

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4519654号
(P4519654)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 4/70	(2006.01)	CO8F 4/70
GO2B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04
GO2B 5/30	(2006.01)	GO2B 5/30
CO8F 32/08	(2006.01)	CO8F 32/08

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2004-556965 (P2004-556965)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成15年12月3日(2003.12.3)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポ-グ・ヨイド-ドング・20
(65) 公表番号	特表2006-500468 (P2006-500468A)		
(43) 公表日	平成18年1月5日(2006.1.5)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/KR2003/002634		
(87) 国際公開番号	W02004/050726	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(87) 国際公開日	平成16年6月17日(2004.6.17)	(72) 発明者	エン、スン-チョル 大韓民国、305-729 テジョン-シ ティ、ユソング、チョンミン-ドン、チ ヨングナレ アパート 106-1103 (番地なし)
審査請求日	平成16年11月15日(2004.11.15)		
(31) 優先権主張番号	10-2002-0076925		
(32) 優先日	平成14年12月5日(2002.12.5)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2003-0086705		
(32) 優先日	平成15年12月2日(2003.12.2)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性官能基を含む環状オレフィン重合体の重合方法および環状オレフィン重合体を用いる電子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) Pd(アセチルアセトネート)₂、Pd(アセトネート)₂、及び(アリル)Pd(アセチルアセトネート)からなる群から選択される前置触媒；

ii) トリシクロヘキシルホスフィンである第1共触媒；および

iii) ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである第2共触媒

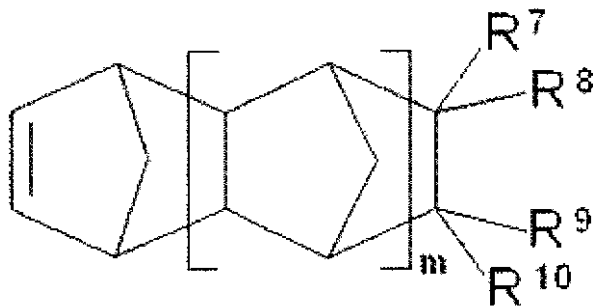
を含む触媒混合物を製造する工程；ならびに

有機溶媒および前記触媒混合物存在下、80~200の温度で、化合物5で表される極性官能基を含有するノルボルネン系化合物を含む単量体溶液を付加重合反応させて、極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体を得る工程を含み、

前記有機溶媒の全量が前記単量体溶液中の全単量体重量に対して50~800重量%であり、前記単量体全重量に対する前記重合体の収率が50%以上である、極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

(化学式5)

【化1】



10

(式中、

mは0～4の整数であり、

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のうちの少なくとも一種は極性官能基を示し、残りは非極性官能基であり、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は互いに連結されて炭素数1～20の飽和または不飽和環状基または炭素数6～24の芳香環を形成することができ、

前記非極性官能基は水素；ハロゲン；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝アルケニル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルケニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝アルキニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝ハロアルキニル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；およびアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基を含み、

20

前記極性官能基はC(O)R¹²、R¹¹C(O)R¹²、OC(O)R¹²、及びR¹¹OC(O)R¹²からなる群から選択され、

前記官能基各々のR¹¹は炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝アルケニル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルケニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝アルキニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝ハロアルキニル；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；あるいはアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基であり、

30

R¹²は、水素；ハロゲン；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝アルケニル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルケニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝アルキニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝ハロアルキニル；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基；あるいはアルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシであり、

40

pは1～10の整数である)

50

【請求項 2】

前記有機溶媒がジクロロメタン、ジクロロエタン、トルエン、クロロベンゼンおよびその混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記有機溶媒の全量が前記単量体溶液中の全単量体重量に対して 50 ~ 400 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記有機溶媒の全量が前記単量体溶液中の全単量体重量に対して 50 ~ 200 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

10

【請求項 5】

前記重合反応が、80 ~ 170 の温度で実施されることを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記重合反応が、80 ~ 150 の温度で実施されることを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記触媒混合物が、前置触媒と第 1 共触媒からなる陽イオン複合体と第 2 共触媒からなる陰イオン複合体で構成された金属触媒錯化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

20

【請求項 8】

前記触媒混合物が、前置触媒 1 モルに対して、第 1 共触媒 1 ~ 3 モル；および第 2 共触媒 1 ~ 2 モルを含むことを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記単量体溶液が極性官能基を含まない環状オレフィン系化合物をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 10】

前記単量体溶液中の前記極性官能基を含まない環状オレフィン系化合物のモル比が、単量体溶液中の全単量体を基準として 30 モル%であることを特徴とする請求項 9 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

30

【請求項 11】

前記極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体が、極性官能基を含む環状オレフィン系ホモ重合体；互いに異なる極性官能基を含む環状オレフィン系単量体の共重合体；極性官能基を含む環状オレフィン系単量体と極性官能基を含まない環状オレフィン系単量体の共重合体；を含むことを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 12】

前記極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の分子量 (Mw) が、100,000 ~ 1,000,000 であることを特徴とする請求項 1 記載の極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は環状オレフィン系重合体に関し、特に、極性官能基を含む環状オレフィン系重合体を高収率および高分子量で重合する方法およびこの環状オレフィン重合体を用いた電子装置に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

現在まで情報電子産業分野ではシリコン酸化物や窒化ケイ素のような無機物が主に用いられてきたが、大きさが小さくて効率の高い素子の必要性が増大することにより、高機能性新部品に対する必要性が増大している。このような高機能特性要件を満足させることができる部品として誘電定数と吸湿性が低く、金属附着性、強度、熱安定性および透明度が優れており、高いガラス転移温度（ $T_g > 250$ ）を有する重合体に対する関心が高まっている。

【 0 0 0 3 】

このような重合体は半導体や TFT-LCD の絶縁膜、偏光板保護フィルム、多チップ型モジュール、集積回路（IC）、印刷回路基板、電子部品の封止剤や平板ディスプレイなどの電子材料として使用することができる。

10

【 0 0 0 4 】

環状オレフィン重合体はノルボルネンのような環状単量体からなる重合体であって、既存オレフィン系重合体に比べて透明性、耐熱性、耐薬品性が優れており、複屈折率と水分吸収率が非常に低くて、CD、DVD、POFのような光学部品、キャパシタフィルム、低誘電体のような情報電子部品、低吸水性注射器、プリスターパッケージングなどの医療用部品として多様に応用することができる。

【 0 0 0 5 】

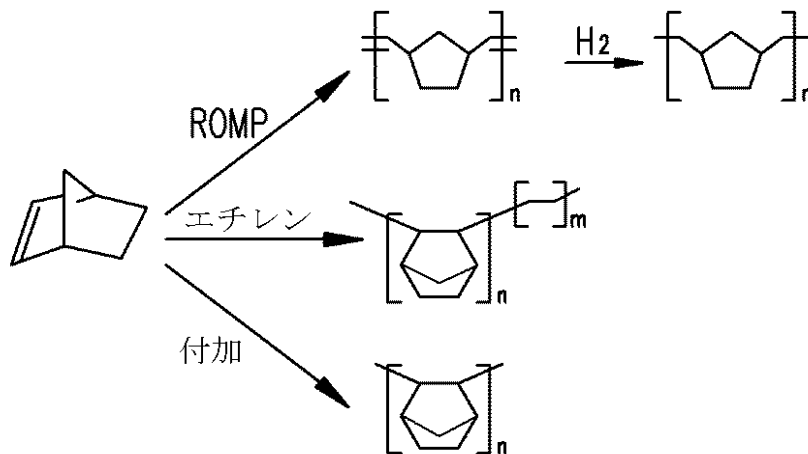
環状オレフィンの重合方法としては、以下の反応式 1 に示されているように ROMP（Ring Opening Metathesis Polymerization）、エチレンとの共重合および付加重合方法などがあり、このような重合反応にはメタロセン化合物、Ni、Pd-化合物のような遷移金属触媒が使用されている。このような触媒の中心金属、配位子、触媒組成によって、重合反応の特性と取得される高分子の特性が変わることがある。

20

[反応式 1]

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



30

40

【 0 0 0 7 】

前記 ROMP 法によって製造される重合体はモノマー反復単位当たり一個の二重結合を含んでいるため、熱安定性および酸化安定性が大きく低下し、主に熱硬化性樹脂として使用される。このように製造される熱硬化性樹脂は反応注入成形（Reaction injection molding）によって回路基板として使用されることがテニー（Tenny）などによって米国特許第 5,011,730 号明細書に開示されている。

【 0 0 0 8 】

ROMP-樹脂の物性を改善するために、ROMP-重合体を Pd あるいは Raney-Ni のような触媒によって水素添加反応させ安定な主鎖を作ろうとする試みがあった。しか

50

し、水素添加された重合体の場合、酸化安定性は改善されるが、熱安定性が落ちる問題点を示す。その他にも追加工程による費用の増加は商業的応用に障害となっている。

【0009】

前記エチレンとノルボルネンの共重合体は最初にルナ (Leuna) 社によってチタニウム系のチーグラ - ナッタ触媒を使用して製造されたが、残留不純物によって生成された共重合体が透明でなく、Tgが140以下に制限された (Koinzer, P. et al., ドイツ特許第109, 224号明細書)。ジルコニウム系列のメタロセン触媒を使用する場合、分子量分布が小さいながらも高分子量の重合体が見られると報告された (Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24)。しかし、環状オレフィン単量体の濃度が高くなることにより活性が減少し、この共重合体はガラス転移温度が低い短所 (Tg < 200) を示す。また、熱安定性が増大しても機械的強度が弱く、溶媒やハロゲン化炭化水素溶媒に対する耐化学性が低下するという短所がある。

