(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월24일
(11) 등록번호 10-1385077
(24) 등록일자 2014년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 59/50* (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
*C08K 9/10* (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7000780
(22) 출원일자(국제) 2010년05월24일
심사청구일자 2012년03월15일
(85) 번역문제출일자 2012년01월11일
(65) 공개번호 10-2012-0046158
(43) 공개일자 2012년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/035905
(87) 국제공개번호 WO 2010/144236
국제공개일자 2010년12월16일
(30) 우선권주장
12/497,040 2009년07월02일 미국(US)
*(뒷면에 계속)*
(56) 선행기술조사문헌
US20070095475 A1*
US20080251757 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**트릴리온 사이언스 인코포레이티드**
미국 캘리포니아주 94555 프레몬트 덤바턴 서클 6503
(72) 발명자
**잉 위룽**
미국 캘리포니아주 94538 프리몬트 웨스털리 씨엠 엔. 4337
**맥나마라 존 제이.**
미국 캘리포니아주 94803 엘 소브란테 탠덤 레인 5461
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**장훈**

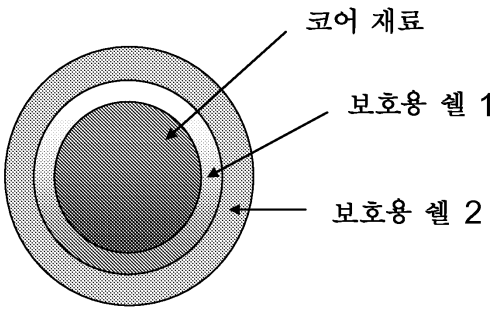
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **에폭시 조성물용 잠재성 하드너**

## (57) 요 약

본원에서 아민, 에폭시 수지 및 엘라스토머 에폭시 부가물의 반응 생성물로 구성된 에폭시 수지용 경화제가 기술된다. 추가로 분산제로서 아민, 에폭시 수지 및 엘라스토머 에폭시 부가물의 용액을 승온에서 유기 매질 중에서 진탕시킴을 포함하는 방법이 기술된다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**량 징**

미국 캘리포니아주 94596 월넛 크리크 산 미구엘 드라이브 2242

**량 룽-창**

미국 캘리포니아주 95014 쿠퍼티노 브렌트 드라이브 875

(30) 우선권주장

12/762,892 2010년04월19일 미국(US)

61/186,547 2009년06월12일 미국(US)

61/313,199 2010년03월12일 미국(US)

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

(a) 아민,

(b) 에폭시 수지 및

(c) 엘라스토머-에폭시 부가물

의 반응 생성물로 구성되고,

상기 엘라스토머-에폭시 부가물은 카복실-말단 부타디엔-아크릴로니트릴(CTBN)-에폭시 부가물이며 분산제로서 작용하고,

상기 아민이 상기 분산제와 반응한 후 상기 에폭시 수지와 반응하여, 에폭시 수지 입자들의 분산액이 생성되고,

상기 입자들은 다작용성 이소시아네이트와 다작용성 에폭시 화합물의 반응 생성물인 중합체 쉘 내로 캡슐화된 것인, 에폭시 수지용 경화제(curing agent).

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 CTBN의 니트릴 함량이 약 12 내지 35중량%인 것인, 경화제.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 입자들은 다작용성 이소시아네이트, 다작용성 에폭시 화합물 및 에폭시 상용성 화합물의 반응 생성물인 중합체 쉘 내로 캡슐화된 것인, 경화제.

**청구항 4**

에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 조성물로서, 상기 경화제가

(a) 아민,

(b) 에폭시 수지 및

(c) 엘라스토머-에폭시 부가물

의 반응 생성물이고,

상기 엘라스토머-에폭시 부가물은 카복실-말단 부타디엔-아크릴로니트릴(CTBN)-에폭시 부가물이며 분산제로서 작용하고,

상기 아민이 상기 분산제와 반응한 후 상기 에폭시 수지와 반응하여, 에폭시 수지 입자들의 분산액이 생성되고,

상기 입자들은 다작용성 이소시아네이트와 다작용성 에폭시 화합물의 반응 생성물인 중합체 쉘 내로 캡슐화된 것인, 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 CTBN의 니트릴 함량이 약 12 내지 35중량%인 것인, 조성물.

**청구항 6**

에폭시 접착제에 의해 기판에 부착된 전자 부품으로서,

상기 에폭시 접착제에

(a) 아민,

(b) 에폭시 수지 및

(c) 엘라스토머-에폭시 부가물

의 반응 생성물로 구성된 경화제가 혼입된 것이고,

상기 엘라스토머-에폭시 부가물은 카복실-말단 부타디엔-아크릴로니트릴(CTBN)-에폭시 부가물이며 분산제로서 작용하고,

상기 아민이 상기 분산제와 반응한 후 상기 에폭시 수지와 반응하여, 에폭시 수지 입자들의 분산액이 생성되고,

상기 입자들은 다작용성 이소시아네이트와 다작용성 에폭시 화합물의 반응 생성물인 중합체 쉘 내로 캡슐화된 것인, 전자 부품.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 전자 부품이 회로 기판의 일부를 형성하는 것인, 전자 부품.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 전자 부품이 상기 에폭시 접착제로 기판에 탑재된 집적 회로 칩인 것인, 전자 부품.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 전자 부품이 에폭시 접착제로 기판에 부착된 반도체 장치인 것인, 전자 부품.

**청구항 10**

에폭시 접착제 및 경화제를 포함하는 접착제 필름에 소정의 패턴으로 분산된 금 입자를 포함하는 고정 어레이(fixed array) ACF(이방성 전도성 필름)로서,

상기 경화제는 아민, 에폭시 수지 및 엘라스토머-에폭시 부가물의 반응 생성물이고,

상기 엘라스토머-에폭시 부가물은 카복실-말단 부타디엔-아크릴로니트릴(CTBN)-에폭시 부가물이며 분산제로서 작용하고,

상기 아민이 상기 분산제와 반응한 후 상기 에폭시 수지와 반응하여, 에폭시 수지 입자들의 분산액이 생성되고,

상기 입자들은 다작용성 이소시아네이트와 다작용성 에폭시 화합물의 반응 생성물인 중합체 쉘 내로 캡슐화된 것인, 고정 어레이 ACF.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 조성물이 보호된 페놀계 화합물을 포함하는 고 Tg 일액형(1-part) 성형 컴파운드로서 유용하도록 제형화되고, 상기 보호된 페놀계 화합물이 아릴 글리시딜 카보네이트 잔기를 포함하는 것인, ACF.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 조성물이 시트 성형 컴파운드(SMC), 벌크 성형 컴파운드(BMC) 또는 도우 성형 컴파운드(DMC: dough molding compound)로서 유용하도록 제형화되는 것인, ACF.

**청구항 13**

제6항에 있어서, 상기 전자 부품이 전자 디스플레이를 형성하는 것인, 전자 부품.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본원은 2009년 6월 12일자로 출원된 미국 가출원 제61/186,547호; 2009년 7월 2일자로 출원된 미국 출원 제12/497,040호; 2010년 3월 12일자로 출원된 미국 가출원 제61/313,199호; 및 2010년 4월 19일자로 출원된 미국 출원 제12/762,892호에 대해 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명의 기술분야

[0004] 본 발명은 에폭시 수지용 잠재성 하드너(latent hardener) 및, 보다 구체적으로는 쉘 재료로 캡슐화되거나 피복된 코어 재료로 구성된 잠재성 하드너에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0005] 에폭시 접착제는 50년 이상 동안 공지되었고, 상업화된 최초 고온 접착제 중의 하나였다. 한번 경화되면, 재료는 광범위한 온도 범위에 걸쳐 이의 접착성을 유지시키고, 고전단 강도를 갖고, 풍화작용, 오일, 용매 및 수분에 내성이다. 접착제는 일액형(1-part) 접착제 또는 이액형 접착제로서 시판되고, 수개의 형태로, 예를 들어, 페이스트, 용매 용액 및 지지 필름으로 이용가능하다. 세가지 형태 중에서, 일액형 접착제 필름은 일반적으로 보다 양호한 두께 균일성과 함께 우수한 접착 강도를 제공하고, 전자공학용 이방성 전도성 필름, 가장 현저하게는 플랫 패널 디스플레이의 개발에서 실용적인 용도가 밝혀졌다.

[0006] 일액형 접착제 필름을 구축하기 위해, 통상적으로 잠재성 하드너, 다작용성 에폭시 수지, 페녹시 수지, 첨가제 및 임의로 충전제를 한번에 배합한다. 이어서, 이 조성물은 박리 층 상의 필름으로서 캐스팅한다. 결합 공정 동안, 접착제를 하나의 특정 표면으로 옮기고, 박리 층을 제거한다. 또 다른 표면은 필름과 접촉시키고, 접착제를 열 및/또는 압력을 적용하여 강한 열경화성 접착제로 경화시킨다. 이 예에서, 재료가 열경화성 접착제로 경화되도록 할 수 있는 접착제의 두 성분은 하드너 및 다작용성 에폭시이다. 가교결합된 망상구조를 착수하는 것은 후자이지만, 이를 일어나게 하는 것은 전자이다. 경화 공정 동안, 잠재성 하드너는 먼저 에폭시 수지의 옥시란과 개환 부가물을 형성하여 다작용성 에폭시의 중합을 개시한다. 일단 생성되면, 첨가 생성물은 접착제를 통해 보급되는 개환 종의 캐스캐이드를 유발하고, 최종적으로 가교결합된 열경화성 재료를 생성한다.

[0007] 하드너의 활성 성분은 일반적으로 아민 화합물(예를 들어, 이미다졸)과 에폭시 수지의 반응 생성물로 구성된다. 이러한 부가물은 에폭시 수지의 경화를 개시하고 가속화하는 것으로 공지되어 있다(참조: Heise, M.S.; Martin, G.C. Macromolecules, 1989, 22 99-104; Heise, M.S.; Martin, G.C. J. Poly. Sci.: Part C: Polym. Lett. 1988, 26, 153-157; Barton, J.M; Shepherd, P.M.; Die Makromolekular Chemie 1975 176, 919-930). 그러나, 이들 중 하나의 결점은 이들이 경화제(curative)로서 매우 효과적이어서 일단 첨가되면, 이들이 비교적 짧은 시간에 경화의 킥-오프(kick-off)를 개시할 것이기 때문에, 이들은 일액형 접착제에 직접 사용될 수 없다는 것이다. 하드너가 에폭시 잔기의 개환 중합을 계속 가속하기 때문에, 당업자는 접착제 및 이의 필름을 제조하려고 하지만, 당업자가 관찰하는 것은 조성물의 점도가 느리게 증가한다는 것이다. 이 현상은 가장 통상적으로 알려진 작업가능한 수명이 단축된 양태, 다시 말해 조기 경화로 인해 접착제를 조립하고 필름을 제조하는데 이용가능한 시간이 크게 감소된 것을 말한다. 따라서, 이것이 일어나는 것을 정지시키기 위해, 일반적으로 아민-에폭시 부가물 자체를 하드너로 사용하지 않고, 대신 통상적으로 수행하는 것은 아민-에폭시 부가물을 접착 환경으

로부터 격리시키는 재료의 보호용 쉘로 캡슐화하거나 피복시키는 것이다. 일단 접착제에 혼입되면, 아민-에폭시 부가물은 열 및/또는 압력의 인가를 통해 이의 보호용 쉘로부터 방출된다. 본원에서 기술된 상기한 잠재성 하드너는 통상 코어-쉘 잠재성 하드너로서 불리며, 이러한 경우 코어는 아민-에폭시 부가물이고, 쉘은 보호용 쉘이다.

