

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 63/10 (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0104993
(43) 공개일자 2006년10월09일

(21) 출원번호 10-2006-7008064

(22) 출원일자 2006년04월26일

번역문 제출일자 2006년04월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/029566

(87) 국제공개번호 WO 2005/040277

국제출원일자 2004년09월08일

국제공개일자 2005년05월06일

(30) 우선권주장 10/678,019 2003년10월01일 미국(US)

(71) 출원인 알베마를 코포레이션
미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트

(72) 발명자 랑켄 에프 폴
미국 70810 루이지애나주 배턴 루지 하이랜드 오크스 드라이브535
헤르비트 레네 지 이
벨기에 비-4700 외펜 슈텐드리히 150

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 열 안정성이 증진된 난연성 에폭시 프리프레그, 적층물, 및 인쇄 회로 기판

요약

보에마이트 (알루미나 모노하이드레이트) 를 인에 의해 개선된 통상의 에폭시 수지와 함께 사용할 경우, 열 안정성을 증가시키고 상기 강화된 수지를 이용하여 제조된 프리프레그로부터 형성된 적층물의 발화 시간이 연장할 수 있다. 그러한 적층물은 열 안정성이 매우 크고 알루미나 트리하이드레이트를 사용한 대응하는 수지와 비교하여 비슷하게 긴 발화 시간을 갖는다.

명세서

기술분야

반응성 유기인계 화합물과 부분적으로 반응시킨 (개선된) 에폭시 수지는 베이스 수지에 비해 가연성이 낮은 것으로 알려져 있다. 종래에, 알루미나 트리하이드레이트 (ATH) 는 특정한 개선된 에폭시 수지의 충전재로서 사용되어, 상기 수지로부터 제조되는 적층물 및 인쇄 회로 기판의 특성을 개선하는 데 이용되었다.

그와 같은 조성의 난연성 수지는 여러 면에서 만족스럽지만, 반응성 유기인계 화합물과 부분적으로 반응시킨 새로운 조성의 에폭시 수지에 대한 요구가 존재하는 바, 상기 조성의 수지는 알루미늄 트리하이드라이드와 배합된 대응하는 수지에 비해 열 안정성이 크며, 특히 난연성의 큰 손실 및 비용의 상당한 증가없이 그러한 열 안정성의 개선을 달성할 수 있는 것이 요구된다. 본 발명은 이러한 요구를 충족시켜 줄 것으로 기대된다.

배경기술

당업계에 공지되어 있듯이, 에폭시 수지는 활성 수소 원자를 함유한 여러 상이한 종류의 화합물과의 반응에 의해 개질될 수 있다. 본 발명은 반응성 유기인계 화합물과 부분적으로 반응시킨 에폭시 수지에만 관계된다. 그러한 반응성 유기인계 화합물은 다음과 같은 활성 수소 원자를 함유한다: (i) 디알킬 포스포네이트, 디아릴 포스포네이트, 디알킬 포스파이트, 디아릴 포스파이트, 또는 디아릴 포스핀의 인에 직접 부착되거나; (ii) 인 (예컨대, 포스핀산, 디알킬포스페이트, 또는 디아릴포스페이트) 에 직접 부착된 산소 원자에 부착되거나; 또는 (iii) 인에 결합된 방향족 고리에 부착되어 있고 그로써 활성화되는 치환체 (예, 히드록실기) 에 함유됨. 따라서, 편의상 "인에 의해 개선된 에폭시 수지"란 용어는 에폭시 수지를 활성 수소 원자를 함유한 공반응성(co-reactive) 유기인계 화합물로 부분 반응시켜서 형성된 경화성 에폭시 수지 조성물을 가리키며, 여기서 활성 수소 원자는 인에 직접 부착되거나 또는 방향족 고리에 부착된 치환체에 포함되고, 상기 치환체의 수소 원자는 방향족 고리에 의해 활성화된다. 유사하게, "인에 의해 개선된 에폭시 수지"란 용어는 인에 의해 개선된 하나 이상의 상기 에폭시 수지를 일컫는다.

발명의 상세한 설명

발명의 간단한 설명

본 발명에 따르면, 보에마이트 (알루미나 모노하이드라이드) 를 인에 의해 개선된 통상적 에폭시 수지와 함께 사용할 경우, 열 안정성을 향상시키고 상기 강화된 수지로 제조된 프리프레그로부터 형성된 적층물의 발화 시간을 연장시킬 수 있다. 그러한 적층물은 열 안정성이 매우 크고 알루미늄 트리하이드라이드를 사용한 대응하는 수지와 비교하여 비슷하게 긴 발화 시간을 갖는다.

