



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029951
(43) 공개일자 2025년03월05일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/12 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 212/36 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08F 290/12 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7003481</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년07월10일
심사청구일자 2025년02월03일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2025년02월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025492</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/014436
국제공개일자 2024년01월18일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-111290 2022년07월11일 일본(JP)
JP-P-2022-194995 2022년12월06일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
초메, 1-1</p> <p>(72) 발명자
아라이 토루
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 무로마치 2초메
1번 1고 덴카 주식회사 나이</p> <p>(74) 대리인
리엔특특허법인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **바니시 및 그 경화체**

(57) 요약

저유전특성이 우수하고 상온 및 고온하에서 높은 탄성률을 나타내며 고가교밀도인 경화체를 제공하는 것. 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 복수 가지며, 수평균 분자량(Mn)이 500 이상 12000 이하인 고분자 화합물과, 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 가지며, 또한 실온에서 액상의 모노머 성분을 포함하는 바니시로서, 모노머 성분은 다관능 모노머를 포함하고, 다관능 모노머의 함유량이 바니시의 총질량 중 31질량% 이상 70질량% 이하이며, 또한 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 바니시.

(52) CPC특허분류

C08F 212/08 (2013.01)

C08F 212/36 (2013.01)

H05K 1/0313 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 복수 가지며, 수평균 분자량(Mn)이 500 이상 12000 이하인 고분자 화합물과, 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 가지며, 분자량이 300 이하 또한 실온에서 액상의 모노머 성분을 포함하는 바니시로서,

모노머 성분은 다관능 모노머를 포함하고, 다관능 모노머의 함유량이 바니시의 총질량 중 31질량% 이상 70질량% 이하이며, 또한

용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 바니시.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 고분자 화합물이 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체인 바니시:

(1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하이다.

(2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.

(3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량 당 2개 이상 30개 이하이다.

(4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 함유량이 바니시의 총질량 중 30질량% 이상 69질량% 이하의 범위인 바니시.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 다관능 모노머가 디비닐벤젠을 포함하는 바니시.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 디비닐벤젠의 함유량이 바니시의 총질량 중에서 30질량% 이상인 바니시.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 모노머 성분이 단관능 모노머를 더 포함하는 바니시.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 단관능 모노머의 함유량이 바니시의 총질량 중에서 40질량% 이하인 바니시.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 단관능 모노머가 스티렌, 에틸비닐벤젠 또는 아세나프틸렌에서 선택되는 단수 또는 복수를 포함하는 바니시.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 바니시의 경화체.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 전기 절연 재료인 경화체.

청구항 11

청구항 9에 기재된 경화체를 포함하는 CCL 기판, FCCL 기판, 층간 절연재 또는 커버레이.

청구항 12

올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 다관능 모노머 성분을 포함한 바니시의 경화체인 가교 수지 매트릭스로서,

상기 가교 수지 매트릭스의 280℃에서의 저장 탄성률이 30MPa 이상인 가교 수지 매트릭스.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 가교 수지 매트릭스의 25℃에서의 저장 탄성률이 80MPa 이상인 가교 수지 매트릭스.

청구항 14

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서, 평형형 원판 공진기를 이용하여 23℃에서 주파수 20 ~ 42GHz로 측정된 유전율의 평균값이 2.5 이하 2.0 이상, 또한 유전정접의 평균값이 0.0012 이하 0.0003 이상인 가교 수지 매트릭스.

청구항 15

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서, 탄소 및 수소를 99질량% 이상 포함하는 가교 수지 매트릭스.

청구항 16

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서, 상기 바니시가 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는 가교 수지 매트릭스.

청구항 17

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서, 상기 바니시가 용매 성분을 포함하는 가교 수지 매트릭스.

청구항 18

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서, 상기 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체가 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 가교 수지 매트릭스:

- (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하이다.
- (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.
- (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량 당 2개 이상 30개 이하이다.
- (4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 함계가 100질량%이다.

청구항 19

경화체의 제조 방법으로서,

올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 다관능 모노머 성분을 포함한 바니시를 준비하는 공정과,

상기 바니시를 경화시킴으로써 280℃에서의 저장 탄성률이 30MPa 이상인 경화체를 얻는 공정을 포함하는 제조 방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서, 상기 경화체의 25℃에서의 저장 탄성률이 80MPa 이상인 제조 방법.

청구항 21

청구항 19 또는 청구항 20에 있어서, 상기 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체가 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 제조 방법.

- (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하이다.
- (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.
- (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량 당 2개 이상 30개 이하이다.
- (4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 함계가 100질량%이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체와 액상 모노머 성분으로 이루어진 바니시 및 그 경화체인 절연 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통신 주파수가 기가헤르츠대 및 특히 30기가헤르츠 이상의 밀리파대로 이행함에 따라 CCL이나 FCCL로 이루어진 다층 기판에 사용되는 절연체에 요구되는 저유전특성은 한층 더 심한 고도의 요구가 되고 있다. 퍼플루오로에틸렌 등의 불소계 수지는 우수한 저유전율, 저유전손실과 내열성이 우수한 특징을 가지지만 성형 가공성, 막성형성이 곤란하고, 또한 배선의 구리박과의 접착성에도 문제가 있기 때문에 다층 기판에의 적용이 어렵다. 한편, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 페놀 수지 등의 후경화 수지를 이용한 기판, 절연 재료는 그 내열성, 용이한 취급성으로부터 널리 이용되고 있지만, 유전율, 유전손실이 비교적 높아 고주파용 절연 재료로서는 개선이 요구되고 있다(특허문헌 1).

[0003] 그래서 본질적으로 저유전특성을 갖는 탄화수소계 수지에 주목이 집중되고 있다. 본래는 열가소성 수지인 탄화수소계 수지를 경화성 수지로 하기 위해서는 관능기를 도입할 필요가 있지만, 일반적으로 라디칼 또는 열에 반응하는 관능기는 극성을 가지며, 그 때문에 저유전특성이 악화된다. 탄화수소만으로 구성되는 관능기, 예를 들면 방향족 비닐기를 도입하고자 하면, 고가의 탄화수소계 단량체 간의 분자간 반응을 이용하는 경우가 많아(특허문헌 2) 경제적이 아닌 경우가 많다. 특허문헌 3에는 특정의 배위 중합 촉매로부터 얻어지며 특정 조성과 배합을 갖는 에틸렌-올레핀(방향족 비닐 화합물)-방향족 폴리엔 공중합체, 비극성 비닐 화합물 공중합체로 이루어진 경화체가 나타나 있다. 특허문헌 3에 개시되어 있는 기술의 경우, 방향족 폴리엔(디비닐벤젠)의 2개의 비닐기 중 하나만이 선택적으로 공중합되고 나머지 비닐기가 보존되기 때문에 용이하게 방향족 비닐기의 관능기를 갖는 가교성의 탄화수소계 공중합체 매크로 모노머를 얻을 수 있다. 동일한 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 및 부원료 등과의 조성물로부터 얻어지는 경화체는 저유전율, 저유전정접이라는 특징을 가지고 있다(특허문헌 4, 5). 비교적 저분자량의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 첨가 수지, 단량체 및 용매로 이루어진 비교적 저점도의 바니시도 공지이다(특허문헌 6). 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 비극성 비닐 화합물로 이루어진 액상의 경화성 수지 조성물도 공지이다(특허문헌 7).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허 평6-192392호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허 2004-087639호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본공개특허 2007-217706호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 국제공개 제2021/112087호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제공개 제2021/112088호
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제공개 제2022/014599호
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본공개특허 2009-161743호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상기 공개 특허문헌에 기재되어 있는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체나 이를 포함한 조성물로부터 얻어지는 경화물은 모두 양호한 저유전특성, 예를 들면 낮은 유전정접값을 나타낸다. 그러나, 나타나 있는 바니시는 용제를 포함하기 때문에 용제를 제외하기 위한 건조 공정이 필요하다(특허문헌 4, 5, 6). 나아가 이들 특허문헌 4, 5, 6에 기재되어 있는 조성물은 이용되고 있는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 자체가 연질이기 때문에 경화성 관능기를 갖는 경질 성분(예를 들면 폴리페닐렌에테르나 비스말레이미드류 등)을 상당량 포함하고 있다. 그러나, 이들 경질 성분은 저유전성능의 향상에 개선의 여지가 있다. 나아가 고온에서의 탄성률을 보다 높이기 위해서는 이들 경질 성분의 사용량을 늘릴 필요가 있고, 경질 성분을 줄이거나 또는 경질 성분을 첨가해도 우수한 저유전성능을 유지하기 위한 지건을 얻지 못하였다. 또한, 특허문헌 7에는 용제를 포함하지 않는 바니시가 기재되어 있지만, 이용되는 공중합체의 분자량이 높기 때문에 바니시의 점도가 높아 CCL 등의 용도로는 글라스 클로스 등과의 함침성에 추가적인 향상의 여지가 있다. 나아가 특허문헌 7에 예시된 배합은 모두 가교 밀도가 비교적 낮아 예를 들면 고온에서의 탄성률에 개선의 여지가 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상술한 종래 기술이 해결할 수 없었던 과제에 대해 본 발명에서는 즉 이하의 양상을 제공할 수 있다.
- [0007] 양상 1.
- [0008] 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 복수 가지며, 수평균 분자량(Mn)이 500 이상 12000 이하인 고분자 화합물과,
- [0009] 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 가지며, 분자량이 300 이하 또한 실온에서 액상의 모노머 성분을 포함하는 바니시로서,
- [0010] 모노머 성분은 다관능 모노머를 포함하고, 다관능 모노머의 함유량이 바니시의 총질량 중 31질량% 이상 70질량% 이하이며, 또한
- [0011] 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 바니시.
- [0012] 양상 2.
- [0013] 상기 고분자 화합물이 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체인 양상 1에 기재된 바니시.
- [0014] (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하이다.
- [0015] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.
- [0016] (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량

당 2개 이상 30개 이하이다.