[0008] 코어-쉘 잠재성 하드너가 흔히 직면하는 하나의 중요한 상반관계(trade-off)가 존재하는데, 이는 코어 재료가 접착 환경 또는 매트릭스 내로 방출되도록 하기 위해 파괴되거나 침투성이어야 하는 보호용 쉘의 포함 때문에 경화 속도가 종종 느려지고경화 온도가 종종 증가된다는 점이다. 임의의 특정 이론에 결부시키지 않고, 상기한 수단을 사용하여, 예를 들어, 쉘 두께, 가교결합 밀도 또는 쉘의 $T_g$를 증가시키거나 또는 쉘과 코어 재료 또는 접착제 매트릭스 사이의 비상용성 정도를 증대시킴으로써 쉘 재료의 장벽 특성을 증가시키면, 아민-에폭시 부가물을 접착 환경으로 방출시키는데 더 많은 에너지가 소요된다는 것은 익히 공지되어 있다. 따라서, 일액형 접착제로 제형화될 경우, 낮은 경화 온도 및 경화 속도의 감소를 희생하여 목적하는 특성인 증가된 저장 기간 안정성을 갖는 하드너를 수득하게 된다. 따라서, 정상 저장 조건에서 코어 재료를 보호하기 위해서는 충분하지만, 접착제의 경화 속도를 늦추기 위해서 너무 많지는 않은 보호용 쉘을 갖는 코어-쉘 잠재성 하드너를 제조하기 위해서는 일정한 균형이 지속된다. 또한, 코어 재료의 방출은 합리적으로 저온에서 촉발되어 좁은 온도 범위 내에서 완결될 수 있다.

[0009] 가장 빈번히 사용되는 코어-쉘 잠재성 하드너 중의 하나는 미국 특허 제4,833,226호, 미국 특허 제5,219,956호, US 제2006/0128835호, US 제2007/0010636호, US 제2007/0055039호, US 제2007/0244268호, EP 제1,557,438호, EP 제1,731,545호, EP 제1,852,452호, 및 EP 제1,980,580호에 기술된 바와 같은 코어-쉘 재료로 구성된 것들이다. 본원에 기술된 하드너는 먼저, 코어 재료 덩어리를 합성하여 수득한 후, 이어서 이를 형상이 불규칙한 마이크로 크기의 입자로 분쇄한다. 코어 재료는 아민 화합물과 에폭시 수지의 반응 생성물이고, 상기한 코어 재료는, 접착제 및 피복물에서 발견된 것과 같이, 에폭시 조성물용 하드너로서 기능한다. 코어 재료의 저장 안정성을 향상시키고 조기 경화를 예방하기 위해, 이를 에폭시 조성물의 성분, 예를 들어, 용매, 희석제, 저분자량 에폭사이드 및 첨가제에 불침투성인 재료의 쉘로 캡슐화한다. 이를 달성하기 위해, 분쇄된 고체를 다작용성 이소시아네이트, 활성 수소 화합물, 예를 들어, 물, 및 에폭시 수지의 혼합물에 첨가한다. 상기 캡슐화 과정의 화학은 입자 주위에 가교결합된 쉘 피복물을 형성하기 위한 폴리이소시아네이트 화합물의 가교결합 반응 및/또는 가수분해에 좌우된다. 쉘의 통상적인 가교결합 구조는 우레아, 우레탄, 카바메이트, 뷰렛, 알로파네이트 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 그러나, 가교결합 반응은 연속 상 중에서 그리고 계면에서 차별 없이 랜덤하게 발생한다. 불필요한 부산물, 예를 들어, 가교결합된 폴리우레아 입자가 연속 상 중에서 생성되는 한편, 몇몇 코어 입자는 완전히 캡슐화되지 않을 가능성이 매우 높다. 또한, 이 공정에 의해 제조된 코어 입자는 형상 및 입자 크기의 매우 광범위한 분포를 갖는 불규칙한 형상이고, 이에 형성된 쉘의 두께와 가교결합 밀도의 균일성이 매우 불량하다. 그 결과, 캡슐화된 하드너 입자는 통상적으로 매우 광범위한 분포의 방출성을 나타내고, 이러한 형태의 하드너 캡슐로 제형화된 일액형 접착제는 흔히 불량한 저장 수명 안정성 및 부진한 경화 프로파일 또는 높은 경화 온도를 나타낸다.

[0010] 상기한 바와 달리, 형상이 구형인 코어 쉘 잠재성 하드너를 또한 기술하는 본 발명의 다른 그룹, 즉 EP 제459,745호, EP 제552,976호, US 제5,357,008호, US 제5,480,957호, US 제5,548,058호, US 제5,554,714호, 제5,561,204호, US 제5,567,792호 및 US 제5,591,814호가 있다. 코어 재료는 구형 입자로서 수득되고, 유기 매질 중에서 분산제의 존재하에 아민과 활성 수소 원자(예: 이미다졸) 및 에폭시 수지의 반응으로부터 합성된다. 아민, 에폭시 수지 및 분산제는 유기 매질에 가용성인 반면, 반응 생성물인 코어 재료는 아니고, 그 결과 코어 입자는 비교적 좁은 크기 분포를 갖는 안정한 분산액으로서 용액으로부터 침전된다. 좁은 크기 분포를 갖는 바람직한 입자 크기의 안정한 분산액을 제조하기 위한 가장 중요한 인자는 분산제의 특성이기에, 본 발명자들은 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리스티렌 및 폴리비닐 클로라이드의 그래프트의 부류로부터의 분산제를 사용하는 실시예를 제시하고 있다. 일단 분리되면, 구형 코어 재료는 이소시아네이트로 캡슐화되어 구형 코어-쉘 잠재성 하드너를 제조한다.

[0011] 쉘 재료는 결함, 예를 들어, 홀, 공극, 얇은 영역, 또는 불충분한 가교결합 밀도로 구성된 영역을 함유하지 않아야 한다. 이러한 결함은 코어가 완성 제품의 처리 또는 저장 동안 보호용 쉘로부터 조기에 방출되도록 한다. 어느 쪽이든, 캡슐화된 잠재성 하드너로부터 이러한 코어의 조기 방출은 저장 안정성 및 저장 수명의 손실(일액형 에폭시 접착제의 경우)로 나타날 것이다. 그러나, 이 결함은 이전에 존재하는 쉘에 추가의 그리고 연속적인 쉘 재료 층을 도포하고, 따라서 추가의 쉘 재료 층을 결함에 충전시켜 피복시킴으로써 극복할 수 있다.

[0012] 종래 기술의 또 다른 한계는 보다 불침투성인 보호용 쉘을 제조하여 이의 장벽 특성을 향상시키려는 시도에서, 쉘과 주위 에폭시 조성물의 상용성이 무시되었다는 점이다. 종래 기술은 이소시아네이트, 및 임의로 물 및 추가의 에폭시의 존재하에 캡슐화를 교시한다. 여기에서 수득되는 것은 가교결합된 폴리우레탄 및 임의로 폴리우레아로 구성된 쉘이다. 에폭시 접착제로 제형화될 경우, 현재 경질이면서 고도로 가교결합된 쉘은 주위 에폭시와 불량하게 작용한다. 이의 예는 쉘의 표면과 에폭시 사이의 표면 장력의 미스매치이고, 이는 에폭시가 적당하게 습윤되지 않고 쉘 재료의 표면에 분산되는 디웨팅(dewetting) 현상으로서 나타날 것이다. 따라서, 그 결과, 경화 후, 접착제는 공극 및 이질성 경화 영역을 함유할 것이고, 이들 둘 다가 접착 강도를 감소시킬 것임을 알 수 있을 것이다.

[0013] 조기 경화를 예방하기 위해 장벽 특성이 향상된 코어-쉘 잠재성 하드너가 여전히 필요하다. 추가로, 에폭시 상용성이 향상된 캡슐화된 잠재성 하드너가 필요하다.

## *발명의 내용*

[0014] 본 발명의 개요

[0015] 본 발명은 열경화성물, 예를 들어, 에폭시 수지용 잠재성 하드너 또는 촉매, 보다 구체적으로는, 쉘 재료로 캡슐화되거나 피복된 코어 재료로 구성된 잠재성 하드너 또는 촉매에 관한 것이다. 에폭시 수지용 경화제(curative)인 코어 재료는 추가로 아민(예: 이미다졸, 피페라진, 1급 지방족 아민, 및 2급 지방족 아민)과 에폭시 수지의 반응 생성물로 구성된다. 하나의 양태에서, 코어 재료는 유기 매질 중에서 카복실 말단 폴리(부타디엔-co-아크릴로니트릴)(CTBN)과 에폭시 수지의 반응 생성물인 분산제의 존재하에 합성된다. 하나의 양태에서, CTBN과 에폭시 수지의 반응 생성물은 좁은 크기 분포의 구형 코어 입자의 안정한 분산액을 제공할 수 있다. 또 다른 양태에서, 에폭시를 조금 초과 사용하여 거의 100% 전환을 달성한다. 또 다른 양태에서, 구형 코어 입자는 다작용성 이소시아네이트 또는 티오이소시아네이트와 반응시켜 캡슐화한다. 임의로, 에폭시 수지를 이소시아네이트와 동시에 첨가하여 캡슐화 쉘의 두께를 증강시킨다. 또 다른 양태에서, 일단 형성되면, 코어 재료는 다작용성 이소시아네이트, 또는 이소시아네이트와 다작용성 에폭시 수지의 혼합물, 또는 이소시아네이트와 에폭시 상용성 재료, 예를 들어, CTBN 또는 폴리아크릴레이트 개질된 에폭시의 혼합물, 또는 이소시아네이트, 다작용성 에폭시 및 에폭시 상용성 재료의 혼합물을 사용하여 단계적 방식으로 적용된 둘 이상의 쉘 재료로 완전 캡슐화된다. 입자를 사용하여 제조된 경화성 조성물은 탁월한 저장 안정성 및 향상된 경화성을 갖는다.

[0016] 본 명세서의 한 국면은 잠재성 하드너 또는 촉매의 장벽 특성 및 내용매성에 대한 개선에 관한 것이다.

[0017] 본 명세서의 또 다른 국면은 잠재성 하드너 또는 촉매의 장벽 특성 및 내용매성에 대한 개선에 관한 것이다.

[0018] 본 명세서의 또 다른 국면은 잠재성 하드너 또는 촉매와 에폭시 수지 또는 조성물의 상용성에 대한 개선에 관한 것이다.

[0019] 본 명세서의 또 다른 국면은 구형이고 완전히 캡슐화된 잠재성 하드너 또는 촉매에 관한 것이다.

