(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
2022年2月3日(03.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/024549 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 232/08* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/021412

(22) 国際出願日： 2021年6月4日(04.06.2021)

(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 2020-130503 2020年7月31日(31.07.2020) JP

(71) 出願人：ポリプラスチックス株式会社 **(POLYPLASTICS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：小松 広行 **(KOMATSU Hiroyuki)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 多田 智之 **(TADA Tomoyuki)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人：正林 真之，外 **(SHOBAYASHI Masayuki et al.)**; 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/024549 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLOOLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称： 環状オレフィン共重合体の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a cycloolefin copolymer is provided in which monomers comprising a norbornene monomer and ethylene can be copolymerized while inhibiting the formation of impurities such as polyethylene and an excessive rise in molecular weight, thereby efficiently producing the cycloolefin copolymer. When polymerizing monomers comprising a norbornene monomer and ethylene in the presence of a metallocene catalyst, the metallocene catalyst is used in combination with an alkylmetal compound, the metallocene catalyst having both a ligand including a cyclopentadiene ring and a structure in which a heteroatom that is N, O, S, or P has combined with both a Group IV transition metal of the periodic table and an sp2 carbon atom.

(57) 要約：ポリエチレン様の不純物の生成と、分子量の過度の上昇とを抑制しつつ、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを共重合させて環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる、環状オレフィン共重合体の製造方法を提供すること。 ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、メタロセン触媒の存在下に重合させる際に、シクロペンタジエン環を含む配位子と、Ｎ、Ｏ、Ｓ、又はＰであるヘテロ原子が周期律表第ＩＶ族遷移金属とｓｐ２炭素とに結合した構造と、を有しているメタロセン触媒と、アルキル金属化合物とを組み合わせて用いる。

明　細　書

発明の名称 ： 環状オレフィン共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 環状オレフィン単独重合体及び環状オレフィン共重合体は、低吸湿性及び高透明性を有し、光ディスク基板、光学フィルム、光学ファイバー等の光学材料の分野をはじめ、様々な用途に使用されている。

代表的な環状オレフィン共重合体として、透明樹脂として広く使用される、環状オレフィンとエチレンとの共重合体がある。環状オレフィンとエチレンとの共重合体は、そのガラス転移温度を環状オレフィンとエチレンとの共重合組成に応じて変えることが可能なため、広い温度領域でガラス転移温度（Ｔｇ）を調整した共重合体を製造することができる（例えば、非特許文献１を参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Ｉｎｃｏｒｏｎａｔａ，Ｔｒｉｔｔｏら、Ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｒｅｖｉｅｗｓ，２００６年、第２５０巻、ｐ．２１２－２４１

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、非特許文献１に記載される方法によっては、環状オレフィンとエチレンとの共重合体を高収率で製造できない問題がある。この問題に対する対策としては、活性の高い触媒を用いて重合を行うことが考えられる。

しかしながら、環状オレフィン共重合体の製造効率を高める目的で、活性

の高い触媒を用いて重合を行うと、生成する共重合体の分子量の制御が難しく、過度に高分子量化した共重合体がしばしば得られる。

また、環状オレフィン共重合体の製造効率を高める目的で、活性の高い触媒を用いて重合を行うと、ポリエチレン様の不純物が生成しやすい場合がある。環状オレフィン共重合体にポリエチレン様の不純物が含まれると、環状オレフィン共重合体を溶媒に溶解させた場合に濁りが生じる。このような現象からも理解できる通り、環状オレフィン共重合体にポリエチレン様の不純物が含まれると、環状オレフィン共重合体の透明性の低下が懸念される。さらに、ポリエチレン様の不純物が生成すると、環状オレフィン共重合体を製造する一般的な製造プロセスにおいて、不溶なポリエチレン様の不純物をろ過・除去するという製造コストの増大を招くプロセスが必要である。

[0005] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、ポリエチレン様の不純物の生成と、分子量の過度の上昇とを抑制しつつ、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを共重合させて環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる、環状オレフィン共重合体の製造方法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、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを、メタロセン触媒の存在下に重合させる際に、シクロペンタジエン環を含む配位子と、Ｎ、Ｏ、Ｓ、又はＰであるヘテロ原子が周期律表第ＩＶ族遷移金属とｓｐ２炭素とに結合した構造と、を有しているメタロセン触媒と、アルキル金属化合物とを組み合わせて用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0007] （１）ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体の製造方法であって、

少なくとも、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことと、

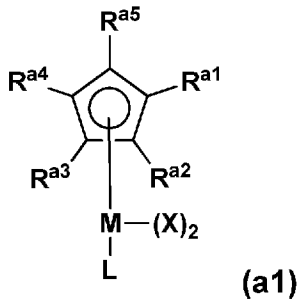
重合容器内のモノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物との存在下に重合させることと、を含み、

アルキル金属化合物が、ＡＩ原子に結合するアルキル基を少なくとも１つ有するアルキルアルミニウム化合物、及びＺｎ原子に結合するアルキル基を少なくとも１つ有するアルキル亜鉛化合物の少なくとも一方を含み、

メタロセン触媒が、シクロペンタジエン環を含む配位子と、Ｎ、Ｏ、Ｓ、又はＰであるヘテロ原子が周期律表第ＩＶ族遷移金属とｓｐ２炭素とに結合した構造と、を有している、製造方法。

[0008] （２）メタロセン触媒が、下記式（ａ１）：

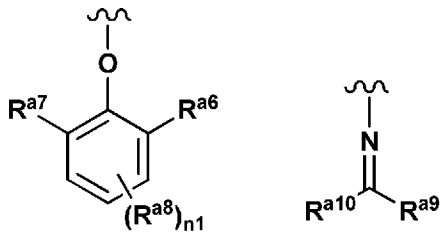
[化1]



(a1)

（式（ａ１）中、Ｍは、Ｔｉ、Ｚｒ、又はＨｆであり、R^{a1}～R^{a5}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、R^{a1}～R^{a5}のうちの５員環上で隣接する２つの基は相互に結合して環を形成してもよく、Ｘは、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又はハロゲン原子であり、Ｌは下記式（ａ１ａ）又は式（ａ１ｂ）：

[化2]



(a1a) (a1b)

で表される基であり、

式（ａ１ａ）中、Ｒａ６～Ｒａ８は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、ｎ１は０～３の整数であり、

式（ａ１ｂ）中、Ｒａ９、及びＲａ１０は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、Ｒａ９、及びＲａ１０の２つの基は相互に結合して環を形成してもよい。）

で表されるメタロセン化合物である、（１）に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0009] （３）周期律表第ＩＶ族遷移金属がＴｉである、（１）又は（２）に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0010] （４）モノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物と、アルミノキサン及びボレート化合物の少なくとも一方との存在下に重合させる、（１）～（３）のいずれか１つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0011] （５）モノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物と、アルミノキサンとの存在下に重合させる、（１）～（４）のいずれか１つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0012] （６）アルキルアルミニウム化合物が、ＡＩ原子に結合する炭素原子数２以上８以下の分岐鎖アルキル基を少なくとも１つ有し、アルキル亜鉛化合物が、Ｚｎ原子に結合する炭素原子数２以上８以下の分岐鎖アルキル基を少なく

とも１つ有する、（１）～（５）のいずれか１つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0013] （７）アルキル金属化合物が、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライド、及びジアルキル亜鉛からなる群より選択される１種以上を含む、（１）～（６）のいずれか１つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0014] （８）アルキル金属化合物が、トリアルキルアルミニウム、及び／又はジアルキルアルミニウムハイドライドを含む、（７）に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[0015] （９）環状オレフィン共重合体の試料を、ＪＩＳ　Ｋ７１２１に記載の方法に従って、窒素雰囲気下、昇温速度２０℃/分の条件で示差走査熱量計による測定を行って得られたＤＳＣ曲線が、１００℃～１４０℃の範囲内にポリエチレン様の不純物に由来する融点のピークを有さない、（１）～（８）のいずれか１つに記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ポリエチレン様の不純物の生成と、分子量の過度の上昇とを抑制しつつ、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを共重合させて環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる、環状オレフィン共重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] ≪環状オレフィン共重合体の製造方法≫

環状オレフィン共重合体の製造方法では、ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体を製造する。

当該製造方法は、

少なくとも、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことと、

重合容器内のモノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物との存

在下に重合させることと、を含む。

以下、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことを仕込み工程とも称する。また、重合容器内のモノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物との存在下に重合させることを重合工程とも称する。

