

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143509 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 212/00 (2006.01) C08F 232/00 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/047110

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-210778 2022年12月27日(27.12.2022) JP
特願 2023-125660 2023年8月1日(01.08.2023) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 荒井 亨(ARAI, Toru); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 前田 雄大(MAEDA, Yuta); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 菅藤 諒介(KANTO, Ryosuke); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 中野 辰哉(NAKANO, Tatsuya); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 石垣 雄平(ISHIGAKI, Yuhai); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COPOLYMER, PRODUCING METHOD FOR SAME, AND CURED BODY CONTAINING COPOLYMER

(54) 発明の名称: 共重合体、その製造方法及び共重合体を含む硬化体

(57) Abstract: Provided is a novel copolymer which exhibits an excellent low dielectric properties in an uncured state and a high elastic modulus at room temperature. This α olefin-cyclic olefin-aromatic polyene copolymer has, in an uncured state, a dielectric constant of less than 2.4 and a dielectric loss tangent of less than 0.0008 at a measurement frequency of 40 GHz, and has a storage elastic modulus of 1,000 MPa or more as measured at 25°C.

(57) 要約: 未硬化の状態で優れた低誘電特性と室温で高い弾性率を示す新規な共重合体を提供する。未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、誘電正接が0.0008未満であり、25°Cで測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上である。 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体。



WO 2024/143509 A1

明 細 書

発明の名称：共重合体、その製造方法及び共重合体を含む硬化体
技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、及びその製造方法、並びにその共重合体を含む硬化体に関する。

背景技術

[0002] 通信周波数がギガヘルツ帯及びそれ以上の高周波帯に移行することにもない、低誘電特性を有する絶縁材料を含むCCCLやFCCCLからなる多層基板に対するニーズが高まっている。パーフルオロエチレン等のフッ素系樹脂は優れた低誘電率、低誘電損失と耐熱性に優れた特徴を有するが成形加工性、膜成形性に難があり、また、配線の銅箔との接着性にも課題があるため、多層基板への適用が難しい。一方、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂等の後硬化樹脂を用いた基板、絶縁材料はその耐熱性、易取り扱い性から広く用いられてきているが、誘電率、誘電損失が比較的高く、高周波用の絶縁材料としては改善が望まれている（特許文献1）。

[0003] そこで本質的に低誘電特性を有する炭化水素系樹脂に注目が集まっている。特に高いガラス転移温度（Tg）を有する環状オレフィン系の（共）重合体が、熱可塑性樹脂としての本絶縁材料として提案されている（特許文献2、3）。しかし、そのガラス転移温度はハンダリフロー温度と近接しているため、プロセス適合性、プロセスウインドウを考慮すると架橋性（硬化性）樹脂であることが好ましい。本来は熱可塑性樹脂である炭化水素系樹脂を硬化性樹脂とするためには架橋性の官能基を導入する必要があるが、一般的にラジカル、又は熱に反応する官能基は極性を有し、そのため低誘電特性が悪化してしまう。炭化水素のみから構成される官能基、例えば芳香族ビニル基を導入しようとする、高価な炭化水素系原料間の分子間反応を利用する場合が多く（特許文献4）、経済的ではない場合が多い。特許文献5には、特定の

配位重合触媒から得られ、特定の組成と配合を有するエチレンーオレフィン（芳香族ビニル化合物）ー芳香族ポリエン共重合体、非極性ビニル化合物共重合体からなる硬化体が示されている。本技術の場合、芳香族ポリエン（ジビニルベンゼン）の2つのビニル基のうち一つのみが選択的に共重合され残りのビニル基が保存されるため、容易に芳香族ビニル基の官能基を有する、架橋性の炭化水素系共重合体マクロモノマーを得ることができる。同様なオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体、及び副原料等との組成物から得られる硬化体は低誘電率、低誘電正接という特徴を有し、組成や適当な副原料の選択により、軟質～硬質までの幅広い物性を与えることが可能となる（特許文献6、7）が、具体的に記載されているオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は比較的軟質であり、硬質化するためには他の架橋性硬質樹脂や無機フィラーを多く配合する必要がある。ここで公知の架橋性硬質樹脂はその低誘電特性が十分ではなく、多く配合すると硬化体の低誘電特性が低下するという課題がある。無機フィラーを比較的多く配合すると、一般的に無機フィラーは誘電率が高いため得られる硬化体の特に誘電率が高くなってしまふ。硬化体においては硬質であることに加え同時に高いガラス転移温度（Tg）を示すことが重要であり、それによりハンダリフロー工程を含む電子回路部材の製造工程の処理温度範囲において低い線膨張率（CTE）を示すことができるため、よりガラス転移温度が高い硬質樹脂が求められている。さらに基板等に用いられる絶縁材料は、様々な樹脂やフィラー、難燃剤等の原料と混合し硬化させて作られるが、これら原料との高い相溶性も求められている。特に樹脂や難燃剤は高温での安定性や難燃性を獲得するために芳香族基が多く含まれるため、これらと相溶性が高い架橋性硬質材料が求められている。以上から、架橋性を有し、その硬化物が低誘電性に優れ、高いガラス転移温度を有し、室温及び高温で高い弾性率を有する材料が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平6－192392号公報
特許文献2：国際公開第1998／56011号
特許文献3：特開2016－037045号公報
特許文献4：特開2004－087639号公報
特許文献5：特開2007－217706号公報
特許文献6：国際公開第2021／112087号
特許文献7：国際公開第2021／112088号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、 α オレフィン－環状オレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の未硬化状態における低誘電特性、ガラス転移温度の高さ、及び弾性率の高さを十分な水準で兼ね備えることについて、上述した従来技術には記載がない。

課題を解決するための手段

- [0006] 上述した課題に鑑み、本発明では α オレフィン－環状オレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体が未硬化状態においても低誘電で、高いガラス転移温度を有し、室温及び高温で高い弾性率を有するような、新規な架橋性共重合体（高分子化合物）、及びその硬化体を提供することを目的とする。

- [0007] すなわち、本発明では以下の態様を提供できる。

- [0008] 態様1.

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

態様2.

未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、誘電正接が0.0008未満であり、25℃で測定した貯蔵弾性率が

1000MPa以上である、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエチレン共重合体。

[0009] 態様3.

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

[0010] 態様4.

前記共重合体に含まれる、触媒および助触媒由来の金属含量の合計が1000ppm以下である、態様1～3のいずれかに記載の共重合体。

[0011] 態様5.

単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5未満、かつ誘電正接が0.001未満を示す、態様1～4のいずれかに記載の共重合体。

[0012] 態様6.

単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が2.3未満、かつ誘電正接が0.0004未満である、態様1～5のいずれかに記載の共重合体。

[0013] 態様7.

単独で硬化した場合、その硬化体の280℃で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上である、態様1～6のいずれかに記載の共重合体。

[0014] 態様8.

単独で硬化した場合、その硬化体の280℃で測定した貯蔵弾性率が5MPa以上である、態様1～7のいずれかに記載の共重合体。

[0015] 態様9.

以下の(1)～(2)、(4)～(6)をすべて満足する、態様1～8のいずれかに記載の共重合体。

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

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

[0016] 態様10.

以下の(1)～(6)をすべて満足する、態様2に記載の共重合体。

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

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

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

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

[0017] 態様11.

前記環状オレフィン単位が、ノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン以外の置換ノルボルネン、及びジメタノオクタヒドロナフタレンからなる群から選択される一種以上を含む、態様1～10のいずれかに記載の共重合体。

[0018] 態様12.

ガラス転移温度が100℃以上350℃以下の範囲である、態様1～11のいずれかに記載の共重合体。

[0019] 態様13.

数平均分子量が500以上30000未満である、態様1～12のいずれかに記載の共重合体。

[0020] 態様14.

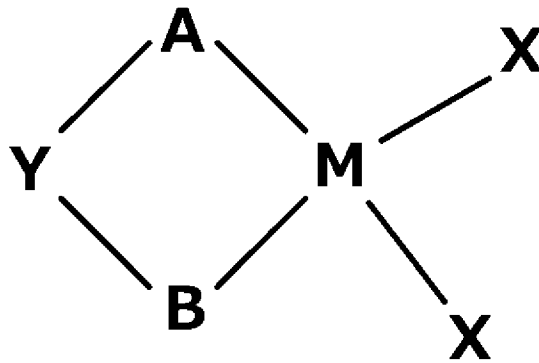
配位重合触媒を使用した配位重合により α オレフィン、環状オレフィン、及び芳香族ポリエン、並びに必要であれば芳香族ビニル化合物の各単量体を共重合する、態様1～13のいずれかに記載の共重合体の製造方法。

[0021] 態様15.

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

一般式(1)

[化1]



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

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

を有していてもよい。

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

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

[0022] 態様16.

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

[0023] 態様17.

硼素化合物を含む助触媒を使用する、態様15又は16に記載の製造方法。

[0024] 態様18.

前記助触媒がさらにアルミニウム化合物を含む、態様17に記載の製造方法。

[0025] 態様19.

態様1～13のいずれかに記載の共重合体を含む硬化体。

[0026] 態様20.

以下の(1)～(2)、(4)～(6)をすべて満足する α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体と、

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

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

樹脂成分、硬化剤、単量体、溶剤、及び充填剤からなる群から選択される一種以上の添加成分と
を含む組成物の硬化体であって、
その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5以下、誘電正接が0.0015以下を示す、硬化体。

[0027] 態様21.

以下の(1)～(6)をすべて満足する α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と、

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

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

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

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

樹脂成分、硬化剤、単量体、溶剤、及び充填剤からなる群から選択される一種以上の添加成分と
を含む組成物の硬化体であって、
その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5以下、誘電正接が0.0015以下を示す、硬化体。

[0028] 態様22.

さらに、25℃で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上、280℃で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上である、態様19～21のいずれかに記載の硬化体。

[0029] 態様23.

電気絶縁材料である態様19～22のいずれかに記載の硬化体。

[0030] 態様24.

態様23に記載の硬化体を含む、CCL基板、FCCCL基板、層間絶縁材、カバーレイ、高周波伝送回路、又はアンテナ。

[0031] 態様25.

少なくとも態様1～13のいずれかに記載の共重合体を、構造中に酸素原子や窒素原子を含まない、炭素原子と水素原子のみから構成されるラジカル重合開始剤によって重合させるステップを含む、硬化体の製造方法。

発明の効果

[0032] 本発明に係る共重合体は、未硬化の状態であっても低誘電特性に優れ、かつ室温で高い弾性率を示し、硬化性を有する。さらに当該共重合体の硬化体は、優れた低誘電特性、高いガラス転移温度と、室温及び高温で高い弾性率を有するという効果も奏する。共重合体が未硬化状態で上述した特性を満たすと、本共重合体を含む硬化物もまたこれらの特性を満たすこともできる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下にさらに詳細に説明する。本明細書においては、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエチン共重合体を、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエチン共重合体に包含し、後者の名称を以って総称する場合がある。本明細書においては、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエチン共重合体を単に本発明の共重合体、あるいは単に共重合体と記載する場合がある。本明細書における数値範囲は、別段の断わりがない限りは、その上限値及び下限値を含むものとする。本明細書においてシートとは、フィルムの概念をも包含するものとする。また、本明細書においてフィルムと記載されていても、シートと同じ意味を示す

ものとする。また、本明細書においてフィルムと記載されていても、シート
の概念をも包含するものとする。本明細書において、未硬化の状態とは、 α
オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合
体のゲル分（ゲル含量）の割合が20質量%以下、より厳密には10質量%
以下、最も厳密には5質量%以下であることと定義する。なお当該ゲル分と
は、JIS K6796：1998に準拠した測定、又は当該JISに対応す
るISO10147：1994に対応するASTM D2765-84に準拠
した測定で得られる値である。

[0034] 本発明の或る実施形態では、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル
化合物-芳香族ポリエン共重合体を提供できる。当該共重合体は未硬化の状
態で、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、好ましくは2.
3未満、2.0以上かつ誘電正接が0.0008未満、好ましくは0.00
04未満、さらに好ましくは0.0003未満、0.0001以上を示すも
のであってよい。さらに25℃で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上
である。当該共重合体を単独で硬化させた場合の硬化体は、測定周波数40
GHzにおける誘電率が3.5未満、誘電正接が0.0010未満、好まし
くは誘電率が2.0以上3.5未満かつ誘電正接が0.0001以上0.0
010未満、より好ましくは誘電率が2.4未満、2.0以上かつ誘電正接
が0.0004未満、最も好ましくは誘電率が2.3未満かつ誘電正接が0
.0003未満、0.0001以上を示してよい。さらに25℃で測定した
貯蔵弾性率が1000MPa以上であってよい。また当該硬化体の280℃
で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上であるのが好ましく、より好ましくは
5MPa以上であってよい。

[0035] また別の実施形態では、未硬化の状態では誘電率若しくは誘電正接が上記
の条件を満たさないが、硬化体の誘電率、誘電正接、及び貯蔵弾性率は上記
の条件を満たす態様を提供することも可能である。

[0036] < α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体>

さらに、本発明の α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体

は、 α オレフィン、環状オレフィン、芳香族ポリエンの各単量体単位を有する共重合体であり、その製造方法は任意である。好ましくは、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体が以下の(1)~(2)、(4)~(6)をすべて満足する共重合体である。

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が炭素数2~20の α オレフィンである。

(4) 環状オレフィン単位が、芳香族環を有していてもよい炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

(6) α オレフィン、環状オレフィン、芳香族ポリエンの各単量体単位の合計が100質量%である。

[0037] 本 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体は、 α オレフィン、環状オレフィン、芳香族ポリエンの各単量体を共重合することで得られる。

