

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年9月14日 (14.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/095511 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 45/00 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08L 25/02 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

長谷川 在 (HASEGAWA, Akira) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/301560

(22) 国際出願日:

2006年1月31日 (31.01.2006)

(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2005-062652 2005年3月7日 (07.03.2005) JP

(74) 代理人: 速水 進治, 外(HAYAMI, Shinji et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16 代官山TKビル1階 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金子 和義 (KANEKO, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 広瀬 敏行 (HIROSE, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山岡 宗康 (YAMAOKA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 後藤 謙一 (GOTO, Kenichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CYCLIC OLEFIN RESIN COMPOSITION, AND SUBSTRATE PROVIDED FROM SAID RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物から得られる基板

(57) Abstract: This invention provides a cyclic olefin resin composition, which is suitable as a material for a substrate having low permittivity, low permittivity tangent, low water absorption, and excellent heat resistance or other properties, and a substrate provided from the resin composition. In particular, there is provided a novel cyclic olefin resin composition that is suitable for use as a material for a substrate for a high frequency circuit corresponding to high frequency signal transmission. The cyclic olefin resin composition comprises (A) 5 to 95 parts by weight of a cyclic olefin polymer having a glass transition temperature of 60 to 200°C and (B) 5 to 95 parts by weight of a soft copolymer, prepared by polymerizing at least two monomers selected from the group consisting of olefin compounds, diene compounds, and aromatic vinyl hydrocarbon compounds, and having a glass transition temperature of 0°C or below. The cyclic olefin resin composition further comprises, based on 100 parts by weight of the components (A) and (B), (D) 0.01 to 5 parts by weight of a radical initiator and (E) 0 to 5 parts by weight of a polyfunctional compound having in its molecule two or more radically polymerizable functional groups.

(57) 要約: 低誘電率、低誘電正接、低吸水性、耐熱性等に優れる基板の材料として好適に用いることの可能な環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物から得られる基板を提供する。特に、高周波信号の伝送に対応する高周波回路用基板の材料として好適に用いることのできる新規な環状オレフィン系樹脂組成物を提供する。本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、(A) ガラス転移温度が60~200°Cの環状オレフィン系重合体5~95重量部、および(B) オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0°C以下である軟質共重合体5~95重量部、の合計100重量部に対して、(D) ラジカル開始剤0.01~5重量部、および(E) ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物0~5重量部を含んでなる。

WO 2006/095511 A1

明 細 書

環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物から得られる基板 技術分野

- [0001] 本発明は、誘電特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板の材料、特に高周波回路用基板の材料として好適な環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物から得られる基板に関する。

背景技術

- [0002] 近年、情報・通信機器分野では、伝送情報の高容量化、高スピード処理のための高周波化が進んでいる。これまでGHzを超えるような高周波信号は、レーダーや衛星通信など限られた用途で用いられてきたが、最近では携帯電話や無線LANなどきわめて身近に用いられるようになってきた。また、コンピュータや通信機器の高速化・高機能化にともない、これらの機器間の情報伝送に用いられる信号も飛躍的に高周波化している。従来、プリント配線基板用材料としては、主にエポキシ樹脂やフェノール樹脂が用いられてきた。しかしこれらの樹脂は、高周波領域における誘電特性が悪く、伝送ロスが大きいなどの理由で高周波回路に用いることができない。
- [0003] またセラミック・アルミナなどの無機系基板材料は一般に誘電正接が低いが、取扱い性、入手性、コストなどの観点から、有機系材料への置き換えが進みつつある。このような現状から、GHz領域で使用可能な電気特性（高周波伝送特性、低誘電特性）に優れる基板材料の開発が強く要望され、ポリフェニレンエーテル樹脂やビスマレイミドトリアジン樹脂などが開発・実用化されてきた。（非特許文献1および特許文献1参照）。しかし信号の高周波化は数GHzを超えてさらに数十GHzへと進み、これらの新規材料ですら対応できない領域に達しようとしている。
- [0004] 一方、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンは、誘電率・誘電正接等の誘電特性の面で非常に優れるが、単独では耐熱性に劣るため、ハンダ付け作業など200℃を超える温度がかかる電気回路製造工程に耐えることができない。これを改善するため、環状オレフィンを共重合させ、優れた誘電特性を保持したまま耐熱性を向上させた材料が開発された（特許文献2参照）。しかし、最近でははんだの鉛フリー化

によるはんだ付け温度の上昇などで、260℃以上の温度に対する耐熱性が望まれるようになってきている。

[0005] また、基板材料として、耐熱性に優れ、はんだの鉛フリー化によるはんだ付け温度にも耐性を有するポリイミド樹脂が用いられている。しかしながら、ポリイミド樹脂は吸水率が比較的高く、はんだリフロー等の加熱により基板に含まれた水分の圧力で層間剥離や、微少なクラックが発生することがあった。そのため、260℃以上の温度に対する耐熱性ととも、低吸水性が望まれるようになっている。

[0006] また、金属との接着性に劣るフッ素系材料やオレフィン系材料では、金属の表面粗度を大きくしアンカー効果(くいこみ)によって接着性を保持させるのが一般的である。しかし、高周波電流には金属導体の表皮部分のみを流れようとする表皮効果という性質があるため、表面粗度が大きいと抵抗が大きくなり信号伝播の劣化原因となってしまう。信号の高周波化に伴い、金属導体も表面が平滑なものが用いられるようになってきたため、これらの材料は高い誘電特性を持ちながらも、高周波材料としては使用することができなかった。接着性を改良する方法として、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されたポリ4-メチルー1-ペンテンからなる樹脂を強化繊維に含浸させた強化プラスチック層を用いる方法が開示されている(特許文献3参照)。しかし、この技術においては、導体と接している樹脂層表面は、融点235℃程度のポリ4-メチルー1-ペンテンであるので、鉛フリーはんだでのはんだづけに対応できる耐熱性を有していなかった。

[0007] こうした状況の中、誘電特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板の材料、特に、高周波回路用基板の材料として好適な環状オレフィン系樹脂組成物およびそれを用いてなる基板の開発が待ち望まれていた。

非特許文献1: 高周波用高分子材料、株式会社シーエムシー、1999年発行

特許文献1: 特開昭50-1322099号公報

特許文献2: 特開昭62-29191号公報

特許文献3: 特開平1-81390号公報

発明の開示

[0008] 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、誘電

特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板の材料として好適に用いることの可能な環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物から得られる基板を提供することを目的としている。特に、高周波信号の伝送に対応する高周波回路用基板の材料として好適に用いることのできる新規な環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物から得られる基板を提供することを目的としている。

[0009] 本発明は、下記[1]乃至[10]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物、下記[11]乃至[12]に記載の基板を提供する。

[0010] [1]

(A) ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン系重合体5～95重量部、および

(B) オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体5～95重量部、

の合計100重量部に対して、

(D) ラジカル開始剤0.01～5重量部、および

(E) ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物0～5重量部

を含んでなる環状オレフィン系樹脂組成物。

[0011] [2]

(A) ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン系重合体35～85重量部、

(B) オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体10～60重量部、および

(C) 変性ポリオレフィン5～55重量部

の合計100重量部に対して、

(D) ラジカル開始剤0.01～5重量部、および

(E) ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物0～5重量部

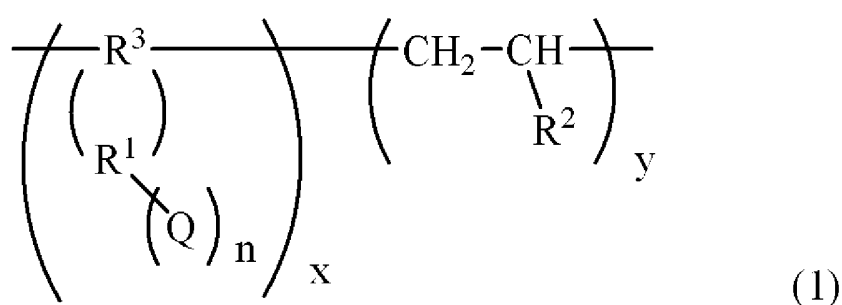
を含んでなる、環状オレフィン系樹脂組成物。

[0012] [3]

(D)ラジカル開始剤が、有機過酸化物である、前記[1]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0013] [4]

(A)環状オレフィン系重合体が、下記一般式(1)
(化1)



(但し、式中、x, yは共重合比を示し、 $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ を満たす実数である。
x, yはモル基準である。

nは置換基Qの置換数を示し、 $0 \leq n \leq 2$ の整数である。

R^1 は、炭素原子数2～20の炭化水素基よりなる群から選ばれる $2+n$ 価の基であり、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよい。

R^2 は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基であり、複数存在する R^2 は同一でも異なってもよい。

R^3 は、炭素原子数2～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる4価の基であり、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。

Qは、 $COOR^4$ (R^4 は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基である。)で表され、複数存在するQは同一でも異なってもよい。)

で表される一種又は二種以上の構造を有する環状オレフィン系重合体である、前記[1]または[2]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0014] [5]

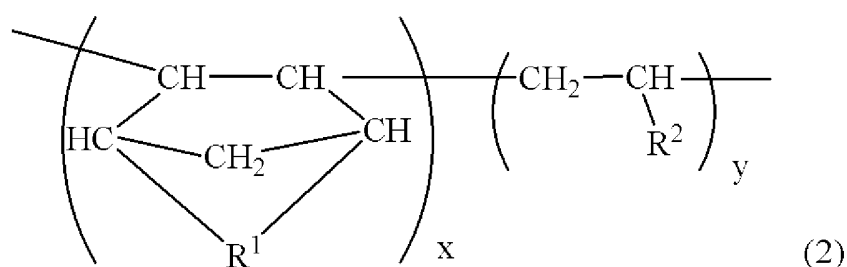
(A)環状オレフィン系重合体が、環状オレフィンの開環重合体またはその水素添加物である、前記[1]または[2]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0015] [6]

前記(A)および(B)成分に対して、前記(D)および(E)成分を反応させて得られる、前記[1]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0016] [7]

(A)環状オレフィン系重合体が、下記一般式(2)
(化2)



(式中、 R^1 は、炭素原子数2～20の炭化水素基よりなる群から選ばれる2+n価の基であり、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよい。

R^2 は、水素、又は炭素原子数1～5の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基であり、複数存在する R^2 は同一でも異なってもよい。

x, yは共重合比を示し、 $5/95 \leq y/x \leq 95/5$ を満たす実数である。x, yはモル基準である。)

で表される一種又は二種以上の構造を有する環状オレフィン系重合体である、前記[2]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0017] [8]

(A)環状オレフィン系重合体が、エチレンと、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセンとの共重合体である、前記[2]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0018] [9]

前記(A)、(B)および(C)成分に対して、前記(D)および(E)を反応させて得られる、前記[2]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0019] [10]

前記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の合計量100重量部に対し、さらに(F)無機フィラーを0～600重量部含む、前記[2]に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

[0020] [11]

前記[1]乃至[10]のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物を成形して得られる基板。

[0021] [12]

前記[11]に記載の基板からなる高周波回路用基板。

[0022] 本発明の環状オレフィン系樹脂組成物によれば、誘電特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板を提供することができる。この基板は、高周波領域における誘電特性に特に優れ、高周波回路用基板として好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の環状オレフィン系樹脂組成物を、第1の実施形態、第2の実施形態により説明する。

[0024] [第1の実施形態]

第1の実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、

(A)ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン系重合体5～95重量部、および

(B)オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体5～95重量部、

の合計100重量部に対して、

(D)ラジカル開始剤0.01～5重量部、および

(E)ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物0～5重量部を含んでなる。

[0025] このような環状オレフィン系樹脂組成物によれば、誘電特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板を提供することができる。この基板は、高周波領域における誘電特性に特に優れ、高周波回路用基板として好適に使用することができる。このように、本発

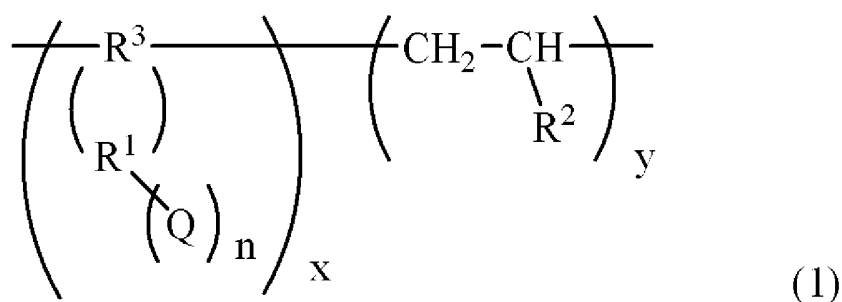
明の環状オレフィン系樹脂組成物は、基板形成用途に好適に用いることができる。

以下、各成分について説明する。

[0026] <(A)環状オレフィン系重合体>

環状オレフィン系重合体(A)は、後述するガラス転移温度を有すれば特に限定されるものではないが、具体的には、下記一般式(1)

