



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2010-0109029

(43) 공개일자

2010년10월08일

(51) Int. Cl.

C08G 8/28 (2006.01) C08G 8/10 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2009-0027404

(22) 출원일자

2009년03월31일

심사청구일자

2009년03월31일

(71) 출원인

주식회사 코오롱

경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자

공지웅

인천광역시 중구 신흥동2가 삼익아파트 2동 1413호

이상민

서울특별시 강남구 개포동 주공아파트 1단지 62동 502호

성익경

인천광역시 남동구 논현동 604-1번지 신영 G-well APT 907동 804호

(74) 대리인

특허법인명문

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 인-변성 페놀 노블락 수지, 이를 포함하는 경화제 및 에폭시 수지 조성물

(57) 요약

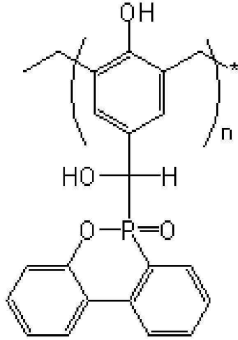
본 발명은 신규한 인-변성 페놀 노블락 수지, 이를 할로겐 물질을 함유하지 않으면서도 난연성을 구현할 수 있는 에폭시 경화제로 사용하는 방법 및 이를 포함하여 다량의 인을 함유할 수 있어 난연성과 내열성이 우수한 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하며, 중량평균분자량이 400 내지 4000인 인-변성 페놀 노볼락 수지.

화학식 1



청구항 2

제 1 항에 있어서, 연화점이 50 내지 200℃인 것인 인-변성 페놀 노볼락 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 인 함량이 1중량% 이상인 것인 인-변성 페놀 노볼락 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 2-메톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 디메틸포름아마이드에 가용인 인-변성 페놀 노볼락 수지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 인-변성 페놀 노볼락 수지를 포함하는 에폭시 경화제.

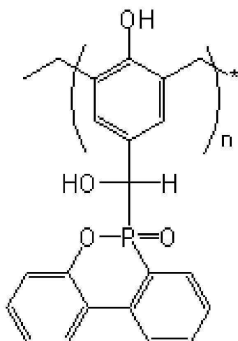
청구항 6

에폭시 수지; 및

다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하며 중량평균분자량 400 내지 3,000인 인-변성 페놀 노볼락 수지를 포함하는 경화제;

를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

화학식 1



청구항 7

제 6 항에 있어서, 인-변성 페놀 노볼락 수지는 연화점이 50 내지 200℃인 것인 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 인-변성 페놀 노볼락 수지는 인 함량이 1중량% 이상인 것인 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 인-변성 페놀 노볼락 수지는 2-메톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 디메틸포름아마이드에 가용인 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 경화제는 인-변성 페놀 노볼락 수지와 인-변성되지 않은 페놀 노볼락 수지의 혼합물이며, 인-변성 페놀 노볼락 수지를 전체 경화제 중 20 중량% 이상으로 포함하는 것인 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제 6 항에 있어서, 에폭시 수지는 인-변성 에폭시 수지인 것인 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 에폭시 수지 조성물의 경화물.

청구항 13

제 11 항의 에폭시 수지 조성물의 경화물.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 인 함량이 1 중량% 이상인 경화물.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 인 함량이 3 중량% 이상인 경화물.

청구항 16

제 12 항에 있어서, 유리전이온도가 120℃ 이상인 경화물.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 유리전이온도가 120℃ 이상인 경화물.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인-변성 페놀 노볼락 수지, 이를 포함하는 경화제 및 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 신규한 인-변성 페놀 노볼락 수지와 이를 포함하는 에폭시 수지 경화제 및 이를 경화제로 포함하는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

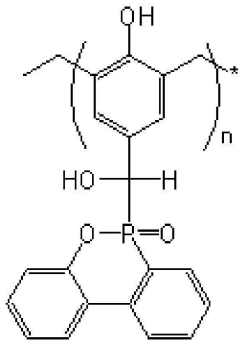
[0002] 전기·전자관련 산업은 현대산업의 중심축이라고 할 만큼 관련 시장 및 기술은 급격히 발전하고 있으며, 부가가치 또한 상당히 높은 산업으로써 현대사회에 있어서 필수불가결한 산업의 하나이다. 이러한 전기·전자 관련 산업의 발달과 더불어 가장 중요한 것 중의 하나가 관련 소재산업으로 고도화되어가는 전자산업을 뒤에서 지탱하고 있다.

