

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年11月15日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153786 A1

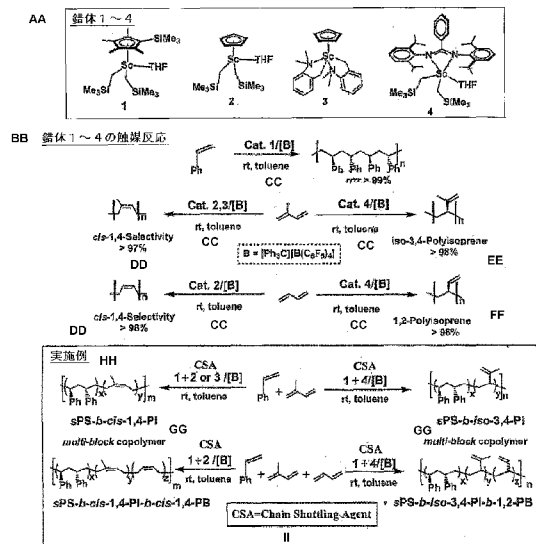
- (51) 国際特許分類:
C08F 4/54 (2006.01) C08F 236/08 (2006.01)
C08F 212/04 (2006.01) C08F 297/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061922
- (22) 国際出願日: 2012年5月9日(09.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-104790 2011年5月9日(09.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人理化学研究所(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 侯 召民 (HOU, Zhaomin) [CN/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 潘 莉(PAN, Li) [CN/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR MULTIDIMENSIONAL POLYMER, AND MULTIDIMENSIONAL POLYMER

(54) 発明の名称: 多元重合体の製造方法、および多元重合体

[図17]



(57) Abstract: A manufacturing method for a multidimensional polymer containing repeating units originating from first monomers and repeating units originating from second monomers, said method using a first catalyst, which selectively catalyses a regioselective or stereoselective polymerisation reaction between first monomers, and a second catalyst, which selectively catalyses a regioselective or stereoselective polymerisation reaction between second monomers, and carrying out a polymerisation reaction in which the first catalyst, the second catalyst, the first monomers, the second monomers, and a chain shuttling agent are made to be present in the same reaction system.

(57) 要約: 第一のモノマー由来の繰り返し単位と、第二のモノマー由来の繰り返し単位とを含む多元重合体の製造方法であって、第一のモノマー同士的位置又は立体選択的な重合反応を選択的に触媒する第一の触媒と、第二のモノマー同士的位置又は立体選択的な重合反応を選択的に触媒する第二の触媒とを用い、第一の触媒、第二の触媒、第一のモノマー、第二のモノマー、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う。

- AA Complexes 1-4
- BB Catalytic reactions of complexes 1-4
- CC rt, toluene
- DD cis-1,4-Selectivity
- EE iso-3,4-Polyisoprene
- FF 1,2-Polyisoprene
- GG multi-block copolymer
- HH Examples
- II CSA=Chain Shuttling Agent

WO 2012/153786 A1

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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：多元重合体の製造方法、および多元重合体

技術分野

[0001] 本発明は、連鎖移動剤を用いた多元ブロック共重合体の製造方法、および多元ブロック共重合体に関する。

背景技術

[0002] ポリマー材料の物性は、当該ポリマーの位置規則性又は立体規則性に大きく依存する。そのため、得られるポリマーの位置規則性又は立体規則性を高度に制御する技術が開発されてきた。一例として、特許文献1には、メタロセン錯体を用いる重合反応によってシンジオタクチックなスチレン重合体（s P S）が製造可能であることが記載されている。

[0003] また、ポリマー材料の物性を改良する他の手段として、性質の異なる二種以上のモノマーを重合させて共重合体を製造することも行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第W O O O / 1 8 8 0 8 号（2000年4月6日公開）

非特許文献

[0005] 非特許文献1：D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, Science, 2006, 312, 714.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、二種以上のモノマーを重合させる場合に、各モノマー由来の繰り返し単位の位置規則性又は立体規則性を何れも高度に制御しつつ、共重合体を製造することは非常に困難である。

[0007] 例えば、非特許文献1には、スチレンモノマーとイソプレンモノマーとを共重合させてシンジオタクチックスチレン鎖を有する共重合体の合成例が報告されているが、共重合体におけるイソプレン由来の繰り返し単位はランダ

ム構造であって位置制御又は立体制御がなされていない。

[0008] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、連鎖移動剤を用いた、多元ブロック共重合体の新規な製造方法、および多元ブロック共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、モノマーに対する触媒活性の相違を利用し、かつ連鎖移動剤を利用することによって、高度に位置制御又は立体制御がなされた多元重合体が見出され、本願発明に想到するに至った。

