

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065178 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/08 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08G 18/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033411
- (22) 国際出願日: 2018年9月10日(10.09.2018)
- (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 2017-190619 2017年9月29日(29.09.2017) JP
- (71) 出願人: 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: 角替 靖 男 (**TSUNOGAE, Yasuo**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ 特許業務法人 (**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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** LIQUID COPOLYMER FORMED BY RING-OPENING COPOLYMERIZATION OF CYCLOPENTENE, CROSSLINKABLE COMPOSITION, AND CROSSLINKED RUBBER OBJECT

(54) 発明の名称: 液状シクロペンテン開環共重合体、架橋性組成物およびゴム架橋体

(57) **Abstract:** Provided is a liquid copolymer formed by ring-opening copolymerization of cyclopentene, the copolymer comprising monomer units derived from cyclopentene and monomer units derived from a norbornene compound, wherein the content of the cyclopentene-derived monomer units is 60-95 wt%. The copolymer includes a hydroxyl group at a terminal of the copolymer chain and has a melt viscosity, as measured at a temperature of 25 ° C with a Brookfield viscometer, of less than 500 Pa·s.

(57) 要約: シクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位とを備え、前記シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が60~95重量%である液状シクロペンテン開環共重合体であって、共重合体鎖末端に水酸基を備え、かつ、B型粘度計を用いて温度25°Cで測定した熔融粘度が500 Pa·s未満である液状シクロペンテン開環共重合体を提供する。



WO 2019/065178 A1

明 細 書

発明の名称：

液状シクロペンテン開環共重合体、架橋性組成物およびゴム架橋体

技術分野

[0001] 本発明は、液状シクロペンテン開環共重合体、架橋性組成物およびゴム架橋体に関する。

背景技術

[0002] 重合体鎖末端に水酸基を有する液状ゴム、たとえば、両末端水酸基含有液状ポリブタジエンなどは、ポリウレタンのポリオール成分として用いられ、多官能イソシアネートと架橋反応させることで、柔軟性のあるシール材や接着剤用途として広く使用されている。一方で、両末端水酸基含有液状ポリブタジエンを用いて得られるシール材や接着剤は、耐熱性や耐オゾン性に劣るという問題がある。そこで、両末端水酸基含有液状ポリブタジエンの主鎖二重結合を水素化した両末端水酸基含有液状ゴムの使用が検討されているものの、このような両末端水酸基含有液状ゴムは、ガラス転移温度が高く、柔軟性に乏しいため、低温条件下において使用できないという問題がある。そのため、耐熱性や耐オゾン性に優れ、かつ、低温条件下においても良好に使用可能な液状エラストマーが求められていた。

[0003] 一方、環状オレフィンを連鎖移動剤の存在下でメタセシス開環重合反応することにより環状オレフィン開環重合体を得る技術が知られている。たとえば、特許文献1、2では、ルテニウムカルベン錯体触媒を用いて、環状オレフィンをメタセシス開環重合して、比較的分子量の環状オレフィン開環重合体を得ている。具体的には、特許文献1、2では、ルテニウムカルベン錯体触媒を用いて、1，5-シクロオクタジエンを開環重合することにより、比較的分子量のシクロオクタジエン単量体単位を含む重合体を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表平11-514043号公報

特許文献2：特表2009-528434公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1, 2に開示された1, 5-シクロオクタジエンの開環重合において、重合反応系に、水酸基を有する非環状オレフィンを加えることにより、重合体鎖末端に水酸基を有するシクロオクタジエン開環重合体を得ることができるものの、シクロオクタジエン開環重合体は、上述した液状ポリブタジエンと同様に、耐熱性および耐オゾン性に劣るという問題がある。

[0006] また、シクロオクタジエン開環重合体以外の環状オレフィン開環重合体として、シクロオクテン開環重合体や、シクロペンテン開環重合体なども知られているが、シクロオクテンやシクロペンテンを、特許文献1, 2で用いられているルテニウムカルベン錯体触媒を用いて開環重合すると、得られる開環重合体は、その反応機構上、繰返し単位中に存在する二重結合におけるトランス比率が高いものとなる。そして、トランス比率が高いと、低温条件において結晶化してしまうため、低温条件下における取り扱い性に劣るという問題や、多官能イソシアネートなどの反応性の化合物と反応させて架橋体とした場合に、得られる架橋体は、耐寒性に劣る（低温条件下において弾性を有しない）ものになってしまうという問題がある。

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、低温条件下（たとえば、 -30°C 程度の条件下）における取り扱い性に優れ、かつ、引張強度が高く、耐熱性、耐オゾン性および耐寒性に優れた架橋体を与えることのできる液状シクロペンテン開環共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、共重合体鎖末端に水酸基が導入された液状シクロペンテン開環共重合体を、特定割合のシクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位とを備え、しかも、温度 25°C における溶融粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満とされ

たものとするにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。具体的には、このような液状シクロペンテン開環共重合体によれば、低温条件下においても低粘度の液状を維持できること、さらには、このような液状シクロペンテン開環共重合体を、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて得られる架橋体は、引張強度、耐熱性および耐オゾン性に優れ、しかも低温条件下においても、弾性体としての特性を良好に維持できるものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明によれば、シクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位とを備え、前記シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が60～95重量%である液状シクロペンテン開環共重合体であって、共重合体鎖末端に水酸基を備え、かつ、B型粘度計を用いて温度25℃で測定した溶融粘度が500 Pa・s未満である液状シクロペンテン開環共重合体が提供される。

[0010] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、数平均分子量(Mn)が、500～20,000であることが好ましい。

本発明の液状シクロペンテン開環共重合体を構成する繰返し単位中に存在する二重結合におけるシス/トランス比が、10/90～40/60であることが好ましい。

本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、ガラス転移温度(Tg)が、-50℃以下であることが好ましい。

