(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0034832
(43) 공개일자 2014년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 35/00 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
C08F 22/40 (2006.01) *C08G 65/34* (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7033406
(22) 출원일자(국제) 2012년05월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년12월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/037011
(87) 국제공개번호 WO 2012/158415
국제공개일자 2012년11월22일
(30) 우선권주장
61/486,840 2011년05월17일 미국(US)

(71) 출원인
헌츠만 어드밴스드 머티리얼스 아메리카스 엘엘씨
미국, 텍사스 77380, 더 우드랜즈, 10003 우들록 포레스트 드라이브
(72) 발명자
티체 로저
미국 텍사스주 77382 더 우드랜즈 사우스 스크라이브우드 써클 98
응우옌 옌-론
미국 텍사스주 77379 스프링 텔포 코트 7218
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **고주파수 적용시의 낮은 유전 손실을 위한 무 할로겐 열경화성 수지 시스템**

(57) 요 약

본 발명은, 폴리말레이미드 예비중합체 및 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체를 포함하는 열경화성 수지 조성물로서, 상기 열가소성 수지 조성물의 경화에 의해 형성되는 경화 생성물은 고주파수에서 높은 내열성 및 낮은 유전 손실을 가짐을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물을 제공한다. 열경화성 수지 조성물은 고속 인쇄 회로판, 반도체 디바이스, 및 항공우주 분야용 레이돔 복합체에 사용하기에 특히 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

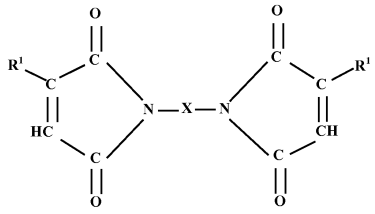
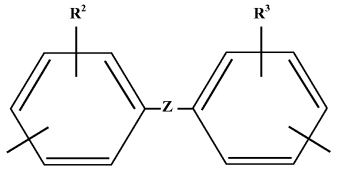
(a) 아민 촉매 존재하의 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드와의 진척 반응(advancement reaction)으로부터 생성된 폴리말레이미드 예비중합체;

(b) 임의로 촉매 존재하의 폴리(아릴렌 에테르)와 알릴 단량체와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체

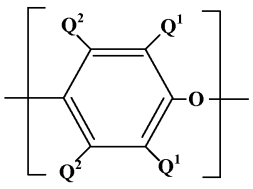
를 포함하는 열경화성 수지 조성물로서,

상기 열경화성 수지 조성물의 경화에 의해 형성되는 경화 생성물이 다음의 균형 잡힌 특성들 중의 2개 이상을 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물: (1) 약 170℃를 초과하는 유리 전이 온도(Tg); (2) V1 이상의 UL94 난연성 등급; (3) 16GHz에서 약 0.005 미만의 유전 손실 탄젠트; 및 (4) 16GHz에서 약 3.00 미만의 유전 손실 상수.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드가 화학식  의 비스말레이미드[여기서, R^1은 수소 또는 메틸이고; X는 $-C_iH_{2i}-$(여기서, i는 2 내지 20이다), $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, 페닐렌, 나프탈렌, 크실렌, 사이클로펜틸렌, 1,5,5-트리메틸-1,3-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,4-비스-(메틸렌)-사이클로헥실렌 또는 화학식  의 그룹(여기서, R^2 및 R^3은 독립적으로 메틸, 에틸 또는 수소이고, Z는 직접 결합, 메틸렌, 2,2-프로필리덴, -CO-, -O-, -S-, -SO- 또는 $-SO_2-$이다)이다]인, 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리(아릴렌 에테르)가 화학식  의 복수의 구조 단위들(여기서, 각각의 구조 단위에 대해, Q^1의 각각의 발생은 독립적으로 1급 또는 2급 C_1-C_{12} 하이드로카빌, C_1-C_{12} 하이드로카빌티오 또는 C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시이고; Q^2의 각각의 발생은 독립적으로 1급 또는 2급 C_1-C_{12} 하이드로카빌, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시이다)을 포함하는 하나 이상의 화합물들을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

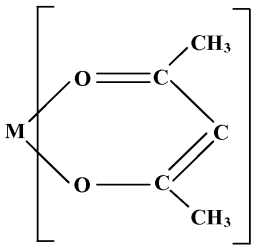
청구항 4

제2항에 있어서, 상기 폴리(아릴렌 에테르)가, 카복실산, 글리시딜 에테르, 비닐 에테르 및 무수물로부터 선택된 하나 이상의 말단 관능 그룹을 함유하는, 캡핑된(capped) 폴리(아릴렌 에테르), 디-캡핑된(di-capped) 폴리(아릴렌 에테르), 환-관능화된 폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리(아릴렌 에테르) 수지로부터 선택된 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)인, 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리(아릴렌 에테르)와 상기 알릴 단량체와의 진척 반응 동안 촉매가 존재하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 촉매가 화학식  2또는3 의 구조[여기서, M은 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 칼슘, 세륨(Ⅲ), 크롬(Ⅲ), 코발트(Ⅱ), 코발트(Ⅲ), 구리(Ⅱ), 인듐, 철(Ⅲ), 란타늄, 납(Ⅱ), 망간(Ⅱ), 망간(Ⅲ), 네오디뮴, 니켈(Ⅱ), 팔라듐(Ⅱ), 칼륨, 사마륨, 나트륨, 테르븀, 티탄, 바나듐, 이트륨, 아연 및 지르코늄으로부터 선택된다]를 갖는 금속 아세틸 아세토네이트인, 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매가 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)인, 열경화성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 포스폰화 난연제를 추가로 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 유기 용매를 추가로 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 10

열경화성 수지 조성물로서,

(a) 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당, 아민 촉매 존재하의 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리말레이미드 예비중합체 3 내지 20중량부 및

(b) 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당, 임의로 촉매 존재하의 폴리(아릴렌 에테르)와 알릴 단량체와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체 80 내지 97중량부

를 포함하고,

상기 열경화성 수지 조성물의 경화에 의해 형성되는 경화 생성물이 다음의 균형 잡힌 특성들 중의 2개 이상을 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물: (1) 약 170℃를 초과하는 유리 전이 온도(Tg); (2) V1 이상의 UL94 난연성 등급; (3) 16GHz에서 약 0.005 미만의 유전 손실 탄젠트; 및 (4) 16GHz에서 약 3.00 미만의 유전 손실 상수.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 진척 반응에서 접촉되는 폴리(아릴렌 에테르) 및 알릴 단량체의 양이, 상기 진척 반응 혼합물 100중량부를 기준으로 하여, 상기 폴리(아릴렌 에테르) 약 51 내지 60중량부 이상 및 상기 알릴 단량체 약 40 내지 49중량부 이상을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

청구항 12

열경화성 수지 조성물의 제조 방법으로서,

(a) 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당, 아민 촉매 존재하의 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리말레이미드 예비중합체 3 내지 20중량부,

(b) 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당, 임의로 촉매 존재하의 폴리(아릴렌 에테르)와 알릴 단량체와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체 80 내지 97중량부, 및 임의로

(c) 포스폰화 난연제 및

(d) 유기 용매

를 함께 혼합함을 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제11항의 방법에 따라 제조된 열경화성 수지 조성물.

청구항 14

피복된 제품(article)의 제조 방법으로서, 상기 제품을 제1항에 따르는 열경화성 수지 조성물로 피복하고, 상기 제품을 가열하여 상기 열경화성 수지 조성물을 경화시킴을 포함하는, 피복된 제품의 제조 방법.

청구항 15

(a) 직포 직물(woven fabric) 및 (b) 제1항에 따르는 열경화성 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그(prepreg).

