

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月8日 (08.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/026743 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 232/00 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317063
- (22) 国際出願日: 2006年8月30日 (30.08.2006)
- (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2005-251303 2005年8月31日 (31.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916番地の5 Nara (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 琴広 (NO-MURA, Kotohiro) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916番地の5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 米村 真実 (YONE-MURA, Masami) [JP/JP]; 〒7100847 岡山県倉敷市東富井1063 Okayama (JP). 日戸 祐 (NITTO, Yu) [JP/JP]; 〒7100804 岡山県倉敷市西阿知町新田579-61 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 佐野 静夫 (SANO, Shizuo); 〒5400032 大阪府大阪市中央区天満橋京町2-6 天満橋八千代ビル別館 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則4.17に規定する申立て:
— 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 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。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF CYCLOOLEFIN COPOLYMERS

(54) 発明の名称: 環状オレフィン系共重合体の製造方法

(57) Abstract: Cycloolefin copolymers are produced by copolymerizing ethylene and/or an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms with at least one cycloolefin in the presence of a polymerization catalyst consisting of both a Group 4 metal complex (preferably a titanium complex) having a specific structure and at least one activator selected from among organoaluminum-oxy compounds and organoboron compounds.

(57) 要約: 特定の構造を有する4族金属錯体(好ましくはチタニウム錯体)と有機アルミニウムオキシ化合物又は有機ホウ素化合物から選ばれる1種以上の活性化剤とからなる重合触媒の存在下で、エチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィンと少なくとも1種類の環状オレフィン化合物とを共重合させて、環状オレフィン系共重合体を製造する。

WO 2007/026743 A1

明 細 書

環状オレフィン系共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと環状オレフィン化合物からなる環状オレフィン系共重合体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、合成が容易でかつ高い重合活性と高い共重合性を有する錯体金属触媒系を用いて環状オレフィン系共重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと環状オレフィン化合物との共重合体は透明性、耐薬品性、耐水性等に優れ、近年では、環状オレフィン含量を高めることにより耐熱性を制御した光学用途素材として産業的応用が活発に行われている。また、その製造方法に関しても、(i)配位重合を利用したもの、(ii)開環メタセシス及び水素添加反応を組み合わせたものなど、種々の製造方法が提案されているが、錯体金属触媒系を用いる配位重合系が一段反応で済む点で工業的プロセスを簡便化できる利点がある。

[0003] 錯体金属触媒系としては、例えば、ケイ素あるいは炭素原子等で架橋した2分子のシクロペンタジエニル骨格を有する遷移金属錯体とアルミノキサン化合物からなる、いわゆる架橋メタロセン触媒を用いる方法(例えば、特許文献1～4参照)、また、アミド基等の供与性分子がシクロペンタジエン骨格と架橋した構造を有する、架橋型のハーフメタロセン化合物を用いて、オレフィン類と環状オレフィン化合物との共重合体を得る方法(例えば、特許文献5参照)が提案されている。

[0004] これらの製造方法は、全て架橋型のメタロセン触媒あるいは架橋型のハーフメタロセン触媒を用いるものであり、用いられる遷移金属化合物の合成はその合成経路が2～5段階以上と多く、煩雑であり、個々の工程に技術を要することから触媒コストが高くなるという問題点がある。

[0005] 一方、合成が容易な非架橋型のハーフメタロセン化合物とアルミノキサン化合物を用いてエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと環状オレフィン化合物

を共重合させる方法(例えば、特許文献6、非特許文献1参照)も提案されている。例えば、1～3個の置換基を有する1分子のシクロペンタジエニル基と炭化水素基あるいはジケトナト基を有するハーフメタロセン化合物とアルミノキサン化合物を用いる方法、また、1分子のインデニル基若しくは置換シクロペンタジエニル基と2個以上の置換基を有する1分子のアリロキシ基を有するハーフメタロセン化合物とアルミノキサン化合物を用いる方法である。しかし、どちらの場合も重合活性、及び得られる共重合体中の環状オレフィン化合物の取り込み量(共重合性)が充分ではない。

[0006] 一方、非メタロセン化合物を用いる重合方法(例えば、特許文献7参照)も提案されている。これは、2個以上の置換基を有する1分子のアニリド基と2個以上の置換基を有する1分子のアリロキシ基を有する遷移金属化合物からなる錯体金属触媒系であるが、重合様式が開環メタセシス反応であり、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと環状オレフィン化合物とを共重合し得る方法ではない。従って、合成が容易でかつ高い重合活性と高い共重合性の両者を満足させる環状オレフィン共重合体の製造方法の開発が望まれている。

特許文献1:特開平3-45612号公報

特許文献2:特開平6-271626号公報

特許文献3:特開平6-271627号公報

特許文献4:特開2000-26518号公報

特許文献5:特表平11-504973号公報

特許文献6:特開2000-302811号公報

特許文献7:特開2002-53647号公報

非特許文献1:Macromolecules, 36, 3797(2003)

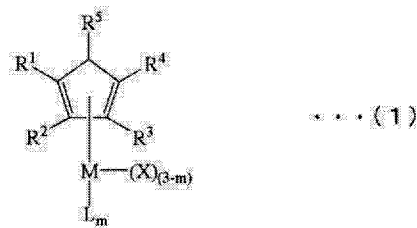
発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は工業的に用いる上でより簡単に合成でき、高い重合活性と高い共重合性を有する錯体金属触媒系を用いたエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと環状オレフィン化合物からなる環状オレフィン系共重合体の製造方法を見出すことを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、合成の容易な、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子1分子と少なくとも1つの特定の骨格を有するアニオン性配位子1分子が周期律表4族の金属に配位した遷移金属化合物と活性化剤からなる錯体金属触媒系が、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと環状オレフィン化合物の共重合に対して、高い重合活性を有しかつその共重合性に極めて優れるという驚くべき事実に基づいてなされたものである。
- [0009] すなわち、本発明は、下記[1]～[9]の環状オレフィン系共重合体の製造方法である。
- [0010] [1]下記一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)及び有機アルミニウムオキシ化合物又は有機ホウ素化合物から選ばれる1種以上の活性化剤(B)からなる重合触媒の存在下、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと少なくとも1種類の環状オレフィン化合物との共重合を行うことを特徴とする環状オレフィン系共重合体の製造方法。
- [0011] [化1]



- [0012] (式中、Mは周期律表4族の遷移金属を表す。Lは周期律表15族の元素が配位原子となる1価のアニオン性配位子を表す。Xは水素、ハロゲン又は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アラルキル基を表す。L又はXは、各々独立に、同一であっても良いし異なっても良い。mは1～3の整数を表す。R¹～R⁵は各々同じでも異なっても良く、水素、ハロゲン又は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基からなり、任意の2つ又は3つが縮合し環を形成していても良い。環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。)

[2]前記遷移金属化合物(A)の一般式(1)におけるLが下記一般式(2)で表される1価のアニオン性配位子であることを特徴とする上記[1]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0013] [化2]



