

(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
2024年8月29日(29.08.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/177062 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 232/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006021

(22) 国際出願日: 2024年2月20日(20.02.2024)

(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 2023-025520 2023年2月21日(21.02.2023) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮城 雄 (MIYAGI Yu); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLIC OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: 環状オレフィン共重合体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a copolymer of a cyclic olefin monomer and an α -olefin having 3-20 carbon atoms, the method such that a cyclic olefin copolymer having excellent toughness can be efficiently produced. A copolymer of a cyclic olefin monomer and an α -olefin having 3-20 carbon atoms is produced using a method including: a first polymerization in which monomers including a cyclic olefin monomer and an α -olefin are polymerized in a polymerization vessel in the presence of a titanocene catalyst, an alkyl aluminum compound and a borate compound; addition of an alkyl aluminum compound in isolation to the polymerization vessel following the first polymerization; and following the addition of an alkyl aluminum compound, a second polymerization in which a monomer is added to the polymerization vessel and subsequently polymerized.

(57) 要約: 環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、韌性に優れた環状オレフィン共重合体を効率よく製造し得る環状オレフィン共重合体の製造方法を提供する。環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体を、重合容器中で、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンを含む単体を重合する第1重合と、第1重合後の重合容器内への単独でのアルキルアルミニウム化合物の添加と、アルキルアルミニウム化合物の添加後に、重合容器内に単体を追加し、単体を引き続き重合する第2重合と、を含む方法により製造する。

WO 2024/177062 A1

明 細 書

発明の名称：環状オレフィン共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 環状オレフィン重合体及び環状オレフィン共重合体（それぞれ「COP」及び「COC」等とも呼ばれる。）は、低吸湿性及び高透明性を有する。このため、COP及びCOCは、光ディスク基板、光学フィルム、光学ファイバー等の光学材料の分野をはじめ、様々な用途に使用されている。代表的なCOCとして環状オレフィンとエチレンとの共重合体がある。かかる共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、環状オレフィンとエチレンとの共重合組成で変えることが可能である。このため、環状オレフィンとエチレンとの共重合体は、COPより T_g の高い共重合体として製造することができ、COPでは困難な 200°C 超の T_g を実現することも可能である。しかし、かかる共重合体は硬くて脆い性質を有している。このため、かかる共重合体には、機械的強度が低く、ハンドリング性及び加工性が悪いという問題点があった。

[0003] 高 T_g CO₂Cの機械的強度を改善する方法の1つとして、環状オレフィンとエチレン以外の α -オレフィン（以下、「特定 α -オレフィン」という）とを共重合させる方法がある。環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合については、種々の研究がなされている。

[0004] 環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合は、環状オレフィンとエチレンとの共重合とは大きく異なる。環状オレフィンとエチレンとの共重合で高分子量体を得られる条件では、環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合において、特定 α -オレフィンに起因する連鎖移動反応が生じるため、これまで高分子量体を得られにくかった。よって、環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合体は、成形材料には適さないとされていた（例

えば、非特許文献1を参照)。

[0005] このため、環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合体について、成形加工性の改良について種々の検討がなされている。例えば、ある程度高い分子量を有しフィルムに成形可能な環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合体の製造法方法として、特定の構造のチタノセン触媒と、トリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートとの共存下に、環状オレフィンと特定 α -オレフィンを共重合させる方法が提案されている(特許文献1を参照)。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-56275号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Jung, H. Y. ら、Polyhedron、2005年、第24巻、p. 1269-1273

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の方法によっても、環状オレフィンと特定 α -オレフィンとの共重合体を、韌性に優れた環状オレフィン共重合体として効率よく製造することが困難である。

[0009] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、環状オレフィンモノマーと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって韌性に優れた環状オレフィン共重合体を、効率よく製造し得る環状オレフィン共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体を、重合容器中で、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、環状オレフィンモノマー、

及び α -オレフィンを含む単量体を重合する第1重合と、第1重合後の重合容器内への単独でのアルキルアルミニウム化合物の添加と、アルキルアルミニウム化合物の添加後に、重合容器内に単量体を追加し、単量体を引き続き重合する第2重合と、を含む方法により製造することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0011] (1) 環状オレフィンモノマーに由来する単位と、炭素原子数3~20の α -オレフィンに由来する単位とを有する環状オレフィン共重合体の製造方法であって、

上記の製造方法が、

重合容器中で、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンを含む単量体を重合する第1重合と、

第1重合後の重合容器内への単独でのアルキルアルミニウム化合物の添加と、

アルキルアルミニウム化合物の添加後に、重合容器内に単量体を追加し、単量体を引き続き重合する第2重合と、を含み、

第1重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、第1重合の開始時、及び第1重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上になるまで単量体の重合が行われる、環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0012] (11) 第2重合を行った後に、重合反応を終了する、(1)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0013] (111) 1回目の第2重合後に、アルキルアルミニウム化合物の添加と、第2重合とが、アルキルアルミニウム化合物の添加回数がn回目になるまで繰り返し行われ、

nは、2以上の整数であり、

2~n回目のうちのp回目のアルキルアルミニウムの添加は、(p-1)

回目の第2重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、 $(p-1)$ 回目の第2重合の開始時の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数と、 $(p-1)$ 回目の第2重合中に重合容器に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計に対して80モル%以上になった後に行われ、

p は、 $2 \sim n$ の整数であり、

n 回目の第2重合を行った後に、重合反応を終了する、(1)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0014] (V1) 第1重合、及び/又は第2重合において、単量体を2回以上の複数回に分けて、重合容器に分割添加する、(11)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0015] (V) 第1重合、及び/又は第2重合において、単量体を2回に分けて、重合容器に分割添加する、(V1)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0016] (V1) 第1重合、及び第2重合において、単量体を2回に分けて、重合容器に分割添加する、(V)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0017] (V11) 第1重合、及び/又は n 回の第2重合のうちの少なくとも1回において、単量体を2回以上に分けて、重合容器に分割添加する、(111)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0018] (V111) 第1重合、及び/又は n 回の第2重合のうちの少なくとも1回において、単量体を2回に分けて、重合容器に分割添加する、(V11)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0019] (1X) 第1重合、及び n 回の第2重合の全てにおいて、単量体を2回に分けて、重合容器に分割添加する、(V111)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0020] (X) 第1重合において使用されるアルキルアルミニウム化合物が、炭素原子数6以上のアルキル基のみを有する長鎖アルキルアルミニウム化合物であり、第1重合後に重合容器に添加されるアルキルアルミニウム化合物が、炭素原子数5以下のアルキル基のみを有する短鎖アルキルアルミニウム化合物

物である、(I) ~ (IX) のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0021] (XI) 第1重合の開始から第2重合の終了までに、アルキルアルミニウム化合物として、アルキルアルミニウム化合物Iと、アルキルアルミニウム化合物IIとは異なるアルキルアルミニウム化合物IIIとの双方が使用され、

アルキルアルミニウム化合物Iは、少なくとも1つの炭素原子数6以上のアルキル基を有し、

アルキルアルミニウム化合物IIIは、少なくとも1つの炭素原子数5以下のアルキル基を有する、(I) ~ (IX) のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0022] (XII) アルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、及びトリオクチルアルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種である、(X)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

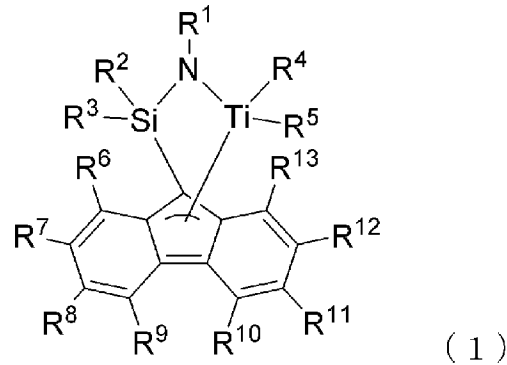
[0023] (XIII) アルキルアルミニウム化合物Iが、トリオクチルアルミニウムであり、

アルキルアルミニウム化合物IIが、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、又はトリイソブチルアルミニウムである、(XI)に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0024] (XIV) 得られる環状オレフィン共重合体の量が、チタノセン触媒1gあたり、200g以上であり、且つ、得られる環状オレフィン共重合体の数平均分子量が10,000~100,000である、(X) ~ (XIII) のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0025] (XV) チタノセン触媒が、下記式(1) :

[化1]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～12以下のアリール基であり、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又はハロゲン原子であり、 $R^6 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又は炭素原子数1～12の1価の炭化水素基を置換基として有していてもよいシリル基である。)

で表される化合物である、(X)～(XIV)のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0026] (XV) 環状オレフィン共重合体は、ガラス転移温度を0～300℃の範囲内に2つ以上有する、(1)～(XIV)のいずれか1つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3～20の α -オレフィンとの共重合体であり、韌性に優れた環状オレフィン共重合体を効率よく製造し得る環状オレフィン共重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の

実施形態に限定されない。

[0029] 《環状オレフィン共重合体》

後述する製造方法により製造される環状オレフィン共重合体は、環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3～20の α -オレフィンとの付加型重合体である。

[0030] 環状オレフィン共重合体における全構造単位のリール数に対する、 α -オレフィンに由来する構造単位のリール数の比率は特に限定されず、10～50モル%が好ましく、20～40モル%がより好ましく、20～30モル%がさらに好ましい。環状オレフィン共重合体が、上記の比率で α -オレフィンに由来する構造単位を有する場合、環状オレフィン共重合体の引張強度や引張弾性率が高く、環状オレフィン共重合体が高いガラス転移温度を有し、耐熱性に優れる。

