

(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  
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/014420 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 297/00 (2006.01) C08F 236/04 (2006.01)  
C08F 210/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/004139
- (22) 国際出願日: 2011年7月22日(22.07.2011)
- (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 2010-173144 2010年7月30日(30.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 昭二郎(KAITA, Shojiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2012/014420 A1

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING CHAIN STRUCTURE IN COPOLYMERS

(54) 発明の名称: 共重合体の連鎖構造を制御する方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for controlling the chain structure in copolymers which is capable of controlling the arrangement of monomer units in copolymers, and of making and separating random copolymers, tapered copolymers, multi-block copolymers, and block copolymers. The disclosed method for controlling the chain structure in copolymers of conjugated diene compounds and non-conjugated olefins controls the insertion of conjugated diene compounds in the presence of non-conjugated olefins, and thus controls the chain structure of the copolymers.

(57) 要約: 共重合体中の単量体単位の配列を制御し、ランダム共重合体、テーパ共重合体、マルチブロック共重合体及びブロック共重合体を作り分けることが可能な共重合体の連鎖構造を制御する方法を提供することを課題とする。共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体の連鎖構造を制御する方法であって、非共役オレフィンの存在下において、共役ジエン化合物の投入を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを、解決手段とする。

## 明 細 書

**発明の名称：共重合体の連鎖構造を制御する方法**

### 技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体の製造方法に関し、特には結果として生じる共重合体中の単量体単位の配列を制御することが可能な共重合体の連鎖構造を制御する方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] チーグラール・ナツタ触媒に代表される触媒系を用いた配位アニオン重合では、オレフィンやジエンの単独重合が可能であることがよく知られている。しかしながら、このような重合反応系では、オレフィンとジエンとを効率良く共重合させることは困難であった。例えば、特表2006-503141号公報（特許文献1）及び特公平2-61961号公報（特許文献2）には、エチレンとジエンとの共重合についての記載があるものの、特殊な有機金属錯体を触媒成分として用いること、得られる重合体は限定的な構造を有していること、触媒活性が低いこと、生成される重合体の分子量が低いこと等の多くの問題があった。

[0003] ところで、2種類以上の単量体を同一の反応系で重合すると、1本の重合体鎖中にそれらの単量体単体を繰り返し単位として含む共重合体が生成され、該共重合体は、単量体単位の配列によってランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等に分けられる。これら共重合体のうち交互共重合体に関しては、特許文献1等によりその製造方法が開示されているが、その他の連鎖構造を有する共重合体の製造方法については報告されていない。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特表2006-503141号公報

特許文献2：特公平2-61961号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明の目的は、共重合体中の単量体単位の配列を制御し、ランダム共重合体、テーパー共重合体、マルチブロック共重合体及びブロック共重合体を作り分けることが可能な共重合体の連鎖構造を制御する方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる重合反応系に、非共役オレフィンの存在下、共役ジエン化合物を投入することにより、共重合体中の単量体単位の配列を制御できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体の連鎖構造を制御する方法であって、非共役オレフィンの存在下において、共役ジエン化合物の投入を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とする。

[0008] なお、共役ジエン化合物の投入方法は、連続投入、分割投入のいずれであってもよく、更には、連続投入及び分割投入を組み合わせてもよい。また、連続投入とは、例えば、一定の添加速度で一定の時間添加することをいう。

[0009] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法の好適例においては、前記共役ジエン化合物が、炭素数4～8の共役ジエン化合物であり、1,3-ブタジエン及びイソプレンよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0010] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法の他の好適例においては、前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンである。ここで、前記非環状オレフィンとしては、炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、該 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン及び1-ブテンが好ましい。

[0011] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法は、前記共役ジエン化合物の投入量を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御するのが好ましい。

[0012] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法は、前記共役ジエン化合物の投入回数を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御するのが好ましい。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、重合反応系に共役ジエン化合物を投入することにより共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる場合、非共役オレフィンの存在下、共役ジエン化合物の投入を制御することで、共重合体中の単量体単位の配列を制御し、ランダム共重合体、テーパー共重合体、マルチブロック共重合体及びブロック共重合体を作り分けることができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]共重合体Aの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートである。

[図2]共重合体Cの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートである。

[図3]共重合体Dの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートである。

[図4]共重合体AのDSC曲線を示す。

[図5]共重合体CのDSC曲線を示す。

[図6]共重合体DのDSC曲線を示す。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法は、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体の連鎖構造を制御する方法であって、非共役オレフィンの存在下において、共役ジエン化合物の投入を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とする。上記した通り、従来の重合反応系では、共重合体中の単量体単位の配列については殆ど報告されていない。そこで、発明者は、重合反応系中への単量体の仕込み方に着目し、共役ジエン化合物の投入の際に、非共役オレフィンを重合反応系中に存在させることにより、共重合体中の単量体単位の配列を制御できることを見出した。従って、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法によれば、ランダム共重合体、テーパー共重合体、マルチブロック共重合体及びブロック共重合体を作り分けることが可能となる。なお、本発明において、重合反応系とは、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの

重合が行われる場所を意味し、具体例としては、反応容器等が挙げられる。

[0016] 具体的には、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる重合反応系に共役ジエン化合物を投入することで、該重合反応系内の単量体の濃度比を制御することが可能となり、その結果、得られる共重合体中の連鎖構造（即ち、単量体単位の配列）を特徴づけることが可能となる。また、共役ジエン化合物の投入の際に、非共役オレフィンが重合反応系中に存在することで、共役ジエン化合物単独重合体の生成を抑制することができる。なお、共役ジエン化合物の投入は、非共役オレフィンの重合を開始した後に行ってもよい。

[0017] 例えば、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法によってブロック共重合体を製造する場合には、あらかじめ非共役オレフィンの重合を開始した重合反応系に、非共役オレフィンの存在下、共役ジエン化合物を連続投入することが有効となる。なお、マルチブロック共重合体を製造する場合には、ブロック共重合体の製造を繰り返し行えばよい。

[0018] また、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法によってテーパー共重合体を製造する場合には、ブロック共重合体の製造方法とランダム共重合体の製造方法の両方を用いることが有効となる。詳細には、（１）あらかじめ非共役オレフィンの重合を開始した重合反応系に、非共役オレフィンの存在下、共役ジエン化合物を投入し、その結果重合した非共役オレフィン-共役ジエン化合物共重合体を含む重合反応系に、共役ジエン化合物を新たに１回以上投入するか、及び／又は、共役ジエン化合物を連続的に投入する方法や、（２）非共役オレフィンの存在下で共役ジエン化合物を１回以上投入するか又は共役ジエン化合物を連続投入し、その結果重合した非共役オレフィン-共役ジエン化合物共重合体を含む重合反応系に共役ジエン化合物を連続投入する方法等を例示できる。また、これらの方法の両方を用いて重合を行っても、テーパー共重合体を合成することが可能である。

[0019] 更に、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法によってランダム共重合体を製造する場合には、共役ジエン化合物と非共役オレフィンの重合を開

始した重合反応系に、非共役オレフィンの存在下、共役ジエン化合物を新たに1回以上投入するか、又は共役ジエン化合物と非共役オレフィンとを重合させる重合反応系に、非共役オレフィンの存在下、共役ジエン化合物を連続的に投入することが有効となる。

[0020] なお、本発明において、ブロック共重合体とは、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分と非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分とからなる共重合体を意味し、マルチブロック共重合体（ブロック共重合体の構造が、 $(A-B)_x$ 、 $A-(B-A)_x$ 及び $B-(A-B)_x$ のとき、 $(A-B)$ 又は $(B-A)$ の構造を複数備えるブロック共重合体）も含まれる。また、テーパー共重合体とは、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分及び非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分の少なくとも一方のブロック部分と、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンの単量体単位が不規則に配列したランダム部分とからなる共重合体を意味し、ランダム共重合体とは、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンの単量体単位が不規則に配列したランダム部分からなる共重合体を意味する。

[0021] ここで、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法によって得られる共重合体について、ブロック共重合体、テーパー共重合体及びランダム共重合体の形成の確認には、示差走査熱量測定（DSC）及び核磁気共鳴（NMR）が主要な測定手段として用いられる。

[0022] なお、示差走査熱量測定（DSC）とは、JIS K 7121-1987に準拠して行われる測定方法である。具体的には、DSCにより共役ジエン化合物の単独重合に由来するガラス転移点や非共役オレフィンの単独重合に由来する結晶化温度が観測できる場合、その共重合体中には、共役ジエン化合物の単量体単位からなるブロック部分や非共役オレフィンの単量体単位からなるブロック部分が形成されていることを示す。また、DSCにより非共役オレフィンの単独重合に由来する結晶化温度が観測されないか、又は非共役オレフィンの単独重合に由来する結晶化温度のピークと比較して幅の広いピークが観測される場合、その共重合体中には、共役ジエン化合物及び非

共役オレフィンの単量体単位が不規則に配列したランダム部分が形成されていることを示す。

[0023] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法は、上述のように重合反応系中への単量体の仕込み方を特定する以外は特に限定されず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の重合方法を用いることができる。

[0024] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法において、単量体として用いる共役ジエン化合物としては、炭素数4～8の共役ジエン化合物が好ましく、具体的には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。また、これら共役ジエン化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] なお、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法においては、共役ジエン化合物の投入を制御する必要があるが、具体的には、共役ジエン化合物の投入量や共役ジエン化合物の投入回数を制御することが好ましい。また、共役ジエン化合物の投入の制御方法は、例えば、コンピュータ等のプログラムで制御する方法や、タイマー等を用いてアナログで制御する方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上述のように、共役ジエン化合物の投入方法は、特に限定されず、連続投入、分割投入等が挙げられる。ここで、共役ジエン化合物を分割投入する場合、該共役ジエン化合物の投入回数は、特に限定されるものではない。

