

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-113018

(P2007-113018A)

(43) 公開日 平成19年5月10日(2007.5.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 32/08 (2006.01)	C O 8 F 32/08	4 J 0 0 5
C08G 65/18 (2006.01)	C O 8 G 65/18	4 J 1 0 0

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2006-344371 (P2006-344371)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成18年12月21日 (2006.12.21)		J S R株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-44355 (P2002-44355)		東京都中央区築地五丁目6番10号
	の分割	(74) 代理人	100085224
原出願日	平成14年2月21日 (2002.2.21)		弁理士 白井 重隆
		(72) 発明者	大喜多 健三
			東京都中央区築地二丁目11番24号 J
			S R株式会社内
		(72) 発明者	海津 充孝
			東京都中央区築地二丁目11番24号 J
			S R株式会社内
		(72) 発明者	大嶋 昇
			東京都中央区築地二丁目11番24号 J
			S R株式会社内
		Fターム(参考)	4J005 AA07 BB02

最終頁に続く

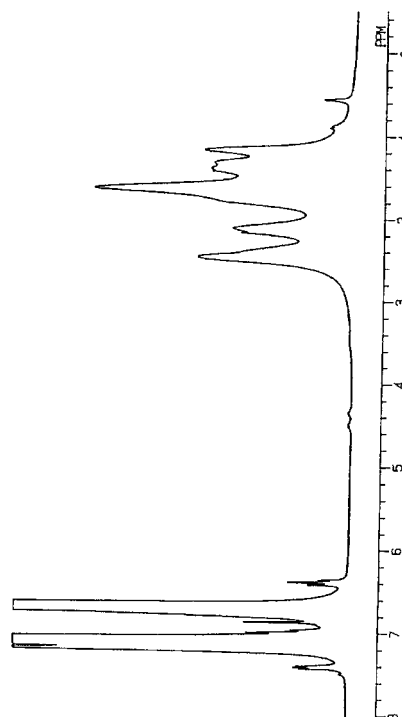
(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系 (共) 重合体からなるフィルム、環状オレフィン系 (共) 重合体組成物からなるフィルム、および環状オレフィン系 (共) 重合体の架橋体フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い光学透明性、保存安定性、耐熱性を維持しつつ、優れた耐薬品性および耐溶剤性を付与する、架橋可能な環状オレフィン系 (共) 重合体からなるフィルム、その組成物からなるフィルム、およびその架橋体フィルムを提供すること。

【解決手段】 オキセタン骨格を持つ環状オレフィンに由来する構造単位を少なくとも1種を含み、かつポリスチレン換算の数平均分子量が5,000~1,500,000である環状オレフィン系 (共) 重合体からなるフィルム、該 (共) 重合体およびオキセタニル基の開環反応開始剤を含む環状オレフィン系 (共) 重合体組成物からなるフィルム、および該 (共) 重合体組成物からなるフィルムを架橋してなる架橋体フィルム。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

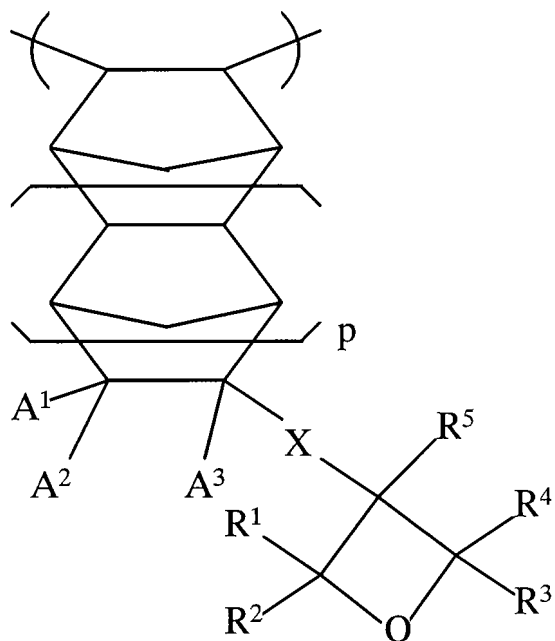
オキセタン骨格を持つ環状オレフィンに由来する構造単位を少なくとも１種を含み、かつポリスチレン換算の数平均分子量が 5,000～1,500,000 である環状オレフィン系（共）重合体からなるフィルム。

【請求項 2】

下記一般式（１）から（４）のいずれかで表される、オキセタニル基を有する環状オレフィンに由来する構造単位を少なくとも１種を含む、請求項１に記載の環状オレフィン系（共）重合体からなるフィルム。

【化 1】

10

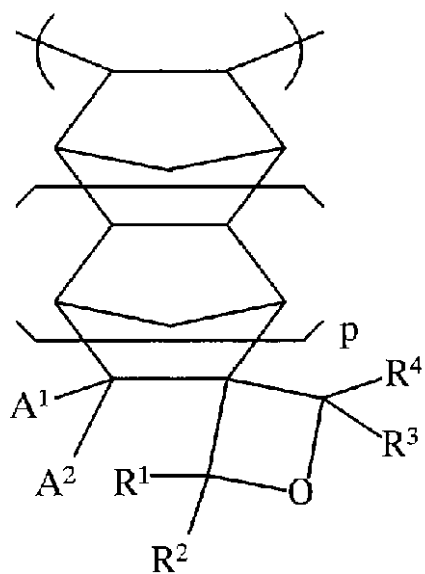


..... (1)

20

【化 2】

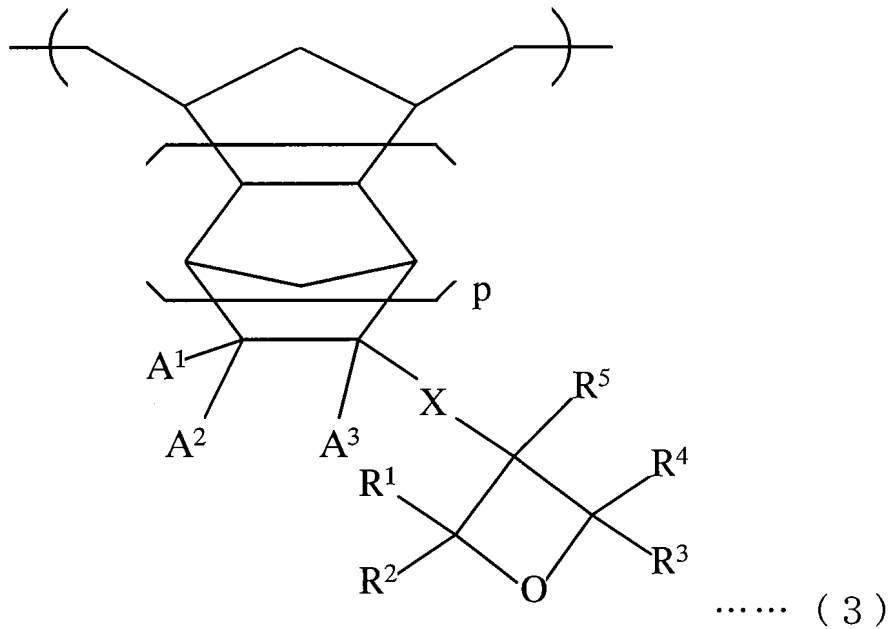
30



..... (2)

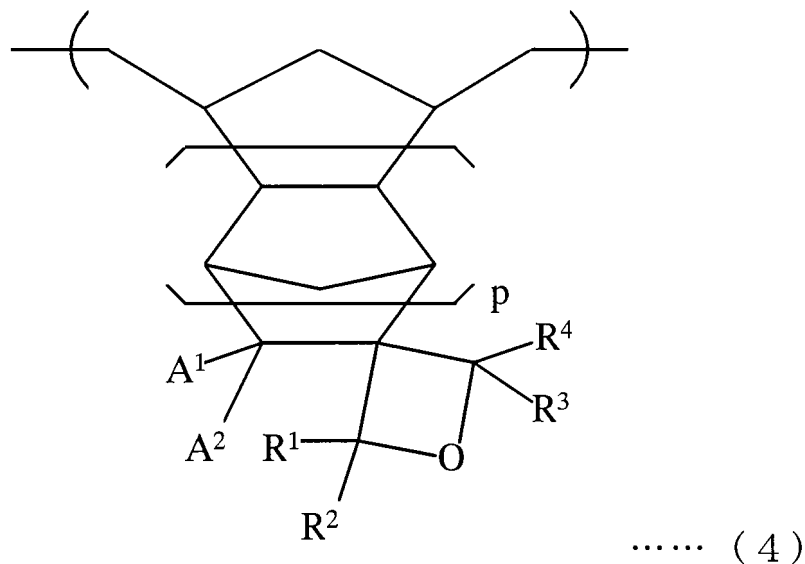
40

【化 3】



10

【化 4】



20

30

〔式(1)から(4)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、あるいは $-(CR^6R^7)_qZ$ で表される極性基より選ばれる基である。ここで、 Z は $-OR^8$ 、 $-C(O)R^9$ 、 $-OC(O)R^{10}$ 、 $C(O)OR^{11}$ または $-SiY^1Y^2Y^3$ を表し、 $Y^1\sim Y^3$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、アリロキシ基、シロキシ基、あるいは互いに結合して5から8員環を形成するような多価アルコールの残基を表す。 X は環状オレフィンとオキセタニル基とを接続する基であって、 $-(CR^{12}R^{13})_r-$ 、あるいは $-(CR^{14}R^{15})_s-T-(CR^{16}R^{17})_t-$ を表し、 T は $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $C(O)O-$ 、 $-SiR^{18}R^{19}-$ を表す。 $R^1\sim R^{19}$ は同一または異なり、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基を表し、 p 、 q は0～3の整数、 r 、 s 、 t は0～6の整数を表す。〕

40

【請求項 3】

50

オキセタニル基を有する環状オレフィンに由来する構造単位が、上記式(1)あるいは(2)のいずれかで表されるものより選ばれる少なくとも1種である、請求項2に記載の環状オレフィン系(共)重合体からなるフィルム。

【請求項4】

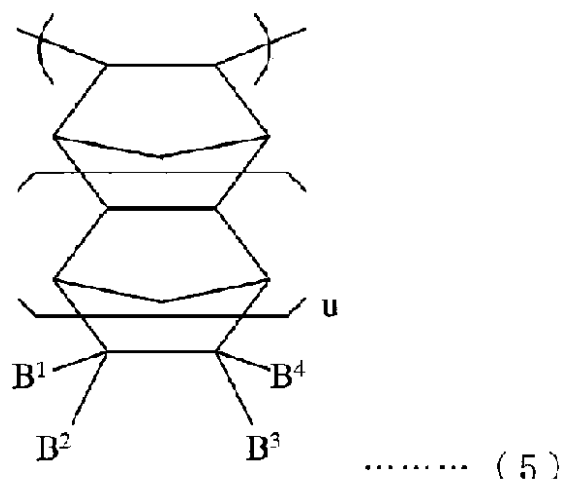
オキセタニル基を有する環状オレフィンに由来する構造単位が、上記式(1)で表されるものである、請求項2に記載の環状オレフィン系(共)重合体からなるフィルム。

【請求項5】

さらに、下記一般式(5)あるいは(6)のいずれかで表される構造単位を少なくとも1種含む、請求項1から4いずれか1項に記載の環状オレフィン系(共)重合体からなるフィルム。

