

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/204187 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 210/14 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/015410
- (22) 国際出願日: 2020年4月3日(03.04.2020)
- (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 2019-072339 2019年4月4日(04.04.2019) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 多田 智之(TADA Tomoyuki); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 脇谷 尚幸(WAKITANI Naoyuki); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 小松 広行(KOMATSU Hiroyuki); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: CYCLIC OLEFIN COPOLYMER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 環状オレフィン共重合体の製造方法

(57) Abstract: The objective of the invention is to provide a cyclic olefin copolymer production method capable of producing a cyclic olefin copolymer having a low glass transition temperature (Tg) and excellent processability, while suppressing the generation of polyethylene-like impurities even when polymerizing monomers comprising norbornene monomers and ethylene under a high ethylene loading pressure condition wherein the polyethylene-like impurities are generated readily. In this method, when polymerizing monomers comprising norbornene monomers and ethylene in the presence of a metallocene catalyst at an ethylene loading pressure of 0.5 MPa or higher, a metallocene catalyst is used, comprising a ligand containing a cyclopentadiene ring, and a structure wherein a heteroatom, which is N, O, S, or P, is bound to a transition metal from group IV of the periodic table and to an sp² carbon.

(57) 要約: ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、エチレンの仕込み圧力が高いポリエチレン様不純物が生成しやすい条件で重合しても、ポリエチレン様不純物の生成を抑制しつつ、ガラス転移温度 (Tg) が低く加工性に優れる環状オレフィン共重合体を製造できる、環状オレフィン共重合体の製造方法を提供すること。ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、メタロセン触媒の存在下に、0.5 MPa以上のエチレン仕込み圧力で重合させる際に、シクロペンタジエン環を含む配位子と、N、O、S、又はPであるヘテロ原子が周期律表第IV族遷移金属とsp²炭素とに結合している構造と、を有するメタロセン触媒を用いる。



添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：環状オレフィン共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 環状オレフィン単独重合体及び環状オレフィン共重合体は、低吸湿性及び高透明性を有し、光ディスク基板、光学フィルム、光学ファイバー等の光学材料の分野をはじめ、様々な用途に使用されている。

代表的な環状オレフィン共重合体として、透明樹脂として広く使用される、環状オレフィンとエチレンとの共重合体がある。環状オレフィンとエチレンとの共重合体は、そのガラス転移温度を環状オレフィンとエチレンとの共重合組成に応じて変えることが可能なため、広い温度領域でガラス転移温度（ T_g ）を調整した共重合体を製造することができる（例えば、非特許文献1を参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Incoronata, Trittoら、Coordination Chemistry Reviews, 2006年、第250巻、p. 212-241

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 環状オレフィン共重合体について、フィルム、シート等の種々の成形品への加工が容易である点から低いガラス転移温度が望まれることが多い。また、ガラス転移温度が高い環状オレフィン共重合体を製造する重合では、触媒の活性が低下する傾向がある。このため、環状オレフィン共重合体の製造効率が低くなる懸念が生じやすい。従ってこの点からも、低いガラス転移温度

の環状オレフィン共重合体の製造が望まれることが多い。この点、エチレンの仕込み圧力を高めることで、ガラス転移温度が低い環状オレフィン共重合体を製造しやすい。しかしながら、エチレンの仕込み圧力が高い条件で、環状オレフィン共重合体の製造効率を高める目的で、活性の高い触媒を用いて重合を行うと、ポリエチレン様の不純物が生成しやすい。環状オレフィン共重合体にポリエチレン様の不純物が含まれると、環状オレフィン共重合体を溶媒に溶解させた場合に濁りが生じる。このような現象からも理解できる通り、環状オレフィン共重合体にポリエチレン様の不純物が含まれると、環状オレフィン共重合体の透明性の低下が懸念される。そのため、ガラス転移温度が低い環状オレフィン共重合体を製造する一般的な製造プロセスにおいては、不溶なポリエチレン様の不純物をろ過・除去するという製造コストの増大を招くプロセスが必要である。

[0005] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、エチレンの仕込み圧力が高いポリエチレン様不純物が生成しやすい条件で重合しても、ポリエチレン様不純物の生成を抑制しつつ、ガラス転移温度（ T_g ）が低く加工性に優れる環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる、環状オレフィン共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、メタロセン触媒の存在下に、0.5 MPa以上のエチレン仕込み圧力で重合させる際に、シクロペンタジエン環を含む配位子と、N、O、S、又はPであるヘテロ原子が周期律表第Ⅴ族遷移金属とsp²炭素とに結合している構造と、を有するメタロセン触媒を用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0007] (1) ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体の製造方法であって、

少なくとも、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことと、

重合容器内のモノマーをメタロセン触媒の存在下に重合させることと、を含み、

重合容器内へのエチレンの仕込み圧力が、0.5 MPa 以上であり、

メタロセン触媒が、シクロペンタジエン環を含む配位子と、N、O、S、又はPであるヘテロ原子が周期律表第Ⅴ族遷移金属とsp²炭素とに結合した構造と、を有している、製造方法。

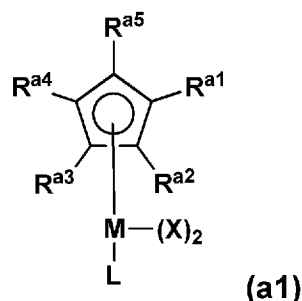
[0008] (2) 重合容器内の前記モノマーを、85℃以上の温度で重合させる、(1) に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0009] (3) 環状オレフィン共重合体のガラス転移温度が185℃以下である、(1) 又は(2) に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0010] (4) 環状オレフィン共重合体の試料を、JIS K7121に記載の方法に従って、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分の条件で示差走査熱量計による測定を行って得られたDSC曲線が、100℃～140℃の範囲内にポリエチレン様不純物に由来する融点ピークを有さない、(1)～(3)のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法

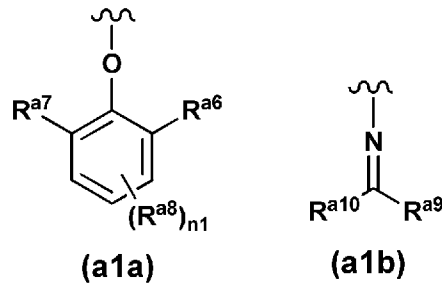
[0011] (5) メタロセン触媒が、下記式(a1)：

[化1]



(式(a1)中、Mは、Ti、Zr、又はHfである。Ra¹～Ra⁵は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基である。Ra¹

～R^{a5}のうちの5員環上で隣接する2つの基は相互に結合して環を形成してもよい。Xは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又はハロゲン原子である。Lは下記式(a1a)又は式(a1b)：
[化2]



で表される基である。

式(a1a)中、R^{a6}～R^{a8}は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基である。n1は0～3の整数である。

式(a1b)中、R^{a9}、及びR^{a10}は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基である。(R^{a9}、及びR^{a10}の2つの基は相互に結合して環を形成してもよい。)