[0020] 본 명세서의 다른 국면은 목적하는 온도, 압력 또는 이들 둘의 조합에서 코어 재료를 방출시키는 잠재성 하드너 또는 촉매에 관한 것이다.

[0021] 본 명세서의 다른 국면은 잠재성 코어-쉘 잠재성 하드너 또는 촉매에 관한 것으로서, 여기서 상기 하드너 또는 촉매는 구형 입자의 안정한 분산액으로 구성된다.

[0022] 본 명세서의 또 다른 국면은 분산제를 사용하는 구형 코어 입자의 제조방법에 관한 것으로서, 여기서 상기 분산제는 카복실-말단 부타디엔-아크릴로니트릴 고무(CTBN)와 에폭시 수지의 반응 생성물(부가물)이다.

[0023] 본 명세서의 또 다른 국면은 아민 화합물, 에폭시 수지 및 분산제로 구성된 경화제(curing agent)에 관한 것으로서, 상기 분산제는 CTBN과 에폭시 수지의 부가물이다.

[0024] 본 명세서의 또 다른 국면은 경화제의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 본 명세서의 또 다른 국면은 경화제로 구성된 마스터배치에 관한 것이다.

[0026] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 기술된 경화제로 구성된 조성물을 포함하는 전자 장치 또는 플랫 패널 디스플레이에 관한 것이다. 예를 들어, 드라이버 집적 회로(IC)를 전자 장치 또는 플랫 패널 디스플레이에 연결하는데 사용되는 통상의 방법은 칩-온-글라스(COG: chip-on-glass) 또는 칩-온-필름(COF: chip-on-film)의 사용

을 통해서이다. COG 및 COF의 구축시, 이방성 전도성 필름(ACF) 접착제 및 비전도성 필름(NCF) 접착제를 통상적으로 사용하여 COG 또는 COF를 드라이버 IC에 부착하는데, 접착제를 경화시켜 부품들 간에 영구적 결합을 이뤄내는 것은 경화제이다. 따라서, 한 양태에서, 집적 회로 칩 또는 기타 전자 부품을 본원에 기술된 경화제를 함유하는 에폭시 접착제를 사용하여 부착시킨다.

[0027] 본 명세서의 또 다른 국면은 경화제를 함유하는 조성물에 관한 것으로서, 여기서 조성물은 접착제, 전도성 접착제, 복합체, 성형 컴파운드, 이방성 전도성 필름(ACF) 접착제, 비-랜덤 어레이 ACF, 비-전도성 접착체 필름(NCF), 피복물, 캡슐화제, 언더필 재료(underfill material), 납 또는 유리 땜납이다.

[0028] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 기술된 경화제로 구성된 에폭시 접착제 조성물을 포함하는 회로 기판에 관한 것이다. 보통, 전자 부품, 예를 들어, 레지스터, 캐퍼시터 및 IC는 납땜 공정을 통해 회로 기판에 어셈블리된다. 이 공정은 고온을 필요로 하고, 폐기물을 발생시킨다. 그러나, 기술된 경화제를 함유하는 ACF, NCF 또는 전도성 접착제는 전자 부품을 고온의 사용, 폐기물 및 독성의 중금속 없이 회로 기판에 탑재하는 대안의 방법을 제공한다. 이 적용에서, ACF 및 NCF는 전기적 접촉을 제공하고, 부품을 기판에 고정시킨다.

[0029] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 기술된 경화제를 함유하는 에폭시 접착제 조성물을 사용하여 어셈블리된 전자 장치 또는 디스플레이에 관한 것이다.

[0030] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 기술된 경화제를 함유하는 접착제 조성물을 포함하는 플립 칩(flip chip)에 관한 것이다. 통상, 플립 칩은 2단계로 기판에 탑재된 칩이다. 먼저, 칩을 납땜 또는 공융(eutecitic) 결합을 통해 기판에 결합시킨다. 이어서, 언더필 재료를 통상적으로 액체 형태로 칩과 기판 사이의 갭에 충전시키고, 경화시킨다. 납땜 또는 공융 결합 공정을 본원에 기술된 경화제를 함유하는 ACF 또는 NCF로 대체하는 것은 제1 단계를 달성하기 위한 대안적인 방법이다. 접착제 접근법은 회로 기판이 직면하는 이점을 제공할 뿐만 아니라, ACF 및 NCF는 또한 칩과 기판 사이의 갭을 충전시키는 언더필 재료로서 작용하여 이전에 두 단계가 이용되었던 공정을 단일 단계로 완성할 수 있다.

[0031] 본 명세서의 또 다른 국면은 조성물이 경화되거나, 부분 경화되거나, 경화되지 않고 경화제로 구성된 전자 장치 또는 디스플레이에 관한 것이다.

[0032] 본 명세서의 또 다른 국면은 고해상도 LCD, 전자 페이퍼(ePaper), 미니 프로젝터, 및 플랫 패널 디스플레이, 전자 장치, 회로 기판, 및 본원에 기술된 경화제를 함유하는 에폭시 접착제가 상기한 바와 같이 사용되는 플립 칩으로 구성된 휴대 전화와 같은 반도체 장치에 관한 것이다.

[0033] 본 명세서의 또 다른 국면은 고정 어레이(fixed array) ACF이고, 여기서 고정 어레이 ACF는 금 입자가 접착제 필름에 소정의 패턴으로, 예를 들어, 본원에 기술된 경화제를 함유하는 에폭시 접착제가 어레이를 구축하는데 사용되는 트릴리온(Trillion)의 특허 출원 제2006/0280912 A1호에 기술된 바와 같은 분산된 ACF이다.

[0034] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 참조로 인용된, 2008년 1월 10일자로 출원된 미국 출원 번호 제12/008,375호에 기술된 보호된 페놀계 화합물을 포함하는 고 $T_g$ 일액형 성형 컴파운드이고, 여기서 보호된 페놀계 화합물은 아릴 글리시딜 카보네이트 잔기, 및 본원에 기술된 경화제를 포함한다.

[0035] 본 명세서의 또 다른 국면은 프리프레그 복합체(prepreg composite) 및 성형 컴파운드, 예를 들어, 시트 성형 컴파운드(SMC), 벌크 성형 컴파운드(BMC) 및 도우 성형 컴파운드(DMC: dough molding compound)를 포함하는 일액형 복합체이고, 여기서 경화제는 본원에 기술된 경화제이다.

[0036] 본 명세서의 또 다른 국면은 땜납 마스크 및 함침 피복물을 포함하는 접착제 및 피복 용품이고, 여기서 경화제는 본원에 기술된 경화제이다.

[0037] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 기술된 경화제를 어셈블리에 함유하고, 예를 들어, 문헌(참조: Colclaser, Roy A.; "Microelectronics Processing and Device Design"; John Wiley & Sons, Publishers: New York, 1980; Chapter 8, pp. 163-181)에 기술된 바와 같은 반도체 용품을 패키징하는 에폭시 수지를 사용하는 것이다.

[0038] 본 명세서의 또 다른 국면은 조성물이 경화되거나, 부분 경화되거나, 경화되지 않고 본원에 기술된 경화제로 구성된 회로 기판에 관한 것이다.

[0039] 본 명세서의 또 다른 국면은 본원에 기술된 에폭시 접착제 조성물이 경화되거나, 부분 경화되거나, 경화되지 않고 경화제로 구성된 플립 칩에 관한 것이다.

[0040] 본 명세서의 또 다른 국면은 경화제를 함유하는 조성물을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다. 본 명세서의

또 다른 국면은 조성물이 경화되거나, 부분 경화되거나, 경화되지 않고 경화제로 구성된 반도체 장치에 관한 것이다.

[0041] 본 발명의 또 다른 국면은 조성물에 관한 것으로서, 당해 조성물은 저장 조건하에 실질적으로 긴 저장 수명을 갖는 일액형 접착제 조성물이고, 경화 온도 또는 성형 온도에서 반응성이고 본원에 기술된 경화제를 함유한다.

[0042] 본 명세서의 또 다른 국면은 경화제를 함유하는 조성물에 관한 것으로서, 경화 후 당해 조성물은 계면에서의 접착, 경화시 낮은 수축율 및 낮은 열 팽창 계수 (CTE)를 나타낸다.

[0043] 본 명세서의 추가의 국면은 경화제를 함유하는 조성물에 관한 것으로서, 당해 조성물은 복합 재료 또는 성형 컴파운드용 매트릭스이다.

## *도면의 간단한 설명*

[0044] 도 1은 2개의 보호용 쉘 재료로 캡슐화된 코어 재료를 나타내는 도면이다. 향상된 잠재성 하드너 상용성을 위한 경우, 보호용 쉘 2의 조성은 에폭시 상용성 재료로 구성되도록 선택되고, 쉘 1의 조성은 단지 이의 장벽 특성을 기초하여 선택된다.

도 2는 2-메틸이미다졸, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(DGEBA) 및 CVC 써모셋 머티리얼즈(Thermoset Materials) HyPox™ RK84로부터 분리된 CTBN-에폭시 부가물로 구성된 구형 코어 입자의 전자현미경 사진이다.

도 3은 2-메틸이미다졸, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(DGEBA) 및 CVC 써모셋 머티리얼즈 HyPox™ RK84로부터 분리된 CTBN-에폭시 부가물로 구성된 구형 코어 입자의 전자현미경 사진이고, 여기서 코어 입자는 4,4'-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트)(MDI)로 캡슐화된다.

도 4는 2-메틸이미다졸, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(DGEBA) 및 CVC 써모셋 머티리얼즈 HyPox™ RK84로부터 분리된 CTBN-에폭시 부가물로 구성된 구형 단일 코어 입자의 전자현미경 사진이다.

도 5는 CTBN-에폭시 부가물(c)의 화학 구조이고, 여기서 하이드록실-작용성 에폭시 수지(b), 예를 들어, CVC 써모셋 스페셜티즈(Thermoset Specialties) HyPox RK84의 것인 CTBN(a)와 함께 합성에 사용된다. 잔류하는 미반응 에폭시 수지(b)는 (c)가 분산제로서 사용되기 전에 제거된다.

도 6은 CTBN-에폭시 부가물(e)의 화학 구조이고, 여기서 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(d), 예를 들어, CVC 써모셋 스페셜티즈 HyPox RA1340의 것이 CTBN(a)와 함께 합성에 사용된다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0045] 하나의 양태에서, 경화제는 (i) 아민, (ii) 에폭시 화합물 및 (iii) 엘라스토머 및 에폭시 수지의 부가물로 이루어진 부가물이다. 엘라스토머/에폭시 수지 부가물은 반응 매질 중에서 구형의 캡슐화되지 않은 입자의 분산액을 형성할 수 있도록 하는 반응성 분산제로서 기능한다.

