

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132150 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/08 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079945
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 23 日(23.12.2011)
- (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 2011-069347 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP];
〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 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): 岩渕 智
(IWABUCHI, Satoshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK);
〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2
番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOSETTING CYCLOOLEFIN RESIN COMPOSITION, THERMOSETTING CYCLOOLEFIN RESIN FILM, PROCESS FOR PRODUCING THERMOSETTING CYCLOOLEFIN RESIN COMPOSITION, AND PROCESS FOR PRODUCING THERMOSETTING CYCLOOLEFIN RESIN FILM

(54) 発明の名称: 熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルム、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法

(57) Abstract: This thermosetting crosslinked cycloolefin resin composition can be obtained by heating a polymerizable composition and thereby carrying out the ring-opening metathesis polymerization and crosslinking of the composition, said polymerizable composition comprising: 100 parts by mass of a cycloolefin monomer (a); 0.7 to 40 parts by mass of a crosslinking agent (b) which is other than the monomer (a) and which has two or more polymerizable unsaturated bonds; 1.15 to 15 parts by mass of an organic-peroxide based thermal polymerization initiator (c) which has a one-minute half-life temperature of 135 to 200°C; and a ring-opening metathesis polymerization catalyst (d).

(57) 要約: 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物は、(a) 環状オレフィンモノマー 100 質量部、(b) [前記 (a) 以外であり、2 以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤] 0.7 ~ 40 質量部、(c) 1 分間半減温度が 135 ~ 200 °C の有機過酸化物系熱重合開始剤 1.15 ~ 1.5 質量部及び (d) 開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を加熱して開環メタセシス重合及び架橋して得られる。



WO 2012/132150 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルム、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面の水接触角が大きい熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物及び当該組成物からなる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムに関する。本発明による樹脂組成物からなるフィルムは、ＩＣチップ、ＬＥＤ等の半導体封止工程、多層プリント配線板製造時の積層熱プレス工程、フレキシブルプリント配線板製造時のカバーレイ貼付工程等の実装工程の歩留まり向上に寄与する。更に、本発明は、当該組成物の製造方法及び当該フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィン樹脂は、主に各種の成形品の原料として用いられている。オレフィン樹脂を用いた成形品の用途の一つに樹脂フィルムがある。透明、軽量、加工性が良い、焼却処分が容易であるなどの利点から、広く用いられている。しかし、耐熱性が悪い欠点があり、１００℃以上の高温となる用途では使用できないため、改良が検討されている。

[0003] 高温耐熱性のある樹脂フィルムの用途に、半導体製造工程での離型フィルムがある。離型フィルムは、半導体素子の封止工程で、封止材、プリプレグなどとの離型に用いられるフィルムである。

[0004] ＩＣチップ、ＬＥＤ等の半導体素子の小型化及び薄型化が、携帯電話等のモバイル機器の小型化及び薄型化に伴い、進んでいる。これらの素子を封止している封止チップ形状も変化している。最近では、従来の表面実装用素子に見られる、リードフレームが封止チップから伸びるように配置された形状のチップは主流ではなくなり、端子が素子上に直接配置される形状であるチ

ップ・サイズ・パッケージ（C S P）、ボール・グリッド・アレイ（B G A）、クアッド・フラット・ノウリッド・パッケージ（Q F N）等の形状の実装用封止チップが主流になりつつある。これらの形状は、実装面積が小さいという利点を有し、機器の小型化に貢献している。更に、これらの形状の実装用封止チップは薄く、封止膜厚の薄化に貢献している。

[0005] しかし、製品の割れ、封止材の端子部からのみ出しが、これらの形状の実装用封止チップの製造工程で発生しやすく、製造歩留まりが低下する。離型フィルムによるアシスト成形を用いる封止方法が、歩留まり向上のため検討された（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。当該封止方法で使用する離型フィルムの材料であるポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）及びポリイミドは高価であり、また P T F E 製及び E T F E 製離型フィルムは有害なフッ化水素、フッ化カルボニル、パーフロロイソブチレンなどが発生し環境に悪影響を及ぼすため、廃棄時に焼却処理できない。

[0006] 一方、メタセシス重合触媒とメタセシス重合可能なシクロオレフィン類を含む液状物をキャリアー上で重合させて得られる架橋樹脂フィルムが離型フィルムとして検討された（例えば、特許文献 3 参照）。しかし、当該フィルムは、水接触角が小さく、封止材、プリプレグ、接着剤に使用される樹脂との十分な離型性を有していない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献 1：日本国公開特許公報「特開 2 0 0 0－1 6 7 8 4 1 号公報」
特許文献 2：日本国公開特許公報「特開 2 0 0 1－2 5 0 8 3 8 号公報」
特許文献 3：日本国公開特許公報「特開 2 0 0 1－2 5 3 9 3 4 号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 最近、環状オレフィンモノマーを開環メタセシス重合して得られる熱硬化

性架橋環状オレフィン樹脂を含み、封止材、プリプレグ、接着剤に使用される樹脂との十分な加熱前後の離型性と、引張破断伸び、引張破断強度等の機械的強度と、撥水性と、高温耐変色性を有し、廃棄時に焼却できるフィルムを与える樹脂組成物が希求されていたが、このような樹脂組成物は見出されていなかった。

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、環状オレフィンモノマーを開環メタセシス重合して得られる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂を含み、封止材、プリプレグ、接着剤に使用される樹脂との十分な加熱前後の離型性と、引張破断伸び、引張破断強度等の機械的強度と、撥水性と、高温耐変色性を有するフィルムを与える樹脂組成物、当該樹脂組成物からなるフィルム、当該組成物の製造方法及び当該フィルムの製造方法の提供である。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の発明者は、鋭意検討の結果、（a）環状オレフィンモノマー、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕及び（c）1分間半減温度が135～200℃の有機過氧化物系熱重合開始剤を含有する重合性組成物を加熱して開環メタセシス重合及び架橋して得られる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物が、封止材、プリプレグ、接着剤に使用される樹脂との十分な加熱前後の離型性、高い機械的強度、高い撥水性、高温耐変色性を有するフィルムを与えることを見出し、本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物、当該樹脂組成物からなるフィルム、及びそれらの製造方法を完成させるに至った。

[0011] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物は、（a）環状オレフィンモノマー100質量部、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕0.7～40質量部及び（c）1分間半減温度が135～200℃の有機過氧化物系熱重合開始剤1.15～15質量部及び（d）開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を加熱して開環メタセシス重合及び架橋して得られる。

[0012] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムは、上記組成物からな

る。上記熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルム的好ましい用途は半導体封止工程又はプリント基板製造工程に用いられる離型フィルムである。

[0013] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法は、(a) 環状オレフィンモノマー 100 質量部、(b) [前記 (a) 以外であり、2 以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤] 0.7～40 質量部及び (c) 1 分間半減温度が 135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤 1.15～15 質量部及び (d) 開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を加熱して開環メタセシス重合及び架橋する工程を含む。

[0014] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法は、(a) 環状オレフィンモノマー 100 質量部、(b) [前記 (a) 以外であり、2 以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤] 0.7～40 質量部及び (c) 1 分間半減温度が 135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤 1.15～15 質量部及び (d) 開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を支持体上に塗布し、加熱して開環メタセシス重合及び架橋を上記支持体上で行う工程を含む。