[0018] 重合容器内のモノマーは、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物との存在下に重合される。

重合に使用されるメタロセン触媒は、シクロペンタジエン環を含む配位子と、Ｎ、Ｏ、Ｓ、又はＰであるヘテロ原子が周期律表第ＩＶ族遷移金属とｓｐ２炭素とに結合した構造と、を有する。

[0019] 一般的に、エチレンと、ノルボルネン単量体とを、高活性な触媒の存在下に共重合させる場合、過度に分子量の高い共重合体が得られたり、エチレン同士の重合が進行しやすく、ポリエチレン様の不純物が生成したりしやすい。

[0020] しかし、エチレンと、ノルボルネン単量体とを重合する際に、アルキル金属化合物の存在下に上記の所定の構造を有するメタロセン触媒を用いると、共重合体の分子量の過度の上昇と、ポリエチレン様の不純物の生成とを抑制しつつ環状オレフィン共重合体を良好な収率で製造しやすい。アルキル金属化合物については詳細に後述する。

[0021] ＜仕込み工程＞

仕込み工程では、ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込む。重合容器には、本発明の目的を阻害しない範囲で、ノルボルネン単量体、及びエチレン以外の他の単量体が仕込まれてもよい。環状オレフィン共重合体における、ノルボルネン単量体に由来する構成単位の比率と、エチレンに由来する構成単位の比率との合計は、典型的には、全構成単位に対して、８０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましく、９８質量％以上がさらに好ましい。

[0022] ノルボルネン単量体、及びエチレン以外の他の単量体は、ノルボルネン単

量体、及びエチレンと共重合可能である限り特に限定されない。かかる他の単量体の、典型的な例としては、α－オレフィンが挙げられる。α－オレフィンは、ハロゲン原子等の少なくとも１種の置換基で置換されていてもよい。

[0023] α－オレフィンとしては、Ｃ３～Ｃ１２のα－オレフィンが好ましい。Ｃ３～Ｃ１２のα－オレフィンは特に限定されないが、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、３－エチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ペンテン、４－エチル－１－ヘキセン、３－エチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、及び１－ドデセン等が挙げられる。中でも、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセンが好ましい。

[0024] 重合溶液へのエチレンの仕込み方は、所望する量のエチレンを重合容器内に仕込める限り特に限定されない。典型的には、エチレンは、重合容器内でのエチレンの仕込み圧力が、０．５ＭＰａ以上であるように重合容器に仕込まれる。エチレンの仕込み圧力は、０．５５ＭＰａ以上が好ましく、０．６ＭＰａ以上がより好ましい。エチレンの仕込み圧力を高くすると、生成ポリマーあたりの触媒の使用量を少なくすることができる。上限について、エチレンの仕込み圧力は、例えば、１０ＭＰａ以下が好ましく、５ＭＰａ以下がより好ましく、３ＭＰａ以下がさらに好ましい。

[0025] 重合容器内には、ノルボルネン単量体、及びエチレンとともに、溶媒が仕込まれてもよい。溶媒としては、重合反応を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。好ましい溶媒としては、例えば炭化水素溶媒や、ハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、取り扱い性や熱安定性、化学的安定性に優れることから炭化水素溶媒が好ましい。好ましい溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、ミネラルオイル、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の炭化水素溶媒や、クロロ

ホルム、メチレンクロライド、ジクロロメタン、ジクロロエタン、及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられる。

[0026] 溶媒中にノルボルネン単量体を仕込む場合の、ノルボルネン単量体の濃度は、下限については、例えば０．５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。上限については、例えば、５０質量％以下が好ましく、３５質量％以下がさらに好ましい。

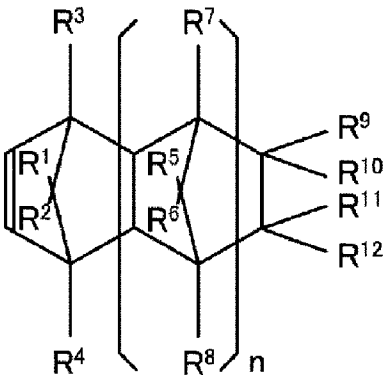
[0027] 以下、ノルボルネン単量体について説明する。

[0028] ［ノルボルネン単量体］

ノルボルネン単量体としては、例えば、ノルボルネン及び置換ノルボルネンが挙げられ、ノルボルネンが好ましい。ノルボルネン単量体は、１種単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0029] 上記置換ノルボルネンは特に限定されず、この置換ノルボルネンが有する置換基としては、例えば、ハロゲン原子、１価又は２価の炭化水素基が挙げられる。置換ノルボルネンの具体例としては、下記一般式（Ｉ）で示される化合物が挙げられる。

[0030] [化3]



（Ｉ）

（式中、Ｒ１～Ｒ１２は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、

Ｒ９とＲ１０、Ｒ１１とＲ１２は、一体化して２価の炭化水素基を形成してもよ

く、

R^9又はR^{10}と、R^{11}又はR^{12}とは、互いに環を形成していてもよい。

また、ｎは、０又は正の整数を示し、

ｎが２以上の場合には、R^5～R^8は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

ただし、ｎ＝０の場合、R^1～R^4及びR^9～R^{12}の少なくとも１個は、水素原子ではない。）

[0031] 一般式（Ｉ）で示される置換ノルボルネンについて説明する。一般式（Ｉ）におけるR^1～R^{12}は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものである。

[0032] R^1～R^8の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；炭素原子数１～２０のアルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なっていてもよく、部分的に異なっていてもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0033] また、R^9～R^{12}の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；炭素原子数１～２０のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等の置換又は無置換の芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、その他アルキル基にアリール基が置換したアラルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なっていてもよく、部分的に異なっていてもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0034] R^9とR^{10}、又はR^{11}とR^{12}とが一体化して２価の炭化水素基を形成する場合の具体例としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等のアルキリデン基等を挙げることができる。

[0035] R^9又はR^{10}と、R^{11}又はR^{12}とが、互いに環を形成する場合には、形成される環は単環でも多環であってもよく、架橋を有する多環であってもよく、二重結合を有する環であってもよく、またこれらの環の組み合わせからな

る環であってもよい。また、これらの環はメチル基等の置換基を有していてもよい。

[0036] 一般式（Ｉ）で示される置換ノルボルネンの具体例としては、５－メチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５，５－ジメチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－エチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－ブチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－エチリデン－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－ヘキシル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－オクチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－オクタデシル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－メチリデン－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－ビニル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－プロペニル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン等の２環の環状オレフィン；

トリシクロ［４．３．０．$1^{2,5}$］デカ－３，７－ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ［４．３．０．$1^{2,5}$］デカ－３－エン；トリシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$］ウンデカ－３，７－ジエン若しくはトリシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$］ウンデカ－３，８－ジエン又はこれらの部分水素添加物（又はシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物）であるトリシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$］ウンデカ－３－エン；５－シクロペンチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－シクロヘキシル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－シクロヘキセニルビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、５－フェニル－ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エンといった３環の環状オレフィン；

テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカ－３－エン（単にテトラシクロドデセンともいう）、８－メチルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカ－３－エン、８－エチルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカ－３－エン、８－メチリデンテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカ－３－エン、８－エチリデンテトラシクロ［４．４

．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エン、８－ビニルテトラシクロ［４，４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エン、８－プロペニル－テトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エンといった４環の環状オレフィン；

８－シクロペンチル－テトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エン、８－シクロヘキシル－テトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エン、８－シクロヘキセニル－テトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エン、８－フェニル－シクロペンチル－テトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカ－３－エン；テトラシクロ［７．４．１^{3,6}．０^{1,9}．０^{2,7}］テトラデカ－４，９，１１，１３－テトラエン（１，４－メタノ－１，４，４ａ，９ａ－テトラヒドロフルオレンともいう）、テトラシクロ［８．４．１^{4,7}．０^{1,10}．０^{3,8}］ペンタデカ－５，１０，１２，１４－テトラエン（１，４－メタノ－１，４，４ａ，５，１０，１０ａ－ヘキサヒドロアントラセンともいう）；ペンタシクロ［６．６．１．１^{3,6}．０^{2,7}．０^{9,14}］－４－ヘキサデセン、ペンタシクロ［６．５．１．１^{3,6}．０^{2,7}．０^{9,13}］－４－ペンタデセン、ペンタシクロ［７．４．０．０^{2,7}．１^{3,6}．１^{10,13}］－４－ペンタデセン；ヘプタシクロ［８．７．０．１^{2,9}．１^{4,7}．１^{11,17}．０^{3,8}．０^{12,16}］－５－エイコセン、ヘプタシクロ［８．７．０．１^{2,9}．０^{3,8}．１^{4,7}．０^{12,17}．１^{13,16}］－１４－エイコセン；シクロペンタジエンの４量体等の多環の環状オレフィンを挙げることができる。

