

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-52347

(P2006-52347A)

(43) 公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8F 232/04	(2006.01)	CO8F 232/04	4J100
CO8F 4/70	(2006.01)	CO8F 4/70	4J128

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2004-235882 (P2004-235882)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成16年8月13日 (2004.8.13)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	大嶋 昇 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法は、全単量体中に、アルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン化合物を20~80モル%と、特定の環状オレフィン系化合物とを含有する単量体組成物を、パラジウム系触媒を用いて付加共重合することを特徴としている。

【効果】 本発明によれば、立体異性体が共存したアルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを単量体として用いた場合にも、高い重合転化率まで容易に付加共重合が可能で、分子量調節剤などにより分子量を制御することもできる環状オレフィン系付加共重合体の製造方法を提供することができる。また、本発明に係る付加共重合体は、脂環式炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒に溶解し、溶液流延法による成形加工が可能であって、シート、フィルムなどの形態で透明性を有し、吸湿性が低く、しかも柔軟性、韌性をも有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全単量体中に、

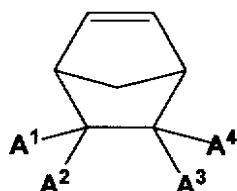
下記式(1)で表される化合物を20～80モル%、

下記式(2)で表される化合物を1～20モル%、および

下記式(3)で表される化合物を10～70モル%

含有する単量体組成物を、パラジウム系触媒を用いて付加共重合することを特徴とする環状オレフィン系付加共重合体の製造方法；

【化1】



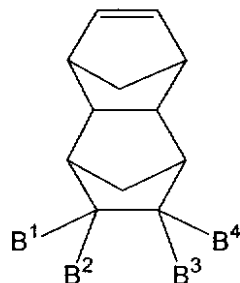
… (1)

10

(式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数2～10のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは炭素数2～10のアルキル基を示す。)、

20

【化2】



… (2)

30

(式(2)中、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた炭化水素基、 B^1 と B^2 または B^1 と B^3 で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニミド基、および一般式

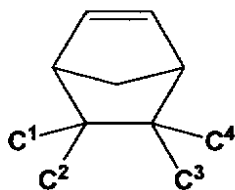


(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、アルキル基が炭素数1～5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1～3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基であり、kは0～5の整数を示す。)

40

で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)、

【化3】



… (3)

(式(3)中、 $C^1 \sim C^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲ

50

ン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)。

【請求項 2】

前記式 (1) で表される化合物が、 e n d o 体 / e x o 体の比が 6 0 / 4 0 ~ 9 5 / 5 である、炭素数 3 ~ 6 のモノアルキル置換のビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンであることを特徴とする請求項 1 に記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記式 (1) で表される化合物が、 e n d o 体 / e x o 体の比が 6 0 / 4 0 ~ 9 5 / 5 の、 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記式 (2) において、 B¹ ~ B⁴ の少なくとも一つが、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基が炭素数 1 ~ 3 であるアルコキシカルボニル基、アルコキシ基が炭素数 1 ~ 3 であるトリアルコキシシリル基よりなる群から選ばれる基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記式 (3) で表される化合物が、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。

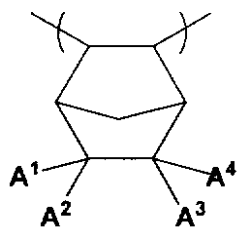
【請求項 6】

パラジウム系触媒が、
 1) パラジウム化合物、
 2) 炭素数 3 ~ 1 5 のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれる基を有し、かつコーンアングル (Cone Angle deg) が 1 7 0 ~ 2 0 0 であるホスフィン化合物、前記ホスフィン化合物のホスフォニウム塩、および前記ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体から選ばれた少なくとも 1 種、
 3) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物
 を含む多成分系触媒であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。

【請求項 7】

下記式 (4) で表される構造単位を 2 0 ~ 8 0 モル%、
 下記式 (5) で表される構造単位を 1 ~ 2 0 モル%、および
 下記式 (6) で表される構造単位を 1 0 ~ 7 0 モル%
 含有することを特徴とする環状オレフィン系付加共重合体；

【化 4】



… (4)

(式 (4) 中、 A¹ ~ A⁴ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数 2 ~ 1 0 のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、 A¹ ~ A⁴ の少なくとも一つは炭素数 2 ~ 1 0 のアルキル基を示す。)、

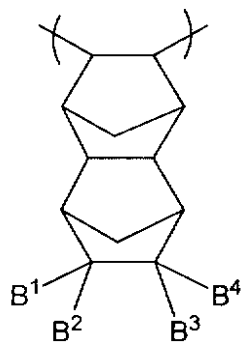
10

20

30

40

【化 5】



… (5)

10

〔式(5)中、B¹～B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた炭化水素基、B¹とB²またはB¹とB³で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニミド基、および一般式

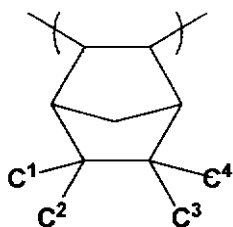


(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、アルキル基が炭素数1～5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1～3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基であり、kは0～5の整数を示す。)

20

で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。〕、

【化 6】



… (6)

30

(式(6)中、C¹～C⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)

【請求項 8】

ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が10,000～200,000、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が30,000～500,000であることを特徴とする請求項7に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 9】

請求項7または8に記載の環状オレフィン系付加共重合体からなることを特徴とするフィルムまたはシート。

40

【請求項 10】

請求項7または8に記載の環状オレフィン系付加共重合体を、溶液流延法により成形してなることを特徴とするフィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状オレフィン系付加重合体の製造方法、環状オレフィン系付加共重合体ならびにその用途に関する。詳しくは、本発明は、アルキル置換基を有する環状オレフィン系化合物を、特定の環状オレフィン系化合物とを付加共重合することにより得られ、柔軟

50

性と優れた透明性とを兼ね備え、炭化水素溶媒に可溶で、透明なフィルムまたはシートの製造に好適な環状オレフィン系付加重合体、その製造方法、ならびにその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン(ノルボルネン)の付加重合体は、透明性に優れた重合体であって、ニッケル触媒やパラジウム触媒などを用いて製造できることが従来より知られている。しかしながら、この付加重合体は、ガラス転移温度が370~390と非常に高く成形が困難である上、フィルムなどに成形した場合には韌性がなく、脆いものであった。このため、成形加工性に優れ、韌性を有する環状オレフィン系付加重合体が望まれていた。

10

【0003】

環状オレフィン系樹脂の付加重合体で、柔軟性を有するものとして、アルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの付加重合体が提案されている(特許文献1~3参照)。このような付加重合体の原料となる、アルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンは、通常、シクロペンタジエンと-オレフィンとのDiels-Alder反応により合成されるが、これにより得られたアルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンは、endo体(エンド体)とexo体(エキソ体)の立体異性体比は60/40~90/5の範囲にあり、endo体の割合が多いものである。

【0004】

ところで、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンカルボン酸エステルや、ジシクロペンタジエンなどの単量体を、パラジウム触媒を用いて付加重合する場合には、endo体とexo体では重合活性が異なり、exo体では重合速度が速く、endo体では遅いことが知られている(特許文献1、非特許文献1~4参照)。しかしながらアルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの付加重合に関しては、立体異性体による差異については知られていなかった。

20

【0005】

本発明者は、アルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの付加重合について検討したところ、アルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの付加重合では、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの付加重合と同様に、用いる触媒によって重合反応の挙動および生成する重合体の性状が異なることを確認した。

30

【0006】

すなわち、ニッケル触媒を用いての重合では、多量の触媒が必要ではあるが、単量体として、立体異性体であるendo体/exo体の割合が60/40~95/5であるアルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを用いた場合であっても、重合体への転化率が90%を超えるまで、重合系は均一に透明であった。しかしながらこの場合には、生成するアルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの付加重合体は光学的に透明であるものの、フィルムを形成した場合の機械的強度および韌性には劣るものであった。

40

【0007】

一方、パラジウム触媒を用い、分子量調節剤の存在下、炭化水素溶媒中でアルキル置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを付加重合した場合には、exo体の重合反応がendo体よりも速く、exo体の存在する重合の前半においては重合速度も速く重合系は均一透明であり、この段階で回収した重合体から形成したフィルムも透明であって、しかもニッケル触媒を用いて製造した場合よりも機械的強度、伸びなどの点で優れ、韌性を有することがわかった。しかし、重合反応の後半においてexo体の単量体がなくなり、endo体の単量体由来の重合体が生成するにつれて、重合系は不透明なものとなり、回収した重合体から形成したフィルムも不透明なものとなった。これらの結果から、パラジウム触媒を用いた場合には、重合の前半で重合を停止することにより、光学

50

的に透明な付加重合体が得られることがわかったが、原料中に多く存在する *endo* 体の単量体を未反応で多く残すため、経済的に不利であるうえ、重合系から未反応単量体を分離除去する操作が必要となり生成重合体を回収する操作が煩雑であるという問題がある。

【0008】

アルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを付加重合する技術としては、アルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンとトリエトキシシリルピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンとを、分子量調節剤が存在しない系で付加重合することが提案されている(特許文献4参照)。これによれば、ガラス上やシリコンウエハー上で重合およびキャストされた薄膜状のフィルムが透明であることが記載されているが、フィルムの膜厚が厚い場合の透明性、重合体の分子量、重合体への転化率はいずれも不明である。

10

【0009】

なお、アルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの *exo* 体割合を増加させる方法としては、臭化水素の付加およびアルカリによる臭素の脱離により、ジシクロペンタジエンの *endo* 体を *exo* 体へ異性化する方法〔G. L. Nelsonら、Synthesis, 105(1975)〕を適用する方法が挙げられ、これにより、*endo* 体/*exo* 体の比を50/50前後まで変えることができる。しかしながら、このような煩雑な工程により *exo* 体量を増加させた単量体を用いた場合にも、パラジウム触媒を用いての付加重合では依然として上述の問題を有している。また、単量体中の *endo* 体と *exo* 体とは沸点差がほとんど無いため、蒸留によりこれらを完全に分離することは困難である。

