



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2022/070959**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2021 005 164.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2021/034140**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.09.2021**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **07.04.2022**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **13.07.2023**

(51) Int Cl.: **C08F 232/08** (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2020-167981 **02.10.2020** **JP**

(71) Anmelder:
Polyplastics Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Maiwald GmbH, 80335 München, DE

(72) Erfinder:
**Tada, Tomoyuki, Fuji-shi, Shizuoka, JP; Wakitani,
Naoyuki, Fuji-shi, Shizuoka, JP; Komatsu,
Hiroyuki, Fuji-shi, Shizuoka, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR CYCLISCHE OLEFIN-COPOLYMERE**

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt wird ein Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers, das in der Lage ist, ein cyclisches Olefin-Copolymer durch Copolymerisation von Monomeren, die ein Norbornen-Monomer und Ethylen enthalten, effizient herzustellen, während die Bildung einer polyethylenartigen Verunreinigung unterdrückt wird. Die Monomere, die ein Norbornen-Monomer und Ethylen einschließen, werden in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators polymerisiert, der einen Cyclopentadien-Liganden enthält, der mit einer Alkylgruppe substituiert ist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer Trialkylsilylgruppe substituiert ist, und der spezifische Bedingungen für den/die Substituenten erfüllt.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers, das eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Struktureinheit und eine von Ethylen abgeleitete Struktureinheit enthält.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Cyclische Olefinhomopolymere und -copolymere weisen eine geringe Hygroskopizität und hohe Transparenz auf und finden in verschiedenen Anwendungen Verwendung, darunter auch im Bereich der optischen Materialien wie Substrate für optische Platten, optische Filme und optische Fasern. Typisch für solche cyclischen Olefin-Copolymere sind Copolymere aus einem cyclischen Olefin und Ethylen, die weithin als transparente Harze verwendet werden. Die Copolymere aus einem cyclischen Olefin und Ethylen können je nach ihrer Copolymerisationszusammensetzung unterschiedliche Glasübergangstemperaturen (T_g) aufweisen, so dass Copolymere hergestellt werden können, deren Glasübergangstemperatur in einem weiten Temperaturbereich eingestellt werden kann (siehe z. B. Nichtpatent-Dokument 1).

[0003] Nichtpatent-Dokument 1: Incononata, Tritto et al., Coordination Chemistry Reviews, 2006, Bd. 250, S. 212-241

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Durch die Erfindung zu lösende Probleme

[0004] Leider lassen sich mit den im Nichtpatent-Dokument 1 beschriebenen Verfahren die Copolymere aus einem cyclischen Olefin und Ethylen nur schwer in hohen Ausbeuten herstellen. Eine mögliche Lösung für diese Schwierigkeit besteht darin, die Polymerisation unter Verwendung eines hochaktiven Katalysators durchzuführen. Wenn die Polymerisation jedoch unter Verwendung eines hochaktiven Katalysators durchgeführt wird, um die Produktionseffizienz der cyclischen Olefin-Copolymere zu erhöhen, kann eine polyethylenartige Verunreinigung leichter mitproduziert werden. Wenn ein cyclisches Olefin-Copolymer eine polyethylenartige Verunreinigung enthält, ist es sehr wahrscheinlich, dass ein solches cyclisches Olefin-Copolymer beim Auflösen in einem Lösungsmittel eine trübe Lösung ergibt. Wie auch aus diesem Phänomen ersichtlich ist, würde der Einschluss der polyethylenartigen Verunreinigung in das cyclische Olefin-Copolymer die Transparenz des cyclischen Olefin-Copolymers beeinträchtigen. Darüber hinaus würde die Bildung der polyethylenartigen Verunreinigung ein Verfahren zum Filtern und Entfernen der unlöslichen polyethylenartigen Verunreinigung in einem üblichen Produktionsverfahren für die Herstellung des cyclischen Olefin-Copolymers erfordern, was die Produktionskosten erhöhen würde.

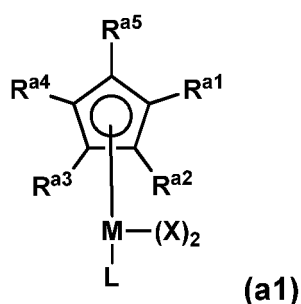
[0005] Die vorliegende Erfindung berücksichtigt die obigen Umstände mit dem Ziel, ein Herstellungsverfahren für ein cyclisches Olefin-Copolymer bereitzustellen, das in der Lage ist, ein cyclisches Olefin-Copolymer durch Copolymerisation von Monomeren, die ein Norbornen-Monomer und Ethylen einschließen, effizient herzustellen, während die Bildung einer polyethylenartigen Verunreinigung unterdrückt wird.

Mittel zur Lösung der Probleme

[0006] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, dass die oben genannten Probleme gelöst werden können durch die Polymerisation von Monomeren, die ein Norbornen-Monomer und Ethylen einschließen, in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators, der einen Cyclopentadien-Liganden enthält, der mit einer Alkylgruppe substituiert ist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer Trialkylsilylgruppe substituiert ist, und der spezifische Bedingungen für den/die Substituenten erfüllt, um die vorliegende Erfindung zu verwirklichen. Im Einzelnen sieht die vorliegende Erfindung Folgendes vor.

[0007] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers, das eine Struktureinheit, die von einem Norbornen-Monomer abgeleitet ist, und eine Struktureinheit, die von Ethylen abgeleitet ist, enthält, wobei das Verfahren umfasst: Einfüllen mindestens des Norbornen-Monomers und des Ethylens als Monomere in ein Polymerisationsgefäß; und Polymerisieren der Monomere in dem Polymerisationsgefäß in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators, wobei der Metallocen-Katalysator eine Verbindung der folgenden

Formel (a1) ist:



wobei in der Formel (a1) M für Ti, Zr oder Hf steht, R^{a1} bis R^{a5} können identisch oder voneinander verschieden sein und stellen jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder eine Trialkylsilylgruppe dar, worin mindestens einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} die Alkylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder die Trialkylsilylgruppe darstellt,

wenn nur einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder die Trialkylsilylgruppe darstellt, beträgt die Summe der Anzahl

der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome in der gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierten Alkylgruppe oder der Trialkylsilylgruppe 1 oder mehr und 10 oder weniger,

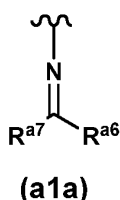
wenn zwei oder mehr von R^{a1} bis R^{a5} die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder die Trialkylsilylgruppe darstellen, beträgt die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl

der Siliciumatome für alle von R^{a1} bis R^{a5} 2 oder mehr und 5 oder weniger, und wenn R^{a1} bis R^{a5} die Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder die

Trimethylsilylgruppe einschließen, stellt nur einer von R^{a1} bis R^{a5} die Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder die Trimethylsilylgruppe dar, und

zwei benachbarte Gruppen aus R^{a1} bis R^{a5} an dem 5-gliedrigen Ring gegebenenfalls aneinander gebunden sind, um einen Kohlenwasserstoffring zu bilden, X einen organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls ein Heteroatom oder ein Halogenatom enthält, und

L eine Gruppe darstellt, die durch die folgende Formel (a1a) dargestellt wird:



wobei in der Formel (a1a) R^{a6} und R^{a7} identisch oder voneinander verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, oder einen anorganischen Substituenten darstellen, und zwei Gruppen R^{a6} und R^{a7} gegebenenfalls unter Bildung eines Rings aneinander gebunden sind.

[0008] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß dem ersten Aspekt, wobei vier der Reste R^{a1} bis R^{a5} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen und einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} eine Trialkylsilylgruppe darstellt.

[0009] Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß dem ersten oder zweiten Aspekt, wobei M Ti darstellt.

[0010] Ein vierter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß einem der ersten bis dritten Aspekte, wobei die Polymerisation der Monomere in Gegenwart des Metallocen-Katalysators und mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus einem Aluminoxan oder einer Boratverbindung, durchgeführt wird.

[0011] Ein fünfter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers nach einem der ersten bis vierten Aspekte, wobei die Polymerisation der Monomere in Gegenwart eines aliphatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels durchgeführt wird.

[0012] Ein sechster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß einem der ersten bis fünften Aspekte, wobei eine DSC-Kurve, die bei der Messung einer Probe des cyclischen Olefin-Copolymers gemäß dem in JIS K7121 definierten Verfahren unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters in einer Stickstoffatmosphäre unter der Bedingung einer Temperaturanstiegsrate von 20°C/min erhalten wird, keinen Peak eines Schmelzpunkts zeigt, der einer polyethylenartigen Verunreinigung im Bereich von 100°C bis 140°C zugeordnet ist.

Wirkungen der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung kann ein Herstellungsverfahren für ein cyclisches Olefin-Copolymer bereitstellen, das in der Lage ist, ein cyclisches Olefin-Copolymer durch Copolymerisation von Monomeren, die ein Norbornen-Monomer und Ethylen einschließen, effizient herzustellen, während die Bildung einer polyethylenartigen Verunreinigung unterdrückt wird.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

«Herstellungsverfahren für cyclisches Olefin-Copolymer»

[0014] Bei dem Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers wird ein cyclisches Olefin-Copolymer hergestellt, das eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Struktureinheit und eine von Ethylen abgeleitete Struktureinheit enthält. Das Herstellungsverfahren umfasst: Einfüllen von mindestens einem Norbornen-Monomer und Ethylen als Monomere in ein Polymerisationsgefäß, und Polymerisieren der Monomere in dem Polymerisationsgefäß in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators. Im Folgenden wird das Einfüllen des Norbornen-Monomers und des Ethylens als Monomer in das Polymerisationsgefäß auch als Beschickungsstufe bezeichnet. Ferner wird die Polymerisation der Monomere im Polymerisationsgefäß in Gegenwart des Metallocen-Katalysators auch als Polymerisationsschritt bezeichnet.

