급된 경화제가 디시안디아미드이고, 언급된 기판이 유리직물인 방법.

청구항 13

제10항의 방법으로 제조된 난연성 라미네이트.