



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/120669**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 005 550.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/047460**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.12.2022**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **29.06.2023**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **19.09.2024**

(51) Int Cl.: **C08F 232/04** (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2021-209777 **23.12.2021** **JP**

(71) Anmelder:
Polyplastics Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Maiwald GmbH, 80335 München, DE

(72) Erfinder:
**Tada, Tomoyuki, Fuji-shi, Shizuoka, JP; Nakano,
Atsushi, Fuji-shi, Shizuoka, JP; Aoshima,
Hironobu, Fuji-shi, Shizuoka, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Zyklisches Olefin-Copolymer, Harzzusammensetzung, und Film- oder Folienformung**

(57) Zusammenfassung: Zyklisches Olefin-Copolymer, enthaltend eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Grundeinheit und eine von Ethylen abgeleitete Grundeinheit, wobei die von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Grundeinheit eine meso-Diad-Position, eine racemo-Diad-Position und eine Triad-Position aufweist und wobei ein Verhältniswert des Gehalts der meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt der racemo-Diad-Position (Mol-%) 0,10 bis 3,00 beträgt und der Gehalt der Triadenposition 2,5 Mol-% oder weniger beträgt; eine Harzzusammensetzung, die das cyclische Olefincopolymer enthält; und ein Film- oder Folienformteil, das durch Formen des cyclischen Olefincopolymers oder der Harzzusammensetzung erhalten wird.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein zyklisches Olefin-Copolymer, eine Harzzusammensetzung, die das zyklische Olefin-Copolymer enthält, und ein Film- oder Folienformteil, das durch Formen des zyklischen Olefin-Copolymers oder der Harzzusammensetzung erhalten wird.

HINTERGRUNDKUNST

[0002] Ein zyklisches Olefin-Homopolymer und ein zyklisches Olefin-Copolymer haben eine geringe hygroskopische Eigenschaft und eine hohe Transparenz und werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, darunter in einem Bereich optischer Materialien wie Substrate für optische Platten, optische Filme und optische Fasern. Ein typisches zyklisches Olefin-Copolymer ist ein Copolymer aus zyklischem Olefin und Ethylen, das häufig als transparentes Harz verwendet wird. Da die Glasübergangstemperatur (T_g) des zyklischen Olefin- und Ethylen-Copolymers je nach Zusammensetzung des zyklischen Olefin- und Ethylen-Copolymers verändert werden kann, kann das Copolymer, dessen Glasübergangstemperatur über einen weiten Temperaturbereich eingestellt ist, hergestellt werden (siehe z. B. Nichtpatentliteratur 1).

ZITATLISTE

NICHTPATENTLITERATUR

[0003] [Nichtpatentliteratur 1] Inconronata, Tritto et al., Coordination Chemistry Reviews, 2006, Bd. 250, S. 212 bis 241

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[Technisches Problem]

[0004] Als zyklisches Olefin-Copolymer existiert beispielsweise eine Kettenposition aus konstitutionellen Einheiten, die sich von einem Norbornen-Monomer ableiten, das ein zyklisches Olefin ist, und eine meso-Diadenposition und eine racemo-Diadenposition sind als Stereoregularitäten bekannt. Das zyklische Olefin-Copolymer, das durch das in der Nichtpatentliteratur 1 beschriebene Herstellungsverfahren erhalten wird, kann sowohl in meso- als auch in racemischer Form erhalten werden. Andererseits wird bei vielen zyklischen Olefin-Copolymeren die Stereoregularität durch einen für die Copolymerisation verwendeten Katalysator gesteuert, wobei die meisten Kettenposition (Diaden) der vom Norbornen-Monomer abgeleiteten konstitutionellen Einheiten in einer meso-Form vorliegen.

[0005] Wie oben beschrieben, befinden sich in einem zyklischen Olefin-Copolymer, das durch Copolymerisation eines Norbornen-Monomers mit Ethylen erhalten wird, üblicherweise die meisten Kettenposition (Diaden) der aus dem Norbornen-Monomer stammenden konstitutionellen Einheiten im Meso-Bereich. Solche zyklischen Olefin-Copolymere haben hervorragende mechanische Eigenschaften wie z. B. Zähigkeit, lassen sich aber aufgrund der hohen Schmelzviskosität schlecht verarbeiten. Es war möglich, cyclische Olefin-Copolymere herzustellen, die sowohl die meso form- als auch die racemische Form enthalten, aber der Einfluss des Anteils der meso form- und racemischen Form auf die physikalischen Eigenschaften war bisher unklar.

[0006] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf das oben genannte Problem gemacht, und ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein zyklisches Olefin-Copolymer, das sowohl in der Verarbeitbarkeit als auch in den mechanischen Eigenschaften ausgezeichnet ist, eine Harzzusammensetzung, die das zyklische Olefin-Copolymer enthält, und ein Film- oder Folienformteil, das durch Formen des zyklischen Olefin-Copolymers oder der Harzzusammensetzung erhalten wird, bereitzustellen.

LÖSUNG DES PROBLEMS

[0007] Als Ergebnis einer sorgfältigen Untersuchung zur Lösung des Problems hat der Erfinder herausgefunden, dass die Schmelzviskosität in dem zyklischen Olefin-Copolymer, das durch Copolymerisation des Norbornen-Monomers mit Ethylen erhalten wird, verbessert werden kann, ohne dass die mechanischen Eigenschaften in einem vorbestimmten Verhältnis beeinträchtigt werden, wenn eine Kettenposition (Diade) der vom Norbornen-Monomer abgeleiteten konstitutionellen Einheiten nicht nur in einer meso-Form, sondern

auch in einer racemo-Form in einem vorbestimmten Verhältnis vorliegt. Ferner werden durch die gleichzeitige Erfüllung der Bedingung, dass das Gehaltsverhältnis der Kettenposition (Triade) der von Norbornenmonomeren abgeleiteten konstitutionellen Einheiten kleiner oder gleich einem vorbestimmten Verhältnis ist, die mechanischen Eigenschaften als ausgezeichnet befunden, und die vorliegende Erfindung ist abgeschlossen.

[0008] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung, der dieses Problem löst, ist der folgende.

[0009] (1) Ein zyklisches Olefin-Copolymer, das eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Grundeinheit und eine von Ethylen abgeleitete Grundeinheit enthält, in dem die vom Norbornenmonomer abgeleitete konstitutionelle Einheit eine meso-Diadenposition, eine racemo-Diadenposition und eine Triadenposition aufweist; und in der ein Verhältniswert des Gehalts der meso-Diadenposition (mol%) zum Gehalt der racemo-Diadenposition (mol%) 0,10 bis 3,00 beträgt und der Gehalt der Triadenposition 2,5 mol% oder weniger beträgt.

[0010] (2) Das cyclische Olefin-Copolymer gemäß (1), bei dem die Glasübergangstemperatur 110°C oder weniger beträgt.

[0011] (3) Zyklisches Olefin-Copolymer gemäß (1) oder (2), bei dem ein Norbornen-Monomer und Ethylen in Gegenwart eines Katalysators mit einer Phosphinimid-Gruppe copolymerisiert werden.

[0012] (4) Das cyclische Olefin-Copolymer gemäß (3), in dem der Katalysator mit der Phosphinimidgruppe einen Cyclopentadienring aufweist und der Cyclopentadienring unsubstituiert ist oder mindestens eine Art von Methylgruppen und eine Trimethylsilylgruppe als Substituent aufweist.

[0013] (5) Harzzusammensetzung, die das cyclische Olefin-Copolymer gemäß einem der Punkte (1) bis (4) enthält.

[0014] (6) Film- oder Folienformteil, erhalten durch Formen des zyklischen Olefincopolymers nach einem der Punkte (1) bis (4) oder der Harzzusammensetzung nach (5).

[Auswirkungen von Erfindungen]

[0015] Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Bereitstellung eines zyklischen Olefin-Copolymers mit ausgezeichneten Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften, einer Harzzusammensetzung, die das zyklische Olefin-Copolymer enthält, und eines Folien- oder Plattenformteils, das durch Formen des zyklischen Olefin-Copolymers oder der Harzzusammensetzung erhalten wird.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

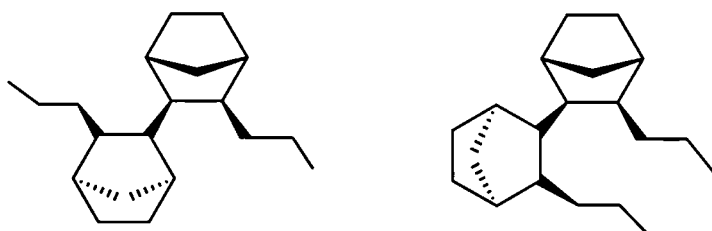
<Zyklisches Olefin-Copolymer>

[0016] Das zyklische Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform umfasst eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Grundeinheit und eine von Ethylen abgeleitete Grundeinheit. Die vom Norbornenmonomer abgeleitete Grundeinheit hat eine meso-Diadenposition, eine racemo-Diadenposition und eine Triadenposition, und das Verhältnis des Gehalts der meso-Diadenposition (Mol-%) zum Gehalt der racemo-Diadenposition (Mol-%) beträgt 0,10 bis 3,00, und der Gehalt der Triadenposition beträgt 2,5 Mol-% oder weniger.

[0017] Wie oben beschrieben, hat das zyklische Olefin-Copolymer, das durch Copolymerisation des Norbornen-Monomers mit Ethylen erhalten wird, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, aber eine schlechte Verarbeitbarkeit aufgrund der hohen Schmelzviskosität, wenn die meso-Diadenposition den größten Teil der Kettenposition der vom Norbornen-Monomer abgeleiteten Grundeinheit einnimmt. Daher enthält das zyklische Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform eine meso-Form und eine racemo-Form als Diad-Position in der von einem Norbornen-Monomer abgeleiteten konstitutionellen Einheit in einem vorbestimmten Verhältnis, und die triadische Position wird auf ein vorbestimmtes Verhältnis oder weniger reduziert, um sowohl mechanische Eigenschaften als auch Verarbeitbarkeit zu erreichen.

