



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월06일
(11) 등록번호 10-2691746
(24) 등록일자 2024년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0185202
(22) 출원일자 2020년12월28일
심사청구일자 2021년11월29일
(65) 공개번호 10-2022-0093980
(43) 공개일자 2022년07월05일
(56) 선행기술조사문헌
US04707558 A*
US04824920 A*
US20170166729 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
(72) 발명자
강성규
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동,
코오롱One&Only타워)
성도경
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동,
코오롱One&Only타워)
황광춘
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동,
코오롱One&Only타워)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 유은결

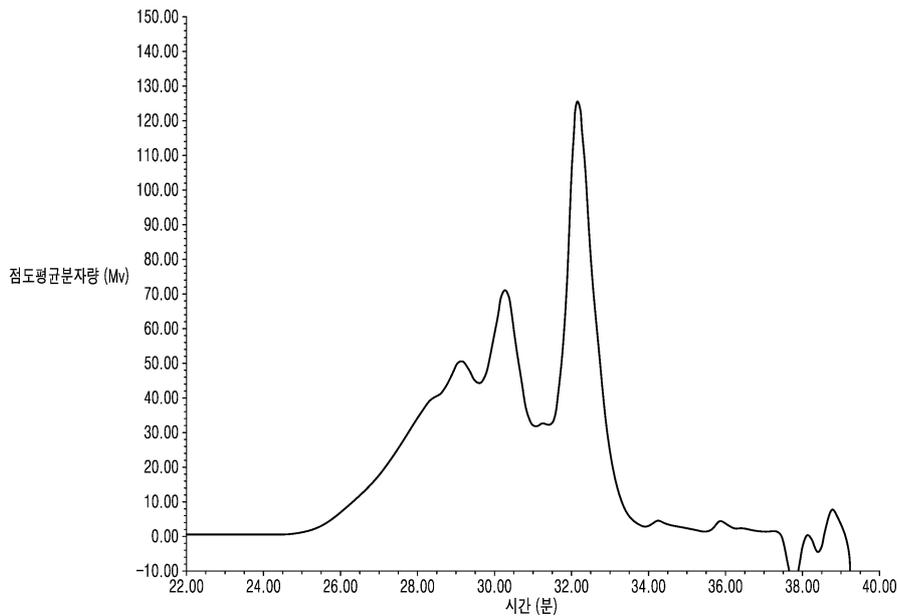
(54) 발명의 명칭 불포화기 함유 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함한 조성물

(57) 요약

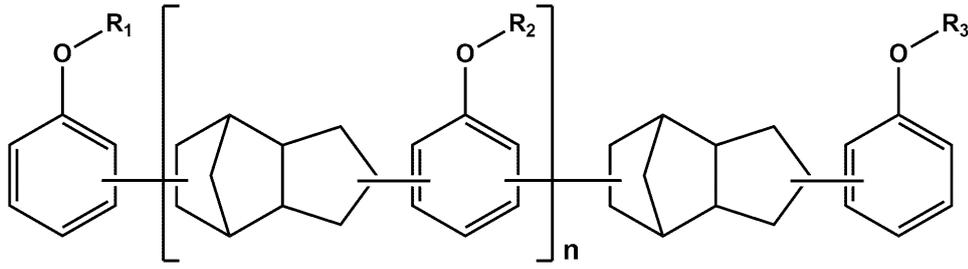
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 알칼리 금속 이온을 포함하고, 하기 화학식 1의 n이 0인 올리고머의 함량은 수지 전체 중량을 기준으로, 80 중량% 이하이고, 상기 알칼리 금속 이온의 함량이 1 내지 30 ppm 인, 불포화기 함유 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함한 조성물에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



<화학식 1>



상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃ 및 n에 대한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조한다.

(52) CPC특허분류

C08G 2261/1414 (2013.01)

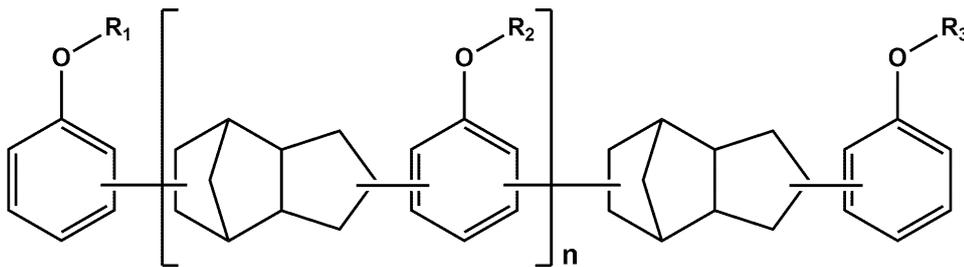
C08G 2261/371 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 알칼리 금속 이온을 포함하고,
 하기 화학식 1의 n이 0인 올리고머의 함량은 수지 전체 중량을 기준으로, 80 중량% 이하이고,
 상기 알칼리 금속 이온의 함량이 1 내지 15 ppm인, 불포화기(unsaturated group) 함유 수지:
 <화학식 1>



상기 화학식 1 중,

n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이고,

R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로, 수소, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 또는 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기이고,

상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 하나 이상의 불포화기를 포함하고,

상기 R'은 중수소, -F, -Cl, -Br, 또는 -I; 또는

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, C₆-C₂₀ 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기;이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속 이온은 Na 이온, K 이온, 또는 이의 임의의 조합인, 불포화기 함유 수지.

청구항 3

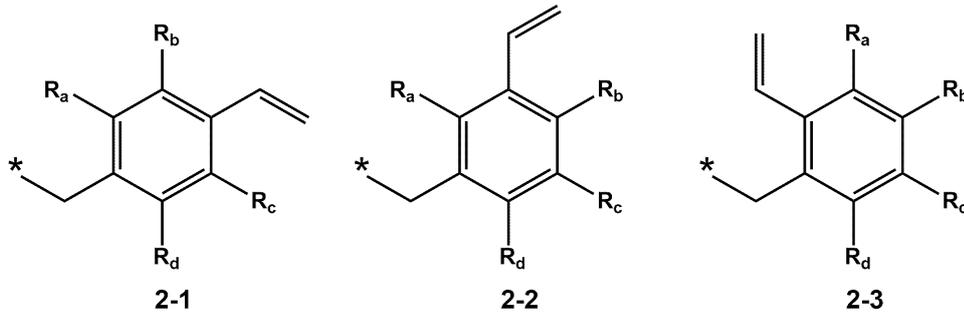
제1항에 있어서,

비닐 벤질 할라이드(vinyl benzyl halide)를 3000 ppm 이하의 함량으로 포함하는, 불포화기 함유 수지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로, 하기 화학식 2-1 내지 2-3으로 표시되는 그룹들 중 선택되는, 불포화기 함유 수지:



