(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053535 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 32/00 (2006.01) *C08F 4/70* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074013

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 19 日(19.10.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-235078 2010 年 10 月 20 日(20.10.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黍野　信幸(KIBINO Nobuyuki) [JP/JP]; 〒8700189 大分県大分市大字中の洲２番地　昭和電工株式会社　大分コンビナート内 Oita (JP). 藤部　聡(FUJIBE Satoshi) [JP/JP]; 〒8700189 大分県大分市大字中の洲２番地　昭和電工株式会社　大分コンビナート内 Oita (JP). 但馬　恒男(TAJIMA Tsuneo) [JP/JP]; 〒8700189 大分県大分市大字中の洲２番地　昭和電工株式会社　大分コンビナート内 Oita (JP).

(74) 代理人: 大家　邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目１４番６号　セルバ人形町６階　大家特許事務所 Tokyo (JP).

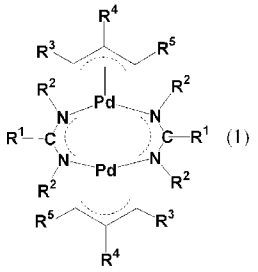
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

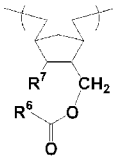
[続葉有]

(54) **Title**: CATALYST FOR NORBORNENE MONOMER POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING NORBORNENE POLYMER

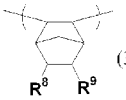
(54) 発明の名称 : ノルボルネン系モノマー重合用触媒及びノルボルネン系重合体の製造方法



(1)



(2)



(3)

(57) **Abstract**: The present invention provides: a catalyst for norbornene monomer polymerization containing a transition metal complex (A) represented by general formula (1); and a method for producing, while in the presence of the catalyst for polymerization, a norbornene copolymer having a monomer unit represented by general formula (2) and general formula (3). (In the formulas, R^1 and R^2 represent a hydrogen atom or a C1-20 hydrocarbon group that may have a substituted group, R^3, R^4 and R^5 represent a hydrogen atom or a C1-6 hydrocarbon group, R^6 represents a C1-10 alkyl group, and R^7, R^8 and R^9 represent a hydrogen atom or a C1-10 alkyl group.) The present invention makes it possible to efficiently produce a high molecular weight addition copolymer of a norbornene compound having a polar group.

(57) 要約:　本発明は一般式（１）で示される遷移金属錯体（Ａ）を含有するノルボルネン系モノマー重合用触媒、及び前記重合用触媒の存在下に、一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットを有するノルボルネン系共重合体の製造方法を提供する。（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表し、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]は水素原子または炭素数１～６の炭化水素基を表し、Ｒ[6]は炭素数１～１０のアルキル基を表し、Ｒ[7]、Ｒ[8]及びＲ[9]は水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表す。）　本発明によれば、極性基を有するノルボルネン化合物の高分子量付加共重合体を効率よく製造することができる。

WO 2012/053535 A1

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ノルボルネン系モノマー重合用触媒及びノルボルネン系重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ノルボルネン系モノマーの重合用触媒及びその触媒を用いた極性基を有するノルボルネン系モノマーの共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ノルボルネン系重合体を代表とする環状オレフィン系付加重合体は耐熱性及び透明性に優れる有機材料として、光学フィルム等の分野で工業的に利用されている。このような環状オレフィン系付加重合体はＴｉ、Ｚｒ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ等の遷移金属化合物を含む触媒を用いて環状オレフィン系モノマーを付加重合することにより製造できることが種々報告されている。

[0003] 例えば、欧州特許出願公開第０４４５７５５号明細書（特許文献１）では、５～１０族元素の遷移金属化合物を主触媒とし、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）を助触媒として用いることにより数平均分子量が１００万を超えるノルボルネンの単独付加重合体が製造できることが報告されている。しかし、この触媒系では、重合の難易度がより高い、極性基を有するノルボルネン系モノマーの重合は実施されておらず、極性基の影響による触媒失活が懸念された。

[0004] 一方、米国特許第３３３０８１５号明細書（特許文献２）には、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウムやアリルパラジウムクロライドダイマーのみを触媒として用いて、極性基を有するノルボルネン系モノマーの単独付加重合体及びノルボルネンとの共重合体を製造する方法が報告されている。しかし、この特許には、数平均分子量が１万を超えた重合体を製造した例がなく、かつ触媒の重合活性も低く、工業的に有用な製造法とは言い難いものであった。

[0005] さらに、極性基を有するノルボルネン系モノマーの単独付加重合及びノルボルネンとの共重合を改善する方法が特許第３６７８７５４号明細書（特許文献３）（WO96/37526）や特開２００８－３１３０４号公報（特許文献４）に開示されている。これらの方法では、触媒としてアリルパラジウムクロライドダイマーとテトラフルオロホウ酸銀やヘキサフルオロリン酸銀を組み合わせたものを使用することにより重合活性と重合体の分子量がいずれも向上しているものの、実施例で開示されている共重合体の数平均分子量は２０万未満であり、機械物性が実用的な値となる数平均分子量が２０万以上の共重合体は製造できていなかった。なお、特許文献４の表１では数平均分子量（Ｍｎ）と重量平均分子量（Ｍｗ）が入れ替わって記載されている。これはＭｗ／Ｍｎが２．５前後であることからも明かであり、表１を正しく解釈すると、数平均分子量が２０万以上の共重合体は存在していなかったことが明白である。

[0006] これらの方法に対し、シクロペンタジエニル配位子を有する８～１０族遷移金属化合物を主触媒とし、これに主触媒と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できる助触媒を組み合わせることにより極性基を有するノルボルネンとノルボルネンとの付加共重合を効率よく実施でき、高分子量の共重合体が得られることが国際公開第２００６／０６４８１４号パンフレット（特許文献５）（US2009/264608 A1）に開示されている。しかし、この公報に開示されている極性基を有するノルボルネン化合物はノルボルネン骨格に直接エステル基が導入された構造を有しており、その炭素－炭素二重結合部と極性基との間の距離が近いために、触媒である遷移金属錯体に容易に配位し、触媒活性の低下を招いていた。従って、ノルボルネンの単独付加重合では高活性で高分子量の重合体を製造可能であるが、極性基を有するノルボルネン系モノマーを使用した場合には高分子量の共重合体が得られるものの触媒活性は低かった。

[0007] これらの先行技術文献の記載から、極性基を有するノルボルネン系モノマーの付加共重合において数平均分子量が２０万以上の高分子量の共重合体を

得ることができ、高活性で、活性の低下が小さい触媒系は知られていなかったことがわかる。

[0008] このように極性基を有するノルボルネン系付加共重合体の製造方法において、高活性で、実用的な機械物性を有する共重合体を得ることのできる触媒の例はなく、そのような触媒の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：欧州特許出願公開第０４４５７５５号公報

特許文献2：米国特許第３３３０８１５号公報

特許文献3：特許第３６７８７５４号明細書

特許文献4：特開２００８－３１３０４号公報

特許文献5：国際公開第２００６／０６４８１４号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、極性基を有するノルボルネン系モノマーの高分子量付加共重合体を製造可能な高活性の触媒系及び当該共重合体の効率的な製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

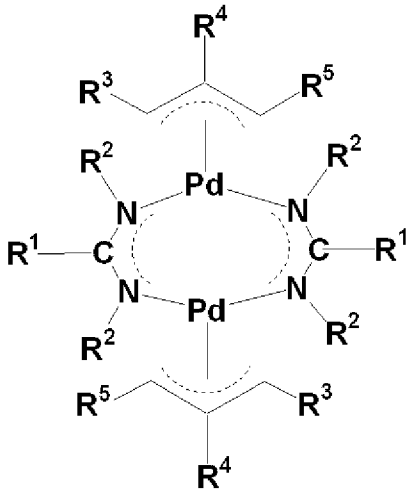
[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、π－アリル（η^3－アリル）配位子と２座のアミジン配位子を有する２核のパラジウム化合物を主触媒とする触媒系と、重合性炭素－炭素二重結合と極性基（エステル基）との間の距離を遠ざけるためにノルボルネン骨格とエステル基の間にメチレン鎖を１つ導入したノルボルネン化合物とを組み合わせることにより、極性基を有するノルボルネン系モノマーの高分子量付加共重合体を効率的に製造できることを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は以下の［１］～［６］のノルボルネン系モノマーの重合用触媒、［７］～［１２］のノルボルネン系（共）重合体の製造方法に関

する。

［１］　一般式（１）

［化1］



(1)

（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表し、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数１～６の炭化水素基を表す。）で示される遷移金属錯体（Ａ）を含有することを特徴とするノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［２］　一般式（１）中のＲ[1]がメチル基または置換基を有していてもよいフェニル基であり、Ｒ[2]がシクロヘキシル基または置換基を有していてもよいフェニル基であり、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]がいずれも水素原子である前項１に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［３］　一般式（１）中のＲ[1]がメチル基またはフェニル基であり、Ｒ[2]がシクロヘキシル基、フェニル基、２－メチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、または２，６－ジイソプロピルフェニル基である前項２に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［４］　遷移金属錯体（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物である助触媒（Ｂ）及びホスフィン系配位子（Ｃ）を含有する前項１～３のいずれかに記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［５］　助触媒（Ｂ）が、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートまたはＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである前項４に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

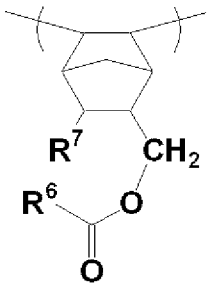
［６］　ホスフィン系配位子（Ｃ）がトリシクロヘキシルホスフィン、トリ－ｔ－ブチルホスフィン、またはトリイソプロピルホスフィンである前項４に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［７］　前項１～６のいずれかに記載の重合用触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを単独重合または共重合することを特徴とするノルボルネン系（共）重合体の製造方法。

［８］　前項１～６のいずれかに記載の重合用触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーと他のビニルモノマーを共重合することを特徴とするノルボルネン系共重合体の製造方法。

［９］　前項１～６のいずれかに記載の重合用触媒の存在下に、一般式（２）

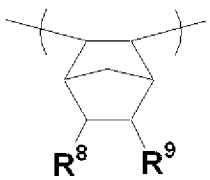
[化2]



(2)

及び一般式（３）

[化3]



(3)

（式中、R^6は炭素数１～１０のアルキル基を表し、R^7、R^8及びR^9はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表す。）

で示されるモノマーユニットに対応するノルボルネン系モノマーを重合することを特徴とする、一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットを含むノルボルネン系共重合体の製造方法。

［１０］　一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットのみからなる前項９に記載のノルボルネン系共重合体の製造方法。

［１１］　一般式（２）中のR^6がメチル基である前項９または１０に記載のノルボルネン系共重合体の製造方法。

［１２］　一般式（２）中のR^7、及び一般式（３）中のR^8及びR^9が水素原子である前項９～１１のいずれかに記載のノルボルネン系共重合体の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によればノルボルネンと極性基を有するノルボルネン系モノマーとの高分子量付加共重合体を効率よく製造することができる。本発明により得られるノルボルネン系共重合体は優れた透明性、耐熱性、低吸水性、電気絶縁特性等を有し、光学用途、医療用途、電材用途、包装材料用途、構造材料用途等の多くの用途で利用できる。

具体的には、レンズや偏光フィルム等の光学用成形品、フィルム、キャリアテープ、フィルムコンデンサー、フレキシブルプリント基板等の電気絶縁材料、プレススルーパッケージ、輸液バック、薬液バイアル等の医療用容器、ラップやトレイ等の食品包装成形品、電気器具等のケーシング、インナーパネル等の自動車内装部品、カーポートやグレージング等の建材等に利用可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例１、２及び５で得られた遷移金属錯体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図2]実施例９で得られた共重合体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図3]実施例９及び比較例２で得られた共重合体のゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）のチャートである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

［ノルボルネン系モノマーの重合用触媒］

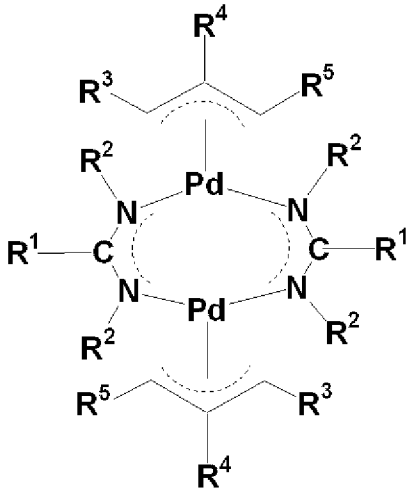
本発明のノルボルネン系モノマーの重合用触媒は、遷移金属錯体（Ａ）を必須成分とし、遷移金属錯体（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物である助触媒（Ｂ）（以下、「助触媒（Ｂ）」と略すことがある。）及びホスフィン系配位子（Ｃ）を任意成分として含有することを特徴とする。

