



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월27일

(11) 등록번호 10-2670101

(24) 등록일자 2024년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 59/40 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 59/4071 (2013.01)

B32B 15/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7013470

(22) 출원일자(국제) 2016년11월01일

심사청구일자 2021년10월06일

(85) 번역문제출일자 2018년05월11일

(65) 공개번호 10-2018-0084778

(43) 공개일자 2018년07월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/059878

(87) 국제공개번호 WO 2017/083136

국제공개일자 2017년05월18일

(30) 우선권주장

62/254,847 2015년11월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004161805 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

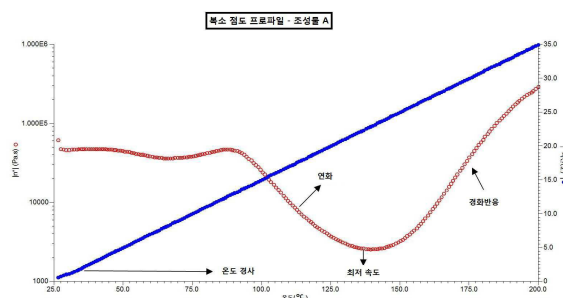
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 열경화성 수지용 활성 에스테르 경화제 화합물, 이를 포함하는 난연제 조성물 및 이로부터 제조된 물품

## (57) 요약

본 발명에서 난연제와, 열경화성 수지, 예를 들어 에폭시 수지를 경화하기 위한 경화제 화합물, 열경화성 수지, 예를 들어 에폭시 수지 및 상기 경화제를 포함하여 구성되는 조성물, 상기 경화제를 포함하여 구성되는 물품, 및 상기 경화제를 제조하는 방법이 제공된다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B32B 27/38* (2013.01)  
*C08G 59/4276* (2013.01)  
*C08G 63/6926* (2013.01)  
*C08J 5/24* (2023.05)  
*C08K 5/5313* (2013.01)  
*C08L 63/00* (2013.01)  
*C08L 67/00* (2013.01)  
*H05K 1/0326* (2013.01)  
*C08L 2201/02* (2013.01)

(72) 발명자

**레브치크, 세르게이**

미국 뉴욕 10520, 크로톤 온 허드슨 51 해리슨 스트리트

**장, 멩**

미국 뉴욕 10604, 화이트 플레인즈 아파트 12 엘렌 125 레이크 스트리트

**글루즈, 에란**

이스라엘 4532231 호드 하샤론 벤 갈마 스트리트 24

**수리아데바라, 칼리**

미국 미시건 48638, 사지노 타운쉽 콜로니 드라이브 아파트 311B 311 엔

(56) 선행기술조사문헌

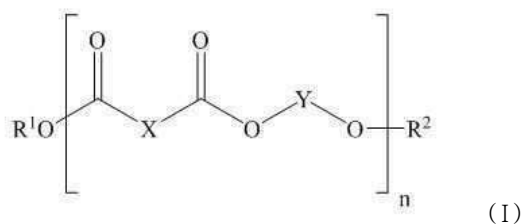
European Polymer Journal 43 (2007) 980-988\*  
W02010114279 A2  
EP02896653 A1  
EP02090618 A2  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

## 청구범위

### 청구항 1

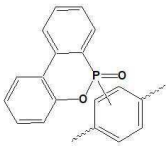
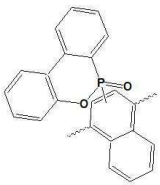
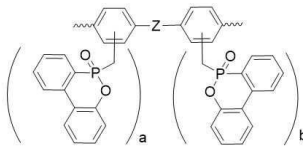
열경화성 수지와, 난연제임과 동시에 활성 에스테르 경화제인 아래 식(I)의 인-함유 방향족 폴리에스테르를 포함하여 구성되는, 에폭시 수지 조성물:

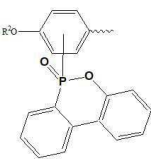
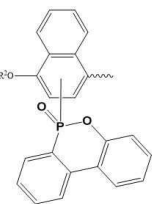


{위 식에서,

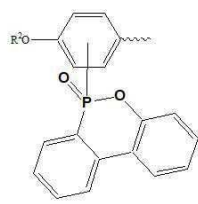
X는 6 내지 12 탄소원자를 가지며, 임의선택적으로 6 탄소원자 까지의 알킬 기 또는 알콕시 기로 치환된 방향족 탄화수소 기이거나, 또는


X는 1 내지 8 탄소원자의 2가의 선형 또는 분지형 알킬렌 기, 또는 2 내지 8 탄소원자의 2가의 선형 또는 분지형 알케닐렌 기이고,

Y는  (i), 또는  (ii), 또는  (iii)이고, 여기서 Z는 공유결합,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  및  $-\text{CH}_2-$  로 이루어진 군에서 선택되고, a는 0-2이고, b는 0-2이며, a와 b 모두가 0은 아니고, 여기서 각 Y 구조의 파형선은 식(I)에서 Y가 연결하는 산소원자에 대한 결합을 가리키고,

$\text{R}^1$ 은 1 내지 4 탄소원자의 알킬기, 페닐, 나프틸,  또는  이고, 여기서  $\text{R}^2$  는  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$  이고, 여기서  $\text{R}^3$  는 1 내지 4 탄소원자의 알킬 기, 페닐기 및 나프틸기로부터 선택되고, n 은  $\geq 1$ 임}.

### 청구항 2

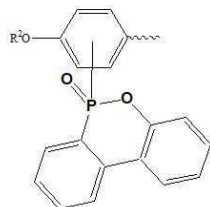


제1항에 있어서,  $\text{R}^1$  이  이고, 여기서  $\text{R}^2$  가 위에서 정의한 바와 같으며, X가 6 내지 12 탄소원자를 가지며, 임의선택적으로 6 탄소원자 까지의 알킬 기 또는 알콕시 기로 치환된, 2가 방향족 탄화수소 기인, 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,  $R^1$  이 1 내지 4 탄소원자의 알킬이고, X가 6 내지 12 탄소원자를 가지며, 임의선택적으로 6 탄소원자 까지의 알킬 기 또는 알콕시 기로 치환된, 2가 방향족 탄화수소 기인, 조성물.

### 청구항 4



제1항에 있어서,  $R^1$  이 이고, 여기서  $R^2$  는  $-C(=O)CH_3$  이고, X가 1 내지 8 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알킬렌 기, 또는 2 내지 8 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알케닐렌 기인, 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서,  $R^1$  이 1 내지 4 탄소원자의 알킬이고, X가 1 내지 8 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알킬렌 기 또는 2 내지 8 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알케닐렌 기인, 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, X가 6 내지 12 탄소원자를 가지며, 임의선택적으로 6 탄소원자 까지의 알킬 또는 알콕시 기로 치환된 2가의 방향족 탄화수소 기인, 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, X가 1 내지 8 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알킬렌 기, 또는 2 내지 8 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알케닐렌 기인, 조성물.

### 청구항 8

제1항에 있어서, n인 1 내지 100인, 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 열경화성 수지가 에폭시 수지인, 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 열경화성 수지가 할로젠-없는 에폭시 수지, 인-없는 에폭시 수지, 인-함유 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군에서 선택되는 에폭시 수지인, 조성물.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 경화제인 상기 인-함유 방향족 폴리에스테르가, 상기 열경화성 수지 100 중량부 당 10 내지 150 중량부의 양으로 존재하는, 조성물,

### 청구항 12

제1항의 조성물을 포함하여 구성되는, 코팅 포블레이션.

### 청구항 13

제1항의 조성물을 포함하여 구성되는 물품.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 무연 솔더링 용품 및 전자 디바이스에 사용될 수 있는, 물품.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 구리 호일을 더 포함하여 구성되는, 물품.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 인쇄회로기판인, 물품.

#### 청구항 17

제1항의 구성물을 포함하여 구성되는, 프리프레그.

#### 청구항 18

제1항의 구성물을 포함하여 구성되는, 라미네이트.

#### 청구항 19

제17항의 프리프레그를 포함하여 구성되는, 인쇄배선기판.

#### 청구항 20

제18항의 라미네이트를 포함하여 구성되는, 인쇄배선기판.

#### 청구항 21

제1항의 구성물을 충전재 내로 함침하여 프리프레그를 형성하는 단계, 이어서 상기 프리프레그를 상승된 온도에서 처리하여 B-스테이지로 부분 경화를 촉진하는 단계, 그 다음 상기 프리프레그 둘 이상을 상승된 압력 및 온도에서 라미네이팅하여 라미네이트를 형성하는 단계를 포함하여 구성되는, 라미네이트 제조 방법.

#### 청구항 22

제21항의 방법으로 제조된 라미네이트를 포함하여 구성되는, 인쇄회로기판.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 11월 13일자로 출원된 미국 가특허출원 제62/254,847를 우선권으로 주장한다.

[0002] 본 발명은 인쇄회로기판과 같은 전자 용품을 위한 난연제, 구체적으로 인-함유 난연제의 분야에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 열경화성 수지는 그 특성 중에서 내화학적, 기계적 강도 및 전기적 특성으로 인해 산업용 및 가정용 전자 제품에 널리 사용된다. 예를 들어, 열경화성 수지는 보호필름, 접착재료 및/또는 층간 절연 필름과 같은 절연재로서 전자제품에 사용될 수 있다. 이러한 용도에 유용하려면, 열경화성 수지는 취급이 용이하여야 하고, 특정 기계적, 열적, 전기적 절연 특성 및 수분저항 특성을 보유하여야 한다. 예를 들어, 낮은 유전정접(dielectric loss tangent)을 가지면서 충분히 낮은 유전상수(dielectric constant)를 유지하는 열경화성 수지는 특히 증가된 신호 속도 및 주파수를 필요로 하는 상황에서 전자 용품에 바람직한 특성 조합을 가질 수 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 그러나 열경화성 수지는 가연성일 수 있다. 이와 같이, 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지에 원하는 수준의 난연성을 부여하기 위해 다양한 방법들이 시도되었으며, 이러한 방법들은 할로젠-없는 난연성 화합물 또는 할로젠 함유 난연성 화합물의 사용을 수반하고 있다. 그러나 할로젠화 화합물은 현재 추가 조사가 진행되고 있으며, 이 용가능한 다양한 비-할로젠화 화합물은 허용가능한 특성을 제공하기 위하여 포물레이션하기가 곤란하다. 에폭시

수지와 같은 열경화성 수지에 바람직한 수준의 난연성과, 높은 유리 전이 온도 (Tg) 및 높은 열안정성과 같은 및 허용 가능한 특성을 제공하면서도 전자 용품에 적합한 특성의 조합을 여전히 유지하는 것이 바람직할 것이다.

### 과제의 해결 수단

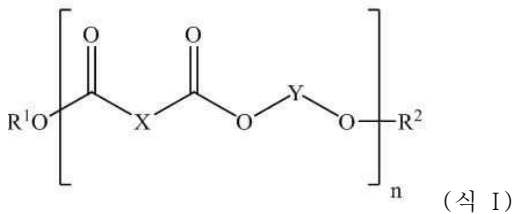
[0005] 따라서, 본 발명의 특징은 난연제 및 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지용 활성 에스테르 경화제로서 동시에 작용할 수 있는 화합물(들)을 제공하는 것이며, 경화된 에폭시 수지는 전자용품에 사용되어 높은 내열성 및 열안정성, 높은 접착력, 낮은 수분 흡수성, 낮은 유전정점을 부여함과 동시에 충분히 낮은 유전 상수를 부여할 수 있다. 수많은 인-함유 난연제가 에폭시 수지와 반응하여 고도의 극성 하이드록실기를 형성하는 것이 알려져 있다. 이러한 이유로, 경화된 제품에서 양호한 전기적 특성을 달성하기 어렵다. 또한, 공지된 대부분의 에폭시 수지용 난연제는 1관능 또는 2관능이어서, 경화된 수지의 가교밀도를 떨어뜨리며, 이는 최종적으로 감소된 유리 전이 온도로 반영된다.

[0006] 본 발명은 다관능성 경화제로서 사용되며, 경화된 제품에 매우 만족스러운 난연성, 기계적 및 전기적 특성을 부여하는 인-함유 난연제를 제공한다. 이 화합물은 인-함유 방향족 폴리에스테르이다. 이 화합물이 경화제로서 사용되면, 경화 반응중에 바람직하지 않은 하이드록실 기의 형성을 감소시키는 것이 가능하다.

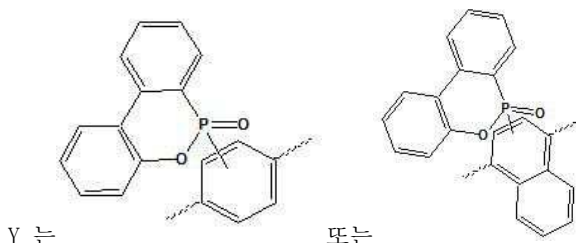
[0007] 또한, 이 경화제는 분자 당 반응성 에스테르기를 많이 가지는 다관능성 경화제로서 작용하기 때문에, 본 발명의 경화제의 사용은 에폭시 수지 경화 물품의 가교 밀도를 높일 수 있다. 그 사용 결과, 유리 전이 온도가 높아져, 그 물질은 전기 절연 재료로서 유용하다.

