



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0064711  
(43) 공개일자 2012년06월19일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08G 73/06 (2006.01) C07D 207/448 (2006.01)<br/>C08L 79/04 (2006.01) C09J 179/04 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7010369(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2004년04월30일<br/>심사청구일자 2012년04월23일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2005-7021073<br/>원출원일자(국제) 2004년04월30일<br/>심사청구일자 2009년04월21일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년04월23일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2004/013204</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2004/099331<br/>국제공개일자 2004년11월18일</p> <p>(30) 우선권주장 60/468,037 2003년05월05일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>어드밴스드 어플라이드 어드히시브즈<br/>미국, 캘리포니아 92131, 샌 디에고, 윌로우 크릭 로드 10080</p> <p>(72) 발명자<br/>미조리, 파하드 지.<br/>미국, 캘리포니아 91941, 라 메사, 아파트 38, 스프링 스트리트 4341<br/>더스햄, 스테펜 엠.<br/>미국, 캘리포니아 92129, 샌 디에고, 트루만 스트리트 9097</p> <p>(74) 대리인<br/>강명구</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

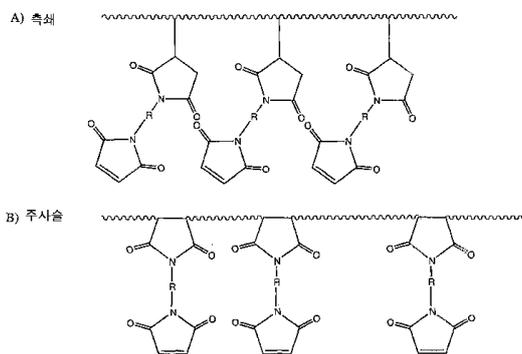
(54) 발명의 명칭 **이미드-연결된 말레이미드 및 폴리말레이미드 화합물**

**(57) 요약**

본원 발명은 말레이미드 열경화성 성능의 이미드-연장된 모노-, 비스-, 또는 폴리말레이미드 화합물의 편입을 통하여 현저히 개선될 수 있다는 발견에 기초된다. 이러한 이미드-연장된 말레이미드 화합물은 아민 종결된 화합물을 제공하기 위하여 적절한 디아민과 적절한 무수물의 축합에 의하여 용이하게 제조된다. 이후 이러한 화합물은 과량의 말레이 무수물과 축합되어 이미드-연장된 말레이미드 화합물(3)을 산출한다.

**대표도 - 도3**

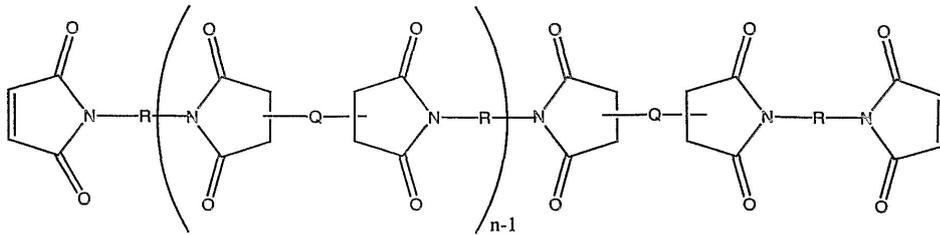
다중-말레이미드 작용기 이미드-연장된 폴리머



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

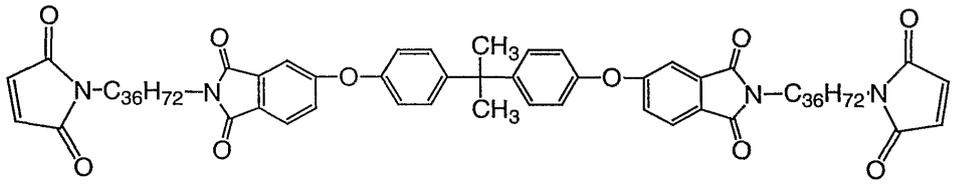
다음의 구조를 가지는 이미드-연장된 비스말레이미드(imide-extended bismaleimide):



여기서:

R과 Q 각각은 치환체로 치환되거나 치환되지 않은 방향족 및 헤테로방향족 부분으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 상기 치환체는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알키닐, 하이드록시, 옥소, 알콕시, 메르캅토, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 사이클로알킬, N, O, 또는 S 중 적어도 하나를 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub> 헤테로사이클릭, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴, N, O, 또는 S 중 적어도 하나를 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub> 헤테로아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴옥시, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 할로알킬, 시아노, 니트로, 니트론, 아미노, 아미도, -C(O)H, -C(O)-, -C(O)-, -S-, -S(O)<sub>2</sub>, -OC(O)-O-, -NR-C(O), -NR-C(O)-NR, 및 -OC(O)-NR로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> 아실, C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> 옥시아실, 카르복실, 카바메이트, 술폰닐, 술폰아미드, 및 술폰릴로 구성된 군으로부터 선택되며;

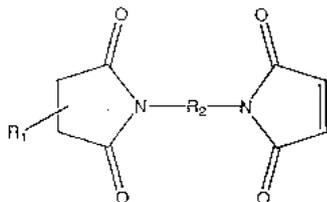
n은 다음의 이미드-연장된 비스말레이미드가 아님을 조건으로 하여, 1 내지 10의 정수이며



여기서 Q는 2가 그룹(divalent group)이며, 방향족 또는 헤테로방향족은 각각 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지며, 헤테로방향족은 질소, 산소, 및 황으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함함.

**청구항 2**

다음의 구조를 가지는 모노말레이미드:



여기서:

R<sub>1</sub>은 1가(monovalent)의 치환되거나 치환되지 않은 지방족 및 방향족 부분으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R<sub>2</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 지방족 및 방향족 부분으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며,

여기서  $R_1$  및  $R_2$  가 동시에 지방족인 경우는 제외하며,

여기서 치환된 지방족 또는 방향족 부분은  $C_1$ - $C_{12}$  알킬,  $C_2$ - $C_{12}$  알케닐,  $C_2$ - $C_{12}$  알키닐, 하이드록시, 옥소, 알콕시, 메르캡토,  $C_3$ - $C_8$  사이클로알킬, N, O, 또는 S 중 적어도 하나를 포함하는  $C_3$ - $C_{14}$  헤테로사이클릭,  $C_6$ - $C_{14}$  아릴, N, O, 또는 S 중 적어도 하나를 포함하는  $C_3$ - $C_{14}$  헤테로아릴,  $C_6$ - $C_{14}$  아릴옥시, 할로젠,  $C_1$ - $C_{12}$  할로알킬, 시아노, 니트로, 니트론, 아미노, 아미도,  $-C(O)H$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)_2$ ,  $-OC(O)-O-$ ,  $-NR-C(O)$ ,  $-NR-C(O)-NR$ , 및  $-OC(O)-NR$ 로 구성된 군으로부터 선택되는 치환체를 포함하며, 여기서 R은 H 또는  $C_1$ - $C_{12}$  알킬,  $C_2$ - $C_{13}$  아실,  $C_2$ - $C_{13}$  옥시아실, 카르복실, 카바메이트, 술폰닐, 술폰아미드, 또는 술폰릴이며;

여기서 지방족은 2 내지 100개의 탄소 원자를 가지며, 방향족은 6 내지 14개의 탄소 원자를 가짐.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,  $R_1$ 은 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 부분임을 특징으로 하는 모노말레이미드.

### 청구항 4

제 1항의 하나 이상의 이미드-연장된 비스말레이미드 및 하나 이상의 경화 개시제(curing initiator)를 포함하는 접착제 조성물(adhesive composition).

### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 하나 이상의 경화 개시제는 조성물의 전체 중량에 기초하여 0.1 중량% 내지 5 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

### 청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 경화 개시제는 자유-라디칼 개시제 또는 광개시제(photoinitiator)를 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 접착제 조성물.

### 청구항 7

다음을 포함하는 다이-부착 페이스트(die-attach pastes):

- a) 조성물의 총 중량에 기초한, 제 1항의 이미드-연장된 비스말레이미드의 2 내지 98 중량%.
- b) 0 내지 90 중량%의 전도성 충전제;
- d) 조성물의 총 중량에 기초하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%의 하나 이상의 경화 개시제;
- e) 조성물의 총 중량에 기초하여, 0.1 중량% 내지 4 중량%의 하나 이상의 커플링제.

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 커플링제는 실리케이트 에스테르, 금속 아크릴레이트 염, 및 티타네이트로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 다이-부착 페이스트.

### 청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 전도성 충전제는 전기적으로 전도성임을 특징으로 하는 다이-부착 페이스트.

### 청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 하나 이상의 경화 개시제는 퍼옥사이드임을 특징으로 하는 다이-부착 페이스트.

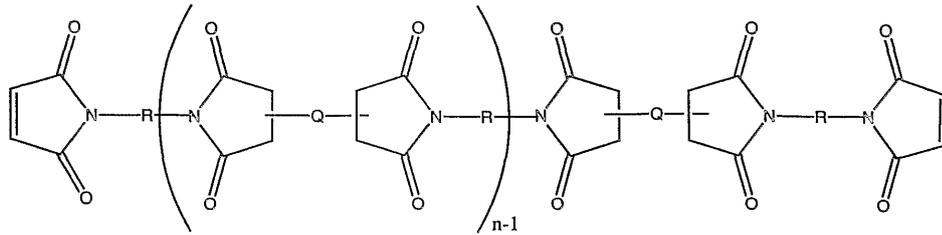
### 청구항 11

다음을 포함하는, 이미드-연장된 비스말레이미드 모노머 제조 방법:

종결 아미노 부분(terminal amino moieties)을 가지는 이미드를 형성하기에 적합한 조건하에서 이무

수물(dianhydride)을 디아민과 접촉시키는 단계; 및

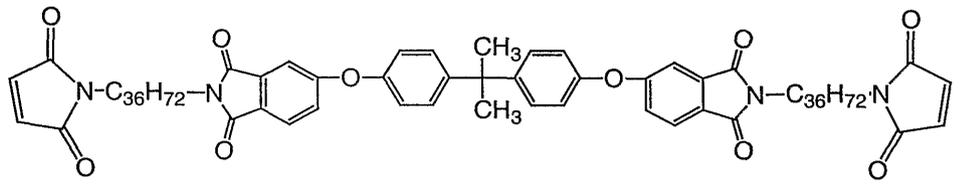
말레이미드를 형성하기에 적합한 조건하에서 상기 종결 아미노 부분을 말레이 무수물과 접촉시켜, 이에 의하여 다음 구조를 갖는 이미드-연장된 비스말레이미드 모노머를 생성하는 단계:



여기서:

R과 Q 각각은 치환체로 치환되거나 치환되지 않은 방향족 및 헤테로방향족 부분으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 상기 치환체는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알키닐, 하이드록시, 옥소, 알콕시, 메르캡토, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 사이클로알킬, N, O, 또는 S 중 적어도 하나를 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub> 헤테로사이클릭, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴, N, O, 또는 S 중 적어도 하나를 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub> 헤테로아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴옥시, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 할로알킬, 시아노, 니트로, 니트론, 아미노, 아미도, -C(O)H, -C(O)-, -C(O)-, -S-, -S(O)<sub>2</sub>, -OC(O)-O-, -NR-C(O), -NR-C(O)-NR, 및 -OC(O)-NR로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> 아실, C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> 옥시아실, 카르복실, 카바메이트, 술폰닐, 술폰아미드, 및 술폰릴로 구성된 군으로부터 선택되며;

n은 다음의 이미드-연장된 비스말레이미드가 아님을 조건으로 하여, 1 내지 10의 정수이며



여기서 Q는 2가 그룹(divalent group)이며, 방향족 또는 헤테로방향족은 각각 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지며, 헤테로방향족은 질소, 산소, 및 황으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함함.

