

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4123603号  
(P4123603)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl.

C08F 222/14 (2006.01)  
C08F 216/16 (2006.01)

F 1

C08F 222/14  
C08F 216/16

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-320320  
 (22) 出願日 平成10年11月11日(1998.11.11)  
 (65) 公開番号 特開2000-143741(P2000-143741A)  
 (43) 公開日 平成12年5月26日(2000.5.26)  
 審査請求日 平成17年10月28日(2005.10.28)

特許法第30条第1項適用 平成10年5月12日 社  
団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集47巻2号」に発表

(73) 特許権者 000004341  
日油株式会社  
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号  
 (74) 代理人 100068755  
弁理士 恩田 博宣  
 (72) 発明者 天谷 直之  
愛知県知多郡武豊町字西門8番地  
 (72) 発明者 高岡 利明  
愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34  
 (72) 発明者 實生 史朗  
愛知県知多郡武豊町字西門8番地  
 審査官 藤本 保

最終頁に続く

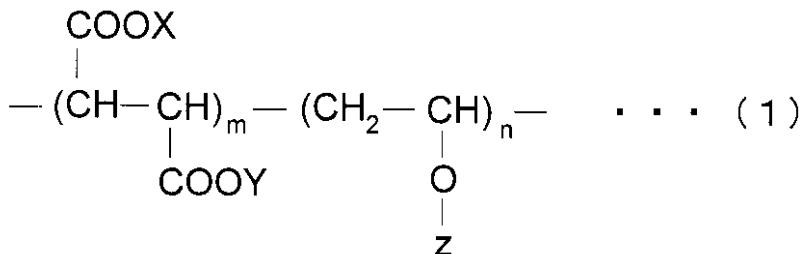
(54) 【発明の名称】新規な共重合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式(1)で表され、ランダム構造を有する共重合体。

【化1】



10

(但し、式中のXは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、Yは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、mは30以上の整数を表し、nは10以上の整数を表し、Zは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)

【請求項2】

重量平均分子量が15000~60000である請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】

フマレートジエステルと、アルキルビニルエーテルとから形成され、前記フマレートジ

20

エステルが50～95モル%であり、アルキルビニルエーテルが5～50モル%である請求項1又は請求項2に記載の共重合体。

**【請求項4】**

下記の一般式(2)で表されるフマレートジエステルと、下記の一般式(3)で表されるアルキルビニルエーテルとを混合し、ラジカル重合反応を行う共重合体の製造方法。



(但し、式中のXは、炭素数3～6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、Yは炭素数3～6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)



10

(但し、式中のZは炭素数3～6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

この発明は、電子部品の電気絶縁材料等の機能性材料として使用され、何れも嵩高い置換基を有するフマレートジエステルとアルキルビニルエーテルとから形成される低吸湿性及び低誘電特性に優れた新規な共重合体及びその製造方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】**

フマレートジエステル(DRF)類はラジカル単独重合しないとされて来たが、大津らは、ほとんどすべてのDRFが単独重合性を示すことを報告[T. Otsu, et al, Polym. Bull., 12, 449(1984)]し、特に直鎖アルキル基を有するものに比べ、分岐アルキル基を有するDRFの方が反応性が高くなることを明らかにした[T. Otsu et al, Macromol. Sci-Chem., A25, 537(1988)]。

20

**【0003】**

各種DRFの中でも、ジイソプロピルフマレート(DiPF)や、ジシクロヘキシリフマレート(DcHF)のラジカル単独重合性が比較的高く、通常のラジカル重合条件下で分子量が10万程度の単独重合体が容易に得られ、生成重合体は200以上でも軟化せず、一般的の熱可塑性ビニル重合体と比べて高い耐熱性を示し、さらに吸湿性及び誘電率の低い樹脂である。一方でこれらの重合体の機械的強度は他の重合体と比較して弱いため、この重合体の耐熱性を利用して熱可塑性樹脂の改質を目的とした検討がなされている(特開昭62-169807号公報)。

30

**【0004】**

また、DRFはその構造から容易に理解されるように、電子受容性の強い单量体であるため、(メタ)アクリル酸エステルやアクリロニトリルの様な極性のある单量体との共重合反応性は低いが、スチレンやビニルエステル、ビニルエーテル類の様な電子供与性の单量体との共重合性は比較的高く、これら单量体との共重合が検討されている。

**【0005】**

一方、アルキルビニルエーテル類もまたラジカル単独重合性が非常に乏しい单量体であるが、無水マレイン酸の様な電子受容性の单量体との共重合反応性が高いため、有用なラジカル共重合性单量体として種々の分野で用いられている。例えば、無水マレイン酸とメチルビニルエーテルの共重合体は、ポリアクリル酸やポリビニルピロリドンと同様に水溶性高分子として知られ、利用価値の高い材料となっている。