10

【0010】

米国特許3, 330, 815号明細書はパラジウム系触媒の存在下で環状オレフィン系重合体を製造する方法を開示しているが、この方法によって得たポリマーの分子量は10, 000未満と非常に低かった。前記環状オレフィン単量体の付加重合方法としてはガイロードなどが $[Pd(C_6H_5CN)Cl_2]_2$ 触媒を使用したノルボルネン重合方法を報告している (Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070)。ジルコニウム系のメタロセン触媒によって製造されたポリノルボルネンは結晶性が非常に高く、一般的な有機溶媒に溶けず、ガラス転移温度を示さずに熱分解される (Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Catal. 1990, 56, 425)。

20

【0011】

一般に高分子が情報電子部品用途として使用されるためにはシリコン、シリコン酸化物、窒化ケイ素、アルミナ、銅、アルミニウム、金、銀、白金、チタニウム、ニッケル、タンタル、クロミウムなどの無機表面に対する接着性が要求される。米国特許第4, 831, 172号明細書は金属に対するポリマーの付着性を増加させる接着補助剤としてベンゾシクロブテン (BCB) 系の有機シラン化合物を開示している。

【0012】

ノルボルネン単量体に官能基を導入することによってノルボルネン重合体の金属付着性および多様な電気的、光学的、化学的物性的特性を調節することができる。米国特許第3, 330, 815号明細書は極性官能基を含むノルボルネン単量体を重合する方法を開示している。しかし、極性官能基を含むノルボルネン単量体を重合する場合、触媒種が極性官能基によって不活性化されて重合反応の進行が困難になるため、分子量が10, 000以上である重合体を得ることが難しかった。

30

【0013】

このような問題を克服するために極性官能基が導入されたノルボルネン単量体をシラン、アルキルアルミニウムまたはボランで前処理した後、重合する方法が提案されている (Fink, G. et al. Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 881)。しかし、この方法ではノルボルネン単量体を重合体主鎖に導入したり、重合活性を高めるのに制限がある。さらに導入されたシラン、アルミニウム、ボランを再び除去しなければならない後処理過程が必要である。

40

【0014】

他の方法として、米国特許第5, 179, 171号明細書はエチレンと環状オレフィンから共重合体を製造する方法を開示しているが、この方法で環状オレフィンはバナジウムおよび有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下で開環反応なくポリマー鎖に導入される。しかし、この方法で製造される重合体は熱的に不安定であり、物理化学的性質および金属付着性もそれほど改善されなかった。

【0015】

最近、このような極性官能基導入と関連してエステル基、アセチル基またはシリル基を

50

含むノルボルネン単量体の重合方法に対して多くの研究が進められてきた (Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812; Goodall et al., 米国特許第 5, 705, 503号明細書; Lipian et al., 米国特許第 6, 455, 650号明細書)。

【0016】

陽イオン型 $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ 触媒によってノルボルネンまたはエステルノルボルネン単量体を重合する場合、重合収率が低くてエキソ異性体のみ選択的に重合される傾向を示した (Sen, A.; Lai, T.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4627-4629)。

10

【0017】

リセ (Risse) とグッドオール (Goodall) などによる米国特許第 5, 705, 503号明細書は極性官能基を有するノルボルネン単量体のほとんどがエンド異性体である原料で製造した重合体を開示している。しかし、エステル基などの極性ノルボルネン誘導体のみをホモ重合する場合には、単量体に対する触媒のモル比が約 1 / 100 と過剰に使用され、経済的に不利である。

【0018】

このように、エステル基またはアセチル基を含むノルボルネンを重合する場合、触媒を単量体に対して約 1 / 100 ~ 1 / 400 と過剰に使用し、重合後触媒残渣を除去することが難しかった。リピアン (Lipian) などによる米国特許第 6, 455, 650号明細書では単量体に対する触媒量を大幅に減少させて、ノルボルネン系単量体を重合する方法を開示しているが、アセチル基などの極性官能基を含むノルボルネン単量体を重合する場合にはその収率が 5% に過ぎなかった。

20

【0019】

また、リピアンなどによる文献 (Sen, et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812) では、 $[(1,5\text{-シクロオクタジエン})(CH_3)Pd(Cl)]$ 、 PPH_3 などのホスフィンおよび $Na^+[3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3]_4B^-$ などの共触媒で活性化して、エステルノルボルネンを重合する反応で単量体に対して約 1 / 400 程度の過剰の触媒を使用して 40% 以下の重合収率で 6500 程度の分子量を有する重合体を得たことが報告されている。

30

【0020】

リセなどによる文献 (Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763) でも、 $[(^3\text{-アリル})PdCl]_2$ と $AgBF_4$ または $AgSbF_6$ の触媒を使用してメチルエステルノルボルネンを重合し、60% 程度の重合収率を得たことが報告されているが、得られた重合体の分子量が 12,000 程度に過ぎず、単量体に対して 1 / 50 程度の過剰の触媒量を使用している。触媒を過剰使用する理由としては、ノルボルネンのエステル基やアセチル基などの極性官能基が触媒の活性部位に配位してノルボルネンの二重結合が触媒活性部位に配位できないように立体障害を起こしたり、陽イオン型形態の活性部位が極性官能基によって電子的に中性化されてノルボルネンの二重結合と弱い相互作用を起こして触媒活性が低下するためであることが知られている (Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927)。このように、触媒活性の低下により単量体に対して少ない触媒量では分子量の大きい極性官能基を含有するノルボルネン重合体を得ることが難しかった。

40

【0021】

したがって、極性官能基を含む環状オレフィン重合に関する従来技術は、重合収率、取得される重合体の分子量および単量体に対する触媒モル比の側面で望ましい水準に達していなかった。

【発明の開示】

【0022】

本発明は、極性官能基を含む高分子量環状オレフィン重合体を高収率で製造する方法を

50

提供することを目的とする。

【0023】

本発明の他の目的は、極性環状オレフィンのホモ重合体または共重合体として単量体単位である同種または異種極性作用環状オレフィンを含むもの、または極性官能基共重合体として極性または非極性環状オレフィン単量体を含むものの製造方法を提供することにある。

【0024】

本発明の他の目的は、低い誘電定数、低い吸湿速度、高いガラス転移温度、望ましい熱安定性および酸化安定性、望ましい耐薬品性、堅牢性、金属接着性を有し、極性官能基を含む環状オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

10

【0025】

本発明の他の目的は、銅、銀または金などの金属基材に対して十分な接着性を有し、極性官能基を含む環状オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0026】

本発明の他の目的は、光学フィルムおよび偏光板の保護フィルムなどとして使用できるように、望ましい光学特性を有し、極性官能基を含む環状オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0027】

本発明の他の目的は、集積回路、回路印刷基板または多チップ型モジュールなどの電子部品に原料として使用できる、極性官能基を含む環状オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

20

【0028】

本発明の他の目的は、カップリング剤なく電子部品の基材に対して十分な接着性を有し、極性官能基を含む環状オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0029】

本発明の他の目的は、本方法によって製造された極性官能基を含む環状オレフィン重合体で製作された光学フィルムを提供することにある。

【0030】

前記目的を達成するために本発明は、極性官能基を含む環状オレフィン系重合体の製造方法であって、

30

i) 化学式1で示され、金属に結合された酸素イオンを含む配位子を有する10族遷移金属含有前置触媒 (precatalyst) ;

ii) 15族元素含有有機化合物である第1共触媒 ; および、

iii) 陰イオンを提供し、前記前置触媒の前記金属と弱く配位結合する第2共触媒を含む触媒混合物を製造する工程 ; ならびに

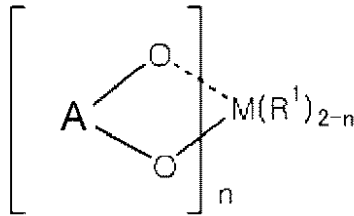
有機溶媒および前記触媒混合物の存在下で、80~200の温度で、極性官能基を含有するノルボルネン系化合物を含む単量体溶液を付加重合反応させて極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体を得る工程を含み、

前記有機溶媒の全量は、前記単量体溶液中の全単量体重量に対して50~800重量%であり、前記単量体全重量に対する前記重合体の収率は50%以上であり、

40

前記重合体は、化学式5で表される極性官能基を含有するノルボルネン系化合物を20モル%より多く含む、極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体の製造方法である。

(化学式1)



(式中、

Mは10族遷移金属であり；

nは1または2であり；

Aは炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル、アリール、アラルキル、アルケニル基、またはSi、Ge、S、O、またはNからなるヘテロ原子を含む炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル、アリール、アラルキル、またはアルケニル基であり；

R¹は水素；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル、アルケニル、またはビニル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；少なくとも一つ以上のヘテロ元素を含む炭素数6～40のアリール基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基；または炭素数3～20のアルキニル基である。

【0031】

また、本発明は前記製造方法で製造される、分子量が100,000以上である、極性官能基を含む環状オレフィン重合体を含む光学異方性フィルムを提供する。

【0032】

本発明はまた、前記製造方法で製造される、分子量が100,000以上である、極性官能基を含む環状オレフィン重合体を含む光学異方性フィルムを備えたディスプレイ装置を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0034】

本発明では、特定条件下で特定触媒システムを用いて、極性官能基含有ノルボルネン系化合物を含む単量体混合物から、高分子量の環状オレフィン系付加重合体を高収率で製造する。

【0035】

本発明では高い重合温度でも触媒の熱分解なく単量体に対して少ない触媒量で100,000以上の高分子量を有する極性官能基を含有した環状オレフィン系重合体を50%以上の高収率で製造することができる。

【0036】

本発明で使用される触媒システムは、80以上の温度で分解されない程度に熱的に安定であるというのが分光学的分析方法を通じて確認されており、このような熱的安定性によりノルボルネン単量体の極性官能基と陽イオン形触媒との相互作用が抑制されることによって触媒活性部位が形成され、このような触媒活性部位にノルボルネンの二重結合が挿入される。したがって、重合反応の早期終結が防止されて高分子量の重合体を形成することができる。

【0037】

本発明で使用される触媒システムは、i)化学式1で示される、金属と結合する酸素原子を含有する配位子を有する10族遷移金属含有前置触媒；ii)15族元素含有有機化合物である第1共触媒；およびiii)陰イオンを提供することができ、前記前置触媒の金属と弱く配位結合することができる第2共触媒を含む。

