

(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
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)

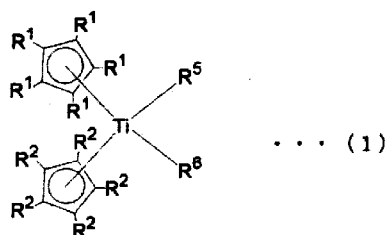


(10) 国際公開番号
WO 2014/046017 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01) *C07F 7/28* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074749
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 12 日(12.09.2013)
- (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 2012-208283 2012 年 9 月 21 日(21.09.2012) JP
- (71) 出願人: 旭化成ケミカルズ株式会社(ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒木 祥文(ARAKI, Yoshifumi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP). 笹谷 栄治(SASAYA, Eiji); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP). 仁田 克徳(NITTA, Katsunori); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, LR, NA, RW, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BG, CZ, EE, HR, HU, IS, LT, LV, MK, MT, NO, PL, RO, RS, SI, SK, SM), OAPI (KM).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CATALYST COMPOSITION FOR HYDROGENATION AND HYDROGENATION METHOD USING CATALYST COMPOSITION FOR HYDROGENATION

(54) 発明の名称: 水素添加用触媒組成物及び当該水素添加用触媒組成物を用いた水素添加方法



(57) Abstract: A catalyst composition for hydrogenation, which contains components (A)-(D), with the mass ratio ((C)/(A)) being 0.1-4.0 and the mass ratio ((D)/(A)) being 0.01-1.00. (A) a titanocene compound represented by formula (1) (In formula (1), each of R⁵ and R⁶ represents one group selected from among a hydrogen atom, a C₁-C₁₂ hydrocarbon group, an aryloxy group, an alkoxy group, a halogen group and a carbonyl group; and each of R¹ and R² represents one group selected from among a hydrogen atom and a C₁-C₁₂ hydrocarbon group, excluding the cases where both R¹ and R² are hydrogen atoms or C₁-C₁₂ hydrocarbon groups.) (B) a reducing agent which is composed of a compound containing an element that is selected from among Li, Na, K, Mg, Zn, Al and Ca (C) an unsaturated compound having a molecular weight of 400 or less (D) a polar compound

(57) 要約: (A) ~ (D) を含み、質量比 ((C)/(A)) が 0.1 ~ 4.0、質量比 ((D)/(A)) が 0.01 ~ 1.00 の水素添加用触媒組成物。(A): 式(1)のチタノセン化合物 (R⁵、R⁶は、水素、C₁ ~ C₁₂の炭化水素基、アリーロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基、及びカルボニル基から選択されるいずれかの基である。R¹、R²は、水素及びC₁ ~ C₁₂の炭化水素基からなる群より選択されるいずれかの基である。但し、R¹及びR²が全て水素又は全てC₁ ~ C₁₂の炭化水素基である場合を除く。)(B): Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素から選ばれる元素を含有する化合物よりなる還元剤 (C): 分子量が400以下の不飽和化合物 (D): 極性化合物

WO 2014/046017 A1

明 細 書

発明の名称：

水素添加用触媒組成物及び当該水素添加用触媒組成物を用いた水素添加方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素添加用触媒組成物及び当該水素添加用触媒組成物を用いてオレフィン性不飽和二重結合含有化合物（以下、単にオレフィン化合物と記載する場合もある。）を選択的に水素添加（以下、単に「水添」と記載する場合がある。）する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、オレフィン化合物に対する水添工程に用いる水添触媒としては、一般的に、不均一系触媒と均一系触媒とが知られている。

前者の不均一系触媒は、広く工業的に用いられているが、後者の均一系触媒と比べると一般に活性が低く、所望の水添反応を行うためには多量の触媒を要し、さらには高温高圧下で行われるので不経済となるという問題を有している。

一方、後者の均一系触媒は、通常均一系で水添反応が進行するので不均一系と比べると活性が高く触媒使用量が少なくて済み、より低温、低圧で水添できるという特徴を有しているが、反面、触媒調製が煩雑で触媒自体の安定性も十分であるとは言えず、再現性にも劣り副反応を併発しやすいという欠点を有している。また、立体障害を有するアルキル置換のオレフィン性不飽和二重結合を水添する場合において十分な水添活性が得られないという問題も有している。

上述したことから、高活性で取扱いの容易な水添触媒の開発が強く望まれているのが現状である。

[0003] 一方、オレフィン性不飽和二重結合を含有する重合体は、不飽和二重結合が加硫等に有利に利用される反面、かかる二重結合を有していることにより

、耐熱性、耐酸化性等の安定性に劣るという欠点を有している。このような安定性に劣るという欠点は、重合体を水添して重合体鎖中の不飽和二重結合をなくすことにより著しく改善される。

しかし、重合体を水添する場合には、低分子化合物を水添する場合に比べて、反応系の粘度や重合体鎖の立体障害等の影響を受けるため、水添しにくい。さらに水添終了後、触媒を物理的に除去することが極めて難しく、実質上完全に分離することができない等の欠点がある。

[0004] 上述したように、多量の使用を必要とせず経済的に有利で、貯蔵安定性も高く、かつ立体障害を有するオレフィン系不飽和二重結合を水添する場合においても十分な水添活性を発揮でき、かつ水添後の分離除去が容易な水添触媒を得ることが従来より課題とされている。

[0005] かかる課題に鑑み、特許文献1及び2には、特定のチタノセン化合物とアルキルリチウムとを組み合わせるオレフィン化合物を水添する方法、特許文献3及び4には、メタロセン化合物と有機アルミニウム、亜鉛、及びマグネシウムを組み合わせるオレフィン性不飽和（共）重合体を水添する方法、特許文献5及び6には、特定のチタノセン化合物とアルキルリチウムとを組み合わせるオレフィン性不飽和基含有リビングポリマーを水添させる方法が開示されている。

また、特許文献7には、特定のチタノセン化合物とアルコキシリチウムとを組み合わせるオレフィン性不飽和二重結合含有ポリマー中のオレフィン性二重結合を水添する方法が開示されている。なお、この方法ではさらに還元剤としてアルコキシリチウム以外の高価な有機金属化合物を必要としている。

さらに、特許文献8には、特定のチタノセン化合物とオレフィン化合物と還元剤とを組み合わせるオレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーを水添する方法が開示されている。

さらにまた、特許文献9には、シクロペンタジエニル基の5個の水素を全てメチル基に置換したペンタメチルシクロエンタジエニル基を有するメタロ

セン化合物と還元剤とを組み合わせることでオレフィン化合物を水添する方法が開示されている。

またさらに、特許文献10及び11には、特定のチタノセン化合物、還元剤、オレフィン性不飽和二重結合含有重合体、及び極性化合物を含む水素添加用触媒組成物でオレフィン化合物を水添する方法が開示されている。

また、特許文献12には、特定のメタロセン化合物と、共役ジエン単量体、アセチレン系化合物及びアセチレン系単量体から選ばれる化合物を含む水素添加用触媒組成物によりオレフィン化合物を水添する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭61-33132号公報
特許文献2：特開平1-53851号公報
特許文献3：特開昭61-28507号公報
特許文献4：特開昭62-209103号公報
特許文献5：特開昭61-47706号公報
特許文献6：特開昭63-5402号公報
特許文献7：特開平1-275605号公報
特許文献8：特開平2-172537号公報
特許文献9：特開平4-96904号公報
特許文献10：特開平08-33846号公報
特許文献11：特開平08-41081号公報
特許文献12：特開2004-269665号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上述した従来提案されている技術においては、いずれも、水素添加用触媒として特性上未だ十分ではない。

そこで、本発明においては、経済的に有利にオレフィン性不飽和二重結合含有化合物（オレフィン性不飽和二重結合を含有する重合体を含む）を水添可能であり、貯蔵安定性に優れ、フィード性が良好で、水添工程により無色性に優れた重合体を製造可能な、水素添加用触媒組成物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

[0008] 本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、（Ａ）所定のチタノセン化合物、（Ｂ）所定の元素を含有する化合物、（Ｃ）所定の不飽和化合物、（Ｄ）所定の極性化合物を含有する水素添加用触媒組成物において、前記（Ｃ）成分と前記（Ａ）成分との質量比（（Ｃ）／（Ａ））の範囲、及び前記（Ｄ）成分と前記（Ａ）成分との質量比（（Ｄ）／（Ａ））の範囲を特定することにより、上述した従来技術の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0009] [１]