- [0017] (4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.
- [0018] 양상 3.
- [0019] 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 함유량이 바니시의 총질량 중 30질량% 이상 69질량% 이하의 범위인 양상 2에 기재된 바니시.
- [0020] 양상 4.
- [0021] 다관능 모노머가 디비닐벤젠을 포함하는 양상 1 ~ 3 중 어느 하나에 기재된 바니시.
- [0022] 양상 5.
- [0023] 디비닐벤젠의 함유량이 바니시의 총질량 중에서 30질량% 이상인 양상 4에 기재된 바니시.
- [0024] 양상 6.
- [0025] 상기 모노머 성분이 단관능 모노머를 더 포함하는 양상 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 바니시.
- [0026] 양상 7.
- [0027] 상기 단관능 모노머의 함유량이 바니시의 총질량 중에서 40질량% 이하인 양상 6에 기재된 바니시.
- [0028] 양상 8.
- [0029] 상기 단관능 모노머가 스티렌, 에틸비닐벤젠 또는 아세나프틸렌에서 선택되는 단수 또는 복수를 포함하는 양상 6 또는 7에 기재된 바니시.
- [0030] 양상 9.
- [0031] 양상 1 ~ 8 중 어느 하나에 기재된 바니시의 경화체.
- [0032] 양상 10.
- [0033] 전기 절연 재료인 양상 9에 기재된 경화체.
- [0034] 양상 11.
- [0035] 양상 9 또는 10에 기재된 경화체를 포함하는 CCL 기관, FCCL 기관, 층간 절연재 또는 커버레이.
- [0036] 양상 12.
- [0037] 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 다관능 모노머 성분을 포함한 바니시의 경화체인 가교 수지 매트릭스로서,
- [0038] 상기 가교 수지 매트릭스의 280℃에서의 저장 탄성률이 30MPa 이상인 것을 특징으로 하는 가교 수지 매트릭스.
- [0039] 양상 13.
- [0040] 상기 가교 수지 매트릭스의 25℃에서의 저장 탄성률이 80MPa 이상인 양상 12에 기재된 가교 수지 매트릭스.
- [0041] 양상 14.
- [0042] 평형형 원판 공진기를 이용하여 23℃에서 주파수 20 ~ 42GHz로 측정된 유전율의 평균값이 2.5 이하 2.0 이상, 또한 유전점접의 평균값이 0.0012 이하 0.0003 이상인 양상 12 또는 13에 기재된 가교 수지 매트릭스.
- [0043] 양상 15.
- [0044] 탄소 및 수소를 99질량% 이상 포함하는 양상 12 ~ 14 중 어느 하나에 기재된 가교 수지 매트릭스.
- [0045] 양상 16.
- [0046] 상기 바니시가 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는 양상 12 ~ 15 중 어느 하나에 기재된 가교 수지 매트릭스.

- [0047] 양상 17.
- [0048] 상기 바니시가 용매 성분을 포함하는 양상 12 ~ 15 중 어느 하나에 기재된 가교 수지 매트릭스.
- [0049] 양상 18.
- [0050] 상기 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체가 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 양상 12 ~ 17 중 어느 하나에 기재된 가교 수지 매트릭스.
- [0051] (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하이다.
- [0052] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.
- [0053] (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량 당 2개 이상 30개 이하이다.
- [0054] (4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.
- [0055] 양상 19.
- [0056] 경화체의 제조 방법으로서,
- [0057] 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 다관능 모노머 성분을 포함한 바니시를 준비하는 공정과,
- [0058] 상기 바니시를 경화시킴으로써 280°C에서의 저장 탄성률이 30MPa 이상인 경화체를 얻는 공정을 포함하는 제조 방법.
- [0059] 양상 20.
- [0060] 상기 경화체의 25°C에서의 저장 탄성률이 80MPa 이상인 양상 19에 기재된 제조 방법.
- [0061] 양상 21.
- [0062] 상기 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체가 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 양상 19 또는 20에 기재된 제조 방법.
- [0063] (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하이다.
- [0064] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.
- [0065] (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량 당 2개 이상 30개 이하이다.
- [0066] (4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.

발명의 효과

- [0067] 본 발명에 의하면, 저유전특성이 우수하고 상온 및 고온하에서 높은 탄성률을 나타내며 고가교밀도인 경화체를 제공할 수 있다. 본 경화체는 특히 리지드 기관의 절연 성분으로서 유용하다. 본 발명의 바니시는 용매를 건조시키는 공정을 생략하는 것이 가능하며, 점도가 낮아 함침을 포함한 공정예의 적성이 높고, 얻어지는 경화물이 낮은 유전정접값과 높은 고온 탄성률을 나타낼 수 있기 때문에 특히 고주파 절연용 기관 재료로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 본 발명에 관한 조성물을 이하에 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서에서 시트란 필름의 개념도 포함하는 것으

로 한다. 또한, 본 명세서에서 필름이라고 기재되어 있어도 시트의 개념도 포함하는 것으로 한다.

[0069] 본 명세서에서 수치 범위는 특별한 언급이 없는 한은 그 하한값 및 상한값을 포함하는 것으로 한다.

[0070] 본 발명에 관한 바니시는 특정 조건을 만족하는 고분자 화합물 및 모노머 성분을 포함하는 것으로, 보다 상세하게는 해당 고분자 화합물 및 모노머 성분 이외의 성분(용매 성분 등)을 실질적으로 포함하지 않는(즉, 해당 고분자 화합물 및 모노머 성분으로 이루어진 바니시인) 것이 바람직하다. 따라서 본 명세서에서는 본 바니시가 해당 고분자 화합물 및 모노머 성분을 포함할 수 있는 양상을 기재할 때에는 그 밖의 성분의 함유량은 외할(예를 들면 바니시 100질량부에 대해 외적 부가로서 어떠한 양을 첨가하는 것)로 생각하기로 한다. 바꾸어 말하면, 해당 고분자 화합물 및 모노머 성분(또는 해당 모노머 성분이 필수적으로 포함하는 다관능 모노머와 임의로 포함할 수 있는 단관능 모노머)의 배합비만을 내역으로 생각하는 것으로 한다. 본 바니시 중, 다관능 모노머의 함유량은 바니시의 총질량 중에서 31질량% 이상 70질량% 이하이며, 바람직하게는 35질량% 이상 60질량% 이하이어도 된다. 또한, 본 바니시는 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는다(그 상세한 정의에 대해서는 후술한다).

[0071] <라디칼 반응성 관능기를 갖는 고분자 화합물>

[0072] 본 바니시가 포함하는 고분자 화합물은 라디칼 반응성 관능기(즉, 라디칼에 의해 가교 가능한 관능기)를 분자 내에 복수 가진다. 라디칼 반응성 관능기로서 바람직하게는 비닐기, 비닐렌기, 알릴기로 이루어진 군의 1종 이상을 예시할 수 있고, 특히 바람직하게는 비닐기이다. 라디칼 반응성 관능기를 갖는 고분자 화합물의 분자량은 바니시의 점도를 함침이나 도포 등의 핸들링에 적합한 저점도에 달성하는 관점에서 수평균 분자량(Mn)으로서 500 이상 12000 이하 또는 500 이상 12000 미만이며, 바람직하게는 500 이상 5000 이하 또는 500 이상 5000 미만이어도 된다. 본 명세서에서 수평균 분자량은 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피; 겔 침투 크로마토그래피)법에 의해 얻어지는 표준 폴리스티렌 환산의 분자량으로서 정한다.

[0073] 라디칼 반응성 관능기를 갖는 고분자 화합물로서는 하기 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 들 수 있지만, 그 밖의 예로서는 스티릴기, (메타)아크릴기, 알릴기를 갖는 폴리에테르계 수지(폴리페닐렌에테르나 폴리에테르(케톤)을 포함함)를 들 수 있다. 이러한 고분자는 SABIC사로부터 상품명 「SA9000」, 미츠비시 가스화학사로부터 상품명 「OPE-2St」로서 입수할 수 있고, 또한 아사히카세이사, JSR사로부터도 입수 가능하다. 나아가 라디칼 반응성 관능기를 갖는 고분자 화합물로서는 1,2-부타디엔 구조를 분자 내에 갖는 고분자 화합물도 이용할 수 있다. 이러한 고분자 화합물로서는 니폰소다사의 1,2-폴리부타디엔, 크레이밸리(Cray valley)사의 상품명 「라이콘(Ricon)」을 예시할 수 있다. 또한, 해당 고분자 화합물로서 랜덤 또는 블록 공중합 구조를 갖는 스티렌-1,2-폴리부타디엔 공중합체도 적합하게 사용할 수 있다. 본 바니시 중의 고분자 화합물의 함유량은 바니시의 총질량 중 30질량% 이상 69질량% 이하이며, 바람직하게는 40질량% 이상 65질량% 이하이어도 된다.

