

(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
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/164161 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 10/06 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)

本 卓治(OKAMOTO, Takuji); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008686

(22) 国際出願日: 2018年3月7日(07.03.2018)

(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 2017-042889 2017年3月7日(07.03.2017) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤井 望(FUJII, Nozomu); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 武部 智明(TAKEBE, Tomoaki); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 金丸 正実(KANAMARU, Masami); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 岡

(74) 代理人: 平澤 賢一, 外(HIRASAWA, Kenichi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, JO, JP, 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, 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,

(54) Title: PROPYLENE-BASED POLYMER, AND ELASTIC BODY

(54) 発明の名称: プロピレン系重合体及び弾性体

(57) Abstract: Provided is a propylene-based polymer which satisfies (1)-(4) below: (1) the intrinsic viscosity $[\eta]$ measured at 135°C in a tetralin solvent is 0.3-5.0 dL/g; (2) the melting endotherm ($\Delta H-D$), which is obtained from a melting endotherm curve acquired using a differential scanning calorimeter (DSC) as a result of holding a sample at -10°C for 5 minutes in a nitrogen atmosphere, and subsequently increasing the temperature by 10°C/min, is 3-30 J/g; (3) at least one melting point (T_m-D), of which the peak top is defined as the maximum point of the melting endotherm curve acquired using the DSC as a result of holding the sample at -10°C for 5 minutes in the nitrogen atmosphere, and subsequently raising the temperature by 10°C/min, is present in the range 20-65°C; and (4) the melting endotherm ($\Delta H-D$) in the range of 20-65°C in the melting endotherm curve acquired using the DSC as a result of holding the sample at -10°C for 5 minutes in the nitrogen atmosphere, and subsequently raising the temperature by 10°C/minute, is at least 30% of the melting endotherm ($\Delta H-D$) in (2).

(57) 要約: 以下の(1)～(4)を満たすプロピレン系重合体。(1) テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～5.0 dL/g (2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量($\Delta H-D$)が3～30 J/g (3) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの極大点をピークトップとして定義される融点(T_m-D)が20～65°Cの範囲に一つ以上存在する。(4) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの20～65°Cの範囲の融解吸熱量($\Delta H-D$)が、前記(2)の融解吸熱量($\Delta H-D$)に対して30%以上である。

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： プロピレン系重合体及び弾性体

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン系重合体及び該プロピレン系重合体からなる弾性体に関する。

背景技術

[0002] プロピレン系重合体は、軽量であり、かつ機械的強度、耐化学薬品性及び耐候性等に優れているので、各種の分野に広く利用されている。中でも、弾性回復率の高いプロピレン系重合体の需要が高まっている。例えば、特許文献1乃至3には、メソペンタッド分率 [mmmm] が20～60モル%であるプロピレン系重合体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-172325号公報

特許文献2：特開2001-226498号公報

特許文献3：特開2016-65170号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1乃至3に記載のプロピレン系重合体では、立体規則性をある程度低くすることはできるが、弾性回復率は十分なものではなかった。

[0005] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、弾性回復率の高いプロピレン系重合体、及び該プロピレン系重合体からなる弾性体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の発明により当該課題を解決できることを見出した。

[0007] すなわち、本願開示は、以下に関する。

[1] 以下の(1)～(4)を満たすプロピレン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～5.0 dL/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量($\Delta H-D$)が3～30 J/g

(3) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの極大点をピークトップとして定義される融点(T_m-D)が20～65℃の範囲に一つ以上存在する。

(4) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの20～65℃の範囲の融解吸熱量($\Delta H-D$)が、前記(2)の融解吸熱量($\Delta H-D$)に対して30%以上である。

[2] 前記融点(T_m-D)が20～65℃の範囲に一つ以上存在し、20～65℃の範囲における前記融解吸熱量($\Delta H-D$)が3～30 J/gである上記[1]に記載のプロピレン系重合体。

[3] さらに、65℃を超え180℃以下の範囲に融点(T_m-D)を有し、65℃を超え180℃以下における前記融解吸熱量($\Delta H-D$)が1～20 J/gである上記[1]又は[2]に記載のプロピレン系重合体。

[4] プロピレン単独重合体である上記[1]～[3]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

[5] メソトリアッド分率[m_m]が40～60モル%である上記[4]に記載のプロピレン系重合体。

[6] メソペンタッド分率[m_{mmm}]が22～44モル%である上記[4]又は[5]に記載のプロピレン系重合体。

[7] 下記(6)を満たす上記[4]～[6]のいずれかに記載のプロピレ

ン系重合体。

$$(6) \quad 0.7 \leq [mm] \times [rr] / [mr]^2 \leq 1.3$$

[8] エチレンおよび炭素数が4～30の α -オレフィンからなる群より選ばれる一つ以上の構成単位が0モル%を超えて20モル%以下含む上記[1]～[3]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

[9] メソトリアド分率[mm]が50～95モル%である上記[8]に記載のプロピレン系重合体。

[10] 下記(7)及び(8)を満たす上記[1]～[9]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

(7) 2, 1-結合分率が1.0モル%未満

(8) 1, 3-結合分率が0.5モル%未満

[11] 分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下である上記[1]～[10]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

[12] 引張弾性率が5MPa以上65MPa以下である上記[1]～[11]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

[13] 弾性回復率が80%以上である上記[1]～[12]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

[14] 触媒および助触媒に由来する灰分が300ppm以下である上記[1]～[13]のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

[15] 上記[1]～[14]のいずれかに記載のプロピレン系重合体からなる弾性体。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、弾性回復率の高いプロピレン系重合体、及び該プロピレン系重合体からなる弾性体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、数値の記載に関する「A～B」という用語は、「A以上B以下」($A < B$ の場合)又は「A以下B以上」($A > B$ の場合)を意味する。また、本発明において

、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0010] <プロピレン系重合体>

本発明のプロピレン系重合体は、以下の（１）～（４）を満たすことを特徴とする。

（１）テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.3～5.0 dL/g

（２）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10℃で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が 3～30 J/g

（３）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10℃で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの極大点をピークトップとして定義される融点（ T_m-D ）が 20～65℃の範囲に一つ以上存在する。

（４）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10℃で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの 20～65℃の範囲の融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が、前記（２）の融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）に対して 30%以上である。

[0011] 本発明のプロピレン系重合体は、弾性回復率に優れた弾性体（エラストマー）となる。そのメカニズムは定かではないが、次のように考えられる。

アイソタクチック性のプロピレン系重合体は、3/1 螺旋鎖がパッキングする形でラメラ構造を形成し、一般的に立体規則性に依拠して融点の異なるラメラ構造を形成する。中でも、立体規則性が低い場合には、形成されるラメラ構造の他に 3/1 螺旋鎖がスメクチック相のように自己集合して出来る房状ミセル構造が形成される場合がある。この房状ミセル構造はラメラ構造のような長距離秩序性を持たない構造であり、立体規則性が低く、結晶化度が低い場合に、ラメラ構造になれなかった非晶部の 3/1 螺旋鎖が寄り集まることで形成されるため、ラメラ構造と違い、立体規則性に依存せずにある特定の温度域に融点を有する。

ラメラ構造はそれぞれの3／1螺旋鎖が結晶格子を組む形で、規則的にパッキングしており、形成する構造は長距離秩序性が有り、かつ、強固な構造であるため、外部からの歪みに対して、そのエネルギーを分散できずに構造が破壊されてしまう。これが永久歪みとなるため、ラメラ構造を多く含むプロピレン系重合体の弾性回復性は低くなると考えられる。これに対して、立体規則性が低く、結晶化度の低いプロピレン系重合体は、形成するラメラ構造の量が少ないもしくは無く、代わりに房状ミセル構造が一定量形成される。房状ミセル構造は完全な結晶格子を形成しているわけでは無いため、長距離秩序性に乏しい。それによって、外部から歪みが掛かっても、房状ミセル構造自体に応力が集中することなく、絡み合っている周囲の非晶鎖にも応力が分散する。一方、房状ミセル構造が形成されることによって高分子鎖はその一部が取り込まれることにより自由に運動できずに拘束されることになり、立体規則性が低く、結晶化度の低いプロピレン系重合体は、見かけ上、房状ミセル構造が物理的な架橋点の役割を果たした三次元網目構造のような状態を形成する。そのような構造では、外部からの歪みに対して、網目全体でエネルギーを吸収し、歪みが掛からなくなると共に、元の構造に復元しようとする力が働く。つまり、房状ミセル構造が形成され、永久歪みの原因となるラメラ構造の量が少ないことで、弾性回復性の高いプロピレン系重合体が見られると考えられる。プロピレン系重合体の立体規則性が特定の領域にある場合、それにより結晶化度が低くなり、房状ミセル構造が、弾性回復性が良好になるような量形成されるが、さらに立体規則性が低い領域では、形成される房状ミセル構造の量が低下する。その場合、三次元網目構造の物理的架橋点として働く房状ミセル構造の量が足らなくなり、外部からの歪みに対して、高分子鎖の絡み合いがほどけてしまうため、弾性回復性が悪化すると考えられる。

[0012] 良好な弾性回復性を示すためには、房状ミセル構造のような特定の構造が一定量必要であり、それにはプロピレン系重合体の立体規則性が特定の領域にあることが必要となる。アイソタクチック性のプロピレン系重合体の立体

規則性が下がることは、アイソタクチック連鎖が短くなることを意味している。アイソタクチック連鎖を短くする方法としては、立体規則性を低くする方法以外に、モノマーを共重合させる方法もある。いずれもアイソタクチック連鎖は短くなり、それによって3/1螺旋鎖は短くなるため、ラメラ構造の融点の低下や房状ミセル構造の形成がなされ、弾性回復性を高めることができる。

なお、モノマーとの共重合体の場合、房状ミセル構造が形成されるよう共重合させるモノマーの量を適切に調整することで、良好な弾性回復性を示すものとすることができる。

[0013] 本発明のプロピレン系重合体は、テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～5.0 dL/gであり、好ましくは0.33～5.0 dL/g、より好ましくは0.35～2.0 dL/gである。極限粘度 $[\eta]$ が0.3 dL/g未満であると、立体規則性に依存せず分子の絡み合いの頻度が減少し、弾性回復性を生じない。また、極限粘度 $[\eta]$ が5.0 dL/gを超えると、分子の絡み合い頻度が増加し、弾性回復に必要な物理架橋点である結晶化が生じにくくなる。

上記極限粘度 $[\eta]$ は、135℃のテトラリン中、ウベローデ型粘度計で還元粘度 (η_{sp}/c) を測定し、下記式（ハギンスの式）を用いて算出される。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K [\eta]^2 c$$

η_{sp}/c (dL/g) : 還元粘度

$[\eta]$ (dL/g) : 極限粘度

c (g/dL) : ポリマー粘度

$K = 0.35$ (ハギンス定数)

[0014] 本発明のプロピレン系重合体は、前記融解吸熱量 $(\Delta H-D)$ が3～30 J/gであり、好ましくは5～27 J/g、より好ましくは7～25 J/gである。融解吸熱量 $(\Delta H-D)$ が3 J/g未満であると、プロピレン系重合体の結晶化度が低過ぎるため、弾性回復に必要な物理架橋点が形成されな

くなり、弾性回復率が低くなる。また、融解吸熱量 ($\Delta H-D$) が 30 J/g を超えると、プロピレン系重合体の結晶化度が高過ぎるため、永久歪みの原因となるラメラ構造が多くなり、弾性回復率が低くなる。

上記融解吸熱量 ($\Delta H-D$) は、熱量変化の無い低温側の点と熱量変化の無い高温側の点とを結んだ線をベースラインとして、DSC測定により得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークを含むライン部分と当該ベースラインとで囲まれる面積を求めることで算出される。

なお、融解吸熱量 ($\Delta H-D$) は、モノマー濃度や反応圧力を適宜調整することで制御することができる。

[0015] 本発明のプロピレン系重合体は、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの $20\sim 65^\circ\text{C}$ の範囲の融解吸熱量 ($\Delta H-D$) が、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量 ($\Delta H-D$) に対して 30% 以上であり、好ましくは $50\sim 100\%$ 、より好ましくは $75\sim 100\%$ である。 30% 未満では、弾性回復に必要な物理的架橋点として作用する房状ミセル構造が少なく、永久歪みの原因となるラメラ構造が多くなるため、弾性回復率が低くなる。

[0016] 本発明のプロピレン系重合体は、 $20\sim 65^\circ\text{C}$ の範囲に融点 (T_m-D) を一つ以上有し、好ましくは $25\sim 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $30\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲に融点 (T_m-D) を一つ以上有する。融点 (T_m-D) が 20°C 以上に一つ以上無いと、標準的な室温を下回り、弾性回復に必要な物理架橋点が形成されなくなるため、弾性回復率が低くなる。また、融点 (T_m-D) が 65°C 以下に一つ以上無いと、結晶成分が変形に対して追従せず、永久歪みの要因となってしまうため、弾性回復率が低くなる。

なお、本発明では、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、「DSC-7」) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した

