(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月30日(30.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/204312 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 4/80* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019619

(22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-104204 2016年5月25日(25.05.2016) JP

(71) 出願人: 日本ポリエチレン株式会社(JAPAN POLYETHYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP). 日本ポリプロ株式会社(JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

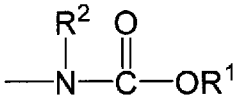
(72) 発明者: 佐藤 智彦(SATOU Tomohiko); 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP). 小林 稔(KOBAYASHI Minoru); 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP). 上松 正弘(UEMATSU Masahiro); 〒2108548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 芳佳(YAMADA Yoshika); 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP). 加門 良啓(KAMON Yoshihiro); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番2号 三菱ケミカル株式会社内 Aichi (JP). 浅井 学文(ASAI Takafumi); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番2号 三菱ケミカル株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

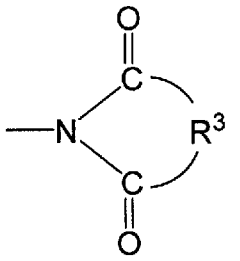
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

(54) **Title:** OLEFIN COPOLYMER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 発明の名称: オレフィン共重合体、及びその製造方法



(1)



(2)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a novel olefin copolymer. The present invention pertains to an olefin copolymer characterized by having: a constituent unit (A) including a structural unit derived from an ethylene (a-1), and/or a structural unit derived from an α-olefin (a-2) having 3-20 carbon atoms; and a constituent unit (B) including a structural unit derived from a nitrogen-containing substituted olefin (b-1) having a substituent represented by general formula (1) below, and/or a structural unit derived from a nitrogen-containing substituted olefin (b-2) having a substituent represented by general formula (2) below.

(57) 要約: 本発明は、新規なオレフィン共重合体を提供することを目的とする。本発明は、エチレン（ａ－１）に由来する構造単位、及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位の構成単位（Ａ）と、下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構造単位、及び／又は下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位の構成単位（Ｂ）と、を有することを特徴とするオレフィン共重合体に関する。

WO 2017/204312 A1

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： オレフィン共重合体、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン共重合体、及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、エチレン及び／又はα－オレフィンモノマーと含窒素置換オレフィンモノマーから共重合された、特異な構造を有する新規なオレフィン共重合体に係わるものである。

背景技術

[0002] ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィンは、樹脂材料の中で物性や成形性などの諸性質に優れ、経済性や環境問題適合性なども高く、更に、資源再利用性も備えているので、非常に汎用されかつ重要な産業資材である。

しかしながら、ポリオレフィンは、通常は、非極性であるため、他の材料との接着性や印刷適性、或はフィラー等との相溶性の物性などは十分ではなかった。

[0003] そこで、その物性改良手段として、ポリオレフィンへの極性官能基導入が検討され、有機過酸化物を用いて極性基含有モノマーをグラフトする方法が広く行われているが、この方法では、グラフト化反応と並行してオレフィン系樹脂双方の分子間架橋、及びオレフィン系樹脂の分子鎖切断などが発生するため、グラフト変性物にオレフィン系樹脂の優れた物性が維持されない。

また、極性官能基導入手段として、オレフィンと極性モノマーを共重合させることも行われているが、オレフィンと極性基含有オレフィンモノマー（極性コモノマー）とを共重合する手段は高圧法に限定されていた（特許文献１及び特許文献２）。その共重合体中には多くの分岐構造を有し、低弾性率かつ機械物性の低いコポリマーしか得ることができない。

[0004] 一方、従来一般に用いられているメタロセン触媒を用いた重合方法においては、エチレンと極性基含有モノマーを共重合させる際に、触媒重合活性が

低下し共重合し難いとされていたが、メタロセン触媒を用いて、極性コモノマーを等モル以上の有機アルミニウム化合物と反応させた後に（官能基のマスク化）、オレフィンと共重合させる手法が報告されている。しかしながら、この手法では、コポリマー生成と同時に多量のアルミニウム塩が析出し、有機アルミニウム化合物のコストの点からも普及していない。

[0005] ところで、近年において、いわゆるポストメタロセンと称される、後周期遷移金属錯体触媒を用い、有機アルミニウム化合物などのマスク化剤を使用することなく、オレフィンと極性コモノマーを共重合する試みが精力的に進められている。これまでに、極性コモノマーとして、アクリル酸エステル（特許文献３～８）、アクリロニトリル（非特許文献１）、ビニルエーテル（非特許文献２）などが報告されている。

[0006] オレフィン系極性共重合体の開発状況を鑑みれば、いわゆるポストメタロセンと称される、後周期遷移金属錯体触媒を用いても、α，ω－末端官能基化オレフィンは、その重合性オレフィン部位が非共役構造であるために重合性が低く、オレフィンと共重合することは困難であった。そこで本発明者らは、後周期遷移金属錯体触媒を用いて、エチレンやα－オレフィンとα，ω－末端官能基化オレフィンの共重合体を製造することを、試みてきた。

[0007] その結果、特定の構造を有する、新規な後周期遷移金属錯体触媒を研究開発し、その触媒性能が大幅に向上することを見いだしてきた。かかる研究成果を踏まえて、開発触媒を用いることで、従来においては実現が困難であった、オレフィンとα，ω－末端官能基化オレフィンが共重合可能であることを見いだした。そして、本発明者らは、後周期遷移金属錯体触媒を用いて、エチレンやα－オレフィンとα，ω－末端官能基化オレフィンの共重合体を製造する技術を既に報告してきた（特許文献９参照）。すなわち、キレート性配位子を有する第５～１０族の遷移金属触媒、特に、パラジウム金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒の存在下に重合されたところの、エチレン及び／又は炭素数３～１０のα－オレフィンと、特定のモノマー群より選ばれる極性基含有オレフィンモ

ノマーから構成されることを特徴とする、オレフィン系極性共重合体の発明をしてきた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特許第２７９２９８２号公報

特許文献2：日本国特開平３－２２９７１３号公報

特許文献3：日本国特表２００２－５２１５３４号公報

特許文献4：日本国特開平６－１８４２１４号公報

特許文献5：日本国特開２００８－２２３０１１号公報

特許文献6：日本国特開２０１０－１５０２４６号公報

特許文献7：日本国特開２０１０－１５０５３２号公報

特許文献8：日本国特開２０１０－２０２６４７号公報

特許文献9：日本国特開２０１３－２１３１２１号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Ｋ．Ｎｏｚａｋｉ　ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２００７，１２９，８９４８－８９４９．

非特許文献2：Ｒ．Ｊｏｒｄａｎ　ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２００７，１２９，８９４６－８９４７．

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献９に記載の技術では、ポストメタロセン触媒を用いた一例を示した過ぎず、共重合体の応用範囲を広げるためには、新規なオレフィン系極性共重合体の開発が切望されていた。

また、これまで直接合成が困難であった共重合体に、容易に変換可能なオレフィン系極性共重合体の開発が望まれていた。例えば、容易に分解して、アミノ基を有する共重合体に変換しうる共重合体の開発が望まれていた。

[0011] 本発明の目的は、容易に分解可能な保護基をもつ、ポストメタロセン触媒

を用いた新規なオレフィン共重合体、及びその製造方法を提供することにある。

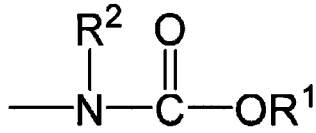
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、特定の置換基を有する含窒素置換オレフィンを用いると、ポストメタロセン触媒を用いても良好に共重合することができることを見出し、これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明の第１の発明は、エチレン（ａ－１）に由来する構造単位、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ａ）と、

下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構造単位、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ｂ）と、を有することを特徴とするオレフィン共重合体である。

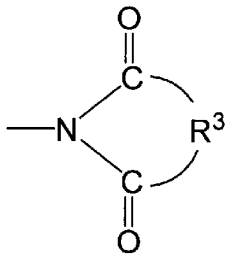
[0014] [化1]



・・・（１）

[0015] ［式中、Ｒ[1]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ[2]は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。］

[0016] [化2]

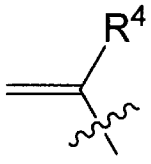


・・・（２）

[0017] ［式中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０の２価の有機基である。］

[0018] 本発明の第２の発明は、前記含窒素置換オレフィン（ｂ－１）及び前記含窒素置換オレフィン（ｂ－２）の少なくともいずれか一方が、下記一般式（３）で表される構造を有することを特徴とする前記第１の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0019] [化3]

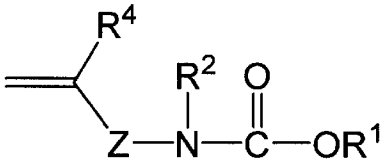


・・・（３）

[0020] ［式中、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基である。］

[0021] 本発明の第３の発明は、前記含窒素置換オレフィン（ｂ－１）は、下記一般式（４）で表される構造を有することを特徴とする前記第２の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0022] [化4]

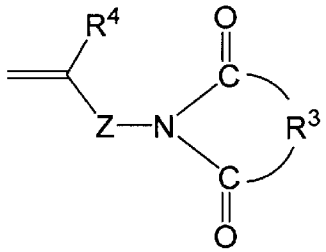


・・・（４）

[0023] ［式中、Ｒ[1]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ[2]は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基であり、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基であり、Ｚは、２価の有機基である。］

[0024] 本発明の第４の発明は、前記含窒素置換オレフィン（ｂ－２）は、下記一般式（５）の構造を有することを特徴とする前記第２の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0025] [化5]



・・・（５）

[0026] ［式中、R^3は、炭素数１～１０の２価の有機基であり、R^4は、水素原子又はメチル基であり、Ｚは、２価の有機基である。］

[0027] 本発明の第５の発明は、前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－（CH_2）$_n$－、－ＣＯＯ（CH_2）$_m$－、－Ｏ（CH_2）$_m$－又は－ＣＯ（CH_2）$_m$－で表され、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする前記第３又は第４の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0028] 本発明の第６の発明は、前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－（CH_2）$_n$－、－ＣＯＯ（CH_2）$_m$－又は－Ｏ（CH_2）$_m$－で表され、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする前記第５の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0029] 本発明の第７の発明は、前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－（CH_2）$_n$－又は－ＣＯＯ（CH_2）$_m$－で表され、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする前記第６の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0030] 本発明の第８の発明は、前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－ＣＯＯ（CH_2）$_m$－で表され、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする前記第７の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0031] 本発明の第９の発明は、前記一般式（４）におけるR^1がｔｅｒｔ－ブチル基であることを特徴とする前記第８の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0032] 本発明の第１０の発明は、前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが－ＣＯＯＣH_2ＣH_2－であることを特徴とする前記第９の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0033] 本発明の第１１の発明は、前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるR^4が水素原子であることを特徴とする前記第１

０の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0034] 本発明の第１２の発明は、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０以下であることを特徴とする前記第１～第１１のいずれかの発明に記載のオレフィン共重合体である。

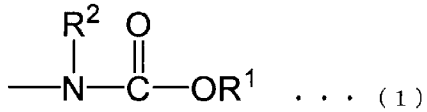
[0035] 本発明の第１３の発明は、前記メチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５以下であることを特徴とする前記第１２の発明に記載のオレフィン共重合体である。

[0036] 本発明の第１４の発明は、エチレン（ａ－１）、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、

下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、を、

キレート性配位子を有する周期表第５～１１族金属の遷移金属触媒の存在下に重合することを特徴とするオレフィン共重合体の製造方法である。

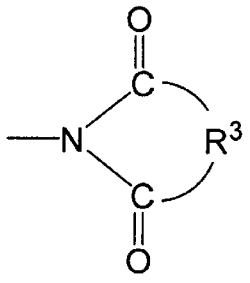
[0037] [化6]