[0046] 본 발명의 또 다른 국면은 아민 화합물을 승온에서 연속 상의 존재하에 진탕시키면서 에폭시/엘라스토머 부가물에 이어 에폭시 화합물과 반응시키는 단계, 및 반응 혼합물 용액으로부터 형성된 미세한 구형 입자를 회수하는 단계를 포함하는 경화제의 미세한 구형 코어 입자의 제조방법이다. 임의로, 회수된 입자를 여과하여 응집된 입자를 제거하고, 중력 분별, 여과, 침전, 필드 유동 분별(field flow fractionation) 및 필드 유동 분류와 같은 방법으로 분류하여 작은 부속(satellite) 입자를 제거할 수 있다. 연속 상은 아민 화합물, 에폭시 화합물 및 에폭시/엘라스토머 부가물을 용해시킬 수 있지만 상기 3개의 반응물 또는 용매 및 비-용매의 혼합물로부터 형성된 부가물을 용해시킬 수 없는 용매로 구성된 유기 용매 또는 용매 혼합물이고, 여기서 상기 용매는 아민 화합물, 에폭시 화합물 및 에폭시/엘라스토머 부가물을 용해시킬 수 있지만, 상기 3개의 반응물 또는 혼합물로부터 형성된 부가물 입자는 용해시킬 수 없고, 비-용매는 아민 화합물, 에폭시 화합물, 에폭시/엘라스토머 부가물, 및 상기 3개의 반응물로부터 형성된 부가물 입자를 위한 비-용매이다. 연속 상의 선택은 분산액 안정성 및 입자 크기 및 입자 크기 분포에 영향을 미친다.

[0047] 본 발명의 또 다른 양태는 에폭시 조성물 및 경화제의 구형 입자를 주성분으로 포함하는 열 경화성 조성물이다. 이러한 경우, 본 발명의 경화제의 구형 입자는 에폭시 조성물 중에 가용성이 아니거나 팽윤성이 아니다. 하나의 양태에서, 입자의 용융 유동 온도는 약 50℃ 이상이고, 입자 직경은 0.1㎛ 내지 30㎛이다. 당해 입자는 에

폭시 수지 100중량부당 약 1 내지 60중량부의 양으로 접착제에 도입된다.

[0048] 하나의 양태에서, 본 발명은 또한 에폭시 수지용 경화제 마스터배치를 포함하고, 여기서 상기 마스터배치는 경화제의 미세한 구형 입자가 균일하게 분산된 액체 에폭시 수지를 포함한다. 특정 양태에서, 당해 입자는 상기한 입자 100중량부를 기준으로 하여, 다작용성 이소시아네이트 화합물 1 내지 100중량부 및 임의로 에폭시 화합물 1 내지 100중량부와 반응시켰다. 이어서, 입자를, 상기 입자 100중량부를 기준으로 하여, 1 내지 100중량부의 다작용성 이소시아네이트 화합물, 및 임의로 1 내지 100중량부의 다작용성 에폭시 화합물 및 임의로 1 내지 100중량부의 에폭시 상용성 재료와 연속 단계로 1회 이상의 추가 회수로 반응시킨다.

[0049] 본 발명은 추가로 상기한 구형 입자의 용융 유동 온도 이하의 온도에서 에폭시 수지에 구형 경화제 입자를 분산시키는 단계를 포함하는 에폭시 수지용 경화제 마스터배치의 제조방법을 포함한다.

[0050] 경화제 에폭시 + 아민 화합물

[0051] 본 발명에서, 경화제의 제조에 사용될 수 있는 아민 화합물 및 에폭시 화합물은 음이온성 중합에 의한 경화 반응을 촉진시키는 이의 화학 구조, 이의 융점 및 용융되거나 가소화된 점탄성 상태로 경화되는 에폭시 수지와의 이의 상용성, 이의 신속 경화성 및 이의 반응성에 기초하여 선택된다. 용융 유동 온도는 통상적인 방법으로 측정된 바와 같이, 물질이 용융된 유체로서 유동하기 시작하는 온도로서 본원에서 정의된다. 본 발명의 특정 양태에 유용한 아민 및 에폭시 화합물의 예는 본원에 참조로 인용된 EP 제459,745호, EP 제552,976호, US 제5,357,008호, US 제5,480,957호, US 제5,548,058호, US 제5,554,714호, 제5,561,204호, US 제5,567,792호 및 US 제5,591,814호에 기술되어 있다.

[0052] 아민 화합물

[0053] 임의의 아민 화합물이 사용될 수 있는 반면, 아민의 선택은 에폭시 화합물의 특성에 기초한다. 에폭시 화합물과 반응하지만 완전 중합 없이 반응을 가능하게 하는 아민을 선택한다. 일작용성 에폭시 화합물과 반응시, 실질적으로 임의의 아민 화합물을 사용할 수 있지만, 다작용성 에폭시 화합물을 반응시킬 경우, 단지 하나의 활성 수소를 갖는 아민 화합물, 즉 에폭시 그룹의 반응에 기여하는 2급 아미노 그룹을 사용할 수 있다. 3급 아미노 그룹을 갖는, 즉 활성 수소를 전혀 갖지 않는 화합물의 사용도 또한 허용된다. 다음 화합물은 이작용성 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 배합될 수 있는 아민 화합물의 대표적 예이다: 2-메틸이미다졸 및 2,4-디메틸이미다졸로 대표되는 이미다졸, N-메틸 피페라진 및 N-하이드록실에틸-피페라진으로 대표되는 피페라진, 아나바신으로 대표되는 아나바신, 3,5-디메틸-피라졸로 대표되는 피라졸, 테트라-메틸-쿠아니딘 또는 푸린으로 대표되는 푸린, 피라졸로 대표되는 피라졸, 및 1,2,3-트리아졸로 대표되는 트리아졸 등.

[0054] 에폭시 화합물

[0055] 에폭시 화합물의 예는 일작용성 에폭시 화합물, 예를 들어, n-부틸 글리시딜 에테르, 스티렌 옥사이드 및 페닐 글리시딜 에테르; 이작용성 에폭시 화합물, 예를 들어, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르 및 디글리시딜 프탈레이트; 삼작용성 화합물, 예를 들어, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 트리글리시딜 p-아미노페놀; 사작용성 화합물, 예를 들어, 테트라글리시딜 m-크실렌 디아민 및 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄; 및 추가의 작용성 그룹을 갖는 화합물, 예를 들어, 크레졸 노볼락 폴리글리시딜 에테르, 페놀 노볼락 폴리글리시딜 에테르 등이다. 에폭시의 선택은 또한 배합되는 아민 화합물의 형태에 의해 결정된다. 에폭시 화합물은 또한 경화될 에폭시 수지와 관련해 형성된 부가물의 연화점 및 용융 상태에서의 상용성에 기초하여 선택된다. 경화되는 에폭시 수지 대부분이 비스페놀 A 디글리시딜 에테르를 포함하기 때문에, 이 화합물은 부가물을 제조하기 위한 출발 재료로서 가장 통상적으로 사용된다. 하나의 양태에서, 에폭시 당량이 약 1,000 이하, 바람직하게는 약 500 이하인 에폭시 화합물이 통상적으로 사용된다.

[0056] 용매

[0057] 출발 재료로서의 아민 화합물 및 에폭시 화합물을 용해시킬 수 있지만, 부가물을 용해 없이 입자 형태로 침전시킬 수 있는 용매 시스템을 선택하는 것이 또한 중요하다. 본 발명의 특정 양태에 사용될 수 있는 용매의 예는

메틸 이소부틸 케톤, 메틸 이소프로필 케톤, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, n-부틸아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 셀로솔브, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 아니솔, 톨루엔, p-크실렌, 벤젠, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠 및 피리딘이다. 이들 용매는 단독으로 사용될 수 있거나, 둘 이상의 용매가 함께 사용될 수 있다.

[0058] 비-용매

[0059] 추가로, 아민 화합물이 분산 안정제 및 에폭시 수지의 에폭시 작용기와 반응하도록 비-용매를 첨가할 필요가 있다. 이러한 경우의 비-용매는 아민 화합물, 분산 안정제 또는 에폭시 수지를 용해시키지 않는 임의의 용매이다. 비-용매로서 사용될 수 있는 하나의 가능한 부류의 화합물은 선형 또는 측쇄 지방족 화합물, 예를 들어, 헵탄, 헥산, 옥탄, 이소-옥탄, 석유 에테르 등이다. 용매와 함께 비-용매의 한 예는 헵탄과 MIBK의 혼합물이다. 상기한 용매 및 비-용매 이외에, 희석제 또는 묽은 용매를 임의로 사용하여 제형 또는 공정 범위를 넓힐 수 있다.

[0060] 분산 안정제 또는 분산제

[0061] 분산 안정제 또는 분산제는 반응 매질에서 부가물 입자의 안정한 분산을 가능하게 한다. 이러한 분산 안정제 없이, 형성된 부가물 입자는 반응 동안 응집되고 점성 덩어리로 침전될 수 있고, 따라서 목적하는 미세한 구형 입자는 수득할 수 없다. 최적의 분산제는 좁은 입자 크기 분포를 갖는 안정한 분산액을 제조하는데 중요하다. 반응성 분산제가 흔히 비반응성 분산제보다 더 효과적인데, 이는 반응성 분산제를 일단 입자 상과 반응시키기만 하면 분산제가 입자 표면으로부터 탈착 또는 이동을 거의 하지 않기 때문이다. 엘라스토머/에폭시 부가물은 본 발명에 따라 반응성 분산제로서 사용된다. 반응성 분산제의 적합한 분자량 범위는 약 1,000 내지 300,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 100,000, 가장 바람직하게는 약 3,000 내지 10,000이다.

[0062] 반응성 분산제로서 에폭시/엘라스토머 부가물

[0063] 에폭시/엘라스토머 부가물 자체는 일반적으로 약 1:5 내지 5:1부의 에폭시 또는 기타 중합체 대 엘라스토머, 보다 바람직하게는 약 1:3 내지 3:1부의 에폭시 대 엘라스토머를 포함한다. 보다 통상적으로, 부가물은 약 5% 이상, 보다 통상적으로 약 12% 이상, 훨씬 더 통상적으로 약 18% 이상의 엘라스토머를 포함하고, 또한 통상적으로 약 50% 이하, 훨씬 더 통상적으로 약 40% 이하, 더욱 더 통상적으로 약 35% 이하의 엘라스토머를 포함하지만, 이보다 높거나 낮은 비율이 가능하다. 부가물용으로 적합한 엘라스토머는 주쇄 또는 측쇄에서 작용화될 수 있다. 적합한 작용성 그룹은 -COOH, $-NH_2$, -NH-, -OH, -SH, $-CONH_2$, -CONH-, -NHCONH-, -NCO, -NCS, 및 옥시란 또는 글리시딜 그룹 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 엘라스토머는 임의로 가황화가능하거나 후가교결합가능하도록 할 수 있다. 대표적인 엘라스토머로서는, 제한 없이, 천연 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔, 이소프렌-부타디엔 공중합체, 네오프렌, 니트릴 고무, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 부틸 고무, 폴리설파이드 엘라스토머, 아크릴 엘라스토머, 아크릴로니트릴 엘라스토머, 실리콘 고무, 폴리실록산, 폴리에스테르 고무, 디이소시아네이트-결합된 축합 엘라스토머, EPDM(에틸렌-프로필렌 디엔 고무), 클로로설폰화 폴리에틸렌, 불소화 탄화수소, 열가소성 엘라스토머, 예를 들어, 스티렌 및 부타디엔 또는 이소프렌의 블록 공중합체의 (AB) 및 (ABA) 형태, 폴리우레탄 또는 폴리에스테르의 다중-세그먼트 블록 공중합체의 (AB)n 형태 등을 포함한다. 카복실 말단 부타디엔-아크릴로니트릴(CTBN)이 작용화 엘라스토머로서 사용되는 경우, 바람직한 니트릴 함량은 12 내지 35중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 33중량%이다.

