

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 4 月 28 日(28.04.2011)



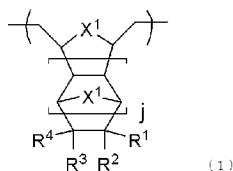
(10) 国際公開番号
WO 2011/048784 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006133
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 15 日(15.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-242490 2009 年 10 月 21 日(21.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須永 忠弘 (SUNAGA, Tadahiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大川 祐一 (OKAWA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2970017 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 水谷 祐喜 (MIZU-TANI, Hiroki) [JP/JP]; 〒2970017 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治, 外 (HAYAMI, Shinji et al.); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 - 9 - 2 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: POLYMER PURIFICATION METHOD AND POLYMER

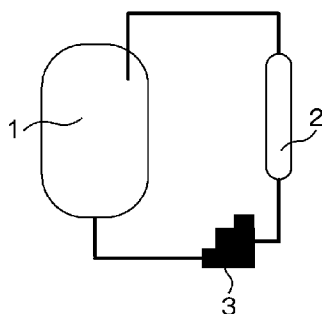
(54) 発明の名称: ポリマーの精製方法およびポリマー



[図1]

(57) Abstract: A solution which contains a cyclic olefin polymer containing at least a repeating structural unit [A] represented by general formula (1) and a metal component is brought into contact with an organic compound containing a basic functional group and an acidic functional group, and the resulting solution is brought into contact with a basic adsorbent to remove the metal component contained in the solution.

(57) 要約: 少なくとも一般式 (1) で表される繰返し構造単位 [A] を含有する環状オレフィンポリマーおよび金属成分を含む液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを接触させ、次いで、前記液を塩基性吸着剤に接触させて、前記液中に含まれる金属成分を除去する。



WO 2011/048784 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリマーの精製方法およびポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマーの精製方法およびポリマーに関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルカメラモジュール用のマイクロレンズ、撮像レンズ、光学素子（マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリー光学素子、ブレード回折光学素子、フォトニクス結晶など）等の光学材料用途、ArFエキシマレーザ露光、EUV露光用等のレジスト材料等の半導体製造プロセス材料用途、反射防止フィルター、記録メディア、ディスプレイ材料、有機ELや液晶プラスチック部材等の電子デバイス材料用途等において、高純度の高透明樹脂材料の需要が高まり、光学特性の優れる環状オレフィンポリマーはこれらの分野で広く用途展開が検討されている。

[0003] 環状オレフィンポリマーの製造方法として、環状オレフィンモノマーを、配位重合触媒、付加重合触媒、リビングラジカル重合触媒、または開環メタセシス重合触媒と水素添加反応触媒（開環メタセシス重合後の残存する二重結合の水素添加（以下水添という）用の触媒）を利用して重合することが知られている。

触媒に含まれる金属成分が環状オレフィンポリマーに残存してしまうことでポリマー材料および製品における変色、光学特性の悪化、電気・電子特性への悪影響、または半導体製造プロセス内の金属汚染等が起こるため、これらの問題を回避することが最先端技術用途への展開において課題である。

[0004] この課題を解決する方法としてポリマー中からの残留金属成分の除去方法が、従来から提案されている。遷移金属触媒を用いて製造する環状オレフィンポリマー製品中の残留金属を除去する方法として、例えば、環状オレフィンモノマーとオレフィンとの配位共重合体の溶液をアルカリ、酸水溶液と接

触させる方法、または、環状オレフィンモノマーとオレフィンとの配位共重合体の溶液を珪藻土などの濾過材と接触させる方法（特許文献1）や、環状オレフィンモノマーをパラジウム系の触媒で付加重合して得られる環状オレフィンポリマーをシリカ表面にメルカプトプロピルトリメトキシシランで修飾した吸着剤で処理することにより、ポリマー中に単位質量に対して6.0 ppmであったパラジウムを0.13 ppmまで低下する方法（特許文献2）が知られている。

[0005] また、開環メタセシス重合反応および水添反応により得られるポリマーの精製方法として、重合触媒残渣を含有するポリマー溶液を、水添触媒を担持した吸着剤で処理して、重合触媒に由来するチタン等の金属含有量が1 ppm以下の熱可塑性ノルボルネン系重合体水素添加物を得る方法（特許文献3）が知られている。

[0006] また、特許文献4には、以下のような方法が開示されている。

エステルを含む環状オレフィンモノマーをタングステン系触媒により開環メタセシス重合した後、ルテニウム系錯体触媒で水添反応して開環メタセシス重合体水素添加物溶液を得る。その後、この開環メタセシス重合体水素添加物溶液に対し、酸化剤、あるいは塩基性化合物を添加し、残留金属成分を抽出する操作を繰り返し、貧溶媒相に金属成分を除去する。そして、ポリマー中のタングステンを3 ppm、ルテニウムを0.1 ppm未満に低減する。

さらに、特許文献5には、以下のような方法が開示されている。

シアノ基を有する環状オレフィンモノマーをモリブデン系触媒で開環メタセシス重合する。その後、トリメチレンジアミンを加え攪拌してからポリマー溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体を析出する。さらに開環メタセシス重合体と、酸性化合物と接触させてから、メタノールに排出することにより、金属成分を430 ppmから30 ppmに低減する。

[0007] また、特許文献6には、以下のような方法が開示されている。

3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物を、開

環メタセシス触媒であるビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムクロライドで開環メタセシス重合し、重合終了後に酢酸ビニルで不活性化する。これにより、ポリマーの主鎖に酸素原子を含有する環状オレフィンポリマーを得る。このポリマーを含む溶液を、活性アルミナに3回通過させて吸着処理することにより、重合触媒に由来する遷移金属を除去、精製する。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平6-240511号公報
特許文献2：特開2008-101169号公報
特許文献3：特開平4-363312号公報
特許文献4：特開平7-109310号公報
特許文献5：特開平10-324737号公報
特許文献6：特開2001-163958号公報

発明の概要

- [0009] 特許文献1～3に開示された方法は、環状オレフィンポリマーの骨格中に触媒金属と容易に配位結合を形成できるヘテロ原子を含有しないポリマーを対象にしている。特許文献1～3に開示された方法では、ポリマーが、触媒金属と容易に配位結合を形成できるヘテロ原子を含有する骨格を有する場合は、金属成分を除去することは困難である。

特許文献4に開示された方法では、貧溶媒相と良溶媒相の煩雑な抽出、分離操作を繰り返す必要があるため、残留金属成分の除去効率において改善の余地がある。

また、特許文献5に開示された方法においても、析出した環状オレフィンポリマーの回収、溶媒への再溶解等操作が煩雑で、残留金属成分の除去効率において改善の余地がある。

これに加え、特許文献4、5に開示された方法での、金属の除去レベルには必ずしも満足するものではなかった。

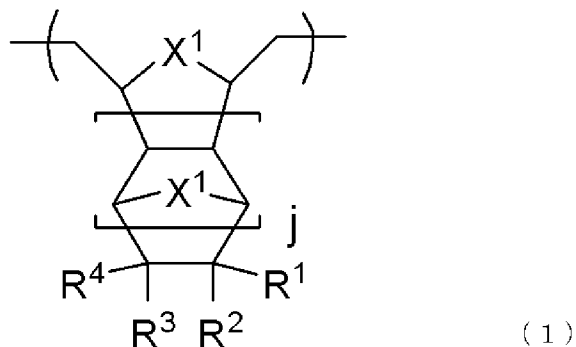
また、特許文献6に開示された方法においても、重合触媒に由来する金属を200ppmまでにしか低減することができず、精製方法として十分満足できるものではない。

本発明は上記のような課題を解決するためになされたものであって、効率よく残留金属成分を除去することができ、かつ、残留金属成分を確実に低減させることができる精製方法を提供することを目的とする。

[0010] 本発明は、以下に示される。

[1] 少なくとも一般式(1)で表される繰返し構造単位〔A〕を含有する環状オレフィンポリマーおよび金属成分を含む液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを接触させ、次いで、前記液を塩基性吸着剤に接触させて、前記液中に含まれる金属成分を除去するポリマーの精製方法。

[0011] [化1]



[0012] (式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、炭素数3～20のアルコシアルキルオキシカルボニル、炭素数4～20のアルコシカルボニルアルキルオキシカルボニル、または炭素数1～20のシアノから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコシアルキル、炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれ、 $R^1 \sim R^4$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-PR^5-$ 、および $-CR^5$

R⁶ーから（R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素または炭素数1～20のアルキルを表す）選ばれ、同一でも異なってもよい。jは0または1を表す。）

[0013] [2] 前記金属成分がモリブデン、ルテニウム、タングステン、パラジウム、ロジウムのいずれかである[1]に記載のポリマーの精製方法。

[3] 前記有機化合物の塩基性官能基が電子対供与体であり、酸性官能基がプロトン供与体である[1]または[2]に記載のポリマーの精製方法。

[0014] [4] 塩基性官能基および酸性官能基を含有する前記有機化合物が、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、3-ピリジンスルホン酸のいずれかである[1]～[3]のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

[0015] [5] 前記塩基性吸着剤に含まれる塩基性官能基がアミノ基である[1]～[4]のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

[0016] [6] 前記環状オレフィンポリマーを含む前記液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する前記有機化合物とを接触させ、前記液中に含まれる前記金属成分と、前記有機化合物とにより会合物を形成し、

前記会合物が形成された前記液に塩基性吸着剤を接触させて、前記液中に含まれる会合物を前記塩基性吸着剤に吸着させて、前記液中に含まれる前記金属成分を除去する[1]～[5]のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

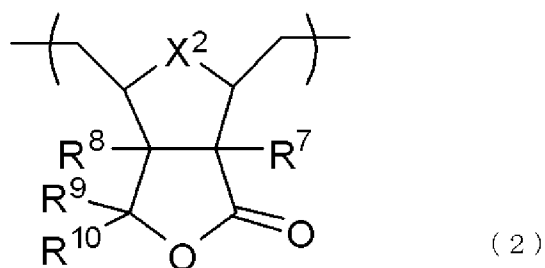
[0017] [7] 前記環状オレフィンポリマーを含む前記液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを接触させた後、塩基性吸着剤を入れた充填塔に前記環状オレフィンポリマーを含む前記液を通し、前記金属成分を除去する[1]～[6]のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

[8] 前記環状オレフィンポリマーを含む前記液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを混合し、その後、この混合物に対し、前記塩基性吸着剤を添加した後、前記塩基性吸着剤を分離し、前記金属成分を除去する[1]～[6]のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

[9] 前記環状オレフィンポリマーが、一般式(2)で表される繰返し構造

単位〔B〕を含み、繰返し構造単位〔A〕と繰返し構造単位〔B〕とのモル比〔A〕／〔B〕が〔A〕／〔B〕＝25／75～90／10である〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

[0018] [化2]

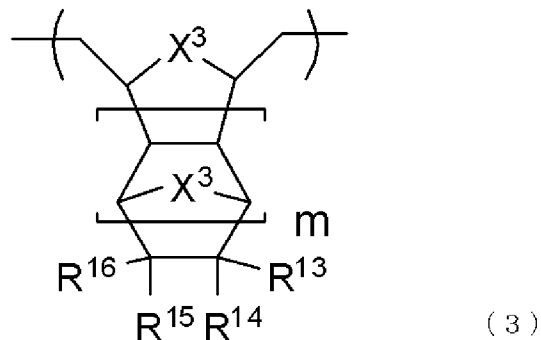


[0019] (式中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～10のアルキルであり、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{11}-$ 、または $-CR^{11}R^{12}-$ から(R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に水素または炭素数1～20のアルキルを表す)選ばれる。)

〔10〕前記繰返し構造単位〔A〕の X^1 、前記繰返し構造単位〔B〕の X^2 のうち一方が $-O-$ であり、他方が $-CH_2-$ である〔9〕に記載のポリマーの精製方法。

[0020] [11] 前記環状オレフィンポリマーが、前記繰返し構造単位〔B〕と一般式(3)で表される繰返し構造単位〔C〕とを有し、繰返し構造単位〔A〕と繰返し構造単位〔B〕と繰返し構造単位〔C〕とのモル比(〔A〕+〔B〕)／〔C〕が(〔A〕+〔B〕)／〔C〕＝95／5～5／95である〔9〕に記載のポリマーの精製方法。

[0021] [化3]



[0022] (式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つが、カルボン酸または炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコキシアルキル、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、または炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれ、 $R^{13} \sim R^{16}$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^3 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{17}-$ 、 $-PR^{17}-$ 、および $-CR^{17}R^{18}-$ から(R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立に水素または炭素数1～20のアルキルを表す)選ばれ、同一でも異なってもよい。 m は0または1を表す。)

[0023] [12] 前記繰返し構造単位〔A〕の X^1 、前記繰返し構造単位〔B〕の X^2 、前記繰返し構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも一つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である[11]に記載のポリマーの精製方法。

[13] [1]～[12]に記載のいずれかに記載の精製方法によって得られた、全残留金属成分の含有量が1000ppb以下である環状オレフィンポリマー。

[0024] 本発明によれば、効率よく金属成分を除去することができ、かつ、金属成分を確実に低減させることができる精製方法およびこの精製方法により精製されたポリマーが提供される。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]精製装置を示す模式図である。

[図2]精製装置を示す模式図である。

[図3]精製装置を示す模式図である。

[図4]合成例1～7で得られたポリマーの構成単位を示す図である。

発明を実施するための形態

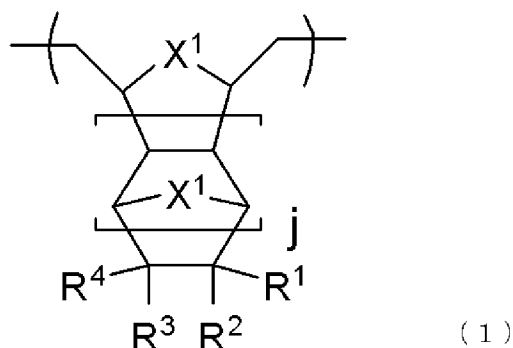
[0026] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

