

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08J 5/24	(45) 공고일자 2000년01월15일	(11) 등록번호 10-0240570	(24) 등록일자 1999년10월28일
(21) 출원번호 10-1992-0018480	(65) 공개번호 특1993-0008034	(43) 공개일자 1993년05월20일	
(22) 출원일자 1992년10월08일	(30) 우선권주장 773,476 1991년10월09일 미국(US)	(73) 특허권자 제너럴 일렉트릭 캄파니 제이 엘. 차스킨, 버나드 스나이더, 아더엠. 킹 미합중국 뉴욕 쉐빅테디 원 리버 로우드	
(72) 발명자 마이클 제랄드 미니크			
(74) 대리인 장성구			

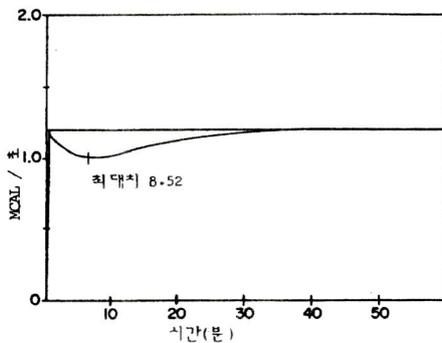
심사관 : 김봉기

(54) 열경화성 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시 라미네이트를 제조하기 위한 무용매 고온 블렌딩 방법

요약

광범위하게, 본 발명은 열경화성 폴리페닐렌 옥사이드 및 에폭시의 블렌드를 섬유 보강된 라미네이트, 특히는 위긴스티페 공정(Wiggins Teape process)에 의해 제조된 라미네이트로 가공할 수 있는 무용매 공정을 포함한다. 본 발명 공정의 한가지 태양은 폴리페닐렌 분말을 바람직하게는 고전단 혼합기중 승온, 예를 들면 약 100 내지 130°C 범위의 온도에서 임의로는 난연제 및 촉매와 함께 액상 에폭시 물질과 블렌딩시킴을 포함한다. 생성된 상단(up-staged) 또는 부분-경화된 블렌드를 위긴스 티페 가공용 분말로 과립화시키거나, 또는 임의로는, 섬유 보강된 라미네이트로의 통상의 프레스 가공을 위한 분말로 과립화시키기에 충분할 정도로 고화시킨다. 이렇게 제조된 수지 시스템은 열가소성 시스템과 비교하여 볼 때 향상된 내용접성 및 향상된 유기용매 내성을 모두 나타낸다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

열경화성 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시 라미네이트를 제조하기 위한 무용매 고온 블렌딩 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 내지 제4도는 실시예 4의 샘플 A-141 및 A-142를 시차주사열량분석기로 측정하여 시간(분) 대 kcal/초를 그래프로 도시한 것이다.

상기 도면들은 실시예 4에 더 상세히 설명될 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열경화성 중합체 수지 라미네이트를 제조하는 공정에 관한 것이며, 이러한 공정으로 제조한 탁월한 유전 성질을 갖는 제품에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 폴리에틸렌 에테르 및 폴리에

폭시 화합물을 함유한 열경화성 조성물에 관한 것이다.

금속-피복판, 특히 인쇄 회로를 제조하는데 이용되는 이러한 판들은 본 기술분야에 널리 공지되어 있다. 일반적으로 가장 간단한 판들은 전기전도성 물질, 바람직하게는 구리의 얇은 시이트가 하나 이상 결합되는 수지성 플라스틱(중합체성) 기재를 포함한다. 수지성 플라스틱 기재를 목적하는 용도에 따라 한쪽 또는 양쪽에 금속 호일(foil)로 피복시킬 수 있으며, 이러한 기재는 수지성 플라스틱 기재의 조성물, 강화물의 선택(경우에 따라) 및 판의 용도에 따라 강성이거나 가요성일 수 있다.

회로판 제조에 있어서, 양호한 유전 성질 및 실용성을 가진 많은 폴리페닐렌에테르-폴리에폭사이드 조성물들이 공지되어 있다. 그러나, 한가지 이상의 성질들의 부족으로 인해 이러한 많은 조성물들이 상업적으로 광범위하게 이용되고 있지 않다. 특히, 폴리에틸렌 에테르가 우수한 유전체로서, 폴리에폭사이드와 그들의 조합체의 성질들이 이러한 점에서 유리하지만, 이들은 내용매성, 가연성, 용접성, 고온 내성과 같은 점에서의 부족이 자주 발견되고 있다. 더욱이 이러한 조성물을 경화하는데 필요한 시간은 전형적으로 큰 부피의 회로판을 효과적으로 제조하기에는 너무 길다.

우수한 유전성질 이외에도 인쇄 회로판 제조에 이용되는 수지성 조성물은 단연성이 높아야 한다. 언더라이터즈 래버러토리즈(Underwriters Laboratories) 시험 절차 UL-94에 의해 측정된 바와 같이 V-1 등급이 포괄적으로 필요하지만, 일반적으로 V-0가 요구되고 있다. V-0등급은 매 시도시 10초 이하의 불꽃 소멸 시간(FOT)이 필요하고 다섯가지 샘플에 대해서는 50초 이하의 누적 FOT를 필요로 하고 있다. 실제적으로, 35초의 최대 누적 FOT가 구매자에 의해 종종 요구되고 있다.

제조된 판들은 실질적인 중량이 감소되지 않아야 하며, 그의 표면은 세정용으로 대개 사용되는 용매인 메틸렌 클로라이드와의 접촉에 의해 상당한 정도로 결합되지 않아야 한다. 인쇄 회로와 전도성 접촉체는 납땀에 의해 결합되기 때문에, 상기 판이 288°C에서 액체 납땀에 노출될시 이것은 두께(Z-축 확장)의 최소증가 퍼센트로 입증된 것과 같은 내용접성이 있어야 한다. 경화된 물질의 상기 모든 특성 이외에도 비교적 짧은 경화시간이 바람직하다.