[0038] < α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体>

本発明の或る実施形態では、芳香族ビニル化合物を用いて、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を得ることが好ましい。

本明細書においては、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体を、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体に包含し、後者の名称を以って総称する場合がある。

さらに、本発明の α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳

香族ポリエン共重合体は、 α オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエンの各単量体単位を有する共重合体であり、その製造方法は任意である。好ましくは、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体が以下の(1)~(6)をすべて満足する共重合体である。

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が炭素数2~20の α オレフィンである。

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

(4) 環状オレフィン単位が、芳香族環を有していてもよい炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

(6) α オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエンの各単量体単位の合計が100質量%である。

[0039] 本 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は、 α オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエンの各単量体を共重合することで得られる。

[0040] α オレフィン単量体としては炭素数2以上20以下の α オレフィンであり、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセンが例示でき、最も好ましくはエチレンである。本共重合体において、 α オレフィン含量は任意であるが、好ましくは0質量%以上40質量%以下、より好ましくは0質量%より多く30質量%以下、さらに

好ましくは1質量%以上30質量%以下、最も好ましくは5質量%以上30質量%以下である。 α オレフィン単量体単位含量が40質量%以下である場合には相対的に環状オレフィン単位の含量が多くなり、共重合体のガラス転移温度を好ましい範囲内とすることができる。 α オレフィン単量体単位含量が多いほど（例えば5質量%以上であると）、共重合体やその硬化体が脆くならない。

[0041] 本明細書において環状オレフィン単量体とは、炭素数7以上30以下（好ましくは炭素数10以上30以下）の環状オレフィンを指す。炭素数7以上30以下の環状オレフィンとしては、分子内に単数または複数の脂環式構造を有し、かつ重合可能なビニル基、ビニレン基、またはビニリデン基を有する環状オレフィンである。好ましい環状オレフィンとしては、ヘテロ原子を有しない炭化水素環構造を持つ環状オレフィンが好ましく、不飽和の炭化水素環を持つ環状オレフィンがより好ましい。そうした環状オレフィンは、低誘電性及び高いガラス転移温度を持つ特徴がありながら、従来技術のエンジニアリングプラスチックに比べて安価な原料と簡単な工程で調製がしやすいという顕著な特徴がある。そうした環状オレフィンとしては、例えばノルボルネン類が例示できる。ノルボルネン類とはノルボルネン及び置換ノルボルネンから選ばれる単量体である。ノルボルネンは、例えばエチレンとシクロペンタジエンのDiels-Alder Reactionで合成することが可能である。また置換ノルボルネンとは、分子内に重合可能なビニル基、ビニレン基、またはビニリデン基を有する置換ノルボルネンであり、ジメタノオクタヒドロナフタレン(DMON)、トリメタノドデカヒドロアントラセン(TMDA)等が例示できる。これらはノルボルネン類とシクロペンタジエンのDiels-Alder Reaction生成物でもある。これら置換ノルボルネンは、例えば国際公開第2006/118261号にも具体的に記載されている。本発明において、より好ましい環状オレフィンはより多数の環構造を有し、分子量が高い環状オレフィンであり、例えばジメタノオクタヒドロナフタレン(DMON)、トリメタノドデカヒドロアントラセン(TMDA)であってよい。このような環状オレフィンを共重

合させると、単量体単位のより少ないモル%含量でより高いガラス転移温度 (T_g) の共重合体を得ることができる。そのため、共重合体の高いガラス転移温度を維持したまま他の単量体単位のモル%含量を増やすことが可能となる。他の単量体単位として芳香族ビニル化合物単量体単位のモル%含量を増やすことで共重合体全体としての芳香属性が高くなり、共重合体の他の原料や樹脂との相溶性を高めることができ好ましい。これらの高分子量環状オレフィン単量体は単独で用いてもよく、またノルボルネンなどとの混合物として用い共重合させてもよい。特に上記DMONやTMDAはDiels-Alder Reactionで製造する際にノルボルネンとの混合物で得られる場合があり、混合物のまま重合に用いることで製造のコストダウンを図ることが可能となる。また本発明において、より好ましい環状オレフィンは芳香族置換基を有するノルボルネンであり、例えばシクロペンタジエンとスチレンのDiels-Alder Reaction生成物であるフェニルノルボルネン (5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、シクロペンタジエンとインデンのDiels-Alder Reaction生成物であるインダニルノルボルネン(1, 4-メタノ-1, 9a, 4, 4a-テトラヒドロフルオレン)、シクロペンタジエンと α メチルスチレンのDiels-Alder Reaction生成物であるメチルフェニルノルボルネン (MPNB、5-メチル-5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン) 等が例示できる。このような芳香族置換基を有するノルボルネンは、共重合した場合共重合体に対しより高いガラス転移温度 (T_g) を与えることが可能で、さらに芳香族性を示すため、他の芳香族系の原料 (架橋性軟質樹脂や難燃剤) との高い相溶性を示すことができる。さらにメチルフェニルノルボルネン (5-メチル-5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン) を用いると、特開2005-239975号公報に記載されているように、得られる本共重合体の耐熱酸化性を向上できるため好ましい。これら芳香族置換基を有するノルボルネンは、例えば特表平11-504669号公報や特開2005-239975号公報にも具体的に記載されている。本共重合体に含まれる環状オレフィン単位の最適含量は環状オレフィンの種類により異なるが、例えば50質量%以上99質量%以下、好ま

しくは50質量%以上95質量%以下、より好ましくは70質量%以上95質量%以下、最も好ましくは80質量%以上95質量%以下である。本共重合体に含まれる環状オレフィン単位の最適含量は、共重合体へのある程度の靱性付与の観点からは90質量%未満でもよい。これらの範囲の含量であることで共重合体の好ましい高いガラス転移温度を達成することが容易になる。共重合体の好ましいガラス転移温度は100℃以上350℃以下、より好ましくは130℃以上300℃以下、最も好ましくは180℃以上300℃以下である。当業者らは本好ましいガラス転移温度を達成するために、用いる環状オレフィンの種類や含量を適宜調整することができる。

[0042] 好ましい実施形態では、共重合体が含む環状オレフィン単体が、ノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン以外の置換ノルボルネン、及びジメタノオクタヒドロナフタレンからなる群から選択される一種以上を含んでよく、さらに好ましくは、ノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン、及びジメタノオクタヒドロナフタレンからなる群から選択される一種以上を含んでよい。

[0043] 芳香族ビニル化合物単量体は、炭素数8以上20以下の芳香族ビニル化合物であり、例えばスチレン、パラメチルスチレン、エチルビニルベンゼン、パライソブチルスチレン、各種ビニルナフタレン、各種ビニルアントラセンが例示できる。本芳香族ビニル化合物は、重合に用いる芳香族ポリエンの不純物として含まれる成分が共重合され結果として共重合体に含まれる場合もある。本共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物単量体単位の含量は任意であるが、好ましくは0質量%以上40質量%以下、より好ましくは0質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは0質量%以上20質量%以下、なおも好ましくは0質量%以上10質量%以下、なおもさらに好ましくは0質量%である。本共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物単量体単位の含量は0質量%を超えてもよい。本共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物単量体単位の含量は30質量%以下であってよく、30質量%未満であってよく、10質量%以下であってよく、10%未満であってよく、1質量%以下であって

よく、1質量%未満であってよく、0.5質量%未満であってよい。

[0044] 芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が40質量%以下である場合には相対的に環状オレフィン単位の含量が多くなり、共重合体のガラス転移温度を高めることが可能となる。一方芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が10質量%以上、好ましくは30質量%以上であると、特に本発明の共重合体の環状オレフィンが芳香族置換基を有しない場合などに本共重合体の芳香族性を向上させることが可能で、他の樹脂材料や難燃剤やフィラーとのなじみが良くなり、難燃剤がブリードアウトを抑制し、フィラーを高充填することが容易になり好ましい。以上のように、本共重合体のガラス転移温度と芳香族性は、共重合体の芳香族ビニル化合物含量により調節することが可能である。

[0045] 芳香族ポリエン単量体としては、その分子内にビニル基及び／又はビニレン基を複数有する炭素数5以上20以下のポリエンであり、好ましくは炭素数8以上20以下のポリエンである。芳香族ポリエン単量体としては、好ましくは分子内にビニル基を複数有する炭素数8以上20以下のポリエンであり、さらに好ましくは、オルト、メタ、パラの各種ジビニルベンゼン又はこれらの混合物、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、p-2-プロペニルスチレン、p-3-ブテニルスチレン等の芳香族ビニル構造を有し、実質的に酸素や窒素、ハロゲンを含まず、炭素と水素から構成される化合物である。また、特開2004-087639号公報に記載されている二官能性芳香族ビニル化合物、例えば1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン(略称:BVPE)を用いることもできる。この中で好ましくは、オルト、メタ、パラの各種ジビニルベンゼン、又はこれらの混合物が用いられ、最も好ましくはメタ及びパラジビニルベンゼンの混合物が用いられる。本明細書ではこれらジビニルベンゼンをジビニルベンゼン類と記す。芳香族ポリエンとしてジビニルベンゼン類を用いた場合、ジビニルベンゼン単位に含まれるビニル基は硬化処理を行う際に架橋効率が高く、硬化が容易になるので好ましい。

[0046] 本共重合体の数平均分子量は、500以上10万以下が好ましく、500以上30000以下若しくは500以上30000未満がより好ましく、さら

に好ましくは500以上15000以下若しくは500以上15000未満であってよく、なおもさらに好ましくは500以上12000以下若しくは500以上12000未満であってよい。数平均分子量が500以上であると、未硬化の段階での組成物の力学物性が高くなり、また粘着性が適度になるため、熱可塑性樹脂としての成形加工が容易になる効果が得られる。数平均分子量が30000以下であると、成形加工性が向上する。また、特に数平均分子量が3万以下、あるいは12000以下であることが、本共重合体を含むワニスとした場合にその粘度を一定値以下にできるため都合が良い。ワニスの粘度が一定値より低いことで、作業性が向上し、またガラス繊維等にワニスを含浸させ易くなり、表面に凹凸のある半導体デバイスに対する埋め込み性が向上する。

[0047] 本共重合体において、芳香族ポリエン単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量は数平均分子量あたり2個以上30個以下、好ましくは3個以上20個以下である。芳香族ポリエン単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量は数平均分子量あたり30個未満、好ましくは20個未満であってよい。ビニル基及び／又はビニレン基の含有量のことを、以下「ビニル基含有量」と総称することもある。架橋効率の面ではビニレン基よりもビニル基の方が優れているため、本発明において好ましくは、芳香族ポリエン単位に由来するビニル基（この場合はビニレン基を含まないものとする）の含有量は数平均分子量あたり2個以上30個以下、好ましくは3個以上20個以下である。ビニル基含有量が2個以上だと架橋効率が高く、十分な架橋密度の硬化体を得られる。ビニル基含有量が増えると、最終的に得られる硬化体の、常温下及び高温下における力学物性を向上することが容易になる。共重合体中の数平均分子量あたりの芳香族ポリエン単位（ジビニルベンゼン単位）に由来するビニル基含有量は、当業者に公知のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により求める標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）と、 $^1\text{H-NMR}$ 測定、及び／又は定量モードの $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により得られる組成と芳香族ポリエン単位に由来するビニル基含

有量とを比較することで得ることができる。このような方法は当業者にとっては自明かつ公知である。また、本明細書の先行技術文献の特許文献に記載のある方法でも可能である。本共重合体における芳香族ポリエン単量体単位の含量は任意であるが、好ましくは40質量%未満、より好ましくは30質量%未満であってよく、こうした含量であると架橋基の数が適切に抑えられ、共重合体製造の際の安定性や硬化の際の安定性が向上する効果が得られる。

[0048] 本共重合体において、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体として、具体的には、プロピレン-ノルボルネン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、1-ヘキセン-ノルボルネン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、1-オクテン-ノルボルネン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、エチレン-ノルボルネン-エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体、プロピレン-スチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体、1-ヘキセン-スチレン-スチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体、1-オクテン-ノルボルネン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなる群の1種以上が好適なものとして例示できる。また上述のノルボルネンを、ジメタノオクタヒドロナフタレン(DMON)、トリメタノドデカヒドロアントラセン(TMDA)、フェニルノルボルネン(5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、またはメチルフェニルノルボルネン(5-メチル-5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)に置換えた共重合体も本発明の好適な共重合体の例である。

[0049] 或る実施形態に係る α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体又は α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体では、 α オレフィン単量体単位の含量が0質量%(つまり、 α オレフィン単量体単位を含まない)態様も提供できる。このような共重合体のことを、本明細書においては「環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体」又は「環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体」とも称する。この態様に係る共重合体について以下説明する。ここで環状オレ