(化3)



(但し、式中、x, yは共重合比を示し、 $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ を満たす実数である。
x, yはモル基準である。

nは置換基Qの置換数を示し、 $0 \leq n \leq 2$ の整数である。

R¹は、炭素原子数2～20の炭化水素基よりなる群から選ばれる2+n価の基であり、複数存在するR¹は同一でも異なってもよい。

R²は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基であり、複数存在するR²は同一でも異なってもよい。

R³は、炭素原子数2～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる4価の基であり、複数存在するR³は同一でも異なってもよい。

Qは、COOR⁴(R⁴は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基である。)で表され、複数存在するQは同一でも異なってもよい。)

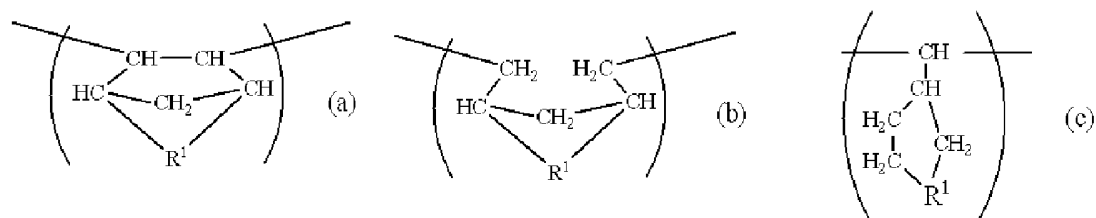
で表される一種又は二種以上の構造を有する環状オレフィン系重合体を用いることができる。

[0027] 一般式(1)中の各記号については、次のような好ましい条件を挙げることができ、これらの条件は必要に応じ組み合わせて用いられる。

[1] R^1 は、構造中に少なくとも1箇所の環構造を持つ基である。

[2] R^3 は、この R^1 を含む構造単位の例示($n=0$ の場合)として、例示構造(a), (b), (c);

(化4)



(式中、 R^1 は、炭素原子数2~20の炭化水素基よりなる群から選ばれる $2+n$ 価の基である。)である。

[3] n が0である。

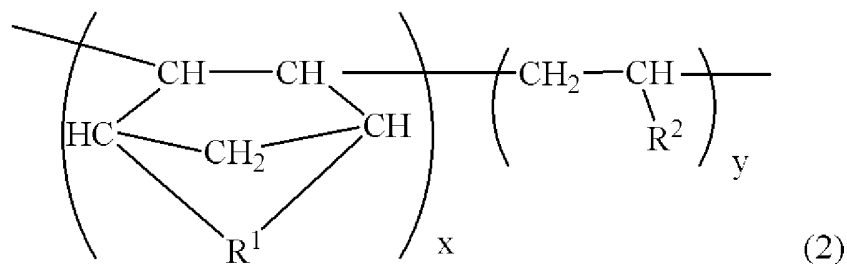
[4] y/x が、それぞれモル基準で、 $5/95 \leq y/x \leq 95/5$ 、さらに好ましくは $20/80 \leq y/x \leq 65/35$ を満たす実数である。

[5] R^2 は、水素原子または $-CH_3$ であり、複数存在する R^2 は、同一でも異なっているもよい。

[6] Q が、 $-COOH$ または、 $-COOCH_3$ 基である。

[0028] 環状オレフィン系重合体(A)として、好ましくは、下記一般式(2)で表される一種または二種以上の構造からなり、上記のような好ましい条件を必要に応じ組み合わせて用いられる。

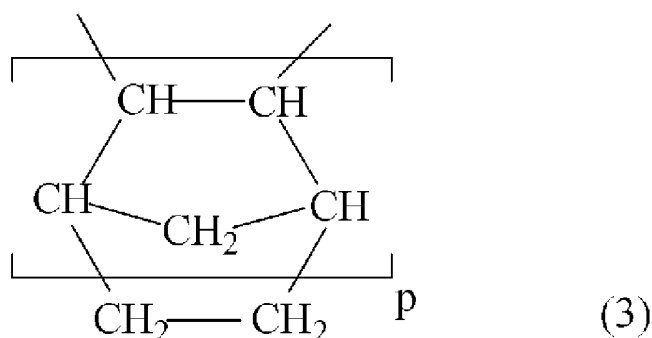
(化5)



[0029] 前記一般式(2)中の各記号については、次のような最も好ましい条件をさらに挙げることができるが、これらの条件は必要に応じ組み合わせて用いられる。

[1] R^1 基が、一般式(3);

(化6)



(式中、 p は、0乃至2の整数である。)で表される二価の基である。さらに、好ましくは、前記一般式(3)において p が1である二価の基である。

[2] R^2 は、水素原子である。

[0030] これらの中でも、これらを組み合わせた態様として、環状オレフィン系重合体が、エチレンと、テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]-3-ドデセン(以下、TDと略す)とのランダム付加重合によって得られる重合体であることが好ましい。

[0031] 環状オレフィン系重合体(A)が環状オレフィンの開環重合体である場合には、上記一般式(1)中の各記号については、次のような好ましい条件を挙げることができ、これらの条件は必要に応じ組み合わせて用いられる。

[1] R^1 は、構造中に少なくとも1箇所の環構造を持つ基である。

[2] R^3 は、この R^1 を含む構造単位の例示($n=0$ の場合)として、少なくとも上記例示構造(b)を含む。

[3] n が0である。

[4] y/x が、それぞれモル基準で、 $0/100 \leq y/x \leq 80/20$ 、さらに好ましくは $0/100 \leq y/x \leq 50/50$ を満たす実数である。

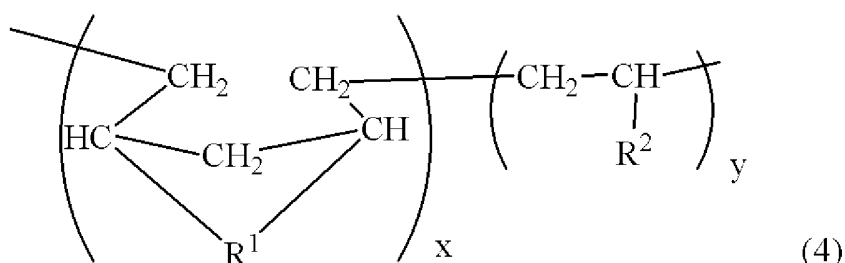
[5] R^2 は、水素原子または $-CH_3$ であり、複数存在する R^2 は、同一でも異なってもよい。

[6] Q は、 $COOR^4$ (R^4 は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1~10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基である。)で表され、複数存在する Q は同一でも異なってもよい。

[0032] 環状オレフィン系重合体(A)である環状オレフィンの開環重合体として、好ましくは

、下記一般式(4)で表される一種または二種以上の構造からなり、上記のような好ましい条件を必要に応じ組み合わせて用いられる。

(化7)



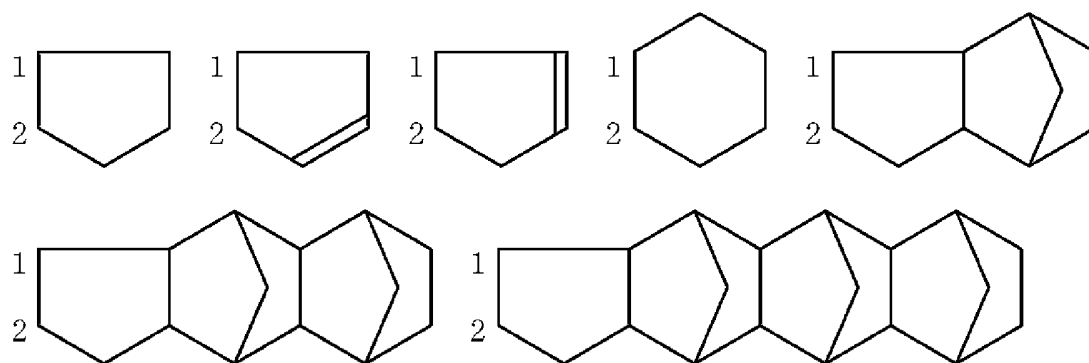
[0033] なお、 x 回繰り返される単量体由来の構成単位同士が結合する場合は、これらの構成単位同士は二重結合を介して結合する。

[0034] 前記一般式(4)中の各記号については、次のような最も好ましい条件をさらに挙げることができるが、これらの条件は必要に応じ組み合わせて用いられる。

[1] R^1 基は、下記例示のいずれかである。

[2] R^2 基は、水素原子である。

(化8)



[0035] なお上記例示において、1または2の番号が附された炭素原子は、一般式(4)における炭素原子に結合する炭素原子を示している。また、これらの例示構造の一部に、アルキリデン基を有していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基を挙げることができる。

[0036] これらの中でも、これらを組み合わせた態様として、環状オレフィンの開環重合体が、トリシクロ[4. 3. 0. 1^{2,5}]デカ-3, 7-ジエン(ジシクロペンタジエン:DCPD)の開

環重合によって得られる重合体であることが好ましい。

[0037] 環状オレフィン系重合体(A)が、環状オレフィンの開環重合体の水素添加物である場合には、上記開環重合体の二重結合の一部または全部を飽和させることにより水素添加物を得ることができる。

[0038] 本発明において、環状オレフィン樹脂組成物が、環状オレフィン系重合体(A)として環状オレフィンの開環重合体またはその水素添加物を含むことにより、環状オレフィン樹脂組成物から得られる基板は、環状オレフィンの共重合体を含む場合に比べて、靱性に優れる。そのため、プリント配線基板やパッケージ基板に用いることができ、フレキシブル基板の中でも高周波回路用基板として好適に使用することができる。

[0039] (重合のタイプ)

環状オレフィン系重合体の重合のタイプは本発明において全く制限されるものではなく、ランダム共重合、ブロック共重合、交互共重合、開環重合等の公知の様々な重合タイプを適用することができる。

[0040] (主鎖の一部として用いることのできるその他の構造)

また本発明で用いられる環状オレフィン系重合体は、本発明の樹脂組成物から得られる基板の良好な物性を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し構造単位を有していてもよい。その共重合比は限定されないが、好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。上記数値以下であると、耐熱性を損なうことなく、耐熱性に優れた基板を得ることができる。また、共重合の種類は限定されないが、ランダムコポリマーであることが好ましい。

[0041] (重合体の分子量)

環状オレフィン系重合体の分子量は限定されるものではないが、分子量の代替指標として極限粘度 $[\eta]$ を用いた場合、135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.03～10dl/g、さらに好ましくは0.05～5dl/gであり、最も好ましくは0.10～2dl/gである。

[0042] この範囲より極限粘度が高い場合、成形性が悪くなり、また、この範囲より極限粘度が低い場合、成形物は脆くなる。つまり極限粘度が上記範囲内にあれば、これらのバランスに優れる。

[0043] (ガラス転移温度)

環状オレフィン系重合体のガラス転移温度は60℃～200℃の範囲のものが用いられる。中でも、100℃～200℃の範囲のものが好ましい。ガラス転移温度が下限値以上であれば、製品(基板)の使用環境が高温となる状況下においても信頼性に優れた基板を提供することができる。ガラス転移温度が上限値以下であれば、熔融成形性に優れる。つまり、上記範囲のガラス転移温度を有する環状オレフィン系重合体を用いることにより、これらの特性のバランスに優れる。

[0044] (環状オレフィン系重合体(A)の製造方法)

環状オレフィン系重合体(A)の製造方法を、ランダム共重合体、開環重合体、開環重合体の水素添加物の製造方法により説明する。

[0045] (ランダム共重合体の製造方法)

環状オレフィン系重合体がエチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体の場合は、エチレンと後述する式[I]または[II]で表される環状オレフィンとを用いて特開平7-145213号公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素系溶媒中で行い、触媒として該炭化水素系溶媒に可溶性のバナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いてエチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体を製造することが好ましい。

[0046] また、この共重合反応では固体状第4族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状第4族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。