後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブより観測されたピークのピークトップ（極大点）を融点（ T_m-D ）とする。また、ピークトップが複数ある場合、それぞれのピークトップをプロピレン系重合体の融点（ T_m-D ）と定義する。

融点は、モノマー濃度や反応圧力を適宜調整することで制御可能である。

[0017] また、本発明のプロピレン系重合体は、前記融点（ T_m-D ）が $20\sim 65^{\circ}\text{C}$ の範囲に一つ以上存在し、該 $20\sim 65^{\circ}\text{C}$ における前記融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が、好ましくは $3\sim 30\text{ J/g}$ 、より好ましくは $5\sim 27\text{ J/g}$ 、さらに好ましくは $7\sim 25\text{ J/g}$ である。融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が上記範囲内であれば、プロピレン系重合体の結晶化度が適度であり、弾性回復に必要な物理架橋点がより十分に形成されると共に、永久歪みの原因となるラメラ構造が多過ぎず、弾性回復率がより高くなる。

[0018] 本発明のプロピレン系重合体は、さらに、 65°C を超え 180°C 以下の範囲に融点（ T_m-D ）を有していてもよく、 65°C を超え 180°C 以下における前記融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が、好ましくは $1\sim 20\text{ J/g}$ 、より好ましくは $2\sim 15\text{ J/g}$ 、さらに好ましくは $3\sim 10\text{ J/g}$ である。融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が上記範囲内であれば、プロピレン系重合体の結晶化度が適度であり、弾性回復に必要な物理架橋点が十分に形成されると共に、永久歪みの原因となるラメラ構造が多過ぎず、弾性回復率がより高くなる。

[0019] 本発明のプロピレン系重合体がプロピレン単独重合体である場合のメソトリアド分率 [mm] は、好ましくは $40\sim 60\text{ mol}\%$ 、より好ましくは $42\sim 59\text{ mol}\%$ 、更に好ましくは $44\sim 58\text{ mol}\%$ である。

メソトリアド分率 [mm] は、アイソタクティック性を表す立体規則性指標であり、メソトリアド分率 [mm] が上記範囲内であれば、結晶化度が低くなり、弾性回復性を向上させるのに適した物理架橋点の量となる。

また、前記プロピレン系重合体が、エチレンおよび炭素数が $4\sim 30$ の α -オレフィンからなる群より選ばれる一つ以上の構成単位とプロピレンの共重合体である場合、プロピレンとエチレンおよび炭素数が $4\sim 30$ の α -オ

レフィンの重合性の観点から、メソトリアッド分率 [mm] は、好ましくは 50～95 モル%、より好ましくは 52～85 モル%、更に好ましくは 54～80 モル%である。

[0020] 本発明のプロピレン系重合体のメソペンタッド分率 [mmmm] は、より高い弾性回復率を得る観点から、好ましくは 22～44 モル%、より好ましくは 25～43 モル%、更に好ましくは 28～42 モル%である。

メソペンタッド分率 [mmmm] は、プロピレン系重合体の立体規則性を表す指標であり、メソペンタッド分率 [mmmm] が大きくなると、立体規則性が高くなる。

なお、メソペンタッド分率 [mmmm] は、触媒の種類の選択や重合条件を調整することで制御することが可能である。

[0021] ここで、メソトリアッド分率 [mm]、メソペンタッド分率 [mmmm]、及び後述するラセミペンタッド分率 [rrrr] は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMR スペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のトリアッド単位でのメソ分率、並びにペンタッド単位でのメソ分率及びラセミ分率である。また、後述する [rr] 及び [mr] も上記方法により算出される。

[0022] 本発明のプロピレン系重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、べた付きやブリードの原因となる低分子量成分や結晶化の妨げとなる高分子量成分の量のバランスの観点から、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.8 以下、更に好ましくは 2.6 以下である。

本発明において、分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

[0023] また、本発明のプロピレン系重合体は、さらに下記 (5) 及び (6) の少なくとも 1 つを満たすことが好ましい。

$$(5) \quad [rrrr] / (100 - [mmmm]) \leq 0.1$$

$$(6) \quad 0.7 \leq [mm] \times [rr] / [mr]^2 \leq 1.3$$

[0024] (5) $[rrrr] / (100 - [mmmm])$

$[rrrr] / (100 - [mmmm])$ の値は、メソペンタッド分率 $[mmmm]$ 及びラセミペンタッド分率 $[rrrr]$ から求められ、ポリプロピレンの規則性分布の均一さを示す指標である。 $[rrrr] / (100 - [mmmm])$ の値が小さければ高立体規則性ポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物の割合が低くなり、成形後のポリプロピレン成形物のべたつきが抑制される。なお、上記における $[rrrr]$ 及び $[mmmm]$ の単位は、モル%である。

プロピレン系重合体における $[rrrr] / (100 - [mmmm])$ の値は、べたつきを抑制する観点から、好ましくは 0.1 以下であり、より好ましくは 0.025 ~ 0.075、更に好ましくは 0.035 ~ 0.05 である。

[0025] (6) $[mm] \times [rr] / [mr]^2$

トリアッド分率 $[mm]$ 、 $[rr]$ 及び $[mr]$ から算出される $[mm] \times [rr] / [mr]^2$ の値は、重合体のランダム性の指標を表し、1 に近いほど均一な結晶を低い結晶化度で形成するようになり、弾性回復に必要な物理架橋点を均一に形成できるようになる。プロピレン系重合体は、上式の値が好ましくは 1.3 以下、より好ましくは 1.2 以下である。下限値は、好ましくは 0.7 以上、より好ましくは 0.8 以上である。なお、上記における $[mm]$ 及び $[rr]$ 、 $[mr]$ の単位は、モル%である。

[0026] 本発明のプロピレン系重合体は、さらに下記 (7) 及び (8) を満たすことが熱安定性の観点から好ましい。

(7) 2, 1-結合分率が 1.0 モル%未満

(8) 1, 3-結合分率が 0.5 モル%未満

プロピレン系重合体の 2, 1-結合分率は、好ましくは 1.0 モル%未満、より好ましくは 0.7 モル%以下、さらに好ましくは 0.5 モル%以下である。また、プロピレン系重合体の 1, 3-結合分率は、好ましくは 0.5

モル％未満、より好ましくは0.4モル％以下、さらに好ましくは0.3モル％以下である。

[0027] 本発明のプロピレン系重合体は、上記(1)～(4)の条件を満たせば、特に限定されないが、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーブテンブロック共重合体、プロピレンー α -オレフィンブロック共重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーブテン三元ランダム共重合体、プロピレンー α -オレフィンランダム共重合体、又はプロピレンー α -オレフィングラフト共重合体等から選択されるプロピレン系重合体であることが好ましく、プロピレン単独重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーブテンランダム共重合体、プロピレンー α -オレフィンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーブテン三元ランダム共重合体から選択されるプロピレン系重合体であることがより好ましく、プロピレン単独重合体であることがさらに好ましい。

[0028] 本発明のプロピレン系重合体が共重合体である場合は、エチレンおよび炭素数が4～30の α -オレフィンからなる群より選ばれる一つ以上の構成単位が0モル％を超えて20モル％以下含むことがより好ましい。

[0029] また、本発明のプロピレン系重合体は、炭素数が2のオレフィンを含有する共重合体の場合には、炭素数が2のオレフィン（すなわち、エチレンモノマー）の構成単位が、好ましくは0モル％を超え20モル％以下、より好ましくは0モル％を超え18モル％以下、更に好ましくは0モル％を超え16モル％以下、より更に好ましくは0モル％を超え14モル％以下である。また、炭素数が4以上の α -オレフィンを含有する共重合体の場合には、炭素数が4以上の α -オレフィン含有量が、好ましくは0モル％を超え30モル％以下、より好ましくは0モル％を超え25モル％以下、更に好ましくは0モル％を超え20モル％以下である。

[0030] 本発明のプロピレン系重合体は、引張弾性率を好ましくは5～65MPa、より好ましくは7～60MPa、さらに好ましくは10～55MPaとす

ることができる。

また、本発明のプロピレン系重合体は、弾性回復率を好ましくは８０％以上、より好ましくは８４％以上、更に好ましくは８８％以上とすることができる。

なお、引張弾性率及び弾性回復率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0031] プロピレン系重合体の製造では、通常、遷移金属化合物および助触媒成分等を含有する重合触媒（例えばメタロセン触媒やチーグラール触媒等）が用いられる。しかし、該プロピレン系重合体中に触媒残渣が多く含まれると、該プロピレン系重合体からなる成形体は、熱安定性の低下やノズルの目詰まり、フィルム成形時のフィッシュアイの発生等の不良を起こす場合がある。上述の特許文献１乃至３に記載のプロピレン系重合体では、触媒残渣の低減は十分なものではなかった。

これに対し、本発明のプロピレン系重合体は、触媒および助触媒に由来する灰分が好ましくは３００ｐｐｍ以下、より好ましくは２５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは２００ｐｐｍ以下とすることができる。

ここで、灰分とは、有機質が灰化されて後に残った不燃性の鉱物質の量をいう。本発明では、灰分からプロピレン系重合体中に含まれる触媒残渣の大概の量を知ることができる。

触媒および助触媒に由来する灰分が３００ｐｐｍ以下とすることで、プロピレン系重合体中に含まれる触媒残渣を少なくすることができ、該プロピレン系重合体からなる成形体が、フィルム又はシートの場合、フィッシュアイの発生を抑制することができ、繊維又は不織布などの紡糸の場合、ノズルの目詰まりを抑制することができる。

なお、上記灰分は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0032] [プロピレン系重合体の製造方法]

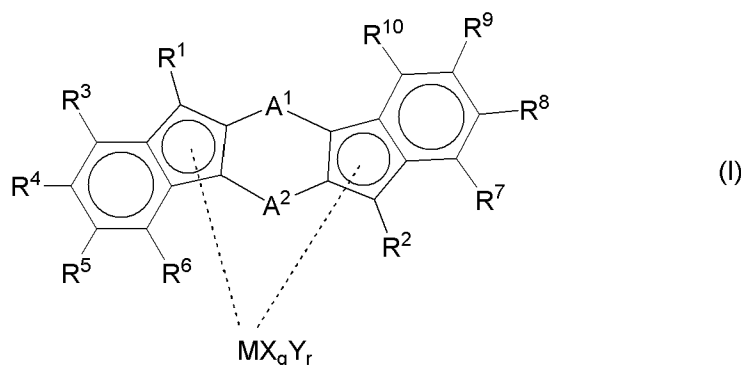
本発明のプロピレン系重合体の製造方法としては、特に制限されないが、例えば、二架橋メタロセン錯体（（Ａ）成分）、及び該二架橋メタロセン錯

体と反応してイオン性の錯体を形成しうるホウ素化合物（（Ｂ）成分）を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させる方法が挙げられる。上記二架橋メタロセン錯体としては、特に限定されないが、下記一般式（１）で表される周期律表第３～１０族またはランタノイド系列の遷移金属化合物が好ましい。

本発明のプロピレン系重合体の製造方法では、下記一般式（１）で表される構造を有する遷移金属化合物と、上記特定のホウ素化合物とを組み合わせる用いることにより、触媒活性が高く、より立体規則性が低く、弾性回復率の高いプロピレン系重合体を合成することができる。また、得られるプロピレン系重合体中に含まれる触媒残渣を低減することができる。

[0033] （Ａ）成分の二架橋メタロセン錯体としては、下記一般式（１）で表される構造を有する二重架橋型の周期律表第３～１０族またはランタノイド系列の遷移金属化合物が好ましく用いられる。

[化１]

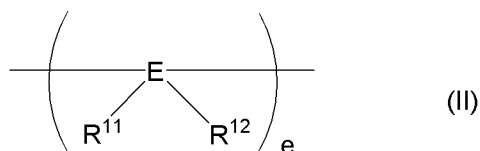


（式中、 A^1 、 A^2 はそれぞれ独立に第１４族（ C 、 Si 、 Ge 、 Sn ）からなる架橋基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。 X は σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、 X が複数ある場合には複数の X は同じでも異なってもよい。 Y はルイス塩基を示し Y が複数ある場合、複数の Y は同一でも異なってもよい。また、 Y は他の Y や X と架橋していてもよい。 q は１～５の整数で〔 $(Mの原子価) - 2$ 〕を示し、 r は０～３の整数である。 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含

有基である。 $R^3 \sim R^{10}$ は、 $R^3 \sim R^{10}$ の全てが水素原子である組み合わせ、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 が置換もしくは無置換の炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基であり、かつ R^3 、 R^6 、 R^7 及び R^{10} が水素原子である組み合わせ、又は R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 が水素原子であり、かつ R^3 、 R^6 、 R^7 及び R^{10} が置換もしくは無置換の炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基である組み合わせである。なお、 R^4 と R^5 、及び R^8 と R^9 は、それぞれ互いに結合して炭素数5～8の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。 M は周期律表第3～10族またはランタノイド系列の金属元素である。)

