



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0136830
(43) 공개일자 2020년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/12 (2006.01) C08K 5/1565 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 27/12 (2013.01)
C08K 5/1565 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0062854

(22) 출원일자 2020년05월26일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
JP-P-2019-099512 2019년05월28일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 엔피즈 가부시키키가이샤
일본국 도쿄 시나가와구 히가시오히 5 초메 23-37

(72) 발명자
아베 히로시
일본국 군마켄 후지오카시 타츠이시 1091 미쓰비
시 엔피즈 가부시키키가이샤 군마 공장 내

마츠시마 료스케
일본국 군마켄 후지오카시 타츠이시 1091 미쓰비
시 엔피즈 가부시키키가이샤 군마 공장 내

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법

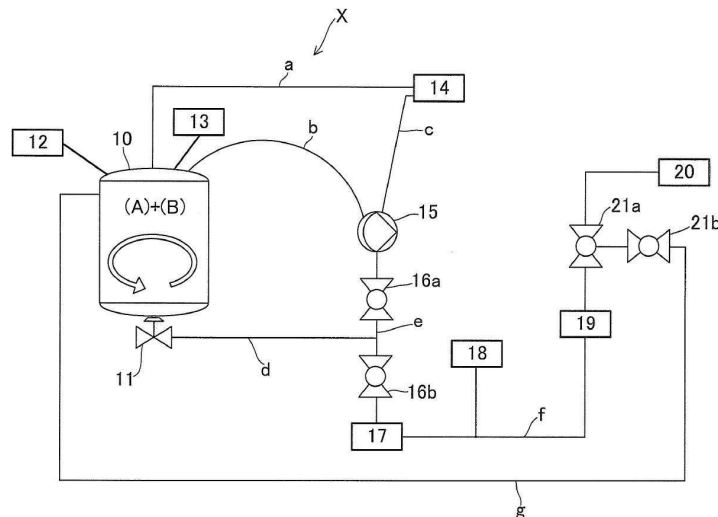
(57) 요약

[과제] 불소계 수지의 마이크로 파우더를 혼합하는 것에도 불구하고, 불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물에 있어서 조대한 이물이나 기포가 거의 보이지 않는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[해결 수단] 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 불소계 수지의 비수계 분산체와, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을, 적어도 함유하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법으로서,

상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이 포함되는 것을 특징으로 하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 101/025 (2013.01)

C08L 29/04 (2013.01)

C08L 33/12 (2013.01)

C08L 53/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 불소계 수지의 비수계 분산체와, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을, 적어도 함유하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법으로서,

상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이 포함되는 것을 특징으로 하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

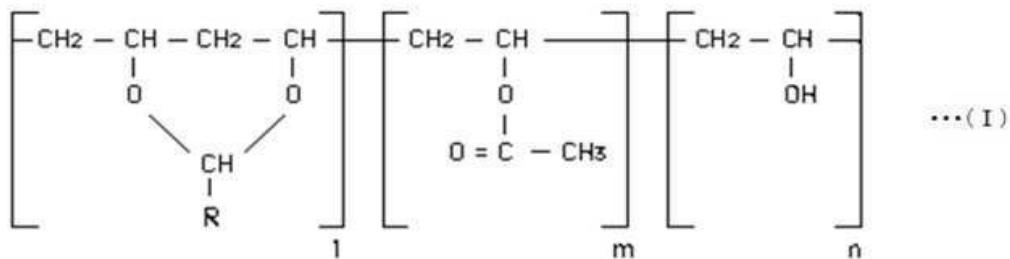
상기 불소계 수지의 마이크로 파우더가, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체, 퍼플루오로 알콕시 중합체, 테트라플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 불소계 수지 입자인 것을 특징으로 하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

불소계 수지의 비수계 분산체에는, 적어도 함불소기와 친유성기를 함유하는 불소계 첨가제 및/또는 하기 식(I)로 나타내는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법.

[화 1]



[상기 식(I) 중, 1, m, n은 양의 정수이다]

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

불소계 수지의 비수계 분산체에는, 우레탄 구조를 가지는 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는, 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법에 있어서, 불소계 수지의 마이크로 파우더를 혼합함에도 불구하고, 불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물에 있어서 조대한 이물이나 기포가 거의 보이지 않는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로, 열경화 수지의 제조에 있어서, 조대한 이물의 혼입 억제나 탈포는, 품질의 향상에 없어서는 안 되는 작업이다. 즉, 경화시킨 후에 조대한 이물이나 기포가 남은 상태이면, 이물의 잔존이나 건조·경화 중에 있어서의 잔존한 기포 유래의 발포에 의해, 열경화 수지 중에 결함이 생겨, 필름화나 배선의 형성을 저해하거나 한다.
- [0003] 또한, 성형할 수 있었다고 해도 그 강도의 현저한 저하를 불러올 뿐만 아니라, 전자기적인 성질에 있어서도 불균일한 것으로 되어 버린다.
- [0004] 종래에 있어서, 열경화 수지 조성물 중의 이물은, 여과에 의한 제거, 잔존하는 기포는, 성형 중 또는 도포 후에 진공의 환경에 두어 용제를 증발시키는 등의 작업과 함께 제거도 수행하는 것이 일반적이었다 (예를 들면, 특허 문헌 1 참조).
- [0005] 근래, 본 출원인에 의해서 불소계 수지 마이크로 파우더의 유성 용제계 분산체를 수지 조성물에 포함시켜, 고열연성, 내열성, 전기 특성(저유전율, 저유전정접), 가공성 등이 뛰어난 열경화성 수지 조성물이 개시되어 있다 (예를 들면, 특허문헌 2 및 3 참조).
- [0006] 이들 불소계 수지 마이크로 파우더는, 젖음성이 열악하고, 유성 용제에서도 수성 용제에서도, 분산시키려고 하면 응집물에 의한 이물이나 기포를 포함하기 쉽다. 여기서, 이들 선행 기술에 있어서, 혼합하기 전의 불소계 수지 마이크로 파우더의 유성 용제계 분산체를 매우 분산성이 양호하고 기포가 적은 것으로 한 것이다. 그런데도, 열경화성 수지 용액 등, 이종의 액체와 혼합하면 불소계 수지 마이크로 파우더의 응집물이 발생하는 것이 자주 있다.
- [0007] 또한, 약간의 기포가 불소계 수지 마이크로 파우더 표면에 남아 있고, 게다가, 수지 조성물과 혼합할 때에도, 기포를 포함해 버릴 우려가 있다. 불소계 수지 마이크로 파우더의 유성 용제계 분산체를 열경화성 수지 용액에 혼합했을 경우, 이물이나 기포의 발생량은, 종래의 공정과는 비교할 수 없을 정도로 많고, 종래의 여과나 탈포의 공정에서는 제거는 몹시 곤란하여, 생산성을 담보할 수 있는 공정은 적잖이 실현될 수 없는 것이 현상이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특개평7-7134호 공보(실시예, 단락 0024 등)
- (특허문헌 0002) 일본 특개2018-12786호 공보(요약문, 특허청구의 범위, 단락 0060 등)
- (특허문헌 0003) 일본 특개2018-12787호 공보(요약문, 특허청구의 범위, 단락 0060 등)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은, 상기 종래의 과제 등에 대하여 해소하려고 하는 것이며, 불소계 수지의 마이크로 파우더를 혼합함에도 불구하고, 불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물에 있어서 조대한 이물이나 기포가 거의 보이지 않는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

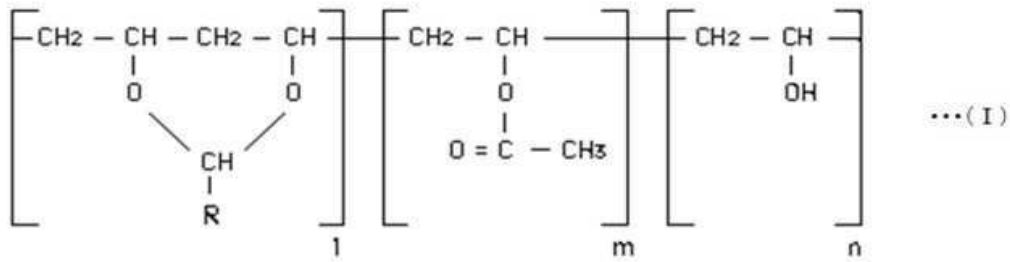
과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은, 상기 종래의 과제 등에 대해 예의 검토한 결과, 하기의 제1 내지 제 4 발명에 의해, 상기 목적의 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법을 완성하기에 이르렀던 것이다.
- [0011] 즉, 본 제1 발명은, 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 불소계 수지의 비수계 분산체와, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을, 적어도 함유하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법으로서,
- [0012] 상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이 포함되는 것을 특징으로 하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법이다.

[0013] 본 제2 발명은, 상기 불소계 수지의 마이크로 파우더가, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체, 퍼플루오로 알콕시 중합체, 테트라플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 불소계 수지 입자인 것을 특징으로 하는 본 제1 발명에 기재된 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법이다.

[0014] 본 제3 발명은, 불소계 수지의 비수계 분산체에는, 적어도 함불소기와 친유성기를 함유하는 불소계 첨가제 및/또는 하기 식(I)로 나타내는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 본 제1 발명 또는 본 제2 발명에 기재된 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법이다.