はじめに、本発明の概要について説明する。

本発明のポリマーの精製方法は、少なくとも一般式(1)で表される繰返し構造単位〔A〕を含有する環状オレフィンポリマーおよび金属成分を含む

液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを接触させ、次いで、前記液を塩基性吸着剤に接触させて、前記液中に含まれる前記金属成分を除去するポリマーの精製方法である。

[0027] [化4]



[0028] (式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、炭素数3～20のアルコシアルキルオキシカルボニル、炭素数4～20のアルコキシカルボニルアルキルオキシカルボニル、または炭素数1～20のシアノから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコシアルキル、炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれ、 $R^1 \sim R^4$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-PR^5-$ 、および $-CR^5R^6-$ から(R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素または炭素数1～20のアルキルを表す)選ばれ、同一でも異なってもよい。 j は0または1を表す。)

なお、 $R^1 \sim R^4$ は、一部が炭素数2～20のアルコキシカルボニル、炭素数3～20のアルコシアルキルオキシカルボニル、炭素数4～20のアルコキシカルボニルアルキルオキシカルボニル、または炭素数1～20のシアノから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコシアルキル、炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれるが、同じものであってもよい。

[0029] ここで、前記環状オレフィンポリマーに含まれる金属成分は、主に、前記

環状オレフィンポリマーを製造する際の開環メタセシス重合に使用される開環メタセシス重合触媒に由来する残留金属成分および、開環メタセシス重合により得られたポリマーの主鎖の二重結合に対して、水素添加し飽和結合とする水添触媒に由来する残留金属成分である。

[0030] この本発明では、ヘテロ原子を含有する、極性の高い環状オレフィンポリマー溶液に含まれる、モリブデン、パラジウム、ロジウム、ルテニウムやタングステン等の金属成分（製造触媒金属成分）を含むポリマー溶液を貧溶媒で析出する操作や、ポリマー溶液を洗浄および分液等の操作をすることなく、溶液状態のまま精製でき、残留金属成分を効果的にかつ効率よく除去することができる。

[0031] （環状オレフィンポリマーおよび環状オレフィンポリマーの重合）

精製対象となる環状オレフィンポリマーは、少なくとも上述した一般式（1）で表される繰返し構造単位〔A〕を含有する環状オレフィンポリマーである。R¹～R⁴のうち少なくとも一つが、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、炭素数3～20のアルコキシアルキルオキシカルボニル、炭素数4～20のアルコキシカルボニルアルキルオキシカルボニル、または炭素数1～20のシアノから選ばれる。

[0032] ここで、炭素数2～20のアルコキシカルボニルとしては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、シクロオクチルオキシカルボニル、ノルボニルオキシカルボニル、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル、1-メチルノルボニルオキシカルボニル、1-エチルノルボニルオキシカルボニル、1-エトキシプロピルオキシカルボニル、1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニル、テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニル、およびテトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル、1-アダマンチルオキシカルボニル、2-アダマンチルオ

キシカルボニル等が挙げられる。なかでも、tert-ブトキシカルボニル、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル、1-メチルノルボニルオキシカルボニル、1-エチルノルボニルオキシカルボニル、1-エトキシプロピルオキシカルボニル、1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニル、テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニル、およびテトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル、1-アダマンチルオキシカルボニル、2-アダマンチルオキシカルボニルが好ましい。

[0033] 炭素数3～20のアルコキシアルキルオキシカルボニルとしては、例えば、メトキシメチルオキシカルボニル、エトキシメチルオキシカルボニル、n-プロポキシメチルオキシカルボニル、イソプロポキシメチルオキシカルボニル、n-ブトキシメチルオキシカルボニル、イソブトキシメチルオキシカルボニル、tert-ブトキシメチルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシメチルオキシカルボニル、シクロオクチルオキシメチルオキシカルボニル、ノルボニルオキシメチルオキシカルボニル、1-メチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル、1-エチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル、1-メチルノルボニルオキシメチルオキシカルボニル、1-エチルノルボニルオキシメチルオキシカルボニル、1-エトキシプロピルオキシメチルオキシカルボニル、1-エトキシ-1-メチルエチルオキシメチルオキシカルボニル、テトラヒドロフラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル、およびテトラヒドロピラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル、1-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル、2-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル等が挙げられる。なかでも、メトキシメチルオキシカルボニル、エトキシメチルオキシカルボニル、n-プロポキシメチルオキシカルボニル、イソプロポキシメチルオキシカルボニル、n-ブトキシメチルオキシカルボニル、イソブトキシメチルオキシカルボニル、tert-ブトキシメチルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキ

シメチルオキシカルボニル、シクロオクチルオキシシメチルオキシカルボニル、ノルボニルオキシシメチルオキシカルボニルが好ましい。

[0034] 炭素数 4 ~ 20 のアルコキシカルボニルアルキルオキシカルボニルとしては、例えば、メトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、エトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル、イソプロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、イソブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、シクロオクチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、ノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-メチルノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エチルノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エトキシプロピルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、およびテトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル等が挙げられる。なかでも、*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-メチルノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エチルノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エトキシプロピルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、および

テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、
1-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル、2-アダマン
チルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルが好ましい。

[0035] 炭素数1~20のシアノとしては、例えば、シアノ基、またはシアノメチ
ル、シアノエチル、1-シアノプロピル、1-シアノブチル、1-シアノヘ
キシル等の炭素数2~20のシアノアルキル基が挙げられる。なかでも、シ
アノ、シアノメチル、シアノエチルが好ましい。

[0036] その他の $R^1 \sim R^4$ としては、水素、炭素数1~20のアルキル、ハロゲン
、炭素数1~20のハロゲン化アルキル、炭素数1~20のアルコキシ、炭
素数2~20のアルコキシアルキル、炭素数6~20のアリールオキシカル
ボニルから選ばれる。

炭素数1~20のアルキルとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル
、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、シクロペンチル
、シクロヘキシル等が挙げられ、

さらに、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、

また、炭素数1~20のハロゲン化アルキルとしては、例えば、フルオロ
メチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル
、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリブロ
モメチル等が挙げられる。

[0037] また、炭素数1~20のアルコキシとしては、例えば、メトキシ、エトキ
シ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、tert-ブトキシまたは
メントキシ等が挙げられ、炭素数2~20のアルコキシアルキルとしては、
例えば、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、tert-ブトキ
シメチル、tert-ブトキシエチルまたはメトキシメンチル等が挙げられる。
さらに、炭素数6~20のアリールオキシカルボニルとしては、例えば、フ
ェノキシカルボニル、またはナフトキシカルボニル等が挙げられる。

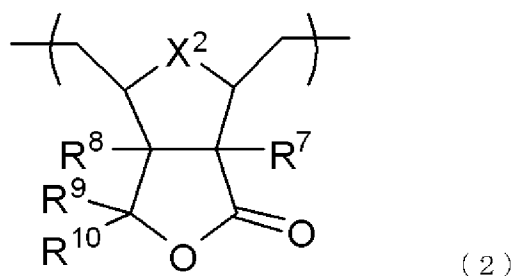
[0038] $R^1 \sim R^4$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^1 は-O-、-
S-、-NR⁵-、-PR⁵-、および-CR⁵R⁶-から（R⁵、R⁶はそれぞ

れ独立に水素または炭素数 1 ～ 20 のアルキルを表す) 選ばれ、同一でも異なってもよい。j は 0 または 1 を表す。

炭素数 1 ～ 20 のアルキルとしては、メチル、エチルが好ましい。

[0039] 環状オレフィンポリマーは、一般式 (1) で表わされる繰り返し構造単位 [A] に対応する環状オレフィンモノマー、および一般式 (2) で表わされる繰り返し構造単位 [B] に対応する環状オレフィンモノマーを開環メタセシス触媒で重合し、水添触媒のもとに水素添加することにより得られるものであってもよい。

[0040] [化5]



[0041] (式中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1 ～ 10 のアルキルであり、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{11}-$ 、または $-CR^{11}R^{12}-$ から (R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ～ 20 のアルキルを表す) 選ばれ、同一でも異なってもよい。)

[0042] また、一般式 (2) において、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1 ～ 10 のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-エチルシクロペンチル、または1-エチルシクロヘキシル等のアルキルであり、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{11}-$ 、または $-CR^{11}R^{12}-$ (R^{11} 、 R^{12} は水素、炭素数 1 ～ 20 のアルキルを表す) から選ばれ、 R^{11} 、 R^{12} は、メチル、エチル、イソプロピル、*tert*-ブチル、シクロヘキシルなどの炭素数 1 ～ 20 のアルキルが例示される。

[0043] 本発明における好ましい実施態様において、一般式 (1) で表される構造

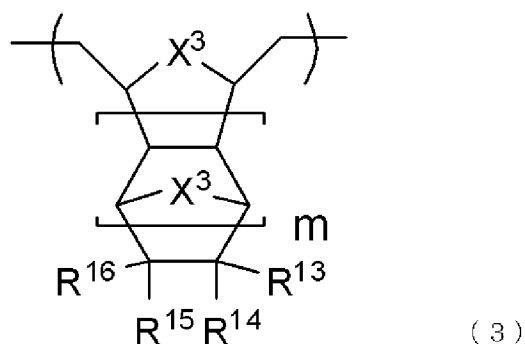
単位〔A〕と一般式（２）で表される構造単位〔B〕の構成モル比〔A〕／〔B〕は、 $25/75 \sim 90/10$ であり、好ましくは $30/70 \sim 80/20$ であり、さらに好ましくは $35/65 \sim 70/30$ である。

ここで、より極性が高く、撥水性を抑制し、ポリマー材料としての水接触角をより低角度に設計できる観点から、構造単位〔A〕の X^1 、構造単位〔B〕の X^2 のうち一方が $-O-$ であり、他方が $-CH_2-$ であることが好ましい。

[0044] さらに、本発明における環状オレフィンポリマーは、一般式（１）で表わされる繰り返し構造単位〔A〕に対応する環状オレフィンモノマー、一般式（２）で表わされる繰り返し構造単位〔B〕に対応する環状オレフィンモノマー、一般式（３）で表わされる繰り返し構造単位〔C〕に対応する環状オレフィンモノマーを開環メタセシス触媒で重合し、水添触媒のもとに水素添加したものであってもよい。

また、一般式（１）で表わされる繰り返し構造単位〔A〕に対応する環状オレフィンモノマーと一般式（２）で表わされる繰り返し構造単位〔B〕に対応する環状オレフィンモノマーとを開環メタセシス触媒で重合し、水添触媒のもとに水素添加した後、一般式（１）で表される構造単位〔A〕のうち、一部の構造単位〔A〕の $R^1 \sim R^4$ のエステルを酸またはアルカリで加水分解、または酸分解、または熱で分解して、一般式（３）で表される構造単位〔C〕を含有する環状オレフィンポリマーとすることにより得られるものであってもよい。

[0045] [化6]



[0046] （式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つが、カルボン酸または炭素数2～

20のヒドロキシカルボニルアルキルから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコキシアルキル、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、または炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれ、 $R^{13} \sim R^{16}$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^3 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{17}-$ 、 $-PR^{17}-$ 、および $-CR^{17}R^{18}-$ から（ R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立に水素または炭素数1～20のアルキルを表す）選ばれ、同一でも異なってもよい。 m は0または1を表す。）

なお、 $R^{13} \sim R^{16}$ の一部は、カルボン酸または炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコキシアルキル、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、または炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれる同じものであってもよい。

カルボン酸は、カルボキシル基を有する基（カルボン酸基）であり、たとえば、 $-COOH$ があげられる。

炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルとしては、例えば、ヒドロキシカルボニルメチル、ヒドロキシカルボニルエチル、ヒドロキシカルボニルプロピル、ヒドロキシカルボニルブチル等があげられる。

炭素数1～20のアルキルとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等があげられる。

炭素数1～20のハロゲン化アルキルとしては、例えば、フルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリブロモメチル等があげられる。

炭素数1～20のアルコキシとしては、例えば、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシまたはメント

キシ等があげられる。

炭素数2～20のアルコキシアルキルとしては、例えば、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、tert-ブトキシメチル、tert-ブトキシエチルまたはメトキシメンチル等があげられる。

炭素数2～20のアルコシカルボニルとしては、メトシカルボニル、エトシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル等があげられる。

炭素数6～20のアリールオキシカルボニルとしては、例えば、フェノキシカルボニル、またはナフトキシカルボニル等があげられる。

さらに、R¹⁷、R¹⁸のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル等が挙げられる。

[0047] 本発明における好ましい実施態様において、一般式(1)で表される構造単位[A]、一般式(2)で表される構造単位[B]と一般式(3)で表される構造単位[C]の構成モル比([A] + [B]) / [C]は、95/5～5/95であり、好ましくは90/10～10/90であり、さらに好ましくは80/20～20/80である。

ここで、より極性が高く、撥水性を抑制し、ポリマー材料としての水接触角をより低角度に設計できる観点からは、構造単位[A]のX¹、構造単位[B]のX²、構造単位[C]のX³のうち少なくとも1つがーOーであり、その他がーCH₂ーであることが好ましい。

[0048] 重合および水添によって得られる一般式(1)で表される繰返し構造単位[A]でj = 0、X¹がーCH₂ーである環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、5-メトシカルボニルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(n-プロポキシカルボニル)ービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-イソプロポキシカルボニルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(n-ブトキシカルボニル)ービシ

クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-イソブトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(tert-ブトキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロペンチルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロオクチルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ノルボルニルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-メチルノルボルニルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-エチルノルボルニルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-エトキシプロピルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-アダマンチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-アダマンチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシメチルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシメチルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(n-プロポキシメチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-イソプロポキシメチルオキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(n-ブトキシメチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-メチル-プロポキシメチルオキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(tert-ブトキシメチルオキシカルボ

ニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-シクロペンチルオキシメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-シクロヘキシルオキシメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-シクロオクチルオキシメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-ノルボルニルオキシメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-メチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-エチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-メチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-エチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-エトキシプロピルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-エトキシ-1-メチルエチルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(テトラヒドロフラン2-イルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(テトラヒドロピラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(1-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(2-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-メトキシカルボニルメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-エトキシカルボニルメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(n-プロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-イソプロポキシカルボニルメチルオキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-(n-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5-イソブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル

ルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロオクチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-メチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-メチルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エチルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エトキシプロピルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノエチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノプロピルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等が挙げられる。

[0049] また、前記と同様に一般式（１）で表される繰返し構成単位〔Ａ〕で $j = 0$ 、 X^1 が $-O-$ である環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、５－メトキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－エトキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（ n －プロポキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－イソプロポキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（ n －ブトキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－イソブトキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（tert－ブトキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－シクロペンチルオキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－シクロヘキシルオキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－シクロオクチルオキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－ノルボルニルオキシカルボニル－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－メチルシクロペンチルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－エチルシクロペンチルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－メチルノルボルニルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－エチルノルボルニルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－エトキシプロピルオキシオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－エトキシ－１－メチルエチルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（テトラヒドロフラン－２－イルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（テトラヒドロピラン－２－イルオキシカルボニル）－７－オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（１－アダマンチルオキシカルボニル）－７－オキサ

サビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-アダマンチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (n-プロポキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-イソプロポキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (n-ブトキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-メチル-プロポキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (tert-ブトキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロオクチルオキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-メチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-メチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エトキシ-1-メチルエチルオキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-エトキシ-1-メチルエチルオキシメチルオキシカルボニル) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (テトラヒドロフラン-2-イルオキシメチルオキシカル

ルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (テトラヒドロピランー2ーイルオキシメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーアダマンチルオキシメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (2ーアダマンチルオキシメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーメトキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーエトキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (nープロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーイソプロポキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (nーブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーイソブトキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (tertーブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシクロオクチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーノルボニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーメチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーエチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーメチルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーエチルノ

ルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーエトキシプロピルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーエトキシー1ーメチルエチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (テトラヒドロフランー2ーイルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (テトラヒドロピランー2ーイルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (1ーアダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ー (2ーアダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル)ー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシアノー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシアノメチルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシアノエチルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、5ーシアノプロピルー7ーオキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン等が挙げられる。

- [0050] さらに、前記と同様に一般式 (1) で表される繰返し構成単位 [A] で $j = 1$ 、 X^1 が $-CH_2-$ である環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、8ーメトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ー3ードデセン、8ーエトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ー3ードデセン、8ー (nープロポキシカルボニル)ーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ー3ードデセン、8ーイソプロポキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ー3ードデセン、8ー (nーブトキシカルボニル)ーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ー3ードデセン、8ーイソブトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ー3ードデセン、8ー (tertーブトキシカルボニル)ーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1}

0] - 3-ドデセン、8-シクロペンチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-シクロヘキシルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-シクロオクチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-ノルボルニルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-メチルノルボルニルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-エチルノルボルニルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-エトキシプロピルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(1-アダマンチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(2-アダマンチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-メトキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-エトキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(n-プロポキシメチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-イソプロポキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-(n-ブトキシメチルオキシカルボニル)-テトラシクロ [

4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-イソブトキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (tert-ブトキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-シクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-シクロヘキシルオキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-シクロオクチルオキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-ノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-メチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-エチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-メチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-エチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-エトキシプロピルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-エトキシ-1-メチルエチルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (テトラヒドロフラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (テトラヒドロピラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (2-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-メトキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラ

シクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-エトキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (n-プロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-イソプロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (n-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-イソブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-シクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-シクロオクチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-ノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (1-メチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (1-メチルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (1-エチルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (1-エトキシプロピルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8- (1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) -テトラシクロ

ロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (1-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- シアノ- テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- シアノメチル- テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- シアノエチル- テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- シアノプロピル- テトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン等が挙げられる。

[0051] さらに、前記と同様に一般式 (1) で表される繰返し構成単位 [A] で $j = 1$ 、 X^1 が -O- である環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、8-メトキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-エトキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (n-プロポキシカルボニル) - 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-イソプロポキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (n-ブトキシカルボニル) - 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-イソブトキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8- (tert-ブトキシカルボニル) - 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-シクロペンチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] - 3-ードデセン、8-シクロヘキシルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4

. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-シクロオクチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-ノルボルニルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-メチルノルボルニルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-エチルノルボルニルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-エトキシプロピルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-エトキシ-1-メチルエチルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(1-アダマンチルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(2-アダマンチルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-メトキシメチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-エトキシメチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(n-プロポキシメチルオキシカルボニル)-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-イソプロポキシメチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3-ードデセン、8-(n-ブトキシメチルオ

キシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソブトキシメチルオキシカルボニル-1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(tert-ブトキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-シクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル-1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-シクロヘキシルオキシメチルオキシカルボニル-1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-シクロオクチルオキシメチルオキシカルボニル-1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル-1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-メチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-エチルシクロペンチルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-メチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-エチルノルボルニルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-エトキシプロピルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-エトキシ-1-メチルエチルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(テトラヒドロフラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(テトラヒドロピラン-2-イルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(1-アダマンチルオキシメチルオキシカルボニル) - 1,1-オキサテ

トラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8- (2-ア
 ダマンチルオキシメチルオキシカルボニル) - 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-メトキシカルボニルメ
 チルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-エトキシカルボニルメチルオキシカルボニル-
 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8- (n-プロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11-オキ
 サテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-イソ
 プロポキシカルボニルメチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ
 [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8- (n-ブトキシカル
 ボニルメチルオキシカルボニル) - 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0
 , 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-イソブトキシカルボニルメチルオ
 キシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}
] - 3-ドデセン、8- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシカルボニ
 ル) - 11-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ド
 デセン、8-シクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-1
 1-オキサテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、
 8-シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-11-オキ
 サテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-シク
 ロオクチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル-11-オキサテトラ
 シクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8-ノルボルニル
 オキシカルボニルメチルオキシカルボニル-11-オキサテトラシクロ [4
 , 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8- (1-メチルシクロペン
 チルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11-オキサテトラシク
 ロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8- (1-エチルシク
 ロペンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11-オキサテト
 ラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3-ドデセン、8- (1-メチ
 ルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11-オキサ

テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (1 - エチルノルボルニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (1 - エトキシプロピルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (1 - エトキシ - 1 - メチルエチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (テトラヒドロフラン - 2 - イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (テトラヒドロピラン - 2 - イルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (1 - アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - (2 - アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシカルボニル) - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - シアノ - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - シアノメチル - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - シアノエチル - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、8 - シアノプロピル - 11 - オキサテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン等が挙げられる。

[0052] さらに、一般式 (1) の X¹ をチア、アザ、メチルアザ、ホスファ、メチルホスファに換えたビシクロ系オレフィンモノマーやテトラシクロ系オレフィンモノマーが挙げられる。

[0053] 重合および水添によって得られる一般式 (2) で表される繰返し構造単位 [B] で X² が -CH₂- である環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、4 - オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ - 8 - エン - 3 - オン、4 - オキサ - 5, 5 - ジメチルトリシクロ [5. 2

、 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン、4-オキサー 2, 6-ジメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン、4-オキサー 2, 5, 5, 6-テトラメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン等が挙げられる。

[0054] また、前記と同様に X²がーOーである環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、4, 10-ジオキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン、4, 10-ジオキサ-5, 5-ジメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン、4, 10-ジオキサ-2, 6-ジメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン、4, 10-ジオキサ-2, 5, 5, 6-テトラメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン-3-オン等が挙げられる。

[0055] さらに、一般式 (2) の X²をチア、アザ、メチルアザ、ホスファ、メチルホスファに換えたトリシクロ系オレフィンモノマーが挙げられる。

[0056] 重合および水添によって得られる一般式 (3) で表される繰返し構造単位 [C] で m=0、X³がーCH₂ーである環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、5-ヒドロキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルメチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルエチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルプロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルブチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等が挙げられる。

[0057] また、前記同様に一般式 (3) で表される繰返し構造単位 [C] で m=0、X³がーOーである環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、5-ヒドロキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルメチル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルエチル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシカルボニルプロピル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5

ーヒドロキシカルボニルブチルー7ーオキサビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプトー2ーエン等が挙げられる。

[0058] さらに、前記同様に一般式（3）で表される繰返し構造単位〔C〕で $m=1$ 、 X^3 がーCH₂ーである環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、8ーヒドロキシカルボニルーテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルメチルーテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルエチルーテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルプロピルーテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルブチルーテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン等が挙げられる。

[0059] さらに、前記同様に一般式（3）で表される繰返し構造単位〔C〕で $m=1$ 、 X^3 がーOーである環状オレフィンポリマーの具体的な環状オレフィンモノマーとしては、8ーヒドロキシカルボニルー11ーオキサテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルメチルー11ーオキサテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルエチルー11ーオキサテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルプロピルー11ーオキサテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン、8ーヒドロキシカルボニルブチルー11ーオキサテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ー3ードデセン等が挙げられる。

[0060] 環状オレフィンモノマーの重合反応に使用される触媒は、前記環状オレフィンモノマーを開環メタセシス重合できる触媒であれば特に限定されないが、例えば、モリブデン、タングステン、ルテニウム等の有機遷移金属アルキリデン錯体触媒、または、有機遷移金属錯体と、助触媒としてのルイス酸との組合せによる開環メタセシス触媒が挙げられる。

例えば、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$

、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 等のタングステン系ハロゲン錯体や、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ （式中、 Pr^i はiso-プロピル基、 Bu^t はtert-ブチル基、 thf はテトラヒドロフランを表す。）等のモリブデン系ハロゲン錯体と、助触媒として有機アルミニウム化合物、有機錫化合物またはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素等の有機金属化合物とから成る開環メタセシス触媒、

また、アミン化合物、エステル化合物、エーテル化合物などの電子供与性化合物の存在下における $MoCl_6$ 、 WCl_6 、 $ReCl_5$ 、 $TiCl_4$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 等の無機遷移金属ハロゲン化合物と、助触媒としての前述したルイス酸との組合せによる開環メタセシス触媒を用いることができる。

[0061] 本発明では、特に、ヘテロ原子を含有する、極性の高い環状オレフィンモノマーを重合できる触媒を効率的に除去することができ、たとえば、タングステン、モリブデン、ルテニウム等の有機遷移金属アルキリデン錯体を、開環メタセシス重合触媒に使用した場合に、効率よく精製することができる。

[0062] さらに、有機遷移金属アルキリデン錯体の開環メタセシス重合触媒として、具体的には、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OC(CF_3)_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OC(CF_3)_3)_2$ （式中の Pr^i はiso-プロピル基、 Bu^t はtert-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。）等のタングステン系アルキリデン触媒、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)($

$\text{OBU}^t)_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMe}_2) (\text{OBU}^t)_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCPH}_2) (\text{OBU}^t)_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMePh}) (\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMe}_2) (\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCPH}_2) (\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMe}_2) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMe}_2) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCPH}_2) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMePh}) (\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMePh}) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2 (\text{PMe}_3)$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCHCMePh}) (\text{OPh})_2 (\text{PMe}_3)$ 、
 (式中のPriはiso-プロピル基、Bu^tはtert-ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、
 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHBu}^t) (\text{OBU}^t)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHBu}^t) (\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHBu}^t) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHBu}^t) (\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OBU}^t)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OBU}^t)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2\text{Ph}) (\text{OCMe}(\text{CF}_3))_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) (\text{CHCMe}_2$

$\text{Ph}) (\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_2$ (式中の Pr^i は *iso*-プロピル基、 Bu^t は *tert*-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。) 等のモリブデン系アルキリデン触媒、 $\text{Ru}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2$ (式中の Ph はフェニル基を表す。) 等のルテニウム系アルキリデン触媒等が挙げられる。上記開環メタセシス触媒は、単独に、または2種以上併用してもよい。

[0063] 本発明のポリマーの精製方法において除去する重合触媒金属成分は、モリブデン、タングステン、ルテニウム、イリジウム、タンタル、ルテニウム、バナジウム、チタン、パラジウム、ロジウム等の遷移金属が挙げられる。好ましくは、モリブデン、タングステン、ルテニウムである。

[0064] 重合反応において環状オレフィンモノマーと有機遷移金属アルキリデン錯体の開環メタセシス重合触媒のモル比は、環状オレフィンモノマーが開環メタセシス重合触媒1モルに対して10当量～50000当量であり、好ましくは50当量～30000当量、より好ましくは100当量～20000当量である。

[0065] 重合反応は、無溶媒でも溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンまたはジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンまたはデカリン等の脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロライド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンまたはトリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、酢酸メチルまたは酢酸エチル等のエステル等が挙げられ、これらの2種類以上を併用してもよい。

[0066] また、重合反応は、オレフィン類やジエン類等の連鎖移動剤共存下で行ってもよい。連鎖移動剤として用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の α -オレフ

