

(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
2023年8月10日(10.08.2023)



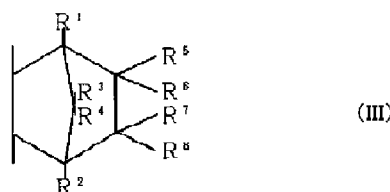
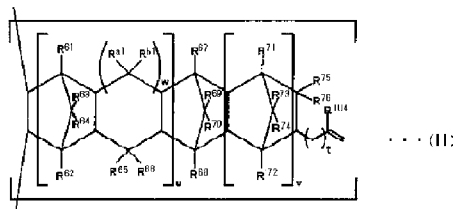
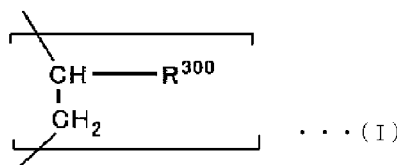
(10) 国際公開番号

WO 2023/149461 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 232/04 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08F 236/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003179
- (22) 国際出願日: 2023年2月1日(01.02.2023)
- (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 2022-016604 2022年2月4日(04.02.2022) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上野 真菜美 (UENO Manami); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 村瀬 裕彦 (MURASE Hirohiko); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 竹内 文人 (TAKEUCHI Fumito); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 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,

(54) Title: CYCLIC OLEFIN-BASED COPOLYMER, CYCLIC OLEFIN-BASED COPOLYMER COMPOSITION, VARNISH, CROSSLINKED BODY, FILM OR SHEET, LAYERED PRODUCT, CIRCUIT BOARD, ELECTRONIC DEVICE AND PREPREG

(54) 発明の名称: 環状オレフィン系共重合体、環状オレフィン系共重合体組成物、ワニス、架橋体、フィルムまたはシート、積層体、回路基板、電子機器およびプリプレグ



(57) Abstract: This cyclic olefin-based copolymer contains: (A) structural units (A) derived from one or more olefins represented by general formula (I); (B) structural units (B) derived from one or more cyclic non-conjugated dienes represented by general formula (II); and (C) structural units (C) derived from one or more cyclic olefins represented by general

WO 2023/149461 A1

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, 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, 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))

formula (III). If the total number of moles of structural units (A), structural units (B) and structural units (C) in the cyclic olefin-based copolymer is taken to be 100 mol%, the sum total of the content of structural units (B) derived from cyclic non-conjugated dienes and the content of structural units (C) derived from cyclic olefins is 40.0-50.0 mol%. The number average molecular weight M_n of the cyclic olefin-based copolymer is 3000-16,000.

- (57) 要約 : (A) 下記一般式 (I) で表される 1 種以上のオレフィン由来の構造単位 (A) と、(B) 下記一般式 (II) で表される 1 種以上の環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) と、(C) 下記一般式 (III) で表される 1 種以上の環状オレフィン由来の構造単位 (C) と、を含む環状オレフィン系共重合体であって、上記環状オレフィン系共重合体中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を 100 モル%とした場合に、上記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) の含有量と上記環状オレフィン由来の構造単位 (C) の含有量の合計が 40.0 モル%以上 50.0 モル%以下の範囲であり、数平均分子量 M_n が 3,000 以上 16,000 以下である環状オレフィン系共重合体。

明 細 書

発明の名称：

環状オレフィン系共重合体、環状オレフィン系共重合体組成物、ワニス、架橋体、フィルムまたはシート、積層体、回路基板、電子機器およびプリプレグ

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン系共重合体、環状オレフィン系共重合体組成物、ワニス、架橋体、フィルムまたはシート、積層体、回路基板、電子機器およびプリプレグに関する。

背景技術

[0002] 昨今、高周波帯域を使用する無線通信機器等の増加に加え、通信速度の高速化によって、必然的に高い帯域の周波数帯が用いられることが多くなってきた。これに伴い、高周波における伝送損失を極限まで軽減するために絶縁性が高く誘電正接が小さい回路基板用材料が求められている。

[0003] このような回路基板に用いる樹脂材料としては、例えば、特許文献1や特許文献2に記載されたジエンを共重合させた環状オレフィン共重合体が挙げられる。

[0004] 特許文献1および特許文献2には、特定のジエン化合物を共重合した環状オレフィン系共重合体を有機過酸化物等で架橋することにより得られるシートが優れた誘電特性を示すことが開示されている。

また、特許文献3や特許文献4には、架橋性シクロオレフィンポリマーを含有する架橋性樹脂成形体について加熱時の流動性や溶剤溶解性に優れる架橋性樹脂成形体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-100843号公報

特許文献2：国際公開第2012/046443号

特許文献3：特開2019-081898号公報

特許文献4：国際公開第2021/149713号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの検討によれば、特許文献1や特許文献2に記載されているような架橋性基を有する環状オレフィン系共重合体は、溶剤溶解性にさらなる改善の余地があることが明らかとなった。溶剤溶解性を改善することができれば、回路基板作製時の繊維基材への含浸性をさらに改善できるものと考えられる。

また、特許文献3や特許文献4に記載の架橋性基を有する環状オレフィン系共重合体は、流動性や溶解性に改善がみられるものの、環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態（高固形分）でワニスを作製した際のワニス粘度にさらなる改善の余地があることが明らかとなった。高固形分でのワニス粘度を改善することができれば、回路基板作製時の繊維基材への含浸性をさらに改善できるものと考えられる。

以上から、架橋性基を有する環状オレフィン系共重合体には、優れた誘電特性を維持しながら、溶剤溶解性を向上させ、環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態でワニスを作製した際のワニス粘度を低減するという点においてさらなる改善の余地があった。

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、回路基板等に好適な高周波領域での誘電特性に優れた架橋体を得ることが可能であるとともに、環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態でワニスを作製した際もワニスが低粘度である環状オレフィン系共重合体および環状オレフィン系共重合体組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、以下に示す環状オレフィン系共重合体、環状オレフィン系共重合体組成物、ワニス、架橋体、フィルムまたはシート、積層体、回路基板、電子機器およびプリプレグが提供される。

[0009] [1]

(A) 下記一般式 (I) で表される 1 種以上のオレフィン由来の構造単位 (A) と、

(B) 下記一般式 (II) で表される 1 種以上の環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) と、

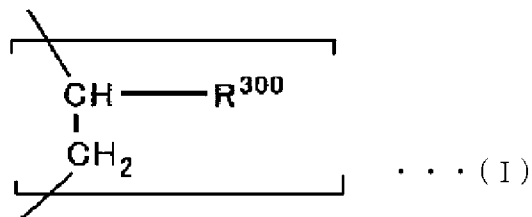
(C) 下記一般式 (III) で表される 1 種以上の環状オレフィン由来の構造単位 (C) と、

を含む環状オレフィン系共重合体であって、

前記環状オレフィン系共重合体中の前記構造単位 (A)、前記構造単位 (B) および前記構造単位 (C) の合計モル数を 100 モル%とした場合に、前記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) の含有量と前記環状オレフィン由来の構造単位 (C) の含有量の合計が 40.0 モル%以上 50.0 モル%以下の範囲であり、

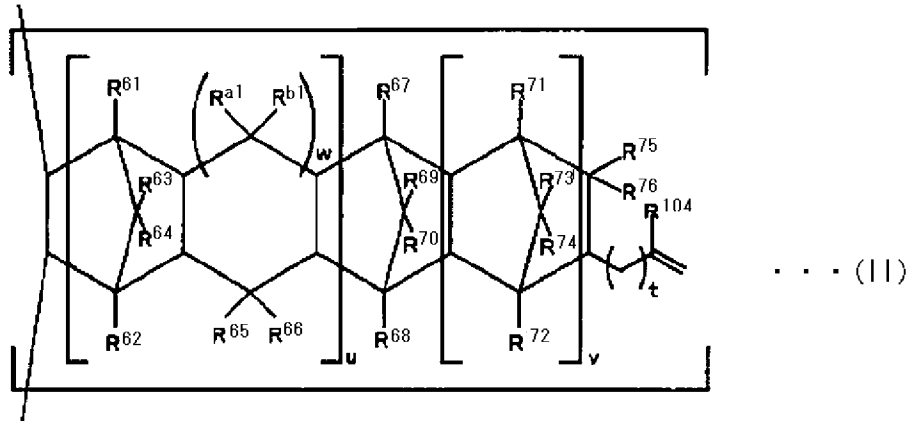
数平均分子量 M_n が 3,000 以上 16,000 以下である環状オレフィン系共重合体。

[化1]



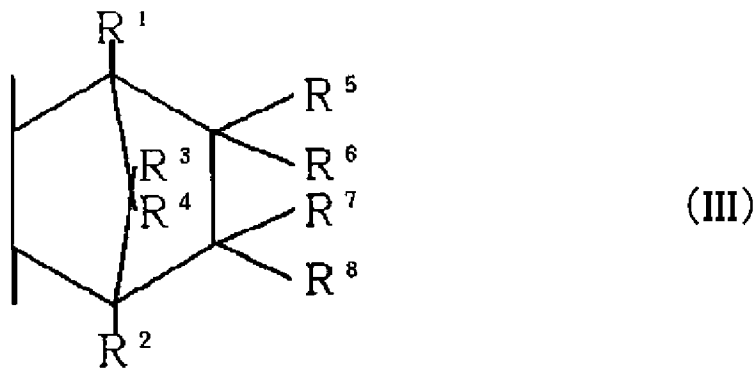
(一般式 (I) 中、 R^{300} は水素原子または炭素原子数 1 ~ 29 の直鎖状または分岐状の炭化水素基を示す。)

[化2]



(一般式 (II) 中、 u は 0 または 1 であり、 v は 0 または 1 であり、 w は 0 または 1 であり、 $R^{61} \sim R^{76}$ ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3～15 のシクロアルキル基または炭素原子数 6～20 の芳香族炭化水素基であり、 R^{104} は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、 t は 0～10 の正の整数であり、 R^{75} および R^{76} は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。)

[化3]



(一般式 (III) において、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数 4 以下の炭化水素基であり、 $R^5 \sim R^8$ は互いに結合して単環を形成していてもよく、かつ該単環が二重結合を有していてもよく、また R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とでアルキリデン基を形成していて

もよい。)

[2]

上記 [1] に記載の環状オレフィン系共重合体において、
上記環状オレフィン系共重合体中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を 100 モル%とした場合に、
上記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) の含有量が 5 モル%以上 20 モル%以下である環状オレフィン系共重合体。