発明の効果

[0015] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物は、封止材、プリプレグ、接着剤に使用される樹脂との十分な加熱前後の離型性と、引張破断伸び、引張破断強度等の機械的強度と、撥水性と、高温耐変色性を有するフィルムを与える。

[0016] 本発明の他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の原料の 1 つである (a) 環状オレフィンモノマーは、炭素原子で形成される環構造を有し、該環中に炭素-炭素二重結合を有する化合物である。その具体例は、ノルボルネン系モノマー、単環環状オレフィン等である。好ましい (a) 環状オレフィンモノマーはノルボルネン系モノマーである。ノルボルネン系モノマーは、ノ

ルボルネン環を含むモノマーである。ノルボルネン系モノマーの具体例は、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類などである。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基；カルボキシル基、酸無水物基などの極性基を置換基として含有し得る。

[0018] ノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに二重結合を有していてもよい。離型フィルムの離型性の向上の観点から、好ましいノルボルネン系モノマーは、非極性の、すなわち炭素原子と水素原子のみで構成されるノルボルネン系モノマーである。

[0019] 非極性のノルボルネン系モノマーの具体例は、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン（トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカー 8 - エンとも言う。）などの非極性のジシクロペンタジエン類；

テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - シクロヘキシルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - シクロペンチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - メチレンテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - エチリデンテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - プロペニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - シクロヘキセニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - シクロペンテニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エン、9 - フェニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4 - エンなどの非極性のテトラシクロドデセン類；

2 - ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチル - 2 - ノ

ルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロペンチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、5-シクロペンテニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、テトラシクロ [9. 2. 1. 02, 10. 03, 8] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンとも言う。)、テトラシクロ [10. 2. 1. 02, 11. 04, 9] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンとも言う。) などの非極性のノルボルネン類;

ペンタシクロ [6. 5. 1. 13, 6. 02, 7. 09, 13] ペンタデカ-4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 14, 7. 02, 10. 03, 8] ペンタデカ-5, 12-ジエン、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 13, 6. 110, 13. 02, 7. 09, 14] ヘプタデカ-4-エンなどの五環体以上の非極性の環状オレフィン類; などである。

[0020] 入手容易性とフィルムの耐熱性向上の観点から、好ましい非極性ノルボルネン系モノマーは、非極性ジシクロペンタジエン類、非極性テトラシクロデセン類であり、より好ましい非極性ノルボルネン系モノマーは、非極性ジシクロペンタジエン類である。

[0021] 極性基を含むノルボルネン系モノマーの具体例は、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4-メタノール、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネ

ン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、酢酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2-オール、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、2-アセチル-5-ノルボルネン、7-オキサー-2-ノルボルネンなどである。

[0022] 単環環状オレフィンの具体例は、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン、1,5-シクロオクタジエン、及び置換基を有するこれらの誘導体などである。

[0023] これらの(a)環状オレフィンモノマーは1種単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いられる。単環環状オレフィンの添加量は、(a)環状オレフィンモノマーの全量に対して、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。単環環状オレフィンの添加量が40質量%以下であることにより、得られる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの耐熱性が十分となる。

[0024] (a)環状オレフィンモノマー、(b)〔前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕、(c)1分間半減温度が135~200℃の有機過氧化物系熱重合開始剤及び(d)開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物は、加熱して開環メタセシス重合及び架橋される。(d)開環メタセシス重合触媒は、(a)環状オレフィンモノマーを開環メタセシス重合させる。当該重合触媒は特定の触媒に限定されない。

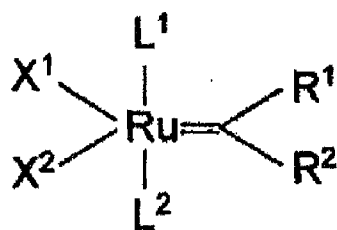
[0025] 遷移金属原子を中心にして、イオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が複数結合してなる錯体が、(d)開環メタセシス重合触媒として用いられる。5族、6族及び8族(長周期型周期表、以下同じ)の原子が、遷移金属原子として使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、好ましい5族の原子はタンタルであり、好ましい6族の原子はモリブデン、タングステンであり、好ましい8族の原子はルテニウム、オスミウムである。

[0026] 好ましい(d)開環メタセシス重合触媒は、8族のルテニウム、オスミウムの錯体であり、特に好ましい(d)開環メタセシス重合触媒は、ルテニウ

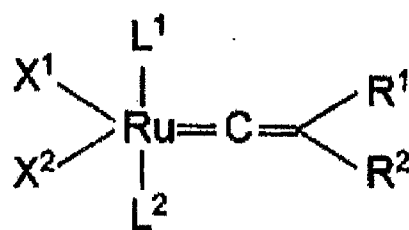
ムカルベン錯体である。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性に優れるため、残留未反応モノマーが少ない架橋環状オレフィン重合体が生産性よく得られる。

[0027] ルテニウムカルベン錯体の具体例は、触媒活性の観点から、以下の式（１）又は式（２）で表される錯体である。

[0028] [化1]



(1)



(2)

[0029] 式（１）及び（２）において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでいてもよい、環状又は鎖状の、炭素数１～２０の炭化水素基を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、任意のアニオン性配位子を示す。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立して、中性電子供与性化合物を表す。また、 R^1 と R^2 は互いに結合して、ヘテロ原子を含んでいてもよく、脂肪族環又は芳香族環を形成していてもよい。さらに、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 は、任意の組合せで互いに結合して多座キレート化配位子を形成していてもよい。

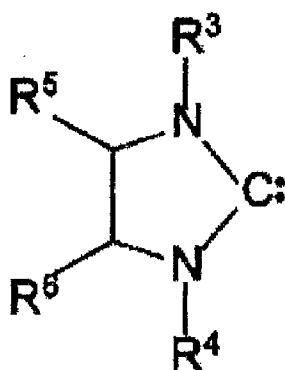
[0030] 本発明におけるヘテロ原子は、周期表１５族及び１６族の原子である。ヘテロ原子の具体例は、窒素原子（N）、酸素原子（O）、リン原子（P）、硫黄原子（S）、砒素原子（As）、セレン原子（Se）などである。カルベン化合物の安定性の観点から、好ましいヘテロ原子はN、O、P、及びSであり、特に好ましいヘテロ原子はNである。

[0031] 中性電子供与性化合物は、ヘテロ原子含有カルベン化合物とその他の中性電子供与性化合物に大別される。重合触媒の活性の観点から、好ましい中性

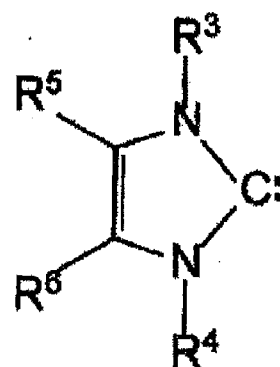
電子供与性化合物は、ヘテロ原子含有カルベン化合物である。カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合しているヘテロ原子含有カルベン化合物が好ましく、カルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含んでヘテロ環が形成されているヘテロ原子含有カルベン化合物がより好ましい。カルベン炭素に隣接するヘテロ原子は、好ましくは嵩高い置換基を有している。

[0032] 好ましいヘテロ原子含有カルベン化合物の具体例は、以下の式（３）又は式（４）で示される化合物である。

[0033] [化2]



(3)



(4)

[0034] 式（３）及び式（４）において、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい、環状又は鎖状の、炭素数１～２０個の炭化水素基を表す。 $R^3 \sim R^6$ は任意の組合せで互いに結合して環を形成していてもよい。