[0016] 遷移金属錯体（Ａ）：

本発明のノルボルネン系モノマーの重合用触媒成分である遷移金属錯体（Ａ）は、π－アリル配位子を有するパラジウム２つが、２つのアミジン配位子により架橋された構造を有する２核のパラジウム錯体化合物であって、２座配位子である１つのアミジンが１つのパラジウムに２座配位して四員環を形成するのではなく、２つのパラジウムを２つのアミジン配位子がそれぞれ架橋するように配位して八員環を形成していることを特徴とする。

[0017] 遷移金属錯体（Ａ）は一般式（１）

［化4］



(1)

で示される。

[0018] 一般式（１）中、R^1及びR^2はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表し、R^3、R^4及びR^5はそれ

ぞれ独立して、水素原子または炭素数１～６の炭化水素基を表す。配位子であるアミジン（Ｎ－Ｃ－Ｎ）中の２つのＣ－Ｎ結合は単結合または二重結合である。

[0019] 一般式（１）中、R^1及びR^2が表す炭素数１～２０の炭化水素基の具体例としては、炭素数１～２０の直鎖または分枝鎖を有するアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、アルキルアリール基またはアラルキル基等が挙げられる。

[0020] 炭素数１～２０の炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、トリアルキルシリル基等が挙げられる。

[0021] R^1及びR^2としては、錯体の安定性、合成のしやすさの観点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、２－メチルフェニル基、２，６－ジメチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、２，６－ジイソプロピルフェニル基、２－ｔ－ブチルフェニル基、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基、トリメチルシリル基が好ましく、メチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、２－メチルフェニル基、２，６－ジメチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、２，６－ジイソプロピルフェニル基、トリメチルシリル基がさらに好ましく、メチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、２－メチルフェニル基、２，６－ジメチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、２，６－ジイソプロピルフェニル基が特に好ましい。

[0022] 一般式（１）中、R^3、R^4及びR^5が表す炭素数１～６の炭化水素基の具体例としては、炭素数１～６の直鎖または分枝鎖を有するアルキル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、フェニル基が挙げられる。

[0023] R^3、R^4及びR^5としては、錯体の安定性、合成のしやすさの観点から、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、フェニル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基がさらに好ましく、水素原子、メ

チル基が特に好ましい。

[0024] 一般式（１）で示される遷移金属化合物（Ａ）の具体例としては、ジ（π－アリル）ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビ

ス｛μ－［N，N’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［N，N’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［N，N’－ジシクロヘキシルアセトアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［N，N’－ジイソプロピルアセトアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［N，N’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［N，N’－ビス（トリメチルシリル）アセトアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス［μ－（N，N’－ジフェニルベンズアミジナート）－N：N’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－N：N’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［N，N’－ジイソプ

ロピルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－プロペニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）

アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス

［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニ

ル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ

シクロヘキシルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ

’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－２－メチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，

２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフ

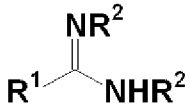
ェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ビス［（１，２，３－η）－１，２－ジメチル－２－ブテニル］ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）アセトアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0025] これらの中でも、ジ（π－アリル）ビス［μ－（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）－Ｎ：Ｎ’］ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’｝ジパラジウム、ジ（π－アリル）ビス｛μ－［Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート］－Ｎ：Ｎ’

｝ジパラジウム、ジ（πーアリル）ビス｛μー［N，N’ージイソプロピルベンズアミジナート］ーN：N’｝ジパラジウム、ジ（πーアリル）ビス［μー（N，N’ージフェニルアセトアミジナート）ーN：N’］ジパラジウムが好ましい。

[0026] 本発明に係る遷移金属錯体（A）は、前駆体である（πーアリル）パラジウム（II）化合物とアミジン化合物

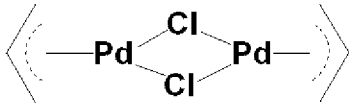
[化5]



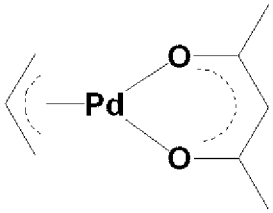
（式中、R１及びR２は一般式（１）と同じ意味を表す。）の配位子交換反応により製造することができる。具体的な製造方法として、例えばJ. Chem. Res., 2005, 702に記載の方法やJ. Organomet. Chem., 1992, 426, 261に記載の方法を挙げることができる。

[0027] （πーアリル）パラジウム（II）化合物としては、アミジン化合物と配位子交換可能な配位子を有する化合物であれば特に制限はされない。目的とする遷移金属錯体（A）に対応するR^3、R^{4}及びR^{5}を有する化合物を選択すればよい。例えば、ジ（πーアリル）ジ（μークロロ）ジパラジウム（化学式（５））や（πーアリル）（アセチルアセトナト）パラジウム（化学式（６））が好ましい。

[化6]



(5)



(6)

[0028] 遷移金属錯体（A）を製造する際に用いるアミジン化合物は目的とする遷

移金属錯体（Ａ）に対応するＲ[1]及びＲ[2]を有するアミジン化合物を選択すればよい。その具体例としては、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ベンズアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）アセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジメチルフェニル）アセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）アセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）アセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルアセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルアセトアミジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）アセトアミジン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0029] このようなアミジン化合物は市販されているものをそのまま使用することができる。また、Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986, 59, 2171に記載の方法で製造したものを使用することもできる。

[0030] 前記配位子交換反応は前駆体である（π－アリル）パラジウム（II）化合物を溶媒に溶解したものに、アミジン化合物もしくは必要に応じてそれに塩基を加えたものを添加し、所定の温度で所定の時間撹拌を行うことで実施することができる。

[0031] 配位子交換反応の際に使用する溶媒としては、各基質と反応しないものであれば特に制限はないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪

族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。これらの溶媒は混合して使用してもよい。また、使用する溶媒は脱水処理を施し、脱気処理したものが好ましい。

[0032] 溶媒の使用量は、反応を著しく遅延しなければ、特に制限はない。前駆体である（π－アリル）パラジウム（II）化合物の溶解性等に応じて適宜定めることができる。通常、前駆体である（π－アリル）パラジウム（II）化合物１ｇに対して、１～１００ｇの溶媒を用いる。

[0033] 反応温度は特に制限されないが、一般には、－１００～１５０℃、好ましくは－５０～１２０℃である。温度が－１００℃より低いと反応速度が遅くなり、温度が１５０℃より高いと生成した錯体の分解が起こることがある。上記範囲内で反応温度を選択することにより、反応速度を調整することができる。

[0034] 反応時間も特に制限はなく、反応温度にもよるが、例えば１分～５０時間、好ましくは３０分～３時間である。また、反応は窒素ガスやアルゴンガスのような不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

[0035] 反応終了後は、通常の分離・精製操作を行うことにより、目的の遷移金属錯体（Ａ）を単離することができる。具体的には、原料としてジ（π－アリル）ジ（μ－クロロ）ジパラジウムを使用した場合は、反応で生成したＬｉＣｌ等の塩を遠心分離やろ過で除去した後、再結晶することにより目的の遷移金属錯体（Ａ）を単離する。一方、（π－アリル）（アセチルアセトナト）パラジウムを原料として使用した場合は、反応で生成したアセチルアセトンを溶媒と共に減圧下で留去した後、あらためて溶媒を加え、再結晶することにより目的の遷移金属錯体（Ａ）を単離する。

[0036] 反応で得られた生成物が目的の遷移金属錯体（Ａ）であることの確認はＮＭＲスペクトル、元素分析、マススペクトル、Ｘ線結晶解析等により行うこ

とができる。

以上のようにして得られる遷移金属錯体（Ａ）は、ノルボルネン系モノマーの重合用触媒成分として有用である。

[0037] 本発明のノルボルネン系モノマーの重合用触媒は、遷移金属錯体（Ａ）の少なくとも１種を含有するものであればよいが、遷移金属錯体（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物である助触媒（Ｂ）、及びホスフィン系配位子（Ｃ）をさらに含有するものが、より高い触媒活性を発現できる点で好ましい。

[0038] 助触媒（Ｂ）：

本発明で用いられる遷移金属錯体（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物である助触媒（Ｂ）としては、非配位性アニオンとカチオンとを組み合わせたイオン性化合物が挙げられる。

[0039] 非配位性アニオンとしては、１９９１年版周期表第１３族元素の４級アニオンが挙げられる。具体的には、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラキス［３，５－ジ（トリフルオルメチル）フェニル］ボレート、テトラ（トリイル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、トリフェニル（ペンタフルオロフェニル）ボレート、［トリス（ペンタフルオロフェニル）フェニル］ボレート、トリデカハイドライド－７，８－ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。

[0040] 前記カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。

[0041] カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオン等のトリ置換カルボニウムカ

チオンが挙げられる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンが挙げられる。

[0042] オキソニウムカチオンの具体例としては、ヒドロキソニウムカチオン、メチルオキソニウムカチオン等のアルキルオキソニウムカチオン、ジメチルオキソニウムカチオン等のジアルキルオキソニウムカチオン、トリメチルオキソニウムカチオン、トリエチルオキソニウムカチオン等のトリアルキルオキソニウムカチオン等が挙げられる。

[0043] アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムカチオン、Ｎ，Ｎ－２，４，６－ペンタメチルアニリニウムカチオン等のＮ，Ｎ－ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。

[0044] ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオンが挙げられる。

[0045] 助触媒（Ｂ）の好ましい例は、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ（フルオロフェニル）ボレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラキス［３，５－ジ（トリフルオルメチル）フェニル］ボレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス［３，５－ジ（トリフルオルメチル）フェニル］ボレート、１，１’－ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等である。

[0046] ホスフィン系配位子（Ｃ）：

本発明で用いられるホスフィン系配位子（Ｃ）とは、水素原子、アルキル基もしくはアリール基から独立して選ばれる３つの置換基が結合した３価のリン化合物である。具体的にはトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリーｔーブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリシクロアルキルホスフィン類、ならびにトリフェニルホスフィン等のトリアリールホスフィン類を挙げることができる。これらの中では触媒活性向上の観点から、トリシクロヘキシルホスフィン、トリーｔーブチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィンが好ましい。

[0047] 本発明では、遷移金属錯体（Ａ）として、一般式（１）において、R^1がメチル基またはフェニル基であり、R^2がフェニル基またはアルキル置換フェニル基であり、R^3、R^4及びR^5がいずれも水素原子である錯体を用い、助触媒（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート｛［Ｐｈ（Ｍｅ）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］｝またはトリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート｛［Ph_3C］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］｝を用い、さらにホスフィン系配位子（Ｃ）として、トリイソプロピルホスフィンまたはトリーｔーブチルホスフィンを用いる場合が、高活性にノルボルネン系重合体を製造することができる触媒としての好ましい態様である。

[0048] また、遷移金属錯体（Ａ）として、一般式（１）において、R^1がフェニル基であり、R^2がフェニル基または（２，６－アルキル置換）フェニル基であり、R^3、R^4及びR^5がいずれも水素原子である錯体を用い、助触媒（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート｛［Ｐｈ（Ｍｅ）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］｝を用い、さらにホスフィン系配位子（Ｃ）として、トリイソプロピルホスフィンを用いる場合が、高活性にノルボルネン系重合体を製造することができる触媒としての最も好ましい態様である。

[0049] 本発明の触媒における遷移金属錯体（Ａ）と助触媒（Ｂ）との使用割合は

、各種の条件により異なるため一義的には定められないが、通常は（Ａ）／（Ｂ）（モル比）で１／０．１～１／１００であり、好ましくは１／０．５～１／５０、さらに好ましくは１／１～１／１０である。

[0050] 本発明の触媒における遷移金属錯体（Ａ）とホスフィン系配位子（Ｃ）との使用割合は、各種の条件により異なるため一義的には定められないが、通常は（Ａ）／（Ｃ）（モル比）で１／０．１～１／２であり、好ましくは１／０．５～１／１．８、さらに好ましくは１／１～１／１．５である。

