

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4815875号
(P4815875)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 45/00 (2006.01) CO8L 45/00
CO8K 5/521 (2006.01) CO8K 5/521

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-152161 (P2005-152161)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成17年5月25日 (2005.5.25)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2006-328174 (P2006-328174A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成18年12月7日 (2006.12.7)	(74) 代理人	100103218
審査請求日	平成20年3月28日 (2008.3.28)		弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	沢田 克敏
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	大嶋 昇
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂組成物およびその成形体

(57) 【特許請求の範囲】

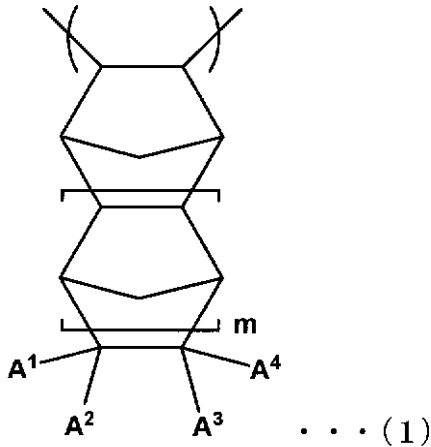
【請求項1】

下記一般式(1)で表される構造単位からなる環状オレフィン付加(共)重合体[1] 100重量部と、

下記一般式(2)で表される縮合型リン酸エステル化合物[11] 2~40重量部とを含み、

前記環状オレフィン付加(共)重合体[1]が、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位を、全構造単位中40mol%~95mol%含み、5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンまたは4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位を全構造単位中5mol%~40mol%含む環状オレフィン系樹脂組成物。

【化 1】

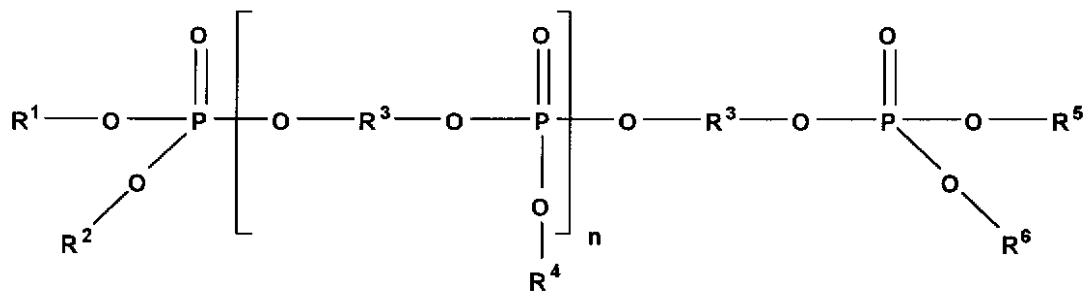


10

(式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数5~15のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数3~15の加水分解性のシリル基、炭素数3~15のオキセタニル基、炭素数1~15のN-置換イミド基、アルコキシ基の炭素数が1~5であるアルコキシカルボニル基、トリアルキルシロキシカルボニル基、ジアルキルアルミノキシカルボニル基、カーボナート基およびグリシジル基からなる群より選ばれる原子または置換基を表し、これらの置換基は炭素数1~10のアルキレン基によって、互いに環状に結合していてもよく、さらに A^1 と A^2 とで炭素数1~15のアルキリデン基、脂環構造、環状の芳香族構造、環状の酸無水物基または環状のイミド基を形成していてもよく、 A^1 と A^3 とで形成される炭素数1~15の脂環構造、環状の芳香族構造、環状の酸無水物基または環状のイミド基を形成していてもよく、 m は0または1の整数を示す。)

20

【化 2】



30

. . . (2)

(式(2)中、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、炭素数6~20のアリール基を表し、 R^3 は炭素数6~25のアリーレン基を表し、 n は0~3の整数を示す。)

40

【請求項 2】

前記環状オレフィン付加(共)重合体[1]が、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位と5-ブチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位とからなる重合体、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位と4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位とからなる重合体、あるいはビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位と、5-ブチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位または4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位と、5-トリメトキシシリルビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位とからなる重合体であることを特徴とする請求項1に記載の

50

環状オレフィン系樹脂組成物。

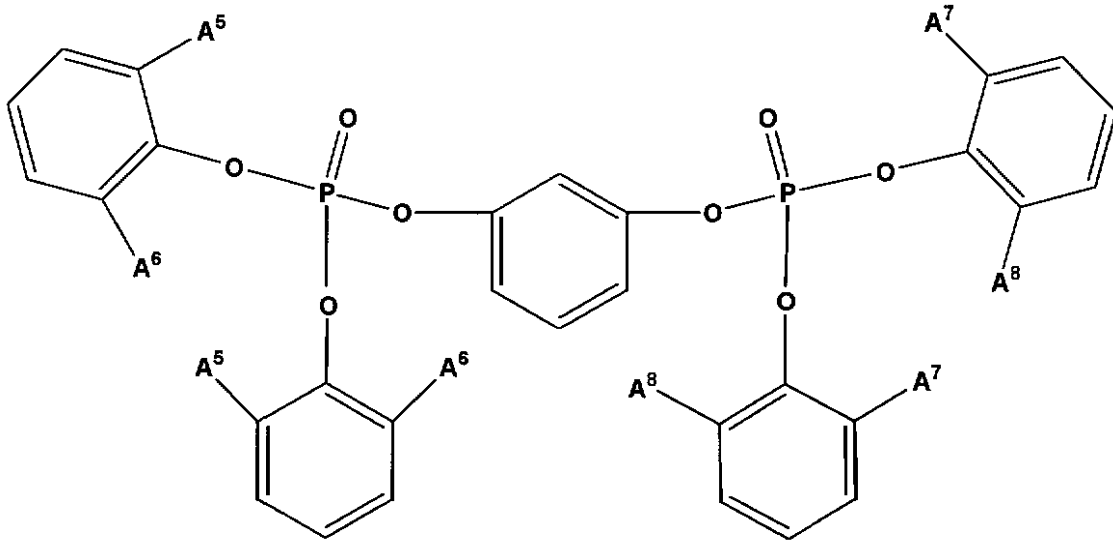
【請求項 3】

前記環状オレフィン付加（共）重合体 [I] のガラス転移温度が、200 ~ 400 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記縮合型リン酸エステル化合物 [II] が、下記一般式 (3) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

