

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022648.3

[51] Int. Cl.

C08G 61/08 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100537630C

[22] 申请日 2004.8.9

[21] 申请号 200480022648.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.7 [33] JP [31] 289355/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/011716 2004.8.9

[87] 国际公布 WO2005/014690 日 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.7

[73] 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 菅原智雄

[56] 参考文献

JP10-120768A 1998.5.12

JP7-227863A 1995.8.29

JP2001-64489A 2001.3.13

JP9-221551A 1997.8.26

JP2001-234039A 2001.8.28

审查员 胡华中

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

聚合性组合物及其成型体

[57] 摘要

本发明提供具有优异的阻燃性的用于环烯烃类树脂成型体和该成型体制造的聚合性组合物。该聚合性组合物是含有环烯烃单体、阻燃剂和易位聚合催化剂的聚合性组合物，其特征在于，使用具有稠环的单体作为上述环烯烃单体，所述稠环是具有一个或一个以上的碳-碳双键的脂肪族环和具有芳香性的环的稠环。将该聚合组合物本体聚合可以得到成型体。

1.一种聚合性组合物，该组合物是含有环烯烃单体、阻燃剂以及易位聚合催化剂的聚合性组合物，其特征在于，使用具有稠环的单体作为上述环烯烃单体，所述稠环是具有一个或一个以上的碳-碳双键的脂肪族环和具有芳香性的环的稠环。

2.按照权利要求1记载的聚合性组合物，其中，具有芳香族的环为苯环、萘环、或呋喃环。

3.按照权利要求1记载的聚合性组合物，其中，具有上述稠环的单体的量相对于全部环烯烃单体量为10~95重量%。

4.按照权利要求1记载的聚合性组合物，其中，该聚合性组合物还含有链转移剂和/或交联剂。

5.按照权利要求1记载的聚合性组合物，其特征在于，阻燃剂为不含卤素的阻燃剂。

6.一种树脂成型体，该树脂成型体是通过至少本体聚合权利要求1记载的聚合性组合物而得到的。

聚合性组合物及其成型体

技术领域

本发明涉及包含具有优异的耐燃性的环烯烃类树脂的成型体及该成型体的制造中使用的聚合性组合物。

背景技术

由于含有环烯烃类单体的聚合性组合物进行本体聚合得到的环烯烃类树脂的机械特性、耐冲击特性、耐气候特性等优异，因此，对广泛领域的成型体的实用化正在发展。这样的环烯烃类树脂其本身是可燃性的，根据成型体的使用目的，要求耐燃性，因此，近年来，提出了在聚合性组合物中添加阻燃剂。

作为阻燃剂，以往使用具有卤素的卤素类阻燃剂（特开平 7-227863 号公报等）。

但是，使用这些卤素类阻燃剂时，虽然即使添加量比较少就可以取得阻燃效果，但是，不需要的成型体在燃烧时会产生有毒气体，因此，谋求添加量进一步减少或向不含卤素的阻燃剂的转换。

为此，使用不含卤素的阻燃剂的阻燃化技术也有报道。例如，在特开平 9-221551 号公报中公开了，在玻璃长纤维和红磷的存在下，本体聚合降冰片烯类单体得到的阻燃性玻璃纤维强化聚降冰片烯类树脂成型品（环烯烃类树脂成型体）。

另外，在特开 2001-234039 号公报中公开了一种成型体（环烯烃类树脂成型体），该成型体含有聚降冰片烯类树脂，所述聚降冰片烯类树脂含有含磷原子的阻燃剂和含氮原子的阻燃剂的合用类阻燃剂、以及分子中含有磷原子和氮原子的阻燃剂的至少一种。

另外，在特开 2001-64489 号公报中公开了含有（a）易位聚合性环烯烃化合物、（b）难溶于（a）、不含卤素原子且加热时放出非活性气体的化合物，以及（c）包含易位聚合催化剂的阻燃性树脂组合物。

但是，为取得阻燃效果，大多情况必须大量添加不含卤素的阻燃剂，因

此，有时会降低成型品的机械特性。

发明内容

以这些以往技术为基础，为得到具有更为优异的阻燃性的环烯烃类树脂成型体，本发明者反复深入研究的结果发现，通过使用特定的环烯烃单体可以得到阻燃性改善的树脂成型体，以至完成本发明。

即，按照本发明，第一，提供一种聚合性组合物，该组合物是含有环烯烃单体、阻燃剂以及易位聚合催化剂的聚合性组合物，其特征在于，作为上述的环烯烃单体，使用具有稠环的单体，所述稠环是具有一个或一个以上的碳-碳双键的脂肪族环和具有芳香性的环的稠环。

第二，提供一种树脂成型体，该树脂成型体通过至少将该聚合性组合物进行本体聚合而得到。

按照本发明，即使降低阻燃剂的添加量也可以得到具有与以往同等的阻燃性的树脂成型体。因此，本发明的树脂成型体可以降低在成型体燃烧时产生的来自阻燃剂的有毒气体量，另外，可以抑制成型体的机械物性降低等。

实施发明的最佳方案

[聚合性组合物]

本发明的聚合性组合物含有环烯烃单体和阻燃剂和易位聚合催化剂。在本发明中，使用一种或一种以上的具有稠环的单体（以下，称为“含有芳香性稠环的环烯烃单体”），所述稠环是具有一个或一个以上的碳-碳双键的脂肪族环和具有芳香性的环的稠环。

下面，对各成分进行阐述。

（含有芳香性稠环的环烯烃单体）

含有芳香性稠环的环烯烃单体是具有稠环的单体，所述稠环是具有一个或一个以上碳-碳双键的脂肪族环（即，不饱和脂肪族环）和具有芳香性的环（以下，称为芳香环）的稠环。这里，稠环是指不饱和脂肪环和芳香环进行邻位稠合或邻位稠合的环，这些环共有2个原子和1个键。

含有芳香性稠环的环烯烃单体也可以被烷基、链烯基、亚烷基、芳基等烃基或极性基取代。作为不饱和脂肪族环，可以举出，单环；二环、三环以及四环或四环以上的多环。另外，芳香环可以是碳稠环也可以是杂稠环，另

