(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0051161
(43) 공개일자 2023년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 8/30* (2006.01) *C08F 299/02* (2006.01)
*C08G 59/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08G 8/30* (2013.01)
*C08F 299/02* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7001989
(22) 출원일자(국제) 2021년07월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/025105
(87) 국제공개번호 WO 2022/034752
국제공개일자 2022년02월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-136436 2020년08월12일 일본(JP)

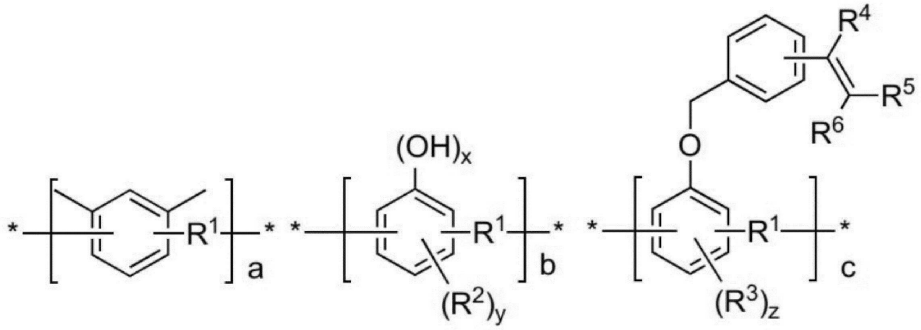
(71) 출원인
**미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고
(72) 발명자
**우오타니 다쿠야**
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄겡큐쇼 나이
**다카노 요이치**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 나이
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **수지, 수지의 제조 방법, 경화성 수지 조성물 및 경화물**

## (57) 요 약

유전 특성이 우수한 신규인 수지, 그리고, 수지의 제조 방법, 경화성 수지 조성물 및 경화물의 제공. 군 (1)에 기재된 구성 단위를 갖는 수지.




$R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다.

(52) CPC특허분류
*C08G 59/62* (2013.01)
(72) 발명자
**인난 스스무**
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄겡큐쇼 나이
**이토 쇼우이치**
일본 미에켕 욧카이치시 히나가히가시 2쵸메 4방 16고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 욧카이치고죠 나이
**요시나카 사토시**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 나이
**스즈키 미카**
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 나이
**오기와라 마사시**
일본 오카야마켕 구라시키시 미즈시마 가이간도리 3쵸메 10반치 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 미즈시마고죠 나이
**오카 히로아키**
일본 오카야마켕 구라시키시 미즈시마 가이간도리 3쵸메 10반치 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 미즈시마고죠 나이

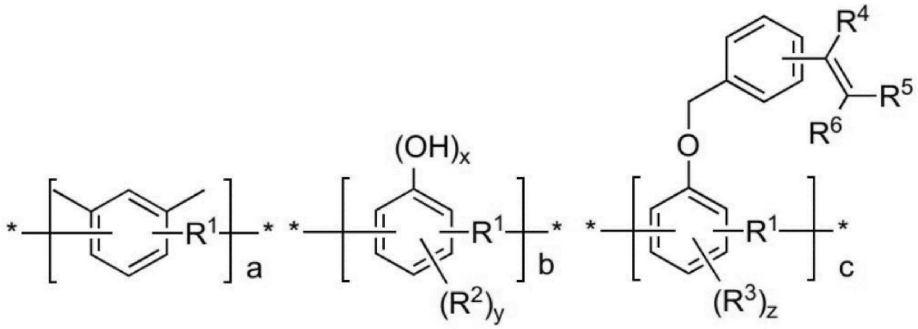
# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

군 (1) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지.

군 (1)




(군 (1) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

군 (1) 에 있어서, $R^4$, $R^5$, 및 $R^6$ 이, 각각 독립적으로, 수소 원자인, 수지.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

군 (1) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인, 수지.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

군 (1) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인, 수지.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

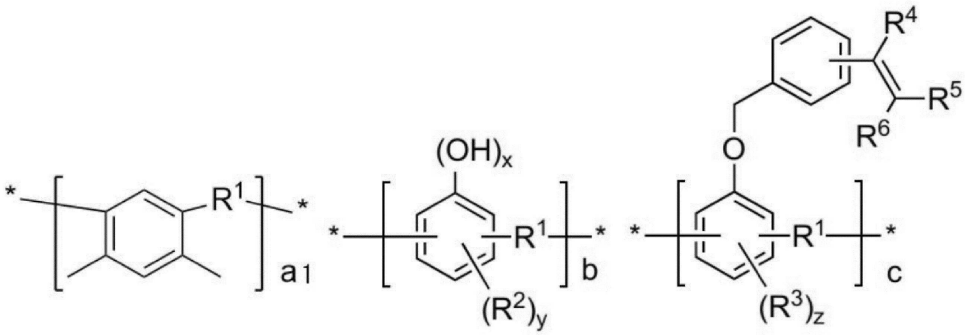
군 (1) 에 있어서, $0.2 \leq a/(b+c) \leq 5$ 인, 수지.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

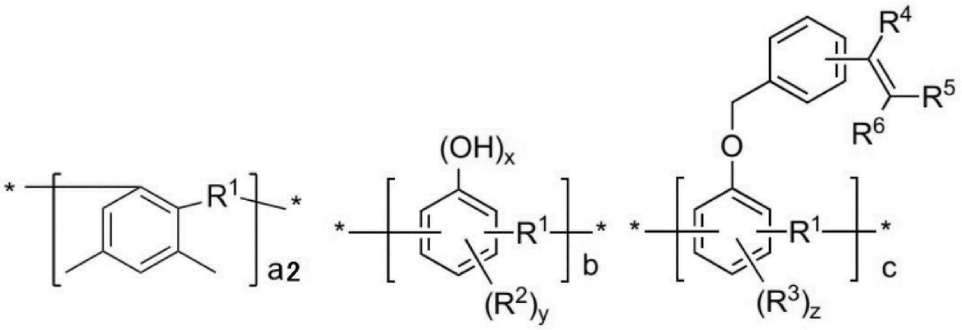
군 (1) 에 기재된 구성 단위가, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (1-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (1-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는, 수지.

군 (1-1)



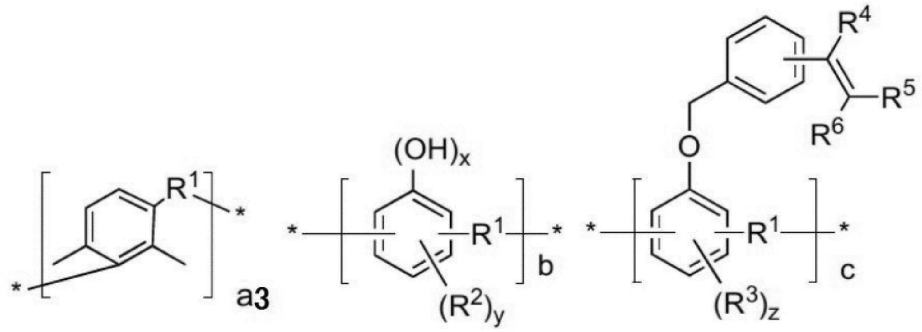
(군 (1-1) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a1, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

군 (1-2)



(군 (1-2) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a2, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

군 (1-3)



(군 (1-3) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a3, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

군 (1) 에 기재된 구성 단위가, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는, 수지.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

수 평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 4,000, 또한 중량 평균 분자량 (Mw) 이 500 ~ 7,000 인, 수지.

**청구항 9**

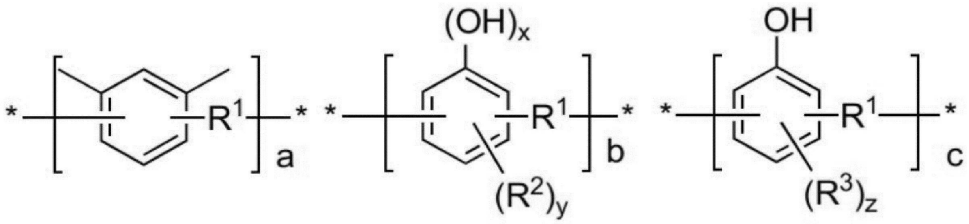
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지의 말단기가, 수소 원자, 수산기 및 하이드록시메틸기에서 선택되는, 수지.

**청구항 10**

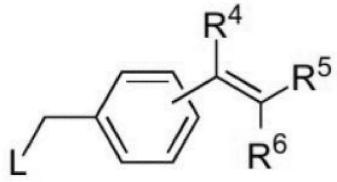
군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지와 식 (3) 으로 나타내는 화합물의 반응물인 수지.

군 (2)




(군 (2) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

식 (3)




(식 (3) 중, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. L 은, 할로겐 원자를 나타낸다.)

