

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4174968号
(P4174968)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 61/08 (2006.01) CO8G 61/08
CO8L 65/00 (2006.01) CO8L 65/00

請求項の数 26 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2000-509760 (P2000-509760)	(73) 特許権者	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(86) (22) 出願日	平成10年8月19日(1998.8.19)	(74) 代理人	100093528 弁理士 西川 繁明
(86) 国際出願番号	PCT/JP1998/003677	(74) 代理人	100146282 弁理士 野田 直人
(87) 国際公開番号	W01999/009085	(72) 発明者	棚橋 直樹 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター 内
(87) 国際公開日	平成11年2月25日(1999.2.25)	(72) 発明者	伊藤 英洋 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター 内
審査請求日	平成17年1月4日(2005.1.4)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-237649		
(32) 優先日	平成9年8月19日(1997.8.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン系重合体及びその製造方法

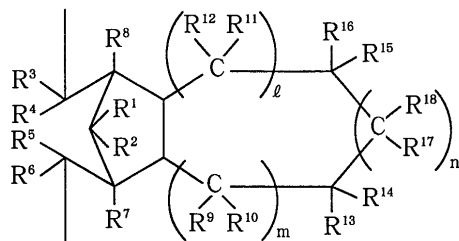
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖の少なくとも一部を構成するノルボルネン環由来の環状炭化水素構造(I)と、該環状炭化水素構造(I)と一つの炭素-炭素結合を共有する炭素数4ないし6の環状炭化水素構造(II)と、該環状炭化水素構造(II)と少なくとも一つの炭素-炭素結合を共有する単環または多環の環状炭化水素構造(III)とを有するノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を、全繰り返し単位中20~100モル%の割合で含有するノルボルネン系重合体であって、

(i) 該ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位が、式(1)

【化1】



(1)

〔式中、

1 及び m は、0、1 または 2 である。〕

n は、0、1または2である。

$l + m + n = 2$ である。

R^1 、 R^2 、及び $R^7 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

$n = 0$ のとき、 R^4 と R^5 とは、互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。

$n = 1$ または 2 のとき、 R^4 と R^7 または R^5 と R^8 は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。ただし、 R^4 と R^7 及び R^5 と R^8 の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する縮合多環であってもよい。

$R^3 \sim R^6$ は、全て水素原子である。]

で表される繰り返し単位であり、かつ

(ii) 該ノルボルネン系重合体の数平均分子量が 1,000 ~ 1,000,000 の範囲で、かつ、重クロロホルム中 (TMS 基準) で測定した ^{13}C -NMR スペクトルにおける前記環状炭化水素構造 (III) 中のメチレン基に由来するメチレンピークの高磁場側のピーク面積 (A) と低磁場側のピーク面積 (B) とが、式

$$B / (A + B) = 0.30$$

の関係を満足することを特徴とするノルボルネン系重合体。

【請求項 2】

熱可塑性ノルボルネン系開環重合体水素添加物である請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 3】

環状炭化水素構造 (II) が、飽和の縮合脂環構造を有するものである請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 4】

環状炭化水素構造 (III) が、飽和の縮合脂環構造を有するものである請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

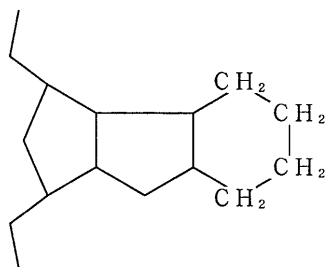
【請求項 5】

飽和の縮合脂環構造が、シクロヘキサン環である請求項 4 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 6】

ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位が、式 (9)

【化 2】



(9)

で表される繰り返し単位である請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 7】

式 (1) で表されるノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位 20 ~ 100 モル%と、該ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体由来の繰り返し単位 0 ~ 80 モル%とを含有する請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 8】

1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン及びその置換体から選ばれるテトラヒドロフルオレン類の開環重合体の水素添加物である請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 9】

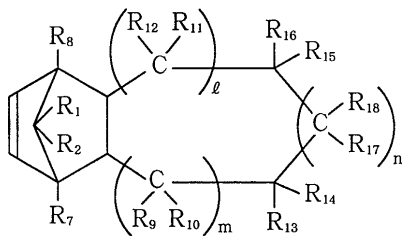
1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9 a - オクタヒドロ - 9 H - フルオレン及びその置換体から選ばれるオクタヒドロフルオレン類の開環重合体の水素添加物である請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 10】

1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン及びその置換体から選ばれるテトラヒドロフルオレン類とテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン及びその置換体から選ばれるテトラシクロドデセン類との開環共重合体の水素添加物である請求項 1 記載のノルボルネン系重合体。

【請求項 11】

ノルボルネン環構造 (I A) と、該ノルボルネン環構造 (I A) と一つの炭素 - 炭素結合を共有する炭素数 4 ないし 6 の環状炭化水素構造 (I I A) と、該環状炭化水素構造 (I I A) と少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有し、かつ、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造 (I I I A) とを有する縮合多環構造のノルボルネン系単量体であり、かつ該ノルボルネン系単量体が、式 (2) 【化 3】



(2)

〔式中、

l 及び m は、0、1 または 2 である。

n は、0、1 または 2 である。

l + m + n = 2 である。

R₁、R₂、及び R₇ ~ R₁₈ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。

n = 0 のとき、R₁₄ と R₁₅ とは、互いに結合して、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。

n = 1 または 2 のとき、R₁₄ と R₁₇ または R₁₅ と R₁₈ は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。ただし、R₁₄ と R₁₇ 及び R₁₅ と R₁₈ の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する縮合多環であってもよい。〕で表される化合物であるノルボルネン系単量体であって、その立体異性体である ENDO 体 (a) と EXO 体 (b) との組成比 (a : b) が 70 : 30 ~ 100 : 0 の範囲であるノルボルネン系単量体 (i) 20 ~ 100 モル% と、該ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体 (i i) 0 ~ 80 モル% とを含む単量体または単量体混合物を開環重合し、次いで、得られた重合体を 200 以下の温度で水素添加することを特徴とする請求項 1 記載のノルボルネン系重合体の製造方法。

【請求項 12】

前記の単量体または単量体混合物を開環 (共) 重合し、次いで、主鎖の炭素 - 炭素二重結合の少なくとも 80 モル% と、側鎖の環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を

10

20

30

40

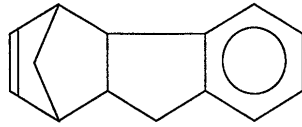
50

有する単環または多環の環状炭化水素構造 (I I I A) の少なくとも 50 モル% とを水素添加により飽和させる請求項 1 1 記載の製造方法。

【請求項 1 3】

式 (2) で表される化合物が、式 (5)

【化 4】



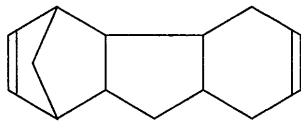
(5)

で表される 1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン及びその置換体から選ばれるテトラヒドロフルオレン類である請求項 1 1 記載の製造方法。

【請求項 1 4】

式 (2) で表される化合物が、式 (6)

【化 5】



(6)

で表される 1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9 a - オクタヒドロ - 9 H - フルオレン及びその置換体から選ばれるオクタヒドロフルオレン類である請求項 1 1 記載の製造方法。

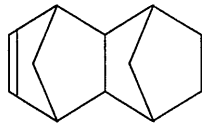
【請求項 1 5】

その他の単量体 (i i) が、前記のノルボルネン系単量体 (i) 以外のノルボルネン系単量体 (i i i) である請求項 1 1 記載の製造方法。

【請求項 1 6】

ノルボルネン系単量体 (i i i) が、式 (1 0)

【化 6】



(10)

で表されるテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . 5 . 1 ⁷ . 1 ⁰] - 3 - ドデセン及びその置換体から選ばれるテトラシクロドデセン類である請求項 1 5 記載の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のノルボルネン系重合体を含有する成形材料。

【請求項 1 8】

該ノルボルネン系重合体と、ゴム質重合体、その他の熱可塑性樹脂、安定剤、滑剤、無機微粒子、紫外線吸収剤、帯電防止剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、防曇剤、相溶化剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、天然油、合成油、ワックス、可塑剤、架橋剤、及び架橋助剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の配合剤とを含有する樹脂組成物である請求項 1 7 記載の成形材料。

【請求項 1 9】

該樹脂組成物が、ゴム質重合体として熱可塑性エラストマーを含有するものである請求項 1 8 記載の成形材料。

【請求項 2 0】

該樹脂組成物が、安定剤として酸化防止剤を含有するものである請求項 1 8 記載の成形材料。

【請求項 2 1】

該樹脂組成物が、滑剤を含有するものである請求項 1 8 記載の成形材料。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

該樹脂組成物が、難燃剤を含有するものである請求項 1 8 記載の成形材料。

【請求項 2 3】

該樹脂組成物が、架橋剤を含有するものである請求項 1 8 記載の成形材料。

【請求項 2 4】

該樹脂組成物が、充填剤として有機充填剤または無機充填剤を含有するものである請求項 1 8 記載の成形材料。

【請求項 2 5】

請求項 1 7 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載の成形材料からなる成形物。

【請求項 2 6】

医療用器材、電気絶縁部材、電子部品処理用器材、または光学部材である請求項 2 5 記載の成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、新規なノルボルネン系重合体、及びその製造方法に関する。本発明のノルボルネン系重合体は、耐熱性に優れており、高温下での変形が極めて小さな成形物を与えることができる。また、本発明は、該ノルボルネン系重合体からなる成形材料、及び該成形材料を用いた成形物に関する。

【0002】

【背景技術】

テトラシクロドデセン開環重合体及びその水素添加物などの熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、透明性、低複屈折などの光学特性、耐湿性、耐熱性などの耐候特性、低誘電率、低誘電正接などの電気特性に優れているため、これらの特性を活かして、様々な用途分野での成形材料として使用されている。

【0003】

例えば、特開平 4 - 2 7 6 2 5 3 号公報、特開平 4 - 2 7 6 5 3 7 号公報、特開平 5 - 3 1 7 4 1 1 号公報、及び米国特許第 5 , 4 6 8 , 8 0 3 号明細書には、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、ガスバリアー性に優れ、透湿度が低く、かつ溶出物が少ないため、医療用器材として好適であることが報告されている。

【0004】

また、特開平 1 - 1 3 8 2 5 7 号公報、特開平 4 - 6 3 8 0 7 号公報、及び特開平 7 - 4 1 5 5 0 号公報には、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、誘電率及び誘電正接などの電気的特性に優れ、しかもこれらの電気的特性の温度依存性及び周波数依存性が小さいため、電気絶縁材料として好適であることが報告されている。特に、特開平 4 - 6 3 8 0 7 号公報には、熱可塑性ノルボルネン系樹脂をコンデンサーフィルムとして用いると、コンデンサーの小型化や高容量化が可能になると報告されている。

【0005】

このような熱可塑性ノルボルネン系樹脂の中でも、1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン (M T F) のような縮合多環構造中に芳香環を有するノルボルネン系単量体を開環重合し、次いで、得られた開環重合体を水素添加して、主鎖の二重結合を飽和させると共に、芳香環をシクロヘキサン環に変換したノルボルネン系開環重合体水素添加物は、従来の熱可塑性ノルボルネン系樹脂に比較して、複屈折が小さく、かつ耐油脂劣化性に優れているために、光学材料を始めとする前述の如き種々の用途に有用であることが、国際公開 W O 9 6 / 1 0 5 9 6 号公報に開示されている。また、1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9 a - オクタヒドロ - 9 H - フルオレン (M O F) のような縮合多環構造中にシクロヘキセン環を有するノルボルネン系単量体を開環重合し、次いで、得られた開環重合体を水素添加して、主鎖の二重結合を飽和すると共に、シクロヘキセン環をシクロヘキサン環に変換したノルボルネン系開環重合体水素添加物も、同様に、透明性及び低複屈折に優れるため、光学材料として好適であることが、特開

10

20

30

40

50

平3 - 220230号公報に開示されている。

【0006】

このように、繰り返し単位を構成する縮合多環構造中にシクロヘキサン環を有するノルボルネン系重合体は、複屈折が小さく、透明性及び耐油脂劣化性に優れるなどの特徴を有する樹脂材料である。しかしながら、従来公知の該ノルボルネン系重合体は、ガラス転移温度(Tg)が高々140程度であり、耐熱性が十分ではなかった。また、該ノルボルネン系重合体の加工性や強度特性などを改良するために、例えば、開環重合体の製造時に、共重合可能な他の単量体と共重合させると、最終的に得られる開環共重合体水素添加物のTgが単独重合体水素添加物のTgよりも低下するという問題があった。したがって、繰り返し単位を構成する縮合多環構造中にシクロヘキサン環を有するノルボルネン系重合体は、近年の厳しい耐熱性の要求を満たすことは困難であった。