[0018] Die meso- und racemischen Diadenposition und die Triadenposition der aus dem Norbornenmonomer abgeleiteten konstitutionellen Einheiten sind in der folgenden Struktur dargestellt.

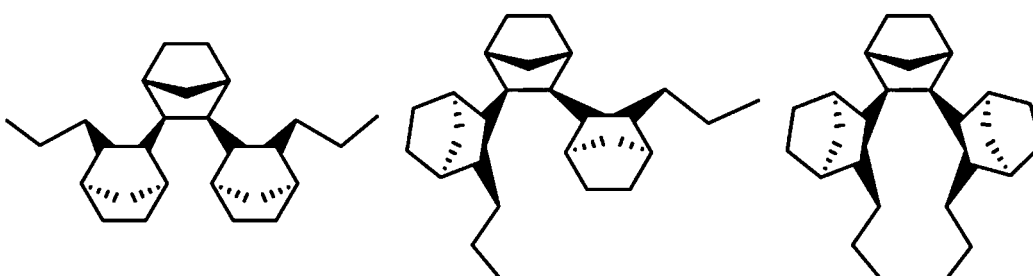
[Chemische Gruppierung1]



(A) Meso-Form

(B) Racemo-Form

[Chemische Gruppierung2]



(a) Meso-meso-Form (b) Racemo-meso-Form (c) Racemo-racemo-Form

[0019] In dem zyklischen Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform beträgt der Verhältniswert des Gehalts an meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt an racemo-Diad-Position (Mol-%) 0,10 bis 3,00. Bei einem Verhältniswert von weniger als 0,10 nimmt die mechanische Eigenschaft, d. h. die Zähigkeit, ab, und bei einem Verhältniswert von mehr als 3,00 nimmt die Schmelzviskosität zu und die Verarbeitbarkeit ab. Der Verhältniswert beträgt vorzugsweise 0,20 bis 2,5, noch bevorzugter 0,20 bis 2,0, noch bevorzugter 0,20 bis 1,5, noch bevorzugter 0,20 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,90 und am meisten bevorzugt 0,20 bis 0,60.

[0020] Der Gesamtgehalt an Racemodiade und Mesodiade beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Mol-%, noch bevorzugter 0,2 bis 8 Mol-% und noch bevorzugter 0,3 bis 7 Mol-%.

[0021] Darüber hinaus beträgt der Gehalt der Triadenposition der von Norbornenmonomeren abgeleiteten konstitutionellen Einheiten in dem zyklischen Olefin-Copolymer weniger als oder gleich 2,5 Mol-%. Bei einem Gehalt von mehr als 2,5 Mol-% nehmen die mechanischen Eigenschaften, d. h. die Zähigkeit, und die Verarbeitbarkeit ab. Der Gehalt beträgt vorzugsweise 2,3 mol-% oder weniger, und noch bevorzugter 2,0 mol-% oder weniger. Die untere Grenze des Gehalts an der Triadenposition liegt vorzugsweise bei 0 mol-%.

[0022] In dem zyklischen Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform wird der Wert des Verhältnisses des Gehalts der meso-Diaden-Position (mol%) zum Gehalt der racemo-Diaden-Position (mol%) erhalten, indem jede Position durch ^{13}C -NMR identifiziert und das Verhältnis (mol%) berechnet wird und das Verhältnis der meso-Diaden-Position durch das Verhältnis der racemo-Diaden-Position geteilt wird. In dem zyklischen Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform wird der Gehalt der Triadenposition der vom Norbornen-Monomer abgeleiteten konstitutionellen Einheit durch Identifizierung der Triadenposition mittels ^{13}C -NMR und Berechnung des Verhältnisses (Mol-%) ermittelt.

[0023] Der Verhältniswert des Gehalts der Meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt der Racemo-Diad-Position (Mol-%) wird auf 0,10 bis 3,00 festgelegt, und der Gehalt der Triad-Position wird auf 2,5 Mol-% oder weniger für das zyklische Olefin-Copolymer festgelegt, beispielsweise durch Copolymerisation des Norbornen-Monomers mit Ethylen unter Verwendung eines vorbestimmten Katalysators mit einer Phosphinimid-Gruppe, die unten beschrieben wird.

[0024] In dem erfindungsgemäßen cyclischen Olefin-Copolymer beträgt das Verhältnis des Gehalts an der meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt an der racemo-Diad-Position (Mol-%) 0,10 bis 3,00, und das Verhältnis der meso-Diad-Position ist tendenziell kleiner als das Verhältnis der racemo-Diad-Position. Eine solche Struktur gilt als sterisch ungünstig für die mechanischen Eigenschaften, aber die mechanischen Eigenschaften unterscheiden sich nicht von denen herkömmlicher zyklischer Olefin-Copolymere, bei denen die meso-Diad-Position dominiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Glasübergangstemperatur des erfindungsgemäßen zyklischen Olefin-Copolymers 110 °C oder weniger beträgt. Das heißt, wenn die Glasübergangstemperatur des zyklischen Olefin-Copolymers 110°C oder weniger beträgt, ist die Menge an Norbornen im Copolymer gering und die flexiblen Ethyleneinheiten sind ausreichend groß. Daher wird davon ausgegangen, dass die Flexibilität der Ethyleneinheit mit ausreichendem Gehalt nur einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, obwohl die Struktur sterisch ungünstig für die mechanischen Eigenschaften ist. Dementsprechend liegt die Glasübergangstemperatur des erfindungsgemäßen cyclischen Olefin-Copolymers vorzugsweise bei 110 °C oder darunter, und noch bevorzugter bei 10 bis 100 °C. Andererseits beträgt in dem cyclischen Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform der Gehalt der Triadenposition der vom Norbornen-Monomer abgeleiteten konstitutionellen Einheit 2,5 mol% oder weniger, bezogen auf das cyclische Olefin-Copolymer. Wie oben beschrieben, weisen die zyklischen Olefin-Copolymere gemäß der Ausführungsform ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf, da der Verhältniswert des Gehalts der meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt der racemo-Diad-Position (Mol-%) 0,10 bis 3,00 beträgt und der Gehalt der Triad-Position 2,5 Mol-% oder weniger beträgt.

[0025] Wie oben beschrieben, kann das zyklische Olefin-Copolymer, in dem die vom Norbornen-Monomer abgeleitete konstitutionelle Einheit die meso-Diad-Position und die racemo-Diad-Position in einem vorbestimmten Verhältnis aufweist und die Triad-Position in einem vorbestimmten Verhältnis enthält, durch das folgende Herstellungsverfahren erhalten werden. Das Herstellungsverfahren umfasst mindestens ein Verfahren zum Beschicken (im Folgenden als „Einfüllschritt“ bezeichnet) des Norbornenmonomers und von Ethylen als Monomere in einen Polymerisationsbehälter und ein Verfahren zum Polymerisieren (im Folgenden als „Polymerisationsverfahren“ bezeichnet) der Monomere in dem Polymerisationsbehälter in Gegenwart eines Katalysators mit einer Phosphinimidgruppe.

[0026] Jeder Prozess wird im Folgenden ausführlich beschrieben.

[Beschickungsstufe]

[0027] In der Beschickungsstufe werden mindestens ein Norbornenmonomer und Ethylen als Monomere in einen Polymerisationsbehälter gefüllt. Der Polymerisationsbehälter kann mit einem Norbornen-Monomer und anderen Monomeren wie Ethylen gefüllt werden, soweit sie das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Ausführungsform nicht beeinträchtigen. Im Allgemeinen beträgt die Summe des Verhältnisses der von dem Norbornenmonomer abgeleiteten konstitutionellen Einheiten und des Verhältnisses der von Ethylen abgeleiteten konstitutionellen Einheiten in einem zyklischen Olefincopolymer vorzugsweise 80 Massen-% oder mehr, noch bevorzugter 95 Massen-% oder mehr und noch bevorzugter 98 Massen-% oder mehr, bezogen auf die gesamten konstitutionellen Einheiten.

[0028] Das Verfahren zum Beschicken von Ethylen in die Polymerisationslösung ist nicht besonders eingeschränkt, solange die gewünschte Menge Ethylen in den Polymerisationsbehälter eingeführt werden kann. Im Allgemeinen wird das Ethylen so in den Polymerisationsbehälter eingeführt, dass der Fülldruck des Ethylens im Polymerisationsbehälter 0,5 MPa oder mehr beträgt. Der Fülldruck des Ethylens beträgt vorzugsweise 0,55 MPa oder mehr, und noch bevorzugter 0,6 MPa oder mehr. Wenn der Fülldruck des Ethylens erhöht wird, kann die Menge des pro herzustellendem Polymer verwendeten Katalysators reduziert werden. Was die Obergrenze betrifft, so beträgt der Fülldruck des Ethylens vorzugsweise 10 MPa oder weniger, noch bevorzugter 5 MPa oder weniger und noch bevorzugter 3 MPa oder weniger.

[0029] Ein Lösungsmittel kann zusammen mit einem Norbornenmonomer und Ethylen in den Polymerisationsbehälter gegeben werden. Das Lösungsmittel ist nicht besonders eingeschränkt, sofern es die Polymerisationsreaktion nicht hemmt. Beispiele für Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Isododecan, Mineralöl, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decahydronaphthalin (Decalin), Benzol, Toluol und Xylol sowie halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Chloroform, Methylenchlorid, Dichlormethan, Dichlorethan und Chlorbenzol.

[0030] Die untere Grenze für die Konzentration des Norbornenmonomers, wenn das Norbornenmonomer in das Lösungsmittel eingebracht wird, liegt vorzugsweise bei 0,5 Masse-% oder mehr, z.B. und noch bevorzug-

ter bei 10 Masse-% oder mehr. Die Obergrenze liegt vorzugsweise bei 50 Masse-% oder weniger, z.B. und besonders bevorzugt bei 35 Masse-% oder weniger.

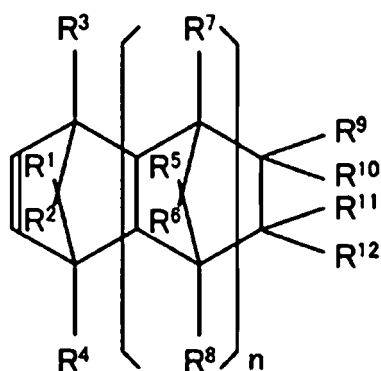
[0031] Das Norbornen-Monomer wird im Folgenden näher beschrieben.

