



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0100111
 (43) 공개일자 2017년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/30 (2006.01) *C07D 303/12* (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 59/42* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08G 59/304 (2013.01)
C07D 303/12 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0022168
 (22) 출원일자 2016년02월24일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 신아티앤씨
 서울특별시 금천구 가산디지털2로 184, 508호(가산동, 벽산경인디지털밸리2차)
 (72) 발명자
이은용
 서울특별시 마포구 토정로31길 23 래미안 리버웰 108-101호
이지애
 경기도 부천시 소사구 심곡로67번길 89, 나동 302호 (심곡본동, 부강빌라)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 태웅

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **인계 에폭시 화합물 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 에폭시 조성물**

(57) 요약

본 발명은 고 인(P) 함량의 고내열, 저유전 특성을 갖는 인계 에폭시 화합물의 신규한 구조를 제공하고, 인계 히드록시 화합물에 에폭시 화합물을 사용하여 에폭시기를 도입하는 제조방법을 통해 고 인(P) 함량의 고내열, 저유전 특성을 갖는 인계 에폭시 화합물의 제조방법을 제공하며, 이를 포함하는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/4014 (2013.01)

C08G 59/42 (2013.01)

(72) 발명자

정병수

경기도 안양시 동안구 임곡로 43 114동 304호 (비산동, 임곡주공아파트)

정용수

경기도 안산시 상록구 건건8길 10, 건건e-편한세상아파트 111-304호

황재석

서울특별시 송파구 올림픽로 435 파크리오아파트 212-1504호

이귀향

인천광역시 서구 서곶로 369번길 18

백미정

인천광역시 남동구 백범로 410 성대빌딩 804호

정원호

서울특별시 구로구 남부순환로 1082-72 리츠빌 201호

최봉구

서울특별시 광진구 광나루로 595, 광장 자이아파트 102-1002호

최호경

서울특별시 양천구 신정1동 은행정로6길 6 동림아파트 804호

명세서

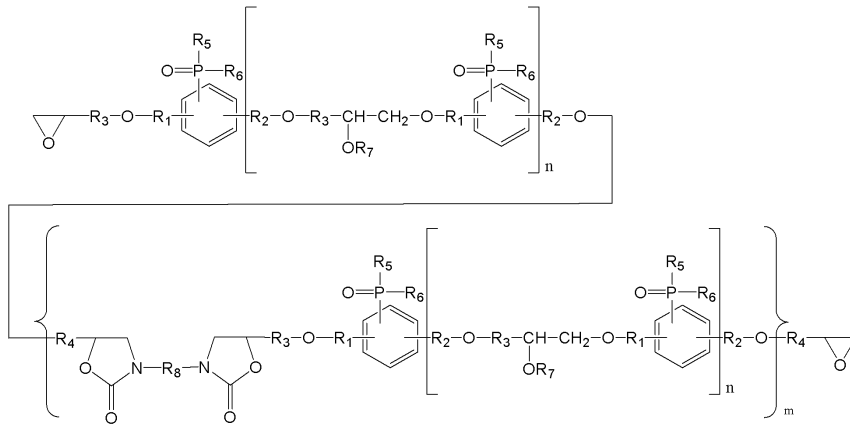
청구범위

청구항 1

인계 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 인계 에폭시 조성물로서,

상기 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 인계 에폭시 화합물인 인계 에폭시 조성물.

[화학식 1]



(m은 0 내지 3이며, n은 0 내지 5이며,

R₁, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₃, R₄는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₅, R₆는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₇는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

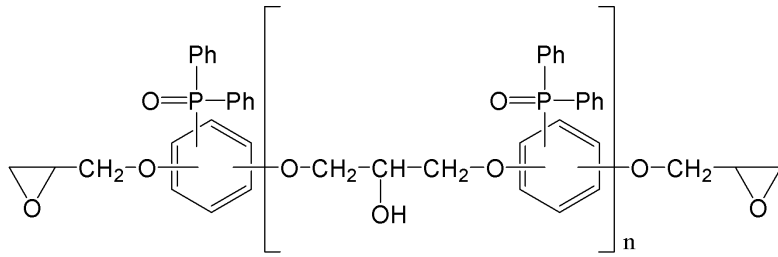
R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기 또는 이들의 조합이거나, 중량평균분자량 500 내지 5000의 고분자(또는 프리폴리머)이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 인계 에폭시 화합물인 인계 에폭시 조성물.

[화학식 2]



(n은 0 내지 5이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 화합물 중 상기 n이 0인 인계 에폭시 화합물의 함량이 30 내지 99wt%인 인계 에폭시 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 화합물과 상기 경화제의 당량비는 1 : 0.6 내지 1.5로 포함되는 인계 에폭시 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 경화제는 아미드계 경화제, 폴리아민계 경화제, 산무수물 경화제, 페놀노볼락형 경화제, 폴리메르캡탄 경화제, 제3아민 경화제 또는 이미다졸 경화제로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택되는 인계 에폭시 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 조성물은 경화촉진제를 더 포함하며,

상기 경화촉진제는 2-메틸 이미다졸(2-methyl Imidazole), 2-에틸-4-메틸 이미다졸(2-Ethyl-4-Methyl Imidazole), 1-벤질-2-메틸 이미다졸(1-Benzyl-2-Methyl Imidazole), 2-헵타데실 이미다졸(2-Heptadecyl Imidazole) 및 2-운데실 이미다졸(2-Undecyl Imidazole) 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 이미다졸 화합물;

트리페닐포스페이트(Triphenylphosphate)를 함유한 유기화합물; 및

ETPPI(Ethyl Triphenyl Phosphonium Iodide) 등의 트리 알킬 화합물, 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylamino Pyridine), 2-아미노 피리딘, 3-아미노 피리딘, 4-아미노 피리딘, 2,3-디아미노 피리딘, 2,5-디아미노 피리딘, 2,6-디아미노 피리딘, 2-아미노-6-메틸 피리딘, 3-아미노-6-이소프로필 피리딘, 2,2- 디피리딜 아민 및 4-피롤리디노 피리딘 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 피리딘 화합물; 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 인계 에폭시 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 조성물의 전체 중량 대비 인(P) 함량은 2 내지 7 중량%인 인계 에폭시 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 조성물로부터 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도(Tg)가 150 내지 230℃ 인 것을 특징으로 하

는 인계 에폭시 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 조성물로부터 얻어지는 경화물의 유전상수(D_k)은 4.2 이하인 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

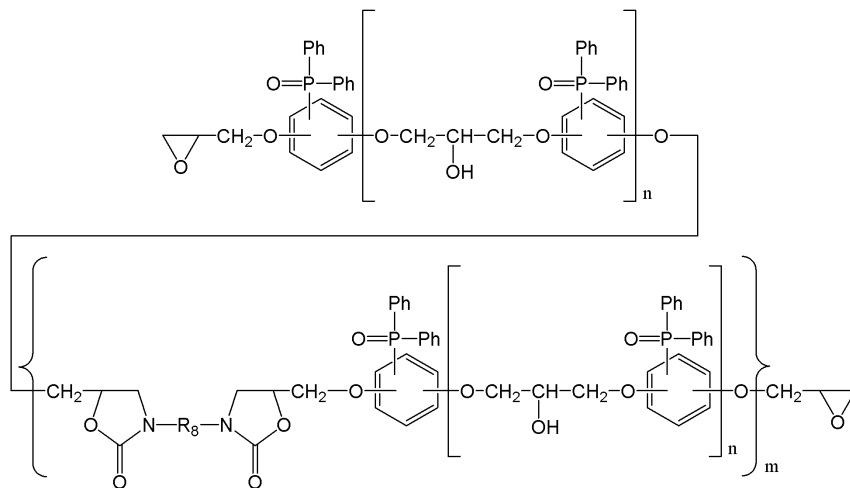
상기 인계 에폭시 조성물로부터 얻어지는 경화물의 손실인자(D_f)는 0.020 이하인 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 5로 표현되는 인계 에폭시 화합물인 인계 에폭시 조성물.