[0035] 前記式（３）又は式（４）で表される化合物の具体例は、１，３－ジメシチルイミダゾリジン－２－イリデン、１，３－ジ（１－アダマンチル）イミダゾリジン－２－イリデン、１－シクロヘキシル－３－メシチルイミダゾリジン－２－イリデン、１，３－ジメシチルオクタヒドロベンズイミダゾール－２－イリデン、１，３－ジイソプロピル－４－イミダゾリン－２－イリデン、１，３－ジ（１－フェニルエチル）－４－イミダゾリン－２－イリデン、１，３－ジメシチル－２，３－ジヒドロベンズイミダゾール－２－イリデ

ンなどである。

[0036] 前記式(3)又は式(4)で示される化合物のほかに、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチアゾール-2-イリデンなどのヘテロ原子含有カルベン化合物を用い得る。

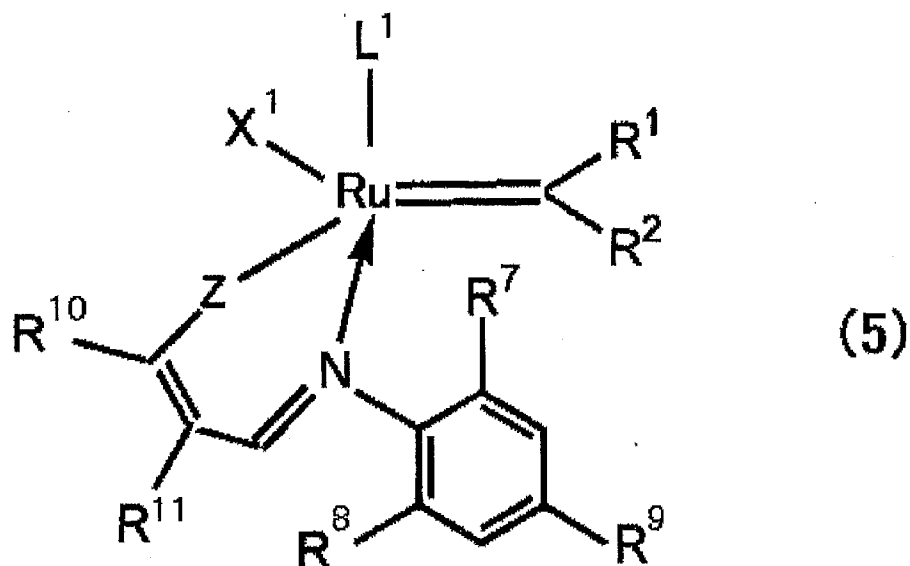
[0037] ヘテロ原子含有カルベン化合物以外の中性電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子である。当該中性電子供与性化合物の具体例は、カルボニル類、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などである。好ましい中性電子供与性化合物は、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類であり、より好ましい中性電子供与性化合物はトリアルキルホスフィンである。

[0038] 前記式(1)及び式(2)において、アニオン(陰イオン)性配位子 X^1 と X^2 は、中心金属原子から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、その具体例は、弗素原子(F)、塩素原子(Cl)、臭素原子(Br)、碘素原子(I)などのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基などである。好ましいアニオン性配位子はハロゲン原子であり、より好ましい配位子は塩素原子である。

[0039] 前記式(1)において、 X^2 と L^2 が互いに結合して多座キレート化配位子を形成しているルテニウムカルベン錯体の例は、下式(5)で表されるシフ塩基配位錯体である。

[0040]

[化3]



[0041] 式(5)において、Zは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{12} 、 PR^{12} 又は AsR^{12} を表し、 R^{12} は、 R^1 および R^2 で例示したものと同様である。

[0042] 式(5)中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでもよい1価の有機基を表す。ヘテロ原子を含んでもよい1価の有機基の具体例は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、アリール基、炭素数1～20のアルコキシル基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、炭素数2～20のアルキニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、炭素数1～20のカルボニルオキシ基、炭素数1～20のアルコシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数1～20のアルキルスルフィニル基、炭素数1～20のアルキルスルホン酸基、アリールスルホン酸基、炭素数1～20のホスホン酸基、アリールホスホン酸基、炭素数1～20のアルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基等である。

[0043] これらのヘテロ原子を含んでもよい1価の有機基は、置換基を有していてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。置換基の例は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、アリール基で

ある。1価の有機基が環を形成する場合、環は、芳香環、脂環及びヘテロ環のいずれであってもよい。

[0044] 式(5)中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、又はヘテロアリール基を表し、これらの基は、置換基を有していてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。当該置換基の例は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、アリール基である。 R^{10} 及び R^{11} が環を形成する場合、環は、芳香環、脂環及びヘテロ環のいずれであってもよい。

[0045] 前記式(1)で表される錯体化合物の具体例は、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルー4-イミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルー4, 5-ジブロモ-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルー4-イミダゾリン-2-イリデン)(3-フェニルー1H-インデン-1-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルー4-イミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチルー2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルーオクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルー2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(1, 3, 4-トリフェニルー2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン)(エトキシメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルー4-

イミダゾリジン-2-イリデン) ピリジンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (2-フェニルエチリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (2-フェニルエチリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4, 5-ジブロモ-4-イミダゾリン-2-イリデン) [(フェニルチオ)メチレン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4, 5-ジブロモ-4-イミダゾリン-2-イリデン) (2-ピロリドン-1-イルメチレン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどの、ヘテロ原子含有カルベン化合物及び中性電子供与性化合物が各々1つ結合したルテニウム錯体化合物；

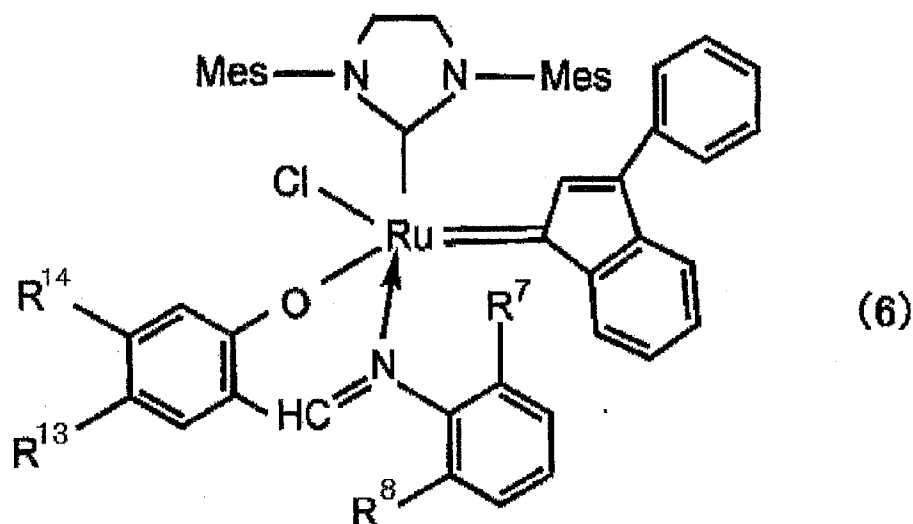
ベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) ビス(トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどの、2つの中性電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

ベンジリデンビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリドなどの、2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

式(6)で表される、 X^2 と L^2 が互いに結合して多座キレート化配位子を形成しているルテニウムカルベン錯体；などである。

[0046]

[化4]