下記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）を含む水素添加用触媒組成物であって、

（Ｃ）と（Ａ）との質量比（＝（Ｃ）／（Ａ））が、０．１～４．０であり、

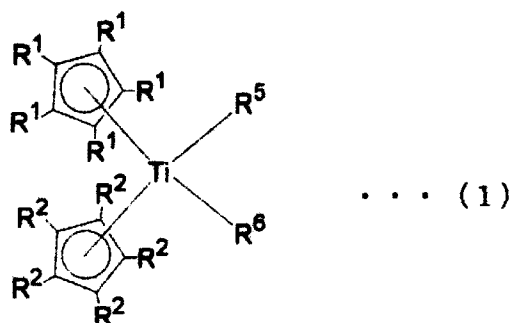
（Ｄ）と（Ａ）との質量比（＝（Ｄ）／（Ａ））が、０．０１～１．００である、

水素添加用触媒組成物。

（Ａ）：下記一般式（１）で示されるチタノセン化合物

[0010]

[化1]



[0011] 前記一般式(1)中、 R^5 、 R^6 は、水素、C1～C12の炭化水素基、アリーロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基、及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかの基を表し、 R^5 、 R^6 は同一でも異なってもよい。 R^1 、 R^2 は、水素及びC1～C12の炭化水素基からなる群より選択されるいずれかの基を表し、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよい。但し、 R^1 及び R^2 が全て水素又は全てC1～C12の炭化水素基である場合を除く。

[0012] (B) : Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素からなる群より選ばれる、一つ以上の元素を含有する化合物

(C) : 分子量が400以下の不飽和化合物

(D) : 極性化合物

[0013] [2]

前記(C)中の不飽和基量が、当該(C) 1molあたり2mol以上である、前記[1]に記載のオレフィン化合物の水素添加用触媒組成物。

[3]

前記(B)が有機リチウム化合物である、前記[1]又は[2]に記載の水素添加用触媒組成物。

[4]

前記[1]乃至[3]のいずれかに記載の水素添加用触媒組成物の存在下で、オレフィン性不飽和二重結合含有化合物を、不活性有機溶媒中にて水素と接触させる、水素添加方法。

[5]

前記オレフィン性不飽和二重結合含有化合物が、共役ジエン系重合体、又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体である、前記〔４〕に記載の水素添加方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、水添活性が高く、フィード性が良好で貯蔵安定性が高く、かつ無色性に優れた水添オレフィン化合物を製造可能な、水素添加用触媒組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明する。

以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施することができる。

[0016] 〔水素添加用触媒組成物〕

本実施形態の水素添加用触媒組成物は、後述する（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）を含む水素添加用触媒組成物であって、下記（Ｃ）と下記（Ａ）との質量比（＝（Ｃ）／（Ａ））が０．１～４．０の範囲であり、下記（Ｄ）と下記（Ａ）との質量比（＝（Ｄ）／（Ａ））が、０．０１～１．００の範囲である、水素添加用触媒組成物である。

[0017] （水素添加用触媒組成物を構成する成分）

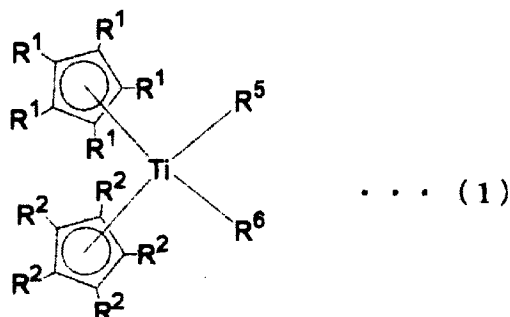
以下、本実施形態の水素添加用触媒組成物を構成する成分について詳細に説明する。

＜（Ａ）成分：チタノセン化合物＞

（Ａ）成分：チタノセン化合物（本明細書中、単に（Ａ）成分、（Ａ）と記載する場合もある。）は、下記一般式（１）で示される。

[0018]

[化2]

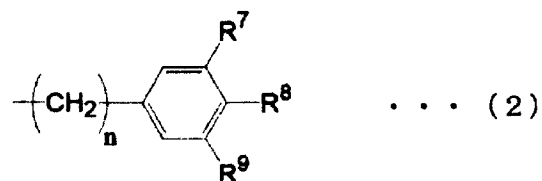


[0019] 前記一般式(1)中、 R^5 、 R^6 は、水素、C1～C12の炭化水素基、アリーロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかの基を表し、 R^5 、 R^6 は同一でも異なってもよい。

R^1 、 R^2 は、水素及びC1～C12の炭化水素基からなる群より選択されるいずれかの基を表し、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよい。但し、 R^1 、 R^2 が全て水素又は全てC1～C12の炭化水素基である場合を除く。

[0020] 前記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 のC1～C12の炭化水素基として、例えば、下記一般式(2)で表される置換基も含まれる。

[0021] [化3]



[0022] なお、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、水素又はC1～C4のアルキル炭化水素基を示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ のうちの少なくともいずれかは水素であり、 $n = 0$ 又は1である。

[0023] (A) 成分：チタノセン化合物としては、以下の例に限定されるものではないが、例えば、ビス($\eta(5)$ -メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジヒドリド、ビス($\eta(5)$ -1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジヒドリド、ビス($\eta(5)$ -エチルシクロペンタジエニル)チタニウムジヒドリド、ビス($\eta(5)$ -プロピルシクロペンタジエニル)チタニウムジヒドリド、ビス($\eta(5)$ -n-ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムジヒドリド、ビス($\eta(5)$ -メチルシクロペンタジエニル)チ

タニウムジメチル、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメチル、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメチル、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジメチル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメチル、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジエチル、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジエチル、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジエチル、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジエチル、

ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジエチル、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ-*sec*-ブチル、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ-*sec*-ブチル、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ-*sec*-ブチル、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジ-*sec*-ブチル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ-*sec*-ブチル、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジヘキシル、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジヘキシル、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジヘキシル、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジヘキシル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジヘキシル、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジオクチル、

ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジオクチル、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジオクチル、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジオクチル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジオクチル、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタ

ニウムジメトキシド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - *n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - *n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジメトキシド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジプロポキシド、

ビス (η (5) - ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジプロポキシド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジプロポキシド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジプロポキシド、ビス (η (5) - *n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジプロポキシド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブトキシド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブトキシド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブトキシド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジブトキシド、ビス (η (5) - *n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブトキシド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) - 1, 3-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) - *n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (*m*-トリル) 、

ビス (η (5) - 1, 3-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (*m*-トリル) 、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウム

ジ (m-トリル)、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m-トリル)、ビス (η (5) -n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m-トリル)、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル)、ビス (η (5) -1, 3-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル)、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル)、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル)、ビス (η (5) -n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル)、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m, p-キシリル)、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m, p-キシリル)、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m, p-キシリル)、

ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m, p-キシリル)、ビス (η (5) -n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (m, p-キシリル)、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-エチルフェニル)、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-エチルフェニル)、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-エチルフェニル)、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-エチルフェニル)、ビス (η (5) -n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-エチルフェニル)、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-ヘキシルフェニル)、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-ヘキシルフェニル)、

ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-ヘキシルフェニル)、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-ヘキシルフェニル)、ビス (η (5) -n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-ヘキシルフェニル)、ビス (η (5) -メ

チルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェノキシド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェノキシド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェノキシド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェノキシド、ビス (η (5) - n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェノキシド、ビス (η (5) - n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (4-ヘキシルフェニル)、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフルオライド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフルオライド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフルオライド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジフルオライド、ビス (η (5) - n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフルオライド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ビス (η (5) - n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブROMAイド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブROMAイド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブROMAイド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジブROMAイド、ビス (η (5) - n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジブROMAイド、ビス (η (5) - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジイオDAイド、ビス (η (5) - 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジイオDAイド、ビス (η (5) - エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジイオDAイド、ビス (η (5) - プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジイオDAイド、

ビス (η (5) - n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジイオDA

イド、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドメチル、ビス (η (5) -ジ1, 3-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドメチル、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドメチル、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドメチル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドメチル、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドエトキサイド、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドエトキサイド、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドエトキサイド、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドエトキサイド、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドエトキサイド、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドフェノキサイド、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドフェノキサイド、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドフェノキサイド、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドフェノキサイド、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロライドフェノキサイド、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジベンジル、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジベンジル、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジベンジル、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジベンジル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジベンジル、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジカルボニル、ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジカルボニル、ビス (η (5) -エチルシクロペンタジエニル) チタニウムジカルボニル、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジカルボニル、ビス (η (5) - n -ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジカルボニル

等が挙げられる。

これらは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらアルキル基置換のシクロペンタジエニル基を有するチタノセン化合物は、上述した例に限定されず、上記以外の、シクロペンタジエニル環のアルキル基の置換数が2、3、4のものも好適に用いられる。