10

【0007】

【発明の開示】

本発明の目的は、耐熱性に優れ、高温下での変形が極めて小さいノルボルネン系重合体及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

また、本発明の目的は、該ノルボルネン系重合体からなる成形材料、及び該成形材料からなる成形物を提供することにある。

【0009】

本発明者らは、繰り返し単位を構成する縮合多環構造中にシクロヘキサン環を有するノルボルネン系重合体を持つ優れた透明性、低複屈折、耐油脂劣化性などの特性を維持しつつ、耐熱性が大幅に向上したノルボルネン系重合体を得るために、鋭意研究を行った。その結果、ノルボルネン環を含む縮合多環構造を有するノルボルネン系単量体の立体異性(エンド-エキソ異性)の組成比を制御して、エンド形(ENDO体)を70モル%以上含有するノルボルネン系単量体を用いて開環重合または付加重合を行い、次いで、比較的穏やかな温度条件で水素添加することにより、他の特性を損なうことなく、耐熱性に優れたノルボルネン系重合体の得られることを見いだした。

20

【0010】

本発明のノルボルネン系重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトル分析を行い、縮合多環構造中の芳香環またはシクロアルケンを水素添加して形成したシクロアルカン(例えば、シクロヘキサン環)中のメチレン基に由来する高磁場側と低磁場側の各メチレンピーク面積を測定し、そのピーク面積比を算出することにより特定することができる。本発明のノルボルネン系重合体は、前記ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体との共重合体から誘導されたものであってもよい。

30

【0011】

本発明のノルボルネン系重合体は、必要に応じて、充填剤、安定剤、他の熱可塑性樹脂、ゴム質重合体などを配合して、成形材料として使用することができる。本発明の成形材料は、医療用器材、光学部材、電気絶縁部材、電子部品処理用器材などの各種成形物に成形することができる。

【0012】

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

40

【0013】

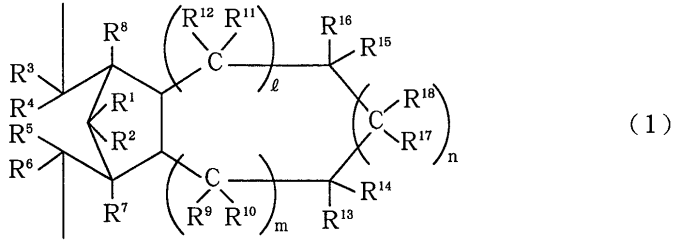
本発明によれば、主鎖の少なくとも一部を構成するノルボルネン環由来の環状炭化水素構造(I)と、該環状炭化水素構造(I)と一つの炭素-炭素結合を共有する炭素数4ないし6の環状炭化水素構造(II)と、該環状炭化水素構造(II)と少なくとも一つの炭素-炭素結合を共有する単環または多環の環状炭化水素構造(III)とを有するノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を、全繰り返し単位中20~100モル%の割合で含有するノルボルネン系重合体であって、

(i) 該ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位が、式(1)

【0014】

50

【化7】



【0015】

〔式中、

l 及び m は、0、1 または 2 である。n は、0、1 または 2 である。l + m + n = 2 である。

R¹、R²、及び R⁷ ~ R¹⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

n = 0 のとき、R¹⁴ と R¹⁵ とは、互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。

n = 1 または 2 のとき、R¹⁴ と R¹⁷ または R¹⁵ と R¹⁸ は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。ただし、R¹⁴ と R¹⁷ 及び R¹⁵ と R¹⁸ の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する縮合多環であってもよい。

R³ ~ R⁶ は、全て水素原子である。〕

で表される繰り返し単位であり、かつ

(ii) 該ノルボルネン系重合体の数平均分子量が 1,000 ~ 1,000,000 の範囲で、かつ、重クロロホルム中 (TMS 基準) で測定した ¹³C - NMR スペクトルにおける前記環状炭化水素構造 (III) 中のメチレン基に由来するメチレンピークの高磁場側のピーク面積 (A) と低磁場側のピーク面積 (B) とが、式

$$B / (A + B) = 0.30$$

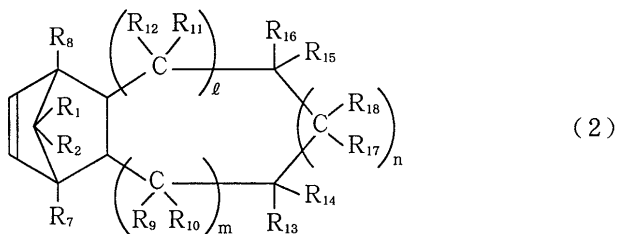
の関係を満足することを特徴とするノルボルネン系重合体を提供される。

【0016】

また、本発明によれば、ノルボルネン環構造 (IA) と、該ノルボルネン環構造 (IA) と一つの炭素 - 炭素結合を共有する炭素数 4 ないし 6 の環状炭化水素構造 (IIA) と、該環状炭化水素構造 (IIA) と少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有し、かつ、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造 (IIIA) とを有する縮合多環構造のノルボルネン系単量体であり、かつ該ノルボルネン系単量体が、式 (2)

【0017】

【化8】



【0018】

10

20

30

40

50

[式中、

l 及び m は、0、1 または 2 である。

n は、0、1 または 2 である。

$l + m + n = 2$ である。

R_1 、 R_2 、及び $R_7 \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

$n = 0$ のとき、 R_{14} と R_{15} とは、互いに結合して、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。

$n = 1$ または 2 のとき、 R_{14} と R_{17} または R_{15} と R_{18} は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。ただし、 R_{14} と R_{17} 及び R_{15} と R_{18} の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する縮合多環であってもよい。] で表される化合物であるノルボルネン系単量体であって、その立体異性体である ENDO 体 (a) と EXO 体 (b) との組成比 (a : b) が 70 : 30 ~ 100 : 0 の範囲であるノルボルネン系単量体 (i) 20 ~ 100 モル% と、該ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体 (ii) 0 ~ 80 モル% とを含む単量体または単量体混合物を開環重合し、次いで、得られた重合体を 200 以下の温度で水素添加することを特徴とする前記のノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。

【0019】

さらに、本発明によれば、前記ノルボルネン系重合体からなる成形材料、及び該成形材料からなる成形物が提供される。

【0020】

【発明を実施するための最良の形態】

(ノルボルネン系重合体)

ノルボルネン系重合体は、主鎖の少なくとも一部を構成するノルボルネン環由来の環状炭化水素構造 (I) と、該環状炭化水素構造 (I) と一つの炭素 - 炭素結合を共有する炭素数 4 ないし 6 の環状炭化水素構造 (II) と、該環状炭化水素構造 (II) と少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する単環または多環の環状炭化水素構造 (III) とを有するノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を、全繰り返し単位中 20 ~ 100 モル% の割合で含有するフルボルネン系重合体である。ただし、ノルボルネン系重合体は、数平均分子量が 1,000 ~ 1,000,000 の範囲で、かつ、重クロロホルム中 (TMS 基準) で測定した ^{13}C -NMR スペクトルにおける前記環状炭化水素構造 (III) 中のメチレン基に由来するメチレンピークの高磁場側のピーク面積 (A) と低磁場側のピーク面積 (B) とが、式

$$B / (A + B) = 0.30$$

の関係を満足するものである。

【0021】

ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位とは、ノルボルネン系単量体を開環 (共) 重合または付加 (共) 重合し、次いで、水素添加して不飽和結合を飽和して得られる繰り返し単位、あるいは、水素添加反応の前または後に、例えば、不飽和単量体をグラフト反応させるなどの変性反応により得られる繰り返し単位などをも包含するものである。

【0022】

ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン環構造 (IA) と、該ノルボルネン環構造 (IA) と一つの炭素 - 炭素結合を共有する炭素数 4 ないし 6 の環状炭化水素構造 (IIA) と、該環状炭化水素構造 (IIA) と少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有し、かつ、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造 (IIIA) とを有する縮合多環構造のノルボルネン系単量体 (i) 20 ~ 100 モル%

と、該ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体 (i i) 0 ~ 8 0 モル%とを含む単量体または単量体混合物を重合し、次いで、得られた重合体を水素添加することにより得ることができる。前記メチレンピーク面積比の要件を満足するノルボルネン系重合体を得るには、縮合多環構造を有するノルボルネン系単量体 (i) として、E N D O 体 (a) と E X O 体 (b) との組成比 (a : b) が 7 0 : 3 0 ~ 1 0 0 : 0 の範囲にあるノルボルネン系単量体を用いることが必要である。

【 0 0 2 3 】

ノルボルネン系重合体の具体例としては、例えば、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン (M T F) のような縮合多環構造中に芳香環を有するノルボルネン系単量体を開環重合または付加重合し、次いで、水素添加して、芳香環をシクロヘキサ

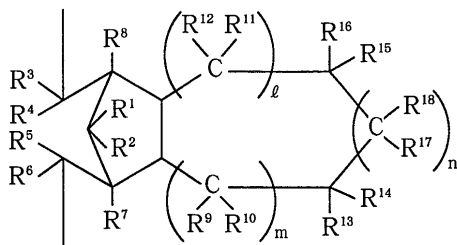
10

【 0 0 2 4 】

ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位は、式 (1)

【 0 0 2 5 】

【化9】



(1)

20

【 0 0 2 6 】

[式中の各記号の意味は、次のとおりである。

l 及び m は、0、1 または 2 である。

n は、0、1 または 2 である。

l + m + n = 2 である。

R¹、R²、及び R⁷ ~ R¹⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。

n = 0 のとき、R¹⁴ と R¹⁵ とは、互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。

n = 1 または 2 のとき、R¹⁴ と R¹⁷ または R¹⁵ と R¹⁸ は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。ただし、R¹⁴ と R¹⁷ 及び R¹⁵ と R¹⁸ の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する縮合多環であってもよい。

40

R³ ~ R⁶ は、全て水素原子であるか、あるいは、そのうちの R⁴ 及び R⁵ が一緒になって単結合を形成していてもよく、その場合、R³ 及び R⁶ は、いずれも水素原子である。

]

で表される。本発明では、R³ ~ R⁶ は、全て水素原子である。

【 0 0 2 7 】

式 (1) において、左端の環状炭化水素構造は、主鎖の少なくとも一部を構成するノルボルネン環由来の環状炭化水素構造 (I) である。

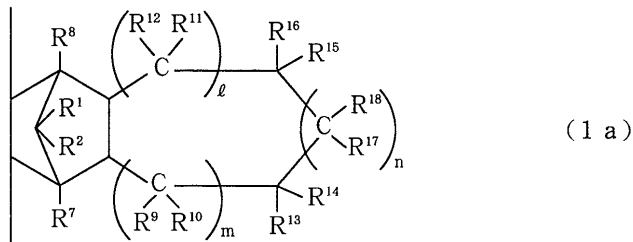
50

【 0 0 2 8 】

R⁴ 及び R⁵ が一緒になって単結合を形成している場合には、ノルボルネン系単量体の付加（共）重合体に由来する繰り返し単位となり、式（1）は、式（1 a）

【 0 0 2 9 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 3 0 】

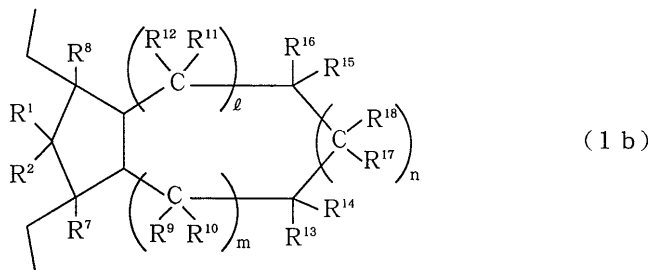
〔式中の各符号の意味は、式（1）におけるのと同じである。〕
により表すことができる。

【 0 0 3 1 】

R³ ~ R⁶ の全てが水素原子である場合には、ノルボルネン系単量体の開環（共）重合体に由来する繰り返し単位となり、式（1）は、式（1 b）

【 0 0 3 2 】

【 化 1 1 】



20

【 0 0 3 3 】

〔式中の各符号の意味は、式（1）におけるのと同じである。〕
により表すことができる。

【 0 0 3 4 】

式（1）において、前記のノルボルネン環由来の環状炭化水素構造（I）に隣接する環状炭化水素構造は、環状炭化水素構造（I）と一つの炭素-炭素結合を共有する炭素数4ないし6の環状炭化水素構造（II）である。この環状炭化水素構造（II）は、通常、飽和の縮合脂環構造を有するものであり、5員環または6員環であることが好ましく、5員環であることがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