[0015] Die Monomere im Polymerisationsgefäß werden in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators polymerisiert. Der Metallocen-Katalysator wird später im Detail beschrieben.

[0016] Bei der Copolymerisation von Ethylen und einem Norbornen-Monomer in Gegenwart eines hochaktiven Katalysators findet im Allgemeinen eine Homopolymerisation von Ethylen statt, die leichter zur Bildung einer polyethylenartigen Verunreinigung führt.

[0017] Die Polymerisation von Ethylen und Norbornen-Monomer unter Verwendung des Metallocen-Katalysators, wie später beschrieben, ist jedoch geeignet, das cyclische Olefin-Copolymer in einer günstigen Ausbeute zu produzieren, während die Bildung der polyethylenartigen Verunreinigung unterdrückt wird.

<Beschickungsstufe>

[0018] In der Beschickungsstufe werden das Norbornen-Monomer und Ethylen als Monomere in ein Polymerisationsgefäß gegeben. Jedes andere Monomer als das Norbornen-Monomer und Ethylen kann in das Polymerisationsgefäß gegeben werden, solange die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird. Die Summe des Verhältnisses der von dem Norbornen-Monomer abgeleiteten Struktureinheiten und des Verhältnisses der von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten in dem cyclischen Olefin-Copolymer beträgt typischerweise vorzugsweise 80 Massenprozent oder mehr, weiter vorzugsweise 95 Massenprozent oder mehr und noch weiter vorzugsweise 98 Massenprozent oder mehr, bezogen auf die gesamten Struktureinheiten.

[0019] Das Monomer, das nicht das Norbornen-Monomer und Ethylen ist, ist nicht besonders begrenzt, solange es mit dem Norbornen-Monomer und Ethylen copolymerisierbar ist. Typische Beispiele für solche anderen Monomere sind α -Olefine. Ein solches α -Olefin kann mit mindestens einem Substituenten wie z. B. einem Halogenatom substituiert sein.

[0020] Das α -Olefin ist vorzugsweise ein C3- bis C12- α -Olefin. Das C3- bis C12- α -Olefin ist nicht besonders begrenzt, und Beispiele dafür sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3-Ethyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-penten,

4-Ethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen usw. Unter diesen sind 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen vorzuziehen.

[0021] Die Art und Weise, wie Ethylen in die Polymerisationslösung eingebracht wird, ist nicht besonders begrenzt, solange die gewünschte Menge Ethylen in das Polymerisationsgefäß eingebracht werden kann. Ethylen wird in der Regel so in das Polymerisationsgefäß eingefüllt, dass ein Fülldruck des Ethylens im Polymerisationsgefäß von 0,5 MPa oder mehr erreicht wird. Der Fülldruck des Ethylens beträgt vorzugsweise 0,55 MPa oder mehr, und noch bevorzugter 0,6 MPa oder mehr. Bei einem hohen Ethylenfülldruck kann die Menge des pro Produktpolymer verwendeten Katalysators reduziert werden. Die Obergrenze für den Ladedruck des Ethylens beträgt beispielsweise vorzugsweise 10 MPa oder weniger, noch bevorzugter 5 MPa oder weniger, und noch bevorzugter 3 MPa oder weniger.

[0022] Zusammen mit dem Norbornen-Monomer und Ethylen kann ein Lösungsmittel in das Polymerisationsgefäß gegeben werden. Das Lösungsmittel ist nicht besonders begrenzt, solange das Lösungsmittel die Polymerisationsreaktion nicht hemmt. Beispiele für ein bevorzugtes Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel und aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel sowie halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel, wobei aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel aufgrund ihrer hervorragenden Handhabungseigenschaften, thermischen Stabilität und chemischen Stabilität vorzuziehen sind. Zu den bevorzugten Lösungsmitteln gehören aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Isododecan, Mineralöl, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Decahydronaphthalin (Decalin); aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Methylenchlorid, Dichlormethan, Dichlorethan und Chlorbenzol.

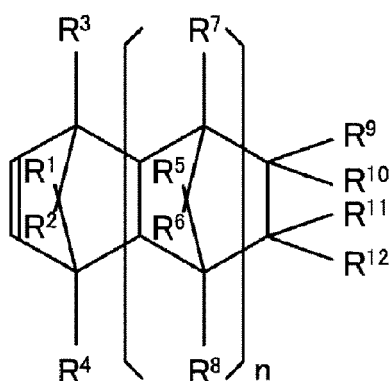
[0023] Wird das Norbornen-Monomer in das Lösungsmittel eingebracht, beträgt die untere Grenze der Konzentration des Norbornen-Monomers beispielsweise vorzugsweise 0,5 Massenprozent oder mehr und noch bevorzugter 10 Massenprozent oder mehr. Die Obergrenze der Konzentration des Norbornen-Monomers beträgt beispielsweise vorzugsweise 50 Massenprozent oder weniger, und noch bevorzugter 35 Massenprozent oder weniger.

[0024] Im Folgenden wird das Norbornen-Monomer beschrieben.

[Norbornen-Monomer]

[0025] Beispiele für Norbornen-Monomere sind Norbornen und ein substituiertes Norbornen, wobei Norbornen vorzuziehen ist. Ein Typ des Norbornen-Monomers kann allein verwendet werden, und zwei oder mehr Typen von Norbornen-Monomeren können in Kombination verwendet werden.

[0026] Das substituierte Norbornen ist nicht besonders begrenzt, und Beispiele für einen Substituenten, der in dem substituierten Norbornen enthalten ist, umfassen ein Halogenatom und eine einwertige oder zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe. Spezifische Beispiele für das substituierte Norbornen umfassen eine Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (I) dargestellt wird.



[0027] In der Formel können R¹ bis R¹² identisch oder voneinander verschieden sein und sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom und einer Kohlenwasserstoffgruppe, R⁹ und R¹⁰ sowie R¹¹ und R¹² können zusammen eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe bilden,

R⁹ oder R¹⁰ und R¹¹ oder R¹² bilden gegebenenfalls miteinander einen Ring. Ferner steht n für 0 oder eine positive ganze Zahl, und wenn n zwei oder mehr ist, können R⁵ bis R⁸ in den jeweiligen sich wiederholenden Einheiten identisch oder voneinander verschieden sein. Wenn n gleich 0 ist, ist außerdem mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ und R⁹ bis R¹² kein Wasserstoffatom.

[0028] Das substituierte Norbornen, das durch die allgemeine Formel (I) dargestellt wird, wird beschrieben. R¹ bis R¹² in der allgemeinen Formel (I) können identisch oder voneinander verschieden sein und sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom und einer Kohlenwasserstoffgruppe.

[0029] Spezifische Beispiele für R¹ bis R⁸ umfassen ein Wasserstoffatom; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor und Brom; eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und dergleichen, und R¹ bis R⁸ können voneinander verschieden sein, ein Teil von R¹ bis R⁸ kann voneinander verschieden sein, und alle R¹ bis R⁸ können identisch sein.

[0030] Weitere spezifische Beispiele für R⁹ bis R¹² umfassen ein Wasserstoffatom; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor und Brom; eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; eine Cycloalkylgruppe wie eine Cyclohexylgruppe; eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffgruppe wie eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe, eine Ethylphenylgruppe, eine Isopropylphenylgruppe, eine Naphthylgruppe und eine Anthrylgruppe; eine Aralkylgruppe wie eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe und eine andere Arylgruppen-substituierte Alkylgruppe und dergleichen, und R⁹ bis R¹² können voneinander verschieden sein, ein Teil von R⁹ bis R¹² kann voneinander verschieden sein, und alle von R⁹ bis R¹² können miteinander identisch sein.

[0031] Spezifische Beispiele für die zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, wenn R⁹ und R¹⁰ oder R¹¹ und R¹² zusammengenommen eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe bilden, umfassen eine Alkylidengruppe wie eine Ethylidengruppe, eine Propylidengruppe und eine Isopropylidengruppe und dergleichen.

[0032] Wenn R⁹ oder R¹⁰ und R¹¹ oder R¹² miteinander einen Ring bilden, kann der dadurch gebildete Ring ein monocyclischer oder polycyclischer Ring, ein verbrückter polycyclischer Ring oder ein Ring mit einer Doppelbindung sein, oder ein Ring mit einer Kombination dieser Ringe sein. Darüber hinaus können diese Ringe einen Substituenten, wie z. B. eine Methylgruppe, aufweisen.

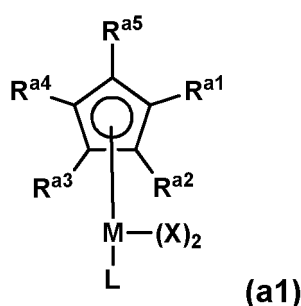
[0033] Spezifische Beispiele für das substituierte Norbornen, das durch die allgemeine Formel (I) dargestellt wird, umfassen: bicyclische Olefine wie 5-Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5,5-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-Ethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-Butyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-hexyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-octyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-octadecyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-methyldene-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-propenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en; tricyclische Olefine wie Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]deca-3,7-dien (Trivialname: Dicyclopentadien), Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]deca-3-en; Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]undeca-3,7-dien oder Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]undeca-3,8-dien oder ein teilweise hydriertes Produkt davon (oder ein Addukt von Cyclopentadien und Cyclohexen), d.h., Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]undeca-3-en; 5-Cyclopentyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-Cyclohexylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-Cyclohexenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en und 5-Phenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en; tetracyclische Olefine wie Tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}] 17,¹⁰] dodeca-3-en (das einfach als Tetracyclododecen bezeichnet werden kann), 8-Methyltetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] dodeca-3-en, 8-Ethyltetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] Dodeca-3-en, 8-Methylidenttetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] Dodeca-3-en, 8-Ethylidenttetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] dodeca-3-en, 8-Vinyltetracyclo [4,4.0. 1^{2,5}. 17,¹⁰] dodeca-3-en und 8-Propenyltetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] dodeca-3-en; und polycyclische Olefine wie 8-Cyclopentyl- tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] dodeca-3-en, 8-Cyclohexyltetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.17,¹⁰] dodeca-3-en, 8-Phenyl-cyclopentyltetracyclo [4.4.0. 1^{2,5}.17,¹⁰] dodeca-3-en; Tetracyclo [7.4.13⁶.01⁹.02⁷] tetradeca-4, 9, 11, 13-tetraen (das auch als 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren bezeichnet werden kann), Tetracyclo [8.4.14⁰¹,¹⁰.03⁸] pentadeca-5, 10, 12, 14-tetraen (das auch als 1,4-Methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydroanthracen bezeichnet werden kann); Pentacyclo [6.6.1.13⁶.02⁷.09¹⁴] -4-hexadecen, Pentacyclo [6.5.1.13⁶.02⁷.09¹³] -4-Pentadecen, Pentacyclo [7.4.0.02⁷.13⁶.110¹³] - 4-Pentadecen; Heptacyclo [8.7.0.12⁹.14⁷.111¹⁷.03⁸.8.012¹⁶] -5-Eicosen, Heptacyclo [8.7.0.12⁹.03⁸.14⁷.012¹⁷.113¹⁶] -14-Eicosen; und ein Tetramer von Cyclopentadien.

