



**(19)대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) 。 Int. Cl. C09J 171/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월06일 10-0736219 2007년06월29일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2001-0035063 2001년06월20일 2005년12월15일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0114177 2001년12월29일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	60/212,752 09/644,012	2000년06월20일 2000년08월22일	미국(US) 미국(US)
------------	--------------------------	----------------------------	------------------

(73) 특허권자      제너럴 일렉트릭 캄파니  
 미합중국 뉴욕, 웨넬데디, 윈 리버 로우드

(72) 발명자      데이비스마이클존  
 미국오하이오주43812코속톤리지우드드라이브624

트레이시제임스에스텔  
 미국오하이오주44637킬빅앨리슨드라이브225포스트오피스박스95

라이딩쥬프리헨리  
 미국뉴욕주12033캐슬톤벨우드레인21

이거게리윌리엄  
 미국뉴욕주12309웨넬타디페어론파크웨이2010

(74) 대리인      김창세

(56) 선행기술조사문헌  
 KR 1995-13821 A

심사관 : 송중민

전체 청구항 수 : 총 19 항

**(54) 폴리(아릴렌 에테르) 접착 조성물**

**(57) 요약**

열가소성 필름용 접착제가 폴리(아릴렌 에테르), 열경화성 수지, 보강제, 선택적 가소제, 및 경화제의 블렌드를 포함하는 조성물로부터 제조된다. 이러한 접착제는 회로판 제품에 특히 유용함이 밝혀졌다.

**특허청구의 범위**

## 청구항 1.

조성물의 수지 부분 100 중량%를 기준으로,

5 내지 50 중량%의, 8,000 내지 13,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리(아틸렌 에테르) 수지;

50 내지 90 중량%의, 시아네이트 에스테르, 폴리에스테르, 에폭시, 벤즈옥사진, 벤조사이클로부텐 수지, 및 이들 열경화성 수지를 하나 이상 포함하는 혼합물로 구성된 균으로부터 선택되는 열경화성 수지;

0.5 내지 15 중량%의, 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 아세테이트) 수지, 부분 가수분해된 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 아세테이트) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-스티렌 블록 공중합체, 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체로 구성된 균으로부터 선택되는 보강제; 및

0.1 내지 7 중량%의 경화제

를 포함하는 조성물로부터 제조된 접착제.

## 청구항 2.

삭제

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

열경화성 수지가 비스페놀 폴리글리시딜 에테르 및 브롬 치환된 비스페놀의 축합 생성물을 포함하는 에폭시 수지인 접착제.

## 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

에폭시가 테트라브로모비스페놀 A 및 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르의 반응 생성물이고, 그 반응 생성물이 분자 하나 당 평균 하나 이하의 지방족 하이드록시기를 가지며 아릴 치환기로서 10 내지 30 중량%의 브롬을 포함하는 접착제.

## 청구항 5.

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

할로젠-미함유 에폭시화 노블락이 하나 이상 존재하는 접착제.

## 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

열경화성 수지가 에폭시 및 시아네이트 에스테르를 포함하는 접착제.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

열경화성 수지가 시아네이트 에스테르와 에폭시를 포함하고, 그 에폭시가 비스페놀 폴리글리시딜 에테르 및 브롬 치환된 비스페놀의 축합 생성물을 포함하는 접착제.

### 청구항 8.

삭제

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

폴리비닐 부티랄이 총 조성 고형물의 1 내지 15 중량%로 존재하는 접착제.

### 청구항 10.

삭제

### 청구항 11.

제 1 항에 있어서,

폴리(아릴렌 에테르) 중합체에 효과적인 가소제를 추가로 포함하는 접착제.

### 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

가소제가 테조시놀 디포스페이트, 비스페놀 A 디포스페이트 또는 이소프로필화된 페놀 포스페이트인 접착제.

### 청구항 13.

제 1 항에 있어서,

개질제, 충전제, 향산화제, 자외선 흡수제, 안정제, 윤활제, 가소제, 안료, 염료, 착색제, 대전방지제 및 난연제로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 접착제.

### 청구항 14.

제 1 항에 있어서,

20 내지 40 중량%의 폴리(아릴렌 에테르) 수지; 52 내지 80중량%의 열경화성 수지; 3 내지 10 중량%의 보강제; 및 0.1 내지 7 중량%의 경화제를 포함하는 접착제.

### 청구항 15.

제 1 항에 있어서,

폴리(아릴렌 에테르)는 고분자량 폴리(아릴렌 에테르)와 과산화물, 또는 고분자량 폴리(아릴렌 에테르), 과산화물 및 페놀계 화합물의 반응 생성물인 접착제.

### 청구항 16.

열가소성 기재;

기재의 한쪽 면 이상에 적어도 부분적으로 배치되는 전도성 금속 호일; 및

기재와 금속 호일 사이에 배치되는 접착제(이때, 접착제는 조성물의 수지 부분 100 중량%를 기준으로, 5 내지 50 중량%의, 8,000 내지 13,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 수지; 50 내지 90 중량%의, 시아네이트 에스테르, 폴리에스테르, 에폭시, 벤즈옥사진, 벤조사이클로부텐 수지, 및 이들 열경화성 수지를 하나 이상 포함하는 혼합물로 구성된 균으로부터 선택되는 열경화성 수지; 0.5 내지 15 중량%의, 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 아세테이트) 수지, 부분 가수분해된 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 아세테이트) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-스티렌 블록 공중합체, 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체로 구성된 균으로부터 선택되는 보강제; 및 0.1 내지 7 중량%의 경화제를 포함하는 조성물로부터 제조된다)

를 포함하는 적층물.

### 청구항 17.

삭제

### 청구항 18.

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

할로젠-미함유 에폭시화 노블락이 하나 이상 존재하는 접착제.

### 청구항 19.

제 14 항에 있어서,

25 내지 35 중량%의 폴리(아릴렌 에테르) 수지를 포함하는 접착제.

### 청구항 20.

제 14 항에 있어서,

55 내지 60 중량%의 열경화성 수지를 포함하는 접착제.

### 청구항 21.

제 14 항에 있어서,

4 내지 8 중량%의 보강제를 포함하는 접착제.

**청구항 22.**

제 14 항에 있어서,

0.1 내지 1 중량%의 경화제를 포함하는 접착제.

**청구항 23.**

열가소재 또는 금속화 열가소재 또는 전도성 금속 호일의 표면을 접착제(이때, 접착제는 조성물의 수지 부분 100 중량%를 기준으로, 5 내지 50 중량%의, 8,000 내지 13,000의 수평균 분자량을 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 수지; 50 내지 90 중량%의, 시아네이트 에스테르, 폴리에스테르, 에폭시, 벤즈옥사진, 벤조사이클로부텐 수지, 및 이들 열경화성 수지를 하나 이상 포함하는 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 열경화성 수지; 0.5 내지 15 중량%의, 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 아세테이트) 수지, 부분 가수분해된 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 아세테이트) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-스티렌 블록 공중합체, 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 보강제; 및 0.1 내지 7 중량%의 경화제를 포함하는 조성물로부터 제조된다)로 피복하는 단계; 및

열가소성 기재의 제 1 표면에 대해 상기 접착제를 적용하는 단계

를 포함하는 적층물의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본원과 관련된 상호 참조 사항

본원은 2000년 6월 20일자로 출원된 미국 특허 제 60/212,752 호를 우선권으로 주장한다.

본 발명은 열가소성 기재용 접착 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 폴리(아릴렌 에테르) 중합체를 포함하는 접착 조성물에 관한 것이다.

