



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월21일
(11) 등록번호 10-1830973
(24) 등록일자 2018년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/10 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0036165
(22) 출원일자 2011년04월19일
심사청구일자 2016년04월08일
(65) 공개번호 10-2012-0005936
(43) 공개일자 2012년01월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-156508 2010년07월09일 일본(JP)
JP-P-2011-051741 2011년03월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080049127 A*
JP2001226437 A*
JP2007119646 A
JP2011225701 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
나가이 요시노리
일본국 치바켄 이치하라시 고이미나미카이강 14반
치 히타치가세고교 가부시끼가이샤나이
하에노 시게루
일본국 치바켄 이치하라시 고이미나미카이강 14반
치 히타치가세고교 가부시끼가이샤나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김경민

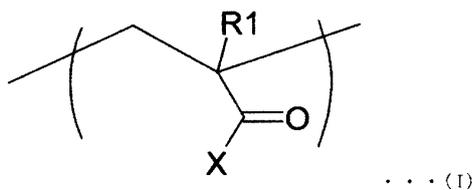
(54) 발명의 명칭 **아크릴계 엘라스토머 및 이것을 이용한 조성물**

(57) 요약

고온 고습하에서 뛰어난 전기 절연성을 가지며, 또한 장기간의 신뢰성이 뛰어난 아크릴계 엘라스토머 및 이것을 이용한 아크릴계 엘라스토머 조성물을 제공하는 것.

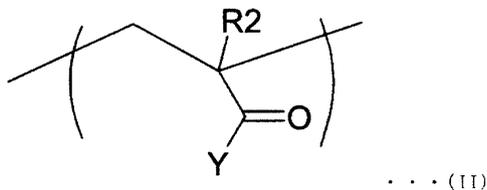
구조 단위로서, 적어도 하기 일반식(I), (II) 및 (III)의 구조를 포함하는 아크릴계 엘라스토머로 한다.

[화1]



(X는, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소를 포함하는 치환기를 나타낸다. R1은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

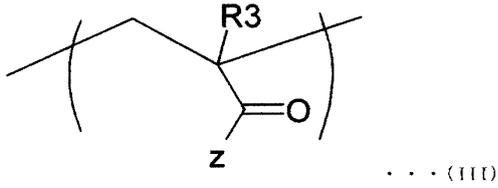
[화2]



(Y는, 탄소수 1~10의 탄화수소를 포함하는 치환기를 나타낸다. R2는 메틸기를 나타낸다.)

(뒷면에 계속)

[화3]



(Z는, OH기, 혹은, 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 포함하는 치환기를 나타낸다. R3은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

(72) 발명자

토미오카 켄이치

일본국 이바라키켄 치쿠세이시 오가와 1500번치 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이

카와구치 아키코

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이

후쿠이 마사토

일본국 이바라키켄 치쿠세이시 오가와 1500번치 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이

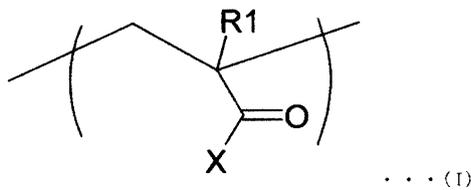
명세서

청구범위

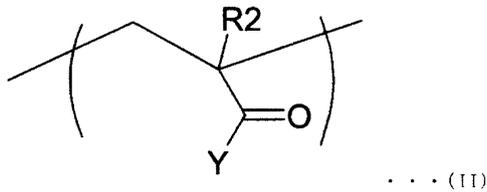
청구항 1

구조 단위로서, 적어도 하기 일반식(I), (II) 및 (III)의 구조를 포함하는 아크릴계 엘라스토머로서,
 일반식(I)의 구조를 구성하는 단량체,
 일반식(II)의 구조를 구성하는 단량체,
 일반식(III)의 구조를 구성하는 단량체, 및
 이들과 공중합 가능한 단량체(단, 스티렌을 제외한다.)

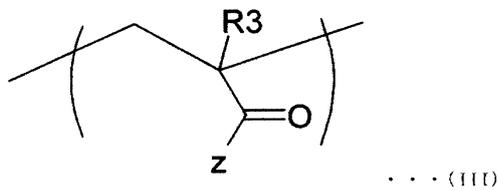
로 이루어지는 아크릴계 엘라스토머(단, 일반식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^8)\text{CONHR}^9$ (식 중, R^8 은 수소 원자 또는 메틸기이며, R^9 는 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다.) 및 일반식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{10})\text{CONHCH}_2\text{OR}^{11}$ (식 중, R^{10} 은 수소 원자 또는 메틸기이며, R^{11} 은 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다.)로부터 선택되는 1종류 이상의 (메타)아크릴산 아미드류를, 단량체 전체에 대하여 총량으로 3질량% 이상 50질량% 이하 사용하여 얻어진 것을 제외한다.).



(X는, 노르보닐기, 트리시클로데카닐기, 및 아다만틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 치환기를 나타낸다. R1은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)



(Y는, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 포함하는 치환기를 나타낸다. R2는 메틸기를 나타낸다.)



(Z는, OH, 혹은, 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 포함하는 치환기를 나타낸다. R3은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,
 에스테르 부분에 노르보닐기, 트리시클로데카닐기, 및 아다만틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 가지는 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르와,
 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르와,

(메타)아크릴산 또는 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 가지는 (메타)아크릴산 유도체와,

이들과 공중합 가능한 단량체(단, 스티렌을 제외한다.)

로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 에스테르 부분에 노르보닐기, 트리시클로데카닐기, 및 아다만틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 가지는 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르 5~94.5중량부와, 상기 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 5~65중량부와, 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴산 유도체 0.5~30중량부와, 상기 이들과 공중합 가능한 단량체 0~89.5중량부(단, 0중량부를 제외한다.)를, 단량체의 총 중량부가 100중량부가 되도록 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머.