단단한 금속-피복판의 제조에서, 에폭시, 개질 스티렌등으로부터 제조된 수지성 결합제 조성물을 제제함으로써 보통 프리프레그(prepreg)라고 일컫는 개개의 박층을 형성하는 것이 통상적이다. 수지의 용매액은 "침지탱크(dip tank)"로서 공지된 장치내에 위치한다. 강화물의 연속 웹은 탱크내에 미리 함침될 수 있고 이어서 수직 또는 수평 처리 타워 또는 오븐에서 건조된다. 보편적으로, 수지는 처리기 타워 또는 오븐으로부터 방출된 후 부분적으로 경화되거나 또는 B-단으로 처리된다. 선택적으로 접착제로 피복된 구리 호일(foil)을 프리프레그의 한 면에 장치하고 압력하에서 가열하여 기재와 금속 호일 사이의 결합을 수행한다. 다수 프리프레그를 단일 복합판을 형성하는데 이용할 수 있다. 이외에도, 다층 인쇄유선판은 많은 삽입 박층들과 구리시이트들을 가질 것이다.

판의 압착은 압반들 사이에 호일/기재 구조물을 위치시키고 프레스로 압축시킴으로써 수행될 수 있거나 또는 연속 벨트를 이용하여 수행할 수 있다. 프레스의 경화 사이클은 라미네이트의 특성 및 두께, 기재를 경화시키는데 필요한 사이클의 시간 및 온도, 및 필요에 따라, 결합 접착층에 의존할 것이다. 적당하게 수분을 제거하여 결합시키기 위해서는 접착제 및/또는 기재 수지의 적당한 흐름을 수행하는데 충분한 압력이 필요하다. 이러한 압력은 기재 또는 접착층에 보유된 휘발 물질이나 또는 경화 공정중의 부산물로부터 발생된 가스 방출로 인한 기포를 방지하는데 충분해야 한다.

미합중국 특허 제3,716,449호에는 위긴스 티페 공정(Wiggins Teape process)으로 공지된 제지공정이 기재되어 있다. 이러한 동일한 공정은 강화된 중합체성 조성물의 제조에 유용함을 알 수 있었다. 위긴스 티페 공정에서, 중합체성 블렌드는 공기 포화된(aerated)계면활성제 포움에 분산시키고 이어서 세공층상에 증착시키고 공기과파시켜 웹을 형성시킨다. 이어서, 웹을 특정수지 시스템 및 접착제(경우에 따라)에 적합한 상태에서 가열하여 고화시킨다.

광범위하게, 본 발명은 열경화성 폴리페닐렌 옥사이드 및 에폭시의 블렌드를 섬유 보강 라미네이트, 특히 위긴스 티페 공정에 의해 제조된 라미네이트로 가공처리할 수 있는 무용매 공정을 포함한다. 본 발명의 공정의 한 태양은 바람직하게는 승온, 예를 들면 약 100 내지 130°C의 범위에서 고전단 혼합기중에서 선택적으로 난연제 및 촉매와 함께 폴리페닐렌 분말 및 액체 에폭시 물질을 혼합함을 포함한다. 수득된 상단 또는 부분적으로-경화된 블렌드는 과립화시키기에 충분하게 고형화하여, 위긴스 티페 공정 또는 임의의 섬유 보강된 라미네이트를 만드는 통상적인 프레스 가공을 위해 분말로 제조한다. 이렇게 제조된 수지 시스템들은, 열가소성 시스템과 비교시, 개선된 내용접성 및 개선된 유기용매내성을 모두 나타낸다.

본 발명의 또다른 태양은 본 명세서에 개시된 승온 블렌딩 공정에 따라 제조한 개선된 경화성 조성물에 관한 것이다. 이러한 개선된 경화성 조성물은

- (a) 약 12000 이상의 수평균 분자량을 갖는 하나 이상의 폴리페닐렌 에테르;
 - (b) 비스페놀 화합물중 하나 이상의 폴리글리시딜 에테르를 함유한 에폭시 물질(여기서 폴리글리시딜 에테르는 분자당 평균 하나 이하의 지방족 하이드록시 그룹을 함유한다);
 - (c) (1) (i) 테트라브로모비스페놀 A 및 (ii) 비스페놀 화합물중 폴리글리시딜 에테르를 하나 이상 함유한 에폭시 물질(여기서, 폴리글리시딜 에테르는 분자당 평균 하나 이하의 지방족 하이드록시 그룹을 함유한다)의 상단 반응 생성물, 및
 - (2) 폴리(디브로모페닐렌)에테르의 블렌드를 함유한 효과량의 난연성 첨가제; 및
 - (d) 효과량의 경화 촉매
- 를 포함한다.

또한, 잠재 촉매로서 비-변성 이미다졸 대신 2-헵타데실이미다졸의 용도, 및 디시아나디아미드, 벤질디

메틸아민 및 2-메틸이미다졸을 포함한 바람직한 촉매 팩키지가 개시되어 있다. 상기 바람직한 촉매 팩키지는 연속 압축 조작에 바람직한 220°C 이상의 온도에서 급속한 경한 기작을 제공할 뿐만 아니라 2-헵타데실이미다졸 및 기타 변성 이미다졸 촉매보다 비용이 적게 든다.

본 발명의 열경화성 수지 시스템은 위긴스 티페 방법론으로 제조할 수 있고 열가소성 시스템과 비교시 개선된 내용접성 및 개선된 유기용매내성을 나타낼 수 있다. 선택적으로 활석 또는 실리카와 같은 무기 광물을 첨가하여 굴곡 강도 및 전기성질을 개선시킬 수 있다.

고체 PPO 및 액체 에폭시를 혼합 조건 특히 고전단 혼합 조건하에 다소 승온에서 혼합할 때 블렌드의 부분 경화(예를 들면 상단)가 일어난다. 수득한 상단 PPO/에폭시 블렌드는, 예를 들면 햄머 밀링, 분말화, 및 볼 밀링(뉴욕 블룸스베리에 소재하는 웨드코(Wedco)에서 통상적으로 이용하는 공정)를 비롯하여 각종 통상적인 기술에 의한 과립화 또는 분말화와 같이 입자를 마모시킬 수 있는 고체 형태이다. 상단 블렌드를 분말 형태로 제공시 그것은 각종 기술, 바람직하게는 위긴스 티페 공정(하기에 상세히 설명됨)에 의해 강화된 라미네이트를 형성하는데 이용할 수 있다.

본 발명에 사용된 폴리페닐렌 에테르(또는 폴리페닐렌 옥사이드로 공지됨)는 널리 공지된 중합체 부류이다. 이들은 산업에서, 특히 인성 및 내열성을 필요로 하는 분야에서 엔지니어링 플라스틱으로서 널리 이용되고 있다.

폴리에틸렌 에테르는 하기 일반식(I)을 갖는 다수의 구조 단위를 포함한다.