α -オレフィンに由来する構造単位のリール数の比率は、 ^{13}C -NMRスペクトルを測定することにより算出できる。

[0031] 環状オレフィン共重合体は、本発明の目的を阻害しない範囲で、環状オレフィンモノマーに由来する構造単位、及び炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する構造単位以外の他の構造単位を含んでいてもよい。他の構造単位としては、環状オレフィンモノマー、及び炭素原子数3～20の α -オレフィンと共重合可能であって、炭素-炭素不飽和二重結合を有する化合物に由来する構造単位を採用し得る。典型的には、エチレンに由来する構造単位が、他の構造単位として好ましい。

[0032] 環状オレフィン共重合体において、全構造単位のリール数に対する、環状オレフィンモノマーに由来する構造単位のリール数の比率と、 α -オレフィンに由来する構造単位のリール数の比率との合計は、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、100モル%が最も好ましい。

[0033] 環状オレフィン共重合体は、ガラス転移温度を0～300℃の範囲内に2つ以上有するのが好ましい。

ガラス転移温度は、厚さ50 μ mのフィルム状の成形品を用いて、固体レオメータによる-100~300 $^{\circ}$ Cでの粘弾性挙動観測を行うことにより測定できる。具体的には、前述の測定により得られたtan δ チャートにおけるピークについて、ピークトップの温度をガラス転移温度とする。

[0034] 引張試験により測定される機械的特性が良好であることから、環状オレフィン共重合体は、0~100 $^{\circ}$ Cの範囲内と、160~300 $^{\circ}$ Cの範囲内とに、それぞれ少なくとも1つのガラス転移温度を有するのが好ましい。

特に、引張試験により測定される破断歪みが大きく靱性に優れることから、環状オレフィン共重合体は、0 $^{\circ}$ C未満の範囲内と、0~100 $^{\circ}$ Cの範囲内と、160~300 $^{\circ}$ Cの範囲内とに、それぞれ少なくとも1つのガラス転移温度を有するのが好ましい。

上記の0~100 $^{\circ}$ Cの範囲の中では、30~80 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、50~80 $^{\circ}$ Cの範囲がより好ましい。

上記の160~300 $^{\circ}$ Cの範囲の中では、170~280 $^{\circ}$ Cが好ましく、170~260 $^{\circ}$ Cがより好ましい。

上記の0 $^{\circ}$ C未満の範囲の中では、-50~0 $^{\circ}$ Cが好ましく、-40~-10 $^{\circ}$ Cがより好ましい。

[0035] 典型的には、環状オレフィン共重合体は、0~100 $^{\circ}$ Cの範囲内と、160~300 $^{\circ}$ Cの範囲内とに、それぞれガラス転移温度を1つずつ有するか、0 $^{\circ}$ C未満の範囲内と、0~100 $^{\circ}$ Cの範囲内と、160~300 $^{\circ}$ Cの範囲内とに、それぞれガラス転移温度を1つずつ有するのが好ましい。

[0036] 環状オレフィン共重合体の分子量は特に限定されない。環状オレフィン共重合体の重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算の値として、5,000~200,000が好ましく、10,000~100,000がより好ましい。

環状オレフィン共重合体の数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算の値と

して、5,000~200,000が好ましく、10,000~100,000がより好ましい。

環状オレフィン共重合体の靱性が優れることから、分散比 (M_w/M_n) は、過度に高くないのが好ましい。具体的には、分散比 (M_w/M_n) は、1.85以下が好ましく、1.75以下がより好ましく、1.70以下がさらに好ましい。

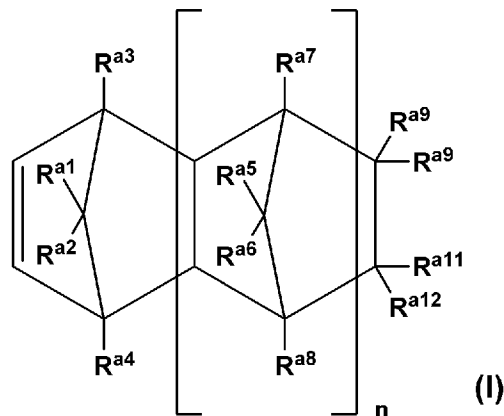
分散比 (M_w/M_n) の下限は、特に限定されない。分散比 (M_w/M_n) は、例えば、1.1以上であってよい。

[0037] <環状オレフィンモノマー>

環状オレフィンモノマーとしては、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。典型的には、環状オレフィンモノマーとして、ノルボルネン及び置換ノルボルネンが好ましく用いられる。環状オレフィンモノマーとしては、コスト、重合性、及び得られる環状オレフィン共重合体の物性のバランスが良い点で、ノルボルネンが特に好ましい。環状オレフィンモノマーは、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0038] 置換ノルボルネンは特に限定されない。置換ノルボルネンが有する置換基としては、例えば、ハロゲン原子、1価又は2価の炭化水素基が挙げられる。置換ノルボルネンの具体例としては、下記式 (I) で表される化合物が挙げられる。

[0039] [化2]



[0040] 式(1)中、 $R^{a1} \sim R^{a12}$ は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれる原子又は基である。

R^{a9} と R^{a10} 、 R^{a11} と R^{a12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよい。

R^{a9} 又は R^{a10} と、 R^{a11} 又は R^{a12} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

n は、0又は正の整数である。

n が2以上の場合、 $R^{a5} \sim R^{a8}$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

ただし、 n が0である場合、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及び $R^{a9} \sim R^{a12}$ の少なくとも1個は、水素原子ではない。

[0041] $R^{a1} \sim R^{a8}$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、及び臭素等のハロゲン原子；炭素原子数1～20のアルキル基等が挙げられる。 $R^{a1} \sim R^{a8}$ は、全てが異なる原子又は基からなってもよい。 $R^{a1} \sim R^{a8}$ のうちの一部、又は全部が同一の原子又は基であってもよい。

[0042] $R^{a9} \sim R^{a12}$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、及び臭素等のハロゲン原子；炭素原子数1～20のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等の置換又は無置換の芳香族炭化水素基；ベンジル基、及びフェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。 $R^{a9} \sim R^{a12}$ は、全てが異なる原子又は基からなってもよい。 $R^{a9} \sim R^{a12}$ のうちの一部、又は全部が同一の原子又は基であってもよい。

[0043] R^{a9} と R^{a10} 、又は R^{a11} と R^{a12} とが一体化することにより形成され得る2価の炭化水素基の具体例としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、及びイソプロピリデン基等のアルキリデン基等が挙げられる。

[0044] R^{a9} 又は R^{a10} と、 R^{a11} 又は R^{a12} とが、互いに結合して環を形成する場合、形成される環は単環でも多環であってもよい。形成される環は、架橋を

有する多環であってもよい。形成される環は、二重結合を有してもよい。形成される環はメチル基等の置換基を有していてもよい。

[0045] 式(1)で示される置換ノルボルネンの具体例としては、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン等の2環の環状オレフィン；トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3-エン；トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3,7-ジエン若しくはトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3,8-ジエン又はこれらの部分水素添加物（又はシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物）であるトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3-エン；5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンといった3環の環状オレフィン；テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン（単にテトラシクロドデセンともいう）、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ビニルテトラシクロ[4,

4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンといった4環の環状オレフィン；

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

[0046] これらの中でも、例えば、1個以上のアルキル基で置換されたビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エンのようなアルキル置換ノルボルネン、1個以上のアルキリデン基で置換されたビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エンのようなアルキリデン置換ノルボルネンが好ましい。5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン (慣用名：5-エチリデン-2-ノルボルネン、又は、単にエチリデンノルボルネン) が特に好ましい。

[0047] < α -オレフィン>

α -オレフィンは、炭素原子数3~20の α -オレフィンである。

かかる α -オレフィンとしては、無置換の α -オレフィンだけではなく、ハロゲン原子等の置換基を有する置換 α -オレフィンを用いることができる。 α -オレフィンの炭素原子数は、3~20であり、4~12が好ましく、6~10がより好ましい。

[0048] 炭素原子数3~12の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、及び1-ドデセン等が挙げられる。これらの中では、1-ヘキセン、1-オクテン、及び1-デセンが好ましく、1-ヘキセン、及び1-オクテンがより好ましい。

[0049] 上記の環状オレフィン共重合体は、必要に応じて、種々の添加剤と混合された後、例えば、フィルム、シート等に成形されたうえで、包装用途、光学用途等の種々の用途において広く使用され得る。環状オレフィン共重合体に加え得る添加剤としては、酸化防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、難燃剤、着色剤等が挙げられる。これらの、添加剤は、その種類に応じた一般的な使用量を勘案した量で、環状オレフィン共重合体に加えられる。

[0050] 《環状オレフィン共重合体の製造方法》

以下、環状オレフィン共重合体の製造方法について説明する。

[0051] 以下に説明する環状オレフィン共重合体の製造方法では、環状オレフィンモノマーに由来する単位と、炭素原子数3~20の α -オレフィンに由来する単位とを有する環状オレフィン共重合体が製造される。環状オレフィン共重合体について前述の通りである。

[0052] 上記の製造方法は、

重合容器中で、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンを含む単量体を重合する第1重合と、

第1重合後の重合容器内への単独でのアルキルアルミニウム化合物の添加と、

アルキルアルミニウム化合物の添加後に、重合容器内に単量体を追加し、単量体を引き続き重合する第2重合と、を含む。

第1重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、第1重合の開始時、及び第1重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上になるまで単量体の重合が行われる。

[0053] 上記の方法により、環状オレフィンモノマーと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、韌性に優れる環状オレフィン共重合体を、効率よく製造し得る。

[0054] 以下、第1重合、アルキルアルミニウム化合物の添加、及び第2重合について説明する。

[0055] <第1重合>

第1重合では、重合容器中で、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンを含む単量体を重合する。

第1重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、第1重合の開始時、及び第1重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上になるまで単量体の重合が行われる。