[0037] 中でも、アルキル置換ノルボルネン（例えば、１個以上のアルキル基で置換されたビシクロ［２．２．１］ヘプタ－２－エン）、アルキリデン置換ノルボルネン（例えば、１個以上のアルキリデン基で置換されたビシクロ［２．２．１］ヘプタ－２－エン）が好ましく、５－エチリデン－ビシクロ［２．２．１］ヘプタ－２－エン（慣用名：５－エチリデン－２－ノルボルネン、又は、単にエチリデンノルボルネン）が特に好ましい。

[0038] ＜重合工程＞

重合工程では、重合容器内のモノマーをそれぞれ所定の要件を満たすメタロセン触媒及びアルキル金属化合物の存在下に重合させる。

重合時の温度は特に限定されない。環状オレフィン共重合体の収率が良好であること等から、重合時の温度は、２０℃以上が好ましく、３０℃以上がより好ましく、５０℃以上がさらに好ましく、６０℃以上がさらにより好ましく、７０℃以上が特に好ましい。重合時の温度は８０℃以上であってもよい。

重合時の温度の上限は特に限定されない、重合時の温度の上限は、例えば２００℃以下であってよく、１４０℃以下であってもよく、１２０℃以下であってもよい。

[0039] メタロセン触媒としては、シクロペンタジエン環を含む配位子と、Ｎ、Ｏ、Ｓ、又はＰであるヘテロ原子が周期律表第ＩＶ族遷移金属とｓｐ２炭素とに結合した構造と、を有しているメタロセン化合物を用いる。

かかる触媒を用いることにより、ポリエチレン様の不純物の生成を抑制しつつ、環状オレフィン共重合体を効率良く製造することができる。

なお、本明細書においてｓｐ２炭素とはｓｐ２混成軌道を形成する炭素原子のことを指す。

[0040] メタロセン触媒において、上記のヘテロ原子と、ｓｐ２炭素とには置換基が結合し得るが、ヘテロ原子及びｓｐ２炭素に結合する置換基は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

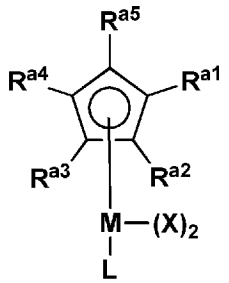
[0041] メタロセン触媒が有するシクロペンタジエン環を含む配位子の好適な例としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ｎ－ブチルシクロペンタジエン、ジ－ｎ－ブチルシクロペンタジエン、ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンタジエン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンタジエン、アダマンチルシクロペンタジエン、モノメチルインデン、ジメチルインデン、トリメチルインデン、テトラメチルインデン、４，５，６，７－テトラヒドロインデン、フルオレン

、５，１０－ジヒドロインデノ［１，２－ｂ］インドール、Ｎ－メチル－５，１０－ジヒドロインデノ［１，２－ｂ］インドール、Ｎ－フェニル－５，１０－ジヒドロインデノ［１，２－ｂ］インドール、５，６－ジヒドロインデノ［２，１－ｂ］インドール、Ｎ－メチル－５，６－ジヒドロインデノ［２，１－ｂ］インドール、及びＮ－フェニル－５，６－ジヒドロインデノ［２，１－ｂ］インドールが挙げられる。

[0042] メタロセン触媒における周期律表第ＩＶ族遷移金属としては、Ｔｉ、Ｚｒ、又はＨｆが好ましく、Ｔｉがより好ましい。

[0043] 上記のメタロセン触媒の好適な例としては、下記式（ａ１）で表されるメタロセン化合物が挙げられる。

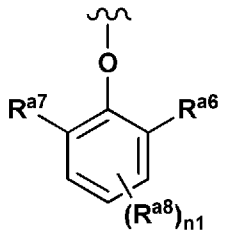
[化4]



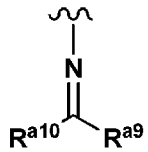
(a1)

[0044] 式（ａ１）中、Ｌは下記式（ａ１ａ）又は式（ａ１ｂ）で表される基である。

[化5]



(a1a)



(a1b)

[0045] 式（ａ１）中、Ｍは、Ｔｉ、Ｚｒ、又はＨｆであり、メタロセン触媒の入

手や製造が容易である点や、触媒の活性の点等からＴｉが特に好ましい。

R^{a1}～R^{a5}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基である。R^{a1}～R^{a5}のうちの５員環上で隣接する２つの基は相互に結合して環を形成してもよい。

Ｘは、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又はハロゲン原子である。

式（ａ１ａ）中、R^{a6}～R^{a8}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、ｎ１は０～３の整数である。

式（ａ１ｂ）中、R^{a9}、及びR^{a10}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基である。

R^{a9}、及びR^{a10}の２つの基は相互に結合して環を形成してもよい。

[0046] 式（ａ１）中、R^{a1}～R^{a5}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基である。

ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基については、有機置換基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の種類は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。ヘテロ原子の具体例としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0047] 有機置換基としては、上記式（ａ１）で表されるメタロセン化合物の生成反応を阻害しない基であれば特に限定されない。例えば、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基、炭素原子数２～２０の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、α－ナフチルカルボニル基、β－ナフチルカルボニル基、炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素基、炭素原子数７～２０のアラルキル基、炭素原子数

３～２０のトリアルキルシリル基、炭素原子数１～２０の炭化水素基で置換されたモノ置換アミノ基、及び炭素原子数１～２０の炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基が挙げられる。

[0048] これらの有機置換基の中では、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数３～８のシクロアルキル基、炭素原子数２～６の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、及び炭素原子数３～１０のトリアルキルシリル基が好ましい。

[0049] 有機置換基の中では、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ｓｅｃ－ブチルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、フェニル基、トリメチルシリル基、及びｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基がより好ましい。

[0050] 無機置換基としては、上記式（ａ１）で表されるメタロセン化合物の生成反応を阻害しない基であれば特に限定されない。

無機置換基の具体例としては、ハロゲン原子、ニトロ基、無置換のアミノ基、及びシアノ基等が挙げられる。

[0051] Ｘは、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又はハロゲン原子である。Ｘとしての、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基の具体例及び好ましい例は、R^{a1}～R^{a5}としての、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

Ｘとしてはハロゲン原子が好ましく、塩素原子、及び臭素原子がより好ましく、塩素原子が特に好ましい。

[0052] 式（ａ１ａ）中、R^{a6}～R^{a8}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、ｎ１は０～３の整数である。ｎ１は０～

３の整数であり、０又は１が好ましく、０がより好ましい。

式（ａ１ａ）中のR^{a6}～R^{a8}についての上記の基の具体例及び好ましい例としては、R^{a1}～R^{a5}についての上記の基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0053] 式（ａ１ａ）で表される基の好ましい例としては、フェノキシ基、２，６－ジメチルフェノキシ基、及び２，６－ジイソプロピルフェノキシ基が挙げられる。

[0054] 式（ａ１ｂ）中、R^{a9}、及びR^{a10}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基である。R^{a9}、及びR^{a10}の２つの基は相互に結合して環を形成してもよい。

R^{a9}、及びR^{a10}としての、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基の具体例及び好ましい例は、R^{a1}～R^{a5}としての、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