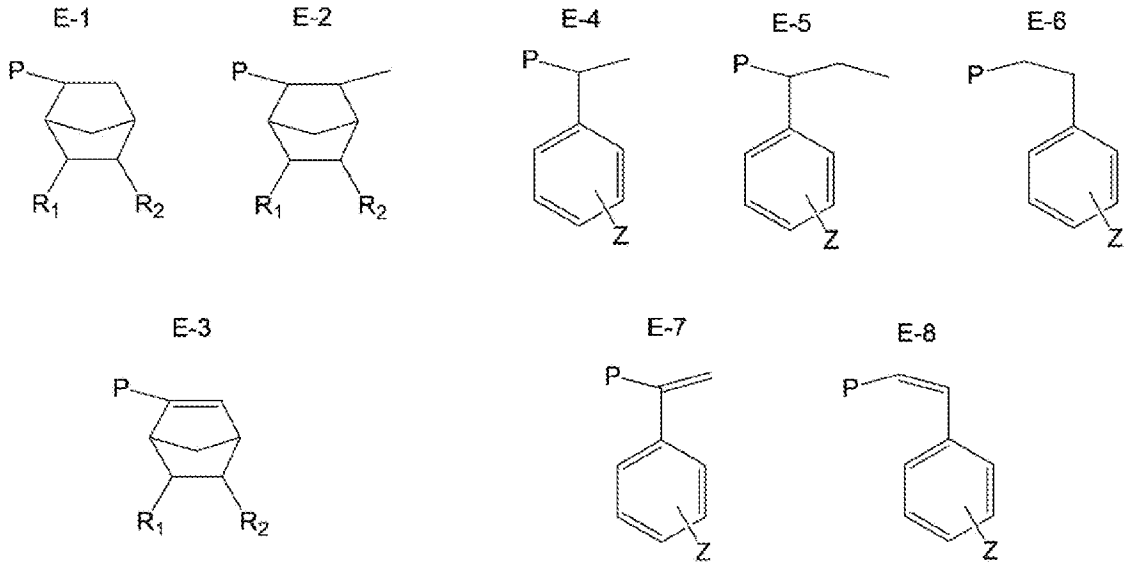
フィン、芳香族ビニル化合物、および芳香族ポリエンの各単量体の種類や、共重合体中の各単量体単位の含量については上記のとおりである。

[0050] 上記の環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体又は環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は、本明細書記載の製造方法により製造することができる。具体的には、遷移金属化合物と助触媒からなる配位重合触媒を用いて、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、及び芳香族ポリエンの各単量体から製造することができる。遷移金属化合物と助触媒の組み合わせからなる配位重合触媒を用いて得られる本共重合体の化学構造は、特定の構造が含まれていないという特徴がある。すなわち、従来技術に係るカチオン重合法によって得られる従来の共重合体では、例えば国際公開第2018/181842号に記載されているような特徴的なポリマー末端構造を有しているが、本発明の実施形態に係る共重合体は、そのような構造を有していないという顕著な相違がある。この相違により、本発明では、分子設計が容易になるという効果が得られる。

[0051] 環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体又は環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体に含まれるポリマー末端構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いた公知の方法により定性的、又は定量的に明らかにすることができる。当該共重合体の典型例として、環状オレフィンとしてノルボルネン、DMON、MPNB、芳香族ビニル化合物としてスチレンまたはエチルビニルベンゼン、及び芳香族ポリエンとしてジビニルベンゼンから構成される環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体に含まれるポリマー末端構造は、実質的に以下のE-1~E-8で表される構造のうちの一つ、又はそれらの任意の組み合わせである。これらの構造式は、前記以外の環状オレフィン、前記以外の芳香族ビニル化合物、ジビニルベンゼン以外の芳香族ポリエンの場合にはこれらに対応した構造に読み替えて理解できるであろう。実質的には、共重合体の全末端構造の90モル%以上、好ましくは95モル%以上、最も好ましくは99モル%以上が以下のE-1~E-8で表される構造のうちの一つ、又はそれらの任意の組み合わせ

であることを示している。

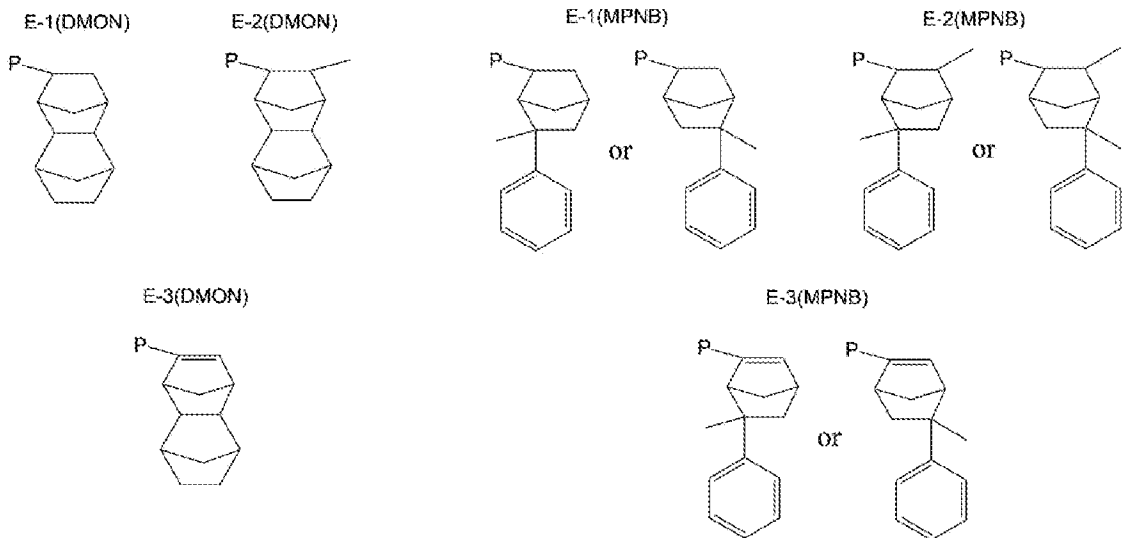
[0052] [化2]



[0053] 上記式中、Pはノルボルネン（またはDMNO、またはMPNB）ースチレン（またはエチルビニルベンゼン）ージビニルベンゼン共重合体のポリマー構造残基を示す。Zは水素、エチル基、又はビニル基を示す。

[0054] また、環状オレフィンがDMONまたはMPNBの場合に、上記のうちの置換基R₁、R₂を含んだ構造は以下に示すとおりとなる。

[0055] [化3]



[0056] ポリマー末端構造のうちの約半数を占める重合開始末端については、一般的に上記のE-1、E-2、E-4、E-5が多い。これら構造は飽和構造を

有する末端であり、それ故、芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体は本質的に耐熱性等の耐久性が高いという特長を有している。重合開始末端の構造の割合は、種々の要因により変化し、例えば金属－水素結合に対し最初のモノマー挿入が起こるのか、金属－アルキル基構造に対し最初のモノマー挿入が起こるのか、最初のモノマー挿入が環状オレフィン、スチレン、若しくはジビニルベンゼンのいずれかにより起こるのか、最初のモノマーがスチレン若しくはジビニルベンゼンの場合に2，1挿入であるか1，2挿入であるか等の要因が挙げられる。

[0057] またポリマー末端構造のうちのポリマー成長鎖の連鎖移動末端（重合終了末端とも称する）の構造については、一般的にE－1、E－6、E－8が多く、E－3、E－4、E－7も含まれる。連鎖移動末端の構造の割合は、連鎖移動が、ベータ位の水素引き抜きで起こるのか、他の配位モノマーへの連鎖移動で起こるのか、助触媒成分であるアルキルアルミニウムへの連鎖移動で起こるのか、水素等の連鎖移動剤への連鎖移動で起こるのかにより変化しうる。一般に環状オレフィンはその構造が剛直であるのでベータ位の水素引き抜きによるE－3構造は少ない。

[0058] 上記の環状オレフィン－芳香族ポリエン共重合体又は環状オレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体のポリマー末端構造は、いずれにせよ上記E－1～E－8の構造のうち的一种以上からなり、他の構造は実質的に含まれない。本発明に係るオレフィンを含んでいてもよい芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体は、特定の配位重合により得られるため、ポリマー鎖分岐度が比較的少ない直鎖性が高い共重合体であって、ポリマー末端構造の含まれる割合自体も比較的少ない。

[0059] 従来技術に係るカチオン重合で得られるポリマーの例と、本発明との比較について説明する。従来技術に係る国際公開第2018/181842号に記載されている、ポリマー成長末端の炭素カチオンの芳香族系モノマー、あるいはポリマー自身に含まれる芳香族環への求電子置換反応等の連鎖移動により形成される特徴的な末端構造（国際公開第2018/181842号中に

て t 1、t 2 と表記されている構造) は、本発明に係る共重合体には含まれていない。一方、国際公開第 2018/181842 号に記載の従来技術に係る芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体には、 dendritic な、多岐な構造故にポリマー分子あたりに末端構造が非常に多く含まれており、そこに記載されているその末端構造は、カチオン重合故の多様な構造のビニル基やビニレン基の不飽和構造がほとんどであるため耐熱安定性に課題があり、特に比較的多く含まれるビニレン基は、硬化反応後も硬化体中に多く残存するために硬化後の耐熱安定性を悪化させるという課題を解決できていない。すなわち硬化体中にビニレン基等の不飽和基が多く存在すると、空气中の酸素と結合や反応を起こし結果として硬化体の誘電率や誘電正接の値を増加させてしまうため好ましくない。

[0060] さらに特開 2018-39995 号公報にも、同様なカチオン重合により得られる、従来技術に係る環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体が記載されている。当該特許文献には末端構造についての記載がないが、国際公開第 2018/181842 号と同様の製造方法を採用しており、得られるポリマーの過半は芳香族ポリエンと芳香族ビニル化合物ユニットからなり高い含量の芳香族ポリエン (ジビニルベンゼン) ユニットが含まれており、分子量分布 (Mw/Mn) が同様に大きいことから、国際公開第 2018/181842 号に記載のものと同様の末端構造を有し、 dendritic な多岐構造を有していると考えられる。その末端構造の一部に環状オレフィン構造を有するので、前記末端の不飽和基の割合を減じることが可能で、耐熱試験後の誘電率や誘電正接の上昇割合も環状オレフィンを含まない場合と比較して減少しているが、まだ十分ではないと考えられる。このような従来技術に係る末端基が多い dendritic な構造に対して、本発明の共重合体は比較的にリニアな構造を有しており共重合体 1 分子中の末端構造の数も少なく、共重合体の末端に環状オレフィンが偏在することもないので、共重合体 1 分子に含まれる環状オレフィン末端の数は、一般的に 1.5 個未満でありうる。

[0061] 本発明の α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を単独で硬化させると、十分に硬化することができる。ここで、単独で硬化するとは、本共重合体100質量部に対し硬化剤（過酸化物またはその他のラジカル重合開始剤）を1質量部以下の量で添加して、用いる過酸化物にとって適切な硬化条件で硬化処理を行うことである。硬化の度合いはゲル分で評価でき、ゲル分は50%より高く、好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。その硬化物は優れた低誘電性を示し、かつ高いガラス転移温度を有し、室温及び高温で高い弾性率を有する硬化体を得ることができる。具体的には、その硬化体の誘電率は3.5以下であり、好ましくは2.0以上3.5以下、より好ましくは2.0以上3.5未満、さらに好ましくは2.0以上2.5未満であってよい。またその硬化体の誘電正接は、0.001未満であり、好ましくは0.0002以上0.001未満、実質的には0.0005以上0.001未満であってよい。ガラス転移温度は任意であるが、100℃以上350℃以下、好ましくは130℃以上300℃以下を示すことができる。25℃で測定した貯蔵弾性率は1000MPa以上、280℃で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上、より好ましくは5MPa以上を示すことができる。ここで、ゲル分は上述したJIS K 6796:1998（又は当該JISに対応するISO 10147:1994に対応するASTM D 2765-84）に準拠して得られる値であり、誘電率、誘電正接は25℃、40GHzで得られる値である。ガラス転移温度、各温度の貯蔵弾性率は、1Hzの測定周波数で測定する動的粘弾性測定法（DMA）により得られる。そのため、本共重合体を含む組成物を硬化して得られる硬化体についても、ゲル分が十分に高い硬化物を得ることが可能で、その硬化体は優れた低誘電性、高いガラス転移温度、室温、高温で高い貯蔵弾性率を示すことができる。

[0062] <本発明の共重合体を含む組成物>

本発明の共重合体は単独で硬化することもできるが、本発明の共重合体を他の材料と組み合わせて組成物としてもよく、その組成物を硬化することもで

きる。ここで他の材料とは下記「樹脂成分」、「硬化剤」、「単量体」、「環状オレフィンを含まない、別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体」、「溶剤」、「充填剤」、「その他の添加物」等を含むことができる。

[0063] <樹脂成分>

樹脂成分としては、本発明のもたらす効果を損わないかぎりにおいて任意のものを使用できるが、好ましくは炭化水素系エラストマー、ポリエーテル系樹脂、芳香族ポリエン系樹脂、環状オレフィンを含まないオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体から選ばれる一種以上を使用できる。この中では、炭化水素系エラストマーや環状オレフィンを含まないオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体がさらに好ましい。炭化水素系エラストマーの中では、共役ジエン系重合体が好ましい。共役ジエン系重合体の中では、1, 2-ポリブタジエンが好ましい。樹脂成分の量は、本発明の共重合体100質量部に対し、好ましくは合計1~500質量部、さらに好ましくは合計1~300質量部の範囲であってよい。

[0064] <炭化水素系エラストマー>

本発明の組成物に好適に用いることができる炭化水素系エラストマーは、数平均分子量は2万以上、好ましくは3万以上であってよい。炭化水素系エラストマーの例としては、エチレン系やプロピレン系のエラストマー、共役ジエン系重合体や芳香族ビニル化合物-共役ジエン系のブロック共重合体またはランダム共重合体、及びこれらの水素化物（水添物）から選ばれる単数または複数のエラストマーが挙げられる。エチレン系エラストマーとしては、エチレン-オクテン共重合体やエチレン-1-ヘキセン共重合体等のエチレン- α オレフィン共重合体、EPR、EPDMが挙げられる。プロピレン系エラストマーとしては、アタクティックポリプロピレン、低立体規則性のポリプロピレン、プロピレン-1-ブテン共重合体等のプロピレン- α オレフィン共重合体が挙げられる。上述のこれらの炭化水素系エラストマーは無水マレイン酸や他の化合物で官能基を導入する等の変性がされていてもよい。