この場合、0℃未満の範囲内と、0~100℃の範囲内と、160~300℃の範囲内とに、それぞれ少なくとも1つのガラス転移温度を有し、韌性に優れる環状オレフィン共重合体を得やすい。

[0056] 環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンを含む単量体については、前述の通りである。

後述するように、環状オレフィン共重合体を製造するにあたって、第1重合、及び第2重合の双方において、重合容器内に単量体が添加される。

第1重合において重合容器内に添加される単量体の総量は、環状オレフィン共重合体の製造に使用される単量体の総モル数に対して、20~80モル

%が好ましく、30～70モル%がより好ましく、40～60モル%がさらに好ましい。

[0057] 第1重合中に、複数回に分けて重合容器内に単量体が添加されてもよい。第1重合中における、単量体の添加回数は特に限定されないが、1～5回が好ましく、1～3回がより好ましく、1回、又は2回がさらに好ましい。

第1重合中に単量体の分割添加を行う場合、1回あたりの単量体の添加量は、第1重合において添加される単量体の総モル数をTAとし、分割回数をNとする場合に、 $TA/N \times 0.5 \sim TA/N \times 1.5$ が好ましく、 $TA/N \times 0.7 \sim TA/N \times 1.3$ がより好ましく、 $TA/N \times 0.9 \sim TA/N \times 1.1$ がさらに好ましい。

[0058] 第1重合中に単量体の分割添加を行う場合、2回目以降の添加では、環状オレフィンモノマーのみ、又は α -オレフィンのみが添加されてもよい。しかし、第1重合を開始する際には、必ず、環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンの双方が、重合容器内に存在する。

[0059] 第1重合中に単量体の分割添加を行う場合、複数回のうちの任意の回において単量体が添加された時間から、次回の単量体の添加までの時間は、第1重合の総時間をTTとし、分割回数をNとする場合に、 $TT/N \times 0.5 \sim TT/N \times 1.5$ が好ましく、 $TT/N \times 0.7 \sim TT/N \times 1.3$ がより好ましく、 $TT/N \times 0.9 \sim TT/N \times 1.1$ がさらに好ましい。

[0060] [チタノセン触媒]

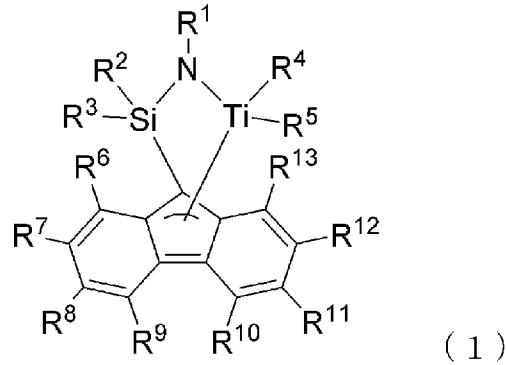
チタノセン触媒は、環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3～20の α -オレフィンとを共重合させ得るチタノセン触媒であれば特に限定されない。典型的には、チタノセン触媒は、環状オレフィンモノマーと、炭素原子数3～20の α -オレフィンとを共重合させ得る公知のチタノセン触媒から適宜選択される。

チタノセン触媒としては、1種を単独で使用されても、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。

[0061] 好ましいチタノセン触媒としては、下記式(1)で表されるチタノセン触

媒が挙げられる。

[化3]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～12のアリール基であり、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又はハロゲン原子であり、 $R^6 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又は炭素原子数1～12の1価の炭化水素基を置換基として有していてもよいシリル基である。)

[0062] 式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～12のアリール基である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、ビフェニル基、上記アルキル基を置換基として有するフェニル基又はビフェニル基、ナフチル基、上記アルキル基を置換基として有するナフチル基等のアリール基を挙げることができる。

[0063] R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又はハロゲン原子であり、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エ

チル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、上記ハロゲン原子を置換基として有するこれらのアルキル基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、上記ハロゲン原子又はアルキル基を置換基として有するこれらのアリール基を挙げることができる。

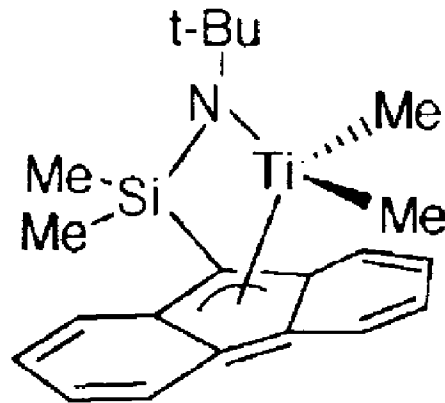
[0064] $R^6 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又は炭素原子数1～12の1価炭化水素基を置換基として有していてもよいシリル基である。炭素原子数1～12のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。また、炭素原子数6～12のアリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、上記アルキル基を置換基として有するこれらのアリール基等を挙げることができる。さらに、炭素原子数1～12の1価炭化水素基を置換基として有するシリル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数1～12のアルキル基を置換基として有するシリル基を挙げることができる。

[0065] 一般式(1)で示されるチタノセン触媒の具体例としては、(イソプロピルアミド)ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジメチル、(イソブチルアミド)ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジメチル、(*t*-ブチルアミド)ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジメチル、(イソプロピルアミド)ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジクロリド、(イソブチルアミド)ジメチル-9-(3,6-ジメチルフルオレニル)シランチタンジクロリド、(*t*-ブチルアミド)ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジクロリド、(イソプロピルアミド)ジメチル-9-(3,6-ジメ

チルフルオレニル) シランチタンジクロリド、(イソブチルアミド) ジメチル-9-(3, 6-ジメチルフルオレニル) シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル-9-(3, 6-ジメチルフルオレニル) シランチタンジメチル、(イソプロピルアミド) ジメチル-9-[3, 6-ジ(i-プロピル)フルオレニル] シランチタンジクロリド、(イソブチルアミド) ジメチル-9-[3, 6-ジ(i-プロピル)フルオレニル] シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル-9-[3, 6-ジ(i-プロピル)フルオレニル] シランチタンジメチル、(イソプロピルアミド) ジメチル-9-[3, 6-ジ(t-ブチル)フルオレニル] シランチタンジクロリド、(イソブチルアミド) ジメチル-9-[3, 6-ジ(t-ブチル)フルオレニル] シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル-9-[3, 6-ジ(t-ブチル)フルオレニル] シランチタンジメチル、(イソプロピルアミド) ジメチル-9-[2, 7-ジ(t-ブチル)フルオレニル] シランチタンジクロリド、(イソブチルアミド) ジメチル-9-[2, 7-ジ(t-ブチル)フルオレニル] シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル-9-[2, 7-ジ(t-ブチル)フルオレニル] シランチタンジメチル、(イソプロピルアミド) ジメチル-9-(2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) シランチタンジクロリド、(イソブチルアミド) ジメチル-9-(2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル-9-(2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) シランチタンジメチル等を挙げることができる。好ましくは(t-ブチルアミド) ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジメチル((t-BuNSiMe₂Flu)TiMe₂)である。(t-BuNSiMe₂Flu)TiMe₂は、下記式(2)で表されるチタニウム錯体であり、例えば、「Macromolecules、第31巻、3184頁、1998年」の記載に基づき、容易に合成することができる。

[0066]

[化4]



(2)

(式中、Meはメチル基を、t-Buはtert-ブチル基を示す。)

[0067] 上記のチタノセン触媒の使用量は、付加重合反応が良好に進行する限り特に限定されない。チタノセン触媒の使用量は、環状オレフィンモノマー及び α -オレフィンの総量100質量部に対して、0.001~10質量部が好ましく、0.01~5質量部がより好ましく、0.1~1質量部がさらに好ましい。

[0068] チタノセン触媒は、第1重合の開始時以外に、第1重合開始後に重合容器内に加えられてもよい。しかし、環状オレフィン共重合体の製造に使用されるチタノセン触媒の全量が、第1重合の開始時に重合容器内に仕込まれているのが好ましい。

[0069] [アルキルアルミニウム化合物]

第1重合は、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に行われる。

第1重合において、重合開始時に重合容器に仕込まれるアルキルアルミニウム化合物は、水、酸素、及びその他の不純物を捕捉するスカベンジャーとして作用する。

[0070] 第1重合において、重合開始時に重合容器に仕込まれるアルキルアルミニウム化合物としては、従来より、環状オレフィンモノマーの単独重合、又は

共重合において使用されているアルキルアルミニウム化合物を特に限定なく用いることができる。第1重合において、アルキルアルミニウム化合物は、1種を単独で使用されてもよく、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。

[0071] 第1重合において、重合開始時に重合容器に仕込まれるアルキルアルミニウム化合物の好適な例としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド、及びジアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウムが好ましい。

[0072] トリアルキルアルミニウムの好適な具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、及びトリ*n*-オクチルアルミニウム等が挙げられる。これらの中では、トリイソブチルアルミニウム、及びトリオクチルアルミニウムが好ましい。

[0073] ジアルキルアルミニウムハライドの好適な具体例としては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

[0074] ジアルキルアルミニウムハイドライドの好適な具体例としては、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。

[0075] ジアルキルアルミニウムアルコキシドの好適な具体例としては、ジメチルアルミニウムメトキシド等が挙げられる。

[0076] 第1重合において、重合開始時に重合容器に仕込まれるアルキルアルミニウム化合物は、炭素原子数6以上のアルキル基のみを有する長鎖アルキルアルミニウム化合物であるのが好ましい。