- [0003] 전기·전자 산업 분야에 고가의 열경화성 수지가 사용되는 것은 기본적으로 경화에 의하여 열가소성 수지보다 월등한 열적, 기계적 및 전기적 특성을 갖기 때문이다. 특히 인쇄회로기판용 동박적층판(CCLS, Copper Clad Laminate Sheet) 분야에서는 우수한 전기적, 기계적 특성 때문에 Matrix Resin으로 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다.
- [0004] 일반적으로 전기, 전자제품에 사용되는 인쇄회로기판을 제조하기 위해서는 유리섬유, 크라프트지(kraft paper), 부직포 등에 페놀 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 함침시키고, 그 수지를 반 경화상태(B-stage)로 건조하여 프리프레그(prepreg)를 만든 다음, 그 단면 혹은 양면에 동박을 적층하여 동박적층판(copper clad laminate, CCL)을 제조한다. 또한 다층 인쇄회로기판으로 분류되는 3층 이상의 동박적층판을 제조하는 경우에는, 먼저 양면 동박적층판의 표면에 도선을 형성한 내층기재를 만들고, 그 표면에 프리프레그와 동박을 사용하여 외층을 형성한다. 최근 인쇄회로기판의 패드(pad) 크기가 감소하고 회로폭이 좁아지는(fine pitch) 등 회로밀도가 증가하고 고집적화가 이루어지면서, 내층 및 외층 동박적층판 사이에 마이크로 비아홀(micro via hole)을 형성하는 것이 일반화되어 있다. 이와 같은 비아홀을 형성하는 방법으로는 레이저 드릴 가공이나 플라즈마 가공이 사용된다. 이때 동박적층판 내에 유리섬유 등의 무기성분이 보강재(reinforcement)로 함유되어 있으면 가공이 쉽지 않으므로, 보강재를 함유하지 않은 수지성분 만으로 절연층을 구성하는 경우가 많고, 일반적으로 이를 수지코팅동박이라 한다. 이와 같이 수지코팅동박을 사용하여 다층 인쇄회로기판을 제조함으로써 레이저 드릴가공을 이용하여 비아홀을 용이하게 형성할 수 있으며, 더욱 안정된 미세 피치(fine pitch) 회로를 형성할 수 있게 되었다.
- [0005] 한편, 동박적층판이나 프리프레그, 수지코팅동박으로 구성된 인쇄회로기판은 화재 시 발화현상을 일으키지 않도록 난연성을 가져야 하고, 이 난연성에 대한 기준은 통상 UL규격을 따르며 UL-94 V0등급을 요구받는다. 따라서 여기에 사용되는 수지 조성물 또한 난연성이 요구된다.
- [0006] 한편 에폭시 수지는 다양한 경화제와의 반응을 통해 열경화성 수지의 특성을 나타내게 된다. 에폭시 수지는 일반적으로 구성분자의 화학적 단위로 옥시란기를 2개 이상 보유한 고분자 물질을 일컫는다.
- [0007] 에폭시 수지는 단독으로 사용되는 일은 거의 없으며, 경화제와의 반응을 통해 열경화성 물질로 변화시켜 사용된다. 가장 상용화되어 있는 일반적인 경화 시스템은 아민/에폭사이드 반응, 아마이드/에폭사이드 반응, 산무수물/에폭사이드 반응, 페놀 노볼락/에폭사이드 반응 등이다.
- [0008] 이중 페놀 노볼락/에폭사이드 시스템은 탁월한 내열성과 치수 안정성, 내약품성, 우수한 전기적 특성 등으로 인해 반도체 패키징이나 인쇄회로기판 제조 등 전기, 전자용으로 많이 사용되고 있으며, 특히 인쇄회로기판용 동박적층판의 경우 내열성 향상을 위해 페놀 노볼락 경화제의 사용이 점점 증가하고 있다.
- [0009] 상술한 것과 같이 동박적층판 등 각종의 전기, 전자 제품의 경우 난연성이 요구되며, 이를 구현하기 위해 다양한 난연 화합물이 사용되고 있는데, 그 일례로 동박적층판에는 할로젠계, 특히 테트라브로모비스페놀-A(TBBA)가 변성된 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다. 또한 적인(Red Phosphorus) 등의 첨가형 비할로젠계 난연제도 사용 가능하나 첨가형 난연제의 경우 동박적층판의 물성저하를 야기하는 문제점이 있어 거의 사용되지 않는다. 할로젠계 화합물은 연소시 매우 유해한 가스(HBr, HCl 등)를 방출하는데 이로 인해 인체 유해성 및 금속 부식 등의 문제점이 제기되고 있으며, 유럽/일본을 중심으로 할로젠계 화합물 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 사용이 점점 어려워지고 있다. 따라서 이에 대한 해법으로 독성이 적은 인계 및 질소계 난연 화합물에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [0010] 그 중에서도 인계 화합물인 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(이하, DOPO라 약칭한다.)가 동박적층판용으로 가장 많이 사용되고 있다. DOPO는 첨가형으로도 사용 가능하지만 에폭시 수지와 반응하여 인-변성 에폭시 수지를 생성할 수 있고 이를 에폭시 수지 조성 중 주제로 사용하면 난연 특성을 부여할 수 있다. DOPO가 많이 사용되는 이유는 인 함량이 14.5%로 상당히 높고 한쪽 방향이 열려있는 구조이므로 쉽게 난연 특성을 나타내기 때문이다. 또한 에폭사이드기와 반응성이 좋아 인-변성 에폭시 수지 제조가 용이하다는 장점이 있다. 하지만 현재까지 DOPO를 비롯한 많은 난연 에폭시 수지에 대한 다양한 연구 결과들이 나와 있으나 이를 에폭시 수지 조성 중 포함하여 난연성을 충분히 발현하는 데는 한계가 있는 바, 실질적으로 경화물 중에 포함되는 인 함유량이 적정 수준 이하로 낮아 인-변성 에폭시 수지를 주제로 하더라도 첨가형의 난연제를 병용하는 난연 시스템을 채용하는 것이 일반적이다.

