



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0152385
(43) 공개일자 2024년10월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - C08F 299/00 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
 - B32B 27/18 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
 - B32B 27/32 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
 - C08F 210/02 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)
 - C08F 212/36 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 - C08F 299/00 (2013.01)
 - B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7031782
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월28일
 - 심사청구일자 2024년09월24일
- (85) 번역문제출일자 2024년09월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012676
- (87) 국제공개번호 WO 2023/190602
 - 국제공개일자 2023년10월05일
- (30) 우선권주장
 - JP-P-2022-052522 2022년03월28일 일본(JP)
- (71) 출원인
 - 덴카 주식회사
 - 일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
초메, 1-1
- (72) 발명자
 - 오누키, 스구루
 - 일본 1038338 도쿄도 추오구 니혼바시무로마치 2
초메 1방 1고 덴카 주식회사 내
 - 간토, 료스케
 - 일본 1038338 도쿄도 추오구 니혼바시무로마치 2
초메 1방 1고 덴카 주식회사 내
 - (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 - 양영준, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **조성물**

(57) 요약

(A) 경화성 탄화수소계 수지와, (C) 금속 화합물 또는 반금속 화합물인 조촉매와, (D) 1분자 중에 산소 원자를 1 개 또는 2개 갖는 킬레이트제를 포함하는 조성물이며, 조성물 중에 포함되는 (C) 성분 1mol당 (D) 성분의 양이 2mol 이상인 것을 특징으로 하는, 조성물.

(52) CPC특허분류

B32B 27/18 (2013.01)
B32B 27/302 (2013.01)
B32B 27/32 (2021.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 212/08 (2013.01)
C08F 212/36 (2013.01)
H05K 1/0373 (2013.01)

요시다, 준

일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2초
메 1방 1고 덴카 주식회사 내

(72) 발명자

이시가키, 유헤이

일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2초
메 1방 1고 덴카 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 경화성 탄화수소계 수지와,
 (C) 금속 화합물 또는 반금속 화합물인 조촉매와,
 (D) 1분자 중에 산소 원자를 1개 또는 2개 갖는 킬레이트제
 를 포함하는 조성물이며,
 조성물 중에 포함되는 (C) 성분 1mol당 (D) 성분의 양이 2mol 이상인
 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (A) 성분이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, (A) 성분이 하기 (1) 내지 (4)의 조건을 충족시키는, 조성물.

- (1) 공중합체의 수 평균 분자량이 500 이상 10만 이하이다.
- (2) 방향족 비닐 화합물 단량체 단위가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0질량% 이상 70질량% 이하이다.
- (3) 방향족 폴리엔 단량체 단위가 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이고, 또한 방향족 폴리엔 단량체 단위에서 유래되는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수 평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이다.
- (4) 올레핀 단량체 단위가 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀으로부터 선택되는 단수 또는 복수이고, 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 열가소성 탄화수소계 엘라스토머 및 열가소성 공액 디엔계 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한 수지 성분을 더 포함하는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분을 100질량부로 했을 때의 (D) 성분의 양이 0.5질량부 이상 10질량부 이하인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (E) 금속 화합물 또는 반금속 화합물인 촉매를 더 포함하는, 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 조성물 중에 포함되는 (E) 성분 1mol당 (D) 성분의 양이 100mol 이상인, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (D) 성분이 분자 중에 질소 원자를 포함하지 않는, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (D) 성분이 4-tert-부틸카테콜 및 아세틸아세톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 경화체.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는 층과, 금속박을 포함하는, 적층체.

청구항 12

제10항에 기재된 경화체를 포함하는, 단층 CCL, 다층 CCL, 단층 FCCL, 또는 다층 FCCL 기판.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물과, 상기 조성물을 용해하기 위한 용매를 포함하는, 용액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통신 주파수가 기가헤르츠대 및 그 이상의 고주파대로 이행함으로써, 저유전 특성을 갖는 절연 재료에 대한 요구가 높아지고 있다. 전송 손실은, 유전 정접에 비례하는 유전 손실과, 도체 손실의 합에 거의 동등한 것이 알려져 있기 때문이다. 그러나, 에폭시 수지 등의 기존의 재료에서는, 충분히 낮은 유전을 및 유전 손실을 실현하는 것이 어렵다. 이 때문에, LDM(Low Dielectric Macromonomers)이라고도 불리는 새로운 모노머가 원료로서 모색되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에는 LDM의 일종으로서, 유전을 및 유전 손실을 더 저감시킬 수 있는 소정의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 및 소정의 첨가 수지를 포함하는 경화성 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, LDM 제품의 합성에 있어서는, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 붕소 등의 금속 또는 반금속을 포함하는 화합물을, 촉매 또는 조촉매로서 사용하는 것이 행해지고 있다. 이러한 촉매 및 조촉매는 통상적으로, 제거되지 않고 최종 제품 중에 남도록 되어 있다.

[0005] 한편, 올레핀의 중합 용액 중에 알루미늄 잔사가 존재하면, 얻어진 필름에 피시 아이가 발생해 버리는 문제가 알려져 있다. 이 때문에, 알루미늄 트랩제를 포함시킴으로써, 피시 아이의 발생을 억제하는 것이 행해지고 있다(특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2021/112088호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2000-001577호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] LDM 제품의 제조에 있어서, 종래의 금속 화합물을 촉매 또는 조촉매로서 사용하면, 그 촉매 잔사를 포함한 상태

에서 얻어지는 조성물을 대기 폭로했을 때, 겔이 발생하는 문제가 있었다. 그러나 이에 반해 종래의 금속 트랩제를 사용하려고 하면, 이번에는 유전율·유전 손실에 악영향이 생겨 버리는 문제가 있었다.

[0008] 또한, 촉매·조촉매의 잔사를 제거하는 공정은 번잡하고, 또한 완전하면서 확실한 제거는 곤란하다는 문제도 있다.

[0009] 이 때문에 종래 기술에서는, 유전 특성이 요구되는 LDM 제품의 제조에 있어서, 겔 발생을 억제하기 어렵다는 새로운 과제가 발생하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에서는 이하의 양태를 제공할 수 있다.

[0011] 양태 1.

[0012] (A) 경화성 탄화수소계 수지와,

[0013] (C) 금속 화합물 또는 반금속 화합물인 조촉매와,

[0014] (D) 1분자 중에 산소 원자를 1개 또는 2개 갖는 킬레이트제

[0015] 를 포함하는 조성물이며,

[0016] 조성물 중에 포함되는 (C) 성분 1mol당 (D) 성분의 양이 2mol 이상인

[0017] 것을 특징으로 하는, 조성물.

[0018] 양태 2.

[0019] (A) 성분이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 포함하는, 양태 1에 기재된 조성물.

[0020] 양태 3.

[0021] (A) 성분이 하기 (1) 내지 (4)의 조건을 충족시키는, 양태 2에 기재된 조성물.

[0022] (1) 공중합체의 수 평균 분자량이 500 이상 10만 이하이다.

[0023] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체 단위가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0질량% 이상 70질량% 이하이다.

[0024] (3) 방향족 폴리엔 단량체 단위가 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이고, 또한 방향족 폴리엔 단량체 단위에서 유래되는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수 평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이다.

[0025] (4) 올레핀 단량체 단위가 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀으로부터 선택되는 단수 또는 복수이고, 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.

[0026] 양태 4.

[0027] (B) 열가소성 탄화수소계 엘라스토머 및 열가소성 공액 디엔계 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한 수지 성분을

[0028] 을 더 포함하는, 양태 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 조성물.

[0029] 양태 5.

[0030] (A) 성분을 100질량부로 했을 때의 (D) 성분의 양이 0.5질량부 이상 10질량부 이하인, 양태 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 조성물.

[0031] 양태 6.

[0032] (E) 금속 화합물 또는 반금속 화합물인 촉매

[0033] 를 더 포함하는, 양태 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 조성물.

[0034] 양태 7.