열가소성 접착물, 특히 조립식 인쇄 회로판과 관련하여 사용되는 기재와 함께 사용하기 위한 열경화성 접착제에 대해 당업계에서 계속적인 요구가 있다. 회로판을 소형화시킬 필요성이 증가하고 인쇄 회로판에서 마이크로바이어스(microvias)의 병합과 같은 방법이 개발되었다. 더욱이, 마이크로바이어스 기술이 가능하고, 직조되거나 또는 절단된 유리섬유와 같은 강화제의 삽입 없이 레이저 천공이 가능한 기재를 갖는 것이 유익하다.

인쇄 회로판의 조립에서, 접착제로 피복된 구리 호일을 사용하거나, 또는 미국 특허 제 5,557,843 호에 기재된 바와 같이 경화된 접착제로 피복된 후 접착제로 피복되고 부분 경화된 구리 호일을 사용하는 것이 공지되어 있다. 이 방법은 인쇄 회로판 또는 강직-플렉스 판에서 실제 사용하기 위해 효과적으로 피복가능하고 취급가능한 구리 호일의 두께에 의해 제한된다. 구리 또는 다른 전도성 물질로 금속화되어 3 마이크론 또는 5 마이크론과 같이 얇은 두께로 되는 열가소성 필름이 공지되어 있다. 금속화된 폴리이미드의 예가, 예컨대 미국 특허 제 4,842,946 호 및 제 4,959,121 호에 기재되어 있다. 이들 금속화 필름은 접착제로 피복될 수 있고, 예컨대 마이크로바이어스 및 강직-플렉스 제품에 사용될 수 있다.

열가소성 접착물, 특히 회로판을 결합시키는데 적합한 접착제는 양호한 용매저항성, 강성 및 접착성을 가질 필요가 있다. 회로판 제조에 사용되는 부분 경화된 기재는 적절한 흐름 및 충전을 제공하기 위해 가열 및 가압하에서 최소 흐름 특성, 균열 저항성, 및 경화시키는 동안 모든 접착물에 적절한 결합 강도를 나타낼 능력을 가져야만 한다. 회로판과 사용되는 경우, 접착물은 열가소성 필름, 구리 및/또는 결합을 개선하기 위해 처리된 구리, 및 회로판에 사용되는 다른 수지 플라스틱 기재를 포함한다. 인쇄 회로판에 사용되는 경우, 접착제의 유전 일실 및 팽창성이 기재의 유전 일실 및 팽창성에 거의 일치하도록

록 조절되어야 한다. 유안(Yuan)에게 허여된 미국 특허 제 3,900,662 호는 아크릴계 접착제를 개시하고 있으나, 이러한 접착제는 비교적 낮은 유리 전이 온도 및 납땀 온도에서 높은 팽창값을 갖는다. 열경화성 폴리(아릴렌 에테르) 수지 조성물은 많은 원하는 성질을 갖지만, 강화 물질이 침투하는데 유용한 저분자량 폴리(아릴렌 에테르)는 부분 경화된 형태에 있어서 취약하고, 반면에 고분자량 폴리(아릴렌 에테르)는 높은 점도에 기인하여 실온에서 필름을 형성하기 어렵고 부분 경화 형태에 있어서 취약한 경향이 있다. 왈레스(Walles)에게 허여된 미국 특허 제 4,853,423 호는 회로판에 관해 노볼락 수지와 함께 폴리(아릴렌 에테르) 수지 및 폴리에폭시 수지를 개시하고 있다. 폴리(아릴렌 에테르) 수지에 관한 더욱 최근의 특허, 예컨대 트레이시(Tracy)등에게 허여된 미국 특허 제 5,834,565 호는 약 3,000 미만의 수평균 분자량을 갖는 회로판 기재 물질에서 폴리(아릴렌 에테르) 중합체의 용도를 개시하고 있다. 시판 폴리(아릴렌 에테르) 수지는 약 15,000 내지 약 25,000 범위의 수평균 분자량을 가진다. 비록 이들 조성물의 경화된 깨끗한 필름이 강인하다고 할지라도, 부분 경화된 또는 B-단계 생성물은 취약한 경향이 있다. 따라서 당업계에 열가소성 조성물과 함께 사용하기 위한 개선되고 덜 취약한 열경화성 접착제에 대한 요구가 남아있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

가장 보편적인 형태에서, 본 발명은 수평균 분자량이 약 8,000 내지 약 13,000인 폴리(아릴렌 에테르) 수지, 열경화성 수지, 선택적인 보강제, 경화제, 및 선택적인 가소제를 포함하는 열가소성 접착제와 함께 사용하기 위한 경화가능한 열경화성 접착 조성물로서 기재될 수 있다. 사용시, 조성물을 블렌드할 수 있고, 접착될 기재에 적용할 수 있고, 부분 경화 또는 건조시킬 수 있고, 이어서 기재가 다른 접착물에 연결되어 완전히 경화시킬 수 있다.

**발명의 구성**

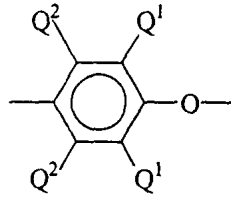
경화가능한 열경화성 접착 조성물은 약 8,000 내지 약 13,000 범위의 수평균 분자량을 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 수지, 열경화성 수지, 폴리(아릴렌 에테르) 수지 및 열경화성 수지와 혼화성인 선택적인 보강제, 경화제, 및 선택적인 가소제를 포함한다.

유리한 특징으로, 조성물은 블렌드되고, 접착될 기재에 적용되고, 부분 경화되고, 이어서 기재를 다른 접착물에 연결하여 완전히 경화될 수 있다. 적합한 결합 강도는 열가소성 기재 물질, 구리와 같은 전도성 금속 및 다른 열경화성 기본 회로판 물질간에 이루어진다.

본 발명은 적층하는 동안 감소된 B-단계(부분 경화된 단계) 취약성 및 최소 유동을 보이는 보다 나은 가공성을 갖는 접착 수지 조성물에 관한 것이다. 특이하게, 폴리(아릴렌 에테르) 및 열경화성 수지를 포함하는 조성물은 예컨대 구리와 같은 전기 전도성 금속을 한쪽 면에 가질 수 있는 열가소성 기재에 적용된다. 열경화성 수지는 부가적인 용도를 위해 연화되거나 재가열될 수 없는 3차원적으로 가교된 중합체의 망을 형성하는 중합체이다. 이들이 가교되기 전에, 열경화성 수지가 유동하고 경화시키는 동안 3차원 망을 형성하기 위해 충분한 반응성 작용기를 포함하여야 한다. 열경화성 수지의 일반적인 군에는 예컨대, 에폭시, 페놀릭, 알키드, 아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리우레탄, 비스-말레이미드, 시아네이트 에스테르, 비닐, 벤조사이클로부텐 수지 및 벤즈옥사진이 포함된다. 이들 조성물은 필요에 따라, 다양한 촉매, 난연제, 및 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다. 상기 기재된 것과 같은 열경화성 성분은 단독으로 또는 열경화성 성분끼리 서로 또는 다른 열가소성 수지와 함께 사용될 수 있다. 적합한 열가소성 강화 물질 기재, 예컨대 열가소성 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르에테르이미드, 폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리이미드의 블렌드, 및 폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리에스테르의 블렌드를 피복하기 위해 사용되는 경우, 이들은, 예컨대 인쇄 회로판, 강직-플렉스 회로판과 같은 제품 또는 원하는 양호한 유전성을 갖는 임의의 다른 물품에 적합한 적층 물품을 제조하는데 특히 적용가능한 혼화성 기재를 제공한다. 가교 전에, 실온에서 겔상태의 조성물인 반면, 고온에서 유기 용매, 예컨대 톨루엔에 용해되는 조성물은 전단 변형되어 액체가 되는데, 이는 실온에서 기재의 피복을 촉진한다. 조성물로부터 제조된 경화된 접착층 물질은 땀납 저항성, 용매 저항성, 방습성 및 난연성이 높다. 또한, 경화 물질은 고온에서 우수한 유전성 및 치수안정성을 갖는다.