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 직포 직물이 섬유 유리 또는 석영을 포함하는, 프리프레그.

청구항 17

(a) 제1항에 따르는 열경화성 수지 조성물을 포함하는 기판, 및

(b) 상기 기판의 하나 이상의 표면 위에 배치된 금속 층

을 포함하는 라미네이트.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 기판이 유리 직물 또는 석영 직물로 된 강화재를 추가로 포함하며, 상기 열경화성 수지 조성물이 상기 유리 직물 또는 석영 직물에 함침되는, 라미네이트.

청구항 19

제15항의 라미네이트로 제조된 인쇄 회로판(PCB).

청구항 20

제15항의 라미네이트로 제조된 레이돔 복합체(radome composite).

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 해당 없음

[0003] 연방 후원된 연구 또는 개발에 관한 진술

[0004] 해당 없음

[0005] 기술분야

[0006] 본 발명은 폴리말레이미드계 열경화성 수지 조성물에 관한 것이고, 각종 용도, 예를 들면, 프리프레그(prepreg), 인쇄 배선판용 라미네이트 판, 성형 재료 및 접착제의 제조에 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0007] 승온에 대한 개선된 내성 뿐만 아니라 낮은 유전 손실을 갖는 수지 조성물로부터 제조된 제품(article)은 다수의 분야에 바람직하다. 특히, 이러한 제품은, 산업계가 더 높은 회로 밀도, 증가된 판 두께, 무연 땜납, 더 높은 온도 및 더 높은 주파수 사용 환경을 지향함에 따라, 인쇄 회로판(PCB) 및 반도체 분야를 위한 프리프레그 및 라미네이트에 사용하기에 바람직하다.

[0008] 라미네이트, 특히 구조적 및 전기적 구리 클래드 라미네이트는 일반적으로 다양한 층의 부분 경화 프리프레그 및 임의로 구리 쉬팅을 승온 및 승압하에 가압함으로써 제조된다. 프리프레그는 일반적으로, 경화성 열경화성 에폭시 수지 조성물을 다공성 기판, 예를 들면, 유리 섬유 매트로 함침시킨 다음, 승온에서 가공하여 상기 매트 내의 에폭시 수지의 부분 경화를 "B-스테이지"까지 촉진시킴으로써 제조된다. 유리 섬유 매트에 함침된 에폭시 수지의 완전한 경화는, 통상적으로 프리프레그 층이 특정한 기간 동안 고압 및 승온하에 가압되는 경우에 라미네이션 단계 동안 발생한다.

[0009] 에폭시 수지 조성물은 프리프레그 및 라미네이트의 제조에 대한 증진된 열 특성을 부여하는 것으로 공지되어 있는 한편, 이러한 에폭시 수지 조성물은 통상적으로 가공이 더욱 어렵고 제형화가 더욱 비싸며, 복잡한 인쇄 회로판 회로에 대해 그리고 더 높은 제작 온도 및 사용 온도에 대해 열등한 수행 능력을 겪을 수 있다.

[0010] 위의 상황을 고려하여, 고주파수에서 개선된 열 특성 및 낮은 유전 손실을 갖는 제품을 제조하는 데 사용될 수 있는 수지 조성물 및 이러한 제품을 제조하는 방법이 당해 기술분야에서 요구된다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은

[0012] (a) 아민 촉매 존재하의 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드와의 진척 반응(advancement reaction)으로부터 생성된 폴리말레이미드 예비중합체;

[0013] (b) 임의로 촉매 존재하의 폴리(아릴렌 에테르)와 알릴 단량체와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체

[0014] 를 포함하는 열경화성 수지 조성물로서; 상기 열경화성 수지 조성물의 경화에 의해 형성되는 경화 생성물이 다음의 균형 잡힌 특성들 중의 2개 이상을 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물을 제공한다: (1) 약 170℃를 초과하는 유리 전이 온도(Tg); (2) V1 이상의 UL94 난연성 등급; (3) 16GHz에서 0.005 미만의 유전 손실 탄젠트; 및 (4) 16GHz에서 3.00 미만의 유전 상수.

[0015] 본 발명의 또 다른 측면은, 프리프레그 또는 금속 피복된 호일을 수득하기 위한 상기 열경화성 수지 조성물의 용도; 및 상기 프리프레그 및/또는 상기 금속 피복된 호일을 라미네이팅시켜 수득한 라미네이트에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 특정한 양태에 따라, 본원 명세서에 기재된 열경화성 수지 조성물은 실질적으로 할로겐을 함유하지 않거나 또는 할로겐을 함유하지 않는다. 본원 명세서에서 사용된 용어 "실질적으로 할로겐을 함유하지 않음"은, 최종 조성물 중의 임의의 공유 결합된 할로겐 그룹들을 포함하지 않지만, 임의의 잔존하는 할로겐화 용매 또는 촉매에 존재하는 최소량의 잔류 할로겐을 포함하거나 또는 상기 조성물을 합성 및/또는 저장하는 데 사용되는 임의의 용기 또는 유리 제품으로부터 취출되는 잔류량의 할로겐을 포함할 수 있는 조성물을 말한다. 특정한 예에서, 실질적으로 할로겐을 함유하지 않음은, 최종 조성물 중의 할로겐 총 함량 약 0.12중량% 미만, 더욱 특히 최종 조성물 중의 할로겐 총 함량 약 0.09중량% 미만을 말한다. 잔류량의 할로겐이 최종 조성물에 존재할 수 있지만, 상기 잔류량은 최종 조성물의 물리적 특성, 예를 들면, 난연성, 박리 강도, 유전 특성 등을 부여하지 않거나 이를 취소시키지 않는다. 또한, 어떠한 잔류량의 존재하는 할로겐이라도, 연소 동안 사람과 같은 포유동물의 건강에 유해한 것으로 고려되는 상당량의 다이옥신 또는 기타 독성 물질들을 발생시키지 않는다.

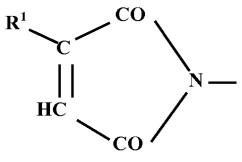
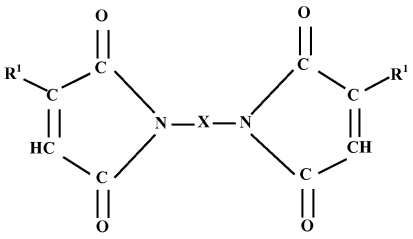
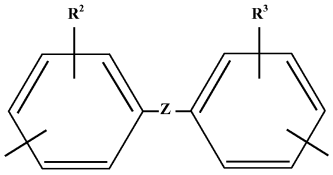
[0017] 열경화성 수지 조성물 및 당해 열경화성 수지 조성물을 사용하여 제조된 제품이 최신 기술의 조성물로 달성되지 않은 현저한 이점들을 제공한다는 것이 본 발명의 이점을 제공받은 당업자에 의해 인정될 것이다. 열경화성 수지 조성물은, 라미네이트, 인쇄 회로판, 성형 제품, 자동차 및 항공기 플라스틱, 실리콘 칩 캐리어, 구조적 복합체, 항공우주 분야용 레이돔 복합체(radome composite), 수지 피복된 호일, 고밀도 회로 접속 분야를 위한 그리고 특히 고주파수에서 난연성 및/또는 뛰어난 전기 특성을 갖는 단층 또는 다층 제품을 사용하는 것이 바람직

할 수 있는 기타 적합한 분야를 위한 비강화 기판을 포함하지만 이에 한정되지 않는, 각종 단층 및 다층 제품들의 어셈블리에 사용될 수 있다.