본 발명의 구현예 중 하나는 에폭시-함유 제형물 (즉, "A-단계 제형물") 로서, 그로부터 인에 의해 개선된 에폭시 수지가 형성될 수 있고, 제형물의 잔류물이 형성되기 전, 도중, 및/또는 후의 적절한 단계에 보에마이트가 상기 제형물에 도입된다. 다른 구현예는 수지 제형물의 잔류물의 형성 이전, 도중, 및/또는 이후의 적절한 단계에서 보에마이트가 도입되는, 인에 의해 개선된 에폭시 수지이다. 추가적 구현예는 다음과 같은 프리프레그의 형성 방법이다: (i) 보에마이트를 제형물 (그로부터 인에 의해 개선된 에폭시 수지를 형성할 수 있음) 에 도입하는 단계로서, 상기 첨가는 제형물의 잔류물이 발생하기 이전, 도중, 및/또는 이후에 일어남; (ii) (i) 에서 형성된 제형물을 적절한 기관에 적용하여 코팅 또는 함침된 기관을 형성함; 및 (iii) (ii) 에서 형성된 코팅 또는 함침된 기관 중 하나 이상에 열을 가하여 프리프레그를 제조함. 또 다른 구현예는, 인에 의해 개선된 에폭시 수지로 이루어진 제형물로 코팅 또는 함침된 섬유질 기관의 시트 또는 매트 형태의 여러 프리프레그로부터 적층물을 제조하는 데 있어서의 개선이다. 이 개선 방법은 제형물의 잔류물의 형성 이전, 도중, 및/또는 이후에 제형물에 열 안정성을 증가시키는 양의 보에마이트를 도입함으로써 적층물의 열 안정성을 증가시키는 것을 포함한다.

본 발명의 상기 및 기타 구현예는 하기 설명 및 첨부된 청구의 범위에 의해 더 명확해질 것이다.

발명의 상세한 설명

인에 의해 개선된 에폭시 수지의 제조 기술 및 프리프레그, 적층물 및 전기 적층 회로 기관과 같은 동박 적층판의 형성에 있어서의 그의 용도를 포함하는 용도는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 미국특허번호 5,036,135; 5,364,893; 5,376,453; 5,587,243; 5,759,690; 5,817,736, 6,291,626 B1; 6,291,627 B1; 6,296,940 B1; 6,353,080 B1; 6,403,220 B1; 6,403,690 B1; 6,486,242 B1; 및 WO 01/42359 A1 (영국에서 2001년 6월 14일자 공개) 참조. 모든 상기 문헌의 전체 개시 내용은 본원에 참조로 포함된다.

매우 다양한 유기인계 화합물을 인에 의해 개선된 에폭시 수지의 형성에 이용할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 이들 유기인계 화합물은 다음과 같은 활성 수소 원자를 함유한다: (i) 디알킬 포스포네이트, 디아릴 포스포네이트, 디알킬 포스파이트, 디아릴 포스파이트, 또는 디아릴 포스핀의 인에 직접 부착되거나; (ii) 인 (예컨대, 포스핀산, 디알킬포스페이트, 또는 디아릴포스페이트) 에 직접 부착된 산소 원자에 부착되거나; 또는 (iii) 인에 결합된 방향족 고리에 부착되어 있고 그로써 활성화되는 치환체 (예, 히드록실기) 에 함유됨. 그러한 유기인계 화합물의 비제한적 예에는, 디페닐포스핀, 디톨릴포스핀,

비스(3,5-디메틸페닐)포스핀, 비스(2,5-디에틸페닐) 포스핀, 디나프틸포스핀, 디(비페닐릴)포스핀, 페닐톨릴포스핀, 나프틸페닐포스핀, 4-히드록시페닐디페닐포스핀, 4-히드록시페닐디메틸포스핀, 2-히드록시-1-나프틸디에틸포스핀, 디메틸포스파이트, 디에틸포스파이트, 디프로필포스파이트, 디부틸포스파이트, 디페닐포스파이트, 디옥틸포스파이트 디페닐포스페이트, 디페닐포스핀산, 디벤질포스핀산, 디메틸포스핀산, 디메틸포스핀 옥시드, 디헵틸포스핀산, 디프로필포스핀산, 페닐톨릴포스핀산, 메톡시페닐포스핀산, 메틸헵틸포스핀산, 에톡시페닐포스핀산, 페닐자일릴포스핀산, 디페닐포스피노벤조산, 디옥틸포스핀산, 히드록시페닐페닐포스핀산, 디옥틸포스페이트, 6H-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린-6-옥시드, 히드록시페닐포스피노일벤조산, 히드록시페닐디메틸포스포네이트, 히드록시페닐디에틸포스포네이트, 히드록시페닐-디프로필포스포네이트, 디히드록시페닐디메틸포스포네이트, 디히드록시페닐디에틸-포스포네이트, 디히드록시페닐디프로필포스포네이트, 디(히드록시페닐)페닐포스페이트, 디(히드록시페닐)메틸포스페이트, 디(히드록시페닐)에틸포스페이트, 2-(6-옥시도-6H-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린-6-일)-1,4-벤젠디올, 및 2-(6-옥시도-6H-메틸벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린-6-일)-1,4-벤젠디올이 포함된다.

프리프레그 및 인쇄 회로 기판용 적층물의 전형적인 형성 방법은 다음과 같은 작업을 포함한다:

A) 에폭시-함유 제형물을 롤링(rolling), 디핑(dipping), 분무, 기타 공지된 기술 및/또는 이의 조합에 의해 기판에 도포 또는 함침시킨다. 상기 기판은 섬유, 양모, 패브릭, 또는 텍스타일 재료, 예컨대 유리 섬유 또는 종이 등을 함유한 통상적인 직조(woven) 또는 부직(non-woven) 섬유 매트 형태의 무기 또는 유기 보강제이다.