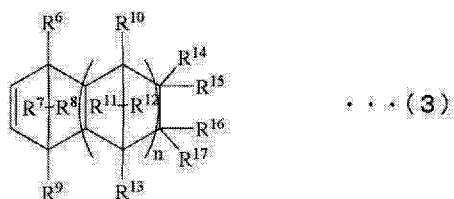
[0014] (式中、Yは周期律表の15族元素、Zは周期律表の14族又は15族又は16族から選ばれる一種類の元素を表す。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アミド基、アリアル基、アラルキル基、シリル基、アルキルアミド基、アルキルシリル基、アリアルアミド基、シリルアミド基、ホスフィノアミド基、及びホスフィド基を表す。Rは、各々独立して互いに同一でも異なっても良い。nはZの価数に応じた1~3の整数を表す。またRは各々が互いに結合して環を形成しても良く、また請求項1に示すシクロペンタジエニル基と結合していても良い。)

[3]前記1価のアニオン性配位子Lの一般式(2)におけるYが窒素、Zが炭素、Rがt-ブチル基であることを特徴とする上記[2]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0015] [4]前記環状オレフィン化合物が、二重結合を形成する炭素原子とそれに隣接する炭素原子との結合角が 120° よりも小さいか、又は 120° よりも大きい化合物であることを特徴とする上記[2]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0016] [5]前記環状オレフィン化合物が下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする上記[4]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0017] [化3]



[0018] (式中、 $R^6 \sim R^{17}$ は各々独立して互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基、酸素を含む置換基または

窒素原子を含む置換基を示し、 $R^{14} \sim R^{17}$ は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよく、かつその単環または多環が二重結合を有していてもよく、また R^{14} と R^{15} とでアルキリデン基を形成していてもよい。 n は0～2の整数を表す。)

[6]前記環状オレフィン化合物がノルボルネンであることを特徴とする上記[4]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0019] [7]前記環状オレフィン化合物が、トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]-3-ウンデセンであることを特徴とする上記[4]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0020] [8]前記環状オレフィン化合物が、ペンタシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}]-4-ヘキサデセンであることを特徴とする上記[4]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0021] [9]前記環状オレフィン化合物が、シクロペンテン、シクロヘプテン及びシクロオクテンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記[4]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[0022] [10]前記遷移金属化合物(A)の一般式(1)における $R^1 \sim R^5$ が水素、MがTi、Xが塩素、 $m=1$ であり、前記環状オレフィン化合物がノルボルネンであることを特徴とする上記[3]に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明に関わる環状オレフィン系共重合体の製造方法について詳細に説明する。本発明で用いられるエチレン及び/又は炭素数3～20の α -オレフィンと少なくとも1つの環状オレフィン化合物とを共重合する錯体金属触媒系の前記一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)について説明する。

[0024] 式中、Mは周期律表の4族の遷移金属を表す。Lは周期律表の15族の元素が配位原子となる1価のアニオン性配位子を表す。Xは水素、ハロゲン又は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アラルキル基を表す。L又はXは、各々独立に、同一であっても良いし異なっても良い。mは1～3の整数を表す。 $R^1 \sim R^5$ は各々同じでも異なっても良く、水素、ハロゲン又は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基からなり、任意の2つ又は3つが縮合し環を形成していても良い。環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有する

ものも含む。

- [0025] 殊に、Lは前記一般式(2)で表される1価のアニオン性配位子である。式中、Yは周期律表の15族原子、Zは周期律表の14族または15族原子を表す。Rは各々独立に、同一であっても良いし異なっても良く、水素、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アミド基、アリール基、アラルキル基、シリル基、アルキルアミド基、アルキルシリル基、アリールアミド基、シリルアミド基、ホスフィノアミド基、ホスフィド基を表す。nはZの価数に応じた1~3の整数である。またRは各々が互いに結合して環を形成しても良く、またシクロペンタジエニル基と結合していても良い。
- [0026] アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アラルキル基、及びアルキルアミド基、アルキルシリル基、アリールアミド基のアルキル、アリール、アリロキシ部分の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、sec-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、ネオペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、4-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1-ジメチルペンチル、2, 2-ジメチルペンチル、3, 3-ジメチルペンチル、4, 4-ジメチルペンチル、1, 2-ジメチルペンチル、1, 3-ジメチルペンチル、1, 4-ジメチルペンチル、1-エチルペンチル、1-プロピルブチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、1, 1-エチルメチルブチル、1, 1-ジエチルプロピル、2, 3-ジメチルペンチル、2, 4-ジメチルペンチル、3, 4-ジメチルペンチル、1-エチル-2-メチルブチル、1-エチル-3-メチルブチル、4-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、1, 1, 2-トリメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、2, 2, 1-トリメチルブチル、2, 2, 3-トリメチルブチル、3, 3, 1-トリメチルブチル、3, 3, 2-トリメチルブチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、n-オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチ

ル、イソオクチル、1-エチルヘキシル、2-
 エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、1, 1-ジメチルヘキシ
 ル、2, 2-ジメチルヘキシル、3, 3-ジメチルヘキシル、4, 4-ジメチルヘキシル、5
 , 5-ジメチルヘキシル、1, 2-ジメチルヘキシル、1, 3-ジメチルヘキシル、1, 4-
 ジメチルヘキシル、1, 5-ジメチルヘキシル、2, 3-ジメチルヘキシル、2, 4-ジメ
 チルヘキシル、3, 4-ジメチルヘキシル、2, 5-ジメチルヘキシル、3, 5-ジメチル
 ヘキシル、1, 1-メチルエチルペンチル、1-エチル-2-メチルペンチル、1-エ
 チル-3-メチルペンチル、1-エチル-4-メチルペンチル、2-エチル-1-メチ
 ルペンチル、2, 2-エチルメチルペンチル、3, 3-エチルメチルペンチル、2-エチ
 ル-3-メチルペンチル、2-エチル-4-メチルペンチル、3-エチル-4-メチル
 ペンチル、3-エチル-2-メチルペンチル、1, 1-ジエチルブチル、2, 2-ジエチ
 ルブチル、1, 2-ジエチルブチル、1, 1-メチルプロピルブチル、2-メチル-1-
 プロピルブチル、3-メチル-1-プロピルブチル、4-エチルシクロヘキシル、3-
 エチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル、1, 1, 2-トリメチルペンチル
 、1, 1, 3-トリメチルペンチル、1, 1, 4-トリメチルペンチル、2, 2, 1-トリメチルペ
 ンチル、2, 2, 3-トリメチルペンチル、2, 2, 4-トリメチルペンチル、3, 3, 1-トリメ
 チルペンチル、3, 3, 2-トリメチルペンチル、3, 3, 4-トリメチルペンチル、1, 2, 3
 -トリメチルペンチル、1, 2, 4-トリメチルペンチル、1, 3, 4-トリメチルペンチル、1
 , 2, 3-トリメチルペンチル、1, 2, 4-トリメチルペンチル、1, 3, 4-トリメチルペン
 チル、1, 1, 2, 2-テトラメチルブチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1, 1, 2, 3
 -テトラメチルブチル、2, 2, 1, 3-テトラメチルブチル、1-エチル-1, 2-ジメチ
 ルブチル、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル、1-エチル-2, 3-ジメチルブチル
 、n-ノニル、イソノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、3-メチルオクチ
 ル、4-メチルオクチル、5-メチルオクチル、6-メチルオクチル、1-エチルヘプチ
 ル、2-エチルヘプチル、3-エチルヘプチル、4-エチルヘプチル、5-エチルヘ
 プチル、1, 1-ジメチルヘプチル、2, 2-ジメチルヘプチル、3, 3-ジメチルヘプチ
 ル、4, 4-ジメチルヘプチル、5, 5-ジメチルヘプチル、6, 6-ジメチルヘプチル、
 1, 2-ジメチルヘプチル、1, 3-ジメチルヘプチル、1, 4-ジメチルヘプチル、1, 5

