



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0148367
(43) 공개일자 2014년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/08 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7018257
(22) 출원일자(국제) 2013년03월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/058538
(87) 국제공개번호 WO 2013/146660
국제공개일자 2013년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-069198 2012년03월26일 일본(JP)

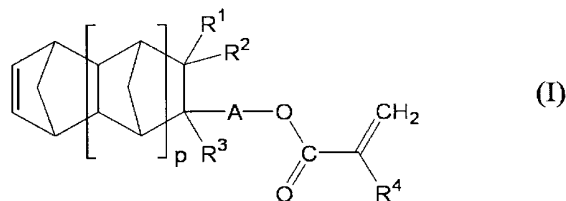
(71) 출원인
제온 코포레이션
일본 도오쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2
고
(72) 발명자
호시노 마나부
일본 도오쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2
고 제온 코포레이션 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 중합성 조성물, 가교성 수지 성형체, 가교 수지 성형체, 및 적층체

(57) 요약

본 발명은 하기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 다른 시클로올레핀 화합물을 함유하는 시클로올레핀 모노머 혼합물, 메타세시스 중합 촉매, 그리고 가교제를 함유하는 중합성 조성물로서, 170 °C 이하에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하인 가교성 수지가 생성되고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점 (Tg) 이 160 °C 이상의 가교 수지가 생성되는 것인 것을 특징으로 하는 중합성 조성물, 이 중합성 조성물을 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체, 이 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체, 및 이들의 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체이다. 본 발명에 의하면, 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작고, 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도가 우수한 적층체의 제조에 유용한 중합성 조성물, 이 중합성 조성물을 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체, 이 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체, 및 이들의 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체가 제공된다.



(식 중, R¹, R² 및 R³ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, R⁴ 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다. p 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다.)

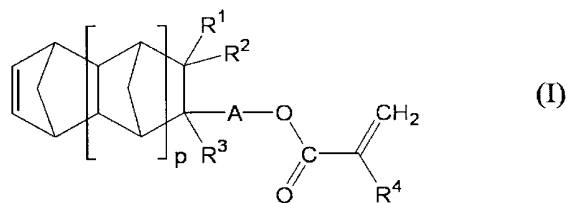
특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 다른 시클로올레핀 화합물을 함유하는 시클로올레핀 모노머 혼합물, 메타세시스 중합 촉매, 그리고 가교제를 함유하는 중합성 조성물로서,

170 ℃ 이하에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 ℃ 와 140 ℃ 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하인 가교성 수지가 생성되고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점 (Tg) 이 160 ℃ 이상의 가교 수지가 생성되는 것인 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.

[화학식 1]



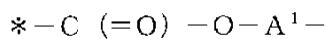
(식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다. p 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

식 (I) 중의 A 가, 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 또는 하기 식으로 나타내는 기인 중합성 조성물.

[화학식 2]



(식 중, A^1 은 탄소수 1 ~ 19 의 알킬렌기를 나타내고, * 는 식 (I) 중의 지환식 구조를 구성하는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가교제가 1 분간 반감기 온도가 165 ℃ 이상의 라디칼 발생제인 중합성 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 중합성 조성물을 170 ℃ 이하의 온도에서 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체로서,

100 ℃ 와 140 ℃ 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하이며, 또한, 가교 반응에 의해 유리 전이점이 160 ℃ 이상의 가교 수지를 생성하는 가교성 수지로 이루어지는 가교성 수지 성형체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

추가로, 섬유상 강화재를 함유하는 가교성 수지 성형체.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 기재된 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체로서, 유리 전이점이 160 ℃ 이상의 가교 수지를 함유하는 가교 수지 성형체.

청구항 7

제 4 항 혹은 제 5 항에 기재된 가교성 수지 성형체, 또는 제 6 항에 기재된 가교 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작고, 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도가 우수한 적층체의 제조에 유용한 중합성 조성물, 이 중합성 조성물을 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체, 이 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체, 및 이들의 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 고도 정보화 시대를 맞이하여, 정보 전송은 고속화·고주파화로 변하기 시작하고, 마이크로파 통신이나 밀리파 통신이 현실이 되고 있다. 이것에 수반하여, 고주파에 있어서의 전송 로스를 극한까지 경감하기 위해서 유전 정접이 작은 재료가 요구되고 있다.

[0003] 유전 정접이 작은 수지 재료로서는 시클로올레핀 모노머를 중합하여 얻어지는 시클로올레핀폴리머가 주목받고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 시클로올레핀 모노머, 중합 촉매, 가교제, 및 반응성 유동화제를 함유하여 이루어지는 중합성 조성물이 기재되어 있다. 또 이 문헌에는, 상기 중합성 조성물이 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작고, 배선 매립성, 내열성, 및 냉열 충격 시험에서의 내크랙성이 우수한 적층체의 제조에 유용한 것도 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 2 에는, 지환식 모노올레핀카르복실산(메트)아크릴로일옥시알킬에스테르나, 이 화합물을 사용하여 얻어지는 적층체가 기재되어 있다. 또 이 문헌에는, 이 화합물이 전자 기기 등의 수지 재료를 구성하는 모노머로서 유용한 것도 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2010/047348호 팜플렛
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-74293호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같이, 지금까지도, 고주파화에 대응할 수 있는 수지 재료(적층체)가 얻어지고 있지만, 최근, 더욱 내열성이 우수한 것이 요망되어 오고 있다.

[0008] 이와 같은 요망에 부응하는 방책으로서 예를 들어, 특허문헌 1 이나 2 에 기재되는 바와 같은 가교성 수지 성형체를 사용하여, 가교 수지 성형체로 이루어지는 층을 갖는 적층체를 제조하는 경우, 적층체의 내열성을 올리는 방법으로서, 가교 수지의 유리 전이점(Tg)을 높게 하는 것이 생각된다.

[0009] 그러나, 통상적으로, 유리 전이점이 높은 가교 수지를 형성할 수 있는 가교성 수지는, 마찬가지로 높은 유리 전이점을 갖기 때문에, 이 방법으로 적층체의 내열성을 향상시킨 경우, 배선 매립성이나 필 강도가 열등한 적층체가 되기 쉽다는 문제가 있었다.

[0010] 즉, 적층체를 제조할 때, 통상적으로, 가교성 수지 성형체의 가열 용융과 동시에 가교 반응도 진행하기 때문에, 유리 전이점이 높은 가교성 수지로 이루어지는 가교성 수지 성형체를 사용하는 경우에는, 적층하는 부재 (회로 기판이나 금속박 등) 의 형상에 대한 추종성이 충분하지 않아, 상기의 문제가 발생하는 경우가 있었다.

[0011] 가교성 수지 성형체의 추종성 부족의 문제를 해소하는 방법으로서는, 가교성 수지 중에 가소제를 함유시키는 것이 생각된다. 그러나, 가소제의 함유량이 너무 많으면, 약취의 문제나, 가교 수지의 내열성이 저하된다는 문제가 발생하는 경우가 있었다.

[0012] 따라서, 가소제에 의존하지 않고, 적층체의 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도를 향상시키는 것이 요망되고 있다.

[0013] 본 발명은 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작고, 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도가 우수한 적층체의 제조에 유용한 중합성 조성물, 이 중합성 조성물을 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체, 이 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체, 및 이들의 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

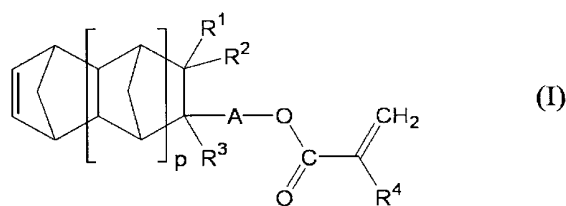
과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 다른 시클로올레핀 화합물을 함유하는 시클로올레핀 모노머 혼합물, 메타세시스 중합 촉매, 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물에 대해 예의 검토했다. 그 결과, 하기 식 (I) 로 나타내는 화합물을 함유하는 시클로올레핀 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물로서, 170 ℃ 이하에서 실시하는 피상 중합 반응에 의해, 100 ℃ 와 140 ℃ 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하의 가교성 수지를 생성시키고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점 (Tg) 이 160 ℃ 이상의 가교 수지를 생성시키는 것인 중합성 조성물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015] 이렇게 하여 본 발명의 제 1 에 의하면, 하기 (1) ~ (3) 의 중합성 조성물이 제공된다.

[0016] (1) 하기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 다른 시클로올레핀 화합물을 함유하는 시클로올레핀 모노머 혼합물, 메타세시스 중합 촉매, 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물로서, 170 ℃ 이하에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 ℃ 와 140 ℃ 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하의 가교성 수지가 생성되고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점 (Tg) 이 160 ℃ 이상의 가교 수지가 생성되는 것인 것을 특징으로 하는 중합성 조성물.

[0017] [화학식 1]

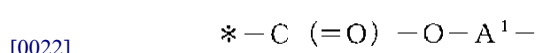


[0018]

[0019] (식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다. p 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다.)

[0020] (2) 식 (I) 중의 A 가, 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 또는 하기 식으로 나타내는 기인 (1) 에 기재된 중합성 조성물.

[0021] [화학식 2]



[0023] (식 중, A^1 은 탄소수 1 ~ 19 의 알킬렌기를 나타내고, * 는 식 (I) 중의 지환식 구조를 구성하는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.)