[0034] 前記一般式(Ⅰ)において A^1 、 A^2 はそれぞれ第14族(C, Si, Ge, Sn)からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 A^1 、 A^2 としては、例えば、下記一般式(Ⅱ)で表される架橋基が挙げられる。

[0035] [化2]



(式中、 E はC、Si、Ge、Snを示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基でそれらは互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成していてもよい。 e は1～4の整数を示す。)

[0036] 一般式(Ⅱ)におけるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセ

ニル基、フェナントリル基などのアリール基が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。なかでもトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などハロゲン化アルキル基が好ましい。

[0037] 一般式(11)における炭素原子からなる架橋基の具体例としては、メチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基等のアルキリデン基；1, 1-シクロヘキシレン基、ビニリデン基が挙げられる。珪素原子からなる架橋基の具体例としては、メチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジ(n-プロピル)シリレン基、ジ(i-プロピル)シリレン基、ジ(シクロヘキシル)シリレン等のアルキルシリレン基；メチルフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基等のアルキルアリールシリレン基；ジフェニルシリレン基、ジ(p-トリル)シリレン基、ジ(p-クロロフェニル)シリレン基等のアリールシリレン基が挙げられる。ゲルマニウム原子からなる架橋基の具体例としては、前記珪素原子からなる架橋基の珪素原子をゲルマニウム原子に置換したゲルミレン基が挙げられる。錫原子からなる架橋基の具体例としては、前記珪素原子からなる架橋基の珪素原子を錫原子に置換したスタニレン基が挙げられる。A¹、A²としては、炭素原子からなる架橋基または珪素原子からなる架橋基が好ましい。

[0038] Xはσ結合性またはπ結合性の配位子であり、Xが複数ある場合には複数のXは同じでも異なってもよい。

σ結合性の配位子としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のスルホキシド基及び炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。なかでもハロゲン

原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基が好ましい。ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基の具体例としては、前記と同様である。

[0039] 炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基等が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリールアミド基が挙げられる。

[0040] 炭素数 1 ～ 20 の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なかでもトリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などが好ましい。

[0041] 炭素数 1 ～ 20 のホスフィド基としては、ジメチルホスフィド基、ジエチルホスフィド基、ジプロピルホスフィド基、ジブチルホスフィド基、ジヘキシルホスフィド基、ジシクロヘキシルホスフィド基、ジオクチルホスフィド基などのアルキルホスフィド基；ジビニルホスフィド基、ジプロペニルホス

フィド基、ジシクロヘキセニルホスフィド基などのアルケニルホスフィド基；ジベンジルホスフィド基、フェニルエチルホスフィド基、フェニルプロピルホスフィド基などのアリールアルキルホスフィド基；ジフェニルホスフィド基、ジトリルホスフィド基、ビス（ジメチルフェニル）ホスフィド基、ビス（トリメチルフェニル）ホスフィド基、ビス（エチルフェニル）ホスフィド基、ビス（プロピルフェニル）ホスフィド基、ビス（ビフェニル）ホスフィド基、ジナフチルホスフィド基、ビス（メチルナフチル）ホスフィド基、ジアントラセニルホスフィド基、ジフェナントリルホスフィド基などのアリールホスフィド基が挙げられる。

[0042] 炭素数 1 ～ 20 のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基や、ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントリルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。

[0043] 炭素数 1 ～ 20 のスルホキシド基としては、メチルスルホキシド基、エチルスルホキシド基、プロピルスルホキシド基、ブチルスルホキシド基、ヘキシルスルホキシド基、シクロヘキシルスルホキシド基、オクチルスルホキシド基などのアルキルスルホキシド基や、ビニルスルホキシド基、プロペニルスルホキシド基、シクロヘキセニルスルホキシド基などのアルケニルスルホキシド基；ベンジルスルホキシド基、フェニルエチルスルホキシド基、フェニルプロピルスルホキシド基などのアリールアルキルスルホキシド基；フェ

ニルスルホキシド基、トリルスルホキシド基、ジメチルフェニルスルホキシド基、トリメチルフェニルスルホキシド基、エチルフェニルスルホキシド基、プロピルフェニルスルホキシド基、ビフェニルスルホキシド基、ナフチルスルホキシド基、メチルナフチルスルホキシド基、アントラセニルスルホキシド基、フェナントリルスルホキシド基などのアリールスルホキシド基が挙げられる。

[0044] 炭素数1～20のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。

[0045] π 結合性の配位子の具体例としては、炭素数4～20の共役ジエン結合を有する化合物、炭素数5～20の非共役ジエン結合を有する化合物などが挙げられる。炭素数4～20の共役ジエン結合を有する化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 3, 6-ヘプタトリエン、ジフェニルブタジエン等が挙げられる。炭素数5～20の非共役ジエン結合を有する化合物としては、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等が挙げられる。

[0046] Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。また、Yは他のYやXと架橋していてもよい。また場合によっては、Yは前記一般式(1)のシクロペンタジエニル環と架橋していてもよい。Yとしてはアミン、エーテル、ホスフィン、チオエーテルなどが挙げられる。

アミンとしては、炭素数1～20のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピ

ルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のアルキルアミンや、ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミンなどのアルケニルアミン；フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミンなどのアリールアルキルアミン；フェニルアミン、ジフェニルアミン、ジナフチルアミンなどのアリールアミンが挙げられる。

[0047] エーテルとしては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、*n*-アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル-*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。

[0048] ホスフィンとしては、炭素数1～20のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィンなどのモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィンなどのジ炭化水素置換ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、

トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィンなどのモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが2個置換したジアルケニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルケニルが3個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィンなどのアリールアルキルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアリールまたはアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィンまたはアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントリルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィンなどのアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテルとしては、前記のスルフィドが挙げられる。

[0049] q は1～5の整数で $[(M \text{の原子価}) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数である。

[0050] R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。

ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；トリル基、キ

シリル基などのアルキルアリール基などが挙げられる。

炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基が有することのある置換基としては、*t*－ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0051] 珪素含有基としては、炭素数 1 ～ 20 の珪素含有基が挙げられ、具体的には、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。ヘテロ原子含有基としては、炭素数 1 ～ 20 のヘテロ原子含有基が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの窒素含有基や、フェニルスルフィド基、メチルスルフィド基等の硫黄含有基；ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などの燐含有基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素含有基などが挙げられる。なかでも、ハロゲン、酸素、珪素等のヘテロ原子を含有する基が、重合活性が高く好ましい。

[0052] $R^3 \sim R^{10}$ は、 $R^3 \sim R^{10}$ の全てが水素原子である組み合わせ、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 が置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基であり、かつ R^3 、 R^6 、 R^7 及び R^{10} が水素原子である組み合わせ、又は R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 が水素原子であり、かつ R^3 、 R^6 、 R^7 及び R^{10} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基である組み合わせである。

なお、活性と規則性制御の観点から、 $R^3 \sim R^{10}$ は、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 が置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖のアルキル基であることがより好ましい。

また、 R^4 と R^5 、及び R^8 と R^9 は、それぞれ互いに結合して炭素数 5 ～ 8 の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。

[0053] 置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基としては、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、*sec*－ブチル基、*t*－ブチル基、*t*－ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、イソオクチル基、*t*－オクチル基、2－エチル

ヘキシル等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基が有することのある置換基としては、メチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられる。

[0054] 前記一般式 (1) において、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 は、触媒活性を高め、規則性を低下させる観点から、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましく、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖のアルキル基であることがより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 4 の直鎖のアルキル基であることが更に好ましく、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であることがより更に好ましい。

また、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 の少なくとも 1 つがメチル基であることが触媒活性を高める観点から好ましい。

[0055] また、 R^4 と R^5 、及び／又は R^8 と R^9 が同一の基であることが規則性を均一に制御する観点から好ましい。

[0056] 前記一般式 (1) において、 R^4 、 R^5 、 R^8 、及び R^9 がメチル基であり、 R^3 、 R^6 、 R^7 、及び R^{10} が水素原子である遷移金属化合物は、特定の助触媒と組み合わせて用いた場合、触媒活性が高く、より立体規則性の低いプロピレン系重合体を合成することができ好ましい。

[0057] M は周期律表第 3 ～ 10 族またはランタノイド系列の金属元素を示し、具体例を例示すれば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウムおよびランタノイド系金属などが挙げられる。M としては、周期律表第 4 族の金属元素が、活性が高くなるので好ましい。

[0058] 前記一般式 (1) で表される遷移金属化合物の好ましい一典型例を挙げれば、前記一般式 (1) 中、 A^1 、 A^2 はそれぞれ炭素原子または珪素原子からなる架橋基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。X は σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、X が複数ある場合には複数の X は同じでも異なってもよい。Y はルイス塩基を示し Y が複数ある場合、複数の

Yは同じでも異なってもよい。またYは他のYやXと架橋していてもよい。qは1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、rは0～3の整数である。R¹及びR²はハロゲン、酸素、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示す。R³～R¹⁰は、R³～R¹⁰の全てが水素原子である組み合わせ、R⁴、R⁵、R⁸及びR⁹が置換もしくは無置換の炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基であり、かつR³、R⁶、R⁷及びR¹⁰が水素原子である組み合わせ、又はR⁴、R⁵、R⁸及びR⁹が水素原子であり、かつR³、R⁶、R⁷及びR¹⁰が置換もしくは無置換の炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基である組み合わせである。なお、R⁴とR⁵、及びR⁸とR⁹は、それぞれ互いに結合して炭素数5～8の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。Mは周期律表第4族の金属元素である、遷移金属化合物が挙げられる。

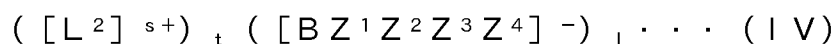
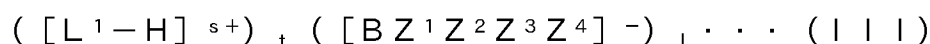
[0059] 前記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例として周期律表第4族の例を示せば、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(4, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-4, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジヨージド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジフェニルシリレン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1

, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エチル-6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-n-プロピル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-n-ブチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-n-ブチル-6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-ネオペンチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メチル-6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロヘキシルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロヘキシル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロプロピルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロプロピル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロブチルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロブチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロペンチルメチル-5, 6-ジメチル

インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-シクロペンチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチルフェニルシリレン) (2, 1' -メチルフェニルシリレン) ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジフェニルシリレン) ビス(3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。中でも、触媒活性を高める観点から、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-エチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-n-ブチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-シクロヘキシルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-シクロペンチルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-シクロブチルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-エチル-6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル) ジルコニウムジクロリドが好ましく、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-エチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-n-ブチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドがより好ましい。

[0060] 前述の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるホウ素化合物としては、複数の基がホウ素に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物を挙げることができる。

複数の基がホウ素に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば、一般式 (I I I) 又は (I V) で表される化合物を好ましく用いることができる。



〔式 (I I I) 又は (I V) 中、 L^2 は後述の M^1 、 $R^{13}R^{14}M^2$ 又は R^{15}_3C であり、 L^1 はルイス塩基、 M^1 は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、 M^2 は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、 $Z^1 \sim Z^4$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、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、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。

R^{13} 及び R^{14} 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^{15} はアルキル基を示す。

s は L^1-H 、 L^2 のイオン価数で1～7の整数、 t は1以上の整数、 $1 = t \times s$) である。]

[0061] M^1 は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、具体例としてはAg、Cu、Na、Liなどの各原子、 M^2 は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、具体例としては、Fe、Co、Niなどの各原子が挙げられる。

$Z^1 \sim Z^4$ の具体例としては、例えば、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、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基など、アリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基など、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、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基など、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、*p*-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、1,2-ジメチルフェニル基など、ハロゲンとしてF、Cl、Br、I、有機メタロイド基としてテトラ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、ジフェニル硼素基などが挙げられる。

R¹³及びR¹⁴のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブ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が挙げられる。

[0062] 本発明において、複数の基がホウ素に結合したアニオンとしては、具体的には、B(C₆F₅)₄⁻、B(C₆H₄F₄)₄⁻、B(C₆H₂F₃)₄⁻、B(C₆H₃F₂)₄⁻、B(C₆H₄F)₄⁻、B(C₆CF₃F₄)₄⁻、B(C₆H₅)₄⁻、BF₄⁻などが挙げられる。

また、金属カチオンとしては、Cp₂Fe⁺、(MeCp)₂Fe⁺、(tBuCp)₂Fe⁺、(Me₂Cp)₂Fe⁺、(Me₃Cp)₂Fe⁺、(Me₄Cp)₂Fe⁺、(Me₅Cp)₂Fe⁺、Ag⁺、Na⁺、Li⁺などが挙げられ、又、その他カチオンとしては、ピリジニウム、2,4-ジニトロ-N,N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、*p*-ニトロアニリニウム、2,5-ジクロロアニリニウム、*p*-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、CH₃PH₃⁺、C₂H₅PH₃⁺、C₃H₇PH₃⁺、(CH₃)₂PH₂⁺、(C₂H₅)₂PH₂⁺、(C₃H₇)₂PH₂⁺、(CH₃)₃PH⁺、(C₂H₅)₃PH⁺、(C₃H₇)₃PH⁺、(CF₃)₃PH⁺、(CH