インが挙げられ、さらに、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、アリルトリイソプロピルシラン等のケイ素含有オレフィンが挙げられ、また、ジエンとしては、1、4-ペンタジエン、1、5-ヘキサジエン、1、6-ヘプタジエン等の非共役系ジエンが挙げられる。さらに、これらオレフィンまたはジエンはそれぞれ単独または2種類以上を併用してもよい。

[0067] 共存させるオレフィンまたはジエンの使用量は、環状オレフィンモノマー1モルに対してオレフィンまたはジエンが、好ましくは0.001当量～1000当量、より好ましくは0.01当量～100当量の範囲である。また、オレフィンまたはジエンが、開環メタセシス重合触媒1モルに対して、好ましくは0.1当量～2000当量、より好ましくは1当量～1000当量の範囲である。これら量比を任意に設定することにより、分子量の大きさを設定することができると共に、連鎖移動剤の使用により重合反応に使用する開環メタセシス重合触媒の使用量が低減し、金属の除去効率が高まる。

[0068] 重合反応のモノマー濃度は、環状オレフィンモノマーの反応性および重合溶媒への溶解性等によっても異なり一様ではないが、通常、溶媒1kgに対する環状オレフィンモノマーの濃度は、0.001kg/kg～3kg/kgであり、好ましくは0.01kg/kg～2kg/kg、さらに好ましくは0.02kg/kg～1kg/kgの範囲である。反応温度は、環状オレフィンモノマーおよび開環メタセシス触媒の種類や量等によって異なるが、通常-30℃～150℃の反応温度であり、好ましくは0℃～120℃、さらに好ましくは15℃～100℃の温度である。反応時間は、通常、1分～10時間であり、好ましくは5分～8時間、さらに好ましくは10分～6時間である。

[0069] 重合反応後、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類等で反応を停止し、開環メタセシス重合体溶液を得ることができる。

[0070] 前述した環状オレフィンポリマーは、前記開環メタセシス重合で得られた

環状オレフィンポリマーを水素下で水添触媒を用いて水添反応して得られる。この水添反応は、ヘテロ原子を含有する環状オレフィンポリマーの主鎖の二重結合を水添するものであれば均一系触媒でも不均一系触媒でもよく、また、アミン、アルコールなどの電子供与性の化合物を併用してもよい。

[0071] 水添触媒の具体例として、不均一系触媒ではパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ケイソウ土、合成ゼオライト等の担体に担持させた担持型金属触媒、また、均一系触媒では、ナフテン酸ニッケル／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、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムクロリド、酢酸ロジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジヒドリドテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等が挙げられ、さらに、均一系触媒として水素の存在下に有機金属錯体とアミン化合物からなる水添触媒を用いて水素添加することもできる。さらに、有機金属錯体の具体例としては、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）白金、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）オスミウム、ジクロロヒドリドビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、トリクロロニトロシルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロビス（アセトニトリル）ビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロビス（テトラヒドロフラン）ビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリド（トルエン）トリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（ジエチルフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドニトロシルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、

ルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリメチルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリエチルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリメチルジフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリジメチルフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリオートリルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (ジクロロエチルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (ジクロロフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロトリス (トリメチルホスフィト) ルテニウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィト) ルテニウム等が挙げられる。

[0072] 本発明のポリマーの精製方法において除去する水添触媒金属成分としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の遷移金属が挙げられる。好ましくは、ルテニウム、パラジウム、ロジウムである。

[0073] 水添反応の溶媒は、重合反応の溶液をそのまま使用しても、異なる溶媒を使用してもよい。また、環状オレフィンポリマーの不飽和結合を水素添加に使用する水添触媒の使用量は、不均一系または均一系触媒の金属成分量として環状オレフィンポリマーの重量に対して 5 p p m ~ 5 0 0 0 p p m、好ましくは 1 0 p p m ~ 2 0 0 0 p p m である。水添反応のポリマー濃度は、環状オレフィンポリマー、水添触媒および溶媒の種類等によって異なるが、通常、溶媒 1 k g に対する環状オレフィンポリマーの濃度は、0. 0 0 1 k g / k g ~ 3 k g / k g であり、好ましくは 0. 0 1 k g / k g ~ 2 k g / k g、さらに好ましくは 0. 0 2 k g / k g ~ 1 k g / k g の範囲である。

[0074] 環状オレフィンポリマーの水添反応は、水素圧力が通常、常圧 ~ 3 0 M P a、好ましくは 0. 5 M P a ~ 2 0 M P a、特に好ましくは 2 M P a ~ 1 5 M P a の範囲で行われ、その反応温度は、通常 0 ° C ~ 3 0 0 ° C の温度であり、好ましくは室温 ~ 2 5 0 ° C、特に好ましくは 5 0 ° C ~ 2 0 0 ° C の温度範囲である。反応時間は、通常、1 分 ~ 5 0 時間であり、好ましくは 1 0 分 ~ 3 0 時間、さらに好ましくは 3 0 分 ~ 2 0 時間である。

水素添加物は、環状オレフィンポリマーの不飽和結合に水添触媒の存在下で、水素を好ましくは50%～100%、より好ましくは80%～100%、さらに好ましくは90%～100%の割合で添加して得ることができる。

[0075] 一般式(3)の $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つが、カルボン酸または炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルで表される構造単位〔C〕を含有する環状オレフィンポリマーは、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つがカルボン酸または炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルで表される構造単位〔C〕に相当する環状オレフィンモノマーを重合し、さらに、主鎖の不飽和結合に水素を添加することによって飽和結合とする方法、または、一般式(1)で表される構造単位〔A〕のうち、一部の構造単位〔A〕の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つのエステルを酸またはアルカリによる加水分解または酸脱離、あるいは熱分解して、一般式(3)の $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つが、カルボン酸または炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルで表される構造単位〔C〕を含有する環状オレフィンポリマーとする方法のいずれで製造してもよい。

[0076] さらに、一般式(3)で表される構造単位〔C〕に相当する環状オレフィンモノマーを重合し、さらに水素添加する方法は、前記、一般式(1)で表される構造単位〔A〕および一般式(2)で表される構造単位〔B〕に相当する環状オレフィンモノマーを重合し、さらに水素添加する同様の反応で行うことができる。

[0077] また、一般式(1)で表される構造単位〔A〕の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つのエステルを酸またはアルカリで加水分解または酸脱離して、一般式(3)で表される構造単位〔C〕の $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つが、カルボン酸または炭素数2～20のヒドロキシカルボニルアルキルである環状オレフィンポリマーとする方法は、硫酸、塩酸、硝酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸または酢酸等の酸性触媒と水の存在下で行う加水分解、または酸脱離、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ性触媒と水の存在下で行うアルカリ性の加水分解のいずれで行っても

よい。または、エステルを熱で分解してアルコキシ基を脱離する方法は、酸またはアルカリを添加せず、加熱のみで分解を行ってもよい。

[0078] 一般式(1)で表される構造単位〔A〕の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つのエステルを酸またはアルカリによる加水分解または酸脱離、あるいは熱分解する反応温度は、通常 $0^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度であり、好ましくは室温 $\sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲である。エステルの酸またはアルカリによる加水分解または酸脱離反応、あるいは熱による脱離反応は、重合反応後、水添反応後または、重合触媒および水添触媒の残留金属成分を除去した後、いずれの段階で行ってもよい。

[0079] (環状オレフィンポリマーの精製)

本発明の精製方法は、前記環状オレフィンポリマーと、触媒に由来する金属成分とが含まれる液に対し、塩基性および酸性官能基を含有する有機化合物を接触させ、該金属成分と該有機化合物の塩基性官能基とで配位または電荷移動相互作用等により会合物を形成する工程(第一工程)と、

前記液を塩基性吸着剤に接触させることで、前記会合物を塩基性吸着剤に接触させて、会合物の有機化合物に由来する酸性官能基と塩基性吸着剤とをイオン結合または水素結合などの物理的相互作用によって吸着させ、会合物の金属成分を除去する(第二工程)とを含む。これらの二つの工程によってヘテロ原子を含有する、極性の高い環状オレフィンポリマーから製造触媒金属成分を除去することができる。

ここで、前記環状オレフィンポリマーと、金属成分とが含まれる液は、環状オレフィンポリマーや、金属成分が液中に溶解していてもよく、また、環状オレフィンポリマーや金属成分が溶解していなくてもよい。

[0080] 塩基性官能基および酸性官能基を含有する前記有機化合物の塩基性官能基は、電子対を供与する官能基、すなわち、電子対供与体であり、 π 電子、非共有電子対、アニオンのいずれかを有する塩基性官能基を含有する有機化合物である。

この塩基性官能基としては、少なくとも π 電子を有する共役二重結合炭素

、窒素、酸素、リンおよび／または硫黄原子を含有する官能基が好ましく、例えば、フェニル基、シクロペンタジエニル基、アミノ基、ピリジンやフェナントロリン等の含窒素縮合複素環系官能基、エーテル基、シアノ基、水酸基、エステル基、カルボニル基、ホスフィン、ホスフェート等のリン含有官能基、チオエーテル基、チオール基、スルホニル基などの官能基が挙げられ、特に、金属成分との会合力の強さの観点から、ピリジン、フェナントロリン等の含窒素縮合複素環系官能基が好ましい。

さらに、該有機化合物の酸性官能基は、プロトンを与える官能基、すなわち、プロトン供与体であり、フェノール水酸基、リン酸、ホウ酸、カルボン酸、スルホン酸（リン酸基、ホウ酸基、カルボキシ基、スルホ基）等のいずれか含む官能基であり、塩基性吸着剤とイオン結合または水素結合などの物理的相互作用によって吸着する能力を要する官能基であればよく、特に、吸着力の観点から、カルボン酸、スルホン酸が好ましい。

[0081] これら塩基性および酸性官能基を含有する有機化合物として、具体的には、2-シクロペンタジエニルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-メトキシエチルシクロペンタジエン、2-ジメチルアミノエチルシクロペンタジエン、N, N-ジメチル-N'-2-シクロペンタジエニルエチルヒドラジン、2-シクロペンタジエニルエタンカルボキシイミド、3-(2-シクロペンタジエニルエチル)ピリジン、5-(2-シクロペンタジエニルエチル)1, 10-フェナントロリン、2-シクロペンタジエニルエチルジメチルホスフィン、2-シクロペンタジエニルエチルトリメチルホスフォニウムクロライド、2-シクロペンタジエニルエチルジメチルホスフェート、p-(2-シクロペンタジエニルエチル)ヒドロキシベンゼン、2-シクロペンタジエニルエタンリン酸、2-シクロペンタジエニルエタンホウ酸、2-シクロペンタジエニルエチルジメチルボラン、3-シクロペンタジエニルプロピオン酸、3-シクロペンタジエニルエチルプロピオン酸無水物、2-シクロペンタジエニルエチルメルカプタン、2-シクロペンタジエニルエタンスルホン酸、2-アミノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ア

ミノエチルメチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N-ジメチル-N'-（2-アミノエチル）ヒドラジン、2-アミノエタンカルボキシイミド、4-ジメチルアミノピリジン、5-アミノ-1, 10-フェナントロリン、2-アミノエチルジメチルホスフィン、2-アミノエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-アミノエチルジメチルホスフェート、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2-アミノエタンリン酸、2-アミノエタンホウ酸、2-アミノエチルジメチルボラン、アラニン、2-アミノエチルメルカプタン、2-アミノエタンスルホン酸、4-メトキシピリジン、2-ヒドラジノピリジン、3-ピリジンカルボキシイミド、ビピリジン、5-（4-ピリジン）-1, 10-フェナントロリン、2-（4-ピリジル）エチルジメチルホスフィン、2-（2-ピリジン）エチルジメチルホスフェート、3-ヒドロキシピリジン、2-（2-ピリジン）エチルリン酸、4-ピリジルジメチルボラン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸、3, 4-ピリジンジカルボン酸、3, 5-ピリジンジカルボン酸、2, 6-ピリジンジカルボン酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、ニコチン酸無水物、4-メルカプトピリジン、3-ピリジンスルホン酸、2-（2-ピリジン）エタンスルホン酸、2-（4-ピリジン）エタンスルホン酸、5-メトキシ-1, 10-フェナントロリン、5-ヒドラジノ-1, 10-フェナントロリン、5-（1, 10-フェナントロリン）カルボキシイミド、5-ジメチルホスフィノ-1, 10-フェナントロリン、5-ヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、5-（1, 10-フェナントロリン）リン酸、5-（1, 10-フェナントロリン）ボラン、5-カルボキシ-1, 10-フェナントロリン、5-カルボキシ-1, 10-フェナントロリン無水物、5-メルカプト-1, 10-フェナントロリン、5-（1, 10-フェナントロリン）スルホン酸、2-メトキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、1, 4-ジメトキシブタン、2-メト