청구항 4

제 1항에 있어서,

포화 흡습율이 0.6% 이하인 아크릴계 엘라스토머.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 기재된 아크릴계 엘라스토머와 용매를 함유하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전자재료용으로 적절하게 이용할 수 있는 아크릴계 엘라스토머 및 이것을 이용한 아크릴계 엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자기기의 소형화, 경량화, 고속화에 수반하여, 이들 전자기기에 탑재되는 반도체 패키지는 고밀도화가 진행되고, 또한, 반도체 패키지를 실장하는 기관에도 고밀도화가 요구되고 있다. 또한, 기관측에 있어서도 배선의 미세화가 더욱 더 진행되고 있다.

[0003] 종래, 반도체 소자를 접착하는 접착제나, 각종 전자부품을 탑재한 실장 기관등의 전자재료에는, 접착성, 내열성, 전기 절연성 및 장기 신뢰성이 요구되고 있다. 이들의 요구를 만족하는 전자재료로서, 아크릴로니트릴 부타디엔계 엘라스토머, 아크릴로니트릴 함유 아크릴계 엘라스토머 등의 합성고무에 에폭시 수지 및 경화제를 배합한 조성물이 폭 넓게 이용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0004] 그러나, 최근의 급속한 반도체 패키지나 실장 기관의 고밀도화, 배선의 미세화에 따라, 전자재료에도 보다 엄격한 신뢰성이 요구되고 있다. 그런데, 아크릴로니트릴부타디엔계 엘라스토머, 아크릴로니트릴 함유 아크릴계 엘라스토머를 이용한 조성물에서는, 고온 고습하에서의 전기 절연성이 뒤떨어진다고 하는 결점이 밝혀졌다. 이 원인의 하나로서 이온성 불순물을 들 수 있고, 이것을 해결하기 위해서 이온 포착제를 첨가하는 기술(예를 들면, 특허문헌 2 참조)이 제안되어 있지만, 미세 배선의 분야에서는 충분히 만족하는 효과는 얻지 못하고 있다. 또한, 아크릴로니트릴을 포함하지 않는 아크릴계 엘라스토머(예를 들면, 특허문헌 3 참조)도 제안되어 있지만, 흡습율 등에 관하여 아직도 과제가 남아 있어, 충분히 만족하는 장기 신뢰성은 얻지 못하고 있다.

[0005] 본 발명자들은, 지금까지의 검토로, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소를 가지는 치환기를 필수 성분으로 하는, 아크릴로니트릴 비함유의 아크릴계 엘라스토머를 이용함으로써, 고온고습하에서 뛰어난 전기 절연성이 얻어지는

것을 발견하였다(특허문헌 4). 그러나, 전기 절연성의 더 한층의 향상이 요구되고 있어, 당해 발명의 아크릴계 엘라스토머에서는, 요구 특성을 반드시 만족할 수 없게 되어 있다.

[0006] **선행 기술 문헌**

[0007] **특허문헌**

[0008] [특허문헌 1] 일본국 특허공개공보 평 8-283535호

[0009] [특허문헌 2] 일본국 특허공개공보 2002-60716호

[0010] [특허문헌 3] 일본국 특허공보 제3483161호

[0011] [특허문헌 4] 일본국 특허공개공보 2009-132888호

발명의 내용

해결하려는 과제

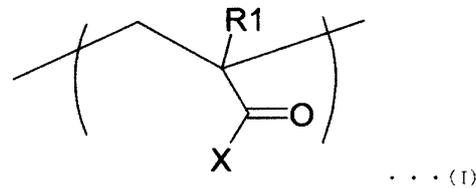
[0012] 본 발명은, 고온 고습하에서 뛰어난 전기 절연성을 가지며, 또한 장기간의 신뢰성이 뛰어난 전자재료용 아크릴계 엘라스토머 및 이것을 이용한 아크릴계 엘라스토머 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하고자 열심히 검토를 거듭한 결과, 아크릴로니트릴 비함유의 아크릴계 엘라스토머의 필수 성분으로서, 특정의 단량체를 이용함으로써, 고온 고습하에서 뛰어난 전기 절연성을 가지는 아크릴계 엘라스토머가 되는 것을 발견하였다.

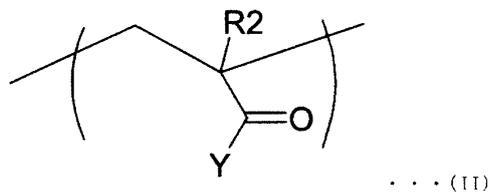
[0014] 즉 본 발명은, 구조 단위로서, 적어도 하기 일반식(I), (II) 및 (III)의 구조를 포함하는 아크릴계 엘라스토머에 관한 것이다.

[0015] [화1]



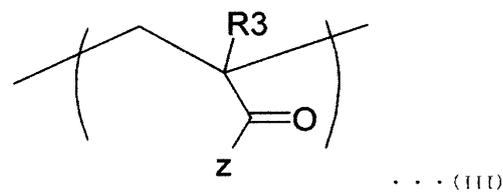
[0016] [0017] (X는, 탄소수 5~22의 치환식 탄화수소를 포함하는 치환기를 나타낸다. R1은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0018] [화2]



[0019] [0020] (Y는, 탄소수 1~10의 탄화수소를 포함하는 치환기를 나타낸다. R2는 메틸기를 나타낸다.)

[0021] [화3]



[0022] [0023] (Z는, OH기, 혹은, 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로

부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 포함하는 치환기를 나타낸다. R3은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0024] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 에스테르 부분에 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르와,

[0025] 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르와,

[0026] 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기 및 적어도 1개의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 관능기 함유 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명에 있어서는, 단량체 혼합물로서, 상기 에스테르 부분에 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르 5~94.5중량부와, 상기 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 5~65중량부와, 상기 관능기 함유 단량체 0.5~30중량부와, 이들과 공중합 가능한 단량체 0~90중량부를, 단량체의 총중량부가 100중량부가 되도록 함유하는 단량체 혼합물이 바람직하게 이용된다.