$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ などのアルキルフォスフォニウムイオン、及び $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_3^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ などのアリールフォスフォニウムイオンなどが挙げられる。

本発明においては、上記金属カチオンとアニオンの任意の組み合わせによる配位錯化合物が挙げられる。

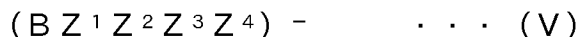
[0063] 一般式 (I I I) 及び (I V) の化合物の中で、具体的には、下記のことを特に好ましく用いることができる。

一般式 (I I I) の化合物としては、例えば、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、ヘキサフルオロ砒素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) 硼酸ピリジニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピロリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸N, N-ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウムなどが挙げられる。

一方、一般式 (I V) の化合物としては、例えば、テトラ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) 硼酸アセ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) 硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラ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) 硼酸トリチル、テトラフル

オロ硼酸銀などが挙げられる。

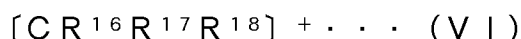
好ましい配位錯化合物としては、非配位性アニオンと置換トリアリールカルベニウムとからなるものであって、該非配位性アニオンとしては、例えば、一般式 (V)



[式中、 $Z^1 \sim Z^4$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基（ハロゲン置換アリール基を含む）、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基及び有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。]

で表される化合物を挙げることができる。

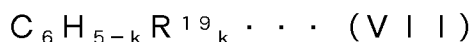
[0064] 一方、置換トリアリールカルベニウムとしては、例えば一般式 (V I)



で表わされる化合物を挙げることができる。

一般式 (V I) における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基及びアントラセニル基などのアリール基であって、それらは互いに同一であっても、異なってもよいが、その中の少なくとも一つは、置換フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基である。

[0065] 該置換フェニル基は、例えば、一般式 (V I I)



で表わすことができる。

一般式 (V I I) における R^{19} は、炭素数1～10のヒドロカルビル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基及びハロゲン原子を示し、 k は1～5の整数である。

k が2以上の場合、複数の R^{19} は同一であってもよく、異なってもよい。

[0066] 一般式 (V) で表される非配位性アニオンの具体例としては、テトラ (フ

ルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トルイル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル) ボレート、〔トリス (ペンタフルオロフェニル), フェニル〕ボレート、トリデカハイドライドー 7, 8-ジカルバウンデカボレートなどを挙げることができる。

[0067] また、一般式 (V I) で表される置換トリアリールカルベニウムの具体例としては、トリ (トルイル) カルベニウム、トリ (メトキシフェニル) カルベニウム、トリ (クロロフェニル) カルベニウム、トリ (フルオロフェニル) カルベニウム、トリ (キシリル) カルベニウム、〔ジ (トルイル), フェニル〕カルベニウム、〔ジ (メトキシフェニル), フェニル〕カルベニウム、〔ジ (クロロフェニル), フェニル〕カルベニウム、〔トルイル, ジ (フェニル)〕カルベニウム、〔メトキシフェニル, ジ (フェニル)〕カルベニウム、〔クロロフェニル, ジ (フェニル)〕カルベニウムなどが挙げられる。

前記 (A) 成分 / (B) 成分の使用割合 (モル比) は、好ましくは 1 / 100 ~ 1 / 1、より好ましくは 1 / 10 ~ 1 / 1 である。

[0068] 重合用触媒の調製方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を利用することができる。例えば、重合溶媒に前記 (A) 成分及び前記 (B) 成分を同時に加えて混合してもよいし、重合溶媒に前記 (A) 成分を加えた後、前記 (B) 成分を加えて混合してもよい。また、上記重合用触媒は、重合反応容器中に各成分を加えてそこで調製してもよく、あらかじめ別の容器中で各成分を混合して触媒溶液を調製し、得られた触媒溶液を重合反応容器に加えて重合反応を行ってもよい。

[0069] 重合溶媒としては、特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘ

キサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、テトラリンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム及びジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられ、トルエン、キシレン、デカリンが好ましい。

これらの溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0070] プロピレンを重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。

[0071] 重合温度は、通常、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

重合圧力は、常圧 $\sim 20\text{MPa}$ (g a u g e) が好ましく、常圧 $\sim 10\text{MPa}$ (g a u g e) がより好ましい。

重合時間は、5分 ~ 15 時間が好ましい。

[0072] さらに、プロピレン系重合体の分子量の調節方法としては、各成分の種類、使用量及び重合温度の選択、更には、水素存在下での重合などが挙げられる。

[0073] 上記プロピレン系重合体の製造方法では、前記(A)成分の濃度は $0.001\sim 500\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。この範囲内であることで良好な活性が得られる。当該観点から(A)成分の濃度は $0.005\sim 250\mu\text{mol/L}$ がより好ましく、 $0.01\sim 100\mu\text{mol/L}$ がさらに好ましい。なお、ここで(A)成分の濃度とは、重合液中の(A)成分の濃度のことをいう。したがって、溶媒と液体の単量体を用いる反応系の場合はこれらの合計量に対する(A)成分の量であり、溶媒を用いずに液体の単量体を反応させるときは液体の単量体に対する(A)成分の量であり、溶媒を用いて気体の単量体を反応させるときは溶媒に対する(A)成分の量を表す。

[0074] さらに、上記重合用触媒を用いた予備重合又は該触媒を調製する過程で予備重合を行うことが好ましい。この予備重合は、該触媒又は調製中の該触媒に少量のオレフィンを接触させて行うことができるが、その方法に特に制限

はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、例えば、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

上記予備重合の反応温度は、 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。また、この予備重合に際して用いる溶媒としては、前記重合溶媒から選ばれる溶媒を用いるのが好ましく、脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素がより好ましい。この予備重合を無溶媒で行うこともできる。該触媒中の遷移金属成分1ミリモルあたり予備重合生成物の量が、 $1\sim 10000\text{ g}$ が好ましく、 $10\sim 1000\text{ g}$ となるように条件を調整することがより好ましい。

[0075] 本発明の弾性体は、上述のプロピレン系重合体からなるため、優れた弾性回復率を有し、フィルム、シート、繊維、不織布等の成形体やホットメルト接着剤等の用途に好適に用いられる。

実施例

[0076] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0077] [測定方法]

下記実施例及び比較例における各測定値は、下記の方法を用いて測定した。なお、結果を表1に示す。

[0078] [DSC測定]

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、「DSC-7」）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）として求めた。また、得られた融解吸熱カーブより観測されたピークのピークトップから融点（ T_m-D ）を求めた。なお、ピークトップが複数ある場合、それぞれのピークトップをプロピレン系重合体の融点（ T_m-D ）として求めた。

また、融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）は、熱量変化の無い低温側の点と熱量変化

の無い高温側の点とを結んだ線をベースラインとして、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、「DSC-7」）を用いた、DSC測定により得られた融解吸熱カーブのピークを含むライン部分と当該ベースラインとで囲まれる面積を求めることで算出される。

なお、前記融点（ T_m-D ）が $20\sim 65^{\circ}\text{C}$ の範囲に一つ以上存在する場合、 $20\sim 65^{\circ}\text{C}$ における前記融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）は、DSC測定により得られた 20°C と 65°C の間の融解吸熱カーブのピークを含むライン部分と当該ベースラインの 20°C と 65°C の間とで囲まれる面積を求めることで算出される。

[0079] [GPC測定]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法により、重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を測定し、分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。測定には、下記の装置および条件を使用し、ポリスチレン換算の重量平均分子量および数平均分子量を得た。分子量分布（ M_w/M_n ）は、これらの重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）より算出した値である。

<GPC測定装置>

カラム : 東ソー(株)製「TOSO GMHHR-H(S)HT」
検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出 ウォータース・コーポレーション製「WATERS 150C」

<測定条件>

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度 : 145°C
流速 : $1.0\text{ mL}/\text{分}$
試料濃度 : $2.2\text{ mg}/\text{mL}$
注入量 : $160\text{ }\mu\text{L}$
検量線 : Universal Calibration
解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

[0080] [極限粘度 (η)]

粘度計 ((株) 離合社製、商品名 : 「VMR-053U-PC・F01」) 、ウベローデ型粘度管 (測時球容積 : 2 ~ 3 mL、毛細管直径 : 0.44 ~ 0.48 mm) 、溶媒としてテトラリンを用いて、0.02 ~ 0.16 g / dL の溶液を 135 °C にて測定した。

[0081] [NMR測定]

以下に示す装置および条件で、 ^{13}C -NMR スペクトルの測定を行い、[mm] 及び [mmm] を求めた。なお、ピークの帰属は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975) 」で提案された方法に従った。

装置 : 日本電子 (株) 製、「JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置」

方法 : プロトン完全デカップリング法

濃度 : 220 mg / mL

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 : 10 (容量比) 混合溶媒

温度 : 130 °C

パルス幅 : 45 °

パルス繰り返し時間 : 4 秒

積算 : 10000 回

[0082] <計算式>

$$M = m / S \times 100$$

$$R = \gamma / S \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S : 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P_{\beta\beta}$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P_{\alpha\beta}$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P_{\alpha\gamma}$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

m : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

[0083] さらに、上記の¹³C-NMRスペクトルの測定結果から、下記式にて1, 3-結合分率及び2, 1-結合分率を算出した。

1, 3-結合分率 = $(D / 2) / (A + B + C + D) \times 100$ (モル%)

2, 1-結合分率 = $[(A + B) / 2] / (A + B + C + D) \times 100$ (モル%)

A : 15 ~ 15.5 ppmの積分値

B : 17 ~ 18 ppmの積分値

C : 19.5 ~ 22.5 ppmの積分値

D : 27.6 ~ 27.8 ppmの積分値

[0084] [灰分]

灰分含有量は、ISO 3451-1 (1997) に準じて測定する。すなわち、試料200gをマッフル炉にて600℃で1時間加熱した後、秤量することで求めた。

[0085] [プレスシート作製]

得られたプロピレン系重合体を、下記の条件でプレス成形して1mm厚みのシート状の試験片（プレスシート）を作製した。作製したプロピレン系重合体のプレスシートを、室温で14日間保管して、状態調節した。

プレス成形条件：成形温度200℃、予熱時間10分、加圧時間5分、冷却時間5分（水冷）

[0086] [引張弾性率の測定]

JIS K 7113に準拠して、下記条件にて引張弾性率を測定した。

- ・試験片（2号ダンベル）厚み：1mm
- ・クロスヘッド速度：100mm/分
- ・ロードセル：100N
- ・測定温度：23℃

[0087] [弾性回復率]

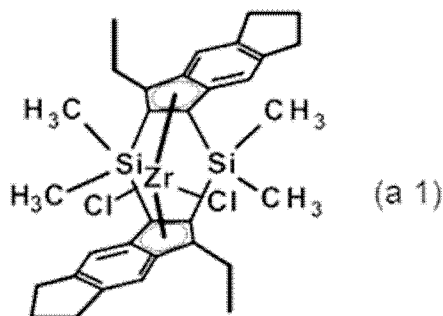
作製したプレスシートから、JIS K-7113-2号 1/2試験片

を、サンプリングした。引張試験機（（株）島津製作所製、製品名：「オートグラフAG-1」）を用いて、初期長 L_0 を40mmに設定し、速度100mm/分にて、伸度（ひずみ）が0%から100%となるよう80mmまで伸長し、その後、伸度（ひずみ）が100%から0%となるよう40mmまで収縮する伸縮サイクルを3サイクル行った。3サイクル目の伸長の際、応力が発生した時のサンプルの長さを L （mm）とした。弾性回復率（%）は、下記式から算出した。なお、弾性回復率は80%以上を合格とした。

$$\text{弾性回復率（\%）} = (2 - L / L_0) \times 100$$

[0088] [製造例1：（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）ビス（3-エチル-6，7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル）ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a1、下記式（a1）で表される遷移金属化合物〕の合成]

[化3]



3，5，6，7-テトラヒドロ-2H-s-インダセン-1-オンは文献（Synth. Commun. 2003, 33, 2029-2043）に従って合成した。

1Lの三口フラスコに3，5，6，7-テトラヒドロ-2H-s-インダセン-1-オン52.56g（305mmol）を投入し、乾燥メタノール450mLを加えた。この混合物に、40℃で水素化ホウ素ナトリウム11.5g（305mmol）を1時間かけて添加した後、60℃に温め、2時間攪拌した。次いで、上記混合物を冷却し、5%希塩酸750mLでクエンチした後、ジエチルエーテル750mLで抽出した。有機層を分離し、水500mLで3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去し、白色固体として1，2，3，5，6，7-ヘキサヒドロ-s-イン

ダセン-1-オール 53.48 g (307 mmol) を得た。

[0089] 1 L の三口フラスコに 1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロ-s-インダセン-1-オール 53.48 g (307 mmol)、トルエン 500 mL、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 3.0 g を投入した。混合物を 2 時間加熱還流後、冷却し、水 100 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いで、減圧下で溶媒を留去し、1, 2, 3, 5-テトラヒドロ-s-インダセン (48.50 g, 278 mmol, 収率 91%) を淡黄色固体として得た。