화학식 1



[상기 식 (I) 중, 1, m, n은 양의 정수이다]

[0015]

[0016] 본 제4 발명은, 불소계 수지의 비수계 분산체에는, 우레탄 구조를 가지는 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 본 제1 발명 내지 본 제3 발명의 어느 하나에 기재된 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0017] 본 발명 방법에 의하면, 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 불소계 수지의 비수계 분산체와, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이 포함되는 구성으로 되어 있고, 이것에 의해 불소계 수지의 마이크로 파우더를 혼합함에도 불구하고, 불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물에 있어서 조대한 이물이나 기포가 거의 보이지 않고, 또한, 불소계 수지의 마이크로 파우더의 응집도 없고, 저유전율, 저유전정점을 달성하면서 배선 패턴이나 층간의 밀착성을 저해하는 이물을 억제하는 것이 가능해지므로, 다층 프린트 배선판의 절연층, 회로 기판용 접착제, 회로 기판용 적층판, 커버 레이 필름, 프리프레그 등에 적합하게 이용할 수 있는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법의 제조 공정의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법의 제조 공정의 다른 예를 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법의 제조 공정의 다른 예를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에, 본 발명의 실시 형태를 자세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법(이하, 「본 발명 방법」이라고 한다)은, 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 불소계 수지의 비수계 분산체와, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 적어도 함유하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법으로서,

- [0021] 상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이 포함되는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0022] [불소계 수지의 비수계 분산체]
- [0023] 본 발명 방법에서 이용하는 불소계 수지의 비수계 분산체는, 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유한다.
- [0024] 이용할 수 있는 불소계 수지의 마이크로 파우더로서는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 플루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체(FEP), 퍼플루오로알콕시 중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(TFE/CTFE), 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 불소계 수지 입자를 들 수 있고, 이것들은 1차 입자 지름이 1 μ m 이하가 되는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 불소계 수지 입자 중에서도, 특히, 저비유전률, 저유전정접의 재료로서, 수지 재료 중에서 가장 뛰어난 특성을 가지는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, 비유전률 2.1, 유전정접 0.0002)의 사용이 바람직하다.
- [0026] 이러한 불소계 수지의 마이크로 파우더는, 유화 중합법에 의해 얻을 수 있는 것이고, 예를 들면, 불소 수지 핸드북(쿠로카와 타카토미 편, 일간공업신문사)에 기재되어 있는 방법 등, 일반적으로 이용되는 방법에 의해 얻을 수 있다. 그리고, 상기 유화 중합에 의해 얻어진 불소계 수지 입자는, 응집·건조하고, 1차 입자 지름이 응집한 2차 입자로서 미분말로서 회수되는 것이지만, 일반적으로 이용되고 있는 각종 미분말의 제조 방법을 이용할 수 있다.
- [0027] 불소계 수지의 마이크로 파우더의 입자 지름으로서, 1차 입자 지름이 1 μ m 이하가 되는 것이 바람직하고, 비수계 분산체 중에서도 1 μ m 이하의 평균 입자 지름으로 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0028] 비수계 용매 중에 안정하게 분산하는 점에서는, 바람직하게는 0.5 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 μ m 이하의 1차 입자 지름으로 함으로써, 보다 균일한 분산체가 된다.
- [0029] 또한, 비수계 분산체 내에서의 불소계 수지의 마이크로 파우더의 평균 입자 지름이 1 μ m를 초과하면 침강하기 쉬워져, 안정하게 분산하는 것이 어려워지기 때문에, 바람직하지 않다. 바람직하게는 0.5 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 μ m 이하이다.
- [0030] 본 발명 방법에 있어서, 1차 입자 지름의 측정 방법으로서, 레이저 회절·산란법, 동적 광산란법, 화상 이미징법 등에 의해서 측정되는 체적 기준의 평균 입자 지름(50% 체적 지름, 메디안 지름)을 이용할 수 있지만, 건조하여 분체 상태가 된 불소계 수지 입자는 1차 입자끼리의 응집력이 강하여, 용이하게 1차 입자 지름을 레이저 회절·산란법이나 동적 광산란법 등에 의해서 측정하는 것이 곤란한 경우가 있다. 이 경우에는, 화상 이미징법에 의해 얻어진 값을 가리키는 것이어도 된다.
- [0031] 한편으로, 비수계 분산체 내의 불소계 수지의 입자 지름의 측정 방법으로서, 레이저 회절·산란법, 동적 광산란법, 화상 이미징법 등에 의해서 측정되는 체적 기준의 평균 입자 지름(50% 체적 지름, 메디안 지름)을 이용할 수 있다.
- [0032] 상기 입자 지름의 측정 장치로서는, 예를 들면 FPAR-1000(오츠카 전자 주식회사 제)에 의한 동적 광산란법이나, 마이크로 트랙(닛키소 주식회사 제)에 의한 레이저 회절·산란법이나, 맥-뷰(주식회사 마운텍크사 제)에 의한 화상 이미징법 등을 들 수 있다.
- [0033] 본 발명 방법에 있어서는, 비수계 분산체 전량에 대해서, 불소계 수지의 마이크로 파우더가 5~70 질량% 함유되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 10~60 질량% 함유되는 것이 바람직하다.
- [0034] 이 함유량이 5 질량% 미만의 경우에는, 용매의 양이 많아 제조나 수송 면에서 비경제적이고, 열경화성 수지 용액 등의 재료와 혼합했을 때에 용매의 양이 많은 것에 의한 불편함, 예를 들면, 용매의 제거에 시간을 필요로 하게 되는 등 바람직하지 않은 상황을 일으키는 경우가 있다. 한편, 70 질량%를 초과하여 큰 경우에는, 점도가 매우 큰 것이 되어, 유동성을 가지는 상태로 유지하는 것이 극단적으로 어려워지기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0035] 본 발명 방법의 비수계 분산체에 이용되는 비수계 용매로서는, 예를 들면, γ -부티로락톤, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-헵탄온, 시클로헵탄온, 시클로헥산온, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 메틸-n-펜틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 이소펜틸 케톤, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모

노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌글리콜 모노아세테이트, 프로필렌글리콜 디아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 3-에톡시 프로피온산 에틸, 디옥산, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 피르빈산 메틸, 피르빈산 에틸, 메톡시 프로피온산 메틸, 에톡시 프로피온산 에틸, 아니솔, 에틸 벤질 에테르, 크레실 메틸 에테르, 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, 페넨톨, 부틸 페닐 에테르, 벤젠, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 크실렌, 시멘, 메틸렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸 모노글리시딜 에테르, 에틸 모노글리시딜 에테르, 부틸 모노글리시딜 에테르, 페닐 모노글리시딜 에테르, 메틸 디글리시딜 에테르, 에틸 디글리시딜 에테르, 부틸 디글리시딜 에테르, 페닐 디글리시딜 에테르, 메틸페놀 모노글리시딜 에테르, 에틸페놀 모노글리시딜 에테르, 부틸페놀 모노글리시딜 에테르, 미네랄 스피릿, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 4-비닐피리딘, N-메틸-2-피롤리돈, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 퍼플루오로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 퍼플루오로 폴리에테르, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디옥소란, 시클로헥산을 아세테이트, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디아세테이트, 디프로필렌글리콜 메틸-n-프로필 에테르, 디프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 1,4-부탄디올 디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜 디아세테이트, 1,6-헥산디올 디아세테이트, 각종 실리콘 오일로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종류의 용매, 또는 이들 용매를 2종 이상 포함하고 있는 것을 들 수 있다.

[0036] 이들 용매 중에서, 바람직하게는, 이용하는 수치종 등에 의해 변동하는 것이지만, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥산온, 톨루엔, 크실렌, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디옥소란을 들 수 있다.

[0037] 본 발명 방법에 있어서는, 주로 상기 용매를 이용하는 것이지만, 다른 용매와 조합하여 이용하는 것이나 다른 용매를 이용할 수도 있고, 이용하는 용도(각종의 회로 기관용 수치 재료) 등에 의해 적합한 것이 선택된다.

[0038] 덧붙여, 이용하는 용매의 극성에 따라서는 물과의 상용성이 높은 것을 생각할 수 있지만, 수분량이 많으면 불소계 수치 입자의 용매 증으로의 분산성을 저해하고, 점도 상승이나 입자끼리의 응집을 일으키는 경우가 있다.

[0039] 본 발명 방법에 있어서는, 이용하는 비수계 용매는, 칼 피셔법에 의한 수분량이, 6000 ppm 이하[$0 \leq \text{수분량} \leq 6000\text{ppm}$]가 되는 것이 바람직하다. 본 발명(후술 하는 실시예를 포함한다)에 있어서, 칼 피셔법에 의한 수분량의 측정은, JIS K 0068: 2001에 준거하는 것이고, 예를 들면 MCU-610(쿄토 전자 공업사 제)에 의해 측정할 수 있다. 이 용매 중의 수분량을 6000 ppm 이하로 하는 것으로서, 더욱, 수치 용액과 불소계 수치 입자 분산체를 혼합할 때의 응집 억제력을 할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 5000 ppm 이하, 보다 바람직하게는, 3000 ppm 이하, 특히 2500 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 덧붙여, 상기 수분량의 조정으로서는, 일반적으로 이용되고 있는 비수계 용매 등의 용매의 탈수 방법을 이용하는 것이 가능하지만, 예를 들면, 몰레큘러 시브 등을 이용할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명 방법에서 이용하는 불소계 수지의 비수계 분산체는, 제조의 면, 열경화성 수치 용액 혼합 후의 면에서, 비수계 분산체 중에 있어서의 상기 불소계 수지의 분산 후의 평균 입자 지름이 $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 또한, 온도 25°C , 전단 속도 $19.2/\text{s}$ 에 있어서의 점도가 $300\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하, 보다 바람직하게는 $200\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0041] 이들 분산 후의 평균 입자 지름, 점도는, 이용하는 불소계 수치 입자종, 비수계 용매의 각 양 등을 적절하게 조합하여, 적합한 혼합 수단 등을 이용하는 것 등에 의해 조절할 수 있다.

[0042] 이와 같이 구성되는 본 발명 방법에서 이용하는 상기 불소계 수지의 비수계 분산체는, 적어도, 불소계 수지의 마이크로 파우더와, 비수계 용매 등을 함유하는 것, 및, 상기 적합한 수단을 조합하는 것 등에 의해, 미립자 지름이고 저점도, 보존 안정성이 뛰어나고, 각종 열경화성 수치 용액과의 혼합 시에 불소계 수치 입자의 응집이 없는 불소계 수지의 비수계 분산체를 얻을 수 있게 된다.

[0043] <열경화성 수지를 포함하는 수치 조성물>

[0044] 본 발명 방법에 있어서 이용하는 수치 조성물로서는, 적어도 열경화성 수지를 포함하는 것을 들 수 있다.

[0045] 이용할 수 있는 열경화성 수치로서는, 예를 들면, 에폭시 수치, 폴리이미드 수치, 폴리아미드이미드 수치, 트리

아진 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 폴리에스테르 수지, 시안산에스테르 수지, 비스말레이미드 수지, 및 이들 수지의 변성 수지 등을 들 수 있고, 이들 수지는 1종 단독으로 이용해도, 2 종류 이상을 병용해도 된다. 이들 수지는, 열경화 수지 조성물의 베이스 수지가 되는 것이고, 전자기기에 있어서의 절연성이나 접착성 등, 사용에 적절한 것이면 특별히 한정되지 않고 이용할 수 있다.

[0046] 바람직한 수지 조성물은, 적어도, 시안산에스테르 수지 및/또는 에폭시 수지를 포함하는 것을 들 수 있고, 이들 수지는, 특히 열경화 수지 조성물의 적합한 베이스 수지가 되어, 전자기기에 있어서의 절연성이나 접착성 등에 적합되는 것이다.