[0010] すなわち、本発明には以下のものが含まれる。

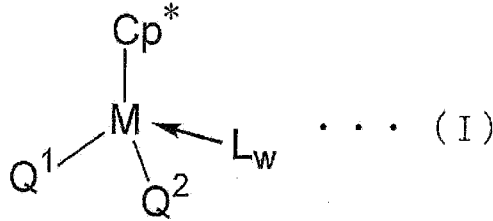
<1> 第一のモノマー由来の繰り返し単位と、第一のモノマーとは異なる第二のモノマー由来の繰り返し単位とを含んでなる多元重合体の製造方法であって、上記第一のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を、上記第二のモノマー同士の重合反応及び上記第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応より選択的に触媒する第一の触媒と、上記第二のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を、上記第一のモノマー同士の重合反応及び上記第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応より選択的に触媒する第二の触媒とを用い、上記第一の触媒、上記第二の触媒、上記第一のモノマー、上記第二のモノマー、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う多元重合体の製造方法。

<2> 上記第一のモノマーがスチレン系単量体であり、上記第二のモノマーがイソプレン又はブタジエンである上記<1>に記載の多元重合体の製造方法。

<3> 上記第一の触媒が、(1) 第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子C_p^{*}、モノアニオン配位子Q¹およびQ²、ならびにW個(Wは0~3の整数)の中性ルイス塩基Lを含む、一般式(1)で表されるメタロセン錯体、および、(2) 非配位性アニオンとカチオン

からなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物である上記<2>に記載の多元重合体の製造方法。

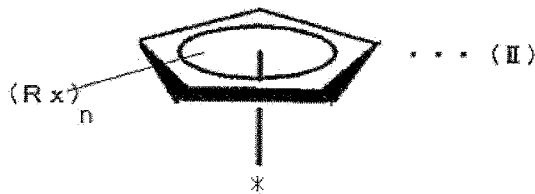
[0011] [化1]



(一般式 (I) における配位子 Cp*は、置換基を有するシクロペンタジエニル環、置換又は無置換のフルオレニル環、置換又は無置換のオクタヒドロフルオレニル環、及び、置換基を有するインデニル環からなる群より選択される何れかであり、

Cp*が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式 (II) で表されるものであり、

[0012] [化2]

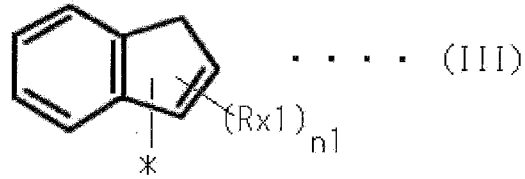


一般式 (II) 中で、R_xは、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数 1~20 のヒドロカルビル基、又は炭素数 1~20 のヒドロカルビル基が置換したメタロイド基を指し、*はMとの結合を表し、nは 3~5 の整数である。また、一般式 (II) 中に示すシクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子の一つは、第 14 族原子 (但し、炭素原子及び鉛原子は除く) 又は第 15 族原子により置換されていてもよい。

Cp*が置換基を有するインデニル環の場合は、下記一般式 (III) で表されるものである。

[0013]

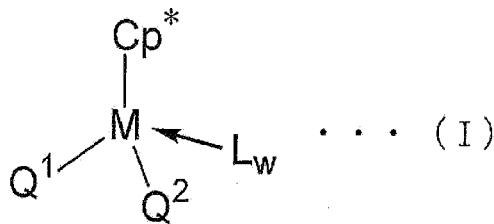
[化3]



一般式 (I I I) 中で、 R_{x1} は、インデニル環の 5 員環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基、又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基が置換したメタロイド基を指し、* は M との結合を表し、 $n1$ は 1 ~ 3 の整数である。))

< 4 > 上記第二の触媒が、(1) 第 3 族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属 M、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子 Cp^* 、モノアニオン配位子 Q^1 および Q^2 、ならびに W 個 (W は 0 ~ 3 の整数) の中性ルイス塩基 L を含む、一般式 (I) で表されるメタロセン錯体、および (2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物である上記 < 2 > 又は < 3 > に記載の多元重合体の製造方法。

[0014] [化4]

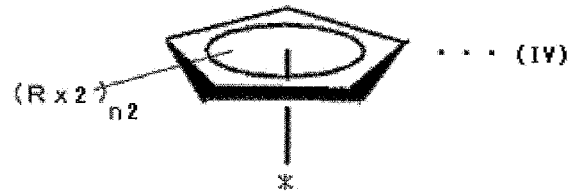


(一般式 (I) における配位子 Cp^* は、置換又は無置換のシクロペンタジエニル環、及び、無置換のインデニル環からなる群より選択される何れかであり、

Cp^* が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式 (IV) で表されるものであり、

[0015]