[0074] <모노머 성분>

[0075] 본 바니시가 포함하는 모노머 성분은 그 구성요소인 모노머종이 단수로도 복수로도 되고, 실온(25℃)에서 액상이다. 즉 모노머 성분의 구성요소가 복수종 있는 경우에는 총체의 모노머 성분으로서 실온에서 액체이면 된다. 즉, 모노머 성분의 구성요소 모두가 단독인 경우, 실온에서 액상일 필요는 없고, 실온에서 고체의 모노머 성분이 일부 포함되어 있어도 된다. 본 모노머 성분이 포함하는 모노머종의 분자량은 (복수의 경우는 모두) 300 이하이며, 바람직하게는 200 이하이다. 본 모노머 성분은 다관능 모노머를 필수 성분으로서 포함하고, 또한 단관능 모노머를 임의 첨가 성분으로서 포함할 수 있다. 모노머 성분 중의 배합비로서 다관능 모노머는 50질량%보다 많고 100질량% 이하이어도 되고, (포함되는 경우에는) 그 잔부가 단관능 모노머이다. 구성하는 각 모노머 성분은 모두 대기압하의 비점이 130℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150℃ 이상, 가장 바람직하게는 180℃ 이상이어도 된다.

[0076] 또한, 상기 모노머 성분은 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 갖는 것이다. 따라서, 톨루엔, 메티실렌 등의 용매(유기 용제)는 모노머 성분에는 포함되지 않는 것에 유의하기 바란다.

[0077] <다관능 모노머>

[0078] 상기 모노머 성분이 포함하는 다관능 모노머는 분자량이 300 이하이며 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 복수 갖는 모노머이다. 다관능 모노머는 각각 실온(25℃)에서 액상인 것이 바람직하지만, 복수종의 다관능 모노머가 포함되는 경우에는 그 총체로서 실온(25℃)에서 액상이면 된다. 다관능 모노머로서 바람직하게는 오르토, 메타, 혹은 파라 디비닐벤젠 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다(단, 파라디비닐벤젠 단체(單體)만의 경우는 제외함). 예를 들면, m-체:p-체(질량비)=60~80:20~40의 혼합물인 시판의 디비닐벤젠 시약을 사용해도 된다. 이들 디비닐

벤젠의 대기압하의 비점은 180℃ 이상이다. 또한, 다관능 모노머로서는 각종 이성체를 포함해도 되는 BVPE(비스비닐페닐에탄)도 들 수 있다(예를 들면 일본공개특허 2003-012710호 공보를 참조). BVPE는 실질적으로 비점이 200℃ 이상이다. 특히 실온에서 액상의 BVPE의 제조 방법은 일본공개특허 2003-105036호 공보에 기재되어 있다. 상술한 바와 같이, 다관능 모노머는 바니시의 총질량 중에서 31질량% 이상 70질량% 이하이며, 바람직하게는 35질량% 이상 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 35질량% 이상 50질량% 이하이어도 된다.

- [0079] 또, 다관능 모노머로서 비스말레이미드 화합물은 일반적으로 포함되지 않는다. 비스말레이미드 화합물은 라디칼 반응성 관능기의 1종인 카르보닐기를 가지지만 실온에서 고체이기 때문이다.
- [0080] <단관능 모노머>
- [0081] 상기 모노머 성분이 포함해도 되는 단관능 모노머는 분자량 300 이하이며 라디칼 반응성 관능기를 분자 내에 1개 갖는 모노머로서, 실온(25℃)에서 액상이어도 되고 고체상이어도 된다(즉, 모노머 성분의 총체로서 실온(25℃)에서 액상이면 된다). 단관능 모노머로서 바람직하게는 스티렌, 에틸비닐벤젠, 아세나프틸렌에서 선택되는 단수 또는 복수를 들 수 있다. 스티렌의 대기압하의 비점은 145℃, 에틸비닐벤젠은 189℃, 아세나프틸렌은 280℃이다. 모노머 성분 중의 배합비로서 단관능 모노머는 50질량% 이하나 50질량% 미만이어도 된다. 또한, 바니시 중의 배합비로서 예를 들면 단관능 모노머는 0질량% 이상 40질량% 이하나 0질량% 이상 40질량% 미만이어도 되고, 바람직하게는 0질량% 이상 35질량% 이하나 0질량% 이상 35질량% 미만, 보다 바람직하게는 0질량% 이상 20질량% 이하나 0질량% 이상 20질량% 미만이어도 된다. 단관능 모노머의 양이 40질량% 이하이면 얻어지는 경화물의 고온하에서의 탄성률이 향상되기 쉽다.
- [0082] <올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체>
- [0083] 고분자 화합물로서 사용할 수 있는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 바람직하게는 이하의 (1) ~ (4)의 조건을 모두 만족하는 공중합체이어도 된다.
- [0084] (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 12000 이하, 바람직하게는 500 이상 12000 미만이다.
- [0085] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0 ~ 98질량%이다.
- [0086] (3) 방향족 폴리엔 단량체 단위가 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔에서 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단량체 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 2개 이상 30개 이하 또는 2개 이상 30개 미만, 바람직하게는 2개 이하 또는 20개 미만이다.
- [0087] (4) 탄소수 2 이상 20 이하의 올레핀 단량체 단위에서 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위가 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.
- [0088] 상기 공중합체의 수평균 분자량(Mn)은 500 이상 12000 이하 또는 500 이상 12000 미만, 바람직하게는 500 이상 5000 이하 또는 500 이상 5000 미만이다.
- [0089] 본 공중합체에서 방향족 비닐 화합물 단량체는 탄소수 8 이상 20 이하의 방향족 비닐 화합물이어도 되고, 예를 들면 스티렌, 파라메틸스티렌, 파라이소부틸스티렌, 각종 비닐나프탈렌, 각종 비닐안트라센을 예시할 수 있다.
- [0090] 본 공중합체에서 올레핀 단량체란 탄소수 2 이상 20 이하의 α올레핀 및 탄소수 5 이상 20 이하의 환형 올레핀에서 선택되는 1종 이상이다. 올레핀 단량체는 실질적으로 산소나 질소, 할로젠을 포함하지 않고, 탄소와 수소로 구성되는 화합물(즉, 99질량% 이상이 탄소와 수소로 이루어지고, 바람직하게는 탄소와 수소만으로 이루어진 화합물)인 것이 바람직하다. 탄소수 2 이상 20 이하의 α올레핀으로서 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 4-메틸-1-펜텐, 3,5,5-트리메틸-1-헥센을 예시할 수 있다. 탄소수 5 이상 20 이하의 환형 올레핀으로서 노르보르넨, 시클로펜텐을 예시할 수 있다. 올레핀으로서 바람직하게 사용할 수 있는 것은 에틸렌과 에틸렌 이외의 α올레핀이나 환형 올레핀의 조합이거나 또는 에틸렌 단독이다.
- [0091] 방향족 폴리엔 단량체로서는 그 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 갖는 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔이며, 바람직하게는 오르토, 메타, 파라의 각종 디비닐벤젠 또는 이들의 혼합물, 디비닐나프탈렌, 디비닐안트라센, p-2-프로페닐스티렌, p-3-부테닐스티렌 등의 방향족 비닐 구조를 갖는 것이어도 된다. 방향족 폴리엔 단량체는 실질적으로 산소나 질소, 할로젠을 포함하지 않고, 탄소와 수소로 구성되는 화합물(즉, 99질량% 이상이

탄소와 수소로 이루어지고, 바람직하게는 탄소와 수소만으로 이루어진 화합물)인 것이 바람직하다. 또한, 일본 공개특허 2004-087639호 공보에 기재되어 있는 2관능성 방향족 비닐 화합물, 예를 들면 1,2-비스(비닐페닐)에탄(약칭: BVPE)을 이용할 수도 있다. 이 중에서 바람직하게는 오르토, 메타, 파라의 각종 디비닐벤젠 또는 이들의 혼합물이 이용되고, 가장 바람직하게는 메타 및 파라 디비닐벤젠의 혼합물이 이용된다. 본 명세서에서는 이들 디비닐벤젠을 디비닐벤젠류라고 기재한다. 방향족 폴리엔으로서 디비닐벤젠류를 이용한 경우, 경화 처리를 수행할 때에 경화 효율이 높고 경화가 용이하다.

[0092] 본 공중합체에 포함되는 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량은 0질량% 이상 98질량% 이하이어도 되고, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상 70질량% 이하이다. 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 98질량% 이하인 경우에는 최종적으로 얻어지는 조성물의 경화물의 유리 전이 온도가 실온 부근보다 낮아져 저온에서의 인성이나 신장을 개선할 수 있기 때문에 바람직하다. 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0질량% 이상이면 본 공중합체의 방향족성이 향상되고 난연제나 필러와의 조화가 양호해져 난연제의 브리드 아웃을 회피할 수 있고 필러의 충전성을 향상시킬 수 있다는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 0질량% 이상이면 구리박이나 구리배선과의 접착 강도가 높은 조성물의 경화물을 얻을 수도 있다.

[0093] 본 공중합체에 있어서, 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량, 바람직하게는 비닐기의 함유량은 수평균 분자량당 2개 이상 30개 이하 또는 2개 이상 30개 미만, 보다 바람직하게는 20개 이하 또는 20개 미만이며, 더욱 바람직하게는 3개 이상 20개 이하 또는 3개 이상 20개 미만이어도 된다. 해당 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 2개 이상이면 가교 효율이 높아 충분한 가교 밀도의 경화체를 얻기 쉽다. 공중합체 중의 수평균 분자량당 방향족 폴리엔 단위(디비닐벤젠 단위)에 유래하는 비닐기 함유량은 당업자에게 공지된 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)법에 의해 구하는 표준 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량(Mn)과, ¹H-NMR 측정 및/또는 정량 모드로 측정된 ¹³C-NMR 측정에 의해 얻어지는 조성과 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 함유량을 비교함으로써 얻을 수 있다. 이러한 방법은 당업자에게 있어서는 자명하고 공지이다. 또한, 본 명세서의 선행기술문헌의 특허문헌에 기재가 있는 방법으로도 가능하다.