**청구항 11**

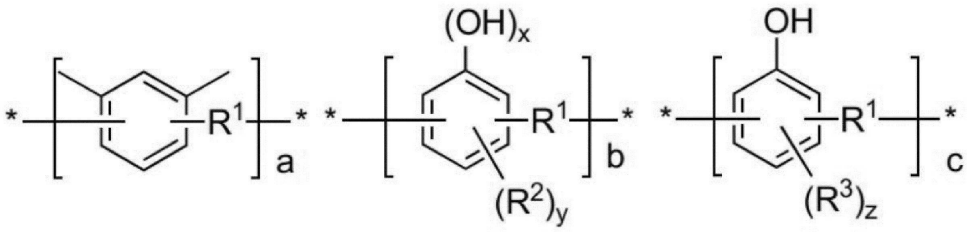
제 10 항에 있어서,

군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 수산기 당량이 200 ~ 400 g/eq 인, 수지.

**청구항 12**

군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지와 식 (3) 으로 나타내는 화합물을, 염기성 화합물의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법.

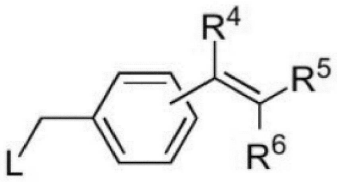
군 (2)




(군 (2) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다.

$R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

식 (3)




(식 (3) 중, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. L 은, 할로겐 원자를 나타낸다.)

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

식 (3) 에 있어서, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 이 수소 원자이고, L 은 염소 원자인, 수지의 제조 방법.

**청구항 14**

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

군 (2) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인, 수지의 제조 방법.

**청구항 15**

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

군 (2) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인, 수지의 제조 방법.

**청구항 16**

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

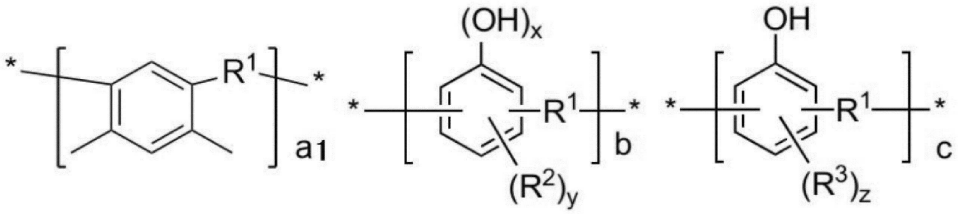
군 (2) 에 있어서, $0.2 \leq a/(b+c) \leq 5$ 인, 수지의 제조 방법.

**청구항 17**

제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

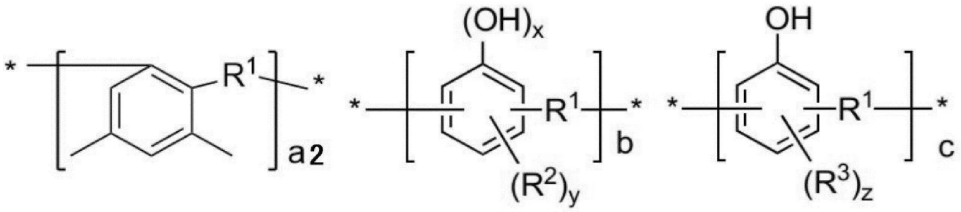
군 (2) 에 기재된 구성 단위가, 군 (2-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (2-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (2-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는, 수지의 제조 방법.

군 (2-1)



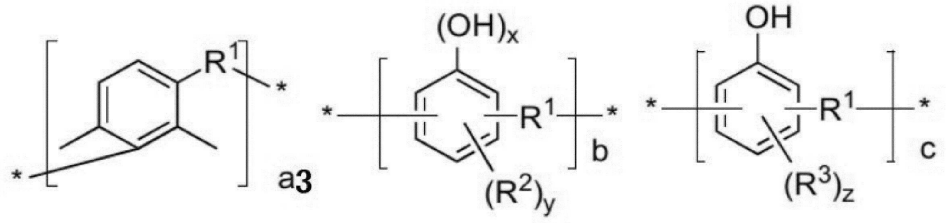

(군 (2-1) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a1, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

군 (2-2)




(군 (2-2) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a2, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

군 (2-3)




(군 (2-3) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a3, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

군 (2) 에 기재된 구성 단위가, 군 (2-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는, 수지의 제조 방법.

**청구항 19**

제 12 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 수산기 당량이 200 ~ 400 g/eq 인, 수지의 제조 방법.

**청구항 20**

제 12 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 수 평균 분자량 (Mn) 이 400 ~ 2,500, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 ~ 5,000 인, 수지의 제조 방법.

**청구항 21**

제 12 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 말단기가, 수소 원자, 수산기 및 하이드록시메틸기에서 선택되는, 수지의 제조 방법.

**청구항 22**

제 12 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염기성 화합물이, 알칼리 금속 알콕시드 및 알칼리 금속 수산화물의 적어도 1 종을 포함하는, 수지의 제조 방법.

**청구항 23**

제 12 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제조되는 수지가, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 수지인, 수지의 제조 방법.

**청구항 24**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 수지를 포함하는, 경화성 수지 조성물.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서,

추가로, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 이외의 열경화성 화합물을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서,

상기 열경화성 화합물이, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 이외의 탄소 탄소 불포화 결합기를 갖는 화합물 및 에폭시 수지에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

**청구항 27**

제 24 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물의 경화물.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 신규인 수지, 수지의 제조 방법, 경화성 수지 조성물 및 경화물에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 비닐 화합물 등의 비닐기를 갖는 수지는, 유전 특성이나 내열성, 저흡습성이 우수하기 때문에, 고주파 신호를 취급하는 전자 기기의 재료로서 이용되고 있다. 이와 같은 비닐 화합물 및 그 제조 방법에 대해서는, 예를 들어, 특허문헌 1, 특허문헌 2 에 개시되어 있는 것이 알려져 있다.

### *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-189925호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평01-108212호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 그리고, 최근의 기술 혁신에 수반하여, 유전 특성이 우수한 신규인 비닐기를 갖는 수지 및 그 제조 방법이 요구된다.

[0005] 본 발명은 이러한 과제를 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로서, 유전 특성이 우수한 신규인 수지, 그리고, 수지의 제조 방법, 경화성 수지 조성물 및 경화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

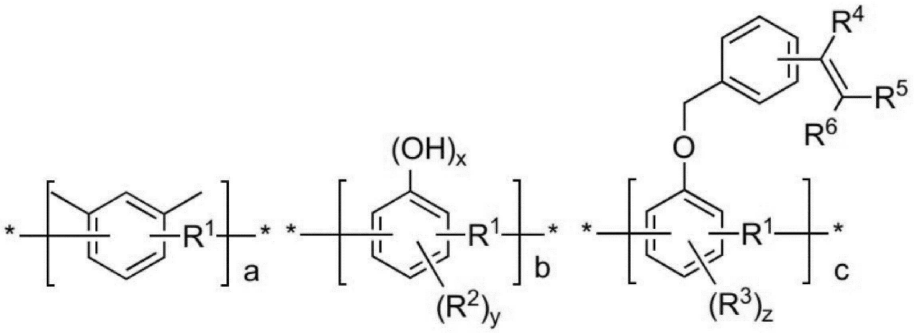
[0006] 상기 과제하에서 본 발명자가 검토를 실시한 결과, 소정의 구조의 수지로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내었다.

[0007] 구체적으로는, 하기 수단에 의해 상기 과제는 해결되었다.

[0008] <1> 군 (1) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지.

[0009] 군 (1)

[0010] [화학식 1]

[0011] 


[0012] (군 (1) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0013] <2> 군 (1) 에 있어서, $R^4$, $R^5$, 및 $R^6$ 이, 각각 독립적으로, 수소 원자인, <1> 에 기재된 수지.

[0014] <3> 군 (1) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인, <1> 또는 <2> 에 기재된 수지.

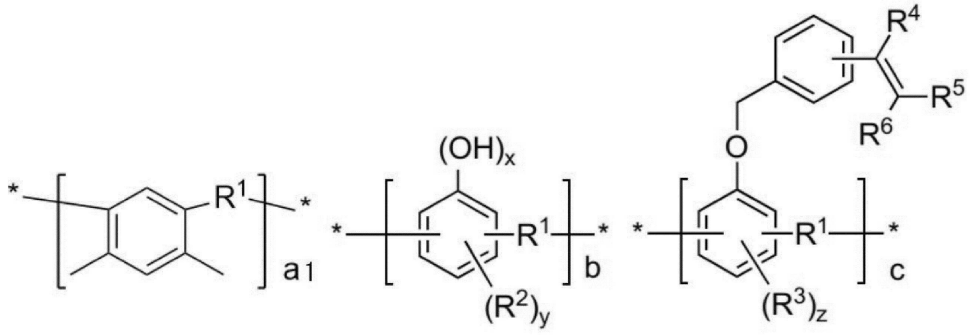
[0015] <4> 군 (1) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인, <1> 또는 <2> 에 기재된 수지.