발명의 내용

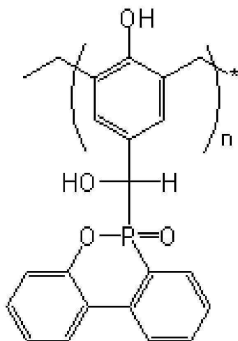
- [0011] 본 발명의 일 구현예에서는 신규한 인-변성 페놀 노볼락 수지를 제공하고자 한다.
- [0012] 또한 본 발명의 다른 일 구현예에서는 경화물 제조시 난연성과 내열성을 동시에 만족시킬 수 있는 인-변성 페놀 노볼락 수지의 에폭시 경화제로의 용도를 제공하고자 한다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 인-변성 페놀 노볼락 수지를 경화제로 병용하여 인 함유량을 높여 난연성을 구현할 수 있으면서도 내열성 또한 만족하는 에폭시 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [0014] 특히 에폭시 수지로서 인-변성 에폭시 수지를 사용하는 경우 조성물의 인 함유량을 높여 난연성 구현이 용이할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 예시적인 일 구현예에서는 인 함량이 높으면서도 내열성을 만족하는 에폭시 경화물을 제공하고자 한다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에서는 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하며, 중량평균분자량이 400 내지 4000인 인-변성 페놀 노볼락 수지를 제공한다.

[0017] 화학식 1



- [0018]
- [0019] 본 발명의 일 구현예에 의한 인-변성 페놀 노볼락 수지는 연화점이 50 내지 200℃인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 의한 인-변성 페놀 노볼락 수지는 인 함량이 1 중량% 이상인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 의한 인-변성 페놀 노볼락 수지는 2-메톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 디메틸포름아마이드에 가용인 것일 수 있으며, 용제에 대한 용해성은 위 용제에 국한되지 않는다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 구현예들에 의한 인-변성 페놀 노볼락 수지를 포함하는 에폭시 경화제를 제공한다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 에폭시 수지; 및 다음 화학식 1로 표시되는 인-변성 페놀 노볼락 수지를 포함하는 경화제;를 포함하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

[0024] 화학식 1



- [0025]
- [0026] 본 발명의 일 구현예에 의한 에폭시 수지 조성물에 있어서, 인-변성 페놀 노볼락 수지는 연화점이 50 내지 200

℃인 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 의한 에폭시 수지 조성물에 있어서, 인-변성 페놀 노볼락 수지는 인 함량이 1 중량% 이상인 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에 의한 에폭시 수지 조성물에 있어서, 경화제는 인-변성 페놀 노볼락 수지와 인-변성되지 않은 페놀 노볼락 수지의 혼합물이며, 인-변성 페놀 노볼락 수지를 전체 경화제 중 20 % 이상을 포함하는 것일 수 있다. 또한 인-변성 페놀 노볼락 수지는 2-메톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 디메틸포름아마이드에 가용인 것일 수 있으며, 용제에 대한 용해성은 위 용제에 국한되지 않는다.