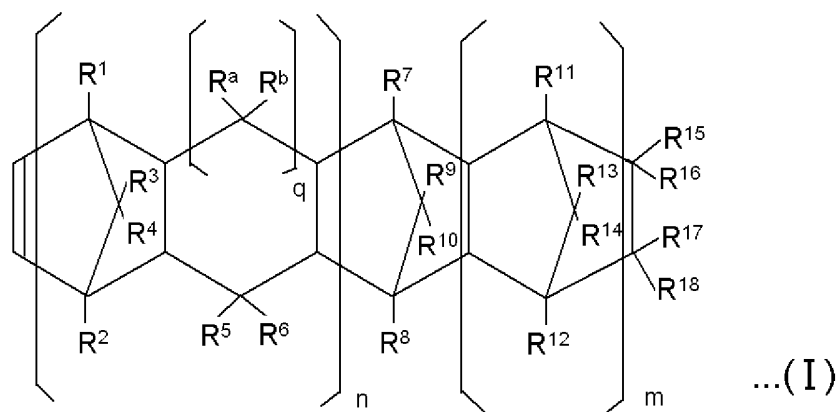
[0047] ここで4族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン又はハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基又はインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。

[0048] さらに有機アルミニウムオキシ化合物及び有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状第4族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、特開昭64-106号及び特開平2-173112号公報等に記載されている。

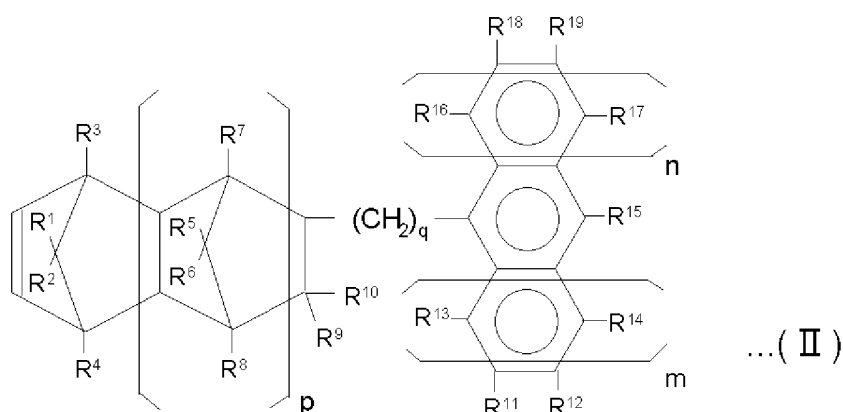
[0049] 環状オレフィン単量体とともに用いることができる他の単量体としては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ブテン、2-ペンテン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンテンなどが挙げられる。これらの他の単量体を用いることにより、環状オレフィン系重合体の分子量や物性を調節することができる。

[0050] 以下、下記式[I]または[II]で示される環状オレフィン単量体について説明する。

(化9)



(化10)



[0051] 上記式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1である。なおqが1の場合には、R^aおよびR^bは、それぞれ独立に、下記の原子または炭化

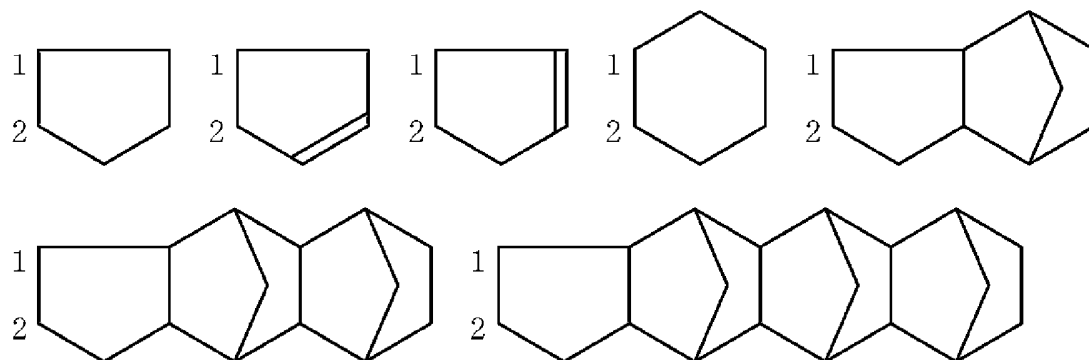
水素基であり、 q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

[0052] $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

[0053] また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0054] さらに上記式[I]において、 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ結合して(互いに共同して)単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環の具体例を下記に示す。

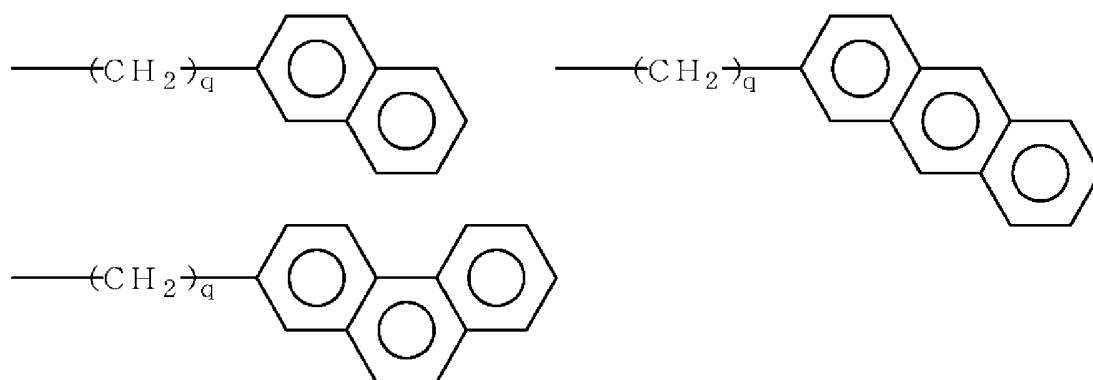
(化11)



[0055] なお上記例示において、1または2の番号が附された炭素原子は、式[I]において、それぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している炭素原子を示している。また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基を挙げることができる。

- [0056] 上記式[II]中、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2である。また $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。
- [0057] ハロゲン原子は、上記式[I]におけるハロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。
- [0058] ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} で示される基が、または R^{10} および R^{11} で示される基が互いに共同して、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)またはプロピレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。さらに、 $n=m=0$ のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、例えば下記のような $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

(化12)

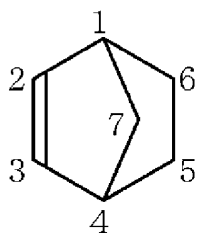


[0059] ここでqは式[II]におけるqと同じ意味である。

[0060] 上記のような式[I]または[II]で示される環状オレフィン単量体を、より具体的に下記に例示する。

[0061] 一例として、

(化13)



で示されるビスクロ[2. 2. 1]ー2ーヘプテン(別名ノルボルネン。上記式中、1～7の数字は炭素の位置番号を示す。)および該化合物に、炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

[0062] この炭化水素基としては、たとえば、5ーメチル、5, 6ージメチル、1ーメチル、5ーエチル、5ーnーブチル、5ーイソブチル、7ーメチル、5ーフェニル、5ーメチルー5ーフェニル、5ーベンジル、5ートリル、5ー(エチルフェニル)、5ー(イソプロピルフェニル)、5ー(ビフェニル)、5ー(βーナフチル)、5ー(αーナフチル)、5ー(アントラセニル)、5, 6ージフェニルなどを例示することができる。

[0063] さらに他の誘導体として、

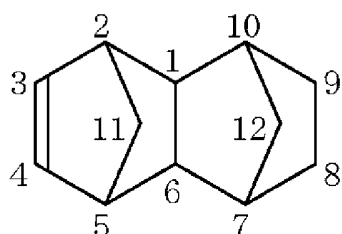
シクロペンタジエンーアセナフチレン付加物、

1, 4ーメタノー1, 4, 4a, 9aーテトラヒドロフルオレン、

1, 4ーメタノー1, 4, 4a, 5, 10, 10aーヘキサヒドロアントラセンなどのビスクロ[2. 2

. 1]–2–ヘプテン誘導体などを例示することができる。

- [0064] この他、トリシクロ[4. 3. 0. 1^{2,5}]-3-デセン、2-メチルトリシクロ[4. 3. 0. 1^{2,5}]-3-デセン、5-メチルトリシクロ[4. 3. 0. 1^{2,5}]-3-デセンなどのトリシクロ[4. 3. 0. 1^{2,5}]-3-デセン誘導体、
トリシクロ[4. 3. 0. 1^{2,5}]-デカ-3, 7-ジエン、
トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]-3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]-3-ウンデセンなどのトリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体、
(化14)



で示されるテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン(単にテトラシクロドデセンともいう。上記式中、1~12の数字は炭素の位置番号を示す。)およびこれに、炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

- [0065] この炭化水素基としては、たとえば、8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアリル、5, 10-ジメチル、2, 10-ジメチル、8, 9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11, 12-ジメチル、2, 7, 9-トリメチル、2, 7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2, 7-ジメチル、9, 11, 12-トリメチル、9-エチル-11, 12-ジメチル、9-イソブチル-11, 12-ジメチル、5, 8, 9, 10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-イソプロピル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン、8-イソプロピリデン-9-メチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブロモ、8-フルオロ、8, 9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソ

プロピルフェニル)、8, 9-ジフェニル、8-(ビフェニル)、8-(β -ナフチル)、8-(α -ナフチル)、8-(アントラセニル)、5, 6-ジフェニルなどを例示することができる。

[0066] さらに他の誘導体として、アセナフチレンとシクロペンタジエンとの付加物などが挙げられる。

[0067] また、ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]-4-ペンタデセン、およびその誘導体、

ペンタシクロ[7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]-3-ペンタデセン、およびその誘導体、
ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]-4, 10-ペンタデカジエンなどのペンタシクロペンタデカジエン化合物、

ペンタシクロ[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]-3-ヘキサデセン、およびその誘導体、
ペンタシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、およびその誘導体、
ヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、およびその誘導体、

ヘプタシクロ[8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 11^{1,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}]-5-エイコセン、およびその誘導体、

ヘプタシクロ[8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン、およびその誘導体、

オクタシクロ[8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]-5-ドコセン、およびその誘導体、

ノナシクロ[10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{12,21}. 0^{14,19}]-5-ペンタコセン、およびその誘導体、

ノナシクロ[10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}]-6-ヘキサコセン、およびその誘導体などが挙げられる。

[0068] なお一般式[I]または[II]で示される環状オレフィン単量体の具体例を上記に示したが、これら化合物のより具体的な構造例としては、特開平7-145213号当初明細書の段落番号[0032]～[0054]に示された環状オレフィン単量体の構造例を挙げることができる。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記環状オレフィン単

量体から導かれる単位を2種以上含有していてもよい。

[0069] 上記のような一般式[I]または[II]で示される環状オレフィン単量体は、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。また重合に使用する環状オレフィン単量体の純度は高い方が好ましい。通常99%以上、好ましくは99.6%以上、更に好ましくは99.9%以上である。

[0070] (開環重合体の製造方法)

環状オレフィン系重合体が開環重合体の場合は、例えば、上述する式[I]で表される環状オレフィン単量体を開環重合触媒の存在下に、重合又は共重合させることにより製造することができる。

[0071] 式[I]で表される環状オレフィン単量体としては、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエンを用いることが好ましい。

[0072] 環状オレフィン単量体とともに用いることができる他の単量体としては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ブテン、2-ペンテン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンテンなどが挙げられる。これらの他の単量体を用いることにより、環状オレフィン系重合体の分子量や物性を調節することができる。

[0073] 開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウム又は白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウム又はモリブデンなどから選ばれる金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

[0074] 本発明において、開環重合体は、溶媒を用いなくても製造することができるが、通常、不活性有機溶媒中で製造することが好ましい。有機溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；等が挙げられる。

[0075] (開環重合体の水素添加物)

開環重合体の水素添加物を製造するには、通常の方法により、上記の開環重合体の炭素－炭素間の二重結合の少なくとも一部を水素添加することにより行われる。開環重合体を水素添加処理する方法は特に限定されるものではなく、有機溶媒中において、水素添加触媒の存在下に、開環重合体を水素添加処理することで行うことができる。