[0028] 또한 본 발명에 있어서는, 상기 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기가, 시클로헥실기, 노르보닐기, 트리시클로데카닐기, 이소보닐기, 및 아다만틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

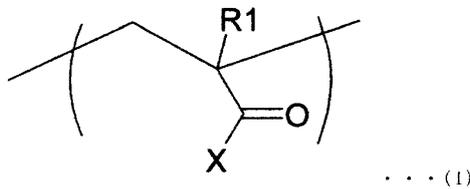
[0029] 또한 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 포화 흡습율이 바람직하게는 0.6% 이하이다.

[0030] 또한, 본 발명은, 얻어진 아크릴계 엘라스토머와 용매를 함유하여 이루어지는 전자재료용 아크릴계 엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

[0031] **발명을 실시하기 위한 형태**

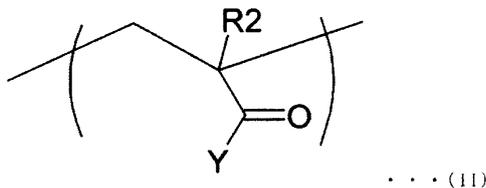
[0032] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 구조 단위로서, 적어도 하기 일반식(I), (II) 및 (III)의 구조를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0033] [화4]



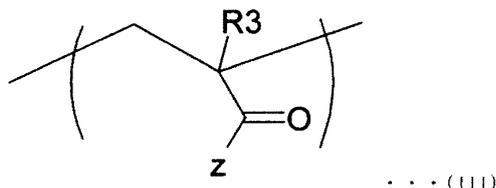
[0034] [0035] (X는, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소를 포함하는 치환기를 나타낸다. R1은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0036] [화5]



[0037] [0038] (Y는, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 포함하는 치환기를 나타낸다. R2는 메틸기를 나타낸다.)

[0039] [화6]



[0040] [0041] (Z는, OH, 혹은, 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터

터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 포함하는 치환기를 나타낸다. R3은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)

- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 일반식(I) 중의 X로 표시되는 상기 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 포함하는 치환기로서는, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 치환기이면 특별히 제한은 없고, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 알콕시기, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 일반식(I)에 있어서의 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기에 관해서는, 후술한다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 일반식(II) 중의 Y로 표시되는 상기 탄소수 1~10의 탄화수소기를 포함하는 치환기로서는, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 치환기이면 특별히 제한은 없고, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 알콕시기, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 일반식(II)에 있어서의 탄소수 1~10의 탄화수소기에 관해서는, 후술한다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기 일반식(III) 중의 Z로 표시되는 OH, 혹은, 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 포함하는 치환기에 관해서는, 후술한다.
- [0047] 상기의 아크릴계 엘라스토머는, 에스테르 부분에 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르와,
- [0048] 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르와,
- [0049] 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기 및 적어도 1개의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 관능기 함유 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 중합함으로써 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0050] 아크릴계 엘라스토머를 얻기 위해서 중합에 사용하는 단량체 성분의 하나로서, 에스테르 부분에 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르(이하, 「지환식 단량체」라고도 한다.)를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 탄소수가 5 이상이면, 단량체의 화학적 안정성이 충분하게 되는데다가, 얻어지는 엘라스토머의 흡습율의 저감 효과가 충분하게 된다. 탄소수가 22 이하이면, 얻어지는 엘라스토머의 Tg가 만족한 것으로 된다. 이들 지환식 단량체의 탄소수는, 6~15이면 보다 바람직하고, 6~10인 것이 가장 바람직하다. 지환식 단량체의 구조로서는, 시클로헥실기, 노르보닐기, 트리시클로데카닐기, 이소보닐기, 및 아다만틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 지환식 탄화수소기를 적어도 1종을 포함하는 단량체가 바람직하다.
- [0052] 아크릴계 엘라스토머의 단량체 성분으로서, 상기 지환식 단량체를 이용하면, 흡습율을 효율 좋게 저감할 수 있어, 내전식성의 점에서 바람직하다.
- [0053] 상기 지환식 단량체로서 구체적으로는, 아크릴산시클로펜틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산메틸시클로헥실, 아크릴산트리메틸시클로헥실, 아크릴산노르보닐, 아크릴산노르보닐메틸, 아크릴산페닐노르보닐, 아크릴산시아노노르보닐, 아크릴산이소보닐, 아크릴산보닐, 아크릴산펜틸, 아크릴산헥틸, 아크릴산아다만틸, 아크릴산디메틸아다만틸, 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일, 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸, 아크릴산시클로데실, 메타크릴산시클로펜틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산메틸시클로헥실, 메타크릴산트리메틸시클로헥실, 메타크릴산노르보닐, 메타크릴산노르보닐메틸, 메타크릴산시아노노르보닐, 메타크릴산페닐노르보닐, 메타크릴산이소보닐, 메타크릴산보닐, 메타크릴산펜틸, 메타크릴산헥틸, 메타크릴산아다만틸, 메타크릴산디메틸아다만틸, 메타크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일, 메타크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸, 메타크릴산시클로데실 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 또한, 지환식 단량체로서, 상기의 메타크릴산에스테르 및 아크릴산에스테르를 혼합하여 이용하는 것도 가능하다.
- [0054] 이들 중에서도 저흡습성의 점에서, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산이소보닐, 아크릴산노르보닐, 아크릴산노르보닐메틸, 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일, 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸, 아크릴산아다만틸, 메타크릴산시클로펜틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산메틸시클로헥실, 메타크릴산트리메틸시클로헥실, 메타크릴산노르보닐, 메타크릴산노르보닐메틸, 메타크릴산이소보닐, 메타크릴산보닐, 메타크릴산펜틸, 메타크릴산헥틸, 메타크릴산아다만틸, 메타크릴산디메틸아다만틸, 메타크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일, 메타크릴

산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸, 메타크릴산시클로데실, 메타크릴산페닐노르보닐 등이 바람직하다.