[0090] 1 L の三口フラスコに 1, 2, 3, 5-テトラヒドロ-s-インダセン 48.50 g (278 mmol) と水 11.6 mL、DMSO 275 mL の混合溶液を調製した。該混合溶液を氷浴で冷却し、N-ブロモスクシンイミド 49.5 g (278 mmol) を反応系の温度が 15℃ 以下になるようにゆっくり添加した。得られた暗褐色溶液を室温 (25℃) に戻し、10 時間撹拌した。再び 0℃ に冷却し、水 750 mL で反応を停止した。反応混合物を、ジエチルエーテル 700 mL を用いて 3 回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮し、2-ブromo-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロ-s-インダセン-1-オールを黄褐色固体として得た (収量 73.0 g, 288 mmol)。

次いで、ディーン・スターク装置を組み込んだ 1 L 三口フラスコに、2-ブromo-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロ-s-インダセン-1-オール 73.0 g (288 mmol) のトルエン懸濁溶液 600 mL を調製した。該懸濁溶液に p-トルエンスルホン酸 4.0 g を窒素下に加え、3 時間加熱還流した。次いで、暗褐色の懸濁液をろ過し、ろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘプタン) で精製し、6-ブromo-1, 2, 3, 5-テトラヒドロ-s-インダセン 45.17 g (192 mmol) を得た。

[0091] 300 mL の三口フラスコに滴下漏斗及びジムロート冷却管を設置し、フラスコ側にマグネシウム片 9.3 g (384 mmol) をテトラヒドロフラ

ン (THF) 100 mL に懸濁させた。マグネシウムの THF 懸濁液に少量の 1, 2-ジブロモエタン 0.1 mL を投入し、15 分攪拌後、6-ブロモ-1, 2, 3, 5-テトラヒドロ-s-インダセン 35.60 g (151.4 mmol) の THF 溶液 150 mL を滴下漏斗から滴下した。滴下終了後 1 時間室温 (25℃) 下で攪拌し、上澄み液を、カニュラーを用いて採取した。この溶液を、氷浴を用いて冷却し、ジクロロジメチルシラン 8.96 mL (75.0 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温 (25℃) 下で 2 時間攪拌した。反応溶液に水 300 mL を加えてクエンチし、次いで、トルエン 500 mL を加えた後、水 100 mL を用いて 3 回洗浄した。得られた溶液を減圧下で溶媒を留去し、ジメチルビス(1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-s-インダセン-2-イル)シラン (27.35 g、収率 99%) を得た。

[0092] ジメチルビス(1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-s-インダセン-2-イル)シラン (27.35 g、74.20 mmol) をジエチルエーテル 300 mL に溶解し、-20℃でn-ブチルリチウム (2.65 M、67.3 mL、178.4 mmol) を滴下した。滴下終了後、一晚室温 (25℃) 下で攪拌した。上澄みを除去し、残渣をヘキサン 100 mL で洗浄した。得られた白色粉末を減圧下で乾燥した。このリチウム塩を THF 200 mL に溶解させ、氷浴を用いて冷却し、ジクロロジメチルシラン 7.40 mL (61.9 mmol) を滴下した。反応混合物を 2 時間室温 (25℃) 下で攪拌した後、反応容器にジムロート冷却管を取り付け、反応混合物を 50℃で 4 時間攪拌した。該反応混合物を室温 (25℃) まで冷却し、濾過した。得られた白色固体を、ヘキサン 50 mL を用いて洗浄し、真空下で乾燥させることで (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3, 5, 6, 7-テトラヒドロ-s-インダセン) (19.82 g、収率 75%) を得た。

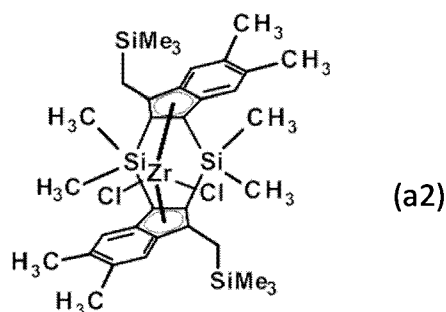
[0093] (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3, 5, 6, 7-テトラヒドロ-s-インダセン) 19.82 g (46.7 mmol) をジエチルエーテル 200 mL に懸濁させ、-20℃に冷却した。次

いで、*n*-ブチルリチウム (2.65 M、35.2 mL、93.4 mmol) を滴下した後、室温 (25℃) に戻し、一晚撹拌した。減圧下で溶媒を留去し、得られた残渣をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩を得た。このリチウム塩 6.32 g (10.8 mmol) を THF 100 mL に溶解させ、次いで、-20℃で臭化エチル (1.8 mL、23.1 mmol) を滴下した。反応混合物を2時間室温 (25℃) 下で撹拌した後、水を投入してクエンチし、さらに有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液で洗浄し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、減圧下で有機層から溶媒を留去することで (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エチル-6, 7-ジヒドロ-5H-*s*-インダセン) (5.05 g、10.5 mmol、収率97%) を得た。これをジエチルエーテル 100 mL に溶解させ、-78℃に冷却し、*n*-ブチルリチウム (2.65 M、7.85 mL、20.8 mmol) を滴下した後、室温 (25℃) に戻し、一晚撹拌した。この反応混合物から溶媒を留去し、ヘキサンで洗浄しジリチウム塩 (6.50 g、収率83%) を得た。ジリチウム塩 (6.50 g、8.58 mmol) をヘキサン 100 mL に懸濁させ、ドライアイス/エタノールバスで冷却した。四塩化ジルコニウム 2.00 g (8.58 mmol) をヘキサン 50 mL に懸濁させ、キャヌラーを用いて上記の配位子ジリチウム塩の冷却ヘキサン懸濁液へ滴下した。滴下終了後、徐々に室温 (25℃) に戻し、一晚室温 (25℃) 下で撹拌した。反応混合物を、ヘキサンから再結晶することにより (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エチル-6, 7-ジヒドロ-5H-*s*-インダセニル)ジルコニウムジクロリド 1.65 g を得た (収率30%)。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、δ 1.08 (t, -CH₂-CH₃, 6H) ; 0.91, 1.01 (s, Si(CH₃)₂, 12H) ; 1.99, 2.83, 2.93 (m, -CH₂CH₂CH₂-, 12H) ; 2.05, 2.60 (m, -CH₂CH₃, 4H) ; 7.11, 7.25 (s, Ar-H, 4H) であった。

[0094] [製造例2：(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a 2、下記式(a 2)で表される遷移金属化合物〕の合成]

[化4]



[0095] (2-1) 5, 6-ジメチル-1-インダノンの合成

500 mL三口フラスコに塩化アルミニウム150 g (1125 mmol)とジクロロメタン450 mLを入れ、次いで、 α -キシレン60.3 mL (500 mmol)と3-クロロプロピオニルクロリド47.7 mL (500 mmol)の混合物を25℃で1時間かけて滴下した。反応混合物を25℃で3時間攪拌した後、該反応混合物を氷水500 gと濃塩酸50 mLの混合液に投入した。次いで、反応混合物をジクロロメタン500 mLで抽出し、水、ブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去し、3-クロロ-1-(3, 4-ジメチルフェニル)-プロパン-1-オン(94.4 g, 480 mmol)を得た(収率96%)。

三口フラスコに濃硫酸480 mLをとり、25℃で3-クロロ-1-(3, 4-ジメチルフェニル)-プロパン-1-オン(94.4 g, 480 mmol)を滴下した。90℃で4時間攪拌した後、反応混合物を冷却し、次いで、氷水1000 gに投入した。反応混合物をトルエン500 mLで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、ブラインで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いで、濾過し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗生成物をヘキサン2500 mLに溶解、濾過し、4℃で結晶化することにより5, 6-ジメチル-1-インダノン14.2 gを得た(収率19%)。こ

の操作を3回繰り返し、5, 6-ジメチル-1-インダノン 51.3 gを得た。

[0096] (2-2) 5, 6-ジメチルインデンの合成

5, 6-ジメチル-1-インダノン 51.3 g (320.1 mmol) を脱水メタノール 400 mL に溶解させ、ウォーターバスで 35℃ に温めた後、ここに水素化ホウ素ナトリウム 12.1 g (320.1 mmol) を固体のまま少しずつ添加した。添加終了後、60℃ で2時間攪拌し、25℃ まで冷却した後 5% 塩酸 700 mL を加え加水分解した。次いで、反応混合物をジエチルエーテル 1000 mL で抽出後、分液し有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、さらに、溶媒を留去することにより、5, 6-ジメチル-1-インダノールをベージュ色固体として 51.41 g 得た (収率 99%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 1.91, 2.44, 2.74, 2.98 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 4H); 2.26 (s, $-\text{CH}_3$, 6H); 5.18 (s, $-\text{CH}-$, 1H), 7.03, 7.18 (s, Ar-H, 2H) であった。

得られた 5, 6-ジメチル-1-インダノール 51.41 g にトルエン 450 mL を加え、p-トルエンスルホン酸・ピリジニウム塩 3.2 g を加え、この混合物を 2.5 時間加熱還流し、放冷後、水洗し有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去することで、5, 6-ジメチルインデンを褐色オイルとして 37.02 g 得た (収率 81%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 2.30 (s, $-\text{CH}_3$, 6H); 3.33 (s, $-\text{CH}_2-$, 2H), 6.46, 6.81 (m, $-\text{CH}=$, 2H), 7.19, 7.24 (s, Ar-H, 2H) であった。

[0097] (2-3) 5, 6-ジメチル-2-ブロモインデンの合成

5, 6-ジメチルインデン 37.02 g (256.7 mmol) にジメチルスルホキシド (DMSO) 200 mL と水 9.4 mL を加えた。この混合物に N-ブロモスクシンイミド 45.8 g を固体のまま少しずつ添加し、終夜

攪拌した後、水200 mLを加えジエチルエーテル500 mLで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ジエチルエーテルを留去することで5, 6-ジメチル-2-ブロモ-1-インダノールを褐色固体として56.04 g (232.4 mmol) 得た(収率91%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 2.28 (s, $-\text{CH}_3$, 6H); 3.14, 3.49 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 4H), 4.24 (m, $-\text{CH}(\text{Br})-$, 1H); 5.25 (m, $-\text{CH}-$, 1H), 6.99, 7.11 (s, Ar-H , 2H) であった。

得られた5, 6-ジメチル-2-ブロモ-1-インダノール56.04 g (232.4 mmol) をトルエン600 mLに溶解し、p-トルエンスルホン酸4.5 gを加えて加熱還流し、次いで、3時間加熱後トルエンを減圧下で留去すると、黒褐色の固体が得られた。この固体をヘキサンから再結晶化することにより5, 6-ジメチル-2-ブロモインデンを褐色粉末として23.8 g 得た(収率46%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 2.26 (s, $-\text{CH}_3$, 6H); 3.52 (s, $-\text{CH}_2-$, 2H), 6.83 (s, $-\text{CH}=$, 1H), 7.07, 7.13 (s, Ar-H , 2H) であった。

[0098] (2-4) (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(5, 6-ジメチルインデン)の合成

THF 100 mLに懸濁させたマグネシウム片5.3 gを1, 2-ジブロモエタン0.1 mLで活性化した。ここに5, 6-ジメチル-2-ブロモインデン23.8 g (106.8 mmol)のTHF 100 mL溶液をゆっくり添加し、25℃で2時間攪拌後、0℃でジクロロジメチルシラン6.4 mL (53.4 mmol)を加えた。さらに25℃で4時間攪拌後、減圧下でTHFを留去した。次いで、反応混合物を、ヘキサン150 mLを用いて4回抽出し、溶媒を留去することにより、ジメチルビス(5, 6-ジメチルインデン-2-イル)シランを白色固体として18.4 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.44 (s, Si-CH_3 , 6H); 2.32 (s, $-\text{CH}_3$, 12H); 3.41 (m, $-\text{CH}_2-$, 4H); 7.21, 7.24, 7.30 (m, $-\text{CH=}$, Ar-H, 6H) であった。

[0099] 得られたジメチルビス(5, 6-ジメチルインデン-2-イル)シラン 18.4 g (53.4 mmol) にジエチルエーテル 120 mL を加え -20°C で n -ブチルリチウム (2.66 M) のヘキサン溶液を 42.2 mL 滴下し、次いで、 25°C で 2 時間攪拌後静置した。上澄みを濾別し、沈殿部を減圧乾燥した。ここに THF 150 mL を加えると黄褐色均一溶液となった。 0°C でジクロロジメチルシラン 6.4 mL (53.4 mmol) を加えて 55°C で 6 時間加熱攪拌した。生成した白色沈殿を濾別し、減圧下で乾燥すると (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(5, 6-ジメチルインデン)が 15.6 g 得られた (収率 73%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.71, 0.67 (s, Si-CH_3 , 12H); 2.31 (s, $-\text{CH}_3$, 12H); 3.53 (2, $-\text{CH-}$, 2H); 7.18, 7.24, 7.27 (s, $-\text{CH=}$, Ar-H, 6H) であった。