[0011] また、本発明によれば、上記の液状シクロペンテン開環共重合体を製造する方法であって、エーテル系溶媒またはケトン系溶媒を重合溶媒とし、ルテニウム化合物を含む重合触媒、および水酸基を含有する連鎖移動剤を用いて、シクロペンテンおよびノルボルネン化合物を含む単量体を開環共重合する液状シクロペンテン開環共重合体の製造方法が提供される。

[0012] さらに、本発明によれば、上記の液状シクロペンテン開環共重合体100重量部に対し、多官能イソシアネート化合物を1～100重量部の割合にて含有する架橋性組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記の架橋性組成物を架橋してなる架橋体が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、低温条件下（たとえば、 -30°C 程度の条件下）における取り扱い性に優れ、かつ、引張強度が高く、耐熱性、耐オゾン性および耐寒性に優れた架橋体を与える液状シクロペンテン開環共重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位とを備え、前記シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が60～95重量%であり、共重合体鎖末端に水酸基を備え、かつ、B型粘度計を用いて温度 25°C で測定した熔融粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満である、液状の共重合体である。

[0015] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテンを開環重合してなる単量体単位と、ノルボルネン化合物を開環重合してなる単量体単位とを少なくとも有するものであり、シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が、全単量体単位に対して、60～95重量%であり、好ましくは65～92重量%、より好ましくは70～90重量%である。また、ノルボルネン化合物由来の単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは40～5重量%であり、より好ましくは35～8重量%、さらに好ましくは30～10重量%である。シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が少なすぎると、室温において液状を呈さなくなり、低温においてはもちろんのこと、室温においても取り扱い性に劣るものなり、さらには、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて架橋体とした際に、低温条件において弾性体としての特性を維持できなくなってしまう。一方、シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が多すぎると、低温条件において結晶化してしまうため、低温条件下における取り扱い性に劣るものとなったり、さらには、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて架橋体とした際に、低温条件に

において弾性体としての特性を維持できなくなってしまう。シクロペンテンおよびノルボルネン化合物は、置換基を有するものであっても、無置換であってもよい。

[0016] ノルボルネン化合物としては、ノルボルネン環を含む化合物であればよく、その具体例としては、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-8-エンとも言う。）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-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-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-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-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-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-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-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-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-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-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-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-エンなど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. 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,

4 a, 9 a-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. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 9, 9 a, 10-ヘキサヒドロアントラセンとも言う。) などのノルボルネン類; などが挙げられる。これらのなかでも、2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、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、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エンが好ましい。ノルボルネン化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0017] また、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテンおよびノルボルネン化合物と共重合可能なその他の単量体に由来する単量体単位を含有していてもよく、その他の単量体に由来する単量体単位の割合は、全単量体単位に対して20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましく、0重量%であることが特に好ましい。すなわち、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、実質的に、シクロペンテン由来の単量体単位およびノルボルネン化合物由来の単量体単位のみからなる共重合体であることが特に好ましい。シクロペンテンおよびノルボルネン化合物と共重合可能なその他の単量体としては、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの炭素-炭素二重結合が環内に1個ある、シクロペンテン以外のモノ環状モノオレフィン; 1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘプタジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどの炭素-炭素二重結合が環内に2個あるモノ環状ジエン; 1, 5, 9-シクロドデカトリエンなどの炭素-炭素二重結合が環内に3個あるモノ環状トリエン; などが挙げられる。これらの共重合可能なその他の単量体は、置換基を有するものであっても、無置換であってもよい。また、これらの共重合可能なその他の単量体は、1種単独で使用してもよく、または、2種以上を組合わせて使用してもよい。

[0018] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、液状の共重合体、すなわち

、室温（25℃）において液体状態を有する（室温（25℃）において流動性を有する）共重合体であり、B型粘度計（ブルックフィールド粘度計）を用いて温度25℃で測定した熔融粘度が、500 Pa・s未満、好ましくは400 Pa・s以下、より好ましくは300 Pa・s以下の共重合体である。熔融粘度が高すぎると、低温条件とした場合に固化してしまい、低温条件下における取り扱い性に劣るものとなり、さらには、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて架橋体とした場合に、得られる架橋体は、樹脂状となり弾性を有しないものになってしまう。

[0019] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）の値で、好ましくは500～20,000であり、より好ましくは600～18,000、さらに好ましくは700～15,000、特に好ましくは700～10,000、最も好ましくは700～8,000である。数平均分子量（ M_n ）を上記範囲とすることにより、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて架橋体とした場合に、得られる架橋体を高い弾性を有し、かつ、引張強度がより高められたものとすることができる。なお、重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される、ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）の値で、好ましくは1,000～50,000、より好ましくは1,200～45,000、さらに好ましくは1,400～40,000、特に好ましくは1,400～20,000、最も好ましくは1,400～16,000である。

[0020] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される、ポリスチレン換算の、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、通常4.0以下であり、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3.0以下である。 M_w/M_n を上記範囲とすることにより、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて架橋体とした場合に、引張強度などの機械強度をより高めることができる。

- [0021] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体を構成する繰返し単位中に存在する二重結合において、そのシス／トランス比は、特に限定されないが、通常、10／90～40／60の範囲であり、好ましくは10／90～30／70の範囲である。シス／トランス比は、液状シクロペンテン開環共重合体の¹³C-NMRスペクトル測定により測定することができる。
- [0022] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体のガラス転移温度（T_g）は、得られる架橋体を低温特性により優れたものとし、低温条件下においても、より適切に弾性体としての特性を維持することができるという観点より、好ましくは-50℃以下であり、より好ましくは-60℃以下、さらに好ましくは-70℃以下である。液状シクロペンテン開環共重合体のガラス転移温度は、たとえば、用いるノルボルネン化合物の種類、共重合体中における、シクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位との含有割合などを調製することによって、調節することができる。
- [0023] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、その共重合体鎖末端に反応性基として、水酸基を有するものであり、一方の共重合体鎖末端（片末端）のみに水酸基が導入されたものであっても、両方の共重合体鎖末端（両末端）に水酸基が導入されたものであってもよく、また、これらが混在したものであってもよい。さらに、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体には、これらと、水酸基が導入されていない液状シクロペンテン開環共重合体とが混在していてもよい。水酸基は、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させる際に、多官能イソシアネート化合物に対し反応性を示す基として作用する。
- [0024] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体の共重合体鎖末端における、水酸基の導入割合は、特に限定されないが、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させる際における反応性および得られる架橋体の耐熱性の観点より、液状シクロペンテン開環共重合体の共重合体鎖数に対する水酸基の個数の割合の百分率の値（末端水酸基導入率）で、80%以上であることが好ましく、より好ましくは100%以上、さらに好ましくは120%以上であり、特