[0024] 上述した各種チタノセン化合物を用いることにより、本実施形態の水素添加用触媒組成物は、オレフィン化合物（オレフィン性不飽和二重結合含有化合物、以下、単にオレフィン化合物と記載する場合がある。）のオレフィン性不飽和二重結合を高位に水添し、かつ水添後のオレフィン化合物の耐熱性に優れたものとなる。特に共役ジエン系重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体中のオレフィン性不飽和二重結合に対する水添活性が高く、かつ広い温度領域中で不飽和二重結合を高位にかつ選択的に水添する水素添加用触媒組成物を得るためには、（A）チタノセン化合物としては、以下の化合物が好ましい。例えば、ビス（ η （5）-メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、ビス（ η （5）-エチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、ビス（ η （5）-プロピルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、ビス（ η （5）-*n*-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、ビス（ η （5）-メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジメチル、ビス（ η （5）-エチルシクロペンタジエニル）チタニウムジメチル、ビス（ η （5）-プロピルシクロペンタジエニル）チタニウムジメチル、ビス（ η （5）-*n*-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジメチル、ビス（ η （5）-メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジ（*p*-トリル）、ビス（ η （5）-エチルシクロペンタジエニル）チタニウムジ（*p*-トリル）、ビス（ η （5）-プロピルシクロペンタジエニル）チタニウムジ（*p*-トリル）、ビス（ η （5）-*n*-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジ（*p*-トリル）、ビス（ η （5）-メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジフェニル、ビス（ η （5）-エ

チルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) -プロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) -*n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニルが挙げられる。

さらに、空気中でも安定して取り扱えるという観点からは、(A) チタノセン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ビス (η (5) -*n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) -*n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (η (5) -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (*p*-トリル)、ビス (η (5) -*n*-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ (*p*-トリル) が好適なものとして挙げられる。

[0025] 上述した (A) 成分：チタノセン化合物は、例えば、アルキル置換基を有するシクロペンタジエニル基を有する四価のチタノセンハロゲン化合物とアリールリチウムとを反応させることによって合成することができる。合成したチタノセン化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 MS スペクトルによって特定することができる。

[0026] < (B) 成分：所定の元素を含有する化合物 >

所定の元素を含有する化合物 (B) (本明細書中、単に (B) 成分、(B) と記載する場合もある。) としては、上述した (A) 成分のチタノセン化合物を還元する能力のある公知の有機金属化合物・含金属化合物のうち、Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca 元素からなる群より選ばれる、一つ以上の元素を含有する化合物が用いられる。

(B) 成分：所定の元素を含有する化合物としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機カルシウム化合物等を挙げられる。これらは、1 種のみを単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0027] (B) 成分としての有機リチウム化合物は、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、*m*-トリルリチウム、*p*-トリルリチウム、キシリルリチウム、ジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、メトキシリチウム、エトキシリチウム、*n*-プロポキシリチウム、イソプロポキシリチウム、*n*-ブトキシリチウム、*sec*-ブトキシリチウム、*t*-ブトキシリチウム、ペンチルオキシリチウム、ヘキシルオキシリチウム、ヘプチルオキシリチウム、オクチルオキシリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウム、ベンジルオキシリチウム、4-メチルベンジルオキシリチウム等が挙げられる。

[0028] また、(B) 成分としては、フェノール系安定剤と、前記各種アルキルリチウムを反応させて得られるリチウムフェノレート化合物も使用することができる。

かかるフェノール系安定剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1-オキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-メチル-4, 6-ジノニルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、メチレン-ビス-(ジメチル-4, 6-フェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチ

ルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(6- α -メチルベンジルー
p-クレゾール)等が挙げられる。

上記具体例のうち、最も汎用的な2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールの水酸基を-O Li とした2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシリチウムが特に好適に使われる。

[0029] また、(B)成分としての有機リチウム化合物としては、上記の他、トリメチルシリルリチウム、ジエチルメチルシリルリチウム、ジメチルエチルシリルリチウム、トリエチルシリルリチウム、トリフェニルシリルリチウム等の有機ケイ素リチウム化合物も挙げられる。

[0030] (B)成分としての有機ナトリウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルナトリウム、エチルナトリウム、*n*-プロピルナトリウム、イソプロピルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、*sec*-ブチルナトリウム、イソブチルナトリウム、*t*-ブチルナトリウム、*n*-ペンチルナトリウム、*n*-ヘキシルナトリウム、フェニルナトリウム、シクロペンタジエニルナトリウム、*m*-トリルナトリウム、*p*-トリルナトリウム、キシリルナトリウム、ナトリウムナフタレン等が挙げられる。

[0031] (B)成分としての有機カリウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルカリウム、エチルカリウム、*n*-プロピルカリウム、イソプロピルカリウム、*n*-ブチルカリウム、*sec*-ブチルカリウム、イソブチルカリウム、*t*-ブチルカリウム、*n*-ペンチルカリウム、*n*-ヘキシルカリウム、トリフェニルメチルカリウム、フェニルカリウム、フェニルエチルカリウム、シクロペンタジエニルカリウム、*m*-トリルカリウム、*p*-トリルカリウム、キシリルカリウム、カリウムナフタレン等が挙げられる。

[0032] (B)成分としての、上記有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物の一部は、共役ジエン化合物及び／又はビニル芳香族炭化水素化合物のリビングアニオン重合開始剤としても用いられるが、被水添物であるオレフィン化合物が、これら金属の活性末端を有する共役ジエン系重合体、ま

たは共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体（リビングポリマー）である場合、これらの活性末端も（B）成分として作用する。

[0033] （B）成分としての有機亜鉛化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジエチル亜鉛、ビス（ η （5）-シクロペンタジエニル）亜鉛、ジフェニル亜鉛等が挙げられる。

[0034] （B）成分としての有機マグネシウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、*t*-ブチルマグネシウムクロライド、*t*-ブチルマグネシウムブロマイド等が挙げられる。

[0035] （B）成分としての有機アルミニウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、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、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、トリフェニルアルミニウム、トリ（2-エチルヘキシル）アルミニウム、（2-エチルヘキシル）アルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン等が挙げられる。

[0036] これらの他に、（B）成分としては、例えば、リチウムハイドライド、カリウムハイドライド、ナトリウムハイドライド、カルシウムハイドライド等のアルカリ（土類）金属水素化物や、ナトリウムアルミニウムハイドライド、カリウムアルミニウムハイドライド、ジイソブチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリ（*t*-ブトキシ）アルミニウムハイドライド、トリエチルナトリウムアルミニウムハイドライド、ジイソブチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリエチルナトリウムアルミニウムハイドライド、ト

リエトキシナトリウムアルミニウムハイドライド、トリエチルリチウムアルミニウムハイドライド等の2種以上の金属を含有する水素化物も使用できる。

[0037] また、上記有機アルカリ金属化合物と有機アルミニウム化合物とを予め反応させることで合成される錯体、有機アルカリ金属化合物と有機マグネシウム化合物とを予め反応させることで合成される錯体（アート錯体）等も、（B）成分として使用できる。

なお、（B）所定の元素を含有する化合物である有機金属化合物・含金属化合物としては、高い水添活性の観点から、Li、Alを含有する化合物が好ましい。より高い水添活性の点で、有機リチウム化合物がより好ましい。

[0038] <（C）成分：不飽和化合物>

不飽和化合物（C）（本明細書中、単に（C）成分、（C）と記載する場合がある。）とは、分子中に不飽和基を1つ以上有する分子量400以下の化合物である。

（C）成分の分子量は、水素添加用触媒組成物の貯蔵後のフィード性の観点から、400以下であるものとし、分子量300以下であることが好ましく、200以下がより好ましく、150以下がさらに好ましい。

（C）成分：不飽和化合物が重合体である場合は、所定のモノマーを重合することにより製造できる。

前記モノマーとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、1，3-ブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチルブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、4，5-ジエチル-1，3-オクタジエン、3-ブチル-1，3-オクタジエン等の一般に4～約12個の炭化水素を有する共役ジエン、モノテルペン、ビニル芳香族化合物、ノルボルナジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、2，3-ジヒドロシクロペンタジエン、アセチレン類が挙げられる。

これらのモノマーは、これらは、単独で用いてもよく、二種以上共重合さ

せてもよい。

[0039] 本実施形態の水素添加用触媒組成物の貯蔵後のフィード性、本実施形態の水素添加用触媒組成物を用いて水添したオレフィン化合物のポリマーの黄変化が小さいという観点から、不飽和化合物 (C) 中の不飽和基量は、好ましい範囲が定まる。