[0029] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 의한 에폭시 수지 조성물에 있어서, 에폭시 수지는 인-변성 에폭시 수지일 수 있다.

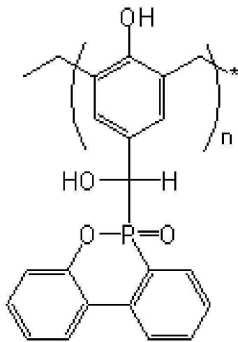
[0030] 본 발명의 일 구현예에서는 상술한 구현예들에 의한 에폭시 수지 조성물의 경화물을 제공하며, 이는 인 함량이 1 중량% 이상일 수 있고, 특히 인 함량이 3 중량% 이상일 수 있다. 또한 경화물은 유리전이온도가 120℃ 이상일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 구현예들에 의해 제공되는 인-변성 페놀 노볼락 수지는 경화제로 사용되어 경화물의 인 함유량을 높이기 위해 용이하고 또한 적절한 분자량을 가져 내열성을 저해하지 않아 에폭시 수지 조성물 중 경화제로 포함되어 난연성 및 내열성을 만족하는 경화물을 제조할 수 있도록 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 일 구현예에서는 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하며, 중량평균분자량이 400 내지 4000인 에폭시 수지 경화제용 인-변성 페놀 노볼락 수지를 제공한다.

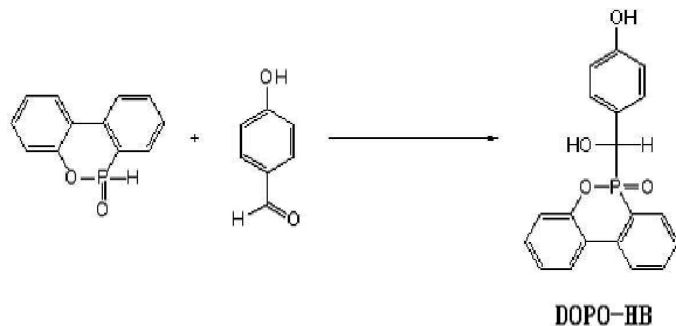
[0033] 화학식 1



[0034]

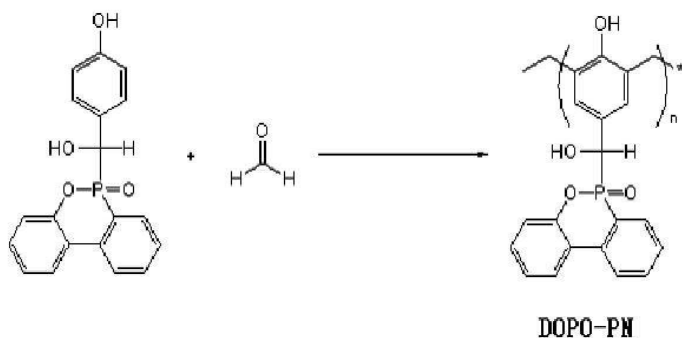
[0035] 이와 같은 인-변성 페놀 노볼락 수지(DOPO-PN이라 약칭함)를 제조하는 방법의 일예는 각별히 한정되는 것은 아니나 4-하이드록시벤즈알데히드(4-hydroxybenzaldehyde)와 DOPO와의 반응을 통해 DOPO-HB를 생성하고(반응식 1) 이를 알데히드와 반응시켜 얻어질 수 있다(반응식 2).

[0036] 반응식 1



[0037]

[0038] 반응식 2



[0039]

[0040] 친핵체인 $-P(O)-H$ 기와 친전자체인 알데히드 또는 케톤 내의 $C=O$ 기와의 친핵성 첨가 반응은 잘 알려진 반응이다. 이 반응을 이용하여 DOPO와 4-하이드록시벤즈알데히드를 반응시켜 OH기와 인 성분을 함께 가진 DOPO-HB를 합성한다(반응식 1 참조).

[0041] 이때 DOPO와 4-하이드록시벤즈알데히드는 DOPO 1 당량에 대하여 4-하이드록시벤즈알데히드가 0.8 내지 1.2 당량비 되도록 반응시킨다.

[0042] 반응에 사용할 수 있는 용매로는 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 자일렌, 2-메톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등을 사용할 수 있으며, 반응 조건은 3시간 내지 12시간 동안 환류하는 방법을 들 수 있다.

