(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0094666
(43) 공개일자 2025년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/42 (2006.01) *C08F 218/08* (2006.01)
C08F 222/34 (2006.01) *C08L 31/04* (2006.01)
C08L 35/04 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
H01G 4/32 (2006.01) *H01G 7/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/42 (2013.01)
C08F 218/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7012136
(22) 출원일자(국제) 2023년10월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/038030
(87) 국제공개번호 WO 2024/085249
국제공개일자 2024년04월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-169440 2022년10월21일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
(72) 발명자
이이시바 가즈키
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 나이
이나토미 아츠시
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 수지 조성물을 사용한 성형 가공품 및 필름**

(57) 요 약

가열 후에도 착색을 억제할 수 있는 필름 등을 부여할 수 있는 수지 조성물을 제공한다. 또한, 상기 수지 조성물을 사용한 성형 가공품, 필름, 도전 필름, 필름 콘덴서, 분극 재료, 정전 유도형 변환 소자, 및 터치 패널을 제공한다. 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 및 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체 (A), 및 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 함유하는 수지 조성물이고, 상기 수지 조성물 중의 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 함유량이 0.1 ~ 95,000 질량ppm 인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

(52) CPC특허분류
C08F 222/34 (2013.01)
C08L 31/04 (2013.01)
C08L 35/04 (2013.01)
H01B 5/14 (2020.05)
H01G 4/32 (2013.01)
H01G 7/02 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 및 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체 (A), 및 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 함유하는 수지 조성물이고, 상기 수지 조성물 중의 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 함유량이 0.1 ~ 95,000 질량ppm 인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

$CH_2=CR^1R^2$ (I)

(일반식 (I) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 및 할로겐 원자에서 선택되는 1 종 이상이고,

R^2 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 카르복시기, $-COOR^3$ (R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 으로 나타내는 에스테르기, 산 무수물기, $-COR^4$ (R^4 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실기, $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기에서 선택되는 1 종 이상이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이, 비닐에스테르, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 유도체, 이소부틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인, 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 산 해리 정수 (pKa) 가 4.8 이하인, 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 가, 인산기, 카르복시기, 술폰산기 및 아인산기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 갖는 화합물인, 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a2) 가, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a21) 과, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a22) 의 상이한 2 종의 구성 단위로 이루어지는, 수지 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

질소 원자에 대한 황 원자의 조성비 [S/N] 가 3.5×10^{-8} ~ 0.3 인, 수지 조성물.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

질소 원자에 대한 인 원자의 조성비 [P/N] 가 1.4×10^{-8} ~ 0.3 인, 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지 조성물을 사용한 성형 가공품.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지 조성물을 사용한 필름.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상압 하 160 ℃ 에서 1 시간 가열한 후의 황색도가 3.0 % 이하인, 필름.

청구항 11

제 9 항에 기재된 필름에 도전층을 적층한 도전 필름.

청구항 12

제 9 항에 기재된 필름을 포함하는 필름 콘덴서.

청구항 13

제 11 항에 기재된 도전 필름을 포함하는 필름 콘덴서.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 분극 재료.

청구항 15

제 9 항에 기재된 필름을 포함하는 분극 재료.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 중의 R^1 이 H, R^2 가 $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기를 함유하는 수지 조성물을 포함하는, 분극 재료.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 중의 R^1 이 H, R^2 가 $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기를 함유하는 수지 조성물을 포함하는, 분극 재료.

청구항 18

제 14 항에 기재된 분극 재료를 포함하는 정전 유도형 변환 소자.

청구항 19

제 15 항에 기재된 분극 재료를 포함하는 정전 유도형 변환 소자.

청구항 20

제 18 항에 기재된 정전 유도형 변환 소자를 포함하는 터치 패널.

청구항 21

제 19 항에 기재된 정전 유도형 변환 소자를 포함하는 터치 패널.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위와 특정한 중합성 단량체에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체, 및 브뢴스테드 산성 화합물을 함유하는 수지 조성물 등에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1,1-디시아노에틸렌 및 중합성 단량체를 라디칼 중합하여 얻어지는 공중합체를 포함하는 수지 조성물은, 그것을 필름으로 가공한 경우에 투명성이 우수하다는 점에서, 광학 부재, 조명 부재, 간판 부재 및 장식 부재 등의 각 재료에 바람직하게 사용되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평01-103614호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 전술한 바와 같이 1,1-디시아노에틸렌과 중합성 단량체의 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 사용한 필름은 투명성 및 유전 특성이 우수하지만, 가열에 의해 착색되어 버려 외관이 손상된다는 문제가 있었다.

[0005] 본 발명은 상기 종래의 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 가열 후에도 착색을 억제할 수 있고, 또한 유전 특성도 우수한 필름 등을 부여할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물을 사용한 성형 가공품, 필름, 도전 필름, 필름 콘덴서, 분극 재료, 정전 유도형 변환 소자, 및 터치 패널을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들이 검토를 행한 바, 공중합체의 측사슬에 존재하는 니트릴기끼리 (1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 니트릴기끼리) 나, 상기 니트릴기와 공중합체를 구성하는 다른 단량체에서 유래하는 측사슬의 치환기의 사이에서 가교 구조를 형성하고, 부분적으로 이중 결합이 연결된 공액 구조가 형성되는 결과, 가열에 의해 착색이 발생한다는 지견을 얻었다. 그리고 그 착색을 억제하기 위해서 추가 검토를 거듭한 바, 수지 조성물에 특정량의 브뢴스테드 산성 화합물을 배합함으로써 상기 공액 구조를 안정화시키는 것이 가능해지고, 착색을 개선할 수 있으며, 유전 특성도 우수한 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0007] 즉, 본 발명은 하기 [1] ~ [21] 을 제공한다.

[0008] [1] 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 및 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체 (A), 및 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 함유하는 수지 조성물이고, 상기 수지 조성물 중의 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 함유량이 0.1 ~ 95,000 질량ppm 인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

[0009] $CH_2=CR^1R^2$ (I)

[0010] (일반식 (I) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 및 할로겐 원자에서 선택되는 1 종 이상이고,

[0011] R^2 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 카르복시기, $-COOR^3$ (R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 으로 나타내는 에스테르기, 산 무수물기, $-COR^4$ (R^4 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실기, $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기에서 선택되는 1 종 이상이다.)

[0012] [2] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이, 비닐에스테르, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 유도체, 이소부틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인, 상기 [1] 에 기재된 수지 조성물.

[0013] [3] 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 산 해리 정수 (pKa) 가 4.8 이하인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 수지 조성물.

[0014] [4] 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 가, 인산기, 카르복시기, 술폰산기 및 아인산기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 갖는 화합물인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0015] [5] 상기 구성 단위 (a2) 가, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a21) 과, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a22) 의 상이한 2 종의 구성 단위로 이루어지는, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0016] [6] 질소 원자에 대한 황 원자의 조성비 [S/N] 가 3.5×10^{-8} ~ 0.3 인, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0017] [7] 질소 원자에 대한 인 원자의 조성비 [P/N] 가 1.4×10^{-8} ~ 0.3 인, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0018] [8] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 사용한 성형 가공품.

[0019] [9] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 사용한 필름.

[0020] [10] 상압 하 160 ℃ 에서 1 시간 가열한 후의 황색도가 3.0 % 이하인, 상기 [9] 에 기재된 필름

[0021] [11] 상기 [9] 또는 [10] 에 기재된 필름에 도전층을 적층한 도전 필름.

[0022] [12] 상기 [9] 또는 [10] 에 기재된 필름을 포함하는 필름 콘덴서.

[0023] [13] 상기 [11] 에 기재된 도전 필름을 포함하는 필름 콘덴서.

[0024] [14] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 포함하는 분극 재료.

[0025] [15] 상기 [9] 또는 [10] 에 기재된 필름을 포함하는 분극 재료.

[0026] [16] 상기 일반식 (I) 중의 R^1 이 H, R^2 가 $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기를 함유하는 수지 조성물을 포함하는, 상기 [14] 에 기재된 분극 재료.

[0027] [17] 상기 일반식 (I) 중의 R^1 이 H, R^2 가 $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기를 함유하는 수지 조성물을 포함하는, 상기 [15] 에 기재된 분극 재료.

[0028] [18] 상기 [14] 에 기재된 분극 재료를 포함하는 정전 유도형 변환 소자.

[0029] [19] 상기 [15] 에 기재된 분극 재료를 포함하는 정전 유도형 변환 소자.

[0030] [20] 상기 [18] 에 기재된 정전 유도형 변환 소자를 포함하는 터치 패널.