[0016] <5> 군 (1) 에 있어서, $0.2 \leq a/(b+c) \leq 5$ 인, <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 수지.

[0017] <6> 군 (1) 에 기재된 구성 단위가, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (1-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (1-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는, <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 수지.

[0018] 군 (1-1)

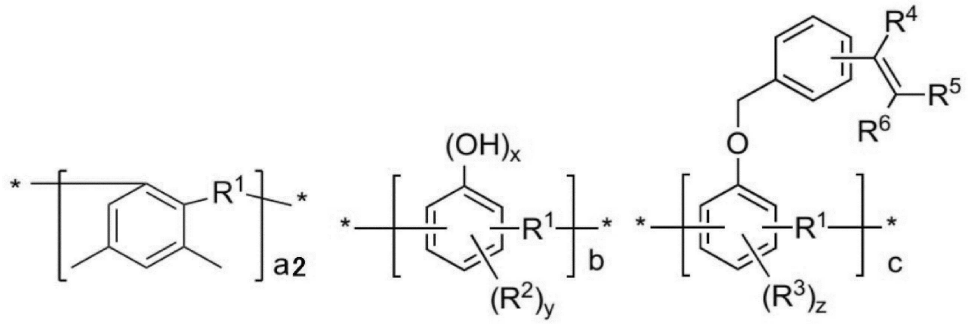
[0019] [화학식 2]

[0020] 

[0021] (군 (1-1) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a1, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0022] 군 (1-2)

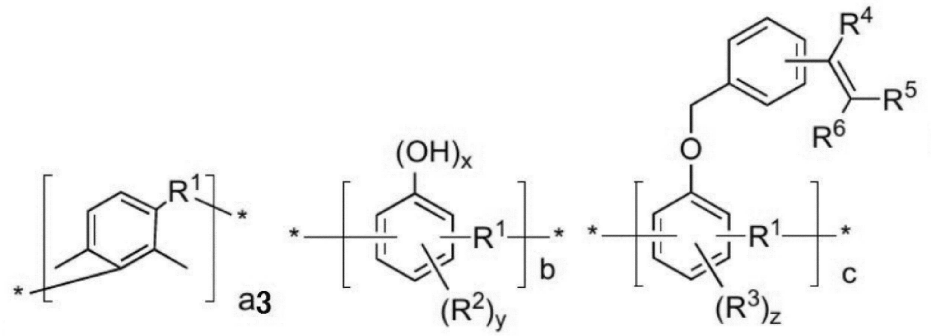
[0023] [화학식 3]

[0024] 

[0025] (군 (1-2) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a2, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0026] 군 (1-3)

[0027] [화학식 4]

[0028] 

[0029] (군 (1-3) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a3, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$,

$R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0030] <7> 군 (1) 에 기재된 구성 단위가, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는, <6> 에 기재된 수지.

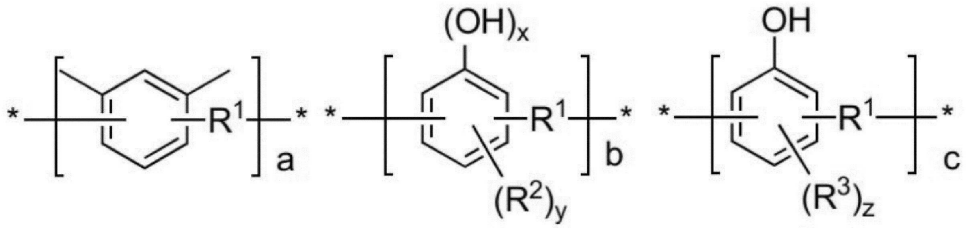
[0031] <8> 수 평균 분자량 (Mn) 이 500 ~ 4,000, 또한 중량 평균 분자량 (Mw) 이 500 ~ 7,000 인, <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 수지.

[0032] <9> 상기 수지의 말단기가, 수소 원자, 수산기 및 하이드록시메틸기에서 선택되는, <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 수지.

[0033] <10> 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지와 식 (3) 으로 나타내는 화합물의 반응물인 수지.

[0034] 군 (2)

[0035] [화학식 5]

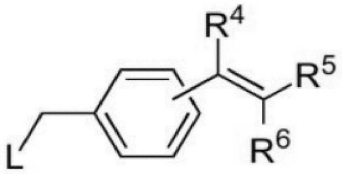



[0036]

[0037] (군 (2) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0038] 식 (3)

[0039] [화학식 6]

[0040] 

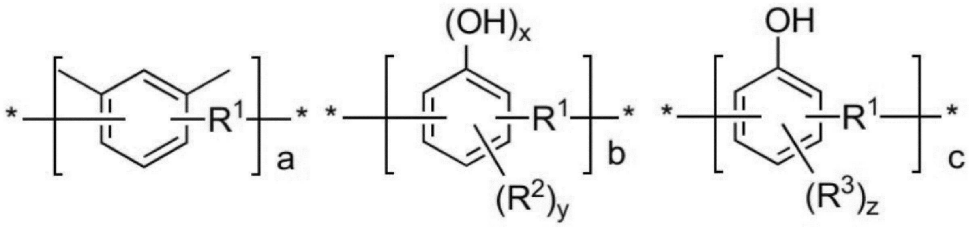

[0041] (식 (3) 중, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. L 은, 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0042] <11> 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 수산기 당량이 200 ~ 400 g/eq 인, <10> 에 기재된 수지.

[0043] <12> 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지와 식 (3) 으로 나타내는 화합물을, 염기성 화합물의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법.

[0044] 군 (2)

[0045] [화학식 7]

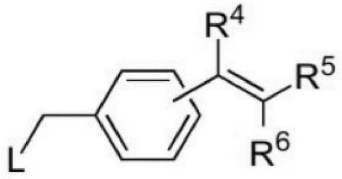


[0046]

[0047] (군 (2) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0048] 식 (3)

[0049] [화학식 8]



[0050]

[0051] (식 (3) 중, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. L 은, 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0052] <13> 식 (3) 에 있어서, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 이 수소 원자이고, L 은 염소 원자인, <12> 에 기재된 수지의 제조 방법.

[0053] <14> 군 (2) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인, <12> 또는 <13> 에 기재된 수지의 제조 방법.

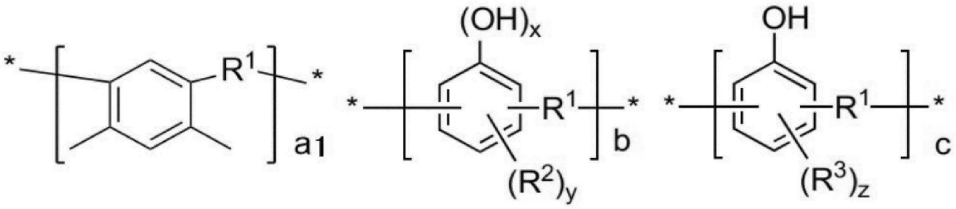
[0054] <15> 군 (2) 에 있어서, $R^2$ 및 $R^3$ 이, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인, <12> 또는 <13> 에 기재된 수지의 제조 방법.

[0055] <16> 군 (2) 에 있어서, $0.2 \leq a/(b+c) \leq 5$ 인, <12> ~ <15> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0056] <17> 군 (2) 에 기재된 구성 단위가, 군 (2-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (2-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (2-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는, <12> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0057] 군 (2-1)

[0058] [화학식 9]

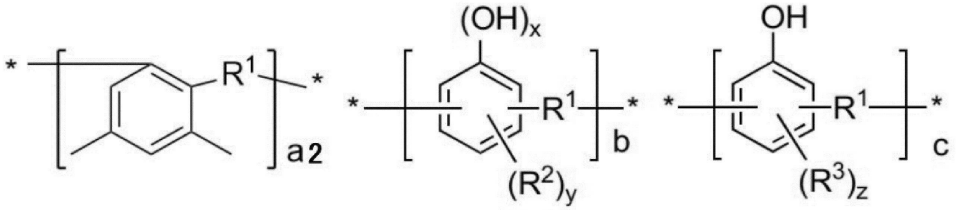


[0059]

[0060] (군 (2-1) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a1, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0061] 군 (2-2)

[0062] [화학식 10]

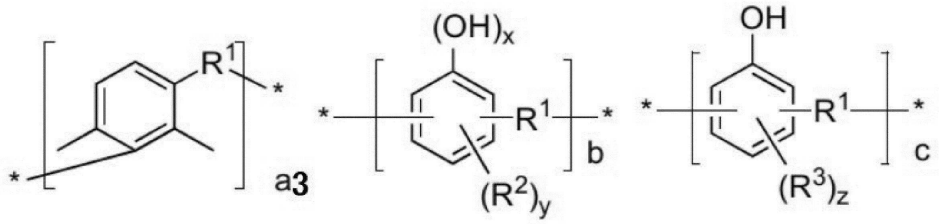


[0063]

[0064] (군 (2-2) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a2, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0065] 군 (2-3)

[0066] [화학식 11]



[0067]

[0068] (군 (2-3) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a3, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0069] <18> 군 (2) 에 기재된 구성 단위가, 군 (2-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는, <17> 에 기재된 수지의 제조 방법.