통상의 구조를 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 수지는 하기 화학식 1의 다수의 구조 단위를 포함하는 블렌드에 적용될 수 있다:

화학식 1



상기 식에서,

각각의 Q<sup>1</sup>은 독립적으로 할로젠, 예컨대 7개 이하의 탄소 원자를 함유하는 1급 또는 2급 저급 알킬, 페닐, 할로알킬, 아미노알킬, 하이드로카보녹시, 또는 2개 이상의 탄소 원자에 의해 할로젠과 산소 원자가 분리된 할로하이드로카보녹시이고;

각각의 Q<sup>2</sup>는 독립적으로 수소, 할로젠, 1급 또는 2급 저급 알킬, 페닐, 할로알킬, 하이드로카보녹시, 또는 2개 이상의 탄소 원자에 의해 할로젠과 산소 원자가 분리된 할로하이드로카보녹시이다.

적합한 1급 저급 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-아밀, 이소아밀, 2-메틸부틸, n-헥실, 2,3-디메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸 및 상응하는 헵틸기가 있다. 2급 저급 알킬기의 예로는 이소프로필, 2급-부틸 및 3-펜틸이 있다. 바람직하게는, 임의의 알킬 라디칼은 분지쇄가 아니라 직쇄이다. 바람직하게는, 각각의 Q<sup>1</sup>은 알킬 또는 페닐, 특히 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>14</sub> 알킬이고, 각각의 Q<sup>2</sup>는 수소이다.

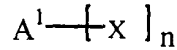
단독중합 및 공중합 폴리(아릴렌 에테르) 중합체 모두가 포함된다. 바람직한 단독중합체는 2,6-디메틸페닐렌 에테르 단위를 함유하는 것이다. 적합한 공중합체는, 예컨대 2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위와 함께 상기 단위를 함유하는 랜덤 공중합체 또는 2,6-디메틸페놀과 2,3,6-트리메틸페놀의 공중합으로부터 유도된 공중합체를 포함한다. 또한, 비닐 단량체 또는 폴리(스티렌)과 같은 중합체를 그래프트하여 제조된 잔기를 함유하는 폴리(아릴렌 에테르) 중합체, 및 결합제, 예컨대 저분자량 폴리카보네이트, 퀴논, 헤테로사이클 및 포말이 공지된 방식으로 2개의 폴리(아릴렌 에테르)쇄의 하이드록시기와 반응하여 생성되는 고분자량 중합체인 결합된 폴리(아릴렌 에테르) 중합체도 포함된다. 조성물중 폴리(아릴렌 에테르) 중합체는 임의의 상기 조합을 추가로 포함한다. 단독중합체뿐 아니라 많은 적합한 랜덤 공중합체가 특허 문헌에 개시되어 있다. 미국 특허 제 4,054,553 호, 제 4,092,294 호, 제 4,477,649 호, 제 4,477,651 호 및 제 4,517,341 호가 본원에 참고로 인용되어 있다.

전형적으로 폴리(아릴렌 에테르) 수지는 하나 이상의 모노하이드록시방향족 화합물, 예컨대 2,6-크실레놀 또는 2,3,6-트리메틸페놀의 산화적 결합에 의해 제조된다. 일반적으로 촉매계가 이러한 결합에 사용된다. 전형적으로 이들은 보통 다양한 다른 물질과 함께 하나 이상의 중금속 화합물, 예컨대 구리, 망간 또는 코발트 화합물을 포함한다.

특히 유용한 폴리(아릴렌 에테르) 수지는 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정시 수평균 분자량이 약 8,000 내지 약 13,000, 보다 바람직하게는 약 9,000 내지 약 12,000, 가장 바람직하게는 약 10,000 내지 약 11,000 이고 말단 하이드록시기를 갖는 것이다. 따라서 폴리(아릴렌 에테르) 수지는 25°C에서 클로로포름중에서 측정시, 약 0.20 내지 약 0.40 dl/g, 바람직하게는 약 0.28 내지 약 0.32 dl/g의 고유 점도(I.V.)를 갖는다. 이러한 폴리(아릴렌 에테르)를 직접 합성하거나 폴리(아릴렌 에테르)를 재분포시켜 수득할 수 있다. 재분포에 관한 적합한 방법이, 예컨대 미국 특허 제 5,834,565 호에 기재되어 있다. 한 과정에 있어서, 저분자량 폴리(아릴렌 에테르)가 전형적으로 약 15,000 내지 25,000 범위의 수평균 분자량을 갖는 폴리(아릴렌 에테르)로부터 제조될 수 있다. 이러한 저분자량 폴리(아릴렌 에테르) 수지의 제조는 폴리(아릴렌 에테르) 수지를 페놀(비스페놀을 포함한다)과 함께 또는 페놀없이 과산화물 또는 퀴논과 같은 산화제와 반응시킴으로써 달성될 수 있다. 다른 공정은 상기 기재된 것과 같이, 산화적 결합에 의해 저분자량 폴리(아릴렌 에테르) 수지를 수득하여 바람직하게는 직접 단리 방법에 의해 단리되는 원하는 수평균 분자량의 수지를 제조하는 것이다. 그러나, 이러한 저분자량 수지조차도 과산화물 또는 과산화물 및 페놀로 선택적으로 작용화되어 더욱 저분자량이 될 수 있다.

본원에 기재된 재분포 반응에서 유용한 페놀계는 하기 화학식 2에 의해 예시된 것을 포함하는, 모든 공지된 페놀 화합물을 포함한다:

화학식 2



상기 식에서,

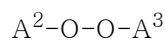
A<sup>1</sup>은 임의의 방향족, 혼합된 지방족 방향족 탄화수소, 헤테로사이클 또는 이들의 유사한 유도체이고;

X는 하이드록시기 잔기이고;

n은 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 5의 임의의 정수이다.

일반적으로, 하기 화학식 3에 기재된 것을 포함하는, 임의의 과산화물이 재분포 반응에서 유용할 수 있다:

화학식 3



상기 식에서,

A<sup>2</sup> 및 A<sup>3</sup>은 임의의 지방족 아실기, 방향족 아실기, 알킬 또는 혼합된 지방족 방향족 탄화수소, 수소 또는 무기 에스테르 잔기 또는 이들의 유사한 유도체이다.

전형적인 과산화물은 제한없이 다음과 같은 것을 포함한다: 1) 디아실 과산화물, 예컨대 디벤조일 과산화물, 4,4'-디-3급-부틸벤조일 과산화물 또는 다른 아릴 치환 유도체, 디라우릴 과산화물, 아세틸 벤조일 과산화물, 아세틸 사이클로헥실설폰 과산화물 및 디프탈로일 과산화물; 2) 퍼옥시디카보네이트, 예컨대 디세틸퍼옥시디카보네이트; 3) 과산화산, 예컨대 과벤조산, 3-클로로과벤조산, 4-니트로과벤조산, 및 과벤조산의 다른 치환 유도체, 퍼옥시아세트산, 퍼옥시프로판산, 퍼옥시부탄산, 퍼옥시노난산, 퍼옥시도데칸산, 디퍼옥시글루타르산, 디퍼옥시아디프산, 디퍼옥시옥탄디온산, 디퍼옥시노난디온산, 디퍼옥시데칸디온산, 디퍼옥시도데칸디온산, 모노퍼옥시프탈산, 및 무기산, 예컨대 과산화황산, 과산화이황산, 과산화인산, 과산화이인산 및 이들의 상응하는 염; 및 4) 퍼옥시카복실 에스테르, 예컨대 3급-부틸 퍼포메이트, 3급-부틸 퍼아세테이트, 3급-부틸 퍼옥시이소부티레이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 쿠밀 퍼벤조에이트, 3급-부틸 퍼옥시노나노에이트, 3급-부틸 모노퍼옥시말레이트, 3급-부틸 모노퍼옥시프탈레이트, 디-3급-부틸 디퍼옥시아디페이트, 및 2,5-디메틸 2,5-비스(벤조일퍼옥시)헥산.

