

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 4월 2일 (02.04.2015)



(10) 국제공개번호  
**WO 2015/046956 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C08G 65/48 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)  
C08L 71/12 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009034
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 26일 (26.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2013-0115552 2013년 9월 27일 (27.09.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)  
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 서현진 (SEO, Hyeon jin); 448-981 경기도 용인시 수지구 수지로 113 번길 15 (성동마을 엘지빌리지 2 차아파트) 206 동 408 호, Gyeonggi-do (KR). 김인욱 (KIM, Inwook); 135-280 서울시 강남구 영동대로 220 (대치동, 쌍용아파트) 3-812, Seoul (KR). 한가영 (HAN, Gayoung); 442-835 경기도 수원시 팔달구 권선로 747 (인계동, 동양파라곤 아파트) 201 동 1302 호, Gyeonggi-do (KR). 김한상 (KIM, Hansang); 139-845 서울시 노원구 광운로 19 가길 13 (월계동, 임오하이츠빌라) 201, Seoul (KR). 황용재 (HWANG, Yongjae); 422-715 경기도 부천시 소사구 성주로 86-4 (송내동, 현대아파트) 105-405, Gyeonggi-do (KR). 이해선 (LEE, Hyesun); 137-785 서울시 송파구 풍납동 한가람로 402 (풍납동, 현대아파트) 101-401, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
  - 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: MODIFIED POLYPHENYLENE OXIDE, AND COPPER-CLAD LAMINATE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 변성 폴리페닐렌 옥사이드 및 이를 이용하는 동박 적층판

(57) Abstract: The present invention relates to a modified polyphenylene oxide which has low dielectric properties while having excellent compatibility and processability with epoxy resin; a thermosetting resin composition which comprises the modified polyphenylene oxide, thereby exhibiting excellent processability and low dielectric properties; a prepreg having excellent processability while implementing low dielectric properties by applying the modified polyphenylene oxide; and a copper-clad laminate comprising the prepreg.

(57) 요약서: 본 발명은 에폭시 수지와 상용성 및 가공성이 우수하면서 유전적 특성이 낮은 변성 폴리페닐렌 옥사이드, 및 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하여 가공성 및 낮은 유전 특성을 발휘하는 열경화성 수지 조성물, 그리고 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 적용하여 저유전 특성을 구현하면서 가공성이 우수한 프리프레그 및 상기 프리프레그를 포함하는 동박 적층판에 대한 것이다.



WO 2015/046956 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 변성 폴리페닐렌 옥사이드 및 이를 이용하는 동박 적층판

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 에폭시 수지와의 상용성 및 가공성이 우수하면서 유전적 특성이 낮은 변성 폴리페닐렌 옥사이드, 및 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하여 가공성 및 낮은 유전 특성을 발휘하는 열경화성 수지 조성물, 그리고 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 적용하여 저유전 특성을 구현하면서 가공성이 우수한 프리프레그 및 상기 프리프레그를 포함하는 동박 적층판에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 최근 전자 기기의 고기능화 추세에 따른 고주파화에 대응하기 위해 GHz 영역에서의 유전손실이 적고, 전송 특성이 우수한 저유전 및 저손실계수의 동박적층판(CCL, copper clad laminate) 기판이 요구되고 있다. 이러한 CCL 소재의 주재료인 에폭시 수지는 고주파 신호의 전파속도 및 임피던스 제어에 불리하므로, 이를 개선하기 위한 저유전 특성의 엔지니어링 플라스틱인 폴리페닐렌 옥사이드의 적용 연구가 지속적으로 진행되고 있다.
- [3] 열가소성 수지인 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide, PPO)는 기계적 강도, 열저항성, 흡습성 및 특히 유전적 특성이 우수한 반면, 높은 분자량으로 인하여 녹는점이 높아 가공성이 떨어지고 동박 접착력, 내열성 측면에서 부족하다는 단점이 있다. 또한 CCL의 주재료인 에폭시 등의 극성 고분자와의 비상용성, 및 범용성 용매에 대한 용해성 저하로 인해 일정량 이상 적용이 불가능한 상황이다. 아울러, 에폭시와 반응할 수 있는 알코올기가 1개로 에폭시와의 열경화성에도 문제가 있다.
- [4] 따라서, 전술한 단점을 개선하기 위해서, 중량평균분자량이 34,000 내지 35,000 정도로 높은 폴리페닐렌 옥사이드와 폴리 페놀을 라디칼 개시제 존재 하에서 재분배 반응을 통하여 양 말단에 알코올기가 도입된 저분자 폴리페닐렌 옥사이드를 형성하는 기술이 제시되었다. 실제로 상용화된 재분배 폴리페닐렌 옥사이드의 대표적인 예인 Noryl (Sabic社)는 에폭시 수지와 상용성이 부족하여 제한적으로 사용되었다. 또한, 상용화된 재분배 폴리페닐렌 옥사이드는 재분배에 사용된 폴리 페놀인 Bisphenol A (4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol)의 구조적인 특성 및 양 말단에 있는 알코올기의 높은 극성으로 인해서 유전 특성을 낮추는 것에 한계가 있었다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 에폭시 수지와의 상용성 및 가공성이 우수하면서 유전적 특성이 낮은 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 제공하는 것이다.

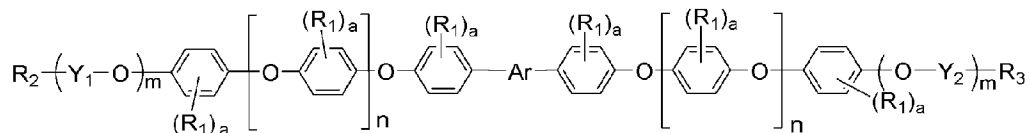
[6] 또, 본 발명의 다른 목적은 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 이용하여 제조된 필름을 제공하는 것이다.

[7] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하는 열경화성 수지 조성물, 프리프레그, 기능성 적층 시트, 및 동박 적층판을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

[8] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 제공한다.

[9] 화학식 1



[10] (상기 화학식 1에서,

[11]  $n$ 은 1 내지 10,000의 정수이고;

[12]  $a$ 는 0 내지 4의 정수이고,  $a$ 가 1 내지 4의 정수인 경우,  $R_1$ 은  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기, 및  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며;

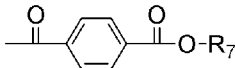
[13]  $m$ 은 0 또는 1이고;

[14]  $Y_1$  및  $Y_2$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴렌기이고, 이때  $Y_1$  및  $Y_2$ 의 아릴렌기는 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며;

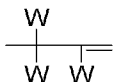
[15]  $R_2$  및  $R_3$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $-OH$ ,  $-CR_4=CH_2$ ,  $-C(=O)CR_5=CH_2$ ,  $-NH_2$ ,



,  $-C(=O)-R_6$ ,



,  $-C(=O)-O-R_8$  및



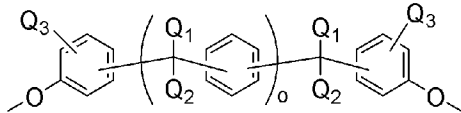
로 이루어진 군에서 선택되며,

[16]  $R_4$  내지  $R_8$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기, 및  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

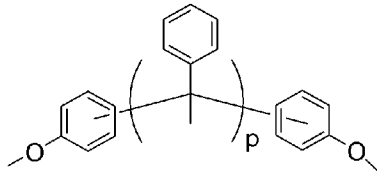
[17] 복수의  $W$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고;

[18]  $Ar$ 은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 치환체이고,

[19] 화학식 2



[20] 화학식 3



- [21]  $Q_1$  내지  $Q_3$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_1 \sim C_{12}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 다만  $o$ 가 0인 경우,  $Q_1$  및  $Q_2$ 가 모두 알킬기인 경우는 제외되고,
- [22]  $o$  및  $p$ 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수임).
- [23] 또, 본 발명은 전술한 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하는 필름을 제공한다.
- [24] 또한, 본 발명은 전술한 변성 폴리페닐렌 옥사이드; 및 가교결합성 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다.
- [25] 게다가, 본 발명은 섬유 기재; 및 상기 섬유 기재에 함침된 전술한 열경화성 수지 조성물을 포함하는 프리프레그를 제공한다.
- [26] 아울러, 본 발명은 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및 상기 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 기능성 적층 시트를 제공한다.
- [27] 그리고, 본 발명은 동박; 및 전술한 프리프레그를 포함하되, 이들이 1층 이상 적층하여 성형된 것이 특징인 동박 적층판을 제공한다.

### 발명의 효과

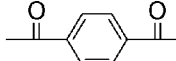
- [28] 본 발명에 따른 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 종래 변성 폴리페닐렌 옥사이드에 비해 알킬기 및 방향족고리기의 함량이 증가된 비스페놀 모이어티를 주사슬 내에 함유하면서, 양 말단에 비닐기, 에폭시기, 아민기, 에스테르기 등 극성이 낮은 치환기를 가짐으로써, 에폭시 수지와와의 상용성 및 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 유전적 특성도 낮다.

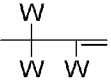
### 발명의 실시를 위한 형태

- [29] 이하, 본 발명에 대해 설명한다.
- [30] 본 발명에 따른 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 비스페놀 A [4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol]를 이용하여 제조된 종래 변성 폴리페닐렌 옥사이드[예컨대, Noryl (Sabic社)]에 비해, 알킬(alkyl) 함량과 방향족(aromatic) 함량이 높은 비스페놀 구조를 주사슬 내에 함유하면서, 양 말단에 알코올기, 비닐기, 에폭시기, 아민기, 에스테르기 등 극성이 낮은 치환기가 도입되어 있는 고분자로서, 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다. 이러한 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 종래 변성 폴리페닐렌 옥사이드에 비해 에폭시

수지와와의 상용성 및 가공성이 우수하면서, 유전적 특성이 낮다.

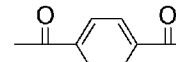
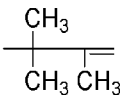
- [31] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 알킬(alkyl) 함량과 방향족(aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀(Bisphenol) 유도체에 의해서 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배하여 얻은 양 말단이 알코올기인 고분자이거나, 또는 상기 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배한 후 양 말단을 극성이 낮은 치환기(예컨대, 비닐기, 에폭시기, 아민기, 에스테르기 등)로 변형시켜 얻은 고분자로서, 주사슬 내에 상기 비스페놀 유도체로부터 유도된 비스페놀 구조를 함유하고 있고, 양 말단에 알코올기, 비닐기, 에폭시기, 아민기, 또는 에스테르기가 도입되어 있다.
- [32] 상기 비스페놀 유도체는 비스페놀 A에 비해 알킬기 및 방향족고리기의 함량이 높다. 이러한 비스페놀 유도체로부터 유도된 비스페놀 구조가 주사슬 내에 함유됨으로써, 본 발명의 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 종래 변성 폴리페닐렌 옥사이드에 비해 에폭시 수지와와의 상용성 및 가공성이 향상될 수 있다.
- [33] 또한, 상기 비스페놀 구조의 알킬(alkyl) 함량 및 방향족(aromatic) 함량이 클수록, 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 전자 분극 현상이 감소하여 유전 특성이 더 감소될 수 있다.
- [34] 게다가, 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 분자쇄의 양쪽 말단이 극성이 낮은 치환기, 즉 비닐기, 에폭시기, 아민기, 또는 에스테르기로 개질되어 있다. 따라서, 종래 변성 폴리페닐렌 옥사이드와 달리, 본 발명의 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 양 말단의 낮은 극성의 치환기로 인해 에폭시 수지와와의 상용성이 향상될 뿐만 아니라, 저유전 특성을 갖는다.
- [35]
- [36] <변성 폴리페닐렌 옥사이드 및 이의 제조방법>
- [37] 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드에서,  $n$ 은 1 내지 10,000의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 1,000의 정수이며, 더욱 바람직하게는 1 내지 100일 수 있다.
- [38] 또, 상기  $a$ 는 0 내지 4의 정수로, 상기  $a$ 가 0이면, 수소가 치환기  $R_1$ 으로 치환되지 않는 것을 의미하며, 상기  $a$ 가 1 내지 4의 정수인 경우,  $R_1$ 은  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, 및  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 및 *tert*-부틸기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [39] 또, 상기  $m$ 은 0 또는 1이고, 바람직하게는 1일 수 있다.
- [40] 또, 상기  $Y_1$  및  $Y_2$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된  $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴렌기이고, 바람직하게는 단일결합 또는 페닐렌기일 수 있다.
- [41] 이때, 상기  $Y_1$  및  $Y_2$ 의 아릴렌기는 수소,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 프로필기 및 *tert*-부틸기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

