

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/224997 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 61/06 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08K 5/56 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/014110

(22) 国際出願日: 2024年4月5日(05.04.2024)

(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 2023-072165 2023年4月26日(26.04.2023) JP

(71) 出願人: R I M T E C 株式会社 (RIMTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福本直記 (FUKUMOTO, Naoki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 R I M T E C株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 重合性組成物および成形体

(57) Abstract: The present invention provides a polymerizable composition capable of producing a molded article having excellent flame retardancy. This polymerizable composition comprises: a cycloolefin monomer; a metathesis polymerization catalyst; at least one flame retardant selected from a phosphorus-based flame retardant, a phosphorus/nitrogen-based flame retardant, and a nitrogen-based flame retardant; and an inorganic filler.

(57) 要約: 難燃性に優れた成形体を与えることができる重合性組成物を提供する。シクロオレフィンモノマーと、メタセシス重合触媒と、リン系難燃剤、リン/窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される少なくとも一種の難燃剤と、無機系充填剤と、を含有する重合性組成物を提供する。



WO 2024/224997 A1

明 細 書

発明の名称：重合性組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、重合性組成物および成形体に関する。

背景技術

[0002] シクロオレフィン系樹脂は、耐熱性に優れ、吸水性が低く、低誘電率である等の特性を有することから、近年、光学部品、電子機器、医療器具、自動車部品等、幅広い分野で使用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、特定の一般式(Ⅰ)で示されるシクロオレフィン系モノマー(α)および／または特定の一般式(Ⅱ)で示されるシクロオレフィン系モノマー(β)、ノルボルネン構造を有する炭化水素基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤、およびメタセシス重合触媒を含有する重合性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021／024956号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、難燃性に優れる成形体を与えることができる重合性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記目的を達成すべく検討を行ったところ、シクロオレフィンモノマーを主成分とする重合性組成物に、特定の難燃剤と、無機系充填剤とを組み合わせることで配合することにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、以下の重合性組成物および成形体を提供される。

〔１〕 シクロオレフィンモノマーと、メタセシス重合触媒と、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤からなる群から選択される少なくとも一種の難燃剤と、無機系充填剤と、を含有する重合性組成物。

〔２〕 前記無機系充填剤が、鱗片状粒子または球状粒子である〔１〕に記載の重合性組成物。

〔３〕 前記無機系充填剤の成分が、無機系酸化物、金属水和物、金属窒化物およびガラスからなる群から選択される少なくとも一種である〔１〕または〔２〕に記載の重合性組成物。

〔４〕 前記シクロオレフィンモノマーとして、極性基を有しないシクロオレフィンモノマーを含有する〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔５〕 前記シクロオレフィンモノマーとして、ジシクロペンタジエン類を含有する〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔６〕 カップリング剤、ラジカル発生剤、ジイソシアネート化合物、および多官能（メタ）アクリレート化合物から選択される少なくとも１種をさらに含有する〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔７〕 前記難燃剤として、リン系難燃剤および窒素系難燃剤を含有する〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔８〕 前記難燃剤の含有割合が、８～３５質量％である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔９〕 前記無機系充填剤の含有割合が、１５～８５質量％である〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔１０〕 （メタ）アクリレート系モノマーをさらに含有する〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の重合性組成物。

〔１１〕 〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の重合性組成物を硬化させてなる成形体。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、難燃性に優れる成形体を与えることができる重合性組成

物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] <重合性組成物>

本発明の重合性組成物は、シクロオレフィンモノマーと、メタセシス重合触媒と、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される少なくとも一種の難燃剤と、無機系充填剤と、を含有する。

[0010] 本発明の重合性組成物は、上記の成分を組み合わせることで含有することにより、難燃性に優れた成形体を与えることができる。この優れた難燃性は、シクロオレフィンモノマーを主成分とする重合性組成物に、上記の特定の難燃剤と、無機系充填剤とを組み合わせる場合にのみ得られる効果であり、これらの一方または両方を配合しない場合には得られない効果である。

[0011] [シクロオレフィンモノマー]

シクロオレフィンモノマーは、分子内に脂環式構造と炭素－炭素二重結合とを有する化合物である。シクロオレフィンモノマーを構成する脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋かけ環およびこれらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素数に格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個である。

[0012] シクロオレフィンモノマーとしては、単環シクロオレフィンモノマーや、ノルボルネン系モノマーなどが挙げられ、ノルボルネン系モノマーが好ましい。ノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環構造を分子内に有するシクロオレフィンモノマーである。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や、極性基などによって置換されていてもよい。また、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、二重結合を有していてもよい。

[0013] 単環シクロオレフィンモノマーとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、シクロペンタジエン、1,5-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

[0014] ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチ

ルジシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンモノエポキシドなど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-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-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-4-エン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物などのテトラシクロドデセン類；

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-フェニル-2-ノルボルネン、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などのノルボルネン類；

7-オキサー-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサー-2-ノルボルネンなどのオキサノルボルネン類；

テトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 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-フルオレンともいう)、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカ-4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] ペンタデカ-5, 12-ジエン、トリシクロペンタジエンなどの四環以上の環状オレフィン類；などが挙げられる。

[0015] これらのシクロオレフィンモノマーのうち、極性基を有しないシクロオレフィンモノマーを含有することが、低吸水性の成形体を得ることができるので好ましい。またテトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエンなどの芳香族性の縮合環を有するものを用いると重合性組成物の粘度を下げるができる。

[0016] これらのシクロオレフィンモノマーは一種を単独で用いても良いし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明で用いる重合性組成物は、シクロ

オレフィンモノマーとして、ジシクロペンタジエン類を含有することが好ましい。なお、本発明の重合性組成物には、本発明の効果の発現が阻害されない限り、シクロオレフィンモノマーと共重合可能な任意のモノマーが含まれていてもよい。

[0017] 本発明の重合性組成物中の、シクロオレフィンモノマーの含有割合は、特に限定されないが、好ましくは8～60質量%、より好ましくは10～50質量%、さらに好ましくは15～30質量%である。含有割合を上記範囲とすることにより、得られる成形体を、強度に優れ、難燃性に一層優れるものとすることができる。

[0018] [(メタ)アクリレート系モノマー]

本発明の重合性組成物は、モノマー成分として、シクロオレフィンモノマーに加え、(メタ)アクリレート系モノマーをさらに含有してもよい。

[0019] (メタ)アクリレート系モノマーは、(メタ)アクリロイル基を3個以上有する多官能モノマーであってもよいが、(メタ)アクリロイル基1個の単官能モノマーまたは(メタ)アクリロイル基2個の二官能モノマーが好適であり、単官能モノマーがより好適である。また、(メタ)アクリレート系モノマーとしては、メタクリレート系モノマーが好適である。