[0018] 하나의 측면에 따라, 본 발명은 (a) 아민 촉매 존재하의 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리말레이미드 예비중합체; (b) 임의로 촉매 존재하의 폴리(아릴렌 에테르)와 알릴 단독중합체와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체를 포함하는 열경화성 수지 조성물로서, 상기 열경화성 수지 조성물의 경화에 의해 형성되는 경화 생성물이 다음의 균형 잡힌 특성들 중의 2개 이상을 포함함을 특징으로 하는, 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다: (1) 약 170℃를 초과하는 유리 전이 온도(Tg); (2) V1 이상의 UL94 난연성 등급; (3) 16GHz에서 0.005 미만의 유전 손실 탄젠트; 및 (4) 16GHz에서 3.00 미만의 유전 상수. 본원 명세서에서 사용된 "진척 반응"은 특정 화합물의 분자량이 증가되는 반응을 말한다. 비교하면, "경화 생성물"은 실질적인 네트워킹 또는 가교결합이 발생하도록 하는 열경화성 수지의 경화를 말한다.

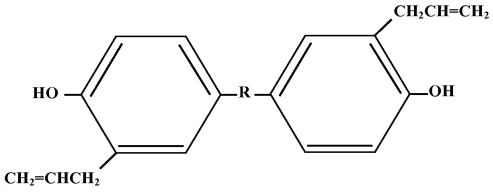
[0019] 폴리말레이미드 예비중합체

[0020] 하나의 양태에 따라, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 아민 촉매 존재하의 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리말레이미드 예비중합체를, 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당 약 3 내지 20중량부, 바람직하게는 5 내지 18중량부, 더욱 바람직하게는 약 7 내지 15중량부 포함한다.

[0021] 적용 가능한 폴리이미드는 화학식  의 2개 이상의 라디칼(여기서, R^1은 수소 또는 메틸이다)들을 함유한다. 하나의 양태에서, 상기 폴리이미드는 화학식  의 비스말레이미드[여기서, R^1은 수소 또는 메틸이고, X는 $-C_iH_{2i}-$(여기서, i는 2 내지 20이다), $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, 페닐렌, 나프탈렌, 크실렌, 사이클로펜틸렌, 1,5,5-트리메틸-1,3-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,4-비스-(메틸렌)-사이클로헥실렌, 또는 화학식  의 그룹(여기서, R^2 및 R^3은 독립적으로 메틸, 에틸 또는 수소이고, Z는 직접 결합, 메틸렌, 2,2-프로필리덴, -CO-, -O-, -S-, -SO- 또는 $-SO_2-$이다)이다]이다. 바람직하게는, R^1은 메틸이고, X는 헥사메틸렌, 트리메틸헥사메틸렌, 1,5,5-트리메틸-1,3-사이클로헥실렌, 또는 Z가 메틸렌, 2,2-프로필리덴 또는 -O-이고 R^2 및 R^3이 수소인 화학식 (a)의 그룹이다.

[0022] 적용 가능한 알케닐페놀 및 알케닐페놀 에테르는 알릴페놀, 메탈릴페놀 또는 이들의 에테르를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 알케닐페놀 및 알케닐페놀 에테르는 화학식 1 내지 4의 화합물이다:

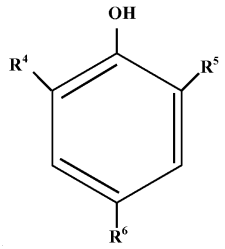
화학식 1

[0023] 

[0024] 위의 화학식 1에서,

[0025] R은 직접 결합, 메틸렌, 이소프로필리덴, -O-, -S-, -SO- 또는 $-SO_2-$이다.

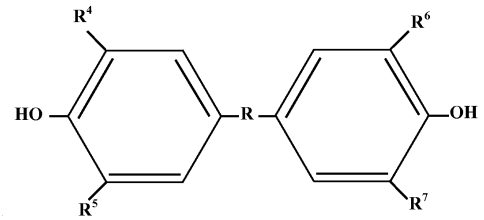
화학식 2

[0026] 

[0027] 위의 화학식 2에서,

[0028] R^4, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 수소 또는 C_2-C_{10} 알케닐, 바람직하게는 알릴 또는 프로페닐이고, 단 R^4, R^5 또는 R^6 중의 하나 이상은 C_2-C_{10} 알케닐이다.

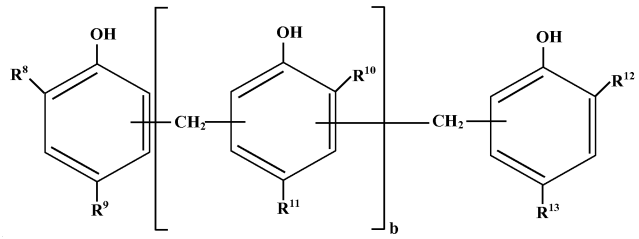
화학식 3

[0029] 

[0030] 위의 화학식 3에서,

[0031] R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소 또는 C_2-C_{10} 알케닐, 바람직하게는 알릴 또는 알케닐이고, 단 R^4, R^5, R^6 및 R^7 중의 하나 이상은 C_2-C_{10} 알케닐이고, R은 화학식 1 및 화학식 4에 정의된 바와 같다.

화학식 4

[0032] 

[0033] 위의 화학식 4에서,

[0034] R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_2-C_{10} 알케닐, 바람직하게는 알릴 또는 프로페닐이고, 단 R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13} 중의 하나 이상은 C_2-C_{10} 알케닐이고, b는 0 내지 10의 정수이다.

[0035] 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0036] 알케닐페놀 및 알케닐페놀 에테르 화합물의 예는 0,0'-디알릴-비스페놀 A, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디알릴디페닐, 비스(4-하이드록시-3-알릴페닐)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디알릴페닐)프로판, 0,0'-디메탈릴-비스페놀 A, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메탈릴디페닐, 비스(4-하이드록시-3-메탈릴페닐)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메탈릴페닐)-프로판, 4-메탈릴-2-메톡시페놀, 2,2-비스(4-메톡시-3-알릴페닐)프로판, 2,2-비스(4-메톡시-3-메탈릴페닐)프로판, 4,4'-디메톡시-3,3'-디알릴디페닐, 4,4'-디메톡시-3,3'-디메탈릴디페닐, 비스(4-메톡시-3-알릴페닐)메탄, 비스(4-메톡시-3-메탈릴페닐)메탄, 2,2-비스(4-메톡시-3,5-디알릴페닐)프로판, 2,2-비스(4-메톡시-3,5-디메탈릴페닐)프로판, 4-알릴베라트롤 및 4-메탈릴-베라트롤을 포함한다.

[0037] 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물은 폴리이미드 1mol당 약 0.05 내지 2.0mol의 범위로 사용할 수 있다. 또 다른 양태에서, 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물은 폴리이미드 1mol당 약 0.1 내지 1.0mol의 범위로 사용할 수 있다.

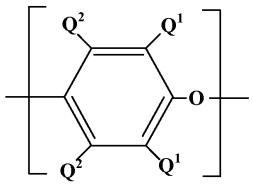
[0038] 적용 가능한 아민 촉매는 3급, 2급 및 1급 아민 또는 상이한 타입들의 몇 가지 아미노 그룹들을 함유하는 아민 및 4급 암모늄 화합물을 포함한다. 아민은 모노아민 또는 폴리아민일 수 있고, 디에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에틸아민, 트리아밀아민, 벤질아민, 테트라메틸디아미노디페닐메탄, N,N-디이소부틸아미노아세토니트릴, N,N-디부틸아미노아세토니트릴, 헤테로사이클릭 염기, 예를 들면, 퀴놀린, N-메틸피롤리딘, 이미다졸, 벤즈이미다졸 및 이들의 동족체, 및 머캅토벤조티아졸을 포함할 수 있다. 언급될 수 있는 적합한 4급 암모늄 화합물의 예는 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드 및 벤질트리메틸암모늄 메톡사이드이다. 트리프로필아민이 바람직하다.