20

【0010】

このため、たとえば立体異性体である *endo* 体/*exo* 体の割合が60/40~95/5である場合などの、立体異性体が共存したアルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを単量体として用い、高い転化率まで重合を行った場合であっても重合体がシート、フィルムなどの形態で透明性を有し、柔軟性をも有する付加重合体を製造する方法の出現が望まれている。

【特許文献1】特許第3476466号公報

【特許文献2】特許第3534127号公報

【特許文献3】特開2002-12624号公報

【特許文献4】米国特許第6,455,650号

30

【非特許文献1】Organometallics Vol. 20, 2802-2812 (2001)

【非特許文献2】Macromol. Symp. Vol. 89, 433-442(1995)

【非特許文献3】Macromol. Symp. Vol. 133, 1-10(1998)

【非特許文献4】J. Polymer Sci. B Vol. 41, 2185-2199(2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、立体異性体が共存したアルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、特に *endo* 体を多く含有するアルキル置換基を有するピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを単量体として用いた場合にも、高い重合転化率まで容易に付加重合が可能で、分子量調節剤などにより分子量を制御することもでき、得られた付加重合体がシート、フィルムなどの形態で透明性を有し、柔軟性、靱性をも有するような、環状オレフィン系付加重合体の製造方法、環状オレフィン系付加重合体、ならびに該環状オレフィン系付加重合体からなるフィルムまたはシートを提供することを課題としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法は、全単量体中に、

下記式(1)で表される化合物を20~80モル%、

下記式(2)で表される化合物を1~20モル%、および

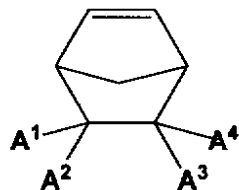
下記式(3)で表される化合物を10~70モル%

50

含有する単量体組成物を、パラジウム系触媒を用いて付加共重合することを特徴としている。

【0013】

【化1】



… (1)

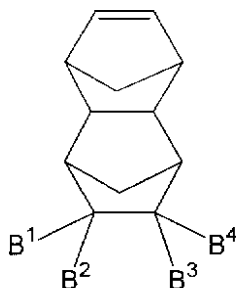
10

【0014】

(式(1)中、A¹～A⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数2～10のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、A¹～A⁴の少なくとも一つは炭素数2～10のアルキル基を示す。)

【0015】

【化2】



… (2)

20

【0016】

(式(2)中、B¹～B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた炭化水素基、B¹とB²またはB¹とB³で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニミド基、および一般式

30

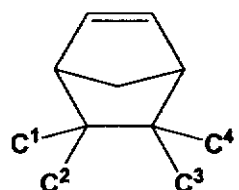
$-(CHR^1)_k-X$

(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、アルキル基が炭素数1～5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1～3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基であり、kは0～5の整数を示す。)

で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。]

【0017】

【化3】



… (3)

40

【0018】

(式(3)中、C¹～C⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲ

50

ン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)

このような本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法では、前記式(1)で表される化合物が、endo体/exo体の比が60/40~95/5である、炭素数2~10のモノアルキル置換のビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであることが好ましく、また、前記式(1)で表される化合物が、endo体/exo体の比が60/40~95/5の、5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであることが好ましい。

【0019】

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、前記式(2)において、 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも一つが、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基が炭素数1~3であるアルコキシカルボニル基、アルコキシ基が炭素数1~3であるトリアルコキシシリル基よりなる群から選ばれる基であることが好ましい。

10

【0020】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法では、前記式(3)で表される化合物が、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであることが好ましい。

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法では、パラジウム系触媒が、

1)パラジウム化合物、

2)炭素数3~15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれる基を有し、かつコーンアングル(Cone Angle deg)が170~200であるホスフィン化合物、前記ホスフィン化合物のホスフォニウム塩および前記ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体から選ばれる少なくとも1種、

20

3)イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物を含む多成分系触媒であることが好ましい。

【0021】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、

下記式(4)で表される構造単位を20~80モル%、

下記式(5)で表される構造単位を1~20モル%、および

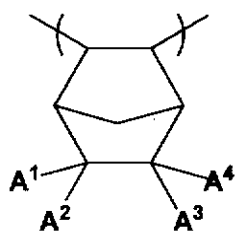
下記式(6)で表される構造単位を10~70モル%

含有することを特徴としている。

【0022】

30

【化4】



… (4)

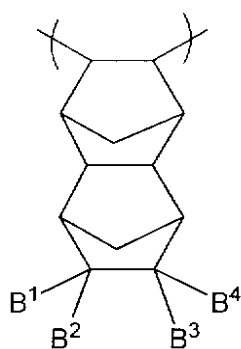
【0023】

40

(式(4)中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数3~10のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは炭素数2~10のアルキル基を示す。)

【0024】

【化5】



… (5)

10

【0025】

〔式(5)中、B¹～B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた炭化水素基、B¹とB²またはB¹とB³で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニミド基、および一般式



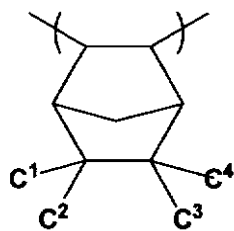
(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、アルキル基が炭素数1～5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1～3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた置換基であり、kは0～5の整数を示す。)

20

で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。〕

【0026】

【化6】



… (6)

30

【0027】

(式(6)中、C¹～C⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)

このような本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が10,000～200,000、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が30,000～500,000であることが好ましい。

40

【0028】

本発明のフィルムまたはシートは、上記本発明の環状オレフィン系付加共重合体からなることを特徴としている。

また、本発明のフィルムまたはシートは、上記本発明の環状オレフィン系付加共重合体を、溶液流延法により成形してなることを特徴としている。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、立体異性体が共存したアルキル置換基を有するビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを単量体として用いた場合にも、高い重合転化率まで容易に付加共重合が可能で、分子量調節剤などにより分子量を制御することもできる環状オレフィン系付

50

加共重合体の製造方法を提供することができる。また、本発明に係る付加共重合体は、脂環式炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒に溶解し、溶液流延法による成形加工が可能であって、シート、フィルムなどの形態で透明性を有し、吸湿性が低く、しかも柔軟性、靱性をも有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明について具体的に説明する。

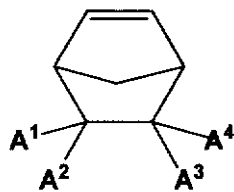
・環状オレフィン系付加共重合体の製造方法

<単量体組成物>

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法では、全単量体中に、下記式(1)で表される化合物(以下、特定単量体(1)ともいう)を20~80モル%、下記式(2)で表される化合物(以下、特定単量体(2)ともいう)を1~20モル%、および下記式(3)で表される化合物(以下、特定単量体(3)ともいう)を10~70モル%の割合で含有する単量体組成物を付加共重合する。

【0031】

【化7】



... (1)

10

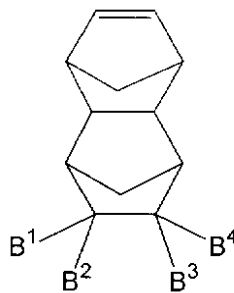
20

【0032】

(式(1)中、A¹~A⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数2~10のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、A¹~A⁴の少なくとも一つは炭素数2~10のアルキル基を示す。)、

【0033】

【化8】



... (2)

30

【0034】

(式(2)中、B¹~B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた炭化水素基、B¹とB²またはB¹とB³で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニイミド基、および一般式

- (CHR¹)_k - X

(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1~5のアルコキシカルボニル基、アルキル基が炭素数1~5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1~3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、R¹は水素原子または炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた置換基であり、kは0~5の整数を示す。)

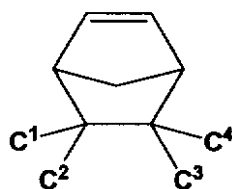
で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)、

40

50

【0035】

【化9】



… (3)

【0036】

10

(式(3)中、 $C^1 \sim C^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)

本発明において用いられる特定単量体(1)は、上記式(1)で表されるアルキル置換環状オレフィン化合物であり、その具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、以下に挙げる化合物を例示することができる。

5 - メチル - 6 - エチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - エチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5, 6 - ジエチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - プロピル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - ブチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

20

5 - ペンチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - ヘキシル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - オクチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - デシル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - クロロ - 6 - ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エン、

5 - フロロ - 6 - ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エンなど。

【0037】

このような特定単量体(1)としては、上記式(1)で表される化合物がいずれも好ましく用いられるが、上記式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ のうちの一つのみが炭素数2~10、好ましくは炭素数3~6のアルキル基であって、それ以外の $A^1 \sim A^4$ が水素原子である化合物、すなわち炭素数2~10のモノアルキル置換のビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エンであることが好ましく、炭素数3~6のモノアルキル置換のビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エンであることがより好ましく、5 - ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エンであることが特に好ましい。

30

【0038】

特定単量体(1)は、炭素数2~10のモノアルキル置換のビスクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - エンである場合などには、endo体とexo体との立体異性体を有し、通常は両者の混合物である。本発明においては、付加共重合に供する特定単量体(1)の立体異性体の割合を特に限定するものではないが、立体異性体を分離していないものを好ましく用いることができ、endo体/exo体の比が60/40~95/5の範囲のものがより好ましく用いられる。特定単量体(1)が、立体異性体をこのような範囲の割合で有する場合には、Diels-Alder反応などにより合成された特定単量体(1)に相当する化合物をそのまま用いることができるため、原料の入手が容易で経済的であるため好ましい。

40

【0039】

このような特定単量体(1)は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法において用いられる特定単量体(1)の割合は、全単量体中、20~80モル%、好ましくは30~70モル%である。

【0040】

特定単量体(1)の割合が、全単量体中、20モル%未満では、フィルムまたはシート

50

とした場合に靱性が劣る場合があり、また、80モル%を超えると、フィルムまたはシートとした場合に十分な透明性が得られない場合がある。

【0041】

本発明において用いられる特定単量体(2)は、上記式(2)で表される環状オレフィン化合物であり、その具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、以下に挙げる化合物を例示することができる。

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]デカ-9-エン、

4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]デカ-9-エン、

4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]デカ-9-エン、

4-プロピルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]デカ-2-エン、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸エチル、

4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、

4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル

4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸エチル、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸プロピル

、
テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボン酸メチル、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル-5-カルボン酸t-ブチル、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-N-シクロヘキシルカルボンイミド、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-N-エチルカルボンイミド、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,4-N-シクロヘキシルスクシンイミド