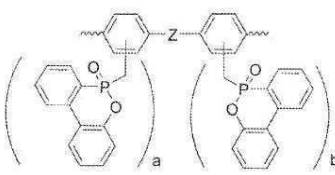
[0008] 본 발명은 또한 우수한 난연성, 기계적 및 전기적 특성을 나타내는, 상기 인-함유 난연성 다관능 경화제 화합물을 함유하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다. 하나의 비한정적인 구현예에서, "활성 에스테르 경화제 화합물"이라는 표현은 "에폭시 수지용 경화제", "에폭시 경화제", "에폭시용 경화제", "에폭시 수지 경화제" 및 "경화제" 등의 표현과 호환하여 사용할 수 있음을 이해하여야 한다.

[0009] 본 발명의 하나의 구현예에서, 하기 일반식 (I)을 가지는 화합물이 제공된다:

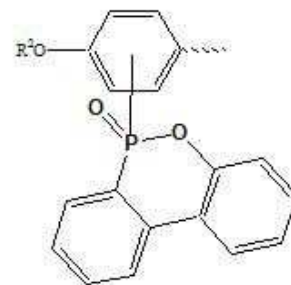


[0010] 위 식에서, X는 6 내지 약 12 탄소원자를 가지는 2가의 방향족 탄화수소 기일 수 있고, 그 비한정적인 예는 페닐렌 기, 나프탈렌 기, 바이페닐렌 기 등을 포함하며, 이러한 기는 임의선택적으로 방향족 고리에 결합된 치환기를 포함할 수 있고, 그 예를 들면 6 탄소원자 까지의 알킬 기 또는 알콕실 기가 있으며, 또는 X가 1 내지 8 탄소원자의 2가의 선형 또는 분지형 알킬렌 기, 또는 2 내지 약 8 탄소원자의 2가의 선형 또는 분지형 알케닐렌 기일 수 있으며,



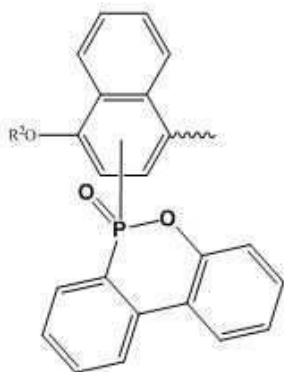
[0012] 또는  이고, 여기서 Z는 공유결합,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  및  $-\text{CH}_2-$  로 이루어진 군에서 선택되고, a는 0-2이고, b는 0-2이며, a와 b 모두가 0은 아니고, 여기서 각 Y 구조의 파형선은 일

반식 (I)에 연결하는 O 원자에 대한 결합을 가리키고;



[0014]  $R^1$  은 H, 1 내지 약 4 탄소원자의 알킬 기, 페닐, 나프틸,

또는



이고, 여기서  $R^2$  는 H 또는  $-C(=O)R^3$  이고, 여기서  $R^3$  는 1 내지 4 탄소원자의 알킬 기, 페닐기, 나프틸기 및 방향족 페닐기로부터 선택되고, 상기 방향족 페닐기는 페닐기, 오르토-크레졸기, 메타-크레졸기, 파라-크레졸기, 알파-나프톨기, 및 베타-나프톨기 중의 하나로부터 선택되며,

[0015]  $R^2$ 가 H일 경우,  $R^1$ 은 페닐 또는 나프틸이 될 수 없으며,

[0016]  $n$ 은  $\geq 1$  이다.

[0017] 본 발명의 하나의 비한정적인 구현예에서, 인-함유 난연성 다관능 경화제는 일반식(I)의 상이한 구조들의 혼합물을 포함하여 구성될 수 있으며, 예를 들어 상기 혼합물은, 일반식(I)의 구조들의 50중량% 이상, 바람직하게 70중량% 이상이 Y가 위에서 언급한 (i) 및 (ii)의 모이어티로부터 선택되고, 그 나머진 일반식(I)의 상기한 구조는 Y가 위에서 언급한 (iii)으로 부터 선택되게 한 것이다.

[0018] 본 명세서에서 설명되는 식(I)의 화합물은 난연제로도 기능하면서, 본 명세서에서 설명된 에폭시 수지의 같은 열경화성 수지를 경화하기 위한 경화제로서 기능할 수 있음을 이해하여야 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 연속 제어된 변형률(strain) 및 법선력(normal force) 조건하의 레오미터(rheometer) 내에서  $5^\circ/\text{min}$ 의 경사율 (채워진 원)에서, 실시예 9의 조성물 A를 함유하는 B-스테이지 프리프레그의 동점도(열린 원) 프로파일의 그래프이다.

도 2는 레오미터 내에서 조성물 A를 함유하는 B-스테이지에서 생긴 수지 시스템의 저장 탄성률(storage modulus) ( $G'$ -열린 원), 손실 탄성률(loss modulus) ( $G''$ -채워진 원) 및 복소 점도(complex viscosity) ( $|\eta|$  - 열린 4각)의 오버레이의 레올로지 곡선 그래프이다.

도 3은 조성물 A를 함유하는 라미네이트에 대한  $T_g$ 의 DMA( $3^\circ/\text{min}$ ) 측정 그래프이다.

도 4는 조성물 A를 함유하는 라미네이트에 대한  $T_d$ 의 TGA ( $10^\circ/\text{min}$ ) 측정 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지용 활성 에스테르 경화제 및 난연제로서 동시에 작용할 수 있는 화합물(들)에 관한 것이며, 경화된 에폭시 수지는 전자용품에 사용되어 높은 내열성 및 열안정성, 높은 접착력, 낮은 수분 흡수성, 낮은 유전정접을 부여함과 동시에 충분히 낮은 유전 상수를 부여할 수 있다.

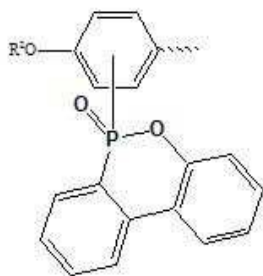
[0021] 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지용 활성 에스테르 경화제 화합물(들)로서 기능하는 상기 화합물(들)은 에폭시

수지와 반응될 때 2차 하이드록실 기와 같은 하이드록실 기를 갖지 않는 생성물을 산출하여, 에폭시 수지와 반응될 때 2차 하이드록실 기를 함유하는 생성물을 산출하는 종래의 경화 시스템의 높은 흡수성 및 비교적 높은 유전상수를 방지하는 장점이 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 화합물은 이례적으로 높은 Tg 및 우수한 열 안정성을 가져오는 고도의 가교밀도를 제공하는 다관능 경화제이다.

[0023] 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지를 경화하기 위한 경화제로서 사용될 수 있는 본 발명 화합물의 보다 구체적인 일부 구현예에서 위에서 설명한 바와 같은 일반식 (I)의 화합물이다.

[0024] 일반식 (I)의 하나의 구현예에서,  $R^1$  은 하기 일반식을 가질 수 있다:

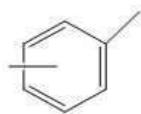


[0025]

[0026] 여기서  $R^2$  는 위에서 정의한 바와 같다. .

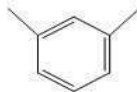
[0027] 일반식 (I)의 또 하나의 구현예에서,  $R^1$  은 1 내지 약 4 탄소원자의 알킬일 수 있으며, 보다 구체적으로 메틸 또는 에틸에서 선택될 수 있다.

[0028] 일반식 (I)의 보다 구체적인 구현예에서, X는 일반식



[0029]

을 가질 수 있으며, 보다 구체적으로

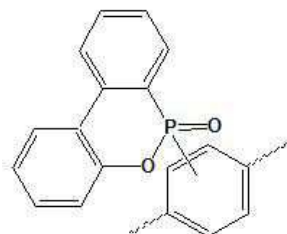


일 수 있다.

[0030] 일반식 (I)의 또 하나의 구체적인 구현예에서, X는 1 내지 8 탄소원자, 보다 구체적으로 1 내지 약 4 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알킬렌 기일 수 있으며, 보다 구체적으로 메틸렌, 에틸렌, 이소프로필렌 및 부틸렌으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0031] 위에서 설명한 일반식 (I)의 또 하나의 구체적인 구현예에서, X는 2 내지 8 탄소원자, 보다 구체적으로 2 내지 약 4 탄소원자의 2가 선형 또는 분지형 알케닐렌 기일 수 있으며, 보다 구체적으로 에텐일렌, 프로펜일렌 및 이소프로펜일렌으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

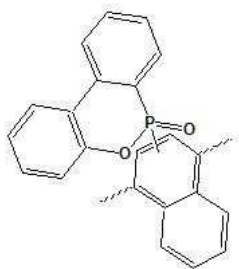
[0032] 일반식 (I)의 다른 또 하나의 구현예에서, Y는 위에서 설명한 바와 같은 하기 일반식을 가질 수 있다:



[0033]

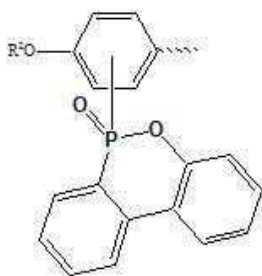


[0034] 일반식 (I)의 하나의 다른 구현예에서, Y는 하기 일반식을 가질 수 있다:



[0035]

[0036] 일반식 (I)의 하나의 구현예에서, 첨자 n의 값은 1 내지 약 100, 더 구체적으로 1 내지 약 15, 더더욱 구체적으로 1 내지 약 7일 수 있다. 하나의 비한정적인 구현예에서, n은 1일 수 있으며, R<sup>1</sup>이 하기 일반식인 것을 전제로 한다:



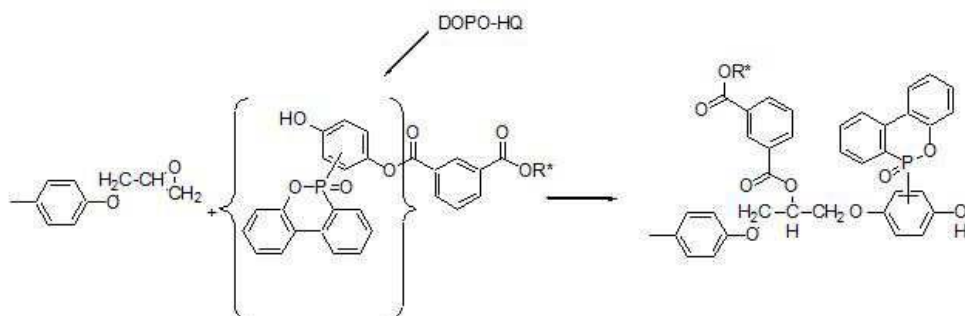
[0037]

[0038] 여기서, R<sup>2</sup>는 위에서 정의한 바와 같다.

[0039] 또 하나의 구현예에서, 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지를 경화하기 위한 경화제 화합물(예를 들어, 본 명세서에서 설명된 에폭시 수지용 활성 에스테르 경화제)로 사용될 수 있는 본발명의 화합물(들)은, 분자 당 적어도 3개의 반응성기를 가지며 이러한 기들 중 적어도 하나는 활성 에스테르기인 것과 같은 일반식 (I)의 인-함유 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로, 같은 일반식 (I)의 인-함유 화합물은 분자당 적어도 4개의 반응성기를 가지며, 활성 에스테르기의 수가 적어도 2인 것이다.

[0040] 본 명세서에서 설명되는 바와 같은 일반식 (I)의 화합물은, 예를 들어 에폭시 이외의 다른 열경화성 시스템과 사용되는 경우에, 비-반응성 첨가제로 사용될 수도 있다. 예를 들어 본원에 언급된 일반식(I)의 화합물은, 열경화성 포물레이션을 위한 상승된 온도에서 탄(char)의 절연층을 제공하는 탄화제(charring agent)로 사용될 수 있다.

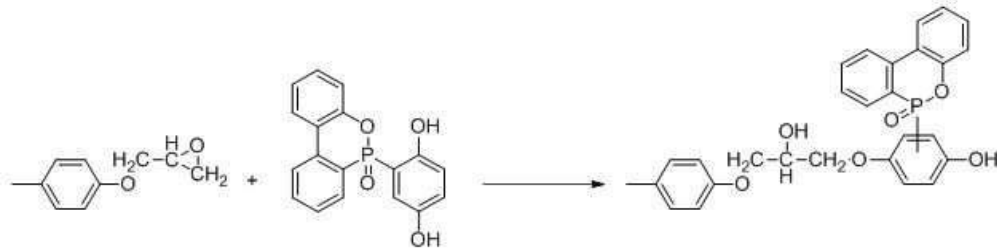
[0041] 용어 "활성 에스테르"는 다음 반응식에 따라 에폭시 기와 반응할 수 있는 방향족 에스테르를 가리킨다:



[0042]

[0043] DOPO-HQ (10-(2',5'-디하이드록시페닐)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난쓰렌-10-옥사이드)에 의한 구체적 인 경화 메카니즘. 여기서 R\* 는 12 탄소원자 까지의 알킬 또는 아릴 기임,

[0044] 이에 대비되는 종래의 에폭시 경화 반응식:



[0045]

[0046] 경화제가 다관능 경화제로 작용하기 때문에, 이로부터 경화된 물품은 고도의 경화밀도를 가지며, 그 결과 이례적으로 높은 Tg를 갖게 된다. 고도의 극성 및 열적으로 책임이 있는 (thermally liable) 하이드록실 기의 형성이 경화중에 최소화되기 때문에, 경화된 물품은 높은 열안정성 및 낮은 유전정접(dissipation factor)을 갖는다. 이 경화제는 벌크 구조를 가지기 때문에, 분자 사슬의 결정화가 방지되고, 에폭시 수지 조성물 내에서 폴리에스테르 경화제의 용해도가 매우 양호하다. EP 1 416 007 A1의 화합물에 비해, 본 발명의 화합물은 또한 우수한 난연성을 제공한다.