[0034] Unter diesen sind alkylsubstituierte Norbornene (z. B. Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, substituiert mit einer oder mehreren Alkylgruppe(n)), alkylidensubstituierte Norbornene (z. B., Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, substituiert mit einer oder mehreren Alkylidengruppe(n)), sind bevorzugt, und 5-Ethyliden-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Trivialname: 5-Ethyliden-2-norbornen oder einfach Ethylidennorbornen) ist besonders bevorzugt.

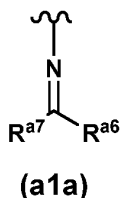
<Polymerisationsstufe>

[0035] In der Polymerisationsstufe werden die Monomere im Polymerisationsgefäß in Gegenwart des Metallocen-Katalysators, der die vorgegebenen Anforderungen erfüllt, polymerisiert. Die Temperatur während der Polymerisation ist nicht besonders begrenzt. Die Temperatur während der Polymerisation beträgt vorzugsweise 20°C oder höher, noch bevorzugter 30°C oder höher, noch bevorzugter 50°C oder höher, noch bevorzugter 60°C oder höher und besonders bevorzugt 70°C oder höher wegen einer günstigen Ausbeute des cyclischen Olefin-Copolymers usw. Die Temperatur während der Polymerisation kann 80°C oder mehr betragen. Die Obergrenze der Temperatur während der Polymerisation ist nicht besonders begrenzt und kann z. B. 200°C oder niedriger, 140°C oder niedriger oder 120°C oder niedriger sein.

[0036] Eine Metallocenverbindung der folgenden Formel (a1) wird als Metallocen-Katalysator verwendet.



[0037] In der Formel (a1) stellt L eine Gruppe dar, die durch die folgende Formel (a1a) dargestellt wird.



[0038] In der Formel (a1) steht M für Ti, Zr oder Hf, und besonders bevorzugt ist Ti im Hinblick auf den einfachen Zugang und die Herstellung des Metallocen-Katalysators sowie die Aktivität des Katalysators usw.

[0039] In der Formel (a1) können Ra¹ bis Ra⁵ identisch oder voneinander verschieden sein und stellen jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder eine Trialkylsilylgruppe dar. Mindestens einer der Reste Ra¹ bis Ra⁵ steht für eine Alkylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder eine Trialkylsilylgruppe. Wenn nur einer der Reste Ra¹ bis Ra⁵ eine gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder eine Trialkylsilylgruppe darstellt, beträgt die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome in der gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierten Alkylgruppe oder Trialkylsilylgruppe 1 oder mehr und 10 oder weniger. Wenn zwei oder mehr der Reste Ra¹ bis Ra⁵ die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder die Trialkylsilylgruppe darstellen, beträgt die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für alle Reste Ra¹ bis Ra⁵ 2 oder mehr und 5 oder weniger, und wenn Ra¹ bis Ra⁵ eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder die Trimethylsilylgruppe umfassen, stellt nur eine der Gruppen Ra¹ bis Ra⁵ die Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder die Trimethylsilylgruppe dar. Zwei benachbarte Gruppen aus Ra¹ bis Ra⁵ an dem 5-gliedrigen Ring sind gegebenenfalls miteinander verbunden, um einen Kohlenwasserstoffring zu bilden.

[0040] Es sei darauf hingewiesen, dass die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für alle R^{a1} bis R^{a5} sich auf die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für R^{a1} , die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für R^{a2} , die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für R^{a3} , die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für R^{a4} und die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für R^{a5} bezieht.

[0041] Die Anzahl der Kohlenstoffatome der gegebenenfalls mit einem Halogenatom als R^{a1} bis R^{a5} substituierten Alkylgruppe beträgt 1 oder mehr und 10 oder weniger, vorzugsweise 1 oder mehr und 4 oder weniger. Die gegebenenfalls mit einem Halogenatom als R^{a1} bis R^{a5} substituierte Alkylgruppe kann linear oder verzweigt sein. Die Alkylgruppe wie R^{a1} bis R^{a5} ist gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert. Beispiele für ein Halogenatom sind ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Bromatom, ein Jodatom usw. Das Halogenatom ist vorzugsweise ein Fluoratom. Wenn R^{a1} bis R^{a5} jeweils unabhängig voneinander eine unsubstituierte Alkylgruppe darstellen, umfassen bevorzugte spezifische Beispiele für die unsubstituierte Alkylgruppe eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine sec-Butylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine n-Heptylgruppe, eine n-Octylgruppe, eine n-Nonylgruppe und eine n-Decylgruppe. Geeignete spezifische Beispiele für eine Alkylgruppe, die mit einem Halogenatom als R^{a1} bis R^{a5} substituiert ist, umfassen eine Fluormethylgruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Trichlormethylgruppe, eine Pentafluorethylgruppe und eine 2,2,2-Trifluorethylgruppe.

[0042] Die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome der Trialkylsilylgruppe als R^{a1} bis R^{a5} beträgt 4 oder mehr und 10 oder weniger, vorzugsweise 4 oder mehr und 7 oder weniger, und noch bevorzugter 4. Zu den bevorzugten spezifischen Beispielen für die Trialkylsilylgruppe als R^{a1} bis R^{a5} gehören eine Trimethylsilylgruppe, eine Dimethyl(ethyl)silylgruppe und eine Triethylsilylgruppe. Die Trialkylsilylgruppe als R^{a1} bis R^{a5} ist vorzugsweise eine Trimethylsilylgruppe und eine Triethylsilylgruppe, und besonders bevorzugt eine Trimethylsilylgruppe.

[0043] In Anbetracht der Tendenz zur effizienten Herstellung des cyclischen Olefin-Copolymers ist es vorzuziehen, dass vier der Reste R^{a1} bis R^{a5} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} eine Trialkylsilylgruppe darstellen.

[0044] Bevorzugte Kombinationen von R^{a1} bis R^{a5} sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt. Die Werte der Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für alle R^{a1} bis R^{a5} sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Die Abkürzungen in Tabelle 1 bedeuten wie folgt.

H: Wasserstoffatom

Me: Methylgruppe

Et: Ethylgruppe

ⁿPr: n-Propyl-Gruppe

ⁱPr: Isopropylgruppe

ⁿBu: n-Butyl-Gruppe

ⁱBu: Isobutylgruppe

^sBu: sec-Butylgruppe

^tBu: tert.-Butyl-Gruppe

ⁿPen: n-Pentyl-Gruppe

ⁿHex: n-Hexylgruppe

ⁿHep: n-Heptyl-Gruppe

ⁿOct: n-Octyl-Gruppe

ⁿNon: n-Nonyl-Gruppe

ⁿDec: n-Decyl-Gruppe

TMS: Trimethylsilylgruppe

[Tabelle 1]

	Summe der Zahlen der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome	R^{a1}	R^{a2}	R^{a3}	R^{a4}	R^{a5}
Ligand 1	1	Me	H	H	H	H
Ligand 2	2	Et	H	H	H	H

	Summe der Zahlen der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome	R ^{a1}	R ^{a2}	R ^{a3}	R ^{a4}	R ^{a5}
Ligand 3	3	ⁿ Pr	H	H	H	H
Ligand 4	3	ⁱ Pr	H	H	H	H
Ligand 5	4	ⁿ Bu	H	H	H	H
Ligand 6	4	ⁱ Bu	H	H	H	H
Ligand 7	4	^s Bu	H	H	H	H
Ligand 8	4	^t Bu	H	H	H	H
Ligand 9	5	ⁿ Pen	H	H	H	H
Ligand 10	6	ⁿ Hex	H	H	H	H
Ligand 11	7	ⁿ Hep	H	H	H	H
Ligand 12	8	ⁿ Okt.	H	H	H	H
Ligand 13	9	ⁿ Non	H	H	H	H
Ligand 14	10	ⁿ Dec	H	H	H	H
Ligand 15	4	TMS	H	H	H	H
Ligand 16	2	Me	H	Ich	H	H
Ligand 17	3	Me	H	Und	H	H
Ligand 18	4	Me	H	ⁿ Pr	H	H
Ligand 19	4	Me	H	ⁱ Pr	H	H
Ligand 20	5	Me	H	ⁿ Bu	H	H
Ligand 21	5	Me	H	ⁱ Bu	H	H
Ligand 22	5	Me	H	^s Bu	H	H
Ligand 23	5	Me	H	^t Bu	H	H
Ligand 24	5	Me	H	TMS	H	H
Ligand 25	3	Me	Me	H	H	Me
Ligand 26	3	Me	H	Me	H	Me
Ligand 27	5	Me	Me	Me	Me	Me
Ligand 28	4	Indenyl-Ligand mit Ring, gebildet durch Bindung von R ^{a1} und R ^{a2}				

[0045] Wie oben beschrieben, stellt mindestens eine der Gruppen R^{a1} bis R^{a5} eine Alkylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist, oder eine Trialkylsilylgruppe dar. Unter diesen Gruppen sind unsubstituierte Alkylgruppen und Trialkylsilylgruppen, die eine elektronenabgebende Gruppe sind, vorzuziehen. Wenn ein von einem substituierten Cyclopentadien abgeleiteter Ligand als Substituent eine unsubstituierte Alkylgruppe und eine Trialkylsilylgruppe aufweist, die Elektronendonorguppen sind, wird die Stärke der Koordination des von dem substituierten Cyclopentadien abgeleiteten Liganden an das zentrale Metall M in der Metallocenverbindung der Formel (a1) verstärkt.