で表されるメタロセン化合物である、(1)～(4)のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0012] (6) 周期律表第IV族遷移金属がTiである、(1)～(5)のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0013] (7) 重合を、メタロセン触媒と、アルミノキサンと、ヒンダードフェノールとの存在下、又はメタロセン触媒と、イオン化合物と、アルキルアルミニウムとの存在下に行う、(1)～(6)のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、ノルボルネン単量体と、エチレンを含むモノマーを、

エチレンの仕込み圧力が高いポリエチレン様不純物が生成しやすい条件で重合しても、ポリエチレン様不純物の生成を抑制しつつ、ガラス転移温度（ T_g ）が低く加工性に優れる環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる、環状オレフィン共重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 《環状オレフィン共重合体の製造方法》

環状オレフィン共重合体の製造方法では、ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体を製造する。

当該製造方法は、

少なくとも、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことと、

重合容器内のモノマーをメタロセン触媒の存在下に重合させることと、を含む。

以下、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことを仕込み工程とも称する。また、重合容器内のモノマーをメタロセン触媒の存在下に重合させることを重合工程とも称する。

[0016] 重合容器内へのエチレンの仕込み圧力は、0.5 MPa以上である。なお、仕込み圧力はゲージ圧力である。

重合容器内のモノマーは、メタロセン触媒の存在下に重合される。

重合に使用されるメタロセン触媒が、シクロペンタジエン環を含む配位子と、N、O、S、又はPであるヘテロ原子が周期律表第IV族遷移金属と sp^2 炭素とに結合した構造と、を有する。

[0017] 一般的に、高圧で仕込まれたエチレンと、ノルボルネン単量体とを、高活性な触媒の存在下に共重合させる場合、エチレン同士の重合が進行しやすく、ポリエチレン様の不純物が生成しやすい。

[0018] しかし、反応容器中に高圧で仕込まれたエチレンと、ノルボルネン単量体とを重合する際に、上記の所定の構造を有するメタロセン触媒を用いると、

ポリエチレン様の不純物の生成を抑制しつつ環状オレフィン共重合体を良好な収率で製造しやすい。

[0019] <仕込み工程>

仕込み工程では、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込む。重合容器には、本発明の目的を阻害しない範囲で、ノルボルネン単量体、及びエチレン以外の他の単量体が仕込まれてもよい。環状オレフィン共重合体における、ノルボルネン単量体に由来する構成単位の比率と、エチレンに由来する構成単位の比率との合計は、典型的には、全構成単位に対して、80質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく。98質量%以上がさらに好ましい。

[0020] ノルボルネン単量体、及びエチレン以外の他の単量体は、ノルボルネン単量体、及びエチレンと共重合可能である限り特に限定されない。かかる他の単量体の、典型的な例としては、 α -オレフィンが挙げられる。 α -オレフィンは、ハロゲン原子等の少なくとも1種の置換基で置換されていてもよい。

[0021] α -オレフィンとしては、C3~C12の α -オレフィンが好ましい。C3~C12の α -オレフィンは特に限定されないが、例えば、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-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、及び1-ドデセン等が挙げられる。中でも、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンが好ましい。

[0022] エチレンは、重合容器内でのエチレンの仕込み圧力が、0.5 MPa以上であるように重合容器に仕込まれる。エチレンの仕込み圧力は、0.55 MPa以上が好ましく、0.6 MPa以上がより好ましい。エチレンの仕込み圧力を高くすると、生成ポリマーあたりの触媒の使用量を少なくすることができる。上限について、エチレンの仕込み圧力は、例えば、10 MPa以下

が好ましく、5 MP a以下がより好ましく、3 MP a以下がさらに好ましい。
。

[0023] 重合容器内には、ノルボルネン単量体、及びエチレンとともに、溶媒が仕込まれてもよい。溶媒としては、重合反応を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、ミネラルオイル、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の炭化水素溶媒や、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロメタン、ジクロロエタン、及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられる。

[0024] 溶媒中にノルボルネン単量体を仕込む場合の、ノルボルネン単量体の濃度は、下限については、例えば0.5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。上限については、例えば、50質量%以下が好ましく、35質量%以下がさらに好ましい。

[0025] 以下、ノルボルネン単量体について説明する。

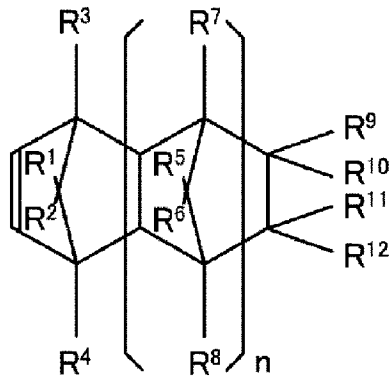
[0026] [ノルボルネン単量体]

ノルボルネン単量体としては、例えば、ノルボルネン及び置換ノルボルネンが挙げられ、ノルボルネンが好ましい。ノルボルネン単量体は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0027] 上記置換ノルボルネンは特に限定されず、この置換ノルボルネンが有する置換基としては、例えば、ハロゲン原子、1価又は2価の炭化水素基が挙げられる。置換ノルボルネンの具体例としては、下記一般式（1）で示されるものが挙げられる。

[0028]

[化3]



(I)

(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、

R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とは、互いに環を形成してもよい。

また、 n は、0又は正の整数を示し、

n が2以上の場合には、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。

ただし、 $n=0$ の場合、 $R^1 \sim R^4$ 及び $R^9 \sim R^{12}$ の少なくとも1個は、水素原子ではない。)

[0029] 一般式(1)で示される置換ノルボルネンについて説明する。一般式(1)における $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものである。

[0030] $R^1 \sim R^8$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；炭素原子数1～20のアルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0031] また、 $R^9 \sim R^{12}$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭

素等のハロゲン原子；炭素原子数1～20のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等の置換又は無置換の芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、その他アルキル基にアリール基が置換したアラルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0032] R⁹とR¹⁰、又はR¹¹とR¹²とが一体化して2価の炭化水素基を形成する場合の具体例としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等のアルキリデン基等を挙げることができる。

[0033] R⁹又はR¹⁰と、R¹¹又はR¹²とが、互いに環を形成する場合には、形成される環は単環でも多環であってもよく、架橋を有する多環であってもよく、二重結合を有する環であってもよく、またこれらの環の組み合わせからなる環であってもよい。また、これらの環はメチル基等の置換基を有していてもよい。

[0034] 一般式(1)で示される置換ノルボルネンの具体例としては、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン等の2環の環状オレフィン；
トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3-エン；トリシ

クロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] ウンデカー-3, 7-ジエン若しくはトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] ウンデカー-3, 8-ジエン又はこれらの部分水素添加物 (又はシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物) であるトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] ウンデカー-3-エン; 5-シクロペンチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-シクロヘキセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エンといった3環の環状オレフィン;

テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン (単にテトラシクロドデセンともいう)、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-メチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-ビニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エンといった4環の環状オレフィン;