長鎖アルキルアルミニウム化合物は、スカベンジャーとして良好に作用する。

[0077] 第1重合におけるアルキルアルミニウム化合物の使用量は、第1重合において使用されるチタノセン触媒の総量100質量部に対して、10~500

0質量部であるのが好ましく、100～1000質量部であるのがより好ましい。

[0078] 第1重合中に、複数回に分けて重合容器内にアルキルアルミニウム化合物が添加されてもよい。ただし、第1重合中にアルキルアルミニウム化合物を添加する場合、アルキルアルミニウム化合物は、他の材料とともに重合容器内に添加される。典型的には、第1重合中にアルキルアルミニウム化合物を添加する場合、アルキルアルミニウム化合物は、単量体とともに重合容器内に添加される。

第1重合中における、アルキルアルミニウム化合物の添加回数は特に限定されないが、1～5回が好ましく、1～3回がより好ましく、1回、又は2回がさらに好ましい。

第1重合中にアルキルアルミニウム化合物の分割添加を行う場合、1回あたりのアルキルアルミニウム化合物の添加量は、第1重合において添加されるアルキルアルミニウム化合物の総モル数をTAとし、分割回数をNとする場合に、 $TA/N \times 0.5 \sim TA/N \times 1.5$ が好ましく、 $TA/N \times 0.7 \sim TA/N \times 1.3$ がより好ましく、 $TA/N \times 0.9 \sim TA/N \times 1.1$ がさらに好ましい。

第1重合中にアルキルアルミニウム化合物が分割添加される場合、アルキルアルミニウム化合物の添加のタイミングは、単量体の添加のタイミングと同じでもよく、異なってもよく、同じであるのが好ましい。

[0079] [ボレート化合物]

第1重合は、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に行われる。

ボレート化合物としては、従来より環状オレフィンモノマーの単独重合、又は共重合において助触媒として使用されているボレート化合物を特に限定なく使用できる。第1重合において、ボレート化合物は、1種を単独で使用されてもよく、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。

[0080] ボレート化合物の好ましい具体例としては、トリフェニルメチリウムテト

ラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、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、及びN-メチルジノルマルデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0081] 第1重合におけるボレート化合物の使用量は、付加重合反応が良好に進行し、所望する性質の環状オレフィン共重合体を得られる限り特に限定されない。ボレート化合物の使用量は、環状オレフィン共重合体の製造において用いられるチタノセン触媒の総量100質量部に対して、250～750質量部であるのが好ましく、350～500質量部であるのがより好ましい。

[0082] ボレート化合物は、第1重合の開始時以外に、第1重合開始後に重合容器内に加えられてもよい。しかし、環状オレフィン共重合体の製造に使用されるボレート化合物の全量が、第1重合の開始時に重合容器内に仕込まれているのが好ましい。

[0083] [その他の成分]

第1重合において、本発明の目的を阻害しない範囲で、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物以外のその他成分の存在下に、前述の単量体の重合が行われてもよい。

その他の成分の好適な例としては、ヒンダードフェノールが挙げられる。ヒンダードフェノールとしては、従来より環状オレフィンモノマーの単独重合、又は共重合において助触媒として使用されているヒンダードフェノールを特に限定なく使用でき。

ここで、ヒンダードフェノールとは、フェノール性水酸基の2つの隣接位の少なくとも一方に、かさ高い置換基を有するフェノール類である。かさ高い置換基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、及びtert-ブチル基等のメチル基以外のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環式基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アミノ基、アルキルチオ基、並びにアリールチオ基等が挙げられ

る。

[0084] ヒンダードフェノールの具体例としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (BHT)、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-p-クレゾール、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4', 4''-(1-メチルプロパニル-3-イリデン) トリス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、及び1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) 2, 4, 6-トリメチルベンゼン等が挙げられる。

これらの中では、分子量が小さく、少量の使用によりヒンダードフェノールの使用による所望する効果を得やすいことから、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (BHT)、及び2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールが好ましい。

[0085] 第1重合におけるヒンダードフェノールの使用量は、付加重合反応が良好に進行し、所望する性質の環状オレフィン共重合体を得られる限り特に限定されない。ヒンダードフェノールの使用量は、環状オレフィン共重合体の製造において用いられるチタノセン触媒の総量100質量部に対して、1~1000質量部であるのが好ましく、10~500質量部であるのがより好ましく、100~200質量部であるのがさらに好ましい。

また、ヒンダードフェノールの使用量と、アルキルアルミニウムの使用量との関係は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。ヒンダードフェノールの使用量は、アルキルアルミニウム化合物1モルに対して、ヒンダードフェノール中のフェノール性水酸基の量が1.5モル以下である量が好ましい。アルキルアルミニウム化合物1モルに対する、ヒンダードフェ

ノール中のフェノール性水酸基の量は、1.4モル以下がより好ましく、1.3モル以下がさらに好ましく、1.2モル以下が特に好ましい。アルキルアルミニウムに対するヒンダードフェノールの使用量が、上記の範囲内の量であると、アルキルアルミニウム化合物の連鎖移動反応が阻害されにくい。

[0086] <溶媒>

第1重合は溶媒の存在下に行われてもよい。第1重合は、典型的には溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、重合反応を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。好ましい溶媒としては、例えば炭化水素溶媒や、ハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、取り扱い性や熱安定性、化学的安定性に優れることから炭化水素溶媒が好ましい。好ましい溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、ミネラルオイル、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の炭化水素溶媒や、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロメタン、ジクロロエタン、及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられる。

[0087] 溶媒は、溶媒単独で重合容器内に仕込まれてもよく、単量体溶液、触媒溶液、又は助触媒溶液の形態で重合容器に仕込まれてもよい。

[0088] 溶媒を用いる場合、その使用量は、特に限定されない。溶媒の使用量は、第1重合において使用される単量体の総量100質量部に対して、100～100000質量部が好ましく、500～10000質量部がより好ましく、1000質量部以上5000質量部以下がさらに好ましい。

[0089] <反応条件>

第1重合における重合温度は特に限定されない。重合温度は、例えば、-20～200℃が好ましく、-10～10℃がより好ましく、-5～5℃がさらに好ましい。

第1重合の時間は、単量体が所定量消費されるまで重合が進行する限り特に限定されない。

第1重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、第1重合の開始

時、及び第1重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上になるまで単量体の重合が行われる。

典型的には、第1重合の時間は、例えば、5～30分が好ましく、8～20分がより好ましく、10～15分がさらに好ましい。

なお、単量体は、複数回に分けて重合容器に添加されてもよい。

この場合、第1重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、第1重合の開始時、及び第1重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上である限りにおいて、第1重合開始時から第1重合における2回目の単量体添加が行われる前までの環状オレフィンモノマーの反応率と、 m 回目の単量体添加から $m+1$ 回目の単量体添加までの環状オレフィンモノマーの反応率と、最後の単量体の添加から第1重合終了までの環状オレフィンモノマーの反応率とは、それぞれ特に限定されず、80モル%以上が好ましい。

なお、 m は、1以上の任意の整数である。第1重合の途中での単量体添加回数が1回である場合、 $m+1$ 回目の単量体の添加は行われず、 m 回目の単量体添加が最後の単量体添加である。

第1重合における、第1重合の開始時、及び第1重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対する、環状オレフィンモノマーの反応率は、第1重合終了時に、重合容器内に残存する環状オレフィンモノマーの量を測定することにより、算出することができる。

第1重合開始時から第1重合における2回目の単量体添加が行われる前までの環状オレフィンモノマーの反応率は、第1重合を開始する前に重合容器に仕込まれた環状オレフィンモノマーのモル数を基準として求められる。

m 回目の単量体添加から $m+1$ 回目の単量体添加までの環状オレフィンモノマーの反応率は、 m 回目の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数を基準として求められる。 m 回目の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数は、 m 回目の単量体添加を行う直前の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数と、 m 回目の単量体添加

により重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計である。

最後の単量体の添加から第1重合終了までの環状オレフィンモノマーの反応率は、最後の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数を基準として求められる。最後の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数は、最後の単量体添加を行う直前の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数と、最後の単量体添加により重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計である。

[0090] 上記の第1重合反応が行われる雰囲気は特に限定されないが、不活性ガス雰囲気が好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガスやヘリウムガスを用いることができる。

[0091] 前述したが、第1重合において、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、ボレート化合物、上記のその他の成分、及び単量体は、それぞれ、重合容器に、2回以上の複数回に分けて添加されてもよい。ただし、第1重合において、必ず、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、単量体の重合が開始される。

[0092] <アルキルアルミニウム化合物の添加>

第1重合後に、重合容器内への単独でのアルキルアルミニウム化合物の添加が行われる。ただし、第1重合工程後に、アルキルアルミニウム化合物とともに、有機溶媒等の、重合反応に対して不活性な成分を添加することは許容される。

つまり、単量体、触媒、助触媒等の重合反応に対して活性な成分とともに行われるアルキルアルミニウム化合物の添加は、第1重合後に行われる、単独でのアルキルアルミニウム化合物の添加には該当しない。

第1重合後に、重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物は連鎖移動剤として作用する。連鎖移動剤として作用するアルキルアルミニウム化合物の存在下に、後述する第2重合を行うことにより、得られる環状オレフィン共重合体の分子量についての分散比を過度に高めることなく、チタノ

セン触媒の単位重量当たりの環状オレフィン共重合体の収量を増加させることができる。

[0093] 第1重合後に重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物としては、第1重合において用いられるアルキルアルミニウム化合物と同様の化合物を使用できる。

第1重合後に重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物は、第1重合において用いられるアルキルアルミニウム化合物と同一であっても異なってもよい。

第1重合後に重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物は、1種を単独で使用されてもよく、2種以上を組み合わせで使用されてもよい。

[0094] 第1重合後に重合容器内に添加されるトリアルキルアルミニウムの好適な具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、及びトリ*n*-オクチルアルミニウム等が挙げられる。これらの中では、トリメチルアルミニウム、及びトリエチルアルミニウムが好ましい。