[0070] <19> 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 수산기 당량이 200 ~ 400 g/eq 인, <12> ~ <18> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0071] <20> 상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 수 평균 분자량 (Mn) 이 400 ~ 2,500, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 ~ 5,000 인, <12> ~ <19> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0072] <21> 상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 말단기가, 수소 원자, 수산기 및 하이드록시메틸기에서 선택되는, <12> ~ <20> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0073] <22> 상기 염기성 화합물이, 알칼리 금속 알콕시드 및 알칼리 금속 수산화물의 적어도 1 종을 포함하는, <12> ~ <21> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0074] <23> 상기 제조되는 수지가, <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 수지인, <12> ~ <22> 중 어느 하나에 기재된 수지의 제조 방법.

[0075] <24> <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 수지를 포함하는, 경화성 수지 조성물.

[0076] <25> 추가로, <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 수지 이외의 열경화성 화합물을 포함하는, <24> 에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0077] <26> 상기 열경화성 화합물이, <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 수지 이외의 탄소 탄소 불포화 결합기를 갖는 화합물 및 에폭시 수지에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, <25> 에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0078] <27> <24> ~ <26> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물의 경화물.

## 발명의 효과

[0079] 본 발명에 의해, 유전 특성이 우수한 신규인 수지, 그리고, 수지의 제조 방법, 경화성 수지 조성물 및 경화물을 제공 가능하게 되었다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하, 간단히 「본 실시형태」라고 한다) 에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명은 본 실시형태에만 한정되지 않는다.

[0081] 또한, 본 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로 하여 포함하는 의미로 사용된다.

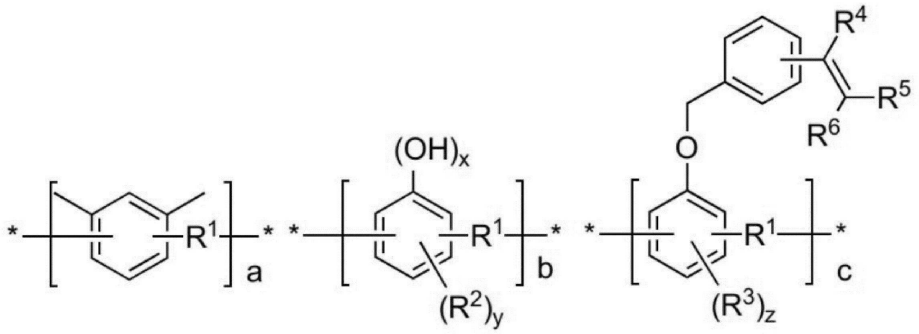
[0082] 본 명세서에 있어서, 각종 물성치 및 특성치는, 특별히 언급하지 않는 이상 23 ℃ 에 있어서의 것으로 한다.

[0083] 본 명세서에 있어서의 기 (원자단) 의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않는 표기는, 치환기를 갖지 않는 기 (원자단) 와 함께 치환기를 갖는 기 (원자단) 도 포함한다. 예를 들어, 「알킬기」란, 치환기를 갖지 않는 알킬기 (무치환 알킬기) 뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기 (치환 알킬기) 도 포함한다. 본 명세서에서는, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않는 표기는, 무치환이 바람직하다.

[0084] 본 실시형태의 수지는, 군 (1) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지인 것을 특징으로 한다.

[0085] 군 (1)

[0086] [화학식 12]

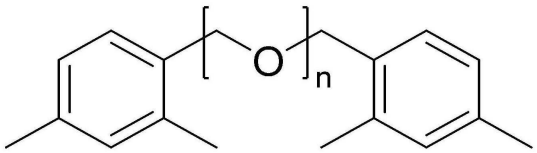
[0087] 


[0088] (군 (1) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0089] 이와 같은 구성으로 함으로써, 유전 특성이 우수한 수지가 얻어진다. 또한 내열성을 높게 유지하는 것도 가능해진다.

[0090] 군 (1) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타내고, 메틸렌기, 메틸렌옥시메틸렌기가 바람직하고, 메틸렌기가 보다 바람직하다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. $R^1$ 이 가교한 구조로는, 하기 구조가 예시된다.

[0091] [화학식 13]

[0092] 

[0093] $R^1$ 은, 가교 구조를 형성하고 있지 않는 것이 바람직하다. n 은 1 이상의 수이고, 통상 1 ~ 10 의 수이다.

[0094] $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0095] $R^2$ 및 $R^3$ 으로서의 할로겐 원자는, 불소 원자 또는 염소 원자가 바람직하다.

[0096] $R^2$ 및 $R^3$ 으로서의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, n-부틸기, 또는 t-부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0097] $R^2$ 및 $R^3$ 으로서의 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기는, 불소 원자 또는 염소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 플루오로메틸기, 클로로메틸기, 플루오로에틸기 또는 클로로에틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0098] $R^2$ 및 $R^3$ 으로서의 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 하이드록시알킬기인 것이 보다 바람직하고, 하이드록시메틸기 또는 하이드록시에틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0099] $R^2$ 및 $R^3$ 으로서의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기는, 페닐기가 바람직하다.

[0100] $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 (바람직하게는, 염소 원자 또는 불소 원자), 메틸기가 바람직하고, 각각 독립적으로, 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0101] x 는 0 또는 1 을 나타내고, x 가 0 인 구성 단위와 x 가 1 인 구성 단위의 양방을 포함하고 있어도 되고, 적어도 x 가 0 인 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 적어도 x 가 1 인 구성 단위를 포함하는 양태도 들 수 있다.

[0102] y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. y 및 z 는, 각각 독립적으로, 1 이상이 바람직하고, 또 2 이하가 바람직하다. y 및 z 가 1 이상임으로써, 보다 양호한 유전 특성이 달성된다.

[0103] 군 (1) 에 있어서, $R^1$ 이 메틸렌기, $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, t-부틸기 또는 메틸기이고, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 이 수소 원자이며, x 가 1 이고, y 및 z 는, 1 또는 2 인 양태가 바람직하다.

[0104] a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타낸다. a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. b : a 의 몰 비율은, 1 : 11 이상인 것이 바람직하고, 1 : 23 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, c : a 의 몰 비율은, 1 : 0.2 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 : 0.25 ~ 3 인 것이 보다 바람직하다. 또한 b : c 의 몰 비율은, 1 : 18 이상인 것이 바람직하고, 1 : 37 이상인 것이 보다 바람직하다.

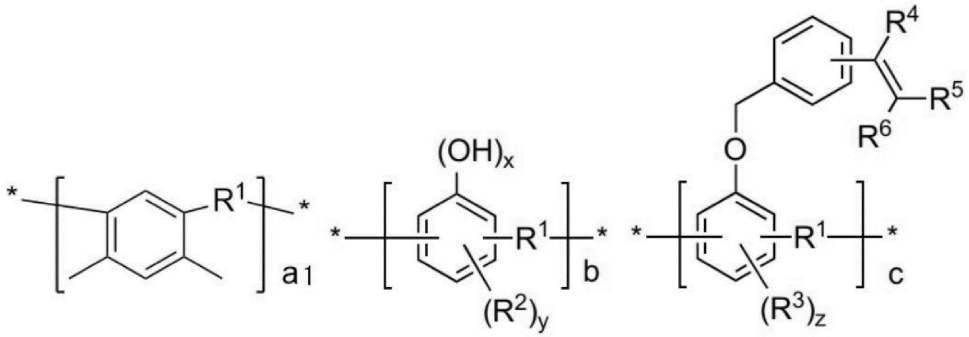
[0105] a, b 및 c 의 합계는, 본 실시형태에 있어서의 전체 구성 단위를 100 으로 했을 때에, 몰 비율로 90 이상인 것이 바람직하고, 95 이상인 것이 보다 바람직하고, 말단기를 제외한 전체 구성 단위가 100 인 것이 더욱 바람직하다.

[0106] 군 (1) 에 기재된 구성 단위는, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (1-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (1-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하고, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0107] 본 실시형태의 수지는, 후술하는 바와 같이, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지로부터 바람직하게 합성할 수 있는데, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지는, 예를 들어, 자일렌과 포름알데히드로부터 합성할 수 있는 염가의 수지인 자일렌 수지를 대표예로서 들 수 있다. 이러한 자일렌 수지를 사용하여, 본 실시형태의 수지를 얻는 경우, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (1-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (1-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는 수지가 얻어지고, 특히 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는 수지가 우선적으로 얻어진다. 즉, 군 (1-1) 에 기재된 구성 단위, 군 (1-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (1-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는 수지로 함으로써, 본 실시형태의 수지를 공업적으로 염가로 제조하기 쉬운, 즉실행성이 있는 수지로 할 수 있다.