[0064] 바람직한 에폭사이드-작용화 에폭시/엘라스토머 부가물의 예는 상표명 HyPox™ RK84(도 5)의 에폭시 수지인, CTBN 엘라스토머로 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 및 상표명 HyPox™ RA1340(도 6)인, CTBN 엘라스토머로 개질된 에폭시 페놀 노볼락 수지와의 혼합물로서 시판되고, 양자 모두 CVC 써모셋 스페셜티즈(Moorestown, NJ)에서 시판된다. 비스페놀 A 에폭시 수지 이외에, 기타 에폭시 수지를 에폭시/엘라스토머 부가물, 예를 들어, n-부틸 글리시딜 에테르, 스티렌 옥사이드 및 페닐글리시딜 에테르; 이작용성 에폭시 화합물, 예를 들어, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르 및 디글리시딜 프탈레이트; 삼작용성 화합물, 예를 들어, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 트리글리시딜 p-아미노페놀; 사작용성 화

합물, 예를 들어, 테트라글리시딜 m-크실렌 디아민 및 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄; 및 추가의 작용성 그룹을 갖는 화합물, 예를 들어, 크레졸 노볼락 폴리글리시딜 에테르, 페놀 노볼락 폴리글리시딜 에테르 등을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 추가의 또는 대안의 에폭시/엘라스토머 및 기타 부가물의 예는 모두 본원에 참조로 인용된, 차플리키, 마이클(Czaplicki, Michael)의 미국 특허 제6,846,559호 및 미국 특허 공보 제2004/0204551호에 기재되어 있다.

[0065] 아민 화합물 + 반응성 분산제

[0066] 경화제를 제조하기 위해, 하나의 비제한적인 공정에서, 선택된 아민 화합물 및 에폭사이드-작용화 반응성 분산제를 먼저 반응시켜 분산제가 완전히 도입되었는지를 확인한다. 반응성 분산제를 선택된 용매 시스템에 용해시키고, 약 2분 내지 약 3시간, 바람직하게는 약 4분 내지 약 2시간, 가장 바람직하게는 약 5분 내지 약 1시간 동안 가열 및 교반의 조합을 사용하여 반응시켰다. 따라서, 본 발명에 사용될 수 있는 반응 온도는 통상적으로 40℃ 내지 90℃, 바람직하게는 50℃ 내지 80℃이고, 출발 재료, 즉 아민 화합물 및 에폭사이드-작용화 반응성 분산제의 농도는 통상적으로 약 2 내지 40중량%, 바람직하게는 약 5 내지 30중량%이다. 반응성 분산제의 양은, 반응성 분산제 및 아민 화합물의 배합된 중량을 기준으로 하여 약 1 내지 70%(w/w), 바람직하게는 반응성 분산제 및 아민 화합물의 배합된 중량을 기준으로 하여 약 5 내지 50%(w/w), 가장 바람직하게는 반응성 분산제 및 아민 화합물의 배합된 중량을 기준으로 하여 약 9 내지 35%(w/w)이다. 에폭사이드-작용화 반응성 분산제가 엘라스토머에 결합되지 않는 잔류성 에폭시 화합물을 함유하는 특별한 경우, 도 5 및 6에서와 같이, 상기한 반응성 분산제로부터의 미반응 에폭시 화합물 제거로 이루어진 추가의 정제 단계를 시작한다. 이 정제 단계는 에폭시 화합물 첨가 후 응집물 및 고체 재료의 덩어리 형성을 피하기 위해 특히 중요하다(이하 참조).

[0067] 에폭시 상용성 재료

[0068] 에폭시 상용성 재료는 에폭시 수지와 상용성인 작용성 그룹 또는 그룹들을 함유하는 임의의 에폭시-작용성 재료이다. 하나의 예는 상표명 HyPox™ RK84(도 5) 및 상표명 HyPox RA1340(도 6)으로 CVC 써모셋 스페셜티즈(Moorestown, NJ)에서 에폭시 수지와의 혼합물로서 시판되는 에폭사이드-작용화 에폭시/엘라스토머 부가물이다. 상기한 HyPox 엘라스토머는 에폭시 상용성 단량체 아크릴로니트릴을 함유한다. 기타 예는 에폭시 상용성 공단량체, 예를 들어, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트를 함유하는 에폭시-작용성 폴리아크릴레이트를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0069] 아민 화합물 + 에폭사이드-작용화 반응성 분산제 + 에폭시 화합물, 캡슐화되지 않은 입자의 형성

[0070] 아민 화합물을 에폭사이드-작용화 분산제와 반응시킨 후, 캡슐화되지 않은 잠재성 하드너 입자의 형성은 에폭시 화합물 첨가로 시작한다. 에폭시 화합물의 용액을 에폭시 수지 용액의 일정한 연속 첨가를 허용하는 장치, 예를 들어, 시린지 펌프 또는 연동 펌프 등을 사용하여 약 5분 내지 6시간, 바람직하게는 약 10분 내지 4시간, 가장 바람직하게는 약 15분 내지 2시간에 걸쳐 아민 화합물-분산 안정제의 교반된 가열 용액에 서서히 첨가한다. 에폭시 화합물의 양은, 아민 화합물, 반응성 분산제 및 에폭시 화합물의 배합된 중량을 기준으로 하여, 약 10 내지 90%(w/w), 바람직하게는 약 30 내지 85%(w/w), 가장 바람직하게는 약 50 내지 80%(w/w)이다. 한 예에서, 반응성 분산제 및 아민의 용액을 불활성 대기하에 가열하면서 진탕시키고, 소정의 시간 후, 에폭시 화합물의 용액을 소정의 시간 동안 첨가한다. 원래의 투명한 용액은 에폭시 화합물이 반응하기 시작함에 따라 불투명해진다. 반응이 진행함에 따라, 반응 시스템의 불투명도는 결국 생성되는 독특한 유백색 혼탁 분산액과 함께 점차적으로 증가한다.

[0071] 출발 재료의 반응 온도 및 농도가 너무 높을 경우, 응집물은 적합한 양의 반응성 분산제의 존재하에서도 쉽게 형성될 수 있다. 따라서, 본 발명에 사용될 수 있는 반응 온도는 통상적으로 40℃ 내지 90℃, 바람직하게는 50℃ 내지 80℃이고, 출발 재료, 즉 아민 화합물, 반응성 분산제 및 에폭시 화합물의 농도는 통상적으로 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%이다. 일반적으로, 부가물의 입자 크기는 출발 재료의 증가된 농도에 따라 증가하지만, 반응성 분산제의 증가된 농도에 따라 감소한다.

[0072] 캡슐화

[0073] 이후, 캡슐화물 또는 보호용 쉘의 각 층을 하나 이상의 연속 단계로 입자에 도포하는 캡슐화를 수행한다. 구형 경화제를 캡슐화하는 각종 공지된 방법을 본 발명에 사용할 수 있다. 하나의 양태에서, 부가물 입자를 캡슐화제와 단계적(step-wise)으로 반응시켜 둘 이상의 보호용 쉘을 형성할 수 있는데, 여기서 상기한 캡슐화제는 다작용성 이소시아네이트 화합물 또는 다작용성 이소시아네이트 화합물과 다작용성 에폭시 화합물의 혼합물 또는 다작용성 이소시아네이트와 에폭시 상용성 화합물(예: 아크릴로니트릴)의 혼합물 또는 다작용성 이소시아네이트, 에폭시 화합물 및 에폭시 상용성 화합물의 혼합물로 구성된다. 적합한 다작용성 이소시아네이트 화합물은 톨루엔 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 수소화 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 수소화 크실릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 트리페닐에탄 트리이소시아네이트, 이러한 화합물 및 기타 활성 수소-함유 화합물의 첨가로 형성된 다작용성 이소시아네이트 화합물 및 이들의 임의의 혼합물의 단핵 종 및 다핵 종을 포함한다.

[0074] 다작용성 에폭시의 대표적인 예는 메틸렌 비스글리시딜 아닐린, HELOXY™ Modifier 48(헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals) 제품), Toagosei GP-301 그래프트 폴리메틸메타크릴레이트-g-에폭시 개질된 아크릴레이트 중합체 및 아크릴로니트릴(에폭시 상용성 공단량체)을 함유하는 다작용성 에폭시를 포함하지만, 기타 다작용성 에폭시도 포함시켜야 한다.

[0075] 캡슐화되지 않은 입자를 캡슐화하는데 사용되는 캡슐화제의 양은 경화제 마스터배치의 저장 안정성 및 경화성에 영향을 미친다. 동일한 입자의 첨가 생성물로, 증가된 양의 캡슐화제는 저장 안정성을 향상시키지만 경화성은 저하시킨다. 따라서, 직경 약 0.1㎛ 내지 30㎛인 부가물 입자의 경우, 캡슐화제는 코어 입자 대 캡슐화제 약 50:50 내지 95:5(w/w), 바람직하게는 코어 입자 대 캡슐화제 약 60:40 내지 90:10(w/w), 가장 바람직하게는 코어 입자 대 캡슐화제 약 70:30 내지 90:10(w/w)의 비로 사용된다. 추가로, 캡슐화제가 이소시아네이트 화합물과 에폭시 화합물 또는 이소시아네이트 화합물과 에폭시 상용성 화합물의 혼합물일 경우, 에폭시 화합물의 양은 이소시아네이트 화합물 대 에폭시 화합물 약 1:99 내지 99:1(w/w), 바람직하게는 이소시아네이트 화합물 대 에폭시 화합물 약 60:40 내지 99:1(w/w), 가장 바람직하게는 이소시아네이트 화합물 대 에폭시 화합물 약 80:20 내지 99:1(w/w)의 비로 사용된다. 추가로, 캡슐화제가 이소시아네이트, 에폭시 화합물 및 에폭시 상용성 화합물의 혼합물일 경우, 에폭시 화합물의 양은 이소시아네이트 화합물 대 에폭시 화합물 약 1:99 내지 99:1(w/w), 바람직하게는 이소시아네이트 화합물 대 에폭시 화합물 + 에폭시 상용성 화합물 약 60:40 내지 99:1(w/w), 가장 바람직하게는 이소시아네이트 화합물 대 에폭시 화합물 약 80:20 내지 99:1(w/w)의 비로 사용된다. 따라서, 저장 안정성과 경화성 사이의 절충안은 부가물 입자의 크기에 따라 변하고, 입자 크기가 더 작아지면 동일한 방출 또는 장벽 특성을 달성하기 위해서는 더 많은 양의 쉘 형성 재료, 예를 들어, 다작용성 이소시아네이트를 필요로 한다.