[0020] (メタ)アクリレート系モノマーは、効果発現に優れることから、炭素数6以上の炭化水素基を有することが好ましい。炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～100であり、より好ましくは8～50であり、さらに好ましくは10～20である。

[0021] (メタ)アクリロイル基1個の単官能モノマーの具体例としては、ベンジルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、オクテニルメタクリレート、トリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシエチレングリコールメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチ

ルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート等が挙げられる。

[0022] (メタ) アクリロイル基 2 個の二官能モノマーの具体例としては、エチレンジメタクリレート、1, 3-ブチレンジメタクリレート、1, 4-ブチレンジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1, 3-アダマンチルジメタノールジメタクリレート、1, 4-アダマンチルジメタノールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

[0023] (メタ) アクリロイル基を 3 個以上有する多官能モノマーの具体例としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリートトリメタクリレート等が挙げられる。

[0024] (メタ) アクリロイル基 1 個の単官能モノマー、(メタ) アクリロイル基 2 個の二官能モノマーおよび(メタ) アクリロイル基を 3 個以上有する多官能モノマーを、任意の割合で任意に組み合わせて用いてもよい。

[0025] 本発明の重合性組成物において、(メタ) アクリレート系モノマーの含有割合は、特に限定されないが、使用する全シクロオレフィンモノマー 100 質量部に対して、好ましくは 0.1~10 質量部、より好ましくは 0.2~8 質量部、さらに好ましくは 0.5~5 質量部である。含有割合を上記範囲とすることにより、得られる成形体を、強度に優れ、難燃性に一層優れるものとすることができる。

[0026] [メタセシス重合触媒]

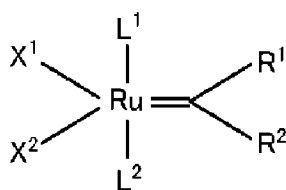
本発明で用いるメタセシス重合触媒は、シクロオレフィンモノマーを開環重合できるものであれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。

[0027] 本発明で用いるメタセシス重合触媒は、遷移金属原子を中心原子として、

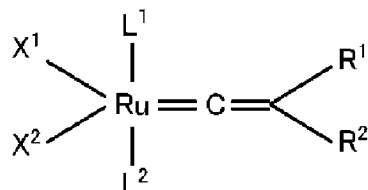
複数のイオン、原子、多原子イオンおよび／または化合物が結合してなる錯体である。遷移金属原子としては、第5、6および8族（長周期型周期表、以下同様）の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、第5族の原子としては、例えば、タンタルが挙げられ、第6族の原子としては、例えば、モリブデンやタングステンが挙げられ、第8族の原子としては、例えば、ルテニウムやオスミウムが挙げられる。これら遷移金属原子の中でも、第8族のルテニウムやオスミウムが好ましい。すなわち、本発明で使用されるメタセシス重合触媒としては、ルテニウムまたはオスミウムを中心原子とする錯体が好ましく、ルテニウムを中心原子とする錯体がより好ましい。ルテニウムを中心原子とする錯体としては、カルベン化合物がルテニウムに配位してなるルテニウムカルベン錯体が好ましい。ここで、「カルベン化合物」とは、メチレン遊離基を有する化合物の総称であり、 $(>C:)$ で表されるような電荷のない2価の炭素原子（カルベン炭素）を持つ化合物をいう。ルテニウムカルベン錯体は、塊状開環重合時の触媒活性に優れるため、得られる重合体には未反応のモノマーに由来する臭気が少なく、生産性良く良質な重合体を得られる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも使用可能である。メタセシス重合触媒は、一種類のみを使用してもよく、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。

[0028] ルテニウムカルベン錯体としては、下記一般式（1）または一般式（2）で表されるものが挙げられる。

[化1]



(1)



(2)

[0029] 上記一般式（1）および（2）において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立

して、水素原子；ハロゲン原子；またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基；であり、これらの基は、置換基を有していてもよく、また、互いに結合して環を形成していてもよい。R¹およびR²が互いに結合して環を形成した例としては、フェニルインデニリデン基等の、置換基を有していてもよいインデニリデン基が挙げられる。

[0030] ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、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、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、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、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、カルボニルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、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、炭素数6～20のアリールスルホン酸基、ホスホン酸基、炭素数6～20の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、および炭素数6～20のアリールアンモニウム基等を挙げることができる。これらの、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、および炭素数6～10のアリール基等を挙げることができる。

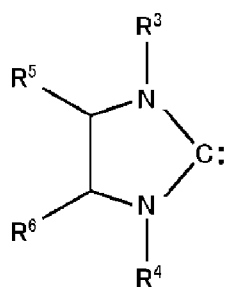
[0031] X¹およびX²は、それぞれ独立して、任意のアニオン性配位子を示す。アニオン性配位子とは、中心金属原子から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、ハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、カルボキシル基等を挙げることができる。

[0032] L¹およびL²は、ヘテロ原子含有カルベン化合物またはヘテロ原子含有カ

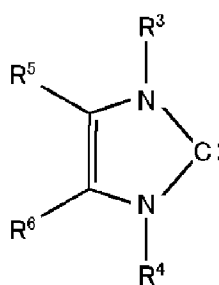
ルベン化合物以外の中性電子供与性化合物を表す。ヘテロ原子含有カルベン化合物およびヘテロ原子含有カルベン化合物以外の中性電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ化合物である。触媒活性向上の観点からヘテロ原子含有カルベン化合物が好ましい。ヘテロ原子とは、周期律表第 15 族および第 16 族の原子を意味し、具体的には、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ヒ素原子、およびセレン原子等を挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、窒素原子、酸素原子、リン原子、および硫黄原子が好ましく、窒素原子がより好ましい。

[0033] 前記ヘテロ原子含有カルベン化合物としては、下記一般式 (3) または (4) で示される化合物が好ましく、触媒活性向上の観点から、下記一般式 (3) で示される化合物がさらに好ましい。

[化2]



(3)



(4)

[0034] 上記一般式 (3) および (4) 中、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20 個の有機基；を表す。ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20 の有機基の具体例は、上記一般式 (1) および (2) の場合と同様である。また、R³、R⁴、R⁵およびR⁶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] なお、本発明の効果がより一層顕著になることから、R⁵およびR⁶が水素原子であることが好ましい。また、R³およびR⁴は、置換基を有していても

よいアリール基が好ましく、置換基として炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を有するフェニル基がより好ましく、メシチル基がさらに好ましい。

