

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3852700号
(P3852700)

(45) 発行日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(24) 登録日 平成18年9月15日(2006.9.15)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 61/08 (2006.01) CO8G 61/08
CO8F 283/14 (2006.01) CO8F 283/14

請求項の数 8 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2003-364784 (P2003-364784)	(73) 特許権者	503378235
(22) 出願日	平成15年10月24日(2003.10.24)		国立台湾科技大学
(65) 公開番号	特開2005-126598 (P2005-126598A)		台湾台北市大安区基隆路四段43号106
(43) 公開日	平成17年5月19日(2005.5.19)	(74) 代理人	100107962
審査請求日	平成15年10月24日(2003.10.24)		弁理士 入交 孝雄
		(72) 発明者	廖 徳章
			台湾台北市基隆路四段43号106
		(72) 発明者	黄 慶成
			台湾台北市基隆路四段43号106
		(72) 発明者	朱 景揚
			台湾台北市基隆路四段43号106
		(72) 発明者	廖 軍▲てい▼
			台湾台北市基隆路四段43号106
		審査官	辰己 雅夫
			最終頁に続く

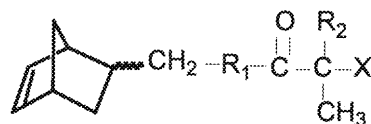
(54) 【発明の名称】 末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマーから誘導されたマクロモノマー、側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するノルボルネン重合体、その

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(XII)で表される末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物。

【化26】



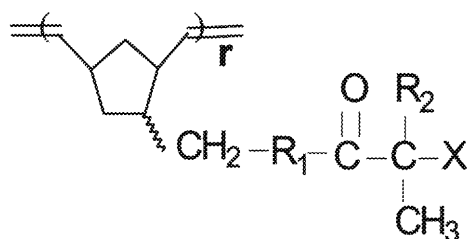
XII

式中、XはCl又はBrを示し、R₁は-NH-、-O-、-(CH₂)_n-NH-、-(CH₂)_n-O-、
R₂はH又は-CH₃、nは1 ≤ n ≤ 4の整数である。

【請求項2】

下記(XIII)で表される側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマーであって、請求項1の末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物(XII)と開環メタセシス重合触媒とを用いて得られたことを特徴とする(XIII)の構造を有する側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマー。

【化 2 7】



XIII

10

式中、 r は $10 \leq r \leq 1000$ 、 X は Cl 又は Br を示し、 R_1 は $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-$ 、 $-(CH_2)_n-O-$ 、 R_2 は H 又は $-CH_3$ 、 n は $1 \leq n \leq 4$ の整数である。

【請求項 3】

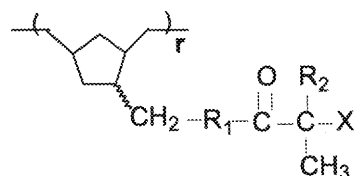
上記の開環メタセシス重合触媒は $\{Cl_2Ru(CHPh)[P(C_6H_{11})_3]_2\}$ であることを特徴とする請求項 2 記載の側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマー。

【請求項 4】

下記 (XIV) で表される高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマーであって、請求項 2 の側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマー (XIII) を水素化させて、得られたことを特徴とする (XIV) の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマー。

20

【化 2 8】



XIV

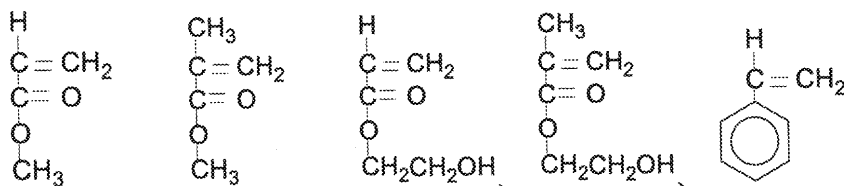
30

式中、 r は $10 \leq r \leq 1000$ 、 X は Cl 又は Br を示し、 R_1 は $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-$ 、 $-(CH_2)_n-O-$ 、 R_2 は H 又は $-CH_3$ 、 n は $1 \leq n \leq 4$ の整数である。

【請求項 5】

一般式 (XV) で表されるポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート (又はスチレン) 重合体であって、請求項 4 の高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマー (XIV) と

【化 2 9】



40

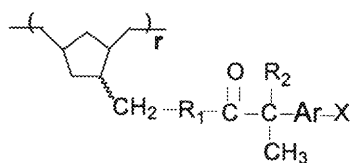
からなる群から選択されるアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと臭化第一銅 $[Cu(I)Br]$ 、2,2'-ピピリジンを混合し、

70 - 150 の反応器で攪拌反応して、得られたことを特徴とする (XIV) の構造を有

50

するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ - ト又はスチレン重合体。

【化 3 0】

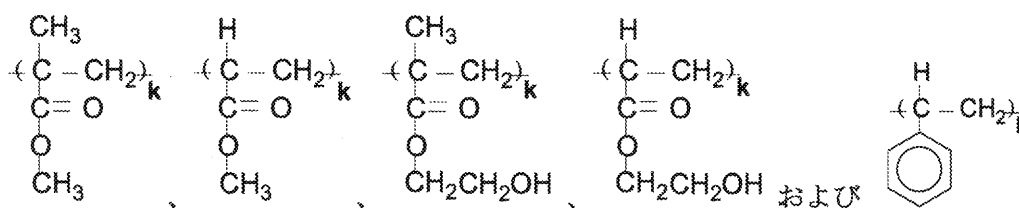


XV

式中、 r は、 $10 \leq r \leq 1000$ 、 X はC1又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1～4の整数であり、

Arは、

【化 3 1】



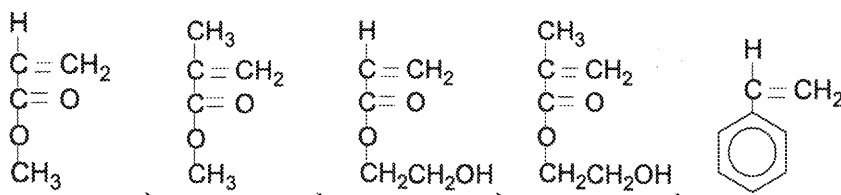
からなる群から選択され、式中、 k は $10 \leq k \leq 2000$ である。

【請求項 6】

下記式 (XVI) で表されるポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ - ト又はスチレン重合体であって、

開環メタセシス重合触媒と請求項 1 の末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物 (XI) を用いて、開環メタセシス重合反応させて得た、式 (XIII) の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマーと

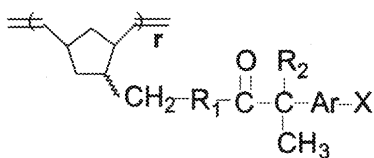
【化 3 2】



からなる群から選択されるアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと臭化第一銅 [Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンおよび (XIII) の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマーを混合し、

70 - 150 の反応器で攪拌反応して得られた、式 (XVI) の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ - ト又はスチレン重合体。

【化 3 3】



XVI

10

20

30

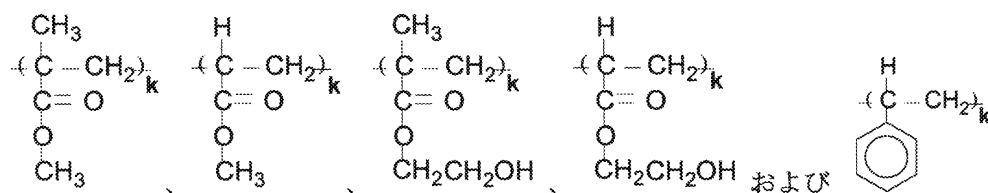
40

50

式中、 r は、 $10 \leq r \leq 1000$ 、 X はCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1～4の整数であり、

Ar は、

【化34】



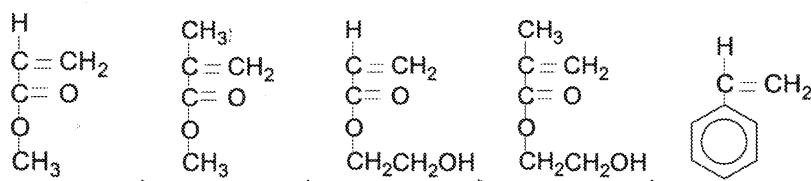
10

からなる群から選択され、式中、 k は $10 \leq k \leq 2000$ である。

【請求項7】

下記(XVII)で表される末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート又はスチレン化合物であって、

【化35】

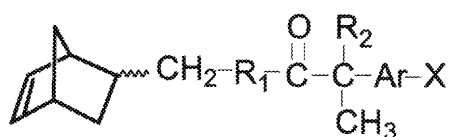


20

からなる群から選択されるアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ピピリジンおよび請求項1の末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物(XII)を混合し、

70～150℃の反応器で、アクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと攪拌反応させて、得られた式(XVII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート又はスチレン化合物。

【化36】

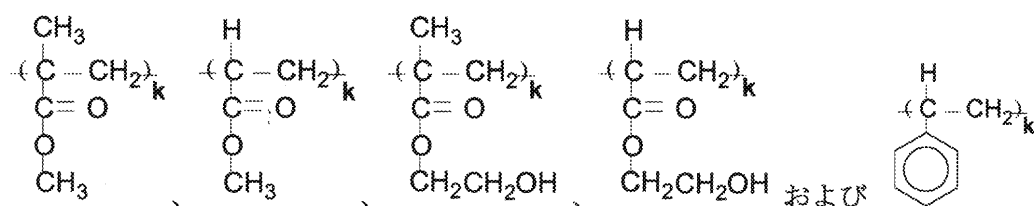


30

式中、 X はCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1～4の整数であり、

Ar は、

【化37】



40

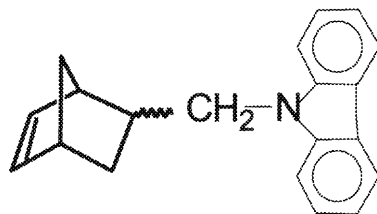
からなる群から選択され、式中、 k は $10 \leq k \leq 2000$ である。

【請求項8】

50

下記 (XVIII) で表される側鎖にカルバゾール基を有するポリノルボルネンと側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンの共重合体であって、下記 (II) の構造を有するカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー、請求項 7 の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート又はスチレン化合物 (XVII) と開環メタセシス重合触媒を、開環メタセシス重合反応させて、得られることを特徴とする側鎖にカルバゾール基を有するポリノルボルネンと側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンの共重合体。

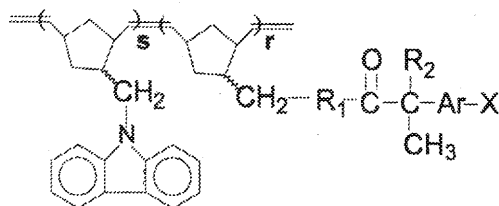
【化 3 8】



10

II

【化 3 9】



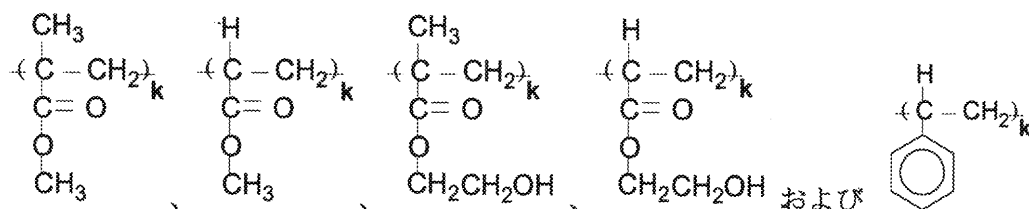
20

XVIII

式中、sは10 s 1000、rは10 r 1000、XはCl又はBrを示し、R₁は-NH-、-O-、-(CH₂)_n-NH-、-(CH₂)_n-O-、R₂はH又は-CH₃、nは1 n 4の整数であり、Arは、

30

【化 4 0】



からなる群から選択され、式中、kは10 k 2000である。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はノルボルネン誘導体の高性能材料に関するものであり、特に末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマーから誘導されたマクロモノマー、側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するポリノルボルネン重合体、そのマクロモノマーとアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応生成物であるポリノルボルネン重合体とそれらの調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

ポリノルボルネン (Polynorbornene) 及びその誘導体は開環メタセシス (Ring Opening Metathesis Polymerization、ROMP) によって商業化された製品で、重要な弾性材料の一つである。透明性に優れ、耐衝撃性が高く、使用できる温度の範囲が広く、優れた機械特性、加工性を有するため、形状記憶型高分子材料、照明器具、機械、電子部品、パイプ部品、食品パッケージなどに広く使用されている。またその誘導体である、例えば酸やエステル系の重合体は、電子産業分野のフォトレジストとして使用されている。その水素化物は高級レンズなどの高性能光学材料 (Nippon Zeon工業化(株)) を作製できる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

10

オレフィンメタセシス重合は、高分子の合成において特に重要な方法であり、特に有機金属触媒に誘発されるリビング開環メタセシス重合反応 (Ring-Opening Metathesis Polymerization、ROMP) において重要である。即ち有機金属触媒と環状オレフィン誘導体を用いて開環反応させ、環状オレフィンモノマーが使用し尽くされるかまたは金属触媒の活性が失われるまで、反応を続行させる。この重合反応の長所は、開環重合反応の過程における副生成物の発生が少ないことであり、有機金属触媒類またはモノマー置換基を変化させることにより、取得される重合体やコポリマーが呈する物性を変えることができる。

優れた特性構造を有する高分子材料を取得するため、官能基を含むノルボルネン誘導体の開環メタセシス重合の研究が数年前から焦点となっており、即ち側鎖に架橋可能な基を有する高分子材料は、上述したような透明性や加工性といった優れた性能を有するほか、網状の架橋重合体や非線状光学材料、様々な熱抵抗性や化学抵抗性を有する材料に応用される。

