〔総 合 論 文〕

シクロオレフィンポリマーの開発動向

原内 洋輔^{*1}・實川 卓士^{*1}・足達 慧^{*1}・荒井 邦仁^{*1}
 澤口 太一^{*1}・早野 重孝^{*1}・内山 進^{*2}

(受付 2018 年 5 月 29 日・審査終了 2018 年 6 月 25 日)

(早期公開 2018 年 8 月 30 日・DOI:10.1295/koron.2018-0025)

要 旨 シクロオレフィンポリマー (cyclo-olefin polymer; COP) は、脂環構造をもつ飽和の炭化水素ポリマーである。COP は高透明、高純度、低吸湿、低吸着などの特徴を生かし、光学部品、表示パネル部材、医薬品およびバイオ用途、半導体容器などさまざまな分野に利用されてきた。本報では、市場の高機能化の要求を満たすべく行ってきた最新の開発事例について紹介する。光学用途では、樹脂の熔融粘度カーブに着目し、薄肉レンズの射出成形を行った時にウェルドラインの発生が少ない新しい COP を開発した。医薬品包装用途では、ガラスを用いた場合に比べてタンパク質の吸着や凝集体の発生が抑制されることを確認した。また、ポリマー中の立体規則性を制御することで、高い耐熱性をもつ結晶性 COP の開発に成功した。

1 結 言

シクロオレフィンポリマー (cyclo-olefin polymer; COP) は、環状オレフィン類をモノマーとして合成される、主鎖にシクロペンタン環とエチレンを交互に有する構造のポリオレフィンと定義される。日本ゼオン(株)が 1990 年より製造販売している COP は、非晶質のノルボルネン開環重合体水素化物であり、ノルボルネン (NB) 系モノマーをメタセシス反応触媒存在下で開環メタセシス重合 (ring-opening metathesis polymerization; ROMP) し、開環重合体を得た後、重合体の二重結合を水素化して得られる^{1),2)} (Scheme 1)。

開環重合体は二重結合を多く含むため酸化されやすく、成形加工などの熱処理時に容易に着色・不溶化するためそのままでは使用できない。そこで二重結合を水素化し開環重合体水素化物にすることで、水素化前よりも熱分解温度を約 40°C 上げることができ、熱安定性が高く、無色透明なポリマーを得ることができる。

NB 系モノマーは、ナフサの熱分解から副生される C5 留分中に豊富に含まれるジシクロペンタジエン (DCP) を熱分解して生じるシクロペンタジエン (CP) と、各種オレフィンの Diels-Alder 反応により、さまざまな置換基を有するものを合成することが可能である (Scheme 2)。

開環重合体水素化物は NB 系モノマーの置換基 R_1 , R_2 の選択により、ポリマーの性状やガラス転移温度 (T_g) などを調整することができる (Table 1)。 R_1 , R_2 がともに水素の場合、ポリマーは結晶性で不透明となる。 R_1 , R_2 にかさ高い置換値を導入すると、非晶性で透明性の高いポリマーが得られる。 R_1 と R_2 が繋がった剛直な縮合環構造を有するものはとくに T_g が高く、耐熱性に優れる。二種類以上のモノマーの共重合も容易であり、任意の共重合体組成により T_g やその他の物性を制御することができる。

COP は、光学用途においてガラスを代替するための光学樹脂として設計開発された経緯がある^{1),2)}。光学樹脂には、透明性・低複屈折性・耐湿性・耐薬品性・耐熱性・精密成形性・耐衝撃性など多岐に渡る特性が求められる。アクリル樹脂やポリカーボネートは透明性に優れるものの、光学樹脂としては耐湿性・低複屈折性が問題となる。エチレンとシクロオレフィンの付加共重合体で

^{*1} 日本ゼオン(株)総合開発センター (☎ 210-9507 川崎市川崎区夜光 1-2-1)

^{*2} 大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻 (☎ 565-0871 吹田市山田丘 2-1)

Table 1. Properties of hydrogenated poly(cycloolefin)s

Chemical structure					
Crystallinity	Crystalline	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Amorphous
Transparency	Opaque	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent
T_g (°C)	T_m :134	75	86	96	150

T_g : glass transition point (°C), T_m : melting point (°C).