に好ましくは190%以上であり、200%であってもよい。なお、共重合体鎖末端への水酸基の導入割合を測定する方法としては、特に限定されないが、たとえば、¹H-NMRスペクトル測定により求められる水酸基に対応するピーク面積比と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィから求められる数平均分子量(M_n)とから求めることができる。

[0025] 本発明の液状シクロペンテン開環共重合体の合成方法は、特に限定されないが、たとえば、エーテル系溶媒またはケトン系溶媒を重合溶媒とし、ルテニウム化合物を含む重合触媒、および水酸基を含有する連鎖移動剤を用いて、シクロペンテンおよびノルボルネン化合物を含む単量体を開環共重合する方法などが挙げられる。

[0026] 水酸基を含有する連鎖移動剤は、液状シクロペンテン開環共重合体の共重合体鎖末端に水酸基を導入する作用に加え、分子量調整剤としても作用する化合物である。このような水酸基を有する連鎖移動剤としては、水酸基を有するオレフィン化合物が好ましく、たとえば、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、4-ヘキセン-1-オール、4-ヘプテン-1-オール、5-デセン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、5-オクテン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、4-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-ヒドロキシ安息香酸アリル、1-シクロヘキシル-2-ブテン-1-オール、エチレングリコールモノアリルエーテル、3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、3-ヘキセン-2,5-ジオール、4-オクテン-1,8-ジオールなどが挙げられる。これら水酸基を有する連鎖移動剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0027] 水酸基を有する連鎖移動剤の使用量は、特に限定されず、液状シクロペンテン開環共重合体の共重合体鎖末端に導入する水酸基の導入割合や、目的とする数平均分子量(M_n)に応じて設定すればよいが、重合に用いるシクロペンテンおよびノルボルネン化合物を含む単量体100重量部に対して、好ましくは2~50重量部、より好ましくは3~45重量部、さらに好ましく

は4～40重量部である。

[0028] また、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体を合成する際に用いる重合触媒としては、水酸基を有する連鎖移動剤に対する耐性を有し、不溶成分を生成しないという観点より、ルテニウム化合物を含む重合触媒を用いるものであり、ルテニウム化合物を含む重合触媒の中でも、ルテニウムカルベン錯体が好ましい。

[0029] ルテニウムカルベン錯体としては、シクロペンテンおよびノルボルネン化合物の開環重合触媒となるものであれば、特に限定されない。好ましく用いられるルテニウムカルベン錯体の具体例としては、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)-3,3-ジフェニルプロペニリデンルテニウムジクロリド、ジクロロ-(3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(II)、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ε-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1,3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1,3-ジメシチルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)エトキシメチリデンルテニウムジクロリド、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)エトキシメチリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

[0030] 重合触媒としてのルテニウム化合物の使用量は、特に限定されるものではないが、(触媒中の金属ルテニウム:シクロペンテンおよびノルボルネン化合物を含む単量体)のモル比として、通常1:2,000~1:2,000,000、好ましくは1:5,000~1:1,500,000、より好ましくは1:10,000~1:1,000,000の範囲である。重合触媒

としてのルテニウム化合物の使用量が少なすぎると、重合反応が十分に進行しない場合がある。一方、多すぎると、得られる液状シクロペンテン開環共重合体からの触媒残渣の除去が困難となり、多官能イソシアネート化合物と架橋反応させて架橋体とした際に各種特性が低下するおそれがある。

[0031] また、重合反応に際しては、重合溶媒として、水酸基を有する連鎖移動剤およびルテニウム化合物を含む重合触媒を良好に溶解させることができるという観点より、エーテル系溶媒またはケトン系溶媒を用いることが好ましい。エーテル系溶媒としては、たとえば、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、1, 2-ジメトキシエチレン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、2-ブタノン、アセトフェノンアセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、メチルノニルケトンなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0032] 重合温度は、特に限定されないが、通常-50~100℃の範囲で設定される。また、重合反応時間は、好ましくは1分間~72時間、より好ましくは5時間~20時間である。重合転化率が所定の値に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えることにより、重合反応を停止させることができる。

[0033] 以上のようにして、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体を含む共重合体溶液を得ることができる。このようにして得られる液状シクロペンテン開環共重合体には、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて適宜決定すればよい。さらに、所望により、伸展油を配合してもよい。共重合体溶液から共重合体を回収する方法は、公知の回収方法を採用すればよい。

[0034] <架橋性組成物>

本発明の架橋性組成物は、上記した本発明の液状シクロペンテン開環共重合体100重量部に対し、多官能イソシアネート化合物を1~100重量部

の割合で含有してなるものである。

[0035] 多官能イソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2個以上有する化合物であればよく、特に限定されないが、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート化合物；p-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（TDI）、ナフチレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメリックMDIなどの芳香族イソシアネート化合物；キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）などの芳香脂肪族イソシアネート化合物；シクロヘキシルジイソシアネート（CHPI）、水添キシリレンジイソシアネート（水添XDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）などの脂環族イソシアネート化合物；などが挙げられる。多官能イソシアネート化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。これらのなかでも、液状シクロペンテン開環共重合体との反応性の観点より、分子内にイソシアネート基を3個以上含有するものがより好ましく、ポリメリックMDIが特に好ましい。