[0051] 各触媒成分を接触させる温度も特に制限されないが、一般には、－１００～１５０℃、好ましくは－５０～１２０℃である。温度が－１００℃より低いと各成分間の反応が遅くなり、温度が１５０℃より高いと各成分の分解を招き、触媒の活性が低下する。上記範囲内で接触温度を選択することにより、重合に使用した際に重合速度や生成ポリマーの分子量等を調整することができる。

[0052] 各触媒成分の混合は溶媒の存在下に行ってもよい。使用可能な溶媒は特に限定はされないが、各触媒成分との反応性がなく、工業的スケールでの製造がされていて、入手が容易なものが好ましい。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等を使用することができる。これらの中でも、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素が好ましい。また、これらの溶媒は混合して使用してもよい。

[0053] ［ノルボルネン系重合体の製造方法］

本発明のノルボルネン系重合体の製造方法は、本発明の重合用触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを付加重合することを特徴とする。

[0054] 本発明の製造方法は、（ｉ）ノルボルネン系モノマー１種類のみを付加重合することにより、ノルボルネン系モノマーの単独付加重合体を得る方法、（i

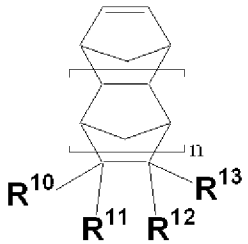
i）ノルボルネン系モノマー２種類以上を付加共重合することにより、ノルボルネン系モノマーの付加共重合体を得る方法、（iii）ノルボルネン系モノマー１種類以上とノルボルネン系モノマーと共重合可能な他のビニルモノマー１種類以上とを付加共重合することにより、ノルボルネン系モノマーの付加共重合体を得る方法のいずれかである。

[0055] ノルボルネン系モノマー：

本発明に用いられるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環構造を有する化合物（以下、単に「ノルボルネン類」ということがある。）であれば、特に制限はされない。極性あるいは非極性の置換基を有していてもよく、ノルボルネン環以外の環構造を有していてもよい。

ノルボルネン類としては、一般式（４）で示されるものが好ましい。

[0056] [化7]



(4)

[0057] 式中、R^{10}～R^{13}は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子もしくはケイ素原子を含む官能基；ハロゲン原子もしくは前記官能基を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表す。また、R^{10}～R^{13}は、互いに結合して環を形成していてもよい。ｎは０または１である。

[0058] 一般式（４）で示されるノルボルネン類は、ｎが０であるビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン類及びｎが１であるテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカー４－エン類に分類することができる。本発明の製造方法ではいずれも使用することができる。

[0059] 一般式（４）におけるR^{10}～R^{13}の具体例としては、水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子；水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル

基、及びアリールオキシカルボニル基等の酸素原子を含む官能基；アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、及びシアノ基等の窒素原子を含む官能基；メルカプト基、アルコキシチオ基、及びアリールオキシチオ基等の硫黄原子を含む官能基；シリル基、アルキルシリル基、アリールシリル基、アルコキシシリル基、及びアリールオキシシリル基等のケイ素原子を含む官能基を挙げることができる。また、これらの官能基を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基、及びアリール基等の炭化水素基も挙げられる。さらに、R^{10}～R^{13}は、互いに結合して環を形成してもよく、このような例としては、酸無水物構造、カーボネート構造、ジチオカーボネート構造等が挙げられる。

[0060] 本発明に用いられるノルボルネン類の具体例としては、２－ノルボルネン、５－メチル－２－ノルボルネン、５－エチル－２－ノルボルネン、５－ｎ－ブチル－２－ノルボルネン、５－ｎ－ヘキシル－２－ノルボルネン、５－ｎ－デシル－２－ノルボルネン、５－シクロヘキシル－２－ノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、５－フェニル－２－ノルボルネン、５－ベンジル－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロ［９．２．１．$O^{2,10}$．$O^{3,8}$］テトラデカ－３，５，７，１２－テトラエン、テトラシクロ［１０．２．１．$O^{2,11}$．$O^{4,9}$］ペンタデカ－４，６，８，１３－テトラエン等の無置換または炭化水素基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン類；

[0061] テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－４－エン、９－メチルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－４－エン、９－エチルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－４－エン、９－エチルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－４－エン、９－ｎ－ブチルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－４－エン、９－シクロヘキシルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－４－エン、９－エチリデンテトラ

シクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー４ーエン、９ービニルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー４ーエン、９ーフェニルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー４ーエン等の無置換または炭化水素基を有するテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー４ーエン類；

[0062] ５ーノルボルネンー２ーカルボン酸メチル、５ーノルボルネンー２ーカルボン酸エチル、５ーノルボルネンー２ーカルボン酸ｎーブチル、２ーメチルー５ーノルボルネンー２ーカルボン酸メチル、２ーメチルー５ーノルボルネンー２ーカルボン酸エチル、２ーメチルー５ーノルボルネンー２ーカルボン酸ｎーブチル、５ーノルボルネンー２，３ージカルボン酸メチル、５ーノルボルネンー２，３ージカルボン酸エチル等のアルコキシカルボニル基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーエン類；テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４ーカルボン酸メチル、テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４ーカルボン酸エチル、４ーメチルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４ーカルボン酸メチル、テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４，５ージカルボン酸メチル、テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４，５ージカルボン酸エチル等のアルコキシカルボニル基を有するテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエン類；

[0063] ５ーノルボルネンー２ーカルボン酸、５ーノルボルネンー２，３ージカルボン酸等のヒドロキシカルボニル基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーエン類；テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４ーカルボン酸、テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエンー４，５ージカルボン酸等のヒドロキシカルボニル基を有するテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカー９ーエン類；

[0064] ２ーヒドロキシー５ーノルボルネン、２ーヒドロキシメチルー５ーノルボルネン、２，２ージ（ヒドロキシメチル）ー５ーノルボルネン、２，３ージ（ヒドロキシメチル）ー５ーノルボルネン等のヒドロキシル基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーエン類；テトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．

$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４－オール、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４－メタノール、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４，５－ジメタノール等のヒドロキシル基を有するテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン類；

[0065] ２－アセトキシ－５－ノルボルネン、２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン、２，２－ジ（アセトキシメチル）－５－ノルボルネン、２，３－ジ（アセトキシメチル）－５－ノルボルネン等のアセトキシル基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン類；４－アセトキシテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン、４－アセトキシメチルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン、４，５－ジ（アセトキシメチル）テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン等のアセトキシル基を有するテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン類；

[0066] ５－ノルボルネン－２－カルボニトリル、５－ノルボルネン－２－カルボキサミド等の窒素原子を含む官能基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン類；テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４－カルボニトリル、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４－カルボキサミド等の窒素原子を含む官能基を有するテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン類；

[0067] ２－クロロ－５－ノルボルネン、２－フルオロ－５－ノルボルネン等のハロゲン原子を有するビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン類；４－クロロテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン、４－フルオロテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン等のハロゲン原子を有するテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカ－９－エン類；

[0068] ２－トリメチルシロキシ－５－ノルボルネン、２－トリメトキシシリル－５－ノルボルネン、２－トリス（トリメトキシシリロキシ）シリル－５－ノルボルネン等のケイ素原子を含む官能基を有するビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン類；４－トリメチルシロキシテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$

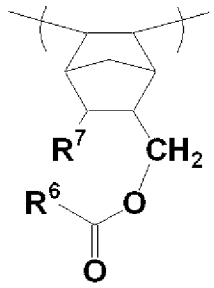
．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエン、４ートリメトキシシリルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエン、４ートリス（トリメトキシシリロキシ）シリルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエン等のケイ素原子を含む官能基を有するテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエン類；

［0069］ ５ーノルボルネンー２，３ージカルボン酸無水物、５ーノルボルネンー２，３ーカーボネート、５ーノルボルネンー２，３ージチオカーボネート等の酸無水物構造、カーボネート構造、ジチオカーボネート構造を有するビシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーエン類；テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエンー４，５ージカルボン酸無水物、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエンー４，５ーカーボネート、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエンー４，５ージチオカーボネート等の酸無水物構造、カーボネート構造、ジチオカーボネート構造を有するテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカー９ーエン類；等を挙げることができる。

これらのノルボルネン類はそれぞれ単独で用いることもできるし、２種以上組み合わせて用いることもできる。

［0070］ 本発明の製造方法においては、これらのノルボルネン類の中でも、下記一般式（２）

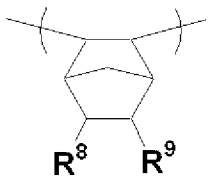
［化8］



(2)

及び一般式（３）

[化9]



(3)

（式中、R^6は炭素数１～１０のアルキル基を表し、R^7、R^8、及びR^9はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表す。）

で示されるモノマーユニットに相当するノルボルネン類を用いることが好ましい。

[0071] 一般式（２）におけるR^6が表す炭素数１～１０のアルキル基は直鎖状でも分岐していてもよい。

[0072] 直鎖状のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。

分岐を有するアルキル基の例としては、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、イソオクチル基、イソデシル基等が挙げられる。

[0073] これらの中でも、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基が経済性の面で好ましい。モノマー製造コストの観点からメチル基が特に好ましい。

[0074] 一般式（２）におけるR^7及び一般式（３）におけるR^8及びR^9は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表し、炭素数３～１０のアルキル基は分岐していてもよい。これらのアルキル基としては前述のR^6のアルキル基と同様のものが挙げられる。これらの中でも、モノマー製造コストの観点から水素原子が好ましい。

[0075] なお、R^7が水素原子である場合、一般式（２）で示されるモノマーユニットの基本になるノルボルネン類は、R^6が炭素数１のアルキル基のとき、２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン、R^6が炭素数２のアルキル基のとき、２－［（エチルカルボニルオキシ）メチル］－５－ノルボルネン、R^6が炭素数３の直鎖状のアルキル基のとき、２－［（プロピルカルボニルオキシ）メ

チル］－５－ノルボルネンとなる。

R^8及びR^9が水素原子である場合、一般式（３）で示されるモノマーユニットの基本になるノルボルネン類はノルボルネンとなる。

［0076］ 本発明の製造方法において、遷移金属錯体（Ａ）、助触媒（Ｂ）及びホスフィン系配位子（Ｃ）を用いたノルボルネン系モノマーの重合は塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、沈殿重合で行うことができる。溶媒を用いる重合を行う場合には、触媒活性に悪影響を与えない溶媒を使用する必要がある。使用可能な溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル等のエステル類；γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン等のラクトン類及び水が挙げられる。これらの溶媒は混合して使用してもよい。また、水を使用する際はアニオン型、カチオン形、非イオン型の界面活性剤等を用いて反応液を乳化状態にすることもできる。

［0077］ 沈殿重合は溶液重合の一種であり、溶媒としてモノマーは溶解するが、ポリマーが溶解しないものを使用する。沈殿重合では重合と共にポリマーが析出してくるので、再沈殿精製のために大量に使用する貧溶媒（メタノール等）が不要となり、製造コストの面で有利となる。本発明の（共）重合体ではトルエンと酢酸エチルとの混合溶媒等が沈殿重合に適する。

［0078］ 重合を行う際には、主触媒（Ａ）、助触媒（Ｂ）及びホスフィン系配位子（Ｃ）を混合するが、その混合順序は、主触媒（Ａ）が助触媒（Ｂ）と接触する前にホスフィン系配位子（Ｃ）と混合されるようになっていれば、その他は特に限定されない。予め主触媒（Ａ）成分とホスフィン系配位子（Ｃ）を混合し、さらに助触媒（Ｂ）を混合して反応組成物を得、重合させる単量体を含む溶液にこれを添加してもよい。また、重合させる単量体と主触媒（

Ａ）及びホスフィン系配位子（Ｃ）を含む溶液に、助触媒（Ｂ）を添加してもよく、重合させる単量体と助触媒（Ｂ）の混合溶液中に主触媒（Ａ）及びホスフィン系配位子（Ｃ）の混合物を添加してもよい。

[0079] 本発明では、予め主触媒（Ａ）とホスフィン系配位子（Ｃ）とを混合し、１分間以上、好ましくは３０分～１時間程度接触させた後に、助触媒（Ｂ）と混合して反応系に添加するか、もしくは主触媒（Ａ）とホスフィン系配位子（Ｃ）との混合物を助触媒（Ｂ）を含む反応系に添加することが好ましい。このような操作を行うことにより、より高い重合活性を発現することが可能になる。

