(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119421911 A
(43)申请公布日 2025.02.11

(21)申请号 202380049751.X
(22)申请日 2023.06.23
(30)优先权数据
2022-102902 2022.06.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/023411 2023.06.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/004882 JA 2024.01.04
(71)申请人 三井化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 上野真菜美 中井一宙 竹内文人 朝比奈浩太郎
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 钟海胜 郭玫
(51)Int.Cl.
C08F 232/08(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
C08F 8/00(2006.01)
C08F 210/00(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

权利要求书6页 说明书35页

(54)发明名称

环状烯烃系共聚物的制造方法、环状烯烃系共聚物、交联体、膜或片、层叠体、电路基板、电子设备及预浸料

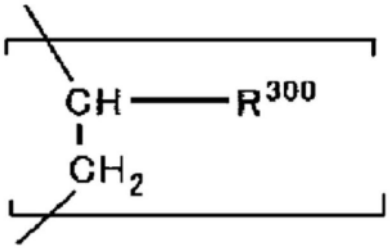
(57)摘要

一种环状烯烃系共聚物的制造方法，其为制造环状烯烃系共聚物的方法，其特征在于，前述环状烯烃系共聚物包含：(A)一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、和(C)一种以上的源自环状烯烃的重复单元；前述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上，前述方法具备：在含有过渡金属化合物(A)和化合物(B)的烯烃聚合用催化剂的存在下使烯烃、环状非共轭二烯和环状烯烃共聚的聚合工序，前述过渡金属化合物(A)含有选自由过渡金属化合物(A-1)和过渡金属化合物(A-2)组成的组中的一种或两种以上，前述化合物(B)含有选自由有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和与前述过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)组成的组中的一种或两种以上。

CN 119421911 A

1.一种环状烯烃系共聚物的制造方法,其为制造环状烯烃系共聚物的方法,其特征在于,所述环状烯烃系共聚物包含:(A)下述通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)下述通式(III)所示的一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、和(C)下述通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元,

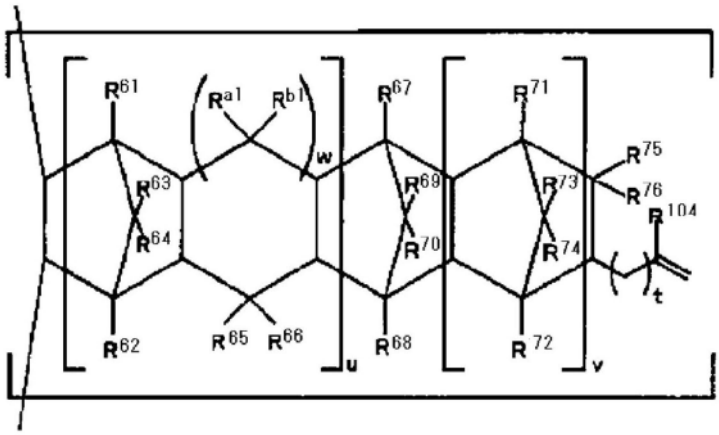
[化1]



・・・(I)

上述通式(I)中,R^{300}表示氢原子或碳原子数1～29的直链状或支链状的烃基,

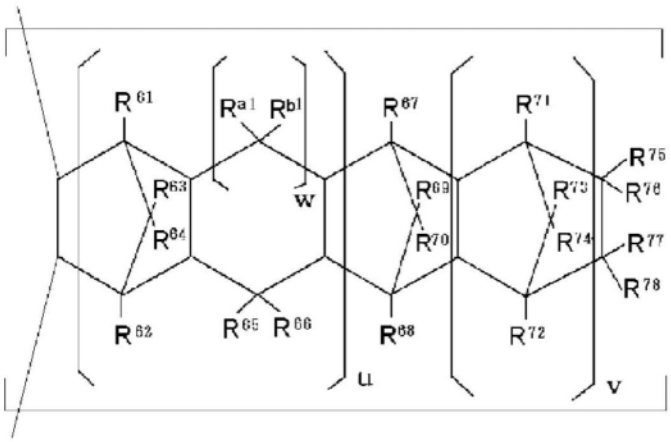
[化2]



・・・(III)

上述通式(III)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}～R^{76}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{104}为氢原子或碳原子数1～10的烷基,t为0～10的正整数,R^{75}和R^{76}可以彼此键合而形成单环或多环,

[化3]



(V)

上述通式(V)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}～R^{78}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原

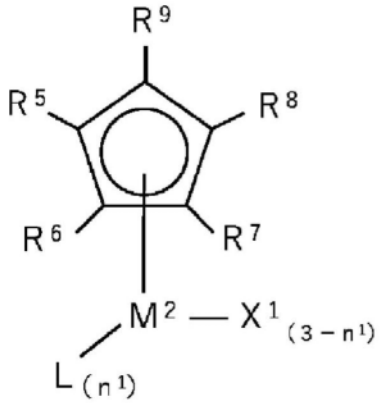
子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{75}～R^{78}可以彼此键合而形成单环或多环,

所述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计即DSC测定的玻璃化转变温度为100℃以上,

所述方法具备:在含有过渡金属化合物(A)和化合物(B)的烯烃聚合用催化剂的存在下使烯烃、环状非共轭二烯和环状烯烃共聚的聚合工序,

所述过渡金属化合物(A)包含选自由下述式(II)所示的过渡金属化合物(A-1)和下述式(VI)所示的过渡金属化合物(A-2)组成的组中的一种或两种以上,

[化4]



(II)

所述式(II)中,

M^2表示元素周期表第4族的过渡金属原子,

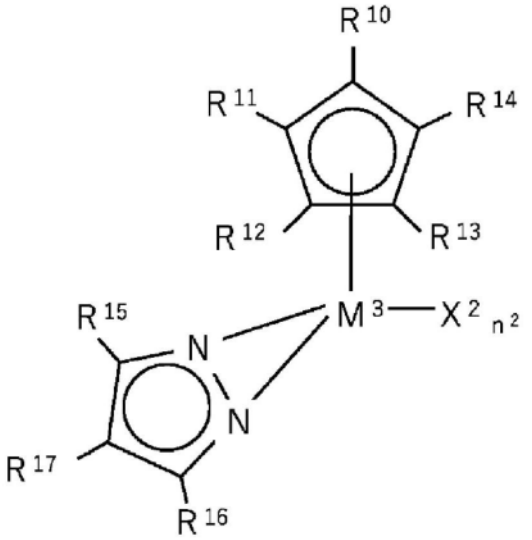
n^1表示1～3的整数,

L分别独立地表示元素周期表第15族的原子成为配位原子的1价阴离子性配体,

X^1分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子,

R^5～R^9分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子,R^5～R^9中的任意2个或3个可以缩合而形成环,所形成的环可以是包含共轭双键的具有芳香性的环,

[化5]



(VI)

所述式(VI)中,

M^3表示元素周期表第4族的过渡金属原子,

n^2表示1～4的整数,

X^2分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团,

R^{10}～R^{17}分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团,R^{10}～R^{17}中相邻的基团彼此可以相互键合而形成环,所形成的环可以是包含共轭双键的具有芳香性的环,

所述化合物(B)含有选自由有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)及与所述过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)组成的组中的一种或两种以上。

2.根据权利要求1所述的制造方法,其中,将所述环状烯烃系共聚物中的重复单元的合计摩尔数设为100摩尔%时,所述源自烯烃的重复单元(A)的含量为10摩尔%以上且90摩尔%以下,所述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的含量为1摩尔%以上且40摩尔%以下,以及所述源自环状烯烃的重复单元(C)的含量为1摩尔%以上且50摩尔%以下。

3.根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计即DSC测定的玻璃化转变温度为100℃以上且250℃以下。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的制造方法,其中,构成所述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的制造方法,其中,构成所述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含选自由四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯和双环[2.2.1]-2-庚烯组成的组中的至少一种。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的制造方法,其中,所述方法还具备:除去所述烯烃聚合用催化剂的催化剂除去工序。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的制造方法,其中,在所述环状烯烃系共聚物的^{13}C-NMR光谱中,将43.8ppm以上且45.0ppm以下的范围的信号的积分值设为X_C、将40.3ppm以上

且41.3ppm以下的范围的信号的积分值设为Y_A、将38.4ppm以上且39.9ppm以下的范围的信号的积分值设为X_B时，$(X_B-X_C)/Y_A$的值为0.2以上且2.0以下。

8.一种环状烯烃系共聚物，其是通过权利要求1至7中任一项所述的制造方法得到的。

9.一种交联体，其是将权利要求8所述的环状烯烃系共聚物交联而得到的。

10.一种膜或片，其包含权利要求9所述的交联体。

11.一种层叠体，其是将权利要求10所述的膜或片层叠于基材而成的。

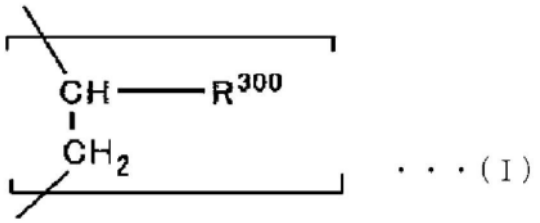
12.一种电路基板，其包括：包含权利要求9所述的交联体的电绝缘层、和设置于所述电绝缘层上的导体层。

13.一种电子设备，其具备权利要求12所述的电路基板。

14.一种预浸料，其包含权利要求8所述的环状烯烃系共聚物和片状纤维基材。

15.一种环状烯烃系共聚物，包含：(A)下述通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)下述通式(III)所示的一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、和(C)下述通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元，

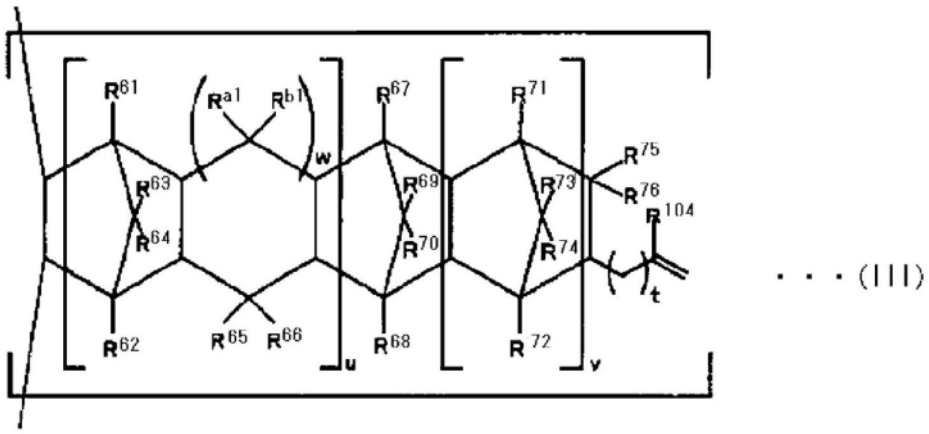
[化6]



・・・(I)

上述通式(I)中，R^{300}表示氢原子或碳原子数1～29的直链状或支链状的烃基，

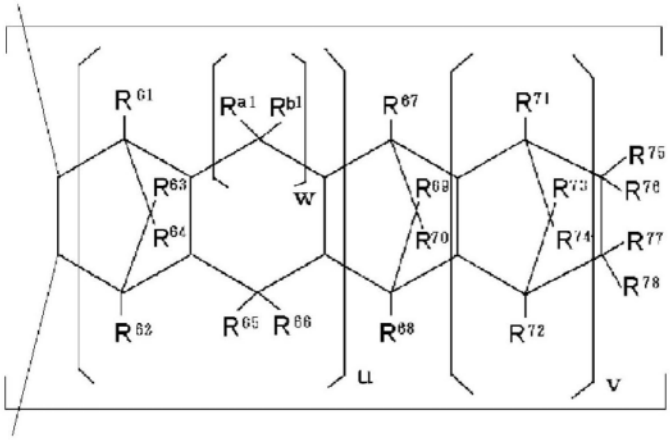
[化7]



・・・(III)

上述通式(III)中，u为0或1，v为0或正整数，w为0或1，R^{61}～R^{76}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同，为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基，R^{104}为氢原子或碳原子数1～10的烷基，t为0～10的正整数，R^{75}和R^{76}可以彼此键合而形成单环或多环，

[化8]



(V)

上述通式(V)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}～R^{78}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{75}～R^{78}可以彼此键合而形成单环或多环,

所述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计即DSC测定的玻璃化转变温度为100℃以上,

在所述环状烯烃系共聚物的^{13}C-NMR光谱中,将43.8ppm以上且45.0ppm以下的范围的信号的积分值设为X_C、将40.3ppm以上且41.3ppm以下的范围的信号的积分值设为Y_A、将38.4ppm以上且39.9ppm以下的范围的信号的积分值的合计设为X_B时,$(X_B-X_C)/Y_A$的值为0.2以上且2.0以下。

16.根据权利要求15所述的环状烯烃系共聚物,其中,将所述环状烯烃系共聚物中的重复单元的合计摩尔数设为100摩尔%时,所述源自烯烃的重复单元(A)的含量为10摩尔%以上且90摩尔%以下,所述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的含量为1摩尔%以上且40摩尔%以下,以及所述源自环状烯烃的重复单元(C)的含量为1摩尔%以上且50摩尔%以下。

17.根据权利要求15或16所述的环状烯烃系共聚物,其中,所述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计即DSC测定的玻璃化转变温度为100℃以上且250℃以下。

18.根据权利要求15至17中任一项所述的环状烯烃系共聚物,其中,构成所述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

19.根据权利要求15至18中任一项所述的环状烯烃系共聚物,其中,构成所述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含选自由四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯和双环[2.2.1]-2-庚烯组成的组中的至少一种。

20.根据权利要求15至19中任一项所述的环状烯烃系共聚物,其中,构成所述源自烯烃的重复单元(A)的烯烃包含乙烯,构成所述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯,构成所述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯。