[0076] 하나의 양태에서, 입자 형성 반응이 완료되면, 캡슐화되지 않은 입자를 여과에 의해 반응 매질로부터 분리한 다음, 새로운 용매로 세척한다. 이어서, 입자를 캡슐화한다.

[0077] 마스터배치

[0078] 일반적으로, 마스터배치를 형성하기 위해, 캡슐화 입자를, 상기 입자와 에폭시 수지의 배합된 중량을 기준으로 하여, 약 5 내지 90%(w/w), 바람직하게는 상기 입자와 액체 에폭시 화합물의 배합된 중량을 기준으로 하여, 약 15 내지 80%(w/w), 가장 바람직하게는 상기 입자와 액체 에폭시 화합물의 배합된 중량을 기준으로 하여, 약 20 내지 70%(w/w) 범위로 에폭시 수지에 균일하게 분산시킨다.

[0079] 하나의 양태에서, 에폭시 수지는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 노볼락 에폭시 등의 하나 이상의 에폭시 수지일 수 있다.

[0080] 하나의 양태에서, 2차 입자의 형성을 피하기 위해, 예를 들어, 3-롤 밀로 블렌딩하여 캡슐화 입자를 1차 입자로서 에폭시 수지에 기계적으로 분산시킨다.

[0081] 또 다른 양태에서, 캡슐화 공정을 완료한 후, 가열 및 교반을 정지하고, 에폭시 수지를 분산액에 첨가한다. 에폭시 수지가 분산액에 균일하게 분포되도록 혼합물을 다시 충분히 교반한다. 이어서, 용매를 진공 증류 등을

사용하여 제거하여 총 고체 함량이 약 60 내지 100%(w/w), 바람직하게는 약 70 내지 100%(w/w), 가장 바람직하게는 약 80 내지 100%(w/w)가 되도록 한다. 이어서, 입자를 당해 분야의 숙련가에게 공지된 기술, 예를 들어, 3-롤 밀 등을 사용하여 추가로 에폭시 수지에 분산시킨다.

[0082] 또 다른 양태에서, 반응이 완료되면, 고체 함량 100%(w/w)가 되도록 용매를 진공 증류로 제거한다. 이어서, 고체 입자를 에폭시 수지에 첨가하고, 입자를 당해 분야의 숙련가에게 공지된 기술, 예를 들어, 3-롤 밀 등을 사용하여 에폭시 수지에 추가로 분산시킨다.

[0083] 또 다른 양태에서, 반응이 완료되면, 입자의 분산액을 여과하여 입자를 분리한다. 새로운 용매를 사용하여 입자의 표면에 부착된 미반응 출발 재료를 세척한다. 이어서, 에폭시 수지를 고체 입자에 첨가하고, 혼합물을 당해 분야의 숙련가에게 공지된 기술, 예를 들어, 3-롤 밀 등을 사용하여 추가로 분산시킨다.

[0084] 본원에 기술된 접착제 조성물은 전도성 접착제, 복합체, 성형 컴파운드, 이방성 전도성 필름(ACF) 접착제, 비-랜덤 어레이 ACF, 비-전도성 접착제 필름(NCF), 피복물, 캡슐화제, 언더필 재료, 납-부재 땜납 등을 포함하는 각종 용도에 유용할 수 있다.

[0085] 이상, 본 발명을 상세히 설명하였고, 하기에서는 비제한적인 실시예를 들어 본 발명을 예시한다:

[0086] **실시예:**

[0087] **캡슐화되지 않은 코어 입자의 형성 실시예:**

[0088] 실시예 1. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(1)

[0089] 시판 재료 HyPox RK84[CVC 써모셋 스페셜티즈의 시판 재료, 및 비스페놀 A 에폭시 수지 및 이의 부가물과 CTBN의 혼합물(도 5)]를 분산 안정제로서 사용했다. PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 0.93g의 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸 및 48g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징시켰다. 1시간 후, 3.39g(0.019당량)의 DER™ 332(다우 케미칼(Dow Chemical) 제품) 및 3.4g의 MIBK의 용액을 20분에 걸쳐 적가한 후, 반응물을 300rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반했다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액을 반응기로부터 배출시키고, 원심분리하고, MIBK로 세척하고, 증발 건조시켜 3.6g(60.4% 수율)의 생성물을 수득했다. 소적의 분산액을 희석시켜 유리 슬라이드 상에 피복시킨 후, 실온에서 진공하에 건조시켰다. 건조된 샘플을 금 박층으로 스퍼터링하고, 이의 주사 전자현미경 사진은 Hitachi S-2460N 주사 전자현미경을 사용하여 수득했다.

[0090] 실시예 2. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(2)

[0091] CVC 써모셋 스페셜티즈 HyPox™ RK84로부터 분리된 CTBN-에폭시 부가물을 분산 안정제로서 사용했다. 재료를 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 메탄올로 침전시키고, 당해 공정을 2회 더 반복하여 부가물을 수득했다. 캡슐화되지 않은 코어 입자(2)는 0.51g의 CTBN-에폭시 부가물, 1.63g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸, 3.51g(0.02당량)의 DER™ 332 및 51g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성하여 4.4g(78% 수율)의 입자를 수득했다.

[0092] 실시예 3. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RA1340으로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(3)

[0093] 시판 재료 HyPox RA1340[CVC 써모셋 스페셜티즈의 시판 재료, 및 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 및 이의 부산물과 CTBN의 혼합물(도 6)]을 분산 안정제로서 사용했다. 마이크로캡슐 코어(3)은 1.15g의 상기한 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸, 2.87g(0.0164당량)의 DER™ 332 및 51g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성하여 1.2g(21.2% 수율)의 입자를 수득했다.

[0094] 실시예 4. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RA1340으로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(4)

[0095] CVC 써모셋 스페셜티즈 HyPox™ RA1340으로부터 분리된 CTBN-에폭시 부가물을 분산 안정제로서 사용했다. 부가

물은 먼저 재료를 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 메탄올로 침전시키고, 당해 공정을 2회 더 반복하여 수득했다. 캡슐화되지 않은 코어 입자(4)는 0.53g의 CTBN-부가물, 1.65g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332 및 51g의 MIBK로부터 실시예 1에 기술된 절차를 사용하여 합성하여 2.6g(45.9% 수율)의 입자를 수득했다.

[0096] 실시예 5. 2-에틸-4-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(5)

[0097] 캡슐화되지 않은 코어 입자(5)는 0.57g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 2.20g(0.02mol)의 2-에틸-4-메틸이미다졸, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332 및 63g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성하여 0.7g(11.2% 수율)의 입자를 수득했다.

[0098] 실시예 6. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RA1340으로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(6)

[0099] 캡슐화되지 않은 코어 입자(6)은 0.26g의 실시예 4의 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332 및 50g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성하여 1.6g(26.9% 수율)의 입자를 수득했다.

[0100] 실시예 7. 2-에틸-4-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(7)

[0101] 캡슐화되지 않은 코어 입자(7)은 0.57g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 2.20g(0.02mol)의 2-에틸-4-메틸이미다졸, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332 및 56g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성하고, 반응물을 300rpm에서 16.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반하여 2.5g(40% 수율)의 입자를 수득했다.

[0102] 실시예 8. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(8)

[0103] 마이크로캡슐 코어(8)은 0.52g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332 및 51g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 300rpm에서 16시간 동안 아르곤 대기하에 교반하여 4.0g(71% 수율)의 입자를 수득했다.

[0104] 실시예 9. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(9)

[0105] 캡슐화되지 않은 코어 입자(9)는 0.52g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332 및 52g의 MIBK로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반하여 4.18g(74% 수율)의 입자를 수득했다.

[0106] 실시예 10. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(10)

[0107] 캡슐화되지 않은 코어 입자(10)은 0.52g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸 및 37.3g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)으로부터 합성했다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징시켰다. 1시간 후, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332(다우 케미칼 제품) 및 3.5g의 MIBK의 용액을 15분에 걸쳐 적가한 후, 반응물을 1000rpm에서 1시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 이후, 10g의 헵탄을 1시간에 걸쳐 적가했다. 반응물을 추가의 4시간 동안 1000rpm에서 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액을 배출시키고, 원심분리하고, MIBK로 세척하고, 증발 건조시켜 2.1g(37% 수율)의 건조된 입자를 수득했다.

[0108] 실시예 11. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(11)

[0109] 캡슐화되지 않은 코어 입자(11)을 0.52g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 1.64g(0.02mol)의 2-메틸이미다졸 및 37.3g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)으로부터 합성했다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징시켰다. 1시간 후, 3.5g(0.02당량)의 DER™ 332(다우 케미칼 제품) 및 3.5g의 MIBK의 용액을 15분에 걸쳐

적가한 후, 반응물을 1000rpm에서 1시간 동안 아르곤 대기하에 교반시킨 후, 3g의 헵탄을 1시간에 걸쳐 적가했다. 반응물을 4시간 동안 1000rpm에서 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액을 배출시키고, 원심분리하고, MIBK로 세척하고, 증발 건조시켜 3.0g(53% 수율)의 건조된 입자를 수득했다.

[0110] 실시예 12. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(12)

[0111] 캡슐화되지 않은 코어 입자(12)는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 1.05g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량) 및 MIBK 51g으로부터 실시예 1의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 교반시켜 입자 4.4g(71% 수율)을 수득했다.

[0112] 실시예 13. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(13)

[0113] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), 헵탄 5.1g, 4-메틸-2-펜탄온(MIBK) 42.3g을 충전시켰다. 반응 플라스크를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징시켰다. 1시간 후, DER™ 332(다우 케미칼 제품) 3.5g(0.02당량)과 MIBK 3.6g의 용액을 15분에 걸쳐 적가하고, 이어서 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액을 배출시키고, 원심분리하고, MIBK로 세척하고, 증발 건조시켜 입자 3.4g(60% 수율)을 수득했다.

[0114] 실시예 14. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 "정제된" HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(14)

[0115] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), 헵탄 5.1g 및 4-메틸-2-펜탄온(MIBK) 46.8g을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징하고, 1시간 동안 300rpm에서 교반시켰다. DER™ 332(다우 케미칼 제품) 3.5g(0.02당량)과 MIBK 3.5g의 용액을 15분에 걸쳐 적가하고, 이어서 반응물을 300rpm에서 1시간 동안 및 이어서 1000rpm에서 추가로 5시간 동안 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액을 배출시키고, 원심분리하고, MIBK로 세척하고, 증발 건조시켜 입자 3.2g(57% 수율)을 수득했다.

[0116] 실시예 15. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(15)

[0117] 캡슐화되지 않은 코어 입자(15)는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.51g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량), 헵탄 15.3g 및 MIBK 34g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켜 입자 4.5g(80% 수율)을 수득했다.

[0118] 실시예 16. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(16)

[0119] 캡슐화되지 않은 코어 입자(16)은 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량), 헵탄 2.6g 및 MIBK 49g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성하고, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켜 입자 2.4g(42.4% 수율)을 수득했다.

