



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 61/08, C08F 32/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/14499</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月9日(09.04.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03465</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月29日(29.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/278925 1996年9月30日(30.09.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小出村順司(KODEMURA, Junji)(JP/JP) 〒210 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 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ-401号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NORBORNENE POLYMER AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ノルボルネン系重合体及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A norbornene polymer having repeating units derived from a norbornene monomer in its backbone, a weight-average molecular weight (Mw) of 10,000 to 1,000,000, and the ratio of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn), Mw/Mn, of 1.60 to 1.95, and a process for preparing the same.</p>		

(57) 要約

主鎖中にノルボルネン系モノマーから形成された繰り返し単位を含有し、重量平均分子量 (Mw) が10,000~1,000,000の範囲であり、かつ、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が1.60~1.95の範囲であるノルボルネン系重合体、及びその製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

明細書

ノルボルネン系重合体及びその製造方法

5 <技術分野>

本発明は、強度特性及び加工性に優れ、変色し難いノルボルネン系重合体及びその製造方法に関する。また、本発明は、このようなノルボルネン系重合体を含有する成形用材料に関する。

10 <背景技術>

ノルボルネン系モノマーをメタセシス触媒系の存在下に開環重合または付加重合し、重合後に、所望により水素添加してなる熱可塑性ノルボルネン系重合体は、透明性、絶縁性、低誘電性、耐熱性、耐湿性、及び機械的強度などの諸特性に優れている。そのため、ノルボルネン系重合体は、例えば、光学材料、医療材料、半導体材料などの種々の用途への応用が検討されている。これらの用途の中でも、例えば、薬ビン、シリンジ、バイアル、ハウジング、ケーシング、絶縁材料などは、特に強度特性や変色防止の改善が求められている。

20 従来、ノルボルネン系重合体の製造方法としては、例えば、次のような各種の方法が提案されている。

(1) 特公昭64-4528号公報には、ジシクロペンタジエンを $WC1_6/Bu_4Sn$ (IVB族) / Et_2O からなるメタセシス重合触媒系を用いて開環重合する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、得られる重合体の分子量分布 (Mw/Mn) が広く、強度特性を向上させるために分子量を大きくさせると加工性が低下

する。

(2) 特公昭58-43412号公報には、ジシクロペンタジエンを $TiCl_4/Et_3Al/Et_3N$ からなるメタセシス重合触媒系を用いて開環重合する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、分子量分布を十分に狭くすることができず、強度特性と加工性を高度にバランスさせるのは困難である。また、この方法では、触媒の使用量が多く、生成重合体中に触媒金属残渣が多量に残るため、重合体に変色するという欠点を有する。

(3) 特開平1-197460号公報には、ノルボルネン系モノマーを $WCl_6/i-Bu_3Al$ /パラアルデヒドからなるメタセシス重合触媒系を用いて開環重合する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、反応途中でゲル化が起きやすく、大きい分子量と十分に狭い分子量分布を持ったノルボルネン系重合体を製造するのは困難である。

(4) 特開平7-179575号公報、特開平7-188396号公報、及び特開平7-206999号公報には、リビングメタセシス重合法により、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) が1.36以下のノルボルネン系重合体を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、リビング重合であるため、触媒の使用量が多く、得られるノルボルネン系重合体中に触媒残渣が多量に残るといった欠点を有し、しかも、該重合体の加工性が充分ではない。

< 発明の開示 >

本発明の目的は、強度特性及び加工性に優れ、変色し難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。

また、本発明の目的は、強度特性及び加工性に優れるノルボルネン系重合体を含有し、長期間にわたって高い強度特性が保持される成形用材料を提供することにある。

本発明者らは、従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下に重合するノルボルネン系重合体の製造方法において、メタセシス重合触媒系として、下記の触媒系（Ⅰ）または（Ⅱ）を用いることにより、分子量が大きく、かつ、分子量分布が狭く、しかも触媒金属残渣の含有量（残留金属量）が極めて小さいノルボルネン系重合体の得られることを見いだした。

触媒系（Ⅰ）

（１）W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、

（２）有機アルミニウム化合物、及び

（３）アルコールを含み、かつ、

該有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数と該アルコールの炭素数との和が9以上である触媒系。

触媒系（Ⅱ）

（１）W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、

（２）有機アルミニウム化合物、

（３）アルコール、及び

（４）アルコール以外の含酸素有機化合物を含む触媒系。

これらの触媒系を用いて得られたノルボルネン系重合体は、分子量が大きいため強度特性に優れ、適度に狭い分子量分布を有するため加工性に優れ、また、残留金属量が少ないため変色し難いという

特徴を有している。当該ノルボルネン系重合体に安定剤を含有させると、長期間にわたって高い強度を保持することができる。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。

かくして、本発明によれば、主鎖中にノルボルネン系モノマーから形成された繰り返し単位を含有し、重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000 の範囲であり、かつ、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) が 1.60 ~ 1.95 の範囲であるノルボルネン系重合体が提供される。

また、本発明によれば、ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下に重合するノルボルネン系重合体の製造方法において、メタセシス重合触媒系として、(1) W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、(2) 有機アルミニウム化合物、及び(3) 炭素数が2以上のアルコールを含み、かつ、該有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数と該アルコールの炭素数との和が9以上である触媒系を用いることを特徴とするノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下に重合するノルボルネン系重合体の製造方法において、メタセシス重合触媒系として、(1) W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、(2) 有機アルミニウム化合物、(3) アルコール、及び(4) アルコール以外の含酸素有機化合物を含む触媒系を用いることを特徴とするノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。

本発明によれば、重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000 の範囲であり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分

子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.60 ~ 1.95 の範囲であるノルボルネン系重合体及び安定剤を含有する成形用材料が提供される。

5 < 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

本発明のノルボルネン系重合体としては、主鎖の繰り返し単位として、式 (1)



[式中、 $R^1 \sim R^4$ 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（すなわち、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。ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、2つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とで、アルキリデン基を形成していてもよい。

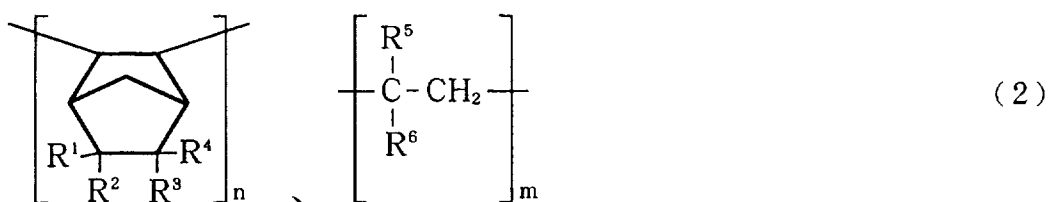
15

20

・・・は、炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。]

で表される繰り返し単位を含有するノルボルネン系重合体が挙げられる。

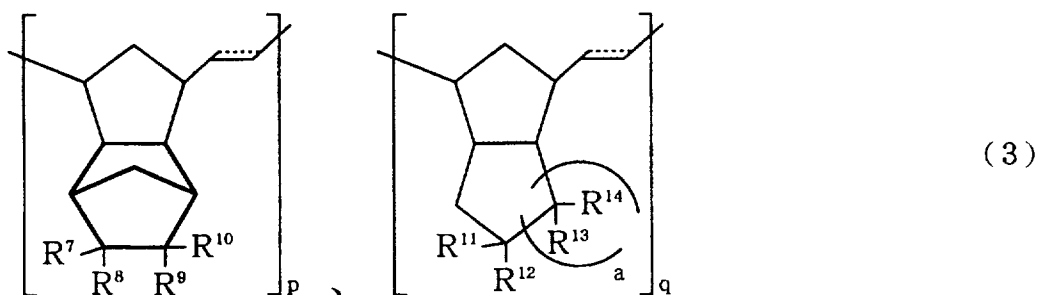
25 また、本発明のノルボルネン系重合体としては、主鎖の繰り返し単位として、式 (2)



5 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロ
 10 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（すなわち、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。ただし、 R^1
 15 $\sim R^4$ は、2つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環
 を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有して
 いても、芳香環を形成してもよい。 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4
 とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 R^5 及び R^6 は、それぞ
 れ独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基である。 n 及
 び m は、 $n + m = 1$ 、 $n = 0 \sim 1$ 、 $m = 0 \sim 0 \sim 8$ の関係にあ
 る。〕

で表される繰り返し単位を含有するノルボルネン系重合体が挙げら
 れる。

20 前記式（1）の繰り返し単位を有するノルボルネン系重合体とし
 ては、式（3）



25 〔式中、 $R^7 \sim R^{10}$ 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（すなわち、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。ただし、

5 $R^7 \sim R^{10}$ は、2つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^7 と R^8 とで、または R^9 と R^{10} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 $R^{11} \sim R^{14}$ 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（すなわち、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。ただし、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、2つ以上が互いに結合して不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、

10 この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^{11} と R^{12} とで、または R^{13} と R^{14} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 a は、1または2である。 p と q は、 $p + q = 1$ 、 $p = 0 \sim 1$ 、 $q = 0 \sim 1$ の関係にある。 $\cdot \cdot \cdot$ は、炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕で表される各繰り返し単位

15 を有するノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体が好ましい例として挙げられる。

$R^7 \sim R^{10}$ は、好ましくは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキリデン基、または $R^7 \sim R^{10}$ の2つ以上が互いに結合してシクロヘキサン環、シクロペンタン環、ノルボルネン環、またはベンゼン環を形成したものである。

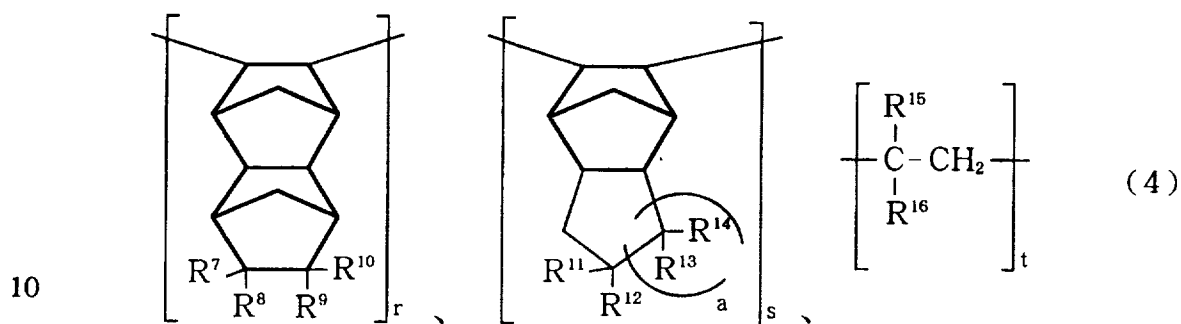
20

$R^{11} \sim R^{14}$ は、好ましくは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、