8-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン、8-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5, 1^{7, 10}}] ドデカー-3-エン; テトラシクロ [7. 4. 1^{3, 6, 0^{1, 9, 0^{2, 7}}}] テトラデカー-4, 9, 11, 13-テトラエン (1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ [8. 4. 1^{4, 7, 0^{1, 10, 0^{3, 8}}}] ペンタデカー-5, 10, 12, 14-テトラエン (1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう); 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、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、ペンタシクロ [7. 4. 0. 0^{2, 7}. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}] - 4 - ペンタデセン; ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2, 9}. 1^{4, 7}. 1^{11, 17}. 0^{3, 8}. 0^{12, 16}] - 5 - エイコセン、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2, 9}. 0^{3, 8}. 1^{4, 7}. 0^{12, 17}. 1^{13, 16}] - 14 - エイコセン; シクロペンタジエンの4量体等の多環の環状オレフィンを挙げることができる。

[0035] 中でも、アルキル置換ノルボルネン（例えば、1個以上のアルキル基で置換されたビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン）、アルキリデン置換ノルボルネン（例えば、1個以上のアルキリデン基で置換されたビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン）が好ましく、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン（慣用名：5-エチリデン-2-ノルボルネン、又は、単にエチリデンノルボルネン）が特に好ましい。

[0036] <重合工程>

重合工程では、重合容器内のモノマーをメタロセン触媒の存在下に重合させる。

重合時の温度は特に限定されない。環状オレフィン共重合体の収率が良好であること等から、重合時の温度は、20℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、50℃以上がさらに好ましく、60℃以上がさらにより好ましく、70℃以上が特に好ましい。重合時の温度は80℃以上であってもよい。

重合時の温度の上限は特に限定されない、重合時の温度の上限は、例えば200℃以下であってよく、140℃以下であってよく、120℃以下であってもよい。

[0037] メタロセン触媒としては、シクロペンタジエン環を含む配位子と、N、O、S、又はPであるヘテロ原子が周期律表第IV族遷移金属とsp²炭素とに結合した構造と、を有する触媒を用いる。かかる触媒を用いることにより、エチレンの仕込み圧力が高いポリエチレン様不純物が生成しやすい条件であっても、ポリエチレン様不純物の生成を抑制しつつ、良好に環状オレフィ

ン共重合体を製造することができる。なお、本明細書において sp^2 炭素とは sp^2 混成軌道を形成する炭素原子のことを指す。

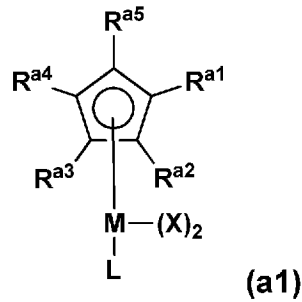
[0038] メタロセン触媒において、上記のヘテロ原子と、 sp^2 炭素とには置換基が結合し得るが、ヘテロ原子及び sp^2 炭素に結合する置換基は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

[0039] メタロセン触媒における周期律表第ⅠⅤ族遷移金属としては、Ti、Zr、又はHfが好ましく、Tiがより好ましい。

[0040] メタロセン触媒が有するシクロペンタジエン環を含む配位子の好適な例としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、*n*-ブチルシクロペンタジエン、ジ-*n*-ブチルシクロペンタジエン、*tert*-ブチルシクロペンタジエン、ジ-*tert*-ブチルシクロペンタジエン、アダマンチルシクロペンタジエン、モノメチルインデン、ジメチルインデン、トリメチルインデン、テトラメチルインデン、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデン、フルオレン、5, 10-ジヒドロインデノ [1, 2-*b*] インドール、N-メチル-5, 10-ジヒドロインデノ [1, 2-*b*] インドール、N-フェニル-5, 10-ジヒドロインデノ [1, 2-*b*] インドール、5, 6-ジヒドロインデノ [2, 1-*b*] インドール、N-メチル-5, 6-ジヒドロインデノ [2, 1-*b*] インドール、及びN-フェニル-5, 6-ジヒドロインデノ [2, 1-*b*] インドールが挙げられる。

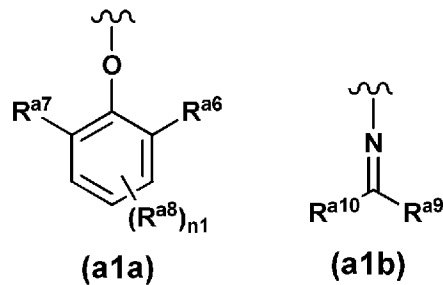
[0041] このようなメタロセン触媒の好適な例としては、下記式 (a1) で表されるメタロセン化合物が挙げられる。

[化4]



[0042] 式 (a 1) 中、L は下記式 (a 1 a) 又は式 (a 1 b) で表される基である。

[化5]



[0043] 式 (a 1) 中、M は、周期律表第 I V 族遷移金属であり、T i、Z r、又は H f が好ましく、メタロセン触媒の入手や製造が容易である点や、触媒の活性の点等から T i が特に好ましい。

R^{a1} ~ R^{a5} は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 20 の有機置換基、又は無機置換基である。

R^{a1} ~ R^{a5} のうちの 5 員環上で隣接する 2 つの基は相互に結合して環を形成してもよい。

X は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 20 の有機置換基、又はハロゲン原子である。

式 (a 1 a) 中、R^{a6} ~ R^{a8} は、それぞれ独立に、同一でも異なっていて

もよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基であり、 n_1 は0～3の整数である。

式(a1b)中、 R^{a9} 、及び R^{a10} は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基である。

R^{a9} 、及び R^{a10} の2つの基は相互に結合して環を形成してもよい。

[0044] 式(a1)中、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基である。

ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の有機置換基については、有機置換基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の種類は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。ヘテロ原子の具体例としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0045] 有機置換基としては、上記式(a1)で表されるメタロセン化合物の生成反応を阻害しない基であれば特に限定されない。例えば、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数2～20の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、 α -ナフチルカルボニル基、 β -ナフチルカルボニル基、炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数3～20のトリアルキルシリル基、炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されたモノ置換アミノ基、及び炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基が挙げられる。

[0046] これらの有機置換基の中では、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、炭素原子数2～6の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、及び炭素原子数3～10のトリアルキルシリル基が好ましい。

[0047] 有機置換基の中では、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピ

ル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、フェニル基、トリメチルシリル基、及び*tert*-ブチルジメチルシリル基がより好ましい。

[0048] 無機置換基としては、上記式 (a 1) で表されるメタロセン化合物の生成反応を阻害しない基であれば特に限定されない。

無機基の具体例としては、ハロゲン原子、ニトロ基、無置換のアミノ基、及びシアノ基等が挙げられる。

[0049] Xは、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基、又はハロゲン原子である。Xとしての、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基の好ましい例は、 R^{a1} ~ R^{a5} としての、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基の例と同様である。

Xとしてはハロゲン原子が好ましく、塩素原子、及び臭素原子がより好ましく、塩素原子が特に好ましい。

[0050] 式 (a 1 a) 中、 R^{a6} ~ R^{a8} は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基、又は無機置換基であり、 $n1$ は0~3の整数である。 $n1$ は0~3の整数であり、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

式 (a 1 a) 中の R^{a6} ~ R^{a8} についての上記の基の具体例としては、 R^{a1} ~ R^{a5} についての上記の基の具体例と同様である。

[0051] 式 (a 1 a) で表される基の好ましい例としては、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、及び2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基が挙げられる。

[0052] 式 (a 1 b) 中、 R^{a9} 、及び R^{a10} は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20