10

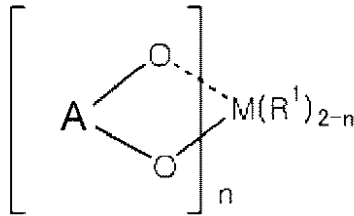
20

30

40

50

(化学式1)



(化学式1中、

Mは10族遷移金属であり；

nは1または2であり；

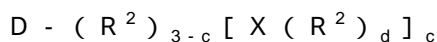
Aは炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル、アリアル、アラルキル、アルケニル基またはSi、Ge、S、O、Nなどのヘテロ原子を含む直鎖または分枝アルキル、アリアル、アラルキル、アルケニル基であり；

R¹は水素；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル、アルケニルまたはビニル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリアル基；ヘテロ元素を含む炭素数6～40のアリアル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基；または炭素数3～20のアルキニル基である)

【0038】

前記第1共触媒は電子供与体として作用することができる非共有電子対を有する有機化合物で、以下の化学式2で示される化合物または化学式3で示される化合物である。

(化学式2)



(化学式2中、

Dは15族群元素であり；

cは0～3の整数であり；

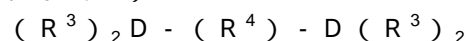
Xは酸素、硫黄、窒素、またはシリコンであり；

dは、Xが酸素または硫黄の場合1であり、Xが窒素である場合2であり、Xがシリコンである場合3であり；

R²は水素；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル、アルコキシ、アリアル、アルケニルまたはビニル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリアル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基；または炭素数3～20のアルキニル基；トリ（炭素数1～10の直鎖または分枝アルキル）シリル基またはトリ（炭素数1～10の直鎖または分枝アルコキシ）シリル基；トリ（炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル）シリル基；トリ（炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリアル）シリル基；トリ（炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリアルオキシ）シリル基；トリ（炭素数1～10の直鎖または分枝アルキル）シロキシ基；トリ（炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル）シロキシ基；またはトリ（炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリアル）シロキシ基であり；このとき、全てのこれら置換基は直鎖または分枝ハロアルキル基またはハロゲンで置換することができる)

【0039】

(化学式3)



(式中、

Dは15族元素であり、

10

20

30

40

50

R^3 は化学式2の R^2 で定義したとおりであり；

R^4 は炭素数1～5の直鎖または分枝アルキル、アルケニルまたはビニル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～20のアリール基；または炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基である）

【0040】

前記第2共触媒は以下の化学式4で示される塩である。

(化学式4)

[陽イオン]_a[陰イオン]_b

(式中、

陽イオンはプロトン；1族金属または2族金属の陽イオン；およびこれら陽イオンを含有する有機団からなる群より選択され、この陽イオンには前記第1触媒である有機化合物の非共有電子対を結合することができ；

陰イオンは前記前置触媒の金属Mに弱く配位できる陰イオンであり、ボレート、アルミネート、[SbF₆]、[PF₆]、[AsF₆]、ペルフルオロアセテート([CF₃CO₂])、ペルフルオロプロピオネート([C₂F₅CO₂])、ペルフルオロブチレート([CF₃CF₂CF₂CO₂])、ペルクロレート([ClO₄])、p-トルエンスルホネート([p-CH₃C₆H₄SO₃])、[SO₃CF₃]、ボラタベンゼンおよびハロゲン原子で置換されたまたは置換されていないカルボランからなる群より選択される陰イオンであり；

aとbは各々陽イオンと陰イオンの個数を示し、これらは陽イオンと陰イオンとが電気的に中和し電荷を平衡させるように定められる)

【0041】

化学式4の陽イオンを含む有機団は[NH(R⁵)₃]⁺、[NH₂(R⁵)₂]⁺、[NH₃(R⁵)₁]⁺または[N(R⁵)₄]⁺からなるアンモニウム；[PH(R⁵)₃]⁺、[PH₂(R⁵)₂]⁺、[PH₃(R⁵)₁]⁺または[P(R⁵)₄]⁺からなるホスホニウム；[C(R⁵)₃]⁺カルボニウム；[H(OEt)₂]⁺；[Ag]⁺；[Cp₂Fe]⁺からなる群から選択される。ここで、R⁵は炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基、ハロゲンで置換されたアルキルまたはシリルアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；ハロゲンで置換されたシクロアルキルまたはシリルシクロアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；ハロゲンで置換されたアリールまたはシリルアリール基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基；またはハロゲンで置換されたアラルキルまたはシリルアラルキル基である。

【0042】

化学式4のボレートまたはアルミネートは化学式4aまたは4bで示される陰イオンである。

(化学式4a)

[M'(R⁶)₄]

(化学式4b)

[M'(OR⁶)₄]

(化学式4aおよび4b中、

M'はホウ素またはアルミニウムであり；

R⁶はハロゲン；ハロゲン原子で置換されたまたは置換されていない炭素数1～20の直鎖または分枝アルキルまたはアルケニル基；ハロゲンで置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；炭化水素で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；炭素数3～20の直鎖または分枝トリアルキルシロキシ基または炭素数18～48の直鎖または分枝トリアリールシロキシ基で置換された炭素数6～40のアリール基；またはハロゲンで置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基である)

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

前記触媒混合物は、前記前置触媒と前記第 1 触媒からなる陽イオン複合体と第 2 共触媒からなる陰イオン複合体を含む金属触媒錯化合物を含む。

【 0 0 4 4 】

本発明の一実施例によると、前記触媒混合物は 10 族遷移金属を含有する前置触媒 1 モルに対して、15 族元素を含む第 1 共触媒 1 ~ 3 モル；および前記前置触媒の金属と弱く配位結合することができ、陰イオンを提供する第 2 共触媒の 1 ~ 2 モルを含む。

【 0 0 4 5 】

本発明の方法によると、まず、化学式 1 の金属と結合する酸素イオンを含有する配位子を有する 10 族遷移金属含有前置触媒、15 族元素含有有機化合物からなる第 1 共触媒および前記前置触媒の金属と弱く配位結合することができ、陰イオンを提供する第 2 共触媒を含む触媒混合物を製造する。その後、有機溶媒および前記触媒混合物存在の下で 80 - 200 の温度で、極性官能基を含有するノルボルネン系化合物を含む単量体溶液を付加重合反応させる。前記重合反応の温度 T が 80 - 170 であるのが好ましく、80 - 150 であるのがさらに好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

好ましくは、前記有機溶媒は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トルエン、クロロベンゼンおよびその混合物からなる群より選択される。反応系中の有機溶媒の全量は前記単量体溶液中の全単量体重量に対して 50 ~ 800 重量%である。反応系中の有機溶媒の量は前記所定の範囲内で変更可能であるが、例えば、単量体溶液中の全単量体重量に対して 50 ~ 400 %または 50 ~ 200 %の量で使用することができる。

20

【 0 0 4 7 】

前記触媒混合物は、前記前置触媒成分を基準として、前記単量体溶液中の全単量体モル量に対して 1 : 2500 ~ 1 : 100,000 の量で重合反応系に投入される。このような量は従来極性官能基を有するノルボルネン単量体の重合反応時に使用した触媒量に比べて非常に少量であるが、本発明の方法で高分子量の極性環状オレフィン系重合体を製造するための重合反応で触媒活性を発揮するのに十分な量である。好ましくは、前記触媒混合物は前記前置触媒成分を基準として、前記単量体溶液中の全単量体モル量に対して 1 : 5000 ~ 1 : 20,000 の量で重合反応系に投入される。

30

【 0 0 4 8 】

前記触媒システムの各々の触媒成分は 10 族遷移金属化合物、15 族元素を含む有機化合物および前記前置触媒の金属と弱く配位結合することができ、陰イオンを提供する塩化合物を組み合わせて得ることができる混合物またはこれらの錯塩形態で付加重合時に投入される。投入方法は溶媒上にこれらを混合して活性化された触媒溶液を製造し重合に投入することができ、または触媒システムの各々の触媒成分溶液を各々重合する時に投入することもできる。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法では、ノルボルネン系化合物が極性作用環状オレフィン重合体を製造するために用いられる。このノルボルネン系単量体またはその誘導体は、以下の化学式 5 で表される少なくとも 1 つのノルボルネン (ピシクロ [2 , 2 , 1] ヘプト - 2 - エン (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン)) 単位を含む単量体を意味する。

40

【 0 0 5 0 】

前記単量体溶液に含まれた前記極性官能基を含有するノルボルネン系化合物の極性官能基はエステル基またはアセチル基であるのが好ましい。

【 0 0 5 1 】

極性基を含むノルボルネンはエンド、エキソ異性体混合物で構成されており、その混合比は特に制限されない。

【 0 0 5 2 】

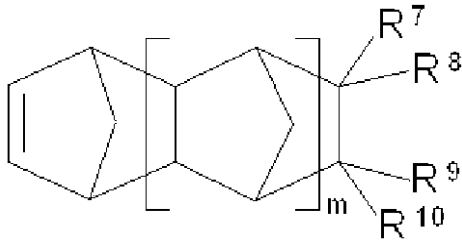
本発明の一実施例によると、前記極性官能基を含有するノルボルネン系化合物は以下の化学式 5 で示される。

50

(化学式5)

【0053】

【化2】



【0054】

(化学式5中、

mは0～4の整数であり、

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のうちの少なくとも一つは極性官能基であり、残りは非極性官能基で、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は互いに連結されて炭素数1～20の飽和または不飽和環基、または炭素数6～24の芳香族環を形成することができ、

前記非極性官能基は水素；ハロゲン；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝アルケニル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルケニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝アルキニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝ハロアルキニル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニル基で置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニル基で置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；およびアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニル基で置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基を含む；

