



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0099475
(43) 공개일자 2024년06월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 212/08 (2006.01) *C08F 212/36* (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *C09D 125/08* (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 212/08 (2013.01)
C08F 212/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7019465
- (22) 출원일자(국제) 2023년01월17일
 심사청구일자 2024년06월11일
- (85) 번역문제출일자 2024년06월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/001239
- (87) 국제공개번호 WO 2023/140262
 국제공개일자 2023년07월27일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2022-006424 2022년01월19일 일본(JP)

- (71) 출원인
덴카 주식회사
 일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
 초메, 1-1
- (72) 발명자
아라이 토루
 일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 무로마치 2초메
 1번 1고 덴카 주식회사 나이
- (74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **공중합체, 조성물, 바니시 및 그 경화체**

(57) 요약

하기 (1) ~ (4)의 조건을 모두 충족하는, 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체. (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다. (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량%를 초과한다. (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 2개 이상 30개 미만, 바람직하게는 3개 이상 30개 미만이다. (4) 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀 단량체 단위로부터 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위로 존재하는 경우에 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.

(52) CPC특허분류

C08F 257/02 (2013.01)

C08L 25/08 (2013.01)

C08L 53/025 (2013.01)

C08L 71/12 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

C09D 125/08 (2013.01)

C09D 4/06 (2013.01)

H01B 3/44 (2013.01)

H01B 5/14 (2020.05)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (1) ~ (4)의 조건을 모두 충족하는, 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체:

- (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다,
- (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량%를 초과한다,
- (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 2개 이상 30개 미만이다,
- (4) 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀 단량체 단위로부터 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위로 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위로 존재하는 경우에 올레핀 단량체 단위와의 합계 100질량%에 대해 올레핀 단량체 단위의 함유량이 0질량% 이상 30질량% 미만인, 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

올레핀 단량체 단위를 포함하지 않는, 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 이하의 (a) ~ (d)로부터 선택되는 단수 또는 복수를 포함한 조성물:

- (a) 경화제
- (b) 탄화수소계 엘라스토퍼, 폴리페닐렌 에테르계 수지, 방향족 폴리엔계 수지로부터 선택되는 단수 또는 복수의 수지
- (c) 단량체
- (d) 하기 (i) ~ (iv)의 조건을 모두 충족하는, 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체
 - (i) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다,
 - (ii) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량% 이하이다,
 - (iii) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5 이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이다,
 - (iv) 올레핀이 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀에서 선택되는 단수 또는 복수이며, 올레핀 단량체 단위의 함량이 30질량% 이상이며, 상기 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 공중합체, 또는 청구항 4에 기재된 조성물과 (h)용제를 포함한 바니시.

청구항 6

청구항 5에 있어서,
용제가 MEK(메틸에틸케톤)인, 바니시.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 경화체.

청구항 8

청구항 4에 기재된 조성물의 경화체.

청구항 9

청구항 5 또는 청구항 6에 기재된 바니시의 경화체.

청구항 10

청구항 7 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,
전기 절연 재료인 경화체.

청구항 11

청구항 7 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 경화체를 포함한, CCL 기관, FCCL 기관, 층간 절연재, 본딩 시트, 또는 커버 레이어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체, 조성물, 바니시 및 그 경화체인 절연 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통신 주파수가 기가헤르츠대 및 그 이상의 고주파대로 이행함에 따라 저유전 특성을 가진 절연 재료를 포함한 CCL이나 FCCL로 이루어진 다층 기관에 대한 요구가 높아지고 있다. 퍼플루오로 에틸렌 등의 불소계 수지는 우수한 저유전율, 저유전 손실과 내열성이 우수한 특징이 있지만, 성형 가공성, 막성형성에 어려움이 있고, 또 배선의 구리박과의 접착성에도 문제가 있기 때문에 다층 기관에 적용하기 어렵다. 한편, 에폭시 수지, 불포화 폴리 에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 페놀 수지 등의 후경화 수지를 이용한 기관, 절연 재료는 그 내열성, 용이한 취급성으로 인해 널리 이용되어 오고 있으나, 유전율, 유전 손실이 비교적 높아 고주파용 절연 재료로서는 개선이 요망되고 있다(특허 문헌 1).

[0003] 그래서 본질적으로 저유전 특성을 가진 탄화수소계 수지에 주목이 집중되고 있다. 본래는 열가소성 수지인 탄화수소계 수지를 경화성 수지로 하기 위해서는 관능기를 도입할 필요가 있는데, 일반적으로 라디칼, 또는 열에 반응하는 관능기는 극성을 가지고, 따라서 저유전 특성이 악화된다. 탄화수소만으로 구성되는 관능기, 예를 들면 방향족 비닐기를 도입하려고 하면, 고가의 탄화수소계 단량체간의 분자간 반응을 이용하는 경우가 많아(특허 문헌 2), 비경제적인 경우가 많다. 특허 문헌 3에는 특정 배위 중합 촉매로부터 얻을 수 있고 특정 조성과 배합을 가진 에틸렌-올레핀(방향족 비닐 화합물)-방향족 폴리엔 공중합체, 비극성 비닐 화합물 공중합체로 이루어진 경화체가 나타나 있다. 본 발명의 경우 방향족 폴리엔(디비닐 벤젠)의 2개의 비닐기 중 하나만이 선택적으로 공중합되고 나머지 비닐기가 보존되기 때문에 용이하게 방향족 비닐기의 관능기를 가진, 가교성의 탄화수소계 공중합체 매크로 노모머를 얻을 수 있다. 동일한 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체, 및 부원료 등과의 조성물로부터 얻어지는 경화체는 저유전율, 저유전 정접이라는 특징을 가지고 있는데(특허 문헌 4, 5),

구체적으로 기재되어 있는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 비교적 연질이며, 경질화하기 위해서는 다른 경질 부원료나 무기 필러를 많이 배합할 필요가 있다.

[0004] 공지의 경질의 가교성 원료는 그 저유전 특성이 충분하지 않아 많이 배합하면 경화체의 저유전 특성이 악화된다 는 과제가 있다. 무기 필러를 비교적 많이 배합하면 일반적으로 무기 필러는 유전율이 높기 때문에 얻어지는 경 화체의 유전율이 높아진다. 또한, 양이온 중합에 의해 얻어지는 저유전 및 경화성의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체가 알려져 있는데(특허 문헌 6), 이 종래 기술에 관한 공중합체는 그 수상(dendritic, 樹狀) 구 조 때문에 폴리머 말단 구조가 많고, 그 포함되는 양이온 중합 특유의 말단 구조 때문에 내열성, 내구성을 높이 기 위한 분자 설계가 복잡하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특개평6-192392호 공보
 (특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 일본 특개2004-087639호 공보
 (특허문헌 0003) 특허 문헌 3: 일본 특개 2007-217706호 공보
 (특허문헌 0004) 특허 문헌 4: 국제 공개 제2021/112087호
 (특허문헌 0005) 특허 문헌 5: 국제 공개 제2021/112088호
 (특허문헌 0006) 특허 문헌 6: 국제 공개 제2018/181842호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 공개 특허 문헌에 기재되어 있는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 비교적 연질이며, 또한 톨루엔, 에틸 벤젠, 리모넨 등의 용매에는 양호한 용해성을 나타내지만, 다른 부원료에 이용되는 경우가 많은 메틸에틸케톤(MEK) 등의 용제에 대한 용해성이 불충분하여, 이들 부원료를 포함한 바니시를 작성하기 어렵 다는 과제를 가지고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 종래 기술을 해결할 수 없었던 과제에 대해 본 발명에서는 얻어지는 경화체로서 보다 경질의 경화체를 줄 수 있고, 또한 용제에 대한 용해성이 높은 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 제공한다. 또 방향 족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 포함한, 보다 경질의 경화체를 제공한다.

[0008] 본 발명에서는 즉 이하의 양상을 제공할 수 있다.

[0009] 양상 1.

[0010] 하기 (1) ~ (4)의 조건을 모두 충족하는, 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체.

[0011] (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다.

[0012] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량 체 단위의 함량이 70질량%를 초과한다.

[0013] (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자 량당 2개 이상 30개 미만이다.

[0014] (4) 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀 단량체 단위로부터 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방 향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위로 존재하는 경우에 상기 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.

- [0015] 양상 2.
- [0016] 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위로 존재하는 경우에 올레핀 단량체 단위와의 합계 100질량%에 대해 올레핀 단량체 단위의 함유량이 0질량% 이상 30질량% 미만인, 양상 1에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체.
- [0017] 양상 3.
- [0018] 올레핀 단량체 단위를 포함하지 않는, 양상 2에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체.
- [0019] 양상 4.
- [0020] 양상 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 이하의 (a) ~ (d)로부터 선택되는 단수 또는 복수를 포함한 조성물.
- [0021] (a) 경화제
- [0022] (b) 탄화수소계 엘라스토퍼, 폴리페닐렌 에테르계 수지, 방향족 폴리엔계 수지로부터 선택되는 단수 또는 복수의 수지
- [0023] (c) 단량체
- [0024] (d) 하기 (i) ~ (iv)의 조건을 모두 충족하는, 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체
- [0025] (i) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다.
- [0026] (ii) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함유량이 70질량% 이하이다.
- [0027] (iii) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5 이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이다.
- [0028] (iv) 올레핀이 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀에서 선택되는 단수 또는 복수이며, 올레핀 단량체 단위의 함유량이 30질량% 이상이며, 상기 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.
- [0029] 양상 5.
- [0030] 양상 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 공중합체, 또는 양상 4에 기재된 조성물과 (h)용제를 포함한 바니시.
- [0031] 양상 6.
- [0032] 용제가 MEK(메틸에틸케톤)인, 양상 5에 기재된 바니시.
- [0033] 양상 7.
- [0034] 양상 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 경화체.
- [0035] 양상 8.
- [0036] 양상 4에 기재된 조성물의 경화체.
- [0037] 양상 9.
- [0038] 양상 5 또는 6에 기재된 바니시의 경화체.
- [0039] 양상 10.
- [0040] 전기 절연 재료인 양상 7 ~ 9 중 어느 한 항에 기재된 경화체.
- [0041] 양상 11.
- [0042] 양상 7 ~ 9 중 어느 한 항에 기재된 경화체를 포함한, CCL 기관, FCCL 기관, 층간 절연재, 본딩 시트, 또는 커버 레이.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 실시 형태에 관한 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체, 혹은 그것을 포함한 조성물, 또는 그것으로 이루어진 경화체 혹은 바니시에 의해 경화체가 경질이며, 또한 용제에 대한 용해성이 높은 저유전 재료를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명에 관한 조성물을 이하에 더욱 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서에서 시트란 필름의 개념도 포함한 것으로 한다. 또한, 본 명세서에서 필름이라고 기재되어 있더라도 시트의 개념도 포함한 것으로 한다. 본 명세서에서 조성물이란 바니시를 포함한 개념이다. 즉, 조성물 중 특히 액상의 것을 바니시로 기재한다. 본 명세서에서, 층간 절연체는 본딩 시트 또는 층간 접착제의 개념을 포함한다.