[0065] <共役ジエン系重合体>

共役ジエン系重合体としては、ポリブタジエンや1, 2-ポリブタジエンが挙げられる。芳香族ビニル化合物-共役ジエン系のブロック共重合体またはランダム共重合体、及びこれらの水素化物（水添物）としては、SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBs等が例示できる。好適に用いることができる1, 2-ポリブタジエンは、例えば、JSR社の製品として入手できるほか、日本曹達社から、液状ポリブタジエン：製品名B-1000、2000、3000の製品名で入手できる。また、好適に用いることができる1, 2-ポリブタジエン構造を含む共重合体としては、TOTAL CRAY VALLEY社の「Ricon100」が例示できる。上述のこれらの共役ジエン系重合体やその水素化物は無水マレイン酸や他の化合物で官能基を導入する等の変性がされていてもよい。共役ジエン系重合体の中では、共役ジエン系共重合体が好ましい。これら共役ジエン系共重合体のうち、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBs等の、ブロック共重合体の水素化物は、本発明の共重合体と他の<樹脂成分>との相溶化剤として有用である。これらは旭化成から商品名タフテック、またはSOE-SSとして、クラレ社から商品名セプトンとして、KRATON社から商品名クレイトンとして入手することが可能である。

[0066] <ポリエーテル系樹脂>

ポリエーテル系樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルが挙げられる。官能基を有するポリフェニレンエーテルとしては、分子末端が官能基で変性されていることが好ましい。また、本発明の組成物の硬化を目的とした添加の場合、一分子内に複数の官能基を有していることが好ましい。例えば、変性ポリフェニレンエーテルとすることが好ましい。官能基としては、ラジカル重合性の官能基、エポキシ基等の官能基が挙げられ、好ましくは、ラジカル重合性の官能基である。ラジカル重合性の官能基としては、ビニル基が好ましい。ビニル基としては、アリル基、(メタ)アクリロイル基、芳香族ビニル基からなる群の一種以上が好ましく、(メタ)アクリロイル

基、芳香族ビニル基からなる群の一種以上がより好ましく、芳香族ビニル基が最も好ましい。つまり、本発明の組成物においては、分子鎖の両末端がラジカル重合性の官能基で変性されている二官能性ポリフェニレンエーテルが特に好ましい。このようなポリフェニレンエーテルとしてはS A B I C社のN o r y l (商標) S A 9 0 0 0 (両末端にメタクリロイル基を有する変性ポリフェニレンエーテル、数平均分子量2 2 0 0) や三菱ガス化学社製二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー (O P E - 2 S t、両末端にビニルベンジル基を有する変性ポリフェニレンエーテル、数平均分子量1 2 0 0) 等が挙げられる。また、旭化成社のアリル化PPEやJ S R社の芳香族ポリエーテル (ELPAC HC-Fシリーズ) も用いることができる。これらの中で好ましくは三菱ガス化学社製二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー (O P E - 2 S t) やJ S R社の芳香族ポリエーテル (ELPAC HC-Fシリーズ) を用いることができる。

[0067] <芳香族ポリエン系樹脂>

芳香族ポリエン系樹脂とは、日鉄ケミカル&マテリアル社製、ジビニルベンゼン系反応性多分岐共重合体 (P D VまたはO D V) を包含する。このような共重合体は、例えば文献「多官能芳香族ビニル共重合体の合成とそれを用いた新規IPN型低誘電損失材料の開発」(川辺正直他、エレクトロニクス実装学会誌 p 1 2 5、V o l . 1 2 N o . 2 (2 0 0 9)) に記載されている。

[0068] <環状オレフィンを含まない、別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体>

本発明で用いることが可能な、環状オレフィンを含まない別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は以下の(A)から(E)をすべて満たすオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体である。

(A) 共重合体の数平均分子量が5 0 0以上1 0万以下である。

(B) オレフィン単量体単位が炭素数2以上2 0以下の α オレフィンから選

ばれる単数または複数であり、本オレフィンには環状オレフィンを含まない。

(C) 芳香族ビニル化合物単量体単位が、炭素数8以上20以下の芳香族ビニル化合物であり、芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が0以上90質量%以下である。

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

(E) オレフィン単量体単位、芳香族ビニル化合物単量体単位、及び芳香族ポリエン単量体単位の合計が100質量%である。

α オレフィン、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエンの各単量体の詳細は前記の通りである。このような共重合体は、特開2009-161743号公報、国際公開第2021/112087号、国際公開第2021/112088号、国際公開第2022/014599号に具体的に記載されている。ただし前記の通り、こうした別の共重合体は環状オレフィンを含まない。環状オレフィンを含まないオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体のうち特に芳香族ビニル化合物単量体の含量が0以上60質量%以下の共重合体は軟質であるため、本発明の共重合体に配合して用いることで、得られる硬化体の靱性を向上し、割れを抑制することができるため好ましい。

[0069] <硬化剤>

本組成物が含んでよい硬化剤としては、従来芳香族ポリエン、芳香族ビニル化合物の重合、又は硬化に使用できる公知の硬化剤を用いてよい。このような硬化剤には、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、アニオン重合開始剤が例示できるが、好ましくはラジカル重合開始剤を用いることができる。好ましくは、有機過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等で

あり、用途、条件に応じて自由に選択できる。有機過酸化物が掲載されたカタログは日油社ホームページ、例えば
<https://www.nof.co.jp/product-search/family/1020001>
からダウンロード可能である。また有機過酸化物は富士フィルム和光純薬社や東京化成工業社のカタログ等にも記載されている。本発明に用いられる硬化剤はこれらの会社より入手できる。さらに、構造中に酸素原子や窒素原子を含まない、炭化水素系の、すなわち炭素原子と水素原子のみから構成されるラジカル重合開始剤、例えば2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンも好適に使用することができる。こうした炭化水素系のラジカル重合開始剤を使用して硬化体を製造すると、酸素原子や窒素原子を含まない、より低い誘電率及び誘電正接の硬化体を得ることができ、硬化体の低誘電特性をさらに向上できる効果が得られる。また公知の光、紫外線、放射線を用いる光重合開始剤を硬化剤として用いることもできる。光重合開始剤を用いる硬化剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、または光アニオン重合開始剤が挙げられる。このような光重合開始剤は例えば東京化成工業社から入手できる。さらに、放射線あるいは電子線そのものによる硬化も可能である。また、硬化剤を含まず、含まれる原料の熱重合による架橋、硬化を行うことも可能である。

[0070] 硬化剤の使用量に特に制限はないが、一般的には組成物100質量部（硬化剤及び溶剤を除くことが好ましい）に対し、外割りで0.01～10質量部が好ましい。過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等の硬化剤を用いる場合には、その半減期を考慮し、適切な温度、時間で硬化処理を行う。この場合の条件は、硬化剤に合わせて任意であるが、一般的には50℃から180℃程度の温度範囲が適当である。

[0071] <単量体>

本発明の組成物が含んでよい単量体の量は任意であるが、好ましくは共重合体100質量部に対し300質量部以下である。なお本組成物は実質的に単量体を含まなくてもよい。単量体を含む場合、1質量部以上が好ましく、5

質量部以上がより好ましい。特に単量体が30質量部以下だと未硬化の組成物は粘稠な性質を帯びづらく、熱可塑性樹脂としての成形加工が容易になる。また、揮発しやすい単量体量の含量が一定以下だと、未硬化の段階での臭気が問題にならない。組成物に溶剤を添加して製品形態をワニス状にした場合、使用に際し溶媒の蒸発と共に単量体が失われ、単量体の実質的な含量が低下し易いという課題がある。また、製品形態が未硬化シートの場合、単量体を一定量以下含むと、保管する際の単量体の含量の変化が起こりにくい。本発明の組成物に好適に用いることができる単量体は、分子量1000未満が好ましく、500未満がより好ましい。本発明の組成物に好適に用いることができる単量体は、前記芳香族ビニル化合物単量体、前記芳香族ポリエン単量体、下記芳香族ビニレン単量体、及び／又は下記極性単量体である。当該単量体としてはラジカル重合開始剤により重合させることが可能な単量体が好ましく、芳香族ビニル化合物や芳香族ポリエンからなる群の一種以上がより好ましい。また、特開2003-212941号公報記載のBVPE（1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン）も好適に用いることができる。

[0072] <芳香族ビニレン単量体>

本発明に含んでよい芳香族ビニレン単量体とは、炭素数9~30の単数の芳香族環又は複数の縮合した芳香族環と、ビニレン基とを共に有する化合物を指す。このような芳香族ビニレン化合物としては、インデン類、ベータ置換スチレン類、アセナフチレン類等が挙げられる。インデン類としては、インデン、各種アルキル置換インデンやフェニル置換インデン類等が挙げられる。ベータ置換スチレン類としては、 β メチルスチレン等の β アルキル置換スチレン、又はフェニル置換スチレン等が挙げられる。アセナフチレン類としては、アセナフチレン、各種アルキル置換アセナフチレン、各種フェニル置換アセナフチレン類等が挙げられる。芳香族ビニレン化合物としては、前記例示の化合物を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。工業的な入手性やラジカル重合性の観点からは、芳香族ビニレン化合物としてアセナフチレンが最も好ましい。

[0073] <極性単量体>

絶縁材料として必要な他の材料との接着性付与を目的とし、比較的少量の極性単量体を使用することができる。上述の極性単量体としては、各種のマレイミド類、ビスマレイミド類、無水マレイン酸、グリシジル（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ（メタ）アクリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。本発明に使用可能なマレイミド類、ビスマレイミド類は例えば国際公開第2016/114287号に記載されており、例えば大和化成社から購入できる。これらマレイミド基含有化合物は、有機溶媒への溶解性、高周波特性、導体との高接着性、プリプレグの成形性等の観点から、ポリアミノビスマレイミド化合物として用いてもよい。ポリアミノビスマレイミド化合物は、例えば、末端に2個のマレイミド基を有する化合物と分子中に2個の一級アミノ基を有する芳香族ジアミン化合物とをマイケル付加反応させることにより得られる。少量の添加で高い架橋効率を得ようとする場合、二官能基以上の多官能基を有する極性単量体の使用が好ましく、ビスマレイミド類、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが例示できる。組成物が含んでよい極性単量体の量は、共重合体100質量部に対し、0.1～30質量部、好ましくは0.1～10質量部の範囲であってよい。30質量部以下の使用により、得られる硬化体の誘電率や誘電正接が低くなる。例えば好ましい実施形態では共重合体の硬化体の誘電率は3.5以下に、誘電正接は 1.2×10^{-3} 以下に抑えることが可能である。

[0074] <溶剤>

本発明の組成物に対し、必要に応じて適切な溶剤を添加してもよい。溶剤は、組成物の粘度、流動性を調節するために用いる。溶剤としては、揮発性のものが好ましく、例えばシクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、アセトン、イソプロパノール等が用いられる。溶剤は、組成物のワニスとしての粘度、流動性を調節するために用いる。溶剤としては、大気圧下での沸点が

高いと、すなわち揮発性が低いと、塗布した膜の厚さが均一になるため、ある程度以上の沸点を有する溶剤が好ましい。好ましい沸点は大気圧下で100℃以上、より好ましくは130℃以上300℃以下である。このようなワニスに適する溶剤としては、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、アセトン、エチルベンゼン、リモネン、混合アルカン、混合芳香族系溶媒、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル等が用いられる。また溶剤の場合は特にその使用量は、本発明の組成物100質量部に対し10～2000質量部の範囲が好ましく、5～500質量部がより好ましく、10～300質量部がさらに好ましい。溶剤は、本組成物を硬化する前に乾燥処理等で除去しておくことが好ましい。

[0075] <充填剤>

必要に応じて無機、あるいは有機充填剤を添加してもよい。これら充填剤は、熱膨張率コントロール、熱伝導性のコントロール、低価格化等を目的として添加され、その添加量は目的により任意である。本発明の組成物は、特に無機充填剤を多く含むことが可能で、その添加可能な量は最大で、共重合体100質量部に対し2000質量部に達する事ができる。特に無機充填剤の添加の際には、公知の表面変性剤、例えばシランカップリング剤等を用いることが好ましい。特に、本発明の目的の一つである、低誘電率、低誘電損失性に優れた組成物を目的とする場合、無機充填剤としてはボロンナイトライド（BN）が好ましい。低誘電特性という観点からは、大量に添加配合すると特に誘電率が高くなってしまうため、好ましくは共重合体100質量部に対して500質量部未満、さらに好ましくは400質量部未満の充填剤を用いる。さらには低誘電特性（低誘電率、低誘電損失正接）を改善、向上させるために中空の充填剤や空隙の多い形状の充填剤を添加してもよい。

[0076] また、無機充填剤の代わりに、高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、あるいはフッ素系樹脂等の有機充填剤を用いることも可能である。フッ素系樹脂としては

、 P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、 P F A（パーフルオロアルコキシアルカン）等、フッ素を含む公知の樹脂であればよく、このような樹脂としては、A G C社のFluon+（登録商標）EA-2000が例示できる。有機充填剤は、その融点やガラス転移温度が半田リフロー温度である290℃より低い場合には、有機充填剤自体が架橋していることが耐熱性の観点からは好ましく、微粒子あるいは粉末の状態で配合されるのが好ましい。これら有機充填剤によっても、誘電率、誘電正接の上昇を抑えることができる。