[0046] Wenn der Ligand, der von dem substituierten Cyclopentadien abgeleitet ist, die Alkylgruppe aufweist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder der Trialkylsilylgruppe als Substituent substituiert ist, so dass die vorbestimmten Bedingungen in Bezug auf die Anzahl der Kohlenstoffatome und die Anzahl der Siliciumatome, wie oben beschrieben, erfüllt sind, wird eine stabile Konformation durch die Rotation der Gruppe, die durch die Formel (a1a) dargestellt wird, erreicht, und ein ausreichend großes Reaktionsfeld in der Nähe des zentralen Metalls M der Metallocenverbindung, die durch die Formel (a1) dargestellt wird, wird sichergestellt. Darüber hinaus sind in dem von dem substituierten Cyclopentadien abgeleiteten Liganden die Struktur und die Anzahl der an den Cyclopentadienring gebundenen Substituenten so eingeschränkt, dass die Bedingungen hinsichtlich der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome in R^{a1} bis R^{a5}, wie

oben beschrieben, erfüllt sind. Auch durch diese Einschränkung wird die stabile Konformation durch die Rotation der durch die Formel (a1a) dargestellten Gruppe erreicht, und das ausreichend große Reaktionsfeld ist in der Nähe des zentralen Metalls M der durch die Formel (a1) dargestellten Metallocenverbindung gewährleistet.

[0047] Aus den oben beschriebenen Gründen wird davon ausgegangen, dass das cyclische Olefin-Copolymer effizient hergestellt wird, wenn R^{a1} bis R^{a5} die oben beschriebenen Bedingungen erfüllen, da die Polymerisation unter Verwendung eines ausreichend großen Reaktionsfeldes am Metallocen-Katalysator durchgeführt werden kann, während die Stabilität einer aktiven Katalysatorspezies verbessert wird. Darüber hinaus kann in dem ausreichend großen Reaktionsfeld auch das Norbornen-Monomer, das eine größere Molekülgröße als Ethylen hat, günstig an der Reaktion teilnehmen. Es wird angenommen, dass dies zu einem höheren Einbau der vom Norbornen-Monomer abgeleiteten Struktureinheit in das cyclische Olefin-Copolymer und zur Unterdrückung der Bildung der polyethylenartigen Verunreinigung führt.

[0048] In der Formel (a1) bedeutet X einen organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, oder ein Halogenatom. Im Hinblick auf den organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, ist, wenn der organische Substituent ein Heteroatom enthält, die Art des Heteroatoms nicht besonders begrenzt, solange die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden. Spezifische Beispiele für das Heteroatom sind ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom, ein Schwefelatom, ein Phosphoratom, ein Siliciumatom, ein Selenatom, ein Halogenatom usw.

[0049] Der organische Substituent ist nicht besonders begrenzt, solange er die Bildungsreaktion der durch die Formel (a1) dargestellten Metallocenverbindung nicht hemmt. Beispiele für den organischen Substituenten umfassen eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine aliphatische Acylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Benzoylgruppe, eine α -Naphthylcarbonylgruppe, eine β -Naphthylcarbonylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Trialkylsilylgruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine monosubstituierte Aminogruppe, die mit einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und eine disubstituierte Aminogruppe, die mit einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist.

[0050] Unter diesen organischen Substituenten sind eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine aliphatische Acylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Benzoylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe und eine Trialkylsilylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

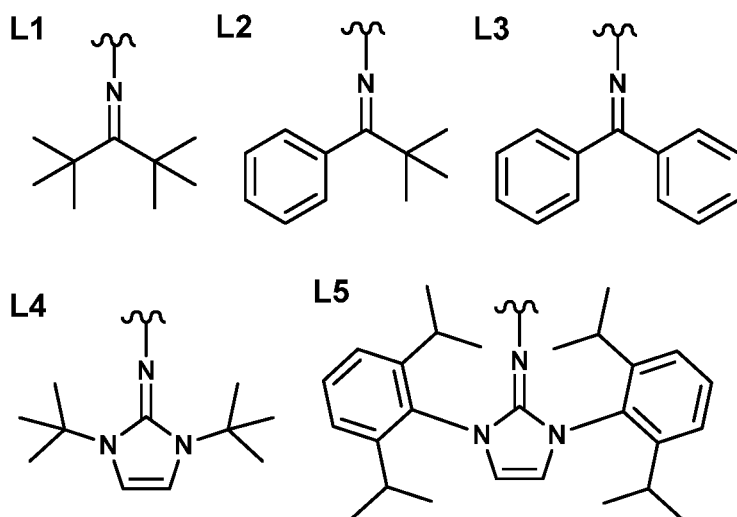
[0051] Unter den organischen Substituenten sind eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine sec-Butylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine n-Propyloxygruppe, eine Isopropyloxygruppe, eine n-Butyloxygruppe, eine Isobutyloxygruppe, eine sec-Butyloxygruppe, eine tert-Butyloxygruppe, eine Acetylgruppe, eine Propionylgruppe, eine Butanoylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Trimethylsilylgruppe und eine tert-Butyldimethylsilylgruppe sind bevorzugt.

[0052] X steht vorzugsweise für ein Halogenatom, noch bevorzugter für ein Chloratom oder ein Bromatom, und besonders bevorzugt für ein Chloratom.

[0053] In der Formel (a1a) können R^{a6} und R^{a7} gleich oder verschieden voneinander sein und jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, oder einen anorganischen Substituenten darstellen. Zwei Gruppen R^{a6} und R^{a7} sind gegebenenfalls unter Bildung eines Rings aneinander gebunden. Spezifische Beispiele und bevorzugte Beispiele für den organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, wie R^{a6} und R^{a7} , sind die gleichen wie die spezifischen Beispiele und bevorzugten Beispiele für den organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, wie R^{a1} bis R^{a5} . Eine monosubstituierte Aminogruppe, die mit einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und eine disubstituierte Aminogruppe, die mit einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist, sind ebenfalls als organischer Substituent bevorzugt. Für die monosubstituierte Aminogruppe oder die disubstituierte Aminogruppe als R^{a6} und R^{a7} in der Formel (a1a) schließen bevorzugte Beispiele für die Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die an das Stickstoffatom gebunden ist, die Kohlenwasserstoffgruppen ein, die in den bevorzug-

ten Beispielen für den organischen Substituenten für R^{a1} bis R^{a5} enthalten sind. Der anorganische Substituent als R^{a6} und R^{a7} in der Formel (a1a) ist nicht besonders begrenzt, solange er die Bildungsreaktion der durch die Formel (a1) dargestellten Metallocenverbindung nicht hemmt. Spezifische Beispiele für den anorganischen Substituenten sind ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine unsubstituierte Aminogruppe und eine Cyanogruppe usw.

[0054] Zu den bevorzugten Beispielen der durch die Formel (a1a) dargestellten Gruppe gehören die durch L1 bis L5 dargestellten Gruppen, wobei die durch L1 dargestellte Gruppe besonders bevorzugt ist.



[0055] Bevorzugte spezifische Beispiele der Metallocenverbindung, die durch die oben beschriebene Formel (a1) dargestellt wird, schließen eine Metallocenverbindung ein, in der der Ligand, der von dem substituierten Cyclopentadien in der Formel (a1) abgeleitet ist, einer der Liganden 1 bis 28 ist, die in der oben beschriebenen Tabelle 1 gezeigt sind, und beide der beiden X in der Formel (a1) ein Halogenatom darstellen, und die durch die Formel (a1a) dargestellte Gruppe die durch L1 dargestellte Gruppe ist. Wie oben beschrieben, ist Ti als zentrales Metall M bevorzugt.

[0056] In Anbetracht der hohen Katalysatoraktivität und der Fähigkeit, das cyclische Olefin-Copolymer selbst im Falle einer Polymerisationsreaktion über einen langen Zeitraum effizient herzustellen, ist eine Metallocenverbindung, in der der Ligand, der von dem substituierten Cyclopentadien in der Formel (a1) abgeleitet ist, einer der Liganden 1, 5 bis 8, 15 und 24, wie in Tabelle 1 gezeigt, ist, beide X in der Formel (a1) ein Halogenatom darstellen, die durch die Formel (a1a) dargestellte Gruppe die durch L1 dargestellte Gruppe ist und das zentrale Metall M Ti darstellt, ist bevorzugt. Der Ligand, der sich von dem substituierten Cyclopentadien in der Formel (a1) ableitet, ist vorzugsweise einer der in Tabelle 1 gezeigten Liganden 5, 8, 15 und 24, und noch bevorzugter der Ligand 15 oder 24.