[0045] 본 명세서에서 수치 범위는 별도로 언급이 없는 한 그 하한치 및 상한치를 포함한 것으로 한다.

[0046] <방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체>

[0047] 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 하기 (1) ~ (4)의 조건을 모두 충족하는 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체이다.

[0048] (1) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다.

[0049] (2) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량%를 초과한다. 바람직하게는 71질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이다.

[0050] (3) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 2개 이상 30개 미만, 바람직하게는 3개 이상 30개 미만이다.

[0051] (4) 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀 단량체 단위로부터 선택되는 단수 또는 복수가 포함되어 있어도 되고, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위로 존재하는 경우에 올레핀 단량체 단위와의 합계가 100질량%이다.

[0052] 여기에서 포함되어도 되는 올레핀 단량체란 탄소수 2 이상 20 이하인 α -올레핀 및 탄소수 5 이상 20 이하인 환형 올레핀으로부터 선택되는 일종 이상이며, 실질적으로 산소나 질소, 할로젠을 포함하지 않고, 탄소와 수소로 구성되는 화합물이다. 탄소수 2 이상 20 이하인 α -올레핀으로서, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데칸, 1-도데칸, 4-메틸-1-펜텐, 3, 5, 5-트리메틸-1-헥센 등을 예시할 수 있다. 탄소수 5 이상 20 이하인 환형 올레핀으로서, 노르보르넨, 시클로펜텐 등을 예시할 수 있다. 올레핀으로서 바람직하게 사용할 수 있는 것은 에틸렌과 에틸렌 이외의 α -올레핀이나 환형 올레핀과의 조합이든가 또는 에틸렌 단독이다.

[0053] 방향족 비닐 화합물 단량체는 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 예를 들면 스티렌, 파라메틸스티렌, 에틸스티렌(에틸비닐벤젠), 파라이소부틸스티렌, 각종 비닐나프탈렌, 각종 비닐안트라센 등을 예시할 수 있다.

[0054] 방향족 폴리엔 단량체로서는 그 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔이며, 바람직하게는 그 분자 내에 비닐기를 복수 가진 탄소수 5 이상 20 이하의 폴리엔이며, 더욱 바람직하게는 오르토, 메타, 파라의 각종 디비닐 벤젠 또는 이들의 혼합물, 디비닐나프탈렌, 디비닐안트라센, p-2-프로페닐스티렌, p-3-부테닐스티렌 등의 방향족 비닐 구조를 가지고, 실질적으로 산소나 질소, 할로젠을 포함하지 않고 탄소와 수소로 구성되는 화합물이다. 또한, 일본 특개 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 메타디비닐벤젠 및 파라디비닐벤젠의 혼합물이 이용된다. 본 명세서에서는 이들 디비닐벤젠을 디비닐벤젠류라고 적는다. 방향족 폴리엔으로서 디비닐벤젠류를 이용한 경우, 경화 처리를 실시할 때에 경화 효율이 높고, 경화가 용이하기 때문에 바람직하다.

[0055] 이상의 올레핀, 방향족 비닐 화합물, 방향족 폴리엔의 각 단량체로서는 기타 극성기, 예를 들면 산소 원자, 질소 원자 등을 포함한 올레핀, 산소 원자나 질소 원자 등을 포함한 방향족 비닐 화합물, 또는 산소 원자나 질소

원자 등을 포함한 방향족 폴리엔을 포함하고 있어도 되지만, 이들 극성기를 포함한 단량체의 총질량은 본 수지 조성물의 총질량의 10질량% 이하가 바람직하고, 3질량% 이하가 보다 바람직하고, 극성기를 포함한 단량체를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 10질량% 이하로 함으로써 본 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화체의 유전특성(저유전율/저유전 손실)을 향상시킬 수 있다.

- [0056] 본 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 바람직하게는 하기 (5)의 조건을 더 충족해도 된다.
- [0057] (5) 올레핀 단량체 단위의 함량이 1질량% 이상이며, 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.
- [0058] 공중합체의 수평균 분자량(Mn)은 500 이상 10만 미만이다. 본 발명에서 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이라는 것은 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피; 겔 침투 크로마토그래피)법에 의해 얻어지는 표준 폴리스티렌 환산의 분자량이 그 범위에 들어가는 값이라는 것이다.
- [0059] 해당 공중합체의 수평균 분자량은 바람직하게는 1000 이상 80000 이하이면 되고, 더 바람직하게는 1000 이상 50000 이하, 보다 바람직하게는 1000 이상 40000 이하여도 된다.
- [0060] 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와, 방향족 폴리엔 단량체 단위와, 필요에 따라 존재하는 올레핀 단량체 단위의 합계를 100질량%로 했을 때에 본 공중합체에 포함되는 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량은 70질량%를 초과하고, 바람직하게는 71질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상이다. 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량%를 초과함으로써 최종적으로 얻어지는 본 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 단독 경화체의 25℃에서의 인장 탄성률을 1000MPa 이상으로 하는 것이 가능하며, 본 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 주체로 하는 조성물의 경화체의 25℃에서의 인장 탄성률을 100MPa 이상으로 하기가 용이해진다. 나아가 본 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 메틸에틸케톤(MEK) 등의 용체에 대한 용해성이 높아져, 예를 들면 메틸에틸케톤을 용매로 하는 바니시를 제조하기가 용이해진다.
- [0061] 또한, 본 공중합체에 포함되는 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량은 상기 기준에 대해 98질량% 이하, 95질량% 이하, 92질량% 이하, 혹은 90질량% 이하여도 된다. 방향족 비닐 화합물 단량체 단위가 98질량% 이하이면 경화체의 경도를 적절한 정도로 조정하기 쉬워진다.
- [0062] 본 공중합체에서 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량, 바람직하게 비닐기의 함유량은 수평균 분자량당 2개 이상 30개 미만이며, 바람직하게는 3개 이상 30개 미만이다. 해당 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 2개 미만에서는 가교 효율이 낮아 충분한 가교 밀도의 경화체를 얻기가 어려워진다. 공중합체 내의 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 측정에 의해 얻어지는 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 함유량을 비교함으로써 얻을 수 있다. 예로서 ¹H-NMR 측정에 의해 얻어지는 각 피크 면적의 강도 비교에 의해 공중합체 중의 방향족 폴리엔 단위(디비닐벤젠 단위)에 유래하는 비닐기 함유량이 0.88질량%이며, GPC 측정에 의한 표준 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(Mn)이 38300인 경우, 수평균 분자량 중의 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기의 분자량은 이들의 곱인 336이 되고, 이것을 비닐기의 식량(式量) 27로 나눔으로써 12.5가 된다. 즉, 본 공중합체 내의 수평균 분자량당 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 함유량은 12.5개라고 구해진다. 공중합체의 ¹H-NMR 측정으로 얻어지는 피크의 귀속은 문헌에 의해 공지이다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 얻어지는 피크 면적의 비교로부터 공중합체의 조성을 구하는 방법도 공지인 것이다. 나아가 본 ¹H-NMR 측정에 의한 방법으로 공지의 정량 모드에서 측정된 ¹³C-NMR 스펙트럼의 피크 면적이나 그 비율의 데이터를 추가하여 조성의 정밀도를 향상시키는 것도 가능하다. 나아가 공지의 정량 모드에서 측정된 ¹³C-NMR 스펙트럼의 피크 면적이나 그 비율의 데이터로부터 조성을 구할 수도 있다. 또한 본 명세서에서는 공중합체 중의 디비닐벤젠 단위의 함량을 디비닐벤젠 단위에 유래하는 비닐기의 피크 강도(¹H-NMR 측정에 의한)로부터 구한다. 즉 디비닐벤젠 단위에 유래하는 비닐기 함유량으로부터 해당 비닐기 1개는 공중합체 내의 디비닐벤젠 유닛 1개에 유래하는 비닐기로서 디비닐벤젠 단위의 함량을 구한다.
- [0063] 본 공중합체에서 바람직한 올레핀 단량체 단위의 함량은 0질량% 이상 혹은 1질량% 이상이면 되고, 보다 바람직하게는 0질량% 이상 30질량% 미만 혹은 1질량% 이상 30질량% 미만, 더욱 바람직하게는 1질량% 이상 20질량% 이하여도 된다. 상기 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계는 100질량%이다. 올레핀 단량체 단위의 함량이 1질량% 이상이면 최종적으로 얻어지는 경화체의 인성(신장도)이

나 내충격성이 향상되어 경화 도중의 균열이나 경화체의 히트 사이클 시험 중의 균열이 발생하기 어려워진다. 특히 경화체의 인성(신장도)이나 내충격성의 한층 더 한 향상의 관점에서는 올레핀 단량체 단위의 함량은 5질량%보다 많고 30질량% 미만인 것이 바람직하다. 별도의 실시 형태에서는 본 공중합체가 올레핀 단량체 단위를 포함하지 않아도 된다.