ージメチルヘプチル、1, 6ージメチルヘプチル、2, 3ージメチルヘプチル、2, 4ージメチルヘプチル、2, 5ージメチルヘプチル、2, 6ージメチルヘプチル、3, 4ージメチルヘプチル、3, 5ージメチルヘプチル、3, 6ージメチルヘプチル、4, 5ージメチルヘプチル、4, 6ージメチルヘプチル、5, 6ージメチルヘプチル、1, 1, 2ートリメチルヘキシル、1, 1, 3ートリメチルヘキシル、1, 1, 4ートリメチルヘキシル、1, 1, 5ートリメチルヘキシル、2, 2, 1ートリメチルヘキシル、2, 2, 3ートリメチルヘキシル、2, 2, 4ートリメチルヘキシル、2, 2, 5ートリメチルヘキシル、3, 3, 1ートリメチルヘキシル、3, 3, 2ートリメチルヘキシル、3, 3, 4ートリメチルヘキシル、3, 3, 5ートリメチルヘキシル、4, 4, 1ートリメチルヘキシル、4, 4, 2ートリメチルヘキシル、4, 4, 3ートリメチルヘキシル、4, 4, 5ートリメチルヘキシル、5, 5, 1ートリメチルヘキシル、5, 5, 2ートリメチルヘキシル、5, 5, 3ートリメチルヘキシル、5, 5, 4ートリメチルヘキシル、1, 2, 3ートリメチルヘキシル、2, 3, 4ートリメチルヘキシル、3, 4, 5ートリメチルヘキシル、1, 3, 4ートリメチルヘキシル、1, 4, 5ートリメチルヘキシル、2, 4, 5ートリメチルヘキシル、1, 2, 5ートリメチルヘキシル、1, 2, 4ートリメチルヘキシル、1, 1ーエチルメチルヘキシル、2, 2ーエチルメチルヘキシル、3, 3ーエチルメチルヘキシル、4, 4ーエチルメチルヘキシル、5, 5ーエチルメチルヘキシル、1ーエチルー2ーメチルヘキシル、1ーエチルー3ーメチルヘキシル、1ーエチルー4ーメチルヘキシル、1ーエチルー5ーメチルヘキシル、2ーエチルー1ーメチルヘキシル、3ーエチルー1ーメチルヘキシル、3ーエチルー2ーメチルヘキシル、1, 1ージエチルペンチル、2, 2ージエチルペンチル、3, 3ージエチルペンチル、1, 2ージエチルペンチル、1, 3ージエチルペンチル、2, 3ージエチルペンチル、1, 1ーメチルプロピルペンチル、2, 2ーメチルプロピルペンチル、1ーメチルー2ープロピルペンチル、nーデシル、イソデシル、1ーメチルノニル、2ーメチルノニル、3ーメチルノニル、4ーメチルノニル、5ーメチルノニル、6ーメチルノニル、7ーメチルノニル、1ーエチルオクチル、2ーエチルオクチル、3ーエチルオクチル、4ーエチルオクチル、5ーエチルオクチル、6ーエチルオクチル、1, 1ージメチルオクチル、2, 2ージメチルオクチル、3, 3ージメチルオクチル、4, 4ージメチルオクチル、5, 5ージメチルオクチル、6, 6ージメチルオクチル、7, 7ージメチルオクチル、1, 2ージメチルオクチル、1, 3ージメチルオクチル、1, 4ー

ジメチルオクチル、1, 5-ジメチルオクチル、1, 6-ジメチルオクチル、1, 7-ジメチルオクチル、2, 3-ジメチルオクチル、2, 4-ジメチルオクチル、2, 5-ジメチルオクチル、2, 6-ジメチルオクチル、2, 7-ジメチルオクチル、3, 4-ジメチルオクチル、3, 5-ジメチルオクチル、3, 6-ジメチルオクチル、3, 7-ジメチルオクチル、4, 5-ジメチルオクチル、4, 6-ジメチルオクチル、4, 7-ジメチルオクチル、5, 6-ジメチルオクチル、5, 7-ジメチルオクチル、n-ウンデシル、n-ドデシル、フェニル、ベンジル、p-トリル、m-トリル、キシリル、メシチリル、2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 6-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、ナフチル、2-メトキシフェニル、2-イソプロポキシフェニル、2-t-ブトキシフェニル、2, 6-ジ-t-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-t-ブチルフェニル、2-メチル-6-イソプロピルフェニル、2-メチル-6-t-ブチルフェニル、トリメチルシリルメチレン、ビストリメチルシリルメチンなどが挙げられる。

- [0027] 好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、sec-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、ネオペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、2-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1-ジメチルペンチル、2, 2-ジメチルペンチル、3, 3-ジメチルペンチル、1, 2-ジメチルペンチル、1, 3-ジメチルペンチル、1, 4-ジメチルペンチル、1-エチルペンチル、1-プロピルブチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、1, 1-エチルメチルブチル、1, 1-ジエチルプロピル、2, 3-ジメチルペンチル、2, 4-ジメチルペンチル、1-エチル-2-メチルブチル、1-エチル-3-メチルブチル、4-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、1, 1, 2-トリメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、2, 2, 1-トリメチルブチル、2, 2, 3-トリメチルブチル、3, 3, 1-トリメチルブチル、3, 3, 2-トリメチルブチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、n-オクチル、1-メチル

ヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1, 1-ジメチルヘキシル、2, 2-ジメチルヘキシル、3, 3-ジメチルヘキシル、1, 2-ジメチルヘキシル、1, 3-ジメチルヘキシル、1, 4-ジメチルヘキシル、1, 5-ジメチルヘキシル、2, 3-ジメチルヘキシル、2, 4-ジメチルヘキシル、3, 4-ジメチルヘキシル、2, 5-ジメチルヘキシル、1, 1-メチルエチルペンチル、1-エチル-2-メチルペンチル、1-エチル-3-メチルペンチル、1-エチル-4-メチルペンチル、2-エチル-1-メチルペンチル、2, 2-エチルメチルペンチル、3, 3-エチルメチルペンチル、2-エチル-3-メチルペンチル、2-エチル-4-メチルペンチル、3-エチル-4-メチルペンチル、3-エチル-2-メチルペンチル、1, 1-ジエチルブチル、2, 2-ジエチルブチル、1, 2-ジエチルブチル、1, 1-メチルプロピルブチル、2-メチル-1-プロピルブチル、3-メチル-1-プロピルブチル、4-エチルシクロヘキシル、3-エチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル、1, 1, 2-トリメチルペンチル、1, 1, 3-トリメチルペンチル、1, 1, 4-トリメチルペンチル、2, 2, 1-トリメチルペンチル、2, 2, 3-トリメチルペンチル、2, 2, 4-トリメチルペンチル、3, 3, 1-トリメチルペンチル、3, 3, 2-トリメチルペンチル、3, 3, 4-トリメチルペンチル、1, 2, 3-トリメチルペンチル、1, 2, 4-トリメチルペンチル、1, 3, 4-トリメチルペンチル、1, 2, 3-トリメチルペンチル、1, 2, 4-トリメチルペンチル、1, 3, 4-トリメチルペンチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルブチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1, 1, 2, 3-テトラメチルブチル、2, 2, 1, 3-テトラメチルブチル、1-エチル-1, 2-ジメチルブチル、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル、1-エチル-2, 3-ジメチルブチル、フェニル、ベンジル、p-トリル、m-トリル、キシリル、メシチリル、2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 6-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、ナフチル、2-メトキシフェニル、2-イソプロポキシフェニル、2-t-ブトキシフェニル、2, 6-ジ-t-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-t-ブチルフェニル、2-メチル-6-イソプロピルフェニル、2-メチル-6-t-ブチルフェニル、トリメチルシリルメチレン、ビストリメチルシリルメチンなどが挙げられる。

[0028] シクロペンタジエニル基と結合するR¹~R⁵としては、水素又はメチル基が好ましい。また、アニオン性配位子Lを構成するRとしてはアルキル基が好ましく、中でもt-ブチル基が特に好ましい。

[0029] 前記、一般式(1)で表される具体的な遷移金属化合物(A)として、例えば、CpTi(t-Bu₂C=N)Cl₂、Cp^{*}Ti(t-Bu₂C=N)Cl₂、1, 3-Me₂CpTi(t-Bu₂C=N)Cl₂及び1, 3-Me₂CpTi((Me₃Si)(t-Bu)C=N)Cl₂等を例示することができる。中でも、後述するように触媒活性が高く、高分子量の環状オレフィン系共重合体を合成でき、且つ遷移金属化合物自体の合成や出発原料の入手も容易なCpTi(t-Bu₂C=N)Cl₂が特に好ましい。これらは単独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。ここで、Cpはシクロペンタジエニル基を、Cp^{*}はη⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル基を表す。

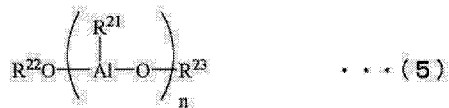
[0030] 本発明で用いることのできる有機アルミニウムオキシ化合物としては下記一般式(4)、(5)、(6)および(7)で示される有機アルミニウムオキシ化合物のうち少なくとも1つの化合物があげられる。

[0031] [化4]



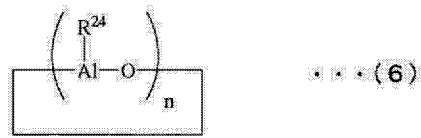
[0032] (式中、R¹⁸~R²⁰はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~8の炭化水素基、nは1~50までの整数を表す。)

[0033] [化5]



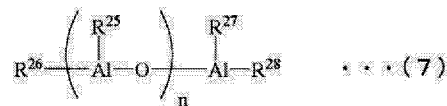
[0034] (式中、R²¹~R²³はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~8の炭化水素基、nは1~50までの整数を表す。)

[0035] [化6]



[0036] (式中、R²⁴は炭素数1～8の炭化水素基、nは1～50までの整数を表す。)

[0037] [化7]



[0038] (式中、R²⁵～R²⁸はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～8の炭化水素基、nは1～50までの整数を表す。)

これら有機アルミニウムオキシ化合物の具体例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルエチルアルミノキサン、メチルブチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサン等が挙げられる。特に、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサンが好適に使用できる。これらは2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0039] また、これら有機アルミニウムオキシ化合物には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物を含んでもよい。

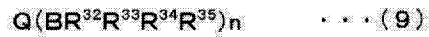
[0040] また、本発明で用いることのできる有機ホウ素化合物としては下記一般式(8)または(9)で示される有機ホウ素化合物のうち少なくとも1つの化合物があげられる。

[0041] [化8]



[0042] (式中、R²⁹～R³¹はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～14のハロゲン化アリール基またはハロゲン化アリロキシ基を含む炭化水素基、nは1～4までの整数を表す。)

[0043] [化9]



[0044] (式中、Qは4級アミンまたは4級アンモニウム塩またはカルボカチオンまたは価数+1～+4の金属カチオンであり、 $R^{32} \sim R^{35}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～14のハロゲン化アリアル基またはハロゲン化アリロキシ基を含む炭化水素基、nは1～4までの整数を表す。)

前記一般式(8)および(9)の炭化水素基の具体例としてはフェニル、ベンジル、p-トリル、m-トリル、キシリル、メシチリル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジメトキシフェニル、2,4,6-トリメトキシフェニル、2,6-ジイソプロピルフェニル、2,4,6-トリイソプロピルフェニル、ナフチル、o-イソプロポキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタフルオロベンジル、テトラフルオロフェニル、テトラフルオロトリル等があげられる。

[0045] また、前記一般式(9)中のQの具体例としてはピリジニウム、2,4-ジニトロ-N,N-ジエチルアニリニウム、p-ニトロアニリニウム、2,5-ジクロロアニリニウム、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、メチルジフェニルアンモニウム、N,N-ジエチルアニリニウム、8-クロロキノリニウム、トリメチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、アンモニウム、トリフェニルメチル、ナトリウム、リチウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム等があげられる。

[0046] これら有機ホウ素化合物の具体例としては、トリメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。これらは2種以上組み合わせてもよい。最も好ましくはトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

[0047] 本発明において使用するのに好適な触媒は(A)遷移金属化合物および(B)アルキルアルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物から選ばれる1種以上の活性化剤を任意の順序でかつ任意の好適な方法で組み合わせることによって製造され

る。前記(A)成分と(B)成分の触媒組成比(モル比)は、好ましくは(A):(B)=1:0.01~1:10000であり、更に好ましくは1:100~1:3000である。

