



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월20일
 (11) 등록번호 10-1214355
 (24) 등록일자 2012년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 32/08 (2006.01) C08F 4/70 (2006.01)
 C08F 4/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7003323
 (22) 출원일자(국제) 2004년08월04일
 심사청구일자 2009년05월19일
 (85) 번역문제출일자 2006년02월17일
 (65) 공개번호 10-2006-0081701
 (43) 공개일자 2006년07월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/011156
 (87) 국제공개번호 WO 2005/019277
 국제공개일자 2005년03월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00296507 2003년08월20일 일본(JP)
 JP-P-2004-00023576 2004년01월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100226313 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
 일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메
 9반 2고오
 (72) 발명자
오시마, 노보루
 일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오
 메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
가이즈, 미찌따까
 일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오
 메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 적은 팔라듐 촉매량으로 환상 올레핀계 단량체를 부가 (공)중합할 수 있고, 환상 올레핀계 부가 (공) 중합체를 고효율성으로 제조할 수 있는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 하고 있다. 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법은, (a)팔라듐 화합물과, (b)특정의 인 화합물을 포함 하는 다성분계 촉매의 존재하에 특정 식으로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 환상 올레핀계 단량 체를 부가 중합하는 것을 특징으로 하고 있다.

(72) 발명자

에바따, 사또시

일본 1040045 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

이마무라, 다카시

일본 1040045 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

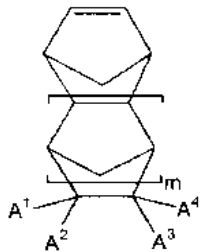
(a) 팔라듐 화합물과,

(b) (b-2) 탄소수 3 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기에서 선택된 치환기로, 그의 콘 앵글(Cone Angle: θ deg)이 170 내지 200인 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체인 인 화합물

을 포함하는 다성분계 촉매의 존재하에,

분자량 제어제로서 에틸렌을 사용하고, 하기 화학식 (1)로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 환상 올레핀계 단량체를 부가 중합하는 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

<화학식 (1)>



화학식 (1) 중, A¹ 내지 A⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 에스테르기, 옥세타닐기, 알콕시기, 트리알킬실릴기, 수산기를 포함하는 군에서 선택된 원자 또는 기이고, 이것들은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 산소 원자, 질소 원자 및 유황 원자에서 선택된 1종 이상의 원자를 포함하는 탄소수 0 내지 10의 연결기에 의해 환 구조로 연결되어 있을 수 있거나, 또는 A¹과 A²가 탄소수 1 내지 5의 알킬리덴기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환의 지환 또는 방향환, 탄소수 2 내지 20의 복소환을 형성할 수 있고, A¹과 A³이 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환의 지환 또는 방향환, 탄소수 2 내지 20의 복소환을 형성하고 있을 수 있고, m은 0 또는 1이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 다성분계 촉매가, 상기 (a)성분 및 (b-2)성분에 부가해서 (d)유기 알루미늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 유기 알루미늄 화합물(d)의 함유량이 팔라듐 화합물(a)의 팔라듐 1그램 원자당 0.1 내지 200몰인 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 팔라듐 화합물(a)이 팔라듐의 유기 카르복실산염 또는 β-디케톤 화합물인 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 다성분계 촉매가, 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 모노올레핀 또는 비공액 디엔, 단환상의 비공액 디엔, 및 직쇄상의 비공액 디엔을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물의 존재 하에서 제조된 촉매인 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

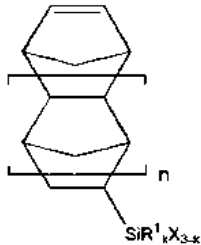
청구항 7

제1항에 있어서, 다성분계 촉매가, 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 또는 탄소수 1 내지 15의 탄화수소기를 1개 이상 가지는 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유도체, 또는 상기 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 및 상기 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유도체 모두의 존재하에서 제조된 촉매인 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

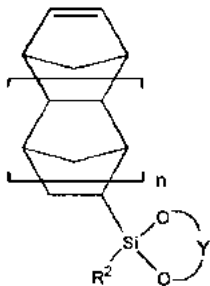
청구항 8

제1항에 있어서, 환상 올레핀계 단량체가 하기 화학식 (2)-1 또는 (2)-2로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

<화학식 (2)-1>



<화학식 (2)-2>



식 (2)-1 및 식 (2)-2 중, R^1 , R^2 는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기에서 선택된 치환기이고,

X는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,

Y는 탄소수 2 내지 4의 지방족 디올의 수산기의 잔기이고,

k는 0 내지 2의 정수이고,

n은 0 또는 1이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 화학식 (2)-1 또는 화학식 (2)-2로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 합계량으로 전체 환상 올레핀계 단량체 중 0.1 내지 30몰%의 비율로 사용하는 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)에서 A^1 내지 A^4 가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 15인 알킬기인 환상 올레핀계 단량체를 전체 환상 올레핀계 단량체 중 50몰% 이상 사용하는 것을 특징으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는 본 발명은 중합 활성이 뛰어난 팔라듐 화합물을 포함하는 특정 촉매의 존재하에 환상 올레핀 화합물을 부가 중합하여 광학 용도 등에 아주 적합하게 사용되는 환상 올레핀계 부가 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 경량화, 소형, 고밀도화의 요구에 따라 종래 무기 유리가 사용되고 있던 렌즈류, 밀봉재 등의 광학 부품, 백라이트, 도광판, TFT 기판, 터치 패널 등 액정 표시 소자 부품 등의 분야에서 광학 투명한 수지에 의한 대체가 진행되고 있다. 이러한 광학 투명한 수지로서 고투명성, 고내열성, 저흡수성이라고 하는 특징을 가지는 노르보르넨(비시클로[2.2.1]헵타-2-엔)계의 부가 중합체가 주목받고 있다.

[0003] 또 상기 특성에 부가해서 선 팽창 계수가 작아 열적인 치수 안정성도 뛰어나고, 내약품성이 있어 다른 부재와의 접착?밀착성이 뛰어난 투명 수지로서 노르보르넨(비시클로[2.2.1]헵타-2-엔)과 가수분해성의 실릴기를 가지는 환상 올레핀의 부가 중합체 및 그 가교체가 제안되어 있다(특허 문헌 1 참조).

[0004] 노르보르넨을 대표로 하는 환상 올레핀의 부가 중합체는 Ni, Pd, Ti, Zr, Cr 등의 천이 금속 화합물을 사용한 촉매를 사용해서 환상 올레핀계 단량체를 부가 중합함으로써 얻을 수 있었다(예를 들면 비특허 문헌 1 참조).

[0005] 또 촉매에 극성 치환기를 가지는 환상 올레핀계 화합물과 비극성의 환상 올레핀계 화합물의 부가 공중합체는 뛰어난 내열성, 투명성 이외에 접착?밀착성의 향상이나, 치수 안정성, 내약품성 향상을 위해 가교화할 수 있는 공중합체로서 유용하고, 이들 공중합체를 얻는 중합 촉매로서 후 주기 천이 금속인 Ni, Pd의 단일 착체나 Ni, Pd 화합물을 포함하는 다성분계 촉매가 주로 사용되어 왔다(특허 문헌 1, 2, 비특허 문헌 2 내지 11 참조).

[0006] 이들 촉매 중에서는 번잡한 촉매 합성 공정을 생략하기 위해 공업적으로는 단일 촉매보다도 다성분계의 Pd촉매가 사용되는 경우가 많다.

[0007] 또 중합 활성이 뛰어난 촉매로서 Pd 양이온의 배위자로서 포스핀 화합물이나 아민 화합물을 중성 도너로서 사용하고, 약한 카운터 음이온 배위자로서 초강산 음이온이 알려져 있다(특허 문헌 1, 3 내지 6, 비특허 문헌 12 참조).

[0008] 이들 선행 기술의 다성분계의 촉매는 다음의 몇 개의 성분을 제조함으로써 얻을 수 있다.

[0009] <촉매계 I>

- [0010] 1)Pd 화합물
- [0011] 2)중성의 포스핀 또는 아민 화합물
- [0012] 3)Pd 양이온의 약한 카운터 음이온이 될 수 있는 이온성의 화합물.

[0013] 4)유기 알루미늄 화합물

[0014] <촉매계 II>

- [0015] 1)중성의 포스핀이나 아민 화합물을 배위자로 하는 Pd 화합물
- [0016] 2)Pd 양이온의 약한 카운터 음이온이 될 수 있는 이온성의 화합물
- [0017] 3)유기 알루미늄 화합물

[0018] <촉매계 III>

- [0019] 1)σ-알킬, σ-아릴, π-알릴 등 Pd-C결합을 가지는 중성 도너를 배위자로 하는 Pd 화합물
- [0020] 2)Pd 양이온의 약한 카운터 음이온이 될 수 있는 이온성의 화합물

[0021] <촉매계 IV>

- [0022] 1) σ -알킬, σ -아릴, π -알릴 등 Pd-C결합을 가지는 중성 도너를 배위자로 하는 Pd 화합물
- [0023] 2) 루이스 산 화합물
- [0024] 이들 촉매에는 모두 중성 도너의 포스핀 또는 아민 화합물이 포함되어 있다. 그렇지만 σ -알킬, σ -아릴, π -알릴 등 Pd-C결합을 가지는 중성 도너를 배위자로 하는 Pd 화합물은 그 착체 합성이 번잡해져 공업적으로는 반드시 유리하다고는 할 수 없다. 그리고 종래 이러한 중성 도너 등에 대신해서 이온성의 포스포늄염을 촉매의 구성 성분으로 하는 촉매는 알려져 있지 않았다.
- [0025] 또 종래 기술의 중성 도너 촉매계를 사용하여 예를 들면 가수분해성 실릴기를 가지는 5-트리알콕시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔과 측쇄에 치환기가 없는 비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔(노르보르넨)의 중합을 탄화수소 용매 중에서 행하면 조성 분포가 있는 중합체가 생성되기 쉬워 중합중에 석출되거나, 얻어진 중합체가 백탁하는 수가 있었다. 이것은 5-트리알콕시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔의 반응성이 비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔의 반응성보다도 높기 때문에 중합 초기에 보다 많은 5-트리알콕시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔이 반응하여 중합체 중에 받아들여져 5-트리알콕시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율이 높은 부분을 가지는 중합체가 생성된다. 즉, 중합체의 구조 단위에 관해서 조성 분포가 생기기 때문에 중합 용매나 중합 반응 후반에 생성되는 중합체와의 용해성 또는 상용성이 저하하기 때문이라고 생각되고 있다.
- [0026] 또 5-트리알콕시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위에 관해서 조성 분포가 생기면 가수분해성 실릴기를 사용해서 가교시켜 가교체로 했을 때, 가교체 내의 가교 그물코가 불균일해져 치수 안정성이 뒤떨어지는 것이 되는 수가 있다.
- [0027] 이 때문에 이러한 조성 분포가 실질적으로 생기지 않는 중합 방법으로서 중합계에 한쪽 단량체를 연속 첨가 또는 순차 첨가하는 방법을 생각할 수 있는데, 공중합하는 단량체의 반응성 비가 크게 다르면 이러한 제어도 곤란하게 된다고 생각된다.
- [0028] 상기와 같은 조성 분포가 생겨도 중합중에 석출되는 것을 막는 방법으로서 5-트리알콕시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔과 측쇄 치환기의 탄소수가 3 이상인 알킬기를 가지는 환상 올레핀계 화합물을 공중합하는 방법도 있는데, 이러한 경우, 필름, 시트 등으로 만든 경우에, 유연성은 있지만 선 팽창 계수가 커져 치수 안정성의 점에서 문제가 생기는 수가 있다. 또 이러한 경우, 조성 분포가 보다 커지는 수가 있어, 얻어진 중합체의 투명성이나 가교체로 했을 때의 가교 그물코의 균일성에 문제가 생기기 쉬워지는 수가 있다.
- [0029] 또한 에스테르기 또는 옥세탄기를 가지는 환상 올레핀계 화합물과 비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔의 중합 반응에서는 전술의 가수분해성 실릴기를 가지는 환상 올레핀계 화합물의 경우와 달리, 에스테르기 또는 옥세탄기를 가지는 환상 올레핀계 화합물의 반응성이 비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔의 반응성보다 낮기 때문에 중합 초기에는 에스테르기 또는 옥세탄기를 가지는 환상 올레핀계 화합물 유래의 구조 단위의 비율이 낮은 중합체가 생성되는데, 이러한 중합에 있어서 조성 분포가 생기는 것에 대해서는 가수분해성 실릴기를 가지는 환상 올레핀계 화합물의 경우와 같아 같은 문제가 생기는 수가 있다.
- [0030] 이 때문에 가수분해성 실릴기, 에스테르기 또는 옥세탄기 등 극성의 치환기를 가지는 환상 올레핀계 화합물과 비극성의 환상 올레핀계 화합물의 중합 반응에 있어서, 상기와 같은 조성 분포가 실질적으로 생성되지 않고, 따라서 탄화수소 용매를 사용한 중합중에 석출되거나, 얻어진 중합체가 백탁되지 않는 촉매계가 요구되고 있다.
- [0031] 또한 Pd촉매는 고가인 것, Pd촉매가 중합체 중에 많이 잔존하면 착색하거나 투명성에 문제가 생기기 때문에, 적은 촉매량으로 중합이 가능한 중합 활성이 높은 촉매가 요구되고 있다.
- [0032] 또한 전술한 Pd 화합물을 포함하는 다성분계 촉매는 전 주기의 Ti, Zr 화합물을 포함하는 다성분계 촉매보다, 물, 메탄올 등에 비해 내성이 있지만, 중합 활성 향상을 위해 첨가되는 중성 도너의 포스핀은 저장중에 산소가 존재하면 포스핀옥시드로 산화되기 쉽고, 중합 활성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 특히 적은 촉매량으로의 중합에 있어서는 미량의 산소의 존재에서도 촉매 성분이 다른 것이 되어 그 영향이 크다.
- [0033] 이 때문에 공업 생산상, 중합계에 미량의 산소가 존재해도 중합 속도, 생성 중합체의 품질에 편차가 적은 촉매계가 요구되고 있었다.
- [0034] 또 접착?밀착성, 또는 내용제성, 내약품성을 가지는 환상 올레핀계 부가 중합체 가교물을 제조하는 경우에는 가교기가 되는 가수분해성 실릴기, 에스테르기 등의 극성의 치환기를 가지는 환상 올레핀계 화합물과 비극성의 환상 올레핀계 화합물을 부가 중합 반응시켜 가교체의 전구체가 되는 공중합체를 제조하는 공정을 통상 가지는데,

이러한 부가 중합 반응으로 형성된 공중합체로부터는 팔라듐 원자의 제거가 곤란한 경우가 많다. 이 때문에 해당 공중합체의 잔류 팔라듐이 많으면 광학 투명성의 저하를 초래한다고 하는 문제가 있다.