[0047] 본 발명 방법에서 이용할 수 있는 시안산에스테르 수지(시아네이트에스테르 수지)로서는, 예를 들면, 적어도 2 관능성의 지방족 시안산에스테르, 적어도 2 관능성의 방향족 시안산에스테르, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있고, 예를 들면, 1,3,5-트리아시아네이트벤젠, 1,3-디시아네이트나프탈렌, 1,4-디시아네이트나프탈렌, 1,6-디시아네이트나프탈렌, 1,8-디시아네이트나프탈렌, 2,6-디시아네이트나프탈렌, 및 2,7-디시아네이트나프탈렌으로부터 선택된 적어도 1종의 다관능 시안산에스테르의 중합체, 비스페놀A형 시안산에스테르 수지 또는 이들에 수소를 첨가한 것, 비스페놀F형 시안산에스테르 수지 또는 이들에 수소를 첨가한 것, 6F 비스페놀A 디시아산에스테르 수지, 비스페놀E형 디시아산에스테르 수지, 테트라메틸 비스페놀F 디시아산에스테르 수지, 비스페놀M 디시아산에스테르 수지, 디시클로펜타디엔 비스페놀 디시아산에스테르 수지, 또는 시안산노볼락 수지 등의 적어도 1종을 들 수 있다. 또한, 이들 시안산에스테르 수지의 시판품도 이용할 수 있다.

[0048] 이용할 수 있는 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프틸렌 에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 선상 지방족 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 시클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0049] 이들 에폭시 수지는 1 종류, 또는 2 종류 이상을 병용하여 이용할 수도 있는 것이다.

[0050] 본 발명 방법에서 이용할 수 있는 에폭시 수지는, 1 분자 중에 1개 이상의 에폭시기에 있으면 상기 수지로 한정되는 것은 아니지만, 비스페놀A, 수첨 비스페놀A, 크레졸 노볼락계 등이 적합하다.

[0051] 본 발명 방법에 있어서, 상기 시안산에스테르 수지(시아네이트에스테르 수지), 에폭시 수지는 각각 단독으로, 또는, 이들을 병용할 수 있고, 병용의 경우는 질량비로 1: 10~10: 1의 범위에서 병용할 수 있다.

[0052] 본 발명 방법에 있어서 상기 시안산에스테르 수지, 에폭시 수지를 이용하는 경우에는, 반응성 및 경화성, 성형성의 점에서, 첨가제로서 활성 에스테르 화합물을 이용할 수도 있다.

[0053] 이용할 수 있는 활성 에스테르 화합물로서는, 일반적으로 1 분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 가지는 화합물이 바람직하고, 예를 들면, 카르복시산 화합물, 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물 등을 들 수 있다. 카르복시산 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산, 벤조산, 숙신산, 말레인산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로메리트산 등을 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀A, 메틸화 비스페놀F, 메틸화 비스페놀S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 프로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐 디페놀, 페놀 노볼락 등을 들 수 있다.

[0054] 이들 활성 에스테르 화합물은 1 종류, 또는 2 종류 이상을 병용하여 이용할 수도 있다. 시판의 활성 에스테르 화합물로서는, 예를 들면, EXB-9451, EXB-9460, HPC-8000-65 T(DIC 주식회사 제), DC808, YLH1030(재팬 에폭시 레진 주식회사 제) 등을 들 수 있다.

[0055] 이들 활성 에스테르 화합물의 사용량은, 이용하는 열경화 수지 조성물의 베이스 수지와 이용하는 활성 에스테르 화합물의 종류에 의해 결정된다.

[0056] 추가로, 상기 활성 에스테르 화합물로는, 필요에 따라서, 활성 에스테르 화합물 경화촉진제를 이용할 수 있다.

[0057] 이 활성 에스테르 화합물 경화촉진제로서는, 유기 금속염 또는 유기 금속 착체가 사용되고, 예를 들면, 철, 구리, 아연, 코발트, 니켈, 망간, 주석 등을 포함하는 유기 금속염 또는 유기 금속 착체가 사용된다. 구체적으로는, 상기 시아네이트에스테르 경화촉진제는, 나프텐산 망간, 나프텐산 철, 나프텐산 구리, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 옥틸산 철, 옥틸산 구리, 옥틸산 아연, 옥틸산 코발트 등의 유기 금속염; 아세틸아세트네이트 납,

아세틸아세트네이트 코발트 등의 유기 금속 착체를 들 수 있다.

- [0058] 이들 활성 에스테르 화합물 경화촉진제는, 금속의 농도를 기준으로, 반응성 및 경화성, 성형성의 점에서, 상기 이용하는 수지 100 질량부에 대해서 0.05~5 질량부, 바람직하게는 0.1~3 질량부로 포함할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명 방법에 있어서 상기 에폭시 수지를 이용하는 경우에는, 반응성 및 경화성, 성형성의 점에서, 첨가제로서 경화제를 이용할 수도 있다. 이용할 수 있는 경화제로서는, 예를 들면, 에틸렌디아민, 트리에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 다이머산 변성 에틸렌디아민, N-에틸아미노피페라진, 이소포론디아민 등의 지방족 아민류, 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐설폰, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 4,4'-디아미노디페놀메탄, 4,4'-디아미노디페놀에테르 등의 방향족 아민류, 머캅토 프로피온산 에스테르, 에폭시 수지의 말단 머캅토 화합물 등의 머캅탄류, 폴리아젤라산 무수물, 메틸 테트라히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸 헥사히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 5-노르보르넨-2,3-디카르본산 무수물, 노르보르넨-2,3-디카르본산 무수물, 메틸-5-노르보르넨 2,3-디카르본산 무수물, 메틸-노르보르넨-2,3-디카르본산 무수물 등의 지환식 산무수물류, 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등의 방향족 산무수물류, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 이미다졸류 및 그 염류, 상기 지방족 아민류, 방향족 아민류, 및/또는 이미다졸류와 에폭시 수지의 반응에 의해 얻을 수 있는 아민 어덕트류, 아디핀산 디히드라지드 등의 히드라진류, 디메틸벤질아민, 1,8-디아자비시클로 [5.4.0] 운테센-7 등의 제3급 아민류, 트리페닐포스핀 등의 유기 포스핀류, 디시안디아미드 등의 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0060] 이들 경화제의 사용량은, 이용하는 에폭시 수지와 이용하는 경화제의 종류에 의해 결정된다.
- [0061] 본 발명 방법의 수지 조성물에 있어서는, 추가로 무기 충전제, 열가소성 수지 성분, 고무 성분, 난연제, 착색제, 증점제, 소포제, 레벨링제, 커플링제, 밀착성 부여제 등, 전자기기용 열경화 수지 조성물에 있어서 일반적으로 이용되고 있는 재료를 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0062] 본 발명 방법에서는, 최종적인 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물에서 필요로 하는 열경화 수지 등의 총 수지 농도가 되도록 조정하는 것, 및, 후술하듯이, 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정을 거치는 것에 의해, 불소계 수지의 마이크로 파우더가 응집하지 않고 균일하게 존재시키는 것이 가능해져, 비유전률과 유전정점이 낮고, 배선 패턴이나 층간의 밀착성을 저해하는 이물이 없고, 뛰어난 특성을 발휘할 수 있게 되는 것이다.
- [0063] 상기 혼합 공정에 있어서의 불소계 수지의 비수계 분산체의 함유량은, 상기 분산체에 포함되는 PTFE등의 불소계 수지의 마이크로 파우더, 비수계 용매의 각 양 등에 의해, 또한, 열경화 수지 등의 조성물의 용도 등에 의해 변동하는 것이고, 수지 조성물 중의 비수계 용매는 최종적으로 열경화 수지를 포함하는 조성물 조제 후, 경화 시 등에 제거되는 것이기 때문에, 이들 수지 100 질량부에 대해서, PTFE 등의 불소계 수지의 마이크로 파우더의 함유량이, 최종적으로, 바람직하게는, 1~120 질량부, 보다 바람직하게는, 5~100 질량부가 되도록 조정하여 분산체를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0064] 이 PTFE등의 불소계 수지의 마이크로 파우더의 함유량이 수지 100 질량부에 대해서 1 질량부 이상으로 함으로써, 저비유전률과 저유전정점이라고 하는 전기 특성을 발휘할 수 있고, 또한, 120 질량부 이하로 함으로써, 열경화 수지가 가지는 접착성이나 내열성을 해치지 않고, 본 발명의 효과를 더욱 발휘하게 할 수 있다.
- [0065] <이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정>
- [0066] 본 발명 방법에서는, 상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물(열경화 수지 용액)을 혼합하는 공정에 있어서, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정으로서, 이물 억제로는, 하기의 혼합 시에 균일화를 도모하는 방법, 재분산하는 방법, 여과 방법을 들 수 있고, 이들은 단독으로, 또는, 2종 이상을 조합하여 수행할 수 있다.
- [0067] 또한, 기포 억제로는, 혼합 시에 자전·공전 교반기를 이용해 수행하는 방법 및/또는 감압과 조합하는 방법, 진공 펌프를 이용하는 방법, 탈포기를 이용하는 방법, 초음파 교반기를 이용하는 방법을 들 수 있고, 이들은 단독으로, 또는, 2종 이상을 조합하여 수행할 수 있다.
- [0068] 본 발명 방법에 있어서, 상기에서 조제한 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기에서 조제한 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합할 때에 균일화를 도모하는 방법으로서, 불소계 수지 마이크로 파우더의 비수계 분산체(A)와 열경화 수지 용액(B)을 혼합할 때에 발생하는 계면이 3초 이내에 소실하여, 1분 이내에 균일화되는

혼합 방법이다.