[0031] [21] 상기 [19] 에 기재된 정전 유도형 변환 소자를 포함하는 터치 패널.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 가열 후에도 착색을 억제할 수 있고, 또한 유전 특성도 우수한 필름 등을 부여할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물을 사용한 성형 가공품, 필름, 도전 필름, 필름 콘덴서, 분극 재료, 정전 유도형 변환 소자, 및 터치 패널을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] [수지 조성물]

[0034] 본 발명의 수지 조성물은, 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 및 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 를 포함하는 공중합체 (A), 및 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 함유하는 수지 조성물이고, 상기 수지 조성물 중의 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 함유량이 0.1 ~ 95,000 질량ppm

인 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명의 수지 조성물은 브뢴스테드 산성 화합물을 특정량 함유하기 때문에, 착색의 원인이 되는 공중합체 (A) 의 측사슬의 부분적인 공액 구조를 안정화시킬 수 있는 결과, 가열에 의한 착색을 억제할 수 있다.

[0036] $CH_2=CR^1R^2$ (I)

[0037] (일반식 (I) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 및 할로겐 원자에서 선택되는 1 종 이상이고,

[0038] R^2 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 카르복시기, $-COOR^3$ (R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 으로 나타내는 에스테르기, 산 무수물기, $-COR^4$ (R^4 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실기, $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기에서 선택되는 1 종 이상이다.)

[0039] <공중합체 (A)>

[0040] 본 발명에 사용하는 공중합체 (A) 는, 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 및 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 를 포함하는 것이다.

[0041] 〔1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1)〕

[0042] 본 발명에 사용하는 공중합체 (A) 는 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 을 포함하는 것이다. 1,1-디시아노에틸렌은, 라디칼 중합에 의해 투명성이 높은 공중합체를 부여하기 때문에, 투명성을 필요로 하는 성형 가공품 등의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0043] 1,1-디시아노에틸렌은 J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 9078-9081 이나 미국 특허공보 제2476270호에 기재된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0044] 〔일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2)〕

[0045] 본 발명에 사용하는 공중합체 (A) 는 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 를 포함하는 것이다.

[0046] $CH_2=CR^1R^2$ (I)

[0047] (일반식 (I) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 및 할로겐 원자에서 선택되는 1 종 이상이고,

[0048] R^2 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 카르복시기, $-COOR^3$ (R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 으로 나타내는 에스테르기, 산 무수물기, $-COR^4$ (R^4 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실기, $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기에서 선택되는 1 종 이상이다.)

[0049] 일반식 (I) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 및 할로겐 원자에서 선택되는 1 종 이상이다.

[0050] R^1 의 알킬기로서는, 탄소수가 1 ~ 12 의 알킬기인 것이 바람직하고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 및 도데실기 등을 들 수 있다.

[0051] R^1 의 시클로알킬기로서는, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기인 것이 바람직하고, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 및 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0052] R^1 의 아릴기로서는, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기인 것이 바람직하고, 예를 들어, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 및 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0053] R^1 의 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기인 것이 바람직하고, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프

로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, 및 tert-부톡시기 등을 들 수 있다.

[0054] R^1 의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0055] R^1 은, 이것들 중에서도, 본 발명의 수지 조성물을 사용한 성형 가공품의 가열 후의 착색을 억제하는 관점에서, 수소 원자, 및 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 및 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 및 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 및 페닐기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 및 페닐기인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 일반식 (I) 중, R^2 는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 카르복시기, $-COOR^3$ (R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 으로 나타내는 에스테르기, 산 무수물기, $-COR^4$ (R^4 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실기, $-OCOR^5$ (R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이다.) 로 나타내는 아실옥시기에서 선택되는 1 종 이상이다.

[0057] R^2 의 알킬기로서는, 탄소수가 1 ~ 12 의 알킬기인 것이 바람직하고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 및 도데실기 등을 들 수 있다.

[0058] R^2 의 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기인 것이 바람직하고, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, 및 tert-부톡시기 등을 들 수 있다.

[0059] R^2 는 $-COOR^3$ 으로 나타내는 에스테르기여도 되고, R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기를 나타내고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 및 도데실기 등을 들 수 있다.

[0060] R^2 의 산 무수물기로서는, 예를 들어, 무수 프탈산, 무수 말레산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 메틸나드산, 무수 나드산, 무수 글루타르산, 무수 디메틸글루타르산, 무수 디에틸글루타르산, 무수 숙신산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 및 메틸테트라하이드로 무수 프탈산 등에서 유래하는 산 무수물기를 들 수 있다.

[0061] R^2 는 $-COR^4$ 로 나타내는 아실기여도 되고, R^4 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기를 나타내고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 및 도데실기 등을 들 수 있다.

[0062] R^2 는 $-OCOR^5$ 로 나타내는 아실옥시기여도 되고, R^5 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기이고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 및 도데실기 등을 들 수 있다.

[0063] R^2 는, 이것들 중에서도, 본 발명의 수지 조성물을 사용한 성형 가공품의 가열 후의 착색을 억제하는 관점에서, 수소 원자, 알킬기, $-COOR^3$ 으로 나타내는 에스테르기, 및 $-OCOR^5$ 로 나타내는 아실옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종인 것이 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, $-COOR^3$ 으로 나타내는 에스테르기 (이 경우의 R^3 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이다.), $-OCOR^5$ 로 나타내는 아실옥시기 (이 경우의 R^5 는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이다.) 인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, $-COOR^3$ 으로 나타내는 에스테르기 (이 경우의 R^3 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.), $-OCOR^5$ 로 나타내는 아실옥시기 (이 경우의 R^5 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.) 인 것이 보다 바람직하고, $-OCOR^5$ 로 나타내는 아실옥시기 (이 경우의 R^5 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.) 인 것이 더욱 바람직하다.

[0064] 보다 구체적으로, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은 착색을 억제하는 관점에서, 비닐에스테르, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 유도체, 이소부틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 메타크릴산메틸, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 스티렌, 이소부틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종

이상인 것이 보다 바람직하고, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 이소부틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이들 화합물을 사용함으로써, 보다 효과적으로 변색을 억제하는 것이 가능해진다. 분극 재료로서 사용하는 경우에는 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 및 부티르산비닐로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이, 압전성이 우수하다는 관점에서 특히 바람직하다.

[0065] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은 시판품에서 용이하게 입수할 수 있으며, 공지된 방법에 의해 제조하는 것도 가능하다.

[0066] 또, 본 명세서에 있어서 「(메트)아크릴산에스테르」란, 「아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르」를 의미한다.

[0067] 공중합체 (A) 는, 서로 상이한 2 종 이상의 구성 단위 (a2) 를 갖고 있어도 되고, 착색을 억제하는 효과와 제조 비용의 밸런스의 관점에서, 상기 구성 단위 (a2) 가, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a21) 과, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a22) 의 상이한 2 종의 구성 단위로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 구성 단위 (a2) 가, 상기 구성 단위 (a21) 과 상기 구성 단위 (a22) 의 2 종으로 이루어지는 경우, 각 구성 단위를 구성하는 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 이소부틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 2 종인 것이 바람직하다.

[0068] 〔공중합체 (A) 중의 각 구성 단위의 함유량〕

[0069] 공중합체 (A) 중의 구성 단위 (a1) 의 함유량은, 20 ~ 80 몰% 인 것이 바람직하고, 30 ~ 70 몰% 인 것이 바람직하고, 40 ~ 60 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 한편, 상기 구성 단위 (a2) 의 함유량은, 20 ~ 80 몰% 인 것이 바람직하고, 30 ~ 70 몰% 인 것이 바람직하고, 40 ~ 60 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0071] 각 구성 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 공중합체 (A) 를 사용한 성형 가공품이 가열 후에도 착색되기 어려워진다.

[0072] 또, 상기 각 구성 단위의 함유량은 ^{1}H-NMR 에 의해 측정할 수 있으며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0073] 〔그 밖의 구성 단위〕

[0074] 공중합체 (A) 는, 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 및 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 이외의 그 밖의 단량체에서 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 구성 단위에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, α-메틸스티렌 및 tert-부틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물을 들 수 있다.

[0075] 공중합체 (A) 가 그 밖의 단량체에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 경우, 그 함유량은 공중합체 중에 20 몰% 이하인 것이 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0076] 〔공중합체 (A) 중의 각 구성 단위의 3 연자 (連子) 구조〕

[0077] 공중합체 (A) 는, 상기 구성 단위 (a1) 및 상기 구성 단위 (a2) 로 구성되는 하기 4 종의 3 연자 구조 (U-1) ~ (U-4) 를 포함해도 된다. 또, 전술한 바와 같이 상기 구성 단위 (a2) 는 2 종류 이상이어도 된다.