- [0055] 또한 저흡습성 및 접착성의 점에서 아크릴산시클로헥실, 아크릴산이소보닐, 아크릴산노르보닐, 아크릴산노르보닐메틸, 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일, 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸, 아크릴산아다만틸 등이 특히 바람직하다.
- [0056] 상기 지환식 단량체와 병용 또는 대신해서, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 아크릴아미드, 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 메타크릴아미드 등을 상기식(I)의 구조를 구성하는 아크릴계 엘라스토머를 얻기 위한 단량체 성분으로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0057] 상기 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 아크릴아미드로서 구체적으로는, N-시클로펜틸아크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드, N-메틸시클로헥실아크릴아미드, N-트리메틸시클로헥실아크릴아미드, N-노르보닐아크릴아미드, N-노르보닐메틸아크릴아미드, N-페닐노르보닐아크릴아미드, N-시아노노르보닐아크릴아미드, N-이소보닐아크릴아미드, N-보닐아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-펜틸아크릴아미드, N-아다만틸아크릴아미드, N-디메틸아다만틸아크릴아미드, N-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일아크릴아미드, N-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸아크릴아미드, N-시클로데실아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 탄소수 5~22의 지환식 탄화수소기를 가지는 메타크릴아미드로서 구체적으로는, N-시클로펜틸메타크릴아미드, N-시클로헥실메타크릴아미드, N-메틸 시클로헥실메타크릴아미드, N-트리메틸시클로헥실메타크릴아미드, N-노르보닐메타크릴아미드, N-노르보닐메틸메타크릴아미드, N-페닐노르보닐메타크릴아미드, N-시아노노르보닐메타크릴아미드, N-이소보닐메타크릴아미드, N-보닐메타크릴아미드, N-멘틸메타크릴아미드, N-펜틸메타크릴아미드, N-아다만틸메타크릴아미드, N-디메틸아다만틸메타크릴아미드, N-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일메타크릴아미드, N-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-4-메틸메타크릴아미드, N-시클로데실메타크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0059] 또한, 아크릴계 엘라스토머를 얻기 위해서 중합에 사용하는 단량체 성분의 하나로서, 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르를 이용하는 것이 바람직하다. 이것은, 상기식(II)의 구조를 구성한다.
- [0060] 탄소수가 10 이하이면, 전기 절연성이 충분하게 되고, 또한, 단량체의 용점 및 재료의 계량·투입의 작업성의 점에서 만족하게 된다. 이들 메타크릴산에스테르의 에스테르 부분의 탄소수는, 2~8이면 보다 바람직하고, 4~8인 것이 가장 바람직하다. 상기 탄화수소기의 구조로서는, 직쇄상이어도, 분기가 있어도, 환상이어도 되지만, 환상 구조 이외의 부분에 3급 탄소를 가지는 구조에서는, 보다 낮은 온도로, 열분해에 의한 중량 감소가 일어나기 쉽게 되어, 내열성의 점에서 바람직하지 않다. 따라서, 탄소수가 1~10이며, 또한 직쇄상 탄화수소기, 3급 탄소를 갖지 않는 분기상 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르가 바람직하다.
- [0061] 아크릴계 엘라스토머의 단량체 성분으로서, 상기 메타크릴산에스테르를 이용하면, 내전식성이 더욱 향상하므로, 바람직하다.
- [0062] 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르로서 구체적으로는, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산i-프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산i-부틸, 메타크릴산sec-부틸, 메타크릴산펜틸, 메타크릴산n-헥실, 메타크릴산n-옥틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산 데실 등을 들 수 있다.
- [0063] 또한, 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르의 탄소수 1~10의 탄화수소기로서는, 지방족기인 것이 바람직하다.
- [0064] 이들 중에서도, 얻어지는 엘라스토머의 Tg의 점에서, 메타크릴산n-부틸, 메
- [0065] 타크릴산펜틸, 메타크릴산n-헥실, 메타크릴산2-에틸헥실 등이 특히 바람직하다.
- [0066] 상기 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르와 병용 또는 대신해서, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴아미드 등을 상기식(II)의 구조를 구성하는 아크릴계 엘라스토머를 얻기 위한 단량체 성분으로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0067] 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴아미드로서 구체적으로는, N-메틸메타크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N,N-디에틸메타크릴아미드, N-n-프로필메타크릴아미드, N,N-디-n-프로필메타크릴아미드, N-i-프로필메타크릴아미드, N,N-디-i-프로필메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N,N-디-

n-부틸메타크릴아미드, N-i-부틸메타크릴아미드, N,N-디-i-부틸메타크릴아미드, N-sec-부틸메타크릴아미드, N,N-디-sec-부틸메타크릴아미드, N-펜틸메타크릴아미드, N,N-디펜틸메타크릴아미드, N-n-헥실메타크릴아미드, N,N-디-n-헥실메타크릴아미드, N-n-옥틸메타크릴아미드, N,N-디-n-옥틸메타크릴아미드, N-2-에틸헥실메타크릴아미드, N,N-디-2-에틸헥실메타크릴아미드, N-데실메타크릴아미드, N,N-디데실메타크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0068] 또한, 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴아미드의 탄소수 1~10의 탄화수소기로서는, 지방족인 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 아크릴계 엘라스토머를 얻기 위해서 중합에 사용하는 단량체 성분의 하나로서, 분자내에, 카르복실기, 히드록실기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기 및 에폭시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기와 적어도 1개의 중합성의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 관능기 함유 단량체를 이용하는 것이 바람직하다. 관능기 함유 단량체는, 상기식(III)의 구조를 구성한다.

