



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118647638 A

(43) 申请公布日 2024.09.13

(21) 申请号 202380019861.1

(22) 申请日 2023.02.01

(30) 优先权数据

2022-016604 2022.02.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003179 2023.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/149461 JA 2023.08.10

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 上野真菜美 村濑裕彦 竹内文人

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 郭玫

(51) Int.Cl.

C08F 232/04 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 236/20 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

环状烯烃系共聚物、环状烯烃系共聚物组合物、清漆、交联体、膜材或片材、层叠体、电路板、电子设备和预浸料

(57) 摘要

本发明提供一种环状烯烃系共聚物,其包含:(A)下述通式(I)所表示的一种以上的来源于烯烃的结构单元(A)、(B)下述通式(II)所表示的一种以上的来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)、和(C)下述通式(III)所表示的一种以上的来源于环状烯烃的结构单元(C),在将上述环状烯烃系共聚物中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量和上述来源于环状烯烃的结构单元(C)的含量的合计为40.0摩尔%以上50.0摩尔%以下的范围,数均分子量Mn为3,000以上16,000以下。

1. 一种环状烯烃系共聚物,其包含:

(A) 下述通式 (I) 所表示的一种以上的来源于烯烃的结构单元 (A)、

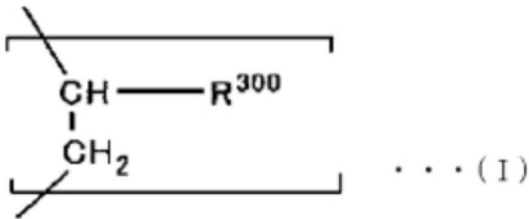
(B) 下述通式 (II) 所表示的一种以上的来源于环状非共轭二烯的结构单元 (B)、和

(C) 下述通式 (III) 所表示的一种以上的来源于环状烯烃的结构单元 (C),

在将所述环状烯烃系共聚物中的所述结构单元 (A)、所述结构单元 (B) 和所述结构单元 (C) 的合计摩尔数设为100摩尔%时,所述来源于环状非共轭二烯的结构单元 (B) 的含量和所述来源于环状烯烃的结构单元 (C) 的含量的合计为40.0摩尔%以上50.0摩尔%以下的范围,

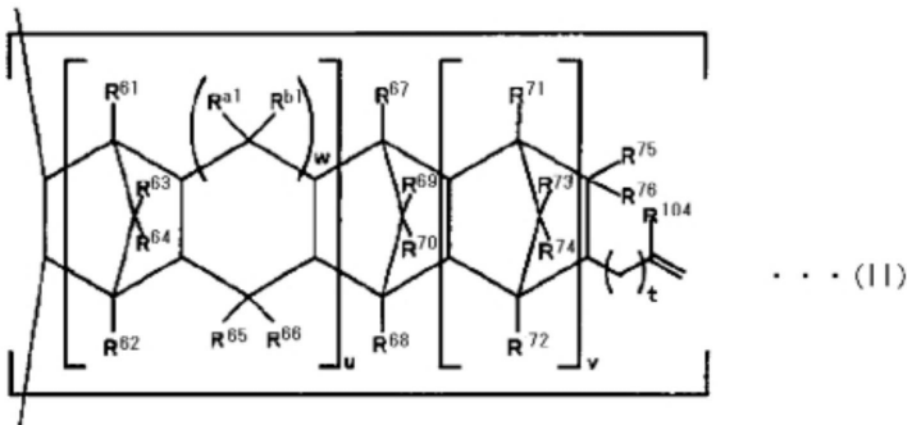
数均分子量 M_n 为3,000以上16,000以下,

[化1]



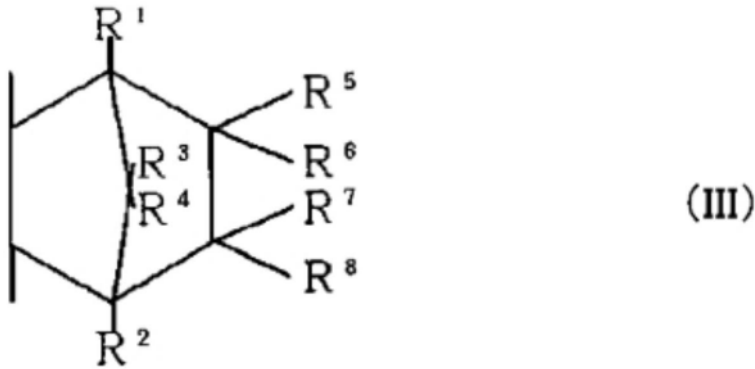
通式 (I) 中, R^{300} 表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烷基,

[化2]



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

[化3]



通式(III)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地为氢原子、卤素原子或碳原子数4以下的烃基, $R^5 \sim R^8$ 彼此可以结合而形成单环,并且该单环可以具有双键,此外,可以由 R^5 和 R^6 、或由 R^7 和 R^8 形成烷叉基。

2. 根据权利要求1所述的环状烯烃系共聚物,

在将所述环状烯烃系共聚物中的所述结构单元(A)、所述结构单元(B)和所述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,

所述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量为5摩尔%以上40摩尔%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的环状烯烃系共聚物,

构成所述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的环状烯烃系共聚物,

构成所述来源于环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含双环[2.2.1]-2-庚烯。

5. 一种环状烯烃系共聚物组合物,其包含权利要求1~4中任一项所述的环状烯烃系共聚物。

6. 一种清漆,其含有权利要求5所述的环状烯烃系共聚物组合物和溶剂。

7. 一种交联体,其是通过将权利要求5所述的环状烯烃系共聚物组合物进行交联而获得的。

8. 一种膜材或片材,其包含权利要求7所述的交联体。

9. 一种层叠体,其包含权利要求7所述的交联体。

10. 一种电路基板,其包含含有权利要求7所述的交联体的电绝缘层和设于所述电绝缘层上的导体层。

11. 一种电子设备,其具备权利要求10所述的电路基板。

12. 一种预浸料,其包含权利要求1~4中任一项所述的环状烯烃系共聚物和片状纤维基材。

环状烯烃系共聚物、环状烯烃系共聚物组合物、清漆、交联体、膜材或片材、层叠体、电路板、电子设备和预浸料

技术领域

[0001] 本发明涉及环状烯烃系共聚物、环状烯烃系共聚物组合物、清漆、交联体、膜材或片材、层叠体、电路板、电子设备和预浸料。

背景技术

[0002] 近年来,随着使用高频带的无线通讯设备等的增加、以及通讯速度的高速化,使用高频段频带的情况不可避免地变多。与此同时,为了最大限度地降低高频中的传输损耗,要求绝缘性高、介电损耗角正切小的电路板用材料。

[0003] 作为用于这样的电路板的树脂材料,例如,可以举出专利文献1、专利文献2中记载的使二烯共聚而得到的环状烯烃共聚物。

[0004] 专利文献1和专利文献2中公开了通过利用有机过氧化物等对将特定的二烯化合物共聚得到的环状烯烃系共聚物进行交联而获得的片材会显示出优异的介电特性。

[0005] 另外,专利文献3、专利文献4中,关于含有交联性环烯烃聚合物的交联性树脂成型体,公开了一种加热时的流动性、溶剂溶解性优异的交联性树脂成型体。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-100843号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2012/046443号

[0010] 专利文献3:日本特开2019-081898号公报

[0011] 专利文献4:国际公开第2021/149713号

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 根据本发明人等的研究,发现了专利文献1、专利文献2中记载的那样的具有交联性基团的环状烯烃系共聚物的溶剂溶解性仍有进一步改善的余地。认为如果能够改善溶剂溶解性,则能够进一步改善电路板制作时对纤维基材的含浸性。

[0014] 另外,发现了专利文献3、专利文献4中记载的具有交联性基团的环状烯烃系共聚物虽然流动性、溶解性表现出改善,但在包含大量环状烯烃系共聚物的状态(高固体成分)下制作清漆时的清漆粘度仍有进一步改善的余地。认为如果能够改善高固体成分下的清漆粘度,则能够进一步改善电路板制作时对纤维基材的含浸性。

[0015] 根据以上内容,具有交联性基团的环状烯烃系共聚物在维持优异的介电特性,同时提高溶剂溶解性,降低在包含大量环状烯烃系共聚物的状态下制作清漆时的清漆粘度等方面仍有进一步改善的余地。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,提供可获得适合于电路板等的高频区域中的介电特性优异的交联体,并且在包含大量环状烯烃系共聚物的状态下制作清漆时清漆也为

低粘度的环状烯烃系共聚物和环状烯烃系共聚物组合物。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 根据本发明,可提供以下所示的环状烯烃系共聚物、环状烯烃系共聚物组合物、清漆、交联体、膜材或片材、层叠体、电路基板、电子设备和预浸料。

[0019] [1]

[0020] 一种环状烯烃系共聚物,其包含:

[0021] (A) 下述通式(I)所表示的一种以上的来源于烯烃的结构单元(A)、

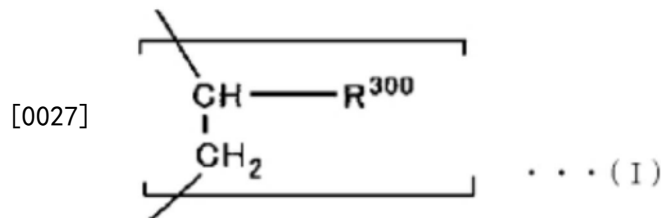
[0022] (B) 下述通式(II)所表示的一种以上的来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)、和

[0023] (C) 下述通式(III)所表示的一种以上的来源于环状烯烃的结构单元(C),

[0024] 在将前述环状烯烃系共聚物中的前述结构单元(A)、前述结构单元(B)和前述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,前述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量和前述来源于环状烯烃的结构单元(C)的含量的合计为40.0摩尔%以上50.0摩尔%以下的范围,

