(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0050053
(43) 공개일자 2025년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 53/02 (2006.01) *C08F 297/04* (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 53/025 (2013.01)
C08F 297/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7007384
(22) 출원일자(국제) 2023년08월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/029443
(87) 국제공개번호 WO 2024/038845
국제공개일자 2024년02월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-129611 2022년08월16일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
구리모토, 시게루
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
모리, 가즈히코
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
사타케, 레이
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
(74) 대리인
장수길, 최인호, 오현식

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물**

(57) 요 약

본 개시는, N-치환 석신이미드기를 측쇄에 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머와, 열경화성 수지를 함유하는, 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 8/32 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 61/06 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 79/085 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

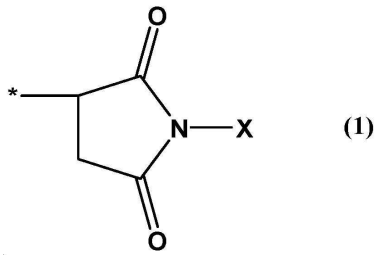
N-치환 석신이미드기를 측쇄에 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머와, 열경화성 수지를 함유하는, 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 N-치환 석신이미드기가, 하기 식 (1)로 나타나는 구조를 갖는, 수지 조성물.

[화학식 1]



(1)

[식 (1) 중, X는 1가의 유기기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다.]

청구항 3

청구항 2에 있어서,

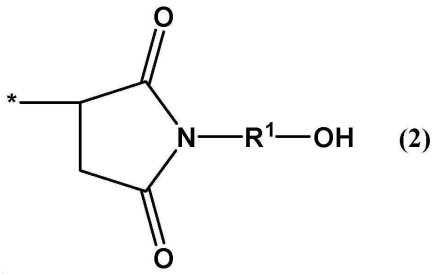
상기 X가, 아이소사이아네이트기, 수산기, 카복시기, 실란올기, 싸이올기, 설포기, 인산기, 환상 에터기, 카보네이트기, 나이트릴기, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 말레이미드기, 이미다졸기, 옥사졸린기, 벤조트라이아졸기, 및 벤즈옥사진기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 1가의 유기기인, 수지 조성물.

청구항 4

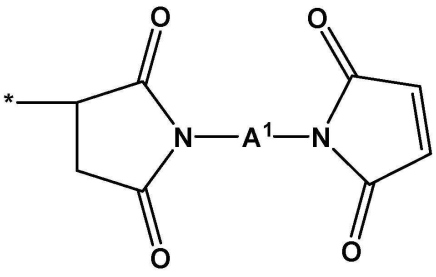
청구항 2에 있어서,

상기 N-치환 석신이미드기가, 하기 식 (2) 또는 하기 식 (3)으로 나타나는 구조를 갖는, 수지 조성물.

[화학식 2]



(2)



(3)

[식 (2) 중, R^1은 수산기를 갖는 아민 화합물의 잔기를 나타내고, *는 결합부를 나타내며, 식 (3) 중, A^1은 다이아민 화합물의 잔기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다.]

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열경화성 수지가, 에폭시 수지, 사이아네이트에스터 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 말레이미드 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 폴리유레테인 수지, 멜라민 수지, 및 유레아 수지로 이루어지는 군으로

부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 변성 스타이렌계 엘라스토머의 함유량이, 상기 수지 조성물의 고형분의 총량을 기준으로 하여, 1~50질량%인, 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휴대 전화로 대표되는 이동체 통신 기기, 그 기지국 장치, 서버, 라우터 등의 네트워크 인프라 기기, 대형 컴퓨터 등의 전자 기기에서는 사용하는 신호의 고속화 및 대용량화가 해마다 진행되고 있다. 이에 따라, 이들 전자 기기에 탑재되는 프린트 배선판에는 고주파화 대응이 필요해져, 전송 손실의 저감을 가능하게 하는 저비유전율 및 저유전 탄젠트의 기판 재료가 요구되고 있다. 최근, 이와 같은 고주파 신호를 다루는 애플리케이션으로서, 상술한 전자 기기 외에, ITS 분야(자동차, 교통 시스템 관련) 및 실내의 근거리 통신 분야에서도 고주파 무선 신호를 다루는 신규 시스템의 실용화 및 실용 계획이 진행되고 있으며, 향후, 이들 기기에 탑재하는 프린트 배선판에 대해서도, 저전송 손실 기판 재료가 더 요구될 것으로 예상된다.

[0003] 프린트 배선판용의 수지 재료로서, 스타이렌계 엘라스토머, N-치환 말레이미드기를 갖는 말레이미드 화합물 등을 이용하는 것이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 2 등 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2014/148155호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개공보 제2016/175326호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 스타이렌계 엘라스토머는 극성기를 갖지 않기 때문에, 열경화성 수지 등의 다른 성분과 상용(相鎔)되기 쉬운 경향이 있다. 한편, 무수 말레산 등으로 변성된 산무수물기를 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머는, 다른 성분과의 상용성이 우수하지만, 대기 중의 수분 등으로 산무수물이 개환되어 버리기 때문에, 안정성이 나쁜 경향이 있다. 따라서, 본 개시는, 안정성이 우수한 변성 스타이렌계 엘라스토머를 함유하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

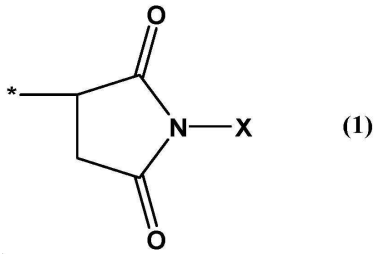
과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 개시의 일 양태는, 이하의 수지 조성물에 관한 것이다.