[화학식 5]

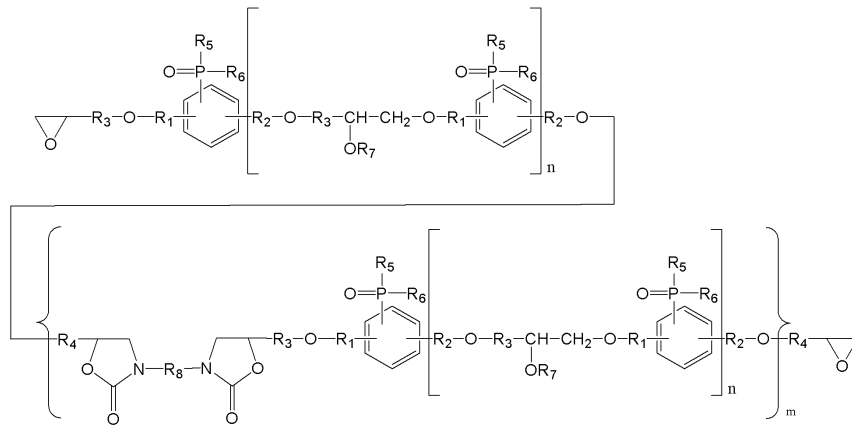


(n, m, R₈의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다)

청구항 12

하기 화학식 1로 표시되는 인계 에폭시 화합물.

[화학식 1]



(m은 0 내지 3이며, n은 0 내지 5이며,

R₁, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₃, R₄는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₅, R₆는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₇는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

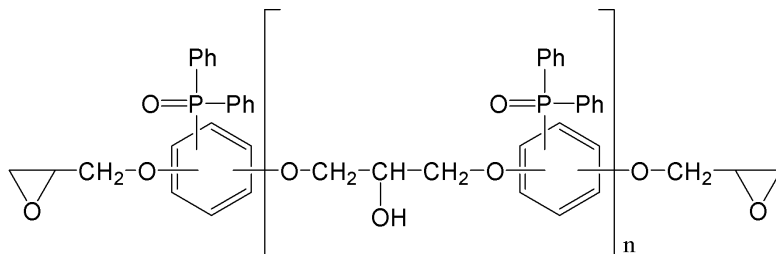
R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기 또는 이들의 조합이거나, 중량평균분자량 500 내지 5000의 고분자(또는 프리폴리머)이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다.)

청구항 13

제12항에 있어서,

하기의 화학식 2로 표현되는 인계 에폭시 화합물.

[화학식 2]



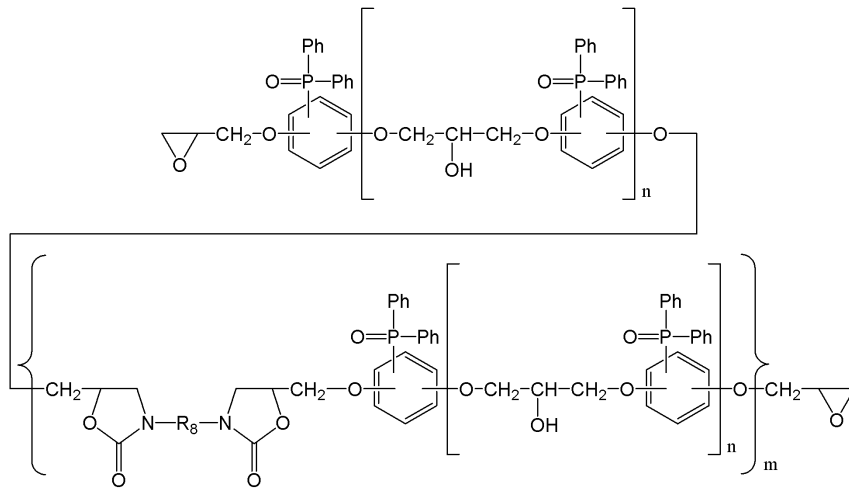
(n은 0 내지 5이다.)

청구항 14

제12항에 있어서,

하기의 화학식 5로 표현되는 인계 에폭시 화합물.

[화학식 5]



(n, m, R₈의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다)

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 인계 에폭시 화합물의 전체 중량 대비 인(P) 함량은 6 내지 8 중량%인 인계 에폭시 화합물.

청구항 16

제12항에 있어서,

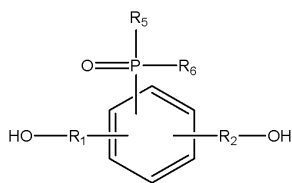
상기 인계 에폭시 화합물은 인계 히드록시 화합물 및 에폭시 화합물을 알칼리 촉매 하에서 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 화합물.

청구항 17

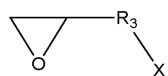
하기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물, 하기 화학식 4-1과 하기 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물 중 선택되는 적어도 하나 이상의 에폭시 화합물, 및 제1 용매를 포함하는 반응 물질들을 반응기에 투입하여 반응 혼합물을 얻는 반응 혼합물 준비단계; 및

상기 반응 혼합물을 반응시켜 인이 함유된 에폭시 화합물을 얻는 단계;를 포함하는 인계 에폭시 화합물 제조방법.

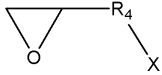
[화학식 3]



[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



(R₁, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₃, R₄는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

R₅, R₆는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며,

X는 할로젠기, -OTs(O-Tosyl), -OMs(O-Mesyl)이다.)

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 반응 혼합물 준비단계는,

상기 제1 용매 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물이 100 내지 180 중량부, 상기 화학식 4-1과 상기 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물이 210 내지 290 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 화합물 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 반응시켜 인이 함유된 에폭시 화합물을 얻는 단계 이후에, 상기 얻어진 에폭시 화합물의 전부 또는 일부를 다관능 이소시아네이트 화합물로 변성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 화합물 제조방법.

청구항 20

제1항의 인계 에폭시 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인계 에폭시 화합물 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 인계 에폭시 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 고 인(P) 함량을 가지며, 고내열, 저유전 특성을 갖는 인계 에폭시 화합물 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 에폭시 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 컴퓨터, 카메라, 텔레비전 등의 전자 제품을 구동하기 위하여 인쇄회로기판(Printed Circuit Board; PCB)이 사용된다. 인쇄회로기판은 페놀이나 에폭시 등의 절연 베이스 필름에 구리 등과 같은 얇은 박막을 붙인 다음, 이를 원하는 형태로 패터닝하여 부품을 전기적으로 연결시켜주고 지지해주는 회로연결용 부품이다.

[0003] 최근 전자기기의 경박단소화 및 친환경 추세에 따라 인쇄회로기판에 대한 난연성, 내열성, 내습성, 효율성 및 열전도성 등 고성능화 요구가 증대되고 있어, 인쇄회로기판의 기초 소재인 동박적층판(Copper Clad Laminate, CCL), 연성동박적층판(Flexible Copper Clad Laminate, FCCL) 및 금속 동박적층판(Metal Copper Clad Laminate, MCCL) 등에 대해서도 고성능 구현이 요구되고 있다.

[0004] 동박적층판(CCL)은 인쇄회로기판의 원소재로써 종이 혹은 유리 등의 절연체에 화합물을 결합한 시트 여러 겹을 가열 가압 처리한 후 얻어진 절연판을 적층판이라 하고, 이러한 적층판의 한쪽 면이나 양면에 동박을 붙인 것으

로서, 여기에 이용되는 절연 재료에는 최근의 환경 규제에 따라 납을 불포함(Lead-free)해야 하는 등의 요구 사항이 높아지게 되었고, 이에 따라, 높은 유리전이온도 특성을 가지는 절연재료를 요하는 동박적층판(CCL)에 대한 수요가 최근 상당히 높아지고 있는 추세이다.