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-無水ジカルボン酸、

4-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、

4-トリエトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、

4-メチルジメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、

4-メチルジエトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン。

【0042】

このような特定単量体(2)としては、上記式(2)で表される化合物がいずれも好ましく用いられるが、上記式(2)中、B¹~B⁴の少なくとも一つが、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基が炭素数1~3であるアルコキシカルボニル基、アルコキシ基が炭素数1~3であるトリアルコキシシリル基よりなる群から選ばれる基であることがより好ましい。

【0043】

これらの特定単量体(2)は、シクロドデセン類の単量体であるため、特定単量体(1)のexo体が重合で消費された後に残る特定単量体(1)のendo体と共重合性がよいため、該endo体の連鎖による不透明な重合体の生成を防止することができる。本発明において、特定単量体(2)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0044】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法において用いられる特定単量体(2)の割合は、全単量体中、1.0~20モル%、好ましくは2.0~15モル%、さらに好ましくは3~10モル%である。

【0045】

特定単量体(2)の割合が、全単量体中、1.0モル%未満では、光学的に透明なフィルムまたはシートが得られない場合があり、また、20モル%を超えると重合活性の低下を招いたり、生成重合体のフィルムまたはシートが靱性のないものとなる場合がある。

【0046】

本発明において用いられる特定単量体(3)は、上記式(3)で表される環状オレフィン化合物であり、その具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、以下に挙げる化合物を例示することができる。

ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、
5-メチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、
5、5-ジメチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、
5、6-ジメチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、
5-クロロ-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、
5-フロロ-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、
5-メトキシ-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン。

【0047】

このような特定単量体(3)としては、上記式(3)で表される化合物がいずれも好ましく用いられるが、このうちビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを用いると、得られる付加共重合体の機械的強度が特に優れたものとなるため好ましい。本発明において、特定単量体(3)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0048】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法において用いられる特定単量体(3)の割合は、全単量体中、10~70モル%、好ましくは20~60モル%、さらに好ましくは30~50モル%である。

【0049】

特定単量体(3)の割合が、全単量体中、10モル%未満では、得られる付加共重合体から成形されるフィルムまたはシートが、機械的強度に劣るものとなり、光学的に不透明なものとなる場合があり、また、70モル%を超えると、得られる付加共重合体から成形されたフィルムまたはシートからの、残留する溶媒の除去が困難になる場合がある。

【0050】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法においては、単量体組成物が、上述した特定単量体(1)、(2)および(3)以外の付加重合可能な環状オレフィン系単量体を、本発明の目的を損なわない範囲において含有していてもよい。

【0051】

具体的には、たとえば、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,8-ジエンなどのトリシクロデセン類の単量体を、全単量体中5~30モル%の範囲で、得られる付加重合体の靱性を向上させるために用いることができる。このうち、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,8-ジエンを単量体として用いた場合は、耐熱劣化を防止するために、生成した付加重合体の炭素・炭素不飽和結合の少なくとも95%以上を水素化することが望ましい。

【0052】

また、たとえば、5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-トリエトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンなどの単量体を、全単量体中0.2~10モル%の範囲で、得られる付加重合体の接着性・密着性を向上させるために、また、得られるフィルムまたはシートに酸発生剤を加えて付加重合体を架橋体と

10

20

30

40

50

するために、用いることができる。

<パラジウム系触媒>

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法においては、上述した単量体組成物の付加共重合反応を、パラジウム系触媒の存在下に行う。

【0053】

本発明においては、環状オレフィン系単量体を付加共重合させることが可能なパラジウム系触媒をいずれも用いることができるが、特に、パラジウム系触媒が、

1) パラジウム化合物、
2) 炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリアル基から選ばれる基を有し、かつコーンアングル(Cone Angle deg)が170～200であるホスフィン化合物、前記ホスフィン化合物のホスフォニウム塩、および前記ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体から選ばれる少なくとも1種、

3) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物

を含む多成分系触媒(以下、多成分系触媒(1)という)であることが好ましい。

多成分系触媒(1)

多成分系触媒(1)は、上述の1)、2)および3)の各成分を含有する。

1) パラジウム化合物

多成分系触媒(1)を構成するパラジウム化合物としては、パラジウムの有機カルボン酸塩、有機亜リン酸塩、有機リン酸塩、有機スルホン酸塩、ベータジケトン化合物、ハロゲン化物などが挙げられ、これらのうち、炭化水素溶媒に溶解しやすく、重合活性が高い化合物である点で、パラジウムの有機カルボン酸塩、ベータジケトン化合物、ジベンジリデンアセトン化合物が好ましく用いられる。

【0054】

これらのパラジウム化合物の具体例としては、パラジウムの酢酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、酪酸塩、アジピン酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オレイン酸塩、ドデカン酸塩、ネオデカン酸塩、1,2-シクロヘキサジカルボン酸塩、5-ノルボルネン-2-カルボン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、テレフタル酸塩、ナフトエ酸塩などのパラジウムの有機カルボン酸塩、酢酸パラジウムのトリシクロヘキシルホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリ(o-トリル)ホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリシクロヘキシルホスフィン錯体などのパラジウムの有機カルボン酸の錯体、パラジウムのジブチル亜リン酸塩、ジブチルリン酸塩、ジオクチルリン酸塩、リン酸ジブチルエステル塩などの亜リン酸塩、リン酸塩、パラジウムのドデシルベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などのパラジウムの有機スルホン酸塩、ビス(アセチルアセトナート)パラジウム、ビス(ヘキサフロロアセチルアセトナート)パラジウム、ビス(エチルアセトアセテート)パラジウム、ビス(フェニルアセトアセテート)パラジウムなどのパラジウムのベータジケトン化合物、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジプロモビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、ジプロモビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、 $[C_3H_5N_2]_2[PdCl_4]$ で表されるイミダゾール錯体、 $[Ph_3PCH_2C(O)CH_3]_2[Pd_2Cl_6]$ で表されるアセトニルトリフェニルホスフォニウム錯体などのパラジウムのハロゲン化物錯体等が挙げられる。

【0055】

また、ジベンジリデンアセトンパラジウム $[Pd_2(dba)_3]$ など(dbaはジベンジリデンアセトンを示す)、アリアルクロライド、ベンジルクロライド、プロモベンゼン、クロロベンゼン、プロモナフタレンなどのハロゲン化物との組み合わせで、後述する特定のホスフィン化合物の存在下でアリアルまたはアリルパラジウムハライドを形成する0価のパラジウム化合物も挙げられる。

【0056】

多成分系触媒(1)の調製では、このようなパラジウム化合物を1種単独で用いてもよ

10

20

30

40

50

く、2種以上組み合わせて用いてもよい。

2) 炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれる基を有し、かつコーンアングル (Cone Angle deg) が170～200であるホスフィン化合物、前記ホスフィン化合物のホスフォニウム塩、および前記ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体から選ばれる少なくとも1種

多成分系触媒(1)を構成しうるホスフィン化合物は、炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれる基を有し、かつコーンアングル (Cone Angle deg) が170～200であるホスフィン化合物である。

【0057】

ここで、第三級ホスフィン化合物のコーンアングル deg (Cone Angle deg) は C . A . Tolman (Chem. Rev. Vol. 77, 313 (1977)) によって計算されており、金属原子とリン原子の結合距離を2.28として、金属とリン原子の三つの置換基で形成されるモデルで測定される円錐角である。

10

【0058】

本発明で好ましく用いられる、コーンアングル degが170～200のホスフィン化合物としては、例えば、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-t-ブチルフェニルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリ(t-ブチル)ホスフィン、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィンなどが具体例として挙げられる。また、ジ-t-ブチル-2-ピフェニルホスフィン、ジ-t-ブチル-2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2-ピフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2'-i-プロピル-2-ピフェニルホスフィンなども挙げられる。

20

【0059】

本発明で好ましく用いられる多成分系触媒を構成しうるホスフォニウム塩は、上記特定のホスフィン化合物のホスフォニウム塩であり、電子供与性のリン化合物である上記特定のホスフィン化合物と、超強酸、スルホン酸およびカルボン酸などから選ばれたプロトン酸と反応して得られるホスフォニウム塩である。このようなホスフォニウム塩としては、具体的には

トリシクロヘキシルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリt-ブチルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムテトラフルオロボレート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムオクタノエート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムアセテート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムトリフロロメタンスルフォナート、
 トリt-ブチルホスフォニウムトリフロロメタンスルフォナート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムp-トルエンスルフォナート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロアンチモナート、
 トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロホスフォナート、
 などが挙げられる。

30

【0060】

多成分系触媒(1)を構成しうる、前記ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体とは、前記特定のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物とのモル比が1:1の錯体である。ここで、有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム化合物もしくはジアルキルアルミニウム化合物が好ましい。

40

【0061】

このような錯体としては、具体的には、たとえば、
 トリシクロヘキシルホスフィンのトリメチルアルミニウム錯体
 トリシクロヘキシルホスフィンのトリエチルアルミニウム錯体
 トリシクロヘキシルホスフィンのトリスブチルアルミニウム錯体
 トリシクロヘキシルホスフィンのジイソブチルアルミニウムヒドリド錯体

50

トリ（ペンタフルオロフェニル）ホスフィンのトリエチルアルミニウム錯体
 トリ（*o*-トリル）ホスフィンのトリエチルアルミニウム錯体
 などが挙げられる。

【0062】

多成分系触媒（1）では、これらのホスフィン化合物、ホスフォニウム塩およびホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体からえらばれる化合物を、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

3）イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物

多成分系触媒（1）を構成し得るイオン性ホウ素化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが挙げられる。

10

【0063】

また、多成分系触媒（1）を構成し得るイオン性アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、

20

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミナート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕アルミナート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）アルミナート
 などが挙げられる。

【0064】

これらのイオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

30

4）有機アルミニウム化合物

本発明で好ましく用いられるパラジウム系触媒である上記多成分系触媒（1）は、上述の1）～3）の各触媒成分に加えて、さらに、触媒の活性向上や酸素に対する影響を少なくするための、4）有機アルミニウム化合物を含有することも好ましい。

