(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016244
(43) 공개일자 2025년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 45/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 232/08* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 45/00 (2013.01)
B32B 27/325 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7042480
(22) 출원일자(국제) 2023년06월23일
심사청구일자 2024년12월23일
(85) 번역문제출일자 2024년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023419
(87) 국제공개번호 WO 2024/004884
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-102901 2022년06월27일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔이가가꾸가부시끼가이샤
일본국 도쿄토 츄오쿠 야에스 2쵸메 2방 1고
(72) 발명자
우에노 마나미
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
나카이 가즈오키
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상욱, 최희준, 박보현

전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 **바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법, 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 가교체, 필름 또는 시트, 적층체, 회로 기판, 전자 기기 및 프리프레그**

(57) 요 약

환상 올레핀계 공중합체(m)와, 유기 용매를 포함하는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 제조하는 방법이며, 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)는, (A) 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와, (B) 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와, (C) 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함하고, 상기 방법이, 전이 금속 화합물(A)과 화합물(B)을 함유하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서, 올레핀과, 환상 비공액 디엔과, 환상 올레핀을 공중합시키는 중합 공정을 구비하고, 상기 전이 금속 화합물(A)은 전이 금속 화합물(A-1) 및 전이 금속 화합물(A-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 상기 화합물(B)은 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2), 및 상기 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법.

(52) CPC특허분류
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 232/08 (2013.01)
C08F 4/6592 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
C08J 5/18 (2021.05)
C08J 5/24 (2023.05)
H05K 1/0313 (2013.01)
C08J 2345/00 (2024.08)
(72) 발명자
다케우치 후미토
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
아사히나 고오타로오
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

환상 올레핀계 공중합체(m)와,

유기 용매

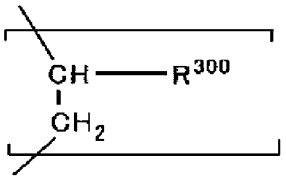
를 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 제조하는 방법이며,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m)는,

(A) 하기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와,

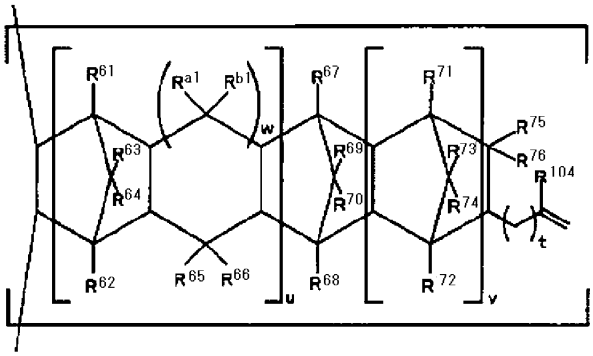
(B) 하기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와,

(C) 하기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함하고,



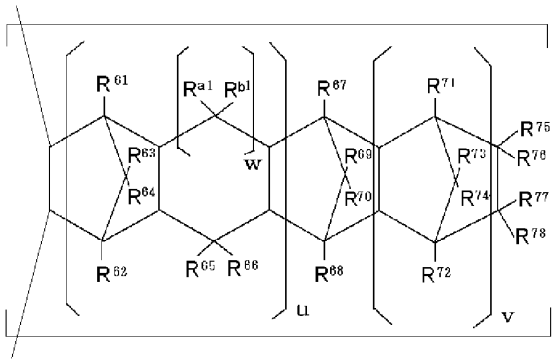
・・・(I)

[상기 일반식 (I)에 있어서, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다.]



・・・(III)

[상기 일반식 (III) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.]



(V)

〔상기 일반식 (V) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.〕

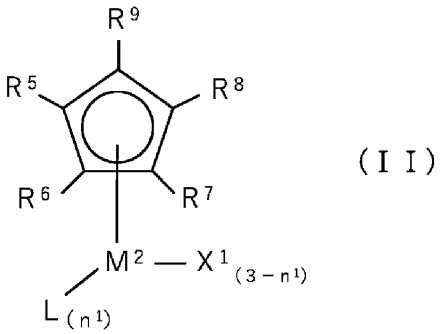
상기 방법이,

전이 금속 화합물(A)과 화합물(B)을 함유하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서, 올레핀과, 환상 비공액 디엔과, 환상 올레핀을 공중합시키는 중합 공정을 구비하고,

상기 전이 금속 화합물(A)은,

하기의 식 (II)로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-1), 및

하기의 식 (VI)으로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고,



(II)

〔상기 식 (II)에 있어서,

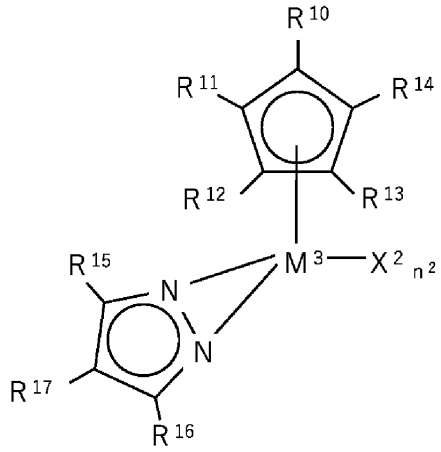
M^2는, 주기율표 4족의 전이 금속 원자를 나타내고,

n^1은, 1 내지 3의 정수를 나타내고,

L은, 각각 독립적으로, 주기율표 15족의 원자가 배위 원자가 되는 1가의 음이온성 배위자를 나타내고,

X^1은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타내고,

R^5 내지 R^9는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타내고, R^5 내지 R^9 중 임의의 2개 또는 3개가 축합되어 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.〕



(Ⅵ)

〔상기 식 (VI)에 있어서,

M^3은, 주기율표 4족의 전이 금속 원자를 나타내고,

n^2는, 1 내지 4의 정수를 나타내고,

X^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고,

R^{10} 내지 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고, R^{10} 내지 R^{17} 중 인접하는 것끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.〕

상기 화합물(B)은,

유기 금속 화합물(B-1),

유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2), 및

상기 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는

것을 특징으로 하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물 중의 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 함유량이, 30질량% 이상인, 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 용매가, 방향족 탄화수소계 용매, 환식 탄화수소계 용매, 직쇄식 탄화수소계 용매 및 할로겐화 방향족 탄화수소 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m) 중의 반복 단위의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우에, 상기 올레핀 유래의 반복

단위(A)의 함유량이 10몰% 이상 90몰% 이하, 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)의 함유량이 1몰% 이상 40몰% 이하, 및 상기 환상 올레핀 유래의 반복 단위(C)의 함유량이 1몰% 이상 50몰% 이하인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이, 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이, 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센 및 비시클로[2.2.1]-2-헵텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이, 상기 올레핀 중합용 촉매를 제거하는 촉매 제거 공정을 더 구비하는, 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에 있어서,

43.8ppm 이상 45.0ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_C,

40.3ppm 이상 41.3ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 Y_A,

38.4ppm 이상 39.9ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_B

라 했을 때, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값이 0.2 이상 2.0 이하인, 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 유리 전이 온도가 100℃ 이상인, 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 11

제10항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교하여 얻어지는 가교체.

청구항 12

제11항에 기재된 가교체를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 13

제12항에 기재된 필름 또는 시트를 기재에 적층한 적층체.

청구항 14

제11항에 기재된 가교체를 포함하는 전기 절연층과, 상기 전기 절연층 상에 마련된 도체층을 포함하는 회로 기

판.

청구항 15

제14항에 기재된 회로 기판을 구비한 전자 기기.

청구항 16

제10항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물과, 시트상 섬유 기재를 포함하는 프리프레그.

청구항 17

환상 올레핀계 공중합체(m)와,

유기 용매

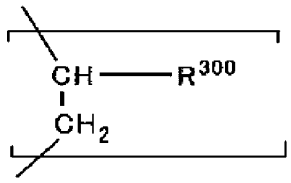
를 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물이며,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m)는,

(A) 하기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와,

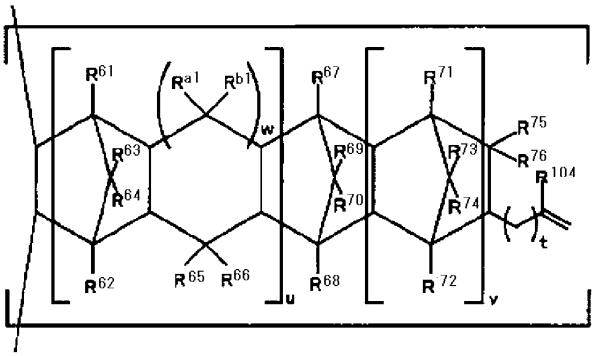
(B) 하기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와,

(C) 하기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함하고,



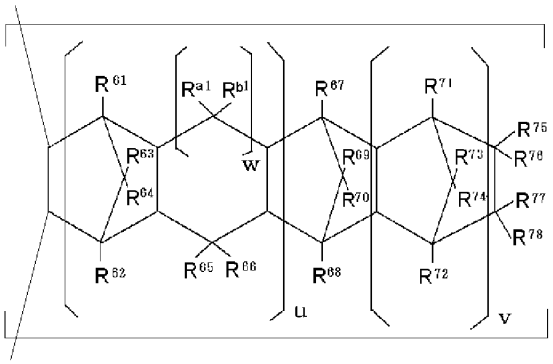
・・・(I)

〔상기 일반식 (I)에 있어서, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다.〕



・・・(III)

〔상기 일반식 (III) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.〕



(V)

〔상기 일반식 (V) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.〕

상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에 있어서,

43.8ppm 이상 45.0ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_C,

40.3ppm 이상 41.3ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 Y_A,

38.4ppm 이상 39.9ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값의 합계를 X_B

라 했을 때, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값이 0.2 이상 2.0 이하인, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 유리 전이 온도가 100℃ 이상인, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물 중의 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 함유량이, 30질량% 이상인, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매가, 방향족 탄화수소계 용매, 환식 탄화수소계 용매, 직쇄식 탄화수소계 용매 및 할로겐화 방향족 탄화수소 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 공중합체(m) 중의 반복 단위의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우에, 상기 올레핀 유래의 반복 단위(A)의 함유량이 10몰% 이상 90몰% 이하, 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)의 함유량이 1몰% 이상 40몰% 이하, 및 상기 환상 올레핀 유래의 반복 단위(C)의 함유량이 1몰% 이상 50몰% 이하인 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 22

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이, 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 23

제17항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이, 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센 및 비시클로[2.2.1]-2-헵텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 24

제17항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀 유래의 반복 단위(A)를 구성하는 올레핀이 에틸렌을 포함하고,

상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하고,

상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센을 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

청구항 25

제17항 내지 제24항 중 어느 한 항에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교하여 얻어지는 가교체.

청구항 26

제25항에 기재된 가교체를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 27

제26항에 기재된 필름 또는 시트를 기재에 적층한 적층체.

청구항 28

제25항에 기재된 가교체를 포함하는 전기 절연층과, 상기 전기 절연층 상에 마련된 도체층을 포함하는 회로 기판.

청구항 29

제28항에 기재된 회로 기판을 구비한 전자 기기.

청구항 30

제17항 내지 제24항 중 어느 한 항에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물과, 시트상 섬유 기재를 포함하는 프리프레그.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법, 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 가교체, 필름 또는 시트, 적층체, 회로 기판, 전자 기기 및 프리프레그에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 요즘, 고주파 대역을 사용하는 무선 통신 기기 등의 증가에 더하여, 통신 속도의 고속화에 의해, 필연적으로 높은 대역의 주파수대가 사용되는 경우가 많아지게 되었다. 이에 수반하여, 고주파에 있어서의 전송 손실을 극한까지 경감하기 위해 유전 정접이 작은 회로 기판이 요구되고 있다.

[0003] 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는, 특정한 디엔 화합물을 공중합한 환상 올레핀계 공중합체를 유기 과산화물 등으로 가교함으로써 얻어지는 시트가 우수한 유전 특성을 나타내는 것이 개시되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 3이나 특허문헌 4에는, 가교성 시클로올레핀 폴리머를 함유하는 가교성 수지 성형체에 대해서 가열 시의 유동성이나 용제 용해성이 우수한 가교성 수지 성형체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-100843호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2012/046443호

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2019-081898호 공보

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2021/149713호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Incoronata Tritto, Laura Boggioni, Cristina Zampa, and Dino R. Ferro, "Ethylene-Norbornen Copolymers by Cs-Symmetric Metallocenes: Determination of the Copolymerization Parameters and Mechanistic Considerations on the Basis of Tetrad Analysis" Macromolecules, 2005, 38, 9910-9919.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같은 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체는, 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 상태(고고형분)에서의 톨루엔 용해성에 가일층의 개선의 여지가 있는 것이 명확해졌다. 고고형분에서의 톨루엔 용해성을 개선할 수 있으면, 회로 기판 제작 시의 섬유 기재에 대한 함침성을 더욱 개선할 수 있을 것으로 생각된다.

[0008] 또한, 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 기재된 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체는, 유동성이나 용해성에 개선이 보이기는 하지만, 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 상태(고고형분)에서 톨루엔에 용해 후, 실온에서 정치하면 겔화가 보여, 유동성이 손상되는 것이 명확해졌다.

[0009] 유동성이 손상되는 경우, 바니시의 관리 방법이나 회로 기판 제작 시의 섬유 기재에 대한 안정된 함침성이 손상되는 것이 문제가 된다.

[0010] 즉, 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 3 및 4에 기재된 발명에는, 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 바니시 상태에서도 용액 상태를 유지한다는 점에 있어서 가일층의 개선의 여지가 있었다.

[0011] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 상태(고고형분)에서도 용액 상태를 보다 길게 유지할 수 있는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 환상 올레핀계 공중합체의 제조 방법을 개량함으로써, 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 상태(고고형분)에서도 용액 상태를 보다 길게 유지할 수 있는 바니시가 조제 가능한 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 즉, 본 발명에 따르면, 이하에 나타내는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합 조성물의 제조 방법, 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 가교체, 필름 또는 시트, 적층체, 회로 기판, 전자 기기 및 프리프레그가 제공된다.