[0036] 本発明の架橋性組成物における、多官能イソシアネート化合物の含有量は、液状シクロペンテン開環共重合体100重量部に対して、1~100重量部であり、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~60重量部である。多官能イソシアネート化合物の含有量が少なすぎると、得られる架橋体は、引張強度に劣るものとなってしまう、一方、多官能イソシアネート化合物の含有量が多すぎると、得られる架橋体は、耐熱性および耐オゾン性に劣るものとなってしまう。

[0037] 本発明の架橋性組成物は、液状シクロペンテン開環共重合体と、多官能イソシアネート化合物とを混合することにより調製することができる。混合方法としては、特に限定されず、公知の方法を制限なく用いることができる。また、混合に際しては、溶媒中で混合を行ってもよい。用いる溶媒としては、

特に限定されないが、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類；酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル；アセトン、2-ブタノン、アセトフェノンなどのケトン類；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒；などが挙げられる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよいし、2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

[0038] また、本発明の架橋性組成物は、液状シクロペンテン開環共重合体、および多官能イソシアネート化合物に加えて、その他の成分を含有するものであってもよい。その他の成分の具体例としては、架橋促進剤、架橋活性化剤、充填剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、ワックスなどが挙げられる。

[0039] 架橋促進剤としては、有機スズ化合物（ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレートなど）、ビスマス化合物などの金属触媒；有機アミンなどの塩基触媒；DMC触媒などのウレタン反応触媒；などを用いることができる。

[0040] 架橋促進剤の配合量は、液状シクロペンテン開環共重合体100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.02～5重量部である。

[0041] <架橋体>

本発明の架橋体は、本発明の架橋性組成物を架橋させることにより得られるものであり、具体的には、液状シクロペンテン開環共重合体の共重合体鎖末端に含まれる水酸基と、多官能イソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基とを反応させることにより得られるものである。

[0042] 本発明の架橋性組成物を架橋させるための方法としては、特に限定されないが、通常、加熱による架橋が用いられる。加熱により架橋する場合の架橋温度は、特に限定されないが、40～250℃が好ましく、50～200℃がより好ましい。架橋時間も特に限定されず、たとえば1分間～5時間の範

囲で選択される。加熱方法としては、プレス加熱、オーブン加熱、蒸気加熱、熱風加熱、マイクロ波加熱などの方法を適宜選択すればよい。

[0043] 以上のように、本発明によれば、液状シクロペンテン開環共重合体、ならびに、このような液状シクロペンテン開環共重合体を含有する架橋性組成物、および該架橋性組成物を架橋して得られる架橋体を提供するものである。

特に、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体は、低温条件下（たとえば、 -30°C 程度の条件下）においても低粘度の液状を維持できるものであり、室温（ 25°C ）においてはもちろんのこと、低温条件下においても優れた取り扱い性を有するものである。

また、本発明の架橋性組成物は、本発明の液状シクロペンテン開環共重合体を用いるものであるから、室温においてはもちろんのこと、低温条件下においても、良好な流動性を有するものであり、架橋体とした場合に、引張強度が高く、優れた耐熱性および耐オゾン性を実現でき、しかも、低温条件下においても、弾性体としての特性を良好に維持できるものであり、そのため、本発明の架橋性組成物および架橋体は、架橋前において流動性が要求される用途や、架橋前において流動性を有することが好適とされる用途、特に、架橋前において、低温条件下においても流動性が必要とされる用途であって、かつ、耐熱性および耐オゾン性が要求される用途に好適に用いることができる。また、本発明の架橋体は、室温においてはもちろんのこと、低温条件下においても、弾性体としての特性を良好に維持できるものであることから、低温条件下においても弾性が要求される用途にも好適に用いることができる。具体的には、建築・土木分野や、自動車・電子機器分野、航空・宇宙分野、食品分野、医薬品・医療分野で用いられる接着剤、シール材、コーティング剤、および塗料として、さらには、自動車・電子機器分野で用いられる電線やコネクタなどの電気絶縁用被覆材として、好適に用いることができる。特に、本発明の架橋性組成物は、室温条件下だけでなく、低温条件下においても良好な流動性を有するものであることから、このような流動性を活かし、様々な形状を有する基材に塗布して用いることができるものであり、そ

のため、これらの用途に特に好適に用いることができるものである。

実施例

[0044] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、各種の試験および評価は、下記の方法にしたがって行った。

[0045] [液状シクロペンテン開環共重合体の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n)]

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) システム HLC-8220 (東ソー社製) により、HタイプカラムHZ-M (東ソー社製) 二本を直列に連結して用い、テトラヒドロフランを溶媒として、カラム温度 40°C にて、液状シクロペンテン開環共重合体の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) の測定を行った。検出器は示差屈折計RI-8320 (東ソー社製) を用いた。液状シクロペンテン開環共重合体の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、ポリスチレン換算値として測定した。

[0046] [液状シクロペンテン開環共重合体中のシス／トランス比]

液状シクロペンテン開環共重合体中のシス／トランス比を、 ^{13}C -NMR スペクトル測定から求めた。

[0047] [液状シクロペンテン開環共重合体中の単量体単位組成比]

液状シクロペンテン開環共重合体中の単量体単位組成比を、 ^1H -NMR スペクトル測定から求めた。

[0048] [液状シクロペンテン開環共重合体のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m)]

示差走査型熱量計 (DSC、製品名「X-DSC7000」、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、 -150°C ~ 40°C までを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定を行い、測定結果から、ガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を求めた。

[0049] [液状シクロペンテン開環共重合体の共重合体鎖末端の水酸基導入率]