[0005] 동박적층판(CCL)의 종류에는 유리섬유에 에폭시 화합물을 침투시킨 보강기재와 동박으로 만들어지는 글래스에폭시 동박적층판과 주로 단면 PCB 제조에 사용되는 페이퍼페놀 동박적층판, 두 종류 이상의 보강기재를 복합해 만든 복합 동박적층판, 고속의 신호 전송에 대응할 수 있는 재질로 만든 고주파용 동박적층판, 연성인쇄회로기판(FPCB)용 동박적층판 등이 있다.

[0006] 에폭시 조성물은 그 뛰어난 특성에 기인하여 전기 및 전자 기기 부품 등에 널리 사용되고 있지만, 화재에 대한 안전성을 확보하기 위해 난연성이 부여되는 예가 많다. 에폭시 조성물의 난연성은 종래, 브롬화 에폭시 등의 할로겐화된 에폭시 화합물을 사용하는 것이 일반적이었다. 할로겐화된 에폭시 화합물은 뛰어난 난연성을 갖지만, 열분해에 의해 할로겐화 수소 등의 유해한 할로겐 화합물이나 폴리브롬화된 디벤조다이옥신 및 푸란을 생성한다는 환경문제가 지적되게 되었다. 이러한 이유에서, 브롬 함유 난연제를 대신하는 난연제로서 인(P) 화합물이 검토되고 있다.

[0007] 그러나 종래의 인(P)계 에폭시의 낮은 인 함량은 할로겐 프리(Halogen free) 요구와 동시에 난연 UL-94 등급 V-0 달성에 큰 장애로 작용되어, 추가적인 난연 첨가제나 인(P)계 경화제의 사용이 부가되어 물리적(physical), 기계적(mechanical), 전기적(electrical) 물성을 저하시키는 영향을 끼치게 되었다.

[0008] 또한 종래의 인(P)계 에폭시는 가교밀도가 낮아 유리 전이 온도(Tg)로 평가될 수 있는 내열성이 낮으며 에폭시 구조적으로 이차 알코올(secondary alcohol)의 생성이 부가적이어서 전기적 특성(유전율)이 떨어지는 단점이 있어 동박적층판(CCL)에 사용되기 위하여는 위한 다른 원자재의 사용이 필수적인 문제점이 있다.

발명의 내용

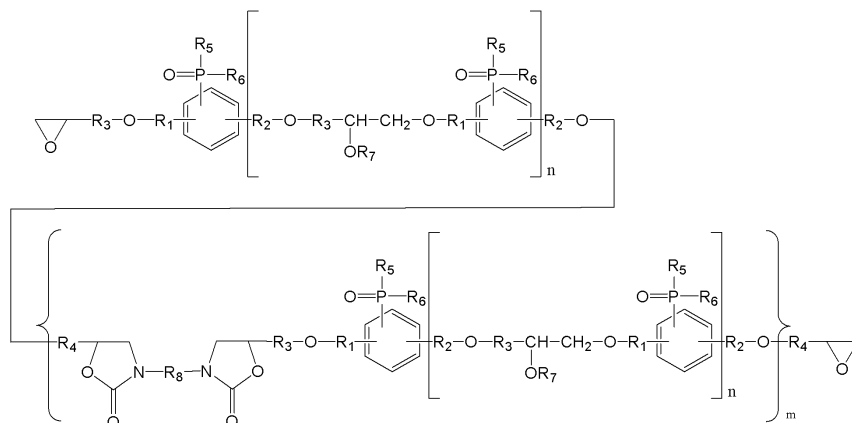
해결하려는 과제

[0009] 인계 에폭시 화합물을 제공하기 위하여 이관능성 에폭시(Di-functional epoxy) 또는 다관능성 에폭시(Multifunctional epoxy)에 DOPO(9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide)나 DOPO-HQ(10-(2,5-dihydroxyphenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) 같은 인계 화합물을 간접법을 이용하여 모디파이(modify)하는 방식으로 제조 사용되었으나, 전체 인(P) 함량은 2wt% 대 ~ 3wt% 후반부에 국한되었으며 그 이상의 인 함량을 위해 인계 화합물을 과량 도입할 경우 반응 중 겔화물이 발생되는 등의 문제점이 존재하므로, 본 발명을 통해 특히 5wt% 이상의 고 인(P) 함량의 고내열, 저유전 특성을 갖는 인계 에폭시 화합물의 신규한 구조, 제조 방법 및 이를 포함하는 에폭시 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 인계 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 인계 에폭시 조성물로서, 상기 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 인계 에폭시 화합물인 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]

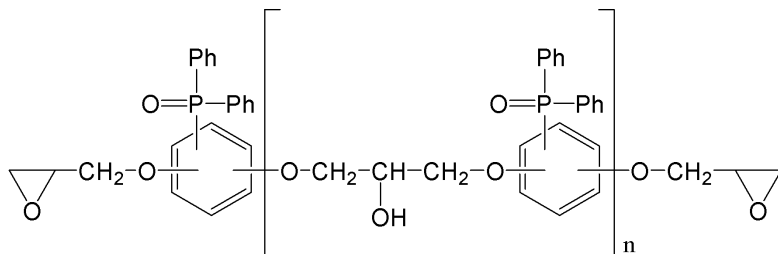


[0012]

[0013] (m은 0 내지 3이며, n은 0 내지 5이며, R₁, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, R₃, R₄는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, R₅, R₆는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, R₇는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기 또는 이들의 조합이거나, 중량평균분자량 500 내지 5000의 고분자(또는 프리폴리머)이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다.)

[0014] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 인계 에폭시 화합물인 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (n은 0 내지 5이다.)

[0018] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 화합물 중 상기 n이 0인 인계 에폭시 화합물의 함량이 30 내지 99wt%인 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0019] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 화합물과 상기 경화제의 당량비는 1 : 0.6 내지 1.5로 포함되는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0020] 또한 본 발명은 상기 경화제는 아마이드계 경화제, 폴리아민계 경화제, 산무수물 경화제, 페놀노볼락형 경화제, 폴리메르캡탄 경화제, 제3아민 경화제 또는 이미다졸 경화제로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택되는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0021] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 조성물은 경화촉진제를 더 포함하며, 상기 경화촉진제는 2-메틸 이미다졸(2-methyl Imidazole), 2-에틸-4-메틸 이미다졸(2-Ethyl-4-Methyl Imidazole), 1-벤질-2-메틸 이미다졸(1-Benzyl-2-Methyl Imidazole), 2-헵타데실 이미다졸(2-Heptadecyl Imidazole) 및 2-운데실 이미다졸(2-Undecyl Imidazole) 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 이미다졸 화합물; 트리페닐포스페이트(Triphenylphosphate)를 함유한 유기화합물; 및 ETPI(Ethyl Triphenyl Phosphonium Iodide) 등의 트리 알킬 화합물, 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylamino Pyridine), 2-아미노 피리딘, 3-아미노 피리딘, 4-아미노 피리딘, 2,3-디아미노 피리딘, 2,5-디아미노 피리딘, 2,6-디아미노 피리딘, 2-아미노-6-메틸 피리딘, 3-아미노-6-이소프로필 피리딘, 2,2- 디피리딜 아민 및 4-피롤리디노 피리딘 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 피리딘 화합물; 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 조성물의 전체 중량 대비 인(P) 함량은 2 내지 7 중량%인 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

