(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
2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014833 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 4/70* (2006.01) *C08F 232/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066821

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 25 日(25.07.2011)

(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 2010-169354 2010 年 7 月 28 日(28.07.2010) JP
特願 2011-157686 2011 年 7 月 19 日(19.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(**BRIDGESTONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 昭二郎(**KAITA Shojiro**) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). タルディフ オリビエ(**TARDIF Olivier**) [FR/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤本 英介, 外(**FUJIMOTO Eisuke** et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目１番１号 ＫＡ１１１ビル ５階 藤本特許法律事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

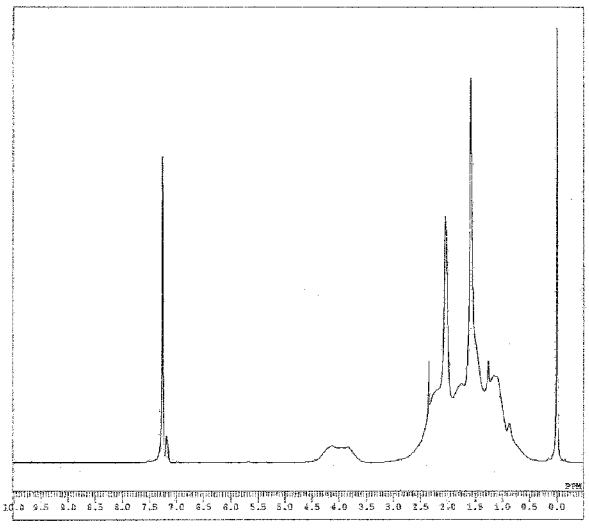
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

[続葉有]

(54) **Title**: CATALYST COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING NORBORNENE COPOLYMER USING CATALYST COMPOSITION, NORBORNENE COPOLYMER, AND HEAT RESISTANT FILM USING COPOLYMER

(54) 発明の名称 : 触媒組成物、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、及びノルボルネン系共重合体、更には、その共重合体を用いた耐熱性フイルム

[図1]



(57) **Abstract**: Provided are: a catalyst composition for effectively obtaining a high molecular weight addition copolymer of a norbornene compound having a polar group; a method for producing a high molecular weight addition copolymer of a norbornene compound using the catalyst composition; the copolymer; and a film using the copolymer. The catalyst composition comprises a main catalyst (A) and a cocatalyst (B) to be used in a copolymerization of norbornene having a polar group, wherein the main catalyst (A) is a complex represented by the general formula (1) $ML_nK1_xK2_yK3_z$...(1) (In the formula: M is a transition metal selected from a Group 8 element, Group 9 element, and Group 10 element of the periodic table; L is a cyclopentadienyl ligand containing a cyclopentadiene ring; K1, K2, and K3 are negative ligands or neutral ligands different from each other; n is an integer of 0 to 2; and x, y, and z are integers including 0, the sum thereof being 1 to 7.), and the cocatalyst (B) is an ionic compound (a) capable of forming a cationic transition metal compound by reaction with the main catalyst (A).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/014833 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

極性基を有するノルボルネン化合物の高分子量付加共重合体を効率的に得るための触媒組成物、その触媒組成物を使用したノルボルネン化合物の高分子量付加共重合体の製造方法、その共重合体、及びその共重合体を使用するフイルムの提供。　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は周期率表第８属元素、第９属元素及び第１０属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ン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１～７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性化合物（ａ）である。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 触媒組成物、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、及びノルボルネン系共重合体、更には、その共重合体を用いた耐熱性フイルム

## 技術分野

[0001] 本発明は、ノルボルネン系共重合に使用する触媒組成物に関するものであり、より詳細には、耐熱性及び透明性に優れるノルボルネン系共重合体の製造触媒として使用される触媒組成物に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、ノルボルネン系共重合体を代表とする環状オレフィン系付加重合体は耐熱性及び透明性に優れる有機材料として、光学フイルムなどの分野で工業的に利用されている。このような環状オレフィン系付加重合体はＴｉ、Ｚｒ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄなどの遷移金属化合物を含む触媒を用いて、環状オレフィン系モノマーを付加重合することにより製造できることが多々報告されている。

[0003] 例えば、欧州特許出願公開第０４４５７５５号公報（特許文献１）では、周期律表５～１０族元素の遷移金属化合物を主触媒とし、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）を助触媒として用いる。これにより、数平均分子量が１００万を超えるノルボルネンの単独付加重合体が製造できることが報告されている。しかし、この記載では、極性基を有する重合の難易度のより高い、ノルボルネンの重合は実施がない。また、極性基の影響による触媒失活が懸念され、得られた重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量分布（Ｍｎ）との分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５を超え、単分散性のもの等が示されていない。

[0004] 米国特許第３３３０８１５号公報（特許文献２）には、極性基を有するノルボルネンの単独付加重合体及びノルボルネンとの共重合体が報告されている。これには、数平均分子量が１万を超えた重合体の実施の記載はなく、触

媒の重合活性は改善の余地があり、工業的有用にも改善の余地が見られる。

[0005] 極性基を有するノルボルネンの単独付加重合及びノルボルネンとの共重合を改善する方法が特許第３６７８７５４号公報（特許文献３）や特開２００８－３１３０４号公報（特許文献４）に開示されている。これらの方法では、重合活性と重合体の分子量がいずれも向上したものの、実施例で開示されている共重合体の数平均分子量は２０万未満である。実用性の目安となる種々の機械物性が実用的な値となる数平均分子量が２０万以上の共重合体は製造が見られない。尚、特許文献４の表１では数平均分子量（Ｍｎ）と重量平均分子量（Ｍｗ）の平均分子量記載に誤りが見られ、Ｍｗ／Ｍｎに関しては十分に示されてはいない。

[0006] また、国際公開第０６／０６４８１４号公報のパンフレット（特許文献５）には、シクロペンタジニエル配位子を有する周期律表８～１０族遷移金属化合物を主触媒とし、これに主触媒と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できる助触媒を組み合わせたものが提案されている。これにより、極性基を有するノルボルネンとノルボルネンとの付加共重合体を効率良く実施して、高分子量の共重合体が得られることが示されている。しかしながら、この極性基を有するノルボルネン化合物は、ノルボルネン骨格に直接エステル基が導入された構造を有しており、その炭素－炭素二重結合部と極性基との間の距離が近いために、触媒である遷移金属錐体に容易に配位し、触媒活性の低下を招いている。このため、ノルボルネン単独付加重合では高活性に高分子量の重合体を製造することは可能であるが、極性基を有するノルボルネン化合物を使用した場合には高分子の共重合体が得られるものの触媒活性は低かった。

[0007] また、このようにして得られる共重合体は、従来以上に耐熱性が期待され、その押出加工性が優れるための、電子工学材料、その他の産業での耐熱性に優れたフイルムへの用途が期待される。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：欧州特許出願公開第０４４５７５５号公報

特許文献2：米国特許第３３３０８１５号公報

特許文献3：特許第３６７８７５４号特許公報

特許文献4：特開２００８－３１３０４号公報

特許文献5：国際公開第０６／０６４８１４号公報パンフレット

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 上記の先行技術文献の記載から、極性基を有するノルボルネン化合物の付加共重合において数平均分子量が２０万以上の高分子量の共重合体を生成させ、極性基の入ったノルボルネン化合物に対しても活性の低下が小さい高活性の触媒組成物が望まれる。

[0010] 従って、本発明は、極性基を有するノルボルネン化合物の高分子量付加共重合体を効率的に得るための触媒組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記組成物を用いた極性基を有するノルボルネン化合物の高分子量付加共重合体の製造方法、その共重合体及びその共重合体を用いた耐熱性フイルムを提供することをも目的とする。

## 課題を解決するための手段

[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は周期率表第８属元素、第９属元素及び第１０属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ン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１～７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

成できるイオン性化合物（ａ）である触媒組成物。

[0012] （２）．主触媒（Ａ）は、一般式（１）のＭがニッケルである上記（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（ｂ）：ＡｌＲ$^{a}$Ｒ$^{b}$Ｒ$^{c}$・・・（ｂ）（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。