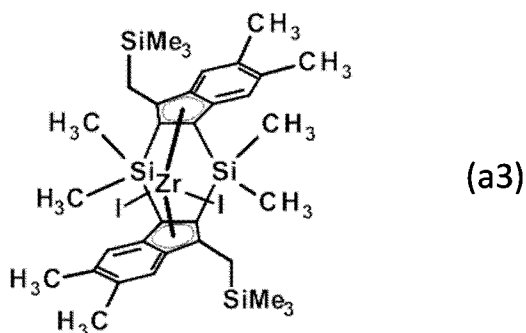
[0100] (2-5) (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドの合成
(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(5, 6-ジメチルインデン) 3.34 g (8.3 mmol) をジエチルエーテル 50 mL に懸濁させ、 -78°C で n -ブチルリチウム (2.65 M) 6.6 mL を滴下し、次いで、 25°C まで上げ 5 時間攪拌後、生成した黄白色沈殿を濾別・乾燥し、THF 50 mL に溶解させた。 -78°C でヨウ化メチルトリメチルシラン 2.6 mL (17.4 mmol) を滴下し、 25°C で 4 時間攪拌後、水 50 mL を加えて加水分解した。反応混合物をジエチルエーテル 100 mL で抽出し分液後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで、溶媒を留去する

と薄黄色固体が4.71 g得られた。この固体をジエチルエーテル50 mLに溶解し、 -78°C でn-ブチルリチウム(2.65 M)6.5 mLを滴下し、 25°C で3時間攪拌後、生成した沈殿を濾別し、乾燥させた。この固体をトルエン30 mLに懸濁し、トルエン15 mLに懸濁させた四塩化ジルコニウム1.4 g(6.0 mmol)を -78°C で添加し、 25°C で終夜攪拌すると黄色懸濁液となった。沈殿部を濾別後、ジクロロメタン60 mLで抽出し、濾過し、溶媒を留去することにより(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを黄色固体として1.76 g得た(収率40%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ -0.11 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H); 0.88, 0.96 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 12H); 2.24, 2.28 (s, $-\text{CH}_3$, 12H); 2.15, 2.53 (d, $-\text{CH}_2-\text{Si}$, 4H); 7.04, 7.09 (s, Ar-H, 4H)であった。

[0101] [製造例3: (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジヨージド〔遷移金属化合物a3、下記式(a3)で表される遷移金属化合物〕の合成]

[化5]



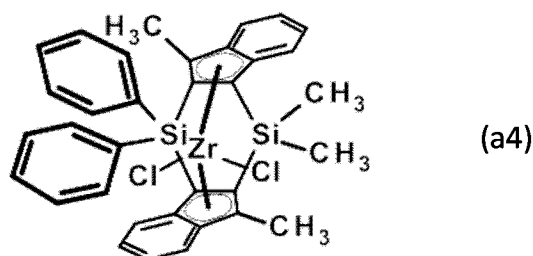
[0102] 製造例2の(2-5)で、四塩化ジルコニウムの代わりに、四沃化ジルコニウムを使った以外は製造例2と同様に合成したところ、(1, 2'-ジメ

チルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルー5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジヨージドを黄色固体として得た(収率40%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ -0.09 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H) ; 0.87, 0.94 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 12H) ; 2.29, 2.32 (s, $-\text{CH}_3$, 12H) ; 2.39, 3.03 (d, $-\text{CH}_2-\text{Si}$, 4H) ; 7.07, 7.27 (s, Ar-H, 4H) であった。

[0103] [製造例4 : (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド [遷移金属化合物 a4、下記式 (a4) で表される遷移金属化合物] の合成]

[化6]



[0104] (4-1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (インデン) の合成

500mL三口フラスコにマグネシウム片12.7g (522.0mmol)及びテトラヒドロフラン (THF) 120mLを投入し、次いで1, 2-ジブromoエタン0.1mLを滴下し、5分間攪拌してマグネシウム表面を活性化させた。ここにTHF 120mLに溶解させた2-ブromoインデン25.0g (128.0mmol)を滴下漏斗から滴下した。反応混合物を25℃で4時間攪拌した後、ジクロロジメチルシラン7.7mL (64mmol)を滴下し終夜攪拌した。溶媒を留去し、ヘキサン200mLで2回抽出することでジメチルビス (2-インデニル) シランを黄色油状物として16.6g得た (収率90%)。

[0105] ジメチルビス(2-インデニル)シラン 16.6 g (57.4 mmol) をジエチルエーテル 90 mL に溶解させ、 -20°C で *n*-ブチルリチウム (ヘキサン溶液 2.65 M, 45.5 mL, 120.6 mmol) を滴下した。 25°C で 4 時間攪拌後、沈殿物を濾別し、減圧乾燥した。得られた黄白色固体に THF 100 mL を加え氷浴で冷却し、ジクロロジフェニルシラン 10.0 mL (48.2 mmol) を滴下、 25°C で 4 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、ヘキサン 150 mL、ジクロロメタン 15 mL で抽出を行い、濾別後溶媒を留去して明橙色固体を得た。ここへトルエン 80 mL を加えて、 122°C で 20 分間加熱攪拌を行った。放冷後トルエンを留去しエーテル 100 mL を加えて一晩静置すると白色固体が生成した。この固体を濾別しジクロロメタン 140 mL、ヘキサン 50 mL で抽出することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス(インデン) 6.7 g を白色固体として得た (収率 25%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ = 0.54、0.70 (6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.31, 3.90 (2H, $-\text{CH}-$), 6.56, 7.00 (4H, $-\text{ArH}$), 7.10–7.73 (16H, $-\text{ArH}$) であった。

[0106] (4-2) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス(インデン) 5.07 g (10.8 mmol) にジエチルエーテル 50 mL を加え、氷浴で冷却し、*n*-ブチルリチウム (2.65 M, 8.6 mL, 22.8 mmol) を滴下した。生成した黄白色沈殿を濾別し、THF 50 mL に溶解した。氷浴中でヨウ化メチル 1.4 mL (22.4 mmol) を添加し、 25°C で 5 時間攪拌した。水 50 mL で加水分解後、分液し乾燥後、溶媒を除去すると白色固体として (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス(3-メチルインデン) 4.72 g が得られた。この固体をエーテル 50 mL に溶解し、 -20°C で *n*-ブチルリチウム

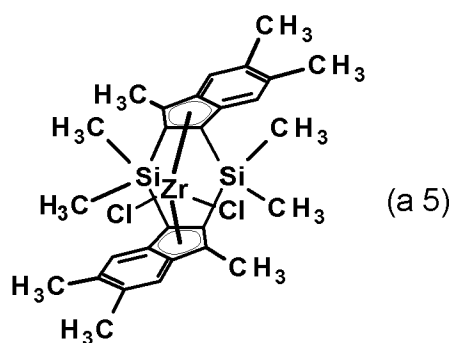
(2.65 M, 7.5 mL, 19.9 mmol) を滴下した。25℃まで上げて3時間攪拌し、黄白色のリチウム塩の沈殿を濾別、乾燥した。このリチウム塩をトルエン40 mLに溶解し、トルエン20 mLに懸濁させた四塩化ジルコニウム1.9 g (8.0 mmol) を0℃で添加した。25℃で4時間攪拌後、黄色沈殿を濾別し、ジクロロメタンから再結晶化することにより黄色固体として(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジフェニルシリレン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを1.67 g 得た。

(収率32%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.18, 0.80 (6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.33, 2.50 (6H, $-\text{CH}_3$), 7.03–8.06 (18H, $-\text{ArH}$) であった。

[0107] [製造例5：(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a5、下記式(a5)で示される遷移金属化合物〕の合成]

[化7]



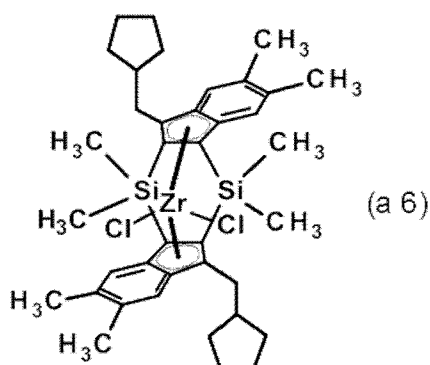
[0108] 製造例2の(2-5)でヨウ化メチルトリメチルシランの代わりにヨウ化メチルを添加した以外は製造例2と同様に合成したところ(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを黄色固体として得た(収率33%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.9

1, 1.00 (s, Si(CH₃)₂, 12H) ; 2.26, 2.29 (s, Ar-CH₃, 12H) ; 1.10, 1.26, 1.50, 1.63 (m, シクロヘキシル基, 22H) ; 2.44, 2.89 (d, -CH₂-, 4H) ; 7.08, 7.20 (s, Ar-H, 4H) であった。

[0109] [製造例6 : (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-シクロペンチルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド [遷移金属化合物 a 6、下記式 (a 6) で示される遷移金属化合物] の合成]

[化8]



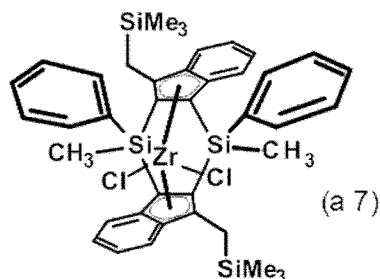
[0110] 製造例2の(2-5)でヨウ化メチルトリメチルシランの代わりにブロモメチルシクロペンタンを添加した以外は製造例2と同様に合成したところ (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-シクロペンチルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを黄色固体として得た (収率22%)。

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) による測定の結果は、δ 0.92, 1.02 (s, Si(CH₃)₂, 12H) ; 2.28, 2.30 (s, Ar-CH₃, 12H) ; 1.14, 1.47, 1.58, 1.85 (m, シクロペンチル基, 18H) ; 2.53, 3.04 (m, -CH₂-, 4H) ; 7.08, 7.22 (s, Ar-H, 4H) であった。

[0111] [製造例7 : (1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド [遷移金属化合物 a 7、下記式 (a 7) で表される遷移金属

化合物] の合成]

[化9]



[0112] (7-1) (1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (インデン) の合成

2 L三口フラスコにマグネシウム20.0 g (823 mmol)を加え、THF 250 mLを添加した。1, 2-ジブロモエタン0.1 mLでマグネシウムを活性化させた後、2-ブロモインデン (78.3 g, 401 mmol) のTHF 250 mL溶液を滴下漏斗から滴下し、滴下終了後25℃で1時間攪拌した。この溶液を0℃に冷やしジクロロメチルフェニルシラン (65.0 mL, 400 mmol) を投入し、25℃で30分間攪拌した。溶媒を留去し減圧下で乾燥させた後、得られた残渣をヘキサン1 Lで抽出した。ヘキサン溶液から溶媒を留去することで淡黄色油状物101 gを得た。これを減圧蒸留することによりクロロ (2-インデニル) メチルフェニルシラン 66.3 g (245 mmol) を得た (収率61%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.92 (s, 3H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.60 (2H, $-\text{CH}_2-$), 7.3-7.7 (9H, $-\text{ArH}$) であった。

[0113] クロロ (2-インデニル) メチルフェニルシラン 66.3 gをTHF 180 mLに溶解し、氷浴中でリチウムジイソプロピルアミド (245 mmol) のTHF溶液を滴下漏斗から滴下した。反応混合物を氷浴中で終夜攪拌し、その後25℃まで上げた。減圧下に溶媒を留去した後、ヘキサン500 mLで2回抽出することで、(1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (インデン) を白色固体として40.0

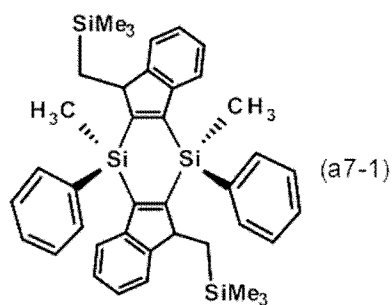
g 得た。(収率 70%)

[0114] (7-2) (1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) の合成

(1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (インデン) 40.0 g (85 mmol) をエーテル 220 mL に溶解し、0℃でn-ブチルリチウム (2.65 M, 68.3 mL, 181 mmol) を滴下し、25℃まで昇温後15分間攪拌したところ白色沈殿が生成した。白色沈殿物を濾別し、次いで母液の溶媒を留去し、ヘキサンで洗浄することによりリチウム塩 31.5 g を単離した。

リチウム塩をTHF 200 mL に溶解し、0℃でヨウ化メチルトリメチルシラン (16.0 mL、108 mmol) を滴下、滴下終了後25℃に上げ1時間攪拌した後、水 30 mL を投入した。有機層を分液、乾燥後溶媒を留去することにより黄褐色固体として、下記式 (a7-1) で表される (1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 32.4 g 得た (収率 99%)。

[0115] [化10]



[0116] (7-3) (1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 32.4 g (51 mmol) をエーテル 80 mL に溶解し、0℃でn-ブチルリチウム (40.0