상기식에서, Q¹은 각각 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 저급 알킬(예를 들면 C₇ 이하를 함유한 알킬), 페닐, 할로알킬, 아미노알킬, 하이드로카본옥시 또는 할로하이드로카본옥시(여기서, 2개 이상의 탄소원자들은 할로겐 및 산소원자를 분리한다); 및 Q²는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 저급알킬, 페닐, 할로알킬, 하이드로카본옥시 또는 Q¹에 대한 정의와 같은 할로하이드로카본옥시이다.

적합한 1차 저급 알킬 그룹의 예들은 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-아밀, 이소아밀, 2-메틸부틸, n-헥실, 2, 3-디메틸부틸, 2-, 3- 또는 4-메틸펜틸 및 상응하는 헵틸 그룹이다. 제2차 저급 알킬 그룹의 예들은 이소프로필, 2-부틸 및 3-펜틸이다. 바람직하게, 특정 알킬 라디칼들은 분리되지 않은 직쇄이다. 가장 바람직하게는 Q¹은 각각 알킬 또는 페닐, 특히 C₁₋₄ 알킬이고, Q²는 각각 수소이다.

단독 중합체와 공중합체 폴리페닐렌 에테르들은 본 발명의 공정의 범위안에 있다. 적합한 단독 중합체들은 예를 들면, 2, 6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위를 함유한 것이다. 적합한 공중합체들은 예를 들면 2, 3, 6-트리메틸-1, 4-페닐렌 에테르 단위와 함께 결합하여 상기 단위들을 함유한 랜덤 공중합체들을 포함한다. 단독 중합체 뿐만 아니라 많은 적합한 랜덤 공중합체들은 본 특허 참고 문헌에 개시되어 있다. 참고 문헌들은 미합중국 특허 제4,054,553 호, 제4,092,294 호, 제4,477,649 호, 제4,477,651 호 및 제4,517,741 호이며 상기 내용들은 본 명세서에 참고로 인용하고 있다.

본 발명에 따라 사용된 에폭시 물질은 에폭시 화합물 또는 에폭시 화합물의 혼합물일 수 있고 그의 필수 성분은 비스 페놀 화합물의 하나 이상의 폴리글리시딜 에테르이다. 선택적으로, 유용한 에폭시 성분들의 특정 부류는 본 발명의 라미네이트에 대해 난연성을 제공하기 위해 브롬화될 수 있다. 상기 형태의 가장 통상적인 화합물들은 비스페놀과 에피클로로하이드린을 반응시켜 제조한다(본 명세서에 사용된 "비스페놀"은 지방족 또는 지환족 잔기에 결합된 2개의 하이드록시페닐 그룹을 함유한 화합물을 뜻하며 또한 방향족 치환체를 함유할 수도 있다). 상기 화합물들은 하기 일반식(II)에 의해 나타낼 수 있다.

상기식에서, n은 평균치가 10이하이고, A¹ 및 A²는 각각 모노사이클 2가 방향족 라디칼이고, Y는 하나 또는 두 개 원자들이 A²로부터 A¹을 분리하는 가교 라디칼이다.

상기 일반식(II)에서 0-A¹ 및 0-A² 결합들은 대체로 Y에 대해 A¹ 및 A²의 메타 또는 파라 위치에 있다. 상기 일반식에서, A¹ 및 A² 값들은 비치환된 페닐렌 또는 치환된 그들의 유도체이며 치환체(하나 이상)의 실례는 알킬, 니트로, 알콕시 등이다. 비치환된 페닐렌 라디칼들이 바람직하다. 예를 들어, A¹ 및 A² 각각은 o-또는 m-페닐렌 및 기타 p-페닐렌이지만 바람직하게는 둘다 p-페닐렌이다.

가교 라디칼 Y는 하나 또는 두 개의 원자, 바람직하게는 하나가 A²로부터 A¹을 분리하는 것이다. 종종 그것은 탄화수소 라디칼 및 특히 메틸렌, 사이클로헥실메틸렌, 에틸렌, 이소프로필리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 또는 사이클로 펜타데실리덴과 같은 포화 라디칼, 특히 겜(gem)-알킬렌(알킬리덴)라디칼이고 가장 바람직하게는 이소프로필리덴이다. 그러나, 탄소 및 수소 이외의 원자, 예를 들면 카보닐, 옥시, 티오, 설펜 및 설펜을 함유한 라디칼들도 포함한다.

본 발명은 분자당 지방족 하이드록시 그룹을 평균 하나 이하(즉, n의 값이 10이하이다)를 함유한 에테르의 이용을 고려한 것이다. 2, 2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A)로부터 유도된 상업적으로 이용가능한 상기 형태의 물질들은 에폰 825(Epon 825)(n=0) 및 에폰 828(n=약 0.14)(셀 케미칼 캄파니사제)을 포함한다.

또다른 에폭시 성분은 방향족 고리 화합물의 치환체 형태로 브롬을 함유한 하나 이상의 비스페놀, 대개 비스페놀 A의 브롬화 유도체이다. 본 발명에 따른 주 목적은 난연성을 제공하는 것이다. 2, 2-비스(3, 5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판은 그의 유용성, 비교적 낮은 비용 및 본 발명의 목적의 적합성 때문에 상기 시약으로서 바람직하다. 일부분은 할로겐이 없으며, 나머지에 브롬을 함유한 이러한 에테르 혼합물을 아릴 치환체로 사용할 수 있다. 브롬의 총 중량은 약 10 내지 60중량%이다.

전술한 상기 형태의 화합물을 비스페놀과 에피클로로 하이드린을 반응시킴으로써 통상적으로 제조할 수

있다. 브롬화시, 상기 화합물들은 하기 일반식으로 나타낼 수 있다.

상기식에서, m은 0 내지 4이고, 기타 기호들은 상기 일반식(11)에 대한 정의와 동일하다.

본 발명에 따라 제조한 난연제 조성물의 주 성분은 에폭시 물질과 테트라브로모비스페놀 A의 상단 반응 생성물을 함유한 효과량의 난연성 첨가제이다. 예상외로, 폴리(디브로모페닐렌)에테르와 상단 테트라브로모비스페놀 A/에폭시 난연성 첨가제의 혼합물은 상기 난연제를 각각 이용한 유사 제형보다 550°F에서 10초동안의 땀납 침지 후 Z-축 안정성이 좋아짐이 밝혀졌다.