式（1）において、n = 0 のとき、R¹⁴ と R¹⁵ とは、互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。また、n = 1 または 2 のとき、R¹⁴ と R¹⁷ または R¹⁵ と R¹⁸ は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。R¹⁴ と R¹⁷ 及び R¹⁵ と R¹⁸ の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、縮合多環であってもよい。これらの単環または多環の環状炭化水素構造は、前記の環状炭化水素構造（II）と少なくとも一つの炭素-炭素結合を共有する単環または多環の環状炭化水素構造（III）である。この環状炭化水素構造（III）は、通常、環内に少なくとも一つの炭素-炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造（IIIA）を有する縮合多環構造のノルボルネン系単量体を重合し、次いで、水素添加して得られる飽和の縮合脂環構造を有するものである。この環状炭化水素構造（III）は、6員環（即ち、シクロヘキサン環）であることが好ましい。

30

40

50

【 0 0 3 6 】

式(1)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基；炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基；及び炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。ただし、不飽和結合を有する炭化水素基は、水素添加により、通常、飽和の炭化水素基に変換されている。

【 0 0 3 7 】

ノルボルネン系重合体は、式(1)で表されるノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位以外に、その他の単量体由来の繰り返し単位を0~80モル%の割合で有していてもよい。その他の単量体由来の繰り返し単位としては、上記ノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体由来する繰り返し単位であれば特に限定はないが、耐熱性、強度特性などの面から、テトラシクロドデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタジクロペンタデカジエンなどのノルボルネン系単量体由来する繰り返し単位であることが好ましい。これらの中でも、ノルボルネン系単量体としては、主鎖の少なくとも一部を構成するノルボルネン環由来の環状炭化水素構造(IV)と、該環状炭化水素構造(IV)と一つの炭素-炭素結合を共有するノルボルナン環構造(V)を有するテトラシクロドデセン系単量体由来の繰り返し単位が特に好ましい。その他の繰り返し単位には、水素添加により式(1)で表されるノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を導入する際に、残存する未水素添加の繰り返し単位も含まれる。

【 0 0 3 8 】

式(1)において好ましい態様は、式(1b)で表されるノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物の繰り返し単位である。この式(1b)で表される繰り返し単位を有するノルボルネン系重合体は、弾性率と伸びのバランスに優れ、しかも熔融粘度が成形材料として適しているために好ましい。

【 0 0 3 9 】

式(1)において、好ましい態様は、 $l = 0$ 、 $m = 0$ であり、さらに、 $n = 1$ であることがより好ましい。また、 R^{14} と R^{17} とがシクロヘキサン環構造を形成しており、 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{18} の全てが水素原子であることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

ノルボルネン系重合体は、前記式(1)で表される繰り返し単位が20~100モル%、好ましくは25~100モル%、より好ましくは30~100モル%である。式(1)で表される繰り返し単位が過度に少ないと、耐熱性が損なわれ、高温時の変形が大きくなるため好ましくない。

【 0 0 4 1 】

(^{13}C -NMRスペクトル)

ノルボルネン系重合体は、重クロロホルム中(TMS基準)で測定した ^{13}C -NMRスペクトルにおける前記環状炭化水素構造(III)中のメチレン基に由来するメチレンピークの高磁場側のピーク面積(A)と低磁場側のピーク面積(B)とが、式

$$B / (A + B) \quad 0.30$$

の関係を満足するものであることが必要である。

【 0 0 4 2 】

^{13}C -NMRで測定した環状炭化水素構造(III)中のメチレン基に由来するメチレンピークは、ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の立体構造の違いによって、二つのピークに分裂する。この立体構造の違いは、ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位のエンド-エキソ異性に起因するものであり、ひいては、使用するノルボルネン系単量体のエンド-エキソ異性に起因するものである。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造 (I I I A) を有する縮合多環構造のノルボルネン系単量体を重合し、次いで、該環内の炭素 - 炭素不飽和結合を水素添加すると、水素添加前の重合体には存在しない環中のメチレン基由来のピークが二つに分裂した状態で新たに生じる。具体例として、ノルボルネン系重合体が 1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレンの単独開環重合体の水素添加物である場合、重クロロホルム中で測定した ^{13}C - NMR スペクトル (TMS 基準) チャートは、図 1 に示すとおりになる。

【 0 0 4 4 】

図 1 中の各符号の意味は、次のとおりである。

【 0 0 4 5 】

A : メチレン基由来ピーク A

B : メチレン基由来ピーク B

a : ピーク A の積分曲線

b : ピーク B の積分曲線

H a : ピーク A のピーク面積値に相当する高さ

H b : ピーク B のピーク面積値に相当する高さ

【 0 0 4 6 】

図 1 に示されるように、水素添加によって生成した繰り返し単位におけるシクロヘキサン環中の任意のメチレンピークは、6 種類のメチン炭素の立体配置によって、高磁場側 (A) と低磁場側 (B) に分裂し、それぞれ 2 1 ~ 2 2 p p m、及び 2 2 ~ 2 2 . 5 p p m に現れている。

【 0 0 4 7 】

これらのメチレンピーク A 及び B のそれぞれ面積の計算値 (A) 及び (B) は、図 1 において、それぞれのピークの積分曲線 (a) 及び (b) の高さ (H a) 及び (H b) の値で表される。そこで、メチレンピークの高磁場側のピーク面積 (A) と低磁場側のピーク面積 (B) との面積比は、図 1 のデータに基づいて以下のように算出される。

【 0 0 4 8 】

$$\begin{aligned} B / (A + B) &= H b / (H a + H b) \\ &= 1 6 2 . 9 0 0 / (5 6 5 . 5 4 0 + 1 6 2 . 9 0 0) \\ &= 0 . 2 2 3 6 \end{aligned}$$

【 0 0 4 9 】

ノルボルネン系重合体の種類が変わると、前述のメチレン基由来のピーク位置は、図 1 の場合とは異なった位置に現れるが、いずれの場合にも、そのピークは、高磁場側と低磁場側に分裂している。その分裂した 2 対のピーク位置は、分裂して対をなすものとしては ^{13}C - NMR チャートの測定領域の範囲の最も高磁場側に現れるために容易に確認することができる。よって、全てのノルボルネン系重合体について、前記の面積比は、積分曲線のデータから計算して求めることができる。

【 0 0 5 0 】

これらのピーク面積の大きさは、ノルボルネン系重合体の耐熱性と相関がある。分裂したメチレンピーク面積比 (積分比) は、 $B / (A + B) = 0 . 3 0$ 、好ましくは $B / (A + B) = 0 . 2 5$ 、より好ましくは $B / (A + B) = 0 . 2 0$ であるときに、耐熱性に優れたノルボルネン系重合体になる。 $B / (A + B)$ 値が過度に大きいと、ノルボルネン系重合体の耐熱性が低下し、高温下において成形物の変形が大きくなる。

【 0 0 5 1 】

ノルボルネン系重合体の数平均分子量 (M n) は、シクロヘキサ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 (G P C) によるポリイソブレン換算値として測定して、通常、1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 5, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1 0, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 である。ノルボルネン系重合体の数平均分子量 (M n) が過度に小さいと、機械的強度が低下し、過度に大きいと、熔融時の流動性が悪くなり成形が困難となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

重量平均分子量 (M w) と数平均分子量 (M n) との比 (M w / M n) で表されるノルボルネン系重合体の分子量分布は、特に限定されないが、通常 1 . 5 ~ 5 . 0、好ましくは 1 . 5 ~ 3 . 0、より好ましくは 1 . 5 ~ 2 . 5 である。

【 0 0 5 3 】

ノルボルネン系単量体を開環 (共) 重合すると、主鎖中に炭素 - 炭素二重結合が生成するが、通常、水素添加により飽和させる。ノルボルネン系重合体の主鎖構造中の炭素 - 炭素二重結合を有する繰り返し単位の割合は、通常 2 0 モル % 以下、好ましくは 1 0 モル % 以下、より好ましくは 2 モル % 以下である。主鎖構造中の炭素 - 炭素二重結合を有する繰り返し単位の割合が過度に大きいと、耐候劣化性や耐光劣化性に劣り、好ましくない。

10

【 0 0 5 4 】

ノルボルネン系重合体の炭素 - 炭素不飽和結合を環内に持つ繰り返し単位、即ち、未水添の繰り返し単位の割合は、通常 5 0 モル % 以下、好ましくは 3 0 モル % 以下、より好ましくは 1 0 モル % 以下である。多くの場合、未水添の繰り返し単位の割合が実質的に 0 モル % となるまで水素添加する。炭素 - 炭素不飽和結合を環内に持つ繰り返し単位の割合が過度に大きいと、耐熱性が低下するため、好ましくない。

【 0 0 5 5 】

ノルボルネン系重合体のガラス転移温度 (T g) は、耐熱性と関係があるため、通常 1 4 5 以上、好ましくは 1 5 0 以上、より好ましくは 1 6 0 以上である。高度の耐熱性が要求される場合には、T g を 1 6 5 以上に調整することができる。

20

【 0 0 5 6 】

ノルボルネン系重合体は、必要に応じて、特開平 3 - 9 5 2 3 5 号公報等で公知の方法により、 、 - 不飽和カルボン酸及び/またはその誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合と加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、または不飽和エポキシ単量体などを用いて変性させてもよい。変性は、水素添加反応の前または後に行う。

【 0 0 5 7 】

式 (1) で表されるノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の具体例としては、例えば、1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン、1, 4 - メタノ - 8 - メチル - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン、1, 4 - メタノ - 8 - クロロ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン、1, 4 - メタノ - 8 - ブロモ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン等の 1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン類；1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9 a - オクタヒドロ - 9 H - フルオレン類；1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロジベンゾフラン類；1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロカルバゾール、1, 4 - メタノ - 9 - フェニル - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロカルバゾール等の 1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロカルバゾール類；7, 10 - メタノ - 6 b, 7, 10, 10 a - テトラヒドロフルオランセン類；7, 10 - メタノ - 6 b, 7, 10, 10 a - テトラヒドロフルオランセンにシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、アセアントリレンにシクロペンタジエンを付加した化合物、アセフェナントリレンにシクロペンタジエンを付加した化合物、11, 12 - ベンゾ - ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1 ³ . 6 . 0 ² . 7 . 0 ⁹ . 1 ³] - 4 - ペンタデセン、11, 12 - ベンゾ - ペンタシクロ [6 . 6 . 1 . 1 ³ . 6 . 0 ² . 7 . 0 ⁹ . 1 ⁴] - 4 - ヘキサデセン、14, 15 - ベンゾ - ヘプタシクロ [8 . 7 . 0 . 1 ² . 9 . 1 ⁴ . 7 . 1 ¹¹ . 1 ⁷ . 0 ³ . 8 . 0 ¹² . 1 ⁶] - 5 - エイコセンなどのノルボルネン系単量体を開環重合または付加重合し、次いで、得られた重合体の主鎖二重結合及び/または環の炭素 - 炭素不飽和結合を水素化し、シクロヘキサン環にそのまま変換した形の繰り返し単位を挙げることができる。

30

40

【 0 0 5 8 】

これらの中でも、繰り返し単位中の環状炭化水素構造 (I I) が 5 員環であり、環状炭化水素構造 (I I I) が単環の 6 員環である繰り返し単位を有するノルボルネン系重合体

50

が、耐熱性などの面から好ましい。より具体的には、例えば、1, 4メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンあるいは1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロ-9H-フルオレンが単量体として用いられる。

【0059】

ノルボルネン系重合体は、式(1)で表される繰り返し単位以外に、前記ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体由来の繰り返し単位を有していてもよい。共重合可能なその他の単量体としては、例えば、テトラシクロドデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタジクロペンタデセン、ペンタジクロペンタデカジエンなどのその他のノルボルネン系単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン等の-オレフィン；シクロブテン、1-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロブテン、3, 4-ジイソプロペニルシクロブテン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、シクロオクテン、1-メチルシクロオクテン、5-メチルシクロオクテン、シクロオクタテトラエン、1, 5-シクロオクタジン、シクロドデセン等の単環シクロオレフィン；アセチレンや、プロピン、1-ブチンなどの置換アセチレンであるアセチレン類；1, 6-ヘプタジエンなどの両端部分に二重結合をもつジエン類；などが挙げられる。これらの中でも、特に耐熱性に優れる理由から、ノルボルネン系単量体が好ましく、さらには、主鎖を構成するノルボルネン環と、該ノルボルネン環と一つの炭素-炭素結合を共有するノルボルナン環を有するようなテトラシクロドデセン系単量体が最も好ましい。