[0007] [1] N-치환 석신이미드기를 측쇄에 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머와, 열경화성 수지를 함유하는, 수지 조성물.

[0008] [2] 상기 N-치환 석신이미드기가, 하기 식 (1)로 나타나는 구조를 갖는, 상기 [1]에 기재된 수지 조성물.

[0009] [화학식 1]



(1)

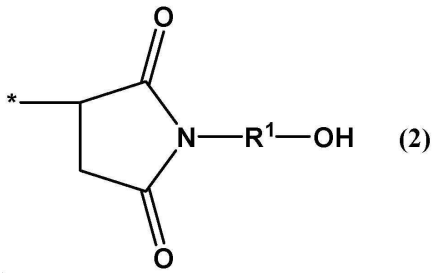
[0010]

[0011] [식 (1) 중, X는 1가의 유기기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다.]

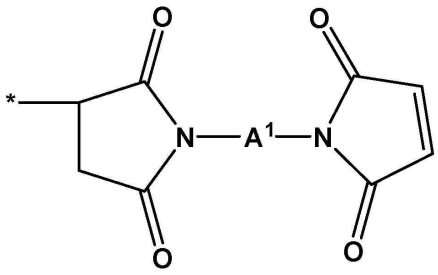
[0012] [3] 상기 X가, 아이소사이아네이트기, 수산기, 카복시기, 실란올기, 싸이올기, 설포기, 인산기, 환상 에터기, 카보네이트기, 나이트릴기, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 말레이미드기, 이미다졸기, 옥사졸린기, 벤조트라이아졸기, 및 벤즈옥사진기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 1가의 유기기인, 상기 [2]에 기재된 수지 조성물.

[0013] [4] 상기 N-치환 석신이미드기가, 하기 식 (2) 또는 하기 식 (3)으로 나타나는 구조를 갖는, 상기 [2]에 기재된 수지 조성물.

[0014] [화학식 2]



(2)



(3)

[0015]

[0016] [식 (2) 중, R^1은 수산기를 갖는 아민 화합물의 잔기를 나타내고, *는 결합부를 나타내며, 식 (3) 중, A^1은 다이아민 화합물의 잔기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다.]

[0017] [5] 상기 열경화성 수지가, 에폭시 수지, 사이아네이트에스터 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 말레이미드 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 폴리유레테인 수지, 멜라민 수지, 및 유레아 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0018] [6] 상기 변성 스타이렌계 엘라스토머의 함유량이, 상기 수지 조성물의 고형분의 총량을 기준으로 하여, 1~50질량%인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

발명의 효과

[0019] 본 개시에 의하면, 안정성이 우수한 변성 스타이렌계 엘라스토머를 함유하는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 개시의 적합한 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 개시는 이하의 실시형태에 한정되지 않는다. 본 명세서에 있어서, "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이더라도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다. 본 명세서에 있어서, "층"이라는 말은, 평면도로서 관찰했을 때에, 전체면에 형성되어 있는 형상의 구조에 더하여, 일부에 형성되어 있는 형상의 구조도 포함된다.

[0021] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어느 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. 본 명세서에 있어서 조성물 중의 각 성분의 양에 대하여 언급하는 경우, 조성물 중에

각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우에는, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다. "A 또는 B"란, A 및 B 중 어느 일방을 포함하고 있으면 되고, 양방 모두 포함하고 있어도 된다. "고형분"이란, 수지 조성물에 있어서, 휘발하는 물질(물, 용제 등)을 제외한 불휘발분을 가리킨다. 즉, "고형분"이란, 후술하는 수지 조성물의 건조에 있어서 휘발하지 않고 남는 용제 이외의 성분을 가리키며, 실온(25℃)에서 액상, 물엿상 또는 왁스상의 성분도 포함한다.

[0022] [수지 조성물]

[0023] 본 실시형태에 관한 수지 조성물은, N-치환 석신이미드기를 측쇄에 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머(이하 "(A) 성분"이라고도 한다.)와, 열경화성 수지(이하 "(B) 성분"이라고도 한다.)를 함유한다.

[0024] (변성 스타이렌계 엘라스토머)

[0025] N-치환 석신이미드기는, 공기 중의 수분 등에 의하여 가수분해되기 어렵고, 또, (B) 성분인 열경화성 수지와의 상용성이 우수하기 때문에, (A) 성분으로서 N-치환 석신이미드기를 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머를 이용함으로써, 수지 조성물의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0026] (A) 성분은, 무수 말레산으로 변성된 스타이렌계 엘라스토머의 산무수물기에 대하여, 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 제작할 수 있다. 스타이렌계 엘라스토머는, 스타이렌계 화합물에서 유래하는 구조 단위와, 공액 다이엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 갖는 공중합체여도 된다.

