



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 210/00, 212/00, 234/00 C08F 255/00, 4/60, 8/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/10216 (43) 国際公開日 1994年5月11日 (11.05.94)						
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01556 (22) 国際出願日 1993年10月28日 (28. 10. 93) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平4/290386</td> <td>1992年10月28日 (28. 10. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平5/127154</td> <td>1993年5月28日 (28. 05. 93)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 町田修司 (MACHIDA, Shuji) [JP/JP] 志熊治雄 (SHIKUMA, Haruo) [JP/JP] 田崎稔典 (TAZAKI, Toshinori) [JP/JP] 巽富美男 (TATSUMI, Tomio) [JP/JP] 黒川真一 (KUROKAWA, Shinichi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)		特願平4/290386	1992年10月28日 (28. 10. 92)	JP	特願平5/127154	1993年5月28日 (28. 05. 93)	JP	(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平4/290386	1992年10月28日 (28. 10. 92)	JP						
特願平5/127154	1993年5月28日 (28. 05. 93)	JP						
(54) Title : OLEFIN COPOLYMERS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 オレフィン系共重合体及びその製造方法 (57) Abstract An olefin copolymer which is composed of olefin units and diolefin units and has a weight-average molecular weight of 200 to 800,000, a diolefin unit content of 0.002 to 30 mole % and a TUS to DOU ratio of 0.001 to 200 (wherein TUS (mole %) represents the total content of the unsaturations observable in the molecular chain and DOU (mole %) represents the content of the diolefin units); an olefinic graft copolymer produced by grafting an olefin onto the above copolymer; the products of hydrogenation of these copolymers; and processes for producing the same. These copolymers have excellent processability and good thermal resistance, transparency and uniformity and are useful as not only high-performance VLDPE, LDPE, L-LDPE and HDPE but also novel branched propylene polymer, thermoplastic elastomer and compatibilizer for other resins.								

(57) 要約

オレフィン単位とジオレフィン単位とからなり、かつ重量平均分子量が200～800,000、ジオレフィン単位含有量が0.002～30モル%、及び分子鎖中に観測される不飽和基の総含有量

(TUSモル%)とジオレフィン単位の含有量(DOUモル%)との比TUS/DOUが0.001～200であるオレフィン系共重合体、これにオレフィンをグラフト重合させたオレフィン系グラフト共重合体及びこれらの水素添加処理物、並びにこれらの共重合体の製造方法が開示されている。

これらのオレフィン系共重合体は、成形加工性に優れかつ良好な熱安定性、透明性及び均一性を有しており、高性能のVLDPE、LDPE、LLDPE、HDPEなどとして、さらには、新規な分岐型プロピレン重合体や熱可塑性エラストマー、他の樹脂に対する相溶化剤などとして有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド		

明 細 書

オレフィン系共重合体及びその製造方法

技術分野

本発明はオレフィン系重合体及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、溶融体の流動の活性化エネルギーを任意に制御することができ、高速成形が可能で加工コストが低い上、透明性及び均一性を有するオレフィン系共重合体やオレフィン系グラフト共重合体、さらには熱安定性に優れるこれらの水素添加処理物、及びこれらの共重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

従来、オレフィン系（共）重合体は汎用樹脂として多くの分野において幅広く用いられているが、このオレフィン系（共）重合体の中でエチレン系（共）重合体は、次に示すような問題点を有しており、その改良が強く望まれていた。例えば、線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）及び高密度ポリエチレン（HDPE）においては、溶融状態での流動の活性化エネルギーが小さく、低密度ポリエチレン（LDPE）と比較して成形性に劣り、特に高分子量体は成形性が悪いという、本質的な問題を有している。また、エチレン系（共）重合体はシートやフィルム成形時におけるネックインの問題があり、さらに線状低密度ポリエチレンについては透明性やヒートシール性に劣るという問題がある。

このような問題を解決する方法として、例えば α ， ω -ジエン化合物や環式エンドメチレン系ジエン化合物を用いた長鎖分岐を有するオレフィン系共重合体が開示されている（特開昭47-34981号公報）。しかしながら、このオレフィン系共重合体においては、

ジエン成分が長鎖分岐に関与すると同時に、架橋反応を併発し、フィルム成形時にゲルが発生したりする上、溶融特性が逆に低下し、制御範囲が極端にせまく、また共重合反応性も低くて低分子量体の生成により物性が低下するなどの欠点がある。

また、非共役ジエン化合物をオレフィンと共重合する際に、重合を２段階で行い、高分子量体部の非共役ジエン化合物単位の含有量が、低分子量体部のそれより多いことを特徴とする製造方法が開示されている（特開昭５９－５６４１２号公報）。しかしながら、この方法は、高分子量成分に長鎖分岐を導入するために、架橋による分子量の増大が著しく、その結果不溶不融化やゲル化が併発する可能性が大きく、制御範囲が狭い上、共重合反応性も低くて、低分子量体の生成により物性が低下するなどの問題がある。

さらに、メタロセン／アルミノキサン系触媒を用いたエチレン／ α -オレフィン／１，５-ヘキサジエン共重合体が開示されている（特表平０１－５０１５５５号公報）。しかしながら、この共重合体においては、分子量分布がせまく、ブロー成形やフィルム成形などに対して不利であると同時に、熱安定性に欠けるなどの欠点がある。

また、プロピレン系重合体についても、新しい特性の付与（特に溶融張力）により、プロピレン系重合体本来の特性を十分に活かし、より幅広い用途への展開に向けて樹脂設計がなされている。例えば、特開平５－１８５４９０号公報，同５－１９４６５９号公報，同５－１９４７７８号公報，同５－１９４７９３号公報，同５－２００８４９号方法，同５－２０２１３７号公報，同５－２０２１４３号公報，同５－２０２２１９号公報，同５－２０２２３７号公報，同５－２０２２３８号公報，同５－２０２２４８号公報，同５－２０

9 0 6 2 号公報，同 5 - 2 1 2 7 7 1 号公報，同 5 - 2 1 2 7 7 4 号公報，同 5 - 2 1 4 1 7 8 号公報，同 5 - 2 2 0 8 2 9 号公報，同 5 - 2 2 2 1 2 1 号公報，同 5 - 2 2 2 1 2 2 号公報，同 5 - 2 2 2 2 5 1 号公報，同 5 - 2 2 8 9 9 5 号公報，同 5 - 2 3 7 9 3 0 号公報及び同 5 - 2 3 9 2 3 2 号公報においては、予備重合触媒及び予備重合法を組み合わせることにより、プロピレン系重合体及びこの重合体を含む樹脂組成物に対して、よく改善された熔融張力を付与する技術が開示されている。しかしながら、これらの公報で開示されている技術においては、本重合にかかるまでの予備重合操作が少なくとも 3 段階にわたり、操作が煩雑である上、一般に反応性に乏しく、かつ反応中に環化や架橋反応のおそれのある鎖状非共役ジエンを用いているなどの問題がある。

発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、熔融体の流動の活性化エネルギーを任意に制御することができ、高速成形が可能で、加工コストが低い上、良好な熱安定性、透明性及び均一性を有するオレフィン系共重合体、及びこのものを効率よく、製造する方法を提供することを目的となされたものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、オレフィンに由来する単位とジオレフィンに由来する単位とからなるものであって、特定の重量平均分子量と特定のジオレフィンに由来する単位含有量を有し、かつジオレフィンに由来する単位の含有量と分子鎖中の不飽和基の含有量とが特定の関係にあるオレフィン系共重合体及びこの共重合体にオレフィンをグラフト重合してなるオレフィン系グラフト共重合体が前記の好ましい性質を有すること、そしてこれらは特定の重合触媒を用いることにより、効率よく製造

しうることを見出した。さらに、これらのオレフィン系共重合体及びオレフィン系グラフト共重合体を水素添加処理してなる実質上不飽和基を含まないものは、前記の好ましい性質を有するとともに、より熱安定性に優れていることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、(1) オレフィンに由来する単位とジオレフィンに由来する単位とからなり、かつ重量平均分子量が200～800,000及びジオレフィンに由来する単位の含有量が0.002～30モル%であって、ジオレフィンに由来する単位の含有量(DOUモル%)と分子鎖中に観測される不飽和基の総含有量(TUSモル%)との関係が、式

$$0.001 \leq TUS / DOU \leq 200$$

を満たすことを特徴とするオレフィン系共重合体(I)、このオレフィン系共重合体にオレフィンをグラフト重合してなるオレフィン系グラフト共重合体(II)、上記オレフィン系共重合体を水素添加処理してなる実質上不飽和基を有しないオレフィン系共重合体

(III)、並びに上記オレフィン系グラフト共重合体を水素添加処理してなる実質上不飽和基を有しないオレフィン系グラフト共重合体(IV)を提供するものである。

さらに、本発明は、(A)遷移金属化合物及び(B)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とする重合触媒の存在下、オレフィンとジオレフィンとを共重合させることを特徴とする前記オレフィン系共重合体(I)の製造方法、(A)遷移金属化合物及び(B)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とする重合触媒の存在下、オレフィンと

ジオレフィンとを共重合させてオレフィン系共重合体を形成させたのち、上記重合触媒の存在下、該共重合体にさらにオレフィンをグラフト重合させることを特徴とする前記オレフィン系グラフト共重合体(II)の製造方法、上記の方法で得られたオレフィン系共重合体(I)に、水素化触媒の存在化で水素添加することを特徴とする前記オレフィン系共重合体(III)の製造方法、並びに上記の方法で得られたオレフィン系グラフト共重合体(II)に、水素化触媒の存在下で水素添加することを特徴とする前記オレフィン系グラフト共重合体(IV)の製造方法をも提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のオレフィン系共重合体(I)及びオレフィン系グラフト共重合体(II)は、原料モノマーとしてオレフィン類及びジオレフィン類が用いられる。該オレフィン類としては、エチレンをはじめ、炭素数3～20の α -オレフィン、芳香族ビニル化合物及び環状オレフィンなどが用いられる。炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。また、芳香族ビニル化合物としてはスチレン及びその誘導体(炭素、ハロゲン、ケイ素などを含む置換基を有するもの)、具体的にはスチレンをはじめ、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレ

ン、*o*-ブロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類などが挙げられる。さらに、環状オレフィンとしては、炭素数3~20のものが好ましく、具体的にはシクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネンなどが挙げられる。

