(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3646334号
(P3646334)
(45)発行日　平成17年5月11日(2005.5.11)　(24)登録日　平成17年2月18日(2005.2.18)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 32/08　C08F 32/08
C08F 4/70　C08F 4/70

請求項の数 3　(全 9 頁)

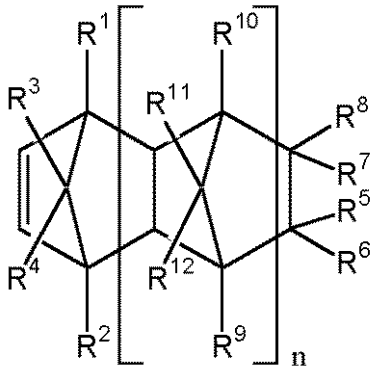
(21)出願番号　特願平7-32263
(22)出願日　平成7年2月21日(1995.2.21)
(65)公開番号　特開平7-304834
(43)公開日　平成7年11月21日(1995.11.21)
審査請求日　平成14年1月15日(2002.1.15)
(31)優先権主張番号　特願平6-42298
(32)優先日　平成6年3月14日(1994.3.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(72)発明者　長岡　健二
千葉県市原市姉崎海岸５の１　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　大井　伸夫
千葉県市原市姉崎海岸５の１　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　間下　健太郎
千葉県市原市姉崎海岸５の１　住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】環状オレフィン系重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）パラジウム化合物成分と、（Ｂ）遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分とを主成分とする触媒を用いて環状オレフィン類を重合する環状オレフィン系重合体の製造方法であって、（Ａ）パラジウム化合物成分が、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウムまたはパラジウムアセチルアセトネートであり、（Ｂ）遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分が、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムまたはテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチルであることを特徴とする環状オレフィン系重合体の製造方法。
【請求項２】
環状オレフィン類が、一般式〔１〕



〔１〕

（式中、R^1～R^{12}は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基および炭素数１～２０の有機基からなる群から選ばれる置換基を示し、R^5とR^7は環を形成してもよい。ｎは０以上の整数を示す。）で表される化合物であることを特徴とする請求項１記載の環状オレフィン系重合体の製造方法。

【請求項３】

ノルボルネンおよび５－メトキシカルボニルノルボルネンを共重合することを特徴とする請求項１記載の環状オレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は環状オレフィン系重合体の製造方法に関する。更に詳しくはパラジウム化合物を必須成分とする高活性な触媒を用いる環状オレフィン系重合体の製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ノルボルネンに代表される環状オレフィン類は各種の重合法によって重合し、付加構造を主体とする環状オレフィン系重合体を与えることが知られている。このような環状オレフィン重合体は、一般に、非環状のオレフィン重合体に比して高いガラス転移温度を有しており、高耐熱性樹脂としてフィルムや各種成形品としての応用が期待されている。

【０００３】

かかる環状オレフィン系重合体の製造法としては各種のものが知られており、例えばノルボルネン系重合体については、米国特許第３３３０８１５号公報に$Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$を触媒に用いる方法が提案されており、また特開平４－６３８０７号公報には遷移金属化合物成分とアルミノキサン成分とからなる触媒を用いる方法が提案されている。しかし、前者には触媒活性が低いという問題が有り、後者には多量のアルミノキサンを用いなければならないために重合体中に多量の金属が残留し、重合体の劣化や着色等の原因となるという問題があった。

【０００４】

かかる問題点が改善された方法として，特開平５－２６２８２１号公報には遷移金属化合物成分および遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分とからなる触媒を用いて、共重合体を含む環状オレフィン系重合体を製造する方法が提案されている。該方法はアルミノキサン等の助触媒を多量に用いることなく比較的高い触媒効率を達成できるという点で優れた方法であるが、環状オレフィン類の転化率が低くいという点、および多くの場合助触媒として取り扱いの難しい有機アルミニウム化合物の使用を必要とする点でまだ十分ではない。このように、環状オレフィン系重合体については、現在のところまだ工業的に満足な方法は見つかっていないというのが実状である。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の課題は、極めて少量の触