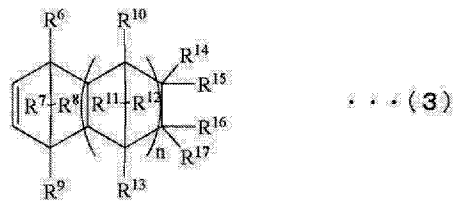
- [0048] 触媒調製はあらかじめ、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、好適な溶媒中で混合することにより行ってもよいし、(A)、(B)それぞれの成分を別々にモノマーが共存するリアクター内に打ち込んで、リアクター内において調製してもよい。触媒調製に好適な溶媒はヘキサン、シクロヘキサン等のアルカンをはじめとする炭化水素系溶媒とトルエン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族系の溶媒があげられる。またこれらの溶媒は前処理において水分等を除去しておくことが好ましい。触媒の調製温度としては、 -20°C ~ 150°C が最適である。
- [0049] 本発明の共重合方法は、モノマー類と錯体金属触媒系の存在下、減圧、大気圧、加圧のいずれかの条件のもと、バルク、溶液、スラリーのいずれの方法でも行うことができる。共重合を行うのに好適な温度範囲としては -30°C ~ 260°C であり、好ましくは 0°C ~ 200°C である。また、共重合においては、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、エチレン雰囲気下で行ってもよい、またエチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィン類と上記の不活性ガスの混合雰囲気下でもかまわない。さらに、分子量調節のために上記のガスに加えて、水素を共存させてもかまわない。また、触媒成分をアルミナ、塩化マグネシウム、シリカのような好適な担体に担持させて用いてもかまわない。また所望ならば、共重合に際して溶媒を用いることも出来る。共重合に用いるのに好適な溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン等のアルカンをはじめとする炭化水素系溶媒とトルエン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族系の溶媒があげられる。
- [0050] 共重合における好適な触媒量は[(生成ポリマー重量)kg]/[触媒(A)成分1mol]=10kg/1mol~1000000kg/1mol程度のポリマーを与える量である。本発明における共重合後のポリマーの分離方法としては、例えば共重合液にアセトンまたは酸もしくはアルカリを混合したアルコール等の貧溶媒となる極性溶媒を加えて共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、溶媒と共に蒸留回収する方法、または直接反応液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。

- [0051] 次に、本発明における α -オレフィン及び環状オレフィンの共重合反応機構について説明する。先ず、遷移金属化合物(A)の配位中心である金属原子が有機アルミニウムオキシ化合物又は有機ホウ素化合物によりカチオン化され、この金属カチオンに α -オレフィン分子又は環状オレフィン分子が1個配位する。そして、さらに金属カチオンに別の α -オレフィン分子又は環状オレフィン分子が近づき、先に配位した α -オレフィン分子又は環状オレフィン分子と金属カチオンとの間に順次結合してポリマー鎖が形成される。
- [0052] ところで、 α -オレフィンと環状オレフィンの共重合体としては、環状オレフィン分子と α -オレフィン分子が1個ずつ交互に規則的に結合した共重合体(交互共重合体)と、 α -オレフィン分子又は環状オレフィン分子が1個又は複数個連続してランダムに結合した共重合体(ランダム共重合体)とが考えられる。両者を比較すると、ポリマーの透明性はランダム共重合体の方が高く、プラスチックレンズやCD(コンパクトディスク)等の光学材料用途に適している。
- [0053] 従来の架橋型メタロセン触媒、或いは架橋型及び非架橋型ハーフメタロセン触媒を用いた環状オレフィンの共重合では、環状オレフィンが例えばノルボルネンのような立体的に嵩高い分子である場合、先に配位したノルボルネン分子が障害となって、新たなノルボルネン分子が金属カチオンに近づけないため、ノルボルネン分子と α -オレフィン分子の交互共重合体は得られるものの、ノルボルネンの含有率が高いランダム共重合体を合成することは困難であった。
- [0054] 本発明の製造方法では、ノルボルネンのような立体的に嵩高い環状オレフィンであっても、遷移金属化合物(A)の金属カチオンに先に配位した環状オレフィン分子にブロックされることなくポリマー鎖に取り込まれる。また、遷移金属化合物(A)および活性化剤(B)から調整される触媒は、反応系中の環状オレフィン濃度を高くした場合でも触媒活性が低下しないため、高価な触媒を多量に用いることなく、環状オレフィン分子が1個又は複数個連続した高分子量のランダム共重合体を効率良く合成することができる。共重合体中の環状オレフィンの含有量は、遷移金属化合物(A)を構成する配位子Lの種類に基づく金属カチオン周囲の立体的、電子的環境によって決定される。

[0055] 本発明で使用できる炭素数3~20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等をあげることができる。

[0056] また、本発明で使用できる環状オレフィン化合物としては、下記一般式(3)で表すことができる化合物、若しくはシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、又はシクロオクテン等をあげることができる。

[0057] [化3]



[0058] (式中、R⁶~R¹⁷は各々独立して互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基、酸素を含む置換基または窒素原子を含む置換基を示し、R¹⁴~R¹⁷は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつその単環または多環が二重結合を有していてもよい。またR¹⁴とR¹⁵とでアルキリデン基を形成していてもよい。nは0~2の整数を示す。)

前記一般式(3)のハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基としては具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロエチル基等の炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基、炭素数1~20のハロゲン非置換アルキル基等を挙げることができる。

[0059] また、前記一般式(3)の酸素を含む置換基として具体的には、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~20のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0060] さらに、前記一般式(3)の窒素原子を含む置換基としては具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1~20のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

[0061] 前記一般式(3)で表される環状オレフィン化合物の具体例としては、ビスクロ[2.2

. 1]ヘプト-2-エン(以下ノルボルネンと称する)、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-クロロノルボルネン、5-シアノノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5-ジメチルアミノノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-メチルノルボルネン、トリシクロ[4. 3. 0. 1^{2.5}]-3-デセン、トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}]-3-ウンデセン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-シアノテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8, 8-ジクロロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-メトキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8-ジメチルアミノテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.13}]-4-ペンタデセン、ペンタシクロ[6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}]-4-ヘキサデセン、ヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}]-4-ヘプタデセン等が例示される。これらの環状オレフィン化合物は1種単独または2種以上組み合わせて用いることが出来る。これらの環状オレフィン化合物のなかで、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ノルボルネン、トリシクロ[4. 3. 0. 1^{2.5}]-3-デセン、トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}]-3-ウンデセン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}]-4-ヘキサデセンが好ましく、特にノルボルネンが好ましい。

- [0062] 本発明で使用する環状オレフィン化合物は、二重結合の反応性がある程度高い化合物であることが好ましい。二重結合両端の炭素原子は、 σ 結合と π 結合とで sp^2 混成軌道をつくるため、これに結合する原子は同一平面上に存在し、二重結合を形成する炭素原子とそれに隣接する炭素原子との結合角(以下、単に結合角という)は 120° になる。例えば6員環を形成するシクロヘキセンでは、結合角は約 120° となつて sp^2 混成軌道と一致するため、環に歪みがない。一方、5員環を形成するシクロペンテンでは、結合角は 120° より小さくなり、7員環以上となるシクロヘプテンやシクロオクテンでは結合角は 120° より大きくなるため、歪みのある環となる。また、前記一般式(3)で表される環状オレフィン化合物では、架橋構造によって二重結合を含む6員環(ノルボルネン単位)に大きな歪みが加えられ、結合角は 120° から大きくずれている。
- [0063] 従つて、環状オレフィン化合物としては、環に歪みのないシクロヘキセンも使用可能であるが、シクロヘキセンでは二重結合の反応性が低いため、高い含有量の共重合体を合成することは困難である。一方、上記したシクロヘキセン以外の環状オレフィン化合物は、いずれも環に歪みが存在することにより結合角は 120° より大きいか、又は 120° より小さくなつているため二重結合の反応性が高く、環状オレフィン含有量の高い共重合体を効率良く合成することができる。
- [0064] 本発明の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、 α -オレフィン系モノマー由来の繰り返し単位及び環状オレフィン系モノマー由来の繰り返し単位は各々2種類以上の成分から構成されていてもよく、三元あるいは四元以上の共重合体の製造も可能である。本発明の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、上記モノマー以外にも必要に応じて、スチレンのような芳香族ビニル化合物を共重合モノマーとして共重合することも可能である。
- [0065] 本発明の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、環状オレフィン系共重合体中の組成は、エチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィン類1~99mol%に対し、環状オレフィン類99~1mol%の範囲で共重合できる。好ましくはエチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィン類10~75mol%に対し、環状オレフィン類90~25mol%である。