[0026] 一方、単量体として用いる非共役オレフィンとしては、非環状オレフィンであることが好ましく、該非環状オレフィンとしては、炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンであることが好ましい。ここで、上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等が挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレン及び1-ブテンが好ましい。これら非共役オレフィンは、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、オレフィンは、脂肪族不飽和炭化

水素で、炭素-炭素二重結合を1個以上有する化合物を指す。

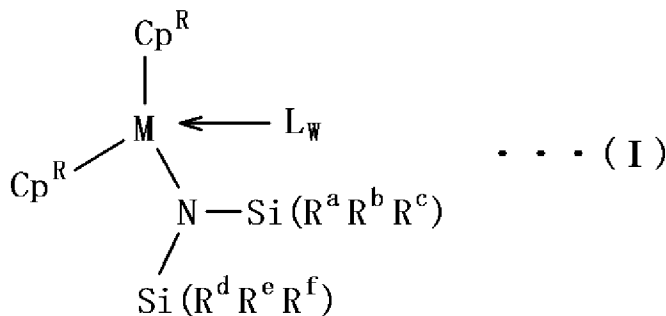
[0027] なお、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法においては、共役ジエン化合物の投入時に、非共役オレフィンが重合反応系に存在していることが必要であるため、非共役オレフィンを重合反応系へ連続的に供給することが好ましい。また、非共役オレフィンの供給方法は、特に限定されるものではない。

[0028] また、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法は、効率よく重合を進行させる観点から、共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの重合を、下記に示す重合触媒又は重合触媒組成物の存在下で行うことが好ましい。また、重合反応に溶媒を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であればよく、例えば、トルエン等が挙げられる。

[0029] <第一の重合触媒組成物>

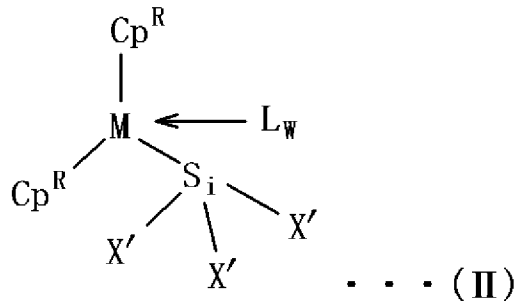
上記重合触媒組成物としては、下記一般式(I)：

[化1]



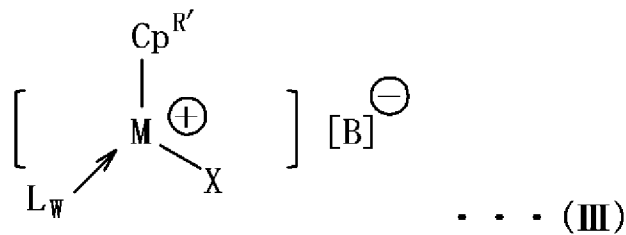
(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp<sup>R</sup>は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、R<sup>a</sup>~R<sup>f</sup>は、それぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基又は水素原子を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0~3の整数を示す)で表されるメタロセン錯体、及び下記一般式(II)：

[化2]



(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp<sup>R</sup>は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、X'は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す) で表されるメタロセン錯体、並びに下記一般式(III) :

[化3]



(式中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp<sup>R'</sup>は、無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示し、[B]<sup>-</sup>は、非配位性アニオンを示す) で表されるハーフメタロセンカチオン錯体からなる群より選択される少なくとも1種類の錯体を含む重合触媒組成物(以下、第一重合触媒組成物ともいう)が好適に挙げられ、該重合触媒組成物は、更に、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等

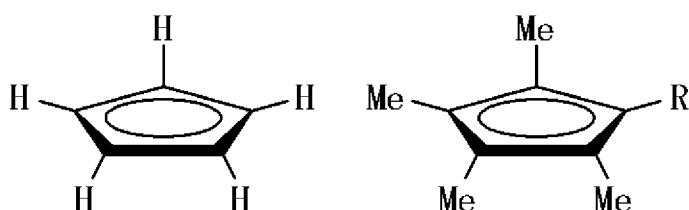
を含んでいてもよい。ここで、メタロセン錯体は、一つ又は二つ以上のシクロペンタジエニル又はその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物であり、特に、中心金属に結合したシクロペンタジエニル又はその誘導体の一つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。なお、重合反応系において、第一重合触媒組成物に含まれる錯体の濃度は0.1~0.0001 mol/lの範囲であることが好ましい。

[0030] 上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体において、式中の $C_p^R$ は、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とする $C_p^R$ は、 $C_9H_{7-X}R_X$ 又は $C_9H_{11-X}R_X$ で示され得る。ここで、 $X$ は0~7又は0~11の整数である。また、 $R$ はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であることが更に好ましく、1~8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、一般式(I)及び式(II)における二つの $C_p^R$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

[0031] 上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体において、式中の $C_p^{R'}$ は、無置換もしくは置換のシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルであり、これらの中でも、無置換もしくは置換のインデニルであることが好ましい。シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $C_p^{R'}$ は、 $C_5H_{5-X}R_X$ で示される。ここで、 $X$ は0~5の整数である。また、 $R$ はそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であること

が更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $C_p^{R'}$ として、具体的には、以下のものが例示される。

[化4]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

[0032] 一般式(III)において、上記インデニル環を基本骨格とする $C_p^{R'}$ は、一般式(I)の $C_p^R$ と同様に定義され、好ましい例も同様である。

[0033] 一般式(III)において、上記フルオレニル環を基本骨格とする $C_p^{R'}$ は、 $C_{13}H_{9-X}R_X$ 又は $C_{13}H_{17-X}R_X$ で示され得る。ここで、Xは0～9又は0～17の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることが更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。

[0034] 一般式(I)、式(II)及び式(III)における中心金属Mは、ランタノイド元素

、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号 57～71 の 15 元素が含まれ、これらのいずれでもよい。中心金属 M としては、サマリウム Sm、ネオジム Nd、プラセオジム Pr、ガドリニウム Gd、セリウム Ce、ホルミウム Ho、スカンジウム Sc 及びイットリウム Y が好適に挙げられる。

[0035] 一般式(I)で表されるメタロセン錯体は、シリルアミド配位子  $[-N(SiR_3)_2]$  を含む。シリルアミド配位子に含まれる R 基 (一般式(I)における  $R^a \sim R^f$ ) は、それぞれ独立して炭素数 1～3 のアルキル基又は水素原子である。また、 $R^a \sim R^f$  のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。 $R^a \sim R^f$  のうち少なくとも一つを水素原子にすることで、触媒の合成が容易になり、また、ケイ素まわりのかさ高さが低くなるため、非共役オレフィンが導入され易くなる。同様の観点から、 $R^a \sim R^c$  のうち少なくとも一つが水素原子であり、 $R^d \sim R^f$  のうち少なくとも一つが水素原子であることが更に好ましい。なお、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0036] 一般式(II)で表されるメタロセン錯体は、シリル配位子  $[-SiX'_3]$  を含む。シリル配位子  $[-SiX'_3]$  に含まれる  $X'$  は、下記で説明される一般式(III)の X と同様に定義される基であり、好ましい基も同様である。

[0037] 一般式(III)において、X は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基及び炭素数 1～20 の炭化水素基からなる群より選択される基である。ここで、上記アルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基等のアリールオキシド基が挙げられ、これらの中でも、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

[0038] 一般式(III)において、X が表すチオラート基としては、チオメトキシ基、

チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオn-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリアルチオラート基が挙げられ、これらの中でも、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

[0039] 一般式(III)において、Xが表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリアルアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビスリアルキルシリルアミド基が挙げられ、これらの中でも、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。

[0040] 一般式(III)において、Xが表すシリル基としては、トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリル(ジメチル)シリル基、トリイソプロピルシリル(ビストリメチルシリル)シリル基等が挙げられ、これらの中でも、トリス(トリメチルシリル)シリル基が好ましい。

[0041] 一般式(III)において、Xが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子又は臭素原子が好ましい。また、Xが表す炭素数1~20の炭化水素基として、具体的には、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、ネオペンチル基、ヘキシル基

、オクチル基等の直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ベンジル基等のアラルキル基等の他；トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基等のケイ素原子を含有する炭化水素基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基等が好ましい。

[0042] 一般式(III)において、Xとしては、ビストリメチルシリルアミド基又は炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。

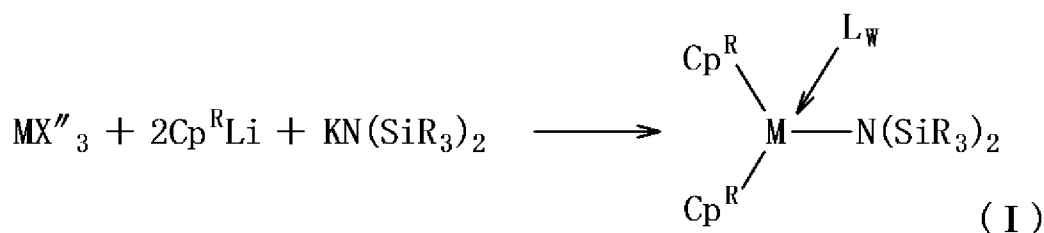
[0043] 一般式(III)において、[B]<sup>-</sup>で示される非配位性アニオンとしては、例えば、4価のホウ素アニオンが挙げられる。該4価のホウ素アニオンとして、具体的には、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル,ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル),フェニル]ボレート、トリデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。

[0044] 上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(I)及び式(II)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、更に0～3個、好ましくは0～1個の中性ルイス塩基Lを含む。ここで、中性ルイス塩基Lとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記錯体が複数の中性ルイス塩基Lを含む場合、中性ルイス塩基Lは、同一であっても異なってもよい。

[0045] また、上記一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、単量体として存在していてもよく、二量体又はそれ以上の多量体として存在していてもよい。

[0046] 上記一般式(I)で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）及びビス(トリアルキルシリル)アミドの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）と反応させることで得ることができる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式(I)で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