炭素数 1～6 のアルキリデン基、または $R^{11} \sim R^{14}$ の 2 つ以上が互いに結合してシクロヘキサン環、シクロペンタン環、ノルボルネン環、またはベンゼン環を形成したものである。

前記式 (2) の繰り返し単位を有するノルボルネン系重合体とし

5 ては、式 (4)



〔式中、 $R^7 \sim R^{10}$ 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（すなわち、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。ただし、 $R^7 \sim R^{10}$ は、2 つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^7 と R^8 とで、または R^9 と R^{10} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 $R^{11} \sim R^{14}$ 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（すなわち、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。ただし、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、2 つ以上が互いに結合して不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、

15

20

25

この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。R¹¹とR¹²とで、またはR¹³とR¹⁴とで、アルキリデン基を形成していてもよい。R¹⁵及びR¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基である。aは、1または2である。

5 rとsとtは、 $r + s + t = 1$ 、 $r + s = 0.2 \sim 1$ 、 $t = 0 \sim 0.8$ 、 $r = 0 \sim 1$ 、 $s = 0 \sim 1$ の関係にある。]

で表される各繰り返し単位を有するノルボルネン系モノマーの付加(共)重合体が好ましい例として挙げられる。

R⁷~R¹⁰は、好ましくは水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルキリデン基、またはR⁷~R¹⁰の2つ以上が互いに結合してシクロヘキサン環、シクロペンタン環、ノルボルネン環、またはベンゼン環を形成したものである。

R¹¹~R¹⁴は、好ましくは水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルキリデン基、またはR¹¹~R¹⁴の2つ以上が互いに結合してシクロヘキサン環、シクロペンタン環、ノルボルネン環、またはベンゼン環を形成したものである。

r + sは、好ましくは0.2~1、より好ましくは0.4~1、最も好ましくは0.7~1である。tは、好ましくは0~0.6、より好ましくは0~0.3である。rは、好ましくは0.2~1である。sは、好ましくは0.2~1である。

R¹⁵とR¹⁶は、好ましくは水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~10のアリール基であり、より好ましくは水素原子である。

本発明のノルボルネン系重合体は、前記式(1)または(2)で表される繰り返し単位を有し、分子量が大きくかつ分子量分布が狭いことを特徴としている。また、本発明のノルボルネン系重合体は、

触媒金属残渣が少ない。

本発明のノルボルネン系重合体は、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（GPC）によるポリソブレン換算の重量平均分子量（ M_w ）〔ただし、シクロヘキサンに溶解しない場合は、トルエン溶媒のポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）〕が10,000～1,000,000、好ましくは15,000～500,000、より好ましくは20,000～100,000、最も好ましくは30,000～70,000の範囲である。ノルボルネン系重合体の重量平均分子量（ M_w ）が過度に小さいと強度特性が充分でなく、逆に、 M_w が過度に大きいと加工性が充分でなく、いずれも好ましくない。

本発明のノルボルネン系重合体は、上記条件でのGPC測定による重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が1.60～1.95、好ましくは1.65～1.95、より好ましくは1.70～1.95の範囲である。ノルボルネン系重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）が過度に広いと、強度特性が充分でなく好ましくない。ノルボルネン系重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）が過度に小さいと、ノルボルネン系重合体の重量平均分子量（ M_w ）が大きい場合に加工性が低下するおそれがある。

本発明のノルボルネン系重合体の残留金属量は、誘導結合高周波プラズマ発光分析装置を用いて測定される値で、通常10ppm以下、好ましくは5ppm以下、より好ましくは1ppm以下、最も好ましくは0.1ppm以下であり、耐変色性に優れている。

ノルボルネン系重合体の製造方法

本発明のノルボルネン系重合体の製造方法は、特に限定されないが、ノルボルネン系モノマーを特定のメタセシス触媒系の存在下に

重合することにより、高分子量でかつ分子量分布の狭いノルボルネン系重合体を好適に製造することができる。式(1)で表される繰り返し単位を有する開環(共)重合体は、モノマーとして、少なくとも一種のノルボルネン系モノマーを用いることにより得ることができる。式(2)で表される繰り返し単位を有する付加(共)重合体は、少なくとも一種のノルボルネン系モノマーを、所望によりビニル化合物と共に、重合させることにより得ることができる。本発明の製造方法は、開環(共)重合体の製造に適用することが好ましい。また、開環(共)重合体は、重合後に、必要に応じて、炭素-炭素不飽和二重結合を水素添加することができる。

より具体的に、ノルボルネン系重合体の製造方法としては、ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下に重合するノルボルネン系重合体の製造方法において、メタセシス重合触媒系として、下記の触媒系(I)または(II)を用いる方法が挙げられる。

15 触媒系(I)

- (1) W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、
 - (2) 有機アルミニウム化合物、及び
 - (3) 炭素数が2以上のアルコールを含み、かつ、
- 20 該有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数と該アルコールの炭素数との和が9以上である触媒系。

触媒系(II)

- (1) W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、
- 25 (2) 有機アルミニウム化合物、
- (3) アルコール、及び

(4) アルコール以外の含酸素有機化合物を含む触媒系。

ノルボルネン系モノマー

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、式(5)



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、式(1)におけるのと同じである。]

で表される少なくとも一種を用いることができる。

好ましいノルボルネン系モノマーとしては、例えば、式(6)



15 [式中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、式(3)におけるのと同じである。]

及び式(7)



[式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ 及びaは、式(3)におけるのと同じである。]

で表されるノルボルネン系モノマーを挙げることができる。

25 ノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用する

ことができる。具体的には、以下のようなノルボルネン系モノマーを挙げることができる。

- ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、
- テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、
- 5 ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、
- オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体、
- 10 ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、
- ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、
- トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体、
- トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、
- 15 ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体、
- ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、
- ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、
- 20 ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、
- ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体、
- ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、
- 25 ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、

ノナシクロ [1 0 . 1 0 . 1 . 1^{5,8} . 1^{14,21} . 1^{16,19} . 0^{2,11} .
0^{4,9} . 0^{13,22} . 0^{15,20}] - 5 - ヘキサコセン誘導体、

1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン誘
導体、

- 5 1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 5, 10, 10 a - ヘキサヒドロ
アントラセン誘導体、及び
シクロペンタジエン - アセナフチレン付加物、
などが挙げられる。

式 (6) で表されるノルボルネン系モノマーの具体例としては、

10 例えば、

テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、

8 - メチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 - ドデ
セン、

8 - エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 - ドデ
15 セン、

8 - プロピルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 - ド
デセン、

8 - ブチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 - ドデ
セン、

20 8 - イソブチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 -
ドデセン、8 - ヘキシルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]
- 3 - ドデセン、

8 - シクロヘキシルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] -
3 - ドデセン、

25 8 - ステアリルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] - 3 -
ドデセン、5, 10 - ジメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} .

- 1 7, 10] - 3 - ドデセン、
- 2, 1 0 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -
3 - ドデセン、
- 8, 9 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3
5 - ドデセン、
- 8 - エチル - 9 - メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
- 3 - ドデセン、
- 1 1, 1 2 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
- 3 - ドデセン、
- 10 2, 7, 9 - トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
- 3 - ドデセン、
- 9 - エチル - 2, 7 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] - 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. 1<sup>2,
15 5</sup>. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 9, 1 1, 1 2 - トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1<sup>7,
10</sup>] - 3 - ドデセン、
- 9 - エチル - 1 1, 1 2 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,
5</sup>. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 20 9 - イソブチル - 1 1, 1 2 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.
1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 5, 8, 9, 1 0 - テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,
5</sup>. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 8 - エチリデン - 9 - メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1<sup>7,
25 10</sup>] - 3 - ドデセン、
- 8 - エチリデン - 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,}

- 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. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
 8 - エチリデン - 9 - ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1⁷,
 5 10] - 3 - ドデセン、
 8 - n - プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
 - 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. 1²,
 5. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
 10 8 - n - プロピリデン - 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,
 5. 1^{7,10}] - 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^{2,5}. 1^{7,10}] - 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. 1²,
 15 5. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
 8 - イソプロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
 - 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. 1²,
 5. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
 20 8 - イソプロピリデン - 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,
 5. 1^{7,10}] - 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^{2,5}. 1^{7,10}] - 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. 1²,
 25 5. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
 8 - クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデ

- セン、
- 8-プロモテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ド
- 5 デセン、
- 8, 9-ジクロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- などのテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン誘導体；
- 10 ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、
- 1,2-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、
- 1,2-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、
- 15 1,2-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、
- 1, 6, 10-トリメチル-1,2-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセンなど
- 20 のヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン誘導体；
- オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン、
- 1,5-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン、
- 25 1,5-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}.

- $1^{13,16} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}] - 5$ - ドコセン、
 などのオクタシクロ $[8 \cdot 8 \cdot 0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,18} \cdot 1^{13,16} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}] - 5$ - ドコセン誘導体；
 ペンタシクロ $[6 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,14}] - 4$ - ヘキサデ
 5 セン、
 $1, 3$ - ジメチルペンタシクロ $[6 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,14}] - 4$ - ヘキサデセン、
 $1, 6$ - ジメチルペンタシクロ $[6 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,14}] - 4$ - ヘキサデセン、
 10 $15, 16$ - ジメチルペンタシクロ $[6 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,14}] - 4$ - ヘキサデセン、
 などのペンタシクロ $[6 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,14}] - 4$ - ヘ
 キサデセン誘導体；
 ヘプタシクロ $[8 \cdot 7 \cdot 0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,17} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,16}] - 5$ - エイコセン、
 15 ヘプタシクロ $[8 \cdot 8 \cdot 0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,18} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}] - 5$ - ヘンエイコセン、
 などのヘプタシクロ - 5 - エイコセン誘導体あるいはヘプタシクロ
 - 5 - ヘンエイコセン誘導体；
 20 ペンタシクロ $[6 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}] - 4$ - ペンタデ
 セン、
 $1, 3$ - ジメチルペンタシクロ $[6 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}] - 4$ - ペンタデセン、
 $1, 6$ - ジメチルペンタシクロ $[6 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}] - 4$ - ペンタデセン、
 25 $14, 15$ - ジメチルペンタシクロ $[6 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}] - 4$ - ペンタデセン、