- [0035] 조성물 중에 포함되는 (E) 성분 1mol당 (D) 성분의 양이 100mol 이상인, 양태 6에 기재된 조성물.
- [0036] 양태 8.
- [0037] (D) 성분이 분자 중에 질소 원자를 포함하지 않는, 양태 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 조성물.
- [0038] 양태 9.
- [0039] (D) 성분이 4-tert-부틸카테콜 및 아세틸아세톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 양태 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 조성물.
- [0040] 양태 10.
- [0041] 양태 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 경화체.
- [0042] 양태 11.
- [0043] 양태 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는 층과, 금속박을 포함하는 적층체.
- [0044] 양태 12.
- [0045] 양태 10에 기재된 경화체를 포함하는, 단층 CCL, 다층 CCL, 단층 FCCL, 또는 다층 FCCL 기판.
- [0046] 양태 13.
- [0047] 양태 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 조성물과, 상기 조성물을 용해하기 위한 용매를 포함하는 용액.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 관한 조성물에서는, 유전 특성이 요구되는 LDM 제품의 제조 공정에 있어서의 켈 발생을 억제할 수 있다는 효과를 발휘한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 본 명세서에 있어서 시트란, 필름의 개념도 포함하는 것으로 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 필름이라고 기재되어 있어도, 시트의 개념도 포함하는 것으로 한다. 본 명세서에 있어서 조성물이란, 바니시를 포함하는 개념이다. 즉, 조성물 중 특히 액상인 것을 바니시라고 기재하고 있다. 본 명세서에 개시되는 방법이 포함하는 각 공정의 순번은, 그 효과를 발휘할 수 있는 한에 있어서, 시계열적으로 자유롭게 변경해도 된다. 본 명세서에 있어서의 수치 범위는, 특별히 언급이 없는 한 그 하한값 및 상한값을 포함하는 것으로 한다.
- [0050] 본 발명에 관한 조성물은 먼저, (C) 성분인 조촉매로서의 금속 화합물 또는 반금속 화합물과, (D) 성분인 1분자 중에 산소 원자를 1개 또는 2개 갖는 킬레이트제를 소정의 비율로 포함하는 것을 특징으로 한다. 조성물 중에 포함되는 (C) 성분 1mol당 (D) 성분의 양은 2mol 이상이고, 바람직하게는 2mol 이상 10mol 이하여도 되고, 더욱 바람직하게는 2mol 이상 7mol 이하여도 된다. 조성물 중에 포함되는 (C) 성분 1mol당 (D) 성분의 양이 2mol 미만이면, 조성물을 대기에 폭로했을 때 켈이 발생하거나, 물을 첨가했을 때 점도가 높아져 버리거나 하는 문제가 발생한다.
- [0051] (C) 성분은, (A) 성분인 경화성 탄화수소계 수지(이하, 간단히 「수지」라고 칭하는 경우가 있음)의 중합에 있어서 촉매량으로 사용할 수 있는 조촉매이다. (C) 성분은 예를 들어, 임의의 알루미늄 화합물 또는 붕소 화합물 중 1종 이상을 포함해도 된다.
- [0052] 알루미늄 화합물의 예로서는, 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 유기 알루미늄 화합물로서는 예를 들어, 메틸알루미늄옥산(메틸알루목산 또는 MAO라고도 칭함), 변성 메틸알루미늄옥산(수식 MAO, MMAO라고도 칭함), 고체 폴리메틸알루미늄옥산(SMAO라고도 칭함) 등을 들 수 있다. 이것들은, 도소사로부터 상품명 TMAO-312, TMAO-211, TMAO-212, MMAO-3A, TMAO-341, 고체 MAO로서 시판되고 있다. 나아가, 트리이소부틸알루미늄이나 트리에틸알루미늄 등의 알킬알루미늄 화합물도 들 수 있다.
- [0053] 붕소 화합물의 예로서는, 유기 붕소 화합물을 들 수 있다. 유기 붕소 화합물로서는 예를 들어, 보론산, 보론산 에스테르, 삼불화붕소알킬에테르, 삼불화붕소페놀 등을 들 수 있다.
- [0054] (C) 성분(및 후술하는 (E) 성분)의 예로서는, 유럽 특허 출원 공개 제0872492A2호 명세서, 일본 특허 공개 평 11-130808호 공보, 일본 특허 공개 평9-309925호 공보, 국제 공개 제00/20426호, 유럽 특허 출원 공개 제

0985689A2호 명세서, 일본 특허 공개 평6-184179호 공보에 기재되어 있는 것도 더 포함될 수 있다.

- [0055] (C) 성분의 양은, (A) 성분 100질량부에 대하여, 0.01 내지 10질량부의 범위가 바람직하고, 0.1 내지 1질량부의 범위가 보다 바람직하다. 또한 본 명세서에서는, (A) 성분을 포함하는 경우에 (B) 성분을 통합하여 「중합체」라고 칭하는 경우가 있다.
- [0056] (D) 성분은, 1분자 중에 산소 원자를 1개 또는 2개 갖는 킬레이트제이며, 분자 중에 질소 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 산소 원자가 1분자당 3개 이상이면, 조성물의 경화체에 있어서 유전 특성이 악화되는 문제가 발생한다. (D) 성분은, 촉매 혹은 조촉매로서의 기능을 한 후에 촉매 잔사가 된 (C) 성분에 배위하여, 무해화하는 역할을 담당한다. 또한 (D) 성분은, 후술하는 (E) 성분에 대해서도, 마찬가지로 배위하여 무해화 효과를 발휘 가능하다.
- [0057] 특정한 이론에 속박되는 것을 바라는 것은 아니지만, 킬레이트제가, 산소 원자를 갖는 기(바람직하게는 질소 원자를 갖지 않는 히드록시기, 카르보닐기 등)를 복수개 가짐으로써, 중합체 중에 용입되어 있는 (C) 성분에 효율적으로 배위하여, 충분한 무해화를 할 수 있다고 추측된다. 또한 (D) 성분은, 분자 중에 에스테르 구조를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0058] (A) 성분 100질량부에 대하여, (D) 성분의 양은 0.5질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.6질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5질량부 이상 혹은 0.6질량부 이상 또한 10질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.6질량부 이상 7질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. (D) 성분의 양이 바람직한 범위이면, 촉매 잔사를 충분히 무해화할 수 있고, 또한 조성물의 유전 특성에 대한 악영향이 나타나기 어려운 효과가 얻어진다. (D) 성분의 양이 바람직한 범위이면, 수지 성분 중에 킬레이트제가 충분히 확산되어, 대기 폭로 시의 겔 발생을 억제하기 쉬워지고, 또한 수분을 첨가했을 때의 증점을 억제하기 쉬워지는 효과가 얻어진다.
- [0059] (A) 성분은, 임의의 경화성 탄화수소계 수지이면 되고, 열 또는 라디칼 중합 개시제의 존재 하에서 (열)경화시키는 것이 가능한 관능기를 갖는다. (A) 성분의 존재에 의해, 본 조성물의 경화체는 전기 절연 재료로서 요구되는 내열성을 충족시킬 수 있다. 관능기로서는 열 또는 라디칼로 경화할 수 있는 관능기이면 한정되지 않지만, 바람직하게는 비닐기, 비닐렌기, 알릴기로 이루어지는 군의 1종 이상이다. 예를 들어, 그러한 (A) 성분으로서, 국제 공개 제2018/181842호나 제2017/115813호에 기재되는 양이온 중합 반응에 의해 얻어지는 다관능 비닐 방향족 공중합체여도 되고, 관능기를 갖는 폴리페닐렌에테르계 수지, 예를 들어 SABIC사의 SA-9000이나 미즈비시 가스 가가쿠사의 OPE-2St, 혹은 관능기를 갖는 폴리에테르(케톤)이어도 되고, 1,2-폴리부타디엔 구조를 갖는 중합체나 공중합체, 예를 들어 CrayValley사의 상품명 「Ricon」 이어도 된다. 나아가 싱글 사이트 배위 중합 반응에 의해 얻어지는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 같은 것을 들 수 있다. 이들 단수여도, 복수를 포함하는 조성물이어도 된다. (A) 성분으로서 가장 바람직하게는, 그 구성 성분이 실질적으로 탄소 원자와 수소 원자인, 다관능 비닐 방향족 공중합체 또는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 포함해도 된다.
- [0060] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 관한 조성물에서는, (A) 성분으로서 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체(이하, 간단히 「공중합체」라고 기재하는 경우가 있음)를 포함한다. 당해 공중합체는, 올레핀, 방향족 비닐 화합물 및 방향족 폴리엔의 각 단량체를, (C) 성분이 기여하는 싱글 사이트 배위 중합 반응에 의해 공중합하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 올레핀 단량체란, 탄소수 2 이상 20 이하의 α 올레핀 및 탄소수 5 이상 20 이하의 환상 올레핀으로부터 선택되는 1종 이상이고, 실질적으로 산소나 질소, 할로젠을 포함하지 않고, 탄소와 수소로 구성되는 화합물이다. 탄소수 2 이상 20 이하의 α 올레핀으로서, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 4-메틸-1-펜텐, 3,5,5-트리메틸-1-헥센 등을 예시할 수 있다. 탄소수 5 이상 20 이하의 환상 올레핀으로서, 노르보르넨, 시클로펜텐을 예시할 수 있다. 올레핀으로서 바람직하게 사용할 수 있는 것은, 에틸렌과 에틸렌 이외의 α 올레핀이나 환상 올레핀과의 조합이거나, 또는 에틸렌 단독이다. 에틸렌 단독, 또는 포함되는 에틸렌 이외의 α 올레핀 성분/에틸렌 성분의 질량비가 바람직하게는 1/7 이하, 더욱 바람직하게는 1/10 이하인 경우는, 얻어지는 경화체의 구리박이나 구리 배선과의 박리 강도를 높게 할 수 있어, 바람직하다. 보다 바람직하게는, 공중합체에 포함되는 에틸렌 이외의 α 올레핀 단량체 성분의 함량이 6질량% 이하, 또한 가장 바람직하게는 4질량% 이하, 또는 올레핀이 에틸렌 단독이다. 후술하는 공중합체의 경화체의 유리 전이 온도는, 올레핀의 종류나 함량에 따라 조정 가능하다.
- [0062] 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계를 100질량%로 했