液状シクロペンテン開環共重合体を重クロロホルムに溶解させ、液状シクロペンテン開環共重合体を溶解させた重クロロホルム溶液に対し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により、水酸基特有のピーク積分値およびオレフィン由来のピーク積分値の比率の測定を行なった。そして、測定したピーク積分値の比率、および上記したGPCによる数平均分子量 (M_n) の測定結果に基づいて、共重合体鎖末端の水酸基導入率を算出した。共重合体鎖末端の水酸基導入率は、液状シクロペンテン開環共重合体鎖数に対する水酸基の個数の割合とした。すなわち、水酸基導入率 = 100% は、1分子の液状シクロペンテン開環共重合体鎖に対し、1個の割合で水酸基が導入されている状態を示し、水酸基導入率 = 200% は、1分子の液状シクロペンテン開環共重合体鎖の両末端に水酸基が導入されている状態を示す。

[0050] [液状シクロペンテン開環共重合体の溶融粘度]

25°Cにおける溶融粘度を、ブルックフィールド型粘度計 DV-III + Pro (ブルックフィールド社製) により測定した。なお、測定時の剪断速度は、粘度に合わせて $1.2 \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ の間で調整した。

[0051] [架橋体の弾性体評価]

-30°Cの冷凍庫に1週間保管する前後の各架橋体シートを、手で曲げたときに、直角以上に曲がり、手を離すと戻るものを弾性体と判断した。一方、架橋体シートを、手で曲げたときに、硬くて曲がらない場合、あるいは曲げた後、手を放しても元に戻らないものを樹脂と判断した。

[0052] [架橋体の引張強度]

架橋体シートを、列理方向に対して平行方向にダンベル状6号形にて打ち抜くことで、ダンベル状試験片を得た。そして、得られたダンベル状試験片について、試験機として引張試験機 (製品名「TENSOMETER 10K」、ALPHA TECHNOLOGIES社製) を使用し、JIS K6251に準拠して、23°C、500mm/分の条件にて、引張試験を行い、引張強度 S_0 を測定した。

[0053] [架橋体の熱処理前後の引張強度の変化率]

上記引張試験と同様にして、ダンベル状試験片を得て、得られたダンベル状試験片について、ギヤー老化試験機（製品名「AG-1110」、上島製作所社製）にて、100℃、72時間の条件で熱処理を行い、熱処理後の試験片を得た。そして、熱処理後の試験片について、上記引張試験と同様にして引張試験を行い、熱処理後の試験片の引張強度 S_1 を測定した。そして、得られた測定結果から、下記式にしたがって熱処理前後の引張強度の変化率 ΔS を求めた。なお、熱処理前後の引張強度の変化率 ΔS は、絶対値が小さいほど、熱処理による変動が小さいものであるため、好ましい。

熱処理前後の引張強度の変化率 ΔS (%) = { (熱処理後の引張強度 S_1 (MPa) - 熱処理前の引張強度 S_0 (MPa)) / 熱処理前の引張強度 S_0 (MPa) } × 100

[0054] [静的オゾン劣化試験]

架橋体シートをダンベル状1号形にて打ち抜くことで、ダンベル状試験片を得た。ダンベル状試験片について、オゾンウェザーメーター（製品名「OMS・HN」、スガ試験機社製）にて、JIS K6259にしたがって、試験温度40℃、オゾン濃度50pphm、引張ひずみ20%、試験時間24時間で静的オゾン劣化試験を行った。オゾン劣化試験後の試験片について、JIS K6259にしたがって、き裂状態観察法により、試験片のき裂の大きさを観察することにより、耐オゾン性を評価した。

なお、試験片のき裂の大きさについては、以下の基準で評価した。

1：肉眼ではき裂が見えないが、10倍の拡大鏡ではき裂が確認できるもの。

2：き裂が肉眼で確認できるもの。

3：き裂が深くて比較的大きいもの（1mm未満）。

4：き裂が深くて大きいもの（1mm以上、3mm未満）。

5：3mm以上のき裂がある又は切断を起こしそうなもの。

[0055] [実施例1]

〔両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体 A の合成および低温保存性の評価〕

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れた耐圧ガラス反応容器に、シクロペンテン 850 部、ジシクロペンタジエン 150 部、シス-2-ブテン-1, 4-ジオール 70.5 部、およびテトラヒドロフラン 990 部を加えた。次いで、テトラヒドロフラン 10 部に溶解させたジクロロ- (3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン) ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウム (II) 0.068 部を加え、室温 (25°C) で 3 時間重合反応を行った。3 時間の重合反応後、過剰のビニルエチルエーテルを加えて重合を停止した後、多量のメタノールを加えて、共重合体を沈殿させた。次いで、上澄み液を除去することで沈殿物を回収した後、回収した沈殿物について、エバポレーターにより残った溶剤を除いた後、50°C で 24 時間真空乾燥することにより、両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体 A 750 部を得た。得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体 A は、 $M_n = 4,200$ 、 $M_w = 7,700$ 、共重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は 86 重量%、ジシクロペンタジエン由来の単量体単位の含有割合は 14 重量%、末端水酸基導入率は 200%、シス/トランス比は、シス/トランス = 18 : 82、 $T_g = -81^\circ\text{C}$ であり、 T_m は観測されなかった。また、25°C で測定した熔融粘度は $7\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

そして、得られた液状シクロペンテン開環共重合体 A を -30°C の冷凍庫に 1 週間保管し、1 週間後に取り出したところ、液状シクロペンテン開環共重合体 A は液状を保っていることが確認された。

[0056] 〔両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体 A を用いた架橋性組成物および架橋体の調製〕

次いで、上記にて得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体 A 100 部に対し、多官能イソシアネート化合物として、ポリメリック MDI (商品名「ルプラネート M20S」、BASF INOAC

ポリウレタン社製) 12部、およびジブチルスズジラウレート0.05部を混合することで、架橋性組成物を得た。そして、得られた架橋性組成物を、フッ素樹脂で作製した型(深さ1mmの窪みを有する型)に流し込み、120℃で1時間加熱することにより架橋反応させることで、厚さ1mmの架橋体シートを得た。なお、得られた架橋体シートを、上記方法にしたがって評価したところ、弾性を有するものであった。そして、得られた架橋体シートを用いて、上記方法にしたがって、引張強度および熱処理前後の引張強度の変化率の各測定、ならびに静的オゾン劣化試験を行った。結果を表2に示す。

