

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5347268号
(P5347268)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 61/08 (2006.01)	CO8G 61/08
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEZ
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24
B32B 15/085 (2006.01)	B32B 15/08 103Z

請求項の数 11 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2007-557844 (P2007-557844)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成19年2月6日(2007.2.6)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/052012		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02007/091550	(74) 代理人	100108419
(87) 国際公開日	平成19年8月16日(2007.8.16)		弁理士 大石 治仁
審査請求日	平成21年9月11日(2009.9.11)	(72) 発明者	大瀧 智嘉
(31) 優先権主張番号	特願2006-28591 (P2006-28591)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成18年2月6日(2006.2.6)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大西 和幸
(31) 優先権主張番号	特願2006-28601 (P2006-28601)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成18年2月6日(2006.2.6)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	鈴木 成実
(31) 優先権主張番号	特願2006-293847 (P2006-293847)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成18年10月30日(2006.10.30)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋性樹脂成形体、架橋樹脂成形体および架橋樹脂金属張積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状オレフィン系モノマー、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤および架橋剤を含有する重合性組成物を調製する工程(I)と、工程(II)とを備え、

前記工程(II)は、

長尺の支持体を送り出すステップと、

この支持体の両面に前記重合性組成物を塗工するステップと、

塗工された前記重合性組成物を所定温度以上に加熱して塊状開環メタセシス重合させて架橋性樹脂成形体を得るステップと、

を備え、

前記架橋性樹脂成形体を構成する樹脂は、重量平均分子量(Mw)が10,000~50,000であって、かつ分子量分布(Mw/Mn)が4.4以下の重合体である架橋性樹脂成形体の製造方法。

【請求項2】

前記支持体は、繊維材料である請求項1に記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

【請求項3】

前記工程(II)は、

前記重合性組成物が塗工された塗工面の両面にそれぞれ長尺の保護フィルムを重ね合わせるステップと、

間隙を一定に調整した一対の金属ロールの間を通して、所定の塗膜厚さに調整するステッ

プと、

前記重合性組成物を所定温度に加熱して塊状開環メタセシス重合させて両面保護フィルム付きの架橋性樹脂シートを得るステップと、

を備える請求項 1 または 2 に記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (I) は、

前記環状オレフィン系モノマーを含有するモノマー液を貯蔵するステップと、

前記メタセシス重合触媒を含有する触媒液を貯蔵するステップと、

前記モノマー液および前記触媒液を混合するステップと、

を備える請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

10

【請求項 5】

前記架橋性樹脂成形体を構成する樹脂の重量平均分子量が 15,000 ~ 25,000 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 6】

前記架橋性樹脂成形体を構成する樹脂の分子量分布が 3.5 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 7】

前記架橋性樹脂成形体は、その厚さが 0.2 mm 以下のシート状物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 8】

前記環状オレフィン系モノマーが、芳香環を含有する環状オレフィン系モノマーを含むものである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体の製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法により得られる架橋性樹脂成形体と基材とを積層して得られる積層板の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法により得られる架橋性樹脂成形体、または、請求項 9 に記載の製造方法により得られる積層板における架橋性樹脂成形体を架橋して架橋樹脂成形体を得る架橋樹脂成形体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法により得られる架橋性樹脂成形体と金属箔を積層した後に、前記架橋性樹脂成形体を架橋して架橋樹脂金属張積層板を得る架橋樹脂金属張積層板の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加熱溶融時の流動性に優れる架橋性樹脂成形体、この架橋性樹脂成形体を架橋してなる架橋樹脂成形体、及びこの架橋樹脂成形体と金属箔とが積層されてなる架橋樹脂金属張積層板に関する。

【背景技術】

40

【0002】

環状オレフィン系モノマーを重合して得られる環状オレフィン樹脂は、機械的特性、対衝撃性、耐候性、絶縁特性等に優れるため、幅広い分野の成形体について実用化が進められている。特に近年においては、高い電気的接続信頼性や優れた高周波特性が要求される配線基板の絶縁層の形成材料として注目を集めている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂、有機過酸化物、及び架橋助剤を特定割合で均一に分散させたノルボルネン系樹脂組成物をフィルムやプリプレグに成形し、基材と積層した後、加熱加圧成形して架橋・熱融着させてなる架橋成形体が記載されている。

50

【 0 0 0 4 】

しかしながら、この文献に記載された方法は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を基材上に塗布してシートを得た後、このシートを基材から剥離し、銅箔等と重ね合わせて熱プレスするものである。このため工程数が多く煩雑であり、工業的生産規模で製造する上で必ずしも有利なものといえなかった。また、残存溶剤により、銅箔が剥離したり、ガスが発生してフクレ等が生じるという問題があった。

【 0 0 0 5 】

この問題を解決すべく、特許文献2には、ノルボルネン系モノマー、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤及び架橋剤を含む重合性組成物(A)を塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法、及びこの熱可塑性樹脂を必要に応じて金属箔等と積層し、熱可塑性樹脂を架橋する方法が提案されている。この方法によれば、簡便かつ効率よく、残存溶剤により銅箔が剥離したり、ガスが発生してフクレ等が生じることがない、後架橋可能な熱可塑性樹脂を製造することができる。

10

【 0 0 0 6 】

また特許文献3には、環状オレフィン系モノマーとメタセシス重合触媒とを混合して重合性組成物を調製し、該重合性組成物を支持体上に塗布又は含浸することを遅滞なく行い、該支持体を所定温度に加熱して、重合性組成物を塊状重合することで、密着性に優れた環状オレフィン系樹脂フィルムを効率よく製造することができる旨が記載されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献2, 3に記載された環状オレフィン樹脂フィルムを、表面に配線パターンが形成された基板と積層して配線基板を製造する場合において、環状オレフィン樹脂フィルムの基板への密着性が不十分となり、内部に空隙(カスレ)が生じたり、平坦性が損なわれる場合があった。

20

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開平6-248164号公報

【特許文献2】特開2004-244609号公報(WO2004/003052号パンフレット)

【特許文献3】WO2004/069895号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、加熱溶融時の流動性に優れ、基板と積層した場合であっても、内部に空隙(カスレ)が生じたり、平坦性が損なわれることがない架橋性樹脂成形体、この架橋性樹脂成形体を架橋してなる架橋樹脂成形体、及びこの架橋樹脂成形体と金属箔とが積層されてなる架橋樹脂金属張積層板を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、環状オレフィン系モノマーを塊状開環メタセシス重合して得られる環状オレフィン樹脂、及び架橋剤を含有する架橋性樹脂成形体について鋭意研究した。その結果、従来の方法で得られる樹脂は分子量分布が広く、加熱溶融時の流動性が低いため、基板との密着性、パターン埋め込み性が不十分であったのに対し、得られる成形体に含まれる環状オレフィン樹脂が、重量平均分子量(Mw)が10,000~50,000で、かつ分子量分布(Mw/Mn)が4.4以下の重合体である場合には、加熱溶融時の流動性に優れ、基板と積層した場合であっても、内部に空隙が生じたり、平坦性が損なわれたりすることがないことを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 1 1 】

かくして本発明の第1によれば、下記(1)~(5)に記載の架橋性樹脂成形体が提供される。

(1) 環状オレフィン系モノマーを塊状開環メタセシス重合して得られる環状オレフィン

50

樹脂、及び架橋剤を含有する架橋性樹脂成形体であって、前記環状オレフィン樹脂が、重量平均分子量（Mw）が10,000～50,000であって、かつ分子量分布（Mw/Mn）が4.4以下の重合体であることを特徴とする架橋性樹脂成形体。

【0012】

(2) 前記環状オレフィン樹脂の重量平均分子量が15,000～25,000である(1)に記載の架橋性樹脂成形体。

(3) 前記環状オレフィン樹脂の分子量分布が3.5以下である(1)又は(2)に記載の架橋性樹脂成形体。

(4) 厚さ0.2mm以下のシート状物である(1)～(3)のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体。