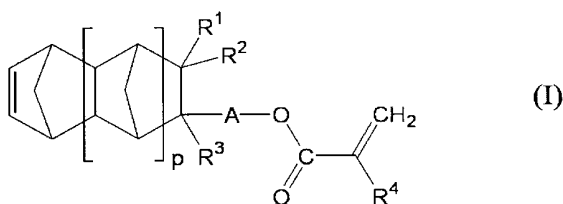
- [0024] (3) 상기 가교제가 1 분간 반감기 온도가 165 °C 이상의 라디칼 발생제인, (1) 또는 (2) 에 기재된 중합성 조성물.
- [0025] 본 발명의 제 2 에 의하면, 하기 (4), (5) 의 가교성 수지 성형체가 제공된다.
- [0026] (4) (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 조성물을 170 °C 이하의 온도에서 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체로서, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하이며, 또한, 가교 반응에 의해 유리 전이점이 160 °C 이상의 가교 수지를 생성하는 가교성 수지로 이루어지는 가교성 수지 성형체.
- [0027] (5) 추가로, 섬유상 강화재를 함유하는 (4) 에 기재된 가교성 수지 성형체.
- [0028] 본 발명의 제 3 에 의하면, 하기 (6) 의 가교 수지 성형체가 제공된다.
- [0029] (6) (4) 또는 (5) 에 기재된 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체로서, 유리 전이점이 160 °C 이상의 가교 수지로 이루어지는 가교 수지 성형체.
- [0030] 본 발명의 제 4 에 의하면, 하기 (7) 의 적층체가 제공된다.
- [0031] (7) (4) 혹은 (5) 에 기재된 가교성 수지 성형체, 또는 (6) 에 기재된 가교 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의하면, 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작고, 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도가 우수한 적층체를 제조할 때에 유용한 중합성 조성물, 이 중합성 조성물을 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체, 이 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체, 및 이들의 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체를 얻을 수 있다.
- [0033] 본 발명의 중합성 조성물을 사용하여 얻어지는 적층체는, 통신 기기 용도 등에 사용되는 마이크로파 또는 밀리파 등의 고주파 회로 기관의 제조에 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명의 중합성 조성물은 상기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 다른 시클로올레핀 화합물을 함유하는 시클로올레핀 모노머 혼합물, 메타세시스 중합 촉매, 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물로서, 170 °C 이하에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하의 가교성 수지가 생성되고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점이 160 °C 이상의 가교 수지가 생성되는 것인 것을 특징으로 한다.
- [0035] [시클로올레핀 모노머 혼합물]
- [0036] 본 발명에 사용하는 시클로올레핀 모노머 혼합물은, 하기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 다른 시클로올레핀 화합물을 함유한다.
- [0037] 식 (I) 로 나타내는 화합물은, 모노머로서 기능하고, 얻어지는 가교성 수지에 있어서는, 가열 용융시의 양호한 수지 유동성의 발현이나, 가교제에 의해 야기되는 가교 반응의 촉진에 기여하는 것이라고 추정된다. 이 화합물을 사용함으로써, 낮은 유리 전이점을 나타내는 한편, 가교 후의 가교 수지는 높은 유리 전이점을 나타내는 가교성 수지를 얻을 수 있고, 내열성, 배선 매립성 및 필 강도가 우수한 적층체를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0038] [화학식 3]



[0039]

- [0040] 식 (I) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다. p 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다.
- [0041] $R^1 \sim R^3$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다. $R^1 \sim R^3$ 의 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는, 1 ~ 10, 보다 바람직하게는, 1 ~ 5 이다.
- [0042] 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 ; 비닐기, 프로페닐기, 크로틸기 등의 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기 ; 에틸닐기, 프로파르길기, 3-부틸닐기 등의 탄소수 2 ~ 20 의 알키닐기 ; 페닐기, 2-나프틸기 등의 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 ; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3 ~ 20 의 시클로알킬기 ; 등을 들 수 있다.
- [0043] 이들 중에서도, 중합시의 반응성의 관점에서, $R^1 \sim R^3$ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.
- [0044] A 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다.
- [0045] A 의 2 개의 유기기의 탄소수는, 바람직하게는, 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 1 ~ 5 이다. 여기서, 「단결합」이란, (I) 식에 있어서, $CH_2=C(R^4)C(=O)-O-$ 로 나타내는 기가, 지환식 구조를 구성하는 탄소 원자와 직접 결합하고 있는 상태를 나타낸다.
- [0046] A 는 지환식 구조 부위와 (메트)아크릴로일옥시기를 연결하는 기 (연결기)이며, 후술하는 중합 반응이나 가교 반응의 반응 조건하에서 안정적인 것이면, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 여기서, 「(메트)아크릴로일옥시기」는, 「아크릴로일옥시기」 또는 「메타크릴로일옥시기」를 나타낸다.
- [0047] A 의 2 개의 유기기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 트리메틸렌기 등의, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기 ; 페닐렌기, 나프틸렌기 등의, 탄소수 6 ~ 20 의 2 개 방향족 탄화수소기 ; 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만탄디일기 등의, 탄소수 3 ~ 20 의 2 개 지환식 탄화수소기 ; 이들의 2 이상을 조합하여 이루어지는 기 ; 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 20 의 2 개 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 2 개 지환식 탄화수소기와, 카르보닐기 $[-C(=O)-]$, 카르보닐옥시기 $[-C(=O)-O-]$, 및 에테르 결합 $(-O-)$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 산소 원자를 함유하는 기를 조합하여 이루어지는 기 ; 등을 들 수 있다.
- [0048] 이들 중에서도, 입수가 용이한 점에서, A 로서는, 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 또는 하기 식
- [0049] [화학식 4]
- [0050] $*-C(=O)-O-A^1-$
- [0051] 로 나타내는 기가 바람직하다. 여기서, A^1 은 탄소수 1 ~ 19, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 9, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기를 나타낸다.
- [0052] 또, * 는 식 (I) 중의 지환식 구조를 구성하는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.
- [0053] p 는 0, 1 또는 2 를 나타내고, 바람직하게는 0 또는 1 이다.
- [0054] p 가 0 인 화합물로서는, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일 (이하, MAc-NB 로 약기한다), 아크릴산5-노르보르넨-2-일, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일메틸, 아크릴산5-노르보르넨-2-일메틸, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일에틸, 아크릴산5-노르보르넨-2-일에틸, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일프로필, 아크릴산5-노르보르넨-2-일프로필, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일부틸, 아크릴산5-노르보르넨-2-일부틸, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일헥실, 아크릴산5-노르보르넨-2-일헥실, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일옥틸, 아크릴산5-노르보르넨-2-일옥틸, 메타크릴산5-노르보르넨-2-일데실, 아크릴산5-노르보르넨-2-일데실 등을 들 수 있다.
- [0055] p 가 1 인 화합물로서는, 테트라시클로 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ 도데카-8-엔-3-카르복실산2-메타크릴로일옥시메틸 (이하, TCDMA 로 약기한다), 테트라시클로 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ 도데카-8-엔-3-카르복실산2-아크릴로일옥시메틸, 테트라시클로 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ 도데카-8-엔-3-카르복실산2-메타크릴로일옥시에틸, 테트라시클로 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$

도데카-8-엔-3-카르복실산2-아크틸로일옥시에틸 등을 들 수 있다.

[0056] 식 (I) 로 나타내는 화합물은, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0057] 식 (I) 로 나타내는 화합물의 함유량은, 시클로올레핀 모노머 혼합물 전체에 대해, 통상적으로, 1 ~ 30 중량%, 바람직하게는 5 ~ 30 중량% 이다. 식 (I) 로 나타내는 화합물의 함유량이 이 범위 내에 있음으로써, 목적으로 하는 특성을 갖는 중합성 조성물을 용이하게 얻을 수 있다.

[0058] 본 발명에 사용하는 다른 시클로올레핀 화합물은, 식 (I) 로 나타내는 화합물 이외의 시클로올레핀 모노머 (이하, 「다른 시클로올레핀 모노머」 라고 약기하는 경우가 있다.) 이다.

[0059] 시클로올레핀 모노머는, 탄소 원자로 형성되는 지환 구조를 가지며, 또한 그 지환 구조 중에 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 1 개 갖는 화합물이다. 시클로올레핀 모노머의 지환 구조로서는, 단고리, 다고리, 축합 다고리, 가교 고리 및 이들의 조합 다고리 등을 들 수 있다. 각 지환 구조를 구성하는 탄소수에 특별히 한정 은 없지만, 통상적으로, 4 ~ 30 개, 바람직하게는 5 ~ 20 개, 보다 바람직하게는 5 ~ 15 개이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「중합성의 탄소-탄소 이중 결합」 이란, 개환 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 말한다. 개환 중합에는, 이온 중합, 라디칼 중합, 및 메타세시스 중합 등, 여러 가지의 형태의 것이 존재하지만, 본 발명에 있어서는, 통상적으로, 메타세시스 개환 중합을 말한다.

[0060] 다른 시클로올레핀 모노머로서는, 단고리의 시클로올레핀 모노머와 다고리의 시클로올레핀 모노머 모두 사용할 수 있다. 얻어지는 적층체의 유전 특성과 내열성을 고도로 밸런스시키는 관점에서, 다고리의 시클로올레핀 모노머가 바람직하다. 다고리의 시클로올레핀 모노머로서는, 특히 노르보르넨계 모노머가 바람직하다. 또한, 「노르보르넨계 모노머」 란, 노르보르넨 고리 구조를 분자 내에 갖는 시클로올레핀 모노머를 말한다. 예를 들어, 노르보르넨류, 디시클로펜타디엔류, 및 테트라시클로도데센류 등을 들 수 있다.

[0061] 다른 시클로올레핀 모노머는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기로서는, 알킬기, 알케닐기, 알킬리덴기, 및 아릴기 등의 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기 ; 카르복실기, 산무수물기 등의 극성기 ; 등을 들 수 있다. 얻어지는 적층체를 저유전 정점으로 하는 관점에서, 그 밖의 모노머는, 극성기를 가지지 않는 것이 바람직하다.

[0062] 다른 시클로올레핀 모노머로서는, 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 가지지 않는 것과, 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 1 이상 갖는 것 모두 사용할 수 있다. 본 명세서에 있어서 「가교성의 탄소-탄소 불포화 결합」 이란, 개환 중합에는 관여하지 않고, 가교 반응에 관여 가능한 탄소-탄소 불포화 결합을 말한다. 가교 반응이란 가교 구조를 형성하는 반응이며, 축합 반응, 부가 반응, 라디칼 반응, 및 메타세시스 반응 등, 여러 가지의 형태의 것이 존재하지만, 전형적으로는, 라디칼 가교 반응 또는 메타세시스 가교 반응, 특히 라디칼 가교 반응을 말한다. 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합으로서, 방향족 탄소-탄소 불포화 결합을 제외한 탄소-탄소 불포화 결합, 즉, 지방족 탄소-탄소 이중 결합 또는 삼중 결합을 들 수 있고, 전형적으로는, 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 말한다. 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 1 이상 갖는 시클로올레핀 모노머 중, 불포화 결합의 위치는 특별히 한정되는 것이 아니고, 탄소 원자로 형성되는 지환 구조 내 외에, 그 지환 구조 이외의 임의의 위치, 예를 들어, 측사슬의 말단이나 내부에 존재하고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 지방족 탄소-탄소 이중 결합은, 비닐기 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 비닐리덴기 ($\text{CH}_2=\text{C}<$), 비닐렌기 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 또는 1-프로페닐리덴기 ($>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) 로서 존재할 수 있다. 양호하게 라디칼 가교 반응성을 발휘하는 점에서, 비닐기, 비닐리덴기 또는 1-프로페닐리덴기로서 존재하는 것이 바람직하고, 비닐리덴기 또는 1-프로페닐리덴기로서 존재하는 것이 보다 바람직하다.