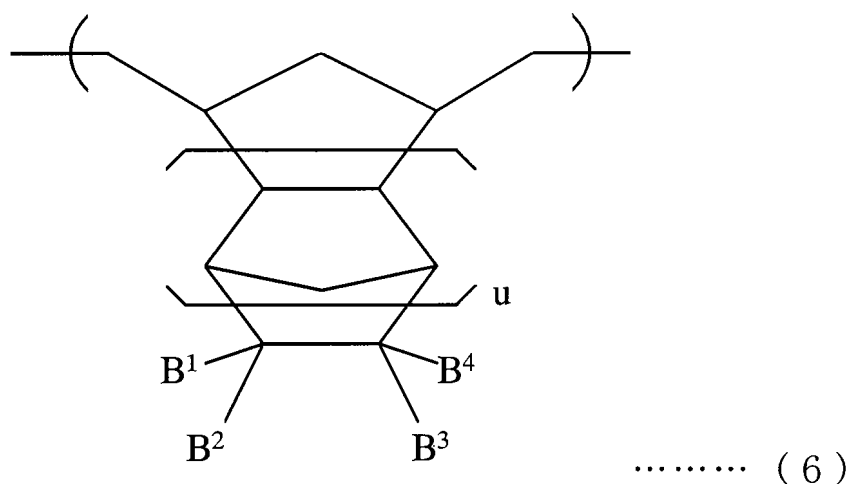
10

【化5】



20

【化6】



30

[式(5)あるいは(6)中、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CR^{20}R^{21})_v$ Zで表される極性基、 B^1 と B^2 で形成するアルキリデン基、 B^1 と B^3 とを結合したアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基より選ばれる基であるか、または、 B^1 と B^2 または B^1 と B^3 が閉環して形成するラクトンあるいは酸無水物である。 R^{20} および R^{21} は同一あるいは異なり、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基を表し、Zは式(1)～(4)に同じである。u、vは0～3の整数を表す。]

40

【請求項6】

50

一般式(1)から(4)で表される、オキセタニル基を有する環状オレフィンに由来する構造単位が、全構造単位中に0.1~30モル%含まれる請求項1から5いずれか1項に記載の環状オレフィン系(共)重合体からなるフィルム。

【請求項7】

請求項1から6いずれか1項に記載の環状オレフィン系(共)重合体、およびオキセタニル基の開環反応開始剤を含んでなることを特徴とする、環状オレフィン系(共)重合体組成物からなるフィルム。

【請求項8】

上記オキセタニル基の開環反応開始剤が、光酸発生剤である、請求項7に記載の感光性の環状オレフィン系(共)重合体組成物からなるフィルム。

10

【請求項9】

請求項7あるいは8に記載の環状オレフィン系(共)重合体組成物からなるフィルムを架橋してなる、環状オレフィン系(共)重合体の架橋体フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋可能な環状オレフィン系(共)重合体からなるフィルムに関する。さらに詳しくは、優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有する光学材料に好適な架橋可能な環状オレフィン系(共)重合体からなるフィルム、その組成物からなるフィルム、およびその架橋体フィルムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

環状オレフィン系重合体は、優れた光学透明性、耐熱性、電気絶縁性、低誘電率、低吸水性などの特性を有しており、近年、様々な用途に展開されている。例えば、光学材料の分野においては、従来使用されているガラスから、軽量化、小型・高密度化、良加工性、割れ防止の要求に伴い、透明樹脂への転換が進んでいる。しかしながら、ガラスの代替としての透明樹脂は、加工しやすい、割れにくい、軽いなどの長所がある一方、耐熱性、耐久性・耐薬品性、寸法安定性に劣るため、これらの欠点を改良することが求められている。

【0003】

30

重合体の架橋は、これらの欠点を改良する有力な手段として挙げられる。例えば、特許文献1(特開平03-205408号公報)では、ビニル基、ビニリデン基で代表される、炭化水素の不飽和結合を側鎖に有する環状オレフィン系付加重合体が開示されている。また、特許文献2(特開平10-251343号公報)においては、アルケニル基、アルキリデン基、あるいはエポキシ基を有するノルボルネン系重合体が、特許文献3(特開平10-182799号公報)には、エポキシ基を有するノルボルネン系重合体が、それぞれ開示されている。しかし、架橋可能な反応部位としてビニル基、ビニリデン基などの不飽和結合基を用いた場合、耐酸化劣化性が低下し、高温にて着色するなどの問題を生じる。また、架橋するためには、熱や光などで分解してラジカルを発生する開始剤化合物を多く必要とするが、これが重合体の劣化を招くこととなる。また、エポキシ基は、一般に不安定である。

40

また、架橋反応部位として加水分解性シリル基を用いた、環状オレフィン系共重合体について、特許文献4(特開平07-104474号公報)、特許文献5(WO98/56839号公報)、特許文献6(WO97/20871号公報)、特許文献7(WO98/20394号公報)などにて開示されている。該重合体は、加水分解とそれに続く縮合反応により架橋が起こるが、この際には当量の水分子を必要とする。そのため、特に厚みのある環状オレフィン系重合体においては、吸水率の低さもあり、十分に架橋反応を進行せしめるには厳しい条件にて実施する必要がある。さらには、加水分解性シリル基は、一般に溶液中などで徐々に加水分解され、ゲル状の縮合体を生成するなど、保存安定性に問題がある。すなわち、高い光学透明性を維持しつつ、より耐薬品性、耐熱性、保存安定性お

50

よび架橋硬化性に優れた環状オレフィン系樹脂が求められているが、従来の技術では不十分である。

【特許文献1】特開平03-205408号公報

【特許文献2】特開平10-251343号公報

【特許文献3】特開平10-182799号公報

【特許文献4】特開平07-104474号公報

【特許文献5】WO98/56839号公報

【特許文献6】WO97/20871号公報

【特許文献7】WO98/20394号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、高い光学透明性、保存安定性、耐熱性を維持しつつ、優れた耐薬品性および耐溶剤性を付与する、架橋可能な環状オレフィン系（共）重合体からなるフィルム、その組成物からなるフィルム、およびその架橋体フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、オキセタン骨格を持つ環状オレフィンの構造単位を少なくとも1種を含み、かつポリスチレン換算の数平均分子量が5,000~1,500,000である環状オレフィン系（共）重合体からなるフィルムに関する。

20

また、本発明は、上記環状オレフィン系（共）重合体、およびオキセタニル基の開環反応開始剤を含んでなる環状オレフィン系（共）重合体組成物からなるフィルムに関する。

さらに、本発明は、上記環状オレフィン系（共）重合体組成物からなるフィルムを架橋してなる、環状オレフィン（共）重合体の架橋体フィルムに関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、高い光学透明性、保存安定性、耐熱性を維持しつつ、優れた耐薬品性および耐溶剤性を付与することができる、架橋可能な環状オレフィン系（共）重合体からなるフィルム、その組成物からなるフィルム、さらにはその架橋体フィルムを提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明者らによる鋭意検討の結果、オキセタン骨格を持つ環状オレフィンの構造単位を少なくとも1種含む、環状オレフィン系（共）重合体、および当該環状オレフィン系（共）重合体とオキセタニル基の開環反応開始剤との組成物を用いることによって、環状オレフィンの持つ高い光学特性を維持したまま、優れた耐薬品性、耐溶剤性を付与できるフィルムが得られることが明らかとなり、本発明を完成するに至った。特に、当該環状オレフィン系（共）重合体と、光酸発生剤とを含んでなる組成物からなるフィルムが、優れた光架橋性を有するフィルムであることを見出した。

40

【0008】

オキセタン骨格はカチオン重合可能なユニットであり、特に光カチオン重合開始剤を用いたオキセタン化合物の光重合系は、室温で重合可能であり、高生産性を示すなどの特徴を有している。また、アクリレートの重合系と比べ、重合反応時に酸素による阻害を受けにくいことが知られている。同様の光カチオン重合性を持つものとしてエポキシ化合物があるが、その重合性は低く、さらには一般に不安定であるため、生産工程中や長期保存時の安定性に問題がある。これに対し、オキセタン化合物は、酸の非存在下においては非常に安定であるうえ、エポキシ化合物と比較して高いカチオン重合性を持つ特徴がある。それ故、オキセタン骨格を持つ環状オレフィンの構造単位は、高い安定性を持つと同時に、少ない含量ですみやかに架橋が進行することから、環状オレフィン系（共）重合体の架橋

50

反応部位として優れたものである。

【 0 0 0 9 】

また、加水分解性シリル基による架橋と比較した際においても、本発明の環状オレフィン系（共）重合体は、優れた特徴を持つ。アルコキシシリル基をはじめとする加水分解性シリル基は、架橋反応に際し当量の水を必要とすることから、より激しい条件が必要とされ、また、反応後はアルコールなどが脱離するため、それが架橋体中に残留すると、光散乱による透過度の低下などの原因となる。一方、オキセタニル基は、架橋反応に際してそのような問題は無く、穏和な条件で高い光学透明性を維持したままの架橋が可能である。さらに、加水分解性シリル基は、水分により徐々に加水分解を受け、ゲル化などを招くことがある。

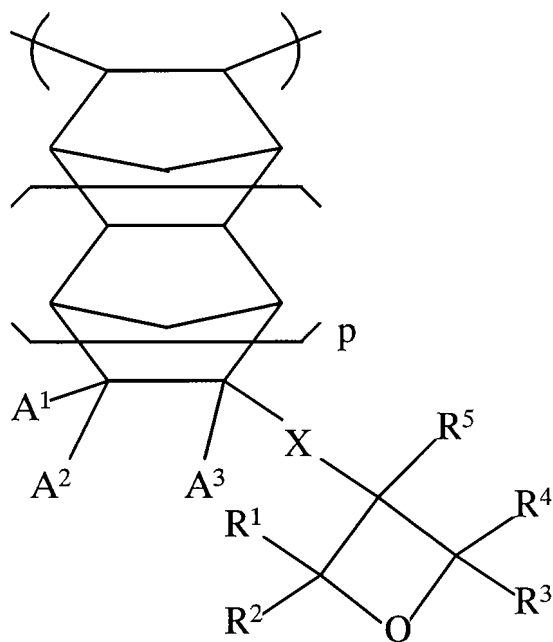
10

【 0 0 1 0 】

本発明のオキセタン骨格を持つ環状オレフィン系（共）重合体は、望ましくは、下記式（１）から（４）のいずれかで表される、オキセタニル基を有する環状オレフィンに由来する構造単位を少なくとも１種含む、環状オレフィンの付加（共）重合体、あるいは開環（共）重合体の水素化物である。