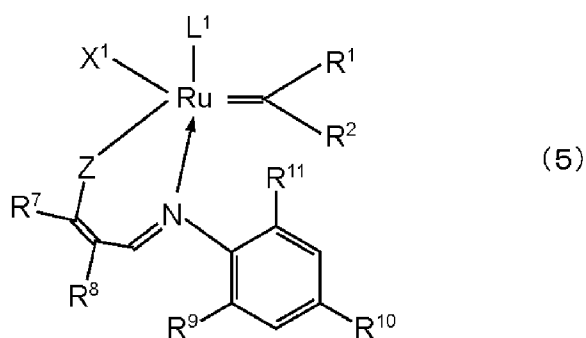
[0036] 前記中性電子供与性化合物としては、例えば、酸素原子、水、カルボニル類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、ホスフィナイト類、ホスファイト類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、イミン類、芳香族類、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、およびチオシアネート類等が挙げられる。

[0037] 上記一般式 (1) および (2) において、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 および L^2 は、それぞれ単独で、および／また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もよい。

[0038] また、ルテニウムカルベン錯体としては、上記一般式 (1) または (2) で表される化合物の中でも、本発明の効果がより顕著になるという点より、上記一般式 (1) で表される化合物が好ましく、中でも、以下に示す一般式 (5) または一般式 (6) で表される化合物であることがより好ましい。

[0039] 一般式 (5) を以下に示す。

[化3]



[0040] 上記一般式 (5) 中、Z は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{12} 、 PR^{12} または AsR^{12} であり、 R^{12} は、水素原子；ハロゲン原子；またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20 の有機基；であるが、本発明の効果がより一層顕著になることから、Z としては酸素原子が好ましい。

[0041] なお、 R^1 、 R^2 、 X^1 および L^1 は、上記一般式 (1) および (2) の場合

と同様であり、それぞれ単独で、および／または任意の組み合わせで互いに結合して、多座キレート化配位子を形成しても良いが、 X^1 および L^1 が多座キレート化配位子を形成せず、かつ、 R^1 および R^2 は互いに結合して環を形成していることが好ましく、置換基を有していてもよいインデニリデン基であることがより好ましく、フェニルインデニリデン基であることがさらに好ましい。また、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子または珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、上記一般式(1)および(2)の場合と同様である。

[0042] 上記一般式(5)中、 R^7 および R^8 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、または炭素数6～20のヘテロアリール基で、これらの基は、置換基を有していてもよく、また、互いに結合して環を形成していてもよい。置換基の例としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数6～10のアリール基を挙げることができ、環を形成する場合の環は、芳香環、脂環およびヘテロ環のいずれであってもよいが、芳香環を形成することが好ましく、炭素数6～20の芳香環を形成することがより好ましく、炭素数6～10の芳香環を形成することがさらに好ましい。

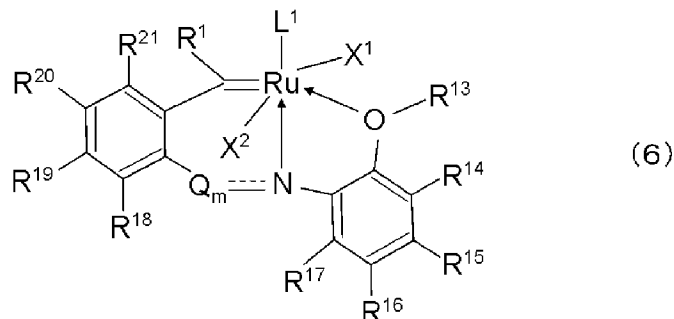
[0043] 上記一般式(5)中、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基；であり、これらの基は、置換基を有していてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。また、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、上記一般式(1)および(2)の場合と同様である。 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましい。

[0044] なお、上記一般式(5)で表わされる化合物の具体例およびその製造方法

としては、例えば、国際公開第03／062253号（特表2005－515260号公報）に記載のもの等が挙げられる。

[0045] 一般式（6）を以下に示す。

[化4]



[0046] 上記一般式（6）中、mは、0または1である。mは1が好ましく、その場合、Qは、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、メチレン基、エチレン基またはカルボニル基であり、好ましくはメチレン基である。

[0047] 上記一般式（6）中、

[化5]



は、単結合または二重結合であり、好ましくは単結合である。

[0048] R¹、X¹、X²およびL¹は、上記一般式（1）および（2）の場合と同様であり、それぞれ単独で、および／または任意の組み合わせで互いに結合して、多座キレート化配位子を形成してもよいが、X¹、X²およびL¹が多座キレート化配位子を形成せず、かつ、R¹は水素原子であることが好ましい。

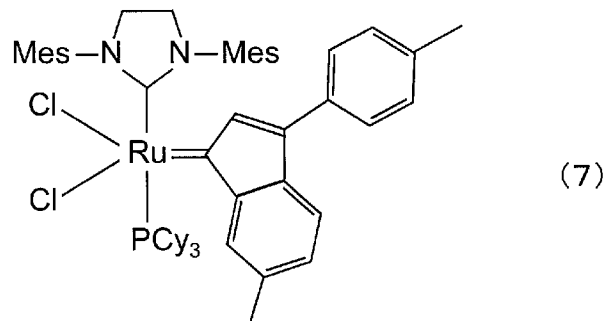
[0049] R¹³～R²¹は、水素原子；ハロゲン原子；またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の有機基；であり、これらの基は、置換基を有していてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。また、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子または珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、上記一般式（1）および（2）の場合と

同様である。R¹³は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、R¹⁴～R¹⁷は、好ましくは水素原子であり、R¹⁸～R²¹は、好ましくは水素原子またはハロゲン原子である。

[0050] なお、上記一般式(6)で表わされる化合物の具体例およびその製造方法としては、例えば、国際公開第11/079799(特表2013-516392号公報)に記載のもの等が挙げられる。

[0051] また、上記一般式(1)で表される化合物としては、上記一般式(5)または一般式(6)で表される化合物のほか、以下の化合物(7)も好適に用いることができる。化合物(7)において、PCy₃はトリシクロヘキシルホスフィンを示し、Mesはメシチル基を示す。

[化6]



[0052] メタセシス重合触媒の含有量は、反応に使用する全シクロオレフィンモノマー1モルに対して、好ましくは0.005ミリモル以上であり、より好ましくは0.01～50ミリモル、さらに好ましくは0.015～20ミリモルである。

[0053] [難燃剤]

本発明の重合性組成物は、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される少なくとも一種の難燃剤を含有する。本発明で用いる難燃剤は、固体、液体、およびそれらの組み合わせのいずれであってよい。