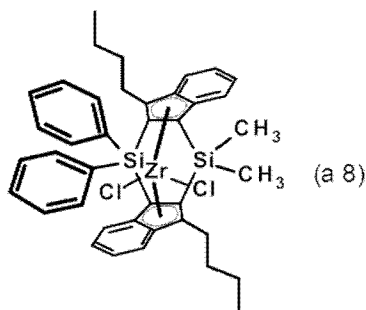
mL、106 mmol) を滴下し、25℃で3時間攪拌すると淡黄色固体が生成した。これを濾別、乾燥することによりリチウム塩19.3 gを得た。

このリチウム塩をヘキサン60 mLに懸濁させ、-20℃でヘキサン20 mLに懸濁した四塩化ジルコニウム5.9 g (25.0 mmol) を添加した。25℃まで上げ終夜攪拌した後、生成した黄色固体を濾別し、ヘキサン100 mLで洗浄した。得られた固体をジクロロメタン100 mLから再結晶化することにより、黄色粉末として式(a7)で表される(1, 2'-メチルフェニルシリレン)(2, 1'-メチルフェニルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを7.35 g得た(収率37%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ -0.07 (18H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 2.29, 2.75 (4H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 6.93-7.50 (18H, $-\text{ArH}$, $\text{Ph}-\text{Si}$) であった。

[0117] [製造例8: (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジフェニルシリレン)ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a8、下記式(a8)で表される遷移金属化合物〕の合成]

[化11]



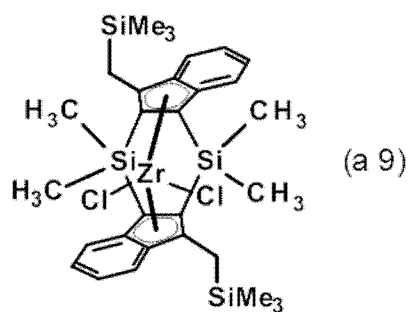
[0118] 製造例4の(4-2)でヨウ化メチルの代わりに臭化n-ブチルを加えた以外は製造例4と同様に合成したところ、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジフェニルシリレン)ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを黄色固体として1.84 g得た(収率31%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ -0.

1.7, 0.83 (s, Si(CH₃)₂, 12H); 0.89, 0.50 (s, -CH₃, 6H); 1.27, 1.49 (m, -CH₂-, 8H); 2.67-3.10 (m, -CH₂-, 4H); 7.02-8.09 (m, Ar-H, 18H) であった。

[0119] [製造例 9: (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド [遷移金属化合物 a 9、下記式 (a 9) で示される遷移金属化合物] の合成]

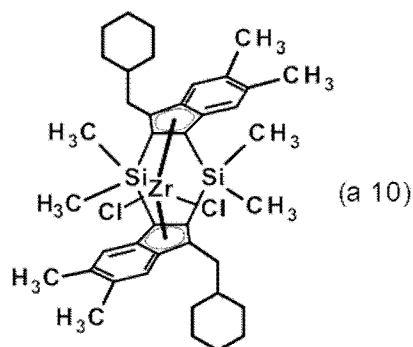
[化12]



[0120] 特開 2000-256411 号公報の実施例 9 に記載の方法によって、式 (a 9) で表される (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを合成した。

[0121] [製造例 10: (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-シクロヘキシルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド [遷移金属化合物 a 10、下記式 (a 10) で示される遷移金属化合物] の合成]

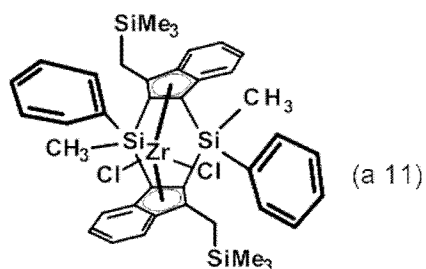
[化13]



[0122] 製造例2の(2-5)でヨウ化メチルトリメチルシランの代わりにブロモメチルシクロヘキサンを添加した以外は製造例2と同様に合成したところ、式(a 10)で表される(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロヘキシルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを黄色固体として得た(収率29%)。

[0123] [製造例11: (1, 2'-メチルフェニルシリレン)(2, 1'-メチルフェニルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a 11、下記式(a 11)で表される遷移金属化合物〕の合成]

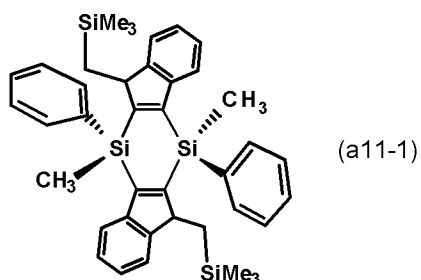
[化14]



[0124] 製造例7の(7-2)で得られた白色沈殿物17.3gをエーテル100mLで2回洗浄した。得られた白色固体8.60gにTHF100mLを加え、氷浴中でヨウ化メチルトリメチルシラン4.5mL(29.9mmol)を滴下し、25℃で1時間攪拌した後、水30mLを投入した。有機層を分液、乾燥後溶媒を留去することで下記式(a 11-1)で表される(1, 2'-メチルフェニルシリレン)(2, 1'-メチルフェニルシリレン)ビス

ス（3-トリメチルシリルメチルインデン）を黄褐色固体として9.70g得た（収率99%）。

[0125] [化15]



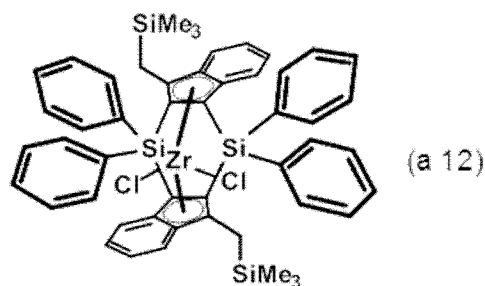
[0126] この固体をエーテル60mLに溶解し、0℃でn-ブチルリチウム12.2mL（32.0mmol）を滴下し、25℃で1時間攪拌した。反応混合物の溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン50mLで洗浄することによりリチウム塩9.30gを得た（収率80%）。

これをヘキサン60mLに懸濁させ、-20℃でヘキサン20mLに懸濁させた四塩化ジルコニウム2.8g（12.0mmol）を添加した。添加後、25℃で、終夜攪拌を行った。沈殿物を濾別し、ヘキサン1200mLで抽出することで、式（a11）で表される（1, 2'-メチルフェニルシリレン）（2, 1'-メチルフェニルシリレン）ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロリドを4.1g（5.1mmol）得た（収率43%）。

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz, CDCl_3 ）による測定の結果は、 δ -0.45, -0.02（s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H）；0.50, 1.04（s, $\text{Si}(\text{CH}_3)$, 6H）；2.30, 2.38, 2.45, 2.79（d, $-\text{CH}_2\text{Si}$, 4H）；7.08-8.00（m, Ar-H , Si-Ph , 18H）であった。

[0127] [製造例12：（1, 2'-ジフェニルシリレン）（2, 1'-ジフェニルシリレン）ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a12、下記式（a12）で表される遷移金属化合物〕の合成]

[化16]



[0128] (12-1) (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (インデン) の合成

2-ブロモインデン 15.0 g (76.9 mmol) をエーテル 200 mL に溶解し、0℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.65 M, 29.0 mL, 76.9 mmol) を滴下した。25℃に上げ3時間攪拌後、0℃でt-ブチルリチウム (1.69 M, 91.0 mL, 153.8 mmol) を滴下した。25℃で3時間攪拌後、-78℃でジクロロジフェニルシラン 8.0 mL (38.5 mmol) を添加し、25℃に上げて終夜攪拌した。この反応溶液に THF 80 mL を加え、-78℃でジクロロジフェニルシラン 8.0 mL (38.5 mmol) を添加し、25℃に上げて終夜攪拌した。反応混合物に水 100 mL を加え攪拌すると、白色沈殿が生成した。この沈殿物を濾別し、減圧乾燥することにより (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (インデン) 4.95 g を得た (収率 22%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 4.44 (2H, $-\text{CH}-$), 6.64–7.64 (30H, $-\text{CH}=$, $\text{Si}-\text{Ph}$, $\text{Ar}-\text{H}$) であった。

[0129] (12-2) (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (インデン) 4.95 g (8.3 mmol) に THF 50 mL、エーテル

90 mLを加え、 -20°C で*n*-ブチルリチウム (2.65 M, 6.6 mL, 17.5 mmol) を添加した。 25°C で4時間攪拌後、生成した黄白色固体を濾別し乾燥した。この固体をTHF 40 mLに溶解し、 0°C でヨウ化メチルトリメチルシラン 2.4 mL (16.2 mmol) を添加し、 25°C で3時間攪拌後、 70°C で3時間加熱攪拌した。反応溶液を放冷後、水 25 mLを加え分液後、溶液を乾燥し溶媒を留去することにより黄白色固体として (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 4.28 g 得た (収率 67%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.88, 1.20 (4H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 4.08 (2H, $-\text{CH}-$) 7.02–7.80 (28H, $\text{Si}-\text{Ph}$, $\text{Ar}-\text{H}$) であった。

[0130] (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 1.49 g (1.9 mmol) にTHF 15 mL、エーテル 20 mLを加え -20°C で*n*-ブチルリチウム (2.65 M) 1.5 mLを添加した。 25°C で6時間攪拌後、生成した黄白色沈殿を濾別乾燥した。この固体をジクロロメタン 25 mLに溶解し、 0°C でジクロロメタン 10 mLに懸濁した四塩化ジルコニウム 0.37 g (1.6 mmol) を添加した。 25°C で終夜攪拌後、濾過し母液を濃縮することにより (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 0.85 g 得た (収率 57%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.42 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H); 2.16, 2.46 (d, $-\text{CH}_2-\text{Si}$, 4H); 6.9–7.6 (m, $\text{Ar}-\text{H}$, $\text{Ph}-\text{Si}$, 26H) であった。

[0131] (実施例 1)

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でヘプタ

ン400 mL及びトリイソブチルアルミニウム0.4ミリモルを加え、撹拌した後、触媒種として(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エチル-6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a1〕を0.2マイクロモル、助触媒としてジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを0.8マイクロモル、それぞれ加えた。続いて水素を0.05MPa張り込んだ後、60℃に昇温しながら、プロピレンで圧力を0.7MPaに保ちながら60分間重合した。重合反応終了後、オートクレーブ内に反応生成物とメタノールを投入し、充分撹拌した後、内容物を乾燥しプロピレン系重合体を151g得た。

[0132] (実施例2)

実施例1において、触媒種として遷移金属化合物a1を(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジヨージド〔遷移金属化合物a3〕に変更した以外は実施例1と同様にしてプロピレン系重合体を110g得た。

[0133] (実施例3)

実施例1において、触媒種として遷移金属化合物a1を(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a2〕に変更した以外は実施例1と同様にしてプロピレン系重合体を128g得た。

[0134] (実施例4)

撹拌機付きの内容積20Lのステンレス製反応器に、n-ヘプタンを20L/h、トリイソブチルアルミニウムを15mmol/h、さらに、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド及びトリイ

ソブチルアルミニウムを質量比 1 : 2 : 20 でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で $6 \mu\text{mol} / \text{hr}$ で連続供給した。

反応器内の全圧を 1.0 MPa・G に保ち、かつ、水素／プロピレン比が 0.05 となるよう水素とプロピレンを連続供給し、重合温度を 72°C とし、所望の分子量を有する重合溶液を得た。得られた重合溶液に、酸化防止剤をその含有割合が 1000 質量 ppm になるように添加し、次いで溶媒である *n*-ヘプタンを除去することにより、プロピレン系重合体を得た。

[0135] (実施例 5)

実施例 1 において、触媒種として遷移金属化合物 a1 を (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物 a5〕に変更し、重合温度を 70°C とした以外は実施例 1 と同様にしてプロピレン系重合体を 74 g 得た。

[0136] (実施例 6)

実施例 1 において、重合温度を 70°C とした以外は実施例 1 と同様にしてプロピレン系重合体を 145 g 得た。

[0137] (実施例 7)

実施例 3 において、重合温度を 70°C とした以外は実施例 3 と同様にしてプロピレン系重合体を 115 g 得た。

[0138] (実施例 8)

実施例 1 において、触媒種として遷移金属化合物 a1 を (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-シクロペンチルメチル-5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物 a6〕に変更し、重合温度を 70°C 、重合時間を 30 分間にした以外は実施例 1 と同様にしてプロピレン系重合体を 121 g 得た。

[0139] (実施例 9)

実施例 1 において、触媒種として (1, 2'-メチルフェニルシリレン)

(2, 1'-メチルフェニルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a7〕を0.5マイクロモル、助触媒としてジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを2マイクロモル用い、反応温度を69℃、反応時間を13分間とした以外は実施例1と同様にしてプロピレン系重合体を154g得た。

[0140] (実施例10)

実施例3において、反応温度を80℃とした以外は実施例3と同様にしてプロピレン系重合体を76g得た。

[0141] (実施例11)