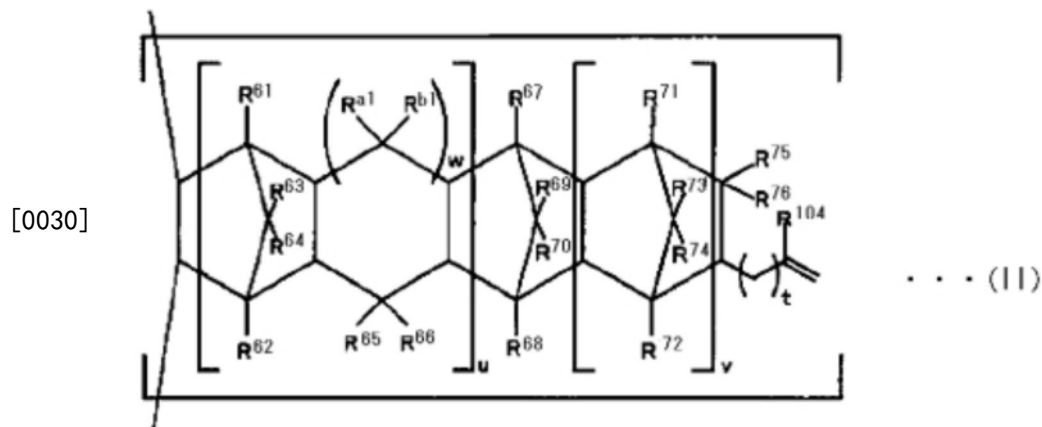
[0025] 数均分子量Mn为3,000以上16,000以下。

[0026] [化1]



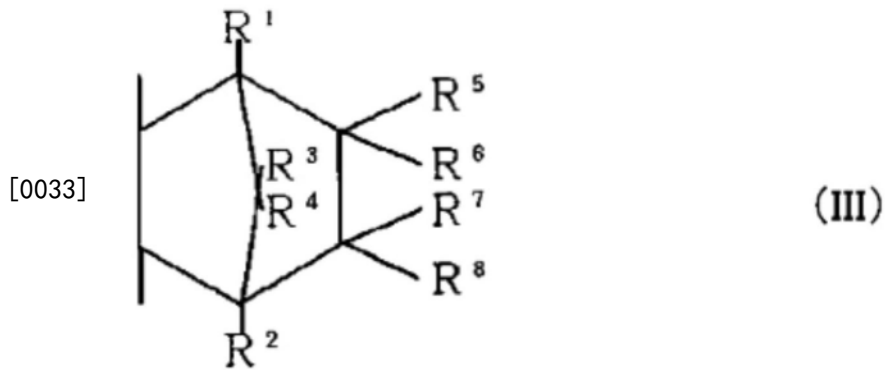
[0028] (通式(I)中,R³⁰⁰表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烷基。)

[0029] [化2]



[0031] (通式(II)中,u为0或1,v为0或1,w为0或1,R⁶¹~R⁷⁶以及R^{a1}和R^{b1}彼此可以相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烷基,R¹⁰⁴为氢原子或碳原子数1~10的烷基,t为0~10的正整数,R⁷⁵和R⁷⁶彼此可以结合而形成单环或多环。)

[0032] [化3]



[0034] (通式(III)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地为氢原子、卤素原子或碳原子数4以下的烃基, $R^5 \sim R^8$ 彼此可以结合而形成单环,并且该单环可以具有双键,此外,可以由 R^5 和 R^6 、或由 R^7 和 R^8 形成烷叉基。)

[0035] [2]

[0036] 如上述[1]所述的环状烯烃系共聚物,

[0037] 在将上述环状烯烃系共聚物中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,

[0038] 上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量为5摩尔%以上20摩尔%以下。

[0039] [3]

[0040] 如上述[1]或[2]所述的环状烯烃系共聚物,

[0041] 构成上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的环状非共轭二烯包含5-乙烯基-2-降冰片烯。

[0042] [4]

[0043] 如上述[1]~[3]中任一项所述的环状烯烃系共聚物,

[0044] 构成上述来源于环状烯烃的结构单元(C)的环状烯烃包含双环[2.2.1]-2-庚烯。

[0045] [5]

[0046] 一种环状烯烃系共聚物组合物,其包含上述[1]~[4]中任一项所述的环状烯烃系共聚物。

[0047] [6]

[0048] 一种清漆,其含有上述[5]所述的环状烯烃系共聚物组合物和溶剂。

[0049] [7]

[0050] 一种交联体,其是通过将上述[5]所述的环状烯烃系共聚物组合物进行交联而获得的。

[0051] [8]

[0052] 一种膜材或片材,其包含上述[7]所述的交联体。

[0053] [9]

[0054] 一种层叠体,其包含上述[7]所述的交联体。

[0055] [10]

[0056] 一种电路基板,其包含含有上述[7]所述的交联体的电绝缘层和设于上述电绝缘层上的导体层。

[0057] [11]

[0058] 一种电子设备,其具备上述[10]所述的电路基板。

[0059] [12]

[0060] 一种预浸料,其包含上述[1]~[4]中任一项所述的环状烯烃系共聚物和片状纤维基材。

[0061] 发明效果

[0062] 根据本发明,能提供能够获得适合于电路基板等的高频区域中的介电特性优异的网络体,并且在包含大量环状烯烃系共聚物的状态下制作清漆时清漆也为低粘度的环状烯烃系共聚物和环状烯烃系共聚物组合物。

具体实施方式

[0063] 以下,基于实施方式来对本发明进行说明。需说明的是,本实施方式中,除非另行指明,否则显示数值范围的“A~B”就表示A以上B以下。

[0064] [环状烯烃系共聚物(m)]

[0065] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)包含:

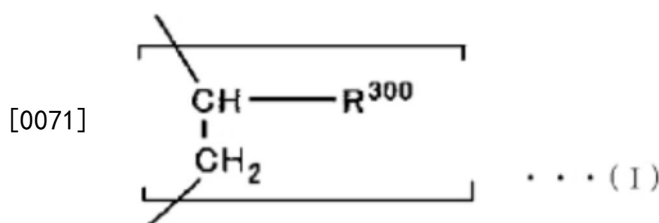
[0066] (A) 下述通式(I)所表示的一种以上的来源于烯烃的结构单元(A)、

[0067] (B) 下述通式(II)所表示的一种以上的来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)、和

[0068] (C) 下述通式(III)所表示的一种以上的来源于环状烯烃的结构单元(C),

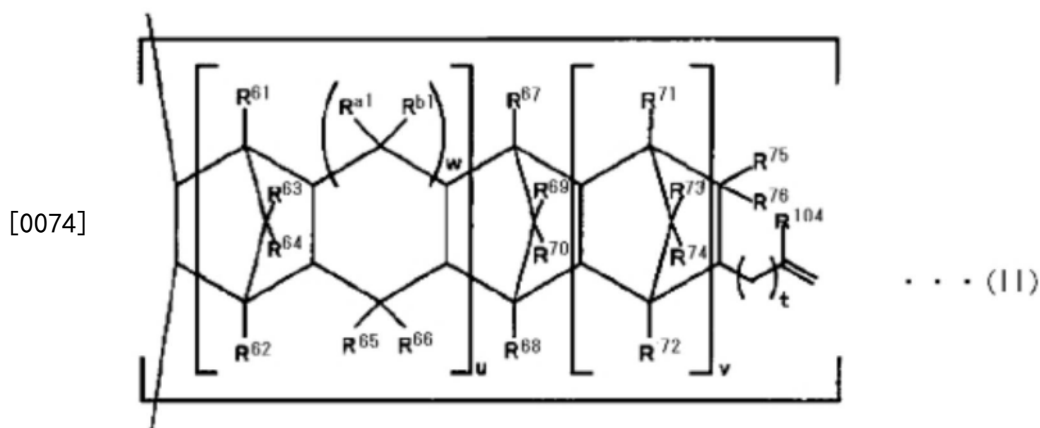
[0069] 在将上述环状烯烃系共聚物中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量和上述来源于环状烯烃的结构单元(C)的含量的合计为40.0摩尔%以上50.0摩尔%以下的范围,数均分子量Mn为3,000以上16,000以下。

[0070] [化4]



[0072] 上述通式(I)中,R³⁰⁰表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烃基。

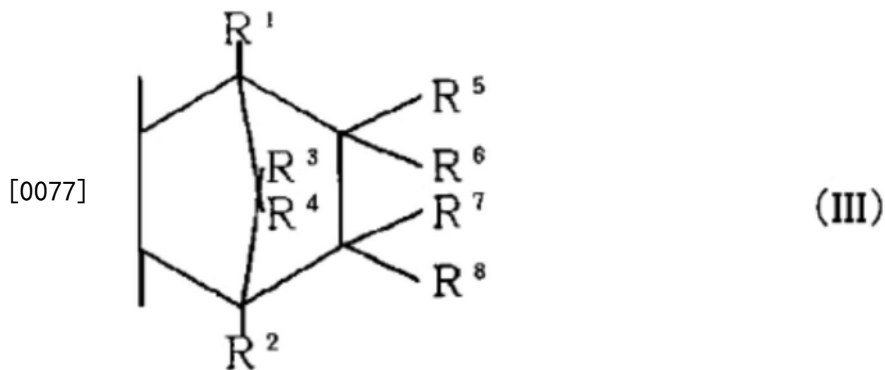
[0073] [化5]



[0075] 上述通式(II)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上2以下的整数,更优选为0

或1, w 为0或1, $R^{61} \sim R^{76}$ 以及 R^{a1} 和 R^{b1} 彼此可以相同也可以不同, 为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烃基, R^{104} 为氢原子或碳原子数1~10的烷基, t 为0~10的正整数, R^{75} 和 R^{76} 彼此可以结合而形成单环或多环。

[0076] [化6]



[0078] 上述通式(III)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地为氢原子、卤素原子或碳原子数4以下的烃基, $R^5 \sim R^8$ 彼此可以结合而形成单环, 并且该单环可以具有双键, 此外, 可以由 R^5 和 R^6 或由 R^7 和 R^8 形成烷叉基。

