(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08G 59/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년12월07일
(11) 등록번호 10-0654591
(24) 등록일자 2006년11월30일

(21) 출원번호	10-2001-7001921	(65) 공개번호	10-2001-0079646
(22) 출원일자	2001년02월14일	(43) 공개일자	2001년08월22일
심사청구일자	2004년07월28일		
번역문 제출일자	2001년02월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/016984	(87) 국제공개번호	WO 2000/09581
국제출원일자	1999년07월28일	국제공개일자	2000년02월24일

(81) 지정국
국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

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

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

(30) 우선권주장 9817799.1 1998년08월14일 영국(GB)

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자
강요세프
프랑스에프-67100스트라스부르그루뒤폴리공100

(74) 대리인
김영관
이병호
홍동오
정상구

심사관 : 신귀임

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 열경화성 수지 조성물, 이의 제조방법, 이를 사용하는 프리프레그 및 전기 적층판의 제조방법, 및 이를 포함하는 제품

(57) 요약

프리프레그 및 전기 적층판의 제조에 유용한, 점도 개질제 함유 열경화 가능한 열경화성 에폭시 수지 조성물이 제공되고, 여기서 점도 개질제는 a) 모노비닐리덴 방향족 단량체와 이와 공중합되는 임의의 하나 이상의 추가의 불포화 단량체의 치환되거나 치환되지 않은 중합체, b) 치환되거나 치환되지 않은 폴리페닐렌 옥사이드 또는 c) 옥사졸리돈 환-함유 화합물이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

분자량이 약 200 내지 약 3000인 열경화 가능한 열경화성 수지와, 최종 열경화성 수지 조성물을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 40중량%의 점도 개질제를 포함하고,

점도 개질제가, 분자량이 약 5000 이상이고 하이드록실 함량이 열경화성 수지 조성물 100g당 약 0.2 하이드록실 당량을 초과하지 않는 열가소성 수지이며,

점도 개질제가, 열경화 가능한 열경화성 수지를 경화시켜 제조되는 최종 경화된 수지의 Tg를 적절히 유지시키면서도 열경화 가능한 열경화성 수지의 점성 및 유동성을 조절하는 점도 개질용 첨가제로서 사용되고,

점도 개질제가, 이소시아네이트 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리이소시아네이트(a), 에폭사이드 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리에폭사이드(b) 및 임의로 연쇄연장제(c)의 반응 생성물이며 Tg가 86℃ 이상인 옥사졸리돈 환-함유 화합물임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 점도 개질제 조성물이,

이소시아네이트 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리이소시아네이트(a) 약 20 내지 약 43중량%(폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 함),

에폭사이드 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리에폭사이드(b) 약 80 내지 약 57중량%(폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 함) 및

임의로 연쇄연장제(c)의 반응 생성물인 분자량 5000 이상의 옥사졸리돈 환-함유 화합물을, 열경화성 수지 조성물 1kg당 옥사졸리돈 약 0.01당량 이상 약 0.5당량 미만을 제공하는 양으로 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 점도 개질제가 옥사졸리돈 환-함유 화합물을, 열경화성 수지 조성물 1kg당 옥사졸리돈 약 0.05당량 내지 약 0.25당량을 제공하는 양으로 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 4.

강화용 웹(reinforcing web)을 에폭시 수지 조성물, 에폭시 수지용 경화제 및 유기 용매로 함침시키는 단계 및 에폭시 수지와 경화제가 부분적으로 반응하기에 충분한 온도까지 강화용 웹을 가열하는 단계를 포함하는, 프리프레그의 제조방법으로서,

에폭시 수지 조성물이 제1항에 따르는 열경화성 수지 조성물임을 특징으로 하는, 프리프레그의 제조방법.

청구항 5.

제4항에서 정의한 바와 같은 방법으로 제조된 프리프레그 층 하나 이상을 전기 전도성 물질과 적층시키는 단계 및 이와 같이 제조된 적층판을 가열하여 에폭시 수지를 경화시키는 단계를 포함하는, 전기 적층판의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 2,4'-메틸렌-비스(페닐이소시아네이트), 4,4'-메틸렌-비스(페닐이소시아네이트), 중합체성 MDI 또는 톨루엔 디이소시아네이트 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트 화합물이, 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 하여, 약 15 내지 약 43중량%의 양으로 사용됨을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 폴리이소시아네이트 화합물이, 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 하여, 약 20 내지 약 40중량%의 양으로 사용됨을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 폴리이소시아네이트 화합물이, 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 하여, 약 25 내지 약 35중량%의 양으로 사용됨을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 폴리에폭사이드가 2가 페놀의 디글리시딜 에테르 또는 디카복실산의 디글리시딜 에스테르임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 폴리에폭사이드가 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 비스페놀-A의 브롬화 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F의 브롬화 디글리시딜 에테르 또는 이들 중의 둘 이상의 혼합물임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 연쇄연장제가 2가 페놀, 할로겐화된 2가 페놀, 디카복실산, 디아민 또는 알칸올아민임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 옥사졸리돈 환-함유 화합물인 점도 개질제의 양이, 당해 수지 조성물의 중량을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 20중량%임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 옥사졸리돈 환-함유 화합물인 점도 개질제가 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈이고, 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈의 양이, 당해 수지 조성물의 중량을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 20중량%임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 15.

제1항에 있어서, 열경화 가능한 열경화성 수지가 분자량이 약 200 내지 약 3000인 에폭시-말단 수지임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 에폭시-말단 수지의 분자량이 약 200 내지 약 1500임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 17.

제1항에 있어서, 열경화 가능한 열경화성 수지가 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트와의 반응으로부터 유도되고, 에폭시 당량(EEW)이 약 200 내지 약 600임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 18.

제1항에 있어서, 수지 조성물이 또한 에폭시-말단 수지 중의 에폭시 당량당 약 0.2 내지 약 0.5당량의 양으로 연쇄연장제를 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 19.

제1항에 있어서, 열경화 가능한 수지 조성물이 억제제로서 붕산 또는 붕소 산화물을 함유함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 20.

제1항에 있어서, 촉진제를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 21.

제1항에 있어서, 경화제를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 22.

제21항에 있어서, 경화제가 폴리아민, 폴리아미드, 폴리안하이드라이드, 폴리페놀 또는 다중산 화합물임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 23.

제1항에서 청구한 바와 같은 경화된 수지 조성물 또는 B-스테이지화된(B-staged) 수지 조성물을 포함하는 제품.

청구항 24.

분자량이 약 200 내지 약 3000인 열경화 가능한 열경화성 수지와, 최종 열경화성 수지 조성물을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 40중량%의 점도 개질제를 혼합하는 단계를 포함하여 열가소성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서,

점도 개질제가, 분자량이 약 5000 이상이고 하이드록실 함량이 열경화성 수지 조성물 100g당 약 0.2 하이드록실 당량을 초과하지 않는 열가소성 수지이며,

점도 개질제가, 열경화 가능한 열경화성 수지를 경화시켜 제조되는 최종 경화된 수지의 Tg를 적절히 유지시키면서도 열경화 가능한 열경화성 수지의 점성 및 유동성을 조절하는 점도 개질용 첨가제로서 사용되고,

점도 개질제가, 이소시아네이트 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리이소시아네이트(a), 에폭사이드 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리에폭사이드(b) 및 임의로 연쇄연장제(c)의 반응 생성물이며 Tg가 86℃ 이상인 옥사졸리돈 환-함유 화합물임을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 25.

분자량이 약 200 내지 약 3000인 열경화 가능한 열경화성 수지와, 최종 열경화성 수지 조성물을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 약 40중량%의 점도 개질제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 가열하여 경화시키는 단계를 포함하여 경화된 열경화성 수지를 제조하는 방법으로서,

점도 개질제가, 분자량이 약 5000 이상이고 하이드록실 함량이 열경화성 수지 조성물 100g당 약 0.2 하이드록실 당량을 초과하지 않는 열가소성 수지이며,

점도 개질제가, 열경화 가능한 열경화성 수지를 경화시켜 제조되는 최종 경화된 수지의 Tg를 적절히 유지시키면서도 열경화 가능한 열경화성 수지의 점성 및 유동성을 조절하는 점도 개질용 첨가제로서 사용되고,

점도 개질제가, 이소시아네이트 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리이소시아네이트(a), 에폭사이드 관능가가 약 1.9 내지 약 2.1인 폴리에폭사이드(b) 및 임의로 연쇄연장제(c)의 반응 생성물이며 Tg가 86℃ 이상인 옥사졸리돈 환-함유 화합물임을 특징으로 하는, 경화된 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 수지 조성물, 특히 에폭시 수지 등의 경화가능한 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 특별한 양태로, 본 발명은 프리프레그(prepreg)와 전기 적층판(electrical laminate)의 제조에 유용한 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

섬유성 기판과 에폭시-함유 매트릭스 수지로부터 프리프레그, 전기 적층판 및 기타 복합재를 제조하는 것이 알려져 있다. 이러한 방법은 보통 다음 단계를 포함한다:

(1) 에폭시-함유 조성물을 압연, 침지, 분무, 기타 공지된 기술 및/또는 이들의 혼합법으로 기판에 도포한다. 기판은 전형적으로 예를 들면, 유리섬유 또는 종이를 함유하는 직물 또는 부직 섬유 매트이다.

(2) 함침된 기판을 에폭시 조성물에서 용매가 빠지거나 임의로 에폭시 조성물을 부분적으로 경화시키기에 충분한 온도에서 가열함으로써 "B-스테이지화(B-staging)시켜서" 함침된 기판을 쉽게 조작할 수 있게 한다. "B-스테이지화" 단계는 보통 90 내지 210℃의 온도에서 1 내지 15분 동안 수행한다. B-스테이지화로부터 생성되는 함침된 기판을 프리프레그라고 부른다. 온도는 복합재의 경우에는 100℃가, 전기 적층판의 경우에는 130 내지 180℃가 가장 일반적이다.

(3) 전기 적층판이 요구되는 경우에는, 하나 이상의 프리프레그 시트를 구리박 등의 전도성 물질로 된 하나 이상의 시트와 교대층으로 적층시킨다.

(4) 적층된 시트를 수지를 경화시켜 적층판을 형성하기에 충분한 시간 동안 고온 및 고압에서 가압한다. 적층 온도는 보통 100 내지 230℃이고, 165 내지 190℃가 가장 일반적이다. 또한, 적층 단계는 100 내지 150℃의 첫번째 단계와 165 내지 190℃의 두번째 단계 등의 둘 이상의 단계로 수행할 수도 있다. 압력은 보통 50 내지 500N/cm^2이다. 적층 단계는 보통 10 내지 500분, 가장 흔하게는 45 내지 300분 동안 수행한다. 적층 단계는 임의로 단시간 동안 고온에서(예를 들면, 연속적인 적층 공정으로) 또는 저온에서 장시간 동안(예를 들면, 저에너지 프레스 공정으로) 수행할 수 있다.

(5) 임의로, 생성된 구리-피복된 적층판을 고온 및 주위 압력에서 잠시 동안 가열하여 후처리할 수 있다. 후처리 온도는 보통 120 내지 250℃이다. 후처리 시간은 보통 30분 내지 12시간이다.

