



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월08일  
(11) 등록번호 10-2803525  
(24) 등록일자 2025년04월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 299/02 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)  
C08F 12/32 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 299/02 (2013.01)  
B32B 27/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7039089
- (22) 출원일자(국제) 2021년05월13일  
심사청구일자 2022년11월08일
- (85) 번역문제출일자 2022년11월08일
- (65) 공개번호 10-2022-0165275
- (43) 공개일자 2022년12월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/018295
- (87) 국제공개번호 WO 2021/241255  
국제공개일자 2021년12월02일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-093240 2020년05월28일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
CN109305896 A  
KR1020190127753 A  
KR1020100127258 A  
JP2014091790 A

- (73) 특허권자  
국도화학 주식회사  
서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동)  
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
- (72) 발명자  
소 마사히로  
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고 닛  
테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤 나이  
이시하라 카즈오  
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고 닛  
테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤 나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
하영욱

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박영민

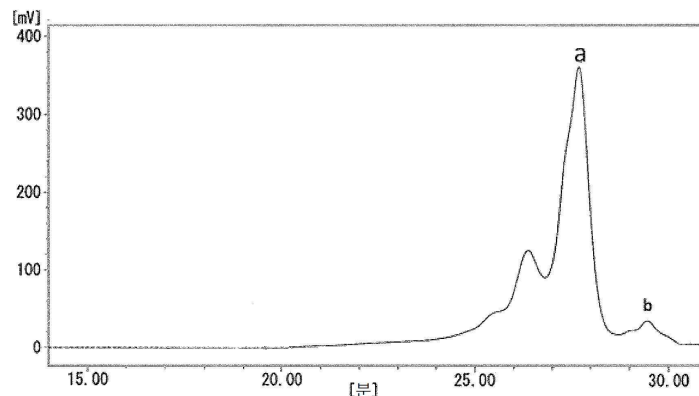
(54) 발명의 명칭 다관능 비닐 수지 및 그 제조 방법

(57) 요약

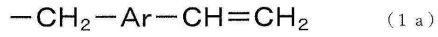
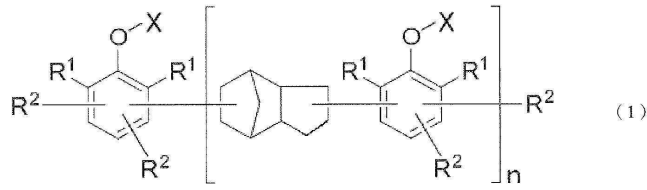
낮은 비유전율, 낮은 유전정접이면서 높은 열전도율을 나타내며, 또한 내열성도 높은 수지 재료를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



하기 일반식(1)으로 나타내어지는 다관능 비닐 수지.



[여기서,

R<sup>1</sup>은 독립적으로 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내고,

R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내며, 적어도 1개는 디시클로펜테닐기이다.

X는 독립적으로 수소 원자 또는 상기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타내며, 적어도 1개는 비닐기 함유 방향족기이다.

n은 반복수를 나타내며, 그 평균값은 1~5의 수이다.

Ar은 방향환을 나타낸다.]

(52) CPC특허분류

C08F 12/32 (2013.01)

C08G 61/02 (2013.01)

C08J 5/24 (2023.05)

B32B 2305/076 (2013.01)

(72) 발명자

한 재만

서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 국도화학 주식회사 내

윤 해리

서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 국도화학 주식회사 내



$R^1$ ,  $R^2$ , n, X는 각각 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 마찬가지로이다.

$R^3$ 은 할로젠을 나타낸다.]

**청구항 4**

제 1 항에 기재된 다관능 비닐 수지와 라디칼 중합개시제를 필수 성분으로서 함유하는 다관능 비닐 수지 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 기재된 다관능 비닐 수지 또는 제 4 항에 기재된 다관능 비닐 수지 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물.

**청구항 6**

제 4 항에 기재된 다관능 비닐 수지 조성물 또는 그 반경화물과, 섬유질 기재로 이루어지는 프리프레그.

**청구항 7**

제 4 항에 기재된 다관능 비닐 수지 조성물 또는 그 반경화물의 수지층과, 지지 필름으로 이루어지는 수지 시트.

**청구항 8**

제 6 항에 기재된 프리프레그 및/또는 제 7 항에 기재된 수지 시트를 적층해서 성형한 적층판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전자 기기의 프린트 기관, 밀봉재, 주형재 등에 유용한 낮은 유전정접과 높은 열전도율을 아울러 갖는 다관능 비닐 수지 및 다관능 비닐 수지 조성물, 그 경화물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근의 정보 통신량의 증가에 따라 고주파수 대역에서의 정보 통신이 활발히 행해지게 되고, 보다 우수한 전기 특성, 그 중에서도 고주파수 대역에서의 전송 손실을 저감시키기 위해서, 저비유전율과 저유전정접을 갖고, 특히 엄격한 열이력을 받은 후의 유전 특성 변화가 작은 전기 절연 재료가 요구되고 있다. 또한, 이들 전기 절연 재료가 사용되고 있는 프린트 기관 또는 전자 부품은 실장 시에 고온의 솔더 리플로우에 노출되기 때문에 내열성이 높은, 즉 높은 유리 전이 온도를 나타내는 재료가 요망되고 있다. 특히, 최근에는 환경 문제로부터 용점이 높은 무연의 땀납이 사용되기 때문에, 보다 내열성이 높은 전기 절연 재료의 요구가 높아져 오고 있다. 이들 요구에 대하여, 종래 각종의 화학 구조를 가지는 비닐벤질에테르 수지를 사용한 경화 수지가 제안되어 있다.

[0003] 이와 같은 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, 엄격한 열이력에 대한 유전 특성의 변화가 반드시 작은 경화 수지를 줄 수 없으며, 내열성에 있어서 충분히 높다고는 할 수 없는 것이었다.

[0004] 이들 특성을 향상시킨 비닐벤질에테르 수지로서, 특정 구조의 비닐벤질에테르 수지가 몇 가지 제안되고, 엄격한 열이력을 받았을 때의 유전정접의 변화를 억제하는 시도나, 내열성을 향상시키는 시도가 이루어져 있지만, 특성의 향상은 아직 충분하다고는 할 수 없으며 더한 특성 개선이 요망되고 있었다. 이 때문에, 실장 재료로서는 신뢰성 및 가공성에 있어서 충분한 것은 아니었다(특허문헌 3, 특허문헌 4, 특허문헌 5).

[0005] 또한, 페놀아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지, 비페닐형 페놀노볼락 수지, 및 비페닐형 나프톨노볼락 수지로 이루어지는 균으로부터 선택된 적어도 1종의 수산기를 비닐벤질에테르화한 다관능 비닐 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 다관능 비닐 수지 조성물(특허문헌 6)이 개시되어 있다. 그러나, 이것에 개시되어 있는 제법에 따라서 합성된 비닐벤질에테르화한 다관능 비닐 수지는 전체 할로젠 함유량과, 잔존 비닐 방향족 할로메틸 화합물량

이 크기 때문에, 엄격한 열이력을 받은 후의, 유전정접과 내열성이 고주파수에 대응한 절연 재료로서는 충족하는 것이 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, 6위치에 알킬기 또는 알킬렌기를 갖는 다가 페놀과 1가의 페놀 화합물을 반응시켜서 얻어지는 다관능 페닐렌에테르 올리고머의 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, 유전정접이 크게 악화된다고 하는 결점이 있었다.