- [42] 또, 상기  $R_2$  및  $R_3$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $-OH$ ,  $-CR_4=CH_2$ ,  $-C(=O)CR_5=CH_2$ ,  $-NH_2$ , ,  $-C(=O)-R_6$ , ,  $-C(=O)-O-R_8$  및

 로 이루어진 군에서 선택되며,

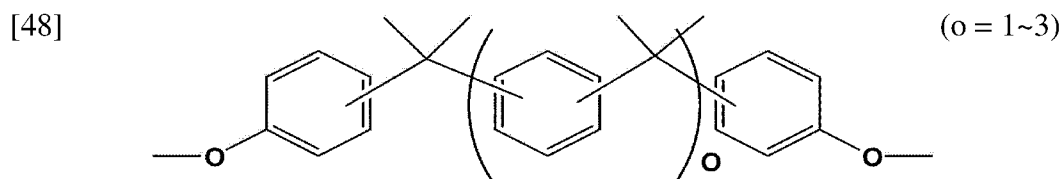
- [43] 상기  $R_4$  내지  $R_8$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기, 및  $C_1\sim C_{12}$ 의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

- [44] 복수의 W는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

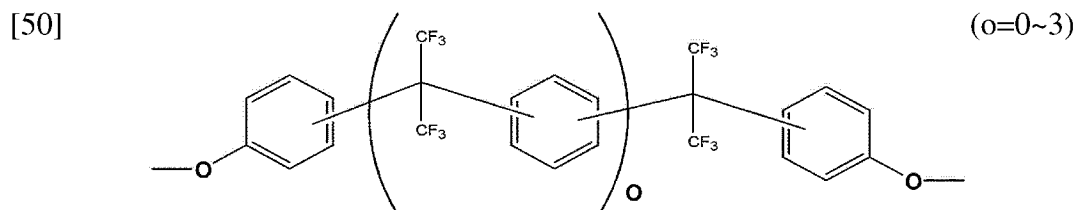
- [45] 바람직하게는 상기  $R_2$  및  $R_3$ 는  $-OH$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-C(-CH_3)=CH_2$ ,  $-C(=O)CH=CH_2$ ,  $-C(=O)-C(-CH_3)=CH_2$ ,  $-NH_2$ , ,  $-C(=O)-CH_3$ , ,  $-C(=O)-O-CH_3$ ,  $-C(=O)-O-CH_3$ , 및  로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [46] 또, 상기 Ar은 비스페놀 A(BPA)를 제외한 비스페놀 유도체로부터 유도된 치환체로서, 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 치환체이고, 바람직하게는 하기 화학식 2a 내지 화학식 2c, 및 화학식 3a 중 어느 하나로 표시되는 치환체일 수 있으며, 더 바람직하게는 하기 화학식 2aa, 화학식 2ab, 화학식 2ba 및 화학식 3aa 중 어느 하나로 표시되는 치환체일 수 있다.

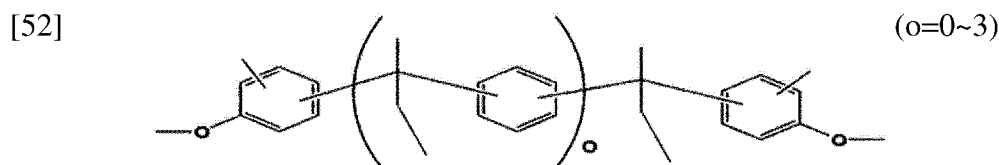
- [47] [화학식 2a]



- [49] [화학식 2b]

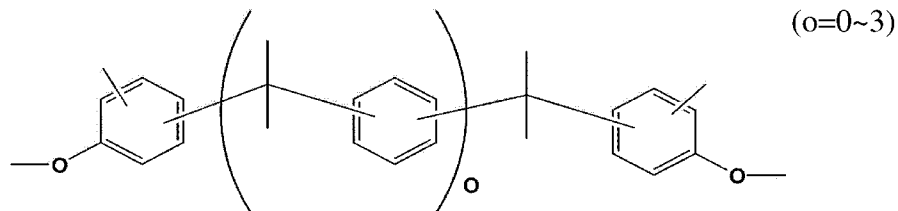


- [51] [화학식 2c]



- [53] [화학식 2d]

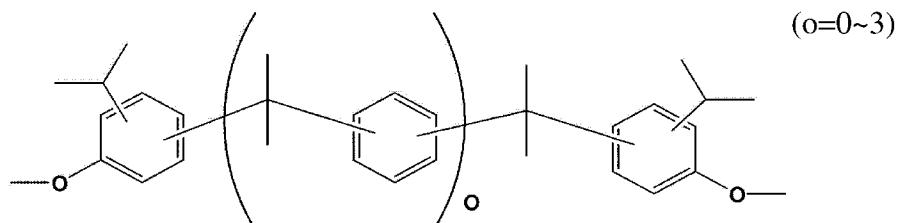
[54]



[55]

[화학식 2e]

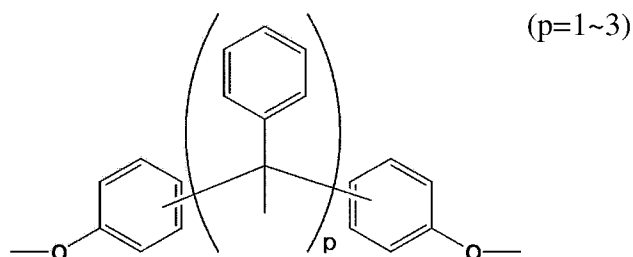
[56]



[57]

[화학식 3a]

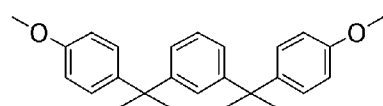
[58]



[59]

[화학식 2aa]

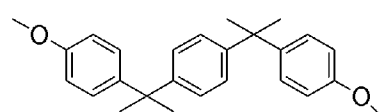
[60]



[61]

[화학식 2ab]

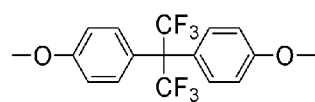
[62]



[63]

[화학식 2ba]

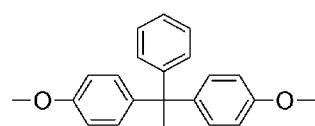
[64]



[65]

[화학식 3aa]

[66]

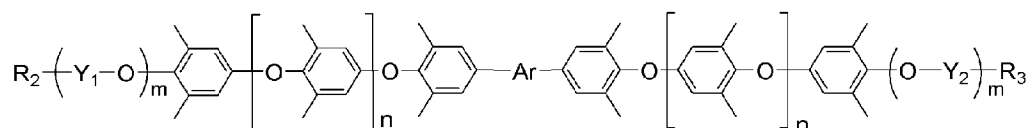


[67]

상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 예로는 하기 화학식 4로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드가 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[68]

화학식 4



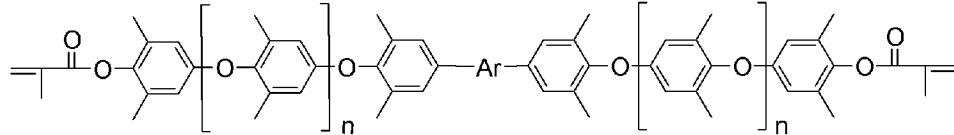
[69] 상기 화학식 4에서,

[70]  $n, m, Ar, Y_1, Y_2, R_2$ , 및  $R_3$ 는 각각 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

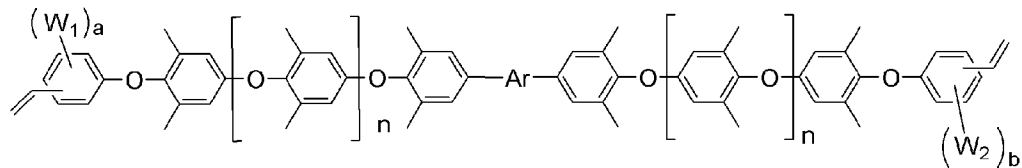
[71]

[72] 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 구체적인 예로는 하기 화학식 5로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드 내지 화학식 13으로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

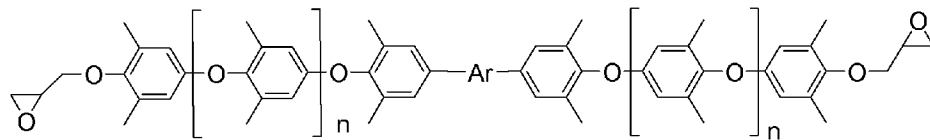
[73] 화학식 5



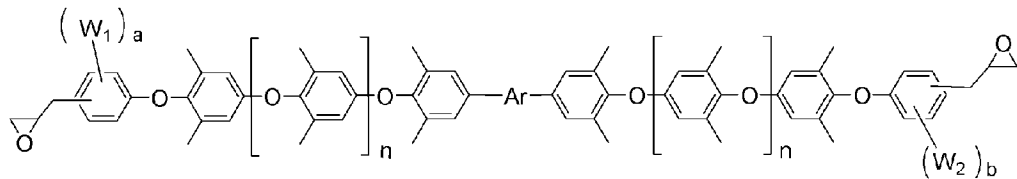
[74] 화학식 6



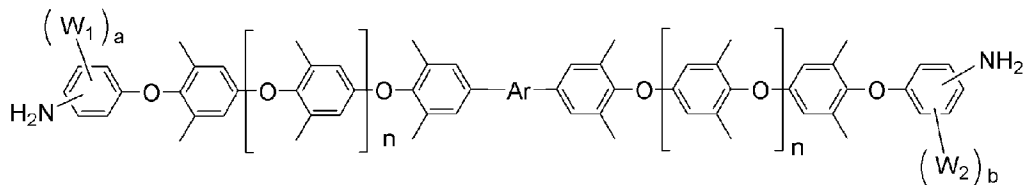
[75] 화학식 7



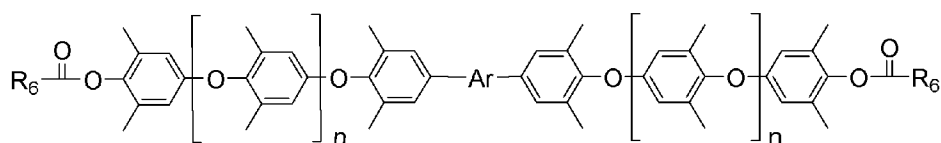
[76] 화학식 8



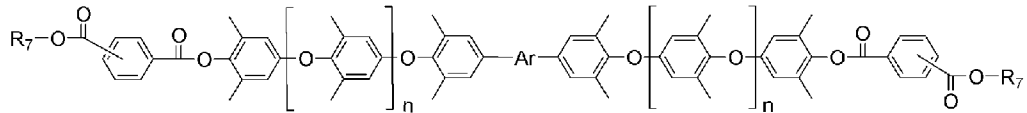
[77] 화학식 9



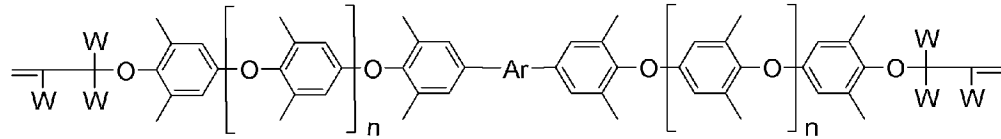
[78] 화학식 10



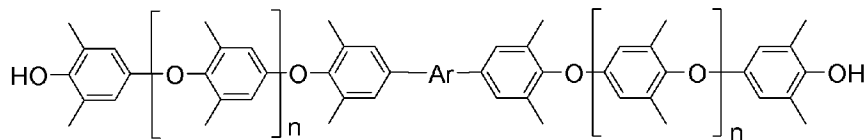
[79] 화학식 11



[80] 화학식 12



[81] 화학식 13



[82] 상기 화학식 5 내지 13에서,

[83]  $n$ ,  $Ar$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $W$ 은 각각 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

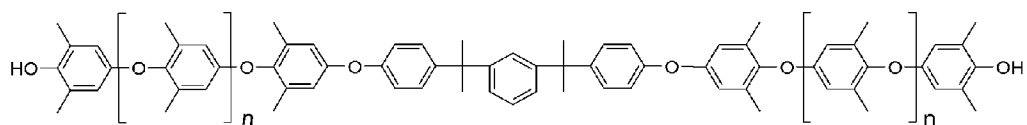
[84]  $W_1$  및  $W_2$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 수소, 메틸기, 프로필기, 및 *tert*-부틸기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고,

[85]  $a$  및  $b$ 는 각각 0 또는 1이다.