[0039] 염기성 촉매는 상기 진척 반응물의 총 중량당, 염기성 촉매 약 0.1 내지 10중량%의 범위로 사용할 수 있다. 또 다른 양태에서, 상기 염기성 촉매는 상기 진척 반응물의 총 중량당, 염기성 촉매 약 0.2 내지 5중량%의 범위로 사용할 수 있다.

[0040] 폴리말레이미드 예비중합체의 제조 방법은 알케닐페놀, 알케닐페놀 에테르 또는 이들의 혼합물과 폴리이미드를 블렌딩하고, 상기 블렌드를 투명한 용융물이 수득될 때까지 약 25 내지 150℃의 온도로 가열함을 포함한다. 이어서 아민 촉매를 첨가할 수 있고, 상기 반응을 약 100 내지 140℃의 온도에서 적합한 시간 동안 지속하였으며, 그 결과 모든 아민 촉매가 진공하에 제거된다. 진척도는, 125℃에서 0 내지 100푸아즈 규모를 사용하여 수지 용융물 점도를 측정함으로써 모니터링될 수 있고, 진척된 폴리말레이미드 예비중합체에 대해 20 내지 85푸아즈 범위일 수 있다. 겔 시간 또한 추가의 파라미터로서 사용될 수도 있고, 약 170 내지 175℃의 온도에서 측정되는 총 겔 형성까지의 시간을 반영하며, 300 내지 2000초의 범위일 수 있다.

[0041] 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체

[0042] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 또한, 폴리(아릴렌 에테르)와 알릴 단량체와의 진척 반응으로부터 생성된 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체를, 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당 80 내지 97중량부, 바람직하게는 82 내지 95중량부 포함한다.

[0043] 하나의 양태에서, 폴리(아릴렌 에테르)는 화학식  의 복수의 구조 단위들(여기서, 각각의 구조 단위에 대해, Q^1의 각각의 발생은 독립적으로 1급 또는 2급 C_1-C_{12} 하이드로카빌, C_1-C_{12} 하이드로카빌티오 또는 C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시이고; Q^2의 각각의 발생은 독립적으로 1급 또는 2급 C_1-C_{12} 하이드로카빌, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시이다)을 포함하는 하나 이상의 화합물들을 포함한다. 용어 "하이드로카빌"은, 그 자체로 사용되든 또는 또 다른 용어의 접두어, 접미어 또는 단편으로서 사용되든, 탄소 및 수소만을 함유하는 잔기를 말한다. 상기 잔기는 지방족 또는 방향족, 직쇄, 사이클릭, 비사이클릭, 분지, 포화 또는 불포화일 수 있다. 이는 또한, 지방족, 방향족, 직쇄, 사이클릭, 비사이클릭, 분지, 포화 및 불포화 탄화수소 모이어티(moiety)들의 조합을 함유할 수도 있다. 그러나, 하이드로카빌 잔기가 "치환되는" 것으로 기재되는 경우, 이는 치환체 잔기의 탄소 및 수소 구성원 이외에도 헤테로원자를 함유할 수 있다. 따라서, 치환되는 것으로 구체적으로 기재되는 경우, 하이드로카빌 잔기는 또한 니트로 그룹, 시아노 그룹, 카보닐 그룹, 카복실산 그룹, 에스테르 그룹, 아미노 그룹, 아미드 그룹, 설포닐 그룹, 설폭실 그룹, 설폰아미드 그룹, 설파모일 그룹, 하이드록실 그룹, 알콕실 그룹 등을 함유할 수 있고, 하이드로카빌 잔기의 주쇄 내에 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0044] 몇몇 양태에서, 폴리(아릴렌 에테르)는 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위, 2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위, 또는 이들의 조합을 함유한다. 다른 양태에서, 폴리(아릴렌 에테르)는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)인 한편, 다른 양태에서는, 폴리(아릴렌 에테르)는 2,6-디메틸 페놀과 2,3,6-트리메틸 페놀의 공중합체이다.

[0045] 폴리(아릴렌 에테르)는 또한, 통상적으로 하이드록시 그룹에 대해 오르토 위치에 놓인 아미노알킬 함유 말단 그룹들을 갖는 분자를 함유할 수도 있다. 또한, 통상적으로, 테트라메틸 디페노퀴논 부산물이 존재하는 2,6-디메틸페놀 함유 반응 혼합물로부터 수득된, 테트라메틸 디페노퀴논(TMDQ) 말단 그룹들이 종종 존재한다.

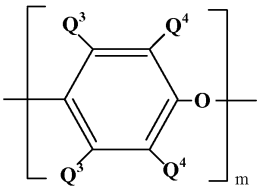
[0046] 몇몇 양태에서, 폴리(아릴렌 에테르)는 단독중합체, 공중합체, 그래프트 공중합체, 이오노머 또는 블록 공중합체 뿐만 아니라 이들의 조합의 형태일 수 있다.

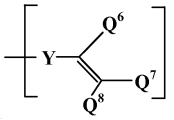
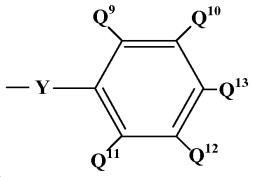
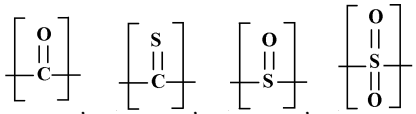
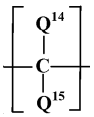
[0047] 폴리(아릴렌 에테르)는 모노하이드록시 방향족 화합물(들), 예를 들면, 2,6-디메틸페놀 및/또는 2,3,6-트리메틸페놀의 산화적 커플링에 의해 제조할 수 있다. 촉매 시스템은 일반적으로 이러한 커플링에 사용되고; 상기 촉매 시스템은 중금속 화합물(들), 예를 들면, 구리, 망간 또는 코발트 화합물을, 통상적으로 다양한 기타 재료들, 예를 들면, 2급 아민, 3급 아민, 할라이드 또는 이들 중 2개 이상의 배합물과 함께 함유할 수 있다.

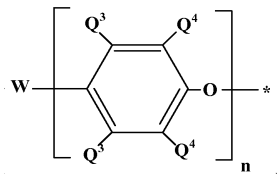
[0048] 다른 양태에서, 폴리(아릴렌 에테르)는, 40℃에서 일분산 폴리스티렌 표준물, 스티렌 디비닐 벤젠 겔, 및 클로로포름 1mg/ml의 농도를 갖는 샘플을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여, 수 평균 분자량이 3,000 내지 40,000g/mol이고 중량 평균 분자량이 5,000 내지 80,000g/mol일 수 있다. 폴리(아릴렌 에테르) 또는 폴리(아릴렌 에테르)들의 배합물은 25℃에서 클로로포름 중에서 측정된 초기 고유 점도가 0.1 내지 60dℓ/g이다. 초기 고유 점도는 상기 조성물의 기타 성분들과 용융 혼합하기 전의 폴리(아릴렌 에테르)의 고유 점도로서 정의되고, 최종 고유 점도는 상기 조성물의 기타 성분들과의 용융 혼합 후의 폴리(아릴렌 에테르)의 고유 점도로서 정의된다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 폴리(아릴렌 에테르)의 점도는 용융 혼합 후 30% 이하로 높아질 수 있다. 증가 비율(%)은 (최종 고유 점도 - 초기 고유 점도)/초기 고유 점도로 계산될 수 있다. 정확한 비를 결정하는 것은, 2가지 초기 고유 점도가 사용되는 경우, 사용되는 폴리(아릴렌 에테르)의 정확한 고유 점도들 및 목적하는 궁극적인 물리적 특성들에 어느 정도 좌우될 것이다.

