



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0098647  
 (43) 공개일자 2008년11월11일

(51) Int. Cl.  
*C08L 23/00* (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)  
*C08J 5/24* (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7021688  
 (22) 출원일자 2008년09월04일  
 심사청구일자 없음  
 번역문제출일자 2008년09월04일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/052013  
 국제출원일자 2007년02월06일  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/091551  
 국제공개일자 2007년08월16일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2006-00028591 2006년02월06일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인  
**니폰 제온 가부시키키가이샤**  
 일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
 (72) 발명자  
**오타키 도모요시**  
 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
**니폰 제온 가부시키키가이샤 내**  
**오니시 가즈유키**  
 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
**니폰 제온 가부시키키가이샤 내**  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김창세**

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 가교성 수지 성형체의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물을, 50℃ 이상으로 가열함으로써 괴상 개환 메타세시스 중합하여 가교성 수지 조성체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 가열 전의 중합성 조성물의 온도가 -10℃ 내지 +20℃인 가교성 수지 조성체의 제조 방법이다. 본 발명에 따르면 가열 용융시의 유동성이 우수하고, 기판과 적층한 경우에도 내부에 공극(얼룩)이 발생하거나 평탄성이 손상되지 않는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 제조하는 방법이 제공된다.

(72) 발명자

**스즈키 나루미**

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키키가이샤 내

**고지마 기요시게**

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키키가이샤 내

**고테무라 준지**

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00028601 2006년02월06일 일본(JP)

JP-P-2006-00293847 2006년10월30일 일본(JP)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물을 50℃ 이상으로 가열함으로써 괴상 개환 메타세시스 중합하여 가교성 수지 성형체를 제조하는 방법에 있어서,

상기 가열 전의 중합성 조성물의 온도가 -10℃ 내지 +20℃인 것을 특징으로 하는 가교성 수지 성형체의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 중합성 조성물을 80℃ 내지 200℃로 가열하여 괴상 개환 메타세시스 중합하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가열을, 가열 롤, 가열 플레이트 또는 가열로를 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가열을, 내부의 최고 온도와 최저 온도와의 온도차가 10℃ 이내인 열풍 가열 장치를 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 5**

환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 혼합하여 중합성 조성물을 조제하는 공정(I), 상기 중합성 조성물을 지지체에 도포 또는 함침하는 공정(II), 및 상기 중합성 조성물을 50℃ 이상으로 가열함으로써 괴상 개환 메타세시스 중합하는 공정(III)을 갖는 가교성 수지 성형체의 제조 방법에 있어서,

가열 전의 중합성 조성물의 온도가 -10℃ 내지 +20℃인 것을 특징으로 하는 가교성 수지 성형체의 제조 방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 지지체로서 장척(長尺)의 지지체를 이용하여 상기 지지체를 일정 방향에 반송하면서, 상기 공정 (I) 내지 (III)를 연속적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 7**

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 지지체로서, 수지 필름, 섬유 재료, 또는 금속박을 이용하는 제조 방법.

**청구항 8**

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(III)을, 내부의 최고 온도와 최저 온도와의 온도차가 10℃ 이내인 열풍 가열 장치를 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 모노머로서 방향환을 함유하는 환상 올레핀계 모노머를 이용하는 제조 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메타세시스 중합 촉매로서 헤테로 원자 함유 카벤 화합물을 리간드로서 함유하는 루테늄 착체 촉매를 이용하는 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 가열 용융시의 유동성이 우수한 가교성 수지 성형체를 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 환상 올레핀계 모노머를 중합하여 수득되는 환상 올레핀 수지는 기계적 특성, 충격 저항성, 내후성(耐候性), 절연 특성 등이 우수하기 때문에 폭넓은 분야의 성형체에 대하여 실용화가 진행되고 있다. 특히 최근에는 높은 전기적 접촉 신뢰성이나 우수한 고주파 특성이 요구되는 배선 기관의 절연층 형성 재료로서 주목받고 있다.

<3> 예컨대, 특허문헌 1에는 열가소성 수소화 개환 노보넨계 수지, 유기 과산화물, 및 가교 조제를 특정 비율로 균일하게 분산시킨 노보넨계 수지 조성물을 필름이나 프리프레그로 성형하여 기재와 적층한 후, 가열 가압 성형하여 가교·열 용착시켜 이루어지는 가교 성형품이 기재되어 있다.

<4> 그러나 상기 문헌에 기재된 방법은 열가소성 노보넨계 수지 조성물 용액을 기재 상에 도포하여 시트를 수득한 후, 이 시트를 기재로부터 박리하고, 구리박 등과 포개어 열 프레스하는 것이다. 이 때문에 공정 횟수가 많고 번거로운 공업적 생산 규모로 제조하는 데 있어서 꼭 유리하다고는 할 수 없었다. 또한, 잔존 용제에 의해 구리박이 박리되거나, 가스가 발생하여 부풀림 등이 발생하는 문제가 있었다.

<5> 이러한 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 2에는 노보넨계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 포함하는 중합성 조성물(A)을 피상 중합하는 것을 특징으로 하는 후가교 가능한 열가소성 수지의 제조 방법, 및 이 열가소성 수지를 필요에 따라 금속박 등과 적층하여 열가소성 수지를 가교하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법에 따르면, 간편하고 효율적이며, 잔존 용제에 의해 구리박이 박리되거나, 가스가 발생하여 부풀림 등이 생기지 않는 후가교 가능한 열가소성 수지를 제조할 수 있다.

<6> 또한 특허문헌 3에는 환상 올레핀계 모노머와 메타세시스 중합 촉매를 혼합하여 중합성 조성물을 조제하고, 상기 중합성 조성물을 지지체상에 도포 또는 함침시키는 것을 지체없이 실시하여, 상기 지지체를 소정 온도로 가열하여 중합성 조성물을 피상 중합함으로써, 밀착성이 우수한 환상 올레핀계 수지 필름을 효율적으로 제조할 수 있다는 취지가 기재되어 있다.

<7> 그러나 특허 문헌 2, 3에 기재된 환상 올레핀 수지 필름을 표면에 배선 패턴이 형성된 기관과 적층하여 배선 기관을 제조하는 경우에 있어서, 환상 올레핀 수지 필름의 기관에 대한 밀착성이 불충분해져, 내부에 공극(열룩(blur))이 생기거나, 평탄성이 손상되는 경우가 있었다.

<8> 특허문헌 1: 일본 특허 공개 공보 제 2004-248164호

<9> 특허문헌 2: 일본 특허 공개 공보 제 2004-244609호(WO2004/003052호)

<10> 특허 문헌 3: WO2004/069895호

<11> 발명의 개시

<12> 발명이 해결하고자 하는 과제

<13> 본 발명은 이러한 실정에 비추어 이루어진 것으로, 가열 용융시의 유동성이 우수하고, 기관과 적층한 경우에도 내부에 공극(열룩)이 생기거나 평탄성이 손상되지 않는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

<14> 과제를 해결하기 위한 수단

- <15> 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 환상 올레핀계 모노머를 괴상 개환 메타세시스 중합하여 수득되는 환상 올레핀 수지, 및 가교제를 함유하는 가교성 수지 성형체에 대하여 연구를 거듭했다. 그 결과, 종래의 방법으로 수득되는 수지는 분자량 분포가 넓고 가열 용융시의 유동성이 낮기 때문에 기관과의 밀착성, 패턴 매립성이 불충분했던 것에 반하여, 수득되는 성형체에 포함되는 환상 올레핀 수지의 분자량 분포(Mw/Mn)가 작은 경우에는 가열 용융시의 유동성이 우수하여 기관과 적층한 경우에도 내부에 공극이 생기거나 평탄성이 손상되지 않는다는 것을 알아냈다.
- <16> 그리고 이러한 특징을 갖는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 제조하는 방법에 관하여 더욱 더 연구를 거듭한 결과, 환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 포함하는 중합성 조성물을 괴상 중합하는 경우에 있어서, 가열 전의 중합성 조성물의 온도를 -10℃ 내지 +20℃로 함으로써, 상술한 바와 같은 특징을 갖는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 제조할 수 있다는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.
- <17> 이리하여 본 발명에 따르면, 하기 (1) 내지 (10)에 기재된 가교성 수지 성형체의 제조 방법이 제공된다.
- <18> (1) 환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물을 50℃ 이상으로 가열함으로써 괴상 개환 메타세시스 중합하여 가교성 수지 성형체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 가열 전의 중합성 조성물의 온도가 -10℃ 내지 +20℃인 것을 특징으로 하는 가교성 수지 성형체의 제조 방법.
- <19> (2) 상기 중합성 조성물을 80℃ 내지 200℃로 가열하여 괴상 개환 메타세시스 중합하는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 제조 방법.
- <20> (3) 상기 가열을, 가열 롤, 가열 플레이트 또는 가열로를 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 제조 방법.
- <21> (4) 상기 가열을, 내부의 최고 온도와 최저 온도와의 온도차가 10℃ 이내인 열풍 가열 장치를 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 제조 방법.
- <22> (5) 환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 혼합하여 중합성 조성물을 조제하는 공정(I), 상기 중합성 조성물을 지지체에 도포 또는 함침하는 공정(II), 및 상기 중합성 조성물을 50℃ 이상으로 가열함으로써 괴상 개환 메타세시스 중합하는 공정(III)을 갖는 가교성 수지 성형체의 제조 방법에 있어서, 가열 전의 중합성 조성물의 온도가 -10℃ 내지 +20℃인 것을 특징으로 하는 가교성 수지 성형체의 제조 방법.
- <23> (6) 상기 지지체로서 장척(長尺)의 지지체를 이용하여 상기 지지체를 일정 방향으로 반송하면서, 상기 공정(I) 내지 (III)을 연속적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 (5)에 기재된 제조 방법.
- <24> (7) 상기 지지체로서, 수지 필름, 섬유 재료, 또는 금속박을 이용하는 (5) 또는 (6)에 기재된 제조 방법.
- <25> (8) 상기 공정(III)을, 내부의 최고 온도와 최저 온도와의 온도차가 10℃ 이내인 열풍 가열 장치를 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 (5) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- <26> (9) 상기 환상 올레핀계 모노머로서, 방향환을 함유하는 환상 올레핀계 모노머를 이용하는 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- <27> (10) 상기 메타세시스 중합 촉매로서, 헤테로 원자 함유 카벤 화합물을 리간드로서 함유하는 루테늄 착체 촉매를 이용하는 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<28> 발명의 효과

<29> 본 발명에 따르면, 가열 용융시의 유동성이 우수하고, 기관과 적층한 경우에도 내부에 공극(얼룩)이 생기거나 평탄성이 손상되지 않는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 제조하는 방법이 제공된다.