【0065】

上述の多成分系触媒に含有することのできる有機アルミニウム化合物としては、例えば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムプトキシド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、などのトリアルキルアルミニウム化合物、ジアルキルアルミニウムヒドリド化合物、ジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物およびジアルキルアルミニウムハライドなどを挙げることができる。

40

【0066】

多成分系触媒（1）は、特に限定されるものではないが、上述した各触媒成分を、以下の割合で含有することが好ましい。

1）パラジウム化合物：単量体1モルに対して、0.0005～0.02ミリモルPd原子、

2）炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれる基を有し、かつコーンアングル（Cone Angle deg）が170～200であるホスフィン化

50

合物、前記ホスフィン化合物のホスフォニウム塩、または前記ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体：パラジウム化合物 1) の Pd 1 グラム原子に対して、ホスフィン原子換算で 0.2 ~ 3.0 グラム原子、

3) イオン性ホウ素化合物またはイオン性アルミニウム化合物：パラジウム化合物の Pd 1 グラム原子当たり、0.1 ~ 10 モル、

4) 有機アルミニウム化合物：必要に応じて用いられる成分であるため含有しなくてもよいが、含有する場合、好ましくはパラジウム化合物 1) の Pd 1 グラム原子当たり、0.1 ~ 20 モル。

【0067】

多成分系触媒 (1) は、単量体と溶媒との混合物中へ、上記 1) ~ 3) および必要に応じて 4) の各触媒成分を、同時にまたは逐次に添加して調製してもよく、また、1, 3-シクロヘキサジエン、ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン、ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エン、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、テトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エンなどの環状ジエンもしくは環状オレフィン、あるいは 1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエンなどの直鎖状ジエン化合物の存在下に、上記 1) ~ 3) および必要に応じて 4) の各触媒成分を、同時にまたは逐次に添加し、さらに熟成して調製してもよい。

10

多成分系触媒 (2)

本発明においては、パラジウム系触媒として、

2-1) パラジウム-炭素結合を有するパラジウムの有機金属化合物、

20

2-2) ホスフィン化合物、

2-3) イオン性ホウ素化合物

を含有する多成分系触媒 (2) を用いることもできる。

【0068】

2-1) パラジウム-炭素結合を有するパラジウムの有機金属化合物としては、具体的には、たとえば、(アリル)パラジウムクロライドのダイマー、(アリル)パラジウムトリフルオロアセテートダイマー、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロライド、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)トリフレート、(メタリル)パラジウムクロライド、(フェニル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)トリフレート、(フェニル)パラジウムクロライド、(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム(メチル)クロライド、(ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン)パラジウムクロライドダイマーなどが挙げられ、このような化合物を 1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせ用いてもよい。

30

【0069】

2-2) ホスフィン化合物としては、多成分系触媒 (1) の触媒成分 2) で挙げたホスフィン化合物、すなわち、炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有し、そのコーンアングル (Cone Angle deg) が 170 ~ 200 のホスフィン化合物が挙げられ、このうち、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィンが好ましい。多成分系触媒 (2) においては、ホスフィン化合物が、2-1) 成分であるパラジウム-炭素結合を有する有機金属錯体化合物の配位子として

40

【0070】

2-3) イオン性ホウ素化合物は、多成分系触媒 (1) の触媒成分 3) で挙げたイオン性ホウ素化合物と同様であるが、このうち、アルカリカチオンのイオン性ホウ素化合物が好ましい。具体的には、たとえば、

リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

ナトリウムテトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、

リチウムテトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、

カリウムテトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート

などが挙げられる。

50

【0071】

多成分系触媒(2)は、特に限定されるものではないが、上述した各触媒成分を、以下の割合で含有することが好ましい。

2-1)パラジウム-炭素結合を有するパラジウムの有機金属化合物：単量体1モルに対して、0.0005~0.02ミリモルPd原子、

2-2)ホスフィン化合物：パラジウムの有機金属化合物2-1)のPd1グラム原子に対して、ホスフィン原子換算で0.2~3.0グラム原子、

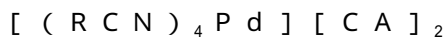
2-3)イオン性ホウ素化合物：パラジウムの有機金属化合物2-1)のPd1グラム原子当たり、0.1~10モル。

単一錯体触媒(3)

また本発明においては、パラジウム系触媒として、パラジウム-炭素結合を有さない単一錯体触媒(3)を用いることもできる。

【0072】

具体例としては、下記一般式で表される錯体が挙げられる。



上記式中、Rはメチル基、エチル基、iso-プロピル基、tert-ブチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタニル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル基などの、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基を示し、

CAは BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3C(O)O^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、などで表される超強酸の対アニオンを示す。

【0073】

このようなパラジウムの単一錯体触媒(3)は、単量体1モルに対して、0.01~5.0ミリモルPd原子の範囲で用いられる。

本発明においては、パラジウム系触媒として、上述した多成分系触媒(1)、(2)および単一錯体触媒(3)、あるいはその他のパラジウム系触媒をいずれも用いることができるが、単一錯体触媒(3)は炭化水素溶媒への溶解性が比較的乏しく重合活性がやや低いものであり、多成分系触媒(2)は、触媒成分2-1)の錯体の合成工程が煩雑で、該錯体が空气中で不安定であることから、多成分系触媒(1)を用いることが特に好ましい。

<環状オレフィン系付加共重合体の製造>

付加共重合

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、上述の単量体組成物を、パラジウム系触媒を用いて付加共重合する。

【0074】

本発明に係る付加共重合は、通常、重合溶媒中で行う。重合の溶媒としては、特に限定されるものではないが、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などの溶媒を、1種単独で、または2種以上組み合わせ用いることができる。これらのうち、脂環式炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒が好ましい。このような重合溶媒は、単量体組成物100重量部に対し、通常50~2,000重量部の範囲で用いることができる。

【0075】

本発明に係る付加共重合は、分子量調節剤の存在下に行うことが好ましい。付加共重合を分子量調節剤の存在下に行う場合には、得られる付加共重合他の分子量分布を好適に制御することができ、フィルムまたはシートに成型する際に好適な溶液粘度に制御することができる。

【0076】

10

20

30

40

50

本発明においては、分子量調節剤として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、トリメチルシリルエチレンなどの α -オレフィン化合物、水素、トリエチルシラン、トリブチルシラン、メタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール等を用いることができる。これらの分子量調節剤は全単量体に対して、0.001~10モル%の範囲で好適に用いることができる。

【0077】

また、本発明においては、分子量調節剤として、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ボランエーテル錯体、アランエーテル錯体などを用いてもよい。これらの分子量調節剤は、パラジウム系触媒のパラジウム原子1モルに対し、5~1000モルの範囲で好適に用いることができる。

10

【0078】

本発明の付加共重合においては、これらの分子量調節剤を1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。本発明では、上述した分子量調節剤のうち、 α -オレフィン化合物を用いることが好ましく、エチレンを用いることがより好ましい。

【0079】

本発明に係る付加共重合では、重合温度は、通常0~150、好ましくは50~150、より好ましくは70~100の範囲であるのが望ましい。

本発明においては、上述した単量体組成物の各成分を一括して仕込む方式や、逐次添加する方式をいずれも採用することができるが、バッチ重合方式では単量体(1)と単量体(2)の全量と単量体(3)の一部からなる単量体組成物で重合を開始し、残りの単量体(3)を逐次または連続的に仕込む方法が好ましい。

20

また、連続重合方式(漕型反応器、塔型反応器)では各成分を一括して仕込むか、または各成分を予め混合した単量体組成物を重合系に導入することが好ましい。また、重合プロセス方式としては、バッチ重合方式、連続重合方式のいずれもを採用することができる。

【0080】

本発明においては、上述した単量体組成物の各成分を一括して仕込む方式や、逐次添加する方式をいずれも採用することができるが、各成分を一括して仕込むか、または各成分を予め混合した単量体組成物を重合系に導入することが好ましい。また、重合プロセス方式としては、バッチ重合方式、連続重合方式のいずれもを採用することができるが、バッチ重合方式を採用することが好ましい。

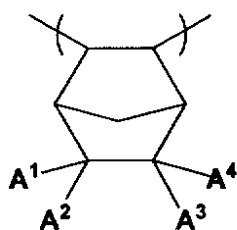
30

【0081】

本発明の製造方法では、上述した式(1)~(3)で表される各化合物を含有する単量体組成物を付加共重合することにより、上述した式(1)で表される化合物から誘導される下記式(4)で表される構造単位、上述した式(2)で表される化合物から誘導される下記式(5)で表される構造単位、および、上述した式(3)で表される化合物から誘導される下記式(6)で表される構造単位を含有する付加共重合体を得られる。

【0082】

【化10】



... (4)

40

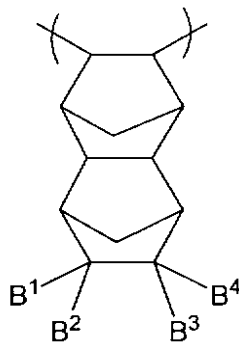
【0083】

(式(4)中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数3~10のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは炭素数2~10のアルキル基を示す。)

50

【 0 0 8 4 】

【 化 1 1 】



… (5)

10

【 0 0 8 5 】

〔式(5)中、B¹～B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた炭化水素基、B¹とB²またはB¹とB³で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニミド基、および一般式



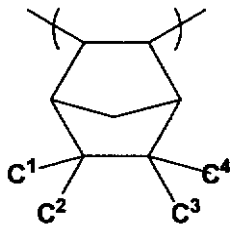
(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、アルキル基が炭素数1～5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1～3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた置換基であり、kは0～5の整数を示す。)

20

で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。〕

【 0 0 8 6 】

【 化 1 2 】



… (6)

30

【 0 0 8 7 】

(式(6)中、C¹～C⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)

本発明の製造方法により得られる環状オレフィン系付加共重合体は、上記式(4)で表される構造単位を通常20～80モル%の割合で、上記式(5)で表される構造単位を1.0～20モル%、好ましくは1.0～15モル%、より好ましくは2～10モル%の割合で、上記式(6)で表される構造単位を通常10～70モル%、好ましくは20～60モル%、より好ましくは30～50モル%の割合でそれぞれ含有する。