- [0069] 이 「계면」이란, 그 근방의 A상에 있어서의 B의 함유율이 5 질량% 미만, 및 B상에 있어서의 A의 함유율이 5 질량% 미만인 것으로 정의한다. 또한, 「균일화」란, 상기 (A)와 (B)의 혼합물에 얼룩이 없는 상태이며, 육안 관찰 외에, 임의의 장소로부터 복수점 샘플, 예를 들면, 혼합조의 상조, 중조, 하조의 3점에서 샘플을 채취하여, 분석했을 때에 유의한 차가 확인될 수 없는 상태라고 정의한다.
- [0070] 이 균일화를 도모하는 방법으로서, 예를 들면, 교반 날개에 의해 고속으로 액면이 유동하고 있는 (B)에 대해 (A)를 적하하거나, 고속으로 유동시킨 (B)의 액 중에 노즐이나 튜브를 삽입하여 내부로 (A)를 주입하거나, 고속으로 송액하고 있는 배관 중의 (B)에 (A)를 함유시키거나, (A)를 미세한 액적으로 바꾸는 노즐에 의해 유동하는 (B)의 액면에 분무하거나, 2 유체 노즐을 이용하여 (A)와 (B)를 혼합하거나, 계면을 3초 이내로 소실시킬 수 있는 방법이면, 상기 방법으로 한정되지 않는다. 이때, (A)에 대해 (B)를 가하여도 되지만, 점도차가 있는 경우는, 고점도의 액에 저점도의 액을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0071] 계면을 소실시킨 후에도 마이크로로는 불균일이 되고 있기 때문에, 워크 내의 혼합물이 충분히 균일화하기 위한 처리 시간을 마련할 필요가 있다. 워크 내에 있는 1점으로 존재하고 있던 액의 일부가, 같은 점 부근을 통과하는 공정을 1회전으로 하면, 10 회전 이상의 균일화를 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 회전 이상, 더욱 바람직하게는 50 회전 이상, 균일화에 있어서 이상적인 것은 100 회전 이상이다. 또한, (B)의 점성을 내리기 위해서 품질에 문제가 없는 범위로 일시적으로 가온하는 것도 균일화에 즈음해서는 유효하다. 1회전하는 조건은, 미리 동일한 점성을 가지는 투명한 액에, 용해하지 않는 고형물을 가라앉혀 교반하는 것으로 정의할 수 있다.
- [0072] 본 발명 방법에 있어서, 재분산 방법은, 상기 (A)와 (B)를 혼합한 조성물 중에 있어서, 불소계 수지의 마이크로 파우더가 장기적으로 침강하여, 불균일이나 이물 등의 원인이 되기 때문에, 이것을 교반이나 순환에 의해 재차 균일한 상태로 리셋하는 방법이다. 이 재분산 방법은, 단속적으로 수행하여도 되고, 열경화 수지 조성물을 다음 공정에 공급할 때에 연속적으로 수행하여도 된다. 그때, 기포가 들어가는 것을 피하기 위해, 최저한의 교반이나 순환의 스피드로 제어하는 것이 바람직하다. 감압을 조합시켜도 되고, 워크 내를 불소계 수지 입자 함유 열경화성 조성물로 채우고, 기상을 완전하게 없앤 상태로 하여서 재분산하는 것도 유효하다.
- [0073] 본 발명 방법에 있어서, 여과 방법은, 상기 혼합 방법에 의해, 이물을 억제한 (A)와 (B)의 혼합물을 여과하는 방법이다. 다음 공정에 공급하는 배관에 필터를 마련하여, 다음 공정으로의 이물 혼입을 억제한다.
- [0074] 혼합물을 보관하는 탱크에 필터(예를 들면, 공경 1~50 μm)를 접속하고 순환하여, 조대한 이물을 제거해도 된다. 이와 같이 하는 것으로서, 대부분의 이물을 순환으로 없앨 수 있어, 다음 공정으로 연결되는 배관상의 필터의 막힘을 억제할 수 있고, 유량 관리를 안정화하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0075] 필터로서는, 예를 들면, 공경 1~50 μm 의 텡스 필터, 플리즈 필터, 매엽형 필터, 백 필터, 와이드 피터, 소결 필터 등을 들 수 있고, 막으로서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, PTFE, 폴리플루오르화 비닐리덴, 폴리에테르설폰, 나일론, 유리 섬유, 코튼, 등의 멤브레인이나 부직포 등을 들 수 있다.
- [0076] 또한, 필터의 막힘을 감시하기 위해서, 압력계나 유량계를 병용하는 것이 바람직하다. 추가로, 필터는, 연속 생산에 대응시키기 위해, 병렬로 설치해도 되고, 공경이 다른 필터를 직접 다단으로 직렬 배치하고, 막힘을 억제하여, 필터 교환이 필요하지 않게 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 병렬, 직렬 어느 경우도, 각 필터의 1차 압력과 2차 압력의 차압은 0.1 MPa 이하로 관리하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.08 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 MPa 이하이다.
- [0077] 본 발명 방법에 있어서, 탈포를 수행하는 형태로서는, 자전·공전 교반기를 이용하여 탈포하는 방법을 들 수 있다. 교반조의 교반기에 두 개의 회전(자전·공전)에 의해서 조성물 내로부터 기포를 없앨 수 있다. 또한, 이것에 감압 장치나 진공 장치를 조합할 수도 있다. 자전·공전 교반기로서는, 시판의 혼합기를 이용할 수 있고, 진공 장치 부착·유성식 교반·탈포 장치인 마제르스타 KK-V시리즈(쿠라보사 제), 세이신 기업사 제의 중형 혼합기공 자전 타입(PX형) 등을 이용하고, 자전(r.p.m), 공전(r.p.m)의 속도를 적합하게 조합하고, 추가로 감압이나 진공을 조합하는 것에 의해, 최적의 탈포를 수행할 수 있다.
- [0078] 본 발명 방법에 있어서, 탈포를 수행하는 형태로서는, 진공 펌프를 이용하는 방법을 들 수 있다.
- [0079] 교반조 내를 진공으로 뽑아내는 것에 의해서 조성물 내의 기포를 제거할 수 있다. 상부 기상을 말려들게 하지 않는 정도로 교반을 조합하는 것이 바람직하다. 진공도를 -0.090 MPa 보다 높이는 것이 보다 바람직하다.

- [0080] 또한, 본 발명 방법에 있어서, 탈포를 수행하는 형태로서는, 탈포기를 이용하는 방법을 들 수 있다.
- [0081] 상기 진공 펌프만으로는, 포말이 성장하여 처리가 어려운 경우 등은 시판의 탈포기를 이용할 수 있다. 예를 들면, 미키스타 공업사 제의 미키스타 등을 이용할 수 있다. 조성물을 액상인 채 박막화하고 진공 하에 도입하여 기포를 제거하는 방법도 유효하고, 아시자와·과인테크사 제의 버블·버스터 등을 이용할 수 있다. 필터를 이용하여 기포를 분리하는 시스템을 사용할 수도 있다. 이들은 능력이나 코스트를 최적화하기 위해서 병용해도 된다.
- [0082] 또한, 본 발명 방법에 있어서, 탈포를 수행하는 형태로서는, 초음파 교반기를 이용하는 방법이다. 조성물에 초음파를 적용하는 것에 의해 미세하게 요동시켜 기포를 제거할 수 있다. 진공도를 -0.090 MPa 보다 높이는 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명 방법에서는, 상기 이물 억제, 탈포 방법을 필요에 따라서 조합하여 수행할 수 있고, 동시 병행으로 수행하여도 된다.
- [0084] 수지 용액의 점도가 낮은 경우에는, 특별한 탈포 처리를 수행하지 않아도 단시간에 기포가 빠지기 때문에, 일정 시간의 정치를 탈포 공정으로 할 수도 있다. 또한, 혼합 시에 워크 내를 불소계 수지 입자 함유 열경화성 조성물로 채우고, 기상을 완전하게 없앤 상태로 혼합했을 경우 등은, 그 혼합 공정 자체가 탈포 공정으로서 취급할 수 있다.
- [0085] 도 1은, 본 발명 방법의 제조 공정의 실시 형태의 일례를 나타내는 개략도이며, 도 2 및 도 3은 각각 본 발명 방법의 제조 공정의 실시 형태의 다른 예를 나타내는 개략도이다. 도 2 및 도 3의 도시 부호에 있어서, 도 1과 공통의 것은 동일한 도시 부호를 부여하여 그 설명을 생략한다.
- [0086] 도 1중, X는, 본 발명 방법의 제조 공정의 전체를 나타내는 것이며, 교반기(혼합조)에는, 상기에서 조제한 불소계 수지의 비수계 분산체(A)와, 상기에서 조제한 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물[열경화 수지 용액](B)이 투입된다. 이 혼합 공정은, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이다.
- [0087] 본 발명 방법에 있어서, 「다음 공정」이란, 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 용도 등에 의해 각종으로 하는 공정을 포함하는 것이고, 예를 들면, FCCL용 접착제 용도로는, 도공 공정, 건조 공정, 경화 공정, 라미네이트 공정을 거쳐 3층 FCCL를 제조하는 것이나, FCCL 폴리이미드 기재 용도로는, 폴리아믹산 도공 공정, 건조 공정, 경화 공정을 거쳐 2층 FCCL를 제조하는 것을 들 수 있다.
- [0088] 도 1 중, 10은 교반기 부착 밀폐 탱크이며, 11은 밸브, 12는 교반기에 장착된 진공 펌프, 13은 진공계, 14는 압축 에어 공급 장치, 15는 다이아프램 펌프, 16a, 16b는 밸브, 17은 송액 펌프, 18은 압력계, 19는 필터 장치, 20은 도공기이다. 또한, a~g는, 각 장치를 잇는 각 배관(라인)이다.
- [0089] 본 실시 형태에서는, 교반기 부착 밀폐 탱크(10)에, 상기에서 조제한 불소계 수지의 비수계 분산체(A)와, 상기에서 조제한 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물[열경화 수지 용액](B)이 투입된다.
- [0090] 이 교반기 부착 밀폐 탱크(10)에는, 진공 펌프(12)와 압축 에어 공급 장치(14)가 연결되고 있으므로, 이들 장치를 적합하게 조합하는 것에 따라, (A)와 (B)의 혼합(교반)과 동시에 기포 제거(탈포)를 수행하면서 균일화를 도모할 수 있다. 또한, 교반기 부착 밀폐 탱크(10) 내의 혼합액을 다음의 공정으로 송액으로 하기까지 일정시간 대기하는 경우 등에는, 교반이나 순환에 의해 재차 균일한 상태로 리셋할 수도 있다. 또한, 이 내용물을 자전·공전 교반기, 추가로 진공 장치 부착 등에 의해도 탈포를 수행할 수 있다. 본 실시 형태에서는 14의 압축 에어 공급 장치에 의해, 각 배관(a~e)을 감압으로 하여 기포 대책을 수행하고 있다.
- [0091] 또한, 이물 대책으로서, 혼합 후에, 송액 펌프(17), 압력계(18), 필터(19)로 구성되는 여과 시스템을 갖추고 있으므로, 다음 공정의 도공기(20)에 송액할 때까지, 이물이 발생하는 것이 없다. 이 송액 펌프(17), 압력계(18), 필터(19)로 구성되는 여과 시스템은, 도공기(20)에 접속하는 것 외에, 밸브(21a, 21b)에 의해 배관(f)을 분기시키고 배관(g)을 교반기 부착 밀폐 탱크(10)에 접속하여 순환 여과를 수행해도 된다.
- [0092] 또한, 도 2에 나타내는 바와 같이, 분기시키지 않고 단독으로 순환 여과를 맡는 여과 시스템으로 이물 제거를 사전에 수행하여 두어도 된다. 도시 부호 16c는 밸브, h, i는, 각 장치를 잇는 각 배관(라인)이다. 이 송액 펌프(17), 압력계(18), 필터(19)로 구성되는 단독으로 순환 여과를 맡는 여과 시스템은, 도공기(20)에 접속하는 것 외에, 교반기 부착 밀폐 탱크(10)나, 교반기 부착 밀폐 탱크(10)에 접속하는 배관 등에 접속하여 순환 여과를 수행해도 된다.