Scheme 1. Synthesis of hydrogenated ring-opened poly(cycloolefin)s.

Scheme 2. Synthesis of norbornene derivatives.

あるシクロオレフィンコポリマーは、精密成形性・耐衝撃性といった樹脂の力学物性は改善の余地があるが、耐湿性に加えて透明性・低複屈折性といった光学特性に優れている。一方、日本ゼオン(株)のCOPはすべての特性を満たすバランスの良い樹脂として、レンズやフィルムなどの光学用途に広く用いられている。またCOPは、独自の製造技術によって高純度で溶出成分の少ない樹脂となっており、医療用途にも広く用いられる。

最近の研究において、1) 光学部品用途では、時代のニーズに沿う形で薄肉レンズ成形にも適応可能な樹脂を開発し、2) 医薬品包装用途ではタンパク質の吸着性が低く、凝集体が発生しづらいという新たな特性が見いだされ、3) ポリマーに立体規則性を付与することによって更なる高機能化も実現し始めている。本報においては、これらの最新の研究例の概説を通じて、COPの新たな可能性について報告する。

2 実験

2.1 レンズの薄肉成形性評価

溶融粘度はツインキャピラリー・レオメーターCEAST Rheologic 5000にて測定した。レンズの射出成

形は、凸面の曲率半径が5.73 mm、凹面の曲率半径が3.01 mm、大きさが直径4.5 mm、レンズ部分の直径が3 mm、レンズの中心厚が0.20 mmのレンズを形成する金型と、電動射出成形機FANUC ROBOSHOT[®] α 100Bを使用し、樹脂温度300°C、型温 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 、射出圧力40 MPaで成形した。ウェルドラインの観察にはデジタル顕微鏡Keyence VHX-1000を使用した。

2.2 タンパク質の吸着量測定

タンパク質量の測定は高速液体クロマトグラフAgilent HP1100を使用した。タンパク質の検出カラムにはWaters Xbridge[™] BEH300 C4 3.5 μ を使用し、278 nmの波長でシグナルを検出して、作成した検量線からタンパク質の濃度を算出した。

2.3 タンパク質凝集体の測定および観察

アダリムマブはポリソルベート80を除去するため精製を行い、その後製剤フォーミュレーションに調整して使用した。ガラス製シリンジにはISO11040に準拠したものを使用した。COP製シリンジにはTerumo PLA JEX[™]を使用した。

タンパク質凝集体の溶液中の粒子濃度はFluid Imaging Technologies FlowCam[®]8100にて測定した。データの解析にはFluid Imaging Technologies VisualSpreadsheet[®]を使用した。高速AFMは、長さ7 μm 、幅2 μm 、厚さ90 nmの小型カンチレバー(Olympus BL-AC7)を用いて、ばね定数0.2 N/m、共振周波数0.8 MHz、Q値2に設定し、画像は1 fpsごとにキャプチャーした。

2.4 立体規則性COPの合成と評価

特記しない限り、すべての操作はアルゴン気流下にてシュレンクチューブまたはセプタム付きアンブルを用いるか、あるいは窒素雰囲気下の循環型グローブボックス内にて行った。高圧反応には三方活栓付きオートクレイブを用いた。反応溶媒はすべて常法に従い蒸留したものを