[0077] 一方、本発明の組成物に、1GHzにおける誘電率が好ましくは3~10000、より好ましくは5~10000である高誘電率絶縁体充填剤を混合し分散することによって、誘電正接（誘電損失）の増大を抑制しつつ、誘電率が好ましくは2.5~20、さらに好ましくは2.8~10の高誘電率絶縁層を有する絶縁硬化体を作成できる。絶縁硬化体からなるフィルムの誘電率を高くすることによって回路の小型化、コンデンサの高容量化が可能となり高周波用電気部品の小型化等に寄与できる。高誘電率、低誘電正接絶縁層はキャパシタ、共振回路用インダクタ、フィルター、アンテナ等の用途に適する。本発明に用いる高誘電率絶縁体充填剤としては、無機充填剤、または、絶縁処理を施した金属粒子が挙げられる。具体的な例は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等公知の高誘電率無機充填剤であり、他の例は例えば特開2004-087639号公報に具体的に記載されている。

[0078] <その他の添加物>

本組成物はさらに、難燃剤、表面変性剤から選ばれる単数または複数を含んでもよい。本発明の組成物は硬化体のマトリクスになり得る、そして硬化した際に他の材料の充填性に優れるために、これら充填剤、難燃剤、表面変性剤から選ばれる単数、または複数を含み、硬化させた後であってもその硬化体は耐衝撃性や靱性を示しやすい。

[0079] <難燃剤>

本発明の組成物には公知の難燃剤を使用できる。好ましい難燃剤は、低誘電率、低誘電正接を保持する観点からは、リン酸エステルまたはこれらの縮合

体等の公知の有機リン系や公知の臭素系難燃剤や赤リンである。特にリン酸エステルの中でも、分子内にキシレニル基を複数有する化合物が、難燃性と低誘電正接性の観点から好ましい。

[0080] さらに難燃剤以外に難燃助剤として三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等のアンチモン系化合物、又はメラミン、トリアリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 3, 4-(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 4, 6-トリアリロキシ1, 3, 5-トリアジン等の含窒素化合物を添加してもよい。これら難燃剤、難燃助剤の合計は、組成物100質量部に対して通常は1~100質量部が好ましい。また、ポリフェニレンエーテル(PPE)系の低誘電率かつ難燃性に優れる樹脂を難燃剤100質量部に対し、30~200質量部使用してもよい。

[0081] <表面変性剤>

本発明の組成物には、充填剤や銅板、配線との密着性向上を目的に、各種の表面変性剤を含んでよい。表面変性剤以外の本発明の組成物100質量部に対して表面変性剤の使用量は0.01~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。表面変性剤としては、各種のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等が挙げられる。各種のシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤は、単数または複数を用いてもよい。

[0082] 本発明においては、「樹脂成分」、「硬化剤」、「単量体」、「溶剤」、「充填剤」、または「その他の添加物」の配合比を変更することで、本硬化性樹脂、あるいは組成物の流動化温度を、その目的、成形方法にあわせて調整できる。具体的には、本発明の組成物は、「熱可塑性の組成物」、「半硬化状態(Bステージシート等)」、「ワニス」という製品形態を取ることができる。

[0083] 本発明の組成物は、「樹脂成分」、「硬化剤」、「単量体」、「溶剤」、「充填剤」、「その他の添加物」から選ばれる単数、または複数を混合・溶解または溶融して得られるが、さらに通常の樹脂に添加される一般的な添加剤、例えば滑剤、安定剤、老化防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤等を本発明の目

的が阻害されない範囲で使用することができる。これらの混合、溶解、溶融の方法は任意の公知の方法が採用できる。

[0084] <熱可塑性の組成物とその成形体>

本発明の組成物は、一定以上、一般的には重量平均分子量で約5万以上の範囲の分子量を有する共重合体を用い、しかも所定の前記樹脂成分を含む場合、熱可塑性樹脂の性状を示すことができる。そのため、架橋を起こさない条件下、熱可塑性樹脂としての公知の成形加工方法により、実質的に未硬化の状態シート、チューブ、短冊、ペレット等の形状に成形できる。成形体は、その後または成形中に架橋（硬化）させてよい。

[0085] また本組成物の好ましい実施形態は以下の通りである。室温で液状の樹脂を除く、樹脂成分として前記炭化水素系エラストマー、ポリエーテル系樹脂、環状オレフィンを含まないオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体、又は芳香族ポリエン系樹脂から選ばれる単数または複数の樹脂を一定割合以上含む場合は、同様に未硬化の状態熱可塑性樹脂としての成形加工が容易となる。以上の熱可塑性の組成物は、硬化剤の作用温度以下でその熱可塑性を利用し、あらかじめシート等の各種形状に成形し、必要に応じて半導体素子、配線、若しくは基板と積層して組み合わせた後に加熱硬化、接着させてよい。

[0086] 本発明の組成物は、硬化剤の作用温度あるいは分解温度以下若しくは未満の温度で加熱溶融された組成物を公知の方法で成形したシートで提供されてもよい。シートへの成形は、Tダイによる押出成形、二本ロール、基材フィルム上への押出ラミネートでもよい。この場合、硬化剤の作用温度、あるいは分解温度以下若しくは未満で溶融し、室温付近では固体となるよう、組成物の組成、共重合体/単量体の質量比、あるいは溶剤、樹脂成分、難燃剤の選択、調整を行う。この場合のシートは実質的に未硬化状態である。その後、各種加工、組み立て工程を経て、最終的に硬化剤の作用温度、あるいは分解温度以上の温度、時間で処理し完全硬化させる。このような手法は、太陽電池（太陽光発電装置）のエチレン-酢酸ビニル樹脂系の架橋封止剤シートに

用いられている、一般的な技術である。

[0087] <半硬化状態（Bステージシート等）の成形体>

また、本発明の組成物は、部分的に架橋した状態、例えばその中に含まれる硬化剤の一部を反応させ半硬化させた状態（いわゆるBステージ状態）の成形体、例えばシート、チューブ等にする事も可能である。ここで半硬化状態とは、前記未硬化の状態の定義とは独立に、本発明の組成物中の樹脂成分としてのゲル分の割合が20質量%超80質量%以下であることと定義する。なお当該ゲル分とは、JIS K6796：1998に準拠した測定で得られる値である。例えば硬化温度が異なる複数の硬化剤及び／または硬化条件を採用することで、半硬化させ、熔融粘度や流動性を制御しBステージ状態にすることができる。すなわち、第一段階の硬化（部分硬化）により、本硬化性樹脂や組成物を取扱容易なBステージシートに成形し、これを電子デバイス、基板に積層し圧着させた後に第二段階の硬化（完全硬化）を行い、最終形状とする事も可能である。この場合、組成物の組成、すなわち共重合体／単量体の質量比を選択し、必要であれば溶剤、樹脂成分、難燃剤を添加し、さらに過氧化物等の硬化剤を含む組成物を部分硬化させ、シート形状（Bステージ状態）に調整し、デバイスを成形、組み立て後に、加圧下で加熱し完全硬化させることができる。組成物を部分硬化させる方法としては、公知の方法が採用できる。例えば分解温度の異なる過氧化物を併用し、一方のみが実質的に作用する温度で所定時間処理し、半硬化体シートを得て、最終的にすべての硬化剤が作用する温度で、十分な時間にて処理し、完全硬化させる方法がある。

[0088] さらに、成形体がシートであってもよい。シートは、シート形状を維持できる程度に未硬化（半硬化）であるか、又は完全硬化後のものであってもよい。組成物の硬化の程度は、公知の動的粘弾性測定法（DMA、Dynamic Mechanical Analysis）により定量的に測定可能である。

[0089] <ワニス状である組成物、及びその成形体>

本発明の組成物は、その組成や配合比により粘稠液体状のワニス状とするこ

ともできる。例えば十分な量の溶剤を用いることで、及び／又は液状の単量体を適量用いることでワニス状にできる。特にワニスとして使用する場合には、本発明の組成物に対し、適切な溶剤を添加することが好ましい。溶剤は、組成物のワニスとしての粘度、流動性を調節するために用いる。溶剤としては、大気圧下での沸点が高いと、すなわち揮発性が低いと、塗布した膜の厚さが均一になるため、ある程度以上の沸点を有する溶剤が好ましい。好ましい沸点は大気圧下で概ね110℃以上300℃以下である。このようなワニスに適する溶剤としては、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、リモネン、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル等が用いられる。またその使用量は、本発明の組成物100質量部に対し10～2000質量部の範囲が好ましい。

[0090] 当該ワニスは例えば基材上に塗布し、あるいは含浸させ、溶媒等を乾燥等により除去し、未硬化あるいは半硬化の成形体にできる。一般的に本成形体は、シート、フィルム、テープ状の形態を有する。本実施形態では、得られた未硬化あるいは半硬化の成形体を硬化する。

[0091] <硬化>

組成物の硬化は含まれる硬化剤の硬化条件（温度、時間、圧力）を参考に、公知の方法で硬化を行うことができる。用いられる硬化剤が過酸化物の場合は、過酸化物ごとに開示されている半減期温度等を参考に硬化条件を決定することができる。

[0092] <組成物の硬化体>

本発明の組成物から得られる硬化体の誘電率及び誘電正接は、公知の共振器法によって測定されるものである。本明細書においては共振器法を、測定周波数40GHzで行うものとする。本硬化体の誘電率は3.5以下であり、好ましくは3.5以下2.0以上、特に好ましくは3.0以下2.0以上であってよい。本硬化体の誘電正接は0.0015以下であり、0.0002以上0.0015以下であってよく、好ましくは0.0005以上0.00

10以下であってよい。また本硬化体の体積抵抗率は、好ましくは 1×10^{15} $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。これらの値は、例えば、3GHz以上の高周波用電気絶縁材料として好ましい値である。本発明の組成物に用いられる共重合体は比較的軟質で引張伸びに富むために、これを用いた組成物から得られる硬化体は、十分な力学物性を示しつつ、比較的耐衝撃性が高く、基材の熱膨張に追従できる特徴を有することができる。すなわち、本発明の硬化体は室温（25℃）で測定した貯蔵弾性率について好ましくは30GPa以下0.1GPa以上、より好ましくは30GPa未満0.1GPa以上、さらに好ましくは1GPa以上20GPa以下である。また高温（280℃）で測定した貯蔵弾性率について好ましくは1MPa以上1GPa以下、より好ましくは5MPa以上1GPa以下、さらに好ましくは10MPa以上1GPa以下である。当業者らは、本明細書及び公知資料に記載の情報を参考に、上記物性パラメーターを有する、組成物の配合を決定し、硬化体を作成できる。本発明の組成物から得られた硬化体は、組成物における単量体や、単量体の成分としての芳香族ポリエンを一定割合以下に抑えた条件下でも、実用上十分な耐熱性や高温下での力学物性を示すことができる。

[0093] <組成物の用途一般>

本発明の組成物は、単層または多層であるプリント基板、フレキシブルプリント基板、いわゆる単層または多層CCL（銅クラッドラミネート）基板、単層または多層FCL（フレキシブル銅クラッドラミネート）基板といった、基材・基板として用いることができる。また、配線用、好ましくは高周波信号配線用の各種電気絶縁材料、例えばカバーレイ、高周波伝送回路、アンテナ、ソルダーレジスト、ビルドアップ材、層間絶縁材、ボンディングシート、層間接着剤、フリップチップボンダー用のバンブシートとして用いることができる。

[0094] 本発明は別な観点では、オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体（ α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体であってよい）を含み、硬化体として250℃における貯蔵

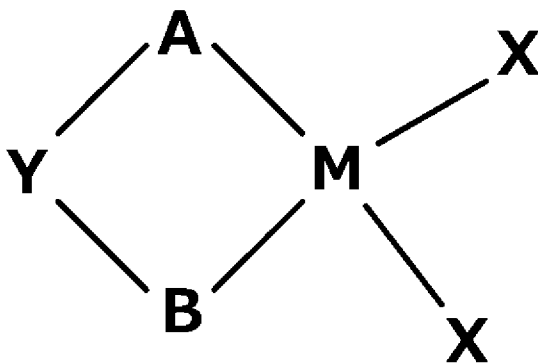
弾性率が10MPa以上10GPa以下、かつ23℃、40GHzにおいて測定する誘電率が3.5以下2.0以上、誘電正接が0.0015以下、より好ましくは 1.2×10^{-3} 以下である、電気絶縁材料を提供できる。

[0095] 本発明の或る実施形態では、上記共重合体の製造方法も提供できる。当該製造方法としては、配位重合により α オレフィン、環状オレフィン、及び芳香族ポリエンの各単量体を共重合する、上記本共重合体の製造方法が挙げられる。また別の実施形態では、上記共重合体を、構造中に酸素原子や窒素原子を含まない、炭素原子と水素原子のみから構成されるラジカル重合開始剤によって重合させるステップを含む、硬化体の製造方法も提供できる。

[0096] 配位重合とは遷移金属化合物と助触媒からなる配位重合触媒を用いる重合方法である。遷移金属化合物としては、ジルコニウム、ハフニウム、チタン、鉄、ニッケル、コバルト、パラジウムを含む遷移金属化合物が好ましい。特に環状オレフィン単量体を共重合するためにはジルコニウム、チタン、ニッケル、鉄、パラジウムを含む遷移金属化合物が好ましい。最も好ましくは用いられる配位重合触媒が、下記一般式(1)で示される遷移金属化合物と助触媒からなる配位重合触媒を用いてよい。当該製造方法としてさらに好ましくは、下記一般式(1)で示される遷移金属化合物と助触媒からなる重合触媒を使用し、 α オレフィン、環状オレフィン、(含まれる場合には)芳香族ビニル化合物、及び芳香族ポリエンの各単量体を共重合する工程が含まれてよい。