[0047] 본 발명의 하나의 구현예에서, 프리프레그, 라미네이트, 코팅, 성형품 및 콤포지트 제품과 같은 다양한 용도에 유용한 다양한 내발화성(ignition resistant) 화합물, 조성물 또는 포물레이션을 형성하기 위하여, 열경화성 수지와 같은 다른 성분과 일반식 (I)의 화합물(들)을 반응, 블렌딩 또는 혼합시키는 것에 의해 얻어질 수 있는 화합물, 조성물 또는 포물레이션이 제공된다.

[0048] 본 발명의 또 하나의 구현예는, (i) 일반식 (I)의 화합물(들), (ii) 에폭시 수지 또는 에폭시 수지들의 혼합물, (iii) 임의선택적으로 공-가교제(co-crosslinker), (iv), 임의선택적으로 경화 촉매, 및 (v) 임의선택적으로 루이스 산(Lewis acid)을 포함하여 구성되는 인-함유 에폭시 수지 경화성 포물레이션에 관한 것이다.

[0049] 본 발명의 다른 또 하나의 구현예에서, 경화가능한 내염성(flame-resistant) 에폭시 수지 조성물을 얻기 위하여 (i) 일반식 (I)의 화합물, (ii) 임의선택적으로, 벤즈옥사진-함유 화합물, (iii) 가교성 에폭시 수지 또는 분자당 하나 이상의 에폭시기를 가지는 둘 이상의 에폭시 수지의 블렌드, (iv) 임의선택적으로 공-가교제, 및 (v) 임의선택적으로 경화 촉매를 포함하여 구성되는, 경화가능한 내염성 에폭시 수지 조성물을 제공한다. 이러한 경화가능한 내염성 에폭시 수지 조성물은 프리프레그를 만드는데 사용될 수 있으며, 이 프리프레그는 전자 산업에 유용한 라미네이트 및 회로기판을 만드는데 사용될 수 있다. 본발명의 에폭시 수지 조성물은 소위 빌드-업 기술을 위한 수지-코팅된 구리 호일을 만들기 위하여 구리 호일과 같은 금속 호일을 코팅하는데 이용될 수도 있다.

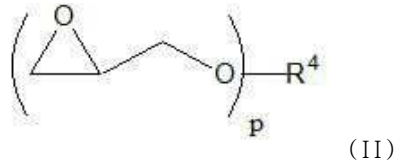
[0050] 본 명세서에서 설명된 일반식 (I)의 화합물(들) 및 그 유도체는, 또한 하이브리드 내발화성(ignition-resistant) 열경화성 조성물을 만들기 위하여 적어도 하나의 열경화성 시스템 (에폭시 및 경화제)와 조합될 수 있다.

[0051] 내발화성 에폭시 수지 조성물 (에폭시 수지 조성물)

[0052] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본원서 설명된 일반식 (I)의 화합물(들)은 하나의 구현예에서, 또는 그 조합들에서, 경화성 (가교성) 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물의 한 성분으로 사용될 수도 있다. 이러한 구현예에서, 경화성 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은 (i) 본 명세서에서 설명된 일반식(I)의 화합물(들), (ii) 할로젠-없는 에폭시수지, 인-없는 에폭시수지, 및 인-함유 에폭시수지, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것과 같은 적어도 하나의 에폭시 수지, 그 비한정적인 예는 DEN 438, DER 330 Epon 164 (DEN과 DER은 다우 케미칼 컴퍼니의 상표명임), 에폭시 관능 폴리옥사졸리돈-함유 화합물, 지환식 에폭시수지, GMA/스티렌 코폴리머, 및 DEN 438과 DOPO 수지의 반응생성물을 포함함; 그리고 임의선택적으로 (iii) 적어도 하나의 공-가교제, 그리고 임의선택적으로 하나 이상의 경화 촉매, 루이스산, 억제제, 및 벤즈옥사진-함유 화합물을 포함하여 구성된다. 본 발명의 경화성 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은 임의선택적으로 상기 성분 (ii) 이외의 또는 다른 적어도 하나의 추가적인 가교성 에폭시 수지 또는 둘 이상의 에폭시 수지의 블렌드를 함유할 수 있다. 본 발명의 경화성 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은 또한 임의선택적으로 적어도 하나의 경화 촉매 및 적어도 하나의 억제제를 함유할 수 있다. 상기한 성분들 모두는 경화성 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물을 형성하기 위하여 블렌딩 또는 혼합될 수 있다.

[0053] 본 명세서에서 설명된 일반식 (I)의 화합물(들), 에폭시 수지, 및 임의선택적으로 또하나의 공-가교제 (즉 또하나의 경화제)의 혼합물을 반응시키는 것에 의해 만들어지는, 본 발명에 의해 제조되는 경화성 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은, 전자 산업에서에서 유용한 프리프레그, 라미네이트 및 회로기판을 만드는데 이용될 수 있으며, 그리고 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물로서 위에서 설명한 바와 같은 소위 빌드-업 기술(build-up technology)을 위한 금속 호일을 코팅하는데 이용될 수 있다.

[0054] 본 발명에 이용될 수 있는 에폭시 수지는, 하나의 구현예에서, 하기 일반식 (II)을 가지는 폴리에폭사이드를 포함한다:



[0056] 위 식에서,  $R^4$  는 is 치환 or unsubstituted "p"의 결합가를 가지는 치환 또는 비치환 방향족, 지방족, 지환식 또는 복소환식 기이고, 여기서 "p"는 바람직하게 1 내지 약 8보다 작은 평균값을 갖는다. 본 발명에 유용한 폴리에폭사이드 화합물의 예는, 다음과 같은 화합물의 디글리시딜 에테르를 포함한다: 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP (1,1'-비스 (4- 하이드록실 페닐) -1- 페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 페놀 - 포름 알데히드 노볼락 수지, 페놀 - 포름알데히드 수지, 페놀 -벤즈알데히드 수지, 크레졸 - 벤즈알데히드 수지, 디사이클로펜타디엔 -페놀 수지, 디사이클로펜타디엔 - 치환 페놀 수지, 테트라메틸비페놀 및 이들의 임의의 조합.

[0057] 본 발명에 유용한 구체적인 폴리에폭사이드 화합물의 예는, 상표명 D.E.R. 330으로 다우케미칼 컴퍼니에 의해 판매되는 177과 189 사이의 에폭시 당량 (EEW)을 가지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르; 할로젠-없는 에폭시-말단 폴리옥사졸리돈 수지, 인원소-함유 화합물; 지환식 에폭시 수지; 글리시딜 메타크릴레이트 에테르와 스티렌의 코폴리머를 포함한다.

[0058] 바람직한 폴리에폭사이드 화합물은 D.E.N. 438 또는 D.E.N. 439 (Dow Chemical Company의 상표명)와 같은 에폭시 노볼락; 시바 가이거(Ciba Geigy)에서 구입할 수 있는 QUATREX 3310, 3410 및 3710과 같은 크레졸 에폭시 노볼락; TACTIX 742 (스위스 바젤 소재의, Ciba Geigy Corporation의 상표명)와 같은 트리스에폭시 화합물; 에폭시화 비스페놀 A 노볼락, 디사이클로펜타디엔 페놀 에폭시 노볼락; 테트라페놀에탄의 글리시딜 에테르; 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르; 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르; 및 하이드로퀴논의 디글리시딜 에테르를 포함한다.

[0059] 하나의 구현예에서, 특히 바람직한 에폭시 화합물은 에폭시 노볼락 수지 (에폭시 페놀 노볼락 수지와 에폭시 크레졸 노볼락 수지 모두를 망라하도록 의도된 용어인 에폭시화 노볼락 수지라고도 칭해지기도 함)이다. (에폭시 크레졸 노볼락 수지를 포함하는) 에폭시 노볼락 수지는, 예를 들어 상표명 D.E.N. (The Dow Chemical Company의 상표명), QUATREX 및 TACTIX 742 (Ciba Geigy의 상표명)으로 판매되고 있다.

[0060] 상술한 유형의 바람직한 화합물은 150-400 사이, 더 바람직하게 160-300의 에폭시 당량을 가지며, 500 이상, 더 바람직하게 700-2500 사이의 분자량을 갖는다.

[0061] 본 발명에 유용한 폴리에폭사이드는 바람직하게 브롬 원자가 실질적으로 없고(또는 전혀) 없는, 더 바람직하게 할로젠 원자가 실질적으로 (또는 전혀) 없다.

[0062] 본 발명에 유용하고, 할로젠원자가 실질적으로 없는 폴리에폭사이드의 하나의 비한정적인 예는, 적어도 둘의 에폭시 기를 함유하는 에폭시 화합물과, 3,4,5,6-디벤조-1,2-옥사포스판-2-옥사이드 (DOPO), 또는 10-(2',5'-디하이드록시페닐)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 (DOPO-HQ)과 같은 반응성 인-함유 화합물의 반응생성물과 같은 인-함유 에폭시 수지이다.

[0063] 본 발명에서 설명된 조성물들, 즉 경화성 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물, 열경화성수지 조성물 및 하이브리드 조성물에서 에폭시의 양은, 에폭시, 선택적인 임의의 인-함유 에폭시,본 명세서에서 설명된 양의 본원에 설명된 일반식 (I)의 화합물(들), 및 본 명세서에서 설명된 또는 당 분야의 기술자에게 알려진 양의 임의의 다른 성분들의 최종 포물레이션에서, 조성물의 총 인 함량이 1 중량퍼센트 내지 약 5 중량퍼센트, 더욱 특정하게는 약 2 내지 약 3.5 중량퍼센트가 되는 양이다, 따라서, 당업자는 전술한 바와 같이 최종 인 함량을 갖도록 에

폭시의 양을 상기한 다른 성분들과 비례하여 책정할 것이다.

[0064] 최종 조성물에서 이러한 인-함유 에폭시의 양은 100부의 에폭시 수지 기준으로 10 내지 90부, 바람직하게는 20 내지 80 부, 가장 바람직하게는 30 내지 50부로 다양할 수 있다.

[0065] 본 명세서에서 설명된 에폭시 수지의 양은 하나의 비한정적인 구현예에서 본 명세서에서 설명된 열가소성 수지 내의 열가소성 수지의 양, 본 명세서에서 설명된 열경화성 수지 내의 열경화성 수지의 양, 본 명세서에서 설명된 하이브리드 조성물 내의 수지들의 합계량과 동일할 수 있다.

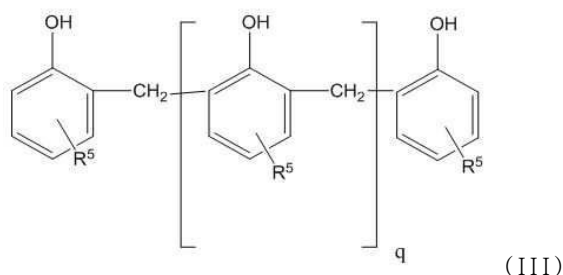
[0066] 본 명세서에서 설명된 경화성 에폭시 수지 조성물에서, 본 명세서에서 에폭시 수지를 경화하기 위한 화합물로 사용될 수 있는 본 명세서에서 설명된 일반식(I)의 화합물(들)의 효과적인 난연제 양은 특정 에폭시 수지, 사용되는 특정 화합물에 따라, 그 뿐만 아니라 당분야의 기술자에게 알려진 특정 가공 파라미터에 따라 다양할 것이다. 하나의 비한정적인 구현예에서, 에폭시 수지를 경화하기 위하여 사용될 수 있는 본 명세서에서 설명된 일반식(I)의 화합물(들)의 효과적인 난연제 양은 100부의 에폭시 수지 당 약 10 내지 약 150부, 더 특정하게는 약 30 내지 약 100부, 더욱더 특정하게는 약 50 내지 약 70부이다. 적절한 난연성을 제공하기 위하여, 본 발명의 조성물은 최종 조성물내에 1.0% P 내지 약 5% P를 함유할 수 있다. 하나의 구현예에서, 본 명세서에서 설명되는 일반식 (I)의 화합물(들)의 위에서 언급한 양들은, 본 명세서에서 설명되는 임의의 에폭시 수지 조성물, 열경화성 수지 조성물, 및 하이브리드 조성물에 사용되는 본 명세서에서 설명되는 일반식 (I)의 화합물(들)의 양일 수 있다.