40

**【0006】**

ところで、最近、Lapin. S. C. et alやDeckerらは、直鎖ジアルキルフマレート類と直鎖アルキルビニルエーテル類との光[紫外線(UV)]重合性に関して報告(Lapin. S.C., Radtech. Asia, '93, Tokyo, Japan, 1993, 149, Decker, C., Acta. Pokymer, 45, 333(1994)]し、(メタ)アクリル系单量体と同様の重合反応性を有していることを示し、UVレジストとして使用できる可能性を述べている。

50

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、DRFの中で比較的重合反応性の高いDiPFやDcHFであっても、例えばスチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニコリル、酢酸ビニル等とそのラジカル単独重合性を比較すると反応性はかなり劣る。しかも、これらのDRFは熱重合性(無触媒重合性)がないため、重合転化率はせいぜい90%程度が限界である。従って、これらDRFを紫外線や電子線等による光硬化系に応用しようとした場合、重合反応速度、重合転化率だけでなく、硬化物の機械特性の点でも、(メタ)アクリル酸エステル類に比して性能的に劣っているという問題があった。

## 【0008】

10

また、ビニルエステルやビニルエーテル類との共重合では、重合に関する問題はかなり改善されるが、得られる重合体の機械的物性及び熱的特性にはそれほど特徴がなく、用途展開が進んでいないのが現実である。

## 【0009】

このため、フマレートジエステル重合体の特徴である耐熱性、低吸湿性及び低誘電率特性を損なわず、フマレートジエステルを高重合転化率でほぼ完全に重合体化し、ポリフマレートの低い機械的強度を改善でき、機能性材料として有用な共重合体が要望されている。

## 【0010】

この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、低吸湿性、低誘電特性、耐熱性及び機械的物性に優れ、機能性材料として有用である新規な共重合体を提供することにある。その他の目的とするところは、重合反応速度及び重合転化率に優れた共重合体の製造方法を提供することにある。

20

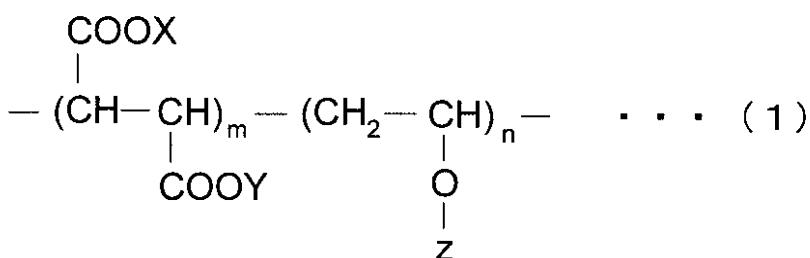
## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明における第1の発明は、下記の一般式(1)で表され、ランダム構造を有する共重合体である。

## 【0012】

## 【化2】



## 【0013】

(但し、式中のXは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、Yは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、mは30以上の整数を表し、nは10以上の整数を表し、Zは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)

40

第2の発明の共重合体は、第1の発明において、重量平均分子量が15000~60000である。

## 【0016】

第3の発明の共重合体は、第1又は第2の発明において、フマレートジエステルと、アルキルビニルエーテルとから形成され、前記フマレートジエステルが50~95モル%であり、アルキルビニルエーテルが5~50モル%である。

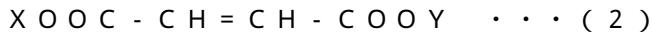
## 【0017】

第4の発明の共重合体の製造方法は、下記の一般式(2)で表されるフマレートジエス

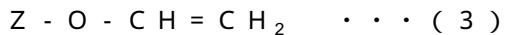
50

テルと、下記の一般式(3)で表されるアルキルビニルエーテルとを混合し、ラジカル重合反応を行うものである。

【0018】



(但し、式中のXは、炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、Yは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)



(但し、式中のZは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)

10

【0019】

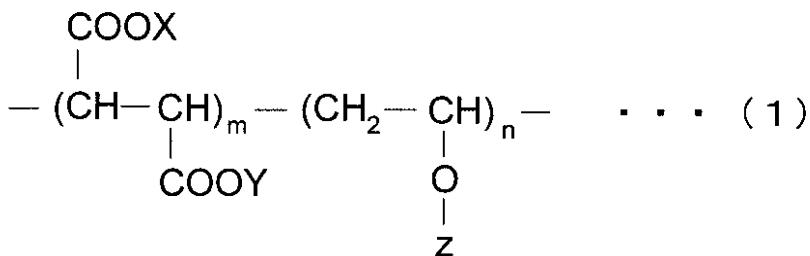
【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

新規な共重合体は、下記の一般式(1)で表されるものである。

【0020】

【化3】



20

【0021】

(但し、式中のXは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、Yは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、mは30以上の整数を表し、nは10以上の整数を表し、Zは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)