の有機置換基、又は無機置換基である。R^{a9}、及びR^{a10}の2つの基は相互に結合して環を形成してもよい。

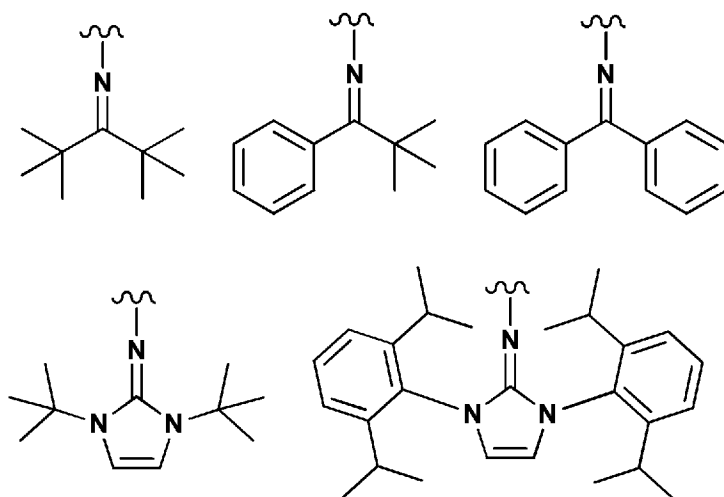
R^{a9}、及びR^{a10}としての、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基の好ましい例は、R^{a1}～R^{a5}としての、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基の例と同様である。

また、炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されたモノ置換アミノ基、及び炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基も、有機置換基として好ましい。

式(a1b)中のR^{a9}、及びR^{a10}としてのモノ置換アミノ基、又はジ置換アミノ基について、窒素原子に結合する炭素原子数1～20の炭化水素基の好適な例は、R^{a1}～R^{a5}についての有機置換基の好適な例に含まれる炭化水素基が挙げられる。

[0053] 式(a1b)で表される基の好ましい例としては、以下の基が挙げられる。

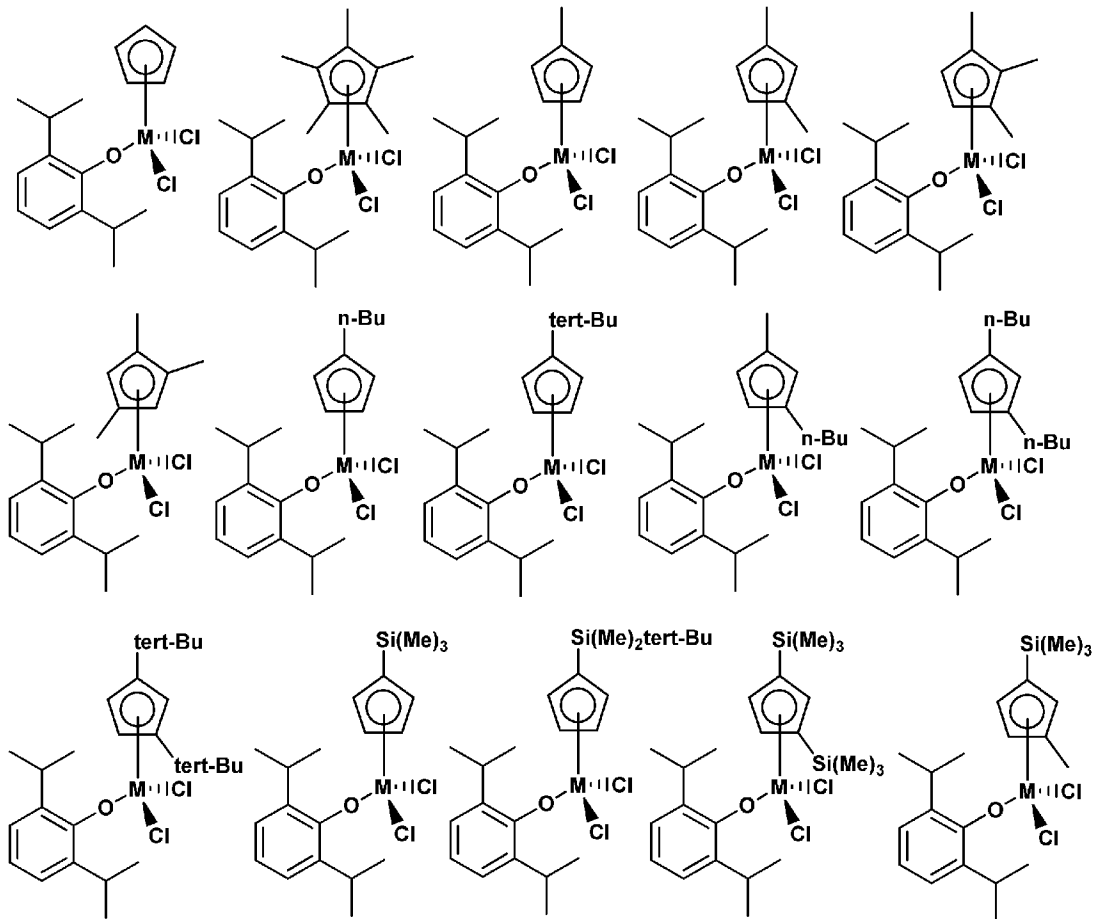
[化6]



[0054] 以上説明した式(a1)で表されるメタロセン化合物の好ましい具体例としては、以下のメタロセン化合物が挙げられる。なお、下記式におけるMは、式(a1)中のMと同様である。また、下記式中、n-Buはn-ブチル基であり、tert-Buはtert-ブチル基であり、Si(Me)₃はト