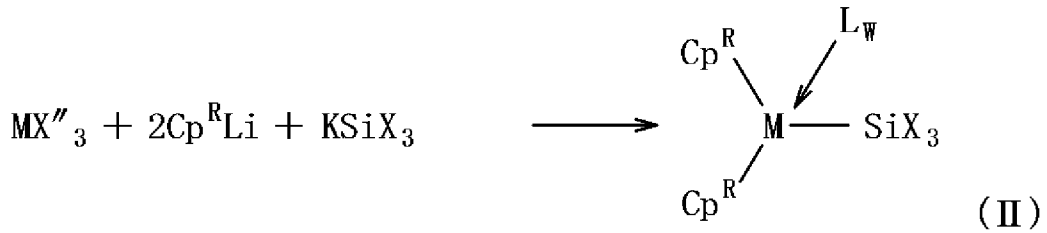
[化5]



(式中、X''はハライドを示す。)

[0047] 上記一般式(II)で表されるメタロセン錯体は、例えば、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド又はイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）及びシリルの塩（例えばカリウム塩やリチウム塩）と反応させることで得ることができる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。以下に、一般式(II)で表されるメタロセン錯体を得るための反応例を示す。

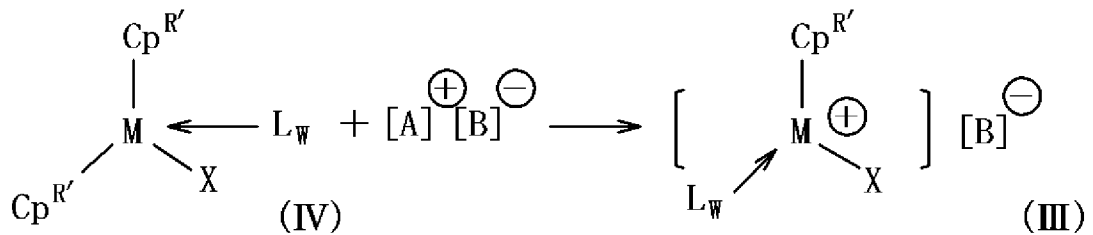
[化6]



(式中、X'' はハライドを示す。)

[0048] 上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体は、例えば、次の反応により得ることができる。

[化7]



[0049] ここで、一般式(IV)で表される化合物において、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Cp<sup>R'</sup>は、それぞれ独立して無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニルを示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Lは、中性ルイス塩基を示し、wは、0～3の整数を示す。また、一般式[A]<sup>+</sup>[B]<sup>-</sup>で表されるイオン性化合物において、[A]<sup>+</sup>は、カチオンを示し、[B]<sup>-</sup>は、非配位性アニオンを示す。

[0050] [A]<sup>+</sup>で表されるカチオンとしては、例えば、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニルカチオンとして、具体的に

は、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N,N-ジアルキルアニリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N,N-ジアルキルアニリニウムカチオンが特に好ましい。

[0051] 上記反応に用いる一般式[A]<sup>+</sup>[B]<sup>-</sup>で表されるイオン性化合物としては、上記の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物であって、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、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。また、一般式[A]<sup>+</sup>[B]<sup>-</sup>で表されるイオン性化合物は、メタロセン錯体に対して0.1~10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。なお、一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を重合反応に用いる場合、一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそのまま重合反応系中に提供してもよいし、上記反応に用いる一般式(IV)で表される化合物と一般式[A]<sup>+</sup>[B]<sup>-</sup>で表されるイオン性化合物を別個に重合反応系中に提供し、反応系中で一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させてもよい。また、一般式(I)又は式(II)で表されるメタロセン錯体と一般式[A]<sup>+</sup>[B]<sup>-</sup>で表されるイオン性化合物とを組み合わせる使用することにより、反応系中で一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体を形成させることもできる。

- [0052] 一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体の構造は、X線構造解析により決定することが好ましい。
- [0053] 上記第一重合触媒組成物に用いることができる助触媒は、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物の助触媒として用いられる成分から任意に選択され得る。該助触媒としては、例えば、アルミノキサン、有機アルミニウム化合物、上記のイオン性化合物等が好適に挙げられる。これら助触媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0054] 上記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、例えば、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A(東ソーファインケム社製)等が好ましい。なお、上記第一重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、メタロセン錯体の中心金属Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素A1との元素比率A1/Mが、10~1000程度、好ましくは100程度となるようにすることが好ましい。
- [0055] 一方、上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。なお、上記重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、メタロセン錯体に対して1~50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることが更に好ましい。
- [0056] 更に、上記重合触媒組成物においては、一般式(I)及び式(II)で表されるメタロセン錯体、並びに上記一般式(III)で表されるハーフメタロセンカチオン錯体をそれぞれ、適切な助触媒と組み合わせることで、シス-1,4結合量や得られる共重合体の分子量を増大できる。
- [0057] <第二の重合触媒組成物>

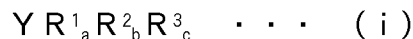
また、上記重合触媒組成物としては、

(A)成分：希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であって、希土類元素と炭素との結合を有さない該希土類元素化合物又は反応物と、

(B)成分：非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B-1)、アルミノキサン(B-2)、並びにルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種のハロゲン化合物(B-3)よりなる群から選択される少なくとも一種と

を含む重合触媒組成物（以下、第二重合触媒組成物ともいう）を好適に挙げることもでき、該重合触媒組成物が、イオン性化合物(B-1)及びハロゲン化合物(B-3)の少なくとも一種を含む場合、該重合触媒組成物は、更に、

(C)成分：下記一般式(i)：



[式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なり、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R<sup>3</sup>は上記R<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>と同一又は異なってもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である]で表される有機金属化合物を含むことを特徴とする。上記イオン性化合物(B-1)及び上記ハロゲン化合物(B-3)は、(A)成分へ供給するための炭素原子が存在しないため、該(A)成分への炭素供給源として、上記(C)成分が必要となる。なお、上記重合触媒組成物が上記アルミノキサン(B-2)を含む場合であっても、該重合触媒組成物は、上記(C)成分を含むことができる。また、上記重合触媒組成物は、通常の希土類元素化合物系の重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒

等を含んでいてもよい。なお、重合反応系において、第二重合触媒組成物に含まれる(A)成分の濃度は0.1~0.0001mol/lの範囲であることが好ましい。

[0058] 上記第二重合触媒組成物に用いる(A)成分は、希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であり、ここで、希土類元素化合物及び該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、希土類元素と炭素との結合を有さない。該希土類元素化合物及び反応物が希土類元素-炭素結合を有さない場合、化合物が安定であり、取り扱いやすい。ここで、希土類元素化合物とは、周期律表中の原子番号57~71の元素から構成されるランタノイド元素又はスカンジウムもしくはイットリウムを含有する化合物である。なお、ランタノイド元素の具体例としては、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができる。なお、上記(A)成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0059] また、上記希土類元素化合物は、希土類金属が2価もしくは3価の塩又は錯体化合物であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子及び有機化合物残基から選択される1種又は2種以上の配位子を含有する希土類元素化合物であることが更に好ましい。更に、上記希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、下記一般式(XI)又は(XII)：



[式中、M<sup>11</sup>は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、X<sup>11</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基、アルデヒド残基、ケトン残基、カルボン酸残基、チオカルボン酸残基又はリン化合物残基を示し、L<sup>11</sup>は、ルイス塩基を示し、wは、0~3を示す]で表されることができる。

[0060] 上記希土類元素化合物の希土類元素に結合する基（配位子）として、具体的には、水素原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基等の芳香族アルコキシ基；チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオ*n*-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオ*sec*-ブトキシ基、チオ*tert*-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2,6-ジ-*tert*-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基；ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-*tert*-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-*tert*-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビストリアルキルシリルアミド基；トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリル(ジメチル)シリル基、トリイソプロピルシリル(ビストリメチルシリル)シリル基等のシリル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。更には、サリチルアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-3-ナフトアルデヒド等のアルデヒドの残基；2'-ヒドロキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシブチロフェノン、2'-ヒドロキシプロ

ピオフェノン等のヒドロキシフェノンの残基；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、イソブチルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン等のジケトンの残基；イソ吉草酸、カプリル酸、オクタン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、シクロペンタンカルボン酸、ナフテン酸、エチルヘキサン酸、ビバール酸、バーサチック酸 [シェル化学(株)製の商品名、C10モノカルボン酸の異性体の混合物から構成される合成酸]、フェニル酢酸、安息香酸、2-ナフトエ酸、マレイン酸、コハク酸等のカルボン酸の残基；ヘキサンチオ酸、2,2-ジメチルブタンチオ酸、デカンチオ酸、チオ安息香酸等のチオカルボン酸の残基、リン酸ジブチル、リン酸ジペンチル、リン酸ジヘキシル、リン酸ジヘプチル、リン酸ジオクチル、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ジラウリル、リン酸ジオレイル、リン酸ジフェニル、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(ブチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)等のリン酸エステルの残基；2-エチルヘキシルホスホン酸モノブチル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、フェニルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ホスホン酸モノ-1-メチルヘプチル、ホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル等のホスホン酸エステルの残基、ジブチルホスフィン酸、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ジラウリルホスフィン酸、ジオレイルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、ブチル(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、2-エチルヘキシルホスフィン酸、1-メチルヘプチルホスフィン酸、オレイルホスフィン酸、ラウリルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、p-ノ

ニルフェニルホスフィン酸等のホスフィン酸の残基を挙げることもできる。なお、これらの配位子は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの中でもアミド基を用いることが好ましい。助触媒と反応して活性種を形成しやすくなるためである。

[0061] 上記第二重合触媒組成物に用いる(A)成分において、上記希土類元素化合物と反応するルイス塩基としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。ここで、上記希土類元素化合物が複数のルイス塩基と反応する場合(式(XI)及び(XII)においては、 $w$ が2又は3である場合)、ルイス塩基 $L^{11}$ は、同一であっても異なってもよい。