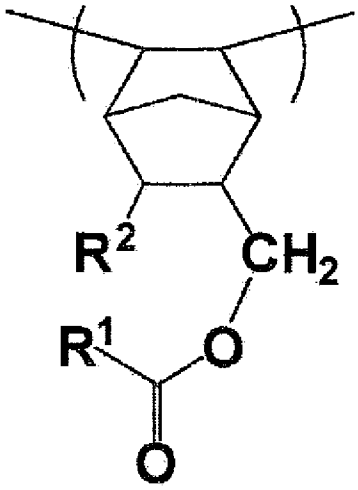
（５）．助触媒（ａ）は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリチルテトラキス、及びＮ、Ｎ’－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートより選択される少なくとも１以上の化合物である上記（１）～（４）の何れかに記載の触媒組成物。

（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。

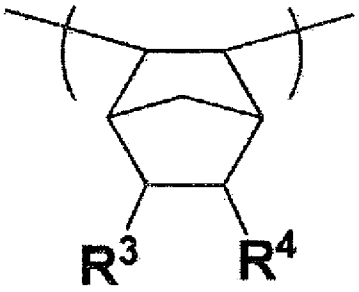
[0013] （７）．上記（６）の製造方法によって得られ、下記一般式（２）及び（３）で示すモノマーユニットを含み、数平均分子量（Ｍｎ）が３００、０００～２、０００、０００であるノルボルネン系共重合体。

（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。

## 発明の効果

[0014] 本発明の触媒組成物によれば、極性基を有する高分子量のノルボルネン系共重合体を効率よく生成することができる。このようなノルボルネン系共重合体は、優れた透明性、耐熱性、低吸水性、電気絶縁特性などを有し、光学用途、医療用途、砥材用途、包装材料用途、構造材料用途などの多くの用途で利用できる。具体的には、レンズや偏光フイルムなどの光学用成形品、フイルム、キャリアテープ、フイルムコンデンサー、フレキシブルプリント基板などの電気絶縁材料、プレススルーパッケージ、輸液バック、薬液バイアル、シリンジなどの医療用容器、ラップやトレイなどの食品包装成形品、電気器具などのケーシング、インナーパネルなどの自動車内装部品、カーポートやグレージングなどの建材などに利用される。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例１で得られたノルボルネン系共重合体の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図2]実施例１で得られたノルボルネン系共重合体のＩＲスペクトルである。

[図3]実施例２で得られたノルボルネン系共重合体の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図4]実施例２で得られたノルボルネン系共重合体のＩＲスペクトルである。

[図5]実施例１で得られたノルボルネン系共重合体のゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）のチャートである。

[図6]実施例２で得られたノルボルネン系共重合体のゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）のチャートである。

## 発明を実施するための形態

[0016] 本発明の触媒組成物は、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。

主触媒（Ａ）は、一般式（１）が、$ML_nK1_xK2_yK3_z$・・・（１）示される錯体である。一般式（１）において、Ｍは周期率表第８属元素、第９属元素及び第１０属元素より選択される１つの遷移金属である。Ｌはシクロ

ペンタジエニン環を含むシクロペンタジエニル系配位子である。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１～７である。

[0017] 本発明の具体的な主触媒（Ａ）の遷移金属Ｍとしては、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）及び白金（Ｐｔ）などを挙げることができる。これらのうち、触媒の重合活性を高くする観点から好ましい元素は、コバルト、ニッケル、パラジウム及び白金であり、ニッケル及びパラジウムが特に好ましい。

[0018] シクロペンタジエニル環を含む一般式（１）のＬは、シクロペンタジエニルその物、及びその環による効果に影響を与えないような置換基等を有する誘導体から選択されるシクロペンクジェニル系配位子である。配位子Ｌの配位数を表わすｎは０～２の整数である。

配位子Ｌのシクロペンタジエニル誘導体としては、シクロベンタジエニルの水素原子が後述するような置換基で置換された置換シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどが挙げられる。また、インデニル及びフルオレニルの水素原子が同様の置換基で置換された誘導体も、シクロペンタジエニル誘導体として挙げられる。

[0019] 置換シクロペンタジエニルの置換基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロビル基、イソプロビル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、フェニル基、ベンジル基、ネオペンチル基など）炭素数１～２０の炭化水素基：トリメチルシリル基などの炭化水素置換シリル基が挙げられる。

また、置換シクロペンタジエニルの置換基としては、ヘテロ原子、例えば、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子などを有し、極性を示す置換基が挙げられる。その例としては、ＲＯ基、ＲＣＯ基、ＲＯＣＯ基、ＲＣＯＯ基、$R_2N$基、$R_2NCO$基、ＮＣ基、ＲＳ基、ＲＣＳ基、ＲＳＯ基、$R_2S$基などが挙げられる。ここで、Ｒは炭素数１～１２の炭化水

素基を示し、複数個のＲが存在する場合には同じであっても異なるものであってもよい。Ｒの具体例としては、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、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。

これらのうち、炭素数１～４のアルキル基が特に好ましい。

置換シクロペンタジエニルの置換基としては、さらに、メトキシ基、エトキシ基、ｔ－ブトキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ニトリル基、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基が挙げられる。

[0020] 特に、Ｌの好ましい例は、シクロペンタジエニル、１～５個のメチル基を有するシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、ベンジルシクロペンタジエニル、インデニルである。

[0021] 一般式（１）におけるＫ１、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１～７である。ｘ、ｙ及びｚは、０又は１が好ましい。

Ｋ１、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；カルボニル基；カルボキシル基などを挙げることができる。

[0022] ＫＩ、Ｋ２、Ｋ３が中性配位子である場合の例としては、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；エチルベンゾェ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；（トリメチルシリル）メチルなどのケイ素置換炭化水素基；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。

[0023] 式（３）におけるＫＩ、Ｋ２、Ｋ３は、全てが陰性配位子であってもよいし、全てが中性配位子であってもよいし、いずれかが陰性配位子で残りが中性配位子であってもよい。

[0024] 一般式（１）で示される主触媒（Ａ）（Ａ）の具体例としては、シクロペンタジエニル（メチル）（トリフェニルホスフィン）ニッケル、メチルシクロペンタジエニル（メチル）（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ペンタメチルシクロペンタジエニル（メチル）（トリフェニルホスフィン）ニッケル、インデニル（メチル）（トリフェニルホスフィン）ニッケル、フルオレニル（メチル）（トリフェニルホスフィン）ニッケル、シクロペンタジエニル（メチル）（トリシクロヘキシルホスフィン）ニッケル、ペンタメチルシクロペンタジエニル（メチル）（トリシクロヘキシルホスフィン）ニッケル、インデニル（メチル）（トリシクロヘキシルホスフィン）ニッケル、フル

オレニル（メチル）（トリシクロヘキシルホスフィン）ニッケル、ビスインデニルニッケル、シクロペンタジエニル（π－アリル）パラジウム、メチルシクロペンタジエニル（π－アリル）パラジウム、ペンタメチルシクロペンタジエニル（π－アリル）パラジウム、インデニル（π－アリル）パラジウム、フルオレニル（π－アリル）パラジウムなどが挙げられる。

[0025] このような一般式（１）で示される遷移金属錯体は、例えばＳｈａｗ．Ｂ．Ｌ．，Ｐｒｏｃ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１９６０，２４７に記載の方法で製造することができる。

[0026] 本発明で用いられる助触媒（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性化合物（ａ）である。これらは、組み合わせて用いてもよい。

[0027] ＜イオン性化合物（ａ）＞

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性化合物としては、以下に挙げる非配位性アニオンとカチオンとを組み合わせたイオン性化合物が挙げられる。

非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリイル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニルペンタフルオロフェニル）ボレート、［トリス（ペンタフルオロフェニル）フェニル］ボレート、トリデカハイドライド－７，８－ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