[0095] 第1重合後に重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物は、炭素原子数5以下のアルキル基のみを有する短鎖アルキルアルミニウム化合物であるのが好ましい。

短鎖アルキルアルミニウム化合物は、連鎖移動剤として良好に作用する。このため、第1重合後に重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物として短鎖アルキルアルミニウム化合物を用いると、耐熱性、及び韌性に特に優れる環状オレフィン共重合体を得やすく、また、チタノセン触媒の単位重量当たりの環状オレフィン共重合体の収量を増加させやすい。

[0096] 上記の通り、第1重合において重合開始時に反応容器に仕込まれるアルキルアルミニウム化合物の使用目的と、第1重合後に重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物の使用目的とは、異なる。

以上の点から、第1重合の開始から第2重合の終了までに、アルキルアル

ミニウム化合物Ⅰと、アルキルアルミニウム化合物Ⅰとは異なるアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠとの双方が使用されるのが好ましい。

後述するように、第2重合は、複数回繰り返して行われる場合がある。第2重合が複数回繰り返して行われる場合、上記の、「第1重合の開始時から第2重合の終了」における「第2重合の終了」とは、最後の第2重合の終了である。

アルキルアルミニウム化合物Ⅰ、及びアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠは、それぞれ、第1重合の開始時から最後の第2重合の終了までのいずれのタイミングで重合容器に加えられてもよい。

アルキルアルミニウム化合物Ⅰは、少なくとも1つの炭素原子数6以上のアルキル基を有する。アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠは、少なくとも1つの炭素原子数5以下のアルキル基を有する。

例えば、第1重合の開始時に、アルキルアルミニウム化合物Ⅰが重合容器に加えられ、第1重合後のいずれかのタイミングで重合容器にアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠが加えられてもよい。

また、第1重合の開始時に、アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠが重合容器に加えられ、第1重合後のいずれかのタイミングで重合容器にアルキルアルミニウム化合物Ⅰが加えられてもよい。

さらに、第1重合の開始時に、アルキルアルミニウム化合物Ⅰと、アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠとが同時に重合容器に加えられてもよく、アルキルアルミニウム化合物Ⅰと、アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠとの混合物が重合容器に加えられてもよい。この場合、第1重合後のいずれかのタイミングで、任意のアルキルアルミニウム化合物を重合容器に添加でき、第1重合後のいずれかのタイミングで、アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠを重合容器に添加するのが好ましい。

アルキルアルミニウム化合物Ⅰは、少なくとも1つの炭素原子数6以上のアルキル基を有する。アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠは、少なくとも1つの炭素原子数5以下のアルキル基を有する。

[0097] アルキルアルミニウム化合物Ⅰは、2つ、又は3つの炭素原子数6以上のアルキル基を有するのが好ましく、3つの炭素原子数6以上のアルキル基を有するのがより好ましい。

アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠは、2つ、又は3つの炭素原子数5以下のアルキル基を有するのが好ましく、3つの炭素原子数5以下のアルキル基を有するのがより好ましい。

アルキルアルミニウム化合物Ⅰ、及びアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠは、それぞれジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド、又はジアルキルアルミニウムアルコキシドであってもよい。

[0098] 第1重合、及び第2重合において、アルキルアルミニウム化合物として、炭素原子数6以上のアルキル基と、炭素原子数5以下のアルキル基とを有する2種のアルキルアルミニウム化合物が使用される場合、いずれのアルキルアルミニウム化合物がアルキルアルミニウム化合物Ⅰであってもよく、いずれのアルキルアルミニウム化合物がアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠであってもよい。

[0099] 第1重合、及び第2重合において、アルキルアルミニウム化合物として、上記のアルキルアルミニウム化合物Ⅰと、上記のアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠとの双方が使用される場合、アルキルアルミニウム化合物Ⅰと、アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠとの比率は、モル比として、2：8～8：2が好ましく、3：7～7：3がより好ましく、4：6～6：4がさらに好ましい。

[0100] なお、詳細については後述するが、第1重合後に行われる、アルキルアルミニウム化合物の添加と、第2重合とは、繰り返し行われてもよい。つまり、第1重合後に、重合容器内にアルキルアルミニウム化合物が、複数回添加されてもよい。

[0101] 第1重合後に、重合容器内に添加されるアルキルアルミニウム化合物の総量は、環状オレフィン共重合体の製造において用いられるチタノセン触媒の総量100質量部に対して、1～1000質量部であるのが好ましく、10

～100質量部であるのがより好ましい。

第1重合後において、複数回のアルキルアルミニウム化合物の添加が行われる場合、1回あたりのアルキルアルミニウム化合物の添加量は、第1重合後において添加されるアルキルアルミニウム化合物の総モル数をTAとし、分割回数をNとする場合に、 $TA/N \times 0.5 \sim TA/N \times 1.5$ が好ましく、 $TA/N \times 0.7 \sim TA/N \times 1.3$ がより好ましく、 $TA/N \times 0.9 \sim TA/N \times 1.1$ がさらに好ましい。

[0102] <第2重合>

第1重合後にアルキルアルミニウム化合物を添加した後、重合容器内に単量体を追加し、単量体を引き続き重合する第2重合が行われる。

第2重合において、重合容器内に追加される単量体の組成は、第1重合における単量体の組成と同一であっても異なってもよく、同一であるのが好ましい。第2重合において、環状オレフィンモノマーのみ、又は α -オレフィンのみを単量体として追加することもできるが、環状オレフィンモノマー、及び α -オレフィンを含む単量体を追加するのが好ましい。

[0103] なお、詳細については後述するが、第1重合後に行われる、アルキルアルミニウム化合物の添加と、第2重合とは、繰り返し行われてもよい。つまり、第1重合後に、第2重合が複数回行われてもよい。

[0104] 第2重合において重合容器内に添加される単量体の総量は、環状オレフィン共重合体の製造に使用される単量体の総モル数に対して、20～80モル%が好ましく、30～70モル%がより好ましく、40～60モル%がさらに好ましい。

[0105] 第2重合を1回のみ行う場合の第2重合、又は複数回の第2重合を行う場合の複数回の第2重合の少なくとも1回において、単量体を複数回に分けて分割添加してもよい。第2重合において単量体の分割添加を行う場合、1回あたりの単量体の添加量は、1回の第2重合において添加される単量体の総モル数をTAとし、分割回数をNとする場合に、 $TA/N \times 0.5 \sim TA/N \times 1.5$ が好ましく、 $TA/N \times 0.7 \sim TA/N \times 1.3$ がより好まし

く、 $TA/N \times 0.9 \sim TA/N \times 1.1$ がさらに好ましい。

[0106] 第2重合において、単量体とともにアルキルアルミニウム化合物を添加するのも好ましい。この場合、アルキルアルミニウム化合物は、単量体中の、水、酸素、及びその他の不純物を捕捉するスカベンジャーとして作用すると考えられる。

単量体とともに添加されるアルキルアルミニウム化合物の量は、第2重合において使用される単量体の総量100質量部に対して、0.01~10質量部であるのが好ましく、0.1~1質量部であるのがより好ましい。

[0107] 第2重合における反応条件について、反応温度は、第1重合と同様である。反応時間については、特に限定されない。所望する物性を有する環状オレフィン共重合体が、所望する量生成するまで、第2重合を継続すればよい。

典型的には、第2重合の時間は、例えば、5~300分が好ましく、8~120分がより好ましく、10~60分がさらに好ましい。

なお、第2重合が複数回繰り返して行われる場合、第2重合の重合時間は、複数回の第2重合の重合時間の合計である。

第2重合が複数回繰り返して行われる場合、複数回の第2重合それぞれにおける重合時間は特に限定されない。

第1重合後に、複数回の第2重合を行う場合、各第2重合の時間は、複数回の第2重合の総時間をTTとし、第2重合の実施回数をNとする場合に、 $TT/N \times 0.5 \sim TT/N \times 1.5$ が好ましく、 $TT/N \times 0.7 \sim TT/N \times 1.3$ がより好ましく、 $TT/N \times 0.9 \sim TT/N \times 1.1$ がさらに好ましい。

[0108] 以上説明した方法において、第1重合、第1重合後のアルキルアルミニウム化合物の添加、及び第2重合を行った後に、重合反応を終了してもよい。この場合、工程数が少なく、環状オレフィン共重合体の製造が容易である。

[0109] 第1重合、第1重合後のアルキルアルミニウム化合物の添加、及び第2重合を行った後に、重合反応を終了する場合、前述の通り、第1重合、及び/又は第2重合において、単量体を2回以上の複数回に分けて分割添加しても

よく、第1重合、及び／又は第2重合において、単量体を2回に分けて分割添加するのがより好ましい。第1重合、及び第2重合の双方において、単量体を2回に分けて分割添加するのが好ましい。

第2重合が1回だけ行われる場合、第2重合における環状オレフィンモノマーの反応率は特に限定されないが、第2重合の開始時、及び第2重合中に重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上であるのが好ましい。

この場合、0℃未満の範囲内と、0～100℃の範囲内と、160～300℃の範囲内とに、それぞれ少なくとも1つのガラス転移温度を有し、韌性に優れる環状オレフィン共重合体を得やすい。

上記の通り、単量体は、複数回に分けて重合容器に添加されてもよい。

この場合、第2重合開始時から第2重合における2回目の単量体添加が行われる前までの環状オレフィンモノマーの反応率と、 m 回目の単量体添加から $m+1$ 回目の単量体添加までの環状オレフィンモノマーの反応率と、最後の単量体の添加から第2重合終了までの環状オレフィンモノマーの反応率とは、それぞれ特に限定されず、80モル%以上が好ましい。