【化 3】



... (3)

(式 (3) 中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。)

【請求項 5】

波長 500 nm の光線に対する光線透過率 (ASTM-D1003) が 80 % 以上である、膜厚 100 μm のフィルムを形成することができることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

【請求項 7】

前記成形体が、フィルムまたはシートであることを特徴とする請求項 6 に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状オレフィン系樹脂組成物に関する。より詳しくは、本発明は、特定の環状オレフィン付加重合体と特定の難燃剤とを複合化することによって、環状オレフィン付加重合体が本来有する好ましい透明性、耐熱性および機械特性が維持されており、かつ難燃性に優れた環状オレフィン系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環状オレフィン付加重合体は、透明性および耐熱性などに優れているため、光学材料をはじめ電気・電子部品の材料としての使用が増加している。

10

20

30

40

50

しかしながら、環状オレフィン付加重合体は燃焼しやすいため、安全上の観点から、電気・電子部品の封止材料、保護膜材料、絶縁材料などとしての使用が制限されていた。

【0003】

この環状オレフィン付加重合体に難燃性を付与するために、環状オレフィン付加重合体と、1種または2種以上の難燃剤とを組み合わせることで複合させた樹脂組成物が提案されている。

【0004】

たとえば、ハロゲン系難燃剤、アンチモン系難燃剤、水酸化マグネシウム（特許文献1参照）、ポリリン酸アンモニウム（特許文献2参照）、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤等のハロゲン系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、酸化アンチモン系難燃剤（特許文献3参照）などと複合させた樹脂組成物が提案されている。

10

【0005】

しかしながら、上記の組成物においては、難燃性は向上する一方、環状オレフィン付加重合体が本来有する好ましい透明性などの特性が損なわれるという問題があった。

また、環境問題、人体に対する安全性についての関心が高まったことにより、樹脂組成物の燃焼時に有害ガスが発生するハロゲン系およびアンチモン系難燃剤の使用は好ましくないという問題もあった。

【特許文献1】特開平2-255848号公報

【特許文献2】特開平5-239284号公報

【特許文献3】特開平11-106597号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、特定の環状オレフィン付加（共）重合体と特定の難燃剤とを複合化することにより、この環状オレフィン付加（共）重合体が本来有する好ましい透明性、耐熱性および機械特性を維持するとともに、難燃性に優れた環状オレフィン系樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、

30

特定の環状オレフィン化合物由来の構造単位を有する環状オレフィン付加（共）重合体と、特定の構造を有する縮合型リン酸エステル化合物とを、特定の割合で複合化することにより、透明性、耐熱性および機械特性に優れるとともに、難燃性に優れた環状オレフィン系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、

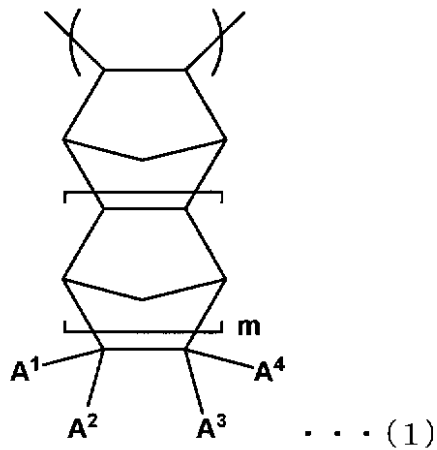
下記一般式（1）で表される構造単位を有する環状オレフィン付加（共）重合体〔I〕100重量部と、

下記一般式（2）で表される縮合型リン酸エステル化合物〔II〕2～40重量部とを含むことを特徴とする。

40

【0009】

【化 1】



10

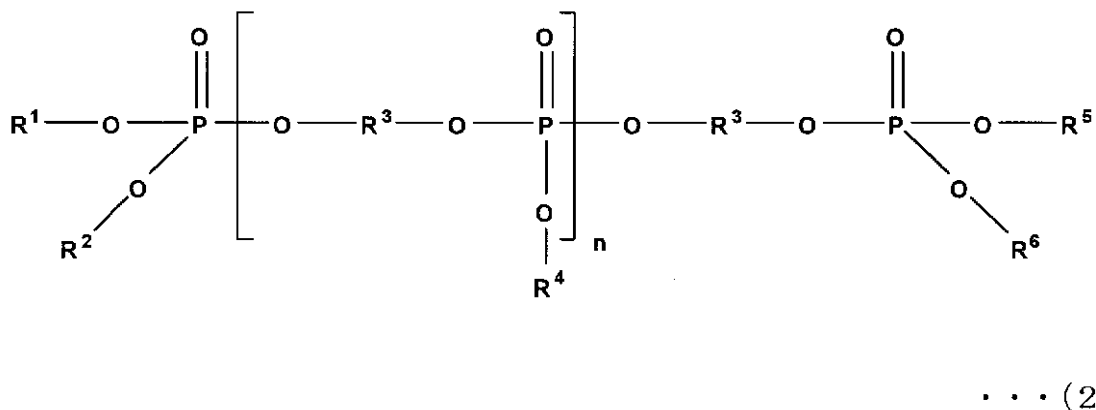
【0010】

(式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～15のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～15の加水分解性のシリル基、炭素数3～15のオキセタニル基、炭素数1～15のN-置換イミド基、アルコキシ基の炭素数が1～5であるアルコキシカルボニル基、トリアルキルシロキシカルボニル基、ジアルキルアルミノキシカルボニル基、カーボナート基およびグリシジル基からなる群より選ばれる原子または置換基を表し、これらの置換基は炭素数1～10のアルキレン基によって、互いに環状に結合していてもよく、さらに A^1 と A^2 とで炭素数1～15のアルキリデン基、脂環構造、環状の芳香族構造、環状の酸無水物基または環状のイミド基を形成していてもよく、 A^1 と A^3 とで形成される炭素数1～15の脂環構造、環状の芳香族構造、環状の酸無水物基または環状のイミド基を形成していてもよく、 m は0または1の整数を示す。)