[0108] 군 (1-1)

[0109] [화학식 14]

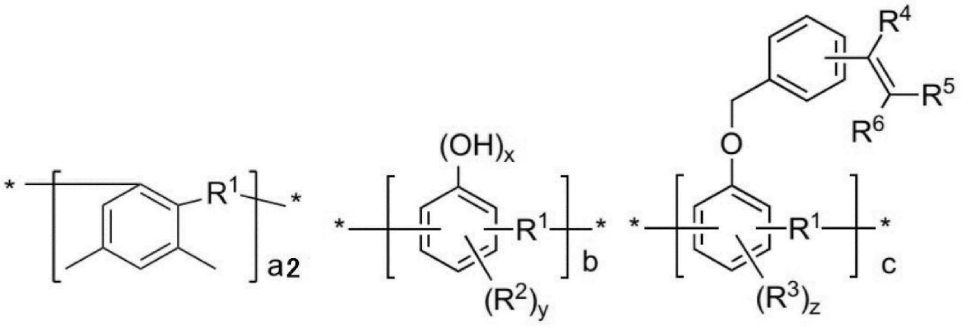


[0110]

[0111] (군 (1-1) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a1, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0112] 군 (1-2)

[0113] [화학식 15]

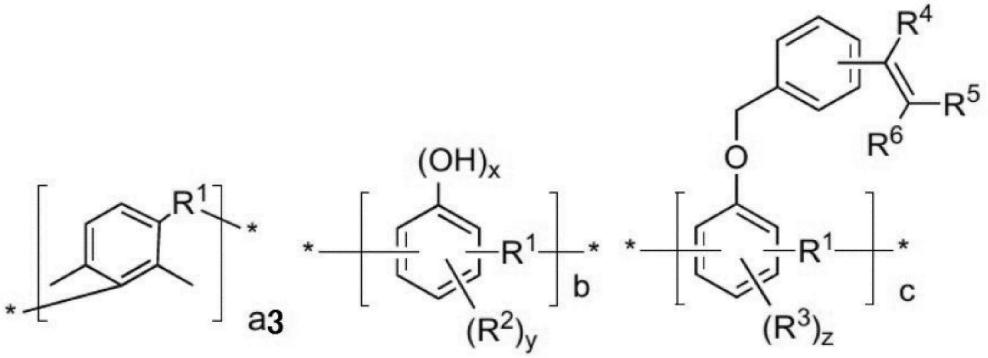


[0114]

[0115] (군 (1-2) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a2, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0116] 군 (1-3)

[0117] [화학식 16]

[0118] 


[0119] (군 (1-3) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a3, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0120] 본 실시형태의 수지는, 군 (1) 에 있어서의 각 구성 단위를, 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 된다.

[0121] 본 실시형태의 수지는, 군 (1) 에 있어서 나타내는 각 구성 단위 이외의 구성 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0122] 또, 본 실시형태의 수지는, 군 (1) 로 나타내는 각 구성 단위가 랜덤 중합하고 있어도, 블록 중합하고 있어도 된다.

[0123] 군 (1) 에 있어서, * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다. 말단기로는, 수소 원자, 수산기 및 하이드록시메틸기에서 선택되는 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 수산기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더욱 바람직하다.

[0124] 본 실시형태의 수지는, 군 (1) 에 있어서, $0.2 \leq a/(b+c) \leq 5$ 인 것이 바람직하다. 상기 하한치 이상으로 함으로써, 시간 경과에 따른 열열화를 보다 효과적으로 억제할 수 있는 경향이 있다. 또, 상기 상한치 이하로 함으로써, 유리 전이 온도가 보다 상승하는 경향이 있다. $a/(b+c)$ 는, 0.2 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.23 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.27 이상인 것이 한층 바람직하고, 0.3 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 또, $a/(b+c)$ 는, 5 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3 이하인 것이 한층 바람직하고, 2.5 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 2.3 이하인 것이 한층 더 바람직하다. $a/(b+c)$ 의 값은, 후술하는 군 (2) 에 있어서의 $a/(b+c)$ 의 값으로부터 파악할 수 있다.

[0125] 본 실시형태의 수지에 있어서는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 500 이상인 것이 바람직하고, 600 이상인 것이 보다 바람직하고, 800 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1,000 이상인 것이 한층 바람직하고, 2,000 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한치 이상으로 함으로써, 수지의 인성이나 유연성이 향상되어, 성형시의 균열, 및 성형품의 크랙의 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 본 실시형태의 수지에 있어서는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 7,000 이하인 것이 바람직하고, 6,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 5,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 4,000 이하인 것이 한층 바람직하고, 3,500 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한치 이하로 함으로써, 수지의 용제 용해성의 향상이나 수지의 용융 점도의 저하에 의해, 수지의 핸들링성이 보다 향상되는 경향이 있다.

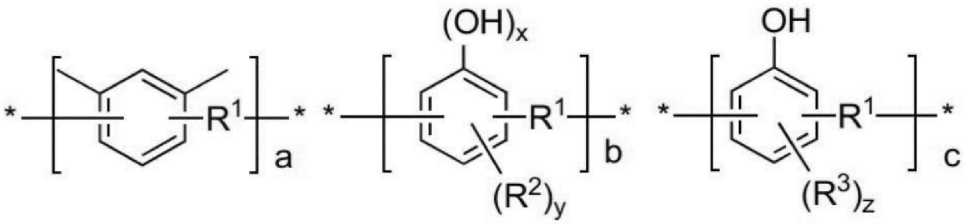
[0126] 본 실시형태의 수지에 있어서는, 수 평균 분자량 (Mn) 이 500 이상인 것이 바람직하고, 600 이상인 것이 보다 바람직하고, 700 이상인 것이 더욱 바람직하고, 800 이상인 것이 한층 바람직하고, 900 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한치 이상으로 함으로써, 수지의 인성이나 유연성이 향상되어, 성형시의 균열, 및 성형품의 크랙의 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 본 실시형태의 수지에 있어서는, 수 평균 분자량 (Mn) 이 4,000 이하인 것이 바람직하고, 3,500 이하인 것이 보다 바람직하고, 3,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2,000 이하인 것이 한층 바람직하고, 1,500 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한치 이하로 함으로써, 수지의 용제 용해성의 향상이나 수지의 용융 점도의 저하에 의해, 수지의 핸들링성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0127] 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다.

[0128] 본 실시형태의 수지의 제조 방법은, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지와 식 (3) 으로 나타내는 화합물을, 염기성 화합물의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 방법으로 제조함으로써, 유전 특성이 우수한 수지가 얻어진다. 또한 내열성이 우수한 수지가 얻어진다.

[0129] 군 (2)

[0130] [화학식 17]

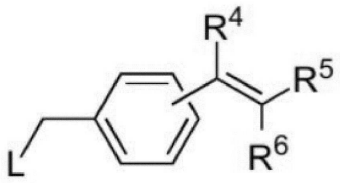



[0131]

[0132] (군 (2) 중, $R^1$ 은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타낸다. $R^2$ 및 $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. x 는 0 또는 1 을 나타내고, y 및 z 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 수를 나타낸다. a, b 및 c 는, 각각 독립적으로, 구성 단위의 몰 비율을 나타내고, a 는 1 이상의 수이고, b 는 0 이상의 수이며, c 는 1 이상의 수를 나타낸다. $R^1$ 은, 서로 결합하여, 가교 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0133] 식 (3)

[0134] [화학식 18]




[0135]

[0136] (식 (3) 중, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. L 은, 할로겐 원자를 나타낸다.)

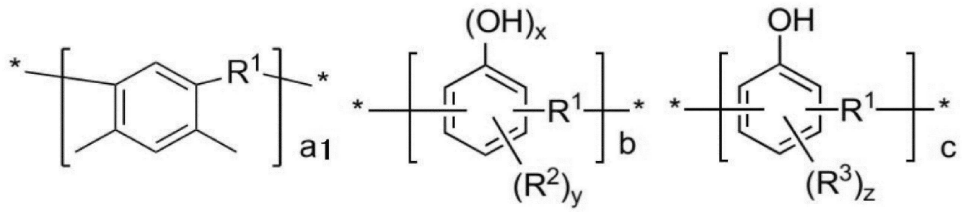
[0137] 우선, 군 (2) 의 상세한 것에 대하여 설명한다.