**발명의 상세한 설명**

<41> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<42> 이하, 본 발명의 가교성 수지 성형체의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

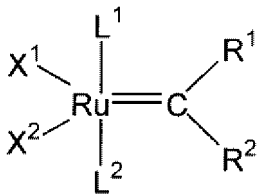
<43> 본 발명의 가교성 수지 성형체의 제조 방법은 (1) 환상 올레핀계 모노머, (2) 메타세시스 중합 촉매, (3) 연쇄 이동제, 및 (4) 가교제를 함유하는 중합성 조성물(이하, 「중합성 조성물(A)」라고 한다)을 50℃ 이상으로 가열

함으로써 괴상 개환 메타세시스 중합하여 가교성 수지 성형체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 가열 전의 중합성 조성물(A)의 온도가 -10℃ 내지 +20℃인 것을 특징으로 한다.

- <44> (1) 환상 올레핀계 모노머
- <45> 본 발명에 이용하는 환상 올레핀계 모노머는 환상 구조 및 개환 중합성 탄소-탄소 2중 결합을 갖는 화합물이다. 여기서, 환상 구조로서는 방향환 구조, 사이클로알칸 구조, 사이클로알켄 구조 등을 들 수 있다.
- <46> 본 발명에 이용하는 환상 올레핀계 모노머의 구체예로서는 단환의 환상 올레핀 모노머, 노보넨계 모노머 등을 들 수 있다.
- <47> 또한, 이들의 환상 올레핀계 모노머는 알킬기, 알켄일기, 알킬리덴기, 아릴기 등의 탄화수소기나, 카복실기, 알콕시카보닐기, 하이드록실기, 알콕실기 등의 극성기에 의해 치환될 수도 있다.
- <48> 단환의 환상 올레핀 모노머로서는 탄소수가 보통 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 10의 환상 모노올레핀 또는 환상 다이올레핀을 들 수 있다.
- <49> 단환의 환상 모노올레핀의 구체예로서는 사이클로뷰텐, 사이클로펜텐, 메틸사이클로펜텐, 사이클로헥센, 메틸사이클로헥센, 사이클로헵텐, 사이클로옥텐 등을 들 수 있다. 환상 다이올레핀의 구체예로서는 사이클로헥사다이엔, 메틸사이클로헥사다이엔, 사이클로옥타다이엔, 메틸사이클로옥타다이엔, 페닐사이클로옥타다이엔 등을 들 수 있다.
- <50> 노보넨계 모노머는 분자 내에 노보넨환 구조를 갖는 모노머이다. 노보넨계 모노머로서는 (a) 노보넨, 테트라사이클로도데센, 이들의 알킬 치환체 등과 같이 중합 반응에 관여하는 탄소-탄소 불포화 결합 이외의 불포화 결합을 가지지 않는 노보넨계 모노머, (b) 에틸리덴노보넨, 바이닐노보넨, 에틸리덴테트라사이클로도데센, 다이사이클로펜타다이엔 등과 같이 중합 반응에 관여하는 탄소-탄소 불포화 결합 이외의 불포화 결합을 갖는 노보넨계 모노머의 단량체, (c) 메톡시카보닐노보넨, 메톡시카보닐테트라사이클로도데센 등과 같이 극성기를 갖는 노보넨계 모노머, (d) 방향환을 갖는 노보넨계 모노머의 단량체 등을 들 수 있다.
- <51> 이들의 환상 올레핀계 모노머는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다.
- <52> 2종 이상의 모노머를 병용하는 경우에는 그 혼합비를 변화시킴으로써 수득되는 수지의 유리 전이 온도나 용융 온도를 제어할 수 있다.
- <53> 이들 중에서도, 본 발명에서는 후술하는 바와 같이 기계적 특성, 충격 저항성, 내후성, 절연 특성 등이 우수한 환상 올레핀 수지가 수득된다는 관점에서, 노보넨계 모노머가 바람직하다.
- <54> 또한, 노보넨계 수지 중에서도 분자량 분포가 작고, 가열 용융시의 유동성이 우수한 환상 올레핀 수지가 수득된다는 관점에서, 상기 (d)의 방향환을 갖는 노보넨계 모노머가 보다 바람직하고, 분자 내에 탄소-탄소 2중 결합을 하나 이상 갖는 지방족환(이하, 「불포화 지방족환」이라고 한다)과 방향족성을 갖는 환(이하, 「방향환」이라고 한다)과의 축합환을 갖는 노보넨계 모노머(이하, 「방향족성 축합환 함유 환상 올레핀」이라고 한다)가 특히 바람직하다.
- <55> 여기서 축합환은 불포화 지방족환과 방향환이 오쏘 축합 또는 오쏘-페리 축합하고 있는 것을 말한다. 이들 환은 2개의 원자와 1개의 결합을 공유하는 것이다.
- <56> 불포화 지방족환으로서의 단환; 2환, 3환, 및 4환 이상의 다환을 들 수 있다.
- <57> 또한 방향환은 탄소 축합환일 수도, 헤테로 축합환일 수도 있고, 또한 이들은 단환일 수도 다환일 수도 있다. 방향환으로서의 벤젠환; 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환 등의 탄소 축합환; 피리딘환, 피리미딘환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 피롤환, 옥사졸환, 피라진환, 벤조이미다졸환 등의 헤테로 축합환을 들 수 있다.
- <58> 이 중, 메타세시스 중합 반응으로의 저해가 없다는 점에서, 벤젠환, 나프탈렌환 등의 탄화수소계 방향환 및 퓨란환이 바람직하다.
- <59> 단환의 불포화 지방족환을 갖는 방향족성 축합환 함유 환상 올레핀으로서의 바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5,7-테트라엔, 바이사이클로[4.4.0]데카-1,3,5,8-테트라엔, 바이사이클로[6.4.0]도데카-1(8),4,9,11-테트라엔 등을 들 수 있다.

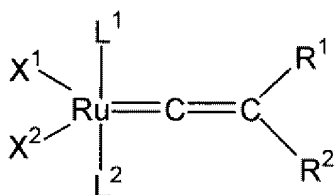
- <60> 2환의 불포화 지방족환을 갖는 방향족성 축합환 함유 환상 올레핀으로서는 트라이사이클로[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]운데카-2,4,6,9-테트라엔, 테트라사이클로[6.6.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]헥사데카-2,4,6,9(10),11,13,15-헵타엔, 테트라사이클로[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]펜타데카-2,4,6,8,10,13-헥사엔 등을 들 수 있다.
- <61> 3환의 불포화 지방족환을 갖는 방향족성 축합환 함유 환상 올레핀으로서는 테트라사이클로[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]테트라데카-3,5,7,12-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로-9H-플루오렌이라고도 한다), 테트라사이클로[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]펜타데카-4,6,8,13-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a,9,9a,10-헥사하이드로안트라센이라고도 한다), 테트라사이클로[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,8</sup>]펜타데카-3,5,7,13-테트라엔, 사이클로펜타다이엔-아세나프틸렌 부가물, 펜타사이클로[13.2.1.0<sup>2,14</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>5,10</sup>]옥타데카-3,5,7,9,11,16-헥사엔, 펜타사이클로[13.2.1.0<sup>2,14</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]옥타데카-3,5,7,9,11,16-헥사엔, 펜타사이클로[13.2.1.0<sup>2,14</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]옥타데카-3,5,7,9,11,16-헥사엔 등을 들 수 있다.
- <62> 4환 이상의 불포화 지방족환을 갖는 방향족성 축합환 함유 환상 올레핀으로서는 헥사사이클로[13.2.1.1<sup>3,13</sup>.0<sup>2,14</sup>.0<sup>4,12</sup>.0<sup>5,10</sup>]노나데카-5,7,9,16-테트라엔, 옥타사이클로[17.2.1.1<sup>3,17</sup>.1<sup>5,15</sup>.0<sup>2,18</sup>.0<sup>4,16</sup>.0<sup>5,14</sup>.0<sup>7,12</sup>]테트라에이코사-7,9,11,20-테트라엔 등을 들 수 있다.
- <63> (2) 메타세시스 중합 촉매
- <64> 본 발명에 이용하는 메타세시스 중합 촉매는 환상 올레핀계 모노머를 메타세시스 개환 중합시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(K. J. Ivin and J. C. Mol, Academic Press. San Diego 1997)에 기재된 개환 메타세시스 반응 촉매를 이용할 수 있다.
- <65> 이용하는 메타세시스 중합 촉매로서는 전이 금속 원자를 중심 원자로서 복수의 이온, 원자, 다원자 이온 및/또는 화합물이 결합하여 이루어지는 착체가 바람직하다. 전이 금속 원자로서는 5족, 6족 및 8족(장주기형 주기율표, 이하 동일)의 원자가 사용된다. 각각의 족의 원자는 특별히 한정되지 않지만, 5족의 원자로서는 예컨대 탄탈륨을 들 수 있고, 6족의 원자로서는 예컨대 몰리브덴이나 텅스텐을 들 수 있고, 8족의 원자로서는 예컨대 루테튬이나 오스뮴을 들 수 있다.
- <66> 이들 중에서도, 8족의 루테튬이나 오스뮴의 착체를 메타세시스 중합 촉매로서 이용하는 것이 바람직하고, 루테튬 카벤 착체가 특히 바람직하다. 루테튬 카벤 착체는 괴상 중합시의 촉매 활성이 우수하기 때문에, 수지 필름의 생산성이 우수하다. 또한, 산소나 공기 중의 수분에 대하여 비교적 안정적이고, 실활되기 어렵기 때문에, 대기 하에서도 생산이 가능하다.
- <67> 루테튬 카벤 착체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 것이다.

