



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0025600
(43) 공개일자 2025년02월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
B32B 27/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7037306
- (22) 출원일자(국제) 2023년06월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년11월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/021783
- (87) 국제공개번호 WO 2024/004618
국제공개일자 2024년01월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-106378 2022년06월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
- (72) 발명자
소 마사히로
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고 닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
하영욱

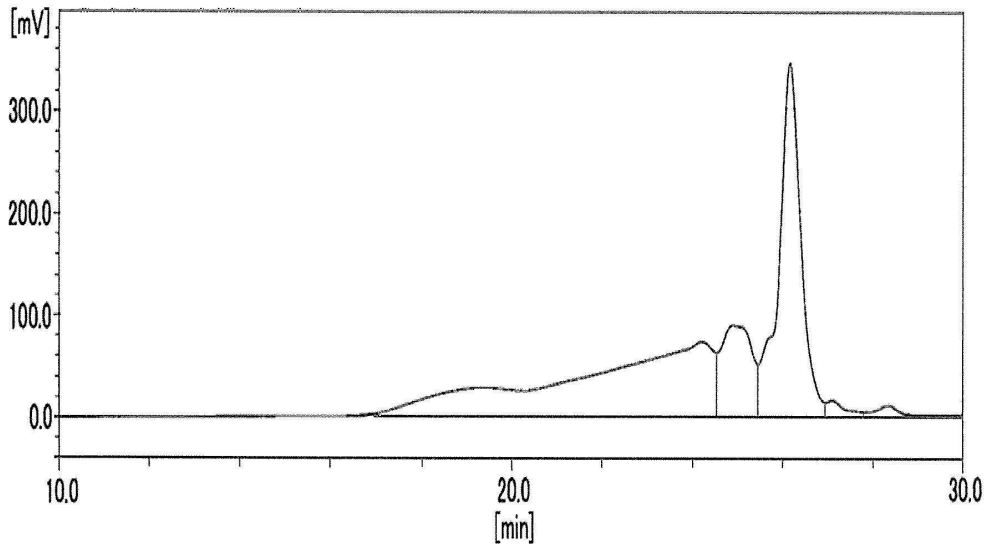
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **다관능 비닐 수지 및 그 제조 방법**

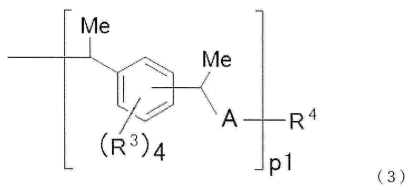
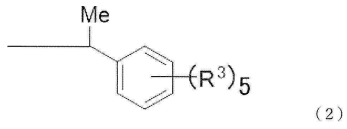
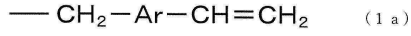
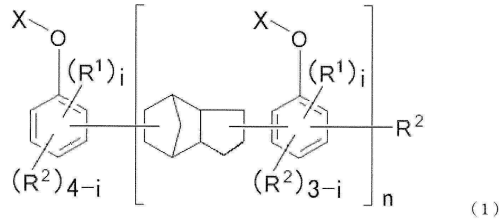
(57) 요약

낮은 비유전율, 낮은 유전정접이면서, 높은 내열성 및 접착성의 수지재료를 제공한다. 하기 일반식(1)으로 나타(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



내어지는 다관능 비닐 수지.



여기에서, R¹은 탄소수 1~8의 탄화수소를 나타내고, R²는 수소원자, 식(2) 또는 식(3)으로 나타내어지는 기를 나타낸다. X는 수소원자 또는 상기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C08F 299/00 (2013.01)

C08J 5/24 (2023.05)

C08G 2261/1422 (2013.01)

C08G 2261/342 (2013.01)

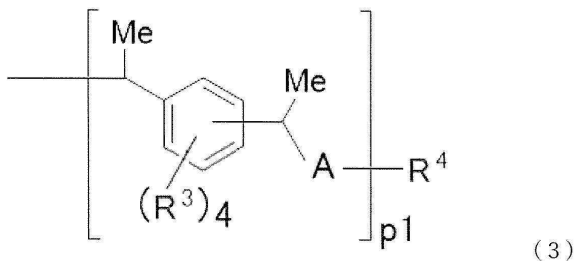
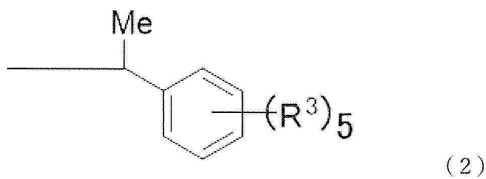
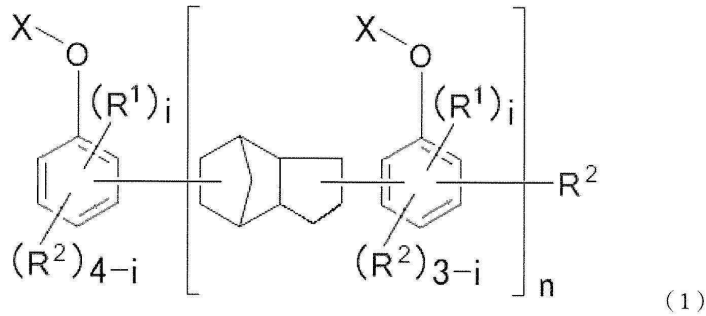
C08G 2261/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 다관능 비닐 수지.



여기에서, R¹은 독립적으로 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고, R²는 독립적으로 수소원자, 식(2)으로 나타내어지는 기, 또는 식(3)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 적어도 1개는 식(2) 또는 식(3)이다. R³은 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고, R⁴는 독립적으로 수소원자 또는 식(2)으로 나타내어지는 기를 나타낸다. A는 식(1)으로부터 2개의 R²를 제거한 잔기이며, 잔기 중의 R²는 독립적으로 수소원자 또는 식(2)으로 나타내어지는 기이다. Me는 메틸기를 나타낸다. X는 독립적으로 수소원자 또는 상기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타내고, 적어도 1개는 비닐기 함유 방향족기이며, Ar은 방향환을 나타낸다. i는 0~2의 정수이다. n 및 p1은 각각 반복수를 나타내고, 그 평균값은 0~5의 수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식(1a)의 Ar이 벤젠환, 나프탈렌환 및 비페닐환의 군으로부터 선택되는 방향환이며, 이 방향환 Ar은 미치환 또는 1개 이상의 치환기를 갖는 다관능 비닐 수지.

청구항 3

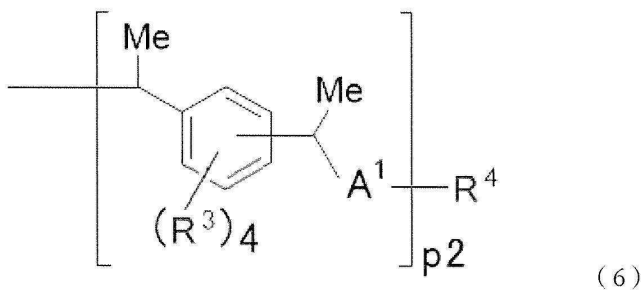
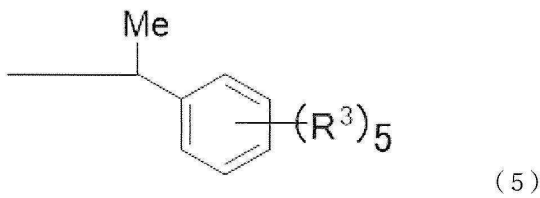
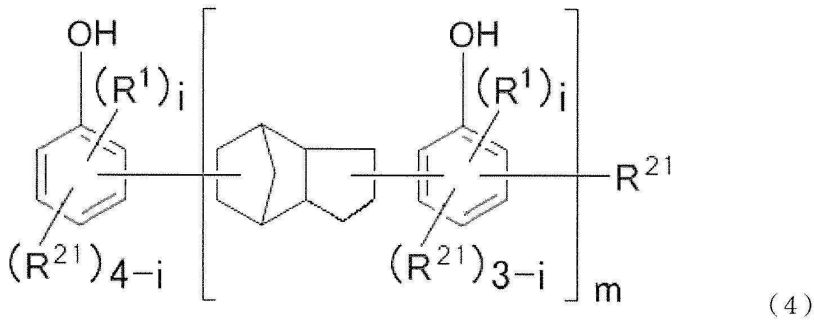
제 1 항에 있어서,

상기 R¹이 메틸기 또는 페닐기이며, 상기 i가 1 또는 2인 다관능 비닐 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

하기 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지의 비닐화물인 다관능 비닐 수지.



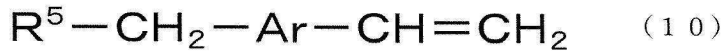
여기에서, R¹은 독립적으로 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고, R²¹은 독립적으로 수소원자, 식(5)으로 나타내어지는 기, 또는 식(6)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 적어도 1개는 식(5) 또는 식(6)이다. R³은 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고, R⁴는 독립적으로 수소원자 또는 식(5)으로 나타내어지는 기를 나타낸다. A¹은 식(4)으로부터 2개의 R²¹을 제거한 잔기이며, 잔기 중의 R²¹은 독립적으로 수소원자 또는 식(5)으로 나타내어지는 기이다. Me는 메틸기를 나타낸다. i는 0~2의 정수이다. m 및 p2는 각각 반복수를 나타내고, 그 평균값은 0~5의 수이다.

청구항 5

제 1 항에 기재된 다관능 비닐 수지와 라디칼 중합 개시제를 필수성분으로서 함유하는 다관능 비닐 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 기재된 다관능 비닐 수지 또는 제 5 항에 기재된 다관능 비닐 수지 조성물을 경화해서 이루어지는 경



여기에서, Ar은 방향환을 나타내고, R⁵는 할로젠을 나타낸다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 식(10)의 Ar이 벤젠환, 나프탈렌환 및 비페닐환의 군으로부터 선택되는 방향환이며, 이 방향환 Ar은 미치환 또는 1개 이상의 치환기를 갖는 다관능 비닐 수지의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 식(4)의 R¹이 메틸기 또는 페닐기이며, 상기 i가 1 또는 2인 다관능 비닐 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자기기의 프런트 기관, 밀봉재, 주형재 등에 유용한 낮은 유전정접과 높은 내열성 및 접착 특성을 아울러 가진 다관능 비닐 수지 및 다관능 비닐 수지 조성물, 그 경화물에 관한 것이다.

배경 기술

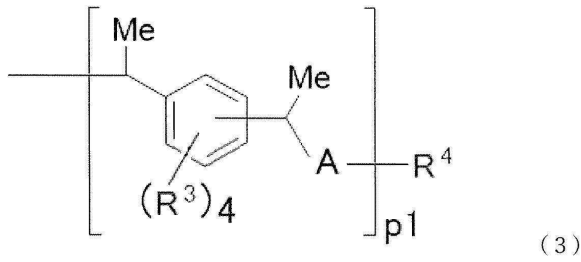
[0002] 최근의 정보통신량의 증가에 따라 고주파수대역에서의 정보통신이 왕성히 행해지게 되고, 보다 우수한 전기 특성, 그 중에서도 고주파수대역에서의 전송손실을 저감시키기 위해서, 저비유전율과 저유전정접을 갖는 것이 요구되고 있다. 또한, 이들 전기절연재료가 사용되고 있는 프런트 기관 또는 전자부품은 실장시에 고온의 뿔납 리플로우에 노출되므로 내열성이 높은, 즉 높은 유리전이온도를 나타내는 재료가 요구되고 있다. 특히 요즘은 환경 문제로부터 염색이 높은 납 프리의 뿔납이 사용되어지므로, 보다 내열성이 높은 전기절연재료의 요구가 높아지고 있다. 이들의 요구에 대해서 종래, 여러가지 화학구조를 갖는 비닐벤질에테르 수지를 사용한 경화 수지가 제안되어 있다.

[0003] 이러한 경화 수지로서는 예를 들면, 비스페놀의 디비닐벤질에테르 수지 또는 페놀노볼락 타입의 폴리비닐벤질에테르 수지 등의 경화 수지가 제안되어 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2). 그러나, 이들 비닐벤질에테르 수지는 초기의 유전 특성에 있어서, 충분한 특성이 얻어지지 않았을 뿐만 아니라, 내열성에 있어서, 충분히 높다고는 할 수 없는 것이었다.