さらに、得られた架橋体シートを-30℃の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは弾性を保っていることが確認された。

[0057] [実施例2]

[両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Bの合成および低温保存性の評価]

シス-2-ブテン-1,4-ジオールの使用量を70.5部から141部に変更するとともに、テトラヒドロフランに代えて2-ブタノンを溶媒として同量使用した以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体B 440部を得た。得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Bは、 $M_n = 1,900$ 、 $M_w = 3,900$ 、共重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は81重量%、ジシクロペンタジエン由来の単量体単位の含有割合は19重量%、末端水酸基導入率は200%、シス/トランス比は、シス/トランス=17:83、 $T_g = -74^\circ\text{C}$ であり、 T_m は観測されなかった。また、25℃で測定した溶融粘度は2 Pa·sであった。

そして、得られた液状シクロペンテン開環共重合体Bを-30℃の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、液状シクロペンテン開環共重合体Bは液状を保っていることが確認された。

[0058] [両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Bを用いた架橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体B 100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ1mmの架橋体シートを得て、実施例1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表2に示す。なお、得られた架橋体シートは弾性を有するものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは弾性を保っていることが確認された。

[0059] [実施例3]

[両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Cの合成および低温保存性の評価]

シクロペンテンの使用量を850部から750部に変更するとともに、ジシクロペンタジエン150部に代えて、2-ノルボルネン250部を、シス-2-ブテン-1, 4-ジオール70.5部に代えて、4-オクテン-1, 8-ジオール115.5部をそれぞれ使用した以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体C 490部を得た。得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Cは、 $M_n=4,900$ 、 $M_w=13,300$ 、共重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は79重量%、2-ノルボルネン由来の単量体単位の含有割合は21重量%、末端水酸基導入率は200%、シス/トランス比は、シス/トランス=17:83、 $T_g=-71^{\circ}\text{C}$ であり、 T_m は観測されなかった。また、 25°C で測定した溶融粘度は $146\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

そして、得られた液状シクロペンテン開環共重合体Cを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、液状シクロペンテン開環共

重合体Cは液状を保っていることが確認された。

[0060] [両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Cを用いた架橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体C 100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ1mmの架橋体シートを得て、実施例1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表2に示す。なお、得られた架橋体シートは弾性を有するものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは弾性を保っていることが確認された。

[0061] [比較例1]

[両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環重合体Dの合成および低温保存性の評価]

シクロペンテンの使用量を850部から1000部にし、ジシクロペンタジエンを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環重合体D 439部を得た。得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環重合体Dは、 $M_n = 5,000$ 、 $M_w = 7,700$ 、重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は100重量%、末端水酸基導入率は200%、シス/トランス比は、シス/トランス=18:82、 $T_g = -92^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m = 23^{\circ}\text{C}$ であった。また、 25°C で測定した溶融粘度は $9\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

そして、得られた液状シクロペンテン開環重合体Dを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、液状シクロペンテン開環重合体Dは固化しており、容器から取り出すことができなかった。

[0062] [両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環重合体Dを用いた架橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環重合体D 100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ1mmの架橋体シートを得て、実施例1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表2に示す。なお、得られた架橋体シートは弾性を有するものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは樹脂状となり弾性を有していないものであった。

[0063] [比較例2]

[両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体Eの合成および低温保存性の評価]

シクロペンテンの使用量を850部から750部に変更するとともに、ジシクロペンタジエン150部に代えて、2-ノルボルネン250部を使用し、かつ、シス-2-ブテン-1,4-ジオールの使用量を70.5部から14.1部に変更し、さらに、ルテニウム化合物をジクロロ(3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(II)0.068部から(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド0.034部に変更した以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体E 489部を得た。得られた両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体Eは、半固体状であり、 $M_n=29,500$ 、 $M_w=66,500$ 、共重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は64重量%、2-ノルボルネン由来の単量体単位の含有割合は36重量%、末端水酸基導入率は200%、シス/トランス比は、シス/トランス=22:78、 $T_g=-63^{\circ}\text{C}$ であり、 T_m は観測されなかった。また、 25°C で熔融粘度を測定しようと試みたが、粘度が高すぎて、測定できなかった。

そして、得られた半固体状のシクロペンテン開環共重合体Eを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、シクロペンテン開環共重合体Eは固化しており、容器から取り出すことができなかった。

[0064] [両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体Eを用いた架橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する半固体状のシクロペンテン開環共重合体E 100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ1mmの架橋体シートを得て、実施例1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表2に示す。なお、得られた架橋体シートは樹脂状であり、弾性を有しないものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは樹脂状であり、引っ張ると簡単にちぎれてしまった。

[0065] [比較例3]

[両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体Fの合成および低温保存性の評価]

シクロペンテンの使用量を850部から500部に、ジシクロペンタジエンの使用量を150部から500部に代えた以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体F 650部を得た。得られた両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体Fは、半固体状であり、 $M_n=5,100$ 、 $M_w=9,200$ 、共重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は44重量%、ジシクロペンタジエン由来の単量体単位の含有割合は56重量%、末端水酸基導入率は200%、シス/トランス比は、シス/トランス=16:84、 $T_g=15^{\circ}\text{C}$ であり、 T_m は観測されなかった。また、 25°C で溶融粘度を測定しようと試みたが、粘度が高すぎて、測定できなかった。

そして、得られた半固体状のシクロペンテン開環共重合体Fを -30°C の

冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、シクロペンテン開環共重合体Fは固化しており、容器から取り出すことができなかった。

[0066] [両末端に水酸基を有するシクロペンテン開環共重合体Fを用いた架橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する半固体状のシクロペンテン開環共重合体F 100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ1mmの架橋体シートを得て、実施例1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表2に示す。なお、得られた架橋体シートは樹脂状であり、弾性を有しないものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは樹脂状であり、弾性を有していなかった。

[0067] [比較例4]