**청구항 12**

제 11항의 방법에 의하여 제조된 이미드-연장된 비스말레이미드 모노머.

**청구항 13**

제 7항의 다이-부착 페이스트의 경화된 분취량에 의하여 제 2 물품에 영구적으로 부착된 제 1 물품을 포함하는 어셈블리.

**청구항 14**

제 1항 또는 제 2항 중 어느 한 항의 이미드-연장된 모노-, 비스-, 또는 폴리말레이미드를 포함하는 접착제 조성물을 하나 이상의 전자적 구성성분을 기판에 결합시키기에 충분한 양으로 함유하는 패키지; 및 상기 전자적 구성성분을 기판에 결합시키기 위하여 상기 접착제 조성물을 사용하기 위한 사용설명서를 포함하는, 기판에 전자적 구성성분을 결합시키기 위한 키트(kit).

**청구항 15**

다음을 포함하는 경화성 접착 로프 제조물(rope manufacture) 제조 방법:

c. 제 1항 또는 제 2항 중 어느 한 항의 이미드-연장된 모노-, 비스- 또는 폴리말레이미드를 포함하는 접착제

조성물을 제공하는 단계; 및

d. 원형의 형태를 통해 상기 접착제 조성물을 압출성형하여, 이로써 접착 로프를 형성하는 단계.

## 명세서

### 기술 분야

#### [0001] 관련 출원 정보

[0002] 본 출원은 2003년 5월 5일 출원된 미국 특허 출원 제 60/468,037호에 대하여 우선권을 주장하며, 이 내용은 여기에 참고문헌으로 온전히 첨부되어 있다.

#### [0003] 발명의 분야

[0004] 본원 발명은 열경화성 접착제 조성물, 이들의 제조 방법 및 용도에 관련된다. 특히, 본원 발명은 이미드-연장된(imide-extended) 모노-, 비스-, 및 폴리말레이미드 화합물을 함유하는 열경화성 화합물 및 조성물에 관련된다.

### 배경 기술

#### [0005] 발명의 배경

[0006] 접착제 조성물, 특히 전도성 접착제는 반도체 패키지 및 마이크로전자 소자(microelectronic devices)의 제조 및 조립에서 다양한 목적으로 사용된다. 보다 중요한 용도는 집적 회로 칩과 같은 전자적 구성요소를 납 프레임 또는 다른 기판에 결합시키는 것, 및 회로 패키지 또는 조립품을 인쇄된 와이어 보드에 결합시키는 것을 포함한다. 전형적으로 전자 패키지 적용에 유용한 접착제는 우수한 기계적 강도, 구성성분 또는 캐리어에 영향을 미치지 않는 경화성, 및 마이크로전자 및 반도체 구성성분에 대한 적용과 호환가능한 요변성(thixotropic properties)과 같은 성질을 보인다.

[0007] 비스말레이미드는 마이크로전자 패키지 산업에서 사용되어 왔던 열경화성 화합물의 한가지 유용한 종류를 대표한다. 비스말레이미드는 경화성이며, 경화성이라는 것은 이들이 가교 결합 수지를 생성하기 위하여 중합 가능함을 의미한다. 또한, 비스말레이미드는 자유 라디칼 또는 광개시제(photoinitiators)의 존재하에서, 또는 그밖의 다른 자유-라디칼 경화 모노머(예컨대, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트, 사이레닉스(syrenics), 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 알릴 모노머, 올레핀, 등)와 조합되어 균질경화(homocure)될 수 있다. 이들은 또한 딜스-알더(Diels-Alder), -엔, 및 마이클 첨가 기전(Michael addition mechanism)에 의하여 코모노머의 존재하에서 경화될 수도 있다.

[0008] 상업적으로 구입가능한 비스말레이미드 열경화성 조성물은 이들의 높은 열분해 계수 및 열분해에 대한 우수한 내성으로 잘 알려져 있다. 그러나 이러한 열경화성 조성물은 또한 취성(brittleness)으로도 잘 알려져 있다. 열경화성 비스말레이미드 류는 만약 필요한 열적 성질 및 탄성을 보유하는 보다 적은 취성 제제가 달성될 수 있다면 유용성이 매우 개선될 수 있을 것이다.

### 발명의 내용

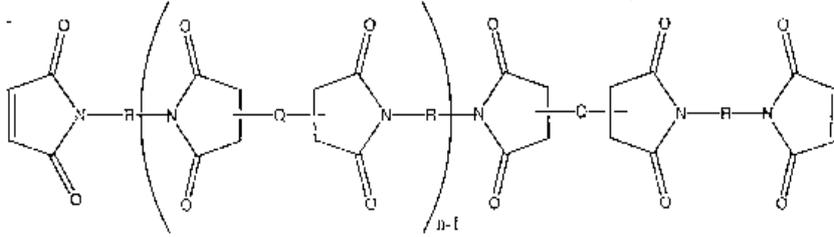
#### [0009] 발명의 개요

[0010] 본원 발명은 말레이미드 열경화성 성능이 이미드-연장된 모노-, 비스-, 또는 폴리말레이미드 화합물의 편입을 통해 현저히 개선 될 수 있다는 발견에 기초된다. 이러한 이미드-연장된 말레이미드 화합물은 아민 종결된 화합물(amine terminated compounds)을 제공하기 위하여 적절한 디아민과 적절한 무수물의 축합에 의하여 용이하게 제조된다. 이후 이러한 아민 종결된 화합물은 이미드-연장된 말레이미드 화합물을 산출하기 위하여 과량의 말레이 무수물과 축합된다.

[0011] 이미드-연장된 말레이미드 화합물이 열경화성 조성물로 편입될 때, 여기 기술된 이미드-연장된 말레이미드 화합물은 열적 안정성을 만족시키지는 못하지만, 조성물의 취성을 감소시키며 조성물의 단단함을 증가시킨다. 이미드 작용기는 공지된 가장 열적으로 안정한 그룹 중의 하나이다. 그러므로 본원 발명은 열적으로 불안정한 결합이 없는 말레이미드 기능화된 열경화성 조성물을 제공하여, 강성제(toughener)로 사용될 때, 보다 우

수한 열적 안정성을 제공한다.

[0012] 일 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 이미드-연장된 비스말레이미드 화합물이 제공된다:

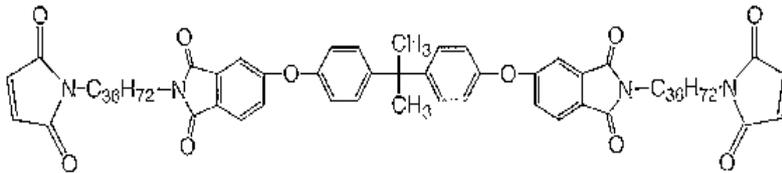


[0013]

[0014] 여기서:

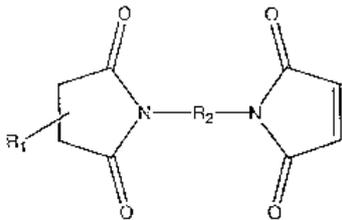
[0015] R과 Q는 각각 독립적으로 치환된 또는 치환되지 않은 지방족(aliphatic), 방향족, 헤테로방향족, 또는 실옥산 부분이며;

[0016] n은 다음의 이미드-연장된 비스말레이미드가 아님을 조건으로 하여, 1 내지 약 10이다.



[0017]

[0018] 또다른 실시예에서, 다음 구조를 가지는 모노말레이미드가 제공된다:

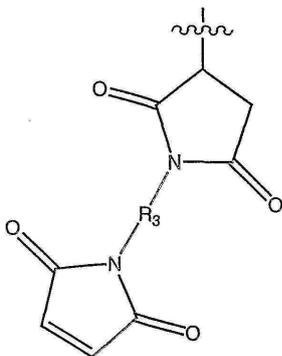


[0019]

[0020] 여기서: R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 지방족 또는 방향족이며; 및

[0021] R<sub>2</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족, 또는 실옥산이다.

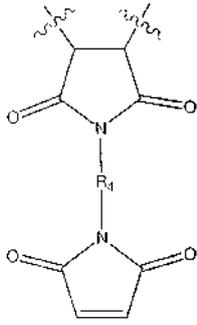
[0022] 또한 또다른 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 복수의 측쇄 반복 단위(pendant repeat unit)를 포함하는 폴리머를 포함하는 폴리말레이미드가 제공된다:



[0023]

[0024] 여기서: R<sub>3</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족, 헤테로방향족, 또는 실옥산 부분이다.

[0025] 또다른 실시예에서, 다음 구조를 가지는 복수의 반복 단위를 포함하는 폴리머를 포함하는 폴리말레이미드가 제공된다:



[0026]

[0027]

여기서: R<sub>4</sub>는 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형 또는 환형 지방족 부분, 또는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 부분이다.

[0028]

또다른 실시예에서, 전술한 하나 이상의 모노말레이미드, 비스말레이미드, 또는 폴리말레이미드 화합물, 및 하나 이상의 경화 개시제를 포함하는 접착제 조성물이 제공된다.

[0029]

또한 또다른 실시예에서, 다음을 포함하는 다이-부착 페이스트(die-attach pastes)가 제공된다:

[0030]

a) 조성물의 총 중량에 대하여, 2 중량% 내지 약 98 중량%의 전술한 하나 이상의 모노말레이미드, 비스말레이미드, 또는 폴리말레이미드 화합물, 또는 이들의 조합,

[0031]

b) 0 내지 약 90 중량%의 전도성 충전제;

[0032]

d) 조성물의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 하나 이상의 경화 개시제;

[0033]

e) 조성물의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 약 4 중량%의 하나 이상의 커플링제.

[0034]

또다른 실시예에서, 이미드-연장된 비스말레이미드 화합물을 제조하는 방법이 제공된다. 이러한 방법은 예를 들어, 종결 아미노 부분을 가지는 이미드를 형성하기 위하여 안정한 조건하에서 이무수물(dianhydride)을 디아민과 접촉시키고; 말레이미드를 형성하기 위하여 안정한 조건하에서 종결 아미노 부분과 말레이 무수물을 접촉시켜, 이미드-연장된 비스말레이미드 모노머를 제조함에 의하여 제공된다.

[0035]

또다른 실시예에서, 본원 발명에 따른 다이-부착 페이스트의 경화된 분취량에 의하여 제 2 물품에 영구적으로 부착된 제 1 물품을 포함하는 어셈블리가 제공된다.

[0036]

또한 또다른 실시예에서, 기판에 하나 이상의 전자적 구성성분을 결합시키는데 충분한 양의, 이미드-연장된 모노-, 비스-, 또는 폴리말레이미드를 포함하는 접착제 조성물을 함유하는 패키지; 및 기판에 전자적 구성성분을 결합시키기 위한 접착제 조성물의 사용 설명서를 포함하는, 전자적 구성성분을 기판에 결합시키기 위한 키트가 제공된다.