**화학식 1**



<68>

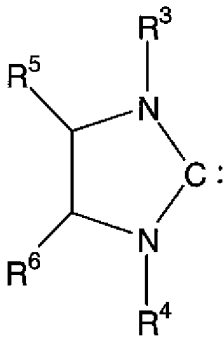
**화학식 2**



<69>

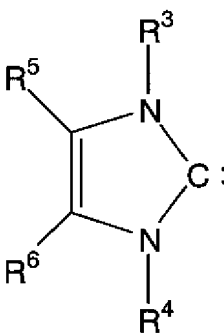
- <70> 화학식 1 및 2에서,  $R^1, R^2$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 규소 원자를 포함할 수도 있는  $C_1$  내지  $C_{20}$ 의 탄화수소기를 나타내고, 그 적어도 한쪽이 헤테로 원자 함유 카벤 화합물인 것이 바람직하다.  $X^1, X^2$ 는 각각 독립적으로 임의의 음이온성 리간드를 나타낸다.  $L^1, L^2$ 는 각각 독립적으로 헤테로 원자 함유 카벤 화합물 또는 중성 전자 공여성 화합물을 나타낸다. 또한,  $R^1, R^2, X^1, X^2, L^1$  및  $L^2$ 는 임의의 조합으로 서로 결합하여 여러자리(multidentate) 킬레이트화 리간드를 형성할 수도 있다.
- <71> 음이온성 리간드  $X^1, X^2$ 는 중심 금속으로부터 분리되었을 때의 음전하를 갖는 리간드이며, 예컨대, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 다이케토네이트기, 치환 사이클로펜타다이엔일기, 알콕시기, 아릴옥시기, 카복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 할로젠 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.
- <72> 헤테로 원자란, 구체적으로는 N, O, P, S, As, Se 원자 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 안정된 카벤 화합물이 수득된다는 관점에서, N, O, P, S 원자 등이 바람직하고, N 원자가 특히 바람직하다.
- <73> 헤테로 원자 함유 카벤 화합물은 카벤 탄소의 양측에 헤테로 원자가 인접하여 결합하고 있는 것이 바람직하고, 카벤 탄소 원자와 그 양측의 헤테로 원자를 포함하는 헤테로환이 구성되어 있는 것이 보다 더 바람직하다. 또한, 카벤 탄소에 인접하는 헤테로 원자에는 부피가 큰 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하다.
- <74> 헤테로 원자 함유 카벤 화합물의 예로서는 하기의 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

**화학식 3**



<75>

**화학식 4**



<76>

- <77> (상기 식에서,  $R^3$  내지  $R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 규소 원자를 포함할 수 있는  $C_1$  내지  $C_{20}$ 의 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $R^3$  내지  $R^6$ 은 임의의 조합으로 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

- <78> 상기 화학식 3 및 4로 표시되는 화합물의 구체예로서는 1,3-다이메틸이미다졸리딘-2-일리덴, 1,3-다이(1-아다

만틸)이미다졸리딘-2-일리덴, 1-사이클로헥실-3-메시틸이미다졸리딘-2-일리덴, 1,3-다이메시틸옥타하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴, 1,3-다이아이소프로필-4-이미다졸린-2-일리덴, 1,3-다이(1-페닐에틸)-4-이미다졸린-2-일리덴, 및 1,3-다이메시틸-2,3-다이하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴 등을 들 수 있다.

- <79> 또한, 상기 화학식 3 및 4로 표시되는 화합물 이외에, 1,3,4-트라이페닐-2,3,4,5-테트라하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 1,3-다이사이클로헥실헥사하이드로피리미딘-2-일리덴, N,N,N',N'-테트라아이소프로필폼아미디닐리덴, 1,3,4-트라이페닐-4,5-다이하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 3-(2,6-다이아이소프로필페닐)-2,3-다이하이드로싸이아졸-2-일리덴 등의 헤테로 원자 함유 카벤 화합물도 이용할 수 있다.
- <80> 또한, 중성의 전자 공여성 화합물은 중심 금속으로부터 분리되었을 때에 중성의 전하를 갖는 리간드이면 어떠한 것이라도 된다. 그 구체예로서는 카보닐, 아민류, 피리딘류, 에터류, 나이트릴류, 에스터류, 포스핀류, 싸이오에터류, 방향족 화합물, 올레핀류, 아이소시아나이드류, 싸이오시아네이트류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포스핀류, 에터류 및 피리딘류가 바람직하고, 트리아일킬포스핀이 보다 바람직하다.
- <81> 상기 화학식 1로 표시되는 루테늄 착체로서는 예컨대, 벤질리덴(1,3-다이메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, (1,3-다이메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(3-메틸-2-뷰텐-1-일리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, 벤질리덴(1,3-다이메시틸옥타하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, 벤질리덴[1,3-다이(1-페닐에틸)-4-이미다졸린-2-일리덴](트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, 벤질리덴(1,3-다이메시틸-2,3-다이하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, 벤질리덴(트라이사이클로헥실포스핀)(1,3,4-트라이페닐-2,3,4,5-테트라하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴)루테늄다이클로라이드, (1,3-다이아이소프로필헥사하이드로피리미딘-2-일리덴)(에톡시메틸렌)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, 벤질리덴(1,3-다이메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)피리딘루테늄다이클로라이드, (1,3-다이메틸이미다졸리딘-2-일리덴)(2-페닐에틸리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, (1,3-다이메시틸-4-이미다졸린-2-일리덴)(2-페닐에틸리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드 등의 헤테로 원자 함유 카벤 화합물 및 중성 전자 공여성 화합물이 결합된 루테늄 착체 화합물;
- <82> 벤질리덴비스(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, (3-메틸-2-뷰텐-1-일리덴)비스(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드 등의 2개의 중성 전자 공여성 화합물이 결합된 루테늄 화합물;
- <83> 벤질리덴비스(1,3-다이사이클로헥실이미다졸리딘-2-일리덴)루테늄다이클로라이드, 벤질리덴비스(1,3-다이아이소프로필-4-이미다졸린-2-일리덴)루테늄다이클로라이드 등의 2개의 헤테로 원자 함유 카벤 화합물이 결합된 루테늄 착체 화합물 등을 들 수 있다.
- <84> 상기 화학식 2로 표시되는 루테늄 착체로서는 예컨대, (1,3-다이메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(페닐바이닐리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, (t-뷰틸바이닐리덴)(1,3-다이아이소프로필-4-이미다졸린-2-일리덴)(트라이사이클로헥실포스핀)루테늄다이클로라이드, 비스(1,3-다이사이클로헥실-4-이미다졸린-2-일리덴)페닐바이닐리덴루테늄다이클로라이드 등을 들 수 있다.
- <85> 이들 루테늄 착체 촉매는 예컨대, Org. Lett., 1999년, 제 1권, 953페이지, Tetrahedron. Lett., 1999년, 제 40권, 2247페이지 등에 기재된 방법에 의해서 제조할 수 있다.
- <86> 메타세시스 중합 촉매의 사용량은 (촉매 중의 금속 원자: 환상 올레핀)의 몰비로, 보통 1:2,000 내지 1:2,000,000, 바람직하게는 1:5,000 내지 1:1,000,000, 보다 바람직하게는 1:10,000 내지 1:500,000의 범위이다.
- <87> 본 발명에 있어서는 메타세시스 중합 촉매의 중합 활성을 제어하거나, 중합 반응물을 향상시킬 목적으로 활성제(공촉매)를 메타세시스 중합 촉매와 동시에 병용할 수도 있다.
- <88> 이용하는 활성제로서는 알루미늄, 스칸듐, 주석, 타이타늄 또는 지르코늄의 알킬화물, 할로젠화물, 알콕시화물 및 아릴옥시화물 등을 들 수 있다.
- <89> 활성제의 구체예로서는 트리아일알루미늄, 트라이페녹시알루미늄, 다이알콕시알킬알루미늄, 알콕시다이알킬알루미늄, 트리아일알루미늄, 다이알콕시알루미늄클로라이드, 알콕시알킬알루미늄클로라이드, 다이알킬알루미늄클로라이드, 트리아일알루미늄스칸듐, 테트라알콕시타이타늄, 테트라알콕시주석, 테트라알콕시지르코늄 등을 들 수 있다.
- <90> 활성제의 사용량은 (메타세시스 중합 촉매 중의 금속 원자:활성제)의 몰비로, 보통 1:0.05 내지 1:100, 바람직

하계는 1:0.2 내지 1:20, 보다 바람직하계는 1:0.5 내지 1:10의 범위이다.

<91> (3) 연쇄 이동제

<92> 본 발명에 있어서는 중합성 조성물(A)의 구성 성분으로서 연쇄 이동제를 이용한다. 연쇄 이동제를 이용함으로써 수득되는 환상 올레핀 수지의 분자량을 조절할 수 있다.

<93> 이용하는 연쇄 이동제로서는 예컨대, 치환기를 가질 수도 있는 쇄상의 올레핀류를 들 수 있다. 연쇄 이동제의 구체예로서는 1-헥센, 2-헥센 등의 지방족 올레핀류; 스타이렌, 다이바이닐벤젠, 스틸벤 등의 방향족 올레핀류; 바이닐사이클로헥세인 등의 지환식 올레핀류; 에틸바이닐에터 등의 바이닐에터류; 메틸바이닐케톤, 1,5-헥사다이엔-3-온, 2-메틸-1,5-헥사다이엔-3-온 등의 바이닐케톤류; 식( $\alpha$ ):CH=CH-Q로 표시되는 화합물(식( $\alpha$ ) 중, Q는 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 바이닐실릴기, 에폭시기 및 아미노기로부터 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 기를 나타낸다.)를 들 수 있다. 이들 연쇄 이동제는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다.

<94> 이들 중에서도, 식( $\alpha$ ):CH<sub>2</sub>=CH-Q로 표시되는 화합물을 이용하면, Q가 폴리머 말단에 도입되고, 후가교시에 말단의 Q가 가교에 기여하여 가교 밀도를 높일 수 있기 때문에 바람직하다.

<95> 식( $\alpha$ ):CH<sub>2</sub>=CH-Q로 표시되는 화합물의 구체예로서는 메타크릴산 바이닐, 메타크릴산 알릴, 메타크릴산 3-뷰텐-1-일, 메타크릴산 3-뷰텐-2-일, 메타크릴산 스타이릴, 메타크릴산 펜텐일, 메타크릴산 헥센일, 메타크릴산 헵텐일, 메타크릴산 옥텐일, 메타크릴산 노넨일, 메타크릴산 데센일, 메타크릴산 운데센일 등의, Q가 메타크릴로일기를 갖는 기인 화합물; 아크릴산 알릴, 아크릴산 3-뷰텐-1-일, 아크릴산 3-뷰텐-2-일, 아크릴산 1-메틸-3-뷰텐-2-일, 아크릴산 스타이릴, 아크릴산 펜텐일, 아크릴산 헥센일, 아크릴산 헵텐일, 아크릴산 옥텐일, 아크릴산 노넨일, 아크릴산 데센일, 아크릴산 운데센일, 에틸렌글라이콜다이아크릴레이트 등의, Q가 아크릴로일기를 갖는 기인 화합물;

<96> 알릴트라이바이닐실레인, 알릴메틸다이바이닐실레인, 알릴다이메틸바이닐실레인 등의, Q가 바이닐실릴기를 갖는 기인 화합물; 아크릴산글라이시딜, 알릴글라이시딜에터 등의, Q가 에폭시기를 갖는 기인 화합물; 알릴아민, 2-(다이에틸아미노)에탄올바이닐에터, 2-(다이에틸아미노)에틸아크릴레이트, 4-바이닐아닐린 등의 Q가 아미노기를 갖는 기인 화합물 등을 들 수 있다.