[0014] 1. 환상 올레핀계 공중합체(m)와,

[0015] 유기 용매

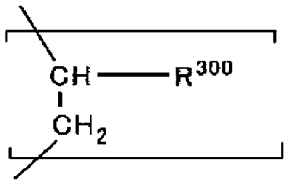
[0016] 를 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 제조하는 방법이며,

[0017] 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)는,

[0018] (A) 하기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와,

[0019] (B) 하기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와,

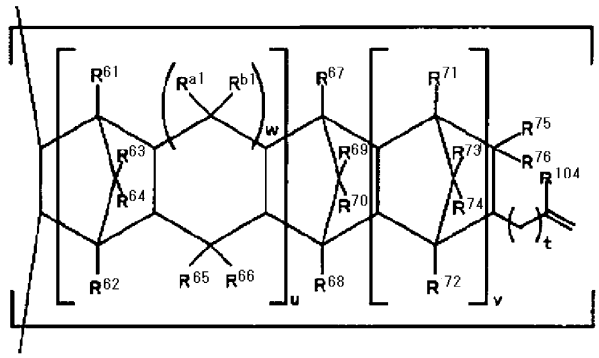
[0020] (C) 하기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함하고,



・・・(I)

[0021]

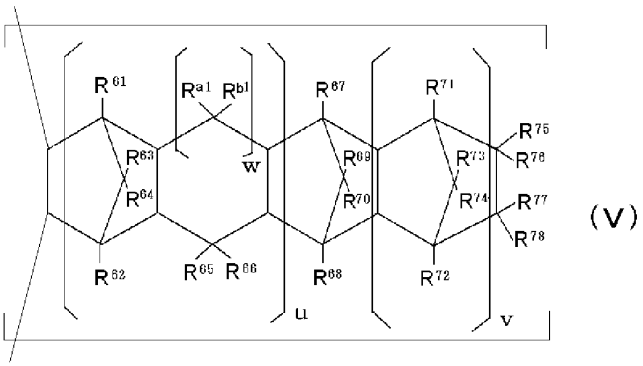
[0022] 〔상기 일반식 (I)에 있어서, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다.〕



・・・(III)

[0023]

[0024] 〔상기 일반식 (III) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.〕



(V)

[0025]

[0026] 〔상기 일반식 (V) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고

R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.]

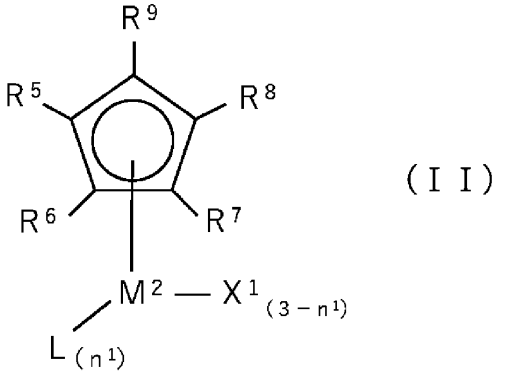
[0027] 상기 방법이,

[0028] 전이 금속 화합물(A)과 화합물(B)을 함유하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서, 올레핀과, 환상 비공액 디엔과, 환상 올레핀을 공중합시키는 중합 공정을 구비하고,

[0029] 상기 전이 금속 화합물(A)은,

[0030] 하기의 식 (II)로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-1), 및

[0031] 하기의 식 (VI)으로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고,



(II)

[0032]

[0033] [상기 식 (II)에 있어서,

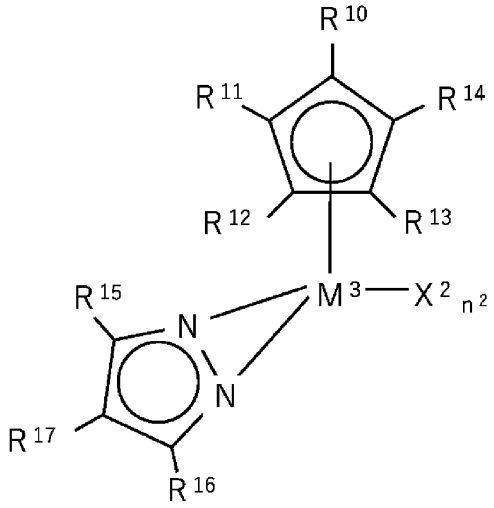
[0034] M^2는, 주기율표 4족의 전이 금속 원자를 나타내고,

[0035] n^1은, 1 내지 3의 정수를 나타내고,

[0036] L은, 각각 독립적으로, 주기율표 15족의 원자가 배위 원자가 되는 1가의 음이온성 배위자를 나타내고,

[0037] X^1은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타내고,

[0038] R^5 내지 R^9는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타내고, R^5 내지 R^9 중 임의의 2개 또는 3개가 축합되어 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.]



(VI)

[0039]

[0040] 〔상기 식 (VI)에 있어서,

[0041] M^3은, 주기율표 4족의 전이 금속 원자를 나타내고,

[0042] n^2는, 1 내지 4의 정수를 나타내고,

[0043] X^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고,

[0044] R^{10} 내지 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고, R^{10} 내지 R^{17} 중 인접하는 것끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.〕

[0045] 상기 화합물(B)은,

[0046] 유기 금속 화합물(B-1),

[0047] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2), 및

[0048] 상기 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법.

[0049] 2. 상기 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물 중의 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 함유량이, 30질량% 이상인, 1.에 기재된 제조 방법.

[0050] 3. 상기 유기 용매가, 방향족 탄화수소계 용매, 환식 탄화수소계 용매, 직쇄식 탄화수소계 용매 및 할로겐화 방향족 탄화수소 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 1. 또는 2.에 기재된 제조 방법.

[0051] 4. 상기 환상 올레핀계 공중합체(m) 중의 반복 단위의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우에, 상기 올레핀 유래의 반복 단위(A)의 함유량이 10몰% 이상 90몰% 이하, 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)의 함유량이 1몰% 이상 40몰% 이하, 및 상기 환상 올레핀 유래의 반복 단위(C)의 함유량이 1몰% 이상 50몰% 이하인 1. 내지 3. 중 어느 것에 기재된 제조 방법.

[0052] 5. 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이, 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하는, 1. 내지 4. 중 어느 것에 기재된 제조 방법.

[0053] 6. 상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이, 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센 및 비시클로[2.2.1]-2-헵텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 1. 내지 5. 중 어느 것에 기재된 제조 방법.

[0054] 7. 상기 방법이, 상기 올레핀 중합용 촉매를 제거하는 촉매 제거 공정을 더 구비하는, 1. 내지 6. 중 어느 것에 기재된 제조 방법.

[0055] 8. 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에 있어서,

[0056] 43.8ppm 이상 45.0ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_C,

[0057] 40.3ppm 이상 41.3ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 Y_A,

[0058] 38.4ppm 이상 39.9ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_B

[0059] 라 했을 때, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값이 0.2 이상 2.0 이하인, 1. 내지 7. 중 어느 것에 기재된 제조 방법.

[0060] 9. 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 유리 전이 온도가 100℃ 이상인, 1. 내지 8. 중 어느 것에 기재된 제조 방법.

[0061] 10. 1. 내지 9. 중 어느 것에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0062] 11. 10.에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교하여 얻어지는 가교체.

[0063] 12. 11.에 기재된 가교체를 포함하는 필름 또는 시트.

[0064] 13. 12.에 기재된 필름 또는 시트를 기재에 적층한 적층체.

[0065] 14. 11.에 기재된 가교체를 포함하는 전기 절연층과, 상기 전기 절연층 상에 마련된 도체층을 포함하는 회로 기판.

[0066] 15. 14.에 기재된 회로 기판을 구비한 전자 기기.

[0067] 16. 10.에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물과, 시트상 섬유 기재를 포함하는 프리프레그.

[0068] 17. 환상 올레핀계 공중합체(m)와,

[0069] 유기 용매

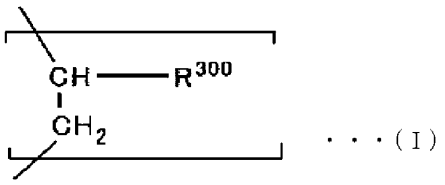
[0070] 를 포함하는, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물이며,

[0071] 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)는,

[0072] (A) 하기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와,

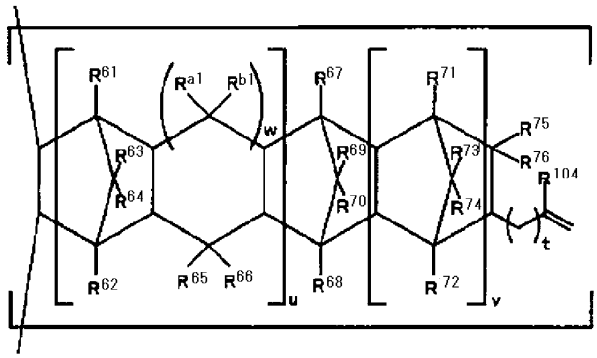
[0073] (B) 하기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와,

[0074] (C) 하기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함하고,

[0075] 

・・・(I)

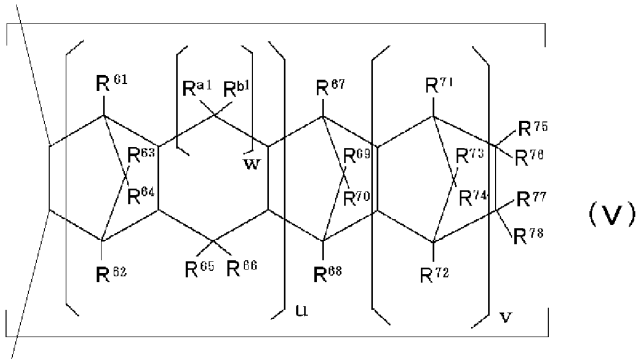
[0076] [상기 일반식 (I)에 있어서, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다.]



· · · (III)

[0077]

[0078] 〔상기 일반식 (III) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.〕



(V)

[0079]

[0080] 〔상기 일반식 (V) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.〕

[0081] 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에 있어서,

[0082] 43.8ppm 이상 45.0ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_C,

[0083] 40.3ppm 이상 41.3ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 Y_A,

[0084] 38.4ppm 이상 39.9ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값의 합계를 X_B

[0085] 라 했을 때, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값이 0.2 이상 2.0 이하인, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0086] 18. 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 유리 전이 온도가 100℃ 이상인, 16.에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0087] 19. 상기 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물 중의 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 함유량이, 30질량% 이상인, 17. 또는 18.에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0088] 20. 상기 유기 용매가, 방향족 탄화수소계 용매, 환식 탄화수소계 용매, 직쇄식 탄화수소계 용매 및 할로겐화 방향족 탄화수소 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 17. 내지 19. 중 어느 것에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0089] 21. 상기 환상 올레핀계 공중합체(m) 중의 반복 단위의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우에, 상기 올레핀 유래의 반복 단위(A)의 함유량이 10몰% 이상 90몰% 이하, 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)의 함유량이 1몰% 이상 40몰% 이하, 및 상기 환상 올레핀 유래의 반복 단위(C)의 함유량이 1몰% 이상 50몰% 이하인 17. 내지 20. 중 어느 것에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0090] 22. 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이, 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하는, 17. 내지 21. 중 어느 것에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0091] 23. 상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이, 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센 및 비시클로[2.2.1]-2-헵텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 17. 내지 22. 중 어느 것에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0092] 24. 상기 올레핀 유래의 반복 단위(A)를 구성하는 올레핀이 에틸렌을 포함하고,

[0093] 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하고,

[0094] 상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센을 포함하는, 17. 내지 23. 중 어느 것에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

[0095] 25. 17. 내지 24. 중 어느 것에 기재된 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교하여 얻어지는 가교체.

[0096] 26. 25.에 기재된 가교체를 포함하는 필름 또는 시트.

[0097] 27. 26.에 기재된 필름 또는 시트를 기재에 적층한 적층체.

[0098] 28. 25.에 기재된 가교체를 포함하는 전기 절연층과, 상기 전기 절연층 상에 마련된 도체층을 포함하는 회로 기판.

[0099] 29. 28.에 기재된 회로 기판을 구비한 전자 기기.

[0100] 30. 17. 내지 24. 중 어느 한 항에 있어서, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물과, 시트상 섬유 기재를 포함하는 프리프레그.

발명의 효과

[0101] 본 발명에 따르면, 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 상태(고고형분)에서도 용액 상태를 보다 길게 유지할 수 있는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0102] 이하, 본 발명을 실시 형태에 기초하여 설명한다. 또한, 본 실시 형태에서는, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는 특별히 언급이 없으면, A 이상 B 이하를 나타낸다.

[0103] 수치 범위가 단계적으로 기재되어 있는 경우, 각 수치 범위의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다.

[0104] 본 발명에 관한 환상 올레핀계 공중합체를 구성하는 각 모노머는, 화석 원료로부터 얻어지는 모노머여도 되고, 동식물계 원료로부터 얻어지는 모노머여도 된다.

[0105] [바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법]

[0106] 이하, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0107] 본 실시 형태의 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법은, 환상 올레핀계 공중합체(m)와, 유기 용매를 포함하는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 제조하는 방법이며, 전이 금속 화합물(A)과 화합물(B)을 함유하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서, 올레핀과, 환상 비공액 디엔과, 환상 올레핀을 공중합시키는 중합 공정을 구비한다.

[0108] 전이 금속 화합물(A)과 화합물(B)을 함유하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 중합을 행함으로써, 가교성기를 갖는 환상 올레핀계 공중합체를 많이 포함한 상태(고고형분)에서도 용액 상태를 유지할 수 있는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[0109] <올레핀 중합용 촉매>

[0110] 올레핀 중합용 촉매는, 전이 금속 화합물(A)과 화합물(B)을 함유한다.

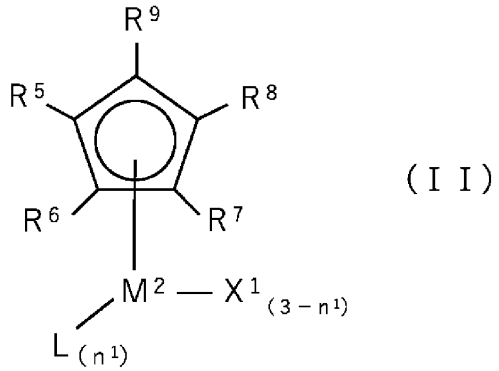
[0111] <전이 금속 화합물(A)>

[0112] 전이 금속 화합물(A)은, 하기의 식 (II)로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-1), 및 하기의 식 (VI)으로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유한다.

[0113] 전이 금속 화합물(A)은, 하기의 식 (VI)으로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-2)을 함유하는 것이 바람직하다.

[0114] (전이 금속 화합물(A-1))

[0115] 전이 금속 화합물(A-1)은, 하기의 식 (II)로 나타내어진다.

[0116] 

(II)

[0117] 상기 식 (II)에 있어서, M^2는, 주기율표 4족의 전이 금속을 나타낸다.

[0118] M^2로서는, 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자 등을 예시할 수 있다. M^2는, 티타늄 원자 또는 지르코늄 원자인 것이 바람직하고, 티타늄 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0119] n^1은, 1 내지 3의 정수를 나타낸다. n^1은, M^2의 가수 및 X^1의 종류에 따라서, 식 (II)가 나타내는 전이 금속 화합물(A-1) 전체가 전기적으로 중성이 되도록 선택된다. n^1은, 2인 것이 바람직하다.