상기 화학식 2-1 내지 2-3 중,

R_a 내지 R_c는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, 또는 C₁-C₁₀ 알콕시기이고,

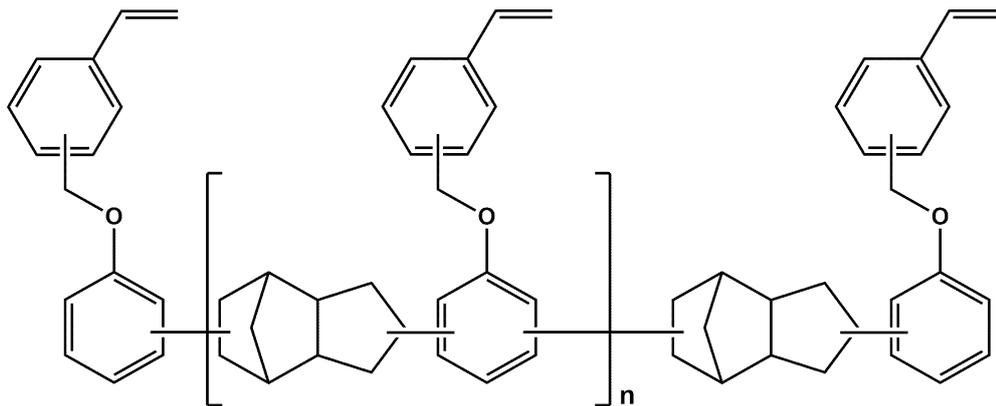
*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

하기 화학식 1A로 표시된, 불포화기 함유 수지:

<화학식 1A>



상기 n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

중량 평균 분자량(M_w)이 500 내지 4000 g/mol인 불포화기 함유 수지.

청구항 7

하기 화학식 10-1로 표시되는 화합물을 반응 용매 하에서 하기 화학식 10-2로 표시되는 할라이드 화합물과 반응시켜, 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(A);

상기 제1 혼합 용액을 중화하여, 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(B);

상기 제2 혼합 용액을 수분리하여 수지를 제조하는 단계(C);를 포함하고,

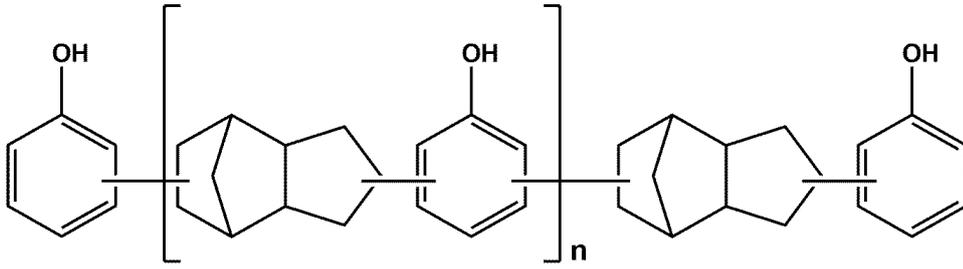
상기 반응 용매는 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 고리형 탄화수소, 고리 함유 케톤, 지방족 알코올, 알킬 아세테이트 또는 이의 혼합물이며,

하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 알칼리 금속 이온을 포함하고,

하기 화학식 1의 n이 0인 올리고머의 함량은 수지 전체 중량을 기준으로 80 중량% 이하이고,

상기 알칼리 금속 이온의 함량이 1 내지 15 ppm인, 불포화기 함유 수지의 제조방법:

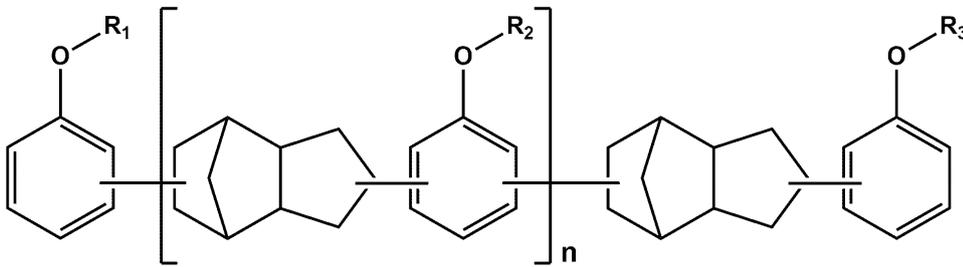
<화학식 10-1>



<화학식 10-2>

(R₁₀)X

<화학식 1>



상기 화학식 1 및 화학식 10-1 및 10-2 에서 ,

n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이고,

R₁ 내지 R₃ 및 R₁₀은 서로 독립적으로, 수소, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 또는 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기이고,

상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 하나 이상의 불포화기를 포함하고,

X는 할로젠이고,

상기 R'은 중수소, -F, -Cl, -Br, 또는 -I; 또는

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, C₆-C₂₀ 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기;이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계(C) 이후, 중화 후 수분리하여 불순물을 제거하는 단계(D)를 더 포함하는, 불포화기 함유 수지의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 단계(A)에서, 상기 화학식 10-1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 10-2로 표시되는 할라이드 화합물의 몰

비는 1: 0.7 내지 1: 1.5인, 불포화기 함유 수지의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 단계(A)는 알칼리 금속 촉매 하에서 수행되는, 불포화기 함유 수지의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알칼리 금속 촉매는 NaOH, KOH, 또는 이의 혼합물인, 불포화기 함유 수지의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 단계(B)는 무기산, 금속 인산염, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중화제 하에서 수행되는, 불포화기 함유 수지의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 금속 인산염은 NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , 또는 이들의 혼합물인, 불포화기 함유 수지의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 불포화기 함유 수지; 경화제 및 경화 촉진제를 포함하는 불포화기 함유 수지 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

유리 전이 온도(T_g)가 160 내지 190℃인 불포화기 함유 수지 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 불포화기 함유 수지 100 중량부에 대하여 경화제 0.1 내지 50 중량부 및 경화촉진제 0.0001 내지 0.05 중량부를 포함하는 불포화기 함유 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불포화기 함유 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 컴퓨터, 반도체, 디스플레이, 통신 기기 등 다양한 전자 제품에는 특정한 전자 회로가 인쇄된 인쇄 회로 기판(printed circuit board; PCB)이 사용되고 있다. 기판 위에는 신호 전달을 위한 배선(signal lines), 배선 간의 단락 등을 방지하기 위한 절연막(insulating layers), 스위칭 소자(switching element) 등이 형성될 수 있다.

