



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.  
C09J 163/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년02월05일  
(11) 등록번호 10-0676331  
(24) 등록일자 2007년01월24일

(21) 출원번호	10-2003-7000107	(65) 공개번호	10-2004-0030387
(22) 출원일자	2003년01월04일	(43) 공개일자	2004년04월09일
심사청구일자	2005년10월24일		
번역문 제출일자	2003년01월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/030829	(87) 국제공개번호	WO 2002/04572
국제출원일자	2000년11월10일	국제공개일자	2002년01월17일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 도미니카, 스페인, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 이스라엘, 인도네시아, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 인도, 안티구와바부다, 알제리, 벨리제, 모잠비크, 대한민국, 오스트리아, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 핀란드, 슬로바키아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 09/611,450 2000년07월06일 미국(US)

(73) 특허권자 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자 앤더슨,그레고리,제이.  
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

찰스,스코트,비.  
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

크로프,마이클,에이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인                      주성민  
   김영

심사관 : 송종민

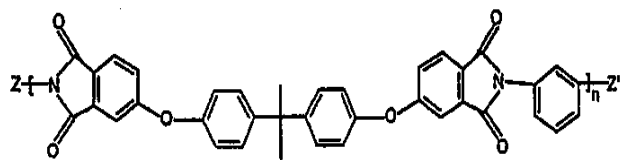
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 폴리이미드 혼성 접착제

(57) 요약

본 발명은 에폭시 성분, 에폭시 경화제 및 하기 화학식 I의 반복 단위를 갖는 분자량( $M_n$ ) 약 8,000 이하의 폴리이미드 올리고머로 이루어진 폴리이미드 혼성 접착제에 관한 것이다. 접착제는 열안정성 및 높은 접착 강도가 요구되는 용도에 특히 유용하다.

<화학식 I>

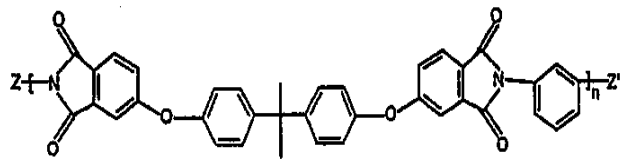


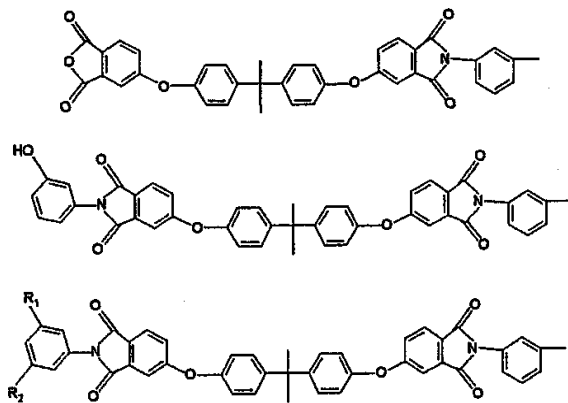
특허청구의 범위

청구항 1.

- a) 분자량( $M_n$ )이 약 8,000 g/mol 미만이며 하기 화학식 I의 반복 단위 골격을 갖는 폴리이미드 올리고머,
  - b) 에폭시 수지, 및
  - c) 에폭시 경화제
- 를 포함하는 혼성 접착제 조성물.

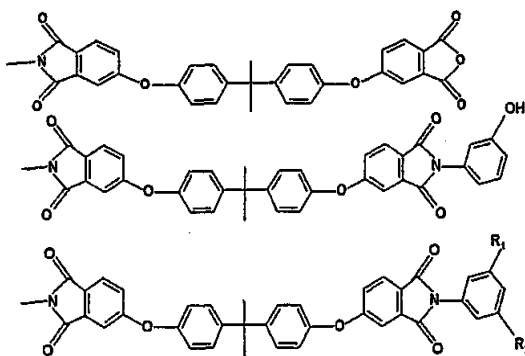
<화학식 I>





식중, 종결 말단기 Z는

로부터 선택되고,



종결 말단기 Z'는

로부터 선택되고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 수소, 할로젠,

탄소수 약 1 내지 12의 알킬, 탄소수 약 1 내지 12의 알콕시 및 아미노로부터 선택된다.

## 청구항 2.

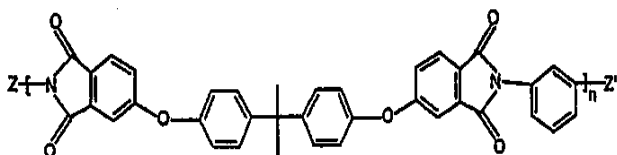
분자량(M<sub>n</sub>)이 약 8,000 g/mol 미만이며 하기 화학식 I의 반복 단위 골격을 갖는 폴리이미드 올리고머를 제공하는 단계,

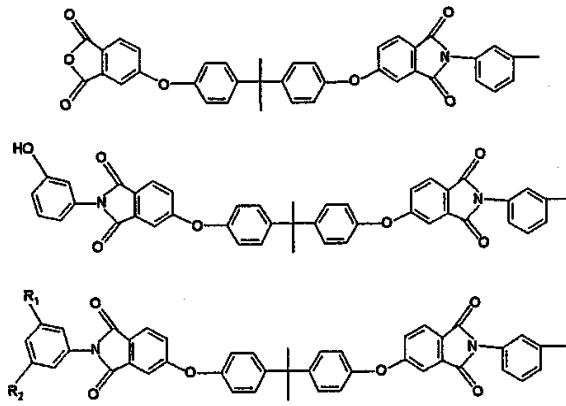
에폭시 수지를 제공하고 상기 올리고머를 이 에폭시 수지중에 승온에서 용해시키는 단계,

에폭시 경화제를 제공하는 단계, 및

상기 에폭시 수지 및 올리고머를 촉매의 활성화 온도 미만의 온도로 냉각시키고 상기 촉매를 용액중으로 블렌딩하는 단계를 포함하는 촉매적 경화성 혼성 접착제 조성물의 무용매 제조 방법.

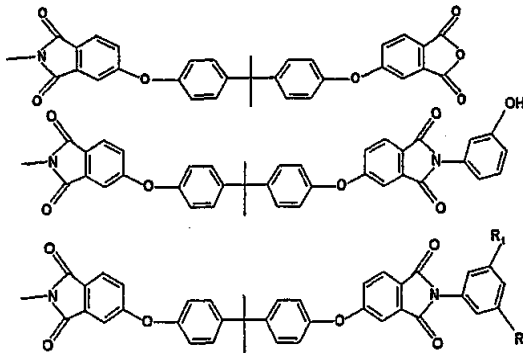
<화학식 I>





식중, 종결 말단기 Z는

로부터 선택되고,



종결 말단기 Z'는

로부터 선택되고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 독립적으로 수소, 할로젠,

탄소수 약 1 내지 12의 알킬, 탄소수 약 1 내지 12의 알콕시 및 아미노로부터 선택된다.

