

(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

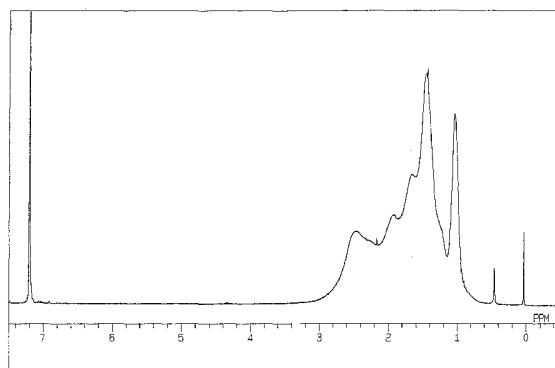
(10) 国際公開番号
WO 2006/067950 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/70 (2006.01) C08F 232/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022304
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 5 日 (05.12.2005)
- (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 2004-371326
2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 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): 大喜多 健三
- (OHKITA, Kenzo) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 大嶋 昇 (OSHIMA, Noboru) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 坂部 延行 (SAKABE, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 克敏 (SAWADA, Katsutoshi) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLIC OLEFIN ADDITION COPOLYMER, CYCLIC OLEFIN ADDITION COPOLYMER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 環状オレフィン系付加共重合体の製造方法、環状オレフィン系付加共重合体およびその用途



(1)



(2)

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a cyclic olefin addition copolymer characterized by addition copolymerizing a monomer composition containing (1) 5-80% by mole of a cyclic olefin compound represented by the formula (1) below and having a substituent selected from alkyl groups, alkylsilyl groups and alkylsilylmethyl groups, and (2) 20-95% by mole of a cyclic olefin compound represented by the formula (2) below, in the presence of a palladium-based multicomponent catalyst containing (i) a specific palladium compound, (ii) a specific phosphorus compound and (iii) an ionic boron compound or an ionic aluminum compound. (1) (In the formula, one of A¹-A⁴ represents an alkyl group having 4 or 5 carbon atoms, a trimethylsilyl group or a trimethylsilylmethyl group and the rest of them independently represent a hydrogen atom, a halogen atom or a methyl group.) (2) (In the formula, B¹-B⁴ independently represent a hydrogen atom, a methyl group or a halogen atom.)

(57) 要約: (1) 下記式 (1) で表されるアルキル基、アルキルシリル基およびアルキルシリルメチル基から選ばれる置換基を有する環状オレフィン化合物 5 ~ 80 モル%、および (2) 下記式 (2) で表される環状オレフィン化合物 20 ~ 95 モル% を含有する単量体組成物を、(i) 特定のパラジウム化合物、(ii) 特定のリン化合物、ならびに (iii) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物を含有するパラジウム系多成分触媒の存在下に付加共重合することを特徴とする環状オ

/ 続葉有 /

WO 2006/067950 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

レフィン系付加共重合体の製造方法。(A¹~A⁴のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)(B¹~B⁴は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。)

明 細 書

環状オレフィン系付加共重合体の製造方法、環状オレフィン系付加共重合体およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン系付加共重合体の製造方法、ならびに環状オレフィン系付加共重合体およびその用途に関する。詳しくは、特定のアルキル基、特定のアルキルシリル基、特定のアルキルシリルメチル基から選ばれる置換基を有する環状オレフィン系化合物と、特定の環状オレフィン系化合物とを特定のパラジウム系多成分触媒の存在下に付加共重合することを特徴とする環状オレフィン系付加共重合体の製造方法、ならびに優れた透明性、耐熱性、低吸水性、機械的強度、平滑性および靱性を有するフィルムまたはシートの製造に好適な環状オレフィン系付加重合体、ならびにその用途に関する。

背景技術

[0002] ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(ノルボルネン)の付加重合体は、ガラス転移温度が300℃を超え、従来よりチタニウム触媒、ジルコニウム触媒、コバルト触媒、ニッケル触媒、パラジウム触媒などを用いて製造できることが知られている(非特許文献1)。また、特許文献1には、第10族金属触媒系を用いたポリシクロオレフィンの製造方法が開示されている。

[0003] ここで、用いる触媒の選択により生成するビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン重合体の立体規則性(アタクティック/erythro-ジシンジオタクティック/erythro-ジアイソタクティックなど)や付加重合の様式(2, 3位での付加および2, 7位での付加)、分子量の制御性などが異なることがこれまでに知られている。たとえばジルコニウム系メタロセン触媒を用いて重合されたノルボルネン重合体は不融で、一般的な溶媒に対し不溶であることが報告されている(非特許文献2)。

[0004] また、ニッケル系触媒を用いて重合されたノルボルネンの付加重合体がシクロヘキサンなどの炭化水素溶媒に対して良好な溶解性を示すのに対し、パラジウム系触媒を用いて重合されたノルボルネン重合体は、低分子量のものが熱クロロベンゼンなど

一部のハロゲン化芳香族溶媒にのみ可溶であって、トルエンやシクロヘキサンなどの一般的な炭化水素溶媒に対してほとんど不溶であることが報告されている(たとえば特許文献2および非特許文献3)。また、パラジウム系触媒を用いての重合で得られるノルボルネン付加重合体は、立体規則性が高く、そのほとんどが2, 3-付加であると報告されている(非特許文献4および非特許文献5)。さらに、パラジウム系触媒による重合においては、触媒成分の選択によっては重合体の分子量の制御が困難であり、得られるノルボルネン重合体は、超高分子量となったり一般的な溶媒に不溶となるため、溶液キャスト法(溶液流延法)による成形加工が困難であることが多く、フィルム、シートに成形できた場合でも平滑性や透明性が不十分であった。

- [0005] 一方、ニッケル系触媒を用いて重合されるビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン重合体は、炭化水素溶媒に可溶でキャスト法による成形が可能であるが、その成形物は靱性に劣り脆い。

上記のごとく、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン重合体は、ガラス転移温度が極端に高いため熱熔融成形が不可能であり、また、溶解性が低いことが多いため、キャスト法による成形も困難である。また、フィルム、シートに成形できた場合でも、平滑性、透明性、靱性などに劣るものであった。

- [0006] そこで、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン重合体の透明性や靱性を改良する手段として、アルキル基を置換基に有するビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン誘導体(以下、「アルキル基置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン」ともいう。)を単量体とする付加(共)重合体が提案されており、該付加共重合体が優れた光学特性を示すことなどが、たとえば特許文献2、特許文献3および特許文献4に記載されている。

- [0007] ここで、前記アルキル基置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンやアルキルシリル基置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなどは、一般にシクロペンタジエンと α -オレフィンとのDiels-Alder反応、あるいはシクロペンタジエンとアルキルシリル基で置換された α -オレフィンとのDiels-Alder反応により合成される。こうして得られるアルキル基置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンは、endo体およびexo体の立体異性体を有し、通常、endo体/exo体のモル比が60/40~95/5の範囲にあるendo体を主とする混合物である。この混合物をパラジウム触媒を用いて付加重合する場合

合には、exo体の重合速度がendo体の重合速度よりも速いことが報告されている(非特許文献6)。

[0008] さらに、非特許文献7にはendo-ジシクロペンタジエンをexo-ジシクロペンタジエンへと異性化する方法が報告され、特許文献5には多段階の経路を経てexo-アルキル置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを合成する方法が報告されている。

特許文献1: 米国特許第6, 455, 650号明細書

特許文献2: 特許第3476466号公報

特許文献3: 特開2002-12624号公報

特許文献4: 特許第3534127号公報

特許文献5: 米国特許第6, 350, 832号明細書

非特許文献1: Macromol. Rapid Commun., Vol.22, 479-492 (2001)

非特許文献2: Makromol. Chem. Macromol. Symp., Vol.47, 831 (1991)

非特許文献3: Macromol. Rapid Commun., Vol.12, 255 (1991)

非特許文献4: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 133, 1-10 (1998)

非特許文献5: J. Polymer Sci. Part B, Vol.41, 2185-2199 (2003)

非特許文献6: Polymer Preprints, Vol.44, No.2, 681 (2003)

非特許文献7: Synthesis, 105 (1975)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らの検討の結果、アルキル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンおよびアルキルシリル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの付加重合においても、ノルボルネンの付加重合と同様に、用いる触媒によって重合反応の挙動および生成する重合体の性状が大きく異なることが明らかとなった。

たとえばニッケル系触媒を用いてendo体/exo体の混合物であるアルキル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを付加重合した場合、両異性体の間に反応性の差はほとんど観測されず、得られる重合体は均質であり、重合体を成形して得られるフィルムおよびシートも透明性に優れる。しかしながら機械的強度や靱性の面でパラジウム系触媒によって得られる重合体より大きく劣った。

[0010] 一方、パラジウム系触媒を用いた場合には、ニッケル触媒を用いて製造した場合よりも機械的強度、伸び、靱性などに優れる重合体を得られることが本発明者らの検討によって明らかとなった。しかしながら、endo体の反応性が低いために重合工程の前期ないし中期において系中のexo体が消失するため、重合工程の後期には特にendo体の割合が高い重合体が生成し、得られる重合体の組成に分布が生じる。しかもendo体の割合が高い重合体は炭化水素溶媒に対して溶解性が低いため、重合溶液は不透明となり、さらには、単離した重合体から成形したフィルムおよびシートも同様に不透明となるという問題がある。重合反応を低い転化率で停止すれば、成形したフィルムおよびシートの透明性を改良できるが、多量の未反応単量体が残留するため経済的に不利であるうえ、かかる未反応単量体を分離除去する操作が必要となるため製造工程が複雑になるという問題がある。

[0011] かかる問題を解決する方法として、exo体の割合が高いアルキル基およびアルキルシリル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを用いる手法が挙げられる。アルキル基およびアルキルシリル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン中のexo体の割合を高める方法としては、たとえばendo-ジシクロペンタジエンをexo-ジシクロペンタジエンへと異性化する方法が報告されている(非特許文献7)。しかしながら、この方法によってたとえばアルキル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを異性化した場合、本発明者らの試行結果によれば、異性化後に得られるexo体の割合は約50%が上限であり、上述の問題は依然として解決されない。また、多段階の経路を経てexo-アルキル置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを合成する方法も報告されているが、工業的には非現実的である(たとえば特許文献5)。また、アルキル基およびアルキルシリル基置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンのendo体およびexo体のそれぞれの沸点には差がほとんど無いため、蒸留によりこれらを完全に分離することは困難である。