- 13] - 4 - ペンタデセン、
 などのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4 - ペンタデセン誘導体；
 ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4, 10 - ペンタデカジエンなどのジエン化合物；
- 5 8 - フェニル - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - メチル - 8 - フェニル - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 10 8 - ベンジル - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - トリル - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 8 - (エチルフェニル) - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 15 8 - (イソプロピルフェニル) - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 8, 9 - ジフェニル - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 8 - (ビフェニル) - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 20 8 - (β -ナフチル) - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 8 - (α -ナフチル) - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 8 - (アントラセニル) - テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
- 25 11 - フェニル - ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,}

- 14] - 4 ヘプタデセン、
 6 - (α -ナフチル) - ビシクロ [2. 2. 1] - ヘプト - 2 - エン、
 1 1, 1 2 - ベンゾ - ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0⁹,
 5 13] - 4 - ペンタデセン、
 1 1, 1 2 - ベンゾ - ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0⁹,
 14] - 4 - ヘキサデセン、
 1 4, 1 5 - ベンゾ - ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1¹¹,
 17. 0^{3,8}. 0^{12,16}] - 5 - エイコセン ; などが挙げられる。
- 10 式 (7) で表されるノルボルネン系モノマーの具体例としては、
 例えば、
 トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン、
 2 - メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン、
 5 - メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン、
 15 などのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン誘導体 ;
 ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 - ペンタ
 デセン、
 メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -
 3 - ペンタデセン、
 20 などのペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 -
 ペンタデセン誘導体 ;
 ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0¹¹,
 16] - 4 - エイコセン、
 ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}.
 25 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4 - エイコセン、
 などのヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0²,

7. $0^{11,16}] - 4 -$ エイコセン誘導体；
 ノナシクロ $[10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^2,$
 $10. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5 -$ ペンタコセン、
 トリメチル置換ノナシクロ $[10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,$
 5 $18. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5 -$ ペンタコセン、
 などのノナシクロ $[10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^3,$
 $8. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5 -$ ペンタコセン誘導体；
 トリシクロ $[4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3, 7 -$ デカジエン（すなわち、
 ジシクロペンタジエン）、
 10 $2, 3 -$ ジヒドロジシクロペンタジエン、
 などのシクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体及びそ
 の誘導体や置換体；
 トリシクロ $[4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3 -$ ウンデセン、
 10-メチルトリシクロ $[4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3 -$ ウンデセン、
 15 などのトリシクロ $[4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3 -$ ウンデセン誘導体；
 $1, 4 -$ メタノー- $1, 4, 4a, 5, 10, 10a -$ ヘキサヒドロ
 アントラセンなどの $1, 4 -$ メタノー- $1, 4, 4a, 5, 10, 10a -$
 $1, 4 -$ メタノー- $1, 4, 4a, 9a -$ テトラヒドロフルオレン、
 20 $1, 4 -$ メタノー- $8 -$ メチル- $1, 4, 4a, 9a -$ テトラヒドロ
 フルオレン、 $1, 4 -$ メタノー- $8 -$ クロロ- $1, 4, 4a, 9a -$
 テトラヒドロフルオレン、 $1, 4 -$ メタノー- $8 -$ ブromo- $1, 4,$
 $4a, 9a -$ テトラヒドロフルオレン等の $1, 4 -$ メタノー- $1, 4,$
 $4a, 9a -$ テトラヒドロフルオレン類；などが挙げられる。
 25 式(5)で表されるその他のノルボルネン系モノマーの具体例と
 しては、例えば、

- ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 6-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 1-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5 6-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 6-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 6-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 7-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 等のビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体；
 10 ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 - ヘキサ
 デセン、
 11-メチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]
 - 3 - ヘキサデセン、
 11-エチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]
 15 - 3 - ヘキサデセン、
 10, 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}.
 0^{8,13}] - 5 - ヘキサデセン、
 などのペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 -
 ヘキサデセン誘導体；
 20 ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0¹²,
 17] - 5 - ヘンエイコセン、
 15-メチルヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1¹³,
 16. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、
 トリメチルヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}.
 25 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、
 などのヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0³,

8. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン誘導体 ;
 ノナシクロ [1 0 . 1 0 . 1 . 1^{5,8} . 1^{14,21} . 1^{16,19} . 0^{2,11} .
 0^{4,9} . 0^{13,22} . 0^{15,20}] - 6 - ヘキサコセン、
 などのノナシクロ [1 0 . 1 0 . 1 . 1^{5,8} . 1^{14,21} . 1^{16,19} . 0² .
 5 11 . 0^{4,9} . 0^{13,22} . 0^{15,20}] - 6 - ヘキサコセン誘導体 ;
 ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 0^{9,13}] - 4 , 1 1 - ペ
 ンタデカジエン、
 メチル置換ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 0^{9,13}] - 4 ,
 1 1 - ペンタデカジエン、
 10 メチル置換ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 0^{9,13}] - 4 ,
 1 1 - ペンタデカジエン、
 メチル置換ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 0^{9,13}] - 4 ,
 1 1 - ペンタデカジエン、
 トリメチル置換ペンタシクロ [4 . 7 . 0 . 1^{2,5} . 0^{8,13} . 1^{9,12}]
 15 - 3 - ペンタデセン、
 ペンタシクロ [4 . 7 . 0 . 1^{2,5} . 0^{8,13} . 1^{9,12}] - 3 , 1 0 -
 ペンタデカジエン、
 メチル置換ペンタシクロ [4 . 7 . 0 . 1^{2,5} . 0^{8,13} . 1^{9,12}] -
 3 , 1 0 - ペンタデカジエン、
 20 メチル置換ペンタシクロ [4 . 7 . 0 . 1^{2,5} . 0^{8,13} . 1^{9,12}] -
 3 , 1 0 - ペンタデカジエン、
 メチル置換ペンタシクロ [4 . 7 . 0 . 1^{2,5} . 0^{8,13} . 1^{9,12}] -
 3 , 1 0 - ペンタデカジエン、
 メチル置換ヘプタシクロ [7 . 8 . 0 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 1^{10,17} . 0¹¹ .
 25 16 . 1^{12,15}] - 4 - エイコセン、
 トリメチル置換ヘプタシクロ [7 . 8 . 0 . 1^{3,6} . 0^{2,7} . 1^{10,17} .

- 0 11, 16, 1 12, 15] - 4 - エイコセン、
- テトラメチル置換ヘプタシクロ [7, 8, 0, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}, 1^{10, 17}, 0^{11, 16}, 1^{12, 15}] - 4 - エイコセン、
- 5 - フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン (すなわち、5-フェニル-2-ノルボルネン)、
- 5 - メチル-5-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、
- 5 - ベンジル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、
- 10 5 - (エチルフェニル) - ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、
- 5 - (イソプロピルフェニル) - ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、
- 5 - (アントラセニル) - ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプト-2-エン、
- 15 5 - (ビフェニル) - ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプト-2-エン、
- 5 - (β -ナフチル) - ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプト-2-エン、
- 5, 6-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプト-2-エン、
- 20 9 - (2-ノルボルネン-5-イル) - カルバゾール、
- 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン類；
- 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロジベンゾフラン類；
- 25 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール、
- 1, 4-メタノ-9-フェニル-1, 4, 4a, 9a-テトラヒド

ロカルバゾール等の1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラ
ヒドロカルバゾール類；
7, 10-メタノ-6b, 7, 10, 10a-テトラヒドロフルオ
ランセン類；シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物にシクロ
5 ペンタジエンをさらに付加した化合物、
などが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、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、その割合は使用目的に
10 応じて適宜選択されるが、ノルボルネン系重合体中のノルボルネン
系モノマー結合単位が、通常、20重量%以上、好ましくは40～
100重量%、より好ましくは70～100重量%の範囲である。
ノルボルネン系モノマーの割合が過度に少ないと機械的強度が充分
でなく、また、ノルボルネン系重合体の様々な特性が失われ好まし
くない。

15 ビニル化合物

ビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブ
テン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3
-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル
-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-
20 1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1
-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセ
ン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オ
クタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2～20のエチレンまた
は α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセ
25 ン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、
2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、

3 a, 5, 6, 7 a - テトラヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1 H - イン
 デンなどのシクロオレフィン; 1, 4 - ヘキサジエン、4 - メチル
 - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、1,
 7 - オクタジエンなどの非共役ジエン; スチレン、 α - メチルスチ
 5 レン、*o* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレン、1, 3 - ジメチ
 ルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物; などが
 挙げられる。これらの中でも、エチレンが通常使用される。これら
 のビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わ
 せて使用することができる。

10 ビニル化合物の使用割合は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜
 選択され、通常、ノルボルネン系重合体中の上記ノルボルネン系モ
 ノマー結合単位の残部の範囲内になるように調整される。

また、本発明では、シクロブテン、シクロペンテン、スクロヘキ
 セン、3, 4 - ジメチルシクロペンテン、3 - メチルシクロヘキセ
 15 ン、2 - (2 - メチルブチル) - 1 - シクロヘキセン、シクロオク
 テン、3 3, 5, 6, 7 a - テトラヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1 H
 - インデンなどのシクロオレフィンをコモノマーとして適宜使用す
 ることができる。

<メタセシス重合触媒系>

20 本発明の製造方法で用いるW化合物、Mo化合物、及びRe化合
 物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物として
 は、例えば、 $WC l_6$ 、 $WC l_5$ 、 $WC l_4$ 、 $WC l_2$ 、 WBr_6 、 WBr_4 、
 WBr_2 、 WF_6 、 WF_4 、 WI_6 、 WI_4 、 $WOC l_4$ 、 $WOBr_4$ 、 WOF_4 、
 $W(O C_6 H_5)_6$ 、 $WC l_2(O C_6 H_5)_4$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3 CN)$
 25 $_3$ 、 $W(O C_2 H_5)_2 Cl_3$ 、 $(CO)_5 WC(OCH_3)(CH_3)$ 、
 $(CO)_5 WC(O C_2 H_5)(CH_3)$ 、 $(CO)_5 WC(O C_2 H_5)$

(C_4H_5) ; $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $MoBr_4$ 、 $MoBr_3$ 、
 $MoBr_2$ 、 MoF_4 、 $MoOCl_3$ 、 $MoOF_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、
 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $(CO)_5MoC(OC_2H_5)(CH_3)$; $ReCl_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、
 5 $Re_2(CO)_{16}$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$; 等が挙げられる。

これらの遷移金属化合物の中でも特に好ましい化合物としては、
 $MoCl_5$ 、 $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、 WCl_6 、 $W(OC_2H_5)_2Cl_3$
 などが挙げられる。