[0067] 위에서 설명한 바와 같이, 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은 (i) 본 명세서에서 설명되는 일반식 (I)의 화합물(들), (ii) 적어도 하나의 가교성 에폭시 화합물, 그리고 임의선택적으로 (iii) 적어도 하나의 공-가교제, 뿐만 아니라 본 명세서에서 설명되는 다른 임의선택적인 임의의 성분들을 블렌딩하는 것에 의해 형성될 수도 있고; 또 하나의 구현예에서, 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은 (i) 본 명세서에서 설명된 일반식 (I)의 에폭시화 화합물(들), 적어도 하나의 가교성 인-함유 에폭시 화합물, 및 (iii) 적어도 하나의 공-가교제, 뿐만 아니라 본 명세서에서 설명된 다른 임의선택적인 성분들을 블렌딩하는 것에 의해 형성될 수도 있다. 인-함유 내염성 에폭시 수지 조성물은, 상기 성분(ii)의 가교성 인-함유 에폭시 화합물과 다른 적어도 하나의가교성 에폭시 수지를 함유할 수 있다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 가교성 인-함유 에폭시 화합물에서 용어 "가교성"은 당 분야의 기술자라면 알고 있는 바와 같이 2 이상의 에폭시 관능기를 가지는 인-함유 에폭시 화합물인 것을 이해하여야 한다.

[0068] 에폭시 수지가 존재하는 상기한 임의의 조성물에서, 임의의 수의 공-가교제(즉, 본 명세서에서 설명되는 일반식 (I)의 인 화합물(들)이외에)도 사용될 수 있다. 본 발명에 의한 인-함유 에폭시 화합물과 조합하여 임의선택적으로 함유될 수 있는 적합한 공-가교제는, 예를 들어 당분야의 기술자에게 알려진 바와 같은 다관능 공-가교제를 포함한다.

[0069] 공-가교제는, 예를 들어 1,500 내지 50,000 범위의 분자량과 15 퍼센트 이상의 무수물 함량을 가지는, 스티렌과 말레산 무수물의 코폴리머를 포함한다. 이러한 물질의 상업용의 예는 SMA 1000, SMA 2000, 및 SMA 3000를 포함하며, 이들은 각각 1:1, 2:1, 3:1 및 4:1의 스티렌-말레산 무수물 비를 가지며, 분자량이 6,000 내지 15,000인 것으로, Elf Atochem S.A로부터 구입할 수 있다.

[0070] 본 발명에 유용한 다른 바람직한 공-가교제는 하기 식(III)으로 표시되는 것과 같은 하이드록실-함유 화합물을 포함한다:

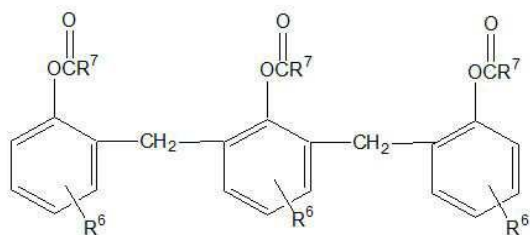


[0071]

[0072] 위 식에서 "R<sup>5</sup>" 는 수소 또는 1 내지 20, 바람직하게 1 내지 10, 더 바람직하게 1 내지 5 탄소원자를 가지는 알킬기이고, "q"는 0 내지 20, 바람직하게 1 내지 10, 더 바람직하게 2 내지 5의 정수이다.

[0073] 상기 식 (III)을 가지는 화합물의 상업적으로 구입가능한 제품의 예는, 페놀과 포름알데히드로부터 얻어지는 페놀계 수지이며 103℃의 평균 메틀러 연화점(average Mettler softening point), 150℃에서 1.2 Pas의 용융점도(melt viscosity) 및 6 내지 7의 관능도(functionality)를 가지는 PERSTORP 85.36.28를 포함한다. 또 다른 예는 SD1708 (Momentive 제품): 점도 150° C에서 2200-3800 cps, 연화점 110° C; HRJ13399 (SI Group 제품): (비중 1.20, 연화점: 90-105° C; HRJ12952 (SI Group 제품): 비중 1.25, 연화점: 97-107° C; FRJ425 (SI Group 제품): 비중 1.24, 연화점: 112-118° C; BRJ 473 리퀴드 (SI Group 제품): 비중 1.10, 브룩필드 점도: 1000-4500 cps.

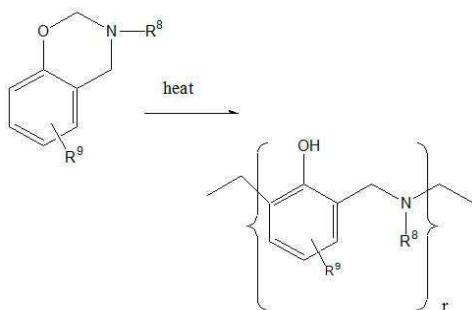
[0074] 본 명세서에서 설명된 조성물에 적합한 공-가교제의 한 예는 하기 일반식 (IV)을 가지는 활성 에스테르 페놀계 수지이다:



(IV)

[0075] 위 식에서  $R^6$  은 수소, 1 내지 10 탄소원자의 지방족 모이어티, 페닐 또는 치환된 페닐이고;  $R^7$  은 1 내지 4 탄소원자의 지방족 모이어티, 또는 페닐 또는 치환된 페닐 기이다. 이러한 유형의 경화 시스템의 상업용 예는, 일본의 DIC corporation에서 구입할 수 있는 EPICLON HPC-8000-65T가 있다.

[0077] 공-가교제로 적합한 다른 페놀 관능 물질은 가열시 적어도 2의 관능도를 가지는 페놀계 가교제를 형성하는 화합물을 포함한다. 이러한 화합물의 일부 예는 벤즈옥사진-함유 화합물이다. 가열시 페놀계 가교제를 형성하는 화합물의 예는, 하기 화학 반응식으로 도시되는 바와 같이 벤즈옥사진을 가열하여 얻어지는 페놀계 중들을 포함한다:



[0078]

[0079] 위 식에서 "r"은 1보다 크고 바람직하게 약 100,000까지 이며; " $R^8$ " 및 " $R^9$ "는 독립적으로 그리고 개별적으로 같거나 다를 수 있는 것으로 수소, 1 내지 약 10 탄소원자의 알킬기, 예를 들어 메틸, 6 내지 20 탄소원자의 방향족 기, 예를 들어 페닐, 또는 4 내지 20 탄소원자의 치환식 기, 예를 들어 사이클로헥산이다.

[0080] 상기 화합물의 예는 또한 페놀프탈레인의 벤즈옥사진, 비스페놀-A의 벤즈옥사진, 비스페놀-F의 벤즈옥사진, 페놀 노볼락의 벤즈옥사진, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 화합물과 식(III) 및/또는 (IV)의 혼합물이 본 발명에 사용될 수도 있다. Huntsman에서 구입할 수 있는 상업용 벤즈옥사진의 비한정적인 예는, 비스페놀 A 벤즈옥사진 (MT35600); 비스페놀 F 벤즈옥사진 (MT35700); 페놀프탈레인 벤즈옥사진 (MT35800); 티오디페놀 벤즈옥사진 (MT35900), 및 디사이클로펜타디엔 벤즈옥사진 (MT36000)를 포함한다.

[0081] 공-가교제가 본 발명에 사용될 때, 공-가교제는 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지를 경화하는데 필요한 화학량의 50퍼센트 보다 적은 가교량으로, 바람직하게 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지를 경화하는데 필요한 화학량의 50퍼센트 보다 적은 가교량으로, 더 바람직하게 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지를 경화하는데 필요한 화학량의 50퍼센트 보다 적은 가교량으로 존재한다.

[0082] 본 명세서에서 설명된 본 발명의 임의의 경화성 조성물은 경화 촉매를 포함하여 구성될 수 있다. 본 발명에 유



용한 적합한 경화 촉매 물질(촉매)의 예는 아민, 포스핀, 암모늄, 포스포늄, 아르조늄 또는 설포늄 모이어티를 함유하는 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 촉매는 복소환식 질소-함유 화합물이다.

- [0083] (공-가교제와 구별되는) 상기 촉매는 평균적으로 분자당 약 1 보다 많지 않은 활성 수소 모이어티를 함유하는 것이 바람직하다. 활성 수소 모이어티는 아민 기, 페놀성 하이드록실 기, 또는 카복실산 기에 결합된 수소 원자를 포함한다. 예를 들어, 촉매의 아민 및 포스핀 모이어티는 3차 아민 또는 포스핀 모이어티가 바람직하고; 암모늄 및 포스포늄 모이어티는 4차 암모늄 및 포스포늄 모이어티가 바람직하다.
- [0084] 촉매로 사용될 수 있는 바람직한 3차 아민중예, 아민 수소 모두가 하이드로카빌 라디칼, 바람직하게 지방족, 지환식 또는 방향족 라디칼과 같은 적합한 치환기로 대체된, 사슬형(open-chain) 또는 고리형 구조를 가지는 모노- 또는 폴리-아민이 있다.
- [0085] 이러한 아민의 예로, 1,8-디아자바이사이클로(5.4.0)undec-7-en (DBU), 메틸 디에탄올아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸 벤질아민, 트리페닐아민, 트리스াই클로헥실 아민, 피리딘, 퀴놀린 등이 있다. 바람직한 아민은 트리알킬, 트리스াই클로알킬 및 트리아릴 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 트리페닐아민, 트리-(2,3-디메틸사이클로헥실)아민; 알킬 디알칸올 아민, 예를 들어 메틸 디에탄올 아민; 트리알칸올아민, 예를 들어 트리에탄올아민이다. 예를 들어, 1M 농도의 수용액에서 10 보다 적은 pH를 제공하는 약한 3차 아민이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 3차 아민 촉매는 벤질디메틸아민 및 트리스-(디메틸아미노메틸)페놀이다.
- [0086] 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 복소환식 질소-함유 촉매의 예는 복소환식 2차 및 3차 아민을 포함하고, 질소-함유 촉매는 예를 들어 이미다졸, 벤즈이미다졸, 이미다졸리딘, 이미다졸린, 옥사졸, 피롤, 티아졸, 피리딘, 피라진, 모폴릴, 피리다진, 피리미딘, 피롤리딘, 피라졸, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 프탈로진, 퀴놀린, 푸린, 인다졸, 인돌, 인돌라진, 페나진, 페나르사진, 페노티아진, 피롤린, 인돌린, 피페리딘, 피페라진 및 이들의 조합들을 포함한다. 특히 바람직한 것은 알킬-치환 이미다졸; 2,5-클로로-4-에틸 이미다졸; 및 페닐-치환 이미다졸, 및 이들의 혼합물이다. 더 바람직한 것은 N-메틸이미다졸; 2-메틸이미다졸; 2-에틸-4-메틸이미다졸; 1,2-디메틸이미다졸; 2-메틸이미다졸 및 이들의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은 2-페닐이미다졸이다.
- [0087] 사용되는 경화 촉매의 양은 촉매의 분자량, 촉매의 활성도 및 중합이 진행되도록 의도된 속도에 좌우된다. 일반적으로, 경화 촉매는 수지 100부 당 0.01부(p.h.r) 내지 약 1.0 p.h.r, 더 구체적으로, 약 0.01 p.h.r. 내지 약 0.5 p.h.r, 더욱더 구체적으로 약 0.1 p.h.r. 내지 약 0.5 p.h.r의 양으로 사용된다. 본원의 하나의 구현예에서, 수지의 부는 본 명세서에서 설명된 경화성 에폭시 수지의 부, 즉 촉매를 제외한 경화성 조성물의 총량(에폭시 + 본 명세서에서 설명된 일반식 (I)의 화합물(들) 및 경화촉매 이외에 존재하는 임의의 다른 성분들의 총그램이 100% 이면, 이를 100그램 취하는 것은 수지의 100 부와 같음)에 관한 것이고; 촉매는 이러한 총 중량 100 부에 대해 상기한 범위로 첨가된다. .
- [0088] 루이스산은 본 명세서에서 설명된 본 발명의 임의의 경화성 에폭시 수지 조성물에 사용되는 것이 바람직하며, 특히 촉매가 복소환식 질소-함유 화합물일 때 특히 바람직하다.
- [0089] 본 발명에 유용한 루이스산은 예를 들어 아연, 주석, 티타늄, 코발트, 망간, 철, 규소, 알루미늄, 및 붕소의 할라이드, 옥사이드, 하이드록사이드 및 알콕사이드; 붕소의 루이스산, 예를 들어 붕산, 메타붕산의 무수물, 임의선택적으로 치환된 보록신 (예컨데 트리메톡시보록신), 임의선택적으로 치환된 붕소의 산화물, 알킬 보레이트, 할로겐화 붕소, 할로겐화 아연 (예컨데 염소화 아연) ; 비교적 약한 짝염기를 가지는 경향이 있는 다른 루이스산 중의 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 루이스산은 붕소의 루이스산, 또는 붕소 루이스산의 무수물, 예를 들어 붕산, 메타붕산, 임의선택적으로 치환된 보록신 (예컨데, 트리메톡시 보록신, 트리메틸 보록신 또는 트리에틸 보록신), 임의선택적으로 치환된 붕소의 산화물, 또는 알킬 보레이트가 바람직하다. 가장 바람직한 루이스산은 붕산이다. 이러한 루이스산은 위에서 설명한 복소환식 질소-함유 화합물과 조합되어 에폭시 수지를 경화하는데 매우 효과적이다.
- [0090] 루이스 산과 아민은 경화 촉매 조합을 만들기 위하여 포물레이션내로 혼입하기 전에 또는 현장에서 촉매와 혼합하는 것에 의해 조합될 수 있다.
- [0091] 사용되는 루이스산의 양은 바람직하게 복소환식 질소 화합물의 몰 당 루이스산 0.1몰 이상, 더 바람직하게 복소환식 질소 화합물의 몰 당 루이스산 0.3몰 이상이다.
- [0092] 본 발명의 경화성 조성물은 임의선택적으로 붕산 및/또는 말레산을 경화억제제로 함유할 수도 있다. 이 경우, 경화제는 폴리아민 또는 폴리아미드가 바람직하다. 경화 억제제의 양은 당분야의 기술자에게 잘 알려져 있다.