実施例5において、重合温度を80℃とした以外は実施例5と同様にしてプロピレン系重合体を81g得た。

[0142] (実施例12)

実施例9において、重合温度を72℃、重合時間を15分間とした以外は実施例9と同様にしてプロピレン系重合体を197g得た。

[0143] (実施例13)

実施例8において、重合温度を80℃とした以外は実施例8と同様にしてプロピレン系重合体を111g得た。

[0144] (実施例14)

実施例9において、触媒種として遷移金属化合物a7を(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジフェニルシリレン)ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物a8〕に変更し、重合温度を67℃、重合時間を25分間とした以外は実施例9と同様にしてプロピレン系重合体を157g得た。

[0145] (比較例1)

攪拌機付きの内容積20Lのステンレス製反応器に、n-ヘプタンを20L/h、トリイソブチルアルミニウムを15mmol/h、さらに、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、(1, 2

’-ジメチルシリレン) (2, 1’-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド及びトリイソブチルアルミニウムを質量比1 : 2 : 20でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で $6 \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。

重合温度 65°C で気相部水素濃度を $8 \text{ mol}\%$ 、反応器内の全圧を $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{G}$ に保つようプロピレンと水素とを連続供給した。得られた重合溶液の溶媒であるn-ヘプタンを除去することによりプロピレン系重合体を得た。

[0146] (比較例2)

攪拌機付きの内容積 20 L のステンレス製反応器に、n-ヘプタンを 20 L/h 、トリイソブチルアルミニウムを 15 mmol/h 、さらに、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、(1, 2’-ジメチルシリレン) (2, 1’-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド及びトリイソブチルアルミニウムを質量比1 : 2 : 20でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で $6 \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。

重合温度 75°C で気相部水素濃度を $1 \text{ mol}\%$ 、反応器内の全圧を $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{G}$ に保つようプロピレンと水素とを連続供給した。得られた重合溶液の溶媒であるn-ヘプタンを除去することによりプロピレン系重合体を得た。

[0147] (比較例3)

攪拌機付きの内容積 20 L のステンレス製反応器に、n-ヘプタンを 20 L/h 、トリイソブチルアルミニウムを 15 mmol/h 、さらに、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、(1, 2’-ジメチルシリレン) (2, 1’-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド及びトリイソブチルアルミニウムを質量比1 : 2 : 20でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で $6 \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。

重合温度 70℃で気相部水素濃度を 15 mol %、反応器内の全圧を 1.0 MPa・G に保つようプロピレンと水素とを連続供給した。得られた重合溶液の溶媒である n-ヘプタンを除去することにより、プロピレン系重合体を得た。

[0148] (比較例 4)

攪拌機付きの内容積 20 L のステンレス製反応器に、n-ヘプタンを 20 L/h r、トリイソブチルアルミニウムを 15 mmol/h r、さらに、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド及びトリイソブチルアルミニウムを質量比 1 : 2 : 20 でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で 6 μ mol/h r で連続供給した。

重合温度 85℃で気相部水素濃度を 15 mol %、反応器内の全圧を 1.0 MPa・G に保つようプロピレンと水素とを連続供給した。得られた重合溶液の溶媒である n-ヘプタンを除去することにより、プロピレン系重合体を得た。

[0149] (比較例 5)

実施例 1 において、触媒種として(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-シクロヘキシルメチル-5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物 a 10〕を 1 マイクロモル、助触媒としてジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを 4 マイクロモル用い、全圧を 0.68 MPa、水素分圧を 0.03 MPa とし、重合温度を 83℃、重合時間を 90 分間とした以外は実施例 1 と同様にしてプロピレン系重合体を 114 g 得た。

[0150] (比較例 6)

実施例 9 において、重合温度を 80℃、重合時間を 15 分間とした以外は実施例 9 と同様にしてプロピレン系重合体を 186 g 得た。

[0151] (比較例 7)

比較例 6 において、触媒種として (1, 2'-メチルフェニルシリレン) (2, 1'-メチルフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物 a 1 1〕を 0.5 マイクロモル、助触媒としてメチルアルミノキサン 500 マイクロモル、トリイソブチルアルミニウム 0.2 ミリモル用い、重合時間を 30 分間とした以外は比較例 6 と同様にしてプロピレン系重合体を 65 g 得た。

[0152] (比較例 8)

実施例 1 において、触媒種として遷移金属化合物 a 1 を (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド〔遷移金属化合物 a 1 2〕に変更し、全圧を 0.85 MPa、重合温度を 40℃、重合時間を 19 分間とした以外は実施例 1 と同様にしてプロピレン系重合体を 128 g 得た。

[0153]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
[mmmm]	mol%	40.4	35.9	33.4	32.4	40.9	37.9	34.0	37.6	40.9	32.9	37.6	40.4	37.0	30.4	49.6	44.4	48.3	45.4	35.2	39.7	20.5	8.3
	mol%	58.9	54.5	52.6	50.9	58.9	56.7	52.9	56.2	58.9	52.0	56.0	58.5	55.4	49.4	65.9	61.9	64.6	62.4	54.0	58.1	39.4	25.7
(mm) ² (π)/(π) ²		1.20	1.02	0.96	0.85	1.26	1.12	0.98	1.09	1.18	0.98	1.18	1.18	1.12	0.81	1.59	1.37	1.57	1.44	1.07	1.18	0.60	0.30
2,1-結合分率		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-結合分率		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
η		0.90	0.88	0.91	0.94	0.61	0.57	0.62	0.47	0.46	0.42	0.38	0.37	0.31	0.30	0.90	0.90	0.60	0.29	0.29	0.27	0.55	0.88
Mw/Mn		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔH-D (全体)		19.9	12.5	10.7	9.0	25.9	16.4	11.3	19.1	27.5	17.7	24.6	27.8	26.1	10.5	41.1	30.5	40.4	40.2	17.0	28.1	1.2	0.0
ΔH-D (20~65℃の範囲)		18.8	12.5	10.7	8.9	21.3	15.8	11.3	17.1	21.6	17.1	22.8	22.3	20.9	9.5	19.1	22.1	17.5	19.1	16.3	20.7	1.2	0.0
ΔH-Dの割合 (20~65℃の範囲)		95	100	100	99	82	97	100	90	79	97	93	80	80	91	46	72	43	48	96	74	100	—
ΔH-D (65℃を超え180℃以下の範囲)		1.1	0.0	0.0	0.1	4.6	0.6	0.0	2.0	5.9	0.6	1.8	5.5	5.2	1.0	22.0	8.4	22.9	21.1	0.7	7.4	0.0	0.0
ΔH-D (20~65℃の範囲) における融点(Tm-D)		52.0	51.2	53.0	49.2	49.6	51.1	52.0	50.5	46.9	52.5	50.8	50.3	48.2	51.4	51.3	50.5	54.7	50.7	51.4	51.2	52.7	—
ΔH-D (65℃を超え180℃以下の範囲) における融点(Tm-D)		— ^{*2}	—	—	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	—	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	76.1	— ^{*2}	77.0	84.5	— ^{*2}	— ^{*2}	— ^{*2}	—
灰分		140	190	160	130	280	140	180	170	130	270	250	100	180	130	90	130	30	50	180	110	550	160
引張弾性率		30	15	14	13	34	19	14	23	38	13	21	35	21	16	167	75	144	35	16	35	3	2
弾性回復率		91.3	93.1	91.2	89.7	84.0	90.5	88.5	84.6	88.7	85.6	85.0	80.6	88.9	82.9	59.7	79.2	51.3	51.0	53.4	— ^{*1}	27.2	70.0

* 1 : 途中で破断し、測定不可

* 2 : 2 0 ~ 6 5 ℃ の範囲に極大点を有する融解吸熱カーブの値が 6 5 ℃ を超え、1 8 0 ℃ 以下の範囲にあると融解吸熱量が測定されている

[0154] 条件（１）～（４）を満たすプロピレン系重合体を用いた実施例１～１４では、いずれも引張弾性率が５～６５ＭＰａの範囲であり、弾性回復率が８０％以上と高い結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明のプロピレン系重合体は、優れた弾性回復率を有する弾性体となるため、フィルム、シート、繊維、不織布等の成形体やホットメルト接着剤の原料として好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の(1)～(4)を満たすプロピレン系重合体。
- (1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～5.0 dL/g
- (2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量($\Delta H-D$)が3～30 J/g
- (3) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの極大点をピークトップとして定義される融点(T_m-D)が20～65℃の範囲に一つ以上存在する。
- (4) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの20～65℃の範囲の融解吸熱量($\Delta H-D$)が、前記(2)の融解吸熱量($\Delta H-D$)に対して30%以上である。
- [請求項2] 前記融点(T_m-D)が20～65℃の範囲に一つ以上存在し、20～65℃の範囲における前記融解吸熱量($\Delta H-D$)が3～30 J/gである請求項1に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項3] さらに、65℃を超え180℃以下の範囲に融点(T_m-D)を有し、65℃を超え180℃以下における前記融解吸熱量($\Delta H-D$)が1～20 J/gである請求項1又は2に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項4] プロピレン単独重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項5] メソトリアッド分率[m_m]が40～60モル%である請求項4に記載のプロピレン系重合体。

- [請求項6] メソペンタッド分率 $[mmmm]$ が 22～44 モル%である請求項 4 又は 5 に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項7] 下記 (6) を満たす請求項 4～6 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- (6) $0.7 \leq [mm] \times [rr] / [mr]^2 \leq 1.3$
- [請求項8] エチレンおよび炭素数が 4～30 の α -オレフィンからなる群より選ばれる一つ以上の構成単位が 0 モル%を超えて 20 モル%以下含む請求項 1～3 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項9] メソトリアッド分率 $[mm]$ が 50～95 モル%である請求項 8 に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項10] 下記 (7) 及び (8) を満たす請求項 1～9 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- (7) 2, 1-結合分率が 1.0 モル%未満
- (8) 1, 3-結合分率が 0.5 モル%未満
- [請求項11] 分子量分布 (M_w / M_n) が 3.0 以下である請求項 1～10 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項12] 引張弾性率が 5 MPa 以上 65 MPa 以下である請求項 1～11 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項13] 弾性回復率が 80% 以上である請求項 1～12 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項14] 触媒および助触媒に由来する灰分が 300 ppm 以下である請求項 1～13 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項15] 請求項 1～14 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体からなる弾性体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F10/06 (2006.01) i, C08F4/6592 (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)

Int.Cl. C08F10/06, C08F4/6592

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	JP 2001-226498 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 21 August 2001, claims, paragraphs [0008]-[0010], [0014]-[0017], [0064], examples, table 1 & US 7250211 B1, (claims, column 3, lines 41-49, column 6, line 22 to column 7, line 39, column 22, lines 34-67, examples, table 1) & WO 2001/030891 A1 & EP 1231236 A1 & TW 527385 B & CN 1384849 A	1-2, 4-15
X	WO 2016/047699 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 31 March 2016, claims, paragraphs [0012], [0016], [0017], [0022]-[0024], examples & JP 2016-65170 A	1-15
A	WO 2010/018789 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 18 February 2010 & US 2011/0236683 A1 & EP 2314741 A1	1-15



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

"I" 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

01 June 2018 (01.06.2018)

Date of mailing of the international search report

12 June 2018 (12.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008686

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-344833 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 12 December 2000 & US 2005/0043495 A1 & EP 1095951 A1	1-15
A	JP 2002-327016 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 15 November 2002 & JP 5-97933 A & JP 2004-2878 A	1-15
A	JP 2010-265473 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 25 November 2010 & US 2005/0043495 A1 & EP 1095951 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F10/06(2006.01)i, C08F4/6592(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. C08F10/06, C08F4/6592

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

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 2001-226498 A (出光石油化学株式会社) 2001.08.21, 特許請求の範囲、段落 [0008] ~ [0010]、[0014] ~ [0017]、[0064]、実施例、第1表 & US 7250211 B1 (Claims, Column3 Line41-Column Line49, Column6 Line22-Column7 Line39, Column22 Lines34-67, Examples, Table1) & WO 2001/030891 A1 & EP 1231236 A1 & TW 527385 B & CN 1384849 A	1-2, 4-15

☒ 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

01.06.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

柳本 航佑

4 J

5080

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	WO 2016/047699 A1 (出光興産株式会社) 2016.03.31, 特許請求の範囲、段落 [0012]、[0016]、[0017]、[0022] ～ [0024]、実施例 & JP 2016-65170 A	1-15
A	WO 2010/018789 A1 (出光興産株式会社) 2010.02.18, & US 2011/0236683 A1 & EP 2314741 A1	1-15
A	JP 2000-344833 A (出光石油化学株式会社) 2000.12.12, & US 2005/0043495 A1 & EP 1095951 A1	1-15
A	JP 2002-327016 A (出光興産株式会社) 2002.11.15, & JP 5-97933 A & JP 2004-2878 A	1-15
A	JP 2010-265473 A (出光興産株式会社) 2010.11.25, & US 2005/0043495 A1 & EP 1095951 A1	1-15