[0028] 前記カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチ

オン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンが挙げられる。

トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンが挙げられる。

[0029] アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムカチオン、Ｎ，Ｎ－２，４，６－ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのＮ，Ｎ－ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。

[0030] ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンが挙げられる。

[0031] イオン性化合物の好ましい例は、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ（フルオロフェニル）ボレート、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、１，１’－ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどである。

[0032] また、助触媒には、有機アルミニウム（ｂ）を含めることが好ましい。

＜有機アルミニウム化合物（ｂ）＞

本発明に用いる有機アルミニウム（ｂ）は、一般式（ｂ）：ＡｌＲ$^{a}$Ｒ$^{b}$Ｒ$^{c}$・・・（ｂ）で表される有機アルミニウム化合物が好ましい。ここで、一般式（ｂ）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。

有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーｎープロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリーｎーブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリーｔーブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジーｎープロピルアルミニウム、水素化ジーｎープチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、ｎープロピルアルミニウムジハイドライド、イソプチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソプチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた（Ｂ）成分としての有機アルミニウム化合物は、１種単独で使用することも、２種以上を混合して用いることもできる。

[0033] また、助触媒（Ｂ）として、更にホスフィン系配位子（ｃ）を含めることが好ましい。

＜ホスフィン系配位子（ｃ）＞

具体的なホスフィン系配位子としては、トリメチルホスフィン及びトリエチルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン類、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリシクロアルキルホスフィン類、ならびにトリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン類を挙げることができる。

[0034] 本発明の好ましい具体的な触媒組成物は、主触媒（Ａ）として、一般式（１）において、Ｍがニッケル（Ｎｉ）またはパラジウム（Ｐｄ）であり、Ｌがシクロペンタジエニルまたはインデニルであり、助触媒（Ｂ）として、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン［Ｂ（$C_6F_5$）$_3$］、トリチルテトラ

キス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（［$Ph_3C$］［$B(C_6F_5)_4$］、またはメチルアルミノキサン（ＭＡＯ）を用いてノルボルネン系共重合体を製造することが好ましい態様の一つである。また、ホスフィン系配位子には、トリシクロヘキシルホスフィンを用いることが好ましい。

[0035] また、主触媒（Ａ）として一般式（１）において、Ｍがニッケル（Ｎｉ）またはパラジウム（Ｐｄ）であり、Ｌがシクロペンタジェニルであり、他の配位子がメチル（$CH_3$）であるか、アリル（$C_3H_5$）である錯体を用い、助触媒（Ｂ）として、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン［$B(C_6F_5)_3$］またはトリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（［$Ph_3C$］［$B(C_6F_5)_4$］）用いて、ノルボルネン系共重合体を製造することが最も好ましい態様である。

[0036] ［本発明の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］

本発明の触媒組成物を用いたノルボルネン系単量体の重合は塊状重合で行っても良いし、溶液重合で行っても良い。溶液中で重合を行う場合には、触媒活性に悪影響を与えない溶媒を使用する必要がある。

使用可能な溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。これらの溶媒は混合して使用してもよい。

[0037] 本発明の触媒組成物では、主触媒（Ａ）と助触媒（Ｂ）との使用割合は、各種の条件により異なるため一義的には定められないが、（Ａ）／（Ｂ）（モル比）で１／０．１～１／１０，０００が良く、好ましくは１／０．５～１／５，０００、さらに好ましくは１／１～１／２，０００である。

[0038] 本発明の触媒組成物を使用したノルボルネン系共重合体の製造方法にあっては、重合温度も特に制限されないが、一般には、－１００℃～１５０℃、

好ましくはー５０℃～１２０℃である。温度が低すぎると重合速度が遅くなり、温度が高すぎると触媒の活性が低下する。上記範囲内で重合温度を選択することにより、重合速度や分子量などを調整することができる。

[0039] 重合時間も特に制限はなく、例えば１分間～１００時間である。また、反応は窒素ガスのような不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

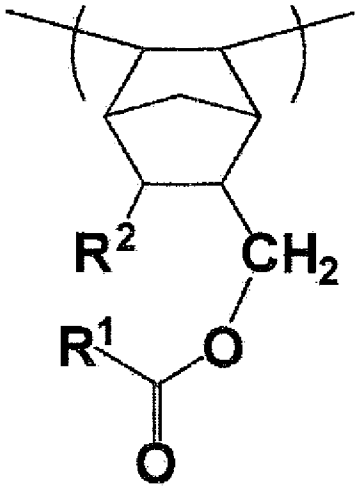
重合反応終了後、生成物であるノルボルネン系共重合体は、公知の操作、処理方法（例えば、再沈殿など）により後処理を行い、ろ過分別後、乾燥を行うことで単離される。

[0040] ［本発明の触媒組成物に使用するノルボルネン系のモノマーユニット及びその重合体］

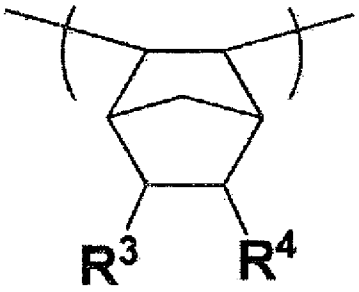
本発明の触媒組成物はノルボルネン系モノマーに使用する。好ましくは、極性基を有したノルボルネン系モノマーを含むモノマーに使用する。特に、重合性炭素ー炭素二重結合と極性基（エステル基）との間の距離を遠ざけるために、ノルボルネン骨格とエステル基の間にメチレン鎖等を１つ導入したノルボルネン化合物を含むノルボルネン系モノマーユニットを組み合わせたものに適用した場合に、極性基を有するノルボルネン系共重合体が高分子量で、且つ効率的に製造できるので好ましい。

[0041] 特に、上記極性基を有するモノマーユニットとしては、下記の一般式（２）に示されるノルボルネン系モノマーが挙げられる。また、このような極性基を有するモノマーユニットの他に、一般的なノルボルネン系モノマーを共重合させることができ、例えば、下記の一般式（３）に示されるノルボルネン系モノマーの使用が好ましい。

[化2]




・・・・ 一般式 (2)




・・・・ 一般式 (3)

[0042] 即ち、本発明の触媒組成物を使用して上記製造方法によって、一般式（２）及び（３）で示すモノマーユニットを含む、本発明のノルボルネン系共重合体を得る。特に、本発明のノルボルネン系共重合体は、数平均分子量（Ｍｎ）が３００、０００～２、０００、０００であることが好ましい。

[0043] ここで、一般式（２）及び（３）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。また、式（２）におけるＲ[1]が表わす炭素数１～１０のアルキル基のうち、炭素数３～１０のアルキル基は直鎖状でも分岐していてもよい。

[0044] 直鎖状のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基などが挙げられる。分岐を有するアルキル基の例としては、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ネオペンチル基、イソヘキシ

ル基、イソオクチル基、イソデシル基などが挙げられる。

[0045] これらの中でも$R^1$としては、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基が経済性の面で好ましい。モノマー製造コストの観点からは、メチル基が特に好ましい。

[0046] 一般式（２）における$R^2$及び一般式（３）における$R^3$及び$R^4$は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表わし、炭素数３～１０のアルキル基は分岐していてもよい。これらのアルキル基としては前述の$R^1$のアルキル基と同様のものが挙げられる。これらの中でも$R^2$、$R^3$及び$R^4$としては、モノマー製造コストの観点から、水素原子が好ましい。

[0047] なお、$R^2$が水素原子である場合、一般式（２）で示されるモノマーユニットの元になるノルボルネン系単量体は、$R^1$が炭素数１の直鎖状のアルキル基のとき、２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン、$R^1$が炭素数２の直鎖状のアルキル基のとき、２－［（エチルカルボニルオキシ）メチル］－５－ノルボルネン、$R^1$が炭素数３の直鎖状のアルキル基のとき、２－［（プロピルカルボニルオキシ）メチル］－５－ノルボルネンとなる。