[0080] 重合温度も特に制限されないが、一般には、－１００～１５０℃、好ましくは－５０～１２０℃である。温度が－１００℃より低いと重合速度が遅くなり、温度が１５０℃より高いと触媒の活性が低下することがある。上記範囲内で重合温度を選択することにより、重合速度や分子量等を調整することができる。

[0081] 重合時間も特に制限はなく、例えば１分～１００時間である。また、反応は窒素ガスのような不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

[0082] 重合反応終了後、生成物であるノルボルネン系共重合体は、必要に応じて公知の操作、処理方法（例えば、再沈殿等）により後処理を行い、ろ過分別後、乾燥を行うことにより単離される。

[0083] 本発明の製造方法で製造される一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットから構成されるノルボルネン系共重合体において、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量は１０～７０モル％であることが好ましい。一般式（２）で示されるモノマーユニットが１０モル％未満であると共重合体の疎水性が高くなり、有機溶媒に対する溶解性は低下するが、吸水性が低くなる傾向がある。一方、７０モル％を超えると共重合体が親水性となり、有機溶媒に対する溶解性が向上するが、吸水性が高くなる傾向がある。従って、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量を調整することにより、共重合体の溶媒への溶解性と吸水性を制御することが可能

である。

[0084] 本発明の製造方法で製造される一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットから構成されるノルボルネン系共重合体をフィルム、シート等へ成形する際に必要となる溶媒への適度な溶解性と低吸水性を両立させる観点からは、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量は１０～８０モル％が好ましく、１５～７０モル％がより好ましく、２０～６０モル％がさらに好ましい。なお、一般式（２）で示されるモノマーユニットの含有量は粉末状もしくはフィルム状の共重合体を適当な重水素化溶媒に溶解させ、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、その積分値より算出することができる。

[0085] 本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系共重合体は、基本的にはノルボルネン類のみで構成される。ただし、この場合であっても本発明のノルボルネン系共重合体の性質をほとんど変化させないような微少量、例えば１モル％以下の第３のモノマーユニットの存在を除外するものではない。また、本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系共重合体は物性改良のため、本発明の効果を損なわない範囲で第３のモノマーを共重合させてもよい。

[0086] 第３のモノマーには特に制限はないが、エチレン性炭素－炭素二重結合を有するモノマーが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン及び１－ヘキセン等のα－オレフィン類；スチレン、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物類；１，３－ブタジエン、イソプレン等の鎖状共役ジエン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリレート類；等を挙げることができる。なかでも、エチレン、プロピレン、１－ヘキセンのようなα－オレフィン類やスチレンのような芳香族ビニル化合物類が特に好ましい。

[0087] 本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系共重合体において、各モノマーユニットの共重合様式は重合条件により、ランダム、ブロック、交互のいずれをもとり得るが、共重合体の物性向上の観点からは、ランダムである

ことが望ましい。

[0088] 本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系共重合体のゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定したポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）は５０，０００～２，０００，０００である。さらには１００，０００～１，５００，０００がより好ましい。ポリスチレン換算数平均分子量が５０，０００未満であると機械強度が不十分である。ポリスチレン換算数平均分子量が２，０００，０００を超えると、キャストフィルムを成形する際に溶媒への溶解度が低下するばかりでなく、溶液粘度が高くなり、成形加工性が低下する。また、分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ（重量平均分子量／数平均分子量）は、１．００～４．００が好ましく、１．３０～３．５０がより好ましく、１．５０～３．３０がさらに好ましい。分子量分布が広いとキャストフィルム成形時の溶液が均一になりにくいため、良好なフィルムが作製しにくくなる。

[0089] 本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系共重合体の２３℃における飽和吸水率は、通常、０．００１～１質量％、好ましくは０．００５～０．７質量％、さらに好ましくは０．０１～０．５質量％である。飽和吸水率がこの範囲内であると、各種光学特性、例えば透明性、位相差、位相差の均一性、及び寸法精度が、高温多湿のような条件下でも維持され、他材料との密着性や接着性に優れるため使用途中で剥離等が発生せず、また、酸化防止剤等の添加物との相溶性も良好であるため、添加の自由度が大きくなる。なお、上記飽和吸水率はＪＩＳ　Ｋ７２０９に準拠し、２３℃水中で２４時間浸漬して増加質量を測定することにより求められる値である。

[0090] 本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系（共）重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、共重合体の場合、その構成モノマー単位の種類、組成比、添加剤等の有無により異なるが、通常、８０～３５０℃、好ましくは１００～３２０℃、さらに好ましくは１２０～３００℃である。Ｔｇが上記範囲よりも低いと、熱変形温度が低くなり、耐熱性に問題が生じるおそれがあり、また、得られる光学フィルムの温度による光学特性の変化が大きくなること

がある。また、Ｔｇが上記範囲よりも高いと、延伸加工時にＴｇ近辺まで加熱する場合に樹脂が熱劣化する可能性が高くなる。

[0091] 本発明の製造方法で製造されるノルボルネン系共重合体は溶液流延法（溶液キャスト法）により成膜してフィルムに加工することができる。使用する溶媒としてはトルエン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジクロロメタン、クロロホルム等を用いることができる。

実施例

[0092] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により何らの限定を受けるものではない。

[0093] 各実施例及び比較例において、触媒活性は以下の式

[数1]

触媒活性＝（得られたポリマーの量[g]）／（パラジウムのモル数[mmol]）

により算出した。得られたポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ポリスチレンを標準物質として用いたゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めた。また、共重合体中のノルボルネンと５－アセトキシメチル－２－ノルボルネンの組成比は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより得られたピーク［δ：３．５－４．５ｐｐｍ，５－アセトキシメチル－２－ノルボルネン（「ＡＮＢ」と略す。）の「－ＣＯＯＣＨ$_2$－」ユニット］と［δ：０．５－３．０ｐｐｍ，ノルボルネン（「ＮＢ」と略す。）及び５－アセトキシメチル－２－ノルボルネンの「ＣＨ$_3$ＣＯＯ－」、「－ＣＨ$_2$－」及び「－ＣＨ＝」ユニット）］の積分比から求め、ＡＮＢ含有率は以下の式

[数2]

ANB含有率＝[（ポリマー中のANBユニットのモル数）／（ポリマー中のNBユニットのモル数＋ポリマー中のANBユニットのモル数）]×100

より算出した。

[0094] 実施例及び比較例で合成した物質の諸物性は、以下の通りに測定した。

１．^{1}Ｈ－ＮＭＲ，^{13}Ｃ－ＮＭＲ

使用機種：ＪＥＯＬ　ＥＸ－４００（４００ＭＨｚ，日本電子社製）、

測定方法：重水素化クロロホルムに溶解し、内部標準物質にテトラメチルシランを使用して測定した。

２．ＦＴ－ＩＲ

使用機種

システム：Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　ＧＸ（パーキンエルマー社製）、

ＡＴＲ：ＭＩＲａｃｌｅＴＭ（Ｐｉｋｅ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）。

測定方法

１回反射ＡＴＲ法により測定した。

[0095] ３．ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）

使用機種

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　Ｋ－Ｇ＋ＫＦ－８０６Ｌ×２（昭和電工社製）、

検出器：Ｓｈｏｄｅｘ　ＳＥ－６１（昭和電工社製）。

測定条件

溶媒：テトラヒドロフラン、

測定温度：４０℃、

流速：１．０ｍｌ／分、

試料濃度：１．０ｍｇ／ｍｌ、

注入量：１．０μｌ、

検量線：Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｃａｌｉｂｒａｔｉｏｎ　ｃｕｒｖｅ、

解析プログラム：ＳＩＣ　４８０II（システム　インスツルメンツ社製）。

[0096] また、シクロペンタジエニル（π－アリル）パラジウムは、Ｓｈａｗらの合成法（Proc. Chem. Soc., 1960, 247）に従って合成した。

[0097] 合成例１：２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの合成

１０Ｌのステンレス製オートクレーブにジシクロペンタジエン（東京化成工業社製，７５９．８０ｇ，５．７４７ｍｏｌ）、酢酸アリル（東京化成工業社製，１４５７．８６ｇ，１４．５６１ｍｏｌ）及びヒドロキノン（和光純薬工業社製，２．２５ｇ，０．０２０４ｍｏｌ）を加えた。系内を窒素置換した後、５００ｒｐｍで撹拌しながら、このオートクレーブを１９０℃まで昇温し、５時間反応させた。反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、内容物を蒸留装置に移し、減圧下に蒸留を行い、０．０７ｋＰａ、４８℃の留分として、無色透明液状物１３０６．７０ｇを得た。

得られた液状物の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、目的の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンであることを確認した。また、得られた２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンのエキソ異性体とエンド異性体のモル比率はエキソ／エンド＝１８／８２であった。

[0098] 合成例２：Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジンの合成

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、それに３－メチル－１－フェニルホスホレン－１－オキシド（東京化成工業社製，０．９２ｇ，４．７８７ｍｍｏｌ）、フェニルイソシアネート（東京化成工業社製，７５．５９ｇ，０．６３５ｍｏｌ）を加え、５０℃で３時間反応を行った。その後、反応液を蒸留装置に移し、減圧下に蒸留を行い、０．０３ｋＰａ、１０５℃の留分として、淡黄色透明液状物５５．１３ｇを得た。得られた液状物の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルカルボジイミドであることを確認した。

別途、三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２５０ｍｌ）と先に合成したＮ，Ｎ’－ジフェニルカルボジイミド（３５．０６ｇ，０．１８０ｍｏｌ）を加え、－２０℃に冷却後、撹拌を行いながら、フェニルリチウムの１．９ｍｏｌ／ｌブチルエーテル溶液（東京化成工業社製，９５．０ｍｌ，０．１８１ｍｏｌ）を３０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、４時間反応を行った。その後、塩化アンモニウムの飽和水溶液１００ｍｌを加えて反応を停止し

、内容物を分液漏斗に移し有機層を分離後、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過後、溶媒をエバポレーターで留去して、残渣を回収した。この残渣をエタノールに溶解し、再結晶を行って、淡黄色結晶３９．１ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジンであることを確認した。

[0099] 合成例３：Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジンの合成

三方コックと冷却管を装備した三口フラスコを窒素置換し、それに五酸化二りん（和光純薬工業社製，７．１３ｇ，５０．２３ｍｍｏｌ）、ヘキサメチルジシロキサン（和光純薬工業社製，１７．８６ｇ，１１０．００ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン（和光純薬工業社製，３０．０ｍｌ）を加え、撹拌しながら、５０℃で３０分還流を行った。その後、さらに低沸分を留去しながら、１６０℃で３０分反応を行い、残渣として粘稠な液体を得た。これに２，６－ジイソプロピルアニリン（東京化成工業社製，４．４３ｇ，２５．００ｍｍｏｌ）と安息香酸（東京化成工業社製，１．５３ｇ，１２．５０ｍｍｏｌ）を加え、１６０℃で５時間反応を行った。フラスコを冷却後、内容物を１ｍｏｌ／ｌ水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌにゆっくりと加えて中和し、析出した固体部分を回収してエタノールに溶解し、再結晶を行って、淡黄色結晶４．０１ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジンであることを確認した。

[0100] 合成例４：Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジンの合成

三方コックと冷却管を装備した三口フラスコを窒素置換し、それに五酸化二りん（和光純薬工業社製，８．５７ｇ，６０．３８ｍｍｏｌ）、ヘキサメチルジシロキサン（和光純薬工業社製，２１．５２ｇ，１３２．５３ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン（和光純薬工業社製，３６．０ｍｌ）を加え、撹拌しながら、５０℃で３０分還流を行った。その後、さらに低沸分を留去しなが

ら、１６０℃で３０分反応を行い、残渣として粘稠な液体を得た。これに２－イソプロピルアニリン（東京化成工業社製，４．０４ｇ，２９．８８ｍｍｏｌ）と安息香酸（東京化成工業社製，１．８２ｇ，１４．９４ｍｍｏｌ）を加え、１６０℃で５時間反応を行った。フラスコを冷却後、内容物を１ｍｏｌ／ｌ水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌにゆっくりと加えて中和し、析出した固体部分を回収してエタノールに溶解し、再結晶を行って、淡黄色結晶４．４０ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジンであることを確認した。