[0138] 군 (2) 에 있어서, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 는, 각각, 군 (1) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일하다. 군 (2) 에 있어서의 말단기는, 군 (1) 에 있어서의 말단기와 동일하다. 군 (2) 에 있어서의 a/(b+c) 의 바람직한 범위도, 군 (1) 에 있어서의 a/(b+c) 의 바람직한 범위와 동일한 의미이다. 군 (2) 에 있어서의 a/(b+c) 는, 얻어지는 수지의 수산기가로부터 산출된다.

[0139] 또, 군 (2) 에 기재된 구성 단위가, 군 (2-1) 에 기재된 구성, 군 (2-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (2-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하고, 군 (2-1) 에 기재된 구성 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 군 (2-1) 에 기재된 구성, 군 (2-2) 에 기재된 구성 단위, 및 군 (2-3) 에 기재된 구성 단위의 적어도 1 종을 포함하는 수지를 사용함으로써, 보다 염가로 군 (1) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지를 제조하는 것이 가능해진다.

[0140] 군 (2-1)

[0141] [화학식 19]

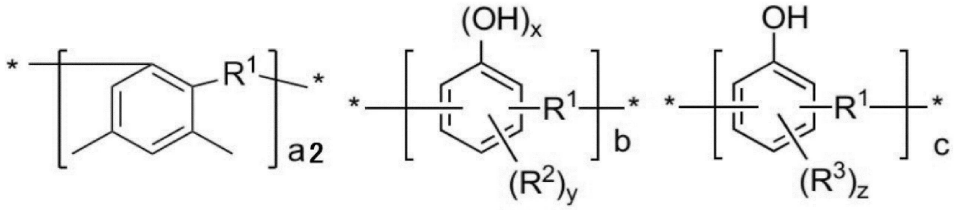


[0142]

[0143] (군 (2-1) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a1, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0144] 군 (2-2)

[0145] [화학식 20]

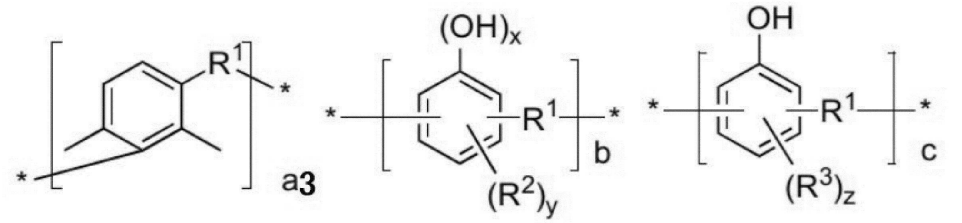


[0146]

[0147] (군 (2-2) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a2, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0148] 군 (2-3)

[0149] [화학식 21]



[0150]

[0151] (군 (2-3) 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a3, b 및 c 는, 각각, 군 (2) 에 있어서의 $R^1$, $R^2$, $R^3$, x, y, z, a, b 및 c 와 동일한 의미이다. * 는 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 위치를 나타낸다.)

[0152] 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지에 있어서는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이상인 것이 바람직하고, 600 이상인 것이 보다 바람직하고, 700 이상인 것이 더욱 바람직하고, 800 이상인 것이 한층 바람직하고, 850 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 900 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 1000 이상이어도 된다. 상기 하한치 이상으로 함으로써, 수지의 인성이나 유연성이 향상되어, 성형시의 균열, 및 성형품의 크랙의 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지에 있어서는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 5,000 이하인 것이 바람직하고, 4,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 3,500 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3,000 이하인 것이 한층 바람직하고, 2,500 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한치 이하로 함으로써, 수지의 용제 용해성의 향상이나 수지의 용융 점도의 저하에 의해, 수지의 핸들링성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0153] 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지에 있어서는, 수 평균 분자량 (Mn) 이 400 이상인 것이 바람직하고, 450 이상인 것이 보다 바람직하고, 500 이상인 것이 한층 바람직하고, 600 이상이어도 된다. 상기 하한치 이상으로 함으로써, 수지의 인성이나 유연성이 향상되어, 성형시의 균열, 및 성형품의 크랙의 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지에 있어서는, 수 평균 분자량 (Mn) 이 2,500 이하인 것이 바람직하고, 2,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1,500 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1,000 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한치 이하로 함으로써, 수지의 용제 용해성의 향상이나 수지의

용융 점도의 저하에 의해, 수지의 핸들링성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0154] 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다.

[0155] 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지는, 수산기 당량이 200 g/eq 이상인 것이 바람직하고, 250 g/eq 이상인 것이 보다 바람직하고, 270 g/eq 이상인 것이 더욱 바람직하고, 280 g/eq 이상인 것이 한층 바람직하고, 290 g/eq 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 나아가서는 300 g/eq 이상, 320 g/eq 이상이어도 된다. 상기 하한치 이상으로 함으로써, 식 (3) 으로 나타내는 화합물과 반응하는 수산기의 양이 필요 이상으로 많게 되지 않아, 열열화에 의한 유전 정접의 변화율을 효과적으로 작게 할 수 있다. 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지는, 또 수산기 당량이 400 g/eq 이하인 것이 바람직하고, 395 g/eq 이하인 것이 보다 바람직하고, 390 g/eq 이하인 것이 더욱 바람직하고, 385 g/eq 이하인 것이 한층 바람직하고, 380 g/eq 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 나아가서는 370 g/eq 이하, 360 g/eq 이하여도 된다. 상기 상한치 이하로 함으로써, 내열성이 우수하고, 유전 특성이 우수한 수지가 얻어지는 경향이 있다.

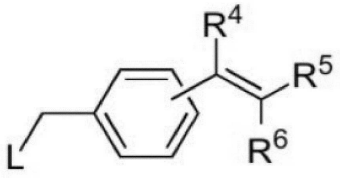
[0156] 즉, 비닐 벤질기 등의 식 (3) 으로 나타내는 화합물 유래의 구조를 도입함으로써, 얻어지는 수지는, Tg 가 높아지고, 또 유전 특성도 우수한 것이 되기 때문에 바람직하지만, 시간 경과에 따른 열열화가 생기기 쉬운 경향이 있다. 그래서, 시간 경과에 따른 열열화 억제가 요구되는 용도에 사용하는 경우에는, 원료의 수산기의 양을 상기와 같이 조정하는 것이 바람직하다.

[0157] 수산기 당량은 실시예의 기재에 따라서 측정된다.

[0158] 다음으로, 식 (3) 의 상세한 것에 대하여 설명한다.

[0159] 식 (3)

[0160] [화학식 22]

[0161] 


[0162] (식 (3) 중, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. L 은, 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0163] 식 (3) 에 있어서, $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 은, 각각, 식 (1) 에 있어서의 $R^4$, $R^5$ 및 $R^6$ 과 동일한 의미이며 바람직한 범위도 동일하다.

[0164] 식 (3) 에 있어서, L 은, 할로겐 원자를 나타내고, 불소 원자, 염소 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0165] 본 실시형태의 수지의 제조 방법에 있어서, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지 및 식 (3) 으로 나타내는 화합물은, 각각 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다.

[0166] 본 실시형태의 수지의 제조 방법에 있어서, 반응계에 첨가하는 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 페놀성 수산기 및 식 (3) 으로 나타내는 화합물의 몰 비율은, 1 : 1 ~ 1.3 인 것이 바람직하고, 1 : 1 ~ 1.2 인 것이 보다 바람직하다.

[0167] 본 실시형태의 수지의 제조 방법에 있어서는, 염기성 화합물의 존재하에서, 상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지 및 식 (3) 으로 나타내는 화합물을 반응시킨다. 염기성 화합물을 사용함으로써, 상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 페놀성 수산기와 식 (3) 으로 나타내는 화합물의 할로겐화 메틸기의 반응이 촉진된다.

[0168] 염기성 화합물은, 알칼리 금속 알콕시드 및 알칼리 금속 수산화물의 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하고, 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 알칼리 금속으로는, 리튬, 칼륨, 나트륨이 예시되고, 나트륨이 바람직하다. 또, 알칼리 금속 알콕시드를 구성하는 알콕시드로는, 메톡시드, 에톡시드가 예시

된다.

[0169] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지의 페놀성 수산기와 반응계에 첨가되는 알칼리 금속 알콕시드 및 알칼리 금속 수산화물의 총량의 몰 비율은 1 : 1 ~ 1 : 6 인 것이 바람직하고, 1 : 1.1 ~ 1 : 4 인 것이 보다 바람직하다.

[0170] 본 실시형태의 제조 방법에서는, 알칼리 금속 수산화물을 사용하는 경우, 상관 이동 촉매를 병용해도 된다. 상관 이동 촉매로는, 테트라부틸암모늄 브로마이드가 예시된다.