[0049] 또 다른 양태에 따라, 폴리(아릴렌 에테르)는 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)이다. 상기 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)는, 카복실산, 글리시딜 에테르, 비닐 에테르 및 무수물로부터 선택된 하나 이상의 말단 관능 그룹을 함유하는, 캡핑된(capped) 폴리(아릴렌 에테르), 디-캡핑된(di-capped) 폴리(아릴렌 에테르), 환-관능화된 폴리(아릴렌 에테르) 또는 폴리(아릴렌 에테르) 수지일 수 있다.

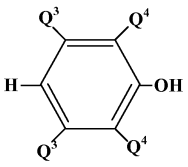
[0050] 하나의 양태에서, 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)는 화학식 $A(J\text{-}K)_y$의 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)를 함유하며, 여기서, A는 1가, 2가 또는 다가 페놀의 잔기이고; y는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이고; J는 화



학식 의 화합물(여기서, 각각의 구조 단위에 대해, Q^3의 각각의 발생은 독립적으로 1급 또는 2급 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, 또는 C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시이고; Q^4의 각각의 발생은 독립적으로 1급 또는 2급 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, 또는 C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시이고; m은 1 내지 약 200의 정수이다)이고; K는 및   로 이루어진 그룹으로부터 선택된 캡핑 그룹{여기서, Q^5는 C_1-C_{12} 알킬이고; Q^6, Q^7 및 Q^8은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 알킬-치환된 아릴, C_7-C_{18} 아릴-치환된 알킬, C_2-C_{12} 알콕시카보닐, C_7-C_{18} 아릴옥시카보닐릴, C_8-C_{18} 알킬-치환된 아릴옥시카보닐, C_8-C_{18} 아릴-치환된 알콕시카보닐, 니트릴, 포르밀, 카복실레이트, 이미데이트 및 티오카복실레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; Q^9, Q^{10}, Q^{11}, Q^{12} 및 Q^{13}은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬, 하이드록시 및 아미노로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; Y는  및  (여기서, Q^{14} 및 Q^{15}는 각각 독립적으로 수소 및 C_1-C_{12} 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 그룹이다}이다.

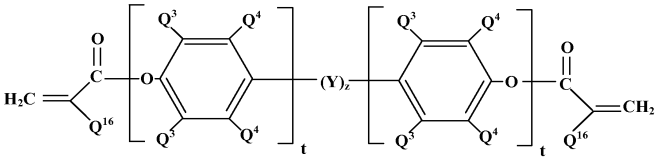
[0051] 하나의 양태에서, A는 다가 페놀을 포함하는 페놀의 잔기이고, 화학식  의 라디칼들(여기서, Q^3 및 Q^4는 위에서 정의한 바와 같고; W는 수소, C_1-C_{18} 하이드로카빌이거나, 또는 치환체, 예를 들면, 카복실산, 알데히드, 알코올, 아미노 라디칼, 황, 설포닐, 설퍼릴, 산소, C_1-C_{12} 알킬리덴, 또는 각종 비스- 또는 고급 폴리페놀을 생성하도록 2 이상의 원자가를 갖는 기타의 이러한 브릿징 그룹을 함유하는 C_1-C_{18} 하이드로카빌이고; n은 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다)을 포함한다.

[0052] 다른 양태에서, A는 1가 페놀, 디페놀, 예를 들면, 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-디페놀의 잔기 또는 비스페놀, 예를 들면, 비스페놀 A의 잔기이다.

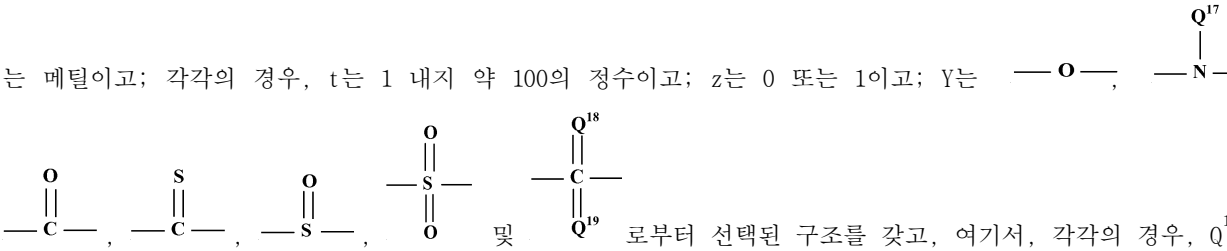
[0053] 따라서, 하나의 양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)는, 화학식  의 구조(여기서, Q^3 및 Q^4는 위에서 정의한 바와 같다)를 갖는 하나 이상의 1가 페놀의 중합 생성물로 본질적으로 이루어진 폴리(아릴렌 에테르)를 캡핑시킴으로써 제조된다. 1가 페놀의 적합한 예는 2,6-디메틸페놀 및 2,3,6-트리메틸페놀을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 폴리(아릴렌 에테르)는 또한 2개 이상의 1가 페놀, 예를 들면, 2,6-디메틸페놀 및

2,3,6-트리메틸페놀의 공중합체일 수도 있다.

[0054] 또 다른 양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)는 화학식



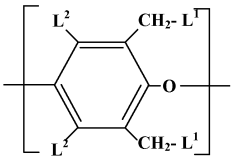
의 구조를 갖는 디-캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)를 포함하며, 여기서, 각각의 경우, Q^3 및 Q^4는 위에서 정의한 바와 같고; 각각의 경우, Q^{16}은 독립적으로 수소 또는 메틸이고; 각각의 경우, t는 1 내지 약 100의 정수이고; z는 0 또는 1이고; Y는



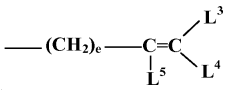
로부터 선택된 구조를 갖고, 여기서, 각각의 경우, Q^{17}, Q^{18} 및 Q^{19}는 독립적으로 수소 및 C_1-C_{12} 하이드로카빌로부터 선택된다.

[0055] 폴리(아릴렌 에테르)를 캡핑시키기 위한 과정은, 예를 들면, 내용이 본원 명세서에 인용되어 포함된 미국 특허 제6,306,978호 및 제6,627,704호에 교시된 바와 같이 당업자에게 공지되어 있다. 따라서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)는 캡핑되지 않은 폴리(아릴렌 에테르)와 캡핑제와의 반응에 의해 형성될 수 있다. 캡핑제는 무수물, 산 클로라이드, 에폭시, 카보네이트, 에스테르, 이소시아네이트 또는 시아네이트 에스테르 라디칼을 함유하는 단량체 또는 중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 캡핑제는 아세트산 무수물, 석신산 무수물, 말레산 무수물, 살리실산 무수물, 아크릴, 메타크릴 무수물, 살리실레이트 단위를 포함하는 폴리에스테르, 살리실산의 호모폴리에스테르, 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 디(4-니트로페닐)카보네이트, 페닐이소시아네이트, 3-이소프로페닐-알파,알파-디메틸페닐이소시아네이트, 시아네이토벤젠 또는 2,2-비스(4-시아네이토페닐)프로판)일 수 있다.