[0012] 特許第3534127号公報(特許文献4)には、炭素数5以上のアルキル置換基を有するアルキル置換ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンに由来する繰り返し構造を含み、パラジウム系触媒の存在下に合成される付加型共重合体が開示されている。しかしながら、この特許文献4においては、熔融成形が可能なガラス転移温度を有する

付加共重合体を得ることを目的としており、記載された付加共重合体は200℃を大きく超える耐熱性が要求される用途には不適切である。

[0013] また、米国特許第6, 455, 650号明細書(特許文献1)には、第10族金属触媒系を用いたポリシクロオレフィンの製造方法が開示されており、実施例においては主に炭素数4～10のアルキル置換基を有するノルボルネン系化合物と、アルコキシシリル基を持つノルボルネンとの共重合が多数記載されている。しかしながら、アルコキシシリル基を多く導入することは、得られる共重合体の吸水率の増大を招くため、得られる共重合体は低吸水性が要求される用途には不適切である。

[0014] さらに、この特許文献1および特許文献4には、endo体とexo体との反応性の差が生成する共重合体の光学透明性、機械的特性に対して及ぼす影響については示唆されておらず、共重合体のこれらの特性の改善策もなんら提示されていない。

本発明は上記のような問題点を解決し、endo体およびexo体の混合物であって、特にendo体を主成分とするアルキル基、アルキルシリル基、アルキルシリルメチル基から選ばれる置換基を有する環状オレフィン系化合物を含有する単量体組成物を付加共重合する場合であっても、分子量調節剤による分子量の制御が可能であり、高い重合転化率であっても、シート、フィルムなどの形態で透明性、耐熱性、低吸水性、機械的強度、平滑性および靱性に優れた環状オレフィン系付加共重合体の製造方法、ならびにこのような諸特性に優れた環状オレフィン系付加共重合体およびその用途を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法は、

- (1) 下記式(1)で表される、アルキル基、アルキルシリル基およびアルキルシリルメチル基から選ばれる置換基を有する環状オレフィン化合物5～80モル%、および
- (2) 下記式(2)で表される環状オレフィン化合物20～95モル%

を含有する単量体組成物(ただし、該単量体組成物中の単量体の全量を100モル%とする。)を、

(i) パラジウムの有機酸塩、パラジウムの β -ジケトン錯体、パラジウムとリン原子により配位可能な配位子との錯体、および炭素-炭素二重結合により配位されたパラジ

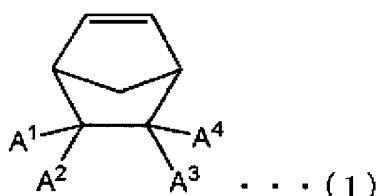
ウム錯体からなる群より選ばれるパラジウム化合物、

(ii) 炭素数3～15のアルキル基、炭素数3～15のシクロアルキル基、および炭素数6～15のアリール基からなる群より選ばれる基を有し、かつコーンアングル (Cone Angle θ deg) が $170 \sim 200^\circ$ であるホスフィン化合物、該ホスフィン化合物由来のホスホニウム塩、ならびに該ホスフィン化合物と有機アルミニウムとの錯体からなる群より選ばれるリン化合物、ならびに

(iii) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物

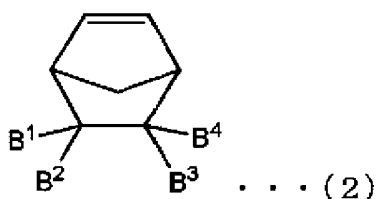
を含有するパラジウム系多成分触媒の存在下に付加共重合することを特徴としている。

[0016] [化1]



[0017] (式(1)において、 $A^1 \sim A^4$ のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

[0018] [化2]



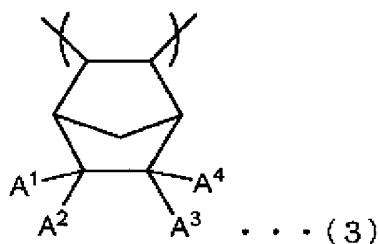
[0019] (式(2)において、 $B^1 \sim B^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。)

前記の製造方法は、前記環状オレフィン化合物(2)の内の20～95重量%を使用して重合反応を開始させる工程と、その重合反応中に前記環状オレフィン化合物(2)の残余をさらに供給する工程とを含むことが好ましい。

[0020] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、下記式(3)で表される構造単位を5～

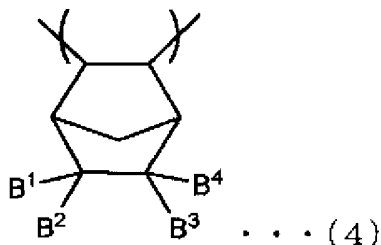
80モル%、および下記式(4)で表される構造単位を20～95モル%含有し(ただし、該共重合体中の構造単位の全量を100モル%とする。)、該共重合体から形成される厚み100 μ mのフィルムの波長400nmにおける光線透過率が85%以上であることを特徴としている。

[0021] [化3]



[0022] (式(3)において、A¹～A⁴のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

[0023] [化4]



[0024] (式(4)において、B¹～B⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。)

前記環状オレフィン系付加共重合体は、前記製造方法によって好ましく製造することができる。

本発明のフィルムまたはシートは、前記環状オレフィン系付加共重合体から成形されることを特徴としている。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、endo体とexo体との混合物であって、特にendo体を主成分とする、たとえばモル比がendo体:exo体=60～95:40～5(両者の合計を100とする。

)であるようなアルキル基あるいはアルキルシリル基置換環状オレフィン系化合物を含有する単量体組成物を付加共重合させる場合であっても、分子量調節剤による分子量の制御が可能であり、高い重合転化率であっても、シート、フィルムなどの形態で透明性、耐熱性、低吸水性、機械的強度、平滑性および靱性に優れ、脂環式炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒を用いた溶液キャスト法による成形加工が可能な環状オレフィン系付加共重合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、実施例1で得た共重合体Aの ^1H -NMRスペクトルを示す。

[図2]図2は、実施例2で得た共重合体Bの ^1H -NMRスペクトルを示す。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、本発明について具体的に説明する。

[環状オレフィン系付加共重合体の製造方法]

<単量体組成物>

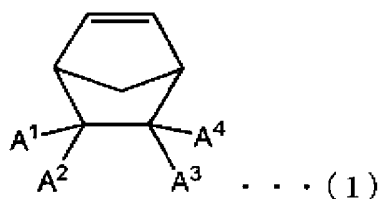
本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法において重合反応に供される単量体組成物は、

(1) 下記式(1)で表される、アルキル基、アルキルシリル基およびアルキルシリルメチル基から選ばれる置換基を有する環状オレフィン化合物(以下、「特定単量体(1)」ともいう。)5~80モル%、および

(2) 下記式(2)で表される環状オレフィン化合物(以下、「特定単量体(2)」ともいう。)20~95モル%

を含有する(ただし、該単量体組成物中の単量体の全量を100モル%とする。)

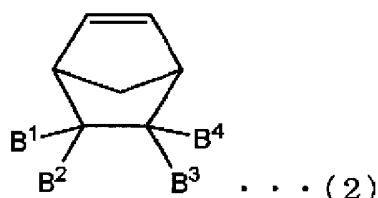
[0028] [化5]



[0029] (式(1)において、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメ

チルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

[0030] [化6]



[0031] (式(2)において、 $B^1 \sim B^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。)

前記特定単量体(1)としては、特に限定されるものではないが、たとえば5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-t-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-イソブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ペンチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ブチル-6-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-クロロ-6-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-フロロ-6-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-トリメチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-トリメチルシリルメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなどが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

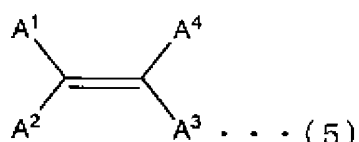
[0032] これらの中では、上記式(1)において $A^1 \sim A^4$ のうちの1つが炭素数4または5のアルキル基であり、それ以外はすべて水素原子である化合物、すなわち5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-t-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-イソブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ペンチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンが好ましく、あるいは $A^1 \sim A^4$ のうちの1つがトリメチルシリル基であり、それ以外はすべて水素原子である化合物、すなわち5-トリメチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンも好ましく、5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-トリメチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンが重合活性、ならびに得られる付加重合体から成形されたフィルムまたはシートの機械的強度および靱性の点で特に好ましい。

[0033] 一方、前記特定単量体(1)に代えて、前記式(1)においてアルキル基の炭素数が

3以下である環状オレフィン系化合物を用いた場合は、得られるフィルムまたはシートは靱性が不十分で脆くなる。また、同様に炭素数が6以上である環状オレフィン系化合物を用いた場合は、得られるフィルムまたはシートの機械的強度や耐熱性が悪化することがある上、該環状オレフィン系化合物の沸点が高すぎるため、重合反応後に残留する単量体を加熱により除去することが困難となる。

[0034] 前記特定単量体(1)は、たとえば、シクロペンタジエンと下記式(5)で表されるオレフィン化合物とのDiels-Alder反応によって合成することができる。

[0035] [化7]



[0036] (式(5)において、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

Diels-Alder反応によって合成される前記特定単量体(1)は、endo体およびexo体の立体異性体を有し、通常はそれらのモル比が、endo体:exo体=60~95:40~5(両者の合計を100とする。)の範囲にある、endo体を主とする混合物である。本発明においては、前記特定単量体(1)の合成方法は特に限定されないが、Diels-Alder反応によって得られる混合物を当該立体異性体の分離や異性化など工程を特に経ることなく用いると、原料の入手が容易であり経済的である。

[0037] 本発明で重合反応に供される単量体組成物中の特定単量体(1)の割合を調整すると、得られる環状オレフィン系共重合体からなるフィルムまたはシートの破断強度と伸びのバランス、硬度、弾性率などを、それらの使用目的に応じて調整することができる。この特定単量体(1)の割合は、本発明で重合反応に供される全単量体100モル%に対して5~80モル%、好ましくは10~80モル%、さらに好ましくは20~70モル%である。特定単量体(1)の割合が、5モル%未満では、得られるフィルムまたはシートは透明性、平滑性、靱性に劣ることがあり、また、80モル%を超えると、得られるフィルムまたはシートは透明性、機械的強度に劣ることがある上、得られる共重合