[3]

上記 [1] または [2] に記載の環状オレフィン系共重合体において、
上記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) を構成する環状非共役ジエンが 5-ビニル-2-ノルボルネンを含む環状オレフィン系共重合体。

[4]

上記 [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の環状オレフィン系共重合体において、
上記環状オレフィン由来の構造単位 (C) を構成する環状オレフィンが、
ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンを含む環状オレフィン系共重合体。

[5]

上記 [1] ~ [4] のいずれか一項に記載の環状オレフィン系共重合体を含む環状オレフィン系共重合体組成物。

[6]

上記 [5] に記載の環状オレフィン系共重合体組成物と、溶媒と、を含有するワニス。

[7]

上記 [5] に記載の環状オレフィン系共重合体組成物を架橋して得られる架橋体。

[8]

上記 [7] に記載の架橋体を含むフィルムまたはシート。

[9]

上記〔7〕に記載の架橋体を含む積層体。

〔10〕

上記〔7〕に記載の架橋体を含む電気絶縁層と、上記電気絶縁層上に設けられた導体層とを含む回路基板。

〔11〕

上記〔10〕に記載の回路基板を備えた電子機器。

〔12〕

上記〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載の環状オレフィン系共重合体と、シート状繊維基材と、を含むプリプレグ。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば、回路基板等に好適な高周波領域での誘電特性に優れた架橋体を得ることが可能であるとともに、環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態でワニスを作製した際もワニスが低粘度である環状オレフィン系共重合体および環状オレフィン系共重合体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

〔0011〕 以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。なお、本実施形態では、数値範囲を示す「A～B」はとくに断りがなければ、A以上B以下を表す。

〔0012〕 [環状オレフィン系共重合体 (m)]

本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) は、

(A) 下記一般式 (I) で表される1種以上のオレフィン由来の構造単位 (A) と、

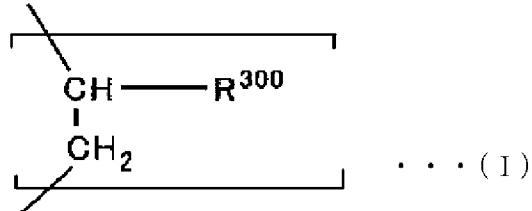
(B) 下記一般式 (II) で表される1種以上の環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) と、

(C) 下記一般式 (III) で表される1種以上の環状オレフィン由来の構造単位 (C) と、

を含む環状オレフィン系共重合体 (m) であって、上記環状オレフィン系共重合体中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を100モル%とした場合に、上記環状非共役ジエン由来

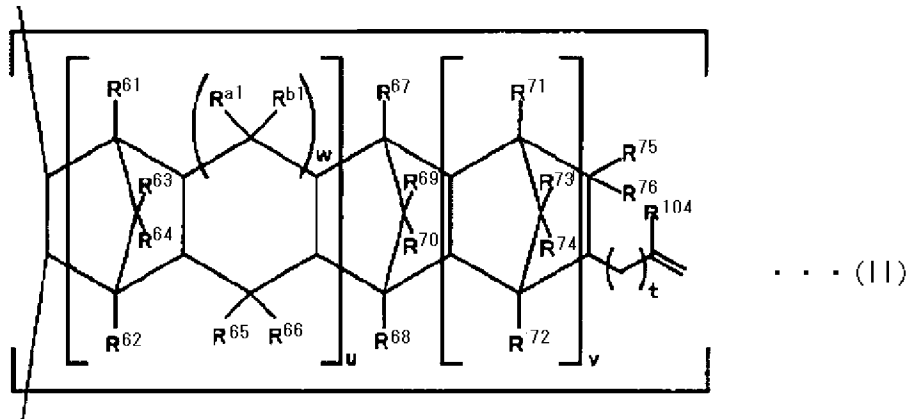
の構造単位 (B) の含有量と上記環状オレフィン由来の構造単位 (C) の含有量の合計が40.0モル%以上50.0モル%以下の範囲であり、数平均分子量Mnが3,000以上16,000以下である。

[0013] [化4]



[0014] 上記一般式 (I) において、 R^{300} は水素原子又は炭素原子数1~29の直鎖状または分岐状の炭化水素基を示す。

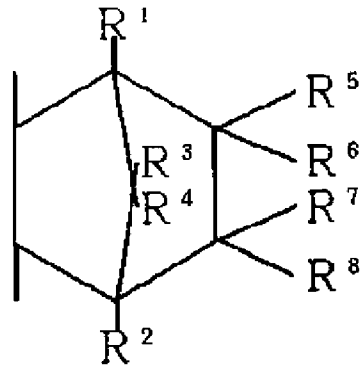
[0015] [化5]



[0016] 上記一般式 (II) 中、 u は0または1であり、 v は0または正の整数、好ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0または1であり、 w は0または1であり、 $R^{61} \sim R^{76}$ ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基であり、 R^{104} は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、 t は0~10の正の整数であり、 R^{75} および R^{76} は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。

[0017]

[化6]



(III)

[0018] 上記一般式 (I I I) において、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数4以下の炭化水素基であり、 $R^5 \sim R^8$ は互いに結合して単環を形成していてもよく、かつ該単環が二重結合を有していてもよく、また R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とでアルキリデン基を形成していてもよい。

[0019] そして、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (m) は、上記環状オレフィン共重合体 (m) 中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を100モル%としたとき、上記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) の含有量と上記環状オレフィン由来の構造単位 (C) の含有量の合計が40.0モル%以上50.0モル%以下である。

本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (m) は、構造単位 (A)、構造単位 (B) および構造単位 (C) を含み、かつ、上記構造単位 (B) と上記構造単位 (C) の含有量の合計が上記範囲内であることにより、環状オレフィン共重合体 (m) から得られる架橋体 (Q) は、誘電特性に優れ、さらに、環状オレフィン共重合体 (m) の溶媒への溶解性がより向上するため成形性が良好となり、製品の歩留まりが向上する。言い換えれば、本実施形態によれば、優れた誘電特性を維持しながら、環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態でワニスを作製した際の溶解性に優れた環状オレフィン共重合体 (m) および環状オレフィン系樹脂組成物を提供することができる。

このとき、上記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) の含有量と上記環

状オレフィン由来の構造単位（C）の含有量の合計の下限値は、誘電特性および溶解性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは40.5モル%以上であり、より好ましくは41.0モル%以上である。また、上記環状非共役ジエン由来の構造単位（B）の含有量と上記環状オレフィン由来の構造単位（C）の含有量の合計の上限値は、誘電特性および溶解性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは49.0モル%以下、より好ましくは48.0モル%以下、さらに好ましくは47.5モル%以下、さらに好ましくは47.0モル%以下、さらに好ましくは46.0モル%以下、さらに好ましくは45.0モル%以下、さらに好ましくは44.0モル%以下、さらに好ましくは43.5モル%以下である。

[0020] さらに、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）は、数平均分子量 M_n が3,000以上16,000以下である。

本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）は、数平均分子量 M_n が上記範囲内であることにより、環状オレフィン共重合体（m）から得られる架橋体（Q）は、誘電特性に優れ、さらに、環状オレフィン共重合体（m）の溶媒への溶解性がより向上するため成形性が良好となり、製品の歩留まりが向上する。言い換えれば、本実施形態によれば、優れた誘電特性を維持しながら環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態でワニスを作製した際の溶解性に優れた環状オレフィン共重合体（m）および環状オレフィン系樹脂組成物を提供することができる。

このとき、数平均分子量 M_n の下限値は、好ましくは4,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは6,000以上、さらに好ましくは7,000以上、さらに好ましくは7,300以上である。環状オレフィン系共重合体（m）の数平均分子量 M_n が上記下限値以上であると、環状オレフィン系共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体組成物を架橋することによって得られる架橋体（Q）の誘電特性や耐熱性、機械的特性をより良好にすることができる。

また、数平均分子量 M_n の上限値は、好ましくは15,000以下、より

好ましくは12,000以下、さらに好ましくは11,500以下、さらに好ましくは11,200以下である。環状オレフィン系共重合体(m)の数平均分子量 M_n が上記上限値以下であると、環状オレフィン系共重合体(m)または本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体組成物の回路基板作製の繊維基材への含浸性や配線埋め込み性等の成形性を良好にすることができる。

[0021] <構造単位(A)>

上記一般式(1)において、 R^{300} は水素原子または炭素原子数1~29の直鎖状または分岐状の炭化水素基を示す。

構造単位(A)を形成するためのオレフィンモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。

より優れた耐熱性、機械的特性、誘電特性、透明性およびガスバリア性を有する架橋体を得る観点から、これらのなかでも、エチレンまたはプロピレンが好ましく、エチレンがより好ましい。構造単位(A)を形成するためのオレフィンモノマーは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0022] 本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体(m)において、環状オレフィン共重合体(m)中の上記構造単位(A)、上記構造単位(B)および上記構造単位(C)の合計モル数を100モル%としたとき、構造単位(A)の含有量は、好ましくは20モル%以上60モル%以下、より好ましくは30モル%以上60モル%以下、さらに好ましくは40モル%以上59モル%以下、さらに好ましくは45モル%以上59モル%以下、さらに好ましくは

50モル%以上58モル%以下、さらに好ましくは52モル%以上57モル%以下である。構造単位(A)の含有量が上記数値範囲内にあることにより、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性がより向上する。

また、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体(m)において、環状オレフィン共重合体(m)中の上記構造単位(A)、上記構造単位(B)および上記構造単位(C)の合計モル数を100モル%としたとき、構造単位(A)の含有量の下限値は、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性をより向上させる観点から、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは45モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは52モル%以上である。

さらに、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性をより向上させる観点から、構造単位(A)の含有量の上限値は、好ましくは60モル%以下、より好ましくは59モル%以下、さらに好ましくは58モル%以下、さらに好ましくは57モル%以下である。