外，它们可以是单环也可以是多环。作为芳香族环可以举出，苯环、萘环、蒽环、菲环等碳稠环；吡啶环、嘧啶环、咪唑环、噻吩环、咪唑环、吡咯环、噁唑环、吡嗪环、苯并咪唑环等杂稠环。其中，在不阻碍易位聚合反应这一点上，优选苯环、萘环等烃类芳香环以及咪唑环。

作为具有单环的不饱和脂肪族环的含有芳香性稠环的环烯烃单体，可以举出，双环[4.2.0]辛-1,3,5,7-四烯、双环[4.4.0]癸-1,3,5,8-四烯、双环[6.4.0]十二碳-1(8),4,9,11-四烯等。

作为具有双环的不饱和脂肪族环的含有芳香性稠环的环烯烃单体，可以举出，三环[6.2.1.0^{2,7}]十一碳-2,4,6,9-四烯、四环[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]十六碳-2,4,6,9(10),11,13,15-七烯、四环[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}]十五碳-2,4,6,8,10,13-六烯等。

作为具有三环的不饱和脂肪族环的含有芳香性稠环的环烯烃单体，可以举出，四环[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]十四碳-3,5,7,12-四烯（也叫1,4-桥亚甲基-1,4,4a,9a-四氢-9H-芴）、四环[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}]十五碳-4,6,8,13-四烯（也叫1,4-桥亚甲基-1,4,4a,9,9a,10-六氢化蒽）、四环[10.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]十五碳-3,5,7,13-四烯、环戊二烯-萘烯加成物、五环[13.2.1.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{5,10}]十八碳-3,5,7,9,11,16-六烯、五环[13.2.1.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{4,9}]十八碳-3,5,7,9,11,16-六烯、五环[13.2.1.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{6,11}]十八碳-3,5,7,9,11,16-六烯等。

作为具有四环或四环以上的不饱和脂肪族环的含有芳香性稠环的环烯烃单体，可以举出，六环[13.2.1.1^{3,13}.0^{2,14}.0^{4,12}.0^{5,10}]十九碳-5,7,9,16-四烯、八环[17.2.1.1^{3,17}.1^{5,15}.0^{2,18}.0^{4,16}.0^{5,14}.0^{7,12}]二十四碳-7,9,11,20-四烯等。

其中，从阻燃性和聚合物的物性的平衡来看，优选具有三环的不饱和脂肪族环的含有芳香性稠环的环烯烃单体，更为优选四环[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]十四碳-3,5,7,12-四烯。

含有芳香性稠环的环烯烃单体相对于全部环烯烃单体的比例没有特别的限制，但从阻燃性和成型体的机械物性的平衡来看，优选10~95重量%，更为优选20~90重量%。

在本发明中，除上述的含有芳香性稠环的环烯烃单体以外，还可以同时使用不具有与芳香环的稠环结构的环烯烃单体（以下称为其他环烯烃单体）。

（其他环烯烃单体）

作为其他环烯烃单体，可以举出，单环环烯烃单体、降冰片烯类单体（二环戊二烯类、四环十二碳烯类、降冰片烯类）等。它们也可以被烷基、链烯

基、亚烷基、芳基等烃基或极性基取代。另外，除降冰片烯环的双键以外，还可以具有双键。

作为单环环烯烃单体，可以举出，环丁烯、环戊烯、环辛烯、环十二碳烯、1,5-环辛二烯等。

作为降冰片烯类单体的具体例子，可以举出，二环戊二烯、甲基二环戊二烯等二环戊二烯类；

四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-亚乙基四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-乙基基四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-苯基四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4-羧酸、四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4,5-二羧酸酐等四环十二碳烯类；

2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙基基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、丙烯酸-5-降冰片烯-2-基、甲基丙烯酸-5-降冰片烯-2-基、5-降冰片烯-2-羧酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等降冰片烯类；

7-氧杂-2-降冰片烯、5-亚乙基-7-氧杂-2-降冰片烯等氧杂降冰片烯类；

五环[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]十五碳-4,10-二烯、五环[9.2.1.1^{4,7}.0^{2,10}.0^{3,8}]十五碳-5,12-二烯等五环体或五环体以上的环状烯烃类等。

这些降冰片烯类单体可以单独使用1种，也可以使用将它们中的2种或2种以上混合的降冰片烯类单体混合物。通过同时使用2种或2种以上的单体，并改变其掺混比，可以自由地控制得到的热塑性树脂的玻璃化转变温度或熔融温度。

(阻燃剂)

在本发明中使用的阻燃剂可以是卤素类阻燃剂，也可以是不含卤素的阻燃剂，还可以两者同时使用。

作为卤素类阻燃剂，六溴代苯、十溴代二苯醚、双(三溴苯氧基)乙烷、1,2-双(五溴苯基)乙烷、四溴代双酚S、十四溴代二苯氧基苯、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴代苯基)丙烷、五溴代甲苯、磷酸三(2-氯代乙酯)、磷酸三(氯代丙酯)、磷酸三(二氯代丙酯)、磷酸三(三溴代新戊酯)、含卤素的稠合磷酸酯等低分子含有卤素的有机化合物；卤素含量为40~70重量%的卤化链烷烃类；卤化弹性体；氯化聚苯乙烯、碘化聚苯乙烯等卤化聚苯乙烯；卤素含量为50重量%或50重量%以上的高氯化聚乙烯、高氯化聚丙烯、氯磺化