[0120] L은, 각각 독립적으로, 주기율표 15족의 원자가 배위 원자가 되는 1가의 음이온성 배위자를 나타낸다.

[0121] L은, 식 (IV)로 표시되는 1가의 음이온성 배위자인 것이 바람직하다.

[0122] $$-Y=Z-R^{18}{}_{n^3} \qquad (IV)$$

[0123] 상기 식 (IV)에 있어서,

[0124] Y는, 주기율표의 15족의 원자를 나타낸다. Y로서는, 질소 원자, 인 원자 또는 비소 원자 등을 예시할 수 있다. Y는, 질소 원자인 것이 바람직하다.

[0125] Z는, 주기율표의 14족, 15족 또는 16족에서 선택되는 1종류의 원자를 나타낸다. Z로서는, 14족인 탄소 원자 또는 규소 원자 등; 15족인 질소 원자, 인 원자 또는 비소 원자 등; 16족인 산소 원자 또는 황 원자 등;을 예시할 수 있다.

[0126] Z는, 탄소 원자 또는 질소 원자인 것이 바람직하고, 탄소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0127] n^3은, 1 내지 3의 정수를 나타낸다. n^3은, Z의 가수 및 R^{18}의 종류에 따라서, 식 (IV)가 나타내는 1가의 음이온성 배위자 전체가 전기적으로 중성이 되도록 선택된다.

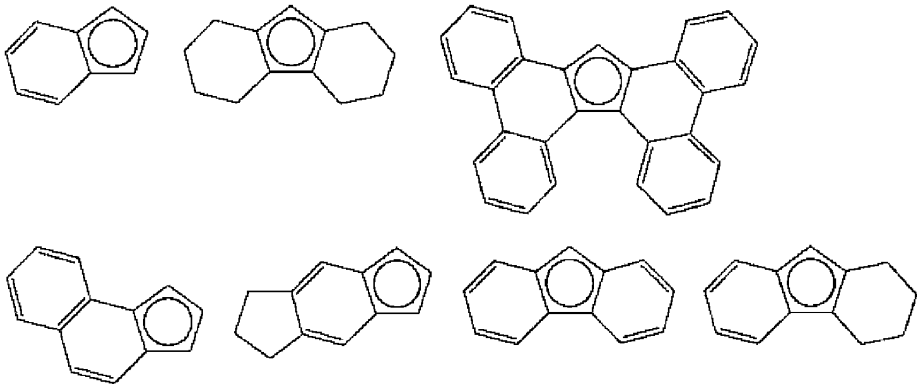
[0128] n^2는, 1 또는 2인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하다.

[0129] R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로

이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타내고, 각각이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 되고, 형성되는 환이 시클로펜타디에닐기와 결합해도 된다.

[0130] R^{18}이 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서는, R^3 및 R^4가 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서 예시한 것을 예시할 수 있다.

[0131] R^{18}이 서로 결합하여 환을 형성하고, 형성되는 환이 시클로펜타디에닐기와 결합된 구조의 예로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.



[0132]

[0133] R^{18}이 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 경우, R^{19}의 탄소 원자수는, 각각 독립적으로, 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 10인 것이 보다 바람직하다.

[0134] R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미드기, 아릴기, 아르알킬기, 실릴기, 알킬아미드기, 알킬실릴기, 아릴아미드기, 실릴아미드기, 포스피노아미드기 및 포스피드기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기인 것이 바람직하고, 알킬기, 시클로알킬기 혹은 아릴기, 또는 그 치환체인 것이 보다 바람직하고, t-부틸기, 트리시클로데칸기 혹은 페닐기, 또는 그 치환체인 것이 더욱 바람직하고, t-부틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0135] X^1은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타낸다.

[0136] X^1이 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서는, R^3 및 R^4가 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서 예시한 것을 예시할 수 있다.

[0137] X^1이 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 경우, X^1의 탄소 원자수는, 각각 독립적으로, 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 10인 것이 보다 바람직하다.

[0138] X^1은, 할로겐 원자인 것이 바람직하고, 염소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0139] R^5 내지 R^9는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환

체로 이루어지는 군에서 선택되는 기 또는 원자를 나타내고, R^5 내지 R^9 중 임의의 2개 또는 3개가 축합되어 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.

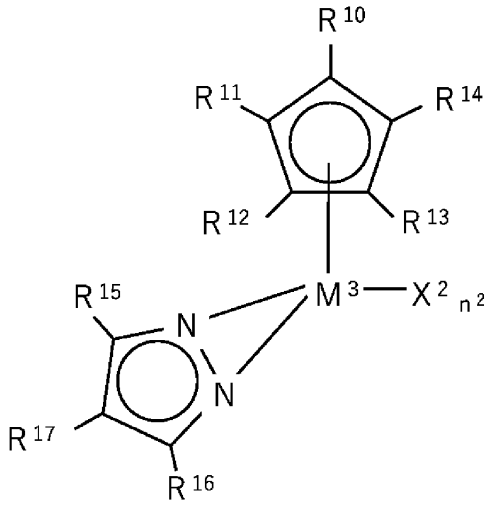
[0140] R^5 내지 R^9가 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서는, R^3 및 R^4가 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서 예시한 것을 예시할 수 있다.

[0141] R^5 내지 R^9가 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 경우, R^5 내지 R^9의 탄소 원자수는, 각각 독립적으로, 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 10인 것이 보다 바람직하다.

[0142] R^5 내지 R^9는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0143] (전이 금속 화합물(A-2))

[0144] 전이 금속 화합물(A-2)은, 하기의 식 (VI)으로 나타내어진다.



(VI)

[0145]

[0146] 상기 식 (VI)에 있어서, M^3은, 주기율표 4족의 전이 금속을 나타낸다.

[0147] M^3으로서는, 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자를 예시할 수 있다.

[0148] M^3은, 티타늄 원자 또는 지르코늄 원자인 것이 바람직하고, 티타늄 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0149] n^2는, 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0150] n^2는, M^3의 가수 및 X^2의 종류에 따라서, 식 (VI)이 나타내는 전이 금속 화합물(A-2) 전체가 전기적으로 중성이 되도록 선택된다.

[0151] n^2는, 2인 것이 바람직하다.

[0152] X^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기 및 붕소 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기를 나타낸다.

[0153] X^2가 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서는, R^3 및 R^4가 나타내는 할로겐 원자,

탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서 예시한 것을 예시할 수 있다.

[0154] X^2가 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 경우, X_2의 탄소 원자수는, 각각 독립적으로, 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 10인 것이 보다 바람직하다.

[0155] X^2는, 할로겐 원자인 것이 바람직하고, 염소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0156] R^{10} 내지 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기 및 붕소 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고, R^{10} 내지 R^{14} 중 인접하는 것끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.

[0157] R^{10} 내지 R^{17}이 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서는, R^3 및 R^4가 나타내는 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 및 알루미늄 함유기, 그리고 그들의 치환체로서 예시한 것을 예시할 수 있다.

[0158] R^{10} 내지 R^{17}이 탄화수소기, 할로겐 함유기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 붕소 함유기 알루미늄 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 경우, R^{10} 내지 R^{17}의 탄소 원자수는, 각각 독립적으로, 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 10인 것이 보다 바람직하다.

[0159] R^{10} 내지 R^{17}의 조합의 구체예로서는, R^{10} 내지 R^{14} 및 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 할로겐 함유기 및 규소 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기이고, 또한 R^{15} 및 R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기 및 할로겐 함유기로 이루어지는 군, 그리고 그들의 치환체로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 기인 것이 바람직하다.

[0160] R^{10} 내지 R^{14} 중 인접하는 것끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 형성되는 환은 공액 이중 결합을 포함하는 방향족성을 갖는 것이어도 된다.

[0161] R^{10} 내지 R^{17}의 조합의 구체예로서는, R^{10} 내지 R^{14} 및 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄화수소기이고, 또한 R^{15} 및 R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄화수소기 또는 할로겐 함유 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다.

[0162] R^{10} 내지 R^{17}의 조합의 구체예로서는, R^{10} 내지 R^{14} 및 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기 또는 2개 이상의 치환기가 결합된 환상 탄화수소기이고, 또한 R^{15} 및 R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄화수소기 또는 할로겐 함유 알킬기인 것이 더욱 바람직하다.

[0163] R^{10} 내지 R^{17}의 조합의 구체예로서는, R^{10} 내지 R^{14} 및 R^{17}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 t-부틸기이고, 또한 R^{15} 및 R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 이소프로필기인 것이 더욱 바람직하다.

[0164] R^{10} 내지 R^{17}의 조합의 구체예로서는, R^{10} 내지 R^{14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지상 알킬기 또는 2개 이상의 치환기가 결합된 환상 탄화수소기이고, 또한 R^{15} 및 R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소, 환상 탄화수소기, 분지상 알킬기 또는 할로겐 함유 알킬기이고, 또한 R^{17}은, 수소 원자, 분지상 알킬기 또는 할로겐 함유 알킬기인 것이 바람직하다.

[0165] <화합물(B)>

[0166] 화합물(B)은 유기 금속 화합물(B-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2), 및 상기 식 (II)로 나타내어지는 전이 금속 화합물, 또는 상기 식 (VI)으로 나타내어지는 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유한다.

[0167] 화합물(B)은 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)의 양쪽을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0168] (유기 금속 화합물(B-1))

[0169] 유기 금속 화합물(B-1)(이하 「성분(B-1)」이라고도 한다.)로서는, 예를 들어 일반식 (B-1a)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물(B-1a), 일반식 (B-1b)로 표시되는 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬 화합물(B-1b), 일반식 (B-1c)로 표시되는 제2족 또는 제12족 금속의 디알킬 화합물(B-1c) 등의, 제1, 2족 및 제12, 13족의 유기 금속 화합물을 들 수 있다.

[0170] (B-1a): $Ra_mAl(ORb)_nH_pX_q$

[0171] 식 (B-1a) 중, Ra 및 Rb는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기이고, X는 할로겐 원자이고, m은 $0<m\leq3$, n은 $0\leq n<3$, p는 $0\leq p<3$, q는 $0\leq q<3$을 충족하는 수이고, 또한 $m+n+p+q=3$이다. 유기 알루미늄 화합물(B-1a)로서는, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 디알킬알루미늄하이드라이드, 트리시클로알킬알루미늄을 들 수 있다.

[0172] (B-1b): $M2AlRa_4$

[0173] 식 (B-1b) 중, M2는 Li, Na 또는 K이고, Ra는 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기이다. 착알킬 화합물(B-1b)로서는, 예를 들어 $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$를 들 수 있다.

[0174] (B-1c): RaRbM3

[0175] 식 (B-1c) 중, Ra 및 Rb는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기이고, M3은 Mg, Zn 또는 Cd이다. 화합물(B-1c)로서는, 예를 들어 디메틸마그네슘, 디에틸마그네슘, 디n-부틸마그네슘, 에틸n-부틸마그네슘, 디페닐마그네슘, 디메틸아연, 디에틸아연, 디n-부틸아연, 디페닐아연을 들 수 있다.

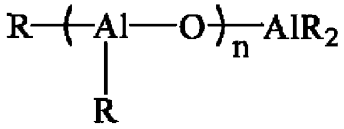
[0176] 유기 금속 화합물(B-1) 중에서는, 유기 알루미늄 화합물(B-1a)이 바람직하다.

[0177] (유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2))

[0178] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)(이하 「성분(B-2)」이라고도 한다.)로서는, 종래 공지의 알루미녹산을 그대로 사용할 수 있다.

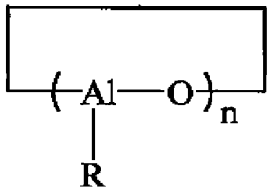
[0179] 구체적으로는, 하기 일반식 [B2-1] 및/또는 하기 일반식 [B2-2]로 표시되는 화합물, 일본 특허 공개 평2-78687호 공보, 일본 특허 공개 평2-167305호 공보에 기재된 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물, 일본 특허 공개 평3-103407호 공보에 기재되어 있는 2종류 이상의 알킬기를 갖는 알루미녹산을 들 수 있다.

[0180] 식 중, R은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.



… [B2-1]

[0181]

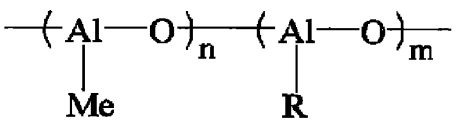


… [B2-2]

[0182]

[0183] 또한, 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서, 하기 일반식 [B2-3]으로 표시되는 바와 같은 수식 메틸알루미녹산 등도 들 수 있다.

[0184] 식 중, R은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, m 및 n은 각각 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다.



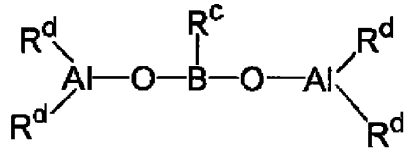
… [B2-3]

[0185]

[0186] 이 수식 메틸알루미녹산은 트리메틸알루미늄과 트리메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 사용하여 조제되는 것이다. 이러한 화합물은 일반적으로 MMAO라고 불리고 있다. 이러한 MMAO는, 미국 특허 제4960878호 명세서 및 미국 특허 제5041584호 명세서로 예시되어 있는 방법으로 조제할 수 있다.

[0187] 또한, 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서, 하기 일반식 [B2-4]로 표시되는 보론을 포함한 유기 알루미늄 옥시 화합물도 들 수 있다.

[0188] 식 중, R^c는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다. R^d는, 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다.



… [B2-4]

[0189]

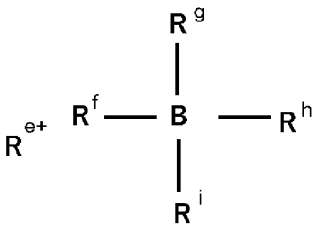
[0190] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2)로서는, 시판품을 위해 입수가 용이한 메틸알루미녹산 및 트리메틸알루미늄과 트리이소부틸알루미늄을 사용하여 조제한 MMAO가 바람직하다. 이 중, 각종 용매에 대한 용해성 및 보존 안정성이 개량된 MMAO가 보다 바람직하다.

[0191] (전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3))

[0192] 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)(이하 「이온성 화합물(B-3)」 또는 「성분(B-3)」이라고도 한다.)로서는, 일본 특허 공개 평1-501950호 공보, 일본 특허 공개 평1-502036호 공보, 일본 특허 공개 평3-179005호 공보, 일본 특허 공개 평3-179006호 공보, 일본 특허 공개 평3-207703호 공보, 일본 특허 공개 평3-207704호 공보, USP5321106호 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보란 화합물 및 칼보런 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 헤테로폴리 화합물 및 이소폴리 화합물도 들 수 있다. 단, 상술한 (B-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물은 포함하지 않는다.