[0070] 상기 관능기 함유 단량체로서는, 예를 들면, 2-아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 2-메타크릴로일옥시프로필헥사히드로프탈산 등의 카르복실기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「카르복실기를 포함하는 치환기」로 된다); 아크릴산, 메타크릴산 등의 불포화 카르복실산 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=OH로 된다);

[0071] 아크릴산히드록시에틸, 메타크릴산히드록시에틸, 아크릴산히드록시프로필, 메타크릴산히드록시프로필, 아크릴산히드록시부틸, 메타크릴산히드록시부틸, 시클로헥산디메탄올모노아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올모노메타크릴레이트, N-메티롤아크릴아미드, N-메티롤메타크릴아미드 등의 히드록실기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「히드록실기를 포함하는 치환기」로 된다);

[0072] 무수 트리메리트산아크릴로일옥시에틸에스테르, 무수 트리메리트산메타크릴로일옥시에틸에스테르, 시클로헥산트리카르복실산무수물아크릴로일옥시에틸에스테르, 시클로헥산트리카르복실산무수물메타크릴로일옥시에틸에스테르 등의 산무수물기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「산무수물기를 포함하는 치환기」로 된다);

[0073] 아크릴산디에틸아미노에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸, 메타크릴산-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐, 메타크릴산-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리디닐 등의 아미노기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「아미노기를 포함하는 치환기」로 된다);

[0074] 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「아미노기를 포함하는 치환기」로 된다);

[0075] N-아크릴로일글리신아미드 등의 아미드기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「아미드기를 포함하는 치환기」로 된다);

[0076] 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, α-에틸아크릴산글리시딜, α-n-프로필아크릴산글리시딜, α-n-부틸아크릴산글리시딜, 2-(2,3-에폭시프로폭시)에틸아크릴레이트, 2-(2,3-에폭시프로폭시)에틸메타크릴레이트, 3-(2,3-에폭시프로폭시)프로필아크릴레이트, 3-(2,3-에폭시프로폭시)프로필메타크릴레이트, 4-(2,3-에폭시프로폭시)부틸아크릴레이트, 4-(2,3-에폭시프로폭시)부틸메타크릴레이트, 5-(2,3-에폭시프로폭시)펜틸아크릴레이트, 5-(2,3-에폭시프로폭시)펜틸메타크릴레이트, 6-(2,3-에폭시프로폭시)헥실아크릴레이트, 6-(2,3-에폭시프로폭시)헥실메타크릴레이트, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-4,5-에폭시펜틸, 메타크릴산-4,5-에폭시펜틸, 아크릴산-6,7-에폭시헵틸, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, α-에틸아크릴산-6,7-에폭시헵틸, 아크릴산-3-메틸-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3-메틸-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-4-메틸-4,5-에폭시펜틸, 메타크릴산-4-메틸-4,5-에폭시펜틸, 아크릴산-5-메틸-5,6-에폭시헥실, 메타크릴산-5-메틸-5,6-에폭시헥실, 아크릴산-β-메틸글리시딜, 메타크릴산-β-메틸글리시딜, α-에틸아크릴산-β-메틸글리시딜, 아크릴산-3-메틸-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3-메틸-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-4-메틸-4,5-에폭시펜틸, 메타크릴산-4-메틸-4,5-에폭시펜틸, 아크릴산-5-메틸-5,6-에폭시헥실, 메타크릴산-5-메틸-5,6-에폭시헥실 등의 에폭시기 함유 모노머(상기식(III)에 있어서, Z=「에폭시기를 포함하는 치환기」로 된다); 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0077] 이들 중, 보존 안정성의 점에서 에폭시기 함유 모노머가 바람직하고, 메타크릴산글리시딜이 보다 바람직하다.

[0078] 본 발명에 있어서는, 아크릴계 엘라스토머를 얻기 위해서 중합에 사용하는 단량체 성분으로서, 상기 치환식 단량체, 상기 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 및 상기 관능기 함유 단량

체 외에, 이들 단량체와 공중합 가능한, 그 외의 단량체를 이용할 수 있다.

- [0079] 공중합 가능한 단량체는, 기본적으로 집합체의 저흡습성, 내열성 및 안정성을 손상하지 않는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 구체예로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n -프로필, 아크릴산 i -프로필, 아크릴산 n -부틸, 아크릴산 i -부틸, 아크릴산 sec -부틸, 아크릴산펜틸, 아크릴산 n -헥실, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산 n -옥틸, 아크릴산도데실, 아크릴산옥타데실, 아크릴산부톡시에틸, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질, 아크릴산페녹시에틸, 아크릴산나프틸, 아크릴산테트라히드로푸르푸릴 등의 아크릴산에스테르류;
- [0080] 메타크릴산부톡시에틸, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산페녹시에틸, 메타크릴산나프틸, 메타크릴산테트라히드로푸르푸릴 등의 메타크릴산에스테르류;
- [0081] 4-비닐피리딘, 2-비닐피리딘, α -메틸스티렌, α -에틸스티렌, α -플루오로스티렌, α -클로로스티렌, α -브로모스티렌, 플루오로스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 메틸스티렌, 메톡시스티렌, (o -, m -, p -)히드록시스티렌, 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물;
- [0082] 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물;
- [0083] 무수 말레산, 등의 불포화 디카르복실산무수물류;
- [0084] N -메틸말레이미드, N -에틸말레이미드, N -프로필말레이미드, N - i -프로필말레이미드, N -부틸말레이미드, N - i -부틸말레이미드, N - t -부틸말레이미드, N -라우릴말레이미드, N -시클로헥실말레이미드, N -벤질말레이미드, N -페닐말레이미드 등의 N -치환 말레이미드류;
- [0085] 아세트산비닐; 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n -부틸, 아크릴산2-에틸헥실이 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상으로 사용해도 된다.
- [0086] 또한, 본 발명에 있어서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물(니트릴계 단량체)은, 고온 고습하에서의 전기 절연성이 유지되지 않고, 내전식성이 떨어지게 되므로, 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0087] 본 발명에 있어서, 각 단량체의 혼합 비율로서는, 지환식 단량체 5~94.5중량부, 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 5~65중량부, 관능기 함유 단량체 0.5~30중량부, 및 이들과 공중합 가능한 단량체 0~90중량부를, 단량체의 총 중량부가 100중량부가 되도록 혼합한 비율이 바람직하다.
- [0088] 본 발명에 있어서의 지환식 단량체의 배합량은, 5~94.5중량부인 것이 바람직하지만, 10~80중량부인 것이 흡습성의 점에서 보다 바람직하다. 지환식 단량체의 배합량이 5중량부 이상이면, 흡습성을 만족할 수 있고, 94.5중량부 이하이면, 기계적 강도가 충분하다.
- [0089] 본 발명에 있어서의 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르의 배합량은, 5~65중량부인 것이 바람직하지만, 15~55중량부인 것이 내전식성과 유연성의 점에서 보다 바람직하다. 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르의 배합량이 5중량부 이상이면, 내전식성의 향상 효과가 충분하고, 65중량부 이하이면, T_g 를 만족할 수 있다.
- [0090] 본 발명에 있어서의 관능기 함유 단량체의 배합량은 0.5~30중량부인 것이 바람직하지만, 1~20중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 배합량이 0.5중량부 이상이면 접착성 및 강도가 충분하게 되고, 30중량부 이하이면 공중합할 때에 가교 반응을 일으켜 버리는 일도 없고, 또한 보존 안정성이 양호하다.
- [0091] 본 발명에 있어서, 엘라스토머를 제조하기 위한 중합 방법으로서의 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 침전 중합, 유화 중합 등의 기존의 방법을 적용할 수 있다. 그 중에서도 비용의 면에서 현탁 중합법이 가장 바람직하다.
- [0092] 현탁 중합은, 수성 매체 중에서 행해지고, 현탁제를 첨가하여 행한다. 현탁제로서는, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 폴리아크릴아미드 등의 수용성 고분자; 인산칼슘, 피로인산마그네슘 등의 난용성 무기물질; 등이 있고, 그 중에서도 폴리비닐알코올 등의 비이온성의 수용성 고분자가 바람직하다. 이온성의 수용성 고분자나 난용성 무기물질을 이용했을 경우에는, 얻어진 엘라스토머 내에 이온성 불순물이 많이 잔류하는 경향이 있다. 이 수용성 고분자는, 단량체의 총량 100중량부에 대해서 0.01~1중량부 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 본 발명에 있어서 중합을 행할 때에는, 라디칼 중합 개시제를 이용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서는, 과산화벤조일, 과산화라우로일, 디- t -부틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트, t -부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-