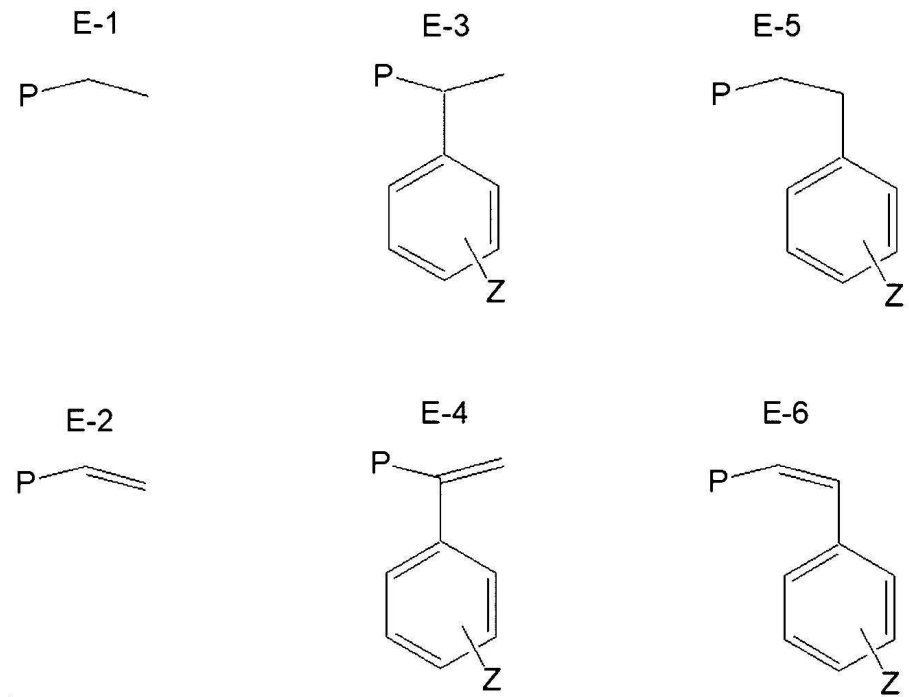
[0064] <방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 제조 방법>

[0065] 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 방향족 비닐 화합물, 방향족 폴리엔, 필요에 따라 이용하는 올레핀의 각 단량체를 배위 중합에 의해 공중합함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면 일본 특개 2009-161743호 공보, 일본 특개 2010-280771호 공보, 국제 공개 제00/037517호에 기재되어 있는 친이 금속 화합물과 조촉매로 구성되는 싱글 사이트 배위 중합 촉매를 이용하면 효율적으로 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0066] 친이 금속 화합물과 조촉매의 조합으로 이루어진 배위 중합 촉매를 이용하여 얻어지는 본 공중합체의 화학 구조는 특성의 구조가 포함되어 있지 않다는 특징이 있다. 즉, 종래 기술에 관한 양이온 중합법에 따라 얻어지는 공중합체는, 예를 들면 상기에서 국제 공개 제2018/181842호에 기재되어 있는 것과 같은 지환(脂環)을 포함한 폴리머 말단 구조를 가지고 있지만, 본 발명의 실시 형태에 관한 공중합체는 그러한 구조를 가지고 있지 않다는 현저한 차이가 있다. 이 차이에 의해 본 발명에서는 분자 설계가 용이하다는 효과를 얻을 수 있다.

[0067] 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체에 포함되는 폴리머 말단 구조는 ¹H-NMR, ¹³C-NMR을 이용한 공지의 방법에 의해 정성적 또는 정량적으로 밝힐 수 있다. 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체에서 일반적인 방향족 비닐 화합물로서 스티렌, 방향족 폴리엔으로서 디비닐벤젠으로 이루어진 스티렌-디비닐벤젠 공중합체에 포함되는 폴리머 말단 구조는 이하의 E-1 ~ E-6으로 표시되는 구조 중 1종, 또는 그들의 임의의 조합이다. 또한 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체에서 일반적인 방향족 비닐 화합물로서 스티렌, 방향족 폴리엔으로서 디비닐벤젠, 기타 성분으로서의 올레핀으로서 에틸렌으로 이루어진 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체에 포함되는 폴리머 말단 구조는 이하의 화학식 E-1 ~ E-6으로 표시되는 구조 중 1종, 또는 그들의 임의의 조합이다.

화학식 1



[0068]

[0069] 상기 식 중 P는 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 폴리머 구조잔기를 나타내고, Z는 수소 또는 비닐기 혹은 비닐렌기를 나타낸다.

- [0070] 폴리머 말단 구조의 약 반수를 차지하는 중합 개시 말단은 일반적으로 상기 E-1 및 E-3이 많고, 실질적으로 대부분이 E-1 및 E-3이다. 또한 E-5가 더 포함되는 경우도 있다. 이들 구조는 포화 구조를 가진 말단이며, 따라서 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 본질적으로 내열성 등의 내구성이 높은 특징점을 가지고 있다. 중합 개시 말단의 구조는 금속-수소 결합에 대해 최초의 모노머 삽입이 일어나거나, 금속-알킬기 구조에 대해 최초의 모노머 삽입이 일어나거나, 최초의 모노머 삽입이 에틸렌, 스티렌, 디비닐벤젠 중 어느 하나에 의해 일어나거나 최초의 모노머가 스티렌, 디비닐벤젠인 경우, 2,1 삽입이나 1,2 삽입 등의 요인에 의해 이들 구조의 비율은 변화된다.
- [0071] 폴리머 말단 구조의 폴리머 성장체의 연쇄 이동 말단(중합 종료 말단)의 구조는 일반적으로 E-2, E-6이 많고, 나머지 E-5, E-4, E-1, E-3도 포함된다. 연쇄 이동 말단의 구조는 연쇄 이동이 베타위(位)의 수소 빼내기로 일어나는지, 다른 배위 모노머로의 연쇄 이동으로 일어나는지, 조축매 성분인 알킬 알루미늄으로의 연쇄 이동으로 일어나는지, 수소 등의 연쇄 이동체로의 연쇄 이동으로 일어나는지에 따라 그 비율은 변화된다. 즉, 본 발명에 관한, 올레핀을 포함해도 되는 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 폴리머 말단 구조는 포화형인 E-1, E-3, E-5가 많고, 불포화형인 E-4, E-6의 비율은 적다. 에틸렌 이외의 올레핀, 스티렌 이외의 방향족 비닐 화합물, 디비닐벤젠 이외의 방향족 폴리엔을 사용한 경우에도 상기 E-1 ~ E-6의 말단 구조 각각의 에틸렌, 스티렌, 디비닐벤젠의 각 유닛을 그 이외의 모노머로 치환한 구조가 된다.
- [0072] 본 발명의, 올레핀을 포함하고 있어도 되는 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 폴리머 말단 구조는 어느 것이든 상기 E-1 ~ E-6의 구조 중 1종 이상으로 이루어지고, 다른 구조는 실질적으로 포함되지 않는다. 본 발명에 관한 올레핀을 포함하고 있어도 되는 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 특정 배위 중합에 의해 얻을 수 있기 때문에 폴리머쇄 분기도가 비교적 적은 직쇄성이 높은 공중합체로서, 폴리머 말단 구조가 포함되는 비율 자체도 비교적 적고, 상기 이유에 의해 불포화형 말단 구조가 포함되는 비율은 더욱 적다.
- [0073] 한편, 양이온 중합으로 얻어지는 폴리머의 예로서, 종래 기술에 관한 국제 공개 제2018/181842호에 기재되어 있는, 폴리머 성장 말단의 탄소 양이온의 방향족계 모노머의 방향족환으로의 구전자(求電子) 치환 반응 등의 연쇄 이동에 의해 형성되는, 지환을 포함한 말단 구조는 본 발명에 관한 공중합체에는 포함되어 있지 않다. 한편, 국제 공개 제2018/181842호에 기재된 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체에는 그 수상의 다분기(多分岐) 구조 때문에 폴리머 1분자당 말단 구조가 매우 많이 포함되고, 기재되어 있는 그 말단 구조는 양이온 중합으로 인한 다양한 구조의 비닐기나 비닐렌기의 불포화 구조가 대부분이어서 내열 안정성에 과제가 있으며, 특히 비교적 많이 포함되는 비닐렌기는 경화 반응 후에도 경화체 중에 많이 잔존하기 때문에 경화 후의 내열 안정성을 악화시킨다는 과제를 가지고 있다. 경화체 중에 비닐렌기 등의 불포화기가 많이 존재하면 공기 중의 산소와 결합이나 반응을 일으켜 결과적으로 경화체의 유전율이나 유전 정점의 값을 증가시키기 때문에 바람직하지 않다.
- [0074] 본 공중합체에서, 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체(올레핀을 포함할 수 있음)로서는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-프로필렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-헥센-스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 에틸렌-1-옥텐-스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 예시할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 조성물은 상기 본 공중합체 외에 또한 (a) 경화제, (b) 탄화수소계 엘라스토머, 폴리페닐렌 에테르계 수지, 방향족 폴리엔계 수지로부터 선택되는 단수 또는 복수의 수지, (c) 단량체, (d) 하기 (i) ~ (iv)의 조건을 모두 충족하는 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체에서 선택되는 단수 또는 복수를 포함할 수 있다.
- [0076] (i) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다.
- [0077] (ii) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량% 이하이다.
- [0078] (iii) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5 이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이다.
- [0079] (iv) 올레핀이 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀으로부터 선택되는 단수 또는 복수이며, 올레핀 단량체 단위의 함량이 30질량% 이상이며, 상기 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.
- [0080] 상기 임의 부가 성분으로서의 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 그 방향족 비닐 화

합물 단량체 단위의 함량에 대한 조건을 제외하고 본 공중합체와 동일한 특징을 가지고 있어도 된다.