[0079] 并且, 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)中, 在将上述环状烯烃共聚物(m)中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时, 上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量和上述来源于环状烯烃的结构单元(C)的含量的合计为40.0摩尔%以上50.0摩尔%以下。

[0080] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)包含结构单元(A)、结构单元(B)和结构单元(C), 并且上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的含量的合计为上述范围内, 从而由环状烯烃共聚物(m)获得的交联体(Q)的介电特性优异, 进而环状烯烃共聚物(m)在溶剂中的溶解性更加提高, 因此成型性变得良好, 制品的成品率提高。换言之, 根据本实施方式, 能够提供维持优异的介电特性, 同时在包含大量环状烯烃系共聚物的状态下制作清漆时的溶解性优异的环状烯烃共聚物(m)和环状烯烃系树脂组合物。

[0081] 此时, 从更加提高介电特性和溶解性的性能平衡的观点出发, 上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量和上述来源于环状烯烃的结构单元(C)的含量的合计下限值优选为40.5摩尔%以上, 更优选为41.0摩尔%以上。另外, 从更加提高介电特性和溶解性的性能平衡的观点出发, 上述来源于环状非共轭二烯的结构单元(B)的含量和上述来源于环状烯烃的结构单元(C)的含量的合计上限值优选为49.0摩尔%以下, 更优选为48.0摩尔%以下, 进一步优选为47.5摩尔%以下, 进一步优选为47.0摩尔%以下, 进一步优选为46.0摩尔%以下, 进一步优选为45.0摩尔%以下, 进一步优选为44.0摩尔%以下, 进一步优选为43.5摩尔%以下。

[0082] 进一步, 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)的数均分子量 M_n 为3,000以上16,000以下。

[0083] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)的数均分子量 M_n 为上述范围内, 从而由环状烯烃共聚物(m)获得的交联体(Q)的介电特性优异, 进而环状烯烃共聚物(m)在溶剂中的溶解性更加提高, 因此成型性变得良好, 制品的成品率提高。换言之, 根据本实施方式, 能够提供

维持优异的介电特性,同时在包含大量环状烯烃系共聚物的状态下制作清漆时的溶解性优异的环状烯烃共聚物(m)和环状烯烃系树脂组合物。

[0084] 此时,数均分子量 M_n 的下限值优选为4,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为6,000以上,进一步优选为7,000以上,进一步优选为7,300以上。如果环状烯烃系共聚物(m)的数均分子量 M_n 为上述下限值以上,则能够使通过将环状烯烃系共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物进行交联而获得的交联体(Q)的介电特性、耐热性、机械特性更加良好。

[0085] 另外,数均分子量 M_n 的上限值优选为15,000以下,更优选为12,000以下,进一步优选为11,500以下,进一步优选为11,200以下。如果环状烯烃系共聚物(m)的数均分子量 M_n 为上述上限值以下,则能够使环状烯烃系共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系共聚物组合物在电路板制作时的对纤维基材的含浸性、配线埋入性等成型性良好。

[0086] <结构单元(A)>

[0087] 上述通式(I)中, R^{300} 表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烃基。

[0088] 作为用于形成结构单元(A)的烯烃单体,例如,可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等。

[0089] 从获得具有更加优异的耐热性、机械特性、介电特性、透明性和阻气性的交联体的观点出发,它们之中,优选为乙烯或丙烯,更优选为乙烯。用于形成结构单元(A)的烯烃单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0090] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)中,在将环状烯烃共聚物(m)中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,结构单元(A)的含量优选为20摩尔%以上60摩尔%以下,更优选为30摩尔%以上60摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以上59摩尔%以下,进一步优选为45摩尔%以上59摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以上58摩尔%以下,进一步优选为52摩尔%以上57摩尔%以下。通过结构单元(A)的含量处于上述数值范围内,从而本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性更加提高。

[0091] 另外,本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)中,在将环状烯烃共聚物(m)中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,从更加提高本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性的观点出发,结构单元(A)的含量的下限值优选为20摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上,进一步优选为45摩尔%以上,进一步优选为50摩尔%以上,进一步优选为52摩尔%以上。

[0092] 进而,从更加提高本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性的观点出发,结构单元(A)的含量的上限值优选为60摩尔%以下,更优选为59摩尔%以下,进一步优选为58摩尔%以下,进一步优选为57摩尔%以下。

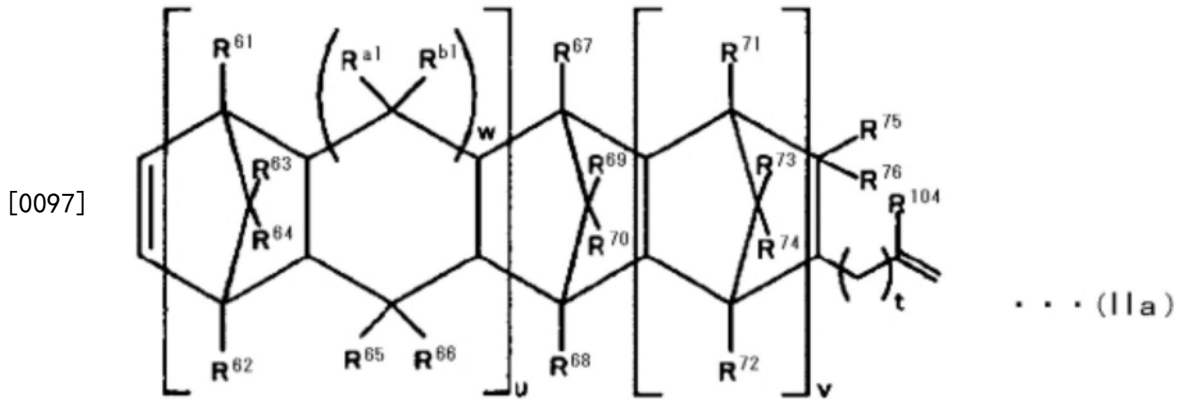
[0093] 需说明的是,结构单元(A)的含量可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 来测定。

[0094] <结构单元(B)>

[0095] 作为本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)的共聚原料的环状非共轭二烯单体通过加成共聚而形成上述式(II)所表示的结构单元。具体地,可使用与上述通式(II)对应的下

述通式 (IIa) 所表示的环状非共轭二烯。

[0096] [化7]



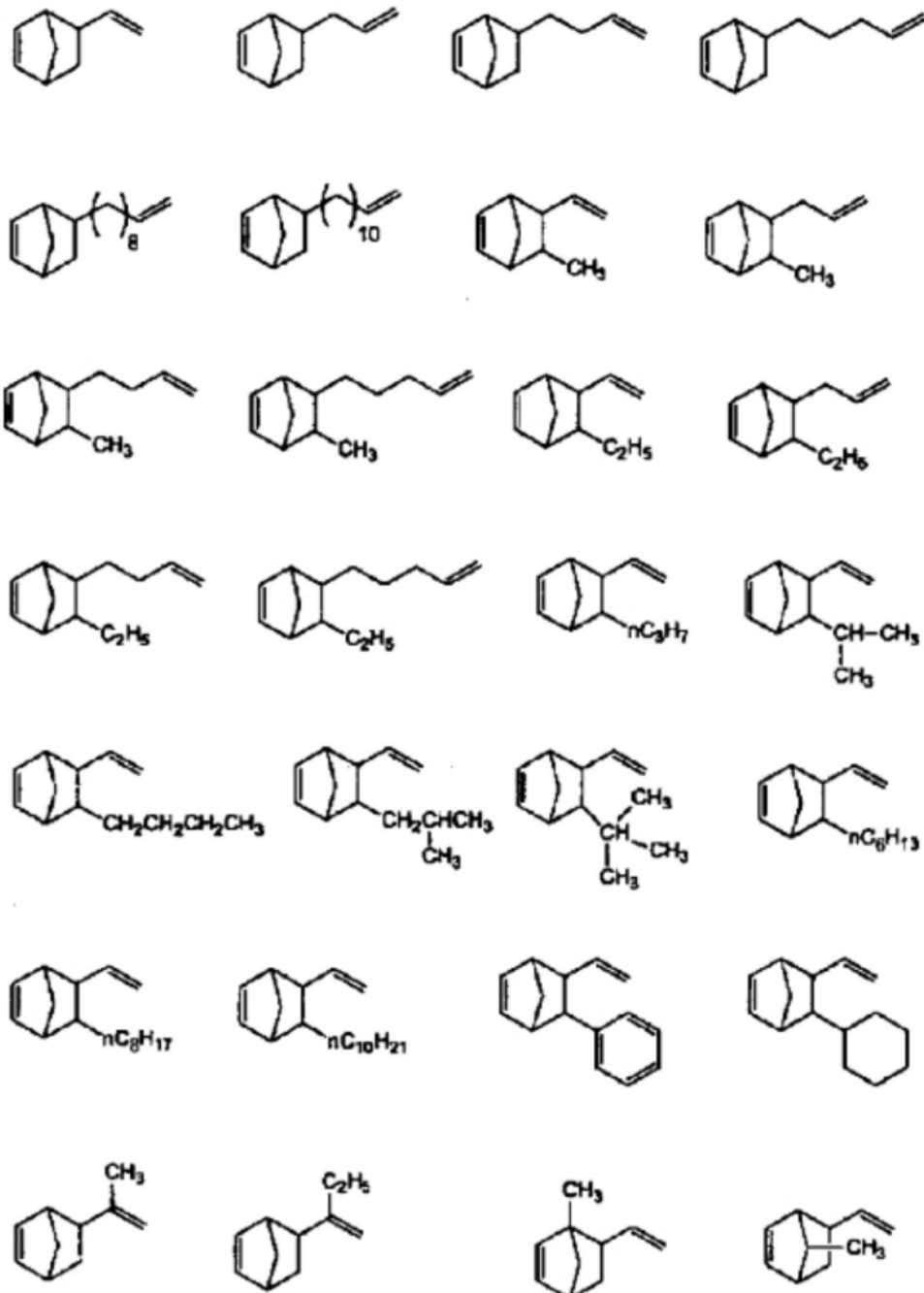
[0098] 上述通式 (IIa) 中, u 为 0 或 1, v 为 0 或 1, w 为 0 或 1, $R^{61} \sim R^{76}$ 以及 R^{a1} 和 R^{b1} 彼此可以相同也可以不同, 为氢原子、卤素原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的卤代烷基、碳原子数 3 ~ 15 的环烷基或碳原子数 6 ~ 20 的芳香族烃基, R^{104} 为氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, t 为 0 ~ 10 的正整数, R^{75} 和 R^{76} 彼此可以结合而形成单环或多环。