B) 에폭시 제형물에서 용매를 제거하고 임의로는 에폭시 제형물을 부분적으로 경화하기에 충분한 온도에서 가열함으로써 함침된 기판을 "부분 경화(B-staged)" 하여, 상기 함침된 기판이 지축 건조되게 하고 다루기 쉽게 할 수 있다. "부분 경화" 단계는 보통 90°C 내지 210°C 범위의 온도에서 1 분 내지 15 분 동안 진행된다. 부분 경화에 의해 생성된 함침된 기판을 "프리프레그" 라 부른다. 온도는 흔히 복합재의 경우 100°C 및 전기 적층물의 경우 130°C 내지 200°C 이다.

C) 하나 이상의 프리프레그 시트를, 동박판(copper foil)과 같은 (전기 적층물이 필요한 경우) 하나 이상의 전도성 물질 시트와 교대로 쌓거나 포개어 올린다.

D) 쌓아 올린 시트를, 고온 및 고압에서 수지를 경화하기에 충분한 시간 동안 압착하여 적층물을 형성한다. 이 적층화 단계의 온도는 보통 100°C 내지 230°C, 가장 빈번하게는 165°C 내지 190°C 이다. 또한, 적층화 단계를 2 이상의 단계로 진행할 수 있는데, 예컨대 제 1 단계는 100°C 내지 150°C 이고 제 2 단계는 165°C 내지 190°C 이다. 상기 압력은 보통 50 N/cm² 내지 500 N/cm² 이다. 적층화 단계는 보통 1 분 내지 200 분, 가장 빈번하게는 45 분 내지 90 분간 진행된다. 임의로는 적층화 단계를, 더 높은 온도에서 더 짧은 시간 동안 진행 (예컨대, 연속식 적층화 공정에서) 하거나 또는 더 낮은 온도에서 더 긴 시간 동안 진행 (예컨대, 저에너지 프레스 공정에서) 할 수 있다.

E) 임의로, 예컨대 동박 적층판과 같은 수득된 적층물을 고온 및 주위 압력에서 한동안 가열함으로써 후처리할 수 있다. 후처리 온도는 보통 120°C 내지 250°C 이다. 후처리는 보통 30 분 내지 12 시간 진행된다.

F) 종종 전기-전도성 인쇄 회로를 상기 동박 적층판에 적용한다.

상기 단계 A) 에서 사용된 제형물에 보에마이트를 첨가하는 작업은, 제형물의 잔류물이 생성되기 이전, 도중 및/또는 이후에 일어날 수 있음을 이해할 수 있다. 따라서, 예컨대 임의의 다른 성분이 도입되기 전에 보에마이트를 용매에 첨가 및 분산시킬 수 있다. 다르게는, 제형물의 다른 성분 하나 이상을 첨가한 후에 보에마이트를 용매에 첨가 및 분산시킬 수 있다. 최소한 보에마이트의 첨가 도중 또는 이후에, 생성된 혼합물을 고속, 고전단 혼합하여 고체 입자가 액상에 분산 및 현탁되게 한다. 바람직하게, 상기 혼합은 적절한 계면활성제를 액상에 도입한 이후에 하는데, 이것이, 잘 분산되고 적절하게 현탁된 액체 중 고체 혼합물을 형성하는 데 도움을 주기 때문이다. 이와 관련하여, 이론에 구속됨이 없이, 적절한 단계에서 보에마이트를 액상에 첨가함으로써 생성된 고체는 여전히 최소한 일부는 보에마이트로 이루어진 것으로 추정된다. 그러나, 본 발명은 보에마이트가 제형물 내에 보에마이트로서 반드시 잔류할 것을 요하지 않는다. 제형물로부터 궁극적으로 제조된 프리프레그 및 적층물의 열 안정성이, 사용된 제형물 중의 고체의 존재로 인하여 증가하는 한, 제형물에 존재하는 상기 수득된 고체의 화학적 형태가 무엇이든 간에 본 발명의 범위 내에 포함된다.

보에마이트 첨가제는 액체 제형물 내에 더 잘 현탁 또는 분산될 수 있도록 통상적으로 미세하게 분할된 미립자 또는 분말 형태로 액상에 첨가된다. 그러나, 사용된 혼합기의 전단량이 큰 입자를 분쇄하기에 충분히 큰 경우, 더 큰 입자의 보에마이트를 첨가제로 사용할 수 있다. 통상적으로, 보에마이트 첨가제의 평균 입자 크기는 약 0.1 내지 약 120 마이크로미터이고, 일반적으로 입자 50 중량% 의 입자 크기는 약 50 마이크로미터 이상이다. 평균 입자 크기가 약 0.1 내지 약 60 마이크로미터인 보에

마이트가 바람직하다. 평균 입자 크기가 약 0.1 내지 약 30 마이크로인 보에마이트가 더욱 바람직하다. 평균 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 마이크로인 보에마이트가 가장 바람직하며, 특히 입자 100 중량%의 입자 크기가 약 10 마이크로 이하, 입자 90 중량%의 입자 크기가 약 3.3 마이크로 이하, 입자 50 중량%의 입자 크기가 약 1.3 마이크로 이하, 및 입자 10 중량%의 입자 크기가 약 0.6 마이크로 이하인 경우에 그러하다.