[0056] 또 다른 양태에서, 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)는 화학식



의 반복 구조 단위를 갖는 환-관능화된 폴리(아릴렌 에테르)를 포함하며, 여기서, 각각의 경우, L^1 및 L^2는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬 그룹, 화학식



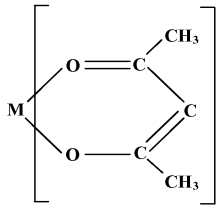
의 알케닐 그룹(여기서, L^3, L^4 및 L^5는 독립적으로 수소 또는 메틸이고, e는 0 내지 4의 정수이다) 또는 화학식 $-(CH_2)_f-C\equiv C-L^6$의 알키닐 그룹(여기서, L^6은 수소, 메틸 또는 에틸이고, f는 0 내지 4의 정수이다)이고; 전체 L^1 및 L^2 치환체의 약 0.02 내지 약 25mol%는 알케닐 및/또는 알키닐 그룹이다.

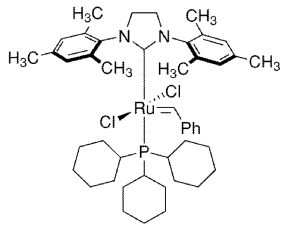
[0057] 또 다른 양태에서, 환-관능화된 폴리(아릴렌 에테르)는 α,β-불포화 카보닐 화합물 또는 β-하이드록시 카보닐 화합물과 폴리(아릴렌 에테르)와의 용융 반응의 생성물이다. α,β-불포화 카보닐 화합물의 예는 말레산 무수물 및 시트리콘산 무수물을 포함한다. β-하이드록시 카보닐 화합물의 예는 시트르산을 포함한다. 관능화는, 약 190 내지 약 290℃의 온도에서 폴리(아릴렌 에테르)를 목적하는 카보닐 화합물과 용융 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0058] 또 다른 양태에 따라, 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)는 카복실산 글리시딜 에테르, 비닐 에테르 및 무수물로부터 선택된 하나 이상의 말단 관능 그룹을 포함한다. 이들을 제조하는 적합한 방법은, 예를 들면, EP 제0261574B1호, 미국 특허 제6,794,481호 및 제6,835,785호 및 미국 공개특허공보 제2004/0265595호 및 제2004/0258852호에서 찾을 수 있으며, 당해 문헌들의 내용은 본원 명세서에 인용되어 포함된다.

[0059] 몇몇 양태에서, 관능화된 폴리(아릴렌 에테르)의 수 평균 분자량은 약 500 내지 약 18,000g/mol이다.

[0060] 알릴 단량체는 모노-, 디- 또는 폴리-알릴 단량체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 하나의 양태에 따라, 알릴 단량체는 트리알릴 이소시아누레이트, 트리메탈릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메탈릴 시아누레이트, 디알릴 아민, 트리알릴 아민, 디아크릴 클로렌데이트, 알릴 아세테이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 디프로필 이소시아누레이트, 알릴 옥틸 옥살레이트, 알릴 프로필 프탈레이트, 부틸 알릴 말레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 이소프탈레이트, 디알릴 말로네이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 프로필 이소시아누레이트, 디알릴 세바케이트, 디알릴 석시네이트, 디알릴 테레프탈레이트, 디알릴 타톨레이트, 디메틸 알릴 프탈레이트, 에틸 알릴 말레이트, 메틸 알릴 푸마레이트, 및 메틸 메탈릴 말레이트로부터 선택된다. 이들 단량체 중에서, 트리알릴 이소시아누레이트(이하, TAIC로 나타냄) 및 트리메탈릴 이소시아누레이트(이하, TMAIC로 나타냄)가 특히 바람직하다.

[0061] 폴리(아릴렌 에테르)의 진척은 임의로 촉매의 존재하에 폴리(아릴렌 에테르)를 알릴 단량체와 반응시켜 수행한다. 하나의 양태에서, 촉매는 화학식  의 구조[여기서, M은 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 칼슘, 세륨(Ⅲ), 크롬(Ⅲ), 코발트(Ⅱ), 코발트(Ⅲ), 구리(Ⅱ), 인듐, 철(Ⅲ), 란타늄, 납(Ⅱ), 망간(Ⅱ), 망간(Ⅲ), 네오디뮴, 니켈(Ⅱ), 팔라듐(Ⅱ), 칼륨, 사마륨, 나트륨, 테르븀, 티탄, 바나듐, 이트륨, 아연 및 지르코늄으로부터 선택된다]를 갖는 금속 아세틸 아세토네이트이다.

[0062] 다른 양태에서, 촉매는 유기 퍼옥사이드, 예를 들면, 디쿠밀 퍼옥사이드, 3급-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 비스(3급-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-3급-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥신-3,2,5-디하이드로퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스-(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥사이드 또는 3급-부틸 퍼벤조에이트이다. 다른 양태에서, 촉매는 코발트 염, 예를 들면, 코발트 옥토에이트 또는 코발트 나프테네이트, 또는 금속 촉매, 예를 들면, 망간, 또는 시아누르산 무수물이다. 또 다른 양태에서, 촉매는 화학식  의 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)이다.

[0063] 사용되는 촉매의 양은, 상기 폴리(아릴렌 에테르) 100중량부당 약 0.25 내지 약 1.25부, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1부의 범위일 수 있다.

[0064] 하나의 양태에 따라, 진척 반응은, 폴리(아릴렌 에테르)를 알릴 단량체 및 임의로 촉매와 접촉시킴으로써 개시하여, 진척 반응 혼합물을 형성한다. 진척 반응에서 접촉되는 폴리(아릴렌 에테르) 및 알릴 단량체의 양은, 상기 진척 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 폴리(아릴렌 에테르) 50중량% 초과 및 알릴 단량체 50중량% 미만을 포함한다. 또 다른 양태에서, 진척 반응에서 접촉되는 폴리(아릴렌 에테르) 및 알릴 단량체의 양은, 상기 진척 반응 혼합물 100중량부를 기준으로 하여, 폴리(아릴렌 에테르) 약 50.5 내지 약 70중량부 및 알릴 단량체 약 30 내지 약 49.5중량부를 포함한다. 또 다른 양태에서, 진척 반응에서 접촉되는 폴리(아릴렌 에테르) 및 알릴 단량체의 양은, 상기 진척 반응 혼합물 100중량부를 기준으로 하여, 폴리(아릴렌 에테르) 약 51 내지 약 60중량부 및 알릴 단량체 약 40 내지 약 49중량부를 포함한다.

[0065] 진척 반응이 발생하는 조건은 완전 진공 및 약 140℃ 이상 약 150.5℃ 미만의 온도 범위를 포함한다. 상기 반응은 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체가 목적하는 평균 분자량에 도달하도록 허용하기에 충분한 기간 동안 지속되는 것이 허용된다. 하나의 양태에 따라, 진척 반응은 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체가 40,000g/mol 이상의 평균 분자량에 도달할 때까지 지속되는 것이 허용된다. 또 다른 양태에서, 진척 반응은 폴리(아릴렌 에테르)가 50,000g/mol 이상의 평균 분자량에 도달할 때까지 지속되는 것이 허용되고, 다른 양태에서는, 상기 반응은 폴리(아릴렌 에테르)가 약 60,000g/mol 이상의 평균 분자량에 도달할 때까지 지속되는 것이 허용된다. 추가의 양태에서, 진척 반응은 폴리(아릴렌 에테르)가 약 160,000g/mol 이하의 평균 분자량에 도달할 때까지 지속되는 것이

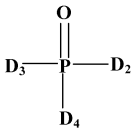
허용되고, 다른 양태에서는, 상기 반응은 폴리(아릴렌 에테르)가 약 140,000g/mol 이하의 평균 분자량에 도달할 때까지 지속되는 것이 허용된다. 목적하는 평균 분자량에 도달하는 데 필요한 반응 시간은 다양할 것이지만, 대부분의 양태에서는 통상적으로 약 0.1 내지 약 20시간, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 16시간의 범위일 것이다.