$R^3$及び$R^4$が水素原子である場合、式（３）で示されるモノマーユニットの元になるノルボルネン系単量体はノルボルネンとなる。

[0048] 上記ノルボルネン系共重合体において、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量は１０～７０モル％であることが好ましい。一般式（２）で示されるモノマーユニットが１０モル％未満であると共重合体の疎水性が高くなり、有機溶媒に対する溶解性は低下するが、吸水性が低くなる傾向がある。一方、７０モル％を超えると共重合体が親水性となり、有機溶媒に対する溶解性が向上するが、吸水性が高くなる傾向がある。

従って、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量を調整することにより、共重合体の溶媒への溶解性と吸水性を制御することが可能である。

[0049] 上記ノルボルネン系共重合体をフイルム、シートなどへ成形する際に必要となる溶媒への適度な溶解性と低吸水性を両立させる観点からは、一般式（

２）で示されるモノマーユニットの含有量は１０～８０モル％が好ましく、１５～７０モル％がより好ましく、２０～６０モル％がさらに好ましい。なお、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量は粉末状もしくはフイルム状の共重合体を適当な重水素化溶媒に溶解させ、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲを測定し、その積分値より算出することができる。

[0050] 上記ノルボルネン系共重合体は、基本的には式（２）および式（３）のモノマーユニットのみで構成されることが好ましい。ただし、この場合であっても上記ノルボルネン系共重合体の性質をほとんど変化させないような微少量、例えば１モル％以下の第三モノマーユニットを存在させることができる。

また、上記ノルボルネン系共重合体は物性改良のため、その効果を損なわない範囲で第三のモノマーユニットを含んでいてもよい。第三のモノマーには特に制限はないが、エチレン性炭素一炭素二重結合を有するモノマーが好ましい。なかでも、エチレン、プロピレン、１－ブテンのようなオレフィン化合物やスチレンのような芳香族ビニル化合物が好ましい。

[0051] 上記ノルボルネン系共重合体において、各モノマーユニットの共重合様式は重合条件により、ランダム、ブロック、交互のいずれをもとり得るが、共重合体の物性向上の観点からは、ランダムであることが望ましい。

[0052] 上記ノルボルネン系共重合体のゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法により測定したポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）は３００，０００～２，０００，０００である。さらには５００，０００～１，５００，０００がより好ましい。ポリスチレン換算数平均分子量が３００，０００未満であると機械強度が不十分である。ポリスチレン換算数平均分子量が２，０００，０００を超えると、キャストフイルムを成形する際に溶媒への溶解度が低下するばかりでなく、溶液粘度が高くなり、成形加工性が低下する。また、分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ（重量平均分子量／数平均分子量）は、１．００～４．００が好ましく、１．５０～３．５０がより好ましく、１．８０～３．００がさらに好ましい。

分子量分布が広いとキャストフイルム成形時の溶液が均一になりにくいため、良好なフイルムが作製しにくくなる。

[0053] 上記ノルボルネン系共重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、共重合体の構成モノマー単位の種類、組成比、添加剤などの有無により異なるが、通常、８０～３５０℃、好ましくは１００～３２０℃、さらに好ましくは１２０～３００℃である。Ｔｇが上記範囲よりも低いと、熱変形温度が低くなり、耐熱性に問題が生じるおそれがあり、また、得られる光学フイルムの温度による光学特性の変化が大きくなることがある。また、Ｔｇが上記範囲よりも高いと、延伸加工時にＴｇ近辺まで加熱する場合に樹脂が熱劣化する可能性が高くなる。

[0054] 上記のノルボルネン系共重合体には、透明性及び耐熱性を損なわない範囲で公知の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴム質重合体、有機微粒子、無機微粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発燃剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、石油樹脂、可塑剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、シリコーンオイル、発泡剤などを配合して使用することができる。

[0055] 熱可塑性樹脂としては高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしてはオレフィン系、スチレン系の各種熱可塑性エラストマーが使用可能である。

[0056] ゴム質量合体としてはアクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、イソプレンゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリイソブチレン、シリコーンゴム、フッ素ゴムが挙げられる。

[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。無棒微粒子としては銅、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、金展錯体などの微粒子が挙げられる。

[0058] 酸化防止剤としては、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナート］メタンなどのフェノール系、ジラウリル－３，３’－チオジプロピオナートなどの硫黄系、トリスノニルフェニルホスファイトなどのリン系の酸化防止剤が使用可能である。

[0059] 紫外線吸収剤としては２－（２’－ヒドロキシ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール類、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルサリシラートなどのサリシラート類、ビス－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバシートなどのヒンダートアミン類が挙げられる。

[0060] 離型剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アミド、フッ素系化合物類、シリコン化合物類が挙げられる。

[0061] 難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールＡ、デカブロモジフェニルエーテル、ビス（テトラブロモフタルイミド）エタン、ビス（ペンタブロモフェニル）エタンなどの臭素系難燃剤、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェートなどのリン系難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤が使用可能である。

[0062] 抗菌剤としては、ペニシリン系抗菌剤、セフェム系抗菌剤、アミノグリコシド系抗菌剤、マクロライド系抗菌剤、テトラサイクリン系抗菌剤、ニューキノロン系抗菌剤が挙げられる。

[0063] カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤が挙げられる。

石油樹脂としては、ビニルトルエン、アルキルスチレン、インデンなどのＣ９系石油留分の重合体である芳香族系石油樹脂、イソプレン、シクロペン

タジェンなどのＣ５系石油留分の重合体である脂肪族系石油樹脂が挙げられる。

[0064] 可塑剤としては、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、トリメリット酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、マレイン酸エステル、安息香酸エステル、エポキシ化植物油、ポリエステルが挙げられる。

[0065] 着色剤としては、アントラキノン系、アゾ系、カルボニウム系、キノリン系、キノンイミン系、インジゴイド系、フタロシアニン系などの有機顔料、アゾイック染料、硫化染料などの有機染料、チタンイエロー、黄色酸化鉄、亜鉛黄、クロムオレンジ、モリブデンレッド、コバルト紫、コバルトブルー、コバルトグリーン、酸化クロム、酸化チタン、硫化亜鉛、カーボンブラックなどの無機顔料が挙げられる。

[0066] 滑剤としては、流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスなどの炭化水素系滑剤、ステアリルアルコール、ステアリン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸などの脂肪酸系滑剤が挙げられる。

[0067] 帯電防止剤としては、グリセリンモノ脂肪酸エステル、アセチル化モノグリセライド、有機酸モノグリセライド、中鎖脂肪酸トリグリセライド、ジグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、高級アルコール脂肪酸エステル、エチレンオキシド付加物が挙げられる。

[0068] シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、環状ジメチルシリコーンオイルが挙げられる。

[0069] 発泡剤としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウムなどの無機発泡剤、アゾジカルボンアミド、Ｎ，Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）などの有機発泡剤が挙げられる。

[0070] 一般式（２）で示されるノルボルネン系共重合体は溶液流延法（溶液キャ

スト法）により成膜してフイルムに加工することができる。使用する溶媒としてはトルエン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジクロロメタン、クロロホルムなどを用いることができる。

[0071] ＜実施例＞

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により何らの限定を受けるものではない。

[0072] 各実施例で得られたポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ポリスチレンを標準物質として用いたゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）により求めた。また、共重合体中のノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの組成比は、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲにより得られたピーク［δ：３．５－４．５ｐｐｍ，２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの「－ＣＯＯＣＨ$_2$－」ユニット］とδ：０．５－３．０（ノルボルネン及び２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの「ＣＨ$_3$ＣＯＯ－」、「－ＣＨ$_2$－」及び「－ＣＨ＝」ユニット）］の積分比から求めた。

[0073] 実施例で合成した物質の諸物性は、以下の通りに測定した。

１．$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ，$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ

使用機種：ＪＥＯＬ　ＥＸ－４００（４００ＭＨｚ、日本電子社製）、

測定方法：重水素化クロロホルムに溶解し、内部標準物質にテトラメチルシランを使用して測定した。

２．ＦＴ－ＩＲ

使用機種

システム：Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　ＧＸ（パーキンエルマー社製）、

ＡＴＲ：ＭＩＲａｃｌｅＴＭ（Ｐｉｋｅ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）。

測定方法：１回反射ＡＴＲ法により測定した。

３．ゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）

使用機種

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ ＧＰＣ Ｋ－Ｇ＋ＫＦ－８０６Ｌ×２（昭和電工社製）、

検出器：Ｓｈｏ ｄｅｘ ＳＥ－６１（昭和電工社製）。

測定条件

溶媒：テトラヒドロフラン、

測定温度：４０℃、

流速：１．０ｍｌ／分、

試料濃度：１．０ｍｇ／ｍｌ、

注入量：１．０μｌ、

検量線：Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ Ｃａｌｉｂｒａｔｉｏｎ ｃｕｒｖｅ、

解析プログラム：ＳＩＣ ４８０ＩＩ（システム インスッルメンツ社製）。

[0074] ４．引張試験（強さ、伸び）

使用機種：５５８２型万能材料試験機（インストロン社製）、

試験方法：ＪＩＳ Ｋ ７１６２に準じて測定した、

試験片形状：５Ａ形、厚さ約０．０３ｍｍ。

測定条件

測定温度：２３℃、

試験速度：２ｍｍ／ｍｉｎ、

チャック間距離：５０ｍｍ。

[0075] ５．全光線透過率

ＡＳＴＭ Ｄ１００３に準じて測定した。

[0076] ６．ガラス転移温度（Ｔｇ）

動的粘弾性で測定されるＴａｎδ（貯蔵弾性率（Ｅ’）と損失弾性率（Ｅ”）との比（Ｅ”／Ｅ’）の温度分散のピーク温度で測定した。動的粘弾性の測定は、レオバイブロンＤＤＶ－０１ＦＰ（オリエンテック製）を用い、測定周波数：１０Ｈｚ、昇温速度：４℃／分、加振モード：単一波形、加振

振幅：２，５μｍの条件でＴａｎδのピーク温度を測定した。

[0077] ビスインデニルニッケルの合成（触媒合成）

３００ｍＬのガラス製フラスコにインデン（関東化学社製、１０ｇ、８６ｍｍｏｌ）をヘキサン１５０ｍＬに溶解し、－７８℃に冷却した。フラスコ内にブチルリチウム（関東化学社製、２．６７Ｍヘキサン溶液、３２ｍｌ、８５ｍｍｏｌ）をゆっくり滴下、室温に戻し一晩攪拌した。反応溶液をガラスフィルターでろ過し、ヘキサンで数回洗浄、得られた白色粉末を減圧乾燥し、インデニルリチウムを収率８０％で得た。得られたインデニルリチウム（１．５ｇ、１２．３ｍｍｏｌ）、ニッケルアセチルアセトナート（関東化学社製、１．６ｇ、６．２ｍｍｏｌ）をそれぞれトルエン１００ｍｌに溶解し、３００ｍＬのガラス製フラスコ内で混合、室温で一晩攪拌した。溶媒留去後、残渣をトルエン２００ｍｌに溶解、ガラスフィルターでろ過した。ろ液を減圧濃縮すると目的のビスインデニルニッケルが赤色結晶として収率８０％で得られた。化合物は$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（$C_6D_6$）により同定を行った。δ６．８３（ｓ，１Ｈ）、６．３８－６．４４（ｄ，４Ｈ）、５．０５（ｓ，２Ｈ）

[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、０．９ＭＰａ、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。

[0079] （実施例１）

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、４．７ｇ、０．０５ｍｏｌ）、２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（８．３ｇ、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、ビスインデニルニッケル（５．９ｍｇ、２０μｍｏｌ）、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン［Ｂ（$C_6F_5$）$_3$］（３０．７ｍｇ、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、０．０５ｍｌ、１００μｍｏｌ）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３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１１．６ｇを得た。

[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。

[0081] さらに、このポリマーを濃度１０ｗｔ％となるようにトルエンに溶解し、ガーゼを使用してろ過した後、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フイルムに塗布して１２０℃で１０時間乾燥してキャストフイルムを得た。このキャストフイルムの全光線透過率は９１．７％、引張破断強度は３７．７ＭＰａ、破断伸度は２．４％、Ｔｇは２５２℃であった。表１に示す。フイルムは全光線透過率、耐熱性に優れている。

[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。

[0083] さらに、このポリマーを濃度１０ｗｔ％となるようにトルエンに溶解し、ガーゼを使用してろ過した後、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フイルムに塗布して１２０℃で１０時間乾燥してキャストフイルムを得た。このキャストフイルムの全光線透過率は９１．８％、引張破断強度は４２．９ＭＰａ、破断伸度は２．２％、Ｔｇは２４２℃であった。表１に示す。フイルムは全光線透過率、耐熱性に優れている。

[0084] （実施例３）

三方コックとメカニカルスターラーを装備した１Ｌ三口フラスコを窒素置換し、それに、窒素下でノルボルネン（東京化成工業社製、２３．５ｇ、０．２５ｍｏｌ）をトルエン２７．２ｍｌで溶解した溶液と２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（４１．５ｇ、０．２５ｍｏｌ）を加えた。一方、窒素下グローブボックス内で、５０ｍＬガラスアンプルに、ビスインデニルニッケル（２８．９ｍｇ、１００μｍｏｌ）、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン［Ｂ（$C_6F_5$）$_3$］（１５３．６ｍｇ、３００μｍｏｌ）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、０．２５ｍｌ、５００μｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン３５ｍｌで溶解させ、直ちにグローブボックスより取り出し、全量を三口フラスコに添加し重合を開始した。重合は室温で３時間行い、途中、重合開始後１時間および重

合開始後２時間の時点でそれぞれトルエン１００ｍｌを加えた。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８０℃で５時間乾燥して、白色粉末状のポリマー２０．２ｇを得た。

[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。

[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。

[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。

[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。

[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。

[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。

[0091] さらに、このポリマーを濃度１０ｗｔ％となるようにトルエンに溶解し、ガーゼを使用してろ過した後、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フイ

ルムに塗布して１２０℃で１０時間乾燥してキャストフイルムを得た。このキャストフイルムの全光線透過率は９１．８％、引張破断強度は６３．１ＭＰａ、破断伸度は５．０％、Ｔｇは２６０℃であった。表１に示す。フイルムは全光線透過率、耐熱性に優れている。

[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との分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．４３であった。また、１Ｈ－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。

[0093] さらに、このポリマーを濃度８ｗｔ％となるようにトルエンに溶解し、ガーゼを使用してろ過した後、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フイルムに塗布して１２０℃で１０時間乾燥してキャストフイルムを得た。このキャストフイルムの全光線透過率は９１．２％、引張破断強度は５４．８ＭＰａ、破断伸度は４．９％、Ｔｇは２５３℃であった。表１に示す。フイルムは全光線透過率、耐熱性に優れている。

[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との分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．８２であった。また、１Ｈ－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。

[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。

[0096] （比較例１）

実施例１でボロン［Ｂ（$C_6F_5$）$_3$］を除いた以外は、実施例１と同様の方法で重合を行った。ポリマーは生じなかった。

[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)<br>10hz 開始温度=40℃ ステップ温度=2℃<br>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<br>チャック間距離： 115mm<br>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 |

## 産業上の利用可能性

[0098] 本発明の触媒組成物を用いて製造されるノルボルネン系共重合体は優れた透明性、耐熱性、低吸水性、電気絶縁特性などを有することにより、レンズや偏光フイルムなどの光学用成形品、フイルム、キャリアテープ、フイルムコンデンサー、フレキシブルプリント基額などの電気絶縁材料、プレススルーパッケージ、輸液バック、薬液バイアルなどの医療用容器、ラップやトレイなどの食品包装成形品、電気器具などのケーシング、インナーパネルなどの自動車内装部品、カーポートやグレージングなどの建材などに利用可能である。