[Norbornen-Monomer]

[0032] Beispiele für Norbornenmonomere sind Norbornen und substituiertes Norbornen, wobei Norbornen vorzuziehen ist. Eine Art von Norbornen-Monomer kann allein verwendet werden, oder es können zwei oder mehr Norbornen-Monomere in Kombination verwendet werden.

[0033] Das substituierte Norbornen ist nicht besonders eingeschränkt, und Beispiele für die Substituenten des substituierten Norbornens umfassen Halogenatome, einwertige oder zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen. Zu den spezifischen Beispielen für das substituierte Norbornen gehört eine Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (I) ausgedrückt wird.

[Chemische Gruppierung³]



Allgemeine Formel (I)

[0034] In der allgemeinen Formel (I) können R^1 bis R^{12} gleich oder verschieden sein und aus einer Gruppe ausgewählt werden, die aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom und einer Kohlenwasserstoffgruppe besteht, und R^9 und R^{10} , R^{11} und R^{12} können unter Bildung einer zweiwertigen Kohlenwasserstoffgruppe integriert sein.

R^9 oder R^{10} und R^{11} oder R^{12} können miteinander einen Ring bilden.

Ferner bedeutet n 0 oder eine positive ganze Zahl, und

R^5 bis R^8 können in jeder sich wiederholenden Einheit gleich oder verschieden sein, wenn n gleich oder größer als zwei ist.

[0035] Wenn jedoch $n=0$ ist, ist mindestens eines von R^1 bis R^4 und R^9 bis R^{12} kein Wasserstoffatom.]

[0036] Ein substituiertes Norbornen, das durch die allgemeine Formel (I) ausgedrückt wird, wird im Folgenden beschrieben. R^1 bis R^{12} in der allgemeinen Formel (I) können gleich oder verschieden sein und werden aus einer Gruppe ausgewählt, die aus Wasserstoffatomen, Halogenatomen und Kohlenwasserstoffgruppen besteht.

[0037] Spezifische Beispiele für R^1 bis R^8 sind z. B. Wasserstoffatome, Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und dergleichen, die voneinander verschieden, teilweise verschieden oder alle identisch sein können.

[0038] Spezifische Beispiele für R^9 bis R^{12} umfassen beispielsweise Wasserstoffatome; Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom; Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; Cycloalkylgruppen wie Cyclohexylgruppen;

substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffgruppen wie Phenylgruppen, Tolygruppen, Ethylphenylgruppen, Isopropylphenylgruppen, Naphthylgruppen, Anthrylgruppen; Aalkylgruppen, in denen Arylgruppen durch Benzylgruppen, Phenethylgruppen und andere Alkylgruppen substituiert sind, wobei sie voneinander verschieden, teilweise verschieden oder alle identisch sein können.

[0039] Zu den spezifischen Beispielen für R⁹ und R¹⁰ oder R¹¹ und R¹², die zur Bildung einer zweiwertigen Kohlenwasserstoffgruppe integriert sind, gehören beispielsweise eine Alkylidengruppe wie eine Ethylidengruppe, eine Propylidengruppe und eine Isopropylidengruppe.

[0040] Wenn R⁹ oder R¹⁰ und R¹¹ oder R¹² miteinander einen Ring bilden, kann der gebildete Ring mono- oder polyzyklisch sein, er kann polyzyklisch mit einer Vernetzung sein, er kann ein Ring mit einer Doppelbindung sein, oder er kann ein Ring sein, der aus einer Kombination dieser Ringe besteht. Die Ringe können auch einen Substituenten wie z. B. eine Methylgruppe aufweisen.

[0041] Beispiele für substituiertes Norbornen der allgemeinen Formel (I) umfassen cyclische Olefine mit 2 Ringen wie 5-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-en, 5,5-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-en, 5-Ethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-en, 5-Butyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-en, 5-Ethyliden-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-hexyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-octyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-octadecyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-methylidene-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-vinyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, and 5-propenyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene;

[0042] Cyclische 3-Ring-Olefine wie Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]deca-3,7-dien (gebräuchlicher Name: Dicyclopentadien), Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]deca-3-en; Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]undeca-3,7-dien oder Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]undeca-3,8-dien oder ihr partieller Hydrierungszusatz (oder Addukte von Cyclopentadien und Cyclohexen), Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]undeca-3-en; 5-Cyclopentyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-cyclohexyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, 5-cyclohexenylbicyclo[2.2.1]hepta-2-ene and 5-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ene;

[0043] Zyklische 4-Ring-Olefine wie Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en, 8-Methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en, 8-Ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en, 8-Methylidentetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en, 8-Ethylidentetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en, 8-Vinyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en und 8-Propenyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en; polyzyklische zyklische Olefine wie 8-Cyclopentyl-Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]dodeca-3-en, 8-Cyclohexenyl-Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en, 8-Phenylcyclopentyl-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]Dodeca-3-en; Tetracyclo[7.4.1^{3,6}.0^{1,9}.0^{2,7}]Tetradeca-4,9,11,13-tetraen (auch 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren genannt), Tetracyclo[8.4.1^{4,7}.0^{1,10}.0^{3,8}]Pentadeca-5,10,12,14-tetraen (auch 1,4-Methano-1,4,4a,5,10,10a-Hexahydroanthracen genannt); Pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]4-Hexadecen, Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]4-Pentadecen, Pentacyclo[7.4.0.1^{2,7}.1^{3,6}.1^{10,13}]4-Pentadecen, Heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]5-Eicosen, Heptacyclo[4.4.0.1².5.1^{7,10}]14-Eicosen; und Tetramer von Cyclopentadien.

[0044] Unter ihnen sind alkylsubstituiertes Norbornen (zum Beispiel Bicyclo[2.2.1]hepta-2-en, das mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert ist) und alkylidensubstituiertes Norbornen (zum Beispiel Bicyclo[2.2.1]hepta-2-en, substituiert mit einer oder mehreren Alkylidengruppen) sind bevorzugt, und 5-Ethyliden-Bicyclo[2.2.1]hepta-2-en (gebräuchlicher Name: 5-Ethyliden-2-norbornen oder einfach Ethylidennorbornen) ist besonders bevorzugt.

[0045] Andere Monomere als Norbornen-Monomer und Ethylen sind nicht besonders beschränkt, solange sie mit Norbornen-Monomer und Ethylen copolymerisiert werden können. Typische Beispiele für solche anderen Monomere sind α -Olefine. Die α -Olefine können mit mindestens einer Art von Substituenten, wie z. B. einem Halogenatom, substituiert sein.

[0046] Als α -Olefine werden α -Olefine von C₃ bis C₁₂ bevorzugt. Die α -Olefine von C₃ bis C₁₂ sind nicht besonders eingeschränkt, umfassen aber beispielsweise Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3-Ethyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-penten, 4-Ethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen und dergleichen. Unter ihnen werden 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen bevorzugt.

[Polymerisationsverfahren]

[0047] Wie oben beschrieben, wird gemäß der Ausführungsform ein vorbestimmter Katalysator mit einer Phosphinimidgruppe bei der Copolymerisation verwendet, um ein zyklisches Olefin-Copolymer zu erhalten, in dem eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete konstitutionelle Einheit eine meso-Diad-Position und eine racemo-Diad-Position in einem vorbestimmten Verhältnis aufweist.

[0048] Bei der Polymerisation wird das Monomer im Polymerisationsbehälter in Gegenwart eines spezifischen Katalysators mit einer Phosphinimidgruppe polymerisiert.

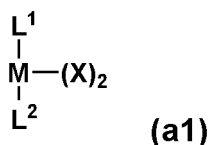
[0049] Die Temperatur während der Polymerisation ist nicht besonders eingeschränkt. Die Temperatur während der Polymerisation beträgt vorzugsweise 20°C oder höher, noch bevorzugter 30°C oder höher, noch bevorzugter 50°C oder höher, noch bevorzugter 60°C oder höher und besonders bevorzugt 70°C oder höher wegen der guten Ausbeute des zyklischen Olefin-Copolymers. Die Temperatur während der Polymerisation kann 80°C oder höher und 85°C oder höher sein.

[0050] Die Obergrenze der Temperatur während der Polymerisation ist nicht besonders eingeschränkt, und die Obergrenze der Temperatur während der Polymerisation kann z.B. 200°C oder weniger, 140°C oder weniger oder 120°C oder weniger betragen.

(Katalysator mit einer Phosphinimidgruppe)

[0051] Eine metallhaltige Verbindung, ausgedrückt durch die folgende Formel (a1), wird vorzugsweise als Katalysator mit einer Phosphinimidgruppe verwendet (im Folgenden auch als „Katalysator A“ bezeichnet). Durch Verwendung eines solchen Katalysators kann ein zyklisches Olefin-Copolymer hergestellt werden, in dem eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete konstituierende Einheit eine meso-Diad-Position und eine racemo-Diad-Position in einem vorbestimmten Verhältnis enthält und die Triad-Position weniger als oder gleich einem vorbestimmten Verhältnis ist.

[Chemische Gruppierung 4]



[0052] In der Formel (a1) ist M Ti, Zr oder Hf, wobei Ti und Zr wegen der einfachen Gewinnung und Herstellung des Katalysators A und der Aktivität des Katalysators besonders bevorzugt sind.

[0053] Wenn M Zr ist, ist es unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der katalytischen Aktivität vorzuziehen, dass der Katalysator und die Alkylaluminiumverbindung im Voraus miteinander in Kontakt gebracht (gemischt) und dann in das Polymerisationssystem gegeben werden.

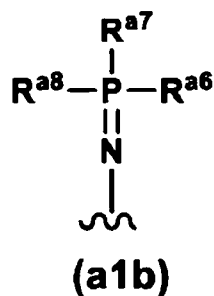
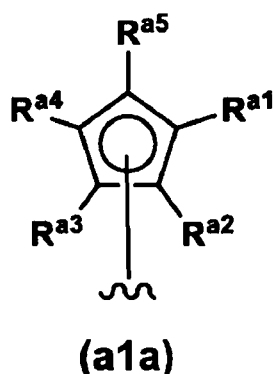
[0054] Als Alkylaluminiumverbindung werden beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, MAO (im Allgemeinen Alkylaluminium enthaltend) und dergleichen bevorzugt verwendet.