20

【0011】

【化 2】



30

【0012】

(式(2)中、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、炭素数5～20のアリール基を表し、 R^3 は炭素数6～25のアリーレン基を表し、 n は0～3の整数を示す。)

上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]は、ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位を、全構造単位中40mol%以上含むことが好ましく、あるいは、

上記式(1)中の $A^1 \sim A^4$ の少なくとも1つが、加水分解性のシリル基、アルコキシカルボニル基、オキセタニル基、カルボンイミド基、カーボナート基、グリシジル基および酸無水物基からなる群より選ばれる置換基である構造単位を、全構造単位中1mol%～20mol%含むことが好ましい。

50

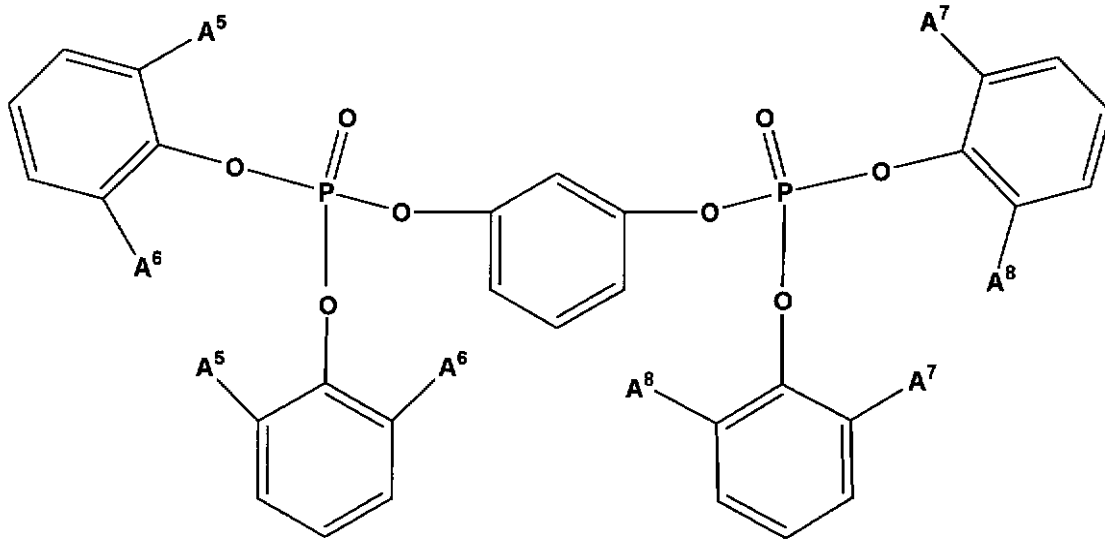
【 0 0 1 3 】

上記環状オレフィン付加（共）重合体 [I] のガラス転移温度は、200 ~ 400 の範囲内にあることが好ましい。

上記縮合型リン酸エステル化合物 [II] は、下記一般式（3）で表されることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



... (3)

【 0 0 1 5 】

（式（3）中、A⁵ ~ A⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1 ~ 5のアルキル基を表す。）

上記環状オレフィン系樹脂組成物は、波長500 nmの光線に対する光線透過率（ASTM-D1003）が80%以上である、膜厚100 μmのフィルムを形成することができることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の成形体は、上記環状オレフィン系樹脂組成物からなることを特徴とし、該成形体がフィルムまたはシートであることが特に好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、透明性、耐熱性および機械特性に優れるとともに、難燃性に優れる。

したがって、本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物から形成されるフィルム等の成形体は、光学材料をはじめ電気・電子部品の材料などとして有用である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の環状オレフィン系樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、環状オレフィン付加（共）重合体 [I] と縮合型リン酸エステル化合物 [II] とを含む。

< 環状オレフィン付加（共）重合体 [I] >

本発明に用いられる環状オレフィン付加（共）重合体 [I] は、下記一般式（4）で表される環状オレフィン化合物を含む単量体を付加重合することによって得られる。上記環状オレフィン化合物を、付加重合することにより、上記式（1）で表される構造単位が形成される。

【 0 0 1 9 】

10

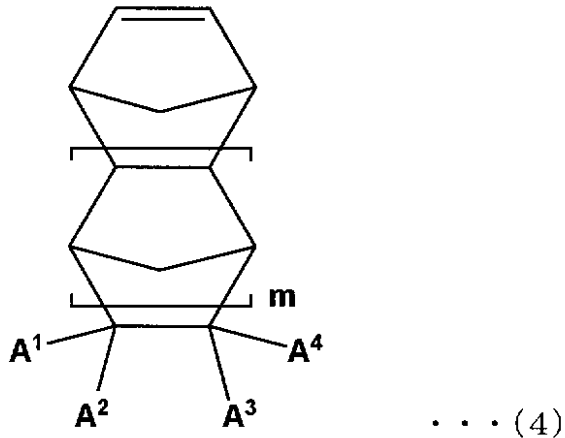
20

30

40

50

【化4】



10

【0020】

(式(4)中、 $A^1 \sim A^4$ および m は、上記式(1)中で定義したとおりである。)

なお、本発明において、環状オレフィン付加(共)重合体とは、1種の環状オレフィン化合物の単独重合体、2種以上の環状オレフィン化合物の共重合体、または少なくとも1種以上の環状オレフィン化合物と環状オレフィン化合物以外の単量体との共重合体を表す。

20

【0021】

上記式(4)で表される環状オレフィン化合物の単量体の具体例として、以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

極性基および官能基を置換基として有しない単量体としては、たとえば、

ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-(1-ブテニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

30

5-ペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-ヘプチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-オクチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-ドデシルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-アリルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

40

5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-(エチルフェニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5,6-ベンゾビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-メチル-5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-ベンジルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