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネンモノマーからの誘導体を開示しており、当該モノマーはルテニウム炭素オレフィンの配位 $[Cl_2Ru(CHPh)[P(C_6H_{11})_3]_2]$ を触媒として使用し、開環メタセシス重合方法 (ROMP) によって、側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するポリノルボルネン重合体を合成する。上記末端にラジカル重合反応を誘導できる基を有するノルボルネン重合体は、マクロモノマー (Macromonomer) の合成に使用できる。当該マクロモノマーはルテニウム炭素オレフィンの配位 $[Cl_2Ru(CHPh)[P(C_6H_{11})_3]_2]$ を触媒としてアクリレート系モノマー又はスチレン類モノマーとグラフト重合することにより、側鎖にポリアクリレート又はポリスチレンのようなグラフト基を有するノルボルネン重合体になる。また、該マクロモノマーを用いて開環メタセシス重合反応を行い、側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するノルボルネン重合体を合成することもできる。当該基は誘発可能なラジカル重合反応に用いて、アクリレート系モノマー又はスチレン類モノマーとグラフト反応させることで、例えばメチルメタクリレートモノマー重合体の側鎖を形成し、新しい物性を有する高分子材料を提供できる。

30

本発明は、末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー (ノルボルネンハロゲン化メチレン (norbornene methylene halide; (NBMX)) の合成を提供することである。さらに当該モノマーを開環重合させる時、側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネン重合体を取得する。また当該重合体がさらに水素化されると、光学特性に優れた高分子材料を製造できる。

40

【0005】

本発明では、新しいノルボルネンモノマーを開発する以外に、他のノルボルネン系モノマーを配合し、新しい共重合体を製造することができる。他のノルボルネン系モノマーとは、ノルボルネン及びそのアルキル基、アルキレン基または芳香族置換体等の、例えば2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン基-2-ノルボルネン、5-フェニル基-2-ノルボルネン等、及びジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロキシシクロペンタジエ

50

ン及びこれらのメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基置換体等である。

さらに、他のノルボルネン系モノマーは、極性の置換基または金属原子を有する置換基としてもよく、こうした置換基の例としては、塩素、臭素、フッ素のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセトキシル基などのエステル型残基、シアノ基、ピリジン基などが挙げられる。

本発明に係る新しいノルボルネン系モノマーは、ディールスアルダー (Diels-Alder) 反応により180 のオートクレーブで合成される。ディールスアルダー反応とは、ジエン類とオレフィン類モノマーを新しい環状オレフィンモノマーに製造する反応である。当然ながら、本発明の重合体を取得する方法は、オートクレーブによる方法に限定されない。周知のディールスアルダー反応の方法はいずれも、本発明において使用できる。

本発明では側鎖にオレフィン基を有する新しいノルボルネン系モノマーを取得してから、さらに開環メタセシス重合により該当モノマーを重合し、新型の重合体を形成する。オレフィン基を選択的に用いて他のラジカル反応により重合体を合成する。

【0006】

本発明に採用されるメタセシス重合反応は、その条件は下記に示す通りである。

(メタセシス触媒)

タングステンとモリブデン系メタセシス触媒としては、該金属のハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはオキシ有機化合物を挙げることができる。具体的には、六塩化タングステン、オキシ塩化タングステン、四塩化タングステン、五塩化モリブデン、酸化モリブデンアセチルアセト酢酸などを挙げることができる。その他にはロジウム系メタセシス触媒があり、本発明では $[Cl_2Ru(CHPh)[P(C_6H_{11})_3]_2]$ の使用が最も好ましい。

(溶剤)

本発明のノルボルネン系モノマーの開環重合は、溶剤を使用しなくても実施できるが、当該反応は通常不活性有機溶剤中で実施される。

使用する有機溶剤は、炭化水素系溶剤が好ましく、溶解性に優れる開環重合体を生成できる環状炭化水素系溶剤が特に好ましい。具体的な例としては、ベンゼン、エチルベンゼン、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、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロホルム、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらの2種以上の組合せなどが挙げられる。またこれらの2種以上を混合して使用することもできる。溶剤のモノマーに対する使用量は、通常モノマー1重量部に対して溶剤1~20重量部を配合するが、好ましくは2~10重量部である。

(温度)

開環重合の温度条件については特に限定されないが、通常-20~100 で、好ましくは0~100、さらに好ましくは10~80 の任意の温度とする。

(重合系の圧力)

重合圧力の条件は0~50 kg/cm²である。通常、常圧から10 kg/cm²までの範囲から選択するのが好ましい。

(重合系の雰囲気)

開環重合は通常、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスの雰囲気中で実施される。

(開環重合体)

本発明で得られる開環重合体と共重合体の数平均分子量(Mn)は10000~600000で、かつ分子量分布(Mw/Mn)(以下「PDI」という)は2以下である。当該開環重合体に対して水素化反応を進行させる(光ディスクなどの光学材料作製に使用)。周知の材料では分子量分布範囲が3以上であると、複屈折率の変化が大きくなることが知られている。しかし、本発明で得られる重合体のPDI(分子量分布)値は2以下であるため、優れた光学特性を備えている。開環重合体の分子量と分子量分布は、テトラヒドロフランを溶剤としゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分析により測定される。得られた開環重合体は一般的な方法で水素化反応を行い、光ディスク、光学レンズ、透明フィルムなどの

10

20

30

40

50

光学材料に用いられる。

【0007】

本発明の第一目的は末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（ノルボルネンハロゲン化メチレン (norbornene methylene halide; (NBMX)) から誘導されたマクロモノマー、側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するポリノルボルネン重合体、そのマクロモノマーとアクリレート系モノマー又はスチレン類モノマーを用いてグラフト反応生成物であるノルボルネン重合体を提供する。

本発明の第二目的は末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（ノルボルネンハロゲン化メチレン (norbornene methylene halide; (NBMX)) と他の末端にラジカル重合反応を誘導できる基を有するノルボルネン系モノマーを配

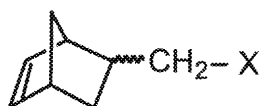
10

合してブロックマクロモノマーを提供する。
本発明の第三目的は側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するポリノルボルネン重合体、そのポリノルボルネン重合体とアクリレート系モノマー又はスチレン類モノマーを用いてグラフト反応生成物であるノルボルネン重合体を提供する。

【0008】

本発明は末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（ノルボルネンハロゲン化メチレン (norbornene methylene halide; (NBMX)) を開示しており、その構造式 (III) は次の通りである。

【化41】



III

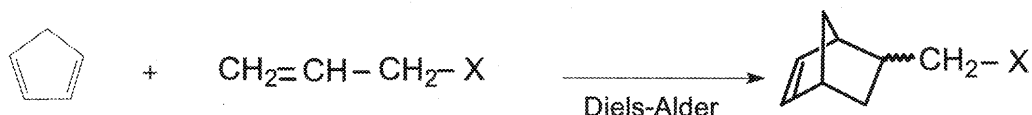
20

式中、XはCl又はBrを示す。

本発明は、末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（ノルボルネンハロゲン化メチレン ; NBMX) の合成方法を開示しており、ディールスアルダー (Diels-Alder) 反応により、オートクレーブで合成され、主にシクロペンタジエン (cyclopentadiene) 及びハロゲン官能基を有するオレフィン類化合物のアリルクロ

30

【化42】

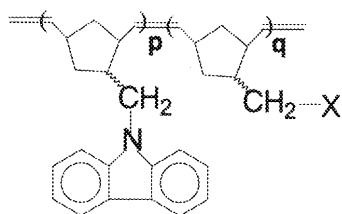


III

40

本発明は、末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（ノルボルネンハロゲン化メチレン (NBMX)) から誘導されたマクロモノマーを開示しており、上記 (III) の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（ノルボルネンハロゲン化メチレン ; NBMX) とカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマーとを合成させて、(I) のブロックマクロモノマーを調製できる。

【化 4 3】

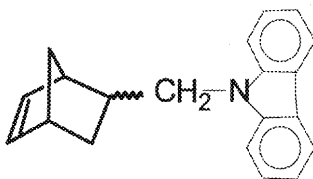


I

10

式中、 p は10 p 1000、 q は10 q 1000、 X はCl又はBrを示す。好ましくは、(I)のブロックマクロモノマーの合成手順は、(II)の構造を有するカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマーと開環メタセシス重合触媒とを、開環メタセシス重合反応させて、15ないし120分間後、上記(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー(ノルボルネンハロゲン化メチレン ; NBMX)を添加して、重合反応を続行させて、(I)のブロックマクロモノマーが調製できる。

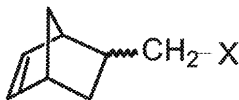
【化 4 4】



II

20

【化 4 5】



III

30

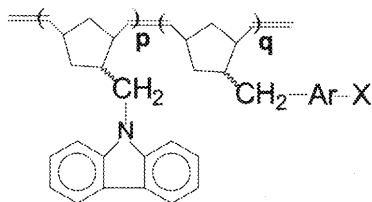
式中、 X はCl又はBrを示す。好ましくは、開環メタセシス重合触媒は $[Cl_2Ru(CHPh)[P(C_6H_{11})_3]_2]$ 。

【0009】

本発明は、ある種ノルボルネングラフト重合体を開示しており、上記(I)のブロックマクロモノマーとアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応を進行して、式(4)の生成物であるノルボルネングラフト重合体を調製できる。

40

【化 4 6】



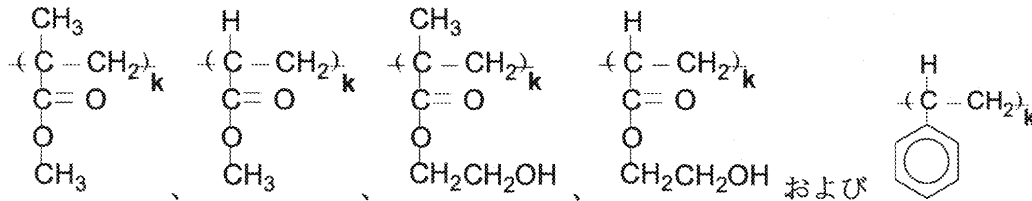
IV

50

式中、pは10 p 1000、qは10 q 1000、XはC l 又はB rを示し、

A rは

【化47】



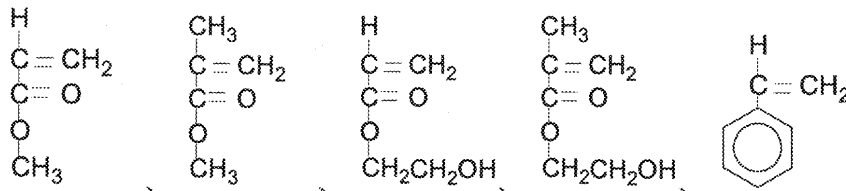
10

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

また、本発明は、ある種ノルボルネングラフト重合体の調製方法を開示しており、その合成手順は

(II)の構造を有するカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマーと開環メタセシス重合触媒とを、開環メタセシス重合反応させて、15ないし120分間後、上記(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー(ノルボルネンハロゲン化メチレン; NBMX)を添加して、重合反応を続行させて、(I)のブロックマクロモノマーが調製でき;

【化48】



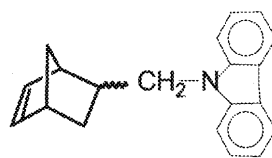
20

からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンおよび(III)のブロックマクロモノマーを混合して、混合物を生成する;

70 - 150 の反応器で攪拌反応し、(IV)の生成物であるノルボルネングラフト重合体を得られる。

30

【化49】



II

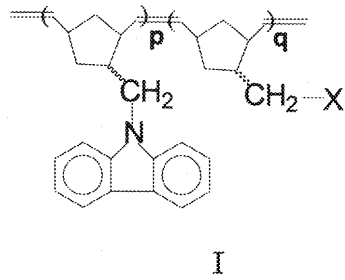
【化50】



III

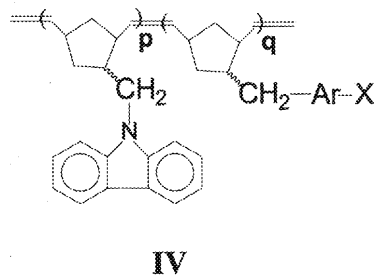
40

【化5 1】



10

【化5 2】

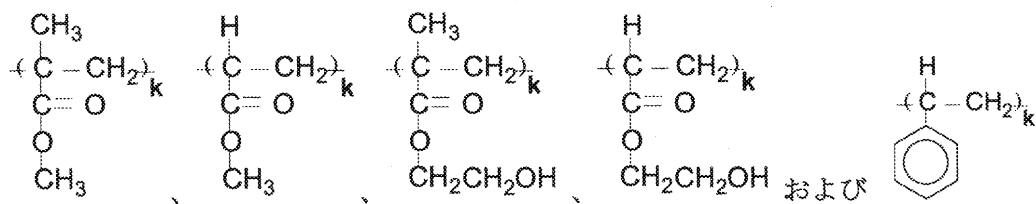


20

式中、pは10 p 1000、qは10 q 1000、XはCl又はBrを示し、

Arは

【化5 3】



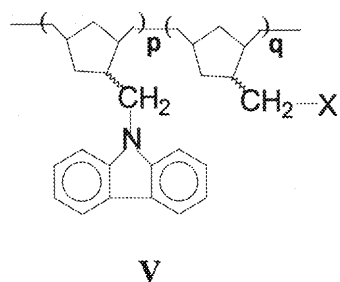
30

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0010】

本発明は、ある種の高熱安定性ブロックマクロモノマーを開示しており、上記(1)のブロックマクロモノマーを水素化反応して、(V)の高熱安定性ブロックマクロモノマーを調製できる。

【化5 4】



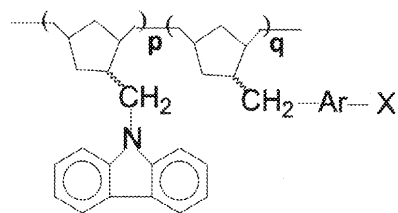
40

式中、pは10 p 1000、qは10 q 1000、XはCl又はBrを示す。

50

本発明は、ある種ノルボルネングラフト重合体を開示しており、上記(V)のブロックマクロモノマーとアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応を進行して、(VI)の生成物であるノルボルネングラフト重合体を調製できる。