본 발명의 제형물의 제조에 사용되는 보에마이트 첨가제의 양은, 예컨대 원하는 열 안정성 개선 정도에 따라 가변적이다. 일반적으로, 열 안정성을 개선시키는 임의의 양의 보에마이트를 사용할 수 있으며, 그 양은, 몇 가지 상이한 용량 수준을 이용한 예비 실험을 몇 차례 실시하고 경화된 조성물의 열 분해 온도를 기록함으로써 어떠한 경우든 쉽게 결정할 수 있다. 통상적으로 그 양은 약 5 내지 약 100 phr (기타 임의의 성분은 제외) 범위이다. 더 바람직하게, 중량을 기준으로 한 양은 보통 에폭시 수지에 대해 약 10 내지 약 50 백분율 (phr) 범위이다 (기타 임의의 성분은 제외). 바람직하게 그 양은 약 30 내지 약 50 phr 범위이다.

본 발명을 실시함에 있어서 사용하기에 바람직한 보에마이트 첨가제 (Martoxal BN-2) 는 Albemarle Corporation 에서 시판 중이다. 이는 통상적으로 다음과 같은 성분을 갖는다:

총 $\text{Na}_2\text{O} \leq 0.10$

$\text{CaO} \leq 0.03$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.03$

$\text{SiO}_2 \leq 0.06$

발화시 소실율 (%) 17 ± 2

비표면적 (BET), m^2/g 15 ± 5

벌크 밀도 (Bulk Density) (kg/m^3) 700 ± 100

입자 크기 d_{50} (μm) 1 ± 0.2

입자 크기 d_{100} (μm) 10 ± 2

적층물, 특히 인쇄 회로 기판 및 복합재용 적층물의 제조를 위한 프리프레그의 형성에 사용하기 적합한, 인에 의해 개선된 임의의 에폭시 수지를 제형물에 사용할 수 있다. 그러한 에폭시 수지는 바람직하게는 예비형성되나, 비(非)-인 함유 에폭시 수지 및 그와 공반응성인 인 함유 화합물을 사용함으로써 그 자리에서 (in situ) 형성될 수 있다. 인에 의해 개선된 예비형성된 에폭시 수지, 비-인 함유 에폭시 수지, 및 비-인 함유 에폭시 수지와 공반응성인 인 함유 화합물의 혼합물을 이용하는 것 또한 가능하다. 상기 인용된 문헌 및 본원에 포함된 문헌은, 본 발명을 실시함에 있어서 이용가능한 다수의 상이한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지를 개시한다.

제형물에 사용가능한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지의 한 종류로서, 상기 언급하였고 본원에 포함된 미국특허번호 5,376,453 과 같이 형성된 수지를 예로 들 수 있다. 상기 유형은 (i) 임의로 지방족 에폭시 수지와 혼합된 상태의, 인을 불포함한 방향족 및/또는 헤테로시클릭 폴리에폭시드 수지 및 (ii) 알킬 또는 아릴 디글리시딜 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 인 화합물 함유 에폭시로부터 형성된다. 그 자리에서 생성되는 상기 유형의 인에 의해 개선된 에폭시 수지와 함께 사용되는 경화제는, 툴루엔-2,4-디이소시아네이트와 툴루엔-2,6-디이소시아네이트의 4:1 혼합물의 삼량화 (trimerization) 및 그에 뒤이어 NH_2 수치가 8.7% 인 산물을 생성하는 가수분해에 의해 제조되는 것과 같은 방향족 폴리아민 경화제이다.

제형물에 사용가능한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 유형의 다른 비제한적 예는, 상기 언급 및 본원에 포함된 미국특허번호 6,291,626 에서와 같이 형성된 수지이다. 이 유형은, 두 개의 말단 글리시디기를 갖는 선형 에폭시 수지를 인 함유 디히드릭 페놀 또는 나프톨, 예컨대 2-(6-옥시도-6H-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린-6-일)-1,4-벤젠디올과 반응시킴으로써 형성된다.

제형물에 사용가능한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 유형의 추가적인 비제한적 예는, 상기 언급 및 본원에 포함된 미국특허번호 6,291,627 에서와 같이 형성된 수지이다. 이 유형은, 인 원자에 직접 연결된 활성 수소 원자를 갖는 인 함유 화합물, 예컨대 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드를 활성 수소 원자와 에폭시드기 사이의 첨가 반응을 통해 2- 또는 다-관능성 에폭시 수지와 반응시켜서 형성된다.

제형물에 사용가능한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 유형의 또다른 비제한적 예는, 상기 언급 및 본원에 포함된 미국특허번호 6,353,080 에서와 같이 형성된 수지이다. 이 유형은, 일정량의 (i) 에폭시 수지, (ii) 포스폰산 에스테르, 예컨대 메탄포스폰산과 글리콜 또는 폴리올의 에스테르, (iii) 아민 관능성(amine functionality)이 2 이상인 질소-함유 가교제, 및 (iv) 봉산과 같은 루이스산으로부터 생성된다. 상기 시스템에 사용하기에 바람직한 촉매는 벤질디메틸아민, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 또는 2-페닐이미다졸이다.