[0054] 本発明で用いる難燃剤は、好ましくは、焼却時にハロゲン含有有害物質を発生しない、非ハロゲン系難燃剤である。本発明の重合性組成物は、好ましくは、焼却時にハロゲン含有有害物質を発生するハロゲン系難燃剤を含有し

ないことが好ましい。

[0055] リン系難燃剤は、リン原子を有し窒素原子を有さない難燃剤である。リン系難燃剤としては、有機リン系難燃剤および無機リン系難燃剤が挙げられる。有機リン系難燃剤としては、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル；メタンホスホン酸ジフェニルやフェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル等の有機ホスホン酸化合物；ホスフィン酸メチル等の有機ホスフィン酸化合物；トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド；等が挙げられる。無機リン系難燃剤としては、赤リン；オルトリン酸；亜リン酸；次亜リン酸；メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸；メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸等のポリ亜リン酸；非縮合（亜）リン酸塩；縮合（亜）リン酸塩；等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果が一層顕著なものとなる観点より、ホスフィンオキサイドが好ましい。

[0056] 窒素／リン系難燃剤は、リン原子および窒素原子を有する難燃剤である。窒素／リン系難燃剤としては、ポリリン酸メラミン、オルトリン酸メラミン、ピロリン酸メラミンなどのリン酸メラミン化合物；オルトリン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジンなどのリン酸ピペラジン化合物；ホスホニトリル酸フェニルエステル、（ポリ）フェノキシホスファゼン等のホスホニトリル化合物；リン酸エステルアミド；リン酸アミド；リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム；等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果が一層顕著なものとなる観点より、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミンおよびホスホニトリル酸フェニルエステルが好ましい。

[0057] 窒素系難燃剤は、リン原子を有せずに窒素原子を有する難燃剤である。窒素系難燃剤としては、グアニジン化合物、メラミン化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果が一層顕著なものとなる観点より、メラミン化合物が好ましく、メラミンシアヌレートがより好まし

い。

[0058] 本発明の重合性組成物中の、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される少なくとも一種の難燃剤の含有割合（これらのうち2種以上を含有する場合には、その合計）は、特に限定されないが、好ましくは8～35質量%、より好ましくは10～30質量%、さらに好ましくは10～20質量%である。また、当該難燃剤の含有割合は、使用する全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは20～100質量部、より好ましくは30～90質量部、さらに好ましくは40～80質量部である。含有割合を上記範囲とすることにより、得られる成形体を、強度に優れ、難燃性に一層優れるものとすることができる。

[0059] 本発明の重合性組成物は、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される一種のみの難燃剤を含有してもよく、これらから選択される2種以上の難燃剤を含有してもよい。

[0060] たとえば、本発明の重合性組成物は、リン系難燃剤および窒素系難燃剤を含有してもよい。この場合、本発明の重合性組成物中の、リン系難燃剤の含有割合と、窒素系難燃剤の含有割合の比率は、特に限定されないが、[リン系難燃剤の含有割合：窒素系難燃剤の含有割合]で表される質量比率で、99：1～10：90であることが好ましく、95：5～40：60であることがより好ましく、90：10～70：30であることがさらに好ましい。

[0061] [無機系充填剤]

本発明の重合性組成物は、無機系充填剤を含有する。無機系充填剤が、鱗片状粒子または球状粒子であることが好ましい。すなわち、本発明の重合性組成物は、鱗片状の無機系充填剤または球状の無機系充填剤を含有することが好ましい。

[0062] 鱗片状粒子は、厚みを t 、レーザ回折式粒子径測定法により測定される平均径（D50）を L とした場合に、厚み t に対する平均径（D50） L の比 L/t が5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。また、鱗片状の無機系充填剤の厚み t は0.5～10 μm であることが好

ましく、 $0.8 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、平均径 (D_{50}) は $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。極めて優れる難燃性や、優れたガスバリア性が要求される場合には、鱗片状の無機系充填剤を用いることが好ましい。

[0063] 球状粒子は、最長の直径を D_{max} 、最短の直径を D_{min} とした場合に、その比 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ (アスペクト比) が、 $1 \sim 2$ であることが好ましく、 $1 \sim 1.5$ であることがより好ましい。また、球状の無機系充填剤の体積平均粒子径は、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0064] 無機系充填剤の成分としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモンなどの無機系酸化物；アルミナ 1 水和物などのアルミニウム水和物、マグネシウム水和物、カルシウム水和物、ニッケル水和物、鉄水和物、銅水和物、硼酸亜鉛水和物、錫酸亜鉛水和物などの金属水和物；窒化珪素、窒化ホウ素などの金属窒化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；水酸化カルシウム；水酸化アルミニウム；水酸化マグネシウム；ケイ酸カルシウム；硫酸カルシウム；チタン酸バリウム；赤燐；各種金属粉；クレー；各種フェライト；ハイドロタルサイト；ガラス；カーボンブラック、グラファイト、フラーレンなどの炭素系材料；などが挙げられる。無機系充填剤は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0065] 無機系充填剤の成分としては、開環重合反応を阻害せず、また、得られる成形体の難燃性を一層向上させることができることから、無機系酸化物、金属水和物、金属窒化物およびガラスから選択される少なくとも一種が好ましく、シリカ、アルミナ 1 水和物およびガラスから選択される少なくとも一種がより好ましく、シリカおよびガラスから選択される少なくとも一種がさらに好ましい。

[0066] 無機系充填剤としては、球状の無機系酸化物粒子、鱗片状の金属水和物粒

子、鱗片状の金属窒化物粒子および鱗片状のガラス粒子（ガラスフレーク）から選択される少なくとも一種が好ましく、球状のシリカ粒子、鱗片状のアルミナ・水和物粒子および鱗片状のガラス粒子から選択される少なくとも一種がより好ましく、球状のシリカ粒子および鱗片状のガラス粒子から選択される少なくとも一種がさらに好ましい。

[0067] また、無機系充填剤は、その表面を疎水化処理したものであってもよい。疎水化処理した無機系充填剤を用いることにより、重合性組成物中における無機系充填剤の凝集・沈降を抑制でき、得られる成形体中における無機系充填剤の分散を均一にすることができる。疎水化処理に用いられる処理剤としては、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ステアリン酸等の脂肪酸、油脂、界面活性剤、ワックス等を挙げることができる。なお、無機系充填剤の疎水化処理は、重合性組成物を調製する際に、処理剤を無機系充填剤と同時に混合することによっても可能である。