【 0 0 1 1 】

【 化 １ 】

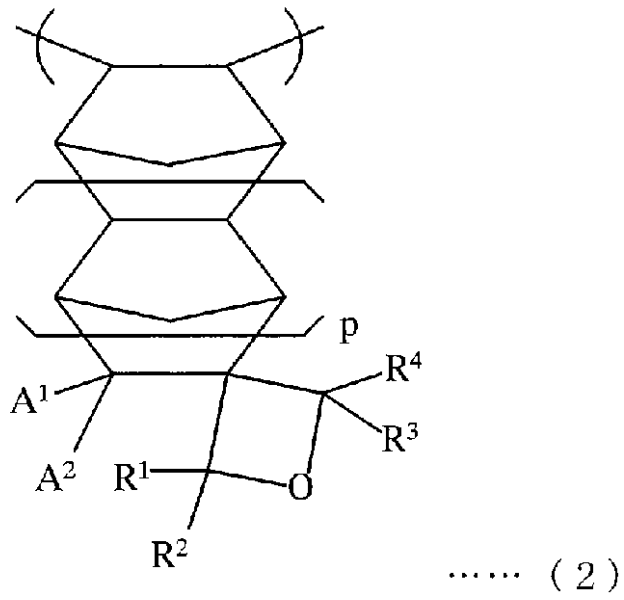


20

30

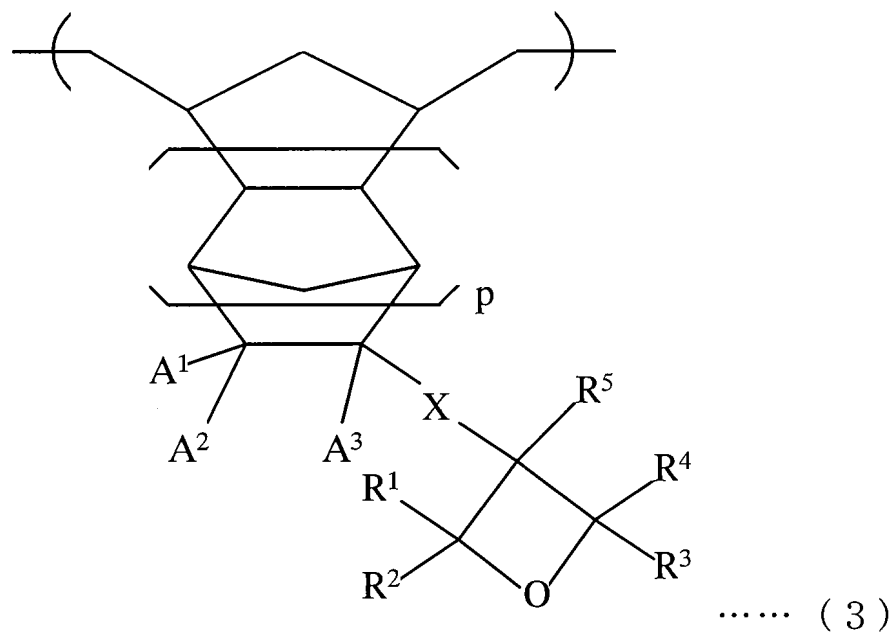
..... (1)

【化 2】



10

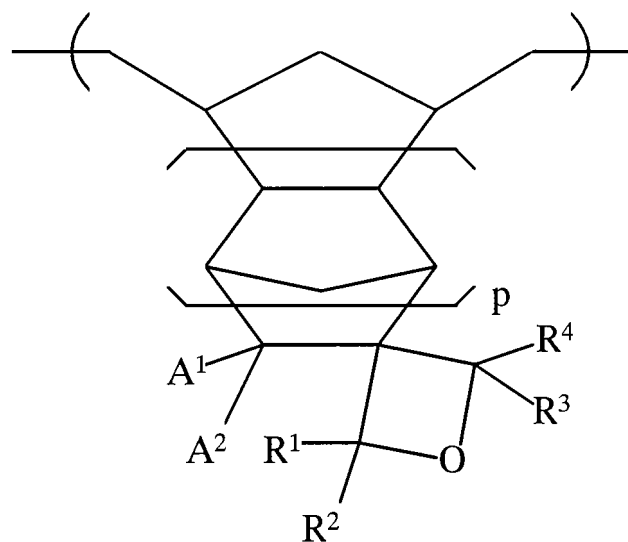
【化 3】



20

30

【化 4】



..... (4)

10

【0012】

[式(1)から(4)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、あるいは $-(CR^6R^7)_qZ$ で表される極性基より選ばれる基である。ここで、 Z は $-OR^8$ 、 $-C(O)R^9$ 、 $-OC(O)R^{10}$ 、 $C(O)OR^{11}$ または $-SiY^1Y^2Y^3$ を表し、 $Y^1 \sim Y^3$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、アリロキシ基、シロキシ基、あるいは互いに結合して5から8員環を形成するような多価アルコールの残基を表す。 X は環状オレフィンとオキセタニル基とを接続する基であって、 $-(CR^{12}R^{13})_r-$ 、あるいは $-(CR^{14}R^{15})_s-T-(CR^{16}R^{17})_t-$ を表し、 T は $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $C(O)O-$ 、 $-SiR^{18}R^{19}-$ を表す。 $R^1 \sim R^{19}$ は同一または異なり、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基を表し、 p 、 q は0～3の整数、 r 、 s 、 t は0～6の整数を表す。]

20

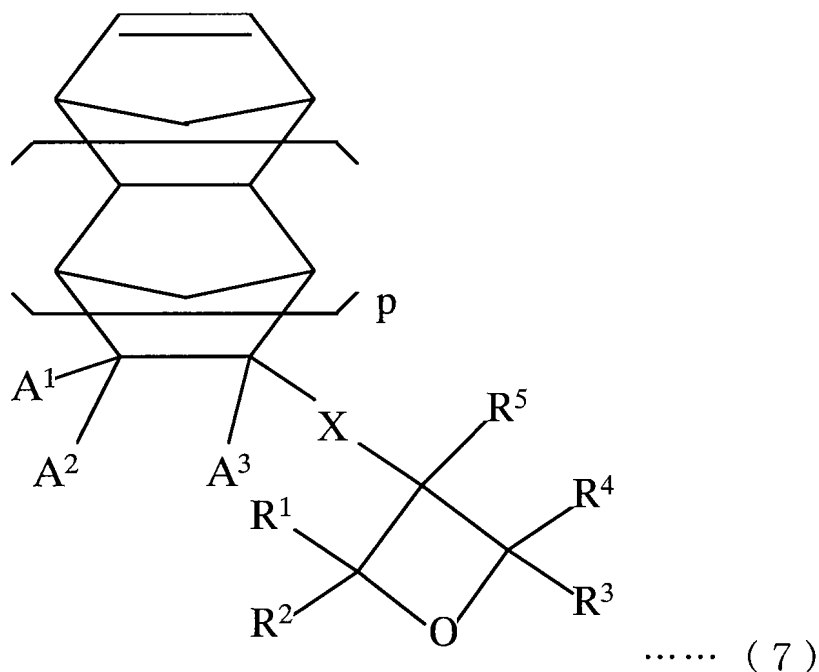
30

【0013】

本発明の環状オレフィン系(共)重合体は、例えば、オキセタニル基を有する環状オレフィンを単量体とし、重合することによって得ることができる。例えば、式(1)および(2)で表される構造単位は、それぞれ下記式(7)および(8)で表されるオキセタニル基を有する環状オレフィンの付加重合により形成される。一方、式(3)および(4)で表される構造単位は、それぞれ下記式(7)および(8)で表される環状オレフィンを開環重合し、さらに水素化することにより形成される。

【0014】

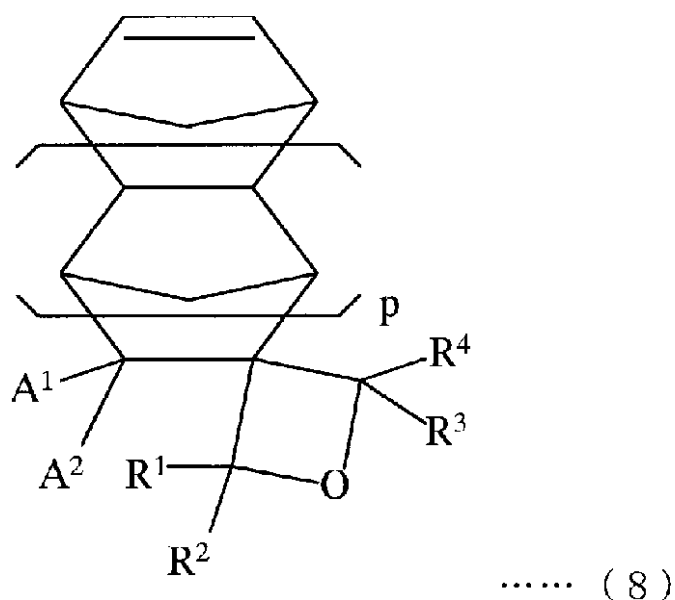
【化 5】



10

20

【化 6】



30

【0015】

[式(7)および(8)中、A¹, A², A³, R¹ ~ R⁵, pは、式(1)から(4)に同じ。]

40

【0016】

式(7)で表される環状オレフィンとしては、例えば、5-(3-オキセタニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(3-メチル-3-オキセタニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(3-エチル-3-オキセタニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(3-オキセタニル)メチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(3-メチル-3-オキセタニル)メチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンなどオキセタニル基を環状オレフィンへと炭素鎖を介して結合したもの、2-[(3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプ

50

50

クロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(3-オキセタニル)メチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(3-メチル-3-オキセタニル)メチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(3-エチル-3-オキセタニル)メチル、などのようにエステル結合により結合したもの、

5-(3-オキセタニル)ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(3-メチル-3-オキセタニル)ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(3-エチル-3-オキセタニル)ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(3-オキセタニル)メチル]ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(3-メチル-3-オキセタニル)メチル]ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンなどのようにシリル基により結合したものなどが望ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0017】

また、式(8)で表される環状オレフィンとしては、例えば、spiro-オキセタン-5,3'-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、spiro-オキセタン-8,3'-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンなどの、スピロ構造によりオキセタン環が結合された環状オレフィンが望ましく用いられる。

【0018】

20

また、式(1)から(4)で表される構造単位は、上に示したオキセタニル基を有する環状オレフィンを重合する方法ではなく、その前駆体化合物をあらかじめ重合したのち、何らかの処理を行うことで生成させてもよい。例えば、6員環の環状炭酸エステルを置換基に有する環状オレフィンを単量体として重合させ、得られる環状オレフィン系(共)重合体を加熱・脱炭酸させるなどの方法によって、重合体中にオキセタン骨格を生成させてもよい。

【0019】

上記式(1)から(4)で表される構造単位は、1種のみであってもよく、また2種以上が共存してもよい。本発明の環状オレフィン系(共)重合体中、これらの構造単位の割合は、全単位に対するモル比で望ましくは0.01%以上、さらに望ましくは0.1%以上、最も望ましくは0.1から30%である。この割合が0.01%未満である場合は、架橋の効果がほとんど得られない。

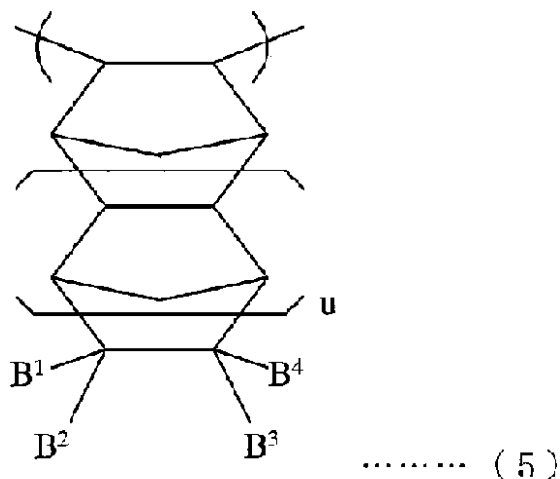
30

【0020】

本発明の環状オレフィン系(共)重合体は、オキセタン骨格を有する環状オレフィンに由来する構造単位に加え、任意に下記式(5)あるいは(6)のいずれかで表される構造単位を含んでもよい。