実施例

[0066] 以下実施例及び試験例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。錯体金属触媒は、J.Am.Chem.Soc., 122, 5499(2000)及びMacromolecules, 31, 7588(1998)を参考に調製した。

[0067] 重合活性は重合終了後に得られたポリマー量から求めた。ポリマー中のノルボルネン含有量はMacromolecules, 33, 8931(2000)、シクロペンテン含有量はMacromolecules, 35, 9999(2002)、及びシクロヘキセン含有量はJ.Am.Chem.Soc., 127, 4582(2005) に従い、 ^{13}C -NMRスペクトルを用いて行った。NMR測定は d_6 -ベンゼン/1, 2, 4-トリクロロベンゼン(1/1vol比)溶液中で行った。ポリマーのガラス転移温度(Tg)の測定は示差走査熱量計(DSC)を用い、窒素雰囲気下 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で求めた。ポリマーの分子量(Mn、Mw、及びMw/Mn)はGPC法により 140°C において、 o -ジクロロベンゼンを測定溶媒として、RIにより検出し、ポリスチレン換算により求めた。

[参考例1]

$\text{CpTi}(\text{t-Bu})_2\text{C}=\text{N})\text{Cl}_2$ (以下、金属錯体-1)の合成

CpTiCl_3 (1.0g, 4.55mmol)を含むトルエン溶液(30ml)中に、 -78°C で $\text{t-Bu}_2\text{C}=\text{NLi}$ (0.67g, 4.55mmol)トルエン溶液(20ml)を30分間かけて滴下した。得られた反応溶液を、攪拌しつつゆっくりと室温まで上昇させ、終夜攪拌した。反応液をろ過した後、濃縮し、次いで -30°C においてヘキサンより再結晶することにより、目的錯体を60%の収率で得た。

[0068] NMRの測定結果は次の通りであった。

[0069] ^1H -NMR(CDCl_3): δ 6.12(s, 3H), 1.04(s, 18H)

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ 204.1(C=N), 117.1(Cp), 46.71(CCH_3), 30.16(Bu).

[実施例1]

内部を真空脱気し、窒素置換した100mlのオートクレーブに白色固体MAO(メチルアルミノキサン)(Al換算で3mmol、東ソーアクゾ社製:PMAO-Sから溶媒のトルエンと AlMe_3 を真空下で除いて使用した。)を導入した。次いで、Na上で蒸留し脱水

脱酸素処理したノルボルネンのトルエン溶液(濃度:2.5mol/l)を10ml仕込んだ。オートクレーブの内温を室温に保ち、金属錯体-1を0.01 μ mol含むトルエン溶液2mlをオートクレーブに加えた。直ちに0.2MPaのエチレンガスを導入し、重合反応を開始させた。オートクレーブの内温およびエチレン圧を保ちつつ、10分間重合した。重合終了後、オートクレーブの内容物を大量の塩酸酸性メタノール中に移しポリマーを析出させた。共重合活性=9.0 \times 10⁴kg/mol \cdot Ti \cdot hであった。GPC測定より、Mn=3.2 \times 10⁵(Mw/Mn=2.09)であった。DSC測定より、Tg=146 $^{\circ}$ Cであった。¹³C-NMRから共重合体中のノルボルネン含有量は58.8mol%と見積もられた。

[実施例2]

内部を真空脱気し、窒素置換した100mlのオートクレーブに白色固体MAO(メチルアルミノキサン)(Al換算で3mmol、東ソーアクゾ社製:PMAO-Sから溶媒のトルエンとAlMe₃を真空下で除いて使用した。)を導入した。次いで、Na上で蒸留し脱水脱酸素処理したノルボルネンのトルエン溶液(濃度:5.0mol/l)を10ml仕込んだ。オートクレーブの内温を室温に保ち、金属錯体-1を0.01 μ mol含むトルエン溶液2mlをオートクレーブに加えた。直ちに0.2MPaのエチレンガスを導入し、重合反応を開始させた。オートクレーブの内温およびエチレン圧を保ちつつ、10分間重合した。重合終了後、オートクレーブの内容物を大量の塩酸酸性メタノール中に移しポリマーを析出させた。共重合活性=8.6 \times 10⁴kg/mol \cdot Ti \cdot hであった。GPC測定より、Mn=3.4 \times 10⁵(Mw/Mn=2.00)であった。DSC測定より、Tg=167 $^{\circ}$ Cであった。¹³C-NMRから共重合体中のノルボルネン含有量は65.8mol%と見積もられた。

[実施例3]

内部を真空脱気し、窒素置換した100mlのオートクレーブに白色固体MAO(メチルアルミノキサン)(Al換算で3mmol、東ソーアクゾ社製:PMAO-Sから溶媒のトルエンとAlMe₃を真空下で除いて使用した。)を導入した。次いで、Na上で蒸留し脱水脱酸素処理したシクロペンテンのトルエン溶液(濃度:5.0mol/l)を10ml仕込んだ。オートクレーブの内温を室温に保ち、金属錯体-1を1.0 μ mol含むトルエン溶液

2mlをオートクレーブに加えた。直ちに0.2MPaのエチレンガスを導入し、重合反応を開始させた。オートクレーブの内温およびエチレン圧を保ちつつ、10分間重合した。重合終了後、オートクレーブの内容物を大量の塩酸酸性メタノール中に移しポリマーを析出させた。共重合活性=906kg/mol・Ti・hであった。GPC測定より、 $M_n = 1.8 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 2.01$)であった。 ^{13}C -NMRから共重合体中のシクロペンテン含有量は43.1mol%と見積もられた。

[実施例4]

内部を真空脱気し、窒素置換した100mlのオートクレーブに白色固体MAO(メチルアルミノキサン)(Al換算で3mmol、東ソーアクゾ社製:PMAO-Sから溶媒のトルエンと AlMe_3 を真空下で除いて使用した。)を導入した。次いで、Na上で蒸留し脱水脱酸素処理したシクロヘキサンのトルエン溶液(濃度:5.0mol/l)を10ml仕込んだ。オートクレーブの内温を室温に保ち、金属錯体-1を1.0 μmol 含むトルエン溶液2mlをオートクレーブに加えた。直ちに0.2MPaのエチレンガスを導入し、重合反応を開始させた。オートクレーブの内温およびエチレン圧を保ちつつ、10分間重合した。重合終了後、オートクレーブの内容物を大量の塩酸酸性メタノール中に移しポリマーを析出させた。共重合活性=1940kg/mol・Ti・hであった。GPC測定より、 $M_n = 0.5 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 1.83$)であった。 ^{13}C -NMRから共重合体中のシクロヘキセン含有量は0.3mol%と見積もられた。

[参考例2]

$\text{Cp}^*\text{Ti}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PhO})\text{Cl}_2$ (以下、金属錯体-3)の合成

Cp^*TiCl_3 (1.55g, 5.35mmol)を含むトルエン溶液(25ml)中に、 -25°C で $\text{LiO}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ (0.99g, 5.38mmol)トルエン溶液(15ml)を30分間かけて滴下した。得られた反応溶液を、攪拌しつつゆっくりと室温まで上昇させ、終夜攪拌した。反応液をろ過した後、濃縮し、次いで -30°C においてジクロロメタン/ヘキサンより再結晶することにより、目的錯体を60%の収率で得た。

[0070] NMRの測定結果は次の通りであった。

[0071] ^1H -NMR(CDCl_3): δ 6.99~7.15(m, 3H), 3.44(m, 2H), 1.95(s, 15H), 1.31(d, 12H).