[0068] 本発明の重合性組成物中の、無機系充填剤の含有割合は、特に限定されないが、好ましくは15～85質量%、より好ましくは50～80質量%、さらに好ましくは60～70質量%である。含有割合を上記範囲とすることにより、得られる成形体を、強度に優れ、難燃性に一層優れるものとすることができる。

[0069] 無機系充填剤として鱗片状の無機系充填剤を用いる場合、本発明の重合性組成物中の鱗片状粒子の含有割合は、特に限定されないが、使用する全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは10～150質量部、より好ましくは20～100質量部、さらに好ましくは30～60質量部である。無機系充填剤として鱗片状の無機系充填剤を用いる場合には、鱗片状粒子の含有割合が比較的少ない場合であっても、得られる成形体を、強度に優れ、難燃性に一層優れ、ガスバリア性にも優れるものとすることができる。

[0070] 無機系充填剤として球状の無機系充填剤を用いる場合、本発明の重合性組

成物中の球状の無機系充填剤の含有割合は、特に限定されないが、使用する全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは50～1000質量部、より好ましくは120～700質量部、さらに好ましくは200～500質量部である。無機系充填剤として鱗片状粒子を用いる場合には、鱗片状粒子の含有割合が比較的少ない場合であっても、得られる成形体を、強度に優れ、難燃性に一層優れ、ガスバリア性にも優れるものとすることができる。

[0071] 本発明の重合性組成物中の、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される少なくとも一種の難燃剤の含有割合（合計の含有割合）と、無機系充填剤の含有割合の比率は、特に限定されないが、[難燃剤の含有割合：無機系充填剤の含有割合]で表される質量比率で、90：10～2：98であることが好ましく、75：25～3：97であることがより好ましく、60：40～5：95であることがさらに好ましく、30：70～10：90であることが特に好ましい。

[0072] 重合性組成物には、カップリング剤、ラジカル発生剤、ジイソシアネート化合物、多官能（メタ）アクリレート化合物、またはその他の任意成分が、必要に応じて含まれていてもよい。

[0073] カップリング剤としては、特に限定されないが、ノルボルネン構造（ノルボルネン骨格）を有する炭化水素基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤が挙げられる。かかるシランカップリング剤の具体例としては、ビスクロヘプテニルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルトリエトキシシラン、ビスクロヘプテニルエチルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルエチルトリエトキシシラン、ビスクロヘプテニルヘキシルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルヘキシルトリエトキシシラン等が挙げられるが、好ましくはビスクロヘプテニルエチルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルエチルトリエトキシシラン、ビスクロヘプテニルヘキシルトリメトキシシラン、およびビスクロヘプテニルヘキシルトリエトキシシランであり、より好ましくはビスクロヘプテニルエチルトリメトキシシラン、およびビスクロヘ

テニルエチルトリエトキシシランであり、さらに好ましくはビシクロヘプテニルエチルトリメトキシシランである。

[0074] また、重合性組成物は、ノルボルネン構造を有する炭化水素基を有しないシランカップリング剤や、チオールカップリング剤、アルミネートカップリング剤、チタネートカップリング剤、脂肪酸エステル類等のシランカップリング剤以外のカップリング剤を含有してもよい。

[0075] 本発明の重合性組成物中の、カップリング剤の含有割合は、特に限定されないが、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.5～1質量%である。なお、本発明の重合性組成物中のカップリング剤の含有割合は、使用する全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは0.2～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部、さらに好ましくは1～3質量部である。

[0076] ラジカル発生剤は、加熱によってラジカルを発生し、それにより、重合性組成物の重合により形成されるシクロオレフィン樹脂において架橋反応を誘起する作用を有する。ラジカル発生剤が架橋反応を誘起する部位は、主にシクロオレフィン樹脂中に含まれる炭素-炭素二重結合であるが、飽和結合部分でも架橋が生ずることがある。

[0077] ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物、ジアゾ化合物および非極性ラジカル発生剤が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類；ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド等のジアルキルペルオキシド類；ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類；2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のペルオキシケタール類；*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート等のペルオキシエステル類；*t*-ブチルペルオキシ

イソプロピルカルボナート、ジ（イソプロピルペルオキシ）ジカルボナート等のペルオキシカルボナート類；*t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシド等のアルキルシリルペルオキサシド等が挙げられる。中でも、特に塊状重合におけるメタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。

[0078] ジアゾ化合物としては、例えば、4，4'-ビスアジドベンザル（4-メチル）シクロヘキサノン、4，4'-ジアジドカルコン、2，6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、2，6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、4，4'-ジアジドジフェニルスルホン、4，4'-ジアジドジフェニルメタン、2，2'-ジアジドスチルベン等が挙げられる。

[0079] 非極性ラジカル発生剤としては、2，3-ジメチル-2，3-ジフェニルブタン、2，3-ジフェニルブタン、1，4-ジフェニルブタン、3，4-ジメチル-3，4-ジフェニルヘキサン、1，1，2，2-テトラフェニルエタン、2，2，3，3-テトラフェニルブタン、3，3，4，4-テトラフェニルヘキサン、1，1，2-トリフェニルプロパン、1，1，2-トリフェニルエタン、トリフェニルメタン、1，1，1-トリフェニルエタン、1，1，1-トリフェニルプロパン、1，1，1-トリフェニルブタン、1，1，1-トリフェニルペンタン、1，1，1-トリフェニル-2-プロペン、1，1，1-トリフェニル-4-ペンテン、1，1，1-トリフェニル-2-フェニルエタン等が挙げられる。

[0080] 重合性組成物におけるラジカル発生剤の量としては、使用する全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、通常、0.1～10質量部、好ましくは0.5～5質量部である。

[0081] ジイソシアネート化合物としては、例えば、4，4'-ジイソシアネート酸メチレンジフェニル（MDI）、トルエン-2，4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1，3-フェニレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1，3-フェニレンジイソシアネート、4-クロル-1，3-フェニレンジイソ