5-メチル-6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、

トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、

トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,8-ジエン、

3,4-ベンゾトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、

50

4, 5 - ベンゾトリシクロ [6 . 2 . 1 . 0^{2,7}] ノナデカ - 9 - エン、
 トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0^{2,7}] ウンデカ - 9 - エン、
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン、
 9 - メチルトetraシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン、
 9 - エチルトetraシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン
 などが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

置換基としてアルコキシカルボニル基を有する単量体としては、たとえば、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸メチル、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸 t - ブチル、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボン酸メチル、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - メチルカルボン酸メチル - 2 - カルボン
 酸メチル、
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル、
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸エチル、
 4 - メチルトetraシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン
 酸メチル、
 4 - メチルトetraシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン
 酸エチル
 などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

置換基としてトリアルキルシロキシカルボニル基またはジアルキルアルミノキシカルボ
 ニル基を有する単量体としては、たとえば、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸トリエチルシリル、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸ジエチルブチル、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸ジイソブチルアルミニウム、
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸トリエチ
 ルシリル、
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸ジイソブ
 チルアルミニウム
 などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

置換基として酸無水物基を有する単量体としては、たとえば、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 , 3 - 無水カルボン酸、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - スピロ - 3 ' - exo - 無水スクシン酸、
 テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 , 5 - 無水カルボン酸
 などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

置換基としてカルボンイミド基を有する単量体としては、たとえば、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - N - シクロヘキシル - 2 , 3 - カルボンイミ
 ド、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - N - フェニル - 2 , 3 - カルボンイミド、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - スピロ - N - シクロヘキシル - スクシン
 イミド、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - スピロ - N - フェニル - スクシンイミド
 などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

置換基としてオキセタニル基を有する単量体としては、たとえば、
 5 - [(3 - エチル - 3 - オキタセニル) メトキシ] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2
 - エン、

10

20

30

40

50

5 - [(3 - オキセタニル) メトキシ] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸 (3 - エチル - 3 - オキセタ
 ニル) メチル
 などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

置換基として加水分解性のアルコキシシリル基を有する単量体としては、たとえば、

- 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - トリエトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - メチルジメトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - メチルジエトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - メチルジクロロシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 9 - トリメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン、
 9 - トリエトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン、
 9 - メチルジメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エ
 ン、
 9 - エチルジメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エ
 ン、
 9 - シクロヘキシルジメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ
 - 4 - エン、
 9 - フェニルジメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 -
 エン、
 9 - ジメチルメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エ
 ン、
 9 - トリクロロシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン、
 9 - ジクロロメチルシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン
 、
 9 - クロロジメチルシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン
 、
 9 - クロロジメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エ
 ン、
 9 - ジクロロメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エ
 ン、
 9 - クロロメチルメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4
 - エン

などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

側鎖置換基に加水分解性のシラシクロアルキル基を有する単量体としては、たとえば、

- 5 - [1' - メチル - 2' , 5' - ジオキサ - 1' - シラシクロペンチル] ビシクロ [2
 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - [1' - メチル - 2' , 5' - ジオキサ - 3' , 4' - ジメチル - 1' - シラシクロ
 ペンチル] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - [1' - メチル - 2' , 5' - ジオキサ - 3' - メチル - 1' - シラシクロペンチル
] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - [1' - フェニル - 2' , 5' - ジオキサ - 1' - シラシクロペンチル] ビシクロ [
 2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 5 - [1' - メチル - 2' , 6' - ジオキサ - 4' , 4' - ジメチル - 1' - シラシクロ
 ヘキシル] ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、
 9 - [1' - メチル - 2' , 5' - ジオキサ - 1' - シラシクロペンチル] テトラシクロ
 [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 4 - エン

などが挙げられる。

【0029】

これらのうちで、官能基および極性基を置換基として有しない単量体としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンまたは5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを好ましく用いることができ、また、極性基を置換基として有する単量体としては、5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンまたは4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチルを好ましく用いることができる。

【0030】

上記単量体は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記環状オレフィン化合物以外の単量体として、エテン、プロパ-1-エン、ブタ-1-エン、ヘキサ-1-エン、オクタ-1-エン等の-オレフィン化合物；スチレン、メチルアクリレート、N-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド等の化合物などを用いることができる。

10

【0031】

上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]は、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位を有することが好ましい。上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]が、このような構造単位を有することによって、剛性に優れた重合体を得られるとともに、環状オレフィン付加(共)重合体[1]と縮合型リン酸エステル化合物[II]との相溶性が向上する。また、透明性および難燃性に優れた組成物を得ることができる。

【0032】

しかしながら、上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]におけるビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの含有量が多くなりすぎると、該付加(共)重合体[1]の各種溶媒への溶解性が低下することがある。

20

【0033】

上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]の各種溶媒への溶解性を向上させるため、該付加(共)重合体[1]は、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位と共に、5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンまたは4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位を有することがより好ましい。

【0034】

さらに、上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]が、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位を全構造単位中40mol%以上、より好ましくは40mol%~95mol%、さらに好ましくは50mol%~90mol%含み、5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンまたは4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位を全構造単位中45mol%以下、より好ましくは5mol%~40mol%、さらに好ましくは10mol%~30mol%含むこととなるように、上記単量体を用いることが望ましい。これにより、各種溶媒への溶解性と剛性とのバランスに優れた組成物を得ることができる。

30

【0035】

上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]が、上記式(1)中のA¹~A⁴の少なくとも1つに、加水分解性のシリル基、アルコキシカルボニル基、オキセタニル基、カルボニイミド基、カーボナート基、グリシジル基および酸無水物基からなる群より選ばれる置換基を有する構造単位を1mol%~20mol%、より好ましくは2mol%~15mol%、さらに好ましくは3mol%~10mol%含むこととなるように、これら極性の置換基を有する単量体を用いることが望ましい。上記環状オレフィン付加(共)重合体[1]が、このような構造単位を有することによって、環状オレフィン付加(共)重合体[1]と縮合型リン酸エステル化合物[II]との相溶性が向上する。また、透明性および難燃性に優れた組成物を得ることができる。