- [0093] 본 발명의 경화성 조성물은 또한 임의선택적으로 하나 이상의 추가적인 난연 첨가제를 함유할 수 있으며, 그 예는 적인(red phosphorus), 캡슐화된 적인 또는 액체 또는 고체 인-함유 화합물, 예를 들어 Clariant GmbH 제품인 "EXOLIT OP 930", EXOLIT OP 910, Clariant GmbH 제품인 "EXOLIT 700"과 같은 암모늄 폴리포스페이트, 포스파이트, 또는 포스포젠; 질소-함유 난연제 및/또는협력제(synergists), 예를 들어 멜라민, 멜렘, 시아누르산, 이소시아누르산 및 이러한 질소-함유 화합물의 유도제; 할로겐화 난연제 및 할로겐화 에폭시 수지 (특히 브롬화 에폭시 수지); 협력작용의(synergistic) 인-할로겐-함유 화합물 또는 유기산의 염을 함유하는 화합물;  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ , 알루미늄 트리하이드록사이드 및 마그네슘 하이드록사이드와 같은 무기 금속 하이드레이트, 예를 들어 독일의 Martinswerke GmbH 제품인 "ZEROGEN 30", 더 바람직하게 알루미늄 트리하이드록사이드, 예를 들어 독일의 Martinswerke GmbH 제품인 "MARTINAL TS-610"; 붕소-함유 화합물; 안티몬-함유 화합물; 실리카 및 이들의 조합들을 포함한다.
- [0094] 인을 함유하는 추가적인 난연제가 본 발명의 조성물에 존재하는 경우, 인-함유 난연제는 에폭시 수지 조성물의 총 인함량이 0.2 중량퍼센트 내지 5 중량 퍼센트가 되게 하는 양으로 함유되는 것이 바람직하다.
- [0095] 또한 임의선택적으로, 본 발명의 경화성 조성물은 일반적으로 통상적인 유형의 다른 첨가제를 함유할 수 있으며, 그 예는 안정화제, 다른 유기 또는 무기 첨가제, 안료, 습윤제, 유동개질제, 자외선 블로커(UV light blocker), 및 형광 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제들은 0 내지 5 중량퍼센트의 양, 바람직하게 3 중량퍼센트 보다 적은 양으로 함유될 수 있다.
- [0096] 내염성 에폭시 수지는 브롬 원자가 없는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 할로겐 원자가 없는 것이다.
- [0097] 위에서 설명한 조성물들은 코팅 포몰레이션, 인캡슐레이션, 컴포지트, 접착제, 몰딩, 본딩 시이트, 및 라미네이트 플레이트를 만드는데 유용하다. 본 발명의 조성물들은 인장성형(pultrusion), 몰딩, 인캡슐레이션, 또는 코팅과 같은 업계에서 잘 알려진 기술에 의해 컴포지트 재료를 만드는데 이용될 수 있다. 실제로, 코팅 포몰레이션은 (i) 본원에 설명된 일반식 (I)의 화합물(들) (ii) 고체 에폭시 수지, 및 (iii) 아민 또는 페놀계 하드너(hardener)와 같은 하드너를 포함하여 구성될 수 있다. 하드너의 양은 당 분야의 기술자에게 잘 알려져 있다.
- [0098] 본 발명은 업계에 잘 알려진 기술로 B-스테이지 프리프레그, 라미네이트, 본딩 시이트, 및 수지-코팅된 구리 호일을 만드는데 특히 유용하다.
- [0099] 내발화성 열경화성 조성물 (열경화성 조성물)
- [0100] 본 발명의 또 하나의 구현예에서, 본 명세서에서 설명된 일반식(I)의 화합물(들)은 인-함유 내발화성 열경화성 조성물을 만드는데 이용되며, 비한정적인 예를 들어 여기서 열경화성 폴리머는 에폭시에 추가로 첨가된 것 또는 에폭시 이외의 것이다.
- [0101] 할로겐-없는 내발화성 열경화성 조성물은 (i) 본 명세서에서 설명된 일반식 (I)의 화합물(들)을 (ii) 적어도 하나의 열경화성 시스템과 블렌딩하는 것에 의해 얻어질 수 있다. 열경화성 시스템의 예는 에폭시, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트, 벤즈옥사진 고리-함유 화합물, 이중 또는 삼중 결합을 갖는 불포화 수지 시스템, 폴리시아네이트 에스테르, 비스말레이미드, 트리아진, 비스말레이미드 및 이들의 혼합물들이 있다.
- [0102] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물 또는 하이브리드 조성물에 대하여 본 명세서에서 설명된 임의의 성분들을 함유할 수 있고 또는 이러한 성분들을 본 명세서에서 설명된 양의 범위로 함유할 수 있으며, 마찬가지로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 임의의 성분들 및 이러한 성분들의 본 명세서에서 설명된 양의 범위는 본 발명의 에폭시 조성물 또는 하이브리드 조성물에 사용될 수 있다.
- [0103] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 명세서에서 설명된 임의의 조성물(들)을 함유하는 물품을 제공한다. 하나의 구현예에서 상기 물품은 납-없는 솔더링 용품 및 전자 디바이스, 예를 들어 인쇄회로기판 용품에 이용될 수 있다. 구체적으로, 상기 물품은 프리프레그 및/또는 라미네이트일 수 있다. 하나의 구체적인 구현예에서, 본 명세서에서 설명되는 임의의 하나 이상의 조성물을 함유하는 라미네이트 및/또는 프리프레그가 제공된다. 하나의 다른 구현예에서, (미경화, 부분경화 또는 완전 경화된)하나 이상의 프리프레그(들) 및/또는 라미네이트를 포함하여 구성되는 인쇄회로기판, 임의선택적으로 다층 인쇄회로기판이 제공되며, 여기서 상기 프리프레그(들) 및/또는 라미네이트는 본 명세서에서 설명된 임의의 하나 이상의 조성물을 포함하여 구성된다. 하나의 구현예에서, 프리프레그 및/또는 라미네이트를 포함하여 구성되는 인쇄회로기판이 제공되며, 여기서 상기 프리프레그 및/또는 라미네이트는 본 명세서에서 설명되는 조성물들 중 어느 하나를 포함하여 구성된다.

[0104] 여기서 사용된 부분 경화는 임의 수준의 경화, 부족한 완전경화를 포함하며, 특정 재료 및 제조 조건뿐만 아니라, 원하는 최종 용도에 따라 광범위하게 변할 것이다. 하나의 구체적인 구현예에서, 본 발명의 물품은 구리 호일을 더 포함하여 구성될 수 있다. 하나의 구현예에서, 본 발명의 물품은 인쇄회로기판을 포함하여 구성될 수 있다. 하나의 구현예에서, 본 발명의 프리프레그 및/또는 라미네이트를 포함하여 구성되는 FR-4 라미네이트가 제공된다. 더 구체적인 구현예에서, FR-4 라미네이트를 포함하여 구성되는 인쇄회로기판이 제공되며, 여기서 FR-4 라미네이트는 본 발명의 프리프레그 또는 라미네이트를 포함하여 구성된다.

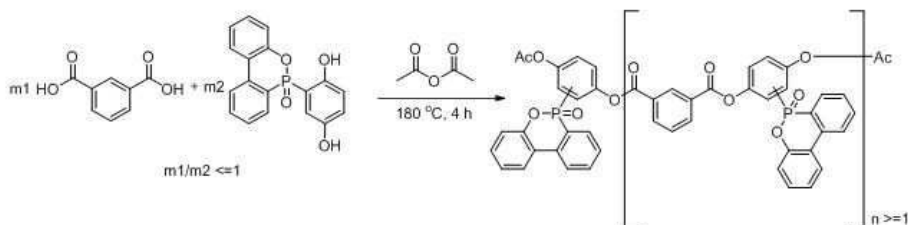
[0105] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 명세서에서 설명되는 임의의 조성물을 함유하는 라미네이트를 제조하는 방법이 제공되며, 이 방법은 각 조성물을 충전제, 예를 유리섬유 매트 내로 함침시켜 프리프레그를 형성하는 단계, 이어서 상기 프리프레그를 B-스테이지로 부분 경화를 촉진시키기 위하여 상승된 온도 및/또는 압력에서 가공하는 단계, 그 다음 상기 프리프레그 둘 이상을 라미네이팅하여 라미네이트를 형성하는 단계를 포함하여 구성된다. 하나의 구현예에서, 상기 라미네이트 및/또는 프리프레그는 본 명세서에서 설명된 용품, 예를 들어 인쇄회로기판에 이용될 수 있다.

[0106] 본 명세서에서 설명되는 임의의 조성물은 라미네이트 특성과 열안정성의 양호한 발란스를 갖는, 예를 들어 높은  $T_g$  (즉 130℃ 이상),  $T_d$  330℃ 이상,  $t_{288}$  5분 이상, 난연등급 V-0, 양호한 터프니스(toughness), 및 구리 호일에 대한 양호한 접착성 중의 하나 이상을 갖는 프리프레그 및/또는 라미네이트를 제조하는데 유용하다는 것이 제공된다. 최근에 업계는 기존의 주석-납 솔더 보다 높은 온도에서 녹는 무연 솔더로 바꾸고 있기 때문에,  $T_d$ 가 가장 중요한 요소 중 하나가 되었다.

[0107] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 명세서에서 설명된 조성물들은 다른 용품, 예를 들어 전자 소자용 인캡슐란트, 보호 코팅, 구조 접착제, 구조 및/또는 장식 컴포지트 재료에, 특정 용도에 필요하다고 판단되는 양으로 사용될 수 있다.

[0108] 또 하나의 다른 구현예에서, 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지용 활성 에스테르 경화제를 제조하기 위한 방법이 제공된다.

[0109] 본 발명의 하나의 비한정적인 구현예에서, 본 명세서에서 설명된 일반식(I)의 화합물(들)의 활성 에스테르 경화제를 제조하는 방법은 다음의 일반 반응식을 포함하여 구성될 수 있다:



[0110]

[0111] 여기서 A는 아세틸 모이어티이다.

[0112] 이 반응은 추가 용매를 사용할 필요가 없다. 무수 아세트산은 용매이면서 시약이다. 이는 DPOPO-HQ에 대해 1 내지 10 몰 과량, 가장 바람직하게는 2 내지 5 몰 과량으로 사용된다. 반응은 170 내지 260℃, 가장 바람직하게는 190 내지 200℃에서, 1 내지 16 시간, 가장 바람직하게는 5 내지 8 시간 동안 수행된다.

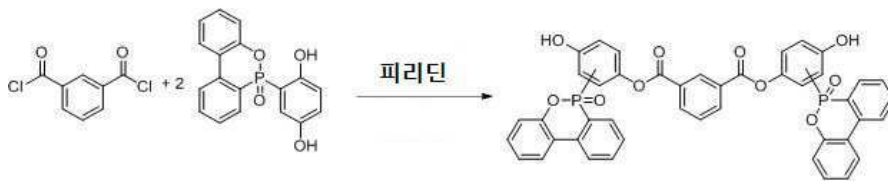
[0113] 열경화성 수지용 활성 에스테르 경화제를 제조하는 다른 비한정적인 구현예들이 아래의 실시예들에 설명되어 있다.

[0114] 본 발명은 특정 구현예를 참조하여 설명되었지만, 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변경을 만들어 낼 수 있고, 등가물이 그 구성 요소로 대체 될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 필수적인 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명의 교시에 특정 상황 또는 재료를 적용시키도록 많은 수정이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 고려된 최선의 모드로서 개시된 특정 구현들에 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부된 청구항들의 범위 내에 있는 모든 구현들을 포함하는 것임을 이해하여야 한다.

[0115] **실시예**



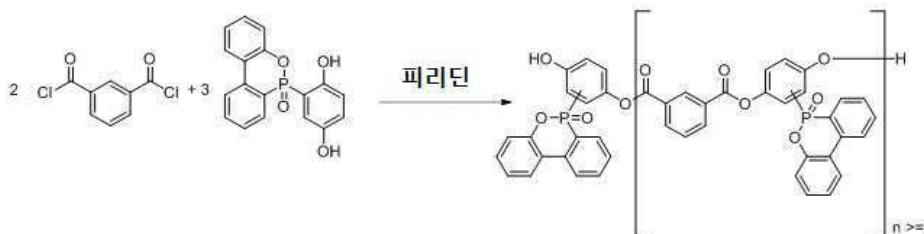
[0116] 실시예 1: DOPO-HQ의 디-이소프탈로일-에스테르의 합성



[0117]

[0118] DOPO-HQ (3.2 g, 10 mmol) 및 피리딘 (0.8 g, 10 mmol)을 50 mL의 아세톤/디옥산 내에서 함께 혼합하였다. 20 mL의 아세톤 내의 이소프탈로일 디클로라이드 (1.0 g, 5 mmol)을 적하하여 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 환류 온도로 가열하여, 균질 용액을 형성하였다. 4시간후, 용매를 진공하에 제거하였다. 남겨진 백색 고체를 물로 세척하고 진공하에 건조하였다. 최종 생성물은 백색 고체이었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ , ppm)  $\delta$  8.69-6.90 (m, 26H).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz, 아세톤- $d_6$ , ppm)  $\delta$  28. HPLC는 DOPO-HQ의 디-이소프탈로일-에스테르 74%, 다른 고급 올리고머 18%, 저분자량 화합물 8%를 나타내었다.