을 때, 본 공중합체 중의 올레핀 단량체 단위의 함량은, 바람직하게는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 25질량% 이상, 가장 바람직하게는 30질량% 이상이어도 된다. 올레핀 단량체 단위의 함량이 20질량% 이상이면 최종적으로 얻어지는 경화체의 인성(신장)이나 내충격성이 향상되어, 경화 도중에서의 갈라짐이나, 경화체의 히트 사이클 시험 중에서의 갈라짐이 발생하기 어려워진다. 본 공중합체에 있어서, 올레핀 단량체 단위의 함량은 90질량% 이하가 바람직하다.

[0063] 방향족 비닐 화합물 단량체는, 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이고, 예를 들어 스티렌, 파라메틸 스티렌, 파라이소부틸스티렌, 각종 비닐나프탈렌, 각종 비닐안트라센 등을 예시할 수 있다.

[0064] 본 공중합체에 포함되는 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량은 0질량% 이상 70질량% 이하여도 되고, 바람직하게는 10질량% 이상 60질량% 이하여도 된다. 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량% 이하이면, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 경화체의 유리 전이 온도가 실온 부근보다 낮아져, 저온에서의 인성이나 신장을 개선할 수 있기 때문에 바람직하다. 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 10질량% 이상이면, 본 공중합체의 방향족성이 향상되어, 난연제나 필러와의 친밀성이 양호해져, 난연제의 블리드 아웃을 회피할 수 있어, 필러의 충전성을 향상시킬 수 있다는 효과가 얻어진다. 또한 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 10질량% 이상이면, 구리박이나 구리 배선으로부터의 박리 강도가 높은 경화체를 얻을 수도 있다.

[0065] 방향족 폴리엔 단량체로서는, 그 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔이어도 되고, 바람직하게는 오르토, 메타, 파라의 각종 디비닐벤젠 또는 이것들의 혼합물, 디비닐나프탈렌, 디비닐안트라센, p-2-프로페닐스티렌, p-3-부테닐스티렌 등의 방향족 비닐 구조를 갖고, 실질적으로 산소나 질소, 할로젠을 포함하지 않고, 탄소와 수소로 구성되는 화합물이다. 또한, 일본 특허 공개 제2004-087639호 공보에 기재되어 있는 2관능성 방향족 비닐 화합물, 예를 들어 1,2-비스(비닐페닐)에탄(약칭: BVPE)을 사용할 수도 있다. 이 중에서 바람직하게는, 오르토, 메타, 파라의 각종 디비닐벤젠, 또는 이것들의 혼합물이 사용되고, 가장 바람직하게는 메타 및 파라디비닐벤젠의 혼합물이 사용된다. 본 명세서에서는 이들 디비닐벤젠을 통합하여 디비닐벤젠류라고 기재하는 경우가 있다. 방향족 폴리엔으로서 디비닐벤젠류를 사용한 경우, 경화 처리를 행할 때 경화 효율이 높아, 경화가 용이하기 때문에 바람직하다.

[0066] 이상의 올레핀, 방향족 비닐 화합물, 방향족 폴리엔의 각 단량체로서는, 그밖에 극성기, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자 등을 포함하는 올레핀, 산소 원자나 질소 원자 등을 포함하는 방향족 비닐 화합물, 또는 산소 원자나 질소 원자 등을 포함하는 방향족 폴리엔을 포함하고 있어도 된다. 이들 극성기를 포함하는 단량체의 총 질량은, 본 조성물의 총 질량의 10질량% 이하가 바람직하고, 3질량% 이하가 보다 바람직하고, 극성기를 포함하는 단량체를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 극성기를 포함하는 단량체의 총 질량의 비율을 10질량% 이하로 함으로써, 본 조성물을 경화하여 얻어지는 경화체의 유전 특성(저유전율, 저유전 손실)을 향상시킬 수 있다.

[0067] 본 공중합체 중, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위를 포함하지 않는 양태(올레핀-방향족 폴리엔 공중합체)로서는, 에틸렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-부텐-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-헥센-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-옥텐-디비닐벤젠 공중합체 등을 예시할 수 있다.

[0068] 본 공중합체 중, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위를 포함하는 양태(올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체)로서는, 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-프로필렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-헥센-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-옥텐-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 등을 예시할 수 있다.

[0069] 본 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)은 500 이상 10만 이하여도 되고, 바람직하게는 500 이상 5만 이하, 더욱 바람직하게는 500 이상 2만 이하, 보다 바람직하게는 500 이상 1만 이하여도 된다. Mn이 10만 이하이면, 바니시로서 적절한 점도를 얻는 것이 가능해져, 조성물을 사용할 때의 핸들링성이 향상되는 효과가 얻어진다.

[0070] 본 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 1만 이상 20만 이하여도 되고, 더욱 바람직하게는 2만 이상 20만 이하, 보다 바람직하게는 2만 이상 15만 이하여도 된다. 바람직하게는 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 값 Mw/Mn이, 2.0 ≤ Mw/Mn ≤ 13.0의 범위이면 되고, 더욱 바람직하게는 2.0 ≤ Mw/Mn ≤ 12.0의 범위, 보다 바람직하게는 2.0 ≤ Mw/Mn ≤ 10.0의 범위이면 된다.

[0071] 본 명세서에 있어서의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은, 고온 겔 투과 크로마토그래피(HT-GPC)법에 의해 얻어지는, 표준 폴리스티렌 환산의 분자량으로서 측정되는 값을 말한다. 본 명세서에 있어서의 HT-GPC법의 측정 조건은 하기와 같이 한다.

[0072] 측정 장치: 도소사제 HLC-8321GPC/HT

[0073] 칼럼: TSKgelGMHHR-H(20)HT, φ7.8x300mm 3개

[0074] 칼럼 온도: 140℃

[0075] 검출기: RI

[0076] 용매: 오르토디클로로벤젠

[0077] 송액 유량: 1.0ml/min

[0078] 샘플 농도: 0.2wt/vol%

[0079] 샘플 주입량: 100 μL

[0080] 본 공중합체에 있어서, 방향족 폴리엔 단위에서 유래되는 비닐기 및/또는 비닐렌기(바람직하게 비닐기)의 함유량은 수 평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이고, 바람직하게는 2개 이상 7개 미만이어도 된다. 당해 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 1.5개 이상이면 가교 효율이 높고, 충분한 가교 밀도를 갖는 경화체를 얻을 수 있다. 공중합체 중의 수 평균 분자량당 방향족 폴리엔 단위(디비닐벤젠 단위)에서 유래되는 비닐기 함유량은, 당업자에게 공지된 GPC(겔 투과 크로마토그래피)법에 의해 구하는 표준 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)과, ¹H-NMR 측정에 의해 얻어지는 방향족 폴리엔 단위에서 유래되는 비닐기 함유량을 비교함으로써 얻을 수 있다. 예로서, ¹H-NMR 측정에 의해 얻어지는 각 피크 면적의 강도 비교에 의해, 공중합체 중의 방향족 폴리엔 단위(디비닐벤젠 단위)에서 유래되는 비닐기 함유량이 3.2질량%이고, GPC 측정에 의한 표준 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량이 2100인 경우, 본수 평균 분자량 중의 방향족 폴리엔 단위에서 유래되는 비닐기의 분자량은, 이것들의 곱인 67.5가 되고, 이것을 비닐기의 식량 27로 나눔으로써, 2.5가 된다. 즉, 본 공중합체 중의 수 평균 분자량당 방향족 폴리엔 단위에서 유래되는 비닐기 함유량은 2.5개라고 구해진다. 공중합체의 ¹H-NMR 측정으로 얻어지는 피크의 귀속은 문헌에 의해 공지이다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 얻어지는 피크 면적의 비교로부터 공중합체의 조성을 구하는 방법도 공지이다. 또한 본 명세서에서는 공중합체 중의 디비닐벤젠 단위의 함량을 디비닐벤젠 단위에서 유래되는 비닐기의 피크 강도(¹H-NMR 측정에 의함)로부터 구하고 있다. 즉, 디비닐벤젠 단위에서 유래되는 비닐기 함유량으로부터, 당해 비닐기 1개는 공중합체 중의 디비닐벤젠 유닛 1개에서 유래한다고 보고 디비닐벤젠 단위의 함량을 구하고 있다.