[0193] 이온성 화합물(B-3)로서는, 바람직하게는 하기 일반식 [B3-1]로 표시되는 붕소 화합물을 들 수 있다.

[0194] 식 중, R^{e+}로서는, H^+, 카르베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 시클로헵틸트리에닐 양이온, 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온 등을 들 수 있다. R^f 내지 R^i는, 서로 동일하거나 달라도 되고, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로겐 원자 및 할로겐 함유기에서 선택되는 치환기이고, 바람직하게는 치환 아릴기이다.



[B3-1]

[0195]

[0196] 상기 일반식 [B3-1]로 표시되는 붕소 화합물의 예로서는, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 국제 공개 제2015/122414호의 [0133] 내지 [0144]에 기재된 것을 들 수 있다.

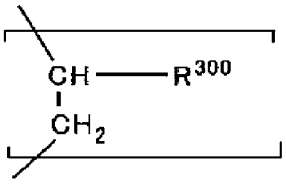
[0197] 본 실시 형태의 환상 올레핀계 공중합체의 제조 방법은, 올레핀 중합용 촉매를 제거하는 촉매 제거 공정을 구비하는 것이 바람직하다. 촉매 제거 공정을 구비함으로써, 촉매 및 촉매 중의 전이 금속을 제거할 수 있으므로, 얻어지는 환상 올레핀계 공중합체의 전기 특성이 양호해지는 경우가 있다.

[0198] 중합 공정에서 얻어진 중합 반응 용액과, 희염산 수용액 등의 산성 수용액, 이온 교환수 또는 수산화나트륨 수용액 등의 알칼리 수용액을 혼합하고, 혼합 후, 액액 계면이 분리될 때까지 정치함으로써, 유기상측에 환상 올레핀 공중합체를, 수층측에 촉매를, 각각 추출하여, 올레핀 공중합체와 촉매를 분리한다.

[0199] 올레핀 중합용 촉매는, 하기의 식 (VI)으로 나타내어지는 전이 금속 화합물(A-2)을 함유하고, 화합물(B)은 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2) 및 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

[0200] <환상 올레핀계 공중합체(m)>

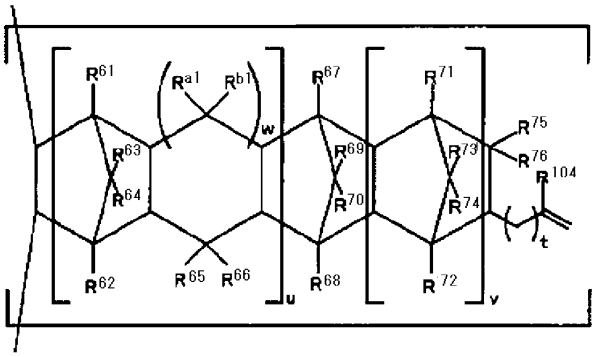
[0201] 본 실시 형태의 환상 올레핀계 공중합체(m)는, (A) 하기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와, (B) 하기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와, (C) 하기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함한다.



(I)

[0202]

[0203] 상기 일반식 (I)에 있어서, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다.

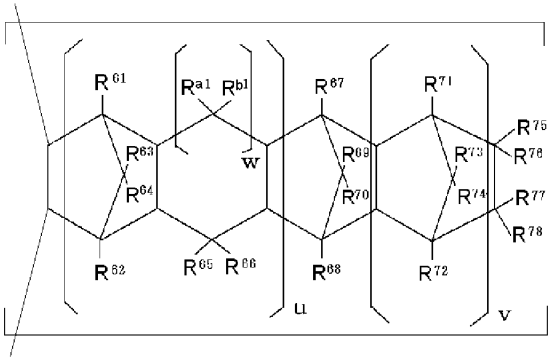


(III)

[0204]

[0205] 상기 일반식 (III) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은, 서로 결합하여 단환 또는 다

환을 형성하고 있어도 된다.



(V)

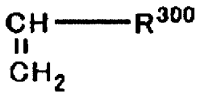
[0206]

[0207] 상기 일반식 (V) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은, 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.

[0208] 환상 올레핀계 공중합체(m)에 있어서, 환상 올레핀계 공중합체(m) 중의 반복 단위의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우에, 올레핀 유래의 반복 단위(A)의 함유량이 바람직하게는 10몰% 이상 90몰% 이하, 보다 바람직하게는 15몰% 이상 85몰% 이하, 더욱 바람직하게는 20몰% 이상 80몰% 이하, 더욱 바람직하게는 30몰% 이상 80몰% 이하, 더욱 바람직하게는 35몰% 이상 70몰% 이하, 더욱 바람직하게는 40몰% 이상 65몰% 이하이고, 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)의 함유량이 바람직하게는 1몰% 이상 40몰% 이하, 보다 바람직하게는 2몰% 이상 35몰% 이하, 더욱 바람직하게는 3몰% 이상 25몰% 이하, 더욱 바람직하게는 5몰% 이상 20몰% 이하이고, 환상 올레핀 유래의 반복 단위(C)의 함유량이 바람직하게는 1몰% 이상 50몰% 이하, 보다 바람직하게는 5몰% 이상 48몰% 이하, 더욱 바람직하게는 10몰% 이상 45몰% 이하, 더욱 바람직하게는 15몰% 이상 43몰% 이하이다.

[0209] 환상 올레핀계 공중합체(m) 중의 반복 단위의 각 함유량이 상기 범위 내이면, 상기 환상 올레핀계 공중합체 조성물로부터 얻어지는 가교체는, 유전 특성의 경시적 안정성이 우수함과 함께 내열성도 우수하다. 또한, 기계 특성, 유전 특성, 투명성 및 가스 배리어성도 우수한 가교체(Q)를 얻을 수 있다. 바꿔 말하면 이들 물성의 밸런스가 우수한 가교체(Q)를 얻을 수 있다.

[0210] 환상 올레핀계 공중합체(m)의 공중합 원료 중 하나인 올레핀 모노머는, 부가 공중합하여 상기 식 (I)로 표시되는 골격을 부여하는 모노머이고, 하기 일반식 (Ia)로 표시되는 올레핀이다.

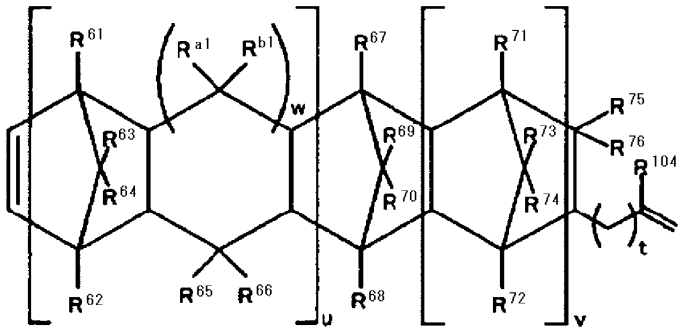


··· (Ⅰa)

[0211]

[0212] 상기 일반식 (Ia) 중, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다. 일반식 (Ia)로 표시되는 올레핀으로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 보다 우수한 내열성, 기계적 특성, 유전 특성, 투명성 및 가스 배리어성을 갖는 가교체(Q)를 얻는 관점에서, 이들 중에서도, 에틸렌과 프로필렌이 바람직하고, 에틸렌이 보다 바람직하다. 상기 식 (Ia)로 표시되는 올레핀 모노머는 2종류 이상을 사용해도 된다.

[0213] 환상 올레핀계 공중합체(m)의 공중합 원료 중 하나인 환상 비공액 디엔 단량체는 부가 공중합하여 상기 식 (III)으로 표시되는 구성 단위를 형성하는 것이다. 구체적으로는, 상기 일반식 (III)에 대응하는 하기 일반식 (IIIa)로 표시되는 환상 비공액 디엔이 사용된다.

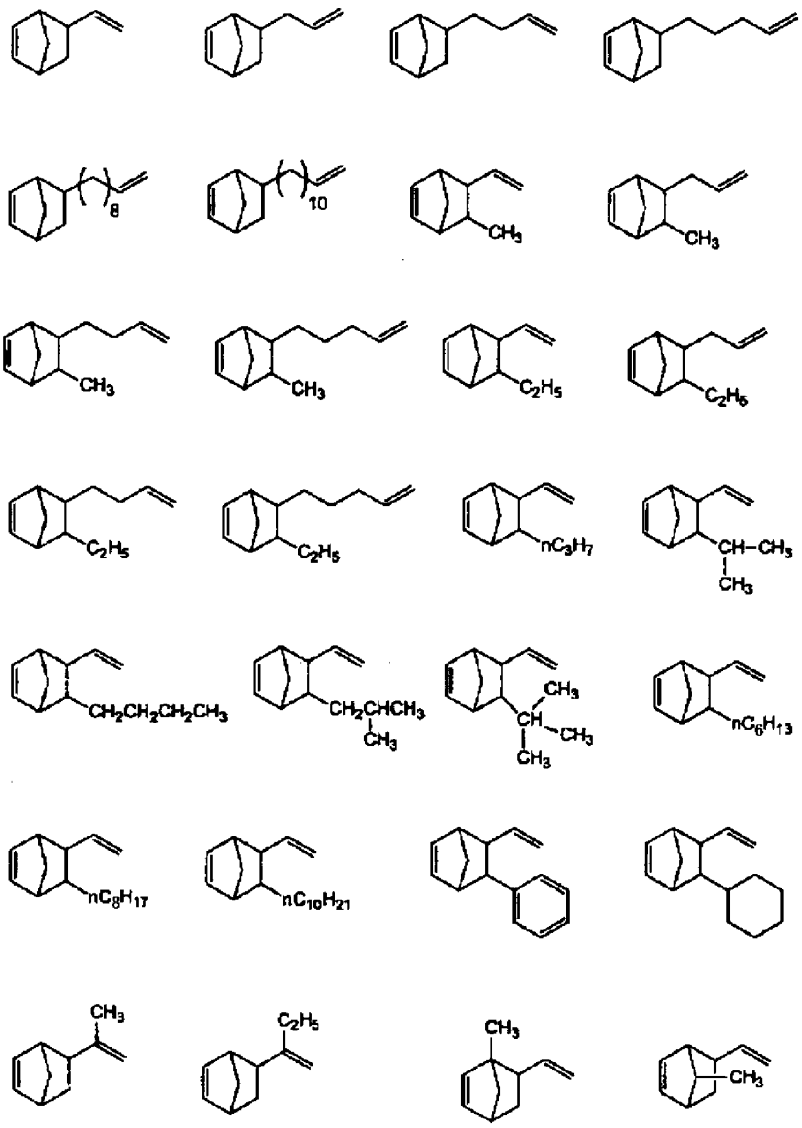


・・・(IIIa)

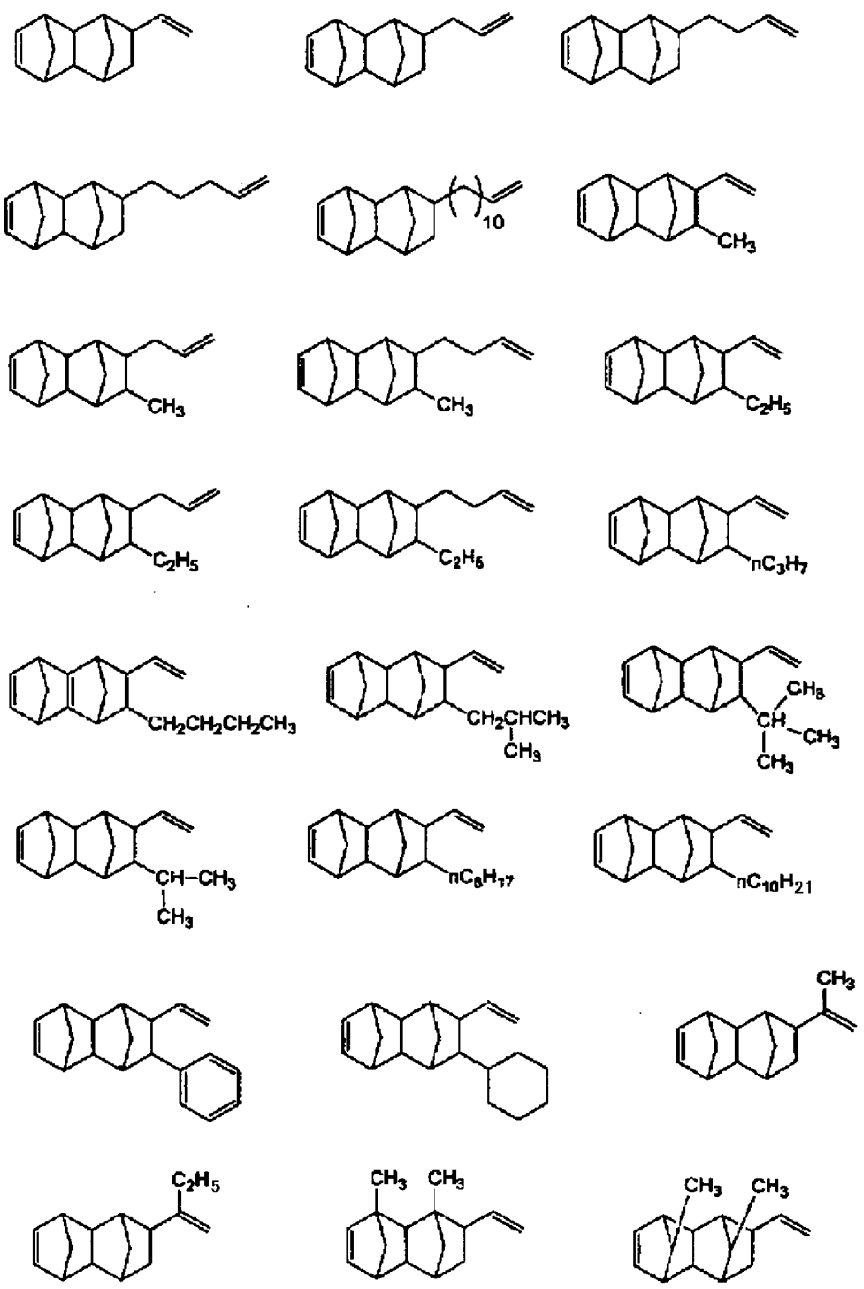
[0214]

[0215] 상기 일반식 (IIIa) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은, 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은, 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.

[0216] 상기 일반식 (IIIa)로 표시되는 환상 비공액 디엔으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 하기 화학식으로 표시되는 환상 비공액 디엔을 들 수 있다. 이들 중 5-비닐-2-노르보르넨, 8-비닐-9-메틸테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센이 바람직하고, 5-비닐-2-노르보르넨이 보다 바람직하다.