[0057] Darüber hinaus ist eine Metallocenverbindung, in der der von dem substituierten Cyclopentadien in der Formel (a1) abgeleitete Ligand einer der in Tabelle 1 gezeigten Liganden 20 bis 23 ist, beide X in der Formel (a1) ein Halogenatom darstellen, die durch die Formel (a1a) dargestellte Gruppe die durch L1 dargestellte Gruppe ist und das zentrale Metall M Ti darstellt, im Hinblick auf eine einfache Herstellung der Metallocenverbindung bevorzugt. Der von dem substituierten Cyclopentadien der Formel (a1) abgeleitete Ligand ist vorzugsweise der in Tabelle 1 aufgeführte Ligand 20 oder 23.

[0058] Die Monomere im Polymerisationsgefäß werden in Gegenwart des oben beschriebenen Metallocen-Katalysators polymerisiert.

[0059] Die Polymerisation der Monomere wird vorzugsweise in Gegenwart des oben beschriebenen Metallocen-Katalysators und eines Co-Katalysators durchgeführt. Als Co-Katalysator kann eine Verbindung verwendet werden, die im Allgemeinen als Co-Katalysator bei der Polymerisation von Olefinen verwendet wird ohne besondere Einschränkung. Geeignete Beispiele für den Co-Katalysator sind ein Aluminoxan und eine ionische Verbindung. Die Polymerisation der Monomere wird insbesondere vorzugsweise unter Verwendung von mindestens einem, ausgewählt aus dem Aluminoxan oder einer Boratverbindung als ionische Verbind-

dung, als Cokatalysator durchgeführt, um einen günstigen Verlauf der Polymerisationsreaktion zu gewährleisten.

[0060] Mit anderen Worten, die Polymerisation der Monomere erfolgt vorzugsweise in Gegenwart des Metallocen-Katalysators und mindestens einer Verbindung, die aus dem Aluminoxan oder der Boratverbindung ausgewählt wird.

[0061] Der oben beschriebene Metallocen-Katalysator wird vorzugsweise mit dem Aluminoxan und/oder der ionischen Verbindung gemischt, um eine Katalysatorzusammensetzung zu erhalten. In diesem Zusammenhang ist die ionische Verbindung eine Verbindung, die durch die Reaktion mit dem Metallocen-Katalysator eine kationische Übergangsmetallverbindung bildet.

[0062] Die Katalysatorzusammensetzung wird vorzugsweise unter Verwendung einer Lösung des Metallocen-Katalysators hergestellt. Das Lösungsmittel, das in der Lösung des Metallocen-Katalysators enthalten ist, ist nicht besonders begrenzt. Beispiele für ein bevorzugtes Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Isododecan, Mineralöle, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decahydronaphthalin (Decalin) und Mineralöle; Lösungsmittel aus aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol; und Lösungsmittel aus halogenisierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Methylenchlorid, Dichlormethan, Dichlorethan und Chlorbenzol.

[0063] Die Menge des verwendeten Lösungsmittels ist nicht besonders begrenzt, solange eine Katalysatorzusammensetzung mit der gewünschten Leistung hergestellt werden kann. Typischerweise wird eine solche Menge an Lösungsmittel verwendet, dass die Konzentration des Metallocen-Katalysators, des Aluminoxans und der ionischen Verbindung vorzugsweise 0,00000001 bis 100 mol/l, noch bevorzugter 0,00000005 bis 50 mol/l und besonders bevorzugt 0,0000001 bis 20 mol/l beträgt.

[0064] Beim Mischen von Flüssigkeiten, die Grundbestandteile der Katalysatorzusammensetzung enthalten, werden die Flüssigkeiten vorzugsweise so gemischt, dass ein Wert von $(M_{b1} + M_{b2}) / M_a$, worin M_a die Anzahl der Mole des Übergangsmetallelements im Metallocen-Katalysator, M_{b1} die Anzahl der Mole des Aluminiums im Aluminoxan und M_{b2} die Anzahl der Mole der ionischen Verbindung darstellt, vorzugsweise 1 bis 200.000, noch bevorzugter 5 bis 100.000 und besonders bevorzugt 10 bis 80.000 beträgt.

[0065] Die Temperatur, bei der die Flüssigkeiten, die die Grundbestandteile der Katalysatorzusammensetzung enthalten, gemischt werden, ist nicht besonders begrenzt und liegt vorzugsweise bei -100 bis 100 °C und noch bevorzugter bei -50 bis 50 °C.

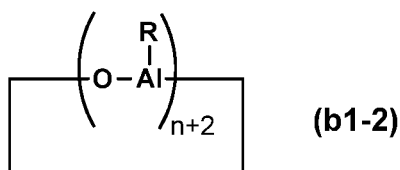
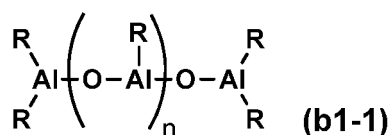
[0066] Das Mischen einer Lösung des Metallocen-Katalysators mit dem Aluminoxan und/oder der ionischen Verbindung zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung kann vor der Polymerisation in einer vom Polymerisationsgefäß getrennten Vorrichtung oder vor oder während der Polymerisation im Polymerisationsgefäß erfolgen.

[0067] Im Folgenden werden die für die Herstellung der Katalysatorzusammensetzung verwendeten Materialien und die Bedingungen für die Herstellung der Katalysatorzusammensetzung beschrieben.

[Aluminoxan]

[0068] Verschiedene Aluminoxane, die üblicherweise als Co-Katalysator usw. bei der Polymerisation verschiedener Olefine verwendet werden, können ohne besondere Einschränkung als Aluminoxan der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Typischerweise ist das Aluminoxan ein organisches Aluminoxan. Bei der Herstellung der Katalysatorzusammensetzung kann ein Typ des Aluminoxans allein verwendet werden, und zwei oder mehr Typen von Aluminoxanen können in Kombination verwendet werden.

[0069] Als Aluminoxan wird vorzugsweise ein Alkylaluminoxan verwendet. Beispiele für das Alkylaluminoxan umfassen eine Verbindung der folgenden Formel (b1-1) oder (b1-2). Das Alkylaluminoxan mit der folgenden Formel (b1-1) oder (b1-2) ist ein Produkt der Reaktion von Trialkylaluminium mit Wasser.



[0070] In den Formeln (b1-1) und (b1-2) steht R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n für eine ganze Zahl von 0 bis 40, vorzugsweise 2 bis 30.

[0071] Das Alkylaluminoxan umfasst Methylaluminoxan und ein modifiziertes Methylaluminoxan, bei dem ein Teil der Methylgruppen im Methylaluminoxan durch eine andere Alkylgruppe ersetzt ist. Das modifizierte Methylaluminoxan ist beispielsweise vorzugsweise ein modifiziertes Methylaluminoxan, das als ersetzende Alkylgruppe eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweist, wie eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Butylgruppe und eine Isobutylgruppe, und insbesondere, noch bevorzugter, ein modifiziertes Methylaluminoxan, bei dem ein Teil der Methylgruppen im Methylaluminoxan durch eine Isobutylgruppe ersetzt ist. Spezifische Beispiele für Alkylaluminoxan sind Methylaluminoxan, Ethylaluminoxan, Propylaluminoxan, Butylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Methylethylaluminoxan, Methylbutylaluminoxan, Methylisobutylaluminoxan usw., wobei Methylaluminoxan und Methylisobutylaluminoxan bevorzugt sind.

[0072] Das Alkylaluminoxan kann nach jeder bekannten Methode hergestellt werden. Alternativ können auch im Handel erhältliche Produkte des Alkylaluminoxans verwendet werden. Beispiele für im Handel erhältliche Alkylaluminoxan-Produkte sind MMAO-3A, TMAO-200-Serie, TMAO-340-Serie, festes MAO (jeweils hergestellt von Tosoh Finechem Corporation) und eine Methylaluminoxan-Lösung (hergestellt von Albemarle Corporation), usw. Vorzugsweise wird ein anderes Alkylaluminoxan als festes MAO verwendet, da es dazu neigt, die Bildung der polyethylenartigen Verunreinigung zuverlässig zu unterdrücken.

[Ionische Verbindung]

[0073] Die ionische Verbindung bildet bei der Reaktion mit dem metallhaltigen Katalysator eine kationische Übergangsmetallverbindung. Eine ionische Verbindung mit einem Ion wie einem Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion, einem Amin-Kation mit einem aktiven Proton wie dem Dimethylphenylammonium-Kation $((\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^+)$, ein trisubstituiertes Carboniumkation wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, ein Carboran-Kation, ein Metallcarboran-Kation und ein Ferrocenium-Kation mit einem Übergangsmetall können als ionische Verbindung verwendet werden.

[0074] Zu den geeigneten Beispielen für die ionische Verbindung gehört ein Borat. Spezifische Beispiele für ein bevorzugtes Borat umfassen Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dimethylphenylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und ein N-Methyldialkylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat wie N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und N-Methyldi-n-decylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0075] Ferner werden vorzugsweise ein oder mehrere aus einem Aluminoxan, einer aromatischen Verbindung mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxylgruppen und einem oder mehreren Halogenatomen an ihrem aromatischen Ring oder einem gehinderten Phenol ausgewählte Verbindungen vor der Zugabe des Metallocen-Katalysators oder der Katalysatorzusammensetzung, die den Metallocen-Katalysator enthält, in das Polymerisationsgefäß gegeben, um das cyclische Olefin-Copolymer in günstigen Ausbeuten herzustellen. Die aromatische Verbindung mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxylgruppen und einem oder mehreren Halogenatomen weist mindestens einen aromatischen Ring auf, an den mindestens eine der einen oder mehreren phenolischen Hydroxylgruppen und mindestens eines der einen oder mehreren Halogenatome gebunden sind, und der/die aromatische(n) Ring(e) kann/können ein monocyclischer Ring oder ein kondensierter Ring sein. Bei dem gehinderten Phenol handelt es sich um ein Phenol mit einem sperrigen Substituenten in mindestens einer von zwei Positionen, die der Position einer phenolischen Hydroxylgruppe benachbart sind. Beispiele für einen sperrigen Substituenten sind eine Alkylgruppe, die keine Methylgruppe ist, wie eine Isopropylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine sec-Butylgruppe und eine tert-Butylgruppe, eine Alke-

nylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine substituierte Aminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe usw.