[比較例1]

内部を真空脱気し、窒素置換した100mlのオートクレーブに白色固体MAO(メチルアルミノキサン)(Al換算で3mmol、東ソーアクゾ社製:PMAO-Sから溶媒のトルエンとAlMe₃を真空下で除いて使用した。)を導入した。次いで、Na上で蒸留し脱水脱酸素処理したノルボルネンのトルエン溶液(濃度:5.0mol/l)を10ml仕込んだ。オートクレーブの内温を室温に保ち、金属錯体-3を5.0μmol含むトルエン溶液2mlをオートクレーブに加えた。直ちに0.2MPaのエチレンガスを導入し、重合反応を開始させた。オートクレーブの内温およびエチレン圧を保ちつつ、10分間重合した。重合終了後、オートクレーブの内容物を大量の塩酸酸性メタノール中に移しポリマーを析出させた。共重合活性=238kg/mol·Ti·hであった。GPC測定より、Mn=5.3×10⁴(Mw/Mn=1.63)であった。DSC測定より、Tg=83°Cであった。¹³C-NMRから共重合体中のノルボルネン含有量は37.5mol%と見積もられた。

[試験例1]

参考例1で得られた金属錯体-1、及び原料としてCp*TiCl₃を用いる以外は参考例1と同様の方法により合成されたCp*Ti(t-Bu₂C=N)Cl₂(以下、金属錯体-2)を所定量添加してエチレン-ノルボルネン共重合体を合成し、それぞれ実施例5~8とした。エチレン-ノルボルネン共重合体の合成は、脱水脱酸素処理したノルボルネンのトルエン溶液(濃度:0.2mmol/ml又は1.0mmol/ml)を50ml用いる以外は実施例1、2と同様の方法で行った。

[0072] 一方、参考例2で得られた金属錯体-3、及び原料としてInTiCl₃(ここで、Inはインデニル基を表す)を用いる以外は参考例2と同様の方法により合成されたInTi(2,6-ⁱPr₂PhO)Cl₂(以下、金属錯体-4)を所定量添加して、実施例5~8と同様にエチレン-ノルボルネン共重合体を合成し、それぞれ比較例2~5とした。

[0073] また、架橋型メタロセン触媒であるジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド(SiInd₂、以下、金属錯体-5)、及び架橋型ハーフメタロセン触媒であるMe₂Si(Me₄Cp)(t-BuN)TiCl₂(以下、金属錯体-6)を所定量添加して、実施例4~7と同様にエチレン-ノルボルネン共重合体を合成し、それぞれ比較例6~9とした。実施例5~8、及び比較例2~9で得られた共重合体について、触媒活性、ポリマー

の分子量、ポリマー中のノルボルネン含有量を求め、触媒添加量及びノルボルネン濃度と共に表1に示した。

[0074] [表1]

	金属 錯体	添加量 (μ mol)	ノルボルネン濃度 (mmol/ml)	触媒活性 (ポリマーkg /mol \cdot Ti \cdot h)	Mn ($\times 10000$)	Mw /Mn	ノルボルネン 含有量 (mol%)
実施例4	1	0.02	0.2	21600	70.6	1.85	17.8
実施例5	1	0.02	1.0	40200	71.9	2.92	40.7
実施例6	2	0.05	0.2	31700	52.3	2.47	12.7
実施例7	2	0.05	1.0	22200	97.0	2.04	20.3
比較例3	3	0.2	0.2	6540	57.9	1.61	8.2
比較例4	3	0.2	1.0	2640	29.6	1.46	21.7
比較例5	4	0.2	0.2	10500	14.6	1.56	14.0
比較例6	4	0.5	1.0	2300	5.87	1.82	35.2
比較例7	5	0.1	0.2	28860	23.1	2.02	10.8
比較例8	5	0.1	1.0	4860	22.9	2.37	29.5
比較例9	6	0.5	0.2	2460	21.1	1.88	9.6
比較例10	6	0.5	1.0	2000	12.8	2.15	26.5

表1から明らかなように、触媒として金属錯体-1及び金属錯体-2を用いたエチレン-ノルボルネン共重合体の合成では、ノルボルネン濃度が0.2mmol/mlの場合(実施例5、実施例7)、共重合活性が21600kg/mol \cdot Ti \cdot h、及び31700kg/mol \cdot Ti \cdot hといずれも高く、得られた共重合体もMn70.6 $\times 10^4$ (Mw/Mn=1.85)、及び52.3 $\times 10^4$ (Mw/Mn=2.47)と高分子量であった。

[0075] さらに、共重合体中のノルボルネン含有量を高めるためにノルボルネン濃度を1.0mmol/mlとした場合においても(実施例6、実施例8)、40200kg/mol \cdot Ti \cdot h、及び22200kg/mol \cdot Ti \cdot hと、いずれも高い共重合活性が維持され、特に実施例6では、ノルボルネン濃度が0.2mmol/mlである実施例5の約2倍の活性を示した。また、得られた共重合体の分子量についても、実施例6ではMn=71.9 $\times 10^4$ (Mw/Mn=2.92)、実施例8ではMn=97.0 $\times 10^4$ (Mw/Mn=2.04)と、それぞれ対

応する実施例5、7と比較して同等若しくはそれ以上であった。

- [0076] 一方、触媒として金属錯体-3、4、5又は6を用いたエチレン-ノルボルネン共重合体の合成では、ノルボルネン濃度が0.2mmol/mlの場合(比較例2、4、6、8)と、ノルボルネン濃度が1.0mmol/mlの場合(比較例3、5、7、9)とを対比すると、ノルボルネン濃度を0.2mmol/mlから1.0mmol/mlに高めた場合、いずれも共重合活性が1/2~1/6に低下し、得られた共重合体の分子量も低下した。
- [0077] この結果より、金属錯体-1又は金属錯体-2を用いた本発明の製造方法を用いると、ノルボルネン含有量の高い共重合体を得るためにノルボルネン濃度を高めた場合でも、高い共重合活性と高分子量の両方を達成でき、特に金属錯体-1を用いた場合に高分子量でノルボルネン含有量の高い環状オレフィン系共重合体が効率的に得られることが確認された。一方、金属錯体-3、4、5又は6を用いた従来の製造方法では、高重合活性、高分子量、及び高い環状オレフィン含有率を同時に満足することはできなかった。特に、ノルボルネン濃度を高めた場合において、共重合活性及び共重合体の分子量の顕著な低下が認められた。
- [0078] 以上、本発明を好ましい実施態様に関連して説明してきたが、当業者が容易に理解されるように本発明の原理及び範囲を逸脱することなく改変及び変更を実施し得ることを理解すべきである。従って、前記改変は本発明の範囲内で実施され得る。