聚乙烯等卤化聚烯烃；氯化聚氯乙烯等卤化聚氯乙烯等高分子量物质。

作为本发明中使用的不含卤素的阻燃剂可以举出，例如，锑类阻燃剂、金属氢氧化物类阻燃剂、磷类阻燃剂、氮类阻燃剂、含有磷和氮二者的阻燃剂等。

作为锑类阻燃剂，可以举出，三氧化锑、五氧化锑、锑酸钠等。

作为金属氢氧化物类阻燃剂，可以举出，氢氧化铝、氢氧化镁等。它们也可以用硅烷偶合剂或钛酸酯类偶合剂、铝酸酯类偶合剂、脂肪酸（硬脂酸等）进行表面处理后使用。

作为磷类阻燃剂，可以举出，红磷、磷酸酯等。红磷可以微囊化或用硅烷偶合剂进行表面处理后使用。作为磷酸酯，可以举出，磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三（二甲苯酯）、甲苯基二苯基磷酸酯、间苯二酚双（二苯基）磷酸酯、双酚 A 双（二苯基）磷酸酯、双酚 A 双（二甲苯基）磷酸酯等，但优选磷酸三甲苯酯、间苯二酚双（二苯基）磷酸酯、双酚 A 双（二苯基）磷酸酯、双酚 A 双（二甲苯基）磷酸酯等分子量比较大的 3 元磷酸酯。

作为氮类阻燃剂，可以举出例如，蜜胺衍生物类、胍类、异氰尿酸等，但优选蜜胺衍生物类。作为蜜胺衍生物类，可以举出，例如，蜜胺、蜜胺树脂、蜜白胺、蜜勒胺、蜜胺氰尿酸酯、琥珀酰鸟粪胺、亚乙基二蜜胺、三鸟粪胺、硫酸蜜胺、硫酸脘基蜜胺、硫酸蜜白胺、硫酸蜜勒胺等，但优选硫酸蜜胺。作为胍类，可以举出，例如，硝酸胍、碳酸胍、氨基磺酸胍、硝酸氨基胍、重碳酸氨基胍等，但优选硝酸胍。

作为含有磷和氮二者的阻燃剂，可以举出，例如，多磷酸铵、磷酸蜜胺、多磷酸蜜胺、多磷酸蜜白胺、磷酸胍、磷腈（phosphazenes）类等，但优选多磷酸铵、多磷酸蜜胺、多磷酸蜜白胺。这些可以各自单独使用，或 2 种或 2 种以上组合使用。作为可以在本发明中使用的磷腈类，可以举出，例如，丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、氨基磷腈、二丙氧基磷腈、聚磷腈等。

作为其他不含卤素的阻燃剂，可以举出聚硅氧烷粉末、气相法二氧化硅、锡酸锌、羟基锡酸锌、硼酸锌、HALS 等。

这些阻燃剂可以单独使用，也可以多种同时使用。通过同时多种使用，多数情况下可以得到协同效果。

这些阻燃剂中，在燃烧时不产生卤素类有毒气体这一点上，优选使用不含卤素的阻燃剂，从环境安全性的观点来看，优选只使用不含卤素的阻燃剂。

阻燃剂的添加量,将全部环烯烃单体量作为 100 重量份时,优选 10~1000 重量份,更加优选 20~500 重量份。如果在这个范围,则可以使阻燃性和成型性平衡。但是,使用不含磷的阻燃剂时,为得到充分的阻燃效果,优选将添加量设为比较多(例如,将全部环烯烃的量作为 100 重量份时,约为 80 重量份或 80 重量份以上)。

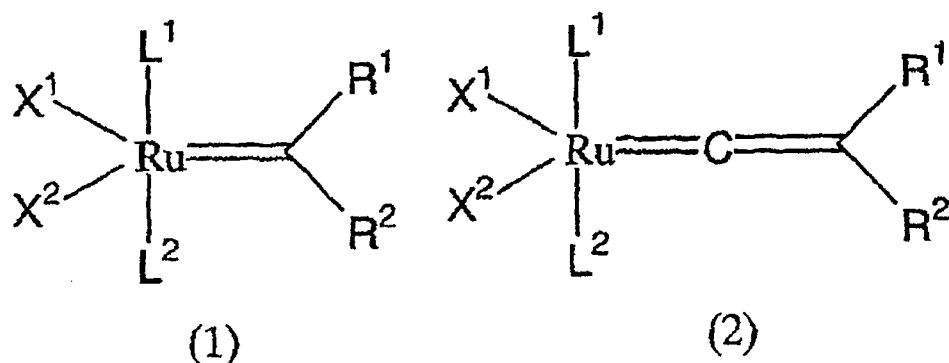
(易位聚合催化剂)

可以在本发明中使用的易位聚合催化剂只要是可以将环烯烃易位开环聚合的即可,没有特别的限定。

作为使用的易位聚合催化剂,可以举出,以过渡金属原子为中心原子,结合多个离子、原子、多原子离子和/或化合物结合而成的配位化合物。作为过渡金属原子,可以使用元素周期表(长周期型,下同)5族、6族和8族的原子。各族的原子没有特别的限定,但作为5族的原子可以举出,例如钽,作为6族的原子可以举出,例如钼或钨,作为8族的原子,可以举出,例如,钌或铑。

这些之中,优选将8族的钌或铑的配位化合物作为易位聚合催化剂使用,特别优选钌碳烯配位化合物。钌碳烯配位化合物由于本体聚合时的催化剂活性优异,因此,可以后交联的热塑性树脂的生产性优异、得到的热塑性树脂的臭气(来自未反应的环状烯烃)少,生产性优异。另外,对于氧或空气中的水分比较稳定,不易失活,因此,即使在大气下也可以生产。