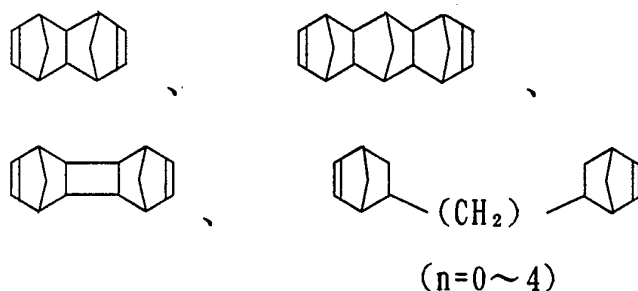
本発明においては、これらのオレフィン類は、一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、ジオレフィン類としては、 α -オレフィン残基、スチレン残基及び環状オレフィン残基の中から選ばれた少なくとも2個の同種又は異種の残基から形成された化合物及び環状ジエン化合物の中から選ばれた多官能性単量体が好ましく用いられる。このような多官能性単量体としては、例えば直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物、単環脂環式ジエン化合物、多環脂環式ジエン化合物、シクロアルケニル置換アルケン類、芳香族環を有するジエン化合物、一分子中に α -オレフィン残基とスチレン残基を有するジエン化合物などが挙げられる。

該直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物としては、例えば1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、2-メチル-1, 4-ペンタジエン、2

ーメチルー1, 5ーヘキサジエン、3ーエチルー1, 7ーオクタジエンなどが挙げられ、単環脂環式ジエン化合物としては、例えば1, 3ーシクロペンタジエン、1, 4ーシクロヘキサジエン、1, 5ーシクロオクタジエン、1, 5ーシクロドデカジエン、1, 2ージビニルシクロヘキサン、1, 3ージビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

また、多環脂環式ジエン化合物としては、例えばジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ビシクロー(2, 2, 1)ーヘプター2, 5ージエン、5ーメチルー2, 5ーノルボルナジエン、さらにはアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンのノルボルネンであって、例えば5ーメチルー2ーノルボルネン、5ーエチリデンー2ーノルボルネン、5ーイソプロピリデンー2ーノルボルネン、5ービニルノルボルネン、5ーブテニルノルボルネン、5ー(4ーシクロペンテニル)ー2ーノルボルネン、5ーシクロヘキシリデンー2ーノルボルネン、及び式



で示される化合物などが挙げられる。

さらに、シクロアルケニル置換アルケン類としては、例えばアリルシクロヘキセン、ビニルシクロオクテン、アリルシクロデセン、ビニルシクロドデセンなどが挙げられ、芳香族環を有するジエン化合物としては、例えばpージビニルベンゼン、mージビニルベンゼン

ン、*o*-ジビニルベンゼン、ジ- (*p*-ビニルフェニル) メタン、1, 3-ビス (*p*-ビニルフェニル) プロパン、1, 5-ビス (*p*-ビフェニル) ペンタンなどが挙げれる。

一方、一分子中に α -オレフィン残基としてスチレン残基とを有するジエン化合物としては、例えば *p*- (2-プロペニル) スチレン、*m*- (2-プロペニル) スチレン、*p*- (3-ブテニル) スチレン、*m*- (3-ブテニル) スチレン、*o*- (3-ブテニル) スチレン、*p*- (4-ペンテニル) スチレン、*m*- (4-ペンテニル) スチレン、*o*- (4-ペンテニル) スチレン、*p*- (7-オクテニル) スチレン、*p*- (1-メチル-3-ブテニル) スチレン、*p*- (2-メチル-3-ブテニル) スチレン、*m*- (2-メチル-3-ブテニル) スチレン、*o*- (2-メチル-3-ブテニル) スチレン、*p*- (3-メチル-3-ブテニル) スチレン、*p*- (2-エチル-4-ペンテニル) スチレン、*p*- (3-ブテニル) - α -メチルスチレン、*m*- (3-ブテニル) - α -メチルスチレン、*o*- (3-ブテニル) - α -メチルスチレン、4-ビニル-4' - (3-ブテニル) ビフェニル、4-ビニル-3' - (3-ブテニル) ビフェニル、4-ビニル-4' - (4-ペンテニル) ビフェニル、4-ビニル-2' - (4-ペンテニル) ビフェニル、4-ビニル-4' - (2-メチル-3-ブテニル) ビフェニルなどが挙げられる。

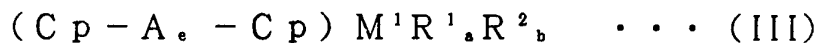
これらのジオレフィン類は、一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のオレフィン系共重合体 (I) 及びオレフィン系グラフト共重合体 (II) の製造には、重合触媒として、(A) 遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とするものを用い

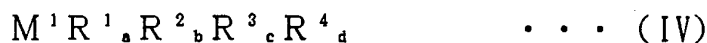
ることが好ましい。

該(A)成分の遷移金属化合物としては、周期律表3～10族に属する金属又はランタノイド系列の金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属としては、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム又は白金などが好ましく、特にジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。

このような遷移金属化合物としては、種々のものが挙げられるが特に4族、8～10族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表の4族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを含有する化合物を好適に用いることができる。特に、一般式



又は一般式



で示される化合物やその誘導体が好適である。

前記一般式(I)～(IV)において、 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムなどの周期律表第4族遷移金属を示し、 C_p は、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、 σ 結合性の配位子

としては、具体的には水素原子，酸素原子，ハロゲン原子，炭素数 1～20 のアルキル基，炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数 1～20 のアシルオキシ基，アリル基，置換アリル基，ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、また、キレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基，置換アセチルアセトナート基などを例示できる。A は共有結合による架橋を示す。a，b，c 及び d はそれぞれ独立に 0～4 の整数、e は 0～6 の整数を示す。R¹，R²，R³ 及び R⁴ は、その 2 以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記 C_p が置換基を有する場合には、該置換基は炭素数 1～20 のアルキル基が好ましい。(II) 式及び (III) 式において、2 つの C_p は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

上記 (I) ～ (III) 式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基，エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記

(I) ～ (IV) 式における R¹ ～ R⁴ の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子，塩素原子，臭素原子，ヨウ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基，エチル基，n-プロピル基，イソプロピル基，n-ブチル基，オクチル基，2-エチルヘキシル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基としてメトキシ基，エ

トキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数 1 ～ 20 のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；N, N-ジメチルアニリン；ピリジン；2, 2'-ビピリジン；フェナントロリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソプレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体などの鎖状不飽和炭化水素、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などの環状不飽和炭化水素などが挙げられる。また、上記 (III) 式における A の共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

前記一般式 (I) で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペ

ンタメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム, (シクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ)ジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ)ジルコニウム, (ジメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (トリメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (トリメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (テトラメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

前記一般式(II)で表される化合物としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム, ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム, ビス(メ

チルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルジルコニウム, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

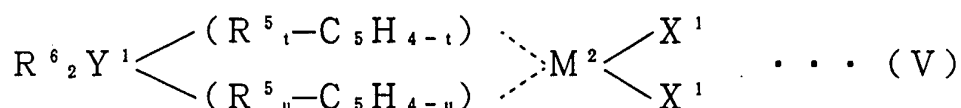
また、前記一般式(III)で表される化合物としては、例えばエチレンビス(インデニル) ジメチルジルコニウム, エチレンビス(インデニル) ジクロロジルコニウム, エチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジメチルジルコニウム, エチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム, ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム, イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロジルコニウム, [フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム, エチレン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, シクロヘキサリデン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジル

コニウム，シクロペンチリデン（9－フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，シクロブチリデン（9－フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレン（9－フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレンビス（2，3，5－トリメチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム，ジメチルシリレンビス（2，3，5－トリメチルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，ジメチルシリレンスビス（インデニル）ジクロロジルコニウムなどが、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

さらに、前記一般式（IV）で表される化合物としては、例えばテトラメチルジルコニウム，テトラベンジルジルコニウム，テトラメトキシジルコニウム，テトラエトキシジルコニウム，テトラブトキシジルコニウム，テトラクロロジルコニウム，テトラブロモジルコニウム，ブトキシトリクロロジルコニウム，ジブトキシジクロロジルコニウム，ビス（2，5－ジ－t－ブチルフェノキシ）ジメチルジルコニウム，ビス（2，5－ジ－t－ブチルフェノキシ）ジクロロジルコニウム，ジルコニウムビス（アセチルアセトナート）など、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

さらに、（A）成分として、前記一般式（III）の中で、置換若しくは無置換の2個の共役シクロペンタジエニル基（但し、少なくとも1個は置換シクロペンタジエニル基である）が周期律表の14族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とする4族遷移化合物を好適に用いることができる。

このような化合物としては、例えば一般式（V）



で表される化合物またはその誘導体を挙げることができる。

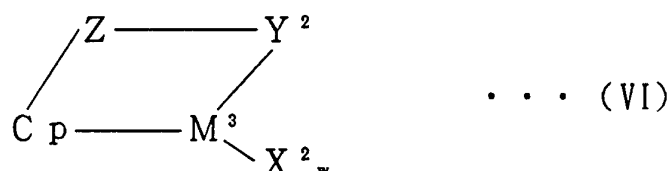
前記一般式 (V) 中の Y^1 は炭素、ケイ素、ゲルマニウム又はスズ原子、 $R^5_t - C_5H_{4-t}$ 及び $R^5_u - C_5H_{4-u}$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、 t 及び u は 1～4 の整数を示す。ここで、 R^5 は水素原子、シリル基又は炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル基には、 Y^1 に結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に R^5 が存在する。 R^6 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。 M^2 はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数 1～20 のアルコキシ基を示す。 X^1 は互いに同一であっても異なってもよく、 R^6 も互いに同一であっても異なってもよい。

また、上記一般式 (V) における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基；エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。 X^1 の具体例としては、ハロゲン原子として F，Cl，Br，I、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基，エチル基，*n*-プロピル基，イソプロピル基，*n*-ブチル基，オクチル基，2-エチルヘキ

シル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，フェノキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基，トリル基，キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。R⁶ の具体例としてはメチル基，エチル基，フェニル基，トリル基，キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。

このような一般式 (V) の化合物としては、例えばジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、及びこれらのジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物を挙げることができる。

さらに、一般式 (VI)