[0081] <경화성 폴리에테르계 수지>

[0082] (A) 성분은, 경화성 폴리페닐렌에테르나 폴리에테르 등의 경화성 폴리에테르계 수지를 포함해도 된다. 그러한 폴리페닐렌에테르로서는, 시판되고 있는 공지된 폴리페닐렌에테르를 사용할 수 있다. 폴리페닐렌에테르의 수 평균 분자량은 임의이고, 조성물의 성형 가공성을 고려하면 수 평균 분자량은 바람직하게는 1만 이하, 가장 바람직하게는 5000 이하이다. 수 평균 분자량은 바람직하게는 500 이상, 가장 바람직하게는 1000 이상이다. 또한 본 조성물의 경화를 목적으로 한 첨가의 경우, 분자 말단이 변성되어 있는 것이 바람직하고, 및/또는, 1분자 내에 복수의 관능기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 관능기로서는, 알릴기, 비닐기, 에폭시기 등의 관능기를 들 수 있고, 가장 바람직하게는, 라디칼 중합성의 관능기이고, 특히 바람직하게는 비닐기, 더욱 바람직하게는 (메트)아크릴기나 방향족 비닐기로 이루어지는 군의 1종 이상이다. 즉, 본 조성물에 있어서는, 분자쇄의 양 말단이 라디칼 중합성의 관능기로 변성되어 있는 2관능성 폴리페닐렌에테르가 특히 바람직하다. 이러한 폴리페닐렌에테르로서는 SABIC사의 Noryl(상표) SA9000 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 미츠비시 가스 가가쿠사제 2 관능 폴리페닐렌에테르올리고머(OPE-2St)를 사용할 수 있다. 본 조성물에 사용하는 폴리페닐렌에테르의 사용량은, 공중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 200질량부이고, 보다 바람직하게는 10 내지 100질량부이다. 또한 폴리에테르계 수지로서는, JSR사의 방향족 폴리에테르(ELPAC HC-F 시리즈) 등도 사용할 수 있다. 본 조성물에 있어서의 폴리페닐렌에테르 등의 폴리에테르계 수지의 사용량은, (A) 성분 100질량부에 대하여 1 내지 200질량부가 바람직하고, 1 내지 100질량부가 보다 바람직하다.

[0083] <경화성 방향족 폴리엔계 수지>

[0084] (A) 성분이 포함해도 되는 경화성 방향족 폴리엔계 수지란, 닛테츠 케미칼&머티리얼사제, 디비닐벤젠계 반응성 다분자 공중합체(PDV)를 포함한다. 이러한 PDV는, 예를 들어 문헌 「다관능 방향족 비닐 공중합체의 합성과 그것을 사용한 신규 IPN형 저유전 손실 재료의 개발」(가와베 마사나오 외, 일렉트로닉스 실장 학회지 p125,

Vol.12 No.2(2009))에 기재되어 있다. 또한 방향족 폴리엔계 수지로서는, 상술한 방향족 폴리엔 단량체를 주된 구성 단위로 하는 방향족 폴리엔 중합체 수지도 들 수 있다.

[0085] 본 조성물은, (B) 성분으로서 열가소성 탄화수소계 엘라스토머 및 열가소성 공액 디엔계 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한 수지 성분을 더 포함해도 된다. (B) 성분은 (A) 성분과 정의상 구별되는 것이고, 그 정의 내에 (A) 성분을 포함하지 않는다.

[0086] <열가소성 탄화수소계 엘라스토머>

[0087] (B) 성분이 포함해도 되는 열가소성 탄화수소계 엘라스토머의 양은, 공중합체 100질량부에 대하여 1 내지 500질량부가 바람직하고, 1 내지 200질량부가 보다 바람직하다. 적합한 탄화수소계 엘라스토머로서는, 에틸렌계나 프로필렌계의 엘라스토머, 공액 디엔계 중합체나 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계의 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체 및 이들 수소화물(수소 첨가물)로부터 선택되는 단수 또는 복수의 엘라스토머를 들 수 있다. 탄화수소계 엘라스토머의 수 평균 분자량은 1000 이상, 보다 바람직하게는 2000 이상, 더욱 바람직하게는 2만 이상, 가장 바람직하게는 3만 이상이다. 탄화수소계 엘라스토머의 수 평균 분자량은 바람직하게는 8만 이하, 보다 바람직하게는 6만 이하이다.

[0088] (B) 성분이 포함해도 되는 에틸렌계 엘라스토머로서는, 에틸렌-옥텐 공중합체나 에틸렌-1-헥센 공중합체 등의 에틸렌- α -올레핀 공중합체, EPR, EPDM을 들 수 있고, 프로필렌계 엘라스토머로서는, 아택틱폴리프로필렌, 저입체 규칙성의 폴리프로필렌, 프로필렌-1-부텐 공중합체 등의 프로필렌- α -올레핀 공중합체를 들 수 있다.

[0089] (B) 성분이 포함해도 되는 열가소성 공액 디엔계 중합체로서는, 폴리부타디엔이나 1,2-폴리부타디엔을 들 수 있다. 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계의 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체 및 이들 수소화물(수소 첨가물)로서는, SBS, SIS, SEBS, SEPS, SEEPS, SEEBS 등을 예시할 수 있다. 적합하게 사용할 수 있는 1,2-폴리부타디엔은, 예를 들어 JSR사의 제품으로서 입수할 수 있는 것 외에, 닛폰 소다사로부터, 액상 폴리부타디엔: 제품명 B-1000, 2000, 3000의 제품명으로 입수할 수 있다. 또한, 적합하게 사용할 수 있는 1,2-폴리부타디엔 구조를 포함하는 공중합체로서는, TOTAL CRAY VALLEY사의 「Ricon100」을 예시할 수 있다. 이들 탄화수소계 엘라스토머로부터 선택되는 단수 또는 복수의 수지가, 특히 실온(25℃)에서 액상(대략 300000mPa·S 이하의 점도)의 경우, 본 조성물의 미경화 상태에서의 취급성이나 성형 가공성(열가소성 수지로서의 취급성)의 관점에서는 그 사용량은, 공중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 30질량부, 특히 바람직하게는 1 내지 20질량부의 범위이다.

[0090] 본 조성물은, 그 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서, 하기에 예시하는 임의 부가 성분을 더 포함하고 있어도 된다.

[0091] <경화제>

[0092] 본 조성물에 사용할 수 있는 경화제로서는, 종래의 방향족 폴리엔, 방향족 비닐 화합물의 중합, 또는 경화에 사용할 수 있는 공지된 경화제를 사용해도 된다. 이러한 경화제에는, 라디칼 중합 개시제, 양이온 중합 개시제, 음이온 중합 개시제를 예시할 수 있지만, 바람직하게는 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 유기 과산화물계(퍼옥사이드), 아조계 중합 개시제 등이고, 용도, 조건에 따라 자유롭게 선택할 수 있다. 유기 과산화물이 기재된 카탈로그는 니치유사 홈페이지, 예를 들어

[0093] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01>

[0094] 로부터 다운로드 가능하다. 또한 유기 과산화물은 후지 필름 와코준야쿠사나 도쿄 가세이 고교사의 카탈로그 등에도 기재되어 있다. 경화제는 이들 회사로부터 입수할 수 있다. 또한 공지된 광, 자외선, 방사선을 사용하는 광중합 개시제를 경화제로서 사용할 수도 있다. 광중합 개시제를 사용하는 경화제로서는, 광 라디칼 중합 개시제, 광 양이온 중합 개시제, 또는 광 음이온 중합 개시제를 들 수 있다. 이러한 광중합 개시제는, 예를 들어 도쿄 가세이 고교사로부터 입수할 수 있다. 또한, 방사선 혹은 전자선 그 자체에 의한 경화도 가능하다. 또한, 경화제를 포함하지 않고, 포함되는 원료의 열중합에 의한 가교, 경화를 행하는 것도 가능하다.