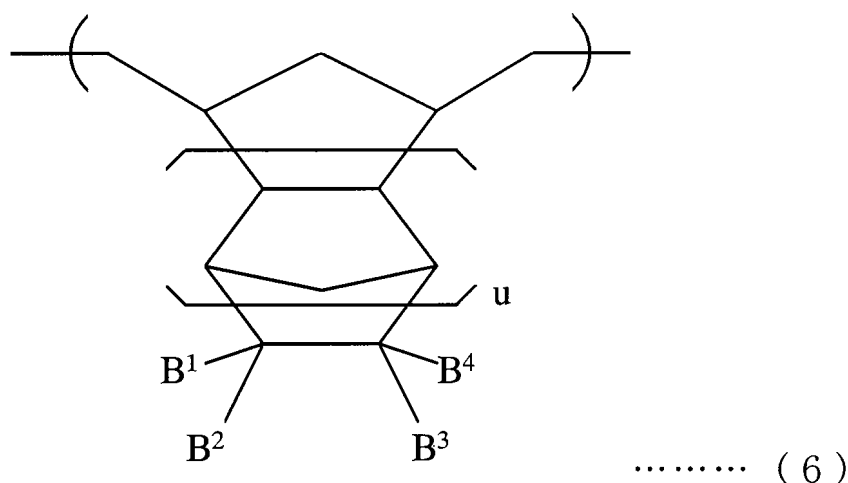
【0021】

【化 7】



10

【化 8】



20

30

【0022】

[式(5)および(6)中、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CR^{20}R^{21})_v$ 、Zで表される極性基、 B^1 と B^2 で形成するアルキリデン基、 B^1 と B^3 とを結合したアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基より選ばれる基であり、 B^1 と B^2 または B^1 と B^3 は閉環してラクトン、酸無水物を形成してもよい。 R^{20} および R^{21} は同一あるいは異なり、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基を表し、Zは式(1)から(4)に同じである。 u 、 v は0～3の整数を表す。]

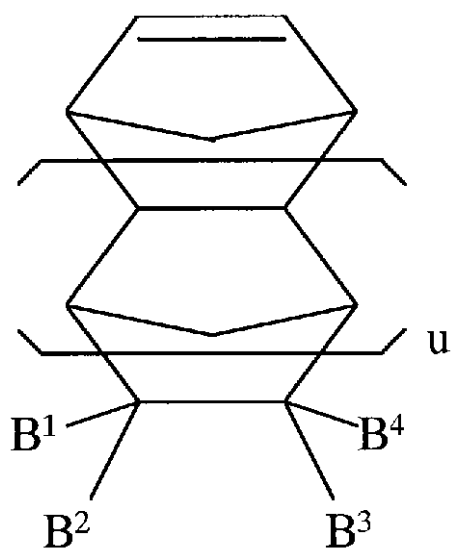
40

【0023】

上記式(5)および(6)で表される構造単位は、下記式(9)で表される環状オレフィンを共重合させることによって形成される。

【0024】

【化 9】



..... (9)

10

【0025】

[式(9)中、B¹、B²、B³、B⁴、uは式(5)および(6)に同じである。]

20

【0026】

式(9)で表される環状オレフィンの具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(ノルボルネン)、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヘプチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-オクチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ドデシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,5-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチレンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-イソプロピリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェニルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1,4-メタノ-1,4-ジヒドロナフタレン(ベンゾノルボルネン)、5-フルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-プロモビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1-クロロエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-クロロエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリフルオロメチル-5,6,6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ペンタフルオロエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ペンタフルオロエチル-5,6,6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロジメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ジクロロメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロメトキシメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-

30

40

50

メトキシジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロジエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ジクロロエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロエトキシメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリプロポキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリイソプロポキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリフェノキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ジフェノキシメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリフルオロシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリクロロシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリメトキシシリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1-トリメトキシシリルエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリメトキシシリルエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリエトキシシリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1-トリエトキシシリルエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリエトキシシリルエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、2-アセチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸メチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸エチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-t-ブチル、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸メチル、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸エチル、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-t-ブチル、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸トリフロロメチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸トリメトキシシリルプロピル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸トリエトキシシリルプロピル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸ジメトキシメチルシリルプロピル、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸トリメトキシシリルプロピル、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸トリエトキシシリルプロピル、酢酸ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル、酢酸2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル、アクリル酸2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル、メタクリル酸2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル、酢酸ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル、アクリル酸ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル、メタクリル酸ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸ジメチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸ジエチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、トリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3-エン、トリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3, 7-ジエン(ジシクロペンタジエン)、および下記に示すようなスピロ環化合物などから誘導されるものが挙げられる。

10

20

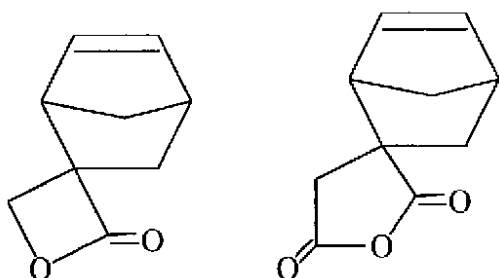
30

40

50

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 2 8 】

これらは、1種単独、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明の環状オレフィン系（共）重合体中、式（5）あるいは（6）で表される構造単位の割合は、全単位に対するモル比で望ましくは0から99.99%、さらに望ましくは0から99.9%、最も望ましくは70から99.9%である。

【 0 0 2 9 】

例えば、オキセタン骨格を有する環状オレフィンの構造単位に加え、炭素数3～10のアルキル置換環状オレフィンの構造単位を任意に含むことにより、得られる（共）重合体のガラス転移温度を制御するなど成形加工性を改良でき、かつ得られる成形体に柔軟性を付与できる。さらには、適度の割合のアルコキシシリル基を持つ環状オレフィンの構造単位を含むものは、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物との複合体に好適に使用することができる。

20

【 0 0 3 0 】

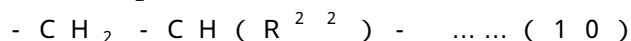
本発明の環状オレフィン系（共）重合体は、さらに、任意にビシクロ[2.2.1]ヘプト-3,5-ジエン（ノルボルナジエン）や1種以上のシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどの単環オレフィンに由来する構造単位を含むことができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体が付加重合体である場合には、さらにまた、任意に1種以上の下記式（10）で表される構造単位を含むことができる。式（10）で表される構造単位は、一般式（11）で表されるα-オレフィンあるいは芳香族ビニル化合物を付加共重合することにより、形成することができる。

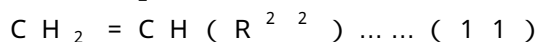
30

【 0 0 3 2 】



[式（10）中、 R^{22} は水素原子、あるいは炭素数1から10のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基から選ばれた置換基である。]

【 0 0 3 3 】



[式（11）中、 R^{22} は式（10）と同一]

【 0 0 3 4 】

これらのα-オレフィンおよび芳香族ビニル化合物の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリクロロビニルシラン、スチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。

40

【 0 0 3 5 】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体中、上記ビシクロ[2.2.1]ヘプト-3,5-ジエンや単環オレフィンに由来する構造単位、および式（10）で表される構造単位の割合は、全単位に対するモル比で、各々、0から50%、望ましくは0から30%の範

50

囲で用いられる。この割合が50%を超えると、本発明の環状オレフィン系(共)重合体のガラス転移温度が低いものとなり、耐熱性が損なわれる。

【0036】

本発明の環状オレフィン系(共)重合体の製造には、以下に示すような方法が、好適に用いられる。

【0037】

環状オレフィン系(共)重合体が、上記式(1)あるいは(2)のいずれかで表される構造単位を含むような付加(共)重合体である場合、重合触媒としては、(A)遷移金属化合物成分を含むものが使用され、望ましくは周期律表第8~10族遷移金属化合物成分を含むものが使用され、より望ましくは以下に挙げるニッケル、コバルト、パラジウム化合物の群より選ばれるものが使用される。

10

β -ジケトネート化合物；

ニッケルビスアセチルアセトネート、ニッケルビスアセト酢酸エチル、コバルトビスアセチルアセトネート、パラジウムビスアセチルアセトネートなど

カルボン酸塩；

酢酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル(オクチル酸ニッケル)、3,5,5-トリメチルヘキサン酸ニッケル(イソノナン酸ニッケル)、オクタン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ネオデカン酸ニッケル、シクロヘキシルカルボン酸ニッケル、ラウリル酸ニッケル、ステアリン酸ニッケルが挙げられ、特に望ましくは、ニッケルビスアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケル、3,5,5-トリメチルヘキサン酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ネオデカン酸ニッケル、シクロヘキシルカルボン酸ニッケル、ラウリル酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ラウリル酸コバルト、ステアリン酸コバルト、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、2-エチルヘキサン酸パラジウム、ナフテン酸パラジウム、ネオデカン酸パラジウムなど。

20

上記 β -ジケトネート化合物、あるいは上記カルボン酸塩のテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸などの強ブロンステッド酸変性化合物。

遷移金属-炭素結合をもつ化合物、あるいは、 η^3 -アリル、 η^6 -アレーン、ジエン、トリエン錯体化合物；

30

ジ- μ -クロロビス(η^3 -アリルパラジウム)、[(η^3 -クロチル)(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル]ヘキサフルオロフォスフェート、(メチル)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウムクロライド、[(η^3 -クロチル)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム]ヘキサフルオロフォスフェート、(η^6 -ベンゼン)ビス(ペンタフルオロフェニル)ニッケル、(η^6 -トルエン)ビス(ペンタフルオロフェニル)ニッケル、(η^6 -ベンゼン)ビス(トリクロロシリル)ニッケル、(η^6 -トルエン)ビス(トリクロロシリル)ニッケル、[6-メトキシノルボルネン-2-イル-5-パラジウム(シクロオクタジエン)]ヘキサフルオロホスフェートなど。

P、N、Oなどのヘテロ原子を有する配位子を持つ、遷移金属錯体化合物；

40

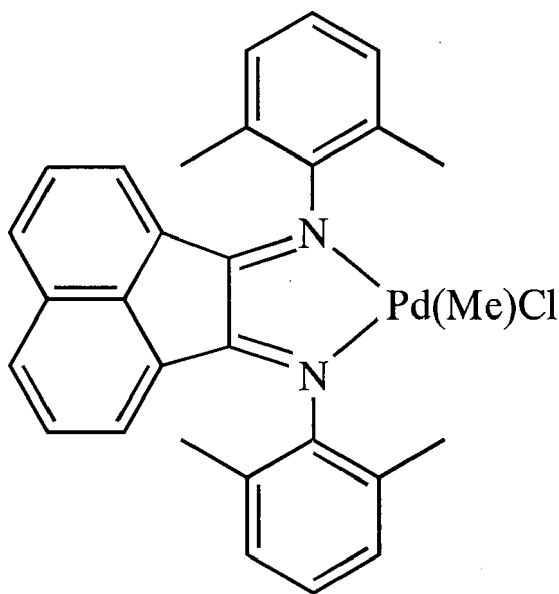
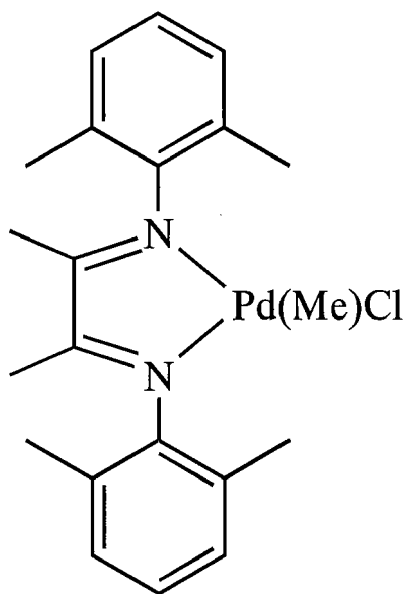
[テトラキス(アセトニトリル)パラジウム]テトラフルオロボレート、テトラキス(ベンゾニトリル)パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロライド、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジプロマイド、ビス(トリフェニルホスフィン)コバルトジプロマイド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケルジクロライド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケルジプロマイド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]コバルトジプロマイド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウムジクロライド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウムメチルクロライド、トリメチルホスフィンイミドニッケルプロマイド4量体、ビス[N-(3-tert-ブチルサリシリデン)フェニルアミネート]ニッケル、あるい