[0094] 본 공중합체에 있어서, 바람직한 올레핀 단량체 단위의 함량은 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상이다. 상기 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계는 100질량%이다. 올레핀 단량체 단위의 함량이 10질량% 이상이면 최종적으로 얻어지는 경화체의 인성(신장)이나 내충격성이 향상되어 경화 도중에서의 균열이나 경화체의 히트사이클 시험 중에서의 균열이 발생하기 어려워진다.

[0095] 본 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체로서는 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-옥텐-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-노르보르넨-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-프로필렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-헥센-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-옥텐-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 노르보르넨-스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 예시할 수 있다.

[0096] 본 바니시 중, 상기 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 함유량은 30질량% 이상 69질량% 이하의 범위이어도 되고, 보다 바람직하게는 40질량% 이상 65질량% 이하의 범위이어도 된다. 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체가 30질량% 이상이면 얻어지는 경화체에 취성이 발현하기 어려운 효과를 얻을 수 있고, 69질량% 이하이면 고온하의 탄성률이 향상되기 쉬워 리지드 기관 등의 요구 특성을 만족하기 쉬운 효과를 얻을 수 있다.

[0097] 바람직한 실시형태에서는 본 바니시가 포함하는 모노머 성분이 디비닐벤젠이어도 되고, 그 함유량이 바니시의 총질량 중에서 30질량% 이상 또는 30질량% 초과, 또한 69질량% 이하이어도 된다. 디비닐벤젠이 30질량% 이상이면 바니시의 점도가 적절히 억제되거나 얻어지는 경화물의 가교 밀도나 고온 영역에서의 탄성률이 적절해지는 효과가 있다. 또한, 디비닐벤젠이 69질량% 이하이면 얻어지는 경화체에 취성이 발현하기 어려워지는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 바람직한 실시형태에 의하면, 특히 리지드 기관의 절연층으로서 적당한, 충분히 높은 가교 밀도에서 낮은 선팽창률이며, 고온 영역에서의 탄성률이 높은 경화물을 얻는 것이 용이해진다. 구체적으로 선팽창률이 100ppm/℃ 이하이며, DMA(동적 점탄성 측정법) 측정으로 얻어지는 280℃에서의 저장 탄성률(E')이 20MPa 이상, 바람직하게는 30MPa 이상인 경화물을 얻는 것이 용이해진다.

[0098] 일 실시형태에서는 본 바니시는 이하의 (a) 또는 (b)에서 선택되는 단수 또는 복수를 (외할로) 포함해도 된다.

[0099] (a) 경화제

[0100] (b) 탄화수소계 엘라스토머, 폴리에테르계 수지, 방향족 폴리엔계 수지에서 선택되는 단수 또는 복수의 수지

- [0101] <경화제>
- [0102] 본 발명의 바니시에 이용할 수 있는 경화제로서는 종래의 방향족 폴리엔, 방향족 비닐 화합물의 중합 또는 경화에 사용할 수 있는 공지의 경화제를 이용하는 것이 가능하다. 이러한 경화제로는 라디칼 중합 개시제(라디칼 발생제), 양이온 중합 개시제, 음이온 중합 개시제를 예시할 수 있지만, 바람직하게는 라디칼 중합 개시제를 이용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 유기 과산화물계(퍼옥사이드), 아조계 중합 개시제 등이며, 용도, 조건에 따라 자유롭게 선택할 수 있다. 유기 과산화물이 기재된 카탈로그는 니치유사 홈페이지, 예를 들면 <https://www.nof.co.jp/product-search/family/1020001>에서 다운로드 가능하다. 또한, 유기 과산화물은 후지필름와코중야쿠사나 도쿄카세이코교사의 카탈로그 등에도 기재되어 있다. 본 발명에 이용되는 경화제는 이들 회사에서 입수할 수 있다. 또한, 공지의 광, 자외선, 방사선을 이용하는 광중합 개시제를 경화제로서 이용할 수도 있다. 광중합 개시제로서는 광라디칼 중합 개시제, 광양이온 중합 개시제 또는 광음이온 중합 개시제를 들 수 있다. 이러한 광중합 개시제는 예를 들면 도쿄카세이코교주식회사에서 입수할 수 있다. 추가로, 방사선 혹은 전자선 그 자체에 의한 경화도 가능하다. 또한, 경화제를 포함하지 않고, 포함되는 원료의 열중합에 의한 가교, 경화를 수행하는 것도 가능하다.
- [0103] 경화제의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 본 발명의 바니시 100질량부에 대해 외할로 0.01 ~ 10질량부가 바람직하다. 수지 조성물은 경화제나 용제를 제외하는 것이 바람직하다. 과산화물계(퍼옥사이드), 아조계 중합 개시제 등의 경화제를 이용하는 경우에는 그 반감기를 고려하여 적절한 온도, 시간으로 경화 처리를 수행한다. 이 경우의 조건은 경화제에 맞추어 임의이지만, 일반적으로 50℃ 내지 200℃ 정도의 온도 범위가 적당하다.
- [0104] 또한, 상기 (b)성분의 사용량은 본 발명의 바니시에 배합한 경우 실온하에서 액상을 유지할 수 있는 범위인 것이 바람직하고, 바람직하게는 본 발명의 바니시 100질량부에 대해 외할로 20질량부 이하, 더욱 바람직하게는 10질량부 이하이다. 이들 (b)성분의 첨가에 의해, 본 바니시로부터 얻어지는 경화체의 실온하에서의 역학 물성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0105] <탄화수소계 엘라스토머>
- [0106] 본 발명의 조성물에 적합하게 이용할 수 있는 탄화수소계 엘라스토머는 수평균 분자량이 100 이상 100000 이하인 것이 바람직하고, 1000 이상 4500 이하인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 조성물에 적합하게 이용할 수 있는 탄화수소계 엘라스토머로서는 바람직하게는 에틸렌계나 프로필렌계 엘라스토머, 공역 디엔계 중합체나 방향족 비닐 화합물-공역 디엔계 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체, 및 이들의 수소화물(수소첨가물)에서 선택되는 단수 또는 복수의 엘라스토머이다. 에틸렌계 엘라스토머로서는 에틸렌-옥텐 공중합체나 에틸렌-1-헥센 공중합체 등의 에틸렌- α 올레핀 공중합체, EPR, EPDM 등을 들 수 있다. 프로필렌계 엘라스토머로서는 어택틱 폴리프로필렌, 저입체규칙성의 폴리프로필렌, 프로필렌-1-부텐 공중합체 등의 프로필렌- α 올레핀 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 탄화수소계 엘라스토머에 대해서는 무수말레인산이나 다른 화합물로 관능기를 도입하는 등의 변성이 되어 있어도 된다. 다른 실시형태에 관한 조성물에서는 산소 원자 그 밖의 원소를 포함하는 탄화수소계 엘라스토머 및/또는 그 밖의 하기의 임의 첨가 성분을 실질적으로 포함하지 않는(탄소와 수소가 99질량% 이상인) 것도 바람직하다.
- [0107] 공역 디엔계 중합체로서는 폴리부타디엔이나 1,2-폴리부타디엔 등을 들 수 있다. 방향족 비닐 화합물-공역 디엔계 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체, 및 이들의 수소화물(수소첨가물)로서는 SBS, SIS, SEBS, SEPS, SEEPS, SEEBS 등을 예시할 수 있다. 적합하게 이용할 수 있는 1,2-폴리부타디엔은 예를 들면 니폰소다주식회사에서 액상 폴리부타디엔: 제품명 B-1000, 2000, 3000의 제품명으로 입수할 수 있다. 또한, 적합하게 이용할 수 있는 1,2-폴리부타디엔 구조를 포함한 공중합체로서는 TOTAL CRAY VALLEY사의 「Ricon100」을 예시할 수 있다. 이들 공역 디엔계 중합체나 그 수소화물은 무수말레인산이나 다른 화합물로 관능기를 도입하는 등의 변성이 되어 있어도 된다. 이들 탄화수소계 엘라스토머에서 선택되는 단수 또는 복수의 수지는 특히 실온(25℃)에서 액상(대략 30000mPa·s 이하)인 것이 본 발명의 조성물의 미경화 상태에서의 취급성이나 성형 가공성(열가소성 수지로서의 취급성)의 관점에서 바람직하다.
- [0108] <폴리에테르계 수지>
- [0109] 폴리에테르계 수지로서는 폴리페닐렌에테르, 폴리에테르를 들 수 있다. 관능기를 갖는 폴리페닐렌에테르로서는 분자 말단이 관능기로 변성되어 있는 것이 바람직하다. 폴리페닐렌에테르(「폴리페닐렌에테르계 수지」라고도 칭함)로서는 시판의 공지의 폴리페닐렌에테르를 이용할 수 있다. 폴리페닐렌에테르의 수평균 분자량은

임의이며, 조성물의 성형 가공성을 고려하면 수평균 분자량은 바람직하게는 1만 이하, 가장 바람직하게는 5000 이하이다. 수평균 분자량은 500 이상이 바람직하다.