[0097] 一般式(1)

[化4]



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

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

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

Mは遷移金属であり、好ましくはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンであってよい。

[0098] 比較的低分子量で、ワニスにしたときの粘度が低い共重合体を与えるために、好ましくは、上記一般式(1)におけるA、Bが、それぞれ独立に非置換若しくは置換シクロペンタジエニル基、または非置換若しくは置換インデニル基から選ばれる基であってよく、特に非置換若しくは置換シクロペンタジエニル基と非置換若しくは置換インデニル基を共に有する遷移金属化合物を使用することが好ましい。芳香族ポリエン含量が高い共重合体、すなわち数平均分子量あたりの芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の数が高い共重合体を与えるには、非置換または置換インデニル基、非置換または置換ベンゾインデニル基から選ばれる基を少なくとも一つを有する遷移金属化合物を使用することが好ましい。芳香族ポリエン含量が高い共重合体の場合、硬化して得られる硬化物の架橋密度を高めることが可

能で、たとえば280℃で測定した貯蔵弾性率が5 MPa以上の硬化体を得ることができる。

[0099] 本発明の重合触媒における助触媒としては、遷移金属化合物と組み合わせて用いられている公知の助触媒を使用することができる。そのような助触媒として好ましくは、アルミニウム化合物や硼素化合物が挙げられる。アルミニウム化合物としては、メチルアルミノキサン（又はメチルアルモキサン又はMAOと記す）等のアルモキサンが好適に用いられる。また、トリイソブチルアルミニウムやトリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウムを用いてもよい。かかる助触媒の例としては、欧州特許出願公開第0872492A2号明細書、特開平11-130808号公報、特開平9-309925号公報、国際公開第00/20426号、欧州特許出願公開第0985689A1号明細書、特開平6-184179号公報に記載されている助触媒やアルキルアルミニウム化合物が挙げられる。

[0100] 硼素化合物の例としては、トリスペンタフルオロフェニルボラン、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 {トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート}、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリル）フェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-エチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス-3,5-ジメチルフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス-3,5-ジメチルフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス-3,5-ジメチルフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス-2,4-ジメチルフェニルボレート、アニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、

N, N' -ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N' -ジメチルアニリニウムテトラキス (p-トリル) ボレート、N, N' -ジメチルアニリニウムテトラキス (m-トリル) ボレート、N, N' -ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、N, N' -ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、N, N' -ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N' -ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N' -2, 4, 5-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N' -2, 4, 5-ペンタエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、ジ- (イソプロピル) アンモニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、ジ-シクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p-トリル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m-トリル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、トロピリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トロピリウムテトラキス (p-トリル) ボレート、トロピリウムテトラキス (m-トリル) ボレート、トロピリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、トロピリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート等である。これらの中で最も好ましい硼素助触媒は、硼素とこれに結合するフッ素置換芳香族基を有する硼素助触媒である。そのような例としては、トリスペンタフルオロフェニルボラン、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 {トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート}、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トロピリウムテトラキスペンタフルオ

ロフェニルボレート、N, N' -ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。ここではフッ素置換芳香族基の例としてフェニル基の場合を例示したが、同様にフッ素置換したナフチル基等の縮合芳香族基であっても好ましく用いることができる。

[0101] 助触媒は、遷移金属化合物の金属に対し、アルミニウム原子／遷移金属原子比で0.1～100000、好ましくは10～10000の比で用いられる。0.1以上だと有効に遷移金属化合物を活性化でき、100000以下だと経済的に有利である。遷移金属化合物と助触媒は、重合設備外で混合、調製しても、重合時に設備内で混合してもよい。

[0102] 特にアルモキサン等の助触媒は、遷移金属化合物の金属に対し、アルミニウム原子／遷移金属原子比で0.1～100000が好ましく、10～10000がより好ましい。0.1以上だと有効に遷移金属化合物を活性化でき、100000以下だと経済的に有利となる。助触媒として硼素化合物を用いる場合には、硼素原子／遷移金属原子比で0.1～100が好ましく、0.1～10がより好ましく、0.8～1.2の範囲が最も好ましい。0.1以上だと有効に遷移金属化合物を活性化でき、100以下だと経済的に有利となる。

[0103] 好ましい実施形態においては、硼素化合物を必須として、必要に応じてアルミニウム化合物を使用する助触媒を用いてよい。硼素化合物を助触媒として使用することで、最終的に得られる共重合体中に含まれる、アルミニウム化合物由来のアルミニウム等の金属分量を減らすことができ、最終的に得られる未硬化の共重合体の誘電率及び誘電正接の値を、あるいは単独の硬化体若しくは組成物の誘電率及び誘電正接の値を、特に好ましい範囲にまで下げることが可能であり、例えば未硬化の共重合体の誘電率を2.3未満、誘電正接を0.0004未満とすることができる。また、助触媒として硼素化合物を用いる場合には、最終的に得られる共重合体単独の硬化体の誘電率を2.3未満、かつ誘電正接を0.0004未満とすることもできる。

[0104] 或る実施形態では、触媒および助触媒由来の金属含量が計1000ppm以

下である、好ましくは750 ppm以下、最も好ましくは500 ppm以下である未硬化の α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体または α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を提供できる。ここで触媒および助触媒由来の金属含量とは、触媒に用いられる遷移金属元素（上述したもの）、並びに助触媒に用いられるホウ素化合物及び／若しくはアルミニウム化合物由来のホウ素及び／若しくはアルミニウムのそれぞれの含量の合計であると定義し、ジルコニウム、ハフニウム、チタン、鉄、ニッケル、パラジウム、コバルト、ホウ素、及びアルミニウムの各元素含量の合計であると定義できる。特に好ましくは、触媒由来の金属はジルコニウム、助触媒由来の金属はアルミニウムとホウ素であってよく、触媒および助触媒由来の金属含量とはこれらジルコニウム、アルミニウム、ホウ素のそれぞれの含量の合計であってよい。なお本明細書では、ホウ素を金属の範疇に含めるものとする。当該金属含量が計1000 ppm以下、好ましくは750 ppm以下、最も好ましくは500 ppm以下である未硬化の α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体または α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は、測定周波数40 GHzにおける誘電率が2.3未満、測定周波数40 GHzにおける誘電正接が0.0004未満、及び25°Cで測定した貯蔵弾性率が1000 MPa以上という特性のうちの一つ以上を示すことができる。より好ましくは未硬化の当該共重合体は、測定周波数40 GHzにおける誘電率が2.3未満かつ誘電正接が0.0004未満、かつ25°Cで測定した貯蔵弾性率が1000 MPa以上であってよい。

実施例

- [0105] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定して解釈されるものではない。
- [0106] 合成例で得られた共重合体の分析は以下の手段によって実施した。
共重合体中のエチレン、環状オレフィン、ジビニルベンゼン由来のビニル基単位の含有量の決定は、¹H-NMR測定及び定量モードの¹³C-NMR測定を行い

、得られたピークの面積強度から公知の方法により行った。サンプルは重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、測定は、80~130℃で行った。

[0107] 分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）を求めた。測定は以下の条件で行った。

[0108] カラム：TSK-GEL Multipore HXL-M $\phi 7.8 \times 300$ mm（東ソー社製）を2本直列に繋いで用いた。

カラム温度：40℃

溶媒：THF

送液流量：1.0 ml/min.

検出器：RI検出器

[0109] <粘度>

各実施例で得られた共重合体の粘度は、以下のようにして求めた。

各共重合体の25質量%トルエン溶液を作製し、回転式レオメータ（MCR 302：Anton Paar社製）を用い、25℃で測定し、剪断速度 1 s^{-1} の値を用いた。

[0110] <ゲル分>

ASTM D2765-84に従い、沸騰トルエン不溶分としてのゲル分を求めた。

[0111] <吸水率>

ASTM D570-98に準拠し、純水中に23℃、24時間浸漬後の吸水率を測定した。

[0112] <誘電率及び誘電損失（誘電正接）>

誘電正接は空洞共振器摂動法（アジレント・テクノロジー社製8722ES型ネットワークアナライザー、キーサイト・テクノロジー社製スプリットシリンドラ共振器 40 GHz）を使用し、シートから切り出した $0.1 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ のサンプルを用い、23℃、40GHzでの値を測定した。未硬化の状態と硬

化体の状態それぞれについて測定した。

[0113] <貯蔵弾性率の測定>

動的粘弾性測定装置（T A インスツルメント社、旧レオメトリックス社 R S A - G 2）を使用し、周波数 1 H z、室温（23℃）から昇温しながら測定し、25℃の貯蔵弾性率と280℃の貯蔵弾性率を測定した。厚み約0.1 mmのフィルムから測定用サンプル（3 mm×40 mm）を切り出して測定し、貯蔵弾性率を未硬化の状態と硬化体の状態それぞれについて測定した。また併せて未硬化状態において損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークトップの温度からガラス転移温度も求めた。

測定に関わる主要測定パラメーターは以下の通りである。

測定周波数 1 H z

昇温速度 3℃/分

サンプル測定長 10 mm

歪み 0.1%

[0114] <共重合体中の金属含量の定量>

金属含量（下記の例では金属触媒に用いられる遷移金属元素、助触媒に用いられるホウ素およびアルミニウムのそれぞれの含量）は以下のように行った。さらに、ハフニウム、チタン、鉄、ニッケル、コバルト、パラジウムの含量も定量した。

JIS K 0116：2014に準拠した下記の条件でICP発光分光分析法により測定した。

測定対象組成物0.5gを白金るつぼに秤り取り、ホットプレート、電気コンロ及び電気炉（徐々に昇温し600℃まで加熱）で灰化した。残渣にHCl(1+1)（すなわち、塩酸と水の体積比1:1混合液）0.5 ml及び超純水を加え、加温溶解後5mlに定容し試験液とし、ICP 発光分析法（Agilent社製5110VDVを使用）にて定量分析を行った。

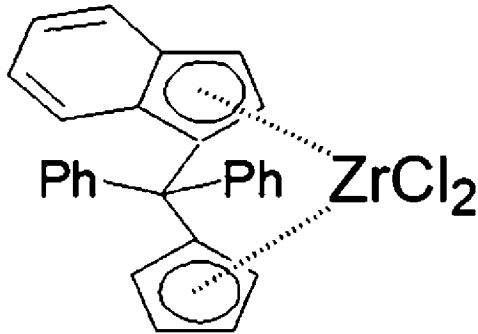
[0115] <実施例 1：共重合体の製造 P-1>

[0116] 原料のジビニルベンゼン（DVB）は、日鉄ケミカル&マテリアル社製の製

品名「ジビニルベンゼン（96%）」（室温で液状、メタ体とパラ体の混合物でジビニルベンゼンを96質量%含む、残部はエチルビニルベンゼンである）を用いた。原料として丸善石油化学社製ノルボルネン（濃度75%、トルエン溶液）を用い、あらかじめ少量のトリイソブチルアルミニウム（TIBA）を加え室温で攪拌したのちに、窒素下で蒸留精製し用いた。加熱、冷却用ジャケットと攪拌機を備えた10Lの重合缶を用いた。先ず十分に乾燥させた重合缶内を窒素置換し、トルエン3kg、ノルボルネンを純分として1kg、及びジビニルベンゼンを純分として180g仕込み、内温50℃で乾燥窒素を約20Lバブリングした。その後、重合缶内をエチレンガスで置換し、TIBA（関東化学社製）をアルミニウムのモル数として5mmolに加え攪拌し、さらに東ソーファインケム社製MMAO（モディファイドMAO）をアルミニウムとして50mmolに加え攪拌した。内温を60℃で安定させ、重合缶内圧をエチレン供給により0.4MPaG（ゲージ）に昇圧し安定させたあと、重合缶上に設置した触媒タンクより、触媒としてracジフェニルメチレン（1-インデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド（構造は下記式（2）参照）を100μmol、TIBA2mmolを含むトルエン溶液100gを重合缶内に加え、重合を開始した。重合で消費されたエチレンを逐次補給し、内温60℃、内圧を0.4MPaGに維持しながら重合を継続し、重合時間約2時間後エチレン消費量が200gになった時点で重合缶内のエチレンガスを排出し常圧に戻し、重合停止剤であるイソプロパノールを50g重合缶内に加え、重合を停止した。得られた重合液を少量ずつ十分に大量のメタノール／アセトン混合溶液中に投入し、沈殿したポリマーを攪拌しろ過することでポリマーを回収し、室温下十分に真空乾燥することでエチレンーノルボルネンージビニルベンゼン共重合体であるP-1を得た。

[0117] 式（2）

[化5]



[0118] <実施例2：共重合体の製造P-2>

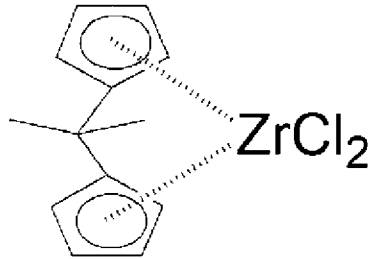
前記P-1の合成と同様に、ただし、ノルボルネンの使用量を純分として1.4kgに変更して重合を行い、エチレン消費量が100gになったところで重合を停止してエチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体であるP-2を得た。

[0119] <実施例3：共重合体の製造P-3>

前記P-1の合成と同様に、ただし、原料の使用量をトルエン2kg、ノルボルネンを純分として2kg、ジビニルベンゼンを純分として300gに、東ソーファインケム社製MMAO（モディファイドMMAO）をアルミニウムとして100mmolに変更し、さらに用いる触媒をジメチルメチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド（構造は下記式（3）参照）を200 μ mol、TIBA4mmolを含むトルエン溶液100gに変更して重合を実施し、エチレン消費量が150gになったところで重合を停止してエチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体であるP-3を得た。