[0081] <경화제>

[0082] 본 발명의 조성물에 이용할 수 있는 경화제로서는 종래의 방향족 폴리엔, 방향족 비닐 화합물의 중합, 또는 경화에 사용할 수 있는 공지의 경화제를 이용하는 것이 가능하다. 이러한 경화제에는 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 니치유(日油)사 홈페이지, 예를 들면

[0083] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01>

[0084] 로부터 다운로드 가능하다. 또한 유기 과산화물은 후지 필름 와코순약사나 도쿄화학 공업사의 카탈로그 등에도 기재되어 있다. 본 발명에 이용되는 경화제는 이들 회사로부터 입수할 수 있다. 또한 공지의 광, 자외선, 방사선을 이용하는 광중합 개시제를 경화제로서 이용할 수도 있다. 광중합 개시제로서는 광라디칼 중합 개시제, 광양이온 중합 개시제, 또는 광 음이온 중합 개시제를 들 수 있다. 이러한 광중합 개시제는 예를 들면 도쿄화학 공업사로부터 입수할 수 있다. 또한 방사선 혹은 전자선 그 자체에 의한 경화도 가능하다. 또한, 경화제를 포함하지 않고, 포함되는 원료의 열중합에 의한 가교, 경화를 행하는 것도 가능하다.

[0085] 경화제의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 수지 조성물 100질량부에 대해 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 실시한다. 이 경우의 조건은 경화제에 맞춰 임의로 할 수 있는데, 일반적으로는 50℃ 내지 200℃ 정도의 온도 범위가 적당하다.

[0086] 본 발명의 실시 형태에 관한 조성물 또는 바니시는 (b)성분 「탄화수소계 엘라스토머, 폴리페닐렌 에테르계 수지, 방향족 폴리엔계 수지에서 선택되는 단수 또는 복수의 수지」 및 (d)성분 「별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체」의 합계를, 바람직하게는 공중합체 100질량부에 대해 1 ~ 200질량부의 범위에서 포함할 수 있다. 이들 (b)성분 또는 (d)성분의 첨가에 의해 본 바니시로부터 얻어지는 경화체의, 각종 사용 목적에 필요한 역학 물성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0087] <탄화수소계 엘라스토머>

[0088] 본 발명의 실시 형태에 관한 조성물이 포함할 수 있는 탄화수소계 엘라스토머의 사용량은 본 공중합체 100질량부(즉, 임의 부가 성분인 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 제외하고 생각함)에 대해 1 ~ 200질량부가 바람직하고, 1 ~ 100질량부가 보다 바람직하고, 1 ~ 50질량부가 가장 바람직하다. 본 발명의 조성물에 적절하게 이용할 수 있는 탄화수소계 엘라스토머는 수평균 분자량이 100 이상 100000 이하인 것이 바람직하고, 500 이상 100000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000 이상 4500 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 조성물에 적절하게 이용할 수 있는 탄화수소계 엘라스토머로서는 바람직하게는 에틸렌계나 프로필렌계의 엘라스토머, 공액 디엔계 중합체나 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계의 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체, 및 이들 수소화물(수소 첨가물)에서 선택되는 단수 또는 복수의 엘라스토머이다. 에틸렌계 엘라스토머로서는 에틸렌-옥텐 공중합체나 에틸렌-1-헥센 공중합체 등의 에틸렌- α -올레핀 공중합체, EPR, EPDM을 들 수 있으며, 프로필렌계 엘라스토머로서는 혼성배열형(atactic) 폴리프로피렌, 저입체 규칙성의 폴리프로필렌, 프로필렌-1-부텐 공중합체 등의 프로필렌- α -올레핀 공중합체를 들 수 있다. 이들 탄화수소계 엘라스토머에는 무수 말레산 그 외의 화합물로 관능기를 도입하는 등의 변성이 되어 있어도 된다.

[0089] 공액 디엔계 중합체로서는 폴리부타디엔이나 1,2-폴리부타디엔을 들 수 있다. 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계의 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체, 및 이들 수소화물(수소 첨가물)로서는, SBS, SIS, SEBS, SEPS, SEEPS, SEEBS 등을 예시할 수 있다. 적절히 이용할 수 있는 1,2-폴리부타디엔은 예를 들면, 닛폰소다사로부터 액상 폴리부타디엔 : 제품명 B-1000, 2000, 3000의 제품명으로 입수할 수 있다. 또한, 바람직하게 이용할 수 있는 1,2-폴리부타디엔 구조를 포함한 공중합체로서는 TOTAL CRAY VALLEY사의 「Ricon100」을 예시할 수 있다. 이들 공액 디엔계 중합체나 그 수소화물에는 무수 말레산이나 다른 화합물로 관능기를 도입하는 등의 변성이 되어 있어도 된다. 공액 디엔계 중합체 중에서는 주쇄 중에 비닐렌기를 포함하지 않는, 또는 비닐렌기가 보다 적은 중합체가 바람직하다. 이것은 주쇄 중의 비닐렌기는 경화 후에도 경화제 중에 잔류하기 쉽고, 비닐렌기는 공기 중의 산소와 반응하여 산소를 포함한 극성기를 생성하여 유전율이나 유전손실의 값이 상승하기 쉬운데 반해, 비닐기는 경화체의 고온 내구성 시험(예를 들면 공기 중 125℃) 후에 유전율이나 유전 정점의 값을 낮게 유지하기 쉬

은 경향이 있기 때문이다. 본 관점에서 공액 디엔계 중합체로서는 1,4-폴리부타디엔계의 공중합체는 적합하지 않고, 바람직하게는 1,2-폴리부타디엔 구조를 포함한 1,2-폴리부타디엔계의 중합체 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 나아가 본 관점에서 바람직하게는 비닐렌기가 수소 첨가되고 그 함량이 크게 감소되어 있는 각종 수소 첨가 중합체를 사용할 수 있다. 공액 디엔계 집합체의 수소 첨가 중합체로서는, 수소화 SBR, SEBS, SEPS, SEEPS, SEEBS를 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸 치환 스티렌을 가진 공액 디엔계 중합체의 수소 첨가 중합체 여도 된다. 이들 탄화수소계 엘라스토머에서 선택되는 단수 또는 복수의 수지가 특히 실온(25℃)에서 액상(대체로 300000mPa·s 이하)인 경우, 본 발명의 조성물의 미경화 상태에서의 취급성이나 성형 가공성(열가소성 수지로서의 취급성)의 관점에서 그 사용량은 공중합체 100질량부에 대해 바람직하게는 150질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 ~ 30질량부, 가장 바람직하게는 1 ~ 20질량부의 범위이다.

[0090] <폴리페닐렌에테르>

[0091] 폴리페닐렌에테르(「폴리페닐렌에테르계 수지」라고도 칭함)로서는 시판되는 공지의 폴리페닐렌에테르를 이용할 수 있다. 폴리페닐렌에테르의 수평균 분자량은 임의이며, 조성물의 성형 가공성을 고려하면 수평균 분자량은 바람직하게는 1만 이하, 가장 바람직하게는 5000 이하이다. 수평균 분자량은 바람직하게는 500 이상이다.

[0092] 또한, 본 발명의 조성물의 경화를 목적으로 한 첨가인 경우 분자 말단이 관능기로 변성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 조성물의 경화를 목적으로 한 첨가인 경우 1분자 내에 복수의 관능기를 가지고 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 변성 폴리페닐렌에테르로 하는 것이 바람직하다. 관능기로서는 라디칼 중합성의 관능기, 에폭시기 등의 관능기를 들 수 있으며, 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 바람직하고, 방향족 비닐기가 가장 바람직하다. 즉, 본 발명의 조성물에서는 분자쇄의 양 말단이 라디칼 중합성의 관능기로 변성되어 있는 2관능성 폴리페닐렌에테르가 특히 바람직하다. 이러한 바람직한 폴리페닐렌에테르로서는 SABIC사의 Noryl(상표) SA9000(양 말단에 메타크릴로일기를 가진 변성 폴리페닐렌에테르, 수평균 분자량 2200)이나 미쓰비시가스화학사제 2관능 폴리페닐렌에테르 올리고머(OPE-2St, 양 말단에 비닐벤질기를 가진 변성 폴리페닐렌에테르, 수평균 분자량 1200) 등을 들 수 있다. 또한, 아사히화학사의 알틸화 PPE나 JSR사의 방향족 폴리에테르(ELPAC HC-F시리즈) 등도 이용할 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는 미쓰비시가스화학사제 2관능 폴리페닐렌에테르 올리고머(OPE-2St)를 이용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 이용하는 폴리페닐렌에테르의 사용량은 공중합체 100질량부에 대해 1 ~ 200질량부가 바람직하고, 1 ~ 100질량부가 보다 바람직하다.