体のガラス転移温度が低くなるために耐熱性が要求される用途には適さないことがある。

[0038] 前記特定単量体(2)としては、特に限定されるものではないが、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5, 5-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5, 6-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-クロロビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-フロロビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなどを挙げることができる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でもビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを用いると、得られる付加共重合体の機械的強度が特に優れるため好ましい。前記特定単量体(2)の割合は、本発明で重合反応に供される全単量体100モル%に対して20~95モル%、好ましくは20~90モル%、さらに好ましくは30~80モル%である。この特定単量体(2)の割合が、全単量体中20モル%未満では、得られるフィルムまたはシートが透明性、機械的強度に劣る場合があり、また、95モル%を超えると、得られるフィルムまたはシートの透明性、平滑性、および靱性が悪化する場合がある。

[0039] 本発明で重合反応に供される単量体組成物は、得られる共重合体への接着性の付与や架橋部位の導入の目的で、前記特定単量体(1)および前記特定単量体(2)の他に、さらに、エステル基、酸無水物基、カルボンイミド基、加水分解性シリル基などの官能基を側鎖置換基に有する環状オレフィン化合物を、全単量体100モル%に対して10モル%以下の量で含有してもよい。このような環状オレフィン化合物の具体例としては、

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸メチル、
2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸メチル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸エチル、
2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸エチル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸t-ブチル、
2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸t-ブチル、
テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-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-9-エン-4-カルボン酸エチル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、

4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸エチル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸プロピル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸ジメチル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル-5-カルボン酸t-ブチル、

ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2, 3-N-シクロヘキシルカルボンイミド、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4, 5-N-シクロヘキシルカルボンイミド、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4, 5-N-エチルカルボンイミド、

ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2, 2-N-シクロヘキシルスクシンイミド、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4, 4-N-シクロヘキシルスクシンイミド

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4, 5-無水ジカルボン酸、

5-トリメトキシシリルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-トリエトキシシリルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-クロロジエトキシシリルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

4-トリメトキシシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン、

4-トリエトキシシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン、

5-メチルジメトキシシリルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

4-メチルジエトキシシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン

などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの環状オレフィン化合

物の割合が10モル%を超えると、得られる共重合体から成形されるフィルムまたはシートの吸水性が増大する上、透明性や機械的強度が損なわれることがあり、また、付加重合反応における重合活性が大きく低下することがある。

[0040] また本発明で重合反応に供される単量体組成物は、得られる共重合体の靱性をさらに向上させたり、該共重合体のガラス転移温度を調整したりする目的で、前記特定単量体(1)および前記特定単量体(2)以外にトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-3, 8-ジエンなどのトリシクロオレフィン化合物; テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エンなどのテトラシクロオレフィン化合物を含有していてもよい。これらのトリシクロオレフィン化合物およびテトラシクロオレフィン化合物は、前記特定単量体(1)と前記特定単量体(2)との合計100モル%に対して40モル%以下の範囲で用いることができる。40モル%を超えて用いると、共重合体から得られるフィルムまたはシートの透明性が損なわれることがある。

[0041] <パラジウム系多成分触媒>

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法においては、

- (i) パラジウムの有機酸塩、パラジウムの β -ジケトン錯体、パラジウムとリン原子により配位可能な配位子との錯体、および炭素-炭素二重結合により配位されたパラジウム錯体からなる群より選ばれるパラジウム化合物、
 - (ii) 炭素数3~15のアルキル基、炭素数3~15のシクロアルキル基および炭素数6~15のアリール基からなる群より選ばれる基を有し、かつコーンアングル(Cone Angle θ deg)が170~200°である錯体を形成し得るホスフィン化合物、該ホスフィン化合物由来のホスホニウム塩、ならびに該ホスフィン化合物と有機アルミニウムとの錯体からなる群より選ばれるリン化合物、ならびに
 - (iii) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物
- を含むパラジウム系多成分触媒が用いられる。

[0042] 前記パラジウム化合物(i)において、先ずパラジウムの有機酸塩としては、たとえば酢酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、酪酸塩、アジピン酸塩、2-エ

チルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オレイン酸塩、ドデカン酸塩、ネオデカン酸塩、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸塩、5-ノルボルネン-2-カルボン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、ナフトエ酸塩、トリフルオロ酢酸塩などのカルボン酸塩;ドデシルベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩などの有機スルホン酸塩;オクチルリン酸塩、フェニルリン酸塩、リン酸ジオクチルとの塩、リン酸ジブチルとの塩などの有機リン酸または有機亜リン酸との塩などが挙げられる。

- [0043] また、パラジウムの β -ジケトン錯体の例としては、パラジウムビス(アセチルアセトナート)、パラジウムビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、パラジウムビス(エチルアセトアセテート)、パラジウムビス(フェニルアセトアセテート)などが挙げられる。

パラジウムとリン原子により配位可能な配位子との錯体としては、(トリフェニルホスフィン)パラジウムジアセテート、(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウムジアセテート、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウムなどが挙げられる。

- [0044] 炭素-炭素二重結合により配位されたパラジウム錯体としては、(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムジクロライド、(メチル)(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムクロライド、[(η^3 -アリル)(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム]ヘキサフルオロホスフェート、[(η^3 -クロチル)(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム]ヘキサフルオロホスフェート、[6-メキシノルボルネン-2-イル-5-パラジウム(シクロオクタジエン)]ヘキサフルオロホスフェートなどのジエン錯体などが挙げられる。

- [0045] これらのパラジウム化合物の中でもパラジウムの有機酸塩およびパラジウムの β -ジケトン錯体が好ましく用いられる。これらのパラジウム化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

前記リン化合物(ii)において、ホスフィン化合物におけるコーンアングル(Cone Angle θ deg)とは、リン原子と該リン原子が配位する金属原子との結合距離を2.28 Åとし、該金属原子を頂点とした際の、該金属原子と該リン原子に結合する3つの置換基とから形成される円錐角 θ であり、Chem. Rev. Vol.77, 313 (1977) においてその詳細

が説明されている。本発明で用いられる、コーンアングル(θ deg)が $170 \sim 200^\circ$ のホスフィン化合物の例としては、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-*t*-ブチルフェニルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリ(*t*-ブチル)ホスフィン、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、トリ(*o*-トリル)ホスフィンなどが具体例として挙げられる。また、ジ-*t*-ブチル-2-ビフェニルホスフィン、ジ-*t*-ブチル-2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2'-*i*-プロピル-2-ビフェニルホスフィンなども挙げられる。

[0046] 前記リン化合物(ii)におけるホスホニウム塩は、前記ホスフィン化合物由来のホスホニウム塩であり、より好ましくは電子供与体としての前記ホスフィン化合物と、超強酸、スルホン酸およびカルボン酸などから選ばれたブレンステッド酸とから形成されるホスホニウム塩である。このようなホスホニウム塩の具体例としては、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ-*t*-ブチルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムオクタノエート、トリシクロヘキシルホスホニウムアセテート、トリシクロヘキシルホスホニウムトリフロロメタンスルホナート、トリ-*t*-ブチルホスホニウムトリフロロメタンスルホナート、トリシクロヘキシルホスホニウム*p*-トルエンスルホナート、トリシクロヘキシルホスホニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリシクロヘキシルホスホニウムヘキサフルオロアンチモナート、トリシクロヘキシルホスホニウムヘキサフルオロホスホナートなどが挙げられる。

[0047] 前記リン化合物(ii)におけるホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体は、電子供与体である前記ホスフィン化合物と電子受容体である有機アルミニウム化合物とから形成される錯体である。該有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム化合物またはジアルキルアルミニウム化合物が好ましく、具体的には、たとえば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、ジイソブチルアルミニウムヒドリドが挙げられる。前記ホスフィン化合物および有機アルミニウム化合物から形成される錯体としてはトリシクロヘキシルホスフィンのトリメチルアルミニウム錯体、トリシクロヘキシルホスフィンのトリエチルアルミニウム錯体、トリシクロヘキシルホスフィンのトリイソブチルアルミニウム錯体、トリシクロヘキシルホスフィンのジ

イソブチルアルミニウムヒドリド錯体、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィンのトリエチルアルミニウム錯体、トリ(o-トリル)ホスフィンのトリエチルアルミニウム錯体などが挙げられる。

- [0048] これらのリン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

前記イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物(iii)としては、たとえば



(ここで、 $[L]^+$ は、ルイス酸、アンモニウム類、または金属原子のカチオンを表し、 $[CA]^-$ は、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $B(CF_3)_4^-$ 、 $B[C_6H_3(CF_3)_3]^-$ 、 $Al(CF_3)_4^-$ 、 $Al[C_6H_3(CF_3)_3]^-$ より選ばれる、非配位性あるいは弱配位性のアニオンを表す。)

で表されるイオン性化合物が用いられる。

- [0049] イオン性ホウ素化合物の具体例としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチ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、N, N-ジエ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、N, N-ジフェニ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、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。また、イオン性アルミニウム化合物の具体例としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)アルミナートなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。これらのイオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- [0050] 本発明で用いられるパラジウム系多成分触媒には、前記(i)～(iii)の各成分に加え

て、触媒の活性向上、水や酸素による活性低下防止などの目的で、さらに有機アルミニウム化合物(iv)を触媒成分として加えてもよい。この有機アルミニウム化合物(iv)としては、たとえばメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物;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などのトリアルキルアルミニウム化合物;ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド化合物;ジエチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物;ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライドなどのジアルキルアルミニウムハライドなどを挙げることができる。

[0051] 本発明で用いられるパラジウム系多成分触媒において、前記(i)～(iv)の各成分は以下の割合で用いられる。

(i) パラジウム化合物:本発明で重合反応に供される単量体1モルに対して、パラジウム原子に換算して好ましくは0.0002～0.1ミリモル、より好ましくは0.0005～0.01ミリモル;

(ii) リン化合物:前記パラジウム化合物(i)中のパラジウム原子に対するモル比で、好ましくは0.2～3.0倍、より好ましくは0.5～2.0倍;