50

は

【 0 0 3 8 】

【 化 1 1 】



10

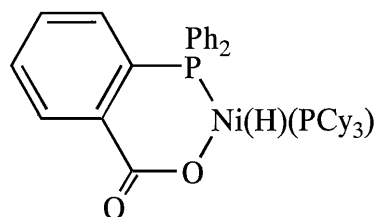
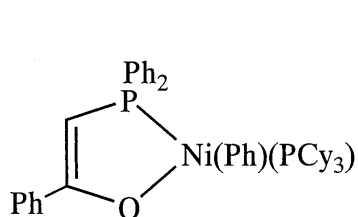
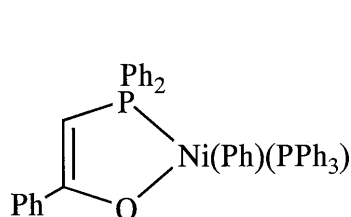
20

【 0 0 3 9 】

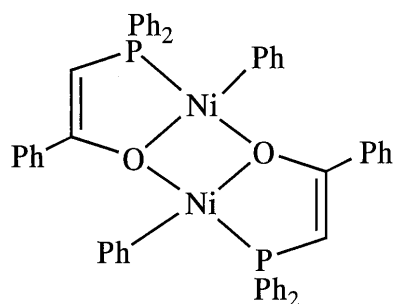
などのパラジウムジイミン錯体、あるいはこれらの金属種をニッケルもしくはコバルトに置換した錯体、

【 0 0 4 0 】

【 化 1 2 】



30



40

【 0 0 4 1 】

〔 上記化合物中、Phはフェニル基、Cyはシクロヘキシル基を示す。 〕

などの（P - Oキレート）ニッケル錯体。

上記の（A）遷移金属化合物成分は、1種のみで、あるいは2種以上を組み合わせることができる。また、これらの（A）遷移金属化合物成分は、単成分触媒として用いてもよく、また、以下の（B）から（E）に示す助触媒成分から必要に応じて選ばれた成分と組み合わせた、多成分触媒系として用いてもよい。

【 0 0 4 2 】

多成分触媒系として用いる際に組み合わせる助触媒成分としては、トリアルキルアルミ

50

ニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミノキサンなどの（Ｂ）有機アルミニウム類；三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、三フッ化アルミニウム、四塩化チタン、五フッ化アンチモンなどの（Ｃ）ルイス酸化合物；テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸などの（Ｄ）強ブロンステッド酸；

$[L]^+ [An]^-$

で表される（Ｅ）イオン性化合物（ここで、 $[L]^+$ はルイス酸、ブロンステッド酸、アンモニウム類、あるいは金属原子のカチオンを表し、 $[An]^-$ は非配位性のアニオンを表す。）が挙げられる。

10

【００４３】

上記（Ｅ）イオン性化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニルホウ酸メチルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸トリフェニルメチル、テトラフェニルホウ酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸メチルジブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸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）ホウ酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリフェニルメチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウム、テトラキス〔３，５-ジ（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラキス〔３，５-ジ（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ酸トリフェニルメチル、テトラキス〔３，５-ジ（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸銀、テトラフルオロほう酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、ヘキサフルオロリン酸タリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【００４４】

（Ａ）遷移金属化合物成分のみの単成分触媒として用いられる例としては、（ η^6 -ベンゼン）ビス（ペンタフルオロフェニル）ニッケル、（ η^6 -トルエン）ビス（ペンタフルオロフェニル）ニッケル、（ η^6 -メシチレン）ビス（ペンタフルオロフェニル）ニッケルなどが挙げられる。

30

【００４５】

また、（Ａ）遷移金属化合物成分と、（Ｂ）有機アルミニウム類との組み合わせによって用いられる多成分触媒系の例としては、２-エチルヘキサン酸ニッケルとメチルアルミノキサン（以下「MAO」と略す）、トリメチルホスフィンイミドニッケルプロマイド４量体とMAO、（ η^6 -ベンゼン）ビス（トリクロロシリル）ニッケルとエチルアルミニウムジクロライド、（ η^6 -トルエン）ビス（トリクロロシリル）ニッケルとエチルアルミニウムジクロライド、ジ- μ -クロロビス（６-メトキシノルボルネン-２-イル-５-パラジウム）とMAO、ネオデカン酸コバルトとMAOなどが挙げられる。

40

【００４６】

また、上記（Ａ）遷移金属化合物成分と（Ｅ）イオン性化合物との組み合わせによって用いられる多成分触媒系の例としては、ジ- μ -クロロビス（ η^3 -アリルパラジウム）とヘキサフルオロアンチモン酸銀、ジ- μ -クロロビス（６-メトキシノルボルネン-２-イル-５-パラジウム）とヘキサフルオロアンチモン酸銀、（メチル）（１，５-シクロオクタジエン）パラジウムクロライドとトリフェニルホスフィンとの混合物とテトラキス〔３，５-ジ（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ酸ナトリウムなどが挙げられる。

【００４７】

また、上記（Ａ）遷移金属化合物成分、（Ｂ）有機アルミニウム類、および（Ｃ）ルイ

50

ス酸化合物の組み合わせによって用いられる多成分触媒系の例としては、2-エチルヘキサン酸ニッケルのヘキサフルオロアンチモン酸変性化合物とトリエチルアルミニウムと三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、2-エチルヘキサン酸ニッケルのヘキサフルオロアンチモン酸変性化合物とMAOと三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体などの組み合わせが挙げられる。

【0048】

また、上記(A)遷移金属化合物成分、(B)有機アルミニウム類、および(E)イオン性化合物の組み合わせによって用いられる多成分触媒系の例としては、2-エチルヘキサン酸ニッケルとトリエチルアルミニウムとテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルメチル、2-エチルヘキサン酸ニッケルとトリエチルアルミニウムとテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリニウムなどの組み合わせが挙げられる。

10

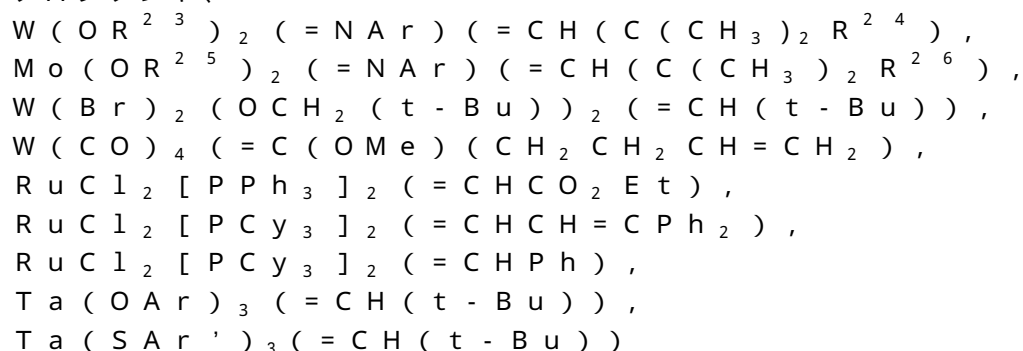
【0049】

(A)遷移金属化合物成分と、(B)から(E)の助触媒成分とは、それぞれ独立に重合反応を行う容器に導入してもよいし、二成分以上をあらかじめ混合してもよい。

【0050】

また、環状オレフィン系(共)重合体が、上記式(3)あるいは(4)のいずれかで表される構造単位を含むような、開環(共)重合体の水素化物である場合、まず重合触媒としては公知のものを用いてよく、例えば、以下に示すような単成分系触媒、あるいは多成分系触媒を用いることができる。単成分系触媒としては、ビスシクロペンタジエニル-3, 3-ジメチルチタナシクロブタン、ビスシクロペンタジエニル-3-t-ブチルチタナシクロブタンや、

20



30

[ここで、 $R^{23} \sim R^{26}$ は炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基であり、ArおよびAr'は芳香族置換基を表す。]などの化合物を挙げることができる。

【0051】

また、多成分系触媒としては、(F)タングステン、モリブデン、レニウム、チタン、ハフニウムの化合物から選ばれた少なくとも1種と(G)周期律表IA、IIA、IIB、IIIA、IVAあるいはIVB族元素の化合物で金属-炭素結合、または金属-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組み合わせでなるものが好適に使用され、必要に応じて触媒活性を向上させるような(H)添加剤(活性向上剤)をさらに組み合わせでなるものであってもよい。(F)成分としては、タングステン、モリブデン、レニウム、チタン、ハフニウムのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシド、フェノキシド、カルボン酸塩、β-ジケトネート化合物、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、シクロペンタジエニル錯体、インデニル錯体、ヒドリド錯体、およびそれらの誘導体が好ましく使用され、タングステンおよびモリブデンの化合物は、特に、アルコキシド、フェノキシド、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物が高い重合活性を示すことから好ましい。

40

【0052】

具体的な例としては、 WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WBr_4 、 $WOCl_4$ 、 $WOBr_4$ 、 $W(OC_6H_5)_6$ 、 $WCl_4(OCH_2CH_2Cl)_2$ 、 $WCl_2(OC_6H_5)_4$ 、 $WOCl_2[OC_6H_3-2,6-(i-Pr)_2]_2$ 、 $WO(OC_6$

50

$H_3 - 2, 6 - Me_2$)₄、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $Mo(CO)_5(C_5H_5N)$ 、 $WCl_6 \cdot (C_5H_5N)$ 、 $ReOCl_3$ 、 $Re(CO)_5Cl$ 、 $TiCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $(\eta^5 - C_5H_5)_2TiCl_2$ 、 $(\eta^5 - C_9H_7)_2TiCl_2$ などが挙げられる。これらは、1種で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0053】

(G)成分としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウムなどの有機リチウム類、シクロペンタジエニルナトリウムなどの有機ナトリウム類、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ハロゲン化エチルマグネシウム、ハロゲン化ブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム類、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、水素化ジアルキルアルミニウム、アルキルアルミノキサンなどの有機アルミニウム類、ジアルキル亜鉛などの有機亜鉛類、テトラアルキルスズ、テトラフェニルスズなどの有機スズ類、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムなどの金属水素化物類などを使用することができる。

10

【0054】

(G)成分は、(F)成分に対し、金属原子に換算したモル比で好ましくは1倍から100倍、より好ましくは2倍から30倍の範囲で用いられる。

【0055】

20

(H)活性向上剤は、開環重合の活性をより向上させるために必要に応じて用いられ、具体例としては、水、酸素、アセトアルデヒド、アセトアルデヒドジエチルアセタール、エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、N-ニトロソジメチルアニリン、テトラブチルアンモニウムクロライド、N-ニトロソジフェニルアミン、三臭化アルミニウムなどを挙げることができる。添加量について特に制限はなく、(H)活性向上剤の選択やその他の条件により最適量は異なるが、(F)成分に対し、モル比で、0.005倍から10倍の範囲で用いられ、好ましくは0.01から2倍の範囲で用いられる。

【0056】

次に、開環(共)重合体の水素化物を得るための水素化反応は、重合された環状オレフィン系開環(共)重合体をそのまま水素化反応に用いてもよいし、上記の触媒、残単量体がない(共)重合体を溶媒に溶解し、水素化反応に用いてもよい。水素化反応は、通常、水素圧1.0~10MPaの範囲、温度50~200の範囲で、水素化触媒は、(共)重合体に対し、遷移金属原子換算で10~1,000ppmの範囲で行われる。

30

【0057】

水素化触媒としては、不均一系のシリカ、アルミナ、ゼオライト、ケイソウ土、マグネシア、カーボン、炭酸カルシウムなどから選ばれた担体にパラジウム、白金、プラチナ、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケルから選ばれた金属が担持された不均一触媒、あるいは、オクタン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、オクタン酸コバルト/トリエチルアルミニウム、オクタン酸コバルト/n-ブチルリチウム、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド/ジエチルアルミニウムクロライド、酢酸パラジウム/トリエチルアルミニウム、トリス(トリフェニルホスフィン)クロロロジウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリトリルホスフィン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリキシリルホスフィン)ルテニウム、カルボニルジヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどの均一系触媒が好適に用いられる。