[0063] 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 가지지 않는, 다른 시클로올레핀 모노머로서는, 시클로펜텐, 3-메틸시클로펜텐, 4-메틸시클로펜텐, 3,4-디메틸시클로펜텐, 3,5-디메틸시클로펜텐, 3-클로로시클로펜텐, 시클로헥센, 3-메틸시클로헥센, 4-메틸시클로헥센, 3,4-디메틸시클로헥센, 3-클로로시클로헥센, 시클로헥텐, 및 1-시클로옥텐 (이하, 「CO」 라고 약기한다) 등의 단고리 시클로올레핀 모노머 ;

[0064] 노르보르넨 (이하, 「NB」 라고 약기한다), 1-메틸-2-노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 7-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-프로필-2-노르보르넨, 5-페닐-2-노르보르넨, 5,6-디메틸-2-노르보르넨, 5,5,6-트리메틸-2-노르보르넨, 5-클로로-2-노르보르넨, 5,5-디클로로-2-노르보르넨, 5-플루오로-2-노르보르넨, 5,5,6-트리플루오로-6-트리플루오로메틸-2-노르보르넨, 5-클로로메틸-2-노르보르넨, 5-메톡시-2-노르보르넨, 5,6-디카르복실-2-노르보르넨안하이드레이트, 5-디메틸아미노-2-노르보르넨, 및 5-시아노-2-노르보르넨 등의 2 고리 시클로올레

핀 모노머 ;

[0065] 1,2-디하이드로디시클로펜타디엔, 5,6-디하이드로디시클로펜타디엔 등의 3 고리 시클로올레핀 모노머 ;

[0066] 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌 (이하, MTF 로 약기한다), 1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌 (이하, 「TCD」 라고 약기한다), 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2-에틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2,3-디메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2-헥실-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2-에틸리덴-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2-플루오로-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 1,5-디메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2-시클로헥실-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2,3-디클로로-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 2-이소부틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌 등의 테트라시클로도데센 구조를 갖는 4 고리 시클로올레핀 모노머 ; 등을 들 수 있다.

[0067] 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 1 이상 갖는, 다른 시클로올레핀 모노머로서는, 3-비닐시클로헥센, 4-비닐시클로헥센, 1,3-시클로펜타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 5-에틸-1,3-시클로헥사디엔, 1,3-시클로헥타디엔, 및 1,3-시클로옥타디엔 (이하, 「COD」 라고 약기한다) 등의 단고리 시클로올레핀 모노머 ;

[0068] 5-메틸리덴-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-n-프로필리덴-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-알릴-2-노르보르넨, 5,6-디에틸리덴-2-노르보르넨, 2,5-노르보르나디엔 등의 2 고리 시클로올레핀 모노머 ;

[0069] 디시클로펜타디엔 (이하, 「DCPD」 라고 약기한다) 등의 3 고리 시클로올레핀 모노머 ;

[0070] 9-메틸리덴테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-메틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-에틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-이소프로필테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-부틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔 (이하, 「ETD」 라고 약기한다), 9-메틸리덴-10-메틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-에틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-이소프로필테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-메틸리덴-10-부틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-n-프로필리덴테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-n-프로필리덴-10-메틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-n-프로필리덴-10-에틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-n-프로필리덴-10-이소프로필테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-n-프로필리덴-10-부틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-이소프로필리덴테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-이소프로필리덴-10-메틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-이소프로필리덴-10-에틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-이소프로필리덴-10-이소프로필테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-이소프로필리덴-10-부틸테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-비닐테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔, 9-프로페닐테트라시클로 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}] 도데카-4-엔 등의 테트라시클로도데센 구조를 갖는 4 고리 시클로올레핀 모노머 ; 등을 들 수 있다.

[0071] 다른 시클로올레핀 모노머는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0072] 다른 시클로올레핀 화합물의 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 전체에 대해, 통상적으로, 70 ~ 99 중량%, 바람직하게는, 70 ~ 95 중량% 이다. 다른 시클로올레핀 화합물의 함유량이 이 범위 내에 있음으로써, 목적으로 하는 특성을 갖는 중합성 조성물을 용이하게 얻을 수 있다.

[0073] 또, 다른 시클로올레핀 화합물로서는, 지환 구조 중에 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 시클로올레핀 모노머를, 바람직하게는 40 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 지환 구조 중에 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 시클로올레핀 모노머로서는, 예를 들어, DCPD 나 COD 등을 들 수 있다. 지환 구조 중에 가교성의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 시클로올레핀 모노머는 상대적으로 가

교 반응성이 낮아, 가교성 수지의 유리 전이점을 증대시키지 않지만, 가교시에 있어서는 가교점으로서 기능하여, 가교 수지의 유리 전이점의 향상에 기여할 수 있다.

[0074] 본 발명의 중합성 조성물에는, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 한, 상기의 시클로올레핀 모노머와 공중합 가능한 임의의 모노머가 함유되어 있어도 된다.

[0075] [메타세시스 중합 촉매]

[0076] 본 발명에 사용하는 메타세시스 중합 촉매는, 상기 시클로올레핀 모노머 혼합물을 중합할 수 있는 것이면 특별히 한정은 없다.

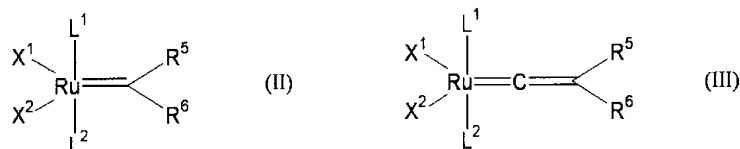
[0077] 메타세시스 중합 촉매로서는, 천이 금속 원자를 중심 원자로서, 복수의 이온, 원자, 다원자 이온, 및 화합물 등이 결합하여 이루어지는 천이 금속 착물을 들 수 있다. 천이 금속 원자로서는, 5 족, 6 족 및 8 족 (장주기형 주기표에 의한. 이하, 동일.)의 원자가 사용된다. 각각의 족의 원자는 특별히 한정되지 않지만, 5 족의 원자로서는, 예를 들어, 탄탈을 들 수 있고, 6 족의 원자로서는, 예를 들어, 몰리브덴이나 텅스텐을 들 수 있고, 8 족의 원자로서는, 예를 들어, 루테튬이나 오스뮴을 들 수 있다. 그 중에서도, 천이 금속 원자로서는, 8 족의 루테튬이나 오스뮴이 바람직하다.

[0078] 즉, 본 발명에 사용하는 메타세시스 중합 촉매로서는, 루테튬 또는 오스뮴을 중심 원자로 하는 착물이 바람직하고, 루테튬을 중심 원자로 하는 착물이 보다 바람직하다.

[0079] 루테튬을 중심 원자로 하는 착물로서는, 카르벤 화합물이 루테튬에 배위하여 이루어지는 루테튬카르벤 착물이 바람직하다. 여기서, 「카르벤 화합물」이란, 메틸렌 유리기를 갖는 화합물의 총칭이며, ($>C :$)로 나타내는 전하가 없는 2 개의 탄소 원자 (카르벤 탄소)를 가지는 화합물을 말한다. 루테튬카르벤 착물은, 피상 중합시의 촉매 활성이 우수하기 때문에, 본 발명의 중합성 조성물을 피상 중합에 제공하여 가교성 수지 성형체를 얻는 경우, 얻어지는 성형체에는 미반응의 모노머에서 유래하는 악취가 적고, 생산성 좋고 양질인 성형체가 얻어진다. 또, 산소나 공기 중의 수분에 대해 비교적 안정적이고, 실활되기 어렵기 때문에, 대기하에서도 사용 가능하다.

[0080] 루테튬카르벤 착물의 구체예로서는, 이하의 식 (II) 또는 식 (III)으로 나타내는 착물을 들 수 있다.

[0081] [화학식 5]



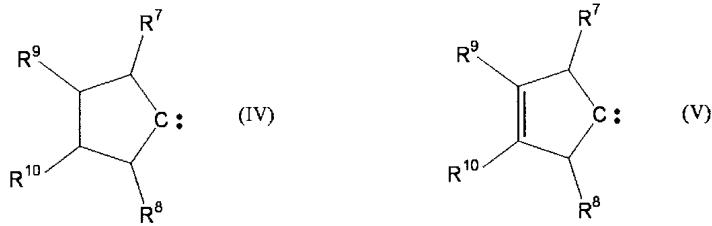
[0082]

[0083] 식 (II) 및 (III)에 있어서, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 할로젠 원자 ; 또는 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 혹은 규소 원자를 함유하고 있어도 되는, 고리형 또는 사슬형의, 탄소수 1 ~ 20의 탄화수소기를 나타낸다. X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 임의의 아니온성 배위자를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로, 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물 또는 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물 이외의 중성 전자 공여성 화합물을 나타낸다. 또, R^5 와 R^6 은 서로 결합하여, 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성해도 된다. 또한, R^5 , R^6 , X^1 , X^2 , L^1 및 L^2 는, 임의의 조합으로 서로 결합하여 다좌 킬레이트화 배위자를 형성해도 된다.

[0084] 헤테로 원자란, 주기율표 15 족 및 16 족의 원자를 의미하고, 구체적으로는, 질소 원자 (N), 산소 원자 (O), 인 원자 (P), 황 원자 (S), 비소 원자 (As), 및 셀렌 원자 (Se) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 안정적인 카르벤 화합물이 얻어지는 관점에서, N, O, P, 및 S 등이 바람직하고, N이 특히 바람직하다.

[0085] 상기 루테튬카르벤 착물로서는, 얻어지는 가교 수지 성형체 및 적층체의 기계적 강도와 내충격성이 고도로 밸런스될 수 있는 점에서, 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물로서 헤테로 고리 구조를 갖는 카르벤 화합물을 배위자로서 적어도 1 개 갖는 것이 바람직하다. 헤테로 고리 구조로서는, 이미다졸린 고리 구조 또는 이미다졸리딘 고리 구조가 바람직하다.