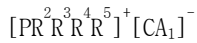
- [0035] 특허 문헌 1:USP 6,455,650
- [0036] 특허 문헌 2:USP 3,330,815
- [0037] 특허 문헌 3:일본 특허공개 평5-262821호 공보
- [0038] 특허 문헌 4:W000/20472호
- [0039] 특허 문헌 5:일본 특허공개 평10-130323호 공보
- [0040] 특허 문헌 6:일본 특허공개 2001-98035호 공보
- [0041] 비특허 문헌 1:Christoph Janiak, Paul G. Lassahn, *Macromol. Rapid Commun.* 22, p479(2001)
- [0042] 비특허 문헌 2:R.G.Schultz, *Polym. Lett. VOL. 4*, p541(1966)
- [0043] 비특허 문헌 3:Stefan Breunig, Wilhelm Risse, *Makromol. Chem.* 193, 2915(1992)
- [0044] 비특허 문헌 4:Adam L. Safir, Bruce M. Novak *Macromolecules*, 28, 5396(1995)
- [0045] 비특허 문헌 5:Joice P. Mathew et al. *Macromolecules*, 29, 2755-2763(1996)
- [0046] 비특허 문헌 6:Annette Reinmuth et al. *Macromol. Rapid Commun.* 17, 173-180(1996)
- [0047] 비특허 문헌 7:B. S. Heinz, *Acta Polymer* 48, 385(1997)
- [0048] 비특허 문헌 8:B. S. Heinz et al. *Macromol. Rapid Commun.* 19, 251(1998)
- [0049] 비특허 문헌 9:Nicole R. Grove et al. *J. Polym. Sci. PartB*, 37, 3003(1999)
- [0050] 비특허 문헌 10:April D. Hennis et al. *Organometallics*, 20, 2802(2001)
- [0051] 비특허 문헌 11:Seung UK Son et al. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 41, 76(2003)
- [0052] 비특허 문헌 12:John Lipian et al. *Macromolecules*, 35, 8969-8977(2002)
- [0053] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로서, 적은 팔라듐 촉매량으로 환상 올레핀계 단량체를 부가(공)중합할 수 있고, 환상 올레핀계 부가(공)중합체를 고효율성으로 제조할 수 있는 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.
- [0054] 또 본 발명은 특정의 환상 올레핀계 화합물과 가수분해성 실릴기 등의 극성 치환기를 가지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 단량체 조성물을 중합했을 경우에, 극성 치환기를 가지는 환상 올레핀계 화합물에 유래하는 구조 단위에 관해서 실질적으로 조성 분포가 생기지 않는, 고중합 활성의 촉매를 사용한 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.
- [0055] 또한 본 발명은 환상 올레핀계 화합물의 (공)중합 반응에 있어서, 미량의 산소가 존재해도 중합 활성에의 영향이 작고, 가수분해성의 실릴기 등의 극성 치환기를 가지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 모노머를 (공)중합하는 경우에도 고효율성으로 부가(공)중합할 수 있는 신규 촉매를 사용한, 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

발명의 상세한 설명

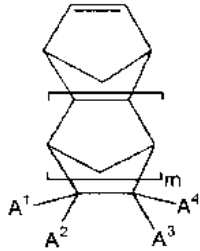
- [0056] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법은,
- [0057] (a) 팔라듐 화합물과,
- [0058] (b) (b-1) 하기 화학식 (b1)로 나타내어지는 포스포늄염, 및
- [0059] (b-2) 탄소수 3 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기에서 선택된 치환기로, 그의 콘 앵글(Cone Angle; θ deg)이 170 내지 200인 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체
- [0060] 를 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 인 화합물
- [0061] 을 포함하는 다성분계 촉매의 존재하에, 하기 화학식 (1)로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 환

상 올레핀계 단량체를 부가 중합하는 것을 특징으로 하고 있다.

화학식 (b1)



화학식 (1)



[0064] 화학식 (b1) 중, P는 인 원자, R²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기에서 선택된 치환기, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기에서 선택된 치환기, [CA₁]⁻은 카르복실산 음이온, 술폰산 음이온, 또는 B, P 또는 Sb에서 선택된 원자와 F원자를 포함하는 초강산 음이온에서 선택된 쌍 음이온을 나타내고,

[0065] 식 (1) 중, A¹ 내지 A⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 에스테르기, 옥세타닐기, 알콕시기, 트리알킬실릴기, 수산기를 포함하는 군에서 선택되는 원자 또는 기이고, 이것들은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 산소 원자, 질소 원자 및 유황 원자에서 선택된 1종 이상의 원자를 포함하는 탄소수 0 내지 10의 연결기에 의해 환 구조로 연결되어 있을 수 있거나, 또는 A¹과 A²가 탄소수 1 내지 5의 알킬리덴기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환의 지환 또는 방향환, 탄소수 2 내지 20의 복소환을 형성할 수 있고, A¹과 A³이 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환의 지환 또는 방향환, 탄소수 2 내지 20의 복소환을 형성하고 있을 수 있고, m은 0 또는 1이다.

[0066] 이러한 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에 있어서는 하기 두 가지의 바람직한 양태가 존재한다.

[0067] 1. 다성분계 촉매가, (a)팔라듐 화합물과, (b-1)로 나타내어지는 인 화합물과, (c)이온성 붕소 화합물, 이온성 알루미늄 화합물, 루이스산성의 알루미늄 화합물 및 루이스산성의 붕소 화합물에서 선택된 화합물을 포함하는 양태.

[0068] 2. 다성분계 촉매가, (a)팔라듐 화합물과, (b-2)로 나타내어지는 인 화합물과, (d)유기 알루미늄 화합물을 포함하는 양태.

[0069] 또한 상기 2에 있어서의 유기 알루미늄 화합물(d)의 함유량이 팔라듐 화합물(a)의 팔라듐 1그램 원자당 0.1 내지 200몰인 것이 바람직하다.

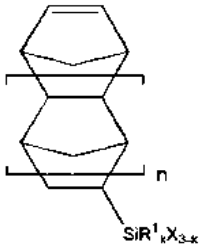
[0070] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에 있어서는 상기 팔라듐 화합물(a)이 팔라듐의 유기 카르복실산염 또는 β-디케톤 화합물인 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에 있어서는 다성분계 촉매가 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 모노올레핀 또는 비공액 디엔, 단환상의 비공액 디엔, 및 직쇄상의 비공액 디엔을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물의 존재하에서 제조된 촉매인 것이 바람직하다.

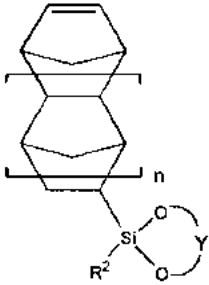
[0072] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에 있어서는 다성분계 촉매가, 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 및 (또는) 탄소수 1 내지 15의 탄화수소기를 1개 이상 가지는 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유도체의 존재하에서 제조된 촉매인 것이 바람직하다.

[0073] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에 있어서는 환상 올레핀계 단량체가 하기 화학식 (2)-1 또는 (2)-2로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

화학식 (2)-1



화학식 (2)-2



[0074]

[0075]

[0076] (식 (2)-1 및 식 (2)-2 중, R¹, R²는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기에서 선택된 치환기이고,

[0077] X는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기 또는 할로겐 원자이고,

[0078] Y는 탄소수 2 내지 4의 지방족 디올의 수산기의 잔기이고,

[0079] k는 0 내지 2의 정수이고, n은 0 또는 1이다.)

[0080] 이러한 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에서는 상기 화학식 (2)-1 및(또는) 화학식 (2)-2로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물을 합계량으로 전체 환상 올레핀계 단량체 중 0.1 내지 30몰%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0081] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에서는 상기 화학식 (1)에서 A¹ 내지 A⁴가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 15인 알킬기인 환상 올레핀계 단량체를 전체 환상 올레핀계 단량체 중 50몰% 이상 사용하는 것이 바람직하다.

[0082] 또한 본 출원은 특원 2003-296507호 및 특원 2004-23576호로부터의 우선권을 주장하는데, 인용함으로써 이것들을 인용한다.

[0083] <발명을 실시하기 위한 최선의 양태>

[0084] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.

[0085] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에서는 환상 올레핀계 단량체의 부가 중합을, 팔라듐 화합물 (a)과 특정의 화합물(b)을 포함하는 다성분계 촉매를 사용해서 행한다.

[0086] <다성분계 촉매>

[0087] 본 발명에서 사용하는 다성분계 촉매는,

[0088] (a) 팔라듐 화합물과,

[0089] (b) (b-1) 하기 화학식 (b1)로 나타내어지는 포스포늄염

[0090] (b-2) 탄소수 3 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기에서 선택된 치환기로, 그의 큰 앵글(Cone Angle; θdeg)이 170 내지 200인 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체

[0091] 를 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 인 화합물

- [0092] 을 포함한다.
- [0093] <화학식 (b1)>
- [0094] $[PR^2R^3R^4R^5]^+[CA_1]^-$
- [0095] 화학식 (b1) 중, P는 인 원자, R²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기에서 선택된 치환기, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기에서 선택된 치환기, [CA₁]⁻은 카르복실산 음이온, 술폰산 음이온, 또는 B, P 또는 Sb에서 선택된 원자와 F원자를 포함하는 초강산 음이온에서 선택된 쌍 음이온을 나타낸다.
- [0096] 이러한 본 발명에 따른 다성분계 촉매는 또한 필요에 따라
- [0097] (c)이온성 붕소 화합물, 이온성 알루미늄 화합물, 루이스산성의 알루미늄 화합물 및 루이스산성의 붕소 화합물에서 선택된 화합물 및(또는)
- [0098] (d)유기 알루미늄 화합물을 함유한다.
- [0099] 이하에 본 발명에서 사용하는 다성분계 촉매의 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0100] (a)팔라듐 화합물
- [0101] 팔라듐 화합물(a)로서는 팔라듐의 유기 카르복실산염, 유기 아인산염, 유기 인산염, 유기 술폰산염, β-디케톤 화합물, 할로젠화물 등을 들 수 있고, 이 중 팔라듐의 유기 카르복실산염 또는 β-디케톤 화합물이 탄화수소 용매에 용해되기 쉽고, 중합 활성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0102] 이들 화합물의 구체예로서는 팔라듐의 아세트산염, 프로피온산염, 말레산염, 푸마르산염, 부티르산염, 아디프산염, 2-에틸헥산산염, 나프텐산염, 올레산염, 도데칸산염, 네오데칸산염, 1,2-시클로헥산디카르복실산염, 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산염, 5-노르보르넨-2-카르복실산염, 벤조산염, 프탈산염, 테레프탈산염, 나프토에산염 등의 팔라듐의 유기 카르복실산염, 아세트산 팔라듐의 트리페닐포스핀 착체, 아세트산 팔라듐의 트리(m-톨릴)포스핀 착체, 아세트산 팔라듐의 트리시클로헥실포스핀 착체 등의 팔라듐의 유기 카르복실산의 착체, 팔라듐의 디부틸아인산염, 디부틸인산염, 디옥틸인산염, 인산 디부틸에스테르염 등의 아인산염, 인산염, 팔라듐의 도데실벤젠술폰산염, p-톨루엔술폰산염 등의 팔라듐의 유기 술폰산염, 비스(아세틸아세토네이트)팔라듐, 비스(헥사플로로아세틸아세토네이트)팔라듐, 비스(에틸아세토아세테이트)팔라듐, 비스(페닐아세토아세테이트)팔라듐 등의 팔라듐의 β-디케톤 화합물, 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐, 디클로로비스[트리(m-톨릴포스핀)]팔라듐, 디브로모비스[트리(m-톨릴포스핀)]팔라듐, 디클로로비스[트리(m-크실릴포스핀)]팔라듐, 디브로모비스[트리(m-크실릴포스핀)]팔라듐, [C₃H₅N₂]₂[PdCl₄]로 나타내어지는 이미다졸 착체, [Ph₃PCH₂C(O)CH₃]₂[Pd₂Cl₆]로 나타내어지는 아세토닐트리페닐포스포늄 착체 등의 팔라듐의 할로젠화물 착체 등을 들 수 있다. 또한 디벤질리덴아세톤팔라듐 [Pd₂(dba)₃] 이나 테트라키스[트리페닐포스핀]팔라듐 [Pd(P(Ph)₃)₄] 등, 아릴클로라이드, 벤질클로라이드, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 브로모나프탈렌 등의 할로젠화물과의 조합으로, 본 발명의 상기 (b-2)로 나타내어지는 특정의 포스핀 화합물의 존재하에서 아릴 또는 알릴팔라듐할라이드를 형성하는 0가의 팔라듐 화합물도 들 수 있다.
- [0103] 본 발명에 있어서는 팔라듐 화합물(a)로서 하기 화학식 (a1)로 나타내어지는 화합물을 사용하는 것도 바람직하다.
- 화학식 (a1)**
- [0104] Pd(R)(X)
- [0105] (식 (a1) 중, R은 탄소수 1 내지 20의 유기 카르복실산, 유기 술폰산, 유기 인산, 모노 또는 디인산 에스테르, 유기 아인산 및 β-디케톤에서 선택된 음이온, X는 할로젠 원자를 나타낸다.)
- [0106] 상기 화학식 (a1)로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 아세트산 팔라듐클로라이드, 2-에틸헥산산 팔라듐클로라이드, 나프텐산 팔라듐클로라이드, 올레산 팔라듐클로라이드, 도데칸산 팔라듐클로라이드, 네오데칸산 팔라듐클로라이드, 디부틸아인산 팔라듐클로라이드, 디부틸인산 팔라듐클

로라이드, 인산 디부틸에스테르의 팔라듐클로라이드, 도데실벤젠술포산 팔라듐클로라이드, p-톨루엔술포산 팔라듐클로라이드, 아세틸아세토네이트팔라듐클로라이드 등의 II가의 할로젠화 팔라듐 화합물을 들 수 있다.