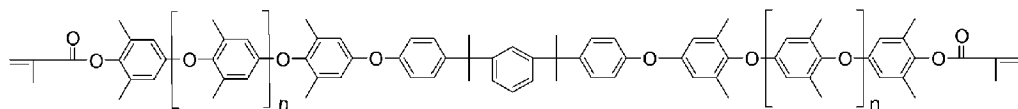
[86]

[87] 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 대표적인 예로는 다음과 같은 화합물 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

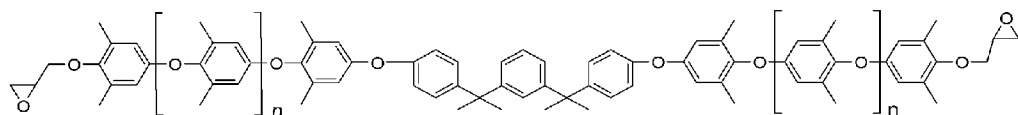
[88]



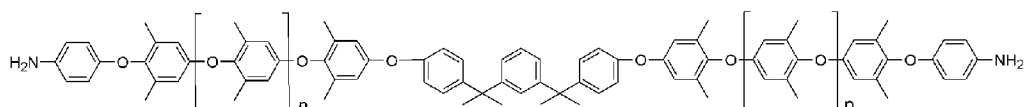
[89]



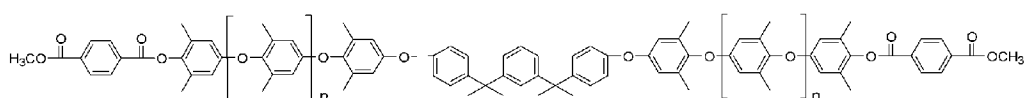
[90]



[91]

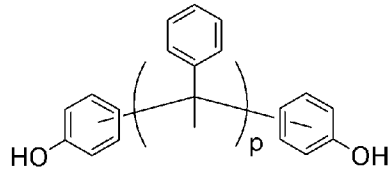


[92]



[93]

- [94] 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 중량평균분자량(Mw)은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 5,000 ~ 100,000 범위, 바람직하게는 3,000 ~ 60,000일 수 있다.
- [95] 본 발명은 전술한 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 제조하는 방법을 제공한다.
- [96] 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 알킬(alkyl) 함량과 방향족(aromatic) 함량이 높은 특정 비스페놀(Bisphenol) 유도체를 이용하여 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배 반응시켜 제조될 수 있다.
- [97] 일례로, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 제조방법은 비스페놀 A(BPA)를 제외한 특정 비스페놀 유도체를 이용하여 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배 반응시켜 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [98] 또는, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 알킬(alkyl) 함량과 방향족(aromatic) 함량이 높은 특정 비스페놀(Bisphenol) 유도체를 이용하여 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배 반응시킨 후, 양쪽 말단에 위치하는 알코올기를 극성이 낮은 치환기(예컨대, 비닐기, 에폭시기, 아민기, 에스테르기 등)로 개질시켜 제조될 수 있다.
- [99] 일례로, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 제조방법은 비스페놀 A(BPA)를 제외한 특정 비스페놀 유도체를 이용하여 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배 반응시켜 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 형성하는 단계; 및 상기 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 말단기를 비닐기, 에폭시기, 아민기 또는 에스테르기로 개질시키는 단계를 포함하는데, 이에 한정되지 않는다.
- [100] 먼저, 알킬 함량 및 방향족 함량이 높은 특정 비스페놀 유도체(단, 비스페놀 A(BPA) 제외됨)를 이용하여 폴리페닐렌 옥사이드를 재분배 반응시켜 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 형성한다(이하, 'S100 단계'라 함). 상기 S100 단계를 통해 고분자량의 폴리페닐렌 옥사이드가 재분배되어 양 말단에 알코올기를 갖는 저분자량의 폴리페닐렌 옥사이드로 개질될 수 있다.
- [101] 본 발명에서 사용 가능한 비스페놀 유도체는 양 말단에 알코올기(-OH)를 함유하되, 비스페놀 A(BPA)보다 분자 내 알킬 함량 및 방향족 함량이 높은 비스페놀 유도체라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 하기 화학식 14으로 표시되는 비스페놀 유도체, 화학식 15로 표시되는 비스페놀 유도체 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [102] 화학식 14
- 
- [103] 화학식 15



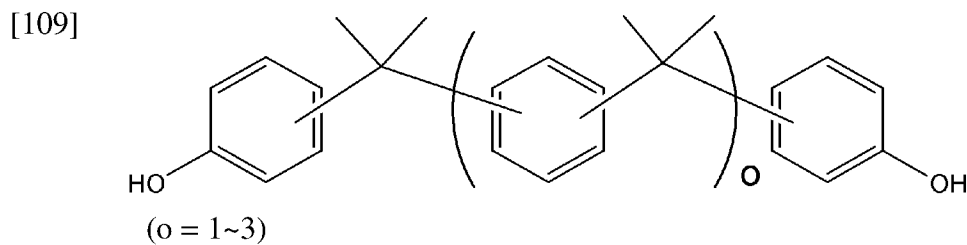
[104] 상기 화학식 14 및 15에서,

[105]  $Q_1$  내지  $Q_3$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_1 \sim C_{12}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 다만  $o$ 가 0인 경우,  $Q_1$  및  $Q_2$ 가 모두 알킬기인 경우는 제외되고,

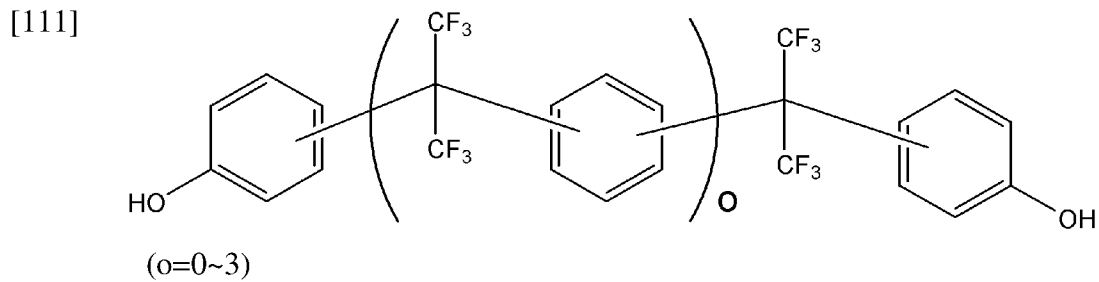
[106]  $o$  및  $p$ 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

[107] 상기 화학식 14 또는 15로 표시되는 비스페놀 유도체의 예로는 하기 화학식 14a의 비스페놀 유도체 내지 화학식 14e의 비스페놀 유도체, 및 화학식 15a의 비스페놀 유도체 등이 있고, 더 구체적인 예로는 하기 화학식 14aa의 비스페놀 유도체, 화학식 14ab의 비스페놀 유도체, 화학식 14ba의 비스페놀 유도체, 화학식 15aa의 비스페놀 유도체 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

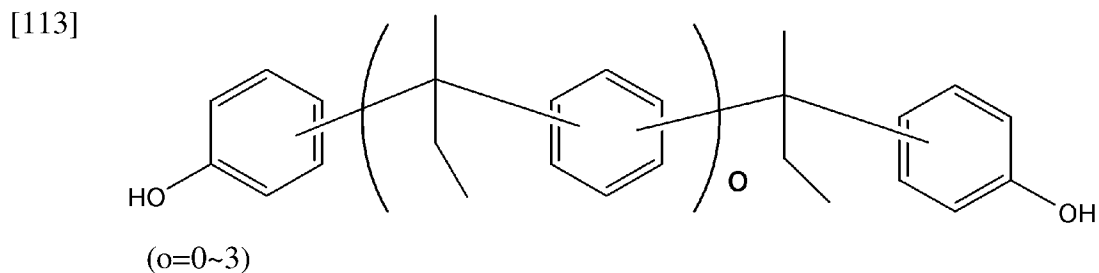
[108] [화학식 14a]



[110] [화학식 14b]



[112] [화학식 14c]



[114] [화학식 14d]

Oc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(cc2)C(C)(C)c3ccc(O)cc3

[화학식 14e]

CC(C)c1ccc(O)cc1C(C)(C)C2=CC=CC=C2C(C)(C)C3=CC=CC=C3C(C)(C)C4=CC=CC=C4C(C)(C)C5=CC(=CC=C5)O

[화학식 15a]

Chemical structure of a poly(phenylene ether) repeat unit. The structure shows a central carbon atom bonded to four phenyl rings. The top and bottom rings are part of a polymer chain, indicated by a vertical line and a subscript 'p' in parentheses. The left and right rings are 4-hydroxyphenyl groups, with 'HO' and 'OH' labels respectively.

[화학식 14aa]

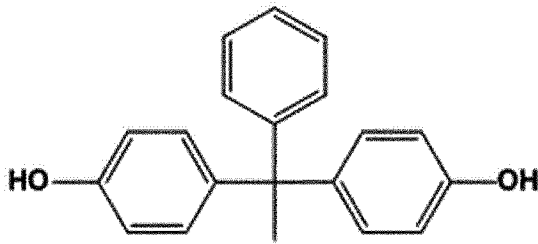
[화학식 14ab]

[화학식 14ba]

Oc1ccc(cc1)C(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)c2ccc(O)cc2

[126] [화학식 15aa]

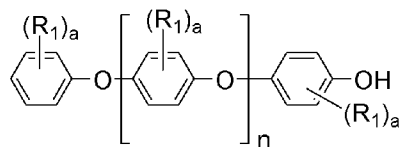
[127]



[128] 상기와 같은 비스페놀 유도체의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 사용되는 폴리페닐렌 옥사이드의 중량평균분자량이나 재분배시킨 폴리페닐렌 옥사이드의 Target 분자량에 따라 조절하는 것이 바람직하며, 예컨대 폴리페닐렌 옥사이드의 100 중량부를 기준으로 약 10 내지 50 중량부일 수 있다.

[129] 본 발명에서 사용 가능한 폴리페닐렌 옥사이드는 당 업계에 알려진 폴리페닐렌 옥사이드라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 하기 화학식 16으로 표시되는 폴리페닐렌 옥사이드 동일 수 있고, 구체적인 예로는 하기 화학식 16a로 표시되는 폴리페닐렌 옥사이드 등이 있으며, 더 구체적인 예로는 Sabic社의 Noryl, SA-120 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[130] 화학식 16



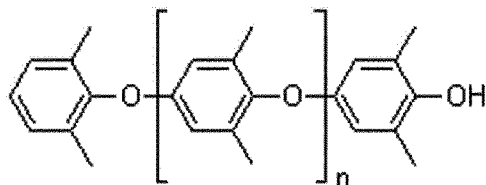
[131] 상기 화학식 16에서,

[132] a는 0 내지 4의 정수이고, a가 1 내지 4의 정수인 경우, R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>의 알킬기 및 C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 tert-부틸기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며,

[133] n은 1 ~ 3,000의 정수이다.

[134] [화학식 16a]

[135]



[136] 상기 화학식 16a에서,

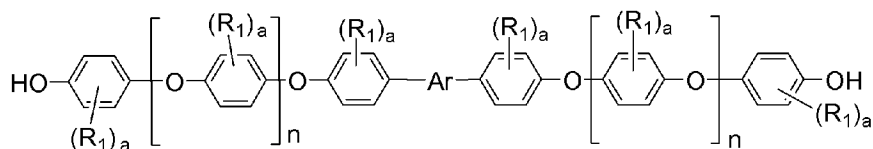
[137] n은 1 ~ 3,000의 정수이다.

[138] 상기 폴리페닐렌 옥사이드의 중량평균분자량(Mw)은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 2,000 ~ 350,000일 수 있다.