[0086] 헤테로 고리 구조를 갖는 카르벤 화합물로서는, 이하의 식 (IV) 또는 식 (V) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
[0087] [화학식 6]



[0088]
[0089] 식 (IV) 및 (V) 에 있어서, R⁷ ~ R¹⁰ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 할로겐 원자 ; 또는 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 혹은 규소 원자를 함유하고 있어도 되는, 고리형 또는 사슬형의, 탄소수 1 ~ 20 개의 탄화수소기를 나타낸다. 또, R⁷ ~ R¹⁰ 은 임의의 조합으로 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0090] 상기 식 (IV) 또는 식 (V) 로 나타내는 화합물로서는, 1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴, 1,3-디(1-아다만틸)이미다졸리딘-2-일리덴, 1,3-디시클로헥실이미다졸리딘-2-일리덴, 1,3-디메시틸옥타하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴, 1,3-디이소프로필-4-이미다졸린-2-일리덴, 1,3-디(1-페닐에틸)-4-이미다졸린-2-일리덴, 및 1,3-디메시틸-2,3-디하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴 등을 들 수 있다.

[0091] 또, 상기 식 (IV) 또는 식 (V) 로 나타내는 화합물 외에, 1,3,4-트리페닐-2,3,4,5-테트라하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 1,3-디시클로헥실헥사하이드로피리미딘-2-일리덴, N,N,N',N'-테트라이소프로필포름아미디닐리덴, 1,3,4-트리 페닐-4,5-디하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 및 3-(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디하이드로티아졸-2-일리덴 등의 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물도 이용할 수 있다.

[0092] 상기 식 (II) 및 (III) 에 있어서, אניון (음이온) 성 배위자 X¹, X² 는 중심 원자로부터 떼어 놓아졌을 때에 부의 전하를 가지는 배위자이다. 예를 들어, 불소 원자 (F), 염소 원자 (Cl), 브롬 원자 (Br), 및 요오드 원자 (I) 등의 할로겐 원자, 디케토네이트기, 치환 시클로펜타디에닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 및 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 할로겐 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0093] 또, 중성 전자 공여성 화합물은, 중심 원자로부터 떼어 놓아졌을 때에 중성의 전하를 가지는 배위자이면 어떠한 것이어도 된다. 그 구체예로서는, 카르보닐류, 아민류, 피리딘류, 에테르류, 니트릴류, 에스테르류, 포스핀류, 티오에테르류, 방향족 화합물, 올레핀류, 이소시아나이드류, 및 티오시아네이트류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포스핀류, 에테르류 및 피리딘류가 바람직하고, 트리알킬포스핀이 보다 바람직하다.

[0094] 상기 식 (II) 로 나타내는 루테튬카르벤 착물로서는, 벤질리덴(1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, 벤질리덴(1,3-디메시틸-4,5-디브로모-4-이미다졸린-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, (1,3-디메시틸-4-이미다졸린-2-일리덴)(3-페닐-1H-인덴-1-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, (1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(3-메틸-2-부텐-1-일리덴)(트리시클로펜틸포스핀)루테튬디클로라이드, 벤질리덴(1,3-디메시틸-옥타하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, 벤질리덴 [1,3-디(1-페닐에틸)-4-이미다졸린-2-일리덴] (트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, 벤질리덴(1,3-디메시틸-2,3-디하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, 벤질리덴(트리시클로헥실포스핀)(1,3,4-트리페닐-2,3,4,5-테트라하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴)루테튬디클로라이드, (1,3-디이소프로필헥사하이드로피리미딘-2-일리덴)(에톡시메틸렌)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, 벤질리덴(1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)피리딘루테튬디클로라이드, (1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(2-페닐에틸리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, (1,3-디메시틸-4-이미다졸린-2-일리덴)(2-페닐에틸리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, (1,3-디메시틸-4,5-디브로모-4-이미다졸린-2-일리덴) [(페닐티오)메틸렌] (트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드, 및 (1,3-디메시틸-4,5-디브로모-4-이미다졸린-2-일리덴)(2-피롤리돈-1-일메틸렌)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드 등의, 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물 및 중성의 전자 공여성 화합물이 각각 1 개 결합된 루테튬카르벤 착물 ;

[0095] 벤질리덴비스(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드나 (3-메틸-2-부텐-1-일리덴)비스(트리시클로펜틸포스핀)루테튬디클로라이드 등의, 2 개의 중성 전자 공여성 화합

물이 결합된 루테늄카르벤 착물 ;

- [0096] 벤질리덴비스(1,3-디시클로헥실이미다졸리딘-2-일리덴)루테늄디클로라이드나 벤질리덴비스(1,3-디이소프로필-4-이미다졸리딘-2-일리덴)루테늄디클로라이드 등의, 2 개의 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물이 결합된 루테늄카르벤 착물 ; 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 식 (III) 으로 나타내는 루테늄카르벤 착물로서는, (1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(페닐비닐리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄디클로라이드, (t-부틸비닐리덴)(1,3-디이소프로필-4-이미다졸리딘-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄디클로라이드, 및 비스(1,3-디시클로헥실-4-이미다졸리딘-2-일리덴)페닐비닐리덴루테늄디클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0098] 이들의 루테늄카르벤 착물 중에서도, 상기 식 (II) 로 나타내고, 또한 배위자로서 상기 식 (V) 로 나타내는 화합물을 1 개 갖는 것이 가장 바람직하다.
- [0099] 이들의 루테늄카르벤 착물은, Org. Lett., 1999 년, 제 1 권, 953 페이지나, Tetrahedron. Lett., 1999 년, 제 40 권, 2247 페이지 등에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0100] 메타세시스 중합 촉매는, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0101] 메타세시스 중합 촉매의 함유량은, 몰비 (메타세시스 중합 촉매 중의 금속 원자 : 시클로올레핀 모노머 혼합물 전체) 로, 통상적으로, 1 : 2,000 ~ 1 : 2,000,000, 바람직하게는 1 : 5,000 ~ 1 : 1,000,000, 보다 바람직하게는 1 : 10,000 ~ 1 : 500,000 의 범위이다.
- [0102] 메타세시스 중합 촉매는 원하는 바에 따라, 소량의 불활성 용매에 용해 또는 현탁하여 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 유동 파라핀, 및 미네랄스피릿 등의 사슬형 지방족 탄화수소 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 트리메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 디에틸시클로헥산, 테카하이드로나프탈렌, 디시클로헵탄, 트리시클로헵탄, 헥사하이드로인덴, 및 시클로옥탄 등의 지환식 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소 ; 인덴이나 테트라하이드로나프탈렌 등의 지환과 방향 고리를 갖는 탄화수소 ; 니트로메탄, 니트로벤젠, 및 아세토니트릴 등의 함질소 탄화수소 ; 디에틸에테르나 테트라하이드로푸란 등의 함산소탄화수소 ; 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 사슬형 지방족 탄화수소, 지환식 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 지환과 방향 고리를 갖는 탄화수소의 사용이 바람직하다.
- [0103] [가교제]
- [0104] 본 발명에 사용하는 가교제는, 중합성 조성물의 중합 반응에서 형성하는 가교성 수지의 가교 반응을 야기할 수 있는 화합물이다. 따라서, 본 발명의 중합성 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지는 성형체는, 후가교 가능한, 가교성 수지 성형체가 될 수 있다. 여기서 「후가교 가능한」 이란, 그 수지 성형체를 가열함으로써 가교시켜 가교 수지 성형체로 될 수 있는 것을 의미한다.
- [0105] 가교제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로, 라디칼 발생제가 바람직하게 사용된다. 라디칼 발생제로서는, 예를 들어, 유기 과산화물, 디아조 화합물, 및 비극성 라디칼 발생제 등을 들 수 있고, 바람직하게는 유기 과산화물, 및 비극성 라디칼 발생제이다.
- [0106] 유기 과산화물로서는, t-부틸하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류 ; 디쿠밀퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-3-헥신, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 등의 디알킬퍼옥사이드류 ; 디프로피오닐퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드류 ; 2,2-디(t-부틸퍼옥시)부탄, 1,1-디(t-헥실퍼옥시)시클로헥산, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-2-메틸시클로헥산, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 등의 퍼옥시케탈류 ; t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 퍼옥시에스테르류 ; t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, 디(이소프로필퍼옥시)디카르보네이트 등의 퍼옥시카르보네이트류 ; t-부틸트리메틸실릴퍼옥사이드 등의 알킬실릴퍼옥사이드류 ; 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, 3,6,9-트리메틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난, 3,6-디에틸-3,6-디메틸-1,2,4,5-테트록산 등의 고리형 퍼옥사이드류 ; 를 들 수 있다. 이들 중에서도, 중합 반응에 대한 장애가 적은 점에서, 디알킬퍼옥사이드류, 퍼옥시케탈류, 및 고리형 퍼옥사이드류가 바람직하다.
- [0107] 디아조 화합물로서는, 4,4'-비스아지드벤잘(4-메틸)시클로헥사논, 2,6-비스(4'-아지드벤잘)시클로헥사논 등을 들 수 있다.