[0120] 式（3）

[化6]



[0121] <実施例4：共重合体の製造P-4>

前記P-3の合成と同様に触媒としてジメチルメチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを使用し、ただし助触媒としてMMAOは使用せず、その代わりにトリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート（東ソーファインケム社製）に変更した。すなわち、ジメチルメチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを110マイクロモル、トリイソブチルアルミニウムを2ミリモル含むトルエン溶液200ミリリットルにトリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート125マイクロモルを攪拌溶解させた触媒液を加え、重合温度内温90℃で重合を実施した。エチレン消費量が150gになったところで重合を停止してエチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体であるP-4を得た。

[0122] 各実施例で得られたP-1～P-4は、少量の残留モノマーや溶媒を含むため、トルエンに再溶解し、溶液を少量ずつ十分に大量のメタノール/アセトン混合溶液中に投入し、沈殿したポリマーを攪拌しろ過し、室温真空下24時間乾燥して精製ポリマーを得た。得られたP-1～P-4の組成、分子量を表1に示す。精製したポリマーを再度トルエンに溶解し50質量%のトルエン溶液（ワニス）とした。平滑なテフロン（登録商標）板上にアプリケーションでワニスを塗布し25℃で3時間以上風乾しさらに120℃真空下12時間乾燥し、その後200℃真空下60分乾燥させ、厚さ0.1mmの透明なシ

ートを得た。本シートを細かく裁断し、ゲル分の測定を実施した。このゲル分の測定結果から、当該シートが未硬化の状態にあることを確認した。本シートを使用し、粘弾性スペクトル（DMA）を測定し、25℃の貯蔵弾性率とガラス転移温度を測定した。本シートを使用し、誘電特性を測定した。これらの結果を表1に示す。本発明の共重合体は、未硬化状態で高いガラス転移温度を示し、高い貯蔵弾性率（25℃）と低い誘電率と誘電正接値を示すことが分かる。特に助触媒としてホウ素化合物を使用し得られたP-4は低い誘電率と著しく低い誘電正接を示すことがわかる。

[0123]

[表1a]

	エチレン 含量	ノルボルネン 含量	DMON含量	MPNB含量	スチレン 含量	エチルビニル ベンゼン含量	ジビニルベンゼン ビニル基の個数 /数平均分子量	数平均 分子量 (Mn)	ゲル分	ガラス転 移温度 (T _g)
共重合体	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	(個 /数平均分子量)		質量%	°C
P-1	23	65	-	-	0	<0.5	17.9	18600	<1	106
P-2	17	70	-	-	0	<0.5	13.0	13000	<1	145
P-3	13	83	-	-	0	<0.5	8.0	29000	<1	180
P-4	8	88	-	-	0	<0.5	7.1	27000	<1	182
P-5	8	84	-	-	0	<0.5	11.0	29000	<1	190
P-6	10	-	78	-	0	<0.5	3.5	9300	<1	203
P-7	12	-	-	79	0	<0.5	7.7	11000	<1	186
P-8	0	75	-	-	0	4.8	9.1	10600	<1	210
P-9	7	-	71	-	11	<0.5	3.7	7900	<1	200

[表1b]

共重合体	貯蔵弾性率 (25°C) MPa	共重合体 の誘電率 (40GHz)	共重合体の 誘電正接 (40GHz)	共重合体中の金属含量(ppm)				
				ホウ素	アルミニウム	ジルコニ ウム	ジルコニウムとアル ミニウムの合計	ハフニウム、チタン、鉄、ニッケル、 コバルト、パラジウムの含量
P-1	1890	2.3	0.0007	10ppm未満	1600	10	1610	すべてのサンプルにおいて、ハフニ ウム、チタン、鉄、ニッケル、コバル ト、パラジウムの含量は定量下限で ある1.5ppm未満であった。
P-2	2000	2.3	0.0007	10ppm未満	2500	15	2515	
P-3	2260	2.2	0.0007	10ppm未満	2400	16	2416	
P-4	2250	2.2	0.0002	10ppm未満	180	6	186	
P-5	2300	2.1	0.0002	10ppm未満	330	30	360	
P-6	2100	2.1	0.0002	10ppm未満	430	40	470	
P-7	2000	2.2	0.0003	10ppm未満	530	43	573	
P-8	2230	2.2	0.0003	10ppm未満	650	33	683	
P-9	2400	2.2	0.0003	10ppm未満	480	33	513	

[0124] <実施例5：硬化シートの作成>

加熱、冷却用ジャケット、攪拌翼付きの容器を用い、P-1（エチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体）100質量部を溶剤のトルエン100質量部中に約50℃に加熱して攪拌し共重合体を溶解し50質量%のトルエン溶液（ワニス）を作成した。さらに、硬化剤（パーブチルP）を、共重合体質量部に対して外割りで1質量部加えて溶解し攪拌混合しワニス状の組成物を得た（表2）。得られた組成物をガラス板上に設置したPETシート上のテフロン（登録商標）製型枠（枠部分長さ7cm、幅7cm、厚さ0.2mm、0.5mm、又は1.0mm）に流し込み、25℃で十分に風乾後、さらに真空乾燥機中にて60℃で3時間以上乾燥させ、未硬化のシートを得た。さらにプレス機にて5MPaの荷重下、テフロンシートとテフロン型枠を設置し、120℃30分、150℃30分、その後200℃120分加熱処理し、テフロンシートとテフロン型枠を除いて硬化シートを得た。得られた硬化シートのゲル分、貯蔵弾性率（25℃と280℃）、誘電率、誘電正接（共に23℃、40GHzで測定）、吸水率を求めた。

[0125] <実施例6：硬化シートの作成>

実施例5と同様にして硬化シートを得て、同様に物性値を求めた。

[0126] <実施例7～8：硬化シートの作成>

ガラス転移温度が150℃以上のP-3、P-4はP-1、P-2と比較し、ポリマー中の残留トルエンの除去がより困難であり、以下の様にして硬化シートを得て、同様に物性値を求めた。実施例5、6と同様の容器を用い、P-3またはP-4（エチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体）100質量部を溶剤のトルエン100質量部中に約50℃に加熱して攪拌し共重合体を溶解し50質量%のトルエン溶液（ワニス）を作成した。さらに、硬化剤（2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、関東化学株式会社製）を、共重合体質量部に対して外割りで1質量部加えて溶解し攪拌混合しワニス状の組成物を得た（表2）。得られた組成物をガラス板上に設置したPETシート上のテフロン（登録商標）製型枠（枠部分長さ7cm、幅7cm、厚さ

0.1 mm) に流し込み、25℃で十分に風乾後、さらに真空乾燥機中にて100℃で3時間乾燥させ、溶剤を実質的に含まない未硬化のシートを得た。本未硬化のシートを各測定に必要な厚さになるように複数枚重ね、真空プレス機にて5 MPaの荷重下、テフロンシートとテフロン型枠を設置し、250℃60分加熱処理し、テフロンシートとテフロン型枠を除いて硬化シートを得た。得られた硬化シートのゲル分、貯蔵弾性率(25℃と280℃)、誘電率、誘電正接(共に23℃、40 GHzで測定)、吸水率を求めた。

[0127] 表2に配合(表中の単位は質量部)と物性値(ゲル分、25℃及び280℃における貯蔵弾性率、誘電率、誘電正接、吸水率)を示す。さらに表2には各実施例の25質量%のトルエン溶液(ワニス)の粘度を示す。実施例5~8で得られた硬化シートは、高いゲル分を示し十分に硬化しており、室温(25℃)の貯蔵弾性率は、基板、特にリジッド基板として十分な硬さを有している。さらに高周波絶縁材として必要な低誘電率と低誘電正接値を示した。実施例5、6で得られた硬化シートは、高温(280℃)で高い貯蔵弾性率を示し、高温下で高い力学物性を有している。さらに実施例5、6で得られた共重合体を含む25質量%のトルエン溶液(ワニス)の粘度はいずれも10000 mPa·s以下であった。実施例8で得られた硬化シートは特に低い誘電率(2.1)と誘電正接値(0.0002)を示した。

[0128]

[表2]

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

※硬化剤、溶媒以外の原料の合計100質量部に対し1質量部添加した

[0129] <実施例9：共重合体の製造P-5>

前記P-4の製造方法と同様に重合、ポリマー回収と後処理を行った。ただしノルボルネンを純分として1.5kg、トルエン2.5kg、ジビニルベンゼンを純分として200gを仕込んだ。触媒としてジメチルメチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを200マイクロモル、トリイソブチルアルミニウムを5ミリモル含むトルエン溶液300ミリリットルにトリチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート210マイクロモルを加え攪拌溶解させた触媒液を加え、重合温度内温60°C、重合缶内圧をエチレン供給により0.15MPaG(ゲージ)に維持しながら重合を実施した。途中さらに、前記触媒液と同じ触媒液を同量追加した。エチレン消費量が100gになったところで重合を停止してエチレン-ノルボルネン-ジビニルベンゼン共重合体であるP-5を得た。

[0130] <実施例 10 : 共重合体の製造 P-6 >

前記 P-5 の製造方法と同様に重合、ポリマー回収と後処理を行った。ただしノルボルネンの代わりに DMON (1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、丸善石油化学社製、純度 98%) を 1.5 kg 使用した。エチレン消費量が 100 g になったところで重合を停止してエチレン-MPNB-ジビニルベンゼン共重合体である P-6 を得た。

[0131] <実施例 11 : 共重合体の製造 P-7 >

前記 P-5 の製造方法と同様に重合、ポリマー回収と後処理を行った。ただしノルボルネンの代わりに MPNB (メチルフェニルノルボルネン、丸善石油化学社製、純度 98%) を 1.5 kg 使用した。エチレン消費量が 100 g になったところで重合を停止してエチレン-MPNB-ジビニルベンゼン共重合体である P-7 を得た。

[0132] <実施例 12 : 共重合体の製造 P-8 >

原料のジビニルベンゼン (DVB) は、日鉄ケミカル&マテリアル社製の製品名「ジビニルベンゼン (81%)」(室温で液状、メタ体とパラ体の混合物でジビニルベンゼンを 81 質量%含む、残部はエチルビニルベンゼンである)を用いた。原料として丸善石油化学社製ノルボルネン(濃度 75%、トルエン溶液)を用い、あらかじめ少量のトリイソブチルアルミニウム (TIBA) を加え室温で攪拌したのちに、窒素下で蒸留精製し用いた。加熱、冷却用ジャケットと攪拌機を備えた 10 L の重合缶を用いた。先ず十分に乾燥させた重合缶内を窒素置換し、トルエン 2 kg、ノルボルネンを純分として 1 kg、ジビニルベンゼンをジビニルベンゼン 81%品としての質量で 2 kg を仕込み、内温 50°C で乾燥窒素を約 20 L バブリングした。その後、重合缶内を窒素ガスで置換し、TIBA (関東化学社製) をアルミニウムのモル数として 6 mmol 加え攪拌した。内温を 60°C で安定させ、重合缶内圧を窒素により 0.1 MPa G (ゲージ) に昇圧し安定させたあと、重合缶上に設置した触媒タンクより、触媒としてジメチルメチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを 200 μmol、TIBA 2 mmol

o lを含むトルエン溶液100gにトリチリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートを210 μ m o lを加え溶解させ攪拌した触媒液を重合缶内に加え、重合を開始した。内温60 $^{\circ}$ C、内圧を0.1MP a Gに維持しながら重合を継続し、重合時間4時間後に重合停止剤であるイソプロパノールを50g重合缶内に加え、重合を停止した。得られた重合液を少量ずつ十分に大量のメタノール／アセトン混合溶液中に投入し、沈殿したポリマーを攪拌しろ過することでポリマーを回収し、室温下十分に真空乾燥することでノルボルネン－エチルビニルベンゼン－ジビニルベンゼン共重合体であるP－8を得た。

[0133] <実施例13：共重合体の製造P－9>

重合缶に、トルエン2.2kg、DMONを純分として1.5kg、スチレンを300g及びジビニルベンゼンを純分として200g仕込み、前記P－6の製造方法と同様にエチレン、DMON、スチレン、ジビニルベンゼンの共重合を実施した。エチレン消費量が100gになったところで重合を停止して、同様に後処理を行ってエチレン－MPNB－エチルビニルベンゼン－ジビニルベンゼン共重合体であるP－9を得た。

[0134] 表1にP－5～P－9の組成、分子量、ゲル分、ガラス転移温度、25 $^{\circ}$ Cの貯蔵弾性率、誘電特性、共重合体の金属含量を示す。助触媒としてホウ素化合物を使用し得られた共重合体P－5～P－9は、未硬化状態で高いガラス転移温度を示し、高い貯蔵弾性率（25 $^{\circ}$ C）と著しく低い誘電率と誘電正接値を示すことが分かる。

[0135] 環状オレフィンとしてDMONやMPNBを使用して得られる共重合体はDMONやMPNBの比較的少ないモル含量でも高いガラス転移温度を与えることができる。すなわちP－6のDMON含量はモル含量で表すと52モル%、P－7のMPNB含量は46モル%であり、P－5のノルボルネン含量74モル%よりモル含量は低いが、ガラス転移温度はP－6は198 $^{\circ}$ C、P－7は186 $^{\circ}$ Cと、P－5の190 $^{\circ}$ Cとほぼ同等である。環状オレフィン成分のモル含量が比較的低い場合、残りのモノマー成分を芳香族ビニル化合物