- [0076] 水素添加反応は、常法に従って、水素添加触媒の存在下に溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物を水素と接触させて行うことができる。水素添加触媒としては、均一系触媒や不均一系触媒を使用することができる。不均一系触媒は、高温高压にすることで高活性となり、短時間で水添することができ、さらに除去が容易であるなどの生産効率に優れる。
- [0077] 不均一系触媒としては、例えば、ニッケル、ルテニウム、レニウム、白金、パラジウムおよびロジウムからなる群より選ばれる金属を担体に担持してなる触媒が挙げられる。担体は格別限定されることはなく、従来から水素添加触媒金属の担持に用いられているアルミナ、珪藻土などの吸着剤を用いることができる。
- [0078] ニッケルの担持量は、20～80重量%、好ましくは30～60重量%である。パラジウム、白金の担持量は、0.1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。形状は、粉末、固体など特に限定なく、使用する装置等に合わせて用いれば良い。
- [0079] 本発明において水素化反応は任意の反応容器を用いることができるが、連続運転性の点で固定床式反応器を用いるのが好ましい。固定床式反応器としては、(a) 充填塔または棚段塔式反応器、(b) 固定触媒反応器、および(c) 金網または薄層触媒反応器などが挙げられる。
- [0080] 充填塔または棚段塔式反応器(a)では、触媒粒子を充填した塔中で、溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物と水素ガスとが十字流接触、向流接触または並流接触する。
- [0081] 固定触媒反応器(b)は、等温層式、断熱層式、多段断熱層式、自己熱交換式、外部熱交換式などに分けられるが、本発明の水素化反応にはいずれのタイプも使用できる。固定触媒反応器(b)の代表的な例としては、J. H. Gary およびG. E. Handwerk : ペトロリウム・リファイニング・テクノロジー・アンド・エコノミクス(1975) p74に記載され

るようなタイプの反応器、すなわち、底部にセラミックボールが充填され、その上の反応器中心部に触媒粒子が充填され、反応器の頂端から溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物とガスとの混合物が供給され、反応器の下端から反応生成物が排出されるように構成された反応器が挙げられる。

[0082] 金網または薄層触媒反応器(c)は、触媒として数枚～数十枚の金網または粒状触媒を薄層として装着した反応器である。溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物の流し方によってラジアルフロー式とパラレルフロー式とに区分されるが、いずれの方式であってもよい。

[0083] 本発明における水素添加方法において、溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物を、固定床を通過させるとき、該樹脂組成物が触媒粒子表面を膜状に流れるようにすることが好ましい。溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物と水素ガスの流れ方向は、並流でも向流でもよいが、操作条件の変更が容易である点で並流方式が好ましい。

[0084] 本発明における水素添加方法において、用いる反応器は、水素化触媒を充填した固定層が装着された反応器を用いる。この反応器は、該反応器内に溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物を充填し、該樹脂組成物に触媒充填固定層を浸漬した状態で水素を吹き込むように構成されている。通常、反応はバッチ式で行われる。代表的な反応器の例は、ジャーナル・オブ・ケミカル・エンジニアリング・オブ・ジャパン、27巻、3号(1994)p310に記載されるような反応器、すなわち、回転軸に装着されたフレームに触媒粒子を充填したステンレス製円筒状網製バスケットが固定層として取り付けられ、さらに攪拌機を備えた反応器である。この反応器内に溶液状態の開環重合体を含む樹脂組成物を充填し、該樹脂組成物に触媒充填バスケットが浸漬した状態で、触媒充填バスケットを回転軸の周りに回転せしめ、かつ該樹脂組成物を攪拌しつつ、反応器下部に水素ガスを圧入する。また、別の例は、固定層として二重円筒状網製バスケットの二重円筒内に触媒を充填したケージを反応器内壁と若干の隙間をあけて配置し、かつ二重円筒の中心の回転軸に攪拌翼を取り付けた反応器も使用される。

[0085] 本発明における水素添加方法において、水素添加方法に供される開環重合体を

含む樹脂組成物は、有機溶媒に開環重合体等が溶解した溶液である。この樹脂組成物は溶液状態で反応器に供給され、開環重合体等が水素添加処理される。開環重合体を含む樹脂組成物は、開環重合体を製造した後の反応溶液として得られ、有機溶媒を特に添加する必要はないが、以下の有機溶媒を添加することもできる。そのような有機溶媒としては、触媒に不活性なものであれば格別な限定はないが、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、通常は炭化水素系溶媒が用いられる。炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；*n*-ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロノナンなどの脂環族炭化水素類；などを挙げることができ、これらの中でも、環状の脂環族炭化水素類が好ましい。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。通常は、重合反応溶媒と同じでよい。

- [0086] 水素添加反応は、常法に従って行うことができるが、水素添加触媒の種類や反応温度によって水素添加率が変わり、芳香族環の残存率も変化させることができ、上記の水素添加触媒を用いた場合、芳香族環の不飽和結合をある程度以上残存させるためには、反応温度を低くしたり、水素圧力を下げたり、反応時間を短くするなどの制御を行えばよい。
- [0087] 開環重合体を水素添加する際の操作温度は、0～150℃である。好ましくは、60～130℃、更に好ましくは80～120℃である。
- [0088] また圧力は、1～50kg/cm²、好ましくは1～30kg/cm²、更に好ましくは1～20kg/cm²である。また反応時間は使用する水素添加触媒にもよるが、1時間以下、好ましくは30分以下である。
- [0089] 水添反応におけるLHSVは通常1～10、好ましくは3～5である。ここでLHSVとは滞留時間の逆数のことであり、環状オレフィン単量体を炭化水素系溶媒中で重合して得られる未反応の環状オレフィン系単量体を含む環状オレフィン系樹脂組成物(A)のフィード流量を触媒充填体積で割って算出することができる。
- [0090] 固定床反応器から排出された、水素添加された開環重合体を含む樹脂組成物は、フラッシュセパレーターのようなセパレーターに導入され、該樹脂組成物と未反応水

素とを分離する。分離された水素は水素化反応器に循環させることができる。

[0091] < (B) 軟質共重合体 >

本発明に用いられる軟質共重合体(B)は、オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなる。これらオレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物は、各々複数の化合物からなるものである。つまり、軟質共重合体(B)は、複数のオレフィン系化合物、複数のジエン化合物、および複数の芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合して得られる。この軟質共重合体(B)のガラス転移温度は、0℃以下である。

[0092] このような軟質共重合体(B)を含む樹脂組成物を用いることにより、耐熱性に優れた基板を製造することができる。

[0093] 軟質共重合体(B)としては、好ましくは下記の重合体(i)、(ii)、(iii)および(iv)からなる群から選択される少なくとも1種以上の軟質共重合体を用いることができる。

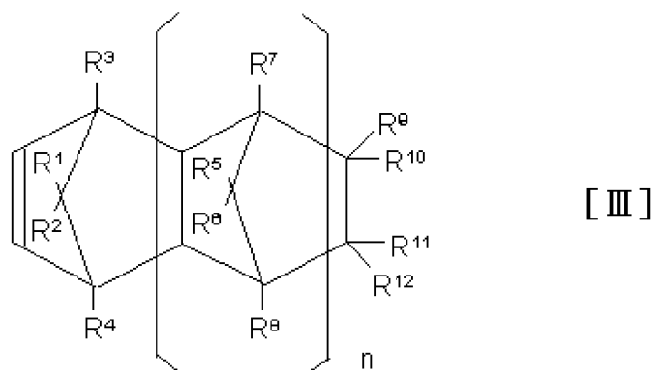
(i) エチレンと、他の α -オレフィンと、下記一般式(III)で表わされる環状オレフィンとから形成され、ガラス転移温度(Tg)が0℃以下である環状オレフィン系ランダム共重合体。

(ii) 少なくとも2種の α -オレフィンから形成され、ガラス転移温度(Tg)が0℃以下の非晶性ないし低結晶性の α -オレフィン系重合体。

(iii) 少なくとも2種の α -オレフィンと、少なくとも1種の非共役ジエンとから形成され、ガラス転移温度(Tg)が0℃以下の α -オレフィン・ジエン系共重合体。

(iv) 0℃以下のガラス転移温度(Tg)を有する芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダムもしくはブロック共重合体、またはその水素化物。

(化15)



(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は水素原子、炭化水素基またはハロゲン原子であって、それぞれ同一でも異なってもよい。また R^9 と R^{10} 、または R^{11} と R^{12} とは一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、 R^9 または R^{10} と R^{11} または R^{12} とは互いに環を形成していてもよい。 n は0または正の整数であって、 $R^5 \sim R^8$ が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[0094] (i) 環状オレフィン系ランダム共重合体)

(B) 軟質共重合体である(i)環状オレフィン系ランダム共重合体(以下、単に「(i)共重合体」ともいう)は、エチレン、他の α -オレフィンおよび前記環状オレフィン由来の構造単位を含む共重合体である。本発明においては、これらの単量体の他に、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体を用いてもよい。前記他の α -オレフィンとして、たとえばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数3~20の α -オレフィンなどを例示することができる。これら由来の構造単位は、(B)軟質共重合体である(i)共重合体中に1種または2種以上含まれていてもよい。

[0095] (i) 環状オレフィン系ランダム共重合体において、エチレンに由来する構造単位(a1)は40~98モル%、好ましくは50~90モル%の範囲、他の α -オレフィンに由来する構造単位(b1)は2~50モル%、好ましくは5~40モル%の範囲、環状オレフィンに由来する構造単位(c1)は2~20モル%、好ましくは2~15モル%の範囲が適当である。エチレンに由来する構造単位(a1)、他の α -オレフィンに由来する構造単位(b1)および環状オレフィン成分に由来する構造単位(c1)はランダムに配列し、

実質的に線状の環状オレフィン系ランダム共重合体を形成している。(B)軟質共重合体である(i)共重合体の実質的に線状であり、ゲル状架橋構造を有していないことは、同共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認することができる。

[0096] (i)共重合体としては、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下、好ましくは−10℃以下、さらに好ましくは−20℃以下の範囲にあるものを使用する。

[0097] また(i)共重合体としては、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲のものを使用するのが好ましい。

[0098] (B)軟質共重合体である(i)共重合体としては、上記範囲の物性を有する共重合体のみを用いてもよいが、全体の物性値が上記範囲に含まれていれば、上記範囲外の物性を有する共重合体の一部含まれていてもよい。

[0099] なお、(A)環状オレフィン系重合体および(B)軟質共重合体である(i)共重合体は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報などにおいて本出願人が提案した方法に従い適宜条件を選択することにより製造することができる。

[0100] ((ii)非晶性ないし低結晶性の α -オレフィン系重合体)

(B)軟質共重合体である上記(ii)非晶性ないし低結晶性の α -オレフィン系重合体(以下、単に「(ii)重合体」ともいう)は、少なくとも2種の α -オレフィンから形成され、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下、好ましくは−10℃以下、さらに好ましくは−20℃以下の範囲にある非晶性ないし低結晶性の α -オレフィン系重合体である。具体的には、(a2)エチレン・ α -オレフィン共重合体、(b2)プロピレン・ α -オレフィン共重合体などが用いられる。

[0101] (a2)エチレン・ α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンとしては、通常炭素原子数3~20の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンまたはこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ま

しい。

[0102] また(b2)プロピレン・ α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンとしては、通常炭素原子数4~20の α -オレフィン、たとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンまたはこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素原子数4~10の α -オレフィンが好ましい。

[0103] 上記のような(a2)エチレン・ α -オレフィン共重合体においては、エチレンと α -オレフィンとのモル基準における比(エチレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に30/70~95/5であることが好ましい。

[0104] 上記のような(b2)プロピレン・ α -オレフィン共重合体においては、プロピレンと α -オレフィンとのモル基準における比(プロピレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に30/70~95/5であることが好ましい。

[0105] ((iii) α -オレフィン・ジエン系共重合体)

(B) 軟質共重合体である上記(iii) α -オレフィン・ジエン系共重合体(以下、単に「(iii) 共重合体」ともいう)は、少なくとも2種の α -オレフィンと、少なくとも1種の非共役ジエンとから形成され、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下、好ましくは-10℃以下、さらに好ましくは-20℃以下の範囲にある共重合体である。具体的には、(a3)エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、(b3)プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムなどが用いられる。

[0106] (a3)エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンとしては、通常炭素原子数3~20の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンまたはこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましい。

[0107] また、(b3)プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンとしては、通常炭素原子数4~20の α -オレフィン、たとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンまたはこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素原子数4~10の α -オ

レフィンが好ましい。

[0108] また、(a3)エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムおよび(b3)プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを形成する際に用いられるジエン化合物としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン；2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン；2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエンなどを例示することができる。

[0109] 上記のような(a3)エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムにおいては、エチレンと α -オレフィンとのモル基準における比(エチレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に30/70~95/5であることが好ましい。

[0110] またこの共重合体ゴム(a3)におけるジエン化合物由来の構造単位の含有量は1~20モル%、好ましくは2~15モル%であることが望ましい。

[0111] 上記のような(b3)プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムにおいては、プロピレンと α -オレフィンとのモル基準における比(プロピレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に30/70~95/5であることが好ましい。

[0112] また、この共重合体ゴム(b3)におけるジエン化合物由来の構造単位の含有量は1~20モル%、好ましくは2~15モル%であることが望ましい。

[0113] ((iv)芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダムもしくはブロック共重合体、またはその水素化物)