钌碳烯配位化合物是用下式(1)或式(2)表示的物质。

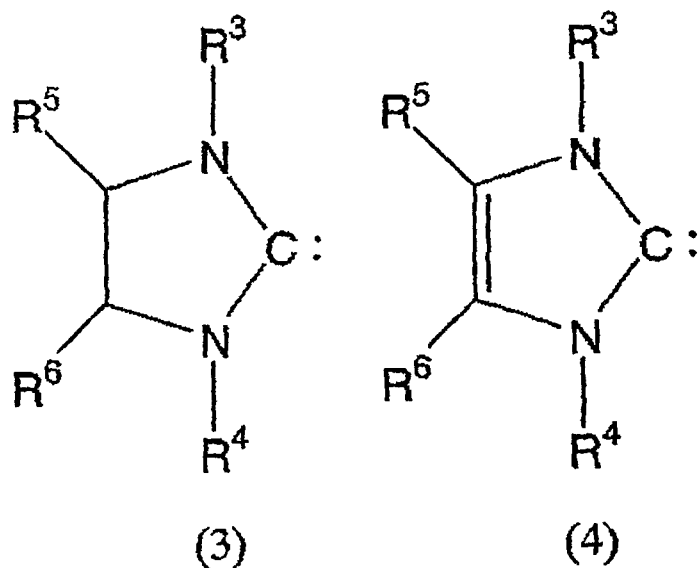


在式(1)和(2)中, R^1 、 R^2 各自独立,表示氢原子、卤素原子、或可以含有卤素原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的 C_1 ~ C_{20} 的烷基。 X^1 、 X^2 各自独立,表示任意的阴离子性配位基。 L^1 、 L^2 各自独立,表示含有杂原子的碳烯化合物或中性电子供给性化合物。另外, R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 和 L^2 也可以任意组合相互结合形成多齿螯合化配位基。

所谓杂原子，是指元素周期表第15族和第16族的原子，具体地可以举出，N、O、P、S、As、Se原子等。其中，从可以得到稳定的碳烯化合物的观点来看，优选N、O、P、S原子等，特别优选N原子。

含有杂原子的碳烯化合物优选在碳烯碳的两侧邻接结合杂原子，更加优选含有碳烯碳原子及其两侧的杂原子的杂环构成的物质。另外，与碳烯碳邻接的杂原子上优选具有体积大的取代基。

作为含有杂原子的碳烯化合物的例子，可以举出，下述式(3)或式(4)表示的化合物。



(式中， $R^3 \sim R^6$ 各自独立，表示氢原子、卤素原子、或可以含有卤素原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的 $C_1 \sim C_{20}$ 的烃基。另外， $R^3 \sim R^6$ 也可以任意组合地相互结合形成环。)

作为上述式(3)和(4)表示的化合物的具体例子，可以举出，1,3-二苯基四氢咪唑-2-亚基(イリデン、ylidene)、1,3-二苯基-4-咪唑啉-2-亚基、1,3-二(1-苯乙基)-4-咪唑啉-2-亚基、1,3-二苯基-2,3-二氢苯并咪唑-2-亚基等。

另外，除上述式(3)及式(4)表示的化合物之外，还可以使用1,3,4-三苯基-2,3,4,5-四氢-1H-1,2,4-三唑-5亚基、1,3,4-三苯基-4,5-二氢-1H-1,2,4-三唑-5亚基等含有杂原子的碳烯化合物。

在上述式(1)及式(2)中，阴离子(阴离子)性配位基 X^1 、 X^2 是从中心金属分离时带负电荷的配位基，可以举出，例如，F、Cl、Br、I等卤原子、二酮酸酯(diketonate)基、取代环戊二烯基、烷氧基、芳氧基、羧基等。

这些之中, 优选卤原子, 更为优选氯原子。

另外, 中性的电子供给性化合物, 只要是从中心金属分离时带中性电荷的配位基, 则可以是任意的配位基。作为其具体例子, 可以举出, 羰基、胺类、吡啶类、醚类、腈类、酯类、膦类、硫醚类、芳香族化合物、烯烃类、异氰化物(isocyanides)类、硫氰酸酯类等。这些之中, 优选膦类、醚类以及吡啶类, 特别优选三烷基膦。

作为上述式(1)表示的配位化合物, 可以举出, 例如, 苯亚甲基(1,3-二苯基四氢咪唑-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钕、(1,3-二苯基四氢咪唑-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钕、苯亚甲基(1,3-二苯基-2,3-二氢苯并咪唑-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钕等 L^1 、 L^2 分别是含有杂原子的碳烯化合物、中性的电子供给性化合物的钕配位化合物;

苯亚甲基双(三环己基膦)二氯化钕、(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)双(三环戊基膦)二氯化钕等 L^1 、 L^2 均为中性电子供给性化合物的钕化合物;

苯亚甲基双(1,3-二环己基四氢咪唑-2-亚基)二氯化钕、苯亚甲基双(1,3-二异丙基-4-咪唑啉-2-亚基)二氯化钕等 L^1 、 L^2 均为含有杂原子的碳烯化合物的钕配位化合物等。

这些钕配位催化剂可以通过例如 Org. Lett., 1999 年, 第 1 卷, 953 页、Tetrahedron. Lett., 1999 年, 第 40 卷, 2247 页等记载的方法制造。

易位聚合催化剂的使用量以(催化剂中的金属原子:环状烯烃单体)的摩尔比通常为 1:2000~1:2000000, 优选 1:5000~1:1000000, 更加优选 1:10000~1:500000 的范围。

视需要, 易位聚合催化剂可以溶解或悬浮在少量的非活性溶剂中, 以催化剂液的状态使用。作为这些溶剂, 可以举出, 例如, 正戊烷、正己烷、正庚烷、液体石蜡、矿油精等链状脂肪族烃; 环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷、三甲基环己烷、乙基环己烷、二乙基环己烷、十氢化萘、二环戊烷、三环癸烷、六氢化茛环己烷、环辛烷等脂环式烃; 苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃; 硝基甲烷、硝基苯、乙腈等含氮烃; 二乙基醚、四氢呋喃等含氧烃等。这些之中, 优选使用工业上广泛使用的芳香族烃或脂肪族烃、脂环式烃。另外, 只要不降低作为易位聚合催化剂的活性, 还可以使用液态的抗老剂、增塑剂或弹性体作为溶剂使用。

(链转移剂)

本发明的聚合性组合物中可以含有链转移剂。如果使用含有链转移剂的聚合性组合物，可以得到热塑性树脂。得到的热塑性树脂通过后述的交联剂在加热·熔融的同时进行交联。

作为链转移剂，可以使用例如具有碳-碳双键的化合物。作为具体例子，可以举出，例如，1-己烯、2-己烯等脂肪族烯烃类；苯乙烯、二乙烯基苯、1,2-二苯乙烯等芳香族烯烃类；乙烯基环己烷等脂环式烯烃类；乙基乙烯基醚等乙烯基醚类；甲基乙烯基甲酮、1,5-己二烯-3-酮、2-甲基-1,5-己二烯-3-酮等乙烯基酮类；用式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ 表示的化合物（式中，Q表示至少具有一个从甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基甲硅烷基、环氧基以及氨基中选出的基团的基团）。这些化合物之中，使用以式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ 表示的化合物时，Q导入聚合物末端，后交联时末端的Q有助于交联，并且可以提高交联密度，因此优选。