すなわち、(C) 中の不飽和基量は高い水添活性やフィード性の観点から、(C) 1 mol あたり 2 mol 以上であることが好ましい。高い水添活性やポリマーの黄変化抑制の観点から 5 mol 以下であることが好ましい。2 mol 以上 4 mol 以下の範囲であることがより好ましく、2 mol 以上 3 mol 以下の範囲がさらに好ましく、3 mol がさらに好ましい。

(C) 成分中の不飽和基量は、NMR により測定することができる。

[0040] さらに、本実施形態の水素添加用触媒組成物は、その水添活性、貯蔵後のフィード性の観点から、(C) 成分と (A) 成分との質量比 ($= (C) / (A)$) が 0.1 以上であるものとし、本実施形態の水素添加用触媒組成物の水添活性、フィード性に関する貯蔵安定性、経済性、水添したオレフィン化合物のポリマーの黄変化抑制の観点から 4.0 以下であるものとする。

(C) 成分と (A) 成分との質量比 ($= (C) / (A)$) は、0.5 ~ 3.0 の範囲が好ましく、1.0 ~ 2.5 の範囲がより好ましい。

[0041] さらにまた、本実施形態の水素添加用触媒組成物の貯蔵後のフィード性の観点から、(C) 不飽和化合物の不飽和基量と、上述した (A) チタノセン化合物との mol 比 ($= (C) \text{の不飽和基量} / (A)$) が 0.1 以上であることが好ましく、本実施形態の水素添加用触媒組成物のフィード性に関する貯蔵安定性、経済性、ポリマーの黄変化抑制、高い水添活性の観点から、2.5 以下であることが好ましい。

前記 (C) の不飽和基量 / (A) は、0.6 ~ 2.0 の範囲がより好ましく、1.0 ~ 1.0 の範囲がさらに好ましい。

[0042] 上述したように、(C) 不飽和化合物の分子量が 400 以下であることにより、本実施形態の水素添加用触媒組成物において高い貯蔵後のフィード性

が得られ、(C)成分と(A)成分との質量比(= (C) / (A))が0.1～4.0であることにより、高い水添活性、貯蔵後のフィード性、水添したオレフィン化合物のポリマー黄変化抑制効果が得られ、さらに、(C)の不飽和基量が(A)成分とのモル比において、上記範囲であることにより、水添対象である重合体中のオレフィン性不飽和二重結合以外への水素添加量を少なくすることができ、高い水添活性が得られる。

[0043] <(D)成分：極性化合物>

(D)成分：極性化合物(本明細書中、単に、(D)成分、(D)と記載する場合がある。)とは、N、OあるいはSを有する化合物であり、以下に限定されるものではないが、例えば、アルコール化合物、エーテル化合物、チオエーテル化合物、ケトン化合物、スルホキシド化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、アルデヒド化合物、ラクタム化合物、ラクトン化合物、アミン化合物、アミド化合物、ニトリル化合物、エポキシ化合物及びオキシム化合物が挙げられる。

これら極性化合物としては、以下の化合物を具体例として挙げるができる。

[0044] 前記アルコール化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール及びその異性体、ヘプチルアルコール及びその異性体、オクチルアルコール及びその異性体、カプリルアルコール、ノニルアルコール及びその異性体、デシルアルコール及びその異性体、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール等の一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、ヘプチルグリコール及びこれらの異性体であるグリコール(二価アルコール)等が挙げられる。また、グリセリン等の三価アルコールやエタノールアミン、グリシジルアル

コール等、一分子中に他の官能基を有するアルコール化合物であってもよい。

[0045] 前記エーテル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-*sec*-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、メチルエチルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルビニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ピラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等が挙げられる。

また、テトラヒドロフランカルボン酸のように、分子中に他の官能基を有する化合物でもよい。

[0046] 前記チオエーテル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ-*n*-ブチルスルフィド、ジ-*sec*-ブチルスルフィド、ジ-*tert*-ブチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、メチルエチルスルフィド、エチルブチルスルフィド、チオアニソール、エチルフェニルスルフィド、チオフエン、テトラヒドロチオフエン等が挙げられる。

[0047] 前記ケトン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アセトン、ジエチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、ジ-*sec*-ブチルケトン、ジ-*tert*-ブチルケトン、ベンゾフェノン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、ベンジルフェニルケトン、プロピオフェノン、シクロペントノン、シクロヘキサノン、ジアセチル、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等が挙げられる。

[0048] 前記スルホキシド化合物としては、以下に限定されるものではないが、例

えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ペンタメチレンスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンジルスルホキシド、p-トリルスルホキシド等が挙げられる。

[0049] 前記カルボン酸化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシルカプロン酸、安息香酸、フェニル酢酸、o-トリル酸、m-トリル酸、p-トリル酸、アクリル酸、メタアクリル酸等の一塩基酸、蔞酸、マレイン酸、マロン酸、フマル酸、琥珀酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタル酸、ジフェン酸等の二塩基酸の他、トリメリット酸・ピロメリット酸及びそれらの誘導体が挙げられる。また、例えば、ヒドロキシ安息香酸のように一分子中に他の官能基を有する化合物であってもよい。

[0050] 前記カルボン酸エステルとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシルカプロン酸、安息香酸、フェニル酢酸、o-トリル酸、m-トリル酸、p-トリル酸、アクリル酸、メタアクリル酸等の一塩基酸、蔞酸、マレイン酸、マロン酸、フマル酸、琥珀酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタル酸、ジフェン酸等の二塩基酸と、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール及びその異性体、ヘプチルアルコール及びその異性体、オクチルアルコール及びその異性体、カプリルアルコール、ノニルアルコール及びその異性体、デシルアルコール及びその異性体、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール、グリシジルアルコール等のアルコール類とのエステル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等

の β -ケトエステルが挙げられる。

[0051] 前記ラクトン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、 β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン及び下記の酸に対応するラクトン化合物が挙げられる。

すなわち、前記酸としては、2-メチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシノナン又は3-ヒドロキシペラルゴン酸、2-ドデシル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-シクロペンチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-n-ブチル-3-シクロヘキシル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-フェニル-3-ヒドロキシトリデカン酸、2-(2-エチルシクロペンチル)-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-メチルフェニル-3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ベンジル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-メチル-5-ヒドロキシバレリル酸、3-シクロヘキシル-5-ヒドロキシバレリル酸、4-フェニル-5-ヒドロキシバレリル酸、2-ヘプチル-4-シクロペンチル-5-ヒドロキシバレリル酸、3-(2-シクロヘキシルエチル)-5-ヒドロキシバレリル酸、2-(2-フェニルエチル)-4-(4-シクロヘキシルベンジル)-5-ヒドロキシバレリル酸、ベンジル-5-ヒドロキシバレリル酸、3-エチル-5-イソプロピル-6-ヒドロシカプロン酸、2-シクロペンチル-4-ヘキシル-6-ヒドロシカプロン酸、2-シクロペンチル-4-ヘキシル-6-ヒドロシカプロン酸、3-フェニル-6-ヒドロシカプロン酸、3-(3,5-ジエチル-シクロヘキシル)-5-エチル-6-ヒドロシカプロン酸、4-(3-フェニル-プロピル)-6-ヒドロシカプロン酸、2-ベンジル-5-イシブチル-6-ヒドロシカプロン酸、7-フェニル-6-ヒドロキシル-オクトエノ酸、2,2-ジ(1-シクロヘキセニル)-5-ヒドロキシ-5-ヘプテノ酸、2,2-ジプロペニル-5-ヒドロキシ-5-ヘプテノ酸、2,2-ジメチル-4-プロペニル-3-ヒドロキシ-3,5-ヘプタジエノ酸等が挙げられる。

[0052] 前記アミン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、

メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-アミルアミン、*sec*-アミルアミン、*tert*-アミルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、アニリン、ベンジルアミン、*o*-アニシジン、*m*-アニシジン、*p*-アニシジン、 α -ナフチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジ-*n*-アミルアミン、ジイソアミルアミン、ジベンジルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-エチル-*o*-トルイジン、*N*-エチル-*m*-トルイジン、*N*-エチル-*p*-トルイジン、トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリー-*n*-アミルアミン、トリーイソアミルアミン、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリベンジルアミン、トリフェニルメチルアミン、*N*，*N*-ジメチルベンジルアミン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、*N*，*N*-ジエチルアニリン、*N*，*N*-ジエチル-*o*-トルイジン、*N*，*N*-ジエチル-*m*-トルイジン、*N*，*N*-ジエチル-*p*-トルイジン、*N*，*N*-ジメチル- α -ナフチルアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラエチルエチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジン、*N*-メチルピロリジン、*N*-メチルピペリジン、ピリジン、ピペラジン、2-アセチルピリジン、*N*-ベンジルピペラジン、キノリン、モルホリン等が挙げられる。