40

【 0 0 8 8 】

得られる環状オレフィン系付加共重合体中、上記式(5)で表される構造単位の割合が1.0モル%未満であると、光学的に透明なフィルムまたはシートが得られないことがあり、また、20モル%を超えると、得られる重合体の靱性が低下し、フィルムまたはシートが脆くなる場合がある。また、上記式(6)で表される構造単位の割合が、10モル%未満であると、フィルムまたはシートの機械的強度が小さく、光学的に不透明なものになる場合があり、また、70モル%を超えるとフィルムまたはシートからの残留する溶媒の除去が困難となる場合がある。

50

水素化

本発明の製造方法で得られる環状オレフィン系付加共重合体は、単量体組成物中にオレフィン不飽和結合を側鎖置換基として有する環状オレフィン系単量体を併用した場合など、得られた付加共重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合には、係るオレフィン性不飽和結合を水素添加（水素化）することが好ましい。水素転化率は高いほど好ましく、通常90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上であるのが望ましい。

【0089】

水素化の方法は特に限定されるものではなく、オレフィン性不飽和結合を水素化する公知の方法を適宜採用することができる。たとえば、水素化触媒の存在下で、不活性溶媒中、水素ガス圧0.5~15MPa、反応温度0~200で水素化を行うことができる。

10

脱触媒

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法においては、付加共重合反応に用いたパラジウム系触媒、必要に応じて実施する水素化反応に用いた触媒を、脱触媒により除去することが好ましい。脱触媒の方法は特に限定されるものではなく、用いた触媒の性状や形状により適宜選択して行うことができる。たとえば、重合を停止して得られた重合体もしくはその水素添加物の溶液を、乳酸、グリコール酸、 α -メチル- γ -オキシプロピオン酸、 α -オキシ酪酸などのオキシカルボン酸や、トリフェニルホスフィン sulfonium 酸 Na 塩、ジピリジル、キノリン、トリエタノールアミン、ジアルキルエタノールアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸塩などを添加し、水、アルコール類、ケトン類またはエステル類で抽出分離または重合体の凝固分離により触媒成分を除去処理するか、珪藻土、シリカ、アルミナ、活性炭などの吸着剤を用いて処理することにより脱触媒を行うことができる。このような方法により、本発明で得られる付加共重合体は、触媒由来のパラジウム原子を、通常5ppm以下、好ましくは2ppm以下、より好ましくは0.5ppm以下まで除去することができる。

20

回収

本発明の製造方法において、得られた環状オレフィン系付加共重合体を回収する方法としては、特に限定されるものではないが、得られた重合体溶液に必要な応じて酸化防止剤を添加し、アルコールやケトンなどの貧溶剤に入れて重合体を凝固し、さらに乾燥することにより回収する方法、重合体溶液を加熱し、溶媒を蒸発して重合体を回収する方法等が挙げられる。また、得られた環状オレフィン系付加共重合体を含有する溶液をそのまま原料として用い、溶液流延法（キャスト法）によりフィルムやシートに成形して回収することもできる。

30

【0090】

本発明の製造方法で得られる環状オレフィン系付加共重合体は、透明性を有する。なお、本発明において、環状オレフィン系付加共重合体が「透明性を有する」とは、共重合体を25%のシクロヘキサンに10重量%となるように溶解させた重合体溶液を、光路長1cmの石英セルを用いて測定した、400nmにおける光線透過率が85%以上であることを意味し、光線透過率が85%未満である場合を「不透明である」または「濁りがある」と判断する。

40

【0091】

本発明の製造方法で得られる環状オレフィン系付加共重合体の分子量は、通常、ポリスチレン換算数平均分子量(Mn)が10,000~200,000、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が30,000~500,000(以下、「ポリスチレン換算」は省略する)、好ましくは数平均分子量が30,000~100,000、重量平均分子量が50,000~300,000、さらに好ましくは数平均分子量が40,000~70,000、重量平均分子量が100,000~200,000である。

【0092】

環状オレフィン系付加共重合体の数平均分子量が10,000未満であると、フィルムまたはシートにした際に機械的強度が弱く、割れやすいものとなる場合がある。一方、数

50

平均分子量が200,000を超えると、重合体溶液組成物の粘度が高くなり、フィルムまたはシートへの成形が困難となる場合がある。

【0093】

本発明の製造方法で得られる環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度(T_g)は、通常、150~450であり、好ましくは200~400である。重合体のガラス転移温度が150未満の場合、耐熱性が劣り好ましくない。一方、450を超えると、フィルムまたはシートに成形した際に靱性が劣り、割れやすいものとなる場合がある。上記ガラス転移温度は、上記式(4)で表される構造単位のア¹~ア⁴の種類、上記式(6)で表される構造単位のカ¹~カ⁴の置換基の種類、脂肪族およびまたは芳香族の環状置換基の種類により、容易に調整することができる。

10

・環状オレフィン系付加共重合体

本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体は、

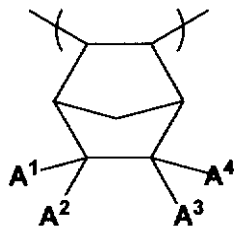
下記式(4)で表される構造単位を20~80モル%、

下記式(5)で表される構造単位を1~20モル%、好ましくは2~15モル%、より好ましくは3~10モル%、および

下記式(6)で表される構造単位を10~70モル%、好ましくは20~60モル%、より好ましくは30~50モル%の割合で含有する。

【0094】

【化13】



… (4)

20

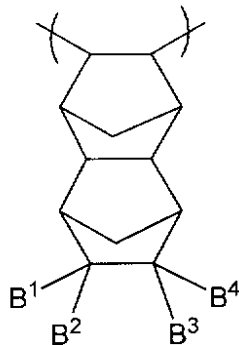
【0095】

(式(4)中、A¹~A⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基または炭素数2~10のアルキル基から選ばれる原子もしくは基であり、A¹~A⁴の少なくとも一つは炭素数2~10のアルキル基を示す。)

30

【0096】

【化14】



… (5)

40

【0097】

(式(5)中、B¹~B⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた炭化水素基、B¹とB²またはB¹とB³で形成される環状のエステル基、酸無水物基およびN-アルキルまたはシクロアルキル置換のカルボニミド基、および一般式

50

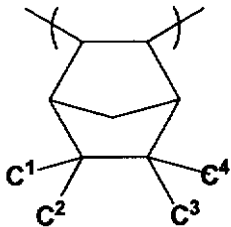


(式中、Xはアルコキシ基が炭素数1～5のアルコシカルボニル基、アルキル基が炭素数1～5のトリアルキルシロキシカルボニル基およびアルコキシ基が炭素数1～3のアルコキシシリル基から選ばれた置換基であり、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基であり、kは0～5の整数を示す。)

で表される極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。]

【0098】

【化15】



… (6)

10

【0099】

(式(6)中、C¹～C⁴は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる原子もしくは基を示す。)

本発明にの環状オレフィン系付加共重合体中、上記式(5)で表される構造単位の割合が1.0モル%未満であると、光学的に透明なフィルムまたはシートが得られないことがあり、また、20モル%を超えると、得られる重合体の靱性が低下し、フィルムまたはシートが脆くなる場合がある。また、上記式(6)で表される構造単位の割合が、10モル%未満であると、フィルムまたはシートの機械的強度が小さく、光学的に不透明なものになる場合があり、また、70モル%を超えるとフィルムまたはシートからの残留する溶媒の除去が困難となる場合がある。

20

【0100】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、上述した本発明の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法により、好適に製造することができる。また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体の上記一般式(4)、(5)および(6)で表される各構造単位は、オレフィン性不飽和結合を側鎖置換基として有する単量体を付加重合後、生成重合体を水素化することにより形成されてもよい。

30

【0101】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、透明性を有する。

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の分子量は、通常、ポリスチレン換算数平均分子量(M_n)が10,000～200,000、ポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)が30,000～500,000(以下、「ポリスチレン換算」は省略する)、好ましくは数平均分子量が30,000～100,000、重量平均分子量が50,000～300,000、さらに好ましくは数平均分子量が40,000～70,000、重量平均分子量が100,000～200,000である。

40

【0102】

環状オレフィン系付加共重合体の数平均分子量が10,000未満であると、フィルムまたはシートにした際に機械的強度が弱く、割れやすいものとなる場合がある。一方、数平均分子量が200,000を超えると、重合体溶液組成物の粘度が高くなり、フィルムまたはシートへの成形が困難となる場合がある。

【0103】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度(T_g)は、通常、150～450であり、好ましくは200～400である。重合体のガラス転移温度が150未満の場合、耐熱性が劣り好ましくない。一方、450を超えると、フィルムまたはシートに成形した際に靱性が劣り、割れやすいものとなる場合がある。上記ガラス転移温

50

度は、上記式(4)で表される構造単位の $A^1 \sim A^4$ の種類、上記式(6)で表される構造単位 $C^1 \sim C^4$ の置換基の種類、脂肪族およびまたは芳香族の環状置換基の種類により、容易に調整することができる。

< 成形 >

本発明の製造方法で得られた環状オレフィン系付加共重合体ならびに本発明の環状オレフィン系付加共重合体(以下、本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体)は、特に限定されることなく公知の各種成形法により成形することができるが、溶液流延法(キャスト法)により、フィルム、シートまたは薄膜に成形することが好ましい。

【0104】

溶液流延法によるフィルムまたはシート等の製造は、例えば以下のようにして行うことができる。すなわち、本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体、溶媒、必要に応じて酸発生剤、酸化防止剤、充填剤などの添加剤を含む、固形分が5~50重量%、好ましくは15~40重量%、さらに好ましくは20~35重量%の環状オレフィン系付加共重合体溶液組成物を調製し、この溶液組成物をパーコーター、Tダイ、パー付きTダイ、ドクターナイフ、ロールコート、ダイコートなどを用いて、ポリエチレンテレフタレートなどの耐熱材料、スチールベルト、あるいは金属箔などの平板またはロールなどの支持体上に該重合体溶液組成物を流延する。その後、支持体上の重合体溶液組成物を、溶媒の種類によって異なるが、20~100 好ましくは30~80 の温度範囲で残留溶媒が20重量%以下、好ましくは10重量%以下になるまで蒸発乾燥を行う。その後、製膜された支持体からフィルムまたはシートを剥がし、さらに蒸発乾燥を行う。