用いた。モノマーなどの試薬類は精製することなくモレキュラーシーブズ 3A により乾燥しそのまま用いた。NMR スペクトルは、JEOL JNM-EX400WB spectrometer (399.78 MHz for ^1H , 100.53 MHz for ^{13}C , 高温プローブ CH8HT にて 25–210°C) もしくは Bruker Avance III 500 MHz spectrometer (500.13 MHz for ^1H , 125.77 MHz for ^{13}C , クライオプローブ Cryoprobe™ DCH 500/3 にて 25–60°C), もしくは Bruker Avance III HD 600MHz spectrometer (150.91 MHz for ^{13}C , クライオプローブ CRYO probe™ DCH 600S3 にて 125°C) にて測定した。化学シフトは tetramethylsilane (δ 0.00 ppm), *o*-dichlorobenzene (δ 127.5 ppm for ^{13}C), tetrachloroethane (δ 5.97 ppm for ^1H , δ 73.8 ppm for ^{13}C) または chloroform (δ 7.24 ppm for ^1H , δ 77.2 ppm for ^{13}C) を基準に求めた。得られたポリマーの分子量測定は、gel-permeation chromatograph (GPC) (Tosoh HLC-8220 GPC; 溶離剤テトラヒドロフラン: 東ソー(株)製) により行い、数平均および重量平均分子量 (M_n および M_w) と分散比 (M_w/M_n) は、ポリスチレンの校正曲線により求めた。示差走査熱量測定 (DSC) は窒素下にて測定した (SH NanoTechnology X-DSC7000 もしくは Bruker AXS DSC3100SR)。

3 結果と考察

3.1 光学用材料としての COP

3.1.1 光学部品に必要な特性、用途³⁾

光学用材料には基本機能として、透明性に優れる、複屈折が小さい、耐熱性に優れる、吸湿性が低い、精密成形性に優れるなどの特性が要求される。これらの要求を満たすポリマーとしては非晶性ポリマーが選択される。結晶性ポリマーは、結晶部と非晶部で屈折率が異なるため複屈折によって透明性が劣り、光学的異方性が大きい。そのため複屈折が大きく、溶融成形後に結晶化することにより成形品のひずみも生じやすい。

光学レンズなどの精密光学部品では、高温高湿環境でも吸湿による光学特性の変化が小さいことが要求されるため、光学用材料に使用するポリマーには低吸湿性に優れるという特性が重要である。低吸湿性には、吸湿性の高い極性基をもたず炭化水素からなるポリマーとすることが望ましい。

また、光学部品は光学機器内の高温下で使用されることが多いため、耐熱性が高いことも要求される。耐熱性を高めるためには T_g を高くする必要がある。 T_g を高めるためには、剛直な芳香環や分子間力を高める極性基を導入することが効果的であるが、分子配向による複屈折の増大や吸湿性の増大を招く。このため、炭化水素から成る脂環構造が好ましい。

これらの要求特性をバランスよく付与するポリマーとして、脂環構造を有する非晶性の COP が選択されてお

り、具体的にはカメラ用の撮影レンズやファインダープリズム、ミラー、レーザービームプリンターの $f\theta$ レンズ、光ディスク用のピックアップレンズ、ヘッドマウントディスプレイ用のレンズなどの用途に幅広く利用されている。

3.1.2 レンズの薄肉成形性について⁴⁾

近年の電子技術の発展とともに、電子電気機器の軽量化、小型化、薄型化が進んでいる。とくに、携帯電話類においては、搭載されるカメラユニットに用いられる光学レンズの薄肉化が進んでおり、射出成形時の薄肉成形性に優れる樹脂が求められている。昨今の携帯カメラに搭載される光学レンズは、薄肉化が進む一方で、その形状も複雑化しており、均等な厚みではなく、薄肉部と厚肉部とが併存する偏肉化が進んでいる。

薄肉偏肉化レンズの成形における問題の一つに、レンズに生じたウェルドラインがレンズ有効径にかかり光学的な欠陥が生じることが挙げられる。ウェルドラインは、金型に流れ込んだ樹脂の二つ以上の流動先端部の会合界面に発現する線状の接合痕である。薄肉偏肉化レンズにおいては、金型に流れ込んだポリマーで薄肉部と厚肉部での充填速度に差が生じることによってウェルドラインが発生する (Figure 1)。

筆者らは、薄肉部と厚肉部での充填速度の差が生じる原因調査を行った。樹脂流動解析ソフト (3D-TIMON) で計算したところ、射出成形時の薄肉部のポリマーは厚肉部と比べせん断速度が低下することがわかった。非ニュートン流体である COP は、溶融粘度のせん断速度依存性があり、せん断速度が低下すると溶融粘度が上昇する。つまり、薄肉部の樹脂のせん断速度が低下することで溶融粘度が上がり、樹脂の充填速度が遅くなり、厚肉部との充填速度の差が生じることが原因と示唆された。