[0027] 스타이렌계 화합물로서는, 예를 들면, 스타이렌, α-메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, 및 p-tert-뷰틸스타이렌을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수성 및 생산성의 관점에서, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 및 4-메틸스타이렌이 바람직하고, 스타이렌이 보다 바람직하다.

[0028] 공액 다이엔 화합물로서는, 예를 들면, 1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,3-뷰타다이엔(아이소프렌), 1,3-펜타다이엔(피페릴렌), 1-페닐-1,3-뷰타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,3-펜타다이엔, 3,4-다이메틸-1,3-헥사다이엔, 및 4,5-다이에틸-1,3-옥타다이엔을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수성 및 생산성의 관점에서, 1,3-뷰타다이엔 및 아이소프렌이 바람직하다.

[0029] 스타이렌계 엘라스토머는, 공액 다이엔 화합물에서 유래하는 구조 단위의 적어도 일부가 수소 첨가된 수소 첨가 스타이렌계 엘라스토머여도 된다. 수소 첨가 스타이렌계 엘라스토머로서는, 예를 들면, 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(SEBS) 및 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 블록 공중합체의 수소 첨가물을 들 수 있다. SEBS의 시판품으로서는, 예를 들면, 아사히 가세이 주식회사제의 터프텍(등록 상표) H시리즈, M시리즈, 주식회사 구라레제의 셉톤(등록 상표) 시리즈, 크레이튼 폴리머 재팬 주식회사제의 크레이튼(등록 상표) G 폴리머 시리즈 등을 들 수 있다.

[0030] 무수 말레산으로 변성된 스타이렌계 엘라스토머는, 스타이렌계 엘라스토머 또는 수소 첨가 스타이렌계 엘라스토머에 무수 말레산을 반응시킴으로써 제작해도 되고, 시판품을 이용해도 된다.

[0031] 무수 말레산으로 변성된 스타이렌계 엘라스토머는, 예를 들면, 스타이렌계 엘라스토머 및 무수 말레산을 용제에 용해한 혼합액에, 질소 분위기하에서 라디칼 발생제를 첨가하여, 스타이렌계 엘라스토머에 무수 말레산을 반응시킴으로써 제작할 수 있다. 반응 온도는, 20~150℃여도 된다. 반응 후는, 부반응을 억제하는 관점에서, 미반응의 무수 말레산을 추출에 의하여 제거하는 것이 바람직하다.

[0032] 라디칼 발생제로서는, 예를 들면, 유기 과산화물, 아조 화합물 등을 이용할 수 있다. 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 다이큐밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 2-뷰탄온퍼옥사이드, tert-뷰틸퍼벤조에이트, 다이-tert-뷰틸퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-뷰틸퍼옥시)헥세인, 비스(tert-뷰틸퍼옥시아이소프로필)벤젠, 및 tert-뷰틸하이드로퍼옥사이드를 들 수 있다. 아조 화합물로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(2-메틸프로페인나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸뷰테인나이트릴), 및 1,1'-아조비스(사이클로헥세인카보나이트릴)을 들 수 있다.

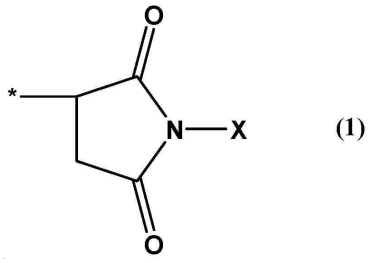
[0033] 용제로서는, 예를 들면, 뷰틸셀로솔브, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤, 사이클로헥산온, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 메톡시에틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트, 뷰톡시에틸아세테이트, 및 아세트산 에틸을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, 용해성의 관점에서, 톨루엔, 자일렌, 및 프로필렌글라이콜모노메틸에터가 바람직하다.

[0034] 아미노기를 갖는 화합물은, 아미노기를 하나 이상 갖고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 아미노기를 갖는 화합

물로서는, 예를 들면, 수산기를 갖는 아민 화합물, 아이소사이아네이트기를 갖는 아민 화합물, 카복시기를 갖는 아민 화합물, 실란올기를 갖는 아민 화합물, 싸이올기를 갖는 아민 화합물, 설포기를 갖는 아민 화합물, 인산기를 갖는 아민 화합물, 바이닐기를 갖는 아민 화합물, (메트)아크릴로일기를 갖는 아민 화합물, 나이트릴기를 갖는 아민 화합물, 환상 에터기를 갖는 아민 화합물, 및 아미노기를 2개 갖는 다이아민 화합물을 들 수 있다.

[0035] N-치환 석신이미드기는, 하기 식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 기여도 된다.