[0066] 난연제

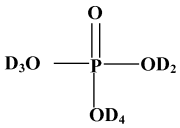
[0067] 또 다른 측면에서, 열경화성 수지 조성물은 포스폰화 난연제를 추가로 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 열경화성 수지 조성물은 포스폰화 난연제를, 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당 약 1 내지 약 20중량부 포함한다. 다른 양태에서, 열경화성 수지 조성물은 포스폰화 난연제를, 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당 약 4 내지 약 15중량부, 바람직하게는 약 5 내지 약 10중량부 포함한다.

[0068] 포스폰화 난연제의 정확한 화학적 형태는 열경화성 수지 조성물을 기본으로 하여 다양할 수 있다. 예를 들면, 특정 양태에서, 포스폰화 난연제는 화학식 5 내지 7로 아래에 나타낸 바와 같은 구조를 갖는다:

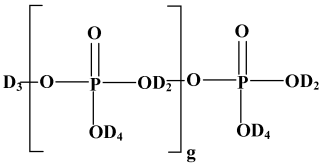
화학식 5

[0069] 

화학식 6

[0070] 

화학식 7

[0071] 

[0072] 위의 화학식 5 내지 7에서,

[0073] 각각의 D_2, D_3 및 D_4는 독립적으로, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 지환족 그룹, 및 질소, 산소 및/또는 인을 포함하는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클릭 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있고, g는 1 내지 20의 정수이다.

[0074] 사용될 수 있는 시판 중인 재료의 예는 암모니아 폴리포스페이트, 예를 들면, 엑솔리트(Exolit) APP-422 및 APP-423(제조원: Clariant), 및 안티블레이즈(Antiblaze)® MC 난연제(제조원: Albemarle), 멜라민 폴리포스페이트, 예를 들면, 멜라퍼그(Melapurg)-200 및 멜라퍼그-MP(제조원: Ciba) 및 파이롤(Fyrol)(V-MP)(제조원: Akzo Nobel), 유기 포스포네이트, 예를 들면, OP-930 및 OP-1230(제조원: Clariant) 및 폴리페닐렌 포스포네이트, 예를 들면, 파이롤 PMP(제조원: Akzo Nobel)를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0075] 임의의 첨가제

[0076] 열경화성 수지 조성물은 또한, 필요한 경우, 강도, 이형 특성, 가수분해 내성, 전기 전도도 및 기타 특징들을 증진시키기 위한 첨가제들을 포함할 수도 있다. 첨가제는, 상기 열경화성 수지 조성물 100중량부당 약 50중량

부 미만, 바람직하게는 약 30중량부 미만, 가장 바람직하게는 약 20중량부 미만의 양으로 상기 열경화성 수지 조성물에 첨가될 수 있다.

[0077] 이러한 임의의 첨가제는 불활성 미립자 충전제, 예를 들면, 활석, 점토, 운모, 실리카, 알루미나 및 탄산칼슘을 포함할 수 있다. 직물 습윤성 증진제(enhancer)(예를 들면, 습윤제 및 커플링제)가 또한 특정 조건하에 유리할 수 있다. 또한, 산화방지제, 열 및 자외선 안정제, 윤활제, 대전방지제, 마이크로 또는 중공 구, 염료 및 안료와 같은 재료가 또한 존재할 수 있다.

[0078] 유기 용매

[0079] 몇몇 양태에서, 열경화성 수지 조성물은 유기 용매에 용해되거나 분산될 수 있다. 용매의 양은 한정되지 않지만, 통상적으로, 고체 30% 이상 내지 90% 이하, 바람직하게는 고체 약 55% 내지 약 85%, 더욱 바람직하게는 고체 약 60% 내지 약 75%의, 상기 용매 중 고체 농도를 제공하기에 충분한 양이다.

[0080] 유기 용매는 구체적으로 한정되지는 않지만, 케톤, 방향족 탄화수소, 에스테르, 아미드, 헤테로사이클릭 아세탈 또는 알코올일 수 있다. 보다 구체적으로, 사용될 수 있는 유기 용매의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥산온, 톨루엔, 크실렌, 메톡시에틸 아세테이트, 에톡시에틸 아세테이트, 부톡시에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, N-메틸피롤리돈 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 1,3-디옥솔란 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0081] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 공지된 방식으로, 예를 들면, 개별적인 성분들을 예비혼합한 다음, 이들 예비혼합물을 혼합함으로써, 또는 상기 성분들 전부를 통상적인 장치, 예를 들면, 교반 용기, 교반 봉(stirring rod), 볼 밀, 샘플 믹서, 고정식 믹서 또는 리본 블렌더를 사용하여 함께 혼합함으로써 제조될 수 있다. 일단 제형화되면, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 스틸, 주석, 알루미늄, 플라스틱, 유리 또는 판지 용기와 같은 다양한 용기에 포장될 수 있다.

[0082] 또 다른 양태에 따라, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 폴리말레이미드 예비중합체 약 3 내지 20중량부 및 폴리(아릴렌 에테르) 예비중합체 약 80 내지 97중량부를 함께 혼합함으로써 제조된다. 또 다른 양태에서, 열경화성 수지 조성물은 폴리말레이미드 예비중합체 약 3 내지 20중량부, 폴리(아릴렌 에테르) 약 80 내지 97중량부, 및 이어서, 고체 30% 이상 90% 이하의 용매 중 고체 농도를 제공하기에 충분한 양의 용매를 함께 혼합함으로써 제조된다. 열경화성 수지 조성물은, 일단 제조되면, 이어서 제품 또는 기판에 도포되고 150℃를 초과하는 온도에서 경화되어, 복합 제품을 형성할 수 있다.

[0083] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 풀트루젼(pultrusion), 성형, 캡슐화 또는 피복과 같은 산업계에 익히 공지된 기술들에 의해 복합 제품을 제조하는 데 사용할 수 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 이의 열 특성으로 인해, 고온 연속 사용 분야에서 사용하기 위한 제품의 제조에 특히 유용하다. 예는 전기 라미네이트 및 전기 캡슐화를 포함한다. 기타 예는 성형 분말, 피복물, 구조적 복합 부품, 예를 들면, 항공우주 분야용 레이돔 복합체, 및 개스킷을 포함한다.

[0084] 또 다른 측면에서, 본 발명은 수지 피복된 제품의 제조 방법을 제공한다. 공정 단계는, 제품 또는 기판을 본 발명의 열경화성 수지 조성물과 접촉시킴을 포함한다. 본 발명의 조성물은 당업자에게 공지된 어떠한 방법에 의해서라도 제품 또는 기판과 접촉될 수 있다. 이러한 접촉 방법의 예는 분말 피복, 분무 피복, 다이 피복, 롤 피복, 수지 주입 공정, 및 열경화성 수지 조성물 함유 배쓰(bath)와 상기 제품을 접촉시킴을 포함한다. 하나의 양태에서, 제품 또는 기판은 바니쉬 배쓰 속에서 열경화성 수지 조성물과 접촉된다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 방법으로 제조된 제품 또는 기판, 특히 프리프레그 및 라미네이트를 제공한다.

[0085] 또 다른 측면에서, 본 발명은 강화재를 본 발명의 열경화성 수지 조성물로 함침시킴으로써 수득된 프리프레그를 제공한다.

[0086] 본 발명은 또한 금속 호일을 본 발명의 열경화성 수지 조성물로 피복함으로써 수득된 금속 피복된 호일을 제공한다.

[0087] 또 다른 측면에서, 본 발명은 또한 위의 프리프레그 및/또는 위의 금속 피복된 호일을 라미네이팅시킴으로써 수득된, 향상된 특성들을 갖는 라미네이트를 제공한다.