[0110] 또한, 폴리에테르계 수지는 본 발명의 조성물의 경화를 목적으로 한 첨가의 경우 분자 말단이 관능기로 변성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 조성물의 경화를 목적으로 한 첨가의 경우, 1분자 내에 복수의 관능기를 가지고 있는 것이 바람직하다. 폴리에테르계 수지로서는 예를 들면 변성 폴리페닐렌에테르로 하는 것이 바람직하다. 관능기로서는 라디칼 중합성의 관능기, 에폭시기 등의 관능기를 들 수 있고, 바람직하게는 라디칼 중합성의 관능기이다. 라디칼 중합성의 관능기로서는 비닐기가 바람직하다. 비닐기로서는 알릴기, (메타)아크릴로일기, 방향족 비닐기로 이루어진 군의 1종 이상이 바람직하고, (메타)아크릴로일기, 방향족 비닐기로 이루어진 군의 1종 이상이 보다 바람직하며, 방향족 비닐기가 가장 바람직하다. 즉, 본 발명의 조성물에서는 분자쇄의 양 말단이 라디칼 중합성의 관능기로 변성되어 있는 2관능성 폴리페닐렌에테르가 특히 바람직하다. 이러한 폴리페닐렌에테르로서는 SABIC사의 Noryl(상표) SA9000(양 말단에 메타크릴로일기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르, 수평균 분자량 2200)이나 미즈비시가스화학사 제품 2관능 폴리페닐렌에테르 올리고머(OPE-2St, 양 말단에 비닐벤질기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르, 수평균 분자량 1200) 등을 들 수 있다. 또한, 아사히카세이주식회사의 알릴화 PPE나 JSR사의 방향족 폴리에테르(ELPAC HC-F시리즈)도 이용해도 된다. 이들 중에서 바람직하게는 미즈비시가스화학사 제품 2관능 폴리페닐렌에테르 올리고머(OPE-2St)를 이용할 수 있다.

[0111] <방향족 폴리에테르계 수지>

[0112] 방향족 폴리에테르계 수지란 닛테츠케미컬&머티리얼사 제품, 디비닐벤젠계 반응성 다분기 공중합체(PDV 또는 ODV)를 포함한다. 이러한 PDV는 예를 들면 문헌 「다관능 방향족 비닐 공중합체의 합성과 이를 이용한 신규 IPN형 저유전손실 재료의 개발」(카와베 마사나오, 일렉트로닉스 실장 학회지 p125, Vol.12 No.2(2009))에 기재되어 있다. 방향족 폴리에테르계 수지의 사용은 다른 부재와의 접착성 저하나 인성 저하를 막기 위해 바람직하다. 방향족 폴리에테르계 수지의 수평균 분자량은 임의이며, 조성물의 성형 가공성을 고려하면 수평균 분자량은 바람직하게는 1만 이하, 가장 바람직하게는 5000 이하이다. 수평균 분자량은 500 이상이다.

[0113] 본 바니시는 그 밖에 이하의 (c) ~ (f)에서 선택되는 단수 또는 복수를 (외할로) 포함하고 있어도 된다.

[0114] (c) 극성 단량체

[0115] (d) 충전제

[0116] (e) 난연제

[0117] (f) 표면 변성제

[0118] <극성 단량체>

[0119] 본 발명의 바니시 조성물이 포함해도 되는 극성 단량체의 사용량은 바니시 100질량부에 대해 외할로 10질량부 이하이어도 된다. 이 범위의 양의 사용에 의해, 얻어지는 경화체의 유전율이나 유전정접이 너무 높아지지 않는 효과를 얻을 수 있고, 예를 들면 유전율은 4.0 이하, 바람직하게는 3.0 이하로, 유전정접은 0.003 이하, 바람직하게는 0.002 이하로 억제하는 것이 가능해진다. 또, 본 수지 조성물은 실질적으로 극성 단량체를 포함하지 않아도 된다. 극성 단량체란 분자 내에 산소, 질소, 인, 유황에서 선택되는 단수 또는 복수의 원자를 갖는 단량체이다. 적합하게 이용할 수 있는 극성 단량체의 분자량은 5000 이하 또는 5000 미만인 바람직하고, 1000 이하 또는 1000 미만이 보다 바람직하며, 500 이하 또는 500 미만이 더욱 바람직하다. 본 발명의 수지 조성물에 적합하게 이용할 수 있는 극성 단량체는 라디칼 중합 개시체에 의해 중합시키는 것이 가능한 극성 단량체가 바람직하다. 극성 단량체로서는 각종 말레이미드류, 비스말레이미드류, 무수말레인산, 트리알릴이소시아누레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 트리(메타)아크릴이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 본 발명에 사용 가능한 말레이미드류, 비스말레이미드류는 예를 들면 국제공개 제2016/114287호나 일본공개특허 2008-291227호 공보에 기재되어 있고, 예를 들면 다이와카세이코교사, 니폰카야쿠사, Designer molecules inc사에서 구입할 수 있다. 또한, 신에츠카가쿠사 제품 비스말레이미드계 수지 「SLK」도 이용할 수 있다. 이들 말레이미드기 함유 화합물은 유기 용제에의 용해성, 고주파 특성, 도체와의 고접착성, 프리프레그의 성형성 등의 관점에서 비스말레이미드류가 바람직하다. 이들 말레이미드기 함유 화합물은 유기 용제에의 용해성, 고주파 특성, 도체와의 고접착성, 프리프레그의 성형성 등의 관점에서 폴리아미노비스말레이미드 화합물로서 이용해도 된다. 폴리아미노비스말레이미드 화합물은 예를 들면 말단에 2개의 말레이미드기를 갖는 화합물과 분자 중에 2개의 1급 아미노기를 갖는 방향족 디아민 화합물을 마이클 부가 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 소량의 첨가로 높은 가공 효율을 얻고자 하는 경우, 2관능기 이상의 다관능기를 갖는 극성 단량체의 사용이 바

람직하다. 2관능기 이상의 다관능기를 갖는 극성 단량체로서는 비스말레이미드류, 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC), 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.

[0120] <충전제>

[0121] 필요에 따라 공지의 무기 혹은 유기 충전제를 첨가할 수 있다. 이들 충전제는 열팽창률 컨트롤, 열전도성 컨트롤, 저가격화를 목적으로 첨가되고, 그 사용량은 목적에 따라 임의이다. 특히 무기 충전제의 첨가시에는 공지의 표면 변성제, 예를 들면 실란 커플링제 등을 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 목적 중 하나인 저유전율, 저유전손실성이 우수한 수지 조성물을 목적으로 하는 경우, 무기 충전제로서는 보론나이트라이드(BN) 또는 실리카로 이루어진 1종 이상이 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다. 실리카로서는 용융 실리카가 바람직하다. 바니시의 점도라는 관점에서는 대량으로 첨가 배합하면 점도가 높아지므로, 바람직하게는 본 발명의 바니시 100질량부에 대해 외할로 200질량부 이하 또는 200질량부 미만, 더욱 바람직하게는 100질량부 이하 또는 100질량부 미만의 충전제를 이용해도 된다. 더욱이 저유전특성(저유전율, 저유전손실정점)을 개선, 향상시키기 위해 중공의 충전제나 공극이 많은 형상의 충전제를 첨가해도 된다.

[0122] <난연제>

[0123] 본 발명의 조성물에는 난연제를 사용할 수 있다. 바람직한 난연제는 저유전율, 저유전정점을 유지하는 관점에서는 인산 에스테르 또는 이들의 축합체 등의 공지의 유기 인계나 공지의 브롬계 난연제나 적린이다. 특히 인산 에스테르 중에서도 분자 내에 크실레닐기를 복수 갖는 화합물이 난연성과 저유전정점성의 관점에서 바람직하다.

[0124] 추가로 난연제 이외에 난연조제로서 삼산화안티몬, 사산화안티몬, 오산화안티몬, 안티몬산소다 등의 안티몬계 화합물 또는 멜라민, 트리알릴-1,3,5-트리아진-2,3,4-(1H,3H,5H)-트리온, 2,4,6-트리알릴옥시 1,3,5-트리아진 등의 함질소 화합물을 첨가해도 된다. 이들 난연제, 난연조제의 합계는 본 발명의 바니시 100질량부에 대해 통상은 1 ~ 100질량부가 바람직하다. 또한, 상기 폴리페닐렌에테르(PPE)계의 저유전율이고 난연성이 우수한 수지를 난연제 100질량부에 대해 30 ~ 200질량부 사용해도 된다.

[0125] <표면 변성제>

[0126] 본 발명의 바니시는 배선용 구리박과의 접촉성 향상을 목적으로 표면 변성제를 포함해도 된다. 특히 구리박의 평활면과의 접촉 강도(박리 강도)를 높이는 것이 목적이다. 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 100질량부에 대해 표면 변성제의 사용량은 외할로 0.001 ~ 10질량부의 범위이어도 되고, 0.01 ~ 5질량부의 범위가 보다 바람직하며, 0.01 ~ 1질량부의 범위가 가장 바람직하다. 표면 변성제의 사용량이 10질량부 이하이면 조성물로부터 얻어지는 경화체의 유전율이나 유전정점값이 낮아진다. 본 발명에서는 공지의 표면 변성제를 이용할 수 있다. 이러한 표면 변성제로서는 실란계 표면 변성제(별명 실란 커플링제), 티타네이트계 표면 변성제, 이소시아네이트계 표면 변성제 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 실란계 표면 변성제를 이용한다. 이들 표면 변성제는 단수 또는 복수를 이용해도 된다. 이러한 실란계 표면 변성제는 신에츠카가쿠코교주식회사나 다우코닝사, 에보닉사에서 입수할 수 있다.

[0127] 또, 상기와 같이 본 바니시에는 (a) ~ (f)성분을 포함해도 되는 것은 기재되어 있지만, 특히 본 바니시는 (a) ~ (f)성분 모두 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 (a) ~ (f)성분은 필요에 따라 당업자가 바니시에 대해 상기 범위에서 사용할 수 있다. 바꾸어 말하면 본 발명의 일 실시형태에서는 (a) ~ (f)성분 모두 실질적으로 포함하지 않는 상기 바니시와, 해당 바니시에 대해 외할로 (a) ~ (f)성분 중 어느 하나를 포함하는 조성물을 제공할 수 있다고 생각해도 된다.