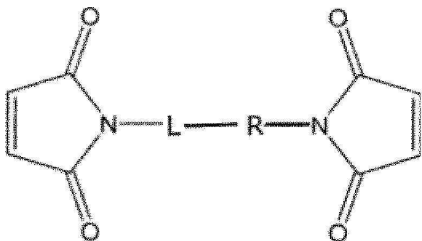
[0095] 경화제의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 조성물 100질량부에 대하여 0.01 내지 10질량부가 바람직하다. 조성물은, 경화제나 용제를 제외하는 것이 바람직하다. 과산화물계(퍼옥사이드), 아조계 중합 개시제 등의 경화제를 사용하는 경우에는, 그 반감기를 고려하여, 적절한 온도, 시간에서 경화 처리를 행한다. 이 경우의 조건은, 경화제에 맞추어 임의이지만, 일반적으로는 50℃ 내지 200℃ 정도의 온도 범위가 적당하다.

[0096] <단량체>

[0097] 본 조성물이 포함되어도 되는 단량체의 양은 임의이지만, 바람직하게는 공중합체 100질량부에 대하여 10질량부 이하이다. 또한 본 조성물은 실질적으로 단량체를 포함하지 않아도 된다. 단량체가 10질량부 이하이면 미경화의 조성물은 점조한 성질을 띠지 않고, 열가소성 수지로서의 성형 가공이 용이해진다. 또한, 휘발되기 쉬운 단량체량의 함량이 일정 이하이면, 미경화의 단계에서의 악취가 문제가 되지 않는다. 조성물에 용제를 첨가하여 제품 형태를 바니시상으로 한 경우, 사용 시에 용제(용매)의 증발과 함께 단량체가 상실되고, 단량체의 실질적인 함량이 저하되기 쉽다는 과제가 있다. 또한, 제품 형태가 미경화 시트의 경우, 단량체를 일정한 이하 포함하면, 보관할 때의 단량체의 함량의 변화가 일어나기 어렵다. 본 조성물에 적합하게 사용할 수 있는 단량체는, 분자량 1000 미만이 바람직하고, 500 미만이 보다 바람직하다. 본 발명의 조성물에 적합하게 사용할 수 있는 단량체는, 방향족 비닐 화합물 단량체, 방향족 폴리엔 단량체, 및/또는 극성 단량체이다. 당해 단량체로서는 라디칼 중합 개시체에 의해 중합시키는 것이 가능한 단량체가 바람직하고, 상기 방향족 비닐 화합물이나 방향족 폴리엔으로 이루어지는 군의 1종 이상이 보다 바람직하다. 또한, 일본 특허 공개 제2003-212941호 공보에 기재된 BVPE(1,2-비스(비닐페닐)에탄)도 적합하게 사용할 수 있다. 경화체의 고온에서의 역학 강도(탄성률)를 높이는 관점에서는, 공중합체 100질량부에 대하여 방향족 폴리엔은 1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하다. 또한, 절연 재료로서 필요한 다른 재료와의 접착성 부여, 또는 가교 밀도의 향상을 목적으로 하여, 비교적 소량의 극성 단량체를 사용할 수 있다. 상술한 극성 단량체로서는, 각종 말레이미드류, 비스말레이미드류, 무수 말레산, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리(메트)아크릴이소시아누레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 사용 가능한 말레이미드류, 비스말레이미드류는 예를 들어 국제 공개 제2016/114287호나 일본 특허 공개 제2008-291227호 공보에 기재되어 있고, 예를 들어 다이와 가세이 고교 사나 Designer molecules inc 사로부터 구입할 수 있다. 이들 말레이미드기 함유 화합물은, 유기 용제에 대한 용해성, 고주파 특성, 도체와의 고접착성, 프리프레그의 성형성 등의 관점에서, 비스말레이미드류가 바람직하다.

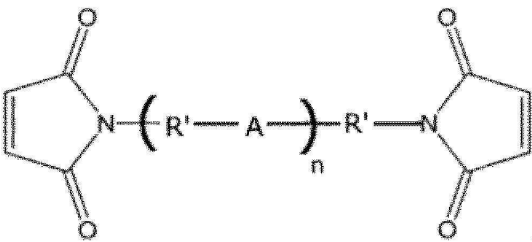
[0098] 비스말레이미드류로서는, 하기 식 (B-1)로 표시되는 비스말레이미드류가 바람직하다.

[0099] 식 (B-1)



[0100] 식 (B-1) 중, R은 탄소 원자수가 5 이상인 알킬렌기를 나타내고, L은 단결합 또는 2개의 연결기를 나타낸다. R 및 L은 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 된다. 또한 식 (B-1)로 표시되는 말레이미드류는, 하기 식 (B-2)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0102] 식 (B-2)

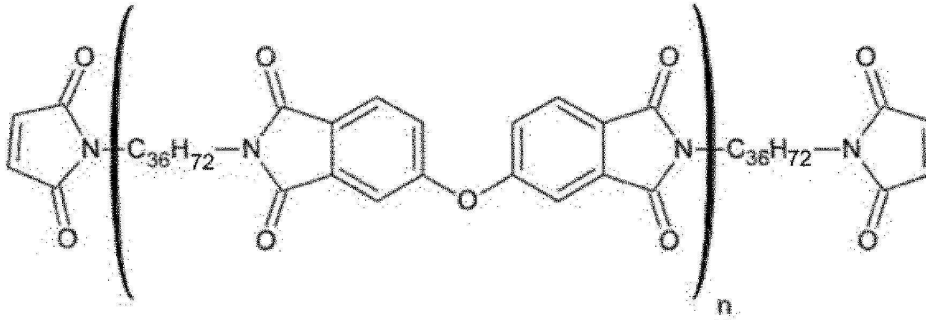


[0103] 식 (B-2) 중, R'은 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수가 5 이상인 알킬렌기를 나타내고, A는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수가 5 이상인 알킬렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향환을 갖는 2개의 기를 나타낸다. n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0105] 식 (B-2)로 표시되는 말레이미드류로서는, 하기 식 (B-3)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 식 중, n은 1 내

지 10의 정수를 나타낸다. 식 (B-3)으로 표시되는 화합물로서는, Designer Molecules Inc사제의 BMI-1500(n 평균값=1.3)을 들 수 있다.

[0106] 식 (B-3)



[0107]

[0108] 비스말레이미드류는, 폴리아미노비스말레이미드 화합물로서 사용해도 된다. 폴리아미노비스말레이미드 화합물은, 예를 들어 말단에 2개의 말레이미드기를 갖는 화합물과 분자 중에 2개의 일급 아미노기를 갖는 방향족 디아민 화합물을 마이클 부가 반응시킴으로써 얻어진다. 소량의 첨가로 높은 가교 효율을 얻고자 하는 경우, 2관능기 이상의 다관능기를 갖는 극성 단량체의 사용이 바람직하고, 비스말레이미드류, 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC), 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트를 예시할 수 있다. 조성물이 포함해도 되는 극성 단량체의 양은, 공중합체 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부, 바람직하게는 0.1 내지 5질량부의 범위이다. 10질량부 이하의 사용에 의해, 얻어지는 경화체의 유전율이나 유전 정점을 낮게 할 수 있다.

[0109] 본 조성물은, (E) 성분으로서, (A) 성분의 중합에 있어서 촉매량으로 사용할 수 있는 임의의 금속 화합물 또는 반금속 화합물인 촉매를 더 포함해도 된다. (E) 성분은 정의상, (C) 성분을 포함하지 않고 구별되는 것이다. (E) 성분은 바람직하게는 지르코늄 화합물 또는 하프늄 화합물 중 1종 이상을 포함해도 된다.

[0110] 지르코늄 화합물 또는 하프늄 화합물로서는, 하기의 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0111]

[0112] 상기 식 중의 M은 지르코늄 또는 하프늄으로부터 선택되는 원소이다.

[0113] Cp1, Cp2는 치환기를 갖지 않는 시클로펜타디에닐기이거나, 또는 환상 구조를 갖지 않는 알킬 치환기(바람직하게는 탄소수가 1 내지 3개)를 1개 또는 2개 갖는 시클로펜타디에닐기이다. Cp1과 Cp2는 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 또한 Cp1, Cp2기 중 하나는 치환기를 갖지 않는 인데닐기이거나, 또는 환상 구조를 갖지 않는 알킬 치환기(바람직하게는 탄소수가 1 내지 3개)를 1개 또는 2개 갖는 인데닐기여도 된다.

[0114] Y는, Cp1, Cp2와 결합을 갖고, 수소 원자 혹은 치환기를 갖는 탄소, 규소, 게르마늄, 또는 붕소로부터 선택되는 원소이고, 치환기(바람직하게는 알킬기 혹은 페닐기 등)는 서로 다르게 되어 있어도 되고 동일해도 되고, 환상 구조(시클로헥실 구조 등)를 갖고 있어도 된다.