で表される化合物も包含する。該一般式 (VI) の化合物において、C_p はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。M³ はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、X² は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基を示す。Z は SiR⁷₂, CR⁷₂, SiR⁷₂SiR⁷₂, CR⁷₂CR⁷₂, CR⁷₂CR⁷₂CR⁷₂, CR⁷=CR⁷, CR⁷₂SiR⁷₂ 又は GeR⁷₂ を示し、Y² は -N(R⁸)-, -O-, -S- 又は -P(R⁸)- を示す。上記 R⁷ は水

素原子又は20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^8 は炭素数1～10のアルキル若しくは炭素数6～10のアリール基であるか、又は1個若しくはそれ以上の R^7 と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。 w は1又は2を示す。

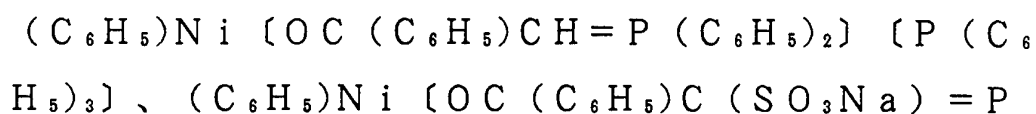
上記一般式(VI)で表される化合物の具体例としては、(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド；(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド；(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド；(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド；(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド；(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド；(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル；(ベンジルアミド)ジメチル-(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド；(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなどが挙げられる。

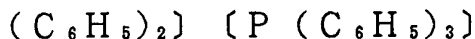
また、5族～10族の遷移金属を含む遷移金属化合物としては特に制限はなく、クロム化合物の具体例としては、テトラメチルクロム、テトラ(t -ブトキシ)クロム、ビス(シクロペンタジエニル)

クロム、ヒドリドトリカルボニル（シクロペンタジエニル）クロム、ヘキサカルボニル（シクロペンタジエニル）クロム、ビス（ベンゼン）クロム、トリカルボニルトリス（ホスホン酸トリフェニル）クロム、トリス（アリル）クロム、トリフェニルトリス（テトラヒドロフラン）クロム、クロムトリス（アセチルアセトナート）などが挙げられる。

マンガン化合物の具体例としては、トリカルボニル（シクロペンタジエニル）マンガン、ペンタカルボニルメチルマンガン、ビス（シクロペンタジエニル）マンガン、マンガンビス（アセチルアセトナート）などが挙げられる。

ニッケル化合物の具体例としては、ジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ジブロモビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、二窒素ビス〔ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ニッケル〕、クロロヒドリドビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ニッケル、クロロ（フェニル）ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ジメチルビス（トリメチルホスフィン）ニッケル、ジエチル（2, 2'-ビピリジル）ニッケル、ビス（アリル）ニッケル、ビス（シクロペンタジエニル）ニッケル、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ニッケル、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ニッケル、アリル（シクロペンタジエニル）ニッケル、（シクロペンタジエニル）（シクロオクタジエン）ニッケルテトラフルオロ硼酸塩、ビス（シクロオクタジエン）ニッケル、ニッケルビスアセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、塩化ニッケル、式





で表される化合物などが挙げられる。

パラジウム化合物の具体例としては、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ビス(イソシアン化n-ブチル)パラジウム、パラジウムビス(アセチルアセトナート)、ジクロロ(テトラフェニルシクロブタジエン)パラジウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム、アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム、ビス(アリル)パラジウム、アリル(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート)(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス(アセトニトリル)パラジウムニテトラフルオロ硼酸塩などが挙げられる。

本発明で用いる重合触媒においては、前記(A)成分の遷移金属化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、該重合触媒においては、(B)成分として前記遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物が用いられる。この(B)成分としては、(B-1)(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、(B-2)アルミノキサン及び(B-3)ルイス酸などを挙げることができる。

(B-1)成分としては、前記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(VII)、(VIII)

$([L^1 - R^9]^{k+})$, $([Z]^-)$, . . . (VII)

$([L^2]^{k+})$, $([Z]^-)$, . . . (VIII)

(ただし、 L^2 は M^5 、 $R^{10}R^{11}M^6$ 、 R^{12} 、C 又は $R^{13}M^6$ である。)

〔(VII)、(VIII) 式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^4 A^1 A^2 \cdots A^n]^-$ (ここで、 M^4 は周期律表第 5～15 族元素、好ましくは周期律表第 13～15 族元素を示す。 $A^1 \sim A^n$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 7～40 のアルキルアリール基、炭素数 7～40 のアリールアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1～20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は、炭素数 2～20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $A^1 \sim A^n$ のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 n は $[(\text{中心金属 } M^4 \text{ の原子価}) + 1]$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^9 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{12} は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアル

キル基を示す。 R^{13} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^9]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 p は1以上の整数、 $q = (k \times p)$ である。 M^5 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^6 は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブロモ- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

R^9 の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 R^{10} 、 R^{11} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げるができる。 R^{12} の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基などを挙げるができ、 R^{13} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げるができる。また、 M^5 の具体例としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I_3 などを挙げるができ、 M^6 の具体例としては、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、

Znなどを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^4 A^1 A^2 \cdots A^n]^-$ において、 M^4 の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 A^1 、 $A^2 \sim A^n$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基、 n -エイコシル基、フェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、4- t -ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として p -フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$ 、トリフルオロ酢酸アニオン

$(CF_3CO_2)^-$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン
 $(SbF_6)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン $(FSO_3)^-$ 、ク
 ロロスルホン酸アニオン $(ClSO_3)^-$ 、フルオロスルホン酸ア
 ニオン／5-フッ化アンチモン $(FSO_3/SbF_6)^-$ 、フルオ
 ロスルホン酸アニオン／5-フッ化砒素 $(FSO_3/AsF_6)^-$ 、
 トリフルオロメタンスルホン酸／5-フッ化アンチモン
 $(CF_3SO_3/SbF_6)^-$ などを挙げるができる。

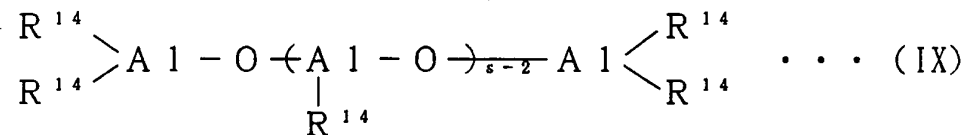
このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性
 の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物
 の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、
 テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニ
 ル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチル
 アンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)ア
 ンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)ア
 ンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、
 テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラ
 フェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチル
 ピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラ
 フェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペ
 ンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス
 (ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-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)硼酸トリフェニルアンモニ
 ウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-*n*-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)硼酸テ
 トラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)
 硼酸ベンジル(トリ-*n*-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) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニル(メチル) アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸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) 硼酸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) 硼酸トリ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) 硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル) フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げる

ことができる。

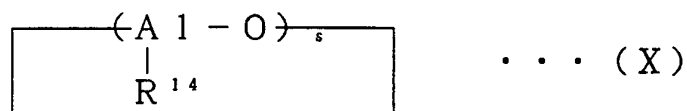
この(B-1)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、(B-2)成分のアルミノキサンとしては、一般式(IX)



(式中、 R^{14} はハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基を示し、各 R^{14} は、同じでも異なっているてもよく、 s は重合度を示し、通常3～50、好ましくは7～40の整数である。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(X)



(式中、 R^{14} 及び s は前記と同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記一般式(IX)及び(X)の化合物の中で好ましいのは、重合度7以上のアルミノキサンである。この重合度7以上のアルミノキサン又はこれらの混合物を用いた場合には高い活性を得ることができる。また、一般式(IX)及び(X)で示されるアルミノキサンを水などの活性水素をもつ化合物で変性した通常の溶剤に不溶な変性アルミノキサンも好適に使用することができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段につ

いては特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、(B-3)成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えば、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル、(1, 1-ビ-2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、トリス[(4-フルオロメチル)フェニル]硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-n-ブチル硼素、トリス(フルオロメチル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロブチル)硼素、トリス(2,

4, 6-トリフルオロフェニル) 硼素、トリス(3, 5-ジフルオロ) 硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル) フェニル) 硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル) フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル) クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-n-ブチルフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、n-ブチルジフルオロ硼素、三フッ化硼素などが挙げられる。

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明に用いる重合触媒における(A) 触媒成分と(B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として(B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10、さらに好ましくは1:1~1:5の範囲が望ましく、また(B-2) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:20~1:10000、より好ましくは1:100~1:2000の範囲が望ましい。さらに(B-3) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:2000、より好ましくは5:1~1:1000、さらに好ましくは2:1~1:500の範囲が望ましい。

該重合触媒は、前記の(A) 成分及び(B) 成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A) 成分、(B) 成分及び(C) 有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

ここで、(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式

(XI)



(式中、 R^{15} は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、rは1～3の整数である)

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(XI)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、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、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フルオリド、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ヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1～1:2000、より好ましくは1:5～1:1000、さらに好ましくは1:10～1:500の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも

用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、セピオライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{16}_x\text{X}^3_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{16} は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基又は炭素数 6～20 のアリール基、 X^3 はハロゲン原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を示し、 x は 0～2、 y は 0～2 であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{16} 及び各 X^3 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、置換ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 1～300 μm 、好ましくは 10～200 μm 、より好ましくは 20～100 μm である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサィエティ，第60巻，第309ページ（1983年）参照）。

さらに、上記担体は、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（A）触媒成分及び（B）触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは（A）触媒成分及び（B）触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と（A）成分及び／又は（B）成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④（A）成分又は（B）成分を担体に担持させたのち、（B）成分又は（A）成分と混合する方法、⑤（A）成分と（B）成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥（A）成分と（B）成分と

の接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、原料単量体を常圧 $\sim 20\text{ Kg/cm}^2$ 加えて、 $-20\sim 200^\circ\text{C}$ で1分 $\sim$ 2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:0.5\sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1\sim 1:50$ とするのが望ましい。また、(B-3)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましい。さらに(A)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましい。

該(B)成分〔(B-1)成分、(B-2)成分又は(B-3)成分〕と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が

上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、該触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 10 \text{ g}$ 、特に $0.1 \sim 2 \text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなる可能性がある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