[0003] 인쇄 회로 기판은 유리섬유(glass cloth)에 에폭시 수지를 함침시키고 반경화시킨 프리프레그를 회로가 형성된 내층 회로 기판상에 적층하는 방식으로 형성될 수 있다. 또는 회로가 형성된 내층 회로 기판의 회로 패턴 상에 절연층을 교대로 적층하여 기판을 제조하는 빌드-업(build-up) 공법으로 제조될 수 있다. 이때 빌드-업 공법은 비아 홀(via hole)을 형성하여 배선 밀도를 증가시키고, 레이저 가공 등에 의해 회로를 형성하기 때문에 인쇄

회로 기판의 고밀도화 및 박막화에 이점을 가진다.

- [0004] 최근 전자 기기의 경박 단소화 추세로 인쇄 회로 기판 또한 고집적화 및 고밀도화됨에 따라 전자 기기의 안정성 및 신뢰성을 위하여 인쇄 회로 기판의 전기적, 열적, 기계적 안정성이 중요한 요소가 되고 있다.
- [0005] 인쇄 회로 기판에 있어서, 전자 기기의 소형화, 박막화, 고성능화의 흐름에 수반하여 배선 피치의 협소화에 의한 고밀도 배선의 구현이 요구되고 있다. 이를 위해 기존의 와이어 본딩 방식을 대신하여 뿔납 볼에 의해 반도체 장치와 배선 기판을 접합시키는 플립 칩 접속 방식이 주로 이용되고 있다.
- [0006] 플립 칩 접속 방식은 배선 기판과 반도체 장치 사이에 뿔납 볼을 배치하고 전체를 가열함으로써 뿔납을 리플로우시켜 접합하기 때문에 보다 내인화성이 높은 절연 재료가 요구되고 있다.
- [0007] 이에 더해, 전술한 바의 전자 기기의 고성능화 요구에 따라 전자 기기의 내부에서의 신호의 고속화 및 고주파화되는 경향을 나타내고 있다. 전기 신호의 전송 손실은 유전 손실 계수(dielectric dissipation factor; D_f) 및 주파수와 비례한다. 주파수가 높은 만큼 전송 손실은 커지고 신호의 감쇠를 불러 신호 전송의 신뢰성 저하가 생긴다. 또한, 전송 손실이 열로 변환되어 발열의 문제도 야기될 수 있다. 따라서, 기존의 절연 재료보다 유전율과 유전 손실 계수가 더욱 작은 절연 재료가 필요로 한다.
- [0008] 그러나 종래 절연 재료로 많이 사용되는 에폭시 수지 조성물 및 그 경화물의 경우 고유의 특성으로 인하여 유전율과 유전 손실 계수를 낮추기가 용이하지 않다.

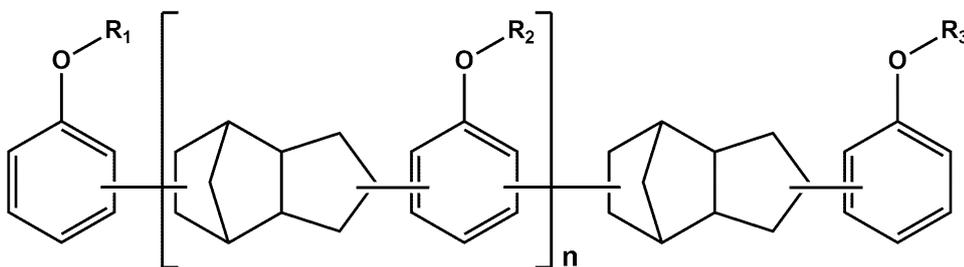
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 발명자들은 상기한 문제점을 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 소정 함량 범위의 알칼리 금속 이온을 포함하며 일정 수준의 올리고머를 포함하는 불포화기 함유 수지를 사용함으로써, 유전율 및 유전 손실 계수가 낮아지고, 유리 전이 온도 특성이 향상됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 용제 반응 하에 수분리를 통해 불순물을 제거하여, 생산 원가를 낮추고, 생산량이 높을 뿐만 아니라, 생산 수율도 향상된 수지의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 알칼리 금속 이온을 포함하고,
- [0012] 하기 화학식 1의 n이 0인 올리고머의 함량은 상기 수지 전체 중량을 기준으로, 80 중량% 이하이고,
- [0013] 상기 알칼리 금속 이온의 함량이 1 내지 30 ppm인, 불포화기(unsaturated group) 함유 수지를 제공하는 것이다:
- [0014] <화학식 1>



- [0015]
- [0016] 상기 화학식 1 중,
- [0017] n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이고,
- [0018] R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로, 수소, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 또는 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기이고,
- [0019] 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 하나 이상의 불포화기를 포함하고,

[0020]

상기 R'은 중수소, -F, -Cl, -Br, 또는 -I; 또는

[0021]

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, C₆-C₂₀ 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기;이다.

[0022]

본 발명의 다른 측면은, 하기 화학식 10-1로 표시되는 화합물을 반응 용매 하에서 하기 화학식 10-2로 표시되는 할라이드 화합물과 반응시켜, 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(A);

[0023]

상기 제1 혼합 용액을 중화하여, 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(B);

[0024]

상기 제2 혼합 용액을 수분리하여 수지를 제조하는 단계(C);를 포함하고,

[0025]

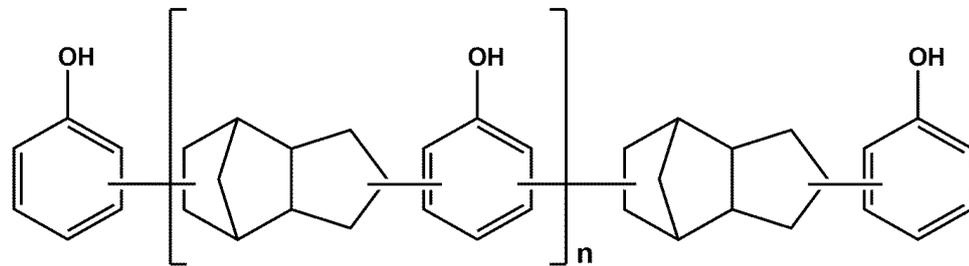
상기 반응 용매는 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 고리형 탄화수소, 고리 함유 케톤, 지방족 알코올, 알킬 아세테이트 또는 이들의 혼합물이고,

[0026]

하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는, 불포화기 함유 수지의 제조방법을 제공하는 것이다:

[0027]

