

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

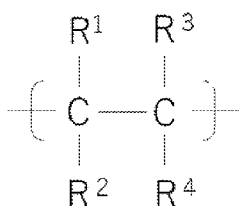
WO 2022/210407 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/014608
- (22) 国際出願日: 2022年3月25日(25.03.2022)
- (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 2021-062076 2021年3月31日(31.03.2021) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早野 重孝 (HAYANO Shigetaka); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 Tokyo (JP).

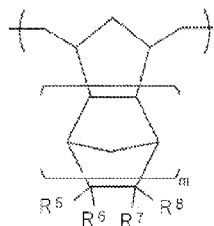
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: RANDOM COPOLYMER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: ランダム共重合体およびその製造方法



... (I)



... (II)

(57) Abstract: The random copolymer of the present invention contains a repeating unit represented by formula (I) and a repeating unit represented by formula (II). In formula (I), R^1 to R^4 independently represent a hydrogen atom, a halogen atom or an organic group (except a case where any one of R^1 to R^4 is a phenyl group and the remainder are hydrogen atoms). In formula (II), R^5 to R^8 independently represent a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms, or a group containing at least one atom selected from the group consisting of a halogen atom, a silicon atom, an oxygen atom and a nitrogen atom, or these groups may be bonded together to form a ring, and m is an integer of 0-2.

(57) 要約: 本発明のランダム共重合体は、下記式 (I) で表される繰り返し単位と、下記式 (II) で表される繰り返し単位とを含む。なお、式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または有機基を表し (但し、 $R^1 \sim R^4$ の何れか一つがフェニル基で、残りが水素原子である場合を除く)、式 (II) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく、 m は 0 ~ 2 の整数である。

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ランダム共重合体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ランダム共重合体およびランダム共重合体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、光学材料に適したランダム共重合体として、フェニルアセチレン等のアルキン類と、ジシクロペンタジエン等のシクロオレフィン類とを含む単量体混合物を六塩化タングステンの存在下でメタセシス共重合して得たメタセシス共重合体の主鎖中の炭素－炭素二重結合を水素化してなるメタセシス共重合体水素化物が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-183001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで近年、包装材などの材料として用いられる樹脂フィルムとして、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性、ポリビニルアルコール製のフィルム（以下、「PVOHフィルム」と略記することがある。）に対する密着性などの性能に優れる樹脂フィルムが求められている。

[0005] しかし、上記メタセシス共重合体水素化物などの従来の共重合体では、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性の全ての性能を高いレベルで並立させることができなかった。

[0006] そこで、本発明は、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性が高いフィルムを形成可能な共重合体を提供することを目的とする。

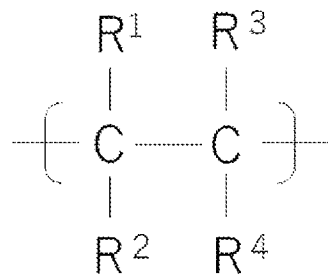
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の単量体を含む単量体組成物を触媒の存在下で所定のエーテル化合物を重合開始剤として用いて開環重合して得た開環重合体を水素化してなるランダム共重合体が、高い水蒸気バリア性、高い酸素バリア性、高い耐油性およびPVOHフィルムに対する高い密着性を発揮し得ることを見出し、本発明を完成させた。

なお、本発明において、「開環重合」とは、少なくとも一種のモノマーの開環を伴って進行する重合反応を指す。従って、本発明において開環重合には、例えば後述する式(ⅠⅤ)で表される化合物が開環しつつ式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物と重合するビニル付加・開環同時共重合なども含まれるものとする。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のランダム共重合体は、下記式(Ⅰ)：

[化1]

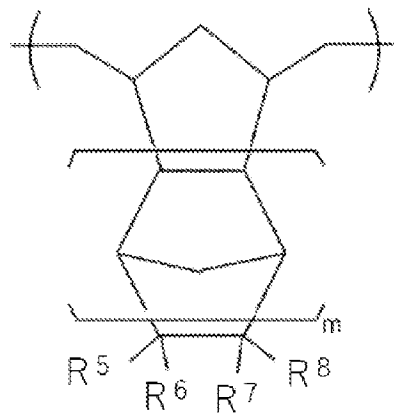


・・・(Ⅰ)

〔式(Ⅰ)中、R¹～R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す(但し、R¹～R⁴の何れか一つがフェニル基で、残りが水素原子である場合を除く)。〕

で表される繰り返し単位と、下記式(ⅠⅠ)：

[化2]



... (I I)

〔式 (I I) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基、または、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく、 m は 0 ～ 2 の整数である。〕

で表される繰り返し単位とを含むことを特徴とする。上述した構造を有するランダム共重合体を用いれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性および PVOH フィルムに対する密着性が高いフィルムを形成することができる。

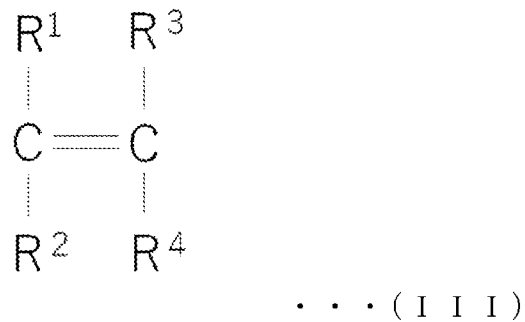
[0009] ここで、本発明のランダム共重合体は、前記 R^1 および R^2 が水素原子であり、前記 R^3 が水素原子またはメチル基であり、前記 R^4 が、ハロゲン原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでいてもよい炭素数が 1 以上 12 以下の基であることが好ましい。中でも、前記 R^4 は、酸素原子および／または窒素原子を含む炭素数が 1 以上 12 以下の基であることがより好ましく、カルボニル基またはニトリル基を含む炭素数が 1 以上 12 以下の基であることが更に好ましい。式 (I) で表される繰り返し単位中の $R^1 \sim R^4$ が上述した原子または基であれば、耐油性および PVOH フィルムに対する密着性を更に高めることができる。

[0010] そして、本発明のランダム共重合体は、前記 $R^5 \sim R^8$ が、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基であることが好まし

い。式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位中の $R^5 \sim R^8$ が上述した原子または基であれば、水蒸気バリア性および酸素バリア性を更に高めることができる。

[0011] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のランダム共重合体の製造方法は、下記式（ⅠⅠⅠ）：

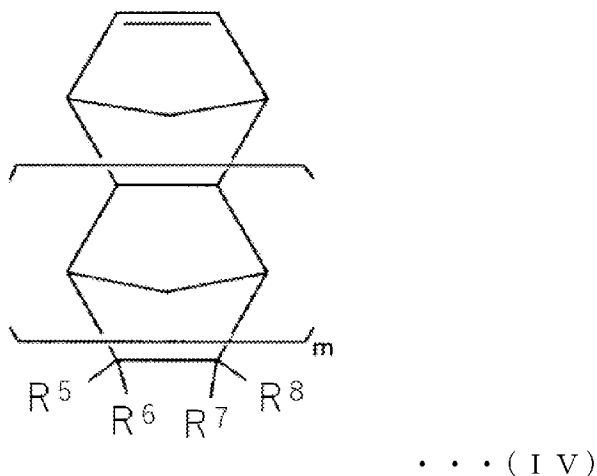
[化3]



〔式（ⅠⅠⅠ）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す（但し、 $R^1 \sim R^4$ の何れか一つがフェニル基で、残りが水素原子である場合を除く）。〕

で表される化合物と、下記式（ⅠⅤ）：

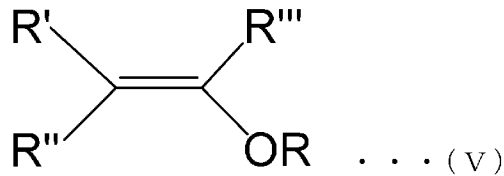
[化4]



〔式（ⅠⅤ）中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上20以下の炭化水素基、または、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む基を表し

、互いに結合して環を形成していてもよく、 m は0～2の整数である。〕で表される化合物とを含む単量体組成物を、下記式（V）：

[化5]



〔式（V）中、 $\text{R} \sim \text{R}'$ 、 R'' は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでいてもよい炭素数が1以上12以下の基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。〕

で表されるエーテル化合物および触媒の存在下で開環重合する工程（A）と、前記工程（A）で得られた重合体を水素化する工程（B）とを含むことを特徴とする。式（I I I）で表される化合物（但し、スチレンを除く）および式（I V）で表される化合物を含む単量体組成物を上記エーテル化合物および触媒の存在下で開環重合して得られる重合体を水素化すれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性が高いフィルムを形成可能なランダム共重合体を得られる。