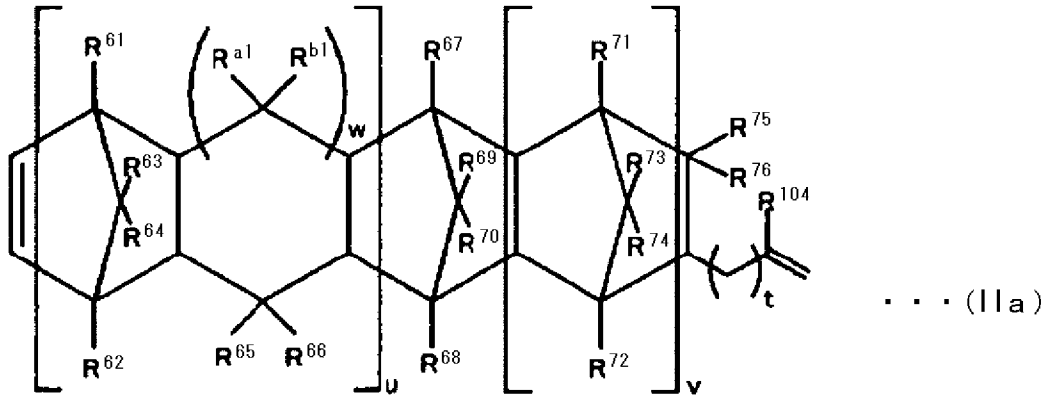
なお、構造単位(A)の含有量は、¹H-NMRによって測定することができる。

[0023] <構造単位(B)>

本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体(m)の共重合原料である環状非共役ジエン単量体は付加共重合して上記式(11)で表される構造単位を形成するものである。具体的には、上記一般式(11)に対応する下記一般式(11a)で表される環状非共役ジエンが用いられる。

[0024]

[化7]



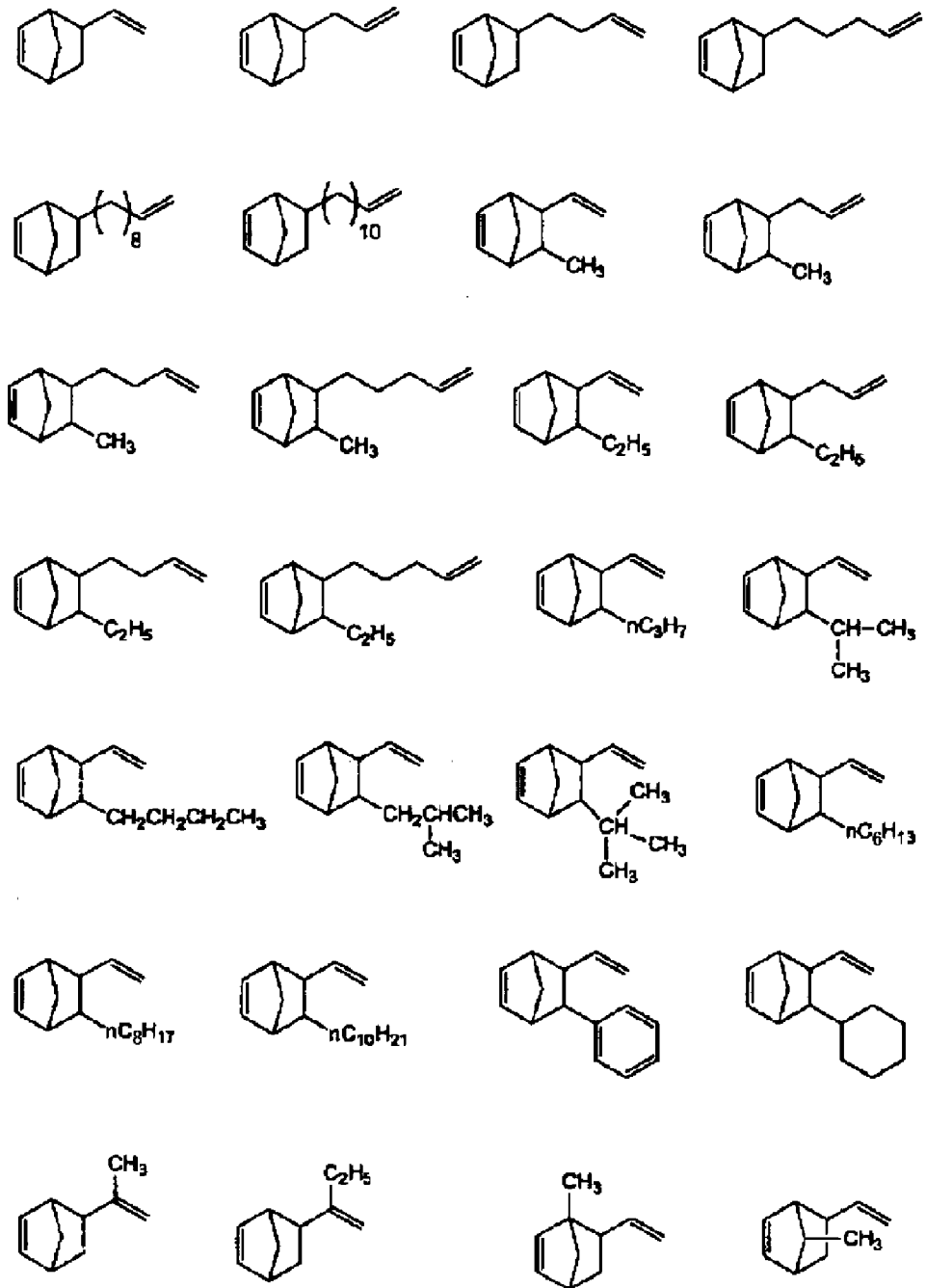
[0025] 上記一般式 (IIa) 中、 u は 0 または 1 であり、 v は 0 または 1 であり、 w は 0 または 1 であり、 $R^{61} \sim R^{76}$ ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基または炭素原子数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であり、 R^{104} は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 t は 0 ~ 10 の正の整数であり、 R^{75} および R^{76} は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。

[0026] 上記一般式 (IIa) で表される環状非共役ジエンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、下記化学式で表される環状非共役ジエンを挙げることができる。

これらのうち 5-ビニル-2-ノルボルネンおよび 8-ビニル-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンから選択される少なくとも一種が好ましく、5-ビニル-2-ノルボルネンがより好ましい。

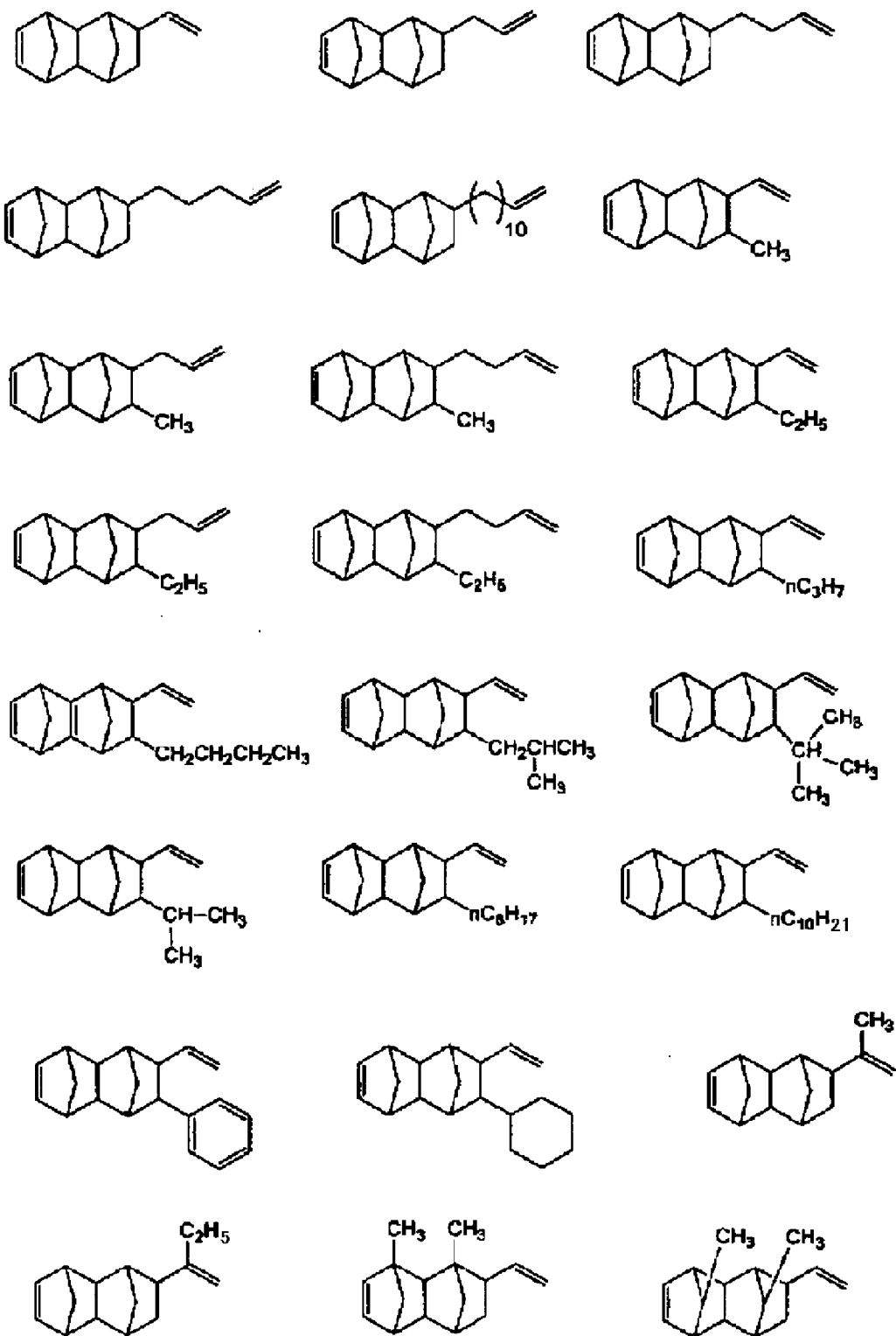
[0027]

[化8]



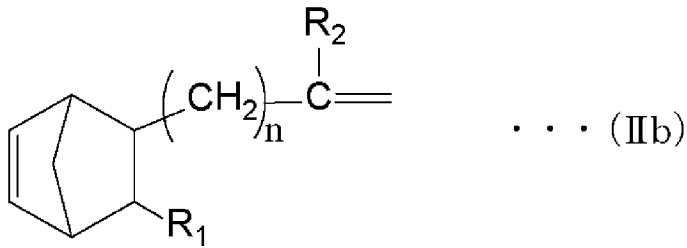
[0028]

[化9]



[0029] 上記一般式(11a)で表される環状非共役ジエンは、具体的には以下の一般式(11b)で表すこともできる。

[0030] [化10]