(5) 前記環状オレフィン系モノマーが、芳香環を含有する環状オレフィン系モノマーを含むものである(1)～(4)のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体。

(6) 前記架橋性樹脂が繊維材料に含浸されてなるプリプレグである(1)～(5)のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体。

【0013】

本発明の第2によれば、下記(7)に記載の架橋樹脂成形体が提供される。

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の架橋性樹脂成形体を架橋してなる架橋樹脂成形体。

本発明の第3によれば、下記(8)に記載の架橋樹脂金属張積層板が提供される。

(8) 前記(7)に記載の架橋樹脂成形体と金属箔とが積層されてなる架橋樹脂金属張積層板。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、加熱溶融時の流動性に優れ、基板と積層した場合であっても、内部に空隙（カスレ）が生じたり、平坦性が損なわれたりすることがない架橋性樹脂成形体、この架橋性樹脂成形体を架橋してなる架橋樹脂成形体、及びこの架橋樹脂成形体と金属箔とが積層されてなる架橋樹脂金属張積層板が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1～6で用いたシート状の架橋性樹脂成形体（架橋性樹脂シート）と支持フィルムとの積層フィルムの連続成形装置の概略図である。

【図2】本発明を説明する図ではないが、実施例で使用したIPC多目的基板の型紙の上部平面図である。

【図3】本発明を説明する図ではないが、IPC基板を用いる平坦性及び埋込性の評価方法を示す図である。

【符号の説明】

【0016】

11...モノマー液タンク、12...触媒液タンク、3,4...小型チューブポンプ、15...スタティックミキサー、16a,16b...塗工部、17...支持体送り出し部、18...支持体（ガラスクロス）、19a,19b...保護フィルム送り出し部、20...保護フィルム（ポリエチレンナフタレートフィルム）、21a,21b...金属ロール、22...エアカーテン、23...熱風加熱装置（フローティングドライヤー）、24...架橋性樹脂シート（樹脂シート）、25...フィルム巻き取り部

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を、1)架橋性樹脂成形体、2)架橋樹脂成形体、及び、3)架橋樹脂金属張積層板に項分けして詳細に説明する。

【0018】

1) 架橋性樹脂成形体

本発明の架橋性樹脂成形体は、環状オレフィン系モノマーを塊状開環メタセシス重合して得られる環状オレフィン樹脂、及び架橋剤を含有する架橋性樹脂成形体であって、前記環状オレフィン樹脂が、重量平均分子量(Mw)が10,000~50,000であって、かつ分子量分布(Mw/Mn)が4.4以下の重合体であることを特徴とする。

【0019】

(1) 環状オレフィン樹脂

本発明の架橋性樹脂成形体に含まれる環状オレフィン樹脂は、環状オレフィン系モノマーを塊状開環メタセシス重合して得られるものである。

【0020】

環状オレフィン系モノマーは、環状構造及び開環重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物である。ここで、環状構造としては、芳香環構造、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造等が挙げられる。

【0021】

環状オレフィン系モノマーの具体例としては、単環の環状オレフィンモノマー、ノルボルネン系モノマー等が挙げられる。

【0022】

また、これらの環状オレフィン系モノマーは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基等の炭化水素基や、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルコキシル基等の極性基によって置換されていてもよい。

【0023】

単環の環状オレフィンモノマーとしては、炭素数が通常4~20、好ましくは4~10の、環状モノオレフィン又は環状ジオレフィンが挙げられる。

【0024】

単環の環状モノオレフィンの具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等が挙げられる。環状ジオレフィンの具体例としては、シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエン等が挙げられる。

【0025】

ノルボルネン系モノマーは、分子内にノルボルネン環構造を有するモノマーである。ノルボルネン系モノマーとしては、(a)ノルボルネン、テトラシクロドデセン、これらのアルキル置換体等の如き、重合反応に關与する炭素-炭素不飽和結合以外の不飽和結合を持たないノルボルネン系モノマー、(b)エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデントetraシクロドデセン、ジシクロペンタジエン等の如き、重合反応に關与する炭素-炭素不飽和結合以外の不飽和結合を有するノルボルネン系モノマーの単量体、(c)メトキシカルボニルノルボルネン、メトキシカルボニルテトラシクロドデセン等の如き、極性基を有するノルボルネン系モノマー、(d)芳香環を有するノルボルネン系モノマーの単量体等が挙げられる。

【0026】

これらの環状オレフィンモノマーは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

2種以上のモノマーを併用する場合には、その混合比を変化させることで、得られる樹脂のガラス転移温度や熔融温度を制御することができる。

【0027】

これらの中でも、本発明においては、機械的特性、対衝撃性、耐候性、絶縁特性等に優れた環状オレフィン樹脂が得られる観点から、ノルボルネン系モノマーが好ましい。

【0028】

また、ノルボルネン系樹脂の中でも、分子量分布が小さく、加熱熔融時の流動性に優れた環状オレフィン樹脂が得られる観点から、前記(d)の芳香環を有するノルボルネン系モノマーがより好ましく、分子内に、炭素-炭素二重結合を一以上有する脂肪族環(以下

10

20

30

40

50

、「不飽和脂肪族環」という)と芳香族性を有する環(以下、「芳香環」という)との縮合環を有するノルボルネン系モノマー(以下、「芳香族性縮合環含有環状オレフィン」という)が特に好ましい。

【0029】

ここで縮合環は、不飽和脂肪族環と芳香環とがオルト縮合又はオルトペリ縮合しているものをいう。これらの環は、2個の原子と1本の結合を共有するものである。

【0030】

不飽和脂肪族環としては、単環；二環、三環、及び四環以上の多環；が挙げられる。

また芳香環は、炭素縮合環でもヘテロ縮合環でもよく、また、これらは単環でも多環でもよい。芳香環としては、ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の炭素縮合環；ピリジン環、ピリミジン環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピロール環、オキサゾール環、ピラジン環、ベンゾイミダゾール環等のヘテロ縮合環が挙げられる。

10

【0031】

このうち、メタセシス重合反応への阻害がない点で、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭化水素系芳香環及びフラン環が好ましい。

【0032】

単環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有環状オレフィンとしては、ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5,7-テトラエン、ビシクロ[4.4.0]デカ-1,3,5,8-テトラエン、ビシクロ[6.4.0]ドデカ-1(8),4,9,11-テトラエン等が挙げられる。

20

【0033】

二環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有環状オレフィンとしては、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカ-2,4,6,9-テトラエン、テトラシクロ[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘキサデカ-2,4,6,9(10),11,13,15-ヘプタエン、テトラシクロ[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}]ペンタデカ-2,4,6,8,10,13-ヘキサエン等が挙げられる。

【0034】

三環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有環状オレフィンとしては、テトラシクロ[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}]ペンタデカ-4,6,8,13-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9,9a,10-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、テトラシクロ[10.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]ペンタデカ-3,5,7,13-テトラエン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、ペンタシクロ[13.2.1.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{5,10}]オクタデカ-3,5,7,9,11,16-ヘキサエン、ペンタシクロ[13.2.1.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{4,9}]オクタデカ-3,5,7,9,11,16-ヘキサエン、ペンタシクロ[13.2.1.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{6,11}]オクタデカ-3,5,7,9,11,16-ヘキサエン等が挙げられる。

30

40

【0035】

四環以上の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有環状オレフィンとしては、ヘキサシクロ[13.2.1.1^{3,13}.0^{2,14}.0^{4,12}.0^{5,10}]ノナデカ-5,7,9,16-テトラエン、オクタシクロ[17.2.1.1^{3,17}.1^{5,15}.0^{2,18}.0^{4,16}.0^{5,14}.0^{7,12}]テトラエイコサ-7,9,11,20-テトラエン等が挙げられる。

【0036】

本発明に用いる環状オレフィン樹脂の重量平均分子量(Mw)は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる測定(ポリスチレン換算)で、10,000~50,000、好ましくは15,000~30,000、より好ましくは15,000~25,0