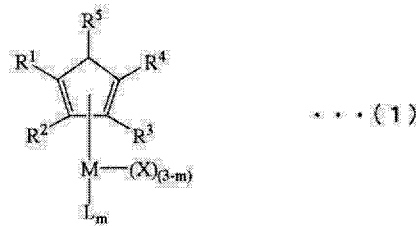
産業上の利用可能性

- [0079] 本発明の環状オレフィン系共重合体の製造方法によれば、環状オレフィン濃度に依存しない高い重合活性及び共重合性を有する錯体金属触媒系を用いることによつて、エチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィンと少なくとも1つの環状オレフィン化合物とから、環状オレフィン化合物の含有量が高く、透明性、熱安定性に優れた新規な環状オレフィン系共重合体を工業的に効率良く製造することが可能となった。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)及び有機アルミニウムオキシ化合物又は有機ホウ素化合物から選ばれる1種以上の活性化剤(B)からなる重合触媒の存在下、エチレン及び/又は炭素数3~20の α -オレフィンと少なくとも1種類の環状オレフィン化合物との共重合を行うことを特徴とする環状オレフィン系共重合体の製造方法。

[化1]



(式中、Mは周期律表4族の遷移金属を表す。Lは周期律表15族の元素が配位原子となる1価のアニオン性配位子を表す。Xは水素、ハロゲン又は炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アラルキル基を表す。L又はXは、各々独立に、同一であっても良いし異なっても良い。mは1~3の整数を表す。R¹~R⁵は各々同じでも異なっても良く、水素、ハロゲン又は炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基からなり、任意の2つ又は3つが縮合し環を形成していても良い。環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。)

- [2] 請求項1に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記遷移金属化合物(A)の一般式(1)におけるLが下記一般式(2)で表される1価のアニオン性配位子である。

[化2]

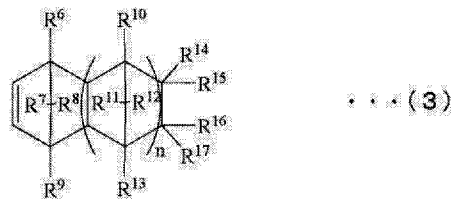


(式中、Yは周期律表の15族元素、Zは周期律表の14族又は15族又は16族から選ばれる1種類の元素を表す。Rは水素、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アミド基、アリール基、アラルキル基、シリル基、アルキルアミド基、アルキルシリル基、

アリールアミド基、シリルアミド基、ホスフィノアミド基、及びホスフィド基を表す。Rは、各々独立して互いに同一でも異なっても良い。nはZの価数に応じた1～3の整数を表す。またRは各々が互いに結合して環を形成しても良く、また請求項1に示すシクロペンタジエニル基と結合していても良い。)

- [3] 請求項2に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記1価のアニオン性配位子Lの一般式(2)におけるYが窒素、Zが炭素、Rがt-ブチル基である。
- [4] 請求項2に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記環状オレフィン化合物が、二重結合を形成する炭素原子とそれに隣接する炭素原子との結合角が 120° よりも小さいか、又は 120° よりも大きい化合物である。
- [5] 請求項4に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記環状オレフィン化合物が下記一般式(3)で表される化合物である。

[化3]



(式中、 $R^6 \sim R^{17}$ は各々独立して互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基、酸素を含む置換基又は窒素原子を含む置換基を示し、 $R^{14} \sim R^{17}$ は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよく、かつその単環又は多環が二重結合を有していても良い。また R^{14} と R^{15} とでアルキリデン基を形成していても良い。nは0～2の整数を表す。)

- [6] 請求項4に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記環状オレフィン化合物がノルボルネンである。
- [7] 請求項4に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記環状オレフィン化合物が、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセンである。
- [8] 請求項4に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記環状オレフィン化合物が、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキ

サデセンである。

- [9] 請求項4に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記環状オレフィン化合物が、シクロペンテン、シクロヘプテン及びシクロオクテンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。
- [10] 請求項3に記載の環状オレフィン系共重合体の製造方法において、前記遷移金属化合物(A)の一般式(1)における $R^1 \sim R^5$ が水素、MがTi、Xが塩素、 $m=1$ であり、前記環状オレフィン化合物がノルボルネンである。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/317063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F4/6592(2006.01)i, C08F210/00(2006.01)i, C08F232/00(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)
C08F4/60-4/70, C08F32/00-32/08, C08F232/00-232/08

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), 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	JP 2001-516776 A (Nova Chemicals (International) S.A.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims; Par. No. [0044]; examples & WO 99/14250 A1 & AU 9889700 A & CA 2215444 A & EP 1021470 A1 & US 6114481 A & CN 1270601 A & DE 69809957 A & ES 2188000 A	1-10
X	JP 2002-20416 A (Nova Chemicals (International) S.A.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. No. [0042]; examples & EP 1162214 A1 & CA 2311068 A1 & CN 1328066 A & BR 200102294 A & KR 2002002209 A & US 6486276 A	1, 2, 4, 5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 September, 2006 (13.09.06)	Date of mailing of the international search report 26 September, 2006 (26.09.06)
--------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/005496 A2 (DSM IP ASSETS B.V.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims; examples & EP 1641847 A2	1, 2, 4, 5
P, X	WO 2005/090418 A1 (DSM IP ASSETS B.V.), 29 September, 2005 (29.09.05), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/6592(2006.01)i, C08F210/00(2006.01)i, C08F232/00(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. C08F4/60-4/70, C08F32/00-32/08, C08F232/00-232/08		
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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(STN), 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	JP 2001-516776 A (ノバ ケミカルズ (インターナショナル) ソシエテ アノニム) 2001.10.02, 特許請求の範囲, 【0044】, 実施例 & WO 99/14250 A1 & AU 9889700 A & CA 2215444 A & EP 1021470 A1 & US 6114481 A & CN 1270601 A & DE 69809957 A & ES 2188000 A	1-10
X	JP 2002-20416 A (ノバ ケミカルズ (インターナショナル) ソシエテ アノニム) 2002.01.23, 特許請求の範囲, 【0042】, 実施例 & EP 1162214 A1 & CA 2311068 A1 & CN 1328066 A & BR 200102294 A & KR 2002002209 A & US 6486276 A	1, 2, 4, 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.09.2006	国際調査報告の発送日 26.09.2006	
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 3457	4 J 9640

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
X	WO 2005/005496 A2 (DSM IP ASSETS B.V.) 2005.01.20, claims, examples & EP 1641847 A2	1, 2, 4, 5
P, X	WO 2005/090418 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 2005.09.29, claims, examples (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5