[0043] 이와 같이 얻어지는 DOPO-HB와 포름알데하이드를 이용하여 본 발명의 일 구현예에 의한 신규한 인-변성 페놀 노볼락 수지를 제조할 수 있다.

[0044] 이와 같은 반응에 있어서 DOPO-HB와 알데하이드의 반응비에 따라 얻어지는 인-변성 페놀 노볼락 수지의 분자량이 제어될 수 있는바, 반응비는 DOPO-HB 1 당량에 대하여 포름알데하이드 0.4 내지 0.95 당량비, 좋기로는 0.5 내지 0.9 당량비인 것이다.

[0045] 특히 이를 에폭시 경화제로 사용하는 데 있어서 분자량에 따라서 경화물의 특성이 달라질 수 있는 측면을 고려할 때, 가장 바람직한 반응비는 DOPO-HB 1 당량에 대하여 포름알데하이드 0.6 내지 0.85 당량비이다.

[0046] 이와 같은 반응시 반응용제로 가장 최적한 것은 DMF이며, 산촉매로는 다양한 산촉매를 사용할 수 있으나, 바람직하게는 디에틸 설페이트일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 의한 인-변성 페놀 노볼락 수지는 중량평균분자량이 400 내지 4000인 것이 바람직한데, 만일 분자량이 지나치게 낮으면 유리전이온도가 낮아지게 되며 분자량이 지나치게 높으면 경화 조절 및 함침성에 문제가 있을 수 있다.

[0048] 얻어지는 인-변성 페놀 노볼락 수지는 연화점이 50 내지 200℃인 것일 수 있다.

[0049] 또한 경화제로 사용되어 난연성을 발휘하는 측면과 내열성을 저해하지 않은 측면을 모두 고려하였을 때 인-변성 페놀 노볼락 수지는 인 함량이 1중량% 이상, 좋기로는 5 중량% 이상, 더욱 좋기로는 8중량% 이상인 것일 수 있다.

다.

- [0050] 본 발명의 일 구현예에 의한 인-변성 페놀 노블락 수지는 다양한 유기용매, 특히 구체적으로 2-메톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, DMF 등에 가용이고, 또한 메틸 에틸 케톤에도 일부 가용이다.
- [0051] 이는 동박적층판용 경화제로 사용시 필수적인 주요한 용제들로, 본 발명의 일 구현예에 의해 얻어지는 인-변성 페놀 노블락 수지는 전자재료용으로 제품화하는 데 있어서 보다 용이하다.
- [0052] 이와 같이 얻어지는 인-변성 페놀 노블락 수지는 특히 에폭시 경화제로 유용할 수 있다. 에폭시 경화제로 사용시 이를 단독으로 사용할 수도 있으며, 다른 에폭시 경화제와 병용할 수 있다. 다른 에폭시 경화제의 일례로는 노블락형 경화제인 것이 바람직하고, 페놀노블락, 크레졸노블락 등도 가능할 수 있으며, 난연성 및 내열성을 고루 만족시킬 수 있는 측면에서 좋기로는 인-변성 페놀 노블락 수지와, 인-변성 하지 않은 일반적인 노블락형 경화제를 병용하는 것일 수 있다. 다른 경화제와 병용시 전체 경화제 중 20 중량% 이상 만큼 인-변성 페놀 노블락 수지를 사용하는 것이 난연성 및 내열성 측면에서 바람직할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 에폭시 수지; 및 상술한 인-변성 페놀 노블락 수지를 포함하는 경화제;를 포함하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.
- [0054] 인-변성 페놀 노블락 수지를 포함하는 경화제를 에폭시 수지조성물 중 함유하는 경우 인-변성 에폭시 수지를 주제로 하는 경우에 비하여 경화물 중 인 함량을 높일 수 있으며, 다른 첨가형 난연제에 비하여 난연성이 우수할 수 있다.
- [0055] 특히 난연성을 부여하면서도 내열성을 저해하지 않는 측면에서 바람직하기로는 인-변성하지 않은 일반적인 노블락형 에폭시 경화제를 혼용하는 것이 바람직하며, 이때의 혼용비율은 난연성과 내열성을 적절히 충족하는 범위 내에서 조절될 수 있음은 물론이다.
- [0056] 특히 바람직하기로는 인-변성 페놀 노블락 수지를 전체 경화제 중 20중량% 이상, 바람직하기로는 25 내지 75 중량%로 포함하는 것이다. 경화제 중 인-변성 페놀 노블락 수지를 과량으로 포함하게 되면 난연성은 향상되나 내열성이 저하될 수 있고, 반면 인-변성 페놀 노블락 수지를 일정량 이하로 포함하게 되면 난연성을 부여하고자 하는 목적을 달성하기 어려울 수 있다.
- [0057] 특히 에폭시 수지 조성물 중 인 함유량을 더욱 배가시킬 수 있는 측면에서 좋기로는 에폭시 수지로 인-변성 에폭시 수지를 병용하는 것일 수 있다.
- [0058] 이와 같은 에폭시 수지 조성물에 의해 얻어지는 경화물은 인 함유량이 적어도 1.0중량%, 좋기로는 3중량%이며, 에폭시 수지로 인-변성 에폭시 수지를 병용하는 경우라면 인 함유량을 적어도 5 중량%까지 높일 수 있다.
- [0059] 이로써 궁극적으로는 난연성이 향상된 경화물을 제공할 수 있다.
- [0060] 또한 본 발명의 인-변성 페놀 노블락 수지를 경화제로 포함하는 경화물은 유리전이온도가 120℃ 이상으로 내열성 또한 우수하다.
- [0061] 이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 이하의 실시예에서 분자량은 Waters GPC 2414 Refractive index detector를 이용하여 구하였다. 구체적으로 GPC condition은 다음과 같다; Column - Waters Styragel HR 0.5, HR 1, HR 2, HR 3
- [0063] Oven - 35 °C Isotherm
- [0064] Carrier - THF
- [0065] Injection - 100 μ l, 35 °C
- [0066] Detection - RI Detector
- [0067] Flow - 1 ml/min