単位で置き換えることが容易になり、より高い芳香族ビニル化合物単位含量の共重合体を与えることが可能となる。すなわち、高いガラス転移温度を維持しつつ共重合体の芳香族性を高めることが可能となり、他の樹脂や原料との相溶性を高めることができるので好ましい。P-9にその一例を示す。特にMPNBは環状オレフィン自体が芳香族基を有するのでこの点でさらに好ましい。さらに、環状オレフィンとしてDMONやMPNBを使用して得られる共重合体は、同程度の高いガラス転移温度を有しつつ、共重合体の分子量が低いという特徴を示す。具体的には、環状オレフィンとしてDMONやMPNBを使用することで、数平均分子量として最も好ましい12000以下または12000未満を容易に達成できる。分子量の低減が容易であることは、より低粘度のワニス製造しやすくなるため好ましい。

[0136] 各実施例で得られたP-5～P-9は、少量の残留モノマーや溶媒を含むため、トルエンに再溶解し、溶液を少量ずつ十分に大量のメタノール／アセトン混合溶液中に投入し、沈殿したポリマーを攪拌しろ過し、室温真空下24時間乾燥して精製ポリマーを得た。得られたP-5～P-9の組成、分子量を表1に示す。精製したポリマーを再度トルエンに溶解し50質量%のトルエン溶液（ワニス）とした。平滑なテフロン（登録商標）板上にアプリケーションでワニスを塗布し25℃で3時間以上風乾しさらに120℃真空下12時間乾燥し、その後200℃真空下60分乾燥させ、厚さ0.1mmの透明なシートを得た。本シートを細かく裁断し、ゲル分の測定を実施した。このゲル分の測定結果から、当該シートが未硬化の状態にあることを確認した。本シートを使用し、粘弾性スペクトル（DMA）を測定し、25℃の貯蔵弾性率とガラス転移温度を測定した。本シートを使用し、誘電特性を測定した。これらの結果を表1に示す。本発明の共重合体は、未硬化状態で高いガラス転移温度を示し、高い貯蔵弾性率（25℃）と低い誘電率と誘電正接値を示すことが分かる。助触媒としてホウ素化合物を使用し得られたP-5～P-9は低い誘電率と低い誘電正接を示すことがわかる。

[0137] P-8のノルボルネン-エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体

の ^{13}C -NMR測定を行い含まれる末端構造を調べたところ、前記E-1～E-8以外の末端構造は検出されなかった。また、国際公開第2018/181842号に記載されている、カチオン重合に特徴的な末端構造（国際公開第2018/181842号中にてt1、t2と表記されている構造）は、P-8中に検出されなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、誘電正接が0.0008未満であり、25℃で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上である、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体。
- [請求項2] 未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.4未満、誘電正接が0.0008未満であり、25℃で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上である、 α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体。
- [請求項3] 未硬化の状態の共重合体の、測定周波数40GHzにおける誘電率が2.3未満、誘電正接が0.0004未満である、請求項1又は2に記載の共重合体。
- [請求項4] 前記共重合体に含まれる、触媒および助触媒由来の金属含量の合計が1000ppm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項5] 単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5未満、かつ誘電正接が0.001未満を示す、請求項1～4のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項6] 単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が2.3未満、かつ誘電正接が0.0004未満である、請求項5に記載の共重合体。
- [請求項7] 単独で硬化した場合、その硬化体の280℃で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項8] 単独で硬化した場合、その硬化体の280℃で測定した貯蔵弾性率が5MPa以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項9] 以下の(1)～(2)、(4)～(6)をすべて満足する、請求項1

に記載の共重合体。

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

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

[請求項10] 以下の(1)～(6)をすべて満足する、請求項2に記載の共重合体。

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

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

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

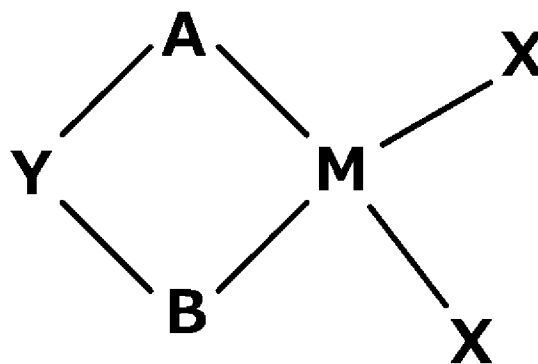
(6) α オレフィン単位、環状オレフィン単位、芳香族ビニル化合物

単位、芳香族ポリエン単位の合計が100質量%である。

- [請求項11] 前記環状オレフィン単位が、ノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン、メチルフェニルノルボルネン以外の置換ノルボルネン、及びジメタノオクタヒドロナフタレンからなる群から選択される一種以上を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項12] ガラス転移温度が100℃以上350℃以下の範囲である、請求項1～11のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項13] 数平均分子量が500以上30000未満である、請求項1～12のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項14] 配位重合触媒を使用した配位重合により α オレフィン、環状オレフィン、及び芳香族ポリエン、並びに必要であれば芳香族ビニル化合物の各単量体を共重合する、請求項1～13のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。
- [請求項15] 前記配位重合触媒が、下記一般式(1)で示される遷移金属化合物と助触媒からなる重合触媒である、請求項14に記載の共重合体の製造方法。

一般式(1)

[化1]



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

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

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

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

[請求項16] 一般式(1)におけるA、Bが、それぞれ独立に非置換若しくは置換シクロペンタジエニル基、または非置換若しくは置換インデニル基から選ばれる基である、請求項15に記載の共重合体の製造方法。

[請求項17] 硼素化合物を含む助触媒を使用する、請求項15又は16に記載の製造方法。

[請求項18] 前記助触媒がさらにアルミニウム化合物を含む、請求項17に記載の製造方法。

[請求項19] 請求項1～13のいずれか一項に記載の共重合体を含む硬化体。

[請求項20] 以下の(1)～(2)、(4)～(6)をすべて満足する α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ポリエン共重合体と、

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

(5) 芳香族ポリエン単位が、分子内にビニル基及び/又はビニレン基を複数有する炭素数5以上20以下のポリエンから選ばれる一種以

上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり2個以上30個以下である。

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

樹脂成分、硬化剤、単量体、溶剤、及び充填剤からなる群から選択される一種以上の添加成分とを含む組成物の硬化体であって、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5以下、誘電正接が0.0015以下を示す、硬化体。

[請求項21]

以下の(1)～(6)をすべて満足する α オレフィン-環状オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と、

(1) 共重合体の数平均分子量が500以上10万以下である。

(2) α オレフィン単位が、炭素数2～20の α オレフィンである。

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

(4) 環状オレフィン単位が、炭素数10以上30以下の環状オレフィン単量体単位であり、その含量が30質量%以上99質量%以下である。

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

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

樹脂成分、硬化剤、単量体、溶剤、及び充填剤からなる群から選択される一種以上の添加成分と

を含む組成物の硬化体であって、

その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が3.5以下、誘電正接が0.0015以下を示す、硬化体。

[請求項22] さらに、25℃で測定した貯蔵弾性率が1000MPa以上、280℃で測定した貯蔵弾性率が1MPa以上である、請求項19～21のいずれか一項に記載の硬化体。

[請求項23] 電気絶縁材料である請求項19～22のいずれか一項に記載の硬化体。

[請求項24] 請求項23に記載の硬化体を含む、CCL基板、FCCL基板、層間絶縁材、カバーレイ、高周波伝送回路、又はアンテナ。

[請求項25] 少なくとも請求項1～13のいずれか一項に記載の共重合体を、構造中に酸素原子や窒素原子を含まない、炭素原子と水素原子のみから構成されるラジカル重合開始剤によって重合させるステップを含む、硬化体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/047110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 212/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 4/6592</i> (2006.01)i; <i>C08F 232/00</i> (2006.01)j FI: C08F212/00; C08F4/6592; C08F232/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F212/00; C08F4/6592; C08F232/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2004-0065110 A (SAMSUNG ATOFINA CO., LTD.) 21 July 2004 (2004-07-21) claims 1-20, p. 2, last paragraph to p. 7, last paragraph	1-5, 7-8, 11-16, 18-19, 22-23 6, 9-10, 17, 20-21, 24-25
A	JP 2009-161743 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 23 July 2009 (2009-07-23) entire text	1-25
A	JP 2010-280771 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 16 December 2010 (2010-12-16) entire text	1-25
A	JP 2003-26730 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 29 January 2003 (2003-01-29) entire text	1-25
A	JP 2018-39995 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO) 15 March 2018 (2018-03-15) entire text	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/047110**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-95230 A (MITSUI PETROCHEM. IND., LTD.) 19 April 1991 (1991-04-19) entire text	1-25
A	JP 8-183813 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 16 July 1996 (1996-07-16) entire text	1-25
A	CN 111909317 A (SICHUAN UNIVERSITY) 10 November 2020 (2020-11-10) entire text	1-25
A	WO 2019/078083 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 25 April 2019 (2019-04-25) entire text	1-25

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-19, 25, and claims 22-24 referring to claim 1 or 2

The invention in claims 1-5 lacks novelty and does not involve an inventive step in light of the disclosure of document 1. Next, a special technical feature in which "when cured alone, the dielectric constant of a cured body is less than 2.3 and the dielectric tangent is less than 0.0004 at the measurement frequency of 40 GHz" was found in the invention in claim 6. Thus, the invention in claims 1-5, for which the presence or absence of a special technical feature was previously determined, is classified as invention 1.

The invention in claims 6-19, 22-25 referring to claim 1 or 2 is efficient to be examined together with the invention 1 on the basis of the special technical feature, and thus claims are added to invention 1.

(Invention 2) Claims 20-21 and claims 22-24 referring to claim 20 or 21

The invention in claims 20-21 is not dependent on claim 1, and the invention is not in the same category that includes all matters specifying the invention of claim 1.

Thus, the invention in claims 20-21 and claims 22-24 referring to claim 20 or 21 is classified as invention 2.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/047110

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2004-0065110	A	21 July 2004	(Family: none)
JP 2009-161743	A	23 July 2009	(Family: none)
JP 2010-280771	A	16 December 2010	(Family: none)
JP 2003-26730	A	29 January 2003	(Family: none)
JP 2018-39995	A	15 March 2018	(Family: none)
JP 3-95230	A	19 April 1991	(Family: none)
JP 8-183813	A	16 July 1996	(Family: none)
CN 111909317	A	10 November 2020	(Family: none)
WO 2019/078083	A1	25 April 2019	US 2020/0239675 A1 entire text EP 3699204 A1 CN 111247177 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 212/00(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 232/00(2006.01)i FI: C08F212/00; C08F4/6592; C08F232/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F212/00; C08F4/6592; C08F232/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	KR 10-2004-0065110 A (SAMSUNG ATOFINA CO., LTD.) 21.07.2004 (2004 - 07 - 21) 請求項1-20, 第2頁最終段落-第7頁最終段落	1-5, 7-8, 11- 16, 18-19, 22-23 6, 9-10, 17, 20-21, 24-25
A	JP 2009-161743 A (電気化学工業株式会社) 23.07.2009 (2009 - 07 - 23) 全文	1-25
A	JP 2010-280771 A (電気化学工業株式会社) 16.12.2010 (2010 - 12 - 16) 全文	1-25
A	JP 2003-26730 A (電気化学工業株式会社) 29.01.2003 (2003 - 01 - 29) 全文	1-25
A	JP 2018-39995 A (新日鉄住金化学株式会社) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15) 全文	1-25
A	JP 3-95230 A (三井石油化学工業株式会社) 19.04.1991 (1991 - 04 - 19) 全文	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	13. 02. 2024	国際調査報告の発送日 27. 02. 2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-183813 A (三菱化学株式会社) 16.07.1996 (1996 - 07 - 16) 全文	1-25
A	CN 111909317 A (SICHUAN UNIVERSITY) 10.11.2020 (2020 - 11 - 10) 全文	1-25
A	WO 2019/078083 A1 (株式会社ブリヂストン) 25.04.2019 (2019 - 04 - 25) 全文	1-25

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-19, 25及び請求項1-2を引用する請求項22-24

本願請求項1-5に係る発明は、文献1の記載に照らして新規性・進歩性を有しない。次に、請求項6に係る発明に「単独で硬化した場合、その硬化体の測定周波数40GHzにおける誘電率が2.3未満、かつ誘電正接が0.0004未満である」という特別な技術的特徴が発見された。したがって、それまでに特別な技術的特徴の有無を判断した請求項1-5に係る発明を、発明1とする。

請求項1-2を引用する請求項6-19, 22-25に係る発明は、特別な技術的特徴に基づいて発明1と、まとめて審査を行うことが効率的である発明であり、発明1に加える。

（発明2）請求項20-21及び請求項20-21を引用する請求項22-24

本願請求項20-21に係る発明は、請求項1の従属請求項ではなく、請求項1に記載された発明の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

よって、請求項20-21及び請求項20-21を引用する請求項22-24に係る発明は発明2に区分する。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/047110

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2004-0065110	A	21.07.2004	(ファミリーなし)
JP 2009-161743	A	23.07.2009	(ファミリーなし)
JP 2010-280771	A	16.12.2010	(ファミリーなし)
JP 2003-26730	A	29.01.2003	(ファミリーなし)
JP 2018-39995	A	15.03.2018	(ファミリーなし)
JP 3-95230	A	19.04.1991	(ファミリーなし)
JP 8-183813	A	16.07.1996	(ファミリーなし)
CN 111909317	A	10.11.2020	(ファミリーなし)
WO 2019/078083	A1	25.04.2019	US 2020/0239675 A1 全文 EP 3699204 A1 CN 111247177 A