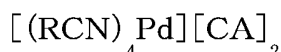
(iii) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物:前記パラジウム化合物(i)中のパラジウム原子に対するモル比で、好ましくは0.2～10倍、より好ましくは0.5～2.0倍;

(iv) 有機アルミニウム化合物:必要に応じて用いられる成分であって、前記パラジウム化合物(i)中のパラジウム原子に対するモル比で、アルミニウム原子に換算して好ましくは0～30倍、より好ましくは0～20倍。

[0052] 上記(i)～(iii)、さらに必要に応じて(iv)に挙げた成分を適切に用いることで、得られる共重合体の分子量を分子量調節剤により制御することが可能となり、さらには耐熱性、柔軟性、靱性に優れた環状オレフィン付加共重合体を得ることができる。上記(i)～(iii)および必要に応じて上記(iv)の各成分は、本発明で重合反応に供される単量体と溶媒との混合物へ、同時にまたは逐次的に添加してもよいし、触媒成分の一部またはすべてを予め互いに接触させた後に添加してもよい。また、1,3-シクロ

ヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2, 5-ジエンなどの環状オレフィン、あるいは1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエンなどの直鎖状ジエン化合物と予め接触させ、さらに熟成させた後に添加してもよい。

[0053] なお、環状オレフィン系化合物の重合触媒としてはパラジウム系単成分触媒も従来より知られており、このようなパラジウム系単成分触媒としては、たとえば



(ここで、Rはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタニル基などの炭化水素基を表し、CAは BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3C(O)O^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ などの対アニオンを表す。)

で表されるパラジウム化合物、具体的にはテトラキス(アセトニトリル)パラジウムテトラフルオロボレート、テトラキス(プロピオニトリル)パラジウムテトラフルオロボレート、テトラキス(ベンゾニトリル)パラジウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。しかし、これらの触媒は重合活性が低いので多量に必要とされるため、得られる共重合体は、色相や透明性が悪化したり、炭化水素溶媒に不溶であるためキャスト法による成形が困難であったり、分子量調節が困難であったり、耐熱性に劣ったりする。そのためこれらの触媒の使用は好ましくない。

[0054] <付加共重合方法>

本発明の製造方法においては、前記特定単量体(1)および前期特定単量体(2)を前記の特定のパラジウム系多成分触媒の存在下に付加共重合することで、高い重合転化率であっても、優れた透明性、耐熱性、低吸水性、機械的強度、平滑性および靱性を有するフィルムまたはシートの製造に好適な環状オレフィン系付加重合体を得ることができる。

[0055] 係る付加共重合を行うに際して、前記特定単量体(2)を反応容器へと供する最良の方法は、得ようとする付加共重合体の組成などによって変化するが、前記特定単量体(2)のうちの20～95重量%、好ましくは40～92重量%を反応容器へ導入して重合反応を開始させる第1の工程と、その重合反応中に該特定単量体(2)の残余をその反応容器に供する第2の工程とを設けることが望ましい。この第2の工程では、特定単量体(2)を1回で供給することができ、望ましくはさらに2回以上に分割して、また

は連続的に供給することができる。この方法により、生成する付加共重合体に著しい組成分布が生じることを効果的に抑制できる。すなわち、全単量体に対する前記特定単量体(1)のendo体の割合を、重合工程を通して適切な範囲内に制御することができるため、endo体の重合反応性が特に低いことに由来して重合工程の後期にendo体の割合の高い重合体が生成し、得られる共重合体の組成に著しい分布が生じることを効果的に抑制できる。さらには、endo体含量が高いために炭化水素溶媒に対する溶解性の低い成分が、重合の後期に生成することを抑制することができる。その結果、フィルムまたはシートの形態でさらに透明性に優れた環状オレフィン系付加共重合体を得ることができる。

- [0056] 前記特定単量体(1)および前記特定単量体(2)の最適な導入量および導入タイミングは、両者の反応性の比をFineman-Rossの方法などによって反応性比(r_1 , r_2)として求め、その値を元を選択することもできる。重合系中での単量体の組成は、適宜サンプリングした重合反応溶液を分析し、未反応の各単量体の濃度、各単量体の転化率、 $^1\text{H-NMR}$ により測定される共重合体の組成などを追跡することにより確認できる。
- [0057] 重合系において、全単量体に占めるendo体の特定単量体(1)の割合は、好ましくはモル分率で5~85%、より好ましくは10~85%、さらに好ましくは15~80%である。これらの範囲よりも大きいと、重合反応の後期において特にendo体の含有割合が高く溶解性の低い成分が生成するため、または、得られる共重合体においてendo体含量が著しく分布するため、成形したフィルムまたはシートが不透明となることがある。
- [0058] 本発明の製造方法においては、付加共重合反応は、通常、窒素またはアルゴン雰囲気下で行われる。重合方式はバッチ式であっても、連続式であってもよく、たとえば適切な単量体の供給口を装備した管型連続反応器を使用することもできる。重合温度は、通常0~150℃、好ましくは50~150℃、より好ましくは60~120℃の範囲に設定される。
- [0059] 重合反応に用いられる溶媒は、特に限定されないが、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン

などの脂肪族炭化水素溶媒;トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒;ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエチレン、1, 1-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などの溶媒を、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうちでも脂環式炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒が好ましい。これらの溶媒は、本発明で重合反応に供せられる全単量体100重量部に対し、通常50~2, 000重量部の範囲で用いることができる。

[0060] 本発明に係る付加共重合体の製造方法においては、分子量調節剤の存在下に付加共重合を行うことで、得られる共重合体の分子量を任意に制御することができ、その結果、キャスト法によってフィルムまたはシートに成形する際の溶液粘度を好適に調整したりすることができる。本発明で用いられる分子量調節剤としては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシランなどの α -オレフィン化合物または置換 α -オレフィン化合物;スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物;メタノール、イソプロパノール、*t*-ブタノールなどのアルコール類;トリエチルシラン、トリブチルシランなどのシラン化合物;水素などが挙げられる。これらの分子量調節剤は、本発明で重合反応に供せられる全単量体に対し、モル比で0. 0001~0. 2倍の量を用いることができる。また、分子量調節剤として、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのアルミニウムヒドリド化合物、ボランエーテル錯体などを用いてもよく、その場合にはパラジウム原子に対し、モル比で0. 1~1000倍の量を用いることができる。これらの分子量調節剤は1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの分子量調節剤のうちでも、 α -オレフィン化合物または芳香族ビニル化合物を用いることが好ましい。

[0061] 前記特定単量体(1)および前記特定単量体(2)以外に、さらにトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-3, 8-ジエンのような重合に関与しないオレフィン性不飽和結合を有する単量体を用いた場合などのように、得られた環状オレフィン系付加共重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合には、該オレフィン性不飽和結合を重合後に水素添加(水素化)することが好ましい。水素化率は高いほど好ましく、通常90%以

上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上である。水素化の方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を適宜採用できる。たとえば水素化触媒の存在下で、不活性溶媒中、水素ガス圧0.5～15MPa、反応温度0～200℃の条件で水素化を行うことができる。

[0062] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法においては、付加共重合反応に用いた触媒成分や、必要に応じて用いた水素化触媒成分を除去する脱触媒工程を含んでもよい。この工程を実施するための方法は、特に限定されるものではなく、用いた触媒に応じて適宜選択することができる。この方法としては、たとえば重合後の反応混合物をギ酸、酢酸、シュウ酸、乳酸、グリコール酸、 β -メチル- β -オキシプロピオン酸、 γ -オキシ酪酸などのカルボン酸類や、トリス(スルホナトフェニル)ホスフィンナトリウム塩、ジピリジル、キノリン、トリエタノールアミン、ジアルキルエタノールアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸塩などを添加し、水、アルコール類、ケトン類またはエステル類などで抽出分離する方法、重合体を凝固分離する方法、珪藻土、シリカ、アルミナ、活性炭、イオン交換樹脂などにより処理する方法、あるいはこれらを組み合わせた方法などが挙げられる。本発明の製造方法により得られる付加共重合体中の、残留する触媒に由来するパラジウム原子の量は5ppm以下であることが好ましく、2ppm以下であるとより好ましい。

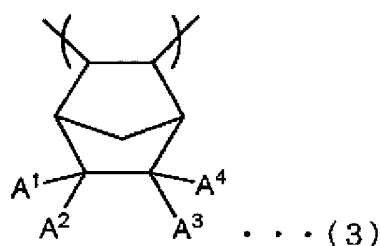
[0063] 本発明の製造方法により得られた環状オレフィン系付加共重合体を単離する方法としては、特に限定されるものではないが、アルコールやケトンなどの貧溶剤によって重合体を凝固し、さらに乾燥して重合体を得る方法や、重合体溶液を加熱し、溶媒を留去して重合体を得る方法などが挙げられる。

一方、重合体を単離せずに、環状オレフィン系付加共重合体を含有する反応混合物を直接にキャスト法による成形工程へ供給し、フィルムやシートの形状に成形することもできる。

[0064] [環状オレフィン系付加共重合体]

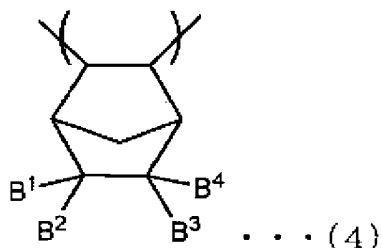
本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、下記式(3)で表される構造単位、および下記式(4)で表される構造単位を含有し、厚み100 μ mのフィルムの波長400nmにおける光線透過率が85%以上であることを特徴とする。

[0065] [化8]



[0066] (式(3)において、 $A^1 \sim A^4$ のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

[0067] [化9]



[0068] (式(4)において、 $B^1 \sim B^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。)

前記式(3)は、 $A^1 \sim A^4$ のうちの1つはブチル基あるいはトリメチルシリル基であり、かつその他は水素原子あることが好ましい。

また、前記式(4)においては、 $B^1 \sim B^4$ のすべてが水素原子であることが好ましい。

[0069] ここで、本発明の環状オレフィン系付加共重合体を構成する各構造単位の割合は、全構造単位100モル%に対し、前記式(3)で表される構造単位が5～80モル%、好ましくは10～80モル%、より好ましくは20～70モル%、前記式(4)で表される構造単位が20～95モル%、好ましくは20～90モル%、より好ましくは30～80モル%の範囲にある。前記式(3)で表される構造単位の割合が5モル%未満であると、環状オレフィン系付加共重合体から得られるフィルムまたはシートが透明性、平滑性、靱性に劣る場合があり、また、80モル%を超えると得られるフィルムまたはシートが透明性、機械的強度に劣る場合がある。