なお、 m は、1以上の任意の整数である。第2重合の途中での単量体添加回数が1回である場合、 $m+1$ 回目の単量体の添加は行われず、 m 回目の単量体添加が最後の単量体添加である。

第2重合開始時から第2重合における2回目の単量体添加が行われる前までの環状オレフィンモノマーの反応率は、第2重合を開始する際に重合容器内に存在する環状オレフィンモノマーのモル数を基準として求められる。第2重合を開始する際に重合容器内に存在する環状オレフィンモノマーのモル数は、第1重合後に重合容器内に残存する環状オレフィンモノマーのモル数と、アルキルアルミニウム化合物の添加後、且つ第2重合の開始前に重合容器に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計である。

m 回目の単量体添加から $m+1$ 回目の単量体添加までの環状オレフィンモノマーの反応率は、 m 回目の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィン

モノマーのモル数を基準として求められる。m回目の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数は、m回目の単量体添加を行う直前の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数と、m回目の単量体添加により重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計である。

最後の単量体の添加から第2重合終了までの環状オレフィンモノマーの反応率は、最後の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数を基準として求められる。最後の単量体添加直後の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数は、最後の単量体添加を行う直前の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数と、最後の単量体添加により重合容器内に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計である。

[0110] また、1回目の第2重合後に、アルキルアルミニウム化合物の添加と、第2重合とを、アルキルアルミニウム化合物の添加回数がn回目になるまで繰り返し行ってもよい。2～n回目のうちのp回目のアルキルアルミニウムの添加は、(p-1)回目の第2重合後に行われる。ここで、nは、2以上の整数であり、pは、2以上n以下の整数である。

p回目のアルキルアルミニウムの添加は、(p-1)回目の第2重合において、環状オレフィンモノマーの反応率が、(p-1)回目の第2重合の開始時の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数と、(p-1)回目の第2重合中に重合容器に加えられた環状オレフィンモノマーのモル数との合計に対して80モル%以上になった後に行われる。

後述するように、n回の第2重合のうちの少なくとも1回において、単量体を2回以上に分けて、重合容器に添加してもよい。このため、第2重合中に、環状オレフィンモノマーが重合容器に加えられる場合がある。

(p-1)回目の第2重合の開始時の重合容器内の環状オレフィンモノマーのモル数は、(p-2)回目の第2重合の終了時に重合容器内に残存する環状オレフィンモノマーのモル数と、(p-1)回目の第2重合の開始直前に重合容器に加えられる環状オレフィンモノマーのモル数との合計である。

なお、最後の第2重合（ n 回目の第2重合）における環状オレフィンモノマーの反応率は、最後の第2重合の開始時、及び最後の第2重合中に重合容器に加えられた環状オレフィンモノマーの全量に対して80モル%以上でなくともよい。

この方法では、 n 回目の第2重合を行った後に、重合反応を終了させる。

[0111] この場合、第1重合、及び／又は n 回の第2重合のうちの少なくとも1回において、単量体を2回以上に分けて、重合容器に分割添加してもよく、第1重合、及び／又は n 回の第2重合のうちの少なくとも1回において、単量体を2回に分けて、重合容器に分割添加するのが好ましい。第1重合、及び n 回の第2重合の全てにおいて、単量体を2回に分けて、重合容器に分割添加するのが好ましい。

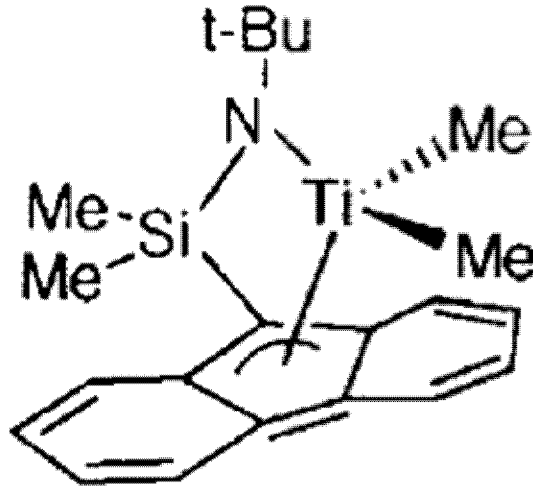
[0112] 以上説明した環状オレフィン共重合体の製造方法において、得られる環状オレフィン共重合体の量が、チタノセン触媒1gあたり、200g以上であり、且つ、得られる環状オレフィン共重合体の数平均分子量が10,000～100,000であるのが好ましい。

実施例

[0113] 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0114] 以下、実施例、及び比較例において、下記構造のチタノセン触媒を用いた。下記式において、Meはメチル基であり、 t -Buは、 t ert-ブチル基である。

[化5]



[0115] [実施例1]

実施例1において、それぞれ表1に記載の比率の2-ノルボルネン (Nb) と、1-オクテン (Oct) とを、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの総量が17.28 mmolとなる量用いた。

(第1重合)

窒素雰囲気置換された、容量50 mLのシュレンクフラスコに、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの1/4量と、トリ-n-オクチルアルミニウム0.160 mmolを加えた。その後、デカリンを用いて、フラスコの内容物を体積21.9 mLとなるように希釈した。次いで、フラスコの内容物を0°Cに冷却した。冷却後、チタノセン触媒の量が、0.016 mmolとなるように、チタノセン触媒の濃度0.16 mmol/mLのトルエン溶液を反応液に加えた。次いで、ボレート化合物の量が、0.016 mmolとなるように、ボレート化合物の濃度0.008 mmol/Lのトルエン溶液を反応液に加えた。ボレート化合物としては、トリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを用いた。

チタノセン触媒とボレート化合物とを添加して付加重合を開始させた後、反応液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、0°Cで5分反応を行った。

。

2-ノルボルネンの反応率は、重合開始時の2-ノルボルネンのモル数に対して95モル%であった。

5分の反応後、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの1/4量と、トリ-n-オクチルアルミニウム0.016mmolをシュレンクフラスコに加えた。その後、5分間、付加重合反応を継続させた。

単量体追加後の5分の反応後の、2-ノルボルネンの反応率は、単量体追加時の2-ノルボルネンのモル数に対して99モル%であった。

[0116] (アルキルアルミニウム化合物の添加)

5分の反応後、トリエチルアルミニウムの量が0.032mmolとなるように、トリエチルアルミニウムの濃度が0.1mol/Lのトルエン溶液をシュレンクフラスコに添加して連鎖移動反応を開始させた。

[0117] (第2重合)

連鎖移動反応の開始後、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの1/4量と、トリ-n-オクチルアルミニウム0.016mmolをシュレンクフラスコに加えた。その後、15分間、付加重合反応を継続させた。

15分の反応終了時の2-ノルボルネンの反応率は、第2重合の開始時の2-ノルボルネンのモル数に対して81モル%であった。

[0118] 15分の反応後、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの1/4量と、トリ-n-オクチルアルミニウム0.016mmolをシュレンクフラスコに加えた。その後、15分間、付加重合反応を継続させた。

単量体追加後の15分の反応後の2-ノルボルネンの反応率は、単量体追加時の2-ノルボルネンのモル数に対して16モル%であった。

[0119] 計40分の反応後、反応液に、少量の2-プロパノールを添加し、付加重合反応を停止させた。反応液に、塩酸を加えて10分間攪拌した後、イオン交換水を用いて有機層を洗浄した。水層が中性になるまで、イオン交換水による洗浄を繰り返し行った後、洗浄された有機層を回収した。回収された有機層を、多量のアセトンに滴下して、生成した環状オレフィン共重合体を沈殿させた。沈殿した共重合体をろ過により回収した後、共重合体をメタノー

ルとアセトンとで2回以上洗浄した。洗浄された共重合体を110℃で16時間以上減圧乾燥して、乾燥した環状オレフィン共重合体を得た。

[0120] [実施例2]

第1重合、及び第2重合において用いたトリ-n-オクチルアルミニウムをトリイソブチルアルミニウムに変えることの他は、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。なお、ノルボルネン及び1-オクテンの仕込み比率は、表1に記載の通りである。

第1重合、及び第2重合における、重合開始から単量体追加までの単量体の反応率と、単量体追加から重合終了までの2-ノルボルネンの反応率とを、表2に記す。

[0121] 計40分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0122] [実施例3]

第1重合後に添加されたトリエチルアルミニウムをトリメチルアルミニウムに変えることの他は、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。なお、ノルボルネン及び1-オクテンの仕込み比率は、表1に記載の通りである。

第1重合、及び第2重合における、重合開始から単量体追加までの2-ノルボルネンの反応率と、単量体追加から重合終了までの2-ノルボルネンの反応率とを、表2に記す。

[0123] 計40分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0124] [実施例4]

第1重合、及び第2重合において用いたトリ-n-オクチルアルミニウムをトリイソブチルアルミニウムに変えることと、第1重合後に添加されたトリエチルアルミニウムをトリメチルアルミニウムに変えることの他は、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。なお、ノルボルネン及び1-オクテンの仕込み比率は、表1に記載の通りである。

第1重合、及び第2重合における、重合開始から単量体追加までの2-ノルボルネンの反応率と、単量体追加から重合終了までの2-ノルボルネンの反応率とを、表2に記す。

[0125] 計40分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0126] [実施例5]

第1重合において用いたトリ-n-オクチルアルミニウムをトリ-n-オクチルアルミニウム及びトリエチルアルミニウムの等モル混合物に変えることの他は、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。なお、ノルボルネン及び1-オクテンの仕込み比率は、表1に記載の通りである。

第1重合、及び第2重合における、重合開始から単量体追加までの2-ノルボルネンの反応率と、単量体追加から重合終了までの2-ノルボルネンの反応率とを、表2に記す。

[0127] 計40分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0128] [実施例6]