[0031] 一般式 (IIb) 中の n は 0 ~ 10 の整数であり、 R^1 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。

[0032] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (m) には、一般式 (I) で表される環状非共役ジエン由来の構造単位が含まれることにより、側鎖部分、すなわち共重合の主鎖以外の部分に二重結合を有することが特徴である。

[0033] 本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) において、環状オレフィン共重合体 (m) 中の構造単位の合計モル数を 100 モル% としたとき、構造単位 (B) の含有量は、好ましくは 1 モル% 以上 40 モル% 以下、より好ましくは 1 モル% 以上 35 モル% 以下、さらに好ましくは 3 モル% 以上 30 モル% 以下、さらに好ましくは 3 モル% 以上 25 モル% 以下、さらに好ましくは 5 モル% 以上 20 モル% 以下、さらに好ましくは 7 モル% 以上 17 モル% 以下、さらに好ましくは 10 モル% 以上 15 モル% 以下である。構造単位 (B) の含有量が上記数値範囲内にあることにより、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性がより向上する。

また、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) において、環状オレフィン共重合体 (m) 中の構造単位の合計モル数を 100 モル% としたとき、構造単位 (B) の含有量の下限値は、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性をより向上させる観点から、好ましくは 1 モル% 以上、より好ましくは 3 モル% 以上、さらに好ましくは 5 モル% 以上、さらに好ましくは 7 モル% 以上、さらに好ましくは 10 モル% 以上である。

さらに、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性をより向上させる観点から、構造単位 (B) の含有量の上限値は、好ましくは

40モル%以下、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは25モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは17モル%以下、さらに好ましくは15モル%以下である。

なお、構造単位 (B) の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定することができる。

[0034] <構造単位 (C)>

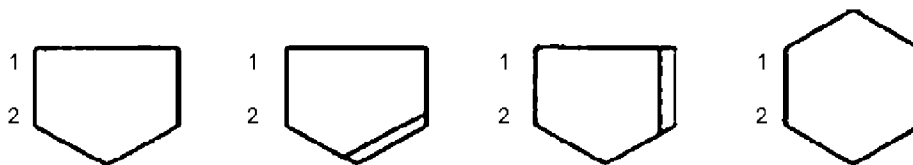
上記一般式 (111) において、 $\text{R}^1\sim\text{R}^8$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数4以下の炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

炭素原子数4以下の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等のアルキル基、シクロプロピル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

また $\text{R}^5\sim\text{R}^8$ は互いに結合して単環を形成していてもよく、かつ該単環が二重結合を有していてもよく、また R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とでアルキリデン基を形成していてもよい。

ここで形成される単環を、以下に例示する。

[0035] [化11]



[0036] なお上記の単環において、1または2の番号を賦した炭素原子は、一般式 (111) において、 R^5 (R^6) または R^7 (R^8) が結合している脂環構造を形成している炭素原子である。

またアルキリデン基としては、具体的にエチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基が挙げられる。

[0037] 構造単位 (C) を形成するための環状オレフィンモノマーとしては、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン (2-ノルボルネンとも呼ぶ。)、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-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-エチリデン-2-ノルボルネンなど；これらのハロゲンなどの極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエンなど；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびハロゲン、カルボキシル基、シアノ基などの極性基置換体、例えば、6-メチル-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなど；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンなどとの付加物；シクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4, 9: 5, 8-ジメタノ-3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4, 11: 5, 10: 6, 9-トリメタノ-3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒドロ-1Hシクロペンタアントラセン、5-カルボキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-カルボキシエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-メチル-8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、8-メチル-8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン；などが挙げられる。これらの中でも、ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンが好ましい。

構造単位 (C) を形成するための環状オレフィンモノマーは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0038] 本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) において、環状オレフィン共重合体 (m) 中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を100モル%としたとき、構造単位 (C) の含有量は、好ましくは5モル%以上40モル%以下、より好ましくは10モル%以上38モル%以下、さらに好ましくは13モル%以上38モル%以下、さらに好ましくは15モル%以上35モル%以下、さらに好ましくは20モル%以上35モル%以下、さらに好ましくは21モル%以上35モル%以下である。構造単位 (C) の含有量が上記数値範囲内にあることにより、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性がより向上する。

また、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) において、環状

オレフィン共重合体 (m) 中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を 100 モル%としたとき、構造単位 (C) の含有量の下限値は、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性をより向上させる観点から、好ましくは 5 モル%以上、より好ましくは 10 モル%以上、さらに好ましくは 13 モル%以上、さらに好ましくは 15 モル%以上、さらに好ましくは 20 モル%以上、さらに好ましくは 21 モル%以上である。

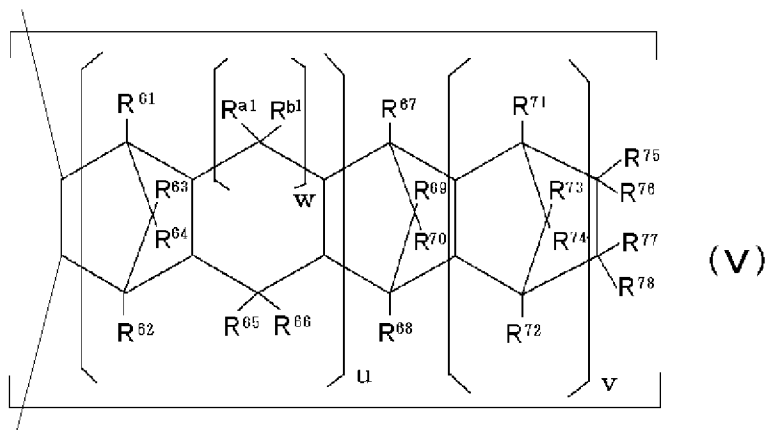
さらに、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性をより向上させる観点から、構造単位 (C) の含有量の上限値は、好ましくは 40 モル%以下、より好ましくは 39 モル%以下、さらに好ましくは 38 モル%以下、さらに好ましくは 37 モル%以下、さらに好ましくは 35 モル%以下である。

なお、構造単位 (C) の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定することができる。

[0039] <構造単位 (D)>

本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) は、以下一般式 (V) で表される 1 種以上の環状オレフィン由来の構造単位をさらに含んでもよい。

[0040] [化12]

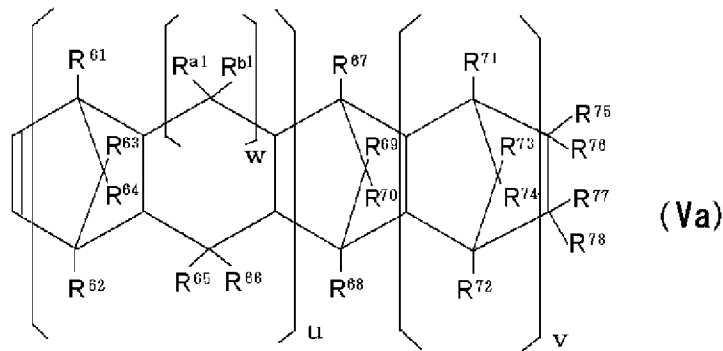


[0041] 上記一般式 (V) 中、u は 0 または 1 であり、v は 0 または正の整数、好

ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0または1であり、 $u + v$ は正の整数であり、 w は0または1であり、 $R^{61} \sim R^{78}$ ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基であり、 $R^{75} \sim R^{78}$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。

[0042] 具体的には、上記一般式(V)に対応する下記一般式(Va)で表される環状オレフィンモノマーが用いられる。

[0043] [化13]



[0044] 上記一般式(Va)中、 u は0または1であり、 v は0または正の整数、好ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0または1であり、 $u + v$ は正の整数であり、 w は0または1であり、 $R^{61} \sim R^{78}$ ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、または炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基であり、 $R^{75} \sim R^{78}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。

[0045] 上記一般式(Va)で表される環状オレフィンの具体例については国際公開第2006/118261号に記載の化合物を用いることができる。

上記一般式 (V a) で表される環状オレフィンとしては、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン (テトラシクロドデセンとも呼ぶ。) が好ましい。テトラシクロドデセンは剛直な環構造を有するため共重合体および架橋体の弾性率が保持され易く、また異種二重結合構造を含まないため架橋の制御をし易くなる利点がある。

[0046] 本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) において、環状オレフィン共重合体中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計モル数を 100 モル%としたとき、構造単位 (D) の含有量は、好ましくは 1 モル%以上 35 モル%以下、より好ましくは 3 モル%以上 25 モル%以下、さらに好ましくは 5 モル%以上 15 モル%以下である。構造単位 (D) の含有量が上記数値範囲内にあることにより、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体の溶媒への溶解性がより向上する。

なお、構造単位 (D) の含有量は、¹H-NMR によって測定することができる。

[0047] 本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体 (m) 中の上記構造単位 (A)、上記構造単位 (B) および上記構造単位 (C) の合計含有量は、誘電特性および溶解性の性能バランスをより向上させる観点から、環状オレフィン共重合体 (m) 中のすべての構造単位の合計モル数を 100 モル%としたとき、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 75 モル%以上、さらに好ましくは 85 モル%以上、さらに好ましくは 95 モル%以上、さらに好ましくは 97 モル%以上、さらに好ましくは 99 モル%以上であり、そして、好ましくは 100 モル%以下である。

[0048] [環状オレフィン共重合体 (m) の製造方法]

本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (m) は、例えば、国際公開第 2012/046443 号の段落 0075~0219 に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法にしたがって製造することができる。ここでは詳細は省略する。

[0049] [環状オレフィン系樹脂組成物]

本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）を含む。

また、本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物には、目的に応じて、各種添加剤を添加してもよい。添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲内で用途に応じて適宜選択される。

上記添加剤としては、ラジカル重合開始剤、エラストマー、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐放射線剤、可塑剤、滑剤、離型剤、核剤、摩擦磨耗性向上剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、着色剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、耐衝撃剤、表面ぬれ改善剤、充填材、塩酸吸収剤および金属不活性化剤からなる群から選択される一種または二種以上の添加剤が挙げられる。

[0050] 本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、例えば、環状オレフィン共重合体（m）と、必要に応じて各種添加剤と、を混合することにより調製できる。混合方法としては、押出機等で溶融ブレンドする方法、または適当な溶媒、例えばヘプタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサンのような飽和炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素等に溶解、分散させて行う溶液ブレンド法等を採用することができる。