[0037]

또다른 실시예에서, 경화성 접착 로프 제조 방법이 제공된다. 이러한 방법은 예를 들어, 다음의 단계에 의하여 수행될 수 있다;

[0038]

a. 이미드-연장된 모노-, 비스- 또는 폴리말레이미드를 포함하는 접착제 조성물을 제공하는 단계; 및

[0039]

b. 원형의 형태를 통하여 접착제 조성물을 압출성형시켜, 접착 로프를 형성하는 단계.

### 도면의 간단한 설명

[0040]

#### 도면의 간단한 설명

도 1과 2는 본원 발명의 이미드-연장된 화합물의 대표적인 제조를 설명한다.

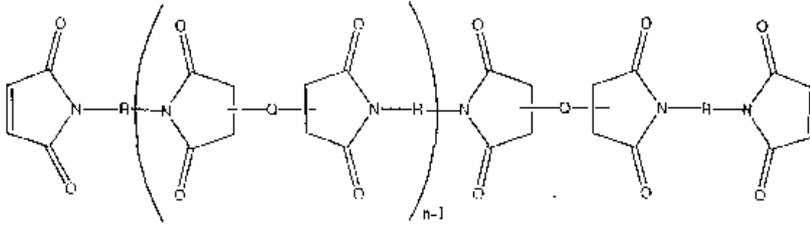
도 3는 본원 발명의 대표적인 폴리말레이미드의 일반적 구조를 도시한다. 도 3A는 말레이미드 폴리머 또는 올리고머로부터 추출된 숙신이미드 연결 그룹을 가진 폴리말레이미드 구조를 도시한다. 도 3B는 숙신이미드 연결 그룹이 주사슬 말레이미드 폴리머 또는 올리고머의 일부인 폴리말레이미드 구조를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041]

#### 발명의 상세한 설명

[0042] 본원 발명은 말레이미드 열경화성의 성능이 이미드-연장된 모노-, 비스-, 또는 폴리말레이미드 화합물의 편입을 통하여 현저히 개선될 수 있다는 발견에 기초된다. 일 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 이미드-연장된 비스말레이미드 화합물이 제공된다:

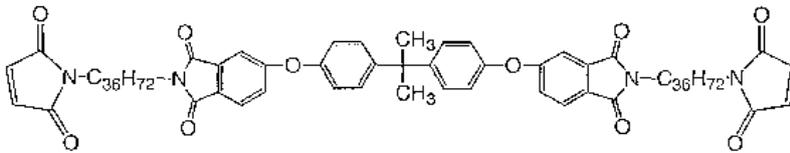


[0043]

[0044] 여기서:

[0045] R과 Q는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족, 헤테로방향족, 또는 실옥산 부분이며;

[0046] n은 다음의 이미드-연장된 비스말레이미드가 아님을 조건으로 하여, 1 내지 약 10이다.



[0047]

[0048] 여기서 사용되는, "이미드-연장된"이란 용어는 분자의 비-중결 위치에 하나 이상의 이미드 부분을 함유하는 화합물을 말한다.

[0049] 여기서 사용되는, "사이클로알킬"은 약 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 고리형 링(ring)-함유 그룹을 말하며, "치환된 사이클로알킬"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 사이클로알킬 그룹을 말한다.

[0050] 여기서 사용되는, "알킬"은 선형 또는 가지형 하이드로카르빌 그룹을 말한다.

[0051] 여기서 사용되는, "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합 및 약 2 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 가지형 하이드로카르빌 그룹을 말하며, "치환된 알케닐"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 알케닐 그룹을 말한다.

[0052] 여기서 사용되는, "알키닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가지며, 약 2 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 가지형 하이드로카르빌 그룹을 말하며, "치환된 알키닐"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 알키닐 그룹을 말한다.

[0053] 여기서 사용되는, "아릴"은 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지는 방향족 그룹을 말하며, "치환된 아릴"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 아릴 그룹을 말한다.

[0054] 여기서 사용되는, "알킬아릴"은 알킬-치환된 아릴 그룹을 말하며, "치환된 알킬아릴"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 알킬아릴 그룹을 말한다.

[0055] 여기서 사용되는, "아릴알킬"은 아릴-치환된 알킬 그룹을 말하며, "치환된 아릴알킬"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 아릴알킬 그룹을 말한다.

[0056] 여기서 사용되는, "아릴알케닐"은 아릴-치환된 알케닐 그룹을 말하며, "치환된 아릴알케닐"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 아릴알케닐 그룹을 말한다.

[0057] 여기서 사용되는, "아릴알키닐"은 아릴-치환된 알키닐 그룹을 말하며, "치환된 아릴알키닐"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 아릴알키닐 그룹을 말한다.

[0058] 여기서 사용되는, "아로일"은 벤조일과 같은 아릴-카보닐 화학종을 말하며, "치환된 아로일"은 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 아로일 그룹을 말한다.

[0059] 여기서 사용되는, "헤테로고리"는 링 구조의 일부로서 하나 이상의 헤테로원자(예컨대, N, O, S, 등) 및 3 내

지 14개의 탄소 원자를 함유하는 고리형(즉, 링-함유) 그룹을 말하며, "치환된 헥테로고리"는 상기 설명한 바와 같은 하나 이상의 치환체를 더 보유하는 헥테로고리 그룹을 말한다.

- [0060] 여기서 사용되는, "아실"은 알킬-카보닐 화학종을 말한다.
- [0061] 여기서 사용되는, "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 말한다.
- [0062] 특정 실시예에서, R과 Q는 각각 독립적으로 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형, 또는 고리형 지방족 부분이다. 다른 실시예에서, R과 Q는 각각 독립적으로 6 내지 약 14개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헥테로방향족 부분이다.
- [0063] 다른 실시예에서, R과 Q는 각각 독립적으로 2 내지 약 50 개의 실리콘 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 실옥산 부분이다. 몇몇 실시예에서, R과 Q는 각각 독립적으로 예를 들어, 디메틸실옥산, 메틸페닐실옥산, 디페닐실옥산, 또는 이들의 조합과 같은 폴리실옥산 부분이다.
- [0064] R과 Q가 치환된 지방족, 방향족, 헥테로방향족, 또는 실옥산 부분을 포함할 때, 이러한 치환체는 알킬, 알케닐, 알킬닐, 하이드록시, 옥소, 알콕시, 메르캡토, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 헥테로고리, 치환된 헥테로고리, 아릴, 치환된 아릴, 헥테로아릴, 치환된 헥테로아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 할로겐, 할로알킬, 시아노, 니트로, 니트론, 아미노, 아미도,  $-C(O)H$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)_2$ ,  $-OC(O)-O-$ ,  $-NR-C(O)-NR$ ,  $-OC(O)-NR$ 을 포함하며, 여기서 R은 H 또는 저급 알킬, 아실, 옥시아실, 카르복실, 카바메이트, 술폰, 술폰아미드, 술폰릴 등이다.
- [0065] 도 1을 보면, 이미드-연장된 비스말레이미드 화합물은 2-단계, 싱글-팟(single-pot) 합성에 의하여 용이하게 제조된다. 제 1 단계는 아민-종결된 폴리이미드를 형성하기 위한 이무수물과 다이머 디아민의 축합을 포함한다. 디아민은 이미드-연결된 디아민 중간체를 형성하는데 필요한 적어도 약간의 여분의 양으로 존재하여야 한다.
- [0066] 예를 들어, 다음과 같은 광범위한 다양한 디아민이 본원 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려된다; 1,10-디아미노데칸; 1,12-디아미노도데칸 ; 다이머 디아민 ; 1,2-디아미노-2-메틸프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산 ; 1,2-디아미노프로판 ; 1,3-디아미노프로판 ; 1,4-디아미노부탄 ; 1,5-디아미노펜탄 ; 1,7-디아미노헵탄 ; 1,8-디아미노헵탄; 1,8-디아미노옥탄; 1,9-디아미노노난; 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민; 디아미노말레오니트릴; 1,3-디아미노펜탄; 9,10-디아미노페난트렌; 4,4'-디아미노옥타플루오로바이페닐; 3,5-디아미노벤조익 애시드; 3,7-디아미노-2-메톡시플루오렌; 4,4'-디아미노벤조페논; 3,4-디아미노벤조페논; 3,4-디아미노톨루엔; 2,6-디아미노안트로퀴논 ; 2,6-디아미노톨루엔 ; 2,3-디아미노톨루엔 ; 1,8-디아미노나프탈렌 ; 2,4-디아미노톨루엔 ; 2,5-디아미노톨루엔 ; 1,4-디아미노안트로퀴논 ; 1,5-디아미노안트로퀴논; 1,5-디아미노나프탈렌 ; 1,2-디아미노안트로퀴논; 2,4-큐멘디아민 ; 1,3-비스아미노메틸벤젠 ; 1,3-비스아미노메틸사이클로헥산; 2-클로로-1,4-디아미노벤젠 ; 1,4-디아미노-2,5-디클로로벤젠; 1,4-디아미노-2,5-디메틸벤젠; 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸바이페닐; 비스(아미노-3-클로로페닐)에탄; 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)메탄; 비스(4-아미노-3,5-디에틸페닐) 메탄; 비스(4-아미노-3-에틸 디아미노플루오렌 ; 디아미노벤조익 애시드; 2,3-디아미노나프탈렌; 2,3-디아미노페놀; -5-메틸페닐)메탄; 비스(4-아미노-3-메틸페닐)메탄; 비스(4-아미노-3-에틸페닐)메탄; 4,4'-디아미노페닐술폰; 3,3'-디아미노페닐술폰; 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰; 2,2-비스(4-(3-아미노페녹시)페닐) 술폰; 4,4'-옥시디아닐린; 4,4'-디아미노디페닐 술폰; 3,4'-옥시디아닐린; 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판; 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠; 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐; 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시바이페닐; 4,4'-디아미노-3,3'-디메톡시바이페닐; 비스아닐린 M; 비스아닐린 P; 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 ; o-톨리딘 술폰 ; 메틸렌 비스(안트라닐릭 애시드) ; 1,3-비스(4-아미노페녹시)-2,2-디메틸프로판; 1,3-비스(4-아미노페녹시)프로판; 1,4-비스(4-아미노페녹시)부탄; 1,5-비스(4-아미노페녹시) 부탄; 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민 ; 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘; 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 ; 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 ; 폴리옥시알킬렌디아민(예컨대, Huntsman's Jeffamine D-230, D400, D-2000, 및 D-4000 제품); 1,3-사이클로헥산비스(메틸아민); m-크실렌디아민(m-xylylenediamine); p-크실렌디아민 ; 비스(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)메탄; 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 ; 3(4),8(9)-비스(아미노메틸)트리사이클로(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)데칸; 등.
- [0067] 반응의 제 2 단계는 약간의 여분의 말레익 무수물과 남아있는 아민 잔기가 축합하여 말레이미드 부분을 형성하는 것과 관계한다. 이러한 제 2 단계는 당해 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있는 기술을 이용하여 달성

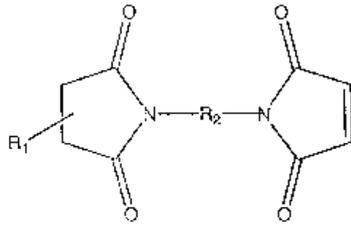
될 수도 있다. 가장 간단한 말레이미드의 제조는 1차 아민과 말레익 무수물을 반응시키고, 후속적으로 말레이믹 애시드와 아세틱 무수물의 탈수 폐쇄(dehydrative closure)에 의한 말레이믹 애시드의 형성을 수반한다. 중요한 문제는 몇몇 또는 모든 폐쇄가 말레이미드가 아니라 이소말레이미드에 대한 것이라는 점이다. 본질적으로 이소말레이미드는 주요한(dominant) 또는 독점적인 운동 산물(exclusive kinetic product)이며, 원하는 말레이미드는 열역학적 산물이다. 이소말레이미드의 말레이미드로의 전환은 효과적으로 느린 단계이며, 특히 지방족 아민의 경우에, 산출을 보다 저하시킬 수 있는 강제 조건을 요할 수도 있다. 물론, 그밖의 다양한 접근 또한 이용될 수 있다.