[0120] 실시예 17. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(17)

[0121] 캡슐화되지 않은 코어 입자(17)은 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량), 헵탄 10.2g 및 MIBK 41g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켜 입자 3.9g(69% 수율)을 수득했다.

[0122] 실시예 18. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(18)

[0123] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol) 및 4-메틸-2-펜탄온(MIBK) 47.3g을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 반응물을 300rpm에서 1시간 동안 교반시킨 후, DER™ 332(다우 케미칼 제품) 3.5g(0.02당량)과 MIBK 3.5g의 용액을 15분에 걸쳐 적가하고, 이어서 반응물을 300rpm에서 1시간 동안 및 이어서 1000rpm에서 추가로 5시간 동안 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액을 배출시키고, 원심분리하고, MIBK로 세척하고, 증발 건조시켜 입자 4.53g(80% 수율)을 수득했다.

[0124] 실시예 19. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(19)

[0125] 캡슐화되지 않은 코어 입자(19)는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.51g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량) 및 MIBK 51g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성하고, 반응물을 1500rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켜 입자 4.05g(71.5% 수율)을 수득했다.

[0126] 실시예 20. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(20)

[0127] 캡슐화되지 않은 코어 입자(20)은 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 43g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성하고, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 교반시켜 입자 4.05g(71.5% 수율)을 수득했다.

[0128] 실시예 21. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(21)

[0129] 캡슐화되지 않은 코어 입자(21)은 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.51g, 2-메틸이미다졸 1.65g(0.02mol), DER™ 332 3.5g(0.02당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 43g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 16시간 동안 교반시켜 입자 3.6g(64% 수율)을 수득했다.

[0130] 실시예 22. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(22)

[0131] 캡슐화되지 않은 코어 입자(22)는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.51g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.85g(0.022당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 43g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켜 입자 4.95g(82.3% 수율)을 수득했다. 분산액의 소적을 MIBK로 희석시키고, 유리 슬라이드 위에 피복하고, 진공하에 실온에서 건조시켰다. 건조된 샘플을 금 박층으로 스퍼터링하고, 이의 전자현미경사진(도 1 및 도 2)을 Hitachi S-2460N 주사 전자현미경으로 찍었다.

[0132] 실시예 23. 2-메틸이미다졸, DGEBA 및 HyPox™ RK 84로부터의 캡슐화되지 않은 코어 입자의 합성(23)

[0133] 캡슐화되지 않은 코어 입자(23)은 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.51g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.85g(0.022당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 42g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 16시간 동안 교반시켜 입자 4.49g(74.7% 수율)을 수득했다.

[0134] 캡슐화되지 않은 코어 입자의 캡슐화 실시예

[0135] 실시예 24. 2-메틸이미다졸, DGEBA, HyPox™ RK 84 및 MDI로부터 캡슐화된 입자의 합성(24)

[0136] 마이크로캡슐 코어는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.85g(0.022당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 42g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 분산액의 소적을 제거하고, MIBK로 희석하고, 유리 슬라이드 상에 피복하고, 진공하에 실온에서 건조시켰다. 건조된 샘플을 금 박층으로 스퍼터링 피복하고, 전자현미경사진을 Hitachi S-2460N 주사 전자현미경으로 찍었다. 캡슐화는 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(가장 통상적으로 MDI로서 지칭됨) 1.56g(0.0125당량)과 MIBK 14.1g의 용액을 110분에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이어서 반응물을 1000rpm에서 15시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 분산액의 소적을 건조시키고, 이의 FT-IR 스펙트럼은 이소시아네이트 잔기의 완전한 전환을 나타냈다. 모든 이소시아네이트가 소모되었음을 확인한 후, 분산액 소적을 제거하고, 추가의 MIBK로 희석시키고, 유리 슬라이드 상에 피복시키고, 진공하에 실온에서 건조시켰다. 건조된 샘플을 금 박층으로 스퍼터링하고, 이의 전자현미경사진을 Hitachi S-2460N 주사 전자현미경으로 찍었다(도 3 및 도 4).

[0137] 실시예 25. 2-메틸이미다졸, DGEBA, Hypox™ RK 84, MDI 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)으로부터 마이크로캡슐의 합성(25)

[0138] 마이크로캡슐 코어는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.51g, 2-메틸렌이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.85g(0.022당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 42g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성하고, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 캡슐화는 MDI 1.4g(0.0112당량), 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 0.16g(0.00038당량) 및 MIBK 14.1g의 용액을 110분에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이어서 반응물을 1000rpm에서 15시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 분산액의 소적을 건조시킨 후, 이의 FT-IR 스펙트럼을 통해 이소시아네이트 잔기가 완전히 전환되었음을 알 수 있다.

[0139] 실시예 26. 2-메틸이미다졸, DGEBA, HyPOx™ RK 84 및 MDI로부터 마이크로캡슐의 합성(26)

[0140] 마이크로캡슐 코어는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.86g(0.022당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 42g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성했다. 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. MDI 1.57g(0.0125당량)과 MIBK 14.1g의 용액을 90분에 걸쳐 적가하여 캡슐화하고, 이어서 반응물을 1000rpm에서 15시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 분산액의 소적을 건조시킨 후, 이의 FT-IR 스펙트럼을 통해 이소시아네이트 잔기가 완전히 전환되었음을 알 수 있다.

[0141] 실시예 27. 2-메틸이미다졸, DGEBA, Hypox™ RK 84, MDI 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)으로부터 마이크로캡슐의 합성(27)

[0142] 마이크로캡슐 코어는 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 0.52g, 2-메틸이미다졸 1.64g(0.02mol), DER™ 332 3.85g(0.022당량), 헵탄 7.6g 및 MIBK 43g으로부터 실시예 13의 공정을 사용하여 합성하고, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 캡슐화는 MDI(시그마 알드리치(Sigma Aldrich) 제품) 2.8g(0.0223당량), 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 0.35g(0.0033당량) 및 MIBK 14.1g의 용액을 240분에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이어서 반응물을 1000rpm에서 15시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0143] 실시예 28. 2-메틸이미다졸, DGEBA, Hypox™ RK 84, MDI 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)으로부터 마이크로캡슐의 합성(28)

[0144] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물 1.03g, 2-메틸이미다졸 3.28g(0.04mol), 헵탄 15.2g 및 4-메틸-2-펜탄온(MIBK) 76g을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 1시간 후, DER™ 332(다우 케미칼 제품) 7.7g(0.044당량)과 MIBK 7.7g의 용액을 40분에 걸쳐 적가하고, 이어서 반응물을

1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 분산액의 소적을 희석시키고, 유리 슬라이드 상에 피복하고, 진공 오븐에서 실온으로 건조시켰다. 건조된 샘플을 Au 박층으로 스퍼터링하고, 주사 전자현미경사진을 찍었다. 캡슐화는 MDI 2.8g(0.0223당량), 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 0.32g(0.003당량) 및 MIBK 28.2g의 용액을 240분에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이어서 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0145] 실시예 29. 2-메틸이미다졸, DGEBA, HyPox™ RK 84L, Desmodur® W 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린)으로부터 마이크로캡슐의 합성(29)

[0146] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 2.09g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 6.56g(0.08mol)의 2-메틸이미다졸 및 183g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 1시간 후, 15.4g(0.088당량)의 DER™ 332(다우 케미칼의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(DGEBA)) 및 18.7g의 MIBK의 용액을 1시간에 걸쳐 적가한 후, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 입자를 중력하에 침전시켜 상청액 액체가 경사 제거되도록 했다. 입자를 MIBK에 재분산시켰다. 잔류 분산액을 작은 세공 크기 멤브레인 필터를 통해 여과했다. 입자를 MIBK에 재분산시킨 후, 30㎛ 세공 크기 필터를 통해 여과하여 대형 입자 및 응집물을 제거했다. 생성되는 분산액의 소수의 액적을 건조시키고, 금으로 스퍼터링하고, SEM에 로딩하였다. 이의 현미경 사진은 입자가 캡슐화 단계로 진행하도록 허용되기에 적당한 품질이었음을 보여준다. 분산액의 고체 함량은 9.84%(w/w)에서 측정되었다. 총 분산액의 수율은 84.4g이었다.

[0147] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 0.83g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 10.3g의 MIBK 및 정제된 분산액을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 여기에, 17g의 헵탄을 1시간에 걸쳐 적가했다. 캡슐화는 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스(Bayer MaterialScience)로부터의 액체 지환족 디이소시아네이트), 0.19g(0.002당량)의 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0148] 실시예 30(예측). 2개의 쉘 재료로 구성된 마이크로캡슐의 합성

[0149] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에 2.09g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 6.56g(0.08mol)의 2-메틸이미다졸 및 183g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 1시간 후, 15.4g(0.088당량)의 DER™ 332(다우 케미칼 제품) 및 18.7g의 MIBK의 용액을 1시간 동안 적가한 후, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 입자를 중력하에 침전시켜 상청액 액체가 경사 제거되도록 했다. 입자를 MIBK에 재분산시켰다. 잔류 분산액을 작은 세공 크기 멤브레인 필터를 통해 여과했다. 입자를 MIBK에 재분산시킨 후, 30㎛ 세공 크기 필터를 통해 여과하여 대형 입자 및 응집물을 제거했다.

[0150] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에 0.83g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 10.3g의 MIBK 및 정제된 분산액을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 여기에, 17g의 헵탄을 1시간에 걸쳐 적가했다. 제1 쉘 층을 갖는 캡슐화는 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스 제품), 0.19g(0.002당량)의 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0151] 제2 쉘 층은 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스 제품), 0.19g(0.002당량)의 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간에 걸쳐 적가하여 형성하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0152] 실시예 31(예측), 2개의 쉘 재료로 구성되고, 최외각 쉘 재료가 에폭시 상용성 재료로 구성되는 마이크로캡슐의

합성

[0153] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 2.09g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 6.56g(0.08mol)의 2-메틸이미다졸 및 183g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 1시간 후, 15.4g(0.088당량)의 DER™ 332(다우 케미칼 제품) 및 18.7g의 MIBK의 용액을 1시간 에 걸쳐 적가한 후, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 입자를 중력하에 침전시켜 상청액 액체가 경사 제거되도록 했다. 입자를 MIBK에 재분산시켰다. 잔류 분산액을 작은 세공 크기 멤브레인 필터를 통해 여과했다. 입자를 MIBK에 재분산시킨 후, 30㎛ 세공 크기 필터를 통해 여과하여 대형 입자 및 응집물을 제거했다.