- [0107] (b)인 화합물
- [0108] 인 화합물(b)로서는 하기 (b-1), (b-2)를 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 인 화합물을 들 수 있다.
- [0109] (b-1)화학식 (b1)로 나타내어지는 포스포늄염
- [0110] <화학식 (b-1)>
- [0111] $[PR^2R^3R^4R^5]^+[CA_1]^-$
- [0112] [화학식 (b1) 중, P는 인 원자, R²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기에서 선택된 치환기, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기에서 선택된 치환기, [CA₁]⁻는 카르복실산 음이온, 술포산 음이온, β-디케톤, 또는 B, P 또는 Sb에서 선택된 원자와 F원자를 포함하는 초강산 음이온에서 선택된 쌍 음이온을 나타낸다.],
- [0113] (b-2)탄소수 3 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기에서 선택된 치환기로, 그의 콘 앵글(Cone Angle; θ deg)이 170 내지 200인 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체.
- [0114] 이하, 이들 각 인 화합물에 대해서 설명한다.
- [0115] (b-1)은 상기 화학식 (b1)로 나타내어지는 포스포늄염이다. 본 발명에 있어서 사용되는 이러한 포스포늄염의 구체예로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 테트라페닐포스포늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리시클로헥실포스포늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리시클로헥실포스포늄테트라플루오로보레이트, 트리시클로헥실포스포늄옥타노에이트, 트리시클로헥실포스포늄아세테이트, 트리시클로헥실포스포늄트리플로로메탄술포네이트, 트리시클로헥실포스포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리시클로헥실포스포늄헥사플루오로아세틸아세토네이트, 트리시클로헥실포스포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리시클로헥실포스포늄도데실벤젠술포네이트, 트리페닐포스포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄헥사플루오로포스포네이트, 트리스(3-메틸페닐)포스포늄테트라키스(3,5-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리옥틸포스포늄테트라키스(3,5-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리옥틸포스포늄 p-톨루엔술포네이트트리(o-톨릴)포스포늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(펜타플루오로페닐)포스포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리(t-부틸)포스포늄트리플루오로메탄술포네이트 등을 들 수 있다. 바람직하게는 트리시클로헥실포스포늄염, 트리(펜타플루오로페닐)포스포늄염, 트리(o-톨릴)포스포늄염이다.
- [0116] 본 발명에서는 인 화합물(b)로서 이러한 포스포늄염(b-1)을 사용함으로써 공중합 반응에서 조성 분포가 적은 공중합체를 얻을 수 있기 때문에, 생성되는 환상 올레핀계 부가 중합체가 현저하게 고분자량화하여 중합체 용액이 고체화 팽윤 상태가 되거나 중합체가 침전되는 것을 아주 적합하게 방지할 수 있다. 이 때문에, 얻어진 환상 올레핀계 부가 중합체는 용액 유연법에 의한 필름, 시트, 박막에의 성형 등에도 아주 적합하게 제공할 수 있다.
- [0117] (b-2)는 탄소수 3 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기에서 선택된 치환기로, 그의 콘 앵글(Cone Angle; θ deg)이 170 내지 200인 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물과의 부가 착체이다. 본 발명에 있어서는 (b-2)성분의 원료로서는 이러한 특성의 포스핀 화합물을 사용하는 것이 중요한 기술적 요건이다. 다른 포스핀 화합물을 사용한 것에서는 생성되는 환상 올레핀계 부가 중합체가 현저하게 고분자량화하여 중합체 용액이 고체화 팽윤 상태가 되거나 중합체가 침전하는 수가 있고, 이러한 경우에는 용액 유연법에 의한 필름, 시트 및 박막에의 성형은 곤란한 경우가 있다.
- [0118] (b-2)의 원료로서 사용되는 포스핀 화합물은 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 치환기로 하는 3가의 전자 공여성 인 화합물(제3급 포스핀 화합물)이다. 여기서 제3급 포스핀 화합물의 콘 앵글(Cone Angle; θ deg)은 문헌 [C. A. Tolman, Chem. Rev. Vol. 77, 313(1977)]에 계산되어 있고, 금속 원자와 인 원자의 결합 거리를 2.28 Å로서 금속과 인 원자의 3개의 치환기로 형성되는 모델로 측정되는 원추각θ이다.
- [0119] 본 발명에서 사용되는 콘 앵글:θ deg가 170 내지 200인 포스핀 화합물로서는 예를 들면 트리시클로헥실포스핀,

디-t-부틸페닐포스핀, 트리네오펜틸포스핀, 트리(t-부틸)포스핀, 트리(펜타플루오로페닐)포스핀, 트리(o-톨릴)포스핀 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 또 디-t-부틸-2-비페닐포스핀, 디-t-부틸-2'-디메틸아미노-2-비페닐포스핀, 디시클로헥실-2-비페닐포스핀, 디시클로헥실-2'-i-프로필-2-비페닐포스핀 등도 들 수 있다.

[0120] (b-2)의 원료로서 사용되는 유기 알루미늄 화합물은 루이스산으로서 작용하고, 상기 포스핀 화합물과 부가 착체를 형성하는 화합물로서, 알루미늄-알킬 결합을 1개 이상 가지는 화합물이다. 이러한 유기 알루미늄 화합물로서는 문헌 [사에구사 등, 촉매, Vol. 7, p43(1965)]에 기재되는 방법으로 유기 알루미늄 화합물에 크산톤을 배위시켰을 때, 적외 스펙트럼으로 측정되는 크산톤의 카르보닐(C=O)의 신축 진동의 흡수 스펙트럼의 시프트값($\Delta\nu_{C=O}$)이 50cm^{-1} 이상인 산성도를 가지는 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다.

[0121] 이러한 유기 알루미늄 화합물로서는 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디클로라이드, 세스키에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄플로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드, 디부틸알루미늄클로라이드, 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 디부틸알루미늄히드ريد 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 또한 디에틸알루미늄에톡시드, 디에틸알루미늄메톡시드, 에틸알루미늄디에톡시드 등의 알킬알루미늄알콕시드 화합물은 산성도의 점에서 바람직하지 않다.

[0122] 전술한 특정의 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체인 (b-2)는 통상, 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 조성비가 몰비로 1:1의 착체이다. 이러한 부가 착체는 예를 들면 특정의 포스핀 화합물 1몰에 대해서 유기 알루미늄 1 내지 10몰을 0 내지 100°C의 범위에서 가해 반응시킴으로써 형성된다. 착체의 형성에는 특정의 포스핀 화합물 1몰에 대해서 유기 알루미늄 화합물이 1.0몰이면 충분하고, 과잉의 유기 알루미늄 화합물은 후술의 조촉매 성분인 (d)유기 알루미늄으로서 작용한다.

[0123] 본 발명에서는 인 화합물(b)로서 이러한 부가 착체 (b-2)를 사용한 경우에는 착체를 형성하지 않는 포스핀 화합물보다도 산소에 대한 산화 내성이 증가하여 장기간 용액 상태로 보존해도 안정된 것이 되기 때문에 바람직하다. 또 이러한 부가 착체 (b-2)를 사용한 경우에는 중합계에 산소가 존재해도 중합 활성의 저하가 작은 것이 되기 때문에 바람직하다.

[0124] (c)이온성 붕소 화합물, 이온성 알루미늄 화합물, 루이스산성의 알루미늄 화합물 및 루이스산성의 붕소 화합물에서 선택된 화합물

[0125] 본 발명에서 사용하는 다성분계 촉매는 특히 상기 (b)성분으로서 (b-1)의 인 화합물을 사용하는 경우, (c)이온성 붕소 화합물, 이온성 알루미늄 화합물, 루이스산성의 알루미늄 화합물 및 루이스산성의 붕소 화합물에서 선택된 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0126] 이온성 붕소 화합물로서는 예를 들면 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(2,4,6-트리플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄테트라페닐보레이트, 트리부틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디페닐아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0127] 이온성 알루미늄 화합물로서는 예를 들면 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐카르베늄테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]알루미늄에이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(2,4,6-트리플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐카르베늄테트라페닐알루미늄에이트 등을 들 수 있다.

[0128] 루이스산성의 알루미늄 화합물로서는 예를 들면 3불화 알루미늄에테르 착체, 에틸디플루오로알루미늄, 에톡시디플루오로알루미늄, 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄, 트리스(3,5-디플루오로페닐)알루미늄, 트리스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)알루미늄 등을 들 수 있다.

[0129] 루이스산성의 붕소 화합물로서는 예를 들면 트리스(펜타플루오로페닐)붕소, 트리스(3,5-디플루오로페닐)붕소, 트리스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)붕소, 3불화 붕소?에테르 착체 등을 들 수 있다.

[0130] 본 발명에 있어서는 이들 (c)성분 중, 이온성 붕소 화합물이 중합 활성의 점에서 가장 바람직하다.

[0131] (d)유기 알루미늄 화합물

[0132] 본 발명에서 사용하는 다성분계 촉매는 특히 (b)성분으로서 상기 (b-2)의 인 화합물을 사용하는 경우, (d)유기

알루미늄 화합물을 조촉매로서 함유하는 것이 바람직하다.

- [0133] (d)유기 알루미늄 화합물은 1개 이상의 알루미늄-알킬기를 가지는 알루미늄 화합물이고, 예를 들면 메틸알모크산, 에틸알모크산, 부틸알모크산 등의 알킬알모크산 화합물, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄 화합물, 디이소부틸알루미늄히드ريد, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄플루오라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드 등의 알킬알루미늄 화합물 및 할로겐화 알킬알루미늄 화합물, 또는 상기 알킬알모크산 화합물과 상기 알킬알루미늄 화합물의 혼합물 등이 아주 적합하게 사용된다.
- [0134] 다성분계 촉매의 제조
- [0135] 본 발명에 따른 다성분계 촉매는 전술의 (a)성분, (b)성분과 필요에 따라 전술의 (c)성분 및(또는) (d)성분을 함유한다. 본 발명에서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이들 각 촉매 성분을 이하의 범위의 사용량으로 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0136] (a)의 팔라듐 화합물은 환상 올레핀계 단량체 1몰에 대해서 0.0005 내지 0.05밀리몰 Pd원자의 범위에서, 바람직하게는 0.001 내지 0.05밀리몰 Pd원자의 범위에서, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.01밀리몰의 범위에서 사용된다. 특히 팔라듐 화합물로서 유기 카르복실산염 또는 β-디케톤 화합물을 사용하면 환상 올레핀계 단량체 1몰당 0.01밀리그램 이하, 바람직하게는 0.001 내지 0.01밀리몰 Pd원자로 부가 중합할 수 있다.
- [0137] (b)의 특정의 인 화합물은 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 통상 0.05 내지 20몰의 범위에서 사용된다. (b)성분으로서 전술한 포스포늄염(b-1)을 사용하는 경우에는 (b-1)은 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 통상 0.5 내지 20몰, 바람직하게는 0.5 내지 5몰의 범위에서 사용된다. 또 (b)성분으로서 전술한 부가 착체 (b-2)를 사용하는 경우에는 (b-2)는 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 통상 0.1 내지 10몰, 바람직하게는 0.5 내지 3.0몰의 범위에서 사용된다.
- [0138] (c)의 이온성 붕소 화합물 등은 (b)성분으로서 (b-1)을 사용하는 경우에 특히 바람직하게 사용되고, (b-2)를 사용하는 경우에는 필요에 따라 사용되는 것으로, 다성분계 촉매가 (c)성분을 포함하는 경우, 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 0.2 내지 20몰, 바람직하게는 0.5 내지 10몰, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5몰의 범위에서 사용된다.
- [0139] (d)의 유기 알루미늄 화합물은 (b)성분으로서 (b-2)를 사용하는 경우에 특히 바람직하게 사용되고, (b-1)성분을 사용하는 경우에는 필요에 따라 사용되는 것으로, 유기 알루미늄 화합물을 사용함으로써 중합 활성의 향상이나, 촉매계가 산소 등의 불순물에 대해서 내성이 증가한다고 하는 효과를 기대할 수 있다. 다성분계 촉매가 유기 알루미늄 화합물(d)을 포함하는 경우, 유기 알루미늄 화합물(d)은 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 0.1 내지 200몰, 바람직하게는 0.5 내지 200몰의 범위에서 사용된다. 특히 유기 알루미늄 화합물(d)은 (b)성분으로서 전술한 포스포늄염(b-1)을 사용하는 경우에는 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 0.5 내지 10몰의 범위에서, (b)성분으로서 전술한 부가 착체 (b-2)를 사용하는 경우에는 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 0.5 내지 20몰의 범위에서 사용된다.
- [0140] 본 발명에 있어서는 중합계 내에 전술의 각 성분을 포함하는 다성분계 촉매가 존재할 수 있고, 각 촉매의 첨가 순 등의 제조법이나 사용법에 특별히 제한은 없다. 즉, 이들 다성분계 촉매를 구성하는 성분은 미리 혼합한 후에 환상 올레핀계 단량체에 첨가할 수 있고, 또 환상 올레핀계 단량체가 존재하는 중합계 내에 각 성분을 동시에 또는 순차적으로 직접 첨가할 수 있다.
- [0141] 또 본 발명에 따른 다성분계 촉매는 전술한 바와 같이 각 촉매 성분을 단순히 혼합하거나, 또는 중합계에 첨가함으로써 제조할 수 있는데, 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 모노올레핀 화합물, 그 비공액 디엔, 단환상 및 직쇄상의 공액 디엔 및 비공액 디엔에서 선택된 화합물(이하, 디엔 등의 화합물이라고도 한다)의 존재하에 제조하는 것도 바람직하다. 특히 (b)성분으로서 전술의 부가 착체 (b-2)성분을 사용하는 경우에는 촉매의 제조를 디엔 등의 화합물의 존재하에 행하는 것이 바람직하다. 다성분계 촉매의 제조시에 디엔 등의 화합물을 사용하는 경우, 이들 디엔 등의 화합물은 팔라듐 화합물(A)의 Pd 1그램 원자당 통상 0.5 내지 1000몰의 범위에서 사용할 수 있다. 다성분계 촉매의 제조를, 직쇄상 및(또는) 단환상의 모노올레핀 화합물의 존재하에 행한 경우에는 촉매의 중합 활성이 충분하지 않은 경우가 있다. 또 다성분계 촉매의 제조를, 직쇄상의 공액 또는 비공액의, 트리엔 이상의 폴리엔의 존재하에 행한 경우에는 촉매가 용매에 불용이 되거나 얻어지는 중합체가 결화하는 경우가 있다.
- [0142] 또한 본 발명에 있어서, 단량체로서 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 모노올레핀을 사용해서

해당 단량체가 존재하는 중합계 내에 각 촉매 성분을 도입하여 중합을 하는 경우에는 다성분계 촉매의 제조를, 중합 모노머 이외의 디엔 등의 화합물을 별도 사용해서 하지 않을 수 있다.