第1重合後に添加されたトリエチルアルミニウムをトリ-n-オクチルアルミニウム及びトリエチルアルミニウムの等モル混合物に変えることの他は、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。なお、ノルボルネン及び1-オクテンの仕込み比率は、表1に記載の通りである。

第1重合、及び第2重合における、重合開始から単量体追加までの2-ノルボルネンの反応率と、単量体追加から重合終了までの2-ノルボルネンの反応率とを、表2に記す。

[0129] 計40分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0130] [実施例7]

第1重合において用いたトリ-n-オクチルアルミニウムをトリメチルアルミニウムに変えることと、第1重合後に添加されたトリエチルアルミニウ

ムをトリメチルアルミニウムに変えることの他は、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。なお、ノルボルネン及び1-オクテンの仕込み比率は、表1に記載の通りである。

第1重合、及び第2重合における、重合開始から単量体追加までの2-ノルボルネンの反応率と、単量体追加から重合終了までの2-ノルボルネンの反応率とを、表2に記す。

[0131] [実施例8]

実施例8において、表1に記載の比率の2-ノルボルネン (Nb) と、1-オクテン (Oct) とを、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの総量が17.28 mmolとなる量用いた。

(第1重合)

窒素雰囲気中に置換された、容量50 mLのシュレンクフラスコに、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの1/2量と、トリ-n-オクチルアルミニウム0.160 mmolを加えた。その後、デカリンを用いて、フラスコの内容物を体積21.9 mLとなるように希釈した。次いで、フラスコの内容物を0°Cに冷却した。冷却後、チタノセン触媒の量が、0.016 mmolとなるように、チタノセン触媒の濃度0.16 mmol/mLのトルエン溶液を反応液に加えた。次いで、ボレート化合物の量が、0.016 mmolとなるように、ボレート化合物の濃度0.008 mmol/Lのトルエン溶液を反応液に加えた。ボレート化合物としては、トリフェニルメチリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを用いた。

チタノセン触媒とボレート化合物とを添加して付加重合を開始させた後、反応液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、0°Cで5分反応を行った。

2-ノルボルネンの反応率は、重合開始時に添加された2-ノルボルネンのモル数に対して99モル%であった。

[0132] (アルキルアルミニウム化合物の添加)

5分の反応後、トリエチルアルミニウムの量が0.032 mmolとなる

ように、トリエチルアルミニウムの濃度が 0.1 mol/L のトルエン溶液を添加して連鎖移動反応を開始させた。

[0133] (第2重合)

連鎖移動反応の開始後、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの $1/2$ 量と、トリ-*n*-オクチルアルミニウム 0.016 mmol をシュレンクフラスコに加えた。その後、15分間、付加重合反応を継続させた。

2-ノルボルネンの反応率は、第2重合開始時の2-ノルボルネンのモル数に対して95モル%であった。

[0134] 計20分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0135] [実施例9~16]

実施例9~16において、1-オクテンを、1-ヘキセン(Hex)に変えることの他は、それぞれ実施例1~8と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

すなわち、実施例1の条件と、実施例9の条件とが単量体の種類を除いて同じである。また、実施例2の条件と、実施例10の条件とが単量体の種類を除いて同じである。同様に、実施例3~8の条件と、実施例11~16の条件とが、それぞれ単量体の種類を除いて同じである。

[0136] [比較例1]

それぞれ表1に記載の比率の2-ノルボルネン(Nb)と、1-オクテン(Oct)とを、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの総量が 118.8 mmol となる量用いた。(第1重合)

窒素雰囲気中に置換された、容量 500 mL のナス型フラスコに、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの半量と、トリ-*n*-オクチルアルミニウム 0.198 mmol と、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン 0.396 mmol とを加えた。その後、デカリンを用いて、フラスコの内容物を体積 258 mL となるように希釈した。次いで、フラスコの内容物を 0°C に冷却した。冷却後、チタノセン触媒の量が、 0.22 mmol と

なるように、チタノセン触媒の濃度 0.04 mmol/L のトルエン溶液を反応液に加えた。次いで、ボレート化合物の量が、 0.22 mmol となるように、ボレート化合物の濃度 0.008 mmol/L のトルエン溶液を反応液に加えた。ボレート化合物としては、トリフェニルメチリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いた。チタノセン触媒とボレート化合物とを添加して付加重合を開始させた後、反応液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、 0°C で 10 分反応を行った。

2-ノルボルネンの反応率は、重合開始時に添加された環状オレフィンモノマーのモル数に対して 99 モル%であった。

[0137] (第2重合)

10 分の反応後、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの半量と、トリ-*n*-オクチルアルミニウム 0.022 mmol 及び2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン 0.044 mmol をナス型フラスコに加えた。その後、 15 分間、付加重合反応を継続させた。

2-ノルボルネンの反応率は、第2重合開始時の環状オレフィンモノマーのモル数に対して 99 モル%であった。

[0138] 計 25 分の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0139] [比較例2]

それぞれ表1に記載の比率の2-ノルボルネン (Nb) と、1-オクテン (Oct) とを、2-ノルボルネン、及び1-オクテンの総量が 118.8 mmol となる量用いた。窒素雰囲気置換された、容量 500 mL のナス型フラスコに、2-ノルボルネン、及び1-オクテンと、下記CC1を 0.97 mmol と、下記CC2を 0.68 mmol とを加えた。その後、トルエンを用いて、フラスコの内容物を体積 258 mL となるように希釈した。次いで、フラスコの内容物を 40°C に加熱した。加熱後、チタノセン触媒の量が、 0.22 mmol となるように、チタノセン触媒の濃度 0.04 mmol/L のトルエン溶液を反応液に加えた。チタノセン触媒を添加して付加

重合を開始させた後、反応液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、40℃で4時間反応を行った。

4時間の反応後、実施例1と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。
CC1：6.5質量%（Al原子の含有量として）MMAO-3Aトルエン溶液（ $[(CH_3)_{0.7}(iso-C_4H_9)_{0.3}AlO]_n$ で表されるメチルイソブチルアルミノキサンの溶液、東ソー・ファインケム（株）製、なお全Alに対して6mol%のトリメチルアルミニウムを含有する）

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

[0140] [比較例3]

第1重合の反応時間、及び第2重合の反応時間を、それぞれ表1に記載の反応時間に変更すること、及び第1重合後に添加されたトリエチルアルミニウムをトリメチルアルミニウムに変更することの他は、実施例8と同様にして環状オレフィン共重合体を得た。

[0141] 実施例1～16、及び比較例1～3で得られた環状オレフィン共重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定と、前述の方法によるガラス転移温度の測定と、これらの測定結果を表3に記す。

0℃未満の範囲内と、0～100℃の範囲内と、160～300℃の範囲内とに、それぞれ少なくとも1つのガラス転移温度を有していると、韌性に優れているといえる。

なお、0℃未満の範囲内と、0～100℃の範囲内と、160～300℃の範囲内とに、それぞれ少なくとも1つのガラス転移温度を有していると、韌性に優れることは、特開2022-030194の実施例等に示されている。

[0142] ガラス転移温度の測定において試料として用いたフィルムを、以下の方法で作製した。

10cm×10cm×50μmのサイズのカプトン（登録商標）フィルム

を用いて、深さ50 μ mの型枠を作製した。型枠内に得られた環状オレフィン共重合体を充填した後、熱真空プレス機を用いて、圧力15MPa、温度320~340 $^{\circ}$ C、時間15分の条件で型枠内に充填された環状オレフィン共重合体を真空プレスした。プレス後、プレスされた環状オレフィン共重合体を室温の金属板に挟み込むことにより急速に冷却した。冷却後、金属板を外して、膜厚約50 μ mの環状オレフィン共重合体のフィルムを得た。

[0143]

[表1]

	単量体仕込み方法		単量体仕込み比率 (mol %)			反応温度 (°C)	反応時間 (分)
	単量体添加方法		N b	O c t	H e x		
実施例 1	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 2	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 3	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 4	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 5	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 6	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 7	第 1 重合	分割 2 回	7 5	2 5	—	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 8	第 1 重合	一括	7 5	2 5	—	0	5
	第 2 重合	一括				0	1 5
実施例 9	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 0	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 1	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 2	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 3	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 4	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 5	第 1 重合	分割 2 回	7 5	—	2 5	0	5 + 5
	第 2 重合	分割 2 回				0	1 5 + 1 5
実施例 1 6	第 1 重合	一括	7 5	—	2 5	0	5
	第 2 重合	一括				0	1 5
比較例 1	第 1 重合	一括	7 0	3 0	—	0	1 0
	第 2 重合	一括				0	1 5
比較例 2	—	一括	8 0	2 0	—	4 0	2 4 0
比較例 3	第 1 重合	一括	7 5	2 5	—	0	3
	第 2 重合	一括				0	1 0

[0144]

[表2]

		2-ノルボルネン 反応率 (モル%)
実施例 1	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.5
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.1
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	1.6
実施例 2	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.2
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.9
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	1.4
実施例 3	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.1
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.9
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	7.9
実施例 4	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.2
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.7
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.4
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.5
実施例 5	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.5
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.5
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	2.0
実施例 6	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.0
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.9
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	7.5
実施例 7	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.5
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.5
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	7.8
実施例 8	第 1 重合	9.9
	第 2 重合	9.5
実施例 9	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.2
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.5
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	3.2
実施例 1 0	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.8
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.7
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.8
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	2.8
実施例 1 1	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.1
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.8
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	7.7
実施例 1 2	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.2
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.5
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.2
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.5
実施例 1 3	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.4
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	8.2
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	3.0
実施例 1 4	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.0
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.4
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	8.0
実施例 1 5	第 1 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.3
	第 1 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	9.9
	第 2 重合 (重合開始~単量体追加まで)	9.0
	第 2 重合 (単量体追加~第 1 重合終了まで)	7.5
実施例 1 6	第 1 重合	9.9
	第 2 重合	9.8
比較例 1	第 1 重合	9.9
	第 2 重合	9.9
比較例 3	第 1 重合	7.2
	第 2 重合	6.6