なお、オレフィン系グラフト重合体 (II) を製造する場合は、重合触媒として、末端に二重結合を形成しないようなものを、前記重合触媒の中から選び用いるのが望ましい。

本発明のオレフィン系共重合体 (I) は、オレフィン系グラフト共重合体 (II) の前駆体でもあって、反応工程〔1〕、すなわち、前記重合触媒の存在下、前述のオレフィンとジオレフィンとを重合させる工程により得られる。この際、重合触媒としては、ジオレフィンに由来する単位の含有量と不飽和基の総含有量との関係などが特定されたオレフィン系共重合体 (I) が得られるように、前述した重合触媒の中から適宜選択して用いられる。この反応工程〔1〕においては、ジオレフィンを用いることにより、炭素－炭素不飽和基の導入と橋かけ反応を起こさせ、またオレフィン活性末端

に由来する末端ビニル基などの不飽和基の生成反応を進行させる。

オレフィンとジオレフィンとの仕込み割合については、ジオレフィン／オレフィンモル比が、通常 $1/10^6 \sim 10^2/1$ 、好ましくは $1/10^4 \sim 10/1$ の範囲になるように両成分が用いられる。また、オレフィンとしては一種又は二種以上が用いられ、その組成は必要とする末端ビニル基などの不飽和基量及び共重合組成比により任意に設定することが可能であるが、エチレンの仕込比を増加させることにより、末端ビニル基量を増加させることが可能である。さらに、触媒としてチタン、バナジウム、クロム化合物を用いることにより末端ビニル基量を高めることが可能である。

この反応工程〔1〕におけるモノマー成分と触媒成分との割合は、モノマー成分／（A）触媒成分モル比が通常 $10^7/1 \sim 10/1$ 、好ましくは $10^5/1 \sim 10^2/1$ になるように選ばれる。また、重合圧力は、通常常圧 $\sim 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の範囲で選ばれ、重合温度は触媒活性が損なわれない範囲で高い方が好ましく、通常 $-100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれる。

このようにして得られた本発明のオレフィン系共重合体（I）は、オレフィンに由来する単位とジオレフィンに由来する単位とからなる長鎖分岐状共重合体であって、重量平均分子量が $200 \sim 800,000$ 、好ましくは $500 \sim 700,000$ 、より好ましくは $1,000 \sim 700,000$ の範囲にあることが必要である。なお、本発明のオレフィン系共重合体（I）は、重量平均分子量が $200 \sim 100,000$ と比較的に低い場合であっても、オレフィンのグラフト重合によって、充分高分子量のグラフト共重合体とすることができる。なお、この重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマト

グラフ（GPC）により測定したポリエチレン換算の分子量である。

該共重合体（I）におけるジオレフィンに由来する単位含有量は0.002～30モル％、好ましくは0.004～25モル％、より好ましくは0.008～15モル％の範囲にあることが必要である。この含有量が0.002モル％未満では橋かけ反応やペンダント不飽和残基量が少なく、後述の反応工程〔2〕におけるグラフト効率が低い。また30モル％を超えると架橋反応が過度に起こり、不融化する傾向がみられる。

該オレフィン系共重合体（I）においては、ジオレフィンに由来する単位の含有量（DOUモル％）と分子鎖中に観測される不飽和基の総含有基（TUSモル％）との関係が、式

$$0.001 \leq TUS / DOU \leq 200$$

好ましくは

$$0.005 \leq TUS / DOU \leq 150$$

より好ましくは

$$0.01 \leq TUS / DOU \leq 100$$

を満たすことが必要である。このTUS/DOUが0.001未満では、次のグラフト反応における実質上の反応点である不飽和残基量が少なく、また導入したジオレフィンに由来する不飽和残基も架橋などで消失してしまっている可能性が高く、したがって次のグラフト反応を行なったとしても十分な溶融流動の活性化エネルギーも示さず、本発明の目的とする成形加工特性が得られない。また200を超えると、長鎖分岐状共重合体の生成割合が高くなるため、後述の反応工程〔2〕において、実質的な反応点濃度が低くなり、オレフィン系共重合体（I）の反応率が低下する。

なお、上記ジオレフィンに由来する単位の含有量（DOUモル％）

及び分子鎖中に観測される不飽和基の総含有量（T U S モル％）は、次のようにして算出される。まず、D O U については、NMR による分析からその含有量の算出が可能である。一方、T U S については、ジオレフィンに由来する不飽和基がビニル基である場合は、分子鎖末端に生成する α -オレフィンに由来するビニル基とは区別が実質上つきにくく、あらかじめ両者の和として観測され、また、ビニル基でない場合は、ジオレフィンに由来する不飽和残基と分子鎖末端の α -オレフィンに由来するビニル基含有量との和に相当する。

ここで、本発明のオレフィン系共重合体で観測される分子末端のビニル型不飽和基、あるいは該ビニル基とジオレフィンに由来するビニル基との和に相当する不飽和基は、温度 190℃でプレスシートを作成し、このものの赤外線吸収スペクトルの測定によって、容易に同定及び定量することができる。

末端不飽和基の種類	吸収位置 (cm ⁻¹)
ビニレン基	963
ビニリデン基	888
ビニル基	907

オレフィン系共重合体のうち、特にエチレンを主たるモノマーとする場合は、末端ビニル基の生成割合は、上記不飽和基の総和に対して、通常 30 モル％以上、好ましくは 40 モル％以上、より好ましくは 50 モル％以上である。なお、該末端ビニル基の量は、式

$$n = 0.114 A_{907} / [d \cdot t]$$

〔ただし、n は 100 炭素当たりの末端ビニル基の個数、 A_{907} は 907 cm⁻¹における吸光度、d は樹脂密度 (g/cm³)、t はフィルムの厚さ (mm) である。〕

によって算出することができる。

また、ジオレフィンに由来する不飽和基がビニル基以外の場合では、上記計算式の換算係数の0.114を、その不飽和基が観測されるピークでの換算係数に置き換えることで容易に算出することができる。

さらに、該オレフィン系共重合体(I)は、通常、温度190℃、荷重2.16で測定したメルトフローレート(MFR)が0.001～2000g/10分の範囲にあるか、又はデカリン中温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が0.05～20デシリットル/gの範囲にある。

本発明のオレフィン系グラフト共重合体(II)は、反応工程〔2〕、すなわち、前記反応工程〔1〕で得られたオレフィン系共重合体(I)に前記重合触媒の存在下、前述のオレフィンの少なくとも1種をグラフト重合させる工程により、得られる。なお、オレフィン系共重合体(I)を分離せず、反応工程〔1〕と〔2〕とを連続して行う場合には、重合触媒を新たに加えなくてもよい。

該オレフィン系グラフト共重合体(II)におけるオレフィン系重合体(I)セグメントの含有量は0.05～99重量%、好ましくは1～98重量%、より好ましくは2～95重量%の範囲にあるのが望ましい。この含有量が99重量%を超えるとグラフト部が少なく、目的とする加工特性が得られないし、また、0.05重量%未満では目的とする加工特性が得られない。

また、このオレフィン系グラフト共重合体(II)は、通常、温度190℃、荷重2.16で測定したメルトフローレート(MFR)が0.001～2000g/10分の範囲にあるか、又はデカリン中温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が0.05～20デシリットル/gの範囲にある。さらに重量平均分

子量／数平均分子量 (M_w/M_n) は、通常 2 ～ 40 の範囲にある。すなわち、該グラフト共重合体 (II) は、組成分布を均一に保持しながら、分子量分布を制御した共重合体といえる。

さらに、反応工程〔2〕で生成した共重合体連鎖は、 ^{13}C -NMR 構造解析の結果、高度のランダム性を有する。融点とモノマー含量との関係は、従来のオレフィン系共重合体と異なり、少量のモノマー含有量で融点の低下割合が大きい。

本発明においては、上記オレフィン系共重合体 (I) 及びオレフィン系グラフト共重合体 (II) を、より熱安定性に優れたものにするために、水素添加処理することができる。

この水素添加工程においては、上記反応工程〔1〕によって得られたオレフィン系共重合体 (I) 及び反応工程〔2〕によって得られたオレフィン系グラフト共重合体 (II) に対して、水素化触媒の存在下、例えば (A') 遷移金属化合物及び (B') 該遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とする触媒の存在下に水素添加反応を行い、それぞれ目的の残存する不飽和基を実質上有しないオレフィン系共重合体 (III) 及びオレフィン系グラフト共重合体 (IV) を製造する。

上記 (A') 触媒成分及び (B') 触媒成分としては、前記反応工程〔1〕、〔2〕における (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分として説明したものと同様のものを用いることができる。また、この水素添加工程における触媒として、場合により該 (A') 成分及び (B') 成分と共に (C') 成分として有機アルミニウム化合物を併用することができる。この (C') 成分の有機アルミニウム化合物としては、反応工程〔1〕、〔2〕における (C) 成分として説明したものと同様のものを用いることができる。

該水素添加工程における（A'）成分、（B'）成分及び（C'）成分は、それぞれ反応工程〔1〕、〔2〕における（A）成分、（B）成分及び（C）成分と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。反応工程〔1〕又は〔2〕と水素添加工程とを連続で行う場合には、水素添加工程において、新たな触媒成分は特に必要としない。

また、（A'）触媒成分、（B'）触媒成分及び（C'）触媒成分の使用割合は、それぞれ反応工程〔1〕、〔2〕における（A）触媒成分、（B）触媒成分及び（C）触媒成分の使用割合について説明したのと同様である。さらに、この水素添加工程においては、反応工程〔1〕、〔2〕の場合と同様に触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

本発明の方法において使用される水素化触媒としては、前記詳述したものその他、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されている触媒であれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば、次のようなものを挙げることができる。

不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体触媒、例えばニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどを挙げることができる。また、ニッケル系触媒としては、ラネーニッケル触媒など、白金系触媒では、酸化白金触媒、白金黒などを挙げることができる。均一系触媒としては、周期律表第8～10族の金属を基体とするもの、例えばナフテン酸コバルト／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム、ニッケルアセチルアセトナー

ト／トリエチルアルミニウムなどのNi, Co化合物と周期律表第1, 2, 3族から選ばれる金属の有機金属化合物からなるもの、又はRh化合物などを挙げるができる。

また、エム・एस・サロアン (M. S. Saloan) らが開示しているチーグラ系水素化触媒 (J. Am. Chem. Soc., 85, 4014 (1983)) も有効に使用できる。これらの触媒としては、例えば、次のようなものを挙げるができる。

