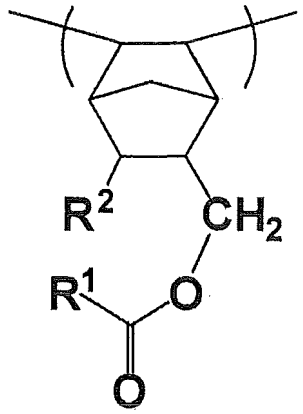
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成26年7月17日(2014.7.17)

【公開番号】特開2012-46735(P2012-46735A)
【公開日】平成24年3月8日(2012.3.8)
【年通号数】公開・登録公報2012-010
【出願番号】特願2011-157686(P2011-157686)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｆ　4/70　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ 232/04　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｆ　4/70
Ｃ０８Ｆ 232/04

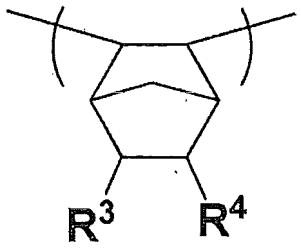
【手続補正書】
【提出日】平成26年5月30日(2014.5.30)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項１】
極性基を有するノルボルネン系共重合に使用する主触媒（Ａ）と助触媒（Ｂ）とを含む触媒組成物であって、
主触媒（Ａ）は、一般式（１）が、$ML_nK1_xK2_yK3_z$・・・（１）（式中、Ｍは周期律表第８族元素、第９族元素及び第１０族元素より選択される１つの遷移金属であり、Ｌはシクロペンタジエニル環を含むシクロペンタジエニル系配位子であり、Ｋ１、Ｋ２及びＫ３は互いに異なる陰性配位子又は中性配位子であり、ｎは０～２の整数であり、ｘ、ｙ及びｚは、それぞれ０を含む整数であり、それらの和が０～７である。）で示される錯体であり、
助触媒（Ｂ）は、主触媒（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン化性化合物（ａ）である触媒組成物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項５】
イオン化性化合物（ａ）は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリチル―、及びＮ、Ｎ’－ジメチルアニリニウム―テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートより選択される少なくとも１以上の化合物である請求項１～４の何れかの項に記載の触媒組成物。
【手続補正３】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項９】
重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量分布（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／

Ｍｎ）が１．０～４．０の範囲にある請求項７又８記載のノルボルネン系共重合体。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
即ち、本発明は、以下の構成又は構造により、上記目的を達成したものである。
（１）極性基を有するノルボルネン系共重合に使用する主触媒（Ａ）と助触媒（Ｂ）とを含む触媒組成物であって、
主触媒（Ａ）は、一般式（１）が、$ML_nK1_xK2_yK3_z$・・・（１）（式中、Ｍは周期律表第８族元素、第９族元素及び第１０族元素より選択される１つの遷移金属であり、Ｌはシクロペンタジエニル環を含むシクロペンタジエニル系配位子であり、Ｋ１、Ｋ２及びＫ３は互いに異なる陰性配位子又は中性配位子であり、ｎは０～２の整数であり、ｘ、ｙ及びｚは、それぞれ０を含む整数であり、それらの和が０～７である。）で示される錯体であり、
助触媒（Ｂ）は、主触媒（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン化性化合物（ａ）である触媒組成物。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
（２）．主触媒（Ａ）は、一般式（１）のＭがニッケルである請求項１記載の触媒組成物。
（３）．助触媒（Ｂ）に、有機アルミニウム（ｂ）を含み、有機アルミニウム（ｂ）は、一般式（Ｉ）：$AlR^aR^bR^c$・・・（Ｉ）（式中、R^a及びR^bは同一又は異なり、炭素数が１～１０の炭化水素基又は水素原子で、R^cは炭素数１～１０の炭化水素基であり、但し、R^cは上記R^a又はR^bと同一又は異なっていてもよい）で表される有機アルミニウム化合物である上記（１）又は（２）記載の触媒組成物。
（４）．助触媒（Ｂ）に、ホスフィン系配位子（ｃ）を含む上記（１）～（３）の何れかに記載の触媒組成物。
（５）．イオン化性化合物（ａ）は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリチル－、及びＮ、Ｎ’－ジメチルアニリニウム－テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートより選択される少なくとも１以上の化合物である上記（１）～（４）の何れかに記載の触媒組成物。
（６）．上記（１）～（５）の何れかに記載される触媒組成物を用いたノルボルネン系共重合体の製造方法。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
（７）．上記（６）の製造方法によって得られ、下記一般式（２）及び（３）で示すモノマーユニットを含み、数平均分子量（Ｍｎ）が３００、０００～２、０００、０００であるノルボルネン系共重合体。
（式中、R^1は炭素数１～１０のアルキル基を表し、R^2、R^3及びR^4は互いに異なっても良い水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を表す。）