21.一种交联体,其是将权利要求15至20中任一项所述的环状烯烃系共聚物交联而得到的。

22.一种膜或片,其包含权利要求21所述的交联体。

23.一种层叠体,其是将权利要求22所述的膜或片层叠于基材而成的。

24.一种电路基板,其包括:包含权利要求21所述的交联体的电绝缘层、和设置于所述电绝缘层上的导体层。

25.一种电子设备,其具备权利要求24所述的电路基板。

26.一种预浸料,其包含权利要求15至20中任一项所述的环状烯烃系共聚物和片状纤维基材。

环状烯烃系共聚物的制造方法、环状烯烃系共聚物、交联体、膜或片、层叠体、电路基板、电子设备及预浸料

技术领域

[0001] 本发明涉及环状烯烃系共聚物的制造方法、环状烯烃系共聚物、交联体、膜或片、层叠体、电路基板、电子设备和预浸料。

背景技术

[0002] 近来,除了使用高频带的无线通信设备等的增加以外,由于通信速度的高速化,使用高频带的情况必然变多。伴随于此,为了将高频下的传输损耗减轻至极限,要求介电损耗角正切小的电路基板。

[0003] 专利文献1和专利文献2中公开了通过将特定的二烯化合物共聚而成的环状烯烃系共聚物用有机过氧化物等交联而得到的片显示出优异的耐热性和介电特性。

[0004] 另外,专利文献3、专利文献4中,对于含有交联性环烯烃聚合物的交联性树脂成型体,公开了加热时的流动性、溶剂溶解性优异的交联性树脂成型体。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2010-100843号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2012/046443号

[0009] 专利文献3:日本特开2019-081898号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2021/149713号

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Incoronata Tritto,Laura Boggioni,Cristina Zampa和Dino R.Ferro,“Ethylene-Norbornen Copolymers by Cs-Symmetric Metallocenes: Determination of the Copolymerization Parameters and Mechanistic Considerations on the Basis of Tetrad Analysis”Macromolecules,2005,38,9910-9919。

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 根据本发明人等的研究可知,专利文献1、专利文献2中记载的那样的具有交联性基团的环状烯烃系共聚物在包含大量环状烯烃系共聚物的状态(高固体成分)下在甲苯等溶剂中的溶解性方面存在进一步改善的余地。认为如果能够改善高固体成分下的溶剂溶解性,则能够进一步改善制作电路基板时对纤维基材的含浸性。

[0015] 另外可知,专利文献3、专利文献4中记载的具有交联性基团的环状烯烃系共聚物虽然流动性、溶解性得到改善,但为了具有更高耐热性而提高了环状烯烃含量,结果溶剂溶解性依然存在问题。

[0016] 在溶剂溶解性受损的情况下,清漆的管理方法、制作电路基板时对纤维基材的稳

定的含浸性受损成为问题。

[0017] 即,根据本发明人等的研究,专利文献3和4中记载的发明中,对于具有交联性基团的环状烯烃系共聚物,在维持耐热性的同时提高溶剂溶解性的方面存在进一步改善的余地。

[0018] 本发明是鉴于上述情况而完成的,提供耐热性和溶剂溶解性的平衡得以提高的环状烯烃系共聚物的制造方法。

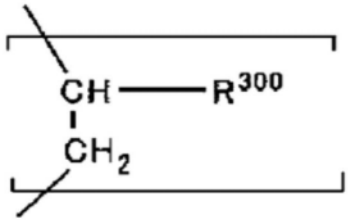
[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过改良环状烯烃系共聚物的制造方法,能够得到耐热性和溶剂溶解性的平衡得以提高的环状烯烃系共聚物,从而完成了本发明。

[0021] 即,根据本发明,提供以下所示的环状烯烃系共聚物的制造方法、环状烯烃系共聚物、交联体、膜或片、层叠体、电路基板、电子设备和预浸料。

[0022] 1.一种环状烯烃系共聚物的制造方法,其为制造环状烯烃系共聚物的方法,其特征在于,前述环状烯烃系共聚物包含:(A)下述通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)下述通式(III)所示的一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、和(C)下述通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元,

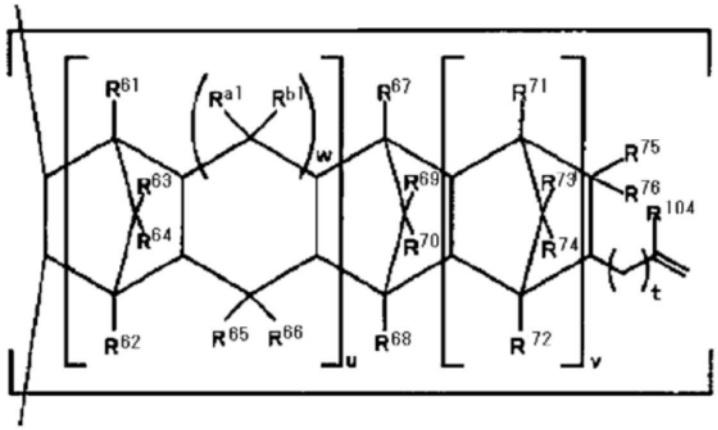
[0023] [化1]

[0024] 

· · · (I)

[0025] 〔上述通式(I)中,R^{300}表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烃基。〕

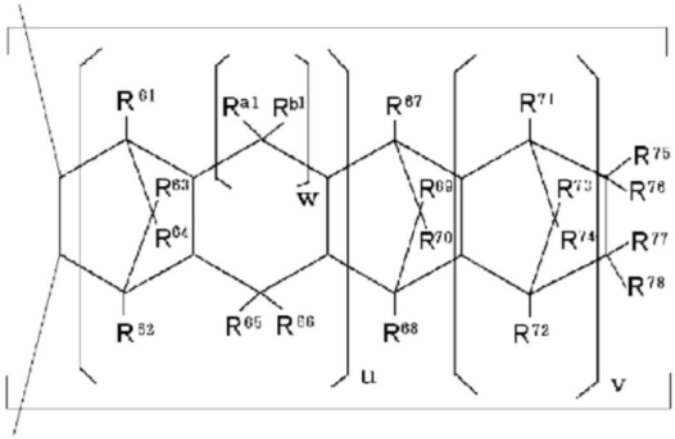
[0026] [化2]

[0027] 

· · · (III)

[0028] 〔上述通式(III)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}~R^{76}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烃基,R^{104}为氢原子或碳原子数1~10的烷基,t为0~10的正整数,R^{75}和R^{76}可以彼此键合而形成单环或多环。〕

[0029] [化3]

[0030] 

(V)

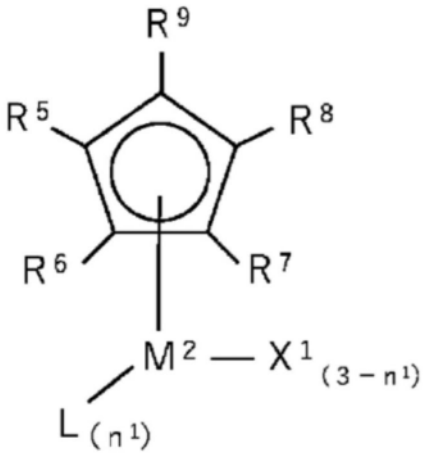
[0031] 〔上述通式(V)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}～R^{78}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{75}～R^{78}可以彼此键合而形成单环或多环。〕

[0032] 前述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上,

[0033] 前述方法具备:在含有过渡金属化合物(A)和化合物(B)的烯烃聚合用催化剂的存在下使烯烃、环状非共轭二烯和环状烯烃共聚的聚合工序,

[0034] 前述过渡金属化合物(A)含有选自由下述式(II)所示的过渡金属化合物(A-1)和下述式(VI)所示的过渡金属化合物(A-2)组成的组中的一种或两种以上,

[0035] [化4]

[0036] 

(II)

[0037] 〔前述式(II)中,

[0038] M^2表示元素周期表第4族的过渡金属原子,

[0039] n^1表示1～3的整数,

[0040] L分别独立地表示元素周期表第15族的原子成为配位原子的1价阴离子性配体,

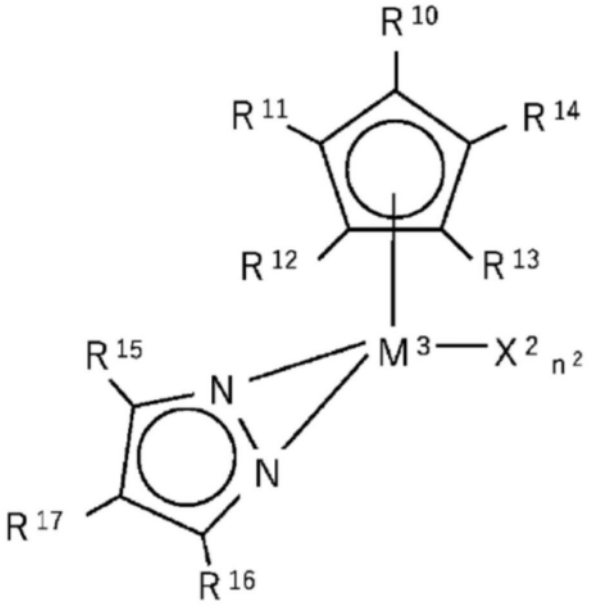
[0041] X^1分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子,

[0042] R^5～R^9分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含

硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子，R^5～R^9中的任意2个或3个可以缩合而形成环，所形成的环可以是包含共轭双键的具有芳香性的环。〕

[0043] [化5]

[0044]



(VI)

[0045] 〔前述式(VI)中，

[0046] M^3表示元素周期表第4族的过渡金属原子，

[0047] n^2表示1～4的整数，

[0048] X^2分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团，

[0049] R^{10}～R^{17}分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团，R^{10}～R^{17}中相邻的基团彼此可以相互键合而形成环，所形成的环可以是包含共轭双键的具有芳香性的环。〕

[0050] 前述化合物(B)含有选自由有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)及与前述过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)组成的组中的一种或两种以上。

[0051] 2.根据1.所述的制造方法，其中，将前述环状烯烃系共聚物中的重复单元的合计摩尔数设为100摩尔%时，前述源自烯烃的重复单元(A)的含量为10摩尔%以上且90摩尔%以下，前述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的含量为1摩尔%以上且40摩尔%以下，以及前述源自环状烯烃的重复单元(C)的含量为1摩尔%以上且50摩尔%以下。

[0052] 3.根据1.或2.所述的制造方法，其中，前述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上且250℃以下。

[0053] 4.根据1.至3.中任一项所述的制造方法，其中，构成前述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

[0054] 5.根据1.至4.中任一项所述的制造方法，其中，构成前述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含选自由四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯和双环[2.2.1]-2-庚烯

组成的组中的至少一种。

[0055] 6.根据1.至5.中任一项所述的制造方法,其中,前述方法还具备:除去前述烯烃聚合用催化剂的催化剂除去工序。

[0056] 7.根据1.至6.中任一项所述的制造方法,其中,在前述环状烯烃系共聚物的^{13}C-NMR光谱中,将43.8ppm以上且45.0ppm以下的范围的信号的积分值设为X_C、将40.3ppm以上且41.3ppm以下的范围的信号的积分值设为Y_A、将38.4ppm以上且39.9ppm以下的范围的信号的积分值设为X_B时,$(X_B-X_C)/Y_A$的值为0.2以上且2.0以下。

[0057] 8.一种环状烯烃系共聚物,其是通过1.至7.中任一项所述的制造方法得到的。

[0058] 9.一种交联体,其是通过8.所述环状烯烃系共聚物交联而得到的。

[0059] 10.一种膜或片,其包含9.所述的交联体。

[0060] 11.一种层叠体,其是将10.所述的膜或片层叠于基材而成的。

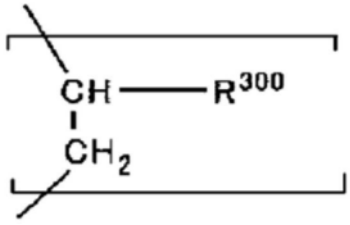
[0061] 12.一种电路基板,其包括:包含9.所述的交联体的电绝缘层、和设置于前述电绝缘层上的导体层。

[0062] 13.一种电子设备,其具备12.所述的电路基板。

[0063] 14.一种预浸料,其包含8.所述的环状烯烃系共聚物和片状纤维基材。

[0064] 15.一种环状烯烃系共聚物,包含:(A)下述通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)下述通式(III)所示的一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、和(C)下述通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元,

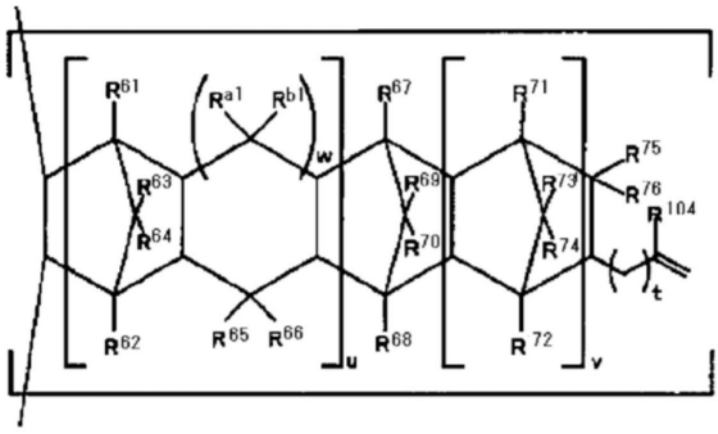
[0065] [化6]

[0066] 

· · · (I)

[0067] 〔上述通式(I)中,R^{300}表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烃基。〕

[0068] [化7]

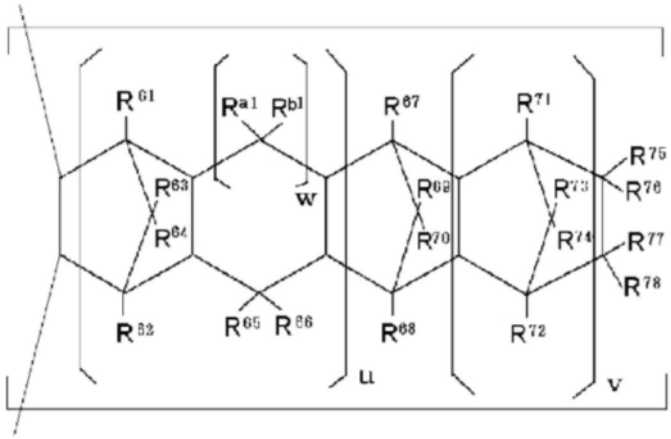
[0069] 