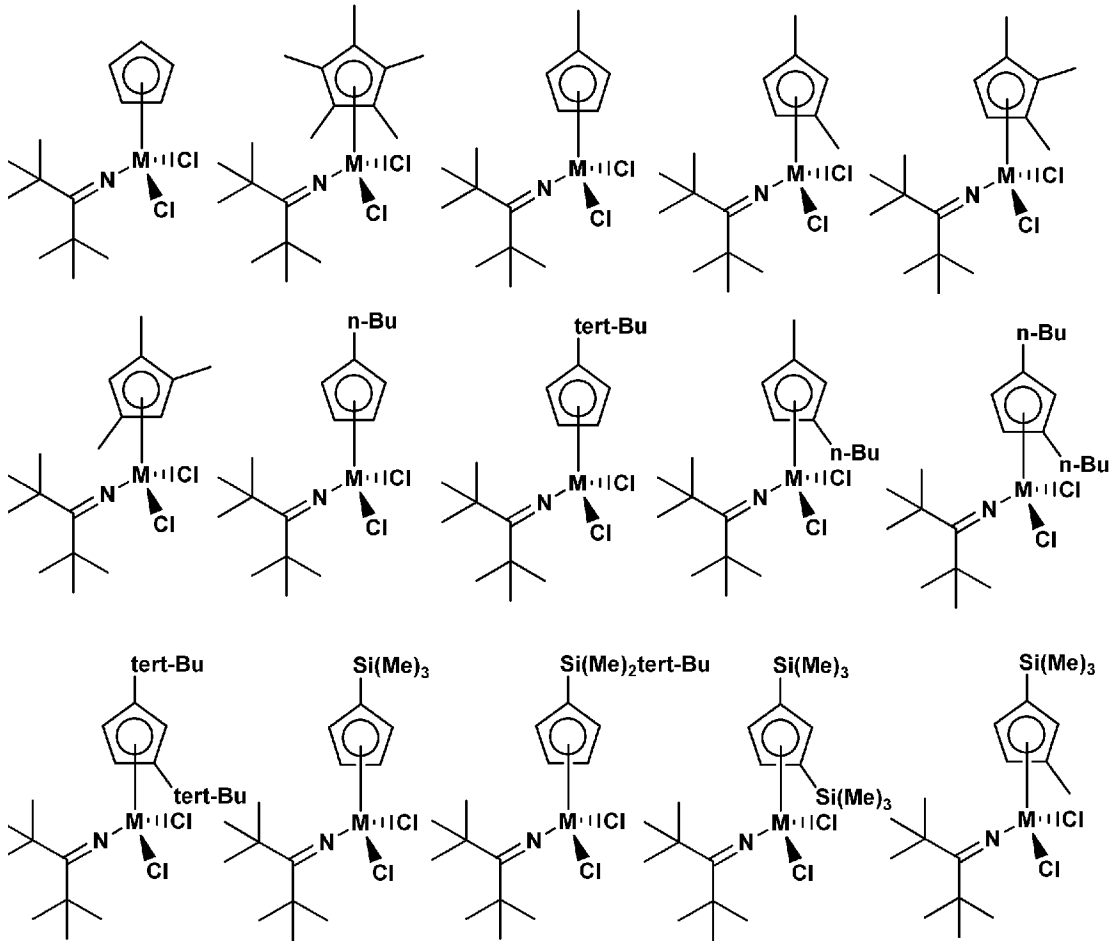
リメチルシリル基であり、 $\text{Si}(\text{Me})_2\text{tert-ブチル}$ は、 tert-ブチル ジメチルシリル基である。

[化7]



[0055]

[化8]



[0056] メタロセン触媒は、アルミノキサン、及び／又はイオン化合物と混合して、触媒組成物とされるのが好ましい。

ここで、イオン化合物は、メタロセン触媒との反応によりカチオン性遷移金属化合物を生成させる化合物である。

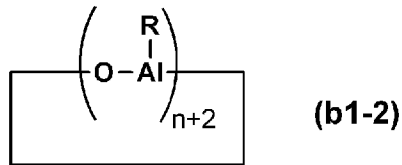
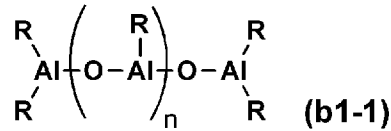
[0057] 触媒組成物は、メタロセン触媒の溶液を用いて調製されるのが好ましい。メタロセン触媒の溶液に含まれる溶媒は、特に限定されない。好ましい溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、ミネラルオイル、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の炭化水素溶媒や、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロメタン、ジクロロエタン、及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素

溶媒が挙げられる。

- [0058] 溶媒の使用量は、所望する性能の触媒組成物を製造できる限り特に限定されない。典型的には、メタロセン触媒、アルミノキサン、及びイオン化合物の濃度が、好ましくは $0.00000001 \sim 100 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.00000005 \sim 50 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.0000001 \sim 20 \text{ mol/L}$ である量の溶媒が使用される。
- [0059] 触媒組成物の原料を含む液を混合する際、メタロセン触媒中の遷移金属元素のモル数を M_a とし、アルミノキサン中のアルミニウムのモル数を M_{b1} とし、イオン化合物のモル数を M_{b2} とする場合において、 $(M_{b1} + M_{b2}) / M_a$ の値が、好ましくは $1 \sim 200000$ 、より好ましくは $100 \sim 100000$ 、特に好ましくは $1000 \sim 80000$ であるように、触媒組成物の原料を含む液が混合されるのが好ましい。
- [0060] 触媒組成物の原料を含む液を混合する温度は特に限定されないが、 $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ がより好ましい。
- [0061] 触媒組成物を調製するためのメタロセン触媒の溶液と、アルミノキサン、及び／又はイオン化合物との混合は、重合前に、重合容器とは別の装置内で行われてもよく、重合容器において、重合前、又は重合中に行われてもよい。
- [0062] 以下、触媒組成物の調製に使用される材料や、触媒組成物の調製条件について説明する。
- [0063] [アルミノキサン]
- アルミノキサンとしては、従来より種々のオレフィンの重合において助触媒等として使用されている種々のアルミノキサンを特に制限なく用いることができる。典型的には、アルミノキサンは有機アルミノキサンである。
- 触媒組成物の製造に際して、アルミノキサンは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0064] アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく用いられる。アルキルアルミノキサンとしては、例えば、下記式 (b1-1) 又は (b

1-2) で表される化合物が挙げられる。下記式 (b1-1) 又は (b1-2) で表されるアルキルアルミノキサンは、トリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。

[0065] [化9]



(式 (b1-1) 及び式 (b1-2) 中、Rは炭素原子数1~4のアルキル基、nは0~40、好ましくは2~30の整数を示す。)

[0066] アルキルアルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン及びメチルアルミノキサンのメチル基の一部を他のアルキル基で置換した修飾メチルアルミノキサンが挙げられる。修飾メチルアルミノキサンとしては、例えば、置換後のアルキル基として、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の炭素原子数2~4のアルキル基を有する修飾メチルアルミノキサンが好ましく、特に、メチル基の一部をイソブチル基で置換した修飾メチルアルミノキサンがより好ましい。アルキルアルミノキサンの具体例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルエチルアルミノキサン、メチルブチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサン等が挙げられ、中でも、メチルアルミノキサン及びメチルイソブチルアルミノキサンが好ましい。

[0067] アルキルアルミノキサンは、公知の方法で調製することができる。また、アルキルアルミノキサンとしては、市販品を用いてもよい。アルキルアルミノキサンの市販品としては、例えば、MMAO-3A、TMAO-200シリーズ、TMAO-340シリーズ、固体MAO (いずれも東ソー・ファイ

ンケム（株）製）やメチルアルミノキサン溶液（アルベマール社製）等が挙げられる。

[0068] [イオン化合物]

イオン化合物は、メタロセン触媒との反応によりカチオン性遷移金属化合物を生成する化合物である。

かかるイオン化合物としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのアニオン、ジメチルフェニルアンモニウムカチオン（ $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^+$ ）のような活性プロトンをもつアミンカチオン、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ のような三置換カルボニウムカチオン、カルボランカチオン、メタルカルボランカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等のイオンを含むイオン性化合物を用いることができる。

[0069] イオン化合物の好適な例としては、ボレートが挙げられる。ボレートの好ましい具体例としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）トリチルボレート、ジメチルフェニルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及びN，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-メチルジノルマルデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のN-メチルジアルキルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが挙げられる。

[0070] また、良好な収率で環状オレフィン共重合体を製造しやすい点から、重合容器内には、メタロセン触媒、又はメタロセン触媒を含む触媒組成物を加える前に、アルミノキサン、アルキルアルミニウム化合物、1又は複数のフェノール性水酸基と1又は複数のハロゲン原子とを芳香環上に有する芳香族化合物、及びヒンダードフェノールから選択される1種以上を存在させるのが好ましい。