[0078] (a1)-(a1)-(a1)・・・ (U-1)

[0079] (a1)-(a1)-(a2)・・・ (U-2)

[0080] (a2)-(a1)-(a1)・・・ (U-3)

[0081] (a2)-(a1)-(a2)・・・ (U-4)

[0082] 상기 4 종의 3 연자 구조 중 1 종인 「(a1)-(a1)-(a1)」은, 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 이 3 개 연속되어 결합된 3 연자 구조를 의미하고, 「(a1)-(a1)-(a2)」는, 1,1-디시아노에틸렌에서 유래하는 구성 단위 (a1) 이 2 개 연속되어 결합된 후에, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 구성 단위 (a2) 가 결합된 3 연자 구조를 의미하고, 다른 3 연자 구조도 동일한 의미이다.

[0083] 3 연자 구조 (U-1) 의 양이란 「(U-1) 을 구성하는 (a1)-(a1)-(a1) 의 구조에 있어서, 2 개의 (a1) 사이에 결합되는 (a1) 의 함유량 (몰%)」을 의미한다. 마찬가지로 3 연자 구조 (U-2) 의 함유량이란 「(U-2) 을 구성하는 (a1)-(a1)-(a2) 의 구조에 있어서, (a1) 과 (a2) 의 사이에 결합되는 (a1) 의 함유량 (몰%)」을 의미하고, 다른 3 연자 구조의 함유량도 동일한 의미이다.

[0084] 또, 본 발명에 있어서의 3 연자 구조 (U-1) ~ (U-4) 의 각 함유량은 ^{13}C-NMR 에 의해 측정할 수 있으며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0085] 공중합체 (A) 의 상기 4 종의 3 연자 구조 전체량 중의 (U-2) 및 (U-3) 의 합계 함유량은 통상적으로 25.0 몰% 이하이다. 열에 의한 착색의 원인이 되는 배열, 구체적으로는 (a1) 이 연속된 배열의 양을 적게 억제하여 브뢴스테드 산성 화합물의 효과와 아울러 착색을 효과적으로 억제하는 관점에서, 상기 4 종의 3 연자 구조 전체량 중의 (U-2) 및 (U-3) 의 합계 함유량은 9.0 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 8.5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 8.0 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 7.5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 7.0 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.0 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.3 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.0 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.8 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.3 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 통상적으로 하한치는 0.1 몰% 이상이지만, 그것 이하여도 된다.

[0086] 또, 상기 (U-2) 및 (U-3) 의 합계 함유량은, 50 ℃ 미만의 비교적 저온 하에서 또한 단량체의 주입량을 제어함으로써 조정하는 것이 가능해진다.

[0087] 상기 4 종의 3 연자 구조의 전체량 중, (U-1) 의 함유량은 1.8 몰% 이하인 것이 바람직하다. (U-1) 의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 공중합체 중에 (a1) 이 연속된 배열이 적어지기 때문에, 결과적으로 본 발명의 공중합체를 사용한 성형 가공품의 가열 후의 착색이 한층 더 억제된다. 상기 관점에서, 상기 4 종의 3 연자 구조의 전체량 중의 상기 (U-1) 의 함유량은, 1.7 몰% 이하인 것이 바람직하고, 1.5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 실질적으로 0 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0088] 상기 4 종의 3 연자 구조의 전체량 중, (U-4) 가 90 몰% 이상인 것이 바람직하고, 94 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0089] 〔공중합체 (A) 의 유리 전이 온도〕

[0090] 공중합체 (A) 의 유리 전이 온도는 특별히 한정되지 않으며, 용도에 따라 적절하게 선택하면 된다.

[0091] 〔공중합체 (A) 의 제조 방법〕

[0092] 공중합체 (A) 의 제조 방법에 특별히 제한은 없지만 중합 온도를 50 ℃ 미만으로 하고, 또한 라디칼 개시제 및 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 존재 하에서 제조하는 것이 바람직하다. 상기 조건 하에서 제조함으로써, 수지 조성물로 제조되는 필름의 착색을 억제할 수 있다. 이런 관점에서, 중합 온도는 47 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 45 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0093] (라디칼 중합 개시제)

[0094] 상기 공중합체 (A) 의 제조에 사용하는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 수화물 등의 아조 화합물 ; 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과산화수소 등의 무기 과산화물 ; t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 ; 과산화수소와 철 (II) 염, 과황산염과 아황산수소나트륨 등의 산화제와 환원제를 조합한 레독스 개시제 등을 들 수 있다. 이것들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0095] 상기 공중합체 (A) 는, 전술한 바와 같이 저온 하에서 라디칼 중합을 실시함으로써 공중합체 (A) 를 구성하는 단량체 단위의 배열을 착색이 적은 배열로 할 수 있다. 따라서, 이들 라디칼 중합 개시제 중에서도, 저온 하에서 사용하기 쉬운 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물이나 레독스 개시제 등이 바람직하다.

[0096] 상기 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 공중합체 (A) 의 원료가 되는 전체 단량체 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 5 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.08 ~ 3 질량부인 것이 더욱 바람

직하다.

[0097] (공중합체 (A) 의 제조 시의 주입량의 비)

[0098] 공중합체 (A) 의 제조에 있어서는, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 주입량이, 1,1-디시아노에틸렌의 주입량에 대하여 0.9 당량 이상인 것이 바람직하고, 1.0 당량 이상인 것이 보다 바람직하고, 통상적으로 필름의 투명성의 관점에서 5.0 당량 이하인 것이 바람직하다. 1,1-디시아노에틸렌의 주입량에 대한 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 주입량이 상기 하한치 이상이면, 효율적으로 반응을 실시할 수 있다.

[0099] (공중합체 (A) 의 제조에 사용하는 브뢴스테드 산성 화합물 (B))

[0100] 본 발명에 있어서는 공중합체 (A) 의 제조 시에, 후술하는 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 사용해도 된다. 공중합체 (A) 의 제조 시에 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 존재시킴으로써 공중합체 (A) 가 생성된 직후부터 착색의 원인이 되는 측사슬의 부분적인 공액 구조를 안정화시킬 수 있다. 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 사용하는 경우, 그 사용량은, 공중합체 (A) 의 원료가 되는 전체 단량체 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 5 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.08 ~ 3 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0101] 〔수지 조성물 중의 공중합체 (A) 의 함유량〕

[0102] 본 발명의 수지 조성물 중에 있어서의 공중합체 (A) 의 함유량은, 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 85 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 수지 조성물 중의 공중합체 (A) 의 함유량이 상기 범위 내이면, 가열 시에 착색이 적은 필름을 얻는 것이 가능해진다.

[0103] <브뢴스테드 산성 화합물 (B)>

[0104] 본 발명의 수지 조성물은, 추가로 브뢴스테드 산성 화합물을 포함하는 것이다. 본 발명의 수지 조성물이 브뢴스테드 산성 화합물을 함유하면 상기 공중합체 (A) 의 공액 구조를 안정화시키는 것이 가능해지고, 수지 조성물을 사용하여 제조한 필름의 가열 시의 착색을 억제할 수 있다.

[0105] 본 발명의 수지 조성물 중의 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 함유량은, 0.1 ~ 95,000 질량ppm 이고, 0.5 ~ 90,000 질량ppm 인 것이 바람직하고, 0.8 ~ 85,000 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 0.8 ~ 50,000 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 30,000 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 10,000 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 9,000 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 5,000 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 2,000 질량ppm 있는 것이 더욱 바람직하다. 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 함유량이 상기 범위 내이면, 공중합체 (A) 의 공액 구조를 안정화시키는 것이 가능해지고, 수지 조성물을 사용하여 제조한 필름의 가열 시의 착색을 억제할 수 있다.

[0106] 본 발명에 사용하는 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 산 해리 정수 (pKa) 는 4.8 이하인 것이 바람직하고, 3.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.5 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.0 이하인 것이 더욱더 바람직하다. 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 의 산 해리 정수 (pKa) 가 상기 범위 내이면, 공중합체 (A) 가 한층 더 안정화되기 쉬워지고 착색을 억제하는 것이 가능해진다.

[0107] 또 pKa 의 값은, 25 ℃ 의 수중에 있어서의 공액 산의 산 해리 정수를 의미하며, pH 미터를 사용하여 수소 이온 농도를 측정하고, 해당 물질의 농도와 수소 이온 농도로부터 산출할 수 있다.

[0108] 본 발명에 사용할 수 있는 브뢴스테드 산성 화합물에 특별히 제한은 없으며, 황산, 염화수소산, 질산, 인산, 브롬화수소산, 및 이들의 부분적으로 중화된 염 등의 광산, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 디클로로아세트산, 페닐포스폰산, 에틸포스핀산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 2-프로판술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 및 p-톨루엔술폰산 등의 유기산, 그리고 이것들의 조합을 들 수 있다. 또한, 이산화황이나 오산화이인과 같이 물과 반응하여 브뢴스테드 산성을 나타내는 화합물을 사용해도 된다.