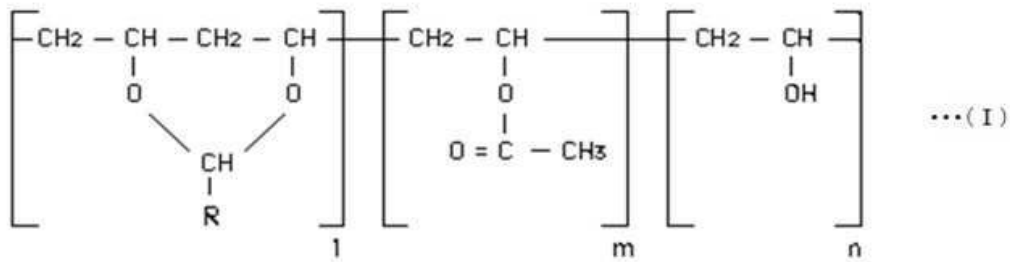
[0093] 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 최종적으로 도공기(20)로 송액하는 여과 시스템과 일체의 시스템을 구축하고, 필터(19b)로 대부분의 이물을 제거하고, 필터(19a)로 잔존하는 이물을 완전하게 제거할 수 있도록, 병렬로 이용하는 것도 유효하다. 도시 부호 j, k는, 각 장치를 잇는 각 배관(라인)이다. 이 시스템은, 순환 여과를 맡는 송액 펌프(17b), 압력계(18b), 필터(19b)와, 최종적으로 도공기(20)에의 이물 혼입을 방지하는 송액 펌프(17a), 압력계(18a), 필터(19a)로 이루어진다. 그 경우, 도공기에 접속하는 필터(19a)의 막힘이 경감되기 때문에, 도공기 등 유량의 안정성이 도공의 품질에 큰 영향을 부여하는 장치에 있어서는 유효하다. 또한, 순환 여과를 수행하면서 도공기(20)로의 송액도, 처리 스피드가 올라서 유효하다.

[0094] 상기 각 실시 형태에서는, 이 혼합 공정에 있어서, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 구성으로 되어 있고, 이들에 의해 불소계 수지의 마이크로 파우더를 혼합하는 것에도 불구하고, 불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물에 있어서 조대한 이물이나 기포가 거의 보이지 않고, 또한, 불소계 수지의 마이크로 파우더의 응집도 없고, 저유전율, 저유전정점을 달성하면서 배선 패턴이나 층간의 밀착성을 저해하는 이물을 억제하는 것이 가능해지므로, 다층 프린트 배선판의 절연층, 회로 기판용 접착제, 회로 기판용 적층판, 커버 레이 필름, 프리프레그 등에 적합하게 이용할 수 있는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물을 제조할 수 있는 것이 된다.

[0095] <불소계 수지의 비수계 분산체가 바람직한 형태>

[0096] 본 발명 방법에서 이용하는 불소계 수지의 비수계 분산체는, 상술한 바와 같이, 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 것이지만, 바람직하게는, 적어도 함불소기와 친유성기를 함유하는 불소계 첨가제 및/또는 하기 식(I)로 나타내는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 2



[상기 식(I) 중, 1, m, n은 양의 정수이다]

[0097] 본 발명 방법의 비수계 분산체에 있어서, 이용할 수 있는 불소계 첨가제는, 적어도 함불소기와 친유성기를 가지는 것이면, 특별히 한정되는 것이 아니고, 이 외에 친수성기가 함유되어 있는 것이어도 된다.

[0099] 적어도 함불소기와 친유성기를 가지는 불소계 첨가제를 이용하는 것에 의해, 분산매가 되는 비수계 용매의 표면 장력을 저하시켜, 불소계 수지의 마이크로 파우더 표면에 대한 젖음성을 향상시켜 불소계 수지의 마이크로 파우더의 분산성을 향상시킴과 동시에, 함불소기가 불소계 수지의 마이크로 파우더 표면에 흡착하여, 친유성기가, 분산매로 되는 비수계 용매 중에 신장하고, 이 친유성기의 입체 장애에 의해 불소계 수지의 마이크로 파우더의 응집을 방지하여 분산 안정성을 더욱 향상시키는 것이 된다.

[0100] 함불소기로서는, 예를 들면, 퍼플루오로 알킬기, 퍼플루오로 알케닐기 등을 들 수 있고, 친유성기로서는, 예를 들면, 알킬기, 페닐기, 실록산기 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있고, 친수성기로서는, 예를 들면, 에틸렌옥사이드나, 아미노기, 케톤기, 카르복실기, 설펜기 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

[0101] 구체적으로, 이용할 수 있는 불소계 첨가제로서는, 퍼플루오로 알킬기 함유의 서프론 S-611 등의 서프론 시리즈(AGC 세미 케미칼사 제), 메가팩 F-555, 메가팩 F-558, 메가팩 F-563 등의 메가팩 시리즈(DIC사 제), 유니다인 DS-403 N 등의 유니다인 시리즈(다이킨 공업사 제), 플로렌 FD-420(교에이사 화학 제), 프터젬트 610 FM, FTX-218, 215 M, 710 FM, 730 LM 등의 프터젬트 시리즈(네오스사 제) 등을 이용할 수 있다.

[0102] 이들 불소계 첨가제는, 이용하는 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매의 종류에 따라서, 적절히 최적인 것이 선택되는 것이지만, 1 종류, 또는 2 종류 이상을 조합하여 이용하는 것도 가능하다.

- [0103] 상기 불소계 첨가제의 함유량은, 불소계 수지의 마이크로 파우더의 질량에 대해서, 0.1~50 질량% 함유되는 것이지만, 바람직하게는 0.3~20 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5~5 질량% 함유되는 것이 바람직하다.
- [0104] 이 함유량이 불소계 수지의 마이크로 파우더의 질량에 대해서, 0.1 질량% 미만에서는, 불소계 수지 입자 표면을 충분히 비수계 용매로 적시지 못하고, 한편, 50 질량% 초과에서는 분산체의 거품이 강하게 일어나서 분산의 효율이 저하하고, 분산체 자체의 취급이나 그 후에 수지 재료 등과 혼합할 때에도 불편함을 일으키는 것 등이 있어, 바람직하지 않다. 또한, 거품 등의 불편함이 없는 경우에 있어서도, 불소계 첨가제는 고가이기 때문에 다량의 첨가는 비경제적으로 된다.
- [0105] 본 발명 방법에서 이용하는 상기 (I)로 나타내는 화합물은, 불소계 수지의 마이크로 파우더를 비수계 용매 중에, 미립자로 균일, 또한 안정적으로 분산시킬 수 있는 것이다. 그 분자 구조는 비닐 아세탈/아세트산 비닐/비닐 알코올로 구성되는 삼원 중합체이고, 폴리비닐알코올(PVA)을 부틸 알데히드(BA) 등의 알데히드와 반응시킨 것이고, 아세탈기, 아세틸기, 수산기를 가진 구조이며, 이들 3종의 구조의 비율(1, m, n의 각 비율) 및, 아세탈기의 종류를 변화시키는 것에 의해, 비수계 용매로의 용해성, 추가적으로는 각종 수지 재료 중에 불소계 수지의 마이크로 파우더의 비수계 분산체를 첨가했을 때의 화학반응성을 컨트롤하는 것이 가능해진다.
- [0106] 상기 (I)로 나타내는 화합물로서는, 시판품으로는, 세키스이 화학공업사 제 에스렉 B시리즈, K(KS) 시리즈, SV 시리즈, 쿠라레사 제 모비탈 시리즈 등을 이용할 수 있다.
- [0107] 구체적으로는, 세키스이 화학공업(주) 제의 상품명; 에스렉BM-1, 동(同) BH-3, 동 BH-6, 동 BX-1, 동 BX-5, 동 BM-2, 동 BM-5, 동 BL-1, 동 BL-1 H, 동 BL-2, 동 BL-2 H, 동 BL-5, 동 BL-10, 동 KS-10 등이나, 쿠라레(주) 제의 상품명; 모비탈B14S, 동 B16H, 동 B20H, 동 B30H, 동 B45H, 동 BX860, 동 B60H, 동 B75H, 동 BL16, 동 B30HH, 동 B60HH, 동 B30T, 동 B45M, 동 B60T 등이나, 이스트맨 케미컬 제의 상품명; BUTVAR B-72, 동 B-74, 동 B-76, 동 B-79, 동 B-90, 동 B-98 등을 들 수 있다.
- [0108] 이들은, 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 상기 불소계 첨가제와 지정하는 첨가량의 범위 내이면 병용해도 된다.
- [0109] 상기 (I)로 나타내는 화합물의 함유량은, 불소계 수지 입자에 대해, 0.1~50 질량%가 바람직하다. 이 화합물의 함유량이 0.1 질량% 보다 적으면, 분산 안정성이 나빠져 불소계 수지 입자가 침강하기 쉬워지고, 50 질량%를 초과하면, 점도가 높아져 분산체의 유동성을 얻을 수 없게 되는 등 바람직하지 않다.
- [0110] 추가로, 열경화 수지 등에, 불소계 수지 입자의 비수계 분산체를 첨가했을 때의 특성을 고려하면, 0.1~15 질량%가 바람직하고, 추가로 0.1~10 질량%가 바람직하고, 특히 0.3~5 질량%가 가장 바람직하다.
- [0111] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 적어도 함불소기와 친유성기를 함유하는 불소계 첨가제와 상기 식(I)로 나타내는 화합물을 병용하는 경우는, 병용 효과를 최대한으로 발휘하기 위해서, 바람직하게는, 불소계 수지 입자의 질량에 대해서, 불소계 첨가제는 0.1~5 질량%, 상기 식(I)로 나타내는 화합물은 0.1~5 질량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0112] 본 발명 방법에서 이용하는 불소계 수지의 비수계 분산체에는, 추가로, 우레탄 구조를 가지는 폴리머를 함유하게 하는 것이 바람직하다. 본 발명 방법에서 이용하는 불소계 수지의 비수계 분산체는, 열경화성 수지 용액과 불소계 수지의 마이크로 파우더 분산체를 혼합할 때에, 상기 이물 억제, 탈포와 함께, 분산계 불안정화에 의해 불소계 수지의 마이크로 파우더가 응집하는 것을 더욱 억제하는 것이다. 불소계 수지의 마이크로 파우더의 분산체를 조성이 다른 용액과 혼합하면, 용액 내의 성분이 분산체 상(相)으로 이동하여 입자 표면에 흡착하여 분산계를 파괴하거나, 각종 성분의 농도차에 의해 분산 안정제나 용매의 불균일화가 일어나는 것에 의해, 입자가 응집하게 된다.
- [0113] 본 발명에서 이용하는 우레탄 구조를 가지는 폴리머는, 혼합 시의 물질의 이동을 억제함으로써, 분산계 조성이 받는 급격한 변화를 완화하여 응집을 억제하는 것이 가능해져, 상술의 이물 억제, 탈포를 하면, 보다 응집물이 억제되어 분산 안정화 등을 도모할 수 있다.
- [0114] 본 발명 방법에서 이용하는 우레탄 구조를 가지는 폴리머는, 1 분자 내에 1개 이상의 우레탄 결합(-NH-COO-)을 가지는 화합물로 이루어진 것이고,
- [0115] 식: R-NH-COO-R'
- [0116] (상기 식 중, R 및 R'는, 지방족, 지환족 또는 방향족의 1가 또는 다가의 유기기이며, 상기 다가의 유기기는