[0099] 作为上述通式 (IIa) 所表示的环状非共轭二烯, 没有特别限定, 例如, 可以举出下述化学式所表示的环状非共轭二烯。

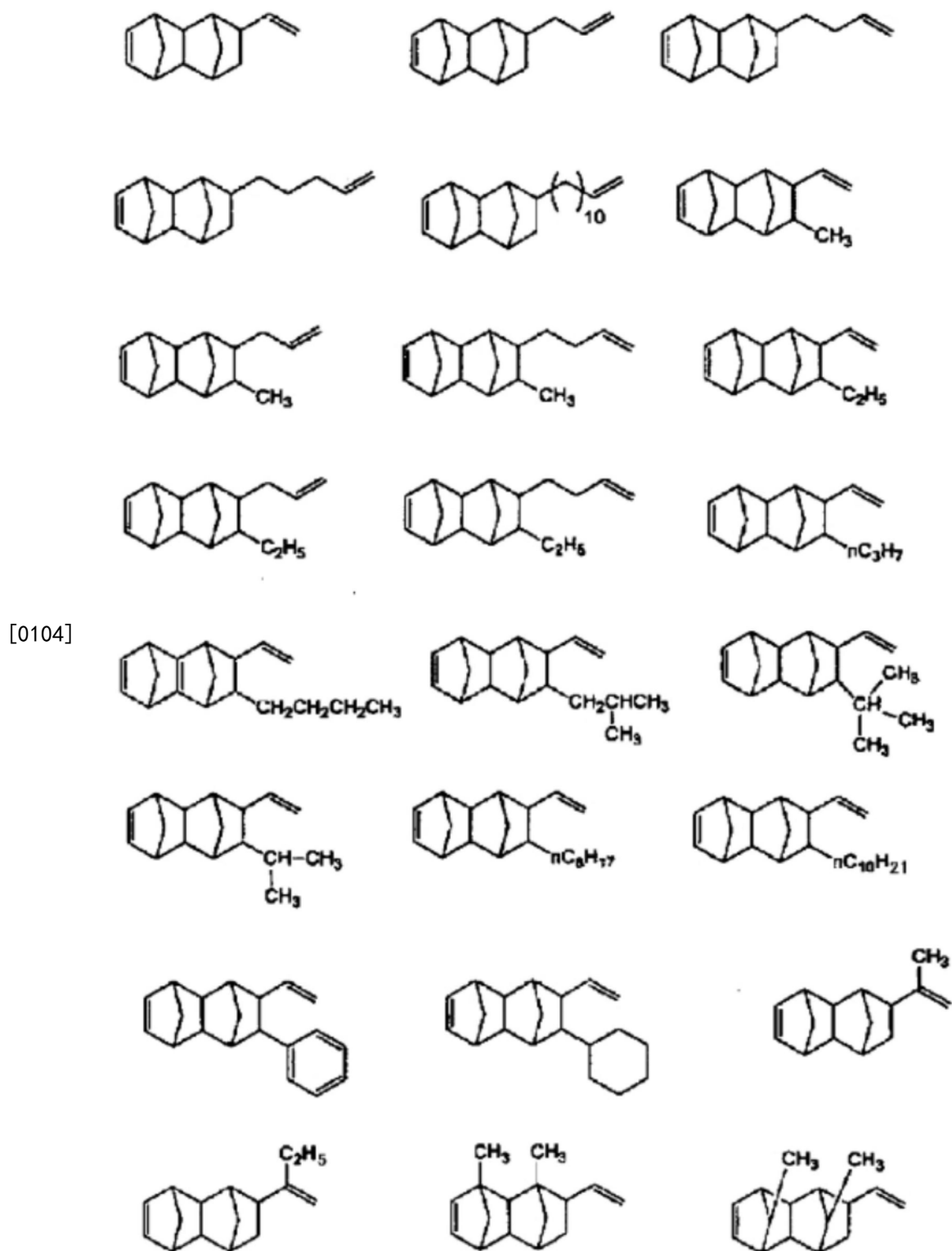
[0100] 它们之中, 优选为选自 5-乙烯基-2-降冰片烯和 8-乙烯基-9-甲基四环[4.4.0.1².5.1^{7,10}]-3-十二烯中的至少一种, 更优选为 5-乙烯基-2-降冰片烯。

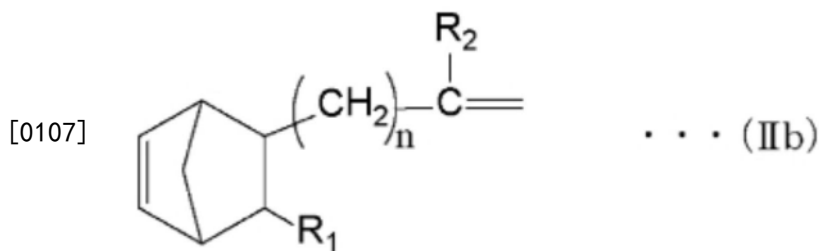
[0101] [化8]

[0102]



[0103] [化9]





[0108] 通式 (IIb) 中的 n 为 0 ~ 10 的整数, R^1 为氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, R^2 为氢原子或碳原子数 1 ~ 5 的烷基。

[0109] 本实施方式的环状烯烃共聚物 (m) 的特征在于, 通过包含来源于通式 (II) 所表示的环状非共轭二烯的结构单元, 从而在侧链部分, 即共聚的主链以外的部分具有双键。

[0110] 本实施方式的环状烯烃系共聚物 (m) 中, 在将环状烯烃共聚物 (m) 中的结构单元的合计摩尔数设为 100 摩尔 % 时, 结构单元 (B) 的含量优选为 1 摩尔 % 以上 40 摩尔 % 以下, 更优选为 1 摩尔 % 以上 35 摩尔 % 以下, 进一步优选为 3 摩尔 % 以上 30 摩尔 % 以下, 进一步优选为 3 摩尔 % 以上 25 摩尔 % 以下, 进一步优选为 5 摩尔 % 以上 20 摩尔 % 以下, 进一步优选为 7 摩尔 % 以上 17 摩尔 % 以下, 进一步优选为 10 摩尔 % 以上 15 摩尔 % 以下。通过结构单元 (B) 的含量处于上述数值范围内, 从而本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性更加提高。

[0111] 另外, 本实施方式的环状烯烃系共聚物 (m) 中, 在将环状烯烃共聚物 (m) 中的结构单元的合计摩尔数设为 100 摩尔 % 时, 从更加提高本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性的观点出发, 结构单元 (B) 的含量的下限值优选为 1 摩尔 % 以上, 更优选为 3 摩尔 % 以上, 进一步优选为 5 摩尔 % 以上, 进一步优选为 7 摩尔 % 以上, 进一步优选为 10 摩尔 % 以上。

[0112] 进一步, 从更加提高本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性的观点出发, 结构单元 (B) 的含量的上限值优选为 40 摩尔 % 以下, 优选为 35 摩尔 % 以下, 更优选为 30 摩尔 % 以下, 进一步优选为 25 摩尔 % 以下, 进一步优选为 20 摩尔 % 以下, 进一步优选为 17 摩尔 % 以下, 进一步优选为 15 摩尔 % 以下。

[0113] 需说明的是, 结构单元 (B) 的含量可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 来测定。

[0114] <结构单元 (C)>

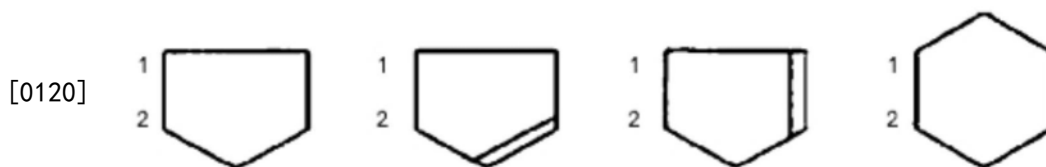
[0115] 上述通式 (III) 中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地为氢原子、卤素原子或碳原子数 4 以下的烃基。这里, 卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0116] 作为碳原子数 4 以下的烃基, 可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基等烷基、环丙基等环烷基。

[0117] 另外, $R^5 \sim R^8$ 彼此可以结合而形成单环, 并且该单环可以具有双键, 另外, 可以由 R^5 和 R^6 或由 R^7 和 R^8 形成烷叉基。

[0118] 以下例示这里所形成的单环。

[0119] [化11]



[0121] 需说明的是,上述单环中,赋有编号1或2的碳原子在通式(II)中是形成 R^5 (R^6)或 R^7 (R^8)所结合的脂环结构的碳原子。

[0122] 另外,作为烷叉基,具体可以举出乙叉基、丙叉基、异丙叉基。

[0123] 作为用于形成结构单元(C)的环状烯烃单体,例如,可以举出:双环[2.2.1]-2-庚烯(也称为2-降冰片烯)及其烷基和/或烷叉基取代物,例如,5-甲基-2-降冰片烯、5-二甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等;它们的卤素等极性基团的取代物;二环戊二烯、2,3-二氢二环戊二烯等;二甲桥八氢萘、其烷基和/或烷叉基取代物、以及卤素、羧基、氰基等极性基团的取代物,例如,6-甲基-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-乙基-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-亚乙基-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-氯-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-氯-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-氰基-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-吡啶基-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘、6-甲氧基羰基-1,4:5,8-二甲桥-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢萘等;环戊二烯与四氢茛等的加成物;环戊二烯的3~4聚体,例如,4,9:5,8-二甲桥-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-苯并茛、4,11:5,10:6,9-三甲桥-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-十二氢-1H环戊二烯、5-羧基甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基-5-羧基甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-氰基双环[2.2.1]庚-2-烯、8-羧基甲基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-羧基乙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-羧基正丙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-羧基异丙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-羧基正丁基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基-8-羧基甲基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基-8-羧基乙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基-8-羧基正丙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基-8-羧基正丁基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯等。它们之中,优选为双环[2.2.1]-2-庚烯。