### 청구항 3.

제1항의 혼성 접착제 조성물의 경화된 반응 생성물을 포함하는 열경화성 접착제 조성물.

### 청구항 4.

제1항의 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 기재.

### 청구항 5.

삭제

### 청구항 6.

삭제

### 청구항 7.

삭제

### 청구항 8.

삭제

### 청구항 9.

삭제

청구항 10.  
삭제

청구항 11.  
삭제

청구항 12.  
삭제

청구항 13.  
삭제

청구항 14.  
삭제

청구항 15.  
삭제

청구항 16.  
삭제

청구항 17.  
삭제

청구항 18.  
삭제

청구항 19.  
삭제

청구항 20.  
삭제

청구항 21.  
삭제

청구항 22.  
삭제

청구항 23.  
삭제

청구항 24.  
삭제

청구항 25.  
삭제

명세서

## 기술분야

본 발명은 에폭시 수지, 에폭시 경화제, 및 에폭시 수지와 비반응성인 골격을 갖는 분자량( $M_n$ ) 약 8,000 g/mol 이하의 폴리이미드 올리고머로 이루어진 폴리이미드 혼성 접착제에 관한 것이다. 폴리이미드 올리고머는 임의로는 에폭시 수지와 반응성인 하나 이상의 관능기로 종결될 수 있다.

## 배경기술

에폭시 수지는 그의 상업적 도입 때문에 많은 산업계에서 폭넓은 용도를 갖고 있다. 에폭시 수지가 접착제 및 코팅물로서 활용되는 산업은 건설 및 전자 산업을 포함한다. 경화된 에폭시 수지는 그의 낮은 수축도, 영구적 접착성, 높은 유전 강도 및 내약품성으로 주목된다. 에폭시 수지, 특히 고온 용도에 사용하기 위한 에폭시 수지의 주요 한계는 그의 가교결합된 구조로부터 기인되는 그의 고유적 취성이다. 모듈러스를 희생시키지 않고 유리 전이 온도( $T_g$ )를 낮추지 않으면서 에폭시 수지를 강인화하는 접근 방식의 개발로 인해 1차 항공기 구조물, 성형 콤파운드, 및 전기 및 전자 부품과 같은 영역에서 그의 용도를 확대할 것이라는 것이 보도된다.

에폭시 접착제의 인성을 증가시키는 방법이 요망된다. 그러나, 전자 산업의 용도에서, 또한 다양한 기재에 대한 양호한 열안정성 및 접착성을 유지하는 조성물이 요망된다.

### <발명의 요약>

에폭시 접착제를 강인화하는 방법중 하나는 열가소성 강인화제(toughening agent)를 에폭시 수지중으로 혼입하는 것을 포함한다. 폴리이미드는 에폭시를 강인화하는데 사용될 수 있는 열가소성 수지의 예이다. 생성된 에폭시-폴리이미드 접착제는 폴리이미드 "혼성물(hybrid)"로서 정의된다. 폴리이미드는 중합체 사슬중 반복하는 이미드 연결을 특징으로 하는 합성 유기 수지이다. 폴리이미드는 그의 현저한 화학적 및 물리적 특성, 특히 그의 고온 산화적 안정성 및 강도로 주목된다. 그러나, 대부분 통상의 폴리이미드, 특히 방향족 폴리이미드는 그의 높은 연화점 뿐만 아니라 유기 용매중 그의 불용성으로 인해 가공하기 매우 어렵다.

이들 폴리이미드 수지를 생성되는 폴리이미드 혼성 접착제 조성물의 인성을 최대화하기에 충분한 다량으로 에폭시 수지가 가하는 것이 요망된다. 그러나, 많은 용도에서 유용한 접착제 필름으로 고온 용융 가공될 수 있도록 또한 접착제 조성물에서 낮은 점도를 유지하는 것이 요망된다. 따라서, 본 발명에 따라, 폴리이미드는 에폭시 접착제 조성물중으로 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 5 내지 약 60 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 40 중량%의 양으로 혼입되어 증진된 물리적 특성(예를 들어, 높은 유리 전이 온도  $T_g$ )를 제공하면서 이들 접착제의 고온 용융 가공하기에 충분히 낮은 점도를 유지한다.

또한, 본 발명의 폴리이미드 혼성 접착제는 그의 경화와 관련된 많은 이점을 갖는다. 본 발명의 폴리이미드 혼성 접착제는 제어된 급속 경화로 경화될 수 있다. "제어된 급속 경화"는 열 또는 빛 에너지 입력을 활용하는 경화의 급속한 개시를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 제어된 급속 경화는 급속한 부분 조립을 허용한다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 혼성 접착제는 저온에서 경화될 수 있다. 또한, 낮은 경화 온도가 요망되는데 이는 이들 접착제 시스템이 폭넓은 용도에 활용될 수 있게 하기 때문이다. 이외에, 이들 접착제가 조립체 작업에 사용되는 경우 열 입력을 최소화하면 에너지를 절약하는 것을 돕게 된다.

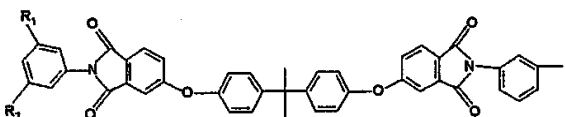
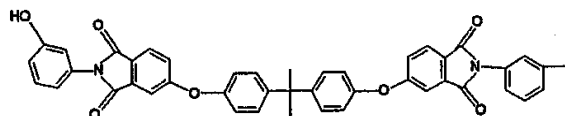
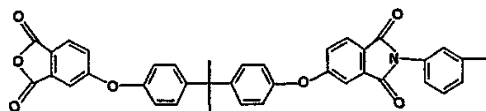
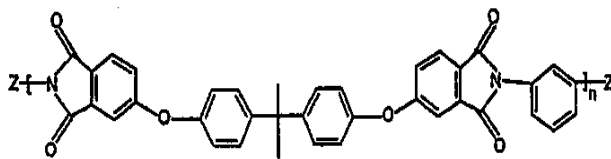
또한, 본 발명의 폴리이미드 혼성 접착제는 본질적으로 용매 무함유 방식으로 가공될 수 있다. 용매 무함유 폴리이미드 혼성 접착제는 유기 증기로의 작업자 노출을 최소화하고 화재 및 폭발의 위험을 상당히 감소시키기 때문에 바람직하다. 또한, 이들 용매 무함유 폴리이미드 혼성 시스템은 엄격한 공기 품질 표준에 순응시키는데 상당히 기여한다.