추가로 다른 우레탄 결합을 가지는 기 또는 다른 기에 결합하고 있다.)로 나타내고,

- [0117] 우레탄 구조를 가지는 폴리머 중에, 친유성기 및/또는 친수성 기로 존재할 수 있고, 또한, 이들 기는 우레탄 구조를 가지는 폴리머의 주쇄 및/또는 측쇄에 존재할 수 있고, 추가로 우레탄 구조를 가지는 폴리머 중에 1개 이상 존재할 수 있다. 우레탄 결합이 우레탄 구조를 가지는 폴리머 중에 2개 이상 존재할 때, 각 우레탄 결합은 동일해도 상이해도 된다.
- [0118] 이러한 우레탄 구조를 가지는 폴리머로서는, 예를 들면, 디이소시아네이트류 및/또는 트리아이소시아네이트류와 편말단에 수산기를 가지는 폴리에스테르류 및/또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리에스테르류와의 반응 생성물을 들 수 있다.
- [0119] 상기 디이소시아네이트류로서는, 예를 들면, 벤젠-1,3-디이소시아네이트, 벤젠-1,4-디이소시아네이트 등의 벤젠 디이소시아네이트류; 톨루엔-2,4-디이소시아네이트, 톨루엔-2,5-디이소시아네이트, 톨루엔-2,6-디이소시아네이트, 톨루엔-3,5-디이소시아네이트 등의 톨루엔디이소시아네이트류; 1,2-크실렌-3,5-디이소시아네이트, 1,2-크실렌-3,6-디이소시아네이트, 1,3-크실렌-2,4-디이소시아네이트, 1,3-크실렌-2,5-디이소시아네이트, 1,3-크실렌-4,6-디이소시아네이트, 1,4-크실렌-2,5-디이소시아네이트, 1,4-크실렌-2,6-디이소시아네이트 등의 크실렌디이소시아네이트류 등의 다른 방향족 디이소시아네이트류 등을 들 수 있다.
- [0120] 또한, 상기 트리아이소시아네이트류로서는, 예를 들면, 벤젠-1,2,4-트리아이소시아네이트, 벤젠-1,2,5-트리아이소시아네이트, 벤젠-1,3,5-트리아이소시아네이트 등의 벤젠트리아이소시아네이트류; 톨루엔-2,3,5-트리아이소시아네이트, 톨루엔-2,3,6-트리아이소시아네이트, 톨루엔-2,4,5-트리아이소시아네이트, 톨루엔-2,4,6-트리아이소시아네이트 등의 톨루엔트리아이소시아네이트류; 1,2-크실렌-3,4,5-트리아이소시아네이트, 1,2-크실렌-3,4,6-트리아이소시아네이트, 1,3-크실렌-2,4,5-트리아이소시아네이트, 1,3-크실렌-2,4,6-트리아이소시아네이트, 1,3-크실렌-4,5,6-트리아이소시아네이트, 1,4-크실렌-2,3,5-트리아이소시아네이트, 1,4-크실렌-2,3,6-트리아이소시아네이트 등의 크실렌트리아이소시아네이트류 등의 다른 방향족 트리아이소시아네이트류 등을 들 수 있다.
- [0121] 이들 디이소시아네이트류 및 트리아이소시아네이트류는, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0122] 상기 편말단에 수산기를 가지는 폴리에스테르류 및 양말단에 수산기를 가지는 폴리에스테르류로서는, 그 중에서도, 분산성의 점에서, $-(O-R^jCO)_n-(R^j)$ 는, 탄소수 1~20의 알킬렌기, n는 2 이상의 정수)로 나타내는 폴리에스테르쇄를 포함하는 화합물이 바람직하다. 폴리에스테르쇄의 구체적으로는, 폴리카프로락톤, 폴리발레놀락톤, 폴리프로피오락톤 등의 폴리락톤류, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 중축합계 폴리에스테르류를 들 수 있다. 그 중에서도 내열성의 점에서, 폴리락톤류, 그 중에서도, 폴리카프로락톤을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0123] 구체적으로는, 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리카프로락톤, 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리발레놀락톤, 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리프로피오락톤 등의 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리락톤류; 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 편말단 또는 양말단에 수산기를 가지는 중축합계 폴리에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0124] 이들 편말단에 수산기를 가지는 폴리에스테르류 및 양말단에 수산기를 가지는 폴리에스테르류는, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0125] 본 발명 방법에 있어서의 우레탄 구조를 가지는 폴리머로서는, 방향족 디이소시아네이트류와 편말단에 수산기를 가지는 폴리락톤류 및/또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리락톤류와의 반응 생성물이 바람직하고, 특히, 톨루엔 디이소시아네이트류와 편말단에 수산기를 가지는 폴리카프로락톤 및/또는 양말단에 수산기를 가지는 폴리카프로락톤의 반응 생성물이 바람직하다.
- [0126] 또한, 우레탄 구조를 가지는 폴리머는, 분산성의 점에서, 산성 관능기를 가지지 않는 것이 바람직하다. 산성 관능기로서는, 예를 들면 카르복실기, 설포기, 인산기 등을 들 수 있지만, 대표적으로는 카르복실기이다.
- [0127] 또한, 우레탄 구조를 가지는 폴리머는, 내열성의 점에서, 가열에 의해 절단 되기 쉬운 폴리에테르쇄를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 여기서 폴리에테르쇄란, $-(O-R^i)_n-(R^i)$ 는, 탄소수 1~10의 알킬렌기, n는 2 이상의 정수)로 나타내는 구조를 말한다. 구체적으로는, $-(O-CH_2CH_2)_n-$, $-(O-CH_2CH_2CH_2)_n-$, $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$, $-(O-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n^-$, $-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n^-$ 를 들 수 있다.

- [0128] 본 발명 방법에서 이용하는 우레탄 구조를 가지는 폴리머로서는, 시판품에서는, 빅크케미사 제 DISPERBYK 시리즈, BASF사 제 Efsa 시리즈, DIC사 제 바 노크 시리즈, 루브리졸사 제 솔스퍼즈시리즈,
- [0129] 구체적으로는, 내열성, 전기 신뢰성, 분산성의 점에서, 빅크케미 제; DISPERBYK-161, 동 162, 동 163, 동 164, 동 167, 동 168, 동 170, 동 174, 동 180, 동 182, 동 184, 동 185, 동 2163, 동 2164 등이나, BASF 제; Efsa PU4063 등이나, DIC 제; 바 노크 16-411, 동 16-416, 동 16-472, 동 DF-402, 동 DF-407, 동 ENL-659 등이나, 루브리졸 제; 솔스퍼즈 71000, 동 74000, 동 75500, 동 76400, 동 76500, 동 79000 등을 들 수 있다.
- [0130] 본 발명 방법에 있어서의 우레탄 구조를 가지는 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은, 통상, 5,000~50,000, 바람직하게는 7,000~20,000이다.
- [0131] 상기 우레탄 구조를 가지는 폴리머는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0132] 상기 우레탄 구조를 가지는 폴리머의 함유량은, 불소계 수지의 마이크로 파우더에 대해, 0.1~30 질량%가 바람직하다. 이 화합물의 함유량이 0.1 질량% 미만이면, 응집 억제 효과를 발현하지 않고, 30 질량%를 넘어도 응집 억제 효과는 체감(遞減)하여, 과잉이 될 뿐 비경제적이다.
- [0133] 추가로, 열경화 수지 등에, 불소계 수지의 마이크로 파우더의 비수계 분산체를 첨가했을 때의 특성을 고려하면, 0.1~20 질량%가 바람직하고, 추가로 0.1~15 질량%가 바람직하고, 특히 0.3~10 질량%가 가장 바람직하다.
- [0134] 본 발명 방법에 있어서의 불소계 수지 입자의 비수계 분산체에 대해서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 상술의 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매의 외에, 계면활성제나 분산제를 이용하는 것도 가능하고, 게다가, 상기 불소계 첨가제, 상기 식(I)로 나타내는 화합물, 우레탄 구조를 가지는 폴리머와 조합하여, 다른 계면활성제나 분산제를 이용하는 것도 가능하다.
- [0135] 예를 들면, 이용할 수 있는 계면활성제나 분산제로서는, 불소계나 비불소계에 상관없이, 비이온계, 음이온계, 양이온계 등의 계면활성제나 분산제, 비이온계, 음이온계, 양이온계 등의 고분자 계면활성제나 고분자 분산제를 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것 없이 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 바람직한 형태가 되는 본 발명의 불소계 수지의 비수계 분산체는, 제조의 면, 열경화성 수지 용액 혼합 후의 면에서, 비수계 분산체 중에 있어서의 상기 불소계 수지의 분산 후의 평균 입자 지름이 1 μm 이하인 것이 바람직하고, 또한, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 전단 속도 19.2/s에 있어서의 점도가 300 mPa \cdot s 이하, 보다 바람직하게는 200 mPa \cdot s 이하인 것이 바람직하다.
- [0137] 이러한 분산 후의 평균 입자 지름, 점도는, 이용하는 불소계 수지 입자종, 불소계 첨가제, 상기 식(I)로 나타내는 화합물, 우레탄 구조를 가지는 폴리머 및 비수계 용매의 각 양 등을 적합하게 조합, 적합한 혼합 수단 등을 이용하는 것 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0138] 이 바람직한 형태가 되는 불소계 수지의 비수계 분산체는, 적어도, 불소계 수지 입자와, 적어도 함불소기와 친유성기를 함유하는 불소계 첨가제 및/또는, 상기 식(I)로 나타내는 화합물과, 우레탄 구조를 가지는 폴리머와, 비수계 용매를 함유하는 것으로서, 미립자 지름이고 저점도, 보존 안정성이 뛰어나며, 각종 열경화성 수지 용액과의 혼합 시에, 즉, 상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물(열경화 수지 용액)을 혼합하는 공정에 있어서, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정을 거치는 것에 의해, 본 발명의 효과를 더욱 고도로 발휘하게 할 수 있는 것이 된다.
- [0139] [불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물]
- [0140] 본 발명 방법은, 상기 불소계 수지의 마이크로 파우더와 비수계 용매를 적어도 함유하는 불소계 수지의 비수계 분산체와, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을, 적어도 함유하는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물의 제조 방법으로서, 상기 불소계 수지의 비수계 분산체와, 상기 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 혼합하는 상기 공정에 있어서 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정이 포함되는 것으로, 얻어진 상기 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물은, 공지의 에폭시 수지 조성물 등의 열경화 수지 조성물과 같은 방법에 의해 성형, 경화하여 경화물로 할 수 있다.
- [0141] 이용하는 성형 방법, 경화 방법은, 공지의 에폭시 수지 조성물 등의 열경화 수지 조성물과 마찬가지로의 방법을 취할 수 있고, 본 발명의 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물 고유의 방법은 불필요하고, 특별히 한정되는 것