[0076] Spezifische Beispiele für das gehinderte Phenol sind 2,6-Di-tert-butyl-p-Kresol (BHT), 2,6-Di-tert-butylphenol, 2-tert-Butylphenol, 2-tert-Butyl-p-Kresol, 3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, 3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-2,2'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-Butylidenbis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 4,4',4''-(1-Methylpropanyl-3-yliden)tris(6-tert-butyl-m-kresol) und 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzol, usw. Unter diesen sind 2,6-Di-tert-butyl-p-Kresol (BHT) und 2,6-Di-tert-butylphenol aufgrund ihres geringen Molekulargewichts und ihrer Tendenz, die gewünschten Wirkungen mit einer kleinen Menge des gehinderten Phenols zu erzielen, vorzuziehen. Das gehinderte Phenol reagiert mit der Alkylaluminiumverbindung im Polymerisationssystem und trägt zu einer Erhöhung der Ausbeute des cyclischen Olefin-Copolymers bei. Daher wird das gehinderte Phenol vorzugsweise zusammen mit dem Alkylaluminium verwendet. Das gehinderte Phenol kann mit dem Alkylaluminium in einem Polymerisationsreaktor gemischt und verwendet werden. Eine durch Mischen des Alkylaluminiums und des gehinderten Phenols vor der Polymerisation erhaltene Mischung kann in einen Polymerisationsreaktor eingebracht werden.

[0077] Das Aluminoxan ist wie im Zusammenhang mit dem Herstellungsverfahren der Katalysatorzusammensetzung beschrieben.

[0078] Wird das Aluminoxan dem Polymerisationsgefäß vor der Zugabe des Metallocen-Katalysators oder der Katalysatorzusammensetzung, die den Metallocen-Katalysator enthält, zugesetzt, beträgt die Menge des verwendeten Aluminoxans vorzugsweise 1 bis 1.000.000 Mol und noch bevorzugter 10 bis 100.000 Mol, bezogen auf die Anzahl der Mole Aluminium im Aluminoxan pro Mol Metallocen-Katalysator.

[0079] Es ist auch vorzuziehen, dass die Polymerisation in Gegenwart des Metallocen-Katalysators und des Aluminoxans oder in Gegenwart des Metallocen-Katalysators, der ionischen Verbindung und des gehinderten Phenols durchgeführt wird.

[0080] Darüber hinaus wird die Polymerisation der Monomere vorzugsweise in Gegenwart des oben beschriebenen Metallocen-Katalysators und einer Alkylmetallverbindung durchgeführt. Die Alkylmetallverbindung kann der Katalysatorzusammensetzung zugesetzt werden oder dem Polymerisationsgefäß getrennt von der Katalysatorzusammensetzung zugeführt werden.

[0081] Vorzugsweise wird als Alkylmetallverbindung mindestens eine Alkylaluminiumverbindung mit mindestens einer an ein Al-Atom gebundenen Alkylgruppe oder eine Alkylzinkverbindung mit mindestens einer an ein Zn-Atom gebundenen Alkylgruppe verwendet. Die Verwendung einer Kombination aus dem oben beschriebenen Metallocen-Katalysator und der Alkylmetallverbindung ermöglicht die effiziente Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers durch Copolymerisation von Monomeren, die ein Norbornen-Monomer und Ethylen einschließen, während die Bildung einer polyethylenartigen Verunreinigung und eine übermäßige Zunahme des Molekulargewichts unterdrückt werden.

[0082] Eine Art der Alkylmetallverbindung kann allein verwendet werden, oder es können zwei oder mehr Arten von Alkylmetallverbindungen in Kombination verwendet werden.

[0083] Eine Alkylaluminiumverbindung, die üblicherweise bei der Polymerisation von Olefinen oder dergleichen verwendet wird, kann ohne besondere Einschränkung als Alkylaluminiumverbindung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Beispiele für die Alkylaluminiumverbindung umfassen Verbindungen, die durch die folgende allgemeine Formel (II) dargestellt werden.



[0084] In der Formel (II) stellt R^{01} eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen dar, X stellt ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom dar und $z1$ stellt eine ganze Zahl von 1 bis 3 dar.

[0085] Die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe als R^{01} beträgt 1 bis 15, um die gewünschte Wirkung zu erzielen, vorzugsweise 1 bis 8 und noch bevorzugter 2 bis 8. Zu den bevorzugten spezifischen Beispielen für die Alkylgruppe gehören eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine n-Heptylgruppe, eine n-Octylgruppe usw.

[0086] Zu den spezifischen Beispielen der Alkylaluminiumverbindung gehören Trialkylaluminium wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-Propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-Butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-sec-Butylaluminium, Tri-n-Pentylaluminium, Tri-n-Hexylaluminium, Tri-n-Heptylaluminium und Tri-n-Octylaluminium; Dialkylaluminiumhalogenide wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid und Diisobutylaluminiumchlorid; Dialkylaluminiumhydride wie Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propyldimethylaluminiumhydrid, Diisopropyldimethylaluminiumhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Di-sec-Butylaluminiumhydrid, Di-n-Pentylaluminiumhydrid, Di-n-Hexylaluminiumhydrid, Di-n-Heptylaluminiumhydrid und Di-n-Octylaluminiumhydrid; und Dialkylaluminiumalkoxide wie Dimethylaluminiummethoxid.

[0087] Eine Alkylzinkverbindung, die üblicherweise bei der Polymerisation von Olefinen oder dergleichen verwendet wird, kann ohne besondere Einschränkung als Alkylzinkverbindung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Beispiele für die Alkylzinkverbindung umfassen Verbindungen, die durch die folgende allgemeine Formel (III) dargestellt werden.



[0088] In der Formel (III) stellt R^{02} eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen dar, X stellt ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom dar und $z2$ stellt eine ganze Zahl von 1 bis 3 dar.

[0089] Die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe R^{02} beträgt 1 bis 15, um die gewünschten Effekte zu erzielen, vorzugsweise 1 bis 8 und noch bevorzugter 2 bis 8. Zu den bevorzugten spezifischen Beispielen für die Alkylgruppe gehören eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine n-Heptylgruppe, eine n-Octylgruppe usw.

[0090] Spezifische Beispiele für Alkylzinkverbindungen sind Dialkylzink wie Dimethylzink, Diethylzink, Di-n-Propylzink, Diisopropylzink, Di-n-Butylzink, Diisobutylzink, Di-sec-Butylzink, Di-n-Pentylzink, Di-n-Hexylzink, Di-n-Heptylzink und Di-n-Octylzink; Alkylzinkhalogenide wie Methylzinkchlorid, Ethylzinkchlorid und Isobutylzinkchlorid; und Alkylzinkhydride wie Methylzinkhydrid, Ethylzinkhydrid und Isobutylzinkhydrid.

[0091] Unter den Alkylmetallverbindungen sind eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Trialkylaluminium, Dialkylaluminiumhydrid und Dialkylzink zu bevorzugen, wobei Trialkylaluminium und/oder Dialkylaluminiumhydrid noch bevorzugter sind.

[0092] Die Menge der Alkylmetallverbindung, die zusammen mit dem Metallocen-Katalysator verwendet wird, beträgt vorzugsweise 1 bis 500.000 Mol und noch bevorzugter 10 bis 50.000 Mol, bezogen auf die Summe der Mole von Aluminium und Zink pro Mol des Metallocen-Katalysators.

[0093] Die Polymerisationsbedingungen sind nicht begrenzt, solange ein cyclisches Olefin-Copolymer die gewünschten physikalischen Eigenschaften aufweist, und es können alle bekannten Bedingungen verwendet werden. Die Menge der verwendeten Katalysatorzusammensetzung ergibt sich aus der Menge der bei der Herstellung der Katalysatorzusammensetzung verwendeten Metallocenverbindung. Die Menge der Katalysatorzusammensetzung, die pro Mol des Norbornen-Monomers verwendet wird, beträgt vorzugsweise 0,00000001 bis 0,005 Mol, und noch bevorzugter 0,00000001 bis 0,0005 Mol, bezogen auf die Menge der Metallocenverbindung, die bei der Herstellung der Katalysatorzusammensetzung verwendet wird.

[0094] Die Polymerisationszeit ist nicht besonders begrenzt, und die Polymerisation wird so lange durchgeführt, bis die gewünschte Ausbeute erreicht ist oder das Molekulargewicht des Polymers auf den gewünschten Grad erhöht ist. Die Polymerisationszeit variiert ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur, der Katalysatorzusammensetzung und der Monomierzusammensetzung und beträgt typischerweise 0,01 h bis 120 h, vorzugsweise 0,1 h bis 80 h und noch bevorzugter 0,2 h bis 10 h.

[0095] Vorzugsweise wird zumindest ein Teil, vorzugsweise die gesamte Katalysatorzusammensetzung kontinuierlich in das Polymerisationsgefäß gegeben. Die kontinuierliche Zugabe der Katalysatorzusammensetzung ermöglicht eine kontinuierliche Produktion des cyclischen Olefin-Copolymers und führt zu einer Senkung der Produktionskosten des cyclischen Olefin-Copolymers.