これらの遷移金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上
 10 を組み合わせて用いることができる。その使用量は、モノマー全量
 100モルに対して、通常、0.001~10モル、好ましくは0.
 005~5モル、より好ましくは0.01~2モルの範囲である。

本発明の第一の製造方法では、使用するアルコールの炭素原子の
 数が2以上で、かつ、有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素原
 15 子とアルコールの有機残基の炭素原子の数の合計量が9以上、好ま
 しくは10~30、より好ましくは12~20となるような組み合
 わせで用いる。

有機アルミニウム化合物は、例えば、式 $R^{17}R^{18}R^{19}Al$ （式中、
 R^{17} 、 R^{18} 、及び R^{19} は、有機残基を示す）で表される。これらの有
 20 機残基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル
 基、アリール基などの炭化水素基が挙げられ、好ましくは、アルキ
 ル基である。 $R^{17} \sim R^{19}$ の炭素数は、格別な制限はないが、通常2以
 上、好ましくは3~20、より好ましくは4~10の範囲である。
 具体的には、例えば、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、
 25 イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オ
 クチル、ノニル、デカニル、ウンデカニル、ドデカニル、トリデカ

ニル、テトラデカニル、ペンタデカニル、オクタデカニル、エイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のアルキル基；プロペニル、ペンテニル等のアルケニル基；プロパギル等のアルキニル基；フェニル、ベンジル、ナフチルなどのアリアル基；などが挙げられる。これらの中でも、プロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニルなどが好ましく、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどが特に好ましい。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウムなどが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機アルミニウム化合物の使用量は、反応条件に応じて適宜選択されるが、遷移金属化合物：有機アルミニウム化合物の金属原子比で、通常1：1～1：1000、好ましくは1：2～1：100、より好ましくは1：2～1：50の範囲である。

アルコールは、例えば、式 $R^{20}OH$ （式中、 R^{20} は、炭素数が2以上の有機残基を示す。）で表される。 R^{20} の炭素数は、通常2～20、好ましくは2～15、より好ましくは3～10の範囲である。 R^{20} の有機残基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基、アリアル基で、より好ましくはアルキル基である。具体的には、例えば、

エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニル、ウンデカニル、ドデカニル、トリデカニル、テトラデカニル、ペンタデカニル、オクタデカニル、エイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのアルキル基；プロペニル、ペンテニルなどのアルケニル基；プロパギルなどのアルキニル基；フェニル、ベンジル、ナフチルなどのアリール基；などが挙げられる。これらの中でも、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニル、フェニル、ベンジルなどが好ましく、プロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、フェニルなどが特に好ましい。

アルコールの具体例としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコールなどが挙げられ、好ましくは、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、フェノールなどである。

これらのアルコールは、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。アルコールの使用量は、反応条件に応じて適宜選択されるが、遷移金属化合物：アルコールのモル比で、通常1：1～1：1000、好ましくは1：2～1：100、より好ましくは1：2～1：50の範囲である。

25 製造方法

本発明の第一製造方法の特徴は、メタセシス重合触媒として、前

記触媒系（I）、すなわち、（1）遷移金属化合物、（2）有機アルミニウム化合物、及び（3）アルコールを組み合わせて使用し、かつ、有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数とアルコールの有機残基の炭素数の和が9以上であるものを用いる点にある。

- 5 有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数とアルコールの有機残基の炭素数の和は、好ましくは10～30、より好ましくは12～20である。すなわち、前記式 $R^{17}R^{18}R^{19}Al$ 及び $R^{20}OH$ において、 R^{17} 、 R^{18} 、及び R^{19} の有機残基と、 R^{20} の有機残基の炭素数の和が9以上、好ましくは10～30、より好ましくは12～20
- 10 の範囲となるように、有機アルミニウム化合物とアルコールの組み合わせを選択する。この炭素数の和が過度に少ないと、重合反応途中でゲル化が起こり、目的とするノルボルネン系重合体を得られず、好ましくない。

- 本発明の第二の製造方法は、メタセシス重合触媒として、前記触
- 15 媒系系（II）、すなわち、（1）W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、（2）有機アルミニウム化合物、及び（3）アルコールの他に、（4）アルコール以外の含酸素有機化合物を組み合わせた触媒系を使用することを特徴とする。メタセシス重合触媒系が、（1）遷移金属化
- 20 合物、（2）有機アルミニウム化合物、及び（3）アルコールの組み合わせのみだと、重合反応途中で、ゲル化が起きる場合があり、そのような場合には、（4）アルコール以外の含酸素有機化合物を更に組み合わせて使用すると、ゲル化を防いで目的とするノルボルネン系重合体を得ることができる。

- 25 アルコール以外の含酸素有機化合物としては、例えば、エーテル、ケトン、エステル、カルボン酸などが挙げられ、これらの中でも、

エーテルやエステルが好ましい。

エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、
5 アニソールなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン、パラホルムアルデヒドなどの環状エーテル；などが挙げられる。

エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどが挙げられる。

10 これらのアルコール以外の含酸素有機化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。この成分の使用量は、反応条件に応じて適宜選択されるが、遷移金属化合物：含酸素有機化合物のモル比で、通常1000：1～1：1000、好ましくは100：1～1：100、より好ましくは10：1～1：
15 10の範囲である。

これらの重合触媒の調製法には、格別な制限はないが、第一の製造方法では、一般に、有機アルミニウム化合物とアルコールを混合後、ノルボルネン系モノマーの少なくとも一部（モノマー全体の1～30重量%、好ましくは5～15重量%）を混合し、そして、
20 遷移金属化合物の少なくとも一部（全量の通常10～60重量%、好ましくは20～50重量%）を添加して重合を開始し、次いで、残部のノルボルネン系モノマーと遷移金属化合物の混合物を添加して重合を継続させる。

本発明の第二の製造方法では、一般に、有機アルミニウム化合物、
25 アルコール、ノルボルネン系モノマーの一部、及び遷移金属化合物の一部の順で混合して触媒系を調製し、次に、残部のノルボルネン

系モノマー及び遷移金属化合物をプロップして重合を行う。

溶媒は、用いなくても重合可能であるが、不活性有機溶媒中で実施することが好ましい。溶剤としては、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；*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；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；などが挙げられる。

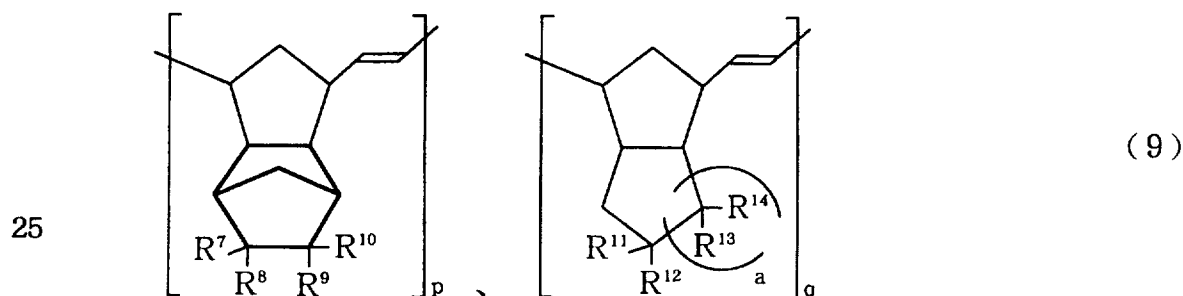
重合温度は、通常、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ であり、重合圧力は、通常、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ である。

式(5)で表されるノルボルネン系モノマーの開環重合体は、式(8)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。



[式中、各符号の意味は、式(1)におけるのと同じである。]

式(6)及び(7)で表されるノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体は、下式(9)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。



[式中、各符号の意味は、式(3)におけるのと同じである。]

ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体は、主鎖に炭素-炭素の二重結合($C=C$)を有する。この開環(共)重合体を水素添加すると、主鎖の二重結合が水素添加されて炭素-炭素の単結合($C-C$)となる。この場合、水素添加率が100%に達しない場合には、炭素-炭素の単結合と二重結合とが共存することになる。前記式(1)及び(3)中の $\cdot\cdot\cdot$ は、未水素添加物、水素添加物、及び部分水素添加物の全てを表す。

主鎖の炭素-炭素二重結合は、95%以上の水素添加率で水素添加されていてもよい。側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合が存在する場合には、主鎖の二重結合の水素添加時に、それらも同様に水素添加される。側鎖に芳香環がある場合には、主鎖の炭素-炭素二重結合の選択的水素添加を行い、芳香環を水素添加させず残存させてもよいし、主鎖の炭素-炭素二重結合と芳香環の共役二重結合の水素添加を同時に行い、芳香環も水素添加により飽和されていてもよい。

水素添加

本発明のノルボルネン系重合体は、前記式(8)、好ましくは式(9)で表される繰り返し単位を含有する未水素添加物であって、主鎖の炭素-炭素二重結合が残存しているものであってもよいが、耐熱性、耐候性などの観点から、少なくとも主鎖の炭素-炭素二重結合を水素添加したものであることが好ましい。水素添加物は、常法に従って、開環(共)重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により得ることができる。

水素添加触媒としては、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、例えば、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。

5 水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサ
10 キサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

15 本発明のノルボルネン系重合体は、耐熱性や耐候性が高いことが好ましく、そのために、開環（共）重合体の主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。側鎖にアルキリデン基などの非共役の不飽和結合がある場合には、主鎖の不飽和結合の水素添
20 加時に、同時に水素添加される。側鎖の芳香環は残存させてもよいが、部分水素添加が可能である。主鎖構造中の不飽和結合と芳香環構造中の不飽和結合とは、 $^1\text{H-NMR}$ による分析により区別して認識することができる。

主鎖構造中の不飽和結合を主として水素添加するには、通常、
25 $20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で、通常、 $0.1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは0.