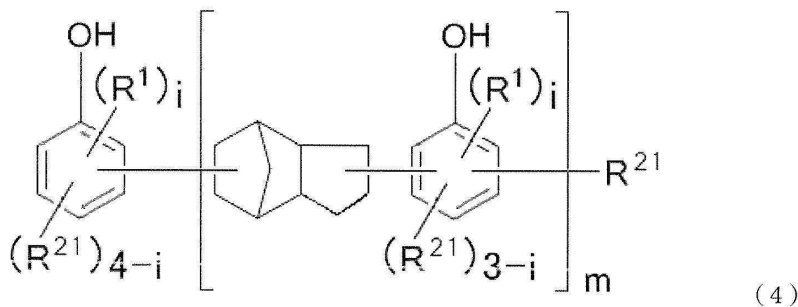
[0004] 이들 특성을 향상시킨 비닐벤질에테르 화합물이나 수지로서, 특정 구조의 비닐벤질에테르 화합물이나 수지가 몇 개 제안되고, 내열성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있다(특허문헌 3, 특허문헌 4, 특허문헌 5). 그러나, 특성의 향상은 아직 충분하다고는 할 수 없고, 추가적인 특성개선이 요구되고 있었다. 이 때문에, 실장재료로서는 신뢰성 및 가공성에 있어서, 충분한 것은 아니었다.

[0005] 또한, 페놀아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지, 비페닐형 페놀노볼락 수지, 및 비페닐형 나프톨노볼락 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수산기를 비닐벤질에테르화한 다관능 비닐 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 다관능 비닐 수지 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 6). 그러나, 이것에 개시되어 있는 제법에 따라서 합성된 비닐벤질에테르화한 다관능 비닐 수지는 전할로젠 함유량과, 잔존 비닐 방향족 할로메틸 화합물량이 크기 때문에, 엄격한 열이력을 받은 후의 유전정접과 내열성이 고주파수에 대응한 절연재료로서는 만족하는 것은 아니고, 성형성에 있어서도, 성형 불량을 발생시키기 쉬워 바람직한 것은 아니었다.

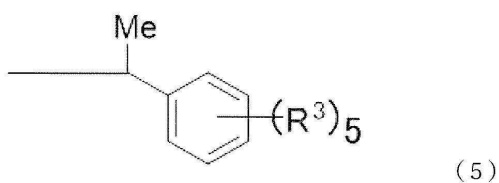
[0006] 또한, 분자 내에 3개 이상 9개 미만의 페놀성 수산기를 갖고, 그 중 적어도 1개의 페놀성 수산기의 2, 6 위치에 알킬기 또는 알킬렌기를 갖는 다가 페놀과 1가의 페놀 화합물을 반응시켜서 얻어지는 다관능 페닐렌에테르올리고머의 페놀성 수산기를 비닐벤질화시키는 것이 알려져 있다(특허문헌 7). 그러나, 이 기술에 의해 얻어지는 비닐벤질에테르 수지는 점도가 높은 것에 기인해서 성형 가공 온도가 높고, 또한 공기 분위기 하에서 고온에 노출되면, 크게 유전정접이 악화된다는 결점이 있었다. 또한, 도체층과의 접착력도 만족할만한 것은 아니고, 개선의



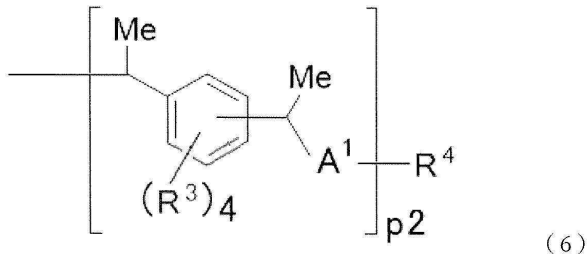
- [0015]
- [0016] 여기서,
- [0017] R¹은 독립적으로 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고,
- [0018] R²는 독립적으로 수소원자, 식(2)으로 나타내어지는 기, 또는 식(3)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 적어도 1개는 식(2) 또는 식(3)이다.
- [0019] R³은 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고,
- [0020] R⁴는 독립적으로 수소원자 또는 식(2)으로 나타내어지는 기를 나타낸다.
- [0021] A는 식(1)으로부터 2개의 R²를 제거한 잔기이며, 잔기 중의 R²는 독립적으로 수소원자 또는 식(2)으로 나타내어지는 기이다.
- [0022] Me는 메틸기를 나타낸다.
- [0023] X는 독립적으로 수소원자 또는 상기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타내고, 적어도 1개는 비닐기 함유 방향족기이며,
- [0024] Ar은 방향환을 나타낸다.
- [0025] i는 0~2의 정수이다.
- [0026] n 및 p1은 각각 반복수를 나타내고, 그 평균값은 0~5의 수이다.
- [0027] 상기 식(1a)의 Ar은 벤젠환, 나프탈렌환 및 비페닐환의 군으로부터 선택되는 방향환이 바람직하고, 이 방향환 Ar은 미치환 또는 1개 이상의 치환기를 갖는다.
- [0028] 상기 R¹은 메틸기 또는 페닐기가 바람직하고, i는 1 또는 2가 바람직하다.
- [0029] 또한, 본 발명은 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지를 비닐화한 다관능 비닐 수지이다.



[0030]



[0031]



[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

여기에서,

R¹은 독립적으로 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고,

R²¹은 독립적으로 수소원자, 식(5)으로 나타내어지는 기, 또는 식(6)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 적어도 1개는 식(5) 또는 식(6)이다.

R³은 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고,

R⁴는 독립적으로 수소원자 또는 식(5)으로 나타내어지는 기를 나타낸다.

A¹은 식(4)으로부터 2개의 R²¹을 제거한 잔기이며, 잔기 중의 R²¹은 독립적으로 수소원자 또는 식(5)으로 나타내어지는 기이다.

Me는 메틸기를 나타낸다.

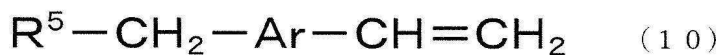
i는 0~2의 정수이다.

m 및 p2는 각각 반복수를 나타내고, 그 평균값은 0~5의 수이다.

또한, 본 발명은 상기 다관능 비닐 수지와 라디칼 중합 개시제를 필수성분으로서 함유하는 다관능 비닐 수지 조성물이다.

또한, 본 발명은 상기 수지 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물이며, 상기 수지 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 회로기판용 재료, 밀봉재, 프리프레그, 수지 시트, 또는 적층판이다.

또한, 본 발명은 상기 다가 히드록시 수지와 하기 일반식(10)으로 나타내어지는 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 다관능 비닐 수지의 제조 방법이다.



여기에서, Ar은 방향환을 나타내고, R⁵는 할로젠을 나타낸다.

본 발명의 다관능 비닐 수지 및 조성물, 또한 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물은 낮은 비유전율 및 유전정 접이면서 도체층과의 접착력이 높고, 고속통신 기기의 전자재료로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 얻어진 다관능 비닐 수지의 GPC 차트를 나타낸다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 다관능 비닐 수지의 IR 차트를 나타낸다.

도 3은 실시예 2에서 얻어진 다관능 비닐 수지의 GPC 차트를 나타낸다.

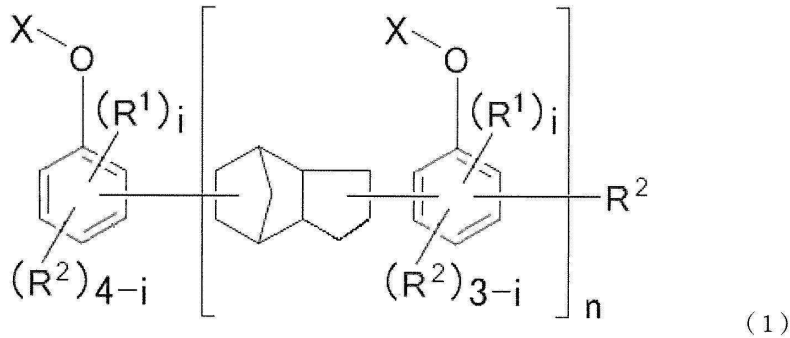
도 4는 실시예 3에서 얻어진 다관능 비닐 수지의 GPC 차트를 나타낸다.

도 5는 비교예 1에서 얻어진 다관능 비닐 수지의 GPC 차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0050] 본 발명의 다관능 비닐 수지는 하기 일반식(1)으로 나타내어진다.

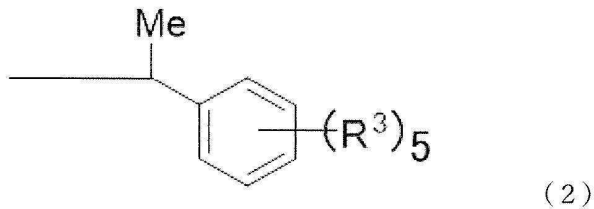


[0051]

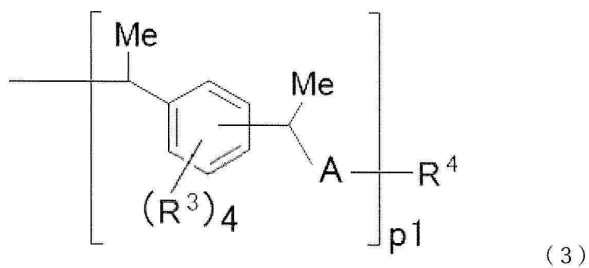
[0052] 일반식(1)에 있어서, R¹은 독립적으로 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내고, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 6~8의 아릴기, 탄소수 7~8의 아랄킬기, 또는 알릴기가 바람직하다. 알킬기로서는 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이라도 상관없고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 에틸페닐기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는 벤질기, α-메틸벤질기 등을 들 수 있다. 이들 치환기 중에서는 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서 페닐기, 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0053] R¹의 치환 위치는 아릴에테르기(-O-X)에 대해서 오르소 위치, 메타 위치, 파라 위치의 어느 것이어도 좋지만, 오르소 위치가 바람직하다.

[0054] R²는 수소원자, 또는 식(2) 또는 식(3)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 적어도 1개는 식(2) 또는 식(3)이다. R²는 치환기인 R¹과는 달리, 반드시 치환기만을 나타내는 것은 아니고, 수소원자도 나타낸다.



[0055]



[0056]

[0057] 식(2)으로 나타내어지는 기는 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(4)를 제조할 때에 원료로서 사용하는 방향족 비닐 화합물 중 후기 일반식(8a)으로 나타내어지는 방향족 모노비닐 화합물로부터 유래하는 기이며, 식(3)으로 나타내어지는 기는 방향족 비닐 화합물 중 후기 일반식(8b)으로 나타내어지는 방향족 디비닐 화합물로부터 유래하는 기이다.

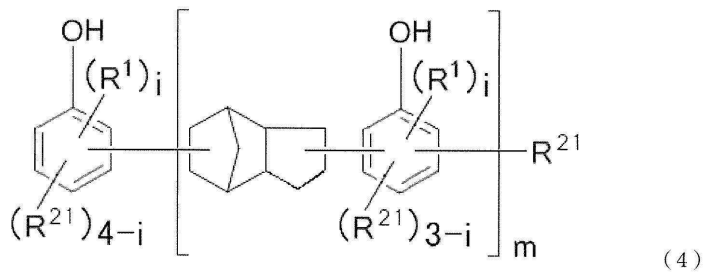
[0058] X는 독립적으로 수소원자 또는 하기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타내고, 적어도 1개는 비닐기 함유 방향족기이며, 원료의 할로겐화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물로부터 유래하는 기이다.