30

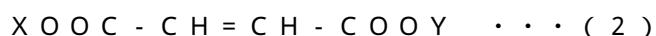
式中のX、Y、Z、m及びnの範囲は、共重合体が低吸湿性、低誘電特性、耐熱性及び機械的物性を発揮できるという観点から規定されている。

【0022】

この新規な共重合体は、下記の一般式(2)で表されるスマレートジエステルと、アルフレイプライス(Alfrey-Price)のQ, e理論におけるe値(重合性单量体の二重結合部分の共鳴(Q値)及び極性(e値)の程度を表す経験的パラメーターであって、スチレンを基準(Q=1.0, e=-0.8)とする。)が、-0.2より小さい電子供与性单量体とから形成されるものが好ましい。この電子供与性单量体のe値は、重合反応性の点から-0.2~-1.8の範囲であることがより好ましい。

【0023】

40



(但し、式中のXは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表し、Yは炭素数3~6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。)

上記のような一般式(2)で表されるスマレートジエステルと特定のe値を有する電子供与性单量体とを使用することにより、重合反応性を向上させることができる。

【0024】

式(2)中のX, Yが炭素数3~6の分岐アルキル基である官能基の具体例としては、イソプロピル基、1-クロロ-2-プロピル基、1,3-ジクロロ-2-プロピル基、sec-ブチル基、3-クロロ-2-ブチル基、tert-ブチル基、sec-アミル基、3-ペン

50

チル基、tert- アミル基等が挙げられる。

【0025】

フマレートジエステルの具体例としては、ジイソブピルフマレート、ジ-sec - プチルフマレート、ジ - tert - プチルフマレート、ジイソブチルフマレート、ジ - sec - アミルフマレート、ジ - tert - アミルフマレート、ジ - sec - アミルフマレート、イソプロピル - sec - プチルフマレート、イソプロピル - tert - プチルフマレート、sec - プチル - tert - プチルフマレート、sec - プチル - tert - アミルフマレート、tert - プチル - イソアミルフマレート等が挙げられる。

【0026】

X, Yが炭素数4 ~ 6のシクロアルキル基で表される官能基の具体例としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - クロロ - シクロヘキシル基、4 - tert - プチル - シクロヘキシル基等が挙げられる。 10

【0027】

フマレートジエステルの具体例としては、ジシクロブチルフマレート、ジシクロペンチルフイマレート、ジシクロヘキシルイフマレート、ビス(4 - クロロ - シクロヘキシル)フマレート、ビス(4 - tert - プチル - シクロヘキシル)フマレート等が挙げられる。

【0028】

Xがアルキル基で、Yがシクロアルキル基を有するフマレートジエステルの具体例としては、イソプロピル - シクロブチルフマレート、1 - クロロ - 2 - プロピル - シクロペンチルフマレート、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロピル - シクロヘキシルフマレート、sec - プチル - シクロヘキシルフマレート、3 - クロロ - 2 - プチル - シクロヘキシルフマレート、tert - プチル - シクロヘキシルフマレート、tert - プチルシクロヘキシルフマレート、sec - アミル - シクロヘキシルフマレート、tert - アミル - シクロヘキシルフマレート、ネオペンチル - シクロペンチルフマレート、4 - メチル - 2 - ペンチル - シクロヘキシルフマレート、2 - エチル - ヘキシル - シクロヘキシルフマレート等が挙げられる。 20

【0029】

前記フマレートジエステル類の製造方法としては、通常行われる合成手段の全てが使用可能である。そのような合成手段としては、例えば1) フマル酸と相当するアルコール類とのエステル化反応、2) マレイン酸と相当するアルコールとのエステル化反応及びフマル酸エステルへの異性化反応、3) 無水マレイン酸と第1アルコールとの等モル反応及びその後の第2アルコールとのエステル化反応並びにフマル酸エステルへの異性化反応、4) フマリルクロリドと相当するアルコールとの反応等の手段が採用される。 30

【0030】

上記フマレートジエステルのうち、比較的分子量の小さいものは常温で液体又は低融点の結晶であるが、分子量の大きいものは固体となる傾向が強い。

前記電子供与性单量体は、下記の一般式(3)で表されるアルキルビニルエーテルであることが好ましい。

【0031】



(但し、式中のZは炭素数3 ~ 6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。) 40

Zは炭素数3 ~ 6、好ましくは4 ~ 6の分岐アルキル基、又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表す。

【0032】

Zが炭素数3 ~ 6の分岐アルキル基である官能基の具体例としては、イソプロピル基、tert - プチル基、sec - プチル基、イソブチル基、tert - アミル基、1 - クロロイソプロピル基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基等を挙げることができる。アルキルビニルエーテルの具体例としては、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert - プチルビニルエーテル、sec - プチルビニルエーテル、tert - アミルビニルエーテル、1 - クロロイソプロピルビニルエーテル、1, 3 - ジクロロイソプロピルビニルエーテル 50