40

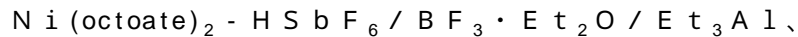
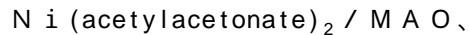
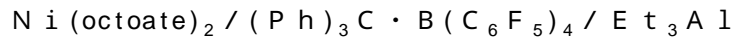
【0036】

上記付加(共)重合に用いることができる触媒としては、ニッケル系触媒、パラジウム

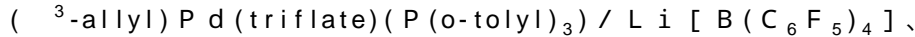
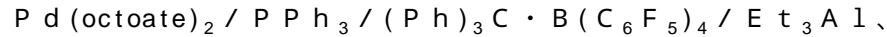
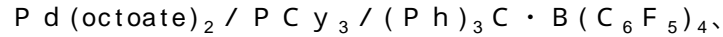
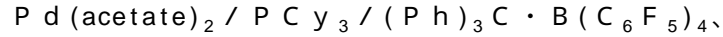
50

系触媒、コバルト系触媒、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒などが挙げられ、具体例としては、

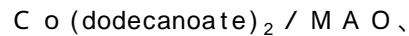
ニッケル系触媒：



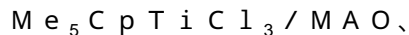
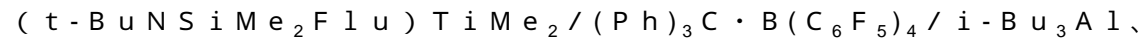
パラジウム系触媒：



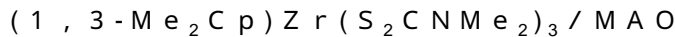
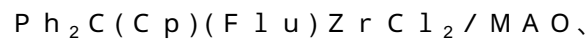
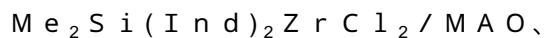
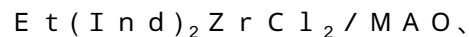
コバルト系触媒：



チタン系触媒：



ジルコニウム系触媒：



などが挙げられる（それぞれ Ph：phenyl、MAO：methylaluminoxane、Cy：cyclohexyl、Ind：indenyl、Flu：fluorenyl、Cp：cyclopentadienylを示す。）。

【0037】

上記付加（共）重合に用いることができる溶媒としては、炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。

上記式（4）で示される環状オレフィン化合物の単量体と、上記 - オレフィン化合物との共重合体は、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒などを用いて重合することができる。また、上記環状オレフィン化合物とスチレンとの共重合体は、ニッケル系触媒を用いて重合することができ、上記環状オレフィンとメチルアクリレートとの共重合体は、パラジウム系触媒を用いて重合することができる。

【0038】

本発明に用いられる環状オレフィン付加（共）重合体 [I] のガラス転移温度 (T_g) は、通常 150 ~ 450 であるが、高耐熱性であるためには好ましくは 200 ~ 400、より好ましくは 230 ~ 380 であることが望ましい。上記ガラス転移温度が上記範囲よりも低いと、耐熱性の点で問題を生じることがあり、一方、上記範囲を超えると付加（共）重合体の靱性が低下する傾向にある。

【0039】

本発明に用いられる環状オレフィン付加（共）重合体 [I] の分子量は、ゲル・パーミアクションクロマトグラフィー (GPC) 法によって測定され、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) が 10,000 ~ 200,000、好ましくは 30,000 ~ 100,000 であり、重量平均分子量 (M_w) が 30,000 ~ 500,000、好ましくは 100,000 ~ 300,000 であることが望ましい。M_n および M_w が上記範囲よりも低いと、機械的強度および伸びが小さく、フィルムまたはシートとした際に割れやすくなる傾向にある。一方、上記範囲を超えると、重合体の溶液粘度が高くなりすぎるため、溶液キャスト法（流延法）でフィルムまたはシートを作製する際に取り扱いが困難となる傾向にある。

【0040】

< 縮合型リン酸エステル化合物 [II] >

本発明に用いる縮合型リン酸エステル化合物 [II] は、上記式 (2) で表される。このような構造を有する縮合型リン酸エステル化合物 [II] は、環状オレフィン付加 (共) 重合体 [I] との相溶性が高く、透明性に優れた組成物を得ることができるため好ましい。

【0041】

上記式 (2) で表される縮合型リン酸エステル化合物 [II] の具体例として、以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

1, 3 - ビス (フェニルホスフォルル) ベンゼン

1, 3 - ビス (ジフェニルホスフォルル) ベンゼン、

1, 3 - ビス [ジ (アルキルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 3 - ビス [ジ (2', 6' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

10

1, 3 - ビス [ジ (2', 6' - ジエチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 3 - ビス [ジ (2', 6' - ジイソプロピルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 3 - ビス [ジ (2', 6' - ジブチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 3 - ビス [ジ (2' - t - ブチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 3 - ビス [ジ (2' - イソプロピルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン

1, 3 - ビス [ジ (2' - メチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 4 - ビス (ジフェニルホスフォルル) ベンゼン、

1, 4 - ビス [ジ (2', 6' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 4 - ビス [ジ (2', 6' - ジエチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 4 - ビス [ジ (2', 6' - ジイソプロピルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

20

1, 4 - ビス [ジ (2' - t - ブチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 4 - ビス [ジ (2' - イソプロピルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

1, 4 - ビス [ジ (2' - メチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、

4, 4' - ビス [ジ (2'', 6'' - ジメチルフェニル) ホスフォルルフェニル] ジメチルメタン

などが挙げられる。

【0042】

これらのうちで、上記式 (3) で表される縮合型リン酸エステル化合物 [II] は、環状オレフィン付加 (共) 重合体 [I] との相溶性が高く、透明性に優れた組成物を得ることができ、さらに耐熱性および機械特性も低下しにくいためより好ましい。