더욱이, 바람직한 용매 무함유 방식(예를 들어, 고온 용융 가공)에 따라 본 발명의 폴리이미드 혼성 접착제를 가공하는 경우, 가공된 접착제중 잔류 용매가 제거되거나 적어도 감소된다. 폴리이미드/에폭시 접착제중 잔류 용매는 접착제 결합중 기포(즉, "팝코닝(popcorning)")를 생성할 수 있다. 그러한 팝코닝은 전자 부품의 접착 실패 및(또는) 부식에 기여할 수 있다. 본 발명에 따른 용매 무함유 가공은 공급원을 소비하는 용매 제거 단계에 대한 필요성을 제거한다.

## 발명의 상세한 설명

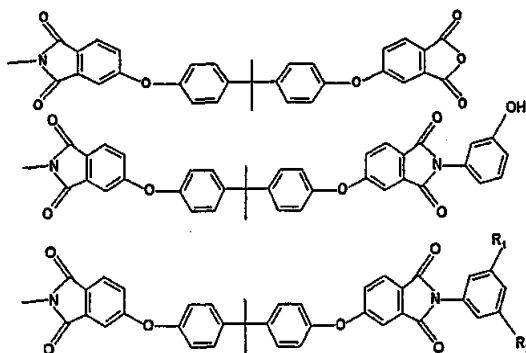
본 발명은 분자량( $M_n$ )이 약 8,000 g/mol 미만이며 하기 화학식 I의 반복 골격 단위를 함유하는 폴리이미드 올리고머, 바람직하게는 폴리에테르이미드 올리고머를 포함하는 열경화가능한 블렌딩된 폴리이미드 혼성 접착제 조성물로 이루어진다.

화학식 I



식중, 종결 말단기 Z는

로부터 선택되고,



종결 말단기 Z'는

로부터 선택되고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 독립적으로 수소, 할로젠,

탄소수 약 1 내지 12의 알킬, 탄소수 약 1 내지 12의 알콕시 및 아미노로부터 선택된다. 상기 화학 구조식에서 알 수 있는 바와 같이, 종결 말단기는 임의로는 에폭시 수지와 반응성인 하나 이상의 관능기를 함유할 수 있다. 또한, 에폭시 수지 및 에폭시 경화제가 이 폴리이미드 혼성 접착제 조성물중에 포함된다.

폴리이미드 올리고머의 수평균 분자량( $M_n$ )은 약 8,000 g/mol 미만이다. 이는 화학식 I에서 n이 올리고머 골격에서 평균 약 3 내지 약 6의 범위로 제어될 것을 요구한다.

조성물은 열경화가능하다. "열경화가능한" 또는 "열경화성" 조성물은 예를 들어 노출시, 바람직하게는 열선, 화학선, 수분 또는 다른 수단에 노출시 경화(즉, 가교결합)되어 실질적으로 불용해성(즉, 열경화성) 물질을 얻을 수 있는 것이다. 다양한 경화 수단의 조합이 또한 사용될 수 있다(예를 들어, 열과 화학선의 조합).

이 폴리이미드 혼성 접착제 조성물은 용매 무함유일 수 있고 접착제 성분의 용융 가공을 활용하는 고온 용융 공정에서 제조되어 적용될 수 있다. 본 발명의 접착제 조성물은 적층화 접착제, 플립 칩 접착제, 이방성 전도성 접착제, 오버코트 및 전자 산업의 전자 부품용 캡슐화제와 같은 내열성을 요구하는 용도에 특히 유용하다.

본 발명에 유용한 폴리이미드 올리고머는 2,2'-비스[4-(2,3-디카르복실페녹시)페닐]프로판 이무수물을 페닐렌디아민과 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 이들 폴리이미드 올리고머를 제조하는 용매 무함유 방법은 로(Lo) 등의 미국 특허

4,585,852호에 개시되어 있으며, 여기서 공정에는 (a) 유기 디아민과 방향족 비스(에테르 무수물)의 제1 혼합물을 용융 중합 조건하에 압출하여 저분자량 무수물 종결된 중합체를 형성하고 이 때 제1 혼합물은 물 과량의 비스(에테르 무수물)을 함유하는 것을 포함한다.

단계 (a)의 무수물 종결된 중합체는 임의로는 단계 (b)에서 단계 (a)의 저분자량 무수물 종결된 중합체와 화학양론적 충분한 양의 아닐린 잔기 또는 관능화된 아닐린 잔기의 제2 혼합물을 용융 중합 조건하에 압출시켜 이 무수물 종결된 중합체가 에폭시기와 임의로 반응성일 수 있는 관능기로 종결되도록 반응될 수 있다. 예를 들어, 단계 (b)의 반응은 단계 (a)에서 형성된 중합체의 말단 무수물기를 3-아미노페놀, m-페닐렌디아민 또는 페닐 고리상에 치환된 2개의 추가 기  $R_1$  및  $R_2$ 를 갖는 페닐아민 잔기와 반응시킴으로써 행해질 수 있다.  $R_1$  및  $R_2$ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 탄소수 약 1 내지 12의 알킬 및 탄소수 약 1 내지 12의 알콕시로부터 선택된다. 또한, 중합은 반응기에서 회분식으로 수행될 수 있다.

또한, 단계 (a)에서 형성된 폴리이미드 올리고머는 다른 단량체로부터 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 이무수물은 예를 들어

2,2-비스[4-(2,3-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물,

4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 이무수물,

1,3-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물,

4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 이무수물,

1,4-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물,

4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤조페논 이무수물,

4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 이무수물,

2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물,

4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 이무수물,

4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 이무수물,

1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물,

1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물,

4,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤조페논 이무수물,

4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐-2,2-프로판 이무수물, 등 및 그러한 비스(에테르 무수물)의 혼합물을 포함한다.

추가로 방향족 비스(에테르 무수물)이 문헌(Koton, M.M.; Florinski, F.S.; Bessonov, M.I.; Rudakov, A.P.(Institute of Heteroorganic Compounds, Academy of Sciences, USSR) USSR No. 257,010, Nov.11, 1969, Appln. May 3, 1967 및 M.M. Koton, F.S. Florinski, Zh. Org Khim., 4(5) 774(1968))에 기재되어 있다. 본 발명의 방법에 사용하기에 바람직한 비스(에테르 무수물)은 2,2-비스[4-(2,3-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐-2,2-프로판 이무수물 및 이들의 혼합물이다.