[0124] 用于形成结构单元(C)的环状烯烃单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0125] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)中,在将环状烯烃共聚物(m)中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,结构单元(C)的含量优选为5摩尔%以上40摩尔%以下,更优选为10摩尔%以上38摩尔%以下,进一步优选为13摩尔%以上38摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以上35摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以上35摩尔%以下,进一步优选为21摩尔%以上35摩尔%以下。通过结构单元(C)的含量处于上述数值范围内,从而本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性更加提高。

[0126] 另外,本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)中,在将环状烯烃共聚物(m)中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,从更加提高本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性的观点出发,结构单元(C)的含量的下限值优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为13摩尔%以上,进

一步优选为15摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上,进一步优选为21摩尔%以上。

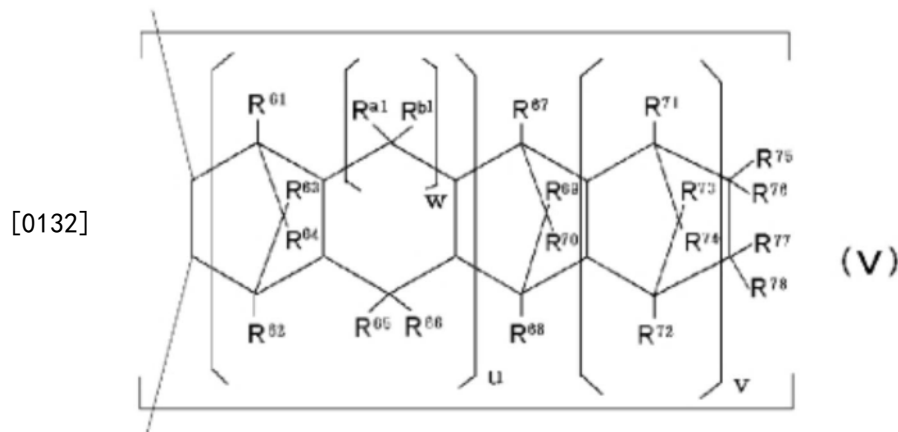
[0127] 进而,从更加提高本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性的观点出发,结构单元(C)的含量的上限值优选为40摩尔%以下,更优选为39摩尔%以下,进一步优选为38摩尔%以下,进一步优选为37摩尔%以下,进一步优选为35摩尔%以下。

[0128] 需说明的是,结构单元(C)的含量可以通过¹H-NMR来测定。

[0129] <结构单元(D)>

[0130] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)可以进一步包含以下通式(V)所表示的一种以上的来源于环状烯烃的结构单元。

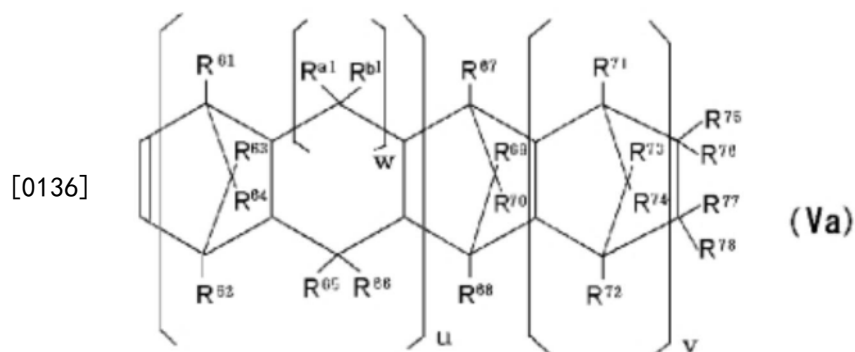
[0131] [化12]



[0133] 上述通式(V)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上2以下的整数,更优选为0或1,u+v为正整数,w为0或1,R⁶¹~R⁷⁸以及R^{a1}和R^{b1}彼此可以相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烃基,R⁷⁵~R⁷⁸彼此可以结合而形成单环或多环。

[0134] 具体地,可使用与上述通式(V)对应的下述通式(Va)所表示的环状烯烃单体。

[0135] [化13]



[0137] 上述通式(Va)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上2以下的整数,更优选为0或1,u+v为正整数,w为0或1,R⁶¹~R⁷⁸以及R^{a1}和R^{b1}彼此可以相同也可以不同,为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烃基,R⁷⁵~R⁷⁸彼此可以结合而形成单环或多环。

[0138] 关于上述通式(Va)所表示的环状烯烃的具体例,可以使用国际公开第2006/118261号中记载的化合物。

[0139] 作为上述通式(Va)所表示的环状烯烃,优选为四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯

(也称为四环十二烯。)。四环十二烯具有刚性的环结构,因此容易保持共聚物和交联体的弹性模量,而且不含异种双键结构,因此具有容易控制交联的优点。

[0140] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)中,在将环状烯烃共聚物中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计摩尔数设为100摩尔%时,结构单元(D)的含量优选为1摩尔%以上35摩尔%以下,更优选为3摩尔%以上25摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以上15摩尔%以下。通过结构单元(D)的含量处于上述数值范围内,从而本实施方式的环状烯烃系共聚物在溶剂中的溶解性更加提高。

[0141] 需说明的是,结构单元(D)的含量可以通过¹H-NMR来测定。

[0142] 关于本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)中的上述结构单元(A)、上述结构单元(B)和上述结构单元(C)的合计含量,从更加提高介电特性和溶解性的性能平衡的观点出发,在将环状烯烃共聚物(m)中的全部结构单元的合计摩尔数设为100摩尔%时,优选为65摩尔%以上,更优选为75摩尔%以上,进一步优选为85摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上,进一步优选为97摩尔%以上,进一步优选为99摩尔%以上,并且优选为100摩尔%以下。

[0143] [环状烯烃共聚物(m)的制造方法]

[0144] 本实施方式的环状烯烃系共聚物(m)例如可以根据国际公开第2012/046443号的段落0075~0219中记载的环状烯烃共聚物的制造方法来制造。这里省略详细说明。

[0145] [环状烯烃系树脂组合物]

[0146] 本实施方式的环状烯烃系树脂组合物包含本实施方式的环状烯烃共聚物(m)。

[0147] 另外,本实施方式的环状烯烃系树脂组合物中,可以根据目的添加各种添加剂。添加剂的添加量可在不损害本发明的目的的范围内根据用途来适当选择。

[0148] 作为上述添加剂,可以举出选自自由自由基聚合引发剂、弹性体、耐热稳定剂、耐候稳定剂、耐辐射剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、成核剂、摩擦磨耗性提高剂、阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、着色剂、防雾剂、防粘连剂、抗冲击剂、表面润湿改进剂、填充材料、盐酸吸收剂和金属钝化剂组成的组中的一种或两种以上的添加剂。

[0149] 本实施方式的环状烯烃系树脂组合物例如可以通过将环状烯烃共聚物(m)和视需要的各种添加剂混合来制备。作为混合方法,可以采用:利用挤出机等进行熔融掺混的方法;或者通过在适当的溶剂,例如庚烷、己烷、癸烷、环己烷之类的饱和烃,甲苯、苯、二甲苯之类的芳香族烃等中溶解、分散来进行的溶液掺混法等。

[0150] 本实施方式的环状烯烃系树脂组合物可以通过与溶剂混合而制成清漆状。

[0151] 作为用于制备清漆状的环状烯烃系树脂组合物的溶剂,只要不会损害对环状烯烃共聚物(m)的溶解性或亲和性就没有特别限定。作为可优选使用的溶剂,例如,可使用:庚烷、己烷、辛烷、癸烷等饱和烃;环己烷、甲基环己烷、十氢萘等脂环状烃;甲苯、苯、二甲苯、均三甲苯、偏三甲苯等芳香族烃;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、丙二醇、苯酚等醇;丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、戊酮、己酮、环己酮、异佛尔酮、苯乙酮等酮系溶剂;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等溶纤剂类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、甲酸丁酯等酯类;三氯乙烯、二氯乙烯、氯苯等卤代烃等。优选可使用庚烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷、十氢萘、甲苯、苯、二甲苯、均三甲苯、偏三甲苯。这些溶剂可以单独使用,或者将两种以上以任意比例混合使用。

[0152] 本实施方式中,作为制作清漆状的环状烯烃系树脂组合物的方法,可以通过任何方法来实施,但通常包括将环状烯烃共聚物(m)和溶剂混合的工序。关于各成分的混合,其顺序没有限制,可以通过一并混合或分次混合等任何方式来实施。作为制备清漆的装置,也没有限制,可以利用能够进行搅拌、混合的间歇式或连续式的任何装置来实施。制备清漆时的温度可以在室温至溶剂沸点的范围内任意选择。

[0153] 需说明的是,可以通过将获得环状烯烃共聚物(m)时的反应溶液直接用作溶剂来制备清漆。

[0154] [交联体(Q)]

[0155] 本实施方式的交联体(Q)可通过将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物进行交联来获得。作为本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物的交联方法,没有特别限制,可以举出使用自由基聚合引发剂、硫、含氢化甲硅烷基的化合物、电子射线或其他放射线,一边成型为任意的形状一边交联的方法,或在成型后进行交联的方法等。