30

【0043】

具体的には、1, 3 - ビス (フェニルホスフォルル) ベンゼンまたは 1, 3 - ビス [ジ (アルキルフェニル) ホスフォルル] ベンゼンなどが挙げられる。また、工業的に広く用いられていることから、1, 3 - ビス [ジ (2', 6' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン、別名レゾルシノールビス (ジキシレニルホスフェート)、および 1, 3 - ビス [ジ (2', 6' - ジブチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼンが特に好ましい。

【0044】

< 環状オレフィン系樹脂組成物 >

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、環状オレフィン付加 (共) 重合体 [I] 100 重量部に対して、難燃剤として縮合型リン酸エステル化合物 [II] を 2 ~ 40 重量部、好ましくは 3 ~ 30 重量部、特に好ましくは 5 ~ 20 重量部の範囲で含んでいることが望ましい。上記縮合型リン酸エステル化合物 [II] の量が上記範囲よりも低いと、十分な難燃性が得られない傾向にあり、一方、上記範囲を超えると、透明性の点で問題を生じることがあり、また、機械特性が大きく低下する傾向にある。

40

【0045】

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、膜厚約 100 μm のフィルムとしたときに、ASTM-D1003 に準拠して測定した全光線透過率が 80% 以上、より好ましくは 85% 以上であることが好ましい。全光線透過率が 80% 未満であると、光の損失が大きく所望の特性を発現できない傾向にある。

【0046】

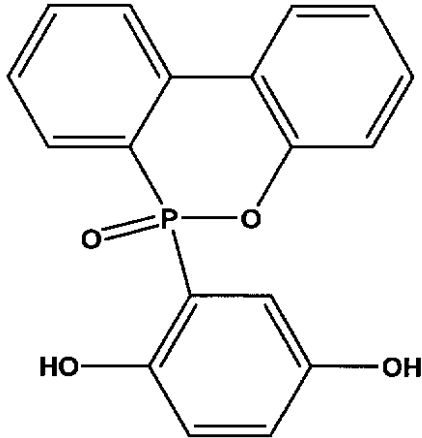
50

<他の成分>

上記環状オレフィン系樹脂組成物の透明性などの諸特性を損なわない範囲で、必要に応じて上記の樹脂組成物に他の難燃剤を添加することができる。上記の他の難燃剤としては、たとえば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、下記式(5)で表される10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドなどが挙げられる。

【0047】

【化5】



・・・式(5)

10

20

【0048】

上記の環状オレフィン付加(共)重合体[1]100重量部に対して、フェノール系、ラクトン系、リン系、チオエーテル系などの酸化防止剤を、0.01~5重量部添加することにより、さらに耐熱劣化性を改良することができる。

【0049】

上記酸化防止剤としては、たとえば、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチル-3-メチル-フェニル)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート]メタン、3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアレート、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、ビス-(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス(4-メトキシ-3,5-ジフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等のリン系2次酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等のイオウ系2次酸化防止剤などが挙げられる。

【0050】

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で、たとえば、レゾルシノール、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、滑材、離型材、帯電防止剤などの通常の添加剤を、1種以上添加することができる。

【0051】

<成形体>

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物から形成される成形体は、種々の材料として用い

30

40

50

られる。

【0052】

その成形体の形状は、特に限定されるものでないが、フィルム、シート、薄膜、積層体などが挙げられる。これらのうちでは、フィルムまたはシートであることがより好ましい。

【0053】

上記の樹脂組成物を成形する方法は、特に限定されず、溶液キャスト法（流延法）、押し出し成形法、圧縮成形法、射出成形法などを用いることができる。溶液キャスト法とは、樹脂組成物を溶媒に溶解して、その組成物の溶液を調製し、次いで、その溶液を支持体に塗工した後、溶媒を乾燥させることによって、フィルムまたはシートなどの成形体を得る方法である。これらのうちでは、熱履歴による重合体の劣化を抑制できる点で、溶液キャスト法が好ましい。

10

【0054】

溶液キャスト法に用いる溶媒としては、環状オレフィン付加（共）重合体〔I〕および縮合型リン酸エステル〔II〕を含む上記の樹脂組成物を、均一かつ透明に溶解できるため、芳香族化合物を用いることが好ましい。これにより、透明性および機械特性に優れた成形体を得ることができる。

【0055】

<用途>

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、優れた透明性、耐熱性、機械特性および難燃性を活かして、光学材料をはじめ電気・電子部品の封止材料、保護膜材料、絶縁材料などとして有用である。

20

【0056】

上記光学材料としては、たとえば、導光板、保護フィルム、接着フィルム、タッチパネル、透明電極基板、TFT用基板、カラーフィルター基板などが挙げられる。

上記電気・電子部品としては、たとえば、プリント配線基板の銅張積層板、高密度実装基板のビルドアップ多層配線層の層間絶縁膜、半導体パッケージ基板の絶縁材、半導体部品のトランスファー成型材の封止材、アンダーフィル用封止材、パフコート膜、パシベーション膜、ソルダーレジストの保護膜などが挙げられる。

【0057】

上記絶縁材料としては、たとえば、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などのOA機器の絶縁材料などが挙げられる。

30

[実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、環状オレフィン付加（共）重合体の分子量（ M_n 、 M_w ）、ガラス転移温度（ T_g ）、共重合体中の組成解析、および環状オレフィン系樹脂組成物の残溶媒量、全光線透過率、難燃性、破断強度・破断伸びは下記の方法で測定した。

【0058】

（1）数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）

ウォーターズ（WATERS）社製150C型ゲルパーミエションクロマトグラフィー（GPC）装置で、東ソー（株）製Hタイプカラムを用い、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

40

【0059】

（2）ガラス転移温度（ T_g ）

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定される T_{an} （貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $T_{an} = E'' / E'$ ）の温度分散のピーク温度で測定した。動的粘弾性の測定はレオパイロンDDV-01FP（オリエンテック製）を用い、測定周波数：10Hz、昇温速度：4℃/分、加振モード：単一波形、加振振幅：2.5μmの条件で T_{an} のピーク温度を測定した。