[0109] 이것들 중에서도, 인산기, 카르복시기, 술폰산기, 및 아인산기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 인산, 아세트산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산 등이 바람직하고, 메탄술폰산 및 p-톨루엔술폰산이 더욱 바람직하다.

[0110] <임의 성분>

[0111] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 공중합체 (A) 및 브뢴스테드 산성 화합물 (B) 를 포함하는 것이면 특별히 제한은 없지만, 그 밖에 합성 수지를 포함해도 된다.

[0112] 그 밖의 합성 수지로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌과 탄소수 3 ~ 20 의 α-올레핀 (예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 등) 의 1 종 이상의 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 (EPDM), 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등의 폴리올레핀 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 및 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다.

[0113] 또한 본 발명의 수지 조성물은, 추가로 필요에 따라 그 밖의 성분을 포함해도 된다. 그 밖의 성분으로서는, 용제, 충전제, 증점제, 노화 방지제, 가소제, 난연제, 안정제, 및 산화 방지제 등을 포함해도 된다.

[0114] 본 발명의 수지 조성물이, 임의 성분, 즉 상기 합성 수지 및 그 밖의 성분을 함유하는 경우, 그것들의 합계 함유량은 수지 조성물 전체량 중, 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0115] <수지 조성물의 제조 방법>

[0116] 수지 조성물의 제조 방법에 특별히 제한은 없으며, 상기 공중합체 (A), 상기 브뢴스테드 산성 화합물 (B), 및 필요에 따라 사용되는 상기 임의 성분을 혼합하는 혼합 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 또, 각 성분을 혼합하는 방법에 특별히 제한은 없으며, 공지된 방법으로 혼합할 수 있다.

[0117] <수지 조성물 중의 원소의 조성비>

[0118] 본 발명의 수지 조성물 중에 있어서, 질소 원자에 대한 황 원자의 조성비 [S/N] 는 3.5×10^{-8} ~ 0.3 인 것이 바람직하고, 0.5×10^{-5} ~ 0.25 인 것이 보다 바람직하고, 0.5×10^{-4} ~ 0.2 인 것이 더욱 바람직하다. 수지 조성물 중의 질소 원자에 대한 황 원자의 조성비 [S/N] 가 상기 범위 내이면, 장시간 가열한 후에도 필름의 투명성을 유지하는 것이 가능해진다.

[0119] 또한, 본 발명의 수지 조성물 중에 있어서, 질소 원자에 대한 인 원자의 조성비 [P/N] 는 1.4×10^{-8} ~ 0.3 인 것이 바람직하고, 1.0×10^{-5} ~ 0.05 인 것이 보다 바람직하고, 1.0×10^{-4} ~ 0.01 인 것이 더욱 바람직하다. 수지 조성물 중의 질소 원자에 대한 인 원자의 조성비 [P/N] 가 상기 범위 내이면, 장시간 가열한 후에도 필름의 투명성을 유지할 수 있다.

[0120] 또 상기 조성비는, 원소 분석에 의해 측정할 수 있다.

[0121] [성형 가공품 및 필름]

[0122] 본 발명의 성형 가공품 및 필름은, 본 발명의 수지 조성물을 사용한 것이다. 성형 가공품의 형상으로서는, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 제조한 것이면 제한은 없으며, 예를 들어, 필름, 펠릿, 시트, 플레이트, 파이프, 튜브, 섬유, 부직포, 봉상체, 입상체 등 다양한 형상을 들 수 있다.

[0123] 성형 가공품의 제조 방법에 특별히 제한은 없으며, 종래부터 공지된 각종 성형법, 예를 들어, 용액 캐스트법, 사출 성형, 블로우 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 캘린더 성형 등에 의해 성형할 수 있다. 또한 본 발명의 성형 가공품은 기타 재료와의 적층체여도 된다.

[0124] 본 발명의 수지 조성물을 사용한 성형 가공품으로서는, 예를 들어, 필름 콘덴서, EL 소자의 절연층, 정전 유도형 변환 소자, 센서 (예 : 터치 센서, 진동 센서, 생체 센서, 타이어 센서 (타이어 내면에 설치하는 센서)), 액추에이터, 터치 패널, 햅틱 디바이스 (사용자에게 촉각을 피드백하는 기능을 갖는 디바이스), 진동 발전 장치 (예 : 진동 발전 플로어, 진동 발전 타이어), 스피커, 마이크, 제진 시트, 정수용 중공사막, 레지스트막 등을 들 수 있다.

[0125] 본 발명의 성형 가공품은 필름인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이 본 발명의 수지 조성물을 사용한 성형 가공품은, 가열 후에도 착색을 억제할 수 있기 때문에 필름으로 가공함으로써, 더 우수한 외관의 필름을 얻을 수 있다.

[0126] 본 발명의 필름은, 가열 후에도 착색을 억제할 수 있다는 점에서, 가열 전의 필름의 황색도와, 상압 하 50 ℃ 에서 24 시간 가열한 후의 필름의 황색도의 차이가 1.5 % 이하인 것이 바람직하고, 1.0 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.8 % 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0127] 또 「가열 전의 필름」이란, 용액 캐스트법의 경우, 본 발명의 수지 조성물을 도포한 후, 40 ℃, 1 kPa 에서 7 일간 진공 건조시켜 제작한 필름을 말한다.

[0128] 또한, 가열 전의 필름의 황색도와, 상압 하 160 ℃ 에서 1 시간 가열한 후의 필름의 황색도의 차이가 3.0 % 이하인 것이 바람직하고, 2.6 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.8 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.6 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.1 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0129] 본 발명에 있어서의 필름의 황색도는, JIS Z8722 : 2009 에 준거하여 측정한 황색도이며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0130] 본 발명의 가열 전의 필름은 황색도가 낮은 것이 바람직하고, 상압 하 40 ℃, 1 kPa 에서 7 일간 가열한 후의 황색도가 1.0 % 이하인 것이 바람직하고, 0.8 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.4 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0131] 본 발명의 필름은, 가열 후의 황색도가 낮은 것이 바람직하고, 상압 하 160 ℃ 에서 1 시간 가열한 후의 황색도가 3.0 % 이하인 것이 바람직하고, 2.8 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.7 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.5 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.3 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.1 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.9 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.6 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0132] 본 발명의 필름의 두께에 특별히 제한은 없지만, 필름의 투명성과 재단 가공성을 양립시키는 관점에서, 0.001 ~ 5.0 ㎜ 인 것이 바람직하고, 0.005 ~ 1.5 ㎜ 인 것이 보다 바람직하고, 0.01 ~ 1.0 ㎜ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0133] 본 발명의 필름의 제조 방법에 특별히 제한은 없으며, 종래부터 공지된 방법에 의해 성형할 수 있다. 성형 방법으로서는, 예를 들어, 용액 캐스트법, 용융 압출법, 캘린더법, 압축 성형법, 사출 성형법 등을 들 수 있다.
또한 본 발명의 성형 가공품은 기타 재료와의 적층체여도 된다.

[0134] [도전 필름, 필름 콘덴서]

[0135] 본 발명의 도전 필름은, 상기 필름에 도전층을 적층한 것이고, 본 발명의 필름 콘덴서는 상기 필름 또는 상기 도전 필름을 포함하는 것이다.

[0136] 본 발명의 도전 필름은, 비유전률이 우수한 본 발명의 필름을 사용하는 것이기 때문에, 필름 콘덴서로서 우수한 성능을 나타낸다.

[0137] 도전 필름을 구성하는 도전층에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 알루미늄, 아연, 금, 백금, 및 구리 등의 도전성 금속으로 이루어지는 층으로 금속박 또는 금속 피막 (예를 들어, 증착 금속 피막) 인 것이 바람직하고, 양자를 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 도전층을 얇게 함과 함께 체적에 대해 용량을 크게 하는 관점, 또한 유전체와의 밀착성을 향상시키는 관점, 그리고 두께의 불균일을 작게 하는 관점에서, 증착 금속 피막이 바람직하다.

[0138] 증착 금속 피막은, 내습성을 부여하는 것을 목적으로 하고, 예를 들어 일본 공개특허공보 평2-250306호에 기재된 바와 같이, 알루미늄층 상에 추가로 반도체의 산화알루미늄층을 형성하여, 다층으로 해도 된다.

[0139] 증착 금속 피막의 두께에 특별히 제한은 없지만, 10 ~ 200 ㎚ 인 것이 바람직하고, 20 ~ 100 ㎚ 인 것이 보다 바람직하다. 증착 금속 피막의 두께가 상기 범위 내이면, 콘덴서의 용량과 강도를 양립시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0140] 도전층으로서 증착 금속 피막을 사용하는 경우, 피막의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등을 채용할 수 있고, 통상적으로는 진공 증착법이 바람직하다.