[0062] 上記第二重合触媒組成物に用いる(B)成分は、イオン性化合物(B-1)、アルミノキサン(B-2)及びハロゲン化合物(B-3)よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。なお、上記第二重合触媒組成物における(B)成分の合計の含有量は、(A)成分に対して0.1~50倍モルであることが好ましい。

[0063] 上記(B-1)で表されるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物等を挙げるができる。ここで、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)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(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)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、トリデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキ

ソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等を挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニルカチオンとして、より具体的には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン(例えば、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン)等のトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。従って、イオン性化合物としては、上述の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物が好ましく、具体的には、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、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。また、これらのイオン性化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるイオン性化合物の含有量は、(A)成分に対して0.1~10倍モルであることが好ましく、約1倍モルであることが更に好ましい。

[0064] 上記(B-2)で表されるアルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られる化合物であり、例えば、一般式

: (-A | (R')O-)で示される繰り返し単位を有する鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサン（式中、R'は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部の炭化水素基はハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されてもよく、繰り返し単位の重合度は、5以上が好ましく、10以上が更に好ましい）を挙げることができる。ここで、R'として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。また、アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられ、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。例えば、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルミノキサンを好適に用いることができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、(A)成分を構成する希土類元素Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素A | との元素比率A | /Mが、10～100程度となるようにすることが好ましい。

[0065] 上記(B-3)で表されるハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化合物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種からなり、例えば、上記(A)成分である希土類元素化合物又はそのルイス塩基との反応物と反応して、ハロゲン化遷移金属化合物や遷移金属中心が電荷不足の化合物を生成することができる。なお、上記第二重合触媒組成物におけるハロゲン化合物の合計の含有量は、(A)成分に対して1～5倍モルであることが好ましい。

[0066] 上記ルイス酸としては、 $B(C_6F_5)_3$ 等のホウ素含有ハロゲン化合物、 $A | (C_6F_5)_3$ 等のアルミニウム含有ハロゲン化合物を使用できる他、周期律表中の第III, IV, V, VI又はVII族に属する元素を含有するハロゲン化合物を用いることもできる。好ましくはアルミニウムハロゲン化物又は有機金属ハロゲン化物が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、塩素又は臭素が好ましい。上記ルイス酸として、具体的には、メチルアルミニウムジ

ブロマイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムブロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキブロマイド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチル錫ジクロライド、アルミニウムトリブロマイド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化錫、四塩化チタン、六塩化タングステン等が挙げられ、これらの中でも、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイドが特に好ましい。

[0067] 上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。

[0068] また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-

2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、バーサチック酸、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸、バーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

[0069] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、0.01~30モル、好ましくは0.5~10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

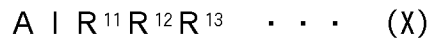
[0070] 上記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。

[0071] 上記第二重合触媒組成物に用いることができる(C)成分は、下記一般式(i)：



[式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なり、炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>3</sup>は上記R<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>と同一又は異なってもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは

1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である]で表される有機金属化合物であり、下記一般式(X)：



[式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、同一又は異なり、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、R<sup>13</sup>は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R<sup>13</sup>は上記R<sup>11</sup>又はR<sup>12</sup>と同一又は異なってもよい]で表される有機アルミニウム化合物であることが好ましい。式(X)の有機アルミニウム化合物としては、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、トリーソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリーソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、n-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリーソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた(C)成分としての有機金属化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記第二重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、(A)成分に対して1～50倍モルであることが好ましい。

[0072] <重合触媒>

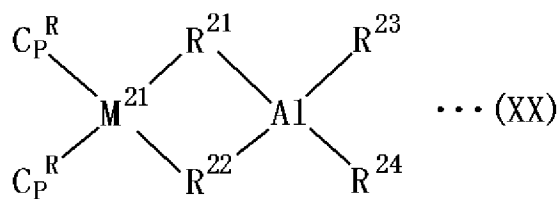
上記重合触媒としては、下記式(A)：



[式中、Rはそれぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、該R

はMに配位しており、Mはランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQに $\mu$ 配位しており、Qは周期律表第13族元素を示し、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位しており、a及びbは2である]で表されるメタロセン系複合触媒が好適に挙げられ、下記一般式(XX)：

[化8]



[式中、M<sup>21</sup>は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムを示し、C<sub>P</sub><sup>R</sup>は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は、M<sup>21</sup>及びAlに $\mu$ 配位しており、R<sup>23</sup>及びR<sup>24</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示す]で表されるメタロセン系複合触媒が更に好ましい。なお、メタロセン系複合触媒とは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムの希土類元素と周期律表第13族元素とを有する化合物である。また、これらのメタロセン系複合触媒、例えば予めアルミニウム触媒と複合させてなる触媒を用いることで、共重合体合成時に使用されるアルキルアルミニウムの量を低減したり、無くしたりすることが可能となる。なお、従来の触媒系を用いると、共重合体合成時に大量のアルキルアルミニウムを用いる必要がある。例えば、従来の触媒系では、金属触媒に対して10当量以上のアルキルアルミニウムを用いる必要があるところ、該メタロセン系複合触媒であれば、5当量程度のアルキルアルミニウムを加えることで、優れた触媒作用が発揮される。

[0073] 上記メタロセン系複合触媒において、上記式(A)中の金属Mは、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、

原子番号57～71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。金属Mとしては、サマリウムSm、ネオジムNd、プラセオジムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

[0074] 上記式(A)において、Rは、それぞれ独立して無置換インデニル又は置換インデニルであり、該Rは上記金属Mに配位している。なお、置換インデニル基の具体例としては、例えば、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基等が挙げられる。

[0075] 上記式(A)において、Qは、周期律表第13族元素を示し、具体的には、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等が挙げられる。

[0076] 上記式(A)において、Xはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該XはM及びQに $\mu$ 配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。なお、 $\mu$ 配位とは、架橋構造をとる配位様式のことである。

[0077] 上記式(A)において、Yはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を示し、該YはQに配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

[0078] 一方、上記式(XX)で表されるメタロセン系複合触媒においては、上記式(XX)中の金属M<sup>21</sup>が、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムである。ランタノイド元素には、原子番号57～71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。金属M<sup>1</sup>としては、サマリウムSm、ネオジムNd、プラ

セオジウムPr、ガドリニウムGd、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムSc及びイットリウムYが好適に挙げられる。

[0079] 上記式(XX)において、 $C_p^R$ は、無置換インデニル又は置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とする $C_p^R$ は、 $C_9H_{7-X}R_X$ 又は $C_9H_{11-X}R_X$ で示され得る。ここで、Xは0～7又は0～11の整数である。また、Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基又はメタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることが更に好ましく、1～8であることが一層好ましい。該ヒドロカルビル基として、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基等が好適に挙げられる。一方、メタロイド基のメタロイドの例としては、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが挙げられ、また、メタロイド基はヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は上記のヒドロカルビル基と同様である。該メタロイド基として、具体的には、トリメチルシリル基等が挙げられる。置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニル、2-メチルインデニル等が挙げられる。なお、式(XX)における二つの $C_p^R$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

[0080] 上記式(XX)において、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を示し、該 $R^a$ 及び $R^b$ は、 $M^{21}$ 及びA1に $\mu$ 配位している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

[0081] 上記式(XX)において、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子である。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル

ル基等が挙げられる。

[0082] なお、上記メタロセン系複合触媒は、例えば、溶媒中で、上記第一重合触媒組成物にて説明した上記式(I)で表されるメタロセン錯体を、 $A | R^{25} R^{26} R^{27}$ で表される有機アルミニウム化合物と反応させることで得られる。なお、反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また、反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料及び生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンやヘキサンを用いればよい。なお、上記メタロセン系複合触媒の構造は、X線構造解析により決定することが好ましい。

[0083] 上記有機アルミニウム化合物は、 $A | R^{25} R^{26} R^{27}$ で表され、ここで、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は、それぞれ独立して炭素数1～20の1価の炭化水素基又は水素原子で、 $R^{27}$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、但し、 $R^{27}$ は上記 $R^{25}$ 又は $R^{26}$ と同一でも異なってもよい。炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられる。また、上記有機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、トリーソプロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリーソブチルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-*n*-プロピルアルミニウム、水素化ジ-*n*-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジヒドライド、*n*-プロピルアルミニウムジヒドライド、イソブチルアルミニウムジヒドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリーソブチルアルミニウム

、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これら有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。なお、上記メタロセン系複合触媒の生成に用いる有機アルミニウム化合物の量は、メタロセン錯体に対して2～50倍モルであることが好ましく、約3～5倍モルであることが更に好ましい。

[0084] <第三の重合触媒組成物>

更に、上記重合触媒組成物としては、上記メタロセン系複合触媒と、ホウ素アニオンとを含む重合触媒組成物（以下、第三重合触媒組成物ともいう）を好適に挙げることもでき、該重合触媒組成物は、更に、通常のメタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒等を含んでいてもよい。なお、上記メタロセン系複合触媒とホウ素アニオンとを合わせて2成分触媒ともいう。第三重合触媒組成物によれば、上記メタロセン系複合触媒と同様に、共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体を製造することが可能であるが、更にホウ素アニオンを含有するため、各単量体成分の共重合体中での含有量を任意に制御することが可能となる。

[0085] 上記第三重合触媒組成物において、2成分触媒を構成するホウ素アニオンとして、具体的には、4価のホウ素アニオンが挙げられる。例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)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(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)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-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。

[0086] なお、上記ホウ素アニオンは、カチオンと組み合わせられたイオン性化合物として使用することができる。上記カチオンとしては、例えば、カルボニウ

ムカチオン、オキソニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ(置換フェニル)カルボニルカチオンとして、具体的には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。アミンカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらカチオンの中でも、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオン又はカルボニウムカチオンが好ましく、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオンが特に好ましい。従って、上記イオン性化合物としては、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、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。なお、ホウ素アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、上記メタロセン系複合触媒に対して0.1~10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることが更に好ましい。