- [0143] 다성분계 촉매를 제조할 때에 사용할 수 있는 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 모노올레핀 화합물로서는 예를 들면 후술하는 특정 단량체 (1)로서도 사용할 수 있는
- [0144] 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0145] 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-엔,
- [0146] 트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데카-9-엔,
- [0147] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0148] 및 이들 화합물의 탄소수가 1 내지 15인 알킬, 시클로알킬 및 아릴 치환체 등을 들 수 있다.
- [0149] 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 비공액 디엔 화합물로서는 예를 들면 비시클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-3,8-디엔, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]도데카-4,9-디엔,
- [0150] 펜타시클로[9.2.0^{2,10}.0^{3,8}.1^{1,11}.1^{4,7}]펜타데카-5,12-디엔,
- [0151] 1,4-비스(2-비시클로[2.2.1]헵타-5-에닐)부탄,
- [0152] 1,4-비스(2-비시클로[2.2.1]헵타-5-에닐)헥산,
- [0153] 1,4-비스(2-비시클로[2.2.1]헵타-5-에닐메틸)벤젠,
- [0154] 디메틸비스(2-비시클로[2.2.1]헵타-5-에닐메틸)실란,
- [0155] 메틸트리스(2-비시클로[2.2.1]헵타-5-에닐메틸)실란,
- [0156] 5-비닐비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0157] 5-비닐리텐비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0158] 5-이소프로필리텐비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 등을 들 수 있다.
- [0159] 직쇄상 공액 디엔 화합물로서는 예를 들면 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 등을 들 수 있다.
- [0160] 단환상 공액 디엔 화합물로서는 예를 들면 1,3-시클로헥사디엔, 1,3-시클로옥타디엔 등을 들 수 있다.
- [0161] 직쇄상 비공액 디엔 화합물로서는 예를 들면 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔 등을 들 수 있다.
- [0162] 단환상 비공액 디엔 화합물로서는 예를 들면 1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔 등을 들 수 있다.
- [0163] 본 발명에 따른 다성분계 촉매의 제조는 이들 중 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 구조를 가지는 다환상의 모노올레핀, 그 비공액 디엔, 단환상의 비공액 디엔 화합물에서 선택된 화합물의 존재하에서 행하는 것이 중합 활성의 점에서 바람직하다.
- [0164] 전술한 (a), (b) 및 필요에 따라 (c), (d)성분으로 형성되는 촉매는 탄화수소계 용매에 대한 용해도가 낮은 경우가 있고, 중합 용매의 종류에 따라서는 중합계에 첨가했을 때에 일시적으로 석출되어 중합 활성이 저하하는 경우가 있지만, 본 발명에 따른 다성분계 촉매의 제조를 디엔 등의 화합물의 존재하에 행하면 이러한 중합 활성 저하의 문제를 경감 또는 해소할 수 있다. 또한 이러한 효과는 다성분계 촉매가 전술과 같은 디엔 등의 화합물의 존재하에 제조되었을 경우에, 디엔 등의 화합물과 촉매 사이에서 착체를 형성하는 것에 기인한다고 생각된다. 또 디엔 등의 화합물과 촉매 사이에서 형성된 착체가, 중합 반응의 기점이 되었을 경우에는 중합시에 폴리머쇄가 2방향으로 늘어나게 되어 분자량 분포가 넓은 중합체를 얻는 것도 가능해진다.
- [0165] 디엔 등의 화합물의 존재하에 다성분계 촉매를 제조하는 방법으로서는 예를 들면 a)전술의 디엔 등의 화합물의 존재하에서 촉매 성분 (a), (b) 및 필요에 따라 (c), (d)를 미리 혼합해서 촉매 제조한 후, 단량체와 중합 용매의 혼합물에 첨가하는 방법, b) 단량체, 중합 용매 및 전술의 디엔 등의 화합물의 혼합물에, 촉매 성분 (a), (b) 및 필요에 따라 (c), (d)의 각 성분을 직접, 순차 첨가해서 촉매 제조하는 방법 등의 방법을 들 수 있다.

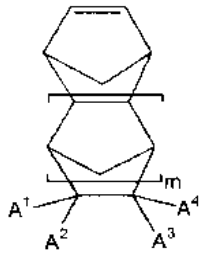
이들 방법에 있어서, 촉매 성분의 첨가 순서에 관해서 제한은 특별히 없다.

[0166] 또 다성분계 촉매를 제조하는 방법으로서 c) 단량체와 탄화수소 용매의 혼합물의 존재하에서, 특정의 포스핀 화합물과 착체 형성용의 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체 (b-2)를 형성한 후, 촉매 성분(a)과 필요에 따라 (c)성분 및(또는) (d)성분을 첨가하는 방법도 들 수 있다. 이러한 방법에 있어서는 부가 착체 (b-2)를 형성할 때에 사용한 유기 알루미늄 화합물 중, 특정의 포스핀 화합물 1몰에 대해서 1몰을 넘은 과잉량의 유기 알루미늄 화합물은 필요에 따라 사용되는 조촉매인(d)성분으로서의 유기 알루미늄 화합물로서 작용하기 때문에, 마지막에 첨가하는(d)성분의 유기 알루미늄 화합물의 첨가량을 줄이거나 또는 생략하는 것도 가능하다.

[0167] <환상 올레핀계 단량체>

[0168] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 제조 방법에서는 하기 화학식 (1)로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물(이하, 특정 단량체 (1)이라고 한다)을 포함하는 환상 올레핀계 단량체를 부가 중합한다.

[0169] <화학식 (1)>



[0170] (식 (1) 중, A¹ 내지 A⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 에스테르기, 옥세타닐기, 알콕시기, 트리알킬실릴기, 수산기를 포함하는 군에서 선택되는 원자 또는 기이고, 이것들은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 산소 원자, 질소 원자 및 유황 원자에서 선택된 1종 이상의 원자를 포함하는 탄소수 0 내지 10의 연결기에 의해 환 구조로 연결되어 있을 수 있다. 또 A¹과 A²가 탄소수 1 내지 5의 알킬리덴기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환의 지환 또는 방향환, 탄소수 2 내지 20의 복소환을 형성할 수 있고, A¹과 A³이 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환의 지환 또는 방향환, 탄소수 2 내지 20의 복소환을 형성하고 있을 수 있다. m은 0 또는 1이다.)

[0172] 특정 단량체 (1)의 구체예로서는 하기 화합물을 예시할 수 있는데, 본 발명은 이들 구체예로 한정되는 것은 아니다.

- [0173] 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0174] 5-메틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0175] 5-에틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0176] 5-프로필비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0177] 5-부틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0178] 5-(1-부테닐)비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0179] 5-펜틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0180] 5-헥실비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0181] 5-헵틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0182] 5-옥틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0183] 5-데실비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0184] 5-도데실비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0185] 5-시클로헥실비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,

- [0186] 5-비닐비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0187] 5-알릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0188] 5-에틸리덴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0189] 5-페닐비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0190] 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0191] 5-메틸-6-에틸비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0192] 5-플로로-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0193] 5-클로로-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0194] 5-벤질-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0195] 5-인다닐-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0196] 5-트리메틸실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0197] 5-트리에틸실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0198] 5-메톡시-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0199] 5-에톡시-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0200] 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-엔,
- [0201] 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-3,8-디엔,
- [0202] 트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데카-9-엔,
- [0203] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0204] 9-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0205] 9-에틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0206] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 메틸,
- [0207] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 t-부틸,
- [0208] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2,3-디카르복실산 메틸,
- [0209] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2,3-무수 카르복실산,
- [0210] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-N-시클로헥실-2,3-카본이미드,
- [0211] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-N-페닐-2,3-카본이미드,
- [0212] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-스피로-3'-exo-무수 숙신산,
- [0213] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-메틸카르복실산 메틸-2-카르복실산 메틸,
- [0214] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-스피로-부틸로락톤,
- [0215] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-스피로-N-시클로헥실-숙신이미드,
- [0216] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-스피로-N-페닐-숙신이미드,
- [0217] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸,
- [0218] 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸,
- [0219] 5-[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,

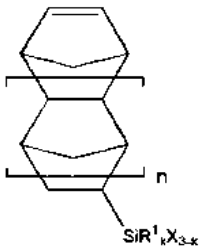
- [0220] 5-[(3-옥세타닐)메톡시]비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0221] 스피로-5-(3-옥세타닐)비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0222] 비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산(3-에틸-3-옥세타닐)메틸.

[0223] 이러한 특정 단량체 (1)은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다.

[0224] 본 발명에 있어서는 환상 올레핀계 단량체로서 상기 화학식 (1)에서 A¹ 내지 A⁴가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 15인 알킬기인 특정 단량체 (1)을, 전체 환상 올레핀계 단량체 중 50몰% 이상의 비율로 사용하는 것도 바람직하다.

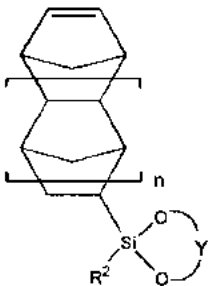
[0225] 본 발명에 있어서는 환상 올레핀계 단량체가, 특정 단량체 (1)에 부가해서 하기 화학식 (2)-1 및(또는) 하기 화학식 (2)-2로 나타내어지는 환상 올레핀계 화합물(이하, 특정 단량체 (2)라고 한다)을 포함하는 것도 바람직하다. 특정 단량체 (2)를 포함하는 환상 올레핀계 단량체를 사용한 경우에는 얻어진 환상 올레핀계 부가 중합체에 가교성을 부여할 수도 있다. 즉, 특정 단량체 (2)를 포함하는 환상 올레핀계 단량체를 사용함으로써 환상 올레핀계 부가 중합체의 분자 중에 가수분해성 실릴기를 도입할 수 있고, 이러한 가수분해성 실릴기가 실록산 결합에 의한 가교 부위로서 작용한다. 또 이러한 가수분해성 실릴기가 다른 부제와 접착?밀착하기 위한 부위로서도 작용하기 때문에, 환상 올레핀계 부가 중합체의 다른 부제와의 접착?밀착성 향상에도 기여하는 것을 기대할 수 있다

[0226] <화학식 (2)-1>



[0227]

[0228] <화학식 (2)-2>



[0229]

[0230] (식 (2)-1 및 식 (2)-2 중, R¹, R²는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기에서 선택된 치환기이고,

[0231] X는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이고,

[0232] Y는 탄소수 2 내지 4의 지방족 디올의 수산기의 잔기이고,

[0233] k는 0 내지 2의 정수이고, n은 0 또는 1이다.)

[0234] 상기 화학식 (2)-1 및 (2)-2로 나타내어지는 특정 단량체 (2)의 구체예로서는 하기 화합물을 예시할 수 있는데, 본 발명은 이들 구체예로 한정되는 것은 아니다.