전기 적층판과 이의 제조방법이 미국 특허 제5,314,720호(1994년 5월 24일) 및 문헌[Delmonte, Hoggatt & May; "Fiber-reinforced Epoxy Composites", Epoxy Resins, Chemistry and Technology(2d Ed.) at 889-921(Marcel Dekker, Inc. 1988)] 등의 수많은 문헌에 보다 상세하게 기재되어 있다.

이러한 방법에서 사용하는 조성물은 전형적으로 다음 성분들을 포함한다:

(1) 에폭시 수지,

(2) 경화제(예를 들면, 디시안디아미드 등의 폴리아민, 스티렌/말레산 무수물 공중합체 등의 폴리안하이드라이드 또는 폴리페놀) 또는 둘 이상의 경화제의 혼합물,

(3) 수지와 경화제의 반응을 촉진시키는 촉매(예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸,4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸) 또는 둘 이상의 촉매의 혼합물 및

(4) 임의로, 휘발성 유기 용매(예를 들면, 케톤, 글리콜 에테르, 디메틸포름아미드, 크실렌) 또는 둘 이상의 유기 용매의 혼합물 0 내지 50중량%.

적층판 제조 공정에 있어 점도가 중요하다. 문헌[예를 들면, Delmonte, Hoggatt & May at 903]을 참조한다. 고점도 수지는 기판에서 섬유의 위치를 변화시키고, 기판에 함침시키기 어렵다. 그러나, 수지의 점도가 너무 낮으면, 수지가 적층 공정 동안 프리프레그 스택으로부터 유출되는 경향이 있어서 수지가 부족한 적층판을 초래하고, 전체 적층판에 걸쳐서 균일한 두께를 수득하기가 매우 어려워진다. 적층판의 두께를 제어하는 능력은 몇몇 적용분야에서 중요하다. 예를 들면, 빠른 CPU 성능을 보다 잘 이용하기 위한 빠른 버스/기판 속도(>300MHz)를 달성하기 위해, 최근 신규한 칩 메모리 모듈 기술이 개발되었다. 이 분야에서 중요하게 요구되는 점은 유전 상수가 매우 엄격하게 제어되어야 한다는 점이며, 이러한 요건은 적층판층의 두께가 보다 우수하게 제어되는 것으로 해석된다.

액체 에폭시 수지와 연쇄연장제(chain extender)를 함유하는 조성물은 처리기와 프리프레그에서의 점도가 흔히 매우 낮으므로 적층 과정에서 일반적으로 사용되지 않았다. B-스테이지화가 완성되기 전에 처리기에 조성물을 채우고 적하시킨다. 또한, 프리프레그가 적층 프레스에 놓여진 후에 조성물이 지나치게 많이 유동한다. 수지가 적층판으로부터 프레스로 밀려나고, 생성된 적층판은 너무 얇다.

처리기에서 에폭시 수지와 연쇄연장제를 빨리 반응시키기 위해 추가의 촉매를 조성물에 첨가하여, 적하가 일어나기 전에 고분자량으로 진행된 수지를 제조할 수 있다. 그러나, 이들 촉매는 경화제로 수지를 경화시키는 것을 또한 촉진시킨다. 효과적인 적층을 위해 점도가 너무 높아지는 것을 예방하는 것이 어렵다. 또한, 너무 많은 촉매를 함유하는 조성물은 저장 수명 또는 가사 시간(pot-life)이 짧고, 생성된 프리프레그는 저장 수명이 짧다.

적층 공정 동안 프리프레그의 B-스테이지화된 물질의 용융 점도를 증가시킴으로써 수지가 유출되는(버려지는) 것을 감소시키기 위해, 전기 적층판 조성물에 열가소성 수지를 도입하는 것이 공지되어 있다. 비스페놀-A와 비스페놀-A의 디글리시딜에테르를 사용하는 촉진 반응으로 수득한 고분자량 중합체가 상표명 PKHH로 페녹시 어소시에이츠(Phenoxy Associates)에 의해 상업적으로 판매되고 있다. 이 물질은 겔화 시간을 감소시키지 않으면서 B-스테이지화된 물질의 용융 점도를 증가시킴으로써 수지 유출(flow-out)을 감소시키기 위해 흔히 사용된다. 그러나, PKHH가 사용되는 경우에는, 생성된 적층판의 Tg에 악영향을 미친다. 산 무수물 경화 시스템의 경우(예를 들면, 제PCT/US98/01041호에 기재된 것과 같은), PKHH에 존재하는 2차 하이드록실 그룹이 실온에서 산 무수물과 쉽게 반응하여 아민 촉매 존재하의 산 그룹을 생성한다. 이들 산 그룹은 에폭시 그룹과 반응하고, 조성물의 가사 시간/겔화 시간이 상당히 감소되므로 바람직하지 않다.

폴리이소시아네이트와 다관능성 에폭사이드의 축합 반응에서 3개의 최종 생성물(통상적으로 폴리옥사졸리돈으로 언급됨), 즉 이소시아네이트-말단 폴리옥사졸리돈, 선형 폴리옥사졸리돈 및 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈을 수득할 수 있다. 이들 3개의 가능한 최종 생성물과 이들을 제조하는 다양한 방법이 미국 특허 제5,112,932호에 기재되어 있다. 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈은 화학양론적으로 과량의 에폭시 수지를 사용하여(이소시아네이트/에폭사이드 비율이 1 미만이다) 에폭시 수지를 폴리이소시아네이트 화합물과 반응시킴으로써 제조한다.

미국 특허 제4,070,416호[히타치(Hitachi)]에는 촉매로서 3급 아민, 모르폴린 유도체 또는 이미다졸 존재하에, 다관능성 에폭사이드 1당량당 다관능성 이소시아네이트 1당량 이상을 혼합함으로써 열경화성 수지를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 촉매는 반응물의 혼합 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 2중량%의 범위내로 사용한다. 130℃ 이하의 반응 온도는 주로 이소시아누레이트 환을 형성시키는 반면에, 130℃를 초과하는 온도에서는 옥사졸리돈 환이 주로 형성되는 것으로 추측된다고 언급되어 있다. 생성된 수지는 전기적 및 기계적 성질이 우수하고 열적 안정성이 높다고 언급되어 있다. 이들은 내열성 절연성 와니스, 캐스팅 수지, 함침 수지, 전기 부품용 성형 수지, 접착제, 적층판용 수지, 인쇄 회로용 수지 등으로서의 다양한 용도를 가지는 것으로 언급되어 있다.

유럽 공개특허공보 제0 113 575호에는 에폭사이드 당량 대 이소시아네이트 당량비가 1.1:1 내지 10:1인 양의 디에폭사이드와 디이소시아네이트를 반응시켜 제조한 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈 수지 및 경화제를 포함하는 분말 피복 조성물이 기재되어 있다. 폴리옥사졸리돈 수지는 유리전이온도가 비교적 높고 음극성 분해(cathodic disbandment)에 대한 저항성이 개선된 피복물을 제공한다고 기재되어 있다. 피복 조성물은 유동층 소결(fluidized bed sintering) 또는 정전 분무법에 의해 도포된다.

폴리이소시아네이트와 폴리에폭사이드의 자가 열경화성 조성물이 미국 특허 제4,564,651호[마커트(Markert)]와 미국 특허 제4,631,306호(마커트)에 기재되어 있고, 이들 문헌에는 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트를 혼합하여 25℃에서 점도가 7000mPa·s 이하이고 에폭시 그룹 대 이소시아네이트 그룹의 몰 비가 1:1 내지 5:1인 수지 혼합물을 형성하는 단계, 형성된 수지 혼합물을 80 내지 130℃의 상승된 겔화 온도에서 이미다졸 또는 3급 아민 촉매 존재하에 반응시켜 가교형성된 중합체를 형성하는 단계 및 가교형성된 중합체를 130 내지 200℃까지 가열하여 후경화시키고 성형 물질을 제조하는 단계에 의해, 각각 옥사졸리돈과 이소시아누레이트를 함유하는 반응 수지 성형 물질 및 절연 성분용 성형 물질을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이 성형 물질은 개선된 기계적 성질을 보인다고 보고되어 있다.

미국 특허 제3,334,110호[슈람(Schramm)]에는 알코올과 3급 아민 또는 4급 암모늄염을 포함하는 촉매 혼합물의 존재하에 폴리이소시아네이트와 폴리에폭사이드를 반응시켜 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈을 에폭시 경화 촉매로 경화시키거나 에폭시 경화제와 반응시켜 피복, 적층, 결합, 성형 및 발포 분야에 유용한 각종 제품을 수득할 수 있다.

미국 특허 제4,066,628호[아시다(Ashida) 등]에는 촉매로서 디알킬 아연, 아연 카복실레이트, 유기 킬레이트 화합물 또는 트리알킬 알루미늄의 존재하에 유기 이소시아네이트를 에폭사이드와 반응시킴으로써 폴리옥사졸리돈을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법으로 제조된 폴리옥사졸리돈은 발포체, 피복물, 접착제 및 탄성중합체를 포함하는 광범위한 제품의 제조에서 유용한 출발물질이다.

폴리옥사졸리돈을 제조하기 위한 수많은 방법이 문헌에 기재되어 있지만, 공지된 문헌 중에서 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈이 다른 수지 조성물, 특히 에폭시 수지 등의 열경화가능한 열경화성 수지에 비교적 소량으로 첨가되어 최종 경화된 수지의 Tg를 적절히 유지시키면서 이의 점성을 개선시키기 위한 점도 개질용 첨가제로서 유용하다는 점에 대해 기재하거나 제시한 바가 전혀 없다.

또한, 유럽 공개특허공보 제0 695 316호 및 미국 특허 제5,449,737호(시바)에는 옥사졸리돈-함유 기제 수지(base resin)의 제조방법이 기재되어 있다.

비록 시바(CIBA)의 상기 두 문헌에는 에폭시 당량(Epoxy Equivalent Weight, EEW)이 200 내지 10,000인 물질이 일반적인 용어로 언급되어 있지만, 이들은 가교결합제와 함께 경화되도록 의도된 "기제 수지"와 관련되고, 이러한 목적을 위해 EEW가 낮은(예를 들면, 단지 500 정도의) 물질이 불변적으로 사용된다. 당량이 높은(특히, 500을 초과하는) 물질이 적층판 제조시 기제 수지로 사용되는 경우에는, 수지가 유리섬유를 함침시킬 수 없으므로 불만족스럽다. 시바의 상기 2개의 특허에 기재된 모든 실시예는 기제 수지의 제조를 위해 18.7%(TDI) 이하의 이소시아네이트를 사용하고, EEW가 500 이하인 물질을 생성시킨다. 따라서, 실제로는 이들 문헌의 교시를 따르는 당업자는 분자량이 5000 이상인 물질을 제조할 수 없을 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 발명자들은 본 발명에 이르러, 특정의 하이드록실 함량은 낮고 분자량은 높은 수지가 점도 개질제로서 작용할 수 있고, 광택과 프리프레그 겔화 시간, 가사 시간 및 저장 수명에 악영향을 미치지 않으면서 B-스테이지화된 물질에 높은 용융 점도를 제공함을 발견하였다.