そこで筆者らは、溶融粘度のせん断速度依存性の異なる COP で射出成形すれば、ウェルドラインに差異が生じるはずであると考えた。NB 系モノマーの種類 [NB, DCP, テトラシクロドデセン (TCD) など]、共重合比、分子量などを調整することにより、溶融粘度のせん断速度依存性の異なるポリマー (COP-A および COP-B)

Figure 1. Formation of weld line in thin and uneven lens mold.

Figure 2. (Color online) Relationship between shear viscosity and weld line of injection-molded lens. The dashed line circle indicates the weld line.

を設計した。そして、これらポリマーにて薄肉レンズの射出成形を行い、ウェルドラインの差異を比較した (Figure 2)。

その結果、熔融粘度のせん断速度依存性の高い COP-B と比べ、熔融粘度のせん断速度依存性の低い COP-A はウェルドライン長が短くなることを見いだした。

3.2 医薬品包装用材料としての COP

3.2.1 医薬品包装で必要な特性、用途⁵⁾

医薬品包装用材料には、内容物を視認するための透明性、各種滅菌方法を可能とするための耐熱性、耐薬品性、水分の蒸発を防止し内容物の濃度変化を防ぐための低透湿性、薬効成分の包装材料への吸着による濃度変化を防ぐための低吸着性などが求められる。これらの特性も光学用材料と同様に、非晶性で脂環構造を有する COP が選択され、具体的にはバイアル、輸液バッグ、シリンジ、PTP(Press through package) などの用途に利用されている。

また開環重合体水素化物では、製造プロセスの徹底により、未反応モノマーや残留金属、残留溶剤などの不純物が少なく、加熱時のガス放出も少ない樹脂が得られるため、溶出物が少なく、高い安全性をもった医薬品包装用材料が提供されている。

3.2.2 低タンパク質吸着性について⁶⁾

近年、医薬品市場においては、バイオ医薬品の伸びが著しい。バイオ医薬品の一種であるタンパク質医薬品は、薬液を取り出すときの汚染リスクの削減、誤投与の防止、製剤の保管および廃棄の観点から、薬剤があらかじめ充填された容器であるプレフィルドシリンジ (pre-filled syringe; PFS) で供給されることが多い。この PFS に用いられる材料には、主としてガラスが選択されてきた。その理由は、長い使用の歴史があり、バリア性や透明性が高いためである。一方でガラスには、破損時に患者にガラスが投入される危険性や薬効成分の吸着などの懸念点が指摘されている。とくにタンパク質医薬品では薬効成分の濃度が低い場合があり、包装材料に吸着すると薬効低下のリスクが高い。

COP を PFS に用いた場合にタンパク質がどの程度吸着するのかをガラスと比較した (Figure 3)。

ウシ血清アルブミン (BSA) の溶液を COP 製 PFS とホウケイ酸ガラス製 PFS 内に保存し、PFS 内の BSA 濃度の経時変化を高速液体クロマトグラフ (HPLC) によって測定し、容器への BSA の吸着量を算出した。ガラスの場合には日数を経るごとに BSA の吸着量が増していくのに対し、COP では吸着量の変化はほとんど見られな

Figure 3. Result of BSA adsorption test by HPLC. (BSA solution concentration: 100 mg/mL. Storage condition: pH 5.0, 4.0°C).

Figure 4. Effect of adalimumab concentration on micron aggregate concentration.

