

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和6年12月6日(2024.12.6)

【国際公開番号】WO2024/143509

【出願番号】特願2024-558339(P2024-558339)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2 1 2 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 8 F 2 3 2 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 8 F 4 / 6 5 9 2 (2 0 0 6 . 0 1)

10

【 F I 】

C 0 8 F 2 1 2 / 0 0

C 0 8 F 2 3 2 / 0 0

C 0 8 F 4 / 6 5 9 2

【手続補正書】

【提出日】令和6年10月1日(2024.10.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、誘電正接が0.0008未満であり、25で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上であり、かつ数平均分子量が500以上30000未満である、オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体。

【請求項2】

未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、誘電正接が0.0008未満であり、25で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上であり、かつ数平均分子量が500以上30000未満である、オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体。

30

【請求項3】

未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.3未満、誘電正接が0.0004未満である、請求項1又は2に記載の共重合体。

【請求項4】

前記共重合体に含まれる、触媒および助触媒由来の金属含量の合計が1000ppm以下である、請求項1又は2に記載の共重合体。

【請求項5】

単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5未満、かつ誘電正接が0.001未満を示す、請求項1又は2に記載の共重合体。

40

【請求項6】

単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が2.3未満、かつ誘電正接が0.0004未満である、請求項5に記載の共重合体。

【請求項7】

単独で硬化した場合、その硬化体の280で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上である、請求項1又は2に記載の共重合体。

【請求項8】

単独で硬化した場合、その硬化体の280で測定した貯蔵弾性率が5MPa以上である

50

、請求項 7 に記載の共重合体。

【請求項 9】

以下の (2)、(4) ~ (6) をすべて満足する、請求項 1 に記載の共重合体。

(2) オレフィン単位が、炭素数 2 ~ 20 の オレフィンである。

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数 7 以上 30 以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が 30 質量% 以上 99 質量% 以下である。

(5) 芳香族ポリエン単位が、分子内にビニル基及び / 又はビニレン基を複数有する炭素数 5 以上 20 以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び / 又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり 2 個以上 30 個以下である。

10

(6) オレフィン単位、環状オレフィン単位、芳香族ポリエン単位の合計が 100 質量% である。

【請求項 10】

以下の (2) ~ (6) をすべて満足する、請求項 2 に記載の共重合体。

(2) オレフィン単位が、炭素数 2 ~ 20 の オレフィンである。

(3) 芳香族ビニル化合物単位が、炭素数 8 以上 20 以下の芳香族ビニル化合物である。

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数 7 以上 30 以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が 30 質量% 以上 99 質量% 以下である。

(5) 芳香族ポリエン単位が、分子内にビニル基及び / 又はビニレン基を複数有する炭素数 5 以上 20 以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び / 又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり 2 個以上 30 個以下である。

20

(6) オレフィン単位、環状オレフィン単位、芳香族ビニル化合物単位、芳香族ポリエン単位の合計が 100 質量% である。

【請求項 11】

環状オレフィン単位が、ノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン以外の置換ノルボルネン、及びジメタノオクタヒドロナフタレンからなる群から選択される一種以上を含む、請求項 1 又は 2 に記載の共重合体。

【請求項 12】

ガラス転移温度が 180 以上 300 以下の範囲である、請求項 1 又は 2 に記載の共重合体。

30

【請求項 13】

数平均分子量が 500 以上 15000 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の共重合体。

【請求項 14】

配位重合触媒を使用した配位重合により オレフィン、環状オレフィン、及び芳香族ポリエン、並びに必要であれば芳香族ビニル化合物の各単量体を共重合する、請求項 1 又は 2 に記載の共重合体の製造方法。

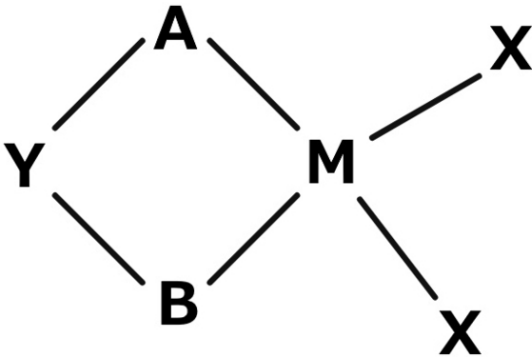
【請求項 15】

前記配位重合触媒が、下記一般式 (1) で示される遷移金属化合物と助触媒からなる重合触媒である、請求項 14 に記載の共重合体の製造方法。

40

一般式 (1)

【化 1】



10

式中、A、Bはそれぞれ独立に、非置換若しくは置換シクロペンタフェントリル基、非置換若しくは置換ベンゾインデニル基、非置換若しくは置換シクロペンタジエニル基、又は非置換若しくは置換インデニル基から選ばれる基である。

YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素若しくは炭素数1～15の炭化水素基（1～3個の窒素、酸素、硫黄、燐、珪素原子を含んでもよい）を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、またはホウ素残基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yは環状構造を有していてもよい。

Xは、水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は炭素数1～6のアルキル置換基を有するジアルキルアミド基である。