[0070] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、本発明の製造方法によって得られるものであることが望ましい。

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の分子量は、通常、ポリスチレン換算で数平均分子量(Mn)が10,000~200,000、かつ重量平均分子量(Mw)が20,000~500,000、好ましくは数平均分子量が30,000~100,000、かつ重量平均分子量が50,000~300,000である。環状オレフィン系付加共重合体の数平均分子量が10,000未満であると、成形したフィルムまたはシートの機械的強度が弱く、割れやすいものとなる場合がある。一方、数平均分子量が200,000を超えると、重合体溶液組成物の粘度が高くなり、フィルムまたはシートへの成形が困難となったり、成形できた場合でもフィルムの平滑性が損なわれる場合がある。

[0071] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度(T_g)は、動的粘弾性で測定される貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')から導かれる $\tan \delta = E''/E'$ の温度分散のピーク温度で求められる。非常に高い耐熱性が要求される加工プロセスにおいて、重合体に熱変形などの問題が生じることのないよう、ガラス転移温度は220℃~450℃であることが好ましく、より好ましくは250~400℃である。重合体のガラス転移温度が220℃未満の場合、重合体は耐熱性に劣るため加工プロセスによっては変形などの問題を生じることがあり好ましくない。一方、重合体のガラス転移温度が450℃を超えると、該重合体から成形されたフィルムまたはシートは靱性が劣り、割れやすい場合がある。ガラス転移温度は、前記式(3)および前記式(4)で表される構造単位の割合の調節や、単量体組成物中における特定単量体(1)、特定単量体(2)以外に共重合する単量体の選択、たとえばトリシクロオレフィン化合物の選択などにより、容易に調整することができる。

[0072] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、フィルムまたはシートの形態に成形した際に優れた透明性を示すことから光学材料の用途に好適に用いることができる。該環状オレフィン系付加共重合体を任意の方法で厚み100 μ mに成形したフィルムの、波長400nmにおける光線透過率は85%以上であり、好ましくは88%以上である。

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、特に限定されることなく公知の方法により成形することができ、その方法としてはキャスト法(溶液流延法)、本発明の環状オ

レフィン系付加共重合体を溶媒によって膨潤させた後に押し出し機で溶媒を蒸発させながら成形する方法、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形などが用いられ、中でもキャスト法による成形が望ましい。

[0073] キャスト法によるフィルムまたはシート等の製造は、たとえば以下のようにして行うことができる。まず、本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体、溶媒、および必要に応じて酸発生剤、酸化防止剤、充填剤などの添加剤を含む、固形分が5～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～35重量%である環状オレフィン系付加共重合体組成物溶液(以下、「重合体組成物溶液」ともいう。)を調製する。次に、バーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、ロールコート、ダイコートなどを用いて、ポリエチレンテレフタレートなどの耐熱材料、スチールベルト、もしくは金属箔などの平板またはロール、シリコンウェハー、ガラス板などの支持体上に、前記重合体組成物溶液を塗布、スピンコート、ディッピングなどの方法で流延する。その後、支持体上の重合体組成物溶液を、溶媒の種類によって異なるが、10～100℃、好ましくは20～80℃の温度範囲で、残留溶媒が好ましくは30重量%以下になるまで乾燥を行う。さらに、製膜された支持体からフィルムまたはシートを剥がし、さらに10～250℃の温度範囲で乾燥を行うことが望ましい。

[0074] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体が、側鎖置換基として酸加水分解性のエステル基や酸による加水分解および縮合可能なアルコキシシリル基を有する場合には、該付加共重合体と、加熱または光照射によって酸を発生する化合物(以下、それぞれ「熱酸発生剤」、「光酸発生剤」ともいう。)とを含有する組成物(以下、「架橋性組成物」ともいう。)からフィルムまたはシートを成形し、さらに加熱または光照射により処理することにより、架橋された環状オレフィン系付加共重合体からなるフィルムまたはシートを得ることができる。これらの操作によって架橋されたフィルムまたはシートは、耐溶媒性、耐薬品性に優れる。

[0075] 前記熱酸発生剤としては、50℃以上で酸が発生する熱酸発生剤が好ましく、たとえば以下の1)または2)の化合物が挙げられる。

1) $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{AsF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ などから選ばれた対アニオンを有する芳香族スルホニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳

香族ホスホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩またはフェロセニウム塩などであって、50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

[0076] 2)トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、アリールホスホン酸の第2級もしくは第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、有機リン酸の第2級もしくは第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、カルボン酸のトリアルキルシリルエステル、カルボン酸の第2級もしくは第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、有機スルホン酸の第2級もしくは第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステルなどであって、水または水蒸気の下または非存在下で、50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

[0077] これらの中では、上記2)に示した化合物が、本発明の環状オレフィン系付加重合体との相溶性が良好であり、前記架橋性組成物の保存安定性に優れるため好ましい。

前記光酸発生剤としては、g線、h線、i線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の光線照射によりブレンステッド酸またはルイス酸を生成するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩等のオニウム塩；ハロゲン含有オキサジアゾール化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物等のハロゲン化有機化合物；キノンジアジド化合物、 α ， α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン化合物、スルホニル化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などが挙げられる。

[0078] 前記熱酸発生剤および前記光酸発生剤は1種単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよく、環状オレフィン系付加共重合体100重量部当たり、0.001～5重量部の範囲で好ましく用いることができる。0.001重量部より少ない場合、前記環状オレフィン系付加共重合体の架橋が十分に進行しないため良好な耐溶剤性、耐薬品性が得られず、5重量部を超えると、得られる架橋されたフィルムおよびシートの機械的強度、電気特性、透明性が損なわれることがある。

[0079] また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体と、該共重合体の酸化安定性を向

上させ着色や劣化を防ぐための、フェノール系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびチオエーテル系酸化防止剤から選ばれた酸化防止剤とが配合された組成物を得ることもできる。該酸化防止剤は、該共重合体100重量部当たり0.001～5重量部の割合で配合することができる。該酸化防止剤の具体例としては、

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェニル)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアレート、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤またはヒドロキノン系酸化防止剤；

ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(4-メトキシ-3, 5-ジフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどのリン系2次酸化防止剤；

ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどのイオウ系2次酸化防止剤などを挙げることができる。

[0080] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、さらに他の熱可塑性樹脂が配合された熱可塑性重合体ブレンド組成物とし、フィルムまたはシートへと成形することもできる。このような熱可塑性重合体ブレンド組成物において、前記他の熱可塑性樹脂の種類、前記環状オレフィン系付加共重合体と前記他の熱可塑性樹脂との相溶性、前記熱可塑性重合体ブレンド組成物の使用目的に応じて、前記他の熱可塑性樹脂は

適宜選択される。前記他の熱可塑性樹脂としては、たとえば、環状オレフィン開環(共)重合体および/または該(共)重合体の水素化物、環状オレフィン系化合物とエチレンおよび/または α -オレフィンとの付加共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレンサルファイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、石油樹脂などが挙げられる。優れた耐熱性を有する熱可塑性重合体ブレンド組成物を得るためには、前記他の熱可塑性樹脂の配合割合を該熱可塑性重合体ブレンド組成物100重量%に対して5~95重量%、好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは20~70重量%とする。

[0081] 本発明の環状オレフィン系付加共重合体から得られるフィルムまたはシートは透明性に優れているため、たとえばITOなどの透明導電膜、酸素および/または水蒸気のバリアー膜、ハードコート、反射防止膜などを必要に応じ付与して、液晶表示素子基板、導光板、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、液晶バックライト、タッチパネル、偏光板、透明導電性フィルム、表面保護フィルム、OHPフィルム、コートフィルム、赤外線フィルターをはじめ、光ファイバー、レンズ、光ディスクなどの用途に展開できる。

[0082] さらに、本発明の環状オレフィン系付加共重合体から得られるフィルムまたはシートは優れた耐熱性を有しているため、銅、銀、金、アルミニウムなどの金属;ガラス、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナなどのセラミックス;プラスチックなどの表面への薄膜コート材、多層材の層間コート材または接着材であって、耐熱性を要求される分野においても非常に有用である。また、電子部品の絶縁層材料、接着剤、さらには医療機器、容器などにも用いることができる。

[0083] [実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに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るものではない。なお、分子量、ガラス転移温度、光線透過率、吸水率、フィルムの割れ、引っ張り強度および共重合体中の構造単位の割合は、下記の方法で測定または評価した。

[0084] (1) 数平均分子量、重量平均分子量

ウオーターズ(WATERS)社製150C型ゲルパーミエションクロマトグラフィー装置(

GPC)で、東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) ガラス転移温度(T_g)

レオバイブロンDDV-01FP(オリエンテック製)を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5 μmの条件で定される、貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')から導かれるTan δ(=E''/E')のピーク温度を共重合体のガラス転移温度とした。

[0085] (3) 光線透過率

共重合体から形成した厚さ100 μmのフィルムの光線透過率スペクトルを測定し、波長400nmでの透過率を計測した。

(4) 吸水率

共重合体フィルムを23℃の水中に24時間浸漬させた後、浸漬前後の重量変化により、吸水率を測定した。

[0086] (5) フィルム靱性評価(フィルム曲げ試験)

直径3mm、長さ10cmのスチール製の丸棒の周囲に、膜厚約100 μmフィルムを180度となるまで巻きつけた際におけるフィルムの割れやクラックの有無を目視で観察し、以下の通りに評価した。

○: 破断、シワ、クラックなどのフィルム損傷が目視で観測されなかった。

[0087] △: 破断しないが、シワあるいはクラックなどのフィルム損傷が目視で観測された。

×: フィルムが破断した。

(6) 引張強度、伸び

JIS K7113に準じて、試験片を引っ張り速度3mm/min. で測定した。

(7) 共重合体組成

重合終了後の重合体溶液に残留する単量体を、ガスクロマトグラフィー(GC)で測定して求めた。

[0088] [合成例]

5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンおよび5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]