[0156] 利用自由基聚合引发剂进行的交联可以直接应用在聚烯烃中应用的通常的利用自由基聚合引发剂进行的交联方法。即,在环状烯烃共聚物(m)或环状烯烃系树脂组合物中配合过氧化二异丙苯之类的自由基聚合引发剂并进行加热、交联。自由基聚合引发剂的含量没有特别限制,但每100质量份的环状烯烃共聚物(m),通常为0.02~20质量份,优选为0.05~10质量份,进一步优选为0.5~10质量份,进一步优选为1.0~5质量份,进一步优选为1.5~3质量份,进一步优选为2.0~2.5质量份。如果自由基聚合引发剂的含量为上述上限值以下,则交联体(Q)的介电特性提高,如果为上述下限值以上,则能够提高交联体(Q)的耐热性、机械特性。

[0157] 另外,从更加提高交联体(Q)的介电特性的观点出发,相对于每100质量份的环状烯烃共聚物(m),自由基聚合引发剂的含量的上限值优选为0.02质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上,进一步优选为1.5质量份以上,进一步优选为2.0质量份以上。

[0158] 进而,从更加提高交联体(Q)的耐热性和机械特性的性能平衡的观点出发,自由基聚合引发剂的含量的下限值优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,进一步优选为2.5质量份以下。

[0159] 作为上述自由基聚合引发剂,可以使用公知的热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂以及将它们并用。这些自由基聚合引发剂中,在使用热自由基聚合引发剂的情况下,从更加提高保存稳定性的观点出发,其10小时半衰期温度通常为80°C以上,优选为120°C以上。作为这样的热自由基聚合引发剂,例如,可以举出:过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化异丙苯、2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己烷-3、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化异丙基异丙苯、双(α -叔丁基过氧化异丙基)苯等二烷基过氧化物类;1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、3,3-双(叔丁基过氧化)丁酸乙酯、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧环壬烷等过氧化缩酮类;双(叔丁基过氧化)间苯二甲酸酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯等过氧化酯类;叔丁基过氧化氢、叔己基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二异丙基苯

过氧化氢、对薄荷烷过氧化氢等过氧化氢类；2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等联苄基化合物类；3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷等。

[0160] 作为热自由基聚合引发剂的市售品,例如,可以举出日本油脂公司制造的“Percumyl P”、“Percumyl D”、“Perbutyl C”、“Perbutyl A”、“Perbutyl P”、“Perbutyl L”、“Perbutyl O”、“Perbutyl ND”、“Perbutyl Z”等。

[0161] 自由基聚合引发剂中,光自由基聚合引发剂具体可以举出例如苯偶姻烷基醚、苯偶酰二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二苯甲酮、苯甲酰甲酸甲酯、异丙基噻吨酮以及它们中的两种以上的混合物等。另外,也可以与这些光自由基聚合引发剂一起使用敏化剂。作为敏化剂的例子,可以举出蒽醌、1,2-萘醌、1,4-萘醌、苯并蒽酮、对,对'-四甲基二氨基二苯甲酮、四氯苯醌等羰基化合物、硝基苯、对二硝基苯、2-硝基苄等硝基化合物、蒽、蒹等芳香族烃、二苯基二硫醚等硫化化合物、硝基苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、5-硝基-2-氨基甲苯、四氰基乙烯等氮化合物等。

[0162] 在利用硫等进行交联的情况下,通过在环状烯烃系树脂组合物中配合硫系化合物、视需要的硫化促进剂、硫化促进助剂并进行加热来进行交联反应。硫系化合物的含量没有特别限制,从高效地进行交联反应且改善所获得的交联物的物性以及经济性方面等考虑,相对于环状烯烃共聚物(m) 100质量份,通常以0.1~10质量份、优选以0.3~5质量份的范围来使用。另外,在并用硫化促进剂、硫化促进助剂的情况下,通常以0.1~20质量份、优选以0.2~10质量份的范围来使用。

[0163] 为了引起交联反应而使用的硫系化合物可以使用公知的各种硫系化合物,如果举例,则有硫、一氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基苯酚、二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒等。另外,硫化促进剂也可以使用各种硫化促进剂,可以举出:N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2-巯基苯并噻唑、2-(2,4-二硝基苯基)巯基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基-4-吗啉代硫基)苯并噻唑、苯并噻唑基二硫化物等噻唑系；二苯基胍、三苯基胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍、二苯基胍邻苯二甲酸酯等胍系；乙醛-苯胺反应物；丁醛-苯胺缩合物；六亚甲基四胺、乙醛氨等醛胺或醛氨系；2-巯基咪唑啉等咪唑啉系；均二苯基硫脲、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲、二邻甲苯基硫脲等硫脲系；一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、四硫化双五亚甲基秋兰姆等秋兰姆系；二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基硫代氨基甲酸锌、二正丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、丁基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸硒、二乙基二硫代氨基甲酸碲等二硫代酸盐系；二丁基黄原酸锌等黄原酸盐系等。作为硫化促进助剂,可以举出氧化锌、活性锌白、碳酸锌、复合锌白、氧化镁、一氧化铅(Litharge)、铅丹、碱式碳酸铅等金属氧化物系、硬脂酸、油酸、月桂酸、硬脂酸铅等脂肪酸系、三乙醇胺、二乙二醇等有机胺、二醇系等。

[0164] 利用自由基聚合引发剂或利用硫将环状烯烃共聚物(m)或环状烯烃系树脂组合物进行交联的温度通常在100~300℃、优选在120~250℃、进一步优选在120~220℃的温度下进行,也可以阶段性地改变温度来进行交联。如果为上述下限值以上,则能够使交联充分进行。另外,如果为上述上限值以下,则能够抑制所得的交联体的着色,或者能够简化工艺。需说明的是,作为参考,作为代表性的含双键聚合物的聚丁二烯一般无法在如上所述的条

件下进行交联,而需要如300°C那样的高温的交联条件。

[0165] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或环状烯烃系树脂组合物也可以使用1分子中具有至少2个氢化甲硅烷基的含氢化甲硅烷基的化合物来进行交联。关于使用含氢化甲硅烷基的化合物的交联,例如,可以根据日本特开2015-193680号公报中记载的方法来进行。在这里省略详细说明。

[0166] 使用电子射线、其他放射线来进行交联的方法具有不伴有成型时的温度、流动性的限制等优点,作为放射线,除了电子射线以外,还可以举出 γ 射线、UV等。

[0167] 使用自由基聚合引发剂或硫、含氢化甲硅烷基的化合物等的方法、使用放射线进行交联的方法时均能够在并用交联助剂的条件下进行交联。

[0168] 作为交联助剂,没有特别限制,例如,可以举出:对醌二肟、对,对'-二苯甲酰醌二肟等肟类;二甲基丙烯酸亚乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸/氧化锌混合物、甲基丙烯酸烯丙酯等丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类;二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶等乙烯基单体类;六亚甲基二烯丙基纳迪克酰亚胺、衣康酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯等烯丙基化合物类;N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-亚甲基二亚苯基)二马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物类等、乙烯基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯等环状非共轭二烯类。这些交联助剂可以单独使用,也可以组合使用。

[0169] 本实施方式的交联体(Q)中,可以视需要以不损害本发明的目的的程度配合耐热稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、滑爽剂、防粘连剂、防雾剂、润滑剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、有机或无机填充剂等,其含量为适量。作为任意成分配合的稳定剂具体可以举出:四(亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸烷基酯、2,2'-草酰胺基双(乙基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)等苯系抗氧化剂;硬脂酸锌、硬脂酸钙、12-羟基硬脂酸钙等脂肪酸金属盐;甘油单硬脂酸酯、甘油单月桂酸酯、甘油二硬脂酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇二硬脂酸酯、季戊四醇三硬脂酸酯等多元醇脂肪酸酯等。它们可以单独配合,也可以组合配合,例如,可以例示四(亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷与硬脂酸锌和甘油单硬脂酸酯的组合等。

[0170] 作为热自由基聚合引发剂的市售品,例如,可以举出巴斯夫(BASF)日本公司制造的Irganox 1010、1035、1076、1098、1135等。

[0171] 作为有机或无机填充剂,可以例示二氧化硅、硅藻土、氧化铝、氧化钛、氧化镁、浮石粉、浮石球、氢氧化铝、氢氧化镁、碱式碳酸镁、白云石、硫酸钙、钛酸钾、硫酸钡、亚硫酸钙、滑石、粘土、云母、石棉、玻璃纤维、玻璃薄片、玻璃珠、硅酸钙、蒙脱石、膨润土、石墨、铝粉、硫化钼、硼纤维、碳化硅纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维等。

[0172] 为了将交联体(Q)和各种添加剂混合,可以采用:利用挤出机等将环状烯烃共聚物(m)和各种添加剂熔融掺混的方法;或使环状烯烃共聚物(m)和各种添加剂在适当的溶剂、例如庚烷、己烷、癸烷、环己烷之类的饱和烃,甲苯、苯、二甲苯之类的芳香族烃等中溶解、分散来进行的溶液掺混法等。

[0173] 交联反应也可以使环状烯烃系树脂组合物与上述自由基聚合引发剂或硫、含氢化甲硅烷基的化合物等化合物的混合物成为熔融状态来进行,或者也可以在使该混合物溶解

或分散于溶剂的溶液状态下进行,或者也可以在从溶解于溶剂而成的溶液状态使溶剂挥发而成型为膜材、涂层等任意形状后进一步进行交联反应。

[0174] 在以熔融状态进行反应的情况下,使用混合辊、班伯理密炼机、挤出机、捏合机、连续混合机等混炼装置来使原料的混合物熔融混炼而进行反应。另外,也可以通过任意的方法成型后进一步进行交联反应。

[0175] 在以溶液状态进行反应的情况下,作为所使用的溶剂,可以使用与上述溶液掺混法中使用的溶剂同样的溶剂。

[0176] 在使用电子射线或其他放射线、UV来进行交联反应的情况下,可以在通过任意的的方法赋形后进行反应。

[0177] [成型体]