또한, 본 발명의 발명자들은 이러한 점도 개질제로서 유용한, 유럽 공개특허공보 제0 695 316호와 미국 특허 제 5,449,737호에 기술된 것보다 분자량이 훨씬 높은 특정 신규한 옥사졸리돈-환-함유 물질을 발견하였다.

또한, 점도 개질제를 포함하는 프리프레그가 PKHH를 사용하는 시스템보다 저장 안정성이 우수하고 적층판 Tg가 높음을 알게되었다. 특히, 프리프레그가 일정 시간 동안 저장되었을 때 PKHH를 사용하여 수득한 적층판의 Tg가 비교적 낮은 반면, 본 발명의 점도 개질제를 사용하여 제조한 프리프레그는 동일한 저장 시간 후에 적층판 Tg의 감소가 적었다.

따라서, 본 발명의 첫번째 양태로, 열경화성 수지의 열경화 가능한 열경화성 수지 조성물용 점도 개질제로서의 용도가 제공되고, 이때 열가소성 수지는 분자량이 5000 이상이고 하이드록실 함량이 수지 조성물 100g당 0.2 하이드록실 당량을 초과하지 않으며, 점도 개질제는 하기 성분 (a), (b) 또는 (c)이다:

모노비닐리덴 방향족 단량체 및 이와 공중합되는 임의의 하나 이상의 추가의 불포화 단량체의 치환되거나 치환되지 않은 중합체(a);

치환되거나 치환되지 않은 폴리페닐렌 옥사이드(b); 또는

옥사졸리돈 환-함유 화합물(c).

점도 개질제는, 예를 들면, 폴리스티렌, 브롬화 폴리스티렌, 폴리페닐렌 옥사이드 또는 브롬화 폴리페닐렌 옥사이드일 수 있다. 그러나, 바람직하게는 점도 개질제는 다음 성분 (a), (b) 및 (c)를 반응시켜 수득되는 분자량이 5000 이상인 옥사졸리돈 환-함유 화합물이다:

이소시아네이트 관능가(functionality)가 1.9 내지 2.1인 폴리이소시아네이트(a);

에폭사이드 관능가가 1.9 내지 2.1인 폴리에폭사이드(b); 및

연쇄연장제(c).

본 발명의 두번째 양태로, 분자량이 200 내지 3000인 열경화 가능한 열경화성 수지 및 수지 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 40중량%의 점도 개질제를 포함하는 열경화성 수지 조성물이 제공되고, 여기서 점도 개질제는 분자량이 5000 이상이고 하이드록실 함량이 수지 조성물 100g당 0.2 하이드록실 당량을 초과하지 않는 열가소성 수지로서,

모노비닐리덴 방향족 단량체 및 이와 공중합되는 임의의 하나 이상의 추가의 불포화 단량체의 치환되거나 치환되지 않은 중합체(a),

치환되거나 치환되지 않은 폴리페닐렌 옥사이드(b) 또는

옥사졸리돈 환-함유 화합물(c)이다.

본 발명의 추가의 양태로, 열경화성 수지 조성물의 제조방법이 제공되고, 당해 방법은 분자량이 200 내지 3000인 열경화 가능한 열경화성 수지를 수지 조성물을 기준으로 하여 0.5 내지 40중량%의 점도 개질제와 혼합하는 것을 포함하며, 여기서 점도 개질제는 분자량이 5000 이상이고 하이드록실 함량이 수지 조성물 100g당 0.2 하이드록실 당량을 초과하지 않는 열가소성 수지로서,

모노비닐리덴 방향족 단량체 및 이와 공중합되는 임의의 하나 이상의 추가의 불포화 단량체의 치환되거나 치환되지 않은 중합체(a),

치환되거나 치환되지 않은 폴리페닐렌 옥사이드(b) 또는

옥사졸리돈 환-함유 화합물(c)이다.

열경화성 수지 조성물은 바람직하게는 에폭시 수지 조성물이고, 또한 에폭시 수지용 경화제 및/또는 유기 용매를 포함할 수 있다. 임의로, 이 조성물은 하나 이상의 안료, 충전제, 안정제 또는 기타 통상의 에폭시 수지 첨가제를 또한 포함할 수 있다.

에폭시 수지 조성물 중의 옥사졸리돈 환-함유 화합물의 양은 바람직하게는 수지 1kg당 0.01 내지 1당량의 옥사졸리돈, 바람직하게는 0.02 내지 0.75당량의 옥사졸리돈, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.5당량의 옥사졸리돈을 제공하는 정도이다. 본 발명의 세번째 양태는 상기에 기술된 것과 같은 에폭시 수지 조성물을 사용하여 복합재, 특히 전기 적층판을 제조하는 방법이다.

본 발명의 네번째 양태로,

이소시아네이트 관능가가 1.9 내지 2.1인 폴리이소시아네이트(a) 20 내지 43중량%(폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 함),

에폭사이드 관능가가 1.9 내지 2.1인 폴리에폭사이드(b) 80 내지 57중량%(폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 함) 및

임의로, 연쇄연장제(c)의 반응 생성물인 분자량이 5000 이상인 열가소성 옥사졸리돈 환-함유 화합물이 제공된다.

점도 개질제의 제조에 유용한 폴리에폭사이드 화합물은 적절하게는 분자당 1,2-에폭시 그룹을 평균 1.9 내지 2.1개 포함하는 화합물이다. 일반적으로, 폴리에폭사이드 화합물은 하나 이상의 1,2-에폭시 그룹을 포함하는 포화 또는 불포화 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 화합물이다. 폴리에폭사이드 화합물은 저급 알킬 및 할로겐 등의 이소시아네이트 그룹과 비반응성인 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 이러한 폴리에폭사이드 화합물은 당업계에 잘 알려져 있다. 본 발명의 실시에 유용한 폴리에폭사이드 화합물의 예가 문헌[참조: Handbook of Epoxy Resins by H.E.Lee and K.Neville published in 1967 by McGraw Hill, New York] 및 미국 특허 제4,066,628호에 기재되어 있다.

적절한 방향족 폴리에폭사이드의 예로는 비스페놀-A, 비스페놀-F, 비스페놀-AD, 비스페놀-S, 테트라메틸 비스페놀-A, 테트라메틸 비스페놀-F, 테트라메틸 비스페놀-AD, 테트라메틸 비스페놀-S, 테트라브로모비스페놀-A, 테트라클로로비스페놀-A, 비페놀(예: 4,4'-비페놀 또는 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀) 및 디하이드록시나프탈렌이 있다.

적절한 지방족 폴리에폭사이드의 예로는 헥사하이드로프탈산의 디글리시딜 에스테르와 디카복실산의 디글리시딜 에스테르, 에폭시화된 폴리부타디엔, 에폭시화된 대두유 및 에폭시화된 디올이 있다.

지환족 에폭사이드는 예를 들면, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실카복실레이트 및 3,4-에폭시사이클로헥실 카복실레이트를 포함한다.

바람직한 폴리에폭사이드는 비스페놀-A, 비스페놀-F, 테트라브로모비스페놀-A 및 3,3'5,5'-테트라메틸-4,4-비페놀의 글리시딜 화합물이다. 둘 이상의 폴리에폭사이드의 혼합물 또한 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다.

본 발명의 실시에 유용한 폴리이소시아네이트 화합물은 다음 화학식으로 표현될 수 있다:

화학식 1

$$(O{=}C{=}N)_m-R$$

위의 화학식 1에서, R은 치환되거나 치환되지 않은 지방족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 다가 그룹이고, m은 1.9 내지 2.1의 평균값을 가진다. 적절한 폴리이소시아네이트의 예는 국제 공개공보 WO A 9,521,879에 기재되어 있는 2관능성 이소시아네이트이다. 바람직한 예는 2,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트)와 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트)(MDI) 및 이의 이성체, MDI의 고급 관능성 유사체(흔히, "중합체성 MDI"라고 표시됨), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)(예: 2,4-

톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트), m-크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HMDI) 및 이소포론디이소시아네이트이다. 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 2,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트) 및 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트)이다. 또한, 어느 둘 이상의 폴리이소시아네이트의 혼합물도 사용될 수 있다.

폴리에폭사이드 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 반응을 촉진시키기 위해 적절한 촉매를 사용할 수 있다. 적절한 촉매의 예로는 아연 카복실레이트, 유기아연 킬레이트 화합물, 트리알킬 알루미늄, 4급 포스포늄 및 암모늄염, 4급 아민 및 이미다졸 화합물을 포함한다. 바람직한 촉매는 이미다졸 화합물과 아조 화합물이다. 특히 바람직한 촉매는 2-페닐이미다졸-2-메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4,4'-메틸렌메틸이미다졸, 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔, 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔이다.

촉매는 일반적으로, 사용되는 폴리에폭사이드 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 혼합 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 2중량%, 바람직하게는 0.02 내지 1중량%, 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.1중량%의 양으로 사용된다.

폴리이소시아네이트 화합물은 일반적으로 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 하여, 15 내지 43중량%, 바람직하게는 20 내지 43중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 40중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 35중량%의 양으로 사용된다.

폴리에폭사이드 화합물은 일반적으로 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트 반응물을 기준으로 하여, 85 내지 57중량%, 바람직하게는 80 내지 57중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 75 내지 65중량%의 양으로 사용된다.

폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트의 반응은 보통 100 내지 240℃, 바람직하게는 120 내지 230℃, 더욱 바람직하게는 130 내지 220℃, 가장 바람직하게는 140 내지 210℃의 온도에서 수행된다.

폴리옥사졸리돈-함유 점도 개질제는 뱃치 반응기나 압출기를 통해 제조될 수 있다. 압출 생성물은 뱃치 반응기로 제조된 물질에 비해 다분산도가 낮고 겔 입자 함량이 낮다. 압출기 속에 체류하는 시간은 압출 온도, 압출기 크기 및 촉매 수준에 의존한다.

뱃치 반응기를 통해 옥사졸리돈 환-함유 수지를 제조하는 경우에, 촉매는 보통 폴리이소시아네이트 화합물을 첨가하기 전에 폴리에폭사이드를 함유하는 반응 용기에 가한다. 경우에 따라서는, 균질성을 개선시키기 위해 폴리에폭사이드에 가하기 전에 촉매를 적절한 용매에 용해시킬 수 있다. 촉매가 첨가되는 온도는 중요하지 않다. 일반적으로, 촉매는 반응 온도보다 낮은 온도에서 첨가된다. 이어서, 온도는 상승되고, 촉매와 폴리에폭사이드의 혼합물에 폴리이소시아네이트를 조절 첨가하는 동안 반응 온도는 유지된다. 폴리이소시아네이트 첨가 시간은 반응기의 물리적 특성, 예를 들면 교반기 크기 및 열전이 특성에 의존하나, 보통은 반응 온도를 유지시키면서 3 내지 300분, 바람직하게는 5 내지 240분, 더욱 바람직하게는 10 내지 180분, 가장 바람직하게는 20 내지 150분 내에 폴리이소시아네이트를 반응 용기에 첨가한다. 반응 온도는 5 내지 180분, 바람직하게는 15 내지 120분, 가장 바람직하게는 30 내지 90분 동안 폴리이소시아네이트를 다 첨가한 후에 유지된다.