かった。BSA 溶液の pH を変えた場合にも同様の結果が得られた。したがって、COP をバイオ医薬品の PFS に用いた場合には、貯蔵中のタンパク質の吸着によって薬効成分の濃度が低下するという問題を回避することができると、PFS 用の材料として選択されるケースが増えている。

3.2.3 タンパク質凝集体発生への影響について⁷⁾

ガラス製のシリンジには、バレル内部とプランジャーの摺動性を確保するためにシリコンオイルが塗布される場合が多い。このシリコンオイルが、シリンジ内でタンパク質凝集体の生成をひき起こすとの報告がされている。タンパク質凝集体は免疫原性の潜在的リスクをもたらす可能性があるとの報告もされている。

そこで、COP でのタンパク質凝集体の発生の検証を行った。シリコンオイルの塗布されたガラス製

PFS(GLS/SO+)、シリコンオイルの塗布されていないガラス製 PFS(GLS/SO-) および COP 製 PFS と、抗体製剤であるアダリムマブ (Adalimumab; ADA) を用いて、タンパク質凝集体の発生状況を比較した (Figure 4)。

PFS 中で 1 週間保管した ADA 溶液を取り出し、粒子画像解析装置によってタンパク質凝集体の発生数を測定した。PFS からプランジャーを引き抜いて取り出した (Aspiration) ADA 溶液では、いずれの PFS でもタンパク質凝集体の発生は少なかったが、PFS からプランジャーを押し出して取り出した (Ejection) ADA 溶液では、シリコンオイルの有無にかかわらずガラス製 PFS でタンパク質凝集体が増大していることが確認された。ADA 溶液の濃度と、タンパク質凝集体の発生数に明確な相関関係は見られなかった。

ADA のバレル内部への吸着の様子を、高速原子間力

Figure 5. (Color online) Real-time monitoring of ADA adsorption to the inner surfaces of the syringe captured using HS-AFM. Successive AFM images showing adsorption of ADA to inner surfaces of GLS/SO+ (a), GLS/SO- (b), and COP (c), syringes, respectively.

顕微鏡 (HS-AFM) で観測した。それぞれの PFS のバレルを 2mm 角に切断し、ADA 溶液を接触させて、表面の変化を比較した (Figure 5)。

ガラス表面では少なくとも二層の ADA 分子が観測されたのに対し、COP 表面では一層の ADA 分子しか観測されなかった。ADA で表面が完全におおわれるまでの速度は GLS/SO+ が最も速く (5s)、次いで GLS/SO- (15s)、最後に COP (15 min) だった。

以上のことから、ガラス製 PFS ではバレル内部に吸着されたタンパク質層が存在し、そのタンパク質層が内溶液を排出するときにプランジャーヘッドと擦れることにより剥がれ落ちて、タンパク質凝集体となっていることが示唆される。一方で COP 製 PFS では、バレル内部のタンパク質層が薄く、プランジャーヘッドを動かしてもタンパク質凝集体が生成されにくい。したがって、PFS の材料に COP を用いることは、タンパク質医薬品中に発生するタンパク質凝集体のレベルを下げるために好ましいと考えられる。

3.3 立体規則性 COP

3.3.1 COP の立体規則性について

オレフィンメタセシスの分野においては古くから ROMP の検討はなされていたが、その立体の制御は検討されていなかった。筆者らは環状オレフィンの立体選択

性 ROMP をいくつかの触媒で検討し、NB, DCP, TCD から立体規則性を有する開環重合体が得られることを見いだした^{8)~12)}。一方、オレフィンメタセシスの触媒化学の分野において最近では立体特異性 ROMP が注目されており、Schrock らによる上記モノマーの研究例も報告されている^{13), 14)}。

Table 2 に重合の結果を示す。W イミド系の触媒前駆体 (1) からは *cis*, *syndiotactic* 構造を有するポリマーが、Mo フェノレート系の触媒前駆体 (6) からは *cis*, *isotactic* 構造のポリマーが得られることがわかった。W イミド系の触媒前駆体 (1-3) は Et₂Al(OEt) が助触媒として適切であり、Mo フェノレート系の触媒前駆体 (4-6) と W イミドフェノレート系の触媒前駆体 (7) では *n*-BuLi が助触媒として適切であった。Table 2 によると、得られる開環重合体の *cis*/*trans* および *meso*/*racemo* の比は、モノマーのかさ高さや触媒の配位子に依存した。W イミド系の触媒前駆体 (1-3) においては、フェニル基の 2,6 位の置換基が小さくなるにつれて *cis*, *syndio* 選択性が上がった。またモノマーの立体効果が *cis*, *syndio* 選択性に大きく影響した。Mo フェノレート系の触媒前駆体 (4-6) においては、かさ高いフェノキシ基の場合に重合の *cis*, *iso* 選択性が向上した。モノマーのかさ高さの影響は、*cis*, *syndio* 選択性の W イミド系よりも小さかった。W イミドフェノ