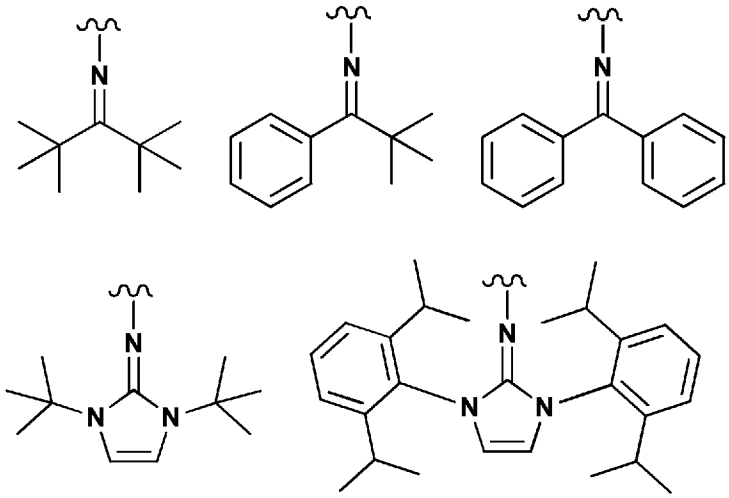
また、炭素原子数１～２０の炭化水素基で置換されたモノ置換アミノ基、及び炭素原子数１～２０の炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基も、有機置換基として好ましい。

式（ａ１ｂ）中のR^{a9}、及びR^{a10}としてのモノ置換アミノ基、又はジ置換アミノ基について、窒素原子に結合する炭素原子数１～２０の炭化水素基の好適な例は、R^{a1}～R^{a5}についての有機置換基の好適な例に含まれる炭化水素基が挙げられる。

Ra^{9}、及びRa^{10}としての、無機置換基の具体例は、Ra^{1}～Ra^{5}としての、無機置換基の具体例同様である。

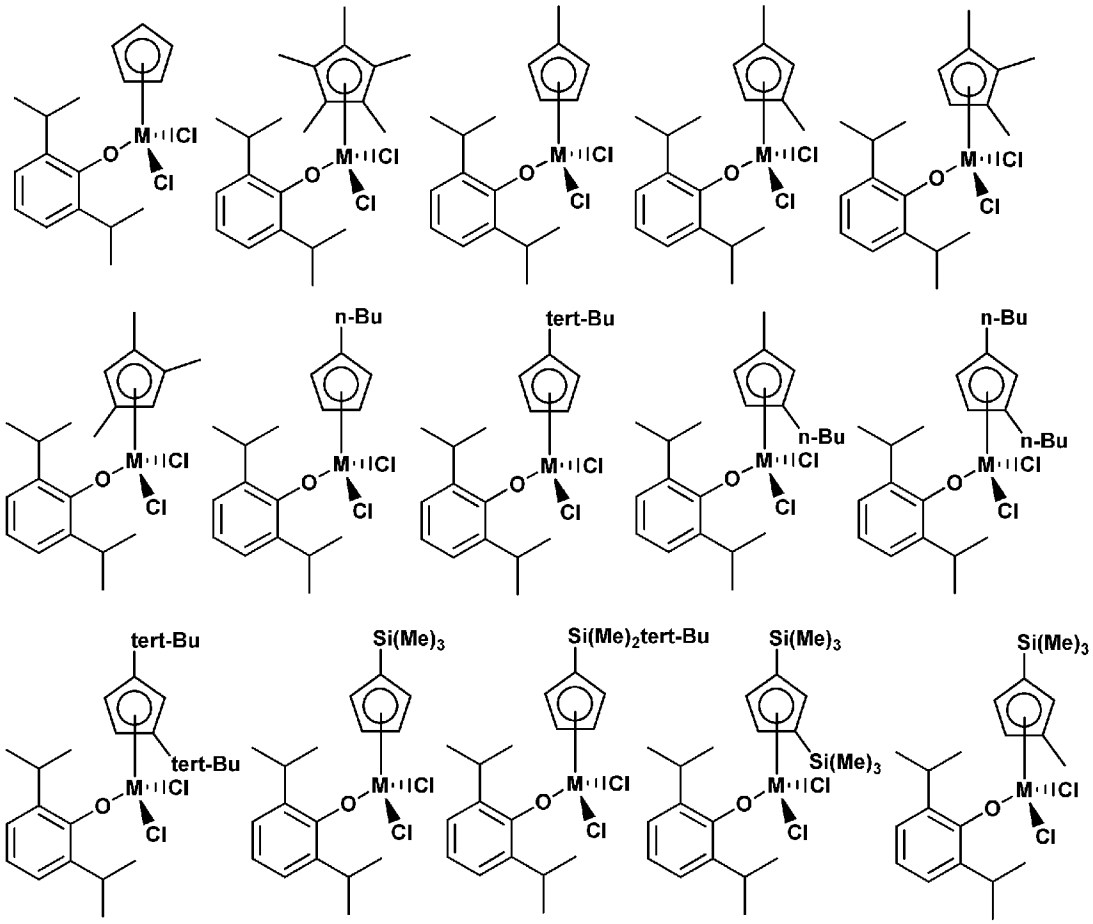
[0055] 式（ａ１ｂ）で表される基の好ましい例としては、以下の基が挙げられる。

[化6]



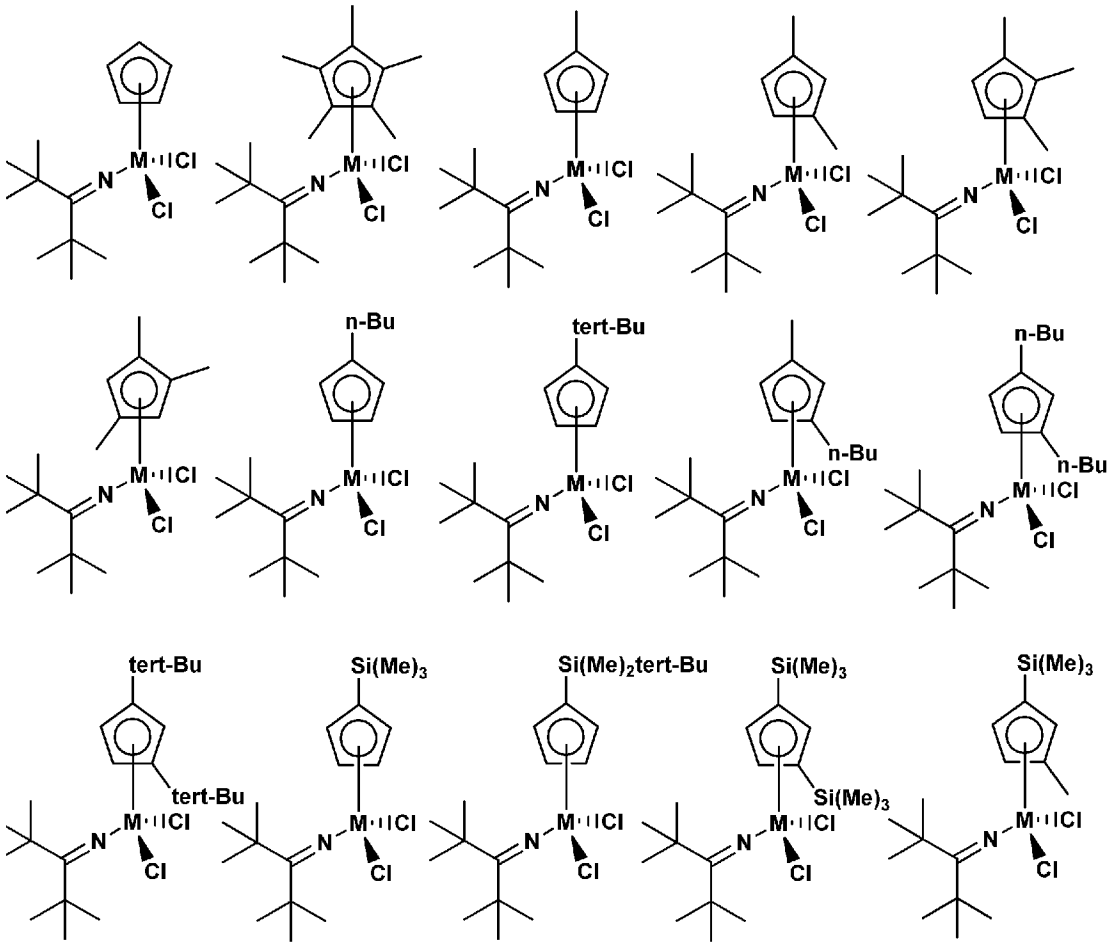
[0056] 以上説明した式（ａ１）で表されるメタロセン化合物の好ましい具体例としては、以下のメタロセン化合物が挙げられる。なお、下記式におけるＭは、式（ａ１）中のＭと同様である。また、下記式中、ｎ－Ｂｕはｎ－ブチル基であり、ｔｅｒｔ－Ｂｕはｔｅｒｔ－ブチル基であり、Ｓｉ（Ｍｅ）$_3$はトリメチルシリル基であり、Ｓｉ（Ｍｅ）$_2$ｔｅｒｔ－ブチルは、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基である。