[0115] X는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되거나, 또는 2개의 X가 결합하여 디엔기를 구성하는 것이다.

[0116] 이러한 지르코늄 화합물 또는 하프늄 화합물로서는 예를 들어, 디메틸메틸렌비스시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌비스시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드, 디메틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(1-인데닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(1-인데닐)지르코늄디클로라이드 등의 것을 들 수 있다.

[0117] 조성물 중에 포함되는 (E) 성분 1mol당 (D) 성분의 양은 100mol 이상이어도 되고, 바람직하게는 100mol 이상 500mol 이하여도 된다. 또한 (A) 성분 100질량부에 대한 (E) 성분의 양은, 0.001 내지 10질량부의 범위이면 되고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5질량부의 범위이면 된다.

[0118] <용제(용매)>

[0119] 본 조성물에 대하여 필요에 따라 적절한 용제를 첨가해도 된다. 용제는, 조성물의 점도, 유동성을 조절하기 위해 사용한다. 용제로서는, 휘발성의 것이 바람직하고, 예를 들어 시클로헥산, 톨루엔, 에틸벤젠, 아세톤, 이소프로판올 등이 사용된다. 또한 그 사용량은, 경화 전의 조성물의 열가소성 수지로서의 성형 가공성이나 취급의 관점에서, 공중합체 100질량부에 대하여 10질량부 이하가 바람직하고, 또한 경화 중, 경화 후의 제거의 점에서는, 용제는 실질적으로 사용하지 않는 것이 보다 바람직하다. 실질적으로 사용하지 않는다는 것은, 5질량부 이하가 바람직하고, 1질량부 이하가 보다 바람직하고, 0질량부가 가장 바람직하다. 또한, 바니시로서 사용하는 경우에는, 본 조성물에 대하여 적절한 용제를 첨가하는 것이 바람직하다. 용제는, 조성물의 바니시로서의 점도, 유동성을 조절하기 위해 사용한다. 용제로서는, 대기압 하에서의 비점이 높으면, 즉 휘발성이 낮으면, 도포한 막의 두께가 균일해지기 때문에, 어느 정도 이상의 비점의 용제가 바람직하다. 바람직한 비점은 대기압 하에서 대략 100℃ 이상, 바람직하게는 130℃ 이상 300℃ 이하이다. 이러한 바니시에 적합한 용제로서는, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌, 에틸벤젠, 리모넨, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등이 사용된다. 또한 그 사용량은, 본 조성물 100질량부에 대하여 10 내지 2000질량부의 범위가 바람직하다.

[0120] 본 조성물은, 충전제, 난연제, 표면 변성제로부터 선택되는 단수 또는 복수를 더 포함해도 된다. 본 조성물은 경화체의 매트릭스가 될 수 있다. 본 조성물은 경화되었을 때, 다른 재료의 충전성을 우량으로 하기 위해, 이들 충전제, 난연제, 표면 변성제로부터 선택되는 단수, 또는 복수를 포함해도 되고, 그렇게 함으로써 경화시킨 후라도 그 경화체는 내충격성이나 인성을 나타내는 것이 용이하다.

[0121] <충전제>

[0122] 본 조성물이 포함해도 되는 충전제로서는, 무기, 혹은 유기 충전제를 들 수 있다. 이들 충전제는, 열팽창률 컨트롤, 열전도성의 컨트롤, 저가격화를 목적으로 하여 첨가되고, 그 사용량은 목적에 따라 임의이다. 본 조성물은, 특히 무기 충전제를 많이 포함하는 것이 가능하고, 그 사용 가능한 양은 최대로, 공중합체 100질량부에 대하여 2000질량부에 달할 수 있다. 특히 무기 충전제의 첨가 시에는, 공지된 표면 변성제, 예를 들어 실란 커플링제 등을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 목적의 하나인, 저유전율, 저유전 손실성이 우수한 조성물을 목적으로 하는 경우, 무기 충전제로서는 보론나이트라이드(BN) 및/또는 실리카가 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다. 실리카 중에서는, 용융 실리카가 바람직하다. 저유전 특성이라는 관점에서는, 대량으로 첨가 배합하면 특히 유전율이 높아져 버릴 우려가 있기 때문에, 바람직하게는 공중합체 100질량부에 대하여 500질량부 미만, 더욱 바람직하게는 400질량부 미만의 충전제를 사용한다. 나아가 저유전 특성(저유전율, 저유전 손실 정점)을 개선, 향상시키기 위해 중공의 충전제나 공극이 많은 형상의 충전제를 첨가해도 된다.

[0123] 또한 무기 충전제 대신에, 고분자량 또는 초고분자량 폴리에틸렌 등의 유기 충전제를 사용하는 것도 가능하다. 유기 충전제는 그 자체 가교되어 있는 것이 내열성의 관점에서는 바람직하고, 미립자 혹은 분말의 상태에서 사용되는 것이 바람직하다. 이들 유기 충전제는, 유전율, 유전 정점의 상승을 억제할 수 있다. 충전제의 사용량은, 공중합체 100질량부에 대하여 1질량부 이상 400질량부 미만이 가장 바람직하다.

[0124] 한편, 본 조성물에 1GHz에 있어서의 유전율이 바람직하게는 3 내지 10000, 보다 바람직하게는 5 내지 10000의 고유전율 절연체 충전제를 혼합하여 분산함으로써 유전 정점(유전 손실)의 증대를 억제하면서, 유전율이 바람직하게는 3.1 내지 20인 고유전율 절연층을 갖는 절연 경화체를 제작할 수 있다. 절연 경화체를 포함하는 필름의 유전율을 높게 함으로써 회로의 소형화, 콘덴서의 고용량화가 가능해져 고주파용 전기 부품의 소형화 등에 기여할 수 있다. 고유전율, 저유전 정점 절연층은 캐패시터, 공진 회로용 인덕터, 필터, 안테나 등의 용도에 적합하다. 본 발명에 사용하는 고유전율 절연체 충전제로서는, 무기 충전제 또는 절연 처리를 실시한 금속 입자를 들 수 있다. 구체적인 예는, 티타늄산바륨, 티타늄산스트론튬 등 공지된 고유전율 무기 충전제이고, 다른 예는 예를 들어 일본 특허 공개 제2004-087639호 공보에 구체적으로 기재되어 있다.

[0125] <난연제>

[0126] 본 조성물이 포함해도 되는 난연제로서는, 저유전율, 저유전 정점을 유지하는 관점에서는, 인산에스테르 또는 이들 축합체 등의 공지된 유기 인계나 공지된 브롬계 난연제나 적인이다. 특히 인산에스테르 중에서도, 분자 내에 크실레닐기를 복수 갖는 화합물이, 난연성과 저유전 정점성의 관점에서 바람직하다.

[0127] 또한 난연제 이외에 난연 보조제로서 삼산화안티몬, 사산화안티몬, 오산화안티몬, 안티몬산소다 등의 안티몬계 화합물 또는 펠라민, 트리알릴-1,3,5-트리아진-2,3,4-(1H,3H,5H)-트리온, 2,4,6-트리알릴옥시1,3,5-트리아진 등

의 질소 함유 화합물을 첨가해도 된다. 이들 난연제, 난연 보조제의 합계는, 조성물 100질량부에 대하여 통상적으로는 1 내지 100질량부가 바람직하다. 또한, 상기 폴리페닐렌에테르(PPE)계의 저유전율이면서 난연성이 우수한 수지를 난연제 100질량부에 대하여 30 내지 200질량부 배합해도 된다.

[0128] <표면 변성제>

[0129] 본 조성물은, 충전제나 동판, 배선과의 밀착성 향상을 목적으로, 각종 표면 변성제를 더 포함해도 된다. 표면 변성제 이외의 본 조성물 100질량부에 대하여 표면 변성제의 사용량은 0.01 내지 10질량부가 바람직하고, 0.1 내지 5질량부가 보다 바람직하다. 표면 변성제로서는, 각종 실란 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다. 각종 실란 커플링제나 티타네이트계 커플링제는, 단수 또는 복수를 사용해도 된다.