[0068] 예를 들어, 디사이클로헥실카르보디이미드(DCC)는 아세틱 무수물보다 말레이믹 애시드를 보다 훨씬 용이하게 폐쇄한다. DCC를 사용 하였을 때, 산물은 독점적으로 이소말레이미드이다. 그러나, 1-하이드록시벤조트리아졸(HOBt)과 같은 적합한 이성화제(isomerizing agent)의 존재하에서, 산물은 오직 말레이미드이다. HOBt의 기능은 생각건대 말레이미드에 대하여 선택적으로 폐쇄하는 (DCC의 중개로 형성된) 말레이믹 애시드의 HOBt 에스테르를 통해 폐쇄가 진행되도록 하는 것이다. 유사하게, HOBt와 같은 이성화제는 이소이미드에 첨가되어, 아민 애시드 에스테르를 생성한다. 만약 이것이 이미드에 대하여 폐쇄하는 어떠한 경향을 보인다면, 폐쇄하기 위하여 훨씬 덜 강한 바이어스에 의해 이소이미드 및 이미드를 상호전환시키는 경로가 생성되고, 열역학적 산물인 이미드가 궁극적으로 우세해져야 한다. 그러므로 만약 DCC 반응에서 형성된 에스테르의 최초 폐쇄가 이소이미드를 산출하거나, 또는 만약 이소이미드가 산의 직접 폐쇄에 의하여 생성된다면, 상태는 이성화제로서의 활성 에스테르 알코올의 작용에 의하여 이소이미드를 이미드로 전환시킴을 통해 후속적으로 "정정될" 것이다. 말레이믹 애시드의 고리화 탈수반응(cyclodehydration)에 영향을 미치는 다른 방법은 여기 그 내용이 온전하게 참고문헌으로 첨부된 미국 특허 제 5,973,166호에서 설명된다. 이 방법은 말레이믹 애시드의 고리화 탈수반응에 사용되었던 극성의 비양성자성 용매를 대체하기 위하여, 연속적으로 사용될 수 있는 아민 염을 이용한다. 이러한 염의 사용은 극성의 비양성자성 용매로 수득된 생성물에 비해 경쟁적 반응 시간 및 경쟁적 산물 산출을 제공한다. 이러한 염은 증기압을 가지지 않아서, 고리화 탈수반응에 의해 생성된 물과 공-증류(codistill)될 가능성이 없다는 이점을 가진다. 또한, 이러한 염은 반응 산물로부터 용이하게 제거할 수 있게 하는 원하는 용해도 특성(즉, 환류 공비 용매에서 용해성이지만, 실온에서 불용성인)을 가지도록 맞추어질 수 있다. 이러한 염은 고리화 탈수반응을 하는 동안 파괴되지 않으므로, 효과적으로 반복하여 재생될 수 있다.

[0069] 예를 들어, 다음과 같은 폭넓은 다양한 무수물이 본원 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려된다: 폴리부타디엔-그라프트-말레익 무수물; 폴리에틸렌-그라프트-말레익 무수물; 폴리에틸렌-알트-말레익 무수물; 폴리말레익 무수물-알트-1-옥타데켄; 폴리프로필렌-그라프트-말레익 무수물; 폴리(스티렌-코-말레익 무수물); 피로멜리틱 이무수물; 말레익 무수물, 숙시닉 무수물; 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카르복실릭 이무수물; 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실릭 이무수물; 3,4,9,10-페틸렌테트라카르복실릭 이무수물; 바이사이클로(2.2.2)옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 이무수물; 디에틸렌트리아민펜타아세틱 이무수물; 에틸렌디아민테트라아세틱 이무수물; 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실릭 이무수물; 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카르복실릭 이무수물; 4,4'-옥시디프탈릭스 무수물; 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실릭 이무수물; 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 ; 4,4'-비스페놀 A 디프탈릭 무수물; 5-(2,5-디옥시테트라하이드로)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카르복실릭 무수물; 에틸렌 글리콜 비스(트리멜리틱 무수물); 하이드로퀴논 디프탈릭 무수물; 알릴 나딕 무수물; 2-옥텐-1-일숙시닉 무수물; 프탈릭 무수물; 1,2,3,6-테트라하이드로프탈릭 무수물; 3,4,5,6-테트라하이드로프탈릭 무수물; 1,8-나프탈릭 무수물; 글루타릭 무수물; 도데케닐숙시닉 무수물(dodecenylsuccinic anhydride); 헥사데케닐숙시닉 무수물(hexadecenylsuccinic anhydride); 헥사하이드로프탈릭 무수물; 메틸헥사하이드로프탈릭 무수물 ; 테트라데케닐숙시닉 무수물; 등.

[0070] 여기 실시예에서 설명되는 바와 같이, 이미드-연장된 말레이미드 화합물은 실온에서 가요성으로 남아있으며, 현재 구입가능한 말레이미드-종결된 고무보다는 단단하다. 그러므로 이들 화합물은 접착제 조성물에 단독으로 사용되거나, 강성제로서 이용가능한 수지에 첨가될 수도 있다. 본원 발명의 말레이미드는 경화성 접착제 조성물에 존재하는 유기 성분(충진제 제외)에 기초하여 2 내지 98 중량%의 양으로 존재할 것이다.

[0071] 또다른 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 모노말레이미드가 제공된다:



[0072] 여기서: R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 지방족 또는 방향족이며;  
 [0073] R<sub>2</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족, 또는 실옥산이다.

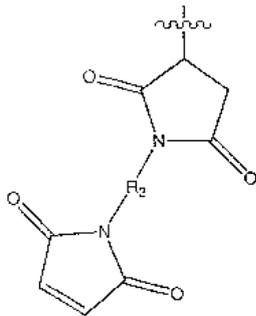
[0074] 몇몇 실시예에서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 가지는, 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 부분이다. 다른 실시예에서, R<sub>1</sub>은 6 내지 약 14개의 탄소 원자를 가지는, 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 부분이다.

[0075] 그밖의 특정 실시예에서, R<sub>2</sub>는 2 내지 약 50개의 실리콘 원자를 가지는, 치환되거나 치환되지 않은 실옥산 부분이다. 몇몇 실시예에서, R<sub>2</sub>는 예를 들어, 디메틸실옥산, 메틸페닐실옥산, 디페닐실옥산, 또는 이들의 조합과 같은 폴리실옥산 부분이다.

[0076] R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 치환되었을 때, 존재하는 치환체는 상기 설명한 바와 같은 것들이다.

[0077] 본원 발명의 또다른 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 복수의 측쇄 반복 단위를 가지는 폴리머를 포함하는 폴리말레이미드가 제공된다:

[0078] 본원 발명의 또다른 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 복수의 측쇄 반복 단위를 가지는 폴리머를 포함하는 폴리말레이미드가 제공된다:

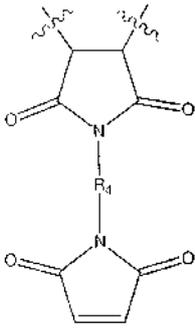


[0079] 여기서: R<sub>3</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족, 헤테로방향족, 또는 실옥산 부분이다.

[0081] 여기서 사용되는, "측쇄"라는 용어는 상기 설명한 구조가 하나 이상의 공유 결합을 통하여 폴리머 주사슬에 부착되는 것을 의미한다.

[0082] 몇몇 실시예에서, R<sub>3</sub>는 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 가지는, 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형, 또는 고리형 지방족 부분이다. 다른 실시예에서, R<sub>3</sub>는 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지는, 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 부분이다. 다른 실시예에서, R<sub>3</sub>는 2 내지 약 50개의 실리콘 원자를 가지는, 치환되거나 치환되지 않은 실옥산 부분이다. 또한 R<sub>3</sub>는 예를 들어, 디메틸실옥산, 메틸페닐실옥산, 디페닐실옥산, 또는 이들의 조합과 같은 폴리실옥산 일 수도 있다. R<sub>3</sub>는 치환되며, 치환체는 상기 설명한 바와 같다.

[0083] 또다른 실시예에서, 다음의 구조를 가지는 복수의 반복 단위를 포함하는 폴리말레이미드 폴리머가 제공된다:



[0084]

[0085]

여기서: R<sub>4</sub>는 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형, 또는 고리형 지방족 부분, 또는 방향족 부분이다.

[0086]

몇몇 실시예에서, R<sub>4</sub>는 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형, 또는 고리형 지방족 부분이다. 다른 실시예에서, R<sub>4</sub>는 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 부분이다. 다른 실시예에서, R<sub>4</sub>는 2 내지 약 50개의 실리콘 원자를 가지는 치환되거나 치환되지 않은 실옥산 부분이다. 또한 R<sub>4</sub>는 예를 들어, 디메틸실옥산, 메틸페닐실옥산, 디페닐실옥산, 또는 이들의 조합과 같은 폴리실옥산일 수 있다. R<sub>4</sub>는 치환되며, 치환체는 상기 설명한 바와 같다.

[0087]

이러한 폴리말레이미드의 예가 도 3에 도시되어 있다. 측쇄 또는 주사슬 숙시닉 무수물 작용기를 가진 전구물질 폴리머 또는 올리고머가 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 이러한 물질의 예는 숙시닉 무수물 잔기로 그래프트된 폴리올레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 등), 숙시닉 무수물 잔기로 그래프트된 폴리부타디엔, 스티렌 또는 α-올레핀 등을 가진 말레이 무수물의 대안적 또는 임의의 코폴리머를 포함한다. 본원 발명의 폴리말레이미드를 제조하기 위하여, 매우 과량의 디아민이 바람직하지 않은 가교-결합 반응을 억제하기 위하여 전형적으로 사용된다.

[0088]

본원 발명의 이미드-연장된 모노-, 비스-, 및 폴리말레이미드는 접착제 조성물에서 독립적으로 사용되거나, 다른 접착제 화합물 및 수지와 조합되어 사용될 수도 있다. 한 실시예에서, 본원 발명의 비스말레이미드 모노머는 접착제 조성물의 단독 열경화성 모노머로서 사용될 수 있다. 또다른 실시예에서, 본원 발명의 비스말레이미드 모노머는 완전히 형성된 접착제를 제조하기 위하여 다른 열경화성 모노머와 함께 일 수 있다.