[0036] [화학식 3]

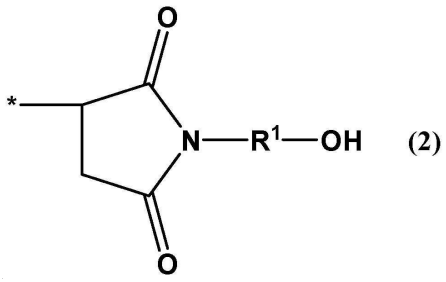
[0037] 

(1)

[0038] 식 (1) 중, X는 1가의 유기기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다. X로서는, 예를 들면, 아이소사이아네이트기, 수산기, 카복시기, 실란올기, 싸이올기, 설포기, 인산기, 환상 에터기, 카보네이트기, 나이트릴기, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 말레이미드기, 이미다졸기, 옥사졸린기, 벤조트라이아졸기, 및 벤즈옥사진기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 1가의 유기기를 들 수 있다. X는, 반응성, 경화성, 내열성, 및 상용성의 관점에서, 아이소사이아네이트기, 수산기, 카복시기, 말레이미드기, 또는 벤즈옥사진기를 갖는 1가의 유기기여도 된다.

[0039] X가 수산기를 갖는 1가의 유기기인 경우, N-치환 석신이미드기는, 하기 식 (2)로 나타나는 구조를 갖는 기여도 된다. 식 (2) 중, R^1은 수산기를 갖는 아민 화합물의 잔기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다. 또한, 잔기란, 원료 성분으로부터 결합에 제공된 관능기를 제외한 부분의 구조를 말한다.

[0040] [화학식 4]

[0041] 

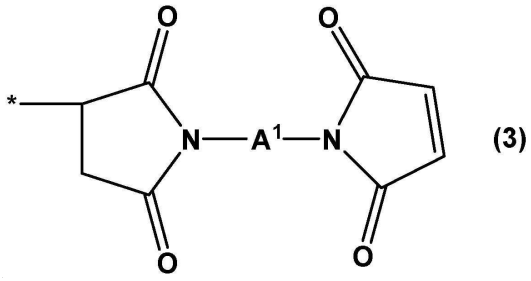
(2)

[0042] 식 (2)로 나타나는 구조를 갖는 기를 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머는, 무수 말레산으로 변성된 스타이렌계 엘라스토머와, 수산기를 갖는 아민 화합물의 반응물이어도 된다.

[0043] 수산기를 갖는 아민 화합물로서는, 예를 들면, 하이드록시에틸아민 등의 알코올성 수산기를 갖는 아민; 및 티라민, 도파민 등의 페놀성 수산기를 갖는 아민을 들 수 있다.

[0044] X가 말레이미드기를 갖는 1가의 유기기인 경우, N-치환 석신이미드기는, 하기 식 (3)으로 나타나는 구조를 갖는 기여도 된다. 식 (3) 중, A^1은 다이아민 화합물의 잔기를 나타내고, *는 결합부를 나타낸다.

[0045] [화학식 5]



(3)

[0046]

[0047] 식 (3)으로 나타나는 구조를 갖는 기를 갖는 변성 스타이렌계 엘라스토머는, 무수 말레산으로 변성된 스타이렌계 엘라스토머와, 다이아민 화합물과, 무수 말레산의 반응물이어도 된다.

[0048] 다이아민 화합물로서는, 예를 들면, 폴리옥시프로필렌다이아민 등의 지방족 다이아민; 및 4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐케톤, 4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이에틸다이페닐메테인, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 등의 방향족 다이아민을 들 수 있다.

[0049] 수지 조성물에 있어서의 (A) 성분의 함유량은, 유전율, 탄성률, 밀착성, 도막의 취급성, 및 상용성의 관점에서, 수지 조성물의 고형분의 총량을 기준으로 하여, 1~50질량%, 5~45질량%, 10~40질량%, 15~38질량%, 또는 20~35질량%여도 된다.

[0050] (열경화성 수지)

[0051] (B) 성분인 열경화성 수지로서는, 열에 의하여 경화되는 수지이면 특별히 제한 없이 이용할 수 있다. 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 에폭시 수지, 사이아네이트에스터 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 말레이미드 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 폴리유레테인 수지, 멜라민 수지, 및 유레아 수지를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0052] 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족 쇄상 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지 등의 나프탈렌 골격 함유형 에폭시 수지, 2관능 바이페닐형 에폭시 수지, 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 및 다이하이드로안트라센형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0053] 수지 조성물에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, 수지 조성물의 고형분의 총량을 기준으로 하여, 10~60질량%, 20~50질량%, 25~48질량%, 또는 30~45질량%여도 된다.

[0054] (필러)

[0055] 본 실시형태의 수지 조성물은, (C) 성분으로서, 필러를 더 함유해도 된다. (C) 성분인 필러를 함유함으로써, 수지 조성물로 형성되는 경화물의 저열팽창 특성, 고탄성률성, 내열성, 난연성 등을 향상시킬 수 있다.