[0093] <방향족 폴리엔계 수지>

[0094] 방향족 폴리엔계 수지란 니테즈케미컬&머티리얼사제, 디비닐벤젠계 반응성 다분기 공중합체(PDV)를 포함한다. 이러한 PDV는 예를 들면 문헌 「다관능 방향족 비닐 공중합체의 합성과 그것을 이용한 신규 IPN형 저유전 손실 재료의 개발」(가와베 마사노, 일렉트로닉스 실장학회지 p125, Vol.12 No.2(2009))에 기재되어 있다. 본 발명의 조성물에 이용하는 방향족 폴리엔계 수지의 사용량은 공중합체 100질량부에 대해 1 ~ 200질량부가 바람직하고, 1 ~ 100질량부가 보다 바람직하고, 1 ~ 50질량부가 가장 바람직하다. 방향족 폴리엔계 수지의 이들 범위 내의 양의 사용은 다른 부재와의 접촉성의 저하나 인성의 저하를 막기 때문에 바람직하다.

[0095] <단량체>

[0096] 본 발명의 조성물이 포함해도 되는 단량체는 바람직하게는 공중합체 100질량부에 대해 100질량부 이하이다. 또한 본 수지 조성물은 실질적으로 단량체를 포함하지 않아도 된다. 단량체란 라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합 중 어느 하나로 중합 가능한 단량체로서, 바람직하게는 라디칼 중합 가능한 단량체이다. 그 분자량은 5000 이하가 바람직하고, 5000 미만이 바람직하고, 1000 이하가 보다 바람직하고, 1000 미만이 보다 바람직하고, 500 이하가 더욱 바람직하고, 500 미만이 한층 더 바람직하고, 상기 「방향족 비닐 화합물」이나 「방향족 폴리엔」을 포함하고, 또 「방향족 비닐렌 화합물」도 적절히 포함해도 된다. 방향족 비닐렌 화합물은 탄소수 9 ~ 30의 단수의 방향족환 또는 복수의 축합된 방향족환과 비닐렌기를 모두 가진 화합물이다. 이러한 방향족 비닐렌 화합물의 예로서는 인텐류, 베타 치환 스티렌류, 아세나프틸렌류를 들 수 있다. 상기 인텐류로서는 인텐, 각종 알킬 치환 인텐이나 페닐 치환 인텐류를 들 수 있다. 베타 치환 스티렌류로서는 β-메틸스티렌 등의 β-알킬 치환 스티렌, 또는 페닐 치환 스티렌을 들 수 있다. 아세나프틸렌류로서는 아세나프틸렌, 각종 알킬 치환 아세나프틸렌, 각종 페닐 치환 아세나프틸렌류를 들 수 있다. 상기 방향족 비닐렌류는 상기 예시의 화합물을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 상기 방향족 비닐렌류는 상압(常壓)에서 175℃ 이상의 비점을 갖는 것이 바람직하다. 공업적인 입수성이나 라디칼 중합성의 관점에서는 아세나프틸렌이 가장 바람직하다.

단량체로서 바람직하게는 「방향족 비닐 화합물」, 「방향족 폴리엔」 또는 「방향족 비닐렌」으로부터 선택할 수 있다. 바람직하게는 상기 「방향족 비닐 화합물」이나 「방향족 폴리엔」이다. 더욱 바람직하게는 단량체는 하기 「극성 단량체」여도 된다.

[0097] <극성 단량체>

[0098] 본 발명의 조성물이 포함하고 있어도 되는 극성 단량체는 바람직하게는 공중합체 100질량부에 대해 100질량부 이하이다. 또한 본 수지 조성물은 실질적으로 극성 단량체를 포함하지 않아도 된다. 극성 단량체란 분자 내에 산소, 질소, 인, 유황에서 선택되는 단수 또는 복수의 원자를 가진 단량체이며, 바람직하게 이용할 수 있는 극성 단량체는 분자량 5000 미만인 바람직하고, 1000 미만인 보다 바람직하고, 500 미만인 더욱 바람직하다. 본 발명의 수지 조성물에 바람직하게 이용할 수 있는 극성 단량체는 라디칼 중합 개시체에 의해 중합시킬 수 있는 극성 단량체가 바람직하다. 극성 단량체로서는 각종 말레이미드류, 비스말레이미드류, 무수 말레산, 트리알릴이소시아누레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 트리(메타)아크릴이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 본 발명에 사용 가능한 말레이미드류, 비스말레이미드류는 예를 들면 국제 공개 제2016/114287호나 일본 특개 2008-291227호 공보에 기재되어 있으며, 예를 들면 다이와화학공업사, 닛폰화약사, Designer molecules inc사로부터 구입할 수 있다. 또한 신에츠화학사제 비스말레이미드계 수지 「SLK」도 이용할 수 있다. 이들 말레이미드기 함유 화합물은 유기용제에 대한 용해성, 고주파 특성, 도체와의 고접착성, 프리프레그의 성형성 등의 관점에서 비스말레이미드류가 바람직하다. 이들 말레이미드기 함유 화합물은 유기용제에 대한 용해성, 고주파 특성, 도체와의 고접착성, 프리프레그의 성형성 등의 관점에서 폴리아미노비스말레이미드 화합물로서 이용해도 된다. 폴리아미노비스말레이미드 화합물은 예를 들면, 말단에 2개의 말레이미드기를 가진 화합물과 분자 중에 2개의 일급 아미노기를 가진 방향족 디아민 화합물을 마이클 부가 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 소량의 첨가로 높은 가교 효율을 얻으려고 하는 경우, 2관능기 이상의 다관능기를 가진 극성 단량체의 사용이 바람직하고, 비스말레이미드류, 트리알릴이소시아누레이트(TAIC), 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트를 예시할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물에 이용하는 극성 단량체의 양은 공중합체 100질량부에 대해 0.1 ~ 20질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 10질량부가 보다 바람직하다. 이 범위의 양의 사용에 의해 얻어지는 경화체의 유전율이나 유전 정접이 지나치게 높아지지 않는다는 효과를 얻을 수 있으며, 예를 들면 유전율은 4.0 이하, 바람직하게는 3.0 이하로, 유전 정접은 0.005 이하, 바람직하게는 0.002 이하로 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0099] <별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체>

[0100] 본 발명의 조성물은, (d) 하기 (i) ~ (iv)의 조건을 모두 충족하는, 상기 본 공중합체와는 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체로부터 선택되는 단수 또는 복수를 포함할 수 있다.

[0101] (i) 공중합체의 수평균 분자량이 500 이상 10만 미만이다.

[0102] (ii) 방향족 비닐 화합물 단량체가 탄소수 8 이상 20 이하인 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함량이 70질량% 이하이다.

[0103] (iii) 방향족 폴리엔이 분자 내에 비닐기 및/또는 비닐렌기를 복수 가진 탄소수 5 이상 20 이하인 폴리엔으로부터 선택되는 1종 이상이며, 또한 방향족 폴리엔 단위에 유래하는 비닐기 및/또는 비닐렌기의 함유량이 수평균 분자량당 1.5개 이상 20개 미만이다.

[0104] (iv) 올레핀이 탄소수 2 이상 20 이하인 올레핀에서 선택되는 단수 또는 복수이며, 올레핀 단량체 단위의 함량이 30질량% 이상이며, 상기 올레핀 단량체 단위와 방향족 비닐 화합물 단량체 단위와 방향족 폴리엔 단량체 단위의 합계가 100질량%이다.

[0105] 이러한 별도의 특정 조건을 모두 충족하는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 예를 들면 국제 공개 제2021/112087호, 국제 공개 제2021/112088호, 및 국제 공개 제2022/014599호에 기재되어 있다. 이러한 별도의 특정 조건을 모두 충족하는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 연질이면서 저유전율, 저유전 정접을 나타내기 때문에 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 조합하여 조성물로 함으로써 폭넓은 물성을 커버하는 저유전율, 저유전 정접의 경화체를 부여할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0106] 예를 들면 구체적으로는 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 100질량부에 대해 상기 별도의 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 바람직하게는 1 ~ 200질량부, 특히 바람직하게는 50 ~ 200질량부의 범위에서 포함한 조성물은 미경화 상태에서 택(tack)성(자기 점착성)이 적다는 효과를 더욱 나타낼 수 있다. 본 명세서에서 미경화란 반(半)경화의 개념을 포함한다. 본 명세서에서 미경화의 조성물이란 그 자체

가 열가소성(즉 경화를 일으키지 않는 성형 조건에서 시트화 등의 성형 가공이 가능한 성질)을 나타내는 상태이며, 성형 가공 후의 적절한 경화 조건(가열, 가압 등)을 실시함으로써 경화가 가능한 상태를 나타낸다. 따라서, 특히 미경화 상태에서 보관, 수송할 필요가 있는 층간 절연재 시트나 본딩 시트로서 유용하다. 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 유리 전이 온도는 공지의 측정 방법에 의해 30℃ ~ 100℃의 범위에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 상술한 다른 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 동일한 측정 방법에 의해 -100 ~ 30℃의 범위에 유리 전이 온도가 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 상술한 조성물에서는 미경화 상태에서 30℃ ~ 100℃의 범위 및 -100 ~ 30℃의 범위에 함께 복수의 유리 전이 온도를 갖게 된다. 여기서 공지의 측정 방법으로는 시차주사 열량 측정법(DSC)이나 동적 점탄성 측정법(DMA) 등을 들 수 있다.

[0107] 나아가 본 발명의 조성물은 이하의 (e) ~ (g)로부터 선택되는 단수 또는 복수를 포함해도 된다.