・・・（１）

[0038] ［式中、Ｒ^{1}は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ^{2}は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。］

[0039] [化7]



・・・（２）

[0040] ［式中、Ｒ^{3}は、炭素数１～１０の２価の有機基である。］

[0041] 本発明の第１５の発明は、前記遷移金属触媒が周期表第１０族の遷移金属触媒であることを特徴とする前記第１４の発明に記載のオレフィン共重合体

の製造方法である。

発明の効果

[0042] 本発明によれば、容易に分解可能な保護基をもつ、新規なオレフィン共重合体が提供される。これは、新規なオレフィン系極性共重合体であるため、広範囲な用途に使用できる。このオレフィン共重合体は、簡易で効率の良い重合法により製造され、容易に分解可能な保護基をもつ新規なオレフィン系極性共重合体である。

また、本発明の製造方法によれば、容易に分解可能な保護基をもつ新規なオレフィン共重合体を簡易に効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]図１（ａ）は高圧ラジカル法重合プロセスにより重合されたオレフィン共重合体の分子構造のイメージ図、図１（ｂ）は金属触媒を用いて重合されたオレフィン共重合体で長鎖分岐を有しない場合の分子構造のイメージ図、図１（ｃ）は金属触媒を用いて重合されたオレフィン共重合体で少量の長鎖分岐を有する場合の分子構造のイメージ図である。

発明を実施するための形態

[0044] 以下においては、本発明のオレフィン共重合体、及びその製造方法について、項目毎に具体的かつ詳細に説明する。

[0045] ＜＜１．オレフィン共重合体について＞＞

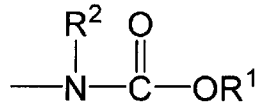
（１）オレフィン共重合体

本発明のオレフィン共重合体は、エチレン（ａ－１）に由来する構造単位、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ａ）と、

下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構造単位、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ｂ）と、を有する。

[0046]

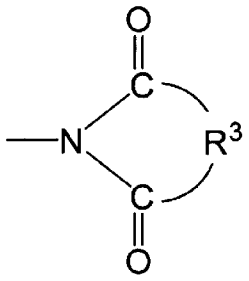
[化8]



・・・（１）

[0047] ［式中、Ｒ[1]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ[2]は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。］

[0048] [化9]



・・・（２）

[0049] ［式中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０の２価の有機基である。］

[0050] （２）構成単位（Ａ）について

（２－１）構成単位（Ａ）

本発明のオレフィン共重合体は、エチレン（ａ－１）に由来する構造単位、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ａ）を有することを特徴とする。重合に供されるエチレン又は炭素数３～２０のα－オレフィンは特に限定されないが、好ましくは、エチレン（ａ－１）を必須で含み、必要に応じて炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）をさらに含んでも良い。重合に供されるエチレン（ａ－１）又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）は単独で用いても良いが、２種類以上を用いても良い。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲においてならば、その他の極性基を含有しないモノマーをさらに重合に供しても良い。エチレン（ａ－１）及びα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位の割合は、特に限定されないが、オレフィン共重合体の全体を１００ｍｏｌ％とした場合に、通常であれば８０～９９．９９９ｍｏｌ％、好ましくは８５～９９．９９ｍｏｌ％、更に好ましくは９０～９９．９８ｍｏｌ％、より好適には９５～９９．９７ｍｏｌ％の範囲か

ら選択されることが望ましい。

[0051] （２－２）α－オレフィン

本発明に関わるα－オレフィンは構造式：CH_2＝CHR^{18}で表される、炭素数３～２０のα－オレフィンである（R^{18}は炭素数１～１８の炭化水素基であり、直鎖構造であっても分岐を有していてもよい）。より好ましくは、炭素数３～１２のα－オレフィンであり、さらに好ましくは、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、３－メチル－１－ブテン及び４－メチル－１－ペンテンから選択されるα－オレフィンであり、より好適には、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン及び１－オクテンから選択されるα－オレフィンである。重合に供するα－オレフィンは単独でも良いし、２種以上であっても構わない。

[0052] （２－３）極性基を含有しないモノマー

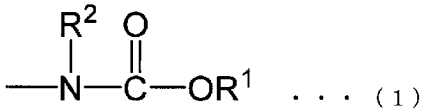
本発明に関わる極性基を含有しないモノマーは、分子構造中に炭素－炭素二重結合を１つ以上有するモノマーであり、かつ、分子を構成する元素が炭素と水素のみであれば限定されず、例えば、ジエン、トリエン、芳香族ビニルモノマー、環状オレフィン等が挙げられ、好ましくは、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、シクロヘキセン、ビニルノルボルネン、ノルボルネンである。

[0053] （３）構成単位（Ｂ）について

（３－１）構成単位（Ｂ）

構成単位（Ｂ）は、下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構造単位、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる。

[0054] [化10]

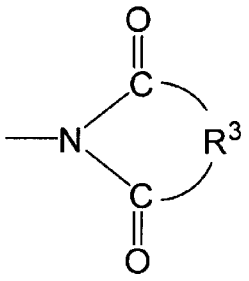


．．．（１）

[0055] ［式中、R^1は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、R^2は、水素原子、メ

チル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。]

[0056] [化11]



・・・（２）

[0057] [式中、R^3は、炭素数１～１０の２価の有機基である。]

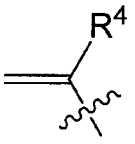
[0058] 一般式（１）のR^1における炭素数１～２０の炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－エイコシル基、フェニル基、ベンジル基、ｏ－トルイル基、ｍ－トルイル基、ｐ－トルイル基等を例示することができる。

[0059] 一般式（１）のR^2におけるトリアルキルシリル基としては、特に限定されないが、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基等を例示することができる。

[0060] 一般式（２）のR^3における炭素数１～１０の２価の有機基としては、特に限定されないが、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等）、シクロアルキレン基（例えば、シクロヘキシレン基等）、芳香族炭化水素基（例えば、フェニレン基（ｏ，ｍ又はｐ－フェニレン基）、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、ナフチレン基等）が例示される。

[0061] 含窒素置換オレフィン（ｂ－１）は、下記一般式（３）で表される構造を有することが好ましい。

[0062] [化12]

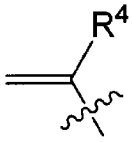


・・・（３）

[0063] ［式中、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基である。］

[0064] 含窒素置換オレフィン（ｂ－２）は、下記一般式（３）で表される構造を有することが好ましい。

[0065] [化13]

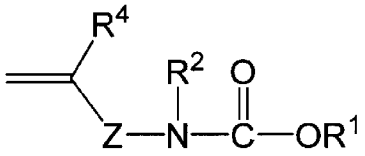


・・・（３）

[0066] ［式中、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基である。］

[0067] 含窒素置換オレフィン（ｂ－１）は、下記一般式（４）の構造を有することが好ましい。

[0068] [化14]



・・・（４）

[0069] ［式中、Ｒ[1]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ[2]は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基であり、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基であり、Ｚは、２価の有機基である。］

[0070] 一般式（４）のＺにおける２価の有機基としては、特に限定されないが、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－、－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_m$－又は－ＣＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－で表される基が好ましい（但し、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数である。）。

Ｚにおける２価の有機基として、更に好ましい態様としては、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－又は－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_m$－である（但し、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数である。）。

Ｚにおける２価の有機基として、特に好ましい態様としては、－（ＣＨ$_2$）$_n$－又は－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－である（但し、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数である。）。

Ｚにおける２価の有機基として、最適な態様としては、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）

$_m$－であり（但し、ｍは０～３０の整数である。）、最も好ましい態様としては、－ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－である。

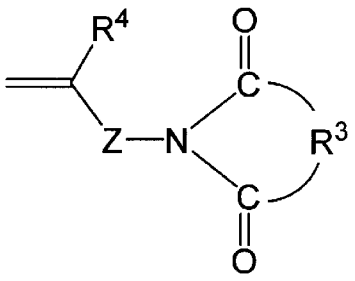
[0071] 一般式（４）のＲ^{1}は、炭素数１～２０の炭化水素基である。一般式（４）のＲ^{1}における炭素数１～２０の炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－エイコシル基、フェニル基、ベンジル基、ｏ－トルイル基、ｍ－トルイル基、ｐ－トルイル基等を例示することができる。一般式（４）のＲ^{1}としては、ｔｅｒｔ－ブチル基が特に好ましい。

[0072] 一般式（４）のＲ^{2}は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。一般式（４）のＲ^{2}におけるトリアルキルシリル基としては、特に限定されないが、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基等を例示することができる。

一般式（４）のＲ^{4}は、水素原子又はメチル基である。一般式（４）のＲ^{4}としては、水素原子が好ましい。

[0073] 含窒素置換オレフィン（ｂ－２）は、下記一般式（５）の構造を有することが好ましい。

[0074] [化15]



・・・（５）

[0075] ［式中、Ｒ^{3}は、炭素数１～１０の２価の有機基であり、Ｒ^{4}は、水素原子又はメチル基であり、Ｚは、２価の有機基である。］

[0076] 一般式（５）のＺにおける２価の有機基としては、特に限定されないが、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－、－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_m$－又は－ＣＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－で表される基が好ましい（但し、ｎは２～３０の整数であり、ｍは

０～３０の整数である。）。

Ｚにおける２価の有機基として、更に好ましい態様としては、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－又は－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_m$－である（但し、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数である。）。

Ｚにおける２価の有機基として、特に好ましい態様としては、－（ＣＨ$_2$）$_n$－又は－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－である（但し、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数である。）。

Ｚにおける２価の有機基として、最適な態様としては、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－であり（但し、ｍは０～３０の整数である。）、最も好ましい態様としては、－ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－である。

[0077] 一般式（５）のＲ^{3}は、炭素数１～１０の２価の有機基である。一般式（５）のＲ^{3}における炭素数１～１０の２価の有機基としては、特に限定されないが、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等）、シクロアルキレン基（例えば、シクロヘキシレン基等）、芳香族炭化水素基（例えば、フェニレン基（ｏ，ｍ又はｐ－フェニレン基）、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、ナフチレン基等）が例示される。

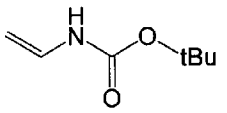
[0078] 一般式（５）のＲ^{4}は、水素原子又はメチル基である。一般式（５）のＲ^{4}としては、水素原子が好ましい。

[0079] （３－２）含窒素置換オレフィン（ｂ－１）の具体例

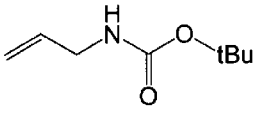
含窒素置換オレフィン（ｂ－１）の例を以下に具体的に記載する。

[0080]

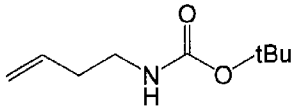
[化16]



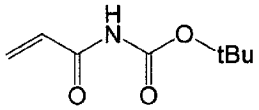
(b-1-1)



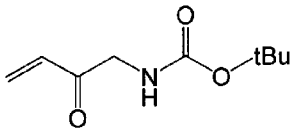
(b-1-2)



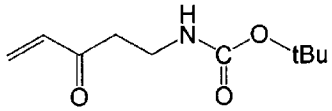
(b-1-3)



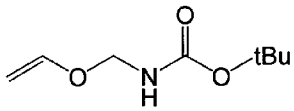
(b-1-4)