[139] 상기 폴리페닐렌 옥사이드의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 반응 혼합물(폴리페닐렌 옥사이드, 비스페놀 유도체, 라디칼 개시제 및 용매 포함) 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 75 중량부, 바람직하게는 10 내지 40 중량부일 수

있다.

- [140] 상기 S100 단계의 재분배 반응은 라디칼 개시제 및/또는 용매의 존재하에서 이루어질 수 있다. 상기 라디칼 개시제를 이용할 경우, 상기 폴리페닐렌 옥사이드와 비스페놀 유도체 간의 재분배 반응이 개시됨과 동시에 촉진되어 반응 속도를 향상시킬 수 있다.
- [141] 본 발명에서 사용 가능한 라디칼 개시제로는 당 업계에 알려진 라디칼 개시제라면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 벤조일 퍼옥시드 등과 같은 과산화물; 3,3',5,5'-테트라메틸-1,4-디페노퀴논 등과 같은 퀴논 화합물; 전이 금속 및 아민을 함유하는 착체 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [142] 이러한 라디칼 개시제의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 반응물의 함량, 재분배 반응 속도 등을 고려하여 조절하는 것이 적절하며, 예컨대 폴리페닐렌 옥사이드 100 중량부를 기준으로 0 내지 10 중량부일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [143] 또, 본 발명에서 사용 가능한 용매는 당 업계에서 통상적으로 사용하고 있는 용매이면 특별히 제한하지 않는다. 상기 용매의 비제한적인 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 펜탄올, 헥산올 등의 알코올계 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매 등이 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 바람직하게는 톨루엔, 또는 톨루엔과 메탄올의 혼합 등일 수 있다. 일례에 따르면, 톨루엔과 메탄올을 혼합하여 사용할 경우, 톨루엔과 메탄올의 혼합 비율은 톨루엔 : 메탄올 = 1 : 0.01 ~ 1 : 0.5 부피 비율일 수 있다.
- [144] 상기 재분배 반응의 온도는 특별히 한정되지 않으나, 약 20 내지 150 °C, 바람직하게는 60 내지 80 °C일 경우, 반응속도가 향상될 수 있다.
- [145] 일례에 따르면, 전술한 반응물, 라디칼 개시제 및 용매를 이용하여 S100 단계를 수행하면, 양 말단이 알코올기인 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드, 즉 하기 화학식 17로 표시되는 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 얻을 수 있다.
- [146] 화학식 17



- [147] 상기 화학식 17에서,
- [148] a, R<sub>1</sub>, Ar, n은 각각 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
- [149] 상기 화학식 17로 표시되는 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 중량평균분자량은 사용된 폴리페닐렌 옥사이드의 중량평균분자량 등에 따라 달라지며, 예를 들어 2,000 내지 20,000 범위일 수 있다.
- [150] 이후, 상기 S100 단계에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 양

말단기를 비닐기, 에폭시기, 아민기 또는 에스테르기로 개질시킨다(이하, 'S200 단계'). 상기 S200 단계를 통해 상기 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 양 말단에 위치하는 알코올기 대신에 극성이 낮은 치환기, 예컨대 비닐기, 에폭시기, 아민기 또는 에스테르기가 도입됨으로써, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 얻을 수 있다.

- [151] 상기 S200 단계는 당 업계에서 알코올기 대신 비닐기, 에폭시기, 아민기 또는 에스테르기를 도입하는 다양한 반응을 통해 행해질 수 있다.
- [152] 일례에 따르면, 상기 S200 단계는 상기 S100 단계에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 방향족 탄화수소 용매에서 염기성 촉매의 존재하에 산무수물과 반응시켜 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 양 말단기를 비닐기로 개질시키는 단계를 포함한다.
- [153] 상기 방향족 탄화수소 용매의 예로는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 자일렌 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [154] 상기 염기성 촉매의 예로는 디메틸아미노피리딘, 트리페닐포스핀, 트리페닐안티몬 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [155] 이러한 염기성 촉매의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드 100 중량부)를 기준으로 1 ~ 20 중량부일 수 있다.
- [156] 상기 산무수물의 예로는 메타크릴산 무수물(methacrylic anhydride), 아크릴산 무수물 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [157] 이러한 산무수물(a)과 상기 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(b)의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으나, 산무수물의 종류 등을 고려하여 조절하는 것이 바람직하며, 예를 들어  $a : b = 10 : 40 : 100$  중량 비율일 수 있다.
- [158] 다른 일례에 따르면, 상기 S200 단계는 상기 S100 단계에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드 및 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)을 가열하여 용해시킨 다음 알칼리금속수산화물의 존재하에서 반응시켜 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 양 말단기를 에폭시기로 개질시키는 단계를 포함한다.
- [159] 상기 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(a) 및 에피클로로하이드린(b)의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어  $a : b = 100 : 10 \sim 40$  중량 비율일 수 있다.
- [160] 상기 알칼리금속수산화물의 비제한적인 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등이 있다.
- [161] 이러한 알칼리금속수산화물의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드 100 중량부를 기준으로 1 ~ 10 중량부일 수 있다.
- [162] 또 다른 일례에 따르면, 상기 S200 단계는 상기 S100 단계에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 디메틸포름아마이드 용액에서 탄산칼륨의 존재하에 1,3-디나이트로벤젠과 반응시켜 제1 반응물을 형성하는 단계; 상기 제1 반응물을 메탄올로 침전시키는 단계; 및 2-메톡시에탄올에서

상기 침전물을 수소 분위기하에서 Pt/C 및 트리에틸아민과 반응시키는 단계를 포함하며, 이러한 단계들을 통해 상기 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 양 말단기를 아민기로 개질시킬 수 있다.

- [163] 또 다른 일례에 따르면, 상기 S100 단계에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 메틸 4-클로로카보닐벤조에이트와 함께 가열하여 용해시켜 반응 용액을 형성하는 단계; 및 상기 반응 용액에 트리에틸아민을 첨가하여 반응시켜 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 양 말단기를 에스테르기로 개질시키는 단계를 포함할 수 있다.

[164]

[165] <변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름>

- [166] 한편, 본 발명은 전술한 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하는 필름을 제공한다.

- [167] 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 유전 특성이 낮기 때문에, 상기 필름은 동박 적층판의 절연층 등으로 이용될 수 있다.

- [168] 또, 상기 필름은 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드 이외, 에폭시 수지를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드가 에폭시 수지와의 상용성이 우수하기 때문에, 다양한 용도로 사용될 수 있다.

[169]

[170] <열경화성 수지 조성물>

- [171] 한편, 본 발명은 전술한 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드; 및 가교결합성 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

- [172] 필요에 따라, 상기 열경화성 수지 조성물은 시아네이트 수지, 에폭시 수지, 난연제, 무기 필러, 경화촉진제, 라디칼 개시제, 용매 등을 더 포함할 수 있다.

- [173] 상기 가교결합성(cross-linking) 경화제는 상기 화학식 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 3차원적으로 가교결합시켜 망상구조를 형성하기 위해 사용되는 것이다. 레진 조성물의 유동성을 증가시키기 위해 저분자량으로 개질된 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 사용하더라도, 가교결합성 경화제 사용으로 인해 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 내열성 개선에 기여하게 된다. 또한, 수지 조성물의 유동성을 증가시키며 다른 기재(예, 구리 호일)와의 박리 강도를 향상시키는 효과를 갖는다.

- [174] 본 발명에서 사용 가능한 가교결합성 경화제는 말단이 알코올기, 비닐기, 에폭시기, 아민기 또는 에스테르기인 변성 폴리페닐렌 옥사이드와 우수한 혼화성을 갖는 것이 바람직하다. 비제한적인 예로는 비닐벤질옥사이드 화합물 계열의 디비닐벤젠(Divinylbenzene), 디비닐나프탈렌, 디비닐디페닐, 스티렌모노머, 페놀 및 알릴클로라이드의 반응으로 제조된 알릴옥사이드 화합물; 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC), 트리알리시아누레이트 (TAC), 1,2,4-트리바이닐 사이클로헥산, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등의 디엔계열, 다이-4-바이닐벤질 옥사이드 등이 있다. 이때 전술한 경화제를 단독 사용하거나

또는 2종 이상 혼용할 수도 있다. 이들은 융합성(compatibility)이 뛰어날 뿐만 아니라, 성형성이 우수하고 작은 유전 상수값과 뛰어난 내열성 및 신뢰성을 갖도록 해 주기 때문에 바람직하다.

[175] 본 발명에서는 전술한 가교결합성 경화제의 적절한 혼용 및 최적화된 함량 조절을 통해 저유전 특성뿐만 아니라 다양한 물성과 가공성을 극대화할 수 있다.

[176] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서, 상기 가교결합성 경화제의 함량은 변성 폴리페닐렌옥사이드 수지 100 중량부 기준으로 하여, 5 내지 50 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 40 중량부 범위일 수 있다. 상기 가교결합성 경화제의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.

[177] 또, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 난연제를 더 포함할 수 있다.

[178] 상기 난연제는 당업계에 알려진 통상적인 난연제를 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 브롬이나 염소를 함유하는 할로젠 난연제, 트리페닐포스페이트, 트리케실포스페이트, 트리스디크로로프로필로스페이트, 포스파젠 등의 인계 난연제, 삼산화안티몬 등의 안티몬계 난연제, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 무기물의 난연제 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 변성 폴리페닐렌옥사이드와 반응성이 없으며 내열 특성 및 유전 특성에 저하를 주지 않는 첨가형 브롬 난연제가 적합하다.

[179] 본 발명에서 브롬화 난연제는 브로모프탈리미드(Bromophthalimide), 브로모페닐(Bromophenyl) 첨가형 브롬 난연제나 혹은 Allyl terminated 되어진 형태의 테트라브로모비스페놀 A (Tetrabromo bisphenol A) Allyl ether, 디바이닐페놀 (Divinylphenol) 형태의 난연성 경화제를 사용하여 경화제의 특성과 난연 특성을 동시에 얻을 수 있다. 또한 브롬화 유기화합물도 사용할 수 있는데, 이의 구체예로는, 디카브로모디페닐(decabromodiphenyl) 에탄(ethane), 4,4-디브로모비페닐, 에틸렌 비스테트라브로모프탈리미드(ethylenbistetrabromophthalimide) 등이 있다.

[180] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서, 상기 난연제의 함량은 변성 폴리페닐렌옥사이드 수지 100 중량부 기준으로 하여, 5 내지 50 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 40 중량부 범위일 수 있다. 상기 난연제가 상기 범위로 포함되면 난연 94V-0 수준의 화염 저항성을 충분히 가질 수 있으며, 우수한 열저항성과 전기적 특성을 나타낼 수 있다. 상기 난연제는 브롬화 유기화합물인 것이 바람직하다.

[181] 또, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 라미네이트에 사용되는 당 업계에 알려진 통상적인 무기 필러를 더 포함할 수 있다.

[182] 상기 무기 필러는 수지층과 다른 층간의 열팽창계수(CTE) 차이를 감소시켜 최종 제품의 휨 특성, 저팽창화, 기계적 강도(toughness), 저응력화를 효과적으로 향상시킬 수 있다.