【化１】



・・・・ 一般式 (2)



・・・・ 一般式 (3)

（８）．一般式（２）及び（３）で示すモノマーユニットのみからなる上記（７）記載のノルボルネン系共重合体。

（９）．重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量分布（Ｍｎ）との比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～４．０の範囲にある上記（７）又は（８）記載のノルボルネン系共重合体。

（１０）．一般式（２）のＲ^{1}がメチル基である上記（７）又は（８）記載のノルボルネン系共重合体。

（１１）．一般式（２）のＲ^{1}及び一般式（３）のＲ^{3}及びＲ^{4}が水素原子である上記（７）又は（８）記載のノルボルネン系共重合体。

（１２）．一般式（２）で表されるモノマーユニットが１０～７０モル％の範囲で含まれる上記（７）又は（８）記載のノルボルネン系共重合体。

（１３）．上記（７）～（１２）の何れかの項に記載の共重合体をフイルム成形した耐熱性フイルム。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２１】

一般式（１）におけるＫｌ、Ｋ２、Ｋ３は、互いに異なる陰性配位子または中性配位子である。配位子の数を表わすｘ、ｙ及びｚは、それぞれ０を含む整数であり、それらの和が０～７である。ｘ、ｙ及びｚは、０又は１が好ましい。

Ｋｌ、Ｋ２、Ｋ３が陰性配位子である場合の例としては、水素原子；酸素原子；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子；メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、イソブチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基などの炭素数１～２０の直鎖または分枝鎖を有するアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などの炭素数６～２０のアリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数１～２０のアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、２，６－ジメ

チルフェノキシ基、ナフチルオキシ基などの炭素数６～２０のアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）アミノ基、ジ（ｔ－ブチル）アミノ基、ジ（イソブチル）アミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などの炭素数１～２０のアルキル置換基を有するジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基；π－アリル基；炭素数３～２０の置換アリル基；アセチルアセトナート基；炭素数５～２０の置換アセチルアセトナート基；トリメチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；（トリメチルシリル）メチルなどのケイ素置換炭化水素基；カルボキシル基などを挙げることができる。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
Ｋ１、Ｋ２、Ｋ３が中性配位子である場合の例としては、カルボニル基（一酸化炭素）；酸素分子；窒素分子；エチレン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；エチルベンゾエートなどのエステル類；トリエチルアミン、２，２－ビピリジン、フェナントロリンなどのアミン類；；スルホキシド類、イソシアニド類、ホスフィン類、ホスホン酸類、チオシアネート類などのルイス塩基；ベンゼン、トルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘブタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエンあるいはこれらの誘導体などの環状不飽和炭化水素などを挙げることができる。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５７】
有機微粒子としては各種ポリマーエマルジョンから得られる微粒子が使用可能である。無機微粒子としては銅、銀、ニッケル、パラジウム、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、チタン酸バリウム、窒化アルミナ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ケイ酸塩ガラス、ＣａＯ・Al_2O_3・SiO_2系無機ガラス、珪素化合物、種々のカーボンブラック、金属錯体などの微粒子が挙げられる。