일반적으로, 폴리에폭사이드 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 반응은 이 반응이 DMF, NMP 및 DMSO 등의 극성 용매의 존재하에 수행될 수 있더라도 순수한 상태로, 즉 용매나 기타 액체 반응 희석제의 부재하에 수행되는 것이 바람직하다.

폴리옥사졸리돈 화합물의 제조시 사용되는 임의의 연쇄연장제는 폴리옥사졸리돈 화합물의 분자량을 증가시킬 수 있는 것이다. 바람직한 연쇄연장제는 2가 페놀, 할로겐화 2가 페놀, 디카복실산, 디아민, 아미노아미드 및 알칸올아민이다.

적절한 디카복실산 연쇄연장제는 다음 화학식 2의 화합물이다.

화학식 2

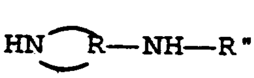
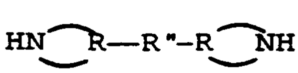
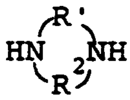
$$R\text{-}(COOH)_u$$

위의 화학식 2에서,

R은 주쇄를 따라 임의로 산소를 함유하는 C_{1-40}하이드로카빌 잔기이고, u는 1.9 내지 2.1이다. 예로는 석신산, 글루타르산, 아디프산, 옥살산, 프탈산, 헥사하이드로프탈산, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산, 도데케닐석신산 및 알킬화된 엔도알킬렌테트라하이드로프탈산, 및 폴리올과 산 무수물과의 반응으로부터 수득되는 반 에스테르가 있다.

본 명세서에서 사용되는 용어인 하이드로카빌은 지방족, 지환족, 방향족, 아릴 치환된 지방족 또는 지환족, 또는 지방족 또는 지환족 치환된 방향족 그룹을 의미한다.

본 발명의 실시에 유용한 기타 적절한 연쇄연장제는 디아민과 아미노아미드, 즉, 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 두개의 N-H 결합을 갖는 아민- 또는 아미노아미드-함유 화합물이다. 본 발명에 유용한 이러한 화합물은, 예를 들면, 화학식 R-NH-R'-NH-R''(여기서, R, R' 및 R''은 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 잔기이다)의 디-2급 아민 및 헤테로사이클릭 디-2급 아민(여기서, N 원자 중 하나 또는 모두는 화학식

 ;  ;  의

질소-함유 헤테로사이클릭 화합물의 부분이다)을 포함한다.

반응성 때문에, 그리고 2관능성 아민과의 에폭시 증량 반응을 더욱 효과적으로 제어하기 위해, 입체장애된 아민 그룹을 갖는 디-2급 아민 또는 1급 아민, 예를 들면, 2,6-디메틸사이클로헥실아민 또는 2,6-크실리덴(1-아미노-2,6-디메틸벤젠) 등이 바람직하다.

본 발명의 증량 단량체(advancement monomer)로서 유용한 아미노아미드-함유 화합물은, 예를 들면, 하나의 1급 아미노 그룹 또는 2개의 2급 아미노 그룹을 추가적으로 갖는 설폰산 아미드 유도체 뿐만 아니라 카복실산 아미드 유도체를 포함한다. 이러한 화합물의 바람직한 예는 아미노-아릴 카복실산 아미드와 아미노-아릴설폰아미드이다. 이 그룹의 바람직한 화합물은 예를 들면, 설파닐아미드(4-아미노벤질설폰산 아미드)이다.

기타 적절한 예는 피페라진, 치환된 피페라진(예: 2-메틸 피페라진), 모노에탄올아민 및 피페리딘-4-카본산 등이다.

연쇄연장제는 평균적으로 분자당 활성 수소(예를 들면, 페놀성 하이드록실) 그룹을 1개 초과 3개 미만, 바람직하게는 1.8 내지 2.2개, 더욱 바람직하게는 2개 함유하는 페놀성 화합물이 특히 바람직하다.

가장 바람직한 연쇄연장제는 디하이드록시 페놀이다. 페놀 화합물의 비제한적인 예는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)프로판; 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐 에탄; 1,1'-비스(2,6-디브로모-3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판; 비스(4-하이드록시페닐)설폰; 비스(4-하이드록시페닐)설파이드; 레조시놀, 하이드로퀴논, 테트라메틸비스페놀-A, 테트라메틸비스페놀-AD 및 테트라메틸비스페놀-S이다. 바람직한 디하이드록시 페놀성 화합물은 2,2-비스(4-하이드록시페놀)프로판(비스페놀-A) 및 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판이다.

페놀성 연쇄연장제가 비할로겐화되는 경우, 이의 분자량은 바람직하게는 110 이상이고, 더욱 바람직하게는 185 이상이다. 분자량은 바람직하게는 800 이하, 더욱 바람직하게는 500 이하, 가장 바람직하게는 250 이하이다. 할로겐화된 페놀성 연쇄연장제에 있어, 연쇄연장제 중의 비할로겐 원자의 화학식량은 전술한 바람직한 제한을 충족시키고, 전체 분자량은 바람직하게는 할로겐의 화학식량을 더하여 바람직한 양태 범위내이다.

점도 개질제의 제조에 이용되는 연쇄연장제의 양은 연쇄연장제에 대한 에폭시 화합물의 당량비가 1.5 내지 0.85, 바람직하게는 1.3 내지 0.9, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 0.95 정도가 바람직하다.

폴리옥사졸리돈 화합물은 에폭시 수지 등의 경화가능한 열경화성 수지 조성물의 점도 특성을 개선시키기 위해 점도 개질 첨가제로서 본 발명에 따라, 특히 프리프레그와 적층판의 제조에, 특히 전기 적층판에 사용된다. 또한, 조성물은 캡슐화, 피복 및 구조 복합재 분야에 사용될 수 있다.

점도 개질제가 혼입되는 열경화성 수지는 바람직하게는 에폭시 수지, 더 바람직하게는 비스페놀-A의 글리시딜 에테르 또는 할로겐화된 비스페놀-A의 글리시딜 에테르이다. 다른 유용한 저점도 에폭시 수지는 1,1,1-트리스-(하이드록시페닐)-알칸 및 이의 할로겐화된 변이체의 글리시딜 에테르 유도체이다. 또한, 적절한 에폭시 수지와 이의 제조방법의 예가 문헌[H. Lee & K. Neville, Handbook of Epoxy Resins at 2-1 to 3-20 (McGraw-Hill Book Co. 1967)]에 기재되어 있다.

에폭시 수지는 일반적으로 분자량이 200 내지 3000인 에폭시-말단 수지이고, 난연성 그룹, 예를 들면, 할로겐(예를 들면, 브롬 또는 염소) 또는 인을 수지에 혼입시킬 수 있다.

특히, 에폭시 수지는, 예를 들면, 폴리에폭사이드와 폴리이소시아네이트의 반응으로부터 유도되고 분자량이 200 내지 3000인 수지일 수 있다(예를 들면, 미국 특허 제5,112,932호에 기재된 것과 같다).

본 발명의 조성물은 국제 공개공보 제WO 9,612,751호에 기재된 것과 같이, 저점도 수지와 저함량의 용매를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 제PCT/US98/01041호에 기재된 것과 같이, 낮은 유전 상수를 제공하기 위해 경화제로서 스티렌 말레산 무수물 공중합체를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 영국 공개특허공보 제0,458,502호에 기재된 것과 같이, 경화 억제제로서 붕산 또는 붕소 산화물 등의 붕소-함유 화합물을 포함할 수 있다.

열경화 가능한 열경화성 수지는 바람직하게는 경화제를 추가로 함유한다. 적절한 경화제는 다관능성 가교결합제이다.

이러한 다관능성 가교결합제가 문헌[참조: Vol. 6, Encyclopedia of Poly.Sci. & Eng., "Epoxy Resins," at 348-56 (J. Wiley & Sons 1986)] 등의 수많은 문헌에 기재되어 있다. 다관능성 가교결합제(촉매와 연쇄연장제에 대립되는)는 바람직하게는 평균적으로 분자당 둘 이상의 활성 수소 잔기를 함유한다. 예를 들면, 가교결합제는 바람직하게는 다수의 2급 아민 그룹, 하나 이상의 1급 아민 그룹, 둘 이상의 페놀성 하이드록실 그룹, 다수의 1급 아미드 그룹 또는 둘 이상의 카복실산 그룹을 포함한다.

에폭시 수지용 경화제로서 유용한 것으로 알려진 적절한 다관능성 가교결합제의 예는 평균적으로 분자당 둘 이상의 반응 자리를 함유하는 폴리아민, 폴리아미드, 폴리안하이드라이드, 폴리페놀 및 다중산을 포함한다. 다관능성 가교결합제의 바람직한 예는 노볼락 등의 폴리페놀과 디시안디아미드를 포함한다. 사용될 수 있는 기타의 다관능성 가교결합제의 예는 국제 공개공보 WO A 9,411,415(1994년 5월 26일에 공개됨) 등에 기재되어 있는 것과 같은 폴리안하이드라이드를 포함한다.

다관능성 가교결합제의 양은 바람직하게는 수지 조성물 100중량부당 0.1 내지 200중량부이다. 다관능성 가교결합제가 디시안디아미드인 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 수지 조성물 100부당 디시안디아미드를 0.5 내지 8중량부 함유한다. 폴리안하이드라이드는 바람직하게는 수지 조성물 100부당 20 내지 100부의 양으로 사용된다.

본 발명에 따르는 에폭시 수지 조성물은 안정제, 난연제, 유기 또는 무기 충전제, 안료 및 습윤제 등의 일반적으로 통상적인 종류의 기타 첨가제를 임의로 함유할 수 있다. 적절한 첨가제의 예가 미국 특허 제5,066,735호와 문헌[참조: C.A. Epoxy Resins-Second Ed. at 506-512 (Mercel Dekker, Inc., 1988)]에 기재되어 있다. 첨가제의 특별한 예는 메틸-톨루엔-4-설포네이트, 알루미늄 옥사이드, 포스폰산 에스테르(예를 들면, 영국 올브라이트 앤드 윌슨 리미티드 제품의 암가드(Amgard) P45) 및 활석이다.

본 발명에 따르는 전형적인 에폭시 수지는 다음과 같다:

	중량%
용매	0-60
안료	0-10
충전제	0-20
안정제	0.01-2
경화제	0.1-60
촉매	0.01-5

연쇄연장제	0-50
점도 개질제	0.5-40
에폭시 수지	20-99

앞에서 기술한 조성물은 프리프레그와 전기 적층판을 제조하기 위해 사용할 수 있다. 당해 조성물을 B-스테이지화 동안 드립(drip)을 피하기 위해 빠르고 제어가능하게 증량시키고 경화시켜, 적층 단계에서 우수한 적층판을 제공한다.

이러한 조성물은 안정성을 손상시키지 않으면서 장기간 저장될 수 있다.

실시예

본 발명의 바람직한 양태를 이하의 구체적인 실시예에서 설명한다.