]ヘプター-2-エン、5-トリメチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンは、公知の条件にてDiels-Alder反応を行い合成および精製した。ここで、蒸留精製後の各立体異性体の比(endo体/exo体)は、5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンにおいては75/25、5-ヘキシルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンにおいては80/20、5-トリメチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンにおいては60/40であった。

実施例 1

[0089] 十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧反応容器へ、脱水したトルエン22gおよびシクロヘキサン22gを仕込み、次に合成例で得た5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを50mmol(7. 5g)、7. 66mol/lのビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(42mmol)の乾燥トルエン溶液を5. 48ml、スチレンを0. 42g加えた。反応容器をゴムシールにて密封し、75℃に昇温した。続いて0. 0005mol/lの酢酸パラジウムのトルエン溶液を0. 40ml、0. 002mol/lのトリシクロヘキシルホスフィン・トリエチルアルミニウム錯体のトルエン溶液を0. 10ml、0. 0005mol/lのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液を0. 40ml加え重合を開始した。重合開始後45分および90分経過した際に、上記ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンのトルエン溶液をそれぞれ0. 52ml添加し、重合を合計3時間継続させた。全単量体の重合体への転化率は98%であった。得られた共重合体溶液をイソプロピルアルコール約1Lへ注いで凝固し、真空下80℃で17時間乾燥して環状オレフィン系付加共重合体A(以下、「共重合体A」という。)を得た。共重合体Aにおける5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの含量は50mol%、数平均分子量は47, 000、重量平均分子量は198, 000であった。

[0090] 共重合体A100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート0. 5重量部およびトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0. 5重量部を、シクロヘキサン280重量部およびトルエン70重量部からなる混合溶媒に溶解した。この溶液を25℃でキャストし、残存溶媒が約12%となるまで徐々に溶剤を蒸発させ、続いて200℃にて90分間保持し、厚さ100 μ mのフィルムAを得た。フィルムAは表1に示した評価結果

のとおり、透明性、靱性に優れ、低吸水性を示した。

実施例 2

[0091] 十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧反応容器へ、脱水したトルエン22gおよびシクロヘキサン22gを仕込み、次に合成例で得た5-ブチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エンを40mmol(6. 0g)、7. 66mol/lのビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン(50mmol)の乾燥トルエン溶液を6. 53ml、スチレンを0. 42g加えた。反応容器をゴムシールにて密封し、75℃に昇温した。続いて、実施例1と同様の手順にて重合を開始し、重合開始後45分および90分経過した際に、上記ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エンのトルエン溶液をそれぞれ0. 65ml添加した。重合を合計3時間継続した結果、全単量体の重合体への転化率は99%であり、重合反応溶液は終始透明を維持した。得られた共重合体溶液から実施例1と同様の操作によって環状オレフィン系付加共重合体B(以下、「共重合体B」ともいう。)を得た。共重合体Bは25℃のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、o-ジクロロベンゼンに対し10重量%の濃度で透明に溶解した。共重合体Bにおける5-ブチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エンの含量は39mol%、数平均分子量は48, 000、重量平均分子量は210, 000であった。

[0092] 実施例1と同様の操作により、共重合体Bから厚さ100 μ mのフィルムBを得た。フィルムBは表1に示した評価結果のとおり透明性、靱性に優れ、低吸水性を示した。

実施例 3

[0093] 最初に加えるビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エンの乾燥トルエン溶液の量を7. 83 ml(60mmol)とし、その後ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エンの乾燥トルエン溶液を追加しなかった以外は実施例2と同様の操作によって、転化率95%で環状オレフィン系付加共重合体C(以下、「共重合体C」ともいう。)を得た。共重合体Cは25℃のシクロヘキサンに対し10重量%の濃度でやや白濁した溶液となった。共重合体Cにおける5-ブチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エンの含量は37mol%、数平均分子量は57, 000、重量平均分子量は221, 000であった。

[0094] 実施例1と同様の操作により、共重合体Cから厚さ100 μ mのフィルムCを得た。フィルムCは表1に示した評価結果のとおり透明性、靱性に優れ、低吸水性を示した。

[比較例1]

十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧容器へ、脱水したトルエン22gおよびシクロヘキサン22gを仕込み、次に合成例で得た5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを100mmol(15. 0g)、スチレンを0. 26g加えた。反応容器をゴムシールにて密封し、75℃に昇温した。追加の単量体を添加しなかった以外は実施例1と同じ手順にて重合を3時間行った。全単量体の重合体への転化率は95%であり、転化率が80%を超えた時点から重合反応溶液は徐々に白濁しはじめ、終了時には不透明となった。得られた重合体溶液から実施例1と同様の操作によって環状オレフィン系付加重合体D(以下、「重合体D」ともいう。)を得た。重合体Dは25℃のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、o-ジクロロベンゼンのいずれに対しても10重量%の濃度で均一に溶解せず、白濁した溶液となった。重合体Dにおける数平均分子量は47, 000、重量平均分子量は203, 000であった。

- [0095] 実施例1と同様の操作により、重合体Dから厚さ100 μ mのフィルムDを得た。フィルムDは、表1に示した評価結果の通り透明性が明らかに劣るものであり、光学材料としては不適当なものであった。また、引っ張り試験の結果、フィルムDの破断強度はフィルムA～Cと比較して大きく劣った。

[比較例2]

5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンに代えて、合成例で得た5-ヘキシルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを50mmol用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、転化率98%で環状オレフィン系付加共重合体E(以下、「共重合体E」ともいう。)を得て、さらに共重合体EよりフィルムEを得た。共重合体Eにおける5-ヘキシルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの含量は49mol%、数平均分子量は41, 000、重量平均分子量は181, 000であった。またフィルムEは表1に示した評価結果の通り、破断強度に劣るものであった。

実施例 4

- [0096] 十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧容器へ、脱水したトルエン22gおよびシクロヘキサン22gを仕込み、次に合成例で得た5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを50mmol(7. 5g)、7. 66mol/lのビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-

エン(42mmol)の乾燥トルエン溶液を5.48ml仕込み、ゴムシールにて密封した。さらにエチレンを60ml/分で12秒間吹込み、75℃に昇温した。続いて0.0005mol/lの酢酸パラジウムのトルエン溶液を0.40ml、0.002mol/lのトリシクロヘキシルホスフィンのトルエン溶液を0.10ml、0.0005mol/lのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液を0.40ml加え重合を開始した。重合開始後45分および90分経過した際に、上記ビスクロ[2.2.1]ヘプター2-エンのトルエン溶液をそれぞれ0.52mlを添加し、重合を合計3時間継続した。全単量体の共重合体への転化率は98%であり、終了時の重合溶液は少し濁った半透明の状態であった。得られた共重合体溶液から実施例1と同様の操作によって環状オレフィン系付加共重合体F(以下、「共重合体F」ともいう。)を得た。共重合体Fは25℃のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、o-ジクロロベンゼンに対し10重量%の濃度で透明に溶解した。共重合体Fにおける5-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプター2-エンの含量は50mol%、数平均分子量は47,000、重量平均分子量は201,000であった。

[0097] 共重合体F100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート0.5重量部およびトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.5重量部を、シクロヘキサン280重量部およびトルエン70重量部からなる混合溶媒に溶解した。この溶液を25℃でキャストし、残存溶媒が約12%となるまで徐々に溶剤を蒸発させ、続いて200℃にて90分間保持し、厚さ100μmのフィルムFを得た。フィルムFは表1に示した評価結果のとおり透明性、耐熱性、靱性、低吸水性に優れていた。

[0098] [比較例3]

トリシクロヘキシルホスフィンを加えなかった以外は実施例4と同様の操作を行ったところ、重合は進行しなかった。一方、トリシクロヘキシルホスフィンを加えず、酢酸パラジウムのトルエン溶液およびトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液の濃度を各々0.005mol/lとし、それぞれ5.0ml加えた以外は実施例4と同様の操作を行ったところ重合は進行し、85%の転化率で環状オレフィン系付加共重合体G(以下、「共重合体G」ともいう。)を得た。共重合体G

は25℃のシクロヘキサンに対しては10重量%の濃度で少し濁った溶液となった。トルエンに対しても均一には溶解せず激しく白濁した。共重合体Gにおける5-ブチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの含量は50mol%、数平均分子量は83, 000、重量平均分子量は244, 000であった。

[0099] 実施例1と同様の操作により、共重合体Gから厚さ100 μ mのフィルムGを得た。フィルムGは茶色に着色するとともに濁りがあり、透明性に劣るものであった。また破断強度も低く、脆いものであった。

[比較例4]

十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧容器へ、脱水したトルエン22gおよびシクロヘキサン22gを仕込み、7. 66mol/lのビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(100mmol)の乾燥トルエン溶液を13. 1mlを仕込み、ゴムシールにて密封した。さらにエチレンを120ml/分で15秒間吹込み、75℃に昇温した。続いて0. 0005mol/lの酢酸パラジウムのトルエン溶液を0. 25ml、0. 001mol/lのトリシクロヘキシルホスフィンのトルエン溶液を0. 10ml、0. 0005mol/lのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液を0. 25ml加えて重合を開始し、追加の単量体を添加せずに重合を2時間行った。全単量体の重合体への転化率は99%以上であった。転化率が70%を超えた時点から重合反応溶液は徐々に白濁しはじめ、終了時には不透明となり、流動性は極端に低くなった。得られた重合体溶液の一部を分けとり、シクロヘキサンを追加して希釈し、イソプロピルアルコールへと注いで凝固、真空下80℃で17時間乾燥して環状オレフィン系付加重合体H(以下、「重合体H」ともいう。)を得た。重合体Hは25℃のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*o*-ジクロロベンゼンのいずれに対しても10重量%の濃度では均一には溶解せず激しく白濁し、不溶成分も観測された。トルエンに対しては膨潤したのみであった。100℃に加熱した*o*-ジクロロベンゼンに対しては5重量%以下の濃度で均一に溶解した。重合体Hの数平均分子量は59, 000、重量平均分子量は221, 000であった。

[0100] 得られた重合体溶液から重合体Hを単離することなく、以下の手順にてフィルムHを得た。すなわち溶液中の重合体H100重量部に対し、シクロヘキサン100重量部