[0007] 이와 같이, 종래의 비닐벤질에테르 수지는 전기 절연 재료 용도, 특히 고주파수 대응의 전기 절연 재료 용도로서 필요한, 무연의 땀납 가공에 견딜 수 있는 엄격한 열이력 후의 낮은 유전정접을 충족하는 내열성을 가지는 경화물을 주는 것이 아니고, 또한 신뢰성과 가공성의 점에서도 불충분한 것이었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

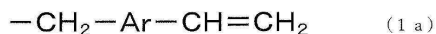
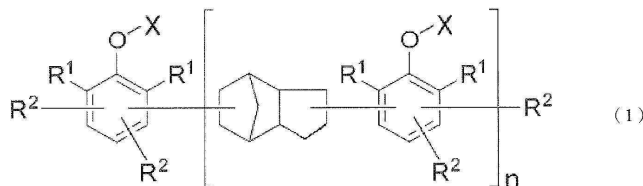
- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소 제63-68537호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 소 제64-65110호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공표 평 제1-503238호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평 제9-31006호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2004-323730호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2003-306591호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2007-308685호 공보

**발명의 내용**

[0009] 본 발명의 과제는 낮은 비유전율, 낮은 유전정접이면서, 엄격한 열이력을 받은 후의 유전 특성 변화도 작고, 높은 열전도율을 나타내고, 높은 유리 전이 온도를 갖는 경화물을 주는 비닐 수지 및 수지 조성물을 제공하는 것에 있고, 전기·전자 산업, 우주·항공기 산업 등의 분야에 있어서, 유전 재료, 절연 재료, 내열 재료로서 이용할 수 있는 수지 조성물, 경화물 또는 이것을 포함하는 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명자는 수지 구조와 관능기에 착목해 예의 검토한 결과, 2,6-이치환 페놀과 디시클로펜타디엔의 반응으로부터 얻어지는 디시클로펜테닐기를 치환기로서 갖는 다가 히드록시 수지의 페놀성 수산기가 방향족 비닐화된 다관능 비닐 수지에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성했다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 다관능 비닐 수지이다.



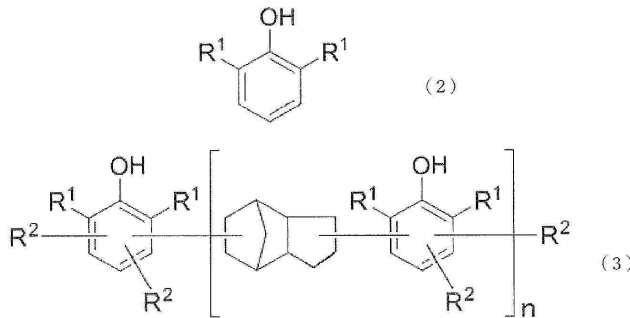
- [0012] [여기서,
- [0013] R<sup>1</sup>은 독립적으로 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내고,
- [0014] R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내며, 적어도 1개는 디시클로펜테닐기이다.

[0016] X는 독립적으로 수소 원자 또는 상기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타내며, 적어도 1개는 비닐기 함유 방향족기이다.

[0017] n은 반복수를 나타내며, 그 평균값은 1~5의 수이다.

[0018] 식(1a)의 Ar은 방향환을 나타내고, 벤젠환, 나프탈렌환 및 비페닐환의 군으로부터 선택되는 방향환이 바람직하며, 이 방향환 Ar은 미치환 또는 1개 이상의 치환기를 가져도 좋다.]

[0019] 본 발명은 상기 다관능 비닐 수지를 제조하는 방법으로서, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 2,6-이치환 페놀 1몰에 대하여, 디시클로펜타디엔을 0.28~2배 몰의 비율로 반응시켜서 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지를 얻은 후, 얻어진 다가 히드록시 수지와 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 방향족 비닐화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는 다관능 비닐 수지의 제조 방법이다.



[0020] [여기서,  
 [0021] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X, n은 각각 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 마찬가지로이다.

[0022] R<sup>3</sup>은 할로젠을 나타낸다.]

[0023] 본 발명은 다관능 비닐 수지와 라디칼 중합개시제를 필수 성분으로서 함유하는 다관능 비닐 수지 조성물, 및 그것을 경화해서 이루어지는 다관능 비닐 수지 경화물이다.

[0024] 또한, 다관능 비닐 수지 조성물 또는 그 반경화물과, 섬유질 기재로 이루어지는 프리프레그, 및 다관능 비닐 수지 조성물 또는 그 반경화물의 수지층과, 지지 필름으로 이루어지는 수지 시트, 그들 프리프레그 및/또는 수지 시트를 적층해서 성형한 적층판이다.

[0025] 본 발명의 다관능 비닐 수지 및 조성물, 또한 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물은 낮은 비유전율 및 유전정 접이면서 열전도율이 높고, 고속 통신 기기의 전자 재료로서 전자 부품이나 배선으로부터의 발열을 방출하기 쉬우며 신호 손실이 적은 재료로서 유용하다. 특히, 공기 분위기 하에서 고온의 열이력을 받아도 우수한 유전 특성을 유지할 수 있으며, 엄격한 사용 조건 하에서도 전기적 특성에 대해서 높은 신뢰성을 갖고 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0026] 도 1은 합성에 1에서 얻어진 다가 히드록시 수지의 GPC 차트를 나타낸다.  
 도 2는 합성에 1에서 얻어진 다가 히드록시 수지의 IR 차트를 나타낸다.  
 도 3은 실시예 1에서 얻어진 다관능 비닐 수지의 GPC 차트를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

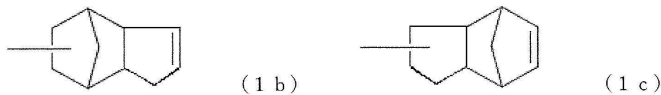
[0027] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명의 다관능 비닐 수지는 상기 일반식(1)으로 나타내어진다.

[0029] 일반식(1)에 있어서, R<sup>1</sup>은 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내며, 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 7~8개의 아랄킬기, 또는 알릴기가 바람직하다. 탄소수 1~8개의 알킬기로서는, 직

쇄상, 분기상, 환상중 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 메틸부틸기, n-헥실기, 디메틸부틸기, n-헵틸기, 메틸헥실기, 트리메틸부틸기, n-옥틸기, 디메틸펜틸기, 에틸펜틸기, 이소옥틸기, 에틸헥실기 등의 탄화수소기나, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 메틸시클로헥실기, 디메틸시클로헥실기, 에틸시클로헥실기, 메틸시클로헵틸기 등의 탄소수 5~8개의 시클로알킬기를 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 탄소수 6~8개의 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 에틸페닐기 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 탄소수 7~8개의 아릴기로서는, 벤질기, α-메틸벤질기 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 이들 치환기 중에서는, 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서, 메틸기 또는 페닐기가 바람직하며, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0031] 상기 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내며, 적어도 1개는 디시클로펜테닐기이다. 디시클로펜테닐기는 디시클로펜타디엔으로부터 유래되는 기이며, 하기 식(1b) 또는 식(1c)으로 나타내어진다.