[0047] 式(6)において、Mesはメシチル基を表す。R⁷及びR⁸は、それぞれ、水素原子又はメチル基であって、少なくとも一方はメチル基である。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を含んでもよい1価の有機基を表す。なお、「1価の有機基」は、式(5)の説明において上述したR⁷~R⁹と同様のものである。

[0048] 前記式(2)で表される錯体化合物の具体例は、(1, 3-ジメシチルー4-イミダゾリジン-2-イリデン)(フェニルビニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン)(1, 3-ジイソプロピルー4-イミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどである。

[0049] 最も好ましい錯体化合物は、前記式(1)で表され、かつ配位子として前記式(3)または(4)で表される化合物を1つ有するものである。

[0050] これらのルテニウムカルベン錯体は、(a) Org. Lett., 1999年, 第1巻, 953頁、(b) Tetrahedron. Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁、(c) 国際公開第2003/062253号などに記載された方法によって製造される。

[0051] (d) 開環メタセシス重合触媒の使用量は、((d) 開環メタセシス重合触媒中の金属原子 : (a) 環状オレフィンモノマー) のモル比で、通常 1 : 2,000 ~ 1 : 2,000,000、好ましくは 1 : 5,000 ~ 1 : 1,000,000、より好ましくは 1 : 10,000 ~ 1 : 500,000 の範囲である。(d) 開環メタセシス重合触媒の量の (a) 環状オレフィンモノマーに対するモル比が $1/2,000,000$ 以上であることによって、十分な重合反応率を得て、重合体中にモノマーが残留したり、架橋重合体の架橋度が低下して、得られる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの耐熱性が低下したりすることを防ぐことができる。(d) 開環メタセシス重合触媒の量の (a) 環状オレフィンモノマーに対するモル比が $1/2,000$ 以下であることによって、製造コストを低減でき、また反応速度が速くなりすぎることを抑えることによって、後述する塊状重合時の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの成形を容易にする。

[0052] (d) 開環メタセシス重合触媒は、重合活性を制御し、重合反応率を向上させる目的で活性剤（共触媒）と併用され得る。活性剤の具体例は、アルミニウム、スカンジウム、スズ、珪素のアルキル化物、ハロゲン化物、アルコキシ化物及びアリールオキシ化物などである。活性剤の更なる具体例は、トリアルコキシアリミニウム、トリフェノキシアリミニウム、ジアルコキシアリルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアリミニウムクロリド、アルコキシアリルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド等のアルミニウム化合物；トリアルコキシスカンジウム等のスカンジウム化合物；テトラアルコキシチタン等のチタン化合物；テトラアルキルスズ、テトラアルコキシスズ等のスズ化合物；テトラアルコキシジルコニウム等のジルコニウム化合物；ジメチルモノクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラクロロシラン、ビスクロヘプテニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、フェニルトリク

ロロシラン、メチルトリクロロシラン等のシラン化合物などである。

[0053] 活性剤の使用量は、（（d）開環メタセシス重合触媒中の金属原子：活性剤）のモル比で、通常、1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、より好ましくは1：0.5～1：10の範囲である。

[0054] （d）開環メタセシス重合触媒は、重合活性を制御し、重合反応速度を調節する目的で重合調節剤と併用され得る。重合調節剤の具体例は、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、1，1ービス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1，4ービス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1，5ービス（ジフェニルホスフィノ）ペンタンなどのリン化合物；エーテル、エステル、ニトリルなどのルイス塩基等である。これらの使用量は、（d）開環メタセシス重合触媒1モルに対し通常0.01～50モル、好ましくは0.05～10モルである。

[0055] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法には、溶液重合法、塊状重合法のいずれを適用してもよいが、溶媒除去の工程が不要で、重合と同時にフィルム形状に成形された樹脂組成物を得られるとの観点から、塊状重合法を適用することが好ましい。

[0056] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法は、（a）環状オレフィンモノマー、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕及び（c）1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤及び（d）開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を、必要に応じ用いられる添加剤の存在下に加熱して開環メタセシス重合及び架橋する工程を含む。

[0057] また、本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法は、（a）環状オレフィンモノマー、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕及び（c）1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤及び（d）開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を、必要に応じ用いられる添加剤の存在下に加熱して

開環メタセシス重合及び架橋してフィルム形状に成形する工程を含む。

[0058] (a) 環状オレフィンモノマーは開環メタセシス重合されて、環状オレフィン重合体を得られ、更に、当該環状オレフィン重合体は、開環メタセシス重合後または開環メタセシス重合と同時に、架橋されて架橋環状オレフィン重合体が得られると考えられる。

[0059] 環状オレフィン重合体、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの三次元架橋構造は、1, 2-ジクロロベンゼンに対する溶解性により確認される。環状オレフィン重合体を1, 2-ジクロロベンゼンに23℃で24時間浸漬させ、得られた溶液を80メッシュの金網でろ過したときの重合体の不溶分の質量を、元のろ過前の重合体の質量で除して求められる架橋度は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上である。70質量%以上であることによって、より良好な耐熱性と機械的強度を得ることができ、未架橋成分による基板、金型、プレス装置等の汚染を抑制できる。

[0060] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の原料である重合性組成物は、(b) 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有する。当該架橋剤の具体例は、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの、2以上の重合性不飽和結合を有する(メタ)アクリル酸エステル；等である。

[0061] 1種又は2種以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤が使用される。

[0062] (b) [前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤]の含有量は(a)環状オレフィンモノマー100質量部に対して、0.7～40質量部、好ましくは1～30質量部、より好ましくは2～20質量部、更に好ましくは4～10質量部である。(b) [前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤]の含有量が少なすぎると、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの加熱前後の離型性、撥水性及び高温耐変色性が低下する。一方、(b) [前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤]の含有が多すぎると、重合性組成物を製膜できなくなる。

[0063] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の原料である重合性組成物は、(c)1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有する。当該熱重合開始剤の具体例は、1,6-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニロキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどである。

[0064] 1種又は2種以上の1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤が使用される。

[0065] (c)1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤の含有量は(a)環状オレフィンモノマー100質量部に対して、1.15～15質量部、好ましくは1.5～10質量部、より好ましくは2～8質量部である。(c)1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤の含有量が少なすぎると、熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの加熱前後の離型性、機械的強度、撥水性及び高温耐変色性が低下し、重合性組成物を重合できなくなるおそれもある。一方、(c)1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤の含有が多すぎると、重合性組成物を重合できなくなるおそれがある。

[0066] なお、有機過酸化物系熱重合開始剤の1分間半減温度が135℃未満であると、重合性組成物を重合できなくなるおそれがある。

[0067] 各種の添加剤を、各種の用途、目的に応じたフィルム特性改質、機能付

与、成形作業性の改善などを目的として、本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の原料である重合性組成物に含有させられる。そのような添加剤の具体例は、酸化防止剤、充填材、消泡剤、発泡剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃剤、湿潤剤、分散剤、離型滑剤、可塑剤などである。好ましくは、酸化防止剤と光安定剤を、架橋環状オレフィン重合体の耐久性および保存安定性を向上するため、含有させる。