等が挙げられる。

【0033】

ここで、例えばイソブチルビニルエーテルのQ, e理論におけるQ値及びe値は、それぞれ0.023及び-1.77である。

また、Zが炭素数4~6のシクロアルキル基である官能基の具体例としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-ヒドロキシ-シクロヘキシル基、4-メチルロール-シクロヘキシル基、4-メチル-シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、メンチル(2-イソプロピル-4-メチル-シクロヘキシル)基等が挙げられる。

【0034】

10

シクロアルキルビニルエーテルの具体例として、シクロブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-シクロヘキシルビニルエーテル、4-メチロール-シクロヘキシルビニルエーテル、4-メチル-シクロヘキシルビニルエーテル、4-tert-ブチルシクロヘキシルビニルエーテル、メンチル(2-イソプロピル-4-メチル-シクロヘキシル)ビニルエーテル等が挙げられる。

【0035】

前記アルキルビニルエーテルの製造方法は通常行われる合成手段の全てが使用可能である。例えば、相当するアルコールとアセチレンを触媒存在下に反応すれば、目的とするアルキルビニルエーテルが容易に得られる。

【0036】

20

前記共重合体は、その重量平均分子量が15000~60000であることが望ましい。重量平均分子量がこのような高重合度の範囲であることにより、共重合体の電気的、機械的な物性を良好に維持することができる。

【0037】

また、共重合体は、ランダム構造を有することが好ましい。共重合体がランダム構造を有することから、フマレートジエステルと電子供与性单量体例えばアルキルビニルエーテルとのラジカル共重合により共重合体を容易に得ることができる。

【0038】

以上のような共重合体は、フマレートジエステルとアルキルビニルエーテルとの混合物を重合させることにより容易に合成されるが、共重合体の分子量や機械的物性、耐熱性等は、フマレートジエステル及びアルキルビニルエーテルの種類とその組成に大きく影響される。共重合体の電気絶縁性、誘電特性、耐熱性等の観点から、共重合体を形成する際に仕込まれるフマレートジエステルのモル分率は通常50~95モル%で、好ましくは65~85モル%である。従って、アルキルビニルエーテルのモル分率は通常5~50モル%、好ましくは15~35モル%である。フマレートジエステルのモル分率が95モル%を越える場合には重合が困難となり、重合体への転化率が低下する。一方、フマレートジエステルのモル分率が50%未満の場合、共重合速度が急激に低下するだけでなく、共重合体の電気的物性及び耐熱性も低下する。

【0039】

30

共重合体の製造方法は、フマレートジエステル及びアルキルビニルエーテルの混合物中に、熱的にラジカルを発生する重合開始剤を添加し、そのまま塊状重合を行うか、水溶性高分子又は無機系分散剤を含有する水溶液中に分散させて懸濁重合を行うか、共重合体を溶解する有機溶剤中での溶液重合を行うことにより製造される。そのような重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル(ACN)などのアゾ系有機化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)、tert-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)、ジ-tert-ブチルペルオキシド(DtBP)、ジクミルペルオキシド(DCP)等の有機過酸化物が挙げられる。

【0040】

また、前記混合物を適当な界面活性剤(乳化剤)等を含む水溶液で乳化させ、次に過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機系熱重合開始剤を添加して、乳化重合に行うことによ

40

50

よっても製造することができる。

**【0041】**

共重合体を電気絶縁材料（誘電体）として使用する場合には、出来る限り不純物の混入が少ない重合方法、即ち塊状重合法又は溶液重合法が好ましい。

さらに、前記単量体混合物に、光照射してラジカルを発生する重合開始剤を添加して、光重合を行っても共重合体を製造することができる。そのような重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-デトキシアセトフェノン、ベンジル、メチルベンゾイルホルムート、ベンゾインイソプロピルエーテル類が挙げられる。また、光重合開始剤が存在しない状態で、<sup>10</sup> 線や電子線を照射しても重合は進行して共重合体が得られる。

**【0042】**

さらに、重合開始剤を含有する前記単量体混合物を、紙、木材、プラスチック、金属等の材料表面上に塗布し、不活性ガス中で熱又は光照射により、材料表面上に共重合体を形成することができる。

**【0043】**

以上の実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

- ・ 実施形態の新規な共重合体は、前記一般式（1）で表されるものであり、置換基X、Y及びZとして分岐アルキル基又はシクロアルキル基を有するものである。このため、重合性の良い電子受容性のフマレートジエステル及びそれと共に重合反応性の良いアルキルビニルエーテルの共重合によって形成されており、ほぼ完全に重合体化されている。従って、共重合体は優れた低吸湿性、低誘電特性、耐熱性及び機械的物性を発揮することができる。<sup>20</sup>