[0088] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 강화재, 예를 들면, 유리 포(glass cloth) 또는 석영 포의 함침에 대해 개량 가능하고, 높은 주파수에서 내열성 및/또는 낮은 유전 손실을 갖는 생성물로 경화되어, 상기 조성물은, 잘 균형 잡힌 특성들을 갖고 기계 강도에 대해 매우 신뢰성 있으며 고온에서 전기 절연되는 라미네이트의 제조에 적합하다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물로 피복될 수 있는 강화재 또는 강화 재료는 복합체, 프리프레그 및 라미네이트의 형성시에 당업자에 의해 사용될 임의의 재료를 포함한다. 적합한 기판의 예는 섬유 함유 재료, 예를 들면, 직포 천(woven cloth), 메쉬, 매트, 섬유 및 부직 아라미드 강화재를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 재료는 유리, 섬유 유리, 석영, 셀룰로스 또는 합성일 수 있는 종이, 열가소성 수지 기판, 예를 들면, 아라미드 강화재, 폴리에틸렌, 폴리(p-페닐렌테레프탈아미드), 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리(p-페닐렌벤조비스티아졸), 신디오택틱 폴리스티렌, 탄소, 흑연, 세라믹 또는 금속으로부터 제조된다. 바람직한 재료는 직포 천 또는 매트 형태의 유리 또는 섬유 유리 또는 석영을 포함한다.

[0089] 하나의 양태에서, 강화 재료는, 용매 또는 용매들의 혼합물에 용해되거나 잘 혼합된 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 포함하는 바니쉬 배쓰와 접촉된다. 피복은 강화 재료가 열경화성 수지 조성물로 피복되도록 하는 조건하에 수행한다. 이후, 피복된 강화 재료는 용매를 증발시키기에 충분한 온도에서 가열 구역을 통과하며, 단, 상기 온도는 열경화성 수지 조성물이 가열 구역에서의 체류 시간 동안 상당한 경화를 진행시키는 온도보다 낮다.

[0090] 배쓰 중에의 강화 재료의 체류 시간은 바람직하게는 1 내지 300초, 더욱 바람직하게는 1 내지 120초, 가장 바람직하게는 1 내지 30초이다. 이러한 배쓰의 온도는 바람직하게는 0 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 10 내지 40℃, 가장 바람직하게는 15 내지 30℃이다. 가열 구역에서의 피복된 강화 재료의 체류 시간은 0.1 내지 15분, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10분, 가장 바람직하게는 1 내지 5분이다.

[0091] 이러한 구역의 온도는 잔존하는 임의의 용매를 휘발 제거하기에 충분하지만 체류 시간 동안 성분들의 완전한 경화를 발생시킬 정도로 높지는 않다. 이러한 구역에서의 바람직한 온도는 80 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 100 내지 225℃, 가장 바람직하게는 150 내지 210℃이다. 바람직하게는, 불활성 기체를 오븐으로 통과시키거나, 오븐에 약간의 진공을 유도함으로써 용매를 제거하는 수단이 상기 가열 구역에 존재한다. 다수의 양태에서, 피복된 재료는 승온 구역에 노출된다. 제1 구역은 용매를 휘발시켜 제거할 수 있도록 고안된다. 이후의 구역은 열경화성 수지 성분의 부분 경화를 발생시키도록 고안된다(B-스테이징).

[0092] 하나 이상의 프리프레그 시트는 바람직하게는 임의로 구리와 같은 전기 전도성 재료의 하나 이상의 시트를 갖는 라미네이트로 가공한다. 이러한 추가의 가공에서, 피복된 강화 재료의 하나 이상의 세그먼트 또는 부품은 서로 및/또는 전도성 재료와 접촉되게 한다. 이후, 상기 접촉부들은 상기 성분들을 경화시키기에 충분한 승압 및 승온에 노출되며, 여기서 인접부들의 수지는 반응하여, 강화 재료 사이에 연속 수지 매트릭스를 형성한다. 경화 전에 상기 부품들은 절단되고 적층되거나 접히고 목적하는 형상 및 두께를 갖는 부품으로 적층될 수 있다. 사용되는 압력은 1 내지 1000psi 사이의 임의의 값이며 10 내지 800psi가 바람직하다. 부품 또는 라미네이트 중의 수지를 경화시키는 데 사용되는 온도는, 특정 체류 시간, 사용되는 압력 및 사용되는 수지에 좌우된다. 사용될 수 있는 바람직한 온도는 100 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 120 내지 220℃, 가장 바람직하게는 170 내지 200℃이다. 체류 시간은 바람직하게는 10 내지 120분, 더욱 바람직하게는 20 내지 90분이다.

[0093] 하나의 양태에서, 상기 공정은, 강화 재료를 오븐에서 꺼내어 목적하는 형상 및 두께로 적합하게 배치하고 매우 높은 온도에서 단시간 동안 가압하는 연속 공정이다. 특히 이러한 높은 온도는 1 내지 10분 및 2 내지 5분의 시간에, 180 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 190 내지 210℃이다. 이러한 고속 가압은 가공 장치의 더욱 효율적인 이용을 허용한다. 이러한 양태에서, 바람직한 강화 재료는 유리 웹(glass web) 또는 직포 천이다.

[0094] 몇몇 양태에서, 라미네이트 또는 최종 생성물을 프레스 외부에서 후경화시키는 것이 바람직하다. 당해 단계는 경화 반응을 완료하도록 고안된다. 후경화는 통상적으로 130 내지 220℃에서 20 내지 200분의 시간 동안 수행한다. 이러한 후경화는 진공하에 수행되어, 휘발될 수 있는 임의의 성분을 제거할 수 있다.

[0095] 또 다른 측면에서, 열경화성 수지 조성물은, 혼합 및 경화시, 경화 생성물, 예를 들면, 뛰어난 균형 잡힌 특성들을 갖는 라미네이트를 제공한다. 본 발명에 따라 균형 잡힌 상기 경화 생성물의 특성은 다음 중의 2개 이상을 포함한다: 약 170℃, 초과, 바람직하게는 약 175℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 180℃ 초과의 유리 전이 온도; V1 이상, 바람직하게는 V0 이상의 UL94 등급에 관한 난연성; 5GHz에서 약 0.0034 미만, 바람직하게는 16GHz에서 약 0.005 미만의 유전 손실 탄젠트; 및 5GHz에서 약 3.00 미만, 바람직하게는 5GHz에서 약 2.80 미만, 더욱 바람직하게는 16GHz에서 약 3.00 미만, 더욱 더 바람직하게는 16GHz에서 약 2.70 미만의 유전 상수. 하나의 측면에서, 열경화성 수지 조성물은, 약 120℃의 온도에서 약 16시간 동안 상기 조성물을 가열한 다음, 약 170℃

의 온도에서 약 1시간 동안 추가로 가열한 다음, 약 200℃의 온도에서 약 1시간 동안 추가로 가열한 다음, 약 230℃의 온도에서 약 1시간 동안 추가로 가열하고, 최종적으로 약 250℃의 온도에서 약 1시간 동안 가열함을 포함하는 경화 사이클에서 경화된다.

[0096] 본 발명의 개시 내용의 각종 양태들의 창작 및 사용을 위에 상세히 기재하였지만, 본 발명의 개시 내용이, 매우 다양한 특정 상황들에서 구현될 수 있는 다수의 적용 가능한 발명 개념을 제공한다는 것이 인식되어야 한다. 본원 명세서에서 논의된 특정 양태들은 상기 개시 내용을 창작하고 사용하는 특정 방식의 예시에 불과하며 본 발명의 범위를 정하는 것이 아니다.