[0130] 본 조성물은, 그 조성이나 배합비에 의해 점조 액체상의 바니시상으로 할 수도 있다. 예를 들어, 충분한 양의 용제를 사용함으로써, 및/또는 액상의 단량체를 적량 사용함으로써 바니시상으로 할 수 있다. 바니시로서 사용하는 경우에는, 본 조성물에 적절한 용제를 첨가하는 것이 바람직하다. 용제는, 조성물의 바니시로서의 점도, 유동성을 조절하기 위해 사용한다. 용제로서는, 대기압 하에서의 비점이 높으면, 즉 휘발성이 작으면, 도포한 막의 두께가 균일해지는 장점이 있기 때문에, 어느 정도 이상의 비점의 용제가 바람직하다. 바람직한 비점은 대기압 하에서 대략 100℃ 이상, 바람직하게는 110℃ 이상 300℃ 이하이다. 이러한 바니시에 적합한 용제로서는, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 리모넨, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등이 사용된다. 또한 그 사용량은, 본 조성물 100질량부에 대하여 10 내지 2000질량부의 범위가 바람직하다. 바니시상인 조성물은, 중합에 의해 얻은 본 공중합체를 포함하는 중합액을 이용하여 만들 수도 있다. 예를 들어, 중합액을 농축하는 처리 혹은 잔류 모노머를 제외한 처리를 행해도 되고, 필요하다면 용제나 다른 수지 성분, 각종 첨가제 등을 더하여, 성분 농도나 용액 점도를 조정하거나 하여, 제조할 수도 있다.

[0131] 당해 바니시는, 예를 들어 기재 상에 도포하거나, 혹은 함침시켜, 용제 등을 건조 등에 의해 제거하여, 미경화 혹은 반경화의 성형체로 할 수 있다. 일반적으로 본 성형체는, 시트, 필름, 테이프 형상의 형태를 갖는다.

[0132] <경화>

[0133] 본 조성물의 경화는 포함되는 경화제의 경화 조건(온도, 시간, 압력)을 참고로, 공지된 방법으로 경화를 행할 수 있다. 사용되는 경화제가 과산화물인 경우는, 과산화물마다 개시되어 있는 반감기 온도 등을 참고로 경화 조건을 결정할 수 있다.

[0134] 본 조성물은, 배선용, 바람직하게는 고주파 신호의 배선용의 각종 절연 재료, 예를 들어 커버 레이, 솔더 레지스트, 빌드업재, 층간 절연제, 본딩 시트, 층간 접착제, 플립 칩 본드용의 범프 시트로서 사용할 수 있다. 또한 단층 또는 다층인 프린트 기판, 플렉시블 프린트 기판, CCL(동 크래드 라미네이트), FCCL(플렉시블 동 크래드 라미네이트) 기재와 같은 기재·기판의 전기 절연층이나 접착층으로서 사용할 수 있다.

[0135] <점도>

[0136] 본 명세서에 있어서, 조성물의 점도는, 50질량% 톨루엔 용액으로서 조제했을 때, JIS Z 8803: 2011에 따라 구해지는 것으로 한다. 본 조성물의 25℃에 있어서의 점도는, 전단 속도 1s⁻¹에 있어서 10000cP 이하여도 되고, 바람직하게는 10000cP 이하 혹은 9000cP 이하, 더욱 바람직하게는 8000cP 이하, 보다 바람직하게는 5000cP 이하여도 된다. 당해 점도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 500cP 이상, 바람직하게는 1000cP 이상이어도 된다. 점도가 이러한 범위인 것에 의해, 바니시로서의 핸들링성이 향상되는 효과가 얻어진다.

[0137] <제조 방법>

[0138] 상술한 공중합체를 포함하는 조성물은, 상술한 올레핀 단량체와, 방향족 비닐 화합물 단량체와, 방향족 폴리엔 단량체를, 적절한 용매에 혼합하여 조제한 원료 용액을 싱글 사이트 배위 중합 반응시킴으로써 얻어진다. 다른 실시 형태에서는, 용매를 사용하지 않고 액상 모노머 중에서 중합시키는 공정을 대신에 채용해도 된다.

[0139] 사용할 수 있는 용매로서는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 메시틸렌, 리모넨, 클로로 치환 벤젠, 클로로 치환 톨루엔, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 포화 지방족, 또는 방향족 탄화수소, 또는 할로겐화 탄화수소의 단독, 또는 혼합 용매를 들 수 있다. 바람직하게는, 혼합 알칸계 용매, 시클로헥산, 톨루엔, 에틸벤젠 등을 용매로서 사용할 수 있다.

[0140] 또한 본 공중합체는 연쇄 이동제를 사용하지 않아도 제조할 수 있지만, 분자량을 낮추기 위해 연쇄 이동제를 사

용해도 상관없다. 이러한 연쇄 이동제로서는, 소위 싱글 사이트 배위 중합 촉매와 함께 사용되고 있는 공지된 연쇄 이동제를 사용하는 것이 가능하고, 예를 들어 수소나 트리이소부틸알루미늄 등의 알킬알루미늄류, Chung T. C.: Macromolecules, 26, 3467(1993)에 기재된 9-BBN 등을 들 수 있다.

[0141] 본 조성물을 제조할 수 있는 설비는, 예를 들어 단수나 연결된 복수의 탱크식 중합 캔이나 리니어나 루프의 단수, 연결된 복수의 파이프 중합 설비 등이어도 된다. 파이프 형상의 중합 캔에는, 동적, 혹은 정적인 혼합기나 제열을 겸한 정적 혼합기 등의 공지된 각종 혼합기, 제열용의 세관을 구비한 냉각기 등의 공지된 각종 냉각기를 가져도 된다. 또한, बै치 타입의 예비 중합 캔을 갖고 있어도 된다. 나아가 기상 중합 공정을 채용해도 된다.

[0142] 중합 온도는 0 내지 200℃가 바람직하다. 0℃ 이상이면 중합 속도가 빨라 공업적으로 유리하고, 200℃ 이하이면 전이 금속 화합물의 분해가 일어나기 어렵다는 효과가 얻어진다. 또한 공업적으로 바람직하게는, 30 내지 160℃, 특히 바람직하게는 50 내지 160℃이다. 중합 시의 압력은, 일반적으로 1 내지 100기압이 바람직하고, 1 내지 30기압이 보다 바람직하고, 공업적으로는 1 내지 10기압이 가장 바람직하다.

[0143] 중합 종료 후에 공중합체를 반응계로부터 회수하는 데 있어서는 임의의 공정을 사용할 수 있고, 바람직하게는 소위 생고무의 회수 방법인 스팀 스트리핑법이나 클램 포밍법을 사용할 수 있다. 실험실에서는, 일반적으로 대량의 메탄올 중에서 공중합체를 석출시키는 방법, 소위 메탄올 석출법이 편리하다. 또한, 공중합체를 회수하지 않고, 중합액으로부터 용매나 잔류 모노머를, 로터리 증발기나 필름 증발기 등에 의한 증발법에 의해 그 전부 또는 일부를 제거하고, 이것을 용제로 회석해도 되고, 이것들을 바니시로서 사용할 수도 있다.

[0144] 실시예

표 1

	에틸렌 함량	1-헥센 함량	스티렌 함량	디비닐벤젠비닐기	수 평균 분자량	중량 평균 분자량	분자량 분포
공중합 올리고머, 또는 폴리머	질량%	질량%	질량%	(개 /수 평균 분자량)	Mn	Mw	Mw/Mn
P-1	52	0	42	3.4	6400	28800	4.5
P-2	39	0	59	6.0	36000	133200	3.7
P-3	48	3	46	4.7	18000	113400	6.3

[0145]

표 2

중합액	질량부	실시예 1	100	실시예 2	100	실시예 3	100	실시예 4	100	실시예 5	100	실시예 6	100
공중합체 성분의 종류		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-3	P-3	
중합액 중의 공중합체 성분	질량부	18	18	18	18	18	18	16	16	17	17	17	
공중합체 중의 디미닐벤젠의 비닐기	개/수 평균 분자량	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	6.0	6.0	4.7	4.7	4.7	
축매	질량부	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	
축매	질량부	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.082	0.079	0.079	0.079	
킬레이트제 1 (TBC)	질량부	0.216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
킬레이트제 2 (Acac)	질량부	-	0.432	0.216	0.108	0.192	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	
킬레이트제 3 (AcacOEt)	질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
킬레이트제 4 (TMEDA)	질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
킬레이트제 5 (EDTA · 4Na)	질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
공중합체에 대한 킬레이트제 첨가량	ppm	12000	24000	12000	6000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	
(킬레이트제의 mol수)/(축매의 mol수)		129.41	427.05	213.53	106.76	284.70	151.25	151.25	151.25	151.25	151.25	151.25	
(킬레이트제의 mol수)/(축매의 mol수)		2.552	8.423	4.211	2.106	3.698	4.078	4.078	4.078	4.078	4.078	4.078	
대기 폭로 시의 겔물의 발생		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	
문 첨가에 의한 증점		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	