[0056] 필러로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미나, 산화 타이타늄, 마이카, 베릴리아, 타이타늄산 바륨, 타이타늄산 칼륨, 타이타늄산 스트론튬, 타이타늄산 칼슘, 탄산 알루미늄, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 규산알루미늄, 탄산 칼슘, 규산 칼슘, 규산 마그네슘, 질화 규소, 질화 붕소, 소성 클레이, 탤크, 붕산 알루미늄, 및 탄화 규소를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0057] 필러의 형상 및 입경에 대해서도 특별히 제한은 없다. 필러의 입경은, 예를 들면, 0.01~20㎛여도 되고, 0.1~10㎛여도 된다. 여기에서, 입경이란, 평균 입자경을 가리키고, 입자의 전체 체적을 100%로 하여 입자경에 의한 누적 도수 분포 곡선을 구했을 때, 체적 50%에 상당하는 점의 입자경이다. 평균 입경은 레이저 회절 산란법을 이용한 입도 분포 측정 장치 등으로 측정할 수 있다.

[0058] 필러의 분산성, 유기 성분과의 밀착성을 향상시키는 등의 목적으로, 필요에 따라, 커플링제를 병용할 수 있다. 커플링제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 각종 실레인 커플링제, 타이타네이트 커플링제 등을 이용할 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 커플링제의 사용량도 특별히

한정되지 않고, 예를 들면, 사용하는 필러 100질량부에 대하여 0.1~5질량부로 해도 되고, 0.5~3질량부로 해도 된다. 이 범위이면, 모든 특성의 저하가 적고, 필러의 사용에 의한 특장(特長)을 효과적으로 발휘하기 쉬워진다.

[0059] 커플링제를 이용하는 경우, 수지 조성물 중에 필러를 배합한 후, 커플링제를 첨가하는, 이른바 인테그랄 블렌드 처리 방식이어도 되지만, 미리 필러에 커플링제를, 건식 또는 습식으로 표면 처리한 필러를 사용하는 방식이 바람직하다. 이 방법을 이용함으로써, 보다 효과적으로 상기 필러의 특장을 발현할 수 있다.

[0060] 수지 조성물에 있어서의 (C) 성분의 함유량은, (A) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분의 총량 100질량부에 대하여, 10~50질량부, 15~45질량부, 20~40질량부, 또는 25~35질량부여도 된다.

[0061] (경화 촉진제)

[0062] 본 실시형태의 수지 조성물은, (D) 성분으로서 경화 촉진제를 더 함유해도 된다. (D) 성분으로서는, 예를 들면, 잠재성의 열경화제인 각종 이미다졸 화합물, BF_3 아민 착체, 인계 경화 촉진제 등을 들 수 있다. 경화 촉진제를 배합하는 경우, 수지 조성물의 보존 안정성, 반경화의 수지 조성물의 취급성, 및 경화물의 땜납 내열성의 관점에서, 이미다졸 화합물 및 인계 경화 촉진제가 바람직하다.

[0063] (난연제)

[0064] 본 실시형태의 수지 조성물에는, 난연제를 더 배합해도 된다. 난연제로서는 특별히 한정되지 않지만, 브로민계 난연제, 인계 난연제, 금속 수산화물 등이 적합하게 이용된다.

[0065] 브로민계 난연제로서는, 예를 들면, 브로민화 에폭시 수지, 브로민화 첨가형 난연제, 불포화 이중 결합기 함유의 브로민화 반응형 난연제 등을 들 수 있다. 인계 난연제로서는, 예를 들면, 방향족계 인산 에스터, 포스폰산 에스터, 포스핀산 에스터, 포스파젠 화합물 등을 들 수 있다. 금속 수산화물 난연제로서는, 예를 들면, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등을 들 수 있다.

[0066] 수지 조성물은, 필요에 따라, 용제를 이용하여 희석해도 된다. 용제는 특별히 한정되지 않지만, 제막 시의 휘발성 등을 비점으로부터 고려하여 결정할 수 있다. 용제로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-뷰톡시에탄올, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아이소뷰틸케톤, 톨루엔, 자일렌 등의 비교적 저비점의 용제를 들 수 있다. 용제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0067] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기한 각 성분을 균일하게 분산 및 혼합함으로써 얻을 수 있으며, 그 조제 수단, 조건 등은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 소정 배합량의 각종 성분을 믹서 등에 의하여 충분히 균일하게 교반 및 혼합한 후, 믹싱 롤, 압출기, 니더, 롤, 익스트루더 등을 이용하여 혼련하고, 또한 얻어진 혼련물을 냉각 및 분쇄하는 방법을 들 수 있다. 또한, 혼련 형식에 대해서도 특별히 한정되지 않는다.

[0068] [수지 필름]

[0069] 본 실시형태에 관한 수지 조성물을 이용하여, 수지 필름을 제작할 수 있다. 또한, 수지 필름이란 미경화 또는 반경화의 필름상의 수지 조성물을 가리킨다.

[0070] 수지 필름의 제작 방법은 한정되지 않지만, 예를 들면, 수지 조성물을 지지 기재 상에 도포하여 형성된 수지층을 건조함으로써 얻어진다. 구체적으로는, 상기 수지 조성물을 키스 코터, 롤 코터, 콤마 코터 등을 이용하여 지지 기재 상에 도포한 후, 가열 건조로(乾燥爐) 중 등에서, 예를 들면 70~250℃, 바람직하게는 70~200℃의 온도에서, 1~30분간, 바람직하게는 3~15분간 건조해도 된다. 이로써, 수지 조성물이 반경화된 상태의 수지 필름을 얻을 수 있다.