[0087] 上記第三重合触媒組成物に用いることができる助触媒としては、例えば、上述の  $A \mid R^{25} R^{26} R^{27}$  で表される有機アルミニウム化合物の他、アルミノキサン等が好適に挙げられる。上記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、例えば、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルア

ルミノキサン等が挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンとしては、MMAO-3A（東ソーファインケム社製）等が好ましい。なお、これらアルミノキサンは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0088] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法において、上記重合触媒又は重合触媒組成物を用いる場合、例えば、従来の配位イオン重合触媒を用いる重合反応による重合体の製造方法と同様にして行うことができる。ここで、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法が上記重合触媒組成物を用いる場合は、例えば、（１）単量体として共役ジエン化合物及び非共役オレフィンを含む重合反応系中に、重合触媒組成物の構成成分を別個に提供し、該反応系中において重合触媒組成物を調製してもよいし、（２）予め調製された重合触媒組成物を重合反応系中に提供してもよい。また、（２）においては、助触媒によって活性化されたメタロセン錯体（活性種）を提供することも含まれる。なお、重合触媒組成物に含まれるメタロセン錯体の使用量は、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンの合計に対して、0.0001～0.01倍モルの範囲が好ましい。

[0089] また、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法においては、エタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を用いて、重合を停止させてもよい。

[0090] また、上記重合反応は、不活性ガス、好ましくは窒素ガスやアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。上記重合反応の重合温度は、特に制限されないが、例えば-100℃～200℃の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。なお、重合温度を上げると、重合反応のシス-1,4選択性が低下することがある。また、上記重合反応の圧力は、共役ジエン化合物及び非共役オレフィンを十分に重合反応系中に取り込むため、0.1～10MPaの範囲が好ましい。また、上記重合反応の反応時間も特に制限されず、例えば1秒～10日の範囲が好ましいが、重合される単量体の種類、触媒の種類、重合温度等の条件によって適宜選択することができる。

[0091] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法において、共役ジエン化合物

と非共役オレフィンとの重合の際、重合開始時における共役ジエン化合物の濃度 (mol/l) と非共役オレフィンの濃度 (mol/l) とは、下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} \geq 1.0$$

の関係を満たすことが好ましく、更に好ましくは下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} \geq 1.3$$

の関係を満たし、一層好ましくは下記式：

$$\text{非共役オレフィンの濃度} / \text{共役ジエン化合物の濃度} \geq 1.7$$

の関係を満たす。非共役オレフィンの濃度 / 共役ジエン化合物の濃度の値を 1 以上とすることで、反応混合物中に非共役オレフィンを効率的に導入することができる。

[0092] また、本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法により得られる共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体は、低分子量化の問題が起こることも無く、その重量平均分子量 (Mw) は特に限定されるものでもないが、高分子構造材料への適用の観点から、該共重合体の重量平均分子量 (Mw) は 25,000 以上が好ましく、50,000~500,000 の範囲が更に好ましい。また、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比で表される分子量分布 (Mw/Mn) は、4 以下が好ましく、2.5 以下が更に好ましい。ここで、平均分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレンを標準物質として求めることができる。

[0093] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法により得られる共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体は、共役ジエン化合物部分のシス-1,4 結合量が高い。ここで、上記共役ジエン化合物部分のシス-1,4 結合量は、85% 以上であることが好ましい。共役ジエン化合物部分のシス-1,4 結合量が 85% 以上であれば、高い伸長結晶性と低いガラス転移点 (Tg) を保持することができ、これにより、耐摩耗性等の物性が改良される。また、共役ジエン化合物部分のシス-1,4 結合量が 85% 未満では、伸長結晶性が著しく低下すると共に、ガラス転移点 (Tg) が高くなることで、耐摩耗性等の耐久性が低下する場合がある。

[0094] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法により得られる共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体は、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が20%以下であることが好ましく、15%以下であることが更に好ましい。共役ジエン化合物部分のビニル結合量が20%を超えると、シス-1,4結合量が低下し、耐摩耗性の向上効果が十分に得られなくなる。

[0095] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法により得られる共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体は、非共役オレフィンの含有率が3~98mol%の範囲であることが好ましく、10~50mol%の範囲であることが更に好ましい。非共役オレフィンの含有率が上記の特定した範囲内にあれば、エラストマーとして均一にふるまいながら、耐熱性の向上効果を有する非共役オレフィンを主鎖中に導入していることのメリットが保存される。また、非共役オレフィンの含有率が3mol%未満では、非共役オレフィンが主鎖中に導入されているメリットが失われる場合があり、一方、98mol%を超えると、共役ジエン化合物が主鎖中に導入されているメリット（例えば、架橋しやすさ等）が失われる場合がある。

[0096] 本発明の共重合体の連鎖構造を制御する方法により得られる共役ジエン化合物-非共役オレフィン共重合体は、エラストマー製品全般、特にタイヤ部材に用いることができる。

## 実施例

[0097] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0098] (実施例1)

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液160mlを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド)  $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2]$  28.5 $\mu$ mol、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  $[Me_2NHPhB(C_6F_5)_4]$  34.2 $\mu$ mol、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド1.4

3mmolを仕込み、トルエン8mlに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で $28.2\mu\text{mol}$ となる量をモノマー溶液へ添加し、室温で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を $0.2\text{MPa}/\text{min}$ の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン $15.23\text{g}$  ( $0.28\text{mol}$ )を含むトルエン溶液 $100\text{ml}$ を添加した後、さらに90分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール) (NS-5) 5質量%のイソプロパノール溶液 $1\text{ml}$ を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、 $70^\circ\text{C}$ で真空乾燥し、共重合体A (ブロック共重合体)を得た。得られた共重合体Aの収量は $12.50\text{g}$ であった。

[0099] (実施例2)

十分に乾燥した $400\text{ml}$ 耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液 $100\text{ml}$ を添加した後、エチレンを $0.8\text{MPa}$ で導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) [ $(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$ ]  $28.5\mu\text{mol}$ 、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 [ $\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ]  $34.2\mu\text{mol}$ 、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド $1.43\text{mmol}$ を仕込み、トルエン $8\text{ml}$ に溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で $28.2\mu\text{mol}$ となる量をモノマー溶液へ添加し、室温で5分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を $0.2\text{MPa}/\text{min}$ の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン $4.57\text{g}$  ( $0.085\text{mol}$ )を含むトルエン溶液 $30\text{ml}$ を添加した後、さらに60分間重合を行った。次に、「エチレンの導入圧力を $0.8\text{MPa}$ に戻し5分間重合を行い、その後エチレンの導入圧力を $0.2\text{MPa}/\text{min}$ の速度で低下させながら、1,3-ブタジエン $4.57\text{g}$  ( $0.085\text{mol}$ )を含むトルエン溶液 $30\text{ml}$ を添加し、その後さらに60分間重合を行う」という操作を計3回繰り返した。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール) (NS-5) 5質量%のイソプロパノール溶液 $1\text{ml}$ を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、 $70^\circ\text{C}$ で真空乾燥し共重合体B (マルチブロック共重合体)を得た。得られ

た共重合体Bの収量は14.00gであった。

[0100] (実施例3)

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、エチレンを0.8MPaで導入した後、1,3-ブタジエン9.14g (0.17mol) を含むトルエン溶液160mlを添加した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド)  $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$  28.5 $\mu\text{mol}$ 、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  $[\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  34.2 $\mu\text{mol}$ 、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mlに溶解させて触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で28.2 $\mu\text{mol}$ となる量をモノマー溶液へ添加し、室温で60分間重合を行った。その後、エチレンの導入圧力を0.1MPa/minの速度で低下させながら、新たに1,3-ブタジエン9.14g (0.17mol) を含むトルエン溶液60mlを1.0ml/minの速度で添加し、その後さらに60分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール) (NS-5) 5質量%のイソプロパノール溶液1mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70°Cで真空乾燥し重合体C (テーパー共重合体) を得た。得られた共重合体Cの収量は16.30gであった。

[0101] (実施例4)

十分に乾燥した400ml耐圧ガラス反応器に、トルエン溶液160mlを添加した後、エチレンを0.8MPaで導入した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド)  $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$  28.5 $\mu\text{mol}$ 、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  $[\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  34.2 $\mu\text{mol}$ 、及びジイソブチルアルミニウムヒドライド1.43mmolを仕込み、トルエン8mlに溶解させて触媒溶液とした。次に、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で28.2 $\mu\text{mol}$ となる量をモノマー溶液へ添加すると同時に、1,3-ブタジエンを含むトルエン溶液を

1,3-ブタジエン換算で0.3g/minの速度にて60分間連続的に添加した後、さらに30分間重合を行った。重合後、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%のイソプロパノール溶液1mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで共重合体を分離し、70°Cで真空乾燥し共重合体D(ランダム共重合体)を得た。得られた共重合体Dの収量は15.50gであった。

[0102] 上記のようにして製造した実施例1~4の共重合体A~Dについて、マイクロ構造、エチレン含有率、重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布(Mw/Mn)を下記の方法で測定・評価した。なお、図1は共重合体Aの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートであり、図2は共重合体Cの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートであり、図3は共重合体Dの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートである。また、図4は共重合体AのDSC曲線を示し、図5は共重合体CのDSC曲線を示し、図6は共重合体DのDSC曲線を示す。

[0103] 図1の共重合体Aの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルチャートでは、29.4ppmにエチレンブロック部分に由来するピークが見られ、図4の共重合体AのDSC曲線では、DSCにより-10°C付近に1,3-ブタジエンの単量体シス単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度及び120°C付近にエチレンの単量体単位からなるブロック部分に由来する結晶化温度が観測できる。そのため、共重合体Aは、高シスの1,3-ブタジエン及びエチレンのブロック共重合体であることが分かる。