에폭시 수지에 대한 경화제로서 효과적인 촉매들 예를 들면, 이미다졸을 본 발명의 실시에서 이용할 수 있다. 특히, 유용한 이미다졸들은 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1, 2-디메틸 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 1-(2-시아노에틸)-2-페닐이미다졸이다. 1, 2-디메틸이미다졸 및 2-헵타데실이미다졸이 바람직하다. 그러나 디시아나디아미드, 벤질디메틸아민 및 2-메틸이미다졸을 포함하는 촉매 팩키지가 본 발명의 실시에서 특히 바람직하다. 상기 바람직한 촉매 팩키지는 세가지 주요 조건들 즉 (1) 값비싼 변성이미다졸 촉매에 비해 비용의 감소, (2) 상기 배합 및 위긴스 티페 매트 건조에 필요한 온도인 130°C 미만에서 잠재활성도, 및 (3) 연속 압축 공정에 바람직한 220°C 이상의 온도에서 급속한 경화 기작을 만족시킨다.

무기 광물 예를 들면, 활석 또는 실리카를 상단의 테트라브로모비스페놀 A/에폭시 난연성 첨가제 및 폴리페닐렌 옥사이드와 함께 이용함으로써 충격 및 굴곡 인성을 개선시키며 이외에도 우수한 열적 안정성 및 회로판 기재에 요망되는 기타 성질들을 제공함이 밝혀졌다.

위긴스 티페 공정은 대개 세단된 섬유-강화 복합체를 제조하는데 이용되며, 여기서, 폴리페닐렌/에폭시 블렌드 및 50중량% 이상의 세단된 섬유를 공기 포화된 계면활성제 포움에 분산시킨다. 포움을 세공층에 증착시키고 공기파괴시켜 웹을 형성시킨다. 상기 웹을 약 280°C 이상의 온도 및 약 500psi 이상의 압력에서 고화시킨다. 이러한 복합체의 고온, 고압 고화는 본 기술분야에 널리 공지되어 있으며, 여기에서 상세한 설명은 필요없다. 전형적으로 수득된 복합체는 2000ksi 이상의 굴곡을 및 약 30000psi 이상, 전형적으로 30,000 내지 50,000psi 의 굴곡 강도를 갖는다.

세단 섬유의 경우, 이러한 섬유의 길이는 일반적으로 약 1/8 과 3/4 in 사이의 범위이다. 통상적인 보강 섬유들은 예를 들면 E 유리, S 유리, 석영 섬유, 무기섬유(예를 들면, 넥스텔(Nextel) 브랜드), 유기 섬유(예를 들면, 케블러(Kevlar) 또는 노멕스(Nomex) 브랜드), 및 알루미늄 옥사이드 또는 기타 세라믹 섬유를 포함한다. 카츠(Katz) 및 밀레스키(Milewski)의 문헌 ["Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", 반로스트랜드 레인홀드 캄파니(Van Rostrand Reinhold Company), 리톤 에듀케이션얼 퍼블리싱 인코포레이티드(Litton Educational Publishing Inc.)(1978)]에서 통상적인 섬유에 대한 추가 설명을 찾아볼 수 있다.

또한 본 발명의 조성물들은 난연제(예를 들면, 수화된 알루미늄, 데카브로모디페닐 에테르), 충전제 및 강화 매질(예를 들면, 유리섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 셀룰로즈, 나일론, 아크릴), 산화 방지제, 열 및 자외선 안정제, 윤활제, 대전방지제, 염료, 안료 등과 같은 통상적인 물질을 통상적인 비율로 포함할 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 수행하는 법을 상세하게 나타낸 것이지 제한하려는 것이 아니다. 상기 적용에서, 달리 지적이 없는한 모든 퍼센트 및 비율은 중량 기준이며 모든 단위들은 미터법을 적용한다.

[실시예]

실시예에서 편의상 몇 개의 약어들을 사용한다. 이러한 약어 및 정의된 용어들의 목록이 하기에 나타나 있다 :

FR = 난연성

PPO = 폴리페닐렌 옥사이드

RT = 실온

UL = 언더라이터즈 래보러토리

실시예에서 사용한 성분들의 목록과 그들의 제조업자가 하기에 나타나 있다.

PPO 640 폴리페닐렌 옥사이드(뉴욕 셀 키크 소재 제네랄 일렉트릭 플라스틱)

에폰 828 에폭시 수지(텍사스 휴스턴 소재 쉘 케미칼)

에폰 1001 에폭시 수지(텍사스 휴스턴 소재 쉘 케미칼)

DER 542 브롬화 에폭시 수지(텍사스 프리포트 소재 다우 케미칼)

P064P 폴리(디브로모페닐렌)에테르(인디애나 웨스트 라파예트 소재 그레이트 레이크 케미칼)

써머가드 FR 안티몬산 나트륨(뉴저지 라웨이 소재 M&T 케미칼)

스테아르산 아연(일리노이 시카고 소재 모튼 티오콜 케미칼)

인산아연(매릴랜드 벨트스빌 소재 미네랄 피그먼트 코포레이션)

에타큐어 100 디에틸톨루엔디아민(루이지애나 바톤 루지 소재에틸 코포레이션)

1, 2,-디메틸이미다졸(위스콘신 밀워키 소재 알드리치 케미칼컴파니)

큐레졸 C17Z2-헵타데실이미다졸(캘리포니아 로스앤젤레스 소재 퍼시픽 앙코르 케미칼 코포레이션)

- 옥토산 아연(오하이오 베드포드 소재 페로 코포레이션)
- 삼산화 안티몬(뉴저지 글루세스터 시티 소재 양스펙 케미칼 코포레이션)
- 벤질디메틸아민(BDAM)(미시간 지랜드 소재 핵셀 스페셜티케미칼)
- 2-메틸이미다졸(2MI)(캘리포니아 로스앤젤레스 소재 퍼시픽 양코르 케미칼 코포레이션)
- 디시안디아미드(DICY)(캘리포니아 로스앤젤레스 소재 퍼시픽 양코르 케미칼 코포레이션)
- 활석(매사추세츠 딜론 소재 화이자 앤드 화이자)
- 실리카(뉴저지 리지필드 파크 소재 디구사 코포레이션)

[실시예 1]