フェノール性水酸基とハロゲン原子とを有する上記の芳香族化合物において、フェノール性水酸基とハロゲン原子とは、単環であっても縮合環であってもよい同一の芳香環上に結合する。

ヒンダードフェノールとは、フェノール性水酸基の2つの隣接位の少なく

とも一方に、かさ高い置換基を有するフェノール類である。かさ高い置換基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、及びtert-ブチル基等のメチル基以外のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環式基、アルコキシ基、アリーロキシ基、置換アミノ基、アルキルチオ基、並びにアリールチオ基等が挙げられる。

[0071] ヒンダードフェノールの具体例としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT)、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-p-クレゾール、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4', 4''-(1-メチルプロパニル-3-イリデン) トリス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、及び1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) 2, 4, 6-トリメチルベンゼン等が挙げられる。

これらの中では、分子量が小さく、少量の使用によりヒンダードフェノールの使用による所望する効果を得やすいことから、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT)、及び2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールが好ましい。

ヒンダードフェノールは、重合系内でアルキルアルミニウム化合物と反応することにより、環状オレフィン共重合体の収量増に寄与する。このため、ヒンダードフェノールは、アルキルアルミニウムとともに使用されるのが好ましい。また、ヒンダードフェノールは、重合機内でアルキルアルミニウムと混合させて用いられてもよい。重合前にアルキルアルミニウムとヒンダードフェノールとを混合して得た混合物を、重合機内に導入してもよい。

[0072] アルミノキサンについては、触媒組成物の製造方法において説明した通りである。

アルキルアルミニウム化合物としては、オレフィン類の重合等に従来より用いられているものを特に限定なく使用できる。アルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(11)で示される化合物が挙げられる。



(式(11)中、 R^{10} は炭素原子数が1~15、好ましくは1~8のアルキル基であり、 X はハロゲン原子又は水素原子であり、 z は1~3の整数である。)

[0073] 炭素原子数が1~15のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基等が挙げられる。

[0074] アルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、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 sec -ブチルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシドが挙げられる。

[0075] かかるアルキルアルミニウム化合物は連鎖移動剤として作用し、前述の触媒組成物により触媒される連鎖重合を促進させる。連鎖移動剤はアルキルアルミニウム化合物の他、水素も好適に使用される。

[0076] メタロセン触媒、又はメタロセン触媒を含む触媒組成物を加える前に、重合容器内にアルミノキサンを加える場合の使用量は、遷移金属化合物1モルに対するアルミノキサン中のアルミニウムのモル数として、10~1000000モルが好ましく、100~100000モルがより好ましい。

メタロセン触媒、又はメタロセン触媒を含む触媒組成物を加える前に、重合容器内にアルキルアルミニウム化合物を加える場合の使用量は、遷移金属化合物1モルに対するアルミニウムのモル数として、5~500000モル

が好ましく、50～50000モルがより好ましい。

[0077] 重合は、メタロセン触媒と、アルミノキサント、ヒンダードフェノールとの存在下、又はメタロセン触媒と、イオン化合物と、アルキルアルミニウムとの存在下に行われるのが好ましい。メタロセン触媒と、イオン化合物と、アルキルアルミニウムとの存在下に重合を行う場合、さらに重合系にヒンダードフェノールを存在させるのも好ましい。

[0078] 重合条件は、所望する物性の環状オレフィン共重合体を得られる条件であれば、特に限定されず、公知の条件を用いることができる。

触媒の使用量は、その調製に用いられる遷移金属化合物の使用量から導出される。触媒組成物の使用量は、その調製に用いられた遷移金属化合物の質量として、ノルボルネン単量体1モルに対し、0.000000001～0.005モルが好ましく、0.00000001～0.0005モルがより好ましい。

[0079] 重合時間は特に限定されず、所望する収率に達するか、重合体の分子量が所望する程度に上昇するまで重合が行われる。

重合時間は、温度や、触媒の組成や、単量体組成によっても異なるが、典型的には0.01時間～120時間であり、0.1時間～80時間が好ましく、0.2時間～10時間がより好ましい。

[0080] 触媒組成物の少なくとも一部、好ましくは全部は、重合容器に連続的に添加されるのが好ましい。

触媒組成物を連続的に添加することにより、環状オレフィン共重合体の連続製造が可能になり、環状オレフィン共重合体の製造コストを低減させることが可能になる。

[0081] 以上説明した方法によれば、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、ポリエチレン様不純物が生成しやすい高温で重合しても、ポリエチレン様不純物の生成を抑制しつつ、ガラス転移温度(T_g)が低く加工性に優れた環状オレフィン共重合体を製造できる。

ガラス転移温度は特に限定されないが、例えば185℃以下が好ましく、

160℃以下がより好ましく、130℃以下がさらに好ましく、120℃以下がさらにより好ましく、100℃以下が特に好ましい。

また、上記の方法により製造される環状オレフィン系共重合体を、JIS K 7121に記載の方法に従って、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分の条件で示差操作熱量計(DSC)により測定した場合、得られたDSC曲線が、ポリエチレン様不純物に由来する融点(融解エンタルピー)のピークを有さないことが好ましい。このことは、環状オレフィン共重合体中のポリエチレン様不純物が存在しないか極めて少ないことを意味する。なお、環状オレフィン共重合体中にポリエチレン様不純物が含まれている場合、DSC曲線上のポリエチレン様不純物に由来する融点のピークは、一般的に100℃～140℃の範囲内に検出される。

[0082] 上記の方法により製造される環状オレフィン系共重合体は、ポリエチレン様不純物の含有量が少なく透明性に優れる。このため、上記の方法により製造される環状オレフィン系共重合体は、光学的な機能面や美観の点から高度な透明性が要求される、光学フィルム又は光学シートや、包装材料用のフィルム又はシートの材料等に特に好ましく使用される。

実施例

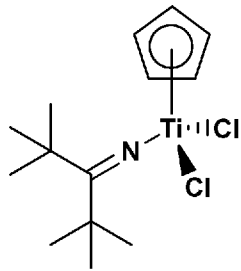
[0083] 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0084] [実施例1～14、及び比較例1～5]

環状オレフィン樹脂組成物を製造するに際し、実施例及び比較例1～2では、メタロセン触媒として下記のC1又はC2を用いた。

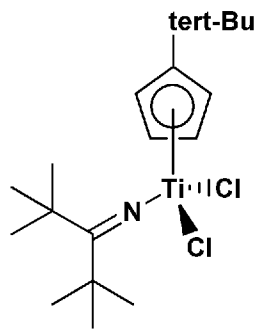
[0085] (C1)

[化10]



[0086] (C 2)

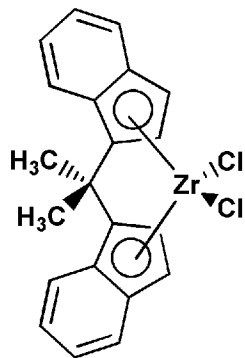
[化11]



[0087] 比較例3～5では、メタロセン触媒として下記のC3を用いた。

(C 3)