[0053] 前記アミド化合物は、分子中に少なくとも一つの-C(=O)-N<又は-C(=S)-N<結合を有する化合物であり、以下に限定されるものではないが、例えば、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンツアミド、アセトアニリド、ベンツアニリド、*N*-メチルアセトアニリド、*N*，*N*-ジメチルチオホルムアミド、*N*，*N*-ジメチル-*N*，*N'*-(*p*-ジメチルアミノ)ベンズアミド、*N*-エチレン-*N*-メチル-8-キノリンカルボキシアミド、*N*，*N*-ジメチルイコチンアミド、*N*，*N*-ジメチルメタアクリ

ルアミド、N-メチルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、N, N, N', N'-テトラメチルフタルアミド、10-アセチルフェノキサジン、3, 7-ビス(ジメチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノチアジン、10-アセチルフェノチアジン、3, 7-ビス(ジメチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノチアジン、N-エチル-N-メチル-8-キノリンカルボキシアミド等の他、N, N'-ジメチル尿素、N, N'-ジエチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N-ジメチル-N', N'-ジエチル尿素、N, N-ジメチル-N', N'-ジフェニル尿素等の直鎖状尿素化合物が挙げられる。

[0054] 前記エポキシ化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1, 3-ブタジエンモノオキシド、1, 3-ブタジエンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、1, 2-エポキシシクロドデカン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシエイコサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、1, 2-エポキシオクタン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシテトラデカン、ヘキサメチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1, 7-オクタジエンエポキシド、2-フェニルプロピレンオキシド、プロピレンオキシド、トランスースチルベンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、エポキシ化アマニ油、グリシジルメチルエーテル、グリシジルn-ブチルエーテル、グリシジルアリルエーテル、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート等が挙げられる。

[0055] 前記オキシム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシム、ジエチルケトンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、ベンジルフェニルケトンオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンズアルデヒドオキシム等が挙げられる。

[0056] 上述した（Ｄ）成分：極性化合物は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

極性化合物としては、アミン化合物やエーテル化合物好ましい。高い水添活性や水素添加用触媒組成物の高いフィード性の点で、アミン化合物がより好ましい。

[0057] ＜（Ｄ）成分：極性化合物の使用量＞

本実施形態の水素添加用触媒組成物の水添活性や、フィード性に関する貯蔵安定性の観点から、前記（Ｄ）成分と前記（Ａ）成分との質量比（＝（Ｄ）／（Ａ））は、０．０１以上であるものとし、本実施形態の水素添加用触媒組成物の水添活性、フィード性に関する貯蔵安定性、経済性の観点から１．００以下であるものとする。

前記（Ｄ）成分と前記（Ａ）成分との質量比（＝（Ｄ）／（Ａ））は、０．０１５～０．５００の範囲が好ましく、０．０２０～０．３００の範囲がより好ましい。

[0058] 〔水素添加用触媒組成物の製造方法〕

本実施形態の水素添加用触媒組成物は、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分を、必要に応じて所定の溶媒を用い、混合することにより製造できる。

本実施形態の水素添加用触媒組成物の製造方法においては、高い水添活性、高いフィード性、無色性の観点から、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分を、（Ａ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分の共存下で、最後に（Ｂ）成分を添加することが好ましい。このとき、前記（Ａ）成分、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分の添加順序は任意であり、特に限定されるものではない。

[0059] 水素添加用触媒組成物は、予め被水添物の反応系とは別に触媒槽にて調製しておいてから、反応系に導入してもよく、反応系に水素添加用触媒組成物の成分を別々に導入してもよい。

本実施形態の水素添加用触媒組成物は、粘度が低く、フィード性が良好で

、貯蔵安定性に優れているため、別個の触媒槽にて調製しておいてから、水添反応系に導入する方法に適している。特に、被水添物と、予め調製した水素添加用触媒組成物とを連続的に供給する水素添加方法（連続水添）に好適である。

[0060] 被水添物が共役ジエン系重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体の場合であって、当該重合体又は共重合体が、有機アルカリ金属又は有機アルカリ土類金属を開始剤とするリビングアニオン重合により得られる場合は、かかる反応系に水素添加用触媒組成物の成分を導入する際、重合体又は共重合体の活性末端も、前記（B）成分として、一部又は全部利用できる。

また、被水添物である重合体又は共重合体の重合後に、活性末端を一部又は全部を、重合失活剤により失活させてもよい。

重合失活剤として過剰のアルコールないしケトン化合物等も好適に用いられる。反応系に水素添加用触媒組成物の成分を別々に導入する場合において、過剰分の失活剤が反応系中に存在する場合は、これらも（D）成分、あるいは（D）成分の一部とみなすことができる。なお、かかる場合において、上述した（D）成分と（A）成分との質量比（ $= (D) / (A)$ ）は、過剰分の失活剤を（D）成分とみなして算出する。

[0061] 本実施形態の水素添加用触媒組成物を調製する雰囲気は、不活性ガス雰囲気であってもよく、水素雰囲気であってもよい。

調製温度ならびに貯蔵温度は -50°C ～ 50°C の範囲が好ましく、 -20°C ～ 30°C がより好ましい。

調製に要する時間は、調合温度によっても異なるが、 25°C の条件下では、数秒から60日であり、1分から20日が好ましい。

[0062] 本実施形態の水素添加用触媒組成物の製造を、予め被水添物の反応系とは別に触媒槽で行う場合、本実施形態の水素添加用触媒組成物を構成する（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び（D）成分は、不活性有機溶媒中に溶解させた溶液として使用する方が扱い易く好適である。

前記不活性有機溶媒としては、水添反応のいかなる関与体とも反応しない溶媒を用いる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。

[0063] 本実施形態の水素添加用触媒組成物の製造を、予め被水添物の反応系とは別に触媒槽で行う場合、水添を行う際には、製造した水素添加用触媒組成物を、被水添物が収納されている水添反応器（水添槽）に移送する必要があるが、この際は水素雰囲気下で行うことが好ましい。

移送する時の温度は、 $-30^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度が好ましく、より好ましくは $-10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度にて水添反応直前に添加するのが好ましい。

高い水添活性及び水添選択性を発現するための各成分の混合比率は、成分（B）の金属モル数と、成分（A）の金属（Ti）モル数との比率（以下、Metal（B）/Metal（A）モル比）で約20以下の範囲であることが好ましい。

Metal（B）/Metal（A）のモル比=0、すなわちMetal（B）が存在しない場合においても熱還元により定量的な水添を行うことは可能であるが、より高温・長時間、高触媒量を要するため、Metal（B）が存在している方が好ましい。

Metal（B）/Metal（A）モル比が20以下であることにより、実質的な活性向上に関与しない高価な触媒成分（B）を過剰に用いることが防止でき、経済的に優れ、不必要な副反応を防止することができる。

Metal（B）/Metal（A）モル比=0.5～10の範囲となるように、成分（A）と成分（B）との混合比率を選択することにより、水素添加用触媒組成物の水添活性が向上するため、当該モル比が最も好適である。

[0064] 被水添物がリビングアニオン重合で得られたリビング重合体である場合は、リビング末端が還元剤として作用するため、リビング活性末端を有する重合体を水添する際は、前述した最適なMetal（B）/Metal（A）モル比を達成するため、種々の活性水素やハロゲンを含む化合物でリビング活性末端を失活させておくのが好ましい。

かかる活性水素を有する化合物としては、水及びメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ラウリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-アリルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、キシレノール、ジヒドロアントラキノン、ジヒドロキシクマリン、1-ヒドロキシアントラキノン、*m*-ヒドロキシベンジルアルコール、レゾルシノール、ロイコアウリン等のフェノール類が挙げられる。

また、酸として酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酢酸、ペンタン酸、ヘキサノ酸、ヘプタン酸、デカリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸等の有機カルボン酸等を挙げることができる。

また、ハロゲンを有する化合物として塩化ベンジル、トリメチルシリルクロライド（ブロマイド）、*t*-ブチルシリルクロライド（ブロマイド）、メチルクロライド（ブロマイド）、エチルクロライド（ブロマイド）、プロピルクロライド（ブロマイド）、*n*-ブチルクロライド（ブロマイド）等を挙げることができる。

これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] [水素添加用触媒組成物を用いた水素添加方法]