제조방법 1 - 점도 개질제의 제조

옥사졸리돈 환-함유 폴리에폭시/폴리이소시아네이트 공중합체 점도 개질제의 일반적인 제조방법:

에폭시 수지(D.E.R 330)를 전기적으로 작동되는 기계적 교반기, 공기 및 질소 주입구, 시료 포트, 응축기 및 열전쌍이 장착된 1리터의 상부 플랜지 유리 반응기에서 질소 퍼지하에 100℃까지 가열하고, 전체 고체(에폭시와 이소시아네이트의 합)를 기준으로 하여 1500ppm의 반응 촉매(1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, 상표명 AMICURE DBU-E의 앵커(Anchor)사 제품)를 첨가한 다음, 혼합물을 150℃(MDI의 경우) 또는 180℃(TDI의 경우)까지 가열하였다.

이소시아네이트(표 1에 기술된 것과 같은)를 5 내지 240분 내에 적하 깔때기를 통해 에폭시 수지에 분취량으로 충전하였다.

반응열은 반응 온도를 190 내지 210℃ 이상으로 상승시켰다. 반응 온도를 이소시아네이트를 다 가할 때까지 200 내지 205℃에서 유지시켰다. 다 가한 후에, 이론적인 에폭시 당량(EEW)에 도달할 때까지 반응 혼합물을 5 내지 60분 동안 200℃에서 유지시켰다. 고체 수지를 DMF로 희석시켜 50 내지 55중량%의 고체 용액을 수득하고, 실온으로 냉각시켰다.

제조방법 2

연쇄연장제를 포함하는 점도 개질제의 일반적인 제조방법

제조방법 1에 따라 제조한 에폭시/이소시아네이트 공중합체를 전기적으로 작동되는 기계적 교반기, 공기 및 질소 주입구, 시료 포트, 응축기 및 열전쌍이 장착된 1리터의 상부 플랜지 유리 반응기에 충전물로서 도입시켰다.

연쇄연장제(테트라브로모비스페놀-A, 비스페놀-A 또는 모노에탄올아민)를 에폭시/MDI 공중합체 용액에 가하고 추가의 용매를 가하여 35중량% 고체 용액을 제조하였다.

비스페놀 연쇄연장제를 사용하는 경우, 추가의 증량 촉매(트리페닐에틸 포르포늄 아세테이트)를 용액에 가했다. 반응 혼합물을 120 내지 135℃까지 가열하였다. 고체 상태로 연장된 에폭시 함량이 1% 미만일 때까지 반응 혼합물의 온도를 2 내지 24시간 동안 이 범위에서 유지시켰다.

아민 연쇄연장제를 사용하는 경우에는, 반응 온도는 60 내지 100℃였고 어떠한 추가의 촉매도 필요하지 않았다.

반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 추가의 용매를 가하여 고체 함량을 30중량%로 조절하였다.

실시예 1 내지 6

상기에 기술된 일반적인 제조방법 1과 표 I에 제시된 성분 및 양을 사용하여 폴리옥사졸리돈 조성물을 제조하였다.

실시예에서 각종 측정을 위해 다음과 같은 분석방법을 사용한다.

에폭시 당량(EEW)을 측정하기 위해 표준 습식 적정법을 사용하였다.

수지의 반응성은 다음 방법에 따라 측정하였다: 수지 용액을 표 III 및 IX에 기술된 것과 같은 양으로 촉매와 혼합하고 경화시켰다. 이어서, 혼합물을 열판 표면에서 반응시키고 반응성을 겔화에 필요한 경과 시간으로 기록하였다.

수지의 유리전이온도는, 0 내지 150℃에서 10℃/분의 승온율로 DSC를 사용하여 측정하였다.

용융 점도는, ICI 콘(cone)과 플레이트 점도계를 사용하여 ASTM D445법에 따라 측정하였다.

중량 평균 분자량(M_W)은, 용매로서 DMF를 사용하여 GPC로 측정하였다.

또한, 조성물의 물리적 성질을 표 I에 기술한다.

[표 I]

	실시예 번호						비교 실시예 1	비교 실시예 2
조성	1	2	3	4	5	6		
에폭시 수지 A	70	67	69	69.5	69.5	78	81	페녹시 어소시에이츠 캄파니 제품인 PKHH
이소시아네이트 A	30	33		30.5	30.5			
이소시아네이트 B			31					
이소시아네이트 C						22	19	
DBU, ppm	1500	1000	1500	1500	1500	2000	2000	
수지 특성								
EEW		858	716	721	700	600	435	>10000
용융점도 @200℃, Pa.s		43.7	7.68	8.0	7.04	4.8	0.53	측정 불가
Tg, ℃	93	112	91	96	90	86	60	95
Mw	5994	9714	7121	7821	6101	7596	4564	59487

에폭시 수지 A는 상표명 D.E.R. 330으로 더 다우 케미칼 캄파니가 판매하는 에폭시 당량이 177 내지 189인 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르이다.
이소시아네이트 A는 상표명 XZ95263.00으로 더 다우 케미칼 캄파니가 판매하는 2,4'- 및 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트)의 50/50중량%의 혼합물이다.
이소시아네이트 B는 상표명 ISONATE M125로 더 다우 케미칼 캄파니가 판매하는 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트)이다.
이소시아네이트 C는 명칭 89871로 플루카가 판매하는 공업용 등급 TDI(2,4-이성체 95% 및 2,6-이성체 5%)이다.
DBU는 에폭시/MDI 반응용 촉매{1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔}이다.

실시예 1 내지 6은 각각 Tg가 86 이상이고, 이는 일반적으로 PKHH의 것과 비교할 만하다.

실시예 1 내지 6 각각은 실용적 목적의 경우에는 0이었던, 하이드록실 함량을 가진다. 비교 실시예 1은 유럽 공개특허공보 제0 695 316호에 기술된 방법에 따라 수득된 생성물 유형을 설명하도록 의도되고, 이 특허는 TDI/에폭시 수지의 전체 양을 기준으로 하여 18.7%의 양(이는 참고문헌에서 제시된 TDI 중 가장 양이 많다)으로 TDI를 사용한다. 생성물의 분자량은 5,000 미만이고, 생성물의 Tg 값과 용융 점도는 낮은 것으로 보여진다. 대조적으로, 실시예 6은 더 많은 양의 이소시아네이트(TDI)를 사용하고, 이는 분자량이 높고 따라서 Tg 값이 높은 물질을 생성한다.

<u>실시예 7 내지 10</u>

실시예 1, 3, 4 및 5에서 제조한 폴리옥사졸리돈 조성물을 앞에서 기술된 일반적인 제조방법 2 및 표 II에 기술된 성분과 양을 사용하여 각종 연쇄연장제, 즉 비스페놀-A, TBBA(테트라브로모비스페놀-A) 및 모노에탄올아민과 반응시킴으로써 고급 폴리옥사졸리돈 조성물을 제조하였다. 이 조성물들의 물리적 성질을 표 II에 기술한다.

생성된 물질들의 Tg는 PKHH의 것보다 모두 높다.

[표 II]

	실시예 번호			
조성	7	8	9	10
실시예 1	29.2			
실시예 3		29.2		
실시예 4			26.09	
실시예 5				38.34
TBBA	10.8	10.8		
비스페놀-A			3.91	
모노에탄올아민				1.66
DMF	60	60	70	60
트리페닐에틸아세테이트	0.04	0.03	0.09	
수지 특성				
에폭시%(고체 상태)	0.67	0.70	0.65	0.82
Tg, ℃	130	137	131	111
하이드록실 함량 (당량/고체 100g)	0.10	0.10	0.11	0.14

조성물 실시예 I 내지 IV

에폭시 수지 와니스 조성물을 실시예 2와 7에 따라 제조한 점도 개질제 및 표 III에 기술한 성분과 양을 사용하여 제조하였다. 다양한 성분을 기계적 교반기를 사용하여 실온에서 혼합하였다. 이 조성물의 물리적 성질을 표 III에 나타낸다.

에폭시 수지 B는 에폭시 당량이 180인 상업적으로 이용가능한 액체 에폭시 수지(D.E.R. 383), 테트라브로모비스페놀-A(TBBA), 에폭시 당량이 441인 상업적으로 이용가능한 브롬화 에폭시 수지(D.E.R. 560) 및 촉매(트리페닐에틸 포스포늄 아세테이트)의 반응 생성물이다. 명칭 D.E.R. 383 및 D.E.R. 560을 더 다우 케미칼 캄파니가 생산하는 각종 에폭시 수지의 상업적 명칭을 나타내기 위해 이하의 기재의 여러 지점에서 사용한다.

D.E.R.™ 383 51.60

TBBA 22.00

D.E.R.™ 560 6.40

촉매(고체를 기준으로 함) 500ppm

EEW = 363

글리콜 에테르[다우아놀(Dowanol) PM] 10.00

아세톤 8.80

붕산 용액(메탄올 중의 20중량%) 1.20

합계 100.00

170℃에서의 스트로크 경화(stroke cure) 반응성은, 조성물을 170℃의 열판상에서 스트로킹하고 조성물의 겔화에 걸리는 시간을 측정함으로써 측정하였다.

[표 III]

성분의 중량비(고체를 기준으로 함)

에폭시 수지 조성물	조성물 I (비교용- 점도 개질제 부재)	조성물 II (비교용- 점도 개질제로서 PKHH 사용)	조성물 III (본 발명의 실시예)	조성물 IV (본 발명의 실시예)
에폭시 수지 B	100.00	100.00	100.00	100.00
디시안디아미드 [DOWANOL PM™/DMF 중의 10% 고체]	3.00	3.00	3.00	3.00
테트라페놀에탄(TPE)(SD-357B) 용액[MEK 중의 50%] (보르덴케미칼스)	0.80	0.80	0.80	0.80
TPE의 글리시딜 에테르(EPON 1031™)[아세톤 중의 69.7% 고체]	2.00	2.00	2.00	2.00
PKHH* 수지 용액 (DOWANOL PMA™중의 40%)		3.00		
실시예 7의 물질 (DMF 중의 40% 고체			3.00	
실시예 2의 물질 (DMF 중의 50% 고체)				3.00
2-페닐이미다졸 (메탄올 중의 20% 고체	0.47	0.47	0.47	0.47
합계(고체 기준)	106.27	109.27	109.27	109.27
60.0% 고체를 제조하기 위한 MEK 용매				
170℃에서의 스트로크 경화 반응성 (초)	265-269	267-271	269-273	277-281

NB, 조성물 I 내지 IV의 성분은 고체 기준으로 주어진다.

<u>프리프레그의 제조</u>

프리프레그를 유리포(glass cloth) 기판[프랑스 Fr-38300 부르좡-잘리유 바디니에레에 소재하는 포르셔 텍스타일(Porcher Textile) 또는 독일 울름/도나우에 소재하는 인터글라스 텍스틸 게엠베하(Interglas Textil GmbH) 제품의 Type 7628]을 사용하여 침지시킴으로써 조성물 실시예 I 내지 IV로부터 제조하였다. 함침된 기판을 180 내지 185℃의 공기 온도와 1 내지 2.1m/분의 권취 속도로, 3미터의 수평 오븐을 갖는 CARATSCH™ 예비 처리기(pilot treater)[스위스 브렘가르텐에 소재하는 카라츠슈 아게(Caratsch AG) 제품]를 통과시켰다.