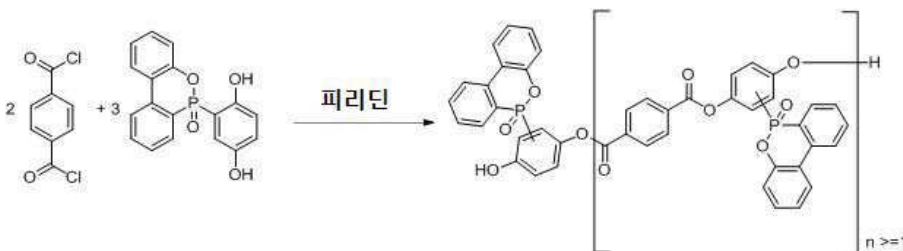
[0119] 실시예 2: DOPO-HQ-이소프탈로일-에스테르 올리고머의 합성



[0120]

[0121] DOPO-HQ-이소프탈로일-에스테르 (펜타머 혼합물): DOPO-HQ (71.9 g, 221.6 mmol) 및 피리딘 (25 mL, 310.5 mmol)을 200 mL의 클로로포름 내에서 함께 혼합하였다. 50 mL의 f 클로로포름 내의 이소프탈로일 디클로라이드 (30.0 g, 147.8 mmol)를 적하하여 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 환류 온도로 가열하여 균질 용액을 형성하였다. 3시간 후, 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 0.5 M HCl 수용액 및 포화 염수로 세척하였다. 유기 층을 수집하여 황산나트륨 상에서 건조하였다. 용매는 진공 하에 제거되었다. 최종 생성물은 백색 고체이었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 클로로포름- $d$ , ppm)  $\delta$  9.00-6.78 (다중 H).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz, 클로로포름- $d$ , ppm)  $\delta$  32.5-34, 다중 피크 18-19. HPLC는 트라이머 12%, 펜타머 17%, 헵타머 및 기타 고급 올리고머 66%를 나타내었다.

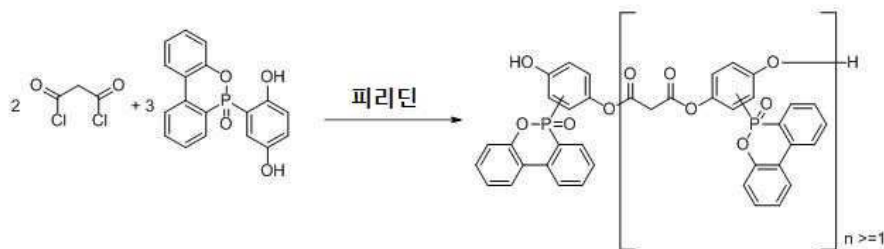
[0122] 실시예 3: DOPO-HQ-테레프탈로일-에스테르 올리고머의 합성



[0123]

[0124] DOPO-HQ (4.8 g, 15.0 mmol) 및 피리딘 (2.0 mL, 24.6 mmol)을 50 mL의 클로로포름 내에서 함께 혼합하였다. 20 mL의 클로로포름 내의 테레프탈로일 디클로라이드 (2.0 g, 9.8 mmol)를 적하하여 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 환류 온도로 3시간 동안 가열하였다. 불용성 고체를 여과하여 제거하고, 용액을 0.5 M HCl 수용액과 포화 염수로 세척하였다. 유기층을 수집하여 황산 나트륨 상에서 건조하였다. 용매는 진공하에 제거되었다. 최종 생성물은 백색 고체이었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 클로로포름- $d$ , ppm)  $\delta$  9.00-6.78 (다중 H).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz, 클로로포름- $d$ , ppm)  $\delta$  32.5-34, 18-19. HPLC는 트라이머 7.2%, 펜타머 29%, 헵타머 및 다른 고급 올리고머 60%를 나타내었다.

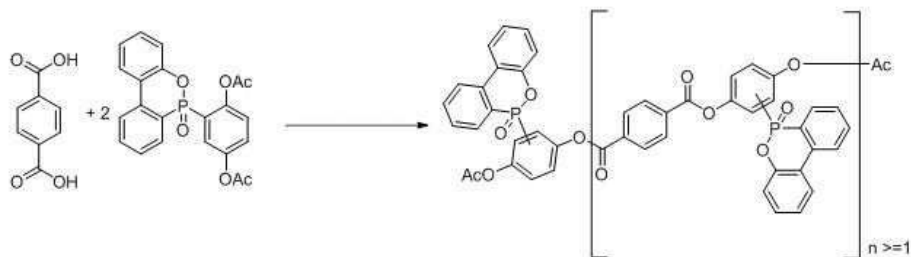
[0125] 실시예 4: DOPO-HQ-말로닐-에스테르 올리고머의 합성



[0126]

[0127] DOPO-HQ-말로닐-에스테르: DOPO-HQ (6.9 g, 21.3 mmol)과 피리딘 (2.5 mL, 28.4 mmol)을 50 mL의 클로로포름 내에서 함께 혼합하였다. 20mL의 클로로포름 내의 말로닐 디클로라이드 (2.0 g, 14.2 mmol)를 적하하여 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 환류 온도에서 6시간 동안 가열하였다. 불용성 고체를 여과하여 제거하고, 암갈색 용액을 0.5 M HCl 수용액과 염수로 세척하였다. 유기층을 수집하여 황산나트륨 상에서 건조하였다. 용매는 진공하에 제거되었다. 최종 생성물은 황색 포움(yellow foam)이었다. <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, 클로로포름-*d*, ppm) δ 32-33, 20. HPLC는 트라이머 27%, 펜타머 14%, 헵타머 및 다른 고급 올리고머 47%를 나타내었다.

[0128] 실시예 5: DOPO-HQ-테레프탈로일-에스테르 올리고머의 합성



[0129]

[0130] 기계식 교반기와 질소유입구가 장치된 100 ml 4-구 플라스크에 DOPO-HQ-디아세테이트 (10 g, 0.0245 mol)를 투입하고, 반응 내용물을 교반하면서 170℃로 가열하여 완전 용융시켰다. 테레프탈산 (2.03 g, 0.012 mol)을 첨가하였고, 그 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 다음, 온도를 190℃로 승온시키고 1.5 시간 동안 가열하였다. 반응이 계속되면서 혼합물은 점성이 더 높게 되었다. 전체 반응동안, 강한 질소의 흐름을 반응 혼합물 위에서 플라스크를 통과시켜, 형성된 아세트산을 반응구역에서 추출하였다. 얻어진 매우 끈적끈적한 뜨거운 액체를 신속하게 알루미늄 판위에 부어 플라스크 내에서 고화되는 것을 방지하였다. 고상의 밝은 갈색 생성물이 정량 수율로 수득되었다. 이 생성물은 식(I)의 인-함유 올리고머성 폴리프탈레이트로 구성되었다. 이 생성물은 7.6% DOPO-HQ-모노아세테이트 및 DOPO-HQ-아세테이트-테레프탈레이트, 13% 미반응 DOPO-HQ-디아세테이트 및 주성분이 트라이머, 펜타머 및 헵타머인 74%의 올리고머(HPLC 면적%)를 함유하였다.

[0131] 이 생성물은 7.2 중량%의 인을 함유하였다. 그 조성물을 LC-MS로 확인하였다 (표 1). LC-MS 분석은 PDA 200-450nm UV 검출기가 장치된 Dionex, UHPLC, Ultimate 3000에서 수행하였다. 사용된 컬럼은 Phenomenex, Kinetex, Phenyl-Hexyl 100A, 250x4.6nm, 5 μ이었다.

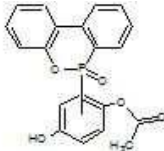
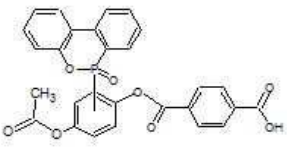
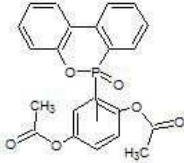
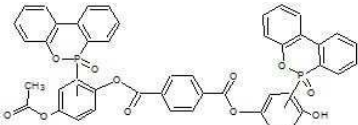
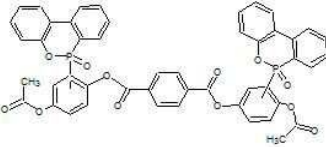
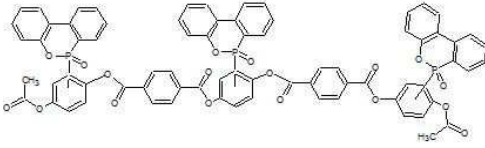
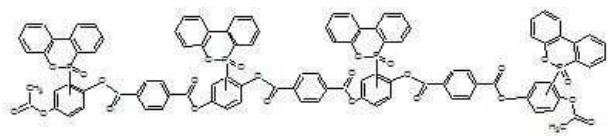
[0132] LC-MS 조건: 0.7ml/분, λ=210nm, 용리액(Eluent) A-물 0.055 FA. 용리액 B-ACN 0.05% FA.

[0133]	시간 (분)	용리액 A%	용리액 B%
[0134]	0	90	10
[0135]	3	90	10
[0136]	30	10	90
[0137]	35	10	90
[0138]	37	90	10

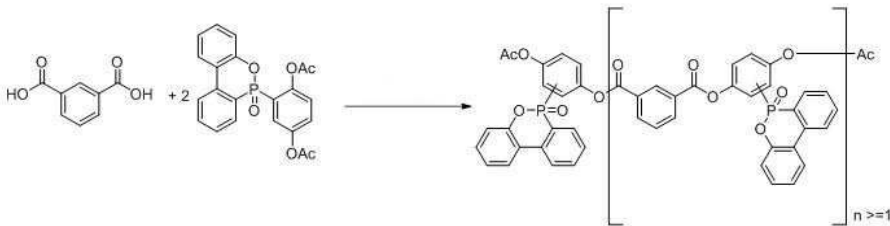
[0139] 40 90 10

표 1

[0140]

실시예 5의 LC/MS (Q-TOF ESI <sup>+</sup> ) 크로마토그래피 피크의 해석			
체류시간 (분)	면적 %	Mw	화학 구조
1.02	0.06	366.066	
1.28	4.8	514.082	
1.35	9.6	408.076	
3.35	2.4	820.126	
4.60 5.40	47.7	862.137	 의 이성체들
7.70	17.8	1316.198	
10.10	7.4	1770.258	

[0141] 실시예 6: DOPO-HQ-이소프탈로일-에스테르 올리고머의 합성

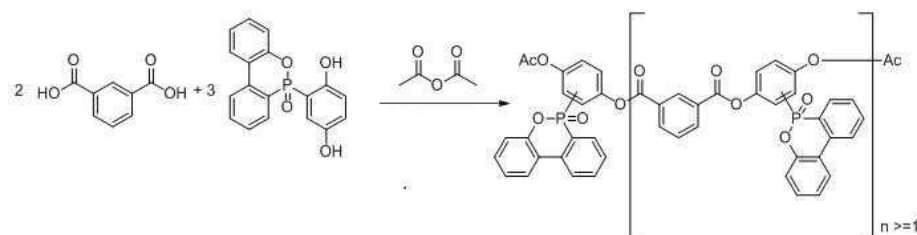


[0142]

[0143] 기계식 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 250 ml 4-구 플라스크에 DOPO-HQ-디아세테이트 (100g, 0.245

mol)를 투입하고, 반응 내용물을 교반하면서 170℃로 가열하여 완전 용융시켰다. 질소는 전체 프로세스 동안 플라스크를 통과하였다. 이소프탈산 (20.34g, 012 mol)을 첨가하고, 얻어진 반응 혼합물을 190℃에서 추가 1시간 동안 그리고 200℃에서 3시간 동안 가열하였다. 이 시점에서 진공을 가하여 형성된 아세트산을 반응영역으로부터 더 효과적으로 제거하고, 중축합을 가속하였다. 혼합물은 더 점성이 높아졌다. 진공을 증점을 향하여 30mmHg에서 1mmHg로 점증적으로 증가시켰다. 그 결과 얻어진 점성이 매우 높은 생성물을 알루미늄 판 위에 부었다. 고화가 순식간에 발생하였다. 생성물은 식(1)의 인-함유 올리고머성 폴리프탈레이트로 구성되었다. 최종 생성물을 분쇄하여 137℃에서 진공하에 건조하여 잔류 아세트산을 제거하였다. TGA: 1% 299℃, 5% 322℃, 10% 374℃. 생성물은 인 함량이 7.2 중량%이었으며, MEK (메틸 에틸 케톤)에 완전 용해되었다.