[化7]



[0057]

[化8]



[0058] 重合容器内のモノマーは、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物との存在下に重合される。

アルキル金属化合物は、ＡＩ原子に結合するアルキル基を少なくとも１つ有するアルキルアルミニウム化合物、及びＺｎ原子に結合するアルキル基を少なくとも１つ有するアルキル亜鉛化合物の少なくとも一方を含む。

上記のメタロセン触媒と、アルキル金属化合物とを組み合わせて用いることにより、ポリエチレン様の不純物の生成と、分子量の過度の上昇とを抑制しつつ、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを共重合させて環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる。

[0059] アルキル金属化合物は、１種を単独で使用されてもよく、２種以上を組み合わせて使用されてもよい。

[0060] アルキルアルミニウム化合物としては、オレフィン類の重合等に従来より用いられている化合物を特に限定なく使用できる。アルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式（ＩＩ）で示される化合物が挙げられる。

$(R^{01})_{z1}AlX_{3-z1}$ （ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、R^{01}は炭素原子数が１～１５のアルキル基であり、Ｘはハロゲン原子又は水素原子であり、ｚ１は１～３の整数である。）

[0061] R^{01}としてのアルキル基の炭素原子数は１～１５であり、所望する効果を得やすい点から１～８がより好ましく、２～８がさらに好ましい。アルキル基の好ましい具体例としては、例えば、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－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等が挙げられる。

[0062] アルキルアルミニウム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ｎ－プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリｎ－ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｓｅｃ－ブチルアルミニウム、トリｎ－ペンチルアルミニウム、トリｎ－ヘキシルアルミニウム、トリｎ－ヘプチルアルミニウム、トリｎ－オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；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、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジｎ－プロピルジメチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルジメチルアルミニウムハイドライド、ジｎ－ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジｓｅｃ－ブチルアルミニウムハイドライド、ジｎ－ペンチルアルミニウムハイドライド、ジｎ－ヘキシルアルミニウムハイドライド、ジｎ－ヘプチルアルミニウムハイドライド、ジｎ－オクチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシドが挙げられる。

[0063] アルキル亜鉛化合物としては、オレフィン類の重合等に従来より用いられている化合物を特に限定なく使用できる。アルキル亜鉛化合物としては、例えば、下記一般式（ＩＩＩ）で示される化合物が挙げられる。

（R^{02}）$_{z2}$ＺｎＸ$_{2-z2}$ （ＩＩＩ）

（式（ＩＩ）中、R^{02}は炭素原子数が１～１５、好ましくは１～８のアルキル基であり、Ｘはハロゲン原子又は水素原子であり、ｚ２は１～３の整数である。）

[0064] R^{02}としてのアルキル基の炭素原子数は１～１５であり、所望する効果を得やすい点から１～８がより好ましく、２～８がさらに好ましい。アルキル基の好ましい具体例としては、例えば、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－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等が挙げられる。

[0065] アルキル亜鉛化合物の具体例としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジｎ－プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジｎ－ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジｓｅｃ－ブチル亜鉛、ジｎ－ペンチル亜鉛、ジｎ－ヘキシル亜鉛、ジｎ－ヘプチル亜鉛、ジｎ－オクチル亜鉛等のジアルキル亜鉛；メチル亜鉛クロリド、エチル亜鉛クロリド、イソブチル亜鉛クロリド等のアルキル亜鉛ハライド；メチル亜鉛ハイドライド、エチル亜鉛ハイドライド、イソブチル亜鉛ハイドライド等のアルキル亜鉛ハイドライドが挙げられる。

[0066] アルキル金属化合物の中では、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライド、及びジアルキル亜鉛からなる群より選択される１種以上が好ましく、トリアルキルアルミニウム、及び／又はジアルキルアルミニウムハイドライドがより好ましい。

[0067] メタロセン触媒とともに使用されるアルキル金属化合物の使用量は、メタロセン触媒１モルに対するアルミニウムのモル数と亜鉛のモル数との合計として、１～５００００モルが好ましく、１０～５００００モルがより好ましい。

[0068] モノマーの重合は、上記のメタロセン触媒と助触媒との存在下に行われる

のが好ましい。助触媒としては、一般的にオレフィンの重合において助触媒として使用されている化合物を特に限定なく用いることができる。助触媒の好適な例としては、アルミノキサン、及びイオン化合物が挙げられる。重合反応が良好に進行しやすい点から、モノマーの重合は、特に、アルミノキサン、及びイオン化合物としてのボレート化合物の少なくとも一方を助触媒として用いて行われるのが好ましく、アルミノキサンを助触媒として用いて行われるのがより好ましい。

[0069] つまり、モノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物と、アルミノキサン及びボレート化合物の少なくとも一方との存在下に重合させるのが好ましく、モノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物と、アルミノキサンとの存在下に重合させるのがより好ましい。

[0070] 上記のメタロセン触媒は、アルミノキサン、及び／又はイオン化合物と混合して、触媒組成物とされるのが好ましい。アルキル金属化合物は、触媒組成物に加えられてもよく、触媒組成物とは別に重合容器に供給されてもよい。

ここで、イオン化合物は、メタロセン触媒との反応によりカチオン性遷移金属化合物を生成させる化合物である。

[0071] 触媒組成物は、メタロセン触媒の溶液を用いて調製されるのが好ましい。メタロセン触媒の溶液に含まれる溶媒は、特に限定されない。好ましい溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、ミネラルオイル、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の炭化水素溶媒や、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロメタン、ジクロロエタン、及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられる。

[0072] 溶媒の使用量は、所望する性能の触媒組成物を製造できる限り特に限定されない。典型的には、メタロセン触媒、アルミノキサン、及びイオン化合物の濃度が、好ましくは０．０００００００１～１００ｍｏｌ／Ｌ、より好ま

しくは０．００００００５～５０ｍｏｌ／Ｌ、特に好ましくは０．０００００００１～２０ｍｏｌ／Ｌである量の溶媒が使用される。

[0073] 触媒組成物の原料を含む液を混合する際、メタロセン触媒中の遷移金属元素のモル数をM_aとし、アルミノキサン中のアルミニウムのモル数をM_{b1}とし、イオン化合物のモル数をM_{b2}とする場合において、（M_{b1}＋M_{b2}）／M_aの値が、好ましくは１～２０００００、より好ましくは５～１００００、特に好ましくは１０～８００００であるように、触媒組成物の原料を含む液が混合されるのが好ましい。

[0074] 触媒組成物の原料を含む液を混合する温度は特に限定されないが、－１００～１００℃が好ましく、－５０～５０℃がより好ましい。

[0075] 触媒組成物を調製するためのメタロセン触媒の溶液と、アルミノキサン、及び／又はイオン化合物との混合は、重合前に、重合容器とは別の装置内で行われてもよく、重合容器において、重合前、又は重合中に行われてもよい。

[0076] 以下、触媒組成物の調製に使用される材料や、触媒組成物の調製条件について説明する。

[0077] ［アルミノキサン］

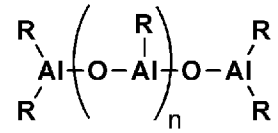
アルミノキサンとしては、従来より種々のオレフィンの重合において助触媒等として使用されている種々のアルミノキサンを特に制限なく用いることができる。典型的には、アルミノキサンは有機アルミノキサンである。

触媒組成物の製造に際して、アルミノキサンは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

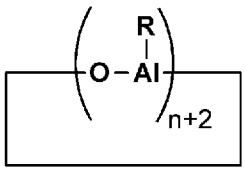
[0078] アルミノキサンとしては、アルキルアルミノキサンが好ましく用いられる。アルキルアルミノキサンとしては、例えば、下記式（ｂ１－１）又は（ｂ１－２）で表される化合物が挙げられる。下記式（ｂ１－１）又は（ｂ１－２）で表されるアルキルアルミノキサンは、トリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。

[0079]

[化9]



(b1-1)



(b1-2)