본 발명의 방법에 사용되는 유기 디아민은 일반적으로 상기 기재되어 있고, 예를 들어 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-메틸렌디아닐린), 벤트지딘, 4,4'-디아미노디페닐 술폰, 4,4'-디아미노디페닐 술폰, 4,4'-디아미노디페닐 에테르(4,4'-옥시디아닐린), 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸벤지



딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 2,4-비스(베타-아미노-t-부틸)톨루엔, 비스(p-베타-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-베타-메틸-o-아미노페닐)벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 4,4-디메틸헵타메틸렌디아민, 2,11-도데칸디아민, 2,2-디메틸프로필렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 3-메톡시헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헵타메틸렌디아민, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 1,12-옥타데칸디아민, 비스(3-아미노프로필)설퍼드, N-메틸-비스(3-아미노프로필)아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(4-아미노부틸)테트라메틸디실록산 등 및 그러한 디아민의 혼합물을 포함한다.

폴리이미드 혼성 접착제 조성물을 형성하는 바람직한 방법에서, 폴리이미드 올리고머를 용매 무함유 공정으로 에폭시 수지와 합치고, 이 때 폴리이미드 올리고머는 에폭시 수지와 혼합하고 균일한 혼합물이 형성될 때까지 생성된 혼합물을 가열하고 교반한다. 폴리이미드 올리고머는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 60 중량%의 농도로 가해질 수 있다. 폴리이미드 올리고머의 바람직한 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 40 중량%의 농도이다.

본원에 유용한 에폭시 수지는 예를 들어 치환 또는 비치환된 지방족, 지환족, 방향족 및(또는) 헤테로시클릭 폴리에폭시드, 예를 들어 글리시딜 에스테르, 글리시딜 에테르, 글리시딜 아민 또는 에폭시드화 올레핀일 수 있다. 치환되는 경우, 이들은 예를 들어 할로겐, 히드록실 및 다른 기와 같은 비간섭 치환체로 치환될 수 있다.

에폭시 수지는 이온성 화학종을 실질적으로 함유하지 않는다는 점에서 바람직하게는 이온적으로 청정하다. 잔류 이온성 할로겐의 제거는 에폭시 수지를 수산화칼륨, 수산화나트륨 또는 임의의 다른 적합한 염기와 반응시킴으로써 수행될 수 있다.

무수물 경화제를 사용하는 경우, 또한 정제된 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지를 정제함으로써, 예를 들어 하기 실시예에서 "정제된 에폰 레진(Purified EPON RESIN) 828"을 제조하기 위해 기재된 방법을 사용함으로써, 폴리이미드 혼성 접착제는 훨씬 더 개선된 열안정성을 가질 수 있다. 정제 공정은 히드록실기를 함유하는 고분자량 올리고머와 같은 불순물을 제거하는 것을 돕는다.

저온 가공을 용이하게 하기 위해, 열 및 광분해적으로 활성인 촉매와 같은 경화제가 폴리이미드 혼성 접착제중으로 혼입될 수 있다. 이들 경화제는 경화제의 활성화 온도보다 낮은 온도에서 폴리이미드 혼성 접착제 조성물중으로 혼입된다. 이들 경화제는 바람직하게는 무수물 경화제, 히드라이드 경화제, 열적 양이온성 촉매 또는 음이온성 촉매 또는 광촉매이다.

바람직한 제조 방법에서, 폴리이미드 혼성 접착제는 폴리이미드 올리고머를 승온에서 에폭시 수지중으로 용해시킨 후 용액을 경화제의 활성화 온도 미만의 온도로 냉각시킴으로써 형성된다. 그 후, 경화제가 용액중으로 블렌딩될 수 있다. 바람직한 방법에서, 폴리이미드 올리고머가 약 120°C보다 높은 온도에서 에폭시 수지중에 용해된 후 약 120°C 미만, 바람직하게는 약 100°C 미만으로 냉각되어 경화제가 첨가된다.

이론에 얽매이기를 원치 않지만, 본 발명에 개시된 미경화된 폴리이미드 혼성 접착제는 폴리이미드 올리고머 및 에폭시 수지의 B-단계화없이 주로 에폭시 수지와 폴리이미드 올리고머의 혼합물인 것으로 믿어진다. 따라서, 폴리이미드 혼성 접착제의 점도는 경화전에 최소화된다. 이들 폴리이미드 혼성 접착제의 용매 무함유 적용은 이들 조성물을 경화제의 활성화 온도 미만의 온도에서 용융시키고 폴리이미드 혼성 접착제 조성물을 기재에 도포함으로써 수행될 수 있다.

주지한 바와 같이, 본 발명의 접착제 조성물은 전자 산업에 응용되므로 그러한 용도를 위해 이들 접착제의 구조적 보존성 및 전기 전도성을 증진시키는 것이 바람직하다. 이들 접착제의 구조적 보존성을 증가시키는 첨가제, 예를 들어 실리카, 탄산칼슘, 황산바륨, 유리 비드 등을 포함하는 강화용 충전제가 사용된다. 전기 전도성을 증가시키는 충전제는 은, 구리 및 알루미늄 분말과 같은 금속계 분말 또는 금속계 코팅된 유리 비드 및 미네랄 충전제, 또는 전기 전도성 물질에 충전제로서 사용되는 임의의 다른 전기 전도성 성분을 포함할 수 있다.

## 실시예

하기 실시예에서, 하기 약어, 사용되는 물질 및 장치가 하기와 같이 정의되어 있다.

"°C"는 섭씨를 의미한다.

"(아미큐어)(AMICURE) CG-1400"은 에어 프로덕츠 코퍼레이션(Air Products Corporation)(미국 펜실바니아주 알렌타운 소재)에서 시판되는 미크론화 디시안디아미드 촉매에 대한 상표명이다.

"브라벤더(BRABENDER)" 혼합기는 씨.더블류.브라벤더 인스트루먼트즈, 인코포레이티드(C.W. Brabender Instruments, Incorporated)(미국 뉴저지주 사우스 핵센소 소재)에서 시판되는 BRABENDER PREP CENTER, 고 토크 가열 혼합 장치를 가리킨다.

"meso-부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물"은 티씨아이 어메리카(TCI America)(미국 오레곤주 포틀랜드 소재)에서 시판된다.