**【0044】**

- ・ 実施形態の新規な共重合体は、上記のように優れた電気的、熱的、機械的特性を有していることから、電子部品等の電気絶縁材料、レジスト材料等の機能性材料として有用である。

**【0045】**

- ・ 実施形態の共重合体の製造方法によれば、重合性の良い電子受容性のフマレートジエステル及びそれと共に重合反応性の良いアルキルビニルエーテルがラジカル共重合される。このため、重合反応速度及び重合転化率を向上させることができる。<sup>30</sup>

**【0046】**

**【実施例】**

以下に実施例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

**(実施例1)**

内容量30mlのガラス製のアンプルにジシクロヘキシルフマレート(DcHF)(50mmol)、tert-ブチルビニルエーテル(tBuVE)(50mmol)、及びtert-ブチルペルオキシネオデカノエート(パープチルND)(2mmol)を入れ、乾燥した窒素ガスでバーリングを行って十分窒素置換を行った後、アンプルをバーナーにて熔封した。このアンプルを60℃に設定された振蕩式恒温水槽に入れ、重合を6時間行った。<sup>40</sup>

**【0047】**

重合終了後、アンプルにトルエンを加えて溶解させ、内容物を大量のメタノールに投入して共重合体を沈澱させて分離した。この共重合体を、トルエン-メタノール系溶剤で再沈殿精製操作を行った後、減圧乾燥してDcHF-tBuVEの共重合体を83%の収率を得た。共重合条件、共重合結果及び得られた共重合体のGPCによる分子量測定結果を表1及び表2にまとめた。

**【0048】**

なお、表1中の略号は、以下の意味を表す。

D<sub>n</sub>BF : ジn-ブチルフマレート、DiBF : ジイソブチルフマレート、DsBF : ジs-ブチルフマレート、D<sub>3</sub>PF : ジ3-ペンチルフマレート、DtBF : ジt-ブチルフマレート、DN<sub>eop</sub>F : ジネオペンチルフマレート、D<sub>4</sub>MPF : ジ4-メチル-2-ペンチルフマレート、DcPF : ジシクロペンチルフマレート、DcHF : ジシクロヘキシリルフマレート, tAmVE : tert-アミルビニルエーテル、cHVE : シクロヘキシリルビニルエーテル, iPVE : イソプロピルビニルエーテル、tBuVE : tert-ブチルビニルエーテル、パープチルPV : tert-ブチルパー-オキシピバレート、パークミルND : クミルパー-オキシネオデカノエート。

#### 【0049】

なお、上記のtAmVE、cHVE、iPVE及びtBuVEのQ, e理論におけるe値は 10  
、-0.2~-1.8の範囲内である

得られた共重合体の熱分析、すなわち示差走査熱量測定法(DSC)及び熱重量測定法(TGA)による分析を行い、それらの結果を表3にまとめた。また、共重合体について、赤外線吸収スペクトル(IRR)分析及び核磁気共鳴スペクトル(NMR)分析を行い、それらのスペクトルを図1及び図2に示した。

#### 【0050】

図1に示す赤外線吸収スペクトル図では、次のような吸収が見られた。

1750cm<sup>-1</sup> : カルボニル基(>C=O)、2950m<sup>-1</sup> : メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)  
又はメチル基(-CH<sub>3</sub>)、1100cm<sup>-1</sup> : エーテル基(-C-O-C-)、1400cm<sup>-1</sup> : t-ブチル基[-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、1450cm<sup>-1</sup> : メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)又 20  
はメチル基(-CH<sub>3</sub>)、1150cm<sup>-1</sup> : エステル基(-COO-)、1000cm<sup>-1</sup> : シクロ環のメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)

また、図2の核磁気共鳴スペクトル図では、次のようなピークが見られた。

#### 【0051】

4.8ppm付近 : シクロヘキサン環のメチンプロトン、3.8ppm付近 : 主鎖中のビニルエーテルメチンプロトン、2.8ppm付近 : 主鎖中のフマレートのメチンプロトン、1.8ppm付近 : 主鎖中のビニルエーテルメチレンプロトン、1.7~1.3ppm付近 : シクロヘキサン環のメチレンプロトン、1.2ppm付近 : t-ブチル基のメチルプロトン

以上のような赤外線吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルから、得られた共重合体は前記一般式(1)中のX及びYがシクロヘキシリル基、Zがtert-ブチル基を有するものであることを確認した。 30

#### (実施例2)

実施例1のtBuVEの代わりにtert-アミルビニルエーテル(tAmVE)(50mmol)を用いた以外は、実施例1と同様の方法によりラジカル共重合を行った。重合条件、共重合結果等を表1及び表2にまとめた。