キシエチルヒドラジン、2-メトキシエチルカルボキシイミド、2-メトキシエチルジメチルホスフィン、2-メトキシエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-メトキシエチルジメチルホスフェート、p-メトキシフェノール、2-メトキシエタンリン酸、2-メトキシエタンホウ酸、2-メトキシエチルボラン、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸無水物、2-メトキシエチルメルカプタン、2-メトキシエタンスルホン酸、2-シアノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-メトキシプロピオニトリル、2-アミノプロピオニトリル、2-ヒドラジノエチルプロピオニトリル、2-シアノエチルカルボキシイミド、3-シアノピリジン、5-シアノー1, 10-フェナントロリン、2-シアノエチルジメチルホスフィン、2-シアノエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-シアノエチルジメチルホスフェート、p-シアノフェノール、2-シアノエタンリン酸、2-シアノエタンホウ酸、2-シアノエチルボラン、3-シアノプロピオン酸、3-シアノプロピオン酸無水物、2-シアノエチルメルカプタン、2-シアノエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、エチレングリコールモノメチルエーテル、エタノールアミン、2-ヒドロキシエチルヒドラジン、2-ヒドロキシエチルカルボジイミド、3-ヒドロキシピリジン、5-ヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、2-ヒドロキシエチルジメチルホスフィン、2-ヒドロキシエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-ヒドロキシエチルジメチルホスフェート、2-ヒドロキシエタンリン酸、2-ヒドロキシエタンホウ酸、2-ヒドロキシエチルボラン、ヒドロキシ酢酸、2-ヒドロキシエチルメルカプタン、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、2-エトキシカルボニルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-アミノプロピオン酸エチル、3-ヒドラジノプロピオン酸エチル、2-エトキシカルボニルエチルカルボキシイミド、3-ピリジんカルボン酸エチル、5-エトキシカルボニル-1, 10-フェナントロリン、3-ジメチルホスフィノプロピオン酸エチル、2-エトキシカルボニルエチルトリメチルホスフォニ

ウムクロライド、2-エトキシカルボニルジメチルホスフェート、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、2-エトキシカルボニルエタンリン酸、2-エトキシカルボニルエタンホウ酸、2-エトキシカルボニルエチルボラン、3-メルカプトプロピオン酸エチル、2-エトキシカルボニルエタンスルホン酸、2-メチルカルボニルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、1-メトキシ-3-ブタノン、1-アミノ-3-ブタノン、1-ヒドラジノ-3-ブタノン、2-アセチルエチルカルボキシイミド、3-アセチルピリジン、5-アセチル-1, 10-フェナントロリン、1-ジメチルホフィノ-3-ブタノン、2-アセチルエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-アセチルエチルジメチルホスフェート、p-アセチルフェノール、2-アセチルエタンリン酸、2-アセチルエタンホウ酸、2-アセチルエチルボラン、3-アセチルプロピオン酸、3-アセチルプロピオン酸無水物、1-メルカプト-3-ブタノン、2-アセチルエタンスルホン酸、2-カルボキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、3-ヒドラジノプロピオン酸、2-カルボキシエチルカルボイミド、3-ジメチルホスフィノプロピオン酸、2-カルボキシエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-カルボキシエチルジメチルホスフェート、p-ヒドロキシ安息香酸、2-カルボキシエタンリン酸、2-カルボキシエタンホウ酸、2-カルボキシエチルボラン、コハク酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-カルボキシエタンスルホン酸、2-ジメチルホスフィノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドラジノジメチルホスフィン、2-ジメチルホスフィノエチルカルボキシイミド、1, 3-ビスジメチルホスフィノプロパン、2-ジメチルホスフィノエチルジメチルホスフェート、p-ジメチルホスフィノヒドロキシベンゼン、2-ジメチルホスフィノエタンリン酸、2-ジメチルホスフィノエタンホウ酸、2-ジメチルホスフィノボラン、3-ジメチルホスフィノプロピオン酸無水物、2-メルカプトエチルジメチルホスフィン、2-ジメチルホスフィノエタンスルホン酸、p-ヒドロキシフェニルジメチルホスフェート、2-メルカプトエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドラジノエチ

ルメルカプタン、2-メルカプトエチルカルボキシイミド、2-メルカプトエチルトリメチルホスホニウムクロライド、p-ヒドロキシチオフェノール、2-メルカプトエタンリン酸、2-メルカプトエチルホウ酸、2-メルカプトエチルボラン、3-メルカプトプロピオン酸無水物、ヘキサメチレンジチオール、2-メルカプトエタンスルホン酸、2-メチルチオエチル-2-トリメチルアンモニウムクロライド、2-メトキシエチルメチルスルフィド、2-アミノエチルメチルスルフィド、2-メチルチオエチルヒドラジン、2-メチルチオエチルカルボキシイミド、3-メチルチオピリジン、5-メチルチオ-1, 10-フェナントロリン、2-メチルチオエチルジメチルホスフィン、2-メチルチオエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2-メチルチオエチルジメチルホスフェート、3-ヒドロキシフェニルメチルスルフィド、2-メチルチオエタンリン酸、2-メチルチオエタンホウ酸、2-メチルチオエチルボラン、3-メチルチオプロピオン酸、3-メチルチオプロピオン酸無水物、2-メチルチオエチルメルカプタン、3-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2-スルホニルエチルカルボキシイミドなどが挙げられる。

[0082] これら塩基性および酸性官能基を含有する有機化合物の中で好ましくは、窒素原子を有する芳香族カルボン酸およびスルホン酸、リン酸、ホウ酸およびフェノールで、具体的には、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2-アミノエタンリン酸、2-アミノエタンホウ酸、2-アミノエタンスルホン酸、2-(2-ピリジン)エチルリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸、3, 4-ピリジンジカルボン酸、3, 5-ピリジンジカルボン酸、2, 6-ピリジンジカルボン酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、3-ピリジンスルホン酸、2-(2-ピリジン)エタンスルホン酸、2-(4-ピリジン)エタンスルホン酸などが挙げられ、さらに、フッ素などの電子吸引性の置換基またはt-ブトキシ基やシリル基などの電子供与性の置換基を含有

していてもよい。

- [0083] 特に好ましくは、窒素原子を有する芳香族カルボン酸およびスルホン酸で、具体的には、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸、3, 4-ピリジンジカルボン酸、3, 5-ピリジンジカルボン酸、2, 6-ピリジンジカルボン酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、3-ピリジンスルホン酸などが挙げられる。

なかでも、金属成分の除去の観点から、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、3-ピリジンスルホン酸が好ましい。

- [0084] 本発明において、環状オレフィンポリマーを含む液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物を接触する際、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物が、溶媒中に均一に溶解した状態でも、溶媒中に固体として分散させた状態でもよい。

また、塩基性官能および酸性官能基を含有する有機化合物は、環状オレフィンポリマーを含む液にそのまま添加しても、溶媒に分散または溶解した状態で添加してもよく、その有機化合物の溶解度を上げるためにメタノール、エタノール等のアルコール、DMFまたは水等の極性の高い溶媒を混合してもよい。

- [0085] 塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物と環状オレフィンポリマーを含む液とを接触する際の環状オレフィンポリマーの濃度は、使用する環状オレフィンポリマーと溶媒の種類等により異なり一様ではないが、通常、溶媒1 kgに対する環状オレフィンポリマーの濃度は、0.001 kg/kg ~ 3 kg/kgであり、好ましくは0.01 kg/kg ~ 2 kg/kg、さらに好ましくは0.02 kg/kg ~ 1 kg/kgの範囲である。これら塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物の使用量は、接触するであろう金属成分1モルに対して1当量 ~ 10000当量、好ましくは、10当量 ~ 1000当量である。接触する温度は、-30℃ ~ 300℃で

あり、好ましくは $25^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。また、接触する圧力は、大気圧 $\sim 10\text{MPa}$ である。接触時間は、通常、1分 ~ 50 時間であり、好ましくは10分 ~ 20 時間、さらに好ましくは30分 ~ 10 時間である。

[0086] 本発明のポリマーの精製方法において、環状オレフィンポリマーを含む液と塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物との接触を行う前、接触を行った後および塩基性吸着剤と接触した後、いずれの段階においても不溶物を除くために濾過行ってもよい。また、それらは孔径の異なる濾過材を用いて多段で濾過を行ってもよい。

[0087] 使用する濾過材は特に限定されないが、不溶成分の種類、濾過材の性能等によって、セルロース繊維、炭化水素系高分子繊維等を選択することができる。

セルロース繊維の濾過材としては濾紙が好ましく、炭化水素系高分子繊維の濾過材としてはポリプロピレン、テフロンが好ましい。また濾過材は洗浄して再度使用してもよい。また、濾過方法としては、加圧濾過、減圧濾過等があげられ、いずれの方法でも特に制限は無い。

[0088] 加圧濾過の場合、圧力は、 $1 \times 10^2\text{Pa}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^3\text{Pa} \sim 1 \times 10^6\text{Pa}$ に加圧して濾過を行い、加圧する気体は窒素または空気等を使用するが特に制限は無い。

減圧濾過の場合、減圧度は、大気圧未満であれば特に制限は無い。濾過材の孔径は、通常、 $0.01\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。

[0089] 本発明では、第二工程で金属成分と塩基性官能基または酸性官能基を含有する有機化合物との会合物を塩基性吸着剤と接触させ、その会合物を塩基性吸着剤に吸着させて残留金属成分をポリマー溶液から除去する。

塩基性吸着剤に含まれる塩基性官能基としては、窒素および／またはリンを含有する官能基であり、好ましくはアミノ基である。また、塩基性吸着剤は溶媒に不溶であることが好ましく、塩基性吸着剤は、無機化合物でも有機化合物でもよい。

[0090] 塩基性吸着剤は、酸性官能基を有する化合物に対して吸着能を有するものである。

本発明で使用される塩基性吸着剤としては、陰イオン交換樹脂や、両性イオン交換樹脂があげられる。例えば、 $-N^+(CH_3)_3OH^-$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_3)_2(C_2H_4OH)OH^-$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-NH(CH_2CH_2NH)_nH$ ($n=1\sim10$)を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_3)_2$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_2COONa)_2$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_2COOH)_2$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、ピリジン環を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_3)_2$ を有するアクリル系イオン交換樹脂、チオ尿素残基を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_3)CH_2[CH(OH)]_4CH_2OH$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-P(=O)(OCH_2NH_2)_3$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、ジ-2-エチルヘキシルホスフェートを含浸させたポリスチレン系イオン交換樹脂、 $-NH(CH_2CH_2NH)_nH$ ($n=1\sim20$)を有するエポキシ系イオン交換樹脂などが挙げられ、これらの官能基を有する化合物を合成樹脂にグラフトまたは共重合してもよく、かつ溶媒に不溶な固体にするために架橋しても、これらの合成樹脂の分子量を溶媒に不溶になるように高くしてもよい。

[0091] これら塩基性官能基を含有する吸着剤の中で $-NH(CH_2CH_2NH)_nH$ ($n=1\sim10$)を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-N(CH_3)_2$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、ピリジン環を有するスチレン系イオン交換樹脂等のアミノ基を有するイオン交換樹脂が好ましい。

[0092] 塩基性吸着剤の粒径は $10\mu m\sim5000\mu m$ 、好ましくは $100\mu m\sim3000\mu m$ であり、塩基性吸着剤の使用量は、環状オレフィンポリマー溶液の体積を1とした場合、体積比として、 $0.01\sim1$ であり、好ましくは、 $0.05\sim0.5$ である。また、塩基性吸着剤は、吸着剤から溶出する不純物を除くため溶媒で洗浄してもよく、洗浄する溶媒は、前記環状オレフィンポリマーの合成に使用する溶媒でも、メタノールやエタノール等のアルコ

ール、または水等の溶媒でもよい。塩基性吸着剤を洗浄する方法は、特に制限はないが、例えば、塩基性吸着剤を塔に入れ、洗浄溶媒を通液して洗浄しても、塩基性吸着剤と洗浄溶媒を容器に入れて混合し、濾過またはデカンテーションにより洗浄してもよい。

[0093] さらに、塩基性吸着剤から溶出する塩基性成分を除去する目的で、酸性吸着剤を併用してもよい。また、酸性吸着剤は塩基性の成分を吸着除去するため、溶媒に不溶であることが好ましく、無機化合物でも有機化合物でもよい。

[0094] 酸性吸着剤に含まれる酸性官能基としては、スルホ基、カルボキシル基、水酸基含有化合物等が挙げられ、例えば、 $-SO_3H$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-COOH$ を有するスチレン系イオン交換樹脂、 $-COOH$ を有するアクリル系イオン交換樹脂、 $-COOH$ を有するメタクリル系イオン交換樹脂、フェノール系イオン交換樹脂等が挙げられ、これらの官能基を有する化合物を合成樹脂にグラフトまたは共重合してもよく、かつ溶媒に不溶な固体にするために架橋しても、これらの合成樹脂の分子量を溶媒に不溶になるように高くしてもよい。これら酸性吸着剤の中で $-SO_3H$ を有するスチレン系イオン交換樹脂が好ましい。酸性吸着剤は塩基性吸着剤同様、洗浄して用いてもよい。

酸性吸着剤は、塩基性吸着剤と混合しても、塩基性吸着剤と接触処理した後に溶液と接触しても何れでもよい。酸性吸着剤の使用量は、塩基性吸着剤の体積を1とした場合、体積比として、0.01～1であり、好ましくは、0.1～0.5である。

[0095] さらに、本発明の第二工程においては、金属成分と塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物との会合物を含む液の液相と塩基性吸着剤の固相とを接触させる。この際、塩基性吸着剤を充填塔に入れ、充填塔に前記液を通液してもよく、また、前記液と塩基性吸着剤を攪拌混合して接触させ、塩基性吸着剤を濾過などで分離してもよい。

[0096] ここで、本発明の精製方法は、図1～図3のような装置を使用して、実施

することができる。以下に詳細に説明する。

図 1 に示すように、容器 1 内において、前述した環状オレフィンポリマーと金属成分とを含む液と、前述した塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを混合させる。そして、金属成分と、前記有機化合物との会合物を形成する。

その後、塩基性吸着剤を入れた充填塔 2 に前記会合物を含む溶液を通液させ、容器 1 に戻す。ここで、図 1 の符号 3 はポンプを示している。

また、図 2 に示すように、図 1 と同様、容器 1 内において、前述した環状オレフィンポリマーと金属成分とを含む液と、前述した塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを混合させる。その後、塩基性吸着剤を入れた充填塔 2 に会合物を含む溶液を通液させ、その後、受液容器 4 で回収する。