"CGI 7460"은 시바 스페셜티 케미칼스 애디티브즈 디비전(Ciba Specialty Chemicals Additives Division)(미국 뉴욕주 태리타운 소재)에서 시판되는 유기 보레이트 광개시제에 대한 상표명이다.

"큐레졸 2MZ-아진 경화제(CUREZOL 2MZ-AZINE CURING AGENT)"는 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Incorporated)(미국 펜실바니아주 알렌타운 소재)에서 시판되는 에폭시 수지용 이미다졸 기재의 경화제에 대한 상표명이다.

"덴(DEN) 431"은 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)(미국 미시간주 미들랜드 소재)에서 시판되는 에폭시-노볼락 수지에 대한 상표명이다.

"5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물"은 크리스케브 캄파니(Chriskev Company, Inc.)(미국 캔자스주 쇼니 미션 소재)에서 시판된다.

"4,5-디페닐이미다졸"은 알드리히 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Company)(미국 위스콘신주 밀워키 소재)에서 시판된다.

"동적 기계적 분석"(즉, "DMA")은 8 mm 평행판이 장착된 레오메트릭 사이언티픽, 인코포레이티드(Rheometric Scientific, Incorporated)(미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재)에서 시판되는 레오메트릭스 RDA2(RHEOMETRICS RDA2) 열 분석기를 사용하여 수행되었다. 시험을 위해, 각각의 샘플을 다이 절단하고 25°C에서 고정 장치에 두었다. 동적 온도 단계 시험을 1 Hz 및 0.1% 변형에서 30초 단계 간격으로 3°C 단계를 이용하여 수행하였다. 온도를 0°C에서 100°C로 단계적으로 증가시켰다.

"에폰 레진(EPON RESIN) 164"(또한, "EPIKOTE 180"로서 언급됨)는 셀 케미칼 캄파니(미국 텍사스주 휴스턴 소재)에서 시판되는 고상 다관능성 에피클로로히드린/크레졸 노볼락 에폭시 수지에 대한 상표명이다.

"에폰 레진(EPON RESIN) 828"은 셀 케미칼 캄파니(미국 텍사스주 휴스턴 소재)에서 시판되는 비스페놀 A/에피클로로히드린 기재의 에폭시 수지에 대한 상표명이다.

"에폭시 리서치 레진(EPOXY RESEARCH RESIN) RSL-1462"는 에피클로로히드린의 잔류 수준이 1 ppmw 미만인 비스페놀 A/에피클로로히드린 기재의 에폭시 수지에 대한 상표명이고, 셀 케미칼 캄파니(미국 텍사스주 휴스턴 소재)에서 시판된다.

"FR 406 라미네이트(LAMINATE)"는 회로판 제조에 사용되는 에폭시 기재의 다층 기재에 대한 상표명이고, 얼라이트-시그널 라미네이트 시스템스(Allied-Signal Laminate Systems)(미국 위스콘신주 라크로스 소재)에서 시판된다.

"인텔리머 폴리머(INTELIMER POLYMER) 6100"은 랜덱 코퍼레이션(Landec Corporation)(미국 캘리포니아주 멘로 파크 소재)에서 시판되는 알킬 아크릴레이트 중합체 담체중 코발트 나프테네이트 경화제에 대한 상표명이다.

"이소프탈산 히드라지드"는 티씨아이 어메리카(미국 오레곤주 포틀랜드 소재)에서 시판된다.

"정제된 에폰 레진(Purified EPON RESIN) 828"은 하기 과정에 따라 제조하였다: 기계적 교반기, 질소 유입구 및 온도 프로브가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크를 사용하였다. 먼저, 에폰 레진 828(가수분해성 클로라이드 689 ppmw) 500부를 플라스크에 가하고 70°C로 가열하였다. 물 1.5부중 85% 수산화칼륨 1.5부의 프리믹스를 혼합하면서 에폰 레진 828에 가

하였다. 혼합물을 4시간 동안 가열한 후, 드라이 아이스를 가하고 30분 동안 계속하여 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 조 생성물을 얻었다. 조 생성물을 롤 필름 증발기상에서 185℃ 및 0.001 Torr에서 증류하여 무색 물질 224부를 얻었다. 분석을 통해 물질중 가수분해성 클로라이드가 ASTM 방법 D 1726-90 "Standard Test Methods for Hydrolyzable Chloride Content of Liquid Epoxy Resins"(시험법 B)에 따라 측정할 때 2.2 ppmw로 감소되었다는 것을 알 수 있었다.

"로돌실 포토이니시에이터(RHODORSIL PHOTOINITIATOR) 2074"는 로디아 인코포레이티드(Rhodia, Incorporated)(미국 뉴저지주 크랜베리 소재)에서 시판되는 [(1-메틸에틸)페닐](메틸페닐)이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트에 대한 상표명이다.

"실스타(SILSTAR) LE-05"는 니폰 케미칼 인더스트리얼 캄파니(Nippon Chemical Industrial Company)(일본 도쿄 소재)에서 시판되는 융합된 실리카 입자(중양 입자 크기 4.5  $\mu\text{m}$ )에 대한 상표명이다.

"울템(ULTEM) 1010-1000"은 GE 플라스틱스(Plastics)(미국 인디애나주 마운틴 베르논 소재)에서 시판되는 수평균 분자량( $M_n$ )이 대략 22,000 g/mol인 폴리아미드에 대한 상표명이다.

"울템 올리고머 1"은 GE 플라스틱스(미국 인디애나주 마운틴 베르논 소재)에서 시판되는  $M_n$ 이 대략 2,800 g/mol인 폴리아미드의 이무수물 풍부(23% 화학양론적 과량의 이무수물) 올리고머를 가리킨다.

"울템 올리고머 2"는 GE 플라스틱스(미국 인디애나주 마운틴 베르논 소재)에서 시판되는  $M_n$ 이 대략 7,900 g/mol인 폴리아미드의 이무수물 풍부(12.75% 화학양론적 과량의 이무수물) 올리고머를 가리킨다.

"울템 올리고머 3"은 GE 플라스틱스(미국 인디애나주 마운틴 베르논 소재)에서 시판되는  $M_n$ 이 대략 2,800 g/mol인 폴리아미드의 아민 종결된 올리고머를 가리킨다.

#### <실시예 1>

이 실시예는 잠재 광촉매를 함유하는 무수물 종결된 폴리아미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. ULTEM 올리고머 1(9.0 g)을 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(20.7 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 15분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하였다. 생성된 용액은 호박색 반투명 물질이었다. 단지를 오븐으로부터 제거하고 대략 121℃로 냉각시켰다. RHODORSIL 2074(0.3 g)을 용액에 가하고 균일할 때까지 반응 물질과 손으로 혼합하였다.