제형물에 사용가능한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 유형의 또다른 비제한적 예는, 상기 언급 및 본원에 포함된 미국특허번호 6,403,220 에서와 같이 형성된 수지이다. 이 유형은 경화성 에폭시 수지 및 트리(o-히드록시페닐)포스핀으로부터 형성되는데, 여기서 임의로 하나 이상의 페닐기는 알킬기로 치환될 수 있고, 따라서 이들 성분은 부분적으로 예비-반응되어 그 예비-반응된 산물이 제형물에 도입되거나 또는 반응물 자체가 제형물에 도입되어 그 자리에서 수지를 형성할 수 있다.

제형물에 사용가능한 인에 의해 개선된 에폭시 수지 유형의 추가적인 비제한적 예는, 상기 언급 및 본원에 포함된 미국특허번호 6,486,242 에서와 같이 형성된 수지이다. 이 유형은, 노볼락 에폭시 수지, 노볼락 수지, 및 에폭시 수지 또는 노볼락 수지와 반응성인 인계 화합물, 예컨대 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드 또는 트리스(4-아미노페닐)포스핀 옥시드로부터 형성된다.

또 다른 적절한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 또는 이를 형성하는 데 사용되는 성분은 이제 당업자에게 자명할 것이다.

제형물에 바람직하게 도입되는 다른 성분들로는, 하나 이상의 계면활성제, 습윤제, 또는 분산제, 하나 이상의 경화제 및 하나 이상의 경화제(들)용 촉진제가 있다.

적절한 계면활성제, 습윤제 또는 분산제 중에서, 각 개별 입자가 수지로 코팅되도록 첨가제 중에서 최적의 습윤을 달성하는 것이다. 이것은 통상적으로 BYK Chemie 및 Avecia Additives 와 같은 공급업체로부터 입수가 가능하다. 특정 유형의 계면활성제, 습윤제 또는 분산제의 선택은 수지 및 적층물 또는 인쇄 회로 기판의 원하는 특성에 의존한다.

계면활성제(들)의 양은 가변적이거나, 제형물에 첨가되는 중량 기준의 양은 통상적으로 비반응성 첨가제 중량의 약 1% 내지 약 4% 범위, 바람직하게는 약 1.0% 내지 약 2% 범위이다.

사용가능한 적절한 경화제의 비제한적 예에는, m-페닐렌 디아민, 디아미노 디페닐 술폰, 디아미노디페닐메탄, 디아미노페닐 트리아진, 디시안디아미드, 및 술폰디아미드가 포함된다. 이들 중 디시안디아미드가 바람직한 경화제이다. 제형물에 도입되는 경화제의 양은 수지의 에폭시 당량 (EEW), 경화제의 관능도(functionality), 및 경화제의 분자량의 함수이다. 경화제의 적절한 사용량을 계산하는 데 흔히 이용되는 식은 다음과 같다:

$$\text{phr 경화제} = (\text{경화제의 분자량} / \text{경화제의 관능도}) \times 100 / \text{수지의 EEW}$$

제형물의 제조에 사용가능한 촉진제로는, 예를 들어, 2-페닐이미다졸, 벤질디메틸아민, N-메틸이미다졸, 및 2-에틸-4-메틸이미다졸이 포함된다. 일반적으로 촉진제 1 부(part) 당 약 4 내지 약 15 부 범위 중량비의 경화제를 사용할 수 있으며, 바람직한 비율은 약 15:1 이다.

인에 의해 개선된 에폭시 수지용 용매는 종종 아세톤과 같은 케톤이다. 그러나, 이들 제형물의 형성에 통상 이용되는 임의의 다른 적절한 유형의 용매를 사용할 수 있다. 그러한 다른 용매의 예로는, 메틸에틸 케톤 (MEK), 메틸 이소부틸 케톤 (MIBK), 2-메톡시 에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드 등이 포함된다.

필요에 따라, 에폭시와 반응성인 치환체를 가지고 있는 얇은 포스포르아미데이트, 유기 포스페이트, 포스파이트, 또는 포스포네이트 및 이의 금속염과 같은 비반응성 인계 난연제를 제형물에 포함시킬 수 있다. 제형물에 포함될 수 있는 기타 임의의 성분으로는, 암모늄 포스페이트, 멜라민, 멜라민 시아누레이드, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트 등이 있다.

하기 실시예는 예시적인 것으로, 본 발명의 전체적 범위를 특정한 방식 및 그에 이용된 물질에 한정하고자 함이 아니다. 본 실시예에서 사용된 인에 의해 개선된 에폭시 수지는, 공반응성 유기인계 화합물과 상호반응시킨 특허된 에폭시 노블락 수지이다. 이 수지는 오늘날의 인에 의해 개선된 에폭시 수지의 대표예로 간주된다.