5 ~ 30 kg/cm²、より好ましくは1 ~ 20 kg/cm²の水素圧力で、水素添加反応を行うことが望ましい。芳香環を水素添加するには、例えば、水素添加温度を150 ~ 250℃程度の高温にする。

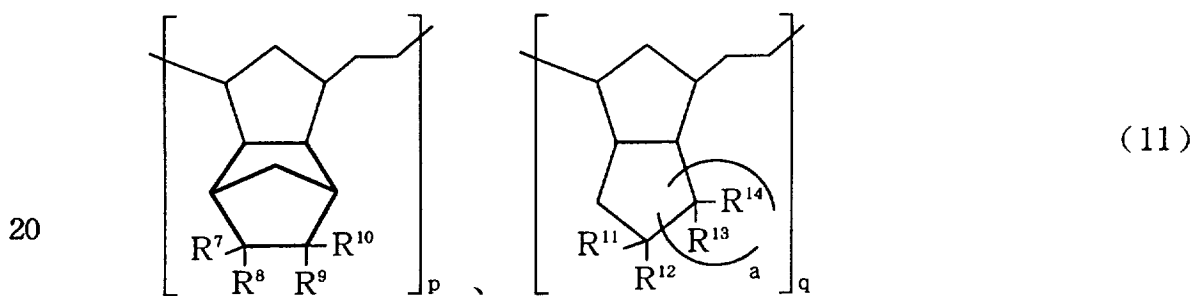
式(8)で表されるノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、主鎖の不飽和結合が水素添加された下式(10)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。



10

[式中、各符号の意味は、式(1)におけるのと同じである。ただし、側鎖に不飽和結合が存在する場合には、主鎖の不飽和結合の水素添加時に同様に水素添加されることがある。]

式(9)で表されるノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、主鎖の不飽和結合が水素添加された下式(11)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。



20

[式中、各符号の意味は、式(3)におけるのと同じである。ただし、側鎖に不飽和結合が存在する場合には、主鎖の不飽和結合の水素添加時に同様に水素添加されることがある。]

25 成形用材料

本発明の成形用材料は、ノルボルネン系重合体と安定剤を必須成

分として含有する組成物である。ノルボルネン系重合体としては、重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 1,000,000、好ましくは 15,000 ~ 500,000、より好ましくは 20,000 ~ 100,000、最も好ましくは 30,000 ~ 70,000 の範囲であって、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.60 ~ 1.95、好ましくは 1.70 ~ 1.90 の範囲にある重合体であれば、特に制限なく用いられる。また、残留金属量が 10 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下、より好ましくは 1 ppm 以下、最も好ましくは 0.1 ppm 以下のノルボルネン系重合体が好ましく用いられる。

本発明では、安定剤を配合することにより、長期間にわたって強度特性を保持する。安定剤としては、例えば、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、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。

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-*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)
- 5 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(メ
- 10 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[すなわち、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
- 15 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。
- 25 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
 5 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）-9，10-ジヒドロ-
 10 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-*t*-
 リデシルホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（フェ
 15 ニル-ジ-アルキル（ $C_{12} \sim C_{15}$ ）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（ $C_{12} \sim C_{15}$ ）ホス
 ファイト）、1，1，3-トリス（2-メチル-4-ジ-*t*-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
 20 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ト
 ライルビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト）、サ
 25 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-tert-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。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-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどが特に好ましい。

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-(β -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。

これらの安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができる。安定剤の配合量は、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。

本発明の成形用材料は、必要に応じて、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂を添加することができる。

ゴム質重合体は、ガラス転移温度が0℃以下の重合体であって、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。このゴム質重合体のムーニー粘度(M_L1+4, 100℃)は、使用目的に応じて適宜選択され、通常5~200である。

ゴム状重合体としては、例えば、エチレン- α -オレフィン系ゴム質重合体；エチレン- α -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。

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、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ことができる。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ことができる。

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などが挙げられる。

- 5 これらのゴム状重合体や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る用いることができ、その配合量は、使用目的に応じて適宜選択される。一般に、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは1~30重量部程度である。
- 10 本発明においては、必要に応じて、樹脂工業において通常用いられる各種の配合剤の少なくとも一種を配合することができる。配合剤としては、例えば、紫外線吸収剤、顔料、染料、滑剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、塩酸吸収剤、天然油、合成油、ワックスなどの滑剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、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、それぞれの使用目的に応じて適宜選択される。
- 15
- 20

以下に、配合剤のいくつかの具体例を挙げる。

- 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-tert-ブチ
- 25

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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベゾエート系紫外線吸収剤；などが挙げられる。

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量は、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。

フィルムなどの成形物の表面粗さを小さくするためのレベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましく、添加量は、通常5~50,000ppm、好ましくは10~20,000ppmである。

結晶核剤としては、例えば、安息香酸の塩、ジベンジリデンソル

ビトール類、燐酸エステル塩、あるいはポリビニルシクロヘキサン、ポリ-3-メチルブテン、結晶性ポリスチレン類、トリメチルビニルシランなどの融点の高いポリマー類が好ましく、また、タルク、カオリン、マイカ等の無機化合物も好ましく使用できる。これらの結晶核剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ

5 用いることが出来る。その使用量は、通常0.0001~1重量%の範囲である。

塩酸吸収剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、

10 ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属塩；エポキシ化ステアリン酸オクチル、エポキシ化大豆油等のエポキシ系化合物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、

15 ハイドロタルナイト等の無機化合物などが挙げられる。これらの塩酸吸収剤は、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。塩酸吸収剤の配合量は、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。

20 帯電防止剤としては、例えば、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などや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を例示することができる。これらの帯電防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。帯

25 電防止剤の配合量は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0~5重量部の範囲である。

充填剤としては、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、軽石バルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、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を例示できる。

10 無機フィラーとしては、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、ガラス、マイカ、ドロマイト、塩基性炭酸カルシウム、酸化亜鉛、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維などが挙げられ、好ましくは炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクなどが特に好ましい。無機フィラーは、表面処理したものが好適に用いられる。表面処理の具体例としては、従来公知のものでよく、例えば、シラン系やチタン系のカップリング剤、高級脂肪酸や不飽和有機酸などの酸などで処理されたものを挙げる事ができる。また、無機フィラーの粒径は、格別な制限はないが、平均粒径が通常5 μ m以下のものが用いられる。

これらの無機フィラーは、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る。無機フィラーの使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～40重量部、

より好ましくは5～30重量部の範囲である。

本発明の成形材料は、上記成分を常法に従って混合すればよく、例えば、ヘンシェルミキサー等を用いて混合を行った後、一軸押出機、二軸押出機などの押出機、バンバリー、ブラベンダー、プラスチックミル、ニーダー、ロール、エクストルーダー、多軸混練機、ダブルヘリカルリボン攪拌機などを用いて混練する。混練後の樹脂組成物は、通常ペレット形状で扱われる。ただし、溶媒キャスト法によりシートやフィルムを作製する場合には、ノルボルネン系重合体と所望の配合剤などを適当な溶媒に溶解ないしは分散させて使用する。

<実施例>

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。各種物性等の測定法は、次のとおりである。

(1) ガラス転移温度

ガラス転移温度は、示差走査熱量計(DSC)法により測定した。

(2) 分子量

分子量は、特に記載しない限り、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(GPC)によりポリイソプレレン換算値として測定した。

(3) 重合転化率

重合転化率は、ガスクロマトグラフィーにより、残留モノマー量を測定し、その測定値から算出した。

(4) 水素添加率

主鎖の水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(5) 限界応力

限界応力は、ベルゲンの1/4楕円法に従い、脂肪酸トリグリセ

リド（リノール酸 50%、オレイン酸 25%、パルミチン酸 10%、リノレン酸 10%、ステアリン酸 5%）を試薬に用いて、試験片を 1 時間浸漬した後、測定した。

（6）曲げ強度と曲げ弾性率

- 5 曲げ強度及び曲げ弾性率は、熱プレス成形機（テスター産業社製）により 200℃で熱プレス成形により作成した試験片（高さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 100 mm）を用いて、JIS K 7203 に従って測定した。

（7）メルトフローレート

- 10 メルトフローレート（MFR）は、JIS K 7210 に準じ、280℃、荷重 1.6 kgf/mm²の条件にて測定した。

（8）残留金属量

- 15 ポリマー 50 g を 50 ml のケールダールフラスコに入れ、窒素ガスを流通しながらバーナーで加熱し、炭化させた。この炭化したサンプルに濃硫酸を 3 ml 加えてタール状にし、ここに 16 N の HNO₃ を 0.1 ~ 1 ml 滴下し、再びバーナーで加熱し、透明な液状金属塩を得た。これに純水を加えて 5 ml とし、誘導結合高周波プラズマ発光分析装置 SPS 1200、AR（セイコー電子工業社製）に吸引させ、各金属について残留量を測定した。

20 [実施例 1]

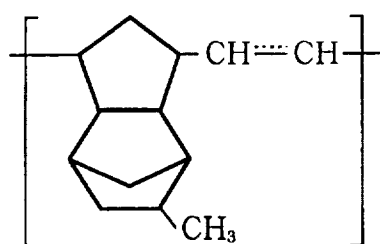
- 窒素で置換した 2 リットルのフラスコにメチルジメタノオクタヒドロナフタレン（以下、MTD と略す）10 g とシクロヘキサン 240 g を加え、次いで、重合触媒系としてトリエチルアルミニウム 0.574 mmol とイソブチルアルコール 0.574 mmol、分子量調整剤として 1-ヘキセン 4.0 mmol を添加した。ここに、六塩化タングステン 0.104 mmol を添加し、40℃で 5 分間攪拌した。その

後、MTD 90 g と六塩化タンゲステン 0.172 mmol を約 30 分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに 30 分間攪拌して重合を終了した。重合結果を表 1 に示した。

この重合反応液を 1 リットルのオートクレーブに移し、シクロヘキサ
5 キサン 320 g を加えた。これに、水素添加触媒として、アルミナ担持ニッケル触媒（触媒 1 重量部中、ニッケル 1.40 重量部と酸化ニッケル 0.4 重量部を含有する。細孔容量 0.8 cm³/g、比表面積 300 cm²/g）を 5.0 g と、活性アルミナ（表面積 320 cm²/g、細孔容量 0.8 cm³/g、平均粒径 15 μm、水澤化学製、
10 ネオビード D 粉末）を 5.0 g 加え、反応器内を水素置換した後、約 20 kg/cm²G まで昇圧し、攪拌しながら 230 °C に昇温した。温度が安定したところで水素圧力を 50 kg/cm²G に昇圧し、反応過程で消費される水素を補充しながら 5 時間反応させた。

水素添加触媒及び活性アルミナをろ別した後、水素添加反応液を
15 3 リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を 100 °C、1 Torr 以下で 48 時間乾燥させた。得られた水素添加物 100 重量部当たり 0.1 重量部のテトラキス（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)メタンを加え、二軸押
20 出機を用いて 200 °C で混練してペレットとした。得られた水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

この水素添加物は、以下の式 (12) で表される繰り返し単位を有する重合体である。



(12)

- 5 (ただし、式中の のほぼ 100% は、水素添加により炭素-炭素の単結合となっている。)

[実施例 2]

トリエチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウムを、イソブチルアルコールの代わりにエチルアルコールを用いた以外は、実施例 1 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