[0128] <용제>

[0129] 일 실시형태에서는 본 바니시는 용매 성분(용제)을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 여기서 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는다는 것은 용매 성분의 함유량이 바니시 100질량부에 대해 외할로 2질량% 이하나 2질량% 미만, 바람직하게는 1질량% 이하나 1질량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이하나 0.5질량% 미만, 보다 바람직하게는 실질적으로 제로라는 의미이다. 용매 성분이 바니시에 실질적으로 포함되지 않으면 경화시에 발포되지 않아 회로 기관의 불록함이나 부풀어오름 등이 발생하지 않는다. 본 발명의 바니시는 용매를 실질적으로 포함하지 않는 대신에 액상인 모노머 성분, 특히 다관능 모노머 성분에 의해 바니시로서의 유동성을 나타낼 수 있다. 다른 실시형태에서는 후술하는 바와 같이 용매 성분을 포함한 바니시의 제공도 가능하다.

[0130] 또한, 본 발명의 바니시는 본 발명의 효과, 목적을 저해하지 않는 범위에서 통상 수지에 이용되는 첨가제, 예를 들면 산화 방지제, 내후제, 광안정제, 활제, 상용화제, 대전 방지제 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물이

나 바니시는 상기 각종 원료나 첨가물을 혼합·용해하여 얻어지는데, 혼합, 용해의 방법은 임의의 공지의 방법을 채용할 수 있다.

[0131] <바니시>

[0132] 본 발명의 바니시는 상술한 구성에 의해 실온에서 액상을 나타내는 것이 가능해진다. 본 바니시의 점도는 예를 들면 25℃에서 수만mPa·s 이하, 적합하게는 충전제를 포함하지 않은 상태로 5000mPa·s 이하, 보다 적합하게는 2000mPa·s 이하이다. 본 바니시는 구체적으로 적당한 방법으로 다른 소재에 도포, 함침, 충전 혹은 적하하고 가열 가압 경화함으로써 경화물의 성형체로 할 수 있다. 이러한 성상(性狀)은 각종 트랜스퍼 성형(압입 성형)하거나 기관이나 반도체 디바이스 재료 위 또는 사이에 도포하거나 압출 라미네이션 또는 스핀코팅으로 시트, 필름에 도포하고 그 후에 경화하여 절연 피막이나 절연층을 형성할 수 있다. 또한, 상술한 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 공중합할 때에 얻어지는 중합액(일반적으로 해당 공중합체 외에 톨루엔이나 에틸벤젠, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 중합에 이용되는 용매와 스티렌, 디비닐벤젠 등의 잔류 모노머나 올레핀 모노머 등의 잔류 모노머(단량체), 촉매나 조촉매 성분을 포함함)으로부터 그 용매나 잔류 모노머의 대부분을 감압으로 증류 제거하고, 액상인 모노머 성분으로 희석함으로써 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않는 바니시를 얻을 수 있다. 즉 본 발명의 바니시는 모노머 성분으로서 일부 중합시의 잔류 모노머를 포함하고 있어도 된다.

[0133] 별도의 실시형태에서는 본 발명의 바니시를 이하의 방법으로도 얻을 수 있다. 즉, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체(예를 들면, 상술한 조건(1) ~ (4)를 만족하는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체)와, 실온에서 액상의 다관능 모노머를 포함하는 모노머 성분을 포함하고, 추가로 비교적 소량의 상대적으로 휘발하기 쉬운 용매 성분을 포함하는 바니시를 조제한다. 여기서 「비교적 소량의 용매 성분」이란 바람직하게는 실온에서 액상의 다관능 모노머를 포함하는 모노머 성분보다 적은 양의 용매 성분을 가리킨다. 또한, 「상대적으로 휘발하기 쉬운 용매 성분」이란 포함되는 다관능 모노머 성분보다 대기압하의 비점이 30℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상 낮은 용매 성분이다. 바람직한 조합예로서는 예를 들면 다관능 모노머 성분으로서 디비닐벤젠, 용매 성분으로서 톨루엔이다. 본 바니시를 용매의 선택적 제거 공정에 통함으로써 실질적으로 용매 성분을 포함하지 않는 조성의 바니시를 얻을 수 있고, 이를 경화함으로써 본 발명의 경화체를 얻을 수 있다. 여기서 「용매의 선택적 제거 공정」이란 온도나 압력, 풍건 가스의 유량 등의 조건을 적절히 조절함으로써 용매 성분을 선택적으로 제거하는 공정을 말한다. 다관능 모노머를 포함하는 모노머 성분도 다소 용매 성분과 함께 잃게 되는 경우가 있는데, 조건을 적당히 제어함으로써 본 발명에 의해 실질적으로 용매 성분을 포함하지 않는 바니시를 얻을 수 있다. 즉, 당초는 용매를 포함하고 있었다고 해도 용매의 선택적 제거 공정을 수행한 후에 실질적으로 용매를 포함하지 않는 바니시의 조성을 얻을 수 있고, 이를 경화함으로써 본 발명의 경화체를 얻을 수 있다는 것이다.

[0134] 상술한 바니시의 경화체는 가교 수지 매트릭스로서 취급할 수 있다. 가교 수지 매트릭스에 대해 바람직하게는 탄소 및 수소를 실질적으로 이루어진 것(탄소 및 수소를 99질량% 이상 포함한 것)이어도 되고, 보다 바람직하게는 탄소 및 수소만으로 이루어진 것이어도 된다.

[0135] 해당 경화체 또는 가교 수지 매트릭스는 25℃에서의 저장 탄성률이 80MPa 이상이어도 되고, 보다 바람직하게는 80MPa 이상 2000MPa 이하이어도 된다. 또한, 해당 경화체 또는 가교 수지 매트릭스는 280℃에서의 저장 탄성률이 30MPa 이상이어도 되고, 보다 바람직하게는 30MPa 이상 1000MPa 이하이어도 된다.

[0136] 일 실시형태에서는 경화체(또는 가교 수지 매트릭스)의 제조 방법도 제공할 수 있다. 해당 제조 방법에는

[0137] 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 다관능 모노머 성분을 포함한 바니시를 준비하는 공정과,

[0138] 상기 바니시를 경화시킴으로써 25℃에서의 저장 탄성률이 80MPa 이상이며, 또한 280℃에서의 저장 탄성률이 30MPa 이상인 경화체를 얻는 공정이 포함된다. 해당 제조 방법은 추가로 바니시가 용매 성분을 포함하는 경우에 해당 용매 성분을 선택적으로 제거하는 공정을 포함해도 된다.

[0139] <성형과 경화>

[0140] 본 발명의 바니시로부터 얻어지는 성형체, 경화체의 형상은 임의이다. 예를 들면 기재 상에 도포하거나 유리 섬유 등의 옷감, 부직포 등이나 다공성의 기재에 함침한 후에 구리막이나 기관과 적층, 피복하고 프레스 하에서 가열, 경화함으로써 단층이나 다층 기관으로 할 수 있다. 본 발명의 바니시나 이들로부터 얻어지는 성형체는 포함되는 원료나 경화체의 경화 조건(온도, 시간, 압력)을 참고하여 공지의 방법으로 경화를 수행할 수 있다. 이 용되는 경화제가 과산화물인 경우는 과산화물마다 개시되어 있는 반감기 온도 등을 참고하여 경화 조건을 결정

할 수 있다. 경화는 1단계로도 다단계로도 된다. 특히 경화를 다단계로 함으로써 중간에 반경화 상태의 성형체(프리프레그)를 거칠 수도 있다. 특히 시트는 시트 형상을 유지할 수 있을 정도로 반경화 상태로 되고, 다른 기판이나 구리박과 적층 후에 완전 경화해도 된다. 반경화 상태로 하기 위해서는 반감기 온도가 상이한 복수의 상기 경화제에서 그 사용량을 조정하여 병용하는 방법이나, 경화 시간 및/또는 경화 온도를 적절히 조정하는 방법, 혹은 경화의 모드를 변경하는(예를 들면 반경화는 광경화, 본경화는 과산화물로 수행하는 등) 방법을 예시할 수 있다. 종래의 용제 건조 공정을 이러한 반경화의 공정에 활용하는 것도 가능하다. 또는 프레스기 등을 이용하여 가열 가압하여 경화할 때에 가열 조건을 다단계화함으로써 본 공정의 중간에 반경화 상태를 도입하여 바니시의 스며나옴이나 두께 불균일의 발생을 억제시키는 것도 가능하다. 성형체, 특히 시트의 경화 정도는 공지의 동적 점탄성 측정법(DMA, Dynamic Mechanical Analysis)에 의해 정량적으로 측정 가능하다.

[0141] <함침용 기재>

[0142] 본 발명의 바니시를 함침시키는 기재로서는 유리 섬유, 폴리아미드 섬유, 알루미늄 섬유 등 공지의 기판용 섬유 기재를 들 수 있다. 이들 섬유와의 친화성을 개량하기 위한 각종 커플링제의 사용도 공지이다. 또한, 다공질 PTFE 등의 불소 수지도 사용할 수 있다.