표 III의 각 조성물에서, 상이한 잔류 겔화 시간(171℃에서 측정하였을 때, 약 120초, 140초 및 170초)을 갖는 프리프레그를 제조하기 위해 선택된 3개의 다른 처리기 장치를 사용하였다.

각 프리프레그의 수지 함량을 프리프레그의 제조 전과 제조 후에 10cm ×10cm의 유리포 사각 시트를 사용하여, 방법 IPC-L-109B, IPC-TM-650:2.3.16(미국 일리노이주 링컨우드시에 소재하는 더 인스티튜트 포 인터커넥팅 앤드 패키징 일렉트로닉 서킷츠로부터 입수가능함)에 따라 측정하였다. 결과를 표 IV 내지 VII에 나타낸다.

[표 IV]

조성물 실시예 I(비교용)

설정	A2	A5	A6
오일(℃)	240		
설정 온도(℃)	185		
공기 온도(℃)	180		
갭	48	44	46
권취 속도(m/분)	1.3	1.55	1.1
수지 함량(중량%)	42	41	43.9
겔화 시간(초)	142	175	126
MIL 유동(%)	20.0	21.0	20.3
최소 점도 @ 140℃(Pa.s)	20.48	5.12	27.52

[표 V]

조성물 실시예 II(비교용)

설정	B3	B5	B6
오일(℃)	240		
설정 온도(℃)	185		
공기 온도(℃)	183.5	181.9	182.0
갭	45	44	45
권취 속도(m/분)	1.59	1.9	1.7
수지 함량(중량%)	41.6	41.5	43.3
겔화 시간(초)	117	167	147
MIL 유동(%)	17.8	20.1	22.9
최소 점도 @ 140℃(Pa.s)	41.6	12.64	21.28

[표 VI]

조성물 실시예 III(본 발명)

설정	D2	D3	D4
오일(℃)	240		
설정 온도(℃)	185		
공기 온도(℃)	183		
갭	45	44	42
권취 속도(m/분)	1.5	1.75	2.1
수지 함량(중량%)	42.8	42.5	41.1
겔화 시간(초)	124	143	169
MIL 유동(%)	22.1	25.0	22.5
최소 점도 @ 140℃(Pa.s)	34.08	18.24	9.44

[표 VII]

조성물 실시예 IV(본 발명)

설정	E2	E3	E6
오일(℃)	240		
설정 온도(℃)	183		
공기 온도(℃)	179.4		
갭	58	57	54
권취 속도(m/분)	1.5	1.75	1.3
수지 함량(중량%)	44.2	47.8	46.1
겔화 시간(초)	157	174	114
MIL 유동(%)	26.1	31.0	25.0
최소 점도 @ 140℃(Pa.s)	19.52	10.56	51.84

B-스테이지화된 물질의 점도를 80 내지 180℃의 온도에 걸쳐 1.5℃/분의 일정한 승온율로 시간에 대해 도시하였다. 결과 곡선을 도 1 내지 3으로 보여준다(각각, 약 120, 150 및 170초의 겔화 시간을 갖는다).

도 1 내지 3은 본 발명에 따르는 실시예의 점도가 유동 개질제를 함유하지 않는 조성물(조성물 I)의 점도보다 훨씬 우수하고(동일한 겔화 시간에 대해), PKHH를 함유하는 조성물(조성물 II)의 점도와 적어도 동일하게 우수함을 증명한다.

<u>적층판의 제조</u>

각 프리프레그의 8장의 시트를 다음 프레스 사이클에 따라 구리박 시트와 교대층으로 적층시켰다. 적층된 프리프레그를 표 VIII 내지 XI에 보여진 압력을 사용하여 다음 온도 분포에 따라 경화시켰다:

출발 온도: 40℃

정체(plateau) 온도: 180℃

승온 램프 지속시간: 70분

정체 시간: 40분

실온까지의 냉각시간: 50분

진공 지속시간: 30분

저압: 40 내지 110℃(25KN/900cm^2)

고압: 110℃ 내지 최종 온도(40KN/900cm^2)

각각의 경화된 적층판에 대해 다음 시험을 수행하였다:

(a) N-메틸피롤리돈(NMP) 함침량(pick-up)을 적층판 5cm ×5cm 시트를 칭량하고, NMP에 23℃에서 30분 동안 침지시킨 다음, 재칭량함으로써 측정하였다. 결과를 증가%로서 나타낸다.

(b) 적층판 유리전이온도를 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 50 내지 220℃의 범위에서 1분당 10℃의 비율로 주사함으로써 측정하였다. 결과를 ℃로 나타낸다. 동일한 적층판 샘플을 두번씩 실험하여 Tg I 및 Tg II를 수득하였다.

(c) 방수성을 방법 IPC-A-600, IPC-MI-660 및 IPC-TM-650:2.6.16에 따라, 120분 동안 압력솥에 적층판을 놓음으로써 측정하였다. 모든 적층판은 100%로 이 시험을 통과하였다. 수분 흡수율을 측정하였다.

(d) T-260을 260℃까지 가열하였을 때 적층판이 분해하기 시작하는 시간(분)으로써 측정하였다.

[표 VIII]

	적층판 1	적층판 2	적층판 3	적층판 4
프리프레그 설정 (표 IV-VII 참조)	A6	B3	D2	E6
적층판 성질				
Tg I/II℃ (제조 직후의 프리프레그)	147/145	144/143	148/146	149/147
Tg I/II℃ (실온에서 45일간 에이징된 프리프레그)	145/143	141/140	146/144	147/144
수분 흡수율(중량%)	0.47	0.48	0.47	0.49
NMP 흡수율(중량%)	0.15	0.12	0.15	0.11
T-260(분)	25.7	32.5	27.6	33.8

표 VIII은 적층판을 제조한 직후와 프리프레그를 실온에서 45일 동안 에이징한 후의 모두 경우에 본 발명에 따르는 조성물로 제조된 최종 적층판의 Tg가 PKHH를 사용하여 제조된 상응하는 적층판의 Tg보다 더 높음을 보여준다.

경화제로서 스티렌/말레산 무수물 공중합체를 사용한 에폭시 조성물에서 상이한 점도 개질제의 용도

에폭시 경화제로서 스티렌/말레산 무수물 공중합체 및 표 IX에 나타낸 것과 같은 하이드록실이 없는 각종 점도 개질제를 사용하여 조성물을 제조하였다. 에폭시 수지 C는 다음 조성을 가진다(중량부):

D.E.R.^{TM} 330 19.452

D.E.R.^{TM} 560 25.352

TBBA 11.196

합계 56.000

수지 C를 제조하기 위해, 상기에 나열된 3가지 성분을 130℃에서 1시간 동안 혼합하고, 고체를 DOWANOL^{TM} PMA에 용해시켜 85% 고체를 함유하는 용액을 수득하였다.

스티렌/말레산 무수물 공중합체로서 엘프 아토켐(ELF ATOCHEM) 제품인 SMA 3000을 사용하였다.

브롬화 폴리스티렌으로서 그레이트 레이크(Great Lakes) 제품인 PDBS-10 물질을 사용하였다.

브롬화 폴리페닐렌 옥사이드로서 그레이트 레이크 제품인 PO-64P 물질을 사용하였다.

촉매/억제제로서 2-에틸,4-메틸 이미다졸 및 붕산의 중량비 5:4의 혼합물을 사용하였다(메탄올 중의 20% 고체).

[표 IX]

성분의 중량비(고체를 기준으로 함)

조성물	V	VI	VII	VIII (비교용-점도 개질제 비함유)	IX (비교용-점도개질제로서 PKHH 사용)
SMA 3000(F)™ (DMF 중의 50% 고체)	44.000	44.000	44.000	44.000	44.000
에폭시 수지 C (DOWANOL PMA™중의 85% 고체)	56.000	56.000	56.000	56.000	56.000
PKHH 용액 (DMF 중의 30% 고체)					6.000
실시예 2 (DMF 중의 50% 고체)	6.000				
브롬화 폴리스티렌 (DMF 중의 30% 고체)		6.000			
브롬화 폴리페닐렌 옥사이드 (DMF 중의 30% 고체)			6.000		
촉매/억제제	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
60% 고체를 함유하는 용액을 제조하는 MEK 용매					
합계	106.090	106.090	106.090	100.090	106.090
170℃에서의 스트로크 경화 반응율(초)-1일	185-189	194-198	200-204**	184-188	179-185
170℃에서의 스트로크 경화 반응율(초)-2일	171-175	182-186	182-186	170-174	161-165
170℃에서의 스트로크 경화 반응율(초)-3일	167-171	167-171	180-184	162-166	147-151*

* 겔화 시작에 의해 유발된 상분리

** 조성물 VII은 혼탁하였고, 브롬화 폴리페닐렌 옥사이드는 점도 개질제의 낮은 용해도로 인해 침전되었다.

표 IX로부터 알 수 있듯이, 하이드록시 함량이 거의 0인 점도 개질제를 함유하는 조성물 V, VI 및 VII은 점도 개질제를 함유하지 않는 조성물과 비교해, 모두 유사하게 겔화 시간이 감소하였고, 겔화 시작에 의해 유발된 상분리도 없었다.

[표 X]

조성물 실시예 V

설정	F4	F5	F6
오일(℃)	226		
설정 온도(℃)	175		
공기 온도(℃)	166		
갭	62	61	51
권취 속도(m/분)	0.9	1.0	1.1
수지 함량(중량%)	42.1	39.6	38.3
겔화 시간(초)	6	34	51
MIL 유동(%)	3.5	11.5	14.7

[표 XI]

조성물 실시예 VI

설정	G1	G2	G3
오일(℃)	231		
설정 온도(℃)	175		
공기 온도(℃)	167		
갭	65	68	66
권취 속도(m/분)	0.9	1.0	1.1
수지 함량(중량%)	39.7	46.8	39.4
겔화 시간(초)	9	28	52
MIL 유동(%)	1.9	20.6	15.7

[표 XII]

조성물 실시예 VII

설정	H3	H1	H2
오일(℃)	226		
설정 온도(℃)	175		
공기 온도(℃)	166		
갭	60	60	61
권취 속도(m/분)	0.9	1.0	1.1
수지 함량(중량%)	43.95	40.7	41.9
겔화 시간(초)	5	39	60
MIL 유동(%)	3.4	10.6	17.2

[표 XIII]

조성물 실시예 IX(비교용)

설정	12	14	15	16
오일(℃)	236			
설정 온도(℃)	175			
공기 온도(℃)	166	167		
갭	55	55	53.5	53.5
권취 속도(m/분)	1.1	1.3	1.4	1.5
수지 함량(중량%)	39.5	43.2	42.5	43.2
겔화 시간(초)	4	32	43	46
MIL 유동(%)	1.4	18.2	18.2	21.5

B-스테이지화된 물질의 점도를 80 내지 200℃의 온도에 걸쳐 3.0℃/분의 일정한 승온율로 시간에 대해 도시하였다. 결과 곡선이 도 4 내지 6으로 보여진다(각각, 약 7초, 33초 및 49초의 겔화 시간을 갖는다).