【化55】



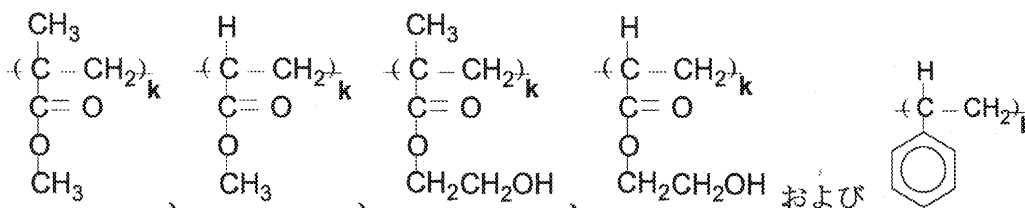
VI

10

式中、pは10 p 1000、qは10 q 1000、XはCl又はBrを示し、

Arは

【化56】



20

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0011】

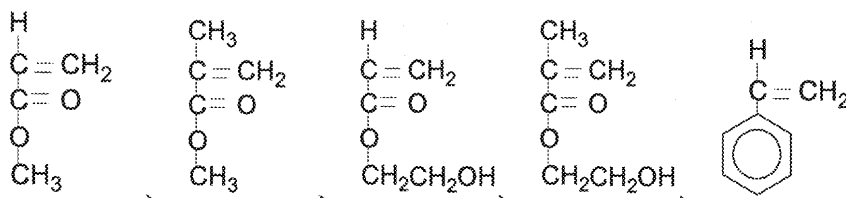
また、本発明は、ある種ポリノルボルネングラフト重合体の調製方法を開示しており、その合成手順は

上記(II)の構造を有するカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマーと開環メタセシス重合触媒とを、開環メタセシス重合反応させて、15ないし120分間後、上記(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー(ノルボルネンハロゲン化メチレン; NBMX)を添加して、重合反応を続行させて、(I)のブロックマクロモノマーが調製でき;

30

得られる上記(I)のブロックマクロモノマーを水素化反応して、(V)の高熱安定性ブロックマクロモノマーを調製でき;

【化57】

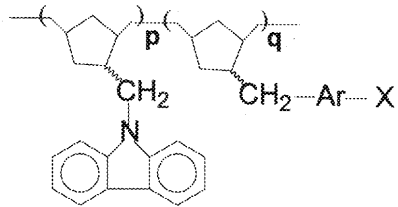


40

からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンおよび(V)の高熱安定性環状脂肪族ブロックマクロモノマーを混合して、混合物を生成する;

70-150の反応器で攪拌反応し、(VI)の生成物であるポリノルボルネングラフト重合体が得られる。

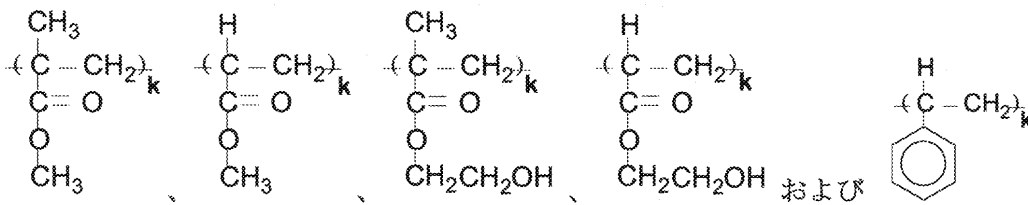
【化58】



VI

式中、pは10 p 1000、qは10 q 1000、XはCl又はBrを示し、
Arは

【化59】

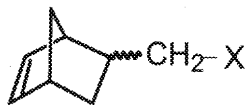


からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0012】

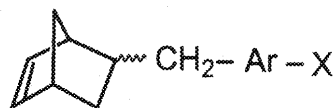
本発明は、(VII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物を開示しており、末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー(III)を開始剤とし、アクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと反応させ、(VII)の生成物である末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物が得られる。

【化60】



III

【化61】



VII

式中、XはCl又はBrを示し、Arは

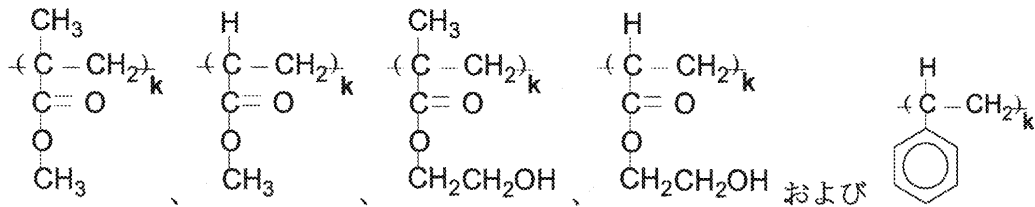
10

20

30

40

【化62】

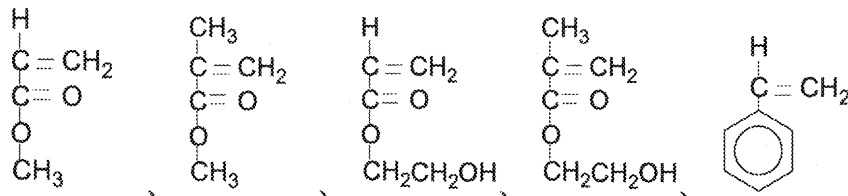


からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0013】

本発明は、(VII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物の調製方法を開示しており、その合成手順は

【化63】



からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ピリジンおよび(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマーを混合して、混合物を生成する；

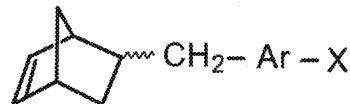
70 - 150 の反応器で、アクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと撹拌反応させ、(VII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物が得られる。

【化64】



III

【化65】



VII

式中、XはCl又はBrを示し、Arは

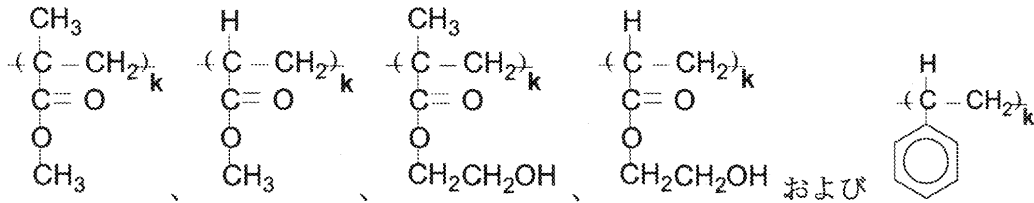
10

20

30

40

【化66】



からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0014】

10

本発明は、(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)を開示しており、(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー(ノルボルネン系ハロゲン化メチレン ; NBMX)と開環メタセシス重合触媒とを用いて、開環メタセシス重合反応させて、(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)が得られる。

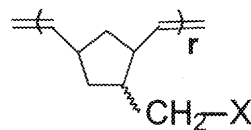
【化67】



III

20

【化68】



VIII

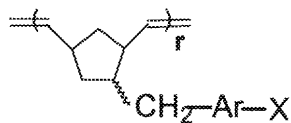
30

式中、rは10 r 1000、XはCl又はBrを示す。

本発明は、(IX)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体を開示しており、(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)とアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応を進行して、(IX)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体を得られる。

【化69】

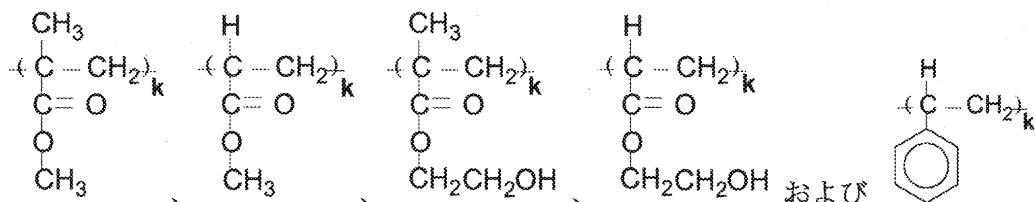
40



IX

式中、rは10 r 1000、XはCl又はBrを示し、Arは

【化70】



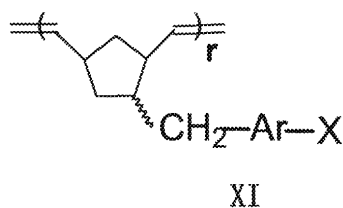
からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0015】

10

本発明は、(XI)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体を開示しており、(X)の構造を有する飽和環状脂肪族マクロモノマー(ノルボルネン臭化メチレン重合体)とアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応を進行して、(XI)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体を得られる。

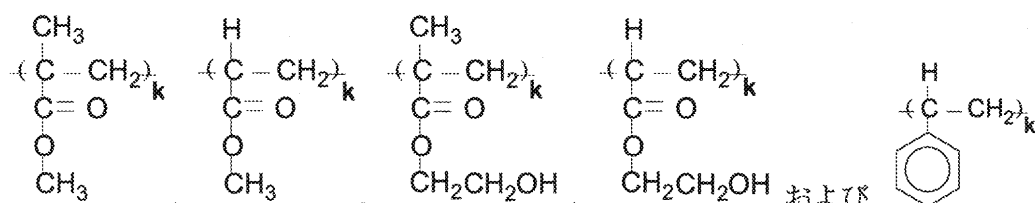
【化71】



20

式中、rは10 r 1000、XはCl又はBrを示し、Arは

【化72】



30

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

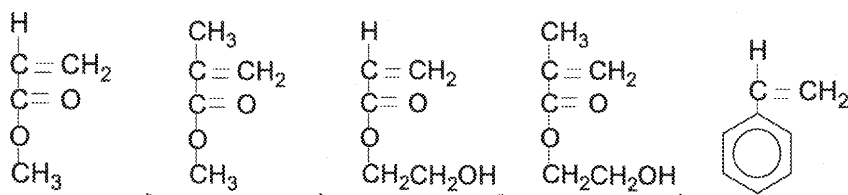
【0016】

本発明は、(IX)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体の調製方法を開示しており、その合成手順は

開環メタセシス重合触媒と(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマーを用いて、開環メタセシス重合反応させて、(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマーを得られ；

40

【化73】



からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ピリジンおよび(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重

50

合体)を混合して、混合物を生成する；

70 - 150 の反応器で攪拌反応し、(IX)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)重合体が得られる。

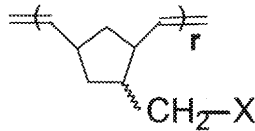
【化74】



III

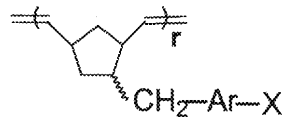
10

【化75】



VIII

【化76】

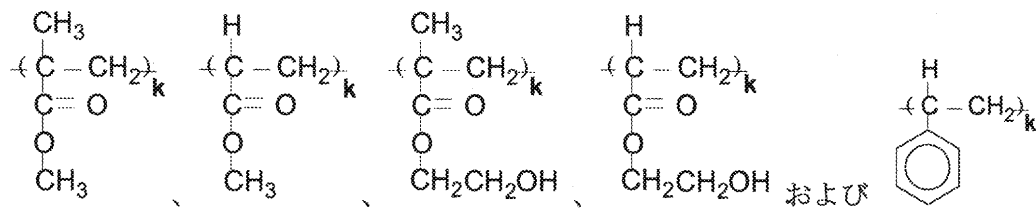


IX

20

式中、rは10 r 1000、XはCl又はBrを示し、Arは

【化77】



30

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

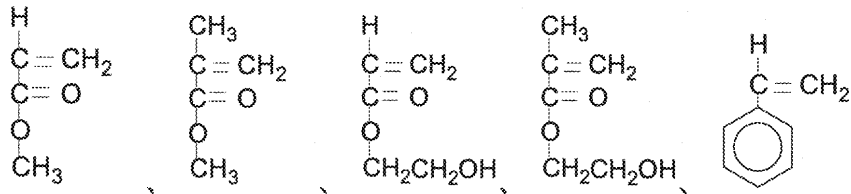
【0017】

本発明は、(XI)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)重合体の調製方法を開示しており、その合成手順は

40

開環メタセシス重合触媒と(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマーを用いて、開環メタセシス重合反応させて、(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)が得られ；

【化78】

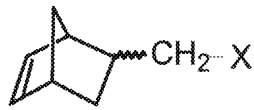


からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ピピリジンおよび(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)を混合して、混合物を生成する； 10

得られる(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)を水素化反応させ、(X)の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族マクロモノマー(ノルボルネン臭化メチレン重合体)が得られる；

70 - 150 の反応器で攪拌反応し、(XI)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体を得られる。

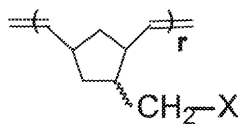
【化79】



III

20

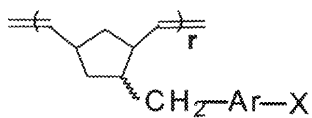
【化80】



VIII

30

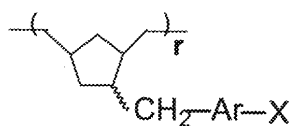
【化81】



IX

40

【化82】

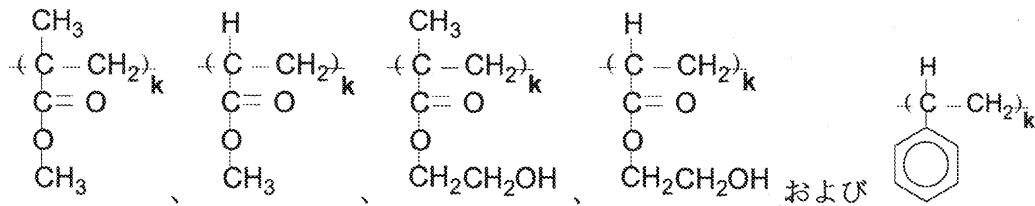


XI

50

式中、 r は10 r 1000、 X はC l 又は B r を示し、 $A r$ は

【化 8 3】



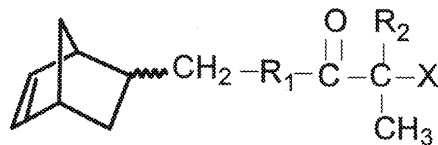
10

からなる群から選択される、式中、 k は10 k 2000。

【0018】

本発明は、末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物を開示しており、その構造式 (XII) は次の通りである。

【化 8 4】



XII

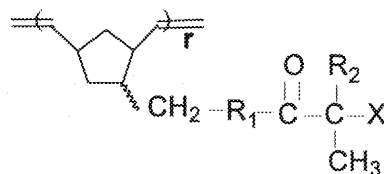
20

式中、 X はC l 又は B r を示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH-}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{-O-}$ 、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1 n 4の整数である。

【0019】

本発明は、側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマーを開示しており、その構造式 (XIII) は次の通りである。