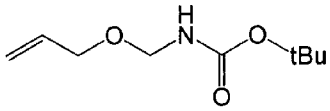
(b-1-5)



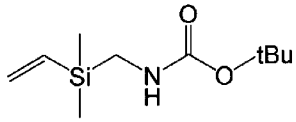
(b-1-6)



(b-1-7)

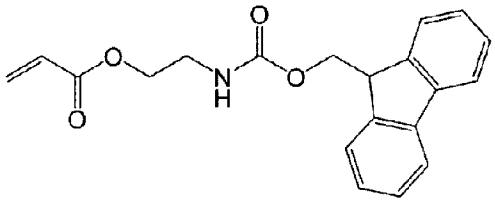


(b-1-8)

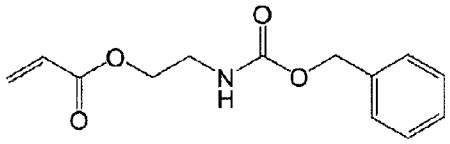


(b-1-9)

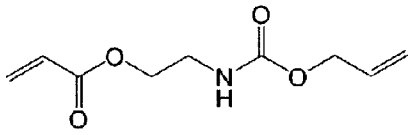
[0081] [化17]



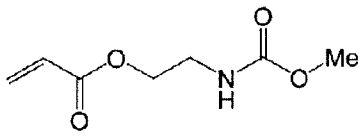
(b-1-10)



(b-1-11)



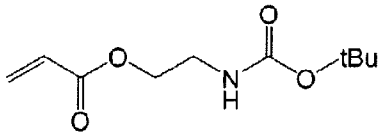
(b-1-12)



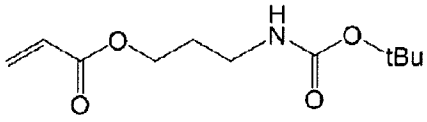
(b-1-13)

[0082]

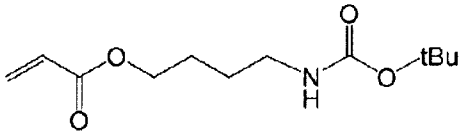
[化18]



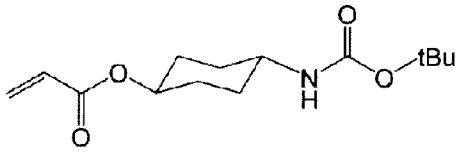
(b-1-14)



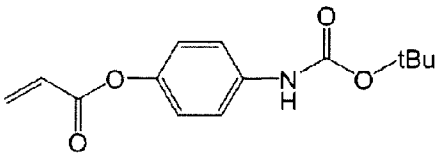
(b-1-15)



(b-1-16)



(b-1-17)

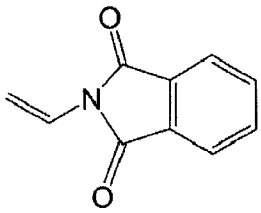


(b-1-18)

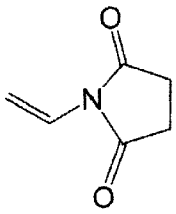
[0083] （３－３）含窒素置換オレフィン（ｂ－２）の具体例

含窒素置換オレフィン（ｂ－２）の例を以下に具体的に記載する。

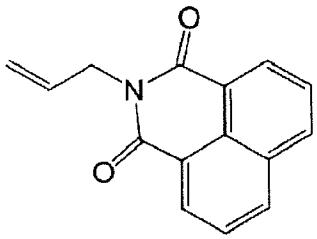
[0084] [化19]



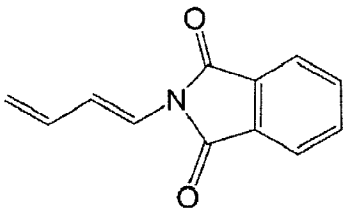
(b-2-1)



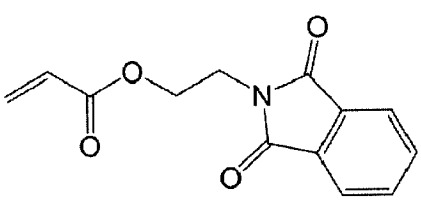
(b-2-2)



(b-2-3)



(b-2-4)



(b-2-5)

[0085] （４）オレフィン共重合体の構造単位

本発明のオレフィン共重合体の構造単位と構造単位量について説明する。

エチレン（ａ－１）、炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）、含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、含窒素置換オレフィン（ｂ－２）、それぞれ１分子に由来する構造を、オレフィン共重合体中の１構造単位と定義する。そして、オレフィン共重合体中の各構造単位の比率をｍｏｌ％で表したものが構造単位量である。

[0086] （５）含窒素置換オレフィンの構造単位量

含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構成単位、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構成単位の合計の構造単位の割合は、特に限定されないが、オレフィン共重合体の全体を１００ｍｏｌ％とした場合に、通常２０～０．００１ｍｏｌ％の範囲、好ましくは１５～０．０１ｍｏｌ％の範囲、より好ましくは１０～０．０２ｍｏｌ％の範囲、より好適には５～０．０３ｍｏｌ％の範囲から選択される。この範囲より含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構成単位、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構成単位の合計の構造単位量が少なければ、極性の高い異種材料との接着性が充分ではなく、この範囲より多ければ充分な機械物性が得られないおそれがある。

[0087] （６）含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構成単位、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構成単位の測定方法

本発明のオレフィン共重合体中の含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構成単位量、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位量は^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを用いて求められる。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは以下の方法によって測定した。

試料２００～２５０ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン／重水素化臭化ベンゼン（C_6D_5Br）＝４／１（体積比）２．４ｍｌおよび化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液としてＮＭＲ測定に供

した。ＮＭＲ測定は１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・バイオスピン（株）のＡＶ４００Ｍ型ＮＭＲ装置を用いて１３０℃で行った。^{1}Ｈ－ＮＭＲはパルス角１°、パルス間隔１．８秒、積算回数を５１２回以上として測定した。化学シフトはヘキサメチルジシロキサンのメチルプロトンのピークを０．０８８ｐｐｍとして設定し、他のプロトンによるピークの化学シフトはこれを基準とした。

[0088] また、後述するオレフィン共重合体におけるメチル分岐数は、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより求めることができる。^{13}Ｃ－ＮＭＲはパルス角９０°、パルス間隔２０秒、積算回数５１２回以上とし、プロトン完全デカップリング法で測定した。化学シフトはヘキサメチルジシロキサンのメチル炭素のピークを１．９８ｐｐｍとして設定し、他の炭素によるピークの化学シフトはこれを基準とした。

[0089] （７）オレフィン共重合体の分子構造

本発明に関わるオレフィン共重合体は、エチレン（ａ－１）に由来する構造単位、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ａ）と、含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構造単位、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ｂ）と、を有するランダム共重合体であることが好ましい。

本発明のオレフィン共重合体の分子構造例を下記段落に示す。ランダム共重合体とは、下記に示した分子構造例のＡ構造単位とＢ構造単位の、ある任意の分子鎖中の位置においてそれぞれの構造単位を見出す確率が、その隣接する構造単位の種類と無関係な共重合体である。また、オレフィン共重合体の分子鎖末端は、エチレン又は炭素数３～２０のα－オレフィンであっても良く、含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、又は含窒素置換オレフィン（ｂ－２）であっても良い。下記のように、本発明のオレフィン共重合体の分子構造（例）は、エチレン又は炭素数３～２０のα－オレフィンと含窒素置換オレフィンとが、ランダム共重合体を形成している。

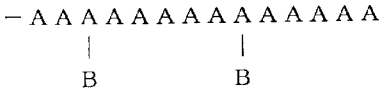
[0090] [化20]

－ＡＢＡＡＡＡＢＢＡＡＢＡＡＡ－

Ａ：エチレン（ａ－１）、及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位
Ｂ：含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び／又は含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位

[0091] なお、グラフト変性によるオレフィン共重合体の分子構造（例）も参考に掲載すると、エチレン（ａ－１）、及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）が共重合されたオレフィン共重合体の一部が、含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び／又は含窒素置換オレフィン（ｂ－２）でグラフト変性されている。

[0092] [化21]



Ａ：エチレン（ａ－１）、及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位
Ｂ：含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び／又は含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位

[0093] 本発明のオレフィン共重合体は、遷移金属触媒の存在下で製造されることが好ましく、その分子構造は直鎖状であることが好ましい。高圧ラジカル重合法プロセスにより重合されたオレフィン共重合体のイメージ図を図１（ａ）に、金属触媒を用いて重合されたオレフィン共重合体のイメージ図を図１（ｂ）及び図１（ｃ）に、それぞれ例示した様に、製造方法によってその分子構造は異なる。この分子構造の違いは製造方法を選択する事によって制御が可能であるが、例えば、特許公報「日本国特開２０１０－１５０５３２号公報」に記載されている様に、回転式レオメータで測定した複素弾性率によっても、その分子構造を推定する事ができる。

[0094] より具体的には、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）が４０度以上である場合、その分子構造は図１（ｂ）や図１（ｃ）に示されるような、長鎖分岐を全く含まない構造（図１（ｂ））か、機械的強度に影響を与えない程度の

少量の長鎖分岐を含む構造（図１（ｃ））を示す。

また、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）が４０度より低い場合、その分子構造は図１（ａ）に示されるような、長鎖分岐を過多に含む構造を示し、機械的強度が劣るものとなる。

[0095] 回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δは分子量分布と長鎖分岐の両方の影響を受けるが、Ｍｗ／Ｍｎ≦４、より好ましくはＭｗ／Ｍｎ≦３のものに限れば長鎖分岐の量の指標になり、長鎖分岐が多いほどδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）値は小さくなる。なお、Ｍｗ／Ｍｎが１．５以上であれば、長鎖分岐をもたない場合でもδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）値が７５度を上回ることはない。

[0096] （８）オレフィン共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）

本発明に関わるオレフィン共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常１，０００～２，０００，０００、好ましくは１０，０００～１，５００，０００、更に好ましくは２０，０００～１，０００，０００、好適なのは３１，０００～８００，０００、より好適なのは３３，０００～８００，０００の範囲であることが望ましい。Ｍｗが１，０００未満では機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、極性の高い異種材料との接着性も劣るものとなるおそれがある。Ｍｗが２，０００，０００を超えると溶融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる場合がある。

[0097] 本発明のエチレン及び／又はα－オレフィンと極性基含有オレフィンとの共重合体は、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）が、通常１．５～３．５、好ましくは１．６～３．３、更に好ましくは１．７～３．０の範囲であることが望ましい。Ｍｗ／Ｍｎが１．５未満では、各種加工性が充分でなくなる傾向があり、一方、Ｍｗ／Ｍｎが３．５を超えると、接着性などの性能発現が充分でなくなる傾向がある。なお、Ｍｗ／Ｍｎを分子量分布パラメーターと表現することがある。

[0098] 本発明のオレフィン共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）はゲルパーミエイ

ションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求められる。また、分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、更に数平均分子量（Ｍｎ）を求め、ＭｗとＭｎの比、Ｍｗ／Ｍｎを算出するものである。

[0099] （９）極性基含有オレフィン共重合体の融点

本発明のオレフィン共重合体の融点は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）により測定した吸熱曲線の最大ピーク温度によって示される。最大ピーク温度とは、ＤＳＣ測定において、縦軸に熱流（ｍＷ）、横軸に温度（℃）をとった際に得られる吸熱曲線に複数ピークが示された場合、そのうちベースラインからの高さが最大であるピークの温度の事を示し、ピークが１つだった場合には、そのピークの温度の事を示している。