실온의 식품 블렌더중에서 성분들을 혼합하고 120 내지 130℃의 온도 및 50rpm의 교반속도로, 혼합 블레이드가 장착되어 있는 브라벤더(Brabender) 토크 전류계중에서 블렌딩시킴으로써 하기 제형을 제조하였다 :

[표 1]

성분	양(중량%)
PPO 640 폴리페닐렌 옥사이드	57.0
에폰 828 에폭시	20.0
DER 542 브롬화 에폭시	7.2
P064P 폴리(디브로모페닐렌)에테르	8.3
캐머가드 FR 안티몬산 나트륨	3.0
스테아르산 아연	1.5
인산 아연	1.5
에타큐어 100	1.0
1,2 디메틸이미다졸	0.5

실온 블렌드들은 페이스트였고 수성 포움중에 분산될 수 없다. 브라벤더 블렌드들들은 혼합후 가소화되어 윌리그래놀레이터상의 1mm 스크린을 거쳐 입자화될 수 있다. 두 블렌드들은 유리직물의 각 겹 사이에 수지 분말 약 4g을 골고루 분포시켜 7642 유리 직물(버링톤 인더스트리)의 4" x 6" 겹 6개와 혼합하였다.

이어서 상기 방법은 250℃, 800psi(라미네이트 압력)에서 30분동안 프레스중의 테프론 폴리테트라플루오로에틸렌(델라웨어 윌밍톤 소재 E.I. 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니)으로 피복된 알루미늄 호일 사이를 가압한 후 감압 냉동시켰다.

[표 2]

V-0 PPO/에폭시 제형 시험 결과:

실온 혼합 대 승온 고전단 블렌딩

시험	RT 혼합	130℃ 블렌드
550F 에서 용접성	38%	4%
내용매성**	빈약	양호
210℃ 에서 45분동안 서냉후		
라미네이트 외관	기포발생	기포발생 없음
550F 에서 용접성*	3%	0%
내용매성**	양호	우수

* 특정 온도에서 용접 조종의 10초 후 Z-축 팽창율(%)로 측정

** 메틸렌 클로라이드중에 10분동안 침지 후 :

불량 = 심한 공격

양호 = 다소 공격

우수 = 공격 없음

"예비블렌드화" 샘플은 땀납 침지 시험중 Z-축 팽창이 감소되고 고온 서냉시 기포 저항성이 우수하다는 시험 결과가 표 2에 나타나 있다. 이 외에, 서냉 전후에 개선된 메틸클로라이드 저항성을 측정하였다.

[실시예 2]

하기 제형은 실시예 1에 개시된 절차에 따라 제조하였다 :

[표 3]

성분	양(중량%)
PP0 640 폴리페닐렌 옥사이드	55.0
에폰 828 에폭시	20.0
DER 542 브롬화 에폭시	18.0
썬머가드 FR 안티몬산 나트륨	3.0
스테아르산 아연	1.5
인산 아연	1.5
에타큐어 100	0.5
1,2 디메틸이미다졸	0.5

브라벤더 블렌딩 후, 상기 블렌드의 점도도는 페이스트였고 고체 분말로 과립화될 수 없다.

위긴스 티페 매트를 0.15% 트리톤 X100 수용액중에 필라멘트 1/2" 세단 유리(펜실바니아 피츠버그 소재 피피지인더스트리) 45g 과 분말 55g을 분산시킴으로써 제조하였다. 매트를 160메쉬 스크린을 통해 진공 여과하여 12" x 12" 시이트형으로 제조하였다. 상기 매트를 45분동안 100℃에서 오븐-건조하고, 이어서 2개의 테프론-성형 알루미늄 호일 시이트 사이에 10분동안 250℃, 800psi로 가압하였다. 결과는 하기에 나타나 있다.

[표 4]

V-0 PP0/에폭시 제형 시험 결과:

실온 혼합 대 승은 고전단 블렌딩

시험	125℃ 블렌딩	PD1052*
550F 에서 용접성*	16%	>30%
내용매성***	불량-양호	불량
플렉스 강도(psi)	43200	35,000
플렉스율(MMpsi)	1.73	1.3
유전 상수		
As 수용	3.30	3.08
24시간 H ₂ O 침적	3.91	3.18
분산 인자		
As 수용	0.012	0.006
24시간 H ₂ O 침적	0.016	0.088
UL94 가연성	V-0	V-1
210℃ 에서 45분동안 서냉후		
라미네이트 외관	작은 기포발생	심한 기포발생
550F 에서 용접성	>2%	25%
내용매성	양호	불량

* 열가소성 FR PP0 위긴스 티페물질(네델란드 버겐-OP-중제네랄 일렉트릭 플라스틱)

** 특정 온도의 용접조중에 10초동안 침지 후 Z-축 팽창(%)로 측정

*** 메틸렌 클로라이드중에 10분동안 침지 후 :

불량 = 심한 공격

양호 = 다소 공격

우수 = 공격 없음

표 4에 기록된 예시시험 결과는 열가소성 FR PP0 위긴스 티페 물질에 비하여 개선된 용접성, 내용매성, 굴곡 특성 및 실온에서 24시간동안 수중 침지 후에도 양호한 유전성질을 유지함을 나타내고 있다.

[실시예 3]

표 5에 기록된 제형들은 100 내지 120℃의 온도 및 50rpm의 혼합 속도로 30분동안, 로울러 혼합 블레이드가 장착되어 있는 브라벤더 토크 전류계중에서 성분들을 블렌딩시킴으로써 제조하였다. 이어서 가소화된 혼합물들을 저온으로 냉각하고 1mm 스크린을 통해 윌리말로 과립화하였다.

상기 과립화 수치 60g을 유리성유(펜실바니아 피츠버그 소재 피피지 인더스트리즈사제, M 필라멘트, 1/2" 세단된, 생산품 8-24203) 50g과 혼합한 후 2분동안 0.14% 트리톤 X100 수용액(롬 앤드 하스 코포레

이선)5ℓ 중에서 교반시켰다. 이어서 상기 용액을 12" x 12" 시이트형에 붓고 160메쉬 스크린을 통해 진공여과시킨 후 수지-함침 유리 매트를 형성하였다. 매트들을 아세톤중에서 10% 에폰 1001 에폭시(셀 케미칼 캄파니)로 연속분무하여 100℃에서 45분동안 대류 오븐에서 건조시켰다.