균일한 혼합물을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너(release liner)의 2개의 층 사이에 고온 나이프 코팅하였다. 달리 언급이 없는 한, 하기 실시예에서 나타나는 ULTEM 올리고머 1을 함유하는 코팅된 층은 0.13 mm 필름 두께를 가졌다.

#### <실시예 2>

이 실시예는 잠재 광촉매를 함유하는 무수물 종결된 폴리아미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. ULTEM 올리고머 2(9.0 g)를 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(20.7 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 15분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하였다. 생성된 용액은 호박색 반투명 물질이었다. 단지를 오븐으로부터 제거하고 대략 121℃로 냉각시켰다. RHODORSIL 2074(0.3 g)을 단지에 가하고 균일할 때까지 반응 물질과 손으로 혼합하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm 두께로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 3>

이 실시예는 잠재 광촉매를 함유하는 무수물 종결된 폴리아미드 올리고머/에폭시/무수물 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. ULTEM 올리고머 1(6.9 g)을 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(12.0 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 25분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하였다. 생성된 용액은 호박색 반투명 물질이었다. 단지를 오븐으로부터 제거하고 대략 121℃로 냉각시켰다. 4-메틸프탈산 무수물(8.7 g)을 단지에 가하고 균

일할 때까지 반응 물질과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 121℃에서 15분 동안 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하였다. 반응 물질은 호박색 반투명 물질이었다. CGI 7460(0.3 g)을 단지에 가하고 균일할 때까지 반응 물질과 손으로 혼합하였다. 0.13 mm 두께로 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 고온 나이프 코팅하였다. 필름은 냉각시 유백색이 되었다.

#### <실시예 4>

이 실시예는 잠재 광촉매를 함유하는 무수물 중결된 폴리이미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. DEN 431(7.5 g) 및 EPON RESIN 164(7.5 g)를 유리 단지에서 합친 후, 대략 177℃에서 10분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하여 밝은 반투명 물질을 얻었다. ULTEM 올리고머 1(5.0 g)을 에폭시 수지와 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 20분 동안 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하여 호박색 반투명 용액을 얻었다. 단지를 오븐으로부터 제거하고 대략 121℃로 냉각시켰다. RHODORSIL 2074(0.2 g)을 주석 그릇에 가하고 균일할 때까지 반응 물질과 손으로 혼합하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm 두께로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 5>

이 실시예는 아닐린 말단 캡핑된 폴리이미드 올리고머의 제조를 기재하고 있다. ULTEM 올리고머 1(100.0 g), 아닐린(15 ml) 및 o-크실렌(30 ml)을 강한 질소 퍼징하에 1 리터 반응 플라스크중 750 ml 디메틸아세트아미드에 용해시켰다. 반응 플라스크에 온도계, 기계적 교반기 및 DEAN-STARK형 물 제거 트랩을 장착하였다. 반응 온도를 164℃로 상승시키고 이 온도에서 유지하면서 반응물로부터 방출된 모든 물을 제거하였다. 생성물을 단리하고 풍부한 양의 메탄올로 세척하였다. 그 후, 어떠한 잔류 용매도  $^1\text{H}$  NMR 분광법에 의해 관찰되지 않을 때까지 생성물을 150℃의 진공 오븐에서 건조하였다. 생성된 올리고머의 수평균 분자량( $M_n$ )은 대략 2,940 g/mol이었다.

#### <실시예 6>

이 실시예는 3-아미노페놀 말단 캡핑된 폴리이미드 올리고머의 제조를 기재하고 있다. 3-아미노페놀(15 ml)로 아닐린을 대체한 것을 제외하고는 실시예 5에 대한 과정을 반복하였다.

#### <실시예 7>

이 실시예는 충전제 및 잠재 광촉매(양이온성 경화 시스템)를 함유하는 무수물 중결된 폴리이미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. ULTEM 올리고머 1(9.0 g)을 유리 단지에서 RSL 1462(20.7 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 15분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하여 호박색 반투명 물질을 생성하였다. 단지를 대략 125℃로 공기 냉각한 후 대략 125℃ 오일 조에 위치시켰다. 혼합물을 공기 구동된 기계적 교반기로 교반하였다. LE05 충전제(55.7 g)를 서서히 혼합물에 가하였다. RHODORSIL 2074(0.3 g)를 LE05 15 g과 합치고 교반하면서 혼합물에 가하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 8>

이 실시예는 비스페놀-A 에폭시 수지 및 에폭시-노볼락 수지와 이미다졸(음이온성 경화 시스템)을 함유하는 무수물 중결된 폴리이미드/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. RSL 1462(6.0 g) 및 EPON RESIN 164(1.5 g)을 유리 단지에서 합친 후 대략 177℃에서 5분 동안 가열하여 밝은 균일한 용융물을 얻었다. ULTEM 올리고머 1(2.5 g)을 단지에 가하고 빈번히 교반하면서 가열을 대략 177℃에서 30분 동안 재가하여 호박색 반투명 물질을 얻었다. 단지를 120℃로 공기 냉각하였다. 그 후, CUREZOL 2MZ-AZINE CURING AGENT(0.45 g)을 반응 물질에 가하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 9>

이 실시예는 광촉매(양이온성 경화 시스템)를 함유하는 아닐린 중결된 폴리이미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. 아닐린 중결된 폴리이미드 올리고머(9.0 g, 실시예 5로부터)를 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(20.7 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 15분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분

마다 혼합하였다. 생성된 용액은 호박색 반투명 물질이었다. 단지를 오븐으로부터 제거하고 대략 121℃로 냉각시켰다. RHODORSIL 2074(0.3 g)를 단지에 가하고 균일할 때까지 반응 물질과 손으로 혼합하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 10(비교예)>

이 실시예는 에폭시/고분자량 폴리아미드 용액의 제조를 나타낸다. ULTEM 1010-1000을 진공 오븐중 대략 170℃에서 36시간 동안 건조하고 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462를 진공 오븐중 80℃에서 36시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. ULTEM 1010-1000(40 g)을 500 ml 반응기에 넣고 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462를 기계적 교반기를 사용하여 가하였다. 반응기를 오일조에서 5 내지 10 ml/분 건조 질소 퍼징으로 200℃로 가열하였다. ULTEM을 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462중에 6시간내에 완전히 용해시켜 20 중량% ULTEM 1010-1000을 함유하는 용액을 얻었다. 이 용액을 TEFLON 코팅된 트레이(TEFLON은 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이.아이. 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니의 등록상표명임)에 부었다.