なお、図 1, 2 において、充填塔 2 への通液方向は、充填塔 2 の上から下、または下から上のいずれの方向であってもよい。下から上への通液方向の場合、塩基性吸着剤を入れた充填塔 2 は、固定床または流動床のいずれでもよい。また、容器 1 から会合物を含む溶液の充填塔 2 への送液は、容器 1 下部の管から抜出しても、容器 1 上部から管を入れて溶液を抜出してもよい。

一方で、図 3 に示すような装置を使用してもよい。容器 5 内で、前述した環状オレフィンポリマーと金属成分とを含む液と、前述した塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを混合させる。そして、金属成分と、前記有機化合物との会合物を形成する。

その後、塩基性吸着剤を容器 5 内に入れ、攪拌混合する。その後、容器 5 内の混合物を濾過器 6 に通し、塩基性吸着剤を濾過し、濾過した溶液を受液容器 7 に導入する。

[0097] 会合物を塩基性吸着剤と接触する際の環状オレフィンポリマーの濃度は、使用する環状オレフィンポリマーと溶媒の種類により異なり一様ではないが、通常、溶媒 1 kg に対する環状オレフィンポリマーの濃度は、0.001 kg/kg ~ 3 kg/kg であり、好ましくは 0.01 kg/kg ~ 2 kg/kg

／kg、さらに好ましくは0.02kg／kg～1kg／kgの範囲である。

[0098] 会合物を塩基性吸着剤と接触させる温度は、 -30°C ～ 150°C であり、好ましくは 0°C ～ 60°C である。また、接触する圧力は、大気圧～1MPaである。充填塔での通液接触の場合の接触速度は、線流速LVで通常1～500（m/時間）であり、好ましくは10～300（m/時間）である。また、通液（空間）流速SVは、1～1000（1/時間）であり、好ましくは10～500（1/時間）である。充填塔の長さ、太さ、容積、形状は、処理量の大小、流通時間、経済性に依存するが、これら線流速、通液流速を満足する範囲内で運転すればよい。

[0099] また、混合接触の場合の接触時間は、通常、30分～48時間であり、好ましくは1時間～24時間、さらに好ましくは1時間～12時間である。混合は、攪拌翼、回転、振とう、超音波等のいずれで行ってもよい。また、前記の前工程と後工程からなる本発明のポリマーの精製方法を、必要に応じて複数回繰り返し行ってもよい。

[0100] 本発明は、ヘテロ原子を含有する極性の高い環状オレフィンポリマーから製造触媒に由来する金属成分（残留金属成分）を除去する前記の精製方法によって、全残留金属成分の含有量が1000ppb以下の環状オレフィンポリマーを製造することができる。この環状オレフィンポリマーは、通常、全残留金属成分の含有量が1000ppb以下であり、好ましくは800ppb以下であり、さらに好ましくは、500ppb以下である。1000ppbを超えると製品の加工プロセスを通し、安定剤などと残留金属が反応し、黄変などの変色によって光学特性の悪化および電気・電子特性への悪影響を起し、または半導体製造プロセス内の金属汚染等を起し、半導体自身の製品品質に悪影響を及ぼす可能性がある。

なお、残留金属成分の下限値は、特に制限はないが、通常10ppb以上である。

また、必要に応じて、酸化防止剤、界面活性剤、可塑剤等の改質剤、紫外線

吸収剤、抗菌剤などの安定剤、ガラス繊維、無機充填剤などの補強剤を加えてもよい。

- [0101] 本発明の環状オレフィンの精製方法によって得られた全残留金属成分の含有量が1000ppb以下の環状オレフィンポリマーは、着色黄変が無く高い透明性が要求される光学部品用途、および有機EL、液晶プラスチック基板またはレジスト組成物等の半導体材料や電子材料用途等に用いることができる。

実施例

- [0102] 以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

- [0103] なお、実施例、合成例において得られたポリマーに関する分析値は、以下の方法により測定した。

重量平均分子量測定；

ゲルパーミッションクロマトグラフ（GPC）でポリマー試料10mgに対してテトラヒドロフラン2gで溶解し、日本分光製830-R IおよびUV I DEC-100-V Iを検出器として40℃、1.0ml/分の流量で、ポリスチレンスタンダードで分子量校正したカラムShodex k-805、804、803と802.5を直列に繋ぎ、同流量で測定した。

- [0104] 水素添加率測定；

ポリマー試料を重水素化クロロホルムに溶解し、270MHz、¹H-NMRスペクトルのケミカルシフト $\delta = 4.0 \sim 6.5$ ppm範囲で二重結合炭素の水素に帰属するピークの積分値で測定した。

- [0105] 金属含有量測定；

粉体のポリマー試料を容器に精秤し、硝酸と共にマイクロウェーブで熱分解処理し、残留金属成分をアジレント・テクノロジー（株）HP-4500のICP-MS装置で定量した。または、溶液のポリマー試料を容器に精秤し、加熱し溶媒を蒸発させた後、硝酸と共にマイクロウェーブで熱分解処理し、残留金属成分を同ICP-MS法により定量した。

[0106] 構造単位の組成測定；

ポリマー試料を重水素化テトラヒドロフランに溶解し、400MHz、 ^{13}C -NMRスペクトルのケミカルシフト $\delta = 170 \sim 190 \text{ ppm}$ の各カルボニルに帰属するピークの積分値でそれぞれの構造単位〔A〕、〔B〕、〔C〕のモル%比を測定した。

[0107] (合成例1)

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた5Lのオートクレーブに4, 10-ジオキサトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカ-8-エン-3-オン、304g (2mol)、8-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕-3-ードデセン (601g、2mol)、および1, 5-ヘキサジエン、21g (0.25mol)をテトラヒドロフラン (以下THFと記す) 3.2kgに溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒として $\text{Mo}(\text{N}-2, 6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}(\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 、310mg (0.4mmol)を加え、60℃で3時間反応させた。その後、*n*-ブチルアルデヒド90mg (1.2mmol)を加えて冷却して、開環メタセシス重合体溶液4.1kgを得た。

5Lオートクレーブに得られた開環メタセシス重合体溶液3.0kgと、水添触媒として5%ルテニウムアルミナ33gを加え、水素圧8MPa、160℃で5時間水添反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。得られた溶液を孔径1 μm のフィルターで濾過して、開環メタセシス重合体水素添加物溶液3.0kgを得た。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液10gを200mlの純水に加えて開環メタセシス重合体水素化物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素化物2.1gを得た。得られた開環メタセシス重合体水素化物の ^1H -NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量は15000であった。また、得られたポリマーの構造単位のモル%比は、 ^{13}C -NMR分析に

より $[A] / [B] = 50 / 50$ であった。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液のモリブデン金属含有量は 2.49 ppm 、ルテニウム金属含有量は 3.76 ppm であった。ポリマー溶液濃度は $20.9 \text{ wt\%}$ であり、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 12 ppm 、ルテニウム金属含有量は 18 ppm であった。

[0108] (合成例 2)

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた 1 m^3 の反応機に 4, 10-ジオキサートリシクロ $[5. 2. 1. 0^{2, 6}]$ デカー-8-エン-3-オン、 55 kg (360 mol)、8-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル) テトラシクロ $[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]$ -3-ードデセン、 108 kg (360 mol)、および 1, 5-ヘキサジエン (5 kg 、 61 mol) を THF 580 kg に溶解し、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 、 110 g (144 mmol) を加え、合成例 1 と同様に反応させ、開環メタセシス重合体溶液 740 kg を得た。

次いで、 1 m^3 オートクレーブで上記の溶液 720 kg にジクロロトリストリフェニルホスフィン) ルテニウム (47.9 g 、 50.0 mmol) とトリエチルアミン (5.1 g 、 50 mmol) を加え、水素圧 9 MPa 、 120°C で 15 時間水添反応を行った。冷却後、水素を放出し、開環メタセシス重合体水素添加物の溶液 724 kg を得た。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液 10 g を合成例 1 と同様に開環メタセシス重合体水素化物 2.1 g を得た。水素添加率は 100% であり、重量平均分子量は 12000 であった。また、得られたポリマーの構造単位のモル%比は、 $[A] / [B] = 50 / 50$ であった。水素添加物溶液のモリブデン金属含有量は 16.4 ppm 、ルテニウム金属含有量は 6.5 ppm であった。ポリマー溶液濃度は $21.0 \text{ wt\%}$ 、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 78 ppm 、ルテニウム金属含有量は 31 ppm であった。

[0109] (合成例 3)

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた 5 L のオートクレーブに 4, 10-

ジオキサートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-8-エン-3-オン、48 g (0.32 mol)、8-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、853 g (2.84 mol)、および1, 6-ヘプタジエン、6 g (65 mmol) をTHF 3.2 kgに溶解し、Mo (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCM e₂Ph) (OC (CF₃)₃)₂、320 mg (0.39 mmol) を加え、合成例1と同様に反応させ、開環メタセシス重合体溶液4.1 kgを得た。

5 Lオートクレーブに得られた開環メタセシス重合体溶液3.0 kgとジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、210 mg (0.3 mmol) とトリエチルアミン、12.8 mg (0.1 mmol) を加え、水素圧9 MPa、120°Cで6時間水添反応を行った。合成例1と同様に冷却後、水素を放出し、開環メタセシス重合体水素添加物の溶液3.1 kgを得た。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液10 gを合成例1と同様に開環メタセシス重合体水素化物2.1 gを得た。水素添加率は100%であり、重量平均分子量は17000であった。また、得られたポリマーの構造単位のモル%比は、[A] / [B] = 90 / 10であった。水素添加物溶液のモリブデン金属含有量は8.40 ppm、ルテニウム金属含有量は6.72 ppmであった。ポリマー溶液濃度は21.0 wt %、ポリマー中のモリブデン金属含有量は40 ppm、ルテニウム金属含有量は32 ppmであった。

[0110] (合成例4)

環状オレフィンモノマーとして、4, 10-ジオキサートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー-8-エン-3-オン (456 g、3 mol)、8-(1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ードデセン、300 g (1 mol)、1, 5-ヘキサジエン、36.5 g (0.44 mol) をTHF 3.0 kgに溶解し、Mo (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCM e₂Ph) (OC (CF₃)₃)₂、410 mg (0.5 mmol) を加え、合成例3と同様に反応させ、開環メタセシス重合体溶液3.8 kgを得た。

合成例 3 と同様に開環メタセシス重合体溶液 3.0 kg と 5%パラジウムカーボン (Pd/C) 50 g を加え、合成例 3 と同様に水添反応を行い、開環メタセシス重合体水素添加物溶液 2.9 kg を得た。

水素添加物溶液 10 g を合成例 1 と同様に開環メタセシス重合体水素化物 1.9 g を得た。水素添加率は 80% であり、重量平均分子量は 8900 であった。また、得られたポリマーの構造単位のモル%比は [A] / [B] = 25 / 75 であった。水素添加物溶液のモリブデン金属含有量は 8.80 ppm、パラジウム金属含有量は 11.5 ppm であり、ポリマー溶液濃度は 19.2 wt%、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 46 ppm、パラジウム金属含有量は 60 ppm であった。

[0111] (合成例 5)

環状オレフィンモノマーとして、4, 10-ジオキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3-オン、304 g (2 mol)、8-メトキシメチルオキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、496 g (2 mol)、1-オクテン、115 g (1 mol) を THF 3.2 kg に溶解し、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CH₃CM_e₂Ph) (OCMe(CF₃)₂)₂、420 mg (0.5 mmol) を加え、合成例 3 と同様に反応させ、開環メタセシス重合体溶液 3.9 kg を得た。

合成例 3 と同様に開環メタセシス重合体溶液 3.0 kg、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、240 mg (0.26 mmol) とトリエチルアミン、26 mg (0.26 mmol) を加え、合成例 3 と同様に水添反応を行い、開環メタセシス重合体水素添加物の溶液 3.0 kg を得た。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液 10 g を合成例 1 と同様に開環メタセシス重合体水素化物 1.9 g を得た。水素添加率は 100% であり、重量平均分子量は 8000 であった。また、得られたポリマーの構造単位のモル%比は、[A] / [B] = 50 / 50 であった。また、水素添加物溶液のタングステン金属含有量は 20.8 ppm、ロジウム金属含有量は 7.9

4 p p mであり、ポリマー溶液濃度は18.9 w t %、ポリマー中のタングステン金属含有量は110 p p m、ロジウム金属含有量は42 p p mであった。

[0112] (合成例6)

環状オレフィンモノマーとして、8-シアノーテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、741 g (4 m o l)、1-ヘキセン、22 g (0.26 m o l)をTHF 3.0 k gに溶解し、Mo(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe₃)₂、220 m g (0.4 m m o l)を加え、合成例3と同様に反応させ、開環メタセシス重合体溶液3.8 k gを得た。

合成例3と同様に開環メタセシス重合体溶液3.0 k g、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.18 g (0.19 m m o l)とトリエチルアミン20 m g (0.19 m m o l)を加え、合成例3と同様に水添反応を行い、開環メタセシス重合体水素添加物の溶液3.0 k gを得た。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液10 gを合成例1と同様に開環メタセシス重合体水素化物1.9 gを得た。水素添加率は100%であり、重量平均分子量は19000であった。また、水素添加物溶液のモリブデン金属含有量は9.45 p p m、ルテニウム金属含有量は5.86 p p mであり、ポリマー溶液濃度は18.9 w t %、ポリマー中のモリブデン金属含有量は50 p p m、ルテニウム金属含有量は31 p p mであった。

[0113] (合成例7)

環状オレフィンモノマーとして、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、655 g (3 m o l)、1,5-ヘキサジエン、6.6 g (81 m m o l)をTHF 3.1 k gに溶解し、Mo(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂、230 m g (0.3 m m o l)を加え、合成例3と同様に反応させ、開環メタセシス重合体溶液3.8 k gを得た。