【化 8 5】



XIII

30

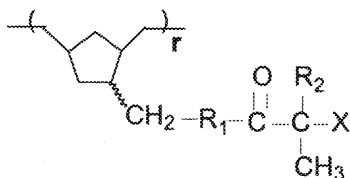
式中、 r は10 r 1000、 X はC l 又は B r を示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH-}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{-O-}$ 、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1 n 4の整数である。

【0020】

本発明は、(XIV)の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマーを開示しており、(XIII)の側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマーを水素化させ、(XIV)の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマーが得られる。

40

【化 8 6】



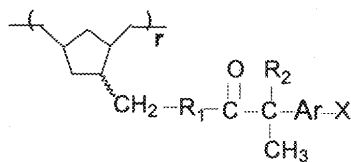
XIV

式中、 r は10 r 1000、 X はCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1 n 4の整数である。

【0021】

本発明は、(XV)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)重合体を開示しており、(XIV)の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマーとアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応を進行して、(XV)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)重合体を得られる。

【化 8 7】

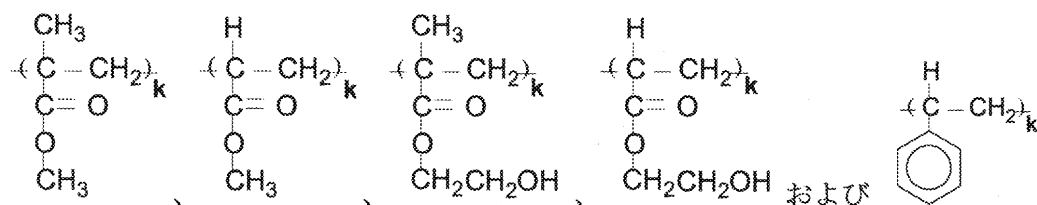


XV

式中、 r は10 r 1000、 X はCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1 n 4の整数である；

Arは

【化 8 8】



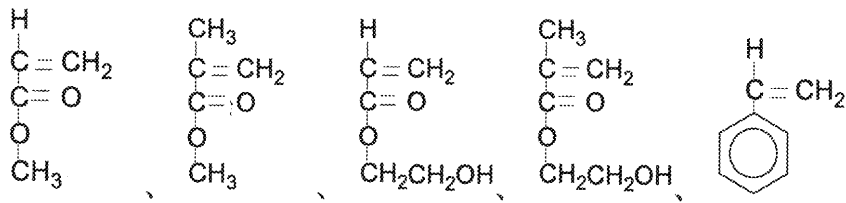
からなる群から選択される、式中、 k は10 k 2000。

【0022】

本発明は、(XV)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)重合体の調製方法を開示しており、その合成手順は、開環メタセシス重合触媒と(XII)の末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物を用いて、開環メタセシス重合反応させて、(XIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマーを得られ；

上記(XIII)の側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンマクロモノマーを水素化させ、(XIV)の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマーを得られ；

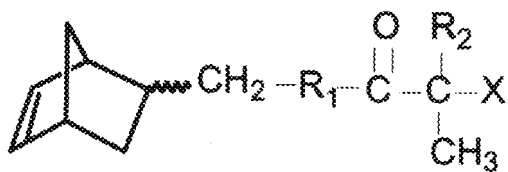
【化 8 9】



からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンおよび(XI V)の構造を有する高熱安定性飽和環状脂肪族ポリノルボルネンマクロモノマーを混合し 10

70 - 150 の反応器で攪拌反応し、(XV)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)重合体が得られる。

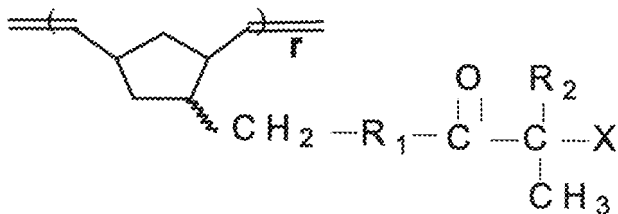
【化 9 0】



XII

20

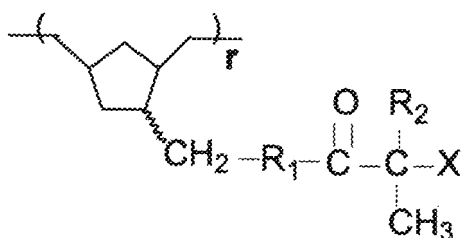
【化 9 1】



XIII

30

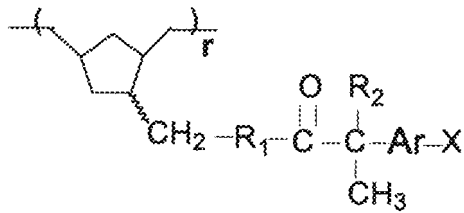
【化 9 2】



XIV

40

【化93】



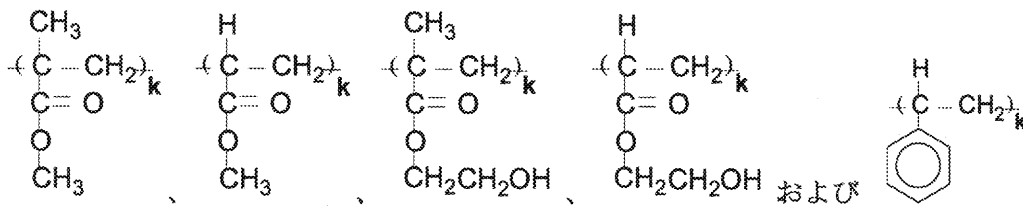
XV

10

式中、 r は10 r 1000、 X はCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1 n 4の整数であり、

Arは、

【化94】



20

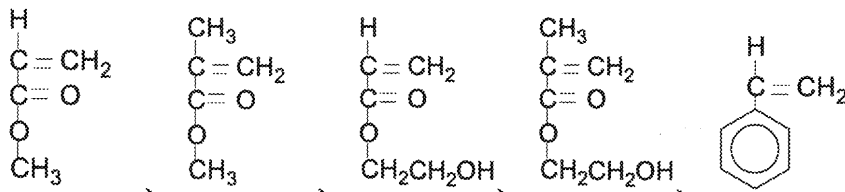
からなる群から選択され、式中、 k は10 k 2000である。

【0023】

本発明は、(XVI)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体の調製方法を開示しており、その合成手順は開環メタセシス重合触媒と(XII)の末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物を用いて、開環メタセシス重合反応させて、(XIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマーが得られ;

30

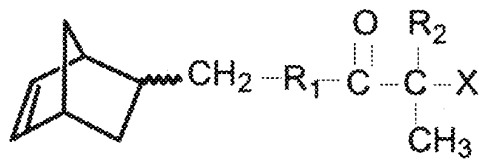
【化95】



からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンおよび(XII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマーを混合し、70 - 150 の反応器で攪拌反応し、(XVI)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体得られる。

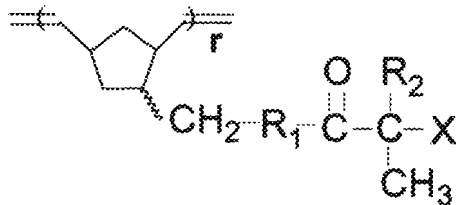
40

【化96】



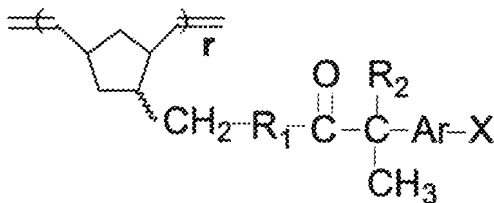
XII

【化97】



XIII

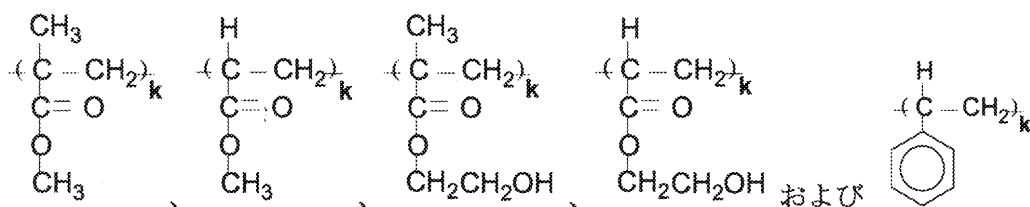
【化98】



XVI

式中、 r は10 r 1000、 X はCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、 n は1 n 4の整数であり、
Arは

【化99】



からなる群から選択され、式中、 k は10 k 2000である。

【0024】

本発明は、(XVII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物を開示しており、その構造式(XVII)は次の通りである。

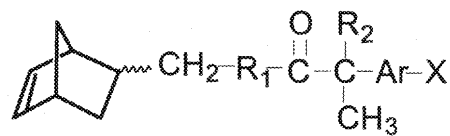
10

20

30

40

【化100】

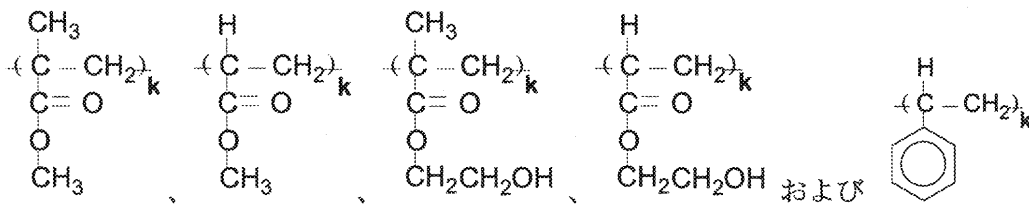


XVII

式中、XはCl又はBrを示し、R₁は-NH-、-O-、-(CH₂)_n-NH-、-(CH₂)_n-O-、
R₂はH又は-CH₃、nは1～4の整数である；

Arは

【化101】

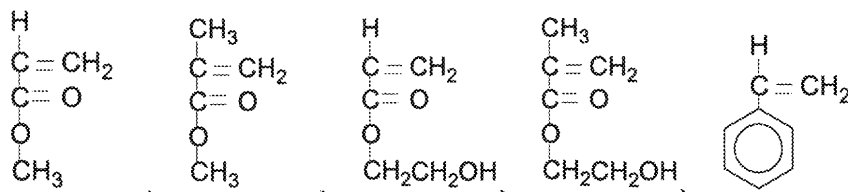


からなる群から選択される、式中、kは10～2000。

【0025】

本発明は、(XVII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物の調製方法を開示しており、その合成手順は

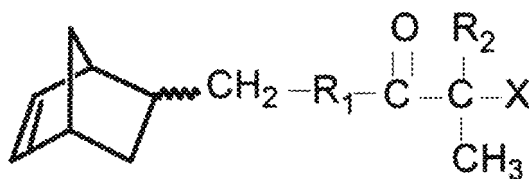
【化102】



からなる群から選択されるモノマーと臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンおよび(XI)の末端にハロゲン基を有するノルボルネン化合物を混合し、

(b)70～150℃の反応器で、アクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーと攪拌反応させ、(XVII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)化合物が得られる。

【化103】



XII

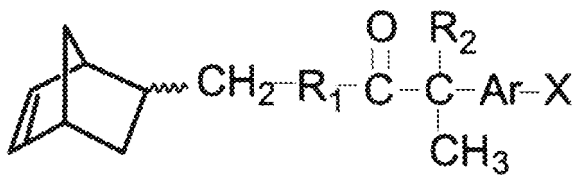
10

20

30

40

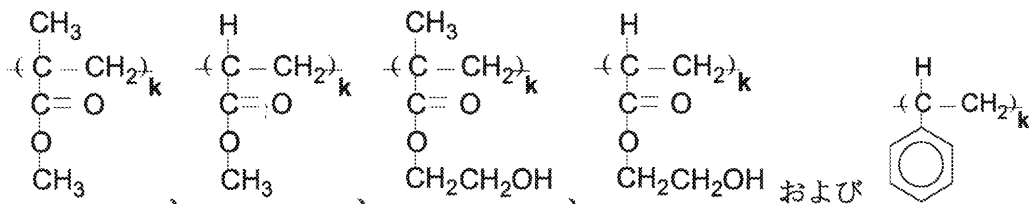
【化104】



XVII

式中、XはCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、 R_2 はH又は-CH₃、nは1～4の整数であり、Arは

【化105】

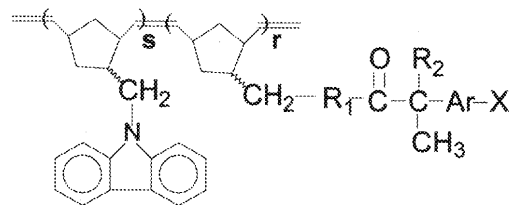


からなる群から選択され、式中、kは10～2000である。

【0026】

本発明は(XVIII)の構造を有する側鎖にカルバゾール基を有するポリノルボルネンと側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネンの共重合体を開示しており、その構造式(XVIII)は次の通りである。

【化106】



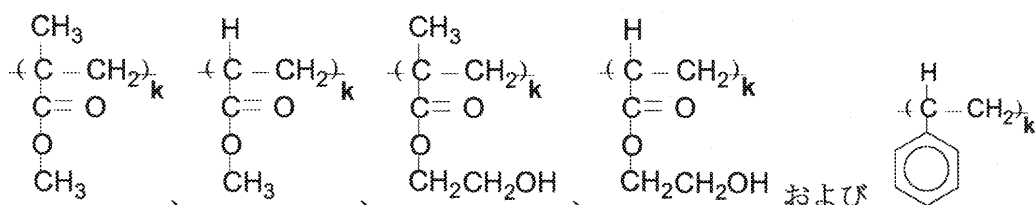
XVIII

式中、sは10～1000、rは10～1000、XはCl又はBrを示し、 R_1 は-NH-、-O-、 $-(CH_2)_n$ -NH-、 $-(CH_2)_n$ -O-、

R_2 はH又は-CH₃、nは1～4の整数である；

Arは

【化107】



10

20

30

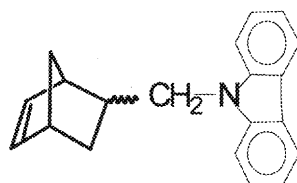
40

50

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

好適には、その共重合体は、(II)の構造を有するカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー、(XVII)の構造を有する末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト(又はスチレン)化合物と開環メタセシス重合触媒を、開環メタセシス重合反応させて生成する。