[0059]

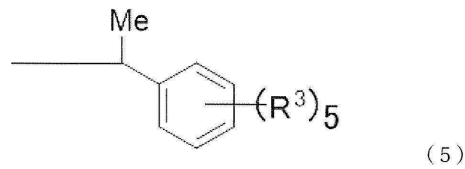
- [0060] 식(1a)의 방향환 Ar은 벤젠환, 나프탈렌환 및 비페닐환의 군으로부터 선택되는 방향환이 바람직하고, 미치환이거나, 1개 이상의 치환기를 가져도 좋다. 치환기를 갖는 경우는 바람직하게는 1~4개이며, 치환기로서는 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기 또는 아릴기, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 페닐기이다.
- [0061] i는 R¹의 치환수이며, 0~2이며, 바람직하게는 1 또는 2, 보다 바람직하게는 2이다.
- [0062] n은 반복수이며, 0 이상의 수를 나타내고, 그 평균값(수 평균)은 0~5이며, 1.0~4.0이 바람직하고, 1.1~3.0이 보다 바람직하고, 1.2~2.5가 더욱 바람직하다.
- [0063] 식(2)에 있어서, R³은 수소원자 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수 1~8의 탄화수소기로서는 R¹과 같은 것이 예시된다. R³도 R²와 마찬가지로, 치환기인 R¹과는 달리, 반드시 치환기만을 나타내는 것은 아니고, 수소원자도 나타낸다.
- [0064] 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(4)의 원료로서, 후기 식(8a)으로 나타내어지는 방향족 모노비닐 화합물을 사용할 경우, R³으로서의 입수의 용이성 및 경화물의 내열성의 관점에서 수소원자, 메틸기, 에틸기가 바람직하고, 수소원자, 에틸기가 특히 바람직하다. 원료로서, 후기 식(8b)으로 나타내어지는 방향족 디비닐 화합물을 사용할 경우, R³으로서 비닐기가 포함되어 있어도 좋다. 또한, R³의 치환 위치는 오르소 위치, 메타 위치, 파라 위치의 어느 것이어도 좋지만, 메타 위치와 파라 위치가 바람직하다.
- [0065] 바람직하게는 R³의 1개가 에틸기이며, 나머지가 수소원자이다.
- [0066] 식(3)에 있어서, A는 식(1)으로부터 2개의 R²를 제거한 잔기이며, 잔기 중의 R²는 수소원자 또는 식(2)으로 나타내어지는 기이다. 바꾸어 말하면, A는 일반식(1)과 같은 구조를 갖는 2가의 기이지만, 식(3)으로 나타내어지는 기로 되는 일은 없다.
- [0067] R³은 식(2)에 있어서의 R³과 동의이다.
- [0068] R⁴는 수소원자 또는 식(2)으로 나타내어지는 기를 나타낸다. R⁴도, R²나 R³과 마찬가지로, 치환기인 R¹과는 달리, 반드시 치환기만을 나타내는 것은 아니고, 수소원자도 나타낸다.
- [0069] p1은 반복수이며, 0 이상의 수를 나타내고, 그 평균값(수 평균)은 0~5이며, 0.01~3이 바람직하고, 0.1~2.0이 보다 바람직하고, 0.2~1.0이 더욱 바람직하고, 0.3~0.8이 특히 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 다관능 비닐 수지(1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 400~5,000이 바람직하고, 600~4,500이 보다 바람직하고, 800~4,000이 더욱 바람직하다. 수 평균 분자량(Mn)은 350~2,000이 바람직하고, 500~1,500이 보다 바람직하고, 700~1,200이 더욱 바람직하다.
- [0071] GPC에 의한 함유량으로서는 원료인 다가 히드록시 수지(4)의 분자량 분포가 거의 그대로 유지되고, 일반식(1)에 있어서, 바람직하게는 n=0체가 10면적% 이하, n=1체가 30~90면적%, n=2체 이상이 0~70면적%의 범위에 있다. 보다 바람직하게는 n=0체가 1~10면적%, n=1체가 30~60면적%, n=2체 이상이 35~65면적%의 범위에 있다.
- [0072] 페놀성 수산기 당량(g/eq.)은 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이다. 10,000을 초과했을 경우, 실질적으로 측정할 수 있는 수산기량을 초과하고 있고, 원료 다가 히드록시 수지의 페놀성 수산기가 거의 완전하게 비닐화되어 있는 것을 나타낸다.
- [0073] 비닐 당량(g/eq.)은 바람직하게는 300 이상, 보다 바람직하게는 350 이상, 더 바람직하게는 400 이상이다. 한편, 비닐 당량의 상한은 바람직하게는 1,000 이하, 보다 바람직하게는 700 이하, 더 바람직하게는 500 이하이다.

[0074] 본 발명의 다관능 비닐 수지(1)의 원료인 다가 히드록시 수지는 하기 일반식(4)으로 나타내어진다.

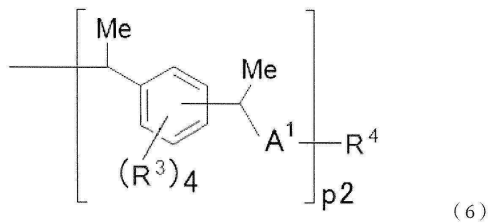


[0075]

[0076] 일반식(4)에 있어서, R¹ 및 i는 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이다. m은 일반식(1)의 n의 정의와 같지만, 원료와 제품의 관계의 경우여도 거의 같다. R²¹은 독립적으로 수소원자, 또는 하기 식(5) 또는 하기 식(6)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 적어도 1개는 식(5) 또는 식(6)이다. R²¹은 일반식(1)의 R²와 마찬가지로, 반드시 치환기만을 나타내는 것은 아니고, 수소원자도 나타낸다.



[0077]



[0078]

[0079] 식(5)에 있어서, R³은 식(2)에 있어서의 정의와 동의이다.

[0080] 식(6)에 있어서, R³, R⁴, 및 Me는 식(3)에 있어서의 정의와 동의이다. p2는 식(3)에 있어서의 p1과 동의이지만, 원료와 제품의 관계의 경우여도 거의 같다. A¹은 식(4)으로부터 2개의 R²¹을 제거한 잔기이며, 잔기 중의 R²¹은 수소원자 또는 식(5)으로 나타내어지는 기이다. 바꾸어 말하면, A¹은 일반식(4)과 같은 구조를 갖는 2개의 기이지만, 식(6)으로 나타내어지는 기로 되는 일은 없다.

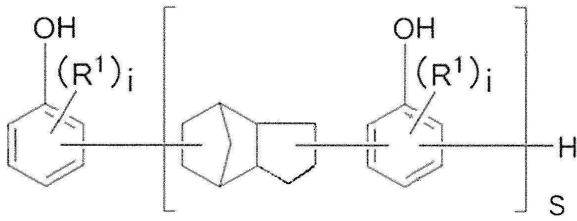
[0081] 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 400~5,000이 바람직하고, 500~3,000이 보다 바람직하고, 600~2,500이 더욱 바람직하다. 수 평균 분자량(Mn)은 350~2,000이 바람직하고, 400~1,500이 보다 바람직하고, 450~1,000이 더욱 바람직하다.

[0082] 페놀성 수산기 당량(g/eq.)은 190~500이 바람직하고, 220~400이 보다 바람직하고, 250~350이 더욱 바람직하다.

[0083] 연화점은 50~180℃가 바람직하고, 50~120℃가 보다 바람직하다.

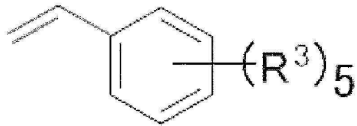
[0084] 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(4)는 산촉매의 존재 하, 하기 일반식(7)으로 나타내어지는 디시클로펜타디엔형의 다가 히드록시 수지(a)에 일반식(8a)으로 나타내어지는 방향족 모노비닐 화합물 및/또는 일반식(8b)으로 나타내어지는 방향족 디비닐 화합물을 방향족 구 전자 치환 반응시켜서 얻어진다. 방향족 모노비닐 화합물과 방향족 디비닐 화합물을 합쳐서 방향족 비닐 화합물이라고도 한다. 이 방향족 비닐 화합물(8a), (8b)은 할로겐화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물(10)과는 달리, 할로겐화 메틸기를 갖지 않는다.

[0085] 여기에서, 일반식(7)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(a)는 페놀류를 디시클로펜타디엔에 의해 연결한 구조를 갖는다.

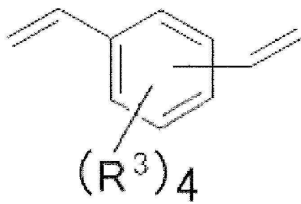


(7)

[0086]



(8 a)



(8 b)

[0087]

[0088]

일반식(7)에 있어서, R¹ 및 i는 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이며, s는 일반식(1)의 n의 정의와 같지만, 원료와 제품의 관계의 경우여도 거의 같다.

[0089]

일반식(8a), (8b)에 있어서, R³은 식(2)에 있어서의 정의와 동의이다. R³이 치환기일 경우, 그 치환 위치는 비닐기에 대하여 오르소 위치, 메타 위치, 파라 위치의 어느 것이어도 좋지만, 메타 위치와 파라 위치가 바람직하다.

[0090]

일반식(8b)으로 나타내어지는 방향족 디비닐 화합물에 있어서, 비닐기에 대해서 또 하나의 비닐기의 치환 위치는 오르소 위치, 메타 위치, 파라 위치의 어느 것이어도 좋지만, 메타 위치와 파라 위치가 바람직하고, 이들의 혼합물이어도 좋다.

[0091]

원료로서 사용하는 방향족 비닐 화합물은 방향족 모노비닐 화합물(8a)과 방향족 디비닐 화합물(8b)을 필수로 한다. 방향족 디비닐 화합물의 배합량이 많을수록 다가 히드록시 수지(4)의 분자량은 증가한다. 그 때문에 목적의 분자량이 되도록 다가 히드록시 수지(4)의 분자량을 고려하면서, 그 배합량을 조정하면 좋다. 방향족 모노비닐 화합물은 부가반응에 의해, 식(2)으로 나타내어지는 치환기가 되고, 유전 특성의 저감 효과를 보다 발현시킨다.

[0092]

방향족 모노비닐 화합물(8a)의 예로서는 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐, α-메틸스티렌 등의 비닐 방향족 화합물이나, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, o-에틸비닐벤젠, m-에틸비닐벤젠, p-에틸비닐벤젠, 에틸비닐비페닐, 에틸비닐나프탈렌 등의 핵알킬 치환 비닐 방향족 화합물이나, 인덴, 아세나프탈렌, 벤조티오펜, 쿠마론 등의 환상 비닐 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 스티렌, 에틸비닐벤젠이다.

[0093]

이들은 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0094]

방향족 디비닐 화합물(8b)의 예로서는 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 디비닐비페닐 등의 디비닐 방향족 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는 디비닐벤젠이다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0095]

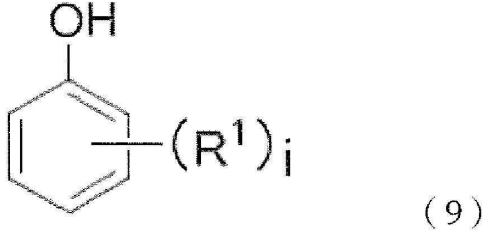
방향족 모노비닐 화합물(8a)과 방향족 디비닐 화합물(8b)의 배합량은 방향족 비닐 화합물의 전체량에 대해서 방향족 모노비닐 화합물(8a)을 15~50질량%, 방향족 디비닐 화합물(8b)을 50~85질량%로 하면 좋다. 방향족 모노비닐 화합물(8a)이 바람직하게는 15~50질량%, 보다 바람직하게는 17~45질량%이다. 방향족 디비닐 화합물(8b)이 바람직하게는 50~85질량%, 보다 바람직하게는 55~83질량%이다.

[0096]

상기 일반식(7)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(a)의 페놀성 수산기 당량(g/eq.)은 160~220이 바람직하고, 165~210이 보다 바람직하고, 170~200이 더욱 바람직하다.

[0097] GPC에 의한 함유량으로서는 s=0체가 10면적% 이하, s=1체가 50~90면적%, s=2체 이상이 0~50면적%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

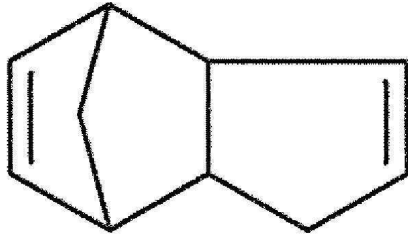
[0098] 일반식(7)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(a)는 루이스산의 존재 하, 하기 일반식(9)으로 나타내어지는 페놀류에 대해서 디시클로펜타디엔을 반응시킴으로써 얻어진다. 이 반응에 있어서는 치환 위치가 상이한 이성체 뿐만 아니라, 디시클로펜타디엔 구조와 페놀의 수산기가 결합한 구조가 포함되는 경우도 있다.



[0099]

[0100] 일반식(9)에 있어서, R¹ 및 i는 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이다. R¹의 치환 위치는 오르소 위치, 메타 위치, 파라 위치의 어느 것이어도 좋지만, 오르소 위치가 바람직하다.

[0101] 디시클로펜타디엔의 구조는 이하와 같다.