Table 2. Stereoselective ROMPs of NB, DCP and TCD by various catalysts

		NB	DCP	TCD

		$M_n(\text{GPC})$ cis/trans meso/racemo	$M_n(\text{GPC})$ cis/trans meso/racemo	$M_n(\text{GPC})$ cis/trans meso/racemo
1	21,700 ^{a)} 85/15 10/90	10,000 ^{c)} 90/10 11/89	9,000 ^{c)} 90/10 14/86
2	13,500 ^{a)} 89/11 8/92	27,000 ^{c)} 80/20 29/71	17,500 ^{c)} 72/28 28/72
3	5,800 ^{a)} 67/33 30/70	16,000 ^{c)} 58/42 47/53	8,800 ^{c)} 36/64 60/40
4	50,900 ^{b)} 30/70 50/50	18,700 ^{d)} 10/90 56/44	21,900 ^{f)} 42/58 70/30
5	8,200 ^{b)} 80/20 78/22	7,700 ^{d)} 82/18 71/29	26,600 ^{f)} 81/19 — ^{g)}
6	34,300 ^{b)} 100/0 100/0	3,700 ^{d)} 78/22 95/5	37,200 ^{f)} 99/1 100/0
7	6,400 ^{b)} 90/10 89/11	8,000 ^{d)} 95/5 95/5	7,800 ^{f)} 90/10 — ^{g)}

^{a)} Polymerized in cyclohexane at 50°C for 3 h; [NB]₀ = 20 wt % (2.12 M), [1-octene] = 106 mM, [W complex] = 2.12 mM, [W complex]:[Et₂Al(OEt)] = 1:3, all polymer yields were 100%. Hydrogenated in *p*-xylene at 125°C for 5 h; [*p*-Tos-NHNH₂]/[NB unit] = 4/1 in mol ratio, [poly(NB)] = 5 wt%, all polymer's hydrogenation ratios were 100%. ^{b)} Polymerized in cyclohexane at 80°C for 3 h; [NB]₀ = 20 wt % (2.12 M), [1-octene] = 53 mM, [Mo or W complex] = 2.12 mM, [W complex]:[*n*-BuLi] = 1:2, all polymer yields were 100%. Hydrogenated in *p*-xylene at 125°C for 5 h; [*p*-Tos-NHNH₂]/[NB unit] = 4/1 in mol ratio, [poly(NB)] = 2.5 wt%, all polymer's hydrogenation ratios were 100%. ^{c)} Polymerized in cyclohexane at 50°C for 3 h; [DCP]₀ = 20 wt % (1.3 M), [1-octene] = 50 mM, [W complex] = 1.3 mM, [Et₂Al(OEt)] = 3.6 mM, all yields are 100%. Hydrogenated in cyclohexane at 160°C for 8 h; [Ru(Cy₃P)₂Cl₂(=CHOEt)]/[DCP unit] = 1/1000 in mol ratio, [poly(DCP)] = 5 wt%, H₂ = 1.0 MPa. ^{d)} Polymerized in cyclohexane at 80°C for 2 h; [DCP]₀ = 20 wt % (1.3 M), [1-octene] = 26 mM, [Mo or W complex] = 1.3 mM, [Mo or W complex]:[*n*-BuLi] = 1:2, all the polymer yields are 100%. Hydrogenated in cyclohexane at 160°C for 8 h; [Ru(Cy₃P)₂Cl₂(=CHOEt)]/[DCP unit] = 1/1000 in mol ratio, [poly(DCP)] = 5 wt%, H₂ = 1.0 MPa. The extent of hydrogenation was >99%. ^{e)} Polymerized in cyclohexane at 50°C for 3 h; [TCD] = 20 wt % (1.25 M), [1-octene] = 62 mM, [W complex] = 1.25 mM, [W complex]:[Et₂Al(OEt)] = 1:3, all polymer yields were 100%. Hydrogenated in *p*-xylene at 125°C for 5 h; [*p*-Tos-NHNH₂]/[TCD unit] = 4/1 in mol ratio, [poly(TCD)] = 2.5 wt%, all polymer's hydrogenation ratios were 100%. ^{f)} Polymerized in cyclohexane at 80°C for 3 h; [TCD] = 20 wt % (1.25 M), [1-octene] = 62 mM, [Mo or W complex] = 1.25 mM, [Mo or W complex]:[*n*-BuLi] = 1:2, all polymer yields were 100%. Hydrogenated in *p*-xylene at 125°C for 5 h; [*p*-Tos-NHNH₂]/[TCD unit] = 4/1 in mol ratio, [poly(TCD)] = 2.5 wt%, all polymer's hydrogenation ratios were 100%. ^{g)} Not detectable because it is entirely insoluble even at 210°C.