[0178] 本实施方式的成型体包含本实施方式的交联体(Q)。

[0179] 本实施方式的成型体例如为膜材或片材。

[0180] 作为使用本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物来形成膜材或片材的方法,可以应用各种公知的方法。例如,可以举出如下方法:在热塑性树脂膜等支撑基材上涂布上述清漆并干燥后,进行加热处理等来将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物进行交联,由此形成膜材或片材。在支撑基材上涂布清漆的方法没有特别限定,例如,可以举出使用旋涂机的涂布、使用喷涂机的涂布、使用棒涂机的涂布等。

[0181] 另外,也可以举出将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物熔融成型来获得膜材或片材的方法。

[0182] 本实施方式的上述膜材或片材可以通过层叠于基材,从而以层叠体的形式用于各种用途。形成本实施方式的层叠体的方法可以应用各种公知的方法。

[0183] 例如,可以将通过上述方法制造的膜材或片材层叠于基材,并视需要利用压力机等进行加热固化,由此制作层叠体。

[0184] 另外,也可以将包含前述交联体的电绝缘层层叠于导体层来制作层叠体。

[0185] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物可以形成于各种多层成型体或多层层叠膜的表层。此时,由本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物形成的树脂层优选为100 μm 以下。

[0186] 作为各种多层成型体或多层层叠膜,例如,可以举出:在树脂光学透镜表面形成有本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物的光学透镜用多层成型体;为了赋予阻气性而在PET膜、PE膜等树脂膜表面形成有本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物的多层阻气膜等。

[0187] 另外,本实施方式的成型体例如也可以为预浸料。本实施方式的预浸料是将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物与片状纤维基材复合而形成的。

[0188] 作为预浸料的制造方法,没有特别限定,可以应用各种公知的方法。例如,可以举出包括以下工序的方法:在片状纤维基材中含浸上述清漆来获得含浸体的工序;以及对所获得的含浸体加热来将上述清漆所含的溶剂干燥的工序。

[0189] 上述清漆向片状纤维基材中的含浸例如可以如下进行:利用喷涂法、浸涂法、辊涂

法、帘幕涂布法、模涂法、狭缝涂布法等公知的方法将预定量的清漆涂布于片状纤维基材，视需要在其上重叠保护膜，并利用辊等从上侧按压。

[0190] 另外，对上述含浸体加热以将上述清漆所含的溶剂干燥的工序没有特别限定，例如，可以举出：利用吹风干燥机以间歇式在空气中或氮气中进行干燥；或者以连续工序使其通过加热炉来进行干燥等方法。

[0191] 本实施方式中，使清漆含浸于片状纤维基材之后，将所获得的含浸体加热至预定温度，由此上述清漆所含的溶剂蒸发，获得预浸料。

[0192] 作为构成本实施方式的片状纤维基材的纤维，可以使用无机系和/或有机系纤维，没有特别限定，例如，可以举出：PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）纤维、芳纶纤维、超高分子聚乙烯纤维、聚酰胺（尼龙）纤维、液晶聚酯纤维等有机纤维；玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维、钨纤维、钼纤维、钛纤维、钢纤维、硼纤维、碳化硅纤维、二氧化硅纤维等无机纤维等。它们之中，优选为有机纤维、玻璃纤维，特别优选为芳纶纤维、液晶聚酯纤维、玻璃纤维。作为玻璃纤维，可以举出E玻璃、NE玻璃、S玻璃、D玻璃、H玻璃、T玻璃等。

[0193] 清漆向片状纤维基材中的含浸例如可通过浸渍和涂布来实施。含浸可以视需要重复多次。

[0194] 这些片状纤维基材可以各自单独使用或将两种以上组合使用，其使用量可根据需求而适当选择，但在预浸料或层叠体中通常为10~90质量%的范围，优选为20~80质量%的范围，更优选为30~70质量%的范围。如果处于该范围，则所获得的层叠体的介电特性和机械强度会高度平衡，因而合适。

[0195] 本实施方式的预浸料的厚度可根据使用目的来适当选择，通常为0.001~10mm，优选为0.005~1mm，更优选为0.01~0.5mm。如果处于该范围，则层叠时的赋形性、固化而获得的层叠体的机械强度、韧性等特性会得到充分发挥，因而合适。

[0196] 本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物由于介电特性、耐热性、机械特性等优异，因而能够合适地用于电路板。

[0197] 作为电路板的制造方法，可以采用一般公知的方法，没有特别限定，例如，利用层叠压力机等将通过前述方法制造的膜材、片材或预浸料加热固化，形成电绝缘层。接着，通过公知的方法将导体层层叠于所获得的电绝缘层，制作层叠体。然后，对该层叠体中的导体层进行电路加工等，由此能够获得电路板。

[0198] 作为形成导体层的金属，可以使用铜、铝、镍、金、银、不锈钢等金属。作为导体层的形成方法，例如，可以举出：使该金属类成为箔等并使其在电绝缘层上热熔接的方法；使该金属类成为箔等并使用粘接剂使贴合在电绝缘层上的方法；或者通过溅射、蒸镀、镀敷等方法在电绝缘层上形成由该金属类构成的导体层的方法等。作为电路板的形态，可以为单面板、双面板中的任一种。

[0199] 这样的电路板例如可以通过搭载半导体元件等电子部件来用作电子设备。电子设备可以基于公知信息来制作。

[0200] 作为这样的电子设备，例如，可以举出：服务器、路由器、超级计算机、主机(mainframe)、工作站等ICT基础设备；GPS天线、无线基站用天线、毫米波天线、RFID天线等天线类；手机、智能手机、PHS、PDA、平板终端等通讯设备；个人电脑、电视机、数码相机、数码摄像机、POS终端、可穿戴终端、数字媒体播放器等数码设备；电子控制系统装置、车载通讯

设备、车辆导航设备、毫米波雷达、车载摄像头模块等车载电子设备；半导体试验装置、高频测量装置等；等。

[0201] 另外,可以通过将本实施方式的环状烯烃共聚物(m)或本实施方式的环状烯烃系树脂组合物进行交联并发泡来制成发泡体。此时,也可以在环状烯烃系树脂组合物中添加前述发泡剂。

[0202] [用途]

[0203] 本实施方式的交联体(Q)的耐溶剂性、耐热性、机械强度、透明性优异,因此由交联体(Q)构成的成型体例如可以在如下用途中使用:光纤、光波导、光盘基板、滤光器、透镜、光学用粘接剂、PDP用滤光器、有机EL用涂层材料、航空航天领域中的太阳能电池的基膜基材、太阳能电池或热控制系统的涂层材、半导体元件、发光二极管、各种存储器类等电子元件、混合IC、MCM、电路基板、用于形成电路基板的绝缘层的预浸料或层叠体、显示部件等的外涂材料或层间绝缘材料、液晶显示器或太阳能电池的基板、医疗用器械、汽车用构件、脱模剂、树脂改性剂、显示器用透明基板、锂离子电池用构件、半导体工艺构件、薄膜电容器、阻气涂布材料、电线被覆材料、汽车用构件、航空航天用构件、半导体用工艺材料、电线被覆材料、锂离子电池用构件、燃料电池用构件、电容器膜、柔性显示器构件、锚固涂层材料、透明粘接剂、改性材料、交联助剂、医疗用容器、医疗用导管构件、防水密封材料、脱模材料、硬涂材料、发泡改性剂等。

[0204] 特别是,介电特性的经时稳定性优异,耐溶剂性、耐热性、透明性、机械特性等也优异,因此能够合适地用于高频电路基板等高频用途。进一步,由于阻气性也优异,因此能够合适地用作液晶显示器用基板、太阳能电池的基板、膜材或片材。

[0205] 以上,对本发明的实施方式进行了描述,但这些是本发明的例示,也可以采用上述以外的各种各样的构成。

[0206] 另外,本发明并不限定于前述实施方式,在能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包含在本发明中。

[0207] 实施例

[0208] 以下,通过合成例、实施例来进一步详细说明本发明,但本发明不受其任何限制。

[0209] 需说明的是,合成例、实施例、比较例中使用的环状烯烃系共聚物(m)的组成是通过以下描述的方法来测定。

[0210] [构成环状烯烃系共聚物的各结构单元的含量的测定方法]

[0211] 结构单元(A)、结构单元(B)、结构单元(C)以及结构单元(D)的含量是使用日本电子公司制造的“EXcalibur270”核磁共振装置在下述条件下测定来进行。

[0212] 累计次数:16~64次

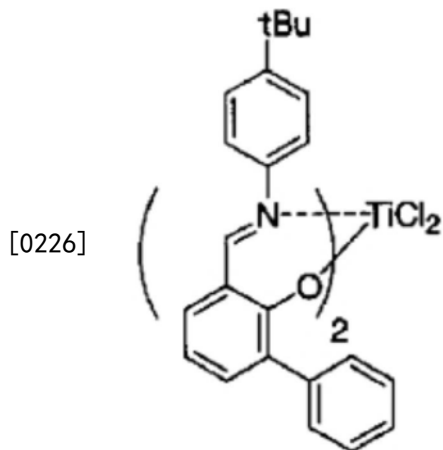
[0213] 测定温度:室温

[0214] 根据上述测定中获得的¹H-NMR光谱,利用来自与双键碳直接结合的氢的峰和其以外的氢的峰的强度分别算出。

[0215] 另外,对于合成例、实施例、比较例中使用的环状烯烃系共聚物(m)的数均分子量(Mn),通过GPC测定来进行测定,并作为标准聚苯乙烯换算值来求出。GPC测定在以下条件下进行。

[0216] 装置:GPC HLC-8321(东曹株式会社制造)

- [0217] 溶剂:邻二氯苯
 [0218] 色谱柱:TSKgel GMH6-HT×2、TSKgel GMH6-HTL×2 (均为东曹公司制造)
 [0219] 流速:1.0ml/分钟
 [0220] 试样:1mg/mL邻二氯苯溶液
 [0221] 温度:140°C
 [0222] 实验中使用以下原材料。
 [0223] 过渡金属化合物(1):
 [0224] 根据日本特开2004-331965号公报中记载的方法来合成。
 [0225] [化14]