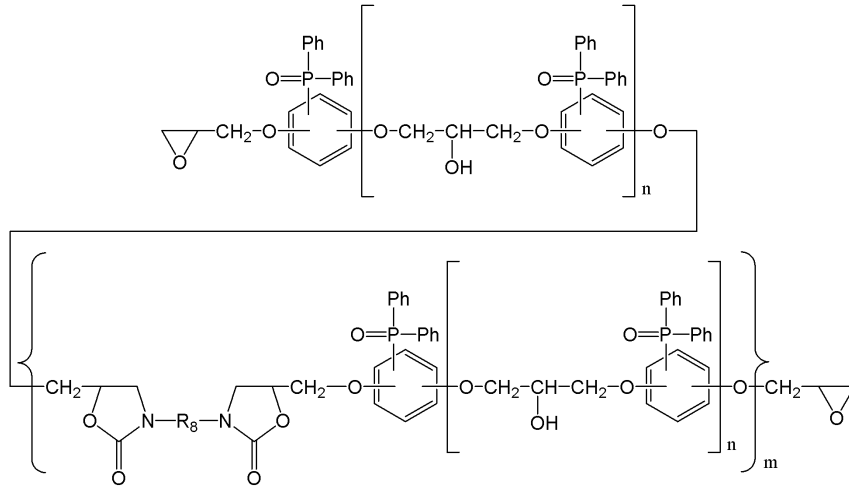
[0023] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 조성물로부터 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도(Tg)가 150 내지 230 인 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0024] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 조성물로부터 얻어지는 경화물의 유전상수(D_k)은 4.2 이하인 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 조성물로부터 얻어지는 경화물의 손실인자(D_f)는 0.020 이하인 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0026] 또한, 상기 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 5로 표현되는 인계 에폭시 화합물인 인계 에폭시 조성물을 제공한다.

[0027] [화학식 5]



[0028]

[0029] (n, m, R₈의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다)

[0030] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 인계 에폭시 화합물을 제공한다.

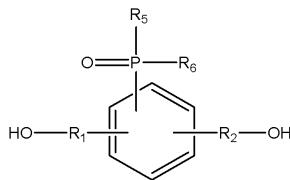
[0031] 또한 본 발명은 상기의 화학식 2 또는 화학식 5로 표현되는 인계 에폭시 화합물을 제공한다.

[0032] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 화합물의 전체 중량 대비 인(P) 함량은 6 내지 8 중량%인 인계 에폭시 화합물을 제공한다.

[0033] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 화합물은 인계 히드록시 화합물 및 에폭시 화합물을 알칼리 촉매 하에서 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 화합물을 제공한다.

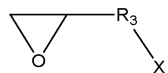
[0034] 또한 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물, 하기 화학식 4-1과 하기 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물 중 선택되는 적어도 하나 이상의 에폭시 화합물, 및 제1 용매를 포함하는 반응 물질들을 반응기에 투입하여 반응 혼합물을 얻는 반응 혼합물 준비단계; 및 상기 반응 혼합물을 반응시켜 인이 함유된 에폭시 화합물을 얻는 단계;를 포함하는 인계 에폭시 화합물 제조방법을 제공한다.

[0035] [화학식 3]



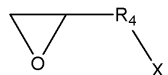
[0036]

[0037] [화학식 4-1]



[0038]

[0039] [화학식 4-2]



[0040]

- [0041] (R_1 , R_2 는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C_1 - C_{20} 의 지방족 탄화수소기 또는 C_6 - C_{30} 의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, R_3 , R_4 는 각각 독립적으로, C_1 - C_{20} 의 지방족 탄화수소기 또는 C_6 - C_{30} 의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, R_5 , R_6 는 각각 독립적으로, C_1 - C_{20} 의 지방족 탄화수소기 또는 C_6 - C_{30} 의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있으며, X는 할로겐기, -OTs(O-Tosyl), -OMs(O-Mesy1)이다.)
- [0042] 또한 본 발명은 상기 반응 혼합물 준비단계는, 상기 제1 용매 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물이 100 내지 180 중량부, 상기 화학식 4-1과 상기 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물이 210 내지 290 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 화합물 제조방법을 제공한다.
- [0043] 또한, 상기 반응 혼합물을 반응시켜 인이 함유된 에폭시 화합물을 얻는 단계 이후에, 상기 얻어진 에폭시 화합물의 전부 또는 일부를 다관능 이소시아네이트 화합물로 변성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인계 에폭시 화합물 제조방법을 제공한다.
- [0044] 또한 본 발명은 상기 인계 에폭시 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층판을 제공한다.

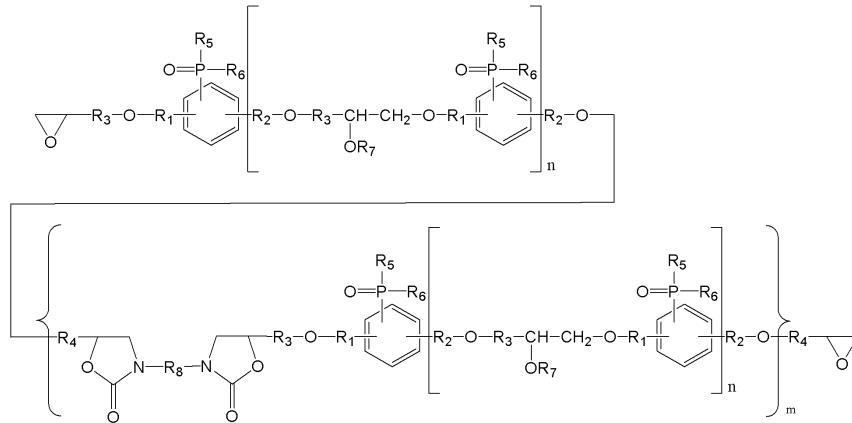
발명의 효과

- [0045] 본 발명은 고내열, 저유전 특성을 갖는 신규한 구조의 고 인(P) 함량 인계 에폭시 화합물로서, 할로겐을 포함하지 않으면서도, 난연 UL-94 등급 V-0 달성이 가능하여 산업상 이용시 추가적인 난연 첨가제를 사용할 필요가 없어, 물리적, 기계적, 전기적 물성을 저하시키지 않아 신뢰성이 우수한 인계 에폭시 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 인계 에폭시 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하에 본 발명을 상세하게 설명하기에 앞서, 본 명세서에 사용된 용어는 특정의 실시예를 기술하기 위한 것일 뿐 첨부하는 특허청구의 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아님을 이해하여야 한다. 본 명세서에 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한은 기술적으로 통상의 기술을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.
- [0047] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 다른 언급이 없는 한 포함(comprise, comprises, comprising)이라는 용어는 언급된 물건, 단계 또는 일군의 물건, 및 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건, 단계 또는 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.
- [0048] 또한 " C_1 ", " C_2 " 등은 탄소수를 의미하는 것으로서, 예를 들어 " C_1 - C_{10} 의 알킬렌기"는 탄소수 1 -10의 알킬렌기를 의미한다.
- [0049] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 특히 바람직하거나 유리하다고 지시하는 어떤 특징도 바람직하거나 유리하다고 지시한 그 외의 어떤 특징 및 특징들과 결합될 수 있다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예 및 이에 따른 효과를 설명하기로 한다.
- [0050] 본 발명은 고내열, 저유전 특성을 갖는 신규한 구조의 고 인(P) 함량 인계 에폭시 화합물(Phosphorus Epoxy Compound)로서, 하기 화학식 1로 표시되는 인계 에폭시 화합물을 제공하고자 한다.

[0051] [화학식 1]



[0052]

[0053] 여기서, m은 0 내지 3이며, n은 0 내지 5이다. 또한 인계 에폭시 화합물 중 n=0인 인계 에폭시 화합물의 함량은 30 내지 99wt%이다. n=0인 인계 에폭시 화합물의 함량이 30wt% 미만인 경우 경화속도가 늦거나 미경화가 발생되는 문제점이 있고, 99wt% 초과인 경우 기계적 강도가 떨어지는 문제점이 있을 수 있다.

[0054] R₁, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다.

[0055] R₃, R₄는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다. 바람직하게는 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기인 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 C₁-C₁₀의 알킬렌(alkylene)기(-C_nH_{2n}-)인 것이 좋다. 예를 들면, 메틸렌(methylene)기(-CH₂-), 에틸렌(ethylene)기(-CH₂CH₂-)인 것이 좋다.