[0051] 本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、溶媒と混合することによりワニス状とすることができる。

ワニス状の環状オレフィン系樹脂組成物を調製するための溶媒としては、環状オレフィン共重合体（m）に対して溶解性または親和性を損なわないものであれば特に限定されない。溶媒として好ましく用いられるものは、例えば、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の飽和炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の脂環状炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、プソイドクメン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン

系溶媒；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル類；トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が用いられる。好ましくはヘプタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、プソイドクメンが用いられる。これらの溶媒は単独で、または2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

[0052] 本実施形態において、ワニス状の環状オレフィン系樹脂組成物を作製する方法としては、いかなる方法で実施してもよいが、通常は環状オレフィン共重合体（m）と溶媒とを混合する工程を含む。各成分の混合については、その順序に制限はなく、一括または分割等のいかなる方式でも実施することができる。ワニスを調製する装置としても、制限はなく、攪拌、混合が可能な、バッチ式、もしくは連続式の、いかなる装置で実施してもよい。ワニスを調製する際の温度は、室温から溶媒の沸点までの範囲で任意に選択することができる。

なお、環状オレフィン共重合体（m）が得られた際の反応溶液をそのまま溶媒として用いることによりワニスを調製してもよい。

[0053] [架橋体（Q）]

本実施形態に係る架橋体（Q）は、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物を架橋することにより得られる。本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物の架橋方法としては特に制限はないが、ラジカル重合開始剤や硫黄、ヒドロシリル基含有化合物、電子線や他の放射線を用いて、任意の形に成形しながら、または成形後に架橋する方法等が挙げられる。

[0054] ラジカル重合開始剤による架橋は、ポリオレフィンで適用されている通常のラジカル重合開始剤による架橋方法をそのまま適用できる。すなわち環状オレフィン共重合体（m）または環状オレフィン系樹脂組成物にジクミルペ

ルオキシドのようなラジカル重合開始剤を配合し、加熱、架橋する。ラジカル重合開始剤の含有量は特に制限がないものの、環状オレフィン共重合体（m）100質量部あたり通常は0.02～20質量部、好ましくは0.05～10質量部であり、さらに好ましくは0.5～10質量部、さらに好ましくは1.0～5質量部、さらに好ましくは1.5～3質量部、さらに好ましくは2.0～2.5質量部である。ラジカル重合開始剤の含有量が上記上限値以下であると、架橋体（Q）の誘電特性が向上し、上記下限値以上であると、架橋体（Q）の耐熱性、機械的特性を向上させることができる。

また、ラジカル重合開始剤の含有量の上限値は、架橋体（Q）の誘電特性をより向上させる観点から、環状オレフィン共重合体（m）100質量部あたり好ましくは0.02質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、さらに好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは1.0質量部以上、さらに好ましくは1.5質量部以上、さらに好ましくは2.0質量部以上である。

さらに、ラジカル重合開始剤の含有量の下限値は、架橋体（Q）の耐熱性および機械的特性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2.5質量部以下である。

[0055] 上記ラジカル重合開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤およびこれらを併用することができる。これらのラジカル重合開始剤のうち、熱ラジカル重合開始剤を使用する場合は、保存安定性をより向上させる観点から10時間半減期温度が通常80℃以上、好ましくは120℃以上のものである。このような熱ラジカル重合開始剤として、例えば、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）2,5-ジメチルヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、イソプロピルクミル-*t*-ブチルパーオキシド、ビス（ α -*t*-ブチ

ルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、等のジアルキルパーオキシド類；1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロドデカン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、エチル-3, 3-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブチレート、3, 3, 6, 6, 9, 9-ヘキサメチル-1, 2, 4, 5-テトラオキシシクロノナン等のパーオキシケタール類；ビス (t-ブチルパーオキシ) イソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル類；t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ヘキシルヒドロパーオキシド、クミンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等のビベンジル化合物類；3, 3, 5, 7, 7-ペンタメチル-1, 2, 4-トリオキセパン等が挙げられる。

熱ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、日本油脂社製の「パークミルP」、「パークミルD」、「パーブチルC」、「パーブチルA」、「パーブチルP」、「パーブチルL」、「パーブチルO」、「パーブチルND」、「パーブチルZ」等が挙げられる。

[0056] ラジカル重合開始剤のうち、光ラジカル重合開始剤は具体的には、例えば、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート、イソプロピルチオキサントンおよびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。また、これらの光ラジカル重合開始剤とともに増感剤を使用することもできる。増感剤の例としては、アントラキノン、1, 2-ナフトキノ、1, 4-ナフトキノ、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニル等のカルボニル化合物、ニトロベンゼン、p-

ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレン等のニトロ化合物、アントラセン、クリセン等の芳香族炭化水素、ジフェニルジスルフィド等の硫黄化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレン等の窒素化合物等を挙げることができる。

[0057] 硫黄等により架橋する場合には、環状オレフィン系樹脂組成物に硫黄系化合物、必要に応じて加硫促進剤、加硫促進助剤を配合して加熱し、架橋反応を行う。硫黄系化合物の含有量はとくに制限はないが、架橋反応を効率よく進行させ、かつ得られる架橋物の物性改善および経済性の面等から環状オレフィン共重合体 (m) 100質量部に対して通常0.1~10質量部、好ましくは0.3~5質量部の範囲で使用される。また、加硫促進剤や加硫促進助剤を併用する場合には通常0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部の範囲で使用される。

架橋反応を起こすため使用される硫黄系化合物は公知の種々のものが使用でき、一例を挙げると硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン等がある。また加硫促進剤も種々のものを使用でき、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ベンゾチアジル-ジスルフィド等のチアゾール系；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジーオルソトリルグアニジン、オルソトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン系；アセトアルデヒド-アニリン反応物；ブチルアルデヒド-アニリン縮合物；ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミン、またはアルデヒド-アンモニア系；2-メルカプトイミ

ダゾリン等のイミダゾリン系；チオカルバニリド、ジエチルチオユリアジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソートリルチオユリア等のチオユリア系；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、 n -ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系；等を挙げることができる。加硫促進助剤としては、酸化亜鉛、活性亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛華、酸化マグネシウム、リサーチ、鉛丹、塩基性炭酸鉛等の金属酸化物系、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸鉛等の脂肪酸系、トリエタノールアミン、ジエチレングリコール等の有機アミン・グリコール系等を挙げることができる。

[0058] 環状オレフィン共重合体 (m) または環状オレフィン系樹脂組成物をラジカル重合開始剤架橋または硫黄により架橋する温度は通常 100~300℃、好ましくは 120~250℃、さらに好ましくは 120~220℃の温度で行い、温度を段階的に変化させて架橋を行ってもよい。上記下限値以上であると、架橋を十分に進行させることができる。また、上記上限値以下であると、得られる架橋体の着色が抑制できたり、プロセスを簡略化できたりする。なお、参考として、代表的な二重結合含有重合体であるポリブタジエンは、一般に上記のような条件では架橋できず、300℃のような高温での架橋条件を必要とする。

[0059] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (m) または環状オレフィン系樹脂組成物は、ヒドロシリル基を 1 分子中に少なくとも 2 つ有するヒドロシリル基含有化合物を用いて架橋することもできる。ヒドロシリル基含有化合物を用いた架橋については、例えば、特開 2015-193680 号公報に

記載の方法にしたがって行うことができる。ここでは詳細は省略する。

- [0060] 電子線や他の放射線を用いて架橋する方法は、成型時の温度、流動性の制限を伴わないという利点があり、放射線としては、電子線その他、 γ 線、UV等を挙げることができる。
- [0061] ラジカル重合開始剤や硫黄、ヒドロシリル基含有化合物等を用いる方法、放射線を用いて架橋する方法のいずれの場合も、架橋助剤の併用下に架橋することができる。
- [0062] 架橋助剤としては特に制限はないが、例えば、*p*-キノンジオキシム、*p*、*p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム等のオキシム類；エチレンジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリル酸/酸化亜鉛混合物、アリルメタクリレート等のアクリレートもしくはメタクリレート類；ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニルピリジン等のビニルモノマー類；ヘキサメチレンジアリルナジイミド、ジアリルイタコネート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル化合物類；N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-メチレンジフェニレン)ジマレイミド等のマレイミド化合物類等、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン類が挙げられる。これらの架橋助剤は単独で用いてもよいし、組み合わせて使用することもできる。
- [0063] 本実施形態に係る架橋体(Q)には、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などを本発明の目的を損なわない程度に配合することができ、その含有量は適宜量である。任意成分として配合される安定剤として、具体的には、テトラキス〔メチレン-3(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル

) プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキザミドビス〔エチル-3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどをあげることができる。これらは単独で配合してもよいし、組合せて配合してもよく、たとえばテトラキス〔メチレン-3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せなどを例示できる。

熱ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、BASFジャパン社製のIrganox 1010, 1035, 1076, 1098, 1135等が挙げられる。

[0064] 有機または無機の充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを例示できる。

[0065] 架橋体 (Q) と各種添加剤を混合するには、環状オレフィン共重合体 (m) と各種添加剤を押出機などで溶融ブレンドする方法、または環状オレフィン共重合体 (m) と各種添加剤を適当な溶媒、たとえばヘプタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサンのような飽和炭化水素；トルエン、ベンゼン、キ

シレンのような芳香族炭化水素などに溶解、分散させて行う溶液ブレンド法などを採用することができる。

[0066] 架橋反応は、環状オレフィン系樹脂組成物と、上記したラジカル重合開始剤や硫黄、ヒドロシリル基含有化合物等の化合物との混合物を熔融状態として行うこともできるし、または該混合物を溶媒に溶解、または分散させた溶液状態で行うこともできるし、または溶媒に溶解した溶液状態から溶媒を揮発させフィルム、コーティング等任意の形に成形した後にさらに架橋反応を進行させることもできる。

[0067] 熔融状態で反応を行う場合はミキシングロール、バンバリーミキサー、押出機、ニーダ、連続ミキサー等の混練装置を用いて、原料の混合物を熔融混練して反応させる。また、任意の手法で成形した後に更に架橋反応を進行させることもできる。

[0068] 溶液状態で反応を行う場合に使用する溶媒としては上記溶液ブレンド法で用いた溶媒と同様の溶媒が使用できる。

[0069] 電子線またはその他の放射線、UVを用いて架橋反応を行う場合には、任意の方法で賦形した後に、反応を行うことができる。

[0070] [成形体]