过渡金属化合物(1)

- [0227] 乙烯(住友精化公司制造)
 [0228] 改性甲基铝氧烷(MMAO,东曹精细化工公司制造)
 [0229] 甲苯(和光纯药工业株式会社制造:和光特级)
 [0230] 5-乙烯基-2-降冰片烯(东京化成工业株式会社制造)
 [0231] 2-降冰片烯(东京化成工业公司制造)
 [0232] 丙酮(和光纯药工业株式会社制造:和光特级)
 [0233] 甲醇(和光纯药工业株式会社制造:和光特级)
 [0234] 引发剂1:Percumyl D(日本油脂公司制造)
 [0235] 抗氧化剂1:Irganox 1010(巴斯夫公司制造)
 [0236] 环状烯烃系共聚物(m):
 [0237] (合成例1:环状烯烃系共聚物(m-1))
 [0238] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中加入甲苯372mL、5-乙烯基-2-降冰片烯(以下,也称为VNB。)95mL、2-降冰片烯(以下,也称为NB。)的5M甲苯溶液33mL、以Al换算计为1.5mmol的MMAO的己烷溶液、氢1116mL后,向体系中导入乙烯直至总压达到0.78MPa。添加溶解在甲苯中的过渡金属化合物(1)4μmol,开始聚合。在35°C反应40分钟后,追加过渡金属化合物(1)4μmol,进而每隔30分钟追加过渡金属化合物(1)4μmol,将该工序进一步重复2次,进行合计130分钟的聚合。然后,添加少量的甲醇来停止聚合。聚合结束后,在所获得的聚合物溶液中添加离子交换水并搅拌1小时,然后利用滤纸过滤有机层。将该有机层投入至丙酮中,使聚合物析出,搅拌后利用滤纸过滤。将所获得的聚合物在80°C减压干燥10小时,获得乙烯/NB/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于NB的结构

为13mol%，来源于VNB的结构的组成比为35mol%，通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为11,000。

[0239] (合成例2:环状烯烃系共聚物(m-2))

[0240] 将甲苯设为410mL,将VNB设为50mL,将NB(5M甲苯溶液)设为40mL,除此以外,与合成例1同样地操作,获得乙烯/NB/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于NB的结构的组成比为21mol%,来源于VNB的结构的组成比为20mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为10,000。

[0241] (合成例3:环状烯烃系共聚物(m-3))

[0242] 将甲苯设为433mL,将VNB设为15mL,将NB(5M甲苯溶液)设为52mL,将氢设为1488mL,除此以外,与合成例1同样地操作,获得乙烯/NB/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于NB的结构的组成比为33mol%,来源于VNB的结构的组成比为10mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为7,500。

[0243] (合成例4:环状烯烃系共聚物(m-4))

[0244] 将甲苯设为444mL,将VNB设为7mL,将NB(5M甲苯溶液)设为49mL,除此以外,与合成例1同样地操作,获得乙烯/NB/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于NB的结构的组成比为37mol%,来源于VNB的结构的组成比为6mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为11,100。

[0245] (合成例5:环状烯烃系共聚物(m-5))

[0246] 将甲苯设为460mL,将VNB设为16mL,将NB(5M甲苯溶液)设为55mL,将氢设为744mL,除此以外,与合成例1同样地操作,获得乙烯/NB/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于NB的结构的组成比为32mol%,来源于VNB的结构的组成比为9mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为20,000。

[0247] (合成例6:环状烯烃系共聚物(m-6))

[0248] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中,加入甲苯410mL、VNB19mL、四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯(以下,也称为TD。)71mL、以A1换算计为1.5mmol的MMAO(东曹精细化工公司制造)的甲苯溶液、氢744mL后,向体系中导入乙烯直至总压达到0.78MPa。添加溶解在甲苯中的过渡金属化合物(1) 33 μ mol,在35 $^{\circ}$ C进行180分钟的聚合后,追加少量的甲醇来停止聚合。聚合结束后,在所获得的聚合物溶液中添加离子交换水并搅拌1小时,然后利用滤纸过滤有机层。将该有机层投入至丙酮中,使聚合物析出,搅拌后利用滤纸过滤。将所获得的聚合物在80 $^{\circ}$ C减压干燥10小时,获得乙烯/TD/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于TD的结构的组成比为30mol%,来源于VNB的结构的组成比为12mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为11,300。

[0249] (合成例7:环状烯烃系共聚物(m-7))

[0250] 将甲苯设为377mL,将VNB设为73mL,将TD设为50mL,除此以外,与合成例6同样地操作,获得乙烯/TD/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于TD的结构的组成比为15mol%,来源于VNB的结构的组成比为28mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为10,500。

[0251] (合成例8:环状烯烃系共聚物(m-8))

[0252] 在充分进行了氮气置换的内容积1L的SUS制高压釜中,加入甲苯340mL、VNB35mL、

NB(5M甲苯溶液) 82mL、TD44mL、以A1换算计为2mmol的MMAO的己烷溶液、氢558mL后,向体系中导入乙烯直至总压达到0.52MPa。添加溶解在甲苯中的过渡金属化合物(1) 4.7 μ mol,开始聚合。在35 $^{\circ}$ C反应40分钟后,追加过渡金属化合物(1) 9.3 μ mol,进一步在30分钟后追加过渡金属化合物(1) 9.3 μ mol后反应30分钟,进行合计100分钟的聚合。然后,添加少量的甲醇来停止聚合。聚合结束后,在所获得的聚合物溶液中添加离子交换水并搅拌1小时,然后利用滤纸过滤有机层。将该有机层投入至丙酮中,使聚合物析出,搅拌后利用滤纸过滤。将所获得的聚合物在80 $^{\circ}$ C减压干燥10小时,获得乙烯/TD/NB/VNB共聚物。根据NMR确定的聚合物中的来源于TD的结构的比例为14mol%,来源于NB的结构的比例为17mol%,来源于VNB的结构的比例为10mol%,通过GPC测定求出的数均分子量(Mn)为8,400。

[0253] [实施例1]

[0254] 根据以下所示的方法制作各清漆,并进行评价。

[0255] (45%甲苯清漆的制备)

[0256] 相对于甲苯4.4g,添加合成例1中获得的环状烯烃系共聚物(m-1) 3.6g,搅拌过夜,获得清漆状的环状烯烃系共聚物树脂组合物(45%甲苯清漆)。

[0257] (溶剂溶解性:清漆粘度的测定)

[0258] 对于上述(45%甲苯清漆的制备)中获得的45%甲苯清漆进行粘度测定。利用E型粘度计进行测定,根据预热后的测定扭矩20%或与其最接近的转速下的值来求出。所得的结果如表1所示。

[0259] 测定在以下条件下进行。

[0260] 装置:TVE-25H(东机产业株式会社制造)

[0261] 测定锥:1 $^{\circ}$ 34 \times R24

[0262] 这里,关于45%甲苯清漆的含浸性,将45%甲苯清漆的粘度为100以上且小于500(mPa \cdot s)的情况设为“A”,将500以上且小于1000(mPa \cdot s)的情况设为“B”,将1000以上(mPa \cdot s)的情况以及存在溶解残留的情况设为“C”。

[0263] (20%甲苯清漆的制备)

[0264] 使用合成例1中获得的环状烯烃系共聚物(m-1)、作为自由基聚合(交联)引发剂的引发剂1(日本油脂公司制造Percumyl D)、作为抗氧化剂的抗氧化剂1(巴斯夫公司制造Irganox 1010)、作为溶剂的甲苯,根据表1的含量进行称量。将称量后的样品搅拌至充分溶解,由此获得清漆状的环状烯烃系共聚物树脂组合物(20%甲苯清漆)。需说明的是,表1中的各原料的含量单位为质量份。

[0265] (膜材制膜)

[0266] 将上述(20%甲苯清漆的制备)中根据表1的含量获得的20%甲苯清漆沿长边方向以10mm/秒的速度涂布在经脱模处理的PET膜材上,然后在氮气气流下在吹风干燥机中以150 $^{\circ}$ C干燥4分钟。将2张所得的膜材重叠,利用真空压制机,加压至3.5MPa,从室温(25 $^{\circ}$ C)以恒定速度升温,并在180 $^{\circ}$ C保持120分钟,获得层叠膜。

[0267] <介电损耗角正切>

[0268] 对于上述(膜材制膜)中获得的膜材,通过依据JIS R1641的圆筒空腔共振器法,测定10GHz下的介电损耗角正切。

[0269] 此时,将介电损耗角正切小于0.0010的情况评价为“A”,将0.0010以上的情况评价

为“B”。另外,将无法测定的情况标记为“C”。结果如表1所示。

[0270] [实施例2~4和比较例1~4]

[0271] 将各成分的含量变更为表1所示的含量,除此以外,与实施例1同样地分别制作20%甲苯清漆、45%甲苯清漆和膜材,并实施各个评价。所得的结果如表1所示。

[0272] 此时,在比较例2和3中,在45%甲苯清漆的制作中产生了环状烯炔系共聚物的溶解残留,未能获得45%甲苯清漆。因此,在比较例2和3中,无法使用45%甲苯清漆来测定清漆粘度。

[0273] 另外,在比较例3中获得了清漆状的环状烯炔系共聚物组合物(20%甲苯清漆),但在比较例2中也未获得清漆状的环状烯炔系共聚物组合物(20%甲苯清漆)。

[0274] 根据以上内容,由于在比较例2中无法测定介电损耗角正切,因此将表1中的比较例2的结果标记为“无法测定”。

[0275] [表1]

[0278] 另一方面,比较例1~4中,在包含大量环状烯炔系共聚物的状态下制作清漆时,环状烯炔系共聚物不会完全溶解,或者即使溶解,粘度也高,因此成为了含浸性差这样的结果。

[0279] 本申请主张以2022年2月4日提出的日本申请特愿2022-016604号为基础的优先权,并将其公开内容全部并入至此。