<화학식 10-1>



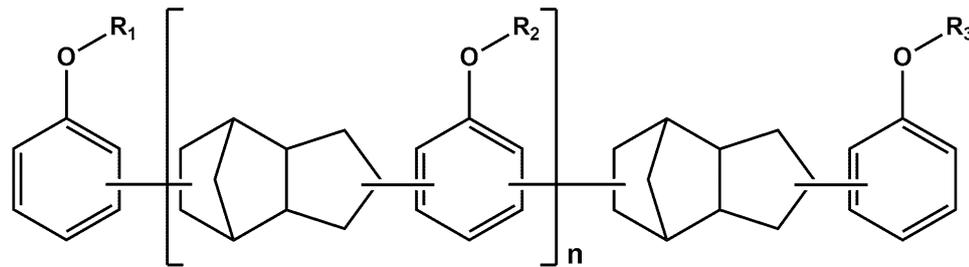
[0028]

<화학식 10-2>

(R₁₀)X

[0031]

<화학식 1>



[0032]

상기 화학식 1 및 화학식 10-1 및 10-2에서,

[0034]

n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이고,

[0035]

R₁ 내지 R₃ 및 R₁₀은 서로 독립적으로, 수소, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 또는 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기이고,

[0036]

상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 하나 이상의 불포화기를 포함하고,

[0037]

X는 할로젠이고,

[0038]

상기 R'은 중수소, -F, -Cl, -Br, 또는 -I; 또는

[0039]

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, C₆-C₂₀ 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키

닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기;이다.

[0040] 본 발명의 또 다른 측면은, 상술한 불포화기 함유 수지; 경화제 및 경화 촉진제를 포함하는 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0041] 본 발명은 소정 함량 범위의 알칼리 금속 이온을 포함하며 일정 수준의 올리고머(oligomer)가 존재하면 불포화기 함유 수지의 유전을 및 유전 손실 계수가 낮아지고, 유리 전이 온도 특성이 향상될 수 있다

[0042] 또한, 본 발명은 용제 반응 하에 수분리를 통해 불순물을 제거하여, 생산 원가를 낮추고, 생산량이 높을 뿐만 아니라, 생산 수율도 향상된 수지의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 실시예 1에 따른 수지의 겔 투과 크로마토그래피 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명의 여러 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.

[0045] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

[0046] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0047] 본 명세서에 사용된 용어 "C₁-C₂₀ 알킬기"는 탄소수 1 내지 20개의 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 1가 (monovalent) 그룹을 의미한다. 상기 C₁-C₂₀ 알킬기는 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소수를 가질 수 있다. 상기 C₁-C₂₀ 알킬기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 이의 구체예에는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, 3-펜틸기, sec-이소펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, sec-헵틸기, tert-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, sec-옥틸기, tert-옥틸기, n-노닐기, 이소노닐기, sec-노닐기, tert-노닐기, n-데실기, 이소데실기, sec-데실기, tert-데실기 등이 포함된다.

[0048] 본 명세서에 사용된 용어 "C₂-C₂₀ 알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 1가 탄화수소기를 의미한다. 상기 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 상기 알케닐기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 상기 알케닐기의 예로서 비닐기(에테닐기), 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 펜테닐기 5-헥세닐기, 도데세닐기 등을 들 수 있다.

[0049] 본 명세서에 사용된 용어 "C₂-C₂₀ 알킬닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 1가 탄화수소기를 의미한다. 상기 알킬닐기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 상기 알킬닐기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬닐기로는 에티닐기, 프로피닐기 등을 들 수 있다.

[0050] 본 명세서에 사용된 용어 "C₁-C₁₀ 알콕시기"는, -OA₁₀₁(여기서, A₁₀₁은 상기 C₁-C₁₀ 알킬기임)의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.

[0051] 본 명세서에 사용된 용어 "C₃-C₁₀ 시클로알킬기"는 3 내지 10개의 고리 탄소의 포화 또는 불포화된 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 비방향족 탄화수소기를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된

것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantanyl), 노르보나닐기(norbornanyl)(또는, 비시클로[2.2.1]헵틸기(bicyclo[2.2.1]heptyl)), 비시클로[1.1.1]펜틸기(bicyclo[1.1.1]pentyl), 비시클로[2.1.1]헥실기(bicyclo[2.1.1]hexyl), 비시클로[2.2.2]옥틸기 등을 들 수 있다.

[0052] 본 명세서에 사용된 용어 "C₆-C₂₀ 아릴기"는 6 내지 20개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리사이클릭 방향족 탄화수소기를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 상기 아릴기의 예로서 페닐기, 펜탈레닐기, 나프틸기, 아줄레닐기, 인다세닐기, 아세나프틸기, 페날레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 헵탈레닐기, 나프타세닐기, 피세닐기, 헥사세닐기, 펜타세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 오발레닐기 등을 들 수 있다.

[0053] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 치환기는 특별한 언급이 없는 한 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 여기서, 치환된이란 수소 원자가 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 및 C₆-C₂₀ 아릴기;

[0054] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 및 C₆-C₂₀ 아릴기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 및 C₆-C₂₀ 아릴기 중에서 선택된 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.

[0055] 본 명세서 중, "ICP-OES" 분석은, 하기 조건 하에서 수행되었다:

[0056] Flush Pump rate : 40 rpm

[0057] Analysis Pump rate : 40 rpm

[0058] RF Power : 1350 W

[0059] Auxiliary Gas Flow : 1 L/min

[0060] Nebulizer Gas Flow : 0.4 L/min

[0061] Coolant Gas flow : 14 L/min

[0062] Additional Gas Flow : 0.1 L/min

[0063] 본 명세서 중, "GC" 분석은, 하기 조건 하에서 수행되었다:

[0064] Column : HP-5 (Agilent), 0.25 μ m, 30mX0.320mm

[0065] Injection : Split Ratio 50, Total flow 56ml/min, Pressure 80.9kPa

[0066] Temperature : Oven Temp 60 $^{\circ}$ C => 5min Holding-> 280 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min)