- [183] 본 발명에서 사용 가능한 무기 필러의 비제한적인 예로는, 천연 실리카(natural silica), 용융 실리카(Fused silica), 비결정질 실리카(amorphous silica), 결정 실리카(crystalline silica) 등과 같은 실리카류; 보에마이트(boehmite), 알루미나, 탈크(Talc), 구형 유리, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 마그네시아, 클레이, 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무스, 산화티탄, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 질화붕소, 질화규소, 활석(talc), 운모(mica) 등이 포함된다. 이러한 무기 필러는 단독 또는 2개 이상으로 혼용하여 사용될 수 있다. 이러한 무기 필러 중에서, 낮은 열팽창계수를 나타내는 용융 실리카가 가장 바람직하다.
- [184] 본 발명에서 무기 필러의 크기는 특별히 제한되지 않으나, 평균 입경이 0.5~5  $\mu\text{m}$  범위가 분산성에서 유리하다. 또한, 상기 무기 필러의 함량은 특별한 제한이 없으며, 전술한 함특성, 기계적 물성 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있다. 일례로, 변성 폴리페닐렌옥사이드 수지 100 중량부를 기준으로 하여, 5 내지 90 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 80 중량부 범위일 수 있다. 상기 무기 필러의 함량이 과도하게 되면 성형성에 불리할 수 있다.
- [185] 또, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, 가교 결합성 경화제의 유리한 효과를 강화하기 위해 반응 개시제를 더 포함할 수 있다.
- [186] 이러한 반응 개시제는 변성 폴리페닐렌 옥사이드와 가교결합성 경화제의 경화를 더 가속시킬 수 있으며, 레진의 내열성 등의 특성을 증가시킬 수 있다.
- [187] 사용 가능한 반응개시제의 비제한적인 예로는  $\alpha, \alpha'$ -비스(*t*-부틸퍼옥시-*m*-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)-3-헥신(hexyne), 벤조일퍼옥사이드, 3,3',5,5'-테트라메틸-1,4-디페녹시퀴논, 클로라닐, 2,4,6-트리-*t*-부틸페녹실, *t*-부틸퍼옥시이소프로필 모노카르보네이트, 아조비시스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile) 등이 있다. 추가로 금속 카르복실레이트 염을 더 사용할 수도 있다. 상기 반응 개시제는 변성 폴리페닐렌옥사이드 100 중량부에 대해 2~5 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [188] 또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 경화촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 경화촉진제는 철, 구리, 아연, 코발트, 납, 니켈, 망간 및 주석으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 유기 금속 염 또는 유기 금속 착물을 사용할 수 있다.
- [189] 상기 유기 금속 염 또는 유기 금속 착물의 예로는 철 나프테네이트(napthenates), 구리 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 니켈 나프테네이트, 망간 나프테네이트, 주석 나프테네이트, 아연 옥타노에이트(octanoate), 주석 옥타노에이트, 철 옥타노에이트, 구리 옥타노에이트, 아연 2-에틸헥사네이트, 납 아세틸아세토네이트, 코발트 아세틸아세토네이트, 또는 디부틸주석 말레이트 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기

경화 촉진제는 변성 폴리페닐렌옥사이드 10~60 중량부에 대해 0.01~1 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[190] 또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 당 업계에 알려진 통상적인 러버(rubber)를 추가로 포함할 수 있다.

[191] 전술한 성분 이외에, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 한, 필요에 따라 당 업계에 일반적으로 알려진 난연제나, 상기에서 기재되지 않은 다른 열경화성 수지나 열가소성 수지 및 이들의 올리고머와 같은 다양한 고분자, 고체상 고무 입자 또는 자외선 흡수제, 항산화제, 중합개시제, 염료, 안료, 분산제, 증점제, 레벨링제 등과 같은 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다. 일례로, 실리콘계 파우더, 나일론 파우더, 불소수지 파우더 등의 유기충전제, 오르벤, 벤톤 등의 증점제; 실리콘계, 불소수지계 등의 고분자계 소포제 또는 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란계 커플링제 등의 밀착성 부여제; 프탈로시아닌, 카본 블랙 등이 착색제 등을 들 수 있다.

[192] 상기 열 경화성 수지 조성물에는 경화 후의 수지 조성물에 적당한 가요성을 부여하는 것 등을 목적으로 하여, 열가소성 수지를 배합할 수 있다. 이러한 열가소성 수지의 예를 들면, 시아네이트 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리옥사이드설폰, 폴리설폰 등을 들 수 있다. 이들의 열가소성 수지는 어느 1종만을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[193] 상기 수지 첨가제로는, 실리콘 파우더, 나일론 파우더, 불소 파우더 등의 유기 충전제; 올벤, 벤톤 등의 증점제; 실리콘계, 불소계, 고분자계의 소포제 또는 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란 커플링제, 에폭시실란, 아미노실란, 알킬실란, 머캡토실란 등의 밀착성 부여제; 프탈로시아닌·블루, 프탈로시아닌·그린, 아이오딘·그린, 디스아조 옐로우, 카본 블랙 등의 착색제; 고급 지방산, 고급 지방산 금속염, 에스테르계 왁스 등의 이형제; 변성 실리콘 오일, 실리콘 파우더, 실리콘 레진 등의 응력 완화제 등이 있다. 또한, 전자 기기(특히, 인쇄 배선 기판)의 생산에 사용되는 열경화성 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 첨가제들을 포함할 수 있다.

[194] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 열경화성 수지 조성물은 (a) 상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드 수지; 상기 변성 폴리페닐렌 옥사이드 수지 100 중량부를 기준으로 (b) 가교결합성 경화제 5~50 중량부 (c) 난연제 5~50 중량부; 및 (d) 무기필러 5~90 중량부 범위로 포함하여 구성될 수 있다. 이때, 상기 구성성분의 기준은 조성물 전체 중량일 수 있으며, 또는 유기용제가 포함된 바니쉬 전체 중량일 수도 있다.

[195] 상기 유기용제는 당 업계에 알려진 통상적인 유기용제를 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 아세톤, 사이클로헥사논, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란 등 등 다양한 유기 용제를 임의로 혼용 사용할 수 있다.

여기서, 유기용제의 함량은 전술한 조성물의 조성비를 이용하여 바니쉬 전체 100 중량부를 만족시키는 잔량의 범위일 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.

[196]

[197] <프리프레그>

[198] 본 발명에 따른 프리프레그는, 섬유 기재 및 상기 섬유 기재에 함침된 전술한 열경화성 수지 조성물을 포함한다. 여기서, 상기 열경화성 수지 조성물은 용매에 용해되거나 분산된 형태의 수지 바니쉬일 수도 있다.

[199] 상기 섬유 기재는 임의로 절곡 가능한, 가요성을 갖는 당 업계의 통상적인 무기물 섬유기재, 유기물 섬유기재, 또는 이들의 혼합 형태 등을 사용할 수 있다. 사용하는 용도 또는 성능을 기준으로, 전술한 섬유기재를 선택하면 된다.

[200] 본 발명에서 사용 기재의 예로는 E-glass, D-glass, S-glass, NE-glass, T-glass 및 Q-glass 등의 무기물 섬유, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 유기물의 섬유 및 혼합물등이 있으며, 사용하는 용도 또는 성능을 기준으로 선택하면 된다.

[201] 사용 가능한 섬유 기재의 비제한적인 예를 들면, E-glass, D-glass, S-glass, NE-glass, T-glass, Q-glass 등과 같은 유리 섬유 (무기물 섬유); 유리 페이퍼, 유리 섬유 부직포 (glass web), 유리 직물(glass cloth), 아라미드 섬유, 아라미드 페이퍼(aramid paper), 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 불소 수지 등과 같은 유기 섬유; 탄소 섬유, 종이, 무기 섬유 또는 이들의 1종 이상의 혼합 형태 등이 있다. 상기 섬유 기재의 형태는 전술한 섬유 등으로 이루어진 직포나 부직포; 로빙(roving), 초프트 스트랜드 매트(choPPOd strand mat), 서페이싱 매트(surfacing mat), 금속 섬유, 카본 섬유, 광물 섬유 등으로 이루어진 직포, 부직포, 매트류 등을 들 수 있다. 이들 기재는 단독 또는 2종 이상 혼용할 수 있다. 강화된 섬유기재를 혼용하는 경우 프리프레그의 강성, 치수 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 섬유 기재의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 약 0.01 mm 내지 0.3 mm 범위일 수 있다.

[202] 상기 수지 조성물은 프리프레그 형성에 사용되는 것으로서, 전술한 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용할 수 있다.

[203] 일반적으로 프리프레그는, 섬유 기재에 열경화성 수지 조성물을 코팅 또는 함침시킨 후, 가열에 의해 B-stage(반경화 상태)까지 경화시켜 얻은 시트 형상의 재료를 지칭한다. 전술한 방법 이외에, 본 발명의 프리프레그는 당 업계에 알려진 공지의 핫멜트법, 솔벤트법 등에 의해 제조될 수 있다.

[204] 솔벤트법은 프리프레그 형성용 열경화성 수지 조성물을 유기 용매에 용해시켜 형성된 수지 조성물 바니쉬에 섬유 기재를 함침시킨 후 건조하는 방법이다. 이러한 솔벤트법을 채용하는 경우 일반적으로 수지 바니쉬를 이용한다. 상기 수지 조성물을 섬유 기재에 함침시키는 방법의 일례를 들면, 기재를 수지 바니쉬에 침지하는 방법, 수지 바니쉬를 각종 코터에 의해 기재에 도포하는 방법, 수지 바니쉬를 스프레이에 의해 기재에 분사하는 방법 등을 들 수 있다.

이때, 섬유 기재를 수지 바니시에 침지하는 경우 섬유 기재에 대한 수지 조성물의 함침성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.

- [205] 상기 수지 조성물 바니쉬를 조제하는 경우 유기 용제의 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸옥사이드아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 아세트산 에스테르류, 셀로솔브, 부틸카비톨 등의 카비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 유기 용제는 1종을 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.
- [206] 또한 핫멜트법은 수지 조성물을 유기 용매에 용해하지 않고, 수지 조성물과 박리성이 우수한 이형지에 코팅한 후 이를 시트상 섬유 기재에 라미네이트하거나, 또는 다이 코터에 의해 직접 도공하는 방법일 수 있다. 또한, 지지체 위에 적층된 열 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착 필름을 시트상 보강 기재의 양면으로부터 가열, 가압 조건 하에서 연속적으로 열라미네이트함으로써 제조될 수도 있다.
- [207] 본 발명의 수지 조성물은, 섬유로 이루어지는 시트상 섬유 기재나 글라스 기재에 당해 수지 조성물을 코팅 또는 함침시키고, 가열에 의해 반경화시킴으로써 프리프레그로 제조될 수 있다. 바람직하게는 인쇄회로기판용 프리프레그이다. 이때 상기 수지 조성물은 수지 바니쉬로 조제된 것일 수 있다.
- [208] 본 발명의 프리프레그는 상기 기재에 코팅 또는 함침한 후, 추가적으로 건조 과정을 거쳐 형성될 수 있고, 이때 상기 건조는 20 내지 200°C에서 이루어질 수 있다. 일례로, 본 발명의 프리프레그는 상기 열경화성 수지 조성물 바니쉬에 기재를 함침시키고 70~170°C, 1~10 분 동안 가열 건조함으로써, 반경화 (B-Stage) 상태의 프리프레그를 제조할 수 있다.
- [209]
- [210] <기능성 적층 시트>
- [211] 본 발명은 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및 상기 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 기능성 적층 시트를 제공한다.
- [212] 일례로, 금속박; 및 상기 금속박의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 수지 부착 동박이 있다.
- [213] 상기 금속박은 당업계에 알려진 통상의 금속 또는 합금으로 이루어진 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 이때 상기 금속박이 동박인 경우, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 코팅하고 건조하여 형성된 적층판을 동박 적층판으로 사용할 수 있다. 바람직하게는 동박이다.
- [214] 상기 동박은 압연법 및 전해법으로 제조되는 모든 동박을 포함한다. 여기서, 동박은 표면이 산화 부식되는 것을 방지하기 위해서, 녹방지 처리되어 있을 수 있다.