[0114] 合成例 3 と同様に開環メタセシス重合体溶液 3.0 kg、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.2 g（0.21 mmol）とトリエチルアミン 21 mg（0.2 mmol）を加え、合成例 3 と同様に水添反応を行い、開環メタセシス重合体水素添加物の溶液 3.0 kg を得た。

得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液 10 g を合成例 1 と同様に開環メタセシス重合体水素化物 2.1 g を得た。水素添加率は 100% であり、重量平均分子量は 28000 であった。また、水素添加物溶液のモリブデン金属含有量は 6.75 ppm、ルテニウム金属含有量は 6.33 ppm であり、ポリマー溶液濃度は 21.1 wt%、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 32 ppm、ルテニウム金属含有量は 30 ppm であった。

[0115] 合成例 1 ～ 7 で得られたポリマーの構造の繰り返し単位の構造を図 4 に示す。

合成例 1 では、構造単位 [A] と構造単位 [A] とのモル比が 50 : 50 であることを示している。他の合成例においても同様の方法で表示している。

[0116] （実施例 1）

2 L オートクレーブに、合成例 1 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物の THF 溶液 1 kg、イソニコチン酸 1.44 g（11.7 mmol）、および水 27 g を入れて、窒素雰囲気下で攪拌しながら 100℃ で 6 時間加熱した後、室温に冷却した。

この溶液を孔径 0.5 μm のテフロン製メンブレンフィルターで加圧濾過した後、ポリアミンを含有する（アミノ基を含有する）スチレン系イオン交換樹脂ダイアイオン CR20（三菱化学株式会社製）400 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した後、前記イオン交換樹脂を濾過により分離した。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液のうち 10 g を 200 ml の純水に加えて開環メタセシス重合体水素化物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水

素化物 1. 80 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のマ_{ol}%比は、¹³C-NMR分析により [A] / [B] = 50 / 50 で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 160 p p b、ルテニウム金属含有量は 240 p p b であった。

[0117] (実施例 2)

2 L オートクレーブに、合成例 2 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物の THF 溶液 1 k g にイソニコチン酸と水を実施例 1 と同様に加え、100℃で3時間加熱し、室温に冷却した（第一工程）。次いで、この冷却した溶液に対し、ダイアイオンCR20を400m l 加えた（第二工程）。さらに、第一工程、第二工程をこの順でもう一度繰り返した。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液のうち 10 g を実施例 1 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.7 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のマ_{ol}%比は、[A] / [B] = 50 / 50 で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 100 p p b、ルテニウム金属含有量 130 p p b であった。

[0118] (実施例 3)

実施例 2 の精製溶液（第一工程、第二工程を 2 回繰り返した後の液）1 k g に 3-ピリジンスルホン酸 0.1 g（0.6 mm o l）と水 27 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 100℃で3時間加熱し、室温に冷却した。

この溶液を濾過し、ダイアイオンCR20を400m l 加え、濾過した。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物溶液のうち 10 g を実施例 2 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.7 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のマ_{ol}%比は、[A] / [B] / [C] = 45 / 50 / 5 で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 40 p p b、ルテニウム金属含有量 80 p p b であった。

この実施例では、酸強度の高い 3-ピリジンスルホン酸を使用することで、構成単位 [B] のエステルの一部が酸脱離し、構成単位 [C] が生成している。

[0119] (実施例 4)

実施例 2 の精製溶液（第一工程、第二工程を 2 回繰り返した後の液）1 kg に 2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸 2.7 g (11 mmol) と水 27 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 110°C で 6 時間加熱し、室温に冷却した。この溶液を濾過し、ダイアイオン CR20 を 200 ml 加え、その後濾過した。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち 10 g を実施例 2 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.6 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のモル%比は、 $[A] / [B] = 50 / 50$ で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 80 ppb、ルテニウム金属含有量は 100 ppb であった。

[0120] (実施例 5)

合成例 3 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物 1 kg にピコリン酸 1.2 g (9.8 mmol) を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 100°C で 6 時間加熱し、室温に冷却した（第一工程）。この溶液を濾過し、ダイアイオン CR20 を 400 ml 加えた（第二工程）。さらに、第一工程、第二工程をこの順でもう一度繰り返した。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち 10 g を実施例 2 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.6 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のモル%比は、 $[A] / [B] = 90 / 10$ で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 110 ppb、ルテニウム金属含有量は 180 ppb であった。

[0121] (実施例 6)

合成例 4 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物 1 kg にイソニコチン酸 2.5 g (20 mmol) と水 27 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 110°C で 6 時間加熱した後、室温に冷却した（第一工程）。この溶液を濾過し、塩基性吸着剤ダイアイオン CR20 を 300 ml とスルホン酸基を含有する酸性吸着剤のスチレン系イオン交換樹脂レバチット S100H（

バイエル社製) 100 ml とを混合し、実施例 2 と同様にして第二工程を行った。第一工程、第二工程をさらに、2 回繰り返し行った。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち 10 g を実施例 2 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.6 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のマール%比は、 $[A] / [B] = 25 / 75$ で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 133 ppb、パラジウム金属含有量は 53 ppb であった。

[0122] (実施例 7)

合成例 5 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物 1 kg にニコチン酸 1.5 g (12 mmol) と水 27 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 110°C で 6 時間加熱した後、室温に冷却した (第一工程)。この溶液を濾過し、実施例 6 と同様にダイアイオン CR20300 ml とレバチット S100H 100 ml とを混合し、第二工程を行った。さらに、第一工程、第二工程をこの順でもう一度繰り返した。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち 10 g を実施例 6 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.7 g を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のマール%比は、 $[A] / [B] = 50 / 50$ で、ポリマー中のタングステン金属含有量は 115 ppb、ロジウム金属含有量は 160 ppb であった。

[0123] (実施例 8)

合成例 2 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物にかえて、合成例 6 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物 1 kg を使用したこと、イソニコチン酸にかえて 3-ピリジンスルホン酸 0.1 g (0.6 mmol) を使用したこと、ダイアイオン CR20、300 ml を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に行った。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち 10 g を実施例 2 と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物 1.6 g を得た。ポリマー中のモリブデン金属含有量は 63 ppb、ルテニウム金属含

有量は200ppbであった。

[0124] (実施例9)

合成例2で得られた開環メタセシス重合体水素添加物にかえて、合成例7で得られた開環メタセシス重合体水素添加物1kgとイソニコチン酸1.2g(9.8mmol)とダイアイオンCR20、300mlを用いたこと以外は、実施例2と同様に行った。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち10gを実施例2と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物1.7gを得た。ポリマー中のモリブデン金属含有量は40ppb、ルテニウム金属含有量は180ppbであった。

[0125] (実施例10)

実施例2においてダイアイオンCR20を塩基性吸着剤CH₂NH(CH₂CH₂NH)_nH基を含有するスチレン系イオン交換樹脂ダイアイオンWA20(三菱化学株式会社製)600mlに代えたこと以外は実施例2と同様に行った。

このようにして得られた開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち10gを実施例2同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物1.61gを得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の構造単位のモル%比は、
[A] / [B] = 50 / 50で、ポリマー中のモリブデン金属含有量は136ppb、ルテニウム金属含有量は184ppbであった。

[0126] (実施例11)

250L反応機に合成例2の開環メタセシス重合体水素添加物のTHF溶液(ポリマー濃度20.7wt%)165kgと、イソニコチン酸243g(2mol)と水(4.7kg)とを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら100℃で6時間加熱した後、室温に冷却した(第一工程)。

ダイアイオンCR20、25Lを内径250mmの塔に充填し、反応機下部からの配管でポンプを経由し塔の下部に接続し、反応機上部へ戻す循環配管を形成した。第一工程で得られた溶液を15～25℃に保ちながら、1m³

／時間のポンプ流量、通液流速 $SV = 40$ （1/時間）で反応機下部から塔に送液し、反応機へ戻しながら8時間で連続運転した。塔および配管内の溶液を反応機にすべて戻した（第二工程）。さらに、第一工程、第二工程をこの順でもう一度繰り返した。

第二工程後の溶液を反応機から採取し、実施例2同様に析出させ、白色粉末状の開環メタセシス重合体水素化物の残留金属分析を行った結果、ポリマー中のモリブデン金属含有量は 118 ppb 、ルテニウム金属含有量は 182 ppb であった。

[0127]（実施例12）

250L反応機に合成例2の開環メタセシス重合体水素添加物のTHF溶液 165 kg と、イソニコチン酸 243 g （ 2 mol ）と水 4.7 kg とを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 100°C で6時間加熱した後、室温に冷却した（第一工程）。

ダイアイオンCR20を30LとレバチットS100Hを10Lとをそれぞれ内径250mmの塔に充填し、直列に反応機下部からの配管でポンプを経由しCR20塔の下部に接続し、反応機上部へ戻す循環配管を形成した。前工程液を $25\sim 30^\circ\text{C}$ に保ちながら、 1.2 m^3 /時間のポンプ流量、それぞれの塔へ通液流速 $SV = 40$ （1/時間）と 120 （1/時間）で反応機下部から塔に送液し、反応機へ戻しながら7時間で連続運転した。塔および配管内の溶液を反応機にすべて戻した（第二工程）。さらに、第一工程、第二工程をこの順でもう一度繰り返した。

次いで、第一工程および第二工程を2回行った溶液に、3-ピリジンスルホン酸 20 g （ 0.1 mol ）と水を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 100°C で4時間加熱した後、室温に冷却した液を後 $25\sim 30^\circ\text{C}$ に保ちながら、 0.8 m^3 /時間のポンプ流量、それぞれの塔へ通液流速 $SV = 27$ （1/時間）と 80 （1/時間）で7時間連続運転した（第二工程）。塔および配管内の液を反応機にすべて戻した。

この液を反応機から採取し、実施例2と同様に析出させ、白色粉末状の開

環メタセシス重合体水素化物の残留金属分析を行った結果、ポリマー中のモリブデン金属含有量は80ppb、ルテニウム金属含有量は105ppbであり、構造単位のもル%比は、 $[A] / [B] / [C] = 42 / 50 / 8$ であった。

[0128] (比較例1)

合成例2で得られた開環メタセシス重合体水素添加物のTHF溶液1kg、イソニコチン酸1.44g (11.7mmol)、および水27gを入れて、実施例2と同様に窒素雰囲気下で攪拌しながら100℃で6時間加熱した後、室温に冷却した。

この溶液を孔径0.5μmのテフロン製メンブレンフィルターで濾過し、濾過液10gを200mlの水に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物1.95gを得た。ポリマー中のモリブデン金属含有量は69ppm、ルテニウム金属含有量は30ppmであり、残留金属量はまったく変わらず、効果は認められなかった。

[0129] (比較例2)

比較例1と同様のポリマーTHF溶液1kgをテフロン製メンブレンフィルターで濾過し、ダイアイオンCR20を400ml加え、室温で1時間攪拌した後、イオン交換樹脂を濾過により分離した。この開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち10gを比較例1と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物1.8gを得た。ポリマー中のモリブデン金属含有量は47ppm、ルテニウム金属含有量は30ppmであり、効果は認められなかった。

[0130] (比較例3)

比較例1と同様のポリマーTHF溶液1kgにトリメチレンジアミン360mg (4.9mmol)を加え、室温で30分間攪拌し、ろ過した溶液をメタノール5.0kgに加え、開環メタセシス重合体水素添加物を析出させた。濾過後真空乾燥を行い、再びTHF800gに溶解し、クエン酸0.9g (4

7 mm o l) を加え、室温で30分間攪拌し、ろ過した溶液をメタノール50 kg に加え、開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ真空乾燥を行うことにより白色粉を得た。得られたポリマー中のモリブデン金属含有量は32 ppm、ルテニウム金属含有量は30 ppmであり、効果は認められなかった。

[0131] (比較例4)

比較例1と同様のポリマーTHF溶液1 kgを100 mlの活性アルミナ(和光純薬工業社製)相に流通流速SV=40で流通させ、同様な操作を2回繰り返した。この開環メタセシス重合体水素添加物の溶液のうち10 gを比較例1と同様に析出させ、開環メタセシス重合体水素化物1.8 gを得た。ポリマー中のモリブデン金属含有量は78 ppm、ルテニウム金属含有量は30 ppmであり、残留金属量はまったく変わらず、効果は認められなかった。

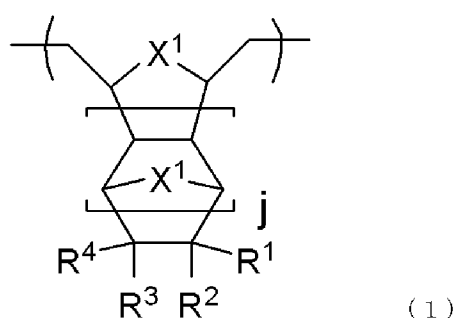
産業上の利用可能性

[0132] 本発明のヘテロ原子を含有する極性の高いポリマーの精製方法は、残留製造触媒金属成分を効率よく除去することで、製品の加工プロセスでの黄変などの変色による光学特性の悪化および電気・電子特性への悪影響を起こさず、または半導体製造プロセス内の金属汚染等を起こさない、高い透明性が要求される光学部品、有機EL、液晶プラスチック基板またはレジスト組成物等の最先端技術用途材料として環状オレフィンポリマーを提供することができ、工業的に極めて価値がある。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも一般式（１）で表される繰返し構造単位〔Ａ〕を含有する環状オレフィンポリマーおよび金属成分を含む液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを接触させ、次いで、前記液を塩基性吸着剤に接触させて、前記液中に含まれる金属成分を除去するポリマーの精製方法。

[化1]