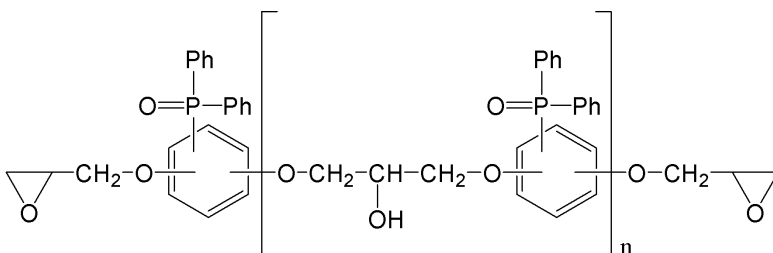
[0056] R₅, R₆는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다. 바람직하게는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기인 것이 좋다. 더욱 바람직하게는, 예를 들면, 페닐(phenyl)기, 안트라센(anthracene), 안트릴(anthryl)기, 페난트릴(phenanthryl)기, 비페닐(biphenyl)기를 포함하는 아릴(aryl)기(Ar-)인 것이 좋다.

[0057] R₇는 각각 독립적으로, 수소, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다. 바람직하게는 수소인 것이 좋다.

[0058] R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기 또는 이들의 조합이거나, 중량평균분자량 500 내지 5000의 고분자(또는 프리폴리머)이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일실시예인 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다. 화학식 1로 표시되는 인계 에폭시 화합물에 대하여 R₃ 및 R₄가 각각 메틸렌(methylene)기(-CH₂-)이며, R₅ 및 R₆가 각각 페닐(phenyl)기(-Ph)인 인계 에폭시 화합물에 대응되며, m이 0인 경우이다.

[0060] [화학식 2]



[0061]

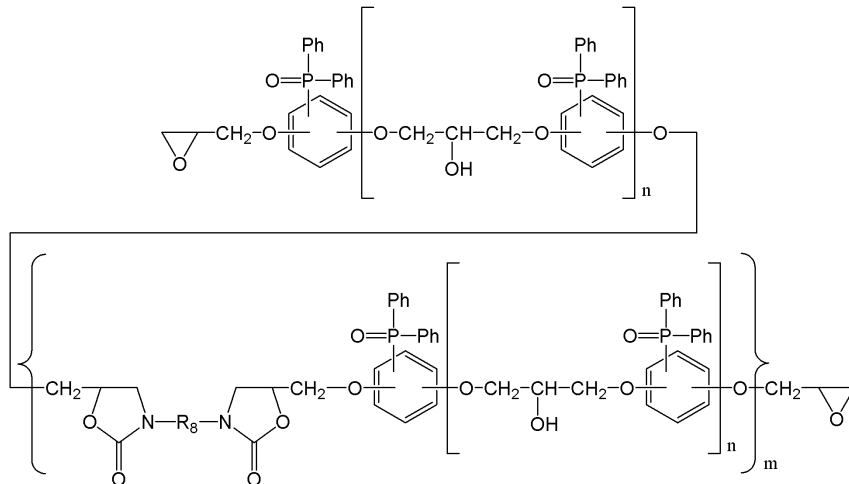
[0062] 본 발명에 따른 인계 에폭시 화합물의 인(P) 함량은 화합물 전체 중량 대비 5 내지 10 중량%로 포함되며, 더

욱 바람직하게는 6 내지 8 중량%로 포함된다. 인(P)이 5 중량% 미만으로 포함되는 경우 할로젠 프리 포블레이션(Halogen free formulation)에서 난연 UL-94 등급 V-0 달성의 큰 장애로 작용되어 산업상 이용시 추가적인 난연 첨가제나 인계 경화제의 사용이 부가되어 물리적, 기계적, 전기적 물성을 저하시키는 문제점이 있으며, 인(P)이 10 중량%를 초과하여 포함되는 경우 분자구조상 합성 자체가 쉽지 않으며 특별한 인계 화합물을 이용하여 합성이 가능하더라도 아로마틱링의 배제가 필요하므로 전체적인 내열성의 급격한 저하가 초래되는 문제점이 있으므로, 상기 범위 내로 인을 함유하고 있는 것이 좋다.

[0063] 본 발명에 따른 인계 에폭시 화합물에 의하면, 고내열의 유전손실이 매우 낮은 특성을 갖는다. 본 발명에 따른 인계 에폭시 화합물은 5 내지 10 wt%의 인(P) 함량을 가져 난연 UL-94 등급 V-0 달성을 위한 추가적인 난연 첨가제나 인계 경화제의 사용이 불필요하여, 에폭시 화합물의 물리적(physical), 기계적(mechanical), 전기적(electrical) 물성에 대한 신뢰성을 부여할 수 있으며 자유로운 포블레이션을 가능케하여 다른 에폭시 수지, 경화제 등을 사용하여 필요로하는 물성을 부여하는 조성물 배합 가능성을 높여준다. 또한 고 인(P) 함량 및 구조 내의 작용기들로 인한 고내열, 저유전 특성, 저연화점을 가져, 특히 인쇄회로기판에 사용되는 적층판(laminated plate)의 소재로 사용되기에 매우 적합하며 복합재료의 소재로서도 유용하다.

[0064] 본 발명의 일실시예인 인계 에폭시 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 것일 수 있다. 화학식 1로 표시되는 인계 에폭시 화합물에 대하여 R₃ 및 R₄가 각각 메틸렌(methylene)기(-CH₂-)이며, R₅ 및 R₆가 각각 페닐(phenyl)기(-Ph)인 인계 에폭시 화합물에 대응된다.

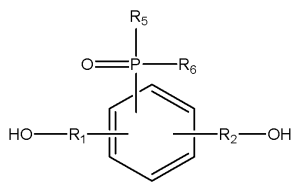
[0065] [화학식 5]



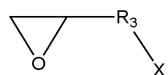
[0066] (n, m, R₈의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다)

[0068] 또 다른 측면에서 본, 본 발명의 일실시예인 인계 에폭시 화합물은 제1 용매에 하기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물, 및 하기 화학식 4-1과 하기 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물 중 선택되는 적어도 하나 이상의 에폭시 화합물을 용해시킨 반응 혼합물을 반응시켜 제조되는 고내열, 저유전 특성을 갖는 인계 에폭시 화합물(Phosphorus Epoxy Compound)이다.

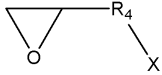
[0069] [화학식 3]



[0070] [화학식 4-1]



[0073] [화학식 4-2]



[0074]

[0075] R₁, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다. 바람직하게는, 예를 들면, 메틸렌(methylene)기(-CH₂-), 에틸렌(ethylene)기(-CH₂CH₂-)인 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 존재하지 않는 것이 좋다.

[0076] R₃, R₄는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다. 바람직하게는 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기인 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 C₁-C₁₀의 알킬렌(alkylene)기(-C_nH_{2n}-)인 것이 좋다. 예를 들면, 메틸렌(methylene)기(-CH₂-), 에틸렌(ethylene)기(-CH₂CH₂-)인 것이 좋다.

[0077] R₅, R₆는 각각 독립적으로, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소기 또는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기이거나 이들의 조합이며, 구조 내에 헤테로 원소(O, S, 또는 N)가 존재할 수 있다. 바람직하게는 C₆-C₃₀의 방향족 탄화수소기인 것이 좋다. 더욱 바람직하게는, 예를 들면, 페닐(phenyl)기, 안트라센(anthracene), 안트릴(anthryl)기, 페난트릴(phenanthryl)기, 비페닐(biphenyl)기를 포함하는 아릴(aryl)기(Ar-)인 것이 좋다.

[0078] X는 일종의 우수한 이탈기(good leaving group), 예를 들면, 할로젠기, -OTs(O-Tosyl), -OMs(O-Mesyl) 일 수 있다. 바람직하게는 염소기(-Cl), 브롬기(-Br)인 것이 좋다.