40

【0058】

水素化された(共)重合体は、水素化率が高いほど、すなわち未反応の不飽和結合が少ないほど優れた熱安定性を有するものとなる。その結果、その後の脱溶媒工程や製品の成

50

形加工工程などにおいて、加熱による熱劣化や酸素による劣化などを防ぐことができる。水素化率は、通常、90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上である。(共)重合体の水素化率が90%未満では、耐熱劣化性が不十分である。

【0059】

本発明の環状オレフィン系(共)重合体の分子量は、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒とするゲル・パーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量が5,000~1,500,000、好ましくは10,000~1,000,000である。数平均分子量が5,000未満では、フィルム、薄膜およびシートなどに成形したときの破壊強度が不十分であったり、耐溶剤性、耐液晶性に劣るものとなる。一方、数平均分子量が1,500,000を超えると、シート、フィルムの成形加工性が低下したり、キャストフィルムの製膜時、溶液粘度が高くなり、取り扱いが困難となる。環状オレフィン系(共)重合体の分子量は、必要に応じ、 α -オレフィン化合物、芳香族ビニル化合物、環状非共役ポリエン、水素などの分子量調節剤の添加による制御方法や、重合触媒の量の調節、重合温度の調節、(共)重合体への転化率の調節などによる制御方法、あるいはこれらの組み合わせによる制御方法から、適当な方法を適宜選択し、行うことができる。

10

【0060】

重合反応の溶媒としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコール、ジメチルエーテル、ニトロメタン、*N*-メチルピロリドン、ピリジン、*N,N'*-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルフォルムアミド、アセトアミドなどの極性溶媒などから選ばれた溶媒が用いられる。

20

【0061】

重合反応の方法として、窒素、またはアルゴン雰囲気下で、反応容器に溶媒と環状オレフィンからなる単量体を仕込み、必要なら分子量調節剤を加え、上記重合触媒を添加して、-20~100の範囲で重合を行う。これらの重合操作は、バッチ式でも連続式でも実施することができる。

30

【0062】

重合の停止は、水、アルコール、有機酸、二酸化炭素、アルデヒドなどから選ばれた化合物を加えることにより行われる。必要なら重合反応混合物からの重合触媒残さの分離・除去を行ってよく、公知の方法を適宜用いてよい。例えば、重合反応混合物を塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸や、マレイン酸、フマル酸などの有機酸を添加し、水やアルコールの溶液で洗浄する方法などが挙げられる。また、触媒残さは珪藻土、アルミナ、シリカ、活性炭などの吸着剤を用いての吸着や、フィルターなどによる過操作によって除去することもできる。環状オレフィン系(共)重合体は、例えば重合反応混合物をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール中に入れて、凝固し、減圧乾燥することにより得られる。この工程によって、残存する未反応単量体も除去される。

40

【0063】

本発明の環状オレフィン系(共)重合体の核磁気共鳴スペクトルにおいては、4.2 ppmから4.6 ppmの化学シフトの範囲に、オキセタン環の酸素に隣接する炭素原子に結合した水素核に由来する、特徴的な吸収が観測される。また、赤外吸収スペクトルにおいては、例えば2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンを含む環状オレフィン系(共)重合体においては、オキセタン骨格に由来する強い吸収が985 cm⁻¹付近に観測される。すなわち、これらの吸収より、当該(共)重合体中のオキセタン骨格の存在を確認すると共に、それを含む構造単位を定量することもできる。

【0064】

50

本発明の方法により製造される環状オレフィン系（共）重合体には、2，6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、4，4'-チオビス-（6-t-ブチル-3-メチルフェノール）、1，1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、2，2'-メチレンビス（4-エチル-6-t-ブチルフェノール）、2，5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス〔3-（3，5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートなどのフェノール系、ヒドロキノン系酸化防止剤、さらにトリス（4-メトキシ-3，5-ジフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどのリン系酸化防止剤を添加して、酸化安定性を向上させることができる。これらの酸化防止剤を添加する場合は、環状オレフィン系（共）重合体100重量部あたり、好ましくは0.05～5.0重量部の範囲で添加される。

10

【0065】

次に、本発明の環状オレフィン系（共）重合体組成物について説明する。本発明の環状オレフィン系（共）重合体組成物は、本発明の環状オレフィン系（共）重合体、およびオキシタニル基の開環反応開始剤を含んでなることを特徴とするものである。用いられるオキシタニル基の開環反応開始剤としては、加熱、あるいは活性エネルギー線的作用により分解・開裂し、強酸を発生する化合物、すなわち熱酸発生剤あるいは光酸発生剤から選ばれた化合物が、少なくとも1種用いられる。熱酸発生剤、および光酸発生剤としては公知のものを使用することができる。代表的なものとしては、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩類や、ジアゾメタン系化合物類、アルミニウム錯体類が挙げられる。中でも、光酸発生剤を含む（共）重合体組成物は、その架橋工程において、室温で架橋可能であるなど工程をより簡略なものとすることができ、高い生産性を有するものであるため特に望ましい。これらのオキシタニル基開環反応開始剤は、環状オレフィン系（共）重合体100重量部あたり0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の範囲で用いられる。0.1重量部より少ない場合、架橋反応が十分に進行しないため、要求される耐薬品性、耐溶剤性が得られず、一方、20重量部を超えて使用されると、得られる架橋体の強靱性、電気特性、吸湿性などの特性が低下する。

20

【0066】

光酸発生剤の具体例としては、オニウム塩類としては、非置換あるいは置換のジアリールヨードニウム、トリアリールスルホニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、フルオロアルキルスルホン酸塩、過塩素酸塩などが挙げられ、またジアゾメタン系化合物としては、非置換あるいは置換の α ， α -ビス（スルホニル）ジアゾメタン、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0067】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体組成物には、必要に応じ、光酸発生剤と併用して、光増感剤を配合してもよい。ここで、光増感剤の機能は、活性エネルギー線を吸収し、光酸発生剤の感度を向上させることが挙げられる。光増感剤の例としては、ベンゾキノン、ナフトキノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、アントラセン誘導体類、ベンゾフェノン誘導体類、クロラニルなどを挙げるができる。これらの添加量は特に制限されるものではないが、好ましくは光酸発生剤100重量部あたりで0.01～300重量部の範囲で使用することが好ましく、0.1～100重量部とすることがより好ましく、0.5～50重量部の範囲とすることが最も好ましい。添加量が0.01重量部未満であると、その効果が十分に得られず、一方、300重量部を超えると耐候性が低下する。

40

【0068】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体組成物には、さらには、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキシタン、1，4-ビス〔（3-エチル-3-オキシタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、ジ（3-エチル-3-オキシタニルメチル）エーテル、アクリル酸3-エチル-3-オキシタニルメチル、メタ

50

クリル酸 3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル、フェノールノボラックオキセタンなどのオキセタン化合物、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルなどエポキシ化合物などから選ばれる、カチオン重合性モノマー類を加えることができる。これらを含ませ、共に架橋させることで、架橋体の硬度、弾性率、破断強度などを制御し、耐薬品性などをさらに向上させることができる。このような組成物において、本発明の環状オレフィン系（共）重合体、あるいは（共）重合体組成物と、カチオン重合性モノマーとの配合割合は、各々の分子構造、相溶性、および架橋体の使用目的に応じて適宜選択されるが、環状オレフィン系（共）重合体 100 重量部あたりで 1 ~ 300 重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0069】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体、または環状オレフィン系（共）重合体組成物は、また、他の熱可塑性樹脂、例えば、開環（共）重合体および/または当該（共）重合体の水素化物、環状オレフィンとエチレンおよび/または α -オレフィンとの付加共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレンサルファイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、石油樹脂などと配合された熱可塑性重合体組成物として使用することもできる。このような熱可塑性重合体組成物において、本発明の環状オレフィン系（共）重合体と他の（共）重合体との配合割合は、本発明の環状オレフィン系（共）重合体および他（共）重合体の種類、両者の相溶性、組成物の使用目的に応じて適宜選択されるが、優れた耐熱性を有する（共）重合体組成物を得るためには、本発明の環状オレフィン系（共）重合体の割合が 5 ~ 95 重量%、好ましくは 10 ~ 90 重量%、さらに好ましくは、20 ~ 80 重量%である。

【0070】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体、その（共）重合体組成物は、ケイ素、アルミニウム、チタンおよびジルコニウム、モンモリロナイトなどの粘土鉱物類、アルコキシシラン化合物を加水分解・縮合して得られる酸化ケイ素化合物などから選ばれた、少なくとも 1 種の金属の酸化物（以下、これらを「金属酸化物」ともいう）を配合し、複合体とすることもできる。これらの複合体の製造方法としては、混練り機を用いて固体状態で混合する方法、環状オレフィン系（共）重合体あるいはその組成物の溶液と金属酸化物の溶媒分散体とを混合し、溶媒を除去する方法、あるいは環状オレフィン系（共）重合体あるいはその組成物の溶液とケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムなどのテトラアルコキシド、トリアルコキシド、ジアルコキシドを混合する前または混合後に、加水分解・重縮合する“ゾル-ゲル法”などの方法、コロイド状のシリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物、あるいはそれらをアルコキシシリル基を有するアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステルで表面を変性したものと混合する方法などが挙げられる。特に、本発明の環状オレフィン系（共）重合体がアルコキシシリル基を含有する場合は、上記金属酸化物を表面変性させなくても、複合体中に金属酸化物がミクロに分散しやすく、透明な複合体が容易に得られる。複合体中の金属酸化物の割合は、5 ~ 70 重量%の割合で用いられ、金属酸化物の粒子径は一義的には決められないが、複合体中に金属酸化物が 100 nm 未満の粒径で分散した際に透明なものとなる。複合体中で 100 nm 以上の粒子径の金属酸化物の割合が増加するに伴い、透明性は低下する。

【0071】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体の架橋体フィルムは、本発明の環状オレフィン系（共）重合体組成物からなるフィルムを 0 ~ 150 、 0 . 1 ~ 100 分の条件で加熱、あるいは紫外線、電子線などの活性エネルギー線を照射するなどの方法により、架橋させることで得られる。架橋に用いられる活性エネルギー線の線源には特に制限はないが、200 nm ~ 450 nm の波長の光が好ましく用いられる。例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプなどを用いて、成形体全体に照射することが望ましく、また、レーザー光、あるいはレンズ、ミラーなどを用いた収束光なども照射することができる。さらに、所定のパターンの光透過部を有するフォトマスクを介して照射することもできる。また、架橋反応の前および/または後に、必要に応じ

てプレバーク、ポストバーク、加熱キュアーを施すこともできる。

【0072】

本発明の環状オレフィン系（共）重合体、およびその組成物は、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形などの方法により成形体とすることもでき、また炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、ケトン、エーテル、エステル、アミン、アミド、尿素など極性溶媒から選ばれた溶媒に環状オレフィン系（共）重合体を溶解させ、キャストイング、蒸発工程を経て、薄膜、フィルムおよびシートにすることができる。また、これら溶媒により環状オレフィン系（共）重合体を膨潤させた後、押出し機で溶媒を蒸発させながら、フィルム、シートに成形・加工することもできる。これらの方法で、特に成形時の熱による架橋反応を抑制するため、溶液からのキャストイング法を用いることが好ましい。

10

また、架橋体のフィルム、シート、コーティング被膜を得るには、本発明の環状オレフィン系（共）重合体組成物を成形、加工し、しかる後に加熱あるいは活性エネルギー線の照射をおこない架橋体とすることが好ましい。