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７８】
合成例１：　２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの合成
１Ｌのステンレス製オートクレーブにジンクロペンタジエン（和光純薬工業社製、１６５．００ｇ、１．２４８ｍｏｌ）、酢酸アリル（東京化成工業社製，３１２．４０ｇ、３．１２０ｍｏｌ）及びヒドロキノン（和光純薬工業社製，０．５０ｇ、０．００４５ｍｏｌ）を加えた。系内を窒素置換した後、４００ｒｐｍで攪拌しながら、このオートクレーブを１８０℃まで昇温し、５時間反応させた。反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、内容物を蒸留装置に移し、減圧下に蒸留を行い、０．９ｋＰａ、３８℃の留分として、無色透明液状物２０７．５６ｇを得た。
得られた液状物の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、目的の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンであることを確認した。また、得られた２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンのエキソ異性体とエンド異性体のモル比率はエキソ／エンド＝８０／２０であった。

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８０】
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝４５５．０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．８０であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は３２．１ｍｏｌ％であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１、ＩＲスペクトルを図２、ＧＰＣチャート を図５に示す。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８２】
（実施例２）
ノルボルネンおよび２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンを各々１０．０ｇ用いること以外は、実施例１と同様の方法で重合を行ったところ、ポリマー１１．８ｇを得た。
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝６２２．０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．７２であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１８．７ｍｏｌ％であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図３、ＩＲスペクトルを図４、ＧＰＣチャートを図６に示す。
【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８５】
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝１，０１８，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝３．１０であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２９．１ｍｏｌ％であった。
【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８６】
（実施例４）
ノルボルネン（東京化成工業社製、３３．０ｇ、０．３５ｍｏｌ）をトルエン３８．２ｍｌで溶解した溶液および２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（２４．９ｇ、０．１５ｍｏｌ）を用いること以外は、実施例３と同様の方法で重合を行い、ポリマー１７．９ｇを得た。
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数

平均分子量はＭｎ＝８０３，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝３．５５であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１５．２ｍｏｌ％であった。

【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８７】
（実施例５）
重合を４０℃で行うこと以外は、実施例３と同様の方法で反応を行い、ポリマー２７．５ｇを得た。得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝６８３，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．８１であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２９．９ｍｏｌ％であった。

【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８８】
（実施例６）
ノルボルネン（東京化成工業社製、３３．０ｇ、０．３５ｍｏｌ）をトルエン３８．２ｍｌで溶解した溶液および２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（２４．９ｇ、０．１５ｍｏｌ）を用い、重合を４０℃で行うこと以外は、実施例３と同様の方法で反応を行い、ポリマー２９．４ｇを得た。
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝５９７，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝３．５３であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１６．９ｍｏｌ％であった。

【手続補正１７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８９】
（実施例７）
重合を５０℃で行うこと以外は、実施例３と同様の方法で反応を行い、ポリマー２３．７ｇを得た。得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝５６８，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．６４であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２９．２ｍｏｌ％であった。

【手続補正１８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９０
【補正方法】変更

【補正の内容】
【００９０】
（実施例８）
ノルボルネン（東京化成工業社製、３３．０ｇ、０．３５ｍｏｌ）をトルエン３８．２ｍｌで溶解した溶液および２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（２４．９ｇ、０．１５ｍｏｌ）を用い、重合を５０℃で行うこと以外は、実施例３と同様の方法で反応を行い、ポリマー１３．８ｇを得た。
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝３８２，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．９４であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１５．７ｍｏｌ％であった。
【手続補正１９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９２】
（実施例９）
重合を６０℃で行うこと以外は、実施例３と同様の方法で反応を行い、ポリマー３０．３ｇを得た。得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝４８１，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．４３であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は３２．８ｍｏｌ％であった。
【手続補正２０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９４】
（実施例１０）
ノルボルネン（東京化成工業社製、３３．０ｇ、０．３５ｍｏｌ）をトルエン３８．２ｍｌで溶解した溶液および２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（２４．９ｇ、０．１５ｍｏｌ）を用い、重合を６０℃で行うこと以外は、実施例３と同様の方法で反応を行い、ポリマー１５．６ｇを得た。
得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝３８６，０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．８２であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１５．５ｍｏｌ％であった。
【手続補正２１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９５】
（実施例１１）
２００ｍＬのガラス製重合ボトルに、窒素下でノルボルネン（東京化成工業社製、３．６ｇ、０．０３８ｍｏｌ）、２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（６．４ｇ、０．