【0060】

50

(3) 共重合体中の組成解析

重合終了後の重合体溶液に残留する単量体を、ガスクロマトグラフィー (GC) で測定し、共重合体中の組成を求めた。

【0061】

(4) 残留溶媒量

環状オレフィン系樹脂組成物中のトルエン以外の残留溶媒量を測定する場合、1 g のフィルムをトルエン 20 mL に溶解または膨潤させて、フィルム中の残留溶媒を抽出し、ガスクロマトグラフィー装置 HP-5890 (ヒューレット・パカード社製) に、カラム Poraplot Q (ヒューレット・パカード社製) を装着して残留溶媒量を測定した。また、フィルム中の残留トルエン量を測定する場合には、1 g のフィルムをシクロヘキサン 20 mL またはアセトン 20 mL に溶解または膨潤させて、上記同手法で測定し、定量した。

【0062】

(5) 全光線透過率

ASTM-D1003 に準拠し、環状オレフィン系樹脂組成物を、厚さ約 100 μm のフィルムにして、全光線透過率を測定した。

【0063】

(6) 難燃性測定評価法

(難燃性測定評価法 1)

環状オレフィン系樹脂組成物からなるフィルムを 50 mm × 200 mm に切り、直径 12.7 mm、長さ 200 mm の筒状になるように丸め、その筒状にしたフィルム的一端が地面と対面し、その長手方向が地面と垂直になるように把持した。次に、他端を約 20 mm の火炎に 3 秒間さらした後離炎した。離炎後のフィルムの燃焼状態を観察し、4 段階評価 (: 5 秒以内に自己消火する、 : 7 秒以内に自己消火する、 : 10 秒以内に自己消火する、 x : 10 秒以内に自己消火しない、または燃え尽きる) した。 、 および を良好と判断した。

【0064】

(難燃性測定評価法 2)

難燃性測定評価法 1 による評価後、消火直後に、再び端部を約 20 mm の火炎に 3 秒間さらした後離炎した。この操作をさらに 2 回繰り返し、離炎後消火に至るまでの時間の合計を 3 段階評価 (: 7 秒以内に自己消火する、 : 10 秒以内に自己消火する、 x : 10 秒以内に自己消火しない) した。 および を良好と判断した。

【0065】

(7) 破断強度・破断伸び

JIS K7113 に準じて、試験片を引っ張り速度 3 mm / min で測定した。

[参考例 1]

100 mL のガラス製耐圧ビンに、窒素雰囲気下、水分 20 ppm のトルエン 47 mL、ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エン 50 mmol、5-ブチルビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エン 40 mmol を仕込み、耐圧ビンの口を王冠付きゴムキャップで封止した。これに、ゴムキャップを通じて、0.1 MPa のガス状エチレンを 20 mL 添加した。次いで、耐圧ビン を 55 に加温して、触媒成分の酢酸パラジウム 0.0002 mmol、トリシクロヘキシルホスフィン 0.0002 mmol およびトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.0002 mmol を仕込んで重合を開始した。重合開始から 1 時間後および 2 時間後に、ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エン をそれぞれ 5 mmol 添加して、重合開始から 4 時間重合を行った。単量体の環状オレフィン付加共重合体への転化率は 99.8% であった。この重合体溶液をイソプロパノールで凝固分離し、乾燥して環状オレフィン付加共重合体 A を得た。

【0066】

付加共重合体 A の M_n は 58,000 であり、 M_w は 167,000 であった。付加共重合体 A の T_g は 352 であった。また、付加共重合体 A 中、5-ブチルビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エン由来の構造単位の割合は、39.5 mol% であった。

【 0 0 6 7 】

[参考例 2]

5 L の反応器に、25 、窒素雰囲気下、水分 15 ppm のトルエン 2 L、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 493 g (5 . 24 mol)、5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 180 g (1 . 2 mol) および 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 100 . 8 g (0 . 286 mol) を仕込んだ。これに、分子量調節剤のエチレンを、系内の圧力が 0 . 013 MPa になるように添加した。さらに、触媒成分の (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウムジエタノエート 0 . 0267 mmol およびトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0 . 0267 mmol を仕込んだ。次いで、55 に加温して重合を開始し、1 . 5 時間後 (重合体への転化率 : 72%)、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 47 g および 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 9 . 6 g を反応器に添加し、さらに 3 時間後 (重合体への転化率 : 92%)、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 47 . 0 g および 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 9 . 6 g を反応器に添加して、重合開始から 6 時間重合を行った。単量体の環状オレフィン付加共重合体への転化率は 99 . 8% であった。

10

【 0 0 6 8 】

このようにして得られた環状オレフィン付加共重合体 B の Mn は 52 , 000 であり、Mw は 167 , 000 であった。付加共重合体 B の Tg は 315 であった。また、付加共重合体 B 中の 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン由来の構造単位の割合は、7 . 1 mol % であった。

20

【 0 0 6 9 】

[参考例 3]

100 mL のガラス製耐圧ビンに、窒素雰囲気下、水分 20 ppm のトルエン 20 mL、シクロヘキサノール 30 mL、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 55 mmol および 4 - メチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル 20 mmol を仕込み、触媒成分のトリシクロヘキシルパラジウムビス (2 - エチルヘキサノエート) 0 . 002 mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミナート 0 . 002 mmol およびトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0 . 002 mmol を仕込み、王冠付きゴムキャップで封止した。これに、ゴムキャップを通じて、0 . 1 MPa のガス状エチレンを 20 mL 添加した。この耐圧ビン を 60 に加温して重合を開始し、30 分毎にビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンを 5 mmol づつ 5 回添加し、重合開始から 3 時間重合を行った。単量体の環状オレフィン付加共重合体への転化率は 99 . 8% であった。

30

【 0 0 7 0 】

このようにして得られた環状オレフィン付加共重合体 C の Mn は 62 , 000 であり、Mw は 173 , 000 であった。付加共重合体 C の Tg は 323 であった。また、付加共重合体 C 中の 4 - メチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル由来の構造単位の割合は、15 mol % であった。