前記極性官能基は少なくとも一種以上の酸素、窒素、リン、硫黄、シリコンまたはホウ素を含む非炭化水素型極性基であり、

-OR¹²、-OC(O)OR¹²、-R¹¹OC(O)OR¹²、-C(O)R¹²、-R¹¹C(O)R¹²、-OC(O)R¹²、-R¹¹OC(O)R¹²、-(R¹¹O)_p-OR¹²、-(OR¹¹)_p-OR¹²、-C(O)-O-C(O)R¹²、-R¹¹C(O)-O-C(O)R¹²、-SR¹²、-R¹¹SR¹²、-SSR¹²、-R¹¹SSR¹²、-S(=O)R¹²、-R¹¹S(=O)R¹²、-R¹¹C(=S)R¹²、-R¹¹C(=S)SR¹²、-R¹¹SO₃R¹²、-SO₃R¹²、-R¹¹N=C=S、

【0055】

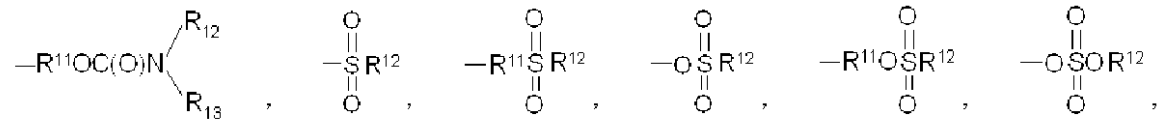
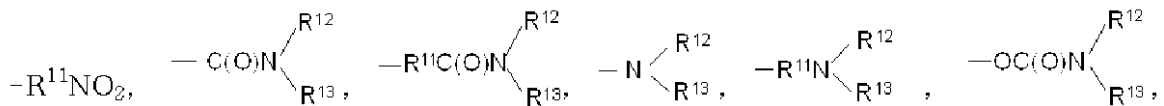
10

20

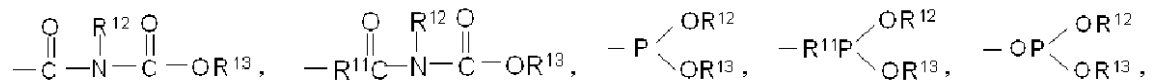
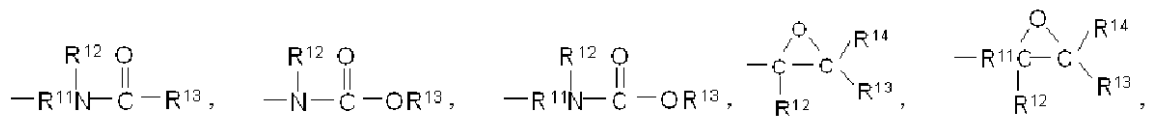
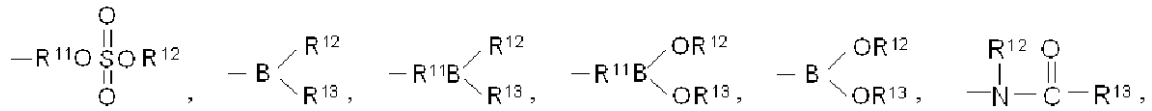
30

【化3】

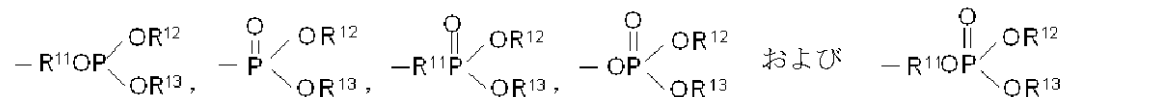
-NCO, R¹¹-NCO, -CN, -R¹¹CN, -NNC(=S)R¹², -R¹¹NNC(=S)R¹², -NO₂,



10



20



【0056】

から選択される：

ここでR¹¹は炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝アルケニル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルケニル基；C₋₃₂₀の直鎖または分枝アルキニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝ハロアルキニル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；またはアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基であり、

30

R¹²、R¹³およびR¹⁴は各々独立に水素；ハロゲン；炭素数1～20の直鎖または分枝アルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルキル基；炭素数1～20の直鎖または分枝アルケニル基；炭素数1～20の直鎖または分枝ハロアルケニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝アルキニル基；炭素数3～20の直鎖または分枝ハロアルキニル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数3～12のシクロアルキル基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数6～40のアリール基；アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロゲン、ハロアルキル、ハロアルケニルまたはハロアルキニルで置換されたまたは置換されていない炭素数7～15のアラルキル基；またはアルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシであり、pは1～10の整数である）

40

【0057】

前記単量体溶液は、さらに極性官能基を含まない環状オレフィン化合物を含む。前記極

50

性官能基を含まない環状オレフィン化合物のモル比は単量体溶液中の全単量体を基準として30モル%である。

【0058】

したがって、本発明によると、少なくとも1つ以上の極性官能基を含むノルボルネン系単量体のみで製造されたホモ重合体、互いに異なる極性官能基を含むノルボルネン系単量体で製造された二元、三元または多元共重合体、および極性官能基を含むノルボルネン系単量体と極性官能基を含まない環状オレフィン系単量体で製造された二元、三元または多重共重合体を製造することができる。

【0059】

本発明の重合方法で極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体を製造すれば、少なくとも50重量%以上の高収率で製造することができ、製造される付加重合体の分子量(Mw)は少なくとも100,000以上の高分子量である。また、付加重合体を使用して光学フィルムで製作すれば、分子量は100,000~1,000,000に調節するのが好ましい。

10

【0060】

したがって、従来は極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体を極めて低い収率で、低い分子量のみで製造することができたが、本発明の製造方法によると、高い収率で高い分子量の極性官能基が導入された環状オレフィン系付加重合体の製造が可能である。

【0061】

本発明の製造方法は極性官能基を含むエンド異性体による触媒活性低下を避けることができ、きわめて少量の触媒を使用しながら高い重合収率を得ることができる。また、本発明の製造方法で製造される極性官能基を含むノルボルネン系重合体は透明であるために金属や他の極性官能基を有する重合体に対する付着性が優れており、絶縁性電子材料などとして使用できる程度に誘電定数が低く、熱安定性および強度が優れている。また、この重合体はカップリング剤なしに電子部品の基板に付着することができ、銅、銀または金などの金属基板によく付着することができ、偏光板の保護フィルムなどとして使用する程度に光学的特性が優れており、集積回路、回路印刷基板または多チップ型モジュールなどの電子部品に使用することができる。

20

【0062】

本発明の方法によって製造される極性官能基を有する環状オレフィン重合体は当業界で公知の方法を使用して光学異方性フィルムに製造することができる。このように製作される光学異方性フィルムは、以下の数式1で示されるリタレーション値(Rth)が70~1000nmであることを特徴とする。

30

(数式1)

$$R_{th} = (n_y - n_z) \times d$$

(式1中、

n_y は波長550nmで測定される面内高速軸の屈折率であり、
 n_z は波長550nmで測定される厚さ方向の屈折率であり、
 d はフィルムの厚さである)

【0063】

40

前記光学異方性フィルムの屈折率は下記の数式2を満足する。

(数式2)

【0064】

【数1】

$$n_x \cong n_y > n_z$$

【0065】

(式2中、 n_x は面内低速軸の屈折率であり、 n_y は面内高速軸方向の屈折率であり、 n_z は厚さ方向の屈折率である)

【0066】

50

このような光学異方性フィルムは特に液晶ディスプレイ用ネガティブC - プレート形光学補償フィルムとして用いるのに適している。

【実施例】

【0067】

以下の実施例を通じて本発明をより詳細に説明する。ただし、実施例は本発明を例示するためのものであって、これらに限定されるわけではない。

【0068】

また、以下の実施例で空気や水に敏感な化合物を扱う全ての作業は標準シュレンク技術 (standard Schlenk technique) またはドライボックス技術を使用して実施した。核磁気共鳴スペクトルはブルカー 400 と 600 分光計を使用し、¹H NMR は 300 MHz で、また ¹³C NMR は 75 MHz で測定した。重合体の分子量と分子量分布は GPC (gel permeation chromatography) を使用し、ポリスチレンサンプルを標準として測定した。TGA および DSC のような熱分析は TA Instrument (TGA 2050 ; heating rate 10K/min) を使用した。

【0069】

トルエンを、カリウム/ベンゾフェノンで蒸留および精製し、ジクロロメタンとクロロベンゼンを CaH₂ で蒸留および精製した。

【0070】

製造例 1 : 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの製造

2 L 高圧反応器に DCPD (ジクロロペンタジエン、Aldrich、256.5 ml、1.9 mol)、メチルアクリレート (Aldrich、405 ml、4.5 mol)、ヒドロキノン (3.2 g、0.03 mol) を入れた後、温度を 220 °C まで上げた。300 rpm で攪拌しながら 5 時間反応させた後、終了後に反応物を冷却して蒸留装置に移した。真空ポンプを使用して 1 torr に減圧蒸留し、50 °C で生成物を得た (収率 : 57.6%、エキソ/エンド = 58/42)。

¹H-NMR (600MHz, CDCl₃), endo : 6.17(dd, 1H), 5.91(dd, 1H), 3.60(s, 3H), 3.17(b, 1H), 2.91(m, 1H), 2.88(b, 1H), 1.90(m, 1H), 1.42(m, 2H), 1.28(m, 1H) ; exo : 6.09(m, 2H), 3.67(s, 3H), 3.01(b, 1H), 2.88(b, 1H), 2.20(m, 1H), 1.88(m, 1H), 1.51(d, 1H), 1.34(m, 2H)。

【0071】

製造例 2 : エンド - リッチ 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの製造

2 L 高圧反応器に DCPD (ジクロロペンタジエン、Aldrich、256.5 ml、1.9 mol)、メチルアクリレート (Aldrich、405 ml、4.5 mol)、ヒドロキノン (3.2 g、0.03 mol) を入れた後、温度を 180 °C まで上げた。300 rpm で攪拌しながら 5 時間反応させた後、終了後に反応物を冷却して蒸留装置に移した。真空ポンプを使用して 1 torr に減圧蒸留して 50 °C で生成物を得た (収率 : 85%、エキソ/エンド = 41/59)。