[0071] 반경화한 상태의 수지 필름을, 가열로(加熱爐)에서 추가로, 예를 들면, 170~250℃, 바람직하게는 185~230℃의 온도에서, 60~150분간 가열시킴으로써 수지 필름을 열경화시킬 수 있다.

[0072] 본 실시형태에 관한 수지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1~200㎛인 것이 바람직하고, 2~180㎛인 것이 보다 바람직하며, 3~150㎛인 것이 더 바람직하다. 수지 필름의 두께를 상기의 범위로 함으로써, 본 실시형태에 관한 수지 필름을 이용하여 얻어지는 프린트 배선판의 박형화와 양호한 고주파 특성을 양립시키기 쉽다.

[0073] 지지 기재는 특별히 한정되지 않지만, 유리, 금속박 및 PET 필름으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 수지 필름이 지지 기재를 구비함으로써, 보관성 및 프린트 배선판의 제조에 이용할 때의 취급성이 양호해지는 경향이 있다. 즉, 본 실시형태에 관한 수지 필름은, 본 실시형태에 관한 수지 조성물을 포

함하는 수지층 및 지지 기재를 구비하는, 수지층 부착 지지체의 형태를 취할 수 있으며, 사용될 때에는 지지 기재로부터 박리해도 된다.

[0074] [프리프레그]

[0075] 본 실시형태에 관한 수지 조성물을 이용하여 프리프레그를 제작할 수 있다. 본 실시형태에 관한 수지 조성물을 보강 기재인 섬유 기재에 도공하고, 도공된 수지 조성물을 건조시켜 프리프레그를 얻을 수 있다. 또, 프리프레그는, 섬유 기재를 본 실시형태에 관한 수지 조성물에 함침한 후, 함침된 수지 조성물을 건조시켜 얻어도 된다. 구체적으로는, 수지 조성물이 부착된 섬유 기재를, 건조로 중에서 통상, 80~200℃의 온도에서, 1~30분간 가열 건조함으로써, 수지 조성물이 반경화된 프리프레그를 얻을 수 있다. 양호한 성형성의 관점에서는, 섬유 기재에 대한 수지 조성물의 부착량은, 건조 후의 프리프레그 중의 수지 함유율로서 30~90질량%로 되도록 도공 또는 함침하는 것이 바람직하다.

[0076] 프리프레그의 보강 기재로서는 한정되지 않지만, 시트상 섬유 기재가 바람직하다. 시트상 섬유 기재로서는, 예를 들면, E 유리, NE 유리, S 유리, Q 유리 등의 무기 섬유; 폴리이미드, 폴리에스터, 테트라플루오로에틸렌 등의 유기 섬유를 들 수 있다. 시트상 섬유 기재로서, 직포, 부직포, 촙드 스트랜드 매트 등의 형상을 갖는 것을 사용할 수 있다.

[0077] [적층판]

[0078] 본 실시형태에 의하면, 상술한 수지 조성물의 경화물을 포함하는 수지층과, 도체층을 갖는 적층판을 제공할 수 있다. 예를 들면, 상기 수지 필름 또는 상기 프리프레그를 이용하여, 금속 피복 적층판을 제조할 수 있다.

[0079] 금속 피복 적층판의 제조 방법은 한정되지 않지만, 예를 들면, 본 실시형태에 관한 수지 필름 또는 프리프레그를 1매 또는 복수 매 중첩하고, 적어도 하나의 면이 도체층이 되는 금속박을 배치하며, 예를 들면, 170~250℃, 바람직하게는 185~230℃의 온도 및 0.5~5.0MPa의 압력으로 60~150분간 가열 및 가압함으로써, 절연층이 되는 수지층 또는 프리프레그의 적어도 하나의 면에 금속박을 구비하는 금속 피복 적층판이 얻어진다. 가열 및 가압은, 예를 들면, 진공도는 10kPa 이하, 바람직하게는 5kPa 이하의 조건에서 실시할 수 있고, 효율을 높이는 관점에서는 진공 중에서 행하는 것이 바람직하다. 가열 및 가압은, 개시부터 30분간~성형 종료 시간까지 실시하는 것이 바람직하다.

[0080] [다층 프린트 배선판]

[0081] 본 실시형태에 의하면, 상술한 수지 조성물의 경화물을 포함하는 수지층과, 회로층을 구비하는 다층 프린트 배선판을 제공할 수 있다. 회로층의 수의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 3층~20층이어도 된다. 다층 프린트 배선판은, 예를 들면, 상기 수지 필름, 프리프레그 또는 금속 피복 적층판을 이용하여 제조할 수도 있다.