ポリエチレンを想定した場合、融点は５０℃～１４０℃であることが好ましく、６０℃～１３８℃であることが更に好ましく、７０℃～１３５℃が最も好ましい。この範囲より低ければ耐熱性が充分ではなく、この範囲より高い場合は接着性が劣るものとなる。

[0100] （１０）オレフィン共重合体の^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数

本発明のオレフィン共重合体は、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０以下であることが好ましい。このうちで特に好ましくは、メチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５以下である。メチル分岐数がこの数値を満たすと弾性率が高く、成形体の機械強度も高くなる。

このメチル分岐数は、使用する遷移金属触媒の選択や、重合温度で制御することが可能である。共重合体のメチル分岐数を低下させる具体的手段として、重合温度の低下が有効である。例えば、これらの因子を調節して、目的とするコポリマー領域に制御することが求められる。

[0101] なお、メチル分岐数の測定は、以下の様に行われる。２～６０ｐｐｍ、１７０～１８０ｐｐｍの炭素によるピークの積分強度の総和$I_{トータル}$を１，０００に規格化し、２０ｐｐｍのメチル分岐のメチル炭素による信号の積分強度

と３３ｐｐｍのメチル分岐のメチン炭素による信号の積分強度と３７ｐｐｍのメチル分岐のメチレン炭素による信号の積分強度の総和を４で割った値I_{B1}を用いてトータル１，０００炭素あたりのメチル分岐数を次式を用いて計算を行った。

メチル分岐数（個／トータル１０００Ｃ）＝I_{B1}×１０００／$I_{トータル}$

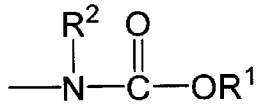
化学シフトはヘキサメチルジシロキサンのメチル炭素のピークを１．９８ｐｐｍとして設定し、他の炭素によるピークの化学シフトはこれを基準とした。

[0102] ＜＜２．オレフィン共重合体の製造方法について＞＞

（１）オレフィン共重合体の製造方法

本発明のオレフィン共重合体の製造方法は、エチレン（ａ－１）、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、を、キレート性配位子を有する周期表第５～１１族金属の遷移金属触媒の存在下に重合することを特徴とする。

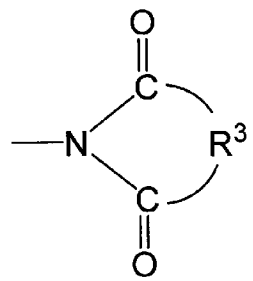
[0103] [化22]



．．．（１）

[0104] ［式中、R^1は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、R^2は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。］

[0105] [化23]



．．．（２）

[0106] ［式中、R^3は、炭素数１～１０の２価の有機基である。］

[0107] 一般式（１）中のR^1及びR^2、一般式（２）中のR^3は、＜＜１．オレフィン共重合体について＞＞の項目で説明したR^1、R^2、R^3の説明を（好ましい態様も含め、）そのまま適用し、その記載は省略する。

[0108] （２）オレフィン共重合体の重合触媒

本発明に関わる重合触媒の種類は、エチレン（ａ－１）及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）と、上述の一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び上述の一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種とを共重合することが可能なものであれば特に限定されないが、例えば、キレート性配位子を有する第５～１１族の遷移金属化合物を触媒として用い、重合する方法がある。

[0109] 好ましい遷移金属の具体例として、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子、タングステン原子、マンガン原子、鉄原子、白金原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、銅原子などが挙げられる。

これらの中で好ましくは、第８～１１族の遷移金属であり、さらに好ましくは第１０族の遷移金属であり、特に好ましくはニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）である。これらの金属は、単一であっても複数を併用してもよい。

[0110] さらに、本発明の遷移金属錯体の遷移金属は、Ｍがニッケル（ＩＩ）、パラジウム（ＩＩ）、白金（ＩＩ）、コバルト（ＩＩ）及びロジウム（ＩＩＩ）からなる群から選択される元素であることが好ましく、さらには第１０族の元素であることが重合活性の観点からより好ましく、価格等の観点から、ニッケル（ＩＩ）が特に好ましい。

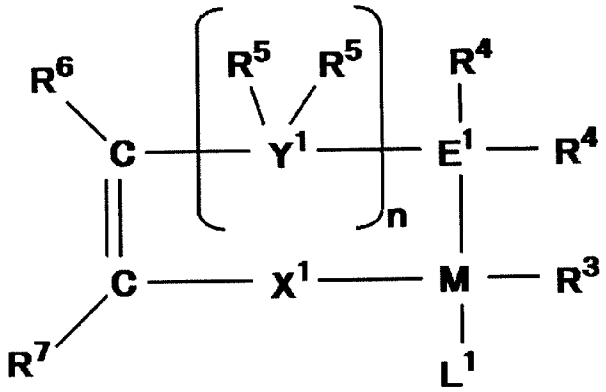
キレート性配位子は、Ｐ、Ｎ、Ｏ、及びＳからなる群より選択される少なくとも２個の原子を有しており、二座配位（ｂｉｄｅｎｔａｔｅ）又は多座配位（ｍｕｌｔｉｄｅｎｔａｔｅ）であるリガンドを含み、電子的に中性又

は陰イオン性である。Ｂｒｏｏｋｈａｒｔらによる総説に、その構造が例示されている（Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２０００，１００，１１６９）。

好ましくは、二座アニオン性Ｐ，Ｏ配位子として例えば、リンスルホン酸、リンカルボン酸、リンフェノール、リンエノラートが挙げられ、他に、二座アニオン性Ｎ，Ｏ配位子として例えば、サリチルアルドイミナートやピリジンカルボン酸が挙げられ、他に、ジイミン配位子、ジフェノキサイド配位子、ジアミド配位子が挙げられる。

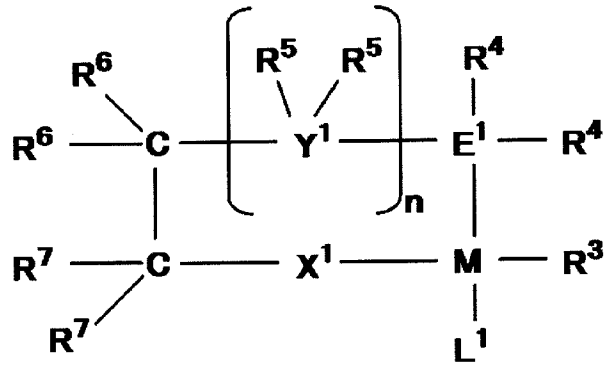
[0111] キレート性配位子から得られる金属錯体の構造は、置換基を有してもよいアリールホスフィン化合物、アリールアルシン化合物又はアリールアンチモン化合物が配位した下記構造式（α）及び／又は（β）で表される。

[0112] [化24]



構造式（α）

[0113] [化25]



構造式（β）

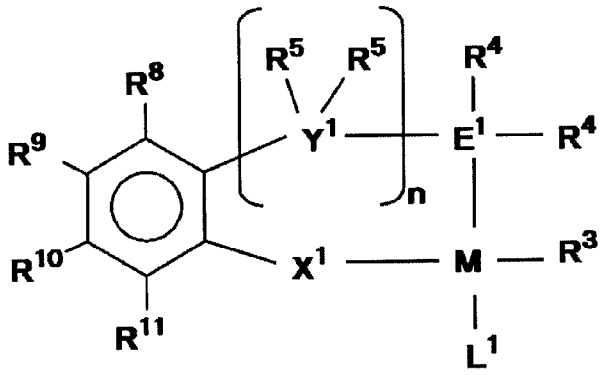
[0114] 構造式（α）、構造式（β）において、Ｍは、元素の周期表の第５～１１

族のいずれかに属する遷移金属、即ち前述したような種々の遷移金属を表す。X^1は、酸素、硫黄、－SO_3－、又は－CO_2－を表す。Y^1は、炭素又はケイ素を表す。ｎは、０又は１を表す。E^1は、リン、砒素又はアンチモンを表す。R^3及びR^4は、それぞれ独立に、水素又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。R^5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。R^6及びR^7は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、OR^2、CO_2R^2、CO_2M'、$C(O)N(R^1)_2$、$C(O)R^2$、SR^2、SO_2R^2、SOR^2、OSO_2R^2、$P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$、ＣＮ、NHR^2、$N(R^2)_2$、$Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$、$OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$、NO_2、SO_3M'、$PO_3M'_2$、$P(O)(OR^2)_2M'$又はエポキシ含有基を表す。Ｍ’は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、４級アンモニウム又はフォスフォニウムを表し、ｘは、０から３までの整数、ｙは、０から２までの整数を表す。なお、R^6とR^7が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は５～８であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。R^1は、水素又は炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。R^2は、炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。L^1は、Ｍに配位したリガンドを表す。また、R^3とL^1が互いに結合して環を形成してもよい。

キレート性配位子から得られる金属錯体の構造は、より好ましくは、下記構造式（γ）で表される遷移金属錯体である。

[0115]

[化26]



構造式（γ）

[0116] 構造式（γ）において、Mは、元素の周期表の第５～１１族のいずれかに属する遷移金属、即ち前述の遷移金属を表す。X^1は、酸素、硫黄、$-SO_3-$、又は$-CO_2-$を表す。Y^1は、炭素又はケイ素を表す。ｎは、０又は１を表す。E^1は、リン、砒素又はアンチモンを表す。R^3及びR^4は、それぞれ独立に、水素又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。R^5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。R^8、R^9、R^{10}及びR^{11}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、OR^2、CO_2R^2、CO_2M'、$C(O)N(R^1)_2$、$C(O)R^2$、SR^2、SO_2R^2、SOR^2、OSO_2R^2、$P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$、CN、NHR^2、$N(R^2)_2$、$Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$、$OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$、NO_2、SO_3M'、$PO_3M'_2$、$P(O)(OR^2)_2M'$又はエポキシ含有基を表す。M’は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、４級アンモニウム又はフォスフォニウムを表し、ｘは、０から３までの整数、ｙは、０から２までの整数を表す。なお、R^8～R^{11}から適宜選択された複数の基が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は５～８であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。R^1は、水素又は炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。R^2は、炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。L^1は、Mに配

位したリガンドを表す。また、R^3とL^1が互いに結合して環を形成してもよい。

[0117] ここで、キレート性配位子を有する第５～１１族の遷移金属化合物を触媒としては、代表的に、いわゆる、Ｓｈｏｐ系及びＤｒｅｎｔ系と称される触媒が知られている。Ｓｈｏｐ系触媒は、置換基を有してもよいアリール基を有するリン系リガンドがニッケル金属に配位した触媒である（例えば、国際公開第２０１０－０５０２５６号を参照）。また、Ｄｒｅｎｔ系は、置換基を有してもよいアリール基を有するリン系リガンドがパラジウム金属に配位した触媒である（例えば、日本国特開２０１０－２０２６４７号公報を参照）。

[0118] （３）有機金属化合物

本発明に関わるオレフィン共重合体の製造において、上述の含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、少量の有機金属化合物とを接触させた後、前記の遷移金属触媒の存在下、エチレン（ａ－１）及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）と、含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、を共重合させることにより重合活性をより高められる。

有機金属化合物は、置換基を有してもよい炭化水素基を含んだ有機金属化合物であり、下記構造式（Ｈ）で示すことができる。

[0119] [化27]

$$R^{30}{}_{n}M^{30}X^{30}{}_{m'-n'} \qquad \text{構造式（Ｈ）}$$

[0120] （式中、R^{30}は、炭素原子数１～１２の置換基を有してもよい炭化水素基を示し、M^{30}は、周期表第１族、第２族、第１２族及び第１３族からなる群から選択される金属、X^{30}は、ハロゲン原子または水素原子を示し、m’は、M^{30}の価数、n’は、１～m’である。）