# 請求の範囲

[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は周期率表第８属元素、第９属元素及び第１０属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ン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１～７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性化合物（ａ）である触媒組成物。

[請求項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。

[請求項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（ｂ）：$AlR^aR^bR^c$・・・（ｂ）

（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請求項１又は２記載の触媒組成物。

[請求項4] 助触媒（Ｂ）に、ホスフィン系配位子（ｃ）を含む請求項１～３の何れかの項に記載の触媒組成物。

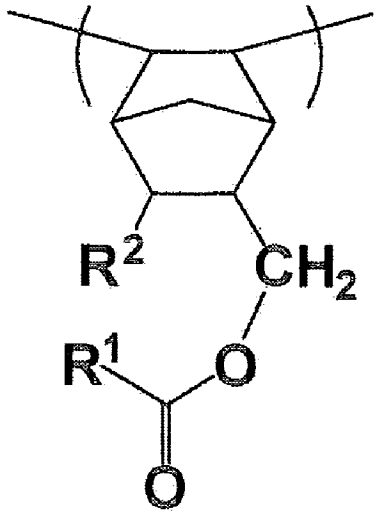
[請求項5] 助触媒（ａ）は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリチルテトラキス、及びＮ、Ｎ’－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートより選択される少なくとも１以上の化合物である請求項１～４の何れかの項に記載の触媒組成物。

[請求項6] 請求項１～５の何れかの項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。

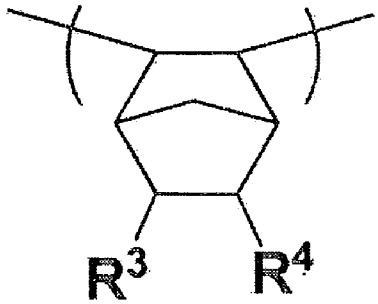
[請求項7] 請求項６の製造方法によって得られ、下記一般式（２）及び（３）で示すモノマーユニットを含み、数平均分子量（Ｍｎ）が３００，０００～２，０００，０００であるノルボルネン系共重合体。

（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3]



・・・・ 一般式 (2)



・・・・ 一般式 (3)

[請求項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請求項７記載のノルボルネン系共重合体。

[請求項9] 重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量分布（Ｍｎ）との分子量分布（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。