を追加して希釈し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート0.5重量部およびトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0.5重量部を添加し、白濁した溶液を得た。この白濁した溶液を25℃でキャストし、残存溶媒が約12%となるまで徐々に溶剤を蒸発させ、続いて200℃にて90分間保持し、フィルムHを得た。フィルムHは膜厚のムラが激しく、また、表1に示した評価結果のとおり、透明性が低い上に、靱性に明らかに劣り、脆かった。

[0101] [比較例5]

十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧反応容器へ、脱水したニトロメタン15g、トルエン25gを仕込み、次に合成例で得た5-ヘキシルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを50mmol(8.9g)、7.66mol/lのビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(50mmol)の乾燥トルエン溶液を6.53ml仕込み、ゴムシールにて密封し、温度を20℃に保持した。続いて0.01mol/lのテトラキス(アセトニトリル)パラジウムテトラフルオロボレート $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ のトルエン溶液を0.1ml加えたが重合は進行せず、さらに触媒を合計で6mlとなるまで追加したところ重合が開始した。追加の単量体を添加せずに90分反応を行った。全単量体の重合体への転化率は78%であった。得られた共重合体溶液から実施例1と同様の操作によって環状オレフィン系付加共重合体I(以下、「共重合体I」ともいう。)を得た。共重合体Iは25℃のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*o*-ジクロロベンゼンに対し10重量%の濃度で透明に溶解した。共重合体Iにおける5-ヘキシルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの含量は47mol%、数平均分子量は54,000、重量平均分子量は146,000であった。

[0102] 実施例1と同様の操作により、共重合体Iから厚さ100 μm のフィルムIを得た。フィルムIは表1に示した評価結果のとおり、ガラス転移温度が低く耐熱性が不十分であり、靱性も劣った。また、フィルムIは茶色に着色していた。

[比較例6]

十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧容器へ、脱水したシクロヘキサン45g、合成例で得た5-ブチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを50mmol(7.5g)、7.66mol/lのビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(50mmol)の乾燥トルエン溶

液を6.53ml、トルエン溶液とした1-ヘキセンを2.0mmol仕込み、ゴムシールにて密封し、系を30℃に調節した。続いてオクタン酸ニッケル0.020mmol、トリス(ペンタフルオロ)ボラン0.14mmol、およびトリエチルアルミニウム0.40mmolを、いずれもトルエン溶液の状態で添加し重合を開始し、追加の単量体を添加することなく重合反応を1時間行った。全単量体の重合体への転化率は91%であった。重合反応溶液を、乳酸2gを含む約1Lのイソプロピルアルコールへ注いで凝固し、真空下80℃で17時間乾燥し、環状オレフィン系付加共重合体J(以下、「共重合体J」ともいう。)を得た。共重合体Jは25℃のトルエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、o-ジクロロベンゼンに対し10重量%の濃度で透明に溶解した。共重合体Jにおける5-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンの含量は49mol%、数平均分子量は57,000、重量平均分子量は210,000であった。

- [0103] 実施例1と同様の操作により、共重合体Jから厚さ100 μ mのフィルムJを得た。フィルムJは表1に示した評価結果のとおり透明性、耐熱性は良好であったが、機械的強度に劣り、割れやすかった。

実施例 5

- [0104] 十分に窒素で置換した100mlのガラス製耐圧容器へ、脱水したトルエン44gを仕込み、次に合成例で得た5-トリメチルシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンを1.0mmol(1.7g)、7.66mol/lのビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン(72mmol)の乾燥トルエン溶液を9.4ml仕込み、ゴムシールにて密封した。さらにエチレンを60ml/分で14秒間吹込み、75℃に昇温した。続いて0.0005mol/lの酢酸パラジウムのトルエン溶液を0.40ml、0.002mol/lのトリシクロヘキシルホスフィンのトルエン溶液を0.10ml、0.0005mol/lのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液を0.40ml加え重合を開始した。重合開始後45分経過した際に、上記ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンのトルエン溶液を2.35ml添加し、重合を合計3時間継続した。全単量体の共重合体への転化率は99%であり、終了時の重合溶液は少し濁った半透明の状態であった。得られた共重合体溶液から実施例1と同様の操作によって環状オレフィン系付加共重合体K(以下、「共重合体K」ともいう。)を得た。共重合体Kは25℃のシクロヘキサン、メチルシクロヘキ

サン、*o*-ジクロロベンゼンに対し10重量%の濃度で透明に溶解した。共重合体Kにおける5-トリメチルシリルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの含量は10mol%、数平均分子量は51, 000、重量平均分子量は200, 000であった。

[0105] 共重合体K100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート0. 5重量部およびトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0. 5重量部を、シクロヘキサン280重量部およびトルエン70重量部からなる混合溶媒に溶解した。この溶液を25℃でキャストし、残存溶媒が約12%となるまで徐々に溶剤を蒸発させ、続いて200℃にて90分間保持し、厚さ100 μ mのフィルムKを得た。フィルムKは表1に示した評価結果のとおり透明性、耐熱性、靱性、低吸水性に優れていた。

[0106] [表1]

	フィルム	T g (°C)	光線 透過率 (%)	吸水率 (%)	曲げ 試験	破断強度 ／伸び (MP a／%)
実施例 1	A	3 5 5	9 1	< 0. 1	○	4 6／7. 4
実施例 2	B	3 6 0	9 1	< 0. 1	○	4 9／6. 7
実施例 3	C	3 6 0	8 8	< 0. 1	○	4 8／6. 7
比較例 1	D	3 0 0	7 0	< 0. 1	○	1 8／1 2
比較例 2	E	3 1 0	9 1	< 0. 1	○	2 5／9. 0
実施例 4	F	3 5 0	9 0	< 0. 1	○	4 5／7. 7
比較例 3	G	3 4 5	8 1	< 0. 1	△	2 8／5. 8
比較例 4	H	3 9 0	7 3	< 0. 1	×	6 5／8. 0
比較例 5	I	1 8 0	8 9	< 0. 1	△	2 5／8. 0
比較例 6	J	3 5 5	9 1	< 0. 1	×	1 8／2. 0
実施例 5	K	3 6 5	9 1	< 0. 1	○	6 5／9. 8

産業上の利用可能性

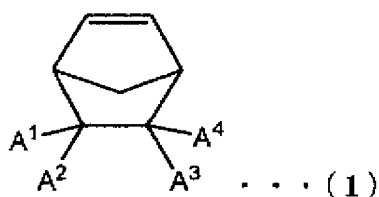
[0107] 本発明によれば、フィルム、シートなどの形態で透明性、耐熱性、低吸水性、機械的強度、平滑性および靱性に優れ、炭化水素溶媒を用いた溶液キャスト法による成形加工が可能な環状オレフィン系付加共重合体を提供できる。この環状オレフィン系付加共重合体は、たとえば、ITOなどの透明導電膜、酸素および／または水蒸気のバリアー膜、ハードコート、反射防止膜などを必要に応じ付与して、液晶表示素子基

板、導光板、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、液晶バックライト、タッチパネル、偏光板、透明導電性フィルム、表面保護フィルム、OHPフィルム、コートフィルム、赤外線フィルターをはじめ、光ファイバー、レンズ、光ディスクなどの用途に展開できる。また、電子部品の絶縁層材料、接着剤、さらに医療機器、容器などにも用いることができる。

請求の範囲

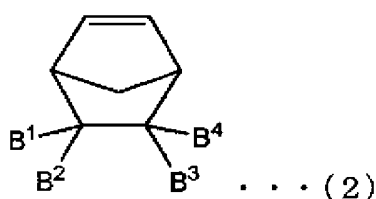
- [1] (1) 下記式(1)で表されるアルキル基、アルキルシリル基およびアルキルシリルメチル基から選ばれる置換基を有する環状オレフィン化合物5～80モル%、および
- (2) 下記式(2)で表される環状オレフィン化合物20～95モル%
 を含有する単量体組成物(ただし、該単量体組成物中の単量体の全量を100モル%とする。)を、
- (i) パラジウムの有機酸塩、パラジウムの β -ジケトン錯体、パラジウムとリン原子により配位可能な配位子との錯体、および炭素-炭素二重結合により配位されたパラジウム錯体からなる群より選ばれるパラジウム化合物、
- (ii) 炭素数3～15のアルキル基、炭素数3～15のシクロアルキル基、および炭素数6～15のアリール基からなる群より選ばれる基を有し、かつコーンアングル(Cone Angle θ deg)が 170° ～ 200° であるホスフィン化合物、該ホスフィン化合物由来のホスホニウム塩、および該ホスフィン化合物と有機アルミニウムとの錯体からなる群より選ばれるリン化合物、ならびに
- (iii) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物
- を含有するパラジウム系多成分触媒の存在下に付加共重合することを特徴とする環状オレフィン系付加共重合体の製造方法;

[化1]



(式(1)において、 $A^1 \sim A^4$ のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

[化2]

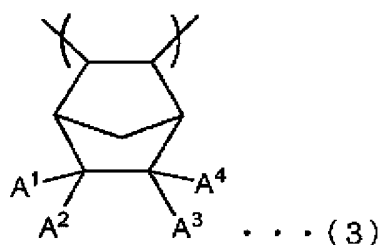


(式(2)において、 $B^1 \sim B^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。)

- [2] 前記環状オレフィン化合物(2)のうちの20～95重量%を使用して重合反応を開始させる工程と、その重合反応中に前記環状オレフィン化合物(2)の残余をさらに供給する工程とを含むことを特徴とする、請求項1に記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。

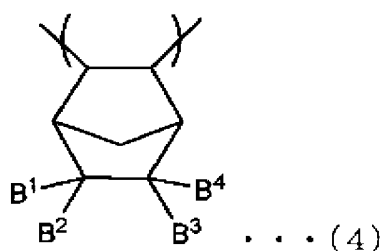
- [3] 下記式(3)で表される構造単位を5～80モル%、および下記式(4)で表される構造単位を20～95モル%含有し、厚み100 μ mのフィルムの波長400nmにおける光線透過率が85%以上であることを特徴とする環状オレフィン系付加共重合体(ただし、該共重合体中の構造単位の全量を100モル%とする。);

[化3]



(式(3)において、 $A^1 \sim A^4$ のうちの1つは、炭素数が4または5のアルキル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基のいずれかであり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基のいずれかである。)