【0060】

このようなテトラシクロドデセン系単量体由来の繰り返し単位的具体例としては、例えば、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセンやその構造中の水素の一部が置換基に置換された化合物(置換体)の繰り返し単位などが挙げられる。具体的には、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-メチリデンテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1²

10

20

30

40

50

、 $5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデンテトラシクロ [4 . 4 . 0 .
 $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - メチルテトラシク
 ロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 -
 エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - n - プ
 ロピリデン - 9 - イソプロピルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3
 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - ブチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot$
 $1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデンテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot$
 $5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - メチルテトラシクロ [4
 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - エチル
 テトラシクロ [4 , 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリ
 デン - 9 - イソプロピルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデ
 セン、8 - イソプロピリデン - 9 - ブチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot$
 1^0] - 3 - ドデセン、8 - クロロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$]
 - 3 - ドデセン、8 - プロモテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 -
 ドデセン、8 - フルオロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデ
 セン、8 , 9 - ジクロロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデ
 セン、8 - メチル - 8 - カルボキシメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot$
 1^0] - 3 - ドデセンなどのテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 -
 ドデセン誘導体などの単量体由来の繰り返し単位が挙げられる。通常は、機械的強度特性
 や入手の容易性から、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセン
 や 8 - エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$] - 3 - ドデセンが単
 量体として使用される。

10

20

【 0 0 6 1 】

さらに、これらのノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位は、前記化合物以外にも、
 アルキル、アルキリデン、アルケニル置換誘導体、及びこれら置換または非置換の化合物
 のハロゲン原子、水酸基、エステル基（例、アルキルエステル基）、アルコキシ基、シア
 ノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性置換体であってもよい。

【 0 0 6 2 】

（ノルボルネン系重合体の製造方法）

（ 1 ）ノルボルネン系単量体

ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン環構造（ I A ）と、該ノルボルネン環構造（ I
 A ）と一つの炭素 - 炭素結合を共有する炭素数 4 ないし 6 の環状炭化水素構造（ I I A ）
 と、該環状炭化水素構造（ I I A ）と少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有し、かつ、
 環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構
 造（ I I I A ）とを有する縮合多環構造のノルボルネン系単量体であって、その立体異性
 体の E N D O 体（ a ）と E X O 体（ b ）との組成比（ a : b ）が 7 0 : 3 0 ~ 1 0 0 : 0
 の範囲であるノルボルネン系単量体（ i ） 2 0 ~ 1 0 0 モル%と、該ノルボルネン系単量
 体と共重合可能なその他の単量体（ i i ） 0 ~ 8 0 モル%とを含む単量体または単量体混
 合物をメタセシス触媒を用いて開環（共）重合または付加（共）重合し、得られた重合体
 を水素添加することにより製造することができる。本発明では、開環（共）重合する。本
 発明のノルボルネン系重合体は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂である。

30

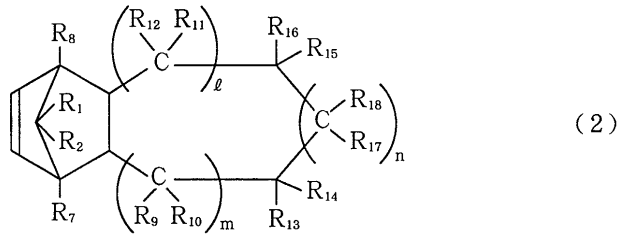
40

【 0 0 6 3 】

前記の縮合多環構造を有するノルボルネン系単量体（ i ）は、下記の式（ 2 ）

【 0 0 6 4 】

【化 1 2 】



【0065】

〔式中の符号の意味は、次のとおりである。〕

l 及び m は、0、1 または 2 である。

n は、0、1 または 2 である。

l + m + n = 2 である。

R₁、R₂、及び R₇ ~ R₁₈ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

n = 0 のとき、R₁₄ と R₁₅ とは、互いに結合して、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。

n = 1 または 2 のとき、R₁₄ と R₁₇ または R₁₅ と R₁₈ は、どちらか一方あるいは両方が互いに結合して、環内に少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する単環または多環の環状炭化水素構造を形成する。ただし、R₁₄ と R₁₇ 及び R₁₅ と R₁₈ の両方が互いに結合して環状炭化水素構造を形成する場合は、該環状炭化水素構造は、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を共有する縮合多環であってもよい。〕

で表される。

【0066】

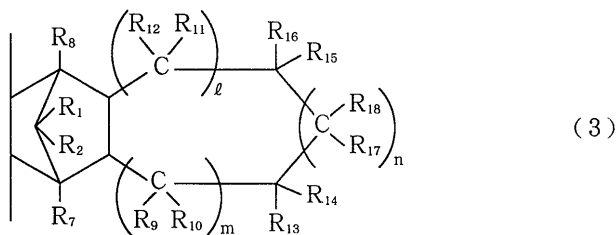
式(2)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 6 のアルキル基；炭素原子数が 2 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6 のアルケニル基；及び炭素原子数 3 ~ 15、好ましくは 3 ~ 8、より好ましくは 5 ~ 6 のシクロアルキル基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

【0067】

式(2)で表されるノルボルネン系単量体(i)を付加重合すると、式(3)

【0068】

【化13】



【0069】

〔式中の各符号の意味は、式(2)におけるのと同じである。〕

で表される繰り返し単位が得られる。これを水素化すると、前記式(1a)で表される繰り返し単位となる。

【0070】

式(2)で表されるノルボルネン系単量体(i)を開環重合すると、式(4)

【0071】

10

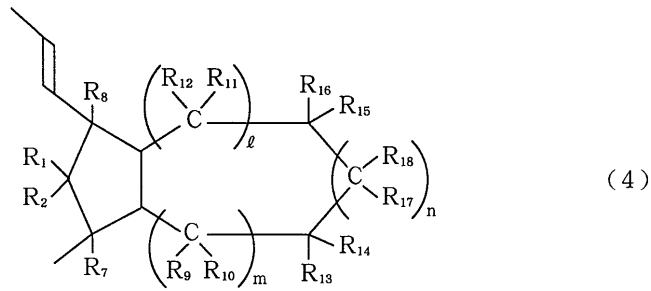
20

30

40

50

【化14】



10

【0072】

〔式中の各符号の意味は、式(2)におけるのと同じである。〕
 で表される繰り返し単位が得られる。これを水素添加すると、実質的に前記式(1b)で表される繰り返し単位となる。式(4)中の主鎖の炭素-炭素二重結合を水素添加して飽和させると、その末端の炭素原子は、次の繰り返し単位の末端の炭素原子と結合しているため、式(4)の繰り返し単位の水素添加物は、式(1b)と同じになる。

【0073】

式(2)において、好ましい態様は、 $l = 0$ 、 $m = 0$ であり、さらに、 $n = 1$ であることがより好ましい。また、 R_{14} と R_{17} とが互いに結合して、ベンゼン環またはシクロヘキセン環構造を形成しており、その他の置換基の全てが水素原子であることが好ましい。

20

【0074】

式(2)で表されるノルボルネン系単量体(i)の具体例としては、例えば、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、及び特開平8-72210号公報に記載されているものを挙げることができる。より具体的には、式(1)で表されるノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の具体例において例示したノルボルネン系単量体が挙げられる。

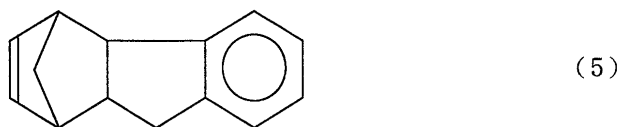
【0075】

これらのノルボルネン系単量体(i)の中でも、機械的強度特性や入手の容易性の観点から、通常は、式(5)

30

【0076】

【化15】



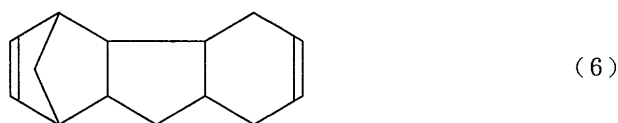
【0077】

で表される1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、及びその前記と同じ置換体などのテトラヒドロフルオレン類、及び式(6)

【0078】

40

【化16】



【0079】

で表される1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロ-9H-フルオレン、及びその前記と同じ置換体などのオクタヒドロフルオレン類が使用される。

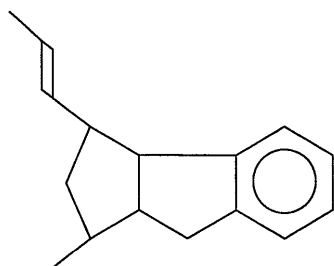
【0080】

50

例えば、式(6)で表される1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン(THF)を開環重合すると、下記の式(7)

【0081】

【化17】



(7)

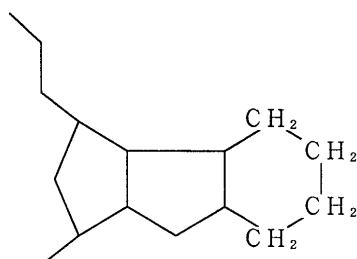
10

【0082】

で表される繰り返し単位が形成される。この繰り返し単位(7)中の主鎖の炭素-炭素二重結合と側鎖のベンゼン環とを水素添加すると、式(8)

【0083】

【化18】



(8)

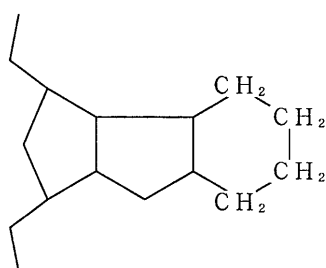
20

【0084】

で表される繰り返し単位が得られる。この式(8)で表される繰り返し単位は、式(9)

【0085】

【化19】



(9)

30

【0086】

で表される繰り返し単位に書き換えることができ、これは、前記式(1b)の繰り返し単位に対応するものである。

40

【0087】

式(6)で表される1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロ-9H-フルオレン(MOF)を開環重合し、次いで、水素添加しても、式(8)または式(9)で表される繰り返し単位が得られる。

【0088】

式(8)または式(9)中のシクロヘキサン環には、4つのメチレン基があり、前述したとおり、 ^{13}C -NMR測定において、これらのメチレン基に由来する2つのピークが観測される。

【0089】

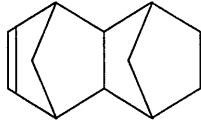
前記ノルボルネン系単量体(i)と共重合可能なその他の単量体(ii)としては、前

50

述の共重合可能なその他の単量体由来の繰り返し単位的具体例で例示した各種単量体が挙げられる。これらの中でも、通常は、耐熱性、強度特性などの理由からから、テトラシクロドデセン、ジシクロペンタジエン、3C（正式名称）などのノルボルネン系単量体が好ましい。これらの中でも、式（10）

【0090】

【化20】



(10)

10

【0091】

で表されるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、及びその前記の如き置換体（例えば、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン）などのテトラシクロドデセン類が最も好ましい。置換体としては、アルキル、アルキリデン、アルケニル置換誘導体、及びこれら置換または非置換の化合物のハロゲン原子、水酸基、エステル基（例、アルキルエステル基）、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性置換体などが挙げられる。その他の単量体（ii）が不飽和の炭化水素基を有するもの場合には、通常、水素添加時に飽和の炭化水素基に変換される。

【0092】

これらのノルボルネン系単量体（i）及び（ii）は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

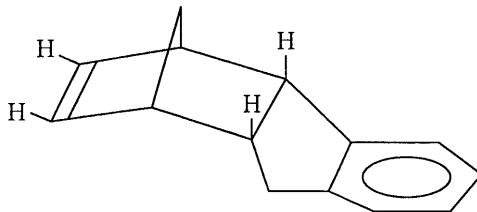
20

【0093】

式（2）で表されるノルボルネン系単量体（i）は、ノルボルネン環（橋かけ環）を有するため、立体異性体として、エンド-エキソ異性体が存在する。例えば、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン（MTF）の場合、式（11）

【0094】

【化21】



(11)

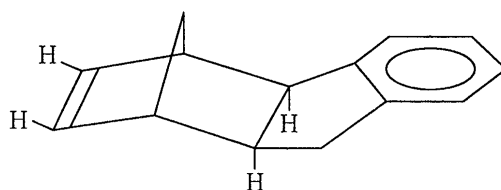
30

【0095】

で表されるENDO体と、式（12）

【0096】

【化22】



(12)