[0102]

[0103] 일반식(9)으로 나타내어지는 페놀류로서는 페놀, 크레졸, 에틸페놀, 프로필페놀, 이소프로필페놀, n-부틸페놀, t-부틸페놀, 헥실페놀, 시클로헥실페놀, 페닐페놀, 톨릴페놀, 벤질페놀, α-메틸벤질페놀, 알릴페놀, 디메틸페놀, 디에틸페놀, 디프로필페놀, 디이소프로필페놀, 디(n-부틸)페놀, 디(t-부틸)페놀, 디헥실페놀, 디시클로헥실페놀, 디페닐페놀, 디톨릴페놀, 디벤질페놀, 비스(α-메틸벤질)페놀, 메틸에틸페놀, 메틸프로필페놀, 메틸이소프로필페놀, 메틸부틸페놀, 메틸-t-부틸페놀, 메틸아릴페놀, 톨릴페닐페놀 등을 들 수 있다. 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서 페놀, 크레졸, 페닐페놀, 디메틸페놀, 또는 디페닐페놀이 바람직하고, 크레졸, 디메틸페놀이 특히 바람직하다.

[0104] 상기 반응에 사용하는 촉매는 루이스산이며, 구체적으로는 3불화붕소, 3불화붕소·페놀 착체, 3불화붕소·에테르 착체, 염화알루미늄, 염화주석, 염화아연, 염화철 등이지만, 그 중에서도 취급의 용이함에서 3불화붕소·에테르 착체가 바람직하다. 촉매의 사용량은 3불화붕소·에테르 착체의 경우, 디시클로펜타디엔 100질량부에 대해서 0.001~20질량부이며, 바람직하게는 0.5~15질량부이다.

[0105] 디시클로펜타디엔의 사용량은 페놀류 1몰에 대해서 0.08~0.80몰, 바람직하게는 0.09~0.60몰, 보다 바람직하게는 0.10~0.50몰, 더 바람직하게는 0.10~0.40몰, 특히 바람직하게는 0.10~0.20몰이다.

[0106] 이 반응은 페놀류와 촉매를 반응기에 투입하고, 디시클로펜타디엔을 0.1~10시간, 바람직하게는 0.5~8시간, 보다 바람직하게는 1~6시간에 걸쳐서 적하해 가는 방식이 좋다.

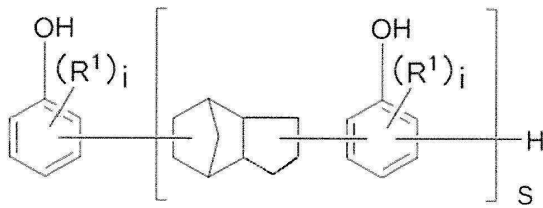
[0107] 반응온도는 50~200℃가 바람직하고, 100~180℃가 보다 바람직하고, 120~160℃가 더욱 바람직하다. 반응시간은 1~10시간이 바람직하고, 3~10시간이 보다 바람직하고, 4~8시간이 더욱 바람직하다.

[0108] 반응 종료후, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 알칼리를 첨가해서 촉매를 실효시킨다. 그 후에 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등의 용매를 첨가해서 용해하고, 수세한 후, 감압 하에서 용매를 회수함으로써, 목적으로 하는 일반식(7)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지를 얻을 수 있다. 또, 디시클로펜타디엔을 가급적 전량 반응시켜서, 미반응의 원료 페놀류를 감압 회수하는 것이 바람직하다.

[0109] 반응에 있어서, 필요에 따라서, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸 케톤 등의 케톤류, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류나, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 등의 용매를 사용해도 좋다.

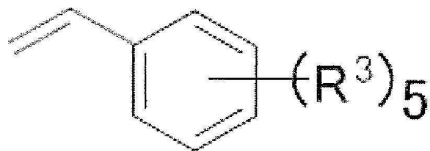
[0110] 일반식(7)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(a)의 벤젠환에, 식(5) 또는 식(6)의 방향족 골격 구조를 도입하기 위한 반응 방법으로서는 다가 히드록시 수지(a)에 대해서 방향족 비닐 화합물(8a), (8b)을 소정의 비율로 반응시키는 방법이다. 반응 비율은 다가 히드록시 수지(a)의 페놀성 수산기 1몰에 대해서 방향족 비닐 화합물을 0.05~2.0몰이며, 0.1~1.0몰이 보다 바람직하고, 0.15~0.95몰이 특히 바람직하다.

[0111] 여기에서, 이 반응은 방향족 구 전자 치환 반응이며, 반응 대상은 어디까지나 벤젠환이다. 그러나, 구조로부터 명백하듯이, 1개의 OH기가 1개의 벤젠환에 대응하고 있고, 일반적으로 방향족 구 전자 치환 반응(Friedel Crafts 타입의 반응)은 페놀 골격을 가질 경우에 반응이 빠르게 진행되는 점에서 페놀성 수산기를 기준으로 했다.

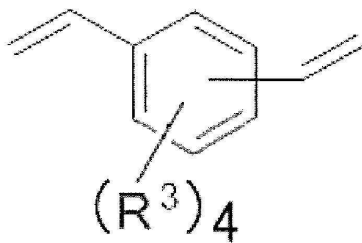


(7)

[0112]



(8 a)



(8 b)

[0113]

[0114] 반응에 사용하는 촉매는 산촉매이며, 구체적으로는 염산, 황산, 인산 등의 광산이나, 포름산, 옥살산, 트리플루오로아세트산, p-톨루엔술폰산 등의 유기산이나, 염화아연, 염화알루미늄, 염화철, 3불화붕소 등의 루이스산 혹은 활성 백토, 실리카-알루미나, 제올라이트 등의 고체산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 취급의 용이함으로부터, p-톨루엔술폰산이 바람직하다. 촉매의 사용량은 p-톨루엔술폰산의 경우, 다가 히드록시 수지(a) 100질량부에 대해서 0.001~20질량부이며, 바람직하게는 0.5~10질량부이다.

[0115] 이 반응은 다가 히드록시 수지(a)와 촉매와 용매를 반응기에 투입하고, 용해한 후, 방향족 비닐 화합물을 0.1~10시간, 바람직하게는 0.5~8시간, 보다 바람직하게는 0.5~5시간에 걸쳐서 적하해 가는 방식이 좋다.

[0116] 반응온도는 50~200℃가 바람직하고, 100~180℃가 보다 바람직하고, 120~160℃가 더욱 바람직하다. 반응시간은 1~10시간이 바람직하고, 3~10시간이 보다 바람직하고, 4~8시간이 더욱 바람직하다.

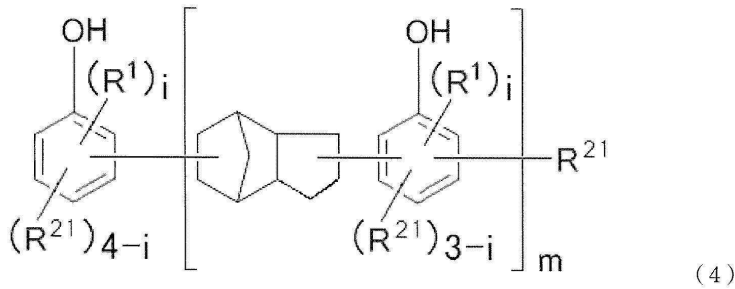
[0117] 반응 종료후, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 알칼리를 첨가해서 촉매를 실활시킨다. 그 후에 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등의 용매를 첨가해서 용해하고, 수세한 후, 감압 하에서 용매를 회수함으로써, 목적으로 하는 다가 히드록시 수지를 얻을 수 있다.

[0118] 반응에 있어서 사용하는 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸 케톤 등의 케톤류, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류나, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸

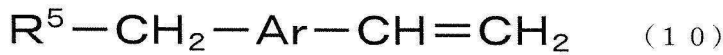
렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 등의 용매를 들 수 있다. 이들 용매는 단독 사용이어도 2종류 이상을 혼합 사용해도 좋다.

[0119] 상기 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 화합물(수지)로서는 상기 반응에서 얻어진 다가 히드록시 수지를 사용하는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지 않는다.

[0120] 일반식(1)의 다관능 비닐 수지를 얻기 위한 방법으로서는 에테르화법이 우수하다. 일반식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지(4)를 용매 중 알칼리 화합물의 존재 하에서, 일반식(10)으로 나타내어지는 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물과 반응시키는 방법을 들 수 있다. 여기에서 말하는 에테르화 반응은 다가 히드록시 수지의 페놀성 수산기와 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물의 할로젠화 메틸기의 2분자 구핵 치환 반응을 말한다. 이 경우, 다가 히드록시 수지(4)와 용매를 반응기에 투입하고, 용해한 후, 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물(10) 용액 및 알칼리 화합물을 첨가해서 반응시키는 방식이 좋다.



[0121]



[0122]

[0123] 일반식(10)에 있어서, Ar은 식(1a)에 있어서의 정의와 동의이며, R⁵는 할로젠을 나타내고, 염소원자, 브롬원자가 바람직하다.

[0123]

[0124] 다가 히드록시 수지와 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물의 사용 비율은 다가 히드록시 수지의 페놀성 수산기 1당량에 대해서 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물의 할로젠화 메틸기가 바람직하게는 0.5~1.5당량, 보다 바람직하게는 0.8~1.2당량이 되도록 반응시키면 좋다.

[0124]

[0125] 할로젠화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물로서는 할로메틸스티렌이 바람직하다. 할로메틸스티렌의 구체예로서는 클로로메틸스티렌, 브로모메틸스티렌 및 그 이성체, 치환기를 갖는 것 등을 들 수 있다. 할로메틸체의 치환 위치에 대해서, 예를 들면, 할로메틸스티렌의 경우, 3위치 또는 4위치가 바람직하고, 각각의 함유율은 1/99~99/1의 범위인 것이 바람직하다. 클로로메틸스티렌의 시판품으로서로는 CMS-P(AGC 세이메키칼 가부시카가이샤제, 3위치/4위치=50/50)나 CMS-14(AGC 세이메키칼 가부시카가이샤제, 3위치/4위치=5/95)를 들 수 있다.

[0125]

[0126] 본 발명의 다관능 비닐 수지의 제조에 사용하는 알칼리 화합물로서는 알칼리 금속수산화물이나 탄산염 등이 바람직하고, 구체적인 예로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨을 들 수 있고, 수산화나트륨, 수산화칼륨이 바람직하다. 이러한 알칼리 금속수산화물은 고형물의 상태로 사용해도 좋고, 그 용액의 상태로 사용해도 좋다.

[0126]

[0127] 알칼리 화합물의 사용량은 다가 히드록시 수지의 페놀성 수산기 1몰에 대하여 통상 1.0~2.0몰이며, 바람직하게는 1.0~1.8몰, 보다 바람직하게는 1.0~1.5몰이며, 더 바람직하게는 1.0~1.3몰이며, 특히 바람직하게는 1.0~1.1몰이다.

[0127]

[0128] 본 발명의 다관능 비닐 수지의 제조에 사용하는 용매는 특별히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 등의 알콜류나, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류나, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디글라임 등의 에테르류나, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰폭시드 등의 비프로톤성 극성용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서 1종 또는 2종 이상의 용매를 사용할 수 있다. 또한, 물을 상기 용매와 혼합해서 사용할 수도 있다. 또한, 상기의 물, 용매에 추가해서, 톨루엔 등의 용매(다른 유기용매)를 포함해도 좋고, 다른 유기용매의 사용량은 상술한 용매의 사용량에 대해서 0.5~400질량%의 범위이며, 100~300질량%의 범위가 바람직하고, 150~250질량%의 범위가 보다 바람직하다.

[0128]

[0129] 용매의 사용량은 다가 히드록시 수지의 총질량에 대해서 바람직하게는 20~500질량%, 보다 바람직하게는 25~

[0129]

400질량%, 특히 바람직하게는 25~350질량%이다. 특히, 비프로톤성 극성용매는 수세 등의 정제에 유용하지 않고, 또 비점이 높아 제거가 곤란하기 때문에, 그 사용량이 다가 히드록시 수지의 총질량에 대하여 500질량% 초과인 것은 바람직하지 못하다.