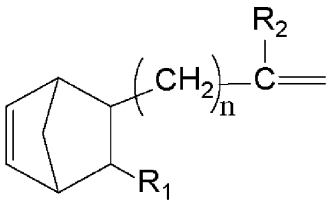


[0217]



[0218]

[0219] 상기 일반식 (IIIa)로 표시되는 환상 비공액 디엔은, 구체적으로는 이하의 일반식 (IIIb)로 나타낼 수도 있다.



· · · (IIIb)

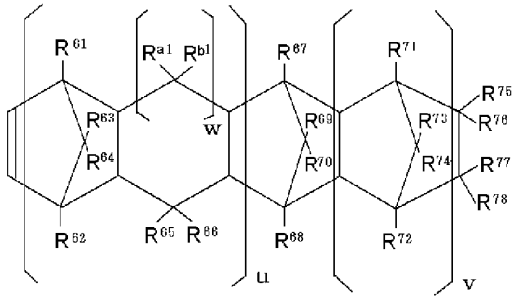
[0220]

[0221] 일반식 (IIIb) 중의 n은 0 내지 10의 정수이고, R_1은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0222] 본 실시 형태의 환상 올레핀계 공중합체(m)에는, 일반식 (III)으로 표시되는 환상 비공액 디엔 유래의 구성 단위가 포함됨으로써, 측쇄 부분, 즉 공중합의 주쇄 이외의 부분에 이중 결합을 갖는 것이 특징이다.

[0223] 환상 올레핀계 공중합체(m)의 공중합 원료 중 하나인 환상 올레핀 모노머는 부가 공중합하여 상기 식 (V)로 표시되는 구성 단위를 형성하는 것이다. 구체적으로는, 상기 일반식 (V)에 대응하는 하기 일반식 (Va)로 표시되

는 환상 올레핀 모노머가 사용된다.



(Va)

[0224]

[0225] 상기 일반식 (Va) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은, 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은, 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.

[0226] 상기 일반식 (Va)로 표시되는 환상 올레핀의 구체예에 대해서는 국제 공개 제2006/118261호에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0227] 상기 일반식 (Va)로 표시되는 환상 올레핀으로서는, 비시클로[2.2.1]-2-헵텐(노르보르넨이라고도 칭한다.) 및 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센(테트라시클로도데센이라고도 칭한다.)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센이 보다 바람직하다. 이들의 환상 올레핀은 강직한 환 구조를 갖기 때문에 공중합체 및 가교체의 탄성률이 유지되기 쉽고, 또한 이종 이중 결합 구조를 포함하지 않기 때문에 가교의 제어를 하기 쉬워지는 이점이 있다.

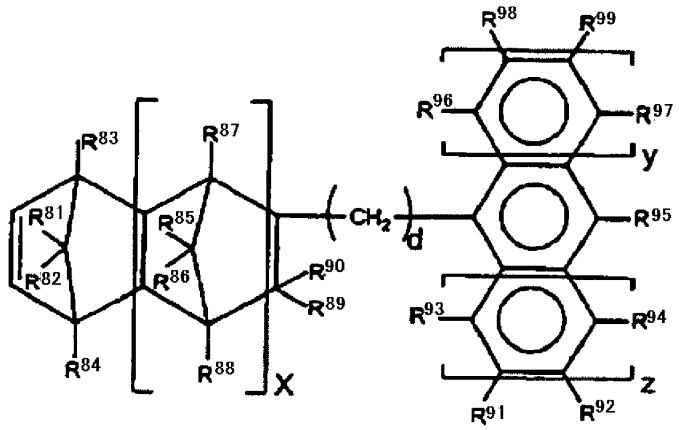
[0228] 공중합 성분으로서, 전술한 일반식 (Ia)로 표시되는 올레핀 모노머, 일반식 (Va)로 표시되는 환상 올레핀을 사용함으로써, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 용매에 대한 용해성이 보다 향상되기 때문에 성형성이 양호해져, 제품의 수율이 향상된다.

[0229] 환상 올레핀계 공중합체(m)에 있어서는, 상기 올레핀 유래의 반복 단위(A)를 구성하는 올레핀이 에틸렌을 포함하고, 상기 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위(B)를 구성하는 환상 비공액 디엔이 5-비닐-2-노르보르넨을 포함하고, 상기 환상 올레핀 유래의 구조 단위(C)를 구성하는 환상 올레핀이 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 환상 올레핀계 공중합체(m)를 바니시로 했을 때의 안정성이 보다 한층 향상된다.

[0230] 환상 올레핀계 공중합체(m)는, (A) 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위, (B) 일반식 (III)으로 표시되는 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위 및 (C) 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위에 더하여, 일반식 (III)으로 표시되는 환상 비공액 디엔 및 일반식 (V)로 표시되는 환상 올레핀 이외의 환상 올레핀, 및/또는 쇄상 폴리엔 유래의 반복 단위로 구성되어 있어도 된다.

[0231] 이 경우, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 공중합 원료로서, 일반식 (Ia)로 표시되는 올레핀 모노머, 일반식 (IIIa)로 표시되는 환상 비공액 디엔 모노머, 일반식 (Va)로 표시되는 환상 올레핀 모노머에 더하여, 일반식 (IIIa)로 표시되는 환상 비공액 디엔 모노머 및 일반식 (Va)로 표시되는 환상 올레핀 모노머 이외의 환상 올레핀 모노머, 및/또는 쇄상 폴리엔 모노머를 사용할 수 있다.

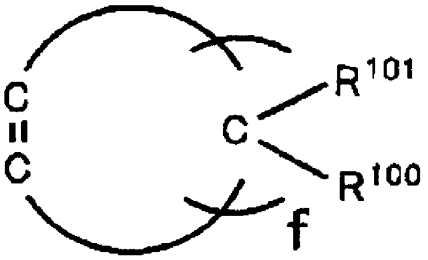
[0232] 이러한 환상 올레핀 모노머 및 쇄상 폴리엔 모노머로서는 하기 일반식 (VIa) 또는 (VIIa)로 표시되는 환상 올레핀, 또는 하기 일반식 (VIIIa)로 표시되는 쇄상 폴리엔이다. 이들의 환상 올레핀이나 쇄상 폴리엔은 다른 2종 이상을 사용해도 된다.



· · · (VIa)

[0233]

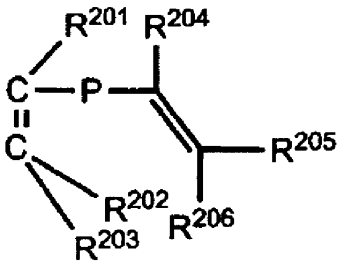
[0234] 일반식 (VIa) 중, x 및 d는 0 또는 1 이상의 정수, 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, y 및 z는 0, 1 또는 2이고, R^{81} 내지 R^{99}는 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기 혹은 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기인 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기 또는 알콕시기이고, R^{89} 및 R^{90}이 결합하고 있는 탄소 원자와, R^{93}이 결합하고 있는 탄소 원자 또는 R^{91}이 결합하고 있는 탄소 원자는, 직접 혹은 탄소 원자수 1 내지 3의 알킬렌기를 통해 결합해도 되고, 또한 y=z=0일 때, R^{95}와 R^{92} 또는 R^{95}와 R^{99}는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족 환을 형성하고 있어도 된다.



· · · · (VIIa)

[0235]

[0236] 일반식 (VIIa) 중, R^{100} 및 R^{101}은, 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 5의 탄화수소기를 나타내고, f는 $1 \leq f \leq 18$이다.



· · · · (VIIIa)

[0237]

[0238] 일반식 (VIIIa) 중, R^{201} 내지 R^{206}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기이고, P는 탄소 원자수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상의 탄화수소기이고, 이중 결합 및/또는 삼중 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0239] 일반식 (VIa) 및 일반식 (VIIa)로 표시되는 환상 올레핀의 구체예에 대해서는 국제 공개 제2006/118261호의 단락 0037 내지 0063에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0240] 일반식 (VIIIa)로 표시되는 쇄상 폴리엔으로서, 구체적으로는 1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4,5-디메틸-1,4-헥사디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, DMDT, 1,3-부타디엔, 1,5-헥사디엔 등을 들 수 있다. 또한 1,3-부타디엔, 1,5-헥사디엔 등의 폴리엔으로부터 환화된 환화성의 폴리엔을 사

용해도 된다.

[0241] 환상 올레핀계 공중합체(m)가, 상기 일반식 (VIIIa)로 표시되는 쇄상 폴리엔 유래의 구성 단위, 혹은 일반식 (III)으로 표시되는 환상 비공액 디엔 및 일반식 (V)로 표시되는 환상 올레핀 이외의 환상 올레핀〔예를 들어, 일반식 (VIa), 일반식 (VIIa)〕에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 경우에는, 해당 구성 단위의 함유량은, 상기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위, 상기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위, 상기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위의 합계 몰수에 대하여, 통상 0.1 내지 100㏖%, 바람직하게는 0.1 내지 50㏖%이다.

[0242] 공중합 성분으로서, 전술한 일반식 (I)로 표시되는 올레핀 모노머, 일반식 (VIa) 또는 (VIIa)로 표시되는 환상 올레핀 및 일반식 (VIIIa)로 표시되는 쇄상 폴리엔을 사용함으로써, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 용매에 대한 용해성이 보다 향상되기 때문에 성형성이 양호해져, 제품의 수율이 향상된다. 이들 중에서도 일반식 (VIa) 또는 (VIIa)로 표시되는 환상 올레핀이 바람직하다. 이들의 환상 올레핀은 강직한 환 구조를 갖기 때문에 공중합체 및 가교체의 탄성률이 유지되기 쉽고, 또한 이종 이중 결합 구조를 포함하지 않기 때문에 가교의 제어를 하기 쉬워지는 이점이 있다.

[0243] 환상 올레핀계 공중합체(m)는 목적으로 하는 용도에 따라서, 모노머의 투입비에 의해, 그 코모노머 함유량 및 유리 전이점(Tg)을 컨트롤할 수 있다.

[0244] 환상 올레핀계 공중합체(m)의 Tg는, 바람직하게는 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 200℃ 이하, 더욱 바람직하게는 170℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150℃ 이하이다. Tg가 상기 상한값 이하이면, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 용융 성형성 및 바니시화할 때의 용매에 대한 용해성이 향상된다.

[0245] 내열성을 향상시키는 관점에서, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 Tg는, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 110℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상, 더욱 바람직하게는 125℃ 이상, 더욱 바람직하게는 130℃ 이상이다.

[0246] 용융 성형성, 용매에 대한 용해성 및 내열성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 Tg는, 바람직하게는 100℃ 이상 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 110℃ 이상 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상 200℃ 이하, 더욱 바람직하게는 125℃ 이상 170℃ 이하, 더욱 바람직하게는 130℃ 이상 150℃ 이하이다.

[0247] 환상 올레핀계 공중합체(m)의, 135℃ 중 데카히드로나프탈렌 중에서 측정한 극한 점도[η]는, 예를 들어 0.05 내지 5dl/g, 바람직하게는 0.07 내지 1dl/g, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.5dl/g의 범위이다. 극한 점도[η]가 상기 상한값 이하이면, 성형성이 향상된다. 또한, 극한 점도[η]가 상기 하한값 이상이면, 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교함으로써 얻어지는 가교체(Q)의 내열성이나 기계적 특성이 향상된다.

[0248] 또한, 환상 올레핀계 공중합체(m)의 극한 점도[η]는 중합 촉매, 조촉매, H_2 첨가량, 중합 온도 등의 중합 조건에 의해 제어하는 것이 가능하다.

[0249] 환상 올레핀계 공중합체(m)의, GPC 측정으로부터 구해지는 수 평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 2,000 이상, 더욱 바람직하게는 5,000 이상, 더욱 바람직하게는 7,000 이상이고, 그리고, 바람직하게는 100,000 이하, 보다 바람직하게는 70,000 이하, 더욱 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 25,000 이하이고, 그리고, 바람직하게는 1,000 이상 100,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이상 70,000 이하, 더욱 바람직하게는 5,000 이상 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 7,000 이상 25,000 이하이다. 이에 의해, 환상 올레핀계 공중합체(m)를 바니시로 했을 때의 안정성이 보다 한층 향상된다. 즉, 바니시를 조정하여 보관한 경우에, 석출물의 발생이나 겔화가 보다 한층 억제된다.

[0250] <입체 규칙성>

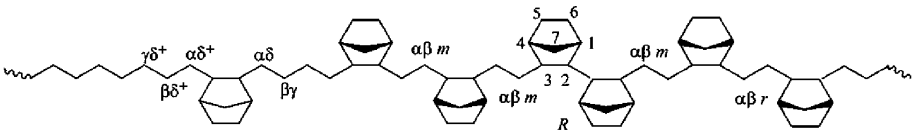
[0251] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체(m)는 특정한 입체 규칙성을 갖는다고 생각된다. 구체적으로는, 환상 올레핀계 공중합체(m)는 반복 단위(C)-반복 단위(A)-반복 단위(C)의 연쇄 구조에 있어서의 메소 구조와 라세모 구조의 비율이 일정 범위라고 생각된다. 이에 의해, 환상 올레핀계 공중합체(m)를 바니시로 했을 때의 안정성이 보다 한층 향상된다.

[0252] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체(m)의 입체 규칙성은, ^{13}C-NMR에 의해 측정된다. 이하에, ^{13}C-NMR의 시그널 위치 및 시그널의 측정 방법 등에 대해서 설명한다.

[0253] 먼저, 본 실시 형태에 관한 특정한 입체 규칙성에 대해서, 이하의 일반식으로 표시되는 구조를 갖는 중합체를

예로 들어 설명한다.

[0254] 상기 반복 단위(C)-반복 단위(A)-반복 단위(C)의 연쇄에 있어서의 메소 구조란, 비특허문헌 1의 도 5에 αβm으로서 기재되어 있는 구조를 의미한다. 또한, 라세모 구조란, 동 도면에 있어서 αβr라고 기재되어 있는 구조를 말한다.



[0255]

[0256] (비특허문헌 1 제9913페이지 Figure 5로부터 인용)

[0257] 비특허문헌 1의 도 5는 일례이며, 노르보르넨과 에틸렌이 연쇄된 구조를 나타내고 있다. 에틸렌을 사이에 두고 인접한 노르보르넨의 비대칭 탄소의 입체 방향이 동일한 구조가 메소 구조, 방향이 다른 구조가 라세모 구조이다. 비특허문헌 1의 도 5에서는 노르보르넨이 반복 단위(C)를 형성하는 환상 올레핀인 예로서 기재되어 있지만, 반복 단위(C)를 형성하는 환상 올레핀이 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센인 경우도 마찬가지이다. 또한, 반복 단위(C)를 형성하는 환상 올레핀이 이들 이외의 모노머인 경우도 마찬가지이다.