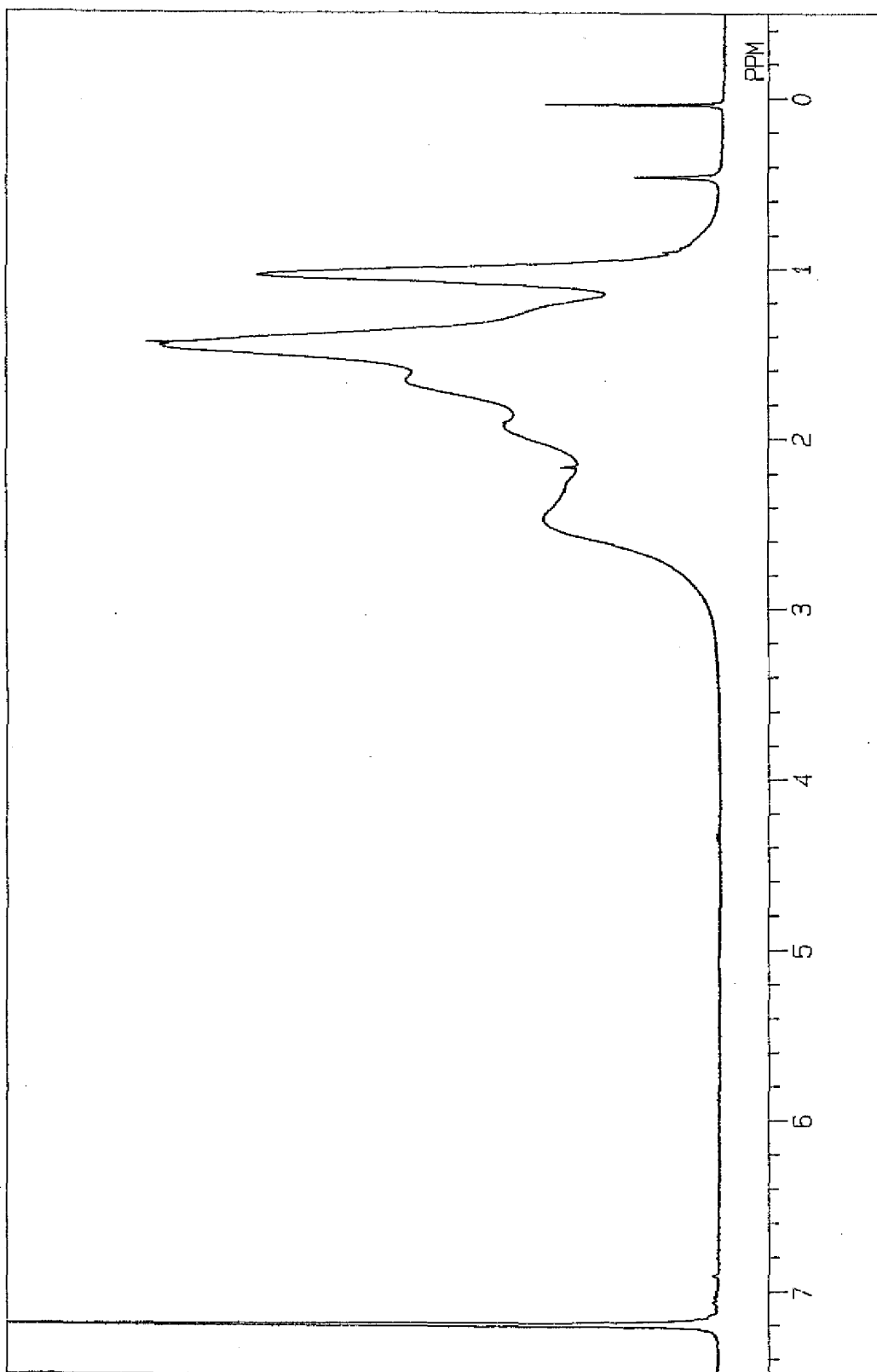
[化4]



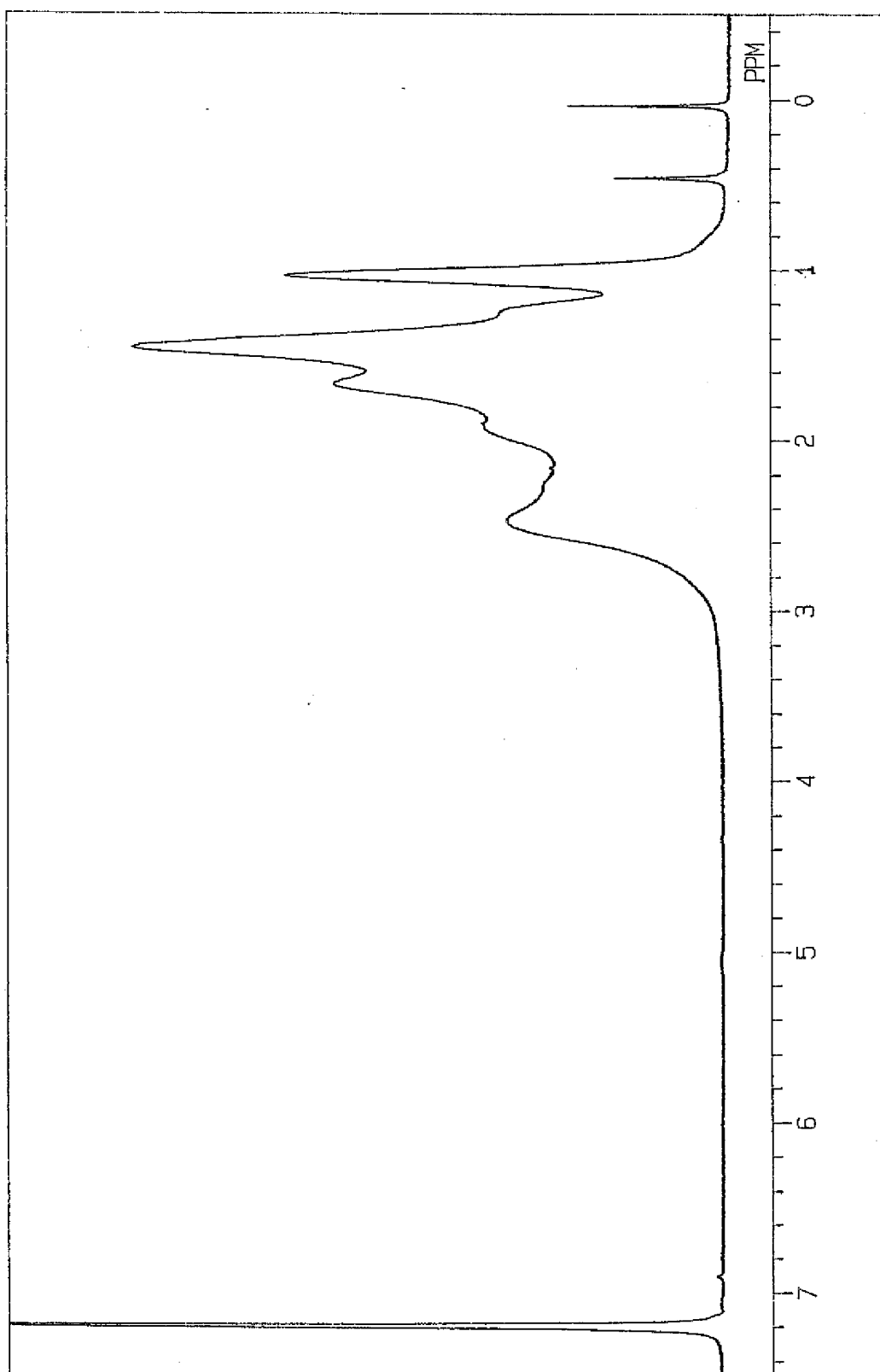
(式(4)において、 $B^1 \sim B^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ハロゲン原子のいずれかである。))。

- [4] 請求項1または2に記載の製造方法によって得られることを特徴とする請求項3に記載の環状オレフィン系付加共重合体。
- [5] 請求項3または4に記載の環状オレフィン系付加共重合体から成形されることを特徴とするフィルムまたはシート。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/70 (2006.01) , **C08F232/08** (2006.01)

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)

C08C19/00-C08F19/44, C08F6/00-C08F246/00, C08F301/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

CAPLUS (STN) , REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-304834 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0002], [0010], [0030] (Family: none)	3-5 1-2
X Y	JP 8-198919 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), Claim 1; Par. Nos. [0006] to [0007], [0026] (Family: none)	3-5 1-2
Y	WO 2004/050726 A1 (LG Chem), 17 June, 2004 (17.06.04), Full text & US 2006-500468 A & EP 1468027 A1 & US 2005/85606 A1	1-2

☒ 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
27 February, 2006 (27.02.06)

Date of mailing of the international search report
07 March, 2006 (07.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/7564 A1 (LG Chem), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text & JP 2005-521785 A & EP 1448617 A1 & US 2004/254318 A1	1-5
A	WO 2004/7587 A1 (LG Chem), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text & JP 2005-527696 A & EP 1521791 A1 & US 2005/10006 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/70 (2006.01), C08F232/08 (2006.01)			
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. C08C 19/00 - C08F19/44, C08F 6/00 - C08F 246/00, C08F 301/00			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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) CAplus (STN), REGISTRY (STN)			
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 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-304834 A (住友化学工業) 1995. 11. 21, 請求項 1-3, 【0002】, 【0010】, 【0030】 (ファミリーなし)		3-5 1-2
X Y	JP 8-198919 A (日本ゼオン) 1996. 8. 6, 請求項 1, 【0006】 - 【0007】, 【0026】 (ファミリーなし)		3-5 1-2
Y	WO 2004/050726 A1 (LG Chem) 2004. 6. 17, 全文 & JP 2006-500468 A & EP 1468027 A1 & US 2005/85606 A1		1-2
☒ 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 27. 02. 2006		国際調査報告の発送日 07. 03. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 橋本 栄和 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3556

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
A	WO 2004/7564 A1 (LG Chem) 2004. 1. 22, 全文 & JP 2005-521785 A & EP 1448617 A1 & US 2004/254318 A1	1-5
A	WO 2004/7587 A1 (LG Chem) 2004. 1. 22, 全文 & JP 2005-527696 A & EP 1521791 A1 & US 2005/10006 A1	1-5