- [215] 상기 금속박은 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층과 접하는 일면 상에 소정의 표면 조도(Rz)가 형성될 수도 있다. 이때 표면조도(Rz)는 특별히 제한되지 않으나, 일례로 0.6  $\mu\text{m}$  내지 3.0  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다.
- [216] 또한 상기 금속박의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 최종물의 두께와 기계적 특성을 고려하여 5  $\mu\text{m}$  미만인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 3  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 사용 가능한 동박의 예로는, CFL (TZA\_B, HFZ\_B), Mitsui (HSVSP, MLS-G), Nikko (RTCHP), Furukawa, ILSIN 등이 있다.
- [217] 또, 본 발명에서 사용 가능한 고분자 필름으로는 당 업계에서 절연필름으로 알려진 것이라면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 폴리이미드 필름, 에폭시수지 필름 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [218]
- [219] <동박 적층판 및 인쇄회로기판>
- [220] 본 발명은 전술한 프리프레그(prepreg) 2개 이상을 서로 겹친 후, 이를 통상의 조건으로 가열, 가압하여 형성되는 동박 적층판을 포함한다.
- [221] 또한, 본 발명은 상기 프리프레그 및 동박을 적층하고, 통상의 조건으로 가열가압 성형하여 형성되는 동박 적층판을 포함한다.
- [222] 일례로, 전술한 수지 조성물을 상온에서 교반기를 이용하여 충분히 교반한 후에 유리 기체에 함침시켜 건조한 후, 동박 등과 함께 적층하여 열과 압력을 가한 후 원하는 동박 적층판을 얻을 수 있다. 이때, 동박 적층판 성형시, 가열가압 조건은 제조하는 동박 적층판의 두께나 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 종류 등에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [223] 아울러, 본 발명은 상기 프리프레그(prepreg), 절연 수지 시트, 및 수지 부착 동박으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하여 적층 성형된 인쇄회로기판, 바람직하게는 다층 인쇄회로기판을 포함한다.
- [224] 본 발명에서 인쇄회로기판이란, 도금 스루홀법이나 빌드업법 등에 의해 1층 이상 적층한 인쇄회로기판을 지칭하며, 내층 배선판에 전술한 프리프레그나 또는 절연 수지 시트를 포개어 맞추고 가열 가압 성형함으로써 얻을 수 있다.
- [225] 상기 인쇄회로기판은 당 업계에 알려진 통상의 방법에 의해 제조될 수 있다. 이의 바람직한 일례를 들면, 본 발명에 따른 프리프레그의 일면 또는 양면에 동박을 적층하고 가열 가압하여 동박 적층판을 제작한 후, 동박 적층판에 구멍을 개구하여 스루홀도금을 행한 후, 도금막을 포함하는 동박을 에칭 처리하여 회로를 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [226] 이상에서 설명한 바와 같이, 프리프레그 및 인쇄회로기판은 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물로부터 제조될 수 있다. 이들 프리프레그 및 동박 적층판은 낮은 유전율과 유전 손실을 가질 뿐만 아니라, 우수한 내열성을 동시에 가짐을 알 수 있었다(하기 표 2 참고). 따라서, 본 발명의 프리프레그 및 인쇄회로기판은 1 GHz 이상의 고주파 신호를 취급하는 이동체 통신기기나 그 기지국 장치, 서버, 라우터 등의 네트워크 관련 전자기기 및 대형 컴퓨터 등의 각종 전기전자 기기에

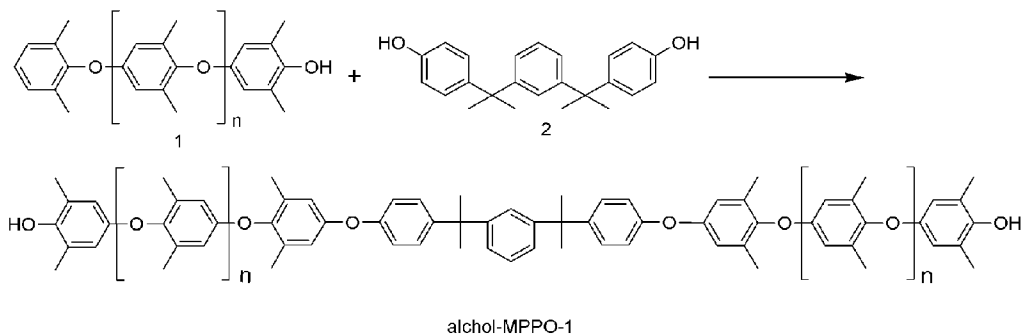
사용되는 네트워크용 인쇄회로기판의 부품 용도로서 유용하게 사용될 수 있다.

[227]

[228] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[229] **[합성예 1] 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-1) 제조**

[230]

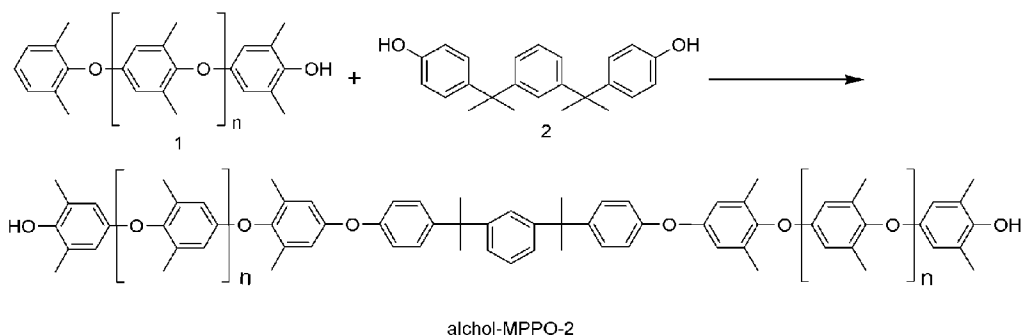


[231] 온도계, 교반기 및 냉각기를 구비한 20 L의 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1 (1.0 Kg, 이때,  $n$ = 약 60), 화합물 2 (0.1 Kg) 및 Toluene (10 Kg)을 투입한 후 60 °C로 가열하고, 질소 분위기 하에서 충분히 용해시켰다. 이후, 75 %의 Benzoyl peroxide (10 g)을 Toluene (90 g)에 녹인 후 이를 상기 플라스크에 천천히 적하시켰다. 적하가 끝난 후, 플라스크의 온도를 90 °C로 승온시킨 다음, 8시간 30분 후에 상온으로 냉각시켰다. 이후, 냉각된 반응액을 Toluene에 약 50 %까지 농축한 후, 농축액을 과량의 메탄올에 침전시켜 침전물을 얻은 다음, 상기 침전물을 80 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 연한 갈색 분말의 alcohol-MPPO-1 (0.85 kg, 중량 평균분자량: 6500)을 수득하였다.

[232]

[233] **[합성예 2] 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-2) 제조**

[234]

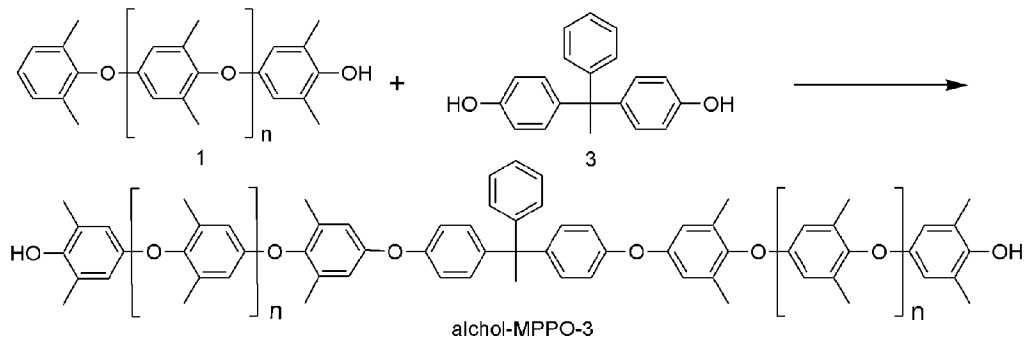


[235] 합성예 1에서 사용된 화합물 2 (0.1 kg) 대신 화합물 2 (0.5 kg)을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일하게 수행하여 연한 갈색 분말의 alcohol-MPPO-2 (0.85 kg, 중량 평균분자량: 3500)을 수득하였다.

[236]

[237] **[합성예 3] 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-3) 제조**

[238]

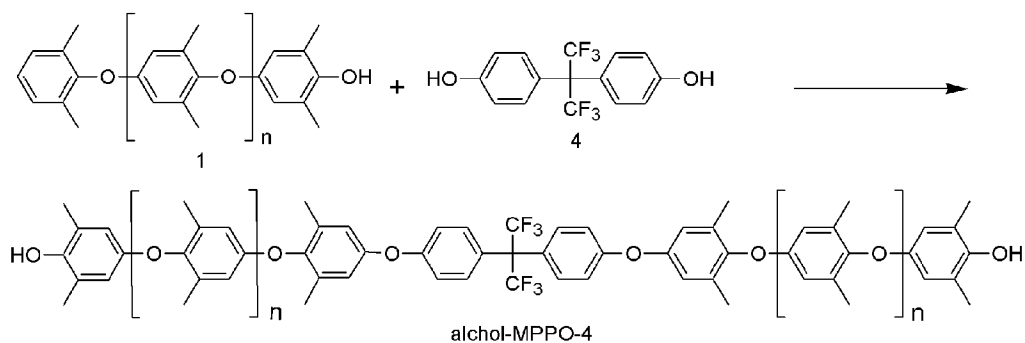


[239] 합성에 1에서 사용된 화합물 2 (0.1 kg) 대신 화합물 3 (0.1 kg)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1과 동일하게 수행하여 연한 갈색 분말의 alcohol-MPPO-3 (0.8 kg, 중량 평균분자량: 6300)을 수득하였다.

[240]

[241] [합성예 4] 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-4) 제조

[242]

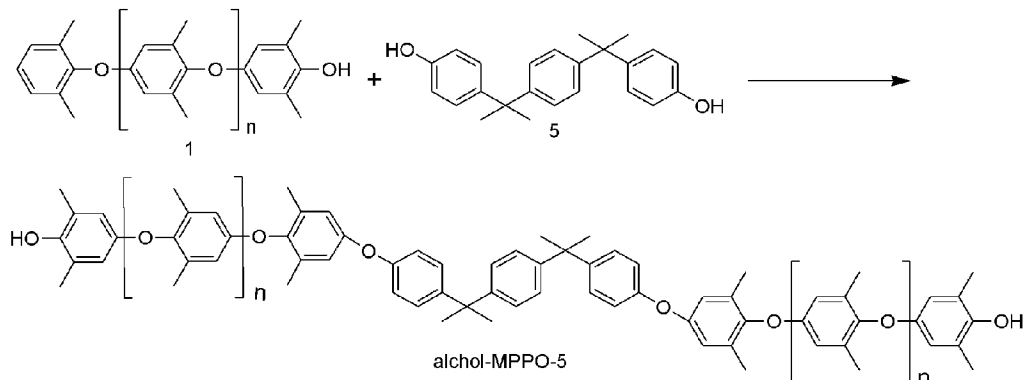


[243] 합성에 1에서 사용된 화합물 2 (0.1 kg) 대신 화합물 4 (0.1 kg)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1과 동일하게 수행하여 연한 갈색 분말의 alcohol-MPPO-4 (0.75 kg, 중량 평균분자량: 7200)을 수득하였다.

[244]

[245] [합성예 5] 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-5) 제조

[246]



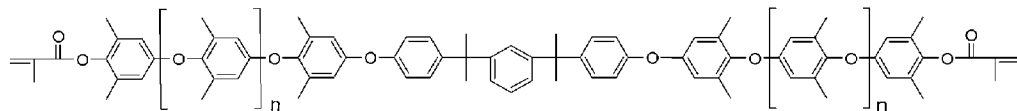
[247] 합성에 1에서 사용된 화합물 2 (0.1 kg) 대신 화합물 5 (0.1 kg)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1과 동일하게 수행하여 연한 갈색 분말의 alcohol-MPPO-5 (0.82 kg, 중량 평균분자량: 6600)을 수득하였다.

[248]

[249] [합성예 6] 비닐-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(vinyl-MPPO-1) 제조

[250] 온도계, 교반기 및 냉각기를 구비한 5 L의 둥근 바닥 플라스크에 합성예 1에서 얻은 alcohol-MPPO-1 (700 g), Methacrylic anhydride (127 g), 및 4-Dimethylaminopyridine (100 g)을 Toluene (1400 g)에 용해시킨 후, Reflux 온도까지 승온시킨 다음, 6 시간 동안 반응시킨 후, 상온까지 반응액을 냉각시켰다. 이후, 냉각된 반응액을 과량의 메탄올에 침전을 시켜 침전물을 얻은 후, 상기 침전물을 메탄올로 충분히 세척하였다. 이어서, 세척된 침전물을 80 °C의 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 연한 갈색의 분말인 하기 vinyl-MPPO-1 (700 g, 중량 평균분자량: 6,375)을 수득하였다.

[251]



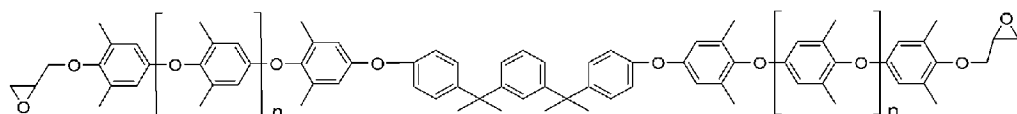
Vinyl-MPPO-1

[252]

[253] [합성예 7] 에폭시-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(epoxy-MPPO-1) 제조

[254] 온도계, 교반기 및 냉각기를 구비한 5 L의 둥근 바닥 플라스크에 합성예 1에서 얻은 alcohol-MPPO-1 (1 kg) 및 에피클로로하이드린 (2.5 kg)을 투입한 후 가열하여 용해시켰다. 이후, 상기 반응액에 수산화나트륨 (50 g)을 천천히 분할 투입한 후, 100 °C에서 12 시간 동안 교반시킨 다음, 상온으로 냉각시켜 반응물을 얻었다. 이어서, 상기 반응물을 과량의 메탄올에 침전시켜 침전물을 얻고, 이 침전물을 충분히 메탄올로 세척한 다음, 80 °C의 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 epoxy-MPPO-1 (900 g, 중량평균분자량: 6,400)를 수득하였다.