[0082] 다층 프린트 배선판의 제조 방법으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 먼저, 회로 형성 가공된 코어 기판의 편면 또는 양면에, 수지 필름을 배치하거나, 혹은 복수 매의 코어 기판의 사이에 수지 필름을 배치하고, 가압 및 가열 래미네이트 성형, 또는 가압 및 가열 프레스 성형을 행하여 각층을 접착한 후, 레이저 천공 가공, 드릴 천공 가공, 금속 도금 가공, 금속 에칭 등에 의한 회로 형성 가공을 행함으로써, 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 수지 필름이 지지 기재를 갖고 있는 경우, 지지 기재는, 코어 기판 상 또는 코어 기판 사이에 수지 필름을 배치하기 전에 박리해 두거나, 혹은, 수지층을 코어 기판에 첩부한 후에 박리할 수 있다.

[0083] 이상, 본 개시의 적합한 실시형태를 설명했지만, 이들은 본 개시의 설명을 위한 예시이며, 본 발명의 범위를 이들 실시형태에만 한정하는 취지는 아니다. 본 발명은, 그 요지를 벗어나지 않는 범위에서, 상기 실시형태와는 상이한 다양한 양태로 실시할 수 있다.

[0084] 실시예

[0085] 이하, 본 개시를 실시예 및 비교예에 근거하여 더 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.

[0086] (합성예 1)

[0087] 무수 말레산 변성 수소 첨가 스타이렌계 열가소성 엘라스토머(아사히 가세이 주식회사제, 상품명 "터프텍 M1913") 150g, 톨루엔 678.6g을 1L의 플라스크에 도입하고, 교반하면서 약 0.5시간 동안 80℃로 상승시킨 후, 1시간 보온하여, M1913을 용해했다. 이어서, 40℃로 강온하고, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME) 38g에 에탄올아민(후지필름 와코 준야쿠 주식회사제) 2.0g을 용해한 용액을 적하했다. 그 후, 교반하면서 약 0.5시간 동안

60℃로 승온시킨 후, 1시간 보온했다. 또한, 약 1시간 동안 110℃로 승온시킨 후, 질소를 순환시키면서 2시간 보온하여, 에탄올성 수산기를 갖는 석신이미드 변성 스타이렌계 엘라스토머 (A-1)의 톨루엔 용액을 얻었다.

[0088] 푸리에 변환 적외 분광 광도계(주식회사 시마즈 세이사쿠쇼제, 상품명 "IRSpirit"를 이용하여, (A-1)의 FT-IR 스펙트럼을 측정하고, 1780cm^{-1} 부근의 산무수물기에서 유래하는 피크가 소실되며, 1700cm^{-1} 부근에 이미드기에서 유래하는 피크를 갖는 것을 확인했다.

[0089] (합성예 2)

[0090] "터프텍 M1913" 150g, 톨루엔 655.7g을 1L의 플라스크에 도입하고, 교반하면서 약 0.5시간 동안 온도를 80℃로 상승시킨 후, 1시간 보온하여, M1913을 용해시켰다. 이어서, 40℃로 강온하고, PGME 85.5g에 티라민(후지필름 와코 준야쿠 주식회사제) 4.5g을 용해한 용액을 적하했다. 그 후, 교반하면서 약 0.5시간 동안 60℃로 승온시킨 후, 1시간 보온했다. 또한, 약 1시간 동안 110℃로 승온시킨 후, 질소를 순환시키면서 2시간 보온하여, 페놀성 수산기를 갖는 석신이미드 변성 스타이렌계 엘라스토머 (A-2)의 톨루엔 용액을 얻었다.

[0091] (A-2)의 FT-IR 스펙트럼을 측정하여, 1780cm^{-1} 부근의 산무수물기에서 유래하는 피크가 소실되고, 1700cm^{-1} 부근에 이미드기에서 유래하는 피크를 갖는 것을 확인했다.

[0092] (합성예 3)

[0093] 냉각관, 질소 도입관, 열전대, 및 교반기를 구비한 1L의 플라스크에, 톨루엔을 722g, "터프텍 M1913"을 150g 투입하고, 교반하면서 80℃로 승온시킨 후, 1.0시간 보온하여, M1913을 용해했다. 이어서, 플라스크 내를 30℃로 강온하고, 톨루엔 6.6g에 폴리옥시프로필렌다이아민(헌츠맨제, 상품명 "Jeffermine D230")을 6.6g 용해한 용액을 적하하며, 1.0시간 교반했다. 그 후, 무수 말레산(후지필름 와코 준야쿠 주식회사제)을 2.8g 첨가하고, 추가로 1.0시간 보온했다. p-톨루엔설폰산을 0.53g 더한 후, 플라스크 내의 온도를 환류 온도(약 110℃)까지 승온시키고, 질소를 순환시키면서 3.0시간 탈수 환화 반응을 행하여, 말레이미드기를 갖는 석신이미드 변성 스타이렌계 엘라스토머 (A-3)의 톨루엔 용액을 얻었다.

[0094] (A-3)의 FT-IR 스펙트럼을 측정하여, 1780cm^{-1} 부근의 산무수물기에서 유래하는 피크가 소실되고, 1700cm^{-1} 부근에 이미드기에서 유래하는 피크를 갖는 것을 확인했다. (A-3)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼(브루커제)을 측정하여, 170~180ppm의 영역에, 석신이미드기의 카보닐 탄소 및 말레이미드기의 카보닐 탄소에서 유래하는 피크가 2~3개 발생하고 있는 것을 확인했다.