[0171] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 염기성 화합물 (특히, 알칼리 금속 알콕시드 및 알칼리 금속 수산화물) 은, 반응계에 1 회에 투입해도 되고, 2 회 이상으로 나누어 투입해도 되고, 2 회 이상으로 나누어 투입하는 것이 바람직하다. 2 회 이상으로 나누어 투입함으로써, 반응율이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0172] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지 및 식 (3) 으로 나타내는 화합물과의 반응은, 40 ~ 100 ℃ 에서 실시하는 것이 바람직하고, 50 ~ 85 ℃ 에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[0173] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지 및 식 (3) 으로 나타내는 화합물을 반응시킬 때에 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0174] 용매는, 사용하는 염기성 화합물의 종류에 따라 적절히 정할 수 있다.

[0175] 염기성 화합물로서 알칼리 금속 수산화물을 사용하는 경우, 용매는, 방향족 탄화수소 (바람직하게는 톨루엔) 및 물이 예시된다. 보다 구체적으로는, 반응계에 방향족 탄화수소와 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 첨가하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0176] 염기성 화합물로서 알칼리 금속 알콕시드를 사용하는 경우, 용매는 비프로톤성 극성 용매가 바람직하다.

[0177] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 상기 군 (2) 에 기재된 구성 단위를 갖는 수지 및 식 (3) 으로 나타내는 화합물의 반응 후에 얻어지는 수지를 분리 정제하는 것이 바람직하다. 분리 정제는 통상적인 방법에 따라 실시할 수 있다.

[0178] 본 실시형태의 수지의 제조 방법으로 제조되는 수지는, 상기 서술한 본 실시형태의 수지인 것이 바람직하다. 따라서, 본 실시형태의 수지의 제조 방법으로 제조되는 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 및, 수 평균 분자량 (Mn) 은, 각각, 상기 서술한 본 실시형태의 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 수 평균 분자량 (Mn) 과 동일한 범위가 바람직하다.

[0179] <용도>

[0180] 본 실시형태의 수지는, 경화성 수지 조성물로서 사용할 수 있다. 상기 경화성 수지 조성물은, 1 종 또는 2 종 이상의 본 실시형태의 수지만으로 이루어져 있어도 되고, 또한 본 실시형태의 수지 이외의 열경화성 화합물을 포함하고 있어도 된다. 상기 열경화성 화합물은, 본 실시형태의 수지 이외의 화합물로서 탄소 탄소 불포화 결합기를 갖는 화합물 및 에폭시 수지에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0181] 또한 상기 경화성 수지 조성물은, 1 종 또는 2 종 이상의 각종 첨가제를 함유해도 된다. 첨가제로는, 난연제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 중합 개시제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 안료, 증점제, 유동 조정제, 활제, 소포제, 분산제, 레벨링제, 광택제, 중합 금지제 등을 들 수 있다.

[0182] 본 실시형태의 경화물은, 상기 경화성 수지 조성물을 경화시킨 것이다. 이와 같은 경화물은, 내열성이 우수하고, 또한 유전 특성이 우수하므로, 프린트 배선판의 절연층, 반도체 패키지용 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0183] 실시예

[0184] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0185] 실시예에서 사용한 측정 기기 등이 폐번 등에 의해 입수 곤란한 경우, 다른 동등한 성능을 갖는 기기를 사용하여 측정할 수 있다.

[0186] <수 평균 분자량, 중량 평균 분자량의 측정>

[0187] 수지의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 구하였다.

[0188] 분석 칼럼에는 쇼와 전공 (주) 제조의 KF-801, KF-802, KF-803, KF-804 를 연결하여 사용하고, 검출에는 (주) 시마즈 제작소 제조, 시차 굴절 검출기 RID-20A 를 사용하였다. 용리액인 테트라하이드로푸란 2 mL 에 측정 대상인 수지 (자일렌 수지, 비닐 화합물) 을 80 mg 용해시켜, 칼럼에 대한 주입량을 20 μL 로 하고, 용리액 유량 1 mL/min, 칼럼 온도 40 ℃ 에서 분석을 실시하였다. 토소 (주) 제조, 표준 폴리스티렌 PStQuick MP-N 에 의해 분자량 교정 곡선을 작성하고, 폴리스티렌 환산 분자량을 추측하였다.

[0189] <원료 수지의 수산기 당량의 측정>

[0190] 원료 페놀류 변성 자일렌 수지의 수산기 당량은 JIS K0070-92-7.1 에 준거하는 형태로 측정을 실시하였다.

[0191] <수지 (비닐 화합물) 의 수산기 당량의 측정>

[0192] 수지 (비닐 화합물) 의 수산기 당량은, 2,6-디메틸페놀(2,6-자일레놀) 을 표준 물질로 하고, 용매에 건조 디클로로메탄을 사용하여 IR 분석 (액셀법 ; 셀길이 = 1 ㎜) 을 실시하고, 3,600 $cm^{-1}$ 의 흡수 강도로부터 구하였다.

[0193] 사용 기기 : Nicolet6700FT-IR

[0194] <$^{1}$H-NMR 의 분석>

[0195] 수지 (비닐 화합물) 는, $^{1}$H-NMR 분석에 의해 4.70 ppm 부근의 벤질 위치의 피크 및 5.25 ppm, 5.75 ppm 부근의 비닐 위치의 피크가 반응 후에 나타난 것, 또한 IR 분석에 의해 페놀류로 변성된 자일렌 수지의 페놀성 수산기의 3,600 $cm^{-1}$ 부근의 피크가, 비닐 화합물에서는 소멸한 것으로 확인되었다.

[0196] 사용 기기 : Bruker 사 제조 500㎒NMR AVANCEIIIHD

[0197] <합성예 1 p-tert-부틸페놀 (PTBP) 변성 자일렌 수지의 합성>

[0198] 온도계, 리비히 냉각관, 교반기, 수증기 도입관을 구비한 0.5 리터 세퍼러블 플라스크에 자일렌포름알데히드 수지 (후드 주식회사 제품, 「니카놀 G」) 300.0 g, 및 파라톨루엔술폰산 1 수화물 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제품) 0.16 g (0.84 mmol) 을 주입하여, 교반하면서 수증기 유통하에서 180 ℃ 까지 승온시켰다. 동 온도에서 2 시간 교반하여, 자일렌포름알데히드 수지를 탈아세탈화하였다. 생성되는 포름알데히드는 계 밖으로 증류 제거시켰다. 탈아세탈화 후, p-tert-부틸페놀 (DIC 주식회사 제품) 200.0 g (1.33 mol) 을 첨가하여, 탈수시키면서 180 ℃ 에서 2 시간 반응시켰다. 반응 후, 우레아 0.16 g (2.66 mmol) 을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 정지 후, 수증기 유통하에서 230 ℃ 까지 승온시키고 미반응의 p-tert-부틸페놀을 증류 제거하여, 갈색 고체의 p-tert-부틸페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 409.6 g 을 얻었다. 얻어진 수지의 수 평균 분자량은 962, 중량 평균 분자량은 2,112, 수산기 당량은 346 g/eq 였다.

[0199] <합성예 2 2,6-자일레놀 변성 자일렌 수지의 합성 (1)>

[0200] 온도계, 리비히 냉각관, 교반기, 수증기 도입관을 구비한 0.5 리터 세퍼러블 플라스크에 자일렌포름알데히드 수지 (후드 주식회사 제품, 「니카놀 G」) 300.0 g, 무수 말레산 0.84 g (8.57 mmol), 및 파라톨루엔술폰산 1 수화물 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제품) 0.14 g (0.74 mmol) 을 주입하여, 교반하면서 수증기 유통하에서 180 ℃ 까지 승온시켰다. 동 온도에서 2 시간 교반하여, 자일렌포름알데히드 수지를 탈아세탈화하였다. 생성되는 포름알데히드는 계 밖으로 증류 제거시켰다. 탈아세탈화 후, 2,6-자일레놀 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제품) 150.0 g (1.23 mol) 을 첨가하여 탈수시키면서 200 ℃ 까지 승온시키고, 동 온도에서 2 시간 반응시켰다. 반응 후, 우레아 0.13 g (2.16 mmol) 을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 정지 후, 수증기 유통하에서 230 ℃ 까지 승온시키고 미반응의 2,6-자일레놀을 증류 제거하여, 갈색 고체의 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 365.7 g 을 얻었다. 얻어진 수지의 수 평균 분자량은 796, 중량 평균 분자량은 1,929, 수산기 당량은 373 g/eq 였다.