[255]



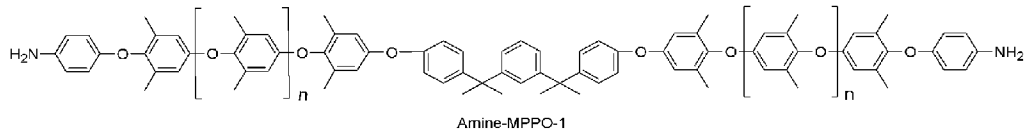
epoxy-MPPO-1

[256]

[257] [합성예 8] 아민-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(amine-MPPO-1) 제조

[258] 온도계, 교반기 및 냉각기를 구비한 5 L의 둥근 바닥 플라스크에 합성예 1에서 얻은 alcohol-MPPO-1 (1kg) 및 디메틸포름아마이드 용매 (2 L)를 함께 투입한 후, 80 °C로 승온시킨 다음 30 분간 교반하였다. 이후, 상기 반응물에 1,3-디나이트로벤젠 (150 g) 및 탄산칼륨 (300 g)을 투입한 다음, 150 °C에서 8시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 반응물을 과량의 메탄올에 침전시켜 여과한 후 침전물을 얻은 다음, 얻은 침전물을 2-메톡시에탄올 (3 L)과 함께 5 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 이후, 수소 분위기하에서 Pt/C (30 g) 및 트리에틸아민(100 g)을 상기 플라스크에 첨가하고, 20 시간 동안 반응시킨 후, 필터링을 통해 촉매와 분리된 생성물을 메탄올에 침전시켜 amine-MPPO-1 (1.1 kg, 중량평균분자량: 6,350)를 수득하였다.

[259]

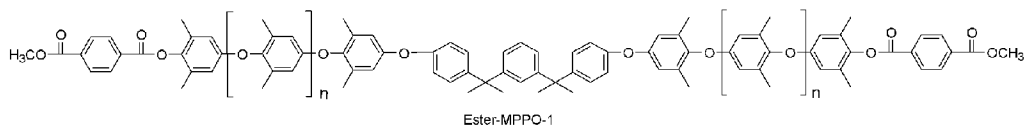


[260]

[261] [합성예 9] 에스테르-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(ester-MPPO-1) 제조

[262] 온도계, 교반기 및 냉각기를 구비한 5 L의 둥근 바닥 플라스크에 합성예 1에서 얻은 alcohol-MPPO-1 (700 g) 및 메틸 4-(클로로카보닐) 벤조에이트 (Methyl 4--(chlorocarbonyl)-benzoate, MCCB) (150 g)을 투입한 후 가열하여 용해시켰다. 이후, 상기 반응액에 트라이에틸아민 (120 g)을 천천히 투입한 다음, 70 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응물을 과량의 메탄올에 침전시켜 침전물을 얻고, 얻은 침전물을 충분히 메탄올로 세척한 다음, 80 °C의 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 ester-MPPO-1 (600 g, 중량평균분자량: 6,200)를 수득하였다.

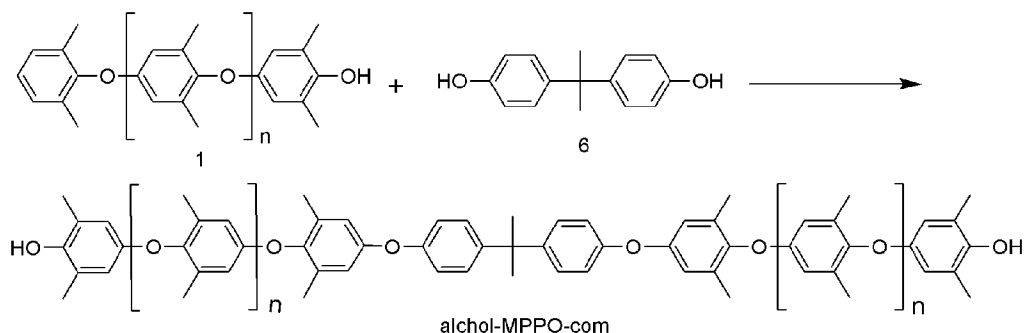
[263]



[264]

[265] [비교 합성예 1] 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-com) 제조

[266]



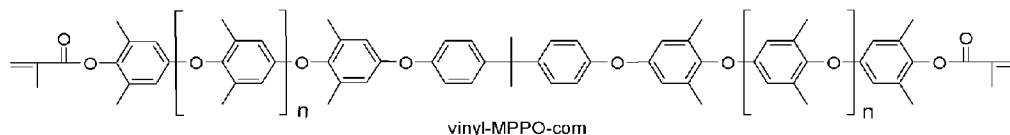
[267] 합성예 1에서 사용된 화합물 2 (0.1 kg) 대신 화합물 6 (0.5 kg)을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일하게 수행하여 연한 갈색 분말의 alcohol-MPPO-com (0.80 kg, 중량 평균분자량: 3800)을 수득하였다.

[268]

[269] [비교 합성예 2] 비닐-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드 (vinyl-MPPO-com) 제조

[270] 합성예 6에서 사용된 합성예 1에서 얻은 alcohol-MPPO-1 (700 g) 대신에 비교 합성예 1에서 얻은 alcohol-MPPO-com (700 g)을 사용하는 것을 제외하고는, 합성예 6과 동일하게 수행하여 연한 갈색 분말의 vinyl-MPPO-com (700 g, 중량평균분자량: 3,700)을 수득하였다.

[271]



[272]

[273] **[실시예 1]**

[274] 합성예 6에서 얻은 비닐-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(vinyl-MPPO-1)를 이형지에 코팅한 후 150 °C에서 5 분간 건조한 다음 박리하고, 210 °C 및 25 kg/cm<sup>2</sup>의 조건으로 150 분간 경화하여 폴리페닐렌 옥사이드 필름을 제조하였다.

[275]

[276] **[실시예 2]**

[277] 실시예 1에서 사용된 변성 폴리페닐렌 옥사이드 대신 합성예 1에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(alcohol-MPPO-1)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름을 제조하였다.

[278]

[279] **[실시예 3]**

[280] 실시예 1에서 사용된 변성 폴리페닐렌 옥사이드 대신 합성예 8에서 얻은 아민-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(amine-MPPO-1)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름을 제조하였다.

[281]

[282] **[실시예 4]**

[283] 실시예 1에서 사용된 변성 폴리페닐렌 옥사이드 대신 합성예 9에서 얻은 에스테르-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(ester-MPPO-1)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름을 제조하였다.

[284]

[285] **[비교예 1]**

[286] 실시예 1에서 사용된 변성 폴리페닐렌 옥사이드 대신 비교 합성예 2에서 얻은 비닐-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(Vinyl-MPPO-com)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름을 제조하였다.

[287]

[288] **[비교예 2]**

[289] 실시예 1에서 사용된 변성 폴리페닐렌 옥사이드 대신 비교 합성예 1에서 얻은 알코올-말단 변성 폴리페닐렌 옥사이드(Alcohol-MPPO-com)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름을

제조하였다.

[290]

[291] **[실시예 5]**

[292] 하기 표 2와 같은 조성의 수지 조성물을 유리섬유 기재에 함침시킨 후, 150 °C에서 5분 건조하여 수지 함량 50 중량%의 프리프레그를 얻었다. 상기 프리프레그를 8장 겹치고 바깥쪽 양면에 18  $\mu\text{m}$  동박을 적층한 후, 210 °C, 25 kg/cm<sup>2</sup>의 조건으로 150 분간 프레스하여 동박 적층판을 제조하였다.

[293]

[294] **[실시예 6]**

[295] 실시예 5에서 사용된 합성예 6의 변성 폴리페닐렌 옥사이드 대신 합성예 1의 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일하게 수행하여 프리프레그 및 동박 적층판을 제조하였다.

[296]

[297] **[비교예 3] ~ [비교예 5]**

[298] 하기 표 2와 같은 조성의 수지 조성물을 적용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 프리프레그 및 동박 적층판을 제조하였다. 표 2에 기재된 화합물 1은 상기 화학식 16a로 표시되는 폴리페닐렌 옥사이드(n=60)이다.

[299]

[300] **[실험예 1]**

[301] 본 발명에 따른 변성 폴리페닐렌 옥사이드의 유전 특성 및 가공 특성을 확인하기 위해서, 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 2에서 얻은 변성 폴리페닐렌 옥사이드 필름에 대하여 하기 실험을 수행하였다. 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[302] (1) 유전율(Dk): IPC TM-650.2.5.5.1의 시험 규격에 준하여 물질 분석기(Material Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

[303] (2) 유전손실(Df): IPC TM-650.2.5.5.1의 시험 규격에 준하여 물질 분석기(Material Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

[304] 표 1

[Table 1]

|             | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Dk (@ 1MHz) | 2.45  | 2.52  | 2.52  | 2.5   | 2.54  | 2.59  |
| Df (@ 1MHz) | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.006 | 0.007 |

[305] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 ~ 4의 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 유전율이 낮을 뿐만 아니라, 비교예 1 및 2의 변성 폴리페닐렌

옥사이드에 비해 유전 손실이 현저하게 낮았다.

[306]

[307] **[실험예 2]**

[308] 실시예 5 ~ 6 및 비교예 3 ~ 5에서 제조된 동박 적층판에 대하여 하기 실험을 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[309] (1) 유전율(Dk): IPC TM-650.2.5.5.1의 시험 규격에 준하여 물질 분석기(Material Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

[310] (2) 유전손실(Df): IPC TM-650.2.5.5.1의 시험 규격에 준하여 물질 분석기(Material Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

[311] (3) 접착성(P/S): IPC-TM-650.2.4.8의 시험 규격에 준하여 측정하였다.

[312] (4) 내열성: 288°C의 납조에서 5cm×5cm의 크기로 절단한 적층체를 넣은 후, 10분간 외관 변화를 육안으로 확인하였다.

[313] (5) 유리전이온도(Tg): 동박 적층체의 동박층을 에칭한 후 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정하였다.

[314] 표 2

[Table 2]

|                |                       | 실시예 5        | 실시예 6        | 비교예 3        | 비교예 4        | 비교예 5   |
|----------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|
| PPO Resin      | 합성예 6                 | 100          |              |              |              |         |
|                | 합성예 1                 |              | 100          |              |              |         |
|                | 비교 합성예 2              |              |              | 100          |              |         |
|                | 비교 합성예 1              |              |              |              | 100          |         |
|                | 화합물 1                 |              |              |              |              | 100     |
| 경화제            | TAC                   | 40           | 40           | 40           | 40           | 40      |
| 난연제            | Saytex 8010           | 40           | 40           | 40           | 40           | 40      |
| 무기필러           | SC-5200SQ             | 70           | 70           | 70           | 70           | 70      |
| 동박적층판<br>적용 특성 | 1GHz                  | Dk           | 3.60         | 3.67         | 3.72         | 3.79    |
|                |                       | Df           | 0.0024       | 0.0038       | 0.0045       | 0.0048  |
|                | P/S<br>(@1/20z-gf/cm) | 1.0          | 0.9          | 0.8          | 0.8          | 0.7     |
|                | 내열성<br>(S/F @288)     | > 600<br>sec | > 300<br>sec | > 300<br>sec | > 300<br>sec | >300sec |
|                | Tg                    | 165          | 162          | 160          | 155          | 130     |

[315] 실험 결과, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 우수한 저유전 손실 특성과 낮은 유전율을 가질 뿐만 아니라, 동박과의 접착력 향상, 우수한 내열성, 열적 안정성 등을 동시에 나타낸다는 것을 알 수 있었다(표 2 참조).