(B)軟質共重合体である上記(iv)芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダムもしくはブロック共重合体、またはその水素化物(以下、単に「(iv)共重合体またはその水素化物」ともいう)は、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下、好ましくは-10℃以下、さ

らに好ましくは -20°C 以下の範囲にある。具体的には、(a4)スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、(b4)スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、(c4)スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、(d4)スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、(e4)水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、(f4)水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、(g4)スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴムなどが用いられる。

[0114] これらの共重合体ゴムにおいては、一般に芳香族ビニル系炭化水素化合物と共役ジエン化合物とのモル基準における比(芳香族ビニル系炭化水素/共役ジエン)は一般に10/90~70/30であることが好ましい。

[0115] (e4)水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴムは、上記のスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム(b4)中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

[0116] (f4)水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴムは、上記のスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム(d4)中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

[0117] 上記のような(B)軟質共重合体である(i)~(iv)重合体としては、 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲、またX線回析法により測定した結晶化度が0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲にあるものを使用するのが好ましい。上記のような(B)軟質共重合体である(i)~(iv)重合体は1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

[0118] また軟質共重合体(B)は市場から容易に入手可能であり、例えば、商品名;タフマー、三井EPT(三井化学株式会社製)、商品名;カーネル(三菱化学株式会社製)、商品名;エクセレン(住友化学株式会社製)、商品名;エンゲージ(ダウケミカル社製)、商品名;JSR(JSR株式会社製)等を好適に使用することができる。

[0119] <(D)ラジカル開始剤>

(D)ラジカル開始剤として、本実施形態においては有機過酸化物を用いることが好ましい。有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパ

ーオキシド等のケトンパーオキシド類;

1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール類;t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類;

ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類;

ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類;

t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル類等を挙げることができる。

[0120] 本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、上述の(A)環状オレフィン系重合体と、(B)軟質共重合体と、(D)ラジカル開始剤とを含んでなる。具体的には、(A)成分、および(B)成分からなる組成物に対して、(D)成分を配合して反応させた反応生成物からなる。好ましくはさらに後述する(E)ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物を含んでなる。つまり、本発明では、これらの(A)、(B)および(D)成分と共に(E)成分を併用した反応生成物からなる方が、より耐熱性に優れた架橋された樹脂組成物となり、高周波回路用基板に適している。

[0121] <(E)ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物>

(E)ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(以下、単に「(E)多官能化合物」ともいう)としては、たとえばジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、トリアリールイソシアヌレート、ジアリールフタレート、エチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。

[0122] <その他の成分>

本実施形態において、環状オレフィン系樹脂組成物には、上記の(A)、(B)、(D)および(E)成分の他に必要に応じて、以下の成分を配合してもよい。

[0123] 具体的には、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッケン

グ剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などを挙げることができる。その配合割合は適宜量である。

- [0124] 任意成分として配合される安定剤として具体的には、たとえばテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール系酸化防止剤；

ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；

グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ベンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステルなどをあげることができる。これらは単独で配合してもよいし、組合せて配合してもよい。たとえばテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せなどを例示することができる。

- [0125] 有機または無機の充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを例示することができる。

- [0126] <環状オレフィン系樹脂組成物>

- [0127] 本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のように(A)、(B)および(D)成分、または(A)、(B)、(D)および(E)成分の反応生成物からなる。反応生成物を得るための各原料の割合は(A)成分5～95重量部に対して(B)成分5～95重量部の割合(合計100重量部)で用いられる。好ましくは(A)成分10～90重量部に(B)

成分10～90重量部の割合(合計量100重量部)、さらに好ましくは(A)成分20～80重量部に(B)成分20～80重量部の割合(合計量100重量部)、特に好ましくは(A)成分30～70重量部に(B)成分30～70重量部の割合(合計量100重量部)で用いることが望ましい。

[0128] また、(A)および(B)成分の合計100重量部に対して、(D)成分は、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部の範囲である。さらに、(E)成分を併用する場合、(A)および(B)成分の合計量100重量部に対して(E)成分は、0～5重量部、好ましくは0.01～3重量部の割合である。各成分を上記範囲で含んでなる環状オレフィン樹脂組成物を用いることにより、剛性、低吸水性、硬度などに優れ、しかも耐熱性に優れた基板を得ることができる。この基板は、誘電特性に優れるため、高周波回路用基板に好適に用いることができる。

[0129] 本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分および(D)成分を、前記割合で(D)成分が分解する温度で反応させるか、または(A)成分、(B)成分、(D)成分および(E)成分を、前記割合で(D)成分が分解する温度で反応させることにより製造できる。反応に際しては各原料を同時に混合して反応させることもできるが、(A)成分および(B)成分を混合した後、(D)成分、または(D)成分および(E)成分を混合して反応させる方法が好ましい。この場合他の添加剤などは(A)、(B)成分と同時に混合しても、(D)成分、または(D)成分および(E)成分と同時に混合してもよい。

[0130] また(D)、(E)成分は、(A)、(B)成分と充分混合された状態で反応させるのが好ましい。

(A)成分および(B)成分を混合するには、(A)成分および(B)成分を別個に製造し、(A)成分と(B)成分とを押出機などでブレンドする方法、または(A)成分および(B)成分を適当な溶媒、たとえばヘプタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサンのような飽和炭化水素;トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素などに充分溶解して行う溶液ブレンド法、さらには(A)成分および(B)成分を別個の重合器で合成して得られるポリマーを別の容器でブレンドする方法などを採用することができる。

[0131] こうして得られた(A)成分および(B)成分の混合物に、そのまま引続いて(D)成分

、または(D)および(E)成分を加えてブレンドし、(D)成分が分解する温度で反応させる。反応を(D)ラジカル開始剤である有機過酸化物が分解する温度で行うことにより、耐熱性および成形性に優れた架橋された環状オレフィン系樹脂組成物を調製することができる。

[0132] 反応は原料の混合物が溶解した状態の下で行うこともできるし、または原料の混合物を溶媒に溶解させた溶液状態で行うこともできる。

[0133] 熔融状態で反応を行う場合はミキシングロール、バンバリーミキサー、押出機、ニーダ、連続ミキサーなどの混練装置を用いて、原料の混合物を溶解混練して反応させる。反応は(D)ラジカル開始剤である有機過酸化物の1分半減期の温度以上、即ち半減期が1分間となる温度以上、通常150～300℃、好ましくは170～240℃で、通常10秒～30分間、好ましくは3分～10分間行うことができる。

[0134] 溶液状態で反応を行う場合に使用する溶媒としては前記溶媒ブレンド法で用いた溶媒と同様の溶媒が使用できる。反応は(D)ラジカル開始剤である有機過酸化物の1分半減期の温度以上、通常50℃～300℃で、通常10秒～2時間で行うことができる。

[0135] 上記の反応では(D)ラジカル開始剤である有機過酸化物が分解してラジカル反応が起こり、(A)成分および(B)成分が部分的に架橋した結果、耐熱性に優れた反応生成物が得られるものと推定される。そしてラジカル重合性化合物である(E)成分が存在する場合は、さらに架橋しやすくなり、強度的にも優れた反応生成物が得られる。上記のようにして得られた反応生成物をそのまま、または溶媒を蒸留などの方法により除去することにより、架橋された耐熱性環状オレフィン系樹脂組成物が得られる。

[0136] <基板>

本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物をシートまたはフィルムに成形することにより、プリント配線基板やパッケージ基板として用いることができる。本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物から得られる基板は、誘電率や誘電正接に優れるため、プリント配線基板のうちでも、高周波回路用基板に好適に用いることができる。樹脂組成物をシートまたはフィルムに成形する方法は射出成形、押出成形、プレス成形、キャストイングなど各種公知の方法が適用可能である。

[0137] また、本発明の樹脂組成物を用いて本発明の高周波回路用基板を形成する方法に特別な制限は無い。例えば、樹脂組成物からシートを形成するか、または樹脂組成物のシートをガラスクロス等の基材を中心に張り合わせて得ることができる。必要に応じてそれらのシートやコア材などを金属箔とともに多重に積層して積層板としてもよい。また他の公知のコア材、フィルム、プリプレグ、金属箔などとともに定法に従って積層一体化して得ても良い。例えば、より具体的には、この樹脂組成物のシート1枚または複数枚を用い、さらに電解銅箔などの金属箔を重ねた構成とし、成形圧力1～15MPa/cm²で一定時間加熱圧縮することにより、金属箔との接着性に優れ、かつ耐熱性、誘電特性に優れた高周波回路用積層板を製造することができる。この加圧圧縮の温度は、金属箔とシートの組み合わせなどによるが、シートの熱融着性を利用できるので、積層圧縮温度はシートのガラス転移温度以上で、130～300℃の範囲にするのが好ましい。また圧縮はシート同士、シートと金属箔などの接合および積層板の厚み調整のために行うので、圧縮条件は必要に応じて選択することができる。

[0138] 導体金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、金、銀、ステンレス等の金属を用いることができる。導体層の形成方法としては、該金属類を熱融着させる方法以外にも、接着剤を用いて張り合わせる方法、もしくはスパッタリング、蒸着、めっき等の方法で積層して形成する方法で作成することができる。本発明の高周波回路用積層板を形成する際の樹脂組成物層と導体層の接着に用いることのできる接着剤としては、エポキシ、ポリイミド等の公知の耐熱性接着剤を使用することができるが、絶縁層の誘電特性に影響を及ぼさない為に、本発明の樹脂組成物の層厚／接着剤の層厚の比が2以上であることが好ましく、3以上がより好ましい。回路の形成は種々の公知のリソグラフィ法、例えばエッチング法などで行うことができる。積層板の態様としては、片面板、両面板のいずれでもよく、積層数にも制限はないが、2層～30層程度に積層するのが好ましい。

[0139] [第2の実施形態]

第2の実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、

(A) 環状オレフィン系重合体35～85重量部、

(B) 軟質共重合体10～60重量部、および

(C)変性ポリオレフィン5～55重量部

の合計100重量部に対して、

(D)ラジカル開始剤0.01～5重量部、および

(E)多官能化合物0～5重量部、を含んでなる。

[0140] このような環状オレフィン系樹脂組成物によれば、誘電特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板を提供することができる。この基板は、高周波領域における誘電特性に特に優れ、高周波回路用基板として好適に使用することができる。このように、本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、基板形成用途に好適に用いることができる。

[0141] さらに、本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、変性ポリオレフィン(C)を含んでいるため、該組成物から得られる基板は、金属箔等の導電性材料との接着性に優れる。

[0142] 一方、環状オレフィン系重合体を無水マレイン酸等で変性処理することで、銅箔等の導電性材料との接着性を改良することもできる。しかしながら、所定の接着強度を得るためには変性量を多くする必要がある。このような変性された環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物からフィルム等を成形すると、フィルムに黄変が生じたり、耐熱性が低下するなどの問題がある。

[0143] これに対し、本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物のように、環状オレフィン系重合体と変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物であれば、該樹脂組成物を成形して得られるフィルムに黄変が生じることがなく、かつ耐熱性にも優れる。さらに、導電性材料との接着性をも改良することができる。

[0144] 以下、本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物に用いられる各成分について説明する。

なお、環状オレフィン系重合体(A)、軟質共重合体(B)、多官能化合物(E)としては、第1の実施形態と同様の化合物を用いることができる。以下、変性ポリオレフィン(C)、ラジカル開始剤(D)等について説明する。

[0145] <(C)変性ポリオレフィン>

変性ポリオレフィン(C)としては、極性基を有するポリオレフィンであれば特に制限無く用いることができる。本発明で用いられるポリオレフィン、高圧法または低圧法

の何れかによる1種またはそれ以上のモノオレフィンを重合して得られる結晶性または非晶性の高分子量固体生成物からなる。このような樹脂は商業的に入手できる。

- [0146] 上記ポリオレフィンの適当な原料オレフィンとしては、具体例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらのオレフィンを2種以上混合した混合オレフィンが挙げられる。重合様式はランダム型でもブロック型でも、樹脂状物が得られればどのような重合様式を採用しても差支えない。
- [0147] 本発明の変性ポリオレフィンとしては極性モノマーとオレフィンとのブロック共重合体やポリオレフィンに極性モノマーをグラフト共重合したグラフト変性重合体も用いることができるが特にグラフト変性重合体が好適に用いられる。グラフト変性重合体に用いられる原料ポリオレフィンは上記のポリオレフィンならばいずれも用いることができるが特に、エチレン系重合体が好適に用いられる。
- [0148] グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン系重合体としてはエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。この炭素原子数3～10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上でもよい。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1種以上が特に好ましい。
- [0149] エチレン系共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が通常75～95モル%であり、好ましくは80～95モル%であり、炭素原子数3～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が通常5～25モル%であり、5～20モル%であることが好ましい。
- [0150] グラフト変性に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、好ましくは以下の