[0067] => 5min Holding Injection Temp 280 $^{\circ}$ C

[0068] Carrier Gas : N₂ 20ml/min, H₂ 30ml/min, Air 30ml/min

[0069] Detector : 300 $^{\circ}$ C, FID

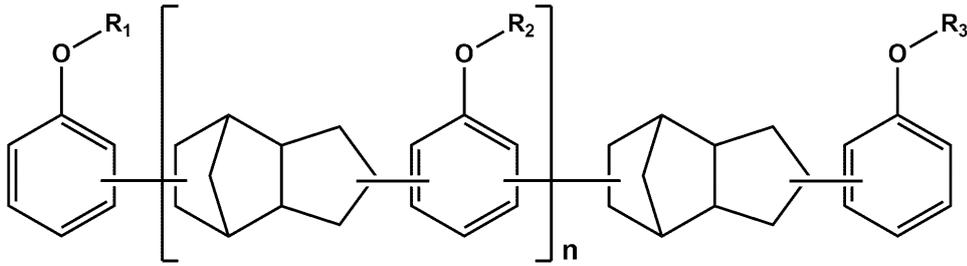
[0070] Injection Volume : 1 μ l

[0071] Sample : 0.1~0.15g/20ml (THF)

[0072] Run Time : 25min

[0073] 본 발명의 일 측면에 따른 불포화기 함유 수지는, 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 알칼리 금속 이온을 포함하고, 하기 화학식 1의 n이 0인 올리고머의 함량은 수지 전체 중량을 기준으로, 80 중량% 이하이고, 알칼리 금속 이온의 함량이 1 내지 30 ppm이다:

[0074] <화학식 1>



[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

여기서, n은 0인 올리고머의 함량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 분석될 수 있다.

여기서, 알칼리 금속 이온의 함량은 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(inductively coupled plasma optical emission spectrometry: ICP-OES)로 분석될 수 있다.

일반적으로는 불포화기 함유 수지에 알칼리 금속 이온(나트륨, 칼륨 이온등)이 포함하면 절연성이 악화되고 신뢰성이 떨어지므로 바람직하지 않다. 그러나 본 출원의 발명자들은 알칼리 금속 이온을 소정 범위의 함량으로 포함할 경우, 신뢰성 및 절연성의 영향이 적고 오히려 내열성이 향상되는 효과를 발휘함을 확인하였다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 불포화기 함유 수지는 알칼리 금속 이온의 함량이 1 내지 30 ppm 범위임을 만족함으로써, 내열성이 향상되는 효과를 발휘할 수 있다. 예를 들어, 상기 불포화기 함유 수지는 알칼리 금속 이온의 함량이 5 내지 20 ppm 범위일 수 있다.

이를 벗어나, 알칼리 금속 이온의 함량이 1 ppm 미만일 경우, 소망한 수준의 내열성 향상 효과를 발휘하기 어려운 문제점이 있고, 30 ppm을 초과할 경우, 전기적 절연성 및 신뢰성이 저해되며, 내열성 또한 저해되는 문제점이 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 알칼리 금속 이온은 Na 이온, K 이온, 또는 이의 임의의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 알칼리 금속 이온은 Na 이온일 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 불포화기 함유 수지는 비닐 벤질 할라이드(vinyl benzyl halide)를 3000 ppm 이하의 함량으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 비닐 벤질 할라이드는 비닐 벤질 클로라이드(VBC)일 수 있다.

여기서, 상기 비닐 벤질 할라이드의 함량은 기체 크로마토그래피(GC)로 분석될 수 있다.

상기 비닐 벤질 할라이드의 함량이 3000 ppm을 초과할 경우, 전기적 신뢰성 및 절연성이 저해되는 문제점이 있다.

예를 들어, 수지 중 비닐 벤질 할라이드의 함량은 1 내지 3000 ppm일 수 있다.

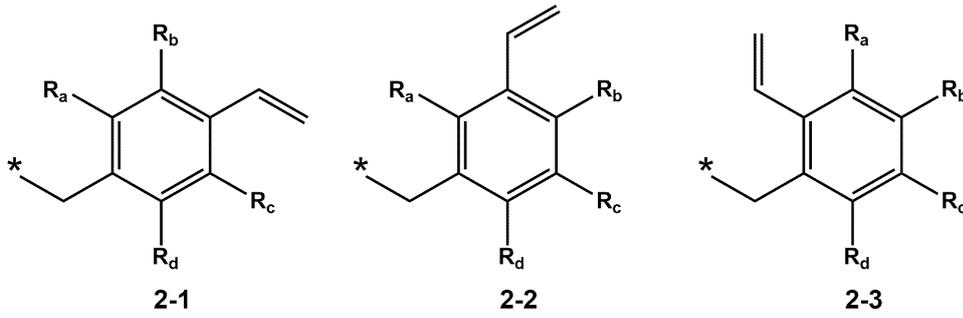
상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로, 수소, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 또는 적어도 하나의 R'으로 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기이고, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 하나 이상의 불포화기를 포함한다.

일 구현예에 따르면, 상기 R₁ 내지 R₃는 하나 이상의 불포화기를 포함할 수 있다.

예를 들어, 상기 R₁ 내지 R₃는 동일하거나 상이할 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 R₁ 내지 R₃는 C₂-C₁₀ 알케닐기로 치환된 C₆-C₂₀ 아릴기로 치환된, C₁-C₂₀ 알킬기일 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로, 하기 화학식 2-1 내지 2-3으로 표시되는 그룹들 중 선택될 수 있다:



[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

[0096]

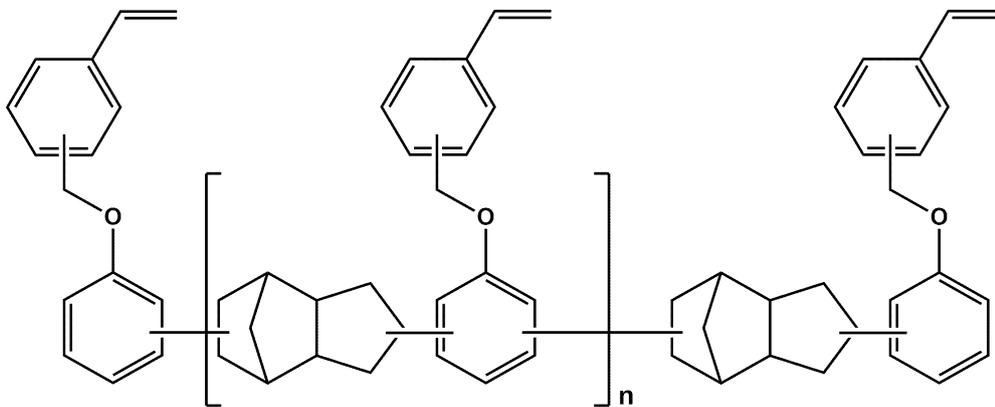
상기 화학식 2-1 내지 2-3 중,

R_a 내지 R_c는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, 또는 C₁-C₁₀ 알콕시기이고,

*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

예를 들어, 상기 불포화기 함유 수지는 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다:

<화학식 1A>



[0097]

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

[0107]

상기 n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이다.