<97> 이들 중에서도, 식( $\beta$ ): CH<sub>2</sub>=CH-Y-OCO-CR<sup>7</sup>=CH<sub>2</sub>로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다. 식( $\beta$ )에서, R<sup>7</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y는 탄소수 3 내지 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다.

<98> Y의 탄소수 3 내지 20의 2가의 탄화수소기로서는 알킬렌기, 페닐렌기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, Y로서는 메타세시스 반응성이 우수하다는 관점에서, 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 4 내지 15의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 4 내지 11의 알킬렌기가 특히 바람직하다.

<99> 식( $\beta$ )로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로서는 메타크릴산 펜텐일, 메타크릴산 헥센일, 메타크릴산 헵텐일, 메타크릴산 옥텐일, 메타크릴산 노넨일, 메타크릴산 데센일, 메타크릴산 운데센일, 아크릴산 펜텐일, 아크릴산헥센일, 아크릴산 헵텐일, 아크릴산 옥텐일, 아크릴산 노넨일, 아크릴산 데센일, 아크릴산 운데센일 등을 들 수 있다.

<100> 식( $\beta$ )로 표시되는 화합물을 연쇄 이동제로서 이용하면, 식( $\beta$ )로 표시되는 화합물은 메타세시스 중합 반응성이 높기 때문에, 분자량 분포가 좁은 가교성 수지를 용이하게 수득할 수 있다. 그 때문에 상기 가교성 수지의 지지체 상에서 가열했을 때의 수지의 유동성이 균일해지기 용이해져, 지지체 표면으로의 수지의 매립성이 양호해진다.

<101> 연쇄 이동제의 첨가량은 환상 올레핀계 모노머 100 중량부에 대하여, 보통 0.01 내지 10중량부, 바람직하계는 0.1 내지 5중량부이다. 연쇄 이동제의 첨가량이 이 범위일 때 중합 반응률이 높고, 또한 후가교 가능한 열가소성 수지를 효율적으로 수득할 수 있다.

<102> (4) 가교제

<103> 본 발명에 이용하는 가교제로서는 예컨대, 라디칼 발생제, 에폭시 화합물, 아이소사이아네이트기 함유 화합물, 카복실기 함유 화합물, 산무수물기 함유 화합물, 아미노기 함유 화합물, 루이스산 등을 들 수 있다. 이들 가교제는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다. 이들 중에서도, 라디칼 발생제

또는 에폭시 화합물의 이용이 바람직하다.

- <104> 라디칼 발생제로서는 예컨대, 유기 과산화물이나 다이아조 화합물 등을 들 수 있다.
- <105> 유기 과산화물로서는 예컨대, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 아이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥산온 퍼옥사이드, 및 메틸사이클로헥산온 퍼옥사이드 등의 케톤 퍼옥사이드류; 프로피오닐 퍼옥사이드, 3,5,5-트라이 메틸헥사노일테카노일 퍼옥사이드, 로로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 등의 아실 퍼옥사이드류; tert-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 다이아이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 및 p-멘테인 하이드로퍼옥사이드등의 하이드로퍼옥사이드류; 다이-tert-부틸 퍼옥사이드, tert-부틸큐밀 퍼옥사이드, 다이큐밀 퍼옥사이드 등의 다이알킬 퍼옥사이드류; 1,4-비스(t-부틸퍼옥시다이아이소프로필)벤젠, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트라이메틸사이클로헥세인, 및 n-부틸-4,4'-비스(tert-부틸퍼옥시)부테인 등의 퍼옥시케탈류; tert-부틸 퍼옥시아세테이트, tert-부틸 퍼옥시아이소부티레이트, tert-부틸 퍼옥시옥토에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이벤조일 퍼옥시헥세인 등의 알킬 퍼에스터류; 다이-2-에틸헥실 퍼옥시다이카보네이트, 및 다이아이소프로필 퍼옥시다이카보네이트 등의 퍼옥시카보네이트류; 석신산 퍼옥사이드 등의 수용성 퍼옥사이드류; t-부틸트라이메틸실릴 퍼옥사이드 등의 알킬실릴 퍼옥사이드류; 등을 들 수 있다.
- <106> 다이아조 화합물로서는 4,4'-비스아지도벤잘(4-메틸)사이클로헥산온, 4,4'-다이아지도칼콘, 2,6-비스(4'-아지도 벤잘)사이클로헥산온, 2,6-비스(4'-아지도벤잘)-4-메틸사이클로헥산온, 4,4'-다이아지도다이페닐설폰, 4,4'-다이아지도다이페닐메테인, 2,2'-다이아지도스틸벤 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메타세시스 중합 반응에 대한 장애가 적다는 점에서 다이알킬 퍼옥사이드류가 바람직하다.
- <107> 에폭시 화합물로서는 예컨대, 페놀 노볼락형 에폭시 화합물, 크레솔 노볼락형 에폭시 화합물, 크레솔형 에폭시 화합물, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 브롬화 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 수소첨가 비스페놀 A형 에폭시 화합물 등의 글라이시딜 에터형 에폭시 화합물; 지환식 에폭시 화합물, 글라이시딜 에스터형 에폭시 화합물, 글라이시딜 아민형 에폭시 화합물, 아이소시아아누 레이트형 에폭시 화합물 등의 다가 에폭시 화합물; 등의 분자 내에 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- <108> 아이소시아아네이트기 함유 화합물로서는 파라페닐렌 다이아이소시아아네이트 등의 분자 내에 2 이상의 아이소시아아네이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- <109> 카복실기 함유 화합물로서는 푸마르산 등의 분자 내에 2 이상의 카복실기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- <110> 산무수물기 함유 화합물로서는 예컨대, 무수 프탈산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있다.
- <111> 아미노기 함유 화합물로서는 예컨대, 지방족 다이아민류; 지방족 폴리아민류; 방향족 다이아민류 등의 분자 내에 2 이상의 아미노기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- <112> 또한 루이스산으로서의 예컨대, 사염화 규소, 염산, 황산, 염화 제 2철, 염화알루미늄, 염화 제 2 주석, 사염화 타이타늄 등을 들 수 있다.
- <113> 본 발명에 있어서는 후술하는 환상 올레핀 수지의 가교 부위에 따라, 이용하는 가교제를 선택하여 사용할 수 있다. 예컨대, 탄소-탄소 2중 결합 부분에서 가교시키는 경우에는 라디칼 발생제를 이용할 수 있다. 또한, 카복실기나 산무수물기를 갖는 가교성 수지를 가교시키는 경우에는 에폭시 화합물을 이용할 수 있고, 하이드록실기를 갖는 가교성 수지를 가교시키는 경우에는 아이소시아아네이트기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있고, 에폭시기를 함유하는 가교성 수지를 가교시키는 경우에는 카복실기 함유 화합물이나 산무수물기 함유 화합물을 이용할 수 있다. 그 밖에, 양이온적으로 가교시키고 싶은 경우에는 루이스산을 가교제로서 이용할 수도 있다.
- <114> 가교제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 이용하는 가교제의 종류에 따라, 적절히 설정할 수 있다. 예컨대, 가교제로서 라디칼 발생제를 이용하는 경우에는 가교제의 사용량은 환상 올레핀계 모노머 100중량부에 대하여 보통 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5중량부이다. 또한, 가교제로서 에폭시 화합물을 이용하는 경우에는 환상 올레핀계 모노머 100중량부에 대하여 보통 1 내지 100중량부, 바람직하게는 5 내지 50중량부이다.
- <115> 또한 본 발명에 있어서는 가교제의 효과를 향상시키기 위해서, 가교 조제를 병용할 수 있다. 이용하는 가교 조제로서는 공지된 가교 조제, 예컨대, p-퀴논다이옥심 등의 다이옥심 화합물; 라우릴 메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트 화합물; 다이알릴 푸마레이트, 다이알릴 프탈레이트, 트라이알릴 사이아누레이트 등의 2 이상의 알

릴기를 갖는 화합물; 말레이미드 등의 이미드 화합물 등을 들 수 있다.