（式（ｂ１－１）及び式（ｂ１－２）中、Ｒは炭素原子数１～４のアルキル基、ｎは０～４０、好ましくは２～３０の整数を示す。）

[0080] アルキルアルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン及びメチルアルミノキサンのメチル基の一部を他のアルキル基で置換した修飾メチルアルミノキサンが挙げられる。修飾メチルアルミノキサンとしては、例えば、置換後のアルキル基として、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の炭素原子数２～４のアルキル基を有する修飾メチルアルミノキサンが好ましく、特に、メチル基の一部をイソブチル基で置換した修飾メチルアルミノキサンがより好ましい。アルキルアルミノキサンの具体例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルエチルアルミノキサン、メチルブチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサン等が挙げられ、中でも、メチルアルミノキサン及びメチルイソブチルアルミノキサンが好ましい。

[0081] アルキルアルミノキサンは、公知の方法で調製することができる。また、アルキルアルミノキサンとしては、市販品を用いてもよい。アルキルアルミノキサンの市販品としては、例えば、ＭＭＡＯ－３Ａ、ＴＭＡＯ－２００シリーズ、ＴＭＡＯ－３４０シリーズ、固体ＭＡＯ（いずれも東ソー・ファインケム（株）製）やメチルアルミノキサン溶液（アルベマール社製）等が挙げられる。ポリエチレン様の不純物の生成を抑制しやすい点から、固体ＭＡ

Ｏ以外のアルキルアルミノキサンを用いることがより好ましい。

[0082] ［イオン化合物］

イオン化合物は、メタロセン触媒との反応によりカチオン性遷移金属化合物を生成する化合物である。

かかるイオン化合物としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのアニオン、ジメチルフェニルアンモニウムカチオン（$(CH_3)_2N(C_6H_5)H^+$）のような活性プロトンを有するアミンカチオン、$(C_6H_5)_3C^+$のような三置換カルボニウムカチオン、カルボランカチオン、メタルカルボランカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等のイオンを含むイオン性化合物を用いることができる。

[0083] イオン化合物の好適な例としては、ボレートが挙げられる。ボレートの好ましい具体例としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）トリチルボレート、ジメチル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）ボレート、及びＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、Ｎ－メチルジノルマルデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のＮ－メチルジアルキルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが挙げられる。

[0084] また、良好な収率で環状オレフィン共重合体を製造しやすい点から、重合容器内には、メタロセン触媒、又はメタロセン触媒を含む触媒組成物を加える前に、アルミノキサン、１又は複数のフェノール性水酸基と１又は複数のハロゲン原子とを芳香環上に有する芳香族化合物、及びヒンダードフェノールから選択される１種以上を存在させるのが好ましい。

フェノール性水酸基とハロゲン原子とを有する上記の芳香族化合物において、フェノール性水酸基とハロゲン原子とは、単環であっても縮合環であってもよい同一の芳香環上に結合する。

ヒンダードフェノールとは、フェノール性水酸基の２つの隣接位の少なくとも一方に、かさ高い置換基を有するフェノール類である。かさ高い置換基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、及

びｔｅｒｔ－ブチル木等のメチル基以外のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環式基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アミノ基、アルキルチオ基、並びにアリールチオ基等が挙げられる。

[0085] ヒンダードフェノールの具体例としては、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール）、４，４’，４”－（１－メチルプロパニル－３－イリデン）トリス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）、及び１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニルメチル）２，４，６－トリメチルベンゼン等が挙げられる。

これらの中では、分子量が小さく、少量の使用によりヒンダードフェノールの使用による所望する効果を得やすいことから、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）、及び２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールが好ましい。

ヒンダードフェノールは、重合系内でアルキルアルミニウム化合物と反応することにより、環状オレフィン共重合体の収量増に寄与する。このため、ヒンダードフェノールは、アルキルアルミニウムとともに使用されるのが好ましい。また、ヒンダードフェノールは、重合機内でアルキルアルミニウムと混合させて用いられてもよい。重合前にアルキルアルミニウムとヒンダードフェノールとを混合して得た混合物を、重合機内に導入してもよい。

[0086] アルミノキサンについては、触媒組成物の製造方法において説明した通りである。

[0087] メタロセン触媒、又はメタロセン触媒を含む触媒組成物を加える前に、重合容器内にアルミノキサンを加える場合の使用量は、メタロセン触媒１モル

に対するアルミノキサン中のアルミニウムのモル数として、１～１００００００モルが好ましく、１０～１０００００モルがより好ましい。

[0088] 重合は、メタロセン触媒と、アルミノキサンと、ヒンダードフェノールとの存在下、又はメタロセン触媒と、イオン化合物と、ヒンダードフェノールの存在下に行われるのが好ましい。

[0089] 重合条件は、所望する物性の環状オレフィン共重合体が得られる条件であれば、特に限定されず、公知の条件を用いることができる。

触媒組成物の使用量は、その調製に用いられるメタロセン化合物の使用量から導出される。触媒組成物の使用量は、その調製に用いられたメタロセン化合物の質量として、ノルボルネン単量体１モルに対し、０．０００００００１～０．００５モルが好ましく、０．０００００００１～０．０００５モルがより好ましい。

[0090] 重合時間は特に限定されず、所望する収率に達するか、重合体の分子量が所望する程度に上昇するまで重合が行われる。

重合時間は、温度や、触媒の組成や、単量体組成によっても異なるが、典型的には０．０１時間～１２０時間であり、０．１時間～８０時間が好ましく、０．２時間～１０時間がより好ましい。

[0091] 触媒組成物の少なくとも一部、好ましくは全部は、重合容器に連続的に添加されるのが好ましい。

触媒組成物を連続的に添加することにより、環状オレフィン共重合体の連続製造が可能になり、環状オレフィン共重合体の製造コストを低減させることが可能になる。

[0092] 以上説明した方法によれば、ノルボルネン単量体と、エチレンとを含むモノマーを共重合させて、ポリエチレン様の不純物の生成を抑制しつつ、環状オレフィン共重合体を効率良く製造できる。

得られる環状オレフィン共重合体のガラス転移温度は特に限定されないが、例えば１８５℃以下が好ましく、１６０℃以下がより好ましく、１３０℃以下がさらに好ましく、１２０℃以下がさらにより好ましく、１００℃以下

が特に好ましい。

また、上記の方法により製造される環状オレフィン共重合体の試料を、ＪＩＳ　Ｋ７１２１に記載の方法に従って、窒素雰囲気下、昇温速度２０℃／分の条件で示差走査熱量計（ＤＳＣ）により測定した場合、得られたＤＳＣ曲線が、ポリエチレン様の不純物に由来する融点（融解エンタルピー）のピークを有さないことが好ましい。このことは、環状オレフィン共重合体中のポリエチレン様の不純物が存在しないか極めて少ないことを意味する。なお、環状オレフィン共重合体中にポリエチレン様の不純物が含まれている場合、ＤＳＣ曲線上のポリエチレン様の不純物に由来する融点のピークは、一般的に１００℃～１４０℃の範囲内に検出される。

[0093] 上記の方法により製造される環状オレフィン共重合体は、ポリエチレン様の不純物の含有量が少なく透明性に優れる。このため、上記の方法により製造される環状オレフィン共重合体は、光学的な機能面や美観の点から高度な透明性が要求される、光学フィルム又は光学シートや、包装材料用のフィルム又はシートの材料等に特に好ましく使用される。

実施例

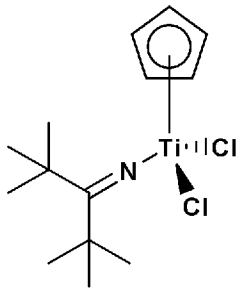
[0094] 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0095] ［実施例１～１９、及び比較例１］

環状オレフィン樹脂組成物を製造するに際し、実施例、及び比較例において、メタロセン触媒として下記のＣ１を用いた。

[0096]

[化10]



(C1)

[0097] 実施例、及び比較例において、助触媒として６．５質量％（Ａｌ原子の含有量として）ＭＭＡＯ－３Ａトルエン溶液（［（CH_3）$_{0.7}$（ｉｓｏ－C_4H_9）$_{0.3}$ＡｌＯ］$_n$で表されるメチルイソブチルアルミノキサンの溶液、東ソー・ファインケム（株）製、なお全Ａｌに対して６ｍｏｌ％のトリメチルアルミニウムを含有する）を用いた。