¹H-NMR (600MHz, CDCl₃), endo : 6.17(dd, 1H), 5.91(dd, 1H), 3.60(s, 3H), 3.17(b, 1H), 2.91(m, 1H), 2.88(b, 1H), 1.90(m, 1H), 1.42(m, 2H), 1.28(m, 1H) ; exo : 6.09(m, 2H), 3.67(s, 3H), 3.01(b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20(m, 1H), 1.88(m, 1H), 1.51(d, 1H), 1.34(m, 2H)。

【0072】

製造例 3 : 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸ブチルエステルの製造

2 L 高圧反応器に DCPD (Aldrich、180 ml、1.34 mol)、ブチルアクリレート (JUNSEI、500 ml、3.49 mol)、ヒドロキノン (2.7 g、0.025 mol) を入れた後、温度を 190 °C まで上げた。300 rpm で攪拌しながら 5 時間反応させた後、終了後に反応物を冷却して蒸留装置に移した。真空ポンプを使用して 1 torr に減圧蒸留して 80 °C で生成物を得た (収率 : 78%、エキソ/エンド = 55/45)。

¹H-NMR (300MHz in CDCl₃) : 6.12(m,2H), 4.09(t,2H), 3.17(s,1H), 3.04(s,1H), 2.9

10

20

30

40

50

2(m,1H), 2.20(m,1H), 1.90(m,1H), 1.60(m,2H), 1.40(m,4H), 0.94(t,3H)。

【0073】

製造例4：5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸ベンジルエステルの製造

2 L 高圧反応器にDCPD (Aldrich、67.32 ml、0.5 mol)、ベンジルアクリレート (LANCASTER、163 g、1.0 mol)、ヒドロキノン (0.23 g、2.1 mmol) を入れた後、温度を200 まで上げた。300 rpmで攪拌しながら5時間反応させた後、終了後に反応物を冷却して蒸留装置に移した。真空ポンプを使用して1 torrに減圧蒸留を2度実施して190 で生成物を得た (収率：65%、エキソ/エンド = 56/44)。

1H-NMR (300MHz, CDCl₃) : 7.32(m, 5H), 6.15~6.07(m, 2H), 5.11~5.04(m, 2H), 3.02~2.88(m, 2H), 2.96 & 2.20(m, 1H), 1.92(m, 2H), 1.52~1.22(m, 1H), 1.38(m, 1H)。

10

【0074】

製造例5：5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテートの製造

2 L 高圧反応器にDCPD (Aldrich、248 ml、1.852 mol)、アリルアセテート (Aldrich、500 ml、4.63 mol)、ヒドロキノン (0.7 g、0.006 mol) を入れた後、温度を190 まで上げた。300 rpmで攪拌しながら5時間反応させた後、終了後に反応物を冷却して蒸留装置に移した。真空ポンプを使用して1 torrに減圧蒸留を2度実施し、56 で生成物を得た (収率：30%、エキソ/エンド = 57/430)。

20

1H-NMR (300MHz, CDCl₃) : 6.17 ~ 5.91(m, 2H), 4.15 ~ 3.63(m, 2H), 2.91 ~ 2.88(m, 2H), 2.38(m, 1H), 2.05(s, 3H), 1.83(m, 1H), 1.60 ~ 1.25(m, 2H), 0.57(m, 1H)。

【0075】

製造例6：(allyl) Pd (acac) の製造

(アリル) Pd (acac) 化合物を、Imamura (Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969, Vol. 42, 805) と Jackson (Aust. J. Chem., 1978, Vol. 31, 1073) の文献にしたがって製造した。

【0076】

[(アリル) PdCl]₂ (1.83 g、5.0 mmol) とナトリウムアセチルアセトネート (1.22 g、10 mmol) を250 mlのシュレンクフラスコに投入した。ベンゼン (50 ml) を入れて溶かした後、常温で1時間程度反応させた。1時間後、溶媒を除去して昇華法 (80 / 0.04 mm) によって純粋な (アリル) Pd (acac) 化合物 (85%、1.04 g) を得た。

30

【0077】

実施例1：ジクロロメタン溶媒における5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒：Pd (acac)₂、触媒：ボレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

ドライボックス内で触媒であるPd (アセチルアセトネート)₂ (アセチルアセトネート = acac、3.5 mg、11 μmol)、ジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (17.6 mg、22 μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (3.0 mg、11 μmol) を250 mlのシュレンクフラスコに投入した。このフラスコにジクロロメタン5 mlを入れて溶かした後、前記製造例1で製造した5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル (MENB、10 ml、55.6 mmol) を常温に入れて反応温度を90 に上げた。90 に温度を上げる間にジクロロメタン溶媒を部分真空下で除去し、90 で18時間反応させた。時間が経過しながら反応溶液の粘性度が高まって10時間後には攪拌し難い程度に固くなった。18時間反応後に50 mlのトルエンを入れて固くなった重合体を溶かした後、過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を真空オーブンで80 で24時間乾燥して5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体7.06 g (投入された単量体全量に対して67.5重量%) を得た。

40

【0078】

50

実施例 2 ~ 4 : ジクロロメタン溶媒において重合温度を変化させた 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒: Pd(acac)₂、触媒: ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

以下の表 1 の組成のとおり Pd(acac)₂ 触媒量を単量体に対して 5,000 : 1 モル比と 10,000 : 1 モル比にし、重合温度を 100、110 に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体を製造し、その結果を表 1 に示した。

【0079】

【表 1】

表 1

実施例 番号	単量体 (mL)	単量体/Pd (mol)	温度 (°C)	時間 (h)	収率		Mw	Mw/ Mn
					[g]	[%]		
実施例 1	MENB(10)	5000/1	90	18	7.06	67.5	185,100	2.16
実施例 2	MENB(10)	5000/1	100	10	7.98	76.3	166,300	2.15
実施例 3	MENB(10)	5000/1	110	10	8.30	79.4	149,400	2.45
実施例 4	MENB(17)	10000/1	110	10	13.57	76.3	155,800	2.13

【0080】

実施例 5 : ジクロロメタンにおける 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル重合 (触媒: Pd(acac)₂、触媒: ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

ドライボックス内で触媒である Pd(acac)₂ (4 mg)、ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート (21.1 mg)、トリシクロヘキシルホスフィン (3.7 mg) を 100 ml のフラスコに投入してジクロロメタン 5 ml を入れた。250 ml シュレンクフラスコに前記製造例 1 で製造した 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル (10 mL) とトルエン 20 mL を常温に入れて反応温度を 80 に上げた。80 で触媒溶液を単量体溶液に投入し、18 時間反応させた。18 時間反応後に、50 mL のトルエンを入れて固くなった重合体を溶かした後、過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を真空オーブンで 80 で 24 時間乾燥し、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 6.75 g (投入された単量体全量に対して 66.8 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 100,400 であり、Mw/Mn は 1.93 であった。

【0081】

実施例 6 : ジクロロメタン溶媒における 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒: Pd(acac)₂、触媒: ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 1)

ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレートを 8.8 mg (11 μmol) 使用したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 7.43 g (投入された単量体全量に対して 71.0 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 184,500 であり、Mw/Mn は 2.08 であった。

【0082】

実施例 7 : ジクロロメタン溶媒における 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒: Pd(acac)₂、触媒: ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 1)

重合温度を 100 に変更したことを除いては実施例 6 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 7.95 g (投入された単量体全量に対して 76.0 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 181,800 であり、Mw/Mn は 2.13 であった。

【0083】

実施例 8 : ジクロロメタン溶媒における 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒 : Pd (アセテート)₂、触媒 : ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

Pd (acac)₂の代わりにPd (アセテート)₂ (2.5 mg、11 μmol) を使用したことを除いては実施例 1 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 8.95 g (投入された単量体全量に対して 85.6 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 195,300 であり、Mw / Mn は 2.3 であった。

【0084】

実施例 9 : ジクロロメタン溶媒における 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒 : (allyl) Pd (acac)、触媒 : ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

Pd (アセテート)₂の代わりに (アリル) Pd (acac) (2.7 mg、11 μmol) を使用したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 8.5 g (投入された単量体全量に対して 81.3 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 185,000 であり、Mw / Mn は 2.2 であった。

【0085】

実施例 10 : ジクロロメタン溶媒における重合温度 90 °C でのエンド - リッチ 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒 : Pd (acac)₂、触媒 : ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

ドライボックス内で Pd (acac)₂ (3.4 mg、11 μmol)、ジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (17.6 mg、22 μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (3.0 mg、11 μmol) を 250 mL シュレンクフラスコに投入した。このフラスコにジクロロメタン 3 mL を入れて溶かした後、前記製造例 2 で製造したエンドリッチ 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル (10 mL、55.6 mmol) を常温に入れて反応温度を 90 °C に上げた。90 °C で 18 時間反応後に、50 mL トルエンを入れて固くなった重合体を溶かした後、過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を 80 °C の真空オーブンで 24 時間乾燥して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 7.03 g (投入された単量体全量に対して 67.2 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 167,898 であり、Mw / Mn = 2.3 であった。

【0086】

実施例 11 : ジクロロメタン溶媒における重合温度 100 °C でのエンドリッチ 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合 (触媒 : Pd (acac)₂、触媒 : ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

重合温度を 100 °C に変更したことを除いては実施例 10 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 6.9 g (投入された単量体全量に対して 66 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 157,033 であり、Mw / Mn = 2.4 であった。

【0087】

実施例 12 ~ 14 : ジクロロメタン溶媒における重合温度変更での 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸ブチルエステルの重合 (触媒 : Pd (acac)₂、触媒 : ポレート共触媒 (モル比) = 1 : 2)

以下の表 2 に示されているように単量体として前記製造例 3 で製造した 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸ブチルエステル (BENB、20 mL、100 mmol) を使用し、重合温度を 90、100、120 °C に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸ブチルエステルの重合体を製造し、その結果を表 2 に示した。