50

00、さらに好ましくは17, 000~25, 000、特に好ましくは18, 000~22, 000である。

このような範囲の重量平均分子量を有する環状オレフィン樹脂を含有する架橋性樹脂成形体は、加熱溶融時における流動性、及びこれを架橋して得られる架橋樹脂成形体の強度のバランスに優れる。

【0037】

本発明に用いる環状オレフィン樹脂の分子量分布(Mw/Mn)は、4.4以下、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下、さらに好ましくは3.1以下、特に好ましくは2.3以下である。このような範囲の分子量分布を有する環状オレフィン樹脂を含有する架橋性樹脂成形体は、加熱溶融時における流動性に優れる。

10

【0038】

(2) 架橋剤

本発明の架橋性樹脂成形体は、環状オレフィン樹脂に加えて架橋剤を含有する。

架橋剤は、熱可塑性の環状オレフィン系樹脂の官能基と架橋反応して架橋樹脂を生じせしめるものである。官能基としては、例えば、炭素-炭素二重結合、カルボン酸基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、活性ハロゲン原子、エポキシ基等が挙げられる。

【0039】

用いる架橋剤としては、例えば、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、アミノ基含有化合物、ルイス酸等が挙げられる。これらの架橋剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ

20

て用いることができる。これらの中でも、ラジカル発生剤又はエポキシ化合物の使用が好ましい。

【0040】

ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物やジアゾ化合物等が挙げられる。

有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類；プロピオニルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルデカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド等のアシルペルオキシド類；tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類；ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキサイド等のジアルキルペルオキシド類；1, 4-ビス(t-ブチルペルオキシジイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノール、n-ブチル-4, 4'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン等のペルオキシケタール類；tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシオクトエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルペルオキシヘキサノール等のアルキルペルエステル類；ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシカーボネート類；コハク酸ペルオキシド等の水溶性ペルオキシド類；t-ブチルトリメチルシリルペルオキシド等のアルキルシリルペルオキシド類；等が挙げられる。

30

40

【0041】

ジアゾ化合物としては、4, 4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベン等が挙げられる。これらの中でも、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシド類が好ましい。

【0042】

エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾー

50

ルノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物等のグリシジルエーテル型エポキシ化合物；脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物等の多価エポキシ化合物；等の分子内に二以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

【0043】

イソシアネート基含有化合物としては、パラフェニレンジイソシアネート等の分子内に二以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

10

【0044】

カルボキシル基含有化合物としては、フマル酸等の分子内に二以上のカルボキシル基を有する化合物が挙げられる。

【0045】

酸無水物基含有化合物としては、例えば、無水フタル酸、無水ピロペリット酸等が挙げられる。

【0046】

アミノ基含有化合物としては、例えば、脂肪族ジアミン類；脂肪族ポリアミン類；芳香族ジアミン類；等の分子内に二以上のアミノ基を有する化合物が挙げられる。

【0047】

20

またルイス酸としては、例えば、四塩化珪素、塩酸、硫酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化第二スズ、四塩化チタン等が挙げられる。

【0048】

本発明においては、環状オレフィン樹脂の架橋部位に応じて、用いる架橋剤を使い分けることができる。例えば、炭素-炭素二重結合部分で架橋させる場合にはラジカル発生剤を使用することができる。また、カルボキシル基や酸無水物基を有する架橋性樹脂を架橋させる場合にはエポキシ化合物を使用することができ、水酸基を有する架橋性樹脂を架橋させる場合には、イソシアネート基を含有する化合物を使用でき、エポキシ基を含有する架橋性樹脂を架橋させる場合には、カルボキシル基含有化合物や酸無水物基含有化合物を使用することができる。その他、カチオンの架橋させたい場合には、ルイス酸を架橋剤として使用することもできる。

30

【0049】

架橋剤の使用量は特に限定されず、用いる架橋剤の種類に応じて、適宜設定することができる。例えば、架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、架橋剤の使用量は、環状オレフィン樹脂100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。また、架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合には、環状オレフィン樹脂100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~50重量部である。

【0050】

また本発明においては、架橋剤の効果を向上させるために、架橋助剤を併用することができる。用いる架橋助剤としては、公知の架橋助剤、例えば、p-キノンジオキシム等のジオキシム化合物；ラウリルメタクリレート等のメタクリレート化合物；ジアリルフタレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等の二以上のアリル基を有する化合物；マレイミド等のイミド化合物；等が挙げられる。

40

【0051】

架橋助剤の使用量は特に制限されないが、環状オレフィン樹脂100重量部に対して、通常0~100重量部、好ましくは0~50重量部である。

【0052】

また本発明の架橋性樹脂成形体は、所望に応じて、強化材、改質剤、酸化防止剤、難燃剤、充填材、着色剤、光安定剤等の各種の添加剤を含有していてもよい。

50

【0053】

強化材としては、ガラス繊維、ガラス布、紙基材、ガラス不織布等が挙げられる。これらの添加剤はそれぞれ1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0054】

これら添加剤は、各種の用途、目的に応じたフィルムのも物の改良、機能付与、成形作業性の改善等を目的として、後述する重合性組成物(A)に添加することができる。

これらの添加剤の使用量は、環状オレフィン系モノマー100重量部に対して、通常0.001~500重量部である。

【0055】

本発明の架橋性樹脂成形体の形状は特に制約されず、例えば、シート状(フィルム状)、柱状、円柱状、多角柱状等、任意の形状が挙げられる。

【0056】

これらの中でも、本発明の架橋性樹脂成形体を、プリプレグや回路基板用途に使用する場合には、シート状(フィルム状)であるもの、又は繊維材料に含浸されてなるものが好ましく、厚みが0.2mm以下のシート状(フィルム状)であるものが特に好ましい。

【0057】

本発明の架橋性樹脂成形体は、例えば、前記環状オレフィン系モノマー、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤、及び前記架橋剤を含有する重合性組成物(以下、「重合性組成物(A)」という)を、所定温度に加熱して塊状開環メタセシス重合することにより製造することができる。

【0058】

メタセシス重合触媒としては、環状オレフィン系モノマーをメタセシス開環重合させるものであれば特に限定されない。例えば、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(K.J. Ivin and J.C. Mol, Academic Press, San Diego 1997)に記載の開環メタセシス反応触媒が使用できる。

【0059】

なかでも、用いるメタセシス重合触媒としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び/又は化合物が結合してなる錯体の使用が好ましい。遷移金属原子としては、5族、6族及び8族(長周期型周期律表、以下にて同じ)の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子としては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが挙げられる。

【0060】

これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体をメタセシス重合触媒として用いることが好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、樹脂フィルムの生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式(1)又は式(2)で表されるものである。

【0061】

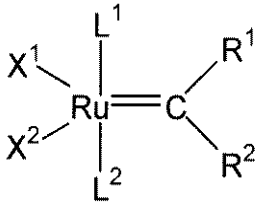
10

20

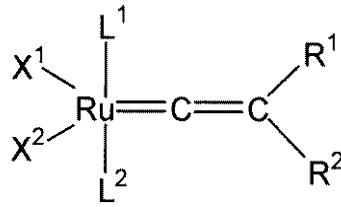
30

40

【化1】



(1)



(2)

【0062】

10

式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表し、その少なくとも一方がヘテロ原子含有カルベン化合物であることが好ましい。 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。 L^1 、 L^2 はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表す。また、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 は、任意の組み合わせで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

【0063】

アニオン(陰イオン)性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基等を挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

20

【0064】

ヘテロ原子とは、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子等を挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子等が好ましく、N原子が特に好ましい。