[0032] X는 독립적으로 수소 원자 또는 상기 식(1a)으로 나타내어지는 비닐기 함유 방향족기를 나타내고, 적어도 1개는 비닐기 함유 방향족기이며, 원료의 방향족 비닐화제로부터 유래되는 기이다. 식(1a)의 Ar이 벤젠환, 나프탈렌환 및 비페닐환의 군으로부터 선택되는 방향환이다.

[0033] 이 방향환 Ar은 미치환이거나, 1개 이상의 치환기를 가져도 좋다. 치환기를 갖는 경우, 바람직하게는 1~4개이며, 치환기로서는 바람직하게는 탄소수 1~10개의 알킬기 또는 아릴기, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3개의 알킬기 또는 페닐기이다.

[0034] n은 반복수로서, 1 이상의 수를 나타내고, 그 평균값으로 1~5의 수를 나타내며, 1.1~4.0이 바람직하고, 1.2~3.0이 보다 바람직하며, 1.3~2.0이 더욱 바람직하다. 평균값은 수 평균이다.

[0035] GPC에 의한 함유량으로서는, n=0체가 10면적% 이하, n=1체가 50~70면적%, n=2체 이상이 20~40면적%의 범위인 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명의 다관능 비닐 수지의 수 평균 분자량(Mn)은 400~3000이 바람직하며, 500~1500이 보다 바람직하다. 비닐 당량(g/eq.)은 200~600이 바람직하고, 220~550이 보다 바람직하고, 300~550이 더욱 바람직하며, 400~500이 특히 바람직하다. 전체 염소량은 바람직하게는 1500ppm 이하, 보다 바람직하게는 1300ppm 이하이다.

[0037] 본 발명의 다관능 비닐 수지는 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지와 상기 일반식(4)으로 나타내어지는 방향족 비닐화제를 반응시킴으로써 적합하게 얻을 수 있다.

[0038] 일반식(3)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지는, 예를 들면 상기 일반식(2)으로 나타내어지는 2,6-이치환 페놀에 대하여, 디시클로펜타디엔을 소정의 비율로 반응시키는 방법이며, 디시클로펜타디엔을 연속적으로 첨가하거나, 수 단계로 나누어서 첨가하여(2회 이상의 분할 촉차 첨가), 간헐적으로 반응시켜도 좋다. 비율은 2,6-이치환 페놀 1몰에 대하여, 디시클로펜타디엔을 0.28~2배 몰이다. 디시클로펜타디엔을 연속적으로 첨가해서 반응시키는 경우의 비율은 2,6-이치환 페놀 1몰에 대하여, 디시클로펜타디엔을 0.25~1배 몰이고, 0.28~1배 몰이 바람직하며, 0.3~0.5배 몰이 보다 바람직하다. 디시클로펜타디엔을 분할 촉차 첨가해서 반응시키는 경우에는, 전체로서 0.8~2배 몰이 바람직하며, 0.9~1.7배 몰이 보다 바람직하다. 또한, 각 단계에서의 디시클로펜타디엔의 사용 비율은 0.28~1배 몰이 바람직하다.

[0039] 상기 2,6-이치환 페놀은 2,6-디메틸페놀, 2,6-디에틸페놀, 2,6-디프로필페놀, 2,6-디이소프로필페놀, 2,6-디(n-부틸)페놀, 2,6-디(t-부틸)페놀, 2,6-디헥실페놀, 2,6-디시클로헥실페놀, 2,6-디페닐페놀 등을 들 수 있지만, 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서, 2,6-디페닐페놀, 2,6-디메틸페놀이 바람직하며, 2,6-디메틸페놀이 특히 바람직하다.

[0040] 페놀류와 디시클로펜타디엔을 반응시킬 때에 이용되는 촉매는 루이스산이며, 구체적으로는 삼불화붕소, 삼불화붕소·페놀 착체, 삼불화붕소·에테르 착체 등의 삼불화붕소 화합물이나, 염화알루미늄, 염화주석, 염화아연, 사염화티타늄, 염화철 등의 금속 염화물이나, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산 등의 유기 술폰산 등이

만, 그 중에서도 취급의 용이함으로부터 삼불화붕소·에테르 착체가 바람직하다. 촉매의 사용량은 삼불화붕소·에테르 착체의 경우에서, 디시클로펜타디엔 100질량부에 대하여, 0.001~20질량부이며, 바람직하게는 0.5~10질량부이다.