- <116> 가교 조제의 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 환상 올레핀계 모노머 100중량부에 대하여, 보통 0 내지 100중량부, 바람직하게는 0 내지 50중량부이다.
- <117> (5) 라디칼 가교 지연제
- <118> 본 발명에 있어서는 가교제로서 라디칼 발생제를 이용하는 경우에는 중합성 조성물(A)에 라디칼 가교 지연제를 함유시키는 것이 바람직하다. 라디칼 가교 지연제는 일반적으로 라디칼 포착 기능을 갖는 화합물이며, 라디칼 발생제에 의한 라디칼 가교 반응을 늦추는 효과를 갖는 것이다. 중합성 조성물(A)에 라디칼 가교 지연제를 첨가함으로써 열가소성 수지를 적층하는 경우의 유동성 및 열가소성 수지의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.
- <119> 이용하는 라디칼 가교 지연제로서는 예컨대, 4-메톡시페놀, 4-에톡시페놀, 4-메톡시-2-t-부틸페놀, 4-메톡시-3-t-부틸페놀, 4-메톡시-2,6-다이-t-부틸페놀 등의 알콕시페놀류; 하이드로퀴논, 2-메틸하이드로퀴논, 2,5-다이메틸하이드로퀴논, 2-t-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-t-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-t-아밀하이드로퀴논, 2,5-비스(1,1-다이메틸부틸)하이드로퀴논, 및 2,5-비스(1,1,3,3-테트라메틸부틸)하이드로퀴논 등의 하이드로퀴논류; 카테콜, 4-t-부틸카테콜, 3,5-다이-t-부틸카테콜 등의 카테콜류; 벤조퀴논, 나프토퀴논, 메틸벤조퀴논 등의 벤조퀴논류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 알콕시페놀류, 카테콜류, 벤조퀴논류가 바람직하고, 알콕시페놀류가 특히 바람직하다.
- <120> 라디칼 가교 지연제의 함유량은 라디칼 발생제 1몰에 대하여, 보통 0.001 내지 1몰, 바람직하게는 0.01 내지 1몰이다.
- <121> 또한 중합성 조성물(A)에는 소망에 따라, 강화재, 개질제, 산화 방지제, 난연제, 충전제, 착색제, 광안정제 등의 기타 첨가제를 함유시킬 수도 있다.
- <122> 강화제로서는 유리 섬유, 유리천(glass cloth), 종이 기재, 유리 부직포 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는 각각 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다.
- <123> 기타 첨가제는 각종 용도, 목적에 따른 필름 물성의 개량, 기능 부여, 성형 작업성의 개선 등을 목적으로 후술하는 중합성 조성물(A)에 첨가할 수 있다.
- <124> 기타 첨가제의 사용량은 환상 올레핀계 모노머 100중량부에 대하여, 보통 0.001 내지 500중량부이다.
- <125> 중합성 조성물(A)을 조제하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 환상 올레핀계 모노머(이하, 「모노머액」이라고 하는 경우가 있다.)와, 메타세시스 중합 촉매를 적당한 용매에 용해 또는 분산시킨 용액(촉매액)을 따로따로 조제하고, 반응시키기 직전에 혼합하여 조제하는 방법을 들 수 있다. 이 경우, 연쇄 이동제, 가교제 및 라디칼 가교 지연제는 모노머액에 각각 첨가할 수도 있고, 촉매액에 각각 첨가할 수도 있다. 또한, 이들용 모노머액과 촉매액을 혼합하여 수득되는 혼합 용액에 첨가할 수도 있다.
- <126> 메타세시스 중합 촉매를 용해 또는 분산시키는 용매로서는 반응에 불활성인 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- <127> 예컨대, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화수소계 용매; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인, 데카하이드로나프탈렌, 바이사이클로헵테인 등의 지환식 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 나이트로메테인, 나이트로벤젠, 아세토나이트릴 등의 함질소 탄화수소계 용매; 디에틸에터, 테트라하이드로퓨란 등의 에터계 용매; 클로로폼, 사염화탄소, 1,2-다이클로로에테인, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다. 또한, 메타세시스 중합 촉매로서의 활성을 저하시키지 않는 것이면 액상의 노화 방지제나, 가소제, 엘라스토머를 용제로서 이용할 수도 있다.
- <128> 모노머액과 촉매액을 혼합할 때의 온도는 보통 -10 내지 +40℃, 바람직하게는 -10 내지 +20℃, 보다 바람직하게는 0 내지 +10℃이다.
- <129> 본 발명에 있어서는 모노머액과 촉매액을 연속적으로 혼합하여 중합성 조성물(A)을 연속적으로 조제하는 것이 생산 효율 및 품질 안정화의 점에서 바람직하다. 중합성 조성물(A)을 연속적으로 조제하기 위해서는 모노머액과 촉매액을 각각 계량 펌프로 믹서에 송액하여 실시한다.
- <130> 이용하는 계량 펌프는 계량 가능한 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 기어 펌프, 다이어프램 펌프, 튜브 펌프, 로터리 펌프, 경사판 피스톤 펌프(axial plunger pump), 실린더 펌프 등을 들 수 있다.

- <131> 믹서로서는 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 스테틱 믹서, 다이내믹 믹서, 충돌 혼합식 믹서 등을 이용할 수 있다. 또한, 보통의 교반 장치도 믹서로서 이용할 수 있다. 이 중, 고생산성이라는 점에서 충돌 혼합식 믹서가 바람직하다. 충돌 혼합식 믹서를 이용하는 경우는 모노머액을 2개로 나눠 충돌시켜 그 충돌 에너지로 촉매액을 혼합하는, 3액 이상을 혼합하는 방식이 바람직하다.
- <132> 피상 중합법은 상기 중합성 조성물(A)을 조제하여, 상기 조성물(A)을 소정 온도로 가열함으로써 중합하는 것이다.
- <133> 본 발명에 있어서는 가열 전의 중합성 조성물(A)의 온도를 -10 내지 +20℃로 한다.
- <134> 가열 전의 중합성 조성물(A)의 온도를 -10 내지 +20℃로 함으로써 중합 초기 단계에서의 분자량 증대를 억제할 수 있고, 결과적으로 분자량 분포가 작은 환상 올레핀 수지를 효율적으로 제조할 수 있다.
- <135> 가열 전의 중합성 조성물(A)의 온도를 -10 내지 +20℃로 하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 중합성 조성물(A)을 저장하는 탱크를 소정 온도로 냉각하는 방법, 조제된 중합성 조성물(A)을 송액하는 배관을 냉각하는 방법 등의, 종래 공지된 액체의 냉각 방법을 채용할 수 있다.
- <136> 계속해서 중합성 조성물(A)을 50℃ 이상(피크 온도)으로 가열함으로써 환상 올레핀계 모노머를 피상 개환 메타세시스 중합하여 환상 올레핀 수지를 수득할 수 있다.
- <137> 중합성 조성물(A)을 피상 개환 메타세시스 중합하는 방법으로서는 예컨대, (a) 중합성 조성물(A)을 지지체에 도포 또는 함침시켜, 피상 중합하는 방법, (b) 중합성 조성물(A)을 몰드 내에서 피상 중합하는 방법을 들 수 있다.
- <138> (a)의 방법에 의하면, 필름 형상의 가교성 수지 성형체가 수득된다.
- <139> 이용하는 지지체로서는 금속박, 수지계 지지 필름, 섬유 재료, 금속 드럼, 스틸 벨트, 불소 수지계 벨트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명에 있어서는 금속박, 수지계 지지 필름 또는 섬유 재료의 사용이 바람직하다.
- <140> 금속박의 구체예로서는 구리박, 알루미늄 박, 니켈박, 크롬박, 금박, 은박 등을 들 수 있고, 구리박이 특히 바람직하다. 이용하는 구리박으로서는 보통의 구리박 적층판에 이용되는 것이면 특별히 제한되지 않고, 그 두께나 거칠기 상태는 이용 목적에 따라 적절히 선정할 수 있다.
- <141> 또한 금속박은 그 표면이 실레인 커플링제, 싸이올계 커플링제, 타이타네이트계 커플링제, 각종 접착제 등으로 처리될 수도 있다.
- <142> 수지계 지지 필름의 구체예로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리알릴레이트 필름, 나일론 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름 등을 들 수 있다.
- <143> 이들 금속박 및 수지계 지지 필름의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 작업성 등의 관점에서, 보통 1 내지 150 μm, 바람직하게는 2 내지 100 μm, 보다 바람직하게는 3 내지 75 μm이다.
- <144> 지지체로서 섬유 재료를 이용하면, 가교성 수지가 섬유 재료에 함침되어 이루어지는 프리프레그를 수득할 수 있다.
- <145> 섬유 재료로서는 특별히 제한되지 않고, 공지된 유기 및/또는 무기 섬유 재료를 이용할 수 있다. 섬유 재료의 구체예로서는 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 바이닐론 섬유, 폴리에스터 섬유, 아미드 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다. 섬유 재료의 형상으로서는 매트, 천, 부직포 등을 들 수 있다.
- <146> 중합성 조성물(A)은 종래의 수지 바니쉬에 비해 저점도이며, 섬유 재료에 대하여 함침성이 우수하기 때문에, 수득되는 프리프레그는 섬유 재료에 가교성 수지가 균일하게 함침하여 이루어지는 것이다. 또한, 이 프리프레그는 중합성 조성물(A)을 함침시킨 후, 소정 온도로 가열하여 피상 중합함으로써 수득되는 것이기 때문에, 종래와 같이 수지 바니쉬를 함침시킨 후에 용제를 제거하는 공정이 불필요하고, 생산성이 우수하여 잔존 용매에 의한 약취나 부풀림 등의 문제도 발생하지 않는다. 또한, 본 발명의 제조 방법으로 수득되는 가교성 수지 성형체는 보존 안정성이 우수하기 때문에, 수득되는 프리프레그도 보존 안정성이 우수하다.
- <147> 중합성 조성물(A)을 지지체에 도포 또는 함침시키는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 스프레이

코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 커텐 코팅법, 다이 코팅법, 슬릿 코팅법, 초음파에 의한 분무 등의 공지된 도포 방법을 이용할 수 있고, 이에 의해 두께 정밀도가 우수하고, 평활한 필름을 수득할 수 있다. 그 중에서도 도포량의 정량성이 높고, 높은 두께 정밀도를 수득할 수 있기 때문에, 다이 코팅법이 바람직하다.

- <148> 또한, 중합성 조성물(A)은 지지체의 한 면에만 도포할 수도 있고, 지지체의 양면에 도포할 수도 있다.
- <149> 도공 장치로서는 지지체에 중합성 조성물(A)을 도공할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 공지된 것을 이용할 수 있다. 구체적으로는 초음파 분무 장치나 다이 코팅 등의 도공 장치를 들 수 있다.
- <150> 또한, 상기 지지체로서 섬유 재료를 이용하는 경우에는 중합성 조성물(A)의 소정량을 상기 방법에 의해 섬유 재료에 도포하고, 필요에 따라 그 위에 보호 필름을 포개어 상측에서 물러 등으로 가압함으로써 함침시킬 수도 있다.
- <151> 지지체에 도포할 때의 중합성 조성물(A)의 사용량은 특별히 제한되지 않고, 목적으로 하는 수지 필름의 두께에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- <152> 또한, 상기 지지체로서 섬유 재료를 이용하는 경우에는 함침물을 추가로 다른 지지체상에 설치하여 가열할 수도 있고, 미리 몰드 내에 섬유 재료를 설치해 두고, 중합성 조성물(A)을 함침시킨 후, 후술하는 (b)의 방법에 따라서 피상 중합할 수도 있다.
- <153> 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 지지체를 가열하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 가열 롤, 가열 플레이트 또는 가열로를 이용하는 방법이 바람직하다. 이러한 방법에 따르면, 중합성 조성물(A)을 피상 중합하여 평활성 및 두께 정밀도가 우수한 환상 올레핀 수지 필름을 연속해서 효율적으로 수득할 수 있다.
- <154> 가열 롤을 이용하는 방법은 구체적으로는 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 지지체 표면에, 소망에 의해 상기 표면상에 보호 필름을 포개고 상부로부터 가열 롤에 의해 열 프레스하는 것이다. 가열 롤에 의해 열프레스함으로써 중합성 조성물(A)이 피상 중합하여 환상 올레핀 수지가 수득된다.
- <155> 여기서 이용하는 보호 필름으로서의 환상 올레핀계 수지와 박리성을 갖는 필름이면 특별히 제약되지 않는다. 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리알릴레이트 필름, 나일론 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름 등을 들 수 있다.
- <156> 가열 플레이트를 이용하는 방법은 구체적으로는 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 지지체를, 소망에 따라 보호 필름을 포개 후 가열 플레이트 상에 놓고, 가열 플레이트에 의해 가열하여 중합성 조성물(A)을 피상 중합시켜 환상 올레핀계 수지를 수득하는 것이다. 이용하는 보호 필름으로서, 상기 가열 롤을 이용하는 방법에서 이용할 수 있는 것으로서 열거한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- <157> 가열로를 이용하는 방법은 구체적으로는 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 지지체를, 소망에 따라 보호 필름을 포개 후 가열로 내에 넣고, 전체를 가열로에 의해 가열하여 중합성 조성물(A)을 피상 중합시켜 환상 올레핀계 수지를 수득하는 것이다. 가열로로서는 열풍을 이용하여 가열하는 열풍 가열 장치나, 적외선을 이용하여 가열하는 적외선 가열 장치 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내부의 온도 조절이 용이하다는 점에서 열풍 가열 장치가 바람직하다. 이용하는 보호 필름으로서, 상기 가열 롤을 이용하는 방법에서 이용할 수 있는 것으로서 열거한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- <158> 이상과 같이 하여 수득되는 필름 형상의 가교성 수지 성형체의 두께는 보통 1mm 이하, 바람직하게는 0.5mm 이하, 보다 바람직하게는 0.2mm 이하이다.
- <159> (b)의 몰드 내에서 중합하는 방법에 따르면, 임의의 형상의 가교성 수지 성형체를 수득할 수 있다. 그 형상은 예컨대, 시트 형상(필름 형상), 판상, 주상(株狀), 원주상, 다각주상 등을 들 수 있다.
- <160> 성형 몰드의 형상, 재질, 크기 등은 특별히 제한되지 않고, 종래 공지된 성형 몰드, 예컨대,
- <161> 분할형 구조의 몰드, 즉, 코어 몰드와 캐비티 몰드를 갖는 성형 몰드를 이용할 수 있다. 코어 몰드와 캐비티 몰드는 목적으로 하는 성형품의 형상에 있던 공극부를 형성하도록 제작된다. 이러한 공극부(캐비티)에 중합성 조성물(A)을 주입하여 피상 중합시킨다.
- <162> 또한, 본 발명에 있어서는 유리판이나 금속판 등의 판상 성형 몰드와 소정 두께의 스페이서를 준비하고, 스페이서를 2장의 판상성형 몰드에서 협지되어 형성되는 공간 내에 중합성 조성물(A)을 주입함으로써 시트 형상(필름 형상)의 가교성 수지 성형체를 수득할 수도 있다.