[0068] ^1H NMR, spectrum은 TMS 또는 DMSO-d_6 를 내부 표준물질로 하여 Varian Gemini 300 (300, 75 MHz)를 이용하여 얻었다. DSC Thermogram은 TA Instruments DSC 2910를 이용하여 30~300℃에서 분당 20℃의 승온속도로 구하였으며, Thermogravimetric 분석은 TA TGA Q-500 Series 를 사용하여 분당 10℃의 승온 속도를 측정하였다.

[0069] UL-94 난연 측정은 Underwriter Laboratory의 표준에 맞추어 측정하였다. 테스트 시편은 길이 127mm, 너비 12.7mm, 두께 0.5mm의 크기로 5개를 사용하였으며, Bunsen Burner를 사용하여 연소 테스트를 하였다.

[0070] 실시예 1

[0071] (1) DOPO-HB의 합성

[0072] 친핵체인 -P(O)-H기와 친전자체인 알데히드 또는 케톤 내의 C=O기와의 친핵성 첨가 반응은 잘 알려진 반응이다. 이 반응을 이용하여 DOPO와 4-Hydroxybenzaldehyde를 반응시켜 OH기와 인 성분을 함께 가진 DOPO-HB를 합성하였다(반응식 1 참조).

[0073] 구체적으로, DOPO(216 g, 1 mol, Schill & Seilacher제)과 4-하이드록시벤즈알데히드(134 g, 1.1 mol, Aldrich사의 제)을 톨루엔(1000ml)에 넣고 잘 용해시켰다.

[0074] 반응 혼합물을 120 ℃에서 5시간 동안 가열 환류시켰다. 상온으로 냉각한 후 다시 톨루엔으로 세척한 후 메탄올로 재결정시켜 생성물을 얻었다.

[0075] 수득률:95%

[0076] Melting point : 241 ℃

[0077] ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 5.01 (1H, dd, J = 5.7, 6.0 Hz), 5.18 (1H, t, J = 11.3 Hz), 6.14 - 6.30 (1H, m), 6.66 - 8.20 (12H, m), 9.45 (1H, d, J = 14.5 Hz)

[0078]

[0079] (2) DOPO-PN 합성

[0080] DOPO-HB와 포름알데히드를 이용하여 DOPO-PN을 합성하였다.

[0081] 구체적으로, DOPO-HB(101.56 g, 0.3 mol)과 89 % 포름알데히드(7.09 g, 0.21 mol, 공업용 89% 포르말린)을 DMF(500 ml)에 넣고 잘 혼합하였다. 이 혼합물에 디에틸 설페이트(0.51 g, 0.0033 mol)를 넣고 125 ℃에서 8 시간 동안 가열 환류시켰다. 반응이 종료된 후 진공도 720 mmHg 감압하에서 175 ℃까지 감압탈기를 진행하여 용제를 제거하였다.

[0082] 얻어진 생성물의 연화점은 81℃ 이었고, 인 함량은 8.8%였다. 2-메톡시메탄올 및 1-메톡시-2-프로판올에 잘 용해되었다.