#### 【0052】

得られた共重合体について、DSC及びTGAによる分析を行い、それらの結果を表3にまとめた。また、共重合体について、IRR及びNMR分析を行い、それらのスペクトルを図3及び図4に示した。 40

#### 【0053】

図3に示す赤外線吸収スペクトル図では、次のような吸収が見られた。

1750cm<sup>-1</sup> : カルボニル基(>C=O)、2950m<sup>-1</sup> : メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)  
又はメチル基(-CH<sub>3</sub>)、1100cm<sup>-1</sup> : エーテル基(-C-O-C-)、1400cm<sup>-1</sup> : tert-アミル基[-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]、1450cm<sup>-1</sup> : メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)又はメチル基(-CH<sub>3</sub>)、1150cm<sup>-1</sup> : エステル基(-COO-)、1000cm<sup>-1</sup> : シクロ環のメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)

また、図4の核磁気共鳴スペクトル図では、次のようなピークが見られた。

#### 【0054】

4.8ppm付近 : シクロヘキサン環のメチンプロトン、3.8ppm付近 : 主鎖中の 50

ビニルエーテルメチルプロトン、2.8 ppm付近：主鎖中のフマレートのメチルプロトン、1.8 ppm付近：主鎖中のビニルエーテルメチレンプロトン、1.7~1.3 ppm付近：シクロヘキサン環のメチレンプロトン、1.2 ppm付近：t-ブチル基のメチルプロトン、0.8 ppm付近：tert-アミル基のうちのエチル基のメチルプロトン

これらの赤外線吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルから、得られた共重合体は前記一般式(1)中のX及びYがシクロヘキシル基、Zがtert-アミル基を有するものであることを確認した。

(参考例3及び実施例4~12)

実施例1のDcHF、tBuVE及びパープチルNDの代わりに、表1に示したフマレートジエステル、ビニルエーテル及び重合開始剤にかえて共重合を行った。共重合条件及び共重合結果を表1及び表2にまとめた。

【0055】

【表1】

実施例 又は 参考例	フマレートジエステル (mmol)	ビニルエーテル (mmol)	重合開始剤 (mmol)
実施例1	DcHF(50)	tBuVE(50)	パープチル ND(2)
実施例2	DcHF(50)	tAmVE(50)	パープチル PV(2)
参考例3	DnBF(50)	tAmVE(50)	パーケミル ND(2)
実施例4	DiBF(50)	tAmVE(50)	パープチル ND(2)
実施例5	DsBF(50)	cHVE(50)	パープチル PV(2)
実施例6	D3PF(50)	cHVE(50)	パープチル ND(2)
実施例7	DtBF(50)	iPVE(50)	パーケミル ND(2)
実施例8	DNeopF(50)	tAmVE(50)	パープチル PV(2)
実施例9	D4MPF(50)	tBuVE(50)	パープチル ND(2)
実施例10	DtAF(50)	cHVE(50)	パーケミル ND(2)
実施例11	DcPF(50)	cHVE(50)	パーケミル ND(2)
実施例12	DcHF(50)	tBuVE(50)	パープチル PV(2)

【0056】

【表2】

10

20

30

40

<u>実施例 又は 参考例</u>	重合温度／時間 (°C／hr)	重合收率 (%)	分子量 (Mw／Mn)
<u>実施例1</u>	60°C／6hr	56	15600/7300
<u>実施例2</u>	60°C／6hr	77	21500/9400
<u>参考例3</u>	50°C／8hr	69	14300/6300
<u>実施例4</u>	50°C／8hr	54	12200/5400
<u>実施例5</u>	50°C／8hr	74	18700/7500
<u>実施例6</u>	60°C／10hr	36	14300/5800
<u>実施例7</u>	50°C／4hr	88	25600/11300
<u>実施例8</u>	60°C／10hr	34	8700/3200
<u>実施例9</u>	60°C／6hr	67	13400/4600
<u>実施例10</u>	50°C／4hr	85	27900/12900
<u>実施例11</u>	50°C／4hr	78	26700/12500
<u>実施例12</u>	60°C／4hr	86	27600/12400

10

20

## 【0057】

【表3】

<u>実施例</u>	共重合体	D S C T <sub>g</sub> (°C)	T G A	
			熱分解開始 温度 (°C)	最大分解 温度 (°C)
1	DcHF-tBuVE (モル比 50/50)	321.5	201.5	321.7
2	DcHF-tAmVE (モル比 50/50)	322.2	207.3	317.7

30

## 【0058】

40

表2に示したように、実施例1、2及び4～12の共重合体は、全般に重合收率が高く、分子量も大きくなることがわかった。

また、表3に示したように、実施例1及び実施例2の共重合体は、ガラス転位温度が高く、熱分解温度も高いことが確認された。

(実施例13)