[0055] Die Menge der Alkylaluminiumverbindung, die mit dem Katalysator gemischt wird, beträgt vorzugsweise 1 bis 100 Äquivalente, vorzugsweise 2 bis 50 Äquivalente und noch bevorzugter 2 bis 10 Äquivalente des Katalysators.

[0056] X ist ein organischer Substituent mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein Heteroatom oder ein Halogenatom enthalten kann.

[0057] L¹ ist eine Gruppe, die durch die folgende Formel (a1a) oder (alb) ausgedrückt wird. L² ist eine Gruppe, die durch die folgende Formel (alb) ausgedrückt wird. Wenn in der Formel (a1) L¹ und L² beide Gruppen sind, die durch die Formel (alb) ausgedrückt werden, können L¹ und L² die gleiche Gruppe oder verschiedene Gruppen sein und sind vorzugsweise die gleiche Gruppe.

[Chemische Gruppierung5]



[0058] In der Formel (a1a) können R^{a1} bis R^{a5} unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein organischer Substituent mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, der Heteroatome enthalten kann, oder ein anorganischer Substituent. Zwei benachbarte Gruppen an dem fünfgliedrigen Ring von R^{a1} bis R^{a5} können aneinander gebunden sein, um einen Ring zu bilden.

[0059] In der Formel (a1b) können R^{a6} bis R^{a8} unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein organischer Substituent mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein Heteroatom enthalten kann, oder ein anorganischer Substituent. Zwei Gruppen, die aus R^{a6} bis R^{a8} ausgewählt sind, können unter Bildung eines Rings verbunden sein.

[0060] In der Formel (a1) ist X ein organischer Substituent mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein Heteroatom oder ein Halogenatom enthalten kann.

[0061] Für einen organischen Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein Heteroatom enthalten kann, ist die Art des Heteroatoms nicht besonders eingeschränkt, solange es die Wirkung des Herstellungsverfahrens gemäß der Ausführungsform nicht beeinträchtigt, wenn der organische Substituent ein Heteroatom enthält. Spezifische Beispiele für das Heteroatom sind ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom, ein Schwefelatom, ein Phosphoratom, ein Siliziumatom, ein Selenatom und ein Halogenatom.

[0062] Der organische Substituent ist nicht besonders eingeschränkt, wenn er die Bildungsreaktion der metallhaltigen Verbindung, ausgedrückt durch die Formel (a1), nicht hemmt. Beispiele können eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine aliphatische Acylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Benzoylgruppe, eine α -Naphthylcarbonylgruppe, eine β -Naphthylcarbonylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Trialkylsilylgruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Triarylsilylgruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine monosubstituierte Aminogruppe, die mit einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und eine disubstituierte Aminogruppe, die mit einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist.

[0063] Unter diesen organischen Substituenten sind eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine aliphatische Acylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Benzoylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe, eine Trialkylsilylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und eine Triarylsilylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

[0064] Unter den organischen Substituenten sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Adamantyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, Isopropyloxy, n-Butyloxy, Isobutyloxy, sec-Butyloxy, tert-Butyloxy, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Phenyl, Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl und Tris(pentafluorphenyl)silylgruppen sind bevorzugt.

[0065] Als X wird ein Halogenatom bevorzugt, noch bevorzugter sind ein Chloratom und ein Bromatom, wobei ein Chloratom besonders bevorzugt wird.

[0066] In der Formel (a1a) können R^{a1} bis R^{a5} unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein organischer Substituent mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, der ein Heteroatom enthalten kann, oder ein anorganischer Substituent. Ferner können zwei benachbarte Gruppen an dem 5-gliedrigen Ring von R^{a1} bis R^{a5} miteinander verbunden sein, um einen Ring zu bilden.

[0067] Spezifische und bevorzugte Beispiele für organische Substituenten wie R^{a1} bis R^{a5} mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome enthalten können, sind ähnlich wie spezifische und bevorzugte Beispiele für organische Substituenten mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome enthalten können, wie X.

[0068] Die anorganische Substituentengruppe ist nicht besonders eingeschränkt, wenn sie die Bildungsreaktion der metallhaltigen Verbindung der Formel (a1) nicht hemmt.

[0069] Spezifische Beispiele für den anorganischen Substituenten sind ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine unsubstituierte Aminogruppe und eine Cyanogruppe.

[0070] In der Formel (a1b) können R^{a6} bis R^{a8} unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein organischer Substituent mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der Heteroatome enthalten kann, oder ein anorganischer Substituent. Ferner können zwei Gruppen, die aus R^{a6} bis R^{a8} ausgewählt sind, aneinander gebunden sein, um einen Ring zu bilden. Spezifische und bevorzugte Beispiele für organische Substituenten wie R^{a6} bis R^{a8} mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome enthalten können, sind ähnlich wie spezifische und bevorzugte Beispiele für organische Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome enthalten können, wie X. Darüber hinaus umfassen bevorzugte Beispiele für organische Substituenten als R^{a6} bis R^{a8} mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome enthalten können, eine Adamantylgruppe und eine o-Tolylgruppe.

[0071] Darüber hinaus sind für einen organischen Substituenten wie R^{a6} bis R^{a8} mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Heteroatome einschließen können, Gruppen der Formel (alb), in der R^{a6} bis R^{a8} unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, ebenfalls bevorzugt.

[0072] Wenn die organischen Substituenten wie R^{a6} bis R^{a8} mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die ein Heteroatom enthalten können, Gruppen sind, die durch die Formel (alb) ausgedrückt werden, bevorzugte Beispiele umfassen $-N=P(\text{Me})_3$, $-N=P(\text{Et})_3$, $-N=P(\text{n-Pr})_3$, $-N=P(\text{iso-Pr})_3$, $-N=P(\text{n-Bu})_3$, $-N=P(\text{iso-Bu})_3$, $-N=P(\text{sec-Bu})_3$, $-N=P(\text{tert-Bu})_3$, $-N=P(-N=P(\text{tert-Bu})_3)\text{Ph}_2$, und $-N=P(\text{Ph})_3$. Unter diesen sind $-N=P(\text{tert-Bu})_3$ und $-N=P(\text{iso-Pr})_3$ bevorzugt, und $-N=P(\text{tert-Bu})_3$ ist noch bevorzugter. Beachten Sie, dass Me eine Methylgruppe, Et eine Ethylgruppe, n-Pr eine n-Propylgruppe, iso-Pr eine iso-Propylgruppe, n-Bu eine n-Butylgruppe, iso-Bu eine Isobutylgruppe, sec-Bu eine sec-Butylgruppe, tert-Bu eine tert-Butylgruppe und Ph eine Phenylgruppe ist.

[0073] Spezifische Beispiele für anorganische Substituenten wie R^{a6} bis R^{a8} sind ähnlich wie spezifische Beispiele für anorganische Substituenten wie R^{a1} bis R^{a5} .

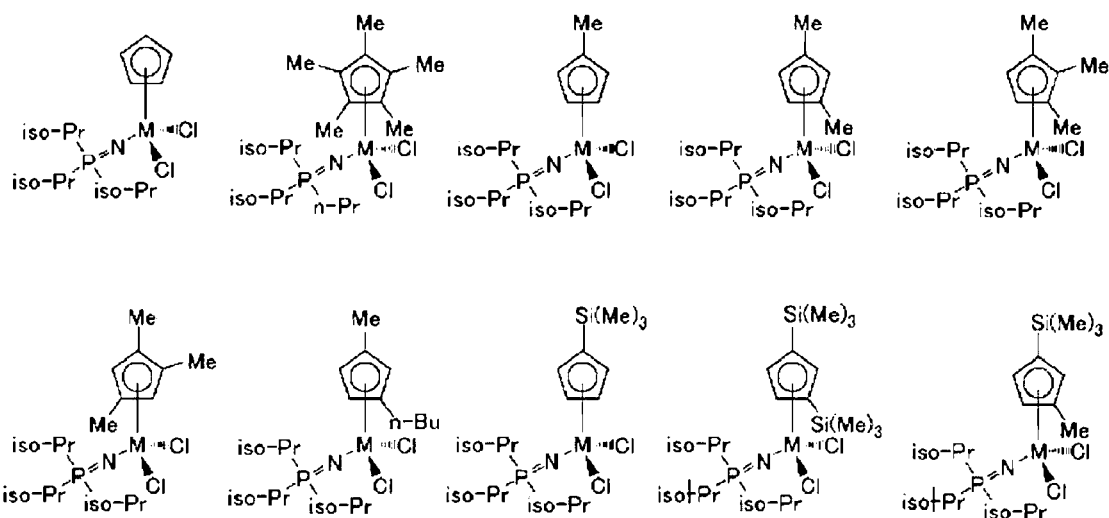
R^{a6} bis R^{a8} sind vorzugsweise zyklische oder azyklische tertiäre Alkylgruppen oder aromatische Ringgruppen mit mindestens einer Alkylgruppe in der ortho-Position. Die zyklische tertiäre Alkylgruppe umfasst eine Adamantylgruppe und dergleichen, und die azyklische tertiäre Alkylgruppe umfasst eine tert-Butylgruppe und dergleichen. Die aromatische Ringgruppe mit mindestens einer Alkylgruppe in der ortho-Position umfasst eine o-Tolylgruppe, eine Mesitylgruppe und dergleichen.

[0074] Bevorzugte Beispiele für Gruppen der Formel (alb) sind $-N=P(\text{Me})_3$, $-N=P(\text{Et})_3$, $-N=P(\text{n-Pr})_3$, $-N=P(\text{iso-Pr})_3$, $-N=P(\text{n-Bu})_3$, $-N=P(\text{iso-Bu})_3$, $-N=P(\text{sec-Bu})_3$, $-N=P(\text{tert-Bu})_3$, $-N=P(\text{Ph})_3$, $-N=P(-N=P(\text{tert-Bu})_3)\text{Ph}_2$, und $-N=P(-N=P(\text{iso-Pr})_3)\text{Ph}_2$. Unter ihnen sind $-N=P(\text{tert-Bu})_3$ und $-N=P(\text{iso-Pr})_3$ vorzuziehen, und $-N=P(\text{tert-Bu})_3$ ist noch vorzuziehen.