[0141] 도전층의 형성 방식으로서는, 예를 들어 성형품에 적용하는 배치 방식, 장척품에 적용하는 반연속 (세미컨티뉴어스) 방식, 연속 (air to air) 방식 등을 들 수 있으며, 주류인 반연속 방식이 바람직하다. 반연속 방식의 금속 증착법은 진공계 내에서 금속 증착을 실시하고, 권취한 후, 진공계를 대기계로 되돌려, 증착된 필름을 꺼내는 방법이다.

[0142] 필름 콘덴서용 필름으로서는, 콘덴서의 정전 용량을 높이기 쉽다는 관점에서 비유전률이 높은 것이 바람직하다.
본 발명의 수지 조성물을 함유하는 필름은 비유전률이 높기 때문에, 필름 콘덴서 용도에 바람직하다. 1 kHz, 25 ℃ 의 조건에서 측정되는 필름의 비유전률은 3 이상인 것이 바람직하고, 3.5 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.6 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.7 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.8 이상인 것이 보다 바람직하고,

4.0 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.2 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.4 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.5 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.6 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.8 이상인 것이 보다 바람직하고, 5.0 이상인 것이 더욱 바람직하다. 필름의 유전율은 양면에 금속 피막을 형성하여 필름 콘덴서로 하고, 후술하는 방법으로 측정할 수 있다.

[0143] 필름 콘덴서 용도에 있어서, 공중합체 (A) 를 구성하는 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 비닐에스테르, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 유도체, 이소부틸렌 및 프로필렌이 바람직하고, 비닐에스테르, (메트)아크릴산에스테르, 스티렌 유도체, 이소부틸렌이 보다 바람직하고, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 아세트산이소프로페닐, 클로로아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 아크릴산메틸, 아크릴산부틸, 스티렌, α-메틸스티렌, 이소부틸렌이 보다 바람직하고, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 이소부틸렌이, 비유전률의 변동을 잘 받지 않는다는 관점에서 더욱 바람직하다.

[0144] [분극 재료]

[0145] 본 발명의 분극 재료는, 본 발명의 수지 조성물 또는 본 발명의 필름을 포함하는 것이다.

[0146] 본 발명의 분극 재료란 압전성 (d_{33}) 을 나타내는 재료를 가리킨다. 또, 섬유 등과 같이 d_{33} 을 직접 측정할 수 없는 경우에는, 섬유를 퇴적시켜 필름상으로 가공하거나, 상기 섬유에 사용한 수지 조성물과 동일한 수지 조성물로 필름을 제작하고, 그 필름에 대해서 d_{33} 을 측정함으로써, 상기 섬유의 압전성을 확인해도 된다.

[0147] 분극 재료는 예를 들어, 본 발명의 필름을 폴링 처리함으로써 얻을 수 있다. 폴링 처리로서는, 열 처리를 실시한 성형물을 소정의 온도로 가열하고, 그대로의 상태에서 성형물의 표리로부터 직류 고전계 또는 교류 전계를 상승시킨 직류 고전계를 일정 시간 인가하고, 그 후, 서랭 또는 급랭시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 열 처리와 동시에 성형물의 표리로부터 직류 고전계 또는 교류 전계를 상승시킨 직류 고전계를 일정 시간 인가하고, 그 후, 서랭 또는 급랭시키는 방법도 들 수 있다.

[0148] 폴링 처리의 처리 온도는, 열 처리를 실시한 성형물의 유리 전이 온도 (Tg) 보다 30 ℃ 낮은 온도 이상의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 분극 처리는, 통상적으로 성형물의 양면에 밀착시킨 금속박, 금속판, 도전 페이스트, 진공 증착, 또는 화학 도금된 금속 도막을 전극으로 하여 실시하는 것이 바람직하다. 인가 전압은 일반적으로 10 KV/cm 이상, 절연 파괴를 발생하지 않을 정도의 전계 강도로 실시하는 것이 바람직하고, 100 ~ 1500 KV/cm 로 실시하는 것이 보다 바람직하다. 처리 시간에 특별히 제한은 없지만, 열 처리를 실시한 성형물에 대하여 1 분 ~ 5 시간인 것이 바람직하고, 10 분 ~ 2 시간인 것이 보다 바람직하다.

[0149] 분극 재료 용도에 있어서, 공중합체 (A) 를 구성하는 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 비닐에스테르, (메트)아크릴산에스테르가 바람직하고, 비닐에스테르가 보다 바람직하고, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 및 부티르산비닐이, 특히 분극 성능이 우수하다는 점에서 더욱 바람직하다.

[0150] 폴링 처리는 코로나 방전 처리에 의해서도 실시할 수 있다. 코로나 방전에는, 네거티브 코로나 또는 포지티브 코로나 중 어느 것을 사용해도 되지만, 비분극 필름의 분극 용이성의 관점에서 네거티브 코로나를 사용하는 것이 바람직하다.

[0151] 코로나 방전 처리에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2011-181748호에 기재된 바와 같이 비분극 필름에 대해 선상 전극을 사용하여 인가하는 방법, 비분극 필름에 대해 침상 전극을 사용하여 인가하는 방법, 또는 비분극 필름에 대해 그리드 전극을 사용하여 인가하는 방법을 들 수 있다.

[0152] 코로나 방전 처리의 조건은, 당해 기술 분야의 상식에 기초하여 적절하게 설정할 수 있다. 코로나 방전 처리의 조건이 지나치게 약하면, 얻어지는 필름의 압전성이 불충분해질 우려가 있고, 한편, 코로나 방전 처리의 조건이 지나치게 강하면, 얻어지는 필름이 점상 결함을 가질 우려가 있다.

[0153] 얻어지는 분극 필름의 압전 정수 d_{33} 의 면내 불균일을 억제하기 위해서는, 각 침상 전극 및/또는 선상 전극과 필름의 거리가 일정하는 것, 즉 전극과 필름 사이의 거리에 필름 면내 불균일이 없는 것 (또는 매우 작은 것) 이 바람직하고, 구체적으로는, 최장 거리와 최단 거리의 차이가, 6 ㎜ 이내인 것이 바람직하고, 4 ㎜ 이내인 것이 보다 바람직하고, 3 ㎜ 이내인 것이 더욱 바람직하다.

[0154] 또한, 예를 들어 롤·투·롤로 연속 인가하는 경우에는, 필름에 일정한 장력 이 가해지도록 하여, 필름을 적당하면서 균일하게 롤에 밀착시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 선상 전극을 사용하여 롤·투·롤로 연속 인가하는 경우에는, 선상 전극과 비분극 필름 사이의 거리나 필름 막두께 등에 따라 상이하지만, 직류 전계는

−50 ~ −1 kV 인 것이 바람직하고, 처리 속도는 10 ~ 1200 cm/분인 것이 바람직하다.

[0155] 분극 처리는 코로나 방전 외에, 예를 들어 비분극 필름의 양면으로부터 평판 전극 사이에 끼워 넣고 인가하는 방법을 들 수 있으며, 이 경우에는 바람직하게는 0 ~ 400 MV/m, 보다 바람직하게는 50 ~ 400 MV/m 의 범위 내의 직류 전계에서, 0.1 초 ~ 60 분간의 범위 내의 인가 시간으로 실시하는 것이 바람직하다.

[0156] [정전 유도형 변환 소자, 터치 패널]

[0157] 본 발명의 정전 유도형 변환 소자는 본 발명의 분극 재료를 포함하는 것이고, 또한 본 발명의 터치 패널은 본 발명의 정전 유도형 변환 소자를 포함하는 것이다.

[0158] 정전 유도형 변환 소자는, 터치 패널 외에, 예를 들어, 진동형 발전기, 액추에이터, 센서 등의 기기에 장착되어 있어도 된다. 본 발명의 정전 유도형 변환 소자 및 터치 패널은, 본 발명의 수지 조성물 또는 필름에서 유래하는 것으로, 특히 옥외에서 사용하는 경우에 내구성 등 면에서 유용하다.

[0159] 실시예

[0160] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0161] <실시예 1>

[0162] 교반 장치, 딤로스 및 온도계를 장착한 100 ml 의 4 구 플라스크에, 전술한 문헌에 기재된 방법에 의해 합성한 1,1-디시아노에틸렌 2.0 g (0.026 mol), 아세트산비닐 5.5 g (0.064 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조), 아세트산에틸 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 25 ml, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 18 mg 을 넣고, p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 68 mg 을 넣고, 질소 가스 기류 하, 40 ℃ 에서 6 시간 가열 교반함으로써 라디칼 중합을 실시하였다.