개시제를 에폭시/ULTEM 용액과 균일하게 혼합하기 위해, 개시제를 에폭시 수지중에 용해시켜 10 중량% 용액을 제조하였다. 이 10 중량% 용액을 에폭시/ULTEM 용액과 혼합하여 1 중량% 촉매를 함유하는 미경화된 혼합물을 형성하였다. 예를 들어, 22 중량% ULTEM 1010-1000 및 78 중량% EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462를 함유하는 30 g 에폭시/ULTEM 용액을 50 rpm 회전을 갖는 110℃ 예비가열된 BRABENDER 혼합기에서 넣었다. 1분 후, EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462중 10 중량% RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074 2.34 g의 혼합물을 적가하였다. 이 혼합 공정은 15분내에 마감되었다. 미경화된 혼합물은 20.5 중량% ULTEM 1010-1000, 78.8 중량% EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 및 0.7 중량% RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(즉, EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 함량에 대한 1 중량%)를 함유하였다. 이 조성물을 적층 필름 또는 다른 형태로 가공하였다.

#### <실시예 11>

이 실시예는 열 경화제를 함유하는 아민 종결된 폴리아미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. 아민 종결된 폴리아미드 올리고머(30.0 g)를 100 ml 반응기중 기계적 교반기로 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(70.0 g)와 혼합하였다. 반응기를 오일조로 90℃로 가열하였다. 1시간 후, 생성된 용액은 호박색 반투명 물질이었다. AMICURE CG-1400(3.0 g)을 반응기에 가하고 반응 물질과 5분 동안 기계적으로 혼합하였다. 반응 물질을 TEFLON 코팅된 트레이에 붓고 냉각시켰다.

#### <실시예 12>

이 실시예는 잠재 촉매를 함유하는 무수물 종결된 폴리아미드/에폭시/이무수물 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. 이 실시예에 사용된 이무수물을 블렌딩 온도에서 에폭시 수지중에 용해시켰다.

ULTEM 올리고머 1(5.5 g)을 유리 단지에서 정제된 EPOXY RESIN 828(22.0 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 25분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하여 호박색 반투명 물질을 생성하였다. 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물(13.35 g)을 반응 혼합물중에 손으로 교반하였다. 단지를 다시 대략 177℃에서 30분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하였다. 생성된 물질(27.5 g)을 70℃로 가열되며 50 rpm에서 작동되는 BRABENDER 혼합기중으로 공급하였다. SILSTAR LE-05(51.1 g)를 10분에 걸쳐 서서히 가하였다. INTELIMER POLYMER 6100을 충전제 15 g과 합치고 블렌드에 가하였다. 블렌드를 추가 5분 동안 혼합한 후 혼합기로부터 제거하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm 두께로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 13>

이 실시예는 충전제 및 잠재 촉매를 함유하는 무수물 종결된 폴리아미드/에폭시/이무수물 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. 이 실시예에 사용된 이무수물은 블렌딩 온도에서 에폭시 수지중에 용해되지 않았다.

ULTEM 올리고머 1(3.75 g)을 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(15.0 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 177℃에서 25분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하여 호박색 반투명 물질을 생성하였다. 생성된 물질(18.75 g)을 70℃로 가열된 BRABENDER 혼합기중으로 공급하였다. 그 후, meso-부탄-1,2,3,4-테트라카르복

실산 이무수물(3.94 g)을 SILSTAR LE-05(42.1 g)와 합치고 INTELIMER POLYMER 6100(1.1 g)을 혼합기중 반응 혼합물에 10분에 걸쳐 서서히 가하였다. 블렌드를 추가 5분 동안 혼합한 후 혼합기로부터 제거하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm 두께로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 14>

이 실시예는 충전제(히드라지드 경화 시스템)를 함유하는 무수물 중결된 폴리이미드 올리고머/에폭시/히드라지드 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. ULTEM 올리고머 1(3.75 g)을 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(15.0 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 25분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하여 호박색 반투명 물질을 생성하였다. 생성된 물질(18.75 g)을 70℃로 가열된 BRABENDER 혼합기중으로 공급하였다. 이소프탈산 히드라지드(4.10 g)를 SILSTAR LE-05(42.5 g)와 합친 후, 반응 혼합물에 10분에 걸쳐 서서히 가하였다. 블렌드를 추가 5분 동안 혼합한 후 혼합기로부터 제거하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm 두께로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 15>

이 실시예는 충전제 및 이미다졸 촉매(음이온성 경화 시스템)를 함유하는 무수물 중결된 폴리이미드 올리고머/에폭시 블렌드 필름의 제조를 나타낸다. ULTEM 올리고머 1(9.0 g)을 유리 단지에서 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(20.7 g)과 손으로 혼합하였다. 단지를 대략 177℃에서 25분 동안 강제 공기 오븐에서 가열하면서 매 약 5분 마다 혼합하여 호박색 반투명 물질을 생성하였다. 생성된 물질(29.7 g)을 70℃로 가열된 BRABENDER 혼합기중으로 공급하였다. SILSTAR LE-05 충전제(55.7 g)를 반응 혼합물에 10분에 걸쳐 서서히 가하였다. 4,5-디페닐이미다졸(1.5 g)을 SILSTAR LE-05 15 g과 합치고, 최종 첨가제로서 블렌드에 가하였다. 블렌드를 추가 5분 동안 혼합한 후 혼합기로부터 제거하였다. 반응 물질을 70℃의 나이프 온도 및 70℃의 베드 온도를 사용하여 릴리스 라이너의 2개의 층 사이에 0.13 mm 두께로 고온 나이프 코팅하였다.

#### <실시예 16>

이 실시예는 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 달성가능한 상이한 점도 및 가공 이점을 갖는 폴리이미드를 사용하는 효과를 나타낸다. 4개의 샘플을 하기와 같이 제조하였다: 실시예 16a는 ULTEM 올리고머 1(30 중량%) 및 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(70 중량%)의 혼합물이었고, 실시예 16b는 아닐린 캡핑된 ULTEM 1(30 중량%) 및 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(70 중량%)이었고, 실시예 16c는 ULTEM 올리고머 2(30 중량%)와 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(70 중량%)의 혼합물이었고, 실시예 16d(비교예)는 실시예 10(비교예)의 제1단락에 기재된 바와 같이 제조된 ULTEM 1010-1000 중합체(30 중량%) 및 EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(70 중량%)이었다.