[0079] 본 발명에 따른 인계 에폭시 화합물의 더욱 구체적인 제조방법은, 상기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물에 상기 화학식 4-1과 상기 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물 중 선택되는 적어도 하나 이상의 에폭시 화합물이 혼합된 반응 혼합물을 반응시키는 방법으로서, 상기 에폭시 화합물은 상기 인계 히드록시 화합물의 하이드록시 그룹(-OH)과 반응하여 상기 화학식 1로 표현되는 인계 에폭시 화합물을 형성한다.

[0080] 상기 반응 혼합물은 제1 용매 100 중량부에 대하여 상기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물이 80 내지 250 중량부 혼합되며, 상기 화학식 4-1과 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물 중 적어도 하나 이상의 에폭시 화합물이 210 내지 290 중량부로 혼합된다. 더욱 바람직하게는 상기 제1 용매 100 중량부에 대하여 상기 화학식 3으로 표시되는 인계 히드록시 화합물이 100 내지 220 중량부로 혼합되며, 상기 화학식 4-1과 화학식 4-2로 표시되는 에폭시 화합물 중 적어도 하나 이상의 에폭시 화합물이 230 내지 270 중량부로 혼합되는 것이 좋다.

[0081] 상기 반응 혼합물을 반응시키는 방법의 일실시예로는 알칼리 촉매를 이용하여 반응시키는 방법을 사용할 수 있고, 상기 알칼리 촉매로는, 예를 들면, 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화리튬(lithium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide) 등의 알칼리 금속의 수산화물; 탄산나트륨(sodium carbonate), 중탄산나트륨(sodium bicarbonate), 염화나트륨(sodium chloride), 염화리튬(lithium chloride), 염화칼륨(potassium chloride) 등의 알칼리 금속염; 메톡시화나트륨(sodium methoxide), 에톡시화나트륨(sodium ethoxide) 등의 알칼리 금속 알콕사이드(alkoxide); 알칼리 금속의 페녹사이드(phenoxide), 수소화나트륨(sodium hydride), 수소화리튬(lithium hydride) 등의 알칼리 금속의 수소화물; 초산나트륨(sodium nitrate), 스테아린산 나트륨(sodium stearate) 등의 유기산의 알칼리 금속염 등을 사용할 수 있다.

[0082] 상기 제1 용매는 사용되지 않을 수 있으나, 용매를 사용할 경우 용매가 반응성을 향상시키는 효과를 주어 반응 시 중간 생성물의 양을 감소시킴에 따라 용매를 사용하지 않을 경우와 비교하여 제품 수율에 있어서 10% 이상 향상되고, 최종 제품 화합물 색상에 있어서도 우수한 결과를 얻을 수 있다.

[0083] 사용되는 제1 용매로는, 예를 들면, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene) 등을 포함하는 방향족계 용매; 아세톤(acetone), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone, MIBK), 디이소부틸케톤(diisobutyl ketone, DIBK) 시클로헥사논(cyclohexanone), 아세틸아세톤(acetylacetone), 디옥산(dioxane) 등을 포함하는 케톤계 용매; 폼아미드(formamide), N-메틸폼아미드(N-methylformamide), N,N-디메틸폼아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), 아세트아미드(acetamide), N-메틸아세트아미드(N-methylacetamide), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone),

N-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone, NMP) 등의 아미드계 용매; 에틸렌글리콜모노부틸에테르(ethylene glycol monobutyl ether), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 프로필렌글리콜메틸에테르(Propylene Glycol Methyl Ether), 프로필렌글리콜모노부틸에테르(Propylene Glycol Monobutyl Ether) 등을 포함하는 글리콜 에테르계 용매; 메틸알콜(methyl alcohol, methanol), 에틸알콜(ethyl alcohol, ethanol), 프로필알콜(propyl alcohol, propanol), 부틸알콜(butyl alcohol, butanol), 펜틸알콜(pentyl alcohol, pentanol), 헥실알콜(hexyl alcohol, hexanol), 이소프로필알콜(isopropyl alcohol, IPA), 이소부틸알콜(isobutyl alcohol) 및 이들의 유도체 등을 포함하는 알콜계 용매; 등을 사용할 수 있다.

- [0084] 제1 용매로는 바람직하게는 이소프로필알콜(isopropyl alcohol, IPA)을 사용하는 것이 좋다.
- [0085] 합성 반응은 30 내지 200℃의 온도에서 이루어진다. 더욱 바람직하게는 45 내지 170℃의 온도에서 반응시키는 것이 좋다. 또한 합성 반응은 3시간 내지 7시간 동안 이루어진다. 더욱 바람직하게는 4 내지 6시간 동안 반응시키는 것이 좋다. 촉매는 제1 용매 100중량부에 대하여 50 내지 120 중량부로 투입된다.
- [0086] 합성 반응 종료 이후에, 물을 이용한 수세 후 승온하여 잔존하는 상기 화학식 4-1 또는 4-2로 표시되는 에폭시 화합물을 제거하는 공정(제1 정제)을 더 포함할 수 있으며, 제1 정제 이후에 제2 용매를 투입하여 용해시킨 후, 알칼리 촉매를 이용한 재정제 공정(제2 정제)을 더 포함할 수 있다.
- [0087] 제2 용매로 사용될 수 있는 용매의 종류는 상술한 제1 용매로 사용될 수 있는 용매 종류와 동일하다. 바람직하게는 메틸이소부틸케톤(methylisobutylketone, MIBK)을 사용하는 것이 좋다.
- [0088] 제1 정제 단계는, 합성 반응 종료 후 물을 이용하여 수세를 진행한 후 140 내지 160℃까지 승온하여 잔존 모노머를 제거하는 공정이며, 제2 정제 단계는 제1 정제 이후 140 내지 160℃에서 제2 용매를 서서히 투입하여 용해시킨 후 70 내지 90℃에서 알칼리 촉매를 이용하여 1시간 내지 1시간 30분간 반응 중 생성된 염을 제거하는 재정제 공정이다.
- [0089] 제1 정제 단계는 상기 제1 용매 100 중량부에 대하여 80 내지 250 중량부의 물을 이용하여 수세를 진행하고, 제2 정제 단계는 상기 제1 용매 100 중량부에 대하여 300 내지 700 중량부의 제2 용매를 투입하여 용해시킨 후 상기 제1 용매 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부의 촉매를 투입하여 재정제한다.
- [0090] 또한 제2 정제단계 이후에 다시 물을 이용하여 수세를 진행한 후 140 내지 160℃까지 진공탈기를 실시하여 잔존하는 물과 용매를 제거하면 노란색의 인계 에폭시 화합물 플레이크를 얻을 수 있다.
- [0091] 한편, 선택적으로, 상기 반응 혼합물을 반응시켜 인이 함유된 에폭시 화합물을 얻는 단계 이후에, 상기 얻어진 에폭시 화합물의 전부 또는 일부를 다관능 이소시아네이트 화합물로 변성시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 변성시 화학식 1에서 m이 1 내지 3인 화합물이 얻어질 수 있다.
- [0092] 변성 반응을 위해, 촉매를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 이미다졸 등의 촉매를 사용할 수 있다.
- [0093] 상기 다관능 이소시아네이트 화합물은 이소시아네이트기가 분자당 2 내지 5개가 존재하는 화합물을 사용할 수 있으며, 방향족, 지방족 또는 지환족 이소시아네이트 화합물일 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로는, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디시클로헥실 디이소시아네이트 및 시클로헥산 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI), 폴리머(또는 프리폴리머) 형태의 폴리이소시아네이트 화합물일 수 있다.
- [0094] 폴리이소시아네이트로는 구체적으로 당업계에서 공지되고 순수한 4,4'-MDI 및 4,4'-MDI, 2,4'-MDI 및 2,2'-MDI의 이성질체 혼합물을 포함할 수 있으며, 예컨대 헌츠만의 수프라섹(Suprasec)^R MPR 및 1306을 들 수 있다.
- [0095] 또한, 폴리이소시아네이트의 카르보디이미드 및/또는 우레탄 개질된 변형물도 가능하며, 당업계에 공지되고 상업적으로 이용가능한, 예컨대, 헌츠만의 수프라섹(Suprasec)^R 2020을 들 수 있다.
- [0096] 또한, 대략 500 내지 5000의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올로 반응시켜 생성된 폴리머(또는 프리폴리머) 형태의 폴리이소시아네이트도 사용 가능하다.
- [0097] 또한, 폴리머 MDI도 사용 가능하며, 예시는 헌츠만의 수프라섹(Suprasec)^R 2185, 수프라섹(Suprasec)^R 5025 및

수프라섹(Suprasec)^R DNR 등을 들 수 있고, 프리폴리머 폴리이소시아네이트는 헨츠만의 수프라섹(Suprasec)^R 2054, 수프라섹(Suprasec)^R 2061 등을 들 수 있다.