- [0042] 반응 방법으로서, 2,6-이치환 페놀과 촉매를 반응기에 투입하고, 디시클로펜타디엔을 1~10시간에 걸쳐 적해 가는 방식이 좋다.
- [0043] 반응 온도로서는, 50~200℃가 바람직하고, 100~180℃가 보다 바람직하며, 120~160℃가 더욱 바람직하다. 반응 시간은 1~10시간이 바람직하고, 3~10시간이 보다 바람직하며, 4~8시간이 더욱 바람직하다.
- [0044] 반응 종료 후, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 알칼리를 첨가해서 촉매를 실효시킨다. 그 후, 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. 또한, 디시클로펜타디엔을 가급적으로 전체량 반응시켜, 2,6-이치환 페놀의 일부를 미반응, 바람직하게는 10% 이하를 미반응으로 해서, 그것을 감압 회수하는 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 반응 시에도 점도 조정 등 필요에 따라 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로젠화탄화수소류나, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류나, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤류 등의 용매를 이용해도 좋다.
- [0046] 상기 다가 히드록시 수치 중에 상기 디시클로펜타디엔기가 도입된 것을 확인하는 방법으로서, 질량 분석법(MS)과 푸리에 변환 적외분광 광도계(FT-IR) 측정법을 이용할 수 있다.
- [0047] 질량 분석 방법을 이용하는 경우, 일렉트로 스프레이 질량 분석법(ESI-MS)이나 필드 디스펜션법(FD-MS) 등을 이용할 수 있다. GPC 등에 의해 핵체 수가 다른 성분을 분리한 샘플을 질량 분석법에 가함으로써 디시클로펜타디엔기가 도입된 것을 확인할 수 있다.
- [0048] FT-IR 측정법을 이용하는 경우, THF 등의 유기 용매에 용해시킨 샘플을 KRS-5 셀 상에 도포하고, 유기 용매를 건조시켜서 얻어진 샘플 박막 부착 셀을 FT-IR로 측정하면, 페놀핵에 있어서의 C-O 신축 진동으로부터 유래되는 피크가 1210cm<sup>-1</sup> 부근에 나타나고, 디시클로펜타디엔기가 도입되어 있는 경우만 디시클로펜타디엔 골격의 올레핀 부위의 C-H 신축 진동으로부터 유래되는 피크가 3040cm<sup>-1</sup> 부근에 나타난다. 목적의 피크의 시작과 끝을 직선적으로 연결시킨 것을 베이스 라인으로 하고, 피크의 정점부터 베이스 라인까지의 길이를 피크 높이로 했을 때, 3040cm<sup>-1</sup> 부근의 피크(A<sub>3040</sub>)와 1210cm<sup>-1</sup> 부근의 피크(A<sub>1210</sub>)의 비율(A<sub>3040</sub>/A<sub>1210</sub>)에 따라 디시클로펜타디엔기의 도입량을 정량할 수 있다. 그 비율은 클수록 물성값이 좋아지는 것을 확인할 수 있고, 목적의 물성을 충족시키기 위한 바람직한 비율(A<sub>3040</sub>/A<sub>1210</sub>)은 0.05 이상이며, 보다 바람직하게는 0.10 이상, 특히 0.10~0.30이다.
- [0049] 다관능 히드록시 수지의 수산기 당량은 바람직하게는 150~500, 보다 바람직하게는 200~350이다. 평균 분자량은 중량 평균 분자량(Mw)이 바람직하게는 500~2000, 보다 바람직하게는 600~900이며, 수 평균 분자량(Mn)이 바람직하게는 350~1200, 보다 바람직하게는 400~600이다. 연화점은 바람직하게는 70~120℃, 보다 바람직하게는 70~110℃이다.
- [0050] 본 발명의 다관능 비닐 수지는 이렇게 해서 얻어진 일반식(3)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지를 일반식(4)으로 나타내어지는 방향족 비닐화제와 반응시킴으로써 적합하게 얻을 수 있다.
- [0051] 일반식(4)으로 나타내어지는 방향족 비닐화제로서는, 할로메틸스티렌이 바람직하다. 할로메틸스티렌의 구체예로서는, 클로로메틸스티렌, 브로모메틸스티렌 및 그 이성체, 치환기를 갖는 것 등을 들 수 있다. 할로메틸체의 치환 위치에 대해서, 예를 들면 할로메틸스티렌의 경우, 4위치가 바람직하고, 4위치체가 전체의 60질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0052] 다가 히드록시 수치와 방향족 비닐화제로서의 할로메틸스티렌의 반응은 무용제 하 또는 용매의 존재 하에서 행할 수 있다. 다가 히드록시 수치에 할로메틸스티렌을 첨가하고, 수산화금속을 첨가해서 반응을 행하고, 생성한 금속염을 여과나 수세 등의 방법에 의해 제거해서 반응이 가능하다.
- [0053] 다가 히드록시 수치와 방향족 비닐화제의 사용 비율은 다가 히드록시 수지의 수산기 당량 1당량에 대하여, 방향족 비닐화제의 비닐 당량이 바람직하게는 0.5~1.5당량, 보다 바람직하게는 0.8~1.2당량이 되도록 반응시키면 좋다.

- [0054] 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸이소부틸케톤, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등을 들 수 있지만 이것들에 한정되는 것은 아니다. 수산화금속의 구체예로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있지만 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 반응은 100℃ 이하, 바람직하게는 80℃ 이하의 온도로 하고, 방향족 비닐화제로서의 할로메틸스티렌의 자기 중합의 우려가 있는 경우에는 퀴논류, 니트로 화합물, 니트로페놀류, 니트로소 화합물, 니트론 화합물, 산소 등의 중합금지제를 사용해도 좋다.
- [0056] 반응 종점은 방향족 비닐화제로서의 할로메틸스티렌의 잔존량을 각종 크로마토그램으로 추적을 행함으로써 결정할 수 있고, 반응 속도의 조정 방법으로서 수산화금속의 종류, 양의 조정이나 첨가 속도의 조정, 적당한 촉매의 이용을 행함으로써 조정 가능하다.
- [0057] 본 발명의 다관능 비닐 수지는 단독으로도 경화시킬 수 있지만, 각종 첨가제를 배합한 다관능 수지 조성물로서 사용하는 것도 적합하다. 예를 들면, 경화 촉진을 위해 라디칼 중합개시제를 배합해서 경화시킬 수 있다.
- [0058] 라디칼 중합개시제(라디칼 중합 촉매라고도 한다)로서는, 예를 들면 본 발명의 수지 조성물은 후술한 바와 같이 가열 등의 수단에 의해 가교 반응을 일으켜서 경화하지만, 그 때의 반응 온도를 낮게 하거나, 불포화기의 가교 반응을 촉진하는 목적으로 라디칼 중합개시제를 함유시켜서 사용해도 좋다. 이 목적으로 이용되는 라디칼 중합개시제의 양은 다관능 비닐 수지 100질량부에 대하여, 0.01~12질량부가 바람직하며, 0.1~8질량부가 보다 바람직하다.
- [0059] 라디칼 중합개시제의 대표적인 예를 들면, 벤조일퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디히드로퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸쿠밀퍼옥시드, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)-m-이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 디쿠밀퍼옥시드, 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)퍼옥시드, 트리메틸실릴트리페닐실릴퍼옥시드 등의 과산화물이 있지만 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 과산화물은 아니지만, 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄도 라디칼 중합개시제(또는, 중합 촉매)로서 사용할 수 있다. 그러나, 본 수지 조성물의 경화에 이용되는 촉매, 라디칼 중합개시제는 이들 예에 한정되지 않는다.
- [0060] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물은 그것 이외의 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, 폴리시아네이트 수지, 페놀 수지, 벤조옥사진 수지 등을 들 수 있다.
- [0061] 또한, 폴리스티렌 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르술폰 수지, PPS 수지, 폴리시클로펜타디엔 수지, 폴리시클로올레핀 수지 등의 열가소성 수지나, 스티렌-에틸렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 수소첨가 스티렌-부타디엔 공중합체, 수소첨가 스티렌-이소프렌 공중합체 등의 열가소성 엘라스토머나, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등의 고무류 등을 배합하는 것도 가능하다.
- [0062] 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, 유기 금속염계 난연제 등을 들 수 있다. 환경에 대한 관점에서, 할로겐을 포함하지 않는 난연제가 바람직하며, 특히 인계 난연제가 바람직하다. 이들 난연제는 단독으로 사용해도 좋고, 동일 계의 난연제를 2종류 이상 병용해도 좋으며, 또한 다른 계의 난연제를 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0063] 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물에는, 그 기능성의 더한 향상을 목적으로 하여, 이상에서 예시한 것 이외의 성분을 포함하고 있어도 좋다. 이와 같은 다른 성분으로서, 충전재, 자외선 방지제, 산화 방지제, 커플링제, 가소제, 플렉스, 요변성 부여제, 평활제, 착색제, 안료, 분산제, 유화제, 저탄성화제, 이형제, 소포제, 이온 트랩제 등을 들 수 있다.
- [0064] 충전제로서는, 예를 들면 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미나, 질화규소, 질화붕소, 질화알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 베마이트, 텔크, 마이카, 클레이, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 탄산 바륨, 산화아연, 산화티타늄, 산화마그네슘, 규산 마그네슘, 규산 칼슘, 규산 지르코늄, 황산 바륨, 탄소 등의 무기

충전제나, 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.