이들 과산화물은 과산화물의 분해를 유도하고 라디칼 생성물을 증가시키는 촉매의 존재 또는 부재하에 단독으로 또는 함께 사용될 수 있다. 2,2',6,6'-테트라메틸 디페노퀴논(TMDQ)과 같은 퀴논을 포함하여, 당업계에서 공지된 다른 산화제도 페놀의 존재 또는 부재하에 사용될 수 있다.

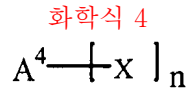
전형적으로 폴리(아릴렌 에테르) 수지는 총 접착 조성 고형물의 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 40 중량%, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 35 중량%를 포함한다.

접착 조성물은 그의 단량체, 올리고머 또는 중합체 상태에서 열경화성 수지를 추가로 포함하고, 당업계에 공지된 경화제 및 촉매의 반응 생성물을 포함한다. 이러한 열경화성 수지의 예로는, 에폭시, 페놀계, 알키드, 알릴계, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리우레탄, 비스-말레이미드, 시아네이트 에스테르, 비닐, 벤즈옥사진 및 벤조사이클로부텐 수지가 포함된다. 2 이상의 열경화성 수지의 혼합물이 경화제 또는 촉매를 첨가하거나/첨가없이 사용되어 폴리페닐렌 에테르 열경화성 수지를 생성할 수도 있다. 바람직한 열경화성 수지는 에폭시드 또는 페놀과 이들의 혼합물, 예컨대 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (비스페놀 A) 또는 비스(2-하이드록시페닐)메탄 (비스페놀 F), 또는 이들 에폭시와 비스페놀의 부분 축합 생성물을 포함한다. 바람직하게는 본원에 사용된 열경화성 수지 조성물은, 구성성분이건 반응물이건 간에, 하나 이상의 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 포함한다. 바람직하게 사용된 비스페놀폴리글리시딜 에테르는 할로겐이 없을 수 있으며, 또는 할로겐-미함유 및 할로겐-함유(바람직한 할로겐 치환기는 브롬이다) 폴리글리시딜 에테르의 혼합물일 수 있다. 브롬의 총량은 고형 수지 조성물의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 30 중량%일 수 있다.



바람직한 열경화성 수지 조성물은 에폭시드 또는 비스페놀 A와 같은 페놀과 에폭시드의 혼합물 또는 에폭시 및 비스페놀의 부분 축합 생성물을 포함한다. 본원에 사용된 열경화성 수지 조성물은, 구성성분이건 반응물이건 간에, 바람직하게는 하나 이상의 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 포함한다. 바람직하게 사용된 비스페놀 폴리글리시딜 에테르는 할로겐이 없을 수 있으며, 또는 할로젠-미함유 및 할로젠-함유(바람직한 할로겐 치환기는 브롬이다) 폴리글리시딜 에테르의 혼합물일 수 있다. 브롬의 총량은 약 10 내지 약 30 중량%일 수 있다.

본 발명에 유용한 에폭시드 성분은, 광의의 의미로, 임의의 에폭시 화합물을 포함할 수 있다. 이 배합물에 유용한 적합한 에폭시 성분은 하기 화학식 4를 포함한다:



상기 식에서,

A<sup>4</sup>는 임의의 방향족, 지방족, 혼합된 지방족 방향족 탄화수소, 헤테로사이클 또는 이들의 유사한 유도체이고;

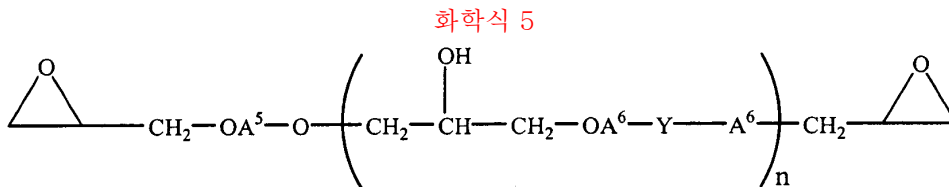
X는 에폭시 함유 잔기이고;

n은 바람직하게는 1 내지 100의 임의의 정수이다.

에폭시드를 사용하는 경우, 브롬화되어 난연성을 제공하는 하나의 에폭시 화합물 및 고형 조성물의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 30 중량%의 총 브롬 함량을 제공하는데 충분한 수준의 다른 하나의 에폭시 화합물인 2 이상의 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시드가 바람직하다. 바람직한 에폭시 화합물은 n이 1 내지 4, 더욱 바람직하게는 n이 2 인 것을 포함한다.

이 계열에 해당되는 전형적인 물질은 다음과 같다:

1) 하기 화학식 5로 예시되는 디에폭시드:



상기 식에서,

A<sup>5</sup> 및 A<sup>6</sup>은 방향족 라디칼이고;

Y는 단일 결합 또는 가교 라디칼이다.

A<sup>5</sup> 및 A<sup>6</sup> 라디칼은 아릴, 알킬, 알콕시, 할로젠 등으로부터 선택된 전형적인 기로 치환되거나 비치환될 수 있다. Y는 가교 라디칼, 예컨대 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 옥시, 티오, 설포닐, 설폭시 및 카보닐을 포함할 수 있다.

화학식 5에 기재된 화합물의 가장 흔한 예로는 n이 0인 비스페놀과 에피클로로하이드린의 축합에 의해 종종 제조되는 디글리시딜 에테르를 포함한다. 이 계열의 전형적인 화합물은 4,4'-(1-메틸에틸리덴)디페놀, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-(1,1-사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스(2,6-디브로모 페놀), 4,4'-메틸렌디페놀, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-알틸페놀), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-3급-부틸-5-메틸페놀), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-3급-부틸-5-메틸페놀), 4,4'-(1-메틸프로필리덴)비스(2-3급-부틸-5-메틸페놀), 4,4'-(1,4-비스(메틸에틸리덴)페닐)비스(2-3급-부틸-5-메틸페놀), 4,4'-비페놀, 하이드로퀴논, 레조시놀 등의 디글리시딜 에테르이다. 또한, 축합 반응중에 생성되는 올리고머 생성물

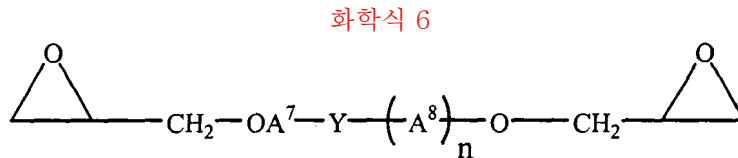
도 공지되어 있고 유용하다. 이러한 화합물의 예로는 비스페놀 A 및 셸 코포레이션(Shell Corporation)에서 상표명 에폰 (EPON; 등록상표) 828과 같이 상표명 에폰으로 판매하는 에피클로로하이드린의 올리고머 축합 생성물(n이 0.14이다)이 있다.

2) 상기 디에폭시드와 비스페놀의 반응 생성물은, 개량 수지로서 통칭된다. 전형적인 예로는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 테트라브로모비스페놀 A의 축합 생성물이 포함된다. 사용하기에 적합한 부분 축합 생성물은 본원에 상기 기재된 바와 같이, 온도 약 50°C 내지 약 225°C, 바람직하게는 약 70°C 내지 약 200°C, 가장 바람직하게는 약 100°C 내지 약 190°C에서, 촉매량의 하나 이상의 염기성 시약, 예컨대 구리(예컨대 리튬 디메틸구리산염), 아민, 포스핀, 또는 강알콕시드 반대이온과 함께 금속염의 존재하에 화합물의 혼합물을 가열함으로써 제조될 수 있다.