０５ｍｏｌ）を混合しモノマー溶液とした。一方、窒素下グローブボックス内で、１０ｍＬガラスアンプルに、ニッケルアセチルアセトナート（アルドリッチ社製、４．７ｍｇ、１８.５μｍｏｌ）、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン［Ｂ（C_6F_5）$_3$］（２８．３ｍｇ、５．６μｍｏｌ）およびトリメチルアルミニウム（アルドリッチ社製、２．０Ｍ　トルエン溶液、０．０４６ｍｌ、９２．５μｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン５ｍｌで溶解させ、直ちにグローブボックスより取り出し、全量を重合ボトルに添加し重合を開始した。重合は室温で１時間行い、反応停止は、反応液を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ別洗浄後、減圧下６０℃で５時間乾燥して、白色粉末状のポリマー６．４ｇを得た。得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルムなどの一般的な有機溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝３４３．０００、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比である分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝１．９５であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は３１．１ｍｏｌ％であった。

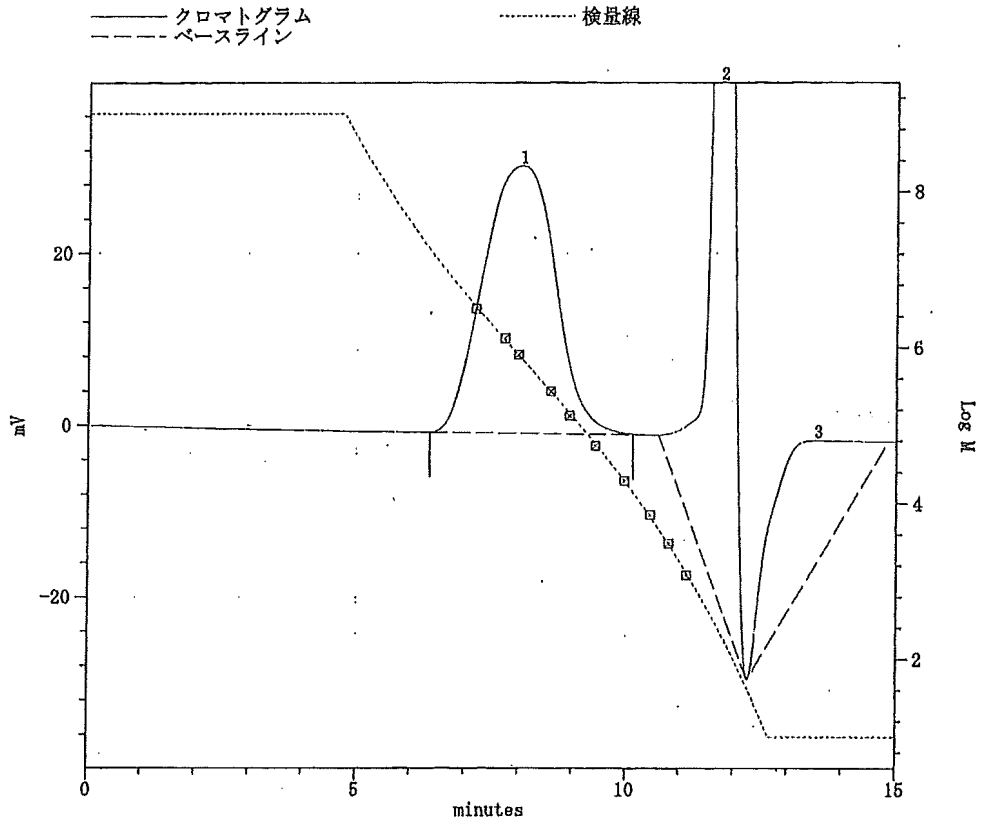
【手続補正２２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９７】