[0089]

일 실시예에서, 이미드-연장된 비스말레이미드 화합물 및 하나 이상의 경화 개시제를 포함하는 접착제 조성물이 제공된다.

[0090]

몇몇 실시예에서, 이미드-연장된 비스말레이미드 화합물은 조성물의 총 중량에 기초하여 2 중량% 내지 약 98 중량%로 조성물에 존재한다. 다른 실시예에서, 조성물의 총 중량에 기초하여 10 중량% 내지 약 90 중량%로 조성물에 존재하는 하나 이상의 코-모노머가 존재한다. 이러한 코모노머는 예를 들어, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트, 말레이미드, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 스티레닉 화합물, 알릴 작용기 화합물 등을 포함한다;

[0091]

하나 이상의 경화 개시제는 전형적으로 조성물의 총 중량에 기초하여 0.1 중량% 내지 약 5 중량%로 조성물에 존재하며, 전형적으로 자유-라디칼 개시제이다. 여기서 사용되는, "자유 라디칼 개시제"는 충분한 에너지(예컨대, 빛, 열, 등)에 노출될 때, 대전되지 않은 두 개의 부분으로 분해하지만, 각각은 하나 이상의 홀전자를 가지는 화학종을 말한다. 본원 발명의 실시예 사용하기 위하여 고려되는 바람직한 자유 라디칼 개시제는 약 70°C 내지 180°C 범위의 온도에서 분해하는(즉, 약 10시간 범위의 반감기를 가지는) 화합물이다. 본원 발명의 실시예 사용되기 위해 고려되는 대표적인 자유 라디칼 개시제는 퍼옥사이드(예컨대, 디큐밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 2-부타논 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼벤조에이트, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, 2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸hex산, 비스(tert-부틸 퍼옥시이소프로필)벤젠, 및 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드), 아조 화합물[예컨대, 2,2'-아조비스(2-메틸-프로판니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 및 1,1'-아조비스(사이클로hex산카보니트릴)] 등을 포함한다.

[0092]

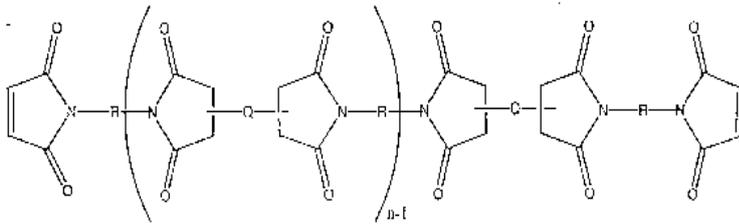
"자유 라디칼 개시제"라는 용어는 또한 광개시제를 포함한다. 예를 들어, 광개시제를 함유하는 본원 발명의 접착제 조성물을 위하여, 경화 공정은 UV 방사능(UV radiation)에 의하여 개시될 수 있다. 일 실시예에서, 광

개시제는 조성물에서(충진제 제외) 유기 화합물의 총 중량에 기초하여 0.1 중량% 내지 5 중량%의 농도로 존재한다. 일 실시예에서, 광개시제는 조성물에서 유기 화합물의 총 중량에 기초하여 0.1 중량% 내지 3.0 중량%를 포함한다. 광개시제는 벤조인 유도체, 벤질케탈,  $\alpha, \alpha$ -디알콕시아세토페논,  $\alpha$ -하이드록시알킬페논,  $\alpha$ -아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 티타노센 화합물, 벤조페논 및 아민의 조합 또는 미첼러 케톤(Michler's ketone) 등을 포함한다.

[0093] 본원 발명의 다른 실시예에서, 조성물의 총 중량에 기초하여 여기 기술된 하나 이상의 이미드-연장된 모노-, 비스-, 또는 폴리말레이미드 화합물, 또는 이들의 조합의 2 중량% 내지 약 98 중량%; 선택적으로, 조성물의 총 중량에 기초하여, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트, 말레이미드, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 스티레닉 화합물, 및 알릴 작용기 화합물 등으로 구성되는 그룹에서 선택된 하나 이상의 코-모노머의 10 중량% 내지 약 90 중량%; 0 내지 약 90 중량%의 전도성 충진제; 조성물의 총 중량에 기초하여 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 하나 이상의 경화 개시제; 및 조성물의 총 중량에 기초하여 0.1 중량% 내지 약 4 중량%의 하나 이상의 커플링제를 포함하는 다이-부착 페이스트가 제공된다.

[0094] 일 실시예에서, 다음을 포함하는 다이-부착 페이스트가 제공된다:

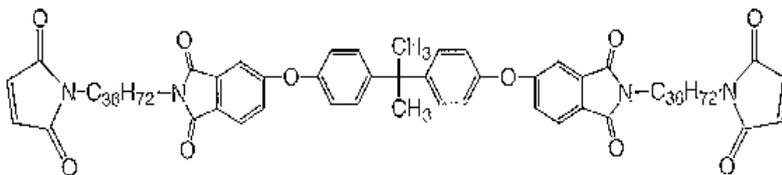
[0095] a) 조성물의 총 중량에 기초하여 2 중량% 내지 약 98 중량%의, 다음 구조를 가지는 이미드-연장된 비스말레이미드:



[0096] 여기서:

[0098] R과 Q는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족, 헤테로방향족, 또는 실옥산 부분이며;

[0099] n은 다음의 이미드-연장된 비스말레이미드가 아님을 조건으로 하여, 1 내지 약 10이다.



[0100] b) 0 내지 약 90 중량%의 충진제;

[0102] d) 조성물의 총 중량에 기초하여, 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 하나 이상의 경화 개시제(curing initiator);

[0103] e) 조성물의 총 중량에 기초하여, 0.1 중량% 내지 약 4 중량%의 하나 이상의 커플링제.

[0104] 본원 발명의 실시예에 사용하기 위해 고려되는 충진제는 전기적으로 전도성 및/또는 열적으로 전도성일 수 있거나, 및/또는 결과 조성물의 유변학(rheology)을 수정하기 위해 주로 작용하는 충진제이다. 본원 발명의 실시예에 사용될 수 있는 안정한 전기 전도성 충진제의 예는 은, 니켈, 구리, 알루미늄, 팔라듐, 금, 흑연, 금속-코팅 흑연(예컨대, 니켈-코팅 흑연, 구리-코팅 흑연 등) 등을 포함한다. 본원 발명의 실시예에 사용할 수 있는 적합한 열 전도성 충진제의 예는 흑연, 알루미늄 니트라이드, 실리콘 카바이드, 보론 니트라이드, 다이아몬드 더스트, 알루미늄 등을 포함한다. 유변학을 수정하기 위해 주로 작용하는 화합물은 실리카, 폼드 실리카, 알루미늄, 티타니아 등을 포함한다.

[0105] 여기서 사용되는, "커플링제"라는 용어는 접착제 조성물과 상호작용 할 수 있기 위하여, 미네랄 표면에 결합할 수 있으며, 또한 중합가능한 반응성 작용기를 함유하는 화학종을 말한다. 그러므로 커플링제는 커플링제가 적용되는 기판에 대하여 다이-부착 페이스트의 연결을 촉진한다.

[0106] 본원 발명의 실시예에 사용하기 위해 고려되는 대표적인 커플링제는 실리케이트 에스테르, 금속 아크릴레이트

염(예컨대, 알루미늄 메트아크릴레이트), 티타네이트(예컨대, 티타늄 메트아크릴옥시에틸아세토아세테이트 트리소프로폭사이드), 또는 공중합가능한 그룹 및 킬레이트 리간드(예컨대, 포스핀, 메르캡탄, 아세토아세테이트 등)를 함유하는 화합물을 포함한다. 몇몇 실시예에서, 커플링제는 공중합가능한 작용기(예컨대, 비닐 부분, 아크릴레이트 부분, 메트아크릴레이트 부분 등), 실리케이트 에스테르 작용기 모두를 함유한다. 커플링제의 실리케이트 에스테르 일부는 기관의 미네랄 표면에 존재하는 금속 하이드록사이드와 축합할 수 있으며, 공중합가능한 작용기는 본원 발명의 다이-부착 페이스트의 다른 반응성 성분과 공중합가능하다. 특정 실시예에서, 본원 발명의 실시예 사용하기 위해 고려되는 커플링제는 폴리(메톡시비닐실옥산)과 같은 올리고머 실리케이트 커플링제이다.

[0107] 몇몇 실시예에서, 광개시 및 열 개시 모두가 바람직할 수 있다. 예를 들어, 광개시제-함유 접착제의 경화는 UV 조사(UV irradiation)에 의하여 시작될 수 있으며, 이후 가공 단계에서, 경화는 자유-라디칼 경화를 달성하기 위하여 열 적용에 의해 완료될 수 있다. 그러므로 모든 UV 및 열 개시제는 접착제 조성물에 첨가될 수 있다.

[0108] 일반적으로, 이러한 조성물은 80 - 220°C의 온도 범위안에서 경화될 것이며, 경화는 1분 내지 60분 미만의 시간 이내에 영향 받을 것이다. 당해 기술 분야의 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 각 접착제 조성물에 대한 시간 및 온도 경화 프로파일은 다를 것이며, 상이한 조성물은 특수한 산업 제조 공정에 적합한 경화 프로파일을 제공하도록 디자인될 수 있다.

[0109] 특정 실시예에서, 접착제 조성물은 생성된 경화 접착제에 추가적인 가요성 및 강성(toughness)을 제공하는 화합물을 함유할 수도 있다. 이러한 화합물은 50°C 또는 그 이하의 Tg를 가지는 열경화성 또는 열가소성 물질일 수 있으며, 전형적으로 화학 결합에 대한 자유 회전, 에테르 그룹의 존재, 및 링 구조의 부재로 특징되는 폴리머 물질이 될 것이다. 이러한 적합한 개질제(modifier)는 폴리아크릴레이트, 폴리(부타디엔), 폴리THF (중합된 테트라하이드로푸란, 폴리(1,4-부탄디올)로도 공지됨), CTBN (카르복시-중결된 부타디엔-아크릴로니트릴)고무, 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함한다. 강성 화합물이 존재할 때, 강성 화합물은 말레이미드 및 다른 모노 작용기 비닐 화합물의 최고 약 15 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0110] 또한 자유-라디칼 경화를 위한 억제제는 이미드-연장된 말레이미드를 함유하는 조성물의 유용한 저장 수명을 연장하기 위하여 여기 기술된 접착제 조성물 및 다이-부착 페이스트에 첨가될 수 있다. 이러한 억제제의 예는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀; 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀; tert-부틸 하이드로퀴논; 테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시하이드로시나메이트))벤젠; 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-p-크레졸); 및 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3',5'-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠과 같은 힌더드 페놀을 포함한다. 다른 유용한 수소-공여 항산화제는 p-페닐렌디아민 및 디페닐아민의 유도체를 포함한다. 또한 수소-공여 항산화제는 매우 효과적인 억제제 패키지를 제조하기 위하여 퀴논 및 다른 금속 불활성화제와 상승적으로 조합될 수 있음을 당업자는 잘 알고 있을 것이다. 적합한 퀴논의 예는 벤조퀴논, 2-tert 부틸-1,4-벤조퀴논; 2-페닐-1,4-벤조퀴논 ; 나프토퀴논, 및 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논을 포함한다. 금속 불활성화제의 예는 N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시하이드로시나모일)하이드라진; 옥살일 비스(벤질리덴하이드라지드); 및 N-페닐-N'-(4-톨루엔술포닐)-p-페닐렌디아민을 포함한다. TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딜옥시, 자유라디칼)와 같은 니트로실 라디칼 화합물은 또한 낮은 농도에서 억제제로 효과적이다. 항산화제와 상승제의 전체 양은 전형적으로 전체 베이스 수지의 중량에 대해 100 내지 2000 ppm 범위에 속한다. 접착 촉진제와 같은 다른 첨가제는 당해 기술 분야에 공지된 유형 및 양으로 첨가될 수 있다.