本実施形態においては、上述した本実施形態の水素添加用触媒組成物の存在下で、オレフィン性不飽和二重結合含有化合物を、水素と接触させることにより水素添加を行う。

本実施形態の水素添加用触媒組成物は、オレフィン性不飽和二重結合を有する全ての化合物の水素添加を行う工程において、用いることができる。

オレフィン性不飽和二重結合を有する化合物としては、以下に限定される

ものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等の異性体等の脂肪族オレフィン；シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘキサジエン等の脂環式オレフィン；スチレン、ブタジエン、イソプレン等のモノマー類；不飽和脂肪酸及びその誘導体、不飽和液状オリゴマー等、分子中に少なくとも一つのオレフィン性不飽和二重結合含有低分子重合体等が挙げられる。

[0066] また、本実施形態の水素添加用触媒組成物は、共役ジエン系重合体、共役ジエンとオレフィン単量体との共重合体の、オレフィン性不飽和二重結合の選択的水添にも適用できる。

ここで言う選択的水添とは、共役ジエン系重合体、共役ジエンとオレフィン単量体との共重合体の共役ジエン部分のオレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添することであり、具体的には、前記オレフィン単量体としてビニル芳香族化合物、例えばビニル芳香族炭化水素を用いた場合、芳香環の炭素-炭素二重結合は実質的に水添されないことを意味する。

共役ジエン系重合体、共役ジエンとオレフィン単量体との共重合体のオレフィン性不飽和二重結合の選択的水添物は、弾性体や熱可塑性弾性体として工業的に有用である。

[0067] 前記被水添物である共役ジエン系重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、一般的には4～約12個の炭素原子を有する共役ジエンが挙げられる。

以下に限定されるものではないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。

工業的に有利に展開でき、物性の優れた弾性体を得る観点からは、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

ブタジエン部分のミクロ構造には、1, 2 結合と 1, 4 結合（シス+トランス）があるが、本実施形態の水素添加用触媒組成物は、どちらも定量的に水添することができる。

また、イソプレン部分には、1, 2 結合、3, 4 結合の側鎖と 1, 4 結合（シス+トランス）の主鎖にオレフィン性不飽和結合があるが、本実施形態の製造方法により得られる水素添加用触媒組成物は、いずれも定量的に水添することができる。

本実施形態の水素添加用触媒組成物によって水添した化合物の構造及び水添率は、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定することができる。

本実施形態の水素添加用触媒組成物を用いた水素添加方法によると、ブタジエン部分の 1, 2 結合、1, 4 結合、及びイソプレン部分の 1, 2 結合、3, 4 結合の側鎖を特に選択的に水添させることが可能である。

水素添加用触媒組成物で水添される共役ジエン系重合体の主成分として、1, 3-ブタジエンを選択した場合、特に低温から室温でエラストマー弾性を発現させるには、被水添物のブタジエンユニット部分のミクロ構造として 1, 2 結合の量は 8%以上であることが好ましく、より好ましくは 20%以上であり、さらに好ましい範囲は 30~80%である。

また、水素添加用触媒組成物で水添される被水添物の共役ジエン系重合体の主成分としてイソプレンを選択した場合には同様の理由により、イソプレンユニットのミクロ構造として 1, 4 結合の量は 50%以上であることが好ましく、より好ましくは 75%以上である。

[0068] 共役ジエン単位の不飽和二重結合のみを選択的に水添する効果を十分に発揮し、工業的に有用で価値の高い弾性体や熱可塑性弾性体を得るためには、被水添物としては、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体が特に好ましい。共役ジエンの少なくとも一種と共重合可能なビニル芳香族炭化水素としては、例えば、スチレン、*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N*, *N*-ジエチル-

p-アミノエチルスチレン等が挙げられ、特にスチレン及び／又は α -メチルスチレンが好ましい。

具体的な共重合体の例としては、ブタジエン／スチレン共重合体、イソプレン／スチレン共重合体、ブタジエン／イソプレン／スチレン共重合体等が工業的価値の高い水添共重合体を与えるので好適である。これら共重合体はランダム、ブロック、テーパーブロック共重合体等、特に限定されない。

本実施形態の水素添加用触媒組成物を用い、後述する好ましい水添条件を選択すると、かかる共重合体中のビニル芳香族炭化水素ユニットの炭素-炭素二重結合（芳香環）の水添は実質的に起こらない。

[0069] 本実施形態の水素添加用触媒組成物を用いた水添反応は、オレフィン性不飽和二重結合を有する化合物を、不活性有機溶媒に溶解した溶液中において水素と接触させて行うことが好ましい。

ここで言う「不活性有機溶媒」とは、溶媒が水添反応のいかなる関与体とも反応しないものを意味する。以下に限定されるものではないが、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類の単独もしくは混合物が挙げられる。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素も、選択された水添条件下で芳香族二重結合が水添されない時に限って使用することができる。

水添反応は、一般的には、上記被水添物溶液を、水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水素添加用触媒組成物を添加し、ついで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、例えば窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の水添反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気を意味する。空気や酸素は触媒成分を酸化したりして水素添加用触媒組成物の失活を招くので好ましくない。

本実施形態の水素添加用触媒組成物は、粘度が低く、フィード性が良好で、貯蔵安定性に優れるため、水添反応器に、被水添物と水素添加用触媒組成

物とを連続的に供給する水素添加方法（連続水添）に好適である。

[0070] 水添工程における、水素添加用触媒組成物の添加量は、成分（A）のモル量換算で、被水添物 100 g 当り 0.001～20 ミリモルの範囲が好ましい。

この添加量範囲であれば、被水添物のオレフィン性不飽和二重結合を優先的に水添することが可能で、共重合体中の芳香環の二重結合の水添は実質的に起こらないので極めて高い選択的水添が実現される。

成分（A）のモル量換算で、被水添物 100 g 当り 20 ミリモルを超える量の水素添加用触媒組成物を添加した場合においても水添反応は可能であるが、必要以上の触媒使用は不経済となり、水添反応後の触媒脱灰、除去が複雑となる等不利となる。

また選択された条件下で重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結合を定量的に水添する好ましい水素添加用触媒組成物の添加量は、成分（A）のモル量換算で、被水添物 100 g 当り 0.01～5 ミリモルである。

[0071] 水添反応は、攪拌下で行うことがより好ましく、これにより導入された水素を十分迅速に被水添物と接触させることができる。

[0072] 水添反応は、0～200℃の温度範囲で実施することが好ましい。

0℃以上で行うことにより十分な水添速度で行うことができ、多量の触媒を要することを防止できる。また 200℃以下で行うことにより、副反応、分解反応、ゲル化や、これらの併発を防止でき、さらには水素添加用触媒組成物の失活、水添活性が低下を防止できる。

より好ましい温度範囲は 20～180℃である。

[0073] 水添反応に使用される水素の圧力は、1～100 kg f / c m² が好適である。

1 kg f / c m² 未満では水添速度が遅くなって、十分な水添率が得られないおそれがあり、100 kg f / c m² を超える圧力では昇圧と同時に水添反応がほぼ完了してしまい、不必要な副反応やゲル化を招来するおそれがある。

より好ましい水添水素圧力は $2 \sim 30 \text{ kg f / cm}^2$ であるが、水素添加用触媒組成物添加量等との相関で最適水素圧力は選択され、実質的には前記水素添加用触媒組成物量が少量になるに従って水素圧力は高圧側を選択して実施することが好ましい。

また、水添反応時間は、通常数秒～50時間である。

水添反応時間及び水添圧力は所望の水添率によって上記範囲内で適宜選択して実施される。

[0074] 上述した水添工程により、オレフィン化合物のオレフィン性不飽和二重結合、共役ジエン系共重合体及び共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体中のオレフィン性不飽和二重結合は目的に合わせて任意の水添率が得られる。

[0075] 本実施形態の水素添加用触媒組成物を用いて水添反応を行った後、水添物が含有されている溶液から、水添物を、蒸留、沈澱等の化学的又は物理的手段によって容易に分離することができる。

特に、被水添物が重合体である場合、水添反応を行った重合体溶液からは、必要に応じて水素添加用触媒組成物の残査を除去し、水添された重合体を溶液から分離することができる。

分離の方法としては、例えば、水添後の反応液にアセトン又はアルコール等の水添重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて水添重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下、熱湯中に投入後、溶媒と共に水添重合体を蒸留回収する方法、又は直接反応液を加熱して溶媒を留去して水添重合体を回収する方法等を挙げることができる。

実施例

[0076] 以下、具体的な実施例と比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0077] 実施例及び比較例において用いた水素添加用触媒組成物の構成成分について以下に示す。

[0078] [(A) 成分]

< (A-1) : ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル) の合成>

攪拌機、滴下漏斗、及び還流冷却器を備えた 1 L 容量の三つ口フラスコに無水エーテル 200 mL を加えた。

装置を乾燥ヘリウムで乾燥し、リチウムワイヤー小片 17.4 g (2.5 モル) をフラスコ中に切り落とし、エーテル 300 mL、p-ブromotoluen 171 g (1 モル) の溶液を室温で少量滴下した後、還流下で徐々に p-ブromotoluen のエーテル溶液を全量加えた。