[0163] 중합이 종결된 후, 석출된 공중합체 (A) 를 여과하였다. 이어서, 아세트산에틸, n-헥산 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 의 차례로 세정을 실시하고, 그 후, 감압 하 40 ℃ 에서 밤새도록 건조시킴으로써 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 얻었다.

[0164] 얻어진 공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물에 대해서 후술하는 방법에 의해 NMR 에 의한 스펙트럼의 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0165] 얻어진 공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물에 대해서 원소 분석을 실시한 결과, p-톨루엔술폰산을 10 질량 ppm 함유하는 수지 조성물이었다. 또, 수지 조성물의 잔부는 공중합체 (A) 였다.

[0166] 이어서, 얻어진 공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물을 용매 (N,N-디메틸아세트아미드 [도쿄 화성 공업 (주) 제조]) 에 용해하고, 두께가 50 ㎛ 가 되도록 필름 어플리케이터 (테스터 산업 (주) 제조) 를 사용하여 용액 캐스트법에 의해 도포하고, 40 ℃, 1 kPa 에서 7 일간 진공 건조시켜 필름 (1) [가열 전의 필름] 을 제작하였다.

[0167] 얻어진 필름 (1) 에 대해서 ^{1}H-NMR 과 원소 분석을 실시한 결과, p-톨루엔술폰산의 함유율은 10 질량ppm 이었다.

[0168] 또한 필름 (1) 에 대해서, 헤이즈미터 SH7000 (닛폰 덴쇼쿠 공업 (주) 제조) 을 사용하여, JIS Z8722 : 2009 에 준거하여 황색도를 측정하였다. 또, 필름 (1) 의 3 개소의 값을 측정하고, 그 평균치를 황색도로 채용하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0169] 그 후, 필름 (1) 을 클린 오븐 DE-41 (야마토 과학 (주) 제조) 내에서 50 ℃ 에서 24 시간, 대기압 하에서 가열함으로써 필름 (2) 를 얻었다. 필름 (2) 에 대해서도, 필름 (1) 과 동일하게 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0170] 또한 필름 (2) 를 160 ℃ 에서 1 시간, 대기압 하에서 가열함으로써 필름 (3) 을 얻었다. 필름 (3) 에 대해서도, 필름 (1) 과 동일하게 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0171] <실시예 2>

[0172] 실시예 1 에서 얻어진 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 추가로 아세트산에틸 및 n-헥산으로 복수 회 세정을 반복 세정하여 건조시킨 후, 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하였다.

얻어진 필름 (1) ~ (3) 에 대해서 실시예 1 과 동일하게 ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도를 측정한 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0173] <실시예 3>

[0174] 필름 내의 p-톨루엔술폰산의 함유율이 100 질량ppm 이 되도록, 실시예 1 에서 얻어진 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 과 p-톨루엔술폰산 일수화물을, 용매 (N,N-디메틸아세트아미드 [도쿄 화성 공업 (주) 제조]) 에 용해하고, 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하였다. 얻어진 필름 (1) ~ (3) 에 대해서 실시예 1 과 동일하게 ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도를 측정한 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0175] <실시예 4 ~ 12>

[0176] 표 1 ~ 2 에 기재된 재료를 사용하여, 표 1 ~ 2 에 기재된 조성 및 몰비가 되도록 공중합체 (A) 를 제조하고, 표 1 ~ 2 에 기재된 조성의 수지 조성물을 얻은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하였다. 얻어진 필름 (1) ~ (3) 에 대해서 실시예 1 과 동일하게 ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도를 측정하였다. 결과를 표 1 ~ 2 에 나타낸다.

[0177] <실시예 13>

[0178] 교반 장치, 딤로스 및 온도계를 장착한 100 ml 의 4 구 플라스크에, 전술한 문헌에 기재된 방법에 의해 합성한 1,1-디시아노에틸렌 2.0 g (0.026 mol), 스티렌 2.7 g (0.026 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조), 톨루엔 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 17 ml, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 18 mg 을 넣고, p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 34 mg 을 넣고, 질소 가스 기류 하, 40 ℃ 에서 4 시간 가열 교반함으로써 라디칼 중합을 실시하였다.

[0179] 중합이 종결된 후, 석출된 공중합체 (A) 를 여과하였다. 이어서, 톨루엔, n-헥산 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 의 차례로 세정을 실시하고, 그 후, 감압 하 40 ℃ 에서 밤새도록 건조시킴으로써 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 얻었다.

[0180] 그것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하고, ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0181] <실시예 14>

[0182] 교반 장치 및 온도계를 장착한 300 ml 의 오토클레이브에, 전술한 문헌에 기재된 방법에 의해 합성한 1,1-디시아노에틸렌 2.0 g (0.026 mol), 프로필렌 2.7 g (0.064 mol, 타카치호 화학 공업 (주) 제조), 아세트산에틸 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 8.9 ml, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 18 mg 을 넣고, p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 34 mg 을 넣고, 질소 가스 기류 하, 40 ℃ 에서 6 시간, 가열 교반함으로써 라디칼 중합을 실시하였다.

[0183] 중합이 종결된 후, 석출된 공중합체 (A) 를 여과하였다. 이어서, 톨루엔, n-헥산 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 의 차례로 세정을 실시하고, 그 후, 감압 하 40 ℃ 에서 밤새도록 건조시켜 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 얻었다. 그것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하고, ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도를 측정하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0184] <실시예 15>

[0185] 교반 장치 및 온도계를 장착한 300 ml 의 오토클레이브에, 전술한 문헌에 기재된 방법에 의해 합성한 1,1-디시아노에틸렌 2.0 g (0.026 mol), 이소부틸렌 3.6 g (0.064 mol, 도쿄 화성 공업 (주) 제조), 아세트산에틸 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 6.7 ml, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 18 mg, p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 18 mg 을 넣고, 질소 가스 기류 하, 40 ℃ 에서 6 시간, 가열 교반함으로써 라디칼 중합을 실시하였다.

[0186] 중합이 종결된 후, 석출된 공중합체 (A) 를 여과하였다. 이어서, 아세트산에틸, n-헥산 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 의 차례로 세정을 실시하고, 그 후, 감압 하 40 ℃ 에서 밤새도록 건조시킴으로써 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 얻었다. 그것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 필름 (1)

~ (3) 을 제작하고, ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0187] <실시예 16>

[0188] 교반 장치, 딤로스 및 온도계를 장착한 100 ml 의 4 구 플라스크에, 전술한 문헌에 기재된 방법에 의해 합성한 1,1-디시아노에틸렌 2.0 g (0.026 mol), 아세트산비닐 2.8 g (0.032 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조), 부티르산비닐 3.7 g (0.032 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조), 아세트산에틸 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 25 ml, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 18 mg, p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 18 mg 을 넣고, 질소 가스 기류 하, 40 ℃ 에서 6 시간 가열 교반함으로써 라디칼 중합을 실시하였다.

[0189] 중합이 종결된 후, 석출된 공중합체 (A) 를 여과하였다. 이어서, 아세트산에틸, n-헥산 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 의 차례로 세정을 실시하고, 그 후, 감압 하 40 ℃ 에서 밤새도록 건조시켜 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하고, ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0190] <실시예 17>

[0191] 아세트산비닐의 사용량을 3.6 g (0.039 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 으로 변경하고, 부티르산비닐 대신에 프로피온산비닐 3.9 g (0.039 mol, 도쿄 화성 공업 (주) 제조) 을 사용한 것 이외에는 실시예 16 과 동일하게 하여 필름 (1) ~ (3) 을 제작하고, ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0192] <실시예 18>

[0193] p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 68 mg 을 첨가한 것 이외에는 실시예 17 과 동일하게 하여, 필름 (1) ~ (3) 을 제작하였다. 얻어진 필름 (1) ~ (3) 에 대해서 실시예 1 과 동일하게 ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도를 측정한 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0194] <실시예 19>

[0195] 교반 장치, 딤로스 및 온도계를 장착한 100 ml 의 4 구 플라스크에, 전술한 문헌에 기재된 방법에 의해 합성한 1,1-디시아노에틸렌 2.0 g (0.026 mol), 스티렌 1.4 g (0.013 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조), 메타크릴산메틸 1.3 g (0.013 mol, 후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조), 톨루엔 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 17 ml, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 18 mg, p-톨루엔술폰산 일수화물 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 18 mg 을 넣고, 질소 가스 기류 하, 40 ℃ 에서 4 시간 가열 교반함으로써 라디칼 중합을 실시하였다.

[0196] 중합이 종결된 후, 석출된 공중합체 (A) 를 여과하였다. 이어서, 톨루엔, n-헥산 (후지필름 와코 준야쿠 (주) 제조) 의 차례로 세정을 실시하고, 그 후, 감압 하 40 ℃ 에서 밤새도록 건조시킴으로써 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 을 얻었다.