[両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Gの合成および低温保存性の評価]

シクロペンテンの使用量を850部から700部に変更するとともに、ジシクロペンタジエン150部に代えて、1,5-シクロオクタジエン300部を使用した以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体G 489部を得た。得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Gは、 $M_n=6,500$ 、 $M_w=10,100$ 、共重合体中のシクロペンテン由来の単量体単位の含有割合は65重量%、シクロオクタジエン由来の単量体単位の含有割合は35重量%、末端水酸基導入率は200%、シス/トランス比は、シス/トランス=37:63、 $T_g=-95^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=18^{\circ}\text{C}$ であった。また、 25°C で測定した熔融粘度は $12\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

そして、得られた液状シクロペンテン開環共重合体Gを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、液状シクロペンテン開環共

重合体Gは固化しており、容器から取り出すことができなかった。

[0068] [両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体Gを用いた架橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する液状シクロペンテン開環共重合体G 100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ1mmの架橋体シートを得て、実施例1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表2に示す。なお、得られた架橋体シートは弾性を有するものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、架橋体シートは樹脂状となり弾性を有していないものであった。

[0069] [比較例5]

[両末端に水酸基を有する液状シクロオクタジエン開環重合体Hの合成および低温保存性の評価]

シクロペンテン850部に代えて、1,5-シクロオクタジエン1000部を使用するとともに、ジシクロペンタジエンを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、両末端に水酸基を有する液状シクロオクタジエン開環重合体H 580部を得た。得られた両末端に水酸基を有する液状シクロオクタジエン開環重合体Hは、 $M_n=2,800$ 、 $M_w=4,900$ 、重合体中のシクロオクタジエン由来の単量体単位の含有割合は100重量%、末端水酸基導入率は180%、シス/トランス比は、シス/トランス=64:36、 $T_g=-104^{\circ}\text{C}$ であり、 T_m は観測されなかった。また、 25°C で測定した熔融粘度は $4\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

そして、得られた液状シクロペンテン開環重合体Hを -30°C の冷凍庫に1週間保管し、1週間後に取り出したところ、液状シクロペンテン開環重合体Hは液状を保っていることが確認された。

[0070] [両末端に水酸基を有する液状シクロオクタジエン開環重合体Hを用いた架

橋性組成物および架橋体の調製]

次いで、液状シクロペンテン開環共重合体 A 100部に代えて、上記にて得られた両末端に水酸基を有する液状シクロオクタジエン開環重合体 H 100部を使用した以外は、実施例 1と同様にして、架橋性組成物、および厚さ 1 mm の架橋体シートを得て、実施例 1と同様にして各測定・試験を行った。結果を表 2 に示す。なお、得られた架橋体シートは弾性を有するものであった。

さらに、得られた架橋体シートを -30°C の冷凍庫に 1 週間保管し、1 週間後に取り出したところ、架橋体シートは弾性を保っていることが確認された。

[0071]

[表1]

表 1

	重合体	常温での状態	分子量		共重合モノマー	シクロペンテン単量体単位含有割合(重量%)	スズ/トランス比	25°Cの溶解粘度(Pa·s)	末端水酸基導入率(%)	ガラス転移温度(°C)	融点(°C)	-30°C、1週間保存後の状態
			Mn	Mw								
実施例1	液状シクロペンテン開環共重合体A	液状	4,200	7,700	ジシクロペンタジエン	86	18/82	7	200	-81	なし	液状
実施例2	液状シクロペンテン開環共重合体B	液状	1,900	3,900	ジシクロペンタジエン	81	17/83	2	200	-74	なし	液状
実施例3	液状シクロペンテン開環共重合体C	液状	4,900	13,300	2-ノルボルネン	79	17/83	146	200	-71	なし	液状
比較例1	液状シクロペンテン開環重合体D	液状	5,000	7,700	なし	100	18/82	9	200	-82	23	固体状
比較例2	シクロペンテン開環共重合体E	半固体状	29,500	68,500	2-ノルボルネン	64	22/78	高過ぎて、測定不能	200	-63	なし	固体状
比較例3	シクロペンテン開環共重合体F	半固体状	5,100	9,200	ジシクロペンタジエン	44	16/84	高過ぎて、測定不能	200	15	なし	固体状
比較例4	液状シクロペンテン開環共重合体G	液状	6,500	10,100	シクロオクタジエン	65	37/63	12	200	-95	18	固体状
比較例5	液状シクロオクタジエン開環重合体H	液状	2,800	4,900	なし	シクロオクタジエン 100	64/36	4	180	-104	なし	液状

[0072] [表2]

	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	
重合体	液状シクロペンテン開環共重合体A (部)	100	-	-	-	-	-	-	
	液状シクロペンテン開環共重合体B (部)	-	100	-	-	-	-	-	
	液状シクロペンテン開環共重合体C (部)	-	-	100	-	-	-	-	
	液状シクロペンテン開環共重合体D (部)	-	-	-	100	-	-	-	
	シクロペンテン開環共重合体E (部)	-	-	-	-	100	-	-	
	シクロペンテン開環共重合体F (部)	-	-	-	-	-	100	-	
	液状シクロペンテン開環共重合体G (部)	-	-	-	-	-	-	100	
	液状シクロオクタジエン開環共重合体H (部)	-	-	-	-	-	-	-	100
多官能イソシアネート化合物	12	12	12	12	12	12	12	12	
架橋促進剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
架橋体の評価結果	常温での状態	弾性体	弾性体	弾性体	弾性体	樹脂	樹脂	弾性体	
	引張強度 (MPa)	4.6	4.2	4.8	3.6	1.2	5.6	2.5	1.9
	熱処理前後の引張強度の変化率ΔS (%)	-3	-3	-4	-2	-5	-5	-20	-25
	耐オゾン性	1	1	1	1	1	1	2	3
	-30°C、1週間後の状態	弾性体	弾性体	弾性体	樹脂	樹脂	樹脂	樹脂	弾性体