シアネート、4-ブトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XD I）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、o-ニトロベンジジンジイソシアネート、および4, 4'-ジイソシアネートジベンジル等の芳香族ジイソシアネート化合物；メチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、および1, 10-デカメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添MD I、および水添XD I等の脂環式ジイソシアネート化合物等や、これらのジイソシアネート化合物と低分子量のポリオールやポリアミンを、末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマー等が挙げられる。また、これらの化合物をイソシアヌレート体、ビュレット体、アダクト体、またはポリメリック体とした、多官能のイソシアネート基を有するもので、従来使用されている公知のものが、特に限定なく使用できる。そのようなものとしては、例えば、2, 4-トルイレンジイソシアネートの二量体、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス-（p-イソシアネートフェニル）チオフォスファイト、多官能芳香族イソシアネート化合物、多官能芳香族脂肪族イソシアネート化合物、多官能脂肪族イソシアネート化合物、脂肪酸変性多官能脂肪族イソシアネート化合物、ブロック化多官能脂肪族イソシアネート化合物等の多官能ブロック型イソシアネート化合物、ポリイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性、および取り扱い容易性に優れることから、多官能非ブロック型イソシアネート化合物である、芳香族ジイソシアネート化合物、脂肪族ジイソシアネート化合物、および脂環式ジイソシアネート化合物が好適に用いられる。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる

ことができる。

[0082] なお、多官能ブロック型イソシアネート化合物とは、分子内の少なくとも2つのイソシアネート基を活性水素含有化合物と反応させて、常温では不活性としたものである。当該イソシアネート化合物は、一般的にはアルコール類、フェノール類、 ε -カプロラクタム、オキシム類、および活性メチレン化合物類等のブロック剤によりイソシアネート基がマスクされた構造を有する。多官能ブロック型イソシアネート化合物は、一般的に常温では反応しないため保存安定性に優れるが、通常140～200℃の加熱によりイソシアネート基が再生され、優れた反応性を示しうる。

[0083] ジイソシアネート化合物は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合性組成物中におけるジイソシアネート化合物の配合量は、全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは0.5～20質量部、より好ましくは1～15質量部、さらに好ましくは2～10質量部である。

[0084] 多官能（メタ）アクリレート化合物をジイソシアネート化合物と共に用いることで、ジイソシアネート化合物の密着性向上剤または密着性付与剤としての機能が相乗的に高められると推定される。多官能（メタ）アクリレート化合物としては、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよびネオペンチルグリコールジメタクリレートが好ましい例として挙げられる。

[0085] 多官能（メタ）アクリレート化合物は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合性組成物中における多官能（メタ）アクリレート化合物の配合量は、使用する全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは0.5～20質量部、より好ましくは1～15質量部、さらに好ましくは2～10質量部である。

[0086] その他の任意成分としては、活性剤、活性調節剤、エラストマー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

- [0087] 活性剤は、上述したメタセシス重合触媒の共触媒として作用し、該触媒の重合活性を向上させる化合物である。活性剤としては、例えば、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のアルキルアルミニウムハライド；これらのアルキルアルミニウムハライドの、アルキル基の一部をアルコキシ基で置換したアルコキシアルキルアルミニウムハライド；有機スズ化合物等が用いられる。活性剤の使用量は、特に限定されないが、重合性組成物で使用する全メタセシス重合触媒 1 モルに対して、0.1～100 モルが好ましく、より好ましくは 1～10 モルである。
- [0088] 活性調節剤は、後述のように 2 以上の反応原液を混合して重合性組成物を調製し、型内に注入して重合を開始させる際に、注入途中で重合が開始することを防止するために用いられる。
- [0089] メタセシス重合触媒として周期表第 5 族または第 6 族の遷移金属の化合物を用いる場合の活性調節剤としては、メタセシス重合触媒を還元する作用を持つ化合物等が挙げられ、アルコール類、ハロアルコール類、エステル類、エーテル類、ニトリル類等を用いることができる。中でもアルコール類およびハロアルコール類が好ましく、ハロアルコール類がより好ましい。
- [0090] アルコール類の具体例としては、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等が挙げられる。ハロアルコール類の具体例としては、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、2-クロロエタノール、1-クロロブタノール等が挙げられる。
- [0091] メタセシス重合触媒として、特にルテニウムカルベン錯体を用いる場合の活性調節剤としては、ルイス塩基化合物が挙げられる。ルイス塩基化合物としては、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、*n*-ブチルホスフィン等のリン原子を含むルイス塩基化合物；*n*-ブチルアミン、ピリジン、4-ビニルピリジン、アセトニトリル、エチレンジアミン、*N*-ベンジリデンメチルアミン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾール等の窒素原子を含むル

イス塩基化合物等が挙げられる。また、ビニルノルボルネン、プロペニルノルボルネンおよびイソプロペニルノルボルネン等の、アルケニル基で置換されたノルボルネンは、前記のシクロオレフィンモノマーであると同時に、活性調節剤としても働く。これらの活性調節剤の使用量は、用いる化合物によって適宜調整すればよい。

[0092] エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）、スチレンーブタジエンーすチレン共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンーすチレン共重合体（SIS）、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）およびこれらの水素化物等が挙げられる。エラストマーを重合性組成物に溶解させて用いることにより、その粘度を調節することができる。また、エラストマーを添加することで、得られる複合材料成形体の耐衝撃性を改良できる。エラストマーの使用量は、重合性組成物中の全シクロオレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは0.5～20質量部、より好ましくは2～10質量部である。

[0093] 酸化防止剤としては、フェノール系、リン系、アミン系等の各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤が挙げられる。

[0094] 本発明の重合性組成物は、公知の方法に従って、上記各成分を適宜混合することにより調製される。本発明の重合性組成物は、2以上の反応原液を、混合装置などを用いて混合することにより調製してもよい。当該反応原液は、1液のみでは塊状重合しないが、全ての液を混合すると、各成分を所定の割合で含む重合性組成物（各成分含有量の合計100質量%）となるように、上記した各成分を2以上の液に分けて調製される。かかる2以上の反応原液の組み合わせとしては、用いるメタセシス重合触媒の種類により、下記（a）、（b）の二通りが挙げられる。

[0095] （a）：前記メタセシス重合触媒として、単独では重合反応活性を有しないが、活性剤を併用することで重合反応活性を発現するものを用いることができる。この場合は、シクロオレフィンモノマーおよび活性剤を含む反応原

液（A液）と、シクロオレフィンモノマーおよびメタセシス重合触媒を含む反応原液（B液）とを用い、これらを混合することで重合性組成物を得ることができる。さらに、シクロオレフィンモノマーを含み、かつメタセシス重合触媒および活性剤のいずれも含まない反応原液（C液）を併用してもよい。

[0096] （b）：また、メタセシス重合触媒として、単独で重合反応活性を有するものを用いる場合は、シクロオレフィンモノマーを含む反応原液（i）と、メタセシス重合触媒を含む反応原液（i i）とを混合することで重合性組成物を得ることができる。このとき反応原液（i i）としては、通常、メタセシス重合触媒を少量の不活性溶媒に溶解または分散させたものが用いられる。かかる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジエチルエーテル、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル等が挙げられるが、芳香族炭化水素が好ましく、トルエンがより好ましい。