ような物性を有している。すなわち、

- (i) 密度が $855 \sim 910 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは、 $857 \sim 890 \text{ kg/m}^3$ であり、
- (ii) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート(MFR)が $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ の範囲にあり、
- (iii) GPC法により評価される分子量分布の指数(M_w/M_n)が $1.5 \sim 3.5$ 、好ましくは $1.5 \sim 3.0$ 、より好ましくは $1.8 \sim 2.5$ の範囲にあり、
- (iv) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が $0.9 \sim 1.5$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.2$ である；

[0151]
$$B\text{値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}][\text{PO}])$$

(式中、[PE]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO]は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE]は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

[0152] その他、グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は(A)成分に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体で記載したのと同じ特徴を有するものが好適に用いられるが、共重合体のモノマー種、密度、分子量等は(A)成分と同じでも異なってもよい。

[0153] 本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体は上記エチレン系共重合体を少なくとも1種の極性基を有するビニル化合物でグラフト変性することで得られる。極性基を有するビニル化合物としては、極性基として酸、酸無水物、エステル、アルコール、エポキシ、エーテル等の酸素含有基を有するビニル化合物、イソシアネート、アミド等の窒素含有基を有するビニル化合物、ビニルシラン等のケイ素含有基を有するビニル化合物等が挙げられる。

[0154] この中でも酸素含有基を有するビニル化合物が好ましく、不飽和エポキシ単量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体等が好ましい。

[0155] 不飽和エポキシ単量体としては不飽和グリシジルエーテル、不飽和グリシジルエステル(例えばグリシジルメタクリレート)等が挙げられる。

[0156] 不飽和カルボン酸の例としてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフ

タル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびナジック酸TM(エンドシスービスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸)などが挙げられる。

[0157] また不飽和カルボン酸の誘導体としては、たとえば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物、およびエステル化合物などを挙げることができる。具体的には塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。

[0158] これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好適である。なお、上記未変性のエチレン系共重合体にグラフトされる不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト位置に特に限定はなく、このグラフト変性エチレン系重合体を構成するエチレン系重合体の任意の炭素原子に不飽和カルボン酸またはその誘導体が結合していればよい。

[0159] 上記のようなグラフト変性エチレン系重合体は、従来公知の種々の方法、例えば次のような方法を用いて調製することができる。

(1) 上記未変性エチレン系重合体を押出機等で熔融させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

(2) 上記未変性エチレン系重合体を溶媒に溶解させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

[0160] いずれの方法も、上記不飽和カルボン酸等のグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためにラジカル開始剤の存在下でグラフト反応を行うのが好ましい。

[0161] 上記ラジカル開始剤として有機ペルオキシド、アゾ化合物などが使用される。このようなラジカル開始剤としては、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの有機ペルオキシド;アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物などが挙げられる。これらの中では、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチ

ルペルオキシ)ヘキサン、1, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

[0162] これらのラジカル開始剤は、未変性エチレン系重合体100重量部に対して、通常は0.001～1重量部、好ましくは0.003～0.5重量部、さらに好ましくは0.05～0.3重量部の量で用いられる。

[0163] 上記のようなラジカル開始剤を用いたグラフト反応あるいはラジカル開始剤を使用しないで行うグラフト反応における反応温度は、通常60～350℃、好ましくは150～300℃の範囲に設定される。

変性ポリオレフィン(C)は市場から容易に入手が可能であり、例えば、商品名;アドマー(三井化学株式会社製)、商品名;モディック(三菱化学株式会社製)、商品名;アドテックス(日本ポリエチレン株式会社製)、商品名;Bynel(DuPont社製)、商品名;Plexar(Equistar社製)、商品名;Orevac(Arkema社製)、商品名;ユーメックス(三洋化成工業株式会社製)等を好適に使用することができる。

[0164] <ラジカル開始剤(D)>

(D)ラジカル開始剤は前記(C)変性ポリオレフィンの製造に記載されたラジカル開始剤と同様のものを用いることができる。

[0165] 本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、上述の(A)環状オレフィン系重合体と、(B)軟質共重合体と、(C)変性ポリオレフィンと、(D)ラジカル開始剤とを含んでなる。具体的には、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を併用した反応生成物からなる。また、本発明では、好ましくは、前述の(E)ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物を含んでなる。つまり、本発明では、これらの(A)、(B)、(C)および(D)成分と共に(E)成分を併用した反応生成物からなる方が、より耐熱性に優れた架橋された樹脂組成物となり、高周波回路用基板に適している。

[0166] <(F)無機フィラー>

本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、必要に応じて、(F)無機フィラーを含んでもよい。(F)無機フィラーとしてはシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウ

ム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、炭素繊維などが用いられる。

[0167] 無機フィラーの平均粒径は $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。無機フィラーが上記範囲内であれば混合性が良好で、本発明の効果の一つでもある耐熱性が充分得られ好ましい。無機フィラーの形状としては、球状フィラーと破砕状、フレーク状、棒状、板状、鱗片状等の非球状フィラーのいずれでも使用することができるが、樹脂への充填性の点で球状が好ましい。

[0168] <その他の成分>

本実施形態において、環状オレフィン系樹脂組成物には、上記の(A)、(B)、(C)および(D)成分、または(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分、または(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)成分の他に必要に応じて、以下の成分を配合してもよい。

[0169] 具体的には、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などを挙げることができる。その配合割合は適宜量である。

[0170] 任意成分として配合される安定剤として具体的には、たとえばテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール系酸化防止剤；

ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；

グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ベンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステルなどをあげることができる。

これらは単独で配合してもよいし、組合せて配合してもよい。たとえばテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せなどを例示することができる。

[0171] <環状オレフィン系樹脂組成物>

本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のように(A)、(B)、(C)および(D)成分、または(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の反応生成物からなる。反応生成物を得るための各原料の割合は(A)成分が35～85重量部、(B)成分が10～60重量部、(C)成分が5～55重量部の割合((A)(B)(C)の合計100重量部)で用いられる。好ましくは(A)成分40～80重量部、(B)成分10～50重量部、(C)成分10～50重量部の割合((A)(B)(C)の合計量100重量部)、特に好ましくは(A)成分40～80重量部、(B)成分10～30重量部、(C)成分10～30重量部の割合((A)(B)(C)の合計量100重量部)で用いることが望ましい。

[0172] また、(A)、(B)および(C)成分の合計100重量部に対して、(D)成分は、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部の範囲である。さらに、(E)成分を併用する場合は、(A)、(B)および(C)成分の合計量100重量部に対して(E)成分は、0～5重量部、好ましくは0.01～3重量部の割合である。各原料の割合を上記範囲で含んでなる環状オレフィン樹脂組成物を用いることにより、剛性、低吸水性、硬度などに優れ、しかも耐熱性や、導電性材料との接着性に優れた基板を得ることができる。この基板は、誘電特性に優れるため、高周波回路用基板に好適に用いることができる。

[0173] 本発明の架橋された耐熱性環状オレフィン系樹脂組成物からなる高周波回路用基板には、(A)、(B)、(C)および(D)成分、または(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の反応生成物の他に、必要に応じて(F)無機フィラーを含む。(F)無機フィラーを含む場合、(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の合計量100重量部に対して、0～600重量部、好ましくは50～500重量部、より好ましくは100～400重量部の量で含む。

[0174] 本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を、前記割合で(D)成分が分解する温度で反応させるか、または(A)成

分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および(E)成分を、前記割合で(D)成分が分解する温度で反応させるか、または(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分および(F)成分を、前記割合で(D)成分が分解する温度で反応させることにより製造できる。反応に際しては各原料を同時に混合して反応させることもできるが、(A)成分、(B)成分および(C)成分を混合した後、(D)成分、または(D)成分および(E)成分を混合して反応させる方法が好ましい。この場合他の添加剤などは(A)成分、(B)成分、(C)成分と同時に混合しても、(D)成分、または(D)成分および(E)成分と同時に混合してもよい。

- [0175] また(D)、(E)成分は、(A)、(B)、(C)成分に混合した際、(D)、(E)成分も充分混合された状態で反応させるのが好ましい。
- [0176] (A)成分、(B)成分および(C)成分を混合するには、(A)成分、(B)成分および(C)成分を別個に製造し、(A)成分、(B)成分と(C)成分とを押出機などでブレンドする方法、または(A)成分、(B)成分および(C)成分を適当な溶媒、たとえばヘプタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサンのような飽和炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素などに充分溶解して行う溶液ブレンド法、さらには(A)成分、(B)成分および(C)成分を別個の重合器で合成して得られるポリマーを別の容器でブレンドする方法などを採用することができる。
- [0177] こうして得られた(A)成分、(B)成分および(C)成分の混合物に、そのまま引続いて(D)成分、または(D)および(E)成分を加えてブレンドし、(D)成分が分解する温度で反応させる。反応を(D)ラジカル開始剤が分解する温度で行うことにより、耐熱性および成形性に優れた架橋された耐熱性環状オレフィン系樹脂組成物を調製することができる。
- [0178] 反応は原料の混合物が溶解した状態の下で行うこともできるし、または原料の混合物を溶媒に溶解した溶液状態で行うこともできる。
- [0179] 熔融状態で反応を行う場合はミキシングロール、バンバリーミキサー、押出機、ニーダ、連続ミキサーなどの混練装置を用いて、原料の混合物を熔融混練して反応させる。反応は(D)ラジカル開始剤の1分半減期の温度以上、通常150～300℃、好ましくは170～270℃で、通常10秒～30分間、好ましくは1分～10分間行うことができる。

。

[0180] 溶液状態で反応を行う場合に使用する溶媒としては前記溶媒ブレンド法で用いた溶媒と同様の溶媒が使用できる。反応は(D)ラジカル開始剤の1分半減期の温度以上、通常50℃～300℃で、通常10秒～2時間で行うことができる。

[0181] 上記の反応では(D)ラジカル開始剤が分解してラジカル反応が起こり、(A)成分および(B)成分が部分的に架橋した結果、耐熱性に優れた反応生成物が得られるものと推定される。そしてラジカル重合性化合物である(E)成分が存在する場合は、さらに架橋しやすくなり、強度的にも優れた反応生成物が得られる。上記のようにして得られた反応生成物をそのまま、または溶媒を蒸留などの方法により除去することにより、架橋された耐熱性環状オレフィン系樹脂組成物が得られる。

[0182] <基板>

本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物をシートまたはフィルムに成形することにより、プリント配線基板やパッケージ基板として用いることができる。本実施形態の環状オレフィン系樹脂組成物から得られる基板は、誘電率や誘電正接に優れるため、プリント配線基板のうちでも、高周波回路用基板に好適に用いることができる。樹脂組成物をシートまたはフィルムに成形する方法は射出成形、押出成形、プレス成形、キャスティングなど各種公知の方法が適用可能である。

[0183] また、本発明の樹脂組成物を用いて本発明の高周波回路用基板を形成する方法に特別な制限は無い。例えば、樹脂組成物からシートを形成するか、または樹脂組成物のシートをガラスクロス等の基材を中心に張り合わせて得ることができる。必要に応じてそれらのシートやコア材などを金属箔とともに多重に積層して積層板としてもよい。また他の公知のコア材、フィルム、プリプレグ、金属箔などとともに定法に従って積層一体化して得ても良い。例えば、より具体的には、この樹脂組成物のシート1枚または複数枚を用い、さらに電解銅箔などの金属箔を重ねた構成とし、成形圧力1～15MPa/cm²で一定時間加熱圧縮することにより、金属箔との接着性に優れ、かつ耐熱性、誘電特性に優れた高周波回路用積層板を製造することができる。この加圧圧縮の温度は、金属箔とシートの組み合わせなどによるが、シートの熱融着性を利用できるので、積層圧縮温度はシートのガラス転移温度以上で、130～300℃の範囲

にするのが好ましい。また圧縮はシート同士、シートと金属箔などの接合および積層板の厚み調整のために行うので、圧縮条件は必要に応じて選択することができる。

- [0184] 導体金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、金、銀、ステンレス等の金属を用いることができる。導体層の形成方法としては、該金属類を熱融着させる方法以外にも、接着剤を用いて張り合わせる方法、もしくはスパッタリング、蒸着、めっき等の方法で積層して形成する方法で作成することができる。本発明の高周波回路用積層板を形成する際の樹脂組成物層と導体層の接着に用いることのできる接着剤としては、エポキシ、ポリイミド等の公知の耐熱性接着剤を使用することができるが、絶縁層の誘電特性に影響を及ぼさない為に、本発明の樹脂組成物の層厚／接着剤の層厚の比が2以上が好ましく、3以上がより好ましい。回路の形成は種々の公知のリソグラフィ法、例えばエッチング法などで行うことができる。積層板の態様としては、片面板、両面板のいずれでもよく、積層数にも制限はないが、2層～30層程度に積層するのが好ましい。