本実施形態に係る成形体は、本実施形態に係る架橋体（Q）を含む。

本実施形態に係る成形体は、例えば、フィルムまたはシートである。

本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物を用いて、フィルムまたはシートを形成する方法としては、各種公知の方法が適用可能である。例えば、熱可塑性樹脂フィルム等の支持基材上に上述したワニス塗布して乾燥後、加熱処理等して本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物を架橋することにより形成する方法が挙げられる。ワニスの支持基材への塗布方法は特に限定されないが、例えば、スピンコーターを用いた塗布、スプレーコーターを用いた塗布、バーコーターを用いた塗布等を挙げることができる。

また、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物を溶融成形して、フィルムまたはシートを得る方法も挙げることができる。

[0071] 本実施形態の上記フィルムまたはシートは基材に積層することにより、積層体として各種用途に用いることができる。本実施形態の積層体を形成する方法は各種公知の方法が適用可能である。

例えば、基材に対し、上述の方法により製造したフィルムまたはシートを積層し、必要に応じてプレス等により加熱硬化することにより積層体を作製することができる。

また、導体層に対して、前述した架橋体を含む電気絶縁層を積層することにより積層体を作製することもできる。

[0072] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、各種の多層成形体または多層積層フィルムの表層に形成してもよい。このとき、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物により形成された樹脂層は100 μ m以下であるのが好ましい。

各種の多層成形体または多層積層フィルムとしては、例えば、樹脂光学レンズ表面に本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物が形成された光学レンズ用多層成形体や、PETフィルムやPEフィルム等の樹脂フィルム表面にガスバリア性付与のために本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物が形成された多層ガスバリアフィルム等が挙げられる。

[0073] また、本実施形態に係る成形体は、例えば、プリプレグであってもよい。本実施形態のプリプレグは、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（m）または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物とシート状繊維基材とを複合して形成されたものである。

プリプレグの製造方法としては特に限定されず、各種公知の方法が適用可

能である。例えば、上述したワニスシート状繊維基材に含浸し含浸体を得る工程と、得られた含浸体を加熱し上記ワニスに含まれる溶媒を乾燥する工程とを含む方法が挙げられる。

上記ワニスシート状繊維基材への含浸は、例えば、所定量のワニスを、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、スリットコート法等の公知の方法によりシート状繊維基材に塗布し、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上側からローラー等で押圧することにより行うことができる。

また、上記含浸体を加熱し、上記ワニスに含まれる溶媒を乾燥する工程はとくに限定されないが、例えば、バッチ式で送風乾燥機により空気中あるいは窒素中で乾燥する、あるいは、連続工程で加熱炉を通すことにより乾燥する、等の方法を挙げることができる。

本実施形態においては、ワニスをシート状繊維基材に含浸させた後、得られた含浸体を所定温度に加熱することにより、上記ワニスに含まれる溶媒が蒸発し、プリプレグが得られる。

[0074] 本実施形態に係るシート状繊維基材を構成する繊維としては無機系および／または有機系の繊維が使用でき、特に限定されないが、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）繊維、アラミド繊維、超高分子ポリエチレン繊維、ポリアミド（ナイロン）繊維、液晶ポリエステル繊維等の有機繊維；ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、タングステン繊維、モリブデン繊維、チタン繊維、スチール繊維、ポロン繊維、シリコンカーバイド繊維、シリカ繊維等の無機繊維；等を挙げることができる。これらの中でも、有機繊維やガラス繊維が好ましく、特にアラミド繊維、液晶ポリエステル繊維、ガラス繊維が好ましい。ガラス繊維としては、Eガラス、NEガラス、Sガラス、Dガラス、Hガラス、Tガラス等を挙げることができる。

シート状繊維基材へのワニスの含浸は、例えば、浸漬および塗布によって実施される。含浸は必要に応じて複数回繰り返してもよい。

これらのシート状繊維基材は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合

わせて用いることができ、その使用量は、所望により適宜選択されるが、プリプレグあるいは積層体中の、通常、10～90質量%、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%の範囲である。この範囲にあれば、得られる積層体の誘電特性と機械強度が高度にバランスされ、好適である。

[0075] 本実施形態に係るプリプレグの厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常は0.001～10mmであり、好ましくは0.005～1mmであり、より好ましくは0.01～0.5mmである。この範囲にあれば、積層時の賦形性や、硬化して得られる積層体の機械強度や靱性等の特性が十分に発揮され好適である。

[0076] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体(m)または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、誘電特性、耐熱性、機械的特性等に優れることから、回路基板に好適に用いることができる。

回路基板の製造方法としては一般的に公知の方法を採用でき特に限定されないが、例えば、前述の方法により製造したフィルム、シートまたはプリプレグを積層プレス等により加熱硬化し、電気絶縁層を形成する。次いで、得られた電気絶縁層に導体層を公知の方法で積層し、積層体を作製する。その後、該積層体中の導体層を回路加工等することにより、回路基板を得ることができる。

[0077] 導体層となる金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、金、銀、ステンレス等の金属を用いることができる。導体層の形成方法としては、例えば、該金属類を箔等にして電気絶縁層上に熱融着させる方法、該金属類を箔等にして電気絶縁層上に接着剤を用いて張り合わせる方法、あるいはスパッタ、蒸着、めっき等の方法で電気絶縁層上に該金属類からなる導体層を形成する方法等が挙げられる。回路基板の態様としては、片面板、両面板のいずれでもよい。

[0078] このような回路基板は、例えば、半導体素子等の電子部品を搭載することにより、電子機器として使用することができる。電子機器は公知の情報に基

づいて作製することができる。

このような電子機器としては、例えば、サーバ、ルータ、スーパーコンピュータ、メインフレーム、ワークステーション等のICTインフラ機器；GPSアンテナ、無線基地局用アンテナ、ミリ波アンテナ、RFIDアンテナ等のアンテナ類；携帯電話、スマートフォン、PHS、PDA、タブレット端末等の通信機器；パーソナルコンピューター、テレビ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、POS端末、ウェアラブル端末、デジタルメディアプレーヤー等のデジタル機器；電子制御システム装置、車載通信機器、カーナビゲーション機器、ミリ波レーダー、車載カメラモジュール等の車載電子機器；半導体試験装置、高周波計測装置等；等が挙げられる。

[0079] また、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体(m)または本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂組成物を架橋するとともに発泡せしめることにより発泡体とすることができる。このとき、環状オレフィン系樹脂組成物に前述した発泡剤を添加してもよい。

[0080] [用途]

本実施形態に係る架橋体(Q)は、耐溶剤性、耐熱性、機械的強度、透明性に優れるので、架橋体(Q)からなる成形体は、例えば光ファイバー、光導波路、光ディスク基盤、光フィルター、レンズ、光学用接着剤、PDP用光学フィルター、有機EL用コーティング材料、航空宇宙分野における太陽電池のベースフィルム基材、太陽電池や熱制御システムのコーティング材、半導体素子、発光ダイオード、各種メモリー類等の電子素子、ハイブリッドIC、MCM、回路基板、回路基板の絶縁層を形成するために用いられるプリプレグや積層体、表示部品等のオーバコート材料あるいは層間絶縁材料、液晶ディスプレイや太陽電池の基板、医療用器具、自動車用部材、離型剤、樹脂改質剤、ディスプレイ用透明基板、リチウムイオン電池用部材、半導体プロセス部材、フィルムコンデンサ、ガスバリアコート材、電線被服材、自動車用部材、航空宇宙用部材、半導体用プロセス材、電線被覆材、リチウムイオン電池用部材、燃料電池用部材、コンデンサーフィルム、フレキシブル

ディスプレイ部材、アンカーコート材、透明接着剤、改質材、架橋助剤、医療用容器、医療用カテーテル部材、防水シール材、離型材、ハードコート材、発泡改質剤といった用途で使用することができる。

特に、誘電特性の経時安定性に優れ、耐溶剤性、耐熱性、透明性、機械的特性等にも優れるので、高周波回路基板等の高周波用途に好適に用いることができる。さらに、ガスバリア性にも優れるため、液晶ディスプレイ用基板や太陽電池の基板やフィルムまたはシートとして好適に用いることができる。

[0081] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

また、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0082] 以下、本発明を合成例、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何等制限されるものではない。

[0083] なお、合成例、実施例、比較例で用いた環状オレフィン系共重合体 (m) の組成は、次に述べる方法で測定した。

[0084] [環状オレフィン系共重合体を構成する各構造単位の含有量の測定方法]

構造単位 (A)、構造単位 (B)、構造単位 (C) および構造単位 (D) の含有量は、日本電子社製「EXCALIBUR270」核磁気共鳴装置を用い、下記条件で測定することにより行った。

積算回数：16～64回

測定温度：室温

上記測定で得られた¹H-NMRスペクトルから、二重結合炭素に直接結合している水素由来のピークとそれ以外の水素のピークの強度によりそれぞれ算出した。

[0085] また、合成例、実施例、比較例で用いた環状オレフィン系共重合体 (m) の数平均分子量 (M_n) は、GPC測定により測定し、標準ポリスチレン換

算値として求めた。GPC測定は以下の条件で行った。

装置：GPC HLC-8321（東ソー株式会社製）

溶剤：*o*-ジクロロベンゼン

カラム：TSK gel GMH6-HT×2、TSK gel GMH6-HTL×2（何れも東ソー社製）

流速：1.0 ml/分

試料：1 mg/mL *o*-ジクロロベンゼン溶液

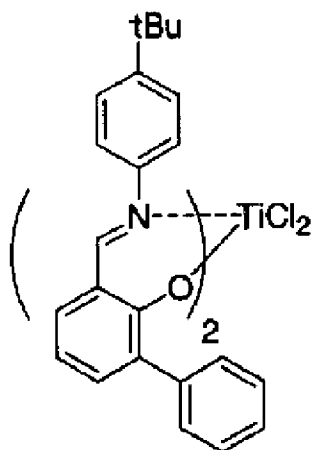
温度：140℃

[0086] 実験には以下の原材料を用いた。

[0087] 遷移金属化合物（1）：

特開2004-331965号公報に記載の方法により合成した。

[0088] [化14]