트리아릴포스핀, 특히 트리페닐포스핀이 적은 양으로도 효과적이고, 부반응이 일어나는 경향이 낮고, 반응 종결 후 잔존하는 경우 무해하므로 비스페놀 비스에폭시드 축합 반응에 바람직한 염기성 시약이다. 통상적으로 이들은 약 0.1 내지 약 0.5 중량%로 적용된다. 바람직하게는, 반응은 특히, 트리아릴포스핀이 촉매로서 사용되는 경우 비활성 대기, 예컨대 질소 하에서 이루어진다. 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소 용매가 사용될 수도 있으나, 결정적인 것은 아니다.

부분 축합 생성물은 브롬화되지 않은 비페놀 폴리글리시딜 에테르와 균형을 이루어, 약 25% 내지 약 35%의 브롬화 화합물 및 약 15% 내지 약 25%의 에폭시화 노블락을 포함할 수 있다. 브롬화 화합물 또는 노블락의 축합도가 낮으면 용매 저항성 및/또는 난연성의 허용불가능한 감소를 초래할 수 있다. 브롬화 화합물이 증가하면 비혼화성 물질을 생성할 수 있다. 브롬화 화합물의 바람직한 비율은 약 28% 내지 약 32%이다.

3) 또한, 하기 화학식 6에 기재된 다작용성 에폭시드도 사용될 수 있다.



화학식 6에 기재된 물질은 에폭시화 노블락 및 레졸을 포함하는 모든 에폭시화 페놀계 수지를 포함한다. 식중 A<sup>7</sup> 및 A<sup>8</sup>은 아릴, 알킬, 알콕시, 할로젠 등으로부터 선택된 전형적인 치환기로 치환되거나 비치환된 방향족 라디칼이며; n의 값은 0 내지 약 500이다.

화학식 6에 기재된 가장 일반적인 화합물의 예는 에피클로로하이드린을 페놀계 수지와 축합함으로써 제조되는 글리시딜 에테르를 포함한다. 이 계열의 화합물의 예로는 페놀 포름알데하이드 노블락, 크레졸 포름알데하이드 노블락, 브로모페놀 포름알데하이드 노블락, 3급-부틸페놀 포름알데하이드 노블락, 페놀과 디엔 또는 디엔의 혼합물, 예컨대 디사이클로펜타디엔 또는 부타디엔, 또는 부가적으로 폴리부타디엔 수지와와의 축합 반응으로부터 유도된 페놀계 수지의 글리시딜 에테르가 포함된다.

다른 다작용성 에폭시드는 플로로 글루시놀 트리글리시딜 에테르 및 테트라키스(글리시독시페닐) 에탄올을 포함한다.

4) 아민, 아미드, 또는 질소 함유 헤테로사이클의 글리시딜 에테르. 이들 물질에는 트리글리시딜시아누레이트, 트리글리시딜이소시아누레이트, N,N,N',N'-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, N,N,-O-트리글리시딜-4-아미노페놀, N,N-디글리시딜 아닐린, 및 N,N-디글리시딜 하이드란토인이 포함될 수 있다.

5) 카복실산의 글리시딜 에테르, 예컨대 디글리시딜 프탈레이트, 디글리시딜 테트라하이드로프탈레이트, 디글리시딜 헥사하이드로프탈레이트 및 디글리시딜 아디페이트.

6) 불포화 에폭시드, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르로부터 제조되는 단독중합체 또는 공중합체. 언급된 바와 같이, 이들 물질은 상기 언급된 불포화 에폭시드의 혼합물로부터 수득되거나 불포화 에폭시드 및 비닐 중합을 시행하는데 있어 공지된 다른 비닐 단량체의 혼합물로부터 수득된 단독중합체 또는 공중합체로서 사용될 수 있다.

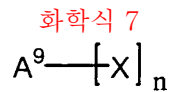
7) 에폭시 작용기, 예컨대 1,3-비스(3-하이드록시프로필)테트라메틸디실록산의 글리시딜 에테르를 포함하는 폴리실록산.

8) 알켄, 디엔 또는 폴리엔의 에폭시화에 의해 제조되는 화합물, 예컨대 페닐글리시딜 에테르, 알릴글리시딜 에테르, 나프틸글리시딜 에테르, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트, 비닐사이클로헥센 디옥사이드 및 이들의 치환된 유도체. 또한, 에폭시화 폴리엔, 예컨대 공중합체를 포함하는 폴리부타디엔 수지 또는 부타디엔이 유용할 수 있다.

에폭시드가 혼합물인 경우, 브롬화되지 않은 비스페놀 폴리글리시딜 에테르와 균형을 이루어, 통상적으로 브롬화 화합물의 약 30 내지 약 60 중량% 및 에폭시화 노볼락(존재하는 경우)의 약 5 내지 약 20%를 포함한다.

다른 유용한 열경화성 성분은 비닐계 화합물, 예컨대 트리알릴이소시아누레이트, 트리알릴시아누레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 이소프탈레이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디에틸렌 글리콜 디알릴카보네이트, 트리알릴 포스페이트, 에틸렌 글리콜 디알릴 에테르, 트리메틸올프로판의 알릴 에테르, 펜타에리트리톨의 부분 알릴 에테르, 디알릴 세바세이트, 알릴화 노볼락, 알릴화 레졸 수지 및/또는 시아네이트 에스테르를 포함한다. 이들 다양한 열경화성 수지는 개별적으로 또는 서로 결합하여 사용될 수 있다.

시아네이트 에스테르는 하기 화학식 7에 의해 가장 광범위하게 정의된다:



상기 식에서,

A<sup>9</sup>은 임의의 방향족, 지방족, 혼합된 지방족 방향족 탄화수소, 헤테로사이클 또는 이들의 유사한 유도체이고;

X는 시아네이트기이고;

n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다.

이 계열의 전형적인 화합물은 시아노겐 할라이드와 상기 기재된 비스페놀의 반응으로부터 유도된 것이다. 다양한 시아네이트 에스테르의 예를 문헌["Chemistry and Technology of the Cyanate Esters", I. Hamerton, Chapman Hall, 1994]에서 찾을 수 있다.

비스말레이미드를 포함하는 폴리이미드는 문헌["Polyimides", D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother, Chapman Hall, 1990]에 기재된 것과 같이 당업계에서 공지된 것을 포함한다.

페놀계 수지는 문헌["Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance", A. Knop, L. A. Pilato, Springer-Verlag, 1985]에 기재된 것과 같이 당업계에서 공지된 것을 포함한다.

벤즈옥사진은 이시다(Ishida)에게 허여된 미국 특허 제 5,973,144 호에서 기재된 것과 같이 당업계에서 공지된 것을 포함한다.

폴리우레탄은 문헌["Handbook of Thermoset Plastics", S. H. Goodman, Noyes Publications, 1986]에서 기재된 바와 같이 당업계에서 공지된 것을 포함한다.

알릴계, 비닐 및 실리콘 열경화성 수지의 예는 문헌["Handbook of Thermoset Plastics", S. H. Goodman, Noyes Publications, 1986]에서 기재된 바와 같이 당업계에서 공지된 것을 포함한다.

전형적으로 열경화성 수지는 접착 조성 고형물의 수지 부분의 약 50 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 52 내지 약 80 중량%, 가장 바람직하게는 약 55 내지 약 60 중량%를 포함한다.