t-부틸페옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸페옥시이소프로필카보네이트 등의 유기 과산화물 ;

- [0094] 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥사논-1-카르보니트릴, 아조디벤조일 등의 아조 화합물 ;
- [0095] 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 수용성 촉매 ;
- [0096] 및 과산화물 혹은 과유산염과 환원제의 조합에 의한 레독스(Redox) 촉매 ; 등, 통상의 라디칼 중합에 사용할 수 있는 것은 모두 사용할 수 있다. 중합 개시제는, 단량체의 총량 100중량부에 대해서 0.01~10중량부의 범위에서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0097] 본 발명에 있어서, 「단량체 혼합물」이란, 지환식 단량체, 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르, 관능기 함유 단량체, 필요에 의해 이들과 공중합 가능한 단량체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0098] 또한, 연쇄 이동제로서, 메르캅탄계 화합물, 티오글리콜, 사염화탄소, α-메틸스티렌 다이머 등을 필요에 따라서 첨가할 수 있다.
- [0099] 열중합에 의한 경우, 중합 온도는, 0~200℃의 사이에서 적절히 선택할 수 있고, 40~120℃가 바람직하다.
- [0100] 상기와 같이 하여 제조되는 엘라스토머는, 그 분자량에 관하여 특별히 한정하는 것은 아니지만, 중량 평균 분자량(겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산)이 10,000~2,000,000의 범위인 것이 바람직하고, 100,000~1,500,000의 범위인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 이상이면 접착성이나 강도가 충분하게 되고, 2,000,000 이하이면, 용제에의 용해성이 좋고 가공성이 양호하다.
- [0101] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 포화 흡습율이 0.6% 이하인 것이 바람직하다. 포화 흡습율이 0.6% 이하이면, 고온 고습하에 있어서의 전기 절연성의 저하를 억제할 수 있다. 포화 흡습율을 0.6% 이하로 하려면, 각 단량체 성분을 적절히 선택하여, 배합량을 조정함으로써 달성할 수 있다.
- [0102] 본 발명에 있어서 포화 흡습율은, 건조 상태의 아크릴계 엘라스토머의 중량을 측정한 후, 온도 85℃, 습도 85%에서 중량이 일정하게 될때까지 흡습시켜, 다음 식에 의해 산출되는 값으로 한다.
- [0103] [수1]
- [0104]
$$\text{흡습율 (\%)} = \frac{\text{흡습 후의 중량} - \text{흡습 전의 중량}}{\text{흡습 전의 중량}} \times 100$$
- [0105] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, Tg가 15℃ 이하인 것이 바람직하고, 10℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 5℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. Tg가 높아지면, 유연성, 접착성이 저하해 버리는 경향이 있다. 얻어지는 엘라스토머의 Tg는, 단량체 성분의 종류 및/또는 배합량을 적절히 조정하는 것에 의해서 설계할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 용매에 용해하여, 용액상의 아크릴계 엘라스토머 조성물로서, 반도체 장치용, 배선 기판용 등의 전자재료용으로서 제공할 수도 있다.
- [0107] 용매로서는, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈 등, 일반적인 유기용매를 이용할 수 있다. 작업성에 지장이 없는 점으로 되도록, 용제의 사용량을 바꿀 수 있다. 그 사용량은, 아크릴계 엘라스토머와의 함계량에 대해, 아크릴계 엘라스토머의 함유 비율(고형분 농도)이, 5~45중량%로 되는 양이 바람직하고, 10~40중량%가 되는 양이 보다 바람직하다.
- [0108] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 필요에 따라서 에폭시 수지, 또한 에폭시 수지 경화제와 혼합하여, 폴리머 열로이로 하여, 전자재료로서 사용할 수 있다. 이들 에폭시 수지, 및 에폭시 수지 경화제는 특별히 제한되는 것은 아니고 시판의 재료를 이용할 수 있다.
- [0109] 또한, 반응성, 접착성, 강도를 향상시키기 위해서 충전제, 경화촉진제, 실란 커플링제, 각종 필러 등의 재료를 병용할 수 있다. 전자재료의 형태는 필름상이어도 페이스트상이어도 용액상이어도 된다.
- [0110] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머와 에폭시 수지의 혼합 비율에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 전자/후자(중량비)로 10/90~90/10의 비율로 사용하는 것이 가능하다.
- [0111] 상기 에폭시 수지로서는, 경화하여 접착 작용을 나타내는 것이면 되고, 일반적으로 2관능 이상(1분자 중에 에폭