· · · (III)

[0070] 〔上述通式(III)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}~R^{76}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烃基,R^{104}为氢原子或碳原子数1~

10的烷基,t为0～10的正整数,R^{75}和R^{76}可以彼此键合而形成单环或多环。〕

[0071] [化8]

[0072] 

(V)

[0073] 〔上述通式(V)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R^{61}～R^{78}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{75}～R^{78}可以彼此键合而形成单环或多环。〕

[0074] 前述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上,

[0075] 在前述环状烯烃系共聚物的^{13}C-NMR光谱中,将43.8ppm以上且45.0ppm以下的范围的信号的积分值设为X_C、将40.3ppm以上且41.3ppm以下的范围的信号的积分值设为Y_A、将38.4ppm以上且39.9ppm以下的范围的信号的积分值的合计设为X_B时,$(X_B-X_C)/Y_A$的值为0.2以上且2.0以下。

[0076] 16.根据15.所述的环状烯烃系共聚物,其中,将前述环状烯烃系共聚物中的重复单元的合计摩尔数设为100摩尔%时,前述源自烯烃的重复单元(A)的含量为10摩尔%以上且90摩尔%以下,前述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的含量为1摩尔%以上且40摩尔%以下,以及前述源自环状烯烃的重复单元(C)的含量为1摩尔%以上且50摩尔%以下。

[0077] 17.根据15.或16.所述的环状烯烃系共聚物,其中,前述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上且250℃以下。

[0078] 18.根据15.至17.中任一项所述的环状烯烃系共聚物,其中,构成前述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

[0079] 19.根据15.至18.中任一项所述的环状烯烃系共聚物,其中,构成前述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含选自由四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯和双环[2.2.1]-2-庚烯组成的组中的至少一种。

[0080] 20.根据15.至19.中任一项所述的环状烯烃系共聚物,其中,构成前述源自烯烃的重复单元(A)的烯烃包含乙烯,构成前述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯,构成前述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯。

[0081] 21.一种交联体,其是将15.至20.中任一项所述的环状烯烃系共聚物交联而得到的。

[0082] 22.一种膜或片,其包含21.所述的交联体。

[0083] 23.一种层叠体,其是将22.所述的膜或片层叠于基材而成的。

[0084] 24.一种电路基板,其包括:包含21.所述的交联体的电绝缘层、和设置于前述电绝缘层上的导体层。

[0085] 25.一种电子设备,其具备24.所述的电路基板。

[0086] 26.一种预浸料,其包含15.至20.中任一项所述的环状烯烃系共聚物和片状纤维基材。

[0087] 发明效果

[0088] 根据本发明,能够提供耐热性和溶剂溶解性的平衡得以提高的环状烯烃系共聚物的制造方法。

具体实施方式

[0089] 以下,基于实施方式说明本发明。另外,在本实施方式中,如果没有特别说明,表示数值范围的“A～B”表示A以上且B以下。

[0090] 在阶段性地记载数值范围的情况下,各数值范围的上限和下限可以任意组合。

[0091] 构成本发明的环状烯烃系共聚物的各单体可以是由化石原料得到的单体,也可以是由动植物系原料得到的单体。

[0092] [环状烯烃系共聚物的制造方法]

[0093] 以下,对环状烯烃系共聚物的制造方法进行说明。

[0094] 本实施方式的环状烯烃系共聚物的制造方法具备:在含有过渡金属化合物(A)和化合物(B)的烯烃聚合用催化剂的存在下使烯烃、环状非共轭二烯和环状烯烃共聚的聚合工序,前述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上。

[0095] 通过在含有过渡金属化合物(A)和化合物(B)的烯烃聚合用催化剂的存在下进行聚合,使上述环状烯烃系共聚物的利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上,从而能够得到耐热性和溶剂溶解性的平衡得以提高的环状烯烃系共聚物。

[0096] <烯烃聚合用催化剂>

[0097] 烯烃聚合用催化剂含有过渡金属化合物(A)和化合物(B)。

[0098] <过渡金属化合物(A)>

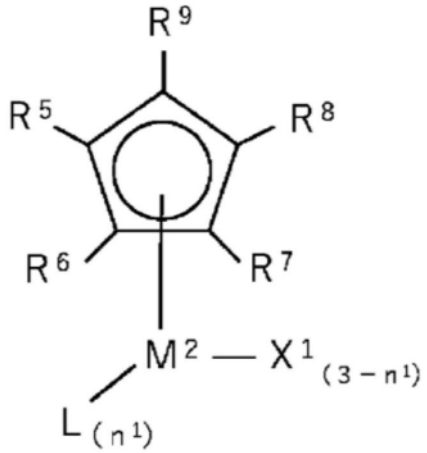
[0099] 过渡金属化合物(A)含有选自由下述式(II)所示的过渡金属化合物(A-1)和下述式(VI)所示的过渡金属化合物(A-2)组成的组中的一种或两种以上。

[0100] 过渡金属化合物(A)优选含有下述式(VI)所示的过渡金属化合物(A-2)。

[0101] (过渡金属化合物(A-1))

[0102] 过渡金属化合物(A-1)由下述式(II)表示。

[0103] [化9]

[0104] 

(II)

[0105] 上述式(II)中,M^2表示元素周期表第4族的过渡金属。

[0106] 作为M^2,可例示钛原子、锆原子或铪原子等。M^2优选为钛原子或锆原子,更优选为钛原子。

[0107] n^1表示1～3的整数。n^1根据M^2的价数及X^1的种类,以式(II)所示的过渡金属化合物(A-2)整体成为电中性的方式进行选择。n^1优选为2。

[0108] L分别独立地表示周期表第15族的原子成为配位原子的1价阴离子性配体。

[0109] L优选为式(IV)所示的1价阴离子性配体。

[0110] [化10]

[0111] $$-Y=Z-R^{18}{}_{n^3} \qquad (IV)$$

[0112] 上述式(IV)中,Y表示元素周期表第15族的原子。作为Y,可例示氮原子、磷原子或砷原子等。Y优选为氮原子。

[0113] Z表示选自元素周期表第14族、第15族或第16族中的一种原子。作为Z,可以例示第14族的碳原子或硅原子等;第15族的氮原子、磷原子或砷原子等;第16族的氧原子或硫原子等。

[0114] Z优选为碳原子或氮原子,更优选为碳原子。

[0115] n^3表示1～3的整数。n^3根据Z的价数和R^{18}的种类,以式(IV)所示的1价阴离子性配体整体成为电中性的方式进行选择。

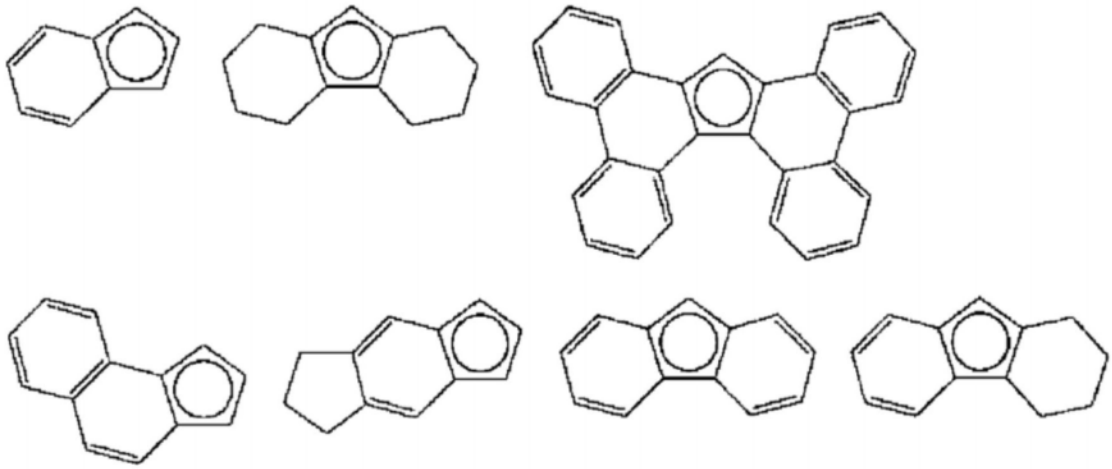
[0116] n^2优选为1或2,更优选为2。

[0117] R^{18}分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子,各自可以相互键合而形成环,所形成的环可以是包含共轭双键的具有芳香性的环,所形成的环也可以与环戊二烯基键合。

[0118] 作为R^{18}所示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物,可例示作为R^3及R^4所示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物而例示的基团。

[0119] 作为R^{18}相互键合而形成环,且所形成的环与环戊二烯基键合的结构的例子,可以例示以下的结构。

[0120] [化11]

[0121] 

[0122] R^{18}为选自由烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团时，R^{19}的碳原子数分别独立地优选为1～20，更优选为1～10。

[0123] R^{18}分别独立地优选为选自由氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、酰胺基、芳基、芳烷基、甲硅烷基、烷基酰胺基、烷基甲硅烷基、芳基酰胺基、甲硅烷基酰胺基、膦酰胺基及膦基(ホスフィド基)组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团，更优选为烷基、环烷基或芳基、或其取代物，进一步优选为叔丁基、三环癸烷基或苯基、或其取代物，进一步优选为叔丁基。

[0124] X^1分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团和含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子。

[0125] 作为X^1所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物，可例示作为R^3及R^4所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物而例示的基团。

[0126] 在X^1为选自由烃基、含卤素的基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团的情况下，X^1的碳原子数分别独立地优选为1～20，更优选为1～10。

[0127] X^1优选为卤素原子，更优选为氯原子。

[0128] R^5～R^9分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团或原子，R^5～R^9中的任意2个或3个可以缩合而形成环，所形成的环可以是包含共轭双键的具有芳香性的环。

[0129] 作为R^5～R^9所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物，可例示作为R^3及R^4所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物而例示的基团。

[0130] 在R^5～R^9为选自由烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团的情况下，R^5

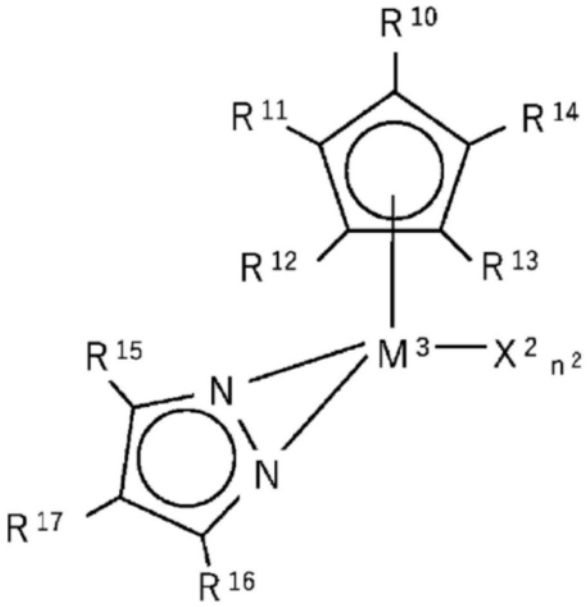
～R^9的碳原子数分别独立地优选为1～20,更优选为1～10。

[0131] R^5～R^9优选为氢原子。

[0132] (过渡金属化合物(A-2))

[0133] 过渡金属化合物(A-2)由下述式(VI)表示。

[0134] [化12]

[0135] 

(VI)

[0136] 上述式(VI)中,M^3表示元素周期表第4族的过渡金属。

[0137] 作为M^3,可例示钛原子、锆原子或铪原子。

[0138] M^3优选为钛原子或锆原子,更优选为钛原子。

[0139] n^2表示1～4的整数。

[0140] n^2根据M^3的价数和X^2的种类,以由式(VI)表示的过渡金属化合物(A-2)整体成为电中性的方式进行选择。

[0141] n^2优选为2。

[0142] X^2分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硅基团和含硼基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团。

[0143] 作为X^2所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物,可例示作为R^3及R^4所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物而例示的基团。

[0144] 在X^2为选自由烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团的情况下,X^2的碳原子数分别独立地优选为1～20,更优选为1～10。

[0145] X^2优选为卤素原子,更优选为氯原子。

[0146] R^{10}～R^{17}分别独立地表示选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硅基团和含硼基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团,R^{10}～R^{14}中相邻的基团彼此可以相互键合而形成环,所形成的环也可以是包含共轭

双键的具有芳香性的环。

[0147] 作为R^{10}～R^{17}所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物，可例示作为R^3及R^4所表示的卤素原子、烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团及含铝基团、以及它们的取代物而例示的基团。

[0148] 在R^{10}～R^{17}为选自由烃基、含卤素基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含磷基团、含硅基团、含硼基团、含铝基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的基团的情况下，R^{10}～R^{17}的碳原子数分别独立地优选为1～20，更优选为1～10。

[0149] 作为R^{10}～R^{17}的组合的具体例，优选为R^{10}～R^{14}及R^{17}分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、烃基、含卤素基团及含硅基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团，且R^{15}及R^{16}分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、烃基及含卤素基团组成的组、以及它们的取代物组成的组中的原子或基团。

[0150] R^{10}～R^{14}中相邻的基团彼此可以相互键合而形成环，所形成的环也可以是包含共轭双键的具有芳香性的环。

[0151] 作为R^{10}～R^{17}的组合的具体例，更优选R^{10}～R^{14}及R^{17}分别独立地为氢原子或烃基，且R^{15}及R^{16}分别独立地为氢原子或烃基或含卤素烃基。

[0152] 作为R^{10}～R^{17}的组合的具体例，进一步优选R^{10}～R^{14}及R^{17}分别独立地为氢原子或烷基或键合有2个以上取代基的环状烃基，且R^{15}及R^{16}分别独立地为氢原子或烃基或含卤素烷基。