[0083] 수득률:90%

[0084] 연화점 : 81℃

[0085] 중량평균분자량: 923

[0086] ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 3.50 (2H, dd, J = 3.0, 4.4 Hz), 4.32 (1H, t, J = 40.9 Hz), 6.56 -8.28 (10H, m), 9.79 (1H, s)

[0087] 실시예 2

[0088] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 인-변성 페놀 노볼락 수지(DOPO-PN)을 제조하되, 다만 (2)단계에서 DOPO-HB를 101.56 g, 0.3 mol로 사용하고, 포름알데히드를 8.10 g(0.24 mol) 되도록 사용하였다.

[0089] 얻어진 생성물의 연화점은 94℃이었고, 인 함량은 8.8%이며, 중량평균분자량은 1,024이었다.

[0090] 실시예 3

[0091] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 인-변성 페놀 노볼락 수지(DOPO-PN)을 제조하되, 다만 DOPO-HB를 101.56 g, 0.3 mol로 사용하고, 포름알데히드를 8.60 g(0.255 mol) 되도록 사용하였다.

[0092] 얻어진 생성물의 연화점은 108℃이었고, 인 함량은 8.7%이며, 중량평균분자량은 1,870이었다.

[0093] 실험예 : 용제에 대한 용해성 평가

[0094] 상기 실시예 1로부터 얻어지는 인-변성 페놀 노볼락 수지에 대하여 다양한 용제에 대한 용해성을 평가하여 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0095] 각각의 용제에 대한 용해성의 평가는 다음과 같은 방법으로 수행하였다; 수지와 각 용제를 50:50중량비로 섞은 후 50℃에서 2시간 동안 용해시킨다. 완전 용해된 용액을 100ml 바이알에 옮겨 담고 상온 (25℃)에서 24시간 동안 보관한다. 24시간 이후 용액에 백탁, 침전물 또는 미 용해분이 남아있는지 육안으로 확인한다.

표 1

[0096]

구분	용제	용해성
실시예 1	2-메톡시에탄올	좋음
	1-메톡시-2-프로판올	좋음
	메틸 에틸 케톤	탁해짐
	DMF	좋음

[0097] 실시예 4

[0098] 상기 실시예 1로부터 얻어진 인-변성 페놀 노볼락 수지(DOPO-PN)를 경화제로 사용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.

[0099] 구체적으로, 주제로 페놀 노볼락 에폭시 수지((주)코오롱 제품, PNE KEP-1138: 에폭시 당량 = 180)와 경화제를 경화반응을 진행시켜 경화물을 제조하였다. 경화제는 DOPO-PN과 인이 함유되지 않은 하이드록 실 당량 106, Mn = 1200 (n = 11~12), 연화점 = 120 °C의 페놀 노볼락(PN) 수지((주)코오롱 제품)를 혼합하여 사용하였으며, 에폭시 수지 대 경화제의 당량 비는 1:1로 하였다. 경화제 혼합비율은 다음 표 2와 같다.

[0100] 경화촉진제는 트리페닐 포스핀을 사용하였다.

표 2

[0101]

Entry	DOPO-PN / PN	인 함량(중량%)
F1	0 / 100	0
F2	25 / 75	2.2
F3	50 / 50	3.8
F4	75 / 25	5.0
F5	100 / 0	5.9

[0102] 에폭시 수지와 경화제인 DOPO-PN/PN 혼합물을 잘 섞어준 후 triphenylphosphine을 에폭시 대비 0.5 중량부로 투입하고 잘 혼합한다. 혼합물을 주형틀에 붓고 180 °C 오븐에서 1시간 동안 경화반응을 진행한 후 상온으로 냉각시켜 경화물을 제조한다.

[0103] 에폭시 수지 대 경화제의 당량비는 1:1로 하였다.

[0104] 얻어진 경화물에 대하여 다음과 같이 경화물성을 분석하였다.

[0105] (1) 유리전이온도(Glass transition temperature)의 측정 결과

[0106] 경화물의 유리전이온도(Tg)를 DSC 분석을 통해 얻었으며, 그 결과는 다음 표 3과 같다.

표 3

[0107]

Entry	DOPO-PN / PN	Tg (℃)
F1	0 / 100	155.83
F2	25 / 75	151.95
F3	50 / 50	138.40
F4	75 / 25	119.57
F5	100 / 0	113.29

[0108] 상기 표 2의 결과로부터, DOPO-PN을 전혀 사용하지 않고 PN 단독으로 경화제로 사용한 F1 실험의 유리전이온도가 가장 높은 결과를 보였으며 DOPO-PN 만을 단독 사용한 F5 실험이 가장 낮은 수치를 나타냈다.