[0144] 실시예 7: DOPO-HQ-이소프탈로일-에스테르 올리고머의 합성



[0145]

[0146] 기계식 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 1L 4-구 플라스크에 DOPO-HQ (293.9g, 0.9mol) 및 무수 아세트산(367.2g, 3.6mol)을 투입하였다. 초기 슬러리는 140℃에서 30분 후에 맑았으며, 이 용액을 환류하에 추가 2시간 동안 더 가열하였다. DOPO-HQ-디아세테이트의 형성은 HPLC 분석으로 확인하였다. 다음, 이소프탈산(100g, 0.6mol)을 첨가하고, 반응혼합물을 200℃로 가열하였다. 이 시점에서, 진공을 가하여 반응구역으로부터 과잉의 무수 아세트산 및 형성된 아세트산 모두를 효과적으로 제거하고, 중축합을 가속하였다. 온도를 3시간에 걸쳐 250℃로 점증적으로 승온하였다. 이 기간 동안에 진공을 증점을 향하여 30mbar에서 1mbar로 점증적으로 증가시켰다. 그 결과 얻어진 매우 높은 점성의 액체 생성물을 알루미늄 판 위에 부었다. 고화는 생성물을 냉각하자마자 순식간에 발생하였다. 최종 고체 생성물은 정량 수율로 수득되었으며, 밝은 갈색을 띠었고, 3.3% DOPO-HQ-모노아세테이트 및 DOPO-HQ-아세테이트-이소프탈레이트, 13% 미반응 DOPO-HQ-디아세테이트, 주성분이 트라이머, 펜타머 및 헵타머인 83.1% 올리고머 (HPLC 면적%)를 함유하였다. 생성물의 구성성분들 대부분이 LC-MS로 확인되었다 (표 2). 생성물 중 인 함량은 6.8%이었다. 진공하에 건조된 생성물 내의 아세트산의 총 함량은 약 0.25%이었다 (GC 헤드스페이스). 이 생성물은 MEK에서 우수한 용해도를 나타냈다. 실시예 7의 DOPO-HQ 이소프탈레이트 올리고머의 60% 까지 55℃에서 MEK에 용해되었다. 실온으로 냉각시 침전은 관찰되지 않았다.

[0147] 실시예 8: 아세트산 칼륨 촉매를 사용한 DOPO-HQ-이소프탈로일-에스테르 올리고머의 합성

[0148] 아세트산 칼륨 또는 나트륨과 같은 촉매를 사용하여 촉매를 사용하지 않은 것과 동일한 결과를 더 마일드한 조건을 이용하여 달성할 수 있었다.



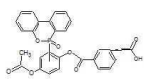


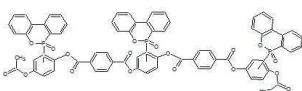
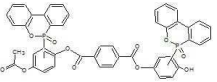

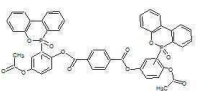
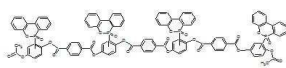
[0149] 기계식 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 1L 4-구 플라스크에 DOPO-HQ (293.9g, 0.9mol) 및 무수 아세트산(367.2g, 3.6mol)을 투입하였다. 초기 슬러리는 140℃에서 30분 후에 맑았으며, 이 용액을 환류하에 추가 2시간 동안 더 가열하였다. 다음, 이소프탈산(100g, 0.6mol)과 0.04g의 아세트산 칼륨을 첨가하고, 반응혼합물을 220℃로 가열하였다. 이 시점에서, 진공을 가하여 반응구역으로부터 과잉의 무수 아세트산 및 형성된 아세트산 모두를 효과적으로 제거하고, 중축합을 가속하였다. 온도를 230℃로 승온하였다. 이 기간 동안에 진공은 30 mbar였다. 그 결과 얻어진 매우 높은 점성의 액체 생성물을 알루미늄 판 위에 부었다. 최종 고체 생성물은 정량 수율로 수득되었으며, 밝은 갈색을 띠었고, 4% DOPO-HQ-모노아세테이트 및 DOPO-HQ-아세테이트-이소프탈레이트, 10% 미반응 DOPO-HQ-디아세테이트, 주성분이 트라이머, 펜타머 및 헵타머인 86% 올리고머 (HPLC 면적%)를 함유하였다. 생성물 중 인 함량은 6.8%이었다.

[0150] 실시예 9: 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파-페난트렌-10-옥사이드(DOPO) 및 벤조퀴논으로부터 출발한 DOPO-HQ-이소프탈로일-에스테르 올리고머의 합성

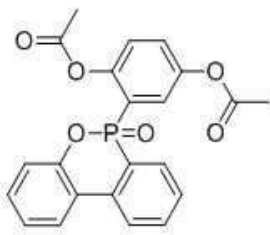
[0151] 기계식 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 0.25 4-구 플라스크에 DOPO(21.6g, 0.1mol), 벤조퀴논(10.3g, 0.095mol) 및 디메톡시 에탄(50ml)을 투입하였다. 이 플라스크를 환류하에 가열하였고, 그 온도에서 3시간동안 유지하여 용매 중의 DOPO-HQ의 슬러리를 얻었다. 이어서, 무수 아세트산(30.6g, 0.3mol)을 첨가하고, 140℃로 가열하였다. 가열중에 디메톡시 에탄이 증류제거되었다. 초기 슬러리는 140℃에서 30분 후에 맑아졌고, 이 용액을 환류하에 추가 2시간 동안 더 가열하였다. 이소프탈산(10g, 0.06mol)과 0.01g의 아세트산 칼륨을 첨가하고,

반응혼합물을 220℃로 가열하였다. 이 시점에서, 30mbar의 진공을 가하여 반응구역으로부터 과잉의 무수 아세트산 및 형성된 아세트산 모두를 효과적으로 제거하였다. 그 결과 얻어진 매우 높은 점성의 액체 생성물을 알루미늄 판 위에 부었다. 최종 고체 생성물은 정량 수율로 수득되었으며, 갈색을 띠었고, 3% DOPO-HQ-모노아세테이트 및 DOPO-HQ-아세테이트-이소프탈레이트, 6% 미반응 DOPO-HQ-디아세테이트, 91% 올리고머 (HPLC 면적%)를 함유하였다. 생성물 중 인 함량은 6.8%이었다.

표 2

체류 시간 (분)	MW	화학구조	체류 시간 (분)	MW	화학구조
1.02	366		4.26 4.55	968	 의 이성체들
1.16 2.61	514	 의 이성체들	5.17 5.88 6.19 6.37	1010	 의 이성체들
1.35	408	 의 이성체들	6.88 7.53 7.72	1316	 의 이성체들
2.80 4.51	820	 의 이성체들	7.82 8.00 8.31	1464	 의 이성체들
3.92 4.99	862	 의 이성체들	8.80 9.00 9.40	1770	 의 이성체들

비교예 1: DOPO-HQ-디아세테이트의 합성



DOPO-HQ-디아세테이트: DOPO-HQ-디아세테이트를 DOPO-HQ 및 무수 아세트산으로부터 합성하였다. 이 생성물은 MEK에 매우 제한된 용해도를 갖는다.

실시예 10: 본 발명의 경화제에 의한 소규모 에폭시 경화 실험들

실시예 1- 4 및 8에서 제조한 DOPO-HQ-유도체 시료들을 에폭시 및 노볼락과 조합하여 소규모로 경화하였다. 시료들은 DEN438:EPON164 비 1:1, 공-경화제로서 SD1708, 촉매로서 0.2중량%의 2-메틸이미다졸을 사용하여 경화하였다. 총 % P는 2.4-2.7%이었다. 에폭시는 165-195℃에서 2시간 동안 경화하고, 180-210℃에서 1시간 동안 후-경화하였다. 시료들의 열안정성은 DSC 및 TGA를 사용하여 분석하였다, 그 결과는 표2에 제시된다. Dk 및 Df 측정을 위한 바니시 코팅을 제조하기 위하여, 조성물 A를 1:1 비의 DEN438:EPON164, 공경화제 SD1708 및 촉매 2-메틸이미다졸과 블렌딩하였다. 시료-에폭시 블렌드를 사용하여 10"x10" 알루미늄 호일의 한쪽에 코팅하였다. 호일을 코팅한 후에 공기 건조한 다음, 165℃(3'50")에서 "B"-스테이징이 후속되었다. 에폭시를 호일에서 박리한



다음, 물딩하고, 200℃에서 2-3시간 동안 경화하고, 210-220℃에서 후경화하였다. 그 결과는 표 3에 제시된다.

표 3. 조성, 소규모 경화 실험에 대한 Tg 및 TGA 결과

표 3

화합물	조성 (중량%)			T <sub>g</sub> , °C	중량에서 온도, °C 98% / 95% / 90%
	EPON164	DEN438	SD1708		
실시예 1	30.3	24.8	11.0	176	357 / 394 / 409
실시예 2	29.6	24.3	10.2	173	341 / 390 / 407
실시예 3	29.6	24.3	10.2	179	321 / 371 / 400
실시예 4	29.5	24.1	10.7	178	324 / 383 / 406
비교예 1	29.7	24.3	10.0	161	358 / 389 / 405

#### 실시예 11: DOPO-HQ-유도체로 라미네이트 제조

실시예 2에서 합성된 조성물 A를 에폭시 라미네이트 용도를 위한 공-경화제로서 실험하였다. 페놀계 노블락과 함께 조성물 A를 다관능 에폭시 수지 DEN 438 및 EPON 164를 경화시키는데 사용하였다. 물질 정보 모두는 표 4에 열거되어 있다. 고체 함량을 MEK/Dowanol (80/20) 용매 혼합물을 첨가하여 66.67 %로 유지시켰다. 이로부터 바니시 포블레이션을 제조하였으며, 인 함량은 2.7 이었고, 조성물 내용물은 표 5에 제시된다.

표 4

상표명 (생산자)	일반 정보	기능
SD-1708 (Momentive 제품)	페놀계 노블락	경화제
DEN 438 (Dow Chemicals 제품)	페놀 노블락 에폭시	에폭시 수지
EPON 164 (Momentive 제품)	크레졸 노블락 에폭시	에폭시 수지
메틸 에틸 케톤 (Fluka 제품)	Butan-2-one	용매
Dowanol (Fluka 제품)	1-메톡시 2-프로판올	용매
디메틸 formamide (Fluka 제품)	N,N-디메틸포름알데히드	용매
2-mI (Air Products 제품)	2-메틸 이미다졸	촉매
글라스 천 (BGF Industries 제품)	E-글라스	보강재
구리 호일 (Gould Electronics 제품)	JTC, 1.0 oz./ft <sup>2</sup>	덥고 습한 환경에서의 산화 저항과 정확한 식각 거동 및 기타

표 5

실시예 11에 대한 에폭시 라미네이트 포블레이션				
DEN 438 (중량%)	EPON 164 (중량%)	조성물 A (중량%)	SD-1708 (중량%)	2-mI (중량%)
24.30	29.70	35.84	10.15	0.02

촉매 첨가는 IPC-TM-650 테스트 2.3.18에 따라 171℃에서 270초의 최적의 바니시 겔 시간을 얻기 위해 적은 증분량의 2- 메틸이미다졸 (2-mI) 용액 (DMF 중 고체함량 20 중량% 용액)을 첨가하여 조심스럽게 조절하였다.

글라스 직포(17 인치 X 36 인치)을 바니시를 함유한 골과 스퀴즈 롤을 통해 연속으로 통과시켜 균일한 코팅을 얻었다. 용매를 서서히 증발시키기 위해 코팅된 직포의 부위를 밤새 후드에 매달았다. 프리프레그는 수지 코팅된 글라스 직물을 예열된 공기 순환 오븐에서 160℃에서 4분 30초 동안 건조시켜서 20.0% 미만의 수지 흐름을 얻음으로써 제조되었다. 또한, 수지 함량은 글라스 직물과 프리프레그 사이의 중량 차이를 통해 결정되는 50 -

55 % 에 걸쳐 조절되었다. 프리프레그 겔 시간은 프리프레그를 지퍼-로크 백(zip-lock bag) 내에서 분쇄하여 가용성 열가소성 수지를 수집하여 측정하였다. 수집된 수지를 171℃의 핫-플레이트 위에 올려놓고 겔 시간을 측정하였다. 프리프레그 특성들이 하기 표 6에 제시되어 있다.

[0166] 표 6. 표 5에 나타난 조성물을 갖는 프리프레그의 특성들

표 6

표 5에 나타난 조성물 A의 포물레이션	IPC-TM-650 No.	값
수지 함량 (중량 %)	2.3.16.2	50 - 55
바니시 겔 시간 (초)	2.3.18	270
프리프레그 겔 시간 (초)	2.3.18	81
수지 흐름 (%)	2.3.17	< 20

[0168] AR2000ex 레오미터에서 5℃/분으로 수지를 200℃로 전기적으로 가열하여 B-스테이지 프리프레그의 레올로지 거동을 연구하기 위해. 직경 25mm를 갖는 프리프레그 4개의 원형 스택을 일회용 알루미늄 (Al) 플레이트들 사이에 배치하였다. 프리프레그의 선형 점탄성 영역 내에서 연속 제어된 변형률 조건은, 온도 변화에 따라 수지에서 일어나는 체적 변화를 감안한 법선력 제어를 따라 유지되었다.