[0111] 이러한 조성물은 다이 부착 접착제(die attach adhesives)를 위한 상업적으로 구입가능한 범위안에서 기능(perform) 할 것이다. 80 x 80 mil<sup>2</sup>의 실리콘 다이에 대한 상업적으로 구입가능한 접착제용 다이 전단(die shear)값은 실온에서 1 kg 이상 또는 1 kg 범위이며, 240°C에서는 0.5 kg 이상 또는 0.5 kg의 범위이다. 500 x 500 mil<sup>2</sup> 다이에 대한 구입가능한 휨 값은 실온에서 70 Nm 이하 또는 70 Nm 범위이다.

[0112] 유리하게도, 본원 발명의 이미드-연결된 모노-, 비스-, 및 폴리말레이미드 화합물 및 조성물은 실온에서 안정하며 가요성인 열가소성 물질로 남아있도록 디자인될 수 있다. 이러한 열가소성 이미드-연결된 말레이미드는 완전히 형성된 접착제 패키지를 제조하기 위하여 충전제, 촉매, 억제제, 및 커플링제와 화합될 수 있다. 이러한 조성물의 매트릭스는 열가소성이기 때문에, 선적 또는 저장하는 동안 어떠한 고정도 일어나지 않는다. 그러므로 이러한 특성은 또한 냉동시키지 않고 포장, 선적 및 저장을 가능하게 한다. 또한 이러한 성질은 본원 발명의 접착제를 전자적 구성성분 및/또는 기관에 대한 각각의 용도 및 적용을 위한 다양한 형상 및 크기로 형성하는 것을 용이하게 한다. 그러므로 본원 발명의 일 양태는 전자적 구성성분을 기관에 결합시키기 위하여

기판에 직접 적용될 수 있는 접착 로프를 형성하는 방법이다. 이 방법에 따르면, 이미드-연결된 말레이미드 화합물 또는 접착제 조성물은 로프 형상으로 압출성형된다. 이후 접착 로프의 단위 길이는 포장 용기로 분배될 수 있다. 분배되는 접착 로프의 길이는 원하는 용도, 적용 또는 판매 단위에 의하여 편리하게 선택될 수 있다. 그러므로 짧은 로프는 1회용 적용을 위하여 포장될 수 있으며, 긴 길이는 대량 판매를 위하여 분배될 수 있다. 이 방법의 일 실시예에서, 로프 접착제는 직경이 약 2 내지 15 mm인 원형, 사각형, 또는 직사각형 형상(짧은 축을 가로지르는)이다. 로프 접착제에 가장 바람직한 형상은 물질이 네 옆 클로버 또는 불가사리 형상(횡단면)으로 압출성형되는 경우이다. 또한 본원 발명은 압출성형 또는 성형에 의하여 리본, 도트(dot), 구등과 같은 그밖의 다른 형상이 제조될 수 있음을 고려한다. 예를 들어, 접착제는 단일의 전자적 구성성분을 기판에 결합시키기 위하여 적합한 부피의 1회용 도트로 형성될 수 있다. 개개의 도트는 1회용 종이 또는 필름 서포트(film support)에서 포장될 수 있고, 사용을 위하여 벗겨질 수 있다. 또한 접착제의 도트는 적합한 전자 소자 기판[예컨대, 납 프레임, 또는 볼 그리드 어레이(ball grid array)]에 미리 적용될 수도 있다. 전형적으로, 도트는 0.5 mm 내지 10 mm 범위의 직경이다. 또한 복수의 도트는 보다 큰 소자를 수용하기 위하여 기판의 결합 구역을 가로질러 적용될 수 있다. 도트는 반구 또는 "허쉬의 키스-형(Hershey's Kiss-like)" 형상의 형태를 가질 수 있다.

[0113] 본원 발명은 또한 로프, 리본 및 도트와 같이 형성된 접착제 제조품을 사용하여 기판에 전자적 구성성분을 결합시키는 방법을 제공한다. 이 방법에 따르면, 접착제 제조는 원하는 전자적 구성성분을 결합시키기에 충분한 양으로 기판위에 직접 분배된다. 예를 들면, 로프는 기판과 접촉될 수 있으며, 로프 끝에서부터 원하는 양을 자를 수 있고, 이로써 제어된 양의 접착제를 원하는 결합의 정확한 지점에 전달할 수 있다. 선택적으로, 기판은 접착제의 전달을 용이하게 하기 위해 용융에 의하여 가열될 수 있다. 한 번 적용에 필요한 접착제의 양이 제조시 미리 결정될 수 있을 때, 개개의 접착제 분취량, 예를 들어 개개의 도트는 미리 계량되고, 분배되어, 후속적으로 사용시 기판에 이동될 수 있다. 접착제가 기판위에 배치되면, 이후 전자적 구성성분은 분배된 접착제와 접촉되고, 접착제는 기판에 전자적 구성성분을 결합시키기 위하여 경화된다. 이러한 방법은 과량의 접착제 사용을 피한다는 점에서 소모량을 감소시킨다. 또한, 이러한 방법은 접착제의 정확한 배치를 용이하게 하고, 기판 및 주변의 작업 구역의 뜻하지 않은 접착제 오염을 제거한다. 이러한 접착제의 열가소성 성질은 다이 부착에 사용되는 전통적인 페이스트 접착제에 비하여 상업적 적용에 또다른 현저한 이점을 제공한다. 여기 기술된 물질들은 페이스트 접착제에 전통적으로 사용되는 -40°C 냉동 보관 조건을 요하지 않는다. 충분한 억제제를 함유하는 완전히 형성된 열가소성 접착제 혼합물은 실온 또는 실온 약간 이하에서 어떠한 성능의 손실없이 몇 달동안 유지될 수 있다. 또한 이러한 접착제의 열가소성 성질은 이렇게 보관하는 동안 수지 매트릭스로부터 충전제가 고정되는 것을 억제한다.

[0114] 편리하게도, 본원 발명의 접착제 조성물은 최종 사용자의 소비를 위해 키트로 포장될 수 있다. 각 키트안에는 하나 이상의 전자적 구성성분을 기판에 결합시키기 위한 경화성 이미드-연결된 말레이미드 접착제 조성물의 충분한 양을 함유하는 패키지 및 전자적 구성성분을 기판에 결합시키기 위하여 상기 접착제를 사용하기 위한 사용설명서가 포함된다. 키트에 공급되는 접착제는 최종-사용자의 의도에 따라 예를 들어, 벌크, 로프 또는 도트 형태일 수 있다. 사용설명서는 결합될 구성요소의 제조(예컨대, 전자적 구성성분 및 기판), 접착제의 적용, 다양한 적용을 위하여 제시되는 양, 및 접착제를 경화시키는데 필요한 조건을 포함하여야 한다. 키트의 전체 구성은 당해 기술 분야에 공지되지 않은 특성을 가진 본원 발명의 말레이미드 접착제에 특히 유용할 것이다. 예를 들어, 적용 기술 및 접착제 제조품(예컨대, 로프 및 도트)의 경화가 기술되고 설명될 수 있다.

[0115] 본원 발명의 추가적인 실시예는 경화성 이미드-연결된 말레이미드 접착제 조성물을 함유하는 접착제 결합된 구조를 포함한다. 접착제 결합된 구조의 비제한적 실시예는 기판에 결합된 전자적 구성성분, 및 인쇄된 와이어 보드에 결합된 회로 구성요소를 포함한다.

[0116] 본원 발명의 또다른 실시예에서, 상기 기술된 접착제 조성물 및/또는 다이 부착 페이스트를 함께 사용하여 부착된 성분의 어셈블리가 제공된다. 그러므로, 예를 들어, 전술한 접착제 조성물의 경화된 분취량으로 제 2 물품에 영구적으로 부착된 제 1 물품을 포함하는 어셈블리가 제공된다. 본원 발명의 조성물을 사용하는 어셈블리에 고려되는 물품은 메모리 장치, ASIC 장치, 마이크로프로세서, 플래쉬 메모리 장치 등을 포함한다.

[0117] 또한 전술한 다이 부착 페이스트의 경화된 분취량에 의하여 기판에 영구적으로 부착된 마이크로전자 소자를 포함하는 어셈블리가 고려된다. 본원 발명의 다이 부착 페이스트와 사용하기 위해 고려되는 마이크로전자 소자는 구리 납 프레임, Alloy 42 납 프레임, 실리콘 다이, 갈륨 비소 다이, 게르마늄 다이 등을 포함한다.

[0118] 본원 발명의 또다른 실시예에 따르면, 전술한 어셈블리를 제조하기 위하여 두 구성요소 부분을 끈끈하게 부착

하는 방법이 제공된다. 그러므로, 예를 들면, 제 1 물품은 다음을 포함하는 방법을 사용하여 제 2 물품에 끈끈하게 부착될 수 있다:

- [0119] (a) 전술한 접착제 조성물을 제 1 물품에 적용하는 단계,
- [0120] (b) 제 1 및 제 2 물품을 밀접하게 접촉시켜 어셈블리를 형성하는 단계, 여기서 제 1 물품 및 제 2 물품은 (a)에 적용된 접착제 조성물에 의하여 분리됨, 이후,
- [0121] (c) 상기 어셈블리를 접착제 조성물을 경화하기에 적합한 조건에 거치게 하는 단계.
- [0122] 유사하게는, 마이크로전자 소자는, 다음을 포함하는 방법을 사용하여, 기질에 끈끈하게 부착될 수 있다:
- [0123] (a) 전술한 다이 부착 페이스트를 기관 및/또는 마이크로전자 소자에 적용하는 단계,
- [0124] (b) 기관 및 장치(device)를 밀접하게 접촉시켜 어셈블리를 형성하는 단계, 여기서 상기 기관 및 장치는 (a)에 적용된 다이 부착 조성물에 의해서만 분리됨, 이후,
- [0125] (c) 상기 어셈블리를 다이 부착 조성물을 경화시키기에 적합한 조건으로 보내는 단계.
- [0126] 본원 발명의 다이 부착 페이스트를 경화시키기에 적합한 조건은 전술한 어셈블리를 약 200°C 미만의 온도에 약 0.5 내지 2분 동안 쬐는 단계를 포함한다. 이러한 빠르고, 짧은 가열 기간은 예컨대, 인-라인 가열 레일 (in-line heated rail), 벨트 가마(belt furnace) 등과 같은 다양한 방법으로 달성될 수 있다. 선택적으로, 물질은 150-220°C에서 오븐 경화될 수 있다.
- [0127] 본원 발명의 또다른 실시예에서, 이미드-연장된 비스말레이미드 모노머를 제조하는 방법이 제공된다. 이러한 방법은, 예를 들어, 종결 아미노 부분을 갖는 이미드를 형성하기에 적합한 조건하에서 디아민과 이무수물을 접촉시키는 단계; 및 말레이미드를 형성하기에 적합한 조건하에서 말레이 무수물과 종결 아미노 부분을 접촉시켜, 이로써 이미드-연장된 비스말레이미드 모노머를 생성하는 단계로 수행될 수 있다.
- [0128] 본원 발명의 화합물 및 방법을 사용하면, 적절히 취사선택한 넓은 범위의 가교-결합 밀도 및 적절히 취사선택한 양의 모노-, 비스- 또는 폴리작용기 화합물을 가지는 접착제를 제조하는 것이 가능함을 알 수 있다. 반응되는 폴리작용기 화합물의 비율이 클수록, 가교-결합 밀도가 커진다. 만약 열가소성이 필요하다면, 접착제 조성물은 가교-결합 밀도를 제한하기 위하여 모노-작용기 화합물(또는 적어도 보다 높은 백분율의 모노-작용기 화합물을 함유하는)로부터 제조될 수 있다. 조성물에 어느 정도의 가교-결합 및 강도를 제공하기 위하여 소량의 폴리-작용기 화합물이 첨가될 수 있으며, 제공되는 폴리-작용기 화합물의 양은 원하는 열가소성 성질을 감소시키지 않는 양에 제한된다. 이러한 변수 내에서, 개개 접착제의 강도 및 탄력성은 최종 사용자의 특정 적용에 맞추어질 수 있다.
- [0129] 여기서 사용되는 "가교-결합"이란, 원소, 분자 그룹, 또는 화합물의 브리지에 의한 둘 이상의 폴리머 사슬의 부착을 말한다. 일반적으로, 본원 발명 화합물의 가교결합은 가열시 일어난다. 가교-결합 밀도가 증가함에 따라, 물질의 성질은 열가소성에서 열경화성으로 변화될 수 있다.

[0130] 다음의 실시예는 단지 본원 발명의 설명을 위한 것이며, 주된 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0131] **실시예**

[0132] 이미드-연장된 모노-, 비스-, 및 폴리말레이미드의 합성

[0133] **실시예 1**

[0134] 테플론 코팅된 교반 막대가 장치된 500 ml의 둥근 바닥 플라스크를 250 ml의 톨루엔으로 채웠다. 트리에틸아민, 35 g(0.35 몰)을 플라스크에 첨가하고, 염을 형성하기 위하여 35 g(0.36 몰)의 무수 메탄술포닉 에시드를 천천히 첨가하였다. 혼합물을 약 10분 동안 교반시키고, 이후 57 g (0.11 몰)의 Versamine 552(다이머 디아민, Cognis Corporation사)를 첨가하였다. 파이로멜리틱 이무수물 (10.9 g, 0.05 몰)을 교반된 혼합물에 천천히 첨가하였다. 아민-종결된 디이미드를 형성하기 위하여, 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap) 및 콘덴서(condenser)를 플라스크에 부착하고, 혼합물을 가열시켜 2시간 동안 환류하였다. 이 시간동안 이러한 축합으로부터 물의 이론적인 양을 수집하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 12.8 g (0.13 몰)의 말레이 무수물을 플라스크에 첨가하고, 이후 5 g의 무수 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 혼합물을 추가적인 12시간 동안 환류시켜, 예상한 양의 물을 수득하였다. 물을 실온으로 냉각시킨 후, 추가적인 100 ml의 톨루엔을 플라스크에 첨가하고, 이후 혼합물을 가만히 두었다. 용액을 가만히 따르고, 염을 추가적인 톨루엔(2 x 100 ml)으로 행구었다. 추출물을 혼합하고, 이후 추가적인 염 및 에시드가 분리되기에 충분한 시간을 제공하기 위하여

다시 하룻밤동안 가만히 두었다. 30g의 실리카 겔로 뺀뺀히 충전된 유리-프릿된 깔때기를 통해 용액을 여과시켰다. 진공하에서 용매를 제거하여, 60 g(84% 수득율)의 어두운 왁스 수지를 생성하였다.

[0135] **실시예 2**

[0136] 앞의 실시예에서 개설된 방법과 유사하게, 38 g(0.38 몰)의 트리에틸아민과 38 g(0.39 몰)의 무수 메탄술포닉 에시드를 250 ml의 톨루엔에서 혼합하여 염을 형성하였다. Versamine 552, 59 g(0.11 몰)을 플라스크에 첨가하고, 16.1 g(0.05 몰)의 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실릭 이무수물을 천천히 첨가하였다. 물의 공비혼합물을 제거하여 아민-중결된 디이미드를 형성하기 위해 약 2시간의 환류가 필요하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 12.5 g(0.13 몰)의 말레익 무수물 및 5 g의 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 혼합물을 다시 12 시간 동안 환류시켜 비스말레이미드를 형성하였다. 앞의 실시예에 기술된 절차에 따라 혼합물을 워크-업(worked-up)하였다. 용매를 완전히 제거한 후, 어두운 호박색의 수지(65 g, 82% 수득률)를 수집하였다.

[0137] **실시예 3**

[0138] 10 g(0.10 몰)의 트리에틸아민과 11 g(0.11 몰)의 메탄술포닉 에시드를 200 ml의 톨루엔에서 혼합하여 염을 제조하였다. Verasmine 552, 32 g(0.06 몰)을 혼합물에 첨가하고, 13.5 g(0.03 몰)의 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(노르보르닐디카르복실릭 무수물)디실옥산을 천천히 첨가하였다. 물의 공비혼합물을 증류시킨 후, 약 1시간의 환류 후 아민-중결된 디이미드를 형성하였다. 혼합물을 냉각시키고, 10 g(0.10 몰)의 말레익 무수물과 3 g의 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 딘-스타크 트랩에서 혼합물을 18시간 동안 환류시켜, 필요한 양의 물을 수집하였다. 앞의 실시예에서 개설된 바에 따라 생성물의 워크-업을 수행하였다. 용매의 제거 후, 어두운-호박색 수지의 최종 물질(35 g, 73% 수득률)을 수득하였다.

[0139] **실시예 4**

[0140] 40 g(0.40 몰)의 트리에틸아민과 40 g(0.42 몰)의 메탄술포닉 에시드를 200 ml의 톨루엔에서 혼합하여 염을 제조하였다. 이후 57 g(0.11 몰)의 Versamine 552 및 17 g(0.05 몰)의 2,8-데카디엔-1,10-디숙시닉 무수물을 순차적으로 첨가하였다. 혼합물을 12시간 동안 환류시켜 물의 공비혼합물을 제거하고, 아민-중결된 디이미드를 생성하였다. 이후 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 12.8 g(0.13 몰)의 말레익 무수물 및 5 g의 메탄술포닉 에시드를 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 다시 가열하여 하룻밤동안 환류시켜 물의 공비혼합물을 제거하였다. 생성물의 워크-업은 65 g (82% 수득률)의 호박색 수지를 제공하였다.

[0141] **실시예 5**

[0142] 35 g(0.35 몰)의 트리메틸아민과 36 g(0.37 몰)의 메탄술포닉 에시드를 250 ml의 톨루엔 (500 ml의 플라스크 안에서)에서 혼합하여 염을 형성하였다. Verasmine 552, 90 g(0.17 몰)을 플라스크에 첨가하고, 24 g(0.11 몰)의 피로멜리틱 이무수물을 천천히 첨가하였다. 아민 중결된 디이미드를 형성하기 위하여 물의 공비혼합물을 완전히 제거하는데 약 2시간의 환류가 필요했다. 이후 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 13 g(0.13 몰)의 말레익 무수물 및 10 g의 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 혼합물을 다시 12시간 동안 환류시켜 이미드-연결된 비스말레이미드를 형성하였다. 앞의 실시예에 기술된 절차에 따라 생성물을 워크 업 하였다. 용매를 제거한 후, 어두운 호박색의 수지(100 g, 82% 수득률)를 수집하였다.

[0143] **실시예 6**

[0144] 50 g(0.50 몰)의 트리메틸아민과 50 g(0.52몰)의 무수 메탄술포닉 에시드를 400 ml의 톨루엔(1ℓ의 플라스크 안에서) 혼합하여 염을 형성하였다. 비스(아미노메틸)트리사이클로[5.2.1.2,6]데칸, 33 g(0.17 몰)을 플라스크에 첨가하고, 42 g(0.08 몰)의 4,4'-비스페놀-A 이무수물을 천천히 첨가하였다. 아민-중결된 디이미드를 형성하기 위하여 물의 공비혼합물을 제거하는데 2시간이 필요했다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 22 g(0.22 몰)의 말레익 무수물 및 8 g의 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 혼합물을 다시 16시간 동안 환류시켜 이미드-연결된 비스말레이미드를 형성하였다. 앞의 실시예에 기술된 절차에 따라 생성물을 워크 업 하였다. 용매를

제거하여, 80 g(94% 수득률)의 유리 모양의, 밝은 노란색 고체를 수득하였다.

**[0145] 실시예 7**

**[0146]** 35 g(0.35 몰)의 트리메틸아민과 36 g (0.38 몰)의 무수 메탄술포닉 에시드를 400 ml의 톨루엔(1000 ml의 플라스크 안에서)에서 혼합하여 염을 형성하였다. 42 g(0.10 몰)의 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판을 플라스크에 첨가하고, 11 g(0.05 몰)의 파이로멜리틱 이무수물을 천천히 첨가하였다. 원하는 아민-중결된 디이미드를 형성하기 위해 물의 공비혼합물을 제거하는데 약 2시간의 환류가 필요했다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 8 g(0.08몰)의 말레익 무수물 및 8 g의 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 혼합물을 다시 6시간 동안 환류시켜 비스말레이미드를 형성하였다. 생성물의 워크-업은 진공하에서 용매를 제거하는 것, 염과 산을 제거하기 위하여 뷔흐너 깔때기(Buchner funnel)상의 고체를 물로 세척하는 것으로 구성된다. 대부분의 물을 제거하기 위하여 아세톤으로 마지막 헹굼을 하였다. 생성물을 얇은 팬에 펼치고, 약 100℃ 온도의 오븐에서 밤새도록 건조시켰다. 건조 후, 고운 노란색 분말(44 g, 86% 수득률)을 수득하였다.

**[0147] 실시예 8**

**[0148]** 35 g(0.35 몰)의 트리메틸아민과 36 g(0.38 몰)의 무수 메탄술포닉 에시드 및 400 ml의 톨루엔 (1000 ml 둥근-바닥 플라스크에서)을 혼합하여 염을 형성하였다. 이후 비스페놀-A 이무수물(32 g, 0.06 몰)을 플라스크에 첨가하고, 16 g(0.03 몰)의 Versamine 552를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고, 24 g(0.06 몰)의 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판을 플라스크에 첨가하였다. 원하는 아민-중결된 디이미드를 형성하기 위하여 약 20시간에 걸쳐 물의 공비혼합물을 제거하였다. 이후 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 10 g(0.10 몰)의 말레익 무수물과 5 g의 메탄술포닉 에시드를 첨가하였다. 혼합물을 다시 18시간 동안 환류시켜 디이미드-연장된 비스말레이미드를 형성하였다. 앞의 실시예에 기술된 절차에 따라 생성물을 워크업 하였다. 용매를 제거한 후, 60 g(82% 수득률)의 노란색의 무른 유리 모양 고체를 수득하였다.