라미네이트(12" x 6")를, 230℃, 600psi에서 10분동안 가열된 프레스내에서 이형 피복물로 처리된 2개의 스테인레스 강철 팬 사이 매트 두층에 압력을 가하여 제조하였다. 상기 라미네이트는 550°F의 땀납조종의 1/2" x 5" 시험 표본을 침적하고 Z-축의 백분율을 측정하여 내용접성을 시험하였다. 더욱이, 가연성, 굴곡 강도 및 굴곡율을 측정하여 표 5에 나타내었다.

[표 5]

FR PPO/에폭시 제형:

내용접성, 가연성 및 굴곡 특성의 비교

제 형	1	2	3
PP0 640	43.0	43.0	43.0
PO 64P	-	14.0	7.0
S 6819 상단*	50.0	-	26.0
에 폰 828	-	36.0	17.0
안티몬산 나트륨	3.0	3.0	3.0
큐레졸 C172	2.0	2.0	2.0
스테아르산 아연	2.0	2.0	2.0

시 험	1%	22%	3%
용접성**	Y-0	Y-0	Y-0
가연성(UL94)	V-0	V-0	V-0
굴곡 강도(Mpsi)	25.0	27.3	27.4
굴곡율(MMpsi)	1.63	1.37	1.32

* S 6819 에폭시는 비스페놀 A의 에폰 828 디글리시딜 에테르(에폭사이드 185-195 등량, 셀 케미칼 캄파니)와 테트라브로모비스페놀 A(3.5 : 1.0 몰비)의 반응 생성물이며 120℃에서 디페닐포스핀 촉매, 톨루엔 용매를 이용하여 반응이 개시되고 75% 고형물로 공급된다.

** 550°F 용접조종 10초동안 침지후 Z-축 팽창율(%)을 측정.

상기 표의 시험결과는, PO 64P 와 TBBPA 상단 물질을 혼합시킨 제형 #3 은 가장 우수한 내용접성을 야기 하지만 가연성 또는 굴곡 성질에는 역영향을 주지 않는다.

[실시예 4]

표 6의 제형들을 실시예 3에 개시된 방식으로 제조하였다. 변성 이미다졸을 함유한 상기 제형들(제형 A142 형태로 퍼시픽 앙코르에 의해 제공된 큐레졸 C172 2-헵타데실이미다졸 또는 기타 큐레졸 생성물)을 저분자량의 이미다졸을 함유한 제형(예를 들면, 제형 A141의 형태로 1, 2 디메틸 이미다졸)과 비교하였다.

[표 6]

FR PPO/에폭시 제형:

변성 이미다졸 대 비변성 이미다졸의 비교

제 형	A141	A142
PP0 640	42.5	42.0
PO 64P	5.0	5.0
S6819 상단	35.0	35.0
에 폰 828	10.0	10.0
안티몬산 나트륨	3.0	3.0
큐레졸 C172	-	2.0
옥트산 아연	3.0	3.0
에타큐어 100*	0.75	-
1,2 디메틸이미다졸	0.75	-

공정: 230℃, 1000psi, 10분

라미네이트 외관	불량	우수
DSC 데이터**		
90℃ 에서 1시간 후 경화율(%)	75%	<1%
230℃ 동온에서 경화율(%)	25%	>99%

* 잠재성 저 활성 촉매 경화제로서 첨가됨.

** 첨부된, 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) DSC II로부터 입수된 DSC 데이터 참조.

매트 건조 단계 및 적층 단계 후에, 제형 A141 은 균일한 판으로 고화되지 않은 반면에 제형 A142는 바람직하게 고화되었음이 명백해진다. 시차 주사 열량분석기(DSC) 측정결과 제1도 내지 제4도에서 알 수 있듯이, A141에서의 가교결합 반응의 75%가 건조 오븐중에서 일어나는 반면, A142의 경우는 상기 반응의 1% 미만만 동일단계에서 수행되었다. 샘플 A141에 대해 제1도 및 제2도에 나타나 있다. 제1도에 대한 시험조건은 90℃, 1시간, 샘플 중량 : 10.70mg, 주사율 : 320℃/분, 피이크 : 0.44 내지 50.5, -0.11에서 개시, 및 cal/g : -19.55이며, 제2도의 경우는 90℃에서 1시간 후 230℃ 등온과정, 샘플중량 : 10.7mg, 주사율 : 320℃/분, 피이크 : 0.02 내지 14.75, cal/g : -7.3이다. 샘플 A142는 제3도 및 제4도에 나타나 있다. 제3도에 대한 시험 조건은 90℃ 45분, 샘플 중량 : 10.40mg, 주사율 : 320℃/분, 피이크 : 0 내지 1.96, cal/g : -0.29이며, 제4도의 경우는 90℃에서 45분 이상 지난 후에 230℃등온 과정, 샘플 중량 : 10.40mg, 주사율 : 320℃/분; 0.04에서 개시하고 피이크 : 0 내지 3의 경우, cal/g : -24.73, 최대치/분 : 0.139017; 0에서 개시하고 피이크 3 내지 5의 경우, cal/g : -3.26, 최대치/분 : 0; 0에서 개시하고 피이크 5 내지 10의 경우, cal/g : -3.26, 최대치/분 : 0; 0에서 개시하고 피이크 10 내지 19.9의 경우, cal/g : -1.5, 최대치/분 : 0; 0.04에서 개시하고 피이크 0 내지 19.9의 경우 cal/g : -32.92.

변성 이미다졸의 개선된 잠재성은 주로 그의 보다 높은 융점으로부터 야기되는 듯하다. 즉, 진행 온도가 촉매의 융점을 넘지 않을 때까지는 촉매가 활성이 아니다. 90℃ 보다 높은 융점을 갖는 다른 변성 이미다졸 촉매의 예로는 큐레졸(Curezol)2PZ(2-페닐이미다졸), 2PZ-CNS(1-시아노에틸-2-페닐이미다졸-트리메틸리테이트), 2M-AZINE(2, 4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸릴-1'))에틸-s-트리아진), 2PHZ(2-페닐-4, 5-디하이드록시메틸이미다졸), 2PZ-OK(2-페닐이미다졸 이소시아누르산 부가 화합물)(이들은 모두 퍼시픽 앵커 케미칼 코퍼레이션(Pacific Anchor Chemical Corp.)사에서 상업적으로 시판중임)가 포함된다. 고온 브라벤더(Brabender) 시험에서 이들 촉매의 반응성에 대한 예비 시험으로부터 큐레졸 2PZ-CN S 및 2M-AZINE이 대략 C17Z 만큼 반응성임을 알 수 있다. 다른 변성 이미다졸, 아지큐어(Ajicure) PN-23 및 MY-24(잠재성 에폭시 수지 시스템에 사용하기 위한 특허 제형)가 일본국 도교 소재의 아지니모토 캄파니(Ajinimoto Co.)에서 시판중이다.