[0235] 화학식 (2)-1로 나타내어지는 특정 단량체 (2)로서는 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0236] 5-트리메톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,

[0237] 5-트리에톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,

- [0238] 5-메틸디메톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0239] 5-메틸디에톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0240] 5-메틸디클로로실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0241] 9-트리메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0242] 9-트리에톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0243] 9-메틸디메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0244] 9-에틸디메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0245] 9-시클로헥실디메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0246] 9-페닐디메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0247] 9-디메틸메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0248] 9-트리클로로실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0249] 9-디클로로메틸실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0250] 9-클로로디메틸실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0251] 9-클로로디메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0252] 9-디클로로메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0253] 9-클로로메틸메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔.
- [0254] 이것들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다.
- [0255] 또 상기 화학식 (2)-2로 나타내어지는 특정 단량체 (2)로서는 예를 들면 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0256] 5-[1'-메틸-2',5'-디옥사-1'-실라시클로펜틸]-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0257] 5-[1'-페닐-2',5'-디옥사-1'-실라시클로펜틸]-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0258] 9-[1'-메틸-2',5'-디옥사-1'-실라시클로펜틸]-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0259] 9-[1'-페닐-2',5'-디옥사-1'-실라시클로펜틸]-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔.
- [0260] 이것들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다. 또 특정 단량체 (2)로서는 상기 화학식 (2)-1로 나타내어지는 화합물의 1종 이상과, 상기 화학식 (2)-2로 나타내어지는 화합물의 1종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0261] 이들 특정 단량체 (2)중에서,
- [0262] 5-트리메톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0263] 5-트리에톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0264] 5-메틸디메톡시실릴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0265] 9-트리메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0266] 9-메틸디메톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,
- [0267] 9-트리에톡시실릴-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔,

- [0268] 5-[1'-메틸-2',6'-디옥사-4',4'-디메틸-1'-실라시클로헥실]-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔,
- [0269] 5-[1'-메틸-2',6'-디옥사-4'-메틸-1'-실라시클로헥실]-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔이 바람직하다.
- [0270] 본 발명에 있어서는 특정 단량체 (1) 및 특정 단량체 (2)의 사용량에 대해서 특별히 한정되는 것은 아니고, 얻어지는 중합체에 요구되는 특성에 따라 적당히 선택할 수 있는데, 통상, 특정 단량체 (1)의 사용 비율은 전 단량체에 대해서 50몰% 이상이다. 또 특정 단량체 (2)의 사용 비율은 통상, 전 단량체에 대해서 0.1 내지 30몰%의 범위이다.
- [0271] 또한 본 발명에 있어서는 특정 단량체 (1)과 특정 단량체 (2)를 조합해서 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 경우에는 특정 단량체 (1)과 특정 단량체 (2)의 합계가 전 단량체에 대해서 80몰% 이상이 되도록 하고, 각각의 비율[(1)/(2)]을 몰 환산으로 70 내지 99.8/30 내지 0.2, 바람직하게는 80 내지 97/20 내지 3, 더욱 바람직하게는 85 내지 95/15 내지 5로 하는 것이 바람직하다. 이러한 비율로 사용함으로써 얻어지는 중합체의 타소제와의 접착?밀착성을 높이거나 흡수(습) 변형을 실질적으로 억제할 수 있도록 되는 것 외에 특정 단량체 (2)에 유래하는 특성의 극성기를 사용한 가교 형성이 용이해져 얻어지는 가교체의 선 팽창 계수가 극히 낮은 것이 되기 때문에 바람직하다.
- [0272] 본 발명에서는 환상 올레핀계 단량체 중에 특정 단량체 (2)를 포함하는 경우에는 특정 단량체 (2)를 전체 환상 올레핀계 단량체 중 0.1 내지 30몰%, 바람직하게는 2 내지 30몰%, 보다 바람직하게는 5 내지 20몰%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0273] 이러한 양으로 특정 단량체 (2)를 포함하는 환상 올레핀계 단량체를 사용한 경우에는 공중합체가 가수분해성의 실릴기를 포함하는 환상 올레핀계 부가 공중합체가 되기 때문에, 얻어진 부가 공중합체를 가교 필름화했을 경우에는 내용제?내약품성, 열 수축이 작은 접착?밀착이 있는 필름으로 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한 환상 올레핀계 단량체 중에 있어서, 특정 단량체 (2)의 비율이 30몰%를 넘는 경우에는 중합 활성의 저하가 생기거나 생성한 부가 중합체의 흡수성의 증대가 생겨 흡수 변형이 일어나는 수가 있다.
- [0274] 또 특정 단량체 (1)로서 탄소수 3 내지 15의 알킬기 또는 알케닐기를 가지는 화합물을 사용하면, 얻어진 중합체 또는 이러한 중합체의 올레핀성 불포화 결합을 수소 첨가한 수소 첨가체를 가교해서 얻어지는 가교체의 선 팽창 계수가 커지는 경향이 있어, 열변형에 대한 요구가 엄격한 용도에 있어서는 문제가 되는 수가 있다. 특정 단량체 (2)에 대해서도 마찬가지로 탄소수 3 내지 15의 알킬기를 가지는 화합물을 사용하면, 얻어진 중합체를 가교해서 얻어지는 가교체의 선 팽창 계수가 커지는 경향이 있어, 열변형에 대한 요구가 엄격한 용도에 있어서는 문제가 되는 수가 있다.
- [0275] 본 발명에 있어서는 또한 상기 특정 단량체 (1) 또는 (2)와 공중합 가능한 단량체(이하, 「공중합성 단량체」라고 한다.)를 병용할 수 있다. 이러한 단량체의 구체예로서는 예를 들면 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 등의 환상 올레핀, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔 등의 환상 디올레핀, 또는 이들의 알킬 치환 유도체 등을 들 수 있다. 이들 공중합성 단량체의 사용량으로서는 얻어지는 중합체에 요구되는 특성에 따라 적당히 선택할 수 있는데, 전 단량체에 대해서 통상, 0 내지 50몰%, 바람직하게는 0 내지 20몰%이다.
- [0276] 또 환상 디올레핀을 사용한 경우에는 얻어진 중합체의 열이나 빛에 의한 착색을 방지하기 위해서 중합 후 잔존하는 올레핀성 불포화 결합을 수소 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 수소 첨가율은 높을수록 바람직하고, 통상 90% 이상이다.
- [0277] 본 발명에서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 환상 올레핀계 단량체가 특정 단량체 (1) 및 특정 단량체 (2)이외의 단량체를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0278] <환상 올레핀계 부가 중합체의 제조>
- [0279] 부가 중합
- [0280] 본 발명의 제조 방법에 있어서는 상기 성분을 포함하는 다성분계 촉매의 존재하에 상기 단량체를 부가 중합한다.
- [0281] 본 발명에 있어서는 상기 성분을 포함하는 다성분계 촉매에 부가해서 특성의 올레핀 화합물을 병용할 수도 있어 특성의 올레핀 화합물을 병용함으로써 중합 활성이 향상하는 것을 기대할 수 있다. 이러한 특성의 올레핀 화합물의 구체예로서는 예를 들면 에틸렌, 염화 비닐, 아세트산 비닐 및 아크릴산 에스테르 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도 에틸렌이 바람직하다. 이들 특성의 올레핀 화합물은 팔라듐 화합물(a)의 Pd 1그램 원자당 1 내지

10,000몰의 범위에서 사용할 수 있다.

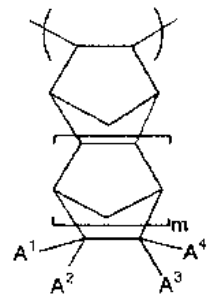
[0282] 본 발명에 따른 부가 중합은 통상 중합 용매 중에서 행한다. 본 발명에 있어서, 부가 중합에 사용할 수 있는 용매로서는 예를 들면 시클로헥산, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄 등의 지환식 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 에테르벤젠, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1-디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소 용매 등인데, 비할로겐계 용매를 사용하는 것이 환경 대책상 바람직하다. 본 발명에 있어서는 이들 용매를 단독으로 사용할 수 있고, 또 2종 이상 사용한 혼합 용매도 사용할 수 있다.

[0283] 본 발명에 따른 부가 중합에서는 중합 온도는 통상 -20 내지 120℃, 바람직하게는 20 내지 100℃의 범위로 할 수 있고, 경시적으로 온도를 바꾸는 것도 가능하다.

[0284] 본 발명에 있어서는 단량체를 일괄해서 사입하는 방식이나 순차 첨가하는 방식 등을 채용할 수 있다. 2종 이상의 단량체를 사용하는 경우, 생성하는 공중합체는 공중합 반응성의 차이와 단량체의 사입 방법에 의해, 조성 분포가 없는 랜덤인 공중합체로부터 조성 분포가 있는 공중합체까지 제어할 수 있다. 또 중합 프로세스 방식으로는 배치 중합 방식, 또는 조형반응기, 탑형 반응기 또는 튜브형 반응기 등에 의한 연속 중합 방식 모두 채용할 수 있다.

[0285] 본 발명에서는 전술의 특정 단량체 (1)을 포함하는 환상 올레핀계 단량체를 부가 중합함으로써 하기 화학식 (3)으로 나타내어지는 구조 단위가 형성된다. 또한 화학식 (3)으로 나타내어지는 구조 단위는 부가 중합 후, 생성 중합체를 다시 후술하는 바와 같이 수소화함으로써 형성할 수 있다.

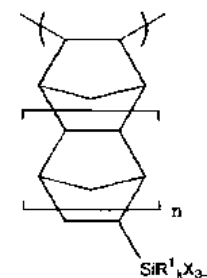
화학식 (3)



[0286] (식 (3) 중, A¹ 내지 A⁴ 및 m은 화학식 (1)에 있어서의 정의와 같다.)

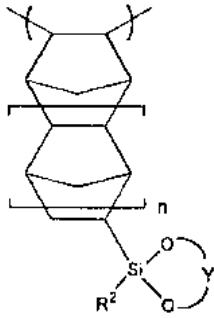
[0288] 또 단량체가 상기 특정 단량체 (2)-1 및(또는) (2)-2를 포함하는 경우에는 특정 단량체 (1)과 특정 단량체 (2)를 부가 중합함으로써 화학식 (3)으로 나타내어지는 구조 단위 이외에, 화학식 (4)-1 또는 (4)-2로 나타내어지는 구조 단위가 형성된다.

화학식 (4)-1



[0289]

화학식 (4)-2



[0290]

[0291]

[0292]

[0293]

[0294]

[0295]

[0296]

[0297]

[0298]

[0299]

[0300]

[0301]

(식 (4)-1 및 식 (4)-2 중, R^1 , R^2 , X, Y, k 및 n은 식 (2)-1 및 식 (2)-2에 있어서의 정의와 같다.)

본 발명에 있어서, 부가 중합의 정지는, 중합체 용액에 유기 카르복실산 화합물, 알코올 화합물, 제1급 내지 제3급의 아민 화합물, 히드록시아민 화합물, 암모니아, 수소, 할로겐화 알릴 화합물, 할로겐화 메틸알릴 화합물, 제3급의 할로겐화 알킬 화합물, 할로겐화 아실 화합물, Si-H결합을 가지는 실란 화합물 등에서 선택된 화합물을 첨가해서 행해진다.

본 발명에 있어서, 환상 올레핀계 부가 중합체의 분자량의 제어는 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 트리메틸실릴에틸렌, 트리메톡시에틸렌, 트리에톡시에틸렌, 스티렌 등의 올레핀, 시클로펜텐, 시클로헥사디엔, 트리에틸실란, 디에틸실란, 페닐실란, 디페닐실란 등의 실란 화합물, 이소프로판올, 물, 수소 등을 사용해서 행해지는데, 소량으로 분자량을 제어할 수 있어 중합 활성에의 영향이 없는 점에서 에틸렌이 바람직하다.

수소화

본 발명에 있어서는 올레핀성 불포화 결합을 가지는 특정 단량체 (1)을 사용한 경우 등, 얻어진 부가 중합체 중에 올레핀성 불포화 결합이 존재하는 경우, 열이나 빛에 의한 착색이나 겔화 등 열화의 원인이 되므로, 이러한 올레핀성 불포화 결합을 수소 첨가(수소화)하는 것이 바람직하다. 수소 첨가율은 높을수록 바람직하고, 통상 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상인 것이 바람직하다.

수소화 방법은 특별하게는 한정되지 않고, 통상의 올레핀성 불포화 결합을 수소화하는 방법을 적용해서 할 수 있다. 일반적으로는 수소화 촉매의 존재하에서 불활성 용매 중, 수소 가스압 0.5 내지 15MPa, 반응 온도 0 내지 200℃에서 수소화가 행해진다. 또한 방향환(방향족기)이 중합체 중에 존재하는 경우, 이러한 방향환은 열이나 빛에 대해서 비교적 안정되고, 광학 특성이나 내열성에 기여하는 경우도 있기 때문에 반드시 수소화될 필요는 없다. 원하는 특성에 따라서는 이러한 방향환이 실질적으로 수소화되지 않는 조건을 선택할 필요가 있다.

수소화 반응에 사용할 수 있는 불활성 용매로서는 예를 들면 헥산, 헵탄, 옥탄, 도데칸 등의 탄소수 5 내지 14의 지방족 탄화수소, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로데칸, 메틸시클로헥산 등의 탄소수 5 내지 14의 지환족 탄화수소를 들 수 있는데, 방향환을 수소화하지 않는 조건으로 수소화하는 경우에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 탄소수 6 내지 14의 방향족 탄화수소도 사용할 수 있다.

수소화 촉매로서는 니켈, 팔라듐, 백금, 코발트, 루테튬, 로듐 등의 VIII족의 금속 또는 그 화합물을 카본, 알루미늄, 실리카, 실리카알루미늄, 규조토 등의 다공성 담체에 담지한 고체 촉매, 또는 코발트, 니켈, 팔라듐 등의 IV족 내지 VIII족의 유기 카르복실산염, β-디케톤 화합물과 유기 알루미늄 또는 유기 리튬의 조합이나 루테튬, 로듐, 이리듐 등의 착체 등의 균일 촉매가 사용된다.

탈촉매

본 발명의 제조 방법에 있어서, 중합 반응에 사용한 촉매, 및 필요에 따라 실시하는 수소화 반응에 사용한 촉매는 탈촉매 공정에 있어서 제거되는 것이 바람직하다. 이러한 탈촉매 공정에 있어서 적용되는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 사용한 촉매의 성질과 상태나 형상에 따라 적당히 선택된다.

본 발명에 있어서는 중합을 정지시켜 얻어진 중합체 또는 그 수소 첨가물의 용액을, 락트산, 글리콜산, β-메틸-β-옥시프로피온산, γ-옥시부티르산 등의 옥시카르복실산이나 트리에탄올아민, 디알킬에탄올아민, 에틸렌디아

민테트라아세트산 염 등의 수용액을 사용해서 처리하거나, 규조토, 실리카, 알루미늄, 활성탄 등의 흡착제를 사용해서 처리함으로써 탈촉매가 행해진다.

[0302] 또한 탈촉매된 용액으로부터 직접 용매를 증발 제거하거나 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류나 아세톤, 메틸에틸 케톤 등의 케톤을 사용해서 응고시키고, 이어서 건조시킴으로써 목적으로 하는 환상 올레핀계 부가 중합체를 얻을 수 있다.

[0303] 회수

[0304] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 중합이나 탈촉매 등의 공정을 거쳐 제조된 환상 올레핀계 부가 중합체는 공지의 방법, 예를 들면 가열이나 감압 등의 수단을 사용해서 해당 중합체를 포함하는 용액으로부터 직접 용매를 제거하는 방법, 해당 중합체를 포함하는 용액과 알코올이나 케톤 등 해당 중합체의 비용매를 혼합해서 해당 중합체를 응고·분리하는 방법 등에 의해 회수할 수 있다. 또 해당 용액을 그대로 원료로서 사용해서 용액 유연법(캐스트법)에 의해 필름이나 시트로 성형해서 회수할 수도 있다.