また、共重合体Aについて、文献(「高分子学会予稿集Vol.42, No.4, Page1347」)のオゾン分解-GPC法を応用して、連鎖分布の解析を行った。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーは[GPC:東ソー製HLC-8121GPC/HT、カラム:昭和電工製GPC HT-803×2本、検出器:示差屈折率計(RI)、単分散ポリスチレンを基準、測定温度は140°C]を用いて測定した。その結果、全エチレン成分に対しブロックエチレン成分、即ち、数平均分子量(Mn)が1000以上のポリエチレン成分が80質量%以上であり、共重合体Aがブロック共

重合体であることを確認した。

[0104] また、共重合体Bについても同様に、 $^{13}\text{C}$ -NMR、DSC、オゾン分解-高温GPC法により1,3-ブタジエン及びエチレンのブロック共重合体であることを確認し、共重合体Dについては、図6に示すようにDSCにより明確なエチレンのブロック成分に由来するピークが認められず、またオゾン分解-高温GPC法で数平均分子量 ( $M_n$ ) が1000以上のポリエチレン成分がほとんどないことからランダム共重合体であることを確認した。

さらに、図5の共重合体CのDSC曲線では、 $40^\circ\text{C}$ ~ $140^\circ\text{C}$ の温度領域におけるエチレン連鎖由来の全吸熱ピーク面積に対し、エチレンの単量体単位からなる長鎖のブロック部分の結晶化温度に由来する $120^\circ\text{C}$ 以上の吸熱ピークのほかに、ブタジエン及びエチレンの単量体単位（低分子量のブロック含む）が不規則に配列してなるランダム部分が形成されていることを示す $40^\circ\text{C}$ ~ $120^\circ\text{C}$ にブロードな吸熱ピークが観測された。そのため、共重合体Cは、1,3-ブタジエン及びエチレンのテーパー共重合体であることを確認した。

[0105] (1) ミクロ構造

共重合体中のブタジエン部分のミクロ構造を、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトル（1,2-ビニル結合の結合量）及び $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル（シス-1,4結合とトランス-1,4結合の含有量比）の積分比より求めた。シス-1,4結合量（%）の計算値を表1に示す。

(2) エチレンの含有率

共重合体中のエチレン部分の含有率（mol%）を $^1\text{H}$ -NMRスペクトル及び $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの積分比より求めた。

(3) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー [GPC: 東ソー製HLC-8121GPC/HT、カラム: 東ソー製GMH<sub>HR</sub>-H(S)HT×2本、検出器: 示差屈折率計 (RI)] で単分散ポリスチレンを基準として、重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を

求めた。なお、測定温度は140℃である。

(4) DSC曲線

JIS K 7121-1987に準拠して示差走査熱量測定 (DSC) を行い、DSC曲線を描いた。

[0106] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
共重合体の種類	A	B	C	D
Mw ( $\times 10^3$ )	350	283	295	100
Mw/Mn	2.2	2.8	2.5	2.9
シス-1,4 結合量 (%)	98	97	98	94
エチレン含有率 (mol%)	7	13	15	20

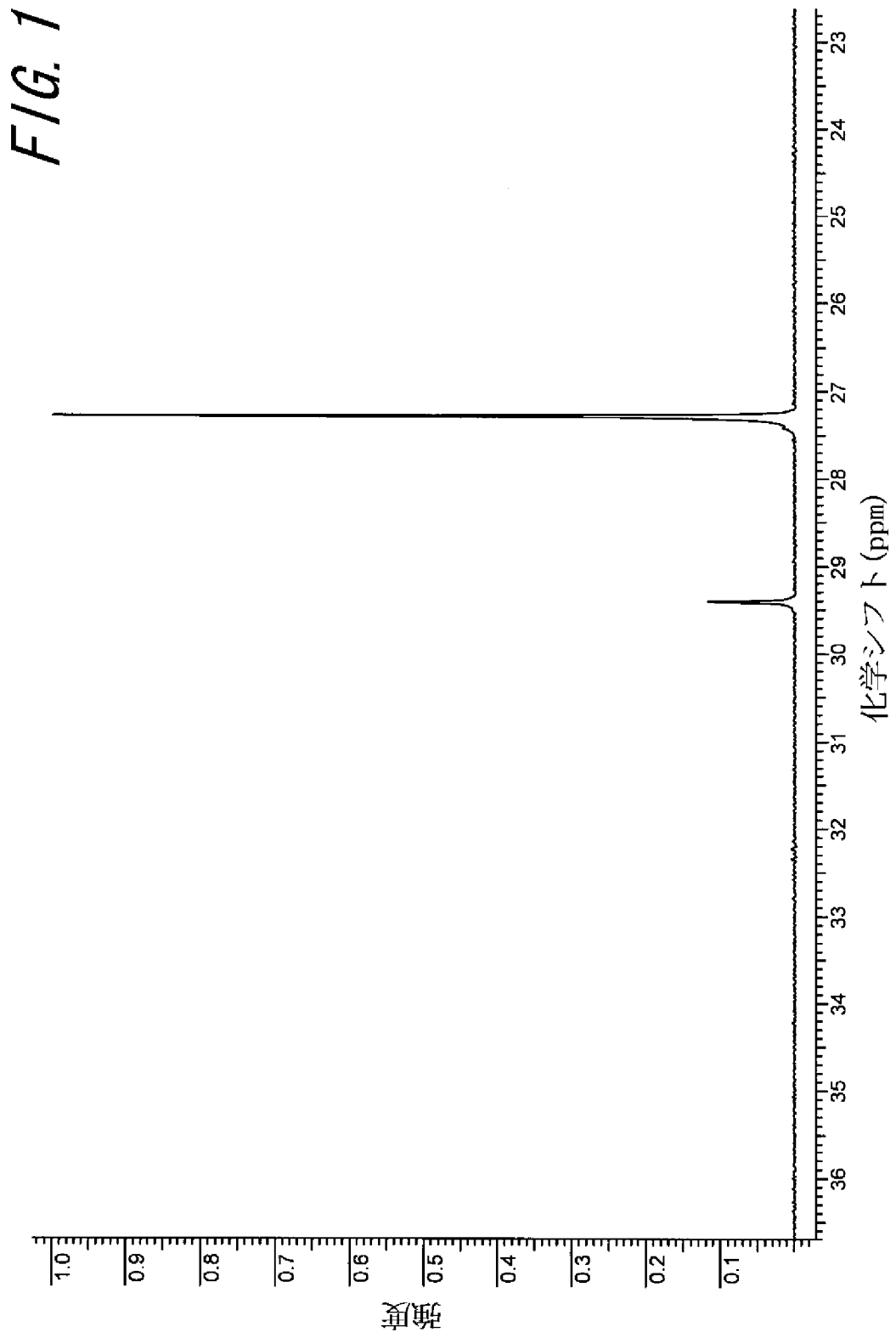
### 産業上の利用可能性

[0107] 本発明によれば、共重合体中の単量体単位の配列を制御し、ランダム共重合体、テーパー共重合体、マルチブロック共重合体及びブロック共重合体を作り分けることが可能な共重合体の連鎖構造を制御する方法を提供することが可能となる。

## 請求の範囲

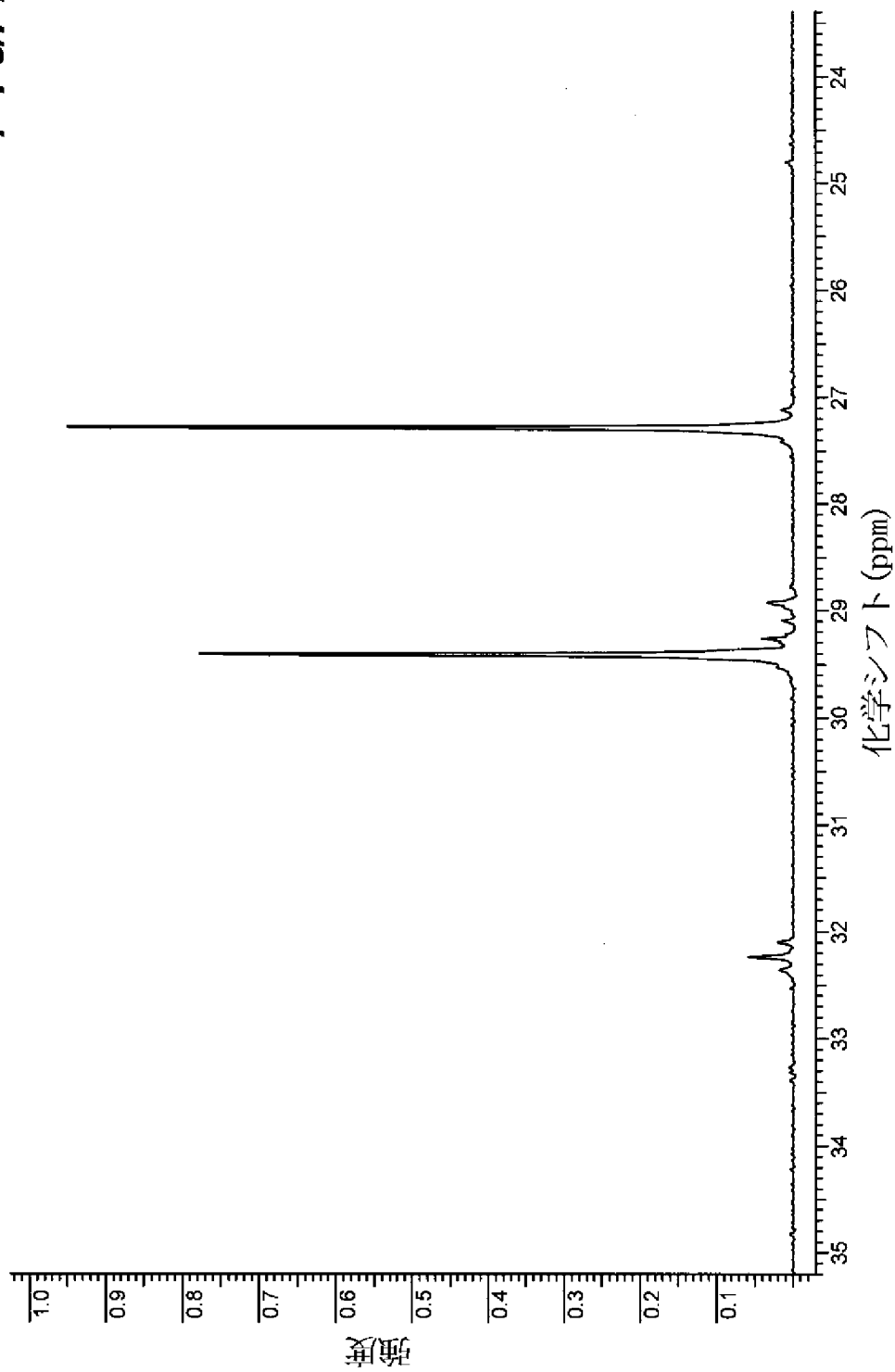
- [請求項1] 共役ジエン化合物と非共役オレフィンとの共重合体の連鎖構造を制御する方法であって、非共役オレフィンの存在下において、共役ジエン化合物の投入を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記共役ジエン化合物が、炭素数4～8の共役ジエン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。
- [請求項3] 前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエン及びイソプレンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。
- [請求項4] 前記非共役オレフィンが、非環状オレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。
- [請求項5] 前記非環状オレフィンが、炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンであることを特徴とする請求項4に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。
- [請求項6] 前記 $\alpha$ -オレフィンが、エチレン、プロピレン及び1-ブテンよりなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項5に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。
- [請求項7] 前記共役ジエン化合物の投入量を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とする請求項1に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。
- [請求項8] 前記共役ジエン化合物の投入回数を制御することで、共重合体の連鎖構造を制御することを特徴とする請求項1に記載の共重合体の連鎖構造を制御する方法。