[실시예 5]

블렌더에서 성분들을 먼저 분말 블렌딩시켜 표 7에 열거한 제형을 제조하였다. 이어서, 블렌딩된 분말을 100 내지 120℃의 온도에서 및 50rpm의 혼합 속도로 로울러 혼합 블레이드가 장착된 브라벤더 토오크 전류계에서 5분간 혼합하였다. 분말화 첨가제 및 기타 수용성 첨가제를 균질하게 분산시키고, 혼합 단계동안 상단 에폭시에 캡슐화시켰다. 이어서, 혼합된 혼합물을 45°F로 냉각시키고 윌리(Wiley) 밀에서 1mm 스크린을 통해 과립화시킨다. 고분자량 상단 에폭시에 의해, 과립화 혼합물이 자유 유동성 분말(위긴스티페 공정에 필수조건)을 생성하였으므로 수지 혼합물의 취급이 용이하게 되었다.

75g의 상기 과립화 수지를 50g의 실험용 유리 섬유(제품 8-24203, 1/2" 세단된 M필라멘트, 피피지 인더스트리즈(PPG Industries))와 혼합하고 5ℓ의 0.14% 트리톤(Triton) X100(롬 앤드 하스 코퍼레이션(Rohm and Haas Corp.))에서 교반시켰다. 이어서, 상기 용액을 12" x 12" 시이트 제조기에 붓고 160메쉬 스크린을 통해 진공-여과시켜 수지-함침된 유리 매트를 형성시켰다. 연속하여 100℃, 대류 오븐중에서 매트를 45분간 건조시켰다.

[표 7]

FR PPO/에폭시 제형:

내용접성, 가연성, 전기성 및 굴곡성 비교

계 형	1	2	3
PPO 640	6.0	26.0	42.0
PO 64P	---	---	4.7
S 6619 상단*	57.0	51.5	33.3
에론 828	6.0	6.0	7.6
삼산화 안티몬	1.0	1.9	2.8
스 테아르산 아연	2.0	2.0	1.9
큐레졸 C17Z	---	---	0.8
DICY	2.25	2.3	2.2
2MI	0.2	0.3	---
BDMA	0.3	---	0.3
활석	25.25	5.0	---
실리카	---	5.0	5.0

시 험			
용접 리프트값**	0%	0%	3.6%
용접 리프트값**(서냉후)	0%	0%	0%
가연성(UL94)	V-0	V-0	V-0
굴곡 강도(Mpsi)	20.0	37.0	37.0
굴곡율(MMpsi)	1.2	1.7	1.5
노치 IZOD(ft lbs/in)	5.8	6.0	7.0
내용매성 (10분, 메틸렌 클로라이드)	G	F-C	F
CTI(볼트)	400	200	150
유전 상수(1MHz)			
초기값	4.2	4.0	3.7
D-24/23	4.3	4.1	3.8
흡수율%	0.14	0.15	0.2
박리 강도(in-lb/in)			
초기값	3.0	7.4	9
DSC 데이터			
반응열(cal/g)			
건조전	28.3	30.1	26.7
건조후(45분, 100℃)	27.1	29.1	23.47
T 최대값(℃)	160-170	160-170	150-160
RDA 분석			
최소 점도			
건조전	34	72	116
건조후	59	74	303

* 수지가 최대 반응성을 나타내는 온도.

** 550°F 땀납조에서 10초간 침지후 Z-축 팽창율(%)로서 측정함.

DSC 및 RDA 분석 결과 상기 수지 시스템은 100℃에서 45분간 건조한 후에 안정하며 또한 220 내지 240℃에서 높은 반응성을 나타낼을 알 수 있었다. 이러한 측정 결과 건조 단계시에 반응이 거의 일어나지 않았으며 높은 흐름(낮은 최소 점도값)이 유지되었음을 알 수 있다. 이러한 점은 수지/유리 커플링 반응을 최대화하고 적층 공정시 공극을 배제하는데 바람직하다. 220℃이상에서의 등온 연구(DSC) 결과 반응이 95% 이상이 5분미만에서 완료된 것으로 나타났으며 이것은 보다 빠른 경화 시스템임을 말해준다. RDA 분석 결과 최소값에서 최대값으로 점도 상승율이 매우 높았으므로 시스템의 높은 반응성이 또한 입증되었다.

230℃, 1200psi에서 가열 압착기에서 박리 도로로 처리한 2개의 스테인레스 강철 팬 사이에서 2개의 매트층을 압착시켜 라미네이트(12" x 12")를 제조하였다. 생성된 라미네이트는 공극이 없으며 표면질이 전자 용도에 적합하였다. 1/2" x 5" 시험편을 550°F에서 땀납조에 침지시키고 Z-축 방향으로 팽창율(%)을 측정함으로써 이들 라미네이트를 내용접성에 대해 시험하였다. 또한, 시험편을 메틸렌 클로라이드중에 10분간 함침시키고 표면 변성을 관찰함으로써 내용매성을 시험하였다. 표준화된 IPC 시험 방법을 사용하여 가연성, 전기성, 굴곡 강도 및 굴곡율을 또한 측정하여 상기 표 7에 나타내었다.

상기 시험 결과로부터, 활석 및 TBBPA 상단 에폭시가 혼합된 제형 #1 이 높은 CTI 값 및 가장 우수한 내용접성 및 내용매성을 나타냈으나 가연성에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 에폭시를 값싼 광물로 충전시킴으로써 위긴스 티페공정과 관련하여 저비용 용도에 사용할 수 있게 된다. 활석을 사용하여 에폭시의 점성이 감소되고 분말화시에 자유-유동성 분말이 생성된다. 위긴스 피페 공정에 자유 유동성 특성이 바람직하다. 활석은 또한 난연제로서의 삼산화 안티몬 필요성을 감소시켰다. 그러나, 에폭시에 광물을 첨가하면 낮은 구리 박리강도가 야기되었다. 굴곡 강도는 또한 순수한 PP0/에폭시 시스템의 40,000에 비해 20,000psi 로 감소되었다.