[0068] 酸化防止剤の具体例は、パラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン等のキノン類；ハイドロキノン、パラ-*t*-ブチルカテコール、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン等のハイドロキノン類；ジ-*t*-ブチル・パラクレゾール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール等のフェノール類；ナフテン酸銅やオクテン酸銅等の銅塩；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムマレエート、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類；キノンジオキシムやメチルエチルケトオキシム等のオキシム類；トリエチルアミン塩酸塩やジブチルアミン塩酸塩等のアミン塩酸塩類である。これら酸化防止剤の種類及び量は、架橋環状オレフィン重合体の高温時の機械的特性、フィルム形成作業性、保存安定性等の条件により適宜選択される。フェノール類が、架橋環状オレフィン重合体との相溶性が高く、均等に分散され、フィルムの耐久性および保存安定性を向上させるため、好ましい。酸化防止剤は、1種類または複数併用して使用される。酸化防止剤の使用量は、(a)環状オレフィンモノマー100質量部に対し通常0.001~10質量部である。

[0069] 光安定剤の具体例は、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)化合物が挙げられる。ヒンダードアミン光安定剤化合物の具体例は、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-アリル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ベンジル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(4-*t*-ブチル-2-ブテニル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-

エチルー4-サリチロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル- β (3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1-ベンジル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルマレイネート (maleinate)、(ジ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-アジペート、(ジ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-セバケート、(ジ-1, 2, 3, 6-テトラメチル-2, 6-ジエチルーピペリジン-4-イル)-セバケート、(ジ-1-アリル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-4-イル)-フタレート、1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-アセテート、トリメリト酸-トリ-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) エステル、1-アクリロイル-4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ジブチル-マロン酸-ジ-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ピペリジン-4-イル)-エステル、ジベンジル-マロン酸-ジ-(1, 2, 3, 6-テトラメチル-2, 6-ジエチルーピペリジン-4-イル)-エステル、ジメチル-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オキシ)-シラン、トリス-(1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ホスフィット、トリス-(1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ホスフェート、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジアミン、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジアセトアミド、1-アセチル-4-(N-シクロヘキシルアセトアミド)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン、4-ベンジルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-N, N'-ジブチル-アジパミド、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン

ー4-イル)ーN, N'-ジシクロヘキシルー(2-ヒドロキシプロピレン)、N, N'-ビスー(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ーp-キシリレンジアミン、4-(ビス-2-ヒドロキシエチル)ーアミノー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-メタクリルアミドー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、 α -シアノー- β -メチルー β -[N-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)]ーアミノーアクリル酸メチルエステルである。

[0070] これらヒンダードアミン光安定剤化合物の種類及び量は、架橋環状オレフィン重合体の高温時の機械的特性、保存安定性等の条件により適宜選択される。酸化防止剤は、1種類または複数併用して使用される。ヒンダードアミン光安定剤化合物の使用量は、(a)環状オレフィンモノマー100質量部に対し通常0.001～10質量部である。

[0071] 充填材の具体例は、シリカ、珪砂、ガラス粉、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレーなどの無機充填材；木粉、ポリエステルビーズ、ポリスチレンビーズなどの有機充填材である。充填材は、架橋環状オレフィン重合体の収縮率、弾性率、熱伝導率、導電性などの物性を向上させる。

[0072] 充填材の粒径、形状、アスペクト比、品位などのグレードは、架橋環状オレフィン重合体の物性により、適宜決定される。これらの充填材の使用量は、(a)環状オレフィンモノマー100質量部に対し、好ましくは5～400質量部、より好ましくは10～300質量部である。

[0073] 離型滑剤の具体例は、シリコンオイル、ステアリン酸亜鉛等である。離型滑剤は、フィルムの成形性、離型性、ハンドリング性などを改良し、フィルムに潤滑剤特性などの機能を付与する。離型滑剤の使用量は、(a)環状オレフィンモノマー100質量部に対し、好ましくは0.1～200質量部である。

[0074] (a)環状オレフィンモノマー、(b)[前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤]、(c)1分間半減温度が135～2

00℃の有機過酸化物系熱重合開始剤及び（d）開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を、必要に応じて用いられる添加剤の存在下に加熱して開環メタセシス重合及び架橋する。（d）開環メタセシス重合触媒は、必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解又は懸濁して使用される。当該溶媒の具体例は、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、流動パラフィン、ミネラルスピリットなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；インデン、テトラヒドロナフタレンなどの脂環と芳香環とを有する炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素などである。好ましい溶媒は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、および脂環と芳香環とを有する炭化水素である。開環メタセシス重合触媒としての活性を低下させない液状の老化防止剤又は可塑剤を溶剤として用いてもよい。

[0075] （a）環状オレフィンモノマー、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕、（c）1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤、（d）開環メタセシス重合触媒及び必要に応じて用いられる添加剤を含む重合性組成物の室温における粘度は、所望のフィルムの厚みにもよるが、通常3～30,000Pa・s、好ましくは5～500Pa・sである。上記組成物の粘度は、（a）環状オレフィンモノマー、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕、（c）1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤及び（d）開環メタセシス重合触媒の種類および使用量により調整される。

[0076] 上記重合性組成物を加熱して塊状重合及び架橋して本発明の熱硬化性架橋

環状オレフィン樹脂組成物を製造することができる。本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムを製造する方法の具体例は、上記重合性組成物を支持体上に注ぐか又は塗布し、加熱して塊状重合及び架橋する方法、上記重合性組成物を型内で加熱して塊状重合及び架橋する方法などである。上記重合性組成物を支持体上に注ぐか又は塗布し、加熱して塊状重合及び架橋する方法は、薄く均一なフィルムを連続的に製造できるので、より好ましい。

[0077] 樹脂、ガラス、金属など一般公知の素材が、上記支持体として選択される。樹脂の具体例は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレートなどのポリエステル；ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン；ナイロンなどのポリアミド；ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂；であり、入手が容易なポリエステルが好ましい。支持体の好ましい形状は、材料が金属又は樹脂であればドラム又はベルトである。好ましい支持体は、入手が容易で安価な樹脂フィルムである。

[0078] 上記重合性組成物を支持体へ塗布する方法は特に制限されない。当該方法の具体例は、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法などである。

[0079] 上記重合性組成物を、必要に応じ（d）開環メタセシス重合触媒が活性を発現する温度まで加熱して塊状重合及び架橋する。重合及び架橋する際の温度は、通常0～250℃、好ましくは20～200℃である。上記重合性組成物の加熱方法は特に制約されない。当該加熱方法の具体例は、加熱プレート上で加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱（熱プレス）する方法、加熱したローラーで押圧する方法、加熱炉を用いる方法などである。重合及び架橋する際の反応時間は、重合触媒の量、有機過氧化物系熱重合開始剤の添加量および加熱温度などにより適宜決定されるが、通常1分間～24時間である。

[0080] 上記重合性組成物を加熱して、（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕を（c）1分間半減温度が135～20

0℃の有機過酸化物系熱重合開始剤によって架橋反応させる。架橋反応は開環メタセシス重合後又は開環メタセシス重合と同時に進行される。架橋反応温度は、開環メタセシス重合触媒が活性を発現する温度、(d)開環メタセシス重合触媒の添加量、有機過酸化物系熱重合開始剤が活性を発現する温度、有機過酸化物系熱重合開始剤の添加量などに関連して設定する必要がある、通常130～250℃、好ましくは150～230℃である。加熱時間は、特に制約されないが、通常、数分間～数時間である。

[0081] 上記重合性組成物の加熱方法は特に制約されない。当該加熱方法の具体例は、加熱プレート上で加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱（熱プレス）する方法、加熱したローラーで押圧する方法、加熱炉を用いる方法などである。