【表１】

項目	規格	測定条件	実施例1	実施例2	実施例8	実施例9
DMAチャート	JIS K7244-4	測定機:Rheogel-E4000(UBM社製) 10Hz 開始温度=40℃ ステップ温度=2℃ 終了温度=300℃ 昇温温度=3℃/min				
E"℃			232	230	244	235
tanδ ℃			252	242	260	253
全光線透過率(%)	JIS K7105	測定機:東京電色製 Automatic Haze meter	91.7	91.8	91.8	91.2
ヘーズ(%)	JIS K7105	測定機:東京電色製 Automatic Haze meter	0.3	1.4	0.4	0.5
引張り弾性率(MD) GPa	JIS K6911	測定機:島津製作所 EZ-Test チャック間距離: 115mm 幅: 10mm 引張速度: 5mm/min	2.68	2.9	3.32	2.98
引張り強さ(MD) MPa			37.7	42.9	63.1	54.8
引張り伸び(MD) %			2.4	2.2	5.0	4.9
厚み(μm)			30	30	55	60

【手続補正２３】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図５

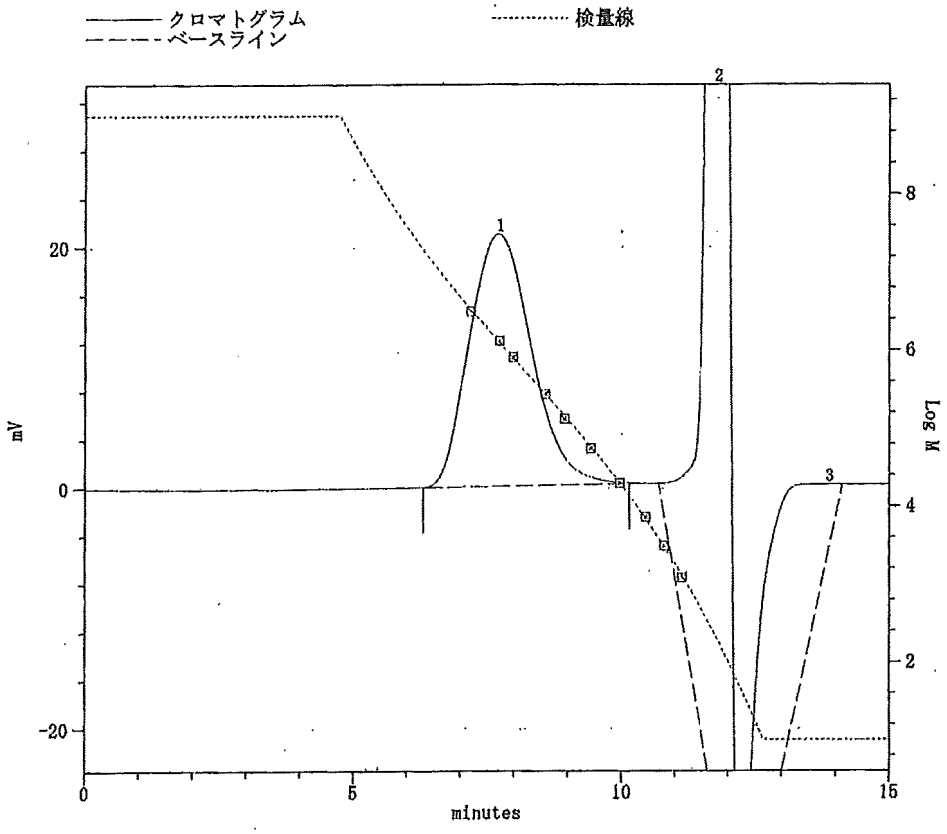
【補正方法】変更
【補正の内容】
【図５】



検量線式
3 次式
Log M= (2.015202×10^{1})
$-(3.737739\times10^{0})T$
$+(3.621650\times10^{-1})T^{2}$
$-(1.472937\times10^{-2})T^{3}$

【手続補正２４】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図６
【補正方法】変更
【補正の内容】

【図６】



検量線式
3 次式

$$\mathrm{Log\ M} = (2.015202\times10^{1}) - (3.737739\times10^{0})\mathrm{T} + (3.621650\times10^{-1})\mathrm{T}^{2} - (1.472937\times10^{-2})\mathrm{T}^{3}$$