【0088】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

実施例 番号	単量体 (mL)	温度 (°C)	時間 (h)	収率		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
実施例12	BENB(20)	90	18	14.02	72.1	186,200	2.07
実施例13	BENB(20)	100	10	18.43	95.0	157,100	1.88
実施例14	BENB(20)	120	4	16.30	84.0	130,000	1.85

10

【0089】

実施例15～17：クロロベンゼンにおける重合温度変更での5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（触媒：Pd(acac)₂、触媒：ポレート共触媒（モル比）=1：2）

以下の表3に示されているように重合溶媒としてクロロベンゼン（10ml）を使用し、重合温度を90、100、110に変更したことを除いては、実施例12と同様の方法で重合反応を実施して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合体を製造し、その結果を表3に示した。

【0090】

【表 3】

20

表 3

実施例 番号	単量体 (mL)	温度 (°C)	時間 (h)	収率		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
実施例15	BENB(20)	90	18	12.86	66.1	149,400	2.02
実施例16	BENB(20)	100	18	14.37	73.9	138,700	2.00
実施例17	BENB(20)	110	18	17.28	88.9	13,800	1.96

【0091】

実施例18および19：トルエン溶媒における重合温度変更での5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（触媒：Pd(acac)₂、触媒：ポレート共触媒（モル比）=1：2）

以下の表4に示されているように重合溶媒としてトルエンを単量体に対してトルエン重量比を2：1とし、重合温度を90、100に変更したことを除いては、実施例12と同様の方法で重合反応を実施して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合体を製造し、その結果を表4に示した。

【0092】

【表 4】

40

表 4

実施例 番号	単量体 (mL)	[単量体] /[トルエン] (体積比)	温度 (°C)	時間 (h)	収率		Mw	Mw/ Mn
					[g]	[%]		
実施例18	BENB(20)	2/1	90	18	11.66	60.0	128,100	1.94
実施例19	BENB(20)	2/1	100	18	15.69	80.7	120,300	1.93

【0093】

実施例20：ジクロロメタン溶媒における重合温度90での5-ノルボルネン-2-カ

50

ルボン酸ブチルエステルの重合（触媒：Pd（アセテート）₂、触媒：ボレート共触媒（モル比）= 1：2）

ドライボックス内でPd（アセテート）₂（4.5 mg、20 μmol）、ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（32.0 mg、40 μmol）、トリシクロヘキシルホスフィン（5.6 mg、20 μmol）を250 mLシュレンクフラスコに投入した。このフラスコにジクロロメタン（5 mL）を入れて溶かした後、前記製造例3で製造した5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステル（20 mL、100 mmol）を常温に入れて反応温度を90 に上げた。90 に上げる間にジクロロメタンを部分真空下で除去し、90 で18時間反応させた。時間が経過しながら反応溶液の粘性度が高まり、10時間後には攪拌し難い程度に固くなった。18時間後に50 mLトルエンを入れて固くなった重合体を溶かした後、過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を80 の真空オーブンで24時間乾燥して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合体10.02 g（投入された単量体全量に対して51.5重量%）を得た。分子量（Mw）は153,033であり、Mw/Mn = 2.4であった。

10

【0094】

実施例21：ジクロロメタン溶媒における重合温度100 での5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（触媒：Pd（アセテート）₂、触媒：ボレート共触媒（モル比）= 1：2）

重合温度を100 に変更したことを除いては、実施例20と同様の方法で重合反応を実施して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合体18.04 g（投入された単量体全量に対して92.8重量%）を得た。分子量（Mw）は148,200であり、Mw/Mnは2.2であった。

20

【0095】

実施例22：ジクロロメタン溶媒における重合温度90 での5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（触媒：（アリル）Pd（acac）、触媒：ボレート共触媒（モル比）= 1：2）

Pd（アセテート）₂の代わりに（アリル）Pd（acac）（4.9 mg、20 μmol）を使用したことを除いては、実施例20と同様の方法で重合反応を実施して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合体12.06 g（投入された単量体全量に対して62.0重量%）を得た。分子量（Mw）は142,000であり、Mw/Mnは2.5であった。

30

【0096】

実施例23：ジクロロメタン溶媒における5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルと5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの共重合（触媒：Pd（acac）₂、大量重合）

ドライボックス内でPd（acac）₂（1.39 g）、ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（1.28 g）、トリシクロヘキシルホスフィン1.28 gを500 mLシュレンクフラスコに投入し、ジクロロメタン300 mLを加えた。大量重合反応器に前記製造例1で製造した5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステル（1046 g）、製造例3で製造した5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステル（3082 g）、トルエン（8300 g）を常温に入れて攪拌しながら温度を80 に上げた。80 で触媒溶液を大量反応器に投入し、90時間程重合反応させた。反応が進められる間に反応溶液の粘性度が高くなった。90時間後に、反応を止めて10 kgのトルエンを入れて溶液を希釈した後、過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を80 の真空オーブンで24時間乾燥して5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルと5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの共重合体2.2 kg（投入された単量体全量に対して53.8重量%）を得た。分子量（Mw）は115,000であり、Mw/Mnは1.6であった。

40

50

【0097】

実施例24：ジクロロメタン溶媒における5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルと5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの共重合（触媒：Pd(acac)₂、触媒：ポレート共触媒（モル比）=1：2）

ドライボックス内でPd(acac)₂（6.0mg、20μmol）、ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート（32.0mg、40μmol）、トリシクロヘキシルホスフィン（5.6mg、20μmol）を250mlシュレンクフラスコに投入した。このフラスコにジクロロメタン5mlを入れて溶かした後、前記製造例1で製造した5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステル（9ml、50mmol）と製造例3で製造した5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステル（10ml、50mmol）を常温で入れて反応温度を100℃に上げた。100℃に上げる間にジクロロメタン溶媒を部分真空下で除去した。100℃で反応が進められる間に反応溶液の粘性度が高くなった。18時間後に反応を止めて50mlのトルエンを入れて溶液を希釈した後、過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を80℃の真空オーブンで24時間乾燥して5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルと5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの共重合体16.02g（投入された単量体全量に対して83.7重量%）を得た。分子量（Mw）は182,300であり、Mw/Mnは2.13であった。

10

【0098】

実施例25：ジクロロメタン溶媒における重合温度110℃での5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルと5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの共重合（触媒：Pd(acac)₂、触媒：ポレート共触媒（モル比）=1：2）

重合温度を110℃に変更したことを除いては実施例24と同様の方法で5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルと5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの共重合体を製造した。得られた共重合体は17.8g（投入された単量体全量に対して93.1重量%）であり、分子量（Mw）およびMw/Mnはそれぞれ164,600および2.43であった。

20

【0099】

実施例26：トルエン溶媒における5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合（触媒：Pd(acac)₂）

250mlシュレンクフラスコに前記製造例5の5-ノルボルネン-2-アリルアセテート（5.0g、30.1mmol）とトルエン（10ml）を投入した。このフラスコにジクロロメタン（3ml）に溶かした触媒としてPd(acac)₂（1.83mg、6.0μmol）、トリシクロヘキシルホスフィン（1.69mg、6.0μmol）、およびジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート（9.64mg、12.0μmol）を投入し、18時間程90℃で撹拌しながら反応させた。反応18時間後に前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を65℃の真空オーブンで24時間乾燥して5-ノルボルネン-2-アリルアセテート重合体4.79gを得た（収率：投入された単量体全量に対して95.8重量%）。この重合体の分子量（Mw）は203,000であり、Mw/Mnは2.6であった。

30

40

【0100】

実施例27：トルエン溶媒における5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合（触媒：Pd(アセテート)₂）

250mlシュレンクフラスコに前記製造例5の5-ノルボルネン-2-アリルアセテート（5ml、30.9mmol）とトルエン（10ml）を投入した。このフラスコにジクロロメタン（1ml）に溶かした触媒としてPd(アセテート)₂（1.4mg、6.2μmol）、トリシクロヘキシルホスフィン（1.9mg、6.8μmol）、およびジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート（10.9mg、13.6μmol）を投入し、4時間程度90℃で撹拌しながら反応させた。反応4時間

50

後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を真空オーブンで65℃で24時間乾燥して5-ノルボルネン-2-アリルアセテート重合体4.45gを得た(収率:投入された単量体全量に対して86.7重量%)。この重合体の分子量(Mw)は279,618であり、Mw/Mnは3.23であった。

【0101】

実施例28:トルエン溶媒における5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合(触媒: Pd(アセテート)₂)

250mlシュレンクフラスコに前記製造例5の5-ノルボルネン-2-アリルアセテート(5ml、30.9mmol)とトルエン(15ml)を投入した。このフラスコにジクロロメタン(1ml)に溶かした触媒としてPd(アセテート)₂(0.7mg、3.1μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン(1.0mg、3.4μmol)およびジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(5.4mg、6.8μmol)を投入し、6時間90℃で攪拌しながら反応させた。反応6時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を65℃の真空オーブンで24時間乾燥し、5-ノルボルネン-2-アリルアセテート重合体4.70gを得た(収率:投入された単量体全量に対して91.6重量%)。この重合体の分子量(Mw)は484,033であり、Mw/Mnは3.11であった。

【0102】

実施例29:トルエン溶媒における5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合(触媒: Pd(アセテート)₂)

250mlシュレンクフラスコに前記製造例5の5-ノルボルネン-2-アリルアセテート(5ml、30.9mmol)とトルエン(15ml)を投入した。このフラスコにジクロロメタン(1ml)に溶かした触媒としてPd(アセテート)₂(0.46mg、2.1μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン(0.64mg、2.3μmol)、およびジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(3.6mg、4.5μmol)を投入し、8時間80℃で攪拌しながら反応させた。反応8時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を65℃の真空オーブンで24時間乾燥して5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合体4.44gを得た(収率:投入された単量体全量に対して86.5重量%)。この重合体の分子量(Mw)は472,666であり、Mw/Mnは3.03であった。