[0108] (e) 충전제

[0109] (f) 난연제

[0110] (g) 표면 변성제

[0111] <충전제>

[0112] 필요에 따라 공지의 무기 혹은 유기 충전제를 첨가할 수 있다. 이들 충전제는 열팽창을 컨트롤, 열전도성의 컨트롤, 저가격화를 목적으로 하여 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, 저유전 손실성이 우수한 수지 조성물을 목적으로 하는 경우 무기 충전제로서는 질화붕소(BN) 또는 실리카로 이루어진 1종 이상이 바람직하고, 실리카가 더욱 바람직하다. 실리카로서는 용해 실리카가 바람직하다. 저유전 특성이라는 관점에서는 바람직하게는 공중합체 100질량부에 대해 500질량부 이하, 500질량부 미만, 더욱 바람직하게는 400질량부 이하, 400질량부 미만의 충전제를 이용한다. 나아가서는 저유전 특성(저유전율, 저유전 손실 정점)을 개선, 향상시키기 위해 중공(中空)의 충전제나 공극이 많은 형상의 충전제를 첨가해도 된다.

[0113] 또한, 무기 충전제 대신에 고분자량 폴리에틸렌 또는 초고분자량 폴리에틸렌 등의 유기 충전제를 이용하는 것도 가능하다. 유기 충전제는 스스로 가교되어 있는 것이 내열성 관점에서는 바람직하고, 미립자 혹은 분말 상태에서 배합되는 것이 바람직하다. 이들 유기 충전제는 유전율, 유전 정점의 상승을 억제할 수 있다.

[0114] 한편, 본 발명의 수지 조성물에 1GHz에서의 유전율이 바람직하게는 4 ~ 10000, 보다 바람직하게는 5 ~ 10000의 고유전율 절연체 충전제를 혼합하여 분산함으로써 유전 정점(유전손실)의 증대를 억제하면서 유전율이 바람직하게는 4 ~ 20인 고유전율 절연층을 가진 절연 경화체를 작성할 수 있다. 절연 경화체로 이루어진 필름의 유전율을 높게 함으로써 회로의 소형화, 콘덴서의 고용량화가 가능해져 고주파용 전기 부품의 소형화 등에 기여할 수 있다. 고유전율, 저유전 정점 절연층은 캐패시터, 공진 회로용 인덕터, 필터, 안테나 등의 용도에 적합하다. 본 발명에 이용하는 고유전율 절연체 충전제로서는 무기 충전제, 또는 절연 처리를 실시한 금속 입자를 들 수 있다. 구체적인 예는 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬 등 공지의 고유전율 무기 충전제이며, 다른 예는 예를 들면 일본 특개 2004-087639호 공보에 구체적으로 기재되어 있다.

[0115] <난연제>

[0116] 본 발명의 조성물에는 난연제를 사용할 수 있다. 바람직한 난연제는 저유전율, 저유전 정점을 유지하는 관점에서는 인산 에스테르 또는 이들의 축합체 등 공지의 유기인계나 공지의 브롬계 난연제나 적린(赤燐)이다. 특히 인산 에스테르 중에서도 분자 내에 자일레닐기를 복수 가진 화합물이 난소성과 저유전 정점성의 관점에서 바람직하다.

[0117] 또한 난연제 이외에 난연 조제로서 3산화 안티몬, 4산화 안티몬, 5산화 안티몬, 안티몬산 소다 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, 난연 조제의 합계는 수지 조성물 100질량부에 대해 통상적으로는 1 ~ 100질량부가 바람직하다. 또한, 상기 폴리페닐렌에테르(PPE)계의 저유전율이면서 난연성이 우수한 수지를 난연제 100질량부에 대해 30 ~ 200질량부 사용해도 된다.

[0118] <표면 변성제>

[0119] 본 발명의 조성물은 배선용 구리박과의 접착성 향상을 목적으로 표면 변성제를 포함한다. 특히 구리박의 평활면

과의 접착 강도(박리 강도)를 높이는 것이 목적이다. 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 100질량부에 대해 표면 변성제의 사용량은 0.001 ~ 10질량부의 범위이며, 0.01 ~ 5 질량부의 범위가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 1 질량부의 범위가 가장 바람직하다. 표면 변성제의 사용량이 10질량부 이하이면 조성물로 부터 얻을 수 있는 경화체의 유전율이나 유전 정접이 낮아진다. 본 발명에서는 공지의 표면 변성제를 이용할 수 있다. 이러한 표면 변성제로서는 실란계 표면 변성제(별명 실란 커플링제), 티타네이트계 표면 변성제, 이소시아네이트계 표면 변성제를 들 수 있지만, 바람직하게는 실란계 표면 변성제를 이용한다. 이들 표면 변성제는 단수, 또는 복수를 이용해도 된다. 이러한 실란계 표면 변성제는 신에츠화학공업사나 다우코닝사, 에보닉사로부터 입수할 수 있다.

[0120] 본 발명의 조성물은 (h)용제를 더 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물 중 용제를 포함함으로써 특히 액상인 것을 바니시라고 부른다.

[0121] <용제>

[0122] 본 발명의 조성물에 대해 필요에 따라 적절한 용제(용매)를 첨가해도 된다. 또한 그 사용량은 특별히 한정되지 않는다. 용제는 조성물의 점도, 유동성을 조절하기 위해 이용한다. 특히, 본 발명의 수지 조성물이 바니시형인 경우 용제가 바람직하게 사용된다. 용제로서는 대기압 하에서의 비점이 높으면 즉 휘발성이 낮으면 도포한 막의 두께가 균일해지기 때문에 어느 정도 이상의 비점을 가진 용제가 바람직하다. 바람직한 비점은 대기압 하에서 대략 75℃ 이상, 더욱 바람직하게는 130℃ 이상 300℃ 이하이다. 용제로서는 예를 들면, 시클로헥산, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤(MEK), 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 메시틸렌, 테트라린, 아세톤, 리모넨, 혼합 알칸, 혼합 방향족계 용매 등이 이용된다. 본 발명의 조성물에 이용하는 용제의 사용량은 임의이지만, 공중합체 100질량부에 대해 5 ~ 500질량부가 바람직하고, 10 ~ 300질량부가 보다 바람직하고, 50 ~ 150질량부가 가장 바람직하다.

[0123] 본 발명의 조성물의 구성 성분으로서 톨루엔이나 그 외의 방향족계 용매에 용해성이 낮은 원료, 예를 들면 특정 비스말레이미드를 이용하는 경우 용매로서 메틸에틸케톤(MEK)을 이용할 수 있다. 그 경우 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체는 메틸에틸케톤에 대한 용해성이 높기 때문에 바람직하다.

[0124] 본 발명의 조성물이나 바니시는 본 발명의 효과, 목적을 저해하지 않는 범위에서 통상 수지에 이용되는 첨가제, 예를 들면 산화 방지제, 내후제(耐候劑), 광안정제, 활제, 상용화제, 대전 방지제 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물이나 바니시는 상기 각종 첨가물을 혼합·용해 또는 용융하여 얻을 수 있는데, 혼합, 용해, 용융의 방법은 임의의 공지의 방법을 채용할 수 있다.

[0125] 본 발명의 조성물은 공지의 혼련법, 예를 들면 2축 혼련기나 각종 롤, 각종 니더 등에 의해 혼합할 수 있다. 조성물이 바니시인 경우에는 바니시에 첨가하여 교반함으로써 혼합시킬 수 있다.

[0126] <바니시>

[0127] 본 발명의 바니시는 이용하는 공중합체의 조성이나 분자량의 조정이나 본 발명의 범위 내에서의 액상 단량체나 용제의 일정량 이상의 첨가, 혹은 액상의 난연제 첨가에 의해 실온, 또는 100℃ 이하의 가온에 의해 끈끈한 액상을 나타내는 것이 가능하고, 예를 들면 실온에서 수십만Pa·s 이하, 바람직하게는 10000Pa·s 이하 혹은 2000Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 1000Pa·s 이하, 가장 바람직하게는 500Pa·s 이하이다. 구체적으로는 적당한 방법으로 다른 소재에 도포, 함침, 충전, 혹은 적하하여 용제를 제거함으로써 성형체로 할 수 있다. 나아가 열이나 광에 의해 경화시켜 목적으로 하는 경화체를 얻을 수 있다. 이러한 성질과 상태는 각종 트랜스퍼 성형(압입 성형)하거나 기관이나 반도체 디바이스 재료 위 또는 사이에 도포하거나 압출 라미네이션, 또는 스펀 코팅으로 시트, 필름으로 성형하고, 그 후에 경화시켜 절연 피막이나 절연층을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 공중합할 때에 얻을 수 있는 중합액(일반적으로는 본 공중합체 외에 톨루엔이나 에틸벤젠, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 중합에 이용되는 용매와 스티렌, 디비닐벤젠 등의 잔류 모노머나 올레핀 모노머 등의 잔류 모노머, 촉매나 조촉매 성분을 포함함)을 그대로 바니시로서 이용할 수 있다. 혹은 본 중합액으로부터 용매나 잔류 모노머의 일부 또는 전부를 감압으로 제거하고, 필요에 따라 상기 용제로 희석해도 또한 바니시를 얻을 수 있다. 즉 본 발명의 바니시는 중합시의 잔류 모노머나 중합에 이용된 용매를 포함해도 된다.

[0128] <성형체>

[0129] 본 발명의 조성물로부터 얻을 수 있는 성형체의 형상은 임의이다. 이들 조성물은 열가소성 수지의 성질과 상태를 나타낼 수 있다. 따라서, 가교를 일으키지 않는 조건하에서 열가소성 수지로서의 공지의 성형 가공 방법, 예를 들면 압출 성형, 사출 성형, 프레스 성형, 인플레이션 성형 등에 의해 실질적으로 미경화 상태에서 시트, 튜

브, 직사각형, 펠릿 등의 형상으로 성형할 수 있다. 어느 실시 형태에서는 성형체에 자기 점착성(탁성)이 적다는 효과를 얻을 수 있다. 그리고 성형체는 그 후에 가교(경화)시킬 수 있다. 예를 들면 조성물이 바니시인 경우, 기재상에 도포한 후에 용제를 가열, 감압, 풍건 등에 의해 제거함으로써 일반적으로 시트나 필름형 성형체가 된다. 이러한 방법으로 미경화된 시트, 필름을 얻을 수 있다. 다공성의 기재나 직포, 부직포에 본 발명의 바니시를 함침시켜 용제를 제거하고 복합체를 얻을 수도 있다. 기재상에 적하하여 용제를 제거함으로써 예를 들면 반구형의 형상으로 할 수도 있다.