媒で高い環状オレフィン類の転化率を実現する方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、遷移金属化合物成分と遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分とからなる触媒を用いる方法に基礎を置く環状オレフィン系重合体の製造法について鋭意研究を重ねた結果、遷移金属化合物成分としてパラジウム化合物を用いた触媒が特異的に高い活性を発現し、有機アルミニウム化合物不使用の条件下でも環状オレフィン類の極めて高い転化率をもたらすということを見い出し本発明を完成するに至った。従来好ましいとされていたジルコニウム，ハフニウム，チタン，ニッケル等の他の遷移金属の化合物に比し、パラジウム化合物だけがはるかに高い活性の触媒を与えるということは驚きに値する。

【０００７】

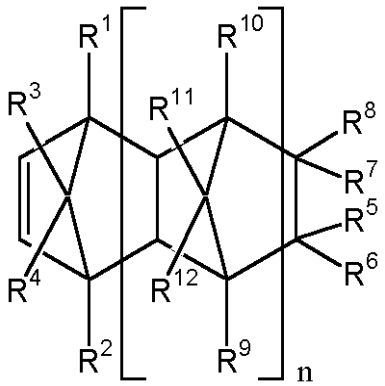
すなわち、本発明は、（Ａ）パラジウム化合物成分と、（Ｂ）遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分とを主成分とする触媒を用いて環状オレフィン類を重合する環状オレフィン系重合体の製造方法であって、（Ａ）パラジウム化合物成分が、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウムまたはパラジウムアセチルアセトネートであり、（Ｂ）遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分が、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムまたはテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチルであることを特徴とする環状オレフィン系重合体の製造方法を提供するものである。

【０００８】

本発明において使用される環状オレフィン類とは各種の置換基を有してもよい４個以上の炭素原子が環を形成し、該環の中に１個の炭素－炭素二重結合を含む化合物のことである。このような環状オレフィン類としてはシクロブテン，シクロペンテン，シクロヘキセン等の単環状オレフィン；３－メチルシクロペンテン、３－メチルシクロヘキセン等の置換単環状オレフィン；ノルボルネンや１、２－ジヒドロジシクロペンタジエン等の多環状オレフィン；１－メチルノルボルネンや５－メチルノルボルネン等の置換多環状オレフィンが例示される。これらの中でも好ましい環状オレフィン類は、一般式〔１〕

【０００９】

【化１】



〔１〕

（式中、R^1 ～R^{12}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基および炭素数１～２０の有機基からなる群から選ばれる置換基を示し、R^5 とR^7 は環を形成してもよい。ｎは０以上の整数を示す。）で表わされる化合物である。ここに置換基の一員である炭素数１～２０の有機基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；メチリデン基、エチリデン基、ビニル基、アリル基等の不飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリーロキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチルオキシ基等のアシルオキシ基；トリメチ

ルシリル基等のシリル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；カルボキシル基；シアノ基；並びに上記アルキル基、アリール基およびアラルキル基の水素原子の一部がハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シリル基、アルキルアミノ基あるいはシアノ基で置換された基を挙げることができる。
好ましい置換基は、水素原子；炭素数１～２０のアルキル基、特に好ましくは炭素数１～１０のアルキル基；炭素数１～２０のアリール基、特に好ましくは炭素数１～１０のアリール基；炭素数１～２０のアラルキル基、特に好ましくは炭素数１～１０のアラルキル基および炭素数１～２０の不飽和炭化水素基、特に好ましくは炭素数１～１０の不飽和炭化水素基からなる群から選ばれる置換基である。

【００１０】
一般式〔Ｉ〕で表される好ましい環状オレフィン類の具体例としては、ノルボルネン、５－メチルノルボルネン、５－エチルノルボルネン、５－ブチルノルボルネン、５－フェニルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、エチリデンノルボルネン、８－メチルテトラシクロドデセン、８－エチルテトラシクロドデセン、５－アセチルノルボルネン、５－アセチルオキシノルボルネン、５－メトキシカルボニルノルボルネン、５－エトキシカルボニルノルボルネン、５－メチル－５－メトキシカルボニルノルボルネン、５－シアノノルボルネン、８－メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、８－シアノテトラシクロドデセン等を列挙することができる。