실시예

실시예 1

인에 의해 개선된 에폭시 수지 및 보에마이트 (50 phr) 로부터 4-겹 및 8-겹 적층물의 제조

72g 의 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 중의 8g 의 디시안디아미드 (DICY) 및 0.52g 의 2-메틸이미다졸 (2-MI) 용액을 준비한다. 상기 용액을, 1L 일회용 비커 안에서 인에 의해 개선된 에폭시 수지 용액 320 g (260g 수지;EEW = 330) 및 LP W20037 분산제 (BYK Chemie) 2.6g 과 배합한다. 상기 혼합물에 130g (50 phr) 의 보에마이트 (BN-2; Martinswerk GmbH) 및 50g 의 아세톤을 첨가하고, 생성된 혼합물을 Silverson L4RT 실험용 혼합기를 이용하여 6000 rpm 으로 30 분 간 교반한다. 잘 분산된 혼합물을 페인트 브러쉬를 이용하여 12"x12" 의 직조된 유리섬유원단 (BGF Industries 사 제, 7628) 13 개 시편에 도포한다. 각 시편을 잘 환기된 오븐에 170°C 에서 3.5 분간 걸어놓고, 냉각한 후 10"x10" 로 잘라냈다. 각 시편은 약 50% 의 수지 혼합물을 함유하는 것으로 측정되었다. 4 개의 10"x10" 시편을 하나 위에 다른 하나를 올려서 쌓고 함께 고정시켰다. 8 개의 10"x10" 시편을 하나 위에 다른 하나를 올려서 쌓고 함께 고정시켰다. 상기 4-겹 스택 (stack)을 이중 시트의 DuPont Tedlar® 이형 필름 (release film) 상에 놓고, 동일 필름의 이중 시트로 덮었다. 이어서 스택을 두 개의 금속판 사이에 놓았다. 8-겹 스택을 이중 시트의 DuPont Tedlar 이형 필름 상에 놓고, 동일 필름의 이중 시트로 덮었다. 이어서 상기 스택을 4-겹 스택을 덮고 있는 금속 시트 상에 놓았다. 그 후, 세 번째 금속 시트를 사용하여 8-겹 스택의 위를 덮었다. 전체 "묶음(book)" 을 이어서 21,000 psi 의 Carver press 에서 170°C 에서 60 분간 가열하였다. 적층물을 상기 프레스로부터 제거하고 UL-94 바(bar)를 습식 톱 (wet saw) 을 이용하여 절단하였다. 두 적층물에 대하여 UL-94 평가에서 V-0 등급을 수득하였다. 표 1 에 상기 실험 자료를 요약하였고, 여기서 숫자는 제 1 및 제 2 발화 후의 연소 지속 시간 (burn duration time) 이다.

[표 1]

	8-겹		8-겹 (반복)		4-겹	
	제 1 발화	제 2 발화	제 1 발화	제 2 발화	제 1 발화	제 2 발화
1	2.97	0.77	4.74	7.59	8.64	3.87
2	2.13	0.90	0.91	1.53	4.78	3.83
3	0.97	2.77	2.57	6.79	4.67	3.18
4	1.29	1.59	0.81	1.34	6.22	1.31
5	2.96	23.27	1.29	3.84	4.85	4.61
총 시간	10.32	29.3	10.32	21.09	29.16	16.80
등급	V-1 (재실행)		V-0 (31.41)		V-0 (45.96)	

실시예 2

인에 의해 개선된 에폭시 수지 및 보에마이트 (30 phr) 로부터 적층물의 제조

제형물이, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 용액 320g, 8g 의 DICY, 0.52g 의 2-MI, 79.4g 의 DMF, 2.6g 의 LPW 20037 분산제, 78g 의 보에마이트 및 14g 의 아세톤을 함유한 것을 제외하고는 실시예 1 의 절차를 반복하였다. 두 적층물에 대하여 UL-94 V-0 등급을 획득하였다. 상기 실험의 데이터를 표 2 에 요약하였다. 위와 같이, 주어진 숫자는 제 1 및 제 2 발화 후의 연소 지속 시간 (초) 이다.

[표 2]

	제 1 발화 (초)	제 2 발화 (초)	제 1 발화 (초)	제 2 발화 (초)
1	1.23	4.53	4.45	5.49
2	0.73	7.03	8.05	1.91
3	1.64	1.80	4.03	4.81
4	2.38	4.17	4.14	0.97
5	2.27	6.05	4.18	1.91
총 시간	8.25	23.58	24.85	15.09
등급	V-0 (31.83 초)		V-0 (39.94 초)	

실시예 3

인에 의해 개선된 에폭시 수지 및 보에마이트 (10phr) 로부터 적층물의 제조

제형물이, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 용액 320g, 8g 의 DICY, 0.52g 의 2-MI, 79.4g 의 DMF, 2.6g 의 LPW 20037 분산제, 26g 의 보에마이트 및 19g 의 아세톤을 함유한 것을 제외하고는, 실시예 1 의 절차를 반복하였다. 4-겹 적층물에 대하여 UL-94 V-0 등급 및 8-겹 적층물에 대하여 V-1 등급을 획득하였다. 표 3 에 이들 UL-94 시험 결과를 요약하였다.

[표 3]

	8-겹		4-겹	
	제 1 발화 (초)	제 2 발화 (초)	제 1 발화 (초)	제 2 발화 (초)
1	2.25	8.07	2.82	0.88
2	4.29	6.93	2.60	0.89
3	2.65	9.47	2.03	0.89
4	2.67	8.13	4.03	3.32
5	5.73	11.15	3.08	7.60
총 시간	17.59	43.75	14.56	13.58
등급	V-1 (61.34 초)		V-0 (28.14 초)	

비교예 A

인에 의해 개선된 에폭시 수지로부터 적층물의 제조

제형물이, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 용액 350g, 8.75g 의 DICY, 0.57g 의 2-MI, 및 78.8g 의 DMF 만을 함유한 것을 제외하고는 실시예 1 의 절차를 반복하였다. 8-겹 및 4-겹 적층물 모두에 대하여 UL-94 V-0 등급을 획득하였다. 이들 UL-94 시험 결과를 표 4 에 요약하였다.