【0105】

本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体が、側鎖置換基として、易酸分解性のカルボン酸エステル基や、酸により加水分解して縮合しやすいアルコキシシリル基を、置換基として有する場合には、フィルムまたはシートを作成する際に熱酸発生剤または光酸発生剤を添加し、溶液流延法によりフィルムまたはシートとした後、加熱処理もしくは光照射することにより、酸を発生させて架橋を進行させ、耐溶媒性、耐薬品性のある架橋された環状オレフィン系付加共重合体のフィルムまたはシートとすることができる。

【0106】

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

1) 対アニオンが BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 $B(C_6F_5)_4$ などから選ばれた芳香族スルフォニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳香族ホスフォニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩もしくはメタロセンの鉄塩などであって50 以上に加熱することで酸を発生する化合物。

【0107】

2) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、アリールホスホン酸の第2級または第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、有機リン酸の第2級または第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、有機カルボン酸のシリルエステル、第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、有機スルフォニウム酸の第2級または第3級アルキルエステルまたはシクロアルキルエステル、などであって、水または水蒸気の存在下または非存在下で、50 以上に加熱することで酸を発生する化合物。

【0108】

これらの中で、上記2)の化合物が本発明に用いる環状オレフィン系付加重合体と相溶性がよく、また、組成物溶液の保存安定性に優れるため好ましい。

光酸発生剤としては、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の光線照射によりブレンステッド酸、あるいはルイス酸を生成するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、ホスフォニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩等のオニウム塩、ハロゲン含有オキサジアゾール化合物、ハロゲン含有トリアジ

ン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物等のハロゲン化有機化合物、その他、キノジアジアジド化合物、 α 、 β -ビス(スルフォニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- β -スルフォニルジアゾメタン化合物、スルフォニル化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などが挙げられる。

【0109】

これらの酸発生剤は、1種単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよく、付加共重合体100重量部当たり、0.001~5重量部程度の範囲で好ましく用いることができる。

【0110】

本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体には、耐酸化劣化や耐着色劣化性をさらに向上させるために、フェノール系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を、環状オレフィン系付加共重合体100重量部当たり、0.001~5重量部の割合で配合することができる。

10

【0111】

例えば、酸化防止剤として、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチル-フェニル)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート]メタン、3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアレート、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、さらに、ビス-(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス(4-メトキシ-3,5-ジフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどのリン系2次酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどのイオウ系2次酸化防止剤などを添加することができる。

20

30

【0112】

本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体は、たとえば、ITO電極、酸素、水蒸気のバリアー膜、ハードコート積層膜などを必要に応じ付与して、液晶表示素子基板、導光板、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、液晶バックライト、液晶タッチパネル、偏光板、透明導電性フィルム、コートフィルムをはじめ、光ファイバー、レンズ、光ディスクなどの用途に展開できる。また、電子部品の絶縁層材料、接着剤さらに医療機器、容器などにも用いることができる。

【0113】

さらに、本発明に係る環状オレフィン系付加共重合体は、優れた耐熱性を有し、かつ他素材との接着性・密着性に優れているため、プラスチック、銅、銀、金、アルミニウムなどの金属、ガラス、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナなどのセラミックスなどの表面への薄膜コート材、多層材の層間コート材あるいは接着材であって耐熱性を要求される分野においても非常に有用である。

40

【0114】

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0115】

なお、分子量、ガラス転移温度、全光線透過率、吸水率は、フィルムの割れ、引っ張り強度、共重合体中の構造単位の割合、およびNMRスペクトルは、下記の方法で測定ある

50

いは評価した。

【0116】

(1) 数平均分子量、重量平均分子量

ウオ-ターズ(WATERS)社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-装置(GPC)で東ソー(株)製Hタイプ-カラムを用い、o-ジクロロベンゼンを溶媒として、120で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

【0117】

(2) ガラス転移温度(Tg)

ガラス転移温度は、動的粘弾性で測定される。すなわち、Tan(貯蔵弾性率E'と損失弾性率E''との比 $Tan = E'' / E'$)の温度分散のピーク温度をTgとした。

10

【0118】

動的粘弾性の測定は、レオバイロンDDV-01FP(オリエンテック社製)を用い、測定周波数10がHz、昇温速度が4 /分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5 μmの条件で行い、Tanのピーク温度を測定した。

【0119】

(3) 全光線透過率

ASTM-D1003に準拠し、厚さが100 μmのフィルムにして、波長400 nmでの光線透過率を測定した。

【0120】

(4) 吸水率

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

20

【0121】

(5) フィルムの割れ評価

直径3 mmのスチール製の長さ10 cmの丸棒に膜厚約100 μmフィルムを180度に曲げ、フィルムの割れを判定した。

【0122】

この結果、180度に曲げられるフィルムを“割れなし”、180度に曲げられず、割れのあるフィルムを“割れあり”と評価した。

(6) 引張強度、伸び

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

30

【0123】

(7) 共重合体中の構造単位の割合は、重合終了後の重合体溶液に存在する残留単量体をカスクロマトグラム(GC)で測定して求めた。

(8) ¹H-NMRスペクトル

日本電子製の270 MHz ¹H-NMR(プロトン核磁気共鳴)装置で、内部基準にTMS(テトラメチルシラン)を用い、溶媒に重水素化ベンゼン(C₆D₆)を用いて測定した。

【0124】

(9) ¹³C-NMRスペクトル

日本電子製の67.8 MHz ¹³C-NMR(核磁気共鳴)装置で、溶媒に重水素化ベンゼン(C₆D₆)を用いて測定した。

40

【実施例1】

【0125】

100 mlのガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で、脱水したシクロヘキサン 41.0 g、トルエン 4.6 gを仕込み、次にendo体/exo体比が80/20の5-ブチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン 50.0ミリモル(7.51 g)、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン 26.0ミリモル(2.45 g)、4-メチルテトラシクロ[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチルを 5.0ミリモルを仕込み、ゴムシール付き王冠で封じた。この耐圧ビンに、分子量調節剤として、

50

ガス状の 0.1 MPa のエチレン 7 ミリリットルを添加し、触媒の酢酸パラジウム 0.333 × 10⁻³ ミリモル、トリシクロヘキシルホスフィン 0.25 × 10⁻³ ミリモルを添加し、最後にトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.333 × 10⁻³ ミリモルを添加して 75 で等温重合で重合を開始した。重合開始 2 時間後にビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 12 ミリモル、4 時間後に 7 ミリモルを添加し、6 時間重合を行った。全単量体の重合体への転化率は 93 % であった。

【 0 1 2 6 】

5 - プチルビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エンの重合体への転化率は 90 %、4 - メチルテトラシクロ [6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルの重合体への転化率は 60 % であった。

10

【 0 1 2 7 】

重合体溶液をイソプロパノール 1 L 中に注ぎ、重合体を凝固した。この重合体をシクロヘキサンに溶解し、再びイソプロパノール中に注ぎ、再沈精製した。重合体を 80、17 時間、減圧下で乾燥して重合体 A を得た。

【 0 1 2 8 】

得られた重合体 A の ¹H - NMR スペクトルを図 1 に、¹³C - NMR スペクトルを図 2 にそれぞれ示す。

この重合体は 25 のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、o - ジクロロベンゼンには透明に溶解するが、25 のトルエンには溶解するが濁りがあった。

【 0 1 2 9 】

20

この重合体の数平均分子量は 68,000、重量平均分子量は 156,000 であった。

重合体溶液の残留単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体中の 5 - プチルビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 48.4 モル%、4 - メチルテトラシクロ [6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位の割合は 3.2 モル% であった。

【 0 1 3 0 】

この重合体 5 g、酸化防止剤としてペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル)] プロピオネートを 0.025 g、トリス (2, 4 - ジ - t - プチルフェニルホスファイトを 0.025 g をシクロヘキサン / トルエン (95 / 5 容積比) の溶媒 20 g に溶解して重合体溶液を作製した。流延法で残存溶媒が 8 % のフィルムに製膜し、さらに 180 の過熱スチームと 90 分接触させて、残留溶媒を除去して、厚さ 100 μm のフィルム F A - 1 を得た。

30

【 0 1 3 1 】

物性評価結果を表 1 に示す。

【 実施例 2 】

【 0 1 3 2 】

実施例 1 にて、単量体として、5 - プチルビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 50.0 ミリモル (7.51 g)、ビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 26.0 ミリモル (2.45 g)、4 - メチルテトラシクロ [6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル 3.0 ミリモル、および 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 1.65 ミリモルを仕込み、重合を行い、2 時間後にビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 12 ミリモルと、5 - トリメトキシシリルビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 0.9 ミリモルを添加した。さらに重合開始後、4 時間後にビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 7.0 ミリモルと 5 - トリメトキシシリルビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン 0.45 ミリモルを添加した。その他実施例 - 1 と同様に行った。重合開始後、6 時間後に重合を停止し、実施例 1 と同様に凝固、乾燥して重合体 B を得た。重合体への転化率は重合体溶液の固形分測定から 92 % であった。

40

【 0 1 3 3 】

50

得られた重合体 B の¹H - NMR スペクトルを図 3 に示す。

これらから、重合体中の 5 - ブチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 48 . 9 モル%、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位の割合は 2 . 2 モル%、5 - トリメトキシシリルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 2 . 2 モル%であった。

【 0 1 3 4 】

重合体 B の数平均分子量は 84 , 000 , 重量平均分子量は 143 , 000 であった。

この重合体 B 5 g、酸化防止剤としてペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)] プロピオネートを 0 . 025 g、トリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニルホスファイトを 0 . 025 g、熱酸発生剤として、p - トルエンスルホン酸 p - メチルシクロヘキシル 0 . 035 g をシクロヘキサン / トルエン (95 / 5 容積比) の溶媒 20 g に溶解して重合体溶液を作製した。流延法で残存溶媒が 8 % のフィルムに製膜し、さらに 180 の過熱スチームと 90 分接触させて、残留溶媒を除去して、厚さ 100 μm のフィルム FB - 1 を得た。