[0258] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m)에 있어서는, 이하의 계산식에서 산출되는, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값이, 0.2 이상 2.0 이하인 것이 바람직하다. 여기서, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값은, 반복 단위(C)-반복 단위(A)-반복 단위(C)의 연쇄 구조에 있어서의 메소 구조와 라세모 구조의 비율에 대응한다고 생각된다.

[0259] $(X_B-X_C)/Y_A$의 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는 0.3 이상, 더욱 바람직하게는 0.4 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 0.6 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 이상이다.

[0260] $(X_B-X_C)/Y_A$의 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 2.0 이하, 보다 바람직하게는 1.8 이하, 더욱 바람직하게는 1.6 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 이하, 더욱 바람직하게는 1.3 이하, 더욱 바람직하게는 1.1 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 이하이다.

[0261] $(X_B-X_C)/Y_A$의 수치 범위는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 0.2 이상 2.0 이하, 0.3 이상 1.8 이하, 0.4 이상 1.6 이하, 0.5 이상 1.5 이하, 0.6 이상 1.3 이하, 0.7 이상 1.1 이하 또는 0.8 이상 1.0 이하로 할 수 있다.

[0262] $(X_B-X_C)/Y_A$의 값이 상기 범위에 있음으로써, 환상 올레핀계 공중합체(m)를 바니시로 했을 때의 안정성이 향상된다. 상기 입체 규칙성은 중합 방법, 사용하는 촉매, 조성 등을 선택함으로써 적절히 조정된다.

[0263] $(X_B-X_C)/Y_A$의 값은 이하와 같이 하여 구한다.

[0264] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에 있어서,

[0265] 43.8 내지 45.0ppm의 범위의 시그널의 적분값을 X_C,

[0266] 40.3 내지 41.3ppm의 범위의 시그널의 적분값을 Y_A,

[0267] 38.4 내지 39.9ppm의 범위의 시그널의 적분값의 합계를 X_B

[0268] 라 했을 때의, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값을 얻는다.

[0269] 여기서, X_C는, 반복 단위(B)에서 유래하는 시그널의 적분값이고,

[0270] Y_A는, 반복 단위(C)에서 유래하는 시그널의 적분값이고,

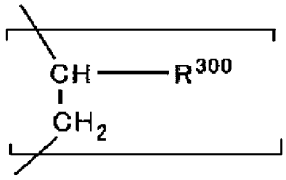
[0271] X_B는, 반복 단위(B)에서 유래하는 시그널의 적분값 및 반복 단위(C)에서 유래하는 시그널의 적분값의 합계이다.

[0272] ^{13}C-NMR 스펙트럼은 원칙적으로 실시예에 기재된 측정 조건에 의해 측정된다.

[0273] <바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물>

[0274] 이하, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물에 대해서 설명한다.

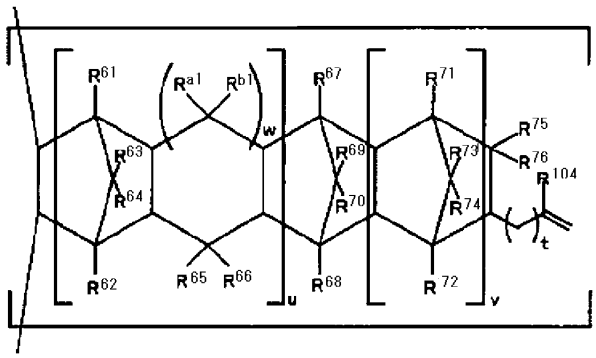
[0275] 본 실시 형태의 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물은, 환상 올레핀계 공중합체(m)와, 유기 용매를 포함하는 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물이며, 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)는, (A) 하기 일반식 (I)로 표시되는 1종 이상의 올레핀 유래의 반복 단위와, (B) 하기 일반식 (III)으로 표시되는 1종 이상의 환상 비공액 디엔 유래의 반복 단위와, (C) 하기 일반식 (V)로 표시되는 1종 이상의 환상 올레핀 유래의 반복 단위를 포함하고,



· · · (I)

[0276]

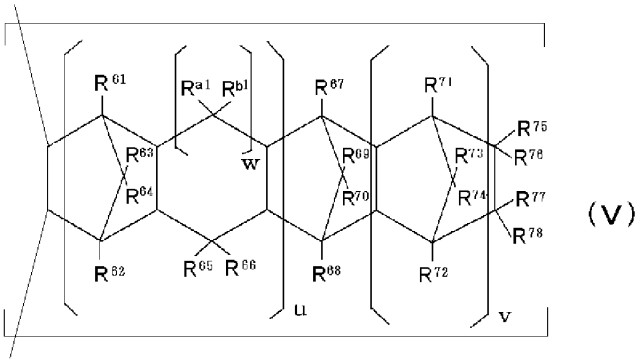
[0277] [상기 일반식 (I)에 있어서, R^{300}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 29의 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기를 나타낸다.]



· · · (III)

[0278]

[0279] [상기 일반식 (III) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{76} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이고, R^{104}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이고, t는 0 내지 10의 양의 정수이고, R^{75} 및 R^{76}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.]



(V)

[0280]

[0281] [상기 일반식 (V) 중, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이고, w는 0 또는 1이고, R^{61} 내지 R^{78} 그리고 R^{a1} 및 R^{b1}은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3 내지 15의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수 6 내지 20의 방향

족 탄화수소기이고, R^{75} 내지 R^{78}은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 된다.]

[0282] 상기 환상 올레핀계 공중합체(m)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에 있어서, 43.8ppm 이상 45.0ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 R_B, 40.3ppm 이상 41.3ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 M_C, 38.4ppm 이상 39.9ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값의 합계를 R_{B+C}라 했을 때, $(R_{B+C}-R_B)/M_C$의 값이 0.2 이상 2.0 이하인 것이 바람직하다.

[0283] 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물 중의 환상 올레핀계 공중합체(m)의 함유량은 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 30질량% 내지 70질량%, 보다 바람직하게는 30질량% 내지 60질량%, 더욱 바람직하게는 30질량% 내지 55질량%이다. 함유량이 이 범위에 있으면, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물이 용액 상태를 보다 한층 유지할 수 있다.

[0284] <유기 용매>

[0285] 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 조제하기 위한 용매로서는, 환상 올레핀계 공중합체(m)에 대하여 용해성 또는 친화성을 손상시키지 않는 것이면 특별히 한정되지는 않는다.

[0286] 유기 용매는, 바람직하게는 방향족 탄화수소계 용매, 환식 탄화수소계 용매, 직쇄식 탄화수소계 용매 및 할로겐화 방향족 탄화수소 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 메시틸렌, 슈도쿠멘 등의 방향족 탄화수소계 용매; 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 데카히드로나프탈렌 등의 환식 탄화수소계 용매; 푸탄, 헥산, 옥탄, 데칸 등의 직쇄식 탄화수소계 용매; 트리클로로에틸렌, 디클로로에틸렌, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 더욱 바람직하게는 방향족 탄화수소계 용매 및 환식 탄화수소계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 더욱 바람직하게는 톨루엔 및 시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 더욱 바람직하게는 톨루엔을 포함한다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0287] 본 실시 형태의 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 제조 방법은, 얻어진 폴리머를 석출하는 석출 공정 등 그 밖의 공정을 구비해도 된다.

[0288] <가교체(Q)>

[0289] 본 실시 형태에 관한 가교체(Q)는, 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교함으로써 얻어진다. 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 가교 방법으로서는 특별히 제한은 없지만, 라디칼 중합 개시제나 황, 히드로실릴기 함유 화합물, 전자선이나 다른 방사선을 사용하여, 임의의 형태로 성형하면서, 또는 성형 후에 가교하는 방법 등을 들 수 있다.

[0290] 라디칼 중합 개시제에 의한 가교는, 폴리올레핀에서 적용되고 있는 통상의 라디칼 중합 개시제에 의한 가교 방법을 그대로 적용할 수 있다. 즉 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 환상 올레핀계 공중합체 조성물에 디쿠밀퍼옥시드와 같은 라디칼 중합 개시제를 배합하고, 가열, 가교한다. 라디칼 중합 개시제의 배합 비율은 특별히 제한이 없기는 하지만, 환상 올레핀 공중합체(m) 100질량부당 통상적으로는 0.02 내지 20질량부, 바람직하게는 0.05 내지 10질량부이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10질량부이다. 라디칼 중합 개시제의 배합 비율이 상기 상한값 이하이면, 가교체(Q)의 유전 특성이 향상되고, 상기 하한값 이상이면, 가교체(Q)의 내열성, 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0291] 상기 라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 열 라디칼 중합 개시제, 광 라디칼 중합 개시제 및 이들을 병용할 수 있다. 이들의 라디칼 중합 개시제 중, 열 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우에는, 보존 안정성의 관점에서 10시간 반감기 온도가 통상 80℃ 이상, 바람직하게는 120℃ 이상인 것이다. 이러한 개시제로서, 예를 들어 디쿠밀퍼옥시드, t-부틸쿠밀퍼옥시드, 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)2,5-디메틸헥산, 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)2,5-디메틸헥신-3, 디-t-부틸퍼옥시드, 이소프로필쿠밀-t-부틸퍼옥시드, 비스(α-t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 등의 디알킬퍼옥시드류; 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로도데칸, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 에틸-3,3-비스(t-부틸퍼옥시)부티레이트, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트라옥시시클로노난 등의 퍼옥시케탈류; 비스(t-부틸퍼옥시)이소프탈레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시아세테이트 등의 퍼옥시에스테르류; t-부틸하이드로퍼옥시드, t-헥실하이드로퍼옥시드, 쿠멘하이드로퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠하이드로

퍼옥시드, p-멘탄하이드로퍼옥시드 등의 하이드로퍼옥시드류; 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄 등의 비벤질 화합물류; 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판 등을 들 수 있다.

[0292] 라디칼 중합 개시제 중, 광 라디칼 중합 개시제는 구체적으로는, 예를 들어 벤조인알킬에테르, 벤질디메틸케탈, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤조페논, 메틸벤조일포메이트, 이소프로필티오크산톤 및 이들의 2종 이상 혼합물 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 광 라디칼 중합 개시제와 함께 증감제를 사용할 수도 있다. 증감제의 예로서는, 안트라퀴논, 1,2-나프토퀴논, 1,4-나프토퀴논, 벤즈안트론, p,p'-테트라메틸디아미노벤조페논, 클로라닐 등의 카르보닐 화합물, 니트로벤젠, p-디니트로벤젠, 2-니트로플루오렌 등의 니트로 화합물, 안트라센, 크리센 등의 방향족 탄화수소, 디페닐디술피드 등의 황 화합물, 니트로아닐린, 2-클로로-4-니트로아닐린, 5-니트로-2-아미노톨루엔, 테트라시아노에틸렌 등의 질소 화합물 등을 들 수 있다.

[0293] 황 등에 의해 가교하는 경우에는, 환상 올레핀계 공중합체 조성물에 황계 화합물, 필요에 따라서 가황 촉진제, 가황 촉진 보조제를 배합하여 가열하여, 가교 반응을 행한다. 황계 화합물의 배합량은 특별히 제한은 없기는 하지만, 가교 반응을 효율적으로 진행시키고, 또한 얻어지는 가교물의 물성 개선을 도모하는 것 및 경제성의 면 등에서 환상 올레핀 공중합체(m) 100질량부에 대하여 통상 0.1 내지 10질량부, 바람직하게는 0.3 내지 5질량부의 범위에서 사용되고, 가황 촉진제나 가황 촉진 보조제를 병용하는 경우에는 통상 0.1 내지 20질량부, 바람직하게는 0.2 내지 10질량부의 범위에서 사용된다.

[0294] 가교 반응을 일으키기 위해 사용되는 황계 화합물은 공지의 다양한 것을 사용할 수 있고, 일례를 들면 황, 일염화황, 이염화황, 모르폴린디술피드, 알킬페놀디술피드, 테트라메틸티우람디술피드, 디메틸디티오카르밤산셀레늄 등이 있다. 또한 가황 촉진제도 다양한 것을 사용할 수 있고, N-시클로헥실-2-벤조티아졸-술펜아미드, N-옥시디에틸렌-2-벤조티아졸-술펜아미드, N,N-디이소프로필-2-벤조티아졸-술펜아미드, 2-머캅토벤조티아졸, 2-(2,4-디니트로페닐)머캅토벤조티아졸, 2-(2,6-디에틸-4-모르폴리노티오)벤조티아졸, 벤조티아질-디술피드 등의 티아졸계; 디페닐구아니딘, 트리페닐구아니딘, 디-오르토-톨릴구아니딘, 오르소트릴바이구아나이드, 디페닐구아니딘프탈레이트 등의 구아니딘계; 아세트알데히드-아닐린 반응물; 부틸알데히드-아닐린 축합물; 헥사메틸렌테트라민, 아세트알데히드암모니아 등의 알데히드아민 또는 알데히드-암모니아계; 2-머캅토이미다졸린 등의 이미다졸린계; 티오카르바닐리드, 디에틸티오유리아디부틸티오유리아, 트리메틸티오유리아, 디올소트릴티오유리아 등의 티오우레아계; 테트라메틸티우람모노술피드, 테트라메틸티우람디술피드, 테트라에틸티우람디술피드, 테트라부틸티우람디술피드, 디펜타메틸렌티우람테트라술피드 등의 티우람계; 디메틸디티오카르밤산아연, 디에틸티오카르밤산아연, 디-n-부틸디티오카르밤산아연, 에틸페닐디티오카르밤산아연, 부틸페닐디티오카르밤산아연, 디메틸디티오카르밤산나트륨, 디메틸디티오카르밤산셀레늄, 디에틸디티오카르밤산텔루륨 등의 디티오산염계; 디부틸크산트산아연 등의 크산테이트계; 등을 들 수 있다. 가황 촉진 보조제로서는 산화아연, 활성 아연화, 탄산아연, 복합 아연화, 산화마그네슘, 산화납, 연단, 염기성 탄산납 등의 금속 산화물계, 스테아르산, 올레산, 라우르산, 스테아르산납 등의 지방산계, 트리에탄올아민, 디에틸렌글리콜 등의 유기 아민·글리콜계 등을 들 수 있다.

[0295] 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 라디칼 중합 개시제 가교 또는 황에 의해 가교하는 온도는 통상 100 내지 300℃, 바람직하게는 120 내지 250℃, 또한 바람직하게는 120 내지 220℃의 온도로 행하고, 온도를 단계적으로 변화시켜서 가교를 행해도 된다. 상기 하한값 이상이면, 가교를 충분히 진행시킬 수 있다. 또한, 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 가교체의 착색을 억제할 수 있거나, 프로세스를 간략화할 수 있거나 한다. 또한, 참고로서, 대표적인 이중 결합 함유 중합체인 폴리부타디엔은, 일반적으로 상기와 같은 조건에서는 가교할 수 없어, 300℃와 같은 고온에서의 가교 조건을 필요로 한다.