[0101] 合成例５：Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジンの合成

三方コックと冷却管を装備した三口フラスコを窒素置換し、それに五酸化二りん（和光純薬工業社製，７．４０ｇ，５２．１３ｍｍｏｌ）、ヘキサメチルジシロキサン（和光純薬工業社製，１８．６２ｇ，１１４．６７ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン（和光純薬工業社製，３１．０ｍｌ）を加え、撹拌しながら、５０℃で３０分還流を行った。その後、さらに低沸分を留去しながら、１６０℃で３０分反応を行い、残渣として粘稠な液体を得た。これにｏ－トルイジン（東京化成工業社製，２．６８ｇ，２５．００ｍｍｏｌ）と安息香酸（東京化成工業社製，１．５３ｇ，１２．５０ｍｍｏｌ）を加え、１６０℃で５時間反応を行った。フラスコを冷却後、内容物を１ｍｏｌ／ｌ水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌにゆっくりと加えて中和し、析出した固体部分を回収してエタノールに溶解し、再結晶を行って、淡黄色結晶３．１５ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジンであることを確認した。

[0102] 合成例６：Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジンの合成

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，８０ｍｌ）とＮ，Ｎ’－ジイソプロピルカルボジイミド（東京化成工業社製，４．８０ｇ，３８．００ｍｍｏｌ）を加え、－２０℃に冷却後、撹拌を行いながら、フェニルリチウムの１．９ｍｏｌ／ｌブチルエーテル溶液（東京化成工業社製，２０．０ｍｌ，３８．００ｍｍｏｌ）を３

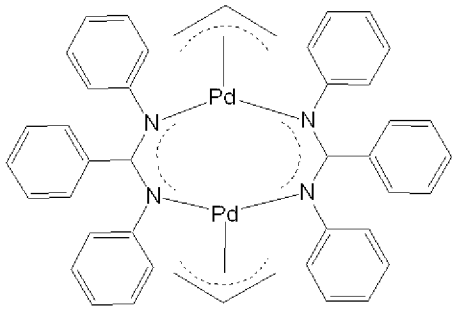
０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。その後、塩化アンモニウムの飽和水溶液４０ｍｌを加えて反応を停止し、塩化メチレン（和光純薬工業社製，１００ｍｌ）を加え、同時に内容物を分液漏斗に移し有機層を分離後、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過後、溶媒をエバポレーターで留去して、残渣を回収した。この残渣をエタノールに溶解し、再結晶を行って、淡黄色結晶４．２０ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジンであることを確認した。

[0103] 合成例７：Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジンの合成

三方コックと冷却管を装備した三口フラスコを窒素置換し、それに五酸化二りん（和光純薬工業社製，７．１０ｇ，５０．００ｍｍｏｌ）、ヘキサメチルジシロキサン（和光純薬工業社製，１７．８６ｇ，１１０．００ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン（和光純薬工業社製，３０．０ｍｌ）を加え、撹拌しながら、５０℃で３０分還流を行った。その後、さらに低沸分を留去しながら、１６０℃で３０分反応を行い、残渣として粘稠な液体を得た。これにアニリン（東京化成工業社製，２．３３ｇ，２５．００ｍｍｏｌ）と酢酸（和光純薬工業社製，０．７５ｇ，１２．５０ｍｍｏｌ）を加え、１６０℃で５時間反応を行った。フラスコを冷却後、内容物を１ｍｏｌ／ｌ水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌにゆっくりと加えて中和し、析出した固体部分を回収してエタノールに溶解し、再結晶を行って、淡黄色結晶２．２５ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジンであることを確認した。

[0104] 実施例１：（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］の合成

[化10]



[錯体A-1]

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに合成例２で調製したＮ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジン（０．７５６６ｇ，２．７７８ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。これを、氷浴に漬けて０℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウムの１．６ｍｏｌ／ｌヘキサン溶液（和光純薬工業社製，１．７４ｍｌ，２．７８４ｍｍｏｌ）を５分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。

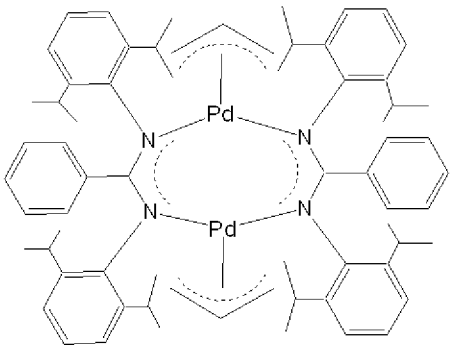
別途用意した三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これにアリルパラジウムクロリドダイマー（和光純薬工業社製，０．５０８３ｇ，１．３８９ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。

この溶液を－１５℃まで冷却し、これに先に調製したＮ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジン－リチウム錯体のトルエン／ヘキサン混合溶液を１０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、徐々に室温にもどし、室温で２時間反応を行った。その後、減圧下に溶媒を完全に留去し、あらためて脱水トルエン（和光純薬工業社製，５０ｍｌ）を加えて撹拌した後、窒素下に遠心分離を行って、不溶な塩（ＬｉＣｌ）を取り除き、上澄みのトルエン溶液を回収した。この溶液より減圧下に溶媒留去し、残渣を回収した。この残渣を脱水ヘキサン／脱水ジクロロメタンの混合溶媒に溶解し、再結晶を行って、黄色結晶１．００３ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯

体Ａ－１］であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。

[0105] 実施例２：（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－２］の合成

[化11]



［錯体A-2］

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに合成例３で調製したＮ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジン（０．８９９８ｇ，２．０２８ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。これを、氷浴に漬けて０℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウムの１．６ｍｏｌ／ｌヘキサン溶液（和光純薬工業社製，１．２７ｍｌ，２．０３２ｍｍｏｌ）を５分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。

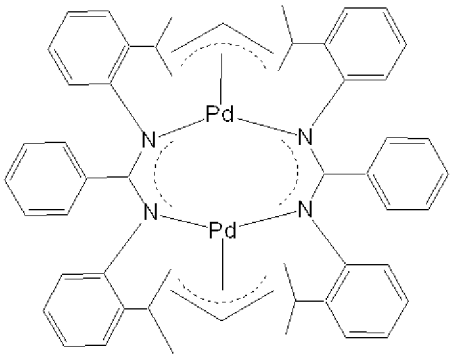
別途用意した三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これにアリルパラジウムクロリドダイマー（和光純薬工業社製，０．３７１０ｇ，１．０１４ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。

この溶液を－１５℃まで冷却し、これに先に調製したＮ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジン－リチウム錯体のトルエン／ヘキサン混合溶液を１０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、徐々に室温にもどし、室温で２時間反応を行った。その後、減圧下に溶媒を完全に留去し、あらためて脱水トルエン（和光純薬工業社製，５０ｍｌ）を加えて撹拌した後、窒素下に遠心分離を行って、不溶な塩（ＬｉＣｌ）を取り除き

、上澄みのトルエン溶液を回収した。この溶液より減圧下に溶媒留去し、残渣を回収した。この残渣を脱水ヘキサン／脱水ジクロロメタンの混合溶媒に溶解し、再結晶を行って、黄色結晶０．４８３ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－２］であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。

[0106] 実施例３：（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－３］の合成

[化12]



[錯体A-3]

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに合成例４で調製したＮ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジン（０．９６６８ｇ，２．７１２ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。これを、氷浴に漬けて０℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウムの１．６ｍｏｌ／ｌヘキサン溶液（和光純薬工業社製，１．７０ｍｌ，２．７２０ｍｍｏｌ）を５分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。

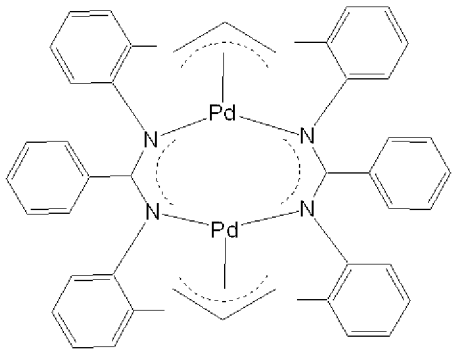
別途用意した三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これにアリルパラジウムクロリドダイマー（和光純薬工業社製，０．４９６１ｇ，１．３５６ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。

この溶液を－１５℃まで冷却し、これに先に調製したＮ，Ｎ’－ビス（２

ーイソプロピルフェニル）ベンズアミジンーリチウム錯体のトルエン／ヘキサン混合溶液を１０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、徐々に室温にもどし、室温で２時間反応を行った。その後、減圧下に溶媒を完全に留去し、あらためて脱水トルエン（和光純薬工業社製，５０ｍｌ）を加えて撹拌した後、窒素下に遠心分離を行って、不溶な塩（ＬｉＣｌ）を取り除き、上澄みのトルエン溶液を回収した。この溶液より減圧下に溶媒留去し、残渣を回収した。この残渣を脱水ヘキサン／脱水ジクロロメタンの混合溶媒に溶解し、再結晶を行って、黄色結晶０．８８５ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－３］であることを確認した。

[0107] 実施例４：（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－４］の合成

[化13]



[錯体A-4]

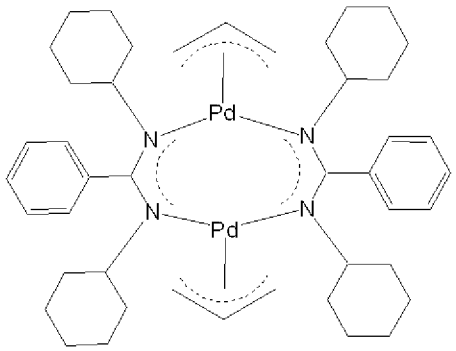
三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに合成例５で調製したＮ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジン（０．８６７７ｇ，２．８８８ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。これを、氷浴に漬けて０℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウムの１．６ｍｏｌ／ｌヘキサン溶液（和光純薬工業社製，１．８０ｍｌ，２．８８０ｍｍｏｌ）を５分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。

別途用意した三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これにアリルパラジウムクロリドダイマー（和光純薬工業社製，０．５２８３ｇ，１．４４４ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。

この溶液を－１５℃まで冷却し、これに先に調製したＮ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジン－リチウム錯体のトルエン／ヘキサン混合溶液を１０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、徐々に室温にもどし、室温で２時間反応を行った。その後、減圧下に溶媒を完全に留去し、あらためて脱水トルエン（和光純薬工業社製，５０ｍｌ）を加えて撹拌した後、窒素下に遠心分離を行って、不溶な塩（ＬｉＣｌ）を取り除き、上澄みのトルエン溶液を回収した。この溶液より減圧下に溶媒留去し、残渣を回収した。この残渣を脱水ヘキサン／脱水ジクロロメタンの混合溶媒に溶解し、再結晶を行って、黄色結晶０．５０５ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－４］であることを確認した。

[0108] 実施例５：（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－５］の合成

[化14]



[錯体A-5]

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに合成例６で調製したＮ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジン（０．８２７６ｇ，２．９１０ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を

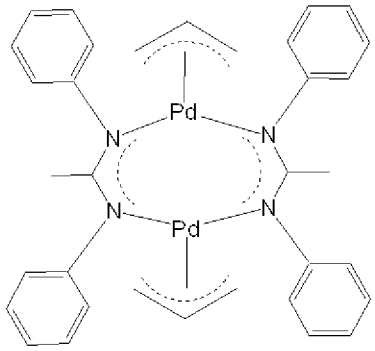
加えて溶解した。これを、氷浴に漬けて０℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウムの１．６ｍｏｌ／ｌヘキサン溶液（和光純薬工業社製，１．８２ｍｌ，２．９１２ｍｍｏｌ）を５分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。

別途用意した三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これにアリルパラジウムクロリドダイマー（和光純薬工業社製，０．５３２４ｇ，１．４５５ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。

この溶液を－１５℃まで冷却し、これに先に調製したＮ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジン－リチウム錯体のトルエン／ヘキサン混合溶液を１０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、徐々に室温にもどし、室温で２時間反応を行った。その後、減圧下に溶媒を完全に留去し、あらためて脱水トルエン（和光純薬工業社製，５０ｍｌ）を加えて撹拌した後、窒素下に遠心分離を行って、不溶な塩（ＬｉＣｌ）を取り除き、上澄みのトルエン溶液を回収した。この溶液より減圧下に溶媒留去し、残渣を回収した。この残渣を脱水ヘキサン／脱水ジクロロメタンの混合溶媒に溶解し、再結晶を行って、黄色結晶１．１００ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－５］であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。

[0109] 実施例６：（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－６］の合成

[化15]



[錯体A-6]

三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これに合成例７で調製したＮ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジン（０．５７５６ｇ，２．７３７ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水トルエン（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。これを、氷浴に漬けて０℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウムの１．６ｍｏｌ／ｌヘキサン溶液（和光純薬工業社製，１．７１ｍｌ，２．７３６ｍｍｏｌ）を５分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にもどし、２時間反応を行った。