パイレックス(登録商標)製のガラスアンプル5本それぞれに、ジシクロヘキシリフマレート(DcHF)(0.07モル)、tert-アミルビニルエーテル(tAmVE)(0.03モル)、及び光重合開始剤であるベンゾインメチルエーテル(BME)(0.002モル)を採った。それに、十分乾燥した窒素ガスをバーリングさせて十分内部を窒素置換した後、バーナーにてアンプルを熔封した。

50

## 【0059】

これら5本のアンプルをフィルター付きメリーゴーランド式UV照射装置（高圧水銀ランプ）にセットし、水冷しながらUV照射を行った。予め調べておいたUV照射強度と時間の関係から、所定時間UV照射を行った後、アンプルを取り出して重合を停止させ、内容物をトルエンに溶解した後、大量のメタノール中に投入して共重合体を沈澱させた。得られた共重合体を再沈澱精製及び乾燥した後秤量した。UV照射条件及びUV共重合結果を表4にまとめた。

## 【0060】

## 【表4】

10

実施例	UV照射量 (J/cm <sup>2</sup> )	重合転化率 (%)	分子量 (Mw/Mn)
13	0.1	22	14800/5700
	0.2	58	16400/6800
	0.3	75	19700/7400
	0.5	84	21300/8700
	1.0	86	24200/9100

## 【0061】

20

表4に示したように、実施例13の共重合体は、UV照射量が多くなるほど重合転化率が高く、分子量も大きくなることがわかった。

## (実施例14～17)

実施例13のDcHF及びtAmVEの代わりに、表5に示した单量体を使用し、実施例13のUV照射装置を用いてUV重合を行った。UV照射条件及び重合結果を表5にまとめた。

## 【0062】

## 【表5】

30

実施例	フマレートジエステル (mol %)	ビニルエーテル (mol %)	UV照射量 (J/cm <sup>2</sup> )	分子量 (Mw/Mn)
14	DiPF(50)	cHVE(50)	0.5	15700/6300
15	DiBF(50)	tAmVE(50)	1.5	9200/3800
16	DNeopF(50)	cHVE(50)	2.0	8700/3300
17	D4MPF(50)	tAmVE(50)	1.0	11700/5400

## 【0063】

表5に示したように、実施例14～17の共重合体は、全般に分子量が高くなることがわかつた。

40

なお、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

## 【0066】

・ 前記ラジカル重合反応は、塊状重合法又は溶液重合法によるものである請求項4に記載の共重合体の製造方法。

## 【0067】

この製造方法によれば、得られる共重合体中に混入される不純物を極力抑えることができ、電気絶縁材料として好適なものを得ることができる。

## 【0068】

50

**【発明の効果】**

以上詳述したように、この発明によれば次のような効果を奏する。

第1の発明の共重合体によれば、共重合体は新規なものであって、低吸湿性、低誘電特性、耐熱性及び機械的物性に優れ、電気絶縁材料、レジスト材料等の機能性材料として有用である。さらに、共重合体がランダム構造を有することから、共重合体を容易に得ることができる。

**【0069】**

第2の発明の共重合体によれば、第1の発明の効果に加え、共重合体の重量平均分子量が15000～60000という範囲に設定されることから、共重合体の物性を良好に維持することができる。

10

**【0072】**

第3の発明の共重合体によれば、第1又は第2の発明の効果に加え、フマレートジエステルを主成分とし、アルキルビニルエーテルを少量成分とすることにより、重合反応性を良好に保持することができる。

**【0073】**

第4の発明の共重合体の製造方法によれば、フマレートジエステルと、アルキルビニルエーテルとの重合反応速度を向上させ、重合転化率を高めて、共重合体を收率良く得ることができる。