보강제가 접착 조성물의 폴리(아릴렌 에테르) 및 열경화성 수지 부분의 블렌드 및 가교도를 증대시키기 위해 조성물에 포함될 수도 있다. 일반적으로 보강제의 존재는 부분 경화된 조성물의 파쇄성(friability)을 감소시킨다. 최종 블렌드에 있어서, 작용화된 폴리(아릴렌 에테르)는 폴리(아릴렌 에테르)와 다른 성분 사이의 개선된 혼화성에 기인하여 "보강된 폴리(아

릴렌 에테르)"라고 통칭된다. 따라서, 폴리(아릴렌 에테르)와 블렌드의 다양한 성분(예컨대 열경화성 수지)의 혼화성에 영향을 미치는 다른 시약이 보강제이다. 혼화성은 블렌드의 성분간에 전체적 상분리의 안정화를 포함하는 것을 의미한다. 개선된 혼화성을 나타내는 것으로, 예컨대 증가된 연성 및 개선된 상 형태 안정화를 포함한다. 블렌드 성분의 개선된 혼화성은 접착제의 바람직한 물리적 성질에 기여한다.

바람직한 보강제로는 폴리비닐 부티랄 및 다른 비닐 단량체(예컨대 비닐 아세테이트)의 공중합체, 및 부분 가수분해된 이들의 유도체를 포함하는, 폴리비닐 부티랄 수지가 포함된다. 이러한 물질의 예로는 폴리(비닐 부티랄-코-폴리비닐 알콜-코-폴리비닐 아세테이트)(poly(vinyl butyral-co-polyvinyl alcohol-co-polyvinyl acetate))가 있다. 예컨대 부트바르(BUTVAR; 등록상표)라는 상표명으로 솔루티아(Solutia)사로부터 구입가능한, 분자량 50,000 내지 120,000의 폴리비닐 부티랄 수지가 특히 유용하다. 다른 보강제로는, 예컨대 당업계에서 공지된 저분자량 열가소성 탄성체, 예컨대 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-스티렌(SES) 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS) 블록 공중합체 및 작용화된 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 예컨대 비.에프. 굿리치 캄파니(B. F. Goodrich Company)에서 하이카(HYCAR; 등록상표) 반응성 액체 고무라는 상표명으로 판매하는 것이 포함된다. 또한, 코어 셸(core shell) 형태의 보강제, 예컨대 스티렌-부타디엔 및 스티렌-부타디엔 코어 셸 고무도 포함된다. 다른 유용한 물질을 문헌["Rubber Technology Handbook", W. Hofmann & C. Hanser, Verlag Publishers (1989)] 및 문헌["Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis, Chapman Hall (1993)]에서 찾을 수 있다.

전형적으로 사용되는 보강제는 접착 조성물의 수지 부분의, 약 0.5 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 3 내지 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 4 내지 8 중량%로 이루어진다.

경화제가 조성물에 첨가되어 폴리(아릴렌 에테르)의 하이드록실기와 반응성 열경화성 성분간의 가교에 영향을 미친다. 본 발명을 목적으로, 용어 "경화제"는 경화 촉매 및 조촉매를 포함하는 것을 의미한다. 임의의 공지된 경화제가 사용될 수 있다. 적합한 경화제가, 예컨대 문헌["Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis, Chapman Hall (1993)]에 기재되어 있다. 경화제의 예로는 아민, 무수물, 및 카복실산염, 예컨대 금속 카복실산염(이때, 금속은 아연, 마그네슘 또는 알루미늄이고; 카복실산염은 C<sub>1-24</sub> 카복실산염, 예컨대 아세트산염, 옥토산염 또는 스테아르산염이다)이 포함된다. 부가적인 경화제로는 열경화성 수지가 에폭시 수지인 경우 특히 적합한, 이미다졸 및 아릴렌 폴리아민이 포함된다. 전형적으로 경화제는 수지의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 7 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1 중량%로 존재한다.

선택적으로 가소제가 부분 경화된 기재를 덜 취약하게 할 뿐 아니라, 용액중의 조성물의 겔화 및 분리를 감소시키기 위해 사용된다. 적절한 양으로 사용되는 경우, 이들 가소제는 잔존하는 열경화성 성분의 유리 전이 온도에 심각한 영향을 미치지 않으면서 폴리(아릴렌 에테르)의 유리 전이 온도를 각 폴리(아릴렌 에테르)의 부분에 대해 1°C 미만으로 감소시킨다. 적합한 가소제가 공지되어 있으며 예컨대 레조시놀 디포스페이트, 비스페놀-A-디포스페이트 및 이소프로필화된 페놀 포스페이트를 포함한다. 가소제는 약 0 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 1 내지 약 3 중량%가 사용될 수 있다.

추가로 접착 조성물은 다양한 첨가제, 예컨대 항산화제, 자외선 흡수제, 안정제, 예컨대 광안정제 및 기타, 윤활제, 안료, 염료, 착색제, 대전방지제, 난연제, 충격 개질제, 및 이들의 혼합물을 선택적으로 포함할 수 있다. 항산화제의 예로는 유기포스파이트, 예컨대 트리(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 2,4-디-3급-부틸페닐 포스파이트, 또는 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트; 알킬화 모노페놀, 폴리페놀 및 폴리페놀과 디엔의 알킬화 반응 생성물, 예컨대 테트라키스[메틸렌(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)]메탄 및 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트 옥타데실; 파라-크레졸 및 디사이클로펜타디엔의 부틸화 반응 생성물; 알킬화 하이드로퀴논; 수산화된 티오디페닐 에테르; 알킬리덴-비스페놀; 벤질 화합물; 베타-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 일가 또는 다가 알콜의 에스테르; 베타-(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로피온산과 일가 또는 다가 알콜의 에스테르; 티오알킬 또는 티오아릴 화합물의 에스테르, 예컨대 디스테아릴티오프로피오네이트, 디라우릴티오프로피오네이트, 디트리데실티오디프로피오네이트; 및 베타-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아마이드가 포함된다.

난연제 첨가제는 반응성 및 비반응성 난연제 모두를 포함하며, 예컨대 테트라브로모비스페놀 A의 유도체, 예컨대 테트라브로모비스페놀 A의 비스(2-하이드록시에틸)에테르, 테트라브로모비스페놀 A의 비스(3-아크릴로일옥시-2-하이드록시프로필)에테르, 테트라브로모비스페놀 A의 비스(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로필)에테르, 테트라브로모비스페놀 A의 비스(3-하이드록시프로필)에테르, 테트라브로모비스페놀 A의 비스(2,3-디브로모프로필)에테르, 테트라브로모비스페놀 A의 디알릴에테르, 및 테트라브로모비스페놀 A의 비스(비닐벤질)에테르; 펜타브로모벤질 아크릴레이트; 디브로모스티렌; 트리브로모스티렌; 테트라브로모사이클로옥탄; 디브로모에틸디브로모사이클로헥산, 예컨대 1,2-디브로모-

4-(1,2-디브로모에틸)-사이클로hex산; 에틸렌-비스-테트라브로모프탈이미드; 헥사브로모사이클로도데칸; 테트라브로모프탈산 무수물; 브롬화 디페닐 에테르, 예컨대 디카브로모디페닐 에테르; 폴리(2,6-디브로모페닐렌 에테르); 및 트리스(2,4,6-트리브로모페녹시-1,3,5-트리아진; 및 인 함유 첨가제, 예컨대 상기 기재된 인 함유 첨가제 및 문헌["Plastic Additives Handbook", 4<sup>th</sup> Edition, R. Gachter and H. Muller (eds.), P. P. Klemchuck (assoc, ed.), Hansen Publishers, (1993)]에 기재된 인 함유 첨가제를 포함한다. 전형적으로 이러한 첨가제는 브롬화 첨가제의 약 12 내지 약 20 중량% 또는 인 함유 첨가제의 약 15 내지 25중량%의 농도로 사용된다. 또한, 난연제는 브롬화 열경화성 수지, 예컨대 브롬화 폴리(에폭시드), 또는 골격에 인 함유 잔기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르)가 포함됨으로써 조성물에 분배될 수도 있다.