40

【0097】

で表されるEXO体とが存在する。即ち、ノルボルネン環の橋かけ構造と結合している二つの三級炭素および二つの5員環接合部の二つの三級炭素の立体構造より、エンド（ENDO）体とエキソ（EXO）体とが存在する。このようなノルボルネン系単量体の立体異性は、重合後及び水素添加後にも、実質的に維持される。例えば、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンを開環重合後、穏やかな温度条件で水素添加す

50

ると、多少の異性化が起こるものの、得られる繰り返し単位の立体構造は、用いた M T F の立体構造を反映したものとなっている。このエンド - エキソ異性は、先に説明した ^{13}C - N M R スペクトルにおける芳香環を水素添加することで生じるメチレンピークの面積比と一定の相関関係がある。

【 0 0 9 8 】

具体的に、耐熱性が優れ、高温時の変形が小さいノルボルネン系重合体を得るためには、ノルボルネン系単量体 (i) の立体異性体である E N D O 体 (a) と E X O 体 (b) との組成比 (a : b) が 7 0 : 3 0 ~ 1 0 0 : 0 、好ましくは 8 0 : 2 0 ~ 1 0 0 : 0 (モル%) であることが有効である。ノルボルネン系単量体 (i) の E N D O 体の割合が過度に小さいと、耐熱性が損なわれるため好ましくない。

10

【 0 0 9 9 】

(2) 重合触媒及び重合方法

ノルボルネン系重合体の製造方法としては、付加重合法および開環重合法がある。本発明では開環重合法である。例えば、メタセシス重合触媒を用いた開環重合法によって重合体を製造する場合、メタセシス重合触媒は、特に限定はなく公知のものが用いられる。具体的には、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩、またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系；チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒系；あるいは、特開平 7 - 1 7 9 5 7 5 号公報、J . A m . C h e m . S o c . , 1 9 8 6 , 1 0 8 , 7 3 3 、 J . A m . C h e m . S o c . , 1 9 9 3 , 1 1 5 , 9 8 5 8 、及び J . A m . C h e m . S o c . , 1 9 9 6 , 1 1 8 , 1 0 0 などに開示されている公知のシュロック型やグラップス型のリビング開環メタセシス触媒などを用いることができる。

20

【 0 1 0 0 】

これらの触媒は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いられる。触媒の使用量は、重合条件等により適宜選択されればよいが、全ノルボルネン系単量体量に対するモル比で、通常 1 / 1 , 0 0 0 , 0 0 0 ~ 1 / 1 0 、好ましくは、 1 / 1 0 0 , 0 0 0 ~ 1 / 1 0 0 である。

【 0 1 0 1 】

本発明においては、上記触媒系に、さらに極性化合物を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。極性化合物としては、例えば、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などが挙げられる。含窒素化合物としては、脂肪族または芳香族第三級アミンが好ましく、具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリ - n - ブチルアミン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。これらの極性化合物は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いられ、その使用量は、適宜選択されるが、上記触媒中の金属との比、すなわち、極性化合物 / 金属の比 (モル比) で、通常 1 ~ 1 0 0 , 0 0 0 、好ましくは 5 ~ 1 0 , 0 0 0 の範囲である。

30

40

【 0 1 0 2 】

重合反応は、溶媒を用いずに塊状重合で行ってもよいし、有機溶媒等の溶媒中に行ってもよい。溶媒としては、重合反応に不活性なものであれば格別な制限はないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類； n - ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどの含窒素炭化水素類；などが挙げられる。

【 0 1 0 3 】

重合温度は、通常、 - 5 0 ~ 2 0 0 、好ましくは - 3 0 ~ 1 8 0 、より好まし

50

くは - 20 ~ 150 の範囲であり、重合圧力は、通常、0 ~ 50 kgf/cm²、好ましくは0 ~ 20 kgf/cm²の範囲である。重合時間は、重合条件により適宜選択されるが、通常30分 ~ 20時間、好ましくは1 ~ 10時間の範囲である。

【0104】

(3) 水素添加触媒及び水素添加反応

本発明において、ノルボルネン系重合体の水素添加反応は、通常200以下、好ましくは195以下、最も好ましくは190以下で行われる。水素添加温度は、100 ~ 200の範囲が好ましく、130 ~ 195の範囲がより好ましい。200を越える温度で水素添加反応を行うと、重合体の各繰り返し単位中で異性化反応が起こりやすくなり、水素添加反応が進行するにつれて得られるノルボルネン系重合体の耐熱性が経時的に低下する。そこで、異性化反応を抑制するため、水素添加反応条件を検討した結果、水素添加反応の最高到達温度を前述の200以下の範囲内に制御することにより、より高温特性の優れた水素添加物を安定的に製造することができる。

10

【0105】

水素添加触媒としては、特開昭58-43412号公報、特開昭60-26024号公報、特開昭64-24826号公報、特開平1-138257号公報、特開平7-41550号公報等に記載されているものを使用することができ、均一系触媒でも不均一系触媒でもよい。均一系触媒は、水素添加反応液中で分散しやすいので添加量が少なくよく、また、高活性を有するので、少量の触媒で短時間に水素添加することができる。不均一触媒は、高温高压にすることで高活性となり、短時間で水添でき、さらに除去が容易である等の生産効率に優れる。

20

【0106】

均一系触媒としては、例えば、ウィルキンソン錯体、すなわち、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)；遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、具体的には、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

【0107】

不均一系触媒としては、例えば、Ni、Pd等の水素添加触媒金属を担体に担持させたものが挙げられるが、担持される金属としては活性や水素添加効率、あるいは異性化率の観点からNiを用いることが好ましい。Pd触媒を用いると、異性化の進行が促進され、軟化点が低くなる。担体としては、不純物等の混入が少ないほど好ましい場合は、アルミナやケイソウ土等の吸着剤を用いることが好ましい。

30

【0108】

水素添加反応は、通常、有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、触媒に不活性なものであれば格別な限定はないが、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、通常は炭化水素系溶媒が用いられる。

【0109】

炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；n-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素類；などを挙げることができ、これらの中でも、環状の芳香族炭化水素類や脂環族炭化水素類が好ましい。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。

40

【0110】

水素添加反応は、常法に従って行うことができるが、水素添加触媒の種類や反応温度によって水素添加率が変わる。通常、水素圧は0.1 ~ 100 kgf/cm²、好ましくは0.5 ~ 60 kgf/cm²、さらに好ましくは1 ~ 50 kgf/cm²とする。

【0111】

水素添加反応終了後の触媒の除去は、遠心、ろ過等の常法に従って行えばよい。必要に

50

応じて、水やアルコール等の触媒不活性化剤を利用したり、活性白土やアルミナ等の吸着剤を添加したりしてもよい。医療用器材等、残留した遷移金属が溶出するのが好ましくない用途では、実質的に遷移金属が残留しないことが好ましいが、そのような重合体水素添加物を得るためには、特開平5-317411号公報などで開示されているような、特定の細孔容積と比表面積を持ったアルミナ類等の吸着剤を用いたり、樹脂溶液を酸性水と純水で洗浄したりすることが好ましい。遠心方法やろ過方法は、用いた触媒が除去できる条件であれば、特に限定されない。ろ過による除去は、簡便かつ効率的であるので好ましい。ろ過する場合、加圧ろ過しても、吸引ろ過してもよく、また、効率の点から、ケイソウ土、パーライト等のろ過助剤を用いることが好ましい。

【0112】

(成形材料)

本発明の成形材料は、上記ノルボルネン系重合体単独、あるいは該ノルボルネン系重合体に、所望により各用途分野に応じ、その他の高分子材料、各種添加剤などを配合した樹脂組成物である。

【0113】

(1) その他の高分子材料

その他の高分子材料としては、例えば、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0114】

(ゴム質重合体)

ゴム質重合体は、ガラス転移温度(T_g)が40以下(以下)の重合体であって、通常(通常)のゴム状重合体及び熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100)は、使用目的に応じて適宜選択され、通常、5~300である。

【0115】

ゴム状重合体としては、例えば、エチレン-オレフィン系ゴム質重合体；エチレン-オレフィン-ポリエン共重合体ゴム；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソプレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソプレン共重合体、ブタジエン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソプレン共重合体などが挙げられる。

【0116】

熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げる(挙げる)ことができる。

【0117】

これらの熱可塑性エラストマーのうち、好ましくは、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体などであり、具体的には、特開平2-133406号公報、特開平2-305814号公報、特開平3-72512号公報、特開平3-74409号公報などに記載されているものを挙げる(挙げる)ことができる。

【0118】

10

20

30

40

50

これらのゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。ゴム質重合体の配合割合は、使用目的に応じて適宜選択される。

【0119】

本発明の成形材料が、温度100以上の高温下で使用される場合は、ノルボルネン系重合体からなる成形材料の透明性を長期にわたって維持することが要求されるが、ゴム質重合体を配合することにより透明性を長期にわたって維持することができる。その場合のゴム質重合体の配合割合は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.01~3重量部の範囲である。

【0120】

高度な耐衝撃性や柔軟性、あるいはフィルムで使用する時のフィルム強度を要求される場合のゴム質重合体の配合割合は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常、0.01~100重量部、好ましくは0.1~70重量部、より好ましくは1~50重量部の範囲である。

【0121】

〔その他の熱可塑性樹脂〕

その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、及び本発明以外のノルボルネン系重合体などが挙げられる。

【0122】

機械的特性などを調整する目的で、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の異種の熱可塑性樹脂等を配合することもできる。

【0123】

これらのその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合割合は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

【0124】

本発明の成形材料に必要なに応じて配合される添加剤としては、適用する用途分野で一般的に使用されているものであれば特に制限なく用いることができる。

【0125】

(2) 添加剤

添加剤としては、例えば、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、難燃剤、難燃助剤、相溶化剤、架橋剤、架橋助剤、可塑剤、有機または無機の充填剤などが挙げられる。

【0126】

〔安定剤〕

安定剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステル；フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられる。これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0127】

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-t-アミル-6-(1-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；2,6-ジ-

10

20

30

40

50

t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、
 オクタデシル - 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、2, 2 - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4 -
 ブチリデン - ビス (6 - t - ブチル - m - クレゾール)、4, 4 - チオビス (3 - メチ
 ル - 6 - t - ブチルフェノール)、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メ
 チルフェニル) メタン、3, 9 - ビス [2 - {3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ -
 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ}] - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8,
 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4
 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6
 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス [10
 メチレン - 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] メタン [即ち、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}]、トリエチレングリコールビス (3 - (3
 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート)、トコフェロ
 ールなどのアルキル置換フェノール系化合物；6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t -
 ブチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、6 - (4 -
 ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 -
 トリアジン、6 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - t - ブチルアニリノ) - 2, 4 -
 ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルチオ - 4, 6 - ビス - (3
 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - オキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジンなどのトリアジ
 ン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。 20

【0128】

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用されているものであれば格別な
 制限はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、
 フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジ
 ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファ
 イト、トリス (2 - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト、トリス (シクロヘ
 キシルフェニル) ホスファイト、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニ
 ル) オクチルホスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナン
 トレン - 10 - オキサイド、10 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) 30
) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサ
 イド、10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレ
 ンなどのモノホスファイト系化合物；4, 4 - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t
 - ブチルフェニル - ジ - トリデシルホスファイト)、4, 4 - イソプロピリデン - ビス
 [フェニル - ジ - アルキル (C₁₂ ~ C₁₅) ホスファイト]、4, 4 - イソプロピリ
 デン - ビス (ジフェニルモノアルキル [C₁₂ ~ C₁₅) ホスファイト]、1, 1, 3 -
 トリス (2 - メチル - 4 - ジ - トリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル) ブタ
 ン、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニレンジホスフ
 ァイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (オクタデシルホスファイト)、サイ
 クリックネオペンタンテトライルビス (イソデシルホスファイト)、サイクリックネオペ
 ンタンテトライルビス (ノニルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテ
 ライルビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタ
 ンテトライルビス (2, 4 - ジメチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタ
 ンテトライルビス (2, 6 - ジ - t - ブチルフェニルホスファイト) などのジホスファ
 イト系化合物などが挙げられる。 40

【0129】

これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス (ノニルフェニル) ホ
 スファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチ
 ルフェニル) ホスファイトなどが特に好ましい。