[0296] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 환상 올레핀계 공중합체 조성물은, 히드로실릴기를 1분자 중에 적어도 2개 갖는 히드로실릴기 함유 화합물을 사용하여 가교할 수도 있다. 히드로실릴기 함유 화합물을 사용한 가교에 대해서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2015-193680호 공보에 기재된 방법에 따라서 행할 수 있다. 여기서는 상세는 생략한다.

[0297] 전자선이나 다른 방사선을 사용하여 가교하는 방법은, 성형 시의 온도, 유동성의 제한을 수반하지 않는다는 이점이 있고, 방사선으로서는 전자선 외에, γ선, UV 등을 들 수 있다.

[0298] 라디칼 중합 개시제나 황, 히드로실릴기 함유 화합물 등을 사용하는 방법, 방사선을 사용하여 가교하는 방법 중 어느 경우도, 가교 보조제의 병용하에 가교할 수 있다.

[0299] 가교 보조제로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 p-퀴논디옥심, p,p'-디벤조일퀴논디옥심 등의 옥심류; 에

틸렌디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 아크릴산/산화아연 혼합물, 알릴메타크릴레이트 등의 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트류; 디비닐벤젠, 비닐톨루엔, 비닐피리딘 등의 비닐 모노머류; 헥사메틸렌디알릴나디이미드, 디알릴이타코네이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 디아릴모노글리시딜이소시아누레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등의 알릴 화합물류; N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, N,N'-(4,4'-메틸렌디페닐렌)디말레이미드 등의 말레이미드 화합물류 등, 비닐노르보르넨, 에틸리덴노르보르넨, 디시클로펜타디엔 등의 환상 비공액 디엔류를 들 수 있다. 이들의 가교 보조제는 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용할 수도 있다.

[0300] 본 실시 형태에 관한 가교체(Q)에는, 필요에 따라서, 내열 안정제, 내후 안정제, 대전 방지제, 슬립제, 안티 블로킹제, 방담제, 활제, 염료, 안료, 천연유, 합성유, 왁스, 유기 또는 무기의 충전제 등을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 정도로 배합할 수 있고, 그 배합 비율은 적당량이다. 임의 성분으로서 배합되는 안정제로서, 구체적으로는 테트라키스〔메틸렌-3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트〕메탄, β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산알킬에스테르, 2,2'-옥자미드비스〔에틸-3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트〕 등의 페놀계 산화 방지제; 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 12-히드록시스테아르산칼슘 등의 지방산 금속염; 글리세린모노스테아레이트, 글리세린모노라우레이트, 글리세린디스테아레이트, 펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨디스테아레이트, 펜타에리트리톨트리스테아레이트 등의 다가 알코올 지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 배합해도 되고, 조합하여 배합해도 되고, 예를 들어 테트라키스〔메틸렌-3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트〕메탄과 스테아르산아연 및 글리세린모노스테아레이트의 조합 등을 예시할 수 있다.

[0301] 유기 또는 무기의 충전제로서는, 실리카, 규조토, 알루미나, 산화티타늄, 산화마그네슘, 경석분, 경석 벌룬, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 돌로마이트, 황산칼슘, 티타늄산칼륨, 황산바륨, 아황산칼슘, 탈크, 클레이, 마이카, 아스베스토, 유리 섬유, 유리 플레이크, 글래스 비즈, 규산칼슘, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 그래파이트, 알루미늄 분말, 황화몰리브덴, 보론 섬유, 탄화규소 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리아미드 섬유 등을 예시할 수 있다.

[0302] 가교체(Q)와 각종 첨가제를 혼합하기 위해서는, 환상 올레핀 공중합체(m)와 각종 첨가제를 압출기 등으로 용융 블렌드하는 방법 또는 환상 올레핀 공중합체(m)와 각종 첨가제를 적당한 용매, 예를 들어 헵탄, 헥산, 데칸, 시클로헥산과 같은 포화 탄화수소; 톨루엔, 벤젠, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소 등에 용해, 분산시켜서 행하는 용액 블렌드법 등을 채용할 수 있다.

[0303] 가교 반응은 환상 올레핀계 공중합체 조성물과, 상기한 라디칼 중합 개시제나 황, 히드로실릴기 함유 화합물 등의 화합물의 혼합물을 용융 상태로서 행할 수도 있고, 또는 해당 혼합물을 용매에 용해, 또는 분산시킨 용액 상태로 행할 수도 있고, 또는 용매에 용해한 용액 상태로부터 용매를 휘발시켜 필름, 코팅 등 임의의 형태로 성형한 후에 추가로 가교 반응을 진행시킬 수도 있다.

[0304] 용융 상태에서 반응을 행하는 경우에는 믹싱 롤, 밴버리 믹서, 압출기, 니더, 연속 믹서 등의 혼련 장치를 사용하여, 원료의 혼합물을 용융 혼련해서 반응시킨다. 또한, 임의의 방법으로 성형한 후에 추가로 가교 반응을 진행시킬 수도 있다.

[0305] 용액 상태에서 반응을 행하는 경우에 사용하는 용매로서는 상기 용액 블렌드법에서 사용한 용매와 마찬가지의 용매를 사용할 수 있다.

[0306] 전자선 또는 그 밖의 방사선, UV를 사용하여 가교 반응을 행하는 경우에는, 임의의 방법으로 부형한 후에 반응을 행할 수 있다.

[0307] <성형체>

[0308] 본 실시 형태에 관한 성형체는, 본 실시 형태에 관한 가교체(Q)를 포함한다.

[0309] 본 실시 형태에 관한 성형체는, 예를 들어 필름 또는 시트이다.

[0310] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 사용하여, 필름 또는 시트를 형성하는 방법으로서는, 각종 공지의 방법이 적용 가능하다. 예를 들어, 열가소성 수지 필름 등의 지지 기재 상에 상술한 바니시를 도포하여 건조 후, 가열 처리하거나 하여 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교함으로써 형성하는 방법을 들 수 있다. 바니시의 지지 기재에 대한 도포 방법은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 스핀 코터

를 사용한 도포, 스프레이 코터를 사용한 도포, 바 코터를 사용한 도포 등을 들 수 있다.

[0311] 또한, 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 용융 성형하여, 필름 또는 시트를 얻는 방법도 들 수 있다.

[0312] 본 실시 형태의 상기 필름 또는 시트는 기재에 적층함으로써, 적층체로서 각종 용도에 사용할 수 있다. 본 실시 형태의 적층체를 형성하는 방법은 각종 공지의 방법이 적용 가능하다.

[0313] 예를 들어, 기재에 대해 상술한 방법에 의해 제조한 필름 또는 시트를 적층하고, 필요에 따라서 프레스 등에 의해 가열 경화함으로써 적층체를 제작할 수 있다.

[0314] 또한, 도체층에 대하여 전술한 가교체를 포함하는 전기 절연층을 적층함으로써 적층체를 제작할 수도 있다.

[0315] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물은, 각종 다층 성형체 또는 다층 적층 필름의 표층에 형성해도 된다. 이때, 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물에 의해 형성된 수지층은 100㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0316] 각종 다층 성형체 또는 다층 적층 필름으로서는, 예를 들어 수지 광학 렌즈 표면에 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물이 형성된 광학 렌즈용 다층 성형체나, PET 필름이나 PE 필름 등의 수지 필름 표면에 가스 배리어성 부여를 위해 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물이 형성된 다층 가스 배리어 필름 등을 들 수 있다.

[0317] 또한, 본 실시 형태의 프리프레그는, 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물과 시트상 섬유 기재를 복합해서 형성된 것이다.

[0318] 프리프레그의 제조 방법으로서는 특별히 한정되지는 않고, 각종 공지의 방법이 적용 가능하다. 예를 들어, 상술한 바니시를 시트상 섬유 기재에 함침하여 함침체를 얻는 공정과, 얻어진 함침체를 가열하여 상기 바니시에 포함되는 용매를 건조시키는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.

[0319] 상기 바니시의 시트상 섬유 기재에 대한 함침은, 예를 들어 소정량의 바니시를, 스프레이 코트법, 딥 코트법, 롤 코트법, 커튼 코트법, 다이 코트법, 슬릿 코트법 등의 공지의 방법에 의해 시트상 섬유 기재에 도포하고, 필요에 따라서 그 위에 보호 필름을 겹쳐, 상측으로부터 롤러 등으로 압박함으로써 행할 수 있다.

[0320] 또한, 상기 함침체를 가열하고, 상기 바니시에 포함되는 용매를 건조시키는 공정은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 배치식으로 송풍 건조기에 의해 공기 중 혹은 질소 중에서 건조시키거나, 혹은, 연속 공정에서 가열로를 통과시킴으로써 건조시키는 등의 방법을 들 수 있다.

[0321] 본 실시 형태에 있어서는, 바니시를 시트상 섬유 기재에 함침시킨 후, 얻어진 함침체를 소정 온도로 가열함으로써, 상기 바니시에 포함되는 용매가 증발하여, 프리프레그가 얻어진다.

[0322] 본 실시 형태에 관한 시트상 섬유 기재를 구성하는 섬유로서는 무기계 및/또는 유기계의 섬유를 사용할 수 있고, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 섬유, 아라미드 섬유, 초고분자 폴리에틸렌 섬유, 폴리아미드(나일론) 섬유, 액정 폴리에스테르 섬유 등의 유기 섬유; 유리 섬유, 탄소 섬유, 알루미나 섬유, 텅스텐 섬유, 몰리브덴 섬유, 티타늄 섬유, 스틸 섬유, 보론 섬유, 실리콘 카바이드 섬유, 실리카 섬유 등의 무기 섬유; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유기 섬유나 유리 섬유가 바람직하고, 특히 아라미드 섬유, 액정 폴리에스테르 섬유, 유리 섬유가 바람직하다. 유리 섬유로서는, E 유리, NE 유리, S 유리, D 유리, H 유리, T 유리 등을 들 수 있다.

[0323] 시트상 섬유 기재에 대한 바니시의 함침은, 예를 들어 침지 및 도포에 의해 실시된다. 함침은 필요에 따라서 복수회 반복해도 된다.

[0324] 이들의 시트상 섬유 기재는, 각각 단독으로 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그 사용량은, 원하는 바에 따라 적절히 선택되지만, 프리프레그 혹은 적층체 중의, 통상 10 내지 90질량%, 바람직하게는 20 내지 80질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 70질량%의 범위이다. 이 범위에 있으면, 얻어지는 적층체의 유전 특성과 기계 강도가 고도로 균형이 잡혀 적합하다.

[0325] 본 실시 형태에 관한 프리프레그의 두께는, 사용 목적에 따라서 적절히 선택되지만, 통상은 0.001 내지 10㎜이

고, 바람직하게는 0.005 내지 1㎜이고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.5㎜이다. 이 범위에 있으면, 적층 시의 부형성이나, 경화시켜 얻어지는 적층체의 기계 강도나 인성 등의 특성이 충분히 발휘되어 적합하다.

[0326] 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물은, 유전 특성, 내열성, 기계적 특성 등이 우수하기 때문에, 회로 기판에 적합하게 사용할 수 있다.

[0327] 회로 기판의 제조 방법으로서는 일반적으로 공지의 방법을 채용할 수 있고 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 상술한 방법에 의해 제조한 필름, 시트 또는 프리프레그를 적층 프레스 등에 의해 가열 경화시켜, 전기 절연층을 형성한다. 이어서, 얻어진 전기 절연층에 도체층을 공지의 방법으로 적층하여, 적층체를 제작한다. 그 후, 해당 적층체 중의 도체층을 회로 가공하거나 함으로써, 회로 기판을 얻을 수 있다.

[0328] 도체층이 되는 금속으로서는, 구리, 알루미늄, 니켈, 금, 은, 스테인리스 등의 금속을 사용할 수 있다. 도체층의 형성 방법으로서는, 예를 들어, 해당 금속류를 박 등으로 하여 전기 절연층 상에 열융착시키는 방법, 해당 금속류를 박 등으로 하여 전기 절연층 상에 접착제를 사용하여 맞붙이는 방법, 혹은 스퍼터, 증착, 도금 등의 방법으로 전기 절연층 상에 해당 금속류로 이루어지는 도체층을 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 회로 기판의 양태로서는 편면판, 양면판 중 어느 것이어도 된다.

[0329] 이러한 회로 기판은, 예를 들어 반도체 소자 등의 전자 부품을 탑재함으로써, 전자 기기로서 사용할 수 있다. 전자 기기는 공지의 정보에 기초하여 제작할 수 있다.

[0330] 이러한 전자 기기로서는, 예를 들어 서버, 라우터, 슈퍼 컴퓨터, 메인 프레임, 워크스테이션 등의 ICT 인프라 기기; GPS 안테나, 무선 기지국용 안테나, 밀리미터파 안테나, RFID 안테나 등의 안테나류; 휴대 전화, 스마트폰, PHS, PDA, 태블릿 단말기 등의 통신 기기; 퍼스널 컴퓨터, 텔레비전, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, POS 단말기, 웨어러블 단말기, 디지털 미디어 플레이어 등의 디지털 기기; 전자 제어 시스템 장치, 차량 탑재 통신 기기, 카 내비게이션 기기, 밀리미터파 레이더, 차량 탑재 카메라 모듈 등의 차량 탑재 전자 기기; 반도체 시험 장치, 고주파 계측 장치 등; 등을 들 수 있다.

[0331] 또한, 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀 공중합체(m) 또는 본 실시 형태에 관한 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 가교함과 함께 발포하게 함으로써 발포체로 할 수 있다. 이때, 환상 올레핀계 공중합체 조성물에 전술한 발포제를 첨가해도 된다.