[請求項10] 一般式（２）のＲ[1]がメチル基である請求項７又は８記載のノルボル

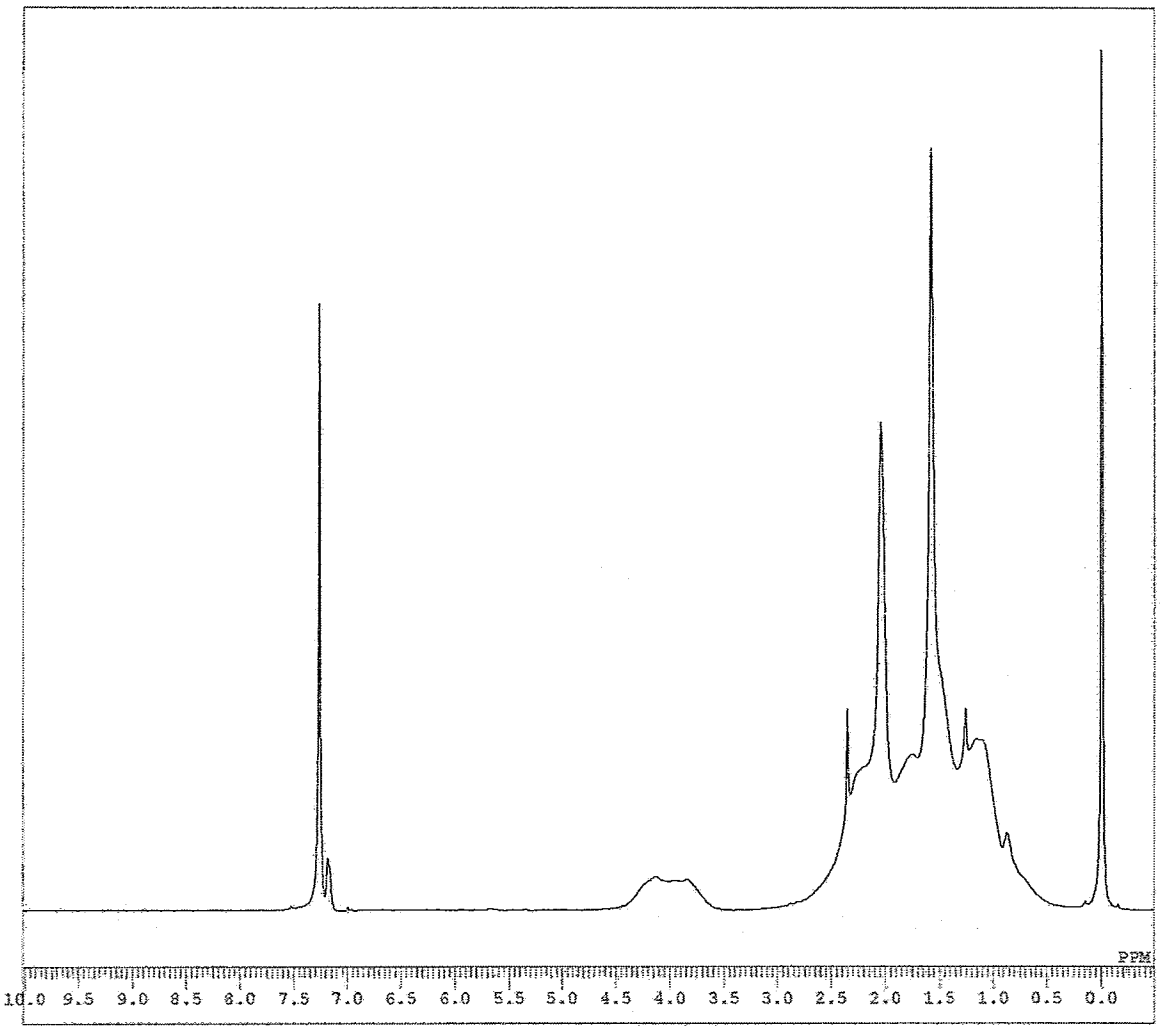
ネン系共重合体。

［請求項11］ 一般式（２）の$R^1$及び一般式（３）の$R^3$及び$R^4$が水素原子である請求項７又は８記載のノルボルネン系共重合体。

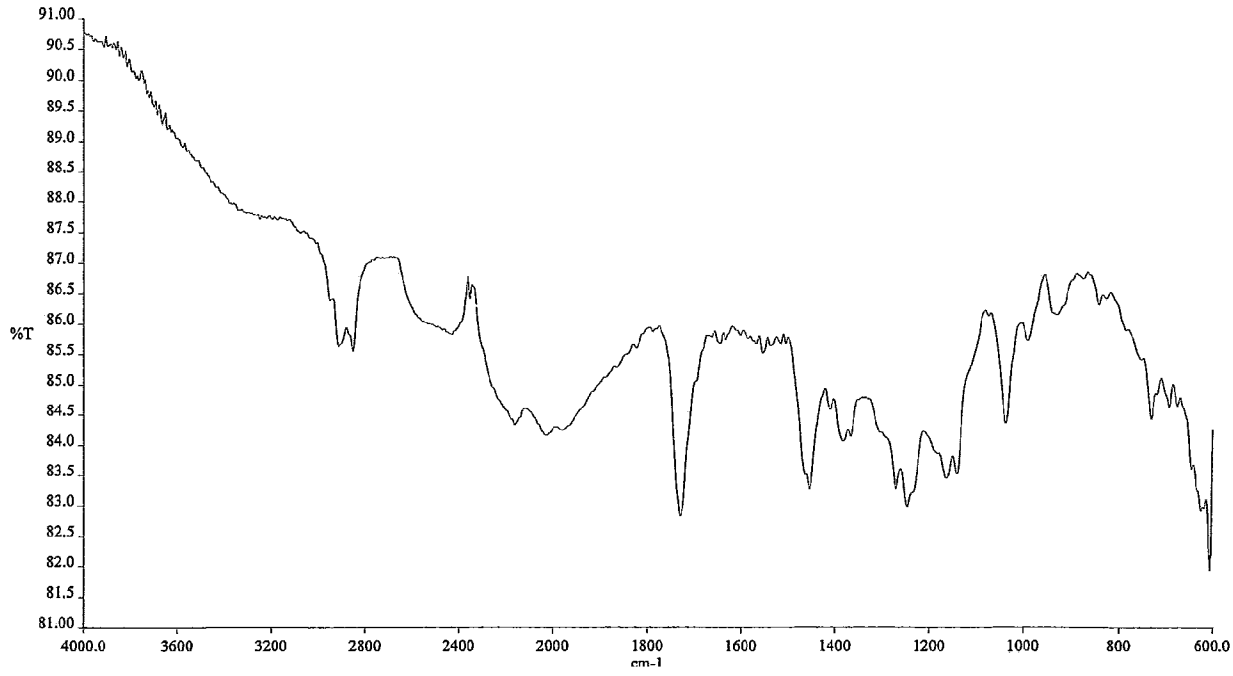
［請求項12］ 一般式（２）で表されるモノマーユニットが１０～７０モル％の範囲で含まれる請求項７又は８記載のノルボルネン系共重合体。

［請求項13］ 請求項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。

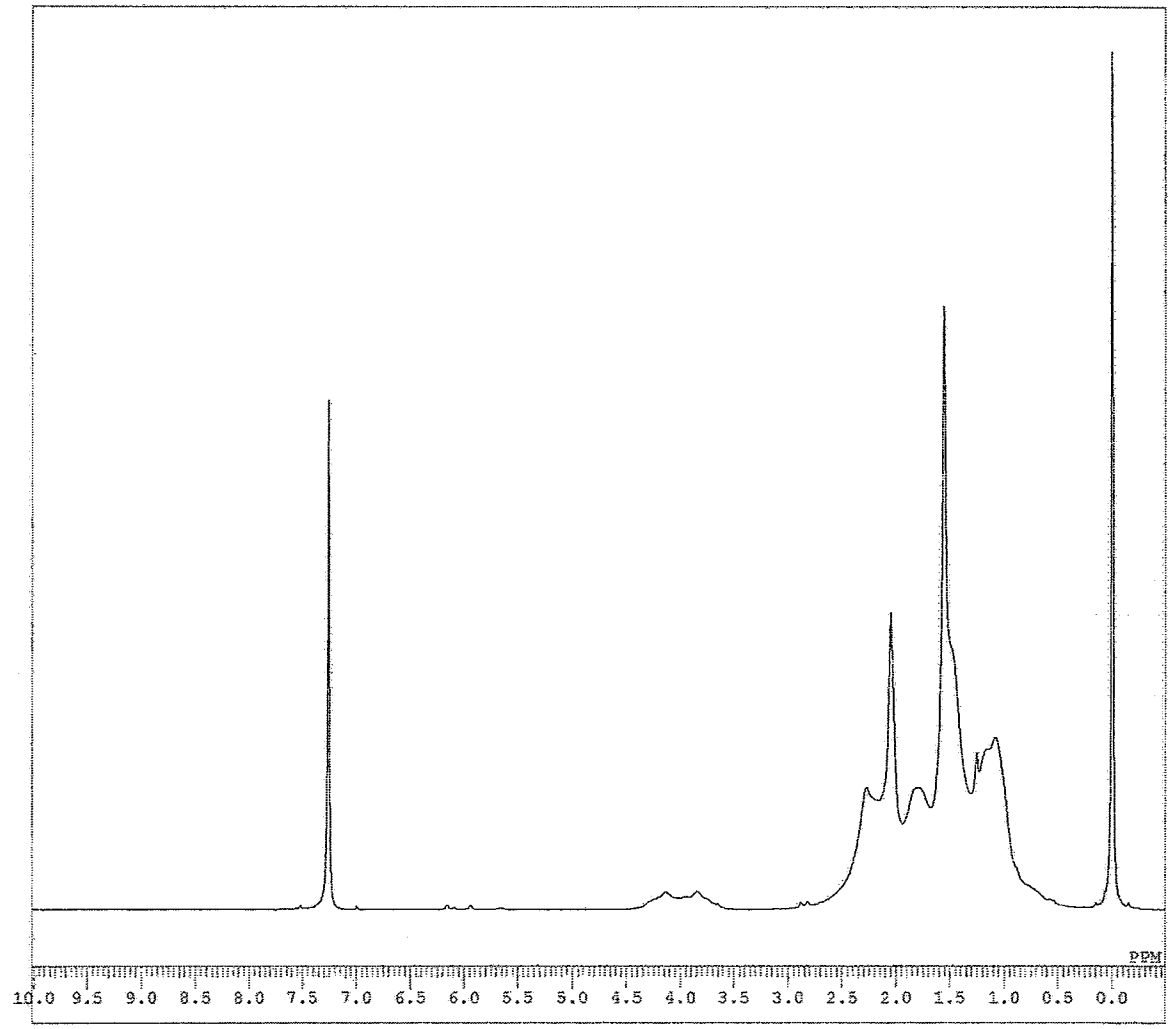
[図1]


PPM
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

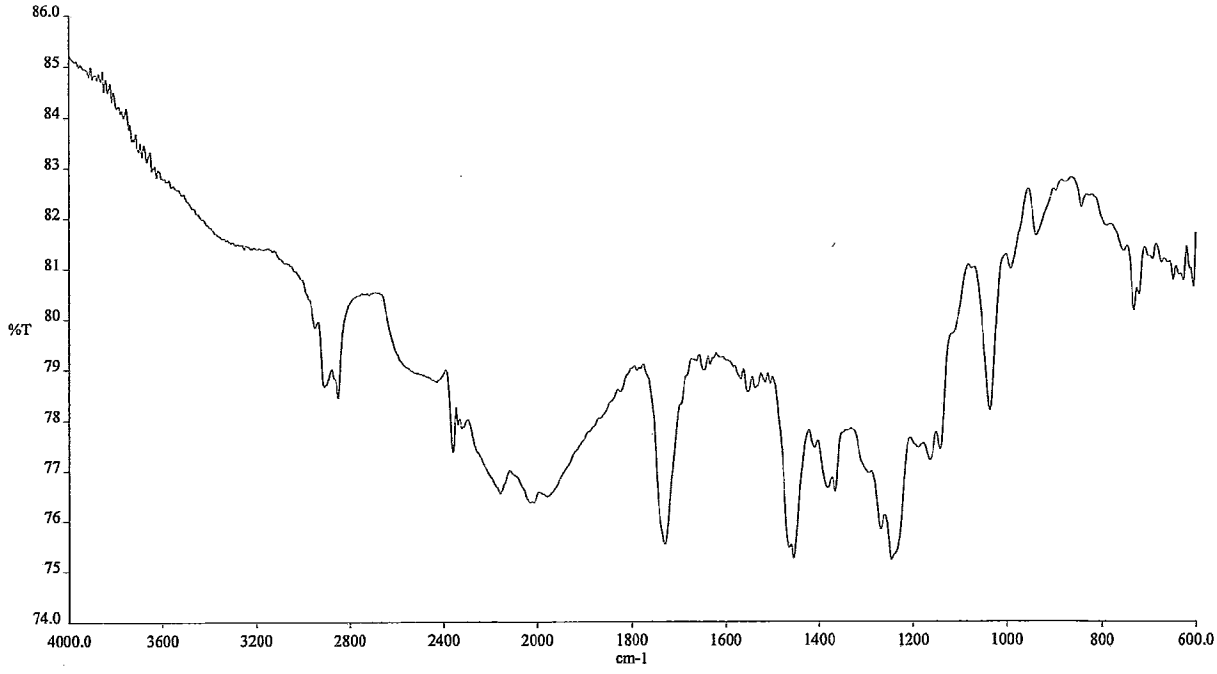
[図2]