[0153] 作为R^{10}～R^{17}的组合的具体例，进一步优选R^{10}～R^{14}及R^{17}分别独立地为氢原子或叔丁基，且R^{15}及R^{16}分别独立地为氢原子或异丙基。

[0154] 作为R^{10}～R^{17}的组合的具体例，优选R^{10}～R^{14}分别独立地为氢原子、支链状烷基或键合有2个以上取代基的环状烃基，且R^{15}及R^{16}分别独立地为氢、环状烃基、支链状烷基或含卤素烷基，且R^{17}为氢原子、支链状烷基或含卤素烷基。

[0155] 〈化合物(B)〉

[0156] 化合物(B)含有选自由有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和与上述式(II)所示的过渡金属化合物或上述式(VI)所示的过渡金属化合物反应而形成离子对的化合物(B-3)组成的组中的一种或两种以上。

[0157] 化合物(B)优选含有选自由有机铝氧化合物(B-2)和与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)组成的组中的一种或两种以上，更优选包含有机铝氧化合物(B-2)和与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)这两者。

[0158] (有机金属化合物(B-1))

[0159] 作为有机金属化合物(B-1)(以下也称为“成分(B-1)”)，例如可举出通式(B-1a)所示的有机铝化合物(B-1a)、通式(B-1b)所示的第1族金属与铝的络合烷基化合物(B-1b)、通式(B-1c)所示的第2族或第12族金属的二烷基化合物(B-1c)等第1族、第2族及第12族、第13族的有机金属化合物。

[0160] (B-1a)：$Ra_mAl(ORb)_nH_pX_q$

[0161] 式(B-1a)中，Ra和Rb分别独立地为碳原子数1～15、优选为1～4的烃基，X为卤素原子，m为满足$0<m\leq3$的数，n为满足$0\leq n<3$的数，p为满足$0\leq p<3$的数，q为满足$0\leq q<3$的数，且

m+n+p+q＝3。作为有机铝化合物(B-1a),例如可举出三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝等三烷基铝,二异丁基氢化铝等二烷基氢化铝,三环烷基铝。

[0162] (B-1b):$M2AlRa_4$

[0163] 式(B-1b)中,M2为Li、Na或K,Ra为碳原子数1～15、优选为1～4的烃基。作为烷基络合物(B-1b),例如可举出$LiAl(C_2H_5)_4$和$LiAl(C_7H_{15})_4$。

[0164] (B-1c):RaRbM3

[0165] 式(B-1c)中,Ra和Rb分别独立地为碳原子数1～15、优选为1～4的烃基,M3为Mg、Zn或Cd。作为化合物(B-1c),例如可举出:二甲基镁、二乙基镁、二正丁基镁、乙基正丁基镁、二苯基镁、二甲基锌、二乙基锌、二正丁基锌、二苯基锌。

[0166] 有机金属化合物(B-1)中,优选有机铝化合物(B-1a)。

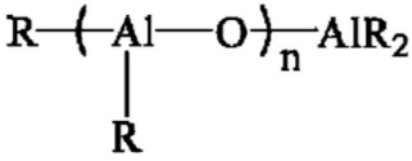
[0167] (有机铝氧化合物(B-2))

[0168] 作为有机铝氧化合物(B-2)(以下也称为“成分(B-2)”),可以直接使用以往公知的铝氧烷。

[0169] 具体而言,可举出下述通式[B2-1]和/或下述通式[B2-2]所示的化合物、日本特开平2-78687号公报、日本特开平2-167305号公报中记载的苯不溶性的有机铝氧化合物、日本特开平3-103407号公报中记载的具有两种以上烷基的铝氧烷。

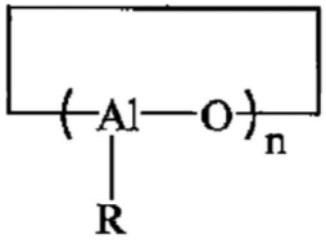
[0170] 式中,R表示碳原子数1至10的烃基,n表示2以上的整数。

[0171] [化13]

[0172] 

… [B2-1]

[0173] [化14]

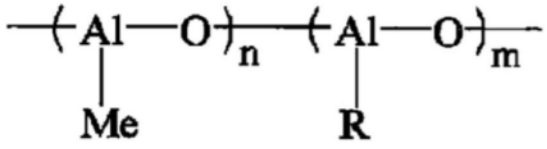
[0174] 

… [B2-2]

[0175] 另外,作为有机铝氧化合物(B-2),还可举出下述通式[B2-3]所示那样的改性甲基铝氧烷等。

[0176] 式中,R表示碳数1至10的烃基,m及n分别独立地表示2以上的整数。

[0177] [化15]

[0178] 

… [B2-3]

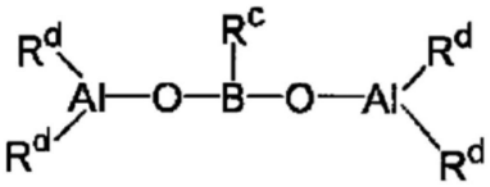
[0179] 该改性甲基铝氧烷使用三甲基铝和三甲基铝以外的烷基铝来制备。这种化合物通常被称为MMAO。这样的MMAO可以通过美国专利第4960878号说明书和美国专利第5041584号

说明书中列举的方法来制备。

[0180] 进而,作为有机铝氧化合物(B-2),也可举出下述通式[B2-4]所表示的含有硼的有机铝氧化合物。

[0181] 式中,R^c表示碳原子数1至10的烃基。R^d可以彼此相同也可以不同,表示氢原子、卤素原子或碳原子数1至10的烃基。

[0182] [化16]

[0183] 

… [B2-4]

[0184] 作为有机铝氧化合物(B-2),优选由于是市售品所以容易获得的甲基铝氧烷、以及使用三甲基铝和三异丁基铝制备的MMAO。其中,更优选在各种溶剂中的溶解性和保存稳定性被改良后的MMAO。

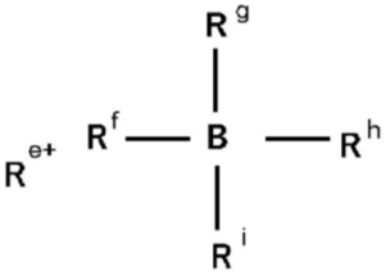
[0185] (与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3))

[0186] 作为与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)(以下也称为“离子性化合物(B-3)”或“成分(B-3)”),可举出日本特开平1-501950号公报、日本特开平1-502036号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、USP5321106号等中记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物及碳硼烷化合物等。进而,也可举出杂多化合物及同多化合物。但是,不包括前述的(B-2)有机铝氧化合物。

[0187] 作为离子性化合物(B-3),可优选举出由下述通式[B3-1]表示的硼化合物。

[0188] 式中,作为R^{e+},可举出H^+、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、鏻阳离子、环庚基三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子等。R^f至R^i可以彼此相同也可以不同,为选自由碳数1至20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团组成的组中的取代基,优选为取代芳基。

[0189] [化17]

[0190] 

[B3-1]

[0191] 作为上述通式[B3-1]所示的硼化合物的例子,可举出三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐和国际公开第2015/122414号的[0133]~[0144]中记载的硼化合物。

[0192] 作为上述通式[B3-1]所示的硼化合物的例子,可举出三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐和国际公开第2015/122414号的[0133]~[0144]中记载的硼化合物。

[0193] 本实施方式的环状烯烃系共聚物的制造方法优选具备:除去烯烃聚合用催化剂的催化剂除去工序。通过具备催化剂除去工序,能够除去催化剂和催化剂中的过渡金属,因此

有时得到的环状烯烃系共聚物的电特性变得良好。

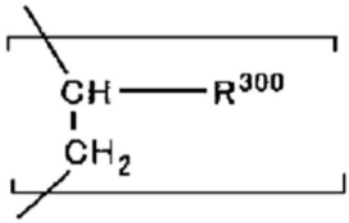
[0194] 将聚合工序中得到的聚合反应溶液与稀盐酸水溶液等酸性水溶液、离子交换水或氢氧化钠水溶液等碱水溶液混合，混合后，静置直至液液界面分离，由此分别在有机相侧提取环状烯烃共聚物，在水层侧提取催化剂，将烯烃共聚物与催化剂分离。

[0195] 烯烃聚合用催化剂含有下述式(VI)所示的过渡金属化合物(A-2)，化合物(B)优选含有选自由有机铝氧化合物(B-2)和与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3)组成的组中的一种或两种以上。

[0196] <环状烯烃系共聚物(m)>

[0197] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)包含：(A)下述通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)下述通式(III)所示的一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、和(C)下述通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元。

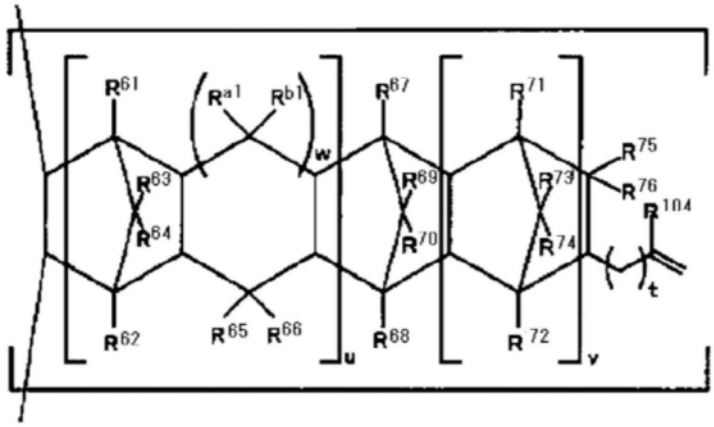
[0198] [化18]

[0199] 

· · · (I)

[0200] 上述通式(I)中，R^{300}表示氢原子或碳原子数1～29的直链状或支链状的烃基。

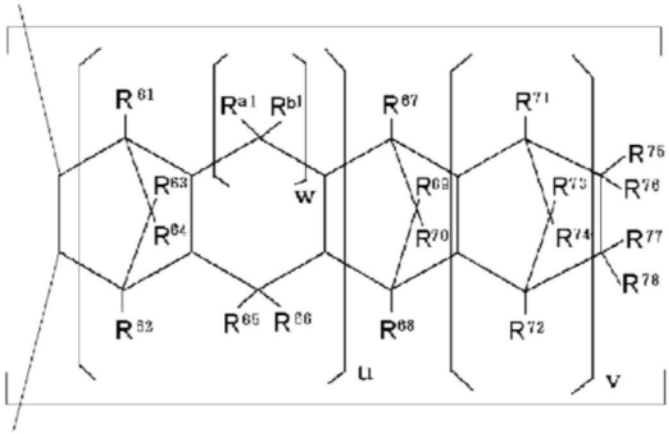
[0201] [化19]

[0202] 

· · · (III)

[0203] 上述通式(III)中，u为0或1，v为0或正整数，优选为0以上且2以下的整数，更优选为0或1，w为0或1，R^{61}～R^{76}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同，为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基，R^{104}为氢原子或碳原子数1～10的烷基，t为0～10的正整数，R^{75}和R^{76}可以彼此键合而形成单环或多环。

[0204] [化20]

[0205] 

(V)

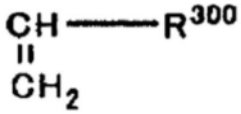
[0206] 上述通式(V)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,w为0或1,R^{61}～R^{78}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{75}～R^{78}可以彼此键合而形成单环或多环。

[0207] 环状烯烃系共聚物(m)中,将环状烯烃系共聚物(m)中的重复单元的合计摩尔数设为100摩尔%时,源自烯烃的重复单元(A)的含量优选为10摩尔%以上且90摩尔%以下,更优选为15摩尔%以上且85摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以上且80摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以上且80摩尔%以下,进一步优选为35摩尔%以上且70摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以上且65摩尔%以下;源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的含量优选为1摩尔%以上且40摩尔%以下,更优选为2摩尔%以上且35摩尔%以下,进一步优选为3摩尔%以上且25摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以上且20摩尔%以下;源自环状烯烃的重复单元(C)的含量优选为1摩尔%以上且50摩尔%以下,更优选为5摩尔%以上且48摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以上且45摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以上且43摩尔%以下。

[0208] 环状烯烃系共聚物(m)中的重复单元的各含量在上述范围内时,由上述环状烯烃系共聚物得到的交联体的介电特性的经时稳定性优异,并且耐热性也优异。进而,能够获得机械特性、介电特性、透明性及阻气性也优异的交联体(Q)。换言之,能够得到这些物性的平衡优异的交联体(Q)。

[0209] 作为环状烯烃系共聚物(m)的共聚原料之一的烯烃单体是进行加成共聚而提供上述式(I)所示的骨架的单体,是下述通式(Ia)所示的烯烃。

[0210] [化21]

[0211] 

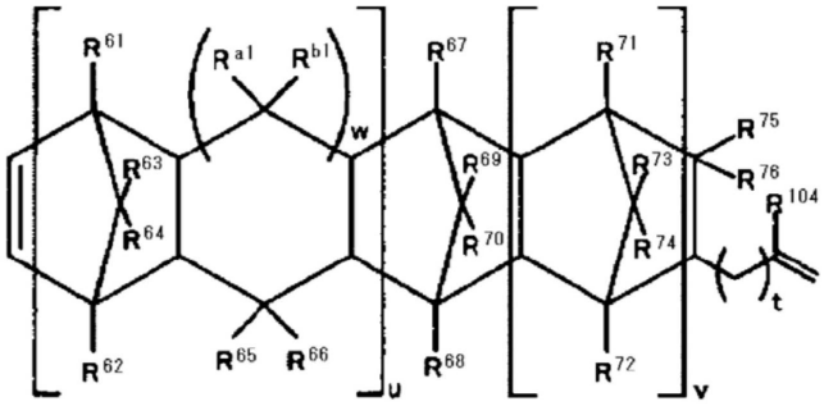
…(Ia)

[0212] 上述通式(Ia)中,R^{300}表示氢原子或碳原子数1～29的直链状或支链状的烃基。作为通式(Ia)所示的烯烃,例如可举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。从得到具有更优异的耐热性、机械特性、介电特性、透明性和阻气性的交联体(Q)的观点出发,这些之中,优选乙烯和丙烯,更优选乙烯。