20

**【図面の簡単な説明】**

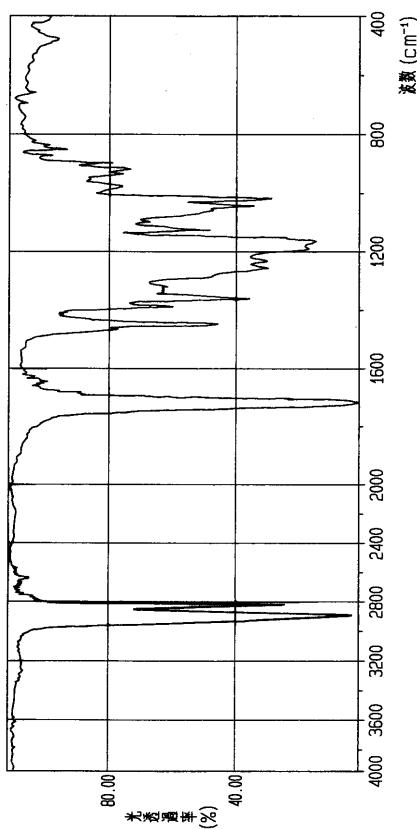
**【図1】** 実施例1の共重合体についての赤外線吸収スペクトル図。

**【図2】** 実施例1の共重合体についての核磁気共鳴スペクトル図。

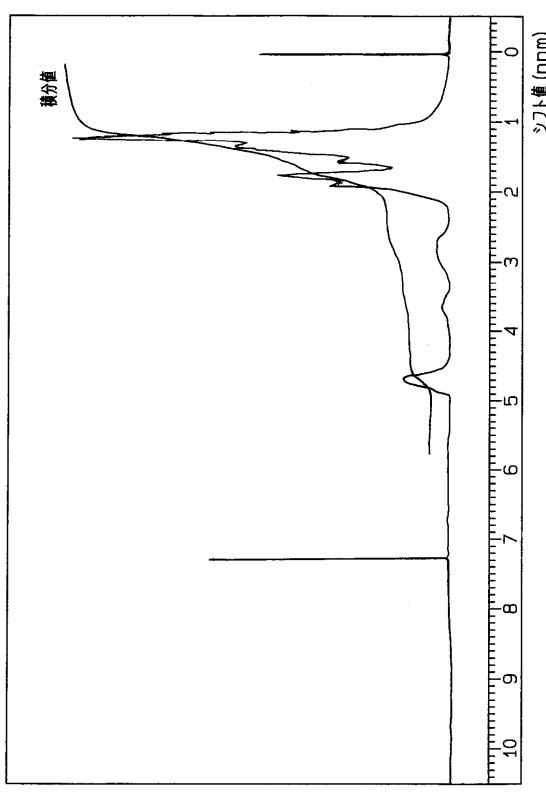
**【図3】** 実施例2の共重合体についての赤外線吸収スペクトル図。

**【図4】** 実施例2の共重合体についての核磁気共鳴スペクトル図。

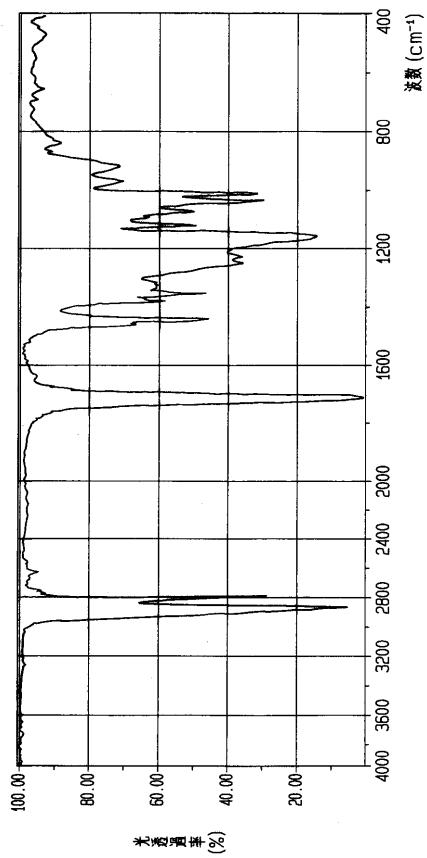
**【図1】**



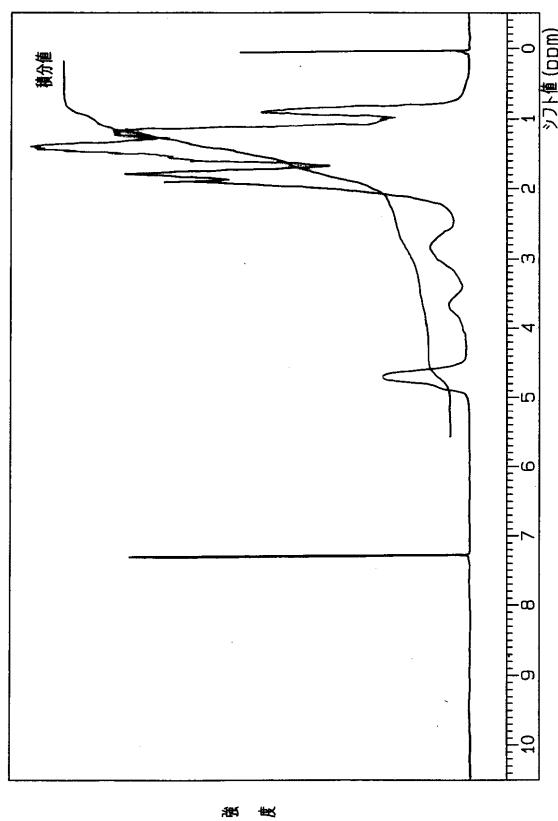
**【図2】**



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-208627(JP,A)  
特開平04-136817(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F22/14  
C08F222/14  
C08F16/16-16/22  
C08F216/16-216/18