[0012] ここで、本発明のランダム共重合体の製造方法は、前記エーテル化合物が、分子内にエーテル結合を2つ以上有することが好ましい。分子内にエーテル結合を2つ以上有するエーテル化合物を使用すれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性が高いフィルムを形成可能なランダム共重合体が効率的に得られる。

[0013] また、本発明のランダム共重合体の製造方法は、前記エーテル化合物が、1-シクロヘキセニル-2-メトキシエテン、エチル-1-プロペニルエーテル、3,4-ジヒドロピラン、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン、3-エトキシアクリロニトリル、3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、または、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピランであること

が好ましい。これらのエーテル化合物を使用すれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性が高いフィルムを形成可能なランダム共重合体が効率的に得られる。

[0014] 更に、本発明のランダム共重合体の製造方法は、前記R¹およびR²が水素原子であり、前記R³が水素原子またはメチル基であり、前記R⁴が、ハロゲン原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでいてもよい炭素数が1以上12以下の基であることが好ましい。中でも、前記R⁴は、酸素原子および／または窒素原子を含む炭素数が1以上12以下の基であることがより好ましく、カルボニル基またはニトリル基を含む炭素数が1以上12以下の基であることが更に好ましい。式(III)で表される化合物中のR¹～R⁴が上述した原子または基であれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に高めたランダム共重合体を得ることができる。

[0015] そして、本発明のランダム共重合体の製造方法は、前記R⁵～R⁸が、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1以上20以下の炭化水素基であることが好ましい。式(IV)で表される化合物中のR⁵～R⁸が上述した原子または基であれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に高めたランダム共重合体を得ることができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性が高いフィルムを形成可能なランダム共重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

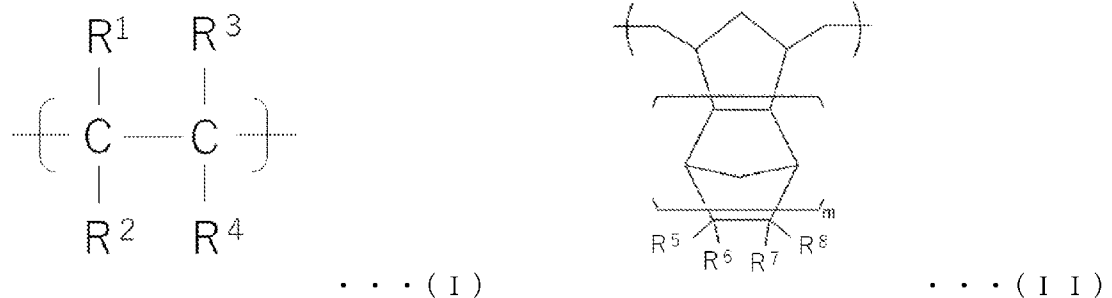
[0017] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明のランダム共重合体は、特に限定されることなく、例えば包装材などの各種成形体を構成する樹脂材料として様々な分野で用いることができる。そして、本発明のランダム共重合体は、例えば本発明のランダム共重合体の製造方法を用いて効率的に製造することができる。

[0018] (ランダム共重合体)

本発明のランダム共重合体は、下記式 (I) で表される繰り返し単位および下記式 (II) で表される繰り返し単位を含み、任意に、その他の繰り返し単位を更に含有し得る。このような構造を有するランダム共重合体は、フィルムにした際に、高い水蒸気バリア性、高い酸素バリア性、高い耐油性およびPVOHフィルムに対する高い密着性を発揮し得る。

[化6]



[0019] <式 (I) で表される繰り返し単位>

ここで、上記式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す。但し、式 (I) で表される繰り返し単位は、 $R^1 \sim R^4$ の何れか一つがフェニル基であり、残りが水素原子である繰り返し単位ではないものとする。

[0020] なお、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0021] また、有機基としては、特に限定されることなく、例えば、炭素数が1以上12以下の有機基が挙げられる。

ここで、炭素数が1以上12以下の有機基は、炭化水素基であってもよいが、炭素原子および水素原子以外の原子を1つ以上含んでもよく、炭素原子および水素原子以外の原子としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、酸素原子および窒素原子などが挙げられる。これらの原子は、有機基中に1種単独で、または、2種類以上含まれ得る。

[0022] なお、炭素数が1以上12以下の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基等のアルキル基；トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；などが挙げられる。

[0023] ハロゲン原子を含む炭素数が1以上12以下の基としては、例えば、フルオロメチル基、フルオロエチル基、クロロメチル基、クロロエチル基などのハロゲン化アルキル基が挙げられる。

[0024] 酸素原子を含む炭素数が1以上12以下の基としては、例えば、カルボニル基を有する基、ヒドロキシル基を有する基、アルコキシ基を有する基などが挙げられる。

そして、カルボニル基を有する炭素数が1以上12以下の基としては、カルボキシ基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基（ペンタノイル基）、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ベンゾイル基等のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基（ペンタノイルオキシ基）、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシエトキシカルボニル基、フェノキシエトキシカルボニル基、メトキシブトキシカルボニル基、ヒドロキシエトキシカルボニル基、ヒドロキシプロポキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシカルボニル基、フェノキシエトキシエトキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、

グリシジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、クロロフェノキシカルボニル基、ブromoフェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、クロロベンジルオキシカルボニル基、ブromoベンジルオキシカルボニル基、クロロエトキシカルボニル基、ブromoエトキシカルボニル基等の置換されたアルコキシカルボニル基；などが挙げられる。

また、ヒドロキシル基を有する炭素数が1以上12以下の基としては、メチロール基、エチロール基、プロピロール基、ブチロール基などのヒドロキシルアルキル基が挙げられる。

更に、アルコキシ基を有する炭素数が1以上12以下の基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。

[0025] 窒素原子を含む炭素数が1以上12以下の基としては、例えば、ニトリル基、アミノ基などが挙げられる。

[0026] 酸素原子および窒素原子を含む炭素数が1以上12以下の基としては、例えば、アミド基、N，N-ジメチルアミド基、N，N-ジイソプロピルアミド基などが挙げられる。

[0027] 上述した中でも、ランダム共重合体を用いて形成したフィルムの水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に向上させる観点からは、炭素数が1以上12以下の有機基としては、酸素原子および窒素原子の少なくとも一方を含む炭素数が1以上12以下の基が好ましく、カルボニル基またはニトリル基を含む炭素数が1以上12以下の基がより好ましい。具体的には、炭素数が1以上12以下の有機基としては、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基、フェノキシエトキシカルボニル基、メトキシブトキシカルボニル基、ヒドロキシエトキシカルボニル基、ヒドロキシプロポキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシカルボニル基、フェノキシエトキシエトキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシ

エトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、グリシジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、クロロフェノキシカルボニル基、ブromoフェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、クロロベンジルオキシカルボニル基、ブromoベンジルオキシカルボニル基、クロロエトキシカルボニル基、ブromoエトキシカルボニル基、ニトリル基、N，N－ジメチルアミド基、N，N－ジイソプロピルアミド基が好ましく、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基、フェノキシエトキシカルボニル基、メトキシブトキシカルボニル基、ヒドロキシエトキシカルボニル基、ヒドロキシプロポキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシカルボニル基、フェノキシエトキシエトキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、メトキシエトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシエトキシエトキシエトキシカルボニル基、グリシジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、クロロフェノキシカルボニル基、ブromoフェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、クロロベンジルオキシカルボニル基、ブromoベンジルオキシカルボニル基、クロロエトキシカルボニル基、ブromoエトキシカルボニル基、ニトリル基がより好ましく、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ニトリル基が更に好ましい。

[0028] そして、ランダム共重合体を用いて形成したフィルムの水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に向上させる観点からは、式(1)で表される繰り返し単位は、 R^1 および R^2 が水素原子であり、 R^3 が水素原子またはメチル基であり、 R^4 が、ハロゲン原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでいてもよい炭素数が1以上12以下の基である繰り返し単位であるこ

とが好ましい。中でも、ランダム共重合体に極性および親水性を付与し、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に向上させる観点からは、 R^1 および R^2 が水素原子であり、 R^3 が水素原子またはメチル基である場合、 R^4 は、酸素原子および／または窒素原子を含む炭素数が1以上12以下の基であることが好ましく、カルボニル基またはニトリル基を含む炭素数が1以上12以下の基であることがより好ましく、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基またはニトリル基であることが更に好ましい。