20

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

【請求項16】

一般式(1)におけるA、Bが、それぞれ独立に非置換若しくは置換シクロペンタジエニル基、または非置換若しくは置換インデニル基から選ばれる基である、請求項15に記載の共重合体の製造方法。

【請求項17】

硼素化合物を含む助触媒を使用する、請求項15に記載の製造方法。

【請求項18】

前記助触媒がさらにアルミニウム化合物を含む、請求項17に記載の製造方法。

30

【請求項19】

請求項1又は2に記載の共重合体を含む硬化体。

【請求項20】

さらに、25 で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上、280 で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上である、請求項19に記載の硬化体。

【請求項21】

電気絶縁材料である請求項19に記載の硬化体。

【請求項22】

請求項21に記載の硬化体を含む、CCL基板、FCCCL基板、層間絶縁材、カバーレイ、高周波伝送回路、又はアンテナ。

40

【請求項23】

少なくとも請求項1又は2に記載の共重合体を、構造中に酸素原子や窒素原子を含まない、炭素原子と水素原子のみから構成されるラジカル重合開始剤によって重合させるステップを含む、硬化体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【 0 0 0 3 】

そこで本質的に低誘電特性を有する炭化水素系樹脂に注目が集まっている。特に高いガラス転移温度（Tg）を有する環状オレフィン系の（共）重合体が、熱可塑性樹脂としての本絶縁材料として提案されている（特許文献2、3）。しかし、そのガラス転移温度はハンダリフロー温度と近接しているため、プロセス適合性、プロセスウインドウを考慮すると架橋性（硬化性）樹脂であることが好ましい。本来は熱可塑性樹脂である炭化水素系樹脂を硬化性樹脂とするためには架橋性の官能基を導入する必要があるが、一般的にラジカル、又は熱に反応する官能基は極性を有し、そのため低誘電特性が悪化してしまう。炭化水素のみから構成される官能基、例えば芳香族ビニル基を導入しようとする場合、高価な炭化水素系原料間の分子間反応を利用する場合が多く（特許文献4）、経済的ではない場合が多い。特許文献5には、特定の配位重合触媒から得られ、特定の組成と配合を有するエチレン-オレフィン（芳香族ビニル化合物）-芳香族ポリエン共重合体からなる硬化体が示されている。本技術の場合、芳香族ポリエン（ジビニルベンゼン）の2つのビニル基のうち一つのみが選択的に共重合され残りのビニル基が保存されるため、容易に芳香族ビニル基の官能基を有する、架橋性の炭化水素系共重合体マクロモノマーを得ることができる。同様なオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体、及び副原料等との組成物から得られる硬化体は低誘電率、低誘電正接という特徴を有し、組成や適当な副原料の選択により、軟質～硬質までの幅広い物性を与えることが可能となる（特許文献6、7）が、具体的に記載されているオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は比較的軟質であり、硬質化するためには他の架橋性硬質樹脂や無機フィラーを多く配合する必要がある。ここで公知の架橋性硬質樹脂はその低誘電特性が十分ではなく、多く配合すると硬化体の低誘電特性が低下するという課題がある。無機フィラーを比較的多く配合すると、一般的に無機フィラーは誘電率が高いために得られる硬化体の特に誘電率が高くなってしまふ。硬化体においては硬質であることに加え同時に高いガラス転移温度（Tg）を示すことが重要であり、それによりハンダリフロー工程を含む電子回路部材の製造工程の処理温度範囲において低い線膨張率（CTE）を示すことができるため、よりガラス転移温度が高い硬質樹脂が求められている。さらに基板等に用いられる絶縁材料は、様々な樹脂やフィラー、難燃剤等の原料と混合し硬化させて作られるが、これら原料との高い相溶性も求められている。特に樹脂や難燃剤は高温での安定性や難燃性を獲得するために芳香族基が多く含まれるため、これらと相溶性が高い架橋性硬質材料が求められている。以上から、架橋性を有し、その硬化物が低誘電性に優れ、高いガラス転移温度を有し、室温及び高温で高い弾性率を有する材料が求められている。

10

20

30

【 手 続 補 正 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 2 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 2 8 】

40

50

【表 2】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
P-1	100	—	-	-
P-2	-	100	-	-
P-3	-	-	100	-
P-4	-	-	-	100
溶剤(トルエン)	100	100	100	100
硬化剤	1質量部※	1質量部※	1質量部※	1質量部※
25質量%のトルエン溶液(ワニス)の粘度 /mPa・s	2745	1446	未測定	未測定
ゲル分/質量%	>95	>95	>95	>95
貯蔵弾性率(25°C)/MPa	1800	1950	2200	2150
貯蔵弾性率(280°C)/MPa	9.2	12	2.2	2.1
誘電率(40GHz)	2.3	2.30	2.2	2.1
誘電正接(40GHz)	0.0009	0.0008	0.0006	0.0002
吸水率 /質量%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

※硬化剤、溶媒以外の原料の合計100質量部に対し1質量部添加した

10

20

30

40

50