- <163> 중합성 조성물(A)을 성형 몰드의 캐비티 내에 충전할 때의 충전 압력(사출압)은 보통 0.01 내지 10MPa, 바람직하게는 0.02 내지 5MPa이다. 충전 압력이 지나치게 낮으면, 캐비티 내주면에 형성된 전사면의 전사가 양호하게 실시되지 않는 경향이 있고, 충전압이 지나치게 높으면, 성형 몰드의 강성을 높여야 하여 비경제적이다. 형체(型締; clamping) 압력은 보통 0.01 내지 10MPa의 범위 내이다.
- <164> 상기 (a) 및 (b) 중 어떤 방법에 있어서도, 중합 반응 온도(피크 온도)는 보통 50℃ 이상, 바람직하게는 80 내지 200℃, 보다 바람직하게는 100 내지 150℃이다. 중합 시간은 적절히 선택하면 바람직하지만, 보통, 10초 내지 20분, 바람직하게는 5분 이내이다.
- <165> 중합성 조성물(A)을 소정 온도로 가열함으로써 중합 반응이 시작된다. 이 중합 반응은 발열 반응이며, 일단 과상 중합이 시작되면 중합성 조성물의 온도가 급격히 상승하여 단시간(예컨대, 10초 내지 5분 정도)에 피크 온도에 도달한다. 중합 반응시의 피크 온도가 너무 높아지면, 중합 반응뿐만 아니라 가교 반응도 진행되어 가교성 수지가 획득되지 않을 우려가 있다.
- <166> 과상 중합시의 피크 온도는 이용하는 가교제의 1분간 반감기 온도 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 1분간 반감기 온도는 가교제의 반량이 1분간 분해되는 온도이다. 예컨대, 다이-t-뷰틸퍼옥사이드에서는 186℃, 2,5-다이메틸-2,5-비스(t-뷰틸퍼옥시)-3-헥신에서는 194℃이다.
- <167> 또한, 중합 반응열에 의한 과열을 방지하기 위해서, 중합성 조성물(A)에 반응 지연제를 첨가함으로써 천천히 반응시킬 수도 있다.
- <168> 이용하는 반응 지연제로서는 예컨대, 1,5-헥사다이엔, 2,5-다이메틸-1,5-헥사다이엔, (시스, 시스)-2,6-옥타다이엔, (시스, 트랜스)-2,6-옥타다이엔, 및 (트랜스, 트랜스)-2,6-옥타다이엔 등의 쇠상 1,5-다이엔화합물; (트랜스)-1,3,5-헥사트라이엔, (시스)-1,3,5-헥사트라이엔, (트랜스)-2,5-다이메틸-1,3,5-헥사트라이엔, (시스)-2,5-다이메틸-1,3,5-헥사트라이엔 등의 쇠상 1,3,5-트라이엔 화합물; 트라이페닐포스핀, 트라이-n-뷰틸포스핀, 메틸다이페닐포스핀 등의 포스핀류; 아닐린 등의 루이스 염기 등을 들 수 있다.
- <169> 상기한 환상 올레핀계 모노머 중, 분자 내에, 1,5-다이엔 구조나 1,3,5-트라이엔 구조를 갖는 환상 올레핀은 반응 지연제로서도 작용한다. 그 구체예로서는 1,5-사이클로옥타다이엔, 1,5-다이메틸-1,5-사이클로옥타다이엔, 1,3,5-사이클로헥타트라이엔, (시스, 트랜스, 트랜스)-1,5,9-사이클로도데카트라이엔, 4-바이닐사이클로헥센, 및 다이펜텐 등의 단환식 화합물; 5-바이닐-2-노보넨, 5-아이소프로펜일-2-노보넨, 및 5-(1-프로펜일)-2-노보넨 등의 다환식 화합물 등을 들 수 있다.
- <170> 반응 지연제의 첨가 비율은 상기 모노머액에 대하여 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.002 내지 2중량%의 범위이다. 반응 지연제의 첨가 비율이 0.001중량% 미만이면, 반응 지연 효과가 발휘되지 않는다. 반대로 5중량%를 초과하는 경우에는 중합물에 잔존하는 반응 지연제에 의해서 물성이 저하되거나, 중합 반응이 충분히 진행되지 않을 우려가 있다.
- <171> 또한, 메타세시스 중합 촉매로서, 헤테로 원자 함유 카벤 화합물을 리간드로서 함유하는 루테늄 착체 화합물을 이용하는 경우에는 중합성 조성물(A)을 20℃/분 이상, 바람직하게는 50℃/분 이상의 승온 속도로 100℃ 이상으로 가열하여 과상 중합하는 것이 바람직하다.
- <172> 이 루테늄 착체 화합물은 메타세시스 중합 반응에 대한 촉매 활성이 높고, 온도 의존성이 크다. 따라서, 중합성 조성물(A)을 높은 승온 속도로 100℃ 이상으로 가열하여 과상 중합을 실시함으로써, 매우 단시간에 높은 중합 반응률로 실시할 수 있다.
- <173> 상기 (a) 방법에 따른 경우에는 지지체로서 장척인 것을 이용하면, 장척의 지지체 부착 가교성 수지 필름을 연속적으로 제조할 수 있다. 획득된 장척의 지지체 부착 가교성 수지 필름은 물 형상으로 권취하여 보존·운반할 수 있다.
- <174> 즉, 환상 올레핀계 모노머, 메타세시스 중합 촉매, 연쇄 이동제 및 가교제를 함유하는 중합성 조성물을 조제하는 공정(I), 상기 중합성 조성물을 지지체에 도포 또는 함침하는 공정(II), 및, 상기 중합성 조성물을 소정 온도로 가열함으로써 과상 개환 메타세시스 중합하는 공정(III)을 연속적으로 실시함으로써, 가교성 수지 성형체를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.
- <175> 이 방법은 예컨대, 도 1에 나타내는 연속 성형 장치를 이용하여 실시할 수 있다.
- <176> 도 1에 나타내는 연속 성형 장치에 있어서, (11)은 환상 올레핀계 모노머를 함유하는 모노머액을 저장하는 모노

머액 탱크, (12)는 메타세시스 중합 촉매를 함유하는 촉매액을 저장하는 촉매액 탱크이다. 각 탱크는 가열 전의 중합성 조성물(A)의 온도가 -10 내지 +20℃가 되도록 미리 냉각되어 있다.