[実施例 3]

トリエチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

[実施例 4]

エチルアルコールの代わりにフェノールを用いた以外は、実施例 2 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

[実施例 5]

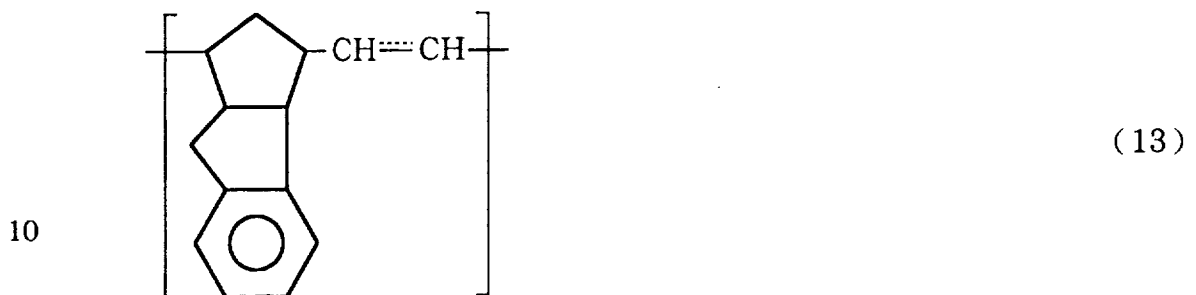
六塩化タングステンの代わりに五塩化モリブデンを用いた以外は、実施例 3 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

25 [実施例 6]

MTD の代わりにメタノテトラヒドロフルオレン (以下、MTF

と略す) を用いた以外は、実施例 3 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。ただし、重合後の分子量は、トルエンを溶媒とした G P C のポリスチレン換算値として示した。

- 5 この水素添加物は、以下の式 (1 3) で表される繰り返し単位を有する重合体である。

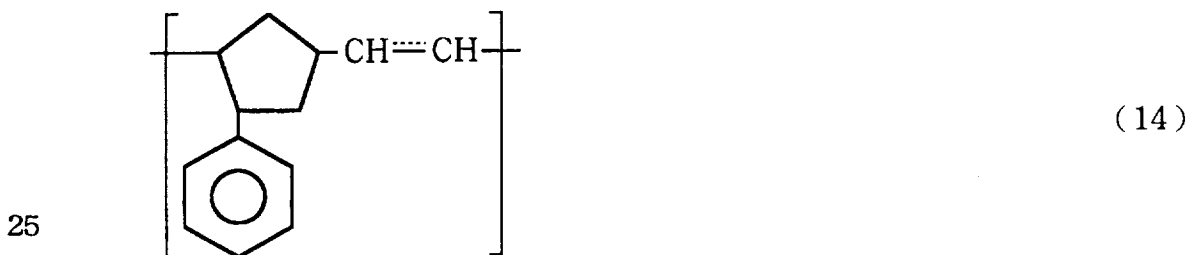


(ただし、式中の のほぼ 1 0 0 % は、水素添加により炭素-炭素の単結合となっている。)

[実施例 7]

- 15 M T D の代わりに 5 - フェニル - 2 - ノルボルネンを用いた以外は、実施例 3 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。ただし、重合後の分子量は、トルエンを溶媒とした G P C のポリスチレン換算値として示した。

- 20 この水素添加物は、以下の式 (1 4) で表される繰り返し単位を有する重合体である。



(ただし、式中の のほぼ 100% は、水素添加により炭素-炭素の単結合となっている。)

[実施例 8]

MTD の代わりに 5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノ
5 ルボルネンを用いた以外は、実施例 3 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。ただし、重合後の分子量は、トルエンを溶媒とした GPC のポリスチレン換算値として示した。

この水素添加物は、以下の式 (15) で表される繰り返し単位を
10 有する重合体である。



15

(ただし、式中の のほぼ 100% は、水素添加により炭素-炭素の単結合となっている。)

[実施例 9]

トリイソブチルアルミニウムの代わりにトリヘキシルアルミニウ
20 ムを用いた以外は、実施例 2 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

[実施例 10]

MTD の代わりにジシクロペンタジエン (以下、DCP と略す)
25 を用い、ジイソプロピルエーテル 0.287 mmol を添加し、水添反応温度を 150℃ とした以外は、実施例 1 と同様にして水素添

加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。

この水素添加物は、以下の式(16)で表される繰り返し単位を有する重合体である。



(ただし、式中の のほぼ100%は、水素添加により炭素-炭素の単結合となっている。)

10

[実施例11]

MTDの代わりにDCPを用い、触媒系の第4成分としてジオキサン0.144mmolを添加し、水添反応温度を150℃とした以外は、実施例1と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。

15

[実施例12]

MTDの代わりにDCP、トリエチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウムを用い、触媒系の第4成分としてイソプロピルエーテル0.287mmolを添加し、水添反応温度を150℃とした以外は、実施例1と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。

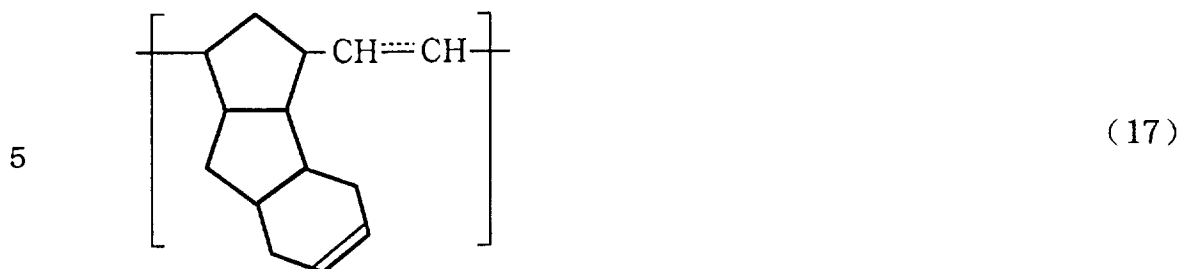
20

[実施例13]

DCPの代わりにメタノオクタヒドロフルオレンを用いた以外は、実施例12と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。

25

この水素添加物は、以下の式（17）で表される繰り返し単位を有する重合体である。



（ただし、式中の $\cdot\cdot\cdot$ のほぼ 100% は、水素添加により炭素-炭素の単結合となっている。）

10 [実施例 14]

DCP の代わりに MTD を用いた以外は、実施例 12 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。

[実施例 15]

15 DCP の代わりに MTF を用いた以外は、実施例 12 と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表 1 及び表 2 に示した。ただし、重合後の分子量は、トルエンを溶媒とした GPC のポリスチレン換算値として示した。

[比較例 1]

20 窒素で置換した 1 リットルのフラスコに、メチルジメタノオクタヒドロナフタレン 10 g とシクロヘキサン 120 g を加え、重合触媒系としてトリエチルアルミニウム 7.23 mmol とトリエチルアミン 19.94 mmol、分子量調整剤として 1-ヘキセン 1.15 mmol を添加し、35℃ に昇温した。ここに、四塩化チタン 4.88 mmol とメチルジメタノオクタヒドロナフタレン 40 g
25 を、35℃ を維持しながら、約 30 分間で連続的に系内に滴下し、

滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。重合結果を表1に示した。

この重合反応液を、実施例1と同様にして水素添加したが、得られた反応物は殆ど水素化されていなかった。結果を表1に示す。

5 [比較例2]

窒素で置換した1リットルのフラスコに、メチルジメタノオクタヒドロナフタレン50gとシクロヘキサン120gを加え、分子量調整剤として1-ヘキセン23.7mmolを添加した。この溶液に、重合触媒系として五塩化モリブデン0.33mmol、ジエチルアルミニウムアイオダイド1.28mmol、及び酢酸エチル19.9mmolを添加し、27~29℃で30分間攪拌して重合を行った。重合結果を表1に示した。

この重合反応液を、実施例1と同様にして水素添加した後、ペレットとした。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表15 2に示した。

[比較例3]

MTDの代わりにMTFを用いた以外は、比較例2と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。ただし、重合後の分子量は、トルエンを溶媒としたGPCのポリスチレン換算値として示した。

[比較例4]

MTDの代わりにDCPを用いた以外は、比較例2と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。

25 [比較例5]

ジイソプロピルエーテルとイソブチルアルコールの代わりにジエ

チルエーテルを、トリエチルアルミニウムの代わりにテトラブチルスズを用い、反応温度を70℃にした以外は、実施例10と同様にして水素添加物及びペレットを得た。得られた重合体及び水素添加物の諸物性を表1及び表2に示した。

5 [比較例6]

イソブチルアルコールの代わりにエチルアルコールを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行ったが、触媒とモノマーの滴下の前半でゲル化が起こったため、反応を中断した。

[比較例7]

10 トリイソブチルアルミニウムの代わりに、トリエチルアルミニウムのジエチルエーテル錯体を用いた以外は、実施例2と同様にして重合を行ったが、触媒とモノマーの滴下の前半でゲル化が起こったため、反応を中断した。

[比較例8]

15 エチルアルコールの代わりにジイソプロピルエーテルを用いた以外は、実施例2と同様にして重合を行ったが、触媒とモノマーの滴下の前半でゲル化が起こったため、反応を中断した。

[比較例9]

20 エチルアルコールの代わりにメチルアルコールを用いた以外は、実施例2と同様にして重合を行ったが、触媒とモノマーの滴下の前半でゲル化が起こったため、反応を中断した。