상기 화학식 1 중, n은 0 내지 10 중에서 선택된 정수이다.

예를 들어, 상기 n은 0 내지 5 중에서 선택된 정수일 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, n은 0인 올리고머의 함량은 상기 수지 전체 중량을 기준으로, 80 중량% 이하일 수 있다.

상기 n은 0인 올리고머의 함량이 80 중량% 이하임에 따라, 유전율은 더 낮아지고, 유리 전이 온도가 더 높아지는 효과를 발휘할 수 있다.

예를 들어, 상기 n은 0인 올리고머의 함량은 상기 수지 전체 중량을 기준으로, 20 내지 80 중량%일 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 불포화기 함유 수지는 중량 평균 분자량(M_w)은 500 내지 4000 g/mol일 수 있다.

상기 중량 평균 분자량은 불포화기 함유 수지의 적용 분야와 관련이 있으며, 예를 들어, 전자 재료 분야에 적용 시 그 기능을 충분히 발휘할 수 있는 범위이다. 상기 중량 평균 분자량이 상기 범위 미만이면 타 수지와와의 상용성이 좋지 않아 사용하기 힘들 수 있으며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 용매와의 상용성이 저하되고 전기적 절연성 및 신뢰성이 저해되어 응용이 어려울 수 있다.

본 발명의 다른 일 측면에 따른 불포화기 함유 수지의 제조방법은, 하기 화학식 10-1로 표시되는 화합물을 반응 용매 하에서 하기 화학식 10-2로 표시되는 할라이드 화합물과 반응시켜, 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(A);

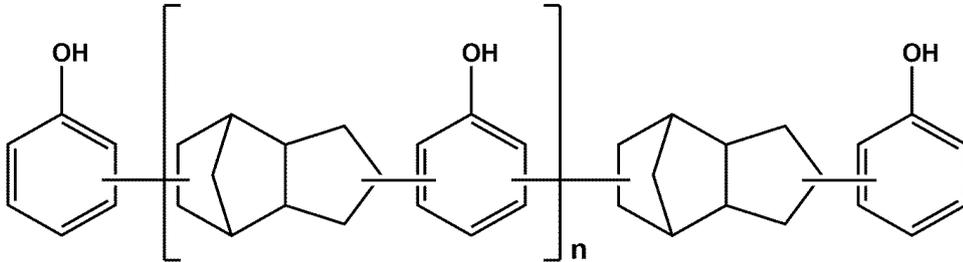
상기 제1 혼합 용액을 중화하여, 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(B);

[0108] 상기 제2 혼합 용액을 수분리하여 수지를 제조하는 단계(C); 를 포함하고,

[0109] 상기 반응 용매는 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 고리형 탄화수소, 고리 함유 케톤, 지방족 알코올, 알킬 아세테이트, 또는 이들의 혼합물일 수 있고,

[0110] 상기 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함한다:

[0111] <화학식 10-1>

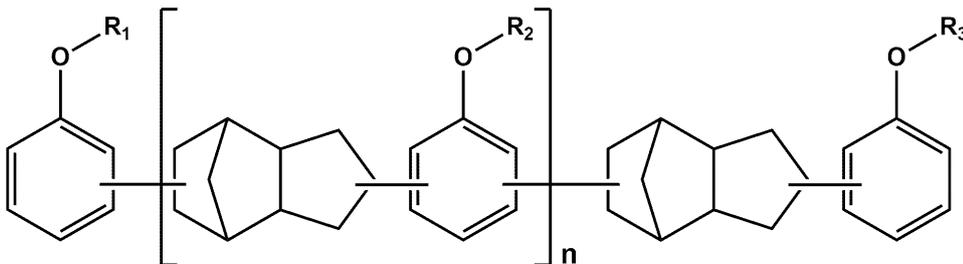


[0112]

[0113] <화학식 10-2>

[0114] $(R_{10})X$

[0115] <화학식 1>



[0116]

[0117] 상기 화학식 1 및 화학식 10-1 중, n, R₁ 내지 R₃에 대한 내용은 상술한 바를 참조하여 이해될 수 있고,

[0118] 상기 화학식 10-2 중, R₁₀에 대한 내용은 R₁ 내지 R₃에 대해 정의된 바를 참조하여 이해될 수 있다.

[0119] 상기 고리형 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸 톨루엔, 시클로 헥산, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0120] 상기 고리 함유 케톤은 아세트옥산, 아세트페논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로헵타논, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0121] 상기 지방족 알코올은 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0122] 상기 알킬 아세테이트는 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 이소부틸아세테이트, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0123] 상기 화학식 10-2 중, X는 할로젠이다.

[0124] 예를 들어, 상기 X는 -F, -Cl, -Br, 또는 -I일 수 있다. 예를 들어, 상기 X는 -Cl일 수 있다.

[0125] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(C) 이후, 중화 후 수분리하여 불순물을 제거하는 단계(D);를 더 포함할 수 있다.

[0126] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(A)에서, 상기 화학식 10-1로 표시되는 화합물과 할라이드 화합물의 몰비는 1: 0.7 내지 1: 1.5일 수 있다.

[0127] 예를 들어, 상기 단계(A) 반응은 40 내지 80 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 40 °C 미만의 경우 반응 속도가 지나치게 느려 수지 제조에 장시간이 소요되며, 80 °C 초과인 경우 지나치게 빠른 반응 속도로 인하여 과반응이 진행될 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0128] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(A)는 알칼리 금속 촉매 하에서 수행될 수 있다.