- [0108] 비극성 라디칼 발생제로서는, 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄, 3,4-디메틸-3,4-디페닐헥산, 1,1,2-트리페닐에탄, 1,1,1-트리페닐-2-페닐에탄 등을 들 수 있다.
- [0109] 라디칼 발생제를 가교제로서 사용하는 경우, 1 분간 반감기 온도는, 경화 (가교성 수지 성형체의 가교) 의 조건에 의해 적절히 선택되지만, 바람직하게는 165 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 165 ~ 210 ℃, 특히 바람직하게는 170 ~ 200 ℃ 의 범위이다. 165 ℃ 이상임으로써, 가열 용융 특성이 우수한 가교성 수지가 얻기 쉬워진다. 또, 210 ℃ 이하임으로써, 과도한 고온 조건을 이용하지 않아도 가교 반응을 실시할 수 있다. 여기서 1 분간 반감기 온도는, 라디칼 발생제의 반량이 1 분간에 분해되는 온도이다. 예를 들어, 디-t-부틸퍼옥사이드는 약 186 ℃ 이다.
- [0110] 가교제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0111] 가교제의 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 0.01 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부이다.
- [0112] [중합성 조성물]
- [0113] 본 발명의 중합성 조성물에는, 시클로올레핀 모노머 혼합물, 메타세시스 중합 촉매 및 가교제에 더하여, 원하는 바에 따라, 가교 보조제, 반응성 유동화제, 연쇄 이동제, 충전제, 난연제, 중합 조정제, 중합 반응 지연제, 노화 방지제, 그 밖의 배합제 등을 첨가할 수 있다.
- [0114] 가교 보조제는, 개환 중합 반응에는 관여하지 않지만, 가교제로 야기되는 가교 반응에 관여하고, 가교의 일부를 구성할 수 있는, 3 개의 관능성기를 갖는 3 관능 화합물이다. 가교 보조제를 사용함으로써, 가교 밀도가 높고, 보다 내열성이 우수한, 가교 수지 성형체나 적층체를 얻을 수 있다.
- [0115] 가교 보조제의 관능성기로서는, 비닐리덴기를 들 수 있다. 특히, 가교 반응성이 우수한 점에서, 비닐리덴기는, 이소프로페닐기 또는 메타크릴로일기로서 존재하는 것이 바람직하고, 메타크릴로일기로서 존재하는 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 본 발명에 사용하는 가교 보조제는, 비닐리덴기를 3 개 갖는 3 관능 화합물이 바람직하고, 메타크릴로일기를 3 개 갖는 3 관능 화합물이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트나 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0117] 가교 보조제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0118] 가교 보조제를 사용하는 경우, 그 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 10 ~ 25 중량부, 바람직하게는, 15 ~ 25 중량부이다.
- [0119] 가교 보조제가 상기 범위임으로써, 내열성이 우수하고, 유전 정접이 작은 가교 수지 성형체나 적층체를 얻기 쉬워진다.
- [0120] 반응성 유동화제는 가교성 수지 성형체의 가역성을 향상시킴과 함께, 가교 반응에 관여하고, 가교의 일부를 구성할 수 있는, 1 또는 2 의 비닐리덴기를 갖는 1 관능 또는 2 관능 화합물이다. 즉, 반응성 유동화제는, 가교 반응에 관여할 때까지는, 수지 성형체 중에서, 실질적으로 유리 상태로 존재하고, 수지 성형체의 가역성을 향상시킨다. 따라서, 반응성 유동화제를 함유하는 가교성 수지 성형체는, 가열 용융시에 적당한 유동성을 갖기 때문에 성형성이 우수하다.
- [0121] 또, 반응성 유동화제는 최종적으로는, 상기 가교 보조제와 마찬가지로 가교의 일부를 구성할 수 있기 때문에, 가교 수지 성형체나 적층체의 내열성의 향상에 기여한다.
- [0122] 반응성 유동화제는 가교 반응성이 우수한 점에서, 그 비닐리덴기는, 이소프로페닐기 또는 메타크릴로일기로서 존재하는 것이 바람직하고, 메타크릴로일기로서 존재하는 것이 보다 바람직하다.
- [0123] 반응성 유동화제의 구체예로서는, 이소프로페닐벤젠, 2-이소프로페닐톨루엔, 4-이소프로페닐톨루엔, 2-이소프로페닐나프탈렌, 이소프로페닐옥시트리메틸실란, 아세트산이소프로페닐 등의, 이소프로페닐기를 1 개 갖는 1 관능 화합물 ; 벤zil메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 옥테닐메타크릴레이트, 톨릴메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 아다만틸메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸메타크릴레이트, 디시클로펜타닐메타크릴레이트 등의, 메타크릴로일기를

1 개 갖는 1 관능 화합물 ; p-디이소프로페닐벤젠, m-디이소프로페닐벤젠, o-디이소프로페닐벤젠 등의, 이소프로페닐기를 2 개 갖는 2 관능 화합물 ; 에틸렌디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 비스페놀디메타크릴레이트, 트리스클로로칸디메탄올디메타크릴레이트, 1,3-아다만틸디메탄올디메타크릴레이트, 1,4-아다만틸디메탄올디메타크릴레이트, 및 2,2'-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)프로판 등의, 메타크릴로일기를 2 개 갖는 2 관능 화합물 ; 등을 들 수 있다.

[0124] 반응성 유동화제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0125] 반응성 유동화제를 사용하는 경우, 그 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 1 ~ 5 중량부, 바람직하게는, 1 ~ 4 중량부이다. 다량의 반응성 유동화제가 가교성 수지 성형체에 함유되면 악취의 문제가 발생할 우려가 있기 때문에, 그 함유량은 최소한으로 하는 것이 바람직하다. 이 점, 본 발명의 중합성 조성물에 의하면, 반응성 유동화제가 함유되지 않는 경우이어도, 가열 용융 특성이 우수한 가교성 수지 성형체를 얻을 수 있다.

[0126] 연쇄 이동제로서는, 공지된 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 연쇄 이동제를 함유함으로써, 가열 용융시의 추종성이 향상되기 때문에, 더욱 필 강도가 우수한 적층체를 얻을 수 있다. 연쇄 이동제는, 가교성 탄소-탄소 불포화 결합을 가지고 있어도 된다. 이러한 가교성 탄소-탄소 불포화 결합은, 비닐기나 비닐리덴기로서 존재하는 것이 바람직하다.

[0127] 이와 같은 연쇄 이동제의 구체예로서는, 1-헥센, 2-헥센 등의 지방족 올레핀 류 ; 스티렌, 디비닐벤젠, 스티벤 등의 방향족 올레핀류 ; 비닐시클로헥산 등의 지환식 올레핀류 ; 에틸비닐에테르 등의 비닐에테르류 ; 메틸비닐케톤, 1,5-헥사디엔-3-온, 2-메틸-1,5-헥사디엔-3-온 등의 비닐케톤류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유전 정접이 작은 가교 수지 성형체나 적층체가 얻어지는 점에서, 헤테로 원자를 가지지 않는 탄화수소 화합물이 바람직하다.

[0128] 연쇄 이동제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0129] 연쇄 이동제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 0.01 ~ 10 중량부, 바람직하게는, 0.1 ~ 5 중량부이다.

[0130] 충전제로서는, 공지된 충전제를 사용할 수 있다. 무기계 충전제 및 유기계 충전제 모두 사용할 수 있지만, 통상적으로는, 무기계 충전제가 바람직하게 사용된다. 충전제를 함유함으로써, 기계 강도와 내열성이 우수한, 가교 수지 성형체 및 적층체를 얻을 수 있다.

[0131] 충전제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0132] 충전제를 사용하는 경우, 그 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 1 ~ 1,000 중량부, 바람직하게는 10 ~ 500 중량부, 보다 바람직하게는 50 ~ 350 중량부이다.

[0133] 난연제로서는, 공지된 할로젠계 난연제나 비할로젠계 난연제를 사용할 수 있다. 할로젠계 난연제로서는, 트리스(2-클로로에틸)포스페이트, 트리스(클로로프로필)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 염소화폴리스티렌, 염소화폴리에틸렌, 고염소화폴리프로필렌, 클로로술폰화폴리에틸렌, 헥사브로모벤젠, 데카브로모디페닐옥사이드, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 1,2-비스(펜타브로모페닐)에탄, 테트라브로모비스페놀 S, 테트라데카브로모디페녹시벤젠, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐프로판), 펜타브로모톨루엔 등을 들 수 있다.

[0134] 본 발명에 있어서는, 본 발명의 중합성 조성물에 배합하면, 얻어지는 적층체의 난연성을 향상할 수 있고, 게다가 적층체의 연소시에 다이옥신 발생의 우려가 없는 점에서, 비할로젠계 난연제가 바람직하게 사용된다. 비할로젠계 난연제는, 할로젠 원자를 함유하지 않는 난연성 화합물로 이루어진다. 비할로젠계 난연제로서는, 공업적으로 사용되는 것이면 특별한 한정없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 삼산화안티몬 등의 안티몬 화합물 ; 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물 난연제 ; 디메틸포스핀산알루미늄이나 디에틸포스핀산알루미늄 등의 포스핀산염 난연제 ; 산화마그네슘이나 산화알루미늄 등의 금속 산화물 난연제 ; 트리페닐포스페이트, 트리카레질포스페이트, 트리아릴레닐포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 레조르시놀비스(디페닐)포스페이트, 비스페놀 A 비스(디페닐)포스페이트, 및 비스페놀 A 비스(디크레질)포스페이트 등의, 포스핀산염 이외의 함인 난연제 ; 멜라민 유도체류, 구아니딘류, 및 이소시아누르류 등의 함질소 난연제 ; 폴리인산암모늄, 인산멜라민, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜람, 인산구아니딘, 및 포스파젠류 등의 인 및 질소의 쌍방을 함

유하는 난연제 ; 등을 들 수 있다. 비할로겐계 난연제로서는, 안티몬 화합물, 금속 수산화물 난연제, 포스핀산염 난연제, 및 포스핀산염 이외의 함인 난연제가 바람직하다. 당해 함인 난연제로서는, 트리크레질포스페이트, 레조르시놀비스(디페닐)포스페이트, 비스페놀 A 비스(디페닐)포스페이트, 및 비스페놀 A 비스(디크레질)포스페이트가 특히 바람직하다.

[0135] 난연제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0136] 난연제를 사용하는 경우, 그 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 10 ~ 300 중량부, 바람직하게는 20 ~ 200 중량부, 보다 바람직하게는 30 ~ 150 중량부이다.

[0137] 중합 조정제는 중합 활성을 제어할 수 있는 화합물이다. 중합 조정제로서는, 트리알콕시알루미늄, 트리페녹시알루미늄, 디알콕시알킬알루미늄, 알콕시디알킬알루미늄, 트리알킬알루미늄, 디알콕시알루미늄클로라이드, 알콕시알킬알루미늄클로라이드, 디알킬알루미늄클로라이드, 트리알콕시스칸듐, 테트라알콕시티탄, 테트라알콕시주석, 테트라알콕시지르코늄 등을 들 수 있다.

[0138] 중합 조정제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 중합 조정제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 몰비 (메타세시스 중합 촉매 중의 금속 원자 : 중합 조정제) 로, 통상적으로, 1 : 0.05 ~ 1 : 100, 바람직하게는 1 : 0.2 ~ 1 : 20, 보다 바람직하게는 1 : 0.5 ~ 1 : 10 의 범위이다.

[0139] 중합 반응 지연제는 중합성 조성물의 점도 증가를 억제할 수 있는 화합물이다. 중합 반응 지연제로서는, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 디시클로헥실포스핀, 비닐디페닐포스핀, 알릴디페닐포스핀, 트리알릴포스핀, 스티릴디페닐포스핀 등의 포스핀 화합물 ; 아닐린, 피리딘 등의 루이스염기 ; 등을 사용할 수 있다.

[0140] 중합 반응 지연제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 중합 반응 지연제의 함유량은, 원하는 바에 따라 적절히 조정하면 된다.