[0098] 본 발명의 다른 일형태에 따른 인계 에폭시 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 인계 에폭시 화합물 및 경화제를 포함한다. 또한 필요에 따라 이외의 에폭시 화합물 및 경화촉진제, 희석제, 충전제, 기타 첨가제 등 그 밖의 성분을 더 포함하여 적절히 배합할 수 있다. 본 발명에 따른 인계 에폭시 조성물은 내열성, 유전 특성이 우수하고 용도에 따라 요구되는 물성을 충족하는 경화물을 제공한다.

[0099] 상기 경화제는 에폭시 조성물의 경화시 가교 반응에 기여하는 물질로서, 때에 따라 경화 촉진제라고 불리는 것이라도 상기 가교 반응에 기여하는 물질이라면 경화제로 간주할 수 있다. 상기 인계 에폭시 화합물과 상기 경화제의 당량비는 1 : 0.6 내지 1.5 이다. 경화제가 인계 에폭시 화합물 1 당량에 대하여 0.6 당량 미만으로 포함되는 경우 미경화가 발생되거나 경화속도가 매우 늦는 문제점이 발생될 수 있고, 1.5 당량 초과하여 포함되는 경우 경화제가 매우 과량 투입에 따라 잔존 경화제로 인하여 tacky의 발생과 레올로지 컨트롤의 문제점이 있다.

[0100] 상기 경화제는 아미이드계 경화제, 폴리아민계 경화제, 산무수물 경화제, 페놀노볼락형 경화제, 폴리메르캅탄 경화제, 제3아민 경화제 또는 이미다졸 경화제로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 이상 선택된 것을 사용할 수 있다. 상기 페놀노볼락형 경화제는 페놀, 크레졸, 크실레놀, 레조치놀, 카테콜, 비스페놀A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비스페놀 Z, 비스페놀 AD, 비페놀 등의 페놀류 및/또는 α -나프톨, β -나프톨, 디히드록시나프탈렌 등의 나프톨류, 안트라센 테르펜, 디사이클로펜타디엔류 등과 포름알데히드, 아세트 알데히드, 프리페온알데히드, 벤즈알데히드, 살리실알데히드 등의 알데히드기를 갖는 화합물을 산성촉매 하에서 축합 또는 공축합시켜 얻어지는 노볼락 수지 등이 포함된다.

[0101] 또한 상기 인계 에폭시 조성물은 경화촉진제를 더 포함하며, 사용되기 적합한 경화촉진제로는 2-메틸 이미다졸(2-methyl Imidazole), 2-에틸-4-메틸 이미다졸(2-Ethyl-4-Methyl Imidazole), 1-벤질-2-메틸 이미다졸(1-Benzyl-2-Methyl Imidazole), 2-헵타데실 이미다졸(2-Heptadecyl Imidazole) 및 2-운데실 이미다졸(2-Undecyl Imidazole) 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 이미다졸 화합물; 트리페닐포스페이트(Triphenylphosphate)를 함유한 유기화합물; 및 ETPI(Ethyl Triphenyl Phosphonium Iodide) 등의 트리 알킬 화합물, 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylamino Pyridine), 2-아미노 피리딘, 3-아미노 피리딘, 4-아미노 피리딘, 2,3-디아미노 피리딘, 2,5-디아미노 피리딘, 2,6-디아미노 피리딘, 2-아미노-6-메틸 피리딘, 3-아미노-6-이소프로필 피리딘, 2,2- 디피리딜 아민 및 4-피롤리디노 피리딘 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 피리딘 화합물; 중에서 선택된 1종 이상을 포함하여 사용하는 것이 좋다.

[0102] 또한, 상기 인계 에폭시 조성물은 무기충전제를 더 포함할 수 있으며, 사용되기 적합한 무기충전제로는 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 탈크, 진흙, 운모가루, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화 붕소, 붕산 알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스머스, 산화 티탄, 지르콘산바륨, 및 지르콘산칼슘 등을 사용할 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 인계 에폭시 조성물의 전체 중량 대비 인(P) 함량은 2 내지 7 wt%이다. 2wt% 미만인 경우 난연 특성의 저하되거나 전혀 구현되지 못하는 문제가 있으며, 7 wt% 초과인 경우 내열 특성이 저하되며 경화물이 브리틀(brittle)하여 바스러지는 문제가 있다.

[0104] 본 발명에 따른 인계 에폭시 조성물에 의한 경화물의 특성 평가를 행한 결과 내열성이 우수하며 저유전 특성을 가져 전자회로기판에 사용되는 동장적층판의 제조용 화합물 조성물이나 전자부품에 사용되는 봉지재, 성형재, 주형재, 접착제, 필름재, 전기 절연 도료용 재료 등으로서 유용하다.

[0105] 일 실시예로서, 본 발명의 인계 에폭시 조성물 30 내지 70 중량%와 유리 섬유 30 내지 70 중량%를 함유하는 적층판 제조용 프리프레그를 제조한 다음, 이를 하나 이상의 라미네이트로 하고, 상기 라미네이트의 외부에 위치한 동박 외부층을 가열 가압에 의해 일체화시켜 인쇄회로기판용 적층판을 제조할 수 있다.

[0106] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0107] **실시예 및 비교예**

[0108] **(1) 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 - 인계 에폭시 화합물의 합성**