[0154] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에 0.83g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 10.3g의 MIBK 및 정제된 분산액을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 여기에, 17g의 헵탄을 1시간에 걸쳐 적가했다. 제1 쉘 층 캡슐화는 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스 제품), 0.19g(0.002당량)의 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0155] 제2 쉘 층은 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스 제품), 1.9g의 CVC 써모셋 머티리얼즈 HyPox™ RA1340 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간 동안 적가하여 형성하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0156]

[0157] 실시예 32(예측), 2개의 쉘 재료로 구성되고, 최외각 쉘 재료가 에폭시 상용성 재료로 구성된 마이크로캡슐의 합성

[0158] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 2.09g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 6.56g(0.08mol)의 2-메틸이미다졸 및 183g의 4-메틸-2-펜탄온(MIBK)을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 1시간 후, 15.4g(0.088당량)의 DER™ 332(다우 케미칼 제품)와 18.7g의 MIBK의 용액을 1시간에 걸쳐 적가한 후, 반응물을 1000rpm에서 6시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다. 유백색 분산액이 형성되었다. 입자를 중력하에 침전시켜 상청액 액체가 경사 제거되도록 했다. 입자를 MIBK에 재분산시켰다. 잔류 분산액을 작은 세공 크기 멤브레인 필터를 통해 여과했다. 입자를 MIBK에 재분산시킨 후, 30㎛ 세공 크기 필터를 통해 여과하여 대형 입자 및 응집물을 제거했다.

[0159] PTFE 플루오로중합체 반달형 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 적가 깔때기 및 아르곤 기체 유입구가 장착된 3구 환저 플라스크에, 0.83g의 실시예 2의 CTBN-에폭시 부가물, 10.3g의 MIBK 및 정제된 분산액을 충전시켰다. 반응기를 80℃ 욕에 위치시키고, 아르곤으로 퍼징했다. 여기에, 17g의 헵탄을 1시간에 걸쳐 적가했다. 캡슐화는 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스 제품), 0.19g(0.002당량)의 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간에 걸쳐 적가하여 개시하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0160] 제2 쉘 층은 1.9g(0.0145당량)의 Desmodur® W(바이엘 머터리얼사이언스 제품), 1.9g의 Toagosei GP-301 그래프트 폴리아크릴레이트, 0.19g(0.002당량)의 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 18.9g의 MIBK의 용액을 4시간에 걸쳐 적가하여 형성하고, 이 후, 반응물을 1000rpm에서 12.5시간 동안 아르곤 대기하에 교반시켰다.

[0161] 마스터배치의 제조 실시예:

[0162] 실시예 33. 실시예 24의 입자로부터 마스터배치의 제조

[0163] 실시예 24의 입자의 분산액을 50℃에서 진공하에 증발시켜 황색 고체를 수득하고, 막자사발로 분쇄하고, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르에 입자 대 에폭시 수지 35:65(w/w)의 비로 첨가했다. 혼합물을 3-롤 밀을 사용하여

20분 동안 분산시켜 크림빛 황색 분산액을 수득했다.

[0164] 실시예 34. 실시예 28의 입자로부터 마스터배치의 제조

[0165] 실온에서, 10g의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르를 입자의 분산액을 함유하는 실시예 28의 반응 혼합물에 첨가하고, 3시간 동안 교반했다. 용매를 진공하에 31℃에서 고체 함량 86%(w/w)로 제거했다. 이로부터, 12.86g을 제거하고, 추가의 7.90g의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 혼합했다. 이어서, 혼합물을 3-롤 밀을 사용하여 추가로 3분 동안 처리하여 크림빛 황색 분산액을 수득했다.

[0166] 성능 결과:

[0167] 내용매성 시험을 위해, 혼합물은 입자, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 및 MIBK를 4:50:46(w/w)의 비로 배합하여 제조했다. 이어서, 혼합물을 40℃ 오일 욕에 위치시키고, 점도 변화를 시각적으로 모니터링했다. 결과는 이하 표 1에 제시한다. 상기 혼합물의 분액을 박막으로서 유리 슬라이드 상에 피복시키고, 실온에서 진공하에 건조시켰다. DSC 극소량은 30 내지 250℃의 온도 범위, 가열 속도 5℃/분을 사용하는 TA 기기 Q10 시차 주사 열량계를 사용하여 수득하고, 질소 대기하에 수행했다. 결과는 이하 표 1에 제시한다.

*표 1*

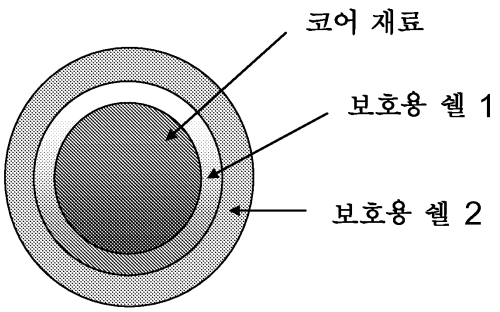
[0168] 캡슐화되지 않은 입자 및 캡슐화된 입자의 내용매성 및 DSC 결과

| 캡슐화되지 않은 입자 및 캡슐화된 입자의 내용매성 및 DSC 결과 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 입자 | 캡슐화되지 않음/캡슐화됨 | 내용매성 | DSC | |
| | | 겔화 시간(h) | $T_{최대}$(발열, ℃) | H(J/g) |
| 22 | 캡슐화되지 않음 | 14 | 105 | 297 |
| 24 | 캡슐화됨 | 120 | 119 | 330 |
| 25 | 캡슐화됨 | 170 | 124 | 307 |
| 27 | 캡슐화됨 | 240 | 142 | 200 |
| 28 | 캡슐화됨 | 190 | 124 | 218 |

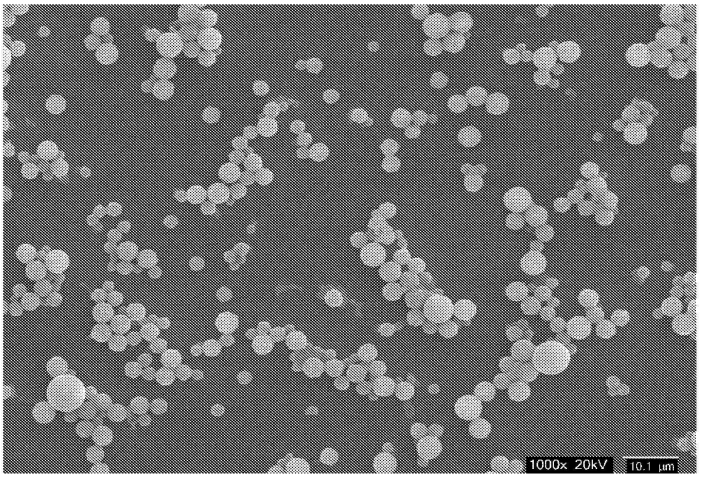
[0169] 본 발명은 상세히 이의 특정 양태를 참조로 기술되고, 다수의 변동 및 변형이 다음 특허청구범위의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않고 가능하다는 것이 당해 분야의 숙련가에게 명백하다.

## 도면

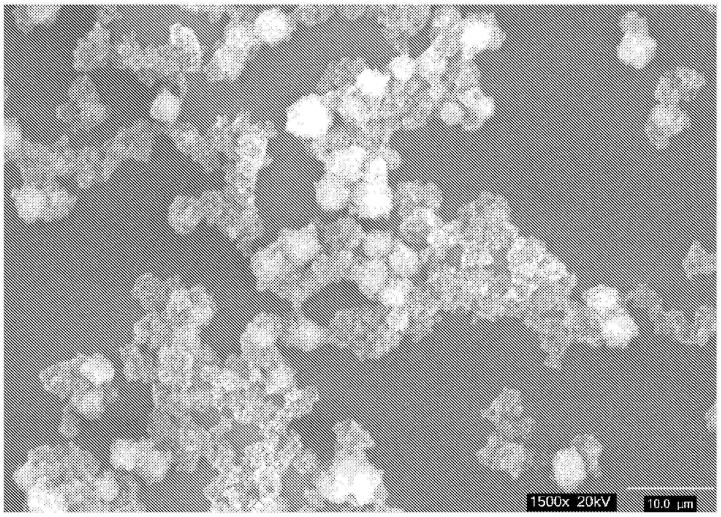
### 도면1



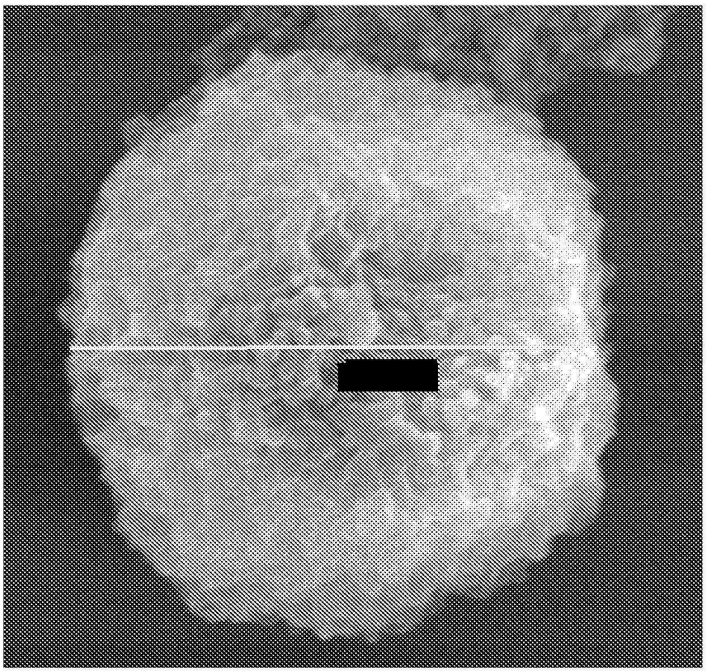
도면2



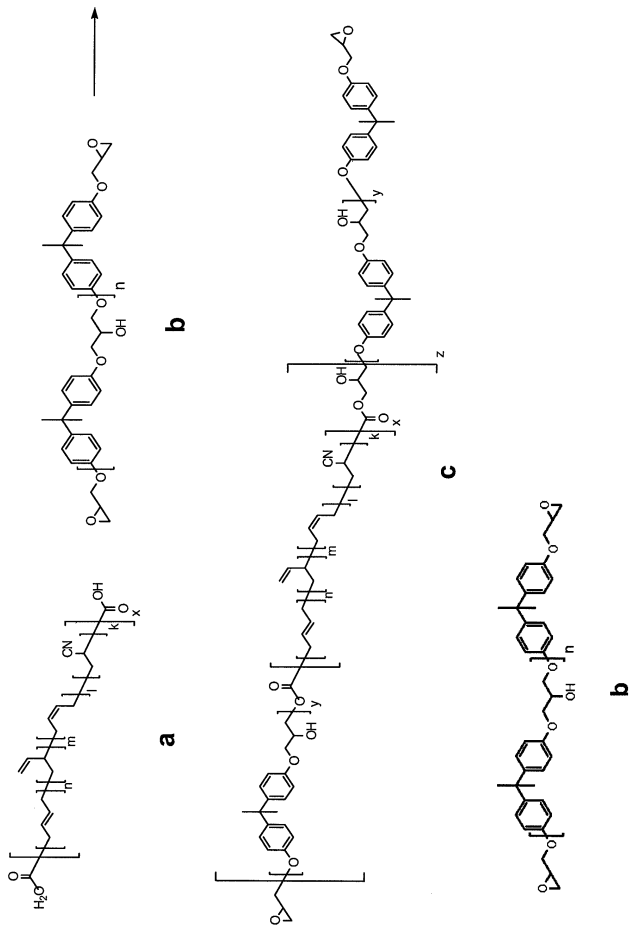

도면3



도면4



도면5



도면6