[0197] 실시예 4 와 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하고, ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0198] <실시예 20 ~ 24, 비교예 1 ~ 4>

[0199] 표 4 ~ 5 에 기재된 재료를 사용함과 함께, 표 4 ~ 5 에 기재된 조성 및 몰비가 되도록 공중합체 (A) 를 제조하고, 표 4 ~ 5 에 기재된 조성의 수지 조성물을 얻은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 필름 (1) ~ (3) 을 제작하였다. 비교예 1 은 p-톨루엔술폰산 일수화물을 사용하지 않고 중합시켜, 필름 (1) ~ (3) 을 제작하였다. 얻어진 필름에 대해서 ^{1}H-NMR, 원소 분석 및 황색도의 측정을 실시하였다. 결과를 표 4 ~ 5 에 나타낸다.

[0200] 얻어진 필름에 대해서, 추가로 후술하는 방법에 의해 비유전률의 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 ~ 5 에 나타낸다.

[0201] 표 1 ~ 5 에 나타내는 바와 같이 본 발명의 필름은, 황색도를 낮게 억제할 수 있고, 비유전률이 높다. 이와 같은 고비유전률의 재료는, 일본 공개특허공보 2008-034189호에 기재된 바와 같이 필름 콘덴서 용도에 적합

하다.

[0202] 또한, 얻어진 필름에 대해 분극 처리를 한 필름에 대해서 후술하는 방법에 의해 압전성의 평가를 실시하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0203] 표 6 에 나타내는 바와 같이 본 발명의 필름은, 황색도를 낮게 억제할 수 있고, 또한 압전성도 우수하기 때문에 투명 압전 필름으로서 터치 패널 용도 등의 투명성이 요구되는 용도에 적합하다.

[0204] <측정 방법>

[0205] (1) 공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 NMR 에 의한 스펙트럼 측정

[0206] 핵자기 공명 분광기 (NMR) 를 사용하여, 생성물 (공중합체 (A) 를 포함하는 수지 조성물의 파우더) 의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 하기의 조건에서 측정하였다.

[0207] 〔^{1}H-NMR 측정 조건〕

[0208] 장치 : 일본 전자 (주) JNM-ECX400

[0209] 측정 용매 : Dimethyl Sulfoxide-d6

[0210] 측정 온도 : 65 ℃

[0211] 화학 시프트값 기준 : 테트라메틸실란

[0212] 〔^{13}C-NMR 측정 조건〕

[0213] 장치 : 일본 전자 (주) JNM-ECX400

[0214] 측정 용매 : Dimethyl Sulfoxide-d6

[0215] 측정 온도 : 65 ℃

[0216] 측정 방법 : 프로톤 디커플링법

[0217] 펄스 폭 : 45 도

[0218] 펄스 반복 시간 : 10 초

[0219] 화학 시프트값 기준 : 테트라메틸실란

[0220] (2) 필름의 원소 분석

[0221] 황은 미량 황 분석 장치 TS-2100H (닛토 세이코 아나리테크 (주) 제조), 인은 iCAP7400 Duo (ThermoFIsher 제조), 탄소, 수소, 산소 및 질소는 FLASH2000 (Thermoscientific 제조) 을 사용하여, 필름의 원소 분석을 실시하였다.

[0222] (3) 필름의 황색도의 측정

[0223] 얻어진 필름에 대해서, 헤이즈미터 SH7000 (닛폰 덴쇼쿠 공업 (주) 제조) 을 사용하여, JIS Z8722 : 2009 에 준거하여 황색도를 측정하였다. 각 필름의 3 개소의 값을 측정하고, 그 평균치를 황색도로 채용하였다. 또, 각 표에 있어서 「필름 (1)」은 40 ℃, 1 kPa 에서 7 일간 진공 건조시킨 필름을 가리키고, 「필름 (2)」는 필름 (1) 을 클린 오븐 DE-41 (야마토 과학 (주) 제조) 내에서 50 ℃ 에서 24 시간, 대기압 하에서 가열한 필름을 가리키고, 또한 「필름 (3)」은 필름 (2) 를 160 ℃ 에서 1 시간, 대기압 하에서 가열한 필름을 가리킨다.

[0224] (4) 필름의 비유전률의 측정

[0225] 실시예 및 비교예에서 얻어진 필름을 26 ℃, 60 % RH 에서 습도 조절한 후, 필름의 표면에 직경 30 mm 의 Au-Pd 합금을 표면의 도통이 생길 때까지 증착하고, 그 반대면에도 증착을 실시해서 도전층을 형성하여 필름 콘덴서 샘플로 하였다.

[0226] LCR 미터 (Keysight 사 제조) 를 사용하여 샘플의 정전 용량 (C) 을 측정하고, 정전 용량, 전극 면적 (S), 필름의 두께 (d) 로부터 식 $C = \varepsilon \times \varepsilon_0 \times S/d$ (ε_0 은 진공의 유전율) 을 사용하여 비유전률 (25 ℃, 1 kHz) 을 산출하였다.

[0227] (5) 압전성의 평가

[0228] 실시예 및 비교예에서 얻어진 필름의 양면에, 진공 증착한 금 전극을 통해서 160 ℃ 에서 분극 처리를 실시하고, 얻어진 분극 재료에 대해서 압전성 평가를 실시하였다. PIEZOTEST 사의 피에조 미터 시스템 PM300 을 사용하여 압전 정수 d_{33} 의 측정을 실시함으로써, 압전 재료로서의 이용 가부를 판정하였다. 압전 정수 d_{33} 의 측정은 1.0 N 으로 샘플을 클립하고, 110 Hz 의 주파수로 2.0 N 의 힘을 가했을 때의 발생 전하를 판독하고, d_{33} 의 값이 1 pC/N 이상이고, 필름의 양면에서 전하의 양음의 부호가 반전된 재료를 압전성 「합격」으로 하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 1

		실시예						
		1	2	3	4	5	6	7
구성 단위 (a2) 의 종류	(a21)	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐
	(a22)	-	-	-	-	-	-	-
공중합체 중의 몰비 (a1)/(a21)/(a22) (※1)		50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0
4 중의 3 연자 구조 중의 각 함유량 (※2)	(a1)-(a1)-(a1) [(U-1)] (몰%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(a1)-(a1)-(a2) (a2)-(a1)-(a1) [(U-2)] 및 [(U-3)] 의 합계 함유량 (몰%)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	(a2)-(a1)-(a2) [(U-4)] (몰%)	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9
필름 두께 (um)		50	50	50	50	50	50	50
브뢴스테드 산성 화합물 (B)	종류	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산
	pKa	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3
	양 (질량ppm)	10	1	100	2,000	5,000	9,000	10,000
필름의 원소 분석 (질량%)	C	59	59	59	59	58	58	58
	H	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	O	20	20	19	20	20	20	20
	N	17	17	17	17	17	17	17
	S	0.00019	0.000019	0.0019	0.037	0.093	0.17	0.19
	P	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한
	조성비 [S/N]	0.0000112	0.0000011	0.0001113	0.0021721	0.0054761	0.0100100	0.0112442
	조성비 [P/N]	-	-	-	-	-	-	-
평가 [황색도 (%)]	필름 (1) 가열 전	0.41	0.40	0.41	0.42	0.44	0.43	0.41
	필름 (2) 가열 후	0.50	1.38	0.42	0.43	0.44	0.43	0.41
	필름 (3) 가열 후	1.98	2.88	1.90	1.92	1.97	2.21	2.37
	황색도의 차 (2)-(1)	0.09	0.98	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	황색도의 차 (3)-(1)	1.57	2.48	1.49	1.50	1.53	1.78	1.96
평가 [비유전율 (25℃, 1KHz)]		5.3	5.3	5.3	5.4	5.8	5.9	5.9

※1: ^{1}H-NMR 의 측정 결과로부터 산출

※2: ^{13}C-NMR 의 측정 결과로부터 산출

[0229]