[0097] カップリング剤、ラジカル発生剤、ジイソシアネート化合物、多官能（メタ）アクリレート化合物などの任意成分は、前記反応原液のいずれに含有させてもよいし、または、前記反応原液以外の混合液の形で添加してもよい。

[0098] 上記反応原液の混合に用いられる混合装置としては、例えば、反応射出成型法で一般的に用いられる衝突混合装置のほか、ダイナミックミキサーやスタティックミキサー等の低圧混合機等が挙げられる。

[0099] ＜成形体＞

本発明の重合性組成物を硬化させることにより、本発明の成形体が得られる。本発明の成形体は、本発明の重合性組成物を完全硬化もしくは半硬化させることにより、得られるものである。重合性組成物を硬化させる方法としては、特に限定されず、重合性組成物中に含まれるモノマーの組成やメタセシス重合触媒の種類に応じて選択すればよいが、重合性組成物を室温下で放

置する方法や、所定温度に加熱する方法などが挙げられる。

[0100] 本発明の重合性組成物および本発明の成形体は、難燃性に優れ、耐熱性、低吸水性、低誘電率等の特性も有することから、これらの特性が要求される各種部材として、好適に用いられ、特に、電気電子用途において部品を保護するための封止材として、好適に用いられる。

実施例

[0101] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断りのない限り、質量基準である。

[0102] <難燃性試験（１）>

成形体から、長さ１２５mm、幅１３mmの試験片を５本切り出した。得られた試験片を用いて、UL 94 V 燃焼試験規格に基づき、垂直燃焼試験を行った。具体的には、各試験片をクランプに垂直に取付け、２０mm炎の１０秒間接炎を２回行い、その燃焼挙動から、上記試験規格に基づき試験結果を判定した。上記試験規格において、「V-0」で表される試験結果が得られた場合、表１に「V-0」と記載し、「V-0」で表される試験結果が得られなかった場合、表１に「X」と記載した。「V-0」で表される試験結果が得られる場合には、成形体が、難燃性に優れると判断できる。なお、下記の難燃性試験（２）において、「5 V-A」で表される試験結果が得られない場合であっても、難燃性試験（１）において、「V-0」で表される試験結果が得られる場合には、成形体が、難燃性に優れると判断できる。

[0103] <難燃性試験（２）>

成形体から、長さ１５０mm、幅１５０mmの平板試験片を３枚切り出した。得られた試験片を用いて、UL 94-5 V（平板）燃焼試験規格に基づき、燃焼試験を行った。具体的には、平板試験片を水平に保持し、下方から１２５mm炎の５秒間接炎を５回行い、その燃焼挙動から、上記試験規格に基づき試験結果を判定した。上記試験規格において、「5 V A」で表される試験結果が得られた場合、表１に「5 V A」と記載し、「5 V A」で表され

る試験結果が得られなかった場合、表 1 に「X」と記載した。「5 V A」で表される試験結果が得られる場合には、成形体が、難燃性に極めて優れると判断できる。

[0104] <実施例 1>

20℃に設定した R I M モノマー（日本ゼオン株式会社製）95.3 部、ジシクロペンタジエンモノエポキシド（DCPME）2.2 部、ビスクロヘプテニルエチルトリメトキシシラン 1.7 部、フェノキシエチレングリコールメタクリレート 0.8 部からなるモノマー液と、メタセシス重合触媒として前記化合物（7）0.04 部、リン系難燃剤（ホスフィンオキサイド、商品名「PQ60」、第一工業製薬社製）50 部、および球状の無機充填剤（球状シリカ、商品名「MLR1114」、龍森社製、体積平均粒子径 10 μ m）330 部からなる重合性組成物を調製した。なお、上記の R I M モノマーの組成は、ジシクロペンタジエン約 90 質量%およびトリシクロペンタジエン約 10 質量%からなり、メタセシス重合触媒の使用量は、これらの全シクロオレフィンモノマー 1 モルに対して 0.055 ミリモルであった。

[0105] 離型処理された内寸長さ 300 mm、幅 250 mm、深さ 4 mm のアルミニウム 5052 製金型を準備し、アルミニウム 5052 製平板で蓋をした。次いで、型を 25℃に設定したのち、重合性組成物を、得られる成形体の厚みが 1.0 mm となるような量、導入した。型を 1 時間放置した後、型を引き続いて 120℃に昇温して 1 時間放置した。次いで、型を常温まで冷却した後、脱型して、成形体を得た。得られた成形体を用いて、上述した方法に従い、難燃性試験（1）および難燃性試験（2）を行った。結果を表 1 に示す。

[0106] <実施例 2>

球状の無機充填剤に代えて、鱗片状の無機系充填剤（ガラスフレーク、商品名「GF001」、Glassflake 社製、レーザ回折式粒子径測定装置（Malvern Mastersizer 2000）により測定された平均径（D50）27～32 μ m、標準厚み 1.0～1.3 μ m）を 4

0部使用した以外は、実施例1と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例1と同様に成形体を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0107] <実施例3>

リン系難燃剤に代えて、窒素系難燃剤（メラミンシアヌレート）を60部使用した以外は、実施例1と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例1と同様に成形体を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0108] <実施例4>

球状の無機充填剤に代えて、鱗片状の無機系充填剤を40部使用し、かつ、リン系難燃剤に代えて、窒素系難燃剤（メラミンシアヌレート）を60部使用した以外は、実施例1と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例1と同様に成形体を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0109] <実施例5>

リン系難燃剤と共に窒素系難燃剤を使用し、リン系難燃剤の使用量を50部とし、窒素系難燃剤の使用量を17部とした以外は、実施例1と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例1と同様に成形体を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0110] <実施例6>

球状の無機充填剤に代えて、鱗片状の無機系充填剤を40部使用し、かつ、リン系難燃剤と共に窒素系難燃剤を使用し、リン系難燃剤の使用量を50部とし、窒素系難燃剤の使用量を17部とした以外は、実施例1と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例1と同様に成形体を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0111] <比較例1>

球状の無機充填剤およびリン系難燃剤を使用しなかった以外は実施例1と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実

施例 1 と同様に成形体を得て、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0112] <比較例 2>

球状の無機充填剤を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例 1 と同様に成形体を得て、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0113] <比較例 3>

リン系難燃剤に代えて、窒素系難燃剤（メラミンシアヌレート）を 60 部使用し、かつ、球状の無機充填剤を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例 1 と同様に成形体を得て、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0114] <比較例 4>