[0305] <환상 올레핀계 부가 중합체>

[0306] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 환상 올레핀계 부가 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 중합에 사용하는 단량체의 종류나 양에 의해 결정되고, 중합체가 사용되는 용도에 따라 적당히 선택할 수 있는데, 통상 150 내지 450℃, 바람직하게는 180 내지 400℃, 더욱 바람직하게는 200 내지 380℃이다. 해당 중합체의 유리 전이 온도가 150℃미만의 경우는 내열성에 문제가 생기는 수가 있고, 한편, 450℃를 넘으면 중합체가 강직해지고 인성이 저하하여 갈라지기 쉬워지는 수가 있다.

[0307] 또한 본 발명에 있어서, 환상 올레핀계 부가 중합체의 유리 전이 온도는 동적 점탄성으로 측정되는 Tan δ의 온도 분산의 피크 온도로 요구된다.(저장 탄성률:E', 손실 탄성률:E'', Tan δ=E''/E')

[0308] 본 발명에 있어서, 환상 올레핀계 부가 중합체의 분자량은 o-디클로로벤젠을 용매로 하고, 120℃, 겔?퍼미에이션크로마토그래피법으로 측정되어 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)이 10,000 내지 300,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 내지 500,000, 바람직하게는 수 평균 분자량(Mn)이 30,000 내지 200,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 50,000 내지 300,000이다.

[0309] 수 평균 분자량(Mn)이 10,000 미만, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 미만에서는 필름 또는 시트로 했을 때, 갈라지기 쉬운 것이 되는 경우가 있다. 한편, 수 평균 분자량(Mn)이 300,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 500,000을 넘으면 캐스트법(용액 유연법)으로 필름 또는 시트를 제작할 때에 중합체의 용액 점도가 너무 높아져 취급이 곤란해지는 경우가 있다.

[0310] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 부가 중합체에는 페놀계, 인계, 티오에테르계, 락톤계에서 선택된 산화 방지제를 부가 중합체 100중량부당 0.001 내지 5중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5중량부 첨가하여 내열 열화성을 더욱 개량할 수 있다.

[0311] 또 본 발명에 따른 환상 올레핀계 부가 중합체에는 가공성의 개량이나 인성 등의 기계적 특성의 개량 등을 위해 다른 환상 올레핀계 부가 중합체, 수소화된 환상 올레핀계 개환 중합체, α-올레핀과 환상 올레핀의 부가 공중합체, 결정성의 α-올레핀 중합체 또한 고무상의 에틸렌과 탄소수가 3 이상인 α-올레핀계 공중합체, 수소화된 부타디엔계 중합체, 수소화된 부타디엔?스티렌 블록 공중합체, 수소화된 이소프렌계 중합체 등을 0.1 내지 90중량%의 비율로 배합할 수 있다.

[0312] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 중합체에는 또한 가교를 할 수 있다. 가교는 전술의 필름, 시트의 성형에 있어서, 산 발생제를 포함하는 중합체 용액 또는 분산체를 상기와 같이 용액 캐스트한 후, 건조시키는 공정의 전, 도중 또는 건조 후의 공정에서 외부로부터의 가열 또는 광 조사함으로써 할 수 있다.

[0313] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 부가 중합체가, 적어도 일부의 구조 단위에 가수분해성 실릴기 또는 옥세탄기를 가지는 경우에는 열 또는 빛의 작용으로 산을 발생시키는 화합물(산 발생제)을 배합하여 광 조사 또는 가열 처리함으로써 가교된 환상 올레핀계 부가 중합체로 할 수 있다.

[0314] 또 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 상기 구조 단위 (4)-1 또는 (4)-2를 가지는 환상 올레핀계 부가 중합체(이하, 「가수분해성 실릴기 함유 중합체」라고 한다.)는 측쇄 치환기로서 가수분해성의 실릴기를 가지기 때문에 산의 존재하에서 가수분해 및 축합함으로써 실록산 결합으로 가교된 가교체로 할 수 있다. 이러한 가교체는 필름 또는 시트로 했을 때, 선 팽창 계수가 대폭 저감되고, 내용제?약품성이나 내액정성도 뛰어나다.

- [0315] 본 발명에 있어서는 빛 또는 열의 작용에 의해 산을 발생시킬 수 있는 화합물(산 발생제)을 가수분해성 실릴기 함유 중합체의 용액에 배합하고, 용액 유연법(캐스트법)에 의해 필름 또는 시트로 만든 후, 광 조사 또는 가열 처리함으로써 산을 발생시키고 가교를 진행시켜 상기 가교체를 얻을 수 있다.
- [0316] 본 발명에 있어서 사용되는 산 발생제로서는 하기 1), 2), 3) 및 4)의 군에서 선택된 화합물을 들 수 있고, 이들 중에서 선택된 1종 이상을 가수분해성 실릴기 함유 중합체 100중량부당 0.0001 내지 5중량부, 바람직하게는 0.001 내지 5중량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0317] 1)미치환, 또는 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환상 기를 가지는 디아조늄염, 암모늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 술포늄염 또는 포스포늄염이고, 쌍 음이온이 술포산, 붕소산, 인산, 안티몬산 또는 카르복실산인 오늄염류, 할로겐 함유 옥사디아졸, 할로겐 함유 트리아진 화합물, 할로겐 함유 아세토페논 화합물, 할로겐 함유 벤조페논 화합물 등의 할로겐화 유기 화합물, 1,2-벤조퀴논디아지드-4-술포산 에스테르, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포산 에스테르 등의 퀴논디아지드 화합물, α, α' -비스(술포닐)디아조메탄, α -카르보닐- α' -술포닐디아조메탄 등의 디아조메탄 화합물 등, 광 조사함으로써 브렌스테드산 또는 루이스산이 발생하는 화합물.
- [0318] 2)쌍 음이온이 BF_4 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , $B(C_6F_5)_4$ 등에서 선택된 방향족 술포늄염, 방향족 암모늄염, 방향족 피리디늄염, 방향족 포스포늄염, 방향족 요오드늄염, 히드라지늄염 또는 메탈로센의 철염 등, 50°C 이상으로 가열함으로써 산이 발생하는 화합물.
- [0319] 3)트리알킬아인산 에스테르, 트리아릴아인산 에스테르, 디알킬아인산 에스테르, 모노알킬아인산 에스테르, 차아인산 에스테르, 유기 카르복실산의 제2급 또는 제3급 알코올의 에스테르, 유기 카르복실산의 헤미아세탈에스테르, 유기 카르복실산의 트리알킬실릴에스테르 또는 유기 술포산과 제2급 또는 제3급 알코올의 에스테르 화합물 등, 물의 존재하 또는 물이 존재하지 않는 상태에서 50°C 이상으로 가열함으로써 산이 발생하는 화합물.
- [0320] 4)주석, 알루미늄, 아연, 티타늄, 안티몬 등의 금속 산화물, 알콕사이드 화합물, 페녹사이드 화합물, β -디케톤 화합물, 알킬 화합물, 할로겐 화합물, 유기산염 화합물.
- [0321] 이것들 중에서 1), 2) 및 3)의 군에서 선택된 화합물이 바람직하고, 특히 3)의 화합물이 가수분해성 실릴기 함유 중합체와 상용성이 좋고, 또 가수분해성 실릴기 함유 중합체를 포함하는 용액에 배합했을 때의 보존 안정성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 또한 이들 산 발생제는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다.
- [0322] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 중합체, 또는 해당 중합체를 포함하는 조성물을 성형하는 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 환상 올레핀계 중합체 또는 해당 중합체를 포함하는 조성물을, 용매에 용해 또는 분산시켜 지지체에 도공한 후에 용매를 건조시키는 용액 유연법(캐스트법)에 의해 필름, 시트 및 박막 등으로 성형할 수 있다. 용액 유연법에 의한 성형은 열이력에 의한 중합체를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0323] 이러한 용액 유연법에 의해 필름, 시트 또는 박막으로 만드는 구체적인 방법으로서의 소정의 농도로 제조하여 필요에 따라 여과, 탈포 처리한 중합체를 포함하는 용액을, 롤 위를 흐르는 이형판 위에 흘린 후, 유연용 롤에 접하는 평활용 롤과의 사이를 통해 두께를 조정하는 동시에 표면을 평활화하고, 용매를 증발시키고 이형판을 제거한 후, 다시 건조기를 통과시키는 방법을 들 수 있다. 잔류 용매에 대한 요구가 엄격한 경우에는 건조기에 의한 1차 건조 외에 염화 메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등 저비점의 할로겐 용매에 침지하거나, 그 증기 분위기하에 폭로, 또는 수증기와 접촉시킨 후, 다시 80 내지 220°C로 가열하는 2차 건조를 실시하는 것이 유효하다.
- [0324] 또 필름, 시트 또는 박막의 가교는 산 발생제를 포함하는 중합체 용액 또는 분산체를 상기와 같이 용액 캐스트한 후, 건조시키는 공정의 전, 도중 또는 건조 후의 공정에서 외부로부터의 가열 또는 광 조사에 의해 행해진다.
- [0325] 상기 방법에 의해 얻어지는 필름, 시트 또는 박막 중의 잔류 용매 함량은 5,000ppm 이하, 바람직하게는 2,000ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1,000ppm 이하이다. 그 잔류 용매 함량이 5,000ppm을 넘으면 필름, 시트 또는 박막 위에 증착이나 스핀터 등의 감압계로 표면 처리를 하는 경우에, 대량의 휘발분이 발생해서 설비의 오염, 감압도의 저하 등을 초래하는 수가 있는 것 외에 필름, 시트 또는 박막의 선 팽창 계수가 커져 치수 안정성이 뒤떨어지는 것이 되는 수가 있다.
- [0326] 또한 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체는 상기와 같이 용액 캐스트법에 의해 성형 가공되는 것이 바람직하지만, 중합체의 유리 전이 온도가 250°C 이하이면 사출 성형이나 용융 압출 성형, 블로우 성형 등의 용융 성형

가공도 적용할 수 있다. 또 중합체의 유리 전이 온도가 250℃를 넘어도 가소제 등을 배합하거나 용매로 해당 중합체를 팽윤시킴으로써 용융 압출 성형 또는 블로우 성형을 적용하여 시트, 필름 또는 박막으로 성형할 수 있다.

- [0327] 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체의 내산화 열화성이나 내착색 열화성을 더욱 향상시키기 위해서 폐놀계 산화 방지제, 락톤계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제로부터 선택된 화합물을, 중합체 100중량부당 0.001 내지 5중량부를 배합할 수 있다.
- [0328] 또 본 발명의 환상 올레핀계 부가 중합체는 가공성의 개량이나 인성 등의 기계적 특성의 개량 등을 위해 다른 환상 올레핀계 부가 중합체, 수소화된 환상 올레핀계 개환 중합체, α-올레핀과 환상 올레핀의 부가 공중합체, 결정성의 α-올레핀 중합체 또한 고무상의 에틸렌과 탄소수가 3 이상인 α-올레핀계 공중합체, 수소화된 부타디엔계 중합체, 수소화된 부타디엔?스티렌 블록 공중합체, 수소화된 이소프렌계 중합체 등을 0.1 내지 90중량%의 비율로 배합할 수 있다.
- [0329] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 환상 올레핀계 부가 중합체는 광학 재료 부품을 비롯해서 전자?전기 부품, 의료용 기재, 전기 절연 재료 또는 포장재료 등에 사용할 수 있다.
- [0330] 예를 들면 광학 재료로서는 도광판, 보호 필름, 편향 필름, 위상차 필름, 터치 패널, 투명 전극 기관, CD, MD, DVD 등의 광학 기록 기관, TFT용 기관, 칼라 필터 기관 등이나 광학 렌즈류, 밀봉재 등에 사용할 수 있다. 전자?전기 부품으로서 용기, 트레이, 캐리어 테이프, 세퍼레이션?필름, 세정 용기, 파이프, 튜브 등에 사용할 수 있다. 의료용 기재로서는 약품 용기, 앰플, 실린지, 수액용 백, 샘플 용기, 시험관, 채혈관, 멸균 용기, 파이프, 튜브 등에 사용할 수 있다. 전기 절연 재료로서는 전선?케이블의 피복 재료, 컴퓨터, 프린터, 복사기 등의 OA기기의 절연 재료, 프린트 기관의 절연 재료 등에 사용할 수 있다. 포장재료로서는 식품이나 의약품 등의 팩키지 필름 등에 사용할 수 있다.
- [0331] 본 발명에 의하면 적은 팔라듐계 촉매량으로 환상 올레핀계 화합물을 높은 중합 활성으로 부가 (공)중합하여 환상 올레핀계 부가 중합체를 생산성 높게 제조할 수 있다.
- [0332] 본 발명에 의하면 특히 (a)팔라듐 화합물, (b-1)특정의 포스포늄염, (d)유기 알루미늄 화합물을 포함하는 다성분계 촉매를 사용해서 환상 올레핀계 단량체를 중합했을 경우에, 실질적으로 조성 분포를 가지지 않는 환상 올레핀계 부가 중합체를 얻을 수 있다.
- [0333] 또 본 발명에 의하면 특히 (a)팔라듐 화합물, (b-2)특정의 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물의 부가 착체, (c)이온성 붕소 화합물 등을 포함하는 다성분계 촉매를 사용해서 환상 올레핀계 단량체를 중합했을 경우에, 환상 올레핀계 화합물을 높은 중합 활성으로 부가 (공)중합하여 환상 올레핀계 부가 중합체를 생산성 높게 제조할 수 있어 중합계에 미량의 산소가 존재하는 경우라도 중합 활성에의 영향이 작고, 극성기, 특히 가수분해성 실릴기를 가지는 환상 올레핀계 화합물을 포함하는 단량체 조성물을 공중합했을 경우에도 높은 중합 활성으로 부가 공중합할 수 있다.