표 2

		실시예				
		8	9	10	11	12
구성 단위 (a2) 의 종류	(a21)	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐
	(a22)	-	-	-	-	-
공중합체 중의 몰비 (a1)/(a21)/(a22) (※1)		50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0
4 종의 3 연자 구조 중의 각 함유량 (※2)	(a1)-(a1)-(a1) [(U-1)] (몰%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(a1)-(a1)-(a2) (a2)-(a1)-(a1) [(U-2)] 및 [(U-3)] 의 합계 함유량 (몰%)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	(a2)-(a1)-(a2) [(U-4)] (몰%)	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9
필름 두께 (um)		50	50	50	50	50
브린스테드 산성 화합물 (B)	종류	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	메탄술폰산	인산	아세트산
	pKa	-1.3	-1.3	-2.6	2.1	4.8
	양 (질량ppm)	50,000	90,000	2,000	2,000	2,000
필름의 원소 분석 (질량%)	C	58	58	58	58	59
	H	4.9	4.9	4.9	4.9	5.0
	O	20	20	20	20	19
	N	16	16	17	17	17
	S	0.93	1.7	0.067	검출 하한	검출 하한
	P	검출 하한	검출 하한	검출 하한	0.063	검출 하한
	조성비 [S/N]	0.0581250	0.1062500	0.0039333	-	-
	조성비 [P/N]	-	-	-	0.0036985	-
평가 [황색도 (%)]	필름 (1) 가열 전	0.41	0.44	0.42	0.42	0.43
	필름 (2) 가열 후	0.41	0.45	0.42	0.42	0.44
	필름 (3) 가열 후	2.70	3.00	1.46	2.42	2.38
	황색도의 차 (2)-(1)	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
	황색도의 차 (3)-(1)	2.29	2.56	1.03	2.00	1.95
평가 [비유전율 (25℃, 1KHz)]		6.3	-	5.4	5.5	5.3

※1: ^{1}H-NMR 의 측정 결과로부터 산출

※2: ^{13}C-NMR 의 측정 결과로부터 산출

[0230]

표 3

		실시예						
		13	14	15	16	17	18	19
구성 단위 (a2) 의 종류	(a21)	스티렌	프로필렌	이소부틸렌	아세트산비닐	아세트산비닐	아세트산비닐	스티렌
	(a22)	-	-	-	부티르산비닐	프로피온산 비닐	프로피온산 비닐	메타크릴산 메틸
공중합체 중의 몰비 (a1)/(a21)/(a22)(※1)		50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/25/25	48/26/26	48/26/26	50/25/25
4 종의 3 연자 구조 중의 각 함유량 (※2)	(a1)－(a1)－(a1) [(U－1)] (몰%)	1.7	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.8
	(a1)－(a1)－(a2) (a2)－(a1)－(a1) [(U-2)] 및 [(U-3)] 의 합계 함유량 (몰%)	4.3	5.3	0.7	4.6	4.5	4.5	5.4
	(a2)－(a1)－(a2) [(U－4)] (몰%)	94.0	94.7	99.3	95.2	95.3	95.3	93.8
필름 두께 (um)		50	50	50	50	50	50	50
브린스테드 산성 화합물 (B)	종류	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산
	pKa	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3
	양 (질량ppm)	1	1	1	1	1	10	1
필름의 원소 분석 (질량%)	C	79	70	72	62	60	60	70
	H	5.5	6.7	7.5	6.0	5.3	5.3	5.6
	O	0.000028	0.000028	0.000028	17	19	19	8.9
	N	15	23	21	13	16	16	16
	S	0.000019	0.000019	0.000019	0.000019	0.000019	0.000019	0.000019
	P	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한
	조성비 [S/N]	0.0000013	0.0000008	0.0000009	0.0000015	0.0000012	0.0000012	0.0000012
	조성비 [P/N]	-	-	-	-	-	-	-
평가 [황색도 (%)]	필름 (1) 가열 전	0.39	0.70	0.69	0.52	0.69	0.62	0.81
	필름 (2) 가열 후	0.72	0.77	0.75	0.99	1.00	0.69	0.96
	필름 (3) 가열 후	1.43	1.10	1.08	2.71	2.50	1.89	2.10
	황색도의 차 (2)-(1)	0.33	0.07	0.06	0.47	0.31	0.07	0.15
	황색도의 차 (3)-(1)	1.04	0.40	0.39	2.19	1.81	1.27	1.29
평가 [비유전율 (25℃, 1KHz)]		4.6	4.2	4.0	4.0	4.0	4.1	3.9

※1: ^{1}H－NMR 의 측정 결과로부터 산출

※2: ^{13}C－NMR 의 측정 결과로부터 산출

[0231]

표 4

		실시예			비교예	
		20	21	22	1	2
구성 단위 (a2) 의 종류	(a21)	스티렌	프로필렌	이소부틸렌	아세트산비닐	아세트산비닐
	(a22)	-	-	-	-	-
공중합체 중의 몰비 (a1)/(a21)/(a22) (※1)		50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0
4 종의 3 연자 구조 중의 각 함유량 (※2)	(a1)－(a1)－(a1) [(U－1)] (몰%)	1.7	0.0	0.0	0.3	0.3
	(a1)－(a1)－(a2) (a2)－(a1)－(a1) [(U-2)] 및 [(U-3)] 의 합계 함유량 (몰%)	4.3	5.3	0.7	4.8	4.8
	(a2)－(a1)－(a2) [(U－4)] (몰%)	94.0	94.7	99.3	94.9	94.9
필름 두께 (um)		50	50	50	50	50
브뢴스테드 산성 화합물 (B)	종류	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	-	p-톨루엔 술폰산
	pKa	-1.3	-1.3	-1.3	-	-1.3
	양 (질량ppm)	50,000	90,000	90,000	-	100,000
필름의 원소 분석 (질량%)	C	70	68	70	59	58
	H	7.3	6.5	7.3	4.9	4.9
	O	2.5	2.5	2.5	19	20
	N	19	21	19	17	15
	S	1.7	1.7	1.7	검출 하한	1.9
	P	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한
	조성비 [S/N]	0.0894737	0.0809524	0.0894737	—	0.1236861
	조성비 [P/N]	—	—	—	—	—
평가 [황색도 (%)]	필름 (1) 가열 전	0.39	0.81	0.70	0.42	0.45
	필름 (2) 가열 후	0.40	0.82	0.71	2.00	0.46
	필름 (3) 가열 후	2.00	2.80	2.68	3.47	4.21
	황색도의 차 (2)-(1)	0.01	0.01	0.01	1.58	0.01
	황색도의 차 (3)-(1)	1.61	1.99	1.98	3.05	3.76
평가 [비유전율 (25℃, 1KHz)]		6.1	-	-	5.3	-

※1 : ^{1}H－NMR의 측정 결과로부터 산출

※2 : ^{13}C－NMR의 측정 결과로부터 산출

[0232]

표 5

		실시예		비교예	
		23	24	3	4
구성 단위 (a2) 의 종류	(a21)	아세트산비닐	스티렌	아세트산비닐	스티렌
	(a22)	-	-	-	-
공중합체 중의 몰비 (a1)/(a21)/(a22) (※1)		50/50/0	50/50/0	50/50/0	50/50/0
4 중의 3 연자 구조 중의 각 함유량 (※2)	(a1)-(a1)-(a1) [(U-1)] (몰%)	0.3	1.7	0.3	1.7
	(a1)-(a1)-(a2) (a2)-(a1)-(a1) [(U-2)] 및 [(U-3)] 의 합계 함유량 (몰%)	4.8	4.3	4.8	4.3
	(a2)-(a1)-(a2) [(U-4)] (몰%)	94.9	94.0	94.9	94.0
필름 두께 (um)		200	200	200	200
브린스테드 산성 화합물 (B)	종류	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산	p-톨루엔 술폰산
	pKa	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3
	양 (질량ppm)	90,000	90,000	100,000	100,000
필름의 원소 분석 (질량%)	C	58	79	58	76
	H	4.9	5.5	4.9	5.4
	O	20	2.5	20	2.8
	N	16	14	15	14
	S	1.7	1.7	1.9	1.9
	P	검출 하한	검출 하한	검출 하한	검출 하한
	조성비 [S/N]	0.1063	0.1214	0.1237	0.1357
	조성비 [P/N]	—	—	—	—
평가 [황색도 (%)]	필름 (1) 가열 전	1.21	1.02	1.32	1.05
	필름 (2) 가열 후	1.24	1.04	1.35	1.07
	필름 (3) 가열 후	7.30	5.00	12.2	11.5
	황색도의 차 (2)-(1)	0.03	0.02	0.03	0.02
	황색도의 차 (3)-(1)	6.09	3.98	10.88	10.45
평가 [비유전율 (25℃, 1KHz)]		-	-	-	-

※1 : ^{1}H-NMR 의 측정 결과로부터 산출

※2 : ^{13}C-NMR 의 측정 결과로부터 산출

[0233]

표 6

	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
압전성 평가	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격
	실시예							
	9	10	11	12	16	17	18	
압전성 평가	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	

[0234]

[0235] 표 1 ~ 5 의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 수지 조성물을 사용한 필름은 가열 후에도 착색을 억

제할 수 있으며, 또한 유전 특성이 우수하다.

[0236] 표 6 의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 필름은 압전성을 갖기 때문에, 터치 패널 용도 등에 적합하게 사용할 수 있다.