【0130】

10

20

30

40

50

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3,3 - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3 - チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3 - チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3,3 - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス - (- ラウリル - チオ - プロピオネート)、3,9 - ビス(2 - ドデシルチオエチル) - 2,4,8,10 - テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。

【0131】

これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。酸化防止剤の配合割合は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

10

【0132】

〔滑剤〕

滑剤としては、脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールのエステルあるいは部分エステル等の有機化合物や無機微粒子等を用いることができる。有機化合物としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等が挙げられる。

【0133】

〔無機微粒子〕

無機微粒子としては、I A 族、II A 族、IV A 族、V I 族、VII A 族、VII I 族、I B 族、II B 族、III B 族、IV B 族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、ホウ酸塩、及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物、天然鉱物粒子を示すことができる。

20

【0134】

より具体的には、例えば、フッ化リチウム、ホウ砂(ホウ酸ナトリウム含水塩)などのI A 族元素化合物；炭酸マグネシウム、燐酸マグネシウム、酸化マグネシウム(マグネシア)、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、フッ化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム(石膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、フッ化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、燐酸バリウム、硫酸バリウム、亜燐酸バリウムなどのII A 族元素化合物；二酸化チタン(チタニア)、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、一酸化ジルコニウムなどのIV A 族元素化合物；二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデンなどのV I 族元素化合物；塩化マンガン、酢酸マンガンなどのVII A 族元素化合物；塩化コバルト、酢酸コバルトなどのVII I 族元素化合物；ヨウ化第一銅などのI B 族元素化合物；酸化亜鉛、酢酸亜鉛などのII B 族元素化合物；酸化アルミニウム(アルミナ)、水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、アルミノシリケート(珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト)などのII I B 族元素化合物；酸化珪素(シリカ、シリカゲル)、石墨、カーボン、グラファイト、ガラスなどのIV B 族元素化合物；カーナル石、カイナイト、雲母(マイカ、キンウンモ)、パイロース鉱等の天然鉱物；などが挙げられる。

30

40

【0135】

無機微粒子の平均粒径は、特に制限はないが、通常0.01~3μmである。

【0136】

これらの滑剤及び無機微粒子は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。滑剤の配合割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、例えば、本発明の成形材料をフィルムとする場合の配合割合は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~3重量部である。

【0137】

50

〔紫外線吸収剤〕

紫外線吸収剤としては、例えば、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロネート、4 - (3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ) - 1 - (2 - (3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤；2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤；などが挙げられる。

10

【0138】

これらの紫外線吸収剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。紫外線吸収剤の配合割合は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.01～1重量部の範囲である。

【0139】

〔帯電防止剤〕

帯電防止剤としては、例えば、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの長鎖アルキルアルコール；アルキルスルホン酸ナトリウム塩及び/またはアルキルスルホン酸ホスホニウム塩；ステアリン酸のグリセリンエステル等の脂肪酸エステル；ヒドロキシアミン系化合物等；無定形炭素、酸化スズ粉、アンチモン含有酸化スズ粉などのフィラーなどを例示することができる。

20

【0140】

着色剤や帯電防止剤を添加する場合、その添加割合は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、着色剤が通常0～5重量部、帯電防止剤が通常0～5重量部の範囲である。

30

【0141】

〔充填剤〕

充填剤としては、有機または無機の充填剤がある。また、充填剤は、粉末状、粒状、フレーク状、繊維状などの所望の形状を取り得る。より具体的には、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などが例示できる。

40

【0142】

これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる添加することができる。充填剤の配合割合は、本発明の目的を損なわない範囲で、それぞれの機能及び使用目的に応じて適宜定めることができる。

【0143】

〔その他の配合剤〕

その他の配合剤としては、例えば、顔料、染料、ブロッキング防止剤、天然油、合成油、難燃剤などを挙げることができる。これらの配合剤は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で、

50

目的の成形物に合わせて選択され、配合される。

【0144】

これらのその他の高分子材料や各種配合剤の添加方法は、これらの配合成分がノルボルネン系重合体中で十分に分散する方法であれば格別な限定はなく、例えば、重合中の任意の過程で添加するか、あるいは溶融押出する任意の過程で添加する方法で行われる。

【0145】

ゴム質重合体を配合剤とする場合には、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、二軸混練機などで樹脂温を溶融状態で混練する方法、適当な溶剤に溶解して分散混合した後に、溶媒を凝固法、キャスト法、または直接乾燥法により溶剤を除去する方法などがある。

【0146】

(成形物)

本発明の成形物は、上記成形材料を、周知の成形方法でシートやフィルムなどに成形して製造することができる。

【0147】

成形方法としては、例えば、射出成形法、エクストルージョンブロー成形法、インジェクションブロー成形法、二段ブロー成形法、多層ブロー成形法、コネクションブロー成形法、延伸ブロー成形法、回転成形法、真空成形法、押出成形法、カレンダー成形法、溶液流延法、熱プレス成形法、インフレーション法等があるが、成形が可能な限り特定の成形方法に限定されない。特開平4-276253号公報に記載されているように、他の樹脂との多層成形や二重壁成形を行うことにより、ガスバリアー性や耐候性、耐光性などをさらに高めることが可能である。

【0148】

(用途)

本発明の成形物は、耐熱性に優れ、高温下での変形が極めて小さく、さらに、透明性、低複屈折、耐湿性、耐衝撃性、機械強度、溶液安定性、低吸水性、低透湿性、及び耐薬品性に優れているので、各種成形品として広範な分野において有用である。例えば、医療用器材；電気絶縁材料；電子部品処理用器材；光学材料；受光素子用窓等の電子部品用途；窓、機器部品、ハウジング等の構造材料や建材；バンパー、ルームミラー、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、インストルメントパネル等の自動車用器材；スピーカーコーン材、スピーカー用振動素子、電子レンジ容器等の電気用器材；ボトル、リターナブルボトル、哺乳瓶等の食品用容器；ラップ等の包装材料；フィルム、シート、ヘルメット等の種々の用途に利用できる。

【0149】

〔医療用器材〕

医療用器材としては、例えば、ボトル、ボトルキャップ、バイアル、アンプル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、密封薬袋、プレス・スルー・パッケージ、点眼薬容器等の液体、粉体、または固体の薬品容器；血液検査用のサンプリング用試験管、採血管、検査セル、検体容器等のサンプル容器；シリンジ、シリンジ用ロッド等の医療用具；メス、鉗子、ガーゼ、コンタクトレンズ等の医療器具等の滅菌容器；ピーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管等の実験・分析器具；医療検査用プラスチックレンズ等の医療用光学部品；医療用輸液チューブ、カテーテル、配管、継ぎ手、バルブ、フィルター等の配管材料；義歯床、義歯、人工心臓、人造歯根、人工骨、人工関節等の人工臓器やその部品；等が例示される。

【0150】

特に、薬品容器やプレフィルドシリンジ、シリンジ類等においては、従来の樹脂製のものに比べて、耐熱性に優れ、高温時、特に繰り返しの高温滅菌時に変形や白化が無く、透明性、耐熱性、耐薬品性等のほかに、耐衝撃性、機械強度、耐蒸気滅菌性に優れているという特性が活かされる。

【0151】

本発明の成形材料を用いた医療用器材は、本発明のノルボルネン系重合体を単独でも十分使用可能であるが、所望によりその他の高分子材料、各種添加剤などを配合することができる。

【0152】

例えば、耐熱性を低下させず、さらに耐衝撃性を向上させるためには、ノルボルネン系重合体に熱可塑性エラストマーを配合することが好ましい。特に、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンランダム共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー等を適当量配合することで、耐熱性を維持しながら耐衝撃性を向上させることが可能である。

【0153】

熱可塑性エラストマーは、単独あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができ、本発明のノルボルネン系重合体100重量部に対し、通常0.0001~30重量部、好ましくは0.001~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部を配合すると、目的の特性を得ることができる。熱可塑性エラストマーの配合量が上記範囲にあると、耐熱性を低下させないのに加えて、成形材料の透明性を維持することができ、さらには、医療用途としての純度等の特性が適度にバランスされて好適である。

【0154】

また、耐熱性を低下させず、さらに耐久性を向上させるために、酸化防止剤を配合することが好ましい。特に、前述のフェノール系酸化防止剤は、成形材料からの溶出性に優れているため好ましい。酸化防止剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができ、本発明のノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.01~3重量部を配合すると、目的の特性を得ることができる。

【0155】

さらに、耐熱性を低下させず、さらに加工時の成形性を向上させるため、前述の滑剤を配合することも可能である。滑剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができ、本発明のノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、特に好ましくは0.01~3重量部を配合することで、成形性が向上する。

【0156】

〔電気絶縁部材〕

本発明の成形物は、耐熱性に優れ、高温時の変形が小さく、さらには、低誘電率、低誘電正接等の電気特性が優れている上に、電気特性の高温時の温度依存性が小さい。したがって、本発明の成形物は、電気絶縁部材として広範な分野において有用である。

【0157】

本発明の成形物は、例えば、電線・ケーブル用被覆材料、民生用・産業用電子機器、複写器、コンピュータ、プリンター、テレビジョン、ビデオデッキ等のOA機器、計器類の絶縁材料等の一般絶縁材料；通信用、電子機器用、電気機器用、電力用、中・低圧進相用等のフィルムコンデンサー；硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板等の回路基板、特に高周波特性が要求される衛星通信機器用等の高周波回路基板；液晶基板、光メモリー、自動車や航空機のデフロスタ等の面発熱体等の透明導電性フィルムの基材；トランジスタ、IC、LSI、LED等の半導体封止材や部品；モーター、コネクタ、スイッチ、センサー等の電気、電子部品の封止材料；パラボラアンテナ、フラットアンテナ、レーダードームの構造部材；等に用いることができる。

【0158】

〔電子部品処理用器材〕

本発明の成形物は、樹脂材料から溶出する不純物等が実質的に無く、しかも電子部品処理用に用いられる薬品の多く、特に、硫酸を除くほとんどの強酸に対して耐性を有する。したがって、本発明の成形物は、高温部に接触しても変形がない電子部品処理用器材として、好ましい諸特性を有している。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 9 】

電子部品処理用器材とは、(1) IC、LSI等の半導体やハイブリッドIC、液晶表示素子、発光ダイオード等の電子部品と接触する器材、(2) ウエハ、液晶基板、これらに透明電極層や保護層等を積層したもの等の製造中間体と接触する器材、及び(3) 電子部品の製造工程において、製造中間体の処理に用いる薬液や超純水等の処理液と接触する器材をいう。

【 0 1 6 0 】

(1) 電子部品と接触する器材、及び(2) 電子部品の製造中間体と接触する器材としては、例えば、タンク、トレイ、キャリア、シッパー、ケース等の処理用、移送用容器；キャリアテープ、セパレーションフィルム等の保護材；等が挙げられる。(3) 処理液と接触する器材としては、例えば、パイプ、チューブ、バルブ、流量計、フィルター、ポンプ等の配管類；サンプリング容器、ボトル、アンプル、バッグ等の液用容器類；等が挙げられる。

10

【 0 1 6 1 】

本発明の成形材料を用いた電気絶縁部材及び電子部品処理用器材は、本発明のノルボルネン系重合体を単独で十分に使用可能であるが、所望によりその他の高分子材料、各種添加剤などを配合することができる。

【 0 1 6 2 】

例えば、耐衝撃性を向上させるために、特にフィルムとして使用する際、耐熱性を低下させず、さらにフィルム強度及び柔軟性を向上させるためには、熱可塑性エラストマーを配合することが好ましい。より詳しくは、熱可塑性エラストマーとして、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンランダム共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー等を用いることで、耐熱性を維持しながら、耐衝撃性やフィルム強度、柔軟性等を向上させることが可能である。これらの熱可塑性エラストマーは、単独あるいは2種類以上を組み合わせることで、本発明のノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.01~100重量部、好ましくは0.01~70重量部、より好ましくは1~50重量部を配合すると、目的の特性を得ることができる。

20

【 0 1 6 3 】

ノルボルネン系重合体の耐熱性を低下させず、さらに耐久性を向上させるために、酸化防止剤を配合することが好ましい。特に、前述のフェノール系酸化防止剤は、成形物の電気特性の低下が極めて小さいため好ましい。酸化防止剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせることで、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.01~3重量部を配合すると、目的の特性を得ることができる。

30

【 0 1 6 4 】

ノルボルネン系重合体の耐熱性を低下させず、さらに加工時の成形性を向上させるため、前述の滑剤を配合することができる。滑剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせることで、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常、0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、さらに好ましくは0.01~3重量部を配合することで、成形性が向上する。