[0141] 노화 방지제로서는, 페놀계 노화 방지제, 아민계 노화 방지제, 인계 노화 방지제, 황계 노화 방지제 등의 공지된 노화 방지제를 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 페놀계 노화 방지제 및 아민계 노화 방지제가 바람직하고, 페놀계 노화 방지제가 보다 바람직하다. 노화 방지제를 함유함으로써, 내열성이 우수한 가교 수지 성형체 및 적층체를 얻을 수 있다.

[0142] 노화 방지제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 노화 방지제를 사용하는 경우, 그 함유량은 시클로올레핀 모노머 혼합물 100 중량부에 대해, 통상적으로, 0.0001 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.001 ~ 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 2 중량부이다.

[0143] 그 밖의 배합제로서는, 착색제, 광 안정제, 안료, 발포제 등을 들 수 있다. 이들 배합제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 함유량은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 선택된다.

[0144] 본 발명의 중합성 조성물은, 상기 성분을 혼합하여 얻을 수 있다. 혼합 방법으로는, 통상적인 방법에 따르면 되고, 예를 들어, 메타세시스 중합 촉매를 적당한 용매에 용해 혹은 분산시킨 액 (촉매액) 을 조제하고, 별도로 시클로올레핀 모노머 혼합물, 및 가교제 등의 필수 성분, 그리고 원하는 바에 따라 그 밖의 배합제를 배합한 액 (모노머액) 을 조제하고, 그 모노머액에 촉매액을 첨가하여, 교반함으로써 조제할 수 있다.

[0145] 본 발명의 중합성 조성물은,

[0146] (가) 170 °C 이하에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하의 가교성 수지가 생성되고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점이 160 °C 이상의 가교 수지가 생성되는 것이며,

[0147] (나) 120 ~ 170 °C 에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa 의 가교성 수지가 생성되고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점이 160 ~ 200 °C 의 가교 수지가 생성되는 것인 것이 바람직하다.

[0148] 상기 개환 중합 반응에 있어서, 반응 시간은, 통상적으로 1 ~ 10 분, 바람직하게는 1 ~ 5 분이다.

[0149] 본 발명의 중합성 조성물은 얻어지는 가교성 수지, 및 그 가교성 수지를 가교하여 이루어지는 가교 수지가 상기 물성을 만족시키는 것이다. 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률은 모두, 소정 온도 이하에서 개환 중합하

여 얻어지는 실질적으로 미가교 상태에 있는 가교성 수지의 물성을 나타내고 있고, 양 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하라는 비교적 낮은 값이며, 또한 그 가교성 수지의 가교를 완결시켜 얻어지는 가교 수지의 유리 전이점이 160 °C 이상이면, 얻어지는 가교성 수지는, 가교가 거의 진행되지 않은 가교 반응 초기에 있어서는, 가열 용융되어 충분한 수지 유동성을 발휘하는 한편, 가교가 완결되었을 때에는 가교 밀도가 충분히 큰 가교 수지가 된다. 본 발명의 적층체는, 본 발명의 중합성 조성물에 의해 얻어지는, 시클로올레핀 폴리머로 이루어지는 상기 가교성 수지 또는 상기 가교 수지의 성형체를 적층하여 이루어지는 것이지만, 이러한 적층체는, 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작고, 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도가 우수한 것이다.

[0150] 이와 같은 중합성 조성물을 얻기 위해서는, 사용하는 시클로올레핀 모노머 혼합물이나 가교제의 조합이 중요하게 된다.

[0151] 상기 식 (I) 로 나타내는 화합물은 가교성이 매우 우수한 (가교 반응에 있어서의 반응성이 높다) 시클로올레핀 모노머이기 때문에, 적어도 이 화합물을 사용하고, 또한, 다른 시클로올레핀 화합물의 가교 성능이나 가교제의 1 분간 반감기 온도 등을 고려하여, 병용하는 다른 시클로올레핀 화합물의 종류나 배합량, 가교제의 종류나 배합량을 반경험적으로 결정함으로써, 목적으로 하는 물성, 즉, 170 °C 이하에서 실시하는 개환 중합 반응에 의해, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하의 가교성 수지를 얻을 수 있고, 또한, 상기 가교성 수지의 가교 반응에 의해, 유리 전이점이 160 °C 이상의 가교 수지를 얻을 수 있는 중합성 조성물을 용이하게 얻을 수 있다.

[0152] [가교성 수지 성형체]

[0153] 본 발명의 가교성 수지 성형체는, 본 발명의 중합성 조성물을 170 °C 이하의 온도에서 피상 중합시킴으로써 얻어지는 가교성 수지 성형체로서, 100 °C 와 140 °C 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하이며, 또한, 가교 반응에 의해 유리 전이점이 160 °C 이상의 가교 수지를 생성하는 가교성 수지로 이루어지는 것이다.

[0154] 중합성 조성물을 피상 중합하여 가교성 수지 성형체를 얻는 방법으로서, 예를 들어, (a) 중합성 조성물을 지지체 상에 도포하고, 이어서 피상 중합하는 방법, (b) 중합성 조성물을 성형 형 내에 주입하고, 이어서 피상 중합하는 방법, (c) 중합성 조성물을 섬유상 강화재에 함침시키고, 이어서 피상 중합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0155] 상기 (a) 방법에 의하면, 필름상이나 판상 등의 가교성 수지 성형체가 얻어진다. 그 성형체의 두께는, 통상적으로, 15 mm 이하, 바람직하게는 5 mm 이하, 보다 바람직하게는 0.5 mm 이하, 가장 바람직하게는 0.1 mm 이하이다. 지지체로서는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아릴레이트, 및 나일론 등의 수지로 이루어지는 필름이나 판 ; 철, 스테인리스, 구리, 알루미늄, 니켈, 크롬, 금, 및 은 등의 금속 재료로 이루어지는 박이나 판 ; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 금속박 또는 수지 필름의 사용이 바람직하다.

[0156] 금속박 또는 수지 필름의 두께는, 작업성 등의 관점에서, 통상적으로, 1 ~ 150 μm , 바람직하게는 2 ~ 100 μm , 보다 바람직하게는 3 ~ 75 μm 이다.

[0157] 금속박으로서, 그 표면이 평활한 것이 바람직하고, 표면 거칠기 (Rz)로서는, AFM (원자간력 현미경) 에 의해 측정되는 값으로, 통상적으로, 10 μm 이하, 바람직하게는 5 μm 이하, 보다 바람직하게는 3 μm 이하, 더욱 바람직하게는 2 μm 이하이다. 금속박의 표면 거칠기가 상기 범위에 있으면, 예를 들어, 얻어지는 고주파 회로 기판에 있어서, 고주파 전송에 있어서의 노이즈, 지연, 및 전송ロス 등의 발생이 억제되어 바람직하다.

[0158] 또, 금속박의 표면은, 실란 커플링제, 티올 커플링제, 및 티타네이트 커플링제 등의 공지된 커플링제나 접착제 등으로 처리되어 있는 것이 바람직하다. (a) 의 방법에 의하면, 예를 들어, 지지체로서 동박을 사용한 경우, 수지가 부착된 동박 [Resin Coated Copper (RCC)] 을 얻을 수 있다.

[0159] 본 발명의 중합성 조성물을 지지체 상에 도포하는 방법으로서, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 커튼 코팅법, 다이 코팅법, 및 슬릿 코팅법 등의 공지된 도포 방법을 들 수 있다.