[0169] 레올로지 곡선에 기초하여, 라미네이트의 최종 경화 온도는 179℃ 이상으로 선택되었다. 레올로지 곡선에 기초하여, 경화 사이클은 글라스 천의 양호한 젖음성을 얻도록 설계되었다. 도 1은 진동 시험 모드에서 B-스테이지 수지 시스템의 온도 상승에 따른 프리프레그의 복소 점도 프로파일을 보여준다. 도 2는 B-스테이지 수지 시스템의 저장 탄성률 ( $G'$ ), 손실 계수 ( $G''$ ) 및 복소 점도 ( $|G^*|$ )에 대한 오버레이 곡선을 보여준다. 도 1 및 도 2에 기초하여, 경화 사이클은 글라스 천의 양호한 젖음성을 얻도록 설계되었다. 10 psi의 낮은 초기 압력이 103-105℃에서 적용되었으며 (프리프레그의 복소 점도는 약 17560 pa-s 였음), 다양한 실험 에폭시 라미네이트의 제조 과정에서 분석한 바, 글라스 직물을 적시기에 충분하였다. 이어서, 140℃에서 20 psi의 압력을 가하고 165℃까지 20 psi로 유지하였다. 압력은 다시 165℃에서 50psi로 상승되었고, 프레스가 175℃에 도달하면 100psi로 상승되었다. 175 psi에서 100 psi의 압력을 가하고 195℃에서 220 psi의 압력을 가했다.

[0170] 마지막으로, 프레스는 220ps와 90분 동안 등온적으로 195℃로 유지되었다. 라미네이트는 우수한 수지 흐름을 보여주었고, 최종 라미네이트의 두께는 1.3mm에 근접하였다 (구리 제외). 라미네이트는 아틀라스 UL-94 연소 챔버를 사용하여 ASTM D3801-10 표준에 따라 최대 연소 시간이 7 초인 경계선 V-0로 평가되었다 (V-0은 가능한 가장 높은 등급임).

[0171] 다층 라미네이트의 유리 전이 온도( $T_g$ )는 3℃/분의 경사율로 단일 캔틸레버 모드에서 동적 기계 분석 (DMA)에 의해 192℃인 것으로 측정되었다. 5 중량% 손실에서의 컴포지트의 열분해 온도는 질소의 불활성 분위기에서 10℃ / 분의 가열 속도에서 열 중량 분석 (TGA)으로 측정된 바 416℃이었다.

[0172] 압력 스푼 시험(Pressure Cooker Test: PCT)을 위한 4 개의 시험편을 조성물 A를 함유하는 에폭시 라미네이트에서 잘라 내어, 121℃와 15 psi에서 30분 동안 압력솥에 넣어두었다. 시험편의 수분 흡수량은 약 0.07 ~ 0.14 중량%이며 평균 약 0.1 %였다. 3개의 시험편은 기포가 생기지 않았으며 IPC 시험 기준에 의거 조건 5로 등급이 매겨졌다. 하나의 시험편은 기포를 나타내고 조건 1로 등급이 매겨졌다.

[0173] 실시예 12: DOPQ-HQ-유도체로 라미네이트 제조

[0174] 실시예 8에서 합성된 조성물 A를 에폭시 라미네이트 용도를 위한 공-경화제로서 실험하였다. 페놀계 노볼락과 함께 조성물 A를 다관능 에폭시 수지 DEN 438 및 EPON 164를 경화시키는데 사용하였다. 물질 정보 모두는 표 4에 열거되어 있다. 고체 함량을 MEK/Dowanol (80/20) 용매 혼합물을 첨가하여 65-66%로 유지시켰다. 이로부터 바니시 포물레이션을 제조하였으며, 인 함량은 2.7 이었고, 조성물 내용물은 표 7에 제시된다.

표 7

실시예 12에 대한 바니시 포물레이션				
DEN 438 (중량%)	EPON 164 (중량%)	조성물 A (중량%)	SD-1708 (중량%)	2-mI (중량%)
24.0	29.4	35.3	11.3	0.02

[0175]

[0176] 바니시는 글라스 충전 라미네이트에서 그 성을 확인하기 위한 샘플링 목적으로 위하여 제조된 물질로 포물레이션하였다. 바니시는 MEK/Dowanol (80:20) 용매 혼합물을 사용하여 제조하였다. 촉매 수준을 조정하는 것에 의해 FR 바니시의 겔 시간을 측정한 후에, 글라스 직포 패넬을 바니시를 수용한 터프(tough)를 통과시켜 코팅한 다음, 미리정해진 갭을 갖는 롤러들 사이를 통과시켜 과잉 물질을 제거하여 평활하고 균일한 코팅을 얻었다. 바니스의 고체 함량이 높을 수록 코팅 공정이 더 어려웠다. 코팅된 패넬을 매달아 밤새 공기 건조하였다. 건조 후에 18"x20" 패넬을 8.5인치 정사각형으로 잘라낸 후, 강제 공기 오븐 내에서 "B" 스테이징하였다. 라미네이트는 35 $\mu$ m 구리 호일 2장 사이에 각 프래그의 8 파일을 사용하여 만들었다. 얻어진 스택을 가열된 프레스에 넣었다. 온도 및 압력은 AR200ex 레오미터에서 얻어진 점도 프로파일을 따라 경사되었다(ramped), 195℃에서 200psi의 최종 압력을 라미네이트에 가하고 1시간 15분 동안 유지한 후, 냉각하였다. 구리 클래딩을 제거한 후 시편을 잘라내어 라미네이트의 FR 및 열 특성을 측정하였다. UL94에 의거, 라미네이트는 6초의 연소시간을 갖는 V-0 등급이었다. 라미네이트의 Tg는 194℃이었다. 이 라미네이트는 1, 1.5 및 2시간에서 압력술 시험(PCT)를 통과하였다. 모든 표면은 등급 조건 5이다.

[0177] 표 8. 표 7에 나타난 조성물 A에 의한 프리프레그 및 라미네이트 특성

표 8

프리프레그 특성		
수지 함량(중량%)		36
171℃에서 바니시 겔 시간		318
165℃에서 "B" 스테이징 (초)		180
흐름 (%)		>5
라미네이트 특성		
라미네이트 두께 (mm)		1.5
수지 함량(중량%)		31
유리전이온도 (DMA)		194
5중량% 손실에서 열분해		400
난연성 (UL-94)		V-0
총 연소시간 (초)		32
최소 연소시간 (초)		6
PC 시험후 수분 흡수율 (%)		0.3
압력술 시험	1시간	100% 합격
	1.5시간	100% 합격
	2시간	100% 합격
박리강도 (파운드/인치)		8.2
T-288 (분)		>60
CTE-Z (ppm/℃) $\alpha_1 / \alpha_2$		41/185
CTE(%), 50-260℃; TMA		2.2

[0179] 비교예 2: 라미네이트 제조

[0180] 표 9: 용매로서 Dowanol을 사용한 최종 에폭시 바니시에서 2.7 % P에서 비교예 1에서 합성된 DOPO-HQ-디아세테이트의 포물레이션. 이 제품은 제한된 용해도로 인해 포물레이션하기가 어려웠다.

표 9

DEN 438	EPON 164	DOPO-HQ-디아세테이트	SD-1708	2-mI
24.3	29.7	35.8	10	0.065

표 10

표 9에 나타난 바와 같은 포물레이션에 의한 프리프레그 특성	IPC-TM-650 번호	값
수지 함량 (중량 %)	2.3.16.2	35-45
바니시 겔 시간 (초) [171° C]	2.3.18	390



프리프레그 겔 시간 (초)	2.3.18	210
흐름 (%) [165℃, 2'02"]	2.3.17	3

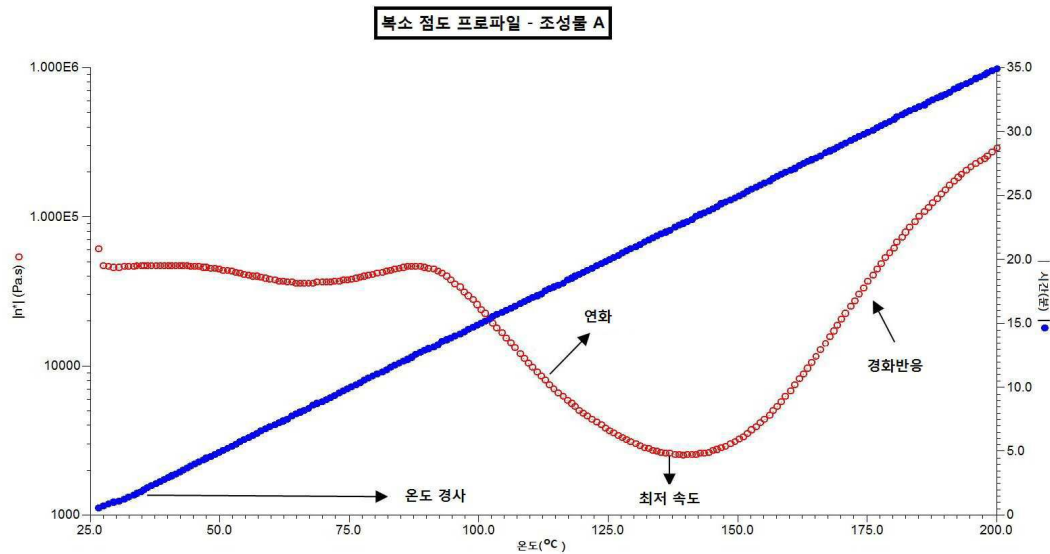
표 11

표 9에 나타난 바와 같은 포물레이션에 의한 라미네이트 특성	
유리전이온도 (DMA - 3° C/min)	150
인화성 (UL-94)	V-0, 최대 연소시간 2초
열분해 (5 wt% 손실 - 10° C/분)	418
압력 솔 시험 (30 분)	약 0.22 중량 %의 수분 흡수 및 4 개의 샘플 중 4 개의 샘플이 테스트에 합격

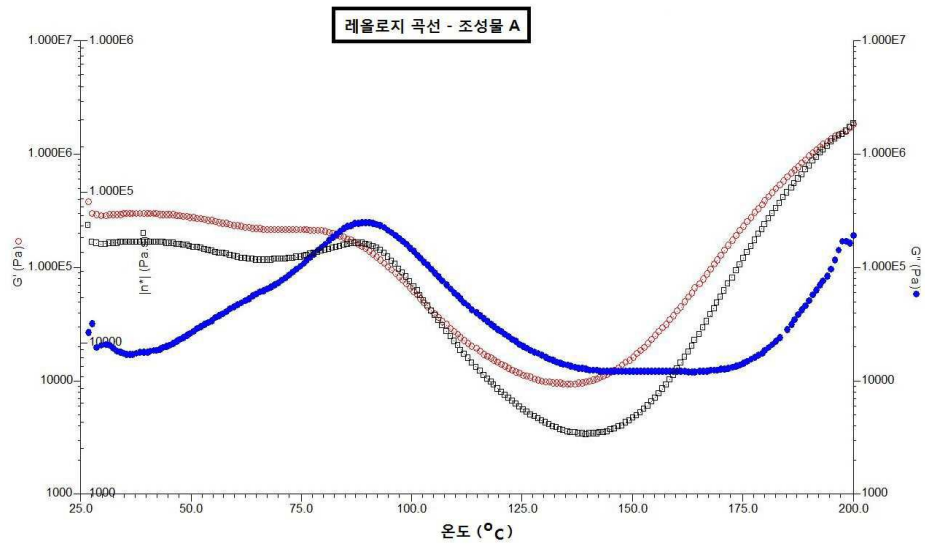
[0183]

도면

도면1

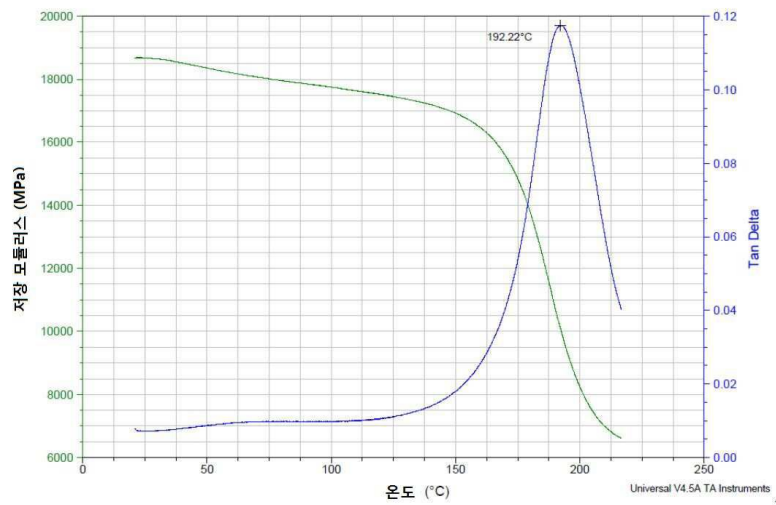


도면2



레오미터에서 B-스테이지 수지 시스템의 저장 탄성( $G'$  - 열린 원),  
탄성 손실( $G''$ -채워진 원) 및 복소 점도 ( $|\eta|$  -열린 사각)의 오버레이

도면3



라미네이트에 대한 Tg의 DMA 측정 (3°C/분)  
벨 형상 라인은 탄젠트 델타 및 다른 저장 탄성임

도면4