- <177> 모노머액 탱크(11) 및 촉매액 탱크(12)에는 각각 소형 튜브 펌프(13), (14)가 연결되고, 각각의 탱크로부터 모노머액 및 촉매액을 소형 스테틱 믹서(15)에 소정의 유속으로 송액하여, 양자를 혼합하여 중합성 조성물(A)을 조제한다. 그리고 조제한 중합성 조성물(A)을 도공부(16a), (16b)에 송액한다.
- <178> 한편, 지지체 송출부(17)로부터 장척의 지지체(18)를 소정의 속도로 송출하고, 도공부(16 a), (16b)의 도공 장치를 이용하여, 이 지지체의 양면에 중합성 조성물(A)을 연속적으로 도공한다.
- <179> 계속해서, 보호 필름 송출부(19a), (19b)로부터 장척의 보호 필름(20)을 송출하고, 지지체의 도공면(양면)과 포개어 간극을 일정하게 조정된 한 쌍의 금속 롤(21a), (21b)의 사이를 통해 소정의 도막 두께가 되도록 조절한다.
- <180> 다음으로 이것을, 입구 및 출구에 각각 설치한 에어 커튼(22)에 의해서 내부가 균일하게 소정 온도로 유지된 열풍 가열 장치(23)에 연속적으로 보낸다. 열풍 가열 장치(23)에서 상기 중합성 조성물(A)을 소정 온도로 가열하고 피상 중합하여, 양면 보호 필름 부착 가교성 수지 시트(24)를 수득할 수 있다.
- <181> 이상과 같이 하여 수득되는 가교성 수지 시트(24)는 보호 필름 통채로 필름 권취부(25)에서 권취하여, 보관·운반할 수 있다.
- <182> 또한, 본 발명에 있어서는 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 지지체를 가열하는 방법으로서, 내부의 최고 온도와 최저 온도의 온도차가 10℃ 이내인 열풍 가열 장치 내에서, 중합성 조성물(A)을, 피크 온도로 50℃ 이상, 바람직하게는 80 내지 200℃, 보다 바람직하게는 100 내지 150℃로 가열하는 방법이 보다 바람직하다.
- <183> 이 방법에 따르면, 피상 개환 메타세시스 중합에 있어서의 연쇄 이동이 부드러워져, 분자량 분포가 보다 작은 환상 올레핀 수지를 수득할 수 있다.
- <184> 열풍 가열 장치 내의 최고 온도와 최저 온도의 온도차를 10℃ 이내로 하는 방법으로서 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 상술한 바와 같이, 지지체로서 장척인 것을 이용하여 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 장척의 지지체를, 열풍 가열 장치 내를 일정 속도로 일정 방향으로 반송하면서, 장척의 지지체의 중합성 조성물(A)이 도포 또는 함침된 지지체를 가열하는 경우에는 열풍 가열 장치의 반송구와 반출구를 에어 커튼으로 구획하는 방법을 들 수 있다.
- <185> 이상과 같이 하여 수득되는 가교성 수지 성형체는 피상 중합이 거의 완전히 진행되고 있기 때문에, 잔류 모노머가 적다. 즉, 중합 반응률이 높기 때문에, 모노머로부터 유래한 악취에 의해, 작업 환경이 악화되는 경우가 없고, 또한, 보존 중에 피상 중합(메타세시스 개환 중합)이 진행되지 않기 때문 보존 안정성이 우수하다.
- <186> 본 발명의 제조 방법에 의해 수득되는 가교성 수지 성형체에 포함되는 환상 올레핀 수지의 중합 반응률은 보통 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상이다.
- <187> 환상 올레핀 수지의 중합 반응률은 예컨대, 환상 올레핀 수지를 톨루엔에 용해하여 수득된 용액을, 가스 크로마토그래피 등의 공지된 분석 수단에 의해 분석함으로써 구할 수 있다.
- <188> 한편, 피상 중합에 의해 수득되는 환상 올레핀 수지는 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소; 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란 등의 에터류; 다이클로로메테인, 클로로폼 등의 할로젠화 탄화수소 등의 유기 용매에 용해함으로써, 이 수지가 미가교 열가소성 수지임을 확인할 수 있다.
- <189> 본 발명의 제조 방법에 따라, 환상 올레핀 수지 및 가교제를 함유하는 가교성 수지 성형체를 수득할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의해 수득되는 가교성 수지 성형체는 유동성이 우수하기 때문에, 이것을 기재와 적층하고 가열 용융하여 가교시킴으로써 기재와 가교 수지가 강고히 접착하고, 또한 양호한 밀착성을 갖는 가교 수지 성형체를 수득할 수 있다.
- <190> 본 발명의 제조 방법에 의해 수득되는 가교 수지 성형체에 포함되는 환상 올레핀 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 특별히 한정되지 않지만, 겔 투과·크로마토그래피에 의한 측정(폴리스타이렌 환산)으로 보통 10,000 내지 50,000, 바람직하게는 15,000 내지 30,000, 보다 바람직하게는 15,000 내지 25,000, 더 바람직하게는 17,000 내지 25,000, 특히 바람직하게는 18,000 내지 22,000이다.
- <191> 이러한 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 환상 올레핀 수지를 함유하는 가교성 수지 성형체는 가열 유동시에서의

유동성, 및 이를 가교하여 수득되는 가교 수지 성형체 강도의 밸런스가 뛰어나다. 본 발명에 따르면, 이러한 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 환상 올레핀 수지를 함유하는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 수득할 수 있다.

- <192> 또한, 상기 환상 올레핀 수지의 분자량 분포(Mw/Mn)는 특별히 한정되지 않지만, 보통 4.4 이하, 바람직하게는 4.0 이하, 보다 바람직하게는 3.5 이하, 더 바람직하게는 3.1 이하, 특히 바람직하게는 2.3 이하이다. 이러한 범위의 분자량 분포를 갖는 환상 올레핀 수지를 함유하는 가교성 수지 성형체는 가열 유통시에서의 유동성이 우수하다. 본 발명에 따르면, 이러한 범위의 분자량 분포를 갖는 환상 올레핀 수지를 함유하는 가교성 수지 성형체를 효율적으로 수득할 수 있다.
- <193> 본 발명의 제조 방법에 의해 수득되는 가교성 수지 성형체의 형상은 특별히 제약되지 않고, 예컨대, 시트 형상(필름 형상), 주상, 원주상, 다각 주상 등, 임의의 형상을 들 수 있다.
- <194> 이들 중에서도, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득되는 가교성 수지 성형체를 프리프레그나 회로 기판 용도에 이용하는 경우에는 시트 형상(필름 형상)인 것, 또는 섬유 재료에 함침되어 이루어지는 것이 바람직하고, 두께가 0.2mm 이하의 시트 형상(필름 형상)인 것이 특히 바람직하다.
- <195> 본 발명의 제조 방법에 의해 수득되는 가교성 수지 성형체를 가교함으로써 가교 수지 성형체를 수득할 수 있다. 구체적으로는 수득된 가교성 수지 성형체를 가열 용융하고, 추가로 가열을 계속함으로써 가교 반응을 진행시켜 수득할 수 있다.
- <196> 가교성 수지 성형체를 가열 용융하고, 가교시킬 때의 온도는 보통 150 내지 250℃, 바람직하게는 170 내지 250℃, 보다 바람직하게는 180 내지 220℃이다. 또한, 라디칼 가교제의 10분간 반감기 온도 이상으로 하는 것이 바람직하다. 여기서, 10분간 반감기 온도는 라디칼 가교제의 반량이 10분간 분해되는 온도이다. 예컨대 다이-t-뷰틸퍼옥사이드에서는 162℃, 2,5-다이메틸-2,5-비스(t-뷰틸퍼옥시)-3-핵신에서는 170℃이다. 또한, 가열 용융·가교하는 시간은 특별히 제약되지 않지만, 보통 수 분 내지 수 시간이다.
- <197> 가교성 수지 성형체를 가열 용융하여 가교시키는 방법은 특별히 제약되지 않는다.
- <198> 가교성 수지 성형체가 필름 형상인 경우에는 상기 필름을 필요에 따라 기재와 적층하여 열프레스하는 방법이 바람직하다. 열프레스할 때의 압력은 보통 0.5 내지 20MPa, 바람직하게는 1 내지 10MPa, 보다 바람직하게는 2 내지 10MPa, 특히 바람직하게는 3 내지 10MPa이다. 열프레스하는 방법은 예컨대, 평판 성형용 프레스 몰드를 갖는 공지된 프레스기, 시트 몰드 컴파운드(SMC)나 벌크 몰드 컴파운드(BMC) 등의 프레스 성형기를 이용하여 실시할 수 있다. 이들의 방법에 따르면 생산성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- <199> 상기 지지체로서 수지계 지지 필름을 이용한 경우에는 상기 수지계 지지 필름을 박리한 후에 기재와 적층할 수도 있다. 여기서 이용하는 기재로서는 금속박, 도전성 폴리머 필름, 다른 열가소성 수지 필름, 기판 등을 들 수 있다.
- <200> 상기 기재로서 금속박 또는 외층용 금속장(張; clad) 적층판, 내층용 금속장 적층판을 이용하고, 이들을 스테인레스판 사이에 순서대로 적층하고, 가압 가열 프레스함으로써 열가소성 수지 부분을 가교시켜, 가교 수지 금속장 적층판이나 배선 기판을 제조할 수 있다.
- <201> 또한, 상기 지지체로서 금속박을 이용하는 경우에는 수득된 수지 부착 금속박의 열가소성 수지 부분을 가교시킴으로써 가교 수지 금속장 적층판을 수득할 수 있다.
- <202> 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 필름 형상의 가교성 수지 성형체를 프린트 배선판과 적층하고, 환상 올레핀 수지 부분을 가교함으로써 다층 프린트 배선판을 수득할 수 있다.
- <203> 이용하는 프린트 배선판으로서는 보통의 내층용 프린트 배선판이면 특별히 제한되지 않고, 공지된 것을 이용할 수 있다. 본 발명에 따르면, 전기 절연성, 기계적 강도가 우수한 환상 올레핀계 가교 수지가 내층용 프린트 배선판과 양호히 밀착하여 강고하게 접착된 다층 프린트 배선판을 효율적으로 제조할 수 있다.

### 실시예

- <204> 다음으로 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 하기 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 「부」 및 「%」는 특별히 언급이 없는 한, 중량 기준이다.