난연제가 사용되는 경우, 필자 실험실 시험 과정 UL 94에 의해 측정시 V-1을, 더욱 바람직하게는 V-0을 달성하는데 효과적인 양으로 바람직하게 존재한다. V-0은 임의의 시험에서 10초 이하의 연소 시간(FOT)과 5 개의 샘플에 대해 합하여 50초 이하의 FOT를 요구한다.

또한, 예컨대 문헌["Plastic Additives Handbook", 4<sup>th</sup> Edition, R. Gachter and H. Muller (eds.), P. P. Klemchuck (assoc, ed.), Hansen Publishers, (1993)]에 기재된 바와 같이 다른 공지된 개질제, 충전제, 향산화제, 자외선 흡수제, 안정제, 윤활제, 가소제, 안료, 염료, 착색제, 대전방지제 및 난연제도 본 발명에 사용될 수 있다.

또한, 충전제도 접착물에 부합하는 유전 상수, 일실 인자 및 팽창 특성을 조절할 목적으로 접착 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 적합한 충전제는 실리카이트, 이산화 티탄, 섬유, 유리 섬유(연속 섬유 및 절단 섬유를 포함한다), 카본 블랙, 흑연, 탄산 칼슘, 활석 및 운모를 포함하나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 적합한 충전제는 원하는 목적 제품에 의해 결정된다.

통상적으로 접착 조성물의 제조는 본질적인 블렌드를 형성하는데 적합한 조건하에 단순히 성분을 블렌드함으로써 달성될 수 있다. 또한, 비반응성 용매, 예컨대 톨루엔 또는 크실렌과 같은 탄화수소도 사용할 수 있다. 혼합하는 동안, 블렌드가 충분히 가열되어 성분이 용액중에서 잘 혼합되는 것이 바람직하다. 이러한 조건은 가열 및 전단 작용이 가능한 용기내의 혼합 성분이 완전히 용해되고, 모든 성분이 블렌드되는 것을 포함한다.

적합한 접착물은 금속, 특히 구리 또는 알루미늄과 같은 전도성 금속, 및 수지상 열가소성 기재 물질, 특히 인쇄 회로판용으로 알려진, 예컨대 폴리이미드, 폴리에테리미드, 및 폴리에스테르에테리미드 중합체, 및 폴리(아릴렌 에테르)와 폴리이미드 또는 폴리에스테르 중합체의 블렌드를 포함한다. 바람직한 유전 성질을 갖는 다수의 폴리(아릴렌 에테르) 조성물 및 회로판 제조에 있어서의 용도가 공지되어 있다.

사용할 때, 접착 조성물을 블렌드하고 이어서 살포, 침지 및 다양한 공지된 롤 이동 제조방법을 포함하는 공지된 방법으로 접착물에 적용한다. 용매가 존재하는 경우 이를 제거하고 접착 조성물을 부분 경화시킨다. 일반적으로 완전히 경화시키기 위해 약 180°C를 초과하는 온도에서 약 2.5 시간 이상동안 가열할 필요가 있다. 원하는 최종 생성물의 성질에 따라 덜 경화된 것이 사용될 수도 있다.

폴리(아릴렌 에테르) 조성물을 사용하여 강직 금속 피복 물질을 제조하기 위한 전형적인 공정에서, 개개의 라미나("프리프레그"로 통칭된다)가 수지상 결합제 조성물로부터 제조된다. 연속적인 강화 웹을 용액에 미리 함침하고 이어서 수직 또는 수평 처리 탭 또는 오븐에서 건조시킬 수 있다. 보통, 수지는 탭 또는 오븐 처리기에 존재한 후 부분 경화되거나 B-단계가 된다. 접착 조성물로 피복된 금속, 전형적으로 구리, 호일을 프리프레그의 한 편에 놓고 가압하에 가열하여 금속 호일과 기재간에 결합이 일어나게 한다. 다중 프리프레그를 단일 조성판을 형성하는데 사용할 수 있다. 부가적으로, 다층 인쇄 배선판은 다수의 중복된 라미나 및 구리 시트를 가질 수 있다. 압착기에서 경화 사이클은 적층물의 성질 및 두께, 기재 및 결합된 프리프레그 층을 경화시키는 데 필요한 사이클의 시간 및 온도에 의존한다. 직물 기재의 적절한 제습 및 결합을 위해서 기재 수지의 적절한 흐름을 수행하는데 충분한 압력이 요구된다. 압력은 기재 또는 접착층에 보유된 휘발성 물질, 또는 경화 공정중의 산물로부터 생성되는 기체의 방출에 기인한 거품을 방지하기에 충분해야만 한다.

본 접착 조성물을 사용한 가요성 금속 피복판을 제조하기 위한 전형적인 과정에서, 개개의 라미나를 필름, 예컨대 듀폰트(DuPont)사에서 상표명 캡톤(KAPTON; 등록상표)으로 시판하는 것과 같은 폴리이미드 필름으로부터 제조한다. 금속화 열가소성 필름을 비금속 면상에서 접착 조성물로 피복하고, 조성물의 접착면을 미리 제조된 회로 내층에 위치시키고, 이어서 가압하에 가열하여 열가소성 기재와 회로의 내층간에 결합하게 한다. 전형적으로, 경화된 접착층은 약 0.5 내지 약 2.5 밀 두께이다. 접착제를 수반하는 복수개의 금속화 열가소재는 단일 복합판을 제조하는데 사용될 수 있다. 부가적으로, 다층 인쇄 배선판은 다수의 중복된 라미나 및 구리 시트를 가질 수 있다. 압착에 있어 경화 사이클은 다시 적층판의 성질 및 두

계, 기재를 경화시키는데 요구되는 사이클의 시간 및 온도, 및 결합한 접착층에 의존한다. 적절한 제습 및 결합을 위해 접착물 및/또는 기재 수지의 적절한 흐름을 수행하는데 충분한 압력이 요구된다. 압력은 기재 또는 접착층에 보유된 휘발성 물질, 또는 경화 공정의 산물로부터 생성되는 기체의 방출에 기인한 거품을 방지하기에 충분해야만 한다.

예컨대 접착층은 전형적으로 약 0.0005 인치 내지 약 0.003 인치의 두께를 제공할 수 있고, 접착제는 전형적으로 약 175℃ 내지 약 205℃의 온도에서 경화될 수 있다. 수지 두께의 특정 조합, 경화 시간 및 경화 온도가 다양한 인자에 의해 선택될 수 있으며, 사용된 수지의 특정 형태 및 특정 용도로 제한되는 것은 아니다. 당업자라면 최종 회로판에 대해 적절한 유전율을 제공하기 위해 요구되는 특정 경화 시간 및 온도를 선택하는 방법을 알고 있을 것이다.

이어서 생성되는 회로판은 얇은 구리 및 열가소성 필름의 매끄러운 표면에 기인한 아주 얇은 회로 트레이스를 생성하는 것과 같은 추가 공정이 가능하다. 이들 회로판 제조 기술은 당업계에서 공지되어 있다. 열가소성/접착 조성물은 천연 상태에서 완전히 유기물로서, 천공을 위해 레이저로 완전히 부식 제거가능하고, 예컨대 마이크로바이어스 기술에 유용하다.

본 발명은 하기 실시예로써 추가로 예시되나, 이에 제한되지 않는다.