이 아니다.

- [0142] 본 발명 방법을 거쳐 얻어진 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물을 경화하여 되는 경화물은, 적층물, 성형물, 접착물, 도막, 필름 등의 형태를 취할 수 있다.
- [0143] 얻어진 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물, 및 그 경화물은, 상기 제조 공정에서, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정을 거치고 있으므로, 에폭시 수지 등의 열경화 수지가 가지는 접착성이나 내열성을 해치지 않고, 저비유전률과 저유전정접이라고 하는 전기 특성이 뛰어나고, 게다가, 불소계 수지의 비수계 분산체에, 적어도 함불소기와 친유성기를 함유하는 불소계 첨가제 및/또는 하기 식(I)로 나타내는 화합물, 및/또는, 상기 폴리우레탄 구조를 가지는 폴리머의 함유에 의해, 추가로, 불소계 수지의 마이크로 파우더의 응집에 의한 이물을 억제할 수 있으므로, 전자 기관 재료나 절연 재료, 접착 재료 등에 적합하고, 예를 들면, 전자 부품에 이용되는 봉지재, 동장(銅張) 적층판, 절연 도료, 복합재, 절연 접착제 등의 재료로서 유용하고, 특히, 전자기기의 다층 프린트 배선판의 절연층의 형성, 회로 기관용 적층판, 커버 레이 필름, 프리프레그 등에 적합하게 이용할 수 있는 것이 된다.
- [0144] [실시예]
- [0145] 이하에, 본 발명에 대해서, 더욱 실시예, 비교예를 참조하여 자세하게 설명한다. 덧붙여, 본 발명은 하기 실시예 등으로 한정되는 것은 아니다.
- [0146] [실시예 1a~3b, 비교예 1a~3b]
- [0147] [불소계 수지의 비수계 분산체의 조제]
- [0148] 하기 표 1에 나타내는 배합 처방으로, 각 불소계 수지의 비수계 분산체를 조제했다.
- [0149] 상기 조제에 있어서, 비수계 용매 중에, 불소계 첨가제, 식(I)로 나타내는 화합물, 우레탄 구조를 가지는 폴리머를 충분히 교반 혼합, 용해한 후, 불소계 수지의 마이크로 파우더로서 PTFE 마이크로 파우더를 첨가하고, 추가로 교반 혼합을 수행했다. 그 후, 얻어진 PTFE 혼합액을, 분산기: 다이노 밀 멀티랩형을 이용하고, 분산 조건: 지르코니아 비즈 $\phi 0.3$ mm, 충전율 50%, 주속 10 m/s의 조건으로 1시간의 배치 처리의 후, 비즈를 분리하고 각 불소계 수지의 비수계 분산체에 있어서의 PTFE의 평균 입자 지름(산란 강도 분포에 있어서의 큐물란트법 해석의 평균 입자 지름)을 FPAR-1000(오즈카 전자 주식회사 제)에 의한 동적 광산란법으로 측정했다. 또한, 각 불소계 수지의 비수계 분산체(25℃)의 점도를, 전단 속도 19.2/s에 대해 E형 점도계를 이용하여 측정했다.
- [0150] 하기 표 1에 각 불소계 수지의 비수계 분산체의 배합 처방, 얻어진 분산체에 있어서의 PTFE의 평균 입자 지름을 나타낸다. 덧붙여, 각 불소계 수지의 비수계 분산체의 칼 피셔법에 의한 수분량을 측정했는데, 400~2500 ppm의 범위인 것을 확인했다.
- [0151] [열경화성 수지 용액(혼합)의 조제]
- [0152] 얻어진 상기 각 불소계 수지의 비수계 분산체를 이용하여, 하기 표 1에 나타내는 배합 처방(변성 페놀 노볼락형 에폭시 수지: 20 질량% 톨루엔 용액, 변성 폴리아미드산수지 용액: 15 질량% N-메틸-2-피롤리돈 용액)으로 불소계 수지 함유 열경화성 수지 용액(혼합)을 조제했다.
- [0153] 각 실시예에 있어서의 혼합으로는, 하기 방법에 의해 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정을 거쳐 조제했다.
- [0154] (실시예 1a 및 1b)
- [0155] 도 1에 준거하여, 표 1의 배합 처방에 따라, 교반기(츄오리카사 제, LZB33-4 S) 부착 밀폐 탱크에, 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물을 투입하고, 교반기에 의해 액면이 고속으로 유동하는 교반회전수로 고속으로 유동시키고, 거기에 불소계 수지의 비수계 분산체를 상부에서 적하했다. 적하 때, 2액이 순간적으로 일체화하여, 적어도 육안 관찰에 의해서는 계면이 형성되어 있는 것은 확인되지 않았다. 불소계 수지의 비수계 분산체의 첨가를 끝낸 후, 탱크를 밀폐하고 교반기 부착 밀폐 탱크를, -0.095 MPa까지 감압하고, 상기와 같이 내용액이 100 회전하는 시간의 균일화를 수행했다. 균일화의 후, 교반기의 회전수를 떨어뜨리고, 밸브(11)와 밸브(16a)를 개방하여, 다이어프램 펌프(15)에 의해 밀폐 탱크 내의 혼합물을 순환시켰다. 이때, 진공도는 -0.095 MPa를 유지하도록 조제했다. 이 탈포처리를 배관(b)으로부터 밀폐 탱크로 돌아오는 내용물로부터 기포가 없어질 때까지 계속했다. 탈포처리 후, 밀폐 탱크 내를 대기압으로 되돌리고 밸브(16a)를 열어 송액 펌프(17), 압력계(18), 공경 5 μ m, 여과 면적 0.22 m²의 필터(19)로 구성되는 여과 시스템을 거쳐 다음 공정에 혼합물을 송액하는 형태로,

이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 수행했다. 실험 당일의 기압은 1030 hPa였다.

- [0156] (실시에 2a 및 2b)
- [0157] 여과 시스템을 도 2에 나타내는 상기 순환 여과를 맡는 것을 병용하여, 다음 공정에 혼합물을 송액하기 전에, 5회전의 순환 여과를 수행한 것 이외에는, 상기 실시예 1a, 1b와 같게 하여, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 수행했다.
- [0158] (실시에 3a 및 3b)
- [0159] 탈포시의 진공도를 -0.080 MPa로 한 것 이외에는, 실시예 1a, 1b와 같게 하여, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 수행했다.
- [0160] (비교예 1a 및 1b)
- [0161] 도 1에 준거하여(단, 불소계 수지의 비수계 분산체를 첨가할 때, 2액의 계면이 1분 정도 형성된 상태를 유지하면서 혼합을 수행했다.) 표 1의 배합 처방에 따라, 실시예 1과 같게 하여, 처리를 수행했다.
- [0162] (비교예 2a 및 2b)
- [0163] 탈포를 수행하지 않는 것 이외에는, 실시예 1a, 1b와 같게 하여 처리를 수행했다.
- [0164] (비교예 3a 및 3b)
- [0165] 여과를 수행하지 않는 것 이외에는, 실시예 1a, 1b와 같게 하여 처리를 수행했다.
- [0166] 상기 실시예 1a~3b 및 비교예 1a~3b에서 얻어진 열경화성 수지 용액의 혼합물을 하기 평가법에 의해 평가했다.
- [0167] 열경화성 수지 용액 혼합의 평가법:
- [0168] 실시예 1a~3b, 비교예 1a~3b에서 얻어진 열경화성 수지 용액(혼합)을 병에 채취하고, 1일 정치하여 병 바닥의 응집물 양, 이물의 존재를 하기 평가 기준으로 평가하고, 또한, 3일 정치하여 침강 분리 상태를 하기 평가 기준으로 평가하고, 추가로, 혼합물 여과 공정 시에 공경 5 μ m의 필터 통액성을, 하기 평가 기준으로 평가했다. 이들 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0169] 응집물 양, 이물의 평가 기준:
- [0170] ○: 응집물·이물 없음
- [0171] ×: 응집물이나 이물 있음
- [0172] 침강 분리의 평가 기준:
- [0173] ○: 침강 분리 없음
- [0174] ×: 침강 분리 있음
- [0175] 필터 통액성 평가 기준:
- [0176] ○: 막힘에 의한 필터 교환 거의 없음(준비량에 대해 필터 0~1회 교환)
- [0177] △: 막힘에 의한 필터 교환 있음(준비량에 대해서 통액량 1/2~1/4)
- [0178] ×: 막힘에 의해 빈번히 필터를 교환(준비량에 대해서 통액량 1/4 미만)
- [0179] [불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물의 조제]
- [0180] 성막 평가(유리 상에 1 ml로 도막을 제작하고, 150 $^{\circ}$ C, 10분 건조의 후, 막의 상태를 평가)
- [0181] 변성 페놀 노블락형 에폭시 수지는 200 $^{\circ}$ C 1시간, 변성 폴리아믹산은 350 $^{\circ}$ C 30분으로 경화시켰다.
- [0182] 경화시킨 막의 상태(부풀음·핀홀, 필름화)를 하기 평가 기준으로 평가했다. 이들 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0183] 부풀어·핀홀 평가 기준:
- [0184] ○: 부풀음·핀홀 없음