[0109] (2) 열분해 온도(Decomposition Temperature)의 측정

[0110] 동일한 배합물에 대해 TGA를 사용하여 열분해 온도를 측정하여 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

표 4

[0111]

Entry	DOPO-PN / PN	Td (℃)
F1	0 / 100	357.25
F2	25 / 75	349.25
F3	50 / 50	338.10
F4	75 / 25	329.06
F5	100 / 0	328.11

[0112] 유리전이온도에 비해 상대적으로 편차는 적었으나 유사한 경향성을 보였다. PN 함량이 가장 많은 F1 실험의 열분해온도가 가장 높았으며, F5 실험이 가장 낮은 수치를 나타내었다.

[0113] (3) UL-94 난연 평가

[0114] 경화물의 인 함량에 따른 난연 등급의 경향성을 평가하여 그 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

표 5

[0115]

Entry	DOPO-PN / PN	인 함량 (중량%)	Burning Time (sec)	UL-94 Class
F1	0 / 100	0	42	V-1
F2	25 / 75	2.2	13	V-1
F3	50 / 50	3.8	2	V-0
F4	75 / 25	5.0	1	V-0
F5	100 / 0	5.9	0	V-0

[0116] 실험 결과 F1과 F2는 시편이 불에 타며 V-0 등급을 만족하지 못 하였으며, F3, 4, 5는 V-0를 만족하였다. 특히 5의 경우 전혀 불에 타지 않았다. 인의 함량이 증가함에 따라 난연성도 함께 증가하였다.

[0117] 이상의 결과로부터, 인-변성 페놀 노볼락 수지(DOPO-PN)를 경화제로 사용하여 페놀 노볼락 에폭시와 경화반응을 통해 경화물을 제조하고 경화 물성을 측정한 결과, DOPO-PN과 PN을 1:1로 혼합한 경화제를 사용시 유리전이온도의 큰 감소없이 UL-94 V-0 등급의 난연성을 만족 할 수 있는 점에서 최적함을 알 수 있다.

[0118] **실시예 5**

[0119] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 에폭시 수지 조성물 및 경화물을 제조하되, 다만 인-변성 페놀 노볼락 수지로 실시예 2로부터 얻어진 것을 사용하여 실시예 4의 F4와 같은 경화제 형태로 경화물을 제조하였다.

[0120] 얻어진 경화물에 대하여 상기 실시예 4와 같이, 유리전이온도, 열분해온도, UL-94 난연 평가를 수행하여 그 결과를 다음 표 6에 나타내었다.

[0121] **실시예 6**

[0122] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 에폭시 수지 조성물 및 경화물을 제조하되, 다만 인-변성 페놀 노볼락 수지로 실시예 3으로부터 얻어진 것을 사용하여 실시예 4의 F4와 같은 경화제 형태로 경화물을 제조하였다.

[0123] 얻어진 경화물에 대하여 상기 실시예 4와 같이, 인 함량, 유리전이온도, 열분해온도, UL-94 난연 평가를 수행하여 그 결과를 다음 표 6에 나타내었다.

표 6

	실시예 5	실시예 6
인 함량(중량%)	4.98	5.0
Tg(℃)	122.54	124.25
Td(℃)	330.38	331.41
UL-94 class	V-0	V-0

[0125] **실시예 7**

[0126] 상기 실시예 5와 동일한 조성으로 에폭시 경화제 조성물을 조성하고 동일한 방법으로 경화물을 제조하되, 다만 주체로서 페놀 노볼락 에폭시 수지 대신에 인-변성 에폭시 수지(인 함량 2.9%, 에폭시 당량 290, ((주)코오롱 제품)를 이용하였다.

[0127] 얻어진 경화물에 대하여 상기 실시예 4와 같이, 인 함량, 유리전이온도, 열분해온도, UL-94 난연 평가를 수행하여 그 결과를 다음 표 7에 나타내었다. 이 때 페놀 노볼락 수지와 인-변성 페놀 노볼락 수지의 혼합비율은 8:2로 하여 경화물의 인 함량을 실시예 4의 F3와 동등한 수준으로 조절하였다.

표 7

	실시예 7
인 함량(중량%)	3.86
Tg(℃)	144.2
Td(℃)	339.20
UL-94 class	V-0