[0121] 上記構造式（Ｈ）で示される有機金属化合物としては、トリ－ｎ－ブチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアル

ミニウム、トリ－ｎ－デシルアルミニウム等のアルキルアルミニウム類、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のアルキルアルミニウムハライド類が挙げられ、好ましくはトリアルキルアルミニウムが選択される。より好ましくは炭素数が４以上の炭化水素基を有するトリアルキルアルミニウムが、さらに好ましくは炭素数が６以上の炭化水素基を有するトリアルキルアルミニウムが、より好適にはトリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウム、トリ－ｎ－デシルアルミニウムが選択され、トリ－ｎ－オクチルアルミニウムが最も好適に使用する事ができる。

[0122] 有機金属化合物は、極性基含有コモノマー（含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２））に対するモル比が10^{-5}～０．９、好ましくは10^{-4}～０．２、更に好ましくは10^{-4}～０．１となる量を接触させることが、重合活性やコストの観点から好ましい。

[0123] （４）アルミニウム（ＡＩ）の残留量

本発明に関わるオレフィン共重合体の１ｇ中に残留するアルミニウム（ＡＩ）量は、１００，０００μg_{AI}／ｇ以下が好ましく、７０，０００μg_{AI}／ｇ以下がより好ましく、２０，０００μg_{AI}／ｇ以下が更に好ましく、１０，０００μg_{AI}／ｇ以下が特に好ましく、５，０００μg_{AI}／ｇ以下が好適であり、１，０００μg_{AI}／ｇ以下がより好適であり、５００μg_{AI}／ｇ以下が最も好適である。これよりも多い場合、オレフィン共重合体の機械物性の低下、重合生成物の変色や劣化の促進等が起こりやすい。アルミニウム（ＡＩ）の残留量は可能な範囲で少ない方が良く、例えば、１μg_{AI}／ｇ程の極少量であっても良いし、０μg_{AI}／ｇであっても構わない。なお、μg_{AI}／ｇは極性基含有オレフィン共重合体１ｇ中に含まれるアルミニウム（ＡＩ）の量をμｇ単位で表していることを意味する。

[0124] （５）アルミニウム（ＡＩ）量の算出

本発明に関わるオレフィン共重合体に含まれるアルミニウム（ＡＩ）量は

、重合に供したアルキルアルミニウム中に含有されるアルミニウム量を、得られたオレフィン共重合体の収量で除した値として算出することができる。

[0125] また、オレフィン共重合体に含まれるアルミニウム（ＡＩ）量はアルキルアルミニウムの重合仕込み量から算出しているが、蛍光Ｘ線分析や誘導結合プラズマ発光（ＩＣＰ）分析により測定しても良い。蛍光Ｘ線分析やＩＣＰ分析を用いる場合は、例えば、以下の方法によって測定することができる。

[0126] （５－１）蛍光Ｘ線分析

測定試料を３～１０ｇ秤量し、加熱プレス機で加熱加圧成型して直径４５ｍｍの平板状サンプルを作製する。測定は平板状サンプルの中心部直径３０ｍｍの部分について行い、理学電気工業社製の走査型蛍光Ｘ線分析装置「ＺＳＸ１００ｅ」（Ｒｈ管球４．０ｋＷ）を用いて、以下の条件で測定する。

・Ｘ線出力：５０ｋＶ－５０ｍＡ

・分光結晶：ＰＥＴ

・検出器：ＰＣ（プロポーショナルカウンター）

・検出線：ＡＩ－Ｋα線

アルミニウム含有量は、予め作成した検量線と上記条件で測定した結果から求める事が出来る。検量線は複数のポリエチレン樹脂のアルミニウム含量をＩＣＰ分析にて測定し、それらポリエチレン樹脂を上記の条件でさらに蛍光Ｘ線分析する事で作成する事ができる。

[0127] （５－２）誘導結合プラズマ発光（ＩＣＰ）分析

測定試料及び特級硝酸３ｍＩ、過酸化水素水（過酸化水素含量３０重量％）１ｍＩをテフロン（登録商標）製容器に入れ、マイクロウェーブ分解装置（マイルストーンゼネラル社製　ＭＬＳ－１２００ＭＥＧＡ）を用い、最大５００Ｗで加熱分解操作を実施し、測定試料を溶液化する。溶液化した測定試料をＩＣＰ発光分光分析装置（サーモジャーレルアッシュ社製　ＩＲＩＳ－ＡＰ）に供することによりアルミニウム含有量が測定できる。アルミニウム含有量の定量はアルミニウム元素濃度が既知の標準液を用いて作成した検量線を用いて行う。

[0128] （６）オレフィン共重合体の重合方法

本発明に関わるオレフィン共重合体の重合方法は限定されない。媒体中で少なくとも一部の生成重合体がスラリーとなるスラリー重合、液化したモノマー自身を媒体とするバルク重合、気化したモノマー中で行う気相重合、又は、高温高圧で液化したモノマーに生成重合体の少なくとも一部が溶解する高圧イオン重合などが好ましく用いられる。

また、重合形式としては、バッチ重合、セミバッチ重合、連続重合のいずれの形式でもよい。また、リビング重合であってもよいし、連鎖移動を併発しながら重合を行ってもよい。更に、いわゆるｃｈａｉｎ　ｓｈｕｔｔｌｉｎｇ　ａｇｅｎｔ（ＣＳＡ）を併用し、ｃｈａｉｎ　ｓｈｕｔｔｌｉｎｇ反応や、ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｖｅ　ｃｈａｉｎ　ｔｒａｎｓｆｅｒ　ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ（ＣＣＴＰ）を行ってもよい。具体的な製造プロセス及び条件については、例えば、日本国特開２０１０－２６０９１３号公報、日本国特開２０１０－２０２６４７号公報を参照することができる。

[0129] ＜＜３．添加剤について＞＞

本発明に関わるオレフィン共重合体には、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、架橋剤、発泡剤、核剤、難燃剤、導電材、充填材などの添加剤を配合しても良い。

[0130] ＜＜４．本発明のオレフィン共重合体の用途について＞＞

（１）接着材

本発明のオレフィン共重合体は、特定の分子構造及び樹脂物性を有することで、他の基材との高い接着性を発現し、工業的に有用な積層体の製造を可能にした。特に、各種基材との接着性能は、上述のオレフィン共重合体において、オレフィン共重合体中の含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位の合計量が、通常２０～０．００１ｍｏｌ％の範囲、好ましくは１５～０．０１ｍｏｌ％の範囲、より好ましくは１０～０．０２ｍｏｌ％の範囲、より好適には５～０．０３ｍｏ

１％の範囲であると、十分に発現する。

[0131] （２）積層体

（２－１）積層体の材料

本発明のオレフィン共重合体は、積層体に用いることができる。具体的には、積層体は、本発明のオレフィン共重合体からなる層と基材層とを含む積層体であって、該基材層は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）などの極性の高い熱可塑性樹脂、接着性を有するフッ素樹脂、アルミニウム、スチールなどの金属材料などの基材を例示することができる。

[0132] 基材の具体例としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体、ポリ－１－ブテン、ポリ－４－メチル－１－ペンテンなどのオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系重合体、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１０、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６１０、ポリメタキシリレンアジパミドなどのポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、芳香族ポリエステル類などのポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネート樹脂、接着性フッ素樹脂、セロハンなどセルロース系ポリマーのようなフィルム形成能を有する熱可塑性樹脂フィルム又はシート（及びこれらの延伸物、印刷物）、アルミニウム、鉄、銅、又はこれらを主成分とする合金などの金属箔又は金属板、シリカ蒸着プラスチックフィルム、アルミナ蒸着プラスチックフィルムなどの無機酸化物の蒸着フィルム、金、銀、アルミニウムなどの金属、又はこれら金属の酸化物以外の化合物などの蒸着フィルム、上質紙、クラ

フト紙、板紙、グラシン紙、合成紙などの紙類、セロファン、織布、不織布などを挙げることができる。

[0133] 基材層は、用途や被包装物の種類により適宜選択することができる。例えば、被包装物が腐敗し易い食品である場合には、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）、ポリビニルアルコール、ポリエステルの如く、透明性、剛性、ガス透過抵抗性の優れた樹脂を用いることができる。また、被包装物が菓子或いは繊維などである場合には、透明性、剛性、水透過抵抗性の良好なポリプロピレンなどを用いることが好ましい。自動車等の燃料タンクや、燃料が通過するチューブ・ホース・パイプ等に適応させる場合には、ＥＶＯＨ、ポリアミド類、フッ素樹脂のような燃料透過防止性能の優れた樹脂を用いる事が出来る。

バリア性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ＥＶＯＨ、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）、延伸ポリエステル（ＯＰＥＴ）、延伸ポリアミド、アルミナ蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルムなどの金属、無機酸化物の蒸着フィルム、アルミ蒸着などの金属蒸着フィルム、金属箔などが挙げられる。

[0134] （２－２）積層体の用途

積層体は、例えば、食品の包装材として好適である。食品の具体例としては、ポテトチップなどのスナック菓子、ビスケット、煎餅、チョコレートなどの菓子類、粉スープなどの粉末調味料、削り節や薫製などの食品などが挙げられる。

また、容器としては、上記積層体のエチレン系共重合体層面同士を向かい合わせ、その少なくとも一部をヒートシールすることにより形成することができる。具体的には、例えば、水物包装、袋、液体スープ包袋、液体紙器、ラミ原反、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチなど）、規格袋、重袋、セミ重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用などの各種包装容器、輸液バックなどに好適に使用される。

[0135] （２－３）積層体の製造

積層体の加工方法としては、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷２段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、フラットダイ成形（Ｔ－ダイ成形）、水冷インフレーション成形などの押出成形、押出ラミネート加工、サンドラミネート加工、ドライラミネート加工等のラミネート加工法、ブロー成形、圧空成形、射出成形、回転成形など、従来公知の方法が挙げられる。

[0136] （２－４）ラミネート積層体

ラミネート積層体とは、押出ラミネート加工、サンドラミネート加工、ドライラミネート加工等、公知のラミネート加工法で製造する事が出来る積層体であり、該ラミネート積層体は本発明のオレフィン共重合体を含有してなるラミネート材料と、少なくとも１層以上の基材層とをラミネート加工することで製造する事ができる積層体である。本発明におけるラミネート材料とは、各種公知のラミネート加工法に供する事が可能な本発明のオレフィン共重合体を含む樹脂材料の事である。

[0137] 押出ラミネート加工は、Ｔダイより押出した溶融樹脂膜を基材上に連続的に被覆・圧着する方法で、被覆と接着を同時に行う成形加工法である。また、サンドラミネート加工は、紙と積層するフィルムの間に溶融した樹脂を流し込んで、この溶融した樹脂が接着剤のような働きをして接着・積層する方法である。ドライラミネート加工は、基材と積層するフィルムを貼合する接着剤及び／又は接着剤の塗布ロール付近の雰囲気湿度を除湿するか、前記接着剤及び／又は接着剤の塗布ロールの温度を温熱するか、フィルムシートの貼合面を乾燥させる方法である。