表 1

	重合後分子量 ($\times 10^4$)				水添後分子量 ($\times 10^4$)				
	Mn	Mw	Mn/Mn	転化率	Mn	Mw	Mn/Mn	水添率	
5	実施例 1	1.85	3.53	1.91	100	2.78	5.23	1.88	≥ 99.9
	実施例 2	1.79	3.36	1.88	100	2.66	4.98	1.87	≥ 99.9
	実施例 3	1.73	3.21	1.85	100	2.68	4.88	1.82	≥ 99.9
	実施例 4	1.75	3.58	1.86	100	2.78	5.19	1.87	≥ 99.9
	実施例 5	1.62	3.13	1.93	100	2.81	5.34	1.90	≥ 99.9
	実施例 6	2.61	4.72	1.81(*1)	100	3.02	5.43	1.80	≥ 99.9
	実施例 7	2.39	4.45	1.86(*1)	100	2.70	5.02	1.88	≥ 99.9
10	実施例 8	2.41	4.68	1.94(*1)	100	2.94	5.59	1.90(*1)	≥ 99.9
	実施例 9	1.77	3.43	1.94	100	2.81	5.42	1.93	≥ 99.9
	実施例 10	1.54	2.99	1.94	100	2.24	4.31	1.92	≥ 99.9
	実施例 11	1.59	3.08	1.94	100	2.29	4.42	1.93	≥ 99.9
	実施例 12	1.60	3.01	1.88	100	2.32	4.27	1.84	≥ 99.9
	実施例 13	1.84	3.48	1.89	100	2.81	5.17	1.84	≥ 99.9
15	実施例 14	1.92	3.55	1.85	100	2.88	5.18	1.80	≥ 99.9
	実施例 15	2.69	4.82	1.79(*1)	100	3.11	5.54	1.78	≥ 99.9
	比較例 1	1.68	3.38	2.01	87	水素化されず。			
	比較例 2	1.26	4.83	3.83	100	2.02	7.15	3.54	≥ 99.9
	比較例 3	1.43	5.38	3.77(*1)	100	2.43	7.81	3.21	≥ 99.9
	比較例 4	1.06	4.26	4.03	100	1.54	5.96	3.87	≥ 99.9
20	比較例 5	1.28	2.85	2.22	100	2.50	5.41	2.16	≥ 99.9
	比較例 6	ゲル化のため反応を中断。			水素化せず。				
	比較例 7								
	比較例 8								
	比較例 9								

25

(* 1) トルエン溶媒でポリスチレン換算の測定値

表 2

	限界応力 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性 (kg/cm ²)	MFR (g/10min)	残留金属量(ppm) (*1)				
					W	Al	Sn	Ni	
5	実施例 1	188	1150	27000	16	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 2	191	1200	27000	19	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 3	182	1100	26500	19	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 4	188	1100	26700	17	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 5	188	1150	27000	17	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 6	173	1200	30000	18	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 7	150	750	24000	21	N.D	N.D	—	N.D
10	実施例 8	182	650	18000	20	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 9	182	1100	27000	16	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 10	140	750	20000	25	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 11	145	750	20000	21	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 12	145	780	21000	23	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 13	191	1200	27000	17	N.D	N.D	—	N.D
15	実施例 14	202	1200	27500	17	N.D	N.D	—	N.D
	実施例 15	178	1250	30000	18	N.D	N.D	—	N.D
	比較例 2	125	850	22000	7	N.D	N.D	—	N.D
	比較例 3	140	900	29000	10	N.D	N.D	—	N.D
	比較例 4	95	600	18000	17	N.D	N.D	—	N.D
20	比較例 5	188	1100	27000	14	N.D	N.D	37	N.D

(* 1) N. D ; 検出されず (検出限界 = 10 p p b)

< 産業上の利用可能性 >

本発明によれば、強度特性と加工性に優れ、残留金属量が少なく変色し難いノルボルネン系重合体、及びその製造方法が提供される。本発明のノルボルネン系重合体は、例えば、光学材料、医療材料、
5 半導体材料などの種々の用途に使用することができる。本発明のノルボルネン系重合体は、例えば、薬ビン、シリンジ、バイアル、ハウジング、ケーシング、絶縁材料などに特に好適である。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 主鎖中にノルボルネン系モノマーから形成された繰り返し単位を含有し、重量平均分子量 (Mw) が 10,000 ~ 1,000,000 の範囲であり、かつ、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.60 ~ 1.95 の範囲であるノルボルネン系重合体。

2. ノルボルネン系モノマーの開環 (共) 重合体またはそ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。

3. 式 (1)



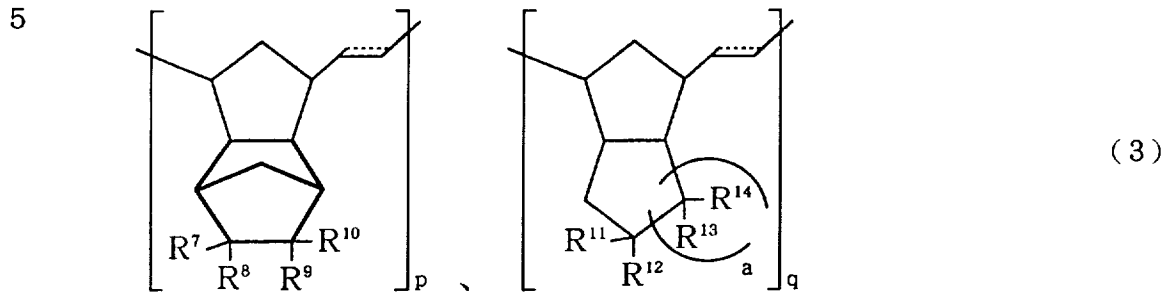
[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、2つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とで、アルキリデン基を形成していてもよい。.....は、炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。]

20

25

で表される繰り返し単位を含有する請求項 2 に記載のノルボルネン系重合体。

4. 式 (3)



10 [式中、 $R^7 \sim R^{10}$ 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（すなわち、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。ただし、

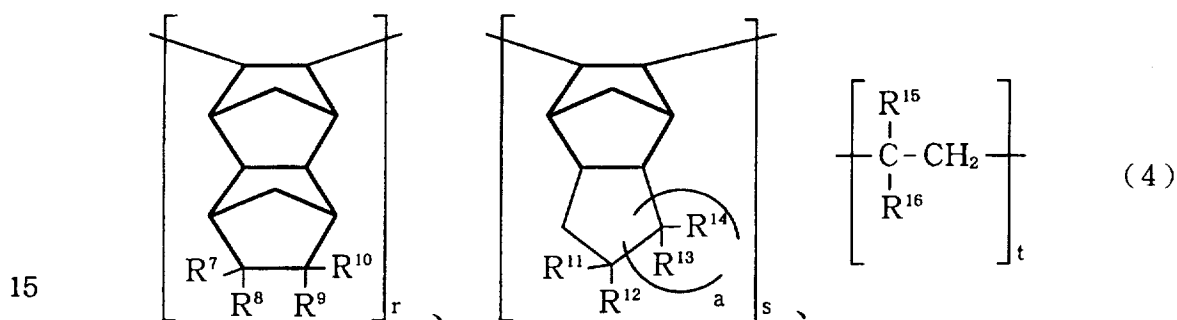
15 $R^7 \sim R^{10}$ は、2つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^7 と R^8 とで、または R^9 と R^{10} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。ただし、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、2つ以上が互いに結合して不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、

20 この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^{11} と R^{12} とで、または R^{13} と R^{14} とで、アルキリデン基

を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。R¹とR²とで、またはR³とR⁴とで、アルキリデン基を形成していてもよい。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基である。n及びmは、n + m = 1、n = 0、2 ~ 1、m = 0 ~ 0、8の関係にある。]

で表される繰り返し単位を含有する請求項6に記載のノルボルネン系重合体。

10 8. 式(4)



[式中、R⁷~R¹⁰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（すなわち、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。ただし、R⁷ ~ R¹⁰は、2つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。R⁷とR⁸とで、またはR⁹とR¹⁰とで、アルキリデン基を形成していてもよい。R¹¹~R¹⁴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

20

25

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（すなわち、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。ただし、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、2つ以上が互いに結合して不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^{11} と R^{12} とで、または R^{13} と R^{14} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基である。 a は、1または2である。 r と s と t は、 $r + s + t = 1$ 、 $r + s = 0$ 、 $t = 0 \sim 1$ 、 $r = 0 \sim 1$ 、 $s = 0 \sim 1$ の関係にある。]

で表される各繰り返し単位を有する請求項6記載のノルボルネン系重合体。

9. 残留金属量が10 ppm以下である請求項1ないし8のいずれか1項に記載のノルボルネン系重合体。

10. 重量平均分子量 (M_w) が30,000~70,000の範囲で、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) が1.70~1.90の範囲で、かつ、残留金属量が0.1 ppm以下である請求項1ないし8のいずれか1項に記載のノルボルネン系重合体。

11. ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下に重合するノルボルネン系重合体の製造方法において、メタセシス重合触媒系として、

- (1) W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、
- (2) 有機アルミニウム化合物、及び
- (3) 炭素数が2以上のアルコールを含み、かつ、
- 5 該有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数と該アルコールの炭素数との和が9以上
- である触媒系を用いることを特徴とするノルボルネン系重合体の製造方法。
- 10 12. 有機アルミニウム化合物の有機残基の炭素数と該アルコールの炭素数との和が12～20の範囲内である請求項11記載の製造方法。
- 15 13. ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下に重合するノルボルネン系重合体の製造方法において、メタセシス重合触媒系として、
- (1) W化合物、Mo化合物、及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、
- (2) 有機アルミニウム化合物、
- 20 (3) アルコール、及び
- (4) アルコール以外の含酸素有機化合物
- を含む触媒系を用いることを特徴とするノルボルネン系重合体の製造方法。
- 25 14. アルコール以外の含酸素有機化合物が、エーテル、ケトン、エステル、及びカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも

一種である請求項 13 記載の製造方法。

15. 重量平均分子量 (Mw) が 10,000 ~ 1,000,000
の範囲であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の
5 比 (Mw / Mn) が 1.60 ~ 1.95 の範囲であるノルボルネン
系重合体、及び安定剤を含有する成形用材料。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C08G61/08, C08F32/00		
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) Int. Cl ⁶ C08G61/00-12, C08F32/00-08, 132/00-08, 232/00-08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
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 Y	JP, 6-73168, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), March 15, 1994 (15. 03. 94), Claims; column 4, lines 36 to 38; column 5, lines 3 to 40; column 8, lines 13 to 25, 32 to 34 (Family: none)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	JP, 6-1831, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), January 11, 1994 (11. 01. 94), Claims; column 4, lines 44 to 46; column 5, lines 11 to 47; column 7, line 47 to column 8, line 9; column 8, lines 16 to 18 (Family: none)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	JP, 5-132546, A (Japan Synthetic Rubber co., Ltd.), May 28, 1993 (28. 05. 93), Claims; column 4, lines 30 to 32; column 4, line 47 to column 5, line 30; column 6, lines 33 to 43; column 6, line 50 to column 7, line 1 (Family: none)	1-5, 10, 15 9, 11-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<ul style="list-style-type: none"> * 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 document 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 December 8, 1997 (08. 12. 97)	Date of mailing of the international search report December 16, 1997 (16. 12. 97)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03465