$\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4 - (i\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、

$\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

$\text{Cr}(\text{acac})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (ここでacacはアセチルアセトナートを示す)、

$\text{Na}(\text{acac})_3 - (i\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、

$\text{Mn}(\text{acac})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

$\text{Fe}(\text{acac})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

$\text{Ca}(\text{acac})_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{COO})_3\text{Co} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

該水素添加工程における触媒の使用量については、共重合体

(I), (II) 中の残存不飽和基含量と水素化触媒成分とのモル比が $10^7 : 1 \sim 10 : 1$ 、好ましくは $10^6 : 1 \sim 10^2 : 1$ の範囲にあるように選ぶのが望ましい。

また、水素の張り込み圧力は、常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲が望ましい。さらに、反応温度はオレフィン系共重合体(I)やオレフィン系グラフト共重合体(II)が分解しない範囲で高い方が好ましく、通常 $-100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれる。

この水素添加工程によって得られたオレフィン系共重合体 (III) 及びオレフィン系グラフト共重合体 (IV) は、通常温度 190℃, 荷重 2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート (MFR) が 0.001~2.000 g/10 分、又はデカリン中、温度 135℃, 濃度 0.2 g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が 0.05~2.0 デシリットル/g の範囲にある。また、該オレフィン系共重合体 (III) 及びオレフィン系グラフト共重合体 (IV) は、ジオレフィンに由来する残存不飽和基及び重合活性末端に生成した末端ビニル基や末端ビニリデン基などの不飽和基を実質上有しないことが必要である。

次に、これらの水素添加処理された共重合体の熔融粘度の熱安定性については、一定の剪断速度における共重合体 (III)、(IV) の熔融粘度の測定において、荷重を加えて試料の熔融粘度が安定したときを測定開始として、この際の熔融粘度を η^* 、測定を始めてから 80 分後の熔融粘度を η^* とした場合、式

$$(\eta^* - \eta^*) / \eta^* \times 100 = B$$

において、B の値が -10~10、好ましくは -5~5、より好ましくは -3~3 の範囲にあるのが望ましい (なお、熔融粘度の測定方法の詳細については後で述べる)。

このような水素添加処理されたオレフィン系共重合体 (III) やオレフィン系グラフト共重合体 (IV) は、熱安定性に優れ、ブロー成形やフィルム成形などにおいてゲルの発生が少なく、高温成形に適している。

本発明においては、好ましいオレフィン系グラフト共重合体 (II) 及び水素添加処理オレフィン系グラフト共重合体 (IV) として、エチレンに由来する単位の含有量が、85~99.99 モル%の

エチレン系グラフト共重合体であって、密度が、 $0.86 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、かつ結晶化エンタルピーが 10 J/g 以上であるものを挙げることができる。該密度は、ブテン-1 やオクテン-1 などの α -オレフィンに由来する単位の含有量、オレフィン系共重合体 (I) の密度や含有量によって、前記範囲、すなわち超低密度ポリエチレンから高密度ポリエチレンまで広い範囲にわたり、コントロールすることができる。

該結晶化エンタルピーは α -オレフィン単位含有量の増加により低下し、また、オレフィン系共重合体 (I) の結晶性の有無、その程度及び共重合体 (I) の含有量によってコントロールすることができる。なお、この結晶化エンタルピーは、 190°C でプレスしたシートを 150°C で5分間溶融した後、 10°C/分 の速度で -50°C まで降温したときにみられる結晶化の発熱ピークを示差走査熱量計により測定し、結晶化ピークの面積より算出した値である。

また、上記のエチレンに由来する単位の含有量が $85 \sim 99.99$ モル% の範囲にあるエチレン系グラフト共重合体は、溶融流動の活性化エネルギー (E_a) が $6 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ の範囲にあり、かつ熱重量分析によって得られる空気中での5%重量減少温度が 300°C 以上、好ましくは 305°C 以上、より好ましくは 310°C 以上であるものが望ましい。該溶融流動の活性化エネルギー (E_a) については、高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ触媒を用いて製造した直鎖状ポリエチレンと比較して E_a が大きく、ブロー成形などの加工特性に優れている。したがって、 E_a を任意にコントロールすることによって、射出成形からブロー成形、フィルム成形まで、加工特性を付与できるので E_a は極めて重要な指標である。

なお活性化エネルギー (E_a) は、次のようにして算出すること

ができる。すなわち、測定温度 150℃, 170℃, 190℃, 210℃, 230℃における動的粘弾性の周波数依存性 ($10^{-2} \sim 10^2$ rad/sec) を測定し、170℃を基準温度にして、温度・時間換算則を用い、それぞれの温度における G' , G'' のシフトファクターと絶対温度の逆数からアレニウス式により活性化エネルギー (E_a) が算出される。

また、熱安定性については、一般に炭素-炭素不飽和基を有する重合体は熱安定性が低く、成形加工性に劣り、さらに耐侯性も低下し、複雑な添加剤処方が必要であるが、本発明のオレフィン系グラフト共重合体 (II) 及び (IV) では、5%重量減少温度が300℃以上、好ましくは305℃以上、さらに好ましくは310℃以上のものが得られ、前記問題点を解決することができる。なお、5%重量減少温度は、空気流量300ミリリットル/分中で10℃/分の速度で昇温した際の5%重量減少時の温度である。この熱安定性の向上は、グラフト重合による共重合体 (II) 及び水素添加処理による共重合体 (IV) の不飽和基の減少によりもたらされる。

次に、好ましいオレフィン系共重合体 (I)、オレフィン系グラフト共重合体 (II)、水素添加処理オレフィン系共重合体 (III) 及び水素添加処理オレフィン系グラフト共重合体 (IV) として、プロピレンに由来する単位の含有量が85~99.99モル%のプロピレン系共重合体であって、結晶化エンタルピーが10 J/g以上で、かつ、熔融流動の活性化エネルギー (E_a) が12~27 kcal/molのものを挙げることができる。オレフィン系グラフト共重合体 (II) の場合、反応工程は〔1〕と〔2〕を連続あるいは同時に行なってもよいし、〔1〕で得られたオレフィン系共重合体 (I) に、重合触媒の存在下、オレフィンの少なくとも一種をグラフトし

てもよい。

上記プロピレン系共重合体は、ほぼ同等の重量平均分子量を示すプロピレン単独重合体に比べて、熔融流動の活性化エネルギー

(E_a)が充分に改善されており、加工特性に優れている。このプロピレン系共重合体としては、E_aが12～27 kcal/mol、好ましくは15～25 kcal/molの範囲にあるものが、さらに好適である。

本発明のオレフィン系グラフト共重合体(II)及び(IV)は、反応工程〔1〕で使用するオレフィンの種類及び反応工程〔2〕で使用するオレフィンの種類によって、種々の特徴を有するものが得られる。例えば、反応工程〔1〕においてオレフィンとしてエチレンやエチレン/ α -オレフィンを用い、かつ反応工程〔2〕において α -オレフィンとしてエチレンを用いたポリマーは、HDPEの成形加工特性を改善した特徴を有している。また、反応工程〔1〕においてエチレンやエチレン/ α -オレフィンを用い、かつ反応工程〔2〕においてエチレン/ α -オレフィンを用いたポリマーは、成形加工特性が制御されているとともに、良好な透明性、ヒートシール性などを付与した新規な高性能のLDPE, VLDPE(超低密度ポリエチレン), L-LDPEである。

さらに、反応工程〔1〕においてエチレンやエチレン/ α -オレフィンを用い、反応工程〔2〕においてアイソタクチックポリプロピレンセグメント、分岐 α -オレフィン(例えば4-メチルペンテン-1など)重合体セグメント、アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックポリスチレンセグメントを導入したポリマーは新規な熱可塑性エラストマーであって、反応工程〔2〕で生成する前記ポリマーの改質、例えば強靱化や軟弱化などに有用である。

また、反応工程〔1〕でプロピレンやプロピレン/ α -オレフィンをうい、反応工程〔2〕でプロピレンをういた場合、成形加工特性の改善された分岐型プロピレン系共重合体を得ることができ、重合条件やジオレフィンの添加量を変えることで、結晶性やEaが制御された共重合体の製造が可能となる。

本発明のオレフィン系共重合体（I）、オレフィン系グラフト共重合体（II）、水素添加処理オレフィン系共重合体（III）及び水素添加処理オレフィン系グラフト共重合体（IV）は、他の熱可塑性樹脂に混合して用いることができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、縮合系高分子重合体、付加重合系高分子重合体などが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、モノマー成分としてブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1などを用いて得られる直鎖状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-酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリプロピレンなどが挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、汎用ポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン（ゴム変性）などが挙げられる。縮合系高分子重合体の具体例としては、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン6、ナイロン6・6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスホン樹脂、ポリフ

エニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。付加重合系高分子重合体としては、例えば極性ビニルモノマーから得られた重合体やジエン系モノマーから得られた重合体、具体的にはポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ジエン鎖を水添したジエン系重合体、さらには熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂の中でポリオレフィン系樹脂が好適である。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

(1) メチルアルミノキサンの調製

アルゴン置換した内容積 500 ミリリットルのガラス製容器に、トルエン 200 ミリリットル、硫酸銅 5 水塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.7 g (71 ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム 24 ミリリットル (250 ミリモル) を入れ、40 °C で 8 時間反応させた。その後、固体成分を除去して得られた溶液から、さらにトルエンを減圧留去して接触生成物 (メチルアルミノキサン) 6.7 g を得た。このものの凝固点降下法により測定した分子量は 610 であった。また、 ^1H -NMR 測定による高磁場成分、すなわち室温下トルエン溶液中でそのプロトン核磁気共鳴スペクトルを観測すると

($\text{Al}-\text{CH}_3$) 結合に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン基準において 1.0 ~ -0.5 ppm の範囲にみられる。テトラメチルシランのプロトンシグナルは (0 ppm) が $\text{Al}-\text{CH}_3$ 結合に基づくメチルプロトンに基づく観測領域にあるため、この $\text{Al}-\text{CH}_3$ 結合に基づくメチルプロトンシグナルをテトラメチルシラン基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル 2.35 ppm

mを基準にして測定し、高磁場成分（すなわち、 $-0.1 \sim -0.5$ ppm）と他の磁場成分（すなわち $1.0 \sim -0.1$ ppm）とに分けたときに、該高磁場成分が全体の43%であった。