【 0 1 3 5 】

物性評価結果を表 - 1 に示す。

【 実施例 3 】

【 0 1 3 6 】

実施例 2 のフィルム作製にて、重合体 B の代わりに重合体 A を用いる以外、実施例 2 と同様に行い、重合体 A 中の 4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位が部分的に加水分解され、カルボキシルメチル基がカルボキシル基に加水分解された構造単位を 0 . 1 モル% 含む重合体含有する、厚さ 100 μm のフィルム FA - 2 を得た。

【 0 1 3 7 】

物性評価結果を表 - 1 に示す。

【 実施例 4 】

【 0 1 3 8 】

実施例 1 にて 4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル 5 . 0 ミリモルの代わりに 4 - トリメトキシシリルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7}] ドデカ - 9 - エンを 5 . 0 ミリモルを用いる以外、実施例 1 と同様に行い、重合体 C を得た。

【 0 1 3 9 】

全単量体の重合体への転化率は 94 % であった。5 - ブチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの重合体への転化率は 89 %、4 - トリメトキシシリルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エンの重合体への転化率は 90 % であった。

【 0 1 4 0 】

この重合体は 25 のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、o - ジクロロベンゼンには透明に溶解するが、25 のトルエンには溶解するが濁りがあった。

重合体 C の数平均分子量は 64 , 000、重量平均分子量は 149 , 000 であった。

【 0 1 4 1 】

重合体中の 5 - ブチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 47 . 3 モル%、4 - トリメトキシシリルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エンに由来する構造単位の割合は 4 . 8 モル% であった。

【 0 1 4 2 】

次いで実施例 1 と同様にして 100 μm のフィルム FC - 1 を得た。評価結果を表 - 1 に示す。

【 実施例 5 】

【 0 1 4 3 】

実施例 1 にて 5 - ブチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの代わりに

10

20

30

40

50

endo体 / exo体の比が 78 / 22 の 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンを用い、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの添加時間を重合開始後、2 時間後を 1 . 5 時間後、4 時間後を 3 時間後に変更する以外、実施例 1 と同様に行い、重合体 D を得た。

【 0 1 4 4 】

得られた重合体 D の ^1H - NMR スペクトルを図 4 に示す。

この重合体 D の数平均分子量は 58,000、重量平均分子量は 143,000 であった。

【 0 1 4 5 】

重合体 D 中の 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 48.8 モル%、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位の割合は 3.2 モル%であった。

10

【 0 1 4 6 】

次いで、実施例 1 と同様にして 100 μm のフィルム FD - 1 を得た。評価結果を表 - 1 に示す。

【 実施例 6 】

【 0 1 4 7 】

実施例 1 において、5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの代わりに、endo体 / exo体の比が 82 / 18 の 5 - ヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンを用いる以外、実施例 1 と同様に行い、重合体 E を得た。

20

【 0 1 4 8 】

得られた重合体 E の ^1H - NMR スペクトルを図 5 に示す。

この重合体 E の数平均分子量は 38,000、重量平均分子量は 123,000 であった。

【 0 1 4 9 】

重合体 E 中の 5 - ヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 48.0 モル%、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位の割合は 3.3 モル%であった。

30

【 0 1 5 0 】

次いで、実施例 1 と同様にして 100 μm のフィルム FE - 1 を得た。評価結果を表 - 1 に示す。

【 実施例 7 】

【 0 1 5 1 】

実施例 1 において、重合開始前に仕込む 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンを 30.0 ミリモル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンを 65 ミリモルにする以外、実施例 1 と同様に行い、重合体への転化率 95% で重合体 F を得た。

【 0 1 5 2 】

重合体 E 中の 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 29.5 モル%、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位の割合は 3.1 モル%であった。

40

【 0 1 5 3 】

この重合体 F の数平均分子量は 54,000、重量平均分子量は 158,000 であった。

次いで、実施例 1 と同様にして 100 μm のフィルム FF - 1 を得た。評価結果を表 - 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、単量体として endo体 / exo体の比が 80 / 20 の 5 - ブチルビシク

50

ロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンを 1 0 0 ミリモルのみを用いて、実施例 1 の触媒を用いて、7 5 で重合を行った。

【 0 1 5 4 】

重合開始後、1 時間後の重合体溶液は透明で、重合体への転化率は 6 5 % であり、残留する 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの endo 体 / exo 体の比は 9 5 / 5 であった。さらに重合開始後、2 時間では重合体溶液は濁るようになり、重合体への転化率は 7 0 % で、残留する 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの endo 体 / exo 体の比は 1 0 0 / 0 で endo 体のみであった。さらに重合開始後、6 時間後では重合体への転化率は 8 0 % で重合体溶液の濁りは大きくなった。重合開始後、1 0 時間後の重合体への転化率は 8 2 % で重合はほとんど進んでいなかった。ここで重合を停止して、実施例 1 と同様にして、凝固・乾燥して重合体 G を得た。

10

【 0 1 5 5 】

重合体 F はシクロヘキサン、トルエン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼンに溶解しても透明な溶液は得られず、従って、実施例 1 と同様にして膜厚 9 0 ~ 1 1 0 μm のフィルム F G - 1 を得たが、透明性が極めて劣るフィルムであった。

【 0 1 5 6 】

評価結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 にて単量体として、重合開始時に endo 体 / exo 体比が 8 0 / 2 0 の 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 5 0 ミリモル、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 3 1 ミリモルのみを用い、重合開始後、2 時間後にビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 1 2 ミリモル、4 時間後に 7 ミリモルを添加する以外、実施例 1 と同様に行った。しかし、4 時間後の重合体溶液は濁り始めた。重合は 6 時間で停止した。重合体への転化率は 9 5 % で、5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの重合体への転化率は 9 0 % であった。

20

【 0 1 5 7 】

この重合体 H の 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン由来の構造単位の割合は 4 7 . 4 モル % であった。

重合体 H の数平均分子量は 4 4 , 0 0 0 , 重量平均分子量は 1 5 3 , 0 0 0 であった。

【 0 1 5 8 】

実施例 1 と同様にフィルムの作製を行い、1 0 0 μm のフィルム F H - 1 を得た。

評価結果を表 1 に示す。

30

比較例 3

1 0 0 m l のガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で、脱水したシクロヘキサン 4 1 . 0 g、トルエン 4 . 6 g を仕込み、次に endo 体 / exo 体比が 8 0 / 2 0 の 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 9 0 ミリモル、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルを 1 0 ミリモルを仕込み、ゴムシール付き王冠で封じた。この耐圧ビンに、分子量調節剤として、ガス状の 0 . 1 M P a のエチレン 7 ミリリットルを添加し、触媒の酢酸パラジウム 0 . 6 6 6 $\times 1 0^{-3}$ ミリモル、トリシクロヘキシルホスフィン 0 . 5 0 $\times 1 0^{-3}$ ミリモルを添加し、最後にトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0 . 6 6 6 $\times 1 0^{-3}$ ミリモルを添加して 7 5 で等温重合で重合を開始した。重合開始 1 . 5 時間後に重合体への転化率は 6 5 % で重合体溶液は濁りはじめた。さらに重合を継続したが、4 時間後の重合体への転化率は 7 0 % 、1 0 時間後の重合体への転化率は 7 5 % で、重合の後半は急速に重合速度が低下した。1 0 時間で重合を停止して重合体 I を得た。

40

【 0 1 5 9 】

重合体 I の数平均分子量は 4 2 , 0 0 0 、重量平均分子量は 1 4 8 , 0 0 0 で

重合体 I 中の 4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル由来の構造単位の割合は 5 . 8 モル % であった。

【 0 1 6 0 】

50

次いで、実施例 1 と同様にして 100 μm のフィルム F I - 1 を得た。

評価結果を表 1 に示す。

参考例 1

100 ml のガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で、脱水したシクロヘキサン 41.0 g、トルエン 4.6 g を仕込み、次に endo 体 / exo 体比が 80 / 20 の 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 50.0 ミリモル (7.51 g)、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 26.0 ミリモル (2.45 g)、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチル 5.0 ミリモルを仕込み、ゴムシール付き王冠で封じた。この耐圧ビンに、分子量調節剤として、1 - ヘキセン 1 ミリモルを添加し、触媒のオクタン酸ニッケル 0.04 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.048 ミリモル、トリエチルアルミニウム 0.20 ミリモルを添加して、25 で等温重合で重合を開始した。重合開始 1 時間後にビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン 12 ミリモル、1.5 時間後に 7 ミリモルを添加し、3 時間重合を行った。全単量体の重合体への転化率は 88 % であった。

10

【 0 1 6 1 】

5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンの重合体への転化率は 84 %、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルの重合体への転化率は 60 % であった。

【 0 1 6 2 】

重合体溶液をイソプロパノール 1 L 中に注ぎ、重合体を凝固した。この重合体をシクロヘキサンに溶解し、再びイソプロパノール中に注ぎ、再沈精製した。重合体を 80、17 時間、減圧下で乾燥して重合体 J を得た。

20

【 0 1 6 3 】

この重合体は 25 のシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、o - ジクロロベンゼンには透明に溶解した。

この重合体の数平均分子量は 38,000、重量平均分子量は 116,000 であった。

【 0 1 6 4 】

重合体溶液の残留単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体中の 5 - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エンに由来する構造単位の割合は 47.7 モル%、4 - メチルテトラシクロ [6 . 3 . 1 . 1^{3,6} . 0^{2,7} .] ドデカ - 9 - エン - 4 - カルボン酸メチルに由来する構造単位の割合は 3.4 モル% であった。

30

【 0 1 6 5 】

次いで、実施例 1 と同様にして膜厚 100 μm のフィルム F J - 1 を得た。

評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

【表 1】

実施例 比較例	フィルム No.	ガラス 転移温度 (°C)	全光線透 過率(%) (400nm)	吸水率 (%)	直径3mm での割れ の有無	引張り強度/ 伸び (MPa/%)
実施例 1	FA-1	360	90	0.1	なし	45/6.0
実施例 2	FB-1	360	90	0.1	なし	52/6.5
実施例 3	FA-2	360	90	0.2	なし	55/6.2
実施例 4	FC-1	365	90	0.1	なし	43/7.3
実施例 5	FD-1	370	90	0.1	なし	43/4.7
実施例 6	FE-1	335	90	0.1	なし	36/11.5
実施例 7	FF-1	370	90	0.1	なし	65/6.1
比較例 1	FG-1	350	72	0.1以下	なし	32/24.0
比較例 2	FH-1	360	74	0.1以下	あり	35/4.7
比較例 3	FI-1	355	72	0.1	なし	36/4.0
参考例 1	FJ-1	360	90	0.1	あり	24/3.8