40

【 0 1 6 5 】

また、フィルムとして使用する時、ブロッキング防止剤が必要であれば、必要量配合することができる。封止材あるいは絶縁基板等の難燃性が要求される用途に使用する場合には、必要量の難燃剤を配合することができる。材料の強度が求められる場合は、ガラス繊維等の無機フィラーを必要量配合することができ、あるいは硬化剤を配合して硬化させることも可能である。

【 0 1 6 6 】

〔光学部材〕

本発明の成形物の光学部材としての用途としては、例えば、成形レンズ(カメラレンズ

50

、ビデオカメラレンズ、ファインダーレンズ、光ディスク用ピックアップレンズ、レーザープリンタ用 f レンズ、眼鏡レンズ、医療検査用プラスチックレンズ、コリメートレンズ、プロジェクションテレビ用投影レンズ、OHP用投影レンズ、またはジオデシックレンズ、フレネルレンズ、レンティキュラーレンズもしくはグレーティングレンズ等の導波型レンズなど)、光ディスク、光ファイバー、光カード、光学ミラー、センサーカバー、液晶表示素子基板、導光板、光拡散板、偏光フィルム、位相差フィルム、導波路、その他の導波形回路素子・部品、光拡散シート、プリズム、プリズムシート、グレーティング、光メモリ、基材、自動車用部材(窓材、ルーフ材、ミラー)、航空機用窓材、自動販売機用窓材、ショーウィンドウ材、ショーケース材等が挙げられる。

【0167】

さらに、本発明の光学部材は、耐熱性に優れているため、特に自動車載用光学部材などの高温下で使用される光学部材として最適である。例えば、光ディスク用ピックアップレンズは、情報を記録した光ディスクの表面に形成されたピットの反対側から照射され、アルミニウム蒸着膜等により反射された光を集光する機能を有する情報読取専用の対物レンズであり、情報を正確に読み取るために、透明性が高く、複屈折が小さいことが要求される。さらに、最近は、車載用CDなどに使用されるピックアップレンズなども、高温下での熱変形が小さいことが要求される。

【0168】

本発明の成形材料を用いた光学部材は、本発明のノルボルネン系重合体を単独でも十分使用可能であるが、所望によりその他の高分子材料、各種添加剤などを配合することができる。

【0169】

例えば、自動車載用光学部材やセンサーカバー、CD等の高度な耐衝撃性を要求される場合、あるいは光ファイバー等の高度な柔軟性を要求される場合、耐熱性を低下させず、要求特性を満たすためには、熱可塑性エラストマーを配合することが好ましい。より詳しくは、熱可塑性エラストマーとして、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンランダム共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー等を用いることで、耐熱性を維持しながら耐衝撃性や柔軟性等を向上させることができる。これらの熱可塑性エラストマーは、単独あるいは2種類以上を組み合わせることで、本発明のノルボルネン系重合体100重量部に対し、通常、0.0001~5重量部、好ましくは0.001~4重量部、より好ましくは0.01~3重量部を配合すると、目的の特性を得ることができる。

【0170】

耐熱性を低下させず、さらに耐久性を向上させるために、酸化防止剤を配合することが好ましい。特に、前述のフェノール系酸化防止剤は、ノルボルネン系重合体中での分散性が良く、成形物の透明性の低下を引き起こしにくい。酸化防止剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせることで、本発明のノルボルネン系重合体100重量部に対し、通常、0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.01~3重量部を配合すると、目的の特性を得ることができる。

【0171】

ノルボルネン系重合体の耐熱性を低下させず、さらに加工時の成形性を向上させるため、特に射出成形時のシリンダー内でのやけや金型離型不良等を防止するため、前述の滑剤を配合することができる。滑剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせることで、ノルボルネン系重合体100重量部に対し、通常0.0001~10重量部、好ましくは0.001~7重量部、特に好ましくは0.01~5重量部を配合することで、成形性が向上する。

【0172】

また、本発明の成形物を光拡散性の光学部材として使用する際、有機充填剤を配合することができる。有機充填剤としては、特に透明高分子微粒子が好ましく、要求された拡散度によって配合量を決定することが可能である。本発明の成形物を特定のセンサーカバー

10

20

30

40

50

等の用途に適用する場合、透過光を選択する目的で、染料を特定量配合することも可能である。

【0173】

【実施例】

以下、本発明について、製造例、実施例、及び比較例を挙げてより具体的に説明する。実施例中の「部」及び「%」は、特に断りの無い限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0174】

また、各種物性の測定法は、次のとおりである。

【0175】

(1) ノルボルネン系単量体のENDO体とEXO体の組成比(モル比)は、ガスクロマトグラフィー(GC)より測定した。

【0176】

(2) ガラス転移温度(Tg)は、示差操作熱量(DSC)法により測定した。

(3) 水素添加前の重合体の分子量は、トルエ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(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

【0177】

(4) 重合体の水素添加物の分子量は、特に断りのない限り、シクロヘキサンを溶媒とするGPCによるポリイソブレン換算値として測定した。

【0178】

(5) 主鎖の水素添加率、芳香環の水素添加率(核水素添加率)、及びシクロヘキセン環の水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

【0179】

(6) 重クロロホルム中(TMS基準)で測定した $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいて、高磁場側に現れるピーク(A)と低磁場側に現れるピーク(B)のピーク面積の比「 $B/(A+B)$ 」は、本実施例では、高磁場側ピーク(A)は21~22ppm、低磁場側ピーク(B)は22~22.5ppmに現れる各ピークの面積の積分値より計算した。

【0180】

(7) 実施例及び比較例で作製したノルボルネン系重合体は、物性を測定するために、重合体100重量部に対して、滑剤(花王社製カオワックス85-P;硬化ひまし油)0.4重量部、酸化防止剤[チバガイギー社製イルガノックス1010;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)プロピオネート]メタン]0.4重量部、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体(旭化成社製タフテックH1051D)0.25重量部を加え、2軸混練機で混練し、ペレット化した。

【0181】

このペレットを350で射出成形し、縦100mm、横100mm、厚さ1mmの成形板を作製した。また、このペレットを240でプレス成形し、縦50mm、横10mm、厚さ50 μm の成形シートを作製した。

【0182】

(8) 成形板の耐熱性試験は、170のギヤオープン中で、縦150mm×横100mm×高さ100mmの台の上に、前記(7)で作製した成形板を、半分が空中にはみ出すように置き、縦50mm×横100mm×厚さ50mm、重さ300gの成形板固定用重りを置いて固定した。さらに、成形板の端に、直径30mm、重さ100gの重りを置き、10分間放置した後、成形板の状態の観察を行い、以下の基準で評価した。

○：変形せず、

△：若干変形した、

×：変形して、重りが落下した。

【0183】

(9) 成形板のスチーム滅菌性試験は、前記の成形板を140のオートクレーブに入れ

10

20

30

40

50

、「15分間加熱 室温に冷却」を1サイクルとして、計30サイクル行い、試験後の成形板の状態を観察し、以下の基準で評価した。

：外観良好（目視で白濁、割れ変形なし）、

：外観良好だが、白濁、変形あり、

×：試験片が黄変、白濁、変形した。

【0184】

(10) 成形シートの耐熱性試験は、160 のオープン中で、高さ150 mmの試料シート吊下げ用架台に、前記(7)で作製したシートの上部を、クリップで挟んで吊下げ、さらに、成形シートの下部に重りを吊るしたクリップで挟んで、成形シートに20 gの重さがかかるようにして吊るし、1時間放置した後のフィルムの伸びを観察し、以下の基準

10

：変形せず、

：若干の伸びがある、

×：10 mm以上の伸びがある。

【0185】

[製造例1] (開環重合体の製造)

窒素雰囲気下、脱水したトルエン400部に、1-ヘキセン0.68部、イソプロピルエーテル0.25部、イソブチルアルコール0.18部、イソブチルアルミニウム0.48部、及び六塩化タングステン0.77重量%トルエン溶液42部を室温で重合反応器に入れ混合した。次いで、この重合反応器に、45 で、ENDO体/EXO体=85/15 (モル比)である1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン(MTF)200部、及び六塩化タングステン0.77重量%トルエン溶液25重量部を2時間かけて連続添加し、重合した。トルエンを溶媒に用いた高速液体クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)より、得られた開環重合体の数平均分子量(Mn)は、19,500、重量平均分子量(Mw)は、37,100、分子量分布(Mw/Mn)は、1.90であった。

20

【0186】

[実施例1]

(水素添加)

製造例1で作製した重合反応液300部を攪拌器付きオートクレーブに移し、ケイソウ土担持ニッケル触媒(日産ガードラー触媒社製G-96D;ニッケル担持率58重量%)9部を加えて、150、45 kgf/cm²で10時間反応させた。この溶液をケイソウ土をろ過助剤としてポアサイズ1 μmのろ紙でろ過した。得られた反応溶液を2000部のイソプロピルアルコール中に攪拌下に注いで水素添加物を沈殿させ、ろ別して回収した。さらに、アセトン500部で洗浄した後、1 torr以下、100 に設定した真空乾燥器中で24時間乾燥し、開環重合体水素添加物を得た。収率は99%であった。

30

【0187】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖(炭素-炭素二重結合)水素添化率は99.7%で、側鎖6員環(ベンゼン環)水素添加率は100%、数平均分子量(Mn)は24,200、重量平均分子量(Mw)は44,900、分子量分布(Mw/Mn)は1.86であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したメチレンピーク面積の積分比「B/(A+B)」は0.08であった。結果を表1にまとめて示した。

40

【0188】

なお、この水素添加物の低複屈折、耐油脂性、低吸水性などの諸特性は、従来のもものと同等であった。

【0189】

[実施例2]

製造例1で作製した重合反応液300部を攪拌器付きオートクレーブに移し、アルミナ担持ニッケル触媒(日揮化学社製N163A;ニッケル担持率35重量%)12部を加え

50

、190、45 kgf/cm²で8時間反応させた。この溶液を実施例1と同様に処理し、重合体水素添加物を得た。収率は99%であった。

【0190】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添化率は99.9%、側鎖6員環水素添加率は100%であった。数平均分子量(Mn)は24,200、重量平均分子量(Mw)は45,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.86であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は0.17であった。結果を表1にまとめて示した。

【0191】

[実施例3]

(水素添加)

反応温度160で、触媒としてニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウム(Ni/Al=1/4;モル比)3部を150、12時間攪拌、熟成させたものを用いる以外は、実施例1と同様に重合及び水素添加を行い、水素添加物を得た。収率は99%であった。

【0192】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は99.8%、側鎖6員環水素添加率は100%、数平均分子量(Mn)は24,700、重量平均分子量(Mw)は45,200、分子量分布(Mw/Mn)は1.83であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は0.12であった。結果を表1にまとめて示した。

【0193】

[製造例2](開環重合体の製造)

窒素雰囲気下、脱水したトルエン400部に、1-ヘキセン0.60部、イソプロピルエーテル0.25部、イソブチルアルコール0.18部、イソブチルアルミニウム0.48部、及び六塩化タンゲステン0.77重量%トルエン溶液42部を室温で重合反応器に入れ混合した。次いで、重合反応器に、45で、ENDO体/EXO体=98/2(モル比)であるMTF200部、及び六塩化タンゲステン0.77重量%トルエン溶液25部を2時間かけて連続添加し、重合した。トルエンを溶媒に用いた高速液体クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)より、得られた開環重合体の数平均分子量(Mn)は24,200、重量平均分子量(Mw)は43,400、分子量分布(Mw/Mn)は1.79であった。

【0194】

[実施例4]

(水素添加)

製造例2で作製した重合反応液を用いた以外は実施例2と同様に行い、重合体水素添加物を得た。収率は99%であった。

【0195】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加物は99.6%、側鎖6員環水素添加率は100%、数平均分子量(Mn)は27,900、重量平均分子量(Mw)は49,200、分子量分布(Mw/Mn)は1.71であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は0.03であった。結果を表1にまとめて示した。

【0196】

[製造例3](開環重合体の製造)

窒素雰囲気下、脱水したトルエン400部に、1-ヘキセン0.80部、イソプロピルエーテル0.25部、イソブチルアルコール0.18部、イソブチルアルミニウム0.4

10

20

30

40

50

8部、及び六塩化タングステン0.77重量%トルエン溶液42部を室温で重合反応器に入れ混合した。次いで、重合反応器に、45で、ENDO体/EXO体=85/15(モル比)であるMTF200部、及び六塩化タングステン0.77重量%トルエン溶液25部を2時間かけて連続添加し、重合した。トルエンを溶媒に用いた高速液体クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)より、得られた開環重合体の数平均分子量(Mn)は、14,300、重量平均分子量(Mw)は、24,800、分子量分布(Mw/Mn)は1.73であった。