【0103】

実施例30:高圧反応器内での5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合(触媒: Pd(アセテート)₂)

攪拌機が装着された高圧反応器に前記製造例5の5-ノルボルネン-2-アリルアセテート(5ml、30.9mmol)とトルエン(15ml)を投入した。この反応器にジクロロメタン(1ml)に溶かした触媒としてPd(アセテート)₂(0.7mg、3.1μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン(1.0mg、3.4μmol)およびジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(5.4mg、6.8μmol)を投入して6時間130℃で攪拌しながら反応させた。反応6時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を65℃の真空オーブンで24時間乾燥し、5-ノルボルネン-2-アリルアセテート重合体4.51gを得た(収率:投入された単量体全量に対して87.9重量%)。この重合体の分子量(Mw)は368,200であり、Mw/Mnは3.11であった。

【0104】

実施例31:高圧反応器内での5-ノルボルネン-2-アリルアセテートの重合(触媒: Pd(アセテート)₂)

攪拌機が装着された高圧反応器に前記製造例 5 の 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート (5 mL、30.9 mmol) とトルエン (15 mL) を投入した。この反応器にジクロロメタン (1 mL) に溶かした触媒として Pd (アセテート)₂ (0.7 mg、3.1 μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (1.0 mg、3.4 μmol) およびジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (5.4 mg、6.8 μmol) を投入し、6 時間 150 で攪拌しながら反応させた。反応 6 時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を 65 の真空オープンで 24 時間乾燥して 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート重合体 4.17 g を得た (収率: 投入された単量体全量に対して 81.2 重量%)。この重合体の分子量 (Mw) は 273,500 であり、Mw/Mn は 3.42 であった。

10

【0105】

実施例 32: 高圧反応器内での 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテートの重合 (触媒: Pd (アセテート)₂)

攪拌機が装着された高圧反応器に前記製造例 5 の 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート (5 mL、30.9 mmol) とトルエン 15 mL を投入した。この反応器にジクロロメタン (1 mL) に溶かした触媒として Pd (アセテート)₂ (0.7 mg、3.1 μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (1.0 mg、3.4 μmol) およびジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (5.4 mg、6.8 μmol) を投入し、6 時間 170 で攪拌しながら反応させた。反応 6 時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した重合体を 65 の真空オープンで 24 時間乾燥して 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート重合体 3.82 g を得た (収率: 投入された単量体全量に対して 74.4 重量%)。この重合体の分子量 (Mw) は 175,400 であり、Mw/Mn は 3.52 であった。

20

【0106】

実施例 33: ジクロロメタン溶媒における重合温度 90 での 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテートの重合 (触媒: (アリル) Pd (acac))

Pd (アセテート)₂ の代わりに (アリル) Pd (acac) (1.48 mg、6.0 μmol) を使用したことを除いては、実施例 28 と同様の方法で重合反応を実施して 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルの重合体 5.60 g (投入された単量体全量に対して 56.0 重量%) を得た。分子量 (Mw) は 141,000 であり、Mw/Mn は 2.3 であった。

30

【0107】

実施例 34: トルエン溶媒における 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステルと 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテートの共重合 (触媒: Pd (アセテート)₂、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル / 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート = 1 / 2)

250 mL シュレンクフラスコに単量体として前記製造例 1 の 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル (5.89 g、38.7 mmol) と、前記製造例 5 の 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート (15.0 g、90.2 mmol) とトルエン 41 mL を投入した。このフラスコにジクロロメタン 5 mL に溶かした触媒として Pd (アセテート)₂ (2.89 mg、13.0 μmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (3.62 mg、13.0 μmol) およびジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (20.66 mg、26.0 μmol) を投入し、18 時間程度 90 で攪拌しながら反応させた。反応 18 時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を 65 の真空オープンで 24 時間乾燥し、ノルボルネンカルボン酸メチルエステルとノルボルネンアリルアセテートの共重合体 10.48 g を得た (収率: 投入された単量体全量に対して 50.2 重量%)。この重合体の重量平均分子量 (Mw) は 144,000 であり、

40

50

Mw / Mn は 2 . 4 であった。

【 0 1 0 8 】

実施例 3 5 : ノルボルネンカルボン酸メチルエステル / ノルボルネン付加共重合体の製造 (触媒 : Pd (acac)₂)

250 ml シュレンクフラスコに単量体としてノルボルネンカルボン酸メチルエステル (16.74 g) とノルボルネン (4.44 g) と溶媒として精製されたトルエン 37 ml を投入した。このフラスコにトルエン (5 ml) に溶かした Pd (acac)₂ (4.79 mg) とトリシクロヘキシルホスフィン (4.41 mg) とジクロロメタン (2 ml) に溶かしたジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (25.2 mg) を投入し、18 時間程度 90 で攪拌しながら反応させた。反応 18 時間後に、前記 10
反応物を過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を 65 の真空オープンで 24 時間乾燥してノルボルネンとノルボルネンカルボン酸メチルエステル共重合体 12.96 g を得た (収率 : 投入されたモノマー全量基準 61.2 重量%)。この重合体の重量平均分子量 (Mw) は 164,000 であり、Mw / Mn は 2.02 であった。

【 0 1 0 9 】

実施例 3 6 : ノルボルネンカルボン酸メチルエステル / ブチルノルボルネン付加共重合体の製造 (触媒 : Pd (acac)₂)

250 ml シュレンクフラスコに単量体としてノルボルネンカルボン酸メチルエステル (14.64 g) とブチルノルボルネン (6.14 g) とトルエン (37 ml) を投入した。このフラスコにトルエン (5 ml) に溶かした触媒として Pd (acac)₂ (4.19 mg) とトリシクロヘキシルホスフィン (3.86 mg) とジクロロメタン (2 ml) に溶かしたジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (22.1 mg) を投入し、18 時間程度 90 で攪拌しながら反応させた。反応 18 時間後に、前記 20
反応物を過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を 65 の真空オープンで 24 時間乾燥し、ブチルノルボルネンとノルボルネンカルボン酸メチルエステル共重合体 12.08 g を得た (収率 : 投入されたモノマー全量基準 58.1 重量%)。この重合体の重量平均分子量 (Mw) は 116,000 であり、Mw / Mn は 1.97 であった。

【 0 1 1 0 】

実施例 3 7 : ノルボルネンカルボン酸ブチルエステル / ブチルノルボルネン付加共重合体の製造 (触媒 : Pd (acac)₂)

250 ml シュレンクフラスコに 5 - ノルボルネン - 2 - アセテート (13.57 g) とヘキシルノルボルネン (6.82 g) およびトルエン (42 ml) を投入した。このフラスコにトルエン (5 ml) に溶かした触媒として Pd (acac)₂ (3.9 mg)、トリシクロヘキシルホスフィン (3.6 mg) およびジクロロメタン (2 ml) に溶かしたジメチルアニリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (20.4 mg) を投入し、18 時間程度 90 で攪拌しながら反応させた。反応 18 時間後に、前記 30
反応物を過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を 65 で真空オープンで 24 時間乾燥し、ヘキシルノルボルネンと 5 - ノルボルネン - 2 - アセテートの共重合体 10.4 g を得た (収率 : 投入されたモノマー全量基準 51.0 重量%)。この重合体の重量平均分子量 (Mw) は 231,000 であり、Mw / Mn は 2.11 であった。

【 0 1 1 1 】

実施例 3 8 : 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート / ブチルノルボルネン付加共重合体の製造 (触媒 : Pd (acac)₂)

250 ml シュレンクフラスコに 5 - ノルボルネン - 2 - アリルアセテート (8.2 g) とブチルノルボルネン (3.2 g) およびトルエン (47 ml) を投入した。このフラスコにジクロロメタン (5 ml) に溶かした触媒として Pd (アセテート)₂ (3.2 mg)、トリシクロヘキシルホスフィン (4.0 mg) およびジメチルアニリウムテトラキ 50

ス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（40.0 mg）を投入して18時間程度90で攪拌しながら反応させた。反応18時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を65の真空オープンで24時間乾燥し、ブチルノルボルネンとノルボルネンカルボン酸ブチルエステルの共重合体8.85 gを得た（収率：投入されたモノマー全量基準77.8重量%）。この重合体の重量平均分子量（Mw）は198,300であり、Mw/Mnは3.44であった。

【0112】

実施例39：ノルボルネンカルボン酸ブチルエステル/フェニルノルボルネン付加共重合体の製造（触媒：Pd（アセテート）₂）

250 ml シュレンクフラスコにフェニルノルボルネン（4.5 g）とノルボルネンカルボン酸ブチルエステル（9.19 g）とトルエン（30 ml）を投入した。このフラスコにジクロロメタン（3 ml）に溶かした触媒としてPd（アセテート）₂（1.98 mg）、トリシクロヘキシルホスフィン（2.47 mg）およびジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（14.1 mg）を投入し、18時間90で攪拌しながら反応させた。反応18時間後に、前記反応物を過剰のエタノールに投入して白い共重合体沈殿物を得た。この沈殿物をガラス漏斗でろ過して回収した共重合体を65の真空オープンで24時間乾燥し、フェニルノルボルネンとノルボルネンカルボン酸ブチルエステルの共重合体8.28 gを得た（収率：投入されたモノマー全量基準60.5重量%）。この重合体の重量平均分子量（Mw）は132,000であり、Mw/Mnは2.69であった。

【0113】

比較例1：ジクロロメタン溶媒における5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステル重合（触媒：Pd（acac）₂）

重合温度を60に変更したことを除いては、実施例11と同様の方法で重合反応を実施して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合体1.23 g（投入された単量体全量に対して6.4重量%）を得た。

【0114】

比較例2～4：ジクロロメタン溶媒における重合温度80未満での5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（触媒：Pd（acac）₂）

以下の表5に示されているように重合温度を65、70、75に変更したことを除いては、実施例11と同様の方法で重合反応を実施して5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルを製造し、その結果を表5に示した。