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 5-132545, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), May 28, 1993 (28. 05. 93), Claims; column 4, lines 37 to 39; column 5, lines 4 to 37; column 7, lines 10 to 20, 27, 28 (Family: none)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	JP, 5-105743, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), April 27, 1993 (27. 04. 93), Claims; column 3, lines 34 to 36; column 4, lines 1 to 32; column 5, lines 32 to 45 (Family: none)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	JP, 4-170425, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), June 18, 1992 (18. 06. 92), Claims; page 3, upper left column, line 11 to lower left column, line 4 (Family: none)	1-5, 10, 15 9, 11-14
P,X	JP, 8-295725, A (Sagami Chemical Research Center), November 12, 1996 (12. 11. 96), Column 10, line 30 to column 11, line 1; column 12, lines 9 to 19; column 12, line 32 to column 14, line 4 (Family: none)	1-5, 10, 15
X Y	JP, 8-100029, A (Hoechst AG.), April 16, 1996 (16. 04. 96), Column 2, line 32 to column 6, line 15; Examples 3 to 5 & EP, 692503, A1 & DE, 4425408, A1 & CA, 2153753, A & US, 5610253, A & CN, 1121930, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	JP, 7-224122, A (Hoechst AG.), August 22, 1995 (22. 08. 95), Column 4, line 7 to column 17, line 28; Example 9 & EP, 661308, A2 & CA, 2138468, A & CN, 1106826, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	JP, 6-211937, A (Hoechst AG.), August 2, 1994 (02. 08. 94), Claims & EP, 591892, A1 & DE, 4233851, A1 & CA, 2107724, A & US, 5439722, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	JP, 5-230144, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), September 7, 1993 (07. 09. 93), Claims; column 2, line 40 to column 5, line 17; column 6, lines 32 to 39 (Family: none)	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	JP, 5-170829, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), July 9, 1993 (09. 07. 93), Claims; column 2, line 32 to column 4, line 50; column 6, lines 15 to 22 (Family: none)	1, 6-8, 10, 15 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03465

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-132815, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), May 28, 1993 (28. 05. 93),	1, 6-8, 10, 15
Y	Claims; column 2, line 19 to column 4, line 24; column 5, lines 23 to 30 (Family: none)	9
X	JP, 5-112621, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), May 7, 1993 (07. 05. 93),	1, 6-8, 10, 15
Y	Claims; column 2, line 13 to column 4, line 23; Example 6 & WO, 9206123, A & EP, 504418, A1 & TW, 218386, A & US, 5629398, A & US, 5648443, A	9
X	JP, 5-9223, A (Hoechst AG.), January 19, 1993 (19. 01. 93),	1, 6-8, 10, 15
Y	Claims; Example 1 & EP, 501370, A1 & AU, 9211216, A & CA, 2061869, A & ZA, 9201404, A & US, 5422409, A & AU, 649520, B	9
X	JP, 4-45113, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), February 14, 1992 (14. 02. 92),	1, 6-8, 10, 15
Y	Claims; Example 5 (Family: none)	9
Y	JP, 4-363312, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), December 18, 1992 (18. 12. 92), Claims; column 3, lines 1 to 7 & WO, 9222590, A1 & EP, 589041, A1 & US, 5462995, A & DE, 69213450, E	9
Y	JP, 50-19320, B2 (Chemische Werke Huls AG.), July 5, 1975 (05. 07. 75), Claims; column 19, line 3 to column 30 & DE, 2027905, A & FR, 2095626, A & US, 3804803, A & GB, 1353684, A & US, 3974092, A	11 - 14
Y	JP, 50-75300, A (Showa Denko K.K.), June 20, 1975 (20. 06. 75), Claims & DE, 2452461, A & FR, 2249913, A & US, 3959234, A & GB, 1482993, A	11 - 14
Y	JP, 50-71800, A (Showa Denko K.K.), June 13, 1975 (13. 06. 75), Claims (Family: none)	11 - 14
Y	JP, 49-77799, A (Showa Denko K.K.), July 26, 1974 (26. 07. 74), Claims (Family: none)	11 - 14
Y	JP, 8-19220, B2 (Nippon Zeon Co., Ltd.), February 28, 1996 (28. 02. 96), Claims (Family: none)	11 - 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03465

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-102043, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), April 18, 1995 (18. 04. 95), Column 3, line 38 to column 5, line 26 (Family: none)	11 - 14
Y	JP, 5-93048, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), April 16, 1993 (16. 04. 93), Claims; column 3, line 15 to column 4, line 50 (Family: none)	11 - 14
Y	JP, 59-46525, B2 (The Goodyear Tire & Rubber Co.), November 13, 1984 (13. 11. 84), Claims & BE, 870221, A & DE, 2838302, A & NL, 7808807, A & BR, 7805775, A & FR, 2402671, A & GB, 2014588, A & CA, 1134550, A & IT, 1106124, B	11 - 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08G61/08, C08F32/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08G61/00-12, C08F32/00-08, 132/00-08, 232/00-08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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 請求の範囲の番号
X Y	JP, 6-73168, A (日本合成ゴム株式会社), 15. 3月. 1994 (15. 03. 94), 特許請求の範囲, 4欄36-38行, 5欄3-40行, 8欄13-25行, 32-34行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	JP, 6-1831, A (日本合成ゴム株式会社), 11. 1月. 1994 (11. 01. 94), 特許請求の範囲, 4欄44-46行, 5欄11-47行, 7欄47行-8欄9行, 8欄16-18行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	JP, 5-132546, A (日本合成ゴム株式会社), 28. 5月. 1993 (28. 05. 93), 特許請求の範囲, 4欄30-32行, 4欄47行- 5欄30行, 6欄33-43行, 6欄50行-7欄1行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15 9, 11-14

C欄の続きにも文献が列举されている。

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」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 97

国際調査報告の発送日

16.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
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)
大熊 幸治



4J 9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
X Y	J P, 5-132545, A (日本合成ゴム株式会社), 28. 5月. 1993 (28. 05. 93), 特許請求の範囲, 4欄37-39行, 5欄4-37行, 7欄10-20行, 27-28行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	J P, 5-105743, A (日本合成ゴム株式会社), 27. 4月. 1993 (27. 04. 93), 特許請求の範囲, 3欄34-36行, 4欄1-32行, 5欄32-45行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15 9, 11-14
X Y	J P, 4-170425, A (日本ゼオン株式会社), 18. 6月. 1992 (18. 06. 92), 特許請求の範囲, 3頁左上欄11行-左下欄4行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15 9, 11-14
P, X	J P, 8-295725, A (財団法人相模中央化学研究所), 12. 11月. 1996 (12. 11. 96), 10欄30行-11欄1行, 12欄9-19行, 12欄32行-14欄4行 (ファミリーなし)	1-5, 10, 15
X Y	J P, 8-100029, A (ヘキスト・アクチェングゼルシャフト), 16. 4月. 1996 (16. 04. 96), 2欄32行-6欄15行, 実施例3-5 &EP, 692503, A1&DE, 4425408, A1 &CA, 2153753, A&US, 5610253, A &CN, 1121930, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 7-224122, A (ヘキスト・アクチェングゼルシャフト), 22. 8月. 1995 (22. 08. 95), 4欄7行-17欄28行, 実施例9 &EP, 661308, A2&CA, 2138468, A &CN, 1106826, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 6-211937, A (ヘキスト・アクチェングゼルシャフト), 2. 8月. 1994 (02. 08. 94), 特許請求の範囲 &EP, 591892, A1&DE, 4233851, A1 &CA, 2107724, A&US, 5439722, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 5-230144, A (出光興産株式会社), 7. 9月. 1993 (07. 09. 93), 特許請求の範囲, 2欄40行-5欄17行, 6欄32-39行 (ファミリーなし)	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 5-170829, A (出光興産株式会社), 9. 7月. 1993 (09. 07. 93), 特許請求の範囲, 2欄32行-4欄50行, 6欄15-22行 (ファミリーなし)	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 5-132815, A (出光興産株式会社), 28. 5月. 1993 (28. 05. 93), 特許請求の範囲, 2欄19行-4欄24行, 5欄23-30行 (ファミリーなし)	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 5-112621, A (出光興産株式会社), 7. 5月. 1993 (07. 05. 93), 特許請求の範囲, 2欄13行-4欄23行, 実施例6 &WO, 9206123, A&EP, 504418, A1&TW, 218386, A &US, 5629398, A&US, 5648443, A	1, 6-8, 10, 15 9
X Y	J P, 5-9223, A (ヘキスト・アクチェングゼルシャフト), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93), 特許請求の範囲, 実施例1 &EP, 501370, A1&AU, 9211216, A &CA, 2061869, A&ZA, 9201404, A &US, 5422409, A&AU, 649520, B	1, 6-8, 10, 15 9

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 請求の範囲の番号
X Y	J P, 4-45113, A (出光興産株式会社), 14. 2月. 1992 (14. 02. 92), 特許請求の範囲, 実施例5 (ファミリーなし)	1, 6-8, 10, 15 9
Y	J P, 4-363312, A (日本ゼオン株式会社), 18. 12月. 1992 (18. 12. 92), 特許請求の範囲, 3欄1-7行 &WO, 9222590, A1&EP, 589041, A1 &US, 5462995, A&DE, 69213450, E	9
Y	J P, 50-19320, B2 (ヘミツシエ・ウエルケ・ヒュールス・アクチエンゲ ゼルシャフト), 5. 7月. 1975 (05. 07. 75), 特許請求の範囲, 19欄3行-30欄 &DE, 2027905, A&FR, 2095626, A &US, 3804803, A&GB, 1353684, A &US, 3974092, A	11-14
Y	J P, 50-75300, A (昭和電工株式会社), 20. 6月. 1975 (20. 06. 75), 特許請求の範囲 &DE, 2452461, A &FR, 2249913, A&US, 3959234, A &GB, 1482993, A	11-14
Y	J P, 50-71800, A (昭和電工株式会社), 13. 6月. 1975 (13. 06. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11-14
Y	J P, 49-77799, A (昭和電工株式会社), 26. 7月. 1974 (26. 07. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11-14
Y	J P, 8-19220, B2 (日本ゼオン株式会社), 28. 2月. 1996 (28. 02. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11-14
Y	J P, 7-102043, A (日本ゼオン株式会社), 18. 4月. 1995 (18. 04. 95), 3欄38行-5欄26行 (ファミリーなし)	11-14
Y	J P, 5-93048, A (日本ゼオン株式会社), 16. 4月. 1993 (16. 04. 93), 特許請求の範囲, 3欄15行-4欄50行. (ファミリーなし)	11-14
Y	J P, 59-46525, B2 (ザ・グツドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カン パニー), 13. 11月. 1984 (13. 11. 84), 特許請求の範囲 &BE, 870221, A&DE, 2838302, A&NL, 7808807, A &BR, 7805775, A&FR, 2402671, A &GB, 2014588, A&CA, 1134550, A &IT, 1106124, B	11-14