- [0130] 본 발명의 다관능 비닐 수지의 제조의 반응온도는 통상 30~90℃이며, 바람직하게는 35~80℃이다. 또한, 보다 고순도의 다관능 비닐 수지를 얻기 위해서는 2단계 이상으로 나누어서 반응온도를 상승시키는 것이 바람직하고, 예를 들면, 1단계제는 15~50℃, 2단계제는 45~70℃로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0131] 본 발명의 다관능 비닐 수지의 제조의 반응시간은 통상 0.5~10시간이며, 바람직하게는 1~8시간, 특히 바람직하게는 1~5시간이다. 반응시간이 0.5시간 이상인 것으로 반응이 충분히 진행되고, 10시간 이하인 것으로 부생 성물의 생성량을 낮게 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0132] 반응 종료후, 용매를 가열 감압 하에서 증류 제거 또는 증류 제거하지 않고 그대로, 탄소수 4~7의 케톤류 용매 (예를 들면, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등을 들 수 있다.)나, 톨루엔 등의 용매에 용해시켜서, 40~90℃, 보다 바람직하게는 50~80℃로 가온한 상태에서, 수층이 pH5~8이 될 때까지 수세를 행하고, 부생한 염을 제거한다. 수세시에, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알콜류를 첨가해도 좋다.
- [0133] 또, 본 발명의 다관능 비닐 수지의 제조는 통상, 질소 등 불활성 가스를 계내(기중 또는 액중)에 넣어넣으면서 행한다. 불활성 가스를 계내에 넣어넣으면서 반응을 행함으로써 얻어지는 생성물이 착색되는 것을 막을 수 있다.
- [0134] 불활성 가스의 단위시간당 취입량은 그 반응에 사용하는 가마의 용적에 따라 다르고, 예를 들면, 0.5~20시간에 그 가마의 용적을 치환할 수 있도록 불활성 가스의 단위시간당의 취입량을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0135] 할로겐화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물의 자기중합의 우려가 있는 경우에는 퀴논류, 니트로 화합물, 니트로 페놀류, 니트로소 화합물, 니트론 화합물, 페놀류, 산소 등의 중합금지제를 사용해도 좋다.
- [0136] 반응 종점은 할로겐화 메틸기 함유 방향족 비닐 화합물의 잔존량을 각종 크로마토그램으로 추적을 행함으로써 결정할 수 있고, 반응속도의 조정 방법으로서 수산화금속의 종류, 양의 조정이나 첨가 속도의 조정, 적당한 촉매의 이용을 행함으로써 조정 가능하다.
- [0137] 본 발명의 다관능 비닐 수지는 단독으로도 경화시킬 수 있지만, 각종 첨가제를 배합한 다관능 수지 조성물로서 사용하는 것도 적합하다. 예를 들면, 경화 촉진을 위해서 라디칼 중합 개시제를 배합해서 경화시킬 수 있다.
- [0138] 라디칼 중합 개시제(라디칼 중합 촉매라고도 한다.)로서는 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물은 후술하는 바와 같이 가열 등의 수단에 의해 가교반응을 일으켜서 경화하지만, 그 때의 반응온도를 낮게 하거나, 불포화기의 가교반응을 촉진시키거나 할 목적으로 라디칼 중합 개시제를 함유시켜서 사용해도 좋다. 이 목적으로 사용되는 라디칼 중합 개시제의 양은 다관능 비닐 수지 100질량부에 대해서 0.01~12질량부가 바람직하고, 0.1~8질량부가 보다 바람직하다.
- [0139] 라디칼 중합 개시제의 대표적인 예를 들면, 벤조일퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥시이소프탈레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)옥탄, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 디(트리메틸실릴)퍼옥사이드, 트리메틸실릴트리페닐실릴퍼옥사이드 등의 과산화물이 있지만 이들에 한정되지 않는다. 또, 과산화물은 아니지만, 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄도 라디칼 중합 개시제(또는 중합 촉매)로서 사용할 수 있다. 그러나, 본수지 조성물의 경화에 사용되는 촉매, 라디칼 중합 개시제는 이들의 예에 한정되지 않는다.
- [0140] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물은 필수성분으로서의 식(1)으로 나타내어지는 다관능 비닐 수지의 효과를 저해하지 않는 한, 그 이외의 수지성분을 병용할 수도 있다. 수지성분의 전량에 대해서 바람직하게는 50질량% 이하의 양으로 배합한다.
- [0141] 그 이외의 수지성분으로서의 비닐 수지나 다른 열다관능 비닐 수지를 배합할 수 있다. 예를 들면, 비닐에스테르 수지, 폴리비닐벤질 수지, 에폭시 수지, 옥세탄 수지, 말레이미드 수지, 아크릴레이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아세이트 수지, 페놀 수지, 벤조옥사진 수지 등을 들 수 있다.
- [0142] 또한, 폴리스티렌 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르설폰 수지, PPS 수지, 폴리

시클로펜타디엔 수지, 폴리시클로올레핀 수지 등의 열가소성 수지나, 스티렌-에틸렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 수소 첨가 스티렌-부타디엔 공중합체, 수소 첨가 스티렌-이소프렌 공중합체 등의 열가소성 엘라스토머나, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등의 고무류 등을 배합하는 것도 가능하다.

[0143] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물에는 얻어지는 경화물의 난연성의 향상을 목적으로, 신뢰성을 저하시키지 않는 범위에서, 공지의 각종 난연제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 난연제로서는 예를 들면, 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 질소계 난연제, 실리콘계 난연제, 무기계 난연제, 유기금속염계 난연제 등을 들 수 있다. 환경에 대한 관점에서 할로겐을 포함하지 않는 난연제가 바람직하고, 특히 인계 난연제가 바람직하다. 이들 난연제는 단독으로 사용해도 좋고, 동일계의 난연제를 2종류 이상 병용해도 좋고, 또한 상이한 계의 난연제를 조합해서 사용해도 좋다.

[0144] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물에는 그 기능성의 추가적인 향상을 목적으로 해서, 이상에서 열거한 것 이외의 성분(본 발명에 있어서 「그 밖의 성분」이라고 칭하는 일이 있다.)을 포함하고 있어도 좋다. 이러한 그 밖의 성분으로서서는 충전제, 자외선 방지제, 산화 방지제, 커플링제, 가소제, 플렉스, 요변성 부여제, 평활제, 착색제, 안료, 분산제, 유화제, 저탄성화제, 이형제, 소포제, 이온 트랩제 등을 들 수 있다.

[0145] 충전제로서는 예를 들면, 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 질화알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 베이마이트, 탭크, 마이카, 클레이, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 산화아연, 산화티탄, 산화마그네슘, 규산마그네슘, 규산칼슘, 규산지르코늄, 황산바륨, 탄소 등의 무기충전제나, 탄소 섬유, 유리 섬유, 알루미늄 섬유, 실리카알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리아미드 섬유, 셀룰로오스 섬유, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유 등의 섬유상 충전제나, 미립자 고무 등을 들 수 있다.

[0146] 그 밖의 성분으로서서는 퀴나크리논계, 아조계, 프탈로시아닌계 등의 유기안료나, 산화티탄, 금속박상 안료, 방청 안료 등의 무기안료나, 힌다드 아민계, 벤조트리아졸계, 벤조페논계 등의 자외선 흡수제나, 힌다드 페놀계, 인계, 황계, 히드라지드계 등의 산화방지제나, 스테아르산, 팔미트산, 스테아르산 아연, 스테아르산 칼슘 등의 이형제, 레벨링제, 레올로지 컨트롤제, 안료 분산제, 텅깁 방지제, 소포제 등의 첨가제 등을 들 수 있다. 이들 기타의 성분의 배합량은 수지 조성물 중의 전고형분에 대해서 0.01~20질량%의 범위가 바람직하다.

[0147] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물은 용제에 용해시킴으로써, 수지 바니시로 할 수 있다. 용제로서는 메틸에틸케톤, 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 디옥솔란, 디메틸포름아미드, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로판올, 시클로헥사논, 메틸셀로솔브, 에틸디글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, γ -부틸올락톤 등을 들 수 있고, 그 선택이나 적정한 사용량은 용도에 의해 적당하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 프린트 배선판 용도에서는 메틸에틸케톤, 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 1-메톡시-2-프로판올 등의 비점이 160℃ 이하인 용제인 것이 바람직하고, 또한 불휘발분 20~80질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 빌드업용 접착 필름 용도에서는 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트, γ -부틸올락톤 등의 에스테르 화합물류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 사용하는 것이 바람직하고, 또한 불휘발분 20~80질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 적층판은 수지 바니시를 경화시켜서 얻어진다. 구체적으로는 프린트 배선기판, 프린트 회로판, 플렉시블 프린트 배선판, 빌드업 배선판 등을 들 수 있다.

[0148] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물을 경화시켜서 얻어지는 경화물은 성형물, 적층물, 주형물, 접착제, 도막, 필름으로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 반도체 밀봉 재료의 경화물은 주형물 또는 성형물이며, 이 용도의 경화물을 얻는 방법으로서서는 상기 화합물을 주형, 또는 트랜스퍼 성형기, 사출 성형기 등을 이용하여 성형하고, 또한 80~230℃에서 0.5~10시간 가열함으로써 경화물을 얻을 수 있다. 또한, 수지 바니시의 경화물은 적층물이며, 이 경화물을 얻는 방법으로서서는 수지 바니시를 상기 섬유상 충전제나 종이 등의 기재에 함침시켜서 가열 건조해서 프리프레그를 얻고, 그것을 단독끼리 또는 동박 등의 금속박과 적층해서 열 프레스 성형해서 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물의 미경화 시트 또는 부분 경화 시트는 예를 들면, 빌드업 필름, 본딩 시트, 커버레이 시트, 플립칩 본더용의 범프 시트나, 기관용의 절연층이나 접착층으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0149] 또한, 티탄산바륨 등의 무기의 고유전체 분말, 또는 페라이트 등의 무기자성체를 배합함으로써 전자부품용 재료, 특히 고주파 전자부품 재료로서 유용하다.