도 4 내지 6은 본 발명에 따르는 실시예의 점도가 PKHH를 함유하는 조성물(조성물 IX)의 점도와 적어도 동일하게 우수함을 증명한다.

적층판의 제조

각 프리프레그의 시트 8장을 다음 프레스 사이클에 따라 구리박 시트와 교대층으로 적층시켰다. 적층된 프리프레그를 표 VIII 내지 XI에 보여진 압력을 사용하여 다음 온도 분포에 따라 경화시켰다:

출발 온도: 40℃

정체(plateau) 온도: 200℃

램프 승온율: 3℃/분

정체 시간: 90분

실온까지의 냉각시간: 50분

진공 지속시간: 30분

압력: 120KN/900cm^2

표준 구리박 NT-TW와 상업적으로 이용가능한 처리된 구리박 NTTWS를 서킷 호일스(Circuit foils)로부터 입수하였고, 35㎛ 두께 등급과 박리 강도를 IPC 방법 TM-650 Number 2.4.8C에 의해 측정하였다.

[표 XIV]

	적층판 5	적층판 6	적층판 7	적층판 8
프리프레그 설정 (표 X-XIII 참조)	F5	G2	H1	I5
적층판 성질				
Tg I/II℃ (제조 직후의 프리프레그)	183/185	182/187	181/184	180/182
수분 흡수율, 중량%	0.19	0.21	0.21	0.21
표준 구리 (NT-TW) 박리 강도, N/cm	12.3	12.4	12.3	11.6
처리된 구리(NTTWS) 박리 강도, N/cm	15.4	13.4	15.1	16.2

실시예 11

폴리옥사졸리돈 점도 개질제 조성물을 상기에 기술된 일반적인 제조방법 1을 사용하여 다음 성분으로 제조하였다: 에폭시 수지 A 68중량%, 이소시아네이트 A 32중량% 및 DBU 1500ppm. 생성된 개질제 수지는 EEW가 780이고, 용융 점도는 200℃에서 34Pa·s이었다.

상기의 점도 개질제를 사용하는 본 발명에 따르는 에폭시 수지 와니스 조성물과 점도 개질제가 없는 비교용 에폭시 수지 와니스를 조성물 실시예 I 내지 IV에 대해 기술된 방법에 따라 제조하였고, 단 사용된 기재 열경화성 수지는 D.E.R.592A80이었다. D.E.R.592A80은 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈 수지를 기재로 하는 수지이고, 더 다우 케미칼 캄파니로부터 시중에서 구할 수 있다. 와니스의 성분과 양을 이하의 표 XV에 기술한다. 와니스를 기계적 교반기를 사용하여 실온에서 각종 성분을 혼합함으로써 제조하였다. 또한, 각 와니스의 스트로크 경화 반응성을 표 XV에 나타낸다.

상기 기술한 와니스로부터 프리프레그를 제조하고, 각각의 겔화 시간을 조성물 실시예 I 내지 IV를 위해 상기에 기술된 방법에 따라 측정하였다(단, 프리프레그를 150KN/900cm^{2}의 압력하에서 90분 동안 190℃에서 가압하였다). 프리프레그의 겔화 시간을 표 XV에 나타낸다.

조성물 실시예 I 내지 IV를 위해 상기에 기술된 방법에 따라 상기의 프리프레그로부터 적층판을 제조하였고, 사용된 온도 분포는 다음과 같다:

출발 온도: 40℃

정체(plateau) 온도: 190℃

승온 램프 지속시간: 45분

정체 시간: 90분

실온까지의 냉각시간: 50분

진공 지속시간: 30분

압력: 150KN/900cm^2

적층판의 Tg를 측정하였고 표 XV에 나타낸다.

[표 XV]

	비교실시예 A	실시예 11 (본 발명의 실시예)
기재 열경화성 수지 D.E.R. 592A80	100부 고체	100부 고체
점도 개질제, (phr) (고체 기준)	0	3
붕산(phr) (메탄올 용액 중의 20중량%)	0.4(고체)	0.4(고체)
촉매, 2-에틸, 4-메틸 이미다졸 (phr)	0.6 (2E4MI)	0.6 (2E4MI)
Dicy, (phr) (Dowanol PM/DMF 중의 10% 고체)	2.8(고체)	2.8(고체)
와니스 겔화 시간 @170℃ (초)	218	241
처리기 설정		
오븐 공기 온도 ℃	183	184
처리기 속도(m/분	1.5	1.6
수지 함량, 중량%	44	45.4
측정된 프리프레그 겔화 시간 @171℃(초)	94	118
측정된 최저 용융점도 @140℃(class)	79	85
적층판 Tg(℃)	176	174

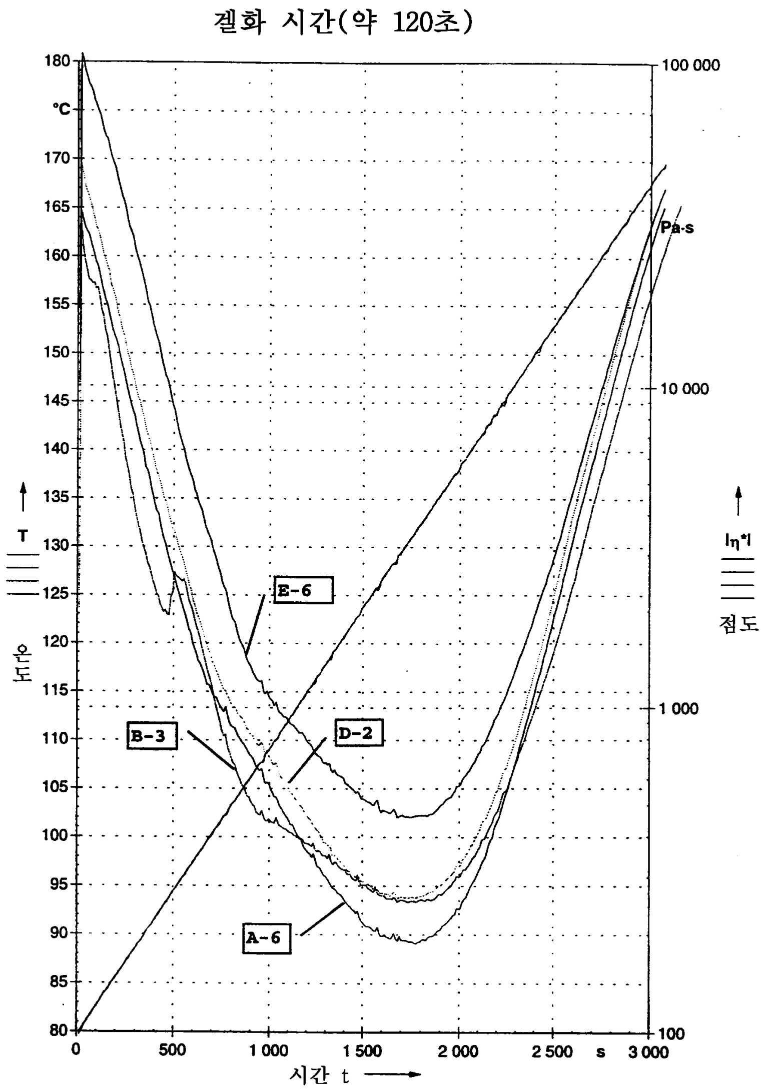
표 XV에 기술된 평가 결과는, 본 발명의 점도 개질제를 사용하여 제조한 와니스와 프리프레그가 둘 다 겔화 시간이 더 길어질 수 있고, 적층판 Tg를 높게 유지하면서 B-스테이지화된 물질 용융 점도가 더 높아질 수 있음을 보여준다.