**[0149] 실시예 9**

**[0150]** 테플론 코팅된 교반 막대가 장치된 500 ml 둥근 바닥 플라스크를 24 g(0.40 몰)의 에틸렌디아민과 100 ml의 톨루엔으로 채웠다. 8 중량%의 말레익 무수물(RI130MA8, Sartomer)로 그래프트된 100 g의 폴리부타디엔을 천천히 첨가하였다. 12시간에 걸쳐 환류시켜 물과 과량의 에틸렌디아민의 공비혼합물을 제거하였다. 반응 용기에 증기를 첨가함으로써 과량의 에틸렌 디아민의 제거에 도움이 되었다. 이후 트리메틸아민-메탄술포닉 에시드의 염(25g)을 용액에 첨가하고, 추가로 3 g의 메탄술포닉 에시드와 12 g(0.12 몰)의 말레익 무수물을 첨가하였다. 12시간에 걸쳐 물의 공비혼합물을 제거하여, 폴리말레이미드를 형성하였다. 앞의 실시예에 따라 생성물을 워크-업하여, 100 g의 호박색 점성의 액체 수지를 수득하였다.

**[0151] 실시예 10**

**[0152]** 톨루엔 (350 ml)을 테플론 코팅된 교반 막대가 장치된 1 l 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 트리메틸아민, 50 g(-0.50 몰)을 플라스크에 첨가하고, 50 g(0.52 몰)의 무수 메탄술포닉 에시드를 천천히 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 약 10분간 교반시키고, 90 g(0.17 몰)의 Versamine 552 (다이머 디아민, Cognis Corporation사)를 첨가하였다. 혼합물에 41 g(0.08 몰)의 BPADA (4,4'-비스페놀-A 이무수물, GE Plastics사)를 첨가하였다. 던-스타크 트랩과 콘덴서를 플라스크에 부착하고, 혼합물을 환류시키기 위해 가열하였다. 약 2시간 후, 아민 중결된 디이미드로의 완전한 전환에 해당하는 기대한 양의 물이 수득되었다. 혼합물을 40℃ 이하로 냉각시키고, 22 g(0.23 몰, ~20% 과잉)의 분쇄된 말레익 무수물을 플라스크에 첨가하고, 10 g의 무수 메탄술포닉 에시드를 더 첨가하였다. 혼합물을 환류시키기 위하여 다시 천천히 가열하였다. 던-스타크 트랩에서 약 18시간 동안 환류시켜 기대한 양의 물을 수집하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 200 ml의 톨루엔을 플라스크에 더 첨가하였다; 이 시점에서 교반을 중단하고, 혼합물을 분리되게 하였다. 상부(톨루엔 용액) 분취물을 2 l의 알렌마이어 플라스크로 가만히 따라내었다. 헹굼물을 따라내고 조합한 톨루엔(2 x 500 ml)으로 염을 세척하였다. 조합된 톨루엔 용액으로부터 보다 많은 염 및 산을 분리하기에 충분한 시간을 제공하기 위하여 상기 호박색 용액을 밤새도록 가만히 두었다. 이후 65 g의 실리카 겔로 뽀뽀히 채워진 유리-프릿팅 깔때기를 통

해 용액을 여과시켰다. 여과 후 여분의 100 ml의 톨루엔으로 실리카 겔을 세척하였다. 감압하에서 톨루엔을 제거하여, 120 g(~85% 수득률)의 어두운 호박색의 수지를 수득하였다.

[0153] 실시예 11

[0154] 전술한 실시예의 생성물 몇몇에 대하여 인장 접착 테스트(Tensile adhesion testing)를 하였다. 테스트 수지에 첨가된 단 하나의 성분은 2 중량%의 디큐밀 퍼옥사이드 개시제였다. 이후 알루미늄 스테드(stud)를 구리 슬러그(slug)에 고정하기 위해 알루미늄 촉매화된 수지 혼합물을 사용하였다. 알루미늄 포스트는 290 밀(mils)의 접촉 헤드 직경을 가졌다. 구리 슬러그는 1000 x 400 x 150 밀의 규모를 가졌다. 촉매화된 수지 혼합물 각각을 위하여 이러한 테스트 어셈블리 10개를 구성하였다. 200℃의 오븐에서 30분 동안 이 부분들을 경화시켰다. 이후 이 부분들을 실온으로 냉각시키고, 세바스찬 III 인장 테스터기를 사용하여 접착 강도를 결정하였다. 또한 대조군 조성물을 테스트 혼합물과 나란히 테스트하였다. 사용된 대조군 혼합물은 2% 디큐밀 퍼옥사이드로 촉매화된 다이머 디아민(즉, Versamine 552)에서 유도된 비스말레이미드였다.

표 1

[0155]

인장 접착 테스트 결과		
부분	스테드 풀 값(파운드 힘)	
	실시예 10	대조군
1	66	23
2	54	16
3	57	15
4	75	12
5	47	19
6	71	9
7	52	22
8	70	18
9	63	8
10	77	6
평균	63	15
F <sub>n-1</sub>	10	6

표 2

[0156]

인장 접착 테스트 결과				
부분	스테드 풀 값			
	실시예 1	실시예 2	실시예 5	대조군
1	73	97	95	30
2	59	69	145	15
3	91	68	103	23
4	96	77	113	7
5	98	88	143	21
6	97	79	156	16
7	102	81	127	28
8	60	93	126	24
9	101	81	113	25
10	61	71	126	25
평균	84	80	125	21
F <sub>n-1</sub>	18	9.9	19	6.9

[0157] 표 1 및 2에 나타난 실시예 모두에 대한 접착 결과는 대조군 테스트 조성물에 비해 명백히 우수하다. 이 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 여기 나타난 개선점은 다이머 디아민으로부터만 유도된 BMI에 대하여 본원 발명 조성물의 감소된 가교-결합 밀도 및/또는 감소된 경화 수축의 직접적인 결과이다.

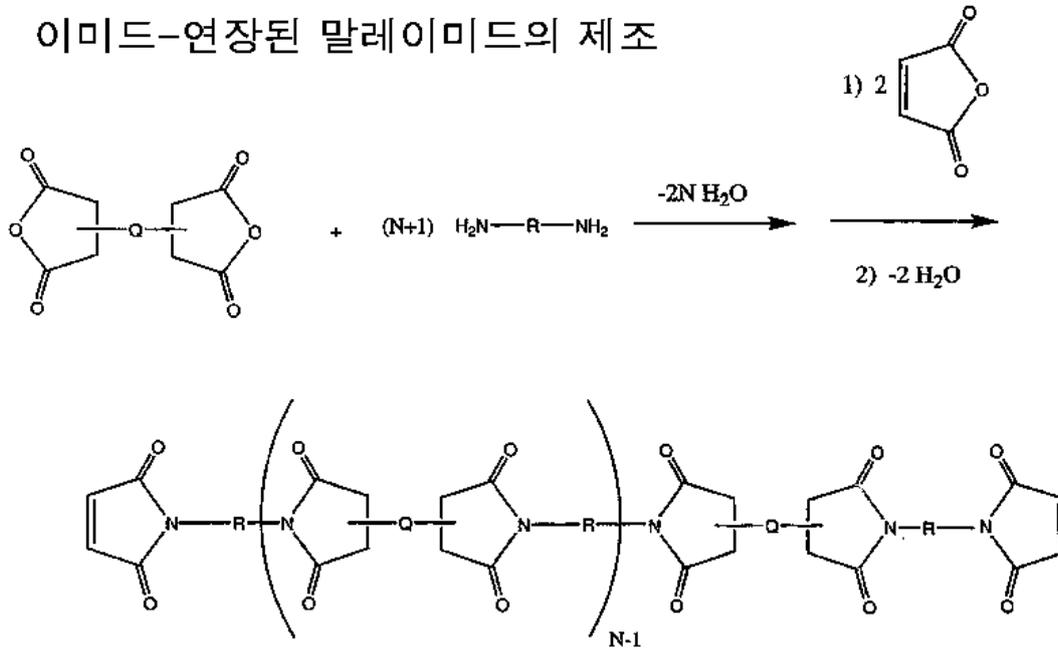
[0158]

본원 발명은 이러한 특정 실시예와 관계하여 설명하였지만, 본원 발명의 고안에서 벗어나지 않고 다른 수정 및 변화가 가능함은 명백하다.

도면

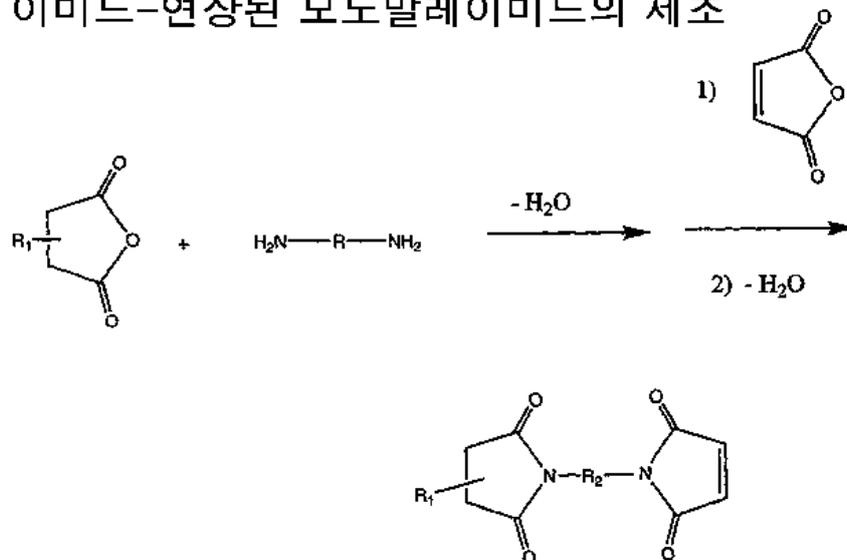
도면1

이미드-연장된 말레이미드의 제조



도면2

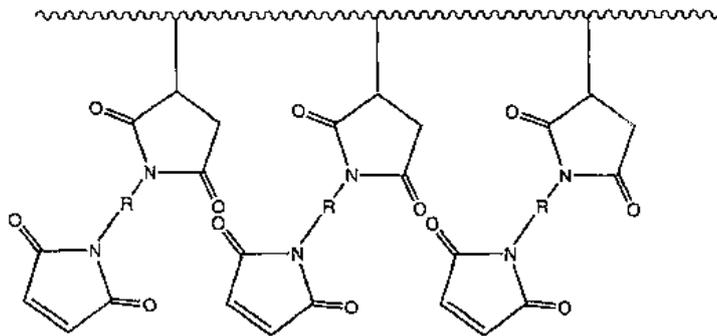
이미드-연장된 모노말레이미드의 제조



도면3

다중-말레이미드 작용기 이미드-연장된 폴리머

A) 축쇄



B) 주사슬