[図1]



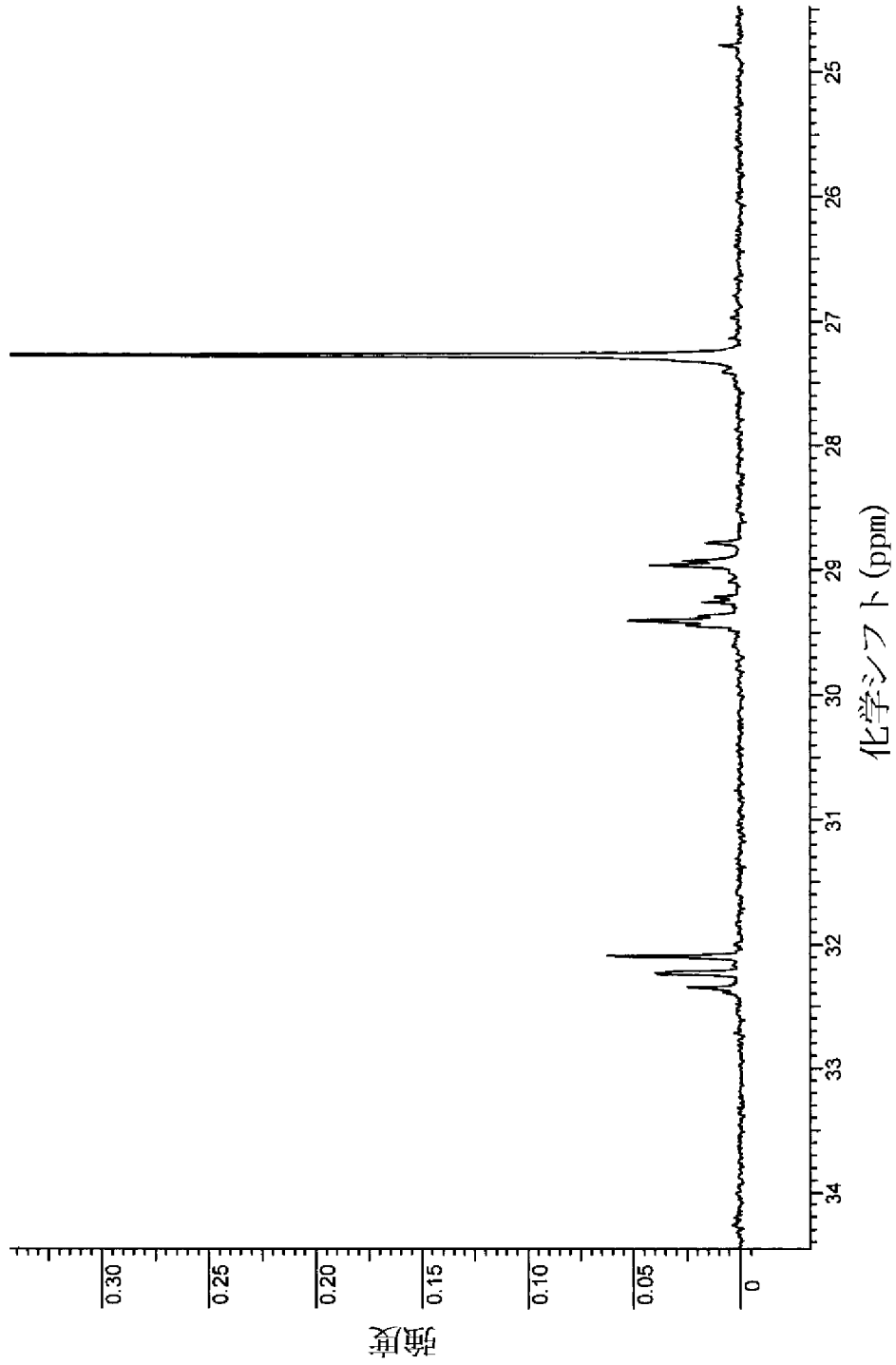
[図2]

FIG. 2



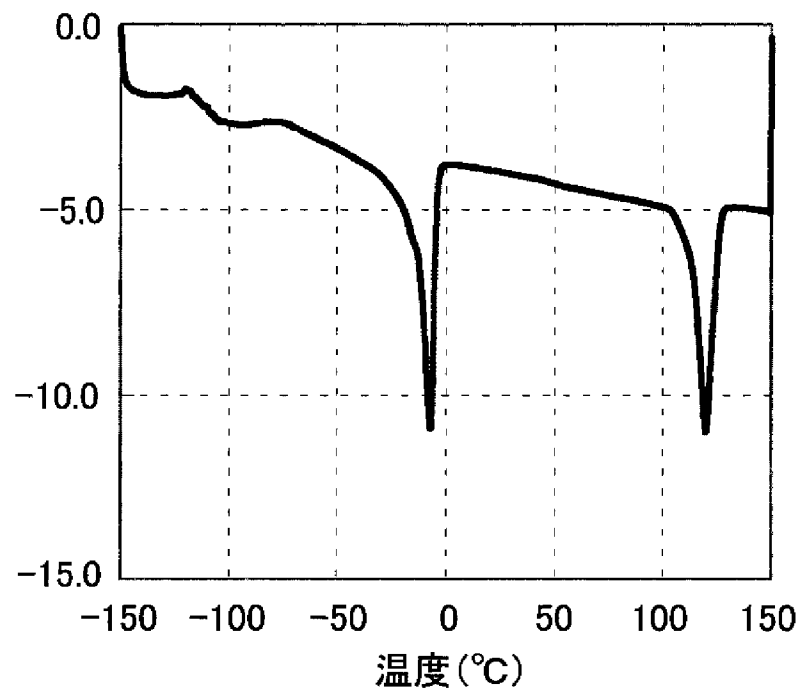
[図3]