[0082] 上記重合性組成物を架橋反応させる方法としては、有機過酸化物系熱重合開始剤を添加して加熱する方法の他に、(A)公知のジアゾ化合物、非極性ラジカル発生剤などのラジカル発生剤を添加して加熱する方法；(B)公知の光重合開始剤を添加した組成物に光や電子線を照射して重合及び架橋反応させる方法、などが挙げられ、これらを有機過酸化物系熱重合開始剤を添加して加熱する方法と併用してもよい。

[0083] 環状オレフィン重合体は架橋性環状オレフィンオレフィンモノマーによっても架橋される。架橋は重合後又は重合と同時に進行される。重合と同時に進行する架橋は、より少ない工程で工業的に有利に本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムを得られるので、より好ましい。また、ここでいう「同時に」とは、一工程の加熱にて開環メタセシス重合反応及び架橋反応が行われることを指し、(d)開環メタセシス重合触媒が活性化する温度及び(c)1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤が活性化する温度によって考えられる以下の場合、すなわち、(i)開環メタセシス重合反応が先に起こり、その後引き続いて架橋反応が起こる場合、(ii)架橋反応が先に起こり、その後引き続いて開環メタセシス重合反応が起こる場合、(iii)開環メタセシス重合反応と架橋反応とがほぼ同時に起こる場合、

る場合、の全てが、「同時に」という概念に含まれる。

[0084] 炭素-炭素二重結合を2以上有する(a)環状オレフィンモノマーが、(A)の方法に用いられる架橋性モノマーとして用いられる。当該環状オレフィンモノマー具体例は、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンである。架橋性モノマーの使用量及び重合時の加熱温度により架橋密度を制御できる。架橋性モノマーの使用量は、フィルムの用途に応じて適正な架橋密度が様々であるため特に限定されない。架橋性モノマーの好ましい使用量は、環状オレフィンモノマー全量中の架橋性モノマーの割合で0.1~100モル%である。

[0085] その他の架橋方法の具体例としては、環状オレフィン重合体に光または電子線を照射し、重合後に架橋反応を行って架橋する方法などが挙げられる。

[0086] 本発明における塊状重合および架橋は、好ましくは酸素および水の不存在下で行われる。当該塊状重合及び架橋方法の具体例は、(1)窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で塊状重合および架橋を行う方法(2)真空下で塊状重合および架橋を行う方法、(3)支持体上に塗布した上記組成物を樹脂フィルムなどで覆って密閉した状態で塊状重合および架橋を行う方法である。当該樹脂フィルムの具体例は、前記支持体として例示したものである。酸素または水の存在下で塊状重合および架橋を行うと、得られるフィルムの表面が酸化され、所望の離型性能を発揮することが困難となる場合がある。

[0087] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの厚さは、用途に応じて適正值が様々であり、特に限定されないが、通常、0.5~5,000 μ mであり、ハンドリング性の観点から、好ましい当該厚さは5~500 μ mである。本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの表面は、平滑であってもよいが、エンボス加工により凹凸形状を形成されていてもよい。

[0088] 有機物、無機物、金属などの異種素材よりなる層を、気相反応、コーティング、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVD、無電解メッキなど公知の表面処理技術を用いて、本発明の熱硬化性架橋環状オレフ

イン樹脂組成物及び熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの表面に形成することもできる。例えば、 SiO_2 、 MgF_2 、フッ素樹脂などの離型性を向上させる素材よりなる薄膜をフィルム表面層に設けたり、フッ素ガス、 CF 系プリカーサで表面処理を行い、フィルム表面をフッ素化することもできる。但し、本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムにおいては、フッ素化を行わずとも離型性が向上される。

[0089] 最後に、本発明に係る熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物において、好ましい上記（a）環状オレフィンモノマーはノルボルネン系モノマーである。好ましい上記（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕は2以上の重合性不飽和結合を有する（メタ）アクリル酸エステルである。好ましい上記（d）開環メタセシス重合触媒はルテニウムカルベン錯体である。

[0090] また、本発明に係る熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法において、好ましい上記（a）環状オレフィンモノマーはノルボルネン系モノマーであり、好ましい上記（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕は2以上の重合性不飽和結合を有する（メタ）アクリル酸エステルであり、好ましい上記（d）開環メタセシス重合触媒はルテニウムカルベン錯体である。

[0091] また、本発明に係る熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法において、好ましい上記（a）環状オレフィンモノマーはノルボルネン系モノマーであり、好ましい上記（b）〔前記（a）以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕は2以上の重合性不飽和結合を有する（メタ）アクリル酸エステルであり、好ましい上記（d）開環メタセシス重合触媒はルテニウムカルベン錯体である。

実施例

[0092] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例および比較例における部および％は、特に断りのない限り質量基準である。

[0093] 各種物性は下記のとおりに測定された。

[0094] (1) 熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの水接触角

50 mm × 50 mm に打ち抜かれた樹脂フィルムの水接触角を、全自動接触角計（協和表面科学（株）製 DM-701）を使用し、溶媒としてイオン交換水を使用し、0.6 μL（0.6 マイクロリットル）の液滴を滴下して、θ/2 法で解析した。水接触角が大きいほど、撥水性が高い。

[0095] (2) 熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの引張特性

熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの引張破断伸び及び引張破断強度を JIS K 6871 に準拠して測定した。フィルムの引張破断伸びが大きいほど、金型の密閉性が高くなり、封止樹脂のバリの生成を抑制できる。フィルムの引張破断強度が大きいほど、フィルムは破れ難く、封止樹脂の漏れを抑制できる。

[0096] (3) 熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの対プリプレグ剥離力

300 mm × 300 mm に打ち抜かれたプリント基板積層用プリプレグ（パナソニック電工（株）製 FR-4 R-1661（G）GB タイプ）の両面を、各実施例又は比較例の離型フィルムではさんで真空プレス中に挿入し、1.0 MPa、180℃で70分間加熱硬化した後、40℃まで冷却して、得られた試料を真空プレスから取り出した。25 mm × 150 mm の試験片を当該試料から切り出し、180度剥離力を JIS K 6854-2 に従って測定した。当該剥離力を初期対プリプレグ剥離力とした。

[0097] 真空プレスから取り出した試料を95℃のオーブンに3日間保存し、25 mm × 150 mm の試験片を当該試料から切り出し、180度剥離力を JIS K 6854-2 に従って測定した。当該剥離力を加熱後対プリプレグ剥離力とした。対プリプレグ剥離力が小さいほど、離型性が高い。

[0098] (4) 熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの加熱後変色

50 mm × 150 mm に打ち抜かれた樹脂フィルムを95℃のオーブンに3日間保存して取り出し、取り出したフィルムの色差をコニカミノルタセンシング（株）製色彩色差計 CR-400 を使用して測定した。値が小さいほ