【実施例】

【0073】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、分子量、全光線透過率、ガラス転移温度、線膨張係数、トルエン膨潤度は、下記の方法で測定した。

【0074】

（１）重量平均分子量、数平均分子量：

20

ウォーターズ（WATERS）社製１５０Ｃ型ゲル・パーミエーションクロマトフィー（GPC）装置で東ソ・（株）製Ｈタイプカラムを用い、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、１２０℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

（２）全光線透過率：

ASTM-D1003に準拠し、厚さが１５０μmのフィルムにして、全光線透過率を測定した。

（３）Tan δのピーク温度（ガラス転移温度）：

動的粘弾性のTan δ（貯蔵弾性率E'と損失弾性率E''との比E''/E'=Tan δ）のピーク温度で（共）重合体のガラス転移温度を測定した。動的粘弾性の測定はレオバイロンDDV-01FP（オリエンテック製）を用い、測定周波数が１０Hz、昇温速度が４℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が２．５μmのものをを用いて得られるTan δの温度分散のピーク温度で求めた。

30

（４）線膨張係数：

TMA（Thermal Mechanical Analysis）/SS6100（セイコーインスツルメント社製）を用いて、膜厚１００μm、幅３mm、長さ１０cmの試料を、チャック間距離１０mmで固定し、室温から２００℃程度まで一旦昇温して残留ひずみをとった後、室温から３℃/minで昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張係数を求めた。

（５）トルエン膨潤度：

厚さ５０～２５０μm、縦横１cm×２cmのフィルムを２５℃のトルエンに３時間浸漬し、浸漬前後のフィルム重量を測定し、下記式で膨潤度を算出した。

40

トルエン膨潤度（％）＝（トルエン浸漬後の重量／トルエン浸漬前の重量）×１００

【0075】

合成例１：２-[（３-エチル-３-オキセタニル）メトキシ]ピシクロ[２．２．１]ヘプト-５-エンの合成

３-アリロキシメチル-３-エチルオキセタンは、J. Macromol. Sci. Part A: Pure. Appl. Chem., A30, 173-187 (1993)に記載の方法に従い合成した。十分に窒素で置換した容量２００ミリリットルのステンレス製オートクレーブへと、３-アリロキシメチル-３-エチルオキセタンを１００ミリリットル（０．５９モル）と、トリシクロ[４．３．０．１^２．^５]デカ-３，７-ジエン（ジ

50

シクロペンタジエン)を25ミリリットル(0.19モル)とを仕込んだ。バルブを閉じ、170 で2時間加熱した。さらにトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエンを12ミリリットル(0.09モル)加え、2時間加熱する操作を2回繰り返した。得られた反応混合物を200ミリメートルのウィドマー型分留管を接続したガラス製フラスコに移し、0.1mmHgでの減圧蒸留により、90~91 の沸点にて、目的物を78グラム(収率60%)得た。

【0076】

合成例2: ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(3-エチル-3-オキセタニル)メチルの合成

200ミリリットルのガラス製フラスコへ冷却管を接続し、十分に窒素置換した。アクリル酸(3-エチル-3-オキセタニル)メチルを100ミリリットル(0.61モル)を入れ、0 に冷却した後、直前に熱分解して得られたシクロペンタジエンを60ミリリットル加え、撹拌した。穏やかな発熱を確認しつつ、温度が10 を超えないように冷却しながら6時間撹拌し、1晩放置した。ガスクロマトグラフィーによる分析で、原料のアクリル酸エステル化合物の消失を確認し、0.1mmHgでの減圧蒸留により113~116 の沸点にて、99%以上の純度で目的物115グラム(収率80%)を得た。

【0077】

実施例1

十分に乾燥し、窒素置換したガラス製200ミリリットル耐圧容器に、乾燥トルエンに溶解して5.79モル/リットルの濃度としたビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを17ミリリットル、乾燥トルエンを50ミリリットル仕込み、さらに、合成例1で得た2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンを1ミリモル加えた。撹拌しながら系の温度を30 に調節した。(η⁶-トルエン)ビス(ペンタフルオロフェニル)ニッケルの乾燥トルエン溶液(濃度: 0.05モル/リットル)を0.8ミリリットル加え、重合を開始した。60分間反応を行った後、トルエン約50ミリリットルで希釈、イソプロピルアルコール4ミリリットルに溶解し、さらにトルエン20ミリリットルで希釈した乳酸0.4グラムを加えて反応を停止した。精製水30ミリリットルで2度洗浄し、続いて約1リットルのイソプロピルアルコール中に凝固、真空下90 で40時間乾燥し、7.7グラム(収率81%)の環状オレフィン系共重合体を得た。重量平均分子量(M_w)は1,250,000、数平均分子量(M_n)は570,000、M_w/M_nは2.2であった。共重合体の¹H-NMRによる分析における、2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの含有率は0.5モル%であった。また、共重合体のシクロヘキサン溶液からキャスト法により得られたフィルムのFT-IRスペクトルにおいて、983cm⁻¹にオキセタン骨格に基づく吸収が観測された。

【0078】

実施例2

加えた2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの量を3ミリモルとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、7.5グラム(収率76%)の共重合体を得た。重量平均分子量(M_w)は1,260,000、数平均分子量(M_n)は500,000、M_w/M_nは2.5であった。共重合体の¹H-NMRによる分析における、2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの含有率は1.9モル%であった。また、共重合体のシクロヘキサン溶液からキャスト法により得られたフィルムのFT-IRスペクトルにおいて、985cm⁻¹にオキセタン骨格に基づく鋭い吸収が観測された。

【0079】

実施例3

加えた2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの量を5ミリモルとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、7.0グラム(収率69%)の共重合体を得た。重量平均分子量(M_w)は1,400,000、

数平均分子量 (M_n) は 535, 000、 M_w / M_n は 2.6 であった。共重合体の ^1H -NMR による分析における、2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの含有率は 3.3 モル% であった。また、共重合体のシクロヘキサン溶液からキャスト法により得られたフィルムの FT-IR スペクトルにおいて、 986 cm^{-1} にオキセタン骨格に基づく鋭い吸収が観測された。

【0080】

実施例 4

2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンに代えて、ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (3-エチル-3-オキセタニル)メチルを 3 ミリモル加えた以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、6.8 グラム (収率 69%) の共重合体を得た。重量平均分子量 (M_w) は 1,000, 000、数平均分子量 (M_n) は 510, 000、 M_w / M_n は 2.0 であった。共重合体の ^1H -NMR による分析における、ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (3-エチル-3-オキセタニル)メチルの含有率は 1.7 モル% であった。また、共重合体のシクロヘキサン溶液からキャスト法により得られたフィルムの FT-IR スペクトルにおいて、カルボニル基に基づく鋭く強い吸収が $1,737\text{ cm}^{-1}$ に、オキセタン骨格に基づく鋭い吸収が $1,150\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ観測された。

【0081】

参考例 1

十分に乾燥し、窒素置換したガラス製 400 ミリリットル耐圧容器に、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセンを 190 ミリモル、合成例 1 で得た 2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンを 10 ミリモル、溶媒のトルエン 200 ml、分子量調節剤の 1-ヘキセン、60 ミリモルを加えた。触媒成分の WCl₆ を 0.02 ミリモル、エピクロロヒドリン 0.04 ミリモル、トリエチルアルミニウムを 0.2 ミリモルを加えて重合を開始、系内を 50 に調節しながら 3 時間重合を行った。ベンズアルデヒド 0.4 ミリモルを添加して、重合を停止した。単量体の共重合体への転化率は 98% であった。得られた共重合体溶液は、塩酸を含むメタノールにて共重合体を凝固し、さらにメタノールで洗浄した後、50 で 17 時間乾燥した。共重合体の ^1H -NMR による分析における、2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの含有率は 4.2 モル% であった。

【0082】

次に、この共重合体 30 g をトルエン 300 ml に溶解し、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] を 30 ミリグラム添加し、140、水素圧 8.0 MPa で 4 時間水素化反応を行い、共重合体の水素化物を得た。得られた共重合体の水素化物の溶液を、乳酸 30 ミリモルを含むメタノール/水混合物 (50/50 容量比) 100 ml で 3 度洗浄し、さらに水 100 ml にて洗浄した。共重合体の水素化物溶液に共重合体 100 重量部当たり 1 重量部の酸化防止剤のペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を添加し、多量のメタノールにて共重合体の水素化物を凝固し、80 で 17 時間乾燥した。重量平均分子量は 176, 000、数平均分子量は 70, 000 であった。また、 ^1H -NMR により水素化率は、99.5% と計算された。

【0083】

実施例 1 ~ 4、参考例 1 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルを図 1 から図 5 に、また、実施例 1 ~ 4 で得られた FT-IR スペクトルを図 6 ~ 図 9 に示した。特に、図 6 ~ 図 8 において、 $983 \sim 986\text{ cm}^{-1}$ の吸収の強度が、2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンの含有割合に応じて増大しているのが分かる。

【0084】

実施例 6 ~ 10

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 4、参考例 1 にて得られた共重合体 100 重量部と、ジ[4-アルキル(C₁₀ ~ C₁₄)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート($\lambda_{max} = 244 \text{ nm}$)を 3 重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ 0.9 重量部添加し、トルエンあるいはシクロヘキサン-トルエン混合溶液よりキャストして、厚さ 150 μm のフィルムを作成し、F1 ~ F5 とした。得られたそれぞれのフィルムより 1 × 2.5 センチメートルのサンプル片を作成し、真空下 150 で 1 時間加熱した後、評価を行った。結果を表 1 に示す。

また、上で得られた F1 ~ F5 について、メタルハライドランプを光源とし、それぞれのフィルムの両面を 300 mJ/cm^2 照射後、真空下 150 で 2 時間加熱した後、評価を行った。結果を表 1 に示す。いずれのサンプルにおいても架橋が進行し、トルエンに不溶なフィルムとなった。なお、実施例 1 ~ 4 に対応する実施例が実施例 6 ~ 9、参考例 1 に対応する実施例が実施例 10 である。

【0085】

【表 1】

	フィルム	ガラス 転位点 (°C)	全光線 透過率 (%)	トルエン膨潤度 (%)		線膨張率 (ppm/°C)	
				非照射	照射	非照射	照射
実施例 6	F1	353	91	470	280	55	52
実施例 7	F2	342	91	溶解	260	57	52
実施例 8	F3	330	91	溶解	200	60	49
実施例 9	F4	338	91	溶解	320	64	57
実施例 10	F5	172	90	溶解	200	62	56

【0086】

比較例 1

2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンを加えなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、7.9 グラム(収率 85%)の環状オレフィン系重合体を得た。重量平均分子量(M_w)は 1,460,000、数平均分子量(M_n)は 610,000、M_w/M_nは 2.4 であった。得られた重合体について、実施例 5 ~ 8 の手順にてキャストフィルムを作成し、メタルハライドランプによる光照射を行ったが、照射の前後のいずれもトルエン膨潤度は 450% であり、架橋反応は全く進行しなかった。

【0087】

比較例 2

2-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エンに代えて、5-エチリデンピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを 10 ミリモルを加えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、6.7 グラム(収率 61%)の環状オレフィン系共重合体を得た。重量平均分子量(M_w)は 1,050,000、数平均分子量(M_n)は 403,000、M_w/M_nは 2.6 であった。得られた重合体について、実施例 5 ~ 8 の手順にてキャストフィルムを作成後、メタルハライドランプによる光照射し、150 で 1 時間加熱を行ったが、照射後のフィルムはトルエンに大部分が溶解した。また、ジ[4-アルキル(C₁₀ ~ C₁₄)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートに代えて、ベンゾイルパーオキシドを 1 重量部加えてフィルムを作成し、150 で 2 分間加熱したが、加熱後のフィルムもトルエンに大部分が溶解した。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明の環状オレフィン系(共)重合体(組成物)からなるフィルム、および架橋体フィルムは、優れた耐熱性、光学特性、耐溶剤性、耐薬品性、耐液晶性、均質性を有するの