サンドラミネート加工、ドライラミネート加工においては、本発明に用いる基材の極性基含有オレフィン共重合体を含む層が形成される側で、基材と極性基含有オレフィン共重合体を含む層との間に、バリア性を向上させるため、上記アルミ箔、ポリエステル系フィルム、各種バリア性フィルムなどを積層させることが容易である。本発明に関わるラミネート用材料と積層する基材層としては、前述したような種々の各種材料を適宜用いる事ができる。

[0138] （３）押出成形品

本発明のオレフィン共重合体は、押出成形品に用いることができる。ここで、押出成形品とは、本発明のオレフィン共重合体を押出成形によって成形した押出成形品である。本発明に関わる押出成形品は、空冷インフレーション成形、空冷２段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、水冷インフレーション成形といった各種インフレーション成形、フラットダイ成形、異形押出成形、管状品成形、カレンダー成形等、公知の押出成形によって製造する事ができる。また、押出成形によって得られた押出成形品が固化しきらない状態で、金型等に挟み込んだり、変形を加えたりといった、各種公知の方法によってさらに賦形してもかまわない。さらには、得られた押出成形品に曲げ、切削、再加熱後に賦形する等、各種公知の方法によって後加工を加えても構わない。

[0139] （４）多層共押出成形品

本発明のオレフィン共重合体は、多層共押出成形品に用いることができる。ここで多層共押出成形品とは、公知の多層共押出成形によって成形する事が可能な多層共押出成形品であり、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層を少なくとも含む多層共押出成形品である。

また、多層共押出成形品とは、複数の熱可塑性材料を同時に押出成形することによって複数の材料を層状に複合化し、種々の賦形方法によって成形することにより製造する事が可能な、多層構造を持った成形品の事である。

[0140] 多層共押出成形品の製造方法としては、多層空冷インフレーション成形、多層空冷２段冷却インフレーション成形、多層高速インフレーション成形、多層水冷インフレーション成形、多層フラットダイ成形（Ｔ－ダイ成形）、多層管状品成形、多層コルゲートパイプ成形等、公知の多層共押出成形を挙げる事ができる。

[0141] 多層共押出成形品における基材層としては、前述したような種々の各種材料を適宜用いる事ができる。多層共押出成形品は、本発明のオレフィン共重合体を含む層と適当な基材とを、適当な成形方法によって加工することによ

り、多層フィルム、多層シート、多層パイプ、多層ホース、多層チューブ、多層コルゲートパイプ等の公知の多層共押出成形品として製造する事ができる。また、多層共押出成形によって得られた多層共押出成形品が固化しきらない状態で、金型等に挟み込んだり、変形を加えたりといった、各種公知の方法によってさらに賦形してもかまわない。さらには、得られた多層共押出成形品に曲げ、切削、再加熱後に賦形する等、各種公知の方法によって後加工を加えても構わない。

[0142] （５）多層フィルム

本発明のオレフィン共重合体は、多層共押出成形品に用いることができる。ここで、多層フィルムとは、公知の多層フィルム成形法によって製造する事が可能な多層フィルムであり、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層フィルムである。多層フィルムの製造方法としては、多層空冷インフレーション成形、多層空冷２段冷却インフレーション成形、多層高速インフレーション成形、多層水冷インフレーション成形、多層フラットダイ成形（Ｔ－ダイ成形）等、公知の多層フィルム成形法を用いる事ができる。多層フィルムの基材層としては、前述したような種々の各種材料を適宜用いる事ができる。

[0143] （６）多層ブロー成形品

本発明のオレフィン共重合体は、多層ブロー成形品に用いることができる。ここで、多層ブロー成形品とは、公知の多層ブロー成形によって製造する事が可能な多層ブロー成形品であり、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層ブロー成形品である。多層ブロー成形品の製造方法としては、多層ダイレクトブロー成形、多次元多層ブロー成形、多層ロータリーブロー成形等、公知のブロー成形法を挙げる事ができる。本発明に関わる多層ブロー成形品の基材層としては、前述したような種々の各種材料を適宜用いる事ができる。

[0144] （７）多層管状成形品

本発明のオレフィン共重合体は、多層管状成形品に用いることができる。

ここで、多層管状成形品とは、公知の多層管状成形法によって成形する事が可能な多層管状成形品であり、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層管状成形品である。多層管状成形法は、例えば、複数の熱可塑性材料を同時に押出成形することによって複数の材料を層状に複合化し、円形もしくは異形の吐出口から吐出することによって連続的に吐出口形状に準じた形状の管状成形品が成形され、適当な賦形方法、および冷却方法によって成形、冷却固化することで管状の成形品を得る方法を挙げる事ができる。

[0145] 多層管状成形法の吐出口形状は特に限定されず、円形、楕円、多角形、その他公知の吐出口形状を選択する事ができる。また、多層管状成形法の成形方法は特に限定されず、サイジングプレート法、内圧サイジング法、内径サイジング法、真空サイジング法、押出した溶融材料を金型で挟み込み、マンドレル側からの圧空や金型側からの真空引き等で賦形しつつ冷却する方法等、公知の成形法を用いる事ができ、冷却方法も水冷、空冷、金型での挟み込み等、適宜使用することができる。さらに、一度冷却固化させた多層管状成形品を再加熱し、さらに別の形状へと加工することもできる。多層管状成形品の基材層としては、前述したような種々の各種材料を適宜用いる事ができる。

[0146] （８）多層シート

本発明のオレフィン共重合体は、多層シートに用いることができる。ここで、多層シートとは、公知の多層シート成形によって製造する事が可能な多層シートであり、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層シートである。多層シートの製造方法としては各種公知の方法を用いる事ができ、例えば、複数の熱可塑性材料を同時に押出成形することによって複数の材料を層状に複合化し、フラットダイやサーキュラーダイ等公知のダイから吐出させることでシート状に成形する方法を挙げる事ができる。また、これら方法において、必要に応じてシートの端部をスリットしたり、円形のシートを切り開く加工を加えたりしても良い。さらに、

押出成形後に冷却固化していない状態、もしくは、冷却固化した多層シートを再加熱する事により再溶融させた状態で、真空成型、圧空成形、真空圧空成形、スタンピング成形、プレス成形等、各種公知の成形方法によってさらに賦形しても構わない。本発明に関わる多層シートの基材層としては、前述したような種々の各種材料を適宜用いる事ができる。

[0147] （９）射出成形品

本発明のオレフィン共重合体は、射出成形品に用いることができる。ここで、射出成形品とは、本発明のオレフィン共重合体を射出成形によって成形した射出成形品である。射出成形品の製造には公知の方法を用いる事ができる。

[0148] （１０）多層射出成形品

本発明のオレフィン共重合体は、多層射出成形品に用いることができる。ここで、多層射出成形品とは、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層を少なくとも含み、射出成形を用いて複数の層を複合化することで製造できる多層射出成形品である。多層射出成形品は２種類以上の材料が複合化されていればよく、例えば、２種の異なる本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層が積層化されていても良く、本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層と基材からなる層が多層化されていても良い。さらに、３種以上の層が多層化されていても良い。

[0149] 多層射出成形品は、公知の射出成形法によって成形する事ができる。本発明のオレフィン共重合体を含有してなる層の２種類以上を多層化してなる多層射出成形品であってもよいが、本発明の特徴である異種材料との高い接着性を有する点を考慮すると、異種材料からなる層と多層化させた複合化射出成形品であるほうが好ましい。

多層射出成形品の製造が可能な射出成形法としては、公知の方法を挙げる事ができる。例えば、あらかじめ射出成形や押出成形、プレス成形、切削加工等公知の方法により本発明のオレフィン共重合体を部材へと加工し、該部材を射出金型内部にインサートした状態でさらに基材材料を射出することで

多層化させる方法、あらかじめ基材を部材へと加工し、基材の部材を射出金型内にインサートした状態で本発明のオレフィン共重合体を射出することで多層化させる方法、複数の射出ユニットを有する多色射出成形機を用い、本発明のオレフィン共重合体と基材材料を適当な順序で順次、金型内に射出することによって多層化する方法などを挙げる事ができる。多層射出成形品において、本発明のオレフィン共重合体と複合化させる部材の種類としては、前述したような種々の各種基材を適宜使用する事ができる。

[0150] （１１）被覆金属部材

本発明のオレフィン共重合体は、被覆金属部材に用いることができる。ここで、被覆金属部材とは、金属に本発明のオレフィン共重合体を金属被覆材料として用い、金属被覆材料を金属に被覆することにより製造できる、被覆金属部材である。被覆金属部材は公知の金属被覆方法によって製造する事ができる。被覆金属部材の例としては、例えば、鋼管の外面もしくは内面に、必要に応じてアンダーコート等を介して被覆材料を被覆させた被覆鋼管、金属被覆材料で被覆された被覆金属ワイヤー、金属被覆材料で被覆された電線、紛体性状の被覆金属材料を用いて流動浸漬法によって被覆された被覆金属、紛体性状の被覆金属材料を用いて静電塗装法によって被覆された被覆金属、あらかじめシートやフィルム等に加工した金属被覆材料を金属材用に熱溶着させる事で被覆された被覆金属等を挙げる事ができる。

[0151] （１２）その他の用途

本発明のオレフィン共重合体は、上記の接着性樹脂材料として好適に用いられるばかりでなく、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などの各種樹脂の改質材、或いは、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂とポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、液晶樹脂などのエンジニアリングプラスチックとの相溶化剤としても好適に適用される。

実施例

[0152] 以下において、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明し、好適な各実施例のデータ及び各実施例と各比較例の対照により、本発明の構成の合理性と有意性及び従来技術に対する卓越性を実証する。本発明において製造されるオレフィン共重合体の各種の評価方法は、以下の通りである。

[0153] １．評価方法

（１）融点Ｔｍ

製造されたオレフィン共重合体の融点Ｔｍは、以下のＤＳＣ測定により求めた。

セイコー電子工業株式会社製「ＥＸＳＴＡＲ６０００」を使用し、４０℃で１分等温、１０℃／分で４０～１６０℃までの昇温、１６０℃で１０分等温、１０℃／分で１６０～１０℃まで降温、１０℃で５分等温後、１０℃／分で１０～１６０℃までの昇温時の測定により求めた。

[0154] （２）分子量分布パラメータＭｗ／Ｍｎ：ＧＰＣにより測定した。

装置：日本ウォーターズ社製Ａｌｌｉａｎｃｅ　ＧＰＣＶ２０００型

検出器：ＧＰＣＶ２０００内蔵の示差屈折計検出器

試料の調製：４ｍＬバイアル瓶に試料３ｍｇ及びオルトジクロロベンゼン（０．１ｍｇ／ｍＬの１，２，４－トリメチルフェノールを含む）３ｍＬを秤採し、樹脂製スクリューキャップ及びテフロン（登録商標）製セプタムで蓋をした後、温度１５０℃に設定したセンシュー科学製ＳＳＣ－９３００型高温振とう機を用いて２時間溶解を行った。溶解終了後、不溶成分がないことを目視で確認した。

カラム：昭和電工社製Ｓｈｏｄｅｘ　ＨＴ－８０６Ｍ×２本＋同・ＨＴ－Ｇ

較正曲線の作成：４ｍＬガラス瓶を４本用意し、それぞれに下記（ｉ）～（ｉｖ）の組み合わせの単分散ポリスチレン標準試料又はｎ－アルカンを０．２ｍｇずつ秤り採り、続いてオルトジクロロベンゼン（０．１ｍｇ／ｍＬの１，２，４－トリメチルフェノールを含む）３ｍＬを秤り採り、樹脂製ス