[0109] 실시예 1

- [0110] (2,5-Dihydroxyphenyl) diphenyl phosphine oxide 560중량부, Epichlorohydrin 1470 중량부 및 Isopropyl Alcohol(IPA) 700중량부를 교반장치, 온도계, 환류냉각기가 부착된 반응기에 투입하고 질소를 30분간 퍼지한 후 반응온도를 50℃로 승온하여 용해시켰다.
- [0111] 용해가 완료된 후 NaOH 350 중량부를 서서히 투입하여 5시간 동안 반응 시켰다. 반응 종료 후 물 560 중량부를 이용하여 수세를 진행한 후 150℃까지 승온하여 잔존 에폭시 화합물을 제거한다. 150에서 천천히 Methyl Iso Butyl Ketone(MIBK) 2100 중량부를 투입하여 용해시킨 후 80℃에서 NaOH 70 중량부를 이용하여 재정제 작업을 1시간 실시하였다. 물 560중량부로 수세작업을 실시 후 160℃까지 진공탈기를 실시하여 에폭시당량 230의 노란색의 에폭시 화합물 플레이크 900중량부를 얻었다.
- [0112] 실시예 2
- [0113] (2,5-Dihydroxyphenyl) diphenyl phosphine oxide 750중량부, Epichlorohydrin 1,150 중량부 및 Isopropyl Alcohol(IPA) 500중량부를 교반장치, 온도계, 환류냉각기가 부착된 반응기에 투입하고 질소를 30분간 퍼지한 후 반응온도를 50℃로 승온하여 용해시켰다.
- [0114] 용해가 완료된 후 NaOH 400 중량부를 서서히 투입하여 5시간 동안 반응 시켰다. 반응 종료 후 물 700 중량부를 이용하여 수세를 진행한 후 150℃까지 승온하여 잔존 에폭시 화합물을 제거한다. 150℃에서 천천히 Methyl Iso Butyl Ketone(MIBK) 2500 중량부를 투입하여 용해시킨 후 80℃에서 NaOH 100 중량부를 이용하여 재정제 작업을 1시간 실시하였다. 물 700중량부로 수세작업을 실시 후 160℃까지 진공탈기를 실시하여 에폭시당량 240의 노란색의 에폭시 화합물 플레이크 750중량부를 얻었다.
- [0115] 실시예 3
- [0116] (2,5-Dihydroxyphenyl) diphenyl phosphine oxide 750중량부, Epichlorohydrin 750 중량부 및 Isopropyl Alcohol(IPA) 300중량부를 교반장치, 온도계, 환류냉각기가 부착된 반응기에 투입하고 질소를 30분간 퍼지한 후 반응온도를 50℃로 승온하여 용해시켰다.
- [0117] 용해가 완료된 후 NaOH 360 중량부를 서서히 투입하여 5시간 동안 반응 시켰다. 반응 종료 후 물 750 중량부를 이용하여 수세를 진행한 후 150℃까지 승온하여 잔존 에폭시 화합물을 제거한다. 150℃에서 천천히 Methyl Iso Butyl Ketone(MIBK) 2100 중량부를 투입하여 용해시킨 후 80℃에서 NaOH 90 중량부를 이용하여 재정제 작업을 1시간 실시하였다. 물 750중량부로 수세작업을 실시 후 160℃까지 진공탈기를 실시하여 에폭시당량 270의 노란색의 에폭시 화합물 플레이크 700중량부를 얻었다.
- [0118] 실시예 4
- [0119] 실시예 1에서 획득한 플레이크 900중량부를 교반장치, 온도계, 환류냉각기가 부착된 반응기에 투입하고 질소를 30분간 퍼지한 후 반응온도를 120℃로 승온한다.
- [0120] 이미다졸 촉매 0.2중량부를 투입하여 150℃까지 빠르게 승온하고, 150℃부터 Methylene diphenyl diisocyanate(MDI)를 100중량부 서서히 투입한다. 약 4시간동안 150℃를 유지하며 반응하여 에폭시당량 350의 노란색 에폭시 화합물 플레이크 1,000중량부를 얻었다.
- [0121] 비교예 1
- [0122] Diglycidyl ether of Phenol Novolac Resin 700중량부, DOPO(3,4,5,6-Dibenzo-1,2-oxaphosphane-2-oxide) 185 중량부를 교반장치, 온도계, 환류냉각기가 부착된 반응기에 투입하고 질소를 30분간 퍼지한 후 반응온도를 100℃로 승온하여 용해시켰다.
- [0123] 용해가 완료된 후 ETPPI 0.02 중량부를 투입한 후 160℃로 승온하여 5시간동안 반응하여 에폭시당량 310인 무색의 에폭시 화합물 플레이크 880중량부를 얻었다.
- [0124] **(2) 실시예 5 내지 8 및 비교예 2 - 인계 에폭시 조성물의 제조**
- [0125] 실시예 5
- [0126] 실시예 1에서 따른 인계 에폭시 화합물 100 중량부, 페놀 노블락형 경화제 50 중량부, C11Z(10% in MeOH) 경화 촉진제 2중량부로 배합하여 인계 에폭시 조성물을 제조하였다.
- [0127] 실시예 6

[0128] 실시예 2에서 따른 인계 에폭시 화합물 100 중량부, 페놀 노블락형 경화제 45 중량부, C11Z(10% in MeOH) 경화 촉진제 3중량부로 배합하여 인계 에폭시 조성물을 제조하였다.

[0129] 실시예 7

[0130] 실시예 3에서 따른 인계 에폭시 화합물 100 중량부, 페놀 노블락형 경화제 40 중량부, C11Z(10% in MeOH) 경화 촉진제 1중량부로 배합하여 인계 에폭시 조성물을 제조하였다.

[0131] 실시예 8

[0132] 실시예 4에서 따른 인계 에폭시 화합물 100 중량부, 페놀 노블락형 경화제 30 중량부, C11Z(10% in MeOH) 경화 촉진제 2중량부로 배합하여 인계 에폭시 조성물을 제조하였다.

[0133] 비교예 2

[0134] 비교예 1에서 따른 인계 에폭시 화합물 100 중량부, 페놀 노블락형 경화제 50 중량부, C11Z(10% in MeOH) 경화 촉진제 2중량부로 배합하여 인계 에폭시 조성물을 제조하였다.

[0135] **(3) 실시예 9 내지 12 및 비교예 3 - 인계 에폭시 경화물의 제조**

[0136] 실시예 5 내지 8 및 비교예 2 에 따른 인계 에폭시 조성물을 각각 180℃ 오븐에서 B-stage까지 Precure를 실시한 후 고운 파우더를 제조하여 가로 세로 4cm, 높이 1 내지 2mm의 규격틀에 파우더를 5그램 계량하여 감압하에 히팅프레스에서 200℃로 2시간 경화하여 두께 1.5mm의 인계 에폭시 경화물을 제조하였다(실시예 9 내지 실시예 12 및 비교예 3).

[0137] **실험예**

[0138] **(1) 인 함량 측정**

[0139] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 인계 에폭시 화합물에 대하여 인 함량을 측정하여 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	인 함량(wt%)
실시예 1	7.3
실시예 2	7.3
실시예 3	7.3
실시예 4	6.57
실시예 5	5.04
실시예 6	5.10
실시예 7	5.29
실시예 8	5.00
비교예 1	3.0
비교예 2	2.26

[0141] 실시예 1 내지 3의 인계 에폭시 화합물의 인함량은 7 wt% 대로, 실시예 4의 변성된 인계 에폭시 화합물의 인함량은 6.57 wt%로, 비교예 1 보다 4% 이상 고 인함량을 가지며(변성시 3.5% 이상), 실시예 5 내지 8의 인계 에폭시 조성물의 인함량은 5 wt% 대로, 비교예 2에 비하여 고 인(P)함량을 갖는 것을 알 수 있다.

[0142] **(2) 내열 및 유전 특성 테스트**

[0143] 실시예 9 내지 12 및 비교예 3에 의해 제조된 인계 에폭시 경화물에 대하여 Tg, Td, Dk, Df를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. Tg는 시차열분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC, TA Instrument)를 이용하였으며, 유전상수(Dielectric Constant, Dk) 및 손실인자(Dissipation Factor, Df)는 JIS-C-6481 방법에 의해 Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer를 이용하여 측정하였다.

표 2

구분	Tg(°C)	Td(°C) (-5% Loss)	Dk[1GHz]	Df[1GHz]
실시예 9	175.8	401.7	3.277	0.0129
실시예 10	180.0	404.5	3.240	0.0126
실시예 11	172.8	397.8	3.200	0.0150
실시예 12	171.8	401.5	3.150	0.0120
비교예 3	129.0	378.9	3.330	0.0250

[0144]

[0145]

[0146]

[0147]

상기 표 2를 통해 알 수 있듯이, 비교예의 경우 Tg가 130°C 이하로서 열 안정성이 매우 떨어지는데 반하여, 본 발명에 따른 에폭시를 경화시킨 경우 유리전이온도(Tg)가 170 내지 180°C으로서 열 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

또한 인쇄회로기판 등의 전기전자 부품의 구현에 있어서 절연체의 유전상수가 낮을수록 신호의 처리 속도 및 전송손실이 줄어들는데, 본 발명에 의한 인계 에폭시 경화물의 전기적 특성이 비교예에 비해 우수한 것을 알 수 있다.

전술한 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.