で、液晶表示素子基板、エレクトロルミネッセンス表示素子基板、各種窓材、偏光フィルム、位相差フィルム、液晶フィルム、反射防止フィルムなどの光学フィルム、ＯＨＰフィルム、プリント基板用基材などのほか、これらの（共）重合体（組成物）は、光ディスク、光ファイバー、レンズ、プリズム、光学フィルター、導光板、光導波路などの光学材料、半導体封止剤などの電子部品材料、医療機器、各種容器、コーティング剤、接着剤、バインダーなどに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 9 】

【図 1】実施例 1 で得られた環状オレフィン系共重合体の、 C_6D_6 / o - ジクロロベンゼン中での 1H - NMR スペクトルである

10

【図 2】実施例 2 で得られた環状オレフィン系共重合体の、 C_6D_6 中での 1H - NMR スペクトルである

【図 3】実施例 3 で得られた環状オレフィン系共重合体の、 C_6D_6 中での 1H - NMR スペクトルである。

【図 4】実施例 4 で得られた環状オレフィン系共重合体の、 C_6D_6 中での 1H - NMR スペクトルである。

【図 5】参考例 1 で得られた環状オレフィン系共重合体の水素化物の、 C_6D_6 中での 1H - NMR スペクトルである。

【図 6】実施例 1 で得られた環状オレフィン系共重合体の IR スペクトルである。

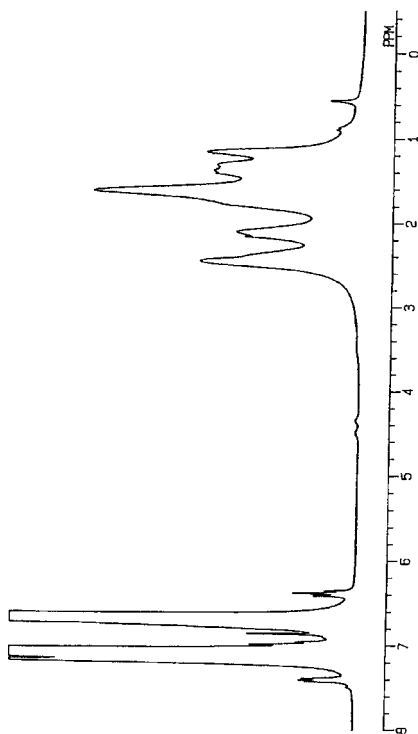
【図 7】実施例 2 で得られた環状オレフィン系共重合体の IR スペクトルである。

20

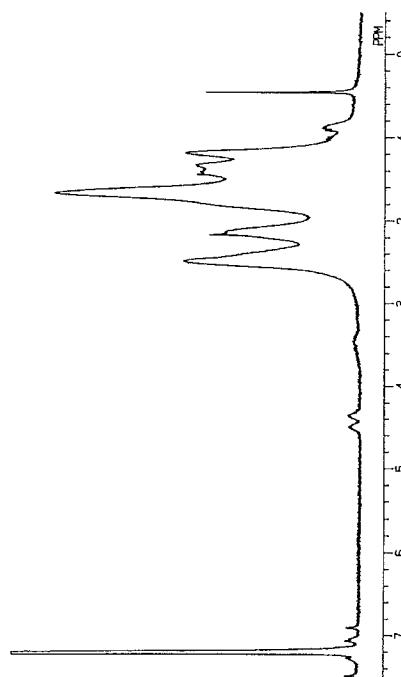
【図 8】実施例 3 で得られた環状オレフィン系共重合体の IR スペクトルである。

【図 9】実施例 4 で得られた環状オレフィン系共重合体の IR スペクトルである。

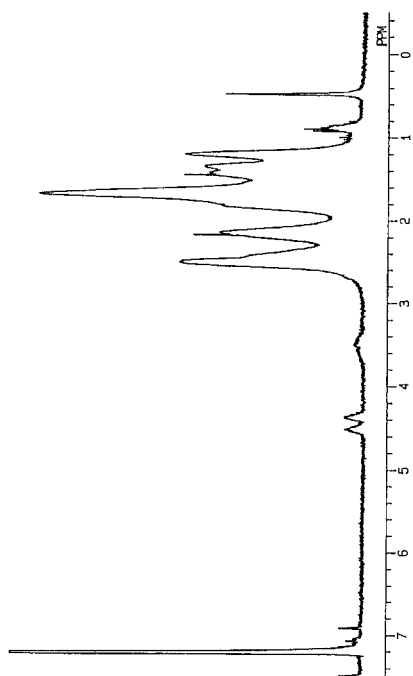
【図 1】



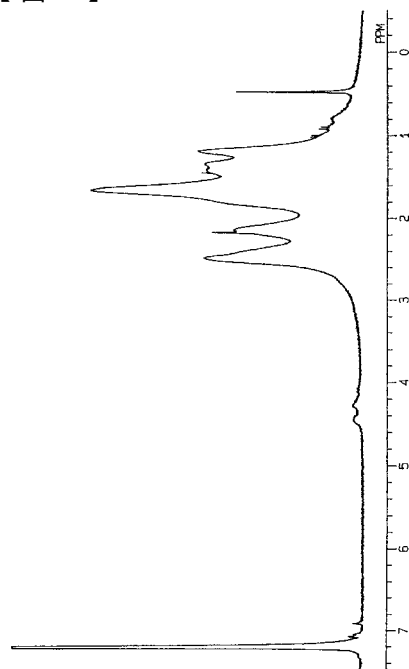
【図 2】



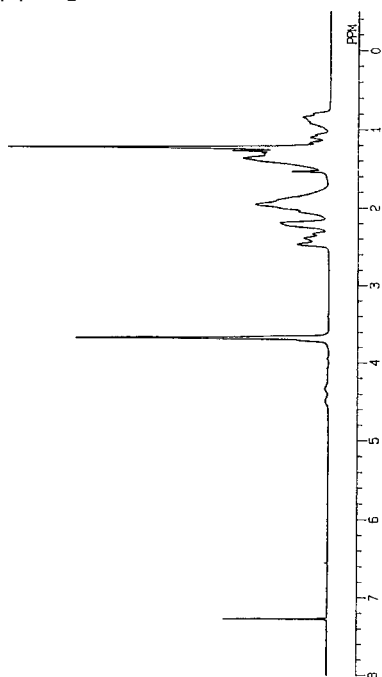
【図 3】



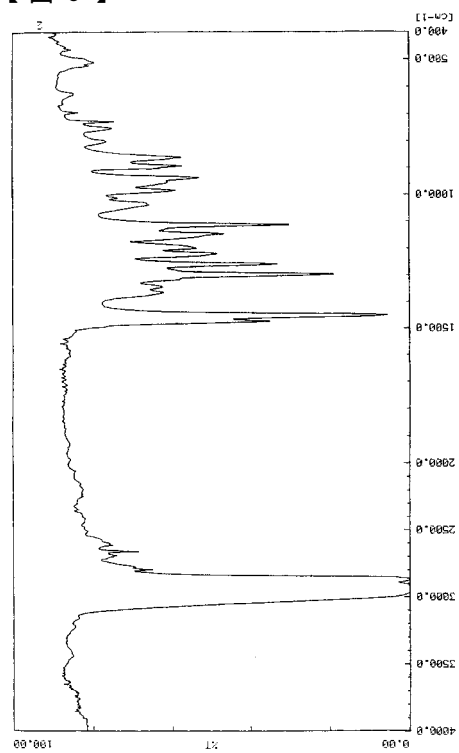
【図 4】



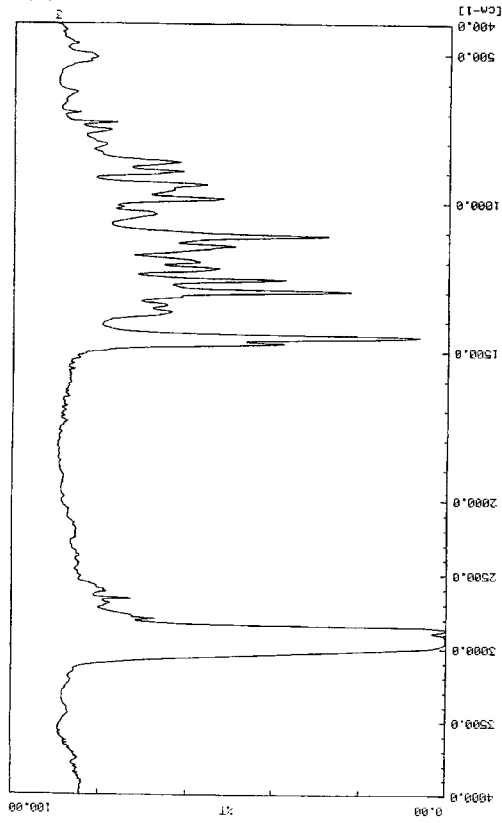
【図 5】



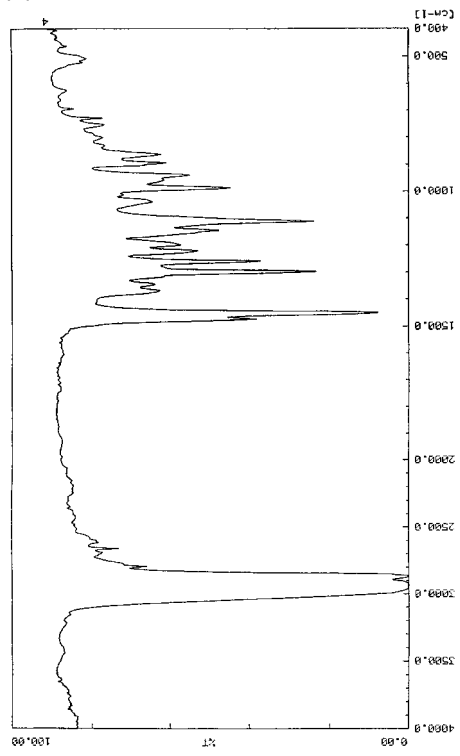
【図 6】



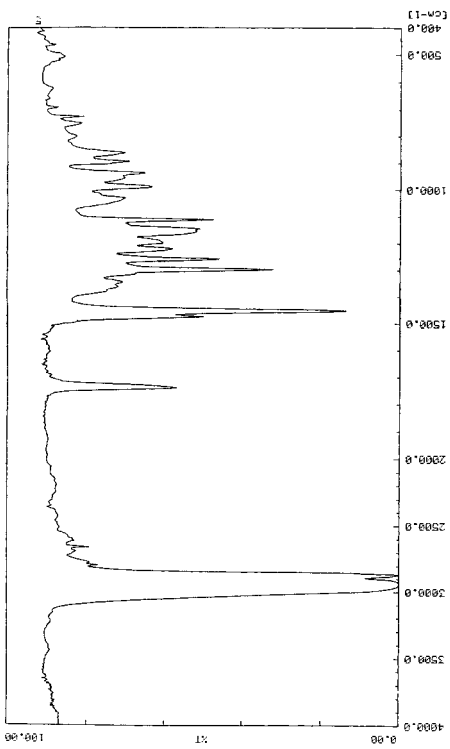
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AR11P AR11Q BA05Q BA15Q BC53Q CA01 CA03 CA04 DA25 DA37
DA62 JA01 JA03 JA32 JA33 JA35 JA36 JA43 JA50 JA58