[0201] <합성예 3 2,6-자일레놀 변성 자일렌 수지의 합성 (2)>

[0202] 온도계, 리비히 냉각관, 교반기, 수증기 도입관을 구비한 0.5 리터 세퍼러블 플라스크에 자일렌포름알데히드 수지 (후드 주식회사 제품, 「니카놀 G」) 300.0 g, 무수 말레산 0.84 g (8.57 mmol), 및 파라톨루엔술폰산 1 수

화물 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제품) 0.16 g (0.84 mmol) 을 주입하여, 교반하면서 수증기 유통하에서 180 ℃ 까지 승온시켰다. 동 온도에서 2 시간 교반하여, 자일렌포름알데히드 수지를 탈아세탈화하였다. 생성되는 포름알데히드는 계 밖으로 증류 제거시켰다. 탈아세탈화 후, 2,6-자일레놀 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제품) 220.6 g (1.81 mol) 을 첨가하여 탈수시키면서 200 ℃ 까지 승온시켰다. 동 온도에서 2 시간 반응시켰다. 반응 후, 우레아 0.16 g (2.66 mmol) 을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 정지 후, 수증기 유통하에서 230 ℃ 까지 승온시키고 미반응의 2,6-자일레놀을 증류 제거하여, 갈색 고체의 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 405.8 g 을 얻었다. 얻어진 수지의 수 평균 분자량은 557, 중량 평균 분자량은 900, 수산기 당량은 289 g/eq 였다.

[0203] <실시예 1>

[0204] 교반 장치, 온도계 및 환류관을 구비한 300 mL 4 구 플라스크에 질소 분위기하에서, 합성예 1 에서 얻어진 p-tert-부틸페놀 변성 자일렌 수지 30.2 g (수산기 몰수 환산으로 87.2 mmol), N,N-디메틸아세트아미드 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조) 120.6 g 및 클로로메틸스티렌 (AGC 세이미 케미칼 주식회사 제조, 「CMS-P」) 15.2 g (96.2 mmol) 을 주입하여, 50 ℃ 로 가열 교반하였다. 반응 온도를 50 ℃ 로 유지하면서 나트륨메톡시드 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조, 28.3 질량% 메탄올 용액) 18.3 g (96.0 mmol) 을 적하하여, 70 분 교반하였다. 또한, 나트륨메톡시드 1.88 g (9.85 mmol) 을 적하하여, 70 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 다음으로, 인산 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조, 농도 : 85.6 질량%) 1.37 g (11.9 mmol), N,N-디메틸아세트아미드 2.59 g 을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 정지로부터 70 분 경과 후에 여과지 No. 5A (기리야마 제작소사 제조) 및 기리야마 깔때기 SB-60 (기리야마 제작소사 제조, 직경 60 ㎜) 을 사용하여 흡인 여과하였다. 여과액에 대해 N,N-디메틸아세트아미드 69.4 g 을 첨가한 후에, 얻어진 혼합 용액을 순수 182.6 g 에 적하함으로써 고형화하고, 여과 분리한 고체를 순수, 이어서 메탄올로 세정하였다. 얻어진 고체를 재차 순수, 메탄올로 세정한 후, 감압 건조시켜 목적으로 하는 비닐 화합물 33.8 g 을 얻었다. 얻어진 비닐 화합물의 수 평균 분자량은 1,126, 중량 평균 분자량은 2,391 이었다.

[0205] 이하의 방법에 따라서, 경화물을 제작하였다. 또, 얻어진 경화물의 유리 전이 온도 및 유전 특성을 측정하여, 표 1 에 나타냈다.

[0206] <경화물의 제작>

[0207] 경화물은, 상기에서 얻어진 비닐 화합물을 세로 100 ㎜, 가로 30 ㎜ 의 금형에 넣고, 진공 프레스기로 200 ℃, 1 시간반 유지함으로써 제작하였다.

[0208] 사용 기기 : 키타가와 정계 주식회사 제조 5 단 프레스기 VH2-1630

[0209] <경화물의 유리 전이 온도의 측정>

[0210] 경화물의 유리 전이 온도는, 얻어진 경화물을 가로 5 ㎜, 세로 40 ㎜ 로 컷한 것에 대해 동적 점탄성 측정을 실시하여, 얻어진 동적 탄성률의 피크 온도로 하였다. 단위는, ℃ 로 나타냈다.

[0211] 사용 기기 : 세이코 인스트루먼트 주식회사 제조 DMS6100, EXSTAR6000

[0212] 승온 속도 : 5 ℃/min

[0213] 주파수 : 정현파, 10 Hz

[0214] <경화물의 유전 특성의 측정>

[0215] 경화물의 유전율 및 유전 정접은, 얻어진 경화물을 두께 1 ㎜, 가로 0.8 ㎜, 세로 100 ㎜ 로 컷한 것에 대해 공동 공진 섭동법에 의해 10 GHz 에 있어서의 값을 측정하였다. 또, 내열 산화 열화성을 평가하기 위해, 컷 후의 경화물에 대해 대기 중 200 ℃ 에서 1 시간 가열한 후에 10 GHz 에 있어서의 유전율 및 유전 정접을 측정하였다. 유전 정접 변화율은 하기 식에 따라 산출하였다.

[0216] 유전 정접 변화율 (%) = ((가열 후의 유전 정접/가열 전의 유전 정접)-1) × 100 (%)

[0217] 사용 기기 : Agilent 사 제조 8722ES Network Analyzer

[0218] <실시예 2>

[0219] 실시예 1 에 있어서, p-tert-부틸페놀 변성 자일렌 수지 30.2 g 대신에, 합성예 2 에서 얻어진 2,6-자일레놀 변성 자일렌 수지 30.7 g (수산기 몰수 환산으로 82.4 mmol) 을 사용한 것, N,N-디메틸아세트아미드의 주입량을

120.6 g 으로부터 122.6 g 으로 대신한 것, 클로로메틸스티렌의 주입량을 15.2 g 으로부터 14.4 g (90.8 mmol) 으로 대신한 것, 나트륨메톡시드의 주입량을 18.3 g 으로부터 17.7 g (92.9 mmol) 으로 대신한 것, 추가의 나트륨메톡시드의 주입량을 1.88 g 으로부터 1.64 g (8.59 mmol) 으로 대신한 것, 인산의 주입량을 1.37 g 으로부터 1.19 g (10.4 mmol) 으로 대신한 것, 추가한 N,N-디메틸아세트아미드의 주입량을 2.59 g 으로부터 2.23 g 으로 대신한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 반응 및 정제를 실시하여, 목적으로 하는 비닐 화합물 37.5 g 을 얻었다. 얻어진 비닐 화합물의 수 평균 분자량은 975, 중량 평균 분자량은 2,217 이며, 전술한 경화 조건에 따라서 경화물을 제작하였다.

[0220] 실시예 1 과 동일하게, 경화물의 유리 전이 온도 및 유전 특성을 측정하여, 표 1 에 나타냈다.

[0221] <실시예 3>

[0222] 교반 장치, 온도계 및 환류관을 구비한 반응 용기에 합성예 3 에서 얻어진 2,6-자일레놀 변성 자일렌 수지 26.7 g (수산기 몰수 환산으로 92.4 mmol), 톨루엔 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조) 185.1 g 및 수산화나트륨 수용액 (칸토 화학 주식회사 제조, 농도 : 48 질량%) 27.2 g (327 mmol) 을 주입하여, 70 ℃ 로 가열 교반하였다. 반응 온도를 70 ℃ 로 유지하면서 테트라부틸암모늄 브로마이드 (라이온·아크조 주식회사 제조, 농도 : 66 질량%) 8.63 g (17.7 mmol) 및 클로로메틸스티렌 (AGC 세이미 케미칼 주식회사 제조, 「CMS-P」) 14.8 g (92.8 mmol) 을 첨가하여 170 분 교반하였다. 유기층과 수상을 분액하고, 유기층을 1.4 질량% 황산 수용액, 이어서 70 ℃ 온수로 4 회 세정하였다. 얻어진 용액을 농축한 후, 2-부타논 (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조) 155 g 으로 희석시켜, 메탄올 중에 적하함으로써 고형화하였다. 여과 분리한 고체를 순수, 이어서 메탄올로 세정한 후, 재차 순수, 메탄올로 세정하고, 감압 건조시켜 목적으로 하는 비닐 화합물 29.8 g 을 얻었다. 얻어진 비닐 화합물의 수 평균 분자량은 1,134, 중량 평균 분자량은 3,363 이며, 전술한 경화 조건에 따라서 경화물을 제작하였다.

[0223] 실시예 1 과 동일하게, 경화물의 유리 전이 온도 및 유전 특성을 측정하여, 표 1 에 나타냈다.

*표 1*

[0224]

| | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 |
|---|---|---|---|---|
| 페놀류 | | p-tert-부틸페놀 | 2, 6-자일레놀 | 2, 6-자일레놀 |
| 원료 수지 | | 합성예 1 | 합성예 2 | 합성예 3 |
| 원료 수지 수산기 당량 (g/eq) | | 346 | 373 | 289 |
| 경화물 | 유리 전이 온도 (℃) | 185 | 181 | 190 |
| | 유전율 | 2.42 | 2.47 | 2.48 |
| | 유전정접 | 0.0028 | 0.0032 | 0.0028 |
| | 유전정접 200℃×1hr 후 | 0.0034 | 0.0037 | 0.0034 |
| | 유전정접 변화율 (%) | 21.4 | 15.6 | 21.4 |