

(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
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/082404 A1

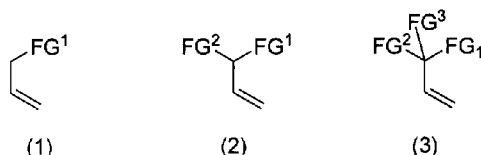
- (51) 国際特許分類:
C08F 210/06 (2006.01) *C08F 4/70* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083572
- (22) 国際出願日: 2016年11月11日(11.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-220864 2015年11月11日(11.11.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 日本ポリケム株式会社 (JAPAN POLYCHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野崎 京子 (NOZAKI Kyoko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 伊藤 慎庫 (ITO Shingo); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 太田 祐介 (OTA Yusuke); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 田谷野 孝夫 (TAYANO Takao); 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP). 小林 稔 (KOBAYASHI Minoru); 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLAR-GROUP-CONTAINING PROPYLENE-BASED OLEFIN COPOLYMER AND PRODUCTION PROCESS THEREFOR

(54) 発明の名称: 極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention relates to a polar-group-containing propylene-based olefin copolymer which comprises structural units derived from propylene and structural units derived from at least one of polar-group-containing monomers represented by the following general formulae (1), (2), and (3), the olefin copolymer being a linear random copolymer and having an aluminum (Al) content of 0-100 µg per g of the copolymer. (The symbols in the formulae are as described in the description.)

(57) 要約: 本発明は、プロピレン由来の構造単位と、下記一般式(1)、(2)または(3)で示される極性基含有モノマーの少なくとも1種に由来する構造単位とを含む極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体であって、直鎖状のランダム共重合体であり、アルミニウム (Al) 含量が共重合体1g当たり0~100 µgである極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体に関する。(式中の記号は明細書中に記載の通り。)



WO 2017/082404 A1

明 細 書

発明の名称：

極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィン系樹脂は、機械強度と成形性に優れ、かつ耐薬品性や耐腐食性などに優れるために、産業資材として重用され、例えば、射出成形、押出成形、吹込成形などにより、フィルム、積層体、容器、ブロー瓶などに成形され、広範囲な産業用途に資する材料である。オレフィン系樹脂は非極性であることから、極性基の付与による樹脂改質は、印刷特性や、他の合成樹脂、金属、木材などの異種材料への接着性改善など、オレフィン系樹脂の産業資材としての有用性を高めることが期待される。

[0003] これまでにエチレン系では、高圧ラジカル重合プロセスを利用した、極性基を有するビニルモノマー（極性基を有するオレフィン）との共重合体が広く知られている。この場合、重合プロセスが高圧ラジカル法であるため、得られた極性基含有オレフィン共重合体は多くの長鎖分岐及び短鎖分岐を不規則に持つ分子構造となる。このために、低弾性率かつ機械物性の低い極性基含有オレフィン共重合体しか得られず、高強度が要求される用途への応用範囲は限定的であった（特許文献1及び特許文献2参照。）。

[0004] 1990年代以降、中～低圧条件での、後周期遷移金属錯体触媒を用いた極性基を有するオレフィン共重合が精力的に研究されており、例えば、ブルックハルト（Brookhart）らによる（ α -ジイミン）パラジウム錯体や、グラブス（Grubbs）らによる（サリチルアミジナート）ニッケル触媒、さらに、いわゆるSHOP系触媒と呼ばれる（フォスファニルフェノラート）ニッケル触媒が知られている。これらの触媒では、連鎖移動を

抑制するために重合温度は低めに設定されており、コポリマーの生産性は低く、分子量も低かった（非特許文献1参照）。

[0005] 2002年、ピュー（Pugh）らは、特定構造のホスフィンスルホナート配位子をパラジウム化合物と組み合わせて触媒成分として用いると、高温（80℃）でも共重合可能なことを報告した（特許文献3及び非特許文献2参照。）。このホスフィンスルホナート配位子はキレート性または潜在的キレート性であると予想され、野崎らは、触媒活性成分として（ホスフィンスルホナート）パラジウム錯体を単離し、その共重合触媒としての有用性を報告している（特許文献4及び非特許文献3参照。）。これらの方法によれば、高圧ラジカル法プロセスで得られる分岐状構造のオレフィン共重合体とは異なり、実質的に直鎖構造を持つオレフィン共重合体を製造可能なことが報告されている。

[0006] 一方、これらのエチレン系での技術発展に対して、 α オレフィン、例えばプロピレン系での極性基の付与は、その報告例に限られる。例えば、ポリプロピレン末端への極性官能基修飾や、ポリプロピレン側鎖にグラフト重合させる例が報告されているが、これらの極性基の導入率は極めて低いという問題を有している（特許文献5～8参照。）。そこで、有機アルミニウムなどのルイス酸を予め極性基を有するオレフィンと反応させ、前周期遷移金属錯体を用いてプロピレンと極性基を有するオレフィンを共重合させる例が報告されている（特許文献9～11参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特許第2792982号公報
特許文献2：日本国特開平3-229713号公報
特許文献3：日本国特開2007-77395号公報
特許文献4：日本国特開2007-117991号公報
特許文献5：日本国特開昭63-113002号公報
特許文献6：日本国特開2008-214628号公報

特許文献7：日本国特開2008-214629号公報

特許文献8：日本国特開2008-214630号公報

特許文献9：日本国特開昭55-098208号公報

特許文献10：日本国特開2003-231710号公報

特許文献11：日本国特開2010-159357号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：S. Mecking et. al., J. Am. Chem. Soc., 1998年, 120巻, p888

非特許文献2：E. Drent et. al., Chem. Commun., 2002年, p744

非特許文献3：K. Nozaki et. al., Dalton TRANSACTIONS, 2006年, p25

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、この手法では、添加した有機アルミニウム由来の金属残渣が生じる点が問題である。共重合体中の金属残渣は、外観不良、フィルム成膜性の低下、腐食や絶縁性の低下を引き起こす原因となり、共重合体の用途展開を狭めている。脱灰処理によってもアルミニウム金属残渣の完全除去は困難であることに加えて、有機アルミニウムや脱灰プロセスに伴うコスト上昇を避けることができない。

したがって、プロピレンと極性モノマーとの共重合が可能であり、かつ、有機アルミニウムの添加を必要としない、後周期遷移金属錯体の開発が精力的に進められている。しかしながら、従来の後周期遷移金属錯体を用いたプロピレン重合では連鎖移動が頻発し、プロピレンホモ重合であってもオリゴマー程度の低分子量にとどまっていたことから、実用上十分な樹脂物性を有する極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は得られていなかった。

[0010] 本発明の課題は、プロピレンと、極性基含有モノマーの少なくとも1種を含むオレフィン共重合体であって、極性基含有モノマーの構造単位量が高く

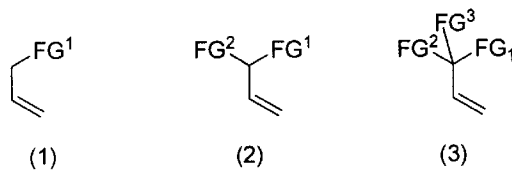
、分子構造が直鎖状のランダム共重合体であり、前記共重合体中に含まれるアルミニウム（A 1）含量が少ない極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体を提供することである。

[0011] 本発明者らは、上記の課題の解決を目指して種々探索した結果、特定構造部位に置換基を有する金属錯体を重合用触媒の成分として用いる製造方法により得られる、プロピレンと極性基含有モノマーの少なくとも１種を含む極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体が、極性基含有モノマーの構造単位が多い直鎖状のランダム共重合体であり、共重合体中に含まれるアルミニウム（A 1）含量が少ないことを確認して本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔５〕の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体、及び〔６〕～〔１３〕の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法に関する。

〔１〕 プロピレンに由来する構造単位 ９ ９． ９ ９ ９～８ ０ ｍ ｏ ｌ %と、下記一般式（１）、（２）または（３）

[0013] [化1]



[0014] [式（１）、（２）及び（３）中、 FG^1 、 FG^2 、 FG^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数１～２０のアルキルチオ基、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数１～２０の炭化水素基を有するアシルオキシ基である。]で示される極性基含有モノマーの少なくとも１種に由来する構造単位 ２ ０～０． ０ ０ １ ｍ ｏ ｌ %とを含む極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体であって、前記極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は直鎖状のランダム共重合体であり、アルミニウム（A 1）含量が共重合体 １ ｇ 当たり ０～１ ０ ０ μ ｇであることを特徴とする極性基含有プロピレ

ン系オレフィン共重合体。

[2] ^{13}C -NMR分析によって得られる前記プロピレンに由来する構造単位中のプロピレン単位3連子のmm分率が30.0～80.0%である前項1に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

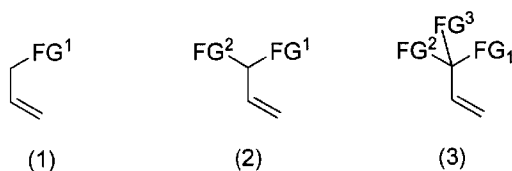
[3] ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって求められる重量平均分子量（Mw）が10,000～500,000である前項1または2に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

[4] 前記FG¹、FG²、FG³が、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数1～20の炭化水素基を有するアシルオキシ基である前項1～3のいずれか1項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

[5] 前記FG¹、FG²、FG³が、それぞれ独立して、ハロゲン原子、シアノ基、または炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基である前項1～4のいずれか1項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

[6] プロピレンに由来する構造単位99.999～80mol%と、下記一般式（1）、（2）または（3）

[0015] [化2]



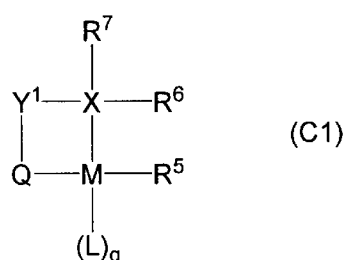
[0016] [式（1）、（2）及び（3）中、FG¹、FG²、FG³は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数1～20の炭化水素基を有するアシ

ルオキシ基である。] で示される極性基含有モノマーの少なくとも１種に由来する構造単位 20～0.001mol%とを直鎖状にランダム共重合して極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体を製造する方法であって、

アルミニウム (Al) 含量が前記共重合体 1g 当たり 0～100μg であり、

下記一般式 (C1)

[0017] [化3]



[0018] [式 (C1) 中、

Mは周期表第10族の金属原子を表し、

Xはリン原子 (P) または砒素原子 (As) を表し、

Y¹は、少なくとも1つのシリル基で置換され、かつ水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のエステル基、及びハロゲン原子から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～70の2価の炭化水素基を表し、

Qは、Y¹ [−S(=O)₂−O−] M、Y¹ [−C(=O)−O−] M、Y¹ [−P(=O)(−OH)−O−] MまたはY¹ [−S−] Mの「[]」の中に示される2価の基を表し (ただし、両側のY¹、Mは基の結合方向を示すために記載している。)、

R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～30の炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数2～30の炭化水素基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基で置換された炭素原子数7～30の炭化水素基、炭素原子数2～10のアミド基で置換された炭素原子数3～30の炭化

水素基、炭素原子数 1 ～ 30 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、及び炭素原子数 2 ～ 10 のアシロキシ基からなる群より選ばれる置換基を表し、

R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる 1 つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 120 の炭化水素基を表し、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方が、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素原子数 4 ～ 106 のシクロアルキル基である。また、 R^6 または R^7 は Y^1 と結合して環構造を形成してもよい。

L は電子供与性配位子を表し、

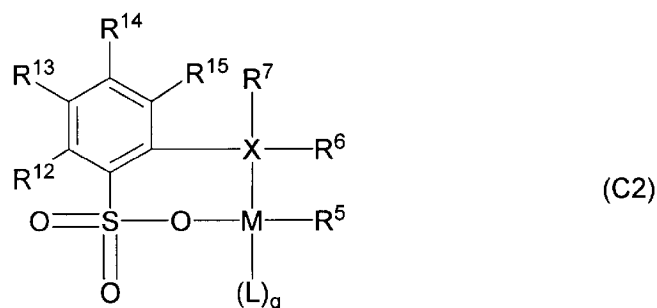
q は 0、1/2、1 または 2 である。]

で示される金属錯体を重合触媒として使用することを特徴とする極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[7] 一般式 (C1) 中、 Q が $-S(=O)_2-O-$ である (ただし、 S は Y^1 に結合し、 O は M に結合する。)、前項 6 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[8] 一般式 (C1) で示される金属錯体が、一般式 (C2)

[0019] [化4]



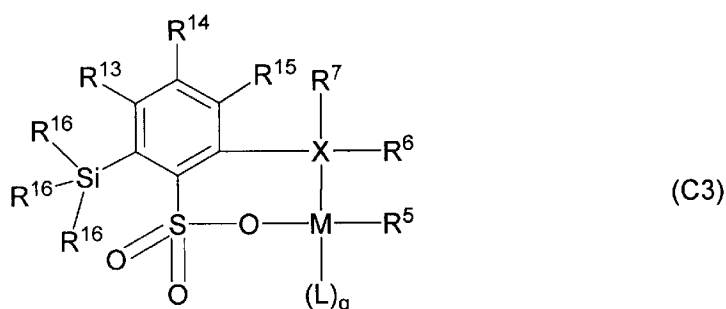
[0020] [式 (C2) 中、 $R^{12} \sim R^{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、シリル基またはハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。ただし、 $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも 1 つはシリル

基である。M、X、R⁵、R⁶、R⁷、L 及び q は一般式 (C 1) の記載と同じ意味を表す。]

で示される金属錯体である、前項 7 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[9] 一般式 (C 2) で示される金属錯体が、R¹²がシリル基である一般式 (C 3)

[0021] [化5]



[0022] [式 (C 3) 中、3つのR¹⁶はそれぞれ独立して、水素原子または炭素原子数 1～8の炭化水素基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。M、X、R⁵、R⁶、R⁷、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、L 及び q は一般式 (C 2) の記載と同じ意味を表す。]

で示される金属錯体である、前項 8 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[1 0] 一般式 (C 3) 中、R¹⁶がすべてメチル基である前項 9 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[1 1] 一般式 (C 3) のR¹³が水素原子または炭素原子数 1～6の炭化水素基である前項 9 または 1 0 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[1 2] 一般式 (C 3) のR¹³が水素原子、イソプロピル基またはフェニル基である前項 9～1 1 のいずれか 1 項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[1 3] 一般式 (C 3) のR¹⁴、R¹⁵が共に水素原子である前項 9～1 2

のいずれか 1 項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

発明の効果

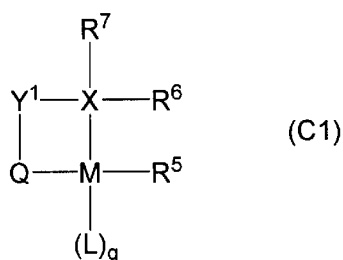
[0023] 本発明の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は、極性基含有モノマーの構造単位が多い直鎖状のランダム共重合体である。このような特性により、本発明の重合体を用いた場合には、機械物性が高いなどの実用上十分な樹脂物性が期待できる。また、本発明の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は共重合体 1 g 当たりのアルミニウム (Al) 含量が 0 ~ 100 μ g、好ましくは 0 ~ 10 μ g、さらに好ましくは 0 ~ 5 μ g、0 ~ 2 μ g であり、含量が 100 μ g を超える場合に見られる外観不良、フィルム成膜性の低下、腐食、絶縁性の低下などの問題が解消される。

発明を実施するための形態

[0024] [触媒]

本発明で使用する周期表第 10 族金属錯体からなる触媒 (の構造) は、一般式 (C1) で示される。

[0025] [化6]



[0026] 式中、Mは周期律表第 10 族の金属原子を表し、Xはリン原子 (P) または砒素原子 (As) を表し、Y¹は、少なくとも 1 つのシリル基で置換され、かつ水酸基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のエステル基及びハロゲン原子から選ばれる 1 つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 70 の 2 価の炭化水素基を表し、Qは、Y¹ [- S (= O)₂ - O -] M、Y¹ [- C (= O) - O -] M、Y¹ [- P (= O) (- O H) - O -] Mまたは Y¹ [- S -] Mの「 [] 」の中に示される 2 価の基を表

す（ただし、両側のY¹、Mは基の結合方向を示すために記載している。）。

[0027] R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～30の炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数2～30の炭化水素基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基で置換された炭素原子数7～30の炭化水素基、炭素原子数2～10のアミド基で置換された炭素原子数3～30の炭化水素基、炭素原子数1～30のアルコキシ基、炭素原子数6～30のアリールオキシ基、及び炭素原子数2～10のアシロキシ基からなる群より選ばれる置換基を表す。

[0028] R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～120の炭化水素基を表し、R⁶及びR⁷のうち少なくとも一方が、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数4～106のシクロアルキル基である。また、R⁶またはR⁷はY¹と結合して環構造を形成してもよい。

Lは電子供与性配位子を表し、qは0、1/2、1または2である。

なお、本明細書では、「炭化水素」は飽和、不飽和の脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素を含む。また、鎖状構造及び環状構造を含む。

[0029] 以下、一般式(C1)の構造について説明する。

Mは周期律表第10族の金属原子を表す。周期律表第10族の金属原子としては、Ni、Pd、Ptが挙げられるが、触媒活性や得られる重合体の分子量の観点からNi及びPdが好ましく、Pdがより好ましい。

Xはリン原子(P)または砒素原子(As)であり、中心金属Mに2電子配位している。Xとしては、入手が容易であることと触媒コストの面からPが好ましい。

[0030] R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～30の炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数2～30の炭化水素基、炭素原子

数6～20のアリールオキシ基で置換された炭素原子数7～30の炭化水素基、炭素原子数2～10のアミド基で置換された炭素原子数3～30の炭化水素基、炭素原子数1～30のアルコキシ基、炭素原子数6～30のアリールオキシ基、または炭素原子数2～10のアシロキシ基からなる群より選ばれた置換基を表す。

[0031] R⁵が表すハロゲン原子の好ましい具体例は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子である。これらの中で、さらに好ましい置換基は、塩素原子である。

[0032] R⁵が表す炭素原子数1～30の炭化水素基は、好ましくは炭素原子数1～20の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数1～13の炭化水素基であり、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基である。

好ましい具体例は、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、1-ノニル基、1-デシル基、t-ブチル基、トリシクロヘキシルメチル基、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル基、イソプロピル基、1-ジメチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、イソブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、4-ヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、2-オクチル基、3-ノニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、エキソ-ノルボルニル基、エンド-ノルボニル基、2-ビスクロ[2. 2. 2]オクチル基、ノピニル基、デカヒドロナフチル基、メンチル基、ネオメンチル基、ネオペンチル基、5-デシル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、及びp-エチルフェニル基などが挙げられる。

これらの中で、さらに好ましい置換基としては、メチル基、ベンジル基で

あり、特に好ましくはメチル基である。

[0033] R^5 が表すハロゲン原子で置換された炭素原子数1～30の炭化水素基は、好ましくは前述の炭素原子数1～30の炭化水素基をフッ素原子、塩素原子、または臭素原子で置換した置換基であり、具体的に好ましい例として、トリフルオロメチル基、またはペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

[0034] R^5 が表す炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数2～30の炭化水素基は、好ましくは前述の炭素原子数1～30の炭化水素基をメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、1-プロポキシ基、1-ブトキシ基、または t -ブトキシ基で置換した置換基である。さらに好ましくはメトキシ基またはエトキシ基で置換された炭素原子数2～6の炭化水素基であり、具体的には、1-(メトキシメチル)エチル基、1-(エトキシメチル)エチル基、1-(フェノキシメチル)エチル基、1-(メトキシエチル)エチル基、1-(エトキシエチル)エチル基、ジ(メトキシメチル)メチル基、ジ(エトキシメチル)メチル基、ジ(フェノキシメチル)メチル基が挙げられる。特に好ましくは、1-(メトキシメチル)エチル基、1-(エトキシメチル)エチル基である。

[0035] R^5 が表す炭素原子数6～20のアリールオキシ基で置換された炭素原子数7～30の炭化水素基は、好ましくは、前述の炭素原子数1～30の炭化水素基をフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジ t -ブチルフェノキシ基で置換した置換基である。さらに好ましくはフェノキシ基または2,6-ジメチルフェノキシ基で置換された炭素原子数1～6の炭化水素基であり、特に好ましくは、1-(フェノキシメチル)エチル基、または1-(2,6-ジメチルフェノキシメチル)エチル基である。

[0036] R^5 が表す炭素原子数2～10のアミド基で置換された炭素原子数3～30の炭化水素基は、好ましくは、前述の炭素原子数1～30の炭化水素基をアセトアミド基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基、イソブチリルアミノ基、ヴァレリルアミノ基、イソヴァレリルアミノ基、ピバロイルアミノ

基、ベンゾイルアミノ基で置換した置換基である。さらに好ましくは2-アセトアミドフェニル基、2-プロピオニルアミノフェニル基、2-ヴァレリルアミノフェニル基、2-ベンゾイルフェニル基であり、特に好ましくは、2-アセトアミドフェニル基である。

[0037] R^5 が表す炭素原子数1～30のアルコキシ基は、好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、より好ましくは炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、好ましい具体例は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、1-プロポキシ基、1-ブトキシ基、及びt-ブトキシ基などである。これらの中で、さらに好ましい置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、またはイソプロポキシ基であり、特に好ましくは、メトキシ基である。

[0038] R^5 が表す炭素原子数6～30のアリールオキシ基は、好ましくは炭素原子数6～12のアリールオキシ基であり、好ましい具体例は、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、及び2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ基が挙げられる。これらの中で、さらに好ましい置換基としては、フェノキシ基、または2,6-ジメチルフェノキシ基であり、特に好ましくは、フェノキシ基である。

[0039] R^5 が表す炭素原子数2～10のアシロキシ基は、好ましくは炭素原子数2～8のアシルオキシ基であり、好ましい具体例は、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ヴァレリルオキシ基、イソヴァレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が挙げられる。

これらの中で、さらに好ましい置換基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基であり、特に好ましくは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基である。

[0040] これらの R^5 として好ましい群のうち、さらに好ましくは、炭素原子数1～20の炭化水素基、アルコキシ基で置換された炭素原子数2～30の炭化水素基、炭素原子数1～20のアルコキシ基であり、特に好ましい具体例は、メチル基、ベンジル基、メトキシ基、2-アセトアミドフェニル基、アセチ

ルオキシ基が挙げられる。

[0041] R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～120の炭化水素基を表す。ただし、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方は、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数4～106のシクロアルキル基である。また、 R^6 または R^7 は、 Y^1 と結合して環構造を形成してもよい。

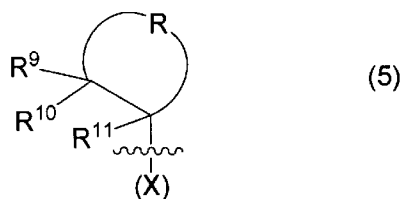
[0042] R^6 及び R^7 が表すアルコキシ基としては、炭素原子数1～20のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。 R^6 及び R^7 が表すアリールオキシ基としては炭素原子数6～24のものが好ましく、フェノキシ基などが挙げられる。 R^6 及び R^7 が表すシリル基としてはトリメチルシリル基などが挙げられる。 R^6 及び R^7 が表すアミノ基としてはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などが挙げられる。 R^6 及び R^7 が表すハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～120の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、4-ヘプチル基、2-メチル-4-ヘプチル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、3-メチル-4-ヘプチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、2'-メトキシベンジル基、3'-メトキシベンジル基、4'-メトキシベンジル基、4'-トリフルオロメチルベンジル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメ

チルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、3, 5-ジイソプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル基、2-*t*-ブチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、2-ビフェニル基、2', 6'-ジメトキシ-2-ビフェニル基、2'-メチル-2-ビフェニル基、2', 4', 6'-トリイソプロピル-2-ビフェニル基などが挙げられる。

[0043] また、 R^6 と R^7 は同じでも、異なってもよい。また、 R^6 と R^7 は結合して環構造を形成してもよい。 R^6 及び／または R^7 は Y^1 と結合して環構造を形成してもよい。

[0044] なお、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方は、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数4～106のシクロアルキル基を表す。炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。炭素原子数4～106のシクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、等が挙げられるが、以下の一般式（5）で示されるシクロアルキル基が特に好ましい。

[0045] [化7]



[0046] 式中、Rは置換基を有してもよい炭素原子数1～14のアルキレン基を表し、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、R⁹及びR¹⁰の少なくとも一方は、水素原子ではなく、R⁹、R¹⁰、R¹¹及び前記アルキレン基Rは、それぞれで結合して、環構造を形成してもよい。なお、式中では、炭素原子と一般式(C1)におけるXとの結合も表記している。

[0047] さらに、R⁶及びR⁷は、合成の容易さから双方とも前記一般式(5)で示されるシクロアルキル基であることが好ましい。

[0048] 上記したように、一般式(5)において、R⁹及びR¹⁰の少なくとも一方は水素原子でない。この水素原子でない置換基R⁹またはR¹⁰が、重合反応中のβ-水素脱離によるポリマーの連鎖移動を抑制して、得られる重合体の分子量を向上させると考えられる。R⁹、R¹⁰及びR¹¹が表すアルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基の具体例として、前記のR⁶及びR⁷の具体例と同様のものが挙げられる。

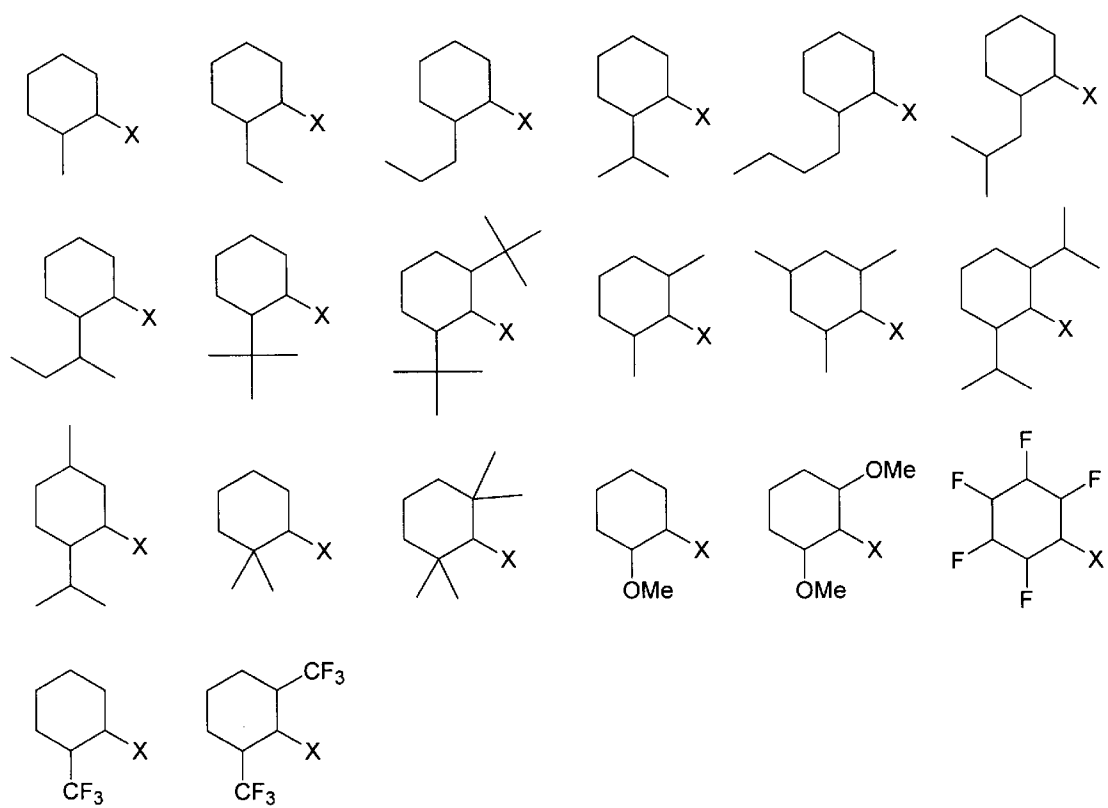
前記アルキレン基Rとしては、炭素原子数が2～6であるものが好ましく、炭素原子数が4であるものがより好ましい。

[0049] R⁹及びR¹⁰の少なくとも一方は、炭素原子数1～6のアルキル基または炭素原子数3～8のシクロアルキル基であることが好ましい。さらにR⁹及びR¹⁰は少なくとも一方がイソプロピル基であることが好ましい。

[0050] 以下、R⁶またはR⁷が一般式(5)で示される基を表す場合のX-R⁶またはX-R⁷部位の具体例を挙げる。なお、Meはメチル基を表し、XとM、XとY¹との結合は省略している。

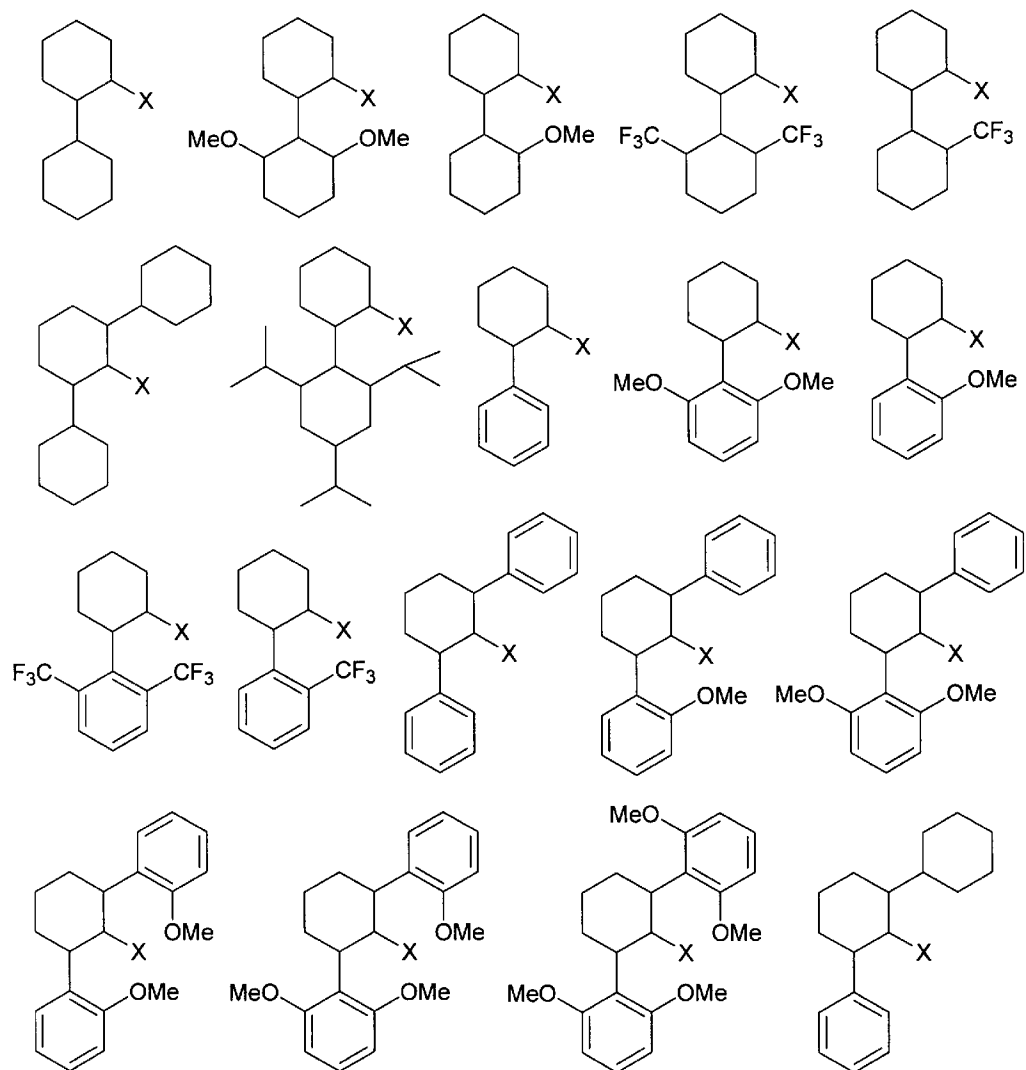
[0051]

[化8]



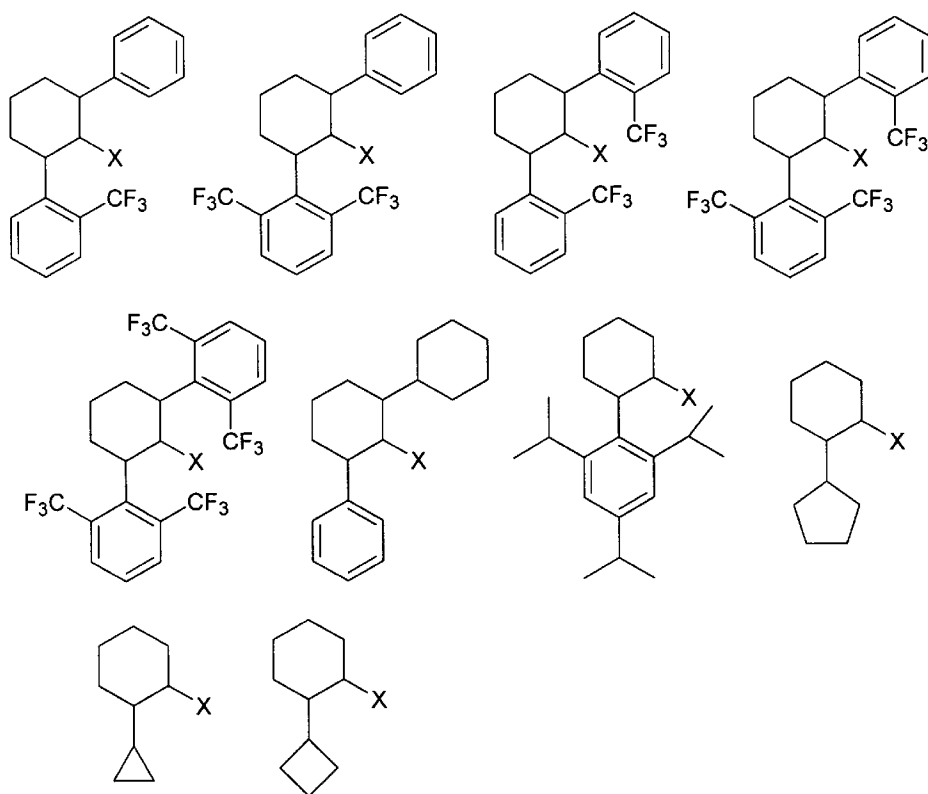
[0052]

[化9]

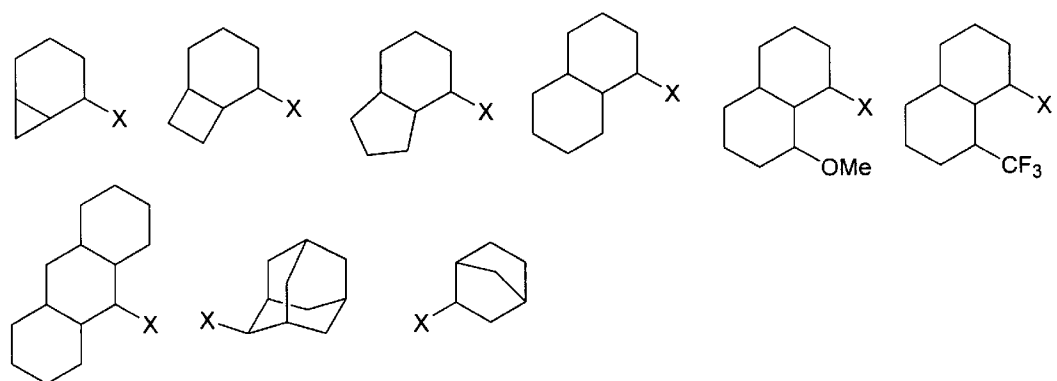


[0053]

[化10]

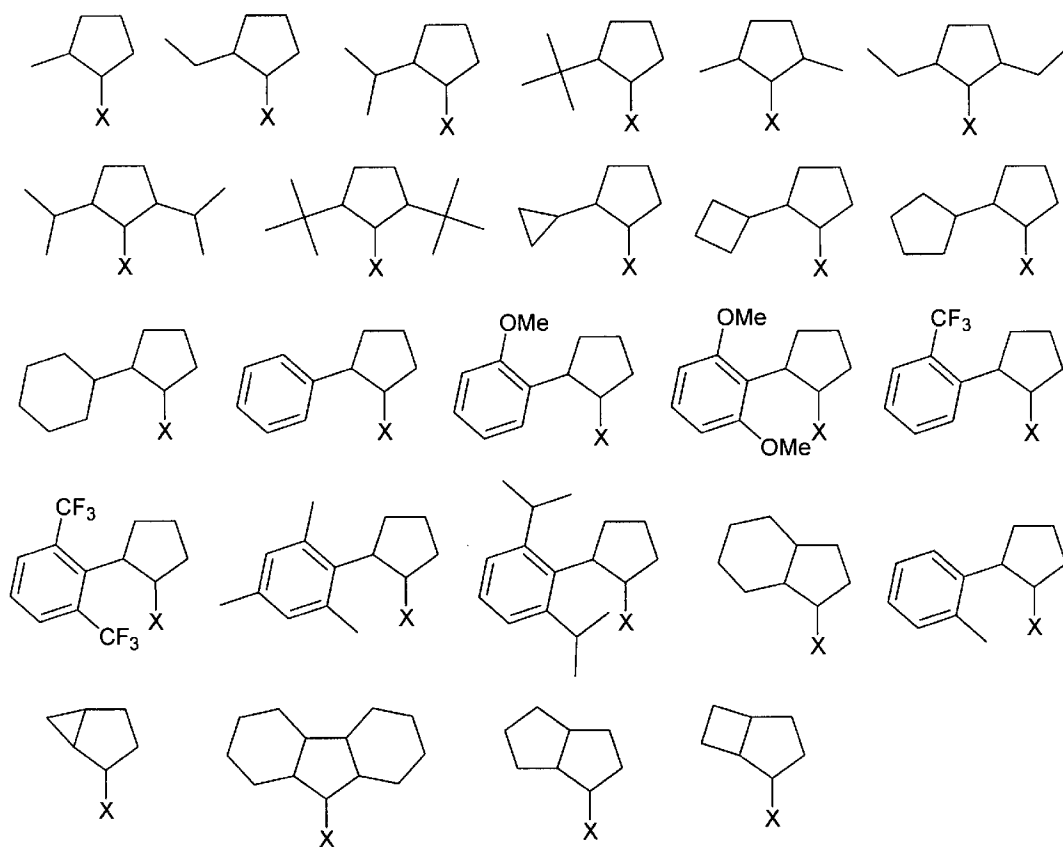


[0054] [化11]

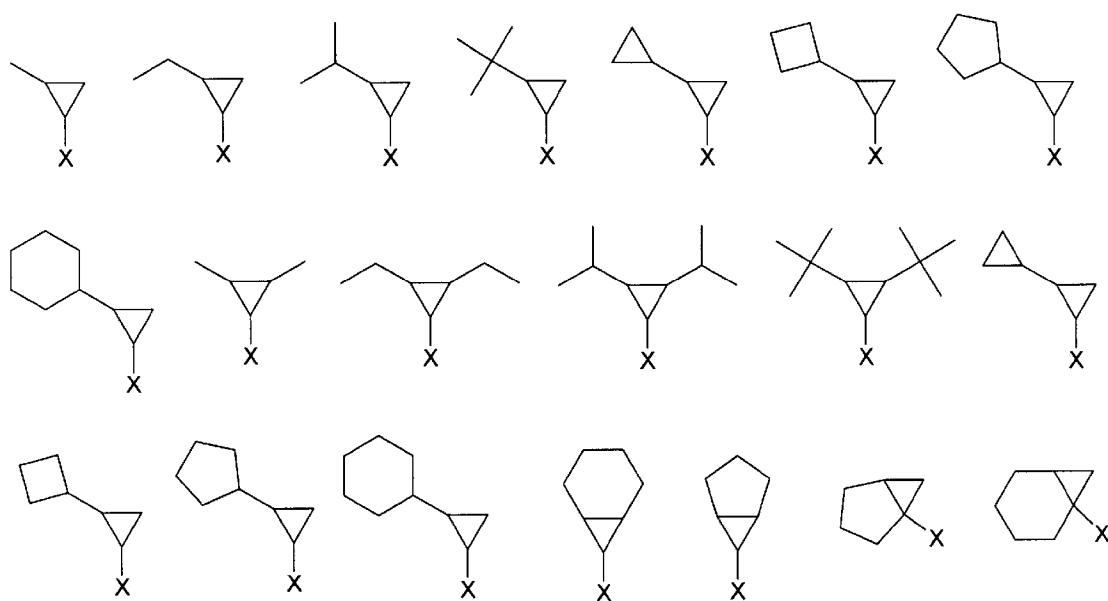


[0055]

[化12]

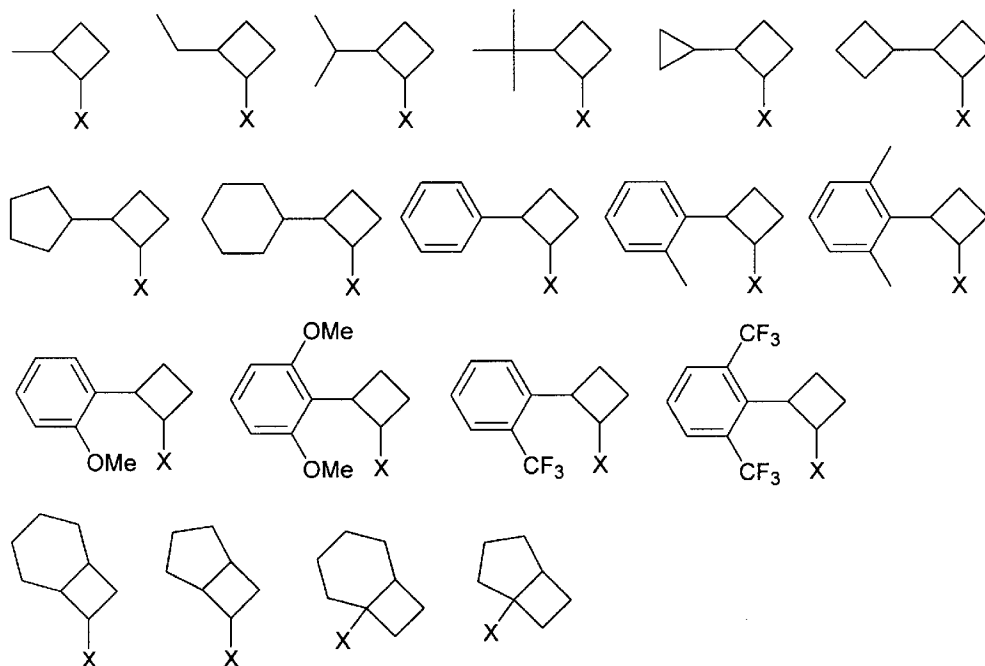


[0056] [化13]



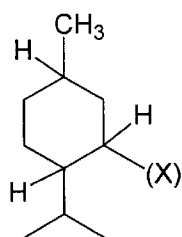
[0057]

[化14]



[0058] これらの中で、R⁶及びR⁷は下記式で示される2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキシル基（メンチル基）であることが好ましい。さらにR⁶及びR⁷は双方ともメンチル基であることがより好ましい。

[0059] [化15]



[0060] 一般式 (C1) において、Qは-S(=O)₂-O-、-C(=O)-O-、-P(=O)(-OH)-O-、または-S-で示される2価の基を表し、Mに1電子配位する部位である。前記各式の左側がY¹に結合し、右側がMに結合している。これらの中でも触媒活性の面から-S(=O)₂-O-が特に好ましい。

[0061] Y¹-Q部位では、電気陰性度の大きい酸素原子または硫黄原子が金属原子Mに1電子配位している。Y¹-Q-M間の結合電子は、形式上、Y¹-Qを

アニオン状態、Mをカチオン状態で表記することも可能である。

[0062] 一般式 (C 1) 中、

Y¹は少なくとも1つのシリル基で置換され、かつ水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のエステル基、及びハロゲン原子から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～70の2価の炭化水素基を表す。

Y¹上の置換基であるシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリエチルシリル基、*n*-ブチルジメチルシリル基、*n*-ブチルジフェニルシリル基などが挙げられ、特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基が好ましい。

Y¹上の置換基である炭素原子数1～10のアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基である。好ましい具体例は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ基などが挙げられ、特にメトキシ基、フェノキシ基が好ましい。

Y¹上の置換基である炭素原子数2～10のエステル基としては、好ましくは炭素数2～8のエステル基であり、好ましい具体例は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、(4-ヒドロキシブトキシ)カルボニル基、(4-グリンジルブトキシ)カルボニル基、フェノキシカルボニル基、スクシン酸無水物基、スクシン酸イミド基が挙げられる。好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、(4-ヒドロキシブトキシ)カルボニル基、スクシン酸無水物基が挙げられ、特に好ましくは、メトキシカルボニル基、スクシン酸無水物基である。

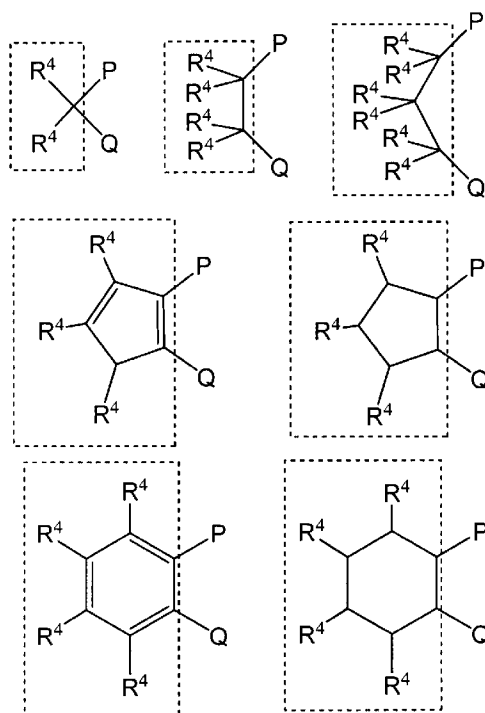
Y¹上の置換基であるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられ、特に、フッ素、塩素が好ましい。

炭素原子数1～70の炭化水素基としては、好ましくは、炭素原子数1～12の炭化水素基であり、好ましくはアルキレン基、アリーレン基等が挙げ

られ、特にアリーレン基が好ましい。

[0063] Y¹はXとQ部位を結合する架橋部位である。XをP原子で示したY¹の具体例を以下に示す。ここで、複数のR⁴は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基、シリル基またはハロゲン原子で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。ただし、Y¹としての炭素原子数の上限は70であり、R⁴の少なくとも1つはシリル基である。

[0064] [化16]



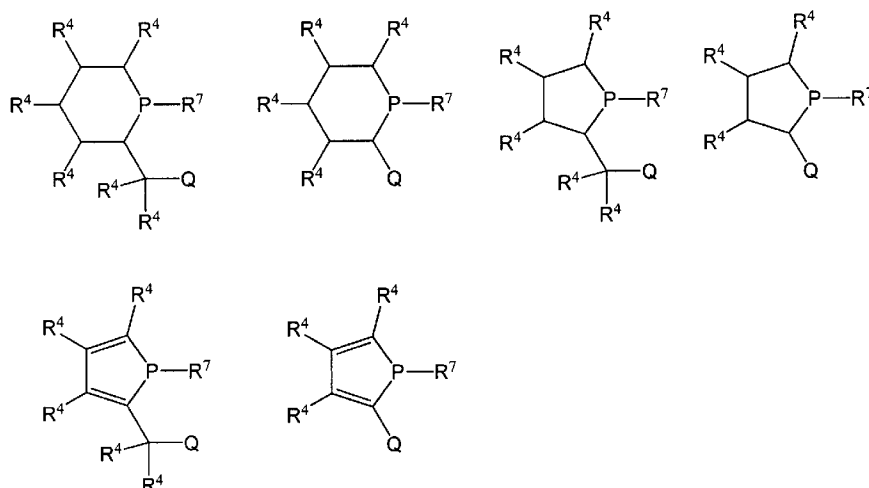
[0065] R⁴が表すハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基及びシリル基の具体例はY¹で説明したものと同様である。R⁴が表す炭素原子数1～20の炭化水素基及びハロゲン原子で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シク

ロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、エキソ-ノルボルニル基、エンド-ノルボルニル基、メンチル基、ネオメンチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、4'-トリフルオロメチルベンジル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、2-ビフェニル基、2'-メチル-2-ビフェニル基、2',4',6'-トリイソプロピル-2-ビフェニル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基、シンナミル基、スチリル基、アントラセニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

[0066] 置換基 R^6 または R^7 は、 Y^1 部位と結合して環構造を形成してもよい。具体的には以下に示す構造が挙げられる。なお、以下の例は、置換基 R^6 と Y^1 部位が結合して環構造を形成している場合を示している。

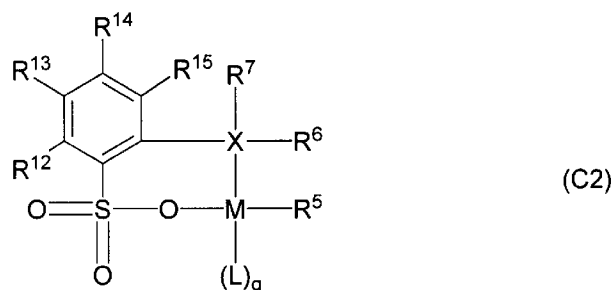
[0067]

[化17]



[0068] 一般式 (C 1) で示される金属錯体の中でも、特に以下の一般式 (C 2) で示されるものが好ましい。

[0069] [化18]

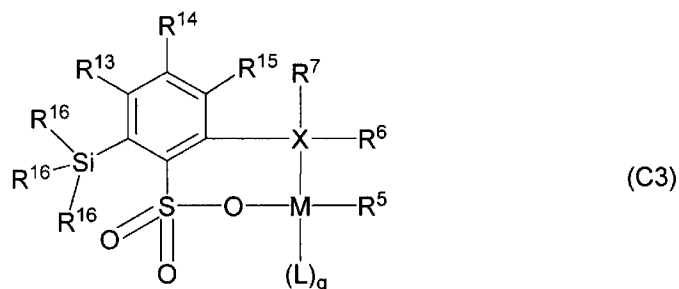


[0070] 一般式 (C 2) 中、 $R^{12} \sim R^{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、シリル基またはハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。これらの具体例は R^4 で説明したものと同様である。ただし、 $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも 1 つはシリル基である。M、X、 R^5 、 R^6 、 R^7 、L 及び q は一般式 (C 1) の記載と同じ意味を表す。

[0071] 一般式 (C 2) においては、 R^{12} がシリル基である以下の一般式 (C 3) で示されるものが好ましい。

[0072]

[化19]



[0073] 式中、それぞれ独立した3つの R^{16} は同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1～8の炭化水素基を表す。M、X、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、L及びqは一般式(C2)の記載と同じ意味を表す。

[0074] 一般式(C3)において、 R^{16} は炭素原子数1～4の炭化水素基が好ましく、3つの R^{16} がすべてメチル基であることが特に好ましい。 R^{13} は水素原子または炭素原子数1～6の炭化水素基であることが好ましく、水素原子、イソプロピル基、またはフェニル基であることが特に好ましい。 R^{14} 及び R^{15} は水素原子または炭素原子数1～4の炭化水素基が好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0075] 一般式(C1)で示される触媒の金属錯体は、公知の文献(例えば、J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8948)に記載の方法と同様の方法で、合成することができる。すなわち、0価あるいは2価のMソースと一般式(C1)中の配位子とを反応させて金属錯体を合成する。

[0076] 一般式(C2)及び一般式(C3)で示される化合物は、一般式(C1)中の Y^1 及びQを、一般式(C2)及び一般式(C3)に対応する特定の基にすることにより合成することができる。

[0077] 0価のMソースは、パラジウムソースとして、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムが挙げられ、ニッケルソースとして、テトラカルボニルニッケル(0): $Ni(CO)_4$ 、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルが挙げられる。

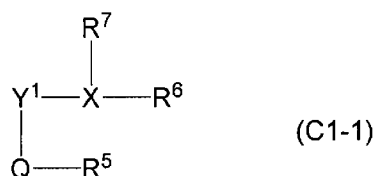
[0078] 2価のMソースは、パラジウムソースとして、(1,5-シクロオクタジエン)(メチル)塩化パラジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、ビス

(アセトニトリル) ジクロロパラジウム : $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、ビス(ベンゾニトリル) ジクロロパラジウム : $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、(N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン) ジクロロパラジウム (I I) : $\text{PdCl}_2(\text{TMEDA})$ 、(N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン) ジメチルパラジウム (I I) : $\text{PdMe}_2(\text{TMEDA})$ 、ビス(アセチルアセトナト) パラジウム (I I) : $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (acac = アセチルアセトナト)、(トリフルオロメタンスルホン酸パラジウム (I I) : $\text{Pd}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ が、ニッケルソースとして、(アリル) 塩化ニッケル、(アリル) 臭化ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、ビス(アセチルアセトナト) ニッケル (I I) : $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、(1, 2-ジメトキシエタン) ジクロロニッケル (I I) : $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ 、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル (I I) : $\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ が挙げられる。

[0079] 一般式 (C 1) で示される金属錯体は、単離して使用することができるが、錯体を単離することなく M を含む金属ソースと配位子前駆体を反応系中で接触させて、これをそのまま (in situ) 重合に供することもできる。特に一般式 (C 1) 中の R^5 が水素原子の場合、0 価の M を含む金属ソースと配位子前駆体とを反応させた後、錯体を単離することなくそのまま重合に供することが好ましい。

[0080] この場合の配位子前駆体は、一般式 (C 1) の場合、

[0081] [化20]



[0082] (式中の記号は前記と同じ意味を表す。)

で示される。

[0083] 一般式 (C 1) における M ソース (M) と配位子前駆体 (C 1 - 1) (C

1 配位子) との比率 ((C 1 配位子) / M) は、0.5 ~ 2.0 の範囲で、さらには、1.0 ~ 1.5 の範囲で選択することが好ましい。

[0084] 一般式 (C 1) の金属錯体を単離する場合、予め電子供与性配位子 (L) を配位させて安定化させたものを用いることもできる。この場合、q は 1 / 2、1 または 2 となる。q が 1 / 2 とは一つの 2 価の電子供与性配位子が 2 つの金属錯体に配位していることを意味する。q は金属錯体触媒を安定化する意味で 1 / 2 または 1 が好ましい。なお、q が 0 の場合は配位子がないことを意味する。

[0085] 電子供与性配位子 (L) とは、電子供与性基を有し、金属原子 M に配位して金属錯体を安定化させることのできる化合物である。

電子供与性配位子 (L) としては、硫黄原子を有するものとしてジメチルスルホキシド (DMSO) が挙げられる。窒素原子を有するものとして、アルキル基の炭素原子数 1 ~ 10 のトリアルキルアミン、アルキル基の炭素原子数 1 ~ 10 のジアルキルアミン、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン (別名: 2, 6-ルチジン)、アニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン (DMA P)、アセトニトリル、ベンゾニトリル、キノリン、2-メチルキノリンなどが挙げられる。酸素原子を有するものとして、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタンが挙げられる。金属錯体の安定性及び触媒活性の観点から、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン (別名: 2, 6-ルチジン)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) が好ましく、ジメチルスルホキシド (DMSO)、2, 6-ジメチルピリジン (別名: 2, 6-ルチジン) がより好ましい。

[0086] 一般式 (C 1)、一般式 (C 2)、一般式 (C 3) で示される金属錯体は、担体に担持して重合に使用することもできる。この場合の担体は、特に限定されないが、シリカゲル、アルミナなどの無機担体、ポリスチレン、ポリ

エチレン、ポリプロピレンなどの有機担体などを挙げることができる。金属錯体の担持法としては、金属錯体の溶液を担体に含浸させて乾燥する物理的な吸着方法や、金属錯体と担体とを化学的に結合させて担持する方法などが挙げられる。

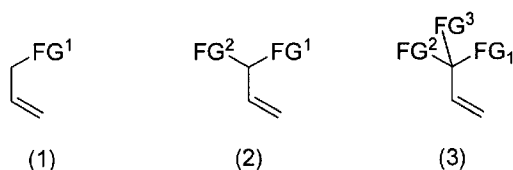
[0087] [モノマー]

本発明の共重合体の製造方法では、モノマーとして（a）プロピレン及び（b）極性基含有モノマーが用いられる。両モノマーの割合は、（a）プロピレンが99.999～80mol%、（b）極性基含有モノマーが20～0.001mol%であり、（a）プロピレンが99.999～90mol%、（b）極性基含有モノマーが10～0.001mol%が好ましく、（a）プロピレンが99.999～95mol%、（b）極性基含有モノマーが5～0.001mol%がさらに好ましい。（b）極性基含有モノマー成分は1種を単独で使用してもよいし、複数を併用してもよい。

[0088] （b）極性基含有モノマー

本発明に用いられる極性基含有モノマーは、一般式（1）、（2）または（3）で示される。

[0089] [化21]



[0090] 一般式（1）、（2）及び（3）中、FG¹、FG²、FG³は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数1～20の炭化水素基を有するアシロキシ基を表す。

[0091] 前記FG¹、FG²、FG³は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を

有するエステル基、または炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するアシルオキシ基が好ましい。

[0092] FG^1 、 FG^2 及び FG^3 が表す炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基は、好ましくは、炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基であり、好ましい具体例は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、1-プロポキシ基、1-ブトキシ基、及び *t*-ブトキシ基などである。

これらの中で、さらに好ましい置換基としては、メトキシ基、エトキシ基またはイソプロポキシ基であり、特に好ましくは、メトキシ基である。

[0093] FG^1 、 FG^2 及び FG^3 が表す炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するエステル基は、好ましくは、炭素原子数 2 ～ 8 のエステル基であり、好ましい具体例は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、(4-ヒドロキシブトキシ)カルボニル基、(4-グリシジルブトキシ)カルボニル基、フェノキシカルボニル基が挙げられる。

これらの中で、さらに好ましい置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、(4-ヒドロキシブトキシ)カルボニル基が挙げられ、特に好ましくは、メトキシカルボニル基である。

[0094] FG^1 、 FG^2 及び FG^3 が表す炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するアシルオキシ基は、好ましくは、炭素原子数 2 ～ 8 のアシルオキシ基であり、好ましい具体例は、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ヴァレリルオキシ基、イソヴァレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が挙げられる。

これらの中で、さらに好ましい置換基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基であり、特に好ましくは、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ基である。

[0095] FG^1 、 FG^2 及び FG^3 が表す炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有する置換アミノ基の好ましい具体例は、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、

モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノイソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、モノフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス（トリメチルシリル）アミノ基、モルホリニル基である。

これらの中で、さらに好ましい置換基は、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基である。

[0096] FG^1 、 FG^2 及び FG^3 が表す炭素原子数1～20のアルキルチオ基の好ましい具体例は、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*t*-ブチルチオ基である。

これらの中で、さらに好ましい置換基としては、メチルチオ基、*t*-ブチルチオ基が挙げられ、特に好ましくは、メチルチオ基である。

FG^1 、 FG^2 及び FG^3 が表すハロゲン原子の好ましい具体例は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子である。これらの中で、さらに好ましい置換基は塩素原子である。

[0097] これらの FG^1 、 FG^2 及び FG^3 として好ましい群のうち、さらに好ましくは、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基である。

[0098] 一般式（1）、（2）または（3）で示される極性基含有モノマーの含有量（モル％＝（極性基含有モノマーのモル数／共重合体中の総モノマーモル数）×100）に関しては、特に制限はないが、好ましくは、0.1～50％である。さらに好ましくは、0.1～10％であり、特に好ましくは、0.1～5％である。

[0099] [重合方法]

本発明のプロピレンと一般式（1）、（2）または（3）で示される極性基含有モノマーの重合体を製造する方法は特に制限されるものではなく、一般に使用される方法で重合可能である。すなわち、溶液重合法、懸濁重合法、気相重合法などのプロセス法が可能であるが、特に溶液重合法、懸濁重合法が好ましい。また重合様式は、バッチ様式でも連続様式でも可能である。また、一段重合でも、多段重合でも行うこともできる。

[0100] 本発明で用いられる金属錯体触媒は2種類以上を混合して重合反応に使用してもよい。混合して使用することで重合体の分子量、分子量分布、一般式(1)、(2)または(3)で示されるモノマーに由来するモノマーユニットの含有量を制御することが可能であり、所望の用途に適した重合体を得ることができる。金属錯体触媒総量とモノマーの総量のモル比は、モノマー／金属錯体の比で、1～10,000,000の範囲、好ましくは10～1,000,000の範囲、より好ましくは100～100,000の範囲が用いられる。

[0101] 重合温度は、特に限定されない。通常-30～400℃の範囲で行われ、好ましくは0～180℃、より好ましくは20～150℃の範囲で行われる。

プロピレン圧が内部圧力の大半を占める重合圧力については、常圧から100MPaの範囲内で行われ、好ましくは常圧から20MPa、より好ましくは常圧から10MPaの範囲内で行われる。

[0102] 重合時間は、プロセス様式や触媒の重合活性などにより適宜調整することができ、数分の短い時間も、数千時間の長い反応時間も可能である。

[0103] 重合系中の雰囲気は触媒の活性低下を防ぐため、モノマー以外の空気、酸素、水分などが混入しないように窒素ガスやアルゴンなどの不活性ガスで満たすことが好ましい。また溶液重合の場合、モノマー以外に不活性溶媒を使用することが可能である。不活性溶媒は、特に限定されないが、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどの芳香族エステルなどが挙げられる。

[0104] [重合体]

本発明に係る極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は、アルミニウム（A I）含量が共重合体 1 g 当たり 0 ～ 1 0 0 μ g、好ましくは 0 ～ 1 0 μ g である。アルミニウム（A I）含量がかかる範囲であることにより脱灰処理によるアルミニウム金属残渣の除去が不要となる。

[0105] 本発明に係る極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は、 ^{13}C -NMR 分析によって得られる前記プロピレンに由来する構造単位中のプロピレン単位 3 連子の mm 分率が 3 0 . 0 ～ 8 0 . 0 %、好ましくは 4 0 . 0 ～ 7 0 . 0 % である。当該 mm 分率がかかる範囲であることにより剛性と溶融成型性のバランスを保った樹脂物性を提供可能である。

[0106] プロピレン単位を中心として頭尾結合した 3 連子の中心プロピレンのメチル基に由来するピークは、その立体配置に応じて、3 つの領域に生じる。

mm : 約 2 4 . 3 ～ 約 2 1 . 1 p p m

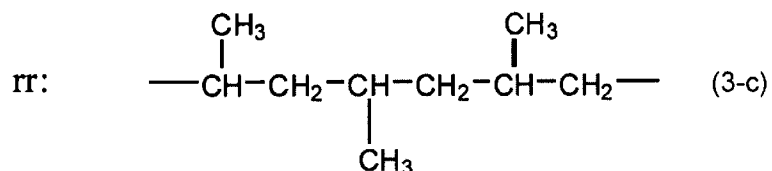
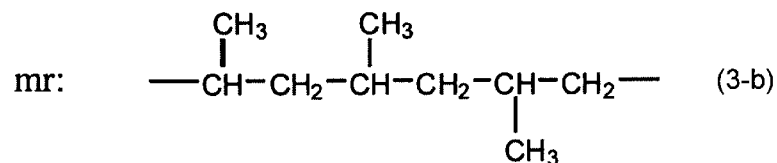
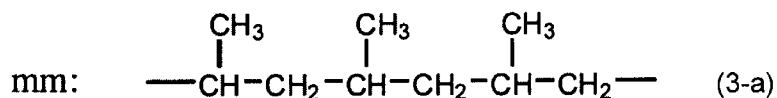
mr : 約 2 1 . 2 ～ 約 2 0 . 5 p p m

rr : 約 2 0 . 5 ～ 約 1 9 . 8 p p m

各領域の化学シフト範囲は、分子量や、共重合体組成により若干シフトするが、上記 3 領域の識別は、容易である。

ここで、mm、mr 及び rr は、それぞれ下記の式（3-a）～（3-c）で示される構造を表す。

[0107] [化22]



[0108] mm分率は、次の数式から算出される。

[0109] [数1]

$$\text{mm分率(\%)} = \frac{\text{mm領域のピーク面積}}{\text{mm領域のピーク面積} + \text{mr領域のピーク面積} + \text{rr領域のピーク面積}} \times 100$$

[0110] 本発明に係る極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって求められる重量平均分子量（Mw）が10,000～500,000、好ましくは10,000～200,000である。重量平均分子量（Mw）がかかる範囲であることにより剛性と溶融成型性のバランスを保った樹脂物性を提供可能である。

実施例

[0111] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

[0112] [重合体の構造の解析方法]

1. 極性基含有モノマーの含量

実施例で得た共重合体の構造は、ブルカー・バイオスピン（株）のASCEND 500を用いた各種NMR解析により決定した。極性基含有モノマーに由来するモノマーユニットの含有率は、溶媒として1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 を使用した120℃における ^1H -NMR測定により、極性基含有モノマー由来のピークに対する主鎖（0.8～1.8 ppm）の積分比をもとに算出した。

比較例で得た共重合体の構造は、ブルカー・バイオスピン（株）のAVANCE III 400を用いた各種NMR解析により決定した。試料をオージクロロベンゼン／重水素化臭化ベンゼン（ $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ）＝4／1（体積比）2.4 ml及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径10 mm ϕ のNMR試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液としてNMR測定に供した。120℃における ^1H -NMR測定により、極性基含有モノマー由来のピークに対する主鎖（0.8～1

、8 ppm)の積分比をもとに算出した。

[0113] 2. 分子量

実施例で得た共重合体の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、東ソー (株) 製、TSK gel (登録商標) GMHHR-H (S) HTカラム (7.8 mm I.D. × 30 cmを2本直列) を備えた東ソー (株) 製高温GPC装置、HLC-8121 GPC/HTを用い、ポリスチレンを分子量の標準物質とするサイズ排除クロマトグラフィー (溶媒: 1, 2-ジクロロベンゼン、温度: 145°C) により算出した。

比較例で得た共重合体の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、昭和電工社製AD806M/S (3本) を備えたウォータース社製高温GPC装置150Cを用い、オルトジクロロベンゼン (0.5 mg/mLのBHT (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) を含む) を溶媒として、140°Cで測定した。標準ポリスチレン法により測定し、保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

[0114] 3. アルミニウム含量

試料を白金製るつぼに秤量し、濃硫酸を添加して、プレートヒーター上で加熱して炭化した後、電気炉で灰化した。灰分に濃硝酸とフッ化水素酸を添加して加温溶解した。溶液をメスフラスコに定容し、アルミニウム量をICP-MS (パーキンエルマー社製NeXION300S型) またはICP-OES (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製iCAP6500DUO型) で測定した。

[0115] 4. プロピレン単位3連子のmm分率

試料約80 mgをNMRサンプル管 (5 mm) 中で重水素化1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン約0.5 mLに溶解させた後、125°Cにて広帯域プロトンデカップリング法にて測定したケミカルシフトは1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの5本のピークの中央のピークを73.8 ppmに設定した。

フリップ角：30度

パルス間隔：2秒

共鳴周波数：100MHz以上

積算回数：1,000回以上

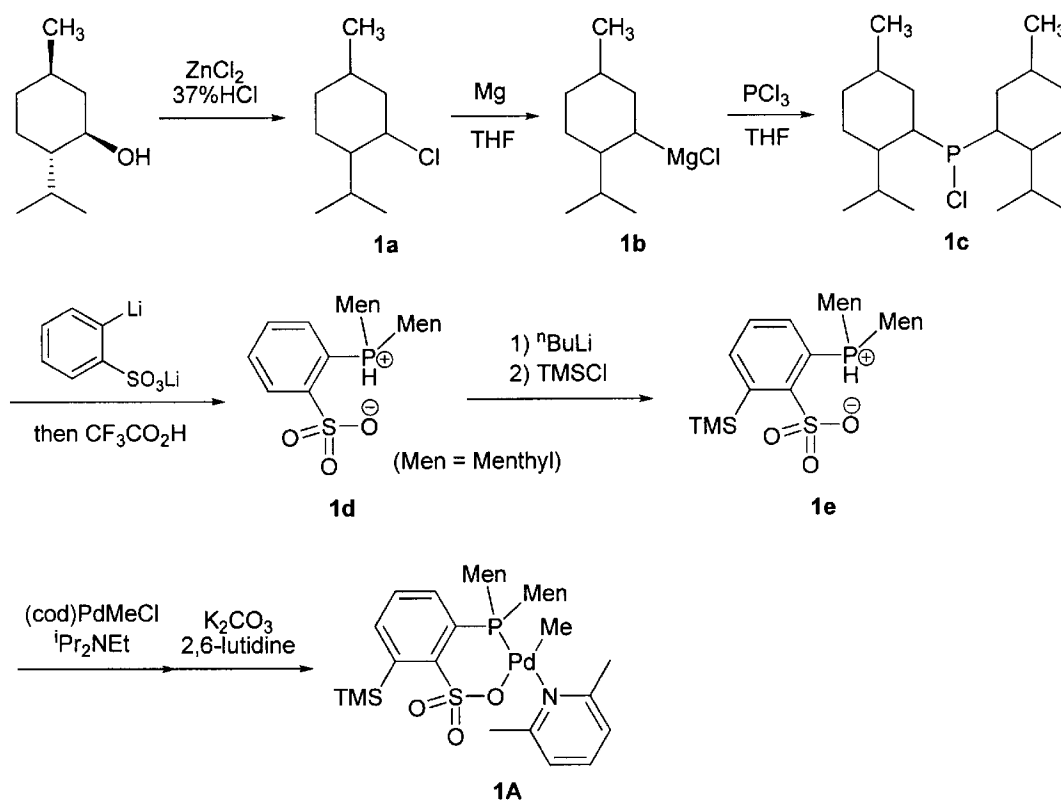
観測域：-18ppmから218ppm

スペクトルの帰属は、*Macromolecules*, (1975年) 8巻, 687頁や*Polymer*, 30巻 1350頁(1989年)を参考に行う。

[0116] [金属錯体触媒 1A の合成]

下記の反応スキームに従って金属錯体触媒 1A を合成した。

[0117] [化23]



[0118] (a) 塩化メンチル (化合物 1a) の合成

文献 (J. Org. Chem., 17, 1116. (1952)) 記載の手法で、塩化メンチル (化合物 1a) の合成を行った。すなわち

、塩化亜鉛（77 g、0.56 mol）の37%塩酸（52 mL、0.63 mol）溶液に、（-）-メントール（27 g、0.17 mol）を加え、35℃に加熱しながら、5時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液にヘキサン（50 mL）を加え、分液漏斗を使用して、有機層と水層を分離した。有機層は水（30 mL×1）で洗浄後、さらに濃硫酸（10 mL×5）及び水（30 mL×5）で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮を行い、塩化メンチル（化合物1a）を無色の油状物質として得た。収量は27 g（収率91%）であった。

[0119] （b）塩化ジメンチルホスフィン（化合物1c）の合成

文献（Journal fur Praktische Chemie, 322, 485. (1980)）記載の手法で、塩化ジメンチルホスフィン（化合物1c）の合成を行った。すなわち、アルゴン雰囲気下、塩化メンチル（化合物1a；2.6 g、15 mmol）とマグネシウム（0.63 g、26 mmol）をテトラヒドロフラン（THF）（30 mL）中で、70℃に加熱しながら反応させて得られた塩化メンチルマグネシウム（化合物1b）の溶液を、三塩化リン（0.63 mL、7.2 mmol）のTHF（30 mL）溶液に-78℃で加えた。室温まで昇温後、70℃に加熱しながら2時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、蒸留精製を行い、塩化ジメンチルホスフィン（化合物1c）を得た。収量は、0.62 g（収率25%）であった。

^{31}P -NMR（162 MHz, THF）： δ 123.9.

[0120] （c）2-（ジメンチルホスフィノ）ベンゼンスルホン酸（化合物1d）の合成

ベンゼンスルホン酸（13.2 g、83.5 mmol）のテトラヒドロフラン溶液（150 mL）に、*n*-ブチルリチウム（2.5 Mヘキサン溶液、66.8 mL、167 mmol）を0℃で加え、10℃で1時間攪拌した。反応容器を-78℃に冷却した後に、塩化ジメンチルホスフィン（化合物1c；11.5 g、33.4 mmol）のテトラヒドロフラン（50 mL）溶

液を -78°C で加え、室温で16時間攪拌した。反応液にトリフルオロ酢酸(9.52 g, 83.5 mmol)のテトラヒドロフラン(50 mL)溶液を 0°C で加えて反応停止した後に、溶媒を減圧留去した。ジクロロメタン(100 mL $\times$ 4回)で抽出した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後、シリカゲルクロマトグラフィー(ジクロロメタン/メタノール=10/1)で精製し、酢酸エチルで洗浄することにより、2-(ジメンチルホスフィノ)ベンゼンスルホン酸(化合物1 d)を白色粉末として得た。収量は5.0 g(収率32%)であった。

[0121] (d) 2-(ジメンチルホスフィノ)-6-(トリメチルシリル)-ベンゼンスルホン酸(化合物1 e)の合成

2-(ジメンチルホスフィノ)ベンゼンスルホン酸(化合物1 d; 2.50 g, 5.4 mmol)のTHF溶液(40 mL)に、*n*-ブチルリチウム(2.5 Mヘキサン溶液, 12.9 mL, 32.2 mmol)を -78°C で加え、 10°C で4時間攪拌した。反応容器を -78°C に冷却した後に、トリメチルシリルクロリド(4.05 mL, 32.2 mmol)を -78°C で加え、 10°C で16時間攪拌した。反応液を氷水(50 mL)に注いで反応停止した後に、酢酸エチル(100 mL $\times$ 3回)にて抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル(15 mL)にて洗浄することにより、2-(ジメンチルホスフィノ)-6-(トリメチルシリル)-ベンゼンスルホン酸(化合物1 e)を白色粉末として得た。収量は2.10 g(収率73%)であった。

[0122] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.99 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 1H), 7.57 (dd, $J=7.2, 16.0\text{ Hz}$, 1H), 7.47 (m, 1H), 5.30 (d, $J=339.2\text{ Hz}$, 1H), 3.57 (dd, $J=12.4, 27.6\text{ Hz}$, 1H), 2.71 (brs, 2H), 2.03 (brs, 1H), 1.74 (brs, 6H), 1.60 (brs, 1H), 1.41 (brs, 2H), 1.28 (m, 1H), 1.09 (m, 6H), 0.94–0.67 (m, 15H), 0.46 (s, 9H),

0. 22 (d, J = 6. 4 Hz, 3 H) .

[0123] (e) 金属錯体触媒 1 A の合成

アルゴン雰囲気下、2- (ジメンチルホスフィノ) -6- (トリメチルシリル) -ベンゼンスルホン酸 (化合物 1 e ; 2. 04 g, 3. 79 mmol) と N, N-ジイソプロピルエチルアミン (3. 20 mL, 18. 4 mmol) の塩化メチレン溶液 (30 mL) に、(cod) PdMeCl (cod = 1, 5-シクロオクタジエン、1. 00 g, 3. 77 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。溶液を濃縮した後に、残渣を塩化メチレン (10 mL) に溶解させ、この溶液を、炭酸カリウム (5. 20 g, 37. 6 mmol) と 2, 6-ルチジン (4. 40 mL, 37. 8 mmol) の塩化メチレン懸濁液 (20 mL) に加え、室温で 1 時間攪拌した。この反応液をセライト (乾燥珪藻土) 及びフロリジル (ケイ酸マグネシウム) でろ過した後に、溶媒を濃縮し、減圧下乾燥を行った。ヘキサン (5 mL × 3 回) で洗浄することにより、金属錯体触媒 1 A を得た。収量は、2. 32 g (収率 80%) であった。

[0124] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 7. 80 (d, J = 7. 5 Hz, 1 H), 7. 77 (t, J = 8. 0 Hz, 1 H), 7. 54 (t, J = 7. 7 Hz, 1 H), 7. 36 (dd, J = 7. 7, 7. 6 Hz, 1 H), 7. 10 (d, J = 7. 7 Hz, 1 H), 7. 05 (d, J = 7. 6 Hz, 1 H), 3. 70 (m, 1 H), 3. 24 (s, 3 H), 3. 16 (s, 3 H), 2. 5-0. 7 (m, 19 H), 0. 96 (d, J = 6. 4 Hz, 3 H), 0. 95 (d, J = 6. 4 Hz, 3 H), 0. 83 (d, J = 6. 6 Hz, 3 H), 0. 76 (d, J = 6. 7 Hz, 3 H), 0. 50 (d, J = 6. 6 Hz, 3 H), 0. 37 (s, 9 H), 0. 36 (m, 3 H), 0. 15 (d, J = 6. 7 Hz, 3 H) .

[0125] [重合体の合成／プロピレンと極性モノマーの共重合]

実施例 1 ～ 4 :

上記の方法で合成した金属錯体を使用して、プロピレンと極性モノマー (

酢酸アリル、アリルシアニド、塩化アリル) の共重合を行った。

アルゴン雰囲気下、金属錯体触媒 1 A (0.02 mmol) を含む 50 mL オートクレーブ中に、トルエン (10 mL) 及び極性モノマーを所定量加えた。6.0 g のプロピレンを充填した後、オートクレーブを 50°C で 12 時間攪拌した。室温に冷却後、オートクレーブ内の反応液を濃縮した後、シリカゲルクロマトグラフィー (トルエン) により触媒を除去し、減圧下乾燥して、共重合体を得た。

$^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ の測定結果から、得られた共重合体は、いずれもランダム共重合であることが分かった。

重合条件及び重合結果を表 1 に示す。

[0126] [表1]

	極性モノマー		重合 温度 (°C)	収量 (g)	触媒活性 (g·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹)	M _w /10 ³ (g/mol)	M _w /M _n	極性モノマー ユニット 含有率 (mol%)	mm 分率 (%)
	種類	使用量 (mL)							
実施例1	酢酸アリル	0.5	50	0.18	0.75	23	2.7	1.7	55
実施例2	酢酸アリル	1.0	50	0.09	0.38	14	2.6	2.9	55
実施例3	アリルシアニド	1.0	50	0.19	0.79	14	1.9	1.5	55
実施例4	塩化アリル	0.25	50	0.14	0.58	24	2.2	1.7	56

[0127] 比較例 1 : プロピレンと酢酸アリルの共重合

十分に窒素置換した 30 mL フラスコに、40 μmol の *rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチルー4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドを秤量し、脱水ヘプタン (20 mL) を加えた。このヘプタン溶液 2.5 mL に、日本アルキルアルミ (株) 製のメチルアルミノキサントルエン溶液 (20 mmol) を加えて触媒溶液を調製した。

次に、内容積 2.4 L の誘導攪拌機付ステンレス製オートクレーブ内に精製窒素雰囲気下で極性含有モノマー濃度が 0.15 mol/L となるように精製トルエン、酢酸アリルを導入した。トリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (132 mmol) を加えた後、水素 (200 mL) を加え、プロピレン圧 0.2 MPa、70°C で安定化させた。先に調製した触媒溶液を添加

し、重合を開始した。反応中は温度を70℃に保ち、圧力が保持されるように連続的にプロピレンを供給した。30分間の重合終了後、エタノール（10 mL）を加え、圧力をパージして窒素置換し、オートクレーブを室温まで冷却した。回収した重合スラリー液を、エタノール（1 L）を用いて共重合体を再沈し、ろ過により共重合体を得た。共重合体を塩酸（2 N、200 mL）／エタノール（1 L）溶液で洗浄した後、さらにエタノール（1 L）を用いて洗浄した。70℃で6時間減圧乾燥後、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を回収した。収量は26.7 g、 M_w 86,000、 M_w/M_n 2.1、酢酸アリル含量0.1 mol %であった。

[0128] 実施例1～4及び比較例1により得られた共重合体中のアルミニウム含量の測定結果を表2に示す。

[0129] [表2]

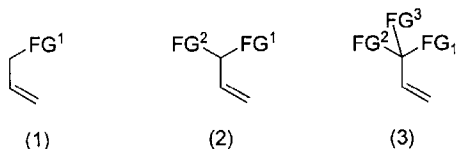
	コモノマー	アルミニウム含量 μg/g(ppm)
実施例1	酢酸アリル	< 1
実施例3	アリルシアニド	< 1
実施例4	塩化アリル	< 1
比較例1	酢酸アリル	110

[0130] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2015年11月11日出願の日本特許出願（特願2015-220864）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。

請求の範囲

〔請求項1〕 プロピレンに由来する構造単位 99.999～80mol%と、下記一般式（1）、（2）または（3）

〔化1〕



〔式（1）、（2）及び（3）中、 FG^1 、 FG^2 、 FG^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数1～20の炭化水素基を有するアシルオキシ基である。〕で示される極性基含有モノマーの少なくとも1種に由来する構造単位20～0.001mol%とを含む極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体であって、前記極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体は直鎖状のランダム共重合体であり、アルミニウム（Al）含量が共重合体1g当たり0～100 μ gであることを特徴とする極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

〔請求項2〕 ^{13}C -NMR分析によって得られる前記プロピレンに由来する構造単位中のプロピレン単位3連子のmm分率が30.0～80.0%である、請求項1に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

〔請求項3〕 ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって求められる重量平均分子量（Mw）が10,000～500,000である、請求項1または2に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

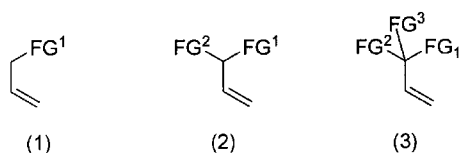
〔請求項4〕 前記 FG^1 、 FG^2 、 FG^3 が、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、

炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するアシルオキシ基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

[請求項5] 前記 F G¹、F G²、F G³が、それぞれ独立して、ハロゲン原子、シアノ基、または炭素原子数 1～20 の炭化水素基を有するエステル基である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体。

【請求項6】 プロピレンに由来する構造単位 99.999～80mol%と、下記一般式（1）、（2）または（3）

[化2]

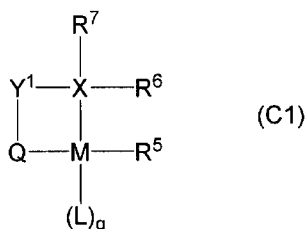


[式(1)、(2)及び(3)中、 FG^1 、 FG^2 、 FG^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有する置換アミノ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1～20の炭化水素基を有するエステル基、または炭素原子数1～20の炭化水素基を有するアシルオキシ基である。]で示される極性基含有モノマーの少なくとも1種に由来する構造単位20～0.001mol%とを直鎖状にランダム共重合して極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体を製造する方法であって、

アルミニウム (A l) 含量が前記共重合体 1 g 当たり 0 ~ 1 0 0 μ g であり、

下記一般式 (C 1)

[化3]



[式 (C 1) 中、

Mは周期表第10族の金属原子を表し、

Xはリン原子 (P) または砒素原子 (As) を表し、

Y¹は、少なくとも1つのシリル基で置換され、かつ水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のエステル基、及びハロゲン原子から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～70の2価の炭化水素基を表し、

Qは、Y¹ [−S (=O)₂−O−] M、Y¹ [−C (=O) −O−] M、Y¹ [−P (=O) (−OH) −O−] MまたはY¹ [−S −] Mの「[]」の中に示される2価の基を表し（ただし、両側のY¹、Mは基の結合方向を示すために記載している。）。

R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～30の炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数2～30の炭化水素基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基で置換された炭素原子数7～30の炭化水素基、炭素原子数2～10のアミド基で置換された炭素原子数3～30の炭化水素基、炭素原子数1～30のアルコキシ基、炭素原子数6～30のアリールオキシ基、及び炭素原子数2～10のアシロキシ基からなる群より選ばれる置換基を表し、

R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～120の炭化水素基を表し、R⁶及びR⁷の

少なくとも一方が、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素原子数 4 ～ 106 のシクロアルキル基である。また、 R^6 または R^7 は Y^1 と結合して環構造を形成してもよい。

L は電子供与性配位子を表し、

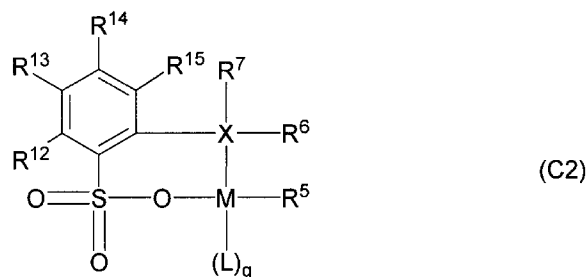
q は 0、1 / 2、1 または 2 である。]

で示される金属錯体を重合触媒として使用することを特徴とする極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項7] 一般式 (C 1) 中、 Q が $-S(=O)_2-O-$ である (ただし、 S は Y^1 に結合し、 O は M に結合する。)、請求項 6 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項8] 一般式 (C 1) で示される金属錯体が、一般式 (C 2)

[化4]

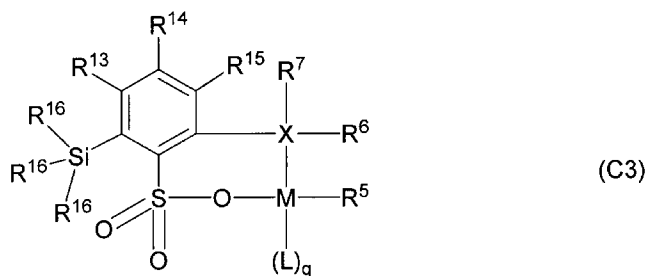


[式 (C 2) 中、 $R^{12} \sim R^{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、シリル基またはハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。ただし、 $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも 1 つはシリル基である。 M 、 X 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 L 及び q は一般式 (C 1) の記載と同じ意味を表す。]

で示される金属錯体である、請求項 7 に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項9] 一般式 (C 2) で示される金属錯体が、 R^{12} がシリル基である一般式 (C 3)

[化5]



[式 (C 3) 中、3つのR¹⁶はそれぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～8の炭化水素基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。M、X、R⁵、R⁶、R⁷、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、L及びqは一般式 (C 2) の記載と同じ意味を表す。]

で示される金属錯体である、請求項8に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項10] 一般式 (C 3) 中、R¹⁶がすべてメチル基である請求項9に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項11] 一般式 (C 3) のR¹³が水素原子または炭素原子数1～6の炭化水素基である請求項9または10に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項12] 一般式 (C 3) のR¹³が水素原子、イソプロピル基またはフェニル基である請求項9～11のいずれか1項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項13] 一般式 (C 3) のR¹⁴、R¹⁵が共に水素原子である請求項9～12のいずれか1項に記載の極性基含有プロピレン系オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F210/06(2006.01) i, C08F4/70(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F210/06, C08F4/70

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-159357 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2003-231710 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 August 2003 (19.08.2003), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 51-136737 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 26 November 1976 (26.11.1976), claims; examples (Family: none)	1-13

☒ 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
20 December 2016 (20.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083572

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 2015-137282 A (The University of Tokyo), 30 July 2015 (30.07.2015), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2014-159540 A (The University of Tokyo), 04 September 2014 (04.09.2014), claims; examples & US 2015/0368376 A1 claims; examples & WO 2014/115895 A1 & EP 2948483 A1 & TW 201446808 A & KR 10-2015-0079765 A & CN 104936995 A	1-13
A	JP 2011-68881 A (The University of Tokyo), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; examples & US 2012/0116036 A1 claims; examples & WO 2011/025053 A2 & EP 2470575 A2 & TW 201124435 A & CN 102498137 A	1-13
P,X	JP 2016-84437 A (The University of Tokyo), 19 May 2016 (19.05.2016), claims; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F210/06(2006.01)i, C08F4/70(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. C08F210/06, C08F4/70

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)、JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)

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 2010-159357 A (三井化学株式会社) 2010.07.22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-231710 A (出光石油化学株式会社) 2003.08.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 51-136737 A (三井石油化学工業株式会社) 1976.11.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13

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

20.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

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)

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-137282 A (国立大学法人 東京大学) 2015. 07. 30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 13
A	JP 2014-159540 A (国立大学法人 東京大学) 2014. 09. 04, 特許請求の範囲、実施例 & US 2015/0368376 A1、特許請求の範囲、実施例 & WO 2014/115895 A1 & EP 2948483 A1 & TW 201446808 A & KR 10-2015-0079765 A & CN 104936995 A	1 - 13
A	JP 2011-68881 A (国立大学法人 東京大学) 2011. 04. 07, 特許請求の範囲、実施例 & US 2012/0116036 A1、特許請求の範囲、実施例 & WO 2011/025053 A2 & EP 2470575 A2 & TW 201124435 A & CN 102498137 A	1 - 13
P X	JP 2016-84437 A (国立大学法人 東京大学) 2016. 05. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 13