（2）共重合体の製造

①共重合体（I）の製造

500ミリリットルの耐圧ガラス容器に、窒素雰囲気下、トルエン100ミリリットル、ジビニルベンゼン（m, p体含有量55wt%）30ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル及び前記（1）で調製したメチルアルミノキサン2ミリモルを加え80℃に昇温した。これにエチレン圧 $0.6 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で加圧し、エチレンを飽和させた。さらに、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド10マイクロモルを加え共重合を開始した。エチレン圧を $0.6 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に保持しながら、150分間反応させた。反応終了時、重合体は均一に溶解しており、多量のメタノールに再沈して濾過により回収した。40℃で20時間減圧乾燥を行い、白色ポリマー2.3gを得た。

この共重合体の重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）は、以下の条件に従って測定したところ、Mw=5,670、Mw/Mn=6.6であった。

表置：ウォーターズALC/GPC 150C

カラム：東ソー（株）製、TSK HM+GMH6×2

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

温度：135℃

流量：1ミリリットル/分

（ポリエチレン換算）

また、この共重合体の赤外吸収スペクトル（IR）には、1,630

cm^{-1} 、 907 cm^{-1} 付近にビニル基の吸収がみられ、また $1,602\text{ cm}^{-1}$ 付近にジビニルベンゼン残基の吸収が存在していた。

$^1\text{H-NMR}$ より求めたジビニルベンゼン単位の含有量は 0.62 モル%であり、また $\text{IR } 907\text{ cm}^{-1}$ で観測されたビニル基量は 0.44 モル%であった。したがって、総不飽和基含有量/ジビニルベンゼン単位含有量(モル比)は 0.71 であった。

②グラフト共重合体(II)の製造

前記①で得た共重合体(I) 0.55 g とトルエン 80 ミリリットルに溶解し、窒素バブリングを 30 分間行った。これにトリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、(1)で調製したメチルアルミノキサン 1 ミリモルを加え、 80°C に昇温した。これに、エチレン圧 $3\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ で加圧し、エチレンで飽和した。さらに、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 2 マイクロモルを加え共重合を開始し、エチレン圧を $3\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ に保持しながら、 170 分間反応した。

反応終了後、メタノールに投入して濾過によりグラフト共重合体(II)を回収した。 80°C で 4 時間減圧乾燥を行い白色ポリマー 15.6 g を得た。収量より求めた共重合体(I)とグラフト共重合体(II)との重量比は $1:28.4$ であった。この共重合体(II)の重量平均分子量(Mw)は 93000 、分子量分布(Mw/Mn)は 9.1 であり、一葉分布であった。また、デカリン中、温度 135°C 、濃度 0.2 g/デシリットル の条件で測定した還元粘度は 2.19 デシリットル/g であった。

(3)グラフト共重合体(II)の評価

①結晶化エンタルピー(ΔH)と融点(T_m)

装置としてPerkin Elmer社製、示差走査熱量計DS

C 7 を用い、以下の方法に従って測定した。すなわち、190℃でプレスしたシートを150℃で5分間溶融したのち、10℃/分の速度で-50℃まで降温したときにみられる結晶化の発熱ピーク、次いで10℃/分の昇温時にみられる融解の吸熱ピークを測定した。融点 (T_m) は132.7℃であり、結晶化エンタルピー (ΔH) は186 J/gであった。

②密度

プレスフィルムを密度勾配管で測定したところ、0.967 g/cm³ であった。

③溶融流動の活性化エネルギー (E_a)

装置としてRheometrics社製、RMS E-605を用い、以下の方法に従って測定した。すなわち、測定温度150℃、170℃、190℃、210℃、230℃における動的粘弾性の周波数依存性 ($10^{-2} \sim 10^2$ rad/sec) を測定し、170℃を基準温度にして、温度・時間換算則を用いそれぞれの温度における G' , G'' のシフトファクターと絶対温度の逆数からアレニウス式により、活性化エネルギー (E_a) を算出した。

その結果、 E_a は8.9 kcal/molであった。

④熱安定性

装置としてセイコー電子社製、SSC5000 (熱重量分析計) を用い、空気流量300ミリリットル/分中で10℃/分の速度で昇温した際の重量減を測定し、5%重量減少時の温度を求めた。その結果、熱安定性は337℃であった。

実施例 2

(1) 共重合体の製造

①共重合体 (I) の製造

実施例 1 - (2) - ①において、ジビニルベンゼンに変えて 1, 5 - ヘキサジエン 10 ミリモルを用い、かつトリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 2 マイクロモル、エチレン圧 0.4 k g / c m² G とした以外は、実施例 1 - (2) - ①と同様にして共重合体 (I) を製造した。その結果、共重合体 (I) 1.7 g を得た。

この共重合体 (I) は Mw が 5 6 3 0、Mw / Mn が 6.3、1, 5 - ヘキサジエン単位含有量が 1.4 モル % であり、また、分子鎖中の不飽和基に相当するビニル基を赤外線吸収スペクトルに現れる 9 0 7 c m⁻¹ の吸光度より算出したところ、0.08 モル % であった。したがって、総不飽和基含有量 / 1, 5 - ヘキサジエン単位含有量モル比は 0.057 であった。

②グラフト共重合体 (II) の製造

実施例 1 - (2) - ②において、共重合体として上記①で製造した共重合体 (I) 1 g を用いた以外は、実施例 1 - (2) - ②と同様にしてグラフト共重合体 (II) を製造し、白色ポリマー 12.4 g を得た。

共重合体 (I) とグラフト共重合体 (II) との重量比は 1 : 11.4 であった。また該グラフト共重合体 (II) の重量平均分子量 (Mw) は 58,600 であり、分子量分布 (Mw / Mn) は 15.0 で、分子量分布形状は一葉分布であった。

(2) グラフト共重合体 (II) の評価

実施例 1 - (3) と同様にして行った。その結果を第 1 表に示す。

実施例 3

(1) 共重合体 (I) の製造

10 リットルステンレス製耐圧オートクレーブに、トルエン 40

0 ミリリットル、ジビニルベンゼン 2 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、実施例 1 - (1) で調製したメチルアルミノキサン 5 ミリモル及びペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OMe})_3]$ 0.03 ミリモルを加え、80℃まで昇温した。これにエチレンを $4 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の一定圧力で加圧し、60 分間共重合を実施した。これにより、共重合体 (I) 15.6 g が得られた。

この共重合体 (I) の重量平均分子量 (M_w) は 14,500、分子量分布 (M_w/M_n) は 23.0 であった。また、ジビニルベンゼン単位含有量は 0.11 モル% であり、赤外線吸収スペクトルに現れる 907 cm^{-1} の末端ビニ基は 0.11 モル% であった。さらに、 $1,646 \text{ cm}^{-1}$ に末端 α -オレフィンの吸収が認められ、 $^1\text{H-NMR}$ よりその存在量は 0.72 モル% であった。したがって総不飽和基含有量/ジビニルベンゼン単位含有量モル比は 7.55 であった。

(2) グラフト共重合体 (II) の製造

実施例 1 - (2) - ②において、共重合体 (I) として上記 (1) で製造した共重合体 (I) 1 g を用いた以外は、実施例 1 - (2) - ②と同様にしてグラフト共重合体 (II) を製造し、白色ポリマー 7.2 g を得た。

共重合体 (I) とグラフト共重合体 (II) との重量比は 1 : 16.2 であった。また、このものの重量平均分子量 (M_w) は 123,000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は、8.5 で、分子量分布形状は一葉分布であった。さらに、デカリン中、温度 135℃、濃度 0.2 g/デシリットルで測定した還元粘度は 2.83 デシリットル/g であった。

(3) グラフト共重合体 (II) の評価

実施例 1 - (3) と同様に行った。その結果を第 1 表に示す。

実施例 4

(1) テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ *n*-ブチルアンモニウムの調製

ブromoペンタフルオロベンゼン (152 ミリモル) とブチルリチウム (152 ミリモル) より調製したペンタフルオロフェニルリチウムと三塩化硼素 45 ミリモルとをヘキサン中で反応させて、トリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素を白色固体として得た。このトリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素 41 ミリモルとペンタフルオロフェニルリチウム 41 ミリモルとを反応させ、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸を白色固体として得た。

次いで、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 16 ミリモルとトリ *n*-ブチルアンモニウム塩酸塩 16 ミリモルとを水中で反応させて、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ *n*-ブチルアンモニウムを白色固体として 12.8 ミリモル得ることができた。

(2) グラフト共重合体 (II) の製造

実施例 1 - (2) - ①で製造した共重合体 (I) 1 g をトルエン 80 ミリリットルに溶解し、窒素バブリングを 20 分間行った。これにオクテン-1 8 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、前記 (1) で調製したテトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ *n*-ブチルアンモニウム 6 マイクロモル及びジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 2 マイクロモルを添加し、70 °C に昇温した。これにエチレン圧 3 kg / cm² G で加圧してグラフト共重合を開始し、圧を一定に保持しながら 30 分間反応した。

得られたグラフト共重合体 (II) は、1.3 g であり、共重合体 (I) とグラフト共重合体 (II) との重量比は 1 : 1.2 であった。このグラフト共重合体 (II) のオクテン-1 単位含有量は 1.8 モル % であり、デカリン中、温度 135 °C, 濃度 0.2 g / デシリットルで測定した還元粘度は 1.53 デシリットル / g であった。

(3) グラフト共重合体 (II) の評価

実施例 1 - (3) と同様に行った。その結果を第 1 表に示す。

実施例 5

(1) 共重合体 (I) の製造

1 リットル容ステンレス製耐圧オートクレーブに、トルエン 600 ミリリットル、1-オクテン 2 ミリリットル、ノルボルナジエン 2 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 2 ミリモル、実施例 1 - (1) で調製したメチルアルミノキサン 4 ミリモルを加え、85 °C まで昇温した。これにエチレン圧 0.5 kg / cm² G で加圧し、エチレンで飽和したのち、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 4 マイクロモルを加え共重合を開始し、エチレン圧を 0.5 kg / cm² G に保持しながら 30 分間重合を実施した。反応終了後、メタノールに投入してろ過により共重合体 (I) を回収した。40 °C で 8 時間減圧乾燥を行い、共重合体 (I) 1.1 g を得た。