[0096] Mit dem oben beschriebenen Verfahren kann das cyclische Olefin-Copolymer durch Copolymerisation der Monomere, einschließlich des Norbornen-Monomers und Ethylen, effizient hergestellt werden, wobei die Bildung einer polyethylenartigen Verunreinigung unterdrückt wird. Die Glasübergangstemperatur des resultierenden cyclischen Olefin-Copolymers ist nicht besonders begrenzt und liegt beispielsweise vorzugsweise bei 185°C oder darunter, noch bevorzugter bei 160°C oder darunter, noch bevorzugter bei 130°C oder darunter, noch bevorzugter bei 120°C oder darunter und besonders bevorzugt bei 100°C oder darunter, im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit. Wenn eine Probe des cyclischen Olefin-Copolymers, das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, einer Messung nach dem in JIS K7121 definierten Verfahren unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters (DSC) in einer Stickstoffatmosphäre unter der Bedingung einer Temperaturerhöhungsrate von 20°C/min unterzogen wird, zeigt die erhaltene DSC-Kurve vorzugsweise keinen Peak des Schmelzpunkts (Schmelzenthalpie), der der polyethylenartigen Verunreinigung zugeordnet ist. Dies bedeutet, dass keine oder nur eine sehr geringe polyethylenartige Verunreinigung im cyclischen Olefin-Copolymer vorhanden ist. Es sollte beachtet werden, dass bei Vorhandensein der polyethylenartigen Verunreinigung im cyclischen Olefin-Copolymer ein Peak des Schmelzpunktes, der der polyethylenartigen Verunreinigung auf der DSC-Kurve zugeordnet ist, im Allgemeinen im Bereich von 100°C bis 140°C festgestellt wird.

[0097] Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte cyclische Olefin-Copolymer enthält eine Spurenmenge der polyethylenartigen Verunreinigung und weist eine ausgezeichnete Transparenz auf. Daher wird das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte cyclische Olefin-Copolymer besonders bevorzugt verwendet, z. B. für Materialien von optischen Filmen oder Folien und Filmen oder Folien für Verpackungsmaterialien, die unter dem Gesichtspunkt der optischen Funktion und der Ästhetik einen hohen Grad an Transparenz aufweisen müssen.

BEISPIELE

[0098] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung speziell unter Bezugnahme auf die Beispiele beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt.

(Beispiele 1 bis 18 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5)

[0099] In den Beispielen 1 bis 18 wurde eine Verbindung, die durch die oben beschriebene Formel (a1) dargestellt wird, in der M Ti darstellt, X ein Chloratom darstellt und R^{a6} und R^{a7} jeweils unabhängig voneinander eine tert-Butylgruppe darstellen, und in der die Verbindung einen Liganden mit der in Tabelle 3 angegebenen Nummer hatte, als Metallocen-Katalysator bei der Herstellung einer cyclischen Olefinharzzusammensetzung verwendet. Es ist zu beachten, dass die in Tabelle 3 angegebenen Ligandennummern den in Tabelle 1 angegebenen Ligandennummern entsprechen. In den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 wurde eine Verbindung, die durch die oben beschriebene Formel (a1) dargestellt wird, in der M Ti darstellt, X ein Chloratom darstellt und R^{a6} und R^{a7} jeweils unabhängig voneinander eine tert-Butylgruppe darstellen, und in der die Verbindung einen Liganden mit der in Tabelle 2 angegebenen Nummer hatte, als Metallocen-Katalysator verwendet. Es ist zu beachten, dass die in Tabelle 3 angegebenen Ligandennummern mit den in Tabelle 2 angegebenen Ligandennummern übereinstimmen.

[Tabelle 2]

	Summe der Zahlen der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome	R ^{a1}	R ^{a2}	R ^{a3}	R ^{a4}	R ^{a5}
Ligand 0	0	H	H	H	H	H
Ligand 29	6	^t Bu	H	Et	H	H
Ligand 30	7	^t Bu	H	ⁿ Pr	H	H
Ligand 31	8	^t Bu	H	^t Bu	H	H

[0100] In den Beispielen 1 bis 18 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 wurden die folgenden CC1 bis CC7 als Co-Katalysator verwendet.

CC1: eine 6,5 %ige (bezogen auf den Gehalt an Al-Atomen) MMAO-3A-Lösung in Toluol (eine Lösung von Methylisobutylaluminoxan, dargestellt durch [(CH₃)_{0,7} (iso-C₄H₉)_{0,3}AlO]_n; von Tosoh Finechem Corporation; diese Lösung enthielt 6 Mol-% Trimethylaluminium, bezogen auf das gesamte Al)

CC2: eine 40,6 %ige (bezogen auf den Gehalt an Al-Atomen) feste MAO-Lösung in Toluol (mittlerer Teilchen-

durchmesser: d(0,5) 5,6 μm (Dispersionsmedium für die Messung: Toluol), Konzentration der Aufschläm-
 mung: 12,2 Gew.-%; von Tosoh Finechem Corporation)
 CC3: N-Methyldialkylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (Alkyl: C14 bis C18 (Durchschnitt: C17,5))
 (von Tosoh Finechem Corporation)
 CC4: Triisobutylaluminium (von Tosoh Finechem Corporation) CC5: Trioctylaluminium (von Tosoh Finechem
 Corporation)
 CC6: Diisopropylzink (von Aldrich)
 CC7: Diethylaluminiumchlorid (von Tosoh Finechem Corporation)

[0101] Ein in Tabelle 3 angegebenes Lösungsmittel als Lösungsmittel für die Polymerisation und 2-Norbornen in einer in Tabelle 3 angegebenen Menge (Nb-Menge: 19 bis 90 mmol) wurden in einen 150-mL-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Rührstab gegeben. Anschließend wurde ein in Tabelle 3 angegebener Co-Katalysator zugegeben. Es ist zu beachten, dass CC3 nach der Zugabe einer Metallocen-Katalysatorlösung zugegeben wurde. Die Metallocen-Katalysatorlösung wurde unter Verwendung des in Tabelle 3 angegebenen Lösungsmittels hergestellt. Nach der Zugabe des Co-Katalysators, wie oben beschrieben, wurde der Autoklav auf 90°C aufgeheizt, und dann wurde die Metallocen-Katalysatorlösung zugegeben, so dass die Menge des Metallocen-Katalysators den Angaben in Tabelle 3 entsprach. Anschließend wurde ein Ethylen-
 druck (Überdruck) von 0,9 MPa angelegt und die Polymerisationsreaktion eingeleitet, wobei der Zeitpunkt, an dem 30 Sekunden nach dem Anlegen des Ethylen-
 drucks verstrichen waren, als Startpunkt der Polymerisation angesehen wurde. In den Beispielen 9, 11 und 13, in denen CC3 verwendet wurde, wurde die Metall-
 o-
 ccen-Katalysatorlösung jedoch so zugegeben, dass die Menge des Metallocen-Katalysators wie in Tabelle 3 angegeben war, eine Lösung von CC3, die unter Verwendung des in Tabelle 3 angegebenen Lösungsmittels hergestellt wurde, wurde zugegeben, und dann wurde ein Ethylen-
 druck (Überdruck) von 0,9 MPa angelegt. Das Gesamtvolumen der Monomerlösung unmittelbar vor dem Anlegen des Ethylen-
 drucks betrug übrigens 80 mL. Fünfzehn Minuten nach Beginn der Polymerisation wurde die Ethylenzufuhr gestoppt, der Druck vor-
 sichtig auf den Atmosphärendruck gesenkt und dann Isopropylalkohol zur Reaktionslösung gegeben, um die Reaktion abzuschrecken. Anschließend wurde die Polymerisationslösung in ein Lösungsmittelgemisch aus 300 mL Aceton, 200 mL Methanol oder Isopropylalkohol und 5 mL Salzsäure gegossen, um das Copolymer auszufällen. Das Copolymer wurde durch Saugfiltration gesammelt und anschließend mit Aceton und Methanol gewaschen. Anschließend wurde das Copolymer 12 Stunden lang im Vakuum bei 110 °C getrocknet, um ein Copolymer aus Norbornen und Ethylen zu erhalten. Die Copolymerausbeute (kg) pro Gramm Katalysator, die aus der Menge des verwendeten Katalysators und der Menge des so erhaltenen Copolymers berechnet wird, ist in Tabelle 3 aufgeführt.

[0102] Darüber hinaus wurden die Messung der Glasübergangstemperatur und des Molekulargewichts, die thermische Analyse einer Verunreinigung und ein Trübungstest zur Bestätigung des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins der polyethylenartigen Verunreinigung nach den folgenden Methoden durchgeführt. Die Messergebnisse der Glasübergangstemperatur und des Molekulargewichts sowie die Ergebnisse der thermischen Analyse für die Verunreinigung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

<Glasübergangstemperatur (T_g)>

[0103] Die T_g des cyclischen Olefin-Copolymers wurde nach der DSC-Methode (Methode gemäß JIS K7121) gemessen.

[0104] DSC-Gerät: Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC-Q1000, von TA Instrument)

[0105] Messatmosphäre: Stickstoff

[0106] Bedingung für den Temperaturanstieg: 20°C/min

<Molekulare Gewichtsmessung>

[0107] Das zahlengemittelte Molekulargewicht (M_n) und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht (M_w) wurden durch Gelpermeationschromatographie unter den folgenden Messbedingungen gemessen.

[0108] Gerät: Viscotek TDA302 Detektor- und Pumpen-Autosampler-Gerät von Malvern

[0109] Melder: RI

[0110] Lösungsmittel: Toluol

[0111] Säule: TSKgel GMHHR-M (300 mm × 7,8 mmφ) von Tosoh Corporation Durchflussrate: 1 mL/min

[0112] Temperatur: 75°C

[0113] Probenkonzentration: 2,5 mg/mL

[0114] Injektionsvolumen: 100 µE

[0115] Standardproben: monodisperse Polystyrole

<Thermische Analyse auf Verunreinigung>

[0116] Der Betrag der Exothermie (mJ/mg) wurde auf der Grundlage der Fläche eines Peaks berechnet, der dem Schmelzpunkt der polyethylenartigen Verunreinigung zugeordnet ist, der im Bereich von 100 °C bis 140 °C auf der DSC-Kurve bei der Messung der Glasübergangstemperatur beobachtet wurde. Ein größerer berechneter Betrag der Exothermie deutet auf einen höheren Gehalt an polyethylenartigen Verunreinigungen hin. Es sei darauf hingewiesen, dass „ND“ in Tabelle 3 anzeigt, dass auf der DSC-Kurve kein dem Schmelzpunkt der polyethylenartigen Verunreinigung zugeordneter Peak festgestellt wurde.