**실시예**

하기 실시예에서 사용된 성분은 하기 표 1에 나타나 있다. "PPO(등록상표)(0.30 I.V.)"로 명명된 폴리(아릴렌 에테르)는 시판되지 않으며, 2,6-크실레놀의 산화적 결합에 관한 공지된 기술에 따라 제조하고 단리하였다. 유사한 합성 과정이, 예컨대 헤이(Hay)에게 허여된 미국 특허 제 3,306,875 호에 기재되어 있다.

**[표 1]**

상표명	출처	성분
PPO(등록상표) (0.40 I.V.)	제네랄 일렉트릭 (General Electric)	폴리(아릴렌 에테르), I.V.=0.40, 수평균 분자량=14,200
PPO(등록상표) (0.30 I.V.)	제네랄 일렉트릭 (비시판)	폴리(아릴렌 에테르), I.V.=0.30, 수평균 분자량=11,000
비스페놀 A-157	셀 케미칼	비스페놀 A
75% 디벤조일 퍼옥사이드, 수화	루시돌(Lucidol)	벤조일 퍼옥사이드
에폰(등록상표) 1163T60	셀 케미칼	브롬화 에폭시 수지
개량 수지	제네랄 일렉트릭	에폰(등록상표)828/ TBBPA 공중합체
아랄다이트(ARALDITE; 등록상표) EPN1138	시바 가이거 (Ciba Geigy)	에폭시 노블락
부트바르(등록상표) B76	솔루티아	폴리비닐 부티랄
크라톤(KRATON; 등록상표) D1101	셀 케미칼	SBS 블록 공중합체
텀-체크(THERM-CHEK; 등록상표) 705	페로 코퍼레이션 (Ferro Corporation)	옥토산 아연
에타쿠르(ETHACURE; 등록상표) 100	알베마를(Albemarle)	아릴 아민
이미쿠르(IMICURE; 등록상표) EMI-24 경화제	에어 프로덕츠 (Air Products)	이미다졸 가속제
--	제네랄 일렉트릭	레조시놀 디포스페이트 (가소제)
캡톤(KAPTON; 등록상표)-0.002"	듀퐁(DuPont)	폴리이미드 필름
구드플렉스(GOULD FLEX; 등록상표)-0.002"PI	구드 일렉트로닉스 (Gould Electronics)	금속화 폴리이미드 필름

폴리(아릴렌 에테르)-에폭시드 접착 조성물을 하기 표 2에서 개요된 바와 같은 조성을 갖는 것으로 제조하였다. 우선, 폴리(아릴렌 에테르)를 톨루엔 및 테트라브로모비스페놀-A 디글리시딜 에테르중에 용해시켜 약 40% 고형물을 함유하는 용액을 제조하였다. 용액을 90℃ 내지 100℃로 가열하고, 이어서 비스페놀 A 및 벤조일 퍼옥사이드(또는, 벤조일 퍼옥사이드 단독)를 첨가하고 90℃ 내지 100℃에서 약 90 분동안 유지시켰다. 용액을 냉각시키고 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 블록 공중합체 또는 폴리비닐 부티랄 혼화제를 첨가하였다. 다른 에폭시 수지(비스페놀-A 디글리시딜 에테르/테트라브로모 비스페놀-A 축합 생성물 및 에폭시화 노볼락)를 첨가하고 톨루엔의 양을 50 중량%의 고형물을 갖는 수지 용액을 생성하도록 조절하였다. 이어서, 옥토산 아연, 2-메틸-4-에틸이미다졸, 및 디아미노디에틸벤젠으로 구성된 경화제 패키지를 첨가하여 제제를 완성하였다.

기재된 각각의 수지 용액으로 폴리이미드 필름을 피복하였다. 드로다운 바(Drawdown bar; #12 내지 #30)를 상이한 두께로 용액을 기재에 적용시키는데 사용하였다. 각 피복된 물질을 용매 및 부분 경화된 수지가 제거될 때까지 가열하여 B-단계 피복된 열가소성 물질을 제조하였다. 1 온스의 구리 호일(구드 일렉트로닉스에서 공급한다)의 광택있고 매끄러운 드럼(drum) 면을 접착제로 피복된 열가소체에 적층시켰다. 전형적인 적층 사이클은 3 시간동안 평방인치당(psi) 200 파운드 및 190℃이었다.

각각의 경화된 복합 물질에 대해 물리적 성질을 결정하였고, 그 결과가 하기 표 2에 열거되어 있다. 나타난 각 성분의 양은 고형 조성물의 중량%이다. 명시되지 않은 이상 모든 측정을 실온에서 하였다. Z-축 팽창을 IPC-TM-650 2.4.24.에 따라 측정하였다. 필(Peel) A 및 납땜 후의 필을 IPC-TM-650 2.4.8.에 따라 측정하였다. 납땜 거품 시간을 IPC-TM-650 2.4.13.1에 따라 측정하였다. 3 시간 압력 기구 시험을 IPC-TM-650 2.6.16.에 따라 측정하였다.

이 목적을 위해 제조된 고형 수지 막대가 납땜 침지 샘플이었다.

**[표 2]**

성분	1	2	3	4	5	6
PP0(I.V.=0.40)	31.89	30.46	30.37	30.18	—	29.15
PP0(I.V.=0.30)	—	—	—	—	30.65	—
테트라브로모비스페놀 A의 디글리시딜 에테르	32.56	31.1	31.0	30.82	31.29	29.76
비스페놀 A	0.32	0.30	0.31	0.30	—	0.29
벤조일 퍼옥사이드	0.32	0.32	0.32	0.31	—	0.30
에폭시 노볼락	14.68	14.0	13.98	13.90	14.11	13.42
에폰828/TBBPA 공중합체	14.68	14.0	13.98	13.90	14.11	13.42
폴리비닐 부티랄	—	4.48	4.47	4.44	4.51	—
SBS 블록 공중합체	—	—	—	—	—	8.58
옥토산 아연	4.25	4.06	4.04	4.02	4.08	3.88
디에틸렌디아민	0.93	0.89	0.89	0.88	0.90	0.85
2-메틸-4-에틸-이미다졸	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	0.33
가소제	—	—	0.30	0.91	—	—
<b>성질</b>						
유리전이온도T <sub>g</sub> (℃)	149/197	130/185	133/192	126/165	137/196	141/177
Z-축 팽창(30-260C, %, 깨끗한 수지 막대)	—	4.18	4.37	4.48	—	—
필름 두께(in)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
필 A(lbs/in)	5.9	6.6	7.0	7.6	6.6	8.0
납땜 후 필(lbs/in)	4.6	6.1	5.8	8.1	5.8	8.3
288℃에서 납땜으로 2분 침지	효과 없음	효과 없음	효과 없음	효과 없음	효과 없음	효과 없음
납땜 거품 시간(초)	—	—	80-120	126-155	100-205	181-272
3 시간 압력 기구	통과	통과	통과	통과	—	—

모든 샘플에 대한 필 실패 메커니즘을 접착제와 열가소재보다는 구리와 접착제간의 응집 실패에서 찾을 수 있다는 것을 주지해야 한다. 접착제와 열가소재간에 높은 결합 강도가 신뢰도를 위해 바람직하다.

바람직한 구현예를 제시하고 기재하였지만, 본 발명의 진의 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 치환을 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명은 한정이 아닌 예시의 방식으로 기재되어 있음을 이해해야 한다.

모든 인용된 특허 및 다른 문헌은 본원에 참고로 인용되어 있다.

### **발명의 효과**

본 발명에 따라 폴리(아릴렌 에테르) 수지, 열경화성 수지, 보강제, 경화제 및 선택적 가소제로 이루어진 특정 조성의 블렌드를 포함하는 조성물로부터 특히 인쇄 회로판에 유용한 열가소성 필름용 접착제를 획득할 수 있다.