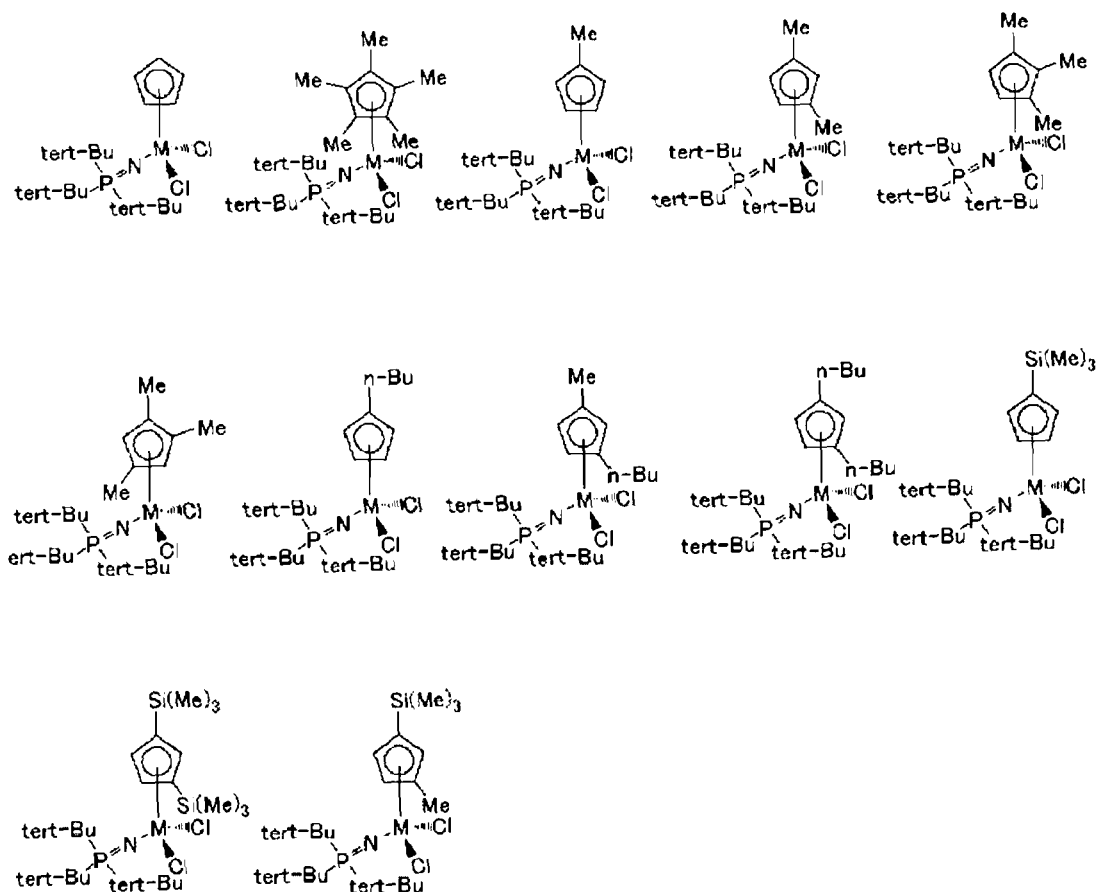
[0075] Zu den bevorzugten spezifischen Beispielen für die oben beschriebene metallhaltige Verbindung der Formel (a1) gehören die folgenden metallhaltigen Verbindungen. Man beachte, dass M in der folgenden Formel dasselbe ist wie M in Formel (a1).

[0076] In der folgenden Formel ist $\text{Si}(\text{Me})_3$ eine Trimethylsilylgruppe, und $\text{Si}(\text{Me})_2$ tert-Butyl ist eine tert-Butyldimethylsilylgruppe.

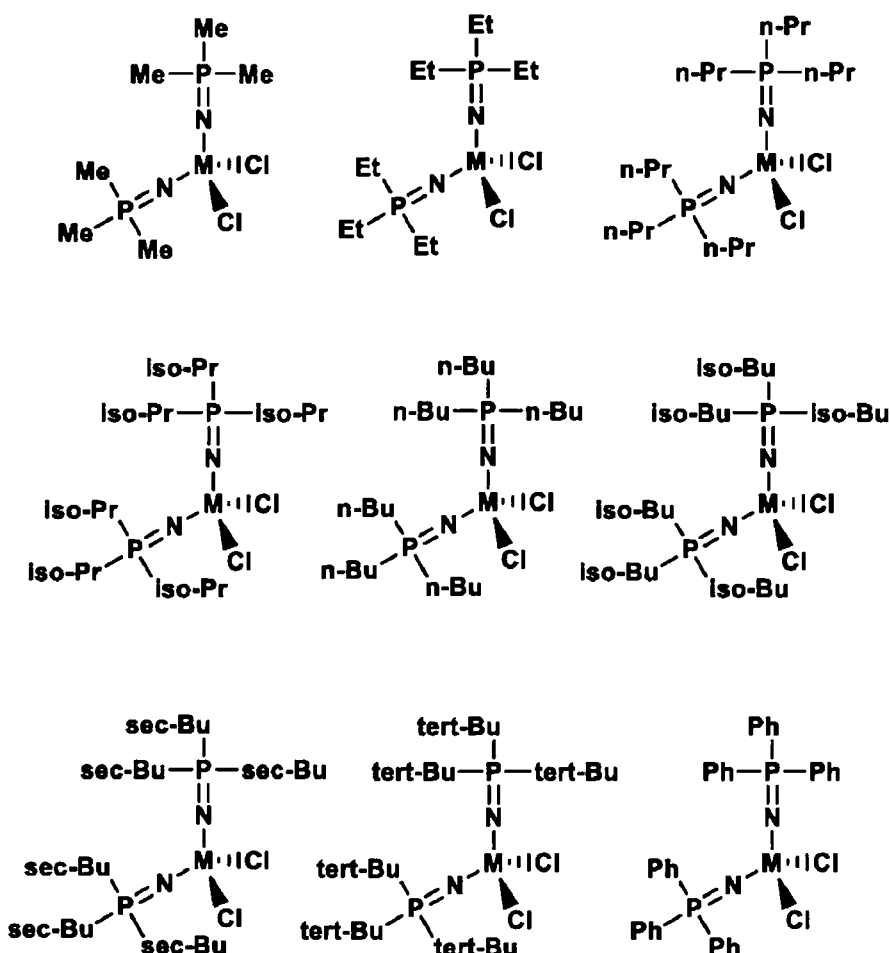
[Chemische Gruppierung6]



[Chemische Gruppierung7]



[Chemische Gruppierung8]



[0077] Der Katalysator mit der oben beschriebenen Phosphinimidgruppe hat vorzugsweise einen Cyclopentadienring und vorzugsweise ist der Cyclopentadienring unsubstituiert oder hat mindestens eine Art von Methylgruppen und Trimethylsilylgruppen als Substituent. Zum Beispiel gelten diejenigen, die eine Gruppe enthalten, die durch die Formel (a1a) als L^1 in der obigen Formel (a1) ausgedrückt wird, und R^{a1} bis R^{a5} in der Formel (a1a), die mindestens eine Art von einem Wasserstoffatom, einer Methylgruppe und einer Trimethylsilylgruppe haben.

[0078] Die Polymerisation des Monomers wird vorzugsweise in Gegenwart des Katalysators A und eines Promotors durchgeführt. Als Promotor kann ohne besondere Einschränkung eine Verbindung verwendet werden, die allgemein als Promotor bei der Polymerisation von Olefinen eingesetzt wird. Geeignete Beispiele für Promotoren sind Aluminoxane und ionische Verbindungen. Insbesondere wird die Polymerisation eines Monomers vorzugsweise unter Verwendung von mindestens einer der Verbindungen Aluminoxane und Boratverbindungen als ionische Verbindungen als Promotoren durchgeführt, da die Polymerisationsreaktion wahrscheinlich gut verläuft.

[0079] Daher wird der Katalysator A vorzugsweise mit einem Aluminoxan und/oder einer ionischen Verbindung gemischt, um eine Katalysatorzusammensetzung zu bilden.

[0080] Bei den ionischen Verbindungen handelt es sich um eine Verbindung, die durch Reaktion mit dem Katalysator A kationische Übergangsmetallverbindungen erzeugt.

[0081] Die Katalysatorzusammensetzung wird vorzugsweise mit einer Lösung von Katalysator A hergestellt. Das in der Lösung von Katalysator A enthaltene Lösungsmittel ist nicht besonders eingeschränkt. Zu den bevorzugten Lösungsmitteln gehören Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Isododecan, Mineralöl, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decahydronaphthalin (Decalin), Mineralöl, Benzol, Toluol und Xylol sowie halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Chloroform, Methylenchlorid, Dichlormethan, Dichlorethan und Chlorbenzol.

[0082] Die Menge des verwendeten Lösungsmittels ist nicht besonders eingeschränkt, solange eine Katalysatorzusammensetzung mit der gewünschten Leistung hergestellt werden kann. In der Regel wird eine Lösungsmittelmenge verwendet, bei der die Konzentration von Katalysator A, Aluminoxan und einer ionischen Verbindung vorzugsweise 0,0000001 bis 100 mol/L, noch bevorzugter 0,0000005 bis 50 mol/L und noch bevorzugter 0,000001 bis 20 mol/L beträgt.

[0083] Beim Mischen einer Flüssigkeit, die ein Rohmaterial einer Katalysatorzusammensetzung enthält, wenn die Anzahl der Mole des Übergangsmetallelements im Katalysator A M_a ist, die Anzahl der Mole des Aluminiums im Aluminoxan M_{b1} ist und die Anzahl der Mole der ionischen Verbindung M_{b2} ist, wird die Flüssigkeit, die das Rohmaterial der Katalysatorzusammensetzung enthält, vorzugsweise so gemischt, dass der Wert von $(M + M_{b1b2})/M_a$ vorzugsweise 1 bis 200.000, bevorzugter 5 bis 100.000 und besonders bevorzugt 10 bis 80.000 beträgt.

[0084] Die Temperatur, bei der die Flüssigkeit, die das Rohmaterial der Katalysatorzusammensetzung enthält, gemischt wird, ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber vorzugsweise -100 bis 100°C und noch bevorzugter -50 bis 50°C.

[0085] Das Mischen einer Lösung des Katalysators A mit einem Aluminoxan und/oder einer ionischen Verbindung zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung kann vor der Polymerisation in einer vom Polymerisationsbehälter getrennten Vorrichtung oder im Polymerisationsbehälter vor oder während der Polymerisation durchgeführt werden.

[0086] Nachfolgend werden die für die Herstellung der Katalysatorzusammensetzung verwendeten Materialien und die Herstellungsbedingungen der Katalysatorzusammensetzung beschrieben.

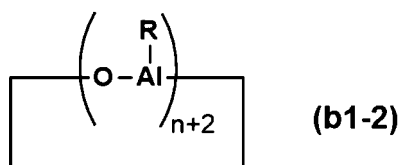
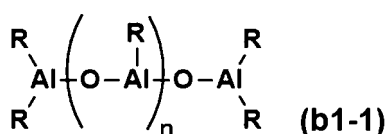
[Aluminoxan]

[0087] Als Aluminoxan können ohne besondere Einschränkung verschiedene Aluminoxane verwendet werden, die üblicherweise als Promotor und dergleichen bei der Polymerisation verschiedener Olefine eingesetzt werden. In der Regel ist das Aluminoxan ein organisches Aluminoxan.

[0088] Bei der Herstellung der Katalysatorzusammensetzung kann eine Art von Aluminoxan allein oder zwei oder mehr Arten in Kombination verwendet werden.

[0089] Als Aluminoxan wird vorzugsweise Alkylaluminoxan verwendet. Beispiele für Alkylaluminoxan umfassen eine Verbindung der folgenden Formel (b1-1) oder (b1-2). Ein Alkylaluminoxan mit der folgenden Formel (b1-1) oder (b1-2) ist ein Produkt, das durch die Reaktion von Trialkylaluminium mit Wasser erhalten wird.

[Chemische Gruppierung⁹]



[In Formel (b1-1) und Formel (b1-2) bedeutet R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 0 bis 40, vorzugsweise 2 bis 30.]

[0090] Beispiele für Alkylaluminoxan sind Methylaluminoxan und modifiziertes Methylaluminoxan, bei dem die Methylgruppen des Methylaluminoxans teilweise durch andere Alkylgruppen substituiert sind. Als modifiziertes Methylaluminoxan, z. B. als substituierte Alkylgruppe, ist ein modifiziertes Methylaluminoxan mit einer Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie einer Ethylgruppe, einer Propylgruppe, einer Isopropylgruppe,

einer Butylgruppe und einer Isobutylgruppe, vorzuziehen, und insbesondere ist ein modifiziertes Methylaluminnoxan, bei dem eine Methylgruppe teilweise mit einer Isobutylgruppe substituiert ist, weiter vorzuziehen. Spezifische Beispiele für Alkylaluminnoxan umfassen Methylaluminnoxan, Ethylaluminnoxan, Propylaluminnoxan, Butylaluminnoxan, Isobutylaluminnoxan, Methylethylaluminnoxan, Methylbutylaluminnoxan, Methylisobutylaluminnoxan und dergleichen, von denen Methylaluminnoxan und Methylisobutylaluminnoxan bevorzugt sind.

[0091] Alkylaluminnoxane können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Es können handelsübliche Alkylaluminnoxane verwendet werden. Zu den im Handel erhältlichen Alkylaluminnoxanen gehören z. B. MMAO-3A, TMAO-200, TMAO-340, festes MAO (alle hergestellt von Tosoh Finechem Corporation) und Methylaluminnoxan-Lösung (hergestellt von Albemarle Corporation).

[ionische Verbindung]

[0092] Eine ionische Verbindung ist eine Verbindung, die mit Katalysator A unter Bildung einer kationischen Übergangsmetallverbindung reagiert.

[0093] Eine solche ionische Verbindung kann ein Anion von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, ein Aminkation mit einem aktiven Proton wie das Dimethylphenylammoniumkation $((\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^+)$, ein trisubstituiertes Carbonylkation wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, ein Carboran-Kation, ein Metallcarboran-Kation, ein Ferrocenium-Kation mit einem Übergangsmetall und dergleichen.

[0094] Geeignete Beispiele für ionische Verbindungen sind Borate. Bevorzugte Ausführungsformen von Boraten sind Tetrakis-(pentafluorphenyl)-tritylborat, Dimethylphenylammoniumtetrakis-(pentafluorphenyl)borat, und N-Methyldialkylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borate wie N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N-Methyldinormaldecylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und dergleichen.

[0095] Da es einfach ist, das zyklische Olefin-Copolymer in einer guten Ausbeute herzustellen, ist es vorzuziehen, dass eine oder mehrere Arten, ausgewählt aus Aluminnoxan und Alkylaluminiumverbindungen, im Polymerisationsbehälter vorhanden sind, bevor der Katalysator A oder die Katalysatorzusammensetzung, die den Katalysator A enthält, hinzugefügt wird.

[0096] Die Aluminnoxane sind wie im Herstellungsverfahren für eine Katalysatorzusammensetzung beschrieben.

[0097] Als Alkylaluminiumverbindung kann eine Verbindung, die üblicherweise für die Polymerisation von Olefinen und dergleichen verwendet wird, ohne besondere Einschränkung verwendet werden. Beispiele für Alkylaluminiumverbindungen umfassen eine Verbindung der allgemeinen Formel (II).



[0098] (In der allgemeinen Formel (II) ist R^{10} eine Alkylgruppe mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, X ist ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom, und z ist eine ganze Zahl von 1 bis 3).

[0099] Beispiele für Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sind Methylgruppen, Ethylgruppen, n-Propylgruppen, Isopropylgruppen, n-Butylgruppen, Isobutylgruppen, n-Octylgruppen und dergleichen.

[0100] Zu den spezifischen Beispielen für Alkylaluminiumverbindungen gehören Trialkylaluminium wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-Butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-sec-Butylaluminium, Tri-n-Octylaluminium und dergleichen; Dialkylaluminiumhalogenide wie Dimethylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und dergleichen; Dialkylaluminiumhydrid wie Diisobutylaluminiumhydrid; und Dialkylaluminiumalkoxide wie Dimethylaluminiummethoxid.

[0101] Wenn ein Aluminnoxan vor der Zugabe des Katalysators A oder der Katalysatorzusammensetzung, die den Katalysator A enthält, in den Polymerisationsbehälter gegeben wird, beträgt die verwendete Menge vorzugsweise 1 bis 1.000.000 mol und noch bevorzugter 10 bis 100.000 mol Aluminium im Aluminnoxan, bezogen auf 1 mol des Katalysators A. Wenn eine Alkylaluminiumverbindung vor der Zugabe des Katalysators A oder der Katalysatorzusammensetzung, die den Katalysator A enthält, in den Polymerisationsbehälter gegeben wird, beträgt die verwendete Menge vorzugsweise 1 bis 500.000 Mol und noch bevorzugter 10 bis 50.000 Mol Aluminium, bezogen auf 1 Mol des Katalysators A.

[0102] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Katalysator A und einem Aluminoxan oder in Gegenwart von Katalysator A, einer ionischen Verbindung und Alkylaluminium durchgeführt.

[0103] Die Polymerisationsbedingungen sind nicht besonders eingeschränkt, und es können bekannte Bedingungen verwendet werden, vorausgesetzt, dass das zyklische Olefin-Copolymer mit den gewünschten physikalischen Eigenschaften erhalten werden kann.

[0104] Die Menge der eingesetzten Katalysatorzusammensetzung ergibt sich aus der Menge der zu ihrer Herstellung eingesetzten metallhaltigen Verbindung. Die Menge der eingesetzten Katalysatorzusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,00000001 bis 0,005 mol und noch bevorzugter 0,00000001 bis 0,0005 mol, bezogen auf 1 mol Norbornenmonomer, als Masse der bei der Herstellung eingesetzten metallhaltigen Verbindung.

[0105] Die Polymerisationszeit ist nicht besonders eingeschränkt, und die Polymerisation wird so lange durchgeführt, bis eine gewünschte Ausbeute erreicht ist oder das Molekulargewicht des Polymers auf einen gewünschten Wert ansteigt.

[0106] Die Polymerisationszeit beträgt typischerweise 0,01 bis 120 Stunden, vorzugsweise 0,1 bis 80 Stunden und noch bevorzugter 0,2 bis 10 Stunden, je nach Temperatur, Zusammensetzung des Katalysators und Monomerzusammensetzung.

[0107] Zumindest ein Teil, vorzugsweise die gesamte Katalysatorzusammensetzung, wird vorzugsweise kontinuierlich in den Polymerisationsbehälter gegeben.

[0108] Die kontinuierliche Zugabe der Katalysatorzusammensetzung ermöglicht die kontinuierliche Herstellung des zyklischen Olefin-Copolymers und reduziert die Produktionskosten des zyklischen Olefin-Copolymers.

[0109] Das nach dem obigen Verfahren hergestellte zyklische Olefin-Copolymer zeichnet sich durch hervorragende Verarbeitbarkeit und mechanische Eigenschaften (Zähigkeit) aus. Daher wird das nach dem obigen Verfahren hergestellte zyklische Olefin-Copolymer besonders bevorzugt als Material für optische Folien oder Blätter, funktionelle Verpackungsfolien oder Blätter für Verpackungsmaterialien wie Schrumpfverpackungsfolien, pharmazeutische Verpackungen, Verpackungen für medizinische Geräte und Lebensmittelverpackungen verwendet.

[0110] Wenn das zyklische Olefin-Copolymer der vorliegenden Ausführungsform zum Formen verwendet wird, können andererseits Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen und Elastomere wie Elastomere auf Styrolbasis durch verschiedene Methoden gemischt werden, z. B. durch Zugabe in einer Anlage oder durch Zugabe während des Compoundierens, um die Verarbeitbarkeit der Folie zu verbessern.

<Harzzusammensetzung>

[0111] Die Harzzusammensetzung gemäß der Ausführungsform enthält das oben erwähnte zyklische Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform. Da die Harzzusammensetzung gemäß der Ausführungsform das zyklische Olefin-Copolymer gemäß der Ausführungsform enthält, sind die Harzzusammensetzung und die durch Formen der Harzzusammensetzung erhaltenen Formteile sowohl hinsichtlich der Verarbeitbarkeit als auch der mechanischen Eigenschaften ausgezeichnet.

[0112] Die Harzzusammensetzung gemäß dieser Ausführungsform enthält vorzugsweise außerdem ein Antioxidans. Durch den Gehalt an einem Antioxidans kann die Zersetzung/Verschlechterung und Vergilbung der Harzzusammensetzung während der Verarbeitung unterdrückt werden.

[0113] Es kann eine Art von Antioxidans allein oder eine Kombination von zwei oder mehreren Antioxidantien verwendet werden. Beispiele für Antioxidantien sind gehinderte phenolische Antioxidantien, phenolische Antioxidantien und dergleichen. Außerdem können sie in Kombination mit Antioxidantien wie gehinderten Amin-Antioxidantien, Schwefelverbindungen und dergleichen verwendet werden. Beispiele für gehinderte phenolische Antioxidantien sind insbesondere 2,6-Di-tert-butyl-p-Kresol, Stearyl-(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)thioglycolat, Stearyl-(3-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)propionat, Distearyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Distearyl(4-hydroxy-3-methyl-5-tert-butyl)benzylmalonat, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(1-Methylcyclohexyl)-p-kresol],

Bis[3,3-bis(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)-buttersäure]glykolester, 4,4'-Butylidenbis(6-tert-butyl-m-kresol), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxyethyl]isocyanurat, 2-Octylthio-4,6-di(4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl)phenoxy-1,3,5-triazin, 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-m-kresol), Triethylenglykol-bis[3-(3-tert-Butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 1,6-Hexydiol-bis[3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 2,4-Bis-octylthio-6-(4-hydroxy-4,5-di-tert-Butylanilino)-1,3,5-triazin, 2,2-Thio-diethylenbis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], N,N-Hexamethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamid), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylphosphonat-diethylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 2,4-Bis[(octylthio)methyl]-o-kresol und dergleichen.

[0114] In dieser Ausführungsform sind in der Harzzusammensetzung vorzugsweise 0,01 bis 5 Masse-% und noch bevorzugter 0,1 bis 1 Masse-% Antioxidantien enthalten.

[0115] Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung kann mit bekannten Additiven gemischt werden, die im Allgemeinen thermoplastischen und duroplastischen Harzen zugesetzt werden, wie z. B. Formtrennmittel, Schmiermittel, Weichmacher, Flammschutzmittel, Farbstoffe wie Farbstoffe und Pigmente, Kristallisationsbeschleuniger, Kristallkeimbildner, thermische Stabilisatoren, Witterungsbeständigkeitsstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren, um dem Harz zusätzlich zu den oben genannten Bestandteilen die gewünschten Eigenschaften zu verleihen, soweit die Harzzusammensetzung die Wirkung nicht beeinträchtigt.

<Folien- oder Plattenformung>

[0116] Das Folien- oder Plattenformteil gemäß der Ausführungsform wird durch Formen des oben erwähnten zyklischen Olefin-Copolymers gemäß der Ausführungsform oder der Harzzusammensetzung gemäß der Ausführungsform hergestellt. Wie oben beschrieben, sind die zyklischen Olefin-Copolymere gemäß der Ausführungsform ausgezeichnet in der Verarbeitbarkeit und den mechanischen Eigenschaften (Zähigkeit). Daher ist es einfach, das zyklische Olefin-Copolymer in eine Folienform oder eine Plattenform zu bringen. Die resultierende Folie oder das Blatt, das geformt wird, weist ausgezeichnete mechanische Eigenschaften (Zähigkeit) auf.

[0117] Das Folien- oder Plattenformteil gemäß der Ausführungsform kann durch Formen des zyklischen Olefin-Copolymers gemäß der oben beschriebenen Ausführungsform allein oder eines Verbunds mit anderen Harzkomponenten oder Additiven, die je nach Bedarf hinzugefügt werden, in eine Folien- oder Plattenform durch bekanntes Extrusionsformen, wie z. B. Extrusionsformen unter Verwendung einer T-Düse, erhalten werden.

[Beispiele]

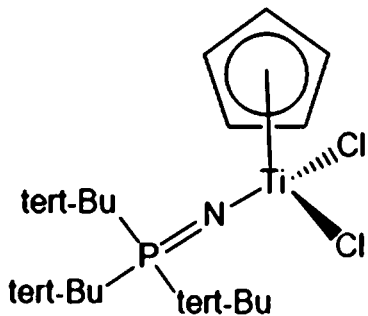
[0118] Die vorliegende Ausführungsform wird anhand der folgenden Beispiele näher beschrieben, doch ist die vorliegende Ausführungsform nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

[Beispiele 1 bis 7, Vergleichsbeispiele 1 und 2]

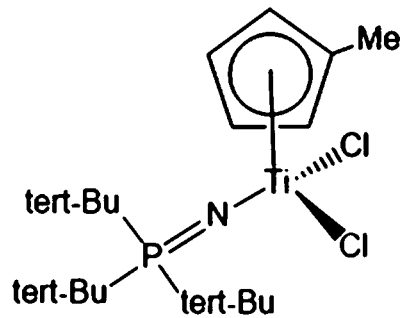
[0119] In jedem der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden 157 kg Decalin und 23 kg Norbornen in eine 1m³ SUS-Polymerisationsmaschine mit ausreichender Stickstoffsubstitution unter Stickstoffatmosphäre gegeben, und dann wurde TIBA (Triisobutylaluminium (hergestellt von Tosoh Finechem Corporation)/Toluollösung (1 mol/L)) als Promotor 1 in der in Tabelle 1 angegebenen Menge zugegeben (ausgenommen Beispiele 4 und Vergleichsbeispiele 1 und 2). Anschließend wurde Ethylen durch das Polymerisationsgerät geleitet, um es zu sättigen. Die Temperatur des Polymerisationsgeräts wurde auf 90°C und der Überdruck auf 0,9 MPa erhöht. Nachdem man sich vergewissert hatte, dass die Temperatur der Polymerisationsmaschine ausreichend stabilisiert war, wurde der Katalysator (Toluollösung) in der Menge zugegeben, die in Tabelle 1 für jedes Beispiel und Vergleichsbeispiel angegeben ist. In Beispiel 6 und Beispiel 7 wurde jedoch wie folgt vorgegangen. Das heißt, in Beispiel 6 wurde TMAO (siehe unten) langsam in den Katalysator 6 (Toluollösung) getropft, so dass die Menge an Trimethylaluminium, die dem Katalysator 6 zugesetzt wurde, 3 Äquivalente der Menge des Katalysators betrug, und dann bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt und in der in Tabelle 1 angegebenen Menge des Katalysators zugesetzt. In Beispiel 7 wurde eine Toluollösung von Trimethylaluminium langsam in den Katalysator 7 (Toluollösung) getropft, so dass die Menge des zugegebenen Trimethylaluminiums 3 Äquivalente der Menge des Katalysators betrug, und dann 1 Stunde lang bei Raumtem-

peratur gerührt, und es wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge des Katalysators zugegeben. In jedem Beispiel und Vergleichsbeispiel wurden 3 g des in Tabelle 1 gezeigten Promotors 2 zugegeben, und die Reaktion wurde 15 Minuten lang durchgeführt. Dann wurde die Polymerisation durch Zugabe von 2-Propanol zu der Polymerisationslösung gestoppt. In dem in Tabelle 1 gezeigten Promotor 2 steht „Borat“ für N-Methyldialkylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (Alkyl: C14 bis C18 (Durchschnitt: C17,5)) (hergestellt von Tosoh Finechem Corporation). TMAO-211 Toluollösung (eine Lösung von 9,0 Massenprozent (als Gehalt an Al-Atomen) Methylaluminoxan, hergestellt von Tosoh Finechem Corporation, die 26 Molprozent Trimethylaluminium zum Gesamtaluminium enthält) wurde für „TMAO“ verwendet, und MMAO-3A Toluollösung (6.5 Masse-% (als Gehalt an Al-Atomen) der Toluol-Lösung von Methylisobutylaluminoxan, ausgedrückt durch $[(CH_3)_{0.7} (iso-C_4H_9)_{0.3}AlO]_n$, hergestellt von Tosoh Finechem Corporation, das 6 Mol-% Trimethylaluminium im Verhältnis zum Gesamt-Al enthält) wurde für „MMAO“ verwendet. Die Strukturen der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Katalysatoren sind unten dargestellt.

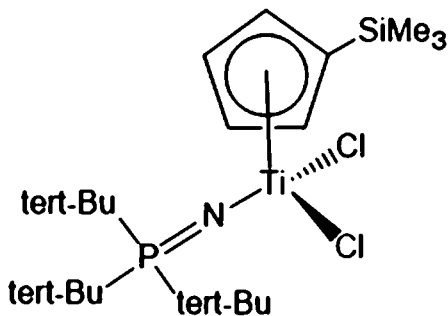
[Chemische Gruppierung 10]



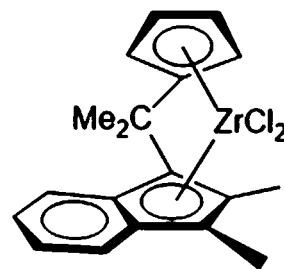
Katalysator 1



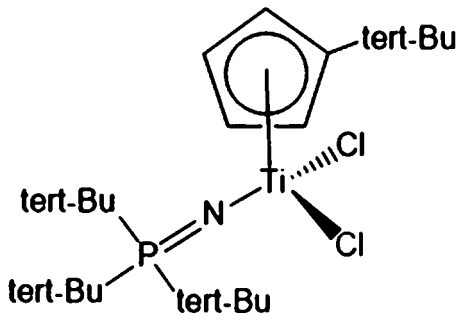
Katalysator 2



Katalysator 3

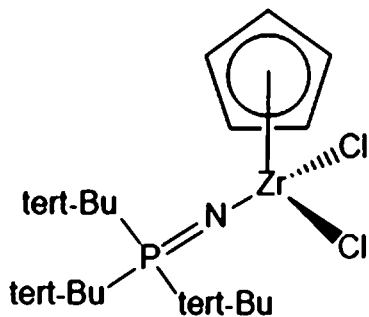


Katalysator 4

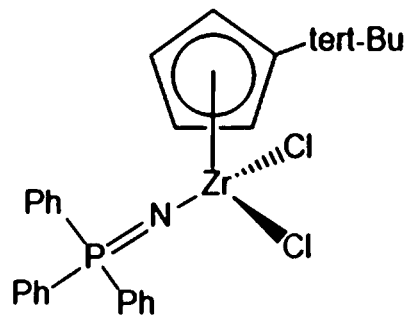


Katalysator 5

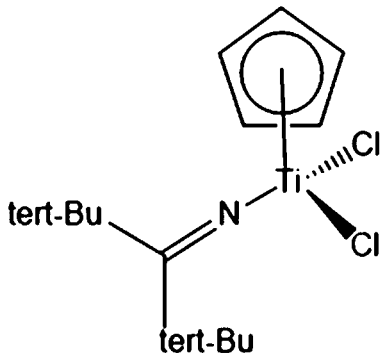
[Chemische Gruppierung11]



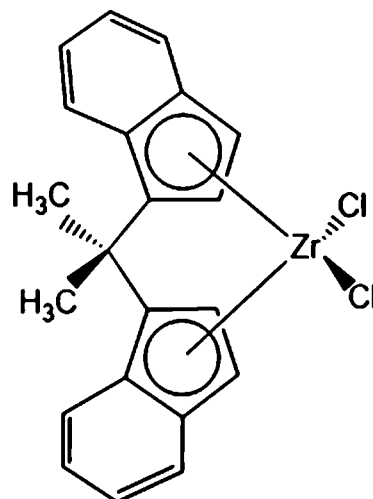
Katalysator 6



Katalysator 7



Katalysator 8



Katalysator 9

[0120] Die racemischen Diaden-, Meso-Diaden- und Triaden-Position wurden mittels ^{13}C -NMR für die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen zyklischen Olefin-Copolymere identifiziert und ihre Häufigkeiten (Mol-%) wurden berechnet. Der zentrale Peak des Lösungsmittels ($\text{C D}_{22} \text{Cl}_4$) wurde auf 74ppm festgelegt. Außerdem wurde das Verhältnis von meso-Diad-Position (mol%) zu racemo-Diad-Position (mol%) berechnet. Tabelle 1 zeigt die Berechnungsergebnisse. Da im Vergleichsbeispiel 3 alle in meso-Form vorlagen, werden sie mit „∞“ bezeichnet. Die Messbedingungen für die ^{13}C -NMR-Messung sind wie folgt.

- Messgeräte: AVANCE400III III, hergestellt von BRUKER Corporation.
- Messlösungsmittel: C D₂₂ Cl₄ (1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂)
- Temperatur der Messung: 100°C

<Molekulare Gewichtsmessung>

[0121] Das zahlengemittelte Molekulargewicht (M_n) und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht (M_w) wurden durch Gelpermeationschromatographie unter den folgenden Messbedingungen gemessen. Standardprobe: Es wurde monodisperses Polystyrol verwendet.

- Messgerät: hergestellt von Malvern Viscotek, TDA302 Detektor + Pump-Autosampler Gerät
- Detektor: RI
- Lösungsmittel für die Messung: Toluol
- Temperatur: 75°C

[Bewertung]

(1) Schmelzviskosität

[0122] Für die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen zyklischen Olefin-Copolymere wurde die Schmelzviskosität bei Zylindertemperaturen von 180, 220 und 260°C mit einem von Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. hergestellten Kapilographen unter Verwendung einer flachen Matrize von 1 mmφ×10 mL als Kapillare gemessen und die Schmelzviskosität bei 230°C bestimmt.

(2) Zugdehnung

[0123] Eine flache Platte von 70 mm×70 mm×2 mm Dicke wurde in einer Spritzgießmaschine (hergestellt von Sumitomo Heavy Industries, Ltd., Handelsname: SE75D) unter Verwendung des in jedem Beispiel und Vergleichsbeispiel erhaltenen zyklischen Olefin-Copolymers bei einer Zylindertemperatur von 220°C, einer Werkzeugtemperatur von 50°C und einer Einspritzgeschwindigkeit von 80 mm/s geformt, und es wurde ein Probekörper erhalten. An diesem Probekörper wurde die Zugdehnung (%) gemäß ISO527-1, 2 gemessen, und die Zugdehnung an der Streckgrenze und die Zugdehnung beim Bruch wurden bestimmt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[Tabelle 1]

		BSP 1	BSP 2	BSP 3	BSP 4	BSP 5	BSP 6	BSP 7	VE-BSP 1	VE-BSP 2
Katalysator	Typ	Kat 1	Kat 2	Kat 3	Kat 4	Kat 5	Kat 6	Kat 7	Kat 8	Kat 9
		verwendete Menge [mmol]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Promotor 1	Typ	TIBA	TIBA	TIBA	-	TIBA	TIBA	TIBA	-	-
	verwendete Menge [mmol]	750	750	750	-	750	750	750	-	-
Promotor 2	Typ	Borat	Borat	Borat	TMAO	Borat	Borat	Borat	MMAO	TMAO
	verwendete Menge [mmol]	2,3	2,3	2,3	3.000	2,3	2,3	2,3	3.000	3.000
Lösemittel	Decalin [kg]	157	152	147	150	140	104	109	165	163
	Norbornen [kg]	23	28	33	30	40	76	71	15	17
	Anteil meso diad [mol%]	2,1	1,9	0,72	0,028	0,34	2,9	1,4	0,12	4,7
	Anteil racemo diad [mol%]	4,3	5,5	1,1	0,18	0,17	4,1	2,5	4,1	0
	Meso/Racemo	0,49	0,35	0,65	0,16	2,00	0,71	0,55	0,03	∞
	Gehalt an triplets [mol%]	1,4	0,73	0,46	0,44	0,54	1,1	0,88	1,8	2,8
	Glasübergangstemperatur [° C]	81	77	70	80	71	85	92	79	78
	Mn [g/mol]	49.000	42.000	49.000	51.000	55.000	46.000	39.000	72.000	45.000
	Schmelzviskosität bei 230° C [Pa·s]	600	500	700	600	800	600	400	700	1.000
	Zugstreckdehnung [%]	3,6	3,6	3,4	3,4	3,3	3,5	3,7	3,3	3,7
	Zugdehnung bei Bruch [%]	24	23	25	16	24	26	25	11	27

[0124] Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die zyklischen Olefin-Copolymere der Beispiele 1 bis 7 eine niedrige Schmelzviskosität, eine hohe Zugstreckgrenze und Zugbruchdehnung sowie eine ausgezeichnete Zähigkeit (mechanische Eigenschaften) aufweisen. Das heißt, die zyklischen Olefin-Copolymere der Beispiele 1 bis 7 sind sowohl hinsichtlich der Verarbeitbarkeit als auch der mechanischen Eigenschaften ausgezeichnet. Insbesondere liegt in den Beispielen 1 bis 3, 6 und 7 das Verhältnis des Gehalts an meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt an racemo-Diad-Position (Mol-%) in einem besonders günstigen Bereich (0,20 bis 0,90), und es wurde ein besseres Gleichgewicht zwischen Schmelzviskosität (Verarbeitbarkeit) und Zähigkeit (mechanische Eigenschaften) erzielt als in den Beispielen 4 und 5, die nicht in diesem Bereich liegen. Andererseits ergaben die zyklischen Olefin-Copolymere der Vergleichsbeispiele 1 und 2 weder in Bezug auf die Schmelzviskosität noch in Bezug auf die Streckdehnung und die Zugdehnung bei Bruch gute Ergebnisse. Insbesondere bei Vergleichsbeispiel 1, bei dem der Wert des Verhältnisses weniger als 0,10 betrug, war die Zugdehnung bei Bruch schlecht. In Vergleichsbeispiel 2 überstieg der Verhältniswert des Gehalts an meso-Diad-Position (Mol-%) zum Gehalt an racemoartigen Diad-Position (Mol-%) 3,00, und die Schmelzviskosität war hoch.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Inconata, Tritto et al., Coordination Chemistry Reviews, 2006, Bd. 250, S. 212 bis 241 [0003]

Patentansprüche

1. Ein zyklisches Olefin-Copolymer, das eine von einem Norbornen-Monomer abgeleitete Grundeinheit und eine von Ethylen abgeleitete Grundeinheit enthält, wobei die vom Norbornenmonomer abgeleitete konstitutionelle Einheit eine meso-Diadenposition, eine racemo-Diadenposition und eine Triadenposition aufweist; und wobei ein Verhältniswert des Gehalts der meso-Diadenposition (mol%) zum Gehalt der racemo-Diadenposition (mol%) 0,10 bis 3,00 beträgt und der Gehalt der Triadenposition 2,5 mol% oder weniger beträgt.
2. Zyklisches Olefin-Copolymer nach Anspruch 1, wobei die Glasübergangstemperatur 110°C oder weniger beträgt.
3. Zyklisches Olefin-Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein Norbornen-Monomer und Ethylen in Gegenwart eines Katalysators mit einer Phosphinimid-Gruppe copolymerisiert sind.
4. Zyklisches Olefincopolymer nach Anspruch 3, wobei der Katalysator mit der Phosphinimidgruppe einen Cyclopentadienring aufweist und der Cyclopentadienring unsubstituiert ist oder mindestens eine Art von Methylgruppen und eine Trimethylsilylgruppe als Substituent aufweist.
5. Harzzusammensetzung, die das zyklische Olefincopolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
6. Ein Film- oder Folienformteil, erhalten durch Formen des cyclischen Olefincopolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder der Harzzusammensetzung nach Anspruch 5.

Es folgen keine Zeichnungen