10

【産業上の利用可能性】

【0167】

本発明によれば、付加重合の製造手段が容易で、靱性、透明性、耐熱性、低吸水性を有する光学材料に好適な環状オレフィン系付加共重合体を得られる。光学材料の形態としては、フィルム、シートが好ましい。例えば、ITO電極、酸素、水蒸気のバリアー膜、コート積層膜などを付与して、液晶表示素子基盤、導光板、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、液晶バックライト、液晶タッチパネル、透明導電性フィルム、コートフィルムをはじめ、光ファイバー、レンズ、光ディスクなどの用途に展開できる。また、電子部品の絶縁層材料、接着剤さらに医療機器、容器などにも用いることができる。

20

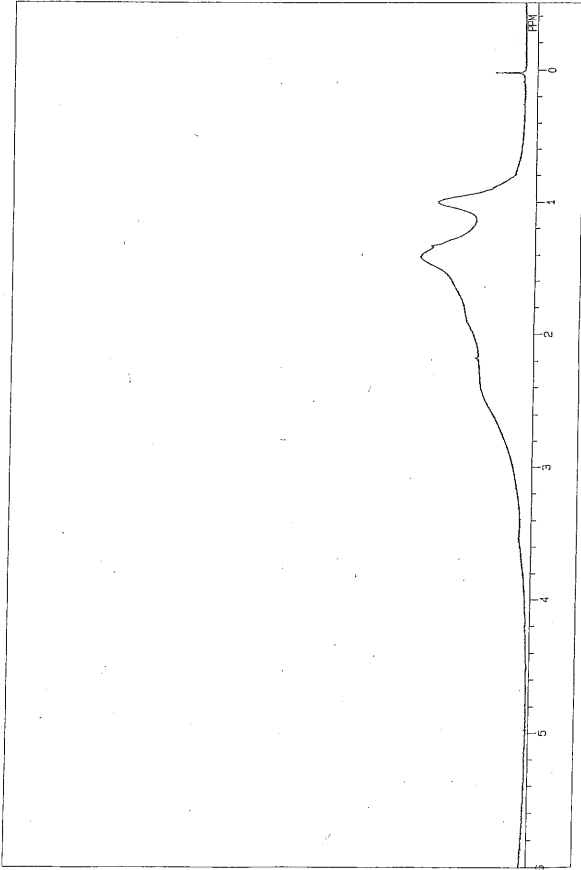
【図面の簡単な説明】

【0168】

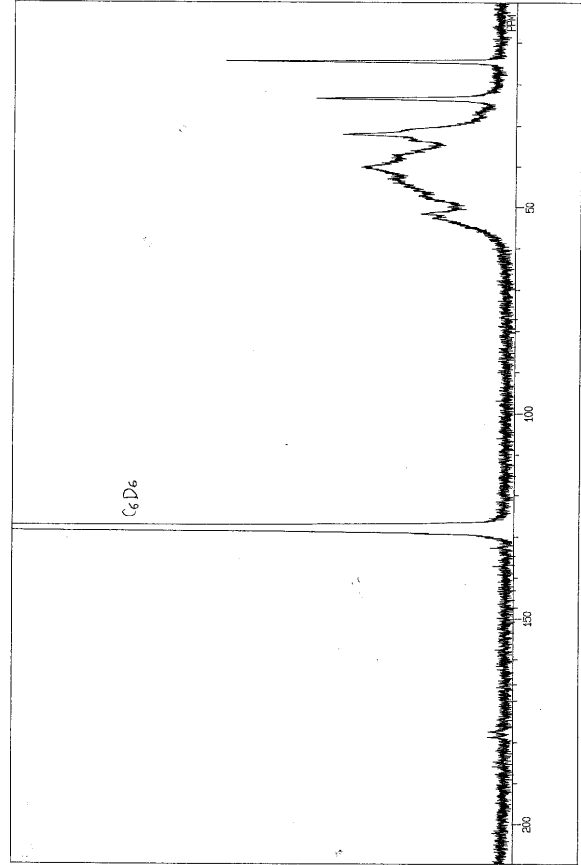
- 【図 1】図 1 は、実施例 1 で得た重合体 A の ^1H -NMR スペクトルを示す。
【図 2】図 2 は、実施例 1 で得た重合体 A の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。
【図 3】図 3 は、実施例 2 で得た重合体 B の ^1H -NMR スペクトルを示す。
【図 4】図 4 は、実施例 5 で得た重合体 D の ^1H -NMR スペクトルを示す。
【図 5】図 5 は、実施例 6 で得た重合体 E の ^1H -NMR スペクトルを示す。

30

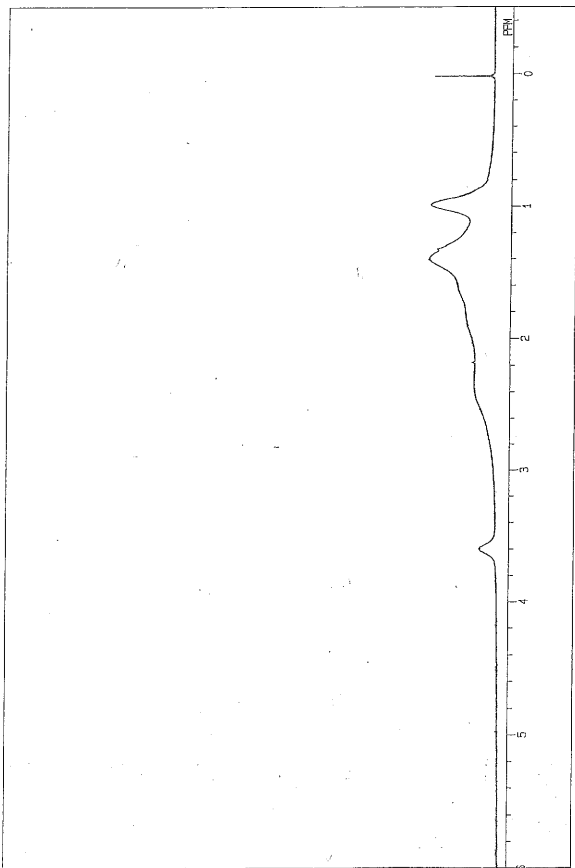
【 図 1 】



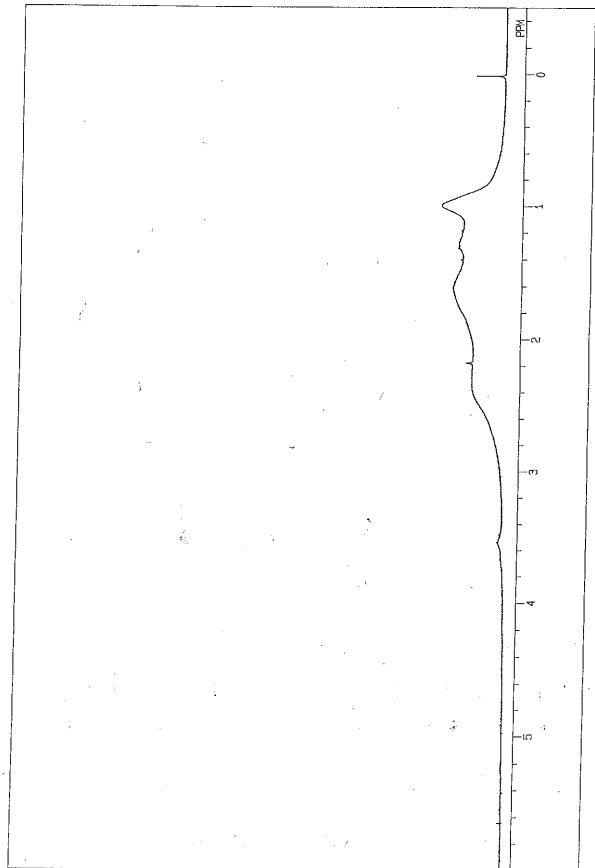
【 図 2 】



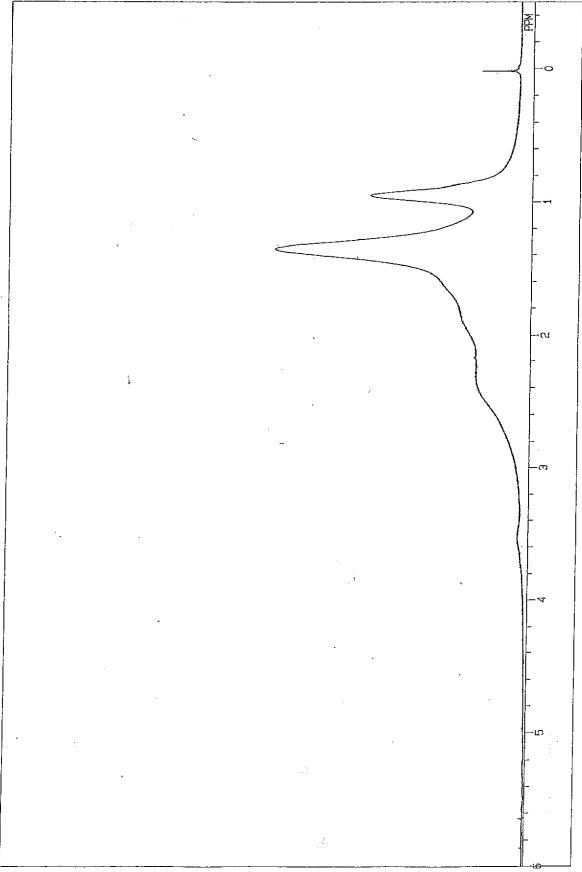
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 大輔
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 今村 孝
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 林 俊仁
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 大喜多 健三
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AR09R AR11P AR11Q BA20R BA28R BA77R BB01P BB01Q BC55R CA05
DA01 FA10 JA32

4J128 AA01 AB00 AC45 BA00A BA01B BA02B BB00A BB01B BC12B BC15B
BC16B BC24B BC25B BC27B CB87B EB26 EC04 FA02 GA01