[0185] [実施例]

本発明を以下に実施例を用いてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。本発明において、各物性は以下の方法で測定された。

[0186] <実施例A>

(誘電率および誘電正接)

空洞共振器法により、25℃で12GHzにおける誘電率(ϵ)および誘電正接($\tan \delta$)を測定した。誘電特性としては、 ϵ は2.5以下、 $\tan \delta$ は0.001以下、 $\sqrt{\epsilon \times \tan \delta}$ が 1.53×10^{-3} 以下であれば実用上問題ないと判断した。

[0187] (吸水率)

JIS K7209の方法に準拠して、40mm×20mm×厚み2mmの試験片を用いて、23℃、48時間、蒸留水に浸漬した。浸漬前後での試験片の重量変化を測定することにより、吸水率を算出した。吸水率は、0.1%未満であれば実用上問題ないと判断した。

[0188] (リフロー耐熱性)

JIS C6481の方法に準拠して、10mm×30mm×厚み1mmの試験片に表面および裏面に銅箔をプレス成形により張り合わせ、一部銅箔除去面(試験片の側面)のある銅張積層板試験片を作成し、これを105℃、75分間の前処理の後、沸騰水中に1時間浸して調湿した。赤外線及び熱風併用型リフロー半田装置(日本アトム工業株式会社製SOLSYS-2001R)を用いて、昇温60秒→175℃保持90秒→昇温50秒→260℃保持30秒→冷却の温度プロファイルでリフロー工程を行い、試験片外觀形状の変化の有無を評価した。

評価基準は、試験片の変形、試験片の樹脂成分が流れる度合いについて以下のとおりである。

[0189] 変形

目視で判断し、レベル4以上で実用上問題ないと判断した。

[0190] 基準

レベル5:変形が全く無い。

レベル4:変形が微小である。

レベル3:変形が有る。

レベル2:変形が有り、表面の凹凸が少し斑模様の様に認められる。銅箔の剥離も少し認められる。

レベル1:変形が顕著に大きく、表面の凹凸も大きく認められる。銅箔の剥離も認められる。

[0191] 樹脂流れ

銅箔除去面(試験片の側面)からの樹脂成分の流れ出る度合いを目視で判断した。

レベル4以上で実用上問題ないと判断した。

[0192] 基準

レベル5:樹脂が全く流れ出ていない。

レベル4:樹脂が極わずかに流れ出ている。

レベル3:樹脂が流れ出ている。

レベル2:銅箔除去面(試験片の側面)から樹脂が流れ出ており、一部発泡して膨張している。

レベル1:銅箔除去面(試験片の側面)から樹脂が流れ出ており、一部発泡して膨張しており、銅箔の剥離も認められる。

[0193] (引張伸び)

ASTM D638に準拠して、試験速度50mm/分で引張り伸びを測定した。

[0194] [実施例a-1]

ガラス転移温度が145℃、MFRが7g/10分(260℃、2.16kg)の(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体(共重合比(モル基準):エチレン/テトラシクロドデセン=60/40)を50重量%、MFRが0.4g/10分(230℃、2.16kg)、エチレン含量80mol%、密度:867kg/m³の(B)エチレン・プロピレン共重合体を50重量%混合した後、二軸押出機(池貝鉄工株式会社製PCM-45)を使用して、シリンダー温度250℃、ダイス温度250℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融混合し、ペレタイザーにてペレット化を行った。得られたペレット((A)+(B))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.1重量部添加して、充分混合した。この混合物を前記の二軸押出機を使用して、シリンダー温度250℃、ダイス温度250℃、スクリュウ回転数80rpmで熔融反応を行った。最終的に、ペレタイザーでペレット化した。

[0195] 得られたペレットを用いて、誘電特性およびリフロー耐熱性評価用に厚み1mmのシートをプレス成形により、吸水率評価用に厚み2mmのシートを射出成形により調製した。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、引張伸びを評価した。その結果を表1に示す。

[0196] [実施例a-2]

前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体70重量%と前記(B)エチレン・プロピレン共重合体30重量%を使用し、さらに(A)+(B)100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.2重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.2重量部を使用した以外は、実施例a-1と同様に成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性を評価した。その結果を表1に示す。

[0197] [実施例a-3]

ガラス転移温度115℃、MFRが22g/10分(260℃、2. 16kg)の(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体(共重合比(モル基準):エチレン/テトラシクロドデセン=70/30)50重量%、MFRが0. 5g/10分(190℃、2. 16kg)、密度885kg/m³の(B)エチレン・ブテン共重合体を50重量%使用した以外は、実施例a-1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、引張伸びを評価した。その結果を表1に示す。

[0198] [実施例a-4]

(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体に代えて、ガラス転移温度105℃、MFRが20g/10分(280℃、2. 16kg)の(A)ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物(ゼオノア1020R(日本ゼオン株式会社製))50重量%を使用した以外は、実施例a-1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、引張伸びを評価した。その結果を表1に示す。

[0199] [比較例a-1]

共重合体成分として、ガラス転移温度145℃、MFRが7g/10分(260℃、2. 16kg)である前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体100重量%のみを使用し、(B)、(D)および(E)は使用しない以外は、実施例a-1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性を評価した。その結果を表1に示す。

[0200] [比較例a-2]

共重合体成分として、ガラス転移温度145℃、MFRが7g/10分(260℃、2. 16kg)である前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体100重量%のみを使用し、(B)は使用しない以外は、実施例a-1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性を評価した。その結果を表1に示す。

[0201] (表1)

表1

		実施例a-1	実施例a-2	実施例a-3	実施例a-4	比較例a-1	比較例a-2
(A) 成分	種類	エチレン・プロピレン ロッド重合体	エチレン・プロピレン ロッド重合体	エチレン・プロピレン ロッド重合体	エチレン・プロピレン ロッド重合体	エチレン・プロピレン ロッド重合体	エチレン・プロピレン ロッド重合体
	Tg: °C	145	145	115	105	145	145
	MFR: g/10分 (260°C・2.15kg)	7	7	22	20(280°C)	7	7
(B) 成分	種類	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体	-	-
	組成: mol%	エチレン含量 = 80mol%	エチレン含量 = 80mol%	エチレン含量 = 80mol%	エチレン含量 = 80mol%	-	-
	密度: kg/m ³	867	867	885	867	-	-
	MFR: g/10分 (2.15kg)	0.4(230°C)	0.4(230°C)	0.5(190°C)	0.4(230°C)	-	-
(A)/(B)	重量%	50/50	70/30	50/50	50/50	100/0	100/0
(D) 成分	重量部	0.1	0.2	0.1	0.1	-	0.1
(E) 成分	重量部	0.1	0.2	0.1	0.1	-	0.1
誘電特性(12GHz)	ϵ	2.29	2.30	2.29	2.20	2.30	2.30
	$\tan \delta$	0.00063	0.00076	0.00060	0.00067	0.00090	0.00090
	$\sqrt{\epsilon} \times \tan \delta$	9.50E-04	1.15E-03	9.08E-04	9.26E-04	1.36E-03	1.36E-03
	吸水率 %	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0
リフロー耐熱性(260°C・30sec)	変形	レベル5	レベル5	レベル4	レベル4	レベル2	レベル2
	樹脂流れ	レベル5	レベル5	レベル5	レベル4	レベル1	レベル1
引張伸び	%	55		72	175		

- [0202] 実施例a-1～a-4の環状オレフィン系樹脂組成物は、誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性のいずれにおいても優れていることが認められた。一方、比較例a-1～a-2は、軟質重合体を用いていないため、実施例a-1～a-4と比較してリフロー耐熱性が劣る傾向が認められた。
- [0203] 実施例a-1で得られたペレットを用いて、50mm ϕ の単軸押出機装備のT-ダイ成形機にて、シリンダー温度および金型温度260℃で、幅600mm、厚さ40 μ mの樹脂フィルムを作製した。
- [0204] 次いで、該樹脂フィルムとEガラスクロスとを、最外層が樹脂フィルムとなるように交互に積層することで積層体を得た。
- [0205] 該積層体において、Eガラスクロスを2枚使用した場合は、厚み90 μ mのEガラスクロスを用いた。中心に配する樹脂フィルムからなる層は、厚さ40 μ mの樹脂フィルムを4枚重ね、その他の樹脂フィルムからなる層は、厚さ40 μ mの樹脂フィルムを8枚重ねて形成した。また、Eガラスクロスを8枚使用した場合は、厚さ60 μ mのEガラスクロスを用いた。樹脂フィルムからなる層は、厚さ40 μ mの樹脂フィルムを10枚重ねて形成した。
- [0206] 次いで、上記で得られた積層体の最外層（樹脂フィルム層）の両側に、金属箔として厚さ100 μ mの銅箔を、マット面が樹脂フィルム層になるように重ねた。次に、離型フィルムとしてポリイミド製フィルムを重ねた後、2枚のステンレス製金属板の間に挟み、ミニテストプレス(株式会社東洋精機製)を用いて、温度300℃、圧力3MPaで12分間熱プレスした。これにより、厚さ約0.8mmの両面銅張の積層板を得た。
- [0207] そして、得られた両面銅張積層板から切り出した試験片を用いて、JIS C6481に準拠して温度260℃ではんだ耐熱性の試験を行った。その結果、両面銅張積層板は変形することなく、はんだ耐熱性は良好であった。
- [0208] <実施例B>
- 実施例Bにおいて、実施例Aと同様の方法により、「誘電率および誘電正接」、「吸水率」、「リフロー耐熱性」、「引張伸び」、を測定した。さらに、実施例Bにおいては、以下の方法により「接着性」を測定した。
- [0209] （接着性）

JIS C6481の方法に準拠して、25mm×75mm×厚み1mmの試験片に表面および裏面に銅箔をプレス成形により張り合わせ、一部銅箔除去面(試験片の側面)のある銅張積層板試験片を作成し、これを用いて、銅箔の引き剥がし強度を評価した。銅箔の引き剥がし強度としては、0.8kN/m以上あれば、実用上問題ないと判断した。

[0210] [実施例b-1]

ガラス転移温度が145℃、MFRが7g/10分(260℃、2.16kg)の(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体(共重合比(モル基準):エチレン/テトラシクロドデセン=60/40)を50重量%、MFRが0.4g/10分(230℃、2.16kg)、エチレン含量80mol%、密度:867kg/m³の(B)エチレン・プロピレン共重合体を25重量%、MFRが2.6g/10分(温度:190℃、荷重2.16kg)、密度880kg/m³の(C)変性ポリオレフィン(無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体)を25重量%混合した後、二軸押出機(池貝鉄工株式会社製PCM-45)を使用して、シリンダー温度250℃、ダイス温度250℃、スクリー回転数100rpmで熔融混合し、ペレタイザーにてペレット化を行った。得られたペレット((A)+(B)+(C))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.1重量部添加して、充分混合した。この混合物を前記の二軸押出機を使用して、シリンダー温度250℃、ダイス温度250℃、スクリー回転数80rpmで熔融反応を行った。最終的に、ペレタイザーでペレット化した。

[0211] 得られたペレットを用いて、誘電特性、リフロー耐熱性および銅箔引き剥がし強度評価用に厚み1mmのシートをプレス成形により、吸水率評価用に厚み2mmのシートを射出成形により調製した。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性、引張伸びを評価した。その結果を表2に示す。

[0212] [実施例b-2]

前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体70重量%、MFRが0.5g/10分(温度190℃、荷重2.16kg)、密度885kg/m³、エチレン含量90mol%の(B)エチレン・ブテン共重合体15重量%、MFRが3.0g/10分、密度893kg/m³の(C)変性ポリオレフィン(無水マレイン酸変性エチレン・ブテン共重合体)15重量%を使用し

、さらに((A) + (B) + (C))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.1重量部使用した以外は、実施例b-1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性を評価した。その結果を表2に示す。

[0213] [実施例b-3]

前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体50重量%と前記(B)エチレン・プロピレン共重合体25重量%と、実施例b-1と同様の(C)変性ポリオレフィン25重量%とを使用し、さらに((A) + (B) + (C))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.1重量部使用して実施例b-1と同様にペレット化した。さらに、得られたペレット100重量部に対して、(F)導電性無機フィラーを400重量部使用してラボプラストミル装置で、温度250℃、スクリー回転数50rpmで熔融混練を行った以外は、実施例1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性を評価した。その結果を表2に示す。