- [0185] △: 약간의 부풀음·핀홀 있음
- [0186] ×: 다수가 부풀음·핀홀 있음
- [0187] 필름화 평가 기준:
- [0188] ○: 유리로부터의 박리(필름화) 가능
- [0189] ×: 유리로부터의 박리(필름화) 불가
- [0190] (전기 특성의 평가)
- [0191] 폴리이미드 필름(두께: 25 μm)의 편측 전면에, 상기에서 얻어진 열경화성 수지 용액의 혼합물(불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물)을, 건조 후의 두께가 약 25 μm가 되도록 코터를 이용하여 균일한 두께가 되도록 도포하고, 약 120℃에서 약 10분간 건조한 후, 이것을 180℃에서 60분간 가열하여 경화시키는 것으로써, 평가 샘플을 제작했다.
- [0192] 상기에서 얻은 각 평가 샘플을 이용하여 하기에 나타내는 시험 방법에 의해, 전기 특성(비유전률과 유전정접)의 평가를 수행했다.
- [0193] 비유전률과 유전정접은, JIS C6481-1996의 시험 규격에 준하고, 벡터 네트워크 애널라이저 및 공진기를 이용하여 10 GHz에서 측정했다. 덧붙여, 변성 페놀 노볼락형 에폭시 수지 경화물(수지만)은, 비유전률 3.8, 유전정접 0.050이며, 또한, 변성 폴리아미드산경화물(수지만)은, 비유전률 3.2, 유전정접 0.020이다.
- [0194] 이들 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

원재료	원재료종	실시예						비교예					
		1a	1b	2a	2b	3a	3b	1a	1b	2a	2b	3a	3b
불소계 수지 입자*1	PTFE입자	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
불소계 첨가제*2	불소계 폴리머	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
식(0)로 나타내는 화합물*3	폴리비닐부티랄1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
우레탄 구조를 가지는 폴리머*4	우레탄계 폴리머	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
아크릴계 첨가제*5	아크릴계 폴리머												
식(0)로 나타내는 화합물*6	폴리비닐부티랄2												
비수계 용매1	톨루엔	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
비수계 용매2	N-메틸-2-피롤리돈												
혼합(개방형상시간)		<3초	<3초	<3초	<3초	<3초	<3초	1분	1분	<3초	<3초	<3초	<3초
검입률포(진공도)		-0.095MPa	-0.095MPa	-0.095MPa	-0.095MPa	-0.095MPa	-0.095MPa	-0.095MPa	-0.095MPa	없음	없음	-0.095MPa	-0.095MPa
여과		있음	있음	있음(순환)	있음(순환)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	없음
불소계 수지 함유 열경화성 수지 용액 첨가													
응집물 이물		○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○
3일간 정치 침강		○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○
필름 용액		△	△	○	○	△	△	×	×	△	△	-	-
정면 평가													
부품용 필름		○	○	○	○	△	△	○	○	×	×	○	○
유리로부터의 박리(필름화)		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
비유전률(10GHz)		3.1	2.6	3.1	2.6	3.1	2.6	3.1	2.6	-	-	불안정	불안정
유전정점(10GHz)		0.028	0.009	0.027	0.009	0.028	0.008	0.029	0.009	-	-	불안정	불안정

*1: L172IE(아사히 글라스사 제)
 *2: 포터핀트 610FM(우호성분 50질량%, 내오사사 제)
 *3: 에스펙 BL-5(세키스이 화학공업사 제)
 *4: DISPERRK-161(우호성분 30질량%, 빅크메이사 제)
 *5: DISPERRK-2001(우호성분 46질량%, 빅크메이사 제)
 *6: 에스펙 BL-1(세키스이 화학공업사 제)

[0195]

[0196]

상기 표 1의 결과로부터 분명한 것 같이, 본 발명 방법을 서포트하는 실시예 1a~3b는, 본 발명의 범위 외가 되는 비교예 1a~3b에 비하여, 혼합 공정에 있어서, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 수행하는 것에 의해, 불소계 수지의 마이크로 파우더를 혼합함에도 불구하고, 불소계 수지 함유 열경화 수지 경화물에 있어서 조대한 이물이나 기포가 거의 보이지 않고, 또한, 불소계 수지의 마이크로 파우더의 응집도 없고, 저유전율, 저유전정점을 달성하면서 배선 패턴이나 층간의 밀착성을 저해하는 이물을 억제하는 것이 가능해지는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물을 제조할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 필름 상에 응집물·이물이 존재하는 비교예 3a, 3b는, 필름 표면에 요철(凹凸)이 눈에 띄고, 비유전률과 유전정점의 값이 불안정하게 되었다.

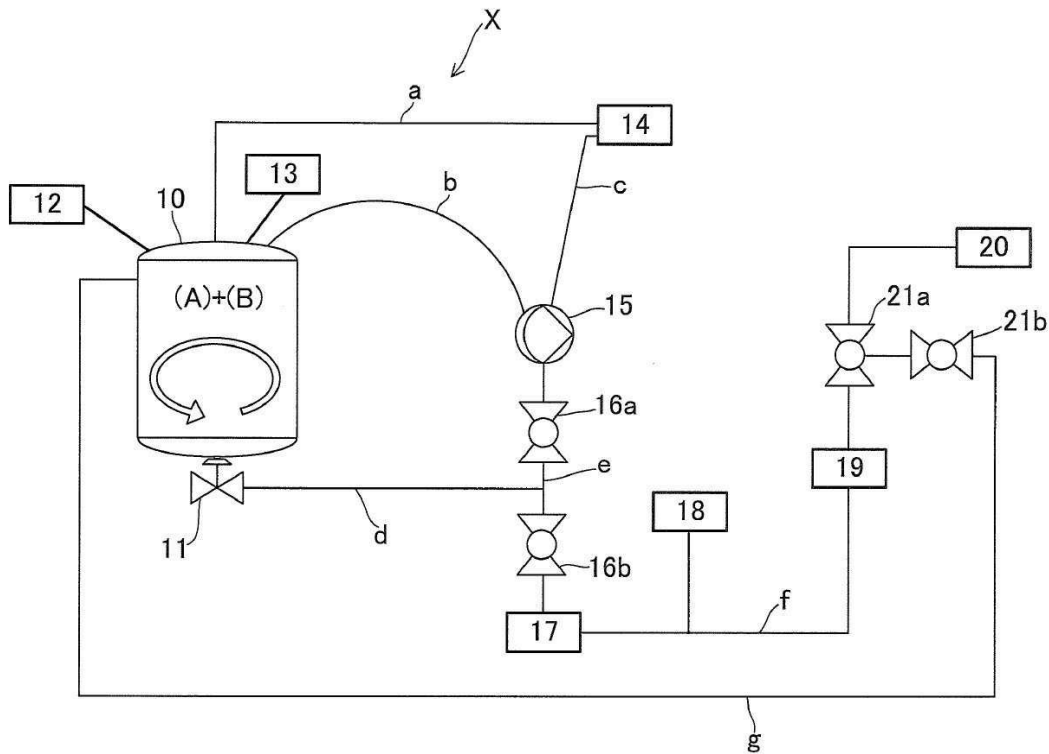
산업상 이용가능성

[0197]

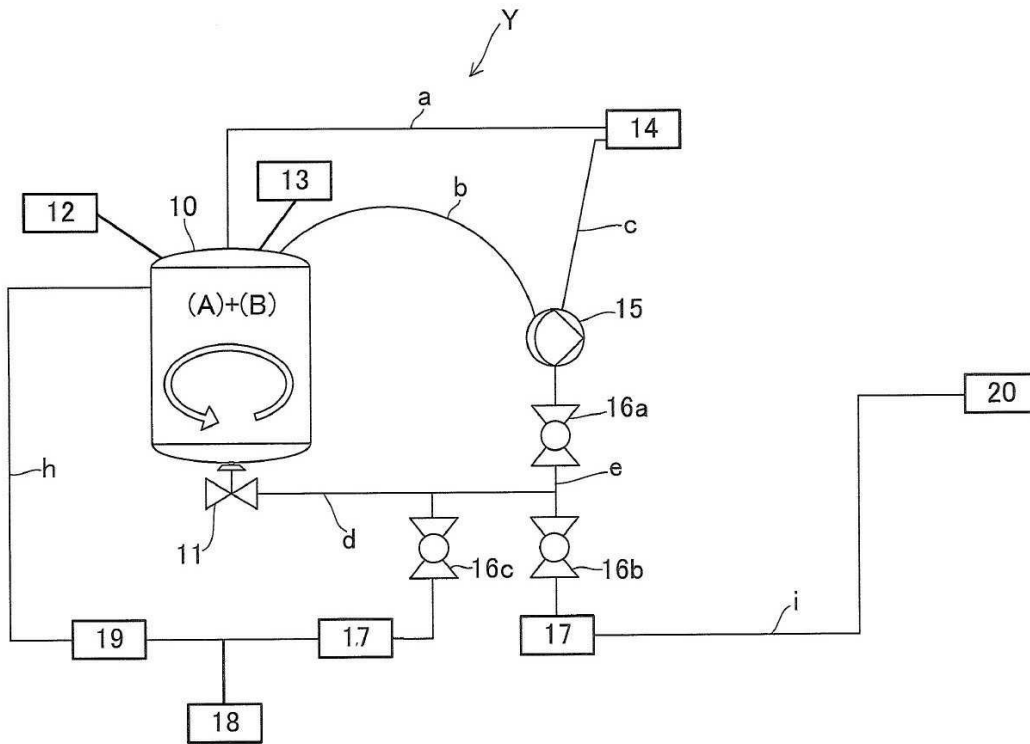
본 발명 방법은, 이물이나 기포가 다음 공정에 반입되지 않는 처리를 포함하는 공정을 거쳐 얻을 수 있는 불소계 수지 함유 열경화 수지 조성물과 그 경화물이므로, 미립자 지름이 작고 저점도, 안정성이 뛰어나며 각종 수지 재료와의 혼합 시에 불소계 수지의 마이크로 파우더가 응집하지 않고, 또한, 이물의 존재도 없고, 저유전율, 저유전정점을 달성하면서 배선 패턴이나 층간의 밀착성을 저해하는 이물을 억제하는 것이 가능해지므로, 다층 프린트 배선판의 절연층, 회로 기판용 접착제, 회로 기판용 적층판, 커버 레이 필름, 프리프레그 등에 적합하게 이용할 수 있는 것이 된다.

도면

도면1



도면2



도면3