[0160] 지지체 상에 도포된 중합성 조성물을 원하는 바에 따라 건조시키고, 이어서 피상 중합시킨다. 피상 중합은 중합성 조성물을 소정의 온도로 가열하여 이루어진다. 중합성 조성물의 가열 방법으로서 특별히 제약되지 않고, 지지체에 도포된 중합성 조성물을, 가열 플레이트 상에 올려놓아 가열하는 방법, 프레스기를 사용하여 가압하면서 가열 (열 프레스) 하는 방법, 가열한 롤러로 가압하는 방법, 가열로 내에서 가열하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0161] 상기 (b)의 방법에 의하면, 임의의 형상의 가교성 수지 성형체를 얻을 수 있다. 그 형상으로서, 시트상, 필름상, 주상, 원주상, 및 다각 주상 등을 들 수 있다.
- [0162] 여기서 사용하는 형으로서, 종래 공지된 성형 형, 예를 들어, 분할형 구조, 즉, 코어형과 캐비티형을 갖는 성형 형을 사용할 수 있고, 그들의 공극부(캐비티)에 중합성 조성물을 주입하여 피상 중합시킨다. 코어형과 캐비티형은, 목적으로 하는 성형품의 형상에 맞는 공극부를 형성하도록 제작된다. 성형 형의 형상, 재질, 크기 등은 특별히 제한되지 않는다. 또한, 유리판이나 금속판 등의 판상 성형 형과 소정의 두께의 스페이서를 준비하고, 스페이서를 2매의 판상 성형 형으로 끼워 형성되는 공간 내에 중합성 조성물을 주입하여 피상 중합함으로써, 시트상 또는 필름상의 가교성 수지 성형체를 얻을 수도 있다.
- [0163] 중합성 조성물을 성형 형의 캐비티 내에 충전할 때의 충전 압력(주입압)은, 통상적으로, 0.01 ~ 10 MPa, 바람직하게는 0.02 ~ 5 MPa 이다. 충전 압력이 너무 낮으면, 캐비티 내주면에 형성된 전사면의 전사가 양호하게 실시되지 않는 경향이 있고, 충전압이 너무 높으면, 성형 형의 강성을 높게 할 필요가 있어, 경제적이지 않다. 형 체결 압력은, 통상적으로, 0.01 ~ 10 MPa의 범위 내이다. 중합성 조성물의 가열 방법으로서, 성형 형에 배치 형성된 전열기나 스팀 등의 가열 수단을 이용하는 방법이나, 성형 형을 전기로 내에서 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 (c) 방법은 시트상 또는 필름상의 가교성 수지 성형체(가교성 복합체)를 얻는데 바람직하게 사용된다. 얻어지는 성형체의 두께는, 통상적으로, 0.001 ~ 10 mm, 바람직하게는 0.005 ~ 1 mm, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 mm의 범위이다. 이 범위에 있으면, 적층시의 부형성, 및 적층체의 기계적 강도나 인성(韌性) 등이 향상되어, 바람직하다. 중합성 조성물의 섬유상 강화재에의 함침은, 예를 들어, 중합성 조성물의 소정량을, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 커튼 코팅법, 다이 코팅법, 및 슬릿 코팅법 등의 공지된 방법에 의해 섬유상 강화재에 도포하고, 원하는 바에 따라 그 위에 보호 필름을 겹쳐서, 상측으로부터 롤러 등으로 가압함으로써 실시할 수 있다. 중합성 조성물을 섬유상 강화재에 함침시킨 후, 함침물을 소정 온도로 가열함으로써 중합성 조성물을 피상 중합시켜, 원하는 가교성 수지 성형체를 얻을 수 있다. 가교성 수지 성형체 내, 섬유상 강화재의 함유량으로서, 통상적으로, 10 ~ 90 중량%, 바람직하게는 20 ~ 80 중량%, 보다 바람직하게는 30 ~ 70 중량%의 범위이다. 이 범위에 있으면, 얻어지는 적층체의 유전 특성과 기계적 강도가 밸런싱되어 바람직하다.
- [0165] 섬유상 강화재로서는, 무기계 및/또는 유기계의 섬유를 사용할 수 있고, 예를 들어, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 섬유, 아라미드 섬유, 초고분자 폴리에틸렌 섬유, 폴리아미드(나일론) 섬유, 및 액정 폴리에스테르 섬유 등의 유기 섬유; 유리 섬유, 탄소 섬유, 알루미늄 섬유, 텅스텐 섬유, 폴리브렌 섬유, 부덴 섬유, 티탄 섬유, 스틸 섬유, 보론 섬유, 실리콘카바이드 섬유, 및 실리카 섬유 등의 무기 섬유; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유기 섬유나 유리 섬유가 바람직하고, 특히 아라미드 섬유, 액정 폴리에스테르 섬유, 및 유리 섬유가 바람직하다. 유리 섬유로서는, E 유리, NE 유리, S 유리, D 유리, 및 H 유리 등의 섬유를 바람직하게 사용할 수 있다. 이들은 1종 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 섬유상 강화재의 형태로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 매트, 크로스, 및 부직포 등을 들 수 있다.
- [0166] 섬유상 강화재에 중합성 조성물을 함침시켜 이루어지는 함침물의 가열 방법으로서, 예를 들어, 함침물을 지지체 상에 설치하여 상기 (a)의 방법과 같이 하여 가열하는 방법, 미리 형 내에 섬유상 강화재를 설치해 두고, 그 형 내에서 중합성 조성물을 함침시켜 함침물을 얻고, 상기 (b)의 방법과 같이 하여 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0167] 상기 (a), (b) 및 (c) 중 어느 방법에 있어서도, 중합성 조성물을 중합시키기 위한 가열 온도는, 통상적으로, 30 ~ 170 °C, 바람직하게는 50 ~ 150 °C, 보다 바람직하게는 90 ~ 130 °C의 범위이고, 또한 가교제, 통상적으로, 라디칼 발생제의 1분간 반감기 온도 이하, 바람직하게는 1분간 반감기 온도의 10 °C 이하, 보다 바람직하게는 1분간 반감기 온도의 20 °C 이하이다. 또, 중합 시간은 적절히 선택하면 되지만, 통상적으로, 1초간 ~ 20분간, 바람직하게는 10초간 ~ 5분간이다. 중합성 조성물을 이러한 조건으로 가열함으로써 미반응 모노머가 적은 가교성 수지 성형체를 얻을 수 있다.
- [0168] 본 발명의 가교성 수지 성형체를 구성하는 가교성 수지는, 실질적으로 가교 구조를 갖지않고, 예를 들어, 톨루엔에 가용이다. 당해 중합체의 분자량은 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(용리액: 테트라하이드로푸란)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로, 통상적으로, 1,000 ~ 1,000,000, 바람직하게는 5,000 ~ 500,000, 보다 바람직하게는 10,000 ~ 100,000의 범위이다.

- [0169] 본 발명의 가교성 수지 성형체는, 100 ℃ 와 140 ℃ 에 있어서의 탄성률이 모두 1.0×10^8 Pa 이하이며, 또한, 가교 반응에 의해 유리 전이점이 160 ℃ 이상의 가교 수지를 생성하는 가교성 수지로 이루어지는 것이며, 바람직하게는, 100 ℃ 와 140 ℃ 에 있어서의 탄성률이 모두 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa 이며, 또한, 가교 반응에 의해 유리 전이점이 160 ~ 200 ℃ 의 가교 수지를 생성하는 가교성 수지로 이루어지는 것이다.
- [0170] 이와 같은 특성을 갖는 가교성 수지를 함유하는 본 발명의 가교성 수지 성형체는, 가열 용융시에 있어서도 일정한 점도를 갖기 때문에, 그 형상은 유지된다. 또, 그 한편, 임의의 부재를 접촉시킨 경우, 가교성 수지 성형체의 표면은, 그 부재의 형상에 대한 우수한 추종성을 발휘하면서, 최종적으로 가교하여 경화된다.
- [0171] 특히, 본 발명의 가교성 수지 성형체는 가열 용융 특성이 우수한 것이다. 이 때문에, 본 발명의 가교성 수지 성형체를 사용함으로써, 배선 매립성이 우수한 적층체를 용이하게 얻을 수 있고, 또한, 적층화 공정에서 기포가 용이하게 제거되는 점에서, 필 강도가 우수한 적층체를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0172] 상기 특성을 갖는 가교성 수지 성형체는, 상기 중합성 조성물을 사용하고, 이것을 상기의 온도 조건하에서 과상 중합시킴으로써, 용이하게 얻을 수 있다.
- [0173] 본 발명의 가교성 수지 성형체는 후가교 가능한 수지 성형체이지만, 그 구성 수지의 일부분이 가교된 것이어도 된다. 예를 들어, 형 내에서 중합성 조성물을 과상 중합했을 때에는, 형의 중심 부분은 중합 반응열이 발산되기 어렵기 때문에, 형 내의 일부의 온도가 너무 높아지는 경우가 있다. 고온부에서는 가교 반응이 일어나 가교가 발생하는 경우가 있다. 그러나, 열을 발산하기 쉬운 표면부가 후가교 가능한 가교성의 수지로 형성되어 있으면, 본 발명의 가교성 수지 성형체는 원하는 효과를 충분히 발휘할 수 있다.
- [0174] 본 발명의 가교성 수지 성형체는, 과상 중합을 완결시켜 얻어지는 것이며, 보관 중에 한층 더 중합 반응이 진행된다는 우려가 없다. 또, 본 발명의 가교성 수지 성형체는, 라디칼 발생제 등의 가교제를 함유하지만, 가교 반응을 일으키는 온도 이상으로 가열하지 않는 한, 표면 경도가 변화되는 등의 문제를 일으키지 않아, 보존 안정성이 우수하다.
- [0175] [가교 수지 성형체]
- [0176] 본 발명의 가교 수지 성형체는 상기 가교성 수지 성형체를 가교시킴으로써 얻어지는 가교 수지 성형체로서, 유리 전이점이 160 ℃ 이상의 가교 수지를 함유하는 것이다.
- [0177] 가교 반응은 가교성 수지 성형체를 소정의 온도 이상으로 가열함으로써 실시할 수 있다. 가열 온도는 통상적으로, 가교제에 의해 가교 반응이 야기되는 온도 이상이다. 예를 들어, 가교제로서 라디칼 발생제를 사용하는 경우, 통상적으로, 1 분간 반감기 온도 이상, 바람직하게는 1 분간 반감기 온도보다 5 ℃ 이상 높은 온도, 보다 바람직하게는 1 분간 반감기 온도보다 10 ℃ 이상 높은 온도이다. 전형적으로는, 180 ~ 300 ℃, 바람직하게는 180 ~ 250 ℃ 의 범위이다. 가열 시간은 0.1 ~ 180 분간, 바람직하게는 0.5 ~ 120 분간, 보다 바람직하게는 1 ~ 60 분간의 범위이다.
- [0178] 또, 본 발명의 중합성 조성물을, 상기 서술한 가교성 수지 성형체가 가교하는 온도 이상으로 유지함으로써 (구체적으로는, 상기 서술한 온도 및 시간으로 가열함으로써), 시클로올레핀 모노머의 과상 중합과, 당해 중합에 의해 발생하는 시클로올레핀 폴리머에 있어서의 가교 반응을 함께 진행시켜, 본 발명의 가교 수지 성형체를 제조하는 것도 가능하다. 이와 같이 하여 가교 수지 성형체를 제조하는 경우, 상기 (a) 의 방법에 준하여, 예를 들어, 지지체로서 동박을 이용하면, 구리 피복 적층판 [Copper Clad Laminates (CCL)] 을 얻을 수 있다.
- [0179] 본 발명의 가교 수지 성형체를 구성하는 가교 수지는, 유리 전이점이, 통상적으로, 160 ℃ 이상이며, 바람직하게는, 160 ~ 200 ℃ 이다. 이와 같이, 본 발명의 중합성 조성물을 사용하여 얻어지는 가교 수지는 유리 전이점이 높기 때문에, 내열성이 우수한 것이다.
- [0180] [적층체]
- [0181] 본 발명의 적층체는, 상기 가교성 수지 성형체, 또는 상기 가교 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 것이다. 양 성형체는 각각, 연속적으로 적층되어 있거나, 다른 층을 사이에 두고 간접적으로 적층되어 있어도 된다.
- [0182] 본 발명의 가교성 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체로서는, 예를 들어, 상기 (a) 의 방법으로 얻어지는, 동박과 가교성 수지 성형체가 층상으로 일체화되어 이루어지는 RCC 를 들 수 있다. 또, 본 발명의 가교 수지 성형체를 적층하여 이루어지는 적층체로서는, 예를 들어, 상기 (a) 의 방법에 준하여 얻어지는, 동박과 가

교 수지 성형체가 층상으로 일체화되어 이루어지는 CCL 을 들 수 있다. 상기 (a) 의 방법에 있어서, 지지체로서 별도 얻어진 가교 수지 성형체를 이용하면, 가교성 수지 성형체와 가교 수지 성형체와의 적층체를 얻을 수도 있다.

[0183] 또, 가교성 수지 성형체가 시트상 또는 필름상인 경우, 그 성형체, 및 원하는 바에 따라, 시트상 또는 필름상의 가교 수지 성형체를, 임의로 적층하고, 또는 게다가 예를 들어, 상기 금속박을 적층하고, 열 프레스하여 가교함으로써, 가교 수지 성형체를 적층하여 이루어지는, 본 발명의 적층체가 얻어진다. 그 때, 상기 RCC 나 CCL 등의 적층체를 적층해도 된다. 열 프레스할 때의 압력은, 통상적으로, 0.5 ~ 20 MPa, 바람직하게는 3 ~ 10 MPa 이다. 열 프레스는, 진공 또는 감압 분위기하에서 실시해도 된다. 열 프레스는, 평판 성형용의 프레스 프레임형을 갖는 공지된 프레스기, 시트 몰드 콤파운드 (SMC) 나 벌크 몰드 콤파운드 (BMC) 등의 프레스 성형기를 사용하여 실시할 수 있다.