Table 3. Thermal properties of the tactic (and the atactic) hydrogenated poly(cycloolefin)s^{a)}

monomers	polymers	tacticity		
		syndiotactic (m/r = 10/90)	atactic (m/r = 50/50)	isotactic (m/r = 90/10)
NB		crystalline $T_m = 135^\circ\text{C}$	crystalline $T_m = 145^\circ\text{C}$	crystalline $T_m = 175^\circ\text{C}$
DCP		crystalline $T_m = 270^\circ\text{C}$	amorphous $T_g = 100^\circ\text{C}$	crystalline $T_m = 295^\circ\text{C}$
TCD		amorphous $T_g = 160^\circ\text{C}$	semi-crystalline $T_m = 290^\circ\text{C}$	crystalline $T_m = 330^\circ\text{C}$

^{a)} Thermal properties of the polymers were determined by DSC on the second heating scan for $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under N_2 .

ラート系の触媒前駆体 (7) では、若干だが cis,iso 選択性が低下した。このように、適切な触媒の選択により、アイソタクチックからシンジオタクチックまで任意の立体規則性に設計できることが明らかになった。

3.3.2 結晶性 COP

次に、得られた立体規則性開環重合体の二重結合を水素化して開環重合体水素化物とした。水素化により二重結合に由来する cis/trans および頭尾構造の規則性はなくなる。また水素化条件を選ぶことにより、主鎖・側鎖の異性化を制御しつつ主鎖の光学活性に基づく立体規則性を保持することができる。得られた立体規則性 COP の性質について Table 3 に示す。

水素化ポリノルボルネン (H-polyNB) は、従来知られるアタクチックの場合には 145°C に融点をもつ結晶性樹脂である。一方シンジオタクチックの場合には融点が 135°C に低下し、逆にアイソタクチックでは融点が 175°C まで大きく向上した。水素化ポリジシクロペンタジエン (H-polyDCP) において、従来知られる立体規則性を有さないポリマーは、 100°C に T_g をもつ非晶質の樹脂であった。一方、アイソ規則性をもつ場合 (iso-H-polyDCP), 295°C に融点を有する高耐熱ポリオレフィンとなった。シンジオ規則性 (syndio-H-polyDCP) の場合においても 270°C に融点を示し、いずれの樹脂もポリオレフィンの中では特異的に耐熱性に優れた材料となった。水素化ポリテトラシクロドデセン (H-polyTCD) は H-polyDCP とは対照的な性質を示した。シンジオタクチックの場合には非晶質の樹脂となったが、アイソ規則性が上がるに伴い徐々に結晶性となり、やがてアイソタクチックでは非常に融点の高い結晶性の樹脂となった。

これらの結晶性 COP は非常に興味深い素材である。すなわち従来の非晶質 COP の特長の多くを失うことなくエンジニアリングプラスチックの範疇の熱物性を備えた材料と言え、透明性・耐湿性・耐薬品性・耐熱性・精密成形性・耐衝撃性といった耐熱樹脂に求められる特性を有する。