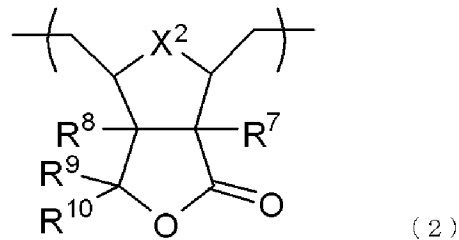
（式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、炭素数3～20のアルコシアルキルオキシカルボニル、炭素数4～20のアルコシカルボニルアルキルオキシカルボニル、または炭素数1～20のシアノから選ばれ、その他は、水素、炭素数1～20のアルキル、ハロゲン、炭素数1～20のハロゲン化アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコシアルキル、炭素数6～20のアリールオキシカルボニルから選ばれ、 $R^1 \sim R^4$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-PR^5-$ 、および $-CR^5R^6-$ から（ R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素または炭素数1～20のアルキルを表す）選ばれ、同一でも異なってもよい。 j は0または1を表す。）

[請求項2] 前記金属成分がモリブデン、ルテニウム、タングステン、パラジウム、ロジウムのいずれかである請求項1に記載のポリマーの精製方法。

- [請求項3] 前記有機化合物の塩基性官能基が電子対供与体であり、酸性官能基がプロトン供与体である請求項1または2に記載のポリマーの精製方法。
- [請求項4] 塩基性官能基および酸性官能基を含有する前記有機化合物が、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、3-ピリジンスルホン酸のいずれかである請求項1～3のいずれかに記載のポリマーの精製方法。
- [請求項5] 前記塩基性吸着剤に含まれる塩基性官能基がアミノ基である請求項1～4のいずれかに記載のポリマーの精製方法。
- [請求項6] 前記環状オレフィンポリマーを含む前記液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する前記有機化合物とを接触させ、前記液中に含まれる前記金属成分と、前記有機化合物とにより会合物を形成し、
前記会合物が形成された前記液に塩基性吸着剤を接触させて、前記液中に含まれる会合物を前記塩基性吸着剤に吸着させて、前記液中に含まれる前記金属成分を除去する請求項1～5のいずれかに記載のポリマーの精製方法。
- [請求項7] 前記環状オレフィンポリマーを含む前記液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを接触させた後、塩基性吸着剤を入れた充填塔に前記環状オレフィンポリマーを含む前記液を通し、前記金属成分を除去する請求項1～6のいずれかに記載のポリマーの精製方法。
- [請求項8] 前記環状オレフィンポリマーを含む前記液と、塩基性官能基および酸性官能基を含有する有機化合物とを混合し、その後、この混合物に対し、前記塩基性吸着剤を添加した後、前記塩基性吸着剤を分離し、前記金属成分を除去する請求項1～6のいずれかに記載のポリマーの精製方法。
- [請求項9] 前記環状オレフィンポリマーが、一般式(2)で表される繰返し構造単位〔B〕を含み、繰返し構造単位〔A〕と繰返し構造単位〔B〕

とのモル比 $[A] / [B]$ が $[A] / [B] = 25 / 75 \sim 90 / 10$ である請求項 1～8 のいずれかに記載のポリマーの精製方法。

[化2]

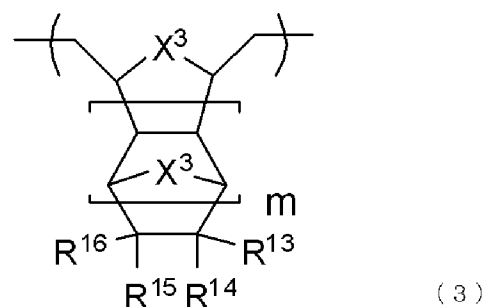


(式中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～10 のアルキルであり、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{11}-$ 、または $-CR^{11}R^{12}-$ から(R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に水素または炭素数 1～20 のアルキルを表す) 選ばれる。)

[請求項10] 前記繰返し構造単位 $[A]$ の X^1 、前記繰返し構造単位 $[B]$ の X^2 うち一方が $-O-$ であり、他方が $-CH_2-$ である請求項 9 に記載のポリマーの精製方法

[請求項11] 前記環状オレフィンポリマーが、前記繰返し構造単位 $[B]$ と一般式 (3) で表される繰返し構造単位 $[C]$ とを有し、繰返し構造単位 $[A]$ と繰返し構造単位 $[B]$ と繰返し構造単位 $[C]$ とのモル比 ($[A] + [B]$) / $[C]$ が ($[A] + [B]$) / $[C] = 95 / 5 \sim 5 / 95$ である請求項 9 に記載のポリマーの精製方法。

[化3]



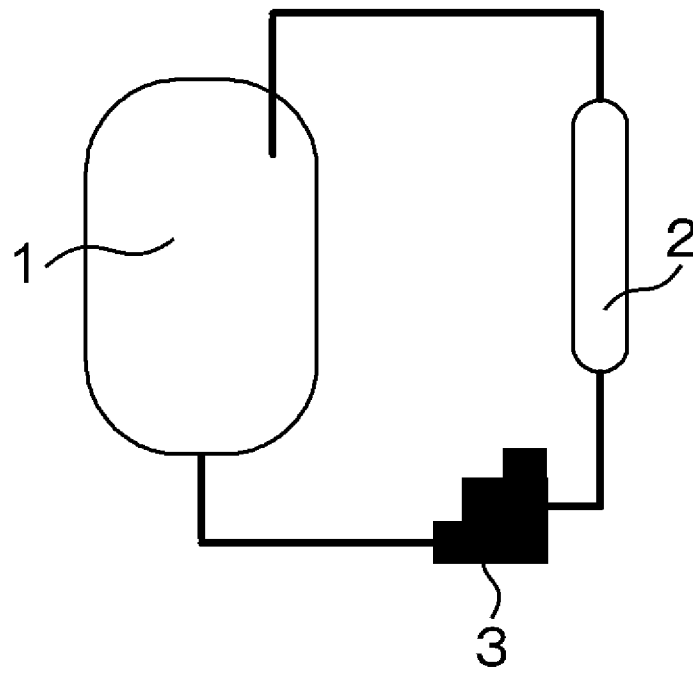
(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つが、カルボン酸または炭素数 2～20 のヒドロキシカルボニルアルキルから選ばれ、その他は

、水素、炭素数 1 ～ 20 のアルキル、ハロゲン、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ、炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル、炭素数 2 ～ 20 のアルコシカルボニル、または炭素数 6 ～ 20 のアリールオシカルボニルから選ばれ、 $R^{13} \sim R^{16}$ が互いに結合して環構造を形成していてもよく、 X^3 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{17}-$ 、 $-PR^{17}-$ 、および $-CR^{17}R^{18}-$ から (R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ～ 20 のアルキルを表す) 選ばれ、同一でも異なってもよい。 m は 0 または 1 を表す。)

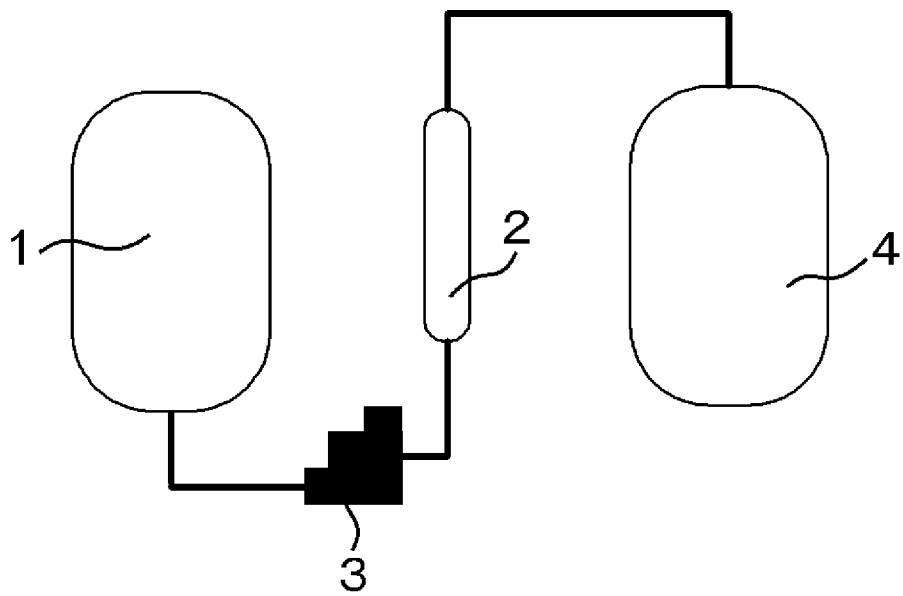
[請求項12] 前記繰返し構造単位〔A〕の X^1 、前記繰返し構造単位〔B〕の X^2 、前記繰返し構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも 1 つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である請求項 11 に記載のポリマーの精製方法。

[請求項13] 請求項 1 ～ 12 に記載のいずれかに記載の精製方法によって得られた、全残留金属成分の含有量が 1000 ppb 以下である環状オレフィンポリマー。

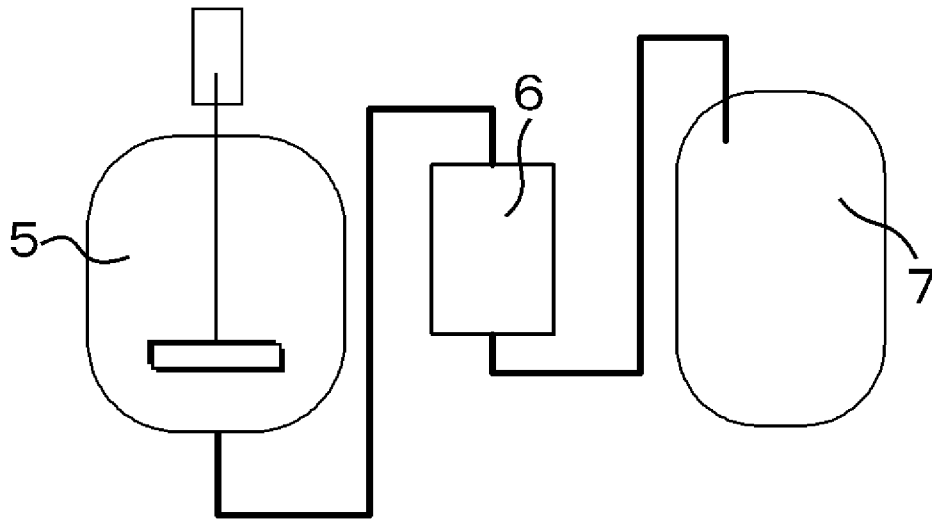
[図1]



[図2]

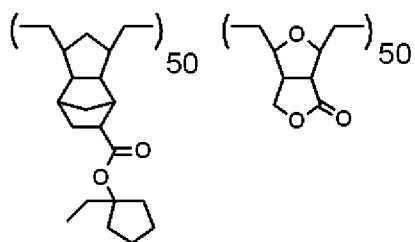


[図3]

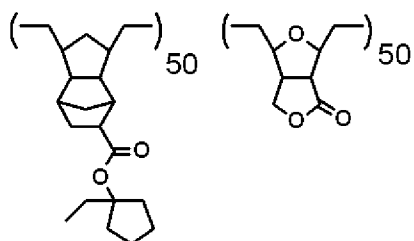


[図4]

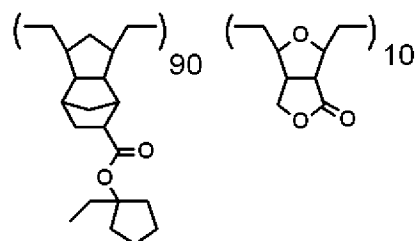
合成例 1



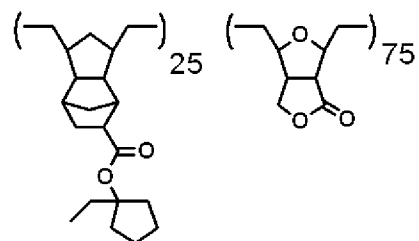
合成例 2



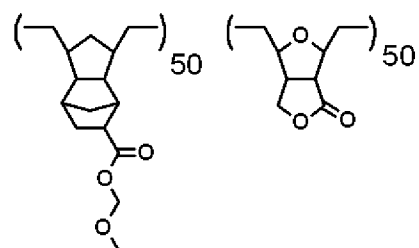
合成例 3



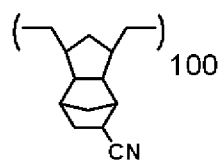
合成例 4



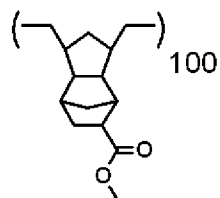
合成例 5



合成例 6



合成例 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/00-61/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 98/014499 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 April 1998 (09.04.1998), claim 9; example 8 & US 6310160 B1 & EP 930326 A1	13 1-12
X A	JP 07-102042 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 April 1995 (18.04.1995), paragraphs [0008], [0033]; examples & US 5539060 A	13 1-12
A	JP 2004-352974 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims 1 to 8 (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2010 (08.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-024319 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 26 January 1990 (26.01.1990), claim 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2008-156569 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 1 to 8 (Family: none)	1-13
A	JP 2009-096945 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims 1 to 10 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G61/08(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G61/00-61/12			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	WO 98/014499 A1（日本ゼオン株式会社）1998.04.09, 請求項9、実施例8 & US 6310160 B1 & EP 930326 A1	13 1-12	
X A	JP 07-102042 A（日本ゼオン株式会社）1995.04.18, 【0008】、【0033】、実施例 & US 5539060 A	13 1-12	
A	JP 2004-352974 A（積水化学工業株式会社）2004.12.16, 請求項1-8（ファミリーなし）	1-13	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 08.12.2010		国際調査報告の発送日 28.12.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 井津 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4164

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 02-024319 A (日本合成ゴム株式会社) 1990. 01. 26, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-156569 A (日本ゼオン株式会社) 2008. 07. 10, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-096945 A (三井化学株式会社) 2009. 05. 07, 請求項 1 - 10 (ファミリーなし)	1-13