作为用式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ 表示的化合物的具体例，可以举出，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸-3-丁烯-1-基、甲基丙烯酸-3-丁烯-2-基、甲基丙烯酸苯乙烯酯等Q为具有甲基丙烯酰基的基团的化合物；丙烯酸烯丙酯、丙烯酸-3-丁烯-1-基、丙烯酸-3-丁烯-2-基、丙烯酸-1-甲基-3-丁烯-2-基、丙烯酸苯乙烯酯、乙二醇二丙烯酸酯等Q为具有丙烯酰基的基团的化合物；烯丙基三乙烯基硅烷、烯丙基甲基二乙烯基硅烷、烯丙基二甲基乙烯基硅烷等Q为具有乙烯基甲硅烷基的基团的化合物；丙烯酸环氧丙酯、烯丙基环氧丙基醚等Q为具有环氧基的基团的化合物；烯丙酰胺、2-(二乙氨基)乙醇乙烯基醚、2-(二乙氨基)乙基丙烯酸酯、4-乙烯基苯胺等Q为具有氨基的基团的化合物等。

链转移剂的使用量，将全部环烯烃单体量作为100重量份时，通常为0.01~10重量份，优选0.1~5重量份。链转移剂的量在这个范围时，聚合反应率高，而且可以高效地得到可以后交联的热塑性树脂成型体。链转移剂的量过少时，有时不能得到热塑性树脂。相反地，链转移剂的量过多时，有时得到的热塑性树脂的交联困难。

（交联剂）

在本发明的制造方法中，作为构成聚合性组合物的成分，还可以含有交联剂。交联剂是可以与将聚合性组合物聚合得到的树脂成型体的碳-碳双键发生交联反应生成交联树脂的物质。

作为交联剂,可以使用自由基发生剂,可以举出,例如,有机过氧化物或重氮化合物等。作为有机过氧化物,可以举出,例如,叔丁基过氧化氢、蒽烷过氧化氢、氢过氧化异并苯等氢过氧化物类;过氧化二异丙苯、过氧化叔丁基异丙苯、 α, α' -双(过氧化叔丁基-间异丙基)苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-己烷等二烷基过氧化物类;过氧化二丙酰、过氧化苯甲酰等过氧化二酰类;2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-3-己炔、1,3-二(过氧化叔丁基异丙基)苯等过氧化酮缩醇类;过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯等过氧化酯类;叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、过氧二碳酸二异丙酯等过氧化碳酸酯等过氧化酮类;叔丁基三甲基甲硅烷基过氧化物等烷基甲硅烷基过氧化物等。其中,从对于易位聚合反应的损害少这一点来看,优选二烷基过氧化物。

作为重氮化合物,可以举出,例如,4,4'-双迭氮苯亚甲基(4-甲基)环己酮、4,4'-二迭氮查耳酮(4,4'-diazidochalcone)、2,6-双(4'-迭氮苯亚甲基)环己酮、2,6-双(4'-迭氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮、4,4'-二迭氮二苯砷、4,4'-二迭氮二苯甲烷、2,2'-二迭氮芪等。

交联剂的使用量,将全部环烯烃单体量作为100重量份时,通常为0.1~10重量份,优选0.5~5重量份。交联剂的量过少时,交联不充分,有可能不能得到的交联密度高的交联树脂。交联剂的量过多时,交联效果饱和,另一方面,有可能不能得到具有期望的物性的热塑性树脂和交联树脂。

(自由基交联延迟剂)

另外,在本发明中,使用自由基发生剂作为交联剂时,优选在聚合性组合物中含有自由基交联延迟剂。自由基交联延迟剂通常是具有自由基捕捉功能的化合物,是具有延迟自由基发生剂引起的自由基交联反应的效果的物质。通过在聚合性组合物中添加自由基交联延迟剂,可以提高将热塑性树脂叠层并制成树脂成型体时的流动性和热塑性树脂的保存稳定性。

作为使用的自由基交联延迟剂,可以举出,例如,3-叔丁基-4-羟基苯甲醚、2-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、双-1,2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)乙烷等羟基苯甲醚类;2,6-二甲氧基-4-甲基苯酚、2,4-二甲氧基-6-叔丁基苯酚等二烷氧基苯酚类;儿茶酚、4-叔丁基儿茶酚、3,5-二叔丁基儿茶酚等儿茶酚类;苯醌、萘醌、

甲基苯醌等苯醌类等。这些之中，优选羟基苯甲醚类、儿茶酚类、苯醌类，特别优选羟基苯甲醚类。

自由基交联延迟剂的使用量相对于自由基发生剂 1 摩尔，通常为 0.001~1 摩尔，优选 0.01~1 摩尔。

(聚合反应延迟剂)

本发明的聚合性组合物中还可以含有聚合反应延迟剂。通过聚合反应延迟剂可以延迟聚合性组合物的适用期 (pot life)。

作为使用的聚合反应延迟剂，可以举出，例如，1,5-己二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯、(顺,顺)-2,6-辛二烯、(顺,反)-2,6-辛二烯、(反,反)-2,6-辛二烯等链状 1,5-二烯化合物；反-1,3,5-己三烯、顺-1,3,5-己三烯、反-2,5-二甲基-1,3,5-己三烯、顺-2,5-二甲基-1,3,5-己三烯等链状 1,3,5-三烯化合物；三苯基膦、三正丁基膦、甲基二苯基膦等膦类；苯胺等路易斯碱等。