<Turbulenztest>

[0117] Nach dem Auflösen von 0,1 g des erhaltenen cyclischen Olefin-Copolymers in 10 g Toluol wurde das Vorhandensein oder Fehlen der Trübung in der Lösung beobachtet. Wird eine Trübung festgestellt, ist die polyethylenartige Verunreinigung im cyclischen Olefin-Copolymer enthalten. Wird keine Trübung festgestellt, ist keine polyethylenartige Verunreinigung in dem cyclischen Olefin-Copolymer enthalten. Als Ergebnis des Trübungstests wurde die Trübung in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 gefunden, während die Trübung in den anderen Beispielen und Vergleichsbeispielen nicht gefunden wurde. Das Ergebnis, dass die Trübung in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 gefunden wurde, stimmt mit den Ergebnissen der thermischen Analyse der Verunreinigung überein.

[Tabelle 3]

	Metallocen Katalysator		Co-Katalysen		Lösungsmittel	Nb Betrag mmol	Copolymerausbeute pro Gramm Katalysator g/g	M $n \times 10^{-3}$	Tg °C	Thermische Analyse auf Verunreinigungen mJ/mg
	Liganc	Betrag mmol	Typ	Betrag mol/ Katalysator 1mol						
Bsp. 1	1	0,5	CC1	5000	Toluol	60	18372	51	97	ND
Bsp. 2	1	0,5	CC1	5000	Decalin	75	7955	39	94	ND
Bsp. 3	1	0,5	CC2	5000	Decalin	75	15152	447	99	ND
Bsp. 4	1	0,5	CC2/ CC5	5000/ 150	Decalin	75	16970	159	91	ND
Bsp. 5	1	0,5	CC2/ CC6	5000/ 150	Decalin	75	3030	65	78	ND
Bsp. 6	1	0,5	CC2/ CC7	5000/ 150	Decalin	75	3637	312	101	ND
Bsp. 7	5	0,5	CC1	5000	Decalin	75	8426	31	91	ND
Bsp. 8	8	0,5	CC1	5000	Decalin	75	8196	64	87	ND

	Metallocen Katalysator		Co-Katalysen		Lösungsmittel	Nb Betrag mmol	Copolymerausbeute pro Gramm Katalysator g/g	M _n × 10 ⁻³	T _g °C	Thermische Analyse auf Verunreinigungen mJ/mg
	Ligand	Betrag mmol	Typ	Betrag mol/ Katalysator 1mol						
Bsp. 9	15	0,5	CC1	5000	Decalin	75	13833	56	94	ND
Bsp. 10	15	0,2	CC3/CC4	1,5/ 2000	Decalin	75	16736	70	102	ND
Bsp. 11	23	0,5	CC1	5000	Decalin	90	6294	39	81	ND
Bsp. 12	23	0,2	CC3/CC4	1,5/ 2000	Decalin	90	11157	69	94	ND
Bsp. 13	24	0,5	CC1	5000	Decalin	90	10230	43	90	ND
Bsp. 14	24	0,2	CC3/CC4	1,5/ 2000	Decalin	90	20083	79	97	ND
Bsp. 15	25	0,5	CC1	5000	Decalin	43	7574	58	91	ND
Bsp. 16	26	0,5	CC1	5000	Decalin	35	7613	74	85	ND
Bsp. 17	27	0,5	CC1	5000	Decalin	19	3078	87	82	ND
Bsp. 18	28	0,5	CC1	5000	Decalin	65	11340	113	88	ND
Vgl. Bsp. 1	0	0,5	CC1	5000	Decalin	45	4940	30	65	0,6
Vgl. Bsp. 2	0	0,5	CC2	5000	Decalin	45	8960	371	71	1,1
Vgl. Bsp. 3	29	0,5	CC1	5000	Decalin	75	2761	64	105	ND
Vgl. Bsp. 4	30	0,5	CC1	5000	Decalin	75	2033	53	98	ND
Vgl. Bsp. 5	31	0,5	CC1	5000	Decalin	75	1617	85	95	ND

[0118] Gemäß den Beispielen 1 bis 18 kann festgestellt werden, dass die Verwendung des Metallocen-Katalysators mit der vorbestimmten Struktur, der einen Liganden aufweist, der die spezifischen Anforderungen erfüllt, eine effiziente Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers durch Copolymerisation der Monomere, einschließlich eines Norbornen-Monomers und Ethylen, ermöglicht, während die Bildung der polyethylenartigen Verunreinigung unterdrückt wird. Darüber hinaus ist aus dem Vergleich zwischen Beispiel 3 und den Beispielen 4 bis 6 ersichtlich, dass die Verwendung des Metallocen-Katalysators mit der vorgegebenen Struktur und einer Alkylmetallverbindung wie einer Alkylaluminiumverbindung oder einer Alkylzinkverbindung in Kombination zu einer zuverlässigen Unterdrückung der Zunahme des Molekulargewichts des resultierenden Copolymers führt, ohne die Ausbeute des Copolymers übermäßig zu verringern. Gemäß den Vergleichsbeispielen 1 und 2 kann festgestellt werden, dass, wenn der Cyclopentadien-Ligand in dem oben beschriebenen Metallocen-Katalysator ein unsubstituierter Cyclopentadien-Ligand ist, sich wahrscheinlich eine polyethylenartige Verunreinigung bildet. Ferner kann gemäß den Vergleichsbeispielen 3 bis 5 festgestellt werden, dass in dem oben beschriebenen Metallocen-Katalysator, wenn die Summe der Anzahl der Kohlenstoff-

atome und der Anzahl der Siliciumatome für den/die Substituenten auf dem Cyclopentadienliganden übermäßig groß ist, das cyclische Olefin-Copolymer weniger wahrscheinlich effizient hergestellt wird.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

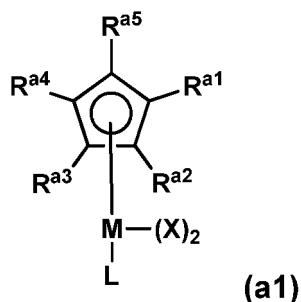
- Inconata, Tritto et al., Coordination Chemistry Reviews, 2006, Bd. 250, S. 212-241 [0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers, das eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Struktureinheit und eine von Ethylen abgeleitete Struktureinheit umfasst, wobei das Verfahren umfasst:

Einfüllen mindestens des Norbornen-Monomers und des Ethylens als Monomere in ein Polymerisationsgefäß; und

Polymerisieren der Monomere in dem Polymerisationsgefäß in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators, wobei der Metallocen-Katalysator eine Verbindung der Formel (a1) ist:



wobei in der Formel (a1) M für Ti, Zr oder Hf steht,

R^{a1} bis R^{a5} identisch oder voneinander verschieden sind und

jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder eine Trialkylsilylgruppe darstellen,

worin mindestens einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} die Alkylgruppe,

die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituiert ist,

oder die Trialkylsilylgruppe darstellt,

wenn nur einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} die gegebenenfalls mit

einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder die Trialkylsilylgruppe darstellt, beträgt die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome in der gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierten Alkylgruppe oder der Trialkylsilylgruppe 1 oder mehr und 10 oder weniger,

wenn zwei oder mehr von R^{a1} bis R^{a5} die gegebenenfalls mit einem Halogenatom substituierte Alkylgruppe oder die Trialkylsilylgruppe darstellen, beträgt die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Siliciumatome für alle von R^{a1} bis R^{a5} 2 oder mehr und 5 oder weniger, und wenn R^{a1} bis R^{a5} die Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

gegebenenfalls substituiert mit dem Halogenatom oder der Trimethylsilylgruppe umfassen, stellt nur einer von R^{a1} bis R^{a5} die Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

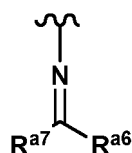
gegebenenfalls substituiert mit dem Halogenatom oder der Trimethylsilylgruppe dar und

zwei benachbarte Gruppen aus R^{a1} bis R^{a5} an einem 5-gliedrigen Ring gegebenenfalls aneinander gebunden sind, um einen Kohlenwasserstoffring zu bilden,

X einen organischen Substituenten mit 1 bis 20

Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls ein Heteroatom oder ein Halogenatom enthält, und

L eine Gruppe der Formel (a1a) darstellt:



(a1a)

wobei in der Formel (a1a) R^{a6} und R^{a7} gleich oder verschieden voneinander sind und jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein Heteroatom enthält, oder einen anorganischen Substituenten darstellen und zwei Gruppen R^{a6} und R^{a7} gegebenenfalls unter Bildung eines Rings aneinander gebunden sind.

2. Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß Anspruch 1, wobei vier der Reste R^{a1} bis R^{a5} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen und einer der Reste R^{a1} bis R^{a5} eine Trialkylsilylgruppe darstellt.

3. Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei M für Ti steht.

4. Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Polymerisation der Monomere in Gegenwart des Metallocen-Katalysators und mindestens eines Aluminoxans oder einer Boratverbindung durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polymerisation der Monomere in Gegenwart eines aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels durchgeführt wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines cyclischen Olefin-Copolymers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei eine DSC-Kurve, die bei der Messung einer Probe des cyclischen Olefin-Copolymers gemäß einem in JIS K7121 definierten Verfahren unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters in einer Stickstoffatmosphäre unter der Bedingung einer Temperaturanstiegsrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erhalten wird, keinen Peak eines Schmelzpunkts zeigt, der einer polyethylenartigen Verunreinigung in einem Bereich von 100°C bis 140°C zugeordnet ist.

Es folgen keine Zeichnungen