遷移金属化合物（1）

[0089] エチレン（住友精化社製）

モディファイドメチルアルミノキサン（MMAO、東ソー・ファインケム社製）

トルエン（和光純薬工業株式会社製：和光特級）

5-ビニル-2-ノルボルネン（東京化成工業株式会社製）

2-ノルボルネン（東京化成工業社製）

アセトン（和光純薬工業株式会社製：和光特級）

メタノール（和光純薬工業株式会社製：和光特級）

[0090] 開始剤 1 : パークミル D (日本油脂社製)

酸化防止剤 1 : I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F 社製)

[0091] 環状オレフィン系共重合体 (m) :

[合成例 1 : 環状オレフィン系共重合体 (m-1)]

十分に窒素置換した内容積 1 L の S U S 製オートクレーブに、トルエン 372 mL、5-ビニル-2-ノルボルネン (以下、VNBとも呼ぶ。) 95 mL、2-ノルボルネン (以下、NBとも呼ぶ。) の 5 M トルエン溶液 33 mL、MMAO のヘキサン溶液を A I 換算で 1.5 mmol、水素 1116 mL を挿入した後、系中にエチレンを全圧 0.78 MPa G になるまで導入した。トルエンに溶解した遷移金属化合物 (1) 4 μ mol を添加し重合を開始した。35°C で 40 分間反応させた後、遷移金属化合物 (1) 4 μ mol を追加し、更に 30 分ごとに遷移金属化合物 (1) 4 μ mol を追加する工程を更に 2 回繰り返し、合計 130 分間重合を行った。その後、少量のメタノールを添加することで重合を停止した。重合終了後、得られたポリマー溶液にイオン交換水を添加して 1 時間攪拌した後に、有機層を濾紙でろ過した。この有機層をアセトンに投入してポリマーを析出させ、攪拌後濾紙でろ過した。得られたポリマーを 80°C、10 時間で減圧乾燥し、エチレン/NB/VNB 共重合体を得た。NMR より決定したポリマー中の NB 由来構造の組成比は 13 mol%、VNB 由来構造の組成比は 35 mol%、GPC 測定より求めた数平均分子量 (M_n) は 11,000 であった。

[0092] [合成例 2 : 環状オレフィン系共重合体 (m-2)]

トルエンを 410 mL、VNB を 50 mL、NB (5 M トルエン溶液) を 40 mL とした以外は合成例 1 と同様にして、エチレン/NB/VNB 共重合体を得た。NMR より決定したポリマー中の NB 由来構造の組成比は 21 mol%、VNB 由来構造の組成比は 20 mol%、GPC 測定より求めた数平均分子量 (M_n) は 10,000 であった。

[0093] [合成例 3 : 環状オレフィン系共重合体 (m-3)]

トルエンを 433 mL、VNB を 15 mL、NB (5 M トルエン溶液) を

52 mL、水素1488 mLとした以外は合成例1と同様にして、エチレン／NB／VNB共重合体を得た。NMRにより決定したポリマー中の、NB由来構造の組成比は33 mol%、VNB由来構造の組成比は10 mol%、GPC測定より求めた数平均分子量 (M_n) は7,500であった。

[0094] [合成例4：環状オレフィン系共重合体 (m-4)]

トルエンを444 mL、VNBを7 mL、NB (5Mトルエン溶液) を49 mLとした以外は合成例1と同様にして、エチレン／NB／VNB共重合体を得た。NMRにより決定したポリマー中のNB由来構造の組成比は37 mol%、VNB由来構造の組成比は6 mol%、GPC測定より求めた数平均分子量 (M_n) は11,100であった。

[0095] [合成例5：環状オレフィン系共重合体 (m-5)]

トルエンを460 mL、VNBを16 mL、NB (5Mトルエン溶液) を55 mL、水素744 mLとした以外は合成例1と同様にして、エチレン／NB／VNB共重合体を得た。NMRにより決定したポリマー中のNB由来構造の組成比は32 mol%、VNB由来構造の組成比は9 mol%、GPC測定より求めた数平均分子量 (M_n) は20,000であった。

[0096] [合成例6：環状オレフィン系共重合体 (m-6)]

十分に窒素置換した内容積1 LのSUS製オートクレーブに、トルエン410 mL、VNB19 mL、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセン (以下、TDとも呼ぶ。) 71 mL、MMAO (東ソーファインケム社製) のトルエン溶液をA1換算で1.5 mmol、水素744 mLを挿入した後、系中にエチレンを全圧0.78 MPaになるまで導入した。トルエンに溶解した遷移金属化合物 (1) 33 μ molを添加し、35°Cで180分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することで重合を停止した。重合終了後、得られたポリマー溶液にイオン交換水を添加して1時間攪拌した後に、有機層を濾紙でろ過した。この有機層をアセトンに投入してポリマーを析出させ、攪拌後濾紙でろ過した。得られたポリマーを80°C、10時間で減圧乾燥し、エチレン／TD／VNB共重合体を得た。NMR

により決定したポリマー中のTD由来構造の組成比は30mol%、VNB由来構造の組成比は12mol%、GPC測定より求めた数平均分子量(Mn)は11,300であった。

[0097] [合成例7：環状オレフィン系共重合体(m-7)]

トルエンを377mL、VNBを73mL、TDを50mLとした以外は合成例6と同様にして、エチレン/TD/VNB共重合体を得た。NMRにより決定したポリマー中のTD由来構造の組成比は15mol%、VNB由来構造の組成比は28mol%、GPC測定より求めた数平均分子量(Mn)は10,500であった。

[0098] [合成例8：環状オレフィン系共重合体(m-8)]

十分に窒素置換した内容積1LのSUS製オートクレーブに、トルエン340mL、VNB35mL、NB(5MTルエン溶液)82mL、TD44mL、MMAOのヘキサン溶液をAl換算で2mmol、水素558mLを挿入した後、系中にエチレンを全圧0.52MPaGになるまで導入した。トルエンに溶解した遷移金属化合物(1)4.7μmolを添加し重合を開始した。35℃で40分間反応させた後、遷移金属化合物(1)9.3μmolを追加し、更に30分後に遷移金属化合物(1)9.3μmolを追加した後に30分反応させて、合計100分間重合を行った。その後、少量のメタノールを添加することで重合を停止した。重合終了後、得られたポリマー溶液にイオン交換水を添加して1時間攪拌した後に、有機層を濾紙でろ過した。この有機層をアセトンに投入してポリマーを析出させ、攪拌後濾紙でろ過した。得られたポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥し、エチレン/TD/NB/VNB共重合体を得た。NMRにより決定したポリマー中のTD由来構造の組成比は14mol%、NB由来構造の組成比は17mol%、VNB由来構造の組成比は10mol%、GPC測定より求めた数平均分子量(Mn)は8,400であった。

[0099] [実施例1]

以下に示す方法により各ワニスを作製し、評価を行った。

[0100] (45%トルエンワニスの調製)

トルエン4.4gに対し、合成例1で得られた環状オレフィン系共重合体(m-1)3.6gを添加、一晚攪拌し、ワニス状の環状オレフィン系共重合体樹脂組成物(45%トルエンワニス)を得た。

[0101] (溶剤溶解性：ワニス粘度の測定)

上述の(45%トルエンワニスの調製)において得られた45%トルエンワニスについて、粘度測定を行った。E型粘度計により測定し、プレヒート後の測定トルク20%またはそれに最も近い回転数での値から求めた。得られた結果を表1に示す。

測定は以下の条件で行った。

装置：TVE-25H(東機産業株式会社製)

測定コーン：1°34×R24

[0102] ここで、45%トルエンワニスの含浸性について、45%トルエンワニスの粘度が100以上500未満(mPa·s)であるものは「A」、500以上1000未満(mPa·s)であるものは「B」、1000以上(mPa·s)であるもの、および溶け残りがあるものは「C」とした。

[0103] (20%トルエンワニスの調製)

合成例1で得られた環状オレフィン系共重合体(m-1)、ラジカル重合(架橋)開始剤として開始剤1(日本油脂社製パークミルD)、酸化防止剤として、酸化防止剤1(BASF社製Irganox1010)、溶剤としてトルエンを用い、表1の含有量に従い秤量した。秤量したサンプルを十分に溶解するまで攪拌することで、ワニス状の環状オレフィン系共重合体樹脂組成物(20%トルエンワニス)を得た。なお、表1中における各原料の含有量の単位は質量部である。

[0104] (フィルム製膜)

上述の(20%トルエンワニスの調製)において、表1の含有量に従って得られた20%トルエンワニスを、離型処理されたPETフィルム上に長手方向に10mm/秒の速度で塗工した後、窒素気流下送風乾燥機中で、15

0℃で4分乾燥した。得られたフィルムを2枚重ね、真空プレスにより、3.5 MPaに加圧し、室温（25℃）から一定速度で昇温し、180℃で120分保持し、積層フィルムを得た。

[0105] <誘電正接>

上記（フィルム製膜）にて得られたフィルムについて、JIS R1641に準じた円筒空洞共振器法により10GHzにおける誘電正接を測定した。

このとき、誘電正接が0.0010未満のものを「A」、0.0010以上のものを「B」として評価した。また、測定不可だったものを「C」として表記した。結果を表1に示す。

[0106] [実施例2～4および比較例1～4]

各成分の含有量を表1に示す含有量に変更した以外は、実施例1と同様に20%トルエンワニス、45%トルエンワニスおよびフィルムをそれぞれ作製し、それぞれ評価を実施した。得られた結果を表1に示す。

このとき、比較例2および3においては、45%トルエンワニスの作製中に環状オレフィン系共重合体の溶け残りが発生し、45%トルエンワニスは得られなかった。そのため、比較例2および3については、45%トルエンワニスを用いたワニス粘度の測定が不可であった。

[0107] また、比較例3においてはワニス状の環状オレフィン系共重合体組成物（20%トルエンワニス）は得られたが、比較例2においてはワニス状の環状オレフィン系共重合体組成物（20%トルエンワニス）も得られなかった。

以上より、比較例2においては誘電正接の測定が不可であったため、表1における比較例2の結果は「測定不可」と表記した。

[0108]

含んだ状態でワニスを作製した際も低い粘度を保っていた。

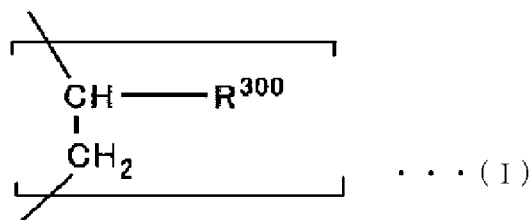
一方、比較例 1～4 は、環状オレフィン系共重合体を多く含んだ状態でワニスを作製した際には環状オレフィン系共重合体が完全に溶解しない、もしくは溶解したとしても粘度が高いために、含侵性に劣るという結果となった。