- [0129] 예를 들어, 상기 알칼리 금속 촉매는 NaOH, KOH, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 상기 알칼리 금속 촉매의 농도는 0.001 내지 50 중량%일 수 있다.
- [0130] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(B)는 중화제라면 특별히 한정되지는 않으나, 황산, 인산, 염산 등의 무기산 뿐만 아니라 금속 인산염 등 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 중화제는 금속 인산염일 수 있다.
- [0131] 예를 들어, 상기 금속 인산염은 NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0132] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(D)는 수분리시 물을 단독으로 사용할 수 있다.
- [0133] 다른 구현예에 따르면, 상기 단계(D)는 수분리시 물에 더하여, 탄소수 2 내지 6인 지방족 알코올(에탄올, 이소프로판올, n-부탄올 등)을 추가하여 수분리를 용이하게 할 수 있다. 이 때, 상기 물과 비양자성 극성 용매의 비율은 100:0~40:60 사이일 수 있다.
- [0134] 종래에는 불포화기를 도입한 DCPD-페놀계 수지를 제조함에 있어서, 메탄올 등의 반 용매(anti-solvent)를 사용한 침전법을 사용하였는데, 이는 공정 비용이 높고, 단위별 생산량이 낮을 뿐만 아니라, 생산 수율도 낮은 문제점이 있었다.
- [0135] 또한, 용매로 아세톤을 사용할 경우, 수분리가 되지 않는 문제점이 있었다.
- [0136] 본 발명에 따른 수지의 제조방법은 반응 용매로 MEK, MIBK, 고리형 탄화 수소, 고리 함유 케톤, 지방족 알코올, 알킬 아세테이트, 또는 이들을 포함하는 혼합 용매를 사용함으로써, 침전법이 아닌 용매 반응 하에 수분리를 통해 불순물을 제거할 수 있다. 또한, 중화 단계를 거치면서, 공정 비용을 절감하고, 생산량과 생산 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0137] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 불포화기 함유 수지 조성물은 상술한 불포화기 함유 수지; 경화제 및 경화촉진제를 포함한다.
- [0138] 일 구현예에 따르면, 상기 불포화기 함유 수지 조성물은 유리 전이 온도(T_g)가 160 내지 190℃일 수 있다. 예를 들어, 상기 불포화기 함유 수지 조성물은 유리 전이 온도(T_g)가 170 내지 190℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 유리 전이 온도는 TMA를 이용하여, 두께 5~10mm 로 자른 시편을 일정 승온 환경으로 가열할 때 상 변이가 일어남에 따른 물질의 팽창량 온도에 따라 그려 측정한 값이다. 상기 유리 전이 온도 범위에서 상기 불포화기 함유 수지 조성물은 우수한 내열성을 가질 수 있다.
- [0139] 상기 불포화기 함유 수지 조성물은 10 GHz에서 유전율(D_k)이 3.7 미만일 수 있다. 또한, 상기 불포화기 함유 수지 조성물은 10 GHz에서 유전 손실 계수(D_f)가 0.006 미만일 수 있다.
- [0140] 상기 불포화기 함유 수지 100 중량부에 대하여 경화제 0.1 내지 50 중량부 및 경화촉진제 0.0001 내지 0.05 중량부를 포함할 수 있다.
- [0141] 상기 경화제가 상기 범위 내로 포함될 경우 적합한 경화 속도를 가진다는 장점이 있다. 상기 경화촉진제는 0.0001 중량부 미만의 경우 경화 반응이 원활하게 이루어지지 못할 수 있으며, 0.05 중량부 초과인 경우 과반응이 일어날 수 있어서 바람직하지 못하다.
- [0142] 상기 경화제는 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 트리알릴 아이소시아누레이트(triallyl isocyanurate, TAIC), 비스말레이미드(Bismaleimide), 아이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 예를 들어, 아이소시아누레이트, 비스말레이드, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 예를 들어, 트리알릴 아이소시아누레이트를 사용할 수 있다.
- [0143] 상기 경화촉진제 역시 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 디큐밀 과산화물(dicumyl peroxide, DCP), 과산화벤조일(Benzoyl peroxide)등의 과산화물과 아조비스소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile) 등의 통상적인 라디칼 개시제를 들 수 있다.
- [0144] 전술한 바의 본 발명에 따른 조성물은 조성물 내 포함되는 불포화기 함유 수지가 낮은 유전율과 높은 유리 전이 온도를 가짐으로써 절연성, 및 내열성을 향상시켜 절연재의 사용이 요구되는 모든 분야에 사용될 수 있다.
- [0145] 본 명세서 중 "R"는,
- [0146] 중수소, -F, -Cl, -Br, 또는 -I; 또는

[0147] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, C₆-C₂₀ 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₃-C₁₀ 시클로알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기;이다.

[0148]

[0149] 이하, 본 발명의 효과에 대한 이해를 돕기 위하여 제조예, 실시예, 비교예 및 실험예를 기재한다. 다만, 하기 기재는 본 발명의 내용 및 효과에 관한 일 예에 해당할 뿐, 본 발명의 권리 범위 및 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0150] **실시예**

[0151] **실시예 1: 불포화기 함유 수지 1의 제조**

[0152] 질소로 퍼지(purge)한 3 L의 3 구 플라스크에 DCPD-Phenol (KOLON社 KPE-F6135, n=0인 올리고머(n=0 portion) : 25 wt%) 300g과 MEK 1000g을 투입하고, 비닐 벤질 클로라이드(vinylbenzyl chloride, VBC, ortho:para=2:8) 330g을 투입한 후 50℃ 까지 승온하였다.

[0153] 이어서 50% 수산화 나트륨 수용액 200g을 2~3시간에 걸쳐 서서히 투입했다. 투입 완료 후 50℃에서 24시간 동안 반응하고 냉각을 실시했다. 냉각 후 NaHPO₄ 로 중화를 한 후, 뜨거운 물을 투입하여 수분리를 실시하였다. 이후 뜨거운 물을 여러 번 투입하여 미반응물 및 부산물을 제거한 후 진공 감압 하에 MEK 용제를 탈기하여 제거하였다.

[0154] 수득량은 498g 이며 Na 함량은 15ppm, 잔류 vinylbenzylchloride는 2000 ppm, n=0 portion은 25%, 분자량은 1430 g/mol 이었다.

[0155] **실시예 2: 불포화기 함유 수지 2의 제조**

[0156] 실시예 1의 조건에서 DCPD-Phenol (KOLON社 KPE-F6115, n=0 portion : 40 wt%) 으로 변경 한 것 외에 모든 과정을 동일하다.

[0157] 수득량은 492g 이며, Na 함량은 10 ppm, 잔류 vinylbenzylchloride는 1840 ppm, n=0 portion은 40%, 분자량은 1120 g/mol 이었다.

[0158] **실시예 3: 불포화기 함유 수지 3의 제조**

[0159] 실시예 1의 조건에서 DCPD-Phenol (KOLON社 KPE-F6095, n=0 portion : 70 wt%) 으로 변경 한 것 외에 모든 과정을 동일하다.

[0160] 수득량은 495g 이며, Na 함량은 14 ppm, 잔류 vinylbenzylchloride는 2620 ppm, n=0 portion은 70%, 분자량은 834 g/mol 이었다.

[0161] **비교예 1: DCPD-phenol를 이용하여 제조한 수지**

[0162] 실시예 1의 조건에서 DCPD-Phenol (n=0 portion : 100 wt%) 으로 변경 한 것 외에 모든 과정을 동일하다.

[0163] 수득량은 493g 이며, Na 함량은 16 ppm, 잔류 vinylbenzylchloride는 1950 ppm, n=0 portion은 100%, 분자량은 495 g/mol 이었다.