別途用意した三方コックを装備した二口フラスコを窒素置換し、これにアリルパラジウムクロリドダイマー（和光純薬工業社製，０．５００５ｇ，１．３６８ｍｍｏｌ）を仕込み、脱水ＴＨＦ（和光純薬工業社製，２０ｍｌ）を加えて溶解した。

この溶液を－１５℃まで冷却し、これに先に調製したＮ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジンーリチウム錯体のトルエン／ヘキサン混合溶液を１０分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、徐々に室温にもどし、室温で２時間反応を行った。その後、減圧下に溶媒を完全に留去し、あらためて脱水トルエン（和光純薬工業社製，５０ｍｌ）を加えて撹拌した後、窒素下に遠心分離を行って、不溶な塩（ＬｉＣｌ）を取り除き、上澄みのトルエン溶液を回収した。この溶液より減圧下に溶媒留去し、残渣を回収した。この残渣を脱水ヘキサン／脱水ジクロロメタンの混合溶媒に溶解し、再結晶を行って、黄色結晶０．８０２ｇを得た。得られた結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、（π－アリ

ル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－６］であることを確認した。

[0110] 実施例７：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

三方コックとメカニカルスターラーを装備した三口フラスコを窒素置換し、それにノルボルネン（東京化成工業社製，４．７１ｇ，０．０５０ｍｏｌ）と合成例１で調製した２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（１６．６２ｇ，０．１００ｍｏｌ）を加え、トルエン７５ｍｌで溶解し、さらにＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［（C_6H_5）（CH_3）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（ストレム社製、８．０ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をジクロロメタン１ｍｌで溶解した溶液を加えた後、９０℃まで昇温した。そこへ実施例１で合成し、別容器中で調製した（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）とトリイソプロピルホスフィン［Ｐ（ｉ－C_3H_7）$_3$］（ストレム社製，１．６ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をトルエン３．５ｍｌに溶解した触媒溶液を添加し、９０℃で３０分重合反応を行った。その後、その反応溶液に別途調製したノルボルネン（東京化成工業社製，４．７１ｇ，０．０５０ｍｏｌ）をトルエン５．４ｍｌで溶解した溶液を加え、さらに９０℃で３０分重合反応を行った。反応終了後、少量の塩酸を添加したメタノール８ｍｌを反応液に加え、反応を停止した後、トルエンで希釈し、さらに多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ別洗浄後、減圧下に９０℃で５時間乾燥して白色粉末状のポリマー１２．７０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１２７０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝２８５，４００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．４３であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２７．０ｍｏｌ％

であった。

[0111] 実施例８～９：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度をそれぞれ、実施例８は８０℃、実施例９は７０℃にしたこと以外は実施例７と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。結果を表２に示す。実施例９で得られた共重合体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図２、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）のチャートを図３に示す。

[0112] 実施例１０：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

三方コックとメカニカルスターラーを装備した三口フラスコを窒素置換し、それにノルボルネン（東京化成工業社製，４．７１ｇ，０．０５０ｍｏｌ）と合成例１で調製した２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（１６．６２ｇ，０．１００ｍｏｌ）を加え、トルエン７５ｍｌで溶解し、さらにＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［（C_6H_5）（CH_3）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（ストレム社製、８．０ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をジクロロメタン１ｍｌで溶解した溶液を加えた後、９０℃まで昇温した。そこへ実施例１で合成し、別容器中で調製した（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）とトリイソプロピルホスフィン［Ｐ（ｉ－C_3H_7）$_3$］（ストレム社製，１．６ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をトルエン３．５ｍｌに溶解した触媒溶液を添加し、重合を開始した。この後、別途調製したノルボルネン（東京化成工業社製，４．７１ｇ，０．０５０ｍｏｌ）をトルエン５．４ｍｌで溶解した溶液を３０分おきに５回、２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（５．００ｇ，０．０３０ｍｏｌ）とトルエン２０ｍｌを１時間おきに２回、反応溶液に加えながら、９０℃でトータル３時間重合反応を行った。反応終了後、少量の塩酸を添加したメタノール８ｍｌを反応液に加え、反応を停止した後、トルエンで希釈

し、さらに多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ別洗浄後、減圧下に９０℃で５時間乾燥して白色粉末状のポリマー３４．２５ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は３４２５ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝２８１，１００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．９６であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２２．１ｍｏｌ％であった。

[0113] 実施例１１～１２：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度をそれぞれ、実施例１１は８０℃、実施例１２は７０℃にしたこと以外は実施例１０と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。結果を表２に示す。

[0114] 実施例１３：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－２］（５．９ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例７と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー７．４０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は７４０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝４２１，３００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．０７であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２２．３ｍｏｌ％

であった。

[0115] 実施例１４～１５：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度をそれぞれ、実施例１４は８０℃、実施例１５は７０℃にしたこと以外は実施例１３と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。結果を表２に示す。

[0116] 実施例１６：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－２］（５．９ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用い、重合温度を７０℃にしたこと以外は実施例１０と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー３４．９５ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は３４９５ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝９２８，１００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．４１であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１９．１ｍｏｌ％であった。

[0117] 実施例１７：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［（C_6H_5）（CH_3）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（ストレム社製）の使用量を１２．０ｍｇ（０．０１５ｍｍｏｌ）にし、トリイソプロピルホスフィン［Ｐ（ｉ－C_3H_7）$_3$］（ストレム社製）の使用量を２．４ｍｇ（０．０１５ｍｍｏｌ）にしたこと以外は実施例１６と同様の方法で重合反応と後処理

を行い、白色粉末状のポリマー４３．９０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は４３９０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝６１２，８００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．６３であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２０．２ｍｏｌ％であった。

[0118] 実施例１８：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－３］（５．０ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例７と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１８．３１ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１８３１ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝２２４，８００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝３．５１であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は３４．１ｍｏｌ％であった。

[0119] 実施例１９：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度を８０℃にしたこと以外は実施例１８と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。結果を表２に示す。

[0120] 実施例２０：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付

加共重合

三方コックとメカニカルスターラーを装備した三口フラスコを窒素置換し、それにノルボルネン（東京化成工業社製，７．０７ｇ，０．０７５ｍｏｌ）と合成例１で調製した２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（２４．９３ｇ，０．１５０ｍｏｌ）を加え、トルエン１１０ｍｌで溶解し、さらにＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［（C_6H_5）（CH_3）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（ストレム社製、８．０ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をジクロロメタン１ｍｌで溶解した溶液を加えた後、９０℃まで昇温した。そこへ実施例２で合成し、別容器中で調製した（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－３］（５．０ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）とトリイソプロピルホスフィン［Ｐ（ｉ－C_3H_7）$_3$］（ストレム社製，１．６ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をトルエン３．５ｍｌに溶解した触媒溶液を添加し、９０℃で３０分重合反応を行った。その後、その反応溶液に別途調製したノルボルネン（東京化成工業社製，７．０７ｇ，０．０７５ｍｏｌ）をトルエン８．１ｍｌで溶解した溶液を加え、さらに９０℃で３０分重合反応を行った。反応終了後、少量の塩酸を添加したメタノール８ｍｌを反応液に加え、反応を停止した後、トルエンで希釈し、さらに多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ別洗浄後、減圧下に９０℃で５時間乾燥して白色粉末状のポリマー２１．７０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は２１７０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝４６２，５００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．７０であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２９．０ｍｏｌ％であった。

[0121] 実施例２１：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付

加共重合

重合温度を８０℃にしたこと以外は実施例２０と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１９．６０ｇを得た。結果を表２に示す。

[0122] 実施例２２：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－４］（４．５ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例７と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１６．７４ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１６７４ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝３６５，３００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．６１であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は３２．３ｍｏｌ％であった。

[0123] 実施例２３～２４：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度をそれぞれ、実施例２３は８０℃、実施例２４は７０℃にしたこと以外は実施例２２と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。結果を表２に示す。

[0124] 実施例２５：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－３］（５．０ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メ

チルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－４］（４．５ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用い、重合温度を８０℃にしたこと以外は実施例２０と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１９．９５ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１９９５ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝８０６，４００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．４８であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２７．２ｍｏｌ％であった。

[0125] 実施例２６：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー［錯体Ａ－４］（４．５ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用い、重合温度を７０℃にしたこと以外は実施例１０と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー２８．７３ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は２８７３ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝７６１，１００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．３４であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１８．８ｍｏｌ％であった。

[0126] 実施例２７：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボ

レート［（C_6H_5）（CH_3）$_2$NH］［B（C_6F_5）$_4$］（ストレム社製）の使用量を１２．０ｍｇ（０．０１５ｍｍｏｌ）にし、トリイソプロピルホスフィン［Ｐ（ｉ－C_3H_7）$_3$］（ストレム社製）の使用量を２．４ｍｇ（０．０１５ｍｍｏｌ）にしたこと以外は実施例２６と同様の条件で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー４０．７０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は４０７０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝５７３，２００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．８６であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２０．６ｍｏｌ％であった。

[0127] 実施例２８：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－５］（４．３ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例７と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１３．２５ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１３２５ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝４１６，０００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．１９であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２９．８ｍｏｌ％であった。

[0128] 実施例２９～３０：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度をそれぞれ、実施例２９は８０℃、実施例３０は７０℃にしたこと以外は実施例２８と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。結果を表２に示す。

[0129] 実施例３１：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりに（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－６］（３．６ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例７と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１８．１０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１８１０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝５７９，２００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．２４であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２８．７ｍｏｌ％であった。

[0130] 実施例３２：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

重合温度を８０℃にしたこと以外は実施例３１と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー１０．０１ｇを得た。結果を表２に示す。

[0131] 比較例１：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合（特許文献４の方法による重合）

三方コックとメカニカルスターラーを装備した三口フラスコを窒素置換し、それにノルボルネン（東京化成工業社製，４．７１ｇ，０．０５０ｍｏｌ）と合成例１で調製した２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（１６．６２ｇ，０．１００ｍｏｌ）を加え、トルエン７５ｍｌで溶解し、さらにＮ

，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［（C_6H_5）（CH_3）$_2$ＮＨ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（ストレム社製、８．０ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をジクロロメタン１ｍｌで溶解した溶液を加えた後、９０℃まで昇温した。そこへアリルパラジウムクロライドダイマー［［（C_3H_5）ＰｄＣｌ］$_2$］；金属錯体ＣＡ－１（和光純薬工業社製，１．８ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）とトリイソプロピルホスフィン［Ｐ（ｉ－C_3H_7）$_3$］（ストレム社製，１．６ｍｇ，０．０１０ｍｍｏｌ）をトルエン３．５ｍｌに溶解した触媒溶液を添加し、９０℃で３０分重合反応を行った。その後、その反応溶液に別途調製したノルボルネン（東京化成工業社製，４．７１ｇ，０．０５０ｍｏｌ）をトルエン５．４ｍｌで溶解した溶液を加え、さらに９０℃で３０分重合反応を行った。反応終了後、少量の塩酸を添加したメタノール８ｍｌを反応液に加え、反応を停止した後、トルエンで希釈し、さらに多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ別洗浄後、減圧下に９０℃で５時間乾燥して白色粉末状のポリマー１０．５３ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は１０５３ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝１４６，３００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．２０であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２４．０ｍｏｌ％であった。

[0132] 比較例２：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合（特許文献４の方法による重合）

重合温度を７０℃にしたこと以外は比較例１と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー２．５６ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は２５６ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、

数平均分子量はＭｎ＝２１４，９００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝１．９３であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は１４．１ｍｏｌ％であった。得られた共重合体のゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）のチャートを図３に示す。

[0133] 比較例３：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合（特許文献４の方法による重合）

（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー［錯体Ａ－１］（４．２ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）の代わりにアリルパラジウムクロライドダイマー［［（C_3H_5）ＰｄＣｌ］$_2$］；金属錯体ＣＡ－１（和光純薬工業社製，１．８ｍｇ，０．００５ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例１０と同様の方法で重合反応と後処理を行い、白色粉末状のポリマー４０．１０ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は４０１０ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝１２１，１００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝２．５５であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２３．６ｍｏｌ％であった。

[0134] 比較例４：ノルボルネンと２－アセトキシメチル－５－ノルボルネンの付加共重合

三方コックとメカニカルスターラーを装備した三口フラスコを窒素置換し、それにノルボルネン（東京化成工業社製，１１．８０ｇ，０．１２５ｍｏｌ）、合成例１で調製した５－アセトキシメチル－２－ノルボルネン（４１．５０ｇ，０．２５０ｍｏｌ）及びトリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート［Ph_3C］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］；助触媒Ｂ－２（東ソー・ファインケム社製，９３ｍｇ，０．１００ｍｍｏｌ）を加え、トルエン６０ｍｌで溶解した。そこへ別途調製したシクロペンタジエニル（π－アリル）パ