【００１１】
重合に際してこれらの環状オレフィン類は単独または複数で使用される。また、環状オレフィン系重合体の有する優れた性質を損なわない範囲、すなわち一般には全単量体中の環状オレフィン類の割合が５０重量％を下回らない範囲で環状オレフィン類と共重合性の他の単量体を環状オレフィン類と一緒に用いることは何ら差し支えない。かかる他の単量体の例としてはエチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチルペンテン－１、１－ヘキセン、１－オクテン等のα－オレフィン；スチレン等のアルケニル芳香族炭化水素；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；塩化ビニル等の不飽和ハロゲン化炭化水素；メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート等のα，β－不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル等を挙げることができる。

【００１２】
本発明の方法において触媒の（Ａ）成分を構成するパラジウム化合物は、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウム及びパラジウムアセチルアセトネートである。

【００１３】
本発明の方法において触媒の（Ｂ）成分を構成する化合物は、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、テトラ（ペンタフロオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチルである。これらは、単独で、あるいは二以上を併用して用いることができる。

【００１４】
本発明の方法において環状オレフィン類の重合は上記（Ａ）成分と（Ｂ）成分を主成分とする触媒によって引き起こされるのであるが、該触媒は該両成分を接触させることによって生成する。接触させる方法としては任意の方法が採用できる。即ち、適当な溶媒中で（Ａ）成分と（Ｂ）成分を予め混合した溶液として用いてもよいし、重合系へ（Ａ）成分と（Ｂ）成分、あるいはそれらをモノマーまたは適当な溶媒に溶かした溶液を同時または別々に供給して重合系内で接触させてもよい。
尚、（Ａ）成分、（Ｂ）成分のみの系で環状オレフィン系重合体を工業的に生産する為の十分な触媒活性が得られるが、更に第三成分としての有機アルミニウム化合物の使用は何

らこれを妨げるものではない。かかる有機アルミニウム化合物の例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等を挙げることができる。

【００１５】

パラジウム化合物成分（Ａ）の使用量は選ばれる環状オレフィン類の種類や他の重合条件によってその好適な値が異なるため、一概にその範囲を定めることはできないが、通常、使用されるモノマーに対して０．０００００１～１モル％、好ましくは０．０００１～０．１モル％である。遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物成分（Ｂ）の使用量も特に制限されないが、パラジウム化合物成分（Ａ）１モル当たり、通常０．１～１０モル、好ましくは０．５～５モルである。

【００１６】

本発明方法の実施に当たって、重合法としてはバッチ式または連続式の塊状重合法、適当な溶媒を使用しての溶液重合法あるいはスラリー重合法等、任意の方法を採用することができる。また、塊状重合の一形態である反応成形の手法を採用することもできる。溶媒を使用する場合、触媒を失活させないという条件の各種の溶媒が使用可能であり、このような溶媒の例として、ベンゼン、トルエン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素；ジクロロメタン、二塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。

【００１７】

重合温度については特に制限はなく、一般に－１００～２５０℃、好ましくは－５０～２００℃が採用される。また、圧力についても制限はないが、一般に１００ｋｇ／ｃｍ^2 以下、好ましくは常圧～５０ｋｇ／ｃｍ^2 で実施される。