- [0150] 다음에 본 발명의 프리프레그와 그 경화물에 대해서 설명한다. 본 발명의 프리프레그에는 기계적 강도를 높이고, 치수 안정성을 증대시키기 위해서 기재를 첨가한다.
- [0151] 이러한 기재로서는 러빙 크로스, 크로스, 줍드 매트, 서페싱 매트 각종 유리포, 아스베스토포, 금속섬유포, 및 기타 합성 또는 천연의 무기섬유포, 전방향족 폴리아미드 섬유, 전방향족 폴리에스테르 섬유, 폴리벤조잘 섬유 등의 액정 섬유로부터 얻어지는 직포 또는 부직포, 폴리비닐알콜 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유 등의 합성 섬유로부터 얻어지는 직포 또는 부직포, 면포, 마포, 펠트 등의 천연 섬유포, 카본 섬유포, 크라프트지, 코튼지, 종이-유리 혼섬 종이 등의 천연 셀룰로오스계 포 등의 포류, 종이류 등이 각각 단독으로, 또는 2종 이상 합쳐서 사용된다.
- [0152] 기재가 차지하는 비율은 프리프레그 중에 5~90질량%, 바람직하게는 10~80질량%, 더 바람직하게는 20~70질량%인 것이 좋다. 기재가 5질량%보다 적어지면 경화물의 치수 안정성이나 강도가 저하되는 경향이 있다. 또, 기재가 90질량%보다 많아지면 경화물의 유전 특성이 저하되는 경향이 있다.
- [0153] 본 발명의 프리프레그에는 필요에 따라 수지와 기재의 계면에 있어서의 접착성을 개선할 목적으로 커플링제를 사용할 수 있다. 커플링제로서는 실란 커플링제, 티타네이트 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 지르코알루미늄에이트 커플링제 등 일반의 것을 사용할 수 있다.
- [0154] 본 발명의 프리프레그를 제조하는 방법으로서 예들 들면, 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물과 필요에 따라 다른 성분을 상기의 방향족계, 케톤계 등의 용매, 또는 그 혼합 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시켜서 기재에 함침시킨 후, 건조하는 방법을 들 수 있다. 함침은 침지(디핑), 도포 등에 의해 행해진다. 함침은 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하며, 또 이 때, 조성이나 농도가 상이한 복수의 용액을 이용하여 함침을 반복하고, 최종적으로 희망으로 하는 수지 조성 및 수지량으로 조정하는 것도 가능하다.
- [0155] 본 발명의 프리프레그를 가열 등의 방법에 의해 경화함으로써 경화물이 얻어진다. 그 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 프리프레그를 복수매 겹쳐서 가열 가압 하에 각 층간을 접촉시킴과 동시에 열경화를 행하여 원하는 두께의 경화물(적층판)을 얻을 수 있다. 또한, 한번 접촉 경화시킨 경화물과 프리프레그를 조합해서 새로운 층 구성의 다층 적층체를 얻는 것도 가능하다. 적층 성형과 경화는 통상 열 프레스 등을 사용해서 동시에 행해지지만, 양자를 각각 단독으로 행해도 좋다. 즉, 미리 적층 성형해서 얻은 미경화 또는 반경화의 프리프레그를 열 처리 또는 별도의 방법으로 처리함으로써 경화시킬 수 있다.
- [0156] 성형 및 경화는 예를 들면, 온도:80~300℃, 압력:0.1~1000kgf/cm², 시간:1분~10시간의 범위, 보다 바람직하게는 온도:150~250℃, 압력:1~500kgf/cm², 시간:1분~5시간의 범위에서 행할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 적층체란 본 발명의 프리프레그의 층과 금속박의 층으로 구성되는 것이다. 여기에서 사용되는 금속박으로서 예들 들면, 동박, 알루미늄박 등을 들 수 있다. 그 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3~200 μ m, 보다 바람직하게는 3~105 μ m의 범위이다.
- [0158] 본 발명의 적층체를 제조하는 방법으로서 예들 들면, 위에서 설명한 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물과 기재로부터 얻은 프리프레그와, 금속박을 목적에 따른 층 구성으로 적층하고, 가열 가압 하에 각 층 사이를 접촉시킴과 동시에 열경화시키는 방법을 들 수 있다. 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물의 적층체에 있어서는 경화물과 금속박이 임의의 층 구성으로 적층된다. 금속박은 표층으로서도 중간층으로서도 사용할 수 있다. 상기 외에, 적층과 경화를 복수회 반복해서 다층화하는 것도 가능하다.
- [0159] 금속박과의 접착에는 접착제를 사용할 수도 있다. 접착제로서는 에폭시계, 아크릴계, 페놀계, 시아노아크릴레이트계 등을 들 수 있지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다. 상기의 적층 성형과 경화는 본 발명의 프리프레그의 경화물의 제조와 같은 조건으로 행할 수 있다.
- [0160] 또한, 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물을 필름상으로 성형할 수도 있다. 그 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3~200 μ m, 보다 바람직하게는 5~105 μ m의 범위이다.
- [0161] 본 발명의 필름을 제조하는 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 다관능 비닐 수지 조성물과 필요에 따라 다른 성분을 방향족계, 케톤계 등의 용매, 또는 그 혼합 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시켜서 PET 필름 등의 수지 필름에 도포한 후 건조하는 방법 등을 들 수 있다. 도포는 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하며, 또 이 때 조성이나 농도가 상이한 복수의 용액을 이용하여 도포를 반복하고, 최종적으로 희망으로 하는 수지 조성 및 수지량으로 조정하는 것도 가능하다.
- [0162] 또한, 본 발명의 수지 시트를 본딩 시트로서 사용하는 경우에는 예를 들면, 2개의 기재를 수지 시트로 접착할

수 있다. 2개의 기재의 각각은 예를 들면, 적층판 또는 프린트 배선판이다. 구체적으로는 예를 들면, 지지 필름 상에 다관능 비닐 수지 조성물을 도포법 등에 의해 시트상으로 성형하고나서 가열함으로써 건조 또는 반경화시킴으로써 수지 시트를 제작한다. 이 수지 시트를 기재(제 1 기재)에 겹치고, 수지 시트로부터 지지 필름을 벗기고, 별도의 기재(제 2 기재)를 겹친다. 즉 제 1 기재, 수지 시트(다관능 비닐 수지 조성물), 및 제 2 기재의 순으로 적층한다. 계속해서, 가열해서 경화시킴으로써, 제 1 기재와 제 2 기재가 다관능 비닐 수지 조성물의 경화물을 통해 접착된다.

[0163] 또한, 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물과 금속박으로부터 수지 부착 금속박을 얻을 수 있다. 여기에서 사용되는 금속박으로서는 예를 들면, 동박, 알루미늄박 등을 들 수 있다. 그 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3~200 μm , 보다 바람직하게는 5~105 μm 의 범위이다.

[0164] 수지 부착 금속박을 제조하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 다관능 비닐 수지 조성물과 필요에 따라 다른 성분을 방향족계, 케톤계 등의 용매, 또는 그 혼합 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시켜서 금속박에 도포한 후 건조하는 방법을 들 수 있다. 도포는 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하며, 또 이 때, 조성이나 농도가 상이한 복수의 용액을 이용하여 도포를 반복하고, 최종적으로 희망으로 하는 수지 조성 및 수지량으로 조정하는 것도 가능하다.

[0165] 전자재료용 기판은 본 발명의 적층체를 사용하여 이루어지는 것이다. 상기 전자재료용 기판은 내열성, 내수성이 요구되는 환경 하에서의 신뢰성이나 고주파 신호의 전송 신뢰성이 요구되는 휴대 전화기, PHS, 노트형 컴퓨터, PDA(휴대 정보 단말), 휴대 텔레비전 전화기, 퍼스널 컴퓨터, 슈퍼 컴퓨터, 서버, 루터, 액정 프로젝터, 엔지니어링·워크스테이션(EWS), 페이지, 워드 프로세서, 텔레비전, 뷰파인더형 또는 모니터 직시형의 비디오 테이프 레코더, 전자 수첩, 전자 탁상 계산기, 카 네비게이션 장치, POS 단말, 터치패널을 구비한 장치 등의 각종 전기·전자기기용의 부품으로서 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 경화물의 우수한 유전 특성의 내열안정성 및 미세 패턴의 회로 형성에 대응한 치수 안정성, 성형성으로부터 상기 전기·전자기기용의 회로기판으로서 적합하게 사용할 수 있다. 구체적으로는 편면, 양면, 다층 프린트 기판, 플렉시블 기판, 빌드업 기판을 들 수 있다. 상기의 도체층으로서 금속 도금을 사용한 다층 회로 기판도 바람직한 예로서 포함된다.

[0166] 실시예

[0167] 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 특별히 언급이 없는 한 「부」는 질량부를 나타내고, 「%」는 질량%를 나타내고, 「ppm」은 질량ppm을 나타낸다. 또한, 측정 방법은 각각 이하의 방법에 의해 측정했다.

[0168] 다가 히드록시 수지, 다관능 비닐 수지 및 경화물의 시험 조건을 나타낸다.

[0169] (1)수산기 당량:

[0170] JIS K0070 규격에 준거해서 측정을 행하고, 단위는 「g/eq.」로 나타냈다. 또, 특별히 언급이 없는 한, 다가 히드록시 수지의 수산기 당량은 페놀성 수산기 당량을 의미한다.

[0171] (2)연화점:

[0172] JIS K7234 규격, 환구법에 준거해서 측정했다. 구체적으로는 자동 연화점 장치(가부시키가이샤 메이텍크제, ASP-MG4)를 사용했다.

[0173] (3)비닐 당량:

[0174] JIS K0070 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는 시료에 위스액(일염화요오드 용액)을 반응시켜서 암소에 방치하고, 그 후에 과잉의 염화요오드를 요오드로 환원하고, 요오드분을 티오황산나트륨으로 적정해서 요오드가를 산출했다. 요오드가를 비닐 당량으로 환산했다.

[0175] (4)전염소:

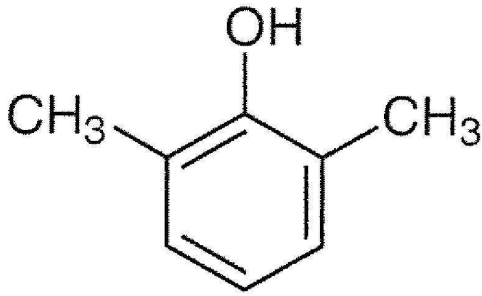
[0176] JIS K7243-3 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는 시료 1.0g을 부틸카르비톨 25mL에 용해후, 1N-KOH 프로필렌글리콜 용액 25mL를 첨가해서 10분간 가열 환류한 후, 실온까지 냉각하고, 또한 80% 아세톤수 100mL를 첨가하고, 0.002N-AgNO₃ 수용액으로 전위차 적정을 행함으로써 측정했다.

[0177] (5)비유전율 및 유전정접:

[0178] IPC-TM-650 2.5.5.9에 준거해서 측정했다. 구체적으로는 마테리얼 애널라이저(AGILENT Technologies사제)를 사

용하고, 용량법에 의해 주파수 1GHz에 있어서의 비유전율 및 유전정접을 구함으로써 평가했다.

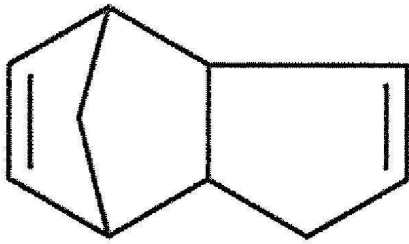
- [0179] (6)동박 박리 강도:
- [0180] JIS C6481 규격에 준거해서 측정했다.
- [0181] (7)유리전이온도(Tg):
- [0182] JIS C6481 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는 동적 점탄성 측정 장치(가부시킴가이샤 히타치 하이테크 사이언스제, EXSTAR DMS6100)로 5℃/분의 승온 조건으로 측정을 행했을 때의 $\tan \delta$ 피크톱으로 나타냈다.
- [0183] (8)GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 측정:
- [0184] 본체(토소 가부시킴가이샤제, HLC-8220GPC)에 컬럼(토소 가부시킴가이샤제, TSKgelG4000HXL, TSKgelG3000HXL, TSKgelG2000HXL)을 직렬로 구비한 것을 사용하고, 컬럼 온도는 40℃로 했다. 또한, 용리액에는 테트라히드로푸란(THF)을 사용하고, 1mL/분의 유속으로 하고, 검출기는 시차 굴절률 검출기를 사용했다. 측정 시료는 샘플 0.1g을 10mL의 THF에 용해하고, 마이크로 필터로 여과한 것을 50 μ L 사용했다. 표준 폴리스티렌(토소 가부시킴가이샤제, PStQuick Kit-H)으로부터 구한 검량선으로부터 환산해서 Mw 및 Mn을 구했다. 또, 데이터 처리는 토소 가부시킴가이샤제 GPC-8020 모델 II 버전 6.00을 사용했다.
- [0185] (9)IR:
- [0186] 푸리에 변환형 적외 분광 광도계(Perkin Elmer Precisely제, Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X)를 사용하고, 다이아몬드 ATR을 사용하고, 톨루엔에 용해시킨 샘플을 ATR 상에 도포, 건조시킨 후, 파수 650~4000 cm^{-1} 의 흡광도를 측정했다.
- [0187] 실시예, 비교예에서 사용하는 약호는 이하와 같다.
- [0188] [다가 히드록시 수치]
- [0189] PH1:합성예 1에서 얻은 다가 히드록시 수치
- [0190] P1:합성예 2에서 얻은 다가 히드록시 수치
- [0191] P2:합성예 3에서 얻은 다가 히드록시 수치
- [0192] P3:비페닐아랄길형 다가 히드록시 수치(메이와 카세이 가부시킴가이샤제, MEH-7851, 페놀 수산기 당량 223)
- [0193] P4:페놀노볼락 수치(아이카 고교 가부시킴가이샤제, BRG-555, 페놀 수산기 당량 105)
- [0194] [다관능 비닐 수치]
- [0195] V1:실시예 1에서 얻은 다관능 비닐 수치
- [0196] V2:실시예 2에서 얻은 다관능 비닐 수치
- [0197] V3:실시예 3에서 얻은 다관능 비닐 수치
- [0198] VH1:비교예 1에서 얻은 다관능 비닐 수치
- [0199] VH2:비교예 2에서 얻은 다관능 비닐 수치
- [0200] VH3:비교예 3에서 얻은 다관능 비닐 수치
- [0201] VH4:다관능 비닐 수치(미즈비시 가스 가가쿠 가부시킴가이샤제, OPE-2ST, Mn1187, 비닐기 당량 590)
- [0202] PO:유기과산화물(니치유 가부시킴가이샤제, 퍼부틸P)
- [0203] A0:산화 방지제(가부시킴가이샤 ADEKA제, 아데카스타브A0-60)
- [0204] 합성예 1
- [0205] 교반기, 온도계, 질소 취입관, 적하 깔대기, 및 냉각관을 구비한 유리제 세퍼러블 플라스크로 이루어지는 반응 장치에 2,6-크실레놀(하기 구조식)



[0206]

[0207]

500부, 47% BF₃ 에테르 착체 7.3부를 투입하고, 교반하면서 100℃로 가온했다. 동온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔(하기 구조식)



[0208]

[0209]

67.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.12배몰)를 1시간 적하했다. 추가로 115~125℃의 온도에서 4시간 반응시키고, 수산화칼슘 11부를 첨가했다. 추가로 10%의 옥살산 수용액 19부를 첨가했다. 그 후에 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. 메틸이소부틸케톤(MIBK) 1320부를 첨가해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 400부를 첨가해서 수세하고, 하층의 수조를 분리 제거했다. 그 후에 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거해서 적갈색의 다가 히드록시 수지(PH1)를 164부 얻었다.