[표 4]

	제 1 발화 (초)	제 2 발화 (초)	제 1 발화 (초)	제 2 발화 (초)
1	4.94	3.93	2.36	1.12
2	6.03	9.01	6.49	1.99
3	1.03	4.22	5.44	2.23
4	2.69	3.29	3.94	0.99
5	6.49	5.31	4.23	2.25
총 시간	21.21	25.76	22.46	8.58
등급	V-0 (46.97 초)		V-0 (31.04 초)	

비교예 B

인에 의해 개선된 에폭시 수지 및 알루미늄 트리하이드레이트 (50 phr) 로부터 4-겹 및 8-겹 적층물의 제조

1L 일회용 비커에, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 용액 320g, 8g 의 디시안디아미드 ("DICY"), 0.52g 의 2-메틸이미다졸 ("2-MI") 및 72g 의 N,N-디메틸포름아미드 ("DMF") 를 함유한 용액을 채운다. 상기 용액에, 2.6g 의 LPW 20037 분산제 (BYK Chemie), 130g 의 알루미늄 트리하이드레이트 (TS-601; Martinswerk GmbH) 및 50g 의 아세톤을 첨가한다. 상기 혼합물을 Silverson L4RT 실험용 혼합기를 이용하여 5500-6000 rpm 으로 30 분간 교반한다. 잘 분산된 혼합물을 페인트 브러쉬를 이용하여 12"x12" 의 BGF Industries 7628 직조 유리섬유원단 12 개 시편에 도포한다. 각 시편을 잘 환기된 오븐에 170°C 에서 3.5 분간 걸어놓고, 냉각한 후 10"x10" 로 잘라냈다. 각 시편은 약 50% 의 수지 혼합물을 함유하는 것으로 측정되었다. 4 개의 10"x10" 시편을 하나 위에 다른 하나를 올려서 쌓고 함께 고정시켰다. 8 개의 10"x10" 시편을 하나 위에 다른 하나를 올려서 쌓고 함께 고정시켰다. 상기 4-겹 스택을 이중 시트의 DuPont Tedlar 이형 필름 상에 놓고, 동일 필름의 이중 시트로 덮었다. 이어서 스택을 두 개의 금속판 사이에 놓았다. 8-겹 스택을 이중 시트의 DuPont Tedlar 이형 필름 상에 놓고, 동일 필름의 이중 시트로 덮었다. 이어서 상기 스택을 4-겹 스택을 덮고 있는 금속 시트 상에 놓았다. 그 후, 세 번째 금속 시트를 사용하여 8-겹 스택의 위를 덮었다. 전체 "묶음" 을 이어서 21,000 psi 의 Carver press 에서 170°C 에서 60 분간 가열하였다. 적층물을 상기 프레스로부터 제거하고 UL-94 바를 습식 톱을 이용하여 절단하였다. 두 적층물에 대하여 UL-94 평가에서 V-0 등급을 획득하였다. 표 5 에 이들 UL-94 평가 결과를 요약하였다.

[표 5]

	8-겹		4-겹	
	제 1 발화	제 2 발화	제 1 발화	제 2 발화
1	0.77	3.01	0.89	3.70
2	0.76	1.17	1.09	4.82
3	0.73	0.91	0.76	2.50
4	0.87	0.83	1.63	4.92
5	0.79	0.93	1.17	3.69
총 시간	3.92	6.85	5.54	19.63
등급	V-0 (10.14 초)		V-0 (25.17 초)	

실시예 4

여러 상이한 적층물의 열 안정성을 확인하기 위하여 비교 실험을 수행하였다. 이들 실험에서, (i) 비교예 A 의 첨가제 무첨가 베이스 수지, (ii) 50 phr 의 알루미늄 트리하이드레이트 (TS-601) 와 배합된 동일한 첨가제 무첨가의 베이스 수지, 및 (iii) 50 phr 의 보에마이트 (Martoxal BN-2) 와 배합된 동일한 첨가제 무첨가의 베이스 수지로부터 제조된 적층물 간의 비교. 이들 열 안정성 측정 결과를 표 6 에 요약하였다.

[표 6]

적층물	5% 중량 손실에 필요한 온도(°C)
베이스 수지 (비교예 A)	372
베이스 수지 + TS-601 (비교예 B)	358
베이스 수지 + 보에마이트	391

조성물의 열 안정성을 떨어뜨리는 알루미늄 트리하이드레이트의 첨가와는 대조적으로, 본 발명에 따른 보에마이트의 사용으로 열 안정성이 상당히 증가함을 알 수 있다.

본 문헌의 어느 부분에서든 화학명 또는 식으로 언급한 화합물은 단수형이든 복수형이든, 화학명 또는 화학적 유형으로 나타낸 다른 물질 (예, 다른 성분, 용매 등) 과 접촉하기 이전의 상태를 나타낸다. 생성된 혼합물 또는 용액에서 어떠한 화학적 변화 (일어난다면) 가 일어나는지는 관계없는데, 그러한 변화는 본 발명에 따른 조건 하에 특정한 물질들이 함께 모일 경우의 자연적 결과이기 때문이다.