[0143] <본 발명의 바니시로부터 얻어진 경화체, 성형체의 경화체>

[0144] 본 발명의 바니시로부터 얻어진 경화체는 충분히 경화되어 있고, ASTM에 준거하여 측정된 겔분은 90질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 경화체의 10 ~ 50GHz의 측정 범위에서, 특히 바람직하게는 20 ~ 42GHz의 측정 범위에서, 평균의 유전율은 3.0 이하 2.0 이상이 바람직하고, 2.8 이하 2.0 이상이 보다 바람직하며, 2.5 이하 2.0 이상이 가장 바람직하다. 평균의 유전정점은 0.0020 이하 0.0003 이상이 바람직하고, 0.0015 이하 0.0003 이상이 보다 바람직하며, 나아가 0.0012 이하 0.0003 이상이 가장 바람직하다. 더욱 바람직하게는 20 ~ 42GHz의 측정 범위에서 평균의 유전율이 3.0 이하 2.0 이상, 또한 평균의 유전정점이 0.0012 이하 0.0003 이상이어도 된다. 이와 같이 본 발명의 바니시로부터 얻어지는 경화체는 특히 그 낮은 유전정점값 때문에 예를 들면 10GHz 이상의 고주파용 전기 절연 재료로서 특히 바람직하다.

[0145] 나아가 본 발명의 바니시로부터 얻어진 경화체는 충전재(충전제)를 포함하지 않은 상태에서 실온(25℃)의 저장 탄성률이 50MPa 이상, 바람직하게는 80MPa 이상을 나타내고, 충분한 강도를 가질 수 있다. 기판으로서의 충전재를 더 추가함으로써 더욱 고저장 탄성률화는 가능하지만, 본 발명의 바니시로부터 얻어진 경화체를 사용함으로써 기판으로서 필요한 탄성률로 하기 위한 충전재의 사용량을 줄이는 것이 가능해진다. 충전재를 보다 대량으로 추가하는 것은 바니시로서의 유동성이 저하되어 성형 가공성이 악화되거나 특히 경화물의 유전율 Dk를 높이므로 당업자에게 있어서는 바람직하지 않은 경우가 있다. 나아가 본 발명의 바니시로부터 얻어진 경화체는 충전재를 포함하지 않은 상태에서 고온(280℃)의 저장 탄성률이 20MPa 이상, 바람직하게는 30MPa 이상을 나타내고, 충분한 강도와 가교 밀도를 가질 수 있다. 고온에서의 저장 탄성률의 크기는 가교 밀도의 높이와 대응하며, 가교 밀도가 높은 것은 경화체의 선팽창률의 낮음을 나타내고, 280℃라는 슬더 리플로우 온도에서의 기판의 안정성을 확보함에 있어서 바람직하다고 생각된다.

[0146] 본 발명의 바니시로부터 얻어지는 경화체는 특히 고주파 신호의 전기 절연 재료로서 적합하고, 이들 경화체는 CCL 기판, FCCL 기판, 층간 절연재 또는 커버레이에 적합하게 이용하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명은 본 공중합체나 이를 포함하는 조성물로 이루어진 CCL 기판, FCCL 기판, 층간 절연재 또는 커버레이도 제공할 수 있다. 본 발명의 바니시로부터 얻어지는 경화체는 가교 밀도가 높기 때문에 특히 패키지 기판용 절연 재료로서 유용하다고 생각된다.

[0147] 또한, 본 발명의 바니시는 용매 성분을 실질적으로 포함하지 않으므로 각종 도공용 잉크, 예를 들면 프린터 잉크, 특히 잉크젯프린터나 3D 프린터 잉크로서 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우의 경화 양식으로는 광경화(UV 광경화 등)가 바람직하다.

[0148] **실시예**

[0149] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

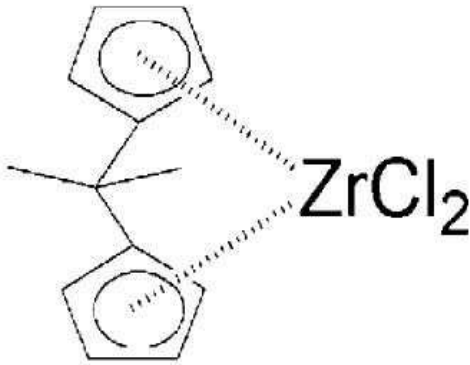
[0150] 합성예, 비교 합성예에서 얻어진 공중합체의 분석은 이하의 수단에 의해 실시하였다.

[0151] 공중합체 중의 에틸렌, 스티렌, 디비닐벤젠 유래의 비닐기 단위의 함유량의 결정은 ¹H-NMR로 각각에 귀속되는 피크 면적 강도로부터 수행하였다. 샘플은 중1,1,2,2-테트라클로로에탄에 용해하고, 측정은 80 ~ 130℃에서 수행

하였다. 공중합체 중에 α -올레핀 단위가 포함되는 경우는 정량 모드의 ^{13}C -NMR 측정도 병용하여 공지의 방법으로 실시하였다.

- [0152] 분자량은 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)를 이용하여 표준 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량(Mn)을 구하였다. 측정은 이하의 조건으로 수행하였다.
- [0153] 컬럼: TSK-GEL MultiporeHXL-M $\phi 7.8 \times 300\text{mm}$ (토소사 제품)를 2개 직렬로 연결하여 이용하였다.
- [0154] 컬럼 온도: 40°C
- [0155] 용매: THF
- [0156] 송액 유량: $1.0\text{ml}/\text{min}$.
- [0157] 검출기: RI 검출기
- [0158] <점도>
- [0159] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 공중합체의 점도는 이하와 같이 하여 구하였다.
- [0160] 각 공중합체의 50질량% 톨루엔 용액을 제작하고, 회전식 레오미터(MCR302: Anton Paar사 제품)를 이용하여 25°C 에서 측정하며, 전단 속도 1sec^{-1} 의 값을 이용하였다.
- [0161] <겔분>
- [0162] ASTM D2765-84에 따라 비등 톨루엔 불용분으로서의 겔분을 구하였다.
- [0163] <흡수율>
- [0164] ASTM D570-98에 준거하여 순수 중에 23°C , 24시간 침지 후의 흡수율을 측정하였다.
- [0165] <유전율 및 유전손실(유전정접)>
- [0166] 유전율, 유전정접은 평형형 원판 공진기(키사이트 테크놀로지사 제품)를 사용하여 유전특성의 평가를 실시하였다. 평형형 원판 공진기로의 유전특성 평가 방법은 동일 시료(직경 3cm , 두께 $0.2 \sim 0.6\text{mm}$ 의 범위)를 2장 준비하고, 구리박을 사이에 두고 공진기 내에 세팅하여 $20 \sim 42\text{GHz}$ 에 출현한 피크의 공진 주파수(f_0), 무부하(Q, Q_u)를 측정하였다. f_0 로부터 유전율, Q_u 로부터 유전정접($\tan \delta$)을 해당 공진기에 부착된 해석 소프트웨어(Balanced type circular disk resonator(method) calculator, 평형형 원판 공진기법 해석 소프트웨어)로 $20 \sim 42\text{GHz}$ 의 평균값을 산출하였다. 측정 온도는 23°C , 습도는 $50\% \text{RH}$ 이었다.
- [0167] <저장 탄성률의 측정>
- [0168] 동적 점탄성 측정 장치(TA 인스트루먼트사, 구 레오메트릭스사 RSA-G2)를 사용하여 주파수 1Hz , 실온에서 승온하면서 측정하여 280°C 의 저장 탄성률을 측정하였다. 두께 약 $0.1 \sim 0.3\text{mm}$ 의 필름으로부터 측정용 샘플($3\text{mm} \times 40\text{mm}$)을 잘라내어 측정하여 저장 탄성률을 구하였다. 측정에 관한 주요 측정 파라미터는 이하와 같다.
- [0169] 측정 주파수 1Hz
- [0170] 승온 속도 $3^\circ\text{C}/\text{분}$
- [0171] 샘플 측정 길이 10mm
- [0172] 변형 0.1%
- [0173] <합성예; 공중합체의 제조 P-1>
- [0174] 일본공개특허 2009-161743호 공보, 일본공개특허 2010-280771호 공보, 국제공개 제2022/014599호에 기재된 제조 방법을 참고하여 촉매로서 디메틸메틸렌비스시클로펜타디에닐지르코늄디클로라이드(구조는 하기 식(1) 참조)와 MMAO(수식 메틸알루미늄산, 토소파인켄사 제품)를 사용하고, 용매로서 톨루엔, 원료로서 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸렌을 이용하며, 용량 10L , 교반기 및 가열 냉각용 자켓이 부착된 중합관을 사용하여 중합을 수행하여 중합액을 얻었다. 얻어진 중합액을 소량씩 충분히 대량의 메탄올 중에 투입, 교반하여 디켄테이션함으로써 공중합체를 얻고, 얻어진 공중합체를 배트 중에 얇게 펼쳐 실온하에서 충분히 진공 건조를 수행함으로써 반고체형의 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체인 P-1을 얻었다.

화학식 1

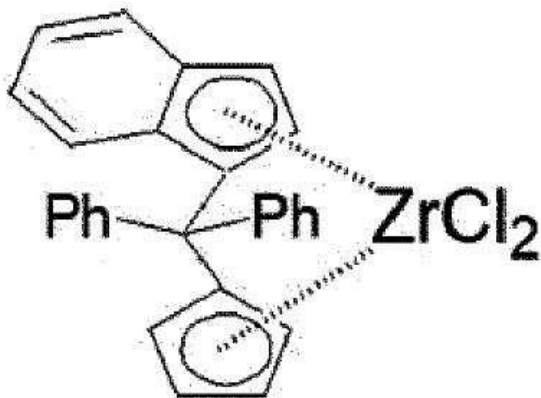


[0175]

[0176] <합성예; 공중합체의 제조 P-2, P-3>

[0177] P-1의 제조와 같이, 다만 촉매로서 rac 디페닐메틸렌(1-인덴닐)(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드(구조는 하기 식(2) 참조)를 사용하고, 적절히 각 원료 모노머 농도, 중합 온도, 중합 시간을 변경하여 공중합체 P-2, P-3을 얻었다.