[0098] よく乾燥させた、撹拌子を含む１５０ｍＬステンレス製オートクレーブに、トルエン及び９０ｍｍｏｌの２－ノルボルネンを加えた。次いで、表１に記載の量の助触媒と、表１に記載の種類及び量のアルキル金属化合物をオートクレーブに加えた。なお、比較例ではアルキル金属化合物を用いなかった。

重合温度９０℃になるまでオートクレーブを加熱した後、メタロセン触媒溶液を、メタロセン触媒量が０．０８μｍｏｌとなるように添加した。メタロセン触媒溶液はトルエンを用いて調製された。次いでゲージ圧０．６ＭＰａのエチレン圧をかけた後、３０秒後を重合開始点とした。

なお、エチレン圧をかける直前のモノマー溶液の全量は、８０ｍＬとした。

重合開始から１５分後、エチレン供給を停止し、注意深く圧力を常圧に戻した後、反応溶液中にイソプロピルアルコールを加えて反応を停止させた。その後、アセトン３００ｍＬ、メタノールあるいはイソプロピルアルコール２００ｍＬ、塩酸５ｍＬの混合溶媒に重合溶液を投入して共重合体を沈殿化

させた。共重合体を吸引濾過にて回収し、アセトン、メタノールで洗浄後、共重合体を１１０℃で１２時間真空乾燥を行い、ノルボルネンとエチレンとの共重合体を得た。

触媒の使用量と、共重合体の取得量とから算出される、触媒１ｇ当たりの共重合体収量（ｇ）を、表１に記す。

[0099] また、以下の方法に従い、ガラス転移温度及び分子量の測定と、ポリエチレン様の不純物を確認するための不純物熱分析及び濁り試験とを行った。濁り試験の結果、いずれの実施例及び比較例でも濁りは観察されなかった。また、ガラス転移温度及び分子量の測定結果と不純物熱分析の結果とを、表１に記す。

[0100] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

ＤＳＣ法（ＪＩＳ　Ｋ７１２１記載の方法）によって、環状オレフィン共重合体のＴｇを測定した。

ＤＳＣ装置：示差走査熱量計（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ社製　ＤＳＣ－Ｑ１０００）

測定雰囲気：窒素

昇温条件：２０℃／分

[0101] ＜分子量測定＞

数平均分子量（Ｍｎ）、及び重量平均分子量（Ｍｗ）を以下の測定条件に従って、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

装置：Ｍａｌｖｅｒｎ社製　Ｖｉｓｃｏｔｅｋ　ＴＤＡ３０２検出器＋Ｐｕｍｐ　ａｕｔｏｓａｍｐｌｅｒ装置

検出器：ＲＩ

溶媒：トルエン

カラム：東ソー社製　ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＨＲ－Ｍ（３００ｍｍ×７．８ｍｍφ）

流速：１ｍＬ／分

温度：７５℃

試料濃度：２．５ｍｇ／ｍＬ

注入量：１００μＬ

標準試料：単分散ポリスチレン

[0102] ＜不純物熱分析＞

ガラス転移温度の測定により得られたＤＳＣ曲線において、１００℃～１４０℃の範囲内に観察されるポリエチレン様の不純物に由来のする融点のピーク面積から発熱量（ｍＪ/ｍｇ）を算出した。算出された発熱量が大きいほど、ポリエチレン様の不純物の含有量が多い。

なお、表１中のＮＤは、ＤＳＣ曲線上においてポリエチレン様の不純物に由来する融点のピークが検出されないことを示す。

[0103] ＜濁り試験＞

得られた環状オレフィン共重合体０．１ｇを、トルエン１０ｇに溶解させた後、溶液における濁りの有無を観察した。濁りが認められた場合、環状オレフィン共重合体にポリエチレン様の不純物が含まれる。濁りが認められなかった場合、環状オレフィン共重合体にポリエチレン様の不純物が含まれない。

[0104] 表１中、Ｅｔはエチル基であり、ｉＰｒはイソプロピル基であり、ｉＢｕはイソブチル基であり、Ｏｃｔはオクチル基である。

[表1]

	アルキル金属化合物		助触媒／遷移金属モル比	Mn×10 ^{3}	Mw×10 ^{3}	触媒1gあたりの共重合体収量 g／g	Tg ℃	不純物熱分析 mJ／mg
	種類	量 μmol						
実施例1	$ZnEt_2$	40	10000	154	312	22200	96	ND
実施例2	$ZnEt_2$	200	10000	43	84	19600	90	ND
実施例3	Zn^iPr_2	40	10000	143	256	14200	93	ND
実施例4	Zn^iPr_2	200	10000	79	177	34500	94	ND
実施例5	Al^iBu_3	40	10000	210	483	34000	94	ND
実施例6	Al^iBu_3	200	10000	251	506	31400	95	ND
実施例7	$AlEt_3$	40	10000	126	323	25700	97	ND
実施例8	$AlEt_3$	200	10000	62	137	10900	94	ND
実施例9	Al^iBu_2H	100	10000	128	288	27600	101	ND
実施例10	Al^iBu_2H	200	10000	149	300	34400	92	ND
実施例11	Al^iBu_2H	400	10000	117	275	25900	93	ND
実施例12	$AlEt_2Cl$	100	10000	159	362	23400	97	ND
実施例13	$AlEt_2Cl$	200	10000	106	258	23200	93	ND
実施例14	$AlEt_2Cl$	400	10000	62	164	9300	97	ND
実施例15	Al^iBu_2H	30	30000	88	169	18900	93	ND
実施例16	Al^iBu_2H	60	30000	87	156	17300	95	ND
実施例17	Al^iBu_2H	180	30000	66	127	11600	91	ND
実施例18	Al^iBu_2H	400	30000	62	112	9600	100	ND
実施例19	Al^iBu_2H	1000	30000	45	87	12100	99	ND
比較例1	－	－	10000	324	554	33700	105	ND

[0105] ［実施例２０、及び比較例２］

２－ノルボルネンの仕込み量を４５ｍｍｏｌに変えることと、エチレンの仕込み圧力をゲージ圧０．９ＭＰａに変えることと、メタロセン触媒量を０．５μｍｏｌに変えることと、アルキル金属化合物の種類及び添加量、並びに助触媒の添加量を表２に記載の量に変えることと、溶媒をデカリンに変えることの他は、実施例１と同様にしてノルボルネンとエチレンとの共重合体を得た。

なお、比較例２では、アルキル金属化合物を用いなかった。

触媒の使用量と、共重合体の取得量とから算出される、触媒１ｇ当たりの共重合体収量（ｇ）を、表２に記す。

[0106] 実施例１と同様にガラス転移温度及び分子量の測定と、ポリエチレン様の不純物を確認するための不純物熱分析及び濁り試験とを行った。濁り試験の

結果、いずれの実施例及び比較例でも濁りは観察されなかった。また、ガラス転移温度、分子量及び不純物熱分析の測定結果を、表２に記す。

[表2]

	アルキル金属化合物		助触媒／遷移金属モル比	$Mn\times10^{-3}$	$Mw\times10^{-3}$	触媒1gあたりの共重合体収量 g／g	Tg ℃	不純物熱分析 mJ/mg
	種類	量 μmol						
実施例20	$Al^{i}Bu_2H$	200	3000	28	117	1900	54	ND
比較例2	－	－	3000	51	236	2200	55	ND

[0107] 実施例１～１９と、比較例１との比較、又は実施例２０と、比較例２との比較によれば、前述の所定の要件を満たすメタロセン触媒と、前述の所定の要件を満たすアルキルアルミニウム化合物又はアルキル亜鉛化合物との共存下に、ノルボルネン単量体とエチレンとを含むモノマーを共重合することにより、ノルボルネン単量体とエチレンとを含むモノマーをメタロセン触媒のみの存在下で共重合することにより、ポリエチレン様の不純物の生成と、分子量の過度の上昇とを抑制しつつ、ノルボルネンとエチレンとの共重合体を効率良く得ることができることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ノルボルネン単量体由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とを含む環状オレフィン共重合体の製造方法であって、

少なくとも、前記ノルボルネン単量体と、エチレンとをモノマーとして重合容器内に仕込むことと、

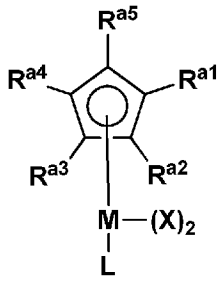
前記重合容器内の前記モノマーを、メタロセン触媒と、アルキル金属化合物との存在下に重合させることと、を含み、