[0095] [수지 조성물의 조제]

[0096] 실시예 및 비교예의 수지 조성물을 조제하기 위하여, 이하의 재료를 준비했다.

[0097] (A) 성분

[0098] SEBS-g-HSI: 에탄올성 수산기를 갖는 석신이미드 변성 스타이렌계 엘라스토머 (A-1)

[0099] SEBS-g-PhSI: 페놀성 수산기를 갖는 석신이미드 변성 스타이렌계 열가소성 엘라스토머 (A-2)

[0100] SEBS-g-MISI: 말레이미드기를 갖는 석신이미드 변성 스타이렌계 엘라스토머 (A-3)

[0101] (A') 성분

[0102] SEBS-g-MA: 무수 말레산 변성 수소 첨가 스타이렌계 열가소성 엘라스토머(아사히 가세이 주식회사제, 상품명 "터프텍 M1913")

[0103] SEBS: 수소 첨가 스타이렌계 열가소성 엘라스토머(아사히 가세이 주식회사제, 상품명 "터프텍 H1041")

[0104] (B) 성분

[0105] 에폭시 수지: 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(DIC 주식회사제, 상품명 "EPICLON HP7200H")

[0106] 페놀 수지: 크레졸 노볼락형 페놀 수지: (DIC 주식회사제, 상품명 "KA1165")

[0107] 말레이미드 수지: 바이페닐아랄킬형 말레이미드 수지(닛폰 가야쿠 주식회사제, 상품명 "MIR-3000")

[0108] (C) 성분

[0109] 필러: 표면 처리 실리카 입자(주식회사 아드마텍스제, 상품명 "SC-2050KNK")

[0110] (D) 성분

[0111] 경화 촉진제: 1-에틸-4-메틸이미다졸(시코쿠 가세이 고교 주식회사제, 상품명 "큐어졸 2E4MZ")

[0112] (실시예 1)

[0113] 온도계, 환류 냉각기, 및 교반 장치를 구비한 1L의 세퍼러블 플라스크에, 용제인 톨루엔 및 메틸아이소뷰틸케톤(MIBK)과, (A) 성분으로서 SEBS-g-HSI를 30질량부 투입하고, 80℃에서 교반했다. 이어서, (B) 성분으로서 에폭시 수지, 페놀 수지, (C) 성분으로서 실리카 필러, (D) 성분으로서 2E4MZ를 표 1에 나타내는 배합량(질량부)으로 첨가하여 혼합한 후, MIBK를 더 첨가하여, 고형분 농도 약 33질량%의 수지 조성물을 조제했다.

[0114] (실시예 2)

[0115] (A) 성분을 SEBS-g-PhSI로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제했다.

[0116] (실시예 3)

[0117] (A) 성분을 SEBS-g-MISI로 변경하고, (B) 성분을 말레이미드 수지로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제했다.

[0118] (실시예 4)

[0119] (A) 성분을 SEBS-g-MISI(27질량부) 및 SEBS-g-MA(3질량부)로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제했다.

[0120] (실시예 5)

[0121] (A) 성분을 SEBS-g-MISI(27질량부) 및 H1041(3질량부)로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제했다.

[0122] (비교예 1)

[0123] (A) 성분을 SEBS-g-MA로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제했다.

[0124] (비교예 2)

[0125] (A) 성분을 H1041로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제했다.

[0126] [수지 조성물의 평가]

[0127] (점도)

[0128] 점도 측정 장치(레오메트릭사제, 상품명: DSR-200)를 이용하여, 수지 조성물의 조제 직후의 점도(η1)를 25℃, 주파수 10라디안/초, 패러렐 플레이트로 측정했다. 이어서, 수지 조성물을 25℃의 항온기(恒溫器)에 1주일 방치한 후에, 점도(η2)를 측정했다. 또한, 비교예 2의 수지 조성물은 상용성이 나쁘고, 불균일하기 때문에, 점도를 측정할 수 없었다.

[0129] (안정성)

[0130] η1/η2에 의하여 점도 상승 배율을 구함으로써, 수지 조성물의 실온에서의 안정성을 평가했다.

[0131] [표 1]

		실시예					비교예	
		1	2	3	4	5	1	2
(A)	SEBS-g-HSI	30	-	-	-	-	-	-
	SEBE-g-PhSI	-	30	-	-	-	-	-
	SEBS-g-MISI	-	-	30	27	27	-	-
(A')	SEBS-g-MA	-	-	-	3	-	30	-
	H1041	-	-	-	-	3	-	30
(B)	에폭시 수지	30	30	-	30	30	30	30
	페놀 수지	10	10	-	10	10	10	10
	말레이미드 수지	-	-	40	-	-	-	-
(C)	필러	30	30	30	30	30	30	30
(D)	경화 촉진제	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
용제	톨루엔	160	160	160	160	160	160	160
	MIBK	40	40	40	40	40	40	40
점도 (mPa·s)	η1	1210	1290	1380	1330	1320	1220	-
	η2	1490	1550	1520	1680	1670	젤화	-
안정성	η1/η2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	-	-

[0132]