[0110] この出願は、2022年2月4日に出願された日本出願特願2022-016604号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

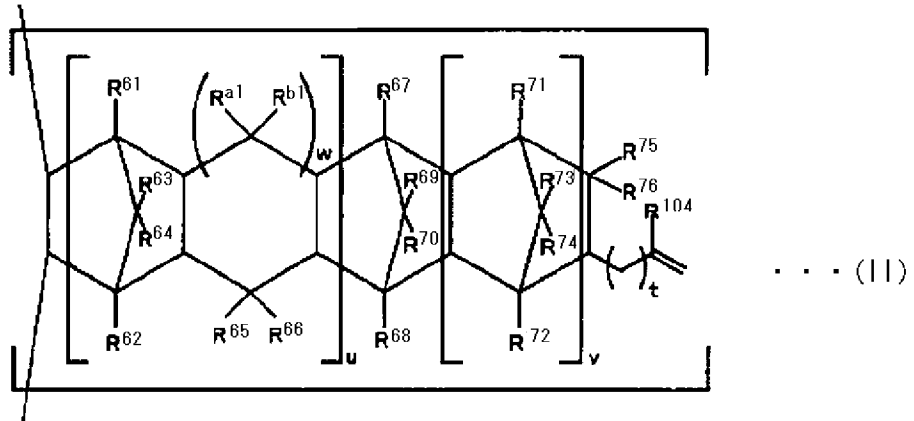
- [請求項1] (A) 下記一般式 (I) で表される 1 種以上のオレフィン由来の構造単位 (A) と、
- (B) 下記一般式 (I I) で表される 1 種以上の環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) と、
- (C) 下記一般式 (I I I) で表される 1 種以上の環状オレフィン由来の構造単位 (C) と、
- を含む環状オレフィン系共重合体であって、
- 前記環状オレフィン系共重合体中の前記構造単位 (A)、前記構造単位 (B) および前記構造単位 (C) の合計モル数を 100 モル%とした場合に、前記環状非共役ジエン由来の構造単位 (B) の含有量と前記環状オレフィン由来の構造単位 (C) の含有量の合計が 40.0 モル%以上 50.0 モル%以下の範囲であり、
- 数平均分子量 M_n が 3,000 以上 16,000 以下である環状オレフィン系共重合体。

[化1]



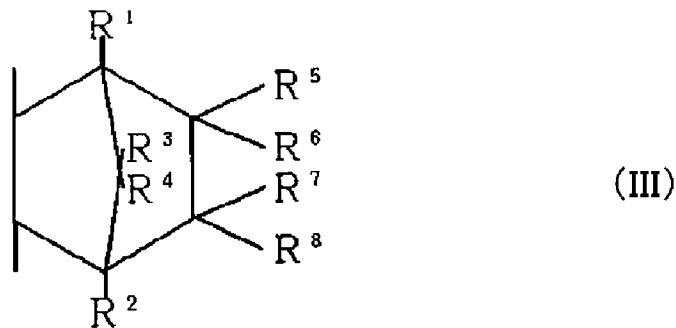
(一般式 (I) 中、 R^{300} は水素原子または炭素原子数 1 ~ 29 の直鎖状または分岐状の炭化水素基を示す。)

[化2]



(一般式 (11) 中、 u は 0 または 1 であり、 v は 0 または 1 であり、 w は 0 または 1 であり、 $R^{61} \sim R^{76}$ ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基または炭素原子数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であり、 R^{104} は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 t は 0 ~ 10 の正の整数であり、 R^{75} および R^{76} は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。)

[化3]



(一般式 (111) において、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数 4 以下の炭化水素基であり、 $R^5 \sim R^8$ は互いに結合して単環を形成していてもよく、かつ該単環が二重結合を有していてもよく、また R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 と

でアルキリデン基を形成していてもよい。)

- [請求項2] 請求項1に記載の環状オレフィン系共重合体において、
前記環状オレフィン系共重合体中の前記構造単位(A)、前記構造単位(B)および前記構造単位(C)の合計モル数を100モル%とした場合に、
前記環状非共役ジエン由来の構造単位(B)の含有量が5モル%以上40モル%以下である環状オレフィン系共重合体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の環状オレフィン系共重合体において、
前記環状非共役ジエン由来の構造単位(B)を構成する環状非共役ジエンが5-ビニル-2-ノルボルネンを含む環状オレフィン系共重合体。
- [請求項4] 請求項1~3のいずれか一項に記載の環状オレフィン系共重合体において、
前記環状オレフィン由来の構造単位(C)を構成する環状オレフィンが、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを含む環状オレフィン系共重合体。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれか一項に記載の環状オレフィン系共重合体を含む環状オレフィン系共重合体組成物。
- [請求項6] 請求項5に記載の環状オレフィン系共重合体組成物と、溶媒と、を含有するワニス。
- [請求項7] 請求項5に記載の環状オレフィン系共重合体組成物を架橋して得られる架橋体。
- [請求項8] 請求項7に記載の架橋体を含むフィルムまたはシート。
- [請求項9] 請求項7に記載の架橋体を含む積層体。
- [請求項10] 請求項7に記載の架橋体を含む電気絶縁層と、前記電気絶縁層上に設けられた導体層とを含む回路基板。
- [請求項11] 請求項10に記載の回路基板を備える電子機器。
- [請求項12] 請求項1~4のいずれか一項に記載の環状オレフィン系共重合体と

、シート状繊維基材と、を含むプリプレグ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 232/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 236/20</i> (2006.01)i; <i>C08J 3/24</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i FI: C08F232/04; C08F210/00; C08F236/20; C08J5/18; C08J3/24 Z CES		
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) C08F232/04; C08F210/00; C08F236/20; C08J3/24; C08J5/18		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/149713 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 29 July 2021 (2021-07-29) claims, paragraphs [0039], [0040], [0043], examples	1-12
Y		1-12
X	JP 2020-105328 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 July 2020 (2020-07-09) claims, paragraphs [0020]-[0024], [0041], [0042], [0058], examples	1-12
Y		1-12
X	JP 7-216029 A (HOECHST AG) 15 August 1995 (1995-08-15) claims, examples	1-5, 7-9
X	JP 8-183817 A (HOECHST AG) 16 July 1996 (1996-07-16) claims, examples	1-9
A	CN 108250720 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 06 July 2018 (2018-07-06) entire text	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 15 March 2023		Date of mailing of the international search report 28 March 2023
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/JP2023/003179

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/149713	A1	29 July 2021	KR 10-2022-0097927	A
				CN 114787207	A
				TW 202138406	A
<hr/>					
JP	2020-105328	A	09 July 2020	(Family: none)	
<hr/>					
JP	7-216029	A	15 August 1995	EP 661310	A2
				claims, examples	
				DE 4344514	A1
				CN 1108264	A
				KR 10-1995-0018082	A
<hr/>					
JP	8-183817	A	16 July 1996	US 2002/0137863	A1
				claims, examples	
				EP 694568	A2
				DE 4426398	A
				AU 2508095	A
				TW 336940	B
				KR 10-1996-0004386	A
				CA 2154644	A1
<hr/>					
CN	108250720	A	06 July 2018	CN 107417891	A
<hr/>					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 232/04(2006.01)i; C08F 210/00(2006.01)i; C08F 236/20(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i FI: C08F232/04; C08F210/00; C08F236/20; C08J5/18; C08J3/24 Z CES</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F232/04; C08F210/00; C08F236/20; C08J3/24; C08J5/18</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/149713 A1 (三井化学株式会社) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29) 請求の範囲, [0039][0040][0043], 実施例</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-105328 A (三井化学株式会社) 09.07.2020 (2020 - 07 - 09) 特許請求の範囲, [0020]-[0024][0041][0042][0058], 実施例</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-216029 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 15.08.1995 (1995 - 08 - 15) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-5, 7-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 8-183817 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 16.07.1996 (1996 - 07 - 16) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108250720 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 06.07.2018 (2018 - 07 - 06) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</p>			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	WO 2021/149713 A1 (三井化学株式会社) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29) 請求の範囲, [0039][0040][0043], 実施例	1-12	Y		1-12	X	JP 2020-105328 A (三井化学株式会社) 09.07.2020 (2020 - 07 - 09) 特許請求の範囲, [0020]-[0024][0041][0042][0058], 実施例	1-12	Y		1-12	X	JP 7-216029 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 15.08.1995 (1995 - 08 - 15) 特許請求の範囲, 実施例	1-5, 7-9	X	JP 8-183817 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 16.07.1996 (1996 - 07 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-9	A	CN 108250720 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 06.07.2018 (2018 - 07 - 06) 全文	1-12
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	WO 2021/149713 A1 (三井化学株式会社) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29) 請求の範囲, [0039][0040][0043], 実施例	1-12																								
Y		1-12																								
X	JP 2020-105328 A (三井化学株式会社) 09.07.2020 (2020 - 07 - 09) 特許請求の範囲, [0020]-[0024][0041][0042][0058], 実施例	1-12																								
Y		1-12																								
X	JP 7-216029 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 15.08.1995 (1995 - 08 - 15) 特許請求の範囲, 実施例	1-5, 7-9																								
X	JP 8-183817 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 16.07.1996 (1996 - 07 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-9																								
A	CN 108250720 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 06.07.2018 (2018 - 07 - 06) 全文	1-12																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.03.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保 道弘 4J 4514</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																									

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/JP2023/003179

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2021/149713	A1	29.07.2021	KR 10-2022-0097927	A	
				CN 114787207	A	
				TW 202138406	A	
JP	2020-105328	A	09.07.2020	(ファミリーなし)		
JP	7-216029	A	15.08.1995	EP 661310	A2	
				CLAIMS, EXAMPLES		
				DE 4344514	A1	
				CN 1108264	A	
				KR 10-1995-0018082	A	
JP	8-183817	A	16.07.1996	US 2002/0137863	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES		
				EP 694568	A2	
				DE 4426398	A	
				AU 2508095	A	
				TW 336940	B	
				KR 10-1996-0004386	A	
				CA 2154644	A1	
CN	108250720	A	06.07.2018	CN 107417891	A	