[0029] なお、本発明のランダム共重合体において、全繰返し単位中に占める式(1)で表される繰返し単位の割合は、特に限定されることがなく、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、25質量%以上であることが一層好ましく、30質量%以上であることが特に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

[0030] <式(11)で表される繰返し単位>

また、上記式(11)において、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上20以下の炭化水素基、または、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む基を表し、 m は0～2の整数である。なお、 $R^5 \sim R^8$ は、2つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0031] ここで、炭素数1以上20以下の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1以上20以下のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、クロチル基等の炭素数2以上20以下のアルケニル基；エチニル基、プロパギル基等の炭素数2以上20以下のアルキニル基；フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等の炭素数6以上20以下の芳香環を有する炭化水素基；などが挙げられる。

[0032] また、ハロゲン原子を含む基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲ

ン原子；トリフルオロメチル基、2，2，2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等のハロゲン化アルキル基；などが挙げられる。

[0033] ケイ素原子を含む基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニル基等のシリル基；トリメチルシリルメチル基、2-トリメチルシリルエチル基等のシリル基で置換されたアルキル基；などが挙げられる。

[0034] 酸素原子を含む基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；などが挙げられる。

[0035] 窒素原子を含む基としては、アミノ基；メチルアミノ基等のモノ置換アミノ基；ジメチルアミノ基等のジ置換アミノ基；アミド基；*N*-メチルアミド基等のモノ置換アミド基；*N*，*N*-ジメチルアミド基等のジ置換アミド基；などが挙げられる。

[0036] $R^5 \sim R^8$ のうちの2つ以上が互いに結合して形成する環は、炭化水素環であっても、酸素原子および／または窒素原子を含む複素環であってもよい。

[0037] 上述した中でも、ランダム共重合体を用いて形成したフィルムの水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に向上させる観点からは、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子または炭素数1以上20以下の炭化水素基であることが好ましく、全てが水素原子であるか、或いは、 R^5 および R^8 が水素原子であり、 R^6 と R^7 が互いに結合してシクロペンタンまたはシクロペンテンなどの炭化水素環を形成していることがより好ましい。

[0038] また、ランダム共重合体を用いて形成したフィルムの水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性を更に向上させる観点からは、*m*は、0または1であることが好ましい。

[0039] そして、本発明のランダム共重合体において、全繰返し単位中に占める式(11)で表される繰返し単位の割合は、特に限定されることなく、5

質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以上であることが特に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、75質量%以下であることが一層好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

[0040] <その他の繰返し単位>

本発明のランダム共重合体が任意に含有し得るその他の繰返し単位は、上述した繰返し単位と共重合体を形成可能であれば特に限定されず、任意の構造の繰返し単位であり得る。

なお、本発明のランダム共重合体において、全繰返し単位中に占めるその他の繰返し単位の割合は、特に限定されることなく、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、ゼロである（即ち、その他の繰返し単位を含まない）ことが更に好ましい。

[0041] <ランダム共重合体の性状>

ランダム共重合体は、重量平均分子量が、2,000以上であることが好ましく、4,000以上であることがより好ましく、5,000以上であることが更に好ましく、10,000以上であることが特に好ましく、1,000,000以下であることが好ましく、500,000以下であることがより好ましい。

なお、ランダム共重合体の重量平均分子量は、ランダム共重合体の製造方法を変更することで調整することができる。

[0042] (ランダム共重合体の製造方法)

本発明のランダム共重合体の製造方法は、所定の化合物を含む単量体組成物を、所定のエーテル化合物と、触媒との存在下で開環重合する工程（A）と、工程（A）で得られた重合体（開環重合体）を水素化する工程（B）とを含む。そして、本発明のランダム共重合体の製造方法によれば、上述した本発明のランダム共重合体を効率的に得ることができる。

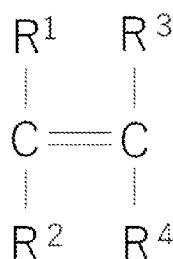
[0043] <工程 (A)>

工程 (A) では、エーテル化合物および触媒の存在下で単量体組成物を開環重合して開環重合体を得る。なお、開環重合は、無溶媒で行ってもよいし、溶媒の存在下で行ってもよい。

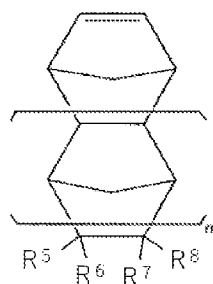
[0044] [単量体組成物]

単量体組成物は、下記式 (I I I) で表される化合物と、下記式 (I V) で表される化合物とを含み、任意に、式 (I I I) で表される化合物および式 (I V) で表される化合物と共重合可能なその他の化合物を更に含有し得る。

[化7]



... (I I I)



... (I V)

[0045] ここで、式 (I I I) で表される化合物は、工程 (A) および工程 (B) を経て得られるランダム共重合体において、上述した式 (I) で表される繰り返し単位を形成する。また、式 (I V) で表される化合物は、工程 (A) および工程 (B) を経て得られるランダム共重合体において、上述した式 (I I) で表される繰り返し単位を形成する。

[0046] そして、式 (I I I) 中の $R^1 \sim R^4$ および式 (I V) 中の $R^5 \sim R^8$ としては、式 (I) の $R^1 \sim R^4$ および式 (I I) の $R^5 \sim R^8$ として上述したものと同様のものを挙げることができる。

[0047] 中でも、得られるランダム共重合体を用いて形成したフィルムの耐油性および PVOH フィルムに対する密着性を向上させる観点からは、式 (I I I) で表される化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリ

ル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸－２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸－３－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸メトキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸エトキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシトリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸エトキシトリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシテトラエチレングリコール、（メタ）アクリル酸エトキシテトラエチレングリコール、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸クロロフェニル、（メタ）アクリル酸ブロモフェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸クロロベンジル、（メタ）アクリル酸ブロモベンジル、（メタ）アクリル酸クロロエチル、（メタ）アクリル酸ブロモエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸等の（メタ）アクリル酸類；アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジイソプロピルアクリルアミド等のアクリルアミド類；が好ましく、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸類およびエチレン性不飽和ニトリル類がより好ましく、（メタ）アクリル酸エステル類およびエチレン性不飽和ニトリル類が更に好ましく、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルおよびアクリロニトリルが特に好ましい。これらの化合物は、１種類を単独で、または、２種類以上を混合して用いることができる。

なお、本発明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

[0048] また、式（ⅠⅤ）で表される化合物としては、mが0であるノルボルネン類、mが1であるテトラシクロドデセン類、およびmが2であるヘキサシクロヘプタデセン類が挙げられる。これらの化合物は、１種類を単独で、または、２種類以上を混合して用いることができる。

[0049] ノルボルネン類の具体例としては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-シクロヘキシルノルボルネン、5-シクロペンチルノルボルネン等の無置換またはアルキル基を有するノルボルネン類；5-メチリデンノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、5-シクロペンテニルノルボルネン等のアルケニル基を有するノルボルネン類；5-フェニルノルボルネン等の芳香環を有するノルボルネン類；5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、ノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、ノルボルネン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルノルボルネン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5, 5-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシノルボルネン等の酸素原子を含む基を有するノルボルネン類；5-シアノノルボルネン、ノルボルネン-5, 6-ジカルボン酸イミド等の窒素原子を含む基を有するノルボルネン類；ジシクロペンタジエン、トリシクロ[4. 3. 1^{2, 5}. 0]デカ-3-エン等のR⁶とR⁷が互いに結合して五員環を形成している化合物；テトラシクロ[6. 5. 1^{2, 5}. 0^{1, 6}. 0^{8, 13}]トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン(1, 4-メタノー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[6. 6. 1^{2, 5}. 0^{1, 6}. 0^{8, 13}]テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン(1, 4-メタノー1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)等のR⁵~R⁸が互いに結合して芳香環を形成している化合物；などが挙げられる。

[0050] テトラシクロドデセン類の具体例としては、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロドデセン等の無置換またはアルキル基を有するテトラシクロドデセン類；8-メチリデンテトラシクロドデセン、8-エチリデンテトラシクロドデセン、8-ビニルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキセニルテトラシクロドデセン等の

アルケニル基を有するテトラシクロドデセン類；8-フェニルテトラシクロドデセン等の芳香環を有するテトラシクロドデセン類；8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-カルボキシテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸無水物等の酸素原子を含む基を有するテトラシクロドデセン類；8-シアノテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸イミド等の窒素原子を含む基を有するテトラシクロドデセン類；8-クロロテトラシクロドデセン等のハロゲン原子を含む基を有するテトラシクロドデセン類；などが挙げられる。

[0051] ヘキサシクロヘプタデセン類としては、上記のテトラシクロドデセン類とシクロペンタジエンとのディールズ・アルダー付加体をいずれも用いることができる。

[0052] 上述した中でも、得られるランダム共重合体を用いて形成したフィルムの水蒸気バリア性および酸素バリア性を向上させる観点からは、式(IV)で表される化合物としては、無置換またはアルキル基を有するノルボルネン類、 R^6 と R^7 が互いに結合して五員環を形成している化合物、および、無置換またはアルキル基を有するテトラシクロドデセン類が好ましく、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよびテトラシクロドデセンがより好ましい。

[0053] そして、単量体組成物において、式(III)で表される化合物の含有割合は、特に限定されることなく、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、25質量%以上であることが一層好ましく、30質量%以上であることが特に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

また、単量体組成物中の式(IV)で表される化合物の割合は、特に限定されることなく、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であ

ることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以上であることが特に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが更に好ましく、75質量%以下であることが一層好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

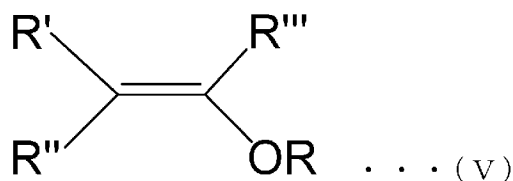
[0054] なお、単量体組成物が任意に含有し得るその他の化合物は、上述した化合物と共重合可能であれば特に限定されず、任意の構造の化合物であり得る。

そして、単量体組成物中のその他の化合物の割合は、特に限定されことなく、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、ゼロである（即ち、その他の化合物を含まない）ことが更に好ましい。

[0055] [エーテル化合物]

工程（A）では、エーテル化合物として、下記式（V）で表されるエーテル化合物を使用することを必要とする。エーテル化合物は、工程（A）における開環重合反応において、重合開始剤として機能し得る成分である。

[化8]



[0056] ここで、上記式（V）において、 $\text{R} \sim \text{R}' \text{ ' ' '}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでもよい炭素数が1以上12以下の基である。なお、 $\text{R} \sim \text{R}' \text{ ' ' '}$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0057] 中でも、ランダム共重合体を効率的に得る観点からは、式（V）において、 $\text{R} \sim \text{R}' \text{ ' ' '}$ は、少なくとも1つがハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む炭素

数が1以上12以下の基であることが好ましく、少なくとも1つが酸素原子を含む炭素数が1以上12以下の基であることがより好ましく、少なくとも1つがエーテル結合を含む炭素数が1以上12以下の基であることが更に好ましい。更に、ランダム共重合体を効率的に得る観点からは、式(V)において、R、または、RがR' ' 若しくはR' ' ' と結合して形成した環は、酸素原子を含む炭素数が1以上12以下の基であることが好ましく、酸素原子を含み且つ炭素-炭素不飽和結合を有さない炭素数が1以上12以下の基であることがより好ましく、エーテル結合を含み且つ炭素-炭素不飽和結合を有さない炭素数が1以上12以下の基であることが更に好ましい。

[0058] 具体的には、式(V)で表されるエーテル化合物としては、特に限定されることなく、1-シクロヘキセニル-2-メトキシエテン、エチル-1-プロペニルエーテル、3,4-ジヒドロピラン、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン、3-エトキシアクリロニトリル、3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピランが挙げられる。中でも、ランダム共重合体をより効率的に得る観点からは、式(V)で表されるエーテル化合物としては、分子内にエーテル結合を2つ以上有する化合物が好ましく、3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピランおよび2-ビニルオキシテトラヒドロピランがより好ましい。

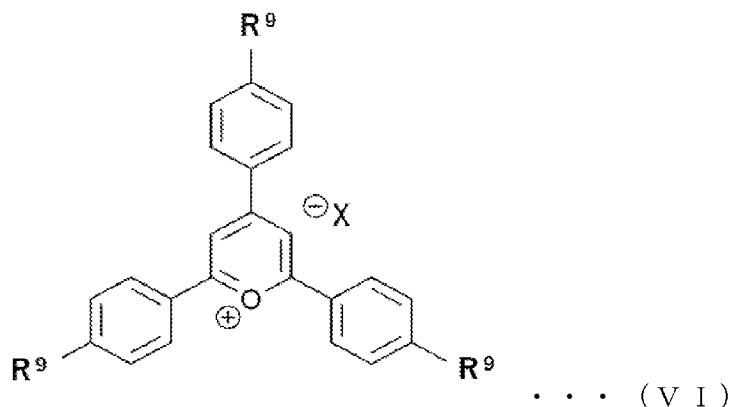
これらの化合物は、1種類を単独で、または、2種類以上を混合して用いることができる。

[0059] [触媒]

工程(A)において重合系内に添加する触媒としては、特に限定されることなく、光レドックス触媒を好適に用いることができる。ここで、光レドックス触媒とは、紫外可視領域の光、例えば波長425nmの可視光を照射された場合にラジカル種を発生し得る化合物である。好適に用いることができる光レドックス触媒としては、例えば、国際公開第2016/036976号に記載されたような、ピリリウム塩及びアクリジニウム塩を挙げることが

できる。特に、工程（A）における光レドックス触媒として、ピリリウム塩を好適に用いることができる。ピリリウム塩としては、下式（V I）で表されるピリリウム塩が挙げられる。

[化9]



[0060] 式（V I）中、 R^9 はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又は、アリール基を示し、 X^- は、一価のアニオンを示す。なお、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はアリール基は、置換基を有していてもよい。

中でも、複数の R^9 がすべてメトキシ基であり、 X^- が BF_4^- である、即ち、式（V I）で表されるピリリウム塩が、2，4，6－トリス（4－メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレートであることが好ましい。

[0061] なお、工程（A）にて用いる触媒は、金属を非含有であることが好ましい。

[0062] [溶媒]

開環重合は、反応を良好に制御することができる観点から、溶媒、特に是有機溶媒中で行うことが好ましい。

用いる有機溶媒としては、得られる開環重合体を溶解または分散させることができ、重合反応に不活性なものであれば、特に限定されない。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサ

ン、デカヒドロナフタレン、ビスクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン（*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン）等の芳香族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン等のハロゲン系脂肪族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系芳香族炭化水素系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；アニソール、フェネトール等の芳香族エーテル系溶媒；等が挙げられる。溶媒は、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。そして、溶媒としては、ハロゲン系脂肪族炭化水素系溶媒が特に好ましい。

[0063] [開環重合]

なお、開環重合の条件（上述した各成分の使用量、重合時間および重合温度など）は、特に限定されず、所望のランダム共重合体の物性に応じて、適宜設定することができる。

[0064] <工程（B）>

工程（B）では、工程（A）で得られた開環重合体を水素化し、ランダム共重合体を得る。

なお、工程（A）において溶媒を用いて開環重合を行った場合、得られた開環重合体は、反応液中から回収して水素化反応に供してもよいが、開環重合体を含む反応液をそのまま水素化反応に供することもできる。

[0065] [水素化]

工程（B）では、開環重合体が有する炭素-炭素二重結合の少なくとも一部を水素化する。なお、工程（B）では、得られる水素化物（ランダム共重合体）における水素化率（モル基準）が90%以上となるようにすることが好ましく、95%以上となるようにすることが好ましく、99%以上となるようにすることが好ましい。ここで、開環重合体の水素化率（モル基準）は

、 ^1H -NMR測定により特定することができる。

[0066] より具体的には、工程（B）では、特に限定されることなく、上記工程（A）にて得られた開環重合体を含む系内に、（a）水素化剤を添加し、次いで加熱し反応させる（水素移動型水素化反応）ことにより、または、（b）水素化触媒を添加し、次いで水素を添加して反応させる（触媒的水素化反応）ことにより、開環重合体中に存在する炭素-炭素二重結合を水素化することができる。

[0067] 上記した、（a）水素移動型水素化反応にて用いる水素化剤としては、開環重合体中に存在する炭素-炭素二重結合を水素化可能な水素化剤であれば、特に限定されることなくあらゆる水素化剤を用いることができる。水素化剤としては、例えば、ヒドラジンおよびパラトルエンスルホンヒドラジド等が挙げられる。

[0068] また、上記した（b）の触媒的水素化反応にて用いる水素化触媒としては、特に限定されず、オレフィン化合物の水素添加反応に一般的に使用されているものを使用することができる。水素化触媒としては、例えば、酢酸コバルトとトリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリドと*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリドと*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネートとジメチルマグネシウム等の遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなるチーグラ系触媒；ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{p-Me-Ph})_3]_3$ 、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{n-Bu})_3]_3$ 、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{p-Me-Ph})_3]_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PCy}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{n-Bu})_3]_3$ 、 $\text{RuH}(\text{OCOCH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuH}(\text{OCOPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuH}(\text{OCOPh-CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuH}(\text{OCOPh-OCH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuH}(\text{OCOPh})(\text{C}$

○) $(PCy_3)_2$ 等のルテニウム化合物からなる貴金属錯体触媒；等の均一系触媒；ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の金属を、カーボン、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた担持型不均一系触媒；等が挙げられる。

[0069] 水素化触媒は、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。そして、水素化触媒としては、担持型不均一系触媒が、水素添加反応後に反応溶液を濾別することで水素化触媒を容易に除去できるので好ましい。

担持型不均一系触媒としては、具体的には、ニッケル／シリカ、ニッケル／珪藻土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／珪藻土、パラジウム／アルミナ等の組み合わせが好ましく挙げられる。

[0070] なお、水素添加反応の条件（水素化剤および水素化触媒の使用量、反応時間、反応温度、並びに、上記（b）に従う触媒的水素化反応を行う際の水素圧力等）は、特に限定されず、ランダム共重合体の所望の物性（例えば、水素化率）に応じて、適宜設定することができる。

[0071] また、工程（B）において水素化を行う際の溶媒は、特に限定されことなく、例えば、上述の工程（A）の際に用いることができる溶媒（特には有機溶媒）として列挙した溶媒を用いることができる。

[0072] ＜後処理工程＞

本発明の製造方法では、上述した工程（A）および工程（B）に後続して、必要に応じて後処理工程を行うことができる。後処理工程では、上記工程（B）で得られた、ランダム共重合体を含む反応液を、凝固乾燥法、或いは、薄膜乾燥機等を用いた直接乾燥法等に処することにより、目的とするランダム共重合体を良好に単離することができる。なお、ランダム共重合体は、通常、パウダー状またはペレット状の固体として得ることができる。

[0073] （ランダム共重合体の用途）

本発明のランダム共重合体は、必要に応じて既知の添加剤と混合して樹脂

組成物とした後、例えばフィルムなどの成形体の材料として有利に使用することができる。

[0074] ここで、既知の添加剤としては、特に限定されず、例えば、本発明のランダム共重合体以外の重合体（熱可塑性エラストマー等）、充填材、酸化防止剤、離型剤、難燃剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、可塑剤、着色剤、滑剤、シリコンオイル、発泡剤、界面活性剤、光安定剤、分散助剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、分散剤、塩素捕捉剤、結晶化核剤、防曇剤、有機物充填材、中和剤、分解剤、金属不活性化剤、汚染防止剤が挙げられる。これらの添加剤は、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。

実施例

[0075] 以下に実施例を挙げて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るものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例および比較例において、重合体の重量平均分子量、組成および水素化率、並びに、重合体よりなるフィルムの水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性およびPVOHフィルムに対する密着性は、以下の方法を使用して測定および評価した。

[0076] <重量平均分子量>

重合体の重量平均分子量は、テトラヒドロフランを溶離液とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算値として測定した。なお、測定装置として、HLC8320GPC（東ソー社製）を用いた。また、サンプルは、濃度が1mg/mLになるように室温にて測定試料をテトラヒドロフランに溶解させて調製した。

測定は、カラムにSuper Multipore HZ-H（東ソー社製）を4本直列に繋いで用い、流速0.35mL/分、サンプル注入量10μL、カラム温度40℃の条件で行った。

<組成>

^1H -NMR測定に基づき、各繰り返し単位に由来する水素原子の数の比を求め、その比に基づいて共重合組成比を算出した。

<水素化率>

水素化前後の ^1H -NMR測定の結果に基づいて求めた。

<水蒸気バリア性>

作製したフィルムについて、JIS K 7129に基づいて、温度 40°C 、相対湿度 $90\% \text{RH}$ の条件下の水蒸気透過度を、水蒸気透過度テスター（LYSSY社製、L80-5000型）を用いて測定し、フィルム厚さ $100\mu\text{m}$ に換算した値を求めた。水蒸気透過度（ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ）が小さいほど、水蒸気バリア性が良好であることを示す。

<酸素バリア性>

作製したフィルムについて、JIS K 7126に基づいて、温度 23°C 、相対湿度 $90\% \text{RH}$ の条件下の酸素透過度を、酸素透過度テスター（LYSSY社製、OPT-5000型）を用いて測定し、フィルム厚さ $100\mu\text{m}$ に換算した値を求めた。酸素透過度（ $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ ）が小さいほど、酸素ガスバリア性が良好であることを示す。

<耐油性>

作製したフィルムにサラダ油（日清オイリオグループ株式会社）を塗布し、 40°C に加温されたオープンに入れ、24時間経過後のフィルムの外観変化を目視観察した。そして、以下の基準で評価した。

○：変化が無い

△：フィルムに変色がある

×：フィルムが破損する

<PVOHフィルムに対する密着性>

作製したフィルムと、ポリ酢酸ビニル（PVAc）部分ケン化物（ケン化度 $99\text{mol}\%$ ）のフィルムとを重ね合わせて、真空熱プレスにて成型し、積層体とした。この積層体の厚みを測定したところ、作製したフィルムからなる層部分が $20\mu\text{m}$ 、PVAc部分ケン化物からなる層部分が $20\mu\text{m}$ で

あった。

得られた積層体について、膜密着性を評価した。具体的には、積層体に、 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のマスキング用紙10個をカッターで刻み、セロハンテープ剥離試験を行なって、以下の評価基準に従って密着性を評価した。

○：剥離された目の数が0のもの

△：剥離された目の数が1～5個のもの

×：剥離された目の数が5個を超えるもの

[0077] (実施例1)

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス(4-メトキシフェニル)ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.85 gとメタクリル酸メチル0.90 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン13.2 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.19 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は7,300であった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなり、開環ノルボルネンとメタクリル酸メチルの導入比率は、60:40(質量比)であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルとの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化

反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、60：40（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は7,400であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0078]（実施例2）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.85gとメタクリル酸メチル0.90gをジクロロメタン1.75gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン3.29mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.19gであった。得られた重合体の重量平均分子量は21,800であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンと

メタクリル酸メチルの導入比率は、60 : 40（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とノルボルネン由来の繰り返し単位の比率は、60 : 40（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は21,900であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0079]（実施例3）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.44 gとメタクリル酸メチル1.40 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン13.2 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集さ

せ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.32gであった。得られた重合体の重量平均分子量は20,900であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとメタクリル酸メチルの導入比率は、32:68（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8gを加えた。そして、パラキシレン30mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、32:68（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は21,000であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21~28μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0080]（実施例4）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル

）ピリリウムテトラフルオロボレート 5 mg およびジクロロメタン 5 mL を入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン 0.44 g とメタクリル酸メチル 1.40 g をジクロロメタン 1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 3.29 mg を添加し、攪拌ののち、LED ランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で 15 時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は 0.32 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は 60,200 であった。¹H-NMR 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなり、開環ノルボルネンとメタクリル酸メチルの導入比率は、32 : 68（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体 0.1 g およびパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で 5 時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は 99% 以上であり、¹H-NMR 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなり、ノルボルネン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、32 : 68（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は 60,400 であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0081]（実施例5）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.74 gとアクリル酸ブチル1.01 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン13.2 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.14 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は26,800であった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリル酸ブチルの導入比率は、60：40（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリル酸ブチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し

単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位（アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の比率は、60：40（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は26,900であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0082]（実施例6）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.74 gとアクリル酸ブチル1.01 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン3.29 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.14 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は81,800であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリル酸ブチルの導入比率は、60：40（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリル酸ブチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシ

レン 30 mL を添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位（アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の比率は、60：40（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は82,000であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0083]（実施例7）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mg およびジクロロメタン5 mL を入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.44 g とアクリル酸ブチル1.79 g をジクロロメタン1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン13.2 mg を添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.12 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は54,000であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアク

リル酸ブチルの導入比率は、42 : 58（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリル酸ブチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位（アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の比率は、42 : 58（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は54,100であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0084]（実施例8）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.85 gとアクリロニトリル0.48 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン13.2 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ

、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.15gであった。得られた重合体の重量平均分子量は8,700であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリロニトリルの導入比率は、55:45（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリロニトリルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8gを加えた。そして、パラキシレン30mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位（アクリロニトリル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリロニトリル由来の繰り返し単位の比率は、55:45（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は8,800であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21~28μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0085]（実施例9）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mLを

入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン 0.85 g とアクリロニトリル 0.48 g をジクロロメタン 1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン 3.29 mg を添加し、攪拌ののち、LED ランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で 15 時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は 0.15 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は 26,600 であった。¹H-NMR 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリロニトリルの導入比率は、55 : 45（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリロニトリルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体 0.1 g およびパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で 5 時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は 99% 以上であり、¹H-NMR 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位（アクリロニトリル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリロニトリル由来の繰り返し単位の比率は、55 : 45（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は 26,700 であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが 21 ~ 28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0086] (実施例 10)

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス(4-メトキシフェニル)ピリリウムテトラフルオロボレート 5 mg およびジクロロメタン 5 mL を入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン 0.57 g とアクリロニトリル 0.64 g をジクロロメタン 1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン 13.2 mg を添加し、攪拌ののち、LED ランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で 15 時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は 0.22 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は 21,400 であった。¹H-NMR 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリロニトリルの導入比率は、39:61 (質量比) であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリロニトリルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体 0.1 g およびパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で 5 時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物 (ランダム共重合体) を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は 99% 以上であり、¹H-NMR 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位 (ノルボルネン由来の繰り返し単位) と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位 (アクリロニトリル由来の繰り返し単位) からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とア

クリロニトリル由来の繰り返し単位の導入比率は、39 : 61（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は21,500であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0087]（実施例11）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.57gとアクリロニトリル0.64gをジクロロメタン1.75gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン3.29mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.22gであった。得られた重合体の重量平均分子量は62,000であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリロニトリルの導入比率は、39 : 61（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリロニトリルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8gを加えた。そして、パラキシレン30mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共

重合体)を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位(ノルボルネン由来の繰り返し単位)と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位(アクリロニトリル由来の繰り返し単位)からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリロニトリル由来の繰り返し単位の比率は、39:61(質量比)であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は62,100であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物(ランダム共重合体)を真空熱プレスにて厚みが21~28μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0088] (実施例12)

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス(4-メトキシフェニル)ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mLを入れ、攪拌した。次いで、ジシクロペンタジエン0.85gとメタクリル酸メチル0.90gをジクロロメタン1.75gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシー-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン13.2mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.12gであった。得られた重合体の重量平均分子量は5,500であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、ノルボルネン環が開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ジシクロペンタジエンとメタクリル酸メチルの導入比率は、45:55(質量比)であった。以上より、開環したジシクロ

ペンタジエンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド1.6 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、45:55（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は5,500であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21~28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0089]（実施例13）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ジシクロペンタジエン0.85 gとメタクリル酸メチル0.90 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシー-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン3.29 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注

いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.12gであった。得られた重合体の重量平均分子量は18,300であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、ノルボルネン環が開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ジシクロペンタジエンとメタクリル酸メチルの導入比率は、45:55（質量比）であった。以上より、開環したジシクロペンタジエンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド1.6gを加えた。そして、パラキシレン30mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、45:55（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は18,400であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21~28μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0090]（実施例14）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス(4-メトキシフェニル)ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ジシクロペンタジエン0.44 gとアクリル酸ブチル1.79 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン3.29 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.10 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は54,000であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、ノルボルネン環が開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ジシクロペンタジエンとアクリル酸ブチルの導入比率は、34:66(質量比)であった。以上より、開環したジシクロペンタジエンとアクリル酸ブチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物(ランダム共重合体)を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位(ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位)と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位(アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位)からなっており、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位とアクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の比率は、34:66(質量比)であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量

は54, 200であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0091]（実施例15）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.75 gと、ジシクロペンタジエン0.10 gと、メタクリル酸メチル0.90 gとをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン3.29 mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.16 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は26,500であった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなり、開環ノルボルネンと、開環ジシクロペンタジエンと、メタクリル酸メチルの導入比率は、65 : 6 : 29（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンと、開環したジシクロペンタジエンと、メタクリル酸メチルとの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化

反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位と、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位と、メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、65：6：29（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は27,000であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0092]（実施例16）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.70gと、テトラシクロドデセン0.1gと、アクリル酸ブチル1.01gとをジクロロメタン1.75gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン3.29mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.11gであった。得られた重合体の重量平均分子量は58,

700であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ノルボルネン環の開環したテトラシクロドデセンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンと、開環テトラシクロドデセンと、アクリル酸ブチルの導入比率は、61 : 4 : 35（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンと、開環したテトラシクロドデセンと、アクリル酸ブチルとの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、開環したテトラシクロドデセンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（テトラシクロドデセン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位（アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位と、テトラシクロドデセン由来の繰り返し単位と、アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の導入比率は、61 : 4 : 35（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は59,000であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0093]（実施例17）

＜開環重合体の調製＞

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート 5 mg およびジクロロメタン 5 mL を入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン 0.47 g と、ジシクロペンタジエン 0.10 g と、アクリロニトリル 0.64 g とをジクロロメタン 1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、2-エトキシ-3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン 3.29 mg を添加し、攪拌ののち、LED ランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で 15 時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は 0.18 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は 38, 100 であった。¹H-NMR 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンと、開環ジシクロペンタジエンと、アクリロニトリルの導入比率は、37 : 4 : 59（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンと、開環したジシクロペンタジエンと、アクリロニトリルとの共重合体を得た。

＜水素化＞

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体 0.1 g およびパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で 5 時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は 99% 以上であり、¹H-NMR 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位

(ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位)と、ビニル付加重合したアクリロニトリルの繰り返し単位(アクリロニトリル由来の繰り返し単位)からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位と、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位と、アクリロニトリル由来の繰り返し単位の導入比率は、37:4:59(質量比)であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は38,500であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物(ランダム共重合体)を真空熱プレスにて厚みが21~28 μ mとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0094] (実施例18)

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス(4-メトキシフェニル)ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.44gとメタクリル酸メチル1.40gをジクロロメタン1.75gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、エチルー1-プロペニルエーテル8.85mgを添加し、攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.29gであった。得られた重合体の重量平均分子量は6,400であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとメタクリル酸メチルの導入比率は、81:19(質量比)であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルとの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1gおよ

びパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、82：18（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は6,400であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0095]（実施例19）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート 5 mg およびジクロロメタン 5 mL を入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン 0.85 g とメタクリル酸メチル 0.90 g をジクロロメタン 1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、エチルー1-プロペニルエーテル 8.85 mg を添加し攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.49 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は4,600であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合

体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとメタクリル酸メチルの導入比率は、95 : 5（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、95 : 5（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は4,600であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μmとなるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0096]（実施例20）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5 mgおよびジクロロメタン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン0.65 gとメタクリル酸メチル1.10 gをジクロロメタン1.75 gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次

に、1-シクロヘキセニル-2-メトキシエテン 14, 1 mg を添加し攪拌ののち、LED ランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で 15 時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は 0.37 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は 7,100 であった。¹H-NMR 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとメタクリル酸メチルの導入比率は、89:11（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとメタクリル酸メチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体 0.1 g およびパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で 5 時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は 99% 以上であり、¹H-NMR 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したメタクリル酸メチルの繰り返し単位（メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とメタクリル酸メチル由来の繰り返し単位の比率は、89:11（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は 7,200 であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが 21~28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0097] (実施例 2 1)

＜開環重合体の調製＞

攪拌機付きガラス反応器に、2, 4, 6-トリス(4-メトキシフェニル)ピリリウムテトラフルオロボレート 5 mg およびジクロロメタン 5 mL を入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン 0.85 g とアクリル酸ブチル 0.90 g をジクロロメタン 1.75 g に溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、1-シクロヘキセニル-2-メトキシエテン 14.1 mg を添加し攪拌ののち、LED ランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で 15 時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は 0.26 g であった。得られた重合体の重量平均分子量は 3,400 であった。¹H-NMR 測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリル酸ブチルの導入比率は、66 : 34 (質量比) であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリル酸ブチルの共重合体を得た。

＜水素化＞

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体 0.1 g およびパラトルエンスルホンヒドラジド 0.8 g を加えた。そして、パラキシレン 30 mL を添加し、125℃で 5 時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物(ランダム共重合体)を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で 24 時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は 99% 以上であり、¹H-NMR 測定によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位(ノルボルネン由来の繰り返し単位)と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位(アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位)からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の比率は、66 : 34 (質量比) であっ

た。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は3,400であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0098]（実施例22）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、2,4,6-トリス（4-メトキシフェニル）ピリリウムテトラフルオロボレート5mgおよびジクロロメタン5mlを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン1.47gとアクリル酸ブチル0.28gをジクロロメタン1.75gに溶解した溶液を加え、攪拌した。次に、エチルー1-プロペニルエーテル8.85mgを添加し攪拌ののち、LEDランプによる光照射を開始して重合反応を開始した。室温で15時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は0.41gであった。得られた重合体の重量平均分子量は4,900であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位からなっており、開環ノルボルネンとアクリル酸ブチルの導入比率は、93：7（質量比）であった。以上より、開環したノルボルネンとアクリル酸ブチルの共重合体を得た。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、上記で得られた共重合体0.1gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8gを加えた。そして、パラキシレン30mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した共重合体水素化物（ランダム共重合体）を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた共重合体水素化物の水素化率は99%以上であり、¹H-NMR測定

によると、得られた共重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）と、ビニル付加重合したアクリル酸ブチルの繰り返し単位（アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位）からなっており、ノルボルネン由来の繰り返し単位とアクリル酸ブチル由来の繰り返し単位の比率は、93：7（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は5,000であった。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物（ランダム共重合体）を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0099]（比較例1）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、ビストリシクロヘキシルホスフィンベンジリデンルテニウムジクロリド0.31 mgおよびトルエン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ノルボルネン1.75 gと1-ヘキセン0.0016 gとをトルエン3.0 gに溶解した溶液を加え、攪拌し、重合反応を開始した。室温で3時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は1.74 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は95000であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したノルボルネンの繰り返し単位のみからなっていた。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、得られた重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した重合体水素化物を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体水素化物の水素化

率は99%以上であり、 ^1H -NMR測定によると、得られた重合体水素化物は、開環したノルボルネンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ノルボルネン由来の繰り返し単位）のみからなっていた。なお、水素化物の重量平均分子量は、溶解性の関係上測定せず、未水添物と同じと見做した。

<フィルムの形成>

得られた重合体水素化物を真空熱プレスにて厚みが21~28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0100]（比較例2）

<単独重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、ジベンジルトリチオカーボネート8.5 mg、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.23 mgおよびトルエン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、メタクリル酸メチル1.75 gをトルエン3 mLに溶解した溶液を加え、攪拌し、60℃で重合反応を開始した。3時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は1.57 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は61,000であった。 ^1H -NMR測定によると、得られた重合体は、ポリメチルメタクリレート（PMMA）であった。

<フィルムの形成>

得られたポリメチルメタクリレートを真空熱プレスにて厚みが21~28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0101]（比較例3）

<共重合体水素化物の調製>

特開2006-183001号公報の実施例1に記載の手法に従って、ジシクロペンタジエンとフェニルアセチレンから、フェニルアセチレン/ジシクロペンタジエン共重合体水素化物を得た。 ^1H -NMR測定によると、得ら

れた共重合体水素化物における、ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位と、フェニルアセチレン由来の繰り返し単位の比率は、67 : 33（質量比）であった。得られた共重合体水素化物の重量平均分子量は55,000であった。

なお、フェニルアセチレン由来の繰り返し単位は、水素化されており、ビニル付加重合したスチレンの繰り返し単位と同様の構造を有している。

<フィルムの形成>

得られた共重合体水素化物を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0102]（比較例4）

<開環重合体の調製>

攪拌機付きガラス反応器に、ビストリシクロヘキシルホスフィンベンジリデンルテニウムジクロリド0.31 mgおよびトルエン5 mLを入れ、攪拌した。次いで、ジシクロペンタジエン1.75 gと1-ヘキセン0.0032 gとをトルエン3.0 gに溶解した溶液を加え、攪拌し、重合反応を開始した。室温で3時間反応させた後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、凝集物をろ取した。ろ取物をメタノールで洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は1.74 gであった。得られた重合体の重量平均分子量は30,000であった。¹H-NMR測定によると、得られた重合体は、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位のみからなっていた。

<水素化>

次に、攪拌機付きガラス反応器に、得られた重合体0.1 gおよびパラトルエンスルホンヒドラジド0.8 gを加えた。そして、パラキシレン30 mLを添加し、125℃で5時間水素化反応を行った。この水素化反応液を多量のメタノールに注いで生成した重合体水素化物を完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた重合体水素化物の水素化

率は99%以上であり、 ^1H -NMR測定によると、得られた重合体水素化物は、開環したジシクロペンタジエンの繰り返し単位が水素化された繰り返し単位（ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位）のみからなっていた。なお、水素化物の重量平均分子量は、溶解性の関係上測定せず、未水添物と同じと見做した。

<フィルムの形成>

得られた重合体水素化物を真空熱プレスにて厚みが21～28 μm となるように成型し、単層フィルムを得た。

そして、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0103]

[表2]

		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
重合体	組成	ノルボルネン由来の繰り返し単位 [質量%]	82	95	89	66
		ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
		テトラシクロドデセン由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
		メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位 [質量%]	18	5	11	—
		アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	34
		アクリロニトリル由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
		フェニルアセチレン由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
	水素化率 [モル%]		≥ 99	≥ 99	≥ 99	≥ 99
	重量平均分子量 [—]		6400	4600	7200	3400
	評価	水蒸気透過度 [g/(m ² ・24h)]	0.28	0.26	0.27	0.69
		酸素透過度 [cm ³ /(m ² ・24h・atm)]	220	210	220	450
		耐油性	△	△	△	△
		PVOHフィルムに対する密着性	○	○	○	○

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体	ノルボルネン由来の繰り返し単位 [質量%]	100	—	—	—
	ジシクロペンタジエン由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	67	100
	テトラシクロドデセン由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
	メタクリル酸メチル由来の繰り返し単位 [質量%]	—	100	—	—
	アクリル酸ブチル由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
	アクリロニトリル由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	—	—
	フェニルアセチレン由来の繰り返し単位 [質量%]	—	—	33	—
	水素化率 [モル%]	≥ 99	—	≥ 99	≥ 99
	重量平均分子量 [—]	95000	61000	55000	30000
	水蒸気透過度 $[g/(m^2 \cdot 24h)]$	0.230	>100	0.500	0.230
評価	酸素透過度 $[cm^3/(m^2 \cdot 24h \cdot atm)]$	240	>2000	400	400
	耐油性	×	○	×	×
	PVOHフィルムに対する密着性	×	○	×	×

[0104] 表 1 および 2 より、実施例 1 ～ 2 2 では、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性および P V O H フィルムに対する密着性が高いフィルムが得られることが分かる。また、表 3 より、比較例 1, 3, 4 のフィルムは耐油性および P V O H フィルムに対する密着性が低下しており、比較例 2 のフィルムは水蒸気バリア性および酸素バリア性が低下していることが分かる。

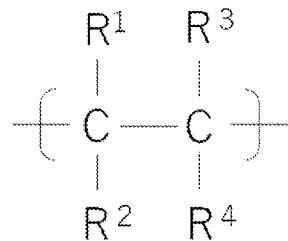
産業上の利用可能性

[0105] 本発明によれば、水蒸気バリア性、酸素バリア性、耐油性および P V O H フィルムに対する密着性が高いフィルムを形成可能なランダム共重合体を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I) :

[化1]



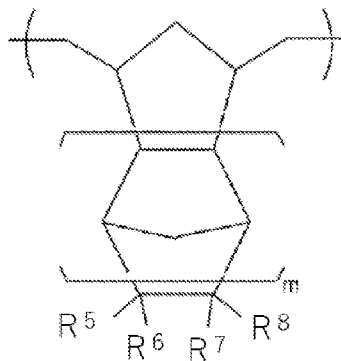
... (I)

〔式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す (但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の何れか一つがフェニル基で、残りが水素原子である場合を除く)。〕

で表される繰り返し単位と、

下記式 (I I) :

[化2]



... (I I)

〔式 (I I) 中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基、または、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく、 m は 0 ~ 2 の整数である。〕

で表される繰り返し単位とを含む、ランダム共重合体。

[請求項2] 前記 R¹ および R² が水素原子であり、前記 R³ が水素原子またはメチル基であり、前記 R⁴ が、ハロゲン原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでいてもよい炭素数が 1 以上 12 以下の基である、請求項 1 に記載のランダム共重合体。

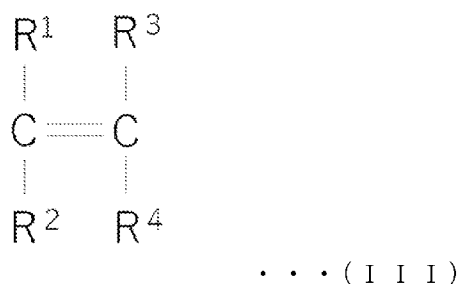
[請求項3] 前記 R⁴ が、酸素原子および／または窒素原子を含む炭素数が 1 以上 12 以下の基である、請求項 2 に記載のランダム共重合体。

[請求項4] 前記 R⁴ が、カルボニル基またはニトリル基を含む炭素数が 1 以上 12 以下の基である、請求項 3 に記載のランダム共重合体。

[請求項5] 前記 R⁵～R⁸ が、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基である、請求項 1～4 の何れかに記載のランダム共重合体。

[請求項6] 下記式 (I I I) :

[化3]

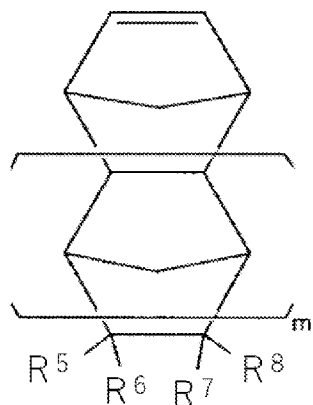


〔式 (I I I) 中、R¹～R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す（但し、R¹～R⁴の何れか一つがフェニル基で、残りが水素原子である場合を除く）。〕

で表される化合物と、

下記式 (I V) :

[化4]

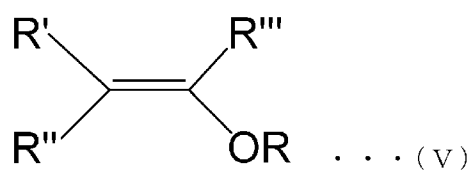


... (IV)

〔式 (IV) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基、または、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含む基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく、 m は 0 ～ 2 の整数である。〕

で表される化合物とを含む単量体組成物を、下記式 (V) :

[化5]



... (V)

〔式 (V) 中、 $R \sim R'''$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでもよい炭素数が 1 以上 12 以下の基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。〕

で表されるエーテル化合物および触媒の存在下で開環重合する工程 (A) と、

前記工程 (A) で得られた重合体を水素化する工程 (B) と、
を含むランダム共重合体の製造方法。

- [請求項7] 前記エーテル化合物が分子内にエーテル結合を2つ以上有する、請求項6に記載のランダム共重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記エーテル化合物が、1-シクロヘキセニル-2-メトキシエテン、エチル-1-プロペニルエーテル、3,4-ジヒドロピラン、2-ビニルオキシテトラヒドロピラン、3-エトキシアクリロニトリル、3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、または、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピランである、請求項6または7に記載のランダム共重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記R¹およびR²が水素原子であり、前記R³が水素原子またはメチル基であり、前記R⁴が、ハロゲン原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を含んでいてもよい炭素数が1以上12以下の基である、請求項6～8の何れかに記載のランダム共重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記R⁴が、酸素原子および／または窒素原子を含む炭素数が1以上12以下の基である、請求項9に記載のランダム共重合体の製造方法。
- [請求項11] 前記R⁴が、カルボニル基またはニトリル基を含む炭素数が1以上12以下の基である、請求項10に記載のランダム共重合体の製造方法。
- [請求項12] 前記R⁵～R⁸が、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1以上20以下の炭化水素基である、請求項6～11の何れかに記載のランダム共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/014608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 61/08**(2006.01)i

FI: C08G61/08

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)

C08G61/00-61/12

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/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	JP 2006-183001 A (NIPPON ZEON CO LTD) 13 July 2006 (2006-07-13)	1-5
A	claims, paragraph [0029], column "example", etc.	6-12
A	TIM, Krappitz et al. Hybrid Photo-induced Copolymerization of Ring-Strained and Vinyl Monomers Utilizing Metal-Free Ring-Opening Metathesis Polymerization Conditions. Journal of the American Chemical Society. 2019, vol. 141, no. 42, pp. 16605-16609, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.9b09025 p. 16606, [scheme 1], [table 1], etc.	1-12
A	JP 2017-48260 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 09 March 2017 (2017-03-09)	1-12
A	JP 2-173118 A (SHELL INTERNATL RES MAATSCHAPPIJ BV) 04 July 1990 (1990-07-04)	1-12
A	JP 3-115428 A (TEIJIN LTD) 16 May 1991 (1991-05-16)	1-12
A	JP 2001-253935 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 18 September 2001 (2001-09-18)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 2022

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

International application No.

PCT/JP2022/014608**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-136728 A (NIPPON ZEON CO LTD) 28 July 2014 (2014-07-28)	1-12
A	JP 2014-136350 A (NIPPON ZEON CO LTD) 28 July 2014 (2014-07-28)	1-12
A	WO 2016/036976 A1 (UNIVERSITY OF WASHINGTON) 10 March 2016 (2016-03-10)	1-12
A	WO 2020/076920 A1 (THE TRUSTEES OF COLUMBIA UNIVERSITY IN THE CITY OF NEW YORK) 16 April 2020 (2020-04-16)	1-12
P, A	WO 2021/060418 A1 (NIPPON ZEON CO LTD) 01 April 2021 (2021-04-01)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/014608

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2006-183001	A	13 July 2006	(Family: none)			
JP	2017-48260	A	09 March 2017	(Family: none)			
JP	2-173118	A	04 July 1990	US	5109073	A	
				EP	372599	A2	
JP	3-115428	A	16 May 1991	EP	423521	A1	
JP	2001-253935	A	18 September 2001	(Family: none)			
JP	2014-136728	A	28 July 2014	(Family: none)			
JP	2014-136350	A	28 July 2014	(Family: none)			
WO	2016/036976	A1	10 March 2016	US	2017/0240695	A1	
WO	2020/076920	A1	16 April 2020	US	2020/0108381	A1	
WO	2021/060418	A1	01 April 2021	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/08(2006.01)i FI: C08G61/08		
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）） C08G61/00-61/12		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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/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 請求項の番号
X	JP 2006-183001 A（日本ゼオン株式会社）13.07.2006（2006-07-13） 特許請求の範囲, [0029], 実施例欄等	1-5
A		6-12
A	KRAPITZ, Tim et al., Hybrid Photo-induced Copolymerization of Ring-Strained and Vinyl Monomers Utilizing Metal-Free Ring-Opening Metathesis Polymerization Conditions, Journal of the American Chemical Society, 2019, Vol.141, No.42, p.16605-16609, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.9b09025 第16606頁の[Scheme 1.]及び[Table 1.]等	1-12
A	JP 2017-48260 A（三洋化成工業株式会社）09.03.2017（2017-03-09）	1-12
A	JP 2-173118 A（シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ペー・ヴェー）04.07.1990（1990-07-04）	1-12
A	JP 3-115428 A（帝人株式会社）16.05.1991（1991-05-16）	1-12
A	JP 2001-253935 A（積水化学工業株式会社）18.09.2001（2001-09-18）	1-12
A	JP 2014-136728 A（日本ゼオン株式会社）28.07.2014（2014-07-28）	1-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 15.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022
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） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2014-136350 A (日本ゼオン株式会社) 28.07.2014 (2014 - 07 - 28)	1-12
A	WO 2016/036976 A1 (UNIVERSITY OF WASHINGTON) 10.03.2016 (2016 - 03 - 10)	1-12
A	WO 2020/076920 A1 (THE TRUSTEES OF COLUMBIA UNIVERSITY IN THE CITY OF NEW YORK) 16.04.2020 (2020 - 04 - 16)	1-12
P, A	WO 2021/060418 A1 (日本ゼオン株式会社) 01.04.2021 (2021 - 04 - 01)	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/014608

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2006-183001	A	13.07.2006	(ファミリーなし)			
JP	2017-48260	A	09.03.2017	(ファミリーなし)			
JP	2-173118	A	04.07.1990	US	5109073	A	
				EP	372599	A2	
JP	3-115428	A	16.05.1991	EP	423521	A1	
JP	2001-253935	A	18.09.2001	(ファミリーなし)			
JP	2014-136728	A	28.07.2014	(ファミリーなし)			
JP	2014-136350	A	28.07.2014	(ファミリーなし)			
WO	2016/036976	A1	10.03.2016	US	2017/0240695	A1	
WO	2020/076920	A1	16.04.2020	US	2020/0108381	A1	
WO	2021/060418	A1	01.04.2021	(ファミリーなし)			