【0197】

[実施例5]

(水素添加)

製造例3で作製した重合反応液を用いた以外は実施例1と同様に行い、水素添加物を得た。収率は99%であった。

【0198】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加物は99.9%、側鎖6員環水素添加率は100%、数平均分子量(Mn)は14,700、重量平均分子量(Mw)は25,900、分子量分布(Mw/Mn)は1.76であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したピーク面積の積分比B/(A+B)は0.18であった。その他の特性は表1にまとめて示した。

【0199】

[比較例1]

(水素添加)

製造例2で作製した重合反応液を用い、230、12時間、水素添加反応をさせた以外は実施例2と同様に行い、水素添加物を得た。収率は99%であった。

【0200】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は99.9%、側鎖6員環水素添加率100%であった。数平均分子量(Mn)は24,200、重量平均分子量(Mw)は45,200、分子量分布(Mw/Mn)は1.87であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は0.76であった。結果を表1にまとめて示した。

【0201】

[比較例2]

(水素添加)

ENDO体/EXO体=20/80(モル比)であるMTFを使用して作製した重合体を用いる以外は、比較例1と同様に行い、水素添加物を得た。収率は99%であった。

【0202】

(重合体物性)

得られた水素添加物は、主鎖水素添加率は99.8%、側鎖6員環水素添加率は100%、数平均分子量(Mn)は21,000、重量平均分子量(Mw)は42,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.00であった。この水素添加物の¹³C-NMRスペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は、0.84であった。結果を表1にまとめて示した。

【0203】

[製造例4](開環共重合体の製造)

窒素雰囲気下、脱水したトルエン400部に、1-ヘキセン0.68部、イソプロピルエーテル0.25部、イソブチルアルコール0.18部、イソブチルアルミニウム0.48部、及び六塩化タングステン0.77重量%トルエン溶液42部を室温で重合反応器に入れ混合した。次いで、重合反応器に、45で、ENDO体/EXO体=85/15(モル比)であるMTF100部、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-

10

20

30

40

50

3 - ドデセン (T C D) 1 0 0 部、及び六塩化タングステン 0 . 7 7 重量%トルエン溶液 2 5 部を 2 時間かけて連続添加し、重合した。トルエンを溶媒に用いた高速液体クロマトグラフィー (ポリスチレン換算) より、得られた開環共重合体の数平均分子量 (M_n) は、2 0 , 4 0 0、重量平均分子量は (M_w) は、4 4 , 6 0 0、分子量分布 (M_w / M_n) は、2 . 1 9 であった。

【 0 2 0 4 】

[実施例 6]

(水素添加)

製造例 4 で作製した重合反応液 3 0 0 部を攪拌器付きオートクレーブに移し、前述のアルミナ担持ニッケル触媒 9 部を加え、1 9 0 、4 5 k g f / c m ² で 8 時間反応させた。この溶液を実施例 1 と同様に処理し、水素添加物を得た。収率は 9 9 % であった。

10

【 0 2 0 5 】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は 9 9 . 9 %、側鎖 6 員環水素添加率は 1 0 0 %、数平均分子量 (M_n) は 2 5 , 9 0 0、重量平均分子量 (M_w) は 5 3 , 4 0 0、分子量分布 (M_w / M_n) は 2 . 0 6 であった。この水素添加物の ^{1 3} C - N M R スペクトルで測定したピーク面積の積分比「 B / (A + B) 」は 0 . 1 5 であった。結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 2 0 6 】

[実施例 7]

(水素添加)

M T F 8 0 部と T C D 1 2 0 部を用いた以外は製造例 4 と同様に作製した重合反応液 3 0 0 部を攪拌器付きオートクレーブに移し、前述のケイソウ土担持ニッケル触媒 6 部を加え、1 5 0 、4 5 k g f / c m ² で 1 0 時間反応させた。この溶液を実施例 1 と同様に処理し、共重合体水素添加物を得た。収率は 9 9 % であった。

20

【 0 2 0 7 】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は 9 9 . 9 %、側鎖 6 員環水素添加率は 1 0 0 %、数平均分子量 (M_n) は 2 0 , 8 0 0、重量平均分子量 (M_w) は 4 7 , 2 0 0、分子量分布 (M_w / M_n) は 2 . 2 7 であった。この水素添加物の ^{1 3} C - N M R スペクトルで測定したピーク面積の積分比「 B / (A + B) 」は 0 . 0 4 であった。結果を表 1 にまとめて示した。

30

【 0 2 0 8 】

[実施例 8]

(水素添加)

M T F 1 8 0 部と T C D 2 0 部を用いた以外は製造例 4 と同様に作製した重合反応液 3 0 0 部を攪拌器付きオートクレーブに移し、前述のケイソウ土担持ニッケル触媒 8 部を加え、1 5 0 、4 5 k g f / c m ² で 1 0 時間反応させた。この溶液を実施例 1 と同様に処理し、共重合体水素添加物を得た。収率は 9 9 % であった。

【 0 2 0 9 】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は 9 9 . 9 %、側鎖 6 員環水素添加率は 1 0 0 %、数平均分子量 (M_n) は 2 3 , 7 0 0、重量平均分子量 (M_w) は 4 8 , 1 0 0、分子量分布 (M_w / M_n) は 2 . 0 3 であった。この水素添加物の ^{1 3} C - N M R スペクトルで測定したピーク面積の積分比「 B / (A + B) 」は 0 . 0 8 であった。結果を表 1 にまとめて示した。

40

【 0 2 1 0 】

[実施例 9]

(水素添加)

M T F の代わりに E N D O 体 / E X O 体 = 9 0 / 1 0 (モル比) である 1 , 4 - メタノ

50

- 1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a - オクタヒドロ - 9H - フルオレン (MOF) を用いた以外は製造例 1 と同様にして開環重合を行った。このようにして作製した重合反応液 300 部を攪拌器付きオートクレーブに移し、前述のケイソウ土担持ニッケル触媒 8 部を加え、150、45 kgf/cm² で 10 時間反応させた。この溶液を実施例 1 と同様に処理し、共重合体水素添加物を得た。収率は 99% であった。

【0211】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は 100%、側鎖 6 員環水素添加率は 100%、数平均分子量 (Mn) は 24,800、重量平均分子量 (Mw) は 45,900、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.85 であった。この水素添加物の ¹³C - NMR スペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は、0.07 であった。結果を表 1 にまとめて示した。

10

【0212】

[実施例 10]

(水素添加)

MOF 180 部と TCD 20 部を用いた以外は製造例 4 と同様に作製した重合反応液 300 部を攪拌器付きオートクレーブに移し、前述のケイソウ土担持ニッケル触媒 8 部を加え、150、45 kgf/cm² で 10 時間反応させた。この溶液を実施例 1 と同様に処理し、共重合体水素添加物を得た。収率は 99% であった。

20

【0213】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は 100%、側鎖 6 員環水素添加率は 100%、数平均分子量 (Mn) は 24,500、重量平均分子量 (Mw) は 50,200、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.05 であった。この水素添加物の ¹³C - NMR スペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は、0.06 であった。結果を表 1 にまとめて示した。

【0214】

[比較例 3]

(水素添加)

水素添加反応時間を 7 時間とした以外は比較例 1 と同様に行い、重合体水素添加物を得た。収率は 99% であった。

30

【0215】

(重合体物性)

得られた水素添加物の主鎖水素添加率は 99.4%、側鎖 6 員環水素添加率は 100%、数平均分子量 (Mn) は 24,000、重量平均分子量 (Mw) は 44,800、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.87 であった。この水素添加物の ¹³C - NMR スペクトルで測定したピーク面積の積分比「B/(A+B)」は 0.50 であった。結果を表 1 にまとめて示した。

【0216】

【表 1】

40

表 1

	水添前の重合体				水添後の重合体				
	単量体組成(wt%)			ENDO体 /EXO体	水添 温度	水添率(%)		Mn	Mw/Mn
	MTF	MOF	TCD			主鎖	6員環		
実施例 1	100	0	0	85/15	150	99.7	100	24,200	1.86
実施例 2	100	0	0	85/15	190	99.9	100	24,200	1.86
実施例 3	100	0	0	85/15	160	99.8	100	24,700	1.83
実施例 4	100	0	0	98/2	190	99.6	100	27,900	1.71
実施例 5	100	0	0	85/15	150	99.9	100	14,700	1.76
比較例 1	100	0	0	98/2	230	99.9	100	24,200	1.87
比較例 2	100	0	0	20/80	230	99.8	100	21,000	2.00
実施例 6	50	0	50	85/15	190	99.9	100	25,900	2.06
実施例 7	40	0	60	85/15	150	99.9	100	20,800	2.27
実施例 8	90	0	10	85/15	150	99.9	100	23,700	2.03
実施例 9	0	100	0	90/10	150	100	100	24,800	1.85
実施例 10	0	90	10	90/10	150	100	100	24,500	2.05
比較例 3	100	0	0	98/2	230	99.4	100	24,000	1.87

10

20

【 0 2 1 7 】

【 表 2 】

表 1 (続き)

	水添後の重合体		成形板		成形シート
	Tg (°C)	¹³ C-NMR ピーク面積比 [B / (A + B)]	耐熱性試験	スチーム 滅菌試験	耐熱性試験
実施例 1	166	0.08	○	○	○
実施例 2	161	0.17	○	○	○
実施例 3	165	0.12	○	○	○
実施例 4	177	0.03	○	○	○
実施例 5	161	0.18	○	○	○
比較例 1	135	0.76	×	×	×
比較例 2	130	0.84	×	×	×
実施例 6	162	0.15	○	○	○
実施例 7	164	0.04	○	○	○
実施例 8	164	0.08	○	○	○
実施例 9	161	0.07	○	○	○
実施例 10	162	0.06	○	○	○
比較例 3	141	0.50	△	△	×

30

40

【 0 2 1 8 】

50

表1の結果より、 ^{13}C -NMRによるピーク面積比が $B/(A+B) = 0.30$ を満足するノルボルネン系重合体を用いて得られた成形物は、耐熱性が十分であり、夫々の耐熱性試験において優れた評価結果を示した。

【0219】

なお、これらの実施例2～10及び比較例1～3で得られた水素添加物の低複屈折、耐油脂性、低吸水性などの諸特性は、実施例1のものと同様、従来のものと同等であった。

【0220】

【産業上の利用可能性】

本発明のノルボルネン系重合体は、従来のノルボルネン系重合体の特徴である透明性、低複屈折、耐油脂性、低吸水性などに優れるだけでなく、耐熱性が特に優れ、高温下での変形が極めて小さいため、医療、電気・電子、光学分野などにおいて、特に高温下における成形材料及び成形物としての用途に適している。

【0221】

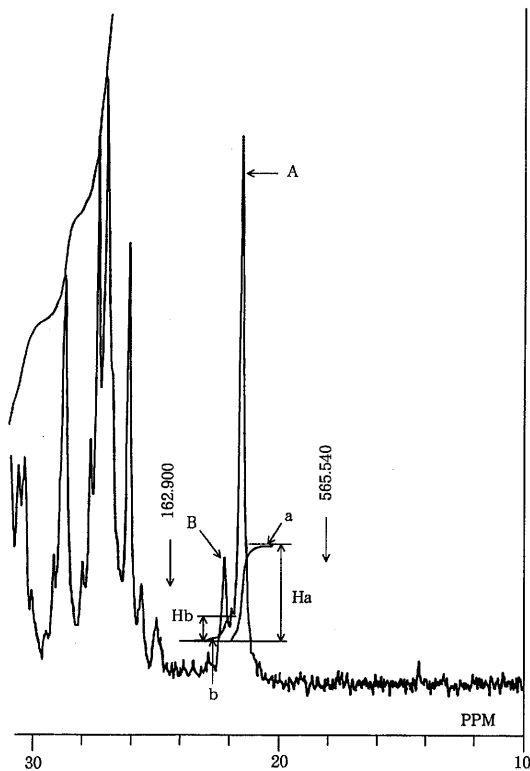
【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン(MTF)開環重合体水素添加物の ^{13}C -NMRスペクトルの一部である。

10

【図1】

図1



フロントページの続き

(72)発明者 村上 俊秀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平07-053680(JP,A)

特開平07-041550(JP,A)

特開平07-216061(JP,A)

特開平06-248164(JP,A)

特開平02-255715(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00-61/12