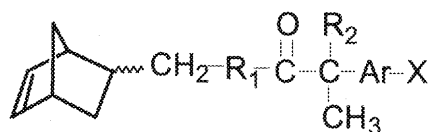
【化108】



II

10

【化109】



XVII

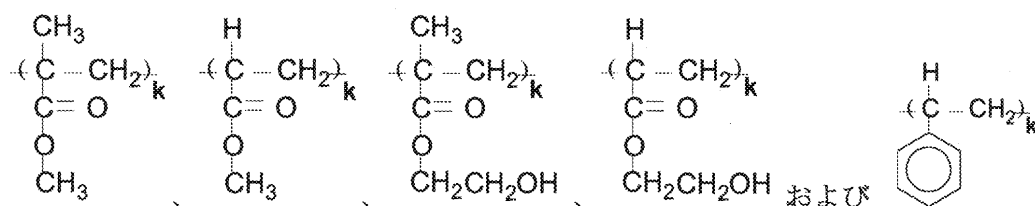
20

式中、XはCl又はBrを示し、R₁は-NH-、-O-、-(CH₂)_n-NH-、-(CH₂)_n-O-、

R₂はH又は-CH₃、nは1 n 4の整数である；

Arは

【化110】



30

からなる群から選択される、式中、kは10 k 2000。

【0027】

40

本発明に開示される各種態様及びそれらの調製方法は、図5の概略図でさらに明らかに説明する。

(合成例1) 末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー(ノルボルネンハロゲン化メチレン)の合成

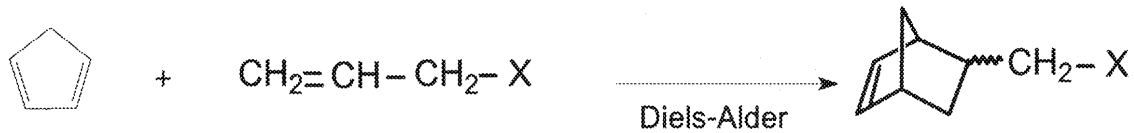
シクロペンタジエン50グラム、アリルクロリドまたは臭化アリル等当量及びヒドロキノン(hydroquinone)1グラムをオートクレーブに仕込み、180で12時間反応させる。室温下真空条件で得られた液体から未反応のシクロペンタジエンとアリルクロリドまたは臭化アリルを抽出する。こうして得られた溶液を真空下で蒸留することによりノルボルネン誘導体を得られる。沸点の蒸留条件は、ノルボルネン塩化メチレン(norbornene methylene chloride; NBMCl)54~56 / 11mmHg、及びノルボルネン臭化メチレン

50

(norbornene methylene bromide ; NBMBr) 75 ~ 78 / 13 mmHgである。

その合成反応式は、下記の示すとおりである。

【化 1 1 1】



式中、XはCl又はBrを示す。

【0028】

(合成例2) カルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー (CbzNB) の合成
 水酸化カリウム 12 グラムとカルバゾール(carbazole) 30 グラムを 200 ml のキシレン中に加えて、水分を除去してカルバゾールカリウム塩を取得する。当該キシレンを取り除き、代わりにDMFを溶剤とし、当該カルバゾールカリウムのDMF溶液に、25 グラムの5-クロロメチル-2-ノルボルネン(5-chloromethyl-2-norbornene)を加え、12 時間還流させる。12 時間還流した後の溶液を 200 ml の水中に入れて、毎回 100 ml の酢酸エチル(ethyl acetate)を用いて該溶剤を3回抽出し、蒸留して酢酸エチルを抽出した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで純化し(溶離剤は酢酸エチル:n-ヘキサン=1:6の混合溶剤)、n-ヘキサンを用いて再結晶させることによりmp=74~76 のカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー (CbzNB) を得ることができ(異性体endo/exoの比は3:2)、そのNMR結果及び分析は下記の通りである。

¹³C NMR (CDCl₃) (/ppm 140.4、138.3、136.5、136.1、132.4、125.5、122.7、120.1、118.6、108.8、50.0、48.1、47.0、45.0、44.5、44.0、42.6、41.8、39.0、38.6、30.8、30.5。

赤外線スペクトル分析結果: IR (KBr pellet, cm⁻¹)、1587 ((c=c, vinylic)、1647、1478 ((c=c, aromatic stretching)、1324 ((c-N)、745、718 ((C-H, carbazole ring out of plane)。

紫外線スペクトル分析結果UV(THF)は、(max=236.2 nm、(ε=4.19×10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹である。

元素分析: (C₂₀H₁₉N) Calculated. C: 87.87%、H: 7.01%、N: 5.12%、
 Found. C: 87.58 %、H: 7.08%、N: 5.31%。

(実施例)

次に本発明の最も好ましい実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこうした実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0029】

末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー (NBMX) とカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー (CbzNB) とのブロックマクロモノマーの重合

合成例2から得られた(II)のカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー (CbzNB) 2.5 mmolをジクロロメタン4 mlに溶解してフラスクに仕込み、高真空系に連結して、冷凍-真空抽出-封管-解凍の手順で3回循環させる。アルゴンガスを通入したドライボックス中で触媒[Cl₂Ru(CHPh)[P(C₁₈H₁₅)]₂]を2 mg取り出し、1 mlのジクロロメタンで溶かしてシリンジで硬化したモノマー溶液に注入し、再度真空抽出を行なう。フラスクを室温で解凍して、室温(25)で30分攪拌した後、赤色を呈する間に、0.5 mmolの合成例1から得られた(III)の末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー (ノルボルネンハロゲン化メチレン ; NBMX) をシリンジでフラスクに注入する。12時間攪拌を続ける。0.1 mlのエチルビニルエーテルを加えて重合反応を終了させた後、該溶液を500 mlのメタノール中に沈殿させる。こうして得られた重合体(ブロックマクロモノマー)をジクロロメタンで溶かして、再度メタノール

10

20

30

40

50

中で沈殿させ、以上の手順を3回繰り返すことで精製した重合体（ブロックマクロモノマー）が得られる。室温で真空乾燥させる。上記2種類のモノマーの添加量を選定して、セグメント長さの異なるブロックマクロモノマー（I）を重合する。

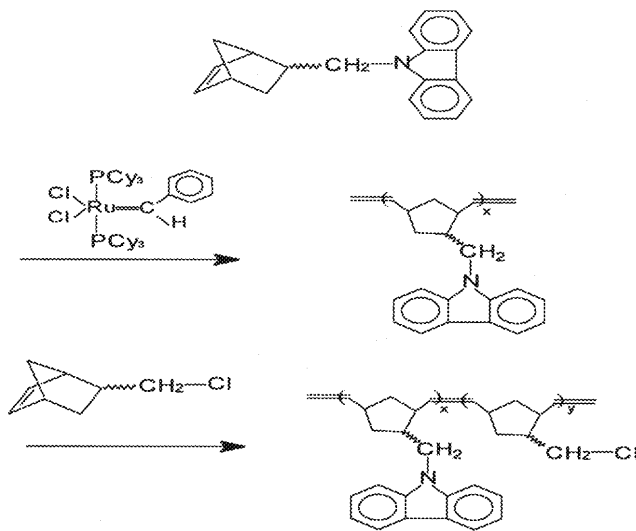
^1H NMRにより分析：6.8ppmから8.2ppmまではカルバゾール基の特性ピーク、0.5ppmから4.5ppmまではポリノルボルネン主鎖の脂環基の特性ピークである。水素化されないブロック重合体で4.9ppmから5.8ppmまでは、ポリノルボルネン主鎖の二重結合の特性ピークに属する。その結果を図1に示した。

熱安定性の分析：約300の時点で解裂を始め、その結果を図2の熱重量分析（TGA）の曲線aに示した。

蛍光スペクトル分析：330nmの光源で励起すると、約377nm付近でモノマー放射蛍光スペクトルを得ることができ、しかも高い波長（480nm）付近では、強度が小さい蛍光スペクトルが現れる。

合成反応式と手順は次の通りである。

【化112】



【実施例2】

【0030】

実施例1の製品であるブロックマクロモノマーの水素化

実施例1の製品であるブロックマクロモノマー0.2g、p-トルエンスルホンヒドライド（p-toluenesulfonylhydrazide）1.0g、キシレン20mlを、200mlのアンブル中に仕込み、少量の酸化防止剤（BHT）を加える。高真空系に連結し、冷凍-真空抽出-封管-解凍と3回循環させる。該フラスクを室温で解凍し、120まで加熱し、窒素が生じない時点まで反応させ、約3時間攪拌する。フラスクは室温まで冷却し、溶液を500mlのメタノール中で沈殿させると、水素化された重合体を得られる。水素化後の重合体をジクロロメタンで溶かし、再度メタノール中で沈殿させ、精製した飽和重合体を得、室温で真空乾燥を行なう。

^1H NMRにより分析：6.8ppmから8.2ppmまではカルバゾール基の特性ピーク、0.5ppmから4.5ppmまではポリノルボルネン主鎖の脂環基の特性ピークである。水素化されないブロック重合体で4.9ppmから5.8ppmまでは、ポリノルボルネン主鎖の二重結合の特性ピークに属する。その結果を図1に示した。

熱安定性の分析：約420の時点で解裂を始め、その結果を図2の熱重量分析（TGA）の曲線bに示した。

蛍光スペクトル分析：約377nm付近でモノマー放射蛍光スペクトルを得ることができ、しかも高い波長（480nm）付近では、強度が小さい蛍光スペクトルが現れる。

合成の反応式と手順は次の通りである。

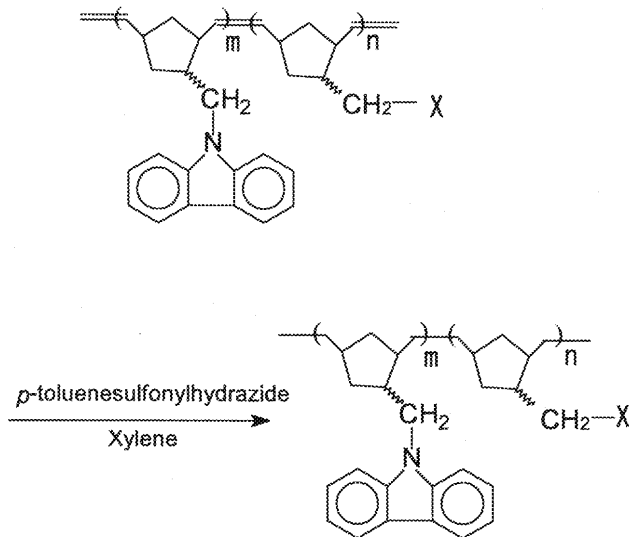
10

20

30

40

【化 1 1 3】



10

【0031】

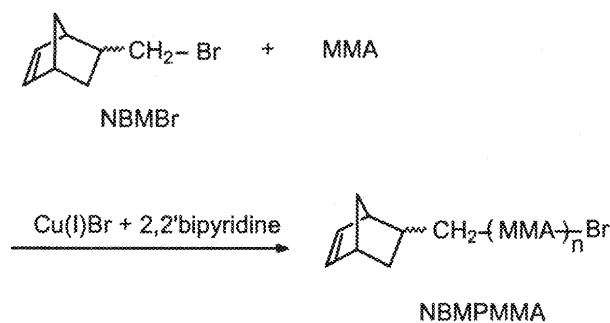
(合成例3) 末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート化合物 (Poly(MMA) with norbornene methylene end group, NBMPMA) の調製

20

1ミリモルの臭化第一銅[Cu(I)Br]と、1ミリモルの2,2'-ビピリジン(2,2'-bipyridine)と、1ミリモルのノルボルネン臭化メチレン(norbornene methylene bromide; (NBMBr)と、100ミリモルのメチルメタクリレート(MMA)を、10mlのトルエンで溶かす。真空系で凍結-空気抽出-解凍と3回循環させた後、130の温度下で、12時間攪拌反応後、メタノールで沈殿させると生成物を得る事ができ、冷凍乾燥した後の収率は約5%である。得られた末端にノルボルネングラフトしたポリアクリレート化合物をテトラヒドロフランで溶かし、再度メタノールに3回沈殿させる。

その反応式は次の通りである。

【化 1 1 4】

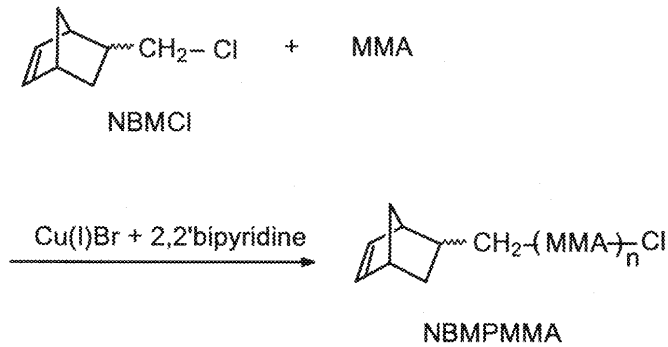


30

ノルボルネン塩化メチレン(norbornene methylene chloride; NBMC)と臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンとをトルエン中で反応させるなら、その反応式は次の通りである。

40

【化 1 1 5】



10

【 0 0 3 2】

(合成例4) 末端にノルボルネングラフトしたポリスチレン化合物 [Poly(styrene) with n orbornene methylene end group, NBMPSt] の合成

0.38グラムの臭化第一銅 [Cu(I)Br]、1.25グラムの2, 2'-ビピリジン、0.5グラムのノルボルネン臭化メチレン (NBMBBr) 及び 8 グラムのスチレン (styrene) を、10 ml のトルエン中に溶かす。真空系で凍結-空気抽出-解凍の循環を 3 回繰り返した後、130 °C の温度下で 12 時間攪拌反応させ、メタノールで沈殿させて生成物を得る事ができ、冷凍乾燥後の収率は 35 % である。得られた末端にノルボルネングラフトしたポリスチレン化合物を、テトラヒドロフランで溶かし、再度メタノールに 3 回沈殿させる。

20

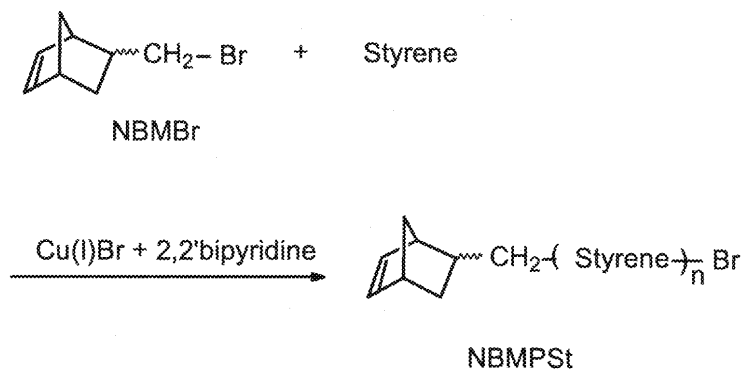
GPC分析によると、数平均分子量は 160000、分子量分布 (PDI) は 1.28 となる。

熱性質：ガラス移転温度 (T_g) は 107 °C である (DSCより測定)。

得られた末端にノルボルネングラフトしたポリスチレン化合物 (NBMPSt) の 400MHz ¹H NMRにより分析 (CDCl₃) は図 3 に示す。

その反応式は次の通りである。

【化 1 1 6】



30

40

【実施例 3】

【 0 0 3 3】

(VIII) の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー (ノルボルネン系ハロゲン化合物重合体) の調製

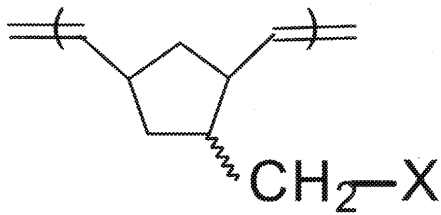
1.3 × 10⁻³ モルのノルボルネン臭化メチレン (NBMBBr) またはノルボルネン塩化メチレン (NBMCi) を、5 ml のジクロロメタンに溶かす。真空系で、水及び空気を除去する作業を行なう。0.001 グラム (1.2 × 10⁻⁶ モル) の [Cl₂Ru (CHPh) [P(C₆H₁₁)₃]₂] 触媒を、1 ml のジクロロメタンに溶かし、反応器に注ぎ込む。室温で 24 時間攪拌

50

反応させた後、メタノールで沈殿すると生成物を得る事ができ、冷凍乾燥後の収率は約70%である。

その構造式は下に示す。

【化117】



VIII

10

式中、XはCl又はBrを示す。

【実施例4】

【0034】

(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系ハロゲン化物重合体)から(IX)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート(又はスチレン)重合体の調製

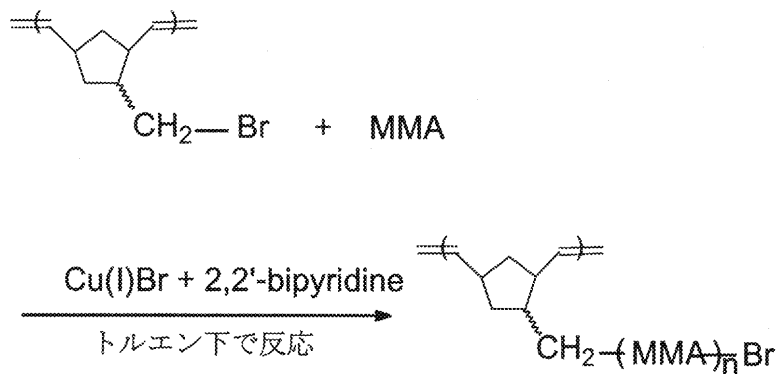
20

1ミリモルの臭化第一銅、1ミリモルの2,2'-ビピリジン, 1ミリモルの実施例3から得られた(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系プロミン化物重合体; ポリノルボルネン臭化メチレン)及び100ミリモルのメチルメタクリレート、10mlのトルエンに溶かす。真空システムで、凍結-空気抽出-解凍の循環を3回繰り返した後、130の温度下で12時間攪拌反応させ、メタノールで沈殿させると生成物を得る事ができ、冷凍乾燥後の収率は約3%である。得られた(IX)の構造を有するポリノルボルネングラフトしたポリアクリレート重合体を、テトラヒドロフランに溶かし、再度メタノールの中で3回沈殿させる。

30

その反応式は次の通りである。

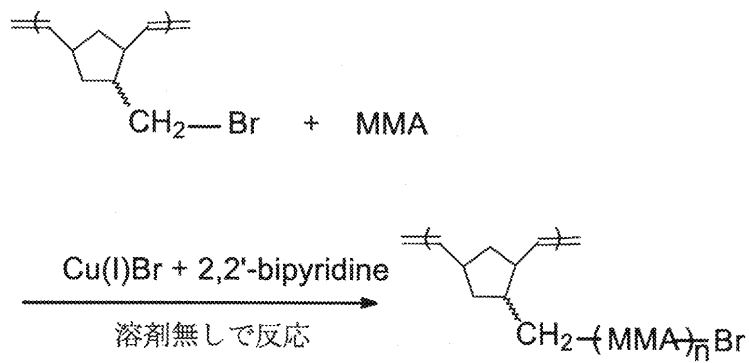
【化118】



40

さらにトルエンを加えないで反応させる。その反応式は次の通りである。

【化 1 1 9】

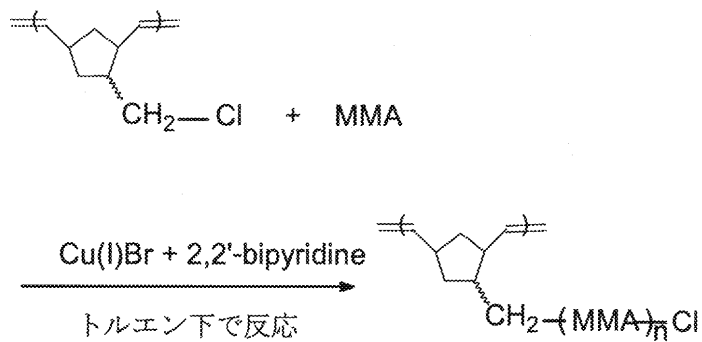


10

実施例3から得られた(VIII)の構造を有するポリノルボルネンマクロモノマー(ノルボルネン系プロミン化物重合体;ポリノルボルネン塩化メチレン)、臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ビピリジンをとルエン中で反応させる場合、その反応式は次の通りである。

20

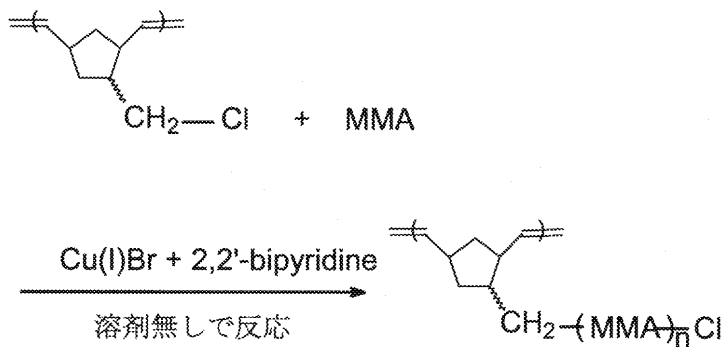
【化 1 2 0】



30

さらにトルエンを加えないで反応させる。その反応式は次の通りである。

【化 1 2 1】



40

【実施例 5】

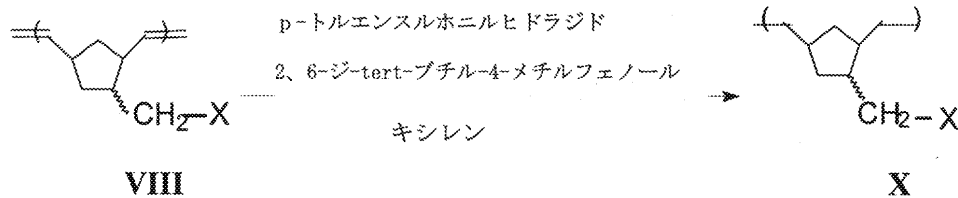
【0035】

50

水素化型脂肪族環状ハロゲン化物重合体の調製

0.5グラムの実施例3から得られた(VIII)の構造を有するノルボルネン臭化メチレンまたはノルボルネン塩化メチレン及び2.75グラムのp-トルエンスルホニルヒドラジド(p-toluenesulfonylhydrazide)の水素化剤と少量の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)の酸化防止剤を、50mlのキシレンに溶かす。120の反応器で6時間攪拌反応し、冷凍乾燥すると生成物が得られる。反応式は次の通りである。

【化122】



10

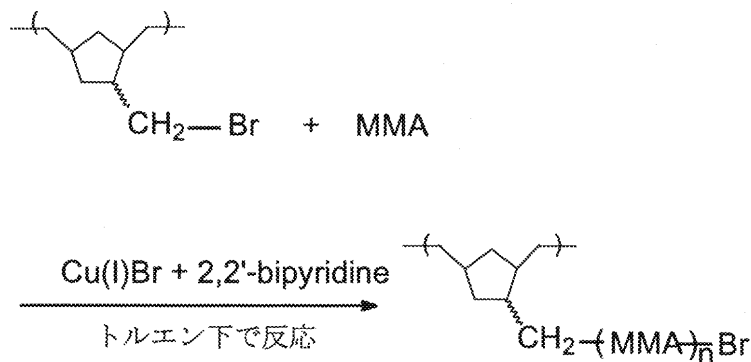
【実施例6】

【0036】

(X)の構造を有する水素化されたノルボルネン系ハロゲン化物重合体(ノルボルネン臭化メチレン重合体)で(XI)の構造を有する飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト重合体の調製

1ミリモルの臭化第一銅[Cu(I)Br]、1ミリモルの2,2'-ビピリジン、1ミリモルのノルボルネン臭化メチレン重合体と100ミリモルのメチルメタクリレート(MMA)を、10mlのトルエンに溶かす。真空系で、凍結-空気抽出-解凍の循環を3回繰り返した後、130の温度下で12時間攪拌反応した後、メタノールで沈殿させることにより生成物を得る事ができ、冷凍乾燥後の収率は約3%である。得られた飽和環状脂肪族ポリノルボルネングラフトしたポリアクリレ-ト重合体を、テトラヒドロフランに溶かし、更にメタノール中で3回沈殿させる。その反応式は次の通りである。

【化123】



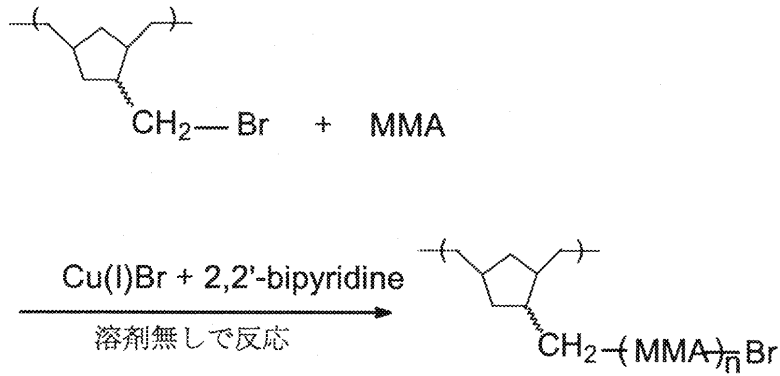
20

30

40

さらにトルエンを加えずに反応させる、その反応式は次の通りである。

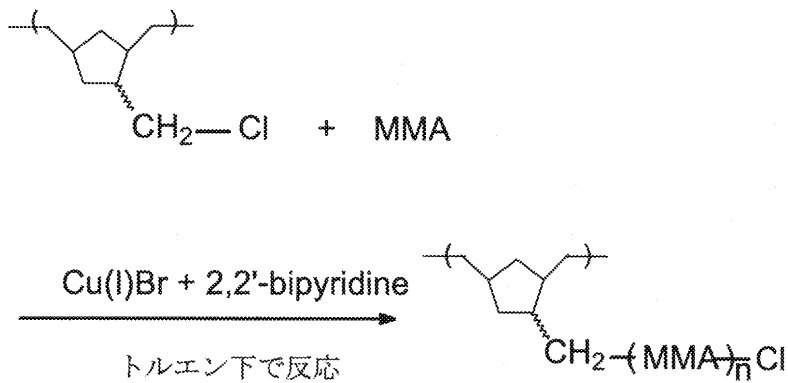
【化 1 2 4】



10

ポリノルボルネン塩化メチレン、臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ピピリジンをトルエン中で反応させる場合、その反応式は次の通りである。

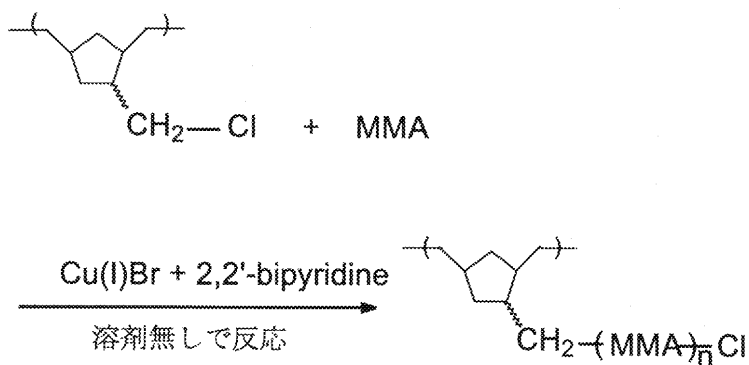
【化 1 2 5】



20

さらにトルエンを加えずに反応させる場合、その反応式は次の通りである。

【化 1 2 6】



40

【0037】

(合成例5)(4)のノルボルネングラフト重合体(カルバゾール基とポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体)の合成

50

臭化第一銅[Cu(I)Br]、2,2'-ピピリジン、ノルボルネン臭化メチレン(norbornene methylene bromide; NBMBBr)及びスチレンをトルエンに溶かす。真空系で、凍結-空気抽出-解凍の循環を3回繰り返した後、130℃で12時間撹拌反応させ、メタノールで沈殿すると生成物が得られる。

得られたノルボルネン末端を有するポリスチレン重合体(カルバゾール基とポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体; Poly(styrene) with norbornene methylene end group, NBMPSt; (IV)参照)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析で、数平均分子量が160000、分子量分布(PDI)が1.28であった。

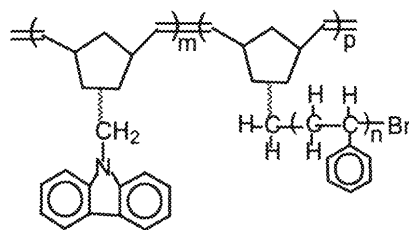
得られたノルボルネン末端を有するポリスチレンとカルバゾール基を含むノルボルネンモノマーとを、さらに開環メタセシス反応させることにより、カルバゾール基及びポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体の合成を達成できる。

得られたカルバゾール基とポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体[Poly(NBCbz-co-NBMPSt)]は、¹H NMR図(CDCl₃)から分析すると(図4参照)、数平均分子量は390000、分子量分布(PDI)は1.30、収率は95%となる。

カルバゾール基とポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体は、微分示差走査熱量分析装置(DSC)による測定の結果、T_g=105℃(ポリスチレン鎖セグメント)及びT_g=165℃(カルバゾール基を含むポリノルボルネンセグメント)であった。

得られたカルバゾール基とポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体[Poly(NBCbz-co-NBMPStBr)]の構造は、下記に示す。

【化127】



Poly(NBCbz-co-NBMPStBr)

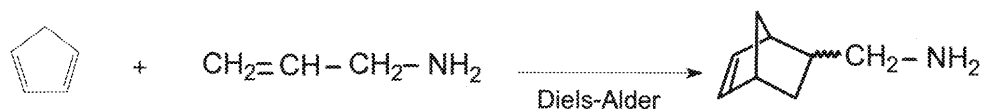
【0038】

(合成例6)ノルボルネンメチレンアミンの合成

シクロペンタジエン66グラム、アリルアミン50グラム及びヒドロキノン(hydroquinone)1グラムを、オートクレーブに仕込み、180℃で8時間反応させる。得られた液体を室温、真空下で未反応のシクロペンタジエンとアリルアミンを抽出する。得られた溶液を真空で蒸留すると、ノルボルネン誘導体を得られる。当該ノルボルネンメチレンアミン(norbornene methylene amine; NBamine)の蒸留条件は、54~56℃/11mmHgである。

合成反応式と手順は次の通りである。

【化 1 2 8】



シクロルペンダ
ジエン

アリルアミン

ノルボルネンメチレンアミン

10

【 0 0 3 9】

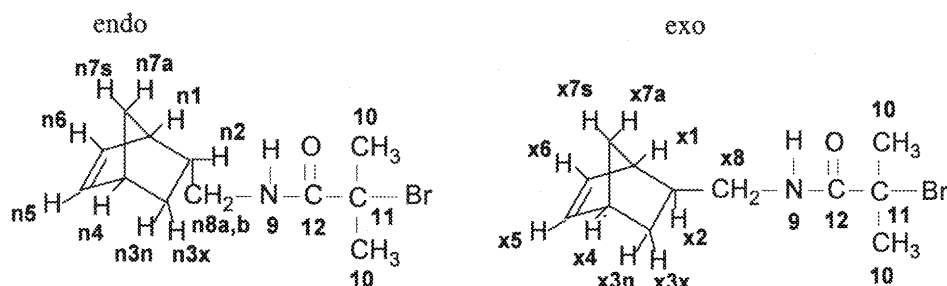
(合成例 7) 末端にハロゲンを含むノルボルネンモノマー (NBtmbr) の合成

氷浴で、先ずフラスクに窒素を 5 ~ 10 分通し、ノルボルネンアミン (NBamine) 1.1 グラム (1 モル)、トリエチルアミン (triethylamine) 1.01 グラム (1 モル) 及びテトラヒドロフラン (THF) 20 ml を、フラスクに仕込み、等圧ロウトを用いて、2-ブromo-2-メチル臭化プロピオニル (2-bromo-2-methylproionyl bromide) 2.30 グラム (1 モル)、及びテトラヒドロフラン (THF) 10 ml をフラスクに滴下し、12 時間反応させ、黄白色の懸濁液を生成する。懸濁液を抽気して濾過し、テトラヒドロフラン (THF) でフィルタケーキを洗浄し、濾液を取り出す。濾液を回転蒸発させることによりテトラヒドロフラン (THF) を除去し、濾液が糊状になったら、再度抽気して濾過し、蒸留水で洗浄し、再度濾液を得る。濾液を静置して、モノマーを析出させ、n-ヘキサン (ノルマルヘキサン) でモノマーを再結晶させて、末端にハロゲン基を含むノルボルネンモノマー (NBtmbr) を得る。融点は 84.9。

20

末端にハロゲンを含むノルボルネンモノマーの ^1H NMR:

【化 1 2 9】



30

^1H NMR: (ppm) = 0.5($\text{H}_{\text{n}3\text{n}}$), 1.2($\text{H}_{\text{x}3\text{x}}$), 1.3($\text{H}_{\text{n}7\text{a}}$), 1.37($\text{H}_{\text{n}7\text{s}}$), 1.5($\text{H}_{\text{x}7\text{a}\text{s}}$), 1.54($\text{H}_{\text{x}2\text{n}}$), 1.7($\text{H}_{\text{n}3\text{x}}$), 1.8(H_{10}), 2.2($\text{H}_{\text{n}2\text{x}}$), 2.54($\text{H}_{\text{x}4}$), 2.75($\text{H}_{\text{n}4}$), 2.78($\text{H}_{\text{x}1}$), 2.85($\text{H}_{\text{x}1}$), 2.9($\text{H}_{\text{n}8}$), 2.97($\text{H}_{\text{x}8}$), 5.9($\text{H}_{\text{n}6}$), 6.0($\text{H}_{\text{x}5}$, $\text{H}_{\text{x}6}$), 6.1($\text{H}_{\text{n}5}$), 6.73(H_9)

40

末端にハロゲンを含むノルボルネンモノマーの ^{13}C NMR:

^{13}C NMR: = 30($\text{C}_{\text{n}3\text{n}}$), 30.7($\text{C}_{\text{x}3\text{x}}$), 32.6(C_{10}), 38.7($\text{C}_{\text{x}2}$), 39.0($\text{C}_{\text{n}2\text{x}}$), 42.5(C_3), 44.3($\text{C}_{\text{x}1}$), 44.4($\text{C}_{\text{x}4}$), 45.2($\text{C}_{\text{n}4}$), 45.6($\text{C}_{\text{n}1}$), 49.7($\text{C}_{\text{x}7}$), 63.5 ($\text{C}_{\text{n}8}$), 132.1 ($\text{C}_{\text{n}7}$), 136.3($\text{C}_{\text{x}6}$), 137($\text{C}_{\text{n}5}$), 171.5(C_9).

元素分析: C: 49.25%, H: 6.74%, N: 5.19%。

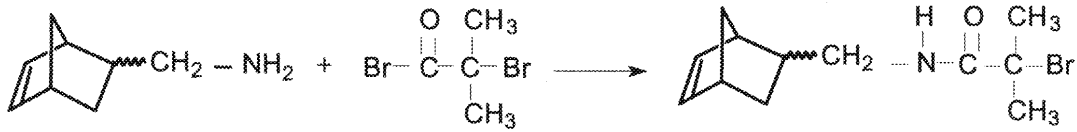
溶剤に末端にハロゲンを含むノルボルネンモノマーの溶解度: 常温下アセトン、ピリジン、エタノール、メタノール、ジクロロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) に可溶、60 の N, N-ジメチルアセタミド (D

50

M A c) に完全に可溶、60 のトルエン、ベンゼン、ヘキサン、酢酸エチル、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) に一部可溶である。

その反応式は下記の通りである。

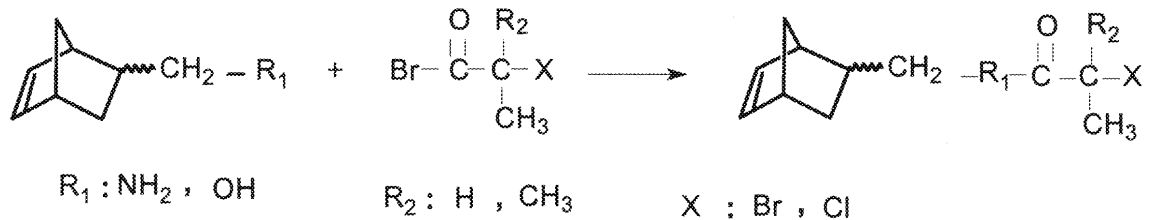
【化 1 3 0】



10

類似方法で、下記の反応式を利用して異なる誘導物が得られる。

【化 1 3 1】



20

【実施例 7】

【0040】

側鎖にハロゲン基を含むノルボルネン重合体 (polyNBtmbr) の調製

モノマー濃度 / 触媒濃度 ([M] / [I]) 比が 520 の場合を例にして説明する。1.74 グラム (6.35 × 10⁻³ モル) の合成例 5 の製品である末端にハロゲンを含むノルボルネンモノマー (NBtmbr) を、20 ml のジクロロメタンに溶かす。真空系で、冷凍 - 真空抽出 - 封管 - 解凍の循環を 3 回繰り返すことにより水と空気を除去する。0.01 グラム (1.22 × 10⁻⁵ mmol) のルテニウム触媒 [RuCl₂(CHPh)[P(C₆H₁₁)₃]₂] を適量のジクロロメタンに溶かして、再度ルテニウム (Ru) 触媒溶液を反応器へ注ぎ込む。フラスクを室温に置き、6 時間攪拌反応させ、メタノール (methanol) で沈殿させた後、重合体つまり末端にハロゲン基を含むノルボルネン重合体が得られる。

30

末端にハロゲン基を含むノルボルネンモノマーを異なる [M] / [I] 比で開環メタセシス重合反応させて得られた重合体の分子量と PDI 値は、[M] / [I] = 260 の場合、

【数 1】

$$\overline{Mn} = 45000, \overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.22; [M] / [I] = 425 \text{ の場合、} \overline{Mn} = 138000, \overline{Mw} / \overline{Mn} =$$

$$1.33; [M] / [I] = 520 \text{ の場合、} \overline{Mn} = 139000, \overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.35; [M] / [I] = 780 \text{ の}$$

40

$$\text{場合、} \overline{Mn} = 200000, \overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.42; [M] / [I] = 1100 \text{ の場合、} \overline{Mn} = 314000,$$

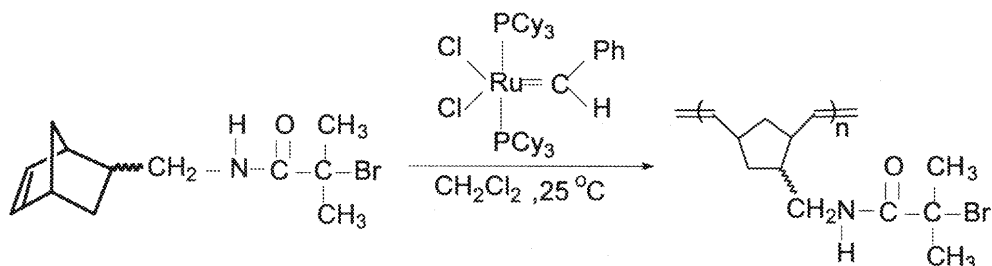
分子量分布は漸次増大し、分子量は活性重合に類似している。さらに段階別の導入実験を行う。[M] / [I] = 425 下で開環メタセシス反応を行い、異なる時間帯 (2 時間、4 時間、6 時間) で試料を抽出する。6 時間後には更に 3 ミリ当量のモノマーを加える。各段階の試料は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析により得られた数平均分子量が非常に接近していた (2 時間 : 数平均分子量 (Mn) = 139000、4 時間 : 数平均分子量 (Mn) = 141000、6 時間 : 数平均分子量 (Mn) = 145000) 。

側鎖にハロゲン基を含むノルボルネン重合体 ([M] / [I]) 比が 520 の場合) の溶

50

解度：常温下ピリジン、ジクロロメタン、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に可溶；60 のベンゼン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N, N - ジメチルアセタミド (DMAc) に完全に可溶；60 のアセトン、トルエン、エタノール、メタノール；ヘキサン、酢酸エチルに不可溶である。
その反応式は下記の通りである。

【化 1 3 2】



10

【実施例 8】

【0041】

側鎖にハロゲン基を含むノルボルネン重合体の水素化

まず実施例7の製品である側鎖にハロゲン基を含むノルボルネン重合体 (polyNBtmbr) 0.5グラム、キシレン20ml、p-トルエンスルホンヒドРАЗИД (p-toluenesulfonylhydrazide) 2.75グラムをアンプルに仕込み、少量の酸化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (2,6-di-tertbutyl-4-methylphenol) を加える。高真空システムに連結し、冷凍-真空抽出-封管-解凍の循環を3回繰り返す。フラスクを室温で解凍し、120℃まで加熱して8時間攪拌反応させる。フラスクを室温(25℃)まで冷却し、溶液をメタノール中に注ぐと、水素化後の重合体を得られ、室温で真空冷凍乾燥する。

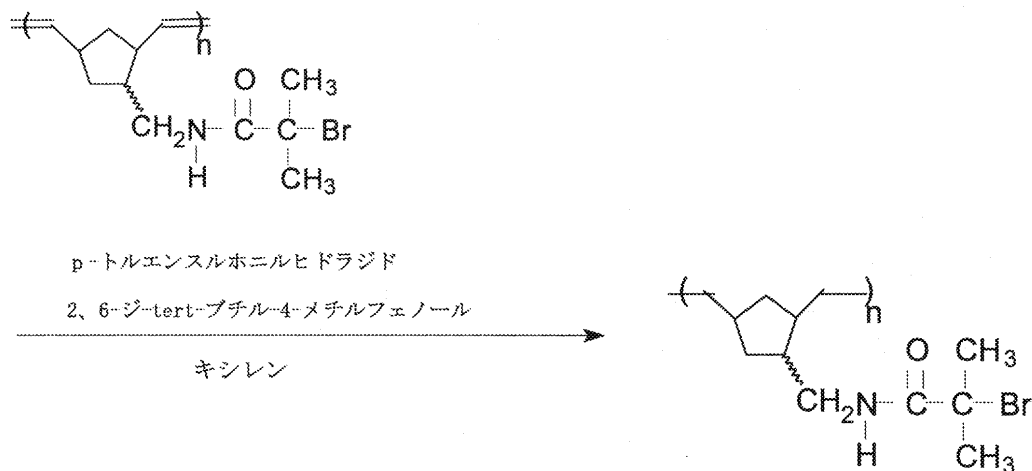
20

水素化後の側鎖にハロゲンを含むノルボルネン重合体の溶解性：常温下ピリジン、ジクロロメタン；60 のN, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N - ジメチルアセタミド (DMAc) に完全に可溶；60 のアセトン、ベンゼン、エタノール、メタノール；ヘキサン、酢酸エチル、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) に一部可溶。

30

その反応式は下記の通りである。

【化 1 3 3】



40

【実施例 9】

【0042】

側鎖にハロゲンを含むノルボルネン重合体のグラフト方法

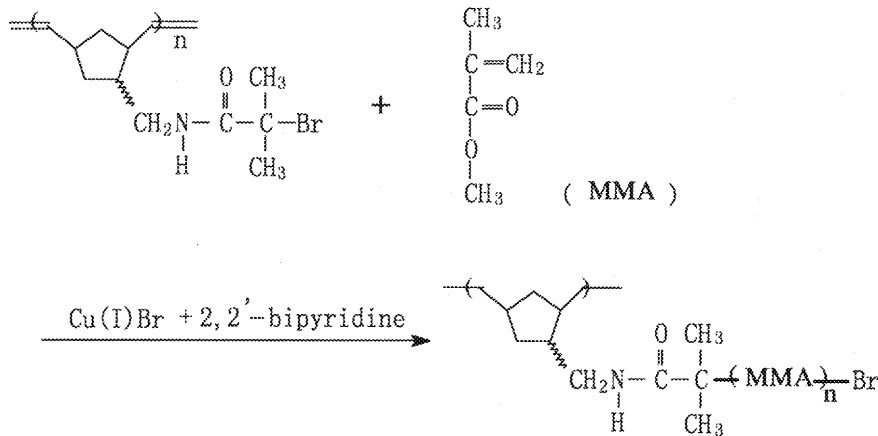
実施例7の製品である側鎖にハロゲン基を含むノルボルネン重合体 (polyNBtmbr) 0.3

50

グラム、臭化第一銅[Cu(I)Br] 0.143グラム (1×10^{-3} モル)、2, 2'-ピリジン 0.156グラム (1×10^{-3} モル)、メチルメタクリレート(MMA) 0.05グラム (5×10^{-4} モル)を、10mlのトルエンに溶かす。真空システムで凍結-抽気-解凍の循環を3回繰り返す。100℃で12時間攪拌反応させ、メタノールで沈殿させると生成物を得ることができ、室温で真空乾燥する。得られたポリノルボルネンにポリメチルメタクリレート(P MMA)がグラフトされた重合体をトルエンに溶かし、再度メタノール中で沈殿させる。

その反応式は次の通りである。

【化134】



10

20

【実施例10】

【0043】

ノルボルネン末端のポリメチルメタクリレート(PMMA)マクロモノマーの調製
 合成例5の製品である末端にハロゲンを含むノルボルネンモノマー(NBtibr) 1.3グラム、臭化第一銅[Cu(I)Br] 0.71グラム (5×10^{-3} モル)、2, 2'-ピリジン 0.65グラム (4.2×10^{-3} モル)、メチルメタクリレート5グラム (5×10^{-2} モル)を、真空システムで凍結-抽気-解凍の循環を3回繰り返す。100℃でそれぞれ12、24、48時間攪拌反応させ、メタノールで沈殿させると生成物が得られる。得られたノルボルネン末端のポリメチルメタクリレート(PMMA)マクロモノマー(Macromonomer)をトルエンに溶かして、再度メタノール中に沈殿させ、室温で真空冷凍乾燥する。

30

上記の製品であるマクロモノマーの異なる時間帯による分子量とPDI比は、12時間の場合、

【数2】

$$\overline{Mn} = 12900, \overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.37; 24 \text{ 時間の場合, } \overline{Mn} = 14700, \overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.44;$$

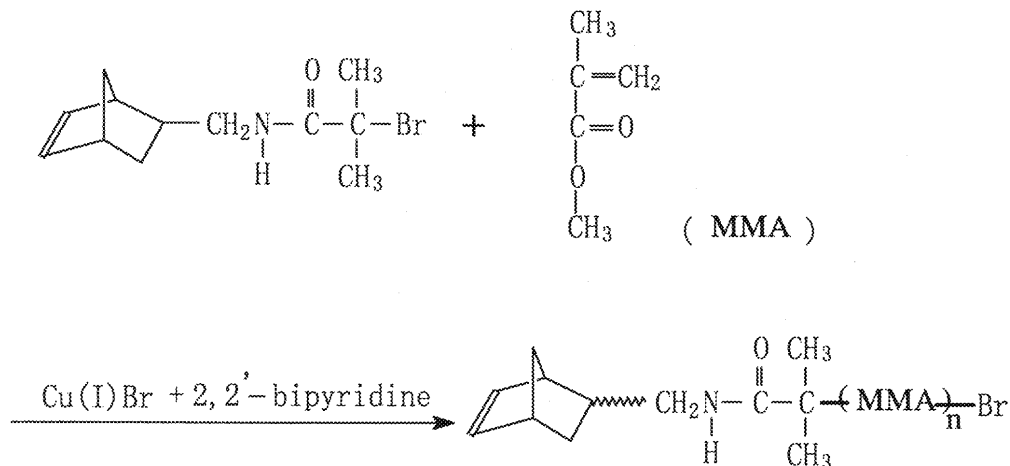
$$48 \text{ 時間の場合, } \overline{Mn} = 16600, \overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.55.$$

40

溶剤にノルボルネン末端のポリメチルメタクリレート(PMMA)マクロモノマーの溶解性：常温下ジクロロメタンに可溶；60℃のアセトン、ピリジン、トルエン、ベンゼン、エタノール、メタノール、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に一部可溶；ヘキサン、N, N-ジメチルアセタミド(DMAC)に不可溶である。

その反応式は次の通りである。

【化 1 3 5】



10

【実施例 1 1】

【0 0 4 4】

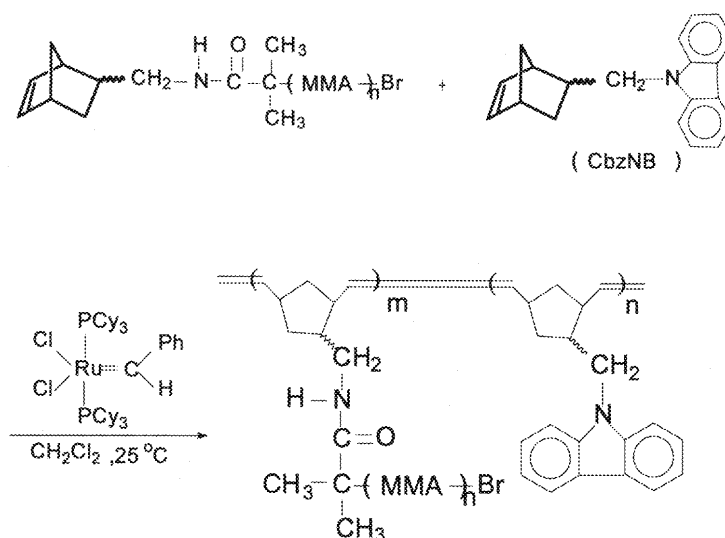
カルバゾール基を含むノルボルネンモノマーを用いて、ノルボルネン末端を有するポリメチルメタクリレートのマクロモノマーを開環メタセシス反応させる

0.1 グラムの実施例10の製品であるノルボルネン末端のポリメチルメタクリレート (PMMA) マクロモノマーと0.1 グラムのカルバゾール基側鎖を含むノルボルネンモノマー (CbzNB; 11参照) に、20 ml のジクロロメタンを加え、真空システムで凍結-抽気-解凍の循環を3回繰り返す。フラスクを室温に置き、6時間攪拌反応させた後、メタノール中で沈殿させる。数平均分子量 (Mn) = 47600、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) = 1.78

20

合成の反応式は次の通りである。

【化 1 3 6】



30

40

【0 0 4 5】

本発明に開示される各種態様及びそれらの調製方法は、図5の概略図でさらに明らかに説明する。

本発明は、末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー (ノルボルネンハロ化メチレン; NBMX) の合成を提供することである。さらに当該

50

モノマーから誘導されるマクロモノマーを開環、重合、グラフトさせる時、各種の側鎖にハロゲン基を有するポリノルボルネン重合体を取得する。また当該重合体がさらに水素化されると、光学特性に優れた高分子材料を製造できる。

本発明は、関連技術を熟知した技術者により諸々の加工を施した創意が生かされるが、これらはいずれも特許請求の範囲を逸脱するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】図1は末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（NBMX）とカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー（CbzNB）とのブロックマクロモノマーの400 MHz ^1H NMR図(CDCl_3)である。

10

【図2】図2はTGA図である。(a)末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（NBMX）とカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー（CbzNB）とのブロックマクロモノマー；(b)水素化された末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマー（NBMX）とカルバゾール基側鎖を有するノルボルネン系モノマー（CbzNB）とのブロックマクロモノマー。(窒素雰囲気下で昇温速度は10 /min)

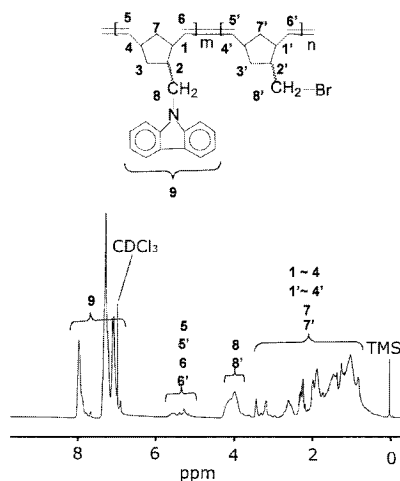
【図3】図3は末端にノルボルネングラフトしたポリスチレン化合物(NBMPSt)の400MHz ^1H NMR図(CDCl_3)である。

【図4】図4はカルバゾール基とポリスチレンを含むポリノルボルネン共重合体[Poly(NB Cbz-co-NBMPSt)]の ^1H NMR図(CDCl_3)である。

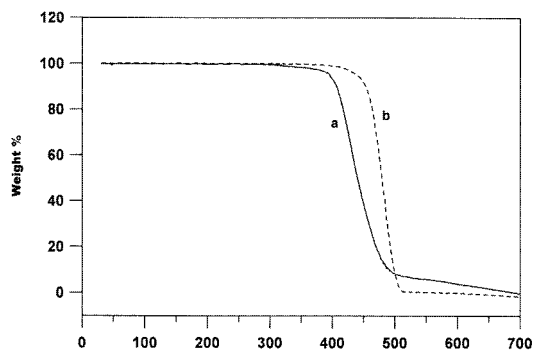
20

【図5】図5本発明に開示される各種態様及びそれらの調製方法を説明するための概略図である。

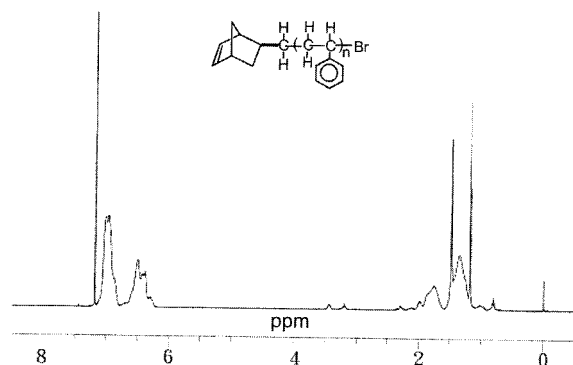
【図1】



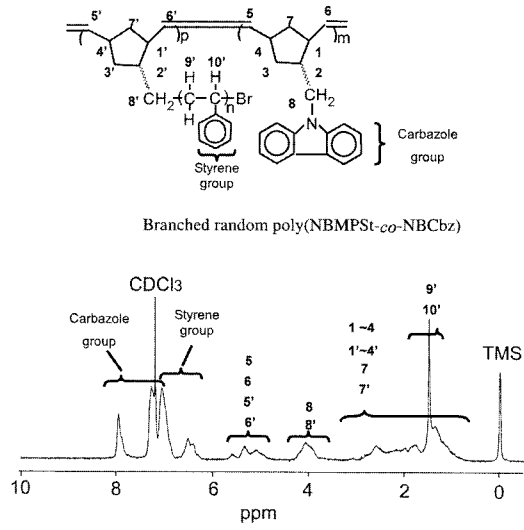
【図2】



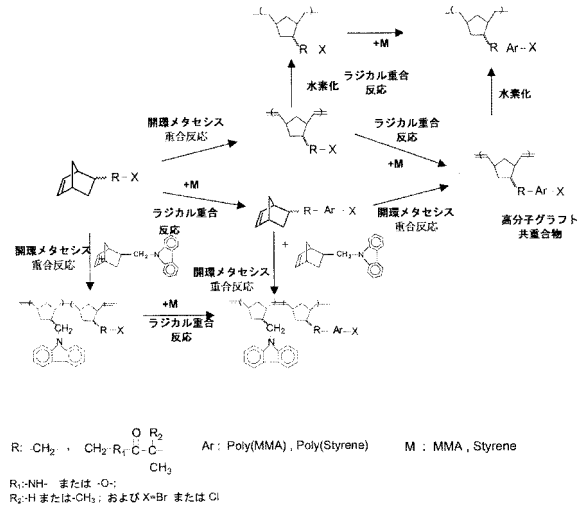
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-126372(JP,A)
特表2002-539299(JP,A)
特開2002-265573(JP,A)
国際公開第01/072870(WO,A1)
特開平11-236434(JP,A)
国際公開第98/018838(WO,A1)
国際公開第98/014499(WO,A1)
特開平04-348115(JP,A)
特開昭62-027412(JP,A)
Der-Jang Liaw, PREPARATION OF NEW DIBLOCK POLYMERIC MATERIALS WITH CARBAZOLE GROUPS DERIVED FROM THE COMBINATION OF LIVING RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION AND ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION, Polymer Preprints, 2003年 3月, 44(1), p.945-946

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G61/00-61/12
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)

- (54)【発明の名称】末端にラジカル重合反応を誘導できるハロゲン基を有するノルボルネン系モノマーから誘導されたマクロモノマー、側鎖にラジカル重合反応を誘導できる基を有するノルボルネン重合体、そのマクロモノマーとアクリレート系モノマーまたはスチレン類モノマーを用いてグラフト反応生成物であるノルボルネン重合体とそれらの調製方法