시기를 2개 이상 함유)의 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 2관능 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지등이 예시된다. 또한, 3관능 이상(1분자 중에 에폭시기를 3개 이상 함유)의 다관능 에폭시 수지를 이용해도 되고, 3관능 이상의 다관능 에폭시 수지로서는, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등이 예시된다.

- [0112] 에폭시 수지 경화제는, 에폭시 수지의 경화제로서 통상 이용되고 있는 것을 사용할 수 있고, 아민, 폴리아미드, 산무수물, 폴리설피드, 삼불화붕소, 및 페놀성수산기를 1분자 중에 2개 이상 가지는 화합물인 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S나, 페놀 수지 등을 사용할 수 있다. 흡습시의 내전식성이 뛰어난 점에서는 페놀노볼락 수지, 비스페놀노볼락 수지 또는 크레졸노볼락 수지 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0113] 에폭시 수지 경화제는, 일반적으로, 에폭시 수지의 에폭시기 1당량에 대해서, 에폭시 수지 경화제의 에폭시기와 반응하는 기가 0.6~1.4당량으로 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 0.8~1.2당량이 되도록 사용하는 것이 보다 바람직하다. 에폭시 수지 경화제가 적량이면 내열성을 만족할 수 있다.
- [0114] 또한 에폭시 수지 경화제와 함께 경화촉진제를 이용할 수도 있고, 경화촉진제로서는, 각종 이미다졸류 등을 들 수 있다. 경화촉진제를 사용하는 경우의 배합량은 바람직하게는, 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제의 합계 100중량부에 대해서 0.1~20중량부, 보다 바람직하게는 0.5~15중량부이다. 0.1중량부 이상이면 경화 속도가 충분하게 되고, 또한 20중량부 이하이면 가사시간을 만족할 수 있다.
- [0115] 필름상으로 하는 경우의 수법에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 기재 필름상에 각종 도공장치를 이용하여 상기 반도체장치 접착제의 니스를 도공하여 건조하여 제조할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 필름상 접착제 등의 반도체용 접착제, 플렉서블 배선판용 기판 재료 및 거기에 이용되는 접착제, 회로 접속용 접착 필름 등의 전자재료에 바람직하게 이용된다.

발명의 효과

- [0117] 본 발명의 아크릴계 엘라스토머는, 흡습율이 낮고 고온 고습하에서의 체적 저항값의 변화가 거의 없으며, 또한 장기 신뢰성이 뛰어나다. 따라서, 이 엘라스토머를 전자재료용으로 이용하는 것에 의해서, 전기 절연성 및 장기 신뢰성이 높은 전자재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

- [0118] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0120] (실시예 1)
- [0121] 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일(히타치화학공업(주)제, FA-513A) 300g, 아크릴산부틸(BA) 350g, 메타크릴산에틸(EMA) 300g, 메타크릴산글리시딜(GMA) 50g을 혼합하여, 얻어진 단량체 혼합물에 더욱이 과산화라우로일 5g, 연쇄 이동제로서 n-옥틸메르캡탄 0.45g을 용해시켜, 혼합액으로 했다.
- [0122] 교착기 및 콘텐서를 구비한 5L의 오토클레이브에 현탁제로서 폴리비닐알코올을 0.04g, 이온 교환수를 2000g 더하여 교반하면서 상기 혼합액을 더하고, 교반 회전수 250rpm, 질소 분위기하에서 60℃에서 5시간, 뒤이어 90℃에서 2시간 중합시켜, 수지 입자를 얻었다(중합률은, 중량법으로 99%이었다). 이 수지 입자를 수세, 탈수, 건조하고, 메틸에틸케톤에 가열 잔분이 35중량%가 되도록 용해하여, 수지 니스를 제조했다. 뒤이어 수지 니스 200중량부, 에폭시 수지로서 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬에폭시레진(주)제, 에피코트 828) 15중량부, 페놀 수지(DIC(주)제, LF2882) 15중량부, 경화촉진제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(시코쿠화학공업(주)제, 큐어졸 2PZ-CN) 0.5중량부로 이루어지는 혼합 용액을, 두께 500 μ m의 알루미늄판상에 도포하여, 170℃에서 3시간 건조하여 막두께가 150 μ m인 필름을 제작했다.
- [0123] (실시예 2)
- [0124] 표 1에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0125] (실시예 3)
- [0126] 표 1에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.