【００１８】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例によりその範囲を限定されるものではない。

なお、実施例中における［η］とは、テトラリンを溶媒として１３５℃で測定した極限粘度のことである。

【００１９】

実施例１

窒素置換した３００ｍｌの丸底セパラブルフラスコ中にパラジウムアセチルアセトネート０．０１ミリモル、脱水トルエン１００ｍｌ、５モル／ｌ濃度のノルボルネンのトルエン溶液１０ｍｌ（ノルボルネンとして５０ミリモル）を仕込み、加温して５０℃の均一溶液となした。ここへ、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム０．０１ミリモルを加え、５０℃で１時間撹拌を続けた。この時点で反応系は生成重合体がトルエンに懸濁したスラリー状を呈していた。該スラリー状反応混合物をメタノール１００ｍｌに投じ、沈殿した白色固体をロ取した。該固体をメタノールで洗浄後、減圧乾燥して得た重合体の収量は４．６２ｇ（ノルボルネンの転化率として９８．２％、触媒活性として４６２ｋｇ／ｍｏｌ－Ｐｄ）であった。該重合体の赤外吸収スペクトルには炭素－炭素二重結合に基づく吸収が認められず、該重合体が飽和構造のポリノルボルネンであることが確かめられた。また、該重合体のうち１３５℃のテトラリンに可溶の部分の割合は５３％であり、該可溶部の［η］は３．１ｄｌ／ｇであった。尚、該重合体は０～３００℃の間に示差熱分析におけるガラス転移点を示さなかった。

【００２０】

実施例２

実施例１におけるパラジウムアセチルアセトネートを塩化パラジウムに、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムをテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチルに、そして重合時間１時間を３時間に変えた以外は実施例１と同様に操作し、ポリノルボルネン４．５４ｇを得た。この収量はノルボルネンの転化率として９６．５％、触媒活性として４５４ｋｇ／ｍｏｌ－Ｐｄに相当する。

【００２１】

比較例１
実施例１におけるパラジウムアセチルアセトネートをチタニウムオキシアセチルアセトネートに変えた以外は実施例１と同様に操作したが、重合体の生成は認められなかった。
【００２２】
比較例２
実施例１におけるパラジウムアセチルアセトネートをニッケルアセチルアセトネートに変えた以外は実施例１と同様に操作したが、重合体の生成は認められなかった。
【００２３】
比較例３
実施例１におけるパラジウムアセチルアセトネートをハフニウムアセチルアセトネートに変えた以外は実施例１と同様に操作したが、重合体の生成は認められなかった。
【００２４】
比較例４
実施例１におけるパラジウムアセチルアセトネートをジルコニウムアセチルアセトネートに変えた以外は実施例１と同様に操作したが、重合体の生成は認められなかった。
【００２５】
比較例５
実施例１におけるパラジウムアセチルアセトネート０．０１ミリモルを（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム０．１ミリモルに、そしてテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム０．０１ミリモルをテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム０．１ミリモルに変えた以外は実施例１と同様に操作し、重合体１．１５ｇを得た。この収量はノルボルネンの転化率として２４．５％、触媒活性として１１．５ｋｇ／ｍｏｌ－Ｚｒという低い値に相当する。
【００２６】
実施例３
実施例１における装置にパラジウムアセチルアセトネート０．００１ミリモル、脱水トルエン１００ｍｌ、５モル／ｌ濃度のノルボルネンのトルエン溶液１０ｍｌ（ノルボルネンとして５０ミリモル）を仕込み、加温して５０℃の均一溶液となした。ここへ、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム０．００１ミリモル、次いで１モル／ｌ濃度のトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液０．２ｍｌを加え、５０℃で３時間攪拌を続けた。この時点で反応系は生成重合体がトルエンに懸濁したスラリー状を呈していた。該スラリー状反応混合物を実施例１と同様に後処理し、ポリノルボルネン４．２９ｇを得た。この収量はノルボルネンの転化率として９１．３％、触媒活性として４２９０ｋｇ／ｍｏｌ－Ｐｄに相当する。
【００２７】
比較例６
実施例３におけるパラジウムアセチルアセトネート０．００１ミリモルをニッケルアセチルアセトネート０．０１ミリモルに、そしてテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム０．００１ミリモルをテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム０．０１ミリモルに、そして１モル／ｌ濃度のトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液０．２ｍｌを２ｍｌに変えた以外は実施例３と同様に操作したところ、溶液状態の反応混合物が得られた。該反応混合物を実施例１と同様に後処理し、重合体１．０４ｇを得た。この収量はノルボルネンの転化率として２２．１％、触媒活性として１０４ｋｇ／ｍｏｌ－Ｎｉという値に相当する。
【００２８】
実施例４
実施例１における装置にパラジウムアセチルアセトネート２．４ｍｇ（０．００８ミリモル）、脱水トルエン３ｍｌ、ノルボルネン１．８８ｇ（２０ミリモル）および５－メトキシカルボニルノルボルネン３．０４ｇ（２０ミリモル）を仕込み、加温して５０℃の均一溶液となした。ここへ、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム６