[0164] **비교예 2: DCPD-cresol를 이용하여 제조한 수지**

[0165] 실시예 1의 조건에서 DCPD-cresol (n=0 portion : 100 wt%) 으로 변경 한 것 외에 모든 과정을 동일 하다.

[0166] 수득량은 496g 이며, Na 함량은 17 ppm, 잔류 vinylbenzylchloride는 2340 ppm, n=0 portion은 100%, 분자량은 534 g/mol 이었다.

[0167] **비교예 3: anti-solvent를 이용하여 제조한 수지**

[0168] US등록특허 4,824,920의 실시예에 개시된 방법에 의해, KOLON社 KPE-F6115(n=0 portion : 40 wt%)를 사용하여 제조하였다.

[0169] 수득량은 450g 이며, Na 함량은 0.5 ppm, 잔류 vinylbenzylchloride는 1650 ppm, n=0 portion은 40%, 분자량은

1142 g/mol 이었다.

[0170]

[0171] **수지 조성물 제조**

[0172] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 수지를 이용한 조성물(바니쉬)을 하기 표 1에 기재한 바와 같은 함량으로 혼합하여 제조하였다.

[0173] 상기 바니쉬를 제조하는 구체적인 내용은 아래와 같다.

[0174] 경화제는 다관능기인 트리아릴 아이소시아누레이트(triallyl isocyanurate, TAIC)를 사용하였으며, 경화 촉진제로는 디큐밀 과산화물(dicumyl peroxide, DCP)를 사용하였다. 또한 바니쉬의 고형분을 60중량%로 맞추기 위하여 MEK를 추가 투입 하였다. 하기 표 1에 각각 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 수지를 이용한 조성물의 배합비를 나타내었다.

표 1

[0175]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
수지 (g)	15	15	15	15	15	15
TAIC (g)	15	15	15	15	15	15
DCP (g)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
MEK (g)	19	19	19	19	19	19

[0176] **평가예 1: 중량 평균 분자량(M_w) 측정**

[0177] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(waters: waters707)에 의해 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(M_w)을 구했다. 측정하는 중합체는 4000 ppm의 농도가 되도록 테트라히드로퓨란에 용해시켜 GPC에 100 μl를 주입하였다. GPC의 이동상은 테트로히드로퓨란을 사용하고, 1.0 mL/분의 유속으로 유입하였으며, 분석은 35 °C에서 수행하였다. 컬럼은 Waters HR-05, 1, 2 및 4E를 직렬로 연결하였다. 검출기로는 RI and PAD detector를 이용하여 35 °C에서 측정했다.

[0178] **평가예 2: Na 함량 측정**

[0179] 하기 조건 하에서 ICP-OES 분석에 의해 Na 함량을 측정하였다.

[0180] Flush Pump rate : 40 rpm

[0181] Analysis Pump rate : 40 rpm

[0182] RF Power : 1350 W

[0183] Auxilary Gas Flow : 1 L/min

[0184] Nebulizer Gas Flow : 0.4 L/min

[0185] Coolant Gas flow : 14 L/min

[0186] Additional Gas Flow : 0.1 L/min

[0187] **평가예 3: 유전율 측정**

[0188] (1) 프리프레그(prepreg) 제조

[0189] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 수지를 이용한 바니쉬에 글라스 섬유를 함침하여 상온에서 1 시간 동안 자연건조 시킨 후, 155 °C 오븐에서 건조시켜 프리프레그를 제조했다.

[0190] (2) 동박 적층판 제조

[0191] 상기 제조한 프리프레그 3 장을 겹쳐 앞뒤에 동박(1 ounce)으로 씌우고, 195 °C에서 40 kgf/cm² 압력하에서 120 분 간 프레싱하여 제조했다.

- [0192] (3) 유전율 측정
- [0193] 상기 제조한 동박 적층판을 1 cm × 1 cm로 자른 후, 동박을 벗기고 AET. INC CDMS100을 사용하여 10GHz 하의 조건에서 유전상수 (Dk) 및 유전 손실(Df)를 측정하였다. 구체적인 측정 조건은 다음과 같다.
- [0194] 측정 주파수: 10 GHz
- [0195] 측정 온도: 25 ~ 27 °C
- [0196] 측정 습도: 45 ~ 55%
- [0197] 측정 시료 두께: 5~10 mm
- [0198] **평가예 4: 유리 전이 온도(T_g) 측정**
- [0199] 상기 평가예 3에 따라 제조한 동박 적층판을 5mm X 5mm로 자른 후, 동박을 벗기고, TA Instruments사 TMA Q400을 이용하여 측정하였다. 구체적인 측정 조건은 다음과 같다.
- [0200] 측정 온도: 25~300 °C
- [0201] 승온 온도: 10°C/MIN
- [0202] 측정 습도: 45 ~ 55%
- [0203] 측정 시료 두께: 5~10 mm
- [0204] 상술한 방법으로 측정된 물성을 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
n=0 portion(wt%)	25	40	70	100	100	40
Mw (g/mol)	1430	1120	834	495	534	1142
수득량(g)	498	492	495	493	496	450
Na 함량 (ppm)	15	10	14	16	17	0.5
Df	3.4	3.4	3.5	3.7	3.6	3.4
Dk	0.004	0.004	0.005	0.007	0.006	0.004
T _g (°C)	182	179	173	168	165	175

- [0206] 상기 표 2에서 명시한 바와 같이 실시예 1 내지 3의 수지 조성물이 비교예 1 내지 2의 수지 조성물에 비해 유리 전이 온도 및 유전 특성이 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 이는 올리고머(Oligomer)의 함량이 유전 특성 및 유리 전이 온도 향상에 기여하는 것을 의미한다.
- [0207] 또한 실시예 2의 수지는 비교예 3에 비해 수득량이 높고, 유전 특성은 유사하나 유리 전이 온도가 높은 것을 확인 할 수 있었다. 이는 본 발명에 따른 제조 방법이 좀 더 효율적인 것을 의미하며, 같은 물질이더라도 본 발명에 개시된 알칼리 금속 이온의 함량에 의해 유리 전이 온도가 향상됨을 확인 할 수 있었다.
- [0208] 따라서, 본 발명에 따른 일정 수준의 올리고머와 알칼리 금속 이온이 포함된 불포화기 함유 수지는 유전 특성 및 유리 전이 온도에 우수한 효과를 발휘하며, 특정한 공정을 통해 종래보다 수득율이 높을 뿐만 아니라, 우수한 특성을 발휘할 수 있다.
- [0209] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1