[0145]

[表3]

	分子量			ガラス転移温度 (°C)			重合効率
	重量平均分子量 (Mw)	数平均分子量 (Mn)	分散度 Mw/Mn				共重合体重量/ 触媒重量 (g/g)
実施例 1	57×10 ³	37×10 ³	1.54	-23	69	179	208
実施例 2	61×10 ³	42×10 ³	1.45	-17	76	180	214
実施例 3	74×10 ³	41×10 ³	1.80	-20	73	177	266
実施例 4	59×10 ³	43×10 ³	1.37	-16	78	180	272
実施例 5	57×10 ³	38×10 ³	1.50	-25	70	175	215
実施例 6	64×10 ³	42×10 ³	1.52	-19	75	177	252
実施例 7	62×10 ³	36×10 ³	1.72	-30	60	185	255
実施例 8	92×10 ³	58×10 ³	1.59	-29	57	201	280
実施例 9	49×10 ³	34×10 ³	1.44	-12	62	211	230
実施例 10	52×10 ³	37×10 ³	1.41	-8	65	208	226
実施例 11	64×10 ³	35×10 ³	1.83	-11	63	204	266
実施例 12	61×10 ³	34×10 ³	1.79	-12	72	214	268
実施例 13	53×10 ³	38×10 ³	1.39	-10	65	217	226
実施例 14	66×10 ³	36×10 ³	1.83	-7	75	209	267
実施例 15	61×10 ³	38×10 ³	1.61	-14	66	201	261
実施例 16	83×10 ³	52×10 ³	1.60	-16	60	234	284
比較例 1	104×10 ³	76×10 ³	1.37	-27	65	186	145
比較例 2	127×10 ³	73×10 ³	1.76	-20	-	264	4800
比較例 3	50×10 ³	35×10 ³	1.43	-	-	184	187

[0146] 表 1、及び表 3 によれば、前述の所定の方法により環状オレフィンモノマーに由来する単位と、炭素原子数 3～20 の α -オレフィンに由来する単位とを有する環状オレフィン共重合体を製造すると、0°C 未満の範囲内と、0～100°C の範囲内と、160～300°C の範囲内とに、それぞれガラス転移温度を有しており、韌性に優れる環状オレフィン共重合体を効率よく製造できることが分かる。

他方、第 1 重合、及び第 2 重合を行っても、第 1 重合後のアルキルアルミニウム化合物の添加を行わない比較例 1 や、1 段階で重合を行った比較例 2 や、第 1 重合における環状オレフィンモノマーの反応率が 80 モル% 未満である比較例 3 では、得られる環状オレフィン共重合体の韌性と、環状オレフィン共重合体の良好な製造効率とを両立できなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 環状オレフィンモノマーに由来する単位と、炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する単位とを有する環状オレフィン共重合体の製造方法であって、
- 前記製造方法が、
- 重合容器中で、チタノセン触媒、アルキルアルミニウム化合物、及びボレート化合物の存在下に、前記環状オレフィンモノマー、及び前記 α -オレフィンを含む単量体を重合する第1重合と、
- 前記第1重合後の前記重合容器内への単独での前記アルキルアルミニウム化合物の添加と、
- 前記アルキルアルミニウム化合物の添加後に、前記重合容器内に前記単量体を追加し、前記単量体を引き続き重合する第2重合と、を含み、
- 前記第1重合において、前記環状オレフィンモノマーの反応率が、前記第1重合の開始時、及び前記第1重合中に前記重合容器内に加えられた前記環状オレフィンモノマーの全モル数に対して80モル%以上になるまで前記単量体の重合が行われる、環状オレフィン共重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記第2重合を行った後に、重合反応を終了する、請求項1に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。
- [請求項3] 1回目の前記第2重合後に、前記アルキルアルミニウム化合物の添加と、前記第2重合とが、前記アルキルアルミニウム化合物の添加回数が n 回目になるまで繰り返し行われ、
- 前記 n は、2以上の整数であり、
- 2～ n 回目のうちの p 回目の前記アルキルアルミニウムの添加は、
- ($p-1$)回目の前記第2重合において、前記環状オレフィンモノマーの反応率が、($p-1$)回目の前記第2重合の開始時の前記重合容器内の前記環状オレフィンモノマーのモル数と、及び($p-1$)回目

の前記第2重合中に前記重合容器に加えられた前記環状オレフィンモノマーのモル数との合計に対して80モル%以上になった後に行われ、

前記pは、2以上n以下の整数であり、

n回目の第2重合を行った後に、重合反応を終了する、請求項1に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項4] 前記第1重合、及び／又は前記第2重合において、前記単量体を2回以上の複数回に分けて、前記重合容器に分割添加する、請求項2に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項5] 前記第1重合、及び／又は前記第2重合において、前記単量体を2回に分けて、前記重合容器に分割添加する、請求項4に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記第1重合、及び前記第2重合において、前記単量体を2回に分けて、前記重合容器に分割添加する、請求項5に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記第1重合、及び／又はn回の前記第2重合のうちの少なくとも1回において、前記単量体を2回以上に分けて、前記重合容器に分割添加する、請求項3に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項8] 前記第1重合、及び／又はn回の前記第2重合のうちの少なくとも1回において、前記単量体を2回に分けて、前記重合容器に分割添加する、請求項7に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項9] 前記第1重合、及びn回の前記第2重合の全てにおいて、前記単量体を2回に分けて、前記重合容器に分割添加する、請求項8に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項10] 前記第1重合において使用される前記アルキルアルミニウム化合物が、炭素原子数6以上のアルキル基のみを有する長鎖アルキルアルミニウム化合物であり、前記第1重合後に重合容器に添加される前記アルキルアルミニウム化合物が、炭素原子数5以下のアルキル基のみを

有する短鎖アルキルアルミニウム化合物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項11] 前記アルキルアルミニウム化合物が、アルキルアルミニウム化合物Ⅰと、前記アルキルアルミニウム化合物Ⅰとは異なるアルキルアルミニウム化合物ⅠⅠとの混合物であり、

前記アルキルアルミニウム化合物Ⅰは、少なくとも1つの炭素原子数6以上のアルキル基を有し、

前記アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠは、少なくとも1つの炭素原子数5以下のアルキル基を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

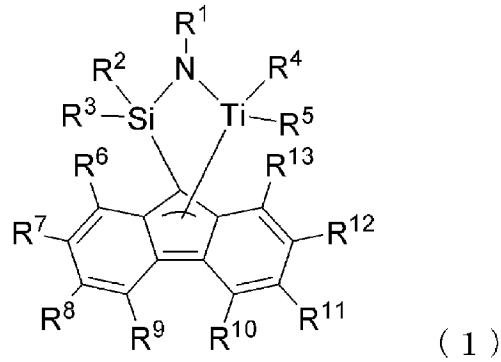
[請求項12] 前記アルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、及びトリオクチルアルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項10に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記アルキルアルミニウム化合物Ⅰが、トリオクチルアルミニウムであり、

前記アルキルアルミニウム化合物ⅠⅠが、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、又はトリイソブチルアルミニウムである、請求項11に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項14] 得られる環状オレフィン共重合体の量が、前記チタノセン触媒1gあたり、200g以上であり、且つ、得られる環状オレフィン共重合体の数平均分子量が10,000～100,000である、請求項1～9のいずれか1項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項15] 前記チタノセン触媒が、下記式(1)：



(式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～12のアリール基であり、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又はハロゲン原子であり、 $R^6 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、又は炭素原子数1～12の1価の炭化水素基を置換基として有していてもよいシリル基である。)

で表される化合物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項16] 前記環状オレフィン共重合体は、ガラス転移温度を0～300℃の範囲内に2つ以上有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 4/6592</i> (2006.01)i; <i>C08F 232/00</i> (2006.01)i FI: C08F4/6592; C08F232/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F4/6592; C08F232/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2022-30194 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 18 February 2022 (2022-02-18)	1-16
A	WO 2022/004529 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 06 January 2022 (2022-01-06)	1-16
A	WO 2015/178144 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 26 November 2015 (2015-11-26)	1-16
A	JP 2019-172954 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 10 October 2019 (2019-10-10)	1-16
A	JP 2008-81674 A (HIROSHIMA UNIVERSITY) 10 April 2008 (2008-04-10)	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 April 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/006021

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-30194 A	18 February 2022	(Family: none)	
WO 2022/004529 A1	06 January 2022	US 2023/0192930 A1 KR 10-2023-0014826 A CN 115734975 A	
WO 2015/178144 A1	26 November 2015	TW 201609821 A	
JP 2019-172954 A	10 October 2019	(Family: none)	
JP 2008-81674 A	10 April 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 232/00(2006.01)i FI: C08F4/6592; C08F232/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F4/6592; C08F232/00		
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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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 2022-30194 A (ポリプラスチックス株式会社) 18.02.2022 (2022 - 02 - 18)	1-16
A	WO 2022/004529 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06)	1-16
A	WO 2015/178144 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26)	1-16
A	JP 2019-172954 A (三井化学株式会社) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10)	1-16
A	JP 2008-81674 A (国立大学法人広島大学) 10.04.2008 (2008 - 04 - 10)	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.04.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松元 洋 4J 4166 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006021

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2022-30194 A	18.02.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/004529 A1	06.01.2022	US 2023/0192930 A1 KR 10-2023-0014826 A CN 115734975 A	
WO 2015/178144 A1	26.11.2015	TW 201609821 A	
JP 2019-172954 A	10.10.2019	(ファミリーなし)	
JP 2008-81674 A	10.04.2008	(ファミリーなし)	