[0184] 본 발명의 적층체는 수지 재료로서 시클로올레핀 폴리머를 사용하여 이루어지는 것이며, 고주파 영역에서의 유전 정접이 매우 작은 데다, 내열성, 배선 매립성, 및 필 강도가 우수한 것이다. 이러한 특성을 갖는 본 발명의 적층체는, 고주파 기판 재료로서 널리 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 적층체는, 통신 기기 용도 등의 마이크로파 또는 밀리파 등의 고주파 회로 기판에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0185] 실시예

[0186] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다. 각 예 중의 부 및 % 는, 특별히 언급이 없는 한, 중량 기준이다.

[0187] 각 특성의 정의 및 평가 방법은, 이하와 같다.

[0188] (1) 가교성 수지의 탄성률 측정

[0189] DMS (동적 점탄성 측정 장치) (SII 나노테크놀로지사 제조, DMS6100 표준형) 를 사용하여, 가교성 수지 성형체의 탄성률을 100 °C 와 140 °C 에서 측정하고, 이하의 기준으로 평가했다.

[0190] Good : 1.0×10^8 Pa 이하

[0191] Poor : 1.0×10^8 Pa 초과

[0192] (2) 가교 수지의 내열성 평가

[0193] 적층체를 예칭하여 동박을 제거하고, 가교 수지로 이루어지는 시료를 얻었다. 이어서, DMS (SII 나노테크놀로지사 제조, DMS6100 표준형) 를 사용하여, 시료의 유리 전이점을 측정하고, 이하의 기준으로 내열성을 평가했다.

[0194] Excellent : 180 °C 초과

[0195] Good : 160 °C 이상, 180 °C 미만

[0196] Poor : 160 °C 미만

[0197] (3) 배선 매립성 평가

[0198] 가교성 수지 성형체를 회로 기판 (L/S = 30 μm 의 배선을 15 개 배치한 시험 기판) 상에 겹쳐 200 °C 에서 10 분간, 3 MPa 로 가열 프레스를 실시하여, 평가용 적층체를 얻었다. 그 적층체를, 배선 방향에 대해 수직인 방향으로, 임의로 3 개 지점을 절단했다. 절단면을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준으로, 가교 수지 성형체의 배선 매립성을 평가했다. 또한, ○ 의 평가이면, 적층체는 고주파 기판 재료로서 문제없이 기능한다.

[0199] Good : 배선이 매립되어 있지 않은 부분이 없다.

[0200] Poor : 배선이 매립되어 있지 않은 부분이 있다.

[0201] (4) 필 강도 평가

[0202] 25 °C 에서, 적층체로부터 동박 (두께 12 μm) 을 벗길 때의 강도를, JIS C6481 에 기초하여 측정하고, 이하의 기준으로, 필 강도를 평가했다.

[0203] Good : 0.5 kN/m 초과

- [0204] Poor : 0.5 kN/m 이하
- [0205] (5) 내크랙성 평가
- [0206] 적층체를 시료로서, 냉열 충격 장치 (에스펙크사 제조, TSA-100SW) 를 사용하여, 이하의 시험 조건으로 히트 사이클 시험을 실시했다. 그 때, 소정 사이클마다, 적층체의 표면을 디지털 마이크로 스코프 (KEYENCE 사 제조, HX - 900) 를 사용하여 관찰하고, 이하의 기준으로, 내크랙성을 평가했다.
- [0207] [1 사이클의 시험 조건]
- [0208] 고온 노출 : +150 °C, 30 min
- [0209] 상온 노출 : 25 °C, 5 min
- [0210] 저온 노출 : -65 °C, 30 min
- [0211] [평가 기준]
- [0212] Good : 300 사이클 종료 후의 샘플에 있어서, 크랙의 발생이 확인되지 않았다.
- [0213] Poor : 300 사이클 종료 후의 샘플에 있어서, 크랙의 발생이 확인되었다.
- [0214] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물의 상세를 이하에 나타낸다.
- [0215] (1) 시클로올레핀 모노머
- [0216] TCDMA : 테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 도데카-8-엔-3-카르복실산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르
- [0217] MAc-NB : 메타크릴산5-노르보르넨-2-일
- [0218] NB : 노르보르넨
- [0219] ETD : 에틸리덴테트라시클로 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] 도데카-4-엔
- [0220] DCPD : 디시클로펜타디엔
- [0221] MTF : 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌
- [0222] (2) 가교제
- [0223] 가교제 1 : 디-tert-부틸퍼옥사이드 (가야쿠아쿠조사 제조, 가야부틸 D (등록상표), 1 분간 반감기 온도 186 °C)
- [0224] 가교제 2 : 1,1-디(tert-헥실퍼옥시)시클로헥산 (닛폰 유지사 제조, 퍼헥사 HC (등록상표), 1 분간 반감기 온도 149.2 °C)
- [0225] (3) 가교 보조제
- [0226] TMP : 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트
- [0227] (4) 반응성 유동화제
- [0228] MB : 벤질메타크릴레이트
- [0229] (5) 연쇄 이동제
- [0230] ST : 스티렌
- [0231] [실시예 1]
- [0232] 벤질리덴(1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬디클로라이드 0.05 부와, 트리페닐 포스핀 0.01 부를, 인덴 1.51 부에 용해시켜 촉매액을 조제했다. 이것과는 별도로, TCDMA 25 부, DCPD 40 부, MTF 35 부, 가교제 1 1.14 부, TMP 20 부, ST 1.6 부를 첨가한 혼합물을 유리 용기에 넣고, 여기에 충전제로서 실리카 (실란 커플링제 처리품 평균 입경 0.5 μm) 50 부를 넣어, 균일하게 혼합했다.
- [0233] 이어서, 얻어진 중합성 조성물을 유리 크로스 (E 유리, 2112) 에 함침시키고, 이것을 145 °C, 1 분간으로 가열

하여, 두께 0.13 mm 의 가교성 수지 성형체 1 을 얻었다.

[0234] 얻어진 가교성 수지 성형체 1 을 사용하여, 상기 방법에 의해, 탄성률 측정 및 배선 매립성의 평가를 실시했다. 결과를 제 1 표에 나타낸다.

[0235] 또한, 별도 제조한 6 매의 가교성 수지 성형체 1 을, 전해 동박 (후루카와 전기 공업사 제조, Type F0, 실란 커플링제 처리품, 두께 0.012 mm) 으로 사이에 끼우고, 열 프레스기에 의해, 평판 형상을 유지하면서, 열 프레스하여, 가교 수지 성형체 1 이 적층된, 두께 0.8 mm 의 적층체 1 을 얻었다. 열 프레스의 조건은, 온도 200 ℃, 15 분간, 압력 3 MPa 로 했다.

[0236] 얻어진 적층체 1 을 사용하여, 상기 방법에 의해, 내열성, 필 강도 및 내크랙성의 각 평가를 실시했다. 결과를 제 1 표에 나타낸다.

[0237] [실시에 2 ~ 4, 비교예 1 ~ 5]

[0238] 사용하는 시클로올레핀 모노머, 가교제, 가교 보조제, 반응성 유동화제를 제 1 표에 기재된 것으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1 과 마찬가지로 하여, 중합성 조성물 2 ~ 9, 가교성 수지 성형체 2 ~ 9, 및 적층체 2 ~ 9 를 제조하여, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 제 1 표에 나타낸다.

표 1

		실시에				비교예				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
시클로올레핀 모노머	TCDMA	25	-	5	5	25	5	-	-	25
	MAc-NB	-	25	-	-	-	-	-	-	-
	NB	-	-	20	-	-	-	25	-	-
	ETD	-	-	-	-	55	65	-	25	-
	DCPD	40	40	75	95	20	30	40	40	40
가교제	MTF	35	35	-	-	-	-	35	35	35
	가교제 1	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	-
	가교제 2	-	-	-	-	-	-	-	-	2.47
	가교 보조제	20	20	20	20	4.4	4.4	20	20	20
	반응성 유동화제	-	-	-	3	-	-	-	20	-
가교성 수지의 탄성률	연쇄 이동제	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	DVB	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	시료 번호	Good	Good	Good	Good	Poor	Poor	Good	Good	Good
	100℃	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	140℃	Excellent	Excellent	Good	Good	Excellent	Excellent	Poor	Poor	Excellent
가교 수지의 내열성	배선 매립성	Good	Good	Good	Good	Poor	Poor	Good	Good	Poor
	필 강도	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	내크랙성	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Poor	Poor	Good
		Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
		Good	Good	Good	Good	Good	Good	Poor	Poor	Good

표 중의 수치는 중량부를 나타낸다.

제 1 표로부터, 이하를 알 수 있다.

실시에 1 ~ 4 에 있어서는, 내열성, 배선 매립성, 필 강도, 내크랙성 모두 우수한 적층체 1 ~ 4 가 얻어진다.

한편, 비교예 1, 2 는 각각, 얻어지는 가교 수지 5, 6 이 우수한 내열성을 나타내는 배합의 중합성 조성물 5, 6 을 사용하는 것이다. 그러나, 가교성 수지 5 는 100 ℃ 에 있어서 탄성률이 높아지고, 그 결과, 적층체 5 는 배선 매립성이 열등하다. 또, 가교성 수지 6 은 100 ℃ 와 140 ℃ 의 어느 것에 있어서도 탄성률이 높아지고, 그 결과, 적층체 6 은 배선 매립성 및 필 강도가 열등하다.

비교예 3, 4 는 각각, 얻어지는 가교성 수지 7, 8 이 우수한 유동성을 나타내는 배합의 중합성 조성물 7, 8 을 사용하는 것이다. 그러나, 가교 수지 7, 8 (및 적층체 7, 8) 은 모두 내열성이 열등하고, 또, 가교성 수지 8 은 약취의 문제도 발생했다.

비교예 5 는 실시에 1 의 중합성 조성물 1 로부터 가교제만을 변경한 조성의 중합성 조성물 9 를 사용하는 것이다. 이 변경에 의해, 중합 반응시에 있어서 일부 가교 반응도 개시되어, 가교성 수지 9 의 140 ℃ 에 있어

서의 탄성률이 높은 값을 나타내고, 적층체 9 는 배선 매립성이 열등하다.