ラジウム［（C_5H_5）Ｐｄ（C_3H_5）］；金属錯体ＣＡ－２（２１ｍｇ，０．１００ｍｍｏｌ）とトリシクロヘキシルホスフィン［Ｐ（C_6H_{11}）$_3$］；ホスフィン系配位子Ｃ－２（ストレム社製，２８ｍｇ，０．１００ｍｍｏｌ）をトルエン１５ｍｌに溶解した触媒溶液を添加し、室温で１．５時間重合反応を行った。その後、その反応溶液に別途調製したノルボルネン（東京化成工業社製，１１．８０ｇ，０．１２５ｍｏｌ）をトルエン６０ｍｌで溶解した溶液を加え、さらに３時間重合反応を行った。反応終了後、反応液を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ別洗浄後、減圧下に９０℃で５時間乾燥して白色粉末状のポリマー４２．５ｇを得た。ポリマー収量と仕込み触媒量より算出される触媒活性は４２５ｇ－ポリマー／ｍｍｏｌ－Ｐｄであった。

得られたポリマーはＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解し、数平均分子量はＭｎ＝４３５，０００、分子量分布はＭｗ／Ｍｎ＝１．９８であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲの積分値から算出したポリマー中の５－アセトキシメチル－２－ノルボルネンモノマーユニットの組成は２６．３ｍｏｌ％であった。

[0135] 実施例７～３２及び比較例１～４について、用いた触媒（主触媒、助触媒、配位子）、仕込みノルボルネン（ＮＢ）と２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン（ＡＮＢ）のモル比（ＮＢ／ＡＮＢ）、付加共重合で得られた共重合体の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、共重合体中のＡＮＢ含有率（モル％）をまとめて表１及び２に示す。表１及び２中の各記号の意味は以下の通りである。

金属錯体（Ａ）：

Ａ－１：（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンズアミジナート）ダイマー、

Ａ－２：（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー、

Ａ－３：（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－イソプロピ

ルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー、

Ａ－４：（π－アリル）パラジウム［Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチルフェニル）ベンズアミジナート］ダイマー、

Ａ－５：（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルベンズアミジナート）ダイマー、

Ａ－６：（π－アリル）パラジウム（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアセトアミジナート）ダイマー、

ＣＡ－１：アリルパラジウムクロリドダイマー、

ＣＡ－２：シクロペンタジエニル（π－アリル）パラジウム。

助触媒（Ｂ）：

Ｂ－１：Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート　$[(C_6H_5)(CH_3)_2NH]$ $[B(C_6F_5)_4]$、

Ｂ－２：トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート　$[Ph_3C]$ $[B(C_6F_5)_4]$。

ホスフィン系配位子（Ｃ）：

Ｃ－１：トリイソプロピルホスフィン　$P(i\text{-}C_3H_7)_3$、

Ｃ－２：トリシクロヘキシルホスフィン　$P(C_6H_{11})_3$。

モノマー：

ＮＢ：ノルボルネン、

ＡＮＢ：２－アセトキシメチル－５－ノルボルネン。

なお、実施例７～３２、比較例１～４で得られたポリマーはいずれもＴＨＦやクロロホルム等の一般溶剤に容易に溶解した。

[0136]

[表1]

	触媒						モノマー				重合条件	
	遷移金属錯体(A)		助触媒(B)		ホスフィン系配位子(C)		モノマー仕込み量		モノマー追添量		重合温度	反応時間
							NB	ANB	NB	ANB		
	種類	[mg]	種類	[mg]	種類	[mg]	[g]	[g]	[g]	[g]	[℃]	[分]
実施例7	A-1	4.2	B-1	8.0	C-1	1.6	4.71	16.62	4.71 ×1	—	90	30 ×2 =60
実施例8	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
実施例9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	70	30 ×2 =60
実施例10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4.71 ×5	5.00 ×2	90	30 ×6 =180
実施例11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	80	30 ×6 =180
実施例12	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	70	30 ×6 =180
実施例13	A-2	5.9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4.71 ×1	—	90	30 ×2 =60
実施例14	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
実施例15	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	70	30 ×2 =60
実施例16	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4.71 ×5	5.00 ×2	70	30 ×6 =180
実施例17	↑	↑	↑	12.0	↑	2.4	↑	↑	↑	↑	70	30 ×6 =180
実施例18	A-3	5.0	↑	8.0	↑	1.6	↑	↑	4.71 ×1	—	90	30 ×2 =60
実施例19	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
実施例20	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7.07	24.93	7.07 ×1	—	90	30 ×2 =60
実施例21	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
実施例22	A-4	4.5	↑	↑	↑	↑	4.71	16.62	4.71 ×1	—	90	30 ×2 =60
実施例23	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
実施例24	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	70	30 ×2 =60
実施例25	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7.07	24.93	7.07 ×1	—	80	30 ×2 =60
実施例26	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4.71	16.62	4.71 ×5	5.00 ×2	70	30 ×6 =180
実施例27	↑	↑	↑	12.0	↑	2.4	↑	↑	↑	↑	70	30 ×6 =180
実施例28	A-5	4.3	↑	8.0	↑	1.6	↑	↑	4.71 ×1	—	90	30 ×2 =60
実施例29	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
実施例30	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	70	30 ×2 =60
実施例31	A-6	3.6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	90	30 ×2 =60
実施例32	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	80	30 ×2 =60
比較例1	CA-1	1.8	↑	8.0	↑	1.6	4.71	16.62	4.71 ×1	—	90	30 ×2 =60
比較例2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—	70	30 ×2 =60
比較例3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4.71 ×5	5.00 ×2	90	30 ×6 =180
比較例4	CA-2	21.0	B-2	93.0	C-2	28.0	11.8	41.50	11.8 ×1	—	RT	90 +180 =270

[表2]

	仕込み NB/ANB (モル比)	ポリマー収量 [g]	触媒活性 [g/mmol]	分子量			ANB含有率 [mol%]
				Mw	Mn	Mw/Mn	
実施例7	50/50	12.70	1270	693,500	285,400	2.43	27.0
実施例8	50/50	11.94	1194	1,238,700	553,000	2.24	25.9
実施例9	50/50	14.02	1402	1,876,600	815,900	2.30	28.1
実施例10	65/35	34.25	3425	832,100	281,100	2.96	22.1
実施例11	65/35	37.91	3791	934,700	280,700	3.33	23.4
実施例12	65/35	23.24	2324	1,885,900	757,400	2.49	16.0
実施例13	50/50	7.40	740	872,100	421,300	2.07	22.3
実施例14	50/50	14.08	1408	1,136,400	494,100	2.30	28.6
実施例15	50/50	13.18	1318	2,530,800	1,291,200	1.96	26.6
実施例16	65/35	34.95	3495	2,236,700	928,100	2.41	19.1
実施例17	65/35	43.90	4390	1,611,700	612,800	2.63	20.2
実施例18	50/50	18.31	1831	789,000	224,800	3.51	34.1
実施例19	50/50	16.41	1641	1,304,500	465,900	2.80	31.1
実施例20	50/50	21.70	2170	1,248,800	462,500	2.70	29.0
実施例21	50/50	19.60	1960	1,898,400	735,800	2.58	28.2
実施例22	50/50	16.74	1674	929,900	356,300	2.61	32.3
実施例23	50/50	16.35	1635	1,269,600	549,600	2.31	32.2
実施例24	50/50	13.97	1397	1,988,300	946,800	2.10	25.3
実施例25	50/50	19.95	1995	1,999,900	806,400	2.48	27.2
実施例26	65/35	28.73	2873	1,781,000	761,100	2.34	18.8
実施例27	65/35	40.70	4070	1,639,400	573,200	2.86	20.6
実施例28	50/50	13.25	1325	911,000	416,000	2.19	29.8
実施例29	50/50	12.94	1294	1,627,500	750,000	2.17	24.8
実施例30	50/50	13.88	1388	1,353,700	578,500	2.34	28.0
実施例31	50/50	18.10	1810	1,297,400	579,200	2.24	28.7
実施例32	50/50	10.01	1001	1,761,500	855,100	2.06	22.1
比較例1	50/50	10.53	1053	321,900	146,300	2.20	24.0
比較例2	50/50	2.56	256	415,200	214,900	1.93	14.1
比較例3	65/35	40.10	4010	308,800	121,100	2.55	23.6
比較例4	50/50	42.50	425	861,300	435,000	1.98	26.3

[0137] 既知の方法では分子量Ｍｎが２００，０００を超える共重合体を工業的に実用化が見込める活性で製造できなかった（比較例１～４）。本発明の製造方法によれば、機械的性質に優れた分子量Ｍｎが２００，０００を超えるノルボルネン系共重合体が工業的に実用化され得る触媒活性で得られた（実施例７～３２）。

産業上の利用可能性

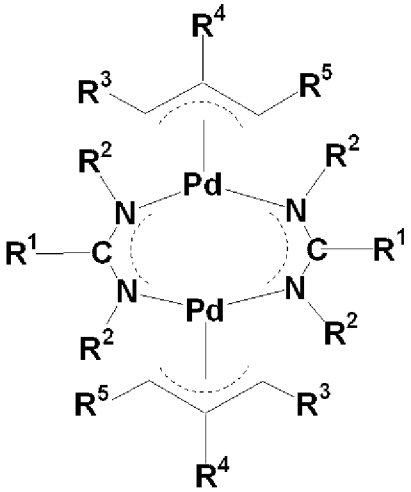
[0138] 本発明の製造方法により得られるノルボルネン系共重合体は優れた透明性

、耐熱性、低吸水性、電気絶縁特性等を有することにより、レンズや偏光フィルム等の光学用成形品、フィルム、キャリアテープ、フィルムコンデンサー、フレキシブルプリント基板等の電気絶縁材料、プレススルーパッケージ、輸液バック、薬液バイアル等の医療用容器、ラップやトレイ等の食品包装成形品、電気器具等のケーシング、インナーパネル等の自動車内装部品、カーポートやグレージング等の建材等に利用可能である。

請求の範囲

［請求項1］ 一般式（１）

［化1］



(1)

（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表し、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数１～６の炭化水素基を表す。）で示される遷移金属錯体（Ａ）を含有することを特徴とするノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［請求項2］ 一般式（１）中のＲ[1]がメチル基または置換基を有していてもよいフェニル基であり、Ｒ[2]がシクロヘキシル基または置換基を有していてもよいフェニル基であり、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]がいずれも水素原子である請求項１に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［請求項3］ 一般式（１）中のＲ[1]がメチル基またはフェニル基であり、Ｒ[2]がシクロヘキシル基、フェニル基、２－メチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、または２，６－ジイソプロピルフェニル基である請求項２に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

［請求項4］ 遷移金属錯体（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物である助触媒（Ｂ）及びホスフィン系配位子（Ｃ）を含有する請求項１～３のいずれかに記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

[請求項5] 助触媒（Ｂ）が、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートまたはＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである請求項４に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

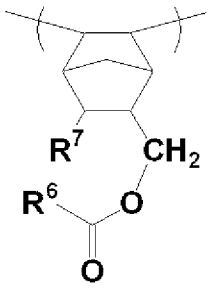
[請求項6] ホスフィン系配位子（Ｃ）がトリシクロヘキシルホスフィン、トリ－ｔ－ブチルホスフィン、またはトリイソプロピルホスフィンである請求項４に記載のノルボルネン系モノマーの重合用触媒。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の重合用触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを単独重合または共重合することを特徴とするノルボルネン系（共）重合体の製造方法。

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載の重合用触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーと他のビニルモノマーを共重合することを特徴とするノルボルネン系共重合体の製造方法。

[請求項9] 請求項１～６のいずれかに記載の重合用触媒の存在下に、一般式（２）

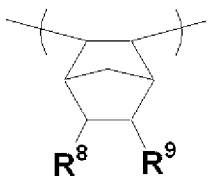
[化2]



(2)

及び一般式（３）

[化3]



(3)

（式中、R^6は炭素数１～１０のアルキル基を表し、R^7、R^8及びR^9はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を表