この共重合体 (I) の重量平均分子量 (M_w) は 28,500 であり、分子量分布 (M_w / M_n) は 3.4 であった。NMR より求めたノルボルナジエン単位含有量は 0.36 モル % であり、赤外線吸収スペクトルの 963 cm⁻¹ に観測されるノルボルナジエン残基由来の不飽和基の含有量は 0.19 モル % であった。さらに赤外線吸収スペクトルの 907 cm⁻¹ に分子鎖末端のビニル基による吸収が認められ、その含有量は 0.53 モル % であった。したがって、総不飽和基

含有量／ノルボルナジエン単位含有量（モル比）2.0であった。

（２）グラフト共重合体（II）の製造

１リットル容ステンレス製耐圧オートクレーブに、前記（１）で得られた共重合体（I）0.9 gをトルエン600ミリリットルに溶解し、70℃で60分間トルエンを減圧留去した後に、新たにトルエン400ミリリットルを加えた。これに1-オクテン20ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル、実施例1-（1）で調製したメチルアルミノキサン2ミリモルを加え、85℃まで昇温した。これに、エチレン圧5 kg/cm² Gで加圧し、エチレンで飽和したのち、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド2マイクロモルを加えて共重合を開始し、エチレン圧を5 kg/cm² Gに保持しながら60分間重合を実施した。反応終了後、メタノールに投入してろ過により共重合体（II）を回収した。80℃で4時間減圧乾燥を行い、グラフト共重合体（II）73.5 gを得た。

収量より求めた共重合体（I）とグラフト共重合体（II）との重量比は1：82であった。この共重合体（II）の重量平均分子量（M_w）は115,600、分子量分布（M_w/M_n）は3.2であり、一葉分布であった。また、デカリン中、温度135℃、濃度0.2 g/デシリットルの条件で測定した還元粘度は、1.81 デシリットル/gであった。

（３）グラフト共重合体（II）の評価

実施例1-（3）と同様に行った。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	融点(T _m) (°C)	結晶化エンタルピー (ΔH) (J / g)	密 度 (g/cm ³)
実施例 2	135.3	208	0.962
実施例 3	133.2	200	0.958
実施例 4	114.0	123	0.920
実施例 5	121.2	120	0.931

第 1 表 (続き)

	溶融流動の活性化 エネルギー (E _a) (kcal / モル)	熱安定性 (°C)
実施例 2	9.6	337
実施例 3	9.2	330
実施例 4	9.8	325
実施例 5	15.8	340

実施例 6

常法に従って製造したジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(その構造については¹H-NMRで確認済みである。)を用いて、プロピレンの重合を行った。

内容積 1 リットルの攪拌機付き反応器に、トルエン 400 ミリリットル、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジ

エニル) ジルコニウムジクロリド 4 マイクロモル、トリイソブチルアルミニウム 2 ミリモル、実施例 1 - (1) で調製したメチルアルミノキサン 4 ミリモル及びノルボルナジエン 4 ミリモルを加え、30℃にて、プロピレン圧 7.0 kg/cm² G で 90 分間重合を行った。反応終了後、未反応ガスを除去し、重合体を酸性メタノールで洗浄したのち、メタノールで十分に洗浄し、乾燥してポリマー 62.5 g を得た。

このポリマーは、ノルボルナジエン単位の含有量が 0.57 モル%、総不飽和基含有量/ノルボルナジエン単位含有量 (モル比) が 5.97 であった。また、GPC 測定の結果、重量平均分子量 (M_w) は 183,000 分子量分布 (M_w/M_n) は 3.2 であり、デカリン中、温度 135℃, 濃度 0.2 g/デシリットルの条件で測定した還元粘度は 3.15 デシリットル/g であった。さらに、融点 (T_m) は 158.9℃、結晶化エンタルピー (ΔH) は 82.6 J/g、溶融流動の活性化エネルギー (E_a) は 19.5 kcal/モルであった。

実施例 7

無水塩化マグネシウム 10 g と、トリイソブチルアルミニウム 0.38 g を含むトルエン溶液 1.9 ミリリットルとを混合して振動ミル (ポットの内容積 1,000 ミリリットル、直径 12.7 mm の SUS 製ボール 2 kg) に入れて、17 時間共粉砕した。さらに、実施例 4 - (1) で調製したテトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ n - ブチルアンモニウム 2.2 g と実施例 7 で用いたジメチルシリレンビス (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 0.95 g とを振動ミルに入れて 4 時間共粉砕した。

上記共粉砕物 200 mg をヘキサン 100 ミリリットル中に懸濁させ、トリイソブチルアルミニウム 0.46 g を加えて室温で 17 時

間攪拌したのち、上澄み液を除き、さらにヘキサン100ミリリットルで洗浄して固体触媒を調整した。

次に、内容積1リットルの攪拌機付き反応器に、トルエン400ミリリットル、上記固体触媒25mg及びノルボルナジエン5ミルモルを加え、プロピレン圧8kg/cm²G、40℃で2時間重合を行った。反応終了後、未反応プロピレンを除去してポリマーを取り出し、乾燥してポリマー92.5gを得た。

このポリマーは、ノルボルナジエン単位の含有量が0.61モル%、総不飽和基含有量/ノルボルナジエン単位含有量(モル比)が、3.40であった。また、GPC測定の結果、重量平均分子量(Mw)は136,420、分子量分布(Mw/Mn)は2.70であり、デカリン中、温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度は2.08デシリットル/gであった。さらに融点(Tm)は158.6℃、結晶化エンタルピー(ΔH)は71.9J/g、熔融流動の活性化エネルギー(Ea)は17.9kcal/molであった。

比較例1

実施例8において、ノルボルナジエンを用いなかったこと以外は、実施例8と同様にしてポリマー89.7gを得た。

このポリマーは、GPC測定の結果、重量平均分子量(Mw)が88,000、分子量分布(Mw/Mn)が2.02、融点(Tm)が159.3℃、結晶化エンタルピー(ΔH)が105.4J/gであった。また、デカリン中、温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度は1.64デシリットル/g、熔融流動の活性化エネルギー(Ea)は8.6kcal/molであった。

実施例8

(1) 共重合体(I)の製造

1 リットル容耐圧ステンレスオートクレーブに、トルエン 600 ミリリットル、p-(3-ブテニル)スチレン 80 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、実施例 1-(1) で調製したメチルアルミノキサン 2 ミリモル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 2 マイクロモルを添加し、70℃に昇温したのち、プロピレンを 3 kg/cm² G で導入し、さらに、エチレンを 3 kg/cm² G で導入しつづけ、60 分間重合を実施した。重合終了後、反応系を冷却脱圧し、共重合体 (I) を多量のメタノールに再沈してろ過により回収した。50℃で 10 時間減圧乾燥を行い、共重合体 (I) 105 g を得た。

(2) 共重合体 (I) の評価

該共重合体 (I) は、温度 190℃、荷重 2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート (MFR) が 14.5 g/10 分であり、デカリン中、温度 135℃、濃度 0.2 g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が 1.10 デシリットル/g であった。また、GPC 測定の結果、重量平均分子量 (Mw) は 49,600、分子量分布 (Mw/Mn) は 4.1 であった。

また、この共重合体 (I) の赤外線吸収スペクトル (IR) には、888 cm⁻¹ 付近に末端ビニリデン基、907 cm⁻¹ 付近には末端ビニル基による吸収がそれぞれ認められ、さらに 1,680 cm⁻¹ 付近に p-(3-ブテニル)スチレンのブテニル残基に由来する吸収が認められた。各ピークの吸光度からコモノマー単位の含有量を計算すると、プロピレン単位含有量 18.8 モル%、p-(3-ブテニル)スチレン単位含有量 0.16 モル% であった。IR スペクトルから求めた不飽和基の総量は 0.32 モル% であるので、総不飽和基含有量/ジオレフィン単位含有量 (モル比) は 2.0 であった。

(3) 共重合体 (III) の製造

1 リットル容の耐圧ステンレス製オートクレーブ中で、上記共重合体 (I) 20 g を 70 °C のトルエン 600 ミリリットルに溶解させ、トリイソブチルアルミニウム 0.25 ミリモル、メチルアルミノキサン 1 ミリモル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 0.5 マイクロモルを添加し、水素を 3 kg / cm² G で導入して、180 分間水素添加反応を実施した。反応終了後、反応系を冷却脱圧し、共重合体 (III) を多量のメタノールに再沈してろ過により回収した。80 °C で 10 時間減圧乾燥を行い、共重合体 (III) 19.8 g を得た。

(4) 共重合体 (III) の評価

該共重合体 (III) は、温度 190 °C、荷重 2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート (MFR) が 12.4 g / 10 分であり、デカリン中、温度 135 °C、濃度 0.2 g / デシリットルの条件で測定した還元粘度が 1.21 デシリットル / g であった。

この共重合体 (III) の重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw / Mn) を測定したところ、Mw = 49,500、Mw / Mn = 4.2 であり、共重合体 (III) の Mw 及び Mw / Mn は実質上共重合体 (I) と同一であった。

しかし、この共重合体 (III) の赤外線吸収スペクトル (IR) では、888 cm⁻¹ 付近の末端ビニリデン基、907 cm⁻¹ 付近の末端ビニル基及び 1,680 cm⁻¹ 付近のブテニル残基に由来する吸収は、いずれも認められなかった。一方、1,512 cm⁻¹ 付近にみられる、p - (3 - ブテニル) スチレンのベンゼン環に由来する吸収ピークの強度は、共重合体 (I) のスペクトルとほとんど変化せず、p - (3 - ブテニル) スチレンのベンゼン環に由来する吸収ピーク

の強度は、共重合体 (I) のスペクトルとほとんど変化せず、p-
(3-ブテニル) スチレン単位含有量は0.16モル%であった。

さらに、共重合体 (III) の熱安定性を以下の装置、条件により測定したところ、測定をはじめてから80分後の溶融粘度を η^* 、測定を開始したときの溶融粘度を η^*_{i} とすると

$$B = (\eta^* - \eta^*_{i}) / \eta^*_{i} \times 100 = 2.3$$

であった。なお、水素添加前の共重合体 (I) のBは29.2であった。

〔熱安定性の測定方法〕

東洋精機製作所製キャピログラフ (キャピラリー: $L = 10 \text{ mm}$, $D = 1 \text{ mm } \phi$, バレル径 $9.6 \text{ mm } \phi$) を用い、空气中測定温度 190°C 、押し出し速度 2 mm/分 、剪断速度 24.3 sec^{-1} の条件で測定した。