40

【 0 0 7 1 】

[実施例 1]

付加共重合体 A 100 重量部に対して、難燃剤として 1,3 - ビス [ジ (2' , 6' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン (大八化学工業 (株) 製 PX - 200) 3 重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 0 . 3 重量部、トリス (2 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト 0 . 3 重量部および p - トルエンスルホン酸シクロヘキシル 1 . 0 重量部を添加して、20 重量%トルエン溶液を作製した。

【 0 0 7 2 】

この溶液を、溶液キャスト法でポリエステルフィルム上に製膜した。180 で 2 時間

50

乾燥し、溶媒を除去して、膜厚100 μm のフィルム1を得た。フィルム1は、Tgが305であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0073】

[実施例2]

1,3-ビス[ジ(2',6'-ジメチルフェニル)ホスフォルル]ベンゼン(大八化学工業(株)製PX-200)10重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で、膜厚102 μm のフィルム2を得た。フィルム2は、Tgが298であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0074】

[実施例3]

1,3-ビス[ジ(2',6'-ジメチルフェニル)ホスフォルル]ベンゼン(大八化学工業(株)製PX-200)30重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で、膜厚101 μm のフィルム3を得た。フィルム3は、Tgが294であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0075】

[実施例4]

付加共重合体B100重量部に対して、難燃剤として1,3-ビス[ジ(2',6'-ジメチルフェニル)ホスフォルル]ベンゼン(大八化学工業(株)製PX-200)10重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重量部、トリス(2,6-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトを0.3重量部およびp-トルエンスルホン酸シクロヘキシル1.0重量部を添加して、20重量%トルエン溶液を作製した。

【0076】

この溶液を、溶液キャスト法でポリエステルフィルム上に製膜した。180で2時間乾燥し、溶媒を除去した後、このフィルムを180の加熱スチームで乾燥して、膜厚100 μm のフィルム4を得た。フィルム4は、耐溶剤性に優れるとともに、Tgが320であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0077】

[実施例5]

付加共重合体Cを用いた以外は、実施例2と同様の方法で、膜厚105 μm のフィルム5を得た。フィルム5は、Tgが315であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0078】

[実施例6]

1,3-ビス[ジ(2',6'-ジメチルフェニル)ホスフォルル]ベンゼン(大八化学工業(株)製PX-200)5重量部、および10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド5重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で、膜厚103 μm のフィルム6を得た。フィルム6は、Tgが301であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0079】

[実施例7]

1,3-ビス[ジ(2',6'-ジブチルフェニル)ホスフォルル]ベンゼン10重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で、膜厚101 μm のフィルム7を得た。フィルム7は、Tgが297であり、難燃性に優れていた。その他の結果を表1に示す。

【0080】

[比較例1]

1,3-ビス[ジ(2',6'-ジメチルフェニル)ホスフォルル]ベンゼン(大八化学工業(株)製PX-200)1重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で、膜厚101 μm のフィルム8を得た。フィルム8は、着火後自己消火しなかった。その他の

10

20

30

40

50

結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

[比較例 2]

1, 3 - ビス [ジ (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン (大八化学工業 (株) 製 P X - 2 0 0) 5 0 重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様の方法で、膜厚 1 0 1 μ m のフィルム 9 を得た。フィルム 9 は、難燃性に問題はないが、白濁しており非常に脆いフィルムであった。その他の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

[比較例 3]

1, 3 - ビス [ジ (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン (大八化学工業 (株) 製 P X - 2 0 0) の代わりに、トリオクチルホスフェート 2 0 重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様の方法で、膜厚 1 0 1 μ m のフィルム 1 0 を得た。フィルム 1 0 は、着火後自己消火しなかった。その他の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

[比較例 4]

1, 3 - ビス [ジ (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) ホスフォルル] ベンゼン (大八化学工業 (株) 製 P X - 2 0 0) の代わりに、水酸化アルミニウム 2 0 重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様の方法で、膜厚 1 0 0 μ m のフィルム 1 1 を得た。フィルム 1 1 は、着火後自己消火せず、白濁していた。その他の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

【 表 1 】

		全光線透過率 (%)	難燃性測定 評価法 1	難燃性測定 評価法 2	破断強度 /破断伸び (MP a /%)
実施例 1	フィルム 1	91	○	○	52 / 6.2
実施例 2	フィルム 2	91	◎	◎	51 / 5.9
実施例 3	フィルム 3	90	◎	◎	49 / 5.5
実施例 4	フィルム 4	90	◎	◎	58 / 7.2
実施例 5	フィルム 5	91	◎	◎	50 / 6.3
実施例 6	フィルム 6	90	○	◎	51 / 6.2
実施例 7	フィルム 7	90	○	◎	48 / 5.4
比較例 1	フィルム 8	91	×	×	54 / 6.8
比較例 2	フィルム 9	53	◎	◎	20 / 2.5
比較例 3	フィルム 10	87	△	×	41 / 3.5
比較例 4	フィルム 11	42	×	×	23 / 2.1

【 0 0 8 5 】

表 1 の結果から、付加共重合体 A に対する難燃剤の量が少なすぎる場合は、所望の難燃性が得られず、一方、難燃剤の量が多すぎる場合は、難燃性に問題はないが、透明性および機械特性が低下することが分かる (実施例 1 ~ 3、比較例 1 および 2)。また、付加共重合体 A に、本願に用いられる特定の難燃剤を組み合わせない場合は、透明性、難燃性および機械特性はいずれも劣ることが分かる (実施例 1 ~ 3、比較例 3 および 4)。

フロントページの続き

(72)発明者 坪内 孝史

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 鈴木 亨

(56)参考文献 特開2000-313812(JP,A)
特開平11-043566(JP,A)
特開2002-179875(JP,A)
特開昭59-202240(JP,A)
特開平10-204271(JP,A)
特開2000-344994(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08F301/00
C08J 5/00 - 5/02
C08J 5/12 - 5/22
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
CA/REGISTRY(STN)