[316] 특히, 실시예 5와 실시예 6은 각각 이들의 구성에 대응되는 비교예 3과 비교예 4에 비하여, 보다 낮은 유전율과 우수한 저유전 손실 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 추가로, 비닐기로 양 말단이 개질된 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 사용하는 실시예 1은 내열성 및 동박과의 접착력 면에서 보다

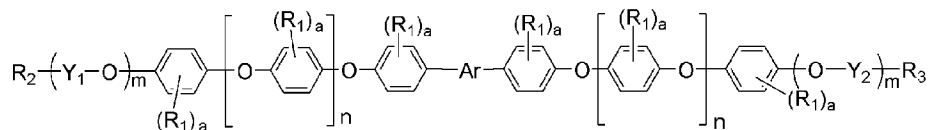
상승효과가 발휘된다는 것을 알 수 있었다.

## 청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드:

[화학식 1]



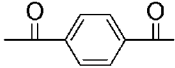
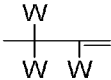
(상기 화학식 1에서,

$n$ 은 1 내지 10,000의 정수이고;

$a$ 는 0 내지 4의 정수이고,  $a$ 가 1 내지 4의 정수인 경우,  $R_1$ 은  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기, 및  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며;

$m$ 은 0 또는 1이고;

$Y_1$  및  $Y_2$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴렌기이고, 이때  $Y_1$  및  $Y_2$ 의 아릴렌기는 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며;

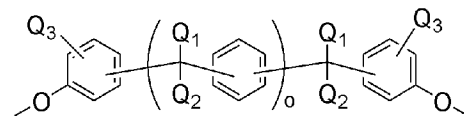
$R_2$  및  $R_3$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $-OH$ ,  $-CR_4=CH_2$ ,  $-C(=O)CR_5=CH_2$ ,  $-NH_2$ , ,  $-C(=O)-R_6$ , ,  $-C(=O)-O-R_8$  및 로 이루어진 군에서 선택되며,

$R_4$  내지  $R_8$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기, 및  $C_1\sim C_{12}$ 의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

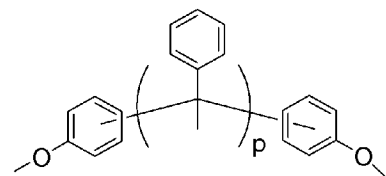
복수의  $W$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1\sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6\sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고;

$Ar$ 은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 치환체이고,

[화학식 2]



[화학식 3]



$Q_1$  내지  $Q_3$ 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_1 \sim C_{12}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 다만  $o$ 가 0인 경우,  $Q_1$  및  $Q_2$ 가 모두 알킬기인 경우는 제외되고,

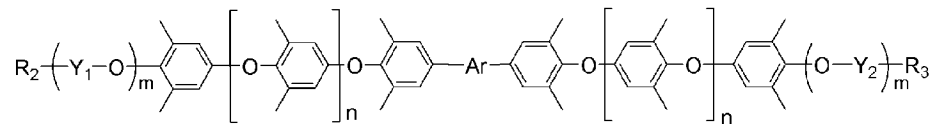
$o$  및  $p$ 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수임).

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 하기 화학식 4로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드인 것이 특징인 변성 폴리페닐렌 옥사이드:

[화학식 4]



(상기 식에서,

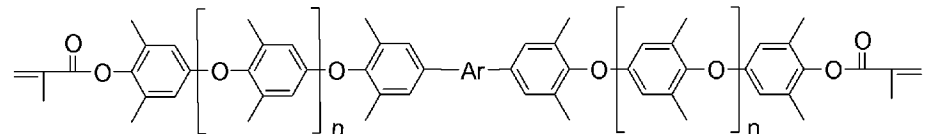
$n$ ,  $m$ ,  $Ar$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 는 각각 제1항에서 정의한 바와 같음).

[청구항 3]

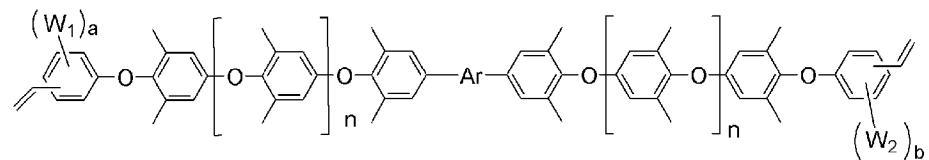
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드는 하기 화학식 5 내지 13으로 이루어진 군에서 선택된 화학식으로 표시되는 변성 폴리페닐렌 옥사이드인 것이 특징인 변성 폴리페닐렌 옥사이드:

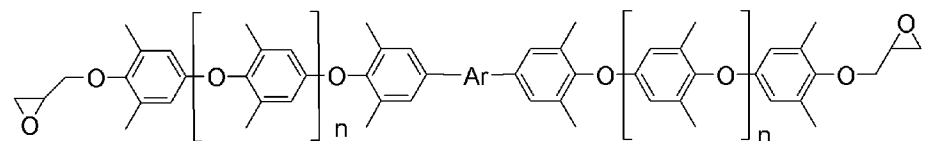
[화학식 5]



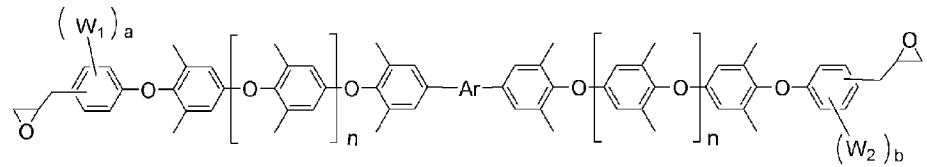
[화학식 6]



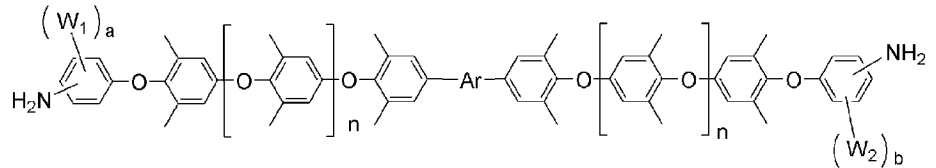
[화학식 7]



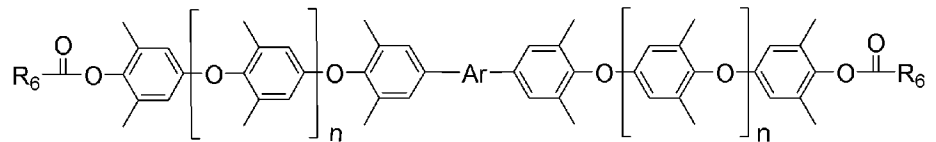
[화학식 8]



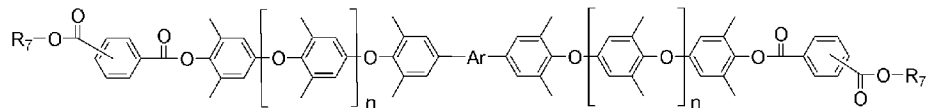
[화학식 9]



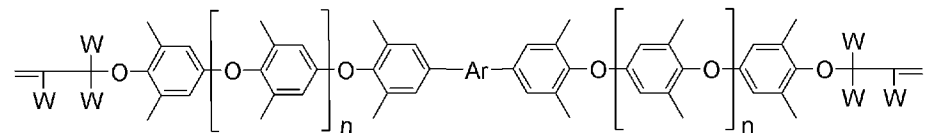
[화학식 10]



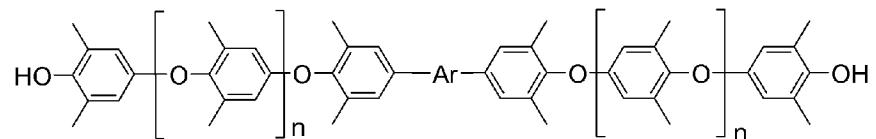
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



(상기 식에서,

$n$ , Ar,  $R_6$  및  $R_7$ 은 각각 제1항에서 정의한 바와 같고,

$W_1$  및  $W_2$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기,  $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기 및  $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

$a$  및  $b$ 는 각각 0 또는 1임).

[청구항 4]

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 변성 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하는 필름.

[청구항 5]

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 변성 폴리페닐렌 옥사이드; 및 가교결합성 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

- [청구항 6] 섬유 기재; 및  
상기 섬유 기재에 함침된 제5항에 기재된 열경화성 수지 조성물  
을 포함하는 프리프레그.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,  
상기 섬유 기재는 유리 섬유, 유리 페이퍼, 유리 섬유 부직포 (glass  
web), 유리 직물(glass cloth), 아라미드 섬유, 아라미드  
페이퍼(aramid paper), 폴리에스테르 섬유, 탄소 섬유, 무기섬유 및  
유기섬유로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을  
특징으로 하는 프리프레그.
- [청구항 8] 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및  
상기 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 제5항에 기재된  
열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층  
을 포함하는 기능성 적층 시트.
- [청구항 9] 동박; 및 제6항에 기재된 프리프레그를 포함하되, 이들이 1층 이상  
적층하여 성형된 것이 특징인 동박 적층판.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2014/009034****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 65/48(2006.01)i, C08L 71/12(2006.01)i, C08J 5/24(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C08G 65/48; B29C 70/06; C08G 59/40; C08L 71/12; C08J 5/24; C08G 59/14; B32B 15/08**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyphenylene oxide, polyphenylene ether, bisphenol A****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 01-62828 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 30 August 2001<br>See abstract, pages 1, 18-27, claims 1-17.              | 1-9                   |
| A         | JP 09-291148 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.) 11 November 1997<br>See abstract, paragraphs [0008]-[0031], claims 1-6. | 1-9                   |
| A         | JP 07-003053 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 06 January 1995<br>See abstract, paragraphs [0012]-[0027], claims 1-11.       | 1-9                   |
| A         | JP 2007-231228 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 13 September 2007<br>See paragraphs [0010]-[0011], claims 1-4.           | 1-9                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**20 JANUARY 2015 (20.01.2015)**

Date of mailing of the international search report

**21 JANUARY 2015 (21.01.2015)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/009034**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                 | Publication<br>date                                  |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| WO 01-62828 A1                            | 30/08/2001          | AU 2001-34154 A1<br>AU 3415401 A<br>CN 1404494 A0<br>US 2003-0045757 A1 | 03/09/2001<br>03/09/2001<br>19/03/2003<br>06/03/2003 |
| JP 09-291148 A                            | 11/11/1997          | JP 03-248424 B2                                                         | 21/01/2002                                           |
| JP 07-003053 A                            | 06/01/1995          | EP 0610075 A1<br>US 05308565 A                                          | 10/08/1994<br>03/05/1994                             |
| JP 2007-231228 A                          | 13/09/2007          | NONE                                                                    |                                                      |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C08G 65/48(2006.01)i, C08L 71/12(2006.01)i, C08J 5/24(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/48; B29C 70/06; C08G 59/40; C08L 71/12; C08J 5/24; C08G 59/14; B32B 15/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) &amp; 키워드: 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 에테르, 비스페놀A

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                      | 관련 청구항 |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | WO 01-62828 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 2001.08.30<br>요약, 페이지 1,18-27, 청구항 1-17 참조.       | 1-9    |
| A     | JP 09-291148 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.) 1997.11.11<br>요약, 문단 [0008]-[0031], 청구항 1-6 참조. | 1-9    |
| A     | JP 07-003053 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1995.01.06<br>요약, 문단 [0012]-[0027], 청구항 1-11 참조.      | 1-9    |
| A     | JP 2007-231228 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2007.09.13<br>문단 [0010]-[0011], 청구항 1-4 참조.      | 1-9    |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 01월 20일 (20.01.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 01월 21일 (21.01.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

김선아

전화번호 +82-42-481-5996



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                  | 공개일                                                  |
|-----------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| WO 01-62828 A1        | 2001/08/30 | AU 2001-34154 A1<br>AU 3415401 A<br>CN 1404494 A0<br>US 2003-0045757 A1 | 2001/09/03<br>2001/09/03<br>2003/03/19<br>2003/03/06 |
| JP 09-291148 A        | 1997/11/11 | JP 03-248424 B2                                                         | 2002/01/21                                           |
| JP 07-003053 A        | 1995/01/06 | EP 0610075 A1<br>US 05308565 A                                          | 1994/08/10<br>1994/05/03                             |
| JP 2007-231228 A      | 2007/09/13 | 없음                                                                      |                                                      |