反応終了後、反応溶液をヘリウム雰囲気下にてろ過し、無色透明な p-トリルリチウム溶液を得た。

乾燥ヘリウムで置換した攪拌機、滴下漏斗を備えた 2 L 三つ口フラスコ、ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 99.6 g (0.4 モル)、及び無水エーテル 500 mL を加えた。

先に合成した p-トリルリチウムのエーテル溶液を室温攪拌下にて約 2 時間で滴下した。

反応混合物を空気中でろ別し、不溶部をジクロロメタンで洗浄後、ろ液及び洗浄液を合わせ減圧下にて溶媒を除去した。

残留物を少量のジクロロメタンに溶解後、石油エーテルを加えて再結晶を行った。

得られた結晶をろ別し、ろ液は再び濃縮させ上記操作を繰り返しビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (p-トリル) を得た。

収率は 87% であった。

得られた結晶は橙黄色針状である、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点 145 °C、元素分析値 : C, 80.0、H, 6.7、Ti, 13.3 であった。

[0079] < (A-2) : ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (フェニル) の合成>

上述した (A-1) で使用した p-ブromotoluen の代わりにブromoben

ゼン 157 g (1 モル) を用いた以外は、上述した (A-1) と同様に合成を行い、フェニルリチウムを得た。当該フェニルリチウムを用い、上述した (A-1) と同様の工程により、ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジフェニルを得た。収量は 120 g (収率 90%) であった。

得られた結晶は橙黄色針状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性はやや良好であり、融点 147°C、元素分析値：C, 79.5、H, 6.1、Ti, 14.4 であった。

[0080] < (A-3) : ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (3, 4-キシリル) の合成 >

上述した (A-1) で使用した p-ブロモトルエンの代わりに 4-ブromo- α -キシレン (1 モル) を用いた以外は、上述した (A-1) と同様に合成を行い、ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (3, 4-キシリル) を得た。収率は 83% であった。

得られた結晶は黄色針状晶であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点は 155°C、元素分析値：C, 80.6、H, 7.2、Ti, 12.2 であった。

[0081] < (A-4) : ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド >

日本ファインケミカル社製試薬をジクロロメタン中で再結晶させたものを用いた。

[0082] [(B) 成分]

(B-1) : トリエチルアルミニウム ; ヘキサン溶液 (東ソー・アクゾ社製) をそのまま用いた。

(B-2) : sec-ブチルリチウム ; ヘキサン溶液 (関東化学製試薬) を不活性雰囲気下で濾別し、黄色透明な部分を用いた。

[0083] [(C) 成分]

下記 (C-1) ~ (C-4) は、市販の特級試薬を用いた。

(C-1) : ミルセン (分子量 136、(C-1) 1 モルに対する不飽和

基数 3 モル)

(C-2) : イソプレン (分子量 68、(C-2) 1 モルに対する不飽和基数 2 モル)

(C-3) : オクテン (分子量 112、(C-3) 1 モルに対する不飽和基数 1 モル)

(C-4) : 1,7-オクタジエン (分子量 110、(C-4) 1 モルに対する不飽和基数 2 モル)

(C-5) : ポリイソプレン (GPCにより測定した数平均分子量 3100、(C-5) 1 モルに対する不飽和基数 46 モル)

[0084] [(D) 成分]

すべて、市販の特級試薬を使用した。

(D-1) : テトラヒドロフラン

(D-2) : 酢酸エチル

(D-3) : N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン

[0085] [水素添加用触媒組成物の調合 (実施例 1~15)、(比較例 1~5)]

(A)、(B)、(C)、(D) 成分を、下記表 1 に示す比率で、最終濃度が 5 質量%のシクロヘキサン溶液になるように添加した。

各成分の添加順序として、(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分の共存下に、最後に (B) 成分を添加した。

[0086] [ポリマー]

(スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の重合)

7 L のオートクレーブ中に、シクロヘキサン 4000 g、スチレンモノマー 150 g と n-ブチルリチウム 1.10 g 及びテトラヒドロフラン 25 g を加え、攪拌下 60℃にて 3 時間重合し、次いで 1,3-ブタジエンモノマーを 700 g 加えて 60℃で 3 時間重合した。

最後にスチレンモノマー 150 g を添加し、60℃で 3 時間重合した。

活性末端を水で失活させ、60℃で 12 時間真空乾燥を行った。

得られたスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体は完全ブロッ

ク共重合体で、結合スチレン含有量30質量%、ブタジエン単位の1, 2-ビニル結合含有率45mol%、GPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した重量平均分子量は約6万であった。

なお、1, 2-ビニル結合量はNMRで測定した。

[0087] [評価方法]

<水添率>

後述する水添ポリマーの製造例である〔製造例1～15〕、〔比較製造例1～5〕に示すようにポリマーの水添反応を行い、得られた水添ポリマーの水添率を下記NMRで測定した。

実施例1～15、比較例1～5の水素添加用触媒組成物を調製後、直後（初期）に用いた場合と、調製後に30℃30日間保管した後に用いた場合の両方を評価した。

共に、水添率は高い方が良く、99.5%以上を◎、99.0%以上99.5%未満を○、97.0%以上99.0%未満を△、97%未満を×とした。

（NMR：1, 2-ビニル結合含有量と水素添加率の測定方法）

共役ジエン中の1, 2-ビニル結合含有量と不飽和基の水素添加率は、核磁気共鳴スペクトル解析（NMR）により、下記の条件で測定した。

水添反応後に、大量のメタノール中に沈澱させることで、水添重合体を回収し、次いでアセトン抽出・真空乾燥を行い、¹H-NMR測定を行った。

測定機器：JNM-LA400（JEOL製）

溶媒：重水素化クロロホルム

測定サンプル：ポリマーを水素添加する前後の抜き取り品

サンプル濃度：50mg/mL

観測周波数：400MHz

化学シフト基準：TMS（テトラメチルシラン）

パルスディレイ：2.904秒

スキャン回数：64回

パルス幅：45°

測定温度：26℃

[0088] ＜フィード性＞

実施例1～15、比較例1～7の水素添加用触媒組成物を調製後、30℃で30日間保管した後に、フィード性を、1リットルの分液ロート（SPC29、柴田科学製）を用い、水素添加用触媒組成物を1リットル流して評価した。

詰まりが無く、連続的に流れたものが良く○とし、断続的に流れた場合を△とし、詰まった場合を×とした。

[0089] ＜水添ポリマーの黄変抑制＞

調製後に30℃温度環境下で30日間保管した水素添加用触媒組成物を用いて、上記の＜水添率＞と同じ条件で水添反応を行った。すなわち、後述する水添ポリマーの製造例である〔製造例1～15〕、〔比較製造例1～5〕に示すようにポリマーの水添反応を行った。その後に、メタノール水を添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを、上述のようにして製造した水添ポリマー100質量部に対して0.3質量部添加し、溶剤を乾燥した。得られた水添ポリマーを、200℃10分間プレス成型した時の変色を目視で観察した。

色がつかない方が良く○とし、色がついた場合を×とした。

[0090] 〔製造例1～15〕、〔比較製造例1～5〕

上述のようにして製造した〔ポリマー〕：スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体を、水素置換した1000mLの耐圧オートクレーブに、それぞれ80gとなるように精製乾燥させたシクロヘキサン溶液として加えた（溶液濃度10質量％）。

上述のようにして製造した実施例1～15、比較例1～5の水素添加用触媒組成物を、前記ポリマーに対してTi量が150ppmになるように、耐圧オートクレーブに打ち込み、水素圧5kgf/cm²で加圧した。

攪拌下、100℃で20分間水添反応を行った。

実施例1～15、比較例1～5の水素添加用触媒組成物を用いて、上記のようにして製造した水添ポリマーを、それぞれ、製造例1～15、比較製造例1～5のポリマーとした。

下記表1に、製造例1～15、比較製造例1～5の水添ポリマーの水添率、実施例1～15、比較例1～5の水素添加用触媒組成物のフィード性、前記製造例1～15、製造比較例1～5の水添ポリマーの黄変抑制の評価について、それぞれ示した。

[0091]

[表1]