- [0127] (실시예 4)
- [0128] 표 1에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0129] (실시예 5)
- [0130] 표 1에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0131] (실시예 6)
- [0132] 표 1에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0133] (실시예 7)
- [0134] 표 1에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0135] (비교예 7)
- [0136] 시판의 아크릴로니트릴을 사용하여, 표 2에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0137] (비교예 2)
- [0138] 지환식 단량체 및 에스테르 부분의 탄소수가 1~10인 메타크릴산에스테르를 사용하지 않고, 표 2에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0139] (비교예 3)
- [0140] 에스테르 부분의 탄소수가 1~10인 메타크릴산에스테르를 사용하지 않고, 표 2에 나타낸 조성 비율로 한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0141] (비교예 4)
- [0142] 에스테르 부분의 탄소수가 12인 메타크릴산에스테르를 사용하여, 표 2에 나타내는 조성 비율의 단량체 혼합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작했다.
- [0143] 실시예 1~7, 비교예 1~4의 수지, 및 필름에 관하여, 중량 평균 분자량, 유리
- [0144] 전이 온도(Tg), 흡습율, 체적 저항값, 내전식성 등을 측정하여, 표 1 및 표 2에 나타냈다. 또한, 각 평가는 하기에 나타내는 방법을 이용하여 행했다.
- [0145] (1) 중량 평균 분자량
- [0146] 겔 · 퍼미에이션 · 크로마토그래피(용리액 : THF, 컬럼 : Gelpack GL-A100M, 폴리스티렌 환산)을 이용하여 측정했다.
- [0147] (2) 유리 전이 온도(Tg)
- [0148] DSC((주)리가크제, Termo Plus DSC 8230형)를 이용하여, 질소 분위기하에서 -60~80℃의 범위(온도상승 속도 : 10℃ / min)에서 측정을 행했다.
- [0149] (3) 흡습율
- [0150] 수지의 건조 후의 중량을 측정한 후, 온도 85℃, 습도 85% 상태에서 중량이 일정하게 될때까지 흡습시켜, 다음 식에 의해 흡습율을 산출했다.
- [0151] [수2]
- $$\text{흡습율 (\%)} = \frac{\text{흡습 후의 중량} - \text{흡습 전의 중량}}{\text{흡습 전의 중량}} \times 100$$
- [0152]
- [0153] (4) 체적 저항값
- [0154] 하이레지스턴스미터(휴렛 · 팩커드사제, 4329A)를 이용하여 필름의 체적 저항값을 측정했다.
- [0155] (5) 내전식성

[0156] 제작한 필름을 온도 85℃, 습도 85%하에 120시간 방치하여, 체적 저항값을 측정했다.

표 1

	에스테르기의 C 수		실시에							
			1	2	3	4	5	6	7	
단량체 혼합물 조성(중량부)	메타크릴산	10	FA-513A	300	280	270	230	260	250	300
		1	MMA							180
		2	EMA	300						
		4	BMA		330			310		
		8	2EHMA			200	510	190	310	
		12	LMA							
	기타 단량체		GMA	50	50		40	40	40	50
			아크릴산			20				
	이온화제		EA							
			BA	350	340	510	220	200	400	470
			아크릴로니트릴							
	연쇄이동제량	(중량부)		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
중량평균분자량	($\times 10^4$)		61	65	49	50	50	55	62	
Tg	(°C)		9	-2	-12	-6	6	-10	3	
흡수율	(%)		0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	
체적저항치	($\Omega \cdot \text{cm}$)		3.8×10^{18}	3.9×10^{18}	8.3×10^{15}	3.3×10^{16}	4.3×10^{18}	1.5×10^{16}	1.3×10^{18}	
내전식성	($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.6×10^{16}	8.8×10^{15}	6.6×10^{15}	1.1×10^{16}	1.1×10^{16}	3.9×10^{15}	1.9×10^{18}	

[0157]

표 2

	에스테르기의 C 수	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	
			1	2	3	4	
단량체 혼합물 조성(중량부)	메타크릴산	10	FA-513A	0	0	280	270
		1	MMA				
		2	EMA				
		4	BMA				
		8	2EHMA				
		12	LMA				110
	기타 단량체		GMA	50	50	50	50
			아크릴산				
	이온화제		EA	100	240	280	
			BA	500	710	390	570
			아크릴로니트릴	350			
	연쇄이동제량	(중량부)		0.25	0.20	0.45	0.45
중량평균분자량	($\times 10^4$)		45	103	59	65	
Tg	(°C)		12	-40	-12	-21	
흡수율	(%)		1.0	0.5	0.4	0.3	
체적저항치	($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.5×10^{15}	3.6×10^{14}	1.8×10^{15}	1.3×10^{15}	
내전식성	($\Omega \cdot \text{cm}$)		4.8×10^{14}	1.1×10^{14}	2.9×10^{15}	1.2×10^{15}	

[0158]

[0159] 표 중에 나타내는 단량체의 상세한 것은, 이하와 같다.

[0160] FA-513A : 아크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카 8-일(히타치화학공업(주)제,),

[0161] MMA : 메타크릴산메틸

[0162] EMA : 메타크릴산에틸,

[0163] BMA : 메타크릴산부틸,

[0164] 2EHMA : 메타크릴산2-에틸헥실,

[0165] LMA : 라우릴메타크릴레이트,

[0166] GMA : 메타크릴산글리시딜,

[0167] EA : 아크릴산에틸,

[0168] BA : 아크릴산부틸,

- [0169] 본 발명에 있어서의 지환식 단량체, 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르 및 관능기 함유 단량체를 이용한 실시예 1~7에서는, 흡습율이 작은 엘라스토머가 얻어지고, 그들의 엘라스토머를 이용하는 것에 의해, 체적 저항값 및 내전식성이 모두 높은 필름이 얻어졌다.
- [0170] 이에 대해서, 본 발명에 있어서의 지환식 단량체를 이용하지 않은 비교예 1 및 본 발명에 있어서의 지환식 단량체 및 에스테르 부분의 탄소수가 1~10인 메타크릴산에스테르를 이용하지 않은 비교예 2의 엘라스토머는, 얻어진 필름은 내전식성이 떨어져 있었다. 특히, 아크릴로니트릴을 사용한 비교예 1의 엘라스토머는, 흡습율이 높아졌다. 또한, 에스테르 부분에 탄소수 1~10의 탄화수소기를 가지는 메타크릴산에스테르를 이용하지 않은 비교예 3 및 비교예 4의 엘라스토머는, 흡습율은 작기는 하지만, 각 실시예와 비교하여, 체적 저항값이 낮았다.
- [0171] **산업상의 이용 가능성**
- [0172] 본 발명에 의해, 고온 고습하에서 뛰어난 전기 절연성을 가지며, 또한 장기간의 신뢰성이 뛰어난 아크릴계 엘라스토머 및 이것을 이용한 아크릴계 엘라스토머 조성물을 제공할 수 있다.