- <205> 또한, 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), 및 분자량 분포(Mw/Mn)는 테트라하이드로푸란을 전개 용매로 하는 겔 투과·크로마토그래피에 의한 측정 결과를 표준 폴리스타이렌의 분자량으로 환산하여 구했다.
- <206> (실시예 1)
- <207> 방향환 함유 환상 올레핀으로서 1,4-메타노-, 4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌 40부, 다른 환상 올레핀으로서 2-노보넨 15부와 테트라사이클로도데센 45부, 연쇄 이동제로서 메타크릴산 알릴 2.74부, 가교제로서 다이-t-부틸 퍼옥사이드(1분간 반감기 온도 186℃) 1.14부를 혼합하여 모노머액을 수득했다
- <208> 이와는 별도로, 벤질리텐(1,3-다이메시틸이미다졸리딘-2-일리텐)(트라이사이클로헥실포스핀)루테튬다이클로라이드 51부와, 트라이부틸포스핀 79부를, 테트라하이드로푸란 952부에 용해시켜 촉매액을 조제했다.
- <209> 상기 도 1에 나타내는 연속 성형 장치의 모노머액 탱크(11) 및 촉매액 탱크(12)에, 상기에서 수득한 모노머액 및 촉매액을 넣고, 각 탱크를 10℃로 냉각했다. 모노머액 탱크(11) 및 촉매액 탱크(12)에 각각 소형 튜브 펌프(13), (14)를 연결하고, 각각 15ml/분, 0.12ml/분의 유속으로 소형 스태틱 믹서(15)(스파이럴 타입, 엘리먼트 길이 3.18mm, 엘리먼트 수 24)에 보내어 혼합하고, 수득되는 온도 10℃의 중합성 조성물을 도공부(16a), (16b)에 송액했다.
- <210> 한편, 지지체 송출부(17)로부터, 두께 75 μm, 폭 630mm의 띠 형상으로 연속한 유리천(18)(2112/630/AS891AW: 아사히슈에벨사 제품)를, 50mm/초의 속도로 보내고, 도공부(16a), (16b)에서 양면 다이 코팅을 이용하여 이 유리천에 도막 후의 두께가 110 μm가 되도록 상기 중합성 조성물을 연속 도공하여, 유리천에 함침시켰다.
- <211> 계속해서, 보호 필름 송출부(19a), (19b)로부터, 두께 25 μm, 폭 500mm의 띠 형상으로 연속한 폴리에틸렌나프탈레이트 필름(20)(Q51: 데이진 듀폰 필름사 제품)을 송출하고, 유리천의 양면에 포개어, 간극을 150 μm로 조정한 쌍의 금속롤(21a), (21b) 사이를 통해 도막 두께가 100 μm가 되도록 했다.
- <212> 이것을, 입구 및 출구에 각각 설치한 에어 커튼(22)에 의해서 내부가 균일하게 150± 5℃로 유지되었다, 길이 3,000mm의 열풍 가열 장치(23)에 연속적으로 보냈다. 열풍 가열 장치(23)에서 상기 중합성 조성물을 20초간 150℃까지 승온시켜 피상 중합하여 보호 필름이 부착된 수지 시트(24)를 수득했다. 수득된 수지 시트(24)를 보호 필름 통채로 필름 권취부(25)에서 권취했다. 수지 시트(24)의 수지의 중량 평균 분자량은 20,000, 분자량 분포는 3.1이었다.
- <213> 수득된 수지 시트(24)로부터 보호 필름을 박리하고, 이것을 100mm× 100mm의 정사각형으로 잘라내고, 그 한 면에, 두께 12 μm의 전해 구리박(F00-WS: 후루카와 서킷호일사 제품)을 부착하고, 계속해서 레지스트를 도포했다. 이 위에 도 2에 나타내는 형상의 IPC 다목적 기관의 형지(型紙)를 통해, 전해 구리박에 노광하여 형상을 현상했다. 그 후, 에칭 처리를 실시하여 현상 부분 이외의 구리박을 박리액으로 제거했다.
- <214> 또한, 그 위에 수지 시트(24)를 포개고 열프레스하여 판두께 200 μm의 샘플(1)을 수득했다. 열프레스의 조건은 프레스 온도 200℃× 15분, 프레스압 3MPa로 했다.
- <215> (실시예 2 내지 4)
- <216> 실시예 1에 있어서, 도 1에 나타내는 연속 성형 장치 탱크 온도(가열 전의 중합성 조성물 온도) 10℃, 및 피상 중합 온도 150℃를, 표 1에 나타내는 온도로 바꾼 점 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2 내지 4의 수지 시트 및 그 샘플 2 내지 4를 수득했다.
- <217> (실시예 5, 6)
- <218> 연쇄 이동제로서 메타크릴산알릴 2.74부로 변경하고, 메타크릴산헥센일 1.70부(실시예 5), 메타크릴산운데센일(실시예 6) 3.00부를 이용한 점 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트 및 그 샘플(5, 6)을 수득했다.
- <219> (비교예 1, 2)
- <220> 실시예 1에 있어서, 도 1에 나타내는 연속 성형 장치 탱크 온도(가열 전의 중합성 조성물 온도) 10℃, 및 피상 중합 온도 150℃를, 표 1에 나타내는 온도로 변경한 점 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 1, 2의, 수지 시트 및 그 샘플(7, 8)을 수득했다.
- <221> 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1, 2에서 이용한 연쇄 이동제, 가열 전의 중합성 조성물의 온도, 중합 온도, 및 수득된 환상 올레핀 수지의 중량 평균 분자량, 및 분자량 분포를 표 1에 정리하여 나타낸다.

- <222>       수득된 샘플로 평탄성과 매립성을 평가했다.
- <223>       평탄성과 매립성의 평가는, 각 샘플을 도 2에 나타내는 A-B 방향으로 절단하고, 그 단면을 육안으로 관찰함으로써 실시했다.
- <224>       평탄성과 매립성의 평가는 도 3에 나타낸 바와 같이, 얼룩의 유무, 함몰의 유무, 및 평탄성 평가의 3항목으로 하고, 평가 결과를 이하의 A, B, C, 및 NG에서 나타냈다.
- <225>       (얼룩의 유무)
- <226>       A: 얼룩이 없는 경우
- <227>       B: 얼룩은 있지만, 얼룩의 크기가 1mm×1mm 보다 작은 경우
- <228>       C: 얼룩은 있지만, 얼룩의 크기가 1mm×1mm 내지 3mm×3mm인 경우
- <229>       NG: 얼룩이 있고, 얼룩의 크기가 3mm×3mm 보다 큰 경우
- <230>       (함몰의 유무)
- <231>       A: 함몰이 없는 경우
- <232>       B: 함몰은 있지만, 함몰의 크기가 1mm×1mm 보다 작은 경우
- <233>       C: 함몰은 있지만, 함몰 크기가 1mm×1mm 내지 3mm×3mm인 경우
- <234>       NG: 함몰이 있고, 함몰의 크기가 3mm×3mm 보다 큰 경우
- <235>       (평탄성의 평가)
- <236>       A: 배선 자국이 인지되지 않은 경우
- <237>       B: 배선 자국이 얇게 인지되는 경우
- <238>       C: 배선 자국이 짙게 인지되는 경우
- <239>       NG: 표면에 요철이 인지되는 경우
- <240>       평가 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1의 「IPC 기관 평가 결과」란에는 얼룩의 유무, 함몰의 유무, 및 평탄성 중에서 가장 평가가 낮은 항목을 기준으로 종합적으로 판단한 결과를 나타냈다.

표 1

연쇄 이동제	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	비교예 1	비교예 2
메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴	메타크릴산 알릴
중합성 조성물 온도(°C)	10	18	10	18	10	10	25	25
중합 온도(°C)	150	150	130	130	150	150	130	145
중량평균 분자량 (×10 <sup>4</sup> )	2.0	2.2	2.3	2.5	2.2	2.2	2.6	3.1
분자량 분포	3.1	3.8	3.9	4.3	1.9	2.4	4.6	4.9
IPC기판 평가 결과	A	B	B	C	A	A	NG	NG

<241>

<242>

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 가열 전의 중합성 조성물의 온도를 -10 내지 +20°C로 한 실시에 1 내지 6에 서는 수득된 환상 올레핀 수지의 분자량 분포가 1.9 내지 4.3으로 작은 것이었다.

<243>

한편, 가열 전 중합성 조성물의 온도를 25°C로 한 비교예 1, 2에서는 수득된 환상 올레핀 수지의 분자량 분포가 4.6 내지 4.9로 큰 것이었다.

<244>

또한, IPC 기관을 이용하는 평탄성 및 매립성의 평가 결과로부터, 분자량 분포가 작을수록, 우수한 평탄성 및 매립성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 특히, 분자량 분포가 3.5이하의 가교성 수지 성형체는 우수한 평탄성 및 매립성을 갖고 있었다(실시에 1, 5, 6).

**도면의 간단한 설명**

<30>

도 1은 실시에 1 내지 6에서 이용한 시트 형상의 가교성 수지 성형체(가교성 수지 시트)와 지지 필름과의 적층 필름의 연속 성형 장치의 개략도,

<31>

도 2는 본 발명을 설명하는 도면은 아니지만, 실시에에서 이용한 IPC 다목적 기관의 형지(型紙)의 상부 평면도,

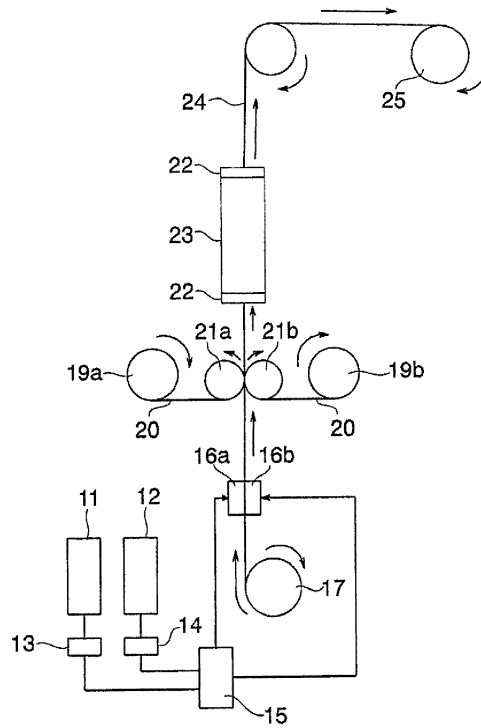
<32>

도 3은 본 발명을 설명하는 도면은 아니지만, IPC 기관을 이용하는 평탄성 및 매립성 평가 방법을 나타내는 도 면이다.

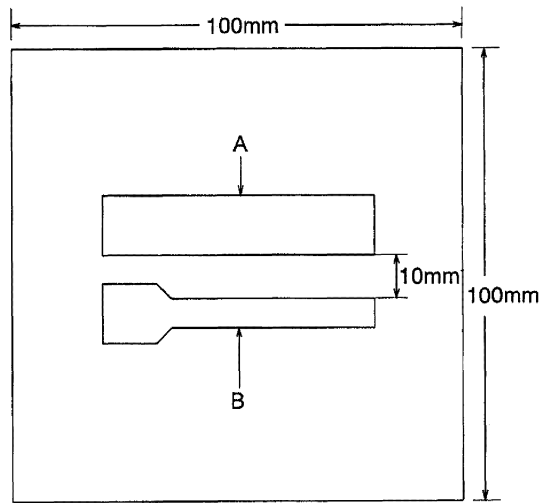
- <33> 부호의 설명
- <34> 11 모노머액 탱크, 12 촉매액 탱크,
- <35> 3, 4 소형 튜브 펌프, 15 스테틱 믹서,
- <36> 16a, 16b 도공부(塗工部), 17 지지체 송출부,
- <37> 18 지지체(유리천), 19a, 19b 보호 필름 송출부,
- <38> 20 보호 필름(폴리에틸렌나프탈레이트 필름), 21a, 21b 금속 롤,
- <39> 22 에어 커튼, 23 열풍 가열 장치(플로팅 드라이어),
- <40> 24 가교성 수지 시트(수지 시트), 25 필름 권취부

도면

도면1

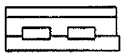
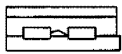
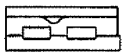
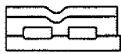


도면2



도면3

IPC매립 평가 기준

				
평가	평탄성 매립성	얼룩의 유무	함몰의 유무	평탄성의 평가
A	무	무	무	배선 자국 무
B	<1mm 각	<1mm 각	<1mm 각	열은 자국
C	수 mm 각	수 mm 각	수 mm 각	진한 자국
NG	대	대	대	요철