粉末試料約 15 g を 190°C に加熱したバレルに投入し、15分間試料を予熱して溶融させたのち、押し出し速度が一定になるように試料に荷重を加え、押し出しが安定になる10分経過後から、溶融粘度の測定を開始した。このときの溶融粘度を η^*_{i} 、測定を開始してから80分後の溶融粘度を η^* とした。

実施例 9

(1) 共重合体 (I), (III) の製造

1リットル容の耐圧ステンレス製オートクレーブに、トルエン600ミリリットル、1-オクテン20ミリリットル、1,5-ヘキサジエン10ミリモル、トリイソブチルアルミニウム2ミリモル、実施例1-(1)で調製したメチルアルミノキサン4ミリモル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド4マイクロモルを添加し、 85°C に昇温したのち、エチレンを $5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で導入

しつづけ、60分間重合を実施した。重合終了後、反応系を脱圧し、共重合体を多量のメタノールに再沈してろ過により回収し、50℃で10時間減圧乾燥を行い、共重合体(I) 87gを得た。

上記の条件で得られた共重合体に、水素を3kg/cm²Gで導入し、85℃でさらに120分間水素添加反応を実施した。この際、新たな触媒成分は添加しなかった。反応終了後、反応系を冷却脱圧し、共重合体(III)を多量のメタノールに再沈してろ過により回収した。80℃で10時間減圧乾燥を行い、共重合体(III) 89gを得た。

(2) 共重合体(I)の評価

共重合体(I)は、温度190℃、荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)が1.15g/10分であり、デカリン中、温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が1.68デシリットル/gであった。

該共重合体(I)の重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)を測定したところ、M_w=111,700、M_w/M_n=2.9であった。

また、該共重合体(I)の赤外線吸収スペクトル(IR)には、888cm⁻¹付近に末端ビニリデン基、907cm⁻¹付近に末端ビニル基による吸収がそれぞれ認められ、プロトンNMRスペクトルにも、5~6ppmに不飽和基に由来するピークが観察された。

1,5-ヘキサジエン単位含有量は、1.4モル%であり、総不飽和基含有量はIRスペクトルにより算出したところ、0.09モル%であった。したがって、総不飽和基含有量/ジオレフィン単位含有量(モル比)は0.064であった。

(3) 共重合体(III)の評価

共重合体(III)は、温度190℃、荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)が1.09g/10分であり、デカリン中、温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が1.70デシリットル/gであった。

該共重合体(III)の重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を測定したところ、Mw=120,800、Mw/Mn=3.0であった。

該共重合体(III)のIRスペクトル及びプロトンNMRスペクトルには、不飽和基に由来するピークは認められなかった。また、1,5-ヘキサジエン単位含有量は、共重合体(I)と同じく1.4モル%であった。

さらに、共重合体(III)の熱安定性を実施例9-(4)と同様に測定したところ、

$$(\eta^* - \eta^*_{i}) / \eta^*_{i} \times 100 = -0.98$$

であった。

一方、共重合体(I)の熱安定性を同様に測定したところ、熔融粘度は時間とともに増加し、

$$(\eta^* - \eta^*_{i}) / \eta^*_{i} \times 100 = 20.8$$

であった。

産業上の利用可能性

本発明によると、溶融流動の活性化エネルギーを任意に制御することができ、高速成形可能で加工コストが低い上、分子量分布の制御により、高速フィルム成形が可能であり、かつ良好な熱安定性、透明性及び均一性を有するオレフィン系共重合体を得られる。これによって、高性能のVLDPE、LDPE、L-LDPE及びHDPEなどを容易に得ることができるとともに、新規な分岐型プロピレン重合体や、新規なオレフィン系エラストマーも得ることができる。

特に、水素添加処理された本発明のオレフィン系共重合体は、実質上不飽和基をもたず、熱安定性に優れ、ブロー成形やフィルム成形などにおいてゲルの発生が少なく、高温成形に適している。

また、本発明のオレフィン系共重合体は、他の熱可塑性樹脂に対する相容化剤としても有用である。

請求の範囲

1. オレフィンに由来する単位とジオレフィンに由来する単位とからなり、かつ重量平均分子量が200～800,000及びジオレフィンに由来する単位の含有量が0.002～30モル%であって、ジオレフィンに由来する単位の含有量(DOUモル%)と分子鎖中に観測される不飽和基の総含有量(TUSモル%)との関係が、式

$$0.001 \leq TUS / DOU \leq 200$$

を満たすことを特徴とするオレフィン系共重合体。

2. 請求項1記載のオレフィン系共重合体にオレフィンをグラフト重合してなるオレフィン系グラフト共重合体。

3. 請求項1記載のオレフィン系共重合体を水素添加処理してなる実質上残存不飽和基を有しないオレフィン系共重合体。

4. 請求項2記載のオレフィン系グラフト共重合体を水素添加処理してなる実質上残存不飽和基を有しないオレフィン系グラフト共重合体。

5. 温度190℃、荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)が0.001～2.000g/10分、又はデカリン中、温度135℃、濃度0.2g/デシリットルの条件で測定した還元粘度が0.05～20デシリットル/gである請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン系共重合体又はオレフィン系グラフト共重合体。

6. エチレンに由来する単位の含有量が85～99.99モル%、密度が0.86～0.97g/cm³、及び熔融流動の活性化エネルギー(Ea)が6～20kcal/モルである請求項2又は4記載のオレフィン系グラフト共重合体。

7. プロピレンに由来する単位の含有量が85～99.99モル%及

び溶融流動の活性化エネルギー（ E_a ）が12～27 kcal／モルである請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン系共重合体又はオレフィン系グラフト共重合体。

8. (A) 遷移金属化合物及び(B) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とする重合触媒の存在下、オレフィンとジオレフィンとを共重合させることを特徴とする請求項1記載のオレフィン系共重合体の製造方法。

9. (A) 遷移金属化合物及び(B) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とする重合触媒の存在下、オレフィンとジオレフィンとを共重合体させてオレフィン系共重合体を形成させたのち、上記重合触媒の存在下、該共重合体にさらにオレフィンをグラフト重合させることを特徴とする請求項2記載のオレフィン系グラフト共重合体の製造方法。

10. 請求項8記載の方法で得られたオレフィン系共重合体に、水素化触媒の存在下で水素添加することを特徴とする請求項3記載のオレフィン系共重合体の製造方法。

11. 請求項9記載の方法で得られたオレフィン系グラフト共重合体に、水素化触媒の存在下で水素添加することを特徴とする請求項4記載のオレフィン系グラフト共重合体の製造方法。

12. 重合触媒の存在下で重合させることにより得られた共重合体に、新たに水素化触媒成分を加えることなく、該重合触媒の存在下で水素添加する請求項10又は11記載の製造方法。

13. ジオレフィンが、 α -オレフィン残基、スチレン残基及び環状オレフィン残基の中から選ばれた少なくとも2個の同種又は異種

の残基から形成された化合物及び環状ジエン化合物の中から選ばれた少なくとも一種の多官能性単量体である請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08F210/00, C08F212/00, C08F234/00, C08F255/00,
C08F4/60, C08F8/04

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)

Int. Cl⁵ C08F210/00-210/18, C08F212/00-212/36, C08F234/00,
C08F255/00-255/10, C08F4/60-4/70, C08F8/04

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 61-148211 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), July 5, 1986 (05. 07. 86), Claim, (Family: none)	1
A	JP, A, 61-221206 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 1, 1986 (01. 10. 86), Claim; lines 10 to 16, upper right column, page 4, (Family: none)	8, 13
A	JP, A, 1-502036 (Exxon Chemical Patents Inc.), July 13, 1989 (13. 07. 89), Claim & WO, A1, 88/5793 & AU, A1, 1245288 & NO, A, 884210 & FI, A, 884487 & DK, A, 548888 & HU, A2, 51305	8, 13
A	JP, A, 1-197511 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), Claim & EP, A3, 283164	1-7

☒ 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 document 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

January 13, 1994 (13. 01. 94)

Date of mailing of the international search report

February 8, 1994 (08. 02. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01556

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, A, 5003019 & CN, A, 88101641 & KR, B1, 9109376	
A	JP, A, 1-66216 (Hoechst AG), Claim & EP, A1, 304671 & DE, A1, 3726325 & AU, A1, 2043688 & ZA, A, 8805767	8, 13
A	JP, A, 1-275605 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), Claim & EP, A1, 339986 & US, A, 4980421 & FR, A1, 2650964	8-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08F210/00, C08F212/00, C08F234/00, C08F255/00, C08F4/60, C08F8/04		
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. C08F210/00-210/18, C08F212/00-212/36, C08F234/00, C08F255/00-255/10, C08F4/60-4/70, C08F8/04		
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		
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)		
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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-148211 (出光石油化学株式会社), 5. 7月. 1986 (05. 07. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
A	JP, A, 61-221206 (三井石油化学工業株式会社), 1. 10月. 1986 (01. 10. 86), 特許請求の範囲, 第4ページ, 右上欄, 第10-16行 (ファミリーなし)	8, 13
☒ 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」 先行文献ではあるが、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
13. 01. 94		08. 02. 94
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 杉 原 進 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-502036 (エクソン・ケミカル・パテント・インク), 13, 7月, 1989 (13, 07, 89), 特許請求の範囲 & WO, A1, 88/5793 & AU, A1, 1245288 & NO, A, 884210 & FI, A, 884487 & DK, A, 548888 & HU, A2, 51305	8, 13
A	JP, A, 1-197511 (三井石油化学工業株式会社), 特許請求の範囲 & EP, A3, 283164 & US, A, 5003019 & CN, A, 88101641 & KR, B1, 9109376	1-7
A	JP, A, 1-66216 (ヘキスト・アクチエン・ゲゼルシャフト), 特許請求の範囲 & EP, A1, 304671 & DE, A1, 3726325 & AU, A1, 2043688 & ZA, A, 8805767	8, 13
A	JP, A, 1-275605 (日本合成ゴム株式会社), 特許請求の範囲 & EP, A1, 339986 & US, A, 4980421 & FR, A1, 2650964	8-13