リン系難燃剤を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例 1 と同様に成形体を得て、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0115] <比較例 5>

球状の無機充填剤に代えて、鱗片状の無機系充填剤を 40 部使用し、かつ、リン系難燃剤を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、重合性組成物を調製した。得られた重合性組成物を用いて、実施例 1 と同様に成形体を得て、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
難燃剤および無機充填剤の使用量											
リン系難燃剤 (部)	50	50	-	-	50	50	-	50	-	-	-
窒素系難燃剤 (部)	-	-	60	60	17	17	-	-	60	-	-
球状の無機充填剤 (部)	330	-	330	-	330	-	-	-	-	330	-
鱗片状の無機充填剤 (部)	-	40	-	40	-	40	-	-	-	-	40
評価結果											
難燃性試験(1)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	X	X	X	X	X
難燃性試験(2)	X	5VA	X	5VA	X	5VA	X	X	X	X	X

[0116] 表 1 から明らかなように、シクロオレフィンモノマーと、メタセシス重合触媒と、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤から選択される少なくとも一種の難燃剤と、無機系充填剤と、を含有する重合性組成物は、難燃性に優れる成形体を与えることができるものであった（実施例 1 ～ 6）。

中でも、無機系充填剤として、鱗片状の無機系充填剤を含有する場合には、難燃性に極めて優れる成形体を与えることができた（実施例 2, 4, 6）。

一方、上記の難燃剤および無機系充填剤のうち、一方または両方を含有しない重合性組成物は、難燃性に優れる成形体を与えることができないものであった（比較例 1 ～ 5）。

請求の範囲

- [請求項1] シクロオレフィンモノマーと、メタセシス重合触媒と、リン系難燃剤、リン／窒素系難燃剤および窒素系難燃剤からなる群から選択される少なくとも一種の難燃剤と、無機系充填剤と、を含有する重合性組成物。
- [請求項2] 前記無機系充填剤が、鱗片状粒子または球状粒子である請求項1に記載の重合性組成物。
- [請求項3] 前記無機系充填剤の成分が、無機系酸化物、金属水和物、金属窒化物およびガラスからなる群から選択される少なくとも一種である請求項1または2に記載の重合性組成物。
- [請求項4] 前記シクロオレフィンモノマーとして、極性基を有しないシクロオレフィンモノマーを含有する請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項5] 前記シクロオレフィンモノマーとして、ジシクロペンタジエン類を含有する請求項1～4のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項6] カップリング剤、ラジカル発生剤、ジイソシアネート化合物、および多官能（メタ）アクリレート化合物から選択される少なくとも1種をさらに含有する請求項1～5のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項7] 前記難燃剤として、リン系難燃剤および窒素系難燃剤を含有する請求項1～6のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項8] 前記難燃剤の含有割合が、8～35質量％である請求項1～7のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項9] 前記無機系充填剤の含有割合が、15～85質量％である請求項1～8のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項10] （メタ）アクリレート系モノマーをさらに含有する請求項1～9のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の重合性組成物を硬化させてなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/014110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/06(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08K 5/16**(2006.01)i; **C08K 5/49**(2006.01)i; **C08K 5/56**(2006.01)i;
C08L 65/00(2006.01)i

FI: C08G61/06; C08L65/00; C08K3/013; C08K5/16; C08K5/49; C08K5/56

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)

C08G61/06; C08K3/013; C08K5/16; C08K5/49; C08K5/56; C08L65/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-132475 A (ZEON CORPORATION) 07 July 2011 (2011-07-07) claims, paragraphs [0012], [0034], [0043], examples	1-11
X	JP 2010-106218 A (ZEON CORPORATION) 13 May 2010 (2010-05-13) claims, paragraphs [0014], [0019], [0034], [0040], examples	1-11
X	JP 2012-97166 A (ZEON CORPORATION) 24 May 2012 (2012-05-24) claims, paragraphs [0016], [0049], [0055], examples	1-11
X	JP 2012-140540 A (ZEON CORPORATION) 26 July 2012 (2012-07-26) claims, paragraphs [0031], [0035], [0074], examples	1-11
X	JP 2015-123671 A (ZEON CORPORATION) 06 July 2015 (2015-07-06) claims, paragraphs [0024], [0066], examples	1-11
X	JP 2015-189165 A (ZEON CORPORATION) 02 November 2015 (2015-11-02) claims, paragraphs [0016], [0060], examples	1-11

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2024

Date of mailing of the international search report

02 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/014110

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-132475	A	07 July 2011	(Family: none)	
JP	2010-106218	A	13 May 2010	(Family: none)	
JP	2012-97166	A	24 May 2012	(Family: none)	
JP	2012-140540	A	26 July 2012	(Family: none)	
JP	2015-123671	A	06 July 2015	(Family: none)	
JP	2015-189165	A	02 November 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08G 61/06(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/16(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i;
C08K 5/56(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i
FI: C08G61/06; C08L65/00; C08K3/013; C08K5/16; C08K5/49; C08K5/56

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C08G61/06; C08K3/013; C08K5/16; C08K5/49; C08K5/56; C08L65/00
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-132475 A（日本ゼオン株式会社）07.07.2011（2011-07-07） 特許請求の範囲、段落0012、0034、0043、実施例	1-11
X	JP 2010-106218 A（日本ゼオン株式会社）13.05.2010（2010-05-13） 特許請求の範囲、段落0014、0019、0034、0040、実施例	1-11
X	JP 2012-97166 A（日本ゼオン株式会社）24.05.2012（2012-05-24） 特許請求の範囲、段落0016、0049、0055、実施例	1-11
X	JP 2012-140540 A（日本ゼオン株式会社）26.07.2012（2012-07-26） 特許請求の範囲、段落0031、0035、0074、実施例	1-11
X	JP 2015-123671 A（日本ゼオン株式会社）06.07.2015（2015-07-06） 特許請求の範囲、段落0024、0066、実施例	1-11
X	JP 2015-189165 A（日本ゼオン株式会社）02.11.2015（2015-11-02） 特許請求の範囲、段落0016、0060、実施例	1-11

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
19.06.2024

国際調査報告の発送日
02.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

古妻 泰一 4J 3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/014110

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-132475	A	07.07.2011	(ファミリーなし)	
JP	2010-106218	A	13.05.2010	(ファミリーなし)	
JP	2012-97166	A	24.05.2012	(ファミリーなし)	
JP	2012-140540	A	26.07.2012	(ファミリーなし)	
JP	2015-123671	A	06.07.2015	(ファミリーなし)	
JP	2015-189165	A	02.11.2015	(ファミリーなし)	