[0130] 시트는 시트 형상을 유지할 수 있을 정도로 미경화(반경화)이거나, 또는 완전 경화 후의 것이어도 된다. 조성물의 경화의 정도는 공지의 동적 점탄성 측정법(DMA, Dynamic Mechanical Analysis)에 의해 정량적으로 측정 가능하다.

[0131] <경화>

[0132] 본 발명의 조성물이나 바니시, 이들로부터 얻을 수 있는 성형체의 경화는 포함되는 원료나 경화제의 경화 조건(온도, 시간, 압력)을 참고로 공지의 방법으로 경화를 행할 수 있다. 이용되는 경화제가 과산화물인 경우에는 과산화물마다 개시되어 있는 반감기 온도 등을 참고로 경화 조건을 결정할 수 있다.

[0133] <조성물로부터 얻어진 경화체, 성형체의 경화체>

[0134] 본 발명의 조성물로부터 얻어진 성형체의 경화체는 충분히 경화되어 있으며, ASTM에 준거하여 측정된 겔분은 90 질량% 이상이 바람직하고, 90질량%를 초과하는 것이 보다 바람직하다. 또한 경화체의 10 ~ 50GHz의 측정 범위에서, 특히 바람직하게는 10GHz에서 유전율은 3.0 이하 2.0 이상이 바람직하고, 2.8 이하 2.0 이상이 보다 바람직하고, 2.5 이하 2.0 이상이 가장 바람직하다. 유전 정점은 0.003 이하 0.0005 이상이 바람직하고, 0.002 이하 0.0005 이상이 보다 바람직하다. 또한, 얻어진 경화체의 체적 저항율은 바람직하게는 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이며, 흡수율은 바람직하게는 0.1질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1질량% 미만인 것이 전기 절연 재료로서 바람직하다. 이들 값은 예를 들면, 3GHz 이상의 고주파용 전기 절연 재료로서 특히 바람직한 값이다.

[0135] 본 발명의 공중합체나 조성물로부터 얻을 수 있는 경화체는 특히 고주파 신호의 전기 절연 재료로서 바람직하고, 이들 경화체는 CCL 기판, FCCL 기판, 층간 절연재(본딩 시트) 또는 커버 레이에 바람직하게 이용하는 것이 가능하고, 또한 본 발명은 본 공중합체나 이것을 포함한 조성물로 이루어진 CCL 기판, FCCL 기판, 층간 절연재(본딩 시트) 또는 커버 레이다.

[0136] **실시예**

[0137] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예로 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0138] 합성예, 비교 합성예에서 얻어진 공중합체의 분석은 이하의 수단에 의해 실시하였다.

[0139] 공중합체 중의 에틸렌, 스티렌, 디비닐벤젠 유래의 비닐기 단위의 함유량의 결정은 $^1\text{H-NMR}$ 에서 각각에 귀속되는 피크 면적 강도로 행하였다. 샘플은 중,1,1,2,2-테트라클로로에탄에 용해하고, 측정은 80 ~ 130℃에서 행하였다.

[0140] 분자량은 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)를 이용하여 표준 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량(Mn)을 구했다. 측정은 이하의 조건에서 행하였다.

[0141] 칼럼 : TSK-GEL MultiporeHXL-M $\phi 7.8 \times 300\text{mm}$ (도소사제)를 2개 직렬로 연결하여 이용하였다.

[0142] 칼럼 온도 : 40℃

[0143] 용매 : THF

[0144] 송액 유량 : 1.0ml/min.

[0145] 검출기 : RI 검출기

[0146] <겔분>

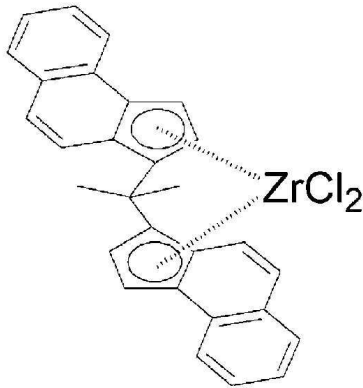
[0147] ASTM D2765-84에 따라 비등 톨루엔 불용분으로서의 겔분을 구했다.

[0148] <흡수율>

- [0149] ASTM D570-98에 준거하여 순수 중에 23℃, 24시간 침지 후의 흡수율을 측정하였다.
- [0150] <유전율 및 유전 손실(유전 정접)>
- [0151] 유전율, 유전 정접은 공동 공진기 섭동법(아질렌트·테크놀로지사제 8722ES형 네트워크애널라이저, 간토전자용 용개발사제 공동 공진기)을 사용하고, 시트로부터 잘라낸 1mm×1.5mm×80mm의 샘플을 이용하여 23℃, 10GHz에서의 값을 측정하였다.
- [0152] <인장 탄성률>
- [0153] JIS K-6251:2017에 준거하여 각 실시예·비교예에 관한 조성물의 경화체를 두께 약 1mm 필름 시트로 성형하여 2호 덤벨 1/2호형 테스트 피스 형상으로 커팅하고, 오리엔테크사제 텐실론 UCT-1T형을 이용하여 25℃, 인장 속도 500mm/min로 측정하여 인장 탄성률을 구했다.
- [0154] <저장 탄성률>
- [0155] 동적 점탄성 측정 장치(TA인스트루먼트사, 구(舊)레오메트릭스사 RSA-G2)를 사용하고, 주파수 1Hz의 조건하에서 실온에서부터 승온시키면서 측정하여 280℃의 저장 탄성률을 측정하였다. 두께 약 0.1~0.3mm의 필름으로부터 측정용 샘플(3mm×40mm)을 잘라내서 측정하여 저장 탄성률을 구했다. 측정에 관한 주요 측정 파라미터는 이하와 같다.
- [0156] 측정 주파수 1Hz
- [0157] 승온 속도 3℃ / 분
- [0158] 샘플 측정 길이 10mm
- [0159] 변형 0.1%
- [0160] <CTE(선팽창율)>
- [0161] CTE는 JPCA 규격 「전자 회로 기관 규격 제3판」 제16항 프린트 배선관용 재료 규격을 참고로 열기계적 분석 장치(TMA: Thermomechanical Analyzer, BRUKER AXS사제, 현(現)네취(NETZSCH) 재팬사제)를 사용하여 폭 3~5mm, 두께 0.5~0.6mm, 척간 15~20mm, 인장 가중 10g, 승온 속도: 10℃ / 분의 조건으로 측정하여 -30℃~150℃ 사이의 평균치를 구했다.
- [0162] <공중합체의 제조>
- [0163] 일본 특개 2009-161743호 공보, 일본 특개 2010-280771호 공보에 기재된 제조 방법을 참고로 촉매로서 Rac-디메틸메틸렌비스(4,5-벤조-1-인덴일)지르코늄디클로라이드(구조는 하기 식(1) 참조), 조촉매로서 모디파이드 메틸알미녹산(도소·파인켄사제, MMAO-3A톨루엔 용액), 용매로서 시클로헥산, 원료로서 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸렌, 필요에 따라 1-헥센을 이용했다. 디비닐벤젠은 니테츠케미컬&머티리얼사제의 상품명 「디비닐벤젠(96%)」(메타체와 파라체의 혼합물로 디비닐벤젠을 96질량% 포함함)을 이용하였다. 용량 10L, 교반기 및 가열 냉각용 자켓이 부착된 중합 캔을 사용하여 중합을 하였다.
- [0164] 합성예 P-1
- [0165] 중합 캔에 톨루엔 870g, 스티렌 4530g, 디비닐벤젠(메타파라 혼합품, 니테츠 케미컬&머티리얼사제 순도 80%) 130g을 집어넣고, 액온 40℃에서 이슬점 -50℃ 이하의 질소를 액중에 버블링시키면서 내부를 충분히 질소로 치환하였다. 나아가 가스를 에틸렌으로 바꾸어 약 0.5Mpa로 가압하고 상압으로 방압(放壓)하는 것을 5회 반복하고, 내부를 에틸렌 가스로 치환하였다. 내부의 액온을 80℃에서 안정시키고, 모디파이드메틸알미녹산(도소·파인켄사제, MMAO-3A톨루엔 용액)을 알루미늄분으로서 50mmol 추가하고, 에틸렌 가스를 도입하여 압력을 게이지로 0.02MPa(게이지로 0.2기압)으로 안정시키고, 촉매 탱크에서 Rac-디메틸메틸렌비스(4,5-벤조-1-인덴일)지르코늄디클로라이드(구조는 하기 식(1) 참조)를 50μmol, 트리아소부틸알루미늄 1mmol을 포함한 톨루엔 용액 30ml를 가함으로써 중합을 개시하였다. 중합 중에는 내온을 80℃로 유지하고, 내압을 0.02Mpa로 유지하도록 에틸렌을 공급하였다. 약 3시간 후, 소정의 에틸렌 소비량에 도달한 후에 에틸렌 가스를 방압하고, 중합액에 소량의 이소프로판올을 투입하여 중합을 정지시켰다. 그 후, 얻어진 중합액에 충분히 대량의 메탄올을 투입하여 공중합체를 회수하였다. 이 공중합체를 풍건하고, 30℃에서 하루 밤낮 더 진공 건조하여 공중합체 P-1을 약 930g 얻었다. 표 1에 공중합체의 조성, 수평균 분자량을 나타낸다.