[0073] 表1に、実施例1～3、比較例1～5で得られた(共)重合体の特性を、表2に、実施例1～3、比較例1～5で得られた架橋性組成物の組成および架橋体の測定結果をまとめて示す。

表1、表2に示すように、60～95重量%のシクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位とを有し、温度25℃における熔融粘度が500Pa・s未満である、共重合体鎖末端に水酸基を有す

る液状シクロペンテン開環共重合体は、 -30°C に保管した後においても、液状を保持しており、低温条件下における取り扱い性に優れるものであり、また、このような液状シクロペンテン開環共重合体を用いて得られた架橋体は、引張強度が高く、優れた耐熱性を有し（熱処理前後における引張強度の変化率が低く）、耐オゾン性にも優れ、かつ、 -30°C に保管した後においても、弾性体としての特性を保持しており、耐寒性にも優れるものであった（実施例1～3）。

[0074] 一方、ノルボルネン化合物由来の単量体単位を有しない液状シクロペンテン開環重合体は、 -30°C に保管した場合に固化してしまい、低温条件下における取り扱い性に劣るものであり、また、このような液状シクロペンテン開環重合体を用いて得られた架橋体は、 -30°C に保管した場合に樹脂状となり、弾性体としての特性を保持できないものであった（比較例1）。

温度 25°C における溶融粘度が高すぎて、測定不能であった、半固体状のシクロペンテン開環共重合体は、 -30°C に保管した場合に固化してしまい、低温条件下における取り扱い性に劣るものであり、また、このような半固体状のシクロペンテン開環共重合体を用いて得られた架橋体は、 -30°C に保管した場合に樹脂状となり、弾性体としての特性を保持できないものであった（比較例2, 3）。さらに、比較例2においては、得られる架橋体は、引張強度に著しく劣るものであった。

また、ノルボルネン化合物に代えて、シクロオクタジエンを共重合することにより得られた液状シクロペンテン開環共重合体は、 -30°C に保管した場合に固化してしまい、低温条件下における取り扱い性に劣るものであり、また、このような液状シクロペンテン開環共重合体を用いて得られた架橋体は、引張強度が低く、耐熱性に劣り（熱処理前後における引張強度の変化率が大きく）、耐オゾン性にも劣るものであり、さらには、 -30°C に保管した場合に樹脂状となり、弾性体としての特性を保持できないものであった（比較例4）。

さらに、液状シクロオクタジエン開環重合体を用いて得られた架橋体は、

引張強度が著しく低く、耐熱性に劣り（熱処理前後における引張強度の変化率が高く）、耐オゾン性にも劣るものであった（比較例5）。

請求の範囲

- [請求項1] シクロペンテン由来の単量体単位と、ノルボルネン化合物由来の単量体単位とを備え、前記シクロペンテン由来の単量体単位の含有割合が60～95重量%である液状シクロペンテン開環共重合体であって、
- 共重合体鎖末端に水酸基を備え、かつ、B型粘度計を用いて温度25℃で測定した熔融粘度が500Pa・s未満である液状シクロペンテン開環共重合体。
- [請求項2] 数平均分子量(Mn)が、500～20,000である請求項1に記載の液状シクロペンテン開環共重合体。
- [請求項3] 繰返し単位中に存在する二重結合におけるシス/トランス比が、10/90～40/60である請求項1または2に記載の液状シクロペンテン開環共重合体。
- [請求項4] ガラス転移温度(Tg)が、-50℃以下である請求項1～3のいずれかに記載の液状シクロペンテン開環共重合体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の液状シクロペンテン開環共重合体を製造する方法であって、
- エーテル系溶媒またはケトン系溶媒を重合溶媒とし、ルテニウム化合物を含む重合触媒、および水酸基を含有する連鎖移動剤を用いて、シクロペンテンおよびノルボルネン化合物を含む単量体を開環共重合する液状シクロペンテン開環共重合体の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の液状シクロペンテン開環共重合体100重量部に対し、多官能イソシアネート化合物を1～100重量部の割合にて含有する架橋性組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の架橋性組成物を架橋してなる架橋体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G61/08 (2006.01) i, C08G18/64 (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)

Int. Cl. C08G61/00-61/12, C08G18/64, C08L1/00-101/14

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	WO 2011/087071 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 21 July 2011, description & US 2012/0289646 A1, description & EP 2524935 A1 & CN 102791762 A	1-7
A	JP 2011-126966 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 30 June 2011, description (Family: none)	1-7
A	JP 2010-116458 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 27 May 2010, description (Family: none)	1-7
A	JP 2002-220440 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 09 August 2002, description (Family: none)	1-7

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 05.11.2018	Date of mailing of the international search report 20.11.2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/033411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2018/079603 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 03 May 2018, claims, paragraphs [0021]-[0028], [0036], [0045], [0046], [0048], [0063], [0068], synthesis example 2, example 2 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G61/08(2006.01)i, C08G18/64(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（IPC））
 Int.Cl. C08G61/00-61/12, C08G18/64, C08L1/00-101/14

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）
 CPlus/REGISTRY (STN)

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
A	WO 2011/087071 A1（日本ゼオン株式会社）2011.07.21, [明細書全体] & US 2012/0289646 A1, [明細書全体] & EP 2524935 A1 & CN 102791762 A	1-7
A	JP 2011-126966 A（日本ゼオン株式会社）2011.06.30, [明細書全体]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2010-116458 A（日本ゼオン株式会社）2010.05.27, [明細書全体]（ファミリーなし）	1-7

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 05.11.2018	国際調査報告の発送日 20.11.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 横山 法緒 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 2002-220440 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 08. 09, [明細書全体] (ファミリーなし)	1-7
P, X	WO 2018/079603 A1 (日本ゼオン株式会社) 2018. 05. 03, [特許請求 の範囲], [0021]-[0028], [0036], [0045]-[046], [0048], [0063], [0068], [合成例 2], [実施例 2] (ファミリーなし)	1-7