또한, 청구의 범위가 현재 시제의 물질을 지칭할지라도 (예컨대, "포함한다", "이다" 등), 이는 본 발명에 따라 하나 이상의 다른 물질과 처음으로 접촉, 배합 또는 혼합되기 직전 시점에 존재하는 물질을 지칭하는 것이다.

명확히 달리 표현하지 않는 한, 본원에 사용 및 사용될 경우의 관사 "하나의(a, an)" 는 한정을 목적으로 하지 않으며, 그 관사가 지칭하는 상세한 설명 또는 청구항이 단수 요소로 한정되는 것으로 간주해서는 안 된다. 오히려, 본원에 사용 및 사용될 경우의 관사 "하나의" 는, 명확히 달리 표시되지 않는 한 하나 이상의 그러한 요소를 포괄하고자 한다.

본원에 언급된 모든 문헌은, 마치 본원에 완전히 설명된 것과 같이 참조 문헌으로서 본원에 그 전체가 포함된다.

본 발명은 첨부된 청구의 범위의 요지 및 범위 내에서 상당한 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기판의 코팅 또는 함침에 적합한, 실질적으로 할로젠을 불포함한, 인에 의해 개선된 에폭시 수지 제형물로서, 열 안정성을 증가시키는 양의 세분된 보에마이트가 상기 제형물에 첨가되고, 상기 고체는 상기 제형물에 분산되어 있는 제형물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 양이 제형물 중의 다른 성분을 제외하고 약 10 내지 약 50 phr 범위인 제형물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 양이 제형물 중의 다른 성분을 제외하고 약 30 내지 약 50 phr 범위인 제형물.

청구항 4.

프리프레그의 형성에 적합한 조성물로서, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 제형물로 함침 및/또는 코팅된 섬유, 양모, 패브릭, 또는 텍스타일 재료 형태의 무기 또는 유기 보강제를 포함하는 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 보강제가 패브릭 또는 텍스타일 재료 형태인 조성물.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 조성물이 유리 섬유를 포함하는 직조(woven) 또는 부직(non-woven) 섬유 매트 형태인 조성물.

청구항 7.

제 4 항의 조성물로부터 형성된 프리프레그.

청구항 8.

제 5 항의 조성물로부터 형성된 프리프레그.

청구항 9.

제 6 항의 조성물로부터 형성된 프리프레그.

청구항 10.

제 5 항의 조성물로부터 형성된 복합재.

청구항 11.

제 6 항의 조성물로부터 형성된 인쇄 회로 기판.

청구항 12.

제 4 항의 조성물로부터 형성된 적층물.

청구항 13.

하기 단계를 포함하는, 열 안정성이 증가된 프리프레그의 형성 방법:

A) 제형물의 형성 이전, 도중 및/또는 이후에 열 안정성을 향상시키는 양의 보에마이트를 제형물에 첨가하고, 그 제형물 중에서 고체가 분산 및/또는 현탁되고, 섬유, 양모, 패브릭, 또는 텍스타일 재료 형태의 무기 또는 유기 보강제에, 용매를 포함한 개선된 에폭시-함유 제형물을 도포 및/또는 함침함으로써, 코팅 또는 함침된 박막-유사(sheet-like) 기판을 생성하는 단계; 및

B) A) 에서 생성된 기관을, 상기 제형물에서 용매를 제거하고 임의로는 에폭시 제형물을 부분적으로 경화하기에 충분한 온도에서 가열함으로써, 상기 함침된 기관으로부터 다루기 용이한 프리프레그를 생성하는 단계.

청구항 14.

하기 단계를 포함하는, 열 안정성이 증가된 적층물의 형성 방법:

A) 제형물의 형성 이전, 도중 및/또는 이후에 열 안정성을 향상시키는 양의 보에마이트를 제형물에 첨가하고, 그 제형물 중에서 고체가 분산 및/또는 현탁되고, 직조 또는 부직 섬유, 양모, 패브릭, 또는 텍스타일 재료의 매트 형태의 무기 또는 유기 보강제에, 용매를 포함한 개선된 에폭시-함유 제형물을 도포 및/또는 함침함으로써, 코팅 또는 함침된 박막-유사의 기관을 생성하는 단계;

B) A) 에서 생성된 기관을, 상기 제형물에서 용매를 제거하고 임의로는 에폭시 제형물을 부분적으로 경화하기에 충분한 온도에서 가열함으로써, 상기 함침된 기관으로부터 다루기 용이한 박막 유사 프리프레그를 생성하는 단계;

C) B) 에서 생성된 다수의 박막-유사 프리프레그를 포함한 스택(stack)을 형성하는 단계; 및

D) C) 에서 형성된 스택을, 고온 및 고압에서 수지를 경화하기에 충분한 시간 동안 압착하여 적층물을 형성하는 단계.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 상기 스택이, 전기 적층물을 형성하기 위한 하나 이상의 전기-전도성 물질의 시트를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16.

제 14 항에 있어서, 전기-전도성 인쇄 회로를 상기 적층물에 적용하는 방법.

청구항 17.

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 안정성을 증가시키는 양이, 제형물 중의 다른 성분을 제외하고 약 10 내지 약 50 phr 범위인 방법.

청구항 18.

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 안정성을 증가시키는 양이, 제형물 중의 다른 성분을 제외하고 약 30 내지 약 50 phr 범위인 방법.