[0166] 식(1)

화학식 2



[0167]

[0168] 합성예 P-2

[0169] 상기 P-1과 동일하게, 다만 중합 캔 내압을 게이지로 0.00MPa(게이지로 0.0기압), 중합 중의 내부 온도를 100℃로 유지하여 중합을 실시하였다. 공중합체 P-2를 약 600g 얻었다. 표 1에 공중합체의 조성, 수평균 분자량을 나타낸다.

[0170] 합성예 P-3

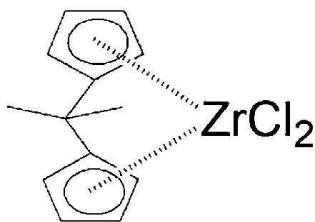
[0171] 일본 특개평 9-309925호 공보, 일본 특개 2009-161743호 공보, 및 일본 특개 2010-280771호 공보에 기재된 제조 방법을 참고로, 촉매로서 Rac-디메틸메틸렌비스(4,5-벤조-1-인덴일) 지르코늄디클로라이드(구조는 상기 식(1) 참조)를 이용하여 동일하게 중합을 행하였다. 표 1에 공중합체 P-3의 조성, 수평균 분자량을 나타낸다.

[0172] 합성예 P-4

[0173] 일본 특개평 9-40709호 공보, 일본 특개평 9-309925호 공보, 일본 특개 2009-161743호 공보, 및 일본 특개 2010-280771호 공보에 기재된 제조 방법을 참고로, 촉매로서 디메틸메틸렌비스 시클로펜타디엔일 지르코늄디클로라이드(구조는 하기 식(2) 참조)을 이용하여 동일하게 중합을 행하였다. 표 1에 공중합체 P-4의 조성, 수평균 분자량을 나타낸다.

[0174] 식(2)

화학식 3



[0175]

[0176] 얻어진 공중합체 P-1 내지 P-4의 메틸에틸케톤에 대한 용해성을 이하와 같이 하여 조사하였다. 25℃에서 전자천칭상에 설치한 교반기를 구비한 용기에 공중합체의 세립(細粒)을 3g 정칭하고, 메틸에틸케톤을 3g 더해 15분

간 교반하고, 용해되지 않으면 그 후 3g 단위로 메틸에틸케톤을 더하면서 동일한 조작을 실시하여 완전히 용해시킬 때까지의 메틸에틸케톤의 질량을 측정하고 용해도를 이용하였다. 25℃에서의 용해도가 메틸에틸케톤 100g으로 환산하여 40g 이상이면 excellent, 20g 이상 40g 미만이면 fair, 20g 미만이면 NG로 표 1에 기재했다.

[0177] 또한, 다른 원료는 이하와 같다.

[0178] 2관능 폴리페닐렌에테르 올리고머(OPE-2St, 양 말단에 비닐 벤질기를 가진 변성 폴리페닐렌에테르, 수평균 분자량 1200)는, 미쓰비시가스화학사제의 톨루엔 용액 제품을 톨루엔으로 더 희석하고 나아가 대량의 메탄올을 더해 메탄올 석출을 실시하고, 풍건 후, 감압 건조시킴으로써 분말형 폴리페닐렌에테르 올리고머를 얻어 이용하였다.

[0179] 1,2-폴리부타디엔(PBd) : 액상 폴리부타디엔, 닛폰소다사제 「B-3000」, 수평균 분자량 3200, 점도 210 Poise(45℃)

[0180] SEBS : 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머, 아사히화학사제 「터프텍(Tuftec) H1041」, 수평균 분자량 58000

[0181] 경화제는 니치유사제 퍼부틸P(α, α'-디(t-부틸페옥시)디이소프로필벤젠)를 이용하였다.

표 1

	에틸렌 함량	1-헥센 함량	스티렌 함량	디비닐벤젠비닐기	수평균분자량	MEK에 대한 용해성
공중합 올리고머 또는 폴리머	질량%	질량%	질량%	(개/수평균분자량)	Mn	
P-1	15	0	81	12.5	38300	excellent
P-2	9	0	86	8.8	21000	excellent
P-3	46	0	52	6.0	33000	NG
P-4	44	0	46	3.8	4800	NG

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3
P - 1	100	-	100	100	100	100	-	-	-
P - 2	-	100	-	-	-	-	-	-	-
P - 3	-	-	-	-	-	100	100	-	100
P - 4	-	-	100	-	-	-	-	100	100
1,2-폴리부타디엔	-	-	-	50	-	-	-	-	-
SEBS	-	-	-	30	-	-	-	-	-
OPE-2St	-	-	-	-	100	-	-	-	-
용매(톨루엔)	200	200	200	200	200	300	200	200	200
경화제 퍼부틸 P	1	1	1	1	1	1	1	1	1
바니시의 상태	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
겔분	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%
인장탄성률 (25℃) /MPa	3580	3700	248	350	2870	210	8	10	10
저장탄성률 (280℃) /MPa	2.1	2.3	2.4	2.7	2.5	2.0	1.3	3.2	3.3
유전율(10GHz)	2.4	2.4	2.3	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3	2.3
유전정접(10GHz)	0.0008	0.0009	0.0010	0.0017	0.0015	0.0009	0.0009	0.0010	0.0009
CTE (-30 ~ 150℃)	75	83	114	190	190	160	미측정	미측정	미측정
흡수율 (질량%)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

※경화제는, 용매와 경화제 이외의 원료의 합계 100질량부에 대해 1질량부 첨가하였다

[0183]

- [0184] 실시예 1
- [0185] 가열, 냉각 자켓, 교반 날개가 부착된 용기를 이용하여 합성예에서 얻어진 P-1(에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체)과 용제(톨루엔)를 약 60℃로 가열하고 교반하여 공중합체를 용해하였다. 나아가 경화제를 경화제, 용제를 제외한 수지 성분 100질량부에 대해 1 질량부 더해 용해하고 교반 혼합하여 바니시 형태의 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물을 유리판 위에 설치한 PET 시트형 테프론(등록상표)제 형틀(프레임부분 길이 7cm, 폭 7cm, 두께 0.2mm, 0.5mm, 또는 1.0mm)에 흘러 넣고, 풍건 후, 진공 건조기 중에서 60℃에서 3시간 이상 더 건조시켜 미경화된 시트를 얻었다. 또한 프레스기로 5MPa의 하중 하에서 테프론 시트와 테프론 형틀을 설치하고 120℃ 30분, 150℃ 30분, 그 후 200℃ 120분 가열 처리하여 테프론 시트와 테프론 형틀을 제외하고 경화 시트를 얻었다.
- [0186] 실시예 2 ~ 6
- [0187] 실시예 1과 동일한 순서로, 표 2의 배합(표 중의 단위는 질량부)으로 경화성 수지 조성물을 조제하고, 동일한 순서로 실시예의 조성물의 미경화 시트 및 경화 시트를 얻었다.
- [0188] 비교예 1 ~ 3
- [0189] 실시예 1과 동일한 순서로 표 2의 배합(표 중의 단위는 질량부)으로 경화성 수지 조성물을 조제하고, 동일한 순서로 비교예의 조성물의 미경화 시트 및 경화 시트를 얻었다.
- [0190] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화 시트의 겔분, 25℃에서의 인장 탄성률, 280℃에서의 저장 탄성률, 유전율, 유전 정접, 선팽창율(CTE), 흡수율을 표 2에 나타낸다.
- [0191] 또한 표 2에는 바니시로서의 상태의 양호(Good), 불량(NG)을 육안으로 확인한 결과도 기재하였다.
- [0192] P-1, P-2 수지 단독의 경화체(실시예 1, 2)와 P-3, P-4 수지 단독의 경화체(비교예 1, 2)를 비교함으로써 본 발명의 공중합체의 경화체는 모두 본 발명의 조건을 충족하는 높은 인장 탄성률(25℃, 즉 실온)을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 또한 경질의 단독 경화체를 부여하는 OPE-2St와 P-1과의 조성물(실시예 5)의 경화체, 연질의 단독 경화체를 부여하는 P-4와 P-1과의 조성물의 경화체(실시예 3)나, 1,2-폴리부타디엔과 SEBS와 P-1의 조성물의 경화체(실시예 4)도 마찬가지로 높은 인장 탄성률을 나타낸다. 본 발명의 조성물의 경화체는 용이하게 실온에서 100MPa 이상의 높은 인장 탄성률을 나타낼 수 있다. 나아가 본 발명의 공중합체, 및 본 발명의 공중합체를 포함한 조성물로 이루어진 경화 시트는 낮은 유전율과 유전 정접을 나타낸다는 것이 확인되었다.
- [0193] 또다른 시험으로서 각 실시예, 비교예에서 얻어진 미경화 시트의 택(tack)성을 손에 의한 감촉으로 평가하였다. 우선 실시예 1, 2, 및 5의 미경화 시트는 경질로 택성(자기 점착성)은 전혀 느껴지지 않았다. 실시예 3, 4, 및 6의 미경화 시트는 다소 택성이 있었지만 자립한 시트로서의 취급이 가능했다. 비교예 1, 2, 및 3의 미경화 시트의 택성은 그 외의 각 실시예(특히 실시예 3 및 6)의 미경화 시트와 비교하여 높았다. 특히 비교예 2, 3의 미경화 시트의 택성은 현저히 높아, 각 비교예의 시트끼리를 밀착시키면 벗기기가 어려웠다. 이 결과로부터 본 발명의 공중합체, 및 본 발명의 공중합체를 포함한 조성물로 이루어진 미경화 시트는 택성을 상대적으로 저감할 수 있는 효과를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.