[0065] 다른 성분으로서, 키나크리논계, 아조계, 프탈로시아닌계 등의 유기 안료나, 산화티타늄, 금속 박상 안료, 방청 안료 등의 무기 안료나, 힌더드 아민계, 벤조트리아졸계, 벤조페논계 등의 자외선 흡수제나, 힌더드 페놀계, 인계, 유허계, 히드라지드계 등의 산화 방지제나, 스테아린산, 팔미트산, 스테아린산 아연, 스테아린산 칼슘 등의 이형제, 레벨링제, 리올로지 컨트롤제, 안료 분산제, 탄력 방지제, 소포제 등의 첨가제 등을 들 수 있다. 이들 그 외의 성분의 배합량은 수지 조성물중의 전체 고형분에 대하여, 0.01~20질량%의 범위가 바람직하다.

[0066] 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,  $\gamma$ -부티로락톤 등을 들 수 있으며, 그 선택이나 적정한 사용량은 용도에 따라 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 프린트 배선판 용도로는 메틸에틸케톤, 아세톤, 톨루엔, 크실렌, 1-메톡시-2-프로판올 등의 비점이 160℃ 이하의 용제인 것이 바람직하며, 또한 불휘발분 20~80질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 빌드업용 접착 필름 용도로는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르 화합물류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 이용하는 것이 바람직하고, 또한 불휘발분 20~80질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 적층판은 수지 바니시를 경화시켜서 얻어진다. 구체적으로는, 프린트 배선 기판, 프린트 회로판, 플렉시블 프린트 배선판, 빌드업 배선판 등을 들 수 있다.

[0067] 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 방법으로서, 상기 화합물을 주형, 또는 트랜스퍼 성형기, 사출 성형기 등을 이용해서 성형하고, 또한 80~230℃에서 0.5~10시간으로 가열함으로써 경화물을 얻을 수 있다. 또한, 수지 바니시의 경화물은 적층물이며, 이 경화물을 얻는 방법으로서, 수지 바니시를 상기 섬유상 충전제나 종이 등의 기재에 함침시키고 가열 건조시켜 프리프레그를 얻고, 그것을 단독끼리 또는 구리박 등의 금속박과 적층하고 열프레스 성형해서 얻을 수 있다.

[0068] 또한, 티타늄산 바륨 등의 무기의 고유전체 분말, 또는 페라이트 등의 무기자성체를 배합함으로써 전자 부품용 재료, 특히 고주파 전자 부품 재료로서 유용하다.

[0069] 이어서, 본 발명의 프리프레그와 그 경화물에 대해서 설명한다. 본 발명의 프리프레그에는, 기계적 강도를 높이고, 치수 안정성을 증대시키기 위해서 기재를 추가한다.

[0070] 이와 같은 기재로서는, 로빙 식물, 식물, 절단 매트, 서피싱 매트 등의 각종 유리 천, 아스베스토 천, 금속 섬유 천, 및 기타 합성 또는 천연의 무기 섬유 천, 전체 방향족 폴리아미드 섬유, 전체 방향족 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, 삼베, 펠트 등의 천연 섬유 천, 카본 섬유 천, 크라프트지, 코튼지, 종이-유리 혼섬유지 등의 천연 셀룰로오스계 천 등의 천류, 종이류 등이 각각 단독으로, 또는 2종 이상 합쳐서 이용된다.

[0071] 기재가 차지하는 비율은 프리프레그 중에 5~90질량%, 바람직하게는 10~80질량%, 더욱 바람직하게는 20~70질량%인 것이 좋다. 기재가 5질량%보다 적어지면 경화물의 치수 안정성이나 강도가 저하되는 경향이 있다. 또한, 기재가 90질량%보다 많아지면 경화물의 유전 특성이 저하되는 경향이 있다.

[0072] 본 발명의 프리프레그에는, 필요에 따라 수지와 기재의 계면에 있어서의 접착성을 개선하는 목적으로 커플링제를 이용할 수 있다. 커플링제로서는, 실란 커플링제, 티타네이트 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 지르코알루미늄에이트 커플링제 등 일반의 것을 사용할 수 있다.

[0073] 본 발명의 프리프레그를 제조하는 방법으로서, 예를 들면 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물과 필요에 따라 다른 성분을 상기 방향족계, 케톤계 등의 용매, 또는 그 혼합 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시키고, 기재에 함침시킨 후, 건조시키는 방법을 들 수 있다. 함침은 침지(딤핑), 도포 등에 의해 행해진다. 함침은 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하고, 또한 이 때, 조성이나 농도가 다른 복수의 용액을 이용해서 함침을 반복

하여, 최종적으로 희망으로 하는 수지 조성 및 수지량으로 조정하는 것도 가능하다.