【0065】

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

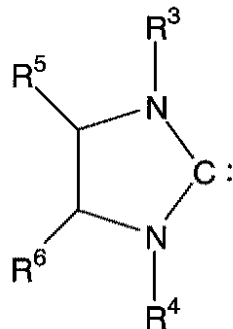
30

【0066】

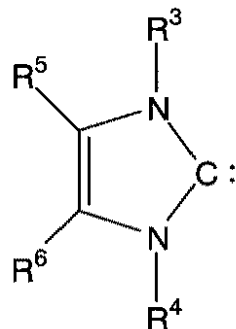
ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)又は式(4)で示される化合物が挙げられる。

【0067】

【化2】



(3)



(4)

40

【0068】

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、

50

酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_{1} \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組み合わせで互いに結合して環を形成していてもよい。))

前記式(3)及び(4)で表される化合物の具体例としては、1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジ(1-アダマンチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1-シクロヘキシル-3-メシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジメシチルオクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン、1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジメシチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン等が挙げられる。

10

【0069】

また、前記式(3)及び式(4)で示される化合物のほかに、1,3,4-トリフェニル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデン、1,3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N,N,N',N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1,3,4-トリフェニル-4,5-ジヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2,3-ジヒドロチアゾール-2-イリデン等のヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得る。

【0070】

また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

20

【0071】

前記式(1)で表されるルテニウム錯体としては、例えば、ベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1,3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1,3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1,3-ジメシチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(1,3,4-トリフェニル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデン)ルテニウムジクロリド、(1,3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン)(エトキシメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)ピリジンルテニウムジクロリド、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(2-フェニルエチリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1,3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(2-フェニルエチリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド等の、ヘテロ原子含有カルベン化合物、及び中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

30

40

【0072】

ベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド等の2つの中性電子供与性化合物が結合したルテニウム化合物；

ベンジリデンビス(1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)ルテニ

50

ウムジクロリド、ベンジリデンビス(1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ルテニウムジクロリド等の2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；等が挙げられる。

【0073】

前記式(2)で表されるルテニウム錯体としては、例えば、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(フェニルピニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(t-ブチルピニリデン)(1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ビス(1,3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)フェニルピニリデンルテニウムジクロリド等が挙げられる。

10

【0074】

これらのルテニウム錯体触媒は、例えば、Org. Lett., 1999年, 第1巻, 953頁、Tetrahedron. Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁等に記載された方法によって製造することができる。

【0075】

メタセシス重合触媒の使用量は、(触媒中の金属原子：環状オレフィン)のモル比で、通常1：2,000～1：2,000,000、好ましくは1：5,000～1：1,000,000、より好ましくは1：10,000～1：500,000の範囲である。

【0076】

本発明においては、メタセシス重合触媒の重合活性を制御したり、重合反応率を向上させる目的で活性剤(共触媒)をメタセシス重合触媒とともに併用することもできる。

20

【0077】

用いる活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズ、チタン又はジルコニウムの、アルキル化物、ハロゲン化物、アルコキシ化物及びアリアルコキシ化物等が挙げられる。

【0078】

活性剤の具体例としては、トリアルコキシアリミニウム、トリフェノキシアリミニウム、ジアルコキシアリキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアリミニウムクロリド、アルコキシアリキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウム等が挙げられる。

30

【0079】

活性剤の使用量は、(メタセシス重合触媒中の金属原子：活性剤)のモル比で、通常、1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、より好ましくは1：0.5～1：10の範囲である。

【0080】

重合性組成物(A)には連鎖移動剤をさらに添加するのが好ましい。連鎖移動剤を添加することにより、得られる環状オレフィン樹脂の分子量を調節することができる。

【0081】

用いる連鎖移動剤としては、例えば、置換基を有していてもよい鎖状のオレフィン類が挙げられる。連鎖移動剤の具体例としては、1-ヘキセン、2-ヘキセン等の脂肪族オレフィン類；スチレン、ジビニルベンゼン、スチルベン等の芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサン等の脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、1,5-ヘキサジエン-3-オン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン-3-オン等のビニルケトン類；式()： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Q}$ で表される化合物(式()中、Qはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルシリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる基を少なくとも一つ有する基を示す。)；が挙げられる。これらの連鎖移動剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。

40

【0082】

これらの中でも、式()： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Q}$ で表される化合物を用いると、Qがポリ

50

マー末端に導入され、後架橋時に末端のQが架橋に寄与し、架橋密度を上げることができるので好ましい。

【0083】

式()： $CH_2 = CH - Q$ で表される化合物の具体例としては、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸3-ブテン-1-イル、メタクリル酸3-ブテン-2-イル、メタクリル酸スチリル、メタクリル酸ペンテニル、メタクリル酸ヘキセニル、メタクリル酸ヘプテニル、メタクリル酸オクテニル、メタクリル酸ノネニル、メタクリル酸デセニル、メタクリル酸ウンデセニル等の、Qがメタクリロイル基を有する基である化合物；アクリル酸アリル、アクリル酸3-ブテン-1-イル、アクリル酸3-ブテン-2-イル、アクリル酸1-メチル-3-ブテン-2-イル、アクリル酸スチリル、アクリル酸ペンテニル、アクリル酸ヘキセニル、アクリル酸ヘプテニル、アクリル酸オクテニル、アクリル酸ノネニル、アクリル酸デセニル、アクリル酸ウンデセニル、エチレングリコールジアクリレート等の、Qがアクリロイル基を有する基である化合物；

10

【0084】

アリルトリビニルシラン、アリルメチルジビニルシラン、アリルジメチルビニルシラン等の、Qがビニルシリル基を有する基である化合物；アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等の、Qがエポキシ基を有する基である化合物；アリルアミン、2-(ジエチルアミノ)エタノールビニルエーテル、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、4-ビニルアニリン等のQがアミノ基を有する基である化合物；等が挙げられる。

【0085】

これらの中でも、式()： $CH_2 = CH - Y - OCO - CR^7 = CH_2$ で表される化合物がより好ましい。式()中、 R^7 は水素原子又はメチル基を表し、Yは炭素数3~20の二価の炭化水素基を表す。

20

【0086】

Yの炭素数3~20の二価の炭化水素基としては、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。なかでも、Yとしては、メタセシス反応性に優れるとの観点から、アルキレン基が好ましく、炭素数4~15のアルキレン基がより好ましく、炭素数4~11のアルキレン基が特に好ましい。

【0087】

式()で表される化合物の好ましい具体例としては、メタクリル酸ペンテニル、メタクリル酸ヘキセニル、メタクリル酸ヘプテニル、メタクリル酸オクテニル、メタクリル酸ノネニル、メタクリル酸デセニル、メタクリル酸ウンデセニル、アクリル酸ペンテニル、アクリル酸ヘキセニル、アクリル酸ヘプテニル、アクリル酸オクテニル、アクリル酸ノネニル、アクリル酸デセニル、アクリル酸ウンデセニル等が挙げられる。

30

【0088】

式()で表される化合物を連鎖移動剤として用いると、式()で表される化合物はメタセシス重合反応性が高いため、分子量分布が狭い架橋性樹脂を容易に得ることができる。そのため、該架橋性樹脂の支持体上で加熱したときの樹脂の流動性が均一になりやすく、支持体表面への樹脂の埋め込み性がよくなる。

【0089】

連鎖移動剤の添加量は、環状オレフィン系モノマー100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。連鎖移動剤の添加量がこの範囲であるときに、重合反応率が高く、しかも後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。

40

【0090】

重合性組成物(A)は、前記架橋剤を環状オレフィン系モノマー100重量部に対し0.1~10重量部含有してなるのが特に好ましい。

【0091】

また、架橋剤としてラジカル発生剤を用いる場合には、重合性組成物(A)にラジカル架橋遅延剤を含有させるのが好ましい。

50

【0092】

ラジカル架橋遅延剤は、一般的にラジカル捕捉機能を有する化合物であり、ラジカル発生剤によるラジカル架橋反応を遅らせる効果を有するものである。重合性組成物(A)にラジカル架橋遅延剤を添加することにより、熱可塑性樹脂を積層する場合の流動性及び熱可塑性樹脂の保存安定性を向上させることができる。

【0093】

用いるラジカル架橋遅延剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、4-エトキシフェノール、4-メトキシ-2-t-ブチルフェノール、4-メトキシ3-t-ブチルフェノール、4-メトキシ-2,6-ジ-t-ブチルフェノール等のアルコキシフェノール類；ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-t-アミルヒドロキノン、2,5-ビス(1,1-ジメチルブチル)ヒドロキノン、2,5-ビス(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ヒドロキノン等のヒドロキノン類；カテコール、4-t-ブチルカテコール、3,5-ジ-t-ブチルカテコール等のカテコール類；ベンゾキノン、ナフトキノン、メチルベンゾキノン等のベンゾキノン類；等が挙げられる。これらの中でも、アルコキシフェノール類、カテコール類、ベンゾキノン類が好ましく、アルコキシフェノール類が特に好ましい。

10

【0094】

ラジカル架橋遅延剤の含有量は、ラジカル発生剤1モルに対して、通常0.001~1モル、好ましくは0.01~1モルである。

20

【0095】

重合性組成物(A)を調製する方法は、特に限定されない。例えば、環状オレフィン系モノマー(以下、「モノマー液」という場合がある。)と、メタセシス重合触媒を適当な溶媒に溶解若しくは分散させた溶液(触媒液)とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。この場合、連鎖移動剤、架橋剤及びラジカル架橋遅延剤はモノマー液にそれぞれ添加してもよいし、触媒液にそれぞれ添加してもよい。また、これらをモノマー液と触媒液とを混合して得られる混合溶液に添加することもできる。

【0096】

メタセシス重合触媒を溶解又は分散させる溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に制限されない。

30

例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスシクロヘプタン等の脂環式炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；等が挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、メタセシス重合触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤や、可塑剤、エラストマーを溶剤として用いてもよい。

【0097】

モノマー液と触媒液とを混合するときの温度は、通常-10~+40、好ましくは-10~+20、より好ましくは0~+10である。

40

【0098】

モノマー液と触媒液を連続的に混合して重合性組成物(A)を連続的に調製するのが生産効率及び品質安定化の点で好ましい。重合性組成物(A)を連続的に調製するには、モノマー液と触媒液とをそれぞれ計量ポンプでミキサーに送液して行う。

【0099】

用いる計量ポンプは計量可能なものであれば特に制限されない。例えば、ギヤーポンプ、ダイヤフラム式ポンプ、チューブポンプ、ロータリーポンプ、アキシャルプランジャーポンプ、シリンダーポンプ等が挙げられる。

50

【0100】

ミキサーとしては特に制限されず、例えば、スタティックミキサー、ダイナミックミキサー、衝突混合式ミキサー等を使用することができる。また、通常の攪拌装置もミキサーとして使用することができる。このうち、高生産性である点で、衝突混合式ミキサーが好ましい。衝突混合式ミキサーを使用する場合は、モノマー液を2つに分けて衝突させ、その衝突エネルギーで触媒液を混合する、3液以上を混合する方式が好ましい。

【0101】

塊状重合法は、前記重合性組成物(A)を調製し、該組成物(A)を所定温度に加熱することにより重合するものである。

【0102】

加熱前の重合性組成物(A)の温度は、特に限定されないが、-10~+20とするのが、重合初期段階における分子量増大を抑制することができ、結果として、分子量分布が4.4以下の環状オレフィン樹脂を効率よく製造することができるため好ましい。

【0103】

加熱前の重合性組成物(A)の温度を-10~+20とする方法としては、特に限定されず、例えば、重合性組成物(A)を貯蔵するタンクを所定温度に冷却する方法、調製された重合性組成物(A)を送液する配管を冷却する方法等の、従来公知の液体の冷却方法が採用できる。

【0104】

次いで、重合性組成物(A)を所定温度に加熱することにより、環状オレフィンを塊状開環メタセシス重合して、環状オレフィン樹脂を得ることができる。

【0105】

重合性組成物(A)を塊状開環メタセシス重合する方法としては、例えば、(a)重合性組成物(A)を支持体に塗布又は含浸させ、塊状重合する方法、(b)重合性組成物(A)を型内で塊状重合する方法が挙げられる。

【0106】

(a)の方法によれば、フィルム状の架橋性樹脂成形体を得られる。

用いる支持体としては、金属箔、樹脂製支持フィルム、繊維材料、金属ドラム、スチールベルト、フッ素樹脂系ベルト等が挙げられる。これらの中でも、本発明においては、金属箔、樹脂製支持フィルム又は繊維材料の使用が好ましい。

【0107】

金属箔の具体例としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔等が挙げられ、銅箔が特に好ましい。用いる銅箔としては、通常の銅張積層板に使用されるものであれば特に制限されず、その厚みや粗化状態は使用目的に応じて適宜選定することができる。

【0108】

また金属箔は、その表面がシランカップリング剤、チオール系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、各種接着剤等で処理されていてもよい。

【0109】

樹脂製支持フィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等が挙げられる。

【0110】

これらの金属箔及び樹脂製支持フィルムの厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常1~150 μm 、好ましくは2~100 μm 、より好ましくは3~75 μm である。

【0111】

支持体として繊維材料を用いると、架橋性樹脂が繊維材料に含浸されてなるプリプレグを得ることができる。

10

20

30

40

50

【0112】

繊維材料としては特に制限されず、公知の有機及び/又は無機の繊維材料を用いることができる。繊維材料の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、アミド繊維、金属繊維、セラミック繊維等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせることができる。繊維材料の形状としては、マット、クロス、不織布等が挙げられる。

【0113】

重合性組成物(A)は従来の樹脂ワニスと比較して低粘度であり、繊維材料に対して含浸性に優れるので、得られるプリプレグは繊維材料に架橋性樹脂が均一に含浸してなるものである。また、このプリプレグは、重合性組成物(A)を含浸させた後、所定温度に加熱して塊状重合することにより得られるものであるため、従来のように、樹脂ワニスを含浸させた後、溶剤を除去する工程が不要であって、生産性に優れ、残存溶媒による臭気やフクレ等の問題も生じない。さらに、本発明の架橋性樹脂成形体は保存安定性に優れるので、得られるプリプレグも保存安定性に優れる。

10

【0114】

重合性組成物(A)を支持体へ塗布又は含浸させる方法は特に制限されない。例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法、超音波による噴霧等の公知の塗布方法を用いることができ、これにより厚み精度が良く、平滑なフィルムを得ることができる。なかでも、塗布量の定量性が高く、厚みの精度が高くできるので、ダイコート法が好ましい。

20

また、重合性組成物(A)は支持体の片面のみに塗布してもよいし、支持体の両面に塗布してもよい。

【0115】

塗工装置としては、支持体に重合性組成物(A)を塗工できるものであれば特に制限されず、公知のものを使用できる。具体的には、超音波霧化装置やダイコーターなどの塗工装置が挙げられる。

【0116】

また、前記支持体として繊維材料を用いる場合には、重合性組成物(A)の所定量を前記の方法により繊維材料に塗布し、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上側からローラー等で押圧することにより含浸させてもよい。

30

【0117】

支持体に塗布するときの重合性組成物(A)の使用量は特に制限されず、目的とする樹脂フィルムの厚みに応じて適宜設定することができる。

【0118】

また、前記支持体として繊維材料を用いる場合には、含浸物をさらに他の支持体上に設置して加熱してもよく、予め型内に繊維材料を設置しておき、重合性組成物(A)を含浸させてから、後述する前記(b)の方法に従い塊状重合してもよい。

【0119】

重合性組成物(A)が塗布又は含浸された支持体を加熱する方法は特に制限されないが、加熱ロール、加熱プレート又は加熱炉を用いる方法が好ましい。これらの方法によれば、重合性組成物(A)を塊状重合して、平滑性及び厚み精度に優れた環状オレフィン系樹脂フィルムを連続的に効率よく得ることができる。

40

【0120】

加熱ロールを用いる方法は、具体的には、重合性組成物(A)が塗布又は含浸された支持体表面に、所望により該表面上に保護フィルムを重ね合わせ、上部から加熱ロールにより熱プレスするものである。加熱ロールにより熱プレスすることで、重合性組成物(A)が塊状重合して環状オレフィン系樹脂が得られる。

【0121】

用いる保護フィルムとしては、環状オレフィン系樹脂と剥離性を有するフィルムであれば特に制約されない。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフ

50

フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等が挙げられる。

【0122】

加熱プレートを用いる方法は、具体的には、重合性組成物(A)が塗布又は含浸された支持体を、所望により保護フィルムを重ね合わせた後、加熱プレート上に載せ、加熱プレートにより加熱して、重合性組成物(A)を塊状重合させて環状オレフィン系樹脂を得るものである。用いる保護フィルムとしては、前記加熱ロールを用いる方法において用いることができるものとして列記したものと同様のものが挙げられる。

【0123】

加熱炉を用いる方法は、具体的には、重合性組成物(A)が塗布又は含浸された支持体を、所望により保護フィルムを重ね合わせた後、加熱炉内に入れ、全体を加熱炉により加熱して、重合性組成物(A)を塊状重合させて環状オレフィン系樹脂を得るものである。加熱炉としては、熱風を用いて加熱する熱風加温装置や、赤外線を用いて加熱する赤外線加温装置等が挙げられる。なかでも、内部の温度調節が容易であることから、熱風加温装置が好ましい。用いる保護フィルムとしては、前記加熱ロールを用いる方法において用いることができるものとして列記したものと同様のものが挙げられる。

【0124】

以上のようにして得られる、フィルム状の架橋性樹脂成形体の厚みは、通常1mm以下、好ましくは0.5mm以下、より好ましくは0.2mm以下である。

【0125】

(b)の型内で重合する方法によれば、任意の形状の架橋性樹脂成形体を得ることができる。その形状は、例えば、シート状(フィルム状)、板状、柱状、円柱状、多角柱状等が挙げられる。

【0126】

成形型の形状、材質、大きさ等は特に制限されず、従来公知の成形型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成形型を用いることができる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。それらの空隙部(キャビティー)に重合性組成物(A)を注入して塊状重合させる。

【0127】

また、ガラス板や金属板等の板状成形型と所定の厚みのスペーサーとを用意し、スペーサーを2枚の板状成形型で挟んで形成される空間内に重合性組成物(A)を注入することにより、シート状(フィルム状)の架橋性樹脂成形体を得ることもできる。

【0128】

重合性組成物(A)を成形型のキャビティー内に充填する際の充填圧力(射出圧)は、通常0.01~10MPa、好ましくは0.02~5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われないう傾向にあり、充填圧が高すぎると、成形型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常0.01~10MPaの範囲内である。

【0129】

上記(a)及び(b)のいずれの方法においても、重合反応温度(ピーク温度)は、通常50以上、好ましくは80~200、より好ましくは100~150である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒から20分、好ましくは5分以内である。

【0130】

重合性組成物(A)を所定温度に加熱することにより重合反応が開始する。この重合反応は発熱反応であり、一旦塊状重合が開始すると、重合性組成物の温度が急激に上昇し、短時間(例えば、10秒から5分程度)でピーク温度に到達する。重合反応時のピーク温度があまりに高くなると、重合反応のみならず架橋反応も進行して、架橋性樹脂が得られないおそれがある。

【0131】

塊状重合時のピーク温度は、用いる架橋剤の1分間半減期温度以下とするのがより好ましい。ここで、1分間半減期温度は、架橋剤の半量が1分間で分解する温度である。例えば、ジ-t-ブチルパーオキシドでは186、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシンでは194である。

【0132】

また、重合反応熱による過熱を防止するために、重合性組成物(A)に反応遅延剤を添加することにより、ゆっくりと反応させることもできる。

【0133】

用いる反応遅延剤としては、例えば、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、(シス,シス)-2,6-オクタジエン、(シス,トランス)-2,6-オクタジエン、(トランス,トランス)-2,6-オクタジエン等の鎖状1,5-ジエン化合物；(トランス)-1,3,5-ヘキサトリエン、(シス)-1,3,5-ヘキサトリエン、(トランス)-2,5-ジメチル-1,3,5-ヘキサトリエン、(シス)-2,5-ジメチル-1,3,5-ヘキサトリエン等の鎖状1,3,5-トリエン化合物；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等のホスフィン類；アニリン等のルイス塩基；等が挙げられる。

【0134】

前記した環状オレフィン系モノマーのうち、分子内に、1,5-ジエン構造や1,3,5-トリエン構造を有する環状オレフィンには反応遅延剤としても働く。その具体例としては、1,5-シクロオクタジエン、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン、1,3,5-シクロヘプタトリエン、(シス,トランス,トランス)-1,5,9-シクロドデカトリエン、4-ビニルシクロヘキセン、ジペンテン等の単環式化合物；5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネン等の多環式化合物；等が挙げられる。

【0135】

反応遅延剤の添加割合は、前記モノマー液に対して0.001~5重量%、好ましくは0.002~2重量%の範囲である。反応遅延剤の添加割合が0.001重量%未満であると、反応遅延効果が発揮されない。逆に5重量%を超える場合には、重合物に残存する反応遅延剤によって物性が低下したり、重合反応が十分に進行しなくなるおそれがある。

【0136】

また、メタセシス重合触媒として、ヘテロ原子含有カルベン化合物を配位子として有するルテニウム錯体化合物を用いる場合には、重合性組成物(A)を20/分以上、好ましくは50/分以上の昇温速度で100以上に加熱して塊状重合するのが好ましい。

【0137】

このルテニウム錯体化合物は、メタセシス重合反応に対する触媒活性が高く、温度依存性が大きい。従って、重合性組成物(A)を高い昇温速度で100以上に加熱して塊状重合を行うことにより、極めて短時間で、高い重合反応率とすることができる。

【0138】

上記(a)の方法による場合には、支持体として長尺のものを使用すれば、長尺の支持体付き架橋性樹脂フィルムを連続的に製造することができる。得られた長尺の支持体付き架橋性樹脂フィルムは、ロール状に巻き取り、保存・運搬することができる。

【0139】

すなわち、環状オレフィン系モノマー、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤及び架橋剤を含有する重合性組成物を調製する工程(I)、該重合性組成物を支持体に塗布又は含浸する工程(II)、及び、前記重合性組成物を所定温度に加熱することにより塊状開環メタセシス重合する工程(III)を連続的に行うことにより、本発明の架橋性樹脂成形体を高い生産性で製造することができる。

【0140】

この方法は、例えば、図1に示す連続成形装置を使用して実施することができる。

図1に示す連続成形装置において、(11)は環状オレフィン系モノマーを含有するモ

10

20

30

40

50

ノマー液を貯蔵するモノマー液タンク、(12)はメタセシス重合触媒を含有する触媒液を貯蔵する触媒液タンクである。各タンクは、加熱前の重合性組成物(A)の温度が-10~+20 となるように予め冷却されている。

【0141】

モノマー液タンク(11)及び触媒液タンク(12)には、それぞれ小型チューブポンプ(13)、(14)が連結され、それぞれのタンクからモノマー液及び触媒液を小型スタティックミキサー(15)に所定の流速で送液し、両者を混合して重合性組成物(A)を調製する。そして、調製した重合性組成物(A)を塗工部(16a)、(16b)に送液する。

【0142】

一方、支持体送り出し部(17)から長尺の支持体(18)を所定の速度で送り出し、塗工部(16a)、(16b)の塗工装置を用いて、この支持体の両面に重合性組成物(A)を連続的に塗工する。

【0143】

次いで、保護フィルム送り出し部(19a)、(19b)から長尺の保護フィルム(20)を送り出し、支持体の塗工面(両面)と重ね合わせ、間隙を一定に調整した一对の金属ロール(21a)、(21b)の間を通して、所定の塗膜厚さとなるように調節する。

【0144】

次に、このものを、入口及び出口にそれぞれ設けたエアカーテン(22)によって内部が均一に所定温度に保たれた熱風加温装置(23)に連続的に送り込む。熱風加温装置(23)で、上記重合性組成物(A)を所定温度に加熱し、塊状重合して、両面保護フィルム付きの架橋性樹脂シート(24)を得ることができる。

以上のようにして得られる架橋性樹脂シート(24)は、保護フィルムごとフィルム巻き取り部(25)で巻き取って、保管・運搬することができる。

【0145】

また、重合性組成物(A)が塗布又は含浸された支持体を加熱する方法として、内部の最高温度と最低温度の温度差が10 以内である熱風加温装置内において、重合性組成物(A)を、ピーク温度で50 以上、好ましくは80~200 、より好ましくは100~150 に加熱する方法がより好ましい。

この方法によれば、塊状開環メタセシス重合における連鎖移動がスムーズになり、分子量分布がより小さな環状オレフィン樹脂を得ることができる。

【0146】

熱風加温装置内の最高温度と最低温度の温度差を10 以内にする方法としては、特に制限されないが、例えば、上述のごとく、支持体として長尺のものを使用して、重合性組成物(A)が塗布又は含浸された長尺の支持体を、熱風加温装置内を一定速度で一定方向に搬送しながら、長尺の支持体の重合性組成物(A)が塗布又は含浸された支持体を加熱する場合には、熱風加温装置の搬送口と搬出口とをエアカーテンで仕切る方法が挙げられる。

【0147】

以上のようにして得られる架橋性樹脂成形体は塊状重合がほぼ完全に進行しているため、残留モノマーが少ない。すなわち、重合反応率が高いので、モノマーに由来する臭気により、作業環境が悪化することがなく、また、保存中に塊状重合(メタセシス開環重合)が進行することがないため保存安定性に優れている。

【0148】

本発明の架橋性樹脂成形体に含まれる環状オレフィン樹脂の重合反応率は、通常80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。

環状オレフィン樹脂の重合反応率は、例えば、環状オレフィン樹脂をトルエンに溶解して得られた溶液を、ガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段により分析することで求めることができる。

【0149】

10

20

30

40

50

なお、塊状重合により得られる環状オレフィン樹脂は、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；等の有機溶媒に溶解することで、この樹脂が未架橋の熱可塑性樹脂であることを確認することができる。

【0150】

本発明の架橋性樹脂成形体は流動性に優れるため、これを基材と積層し、加熱溶融して架橋させることで、基材と架橋樹脂とが強固に接着し、かつ良好な密着性を有する架橋樹脂成形体を得ることができる。

【0151】

2) 架橋樹脂成形体

本発明の架橋樹脂成形体は、本発明の架橋性樹脂成形体を架橋してなるものである。

具体的には、本発明の架橋性樹脂成形体を加熱溶融し、さらに加熱を継続することで架橋反応を進行させて得ることができる。

【0152】

架橋性樹脂成形体を加熱溶融し、架橋させるときの温度は、通常150～250、好ましくは170～250、より好ましくは180～220である。また、ラジカル架橋剤の10分間半減期温度以上とするのが好ましい。ここで、10分間半減期温度は、ラジカル架橋剤の半量が10分間で分解する温度である。例えばジ-t-ブチルペルオキシドでは162、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンでは170である。また、加熱溶融・架橋する時間は特に制約されないが、通常数分から数時間である。

【0153】

架橋性樹脂成形体を加熱溶融し、架橋させる方法は特に制約されない。

架橋性樹脂成形体がフィルム状である場合には、該フィルムを必要に応じて基材と積層し、熱プレスする方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常0.5～20MPa、好ましくは1～10MPa、より好ましくは2～10MPa、特に好ましくは3～10MPaである。熱プレスする方法は、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機、シートモールドコンパウンド(SMC)やバルクモールドコンパウンド(BMC)等のプレス成形機を用いて行なうことができる。これらの方法によれば、生産性に優れるので好ましい。

【0154】

前記支持体として樹脂製支持フィルムを用いた場合には、該樹脂製支持フィルムを剥離した後に基材と積層してもよい。ここで用いる基材としては、金属箔、導電性ポリマーフィルム、他の熱可塑性樹脂フィルム、基板等が挙げられる。

【0155】

前記基材として金属箔あるいは外層用金属張積層板、内層用金属張積層板を用い、これらをステンレス板の間に順に積み重ね、加圧加熱プレスすることで、熱可塑性樹脂部分を架橋させて、後述する架橋樹脂金属張積層板や配線基板を製造することができる。

【0156】

また、本発明のフィルム状の架橋性樹脂成形体をプリント配線板と積層し、環状オレフィン樹脂部分を架橋することにより、多層プリント配線板を得ることができる。

【0157】

用いるプリント配線板としては、通常の内層用プリント配線板であれば特に制限されず、公知のものを使用できる。本発明によれば、電気絶縁性、機械的強度に優れる環状オレフィン系架橋樹脂が内層用プリント配線板と良好に密着し、強固に接着された多層プリント配線板を効率よく製造することができる。

【0158】

3) 架橋樹脂金属張積層板

本発明の架橋樹脂金属張積層板は、本発明の架橋樹脂成形体と金属箔とが積層されてなるものである。

10

20

30

40

50

本発明の架橋樹脂金属張積層板は、本発明の架橋性樹脂成形体と金属箔とを積層し、熱可塑性樹脂部分を架橋させることにより製造することができる。

【0159】

熱可塑性樹脂部分を架橋させる方法としては、架橋性樹脂成形体と金属箔をステンレス板の間に順に積み重ね、加圧加熱プレスする方法が挙げられる。

【0160】

加熱プレスする方法は、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機、シートモールドコンパウンド(SMC)やバルクモールドコンパウンド(BMC)等のプレス成形機を用いて行なうことができる。これらの方法によれば、生産性に優れるので好ましい。

【0161】

加熱プレスするときの圧力は、通常0.5~20MPa、好ましくは1~10MPa、より好ましくは2~10MPa、特に好ましくは3~10MPaである。

【実施例】

【0162】

次に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特に断りのない限り、重量基準である。

【0163】

なお、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布(Mw/Mn)は、テトラヒドロフランを展開溶媒とする、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる測定結果を標準ポリスチレンの分子量に換算して求めた。

【0164】

(実施例1)

芳香環含有環状オレフィンとして1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン40部、他の環状オレフィンとして2-ノルボルネン15部とテトラシクロドデセン45部、連鎖移動剤としてメタクリル酸アリル2.74部、架橋剤としてジ-t-ブチルペルオキシド(1分間半減期温度186)1.14部を混合してモノマー液を得た。

【0165】

これとは別に、ベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド51部と、トリブチルホスフィン79部とを、テトラヒドロフラン952部に溶解させて触媒液を調製した。

【0166】

前記図1に示す連続成形装置のモノマー液タンク(11)及び触媒液タンク(12)に、上記で得たモノマー液及び触媒液を入れ、各タンクを10に冷却した。モノマー液タンク(11)及び触媒液タンク(12)にそれぞれ小型チューブポンプ(13)、(14)をつなぎ、それぞれ15ml/分、0.12ml/分の流速で小型スタティックミキサー15(スパイラルタイプ、エレメント長3.18mm、エレメント数24)に送って混合し、得られる温度10の重合性組成物を塗工部(16a)、(16b)に送液した。