[0210]

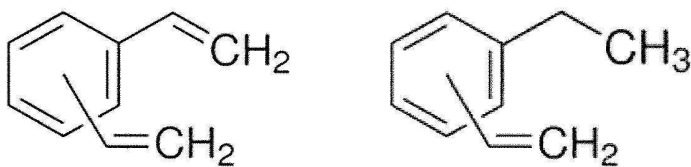
얻어진 다가 히드록시 수지(PH1)의 수산기 당량은 195이며, 연화점은 73℃였다. 식(7)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지로서, R¹이 메틸기, i가 2이며, GPC에서의 Mw는 470, Mn은 440, s=0체 함유량은 2.8면적%, s=1체 함유량은 86.2면적%, s=2체 이상의 함유량은 11.0면적%였다.

[0211]

합성예 2

[0212]

합성예 1과 같은 반응 장치에 합성예 1에서 얻어진 다가 히드록시 수지(PH1) 400부, 파라톨루엔술폰산·1수화물 4.0부, MIBK 100부를 투입하고, 교반하면서 120℃로 가온했다. 동온도로 유지하면서, 디비닐벤젠(알드리치사제, 디비닐벤젠 80%, 에틸비닐벤젠 20%)(하기 구조식)



[0213]

[0214]

240부(PH1에 대하여 0.90배몰)를 1시간 적하했다. 추가로 120~130℃의 온도에서 4시간 반응했다. MIBK 1400부를 첨가해서 생성물을 용해하고, 탄산수소나트륨 5.3부로 중화하고, 80℃의 온수 450부를 첨가해서 수세하고, 하층의 수조를 분리 제거했다. 그 후에 5mmHg의 감압 하, 180℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하여 적갈색의 다가 히드록시 수지(P1)를 608부 얻었다.

[0215]

얻어진 다가 히드록시 수지(P1)의 수산기 당량은 302이며, 연화점은 82℃였다. 식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지로서, R¹이 메틸기, i가 2이며, GPC에서의 Mw는 2,000, Mn은 670, m=0체 함유량은 3.6면적%, m=1체 함유량은 41.1면적%, m=2체 이상의 함유량은 55.3면적%였다. 식(4)에 있어서, R²¹은 에틸비닐벤젠 유래의 식(5)으로 나타내어지는 기(R³의 하나가 에틸기)와, 디비닐벤젠 유래의 식(6)으로 나타내어지는 기(R³은 모두 수소

원자)가 원료 디비닐벤젠의 혼합비율(20/80)과 거의 같은 비율로 혼재한다.

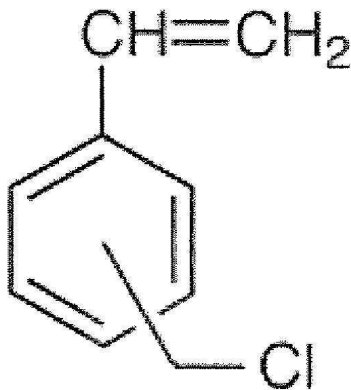
[0216] 합성예 3

[0217] 합성예 1과 같은 반응 장치에 합성예 1에서 얻어진 다가 히드록시 수지(PH1) 100부, 파라톨루엔술폰산·1수화물 1.0부, MIBK 25부를 투입하고, 교반하면서 120℃로 가온했다. 동온도로 유지하면서, 디비닐벤젠(알드리치사제, 디비닐벤젠 55%, 에틸비닐벤젠 45%) 45부(PH1에 대하여 0.67배물)를 1시간 적하했다. 추가로 120~130℃의 온도에서 4시간 반응했다. MIBK 310부를 첨가해서 생성물을 용해하고, 탄산수소나트륨 1.3부로 중화하고, 80℃의 온수 100부를 첨가해서 수세하여 하층의 수조를 분리 제거했다. 그 후에 5mmHg의 감압 하, 180℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P2)를 139부 얻었다.

[0218] 얻어진 다가 히드록시 수지(P2)의 수산기 당량은 276이며, 연화점은 71℃였다. 식(4)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지로서, R¹이 메틸기, i가 2이며, GPC에서의 Mw는 740, Mn은 540, m=0체 함유량은 4.8면적%, m=1체 함유량은 51.8면적%, m=2체 이상의 함유량은 43.4면적%였다. 식(4)에 있어서, R²¹은 에틸비닐벤젠 유래의 식(5)으로 나타내어지는 기(R³의 하나가 에틸기)와, 디비닐벤젠 유래의 식(6)으로 나타내어지는 기(R³은 모두 수소원자)가 원료 디비닐벤젠의 혼합비율(45/55)과 거의 같은 비율로 혼재한다.

[0219] 실시예 1

[0220] 합성예 1과 같은 장치에 합성예 2에서 얻어진 다가 히드록시 수지(P1)를 100부, 톨루엔 200부, 디메틸술폰시드 100부, 메탄올 25부를 투입하고, 60℃까지 승온해서 용해했다. 86% 수산화칼륨 23.7부를 첨가하고, 추가로 60℃에서 1시간 반응시켰다. 20℃까지 냉각한 후, 클로로메틸스티렌(AGC 세이미케미칼사제, CMS-P, 3위치/4위치=50/50;하기 구조식)



[0221] 57부(P1의 수산기 당량에 대하여 1.13당량)를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 60℃에서 3시간 반응시켰다. 가스 크로마토그래피로 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고, 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 320부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 240부의 물로 수세했다. 그 후에 용제를 감압 증류 제거하고, 불휘발분이 60%인 톨루엔 용액인 다관능 비닐 수지(V1)를 185부 얻었다.

[0223] 얻어진 다관능 비닐 수지(V1)의 수산기 당량 17,200, 비닐 당량은 430, 전염소는 420ppm이었다. 식(1)으로 나타내어지는 다관능 비닐 수지로서, R¹이 메틸기, i가 2이며, GPC에서의 Mw는 3,020, Mn은 1,050, n=0체 함유량은 1.8면적%, n=1체 함유량은 36.6면적%, n=2체 이상의 함유량은 61.5면적%였다. 식(1)에 있어서, R²는 에틸비닐벤젠 유래의 식(2)으로 나타내어지는 기(R³의 하나가 에틸기)와, 디비닐벤젠 유래의 식(3)으로 나타내어지는 기(R³은 모두 수소원자)가 원료 디비닐벤젠의 혼합비율(20/80)과 거의 같은 비율로 혼재한다. X를 나타내는 식(1a)에 있어서, Ar은 벤젠환이며, 비닐기의 위치는 메타체(3위치)와 파라체(4위치)가 원료 클로로메틸스티렌의 혼합비율(50/50)과 거의 같은 비율로 혼재한다.

[0224] 다관능 비닐 수지(V1)의 GPC를 도 1에, IR을 도 2에 각각 나타낸다.

[0225] 실시예 2

[0226] 합성예 1과 같은 장치에 합성예 3에서 얻어진 다가 히드록시 수지(P2)를 100부, 톨루엔 200부, 디메틸술폰시드 100부, 메탄올 25부를 투입하고, 60℃까지 승온해서 용해했다. 86% 수산화칼륨 26.0부를 첨가하고, 추가로 60℃

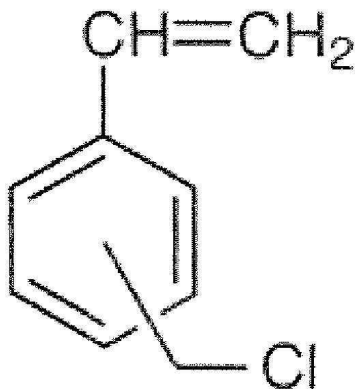
에서 1시간 반응시켰다. 20℃까지 냉각한 후, 클로로메틸스티렌(AGC 세이미케미칼사제, CMS-P, 3위치/4위치=50/50) 62부(P2의 수산기 당량에 대하여 1.13당량)를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 60℃에서 3시간 반응시켰다. 가스 크로마토그래피로 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고, 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 320부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 240부의 물로 수세했다. 그 후에 용제를 감압 증류 제거하고, 불휘발분이 60%인 톨루엔 용액인 다관능 비닐 수지(V2)를 190부 얻었다.

[0227] 얻어진 다관능 비닐 수지(V2)의 수산기 당량 59,400, 비닐 당량은 402, 전염소는 760ppm이었다. 식(1)으로 나타내어지는 다관능 비닐 수지로서, R¹이 메틸기, i가 2이며, GPC에서의 Mw는 910, Mn은 750, n=0체 함유량은 3.9면적%, n=1체 함유량은 56.6면적%, n=2체 이상의 함유량은 39.5면적%였다. 식(1)에 있어서, R²는 에틸비닐벤젠 유래의 식(2)으로 나타내어지는 기(R³의 하나가 에틸기)와, 디비닐벤젠 유래의 식(3)으로 나타내어지는 기(R³은 모두 수소원자)가 원료 디비닐벤젠의 혼합비율(45/55)과 거의 같은 비율로 혼재한다. X를 나타내는 식(1a)에 있어서, Ar은 벤젠환이며, 비닐기의 위치는 메타체(3위치)와 파라체(4위치)가 원료 클로로메틸스티렌의 혼합비율(50/50)과 거의 같은 비율로 혼재한다.

[0228] 다관능 비닐 수지(V2)의 GPC를 도 2에 나타낸다.

[0229] 실시예 3

[0230] 합성예 1과 같은 장치에 합성예 2에서 얻어진 다가 히드록시 수지(P1)를 100부, 톨루엔 200부, 디메틸술폭시드 100부, 메탄올 25부를 투입하고, 60℃까지 승온해서 용해했다. 86% 수산화칼륨 23.7부를 첨가하고, 추가로 60℃에서 1시간 반응시켰다. 20℃까지 냉각한 후, 클로로메틸스티렌(AGC 세이미케미칼사제, CMS-14, 3위치/4위치=5/95;하기 구조식)



[0231]

[0232] 57부(P1의 수산기 당량에 대하여 1.13당량)를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 60℃에서 3시간 반응시켰다. 가스 크로마토그래피로 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고, 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 320부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 240부의 물로 수세했다. 그 후에 용제를 감압 증류 제거하고, 불휘발분이 60%인 톨루엔 용액인 다관능 비닐 수지(V3)를 186부 얻었다.

[0233] 얻어진 다관능 비닐 수지(V3)의 수산기 당량 23,500, 비닐 당량은 429, 전염소는 550ppm이었다. 식(1)으로 나타내어지는 다관능 비닐 수지로서, R¹이 메틸기, i가 2이며, GPC에서의 Mw는 2,980, Mn은 1,030, n=0체 함유량은 1.9면적%, n=1체 함유량은 35.6면적%, n=2체 이상의 함유량은 62.5면적%였다. 식(1)에 있어서, R²는 에틸비닐벤젠 유래의 식(2)으로 나타내어지는 기(R³의 하나가 에틸기)와, 디비닐벤젠 유래의 식(3)으로 나타내어지는 기(R³은 모두 수소원자)가 원료 디비닐벤젠의 혼합비율(20/80)과 거의 같은 비율로 혼재한다. X를 나타내는 식(1a)에 있어서, Ar은 벤젠환이며, 비닐기의 위치는 메타체(3위치)와 파라체(4위치)가 원료 클로로메틸스티렌의 혼합비율(5/95)과 거의 같은 비율로 혼재한다.

[0234] 다관능 비닐 수지(V3)의 GPC를 도 4에 나타낸다.