[化12]



[0088] 実施例、及び比較例において以下の助触媒を用いた。

CC 1 : 6. 5質量% (A 1原子の含有量として) MMA O-3 Aトルエン

溶液（〔

$(\text{CH}_3)_{0.7}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_{0.3}\text{AlO}]_n$ で表されるメチルイソブチルアルミノキサンの溶液、東ソー・ファインケム（株）製、なお全Alに対して6mol%のトリメチルアルミニウムを含有する）

CC2：9.0質量%（Al原子の含有量として）TMAO-211トルエン溶液（メチルアルミノキサンの溶液、東ソー・ファインケム（株）製、なお全Alに対して26mol%のトリメチルアルミニウムを含有する）

CC3：2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（東京化成工業（株）製）

CC4：テトラキス（ペンタフルオロフェニル）トリチルボレート（東京化成工業（株）製）

CC5：N-メチルジアルキルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（アルキル：C14~C18（平均：C17.5）（東ソー・ファインケム（株）製）

CC6：トリイソブチルアルミニウム（東ソー・ファインケム（株）製）

CC7：トリオクチルアルミニウム（東ソー・ファインケム（株）製）

[0089] よく乾燥させた、攪拌子を含む150mLステンレス製オートクレーブに、表2に記載の重合溶媒及び90mol%の2-ノルボルネンを加えた。次いで、表1に記載した助触媒を、以下の説明のように加えた。

実施例1~9及び比較例3~5では、CC1又はCC2を加えた。

実施例8、実施例9では、CC1又はCC2を加えた後、さらにCC3を加えた。なお、実施例10~14及び比較例1~2では、後述するように、触媒溶液を添加した後にCC4又はCC5を加えた。触媒溶液は表2に記載の重合溶媒と同一の溶媒を用いて調製した。

実施例10~14及び比較例1~2ではCC6又はCC7を加え、実施例12ではさらにその後CC3を加えた。

上記のように助触媒を添加した後、表2に記載した重合温度になるまでオートクレーブを加熱した後、触媒溶液を、触媒量が表1に記載した量となる

ように添加した。次いでゲージ圧0.7 MPaのエチレン圧をかけた後、30秒後を重合開始点とした。ただし、CC4又はCC5を併用した実施例では、触媒溶液を触媒量が表1に記載した量となるように添加した後、表2に記載の重合溶媒を用いて調製したCC4又はCC5の溶液を加えてから、ゲージ圧0.7 MPaのエチレン圧をかけた。比較例1及び2では、ゲージ圧0.4 MPaのエチレン圧とした。

なお、エチレン圧をかける直前のモノマー溶液の全量は、80 mLとした。

重合開始から15分後、エチレン供給を停止し、注意深く圧力を常圧に戻した後、反応溶液中にイソプロピルアルコールを加えて反応を停止させた。その後、アセトン300 mL、メタノール又はイソプロピルアルコール200 mL、塩酸5 mLの混合溶媒に重合溶液を投入して共重合体を沈殿化させた。共重合体を吸引濾過にて回収し、アセトン、メタノールで洗浄後、共重合体を110°Cで12時間真空乾燥を行い、ノルボルネンとエチレンとの共重合体を得た。

触媒の使用量と、共重合体の取得量とから算出される、触媒1 g当たりの共重合体収量 (kg) を、表2に記す。

[0090] また、以下の方法に従い、ガラス転移温度の測定と、ポリエチレン様不純物の熱分析と、濁り試験とを行った。これらの測定又は試験の結果を、表2に記す。

[0091] <ガラス転移温度 (T_g) >

DSC法 (JIS K7121記載の方法) によって、環状オレフィン共重合体のT_gを測定した。

DSC装置：示差走査熱量計 (TA Instrument社製 DSC-Q1000)

測定雰囲気：窒素

昇温条件：20°C/分

[0092] <不純物熱分析>

ガラス転移温度の測定により得られたDSC曲線において、100℃～140℃の範囲内に観察されるポリエチレン様不純物に由来の融点のピーク面積から発熱量 (mJ/mg) を算出した。算出された発熱量が大きいほど、ポリエチレン様不純物の含有量が多い。

なお、表2中のNDは、DSC曲線上においてポリエチレン様不純物に由来するピークが検出されないことを示す。

[0093] <濁り試験>

得られた環状オレフィン共重合体0.1gを、トルエン10gに溶解させた後、溶液における濁りの有無を観察した。濁りが認められた場合を×と判定し、濁りが認められなかった場合を○と判定した。

[0094] [表1]

	触媒		助触媒	CC1/	CC2/	CC3/	CC4/	CC5/	CC6/	CC7/
	種類	量 μmol		遷移金属 モル比	遷移金属 モル比	遷移金属 モル比	遷移金属 モル比	遷移金属 モル比	遷移金属 モル比	遷移金属 モル比
実施例 1	C1	0.02	CC1	150000	—	—	—	—	—	—
実施例 2	C1	0.02	CC1	150000	—	—	—	—	—	—
実施例 3	C1	0.02	CC1	100000	—	—	—	—	—	—
実施例 4	C2	0.02	CC1	2000	—	—	—	—	—	—
実施例 5	C2	0.02	CC1	2000	—	—	—	—	—	—
実施例 6	C2	0.02	CC1	2000	—	—	—	—	—	—
実施例 7	C2	0.02	CC1	2000	—	—	—	—	—	—
実施例 8	C2	0.02	CC1/CC3	2000	—	10	—	—	—	—
実施例 9	C2	0.02	CC2/CC3	—	7500	30	—	—	—	—
実施例 10	C1	0.1	CC4/CC6	—	—	—	3	—	1000	—
実施例 11	C1	0.1	CC4/CC7	—	—	—	3	—	—	1000
実施例 12	C1	0.1	CC3/CC4 /CC7	—	—	1000	3	—	—	1000
実施例 13	C2	0.1	CC4/CC6	—	—	—	3	—	1000	—
実施例 14	C2	0.1	CC5/CC6	—	—	—	—	3	1000	—
比較例 1	C1	0.1	CC4/CC6	—	—	—	3	—	1000	—
比較例 2	C2	0.1	CC4/CC6	—	—	—	3	—	1000	—
比較例 3	C3	0.1	CC2	—	63300	—	—	—	—	—
比較例 4	C3	0.1	CC2	—	63300	—	—	—	—	—
比較例 5	C3	0.1	CC2	—	63300	—	—	—	—	—

[0095]

[表2]

	重合溶媒	重合温度 ℃	Tg ℃	不純物熱分析 mJ/mg	触媒 1g あたりの 共重合体収量 kg/g	濁り試験
実施例 1	トルエン	60	91	ND	90	○
実施例 2	トルエン	90	100	ND	103	○
実施例 3	トルエン	105	102	ND	106	○
実施例 4	トルエン	105	87	ND	162	○
実施例 5	イソオクタン	105	102	ND	43	○
実施例 6	イソドデカン	105	95	ND	55	○
実施例 7	デカリン	105	99	ND	47	○
実施例 8	デカリン	105	114	ND	51	○
実施例 9	トルエン	110	104	ND	179	○
実施例 10	トルエン	90	154	ND	69	○
実施例 11	トルエン	90	160	ND	43	○
実施例 12	トルエン	90	173	ND	36	○
実施例 13	トルエン	90	134	ND	96	○
実施例 14	デカリン	90	96	ND	34	○
比較例 1	トルエン	105	196	ND	18	○
比較例 2	トルエン	105	187	ND	13	○
比較例 3	トルエン	90	82	0.77	42	×
比較例 4	トルエン	105	88	0.93	56	×
比較例 5	デカリン	105	64	0.14	26	×