%T
91.00 90.5 90.0 89.5 89.0 88.5 88.0 87.5 87.0 86.5 86.0 85.5 85.0 84.5 84.0 83.5 83.0 82.5 82.0 81.5 81.00
4000.0 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600.0
cm-1

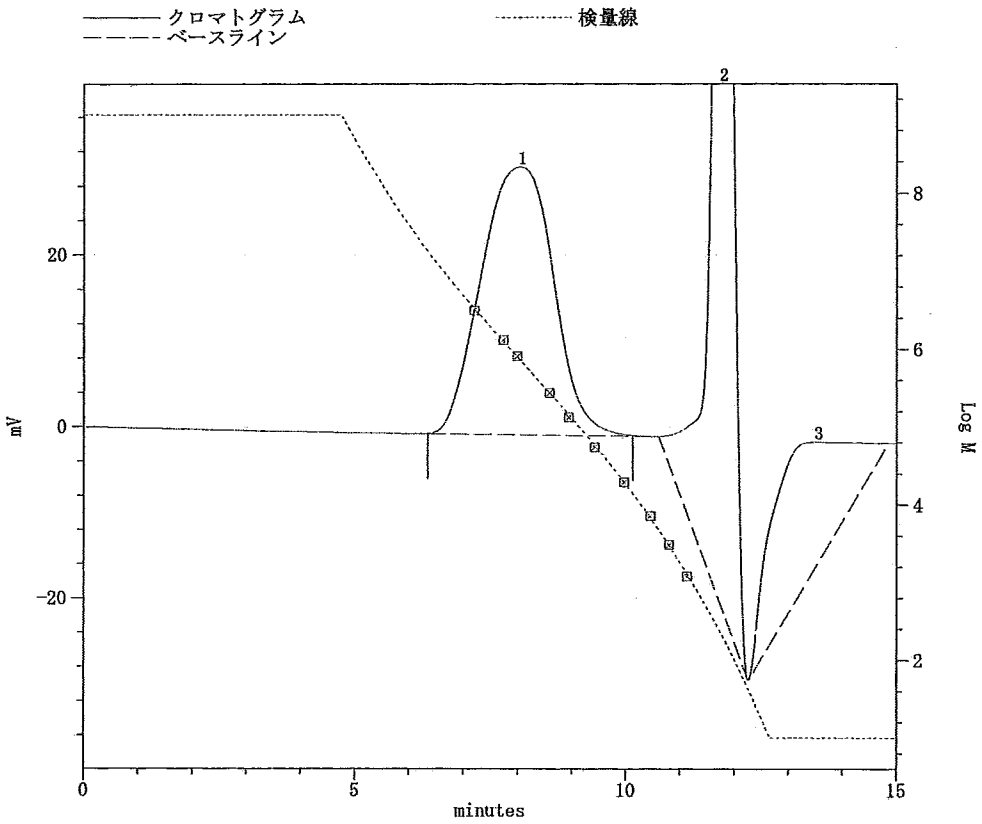
[図3]


PPM
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

[図4]

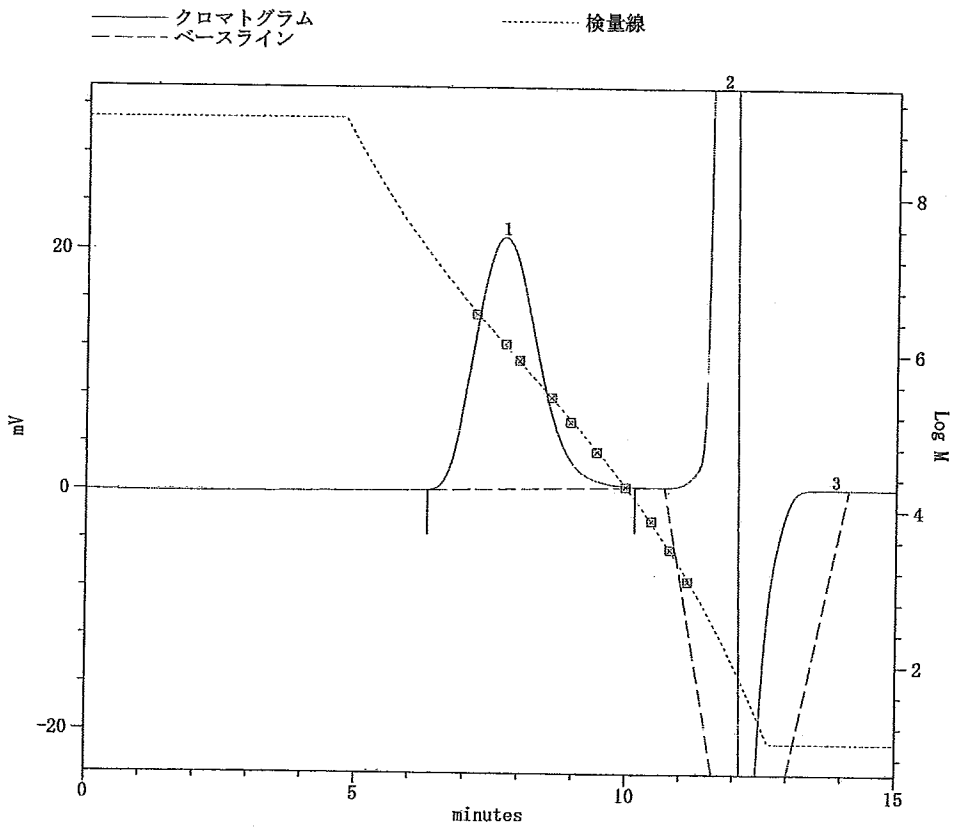

%T
86.0
85
84
83
82
81
80
79
78
77
76
75
74.0
4000.0 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600.0
cm-1

[図5]




検量線式
3 次式
Log M = (2.015202E+1)
- (3.737739E+0)T^1
+ (3.621650E-1)T^2
- (1.472937E-2)T^3

[図6]




検量線式
3 次式
Log M = (2.015202E+1)
- (3.737739E+0)T^1
+ (3.621650E-1)T^2
- (1.472937E-2)T^3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C08F4/70*(2006.01)i, *C08F232/08*(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)
C08F4/70, C08F232/08

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P,X | JP 2010-196045 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; paragraphs [0025], [0045] to [0073]; examples & WO 2010/087528 A2 | 1-13 |
| X | JP 2008-31304 A (Fujifilm Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; paragraphs [0029] to [0030]; examples (Family: none) | 1-13 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 21 September, 2011 (21.09.11) | 25 October, 2011 (25.10.11) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2011/066821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2007-131704 A (Fujifilm Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0042] to [0046], [0049], [0054]; examples & US 2009/0040436 A1 & WO 2007/055406 A1 & KR 10-2008-0064903 A | 1-13 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６６８２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/70(2006.01)i, C08F232/08(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.　C08F4/70, C08F232/08

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 | １９７１－２０１１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１１年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| PX | JP 2010-196045 A (昭和電工株式会社) 2010.09.09, 特許請求の範囲、[0025][0045]-[0073]、実施例 & WO 2010/087528 A2 | 1-13 |
| X | JP 2008-31304 A (富士フイルム株式会社) 2008.02.14, 特許請求の範囲、[0029]-[0030]、実施例（ファミリーなし） | 1-13 |
| X | JP 2007-131704 A (富士フイルム株式会社) 2007.05.31, 特許請求の範囲、[0042]-[0046][0049][0054]、実施例 & US 2009/0040436 A1 & WO 2007/055406 A1 & KR 10-2008-0064903 A | 1-13 |

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>２１．０９．２０１１ | 国際調査報告の発送日<br>２５．１０．２０１１ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｊ　９２７９<br>渡辺　陽子<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７ |