[0214] [実施例b-4]

前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体に代えて、ガラス転移温度105℃、MFRが20g/10分(280℃、2.16kg)の(A)ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物(ゼオノア1020R(製品名、日本ゼオン株式会社製))50重量%を使用した以外は、実施例b-1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性、引張伸びを評価した。その結果を表2に示す。

[0215] [実施例b-5]

ガラス転移温度145℃、MFRが7g/10分(260℃、2.16kg)の前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体50重量%と前記(B)エチレン・プロピレン共重合体50重量%、さらに((A) + (B))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.1重量部使用し、(C)変性ポリオレフィンは使用しない以外は、実施例b

－1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性を評価した。その結果を表2に示す。

[0216] [実施例b－6]

ガラス転移温度145℃、MFRが7g／10分(260℃、2.16kg)の前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体80重量%と、前記(B)エチレン・プロピレン共重合体20重量%、さらに((A) + (B))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.05重量部使用し、(C)変性ポリオレフィンを使用しない以外は、実施例b－1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性を評価した。その結果を表2に示す。

[0217] [実施例b－7]

ガラス転移温度145℃、MFRが7g／10分(260℃、2.16kg)の前記(A)エチレン・テトラシクロドデセン共重合体40重量%と、前記(B)エチレン・プロピレン共重合体60重量%、さらに((A) + (B))100重量部に対して、(D)成分として有機過酸化物(パーヘキシン25B:日本油脂株式会社製)を0.1重量部、(E)成分としてジビニルベンゼンを0.1重量部使用し、(C)変性ポリオレフィンを使用しない以外は、実施例b－1と同様にして成形を行った。得られたシートを用いて誘電特性、吸水率、リフロー耐熱性、接着性を評価した。その結果を表2に示す。

[0218] (表2)

表2

	実施例b-1	実施例b-2	実施例b-3	実施例b-4	実施例b-5	実施例b-6	実施例b-7
(A) 成分							
種類	エチレン・テトラシクロ ドデセン共重合体	エチレン・テトラシクロ ドデセン共重合体	エチレン・テトラシクロ ドデセン共重合体	ジシクロペンタジエン 開環重合体の水素添 加物	エチレン・テトラシクロ ドデセン共重合体	エチレン・テトラシクロ ドデセン共重合体	エチレン・テトラシクロ ドデセン共重合体
Tg: °C	145	145	145	105	145	145	145
MFR: g/10分 (260°C・2.16kg)	7	7	7	20(280°C)	7	7	7
(B) 成分							
種類	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・ブテン共重 合体	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体	エチレン・プロピレン 共重合体
組成: mol%	エチレン含量= 80mol%	エチレン含量= 90mol%	エチレン含量= 80mol%	エチレン含量= 80mol%	エチレン含量= 80mol%	エチレン含量= 80mol%	エチレン含量= 80mol%
密度: g/cm ³	867	885	867	867	867	867	867
MFR: g/10分 (2.16kg)	0.4(230°C)	0.5(190°C)	0.4(230°C)	0.4(230°C)	0.4(230°C)	0.4(230°C)	0.4(230°C)
(C) 成分							
密度: g/cm ³	880	893	880	880	-	-	-
MFR: g/10分 (180°C・2.16kg)	2.6	3.0	2.6	2.6	-	-	-
(A)/(B)/(C)	50/25/25	70/15/15	50/25/25	50/25/25	50/50/0	80/20/0	40/60/0
(D) 成分	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(E) 成分	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1
(F) 成分	重量部	-	-	400	-	-	-
誘電特性(12GHz)							
ϵ	2.31	2.32	2.29	2.22	2.31	2.29	2.30
$\tan \delta$	0.0074	0.0064	0.0098	0.0070	0.0050	0.0080	0.0064
$\sqrt{\epsilon} \times \tan \delta$	1.12E-03	9.75E-04	1.48E-03	1.30E-03	7.60E-04	1.21E-03	9.71E-04
吸水率	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
リフロー耐熱性(260°C・30sec)	レベル5	レベル5	レベル5	レベル4	レベル5	レベル4	レベル5
樹脂流れ	レベル5	レベル5	レベル5	レベル4	レベル5	レベル4	レベル5
接着性	1.08	0.84	0.90	1.02	0.11	0.10	0.21
引張伸び	34			83			

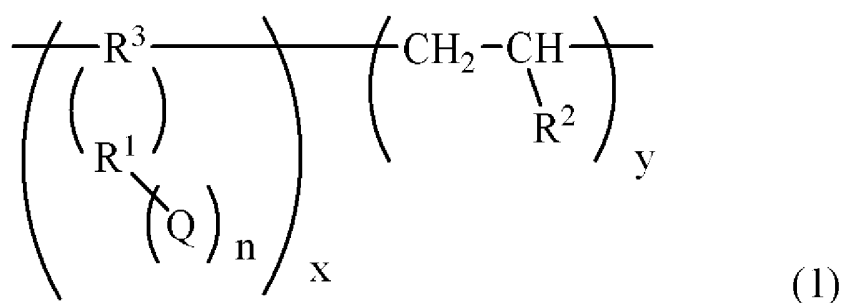
- [0219] 実施例b-1～b-7の環状オレフィン系樹脂組成物は、誘電特性、吸水率、リフロ-耐熱性のいずれにおいても優れていることが認められた。さらに、(C)変性ポリオレフィンを含有している実施例b-1～b-4の環状オレフィン系樹脂組成物は、接着性にも優れることが認められた。
- [0220] 実施例b-5において、実施例b-1～b-4と同等の接着性が得られるように、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体(A)をマレイン酸変性したところ、樹脂組成物から得られたシートに黄変が生じ、さらに耐熱性が低下した。
- [0221] また、実施例b-1で得られたペレットを用いて、実施例Aと同様にして、樹脂フィルムを作製し、該樹脂フィルムとEガラスクロスとから積層体を得た。
- [0222] 実施例Aと同様にして得られた両面銅張積層板から切り出した試験片を用いて、JIS C6481に準拠して温度260℃ではんだ耐熱性の試験を行った。その結果、両面銅張積層板は変形することなく、はんだ耐熱性は良好であった。

産業上の利用可能性

- [0223] 本発明の環状オレフィン系樹脂組成物によれば、誘電特性、低吸水性、耐熱性等に優れる基板を提供することができる。この基板は、高周波領域における誘電特性に特に優れ、高周波信号の伝送等に好適な高周波回路用基板として使用することができる。

請求の範囲

- [1] (A) ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン系重合体5～95重量部、および
- (B) オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体5～95重量部、
- の合計100重量部に対して、
- (D) ラジカル開始剤0.01～5重量部、および
- (E) ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物0～5重量部
- を含んでなる環状オレフィン系樹脂組成物。
- [2] (A) ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン系重合体35～85重量部、
- (B) オレフィン系化合物、ジエン化合物、および芳香族ビニル系炭化水素化合物からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体10～60重量部、および
- (C) 変性ポリオレフィン5～55重量部
- の合計100重量部に対して、
- (D) ラジカル開始剤0.01～5重量部、および
- (E) ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物0～5重量部
- を含んでなる、環状オレフィン系樹脂組成物。
- [3] (D) ラジカル開始剤が有機過酸化物である、請求項1に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。
- [4] (A) 環状オレフィン系重合体が、下記一般式(1)
- (化1)



(但し、式中、 x , y は共重合比を示し、 $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ を満たす実数である。 x , y はモル基準である。

n は置換基 Q の置換数を示し、 $0 \leq n \leq 2$ の整数である。

R^1 は、炭素原子数2～20の炭化水素基よりなる群から選ばれる $2+n$ 価の基であり、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよい。

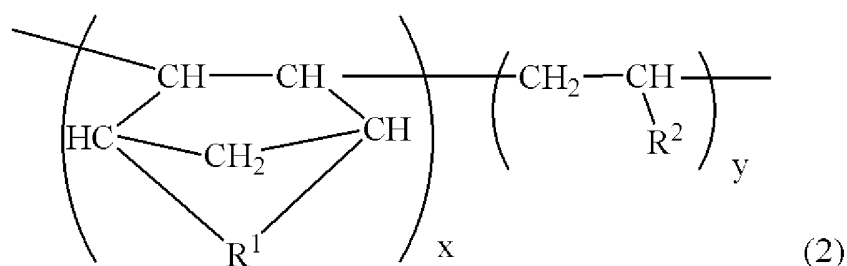
R^2 は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基であり、複数存在する R^2 は同一でも異なってもよい。

R^3 は、炭素原子数2～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる4価の基であり、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。

Q は、 $COOR^4$ (R^4 は、水素原子、又は、炭素と水素とからなる炭素原子数1～10の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基である。) で表され、複数存在する Q は同一でも異なってもよい。)

で表される一種又は二種以上の構造を有する環状オレフィン系重合体である、請求項1または2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

- [5] (A) 環状オレフィン系重合体が、環状オレフィンの開環重合体またはその水素添加物である、請求項1または2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。
- [6] 前記(A)および(B)成分に対して、前記(D)および(E)成分を反応させて得られる、請求項1に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。
- [7] (A) 環状オレフィン系重合体が、下記一般式(2)
(化2)



(式中、 R^1 は、炭素原子数2～20の炭化水素基よりなる群から選ばれる2+n価の基であり、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよい。

R^2 は、水素、又は炭素原子数1～5の炭化水素基よりなる群から選ばれる1価の基であり、複数存在する R^2 は同一でも異なってもよい。

x , y は共重合比を示し、 $5/95 \leq y/x \leq 95/5$ を満たす実数である。 x , y はモル基準である。)

で表される一種又は二種以上の構造を有する環状オレフィン系重合体である、請求項2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

- [8] (A)環状オレフィン系重合体が、エチレンと、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセンとの共重合体である、請求項2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。
- [9] 前記(A)、(B)および(C)成分に対して、前記(D)および(E)を反応させて得られる、請求項2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。
- [10] 前記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の合計量100重量部に対し、さらに(F)無機フィラーを0～600重量部含む、請求項2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。
- [11] 請求項1乃至10のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物を成形して得られる基板。
- [12] 請求項11に記載の基板からなる高周波回路用基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L45/00 (2006.01), **C08K3/00** (2006.01), **C08L9/00** (2006.01), **C08L23/00** (2006.01), **C08L23/26** (2006.01), **C08L25/02** (2006.01), **C08L65/00** (2006.01), (2006.01), **H05K1/03** (2006.01)

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)

C08L45/00, 9/00, 9/06, 23/00-25/18, 65/00, C08K3/00, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 2005-47991 A (NOF Corp.), 24 February, 2005 (24.02.05), (Family: none)	1-12
A	JP 2003-238761 A (NOF Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), (Family: none)	1-12
A	JP 2002-201338 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 19 July, 2002 (19.07.02), & US 2002-62926 A1 & TW 499460 A	1-12
A	JP 2000-38414 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 08 February, 2000 (08.02.00), (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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

"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
18 April, 2006 (18.04.06)

Date of mailing of the international search report
25 April, 2006 (25.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301560

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-255917 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 September, 2005 (22.09.05), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L45/00(2006.01), C08K3/00(2006.01), C08L9/00(2006.01), C08L23/00(2006.01), C08L23/26(2006.01), C08L25/02(2006.01), C08L65/00(2006.01), H05K1/03(2006.01)

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（I P C））

Int.Cl. C08L45/00, 9/00, 9/06, 23/00-25/18, 65/00, C08K3/00, H05K1/03

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 5 - 4 7 9 9 1 A（日本油脂株式会社） 2 0 0 5 . 0 2 . 2 4 （ファミリーなし）	1 ～ 1 2
A	J P 2 0 0 3 - 2 3 8 7 6 1 A（日本油脂株式会社） 2 0 0 3 . 0 8 . 2 7 （ファミリーなし）	1 ～ 1 2
A	J P 2 0 0 2 - 2 0 1 3 3 8 A（財団法人工業技術研究院） 2 0 0 2 . 0 7 . 1 9 & U S 2 0 0 2 - 6 2 9 2 6 A 1 & T W 4 9 9 4 6 0 A	1 ～ 1 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

1 8 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松 浦 新 司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8 3 1 4

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 0 - 3 8 4 1 4 A (財団法人工業技術研究院) 2 0 0 0 . 0 2 . 0 8 (ファミリーなし)	1 ~ 1 2
P, A	J P 2 0 0 5 - 2 5 5 9 1 7 A (三井化学株式会社) 2 0 0 5 . 0 9 . 2 2 (ファミリーなし)	1 ~ 1 2