- [0074] 본 발명의 프리프레그를 가열 등의 방법에 의해 경화함으로써 경화물이 얻어진다. 그 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 프리프레그를 복수장 겹쳐서 가열 가압 하에 각 층간을 접착시킴과 동시에 열경화를 행하여 소망의 두께의 경화물(적층판)을 얻을 수 있다. 또한, 한 번 접착 경화시킨 경화물과 프리프레그를 조합시켜서 새로운 층 구성의 다층 적층체를 얻는 것도 가능하다. 적층 성형과 경화는 통상 열프레스 등을 이용해 동시에 행해지지만, 양자를 각각 단독으로 행해도 좋다. 즉, 미리 적층 성형해서 얻은 미경화 또는 반경화의 프리프레그를 열처리 또는 다른 방법으로 처리함으로써 경화시킬 수 있다.
- [0075] 성형 및 경화는, 예를 들면 온도: 80~300℃, 압력: 0.1~1000kgf/cm<sup>2</sup>, 시간: 1분~10시간의 범위, 보다 바람직하게는, 온도: 150~250℃, 압력: 1~500kgf/cm<sup>2</sup>, 시간: 1분~5시간의 범위에서 행할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 적층체란, 본 발명의 프리프레그의 층과 금속박의 층으로 구성되는 것이다. 여기서 이용되는 금속박 으로서는, 예를 들면 구리박, 알루미늄박 등을 들 수 있다. 그 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3~200μm, 보다 바람직하게는 5~105μm의 범위이다.
- [0077] 본 발명의 적층체를 제조하는 방법으로서, 예를 들면 위에서 설명한 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물과 기재로부터 얻은 프리프레그와, 금속박을 목적에 따른 층 구성으로 적층하고, 가열 가압 하에 각 층간을 접착시킴 과 동시에 열경화시키는 방법을 들 수 있다. 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물의 적층체에 있어서는, 경화물 과 금속박이 임의의 층 구성으로 적층된다. 금속박은 표층으로서나 중간층으로서도 이용할 수 있다. 상기 외에, 적층과 경화를 복수회 반복해서 다층화하는 것도 가능하다.
- [0078] 금속박과의 접착에는 접착제를 이용할 수도 있다. 접착제로서는, 에폭시계, 아크릴계, 페놀계, 시아노아크릴레 이트계 등을 들 수 있지만, 특별히 이것들에 한정되지 않는다. 상기 적층 성형과 경화는 본 발명의 프리프레그 의 경화물의 제조와 마찬가지로의 조건에서 행할 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물을 필름상으로 성형할 수도 있다. 그 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3~200μm, 보다 바람직하게는 5~105μm의 범위이다.
- [0080] 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 분산시키고, PET 필름 등의 수지 필름에 도포한 후 건조시키는 방법 등을 들 수 있다. 도포는 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하고, 또한 이 때 조성이나 농도가 다른 복수의 용액을 이용해서 도포를 반복하여, 최종적으로 희망으로 하는 수지 조성 및 수지량으로 조정하는 것도 가능하다.
- [0081] 또한, 본 발명의 다관능 비닐 수지 조성물과 금속박으로부터 수지 부착 금속박을 얻을 수 있다. 여기서 이용되 는 금속박으로서, 예를 들면 구리박, 알루미늄박 등을 들 수 있다. 그 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3~200μm, 보다 바람직하게는 5~105μm의 범위이다.
- [0082] 수지 부착 금속박을 제조하는 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 다관능 비닐 수지 조성물과 필요 에 따라 다른 성분을 방향족계, 케톤계 등의 용매, 또는 그 혼합 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시켜, 금속 박에 도포한 후 건조시키는 방법을 들 수 있다. 도포는 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하고, 또한 이 때, 조성이나 농도가 다른 복수의 용액을 이용해서 도포를 반복하여, 최종적으로 희망으로 하는 수지 조성 및 수지량으로 조정하는 것도 가능하다.
- [0083] 전자 재료용 기관은 본 발명의 적층체를 이용해서 이루어지는 것이다. 상기 전자 재료용 기관은 내열성, 내수성 이 요구되는 환경 하에서의 신뢰성이나 고주파신호의 전송 신뢰성이 요구되는 휴대 전화기, PHS, 노트북 컴퓨터, PDA(휴대 정보단말), 휴대 영상 전화기, PC, 슈퍼 컴퓨터, 서버, 라우터, 액정 프로젝터, 엔지니어링·위 크스테이션(EWS), 페이지, 워드 프로세서, 텔레비전, 뷰 파인더형 또는 모니터 직시형의 비디오 테이프 레코더, 전자 수첩, 전자 탁상 계산기, 차량 네비게이션 장치, POS 단말, 터치 패널을 구비한 장치 등의 각종 전기·전 자 기기용의 부품으로서 적합하게 이용할 수 있다. 특히, 본 발명의 경화물의 우수한 유전 특성의 내열 안정성 및 미세 패턴의 회로 형성에 대응한 치수 안정성, 성형성으로부터, 상기 전기·전자 기기용의 회로 기관으로서 적합하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, 편면, 양면, 다층 프린트 기관, 플렉시블 기관, 빌드업 기관을 들 수 있다. 상기 도체층으로서 금속 도금을 이용한 다층 회로 기관도 바람직한 예로서 포함된다.
- [0084] **실시예**
- [0085] 본 발명을 실시예, 비교예에 의해 더 구체적으로 설명하지만, 특별히 명시하지 않는 한, 부는 질량부이며, %은

질량%이다. 또한, 당량의 단위는 모두 g/eq. 이다.

- [0086] 다가 히드록시 수지, 비닐 수지 및 경화물의 시험 조건을 나타낸다.
- [0087] (1) 수산기 당량:
- [0088] JIS K 0070 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는, 전위차 적정 장치를 이용하고, 1,4-디옥산을 용제에 이용하여 1.5mol/L 염화아세틸로 아세틸화를 행하고, 과잉의 염화아세틸을 물로 분해해서 0.5mol/L-수산화칼륨을 사용해서 적정했다. 또한, 특별히 명시하지 않는 한 다가 히드록시 수지의 수산기 당량은 페놀성 수산기 당량을 의미한다.
- [0089] (2) 비닐 당량:
- [0090] JIS K 0070 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는, 시료에 와이스액(일염화요오드 용액)을 반응시키고, 암소에 방치하고 그 후, 과잉의 염화요오드를 요오드로 환원하고, 요오드분을 티오황산 나트륨으로 적정해서 요오드가를 산출했다. 요오드가를 비닐 당량으로 환산했다.
- [0091] (3) 전체 염소:
- [0092] 시료 1.0g을 부틸카르비톨 25mL에 용해 후, 1N-KOH 프로필렌글리콜 용액 25mL를 첨가해 10분간 가열 환류한 후, 실온까지 냉각하고, 80% 아세톤수 100mL를 더 첨가하고, 0.002N-AgNO<sub>3</sub> 수용액으로 전위차 적정을 행함으로써 측정했다.
- [0093] (4) 분자량 분포(Mw, Mn):
- [0094] GPC 측정 장치(Tosoh Corporation제, HLC-8220GPC)를 이용하고, 컬럼(Tosoh Corporation제, TSKGuardcolumn, TSKgeIG2000HXL, TSKgeIG3000HXL, TSKgeIG4000HXL)을 직렬로 구비한 것을 사용하고, 검출기를 시차 굴절률 검출기(RI)로 해서 용제에 테트라히드로푸란(THF), 유량 1.0mL/min, 컬럼 온도 40℃로 해서 측정했다. 측정 시료는 시료 0.1g을 10mL의 THF에 용해하여 마이크로 필터로 여과한 것을 50 μL 사용했다. 데이터 처리는 Tosoh Corporation제 GPC-8020 모델 II 버전 6.00을 사용했다.
- [0095] (5) 열전도율:
- [0096] JIS R 1611 규격에 따라 측정했다.
- [0097] (6) 비유전율 및 유전정접:
- [0098] JIS C 2565 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는, 시료를 105℃로 설정한 오븐에서 2시간 건조시키고, 데시케이터 중에서 방냉한 후, AET, Inc.제, 공동공진기법 유전율 측정 장치를 사용하며, 측정 주파수는 1GHz의 값으로 나타냈다.
- [0099] (7) 유리 전이 온도(Tg):
- [0100] JIS C 6481 규격에 준거해서 측정했다. 구체적으로는, 동적 점탄성 측정 장치(Hitachi High-Tech Science Corporation제, EXSTAR DMS6100)에서 5℃/분의 승온 조건에서 측정을 행했을 때의 tan δ 피크 톱으로 나타냈다.
- [0101] 실시예, 비교예에서 사용하는 약호는 이하와 같다.
- [0102] [다가 히드록시 수지]
- [0103] P1: 합성예 1에서 얻은 다가 히드록시 수지
- [0104] P2: 합성예 2에서 얻은 다가 히드록시 수지
- [0105] P3: 합성예 3에서 얻은 다가 히드록시 수지
- [0106] P4: 비페닐아랄킬형 다가 히드록시 수지(Meiwa Plastic Industries, Ltd.제, MEH-7851, 페놀수산기 당량 223)
- [0107] P5: 페놀노볼락 수지(Aica Kogyo Co., Ltd.제, BRG-555, 페놀수산기 당량 105)
- [0108] [비닐 화합물]
- [0109] HV3: 비닐 화합물(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.제, OPE-2ST, Mn1187, 비닐기 당량 590)
- [0110] PO: 유기 과산화물(NOF Corporation제, 퍼부틸 P)