[0235] 비교예 1

[0236] 합성예 1과 같은 장치에 합성예 1에서 얻어진 다가 히드록시 수지(PH1)를 100부, 톨루엔 200부, 디메틸술폭시드 100부, 메탄올 25부를 투입하고, 60℃까지 승온해서 용해했다. 86% 수산화칼륨 36.8부를 첨가하고, 추가로 60℃

에서 1시간 반응시켰다. 20℃까지 냉각한 후, 클로로메틸스티렌 88부(PH1의 수산기 당량에 대하여 1.13당량)를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 60℃에서 3시간 반응시켰다. 가스 크로마토그래피로 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고, 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 370부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 270부의 물로 수세했다. 그 후에 용제를 감압 증류 제거하고, 불휘발분이 60%인 톨루엔 용액인 다관능 비닐 수지(VH1)를 213부 얻었다.

[0237] 얻어진 다관능 비닐 수지(VH1)의 수산기 당량 15,500, 비닐 당량은 315, 전염소는 1,580ppm이었다. GPC에서의 Mw는 700, Mn은 660, n=0체 함유량은 1.5면적%, n=1체 함유량은 87.1면적%, n=2체 이상의 함유량은 11.4면적%였다.

[0238] 다관능 비닐 수지(VH1)의 GPC를 도 5에 나타낸다.

[0239] 비교예 2

[0240] 합성예 1과 같은 장치에 다가 히드록시 수지(P3)를 100부, 톨루엔 200부, 디메틸술폭시드 100부, 메탄올 25부를 투입하고, 60℃까지 승온해서 용해했다. 86% 수산화칼륨 32.2부를 첨가하고, 추가로 60℃에서 1시간 반응시켰다. 20℃까지 냉각한 후, 클로로메틸스티렌 77부(P3의 수산기 당량에 대하여 1.13당량)를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 60℃에서 3시간 반응시켰다. 가스 크로마토그래피로 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고, 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 320부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 250부의 물로 수세했다. 그 후에 용제를 감압 증류 제거하고, 불휘발분이 60%인 톨루엔 용액인 다관능 비닐 수지(VH2)를 203부 얻었다.

[0241] 얻어진 다관능 비닐 수지(VH2)의 수산기 당량 15,200, 비닐 당량은 331, 전염소는 1,680ppm이었다.

[0242] 비교예 3

[0243] 합성예 1과 같은 장치에 다가 히드록시 수지(P4)를 100부, 톨루엔 200부, 디메틸술폭시드 100부, 메탄올 25부를 투입하고, 60℃까지 승온해서 용해했다. 86% 수산화칼륨 68.4부를 첨가하고, 추가로 60℃에서 1시간 반응시켰다. 20℃까지 냉각한 후, 클로로메틸스티렌 164부(P4의 수산기 당량에 대하여 1.13당량)를 1시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 60℃에서 3시간 반응시켰다. 가스 크로마토그래피로 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고, 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 490부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 330부의 물로 수세했다. 그 후에 용제를 감압 증류 제거하고, 불휘발분이 60%인 톨루엔 용액인 다관능 비닐 수지(VH3)를 280부 얻었다.

[0244] 얻어진 다관능 비닐 수지(VH3)의 수산기 당량 12,200, 비닐 당량은 235, 전염소는 2,700ppm이었다.

[0245] 실시예 4

[0246] 표 1에 나타내는 배합 비율(부)로 혼합하고, 용제에 용해해서 균일한 비닐 수지 조성물 바니시를 얻었다. 얻어진 비닐 수지 조성물 바니시를 유리 크로스(닛토 보우세키 가부시키가이샤제, WEA 7628 XS13, 0.18mm 두께)에 함침했다. 함침한 유리 크로스를 130℃의 열풍 순환 오븐 중에서 5분간 건조해서 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 8매와, 상하에 동박(미쓰이 긴조쿠 코우고 가부시키가이샤제, 3EC-III, 두께 35 μ m)를 겹치고, 130℃×30분+220℃×100분의 온도조건으로 2MPa의 진공 프레스를 행하고, 1.6mm 두께의 적층판을 얻었다. 적층판의 동박 박리 강도 및 Tg의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0247] 또한, 상기 비닐 수지 조성물 바니시를 PET 필름에 도포하고, 130℃에서 5분 건조를 행하고, PET 필름으로부터 벗기고, 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물을 불소 수지체의 형에 넣고, 130℃×30분+220℃×100분의 온도조건으로 2MPa의 진공 프레스를 행하고, 50mm 각×2mm 두께의 시험편을 얻었다. 시험편의 비유전율 및 유전 정점의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0248] 실시예 5~7, 비교예 4~7

[0249] 표 1의 배합량(부)으로 배합하고, 실시예 4와 같은 조작을 행하고, 비닐 수지 조성물 바니시, 프리프레그, 적층판, 비닐 수지 조성물, 및 시험편을 얻었다. 실시예 4와 같은 시험을 행하고, 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
V1	100			50				
V2		100						
V3			100					
VH1				50	100			
VH2						100		
VH3							100	
VH4								100
PO	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
AO	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
동박 박리 강도 (kN/m)	0.50	0.51	0.49	0.49	0.42	0.39	0.41	0.34
Tg (°C)	256	260	258	270	284	265	290	198
비유전율	2.60	2.60	2.61	2.60	2.61	2.73	2.79	2.61
유전정접	0.0028	0.0031	0.0029	0.0031	0.0036	0.0036	0.0081	0.0031

[0250]

[0251]

실시예의 다관능 비닐 수지는 비교예에 비해서 접착력이 높고, 저비유전율, 저유전정접이라는 우수한 물성을 나타냈다. 또한, 250°C 이상의 Tg가 얻어지고 있으므로, 충분한 내열성을 갖는 것도 나타내어졌다.

[0252]

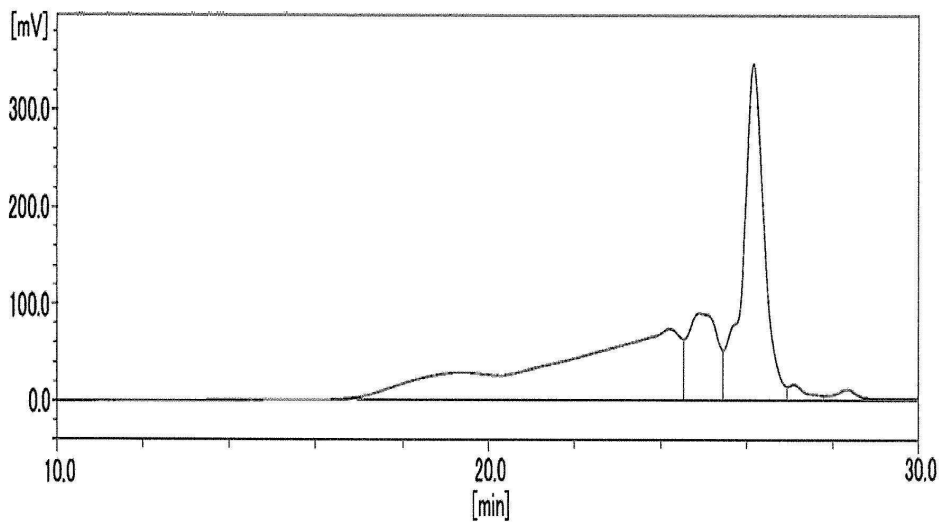
(산업상의 이용 가능성)

[0253]

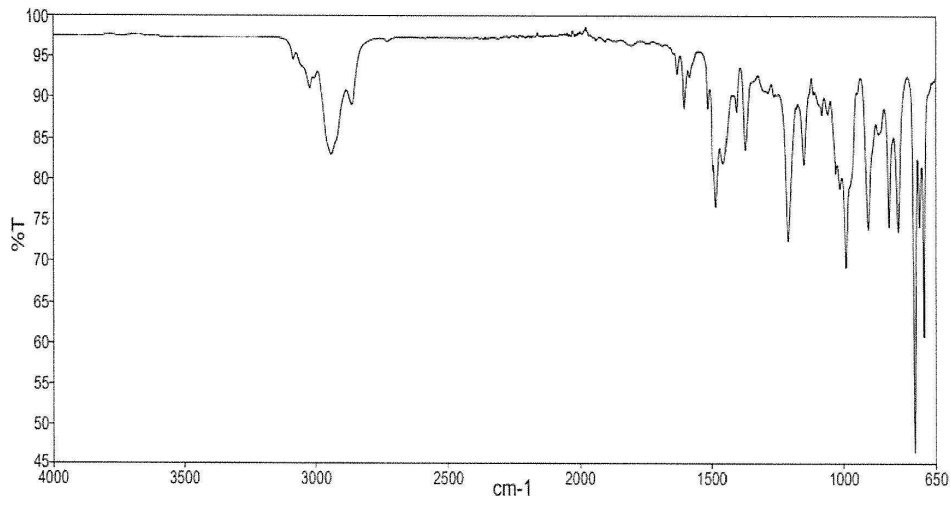
본 발명의 다관능 비닐 수지 및 조성물은 전기·전자 산업, 우주·항공기 산업 등의 분야에 있어서 유전재료, 절연재료, 내열재료로서 사용할 수 있고, 특히 전자기기의 프린트 기판, 밀봉재, 주형재 등으로서 이용할 수 있고, 특히 고속통신 기기의 전자재료로서 유용하다.

도면

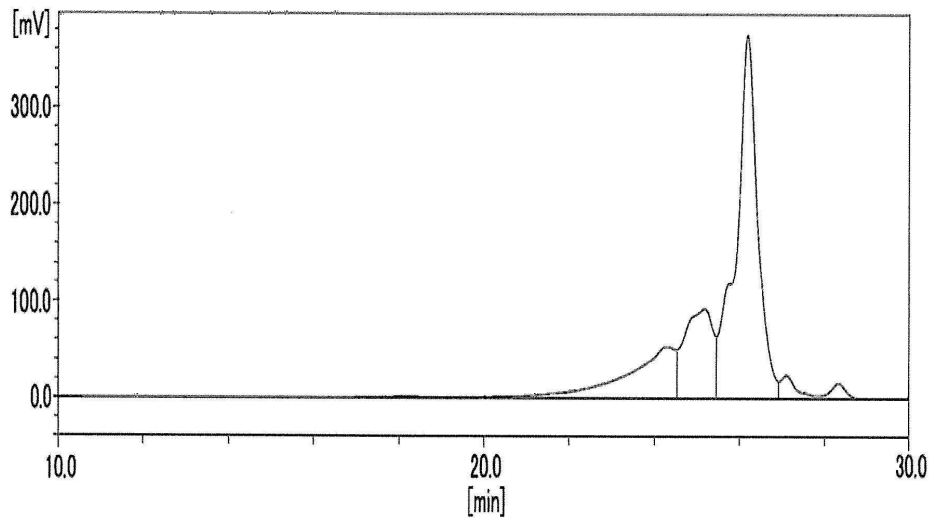
도면1



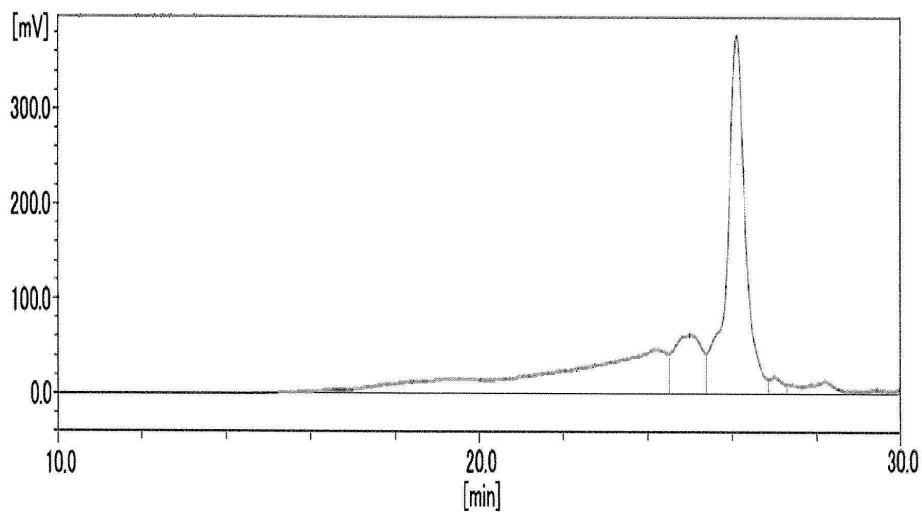
도면2



도면3



도면4



도면5