す。）

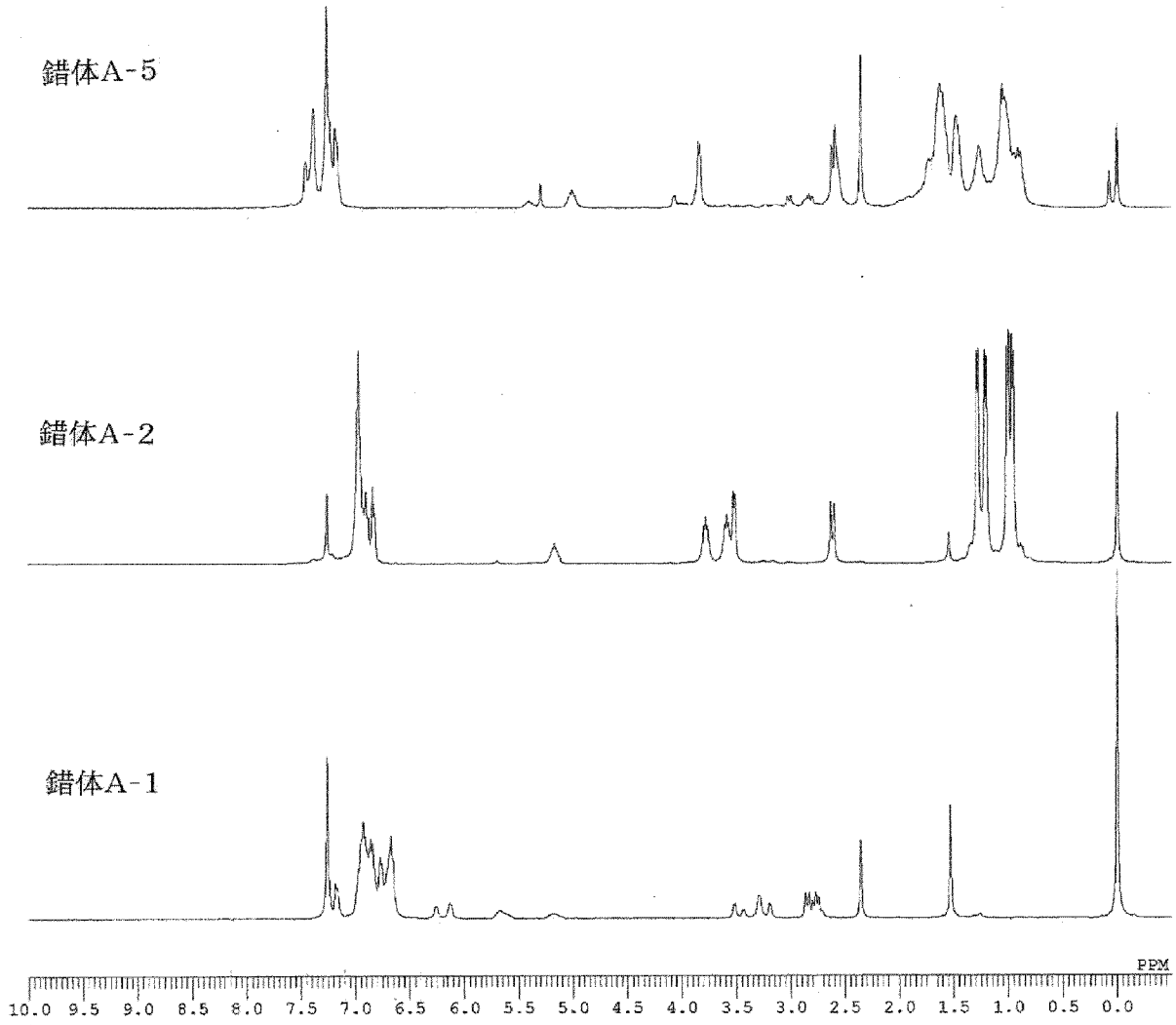
で示されるモノマーユニットに対応するノルボルネン系モノマーを重合することを特徴とする、一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットを含むノルボルネン系共重合体の製造方法。

［請求項10］ 一般式（２）及び一般式（３）で示されるモノマーユニットのみからなる請求項９に記載のノルボルネン系共重合体の製造方法。

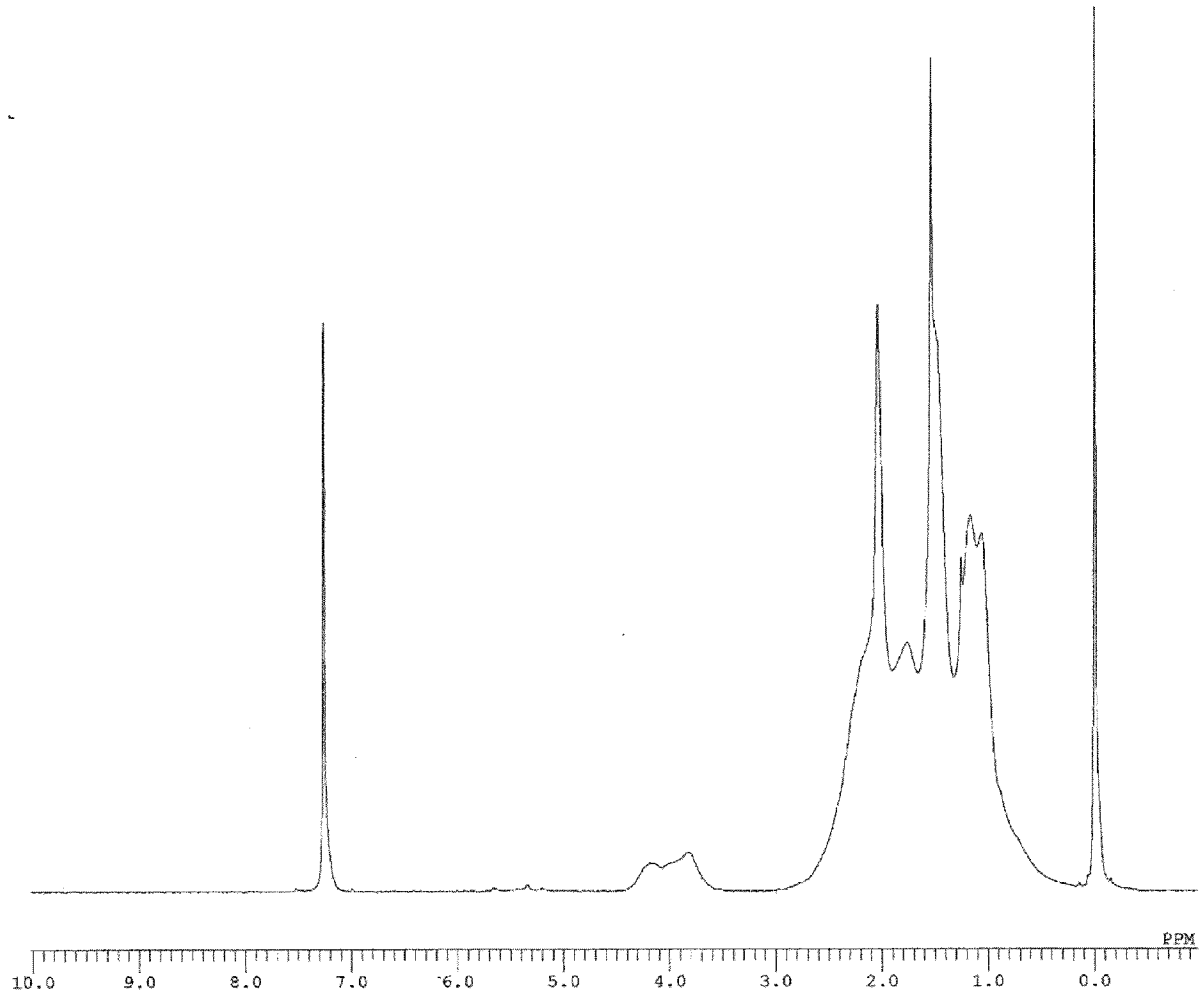
［請求項11］ 一般式（２）中のR^6がメチル基である請求項９または１０に記載のノルボルネン系共重合体の製造方法。

［請求項12］ 一般式（２）中のR^7、及び一般式（３）中のR^8及びR^9が水素原子である請求項９～１１のいずれかに記載のノルボルネン系共重合体の製造方法。

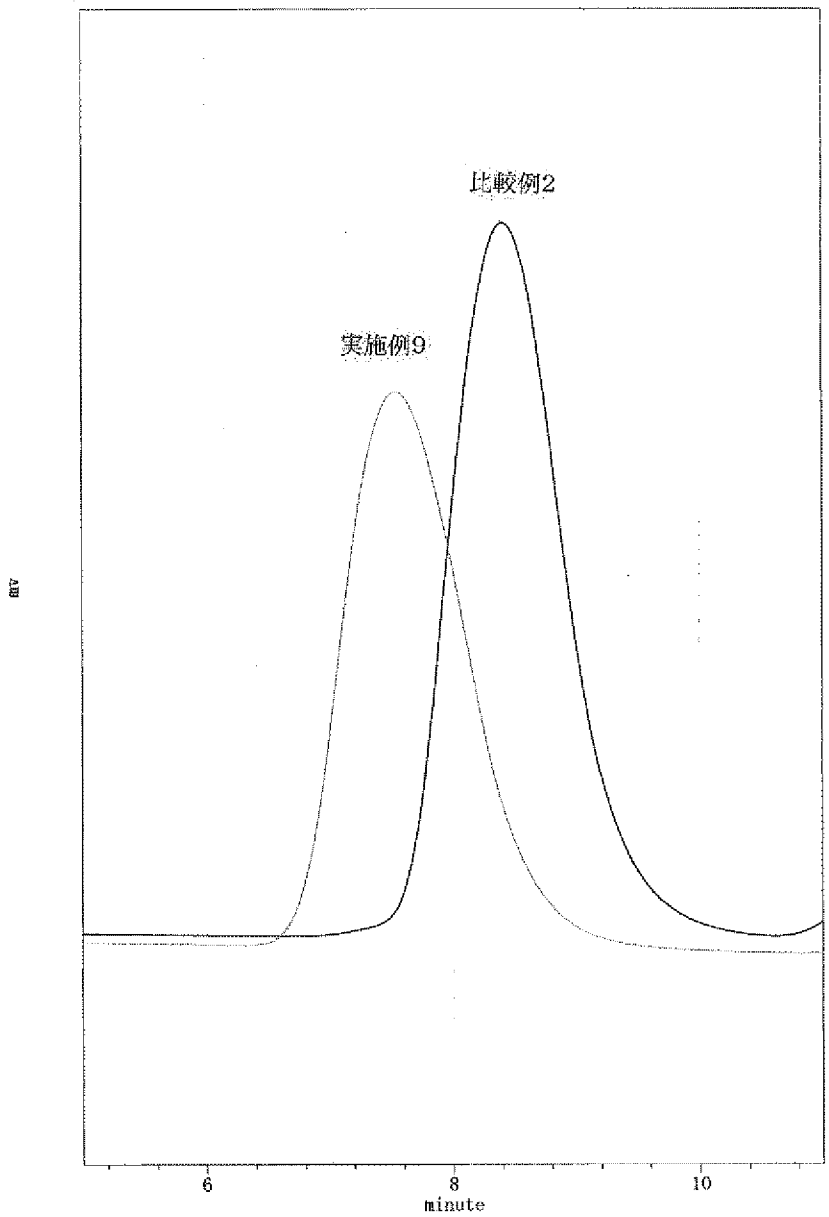
[図1]


錯体A-5
錯体A-2
錯体A-1
PPM
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F32/00(2006.01)i, *C08F4/70*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F32/00, C08F4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-328034 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims; paragraphs [0015] to [0041], [0044] to [0046], [0070] to [0087]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2008-031304 A (Fujifilm Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; paragraph [0030] (Family: none)	1-12
A	JP 2008-231361 A (JSR Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0057], [0061] (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 January, 2012 (17.01.12)	Date of mailing of the international search report 24 January, 2012 (24.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７４０１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F32/00(2006.01)i, C08F4/70(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F32/00, C08F4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2006-328034 A（日本ゼオン株式会社）2006.12.07, 【特許請求の範囲】、【００１５】～【００４１】、【００４４】～【００４６】、【００７０】～【００８７】、【実施例】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-031304 A（富士フイルム株式会社）2008.02.14, 【特許請求の範囲】、【００３０】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-231361 A（ＪＳＲ株式会社）2008.10.02, 【特許請求の範囲】、【００５７】、【００６１】（ファミリーなし）	1-12

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１７．０１．２０１２	２４．０１．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４６７４
橋本　憲一郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７