[0096] 表 1 及び表 2 によれば、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、メタロセン触媒の存在下に重合させる際に、重合容器内へのエチレンの仕込み圧力を 0.5 MPa 以上とし、シクロペンタジエン環を含む配位子と、ヘテロ原子（窒素原子）が周期律表第Ⅴ族遷移金属（Ti）と sp² 炭素とに結合している構造と、を有するメタロセン触媒を用いて環状オレフィン共重合体を製造することにより、ポリエチレン様不純物の生成を抑制しつつ、環状オレフィン共重合体を効率よく製造できることが分かる。1 g 触媒あたり 30 kg 以上の環状オレフィン共重合体収量を得ることができることから、実用的に好ましい。

他方、窒素原子等のヘテロ原子が周期律表第Ⅴ族遷移金属と sp² 炭素とに結合している構造を有しないメタロセン化合物を用いた比較例 3～5 では、ポリエチレン様不純物の生成を抑制することができなかった。

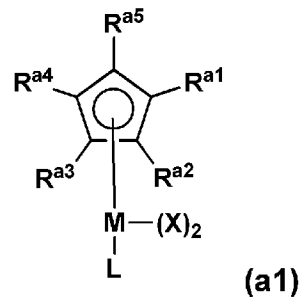
また、実施例と同じ触媒を用いた場合でも、重合容器内へのエチレンの仕込

み圧力を0.5 MPa未満とした比較例1～2では、1 g触媒あたりの環状オレフィン共重合体収量が30 kgを大きく下回り、環状オレフィン共重合体を効率よく製造できることができなかった。

請求の範囲

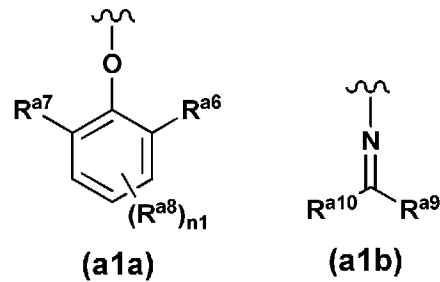
- [請求項1] ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体の製造方法であって、
- 少なくとも、前記ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことと、
- 前記重合容器内の前記モノマーをメタロセン触媒の存在下に重合させることと、を含み、
- 前記重合容器内へのエチレンの仕込み圧力が、0.5 MPa以上であり、
- 前記メタロセン触媒が、シクロペンタジエン環を含む配位子と、N、O、S、又はPであるヘテロ原子が周期律表第IV族遷移金属とsp²炭素とに結合した構造と、を有している、製造方法。
- [請求項2] 前記重合容器内の前記モノマーを、85℃以上の温度で重合させる、請求項1に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記環状オレフィン共重合体のガラス転移温度が185℃以下である、請求項1又は2に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記環状オレフィン共重合体の試料を、JIS K7121に記載の方法に従って、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分の条件で示差走査熱量計による測定を行って得られたDSC曲線が、100℃～140℃の範囲内にポリエチレン様不純物に由来する融点ピークを有さない、請求項1～3のいずれか1項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記メタロセン触媒が、下記式(a1)：

[化1]



(式 (a 1) 中、Mは、Ti、Zr、又はHfであり、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基、又は無機置換基であり、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ のうち5員環上で隣接する2つの基は相互に結合して環を形成してもよく、Xは、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基、又はハロゲン原子であり、Lは下記式 (a 1 a) 又は式 (a 1 b) :

[化2]



で表される基であり、

式 (a 1 a) 中、 $R^{a6} \sim R^{a8}$ は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1~20の有機置換基、又は無機置換基であり、 $n1$ は0~3の整数であり、

式 (a 1 b) 中、 R^{a9} 、及び R^{a10} は、それぞれ独立に、同一でも異なってもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原

子数 1 ~ 20 の有機置換基、又は無機置換基であり、 R^{a9} 、及び R^{a10} の 2 つの基は相互に結合して環を形成してもよい。）

で表されるメタロセン化合物である、(1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記周期律表第 I V 族遷移金属が Ti である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項7] 重合を、前記メタロセン触媒と、アルミノキサソと、ヒンダードフェノールとの存在下、又は前記メタロセン触媒と、イオン化合物と、アルキルアルミニウムとの存在下に行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/015410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 210/02(2006.01)i; C08F 210/14(2006.01)i FI: C08F4/6592; C08F210/14; C08F210/02 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) C08F4; C08F210 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-2917 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 06.01.1995 (1995-01-06) claims, paragraph [0015], examples 3, 10	1-4, 6-7
X	JP 2000-38421 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 08.02.2000 (2000-02-08) claims, example 1	1-4, 6-7
P, A	CN 110272515 A (ZHONGGUO SHIYOU HUAGONG GUFEN YOUXIAN GONGSI) 24.09.2019 (2019-09-24) whole document	1-7
A	PATRICK FOSTER et al., "The synthesis and polymerization behavior of methoxy-substituted (indenyl)trichlorotitanium complexes", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1997, 527, 71-74, whole document	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 11 June 2020 (11.06.2020)		Date of mailing of the international search report 30 June 2020 (30.06.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/015410

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 7-2917 A	06 Jan. 1995	US 6107232 A claims, columns 4, 5, examples 3, 10 WO 1994/014859 A1 EP 675138 A1	
JP 2000-38421 A	08 Feb. 2000	US 6300447 B claims, example 1	
CN 110272515 A	24 Sep. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 210/02(2006.01)i; C08F 210/14(2006.01)i FI: C08F4/6592; C08F210/14; C08F210/02		
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）） C08F4; C08F210 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	JP 7-2917 A（出光興産株式会社）06.01.1995（1995-01-06） 特許請求の範囲、[0015]、実施例3、10	1-4, 6-7
X	JP 2000-38421 A（住友化学工業株式会社）08.02.2000（2000-02-08） 特許請求の範囲、実施例1	1-4, 6-7
P, A	CN 110272515 A (ZHONGGUO SHIYOU HUAGONG GUFEN YOUXIAN GONGSI) 24.09.2019 (2019-09-24) whole document	1-7
A	PATRICK FOSTER et al., The synthesis and polymerization behavior of methoxy-substituted (indenyl)trichlorotitanium complexes, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1997, 527, 71-74 whole document	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 11.06.2020	国際調査報告の発送日 30.06.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/015410

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	7-2917	A	06.01.1995	US	6107232	A	
				Claims , Columns4,5 , Examples3,10			
				WO	1994/014859	A1	
				EP	675138	A1	
JP	2000-38421	A	08.02.2000	US	6300447	B1	
				Claims , Example1			
CN	110272515	A	24.09.2019	(ファミリーなし)			