실시예

- [0334] 이하, 실시예에 근거해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0335] 또한 분자량, 전광선 투과율, 유리 전이 온도, 인장 강도?신장, 공중합 반응에 있어서의 랜덤성은 하기의 방법으로 측정 또는 평가했다.
- [0336] (1)분자량
- [0337] 워터스(WATERS)사제 150C형 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 장치로 도 소(주)제 H타입 컬럼을 사용하고, o-디클로로벤젠을 용매로 해서 120℃에서 측정했다. 얻어진 분자량은 표준 폴리스티렌 환산치이다.
- [0338] (2)전광선 투과율
- [0339] ASTM-D1003에 준거해서 두께가 약 150μm인 필름으로 만들어 전광선 투과율을 측정했다.
- [0340] (3)유리 전이 온도
- [0341] 유리 전이 온도는 동적 점탄성으로 측정되는 Tan δ (저장 탄성률 E'와 손실 탄성률 E''의 비 Tan δ=E''/E')의 온도 분산의 피크 온도로 측정했다. 동적 점탄성의 측정은 레오바이브론 DDV-01FP(오리엔테크제)를 사용하고, 측정

주파수가 10Hz, 승온 속도가 4℃/분, 가진 모드가 단일 과형, 가진 진폭이 2.5 μ m인 것을 사용해서 Tan δ 의 피크 온도를 측정했다.

- [0342] (4)선 팽창 계수
- [0343] TMA(Thermal Mechanical Analysis) SS6100(세이코인스트루먼트사제)를 사용해서 시험 형상으로 하고, 막두께 약 150 μ m, 세로 10mm, 가로 10mm로 한 필름편을 직립, 고정하고, 프로브에 의해 1g중의 하중을 가해 필름의 열 이력을 제거하기 위해 실온으로부터 200℃까지 5℃/분으로 일단 승온시킨 후, 재차 실온으로부터 5℃/분으로 승 온시켜 50℃ 내지 150℃ 사이의 필름편의 신장의 기울기로부터 선 팽창률을 구했다.
- [0344] (5) 인장 강도?신장
- [0345] JIS K7113에 준해서 시험편을 인장 속도 3mm/분으로 측정했다.
- [0346] (6) 잔류 용매량
- [0347] 200℃의 열풍 오븐 안에 시료를 3시간 넣고 전후의 중량 변화로부터 잔류 용매량을 측정했다.
- [0348] (7) 공중합 반응에 있어서의 중합체 중의 조성 해석
- [0349] 「특정의 단량체 (1)」과 「특정의 단량체 (2)」의 공중합 반응에서, 단량체의 중합체에의 전화율이 20% 이하의 범위에서 이소프로필알코올로 중합을 정지하고, 생성 중합체의 알콕시실릴기, 에스테르기 및 옥세탄기를 270MHz의 ¹H-NMR(용매:CD) 장치로 측정하여 생성 공중합체 중의 함량을 구했다.
- [0350] 메톡시기는 3.5ppm의 흡수(SiOCH₃의 CH₃), 에톡시기는 3.9ppm의 흡수(SiOCH₂CH₃의 CH₂)를 사용했다. 메틸스텔기는 3.5ppm의 흡수(-C(O)OCH₃), 에틸에스테르기는 3.9ppm의 흡수(-C(O)OCH₂CH₃의 CH₂)를 사용했다. 옥세타닐기는 4.2 내지 4.6ppm의 흡수(4원환 0원자의 옆의 CH₂)를 사용했다.
- [0351] ¹H-NMR의 특성 흡수가 겹치는 경우는 중합체 용액의 잔류 모노머를 가스크로마토그래피 그래프에 의해 분석해서 공 중합체에 도입된 양을 구했다.
- [0352] 랜덤성은 전 단량체 중의 「특정의 단량체 (2)」의 비율(Rm)에 대한 중합체 중의 「특정의 단량체 (2)」유래의 구조 단위의 비율(Rp)의 비(r)를 지표로 했다.
- [0353] $r=R_p/R_m$
- [0354] $r=1$ 에 가까울수록 랜덤성이 좋다.
- [0355] $r<1$ 또는 $r>1$ 이고, r 이 1에서 벗어날수록 랜덤성이 나쁘다.
- [0356] 실시예 1
- [0357] 100ml의 유리제 내압 병에 수분 6ppm의 탈수된 톨루엔 30.7g, 시클로헥산 30.7g, 5-트리에톡시실릴비시클로 [2.2.1]헵타-2-엔 79g(7.0밀리몰), 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 8.75g(93밀리몰)을 사입하고, 사입구를 병마개가 달린 고무 캡으로 밀봉했다. 또한 내압 병의 고무 캡을 통해서 가스상의 에틸렌을 30ml 사입했다.
- [0358] 용매, 단량체를 포함하는 내압 병을 75℃로 가온하고, 2-에틸헥산산 팔라듐(Pd원자로서 0.00133밀리그램 원자), 트리스클로헥실포스포늄펜타플루오로페닐보레이트 0.00133밀리몰, 트리에틸알루미늄 0.00667밀리몰의 순서로 첨 가해서 중합을 개시했다.
- [0359] 중합 개시 후, 15분 후에 중합계로부터 중합체 용액 일부를 샘플링해서 그 고형분으로부터 단량체의 중합체에의 전화율과 중합체 중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율을 270MHz의 ¹H-NMR로부터 구했다. 전화율은 19%이고, 중합체 중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단 위의 비율은 11몰%이고, 랜덤성의 지표 r 은 1.6이었다.
- [0360] 중합 반응을 75℃로 3시간 행했지만, 중합체 용액은 탁해지지 않고 투명했다. 이 용액에 디메틸아미노에탄올 1 ml를 첨가해서 중합을 정지시켰다. 중합체 용액의 고형분 측정으로부터 중합체에의 전화율은 96%였다.
- [0361] 중합체 용액으로부터 락트산수를 포함하는 이소프로판올로 촉매잔사를 추출 제거하는 조작을 2번 하고, 2리터의 이소프로판올에 중합체 용액을 넣어 중합체를 응고시켰다. 응고시킨 후, 80℃로 17시간, 감압하에서 건조시켜

중합체 A를 얻었다.

- [0362] 중합체 A중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율을 270MHz의 H-NMR로부터 구했다. 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 6.7몰%였다. 분자량은 수 평균 분자량(Mn) 74,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 185,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 360℃였다. 실시예 2
- [0363] 실시예 1에서 트리시클로헥실포스포늄펜타플루오로페닐보레이트 0.00133밀리몰 대신에 트리시클로헥실포스포늄-2-에틸헥사노에이트를 0.00133밀리몰, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.00133밀리몰을 사용하는 것 외에는 실시예 1과 같이 했다.
- [0364] 중합 개시 후, 12분 후의 전화율은 18%이고, 중합체 중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 12몰%였다. 3시간에서의 중합 종료까지 중합계는 백탁되지 않고 중합체에의 전화율은 97%였다.
- [0365] 이렇게 해서 얻어진 중합체 B의 수 평균 분자량(Mn)은 63,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 167,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 365℃였다. 또 중합체 B중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 6.8몰%이고, 랜덤성의 지표 r은 1.7이었다.
- [0366] 실시예 3
- [0367] 실시예 2에서 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 93밀리몰, 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 7밀리몰 대신에 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 90밀리몰, 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 10밀리몰을 사용하여 실시예 1과 같이 했다.
- [0368] 중합 개시 후, 15분 후의 전화율은 18%이고, 중합체 중의 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 15몰%였다. 3시간에서의 중합 종료까지 중합계는 백탁되지 않고 전화율은 95%였다.
- [0369] 이렇게 해서 얻어진 중합체 C의 수 평균 분자량(Mn)은 72,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 177,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 360℃였다. 또 중합체 C중의 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 97몰%이고, 랜덤성의 지표 r은 1.5였다.
- [0370] 실시예 4
- [0371] 실시예 3에서 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 10밀리몰을 사용하는 대신에 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸 10밀리몰을 사용한 것 외에는 실시예 3과 같이 했다.
- [0372] 중합 개시 후, 20분 후의 전화율은 19%이고, 중합체 중의 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸 유래의 구조 단위의 비율은 6몰%였다. 3시간에서의 중합 종료까지 중합계는 백탁되지 않고 전화율은 91%였다.
- [0373] 이렇게 해서 얻어진 중합체 D의 수 평균 분자량(Mn)은 62,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 156,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 360℃였다. 또 중합체 D중의 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸 유래의 구조 단위의 비율은 9.2몰%이고, 랜덤성의 지표 r은 0.6이었다.
- [0374] 실시예 5
- [0375] 실시예 2에서 단량체로서 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔을 80밀리몰, endo체가95%인 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-엔을 20밀리몰 사용하는 것 외에는 실시예 2와 같이 했다. 중합체 용액 중의 잔류 단량체의 가스크로마토그래피 그래프에 의한 분석에서 중합체 중의 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-엔 유래의 구조 단위의 비율은 12몰%였다. 3시간까지 공중합체 용액은 백탁되지 않고, 중합체에의 전화율은 92%였다.
- [0376] 이렇게 해서 얻어진 중합체 E는 수 평균 분자량(Mn)은 64,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 177,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 365℃였다.
- [0377] 비교예 1
- [0378] 실시예 1에서 트리시클로헥실포스포늄펜타플루오로페닐보레이트 대신에 트리시클로헥실포스핀을 사용하여 실시예 1과 같이 해서 중합했지만 중합되지 않았다.

- [0379] 비교예 2
- [0380] 실시예 2에서 트리시클로헥실포스포늄-2-에틸헥사노에이트 대신에 트리시클로헥실포스핀을 사용하여 실시예 2와 같이 해서 중합했다.
- [0381] 중합 개시 후, 12분 후의 전화율은 18%이고, 중합체 중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 17몰%였다. 1시간에서의 중합계는 백탁되기 시작해서 3시간에서는 백탁되어 중합체가 겔상으로 석출되었다. 중합체에의 전화율은 90%였다.
- [0382] 이렇게 해서 얻어진 중합체 F는 p-클로로벤젠, o-디클로로벤젠에는 용해되었다. 중합체 E의 수 평균 분자량(Mn)은 53,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 187,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 365℃였다. 또 공중합체 F중의 5-트리에톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 6.8몰%이고, 랜덤성의 지표 r은 2.4였다.
- [0383] 참고예 1
- [0384] 중합체 A 10g을 메틸시클로헥산 10ml과 크실렌 40ml의 혼합 용매에 용해시키고, 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트를 각각 중합체 100중량부에 대해서 0.6중량부, 가교제로서 아인산 트리부틸을 중합체 100중량부에 대해서 1.4중량부를 첨가했다.
- [0385] 이 중합체 용액을 공경 10 μ m의 멤브레인 필터로 여과하여 이물을 제거한 후, 폴리에스테르필름 위에 25℃로 캐스트하고, 서서히 분위기의 온도를 50℃까지 올려 혼합 용매를 건조시켜 필름화를 했다.
- [0386] 필름 중의 잔류 용매가 5 내지 10중량%가 된 후, 180℃의 스팀에 2시간 노출시켜 필름을 가교체로 만들었다. 그 필름을 25℃로 30분간, 염화 메틸렌 증기 분위기하에 노출시켜 잔류 용매를 제거했다. 그 후, 80℃로 30분간 진공 건조시켜 염화 메틸렌을 제거하고, 두께 150 μ m의 가교된 필름 A-1을 제작했다. 얻어진 필름 A-1의 잔류 용매량은 0.3중량% 이하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0387] 참고예 2
- [0388] 중합체 A 대신에 중합체 B를 사용한 것 외에는 참고예 1과 같이 해서 가교된 두께 150 μ m의 필름 B-1을 얻었다. 얻어진 필름 B-1의 잔류 용매량은 0.3중량% 이하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0389] 참고예 3
- [0390] 중합체 A 대신에 중합체 C를 사용한 것 외에는 참고예 1과 같이 해서 가교된 두께 150 μ m의 필름 C-1을 얻었다. 얻어진 필름 C-1의 잔류 용매량은 0.3중량% 이하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0391] 참고예 4
- [0392] 중합체 A 대신에 중합체 D를 사용한 것 외에는 참고예 1과 같이 해서 필름화를 하여 일부 가교된 두께 150 μ m의 필름 D-1을 얻었다. 얻어진 필름 D-1의 잔류 용매량은 0.3중량% 이하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0393] 비교참고예 1
- [0394] 중합체 A 대신에 중합체 E를 사용한 것 외에는 참고예 1과 같이 해서 필름화를 하여 두께 150 μ m의 필름 E-1을 얻었다. 얻어진 필름 E-1의 잔류 용매량은 0.3중량% 이하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 중합체 E 중에는 가교에 관여하는 가수분해성 실릴기가 존재하지 않기 때문에, 얻어진 필름 E-1은 가교하고 있지 않은 것으로 생각된다.
- [0395] 비교참고예 2
- [0396] 중합체 A 대신에 중합체 F를 사용해서 캐스트 용매를 p-클로로벤젠에 대신하는 것 외에는 실시예 1과 같이 해서 가교된 두께 150 μ m의 필름 F-1을 얻었다. 얻어진 필름 F-1의 잔류 용매량은 0.3중량% 이하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

| | 필름 번호 | 전 광선 투과율(%) | 인장 강도(MPa) | 신장(%) | 선 팽창 계수(ppm/℃) | |
|--------|-------|-------------|------------|-------|----------------|----|
| [0397] | 참고예 1 | A-1 | 91 | 61 | 6.5 | 41 |

| | | | | | |
|---------|-----|----|----|-----|----|
| 참고예 2 | B-1 | 91 | 60 | 6.3 | 41 |
| 참고예 3 | C-1 | 91 | 62 | 6.0 | 40 |
| 참고예 4 | D-1 | 91 | 61 | 6.2 | 40 |
| 비교참고예 1 | E-1 | 91 | 55 | 6.8 | 53 |
| 비교참고예 2 | F-1 | 88 | 56 | 5.2 | 45 |

[0398]

참고예 5

[0399]

50ml의 플라스크에 질소 분위기하에서 트리시클로헥실포스핀 1.0g(3.57밀리몰)을 중수소화 벤젠 10ml에 용해시키고, 0.357밀리몰/ml의 용액을 제조했다.

[0400]

트리시클로헥실포스핀의 ³¹P-NMR(핵자기 공명) 스펙트럼을 외부 표준으로 해서 아인산 트리메틸(140ppm)을 사용하여 일본 분광제 JEOL-270형 핵자기 공명 장치(NMR)로 측정했다.