**[표 1]**

복합 점도 데이터(Poise)				
대략적인 온도 (℃)	실시예 16a(실제 ℃) $M_n \approx 2,800$ g/mol	실시예 16b(실제 ℃) $M_n \approx 2,940$ g/mol	실시예 16c(실제 ℃) $M_n \approx 7,900$ g/mol	실시예 16d(실제 ℃) $M_n \approx 22,000$ g/mol
25	$8.34 \times 10^5$ (25.7)	$7.24 \times 10^5$ (25.7)	$1.89 \times 10^6$ (25.4)	$8.13 \times 10^5$ (26.0)
50	$4.67 \times 10^3$ (51.3)	$4.04 \times 10^3$ (51.5)	$1.12 \times 10^4$ (51.4)	$1.94 \times 10^4$ (51.7)
75	125(75.4)	103(75.4)	469(74.6)	3898(75.6)
100	9(99.6)	7(99.5)	21(100.7)	587(99.8)

#### <실시예 17>

이 실시예는 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 달성가능한 높은 폴리이미드 함량에서의 가공 이점을 나타낸다. 250 ml 반응 플라스크에 60.0 g ULTEM 1010-1000( $M_n \approx 22,000$  g/mol)를 충전하였다. EPOXY RESEARCH RESIN RSL-

1462(40.0 g)를 폴리아미드에 가하여 40/60 에폭시 수지/폴리아미드 중량% 비를 제공하였다. 반응 플라스크에 기계적 교반기를 장착하고 질소 가스로 퍼징하였다. 반응 플라스크를 190℃에서 12시간 동안 가열하였다. 중합체는 에폭시 수지중에 완전히 용해되는 것처럼 보였으나, 생성물은 안전 온도에서 수집하기에 너무 점성이었다.

250 ml 반응 플라스크에 ULTEM 올리고머 1 60.0 g을 충전하였다. EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(40.0 g)을 올리고이미드에 가하여 40/60 에폭시 수지/올리고이미드 중량비를 제공하였다. 반응 플라스크에 기계적 교반기를 장착하고 질소 가스로 퍼징하였다. 반응 플라스크를 190℃에서 1시간 동안 가열하였다. 올리고머를 에폭시 수지중에 완전히 용해하였다. 190℃가 폴리아미드와의 블렌드에 유용한 통상의 에폭시 수지를 가공하기 위한 실제적 상한이었다.

**[표 2]**

폴리아미드	이미드 함유 물질(중량%)	190℃에서의 공정 시간
ULTEM 1010-1000(비교예)( $M_n \approx 22,000$ g/mol)	60	12시간
ULTEM 올리고머 1( $M_n \approx 2,800$ g/mol)	60	1시간

#### <실시예 18>

이 실시예는 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 달성가능한 저온 가공 이점을 나타낸다. 250 ml 반응 플라스크에 20.0 g ULTEM 1010-1000을 충전하였다. EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(80.0 g)를 에폭시 수지에 가하여 80/20 에폭시 수지/폴리아미드 중량비를 제공하였다. 반응 플라스크에 기계적 교반기를 장착하고 질소 가스로 퍼징하였다. 반응 플라스크를 150℃에서 24시간 동안 가열하였다. 중합체는 에폭시 수지중에 완전히 용해되지 않았다.

250 ml 반응 플라스크에 ULTEM 올리고머 1 20.0 g을 충전하였다. EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462(80.0 g)을 에폭시 수지에 가하여 80/20 중량비의 에폭시 수지/올리고이미드를 제공하였다. 반응 플라스크에 기계적 교반기를 장착하고 질소 가스로 퍼징하였다. 반응 플라스크를 150℃에서 35분 동안 가열하였다. 올리고머는 에폭시 수지중에 완전히 용해하였다.

**[표 3]**

폴리아미드	이미드 함유 물질(중량%)	150℃에서의 공정 시간
ULTEM 1010-1000(비교예)( $M_n \approx 22,000$ g/mol)	20	>24시간
ULTEM 올리고머 1( $M_n \approx 2,800$ g/mol)	20	35분

#### <실시예 19>

이 실시예는 본 발명에 따른 접착제 필름의 용도를 나타낸다. 접착 강도를 ASTM D5868-95 "Standard Test Method for Fiber Reinforced Plastic(FRP) Bonding"의 변형을 이용하여 측정하였다.

하기 조건/변형을 이용하였다.

8.1.1 시험 기제는 비코팅된 섬유 강화된 플라스틱 기재 또는 상업적 솔더 마스크로 코팅된 섬유 강화된 플라스틱 기재이었다.

8.1.2 섬유 강화된 플라스틱 부분을 2.54 cm × 5.08 cm이고 두께 2.0 mm로 측정된 평평한 쿠폰으로 절단하였다.



8.2.1 헵탄 및 그 후 아세톤으로 닦아내어 표면을 제조하였다. 그 후, 시험 기재를 200℃에서 30분 동안 베이킹 처리하였다.

8.3.1 필름 접착제는 공칭적으로 0.23 mm 두께이었고 70℃에서 적층함으로써 적용하였다.

8.3.2 접착제를 공기중 200℃에서 30분 동안 경화하였다.

8.3.3 접합선 두께를 0.20 mm 와이어 스페이서를 사용하여 0.20 mm로 조절하였다. 결합제 클립을 사용하여 경화시 고정 힘을 적용하였다. 랩 전단 중첩물은 2.54 cm × 1.27 cm이었다.

8.4.1 시험 기계는 MTS 시스템스 코포레이션(MTS Systems Corporation)(미국 노쓰 캐롤라이나주 캐리 소재의 신테크 디비전(Sintech Division))에서 시판되는 부하 셀 모델 3132로 구입된 신테크 모델(SINTECH MODEL) 30 인장 시험 장치이었다.

8.4.2 시편 부하 속도는 0.254 mm/분이었다.

기재된 값들은 피크/파괴 응력(메가파스칼)이고 3개 시험 샘플의 평균이었다. 모든 경우에서, 접착제에 대항하는 기재는 실패하였다.

**[표 4]**

실시예	사용되는 접착제 필름	기재	경화된 중첩 전단 접착성(메가파스칼)
19a	실시예 13	FR406 라미네이트	10.1
19b	실시예 14	FR406 라미네이트	8.7
19c	실시예 15	FR406 라미네이트	13.3

따라서, 본 발명의 범위는 예시된 실시 양태에 의해서가 아니라 첨부된 청구범위 및 그의 합법적 동등물에 의해 결정되어야 한다.