クリューキャップ及びテフロン（登録商標）製セプタムで蓋をした後、温度１５０℃に設定したセンシュー科学製ＳＳＣ－９３００型高温振とう機を用いて２時間溶解を行った。

（ｉ）Ｓｈｏｄｅｘ　Ｓ－１４６０，同Ｓ－６６．０，ｎ－エイコサン

（ｉｉ）Ｓｈｏｄｅｘ　Ｓ－１９５０，同Ｓ－１５２，ｎ－テトラコンタン

（ｉｉｉ）Ｓｈｏｄｅｘ　Ｓ－３９００，同Ｓ－５６５，同Ｓ－５．０５

（ｉｖ）Ｓｈｏｄｅｘ　Ｓ－７５００，同Ｓ－１０１０，同Ｓ－２８．５

試料溶液が入ったバイアル瓶を装置にセットし、前述の条件にて測定を行い、サンプリング間隔１ｓでクロマトグラム（保持時間と示差屈折計検出器の応答のデータセット）を記録した。得られたクロマトグラムから各ポリスチレン標準試料の保持時間（ピーク頂点）を読み取り、分子量の対数値に対してプロットした。ここで、ｎ－エイコサン及びｎ－テトラコンタンの分子量は、それぞれ６００及び１，２００とした。このプロットに非線形最小自乗法を適用し、得られた４次曲線を較正曲線とした。

[0155] 分子量の計算：前述の条件にて測定を行い、サンプリング間隔１ｓでクロマトグラムを記録した。このクロマトグラムを用い、森定雄著「サイズ排除クロマトグラフィー」（共立出版）第４章ｐ．５１～６０に記載の方法で微分分子量分布曲線及び平均分子量値（Ｍｎ、Ｍｗ及びＭｚ）を算出した。ただし、ｄｎ／ｄｃの分子量依存性を補正するため、クロマトグラムにおけるベースラインからの高さＨを下記式にて補正した。

クロマトグラムの記録（データ取り込み）及び平均分子量計算は、Ｍｉｃｒｏｓｏｆｔ社製ＯＳ・Ｗｉｎｄｏｗｓ（登録商標）・ＸＰをインストールしたＰＣ上で自社製プログラム（Ｍｉｃｒｏｓｏｆｔ製Ｖｉｓｕａｌ　Ｂａｓｉｃ６．０で作成）を用いて行った。

Ｈ’＝Ｈ／［１．０３２＋１８９．２／Ｍ（ＰＥ）］

なお、ポリスチレンからポリエチレンへの分子量変換は、下記式を用いた。

Ｍ（ＰＥ）＝０．４６８×Ｍ（ＰＳ）

測定温度：１４５℃、濃度：２０ｍｇ／１０ｍＬ、注入量：０．３ｍｌ

溶媒：オルソジクロロベンゼン、流速：１．０ｍｌ／分

[0156] （３）含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構成単位量の含有量

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから以下の方法によってコモノマー含有量を求めた。

定量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲのシグナル強度を用いて以下の式より求めた。

[0157] 主鎖型２ＢＯＣＡＥＡの含有量（ｍｏｌ％）＝（$I_{\alpha}+I_{br}$）／３×１００／（$I_{NCH2}+I_{E}$）

全２ＢＯＣＡＥＡの含有量（ｍｏｌ％）＝I_{NCH2}／２×１００／（$I_{NCH2}+I_{E}$）

[0158] 以下、式中の記号の説明である。

I_{α}＝１．６２～１．７８ｐｐｍのαメチレンプロトンの積分強度

I_{br}＝２．３２～２．５０ｐｐｍの主鎖メチンプロトンの積分強度

I_{NCH2}＝３．０８～３．７８ｐｐｍのメチレンプロトンの積分強度

$I_{E}=0.25\times(I_{0\sim3}-I_{NCH2}\times9)$

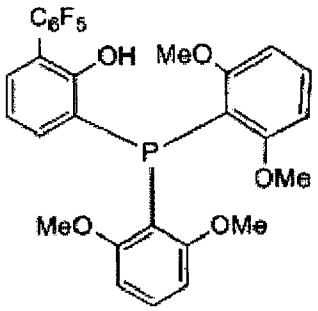
$I_{0\sim3}$＝０ｐｐｍから３ｐｐｍに検出したプロトンシグナルの積分強度

[0159] ２．金属触媒

Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体及びＢ－１１１／Ｎｉ錯体は、日本国特開２０１３－０４３８７１号公報に記載された合成例に従い合成し、以下の化学式で示されるリガンドＢ－２７ＤＭ及び、Ｂ－１１１を使用した。また、国際公開第２０１０／０５０２５６号の実施例に準じて、ビス－１、５－シクロオクタジエンニッケル（０）（Ｎｉ（ＣＯＤ）$_{2}$と称する）を用いて、Ｂ－２７ＤＭとＮｉ（ＣＯＤ）$_{2}$及びＢ－１１１とＮｉ（ＣＯＤ）$_{2}$とが１対１で反応したニッケル錯体を合成した。

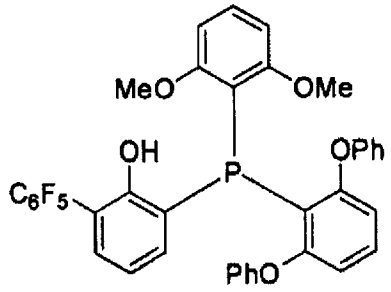
[0160]

[化28]



B-27DM

[0161] [化29]



B-111

[0162] ３．実施例及び比較例

（実施例１）

エチレンとアクリル酸２－（ｔ－ブトキシカルボニルアミノ）エチル（ＢＯＣＡＥＡ）との共重合：

内容積２．４リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエン（１．０リットル）と、トリｎ－オクチルアルミニウム（ＴＮＯＡ）を３６．６ｍｇ（０．１ｍｍｏｌ）及び所定量のアクリル酸２－（ｔ－ブトキシカルボニルアミノ）エチル（ＢＯＣＡＥＡ）を２．２ｇ（１０ｍｍｏｌ）仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを９０℃に昇温し、窒素を０．５ＭＰａまで供給した後、エチレンをオートクレーブに供給し、圧力が３．０ＭＰａになるように調整した。調整終了後、Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ触媒１２ｍｌ（１２０μｍｏｌ）を窒素で圧入して共重合を開始させた。１４分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、１リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下で恒量になるまで乾燥を行なった。結果を表１に示す。

なお、表１中、「ＣＭ濃度」とは、コモノマー濃度、すなわち、アクリル酸２－（ｔ－ブトキシカルボニルアミノ）エチル濃度を意味する。ＮＭＲの「含量」とは、オレフィン共重合体の構成単位全体を１００ｍｏｌ％とした場合のアクリル酸２－（ｔ－ブトキシカルボニルアミノ）エチルに由来する構造単位の含量を意味する。

[0163] （実施例２）

ＢＯＣＡＥＡを４．３ｇ（２０ｍｍｏｌ）、Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ触媒の量を２４ｍｌ（２４０μｍｏｌ）とし、重合時間を３０分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＢＯＣＡＥＡ共重合をおこなった。結果を表１に示す。

[0164] （実施例３）

ＢＯＣＡＥＡを４．３ｇ（２０ｍｍｏｌ）、Ｂ－１１１／Ｎｉ触媒の量を１８ｍｌ（１８０μｍｏｌ）、重合時間を２５分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＢＯＣＡＥＡ共重合をおこなった。結果を表１に示す。

[0165] （実施例４）

ＢＯＣＡＥＡを１．０ｇ（４．７ｍｍｏｌ）、Ｂ－１１１／Ｎｉ触媒の量を２．５ｍｌ（２５μｍｏｌ）、重合時間を５５分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＢＯＣＡＥＡ共重合をおこなった。結果を表１に示す。

[0166] （実施例５）

ＢＯＣＡＥＡを０．８ｇ（３．９ｍｍｏｌ）、Ｂ－１１１／Ｎｉ触媒の量を３．０ｍｌ（３０μｍｏｌ）、オートクレーブの温度を１１０℃、重合時間を５０分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＢＯＣＡＥＡ共重合をおこなった。結果を表１に示す。

[0167] （実施例６）

ＢＯＣＡＥＡを０．７ｇ（３．３ｍｍｏｌ）、Ｂ－１１１／Ｎｉ触媒の量を３．０ｍｌ（３０μｍｏｌ）、オートクレーブの温度を１３０℃、重合時間を４５分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＢＯＣＡＥＡ共重

合をおこなった。結果を表１に示す。

[0168] （実施例７）

ＢＯＣＡＥＡを０．６ｇ（２．９ｍｍｏｌ）、Ｂ－１１１／Ｎｉ触媒の量を５．５ｍｌ（５５μｍｏｌ）、オートクレーブの温度を１５０℃、重合時間を５５分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＢＯＣＡＥＡ共重合をおこなった。結果を表１に示す。

[0169] （比較例１）

エチレンとＮ－メチルマレイミド（ＮＭＭ）との共重合：

トリｎ－オクチルアルミニウム（ＴＮＯＡ）を１８３ｍｇ（０．５ｍｍｏｌ）、Ｎ－メチルマレイミド（ＮＭＭ）を５．６ｇ（５０ｍｍｏｌ）仕込み、窒素を０．８ＭＰａまで供給した後、エチレンをオートクレーブに供給し、圧力が２．８ＭＰａになるように調整した。調整終了後、Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ触媒３０ｍｌ（３００μｍｏｌ）、重合時間を１２０分とした以外は実施例１と同様にしてエチレン－ＮＭＭ共重合をおこなった。結果を表１に示す。

なお、表１中、「ＣＭ濃度」とは、コモノマー濃度、すなわち、Ｎ－メチルマレイミド濃度を意味する。ＮＭＲの「含量」とは、オレフィン共重合体の構成単位全体を１００ｍｏｌ％とした場合のＮ－メチルマレイミドに由来する構造単位の含量を意味する。

[0170]

[表1]

表１

Run	触媒	重合温度	触媒量	CM濃度	重合時間	収量	活性	DSC		NMR		GPC	
								Tm	ΔH	含量	Me分岐		
		℃	μmol	mol/L	min	g	g/mol MPa h	℃	mJ/mg	mol%	個/1000C	Mw×10-4	Mw/Mn
実施例1	B-27DM	90	120	0.01	14	5.5	7.8E+04	118.7	123	1.2	0.9	5.2	2.3
実施例2	B-27DM	90	240	0.02	30	2.7	9.1E+03	113.3	115	2.3	0.9	2.5	2.2
実施例3	B-111	90	180	0.02	25	12.8	6.8E+04	119.1	126	1.1	0.9	6.8	2.5
実施例4	B-111	90	25	0.005	55	18.1	3.2E+05	126.3	143	0.3	1.1	11.8	2.1
実施例5	B-111	110	30	0.004	50	16.3	2.6E+05	127.1	162	0.2	1.5	6.7	2.2
実施例6	B-111	130	30	0.003	45	15.7	2.8E+05	127.4	183	0.1	2.3	3.8	2.4
実施例7	B-111	150	35	0.003	55	15.7	1.2E+05	126.3	192	0.1	3.7	2.1	3.0
比較例1	B-27DM	90	300	0.05	120	1.5	1.9E+03	133.8	198	0.0	−	−	−

重合条件：エチレン分圧(2.0～2.5MPa)、トルエン(1000mL)、TNOA(0.1～0.5mmol)

[0171] ４．評価

表１に示すように、実施例１～７では、いずれも比較例１に比べて、コモノマー濃度が低いにもかかわらず、コモノマーに由来する構造単位の含量（アクリル酸２－（ｔ－ブトキシカルボニルアミノ）エチルに由来する構造単位の含量）が多くなっている。一方、Ｎ－メチルマレイミドは同一条件で共重合できない。よって、本発明のオレフィン共重合体は、効率的に製造されることが確認された。そして、このオレフィン共重合体は、１５０℃の重合温度条件でも、メチル分岐数が少なく、優れた共重合体であることが分かった。