上述式(Ia)所示的烯烃单体可以使用两种以上。

[0213] 作为环状烯烃系共聚物(m)的共聚原料之一的环状非共轭二烯单体是进行加成共聚而形成上述式(III)所示的结构单元的单体。具体而言,使用与上述通式(III)对应的下述通式(IIIa)所示的环状非共轭二烯。

[0214] [化22]

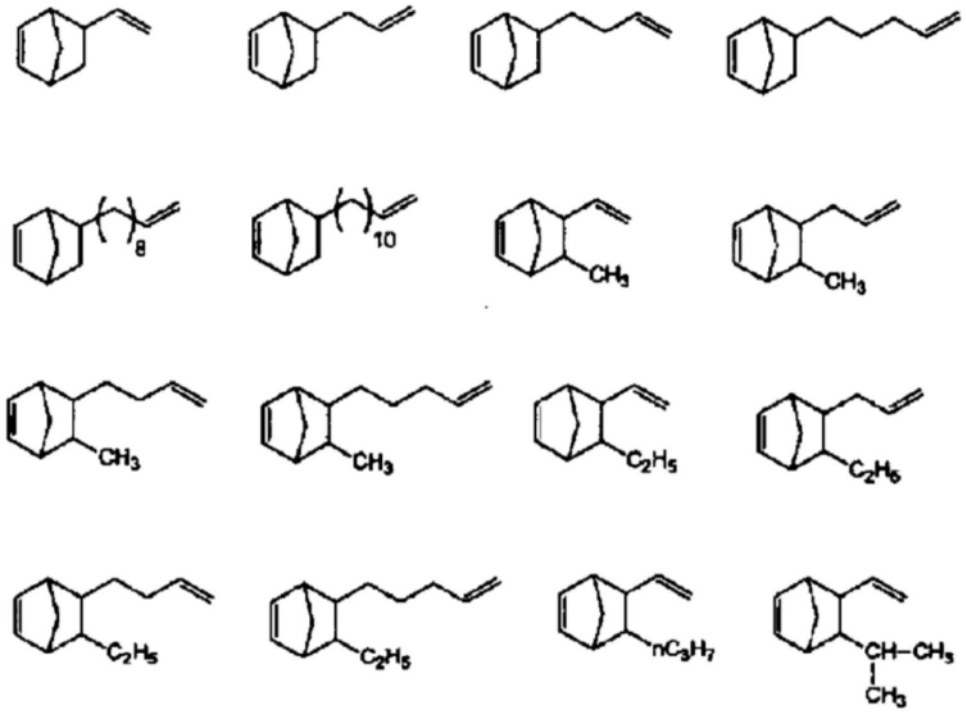
[0215] 

···(IIIa)

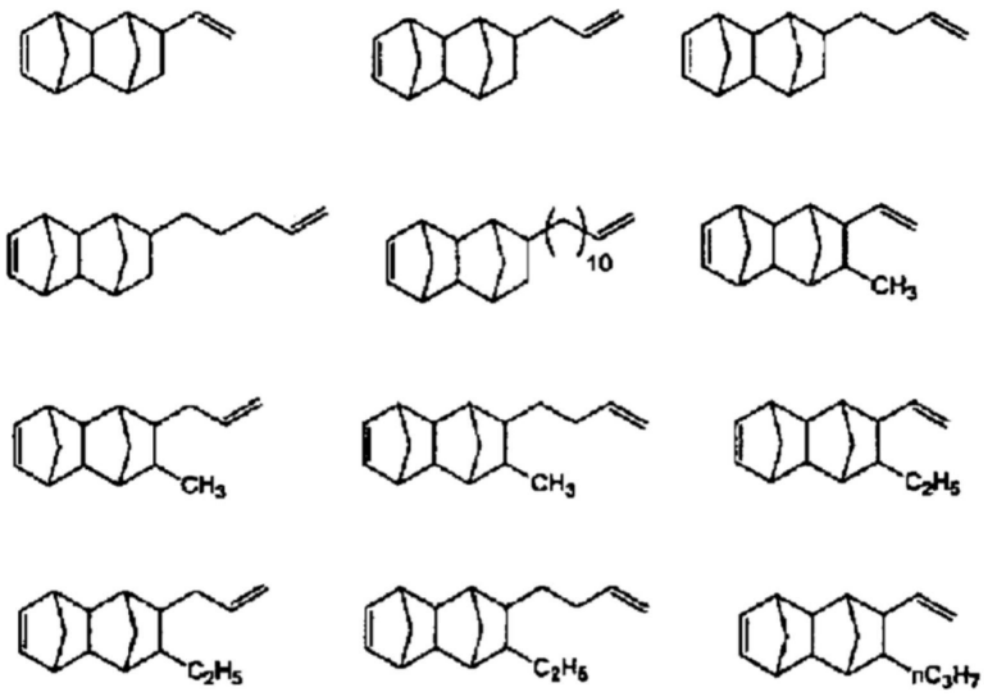
[0216] 上述通式(IIIa)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,w为0或1,R^{61}～R^{76}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{104}为氢原子或碳原子数1～10的烷基,t为0～10的正整数,R^{75}和R^{76}可以彼此键合而形成单环或多环。

[0217] 作为上述通式(IIIa)所示的环状非共轭二烯,没有特别限定,例如可举出下述化学式所示的环状非共轭二烯。其中,优选5-乙烯基-2-降冰片烯、8-乙烯基-9-甲基四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯,更优选5-乙烯基-2-降冰片烯。

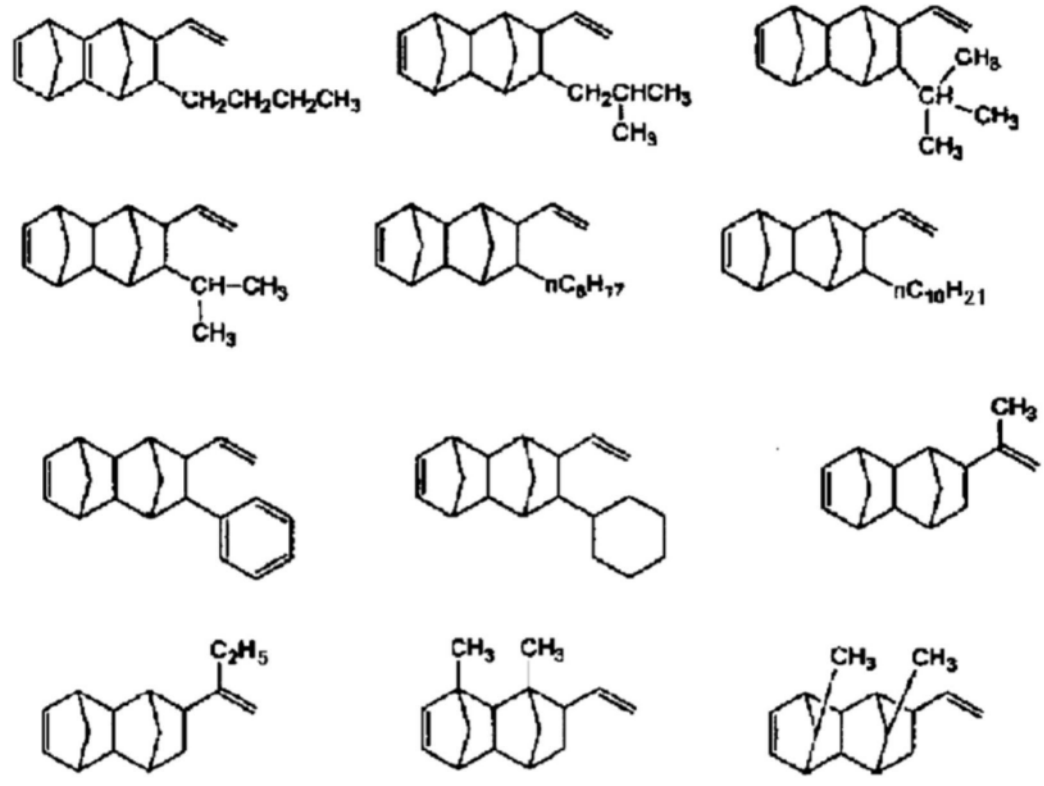
[0218] [化23]

[0219] 

[0220] [化24]

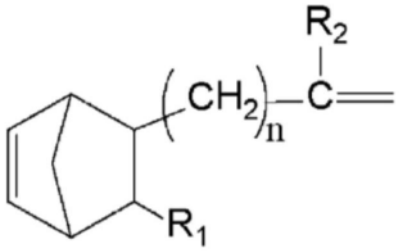


[0221]



[0222] 上述通式(IIIa)所示的环状非共轭二烯具体而言也可以由以下的通式(IIIb)表示。

[0223] [化25]

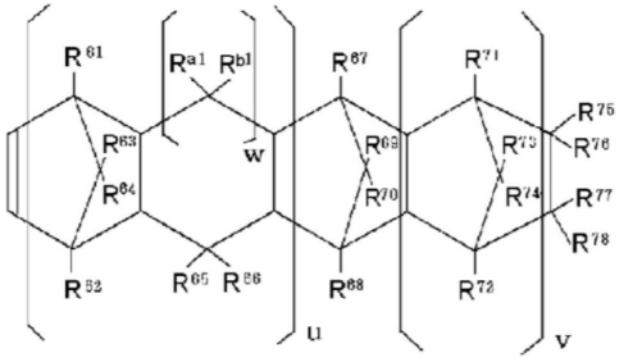
[0224]  ···(IIIb)

[0225] 通式(IIIb)中的n为0～10的整数,R_1为氢原子或碳原子数1～10的烷基,R_2为氢原子或碳原子数1～5的烷基。

[0226] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)的特征在于,通过包含通式(III)所示的源自环状非共轭二烯的结构单元,从而在侧链部分、即共聚的主链以外的部分具有双键。

[0227] 作为环状烯烃系共聚物(m)的共聚原料之一的环状烯烃单体是进行加成共聚而形成上述式(V)所示的结构单元的单体。具体而言,使用与上述通式(V)对应的下述通式(Va)所示的环状烯烃单体。

[0228] [化26]

[0229]  (Va)

[0230] 上述通式(Va)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,w为0或1,R^{61}～R^{78}以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数1～20的卤代烷基、碳原子数3～15的环烷基、或碳原子数6～20的芳香族烃基,R^{75}～R^{78}可以彼此键合而形成单环或多环。

[0231] 关于上述通式(Va)所示的环状烯烃的具体例,可以使用国际公开第2006/118261号中记载的化合物。

[0232] 作为上述通式(Va)所示的环状烯烃,优选为选自由双环[2.2.1]-2-庚烯(也称为降冰片烯)及四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯(也称为四环十二碳烯)组成的组中的至少一种,更优选为四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯。这些环状烯烃具有如下优点:由于具有刚性的环结构,因此容易保持共聚物和交联体的弹性模量,另外,由于不含异种双键结构,因此容易控制交联。

[0233] 通过使用上述通式(Ia)所示的烯烃单体、通式(Va)所示的环状烯烃作为共聚成分,从而环状烯烃系共聚物(m)在溶剂中的溶解性进一步提高,因此成型性变得良好,产品的成品率提高。

[0234] 环状烯烃系共聚物(m)中,优选构成前述源自烯烃的重复单元(A)的烯烃包含乙烯,构成前述源自环状非共轭二烯的重复单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯,构成前述源自环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十

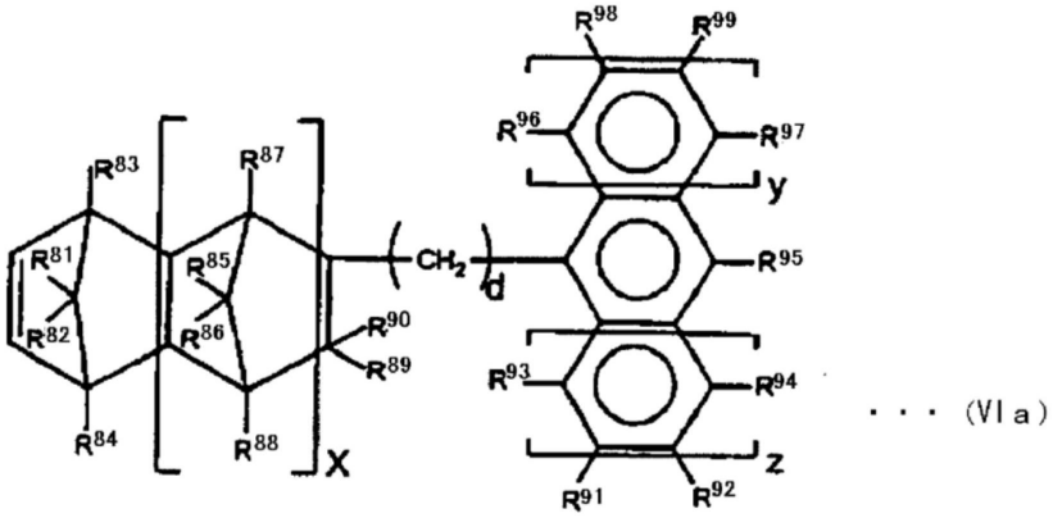
二碳烯。由此,将环状烯烃系共聚物(m)制成清漆时的稳定性进一步提高。

[0235] 环状烯烃系共聚物(m)可以由(A)通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、(B)通式(III)所示的源自环状非共轭二烯的重复单元和(C)通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元、以及源自除了通式(III)所示的环状非共轭二烯和通式(V)所示的环状烯烃以外的环状烯烃、和/或链状多烯的重复单元构成。

[0236] 此时,作为环状烯烃系共聚物(m)的共聚原料,除了通式(Ia)所示的烯烃单体、通式(IIIa)所示的环状非共轭二烯单体、通式(Va)所示的环状烯烃单体以外,还可以使用除了通式(IIIa)所示的环状非共轭二烯单体和通式(Va)所示的环状烯烃单体以外的环状烯烃单体、和/或链状多烯单体。

[0237] 作为这样的环状烯烃单体和链状多烯单体,为下述通式(VIa)或(VIIa)所示的环状烯烃、或下述通式(VIIIa)所示的链状多烯。这些环状烯烃、链状多烯可以使用不同的两种以上。

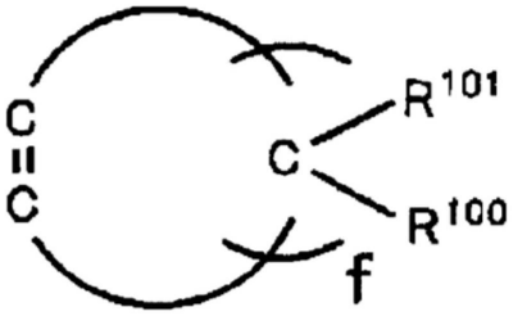
[0238] [化27]

[0239] 

· · · (VIa)

[0240] 通式(VIa)中,X和d为0或1以上的整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,y和z为0、1或2,R^{81}～R^{99}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基或碳原子数3～15的环烷基即脂肪族烃基、碳原子数6～20的芳香族烃基或烷氧基,R^{89}和R^{90}所键合的碳原子与R^{93}所键合的碳原子或R^{91}所键合的碳原子可以直接键合或经由碳原子数1～3的亚烷基键合,另外,y=z=0时,R^{95}与R^{92}或R^{95}与R^{99}彼此可以键合而形成单环或多环的芳香族环。

[0241] [化28]

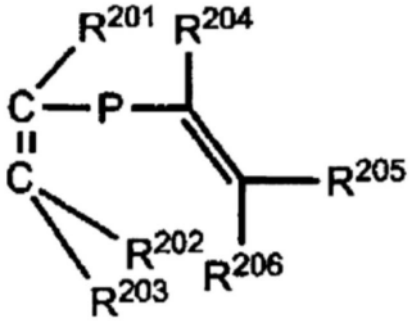
[0242] 

· · · · (VIIa)

[0243] 通式(VIIa)中,R^{100}和R^{101}可以彼此相同也可以不同,表示氢原子或碳原子数1～5

的烃基,f为1≤f≤18。

[0244] [化29]

[0245] 

····(VIIIa)

[0246] 通式(VIIIa)中,R^{201}至R^{206}可以彼此相同也可以不同,为氢原子、或碳原子数1～20的烃基,P为碳原子数1～20的直链或支链状的烃基,可以包含双键和/或三键。

[0247] 关于通式(VIa)及通式(VIIa)所示的环状烯烃的具体例,可使用国际公开第2006/118261号的段落0037～0063中记载的化合物。

[0248] 作为通式(VIIIa)所示的链状多烯,具体而言,可举出1,4-己二烯、3-甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4,5-二甲基-1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、DMDT、1,3-丁二烯、1,5-己二烯等。另外,也可以使用由1,3-丁二烯、1,5-己二烯等多烯进行环化而成的环化性多烯。

[0249] 环状烯烃系共聚物(m)包含源自上述通式(VIIIa)所示的链状多烯的结构单元、或者源自除了通式(III)所示的环状非共轭二烯和通式(V)所示的环状烯烃以外的环状烯烃〔例如,通式(VIa)、通式(VIIa)〕的结构单元时,该结构单元的含量相对于上述通式(I)所示的一种以上的源自烯烃的重复单元、上述通式(III)所示的一种以上的源自环状非共轭二烯的重复单元、上述通式(V)所示的一种以上的源自环状烯烃的重复单元的合计摩尔数通常为0.1～100mol％、优选为0.1～50mol％。

[0250] 通过使用上述通式(I)所示的烯烃单体、通式(VIa)或(VIIa)所示的环状烯烃和通式(VIIIa)所示的链状多烯作为共聚成分,从而环状烯烃系共聚物(m)在溶剂中的溶解性进一步提高,因此成型性变得良好,产品的成品率提高。它们中,优选通式(VIa)或(VIIa)所示的环状烯烃。这些环状烯烃具有如下优点:由于具有刚性的环结构,因此容易保持共聚物和交联体的弹性模量,另外,由于不含异种双键结构,因此容易控制交联。

[0251] 环状烯烃系共聚物(m)可以根据目标用途,通过单体的投入比来控制其共聚单体含量和玻璃化转变点(Tg)。

[0252] 从提高耐热性的观点考虑,环状烯烃系共聚物(m)的利用差示扫描量热计(DSC)测定的Tg优选为95℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为105℃以上,进一步优选为110℃以上,进一步优选为120℃以上,进一步优选为125℃以上,进一步优选为130℃以上。

[0253] 从进一步提高溶剂溶解性的观点考虑,环状烯烃系共聚物(m)的利用差示扫描量热计(DSC)测定的Tg优选为300℃以下,更优选为250℃以下,更优选为230℃以下,进一步优选为200℃以下,进一步优选为170℃以下,进一步优选为150℃以下。

[0254] 从提高熔融成型性、在溶剂中的溶解性及耐热性的平衡的观点考虑,环状烯烃系共聚物(m)的利用差示扫描量热计(DSC)测定的Tg优选为95℃以上且300℃以下,更优选为100℃以上且250℃以下,进一步优选为105℃以上且200℃以下,进一步优选为110℃以上且

170℃以下。

[0255] 环状烯烃系共聚物(m)在135℃的十氢化萘中测定的特性粘度[η]例如为0.05～5dl/g、优选为0.07～1dl/g、更优选为0.08～0.5dl/g的范围。特性粘度[η]为上述上限值以下时,成型性提高。另外,特性粘度[η]为上述下限值以上时,通过将环状烯烃系共聚物交联而得到的交联体(Q)的耐热性、机械特性提高。

[0256] 需要说明的是,环状烯烃系共聚物(m)的特性粘度[η]可以通过聚合催化剂、助催化剂、H_2添加量、聚合温度等聚合条件来控制。

[0257] 环状烯烃系共聚物(m)的通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)优选为5,000以上,更优选为7,000以上,进一步优选为10,000以上,进一步优选为12,000以上,并且,优选为100,000以下,更优选为70,000以下,进一步优选为50,000以下,进一步优选为30,000以下,进一步优选为25,000以下,并且,

[0258] 优选为5,000以上且100,000以下,更优选为7,000以上且70,000以下,进一步优选为10,000以上且50,000以下,进一步优选为12,000以上且30,000以下。由此,将环状烯烃系共聚物(m)制成清漆时的稳定性进一步提高。即,在制备并保管清漆的情况下,可进一步抑制析出物的产生、凝胶化。

[0259] <立构规整性>

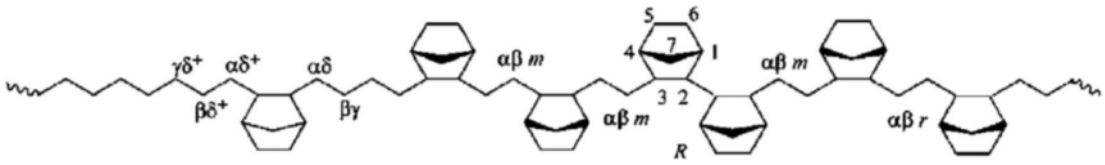
[0260] 认为本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)具有特定的立构规整性。具体而言,认为环状烯烃系共聚物(m)在重复单元(C)-重复单元(A)-重复单元(C)的链结构中的内消旋结构与外消旋结构的比率为一定范围。由此,将环状烯烃系共聚物(m)制成清漆时的稳定性进一步提高。

[0261] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)的立构规整性可通过^{13}C-NMR来测定。以下,对^{13}C-NMR的信号位置及信号的测定方法等进行说明。

[0262] 首先,关于本实施方式的特定的立构规整性,以具有以下通式所示的结构的聚合物为例进行说明。

[0263] 上述在重复单元(C)-重复单元(A)-重复单元(C)的链中的内消旋结构是指非专利文献1的图5中作为αβm记载的结构。另外,外消旋结构是指在该图中作为αβr记载的结构。

[0264] [化30]

[0265] 

[0266] (从非专利文献1第9913页图5引用)

[0267] 非专利文献1的图5是一例,表示降冰片烯与乙烯成链的结构。夹着乙烯而相邻的降冰片烯的不对称碳的立体方向相同的结构为内消旋结构,方向不同的结构为外消旋结构。非专利文献1的图5中记载了降冰片烯为形成重复单元(C)的环状烯烃的例子,但在形成重复单元(C)的环状烯烃为四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯时也是同样的。另外,在形成重复单元(C)的环状烯烃为这些以外的单体时也是同样的。

[0268] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)中,通过以下的计算式算出的$(X_B-X_C)/Y_A$的值优选为0.2以上且2.0以下。此处,认为$(X_B-X_C)/Y_A$的值对应于重复单元(C)-重复单元(A)-重复

单元(C)的链结构中的内消旋结构与外消旋结构的比率。$(X_B-X_C)/Y_A$的下限没有特别限制，优选为0.2以上，更优选为0.3以上，进一步优选为0.4以上，进一步优选为0.5以上，进一步优选为0.6以上，进一步优选为0.7以上。

[0269] $(X_B-X_C)/Y_A$的上限没有特别限制，优选为2.0以下，更优选为1.8以下，进一步优选为1.6以下，进一步优选为1.5以下，进一步优选为1.3以下，进一步优选为1.1以下，进一步优选为1.0以下。

[0270] $(X_B-X_C)/Y_A$的数值范围没有特别限制，例如可以设为0.2以上且2.0以下、0.3以上且1.8以下、0.4以上且1.6以下、0.5以上且1.5以下、0.6以上且1.3以下、0.7以上且1.1以下。

[0271] 通过使$(X_B-X_C)/Y_A$的值在上述范围内，从而将环状烯烃系共聚物(m)制成清漆时的稳定性提高。上述立构规整性可以通过选择聚合方法、使用的催化剂、组成等来适当调整。

[0272] $(X_B-X_C)/Y_A$的值如下求出。

[0273] 在本实施方式的环状烯烃系共聚物的^{13}C-NMR光谱中，取得：

[0274] 将43.8～45.0ppm的范围的信号的积分值设为X_C、

[0275] 将40.3～41.3ppm的范围的信号的积分值设为Y_A、

[0276] 将38.4～39.9ppm的范围的信号的积分值的合计设为X_B时的、$(X_B-X_C)/Y_A$的值。

[0277] 在此，X_C是源自重复单元(B)的信号的积分值，Y_A是源自重复单元(C)的信号的积分值，X_B是源自重复单元(B)的信号的积分值和源自重复单元(C)的信号的积分值的合计。

[0278] ^{13}C-NMR光谱原则上通过实施例中记载的测定条件来测定。

[0279] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)可以通过与有机溶剂混合而制成清漆状的环状烯烃系共聚物组合物。

[0280] 本实施方式中，作为制作清漆状的环状烯烃系共聚物组合物的方法，可以以任意方法实施，通常包括将环状烯烃共聚物(m)与有机溶剂混合的工序。关于各成分的混合，对其顺序没有限制，可以以一并混合或分批混合等任意方式实施。作为制备清漆的装置，也没有限制，可以在能够搅拌、混合的间歇式或连续式的任意装置中实施。制备清漆时的温度可以在从室温至溶剂沸点的范围内任意选择。

[0281] 需要说明的是，也可以通过将得到环状烯烃共聚物(m)时的反应溶液直接用作有机溶剂来制备清漆。

[0282] <清漆状的环状烯烃系共聚物组合物>

[0283] 清漆状的环状烯烃系共聚物组合物中的环状烯烃系共聚物(m)的含量没有特别限定，优选为30质量%～70质量%，更优选为30质量%～60质量%，进一步优选为30质量%～55质量%。若含量在该范围内，则清漆状的环状烯烃系共聚物组合物能够更进一步维持溶液状态。

[0284] <有机溶剂>

[0285] 作为用于制备清漆状的环状烯烃系共聚物组合物的溶剂，只要对于环状烯烃系共聚物(m)不损害溶解性或亲和性就没有特别限定。

[0286] 有机溶剂优选包含选自由芳香族烃系溶剂、环式烃系溶剂、直链状烃系溶剂和卤代芳香族烃溶剂组成的组中的至少一种，更优选包含选自由甲苯、苯、二甲苯、均三甲苯、偏三甲苯等芳香族烃系溶剂；环己烷、甲基环己烷、十氢萘等环式烃系溶剂；庚烷、己烷、辛烷、

癸烷等直链状烃系溶剂;三氯乙烯、二氯乙烯、氯苯等卤代烃溶剂组成的组中的至少一种,进一步优选包含选自由芳香族烃系溶剂和环式烃系溶剂组成的组中的至少一种,进一步优选包含选自由甲苯和环已烷组成的组中的至少一种,进一步优选包含甲苯。这些溶剂可以单独使用,或者以任意比例混合2种以上来使用。

[0287] 〈交联体(Q)〉

[0288] 本实施方式的交联体(Q)通过将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)交联而得到。作为本实施方式的环状烯烃共聚物(m)的交联方法,没有特别限制,可举出:使用自由基聚合引发剂、硫、含氢化甲硅烷基化合物、电子束、其他放射线,一边成型为任意的形状一边进行交联的方法、或在成型后进行交联的方法等。

[0289] 利用自由基聚合引发剂的交联可以直接应用在聚烯烃中应用的通常的利用自由基聚合引发剂进行的交联方法。即,在环状烯烃共聚物(m)或环状烯烃系共聚物组合物中配合过氧化二异丙苯之类的自由基聚合引发剂,进行加热、交联。自由基聚合引发剂的配合比例没有特别限制,但相对于100质量份环状烯烃共聚物(m),通常为0.02～20质量份,优选为0.05～10质量份,进一步优选为0.5～10质量份。自由基聚合引发剂的配合比例为上述上限值以下时,交联体(Q)的介电特性提高,为上述下限值以上时,能够提高交联体(Q)的耐热性、机械特性。

[0290] 作为上述自由基聚合引发剂,可以使用公知的热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂和将它们并用。这些自由基聚合引发剂中,使用热自由基聚合引发剂时,从保存稳定性的观点出发,10小时半衰期温度通常为80℃以上,优选为120℃以上。作为这样的引发剂,例如可举出过氧化二异丙苯、过氧化叔丁基异丙苯、2,5-双(叔丁基过氧化)2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧化)2,5-二甲基己炔-3、二叔丁基过氧化物、异丙基枯基叔丁基过氧化物、双(α-叔丁基过氧化异丙基)苯等二烷基过氧化物类;1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸酯、乙基-3,3-双(叔丁基过氧化)丁酸酯、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧基环壬烷等过氧化缩酮类;双(叔丁基过氧化)间苯二甲酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化乙酸酯等过氧化酯类;叔丁基过氧化氢、叔已基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、对薄荷烷过氧化氢等氢过氧化物类;2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等联苄化合物类;3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷等。

[0291] 自由基聚合引发剂中,光自由基聚合引发剂具体可举出例如苯偶姻烷基醚、苯偶酰二甲基缩酮、1-羟基环已基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二苯甲酮、苯甲酰甲酸甲酯、异丙基噻吨酮和它们的2种以上的混合物等。另外,也可以与这些光自由基聚合引发剂一起使用敏化剂。作为敏化剂的例子,可举出蒽醌、1,2-萘醌、1,4-萘醌、苯并蒽酮、p,p'-四甲基二氨基二苯甲酮、氯醌等羰基化合物,硝基苯、对二硝基苯、2-硝基芴等硝基化合物,蒽、等芳香族烃、二苯基二硫化物等硫化合物,硝基苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、5-硝基-2-氨基甲苯、四氰基乙烯等氮化合物等。

[0292] 利用硫等进行交联时,在环状烯烃系共聚物组合物中配合硫系化合物、根据需要的硫化促进剂、硫化促进助剂并加热,进行交联反应。硫系化合物的配合量没有特别限制,但从使交联反应高效地进行、并且谋求所得到的交联物的物性改善以及经济性的方面等出

发,相对于环状烯烃共聚物(m)100质量份,通常以0.1～10质量份、优选0.3～5质量份的范围使用,在并用硫化促进剂、硫化促进助剂的情况下,通常以0.1～20质量份、优选0.2～10质量份的范围使用。

[0293] 为了引起交联反应而使用的硫系化合物可以使用公知的各种硫系化合物,作为一例,有硫、一氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒等。另外,硫化促进剂也可以使用各种硫化促进剂,可举出N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2-巯基苯并噻唑、2-(2,4-二硝基苯基)巯基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基-4-吗啉基硫代)苯并噻唑、苯并噻唑基-二硫化物等噻唑系;二苯基胍、三苯基胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍(オルソ-トリル-バイグアナイド)、邻苯二甲酸二苯基胍等胍系;乙醛-苯胺反应物;丁醛-苯胺缩合物;六亚甲基四胺、乙醛氨等醛胺、或醛-氨系;2-巯基咪唑啉等咪唑啉系;硫代碳酰苯胺、二乙基硫脲二丁基硫脲、三甲基硫脲、二邻甲苯基硫脲等硫脲系;一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、四硫化双五亚甲基秋兰姆等秋兰姆系;二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基硫代氨基甲酸锌、二正丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、丁基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸硒、二乙基二硫代氨基甲酸碲等二硫代酸盐系;二丁基黄原酸锌等黄原酸盐系等。作为硫化促进助剂,可举出氧化锌、活性锌白、碳酸锌、复合锌白、氧化镁、铅黄(Litharge)、铅丹、碱性碳酸铅等金属氧化物系、硬脂酸、油酸、月桂酸、硬脂酸铅等脂肪酸系、三乙醇胺、二乙二醇等有机胺/二醇系等。

[0294] 将环状烯烃共聚物(m)进行自由基聚合引发剂交联或利用硫交联的温度通常在100～300℃、优选120～250℃、进一步优选120～220℃的温度下进行,也可以使温度阶段性地变化来进行交联。为上述下限值以上时,能够使交联充分进行。另外,为上述上限值以下时,能够抑制得到的交联体的着色,能够简化工艺。需要说明的是,作为参考,作为代表性的含双键的聚合物的聚丁二烯通常在如上所述的条件下无法交联,需要300℃这样的高温下的交联条件。

[0295] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)也可以使用1分子中具有至少2个氢化甲硅烷基的含氢化甲硅烷基化合物进行交联。关于使用了含氢化甲硅烷基化合物的交联,例如可以按照日本特开2015-193680号公报中记载的方法进行。在此省略详细说明。

[0296] 使用电子束或其他放射线进行交联的方法具有不伴有成型时的温度、流动性的限制的优点,作为放射线,除了电子束以外,还可举出γ射线、UV等。

[0297] 在使用自由基聚合引发剂或硫、含氢化甲硅烷基化合物等的方法、使用放射线进行交联的方法的任一情况下,均可在交联助剂的并用下进行交联。

[0298] 作为交联助剂,没有特别限制,例如可举出对醌二肟、p,p'-二苯甲酰醌二肟等肟类;二甲基丙烯酸亚乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸/氧化锌混合物、甲基丙烯酸烯丙酯等丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类;二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶等乙烯基单体类;六亚甲基二烯丙基纳迪克酰亚胺、衣康酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、异氰脲酸二烯丙基单缩水甘油酯、氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯等烯丙基化合物类;N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-亚甲基二亚苯基)二马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物类等、乙烯基降

冰片烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯等环状非共轭二烯类。这些交联助剂可以单独使用，也可以组合使用。

[0299] 本实施方式所涉及的交联体(Q)中，可以根据需要在不损害本发明的目的的程度配合耐热稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、增滑剂、抗粘连剂、防雾剂、润滑剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、有机或无机的填充剂等，其配合比例为适当量。作为可作为任意成分配合的稳定剂，具体而言，可举出四〔亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕甲烷、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸烷基酯、2,2'-草酰胺基双〔乙基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕等酚系抗氧化剂；硬脂酸锌、硬脂酸钙、12-羟基硬脂酸钙等脂肪酸金属盐；甘油单硬脂酸酯、甘油单月桂酸酯、甘油二硬脂酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇二硬脂酸酯、季戊四醇三硬脂酸酯等多元醇脂肪酸酯等。它们可以单独配合，也可以组合配合，例如可以例示四〔亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕甲烷与硬脂酸锌及甘油单硬脂酸酯的组合等。

[0300] 作为有机或无机的填充剂，可例示二氧化硅、硅藻土、氧化铝、氧化钛、氧化镁、浮石粉、浮石球、氢氧化铝、氢氧化镁、碱性碳酸镁、白云石、硫酸钙、钛酸钾、硫酸钡、亚硫酸钙、滑石、粘土、云母、石棉、玻璃纤维、玻璃片、玻璃珠、硅酸钙、蒙脱石、膨润土、石墨、铝粉、硫化钼、硼纤维、碳化硅纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维等。

[0301] 为了将交联体(Q)和各种添加剂混合，可以采用将环状烯烃共聚物(m)和各种添加剂用挤出机等熔融共混的方法、或者使环状烯烃共聚物(m)和各种添加剂溶解、分散于适当的溶剂中进行的溶液共混法等，所述溶剂为例如庚烷、己烷、癸烷、环己烷之类的饱和烃；甲苯、苯、二甲苯之类的芳香族烃等。

[0302] 交联反应可以使环状烯烃系共聚物与上述的自由基聚合引发剂、硫、含氢化甲硅烷基的化合物等化合物的混合物成为熔融状态而进行，或者也可以在使该混合物溶解或分散于溶剂而得的溶液状态下进行，或者也可以从溶解于溶剂的溶液状态使溶液挥发而成型为膜、涂层等任意的形式后进一步进行交联反应。

[0303] 在熔融状态下进行反应时，使用混合辊、班伯里密炼机、挤出机、捏合机、连续混合机等混炼装置，将原料的混合物熔融混炼而使其反应。另外，也可以在利用任意的方法成型后进一步进行交联反应。

[0304] 作为在溶液状态下进行反应时使用的溶剂，可以使用与上述溶液混合法中使用的溶剂同样的溶剂。

[0305] 在使用电子束或其他放射线、UV进行交联反应的情况下，可以在用任意的方法赋形后进行反应。

[0306] 〈成型体〉

[0307] 本实施方式的成型体包含本实施方式的交联体(Q)。

[0308] 本实施方式的成型体例如为膜或片。

[0309] 作为使用本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物形成膜或片的方法，可以应用各种公知的方法。例如可举出如下方法：通过在热塑性树脂膜等支撑基材上涂布上述清漆并干燥后，进行加热处理等，使本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物交联来形成。向支撑基材上涂布清漆的涂布方法没有特别限定，例如可举出使用旋涂机的涂布、使用喷涂机的涂布、使用棒涂机的

涂布等。

[0310] 另外,还可举出将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物熔融成型而得到膜或片的方法。

[0311] 本实施方式的上述膜或片通过层叠于基材,能够作为层叠体而用于各种用途。形成本实施方式的层叠体的方法可以应用各种公知的方法。

[0312] 例如,可以对基材层叠通过上述方法制造的膜或片,根据需要通过压制等进行加热固化,由此制作层叠体。

[0313] 另外,也可以通过对导体层层叠包含上述交联体的电绝缘层来制作层叠体。

[0314] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物也可以形成于各种多层成型体或多层层叠膜的表层。此时,由本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物形成的树脂层优选为100μm以下。

[0315] 作为各种多层成型体或多层层叠膜,例如可举出在树脂光学透镜表面形成有本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物的光学透镜用多层成型体、为了对PET膜、PE膜等树脂膜表面赋予阻气性而形成了本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物的多层阻气膜等。

[0316] 另外,本实施方式的预浸料是将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物与片状纤维基材复合而形成的。

[0317] 作为预浸料的制造方法,没有特别限定,可以应用各种公知的方法。例如可举出包括下述工序的方法:将上述的清漆含浸于片状纤维基材而得到含浸体的工序;和,将得到的含浸体加热而将上述清漆中所含的溶剂干燥的工序。

[0318] 向片状纤维基材中含浸上述清漆例如可以如下进行:通过喷涂法、浸涂法、辊涂法、帘涂法、模涂法、狭缝涂布法等公知的方法将预定量的清漆涂布于片状纤维基材,根据需要在其上重叠保护膜,从上侧用辊等进行按压。

[0319] 另外,对上述含浸体进行加热而将上述清漆中所含的溶剂干燥的工序没有特别限定,例如可举出:以间歇式利用送风干燥机在空气中或氮气中进行干燥、或者在连续工序中穿过加热炉而进行干燥等方法。

[0320] 本实施方式中,使清漆含浸于片状纤维基材后,将得到的含浸体加热至预定温度,由此上述清漆中所含的溶剂蒸发,得到预浸料。

[0321] 作为构成本实施方式的片状纤维基材的纤维,可以使用无机系和/或有机系的纤维,没有特别限定,例如可举出PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)纤维、芳纶纤维、超高分子聚乙烯纤维、聚酰胺(尼龙)纤维、液晶聚酯纤维等有机纤维;玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维、钨纤维、钼纤维、钛纤维、钢纤维、硼纤维、碳化硅纤维、二氧化硅纤维等无机纤维等。其中,优选有机纤维、玻璃纤维,特别优选芳纶纤维、液晶聚酯纤维、玻璃纤维。作为玻璃纤维,可举出E玻璃、NE玻璃、S玻璃、D玻璃、H玻璃、T玻璃等。

[0322] 向片状纤维基材中含浸清漆例如通过浸渍及涂布来实施。含浸可以根据需要反复进行多次。

[0323] 这些片状纤维基材可以分别单独使用或将2种以上组合使用,其使用量可以根据需要适当选择,通常为预浸料或层叠体中的10~90质量%、优选为20~80质量%、更优选为30~70质量%的范围。若在该范围内,则得到的层叠体的介电特性和机械强度高度平衡,是

优选的。

[0324] 本实施方式的预浸料的厚度根据使用目的而适当选择,通常为0.001～10mm,优选为0.005～1mm,更优选为0.01～0.5mm。若在该范围内,则层叠时的赋形性、固化而得到的层叠体的机械强度、韧性等特性得以充分地发挥,因此优选。

[0325] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)的介电特性、耐热性、机械特性等优异,因此能够合适地用于电路基板。

[0326] 作为电路基板的制造方法,可以采用通常公知的方法,没有特别限定,例如,将通过上述方法制造的膜、片或预浸料通过层叠压制等进行加热固化,形成电绝缘层。接着,利用公知的方法在得到的电绝缘层上层叠导体层,制作层叠体。然后,通过对该层叠体中的导体层进行电路加工等,能够得到电路基板。

[0327] 作为成为导体层的金属,能够使用铜、铝、镍、金、银、不锈钢等金属。作为导体层的形成方法,例如可举出:将该金属类制成箔等并使其热熔接在电绝缘层上的方法;将该金属类制成箔等并使用粘接剂贴合在电绝缘层上的方法;或者通过溅射、蒸镀、镀覆等方法在电绝缘层上形成由该金属类形成的导体层的方法等。作为电路基板的形态,可以是单面板、双面板中的任一种。

[0328] 这样的电路基板例如能够通过搭载半导体元件等电子部件而作为电子设备来使用。电子设备可以基于公知的信息来制作。

[0329] 作为这种电子设备,例如可举出服务器、路由器、超级计算机、大型机、工作站等ICT基础设施设备;GPS天线、无线基站用天线、毫米波天线、RFID天线等天线类;手机、智能手机、PHS、PDA、平板终端等通信设备;个人计算机、电视机、数码相机、数码摄像机、POS终端、可穿戴终端、数字媒体播放器等数码设备;电子控制系统装置、车载通信设备、汽车导航设备、毫米波雷达、车载照相机模块等车载电子设备;半导体试验装置、高频测量装置等。

[0330] 另外,可以通过将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)交联并使其发泡而制成发泡体。此时,也可以在环状烯烃系共聚物中添加前述发泡剂。

[0331] <用途>

[0332] 本实施方式的交联体(Q)的耐溶剂性、耐热性、机械强度、透明性优异,因此由交联体(Q)形成的成型体能够在例如光纤、光波导、光盘基盘、滤光器、透镜、光学用粘接剂、PDP用滤光器、有机EL用涂布材料、航空航天领域中的太阳能电池的基膜基材、太阳能电池或热控制系统的涂布材料、半导体元件、发光二极管、各种存储器类等电子元件、混合IC、MCM、电路基板、用于形成电路基板的绝缘层的预浸料、层叠体、显示部件等的外涂层材料或层间绝缘材料、液晶显示器、太阳能电池的基板、医疗用器具、汽车用构件、脱模剂、树脂改性剂、显示器用透明基板、锂离子电池用构件、半导体工艺构件、薄膜电容器、阻气涂层材料、电线被覆材料、汽车用构件、航空航天用构件、半导体用工艺材料、电线被覆材料、锂离子电池用构件、燃料电池用构件、电容器膜、柔性显示器构件、锚固涂层材料、透明粘接剂、改性材料、交联助剂、医疗用容器、医疗用导管构件、防水密封材料、脱模材料、硬涂层材料、发泡改性剂这样的用途中使用。

[0333] 特别是,由于介电特性的经时稳定性优异,耐溶剂性、耐热性、透明性、机械特性等也优异,因此能够合适地用于高频电路基板等高频用途。进而,由于阻气性也优异,因此能够合适地用作液晶显示器用基板、太阳能电池的基板、膜或片。

[0334] 以上,对本发明的实施方式进行了叙述,但这些是本发明的例示,也能够采用上述以外的各种构成。

[0335] 另外,本发明并不限定于上述的实施方式,在能够达成本发明的目的的范围内的变形、改良等包含于本发明。

[0336] 实施例

[0337] 以下,在合成例、实施例中更详细地说明本发明,但本发明并不限定于此。

[0338] 需要说明的是,合成例、实施例、比较例中使用的环状烯烃系共聚物(m)的组成通过下述方法测定。

[0339] [构成环状烯烃系共聚物的各结构单元的含量的测定方法]

[0340] 结构单元(A)、结构单元(B)及结构单元(C)的含量是通过使用日本电子公司制造的"EXcalibur270"核磁共振装置,在下述条件下进行测定而进行。

[0341] 累计次数:16次~64次

[0342] 测定温度:室温

[0343] 由上述测定中得到的^{1}H-NMR光谱,通过源自与双键碳直接键合的氢的信号和其以外的氢的信号的强度分别算出。

[0344] 另外,合成例、实施例、比较例中使用的环状烯烃系共聚物(m)的数均分子量(Mn)通过GPC测定进行测定,作为标准聚苯乙烯换算值而求出。GPC测定在以下的条件下进行。

[0345] 装置:GPC HLC-8321(东曹株式会社制)

[0346] 溶剂:邻二氯苯

[0347] 柱:TSKgel GMH6-HT×2、TSKgel GMH6-HTL×2(均为东曹公司制)

[0348] 流速:1.0ml/分钟

[0349] 试样:1mg/mL邻二氯苯溶液

[0350] 温度:140℃

[0351] [玻璃化转变温度Tg(℃)]

[0352] 使用岛津科学公司制的DSC-6220,在N_2(氮气)气氛下测定环状烯烃系共聚物的玻璃化转变温度Tg。将环状烯烃系共聚物从常温以10℃/分钟的升温速度升温至200℃后保持5分钟,接着以10℃/分钟的降温速度降温至-20℃后保持5分钟。然后,由以10℃/分钟的升温速度升温至200℃时的吸热曲线求出环状烯烃系共聚物的玻璃化转变点(Tg)。

[0353] [^{13}C-NMR测定]

[0354] ^{13}C-NMR测定在下述条件下进行。

[0355] 装置:Bruker BioSpin公司制AVANCEIIICryo-500型核磁共振

[0356] 测定核:^{13}C(125MHz)

[0357] 测定模式:单脉冲质子(带反向栅极)去耦

[0358] 脉冲宽度:90度

[0359] 点数:64000

[0360] 测定范围:-55~195ppm(合计250ppm)

[0361] 重复时间:12秒

[0362] 累计次数:256次

[0363] 溶剂:1,2,2-四氯乙烷-d2

[0364] 浓度:10%w/v

[0365] 温度:120℃

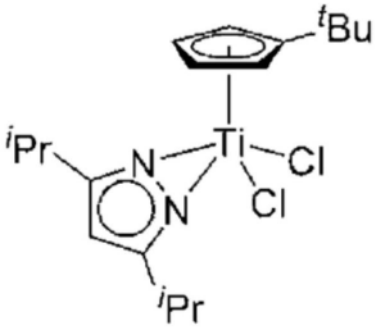
[0366] 化学位移基准:四甲基硅烷基准(1,1,2,2-四氯乙烷-d2:相当于74.2ppm)

[0367] 实验中使用以下的原材料。

[0368] 过渡金属化合物(1):

[0369] 通过Macromolecules2011,44,1986.中记载的方法,合成相当于过渡金属化合物(A)的过渡金属化合物(1)。

[0370] [化31]

[0371] 

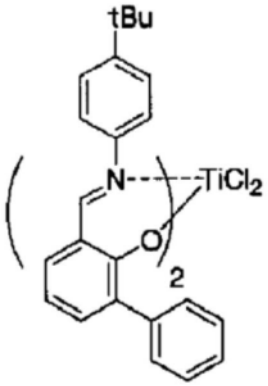
・・・(1)

[0372] 〔式中,tBu为叔丁基,iPr为异丙基。〕

[0373] 过渡金属化合物(2):

[0374] 通过日本特开2004-331965号公报中记载的方法,合成不属于过渡金属化合物(A)的过渡金属化合物(2)。

[0375] [化32]

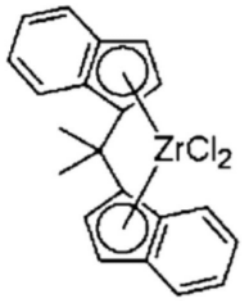
[0376] 

・・・(2)

[0377] 过渡金属化合物(3):

[0378] 通过J.Organomet.Chem.,1997,527,297-300中记载的方法,合成不属于过渡金属化合物(A)的过渡金属化合物(3)。

[0379] [化33]

[0380] 

•••(3)

[0381] 乙烯(住友精化公司制)

[0382] 有机铝氧化合物(B-2):改性甲基铝氧烷(MMAO,东曹精细化工公司制)

[0383] 与过渡金属化合物(A)反应而形成离子对的化合物(B-3):三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐(AGC公司制)

[0384] 甲苯(和光纯药工业株式会社制:和光特级)

[0385] 5-乙烯基-2-降冰片烯(东京化成工业株式会社制)

[0386] 2-降冰片烯(东京化成工业公司制)

[0387] 丙酮(和光纯药工业株式会社制:和光特级)

[0388] 甲醇(和光纯药工业株式会社制:和光特级)

[0389] 环状烯烃系共聚物(m):

[0390] 〔合成例1:环状烯烃系共聚物(m-1)〕

[0391] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯339mL、5-乙烯基-2-降冰片烯(以下,也称为VNB)65ml、四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-十二碳烯(以下,也称为TD)96ml、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的己烷溶液、氢93ml后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.75MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(1)2.5μmol、溶解于甲苯中的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,在35℃反应30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进一步在30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进行合计100分钟的聚合后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为30mol%,源自VNB的结构的组成比为16mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为21,000,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为150℃。

[0392] 〔合成例2:环状烯烃系共聚物(m-2)〕

[0393] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯390mL、VNB 51ml、TD 55ml、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的己烷溶液、氢62ml后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.75MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(1)2.5μmol、溶解于甲苯中的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,在35℃反应30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进一步在30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进行合计100分钟的聚合后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。

将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为21mol%,源自VNB的结构的组成比为18mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为26,000,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为110℃。

[0394] 〔合成例3:环状烯烃系共聚物(m-3)〕

[0395] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯205mL、VNB 70ml、TD 135ml、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的己烷溶液、氢62ml后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.75MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(1)2.5μmol、溶解于甲苯中的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,在35℃反应30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进一步在30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进行合计100分钟的聚合后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为35mol%,源自VNB的结构的组成比为11mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为15,000,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为170℃。

[0396] 〔合成例4:环状烯烃系共聚物(m-4)〕

[0397] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯425mL、VNB 23mL、2-降冰片烯(以下也称为NB)的5M甲苯溶液52mL、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的己烷溶液、氢124mL后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.75MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(1)2.5μmol、溶解于甲苯中的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,在35℃反应30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进一步在30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进行合计100分钟的聚合后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/NB/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自NB的结构的组成比为40mol%,源自VNB的结构的组成比为10mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为8,000,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为90℃。

[0398] 〔合成例5:环状烯烃系共聚物(m-5)〕

[0399] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯410mL、VNB 19ml、TD 71ml、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的甲苯溶液、氢744ml后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.78MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(2)40μmol,在35℃下聚合180分钟后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为30mol%,源自VNB的结构的组成比为12mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为11,000,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转

变温度为140℃。

[0400] 〔合成例6:环状烯烃系共聚物(m-6)〕

[0401] 向充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯433mL、VNB 15mL、NB的5M甲苯溶液52mL、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的己烷溶液、氢1488mL后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.78MPaG。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(2)4μmol,开始聚合。在35℃反应40分钟后,追加4μmol过渡金属化合物(2),进而将在每30分钟进一步追加过渡金属化合物(2)4μmol的工序重复2次,合计进行130分钟的聚合。然后,通过添加少量的甲醇来停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/NB/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自NB的结构的组成比为33mol%,源自VNB的结构的组成比为10mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为7,500,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为87℃。

[0402] 〔合成例7:环状烯烃系共聚物(m-7)〕

[0403] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯340mL、VNB 35mL、NB的5M甲苯溶液82mL、TD 44mL、以Al换算计为2mmol的MMAO的己烷溶液、氢558mL后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.52MPaG。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(2)4.7μmol,开始聚合。在35℃反应40分钟后,追加过渡金属化合物(2)9.3μmol,进一步在30分钟后,追加过渡金属化合物(2)9.3μmol后反应30分钟,进行合计100分钟的聚合。然后,通过添加少量的甲醇来停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/NB/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为14mol%,源自NB的结构的组成比为17mol%,源自VNB的结构的组成比为10mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为8,400,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为123℃。

[0404] 〔合成例8:环状烯烃系共聚物(m-8)〕

[0405] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯410mL、VNB 16ml、TD 29ml、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的甲苯溶液、氢744ml后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.78MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(2)40μmol,在35℃聚合180分钟后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为10mol%,源自VNB的结构的组成比为25mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为25,000,利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为90℃。

[0406] 〔合成例9:环状烯烃系共聚物(m-9)〕

[0407] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯225mL、VNB 65ml、TD 180ml、以Al换算计为1.5mmol的三异丁基铝的甲苯溶液、氢93ml后,向体系中导入乙烯直至总压成为0.75MPa。添加溶解于甲苯中的过渡金属化合物(3)2.5μmol、溶解于甲苯中的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,在35℃反应30分钟后,追加过渡金属化合物(1)

2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进一步在30分钟后,追加过渡金属化合物(1)2.5μmol、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐10μmol,进行合计100分钟的聚合后,添加少量的甲醇,由此停止聚合。聚合结束后,在得到的聚合物溶液中添加离子交换水,搅拌1小时后,用滤纸过滤有机层,除去催化剂。将该有机层投入丙酮中使聚合物析出,搅拌后用滤纸过滤。将得到的聚合物在80℃减压干燥10小时,得到乙烯/TD/VNB共聚物。通过NMR确定的聚合物中的源自TD的结构的组成比为30mol%,源自VNB的结构的组成比为10mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为9,000。

[0408] [实施例1～3、比较例1～6]

[0409] 对于通过上述方法得到的环状烯烃系共聚物的耐热性,如下进行评价。

[0410] 利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度为100℃以上的情况记为“OK”,将低于100℃的情况记为“NG”。

[0411] 另外,通过以下所示的方法制作各清漆,进行评价。

[0412] (清漆的制备)

[0413] 以成为表1中记载的固体成分浓度的方式将环状烯烃共聚物与甲苯混合,搅拌一夜,得到清漆状的环状烯烃系共聚物树脂组合物。

[0414] (立构规整性)

[0415] 进行清漆的^{13}C-NMR测定,计算将43.8ppm以上且45.0ppm以下的范围的信号的积分值设为X_C、将40.3ppm以上且41.3ppm以下的范围的信号的积分值设为Y_A、将38.4ppm以上且39.9ppm以下的范围的信号的积分值的合计设为X_B时的$(X_B-X_C)/Y_A$的值。

[0416] 在此,对得到的清漆如下评价溶解性。

[0417] 在上述清漆制备工序中实施的搅拌一夜后,将没有共聚物的溶解残留且将容器倾斜时清漆观察到流动性的情况记为“A”,将没有溶解残留但将容器倾斜时未观察到流动性的情况记为“B”,将存在溶解残留的情况记为“C”。

[0418] [表1]

[0419]

表1

		数均分子量 Mn	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
环状烯烃系共聚物	(m-1)	21,000	100								
	(m-2)	26,000		100							
	(m-3)	15,000			100						
	(m-4)	8,000				100					
	(m-5)	11,000					100				
	(m-6)	7,500						100			
	(m-7)	8,400							100		
	(m-8)	25,000								100	
	(m-9)	9,000									100
立构规整性	$(X_B-X_C)/Y_A$		0.8	0.7	0.9	-	0.1	-	-	0.1	<0.1
聚合物物性	Tg[℃]		150	110	170	90	140	87	123	90	132
	溶解性评价		OK	OK	OK	NG	OK	NG	OK	NG	OK
耐热性评价	固体成分50质量%		A	A	A	A	C	A	B	A	C
	固体成分20质量%		A	A	A	A	C	A	A	A	C

[0420] 表1中,立构规整性的列的“-”表示无法测定$(X_B-X_C)/Y_A$的值。

[0421] 该申请主张以2022年6月27日申请的日本申请特愿2022-102902号为基础的优先权,将其公开的全部内容纳入本文中。