4 結 言

COP はその独特なポリマー骨格がもたらすさまざまな特徴的性質により、従来のプラスチックにはないポジションを確立してきた。光学部品用途では、時代のニーズに沿う形で薄肉レンズ成形にも適応可能な樹脂を開発した。医薬品包装用途ではタンパク質の吸着性が低く、凝集体が発生しづらいという新たな特性が見いだされ、今後のバイオ医薬の普及に貢献することが望まれる。またモノマー構造の選択に加え、ポリマーに立体規則性を付与することによって、さらなる高機能化も実現し始めている。これからもさまざまな分野での技術革新にこたえるべく、新規の COP が開発されていくことが期待される。

文 献

- 1) M. Yamazaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **213**, 81 (2004).
- 2) 小原禎二, 高分子, **57**, 613 (2008).
- 3) 小原禎二, 日本ゴム協会誌, **79**, 244 (2006).
- 4) A. Sato, Y. Harauchi, H. Nishioka, T. Houkawa, K. Umeda, and T. Komatsubara. WO2014/103788.
- 5) 寶川卓士, 日本接着学会誌, **47**, 215 (2011).
- 6) S. Adachi and M. Nevitt, *ONdrug DELIVERY*, **64**, 41 (2016).
- 7) T. Maruno, H. Watanabe, S. Yoneda, T. Uchihashi, S. Adachi, K. Arai, T. Sawaguchi, and S. Uchiyama, *J. Pharm. Sci.*, **107**, 1521 (2018).
- 8) S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato, and H. Yasuda, *Macromolecules*, **36**, 7422 (2003).
- 9) S. Hayano and Y. Tsunogae, *Macromolecules*, **39**, 30 (2006).
- 10) S. Hayano, Y. Takeyama, Y. Tsunogae, and I. Igarashi, *Macromolecules*, **39**, 4663 (2006).
- 11) S. Hayano, Y. S. Hayano, and Y. Tsunogae, *Kobunshi Ronbunshu*, **68**, 199 (2011).
- 12) S. Hayano and Y. Nakama, *Macromolecules*, **47**, 7797 (2014).
- 13) B. Autenrieth, H. Jeong, W. P. Forrest, J. C. Axtell, A. Ota, T. Lehr, M. R. Buchmeiser, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **48**, 2480 (2015).
- 14) B. Autenrieth and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **48**, 2493 (2015).

[Comprehensive Papers]

Recent Developments of Cyclo Olefin Polymers

Yosuke HARAUCHI^{*1}, Takashi HOUKAWA^{*1}, Satoru ADACHI^{*1}, Kunihiro ARAI^{*1}, Taichi SAWAGUCHI^{*1}, Shigetaka HAYANO^{*1}, and Susumu UCHIYAMA^{*2}

^{*1}*R & D Center, Zeon Corporation (1-2-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9507, Japan)*

^{*2}*Department of Biotechnology, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan)*

Cyclo-olefin polymer (COP) is a saturated hydrocarbon polymer having an alicyclic structure. Specific properties of COP, including high transparency, high purity, low moisture adsorption and low adsorption, enabled it to be utilized in various fields such as optical devices, display parts, pharmaceutical- and bio-use, and in the semi-conductor industry. In this report, we introduce the latest advancement of COP that meets market demand for higher performance. In optical uses, we developed a new COP applicable for thin lenses with reduced weld line, focusing on the viscosity curve of the polymer melts. In pharmaceutical packaging applications, it was verified that adsorption and aggregation of proteins were largely suppressed in the COP package, as compared with the case in the conventional glass package. Finally, we succeeded to develop a crystalline COP having higher heat resistance, by controlling the stereostructure of the polymer chain.

KEY WORDS Cycloolefin / Ring-Opening Metathesis Polymerization / Lens / Protein Pharmaceuticals / Pre-Filled Syringe / Stereoselective Polymerization /

(Received May 29, 2018: Accepted June 25, 2018: Advance Publication August 30, 2018)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 477—485 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan