

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年11月20日 (20.11.2003)

PCT

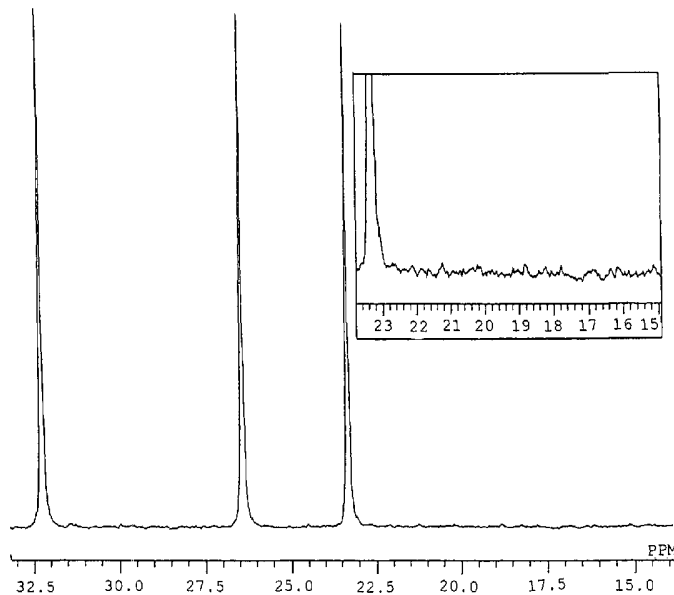
(10) 国際公開番号
WO 03/095503 A1

- | | | |
|---------------|-------------------------|--|
| (51) 国際特許分類: | C08F 4/52, 4/54, 36/04 | (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 理化学研究所 (RIKEN) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 Saitama (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP03/05774 | |
| (22) 国際出願日: | 2003年5月8日 (08.05.2003) | (72) 発明者; および |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 昭二郎 (KAITA,Shojiro) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP). 侯 召民 (HOU,Zhaomin) [CN/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP). 若槻 康雄 (WAKATSUKI,Yasuo) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP). 土肥 義治 (DOI,Yoshiharu) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP). |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ: | | |
| 特願2002-132993 | 2002年5月8日 (08.05.2002) | JP |
| 特願2003-24347 | 2003年1月31日 (31.01.2003) | JP |

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST

(54) 発明の名称: 重合用触媒



(57) Abstract: A catalyst for polymerization of a conjugated diene or the like, comprising a metallocene cation complex of gadolinium compound. For example, it is a catalyst consisting of a metallocene cation complex of trivalent gadolinium compound represented by the general formula (I): R_aGdX_b (wherein Gd is gadolinium; R represents a cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group, an indenyl group, a substituted indenyl group, a fluorenyl group or a substituted fluorenyl group; X represents an anion; a is an integer of 1 or 2; and b is an integer of 1 or 2). This catalyst enables performing polymerization of a conjugated diene or copolymerization of a conjugated diene and an aromatic vinyl compound efficiently with low cost.

(57) 要約: 本発明は、共役ジエンなどの重合用の触媒であって、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなり、例えば一般式(I): R_aGdX_b (式中、Gdはガドリウムを示し; Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換

[続葉有]



WO 03/095503 A1



(74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒103-0004 東京都 中央区 東日本橋3丁目4番10号 ヨコヤマビル6階 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xはアニオンを示し；aは1又は2の整数を示し；bは1又は2の整数を示す）で示される3価のガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体である触媒である。本発明によって、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を効率的かつ安価に行うことができる触媒が提供される。

明細書

重合用触媒

技術分野

本発明は、共役ジエンの重合や共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合などに用いるための重合用触媒に関するものである。

背景技術

共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエン重合体を得る目的で、高い1,4-シス結合含有率を与える数多くの重合触媒が研究・開発されてきた。例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、それらのうちのいくつかは、すでにブタジエン、イソプレン等の重合触媒として工業的に広く用いられている（非特許文献1および特許文献1を参照）。

一方、更に高い1,4-シス結合含有率および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第I~III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった（例えば、非特許文献2~5、特許文献2などを参照）。これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒が高い1,4-シス結合含有率と優れた重合活性を有することが確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工業化されている（非特許文献6および7を参照）。

近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度なものとなっており、更に高い熱的特性（熱安定性等）・機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきた。

この課題を解決するための有力な手段の一つとして、共役ジエン類に対し高い重合活性を有する触媒を用いて、マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が高く、高分子量でかつ狭い分子量分布を有する重合体を製造する試みがなされている。

例えば、1,3-ブタジエンの重合触媒としてサマロセン錯体を用い、この触媒にMMAOや $AlR_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を助触媒として組み合わせて用いると1,4-シス構造が高度に規制され、かつ分子量分布の狭いポリブタジエンが高収率で得られることが知られている(非特許文献8を参照)。さらに、 $(C_5Me_5)_2Sm[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2Sm(C_5Me_5)_2/Al(i-Bu)_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を触媒として用いた系では、重合がリビング的に進行していくことが確認され、生成重合体の分子量の制御が可能になっている(非特許文献9を参照)。また、重合用の触媒組成物として特許文献3に開示された組成物が知られている。

しかしながら、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量がさらに高く、高分子量でかつ分子量分布が狭い共役ジエン重合体又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体を製造する方法及び該製造方法に用いられる重合用触媒の開発が望まれている。また、イソプレンに関しては、これまでマイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が十分に高く、かつ分子量分布が狭い重合体を得られておらず、このような重合体を製造する方法および該製造方法に用いられる重合用触媒の開発が望まれている。

- <非特許文献1> End. Ing. Chem., 48, 784, 1956
- <非特許文献2> Makromol. Chem. Suppl, 4, 61, 1981
- <非特許文献3> J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345, 1980
- <非特許文献4> Sci. Sinica., 2/3, 734, 1980
- <非特許文献5> Rubber Chem. Technol., 58, 117, 1985
- <非特許文献6> Macromolecules, 15, 230, 1982
- <非特許文献7> Makromol. Chem., 94, 119, 1981
- <非特許文献8> Kaita, S., et al., Macromolecules, 32, 9078, 1999

- <非特許文献 9 > Kaita, S., et al., Polym. Prepr. Jpn., 49, 211, 2000
- <特許文献 1 > 特公昭 37-8198 号公報
- <特許文献 2 > 独国特許出願 2,848,964 号
- <特許文献 3 > PCT/JP00/1188 号明細書

発明の開示

本発明の課題は、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を効率的かつ安価に行うことができる触媒を提供することにある。特に、マイクロ構造における 1,4-シス構造の含有量が高く、高分子量でかつ狭い分子量分布を有する重合体を効率的かつ安価に製造するための重合用触媒を提供することが本発明の課題である。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体を触媒として用い、有機アルミニウム化合物の存在下で共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を行うことにより、極めて効率的かつ安価に重合体を製造できることを見出した。また、上記の触媒を用いることによってマイクロ構造における 1,4-シス構造の含有量が極めて高く、しかも高分子量で分子量分布が狭い重合体を効率的かつ安価に製造できることを見出した。また、イソプレンに関し、上記の触媒を用いることによってマイクロ構造における 1,4-シス構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い重合体を効率的かつ安価に製造できることを見出した。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

すなわち、本発明は、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒であって、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒を提供するものである。この触媒は、有機アルミニウム化合物の存在下で共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を効率的に行うことができるという特徴がある。この触媒は好ましい態様として、固体状態で提供され、共役ジ

エンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒として、重合反応系外から固体状態又は固体状態の錯体を溶解して得られた溶液の状態では重合反応系に添加される。あるいは、この触媒は他の好ましい態様として、有機アルミニウム化合物の存在下で触媒を生成しうるガドリニウム化合物とイオン性化合物を反応させて生成させ、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒として、重合反応に用いられる。

また、別の観点からは、本発明により、共役ジエン類の重合体の製造方法又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体の製造方法であって、有機アルミニウム化合物の存在下においてガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体を用いて重合を行う方法が提供される。好ましい態様では、上記メタロセン型カチオン錯体は固体状態で重合反応系に添加されるか、あるいは固体状態の錯体を溶解して得られた溶液として重合反応系に添加される。他の好ましい態様では、上記メタロセン型カチオン錯体は有機アルミニウム化合物の存在下で上記メタロセン型カチオン錯体を生成しうるガドリニウム化合物とイオン性化合物を反応させて生成させて用いられる。さらに別の観点からは、本発明により、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体の、共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための使用が提供される。さらに別の観点からは、本発明により、本発明の方法により得ることができるマイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が 97.0 mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が 2.00 以下であり、数平均分子量 M_n が 230,000 である重合体、およびマイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が 97.0 mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が 2.50 以下であるイソプレン重合体が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 6 により得られたイソプレン重合体の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体としては、例えば、一般式(I)： $R_a G d X_b$ （式中、G dはガドリニウムを示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xはアニオンを示し；aは1又は2の整数を示し；bは1又は2の整数を示す）で示される3価のガドリニウム化合物が挙げられる。

上記一般式(I)において、aが2である場合、2個のRは同一でも異なってもよい。同様に、bが2である場合には、2個のXは同一でも異なってもよい。

置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、又は置換フルオレニル基における置換基の種類、個数、及び置換位置は特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などのほか、トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基などを挙げることができる。RはXの一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよく、また、Rどうしが互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ビニルシクロペンタジエニル基、2-メトキシエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメ

チルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。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などが挙げられる。

Rとしてはペンタメチルシクロペンタジエニル基が好ましい。

Xが表わすアニオンとしては、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(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などが挙げられる。

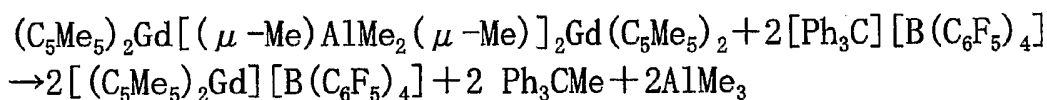
式(I)で表されるガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体の具体例としては、例えば、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルガドリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

上記式(I)で表されるメタロセン型カチオン錯体は、例えば、一般式(II): $R_a G_d Y_b Q Y_b$ (式中、G dはガドリニウムを示し; Rは一般式(I)におけるRと同義であり; Y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、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し; Qは周期律表第III族元素を示し; aは1, 2, 又は3の整数を示し; bは0, 1, 又は2の整数を示す)で示される2価又は3価の

ガドリニウム化合物と、イオン性化合物とを反応させることにより製造できる。

上記一般式 (II) において、a が 2 又は 3 である場合、2 又は 3 個の R は同一でも異なってもよい。同様に、b が 1 又は 2 である場合、2 又は 4 個の Y は同一でも異なってもよい。

反応は、不活性溶媒中に一般式 (II) で表されるガドリニウム化合物とイオン性化合物を溶解し、0℃～加温下、好ましくは室温で10分から数時間、好ましくは1時間程度反応させればよい。もっとも、これらの反応条件は適宜選択および変更可能である。一般式 (II) で表されるガドリニウム化合物に対してイオン性化合物を2当量反応させることにより、Q で表される元素を含まない一般式 (I) の錯体が収率よく得られる。典型的な反応例を下記に示す。



上記反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下において不活性溶媒中で行うことができる。不活性溶媒の種類は特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素などの溶媒を用いることができる。これらのうち、トルエンが好ましい。また、溶媒を2種以上組み合わせて用いてもよい。得られた一般式 (I) の錯体は、通常分離操作により錯体生成反応系から固体として取り出すことができる。一般的には、反応溶媒を留去し、残渣として得られる目的物を不活性溶媒で洗浄して減圧乾燥することにより実用上十分な純度の錯体を得ることができる。

また、上記の反応を有機アルミニウム化合物の存在下で、触媒が十分量生成するようにおこなうことにより、一般式 (I) の錯体は生成させた反応溶液中に存在する状態でも触媒として使用することができる。触媒が十分量生成する条件としては、例えば、室温で1時間以上反応させる条件が挙げられる。有機アルミニウム化合物の使用量は、例えば理論的に生成されると予想される一般式 (I) の量に対して1.5当量程度であればよい。なお、生成させた反応溶液中に存在する触媒を重合反応に用いる場合、触媒の生成反応に用いる不活性溶媒として、重合反応においても好適な溶媒を用いると溶媒交換等の手間が必要ないという点で好ましい。

上記一般式 (II) において、R は一般式 (I) における R と同義であり、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示す。置換基の種類、個数、置換位置、架橋の有無及びRの好ましい具体例などは前述のとおりである。なお、一般式 (II) におけるRは、一般式 (I) で表される目的とする触媒に応じて適宜選択することができる。

Yが表わす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-ブトキシ基など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などのアリーロキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

Yが表わ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-ブトキシ基など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などのアリールチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

Yが表わ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などの脂肪族アミド基、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などのアリールアミド基のいずれでもよいが、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

Yが表わ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、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。

Yが表わす炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基など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、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基などのほか、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などのケイ素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、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などが好ましい。

Yとしては、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から20の炭化水素基が好ましい。

Qは周期律表第III族元素を示すが、該元素の具体例としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなどを挙げることができ、アルミニウムが好ましい。

式(II)で表わされるガドリニウム化合物の具体例としては、例えば、ジメチルアルミニウム (μ -ジメチル) ビス (ペンタメチルシクロペンタジェニル) ガドリニウムなどが挙げられる。

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、上記の式(II)で表されるガドリニウム化合物と反応して上記式(I)の錯体を生成できるイオン性化合物であればいかなるものを用いてもよい。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 (トリフルオロフェニル) 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などが挙げられる。

カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、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ンルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げる事ができる。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などの三置換カルボニウムカチオンを挙げる事ができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、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を挙げる事ができる。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、トリ (n-ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、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などの 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などのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。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などのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

該イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、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、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、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、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸として、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などを用いることができ、これらを前記のイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

本発明の触媒は、共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合に用いることができる。本発明の触媒の添加量は、通常の触媒の添加量とほぼ同等である。

本発明の触媒は、有機アルミニウム化合物の存在下で共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合に用いることができる。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などのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられ、特に好ましいのはトリイソブチルアルミニウムである。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用いてもよい。有機アルミニウム化合物の存在下において生成させる錯体を用いる場合については、有機アルミニウム化合物の使用量は前述のとおりである。固体状態で重合反応

系に添加して用いる錯体、又は固体状態の錯体を溶解して得られる溶液を重合反応系に添加して用いる錯体については、有機アルミニウム化合物の使用量は特に限定されないが、例えば、式（I）で表される錯体に対して2当量以上を用いればよく、より好ましくは約2当量である。

本発明の重合体の製造方法で重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、又は2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせるとよい。また、本発明の重合体の製造方法で共重合可能な芳香族ビニル化合物モノマーの種類も特に限定されない。例えば、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルトルエンなどが用いられるが、これらのうちスチレンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせるとよい。

本発明の重合体の製造方法では、好ましい態様として1種類の共役ジエン化合物モノマーを重合してホモポリマーを得ることができ、このようなホモポリマーとして具体的には1,3-ブタジエンのホモポリマー、イソプレンのホモポリマーなどを挙げるができる。

本発明の重合体の製造方法は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれで行なってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、モノマー及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有していれば、その種類は特に限定されない。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロ

ロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられるが、これらのうち、トルエンが好ましい。また、溶媒を2種以上組み合わせ用いてもよい。

本発明の重合体の製造方法における重合温度は、例えば-100~100℃の範囲、好ましくは-50~80℃の範囲、更に好ましくは0℃以下の範囲である。重合時間は、例えば1分~12時間程度であり、好ましくは5分~5時間程度である。もっとも、これらの反応条件は、モノマーの種類や触媒の種類に応じて、適宜選択することが可能であり、上記に例示した範囲に限定されることはない。重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を重合反応系から分離することができる。

本発明の重合体の製造方法は、好ましい態様として、固体状態の一般式(I)の触媒を重合反応系に添加し、さらに有機アルミニウム化合物を添加した後、モノマーを重合反応系内に導入することにより行われる。又は、通常の方法に従って、固体状態の一般式(I)の触媒を溶解させて得られた溶液として重合反応系に添加してもよい。もっとも、上記触媒、有機アルミニウム化合物、反応種モノマーの添加順序は適宜変更可能である。本発明の重合体の製造方法は、好ましい態様として、一般式(II)で示されるガドリニウム化合物と上記イオン性化合物を重合の反応系外であらかじめ反応させて得られた固体状態の一般式(I)の触媒又は該触媒を溶解させて得られた溶液を重合反応系内に導入して重合を行うことができ、これによって反応コストを低減し、かつ効率的な重合が可能になる。例えば、上記一般式(II)： $R_a G d Y_b Q Y_c$ で表されるガドリニウム化合物と上記イオン性化合物とを反応させて得られる本発明の一般式(I)の触媒は、元素Q又はそれに由来する化合物を含有していない。このため、上記一般式(II)、上記イオン性化合物、及び有機アルミニウム化合物の3種類を重合反応系に導入して重合を行う従来の方法に比べて、本発明の重合体の製造方法はコスト的に有利である。また、

反応に関与する反応種が少ないため、反応の制御も容易になり、効率的かつ安価な重合を達成できる。

また、本発明の重合体の製造方法は、他の好ましい態様として、重合反応系内において、有機アルミニウム化合物の存在下で、触媒を生成しうるガドリニウム化合物とイオン性化合物を反応させ、触媒を生成させ、さらにモノマーを重合反応系に導入することによっても行われる。または、重合反応系外において、有機アルミニウム化合物の存在下で、触媒を生成しうるガドリニウム化合物とイオン性化合物を反応させ、触媒を生成させ、重合反応系に添加した後、さらにモノマーを重合反応系に導入することによっても行われる。もっとも、重合反応系外から触媒を添加する場合、上記触媒、反応種モノマーの添加順序は適宜変更可能である。なお、このような技術は、触媒の調製の過程において、有機アルミニウム化合物の存在下で反応させることならびに反応時間および温度を調整することにより可能となったものである。具体的には、例えば、有機アルミニウム化合物の存在下で室温で1時間以上触媒原料溶液を反応することにより可能である。本発明の重合体の製造方法のこのような態様は、生成させた触媒を固体状態として単離する必要がなく、工程が一段階省略されるという点で有利である。

本発明の方法により得られる重合体のマイクロ構造における1,4-シス構造の含有量は、通常は80.0 mol%以上であり、好ましくは90.0 mol%以上、より好ましくは95.0 mol%以上、特に好ましくは98.0 mol%以上、さらに好ましくは99.0%以上、もっとも好ましくはほぼ100%である。である。また、分子量分布に関しては、 M_w/M_n が2.50以下、好ましくは2.20以下、より好ましくは2.00以下、さらに好ましくは1.90以下、特に好ましくは1.80以下である。また、数平均分子量に関しては、 M_n が100,000以上、好ましくは150,000以上、より好ましくは200,000以上、さらに好ましくは230,000以上、特に好ましくは240,000以上である。本発明の方法により得られる重合体は、マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が極めて高く、しかも高分子量で分子量分布が狭いといった優れた

特性を有する重合体である。また、本発明の方法により得られるイソプレン重合体は、マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭いといった優れた特性を有する重合体である。さらに好ましい形態として本発明の方法により得られるイソプレン重合体は、マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が極めて高く、しかも高分子量で分子量分布が狭いといった優れた特性を有する重合体である。本発明の方法により得られる重合体は、高い熱的特性（熱安定性等）と機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有することが期待されるので、高分子材料として多様な用途に利用することが可能である。

本発明の方法により得られる重合体はマイクロ構造においてシス構造の含有量が高く、熱的・機械的特性において高性能である。シス構造の含有量を数%でも向上させることは、工業的に高分子を製造する場合において、大変有意義である。

また、本発明の方法により得られる重合体はタンパク質がほとんど含まれないという特性を持つ。したがって、低タンパク質ゴム材料への登用という点で有利である。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中のポリブタジエンのマイクロ構造は、 ^1H NMR および ^{13}C NMR により得られたピーク [^1H NMR: δ 4.8-5.0 (1,2-ビニルユニットの $=\text{CH}_2$)、5.2-5.8 (1,4-ユニットの $-\text{CH}=\text{}$ と1,2-ビニルユニットの $-\text{CH}=\text{}$)、 ^{13}C NMR: δ 27.4 (1,4-シスユニット)、32.7 (1,4-トランスユニット)、127.7-131.8 (1,4-ユニット)、113.8-114.8 と 143.3-144.7 (1,2-ビニルユニット)]の積分比から、ポリイソプレンのマイクロ構造は ^{13}C NMR により得られたピーク [δ 23.4 (1,4-シスユニット)、15.9 (1,4-トランスユニット)、18.6 (3,4 ユニット)]の積分比からそれぞれ算出した。また、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、GPC によりポリスチレンを標準物

質として用い求めた。

<実施例 1 >

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30ml 耐圧ガラスボトルに、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルガドリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ (Cp^* :ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子)を 0.02mmol 仕込みトルエン 10ml で溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム 0.10mmol を添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 0.54g 仕込み、50℃で 3 分間重合を行った。重合後、BHT [2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール] の 10wt% のメタノール溶液 10ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60℃で真空乾燥した。得られた重合体の収率は 100wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 97.3mol%で、数平均分子量は 245,000 であり、Mw/Mn は 1.73 であった。

<実施例 2 >

実施例 1 において、重合を 30℃で 5 分間行う以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 100wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 98.5mol%で、数平均分子量は 261,400 であり、Mw/Mn は 1.52 であった。

<実施例 3 >

実施例 1 において、重合を 0℃で 10 分間行う以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 91wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.0mol%で、数平均分子量は 300,500 であり、Mw/Mn は 1.45 であった。

<実施例 4 >

実施例 1 において、重合を -20℃で 30 分間行う以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 93wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.7mol%で、数平均分子量は 405,000 であり、Mw/Mn

は 1.41 であった。

<実施例 5 >

実施例 1 において、重合を -40°C で 150 分間行う以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 92wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.8mol%で、数平均分子量は 501,600 であり、 M_w/M_n は 1.57 であった。

<実施例 6 >

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 100 ml 耐圧ガラスボトルに、ジメチルアルミニウム (μ -ジメチル) ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ガドリニウム $[(\text{Cp}^*)_2\text{Gd}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ を 0.05 mmol 仕込みトルエン 34.0 ml で溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol、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 $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 0.05 mmol を添加しボトルを打栓した。室温で 1 時間反応後、グローブボックスからボトルを取り出し、イソプレンを 1.0 ml 仕込み、 -40°C で 15 時間重合を行った。

重合後、BHT [2,6-ビス (tert-ブチル) -4-メチルフェノール] の 10 wt% のメタノール溶液 10 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、 60°C で真空乾燥した。得られた重合体の収率は 100 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 100.0 mol%で、数平均分子量は 1,281,600 であり、 M_w/M_n は 1.75 であった。

<実施例 7 >

実施例 6 において、トリイソブチルアルミニウム 0.5 mmol、重合温度を -20°C 、重合時間を 2.5 時間で行う以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は 93 wt%であり、重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.4 mol%、トランス含量が 0.0 mol%、3,4 含量が 0.6 mol%で、数平均分子量は 931,100 であり、 M_w/M_n は 1.99 であった。

<比較例 1 >

実施例 1 において、 $[(\text{Cp}^*)_2\text{Gd}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ の代わりにビスペンタメチル

シクロペンタジエニルサマリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[(Cp^*)_2Sm][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 94wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 96.9mol% で、数平均分子量は 148,300 であり、 M_w/M_n は 1.42 であった。

< 比較例 2 >

実施例 1 において、 $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ の代わりにビスペンタメチルシクロペンタジエニルネオジウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[(Cp^*)_2Nd][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 96wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 91.3mol% で、数平均分子量は 129,800 であり、 M_w/M_n は 1.37 であった。

< 比較例 3 >

実施例 1 において、 $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ の代わりにビスペンタメチルシクロペンタジエニルプラセオジウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[(Cp^*)_2Pr][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 95wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 89.4mol% で、数平均分子量は 75,700 であり、 M_w/M_n は 1.65 であった。

< 比較例 4 >

実施例 2 において、 $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ の代わりにビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[(Cp^*)_2Sm][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 100wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 97.3mol% で、数平均分子量は 108,400 であり、 M_w/M_n は 1.51 であった。

< 比較例 5 >

実施例 3 において、 $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ の代わりにビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）

ボレート $[(Cp^*)_2Sm][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 82wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.0mol%で、数平均分子量は 161,400 であり、Mw/Mn は 1.48 であった。

<比較例 6 >

実施例 4 において、 $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ の代わりにビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $[(Cp^*)_2Sm][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は 91wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.3mol%で、数平均分子量は 223,800 であり、Mw/Mn は 1.35 であった。

産業上の利用の可能性

本発明の触媒を用いると、マイクロ構造における 1,4-シス構造の含量が極めて高く、高分子量でかつ狭い分子量分布を有する重合体を効率的かつ安価に製造することができる。

請求の範囲

1. 共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒であって、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒。
2. 前記メタロセン型カチオン錯体が、一般式(I)： $R_a G d X_b$ （式中、 $G d$ はガドリニウムを示し； R はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し； X はアニオンを示し； a は1又は2の整数を示し； b は1又は2の整数を示す）で示される3価のガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体である請求項1に記載の触媒。
3. 有機アルミニウム化合物の存在下で重合を行うための請求項1又は2に記載の触媒。
4. 共役ジエン類の重合体又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体の製造方法であって、請求項1～3のいずれか一項に記載のガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体および有機アルミニウム化合物の存在下において重合を行う方法。
5. 前記メタロセン型カチオン錯体を固体状態で重合反応系に添加するか、又は固体状態の前記メタロセン型カチオン錯体を溶解して得られる溶液を重合反応系に添加する工程を含む請求項4に記載の方法。
6. 有機アルミニウム化合物の存在下で前記メタロセン型カチオン錯体を生成しうるガドリニウム化合物とイオン性化合物を反応させ、前記メタロセン型カチオン錯体を生成する工程を含む請求項4に記載の方法。
7. 請求項4～6のいずれか一項に記載の方法により得られる重合体であって、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が97.0 mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が2.00以下であり、数平均分子量 M_n が230,000以上である重合体。
8. 請求項4～6のいずれか一項に記載の方法により得られるイソプレン重合体であって、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が97.0

mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が 2.50 以下であるイソプレン重合体。

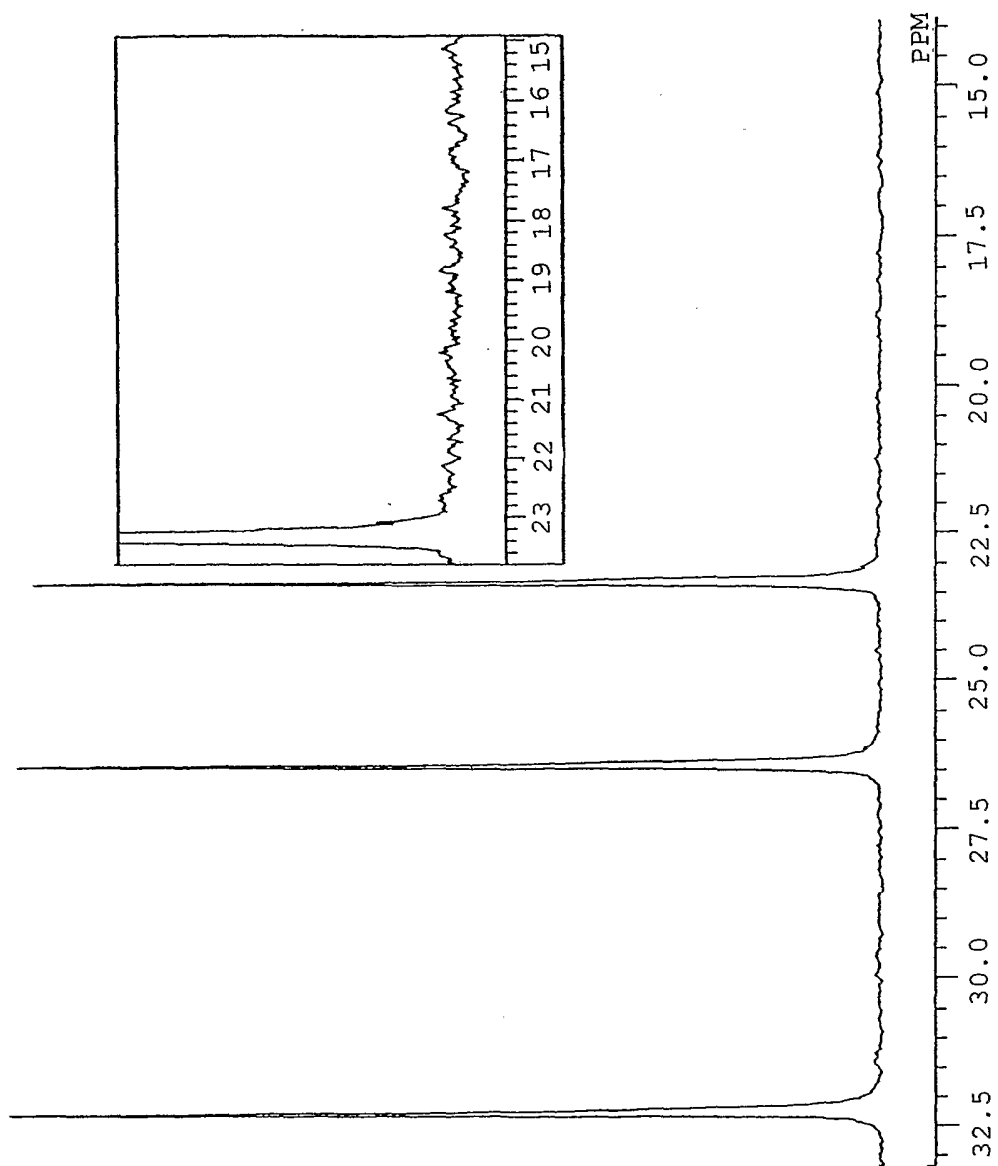


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/52, C08F4/54, C08F36/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F4/00-4/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/52062 A1 (The Institute of Physical and Chemical Research), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; page 6, lines 3 to 10; page 9, line 4 to page 10, line 15; page 12, lines 2 to 7; page 13, lines 10 to 14; example 1 & JP 2001-64313 A & JP 2000-313710 A & EP 1086957 A1 & US 2003/018144 A1	1-8
P,X	JP 2002-256012 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0011], [0027], [0028], [0037] & US 2002/119889 A1	1-8

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

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

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2003 (03.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05774

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YU, Guangqian et al., "Stereospecific polymerization of diolef-in in the presence of a new type of catalitic system based on cyclopentadienyl dichlorides of the lanthanides", Kexue Tongbao (Foreign Language Edition), 1984, Vol.29, No.3, pages 421 to 422	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/52, C08F 4/54, C08F 36/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/00-4/82

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 1926-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2003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)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/52062 A1 (理化学研究所), 2000. 09. 08, 請求の範囲, 6 頁3-10行, 9頁4行-10頁15行, 12頁2-7行, 13頁10-14行, 例1 &JP 2001-64313 A &JP 2000-313710 A &EP 1086957 A1 &US 2003/018144 A1	1-8
P X	JP 2002-256012 A (理化学研究所), 2002. 09. 11, 特許請求の範 囲, 【0011】, 【0027】, 【0028】, 【0037】 &US 2002/119889 A1	1-8

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 03. 06. 03

国際調査報告の発送日 17.06.03

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)
小出 直也
電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	YU, Guangqian ら, "Stereospecific polymerization of diolefin in the presence of a new type of catalytic system based on cyclopentadienyl dichlorides of the lanthanides", Kexue Tongbao (Foreign Language Edition), 1984年, 第29巻第3号, p421-422	1-8