【0115】

【表5】

表 5

比較例 番号	単量体 (mL)	温度 (°C)	時間 (h)	収率		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
比較例1	BENB(20)	60	18	1.23	6.4	124,600	1.54
比較例2	BENB(20)	65	18	1.30	6.7	134,200	1.67
比較例3	BENB(20)	70	18	1.52	7.8	137,100	1.68
比較例4	BENB(20)	75	18	2.15	11.1	146,100	1.88

【0116】

比較例5：[(アリル)PdCl]₂触媒による5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルの重合（単量体：触媒（モル比）=4000：1）

ドライボックス内で触媒である[(アリル)PdCl]₂（6.0 mg）、リチウムテ

トラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（22.5 mg）、トリシクロヘキシルホスフィン（12.0 mg）を100 mLシュレンクフラスコに投入し、このフラスコにトルエン5 mLを入れた。他の250 mLシュレンクフラスコに5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステル（10 mL）とトルエン20 mLを投入した。常温で触媒溶液を単量体溶液に投入し、反応温度を90 に上げた。90 で18時間程度反応させた後、反応物を過剰のエタノールに投入したが、重合体沈殿物は得られなかった。

【0117】

比較例6：[(アリル)PdCl]₂触媒による5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（単量体：触媒モル比=500：1）

ドライボックス内で触媒である[(アリル)PdCl]₂（18.8 mg）、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（70.6 mg）、トリシクロヘキシルホスフィン（36.1 mg）を100 mLシュレンクフラスコに投入し、このフラスコにトルエン5 mLを入れた。他の250 mLシュレンクフラスコに5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステル（5 mL）とトルエン20 mLを投入した。常温で触媒溶液を単量体溶液に投入し、反応温度を90 に上げた。90 で18時間程度反応させた後、反応物を過剰のエタノールに投入したが、重合体沈殿物は得られなかった。

10

【0118】

比較例7：[(アリル)PdCl]₂触媒による5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステルの重合（単量体：触媒モル比=100：1）

ドライボックス内で触媒である[(アリル)PdCl]₂（18.8 mg）、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（1.06 g）、トリシクロヘキシルホスフィン（36.1 mg）を100 mLシュレンクフラスコに投入し、このフラスコにトルエン10 mLを入れた。他の250 mLシュレンクフラスコに5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチルエステル（10 mL）とトルエン20 mLを投入した。常温で触媒溶液を単量体溶液に投入し、反応温度を90 に上げた。90 で18時間程度反応させた後、反応物を過剰のエタノールに投入したが、重合体沈殿物は得られなかった。

20

【0119】

比較例1～4から分かるように、重合温度が80 未満である場合には分子量が100,000以上であるが、重合収率が40%未満であった。比較例5～7の場合、ヒドロカルビル系列の配位子が配位された触媒を使用してエステルノルボルネン重合反応を実施した場合、重合体は得られなかった。このような触媒構造は前記実施例で使用された酸素原子が結合された配位子を有する触媒に比べて熱安定性が低下して単量体の極性官能基によって不活性化され、高温重合下で触媒活性を示さないと予想される。つまり、本発明によると、酸素原子価結合された配位子構造を有する触媒が重合温度80 以上である場合にも熱安定性を示し、環状オレフィンに結合された極性官能基によっても触媒の不活性化が起こらなくて分子量が100,000以上の重合体を得ることができた。

30

【0120】

実施例40～42：極性官能基を含む環状オレフィン系重合体を使用したフィルムの製作

実施例4、実施例19および実施例25で得た重合体を溶媒に混合して以下の表に記載したとおりの組成のコーティング溶液を製造した。コーティング溶液をナイフコーターまたはバーコーターを使用してガラス基板上にキャストした後、常温で1時間乾燥させて、再び窒素雰囲気と100 の温度で18時間乾燥させた。乾燥後、-10 で10秒間保持した後、ナイフでガラス基板上のフィルムを剥離して厚さ偏差が2%未満である均一な厚さの透明フィルムを得た。400～800 nmでのフィルムの光透過度および厚さを表6に示した。

40

【0121】

光学異方性測定：

アベ（Abbe）屈折計を使用して各々の透明フィルムに対する屈折率（n）を測定し、自動複屈折系（王子計測機器製造、KOBRA-21 ADH）を使用して面内の位相差値（R）を測定し、入射光とフィルム面との角度が50度（R）であるときの位相差値

50

を測定した後、以下の数式 2 によってフィルム厚さ方向と面内の x 軸との位相差値 (R_{th}) を計算した。

(数式 2)

【0122】

【数 2】

$$R_{th} = \frac{R_{\theta} \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

【0123】

また、R および R_{th} 値をフィルムの厚さで割って、屈折率差 (n_x - n_y) と (n_y - n_z) を計算した。

【0124】

【表 6】

表 6

分類	フィルム溶液組成		フィルム物性					
	重合体 (重量部)	溶媒 (重量部)	厚さ (μm)	光透過度 (%)	n (屈折率)	(n _x -n _y) ×10 ³	R _{th} (nm/μm)	(n _y -n _z) ×10 ³
実施例 40	実施例4の 重合体 (100)	THF(560)	114	92	1.52	0.008	5.78	5.78
実施例 41	実施例19の 重合体 (100)	MC(360), および TL(200)	120	92	1.50	0.009	2.13	2.13
実施例 42	実施例25の 重合体 (100)	TL(560)	103	91	1.51	0.012	3.29	3.29

【0125】

表 6 で、THF はテトラヒドロフラン、MC はメチレンクロライド、TL はトルエン。

【0126】

また、トリアセートセルロースフィルムに重ねて R を測定した場合、フィルムの R 値が増加する。これはフィルムが厚さ方向にネガティブ複屈折率 (n_y > n_z) を持つことを示す。

【0127】

前記光学異方性フィルムは、屈折率が以下の数式 3 を満足する。

(数式 3)

【0128】

【数 3】

$$n_x \cong n_y > n_z$$

【0129】

(式 3 において、n_x は面内低速軸の屈折率であり、n_y は面内高速軸の屈折率であり、n_z は厚さ方向の屈折率である)

【0130】

本発明の極性官能基を含む環状オレフィン系重合体を使用した光学異方性フィルムは環状オレフィン系重合体に導入される官能基の種類と含量によって厚さ方向の屈折率を変化させることができ、これにより液晶ディスプレイを含む種々のディスプレイ装置用の光学補償フィルムとして使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

実施例 4 3 : プチルエステルノルボルネン重合体フィルムと P V A 偏光フィルムとの接着性実験

実施例 1 9 の 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸プチルエステルの重合体を使用して製造したフィルムを 8 0 m A の電流で 6 m / 分のラインスピードで 3 回コロナ処理した後、接触角を測定した。水を使用した場合、接触角は 2 0 . 7 度であり、ダイオードメタンを使用した場合、接触角は 2 2 度であり、算出された表面張力は 7 6 . 9 M n / m であった。

【 0 1 3 2 】

コロナ処理後、3 0 分以内に十分に乾燥された P V A 偏光フィルム (ヨウ素型で透過度が 4 4 %) を 1 0 重量 % P V A 水溶液でロール圧搾した後、8 0 で 1 0 分間乾燥した。乾燥後、プチルエステルノルボルネン重合体フィルムが圧搾された P V A 偏光板は接着性が非常に優れていた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 3 】

本発明によると、エキソノーボネン - エステルモノマー 5 0 モル % 以上を含むエキソ - リッチノーボネン - エステル系モノマーのディールス - アルダー反応の反応温度および反応時間を調節することによって高収率を得ることができる。エキソ - リッチノーボネン - エステルモノマーが特定配位子を有する X 族遷移金属触媒システムの存在下で重合される時、大きな分子量を有するノーボネン - エステル系付加重合体を高収率で得ることができる。製造したノルボルネン - エステル系付加重合体は偏光板、リタレーションフィルムまたはガラス基板の保護フィルムとして利用することができるなど優れた光学特性を示し、多様な基板に対して高接着性を示す。

【 0 1 3 4 】

また、本発明の製造方法は、極性官能基を含むエンド異性体による触媒活性の低下を避けることができる極性官能基を含む環状オレフィン重合方法できわめて少量の触媒を使用しながら優れた重合結果を得ることができ、また、本発明の製造方法で製造される極性官能基を含むノルボルネン系重合体は透明で金属や他の極性官能基を有する重合体に対する付着性が良好であり、誘電定数が低く、熱安定性および強度の大きく改善された絶縁性電子材料などとして使用することができる。また、本発明の製造方法で製造される極性官能基を含む環状オレフィン系付加重合体からなる光学異方性フィルムは環状オレフィン系付加重合体に導入される官能基の種類と含量によって厚さ方向の屈折率の調節が可能であるので、多様な用途の表示素子用光学補償フィルムとして使用することができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 チュン、スン - ホ
大韓民国、305 - 340 テジョン - シティ、ユソン - グ、トリョン - ドン、エルジ サテク
8 - 505 (番地なし)
- (72)発明者 キム、ウォン - グク
大韓民国、302 - 280 テジョン - シティ、ソ - グ、ウォルピョン - ドン、ファンシルタウン
アパート 115 - 1203 (番地なし)
- (72)発明者 イム、テ - スン
大韓民国、305 - 340 テジョン - シティ、ユソン - グ、トリョン - ドン、エルジ ケミカル
サテク 3 - 410 (番地なし)
- (72)発明者 キム、ホン
大韓民国、305 - 340 テジョン - シティ、ユソン - グ、トリョン - ドン、エルジ ケミカル
エンプロイーズ アパート 2 - 308 (番地なし)
- (72)発明者 イ、チュン - ミン
大韓民国、305 - 340 テジョン - シティ、ユソン - グ、トリョン - ドン、エルジ ケミカル
サテク 7 - 204 (番地なし)

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 米国特許出願公開第2002/0052454 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70

G02B 1/04

G02B 5/30