前記アルキル金属化合物が、ＡＩ原子に結合するアルキル基を少なくとも１つ有するアルキルアルミニウム化合物、及びＺｎ原子に結合するアルキル基を少なくとも１つ有するアルキル亜鉛化合物の少なくとも一方を含み、

前記メタロセン触媒が、シクロペンタジエン環を含む配位子と、Ｎ、Ｏ、Ｓ、又はＰであるヘテロ原子が周期律表第ＩＶ族遷移金属とｓｐ２炭素とに結合した構造と、を有している、製造方法。

[請求項2] 前記メタロセン触媒が、下記式（ａ１）：

[化1]

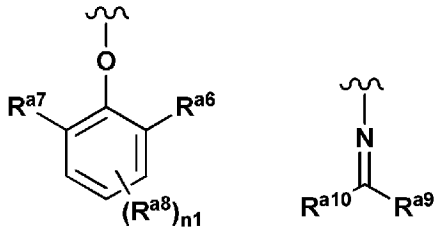


(a1)

（式（ａ１）中、Ｍは、Ｔｉ、Ｚｒ、又はＨｆであり、R^{a1}～R^{a5}は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、R^{a1}～R^{a5}のうちの５員環上で隣接する２つの基は相互に結合して環を形成してもよく、Ｘは、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又はハロゲン原子であり

、Ｌは下記式（ａ１ａ）又は式（ａ１ｂ）：

[化2]



で表される基であり、

式（ａ１ａ）中、Ｒａ６～Ｒａ８は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、ｎ１は０～３の整数であり、

式（ａ１ｂ）中、Ｒａ９、及びＲａ１０は、それぞれ独立に、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の有機置換基、又は無機置換基であり、Ｒａ９、及びＲａ１０の２つの基は相互に結合して環を形成してもよい。）

で表されるメタロセン化合物である、請求項１に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項3] 前記周期律表第ＩＶ族遷移金属がＴｉである、請求項１又は２に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項4] 前記モノマーを、前記メタロセン触媒と、前記アルキル金属化合物と、アルミノキサン及びボレート化合物の少なくとも一方との存在下に重合させる、請求項１～３のいずれか１項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項5] 前記モノマーを、前記メタロセン触媒と、前記アルキル金属化合物と、前記アルミノキサンとの存在下に重合させる、請求項１～４のいずれか１項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記アルキルアルミニウム化合物が、ＡＩ原子に結合する炭素原子数２以上８以下の分岐鎖アルキル基を少なくとも１つ有し、前記アルキル亜鉛化合物が、Ｚｎ原子に結合する炭素原子数２以上８以下の分岐鎖アルキル基を少なくとも１つ有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記アルキル金属化合物が、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライド、及びジアルキル亜鉛からなる群より選択される１種以上を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項8] 前記アルキル金属化合物が、トリアルキルアルミニウム、及び／又はジアルキルアルミニウムハイドライドを含む、請求項７に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項9] 前記環状オレフィン共重合体の試料を、ＪＩＳ　Ｋ７１２１に記載の方法に従って、窒素雰囲気下、昇温速度２０℃/分の条件で示差走査熱量計による測定を行って得られたＤＳＣ曲線が、１００℃～１４０℃の範囲内にポリエチレン様の不純物に由来する融点のピークを有さない、請求項１～８のいずれか１項に記載の環状オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/021412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08F4/6592(2006.01)i, C08F210/02(2006.01)i, C08F232/08(2006.01)i
FI: C08F4/6592, C08F210/02, C08F232/08
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. C08F4, 6-246

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-63409 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 15 March 2007 (2007-03-15), claims, paragraphs [0024]-[0035], [0042], example 1	1-5
Y	JP 2019-116604 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 18 July 2019 (2019-07-18), claims, paragraphs [0072], [0100], [0108], examples 3, 8, 9	1-5
Y	JP 2007-314806 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 06 December 2007 (2007-12-06), example 12	1-5
Y	JP 2006-057105 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 02 March 2006 (2006-03-02), examples 1-5	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04.08.2021	17.08.2021
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/JP2021/021412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 108864337 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 23 November 2018 (2018-11-23), claims, paragraph [0065], examples 12-14	1-5 1-5
X Y	CN 104693327 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 10 June 2015 (2015-06-10), claims, pp. 4, 5, examples 1-5, 17	1, 3-5 1, 3-5
X	CN 101077896 A (PETROCHINA CO., LTD.) 28 November 2007 (2007-11-28), claims, paragraph [0024], examples 15, 17	1-5
Y	CN 101077879 A (PETROCHINA CO., LTD.) 28 November 2007 (2007-11-28), claims, examples 2, 4	1-5
A	JP 2015-221874 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 10 December 2015 (2015-12-10), entire text	1-5
A	JP 2000-514116 A (BAYER AG) 24 October 2000 (2000-10-24), entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/021412

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-63409 A	15.03.2007	WO 2007/026743 A1	
JP 2019-116604 A	18.07.2019	(Family: none)	
JP 2007-314806 A	06.12.2007	US 5559199 A example 12 EP 678530 A1 KR 10-1995-0032326 A CN 1112570 A TW 312696 B	
JP 2006-057105 A	02.03.2006	US 6451946 B1 examples 1-5 KR 10-2000-0048045 A CN 1270179 A	
CN 108864337 A	23.11.2018	(Family: none)	
CN 104693327 A	10.06.2015	(Family: none)	
CN 101077896 A	28.11.2007	(Family: none)	
CN 101077879 A	28.11.2007	(Family: none)	
JP 2015-221874 A	10.12.2015	WO 2015/178144 A1 TW 201609821 A	
JP 2000-514116 A	24.10.2000	US 6156857 A entire document EP 909281 A1 CN 1229410 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/021412

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 210/02(2006.01)i; C08F 232/08(2006.01)i
FI: C08F4/6592; C08F210/02; C08F232/08

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））

C08F4,6-246

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2007-63409 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 15.03.2007 (2007-03-15) 特許請求の範囲、[0024]-[0035][0042]、実施例１	1-5
Y	JP 2019-116604 A (ポリプラスチックス株式会社) 18.07.2019 (2019-07-18) 特許請求の範囲、[0072][0100][0108]、実施例３、８、９	1-5
Y	JP 2007-314806 A (三井化学株式会社) 06.12.2007 (2007-12-06) 実施例１２	1-5
Y	JP 2006-057105 A (住友化学株式会社) 02.03.2006 (2006-03-02) 実施例１－５	1-5
X Y	CN 108864337 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 23.11.2018 (2018-11-23) 特許請求の範囲、[0065]、実施例12-14	1-5 1-5

☑ 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抵触するものではなく、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
04.08.2021	17.08.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
渡辺　陽子 4J 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	CN 104693327 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 10.06.2015 (2015-06-10) 特許請求の範囲、4-5頁、実施例1-5,17	1,3-5
Y		1,3-5
X	CN 101077896 A (PETROCHINA CO., LTD.) 28.11.2007 (2007-11-28) 特許請求の範囲、[0024]、実施例15,17	1-5
Y	CN 101077879 A (PETROCHINA CO., LTD.) 28.11.2007 (2007-11-28) 特許請求の範囲、実施例2,4	1-5
A	JP 2015-221874 A (ポリプラスチックス株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) 全文	1-5
A	JP 2000-514116 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 24.10.2000 (2000-10-24) 全文	1-5

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/021412

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-63409 A	15.03.2007	WO 2007/026743 A1	
JP 2019-116604 A	18.07.2019	（ファミリーなし）	
JP 2007-314806 A	06.12.2007	US 5559199 A Example12 EP 678530 A1 KR 10-1995-0032326 A CN 1112570 A TW 312696 B	
JP 2006-057105 A	02.03.2006	US 6451946 B1 Examples1-5 KR 10-2000-0048045 A CN 1270179 A	
CN 108864337 A	23.11.2018	（ファミリーなし）	
CN 104693327 A	10.06.2015	（ファミリーなし）	
CN 101077896 A	28.11.2007	（ファミリーなし）	
CN 101077879 A	28.11.2007	（ファミリーなし）	
JP 2015-221874 A	10.12.2015	WO 2015/178144 A1 TW 201609821 A	
JP 2000-514116 A	24.10.2000	US 6156857 A whole document EP 909281 A1 CN 1229410 A	