[0332] <용도>

[0333] 본 실시 형태에 관한 가교체(Q)는 내용제성, 내열성, 기계적 강도, 투명성이 우수하므로, 가교체(Q)로 이루어지는 성형체는, 예를 들어 광파이버, 광도파로, 광디스크 기반, 광필터, 렌즈, 광학용 접착제, PDP용 광학 필터, 유기 EL용 코팅 재료, 항공 우주 분야에 있어서의 태양 전지의 베이스 필름 기재, 태양 전지나 열제어 시스템의 코팅재, 반도체 소자, 발광 다이오드, 각종 메모리류 등의 전자 소자, 하이브리드 IC, MCM, 회로 기판, 회로 기판의 절연층을 형성하기 위해 사용되는 프리프레그나 적층체, 표시 부품 등의 오버 코팅 재료 혹은 층간 절연 재료, 액정 디스플레이나 태양 전지의 기판, 의료용 기구, 자동차용 부재, 이형제, 수지 개질제, 디스플레이용 투명 기판, 리튬 이온 전지용 부재, 반도체 프로세스 부재, 필름 콘덴서, 가스 배리어 코팅재, 전선 피복재, 자동차용 부재, 항공 우주용 부재, 반도체용 프로세스재, 전선 피복재, 리튬 이온 전지용 부재, 연료 전지용 부재, 콘덴서 필름, 플렉시블 디스플레이 부재, 앵커 코팅재, 투명 접착제, 개질재, 가교 보조제, 의료용 용기, 의료용 카테터 부재, 방수 시일재, 이형재, 하드 코트재, 발포 개질제 등의 용도로 사용할 수 있다.

[0334] 특히, 유전 특성의 경시 안정성이 우수하고, 내용제성, 내열성, 투명성, 기계적 특성 등도 우수하므로, 고주파 회로 기판 등의 고주파 용도에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 가스 배리어성도 우수하기 때문에, 액정 디스플레이용 기판이나 태양 전지의 기판이나 필름 또는 시트로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0335] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대해서 설명하였지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.

[0336] 또한, 본 발명은 전술한 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 발명에 포함되는 것이다.

[0337] **실시예**

[0338] 이하, 본 발명을 합성예, 실시예에 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이에 의해 하등 제한되는 것은 아니다.

[0339] 또한, 합성예, 실시예, 비교예에서 사용한 환상 올레핀계 공중합체(m)의 조성은, 다음에 설명하는 방법으로 측정하였다.

[0340] [환상 올레핀계 공중합체를 구성하는 각 구조 단위의 함유량의 측정 방법]

[0341] 구조 단위(A), 구조 단위(B) 및 구조 단위(C)의 함유량은, 니혼덴시사제 「EXcalibur 270」 핵자기 공명 장치를 사용하여, 하기 조건에서 측정함으로써 행하였다.

[0342] 적산 횟수: 16 내지 64회

[0343] 측정 온도: 실온

[0344] 상기 측정에서 얻어진 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로부터, 이중 결합 탄소에 직접 결합하고 있는 수소 유래의 시그널과 그 이외의 수소의 시그널의 강도에 의해 각각 산출하였다.

[0345] 또한, 합성예, 실시예, 비교예에서 사용한 환상 올레핀계 공중합체(m)의 수 평균 분자량(Mn)은 GPC 측정에 의해 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산값으로서 구하였다. GPC 측정은 이하의 조건에서 행하였다.

[0346] 장치: GPC HLC-8321(도소 가부시키가이샤제)

[0347] 용제: o-디클로로벤젠

[0348] 컬럼: TSKgel GMH6-HT×2, TSKgel GMH6-HTL×2(모두 도소사제)

[0349] 유속: 1.0ml/분

[0350] 시료: 1mg/mL o-디클로로벤젠 용액

[0351] 온도: 140℃

[0352] [유리 전이 온도 Tg(℃)]

[0353] 시마즈 사이언스사제, DSC-6220을 사용하여 N_2(질소) 분위기하에서 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도 Tg를 측정하였다. 환상 올레핀계 공중합체를 상온으로부터 10℃/분의 승온 속도로 200℃까지 승온한 후에 5분간 유지하고, 이어서 10℃/분의 강온 속도로 -20℃까지 강온한 후에 5분간 유지하였다. 그리고 10℃/분의 승온 속도로 200℃까지 승온할 때의 흡열 곡선으로부터 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이점(Tg)을 구하였다.

[0354] [^{13}C-NMR 측정]

[0355] ^{13}C-NMR 측정은, 하기의 조건에서 행하였다.

[0356] 장치: 브루커 바이오스핀사제 AVANCEIIIcryo-500형 핵자기 공명

[0357] 측정 핵: ^{13}C(125MHz)

[0358] 측정 모드: 싱글 펄스 프로톤(역 게이트 구비) 디커플링

[0359] 펄스 폭: 90도

[0360] 포인트수: 64000

[0361] 측정 범위: -55 내지 195ppm(합계 250ppm)

[0362] 반복 시간: 12초

[0363] 적산 횟수: 256회

[0364] 용매: 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2

[0365] 농도: 10%w/v

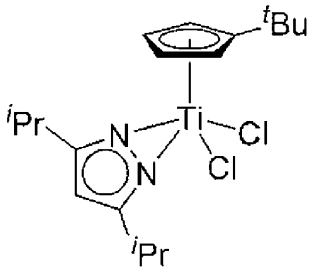
[0366] 온도: 120℃

[0367] 케미컬 시프트 기준: 테트라메틸실란 기준(1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2: 74.2ppm에 상당)

[0368] 실험에는 이하의 원재료를 사용하였다.

[0369] 전이 금속 화합물(1):

[0370] Macromolecules 2011, 44, 1986.에 기재된 방법에 의해, 전이 금속 화합물(A)에 해당하는 전이 금속 화합물(1)을 합성하였다.



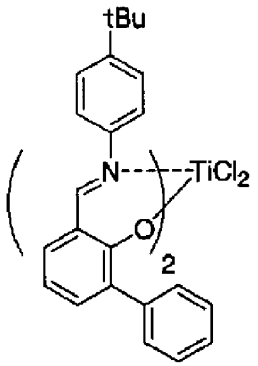
・・・ (1)

[0371]

[0372] 〔식 중, ^{t}Bu는 tert-부틸기이고, ^{i}Pr은 이소프로필기이다.〕

[0373] 전이 금속 화합물(2):

[0374] 일본 특허 공개 제2004-331965호 공보에 기재된 방법에 의해, 전이 금속 화합물(A)에 해당하지 않는 전이 금속 화합물(2)을 합성하였다.

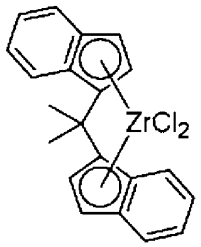


・・・ (2)

[0375]

[0376] 전이 금속 화합물(3):

[0377] J. Organomet. Chem., 1997, 527, 297-300에 기재된 방법에 의해, 전이 금속 화합물(A)에 해당하지 않는 전이 금속 화합물(3)을 합성하였다.



・・・(3)

[0378]

[0379] 에틸렌(스미토모 세이카사제)

[0380] 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-2): 모디파이드 메틸알루미녹산(MMAO, 도소・파인캠사제)

[0381] 전이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3): 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(AGC사제)

[0382] 톨루엔(와코 쥰야쿠 고교 가부시키가이샤제: 와코 특급)

[0383] 5-비닐-2-노르보르넨(도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤제)

[0384] 2-노르보르넨(도쿄 가세이 고교사제)

[0385] 아세톤(와코 쥰야쿠 고교 가부시키가이샤제: 와코 특급)

[0386] 메탄올(와코 쥰야쿠 고교 가부시키가이샤제: 와코 특급)

[0387] 환상 올레핀계 공중합체(m):

[0388] [합성예 1: 환상 올레핀계 공중합체(m-1)]

[0389] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 339mL, 5-비닐-2-노르보르넨(이하, VNB라고도 칭한다.) 65ml, 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센(이하, TD라고도 칭한다.) 96ml, MMAO의 헥산 용액을 Al 환산으로 1.5mmol, 수소 93ml을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.75MPa가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 톨루엔에 용해된 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 첨가하고, 35℃에서 30분간 반응시킨 후, 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 추가하고, 또한 30분 후에, 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 추가하고, 합계 100분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/TD/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 TD 유래 구조의 조성비는 30mol%, VNB 유래 구조의 조성비는 16mol%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 21,000이었다.

[0390] [합성예 2: 환상 올레핀계 공중합체(m-2)]

[0391] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 425mL, VNB 23mL, 2-노르보르넨(이하, NB라고도 칭한다.)의 5M 톨루엔 용액 52mL, MMAO의 헥산 용액을 Al 환산으로 1.5mmol, 수소 124mL을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.75MPa가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 톨루엔에 용해된 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 첨가하고, 35℃에서 30분간 반응시킨 후, 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 추가하고, 또한 30분 후에, 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 추가하고, 합계 100분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/NB/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 NB 유래 구조의 조성비는 40mol%, VNB 유래 구조의 조성비는 10mol%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 8,000이었다.

[0392] [합성예 3: 환상 올레핀계 공중합체(m-3)]

[0393] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 410mL, VNB 19ml, TD 71ml, MMAO의 톨루엔 용액을 Al 환산으로 1.5mmol, 수소 744ml을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.78MPa가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(2) 40μmol을 첨가하고, 35℃에서 180분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/TD/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 TD 유래 구조의 조성비는 30mol%, VNB 유래 구조의 조성비는 12mol%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 11,000이었다.

[0394] [합성예 4: 환상 올레핀계 공중합체(m-4)]

[0395] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 433mL, VNB 15mL, NB의 5M 톨루엔 용액 52mL, MMAO의 헥산 용액을 Al 환산으로 1.5mmol, 수소 1488mL을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.78MPaG가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(2) 4μmol을 첨가하여 중합을 개시하였다. 35℃에서 40분간 반응시킨 후, 전이 금속 화합물(2) 4μmol을 추가하고, 또한 30분마다 전이 금속 화합물(2) 4μmol을 추가하는 공정을 추가로 2회 반복하고, 합계 130분간 중합을 행하였다. 그 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층

을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/NB/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 NB 유래 구조의 조성비는 33㏖%, VNB 유래 구조의 조성비는 10㏖%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 7,500이었다.

[0396] 〔합성예 5: 환상 올레핀계 공중합체(m-5)〕

[0397] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 340mL, VNB 35mL, NB의 5M 톨루엔 용액 82mL, TD 44mL, MMAO의 헥산 용액을 Al 환산으로 2mmol, 수소 558mL을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.52MPaG가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(2) 4.7μmol을 첨가하여 중합을 개시하였다. 35℃에서 40분간 반응시킨 후, 전이 금속 화합물(2) 9.3μmol을 추가하고, 또한 30분 후에 전이 금속 화합물(2) 9.3μmol을 추가한 후에 30분 반응시켜서, 합계 100분간 중합을 행하였다. 그 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/TD/NB/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 TD 유래 구조의 조성비는 14㏖%, NB 유래 구조의 조성비는 17㏖%, VNB 유래 구조의 조성비는 10㏖%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 8,400이었다.

[0398] 〔합성예 6: 환상 올레핀계 공중합체(m-6)〕

[0399] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 378mL, VNB 79ml, TD 43ml, MMAO의 톨루엔 용액을 Al 환산으로 1.5mmol, 수소 744ml을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.78MPa가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(2) 40μmol을 첨가하고, 35℃에서 180분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/TD/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 TD 유래 구조의 조성비는 13㏖%, VNB 유래 구조의 조성비는 30㏖%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 11,000이었다.

[0400] 〔합성예 7: 환상 올레핀계 공중합체(m-7)〕

[0401] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 SUS제 오토클레이브에, 톨루엔 225mL, VNB 65ml, TD 180ml, 트리이소부틸알루미늄의 톨루엔 용액을 Al 환산으로 1.5mmol, 수소 93ml을 삽입한 후, 계 중에 에틸렌을 전체 압력 0.75MPa가 될 때까지 도입하였다. 톨루엔에 용해된 전이 금속 화합물(3) 2.5μmol, 톨루엔에 용해된 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 첨가하고, 35℃에서 30분간 반응시킨 후, 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 추가하고, 또한 30분 후에, 전이 금속 화합물(1) 2.5μmol, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 10μmol 추가하고, 합계 100분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 정지하였다. 중합 종료 후, 얻어진 폴리머 용액에 이온 교환수를 첨가하여 1시간 교반한 후에, 유기층을 여과지로 여과하여 촉매를 제거하였다. 이 유기층을 아세톤에 투입하여 폴리머를 석출시켜, 교반 후 여과지로 여과하였다. 얻어진 폴리머를 80℃, 10시간 동안 감압 건조시켜, 에틸렌/TD/VNB 공중합체를 얻었다. NMR에 의해 결정한 폴리머 중의 TD 유래 구조의 조성비는 30㏖%, VNB 유래 구조의 조성비는 10㏖%, GPC 측정으로부터 구한 수 평균 분자량(Mn)은 9,000이었다.

[0402] [실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 5]

[0403] 이하에 나타내는 방법에 의해 각 바니시를 제작하고, 평가를 행하였다.

[0404] (바니시의 조제)

[0405] 표 1에 기재된 배합량(단위는 질량부)으로 환상 올레핀 공중합체(m)와 시클로헥산 또는 톨루엔을 혼합, 하룻밤 교반하여, 바니시상의 환상 올레핀계 공중합체 수지 조성물을 얻었다.

[0406] (입체 규칙성)

[0407] ^{13}C-NMR 측정을 행하여, 43.8ppm 이상 45.0ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 X_C, 40.3ppm 이상 41.3ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값을 Y_A, 38.4ppm 이상 39.9ppm 이하의 범위의 시그널의 적분값의 합계를 X_B라 했을

때의, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값을 산출하였다.

[0408] 여기서, 바니시의 안정성에 대해서, 이하와 같이 평가하였다.

[0409] 온도 22 내지 27℃, 습도 30 내지 70%의 환경하에서 정치 2주일 후, 석출물이 없고 또한 겔화가 보이지 않은 바니시는 「A」, 상기 환경하에서 정치 2주일 후, 석출물은 없지만 겔화가 보이는 바니시는 「B」, 하룻밤 교반 후의 시점에서 용융 잔여물이 있거나, 또는 상기 환경하에서 정치 2주일 후에 석출물이 있는 것은 「C」라 하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
환상 올레핀 공중합체 (m)	수 평균 분자량 Mn									
	(m-1) 21,000	100		100						
	(m-2) 8,000		100		100					
	(m-3) 11,000					100				
	(m-4) 7,500						100			
	(m-5) 8,400							100		
	(m-6) 11,000								100	
	(m-7) 9,000									100
입체 규칙성	$(X_B-X_C)/Y_A$	0.8	0.8	0.8	-	0.1	-	-	0.1	<0.1
폴리머 물성	Tg[℃]	150	150	150	90	140	87	123	115	132
유기 용매	시클로헥산	150								
	톨루엔		186	150	100	400	122	122	122	400
바니스 평가	바니스 안정성	A	A	A	A	C	B	B	B	C

[0410]

[0411] 표 1에 있어서, 입체 규칙성의 열의 「-」은, $(X_B-X_C)/Y_A$의 값을 측정할 수 없었던 것을 나타낸다.

[0412] 이 출원은, 2022년 6월 27일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-102901호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그

개시의 모두를 여기에 도입한다.