표 4

LDM 중합액 중의 공중합체 성분	질량부	실시예1		실시예3		실시예5		실시예6		비교예1		비교예3		비교예7		비교예8	
		100	0.02	100	0.02	100	0.01	100	0.02	100	0.02	100	0.02	100	0.01	100	0.02
추매	질량부	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
조촉매	질량부	0.45	0.45	0.45	0.45556	0.43889	0.45556	0.43889	0.45	0.45	0.45556	0.43889	0.45556	0.43889	0.43889	0.43889	0.43889
플루엔	질량부	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
퍼옥시드 25B	질량부	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
킬레이트제 1 (TBC)	질량부	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
킬레이트제 2 (Acac)	질량부	-	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-
킬레이트제 3 (AcacOEt)	질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-
킬레이트제 4 (TMEDA)	질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
킬레이트제 5 (EDTA · 4Na)	질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
공중합체에 대한 킬레이트제 첨가량	ppm	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	-	-	12000	-	-	-	-	-	-
25°C 저장 탄성률	MPa	3.63	5.98	3.12	3.12	4.02	2.29	4.02	2.31	2.76	3.36	2.73	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28
유전율		2.43	2.43	2.29	2.29	2.31	2.31	2.31	2.31	2.39	2.42	2.27	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
유전 점점		0.0010	0.0010	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0010	0.0014	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007

[0148]

[0149]

겔물의 발생의 유무를 검증하기 위해, LDM 중합액을 하기 수순으로 조제했다. 일본 특허 공개 평9-40709호 공보, 국제 공개 제00/37517호, 일본 특허 공개 제2009-161743호 공보, 일본 특허 공개 제2010-280771호 공보 기재된 제조 방법을 참고로, 촉매로서 디메틸메틸렌비스시클로헥사디엔리프코늄디클로라이드, 조촉매로서 메틸알루미늄옥산(도소 · 파인캡사제, MMAO-3A 플루엔 용액), 용매로서 시클로헥산, 원료로서 스티렌, 디비닐벤젠(메타 및 파라디비닐벤젠의 혼합물), 에틸렌을 사용하여, 용량 10L, 교반기 및 가열 냉각용 재킷을 갖는 오토클레이브를 사용하여, 모노머양, 비, 중합 압력, 중합 온도를 적절히 변경하여, 표 1에 나타내는 조성의 공중합체를 각각 얻었다. 얻어진 중합액에, 1-이소프로판올을 투입하여, LDM 중합액을 얻었다. 또한 LDM 중합액에 표 2, 3에 나타내는 킬레이트제를 도입하여 교반하고, 후술하는 평가에 제공했다.

[0150]

또한 표 2, 3에서는, LDM 중합액을 100질량부로 하고, 촉매와 조촉매와 킬레이트제는 외할의 양으로서

나타냈다. 또한 표 2, 3에서는, MMAO의 mol수를 계산하는 데 있어서, 평균을 취하는 의미로 분자량 $(58.02)_m(100.10)_n$ 에 대하여 $m=n=1$ 로 하고 158.12로 하여 계산했다.

- [0151] 사용한 킬레이트제는 하기와 같다.
- [0152] 킬레이트제1: TBC(4-tert-부틸카테콜, 분자량 165.2)
- [0153] 킬레이트제2: Acac(아세틸아세톤, 분자량 100.12)
- [0154] 킬레이트제3: AcacOEt(아세토아세트산에틸, 분자량 130.14)
- [0155] 킬레이트제4: TMEDA(테트라메틸에틸렌디아민, 분자량 116.24)
- [0156] 킬레이트제5: EDTA·4Na(에틸렌디아민사아세트산나트륨, 분자량 380.17)
- [0157] 얻어진 폴리머(조성물)를 대기에 폭로하여, 5시간 후에 눈으로 보아 겔물이 발생하였는지 여부를 확인했다.
- [0158] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 폴리머를 포함하는 수지액의 점도를 하기와 같이 측정했다. 수지액을 로터리 증발기에서 농축하여, 농도 50질량%가 되도록, 톨루엔을 더하고 희석하여, 측정용 용액을 조제했다. 점도 측정에는 회전식 레오미터(Anton Paar사제 「MCR302」)를 사용하여, 25℃, 전단 속도 1sec⁻¹에서 측정했다. 또한, 당해 폴리머에 물을 수지에 대하여 5000ppm 더하고, 1시간 후에 다시 마찬가지로 점도를 측정하여, 점도가 50% 이상 증가하였는지 여부를 확인하여, 표 중의 「수소 첨가에 의한 증점」으로서 평가했다.
- [0159] 또한 일부의 실시예와 비교예의 조성에 대하여, 표 4에 나타내는 배합에 따라, LDM 중합액 중의 성분을 100질량부에 있어서, 톨루엔 용매와 경화제(니치유사제 「퍼렉신25B」, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)헥신-3)를 더 첨가하고, 그 이외는 상기와 마찬가지로 배위 중합을 행하여, 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머에 대하여, 하기의 평가를 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0160] <저장 탄성률의 측정>
- [0161] 동적 점탄성 측정 장치(TA 인스트루먼트사, 구 레오메트릭스사 RSA-G2)를 사용하여, 주파수 1Hz, 온도 영역 -60℃ 내지 +300℃의 범위에서 측정했다. 두께 약 0.1 내지 0.3mm의 필름으로부터 측정용 샘플(3mm×40mm)을 잘라내어 측정하고, 25℃ 분위기 하의 저장 탄성률을 구했다. 측정에 관한 주요 측정 파라미터는 이하와 같다.
- [0162] 측정 주파수 1Hz
- [0163] 승온 속도 3℃/분
- [0164] 샘플 측정 길이 10mm
- [0165] 변형 0.1%
- [0166] <유전율 및 유전 손실(유전 정점)의 측정>
- [0167] 유전율, 유전 정점은 평형형 원판 공진기(키사이트·테크놀로지사제)를 사용하여 마찬가지로 유전 특성의 평가를 실시했다. 평형형 원판 공진기에서의 유전 특성 평가 방법은, 시트로부터 잘라낸 시료(직경 3cm, 두께 0.2 내지 0.6mm)를 2매 준비하여, 사이에 구리박을 끼워 공진기 내에 세트하고, 27 내지 42GHz에 출현한 피크의 공진 주파수(f_0), 무부하 Q값(Q_u)을 측정했다. f_0 로부터 유전율, Q_u 로부터 유전 정점($\tan \delta$)을 당해 공진기에 부착의 해석 소프트웨어(Balanced type circular disk resonator(method) calculator, 평형형 원판 공진기법 해석 소프트웨어)로 산출했다. 측정 온도는 23℃, 습도는 50%RH였다.
- [0168] 표 2, 3에 나타낸 바와 같이, 분자 중에 산소 원자를 2개 갖는 킬레이트제1을 사용한 실시예 1 및 킬레이트제2를 사용한 실시예 2 내지 6 모두, 겔물의 발생도, 물 첨가 시의 증점도 나타나지 않았다.
- [0169] 한편, 킬레이트제를 첨가하지 않은 비교예 1 및 비교예 7 내지 8에서는, 겔물이 발생하고, 또한 물 첨가 시에 증점했다.
- [0170] 비교예 2는, 실시예 1과 동일한 킬레이트제1을 사용하기는 했지만, 그 양이 적기 때문에, 겔물이 발생하고, 또한 물 첨가 시에 증점되어 부적합했다.
- [0171] 분자 내에 산소 원자가 많고 에스테르 구조를 갖는 킬레이트제3을 사용한 비교예 3에서는, 유전 정점이 실시예에 비해 높아져, 부적합했다. 유전 정점은, 약간의 값의 차이(0.0001의 오더의 차)라도 그 영향이 크기

때문에, 약간 낮아지는 것만으로도 현저한 효과라고 할 수 있다.

- [0172] 분자 내에 산소 원자를 갖지 않고 질소 원자를 갖는 킬레이트제4를 사용한 비교예 4에서는, 겔물이 발생하고, 또한 물 첨가 시에 증점되어 부적합했다.
- [0173] 분자 내에 산소 원자를 많이 갖고 또한 질소 원자도 갖는 킬레이트제5를 사용한 비교예 5에서는 킬레이트제의 용해성이 나빠, 그 결과 겔물이 발생하고, 또한 물 첨가 시에 증점되어 부적합했다.
- [0174] 비교예 6은, 실시예 2 내지 4와 동일한 킬레이트제2를 사용하기는 했지만, 그 양이 적기 때문에, 겔물이 발생하고, 또한 물 첨가 시에 증점되어 부적합했다.