표 7은 또한 충전된 에폭시 시스템중에 PP0를 첨가한 경우의 효과를 나타내고 있다. 광물로 충전된 에폭시는 매우 부서지기 쉬우며 불량한 충격성 및 굴곡성을 나타낸다. PP0를 사용하여 시스템을 강화시켰다. 상기 연구 결과 6 내지 7중량% 농도의 PP0를 광물 충전된 에폭시 시스템에 가한 경우 굴곡성이 상당히 개선된 것으로 나타났다. PP0 농도를 6%에서 26중량%로 증가시킨 경우 기계적 성질이 또한 증가되는 것으로 나타났다. 그러나, PP0 양을 6%에서 42%로 증가시킨 경우 유전상수는 4.1에서 3.7로 감소하였다. 또한, 열안정성, 내용매성 및 CTI 값은 높은 PP0 농도에서 감소하였다. 굴곡성이 PP0의 추가 첨가에 의해 증가되지 않는 것으로 보아, 25 내지 30% PP0 농도가 대부분의 성질에 최적인 것으로 생각된다.

저분자량 에폭시는 그의 낮은 용융 온도 및 점성을 인해, 혼합 및 크기 감소 단계시에 취급상 곤란함을 제공한다. 고분자량 상단 에폭시를 제조함으로써 그의 높은 용융 온도 및 감소된 점성으로 인해 전술한 문제들이 해결되며 분말화시 자유-유동성 분말이 생성된다. 상기 저비용 브롬화 상단 에폭시는 또한 난연성을 제공한다. 우수한 열 안정성에 대한 총 에폭시 농도는 높은 가교결합 밀도로 인해 혼합물중에서 50% 이상이어야 한다. 상기 시스템은 경화제로서 DICY 및 촉매로서 BDMA/2MI를 사용하여 경화시켰다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리페닐렌 옥사이드(PP0) 분말을 승온에서 액상 에폭시 물질과 블렌딩시켜 PP0/에폭시 상단 생성물(upstaged product)을 제조하는 단계; (b) 생성된 PP0/에폭시 상단 생성물을 미립자로 과립화시키는 단계; (c) 상기 미립자를 하나 이상의 보강직물 또는 보강섬유와 조합하는 단계; 및 (d) 상기 단계(c)의 상기 조합물을 승온 및 승압에서 경화시키는 단계를 포함하는 열경화성 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시 프리프레그(prepreg)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계(d)에서의 승온이 약 210 내지 240℃ 범위이고, 상기 단계(d)에서의 승압이 약 600 내지 1000psi 범위인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 보강 섬유의 경우, 상기 단계(c)가 (c1) 상기 미립자 및 섬유를 공기포화된(aerated) 계면활성제 포움중에 분산시키는 단계, 및 (c2) 상기 포움을 세공층(foraminous layer)상에 침착시킨 다음, 상기 포움을 파괴(collapsing)시켜 웹을 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 보강 직물의 경우, 상기 단계(c)가 (c1) 상기 미립자를 적어도 한겹의 직물과 조합시켜 경화성 라미네이트를 형성시키는 단계, 및 (c2) 상기 경화성 라미네이트를 승온 및 승압에서 경화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 미립자를 2겹 이상의 직물사이에 분포시키는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계(a)에서의 블렌드가, (a) 적어도 약 12,000 의 수평균분자량을 갖는 적어도 하나의 폴리페닐렌 에테르, (b) 분자당 평균 1개 이하의 지방족 하이드록시 그룹을 갖는 적어도 하나의 비스페놀 화합물의 폴리글리시딜 에테르를 포함하는 에폭시 물질, (c) (1) (i) 테트라브로모비스페놀 A 및 (ii) 분자당 평균 1개 이하의 지방족 하이드록시 그룹을 갖는 적어도 하나의 비스페놀 화합물의 폴리글리시딜 에테르를 포함하는 에폭시 물질의 상단 반응 생성물, 및 (2) 폴리(디브로모페닐렌)에테르의 블렌드를 포함하는 효과량의 난연성 첨가제, 및 (d) 효과량의 경화촉매를 포함하는 경화성 조성물인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리페닐렌 에테르가 약 15,000 내지 40,000 의 수평균 분자량을 갖는 폴리(2, 6-디메틸-1, 4-페닐렌 에테르)인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 경화 촉매가 (a) 디시아나디아미드, (b) 벤질디메틸아민 및 (c) 2-메틸이미다졸을 포함하는 방법.

청구항 9

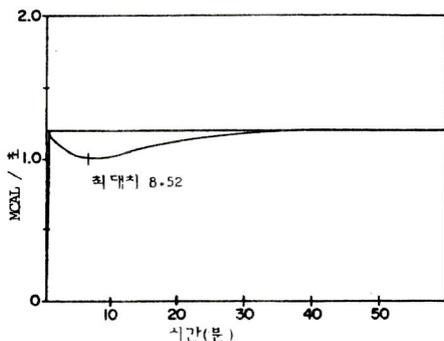
제6항에 있어서, 상기 경화 촉매가 약 90℃이상의 융점을 갖는 변성 이미다졸을 포함하는 방법.

청구항 10

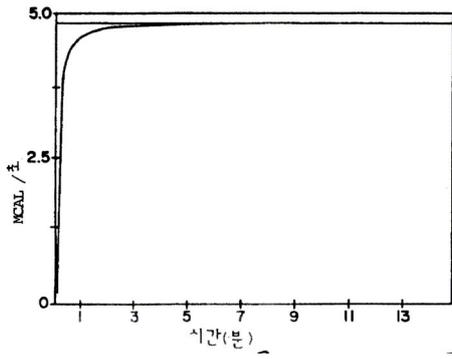
제9항에 있어서, 상기 변성 이미다졸이 2-헵타데실이미다졸인 방법.

도면

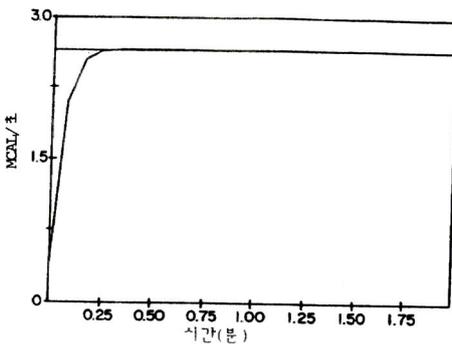
도면1



도면2



도면3



도면4