도면의 간단한 설명

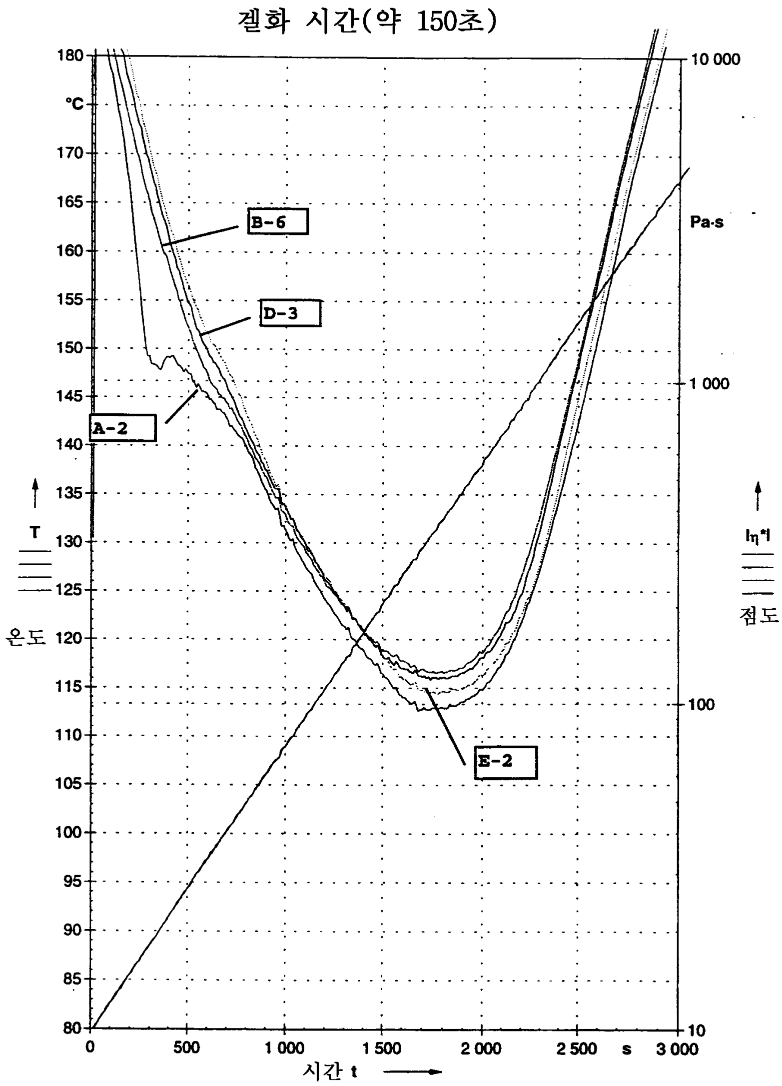
삭제

도면

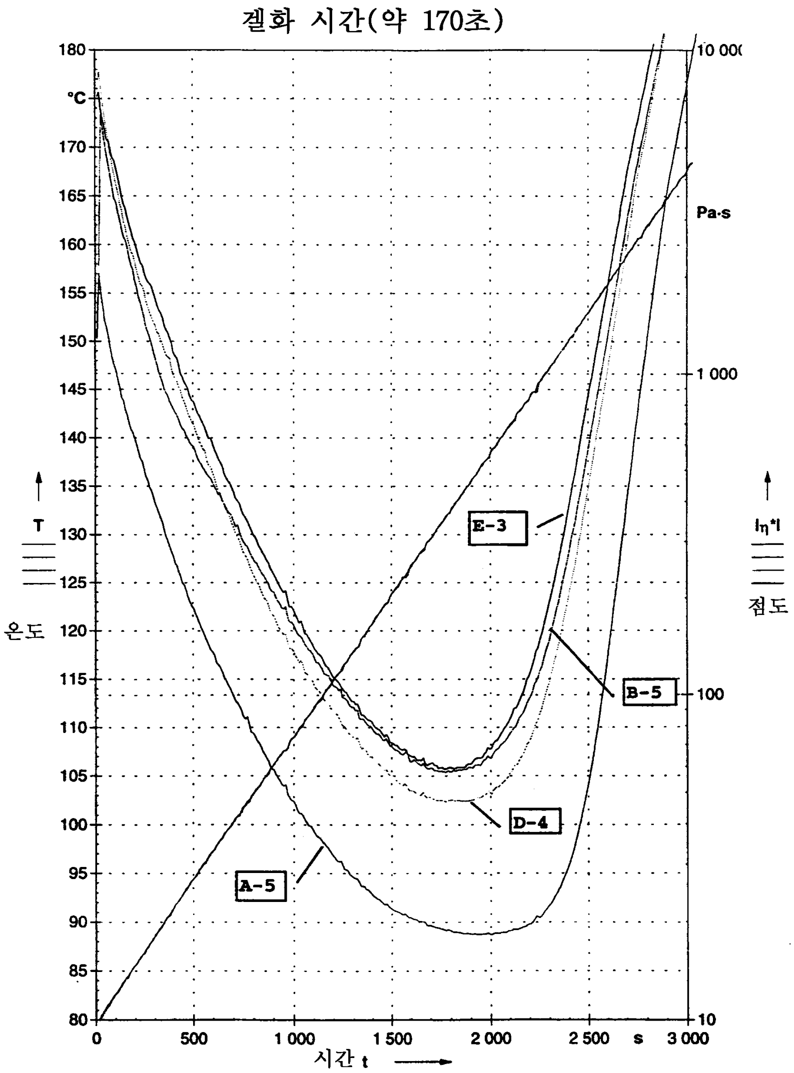
도면1


겔화 시간(약 120초)
180
°C
170
165
160
155
150
145
140
135
T
130
125
120
온도
115
110
105
100
95
90
85
80
0
500
1 000
1 500
2 000
2 500
s
3 000
시간 t
100 000
Pa·s
10 000
1 000
100
|η*|
점도
E-6
B-3
D-2
A-6

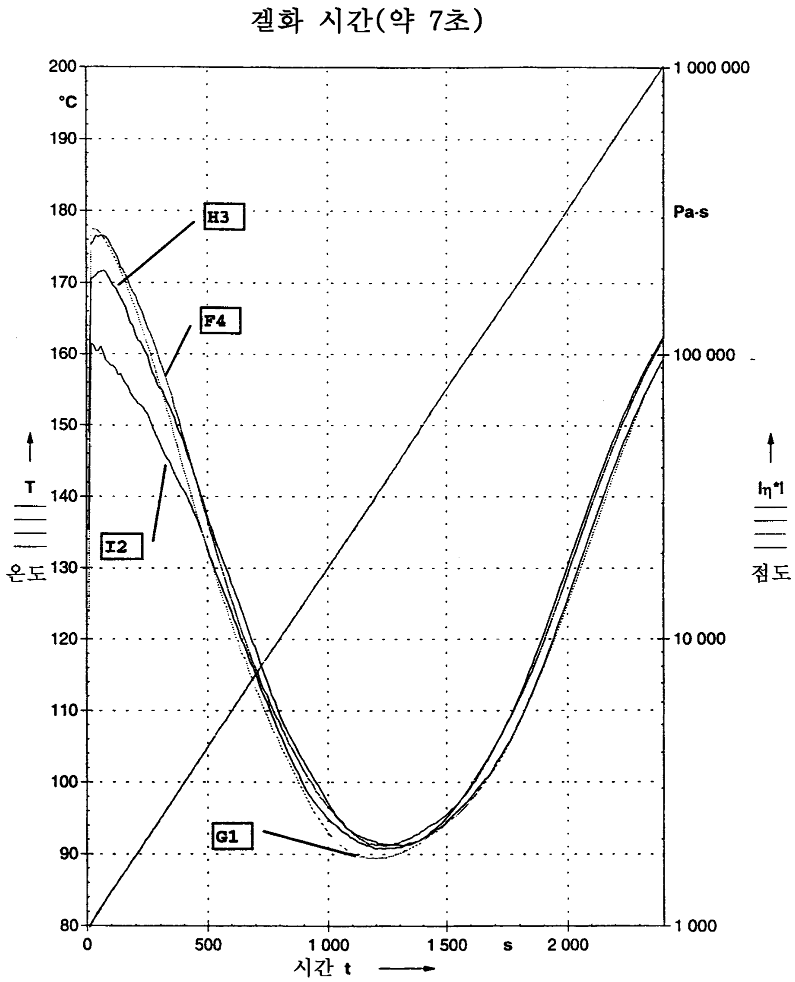
도면2


겔화 시간(약 150초)
180
°C
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
T
온도
10 000
Pa·s
1 000
100
10
|η*|
점도
B-6
D-3
A-2
E-2
0
500
1 000
1 500
2 000
2 500
s
3 000
시간 t

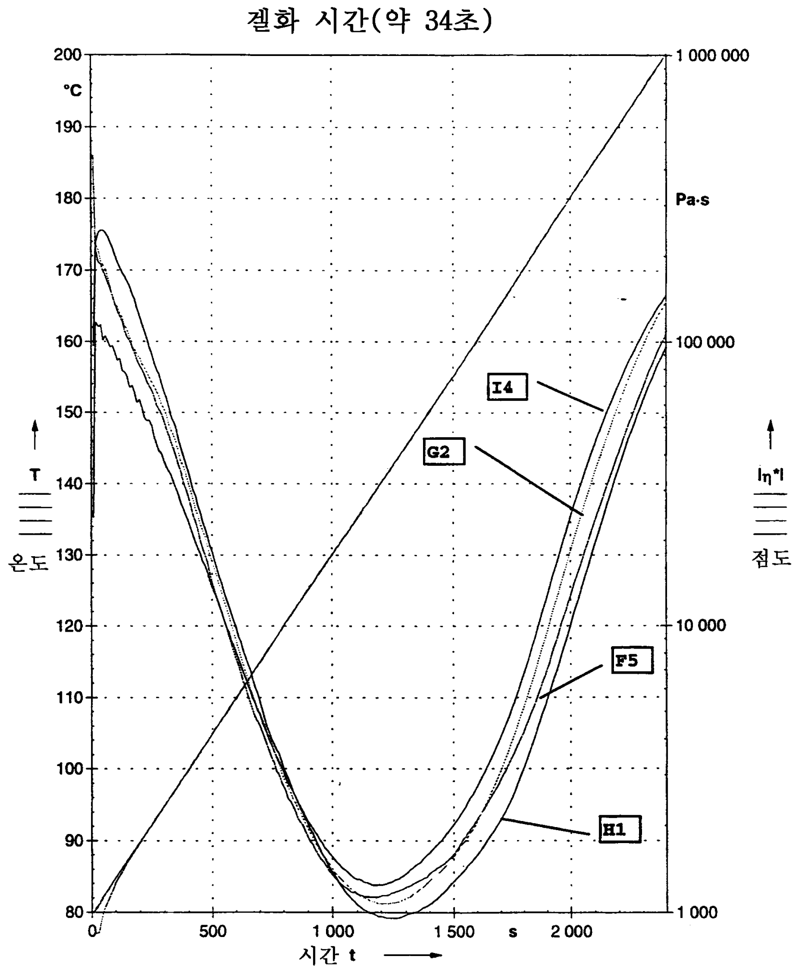
도면3


겔화 시간(약 170초)
180
°C
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
T
온도
10 000
Pa·s
1 000
100
10
|η*|
점도
E-3
B-5
D-4
A-5
0
500
1 000
1 500
2 000
2 500
s
3 000
시간 t

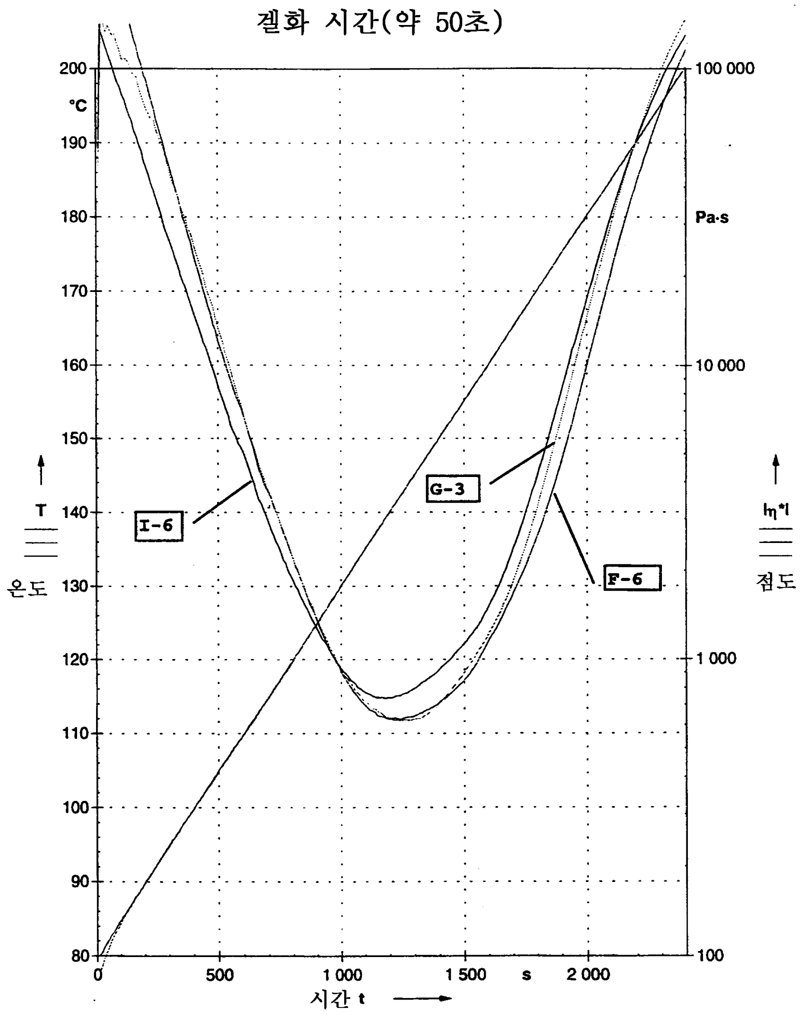
도면4


겔화 시간(약 7초)
200
°C
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
T
온도
1 000 000
Pa·s
100 000
10 000
1 000
|η*|
점도
H3
F4
I2
G1
0
500
1 000
1 500
s
2 000
시간 t

도면5


겔화 시간(약 34초)
200
°C
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
T
온도
1 000 000
Pa·s
100 000
10 000
1 000
|η*|
점도
I4
G2
F5
H1
0
500
1 000
1 500
s
2 000
시간 t

도면6


겔화 시간(약 50초)
200
°C
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
T
온도
0
500
1 000
1 500
s
2 000
시간 t
100 000
Pa·s
10 000
1 000
100
|η*|
점도
I-6
G-3
F-6