FIG. 3

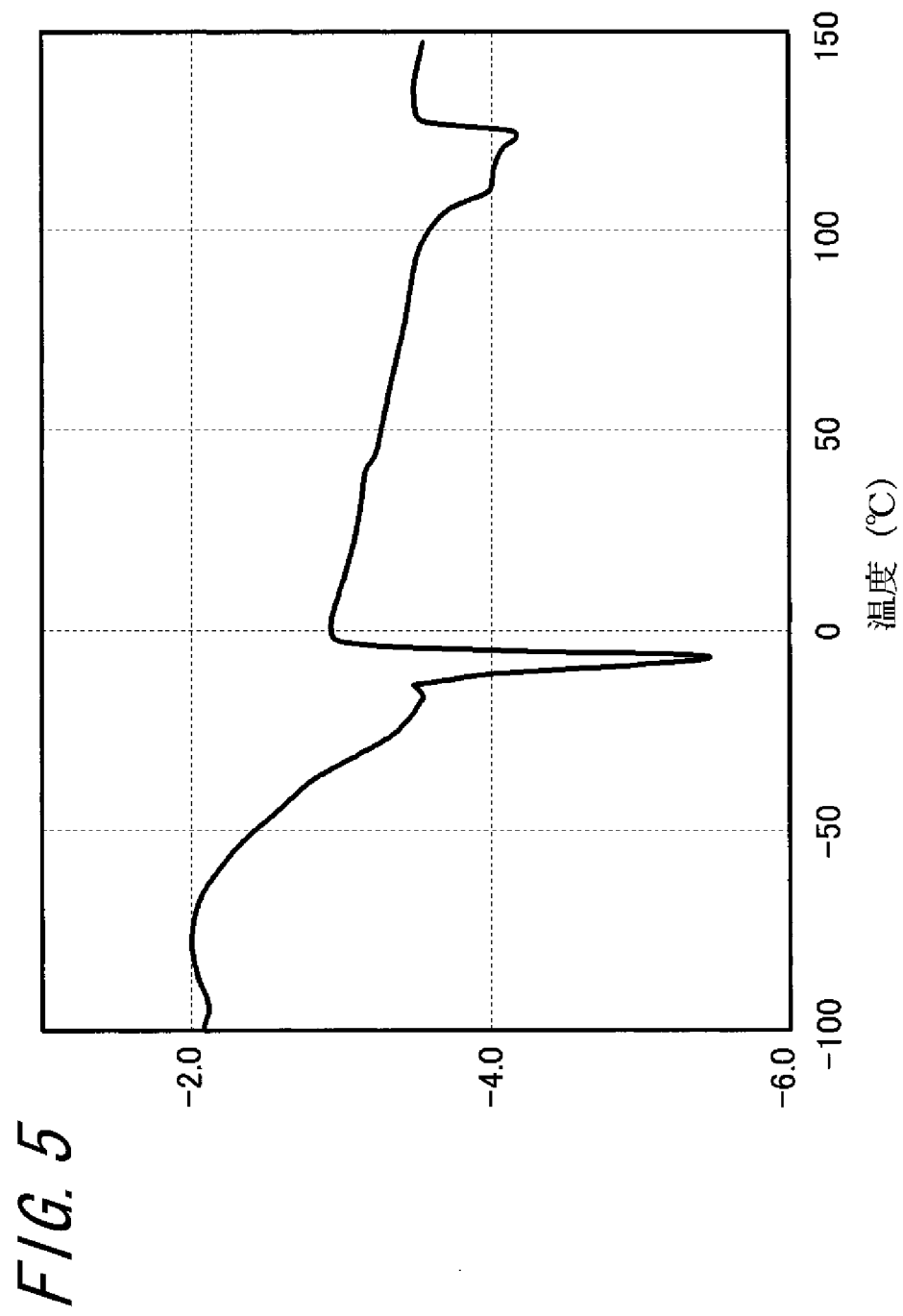


[図4]

FIG. 4

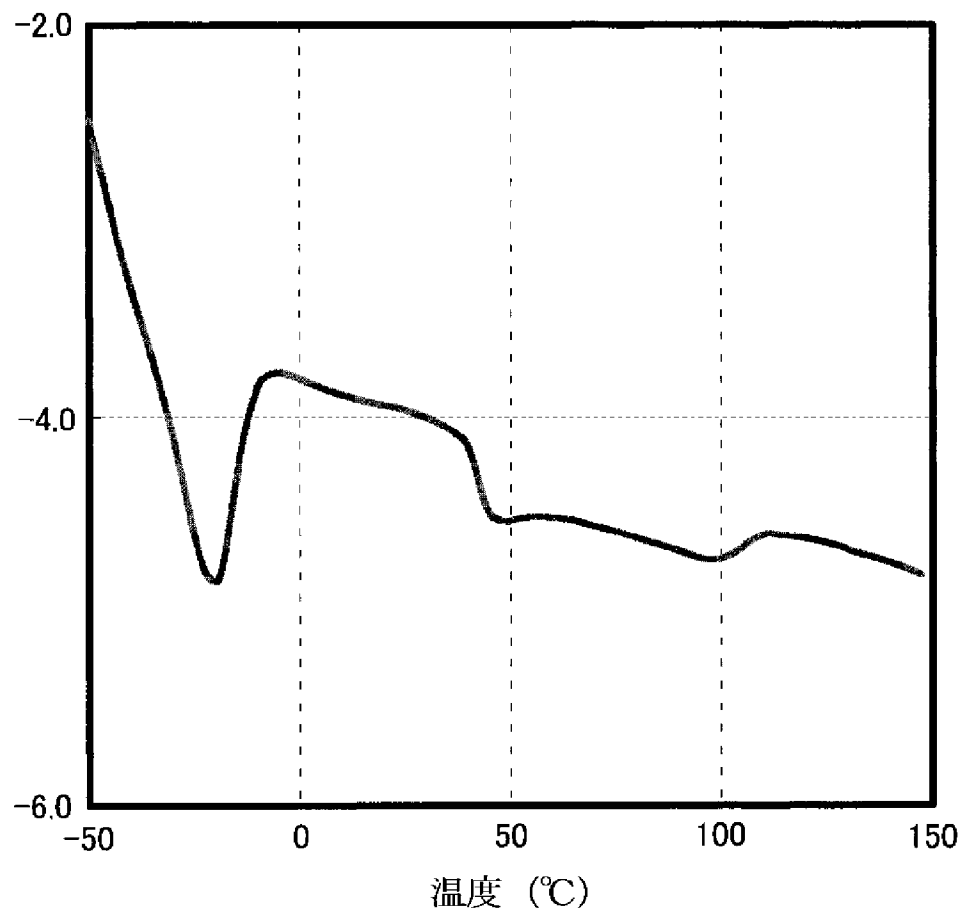


[図5]



[図6]

FIG. 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004139

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08F297/00(2006.01) i, C08F210/00(2006.01) i, C08F236/04(2006.01) i</i>										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08F293/00-297/00, C08F210/00, C08F236/04</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2011</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2011</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2011</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	JP 09-255742 A (Kao Corp.), 30 September 1997 (30.09.1997), claims 1, 4; paragraphs [0026], [0033]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-8								
X	JP 2002-226533 A (Basell Technology Co. B.V.), 14 August 2002 (14.08.2002), claims 1, 6, 7; paragraphs [0014], [0017]; example 2 & US 2004/0077815 A1 & EP 1373367 A1 & WO 2002/066540 A2	1-8								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 03 October, 2011 (03.10.11)		Date of mailing of the international search report 11 October, 2011 (11.10.11)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-138093 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims 1, 3, 6; paragraphs [0008], [0027], [0057], [0061] (Family: none)	1-8
X	JP 2004-277721 A (Ube Industries, Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims 1 to 3; paragraphs [0032], [0036]; examples 1 to 3, 11 (Family: none)	1-8
X	JP 11-315119 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 November 1999 (16.11.1999), claim 1; examples 1 to 4 & US 6288191 B1 & DE 19909721 A & DE 19909721 A1 & SG 75157 A	1-8
X	JP 2006-249442 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 1, 3; paragraphs [0235], [0039], [0270], [0286] to [0289], [0317]; example 165 & US 6309997 B1 & US 2002/0055600 A1 & US 2002/0115557 A1 & US 2005/0124771 A1 & EP 874005 A1 & DE 69816514 D & DE 69816514 T & TW 420693 B & CA 2235905 A & TW 246520 B & KR 10-0427471 B1 & CN 1199052 A & CN 101274973 A & CA 2235905 A1	1-8
A	JP 2009-514911 A (Societe de Technologie Michelin, Michelin Recherche et Technique S.A., Total Petrochemicals France), 09 April 2009 (09.04.2009), claims 10, 14; paragraph [0014] & US 2009/0182104 A1 & EP 1957506 A1 & WO 2007/054223 A2 & FR 2893029 A & FR 2893029 A1 & KR 10-2008-0081269 A & CN 101341163 A	1-8
A	JP 01-501633 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 08 June 1989 (08.06.1989), claim 1; examples 1, 2 & US 4808561 A & US 4897455 A & US 5191052 A & EP 206794 A1 & EP 275676 A1 & EP 526955 A1 & WO 1988/004672 A1 & DE 3750506 C & DE 3689244 T & DE 3689244 D & DE 3750506 D & IN 172494 A & AT 111114 E & NO 883690 A & AU 1223488 A & FI 883823 A & BR 8707603 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F297/00(2006.01)i, C08F210/00(2006.01)i, C08F236/04(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. C08F293/00-297/00, C08F210/00, C08F236/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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 09-255742 A (花王株式会社) 1997.09.30, 【請求項1】、【請求項4】、【0026】、【0033】、実施例1-4 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2002-226533 A (バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノートシャップ) 2002.08.14, 【請求項1】、【請求項6】、【請求項7】、【0014】、【0017】、実施例2 & US 2004/0077815 A1 & EP 1373367 A1 & WO 2002/066540 A2	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03.10.2011	国際調査報告の発送日 11.10.2011	
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) 川上 智昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3766

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	JP 2008-138093 A (出光興産株式会社) 2008.06.19, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項6】、【0008】、【0027】、【0057】、【0061】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2004-277721 A (宇部興産株式会社) 2004.10.07, 【請求項1】～【請求項3】、【0032】、【0036】、実施例1-3, 11 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 11-315119 A (住友化学工業株式会社) 1999.11.16, 【請求項1】、実施例1-4 & US 6288191 B1 & DE 19909721 A & DE 19909721 A1 & SG 75157 A	1-8
X	JP 2006-249442 A (三井化学株式会社) 2006.09.21, 【請求項1】、【請求項3】、【0235】、【0039】、【0270】、【0286】～【0289】、【0317】、実施例165 & US 6309997 B1 & US 2002/0055600 A1 & US 2002/0115557 A1 & US 2005/0124771 A1 & EP 874005 A1 & DE 69816514 D & DE 69816514 T & TW 420693 B & CA 2235905 A & TW 246520 B & KR 10-0427471 B1 & CN 1199052 A & CN 101274973 A & CA 2235905 A1	1-8
A	JP 2009-514911 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン、ミシュラン ルシエルシュエ テクニーク ソシエテ アノニム、トータル ペトロケミカルズ フランス) 2009.04.09, 【請求項10】、【請求項14】、【0014】 & US 2009/0182104 A1 & EP 1957506 A1 & WO 2007/054223 A2 & FR 2893029 A & FR 2893029 A1 & KR 10-2008-0081269 A & CN 101341163 A	1-8
A	JP 01-501633 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 1989.06.08, 請求の範囲1, 実施例1, 実施例2 & US 4808561 A & US 4897455 A & US 5191052 A & EP 206794 A1 & EP 275676 A1 & EP 526955 A1 & WO 1988/004672 A1 & DE 3750506 C & DE 3689244 T & DE 3689244 D & DE 3750506 D & IN 172494 A & AT 111114 E & NO 883690 A & AU 1223488 A & FI 883823 A & BR 8707603 A	1-8