．４ｍｇ（０．００８ミリモル）を加え、５０℃で１時間撹拌を続けたところ、溶液状態の反応混合物が得られた。該反応混合物を実施例１と同様に後処理し、重合体０．６５ｇを得た。該重合体がノルボルネン単位と５－メトキシカルボニルノルボルネン単位からなる共重合体であることの確認はＩＲおよびＮＭＲに依った。該共重合体の［η］は０．８３ｄｌ／ｇであり、元素分析の値から求めた５－メトキシカルボニルノルボルネン単位の含有率は２０．４モル％であった。また、該共重合体のクロロホルム溶液から流延法にて得たフィルムは透明で可撓性を有していた。

【００２９】

比較例７

パラジウムアセチルアセトネートをニッケルアセチルアセトネートに変え、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムの添加に次いで、更に１モル／ｌ濃度のトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液２ｍｌを添加した以外は実施例４と同様に操作した。しかし、重合体の生成は認められなかった。

【００３０】

実施例５

実施例１における装置にパラジウムアセチルアセトネート１．５ｍｇ（０．００５ミリモル）、脱水トルエン２１ｍｌ、ノルボルネン１．１８ｇ（１２．５ミリモル）および５－ブチルノルボルネン１．８８ｇ（１２．５ミリモル）を仕込み、加温して５０℃の均一溶液となした。ここへ、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム４．０ｍｇ（０．００５ミリモル）を加え、５０℃で３時間撹拌を続けたところ、溶液状態の反応混合物が得られた。該反応混合物を実施例１と同様に後処理し、共重合体１．５７ｇを得た。該共重合体の［η］は０．４１ｄｌ／ｇであり、示差熱分析によって求めたガラス転移点は２８７℃であった。

【００３１】

比較例８

実施例５におけるパラジウムアセチルアセトネートをニッケルアセチルアセトネートに変えた以外は実施例５と同様に操作したが、重合体の生成は認められなかった。

【００３２】

実施例６

５－ブチルノルボルネン１．８８ｇを５－ヘキシルノルボルネン２．２２ｇ（１２．５ミリモル）に変え、５０℃での撹拌時間を７時間に変えた以外は実施例５と同様に操作し、共重合体２．１２ｇを得た。該共重合体の［η］は０．２７ｄｌ／ｇ、ガラス転移点は１７７℃であった。

【００３３】

実施例７

５－ヘキシルノルボルネン２．２２ｇを５－オクチルノルボルネン２．５８ｇ（１２．５ミリモル）に変えた以外は実施例６と同様に操作し、共重合体２．２０ｇを得た。該共重合体の［η］は０．９５ｄｌ／ｇ、ガラス転移点は１０３℃であった。

【００３４】

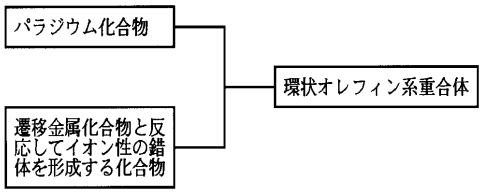
【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の方法によれば有用な環状オレフィン系重合体を極めて少量の触媒を用いて効率的に生産でき、その工業的価値は頗る大である。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、本発明の製造方法を示すフローチャート図である。本フローチャート図は本発明の実施態様を示す代表例であり、本発明は何ら本図に限定されるものではない。

【図１】



フロントページの続き

審査官　中島　庸子

(56)参考文献　特開平０５－２６２８２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 32/08
C08F 4/70