화학식 2



[0178]

[0179] <합성예; 공중합체의 제조 P-4>

[0180] 합성예 1의 중합 조건에 대해, 추가로 국제공개 제2017/122295호를 참고하여 조촉매를 MMAO에서 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트{트리틸테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트}로 변경하고, 이용하는 스티렌 모노머를 페닐아세틸렌 함량 17ppm의 저페닐아세틸렌(LPA) 그레이드(덴카사 제품)로 변경하며, 에틸렌, 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합을 수행하여 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체인 P-4를 얻었다.

[0181] 각 합성예에서 얻어진 P-1 ~ P-4의 조성, 분자량을 표 1에 나타낸다.

[0182] 또한, 다른 원료는 이하와 같다.

[0183] 디비닐벤젠(DVB)은 닛테츠헌미켈 & 머티리얼사 제품의 상품명 「디비닐벤젠(96%)」(실온에서 액상, 메타체와 파라체의 혼합물에서 디비닐벤젠을 96질량% 포함함, 잔부는 에틸비닐벤젠임)을 이용하였다. 하기 실시예에서 본 상품을 35질량부 사용한 경우, 화합물로서 사용되는 디비닐벤젠은 33.6질량부가 된다. 에틸비닐벤젠은 본 발명의 단관능 모노머에 해당한다.

[0184] BVPE(비스비닐페닐에탄)는 Changzhou Xingsheng Technology Co., Ltd. 제품 순도 92%를 이용하였다. 아세나프틸렌은 JFE 케미컬사 제품을 사용하였다.

[0185] 경화제는 니치유 주식회사 제품 퍼부틸 P(α, α'-디(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠)를 이용하였다.

표 1

	에틸렌 함량	1 - 헥센 함량	스티렌 함량	디비닐벤젠 비닐기	수평균 분자량
공중합올리고머 또는 폴리머	질량%	질량%	질량%	(개 / 수평균분자량)	M n
P-1	52	0	38	3.8	4800
P-2	44	0	45	6.6	7600
P-3	49	4	40	6.0	10500
P-4	37	0	53	4.7	6200

[0186]

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3
P - 1	65	-	-	55	-	55	-	65	50	-
P - 2	-	50	-	-	-	-	-	-	-	50
P - 3	-	-	60	-	40	-	-	-	-	-
P - 4	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
DVB	35	50	40	35	40	35	40	35	25	-
B V P E	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
마세나프틸렌	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
스티렌	-	-	-	-	20	-	-	-	25	-
OPE-25 t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
용매(톨루엔)	실질적으로 포함 되지 않음	실질적으로 포함 되지 않음	실질적으로 포함 되지 않음	실질적으로 포함 되지 않음	실질적으로 포함 되지 않음	실질적으로 포함 되지 않음	실질적으로 포함 되지 않음	3	실질적으로 포함 되지 않음	100
바니시의 점도	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
경화제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
경화물의 상태	○	○	○	○	○	○	○	*발포있음	○	○
겔분	> 95%	> 95%	> 95%	> 95%	> 95%	> 95%	> 95%	미측정	> 95%	> 95%
저장탄성률 (25℃) / M P a	98	330	180	310	780	220	250	미측정	280	320
저장탄성률 (280℃) / M P a	36	180	60	50	145	68	180	미측정	15	10
유전율(20 ~ 42GHz)	2.4	2.4	2.4	2.5	2.5	2.4	2.3	미측정	2.5	2.5
유전정접(20 ~ 42GHz)	0.0009	0.0011	0.0010	0.0012	0.0012	0.0012	0.0007	미측정	0.0013	0.0017
흡수율 (w t %)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	미측정	< 0.1	< 0.1

[0187]

[0188] 실시예 1

[0189] 가열, 냉각 자켓, 교반날개가 부착된 용기를 이용하여 합성예에서 얻어진 P-1(에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체) 65질량부를 디비닐벤젠으로서의 닛테즈케미컬 & 머티리얼사 제품 상품명 「디비닐벤젠(96%)」 35질량부 중에 약 50℃로 가열하고 교반하여 공중합체를 용해하여 바니시 100질량부를 작성하였다. 나아가 경화제(퍼부틸 P, 1,4-비스[(t-부틸페옥시)이소프로필]벤젠)를 바니시 100질량부에 대해 외할로 1질량부 추가하여 용해하고 교반 혼합하여 바니시 형상의 조성물을 얻었다(표 2). 얻어진 조성물을 두께 2mm의 테플론(등록상표)제 판 상에서 절삭 가공하여 얻어진 테플론제 형틀(틀부분 길이 7cm, 폭 7cm, 두께 0.2mm, 0.5mm, 또는 1.0mm)에 흘려넣고, 추가로 형틀 상에 테플론제 판을 실어 수kg의 누름돌을 놓고 밀봉하여 120℃ 30분, 150℃ 30분, 그 후 200℃ 120분 가열 처리하고, 테플론제 판과 테플론제 형틀을 제거하여 경화 시트를 얻었다. 얻어진 경화 시트의 겔분, 저장 탄성률(25℃와 280℃), 유전율, 유전정접(모두 23℃, 20 ~ 42GHz의 평균값), 흡수율을 구하였다.

[0190] 실시예 2 ~ 7

[0191] 표 2의 배합(표 중의 단위는 질량부)으로 실시예 1과 같이 하여 경화 시트를 얻고 동일하게 물성값을 구하였다. 단, 스티렌을 사용하는 실시예 5와 비교예 2에서는 스티렌의 증발을 막기 위해 저온의 경화 조건으로 할 필요가 있어 경화제로서 퍼부틸 0(t-부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트)를 이용하였다. 경화 조건은 85℃, 10시간으로 하였다.

- [0192] 비교예 1
- [0193] 실시예 1과 같이, 다만 바니시에 3질량부의 톨루엔을 추가한 바니시 형상의 조성물로서 실시예 1과 같은 순서로 표 2의 배합(표 중의 단위는 질량부)으로 경화 시트를 얻었지만, 얻어진 시트는 발포가 심하여 더 이상의 물성 측정은 수행하지 않았다.
- [0194] 비교예 2
- [0195] 표 2의 배합(표 중의 단위는 질량부)으로 바니시, 조성물을 제작하고, 실시예 1과 같이 하여 경화 시트를 얻었다.
- [0196] 비교예 3
- [0197] P-2를 사용하고, 표 2의 배합(표 중의 단위는 질량부)과 같이 부원료로서 OPE-2St를, 용매로서 톨루엔을 사용하여 바니시 형상의 조성물을 제작하였다. 실시예 1의 테플론 형틀에 조성물을 주입하고, 감압 건조기 중에서 60℃ 하루 밤낮 건조시켜 용매의 톨루엔을 제거하여 미경화의 시트를 얻었다. 본 시트를 동일한 테플론 형틀에 수장 겹쳐 넣어 감압 탈기하고 추가로 테플론 판을 겹치고 실시예 1과 같이 가압 경화하여 경화 시트를 얻었다.
- [0198] 표 2에는 각 실시예, 비교예의 바니시의 점도를 나타낸다. 바니시의 점도는 5000mPa·s 이하인 경우를 ○로 기재하고, 5000mPa·s보다 높은 경우를 ×로 기재하였다. 각 실시예의 바니시는 모두 점도는 5000mPa·s 이하이었다.
- [0199] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화물(경화 시트, 경화체)의 외관(육안), 겔분, 25℃에서의 저장 탄성률, 280℃에서의 저장 탄성률, 유전율, 유전정접, 흡수율을 표 2에 나타낸다. 경화물의 외관(경화물의 상태)은 발포가 보이지 않는 경우를 ○로 기재하고, 발포가 보이는 경우를 ×로 기재하였다.
- [0200] 실시예에서 얻어진 경화 시트는 높은 겔분을 나타내며 충분히 경화되어 있고, 또한 고주파 절연재로서 필요한 저유전율과 저유전정접값을 나타내었다. 또한, 저장 탄성률은 기판, 특히 리지드 기판으로서 충분한 딱딱함(실온에서의 저장 탄성률)과 고온에서의 역학 강도(280℃에서의 높은 저장 탄성률)를 나타내었다.
- [0201] 한편, 비교예 1에 나타나는 바와 같이, 용제를 포함한 바니시를 본 실시예와 같은 용제의 제거나 건조 공정이 없는 프로세스로 경화하고자 하면 경화 시트는 발포되어 기판에 적합한 경화 시트는 얻을 수 없었다. 비교예 2에 나타나는 바와 같이, 다관능 모노머가 포함되는 양이 적은 경우, 고온에서의 탄성률이 본 발명의 기준을 만족하지 않는다. 비교예 3에서는 디비닐벤젠 대신에 OPE-2St를 사용하고 톨루엔 용매를 사용하여 바니시를 제작하고, 용매를 건조 후 가열 경화하여 경화 시트를 얻었지만, 경화 시트의 280℃의 저장 탄성률은 낮아 고온에서의 역학 강도가 부족하다. 또한, 유전율, 유전정접값 모두 실시예의 경화 시트와 비교하여 높은 값이 되었다. 이들 결과는 동일한 P-2를 50질량부 이용한 실시예 2와의 비교로 보다 명확하다.