[0172] 本発明は上記で詳述した実施形態に限定されず、本発明の請求項に示した範囲で様々な変形または変更が可能である。

本出願は２０１６年５月２５日出願の日本特許出願（特願２０１６－１０４２０４）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0173] 本発明によれば、容易に分解可能な保護基をもつ、新規なオレフィン共重合体が提供され、これは、新規なオレフィン系極性共重合体であるため、広

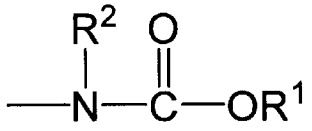
範囲な用途に使用できる。このオレフィン共重合体は、簡易で効率の良い重合法により製造でき、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

[請求項1] エチレン（ａ－１）に由来する構造単位、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ａ）と、

下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）に由来する構造単位、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）に由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構成単位（Ｂ）と、を有することを特徴とするオレフィン共重合体。

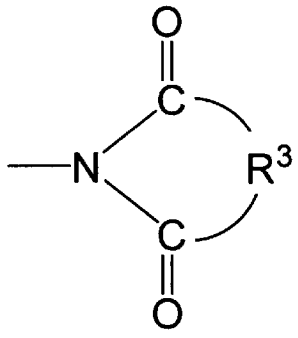
[化1]



・・・（１）

［式中、Ｒ[1]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ[2]は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。］

[化2]

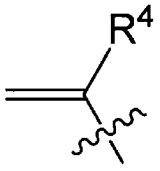


・・・（２）

［式中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０の２価の有機基である。］

[請求項2] 前記含窒素置換オレフィン（ｂ－１）及び前記含窒素置換オレフィン（ｂ－２）の少なくともいずれか一方が、下記一般式（３）で表される構造を有することを特徴とする請求項１に記載のオレフィン共重合体。

[化3]

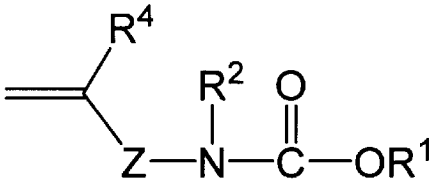


・・・（３）

［式中、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基である。］

[請求項3] 前記含窒素置換オレフィン（ｂ－１）は、下記一般式（４）で表される構造を有することを特徴とする請求項２に記載のオレフィン共重合体。

[化4]

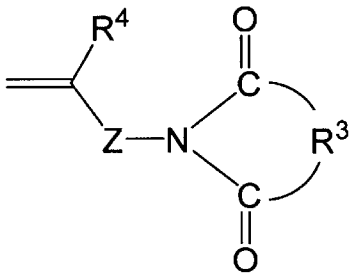


・・・（４）

［式中、Ｒ[1]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｒ[2]は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基であり、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基であり、Ｚは、２価の有機基である。］

[請求項4] 前記含窒素置換オレフィン（ｂ－２）は、下記一般式（５）の構造を有することを特徴とする請求項２に記載のオレフィン共重合体。

[化5]



・・・（５）

［式中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０の２価の有機基であり、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基であり、Ｚは、２価の有機基である。］

[請求項5] 前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方

におけるＺが、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－、－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_m$－又は－ＣＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－で表され、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする請求項３又は４に記載のオレフィン共重合体。

[請求項6] 前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－又は－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_m$－で表され、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする請求項５に記載のオレフィン共重合体。

[請求項7] 前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－（ＣＨ$_2$）$_n$－又は－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－で表され、ｎは２～３０の整数であり、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする請求項６に記載のオレフィン共重合体。

[請求項8] 前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_m$－で表され、ｍは０～３０の整数であることを特徴とする請求項７に記載のオレフィン共重合体。

[請求項9] 前記一般式（４）におけるR^1がｔｅｒｔ－ブチル基であることを特徴とする請求項８に記載のオレフィン共重合体。

[請求項10] 前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるＺが－ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－であることを特徴とする請求項９に記載のオレフィン共重合体。

[請求項11] 前記一般式（４）及び前記一般式（５）の少なくともいずれか一方におけるR^4が水素原子であることを特徴とする請求項１０に記載のオレフィン共重合体。

[請求項12] ^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０以下であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載のオレフィン共重合体。

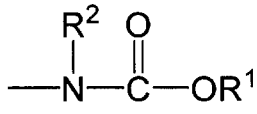
[請求項13] 前記メチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５以下であることを特徴とする請求項１２に記載のオレフィン共重合体。

[請求項14] エチレン（ａ－１）、及び炭素数３～２０のα－オレフィン（ａ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、

下記一般式（１）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－１）、及び下記一般式（２）で表される置換基を有する含窒素置換オレフィン（ｂ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種と、を、

キレート性配位子を有する周期表第５～１１族金属の遷移金属触媒の存在下に重合することを特徴とするオレフィン共重合体の製造方法。

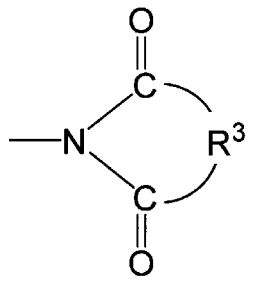
[化6]



・・・（１）

[式中、R^1は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、R^2は、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基、又はトリアルキルシリル基である。]

[化7]



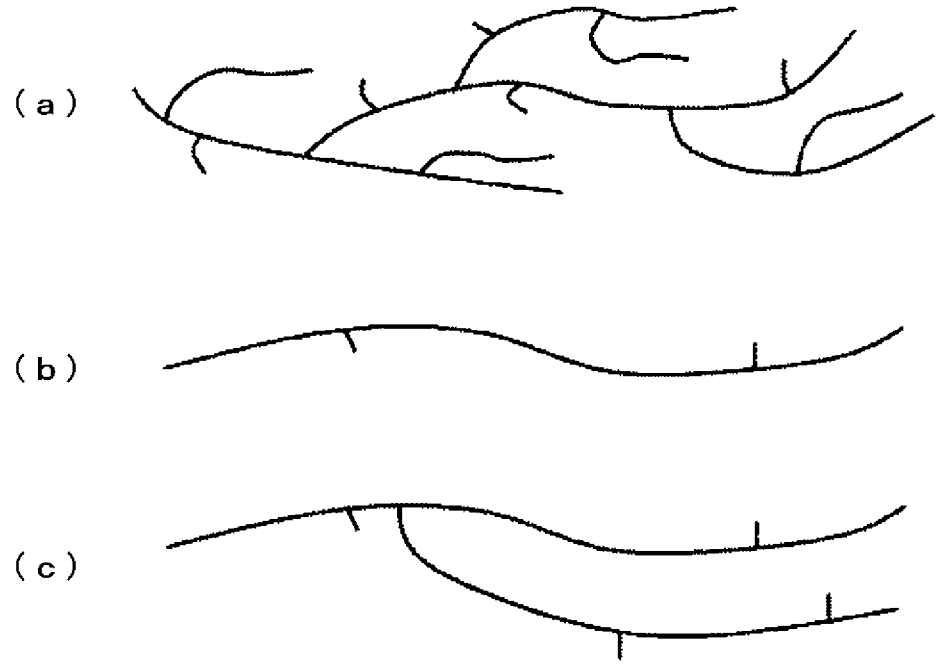
・・・（２）

[式中、R^3は、炭素数１～１０の２価の有機基である。]

[請求項15] 前記遷移金属触媒が周期表第１０族の遷移金属触媒であることを特徴とする請求項１４に記載のオレフィン共重合体の製造方法。

WO 2017/204312 PCT/JP2017/019619

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F210/02(2006.01)i, *C08F4/80*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F210/02, C08F4/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-068881 A (The University of Tokyo), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; examples 48, 49 & US 2012/0116036 A1 claims; examples & US 2015/0051361 A1 & WO 2011/025053 A2 & EP 2470575 A2	1-15
X	Shingo Ito et al., Coordination-Insertion Copolymerization of Allyl Monomers with Ethylene, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, p.1232-1235	1-15
X	GB 1155322 A (Farbwerke Hoechst A.G.), 18 June 1969 (18.06.1969), claims; examples 2, 3 & FR 1489490 A	1,2,4-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 June 2017 (12.06.17)	15 August 2017 (15.08.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1417251 A (Badische Anilin & Soda-Fabrik AG), 10 December 1975 (10.12.1975), claims; example 5 & DE 2218001 A & FR 2179990 A	1,2,4-13
X	JP 2008-223011 A (Rohm and Haas Co.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; examples 46, 47 & US 2008/0207854 A1 claims; examples & EP 1964863 A1	1-3,5-15
X	JP 51-084888 A (Societe Anonyme Deito, Societe National de Petrole d'Aquitaine), 24 July 1976 (24.07.1976), claims; example 1 & US 4063010 A claims; examples & US 4139417 A & US 4148845 A	1-3,5-15
X	US 2396785 A (E.I. du Pont de Nemours & Co.), 19 March 1946 (19.03.1946), claims; examples 3, 11 & GB 578992 A	1-3,5-13
X	US 2402136 A (E.I. du Pont de Nemours & Co.), 18 June 1946 (18.06.1946), claims; examples 1 to 3 (Family: none)	1-3,5-13
X	JP 2001-089519 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), claims; example 2 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１９６１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F210/02(2006.01)i, C08F4/80(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F210/02, C08F4/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2011-068881 A (国立大学法人　東京大学) 2011.04.07, 特許請求の範囲、実施例４８，４９ & US 2012/0116036 A1, claims、examples & US 2015/0051361 A1 & WO 2011/025053 A2 & EP 2470575 A2	1-15
X	Shingo Ito et al., Coordination-Insertion Copolymerization of Allyl Monomers with Ethylene, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, p.1232-1235	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０６．２０１７	１５．０８．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４５
安田　周史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	GB 1155322 A (Farbwerke Hoechst A.G.) 1969.06.18, claims、examples 2,3 & FR 1489490 A	1,2,4-13
X	GB 1417251 A (Badische Anilin & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft) 1975.12.10, claims、example 5 & DE 2218001 A & FR 2179990 A	1,2,4-13
X	JP 2008-223011 A (ﾛｰﾑ ｱﾝﾄﾞ ﾊｰｽ ｶﾝﾊﾟﾆｰ) 2008.09.25, 特許請求の範囲、実施例４６，４７ & US 2008/0207854 A1, claims、examples & EP 1964863 A1	1-3,5-15
X	JP 51-084888 A (ｿｼｴﾃ･ｱﾉﾆﾑ･ﾃﾞｲﾄ:ｿｼｴﾃ･ﾅｼｵﾅﾙ･ﾃﾞ･ﾍﾟﾄﾛｰﾙ･ﾀﾞｷﾃｰﾇ) 1976.07.24, 特許請求の範囲、実施例１ & US 4063010 A, claims、examples & US 4139417 A & US 4148845 A	1-3,5-15
X	US 2396785 A (E.I. du Pont de Nemours & Company) 1946.03.19, claims、examples 3,11 & GB 578992 A	1-3,5-13
X	US 2402136 A (E.I. du Pont de Nemours & Company) 1946.06.18, claims、examples 1-3 (ファミリーなし)	1-3,5-13
X	JP 2001-089519 A (日立化成工業株式会社) 2001.04.03, 特許請求の範囲、実施例２ (ファミリーなし)	1-13