[0401]

이 결과, 트리시클로헥실포스핀의 흡수 스펙트럼이 9.2ppm으로 관측되었다.

[0402]

참고예 6

[0403]

참고예 5의 중수소화 벤젠 용액의 일부를 다른 플라스크에 채취하고, 트리시클로헥실포스핀 1밀리몰에 대해서 공기를 산소 원자 환산으로 1밀리몰 상당을 넣고 25℃로 2일간 접촉시켰다. 이 공기와 접촉한 트리시클로헥실포스핀 용액의 ³¹P-NMR을 측정했다. 이 결과, 트리시클로헥실포스핀의 9.2ppm의 흡수 스펙트럼은 없고, 새롭게 45.7ppm으로 트리시클로헥실포스핀옥사이드에 의한 흡수 스펙트럼이 관측되었다.

[0404]

참고예 7

[0405]

참고예 5의 중수소화 벤젠 용액의 일부를 다른 플라스크에 채취하고, 트리시클로헥실포스핀 1밀리몰에 대해서 트리에틸알루미늄 1밀리몰 상당을 첨가하고, 25℃로 30분 반응시켜 부가 착체를 중수소화 벤젠 안에서 합성했다.

[0406]

이 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 착체 용액의 ³¹P-NMR을 측정했다. 이 결과, 트리시클로헥실포스핀의 9.2ppm의 흡수 스펙트럼은 없고, 새롭게 -4.0ppm으로 트리에틸알루미늄과의 부가 착체화한 트리시클로헥실포스핀에 의한 흡수 스펙트럼이 관측되었다.

[0407]

참고예 8

[0408]

참고예 6에 있어서, 트리시클로헥실포스핀 대신에 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 착체를 사용하는 것 외에는 참고예 6과 같이 해서 공기와 접촉시켰다.

[0409]

참고예 9

[0410]

참고예 7에 있어서, 트리에틸알루미늄 대신에 디에틸알루미늄클로라이드를 사용한 것 외에는 참고예 7과 같이 해서 시클로헥실포스핀과 디에틸알루미늄클로라이드의 몰비 1:1의 부가 착체를 합성했다.

[0411]

실시예 6

[0412]

100ml의 유리제 내압 병에 질소 분위기하에서 수분 6ppm의 탈수된 톨루엔 9.4g, 수분 5ppm의 시클로헥산 37.6g, 9-트리메톡시실틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 10밀리몰, 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 90밀리몰을 사입하고, 사입구를 병마개가 달린 고무 캡으로 밀봉했다. 또한 내압 병의 고무 캡을 통해서 분자량 제어제로서 0.1MPa의 가스상 에틸렌을 30ml 사입했다.

[0413]

용매, 단량체를 포함하는 내압 병을 75℃로 가온하고, 아세트산 팔라듐을 Pd원자로서 2×10⁻⁴밀리그램 원자, 참고예 7에서 얻은 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 부가 착체 2×10⁻⁴밀리몰, 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 [Ph₃C⁺B(C₆F₅)₄⁻] 2.4×10⁻⁴밀리몰의 순서로 첨가해서 중합을 개시했다.

[0414]

중합 반응을 75℃로 3시간 행했지만, 중합체 용액은 탁해지지 않고 투명했다. 이 용액에 트리에틸실란 0.1밀리몰을 첨가해서 중합을 정지시켰다. 중합체 용액의 고형분 측정에서 중합체로의 전환율은 95%였다.

- [0415] 중합체 용액에 트리에탄올아민 1.0밀리몰을 포함하는 물 30ml를 첨가해서 촉매잔사를 추출 제거하는 조작을 2번 하고, 2리터의 이소프로판올에 중합체 용액을 넣어 중합체를 응고시켰다. 응고시킨 후, 90°C로 17시간, 감압하에서 건조시켜 중합체 G를 얻었다. 중합체 G중의 흡광 분석에 의한 잔류 금속은 Pd원자가 0.5ppm, Al원자가 1.5ppm이었다.
- [0416] 또 중합체 G중의 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 유래의 구조 단위의 비율을 270MHz의 H-NMR로부터 구했다. 이 결과, 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 유래의 구조 단위의 비율은 9.7몰%였다. 분자량은 수 평균 분자량(Mn) 74,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 185,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 360°C였다.
- [0417] 실시예 7
- [0418] 실시예 6에 있어서, 참고예 7의 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄 부가 착체 대신에 참고예 8의 부가 착체를 공기와 접촉시킨 착체를 사용한 것 외에는 실시예 6과 같이 했다.
- [0419] 중합체 G의 전환율은 97%였다.
- [0420] 이렇게 해서 얻어진 중합체 H의 수 평균 분자량(Mn)은 73,000, 중량 평균 분자량(Mw) 187,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 365°C였다. 또 중합체 H중의 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 9.8몰%였다.
- [0421] 실시예 8
- [0422] 실시예 6에 있어서, 촉매 성분으로서 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 [Ph₃C⁺B(C₆F₅)₄⁻]의 첨가에 계속해서 트리에틸알루미늄을 10×10⁻⁴밀리몰을 첨가하고, 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 10밀리몰 대신에 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 10밀리몰을 사용해서 중합 개시 전에 5.0밀리몰, 그 후, 20분 간격으로 1.0밀리몰을 5회 첨가하여 실시예 6과 같이 했다.
- [0423] 3시간에서의 중합 종료까지 중합계는 백탁되지 않고 중합체 G의 전환율은 98%였다.
- [0424] 이렇게 해서 얻어진 중합체 I의 수 평균 분자량(Mn)은 72,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 177,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 360°C였다. 또 중합체 I중의 5-트리메톡시실릴비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 유래의 구조 단위의 비율은 9.7몰%였다.
- [0425] 중합체 I를 p-크실렌의 20중량%로 해서 용액 유연법(캐스트법)에 의해 성형한 바, 광학적으로 투명한 필름을 얻을 수 있었다. 또한 p-톨루엔술포산시클로헥실을 첨가한 필름을 스팀으로 가교한 바, 투명하고 내약품, 내용제성이 뛰어난 가교된 필름을 얻을 수 있었다.
- [0426] 실시예 9
- [0427] 실시예 6에 있어서, 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 10밀리몰을 사용하는 대신에 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸 10밀리몰을 사용한 것 외에는 실시예 6과 같이 했다.
- [0428] 3시간에서의 중합 종료까지 중합계는 백탁되지 않고 전환율은 91%였다.
- [0429] 이렇게 해서 얻어진 중합체 J의 수 평균 분자량(Mn)은 62,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 156,000이고, 유리 전이 온도(Tg)는 360°C였다. 또 중합체 J중의 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 메틸 유래의 구조 단위의 비율은 9.2몰%였다.
- [0430] 실시예 10
- [0431] 100ml의 유리제 내압 병에 용매인 시클로헥산 37.6g, 톨루엔 9.4g, 단량체, 검환상 올레핀으로서 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔을 97밀리몰, 단량체로서 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 3밀리몰, 환상비 공액 디엔으로서 시클로옥타-1,4-디엔을 10×10⁻⁴밀리몰을 사입하고, 다시 트리에틸알루미늄 10×10⁻⁴밀리몰, 트리시클로헥실포스핀 1.4×10⁻⁴밀리몰을 사입했다. 사입구를 병마개가 달린 고무 캡으로 밀봉하고, 30°C로

10분간, 트리에틸알루미늄과 시클로헥실포스핀의 부가 착체를 형성한 후, 분자량 제어제의 가스상의 0.1MPa의 에틸렌 30ml를 사입하고, 다시 아세트산 팔라듐(Pd원자로서) 2×10^{-4} 밀리몰, 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 [$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$] 를 2.4×10^{-4} 밀리몰을 사입하고, 75°C로 중합을 개시했다.

[0432] 3시간 후의 중합체 용액은 투명하고 중합체에의 전화율은 99%이고, 이소프로판올로 응고시킨 후 건조시켜 중합체 K를 얻었다.

[0433] 이렇게 해서 얻어진 중합체 K는 수 평균 분자량(Mn)은 64,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 177,000이고, 중합체 K 중의 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 유래의 구조 단위의 비율은 3.0몰%이고, 유리전이 온도(Tg)는 375°C였다.

[0434] 실시예 11

[0435] 실시예 6에 있어서, 단량체로서 endo체/exo체비가 20/80인 5-n-헥실비시클로[2.2.1]헵타-2-엔을 100밀리몰을 사용하고, 촉매 성분으로서 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 부가 착체 대신에 참고예 9의 트리시클로헥실포스핀과 디에틸알루미늄클로라이드의 몰비 1:1의 부가 착체를 1.5×10^{-4} 밀리몰 사용한 것 외에는 실시예 6과 같이 했다.

[0436] 1.5시간 후의 중합체에의 전화율이 82%이고 중합을 정지시켜 중합체 L을 얻었다.

[0437] 중합체 용액은 투명하고, 중합체 L을 20중량%의 시클로헥산 용액으로부터 용액 유연법으로 얻을 수 있는 필름도 투명했다.

[0438] 실시예 12

[0439] 100ml의 유리제 내압 병에 질소 분위기하에서 수분 6ppm의 탈수된 톨루엔 9.4g, 수분 5ppm의 시클로헥산 37.6g, 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 10밀리몰, 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 90밀리몰을 사입하고, 사입구를 병마개가 달린 고무 캡으로 밀봉했다. 또한 내압 병의 고무 캡을 통해서 가스상의 에틸렌을 35ml 사입했다.

[0440] 미리 팔라듐비스(아세틸아세토네이트)를 Pd원자로서 3×10^{-4} 밀리그램 원자, 참고예 7에서 얻은 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 부가 착체 3×10^{-4} 밀리몰, 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 [$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$] 3.4×10^{-4} 밀리몰, 및 비시클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔 15×10^{-4} 밀리몰을 톨루엔 2ml의 용액 중에서 60°C, 30분 숙성한 촉매를 75°C로 가온된 용매, 단량체를 포함하는 내압 병에 사입하고, 중합을 개시했다.

[0441] 중합반응을 75°C로 3시간 행했지만, 중합체 용액은 탁해지지 않고 투명했다. 이 용액에 디메틸아미노에탄올 1ml를 첨가해서 중합을 정지시켰다. 중합체 용액의 고형분 측정에서 중합체에의 전화율은 92%였다.

[0442] 얻어진 중합체 M중의 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 유래의 구조 단위의 비율은 9.6몰%였다.

[0443] 중합체 M은 분자량이 수 평균 분자량(Mn) 48,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 235,000이고 분자량 분포가 약간 넓은 중합체였다.

[0444] 실시예 13

[0445] 실시예 6에 있어서, 가스상의 에틸렌 30ml를 첨가 후, 다시 공기를 내압 병에 30ml 첨가하는 것 외에는 실시예 6과 같이 했다. 3시간 후의 중합체에의 전화율은 96%였다.

[0446] 얻어진 중합체 N중의 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 유래의 구조 단위의 비율은 9.8몰%였다. 분자량은 수 평균 분자량(Mn) 76,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 187,000이었다.

[0447] 실시예 6과 비교해서 공기를 중합체에 첨가해도 중합 활성화, 분자량에의 영향은 없었다.

[0448] 비교예 3

[0449] 실시예 6에 있어서, 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 부가 착체 2.0×10^{-4} 밀리몰을 사용하는 대신에 트리시클로헥실포스핀 2.0×10^{-4} 밀리몰을 사용한 것 외에는 실시예 6과 같이 해서 중합했다. 3시간 후의 중합체에의 전화율은 95%였다.

[0450] 비교예 4

[0451] 실시예 6에 있어서, 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 부가 착체 2.0×10^{-4} 밀리몰을 사용하는 대신에 참고예 2에서 제조한 공기와 접촉한 트리시클로헥실포스핀을 2.0×10^{-4} 밀리몰 사용한 것 외에는 실시예 6과 같이 해서 중합했다.

[0452] 3시간 후의 중합체에의 전화율은 0%였다.

[0453] 비교예 5

[0454] 실시예 13에 있어서, 트리시클로헥실포스핀과 트리에틸알루미늄의 몰비 1:1의 부가 착체 2.0×10^{-4} 밀리몰 대신에 트리시클로헥실포스핀 2.0×10^{-4} 밀리몰을 사용한 것 외에는 실시예 13과 같이 해서 중합했다. 3시간 후의 중합체에의 전화율은 65%이고, 7시간 후의 전화율은 78%였다.

[0455] 중합체 중의 9-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 유래의 구조 단위의 비율은 9.8%였다. 분자량은 수 평균 분자량(Mn) 56,000, 중량 평균 분자량(Mw)이 137,000였다. 실시예 6 및 실시예 13과 비교해서 공기가 중합체에 첨가됨으로써 중합 활성 저하와 분자량의 저하가 있었다.

산업상 이용 가능성

[0456] 본 발명에 의해 얻어지는 환상 올레핀계 부가 중합체는 광학 재료를 비롯해서 전자?전기 부품, 의료용 기재, 전기 절연 재료, 포장재료에도 사용할 수 있다.

[0457] 광학 재료로서는 예를 들면 도광판, 보호 필름, 편향 필름, 위상차 필름, 터치 패널, 투명 전극 기관, CD, MD, DVD 등의 광학 기록 기관 등이나 광학 렌즈류, 밀봉재 등에 사용된다.

[0458] 전자?전기 부품으로서는 예를 들면 액정 표시 소자, 액정 기관, 용기, 트레이, 캐리어 테이프, 세퍼레이션?필름, 세정 용기, 파이프, 튜브 등에 사용된다.

[0459] 의료용 기재로서는 예를 들면 약품 용기, 앰플, 실린지, 수액용 백, 샘플 용기, 시험관, 채혈관, 감균 용기, 파이프, 튜브 등에 사용된다.

[0460] 전기 절연 재료로서는 예를 들면 전선?케이블의 피복 재료, 컴퓨터, 프린터, 복사기 등의 OA기기의 절연 재료, 프린트 기관의 절연 재료 등에 사용된다.