- [0111] A0: 산화 방지제(Adeka Corporation제, 아테카 스타브 A0-60)
- [0112] 합성예 1
- [0113] 교반기, 온도계, 질소 취입환, 적하 깔대기, 및 냉각관을 구비한 유리제 세퍼러블 플라스크로 이루어지는 반응 장치에 2,6-크실레놀 140부, 47% BF<sub>3</sub> 에테르 착체 9.3부(최초로 첨가하는 디시클로펜타디엔에 대하여 0.1배 몰)를 투입하고 교반하면서 110℃로 가온했다. 동 온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 86.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.57배 몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 110℃의 온도에서 3시간 반응한 후, 동 온도로 유지하면서 디시클로펜타디엔 68부(2,6-크실레놀에 대하여 0.44배 몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 120℃에서 2시간 반응했다. 수산화칼슘 14.6부를 첨가했다. 또한, 10%의 옥살산 수용액 45부를 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 700부를 첨가해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 200부를 첨가하고 수세해서 하층의 수층을 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P1)를 274부 얻었다. 수산기 당량은 299이고, 연화점 97℃의 수지이며, 흡수비(A<sub>3040</sub>/A<sub>1210</sub>)는 0.17이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 매스 스펙트럼을 측정 한 바, M=253, 375, 507, 629가 확인되었다. 얻어진 다가 히드록시 수지(P1)의 GPC를 도 1에, FT-IR을 도 2에 각각 나타낸다. GPC에서의 Mw는 690, Mn은 510이었다. 도 1의 a는 식(3)의 n=1체와 식(3)의 R<sup>2</sup> 부가체가 없는 n=1체의 혼합체를 나타내며, b는 식(3)의 n=0체를 나타낸다. 도 2의 c는 디시클로펜타디엔 골격의 올레핀 부위의 C-H 신축 진동으로부터 유래되는 피크를 나타내며, d는 페놀핵에 있어서의 C-O 신축 진동에 의한 흡수를 나타낸다.
- [0114] 합성예 2
- [0115] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 장치에 2,6-크실레놀 140부, 47% BF<sub>3</sub> 에테르 착체 9.3부(최초로 첨가하는 디시클로펜타디엔에 대하여 0.1배 몰)를 투입하고 교반하면서 110℃로 가온했다. 동 온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 86.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.57배 몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 110℃의 온도에서 3시간 반응한 후, 동 온도로 유지하면서 디시클로펜타디엔 90.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.60배 몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 120℃에서 2시간 반응했다. 수산화칼슘 14.6부를 첨가했다. 또한, 10%의 옥살산 수용액 45부를 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 740부를 첨가해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 200부를 첨가하고 수세해서 하층의 수층을 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P2)를 310부 얻었다. 수산기 당량은 341이고, 연화점 104℃의 수지이며, 흡수비(A<sub>3040</sub>/A<sub>1210</sub>)는 0.27이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 매스 스펙트럼을 측정한 바, M=253, 375, 507, 629가 확인되었다. GPC에서의 Mw는 830, Mn은 530이었다.
- [0116] 합성예 3
- [0117] 합성예 1과 마찬가지로의 반응 장치에 2,6-크실레놀 970부, 47% BF<sub>3</sub> 에테르 착체 14.5부를 투입하고 교반하면서 70℃로 가온했다. 동 온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 300부(2,6-크실레놀에 대하여 0.29배 몰)를 2시간으로 적하했다. 또한, 125~135℃의 온도에서 6시간 반응하고 수산화칼슘 2.3부를 첨가했다. 또한, 10%의 옥살산 수용액 4.6부를 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 1000부를 첨가해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 400부를 첨가하고 수세해서 하층의 수층을 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P3)를 540부 얻었다. 수산기 당량은 213이고, 연화점은 71℃이며, 흡수비(A<sub>3040</sub>/A<sub>1210</sub>)는 0.11이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 매스 스펙트럼을 측정한 바, M=253, 375, 507, 629가 확인되었다. GPC에서의 Mw는 670, Mn은 520이었다.
- [0118] 실시예 1
- [0119] 합성예 1과 마찬가지로인 장치에 다가 히드록시 수지(P1)를 100부, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 230부, 클로로메틸스티렌 51.1부를 투입하고, 70℃까지 승온해서 용해했다. 48% 수산화칼륨 수용액 39.5부를 1시간에 걸쳐 적하하고, 또한 75℃에서 4시간 반응을 행했다. 가스 크로마토그래피에서 잔존 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 300부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 100부의 물로 수세했다. 그 후, 용제를 감압 증류 제거하여 불휘발분이 65%의 톨루엔 용액인 비닐 수지(V1)를 203부 얻었다.

비닐 당량은 417, 전체 염소는 1150ppm이었다.

[0120] 실시예 2

[0121] 합성예 1과 마찬가지로 장치에 다가 히드록시 수지(P2)를 100.0부, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 230부, 클로로메틸스티렌 44.7부를 투입하고, 70℃까지 승온해서 용해했다. 48% 수산화칼륨 수용액 34.6부를 1시간에 걸쳐 적하하고, 또한 75℃에서 4시간 반응을 행했다. 가스 크로마토그래피에서 잔존 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 320부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 100부의 물로 수세했다. 그 후, 용제를 감압 증류 제거하여 불휘발분이 65%의 톨루엔 용액인 비닐 수지(V2)를 196부 얻었다. 비닐 당량은 462, 전체 염소는 1030ppm이었다.

[0122] 실시예 3

[0123] 합성예 1과 마찬가지로 장치에 다가 히드록시 수지(P3)를 100부, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 230부, 클로로메틸스티렌 71.7부를 투입하고, 70℃까지 승온해서 용해했다. 48% 수산화칼륨 수용액 55.4부를 1시간에 걸쳐 적하하고, 또한 75℃에서 4시간 반응을 행했다. 가스 크로마토그래피에서 잔존 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 370부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 100부의 물로 수세했다. 그 후, 용제를 감압 증류 제거하여 불휘발분이 65%의 톨루엔 용액인 비닐 수지(V3)를 234부 얻었다. 비닐 당량은 334, 전체 염소는 1230ppm이었다.