水素添加用触媒組成物										評価結果		
(A)		(B)		(C)		(D)		ポリマーの水添率		水素添加用触媒組成物のフィード性	水添ポリマーの黄変化抑制	
種類	(mmol)	種類	(mmol)	種類	(A)に対する質量比(-)	種類	(A)に対する質量比(-)	初期	30日後	30日後		
実施例	1 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.3	○	○	○	○	○
	2 A-2	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.3	○	○	○	○	○
	3 A-3	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.3	○	○	○	○	○
	4 A-4	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.3	○	○	○	○	○
	5 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.015	○	○	△	○	○
	6 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.5	○	○	△	○	○
	7 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	0.9	○	△	△	○	○
	8 A-1	B-1	0.0375	C-1	4	D-1	0.3	○	△	△	○	○
	9 A-1	B-2	0.0375	C-1	2	D-1	0.3	◎	◎	○	○	○
	10 A-1	B-1	0.0375	C-2	2	D-1	0.3	○	△	○	○	○
	11 A-1	B-2	0.0375	C-2	2	D-1	0.3	◎	○	○	○	○
	12 A-1	B-1	0.0375	C-3	2	D-1	0.3	○	△	△	○	○
	13 A-1	B-1	0.0375	C-4	2	D-1	0.3	○	△	○	○	○
	14 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-2	0.3	○	△	○	○	○
	15 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-3	0.3	◎	○	○	○	○
比較例	1 A-1	B-1	0.0375	-	-	-	-	△	×	×	○	○
	2 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	-	-	△	×	×	○	○
	3 A-1	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	1.5	△	△	×	○	○
	4 A-1	B-1	0.0375	C-1	10	-	-	△	×	×	×	×
	5 A-4	B-1	0.0375	C-5	2	D-1	0.3	△	×	×	×	×

[0092] 表1中に示す、水素添加用触媒組成物の構成成分について以下に示す。

(A) 成分

(A-1) : ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (p

ートリル)

(A-2) : ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (フェニル)

(A-3) : ビス (η (5) -シクロペンタジエニル) チタニウムジ (3, 4-キシリル)

(A-4) : ビス (η (5) -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド

(B) 成分

(B-1) : トリエチルアルミニウム

(B-2) : sec-ブチルリチウム

(C) 成分

(C-1) : ミルセン

(C-2) : イソプレン

(C-3) : オクテン

(C-4) : 1, 7-オクタジエン

(C-5) : ポリイソプレン

(D) 成分

(D-1) : テトラヒドロフラン

(D-2) : 酢酸エチル

(D-3) : N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン

[0093] (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分を含み、かつ (C) 成分と (A) 成分との質量比 ($= (C) / (A)$) が、0.1~4.0、(D) と (A) との質量比 ($= (D) / (A)$) が、0.01~1.00の範囲である実施例1~15の水素添加用触媒組成物は、水添活性が高く、フィード性が良好で貯蔵安定性が高く、無色性に優れた水添オレフィン化合物を製造できることが分かった。

[0094] 本出願は、2012年9月21日に日本国特許庁に出願された日本特許出願 (特願2012-208283) に基づくものであり、その内容はここに

参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の水素添加用触媒組成物は、ポリプロピレンやポリエチレンの改質剤として用いられる水添重合体化合物を製造するための水添工程において用いる水素添加用触媒組成物として、産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

[請求項1] 下記 (A)、(B)、(C)、(D) を含む水素添加用触媒組成物であって、

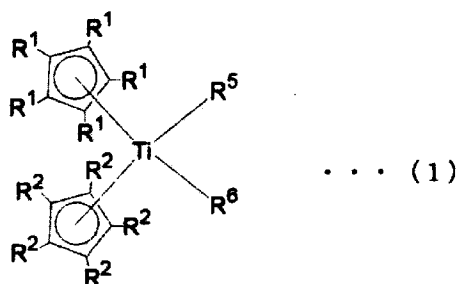
(C) と (A) との質量比 ($= (C) / (A)$) が、0.1 ~ 4.0 であり、

(D) と (A) との質量比 ($= (D) / (A)$) が、0.01 ~ 1.00 である、

水素添加用触媒組成物。

(A) : 下記一般式 (1) で示されるチタノセン化合物

[化1]



(一般式 (1) 中、 R^5 、 R^6 は、水素、C1 ~ C12の炭化水素基、アリーロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基、及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかの基を表し、 R^5 、 R^6 は同一でも異なってもよい。 R^1 、 R^2 は、水素及びC1 ~ C12の炭化水素基からなる群より選択されるいずれかの基を表し、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよい。但し、 R^1 及び R^2 が全て水素又は全てC1 ~ C12の炭化水素基である場合を除く。)

(B) : Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素からなる群より選ばれる、一つ以上の元素を含有する化合物

(C) : 分子量が400以下の不飽和化合物

(D) : 極性化合物

[請求項2] 前記 (C) 中の不飽和基量が、当該 (C) 1 mol あたり 2 mol 以上である、請求項1に記載のオレフィン化合物の水素添加用触媒組

成物。

[請求項3] 前記（B）が有機リチウム化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の水素添加用触媒組成物。

[請求項4] 請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の水素添加用触媒組成物の存在下で、

オレフィン性不飽和二重結合含有化合物を、不活性有機溶媒中にて水素と接触させる、水素添加方法。

[請求項5] 前記オレフィン性不飽和二重結合含有化合物が、共役ジエン系重合体、又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体である、請求項 4 に記載の水素添加方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/22(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C07F7/28(2006.01)n

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)

B01J21/00-38/74, C08F8/04, C07F7/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAPLUS(STN), Science Direct, Scopus, WPI,
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII),
CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-41081 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February 1996 (13.02.1996), claims 4 to 6; paragraphs [0038], [0052], [0079] to [0098] (Family: none)	1-5
A	JP 8-33846 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 February 1996 (06.02.1996), claims 1 to 6; paragraphs [0019], [0032], [0062] to [0080] (Family: none)	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
26 September, 2013 (26.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-172537 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 04 July 1990 (04.07.1990), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2010-59415 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims & US 2010/0036068 A1 & DE 102009036390 A & CN 101642718 A	1-5
A	JP 8-27216 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 January 1996 (30.01.1996), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2003-524515 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 19 August 2003 (19.08.2003), claims & JP 5166658 B & US 6461993 B1 & US 2003/0073571 A1 & EP 1131156 A2 & WO 2000/025915 A2 & DE 69903058 D & AU 2659500 A & BR 9914924 A & AT 224230 T & ES 2184520 T & TW 583027 B & ZA 200103702 A	1-5
A	WO 2002/002650 A1 (Asahi Kasei Corp.), 10 January 2002 (10.01.2002), examples & JP 4248872 B & US 2002/0107423 A1 & EP 1245591 A1 & DE 60124666 D & AU 7461701 A & MX PA02002026 A & ES 2271027 T & TW 288144 B & ZA 200201054 A	1-5
A	US 2008/0146733 A1 (Chih-Kuang TSAI), 19 June 2008 (19.06.2008), claims & CN 101205268 A	1-5
A	Yin-Heng FAN et al., Extremely active catalysts for the hydrogenation of terminal alkenes, Journal of Catalysis, published online 3 January 2002, Vol.205, pp.294-298	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J31/22(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C07F7/28(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B01J21/00-38/74, C08F8/04, C07F7/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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(STN), Science Direct, Scopus, WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CiNii

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
A	JP 8-41081 A（旭化成工業株式会社）1996.02.13, 請求項4-6, [0038], [0052], [0079]-[0098]（ファミリーなし）	1-5
A	JP 8-33846 A（旭化成工業株式会社）1996.02.06, 請求項1-6, [0019], [0032], [0062]-[0080]（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2-172537 A（日本合成ゴム株式会社）1990.07.04, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

横山 敏志

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

2 9 2 7

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
A	JP 2010-59415 A (住友化学株式会社) 2010.03.18, 特許請求の範囲 & US 2010/0036068 A1 & DE 102009036390 A & CN 101642718 A	1-5
A	JP 8-27216 A (旭化成工業株式会社) 1996.01.30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-524515 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マ ーチャツピイ・ベー・ウイ) 2003.08.19, 特許請求の範囲 & JP 5166658 B & US 6461993 B1 & US 2003/0073571 A1 & EP 1131156 A2 & WO 2000/025915 A2 & DE 69903058 D & AU 2659500 A & BR 9914924 A & AT 224230 T & ES 2184520 T & TW 583027 B & ZA 200103702 A	1-5
A	WO 2002/002650 A1 (旭化成株式会社) 2002.01.10, 実施例 & JP 4248872 B & US 2002/0107423 A1 & EP 1245591 A1 & DE 60124666 D & AU 7461701 A & MX PA02002026 A & ES 2271027 T & TW 288144 B & ZA 200201054 A	1-5
A	US 2008/0146733 A1 (Chih-Kuang TSAI) 2008.06.19, Claims & CN 101205268 A	1-5
A	Yin-Heng FAN et al., Extremely active catalysts for the hydrogenation of terminal alkenes, Journal of Catalysis, published online 3 January 2002, Vol.205, pp.294-298	1-5