另外，具有 1,5-二烯结构或 1,3,5-三烯结构的环状烯烃也可以用作聚合反应延迟剂。可以举出，例如，1,5-环辛二烯，1,5-二甲基-1,5-环辛二烯、1,3,5-环庚三烯、(顺、反、反)-1,5,9-环十二碳三烯、4-乙烯基环己烯、双戊烯等单环式化合物；5-乙烯基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-(1-丙烯基)-2-降冰片烯等多环式化合物等。它们在作为聚合反应延迟剂的同时，还具有环烯烃单体的功能。

聚合反应延迟剂的添加比例，将环烯烃单体总量作为 100 重量份时，为 0.001~5 重量份、优选 0.002~2 重量份的范围。聚合反应延迟剂的量不足 0.001 重量份时，不能发挥聚合反应延迟效果。相反地，反应延迟剂的量超过 5 重量份时，由于残存在树脂成型体中的聚合反应延迟剂使物性降低，或者有聚合反应不能充分进行的危险。

(其它的添加剂)

本发明的聚合性组合物中除上述成分外，还可以添加例如强化材料、改性剂、抗氧剂、填充剂、分散剂、着色剂、光稳定剂等其他的添加剂。这些添加剂可以预先溶解或分散在环烯烃单体或催化剂液中。

作为强化材料，可以举出，例如，玻璃纤维、玻璃布、纸基材、玻璃非织造布等。作为改性剂，可以举出，例如，天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)以及它们的氢化物等弹性体等。作为抗氧化剂,可以举出,例如,受阻酚类、磷类、胺类等各种塑料·橡胶用抗氧化剂等。

这些抗氧化剂可以单独使用,但也可以2种或2种以上组合使用。

作为填充材料,可以使用,例如,玻璃粉末、碳黑、二氧化硅、滑石、碳酸钙、云母、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、模来石、堇青石、氧化镁、粘土、硫酸钡等无机填充材料、木粉、聚乙烯粉等有机填充材料。另外,使用石墨粉、木炭粉、竹炭粉、金属粉等时,可以提高导电性或电磁波遮蔽性。使用钛酸钡、钛酸锶、钛酸铅、钛酸镁、钛酸铋、锆酸铅等粉末时,相对介电常数增大。使用Mn-Mg-Zn类、Ni-Zn类、Mn-Zn类等填料、羰基铁、铁-硅类合金、铁-铝-硅类合金、铁-镍类合金等强磁性金属粉等时,可以赋予强磁性。另外,填充材料也可以使用通过硅烷偶合剂等进行表面处理的物质。

作为分散剂,可以使用铝酸酯类分散剂、钛酸酯类分散剂、含有羧基或酸酐基的聚合物、表面活性剂等。通过同时使用阻燃剂和填充剂,可以改良它们的分散性。作为着色剂,可以使用染料、颜料等。染料的种类是多样的,可以适当选择使用已知的物质。另外,作为颜料,可以举出,例如,碳黑、石墨、铬黄、氧化铁黄、二氧化钛、氧化锌、四氧化三铅、红丹、氧化铬、普鲁士蓝、钛黑等。作为光稳定剂,可以举出,例如,苯并三唑类紫外线吸收剂、二苯甲酮类紫外线吸收剂、水杨酸酯类紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂、草酰替苯胺类紫外线吸收剂、受阻胺类紫外线吸收剂、苯甲酸酯类紫外线吸收剂等。

(聚合性组合物的调制)

调制聚合性组合物的方法没有特别的限制,但可以举出,例如,分别调制单体液和催化剂液,在反应之前混合进行调制的方法,所述单体液是,环烯烃单体或视需要与其他添加剂混合调制的。使用链转移剂、交联剂、自由基交联延迟剂、聚合反应延迟剂以及其他添加剂时,可以添加在单体液中,也可以添加在催化剂液中,还可以在混合单体液和催化剂液之后再添加。

[树脂成型体]

至少将聚合性组合物进行本体聚合得到树脂成型体。作为得到树脂成型体的具体方法,可以举出,例如,(a)将聚合性组合物涂布在薄膜等支持体上,加热至规定温度进行本体聚合的方法或(b)将聚合性组合物含浸在纤维强化材料等支持体中之后,象加热到规定温度进行本体聚合的方法那样,

使用支持体进行聚合、成型的方法；(c)象在成型模内将聚合性组合物加热到规定温度进行本体聚合的方法那样，使用模具进行聚合、成型的方法。

另外，成型体可以如后面所述本体聚合后进行交联。

按照(a)的方法，可以得到作为树脂成型体的树脂膜。作为这里使用的支持体，可以举出，例如，包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚芳酯、尼龙等树脂等的树脂基材；包括铁、不锈钢、铜、铝、镍、铬、金、银等金属材料的金属箔。其中，优选使用金属箔或树脂基材。另外，作为树脂基材也可以使用象玻璃强化四氟化乙烯树脂(PTFE树脂)膜这样的玻璃强化的树脂薄膜。

这些金属箔或树脂基材的厚度从操作性等的观点看，通常为1~150 μm ，优选2~100 μm ，更为优选3~75 μm 。

聚合性组合物向支持体表面的涂布方法没有特别的限定，可以举出，例如，喷涂法、浸渍涂布法、辊涂法、帘流涂布法、口模涂布(die coating)法、缝隙涂布(slits coating)法等已知的涂布方法。作为将聚合性组合物加热到规定温度的方法没有特别的限制，可以举出，将支持体装载在加热板上加热的方法、使用压制机边加压边加热(热压)的方法、用加热了的辊挤压的方法、使用加热炉的方法等。

按照以上方法得到的树脂膜的厚度通常为15mm或15mm以下，优选10mm或10mm以下，更为优选5mm或5mm以下。

作为支持体，使用金属箔，通过与树脂膜进行一体化，得到带树脂的金属箔。通过同时使用链转移剂·交联剂，可以使树脂部分成为可以后交联的热塑性树脂，使用于印刷布线板的组合材料中。

按照(b)的方法，可以得到作为树脂成型体的纤维强化树脂膜。使用聚合性组合物中含有链转移剂和交联剂的物质时，可以得到能够后交联的纤维强化树脂膜。这可以用作所谓的预制料。

这里使用的纤维强化材料是有机和/或无机纤维，可以举出，例如，玻璃纤维、碳纤维、芳酰胺纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、维尼纶纤维、聚酯纤维、酰胺纤维、金属纤维、陶瓷纤维等已知的物质。它们可以1种单独使用，或2种或2种以上组合使用。作为纤维强化材料的形状，可以举出，毡片(mat)、织物(cloth)、非织造布等。

为了将聚合性组合物含浸在纤维强化材料中，例如，可以通过将聚合性

组合物的规定量浇注到织物或毡片纤维强化材料上,视需要,在其上重叠保护膜,再从上侧通过用辊等挤压(捋压)来进行。将聚合性组合物含浸在纤维强化材料中之后,通过将得到的含浸了聚合性组合物的纤维强化材料(含浸物)加热到规定的温度,进行本体聚合,可以得到纤维强化树脂膜。

含浸物的加热方法没有特别的限定,可以采用与上述(a)的方法相同的方法,也可以将含浸物设置在支持体上进行加热。另外,还可以预先将纤维强化材料设置在模具内,将聚合性组合物含浸于其中,按照下述(c)的方法进行本体聚合。

按照使用本发明的聚合性组合物的(b)的方法,可以以含有树脂原料的单体的低粘度的聚合性组合物的状态含浸在纤维强化材料中,因此,向纤维强化材料中的含浸比含浸树脂溶液时快。而且,在含浸的聚合性组合物中,由于含有高浓度的环烯烃单体,因此,可以得到树脂浓度高的纤维强化树脂膜。另外,由于本发明的聚合性组合物也可以不使用大量的溶剂,不需要以往的除去溶剂的工序,生产性优异,也不会产生残存溶剂引起的问题。另外,在本发明中,聚合为易位反应、交联为自由基反应,反应机理不同,因此可以控制其在不同的温度条件下进行反应,得到的纤维强化树脂膜的保存稳定性也优异。

按照(c)的方法,可以得到各种形状的树脂成型体。得到的树脂成型体的形状没有特别的限定。例如,可以是膜状、圆柱状、棱柱状等任意形状的。

作为这里使用的成型模可以使用以往已知的成型模,例如,具有拼合模(split mold)结构,即,阳模(core mold)和阴模(cavity mold)的成型模,在它们的空腔部(模腔(cavity))注入反应液进行本体聚合。阳模和阴模按照形成具有作为目的的成型品的形状的空腔部那样进行制作。另外,成型模的形状、材质、大小等没有特别的限制。此外,准备玻璃板或金属板等板状成型模和规定厚度的隔板,在用2片板状的成型模夹持隔板形成的空间内注入聚合性组合物,由此,可以得到片状或膜状的热塑性树脂成型体。

向成型模的阴模内填充聚合性组合物时的填充压力(注塑压力)通常为0.01~10MPa、优选0.02~5MPa。填充压力过低时,阴模内周面形成的转印面的转印有不能良好地进行的倾向,填充压力过高时,必须提高成型模的刚性,是不经济的。合模压力通常为0.01~10MPa的范围内。

在上述的 (a)、(b)、(c) 的任一方法中, 为至少将聚合性组合物进行本体聚合的加热温度通常为 30~250℃, 优选 50~200℃。聚合时间可以适当选择, 但通常为 10 秒~20 分钟, 优选 10 秒~5 分钟。

通过将聚合性组合物加热到规定温度, 引发聚合反应。该聚合反应是放热反应, 一旦引发本体聚合时, 反应液的温度急剧上升, 在短时间内 (例如, 10 秒到 5 分钟左右) 达到峰温度。

在同时使用链转移剂以及交联剂的体系中, 聚合反应时的最高温度过高时, 则不仅聚合反应, 交联反应也进行, 有可能不能得到可以后交联的热塑性树脂。因此, 为仅完全进行聚合反应, 而不进行交联反应, 通常有必要将本体聚合的峰温度控制在不足 230℃, 优选不足 200℃。

使用自由基发生剂作为上述交联剂时, 优选将本体聚合时的峰温度控制在上述自由基发生剂的 1 分钟半衰期温度或该温度以下。这里, 1 分钟半衰期温度是自由基发生剂的一半量在 1 分钟分解的温度。例如, 二叔丁基过氧化物为 186℃, 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔为 194℃。

另外, 为防止由聚合反应热引起的过热, 可以通过向聚合性组合物中添加上述的聚合反应延迟剂来缓慢地进行反应。

(树脂成型体的交联方法)

使用含有链转移剂和交联剂的聚合性组合物时, 可以得到热塑性的树脂成型体。该热塑性的树脂成型体进行加热, 可以使构成树脂成型体的树脂交联。加热成型体中的热塑性树脂, 并使之交联时温度优选比上述本体聚合时的峰温度高 20℃或 20℃以上。加热热塑性树脂, 并使之交联时温度通常为 150~250℃, 优选 180~220℃。另外, 加热·交联的时间没有特别的限制, 但通常为数分钟到数小时。

作为对树脂成型体加热并交联的方法, 只要是使树脂成型体熔融的方法, 则没有特别的限制。树脂成型体为膜状的成型体时, 优选视必要叠层该树脂成型体, 并热压的方法。热压时的压力通常为 0.5~20MPa, 优选 3~10MPa。热压可以使用例如平板成型用的具有压制框模的已知的压制机, 片状模塑料 (SMC) 或整体模塑料 (BMC) 等压制成型机进行, 生产性优异。

另外, 加热树脂成型体中的树脂、使之进行交联时, 通过与其他材料重合, 可以得到其他材料和交联后的树脂的复合材料。作为使用的其他材料,

可以举出,铜箔、铝箔、镍箔、铬箔、金箔、银箔等金属箔;印刷布线板制造用基板等基板;导电性聚合物膜、其他树脂膜等膜类等。另外,用上述(a)方法制造树脂成型体时,也可以直接使用支持体作为其他材料。

使用基板作为上述的其他材料时,对于制造多层印刷布线板也是合适的。作为这里使用的基板,只要是用于通常的印刷布线板的制造的基板即可,没有特别的限制,可以使用已知的材料。例如,通过上述预制料重合外层材料(单面覆铜叠层板等)、内层材料(双面印刷布线板等),并进行加压加热,由此可以制造多层印刷布线板。另外,通过将上述带树脂的金属箔重合在内层材料(双面印刷布线板等)上,并进行加压加热,可以制造组合多层印刷布线板。

[实施例]

下面,举实施例以及比较例对本发明进行更为具体地说明,但本发明并不受这些实施例的限定。

<实施例 1>

(1)模具:使用2片200mm×200mm的带500W的加热器的镀铬铁板。为在2片铁板的内侧制作空隙部(阴模),将符合铁板尺寸的二字形的树脂制隔板(厚度为4mm)夹在其间,用弓形夹钳夹紧4角。在这样制作的简易模具内的制品面一侧的模具上部粘贴温度调节用的热电偶,将其连接在加热器的温度调节器上,调节同一模具的温度。

模具温度设置为70℃。

(2)聚合性组合物:在500ml的聚乙烯瓶中加入作为含有芳香族稠环的环烯烃单体的四环[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]十四碳-3,5,7,12-四烯60g、作为其他环烯烃单体的二环戊二烯(含有10%的环戊二烯三聚体)140g、作为阻燃剂的红磷8g和多磷酸铵26g和氢氧化铝26g后,边搅拌,边加入作为易位聚合催化剂的0.05摩尔/升的苯亚甲基(1,3-二苯基四氢咪唑-2-亚基)(三环己基磷)二氯化钨/甲苯溶液0.8ml,调制聚合性组合物。

(3)成型·燃烧实验:将上述聚合性组合物转移到上述的70℃的模具中时,伴随着发热,进行聚合反应。转移之后3分钟后取出成型物。对于得到的成型体,根据UL94进行20mm垂直燃烧试验的结果是表示最高的耐燃性的评价(V-0)。

<比较例 1>

除作为环烯烃单体，不使用含有芳香族稠环的环烯烃单体，而只使用作为其他环烯烃单体的二环戊二烯（含有 10% 的环戊二烯三聚体）200g 以外，与实施例 1 同样操作。按照 UL 94 进行 20mm 垂直燃烧试验时，第 1 次有焰燃烧时间为 30 秒或 30 秒以上，是不合格的。

<实施例 2>

在 100ml 的聚乙烯制的瓶中加入作为含有芳香族稠环的环烯烃的四环 [9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}] 十四碳-3,5,7,12-四烯 27g、作为其他环烯烃单体的四环 [6.2.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳-4-烯 2.2g 以及 2-降冰片烯 0.8g、作为阻燃剂的氢氧化镁 12g 和聚磷酸蜜胺 4.5g 和红磷 1.5g、作为链转移剂的甲基丙烯酸烯丙酯 0.54ml (0.51g)、作为自由基发生剂的二叔丁基过氧化物（1 分钟半衰期温度为 186℃）0.43ml (0.34g)、作为自由基交联延迟剂的 3,5-二叔丁基羟基苯甲醚 0.084g、作为分散剂的 プレンアクト AL-M（铝酸酯类偶合剂、味の素 ファインテクノ制）0.3g 后，加入作为易位聚合催化剂的 0.05 摩尔/升的苯亚甲基（1,3-二苯基四氢咪唑-2-亚基）（三环己基磷）二氯化钨/甲苯溶液 0.31ml（含有 0.25 摩尔/升的三苯基磷），搅拌，调制聚合性组合物。

在玻璃纤维强化 PTFE 树脂膜（剪切为 300mm × 300mm，厚度为 0.08mm。商品编号：5310、サンゴバン・ノートン社制）上铺设两片玻璃布（剪切为 200mm × 200mm，厚度为 0.174mm。品名：7628/AS891AW、旭 シュエーベル社制），将聚合性组合物浇注在玻璃布上，从上方再覆盖一片上述的玻璃纤维强化 PTFE 树脂膜，用辊将压使之含浸。

将其连同玻璃纤维强化 PTFE 树脂膜贴合在加热到 145℃ 的热板上 1 分钟，进行聚合。然后，剥离两面的玻璃纤维强化 PTFE 树脂膜，得到预制料。

将 3 片上述预制料（剪切为 87mm × 87mm）放入内侧尺寸为 90mm × 90mm 的口字形模框（厚度 1mm），用 0.05mm 厚度的 PTFE 膜从两面夹持，在压制压力 4.1MPa、200℃ 下热压 15 分钟。然后，在施加压制压力的状态下冷却，降至 100℃ 或 100℃ 以下后，取出样品，得到的叠层板。

对于得到的叠层板，按照 UL94 进行 20mm 垂直燃烧试验的结果是表示最高的阻燃性的评价（V-0）。

<比较例 2>

除作为环烯烃单体，不使用含有芳香族稠环的环烯烃单体，而使用作为

其他环烯烃单体的四环[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯 22.5g 以及 2-降冰片烯 7.5g 的混合物以外,与实施例 2 进行同样的操作。对于得到的叠层板,按照 UL 94 进行 20mm 垂直燃烧试验时,第 1 次有焰燃烧时间为 30 秒或 30 秒以上,是不合格的。

<实施例 3>

除使用作为含有芳香族稠环的环烯烃单体的四环[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]十四碳-3,5,7,12-四烯 12g、作为其他环烯烃单体的 2-降冰片烯 4.5g 和四环[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯 13.5g 以外,与实施例 2 进行同样的操作。对于得到的叠层板,按照 UL94 进行 20mm 垂直燃烧试验的结果是表示高的阻燃性的评价(V-1)。

从以上结果可以判定,使用同量的阻燃剂时,如果使用本发明的聚合性组合物,可以得到具有优异的阻燃性的成型体(实施例 1 和比较例 1、实施例 2 和比较例 2)。特别是,判定即使是含有大量环烯烃单体和阻燃剂以外的有机成分时,显示出同样优异的阻燃性。特别是,判定含有芳香族稠环的环烯烃单体比例高时,显示出更为优异的效果(实施例 2 和 3)。