【0167】

一方、支持体送り出し部(17)から、厚さ75μm、幅630mmの帯状に連続したガラスクロス(18)(2112/630/AS891AW:旭シュエーベル社製)を、50mm/秒の速度で送り出し、塗工部(16a)、(16b)で両面ダイコーターを用いて、このガラスクロスに、塗膜後の厚さが110μmとなるように上記重合性組成物を連続塗工し、ガラスクロスに含浸させた。

【0168】

次いで、保護フィルム送り出し部(19a)、(19b)から、厚さ25μm、幅500mmの帯状に連続したポリエチレンナフタレートフィルム(20)(Q51:帝人デュポンフィルム社製)を送り出し、ガラスクロスの両面に重ね合わせ、間隙を150μmに

10

20

30

40

50

調整した一対の金属ロール(21a)、(21b)の間を通して、塗膜厚さが100 μ mになるようにした。

【0169】

これを、入口及び出口にそれぞれ設けたエアカーテン(22)によって内部が均一に150 \pm 5に保たれた、長さ3,000mmの熱風加温装置(23)に連続的に送った。熱風加温装置(23)で上記重合性組成物を20秒間で150まで昇温し、塊状重合して、保護フィルム付きの樹脂シート(24)を得た。得られた樹脂シート(24)を保護フィルムごとフィルム巻き取り部(25)で巻き取った。樹脂シート(24)の樹脂の重量平均分子量は20,000、分子量分布は3.1であった。

【0170】

得られた樹脂シート(24)から保護フィルムを剥がし、これを100mm \times 100mmの正方形に切り出し、その片面に、厚さ12 μ mの電解銅箔(F00-WS:古河サーキットフォイル社製)を貼り付け、次いでレジストを塗布した。この上に図2に示す形状のIPC多目的基板の型紙を介して、電解銅箔に露光して形状を現像した。その後、エッチング処理を行い現像部分以外の銅箔を剥離液にて除去した。

【0171】

さらに、その上に樹脂シート(24)を重ね、熱プレスして板厚み200 μ mのサンプル1を得た。熱プレスの条件は、プレス温度200 \times 15分、プレス圧3MPaとした。

【0172】

(実施例2~4)

実施例1において、図1に示す連続成形装置タンク温度(加熱前の重合性組成物温度)10、及び塊状重合温度150を、第1表に示す温度に変えた他は、実施例1と同様にして、実施例2~4の、樹脂シート及びそのサンプル2~4を得た。

【0173】

(実施例5,6)

連鎖移動剤としてメタクリル酸アリル2.74部に変えて、メタクリル酸ヘキセニル1.70部(実施例5)、メタクリル酸ウンデセニル(実施例6)3.00部を用いた他は、実施例1と同様にして、樹脂シート及びそのサンプル5,6を得た。

【0174】

(比較例1,2)

実施例1において、図1に示す連続成形装置タンク温度(加熱前の重合性組成物温度)10、及び塊状重合温度150を、第1表に示す温度に変えた他は、実施例1と同様にして、比較例1,2の、樹脂シート及びそのサンプル7,8を得た。

【0175】

実施例1~6、及び比較例1,2における、用いた連鎖移動剤、加熱前の重合性組成物の温度、重合温度、並びに、得られた環状オレフィン樹脂の重量平均分子量、及び分子量分布を第1表にまとめて示す。

【0176】

得られたサンプルにて、平坦性と埋込性を評価した。

平坦性と埋込性の評価は、各サンプルを図2に示すA-B方向に切断し、その断面を目視観察することにより行った。

平坦性と埋込性の評価は、図3に示すように、カスレの有無、凹みの有無、及び平坦性の評価の3項目で行い、評価結果を以下のA、B、C、及びNGで表した。

【0177】

(カスレの有無)

A:カスレが無い場合

B:カスレはあるが、カスレの大きさが1mm角より小さい場合

C:カスレはあるが、カスレの大きさが1~3mm角である場合

NG:カスレがあり、カスレの大きさが3mm角より大きい場合

10

20

30

40

50

(凹みの有無)

A：凹みが無い場合

B：凹みはあるが、凹みの大きさが1mm角より小さい場合

C：凹みはあるが、凹み大きさが1～3mm角である場合

NG：凹みがあり、凹みの大きさが3mm角より大きい場合

(平坦性の評価)

A：配線跡が認められない場合

B：配線跡が薄く認められる場合

C：配線跡が濃く認められる場合

NG：表面に凹凸が認められる場合

10

評価結果を第1表に示す。第1表の「IPC基板評価結果」の欄には、カスレの有無、凹みの有無、及び平坦性の中で最も評価の低い項目を基準に総合的に判断した結果を示した。

【0178】

【表 1】

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
連鎖移動剤	メタクリル酸 アリル	メタクリル酸 アリル	メタクリル酸 アリル	メタクリル酸 アリル	メタクリル酸 ヘキセニル	メタクリル酸 ウンデセニル	メタクリル酸 アリル	メタクリル酸 アリル
重合前 重合性組成物温度(°C)	10	18	10	18	10	10	25	25
重合温度(°C)	150	150	130	130	150	150	130	145
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	2.0	2.2	2.3	2.5	2.2	2.2	2.6	3.1
分子量分布	3.1	3.8	3.9	4.3	1.9	2.4	4.6	4.9
IPC基板評価結果	A	B	B	C	A	A	NG	NG

【0179】

第1表から、重合前の重合性組成物の温度を -10 ~ +20 とすることで分子量分布が 1.9 ~ 4.3 と小さい環状オレフィン樹脂を得ることができた。一方、重合前の重合性組成物の温度を 25 とした比較例1, 2では、得られた環状オレフィン樹脂の分子量分布が 4.6 ~ 4.9 と大きいものであった。

また、IPC基板を用いる平坦性及び埋込性の評価結果から、分子量分布が小さいもの

10

20

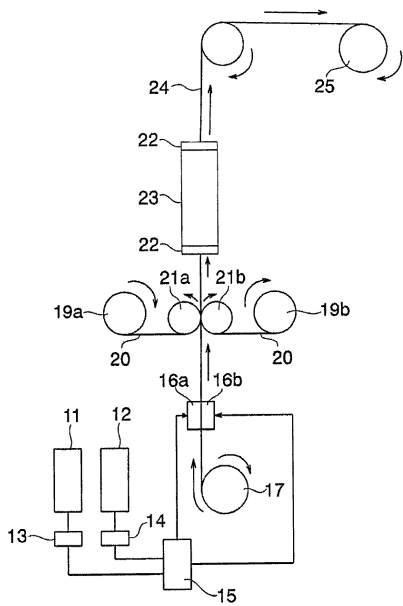
30

40

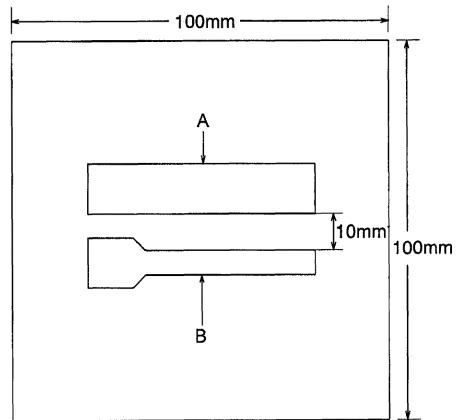
50

ほど、優れた平坦性及び埋込性を有することがわかる。特に、分子量分布が3.5以下の架橋性樹脂成形体は、優れた平坦性及び埋込性を有していた（実施例1, 5, 6）。

【図1】



【図2】



【図3】

IPC埋込評価基準			
平坦性 埋込性	カスレ の有無	凹み の有無	平坦性 の評価
評価			
A	無	無	配線跡無
B	<1mm角	<1mm角	薄い跡
C	数mm角	数mm角	濃い跡
NG	大	大	凸凹

フロントページの続き

- (72)発明者 児島 清茂
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 小出村 順司
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開平10-120768(JP,A)
特開2005-274845(JP,A)
特開2004-212450(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| C08G | 1/00 - 101/16 |
| C08L | 1/00 - 101/16 |