[0124] 비교예 1

[0125] 합성예 1과 마찬가지로 장치에 다가 히드록시 수지(P4)를 118.6부, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 277.1부, 클로로메틸스티렌 81.2부를 투입하고, 70℃까지 승온해서 용해했다. 48% 수산화칼륨 수용액 62.8부를 1시간에 걸쳐 적하하고, 또한 75℃에서 4시간 반응을 행했다. 가스 크로마토그래피에서 잔존 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 410부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 100부의 물로 수세했다. 그 후, 용제를 감압 증류 제거하여 불휘발분이 65%의 톨루엔 용액인 비닐 수지(HV1)를 260부 얻었다. 비닐 당량은 331, 전체 염소는 1680ppm이었다.

[0126] 비교예 2

[0127] 합성예 1과 마찬가지로 장치에 다가 히드록시 수지(P5)를 95.0부, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 222부, 클로로메틸스티렌 138.1부를 투입하고, 70℃까지 승온해서 용해했다. 48% 수산화칼륨 수용액 106.8부를 1시간에 걸쳐 적하하고, 또한 75℃에서 4시간 반응을 행했다. 가스 크로마토그래피에서 잔존 클로로메틸스티렌이 없는 것을 확인하고 용제를 감압 회수했다. 얻어진 수지를 톨루엔 500부에 용해하고, 수층의 pH가 7이 될 때까지 100부의 물로 수세했다. 그 후, 용제를 감압 증류 제거하여 불휘발분이 65%의 톨루엔 용액인 비닐 수지(HV2)를 302부 얻었다. 비닐 당량은 235, 전체 염소는 1830ppm이었다.

[0128] 실시예 4~7, 비교예 3~5

[0129] 표 1에 나타내는 배합 비율로 혼합하고, 용제에 용해해서 균일한 바니시를 얻었다. 동 바니시를 PET 필름에 도포하고, 130℃에서 5분 건조를 행하고, PET 필름으로부터 벗겨 수지 조성물을 얻었다. 수지 조성물을 경면판에 끼우고, 감압 하, 130℃에서 15분 및 210℃에서 80분, 2MPa의 압력을 가하면서 경화하여 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물의 비유전율, 유전정접, 열전도율, 및 Tg의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예3	비교예4	비교예5
V 1	100						
V 2		100					
V 3			100	50			
H V 1					100		
H V 2				50		100	
H V 3							100
P O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
A O	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
비유전율	2.75	2.73	2.77	2.81	2.86	2.90	2.61
유전정접	0.0024	0.0023	0.0028	0.0030	0.0029	0.0051	0.0026
열전도율 (W/m·K)	0.23	0.22	0.25	0.23	0.19	0.18	0.15
T g (°C)	295	288	276	281	265	289	225

[0130]

[0131]

또한, 실시예 4~6 및 비교예 3~4의 경화물을 200°C의 공기 분위기 하의 오븐 중에 1시간 방치한 후의 비유전율과 유전정접을 측정했다. 그 결과와, 방치 전후에서의 유전정접의 변화율을 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예4	실시예5	실시예6	비교예3	비교예4
비유전율	2.75	2.73	2.77	2.86	2.90
비유전율 [200°C×1Hr 후]	2.78	2.76	2.81	2.90	2.94
유전정접	0.0024	0.0023	0.0028	0.0029	0.0051
유전정접 [200°C×1Hr 후]	0.0031	0.0029	0.0036	0.0056	0.0079
유전정접 변화율(%)	23	28	22	48	35

[0132]

[0133]

실시예의 다관능 비닐 수지는 비교예와 비교해서, 유리 전이 온도, 열전도율이 높으며, 또한 저비유전율, 저유전정접이라고 하는 우수한 물성을 나타냈다.

[0134]

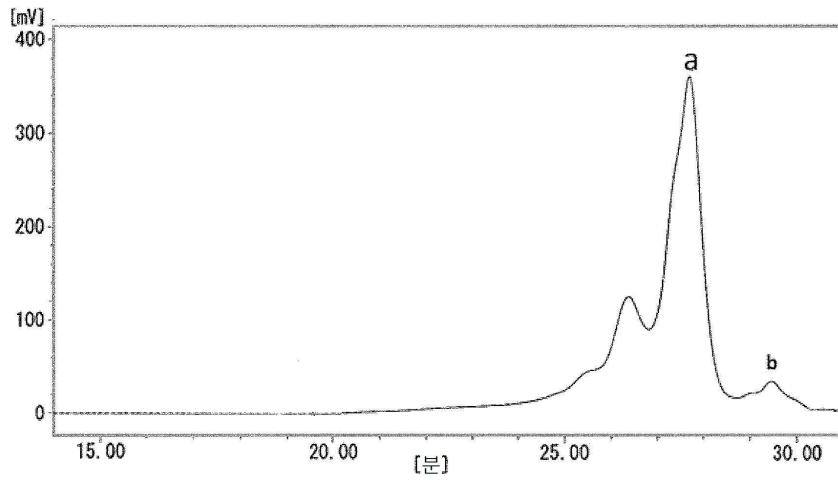
(산업상 이용가능성)

[0135]

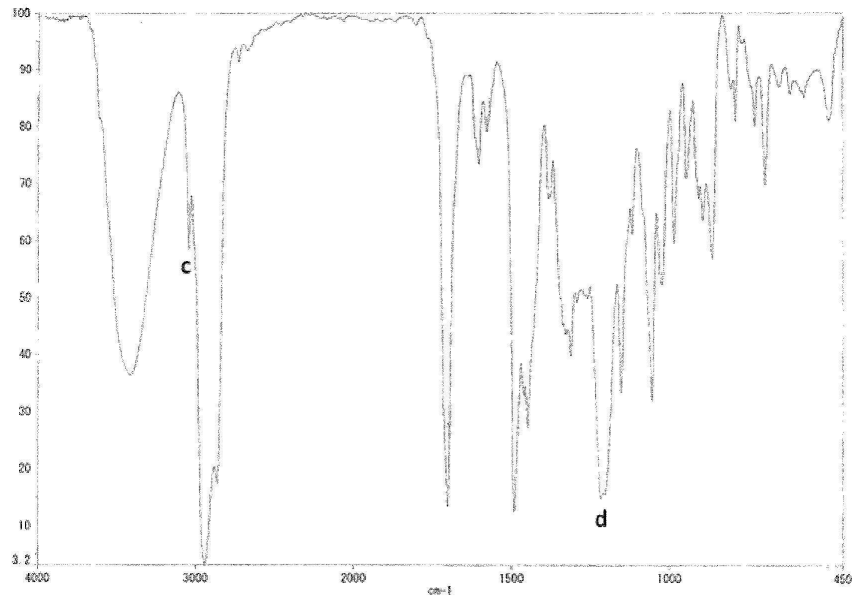
본 발명의 다관능 비닐 수지 및 조성물은 유전성, 열전도성이 우수하여, 적층, 성형, 접착 등의 각종 용도에 이용할 수 있으며, 특히 고속 통신 기기의 전자 재료로서 유용하다.

도면

도면1



도면2



도면3