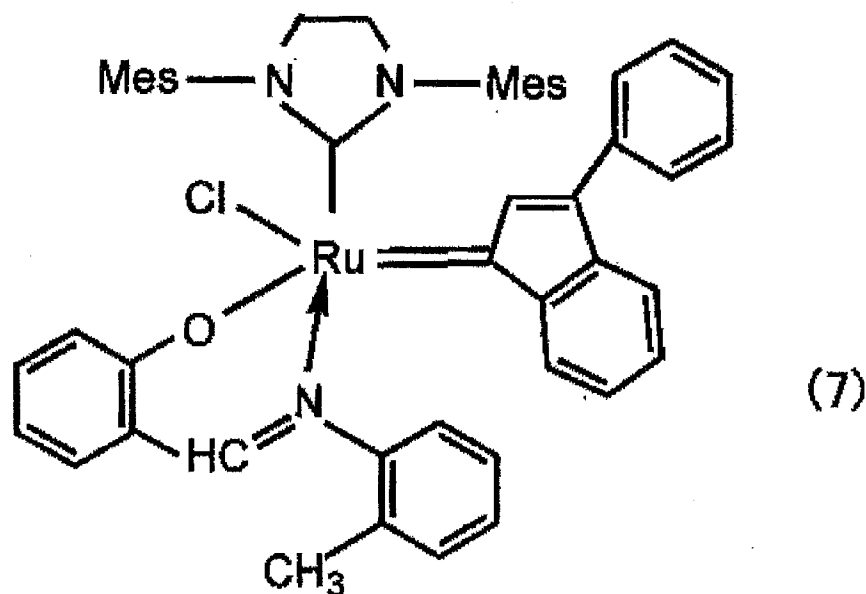
ど、高温耐変色性が高い。

[0099] 実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 15

表 1 及び表 2 に示される質量の 2 以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤、安定剤を、ジシクロペンタジエン 92.6 質量%及び 5-エチル-2-ノルボルネン 7.4 質量%からなるノルボルネン系モノマー混合液に溶解して反応原液を得た。次に、表 1 及び表 2 に示される質量の式 (7) の構造を有するルテニウム触媒、有機過酸化物系熱重合開始剤を上記反応原液に添加し、ラインミキサーで混合し、25℃で、厚さ 0.075 mm のポリエチレンテレフタレート製キャリアフィルム上に塗工しキャスト製膜を行い、次いで直ぐに、塗布層の上から別に用意した上記同様のキャリアフィルムをラミネートした。その後、200℃で 3 分間加熱を行い、開環メタセシス重合及び架橋を行わせ、樹脂フィルムを得た。

[0100] 結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0101] [化5]



[0102]

[表1]

配 合 組 成 (質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ノルボルネン系モノマ-混合液													
安定剤A ¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
安定剤B ²⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
安定剤C ³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
安定剤D ⁴⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱重合開始剤A ⁵⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.3	5.0	10.0	—	2.0	2.0	2.0
熱重合開始剤B ⁶⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱重合開始剤C ⁷⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱重合開始剤D ⁸⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
トリメチルプロパントリメタクリレート ⁹⁾	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ペンタエリスリトールトリアクリレート ¹⁰⁾	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ¹¹⁾	—	—	1.0	5.0	10.0	30.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート ¹²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—
ポリエチレングリコール#200ジアクリレート ¹³⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—
ポリエチレングリコール#400ジアクリレート ¹⁴⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
ルテニウム錯体 ¹⁵⁾	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
水接触角(°)	103.8	101.2	100.9	103.5	103.8	103.9	100.8	103.2	103.5	102.3	101.0	102.9	100.2
MD引張破断伸び(%)	6	3	4	3	4	2	5	4	3	5	5	7	6
MD引張破断強さ(MPa)	53.1	46.9	48.2	49.7	50.1	48.1	50.1	50.3	48.9	49.9	48.4	52.2	48.2
初期対ブリアレグ剥離力(N/25mm)	0.01	0.05	0.26	0.04	0.03	0.14	0.17	0.07	0.06	0.05	0.01	0.04	0.08
加熱後対ブリアレグ剥離力(N/25mm)	0.01	0.04	0.10	0.03	0.03	0.05	0.21	0.10	0.07	0.11	0.10	0.15	0.09
加熱後変色(ΔE*)	2.45	0.89	1.20	0.92	0.82	0.71	1.11	0.98	0.83	2.50	2.89	2.54	2.69

[0103] [表2]

配 合 組 成 (質量部)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ノルボルネン系モノマー混合液															
安定剤A ¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
安定剤B ²⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
安定剤C ³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
安定剤D ⁴⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱重合開始剤A ⁵⁾	—	2.0	2.0	2.0	—	—	—	0.2	1.0	20.0	—	—	—	—	—
熱重合開始剤B ⁶⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.77	—
熱重合開始剤C ⁷⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.78
熱重合開始剤D ⁸⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
トリメチルプロパントリメタクリレート ⁹⁾	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ペンタエリスリトールトリメタクリレート ¹⁰⁾	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート ¹¹⁾	—	—	0.5	50.0	—	—	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—	5.0	5.0
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート ¹²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—
ポリエチレングリコール#200ジアクリレート ¹³⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	—	—	—
ポリエチレングリコール#400ジアクリレート ¹⁴⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—
ルネニウム触媒 ¹⁵⁾	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
水接触角(°)	94.1	94.7	90.1	—	86.2	97.3	96.0	92.0	94.0	—	92.0	97.0	93.0	—	—
MD引張破壊伸び(%)	5	3	4	—	5	2	7	5	4	—	3	3	168	—	—
MD引張破壊強さ(MPa)	53.3	10.6	50.2	—	18.0	17.7	46.4	45.6	46.3	—	21.2	16.6	48.1	—	—
初期対ブリブリゲ剥離力(N/25mm)	2.4	0.1	2.8	—	1.1	4.2	接層	接層	接層	—	0.5	5.3	4.4	—	—
加熱後ブリブリゲ剥離力(N/25mm)	接層	接層	接層	—	接層	接層	接層	接層	接層	—	接層	接層	接層	—	—
加熱後変色(ΔE*)	19.13	2.70	19.20	—	4.29	0.40	16.36	15.10	10.20	—	4.17	2.08	1.65	—	—

- [0104] 1) BASFジャパン(株)製IRGANOX565
2) BASFジャパン(株)製IRGANOX1010
3) (株)ADEKA製アデカスタブHP-10
4) BASFジャパン(株)製TINUVIN770
5) 化薬アクゾ(株)製カヤレン6-70 1分間半減温度150℃
6) 日油(株)製パーロイルTCP 1分間半減温度92.1℃
7) 日油(株)製ナイパーE 1分間半減温度130℃
8) 化薬アクゾ(株)製パーカドックス14R-G 1分間半減温度185℃
9) 共栄社化学(株)製ライトエステルTMP
10) 共栄社化学(株)製ライトアクリレートPE-3A
11) 共栄社化学(株)製ライトアクリレートDPE-6A
12) 新中村化学工業(株)製NKEエステルA-DCP
13) 新中村化学工業(株)製NKEエステルA-200
14) 新中村化学工業(株)製NKEエステルA-400
15) RIMTEC(株)製VC843

2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤及び1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有した重合性組成物から得られた実施例1～13の離型フィルムの初期離型性、加熱後離型性、機械的強度、撥水性及び高温耐変色性は高かった。

- [0105] 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤及び1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しない重合性組成物から得られた比較例1の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの撥水性、初期離型性、加熱後離型性及び高温耐変色性は低かった。

- [0106] 1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しているが、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しない重合性組成物から得られた比較例2の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの撥水性、加熱後離型性及び機械的強度は低かった。

- [0107] 1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しているが、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤の含有量が少なすぎる重合性組成物から得られた比較例3の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの撥水性、初期離型性、加熱後離型性及び高温耐変色性は低かった。
- [0108] 1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しているが、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤の含有量が多すぎる重合性組成物から得られた比較例4の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムは脆く、その物性を測定できなかった。
- [0109] 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しているが、1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しない重合性組成物から得られた比較例5及び6の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの撥水性、機械的強度、初期離型性及び加熱後離型性は低かった。2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しているが、1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しない重合性組成物から得られた比較例7の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの撥水性、初期離型性、加熱後離型性及び高温耐変色性は低かった。
- [0110] 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しているが、1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤の含有量が少なすぎる重合性組成物から得られた比較例8及び9の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの撥水性、初期離型性、加熱後離型性及び高温耐変色性は低かった。
- [0111] 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しているが、1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤の含有量が多すぎる重合性組成物から得られた比較例10の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムは脆く、その物性を測定できなかった。
- [0112] 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しているが、1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有しない重合性組成物から得られた比較例11～13の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フ

ィルムの撥水性、初期離型性及び加熱後離型性は低かった。

- [0113] 2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を含有しているが、1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有せず、1分間半減温度が135℃未満の有機過酸化物系熱重合開始剤を含有する比較例14及び比較例15の重合性組成物の製膜は不可能だった。

産業上の利用可能性

- [0114] 本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物は、半導体装置の製造における半導体封止工程に好適に用いられるフィルムを与える。本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムを用いて半導体封止を行う方法は特に限定されない。当該半導体封止方法の具体例は、(I)半導体チップを搭載したリードフレームと片側の金型内面との間に、リードフレーム基板と接触するように離型フィルムを介在させて樹脂封止する方法、(II)半導体チップを搭載したリードフレーム基板の、半導体チップ面と少なくとも片側の金型内面の間に、封止時にチップと金型の間に封止材料が充填されるように、離型フィルムを介在させて樹脂封止する方法、すなわち、離型フィルムを上金型、下金型内面の少なくとも一方の側に介在させる方法である。

- [0115] 更に、本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物は、分子中にフッ素を含むフッ素成分及びシリコン成分を含んでいなくても優れた撥水性を有するという性質を利用して、半導体封止工程用フィルム以外の種々の成形体に成形される。

本発明の熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムは、プリント基板製造時及びフレキシブルプリント基板のカバーレイ貼付工程時の離型フィルムとして好適に使用される。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 環状オレフィンモノマー100質量部、(b) [前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤] 0.7～40質量部、(c) 1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤1.15～15質量部及び(d) 開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を加熱して開環メタセシス重合及び架橋して得られる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物。
- [請求項2] 上記(a) 環状オレフィンモノマーがノルボルネン系モノマーである、請求項1に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物。
- [請求項3] 上記(b) [前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤] が、2以上の重合性不飽和結合を有する(メタ)アクリル酸エステルである、請求項1又は2に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物。
- [請求項4] 上記(d) 開環メタセシス重合触媒がルテニウムカルベン錯体である、請求項1～3のいずれか1項に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物からなる熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルム。
- [請求項6] 半導体封止工程に用いられる離型フィルムである、請求項5に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルム。
- [請求項7] プリント基板製造用の離型フィルムである、請求項5に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルム。
- [請求項8] (a) 環状オレフィンモノマー100質量部、(b) [前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤] 0.7～40質量部、(c) 1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤1.15～15質量部及び(d) 開環メタセシス重合

触媒を含有する重合性組成物を加熱して開環メタセシス重合及び架橋する工程を含む、請求項1に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法。

[請求項9] 上記(a)環状オレフィンモノマーがノルボルネン系モノマーである、請求項8に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法。

[請求項10] 上記(b)〔前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕が、2以上の重合性不飽和結合を有する(メタ)アクリル酸エステルである、請求項8又は9に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法。

[請求項11] 上記(d)開環メタセシス重合触媒がルテニウムカルベン錯体である、請求項8～10のいずれか1項に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] (a)環状オレフィンモノマー100質量部、(b)〔前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕0.7～40質量部、(c)1分間半減温度が135～200℃の有機過酸化物系熱重合開始剤1.15～15質量部及び(d)開環メタセシス重合触媒を含有する重合性組成物を支持体上に塗布し、加熱して開環メタセシス重合及び架橋を上記支持体上で行う工程を含む、請求項5に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法。

[請求項13] 上記(a)環状オレフィンモノマーがノルボルネン系モノマーである、請求項12に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法。

[請求項14] 上記(b)〔前記(a)以外であり、2以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤〕が、2以上の重合性不飽和結合を有する(メタ)アクリル酸エステルである、請求項12又は13に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法。

[請求項15] 上記(d)開環メタセシス重合触媒がルテニウムカルベン錯体であ

る、請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載されている熱硬化性架橋環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/08 (2006.01) i, C08L65/00 (2006.01) i

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)

C08G61/00-61/12, C08L1/00-101/16

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/147116 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 23 December 2010 (23.12.2010), claims 1 to 13; paragraphs [0047] to [0052], [0081] to [0082], [0113] (Family: none)	1-5, 8-15 6-7
X A	JP 2009-242720 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1 to 2; paragraphs [0019] to [0024], [0038] (Family: none)	1-5, 8-15 6-7

☒ 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
07 March, 2012 (07.03.12)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/017033 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), claims 1 to 7; page 5, lines 23 to 27; page 11, line 12 to page 12, line 18; page 13, line 5 to page 14, line 2 & US 2006/0205901 A1 & EP 1655343 A1 & CN 1836005 A	1-5, 8-15 6-7
A	JP 2008-150569 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 18 (Family: none)	1-15
A	JP 2008-143956 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims 1 to 10 (Family: none)	1-15
A	JP 2006-257399 A (Kureha Corp.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims 1 to 23; paragraph [0051] & US 2006/0272768 A1 & US 2006/0280915 A1	1-15
A	WO 00/051178 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 August 2000 (31.08.2000), claims 1 to 18 & JP 2000-252395 A & AU 2693500 A & TW 507218 B	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G61/08(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i

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. C08G61/00-61/12, C08L1/00-101/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2010/147116 A1（日本ゼオン株式会社）2010.12.23, 請求項 1 - 1 3、[0 0 4 7]-[0 0 5 2]、[0 0 8 1]-[0 0 8 2]、[0 1 1 3]（ファミリーなし）	1-5, 8-15 6-7
X A	JP 2009-242720 A（日本ゼオン株式会社）2009.10.22, 請求項 1 - 2、【0 0 1 9】-【0 0 2 4】、【0 0 3 8】（ファミリーなし）	1-5, 8-15 6-7

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
0 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日
1 9 . 0 3 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）	4 J	4 1 6 4
井津 健太郎		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7		

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 請求項の番号
X A	WO 2005/017033 A1 (日本ゼオン株式会社) 2005.02.24, 請求項 1 - 7、第 5 頁 2 3 - 2 7 行、第 1 1 頁 1 2 行 - 第 1 2 頁 1 8 行、第 1 3 頁 5 行 - 第 1 4 頁 2 行 & US 2006/0205901 A1 & EP 1655343 A1 & CN 1836005 A	1-5, 8-15 6-7
A	JP 2008-150569 A (日本ゼオン株式会社) 2008.07.03, 請求項 1 - 1 8 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-143956 A (日本ゼオン株式会社) 2008.06.26, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2006-257399 A (株式会社クレハ) 2006.09.28, 請求項 1 - 2 3、 【 0 0 5 1 】 & US 2006/0272768 A1 & US 2006/0280915 A1	1-15
A	WO 00/051178 A1 (日立化成工業株式会社) 2000.08.31, 請求項 1 - 1 8 & JP 2000-252395 A & AU 2693500 A & TW 507218 B	1-15