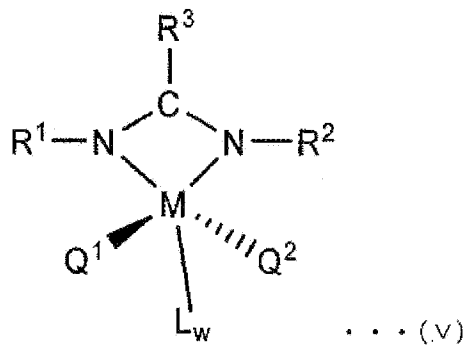
[化5]



一般式 (IV) 中で、 $R \times 2$ は、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数 1～3 のヒドロカルビル基を指し、* は M との結合を表し、 $n 2$ は 1～2 の整数である。))

<5> 上記第二の触媒が、(1) 一般式 (V) で表される錯体、および (2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物である上記<2>又は<3>に記載の多元重合体の製造方法。

[0016] [化6]



(一般式 (V) において、

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、アルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又はアラルキル基を示し、

R^3 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はアラルキル基、脂肪族、芳香族又は環状のアミノ基、若しくはホスフィノ基、ボリル基、アルキル又はアリールチオ基、アルコキシ又はアリールオキシ基を示し、 M は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) 又はプロメチウム Pm を除くランタン (La) からルテチウム (Lu) までの希土類元素の何れかを示し、

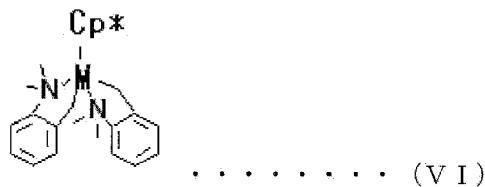
Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立して、モノアニオン性配位子を示し、

Lは中性ルイス塩基を示し、wは0～3の整数を示す。）

<6> 上記一般式(V)におけるR¹及びR²が2, 6-ジイソプロピルフェニル基を示し、R³がフェニル基を示す上記<5>に記載の多元重合体の製造方法。

<7> 上記第二の触媒が、(1) 第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、及び、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子Cp*を含む、一般式(VI)で表される錯体、および(2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物である上記<2>又は<3>に記載の多元重合体の製造方法。

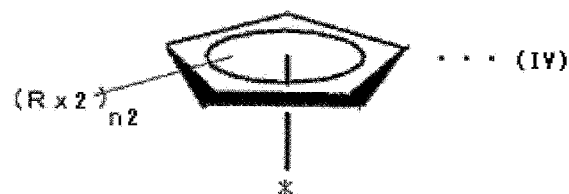
[0017] [化7]



(一般式(VI)における配位子Cp*は、置換又は無置換のシクロペンタジエニル環、及び、無置換のインデニル環からなる群より選択される何れかであり、

Cp*が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式(IV)で表されるものであり、

[0018] [化8]



一般式(IV)中で、R x 2は、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数1～3のヒドロカルビル基を指し、*はMとの結合を表し、n 2は1～2の整数である。）

<8> 上記中心金属Mがスカンジウム(Sc)またはイットリウム(Y)

である、上記<3>~<7>の何れかに記載の製造方法。

<9> 上記中心金属Mがスカンジウム (Sc) である、上記<8>に記載の製造方法。

<10> 上記Q¹およびQ²が、それぞれ独立してトリアルキルシリル基である、上記<3>~<6>のいずれかに記載の製造方法。

<11> 上記中性ルイス塩基Lは、テトラヒドロフランである、上記<3>~<6>のいずれかに記載の製造方法。

<12> 上記スチレン系単量体が重合されてなる重合体ブロックは、その側鎖においてシンジオタクチックな立体規則性を有する芳香族基を含んでおり、そのシンジオタクチシティーが80 r r r r %以上である上記<2>~<11>のいずれかに記載の製造方法。

<13> 上記スチレン系単量体が重合されてなる重合体ブロックが、ポリ(アルキル化)スチレンまたはポリビニルナフタレンである<2>~<12>のいずれかに記載の製造方法。

<14> 上記連鎖移動剤はトリアルキルアルミニウムである<2>~<13>のいずれかに記載の製造方法。

<15> 上記<1>~<14>の何れかに記載の製造方法により製造される多元重合体であって、上記第一のモノマーが重合されてなる第一の重合体ブロックと、上記第二のモノマーが重合されてなる第二の重合体ブロックとを含み、第一の重合体ブロック及び第二の重合体ブロックは何れも所定の位置規則性又は立体規則性を有する多元重合体。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、高度に位置制御又は立体制御がなされた多元重合体、及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例のパートA-1において、表1に示すrun 1 (連鎖移動剤なし) 及びrun 2 (TIBA/Sc=5) のGPCのグラフを示す図である。

[図2]実施例のパートA-1において、表1に示すrun 1 (連鎖移動剤なし)

) 及び run 8 (TPA/Sc=2) のGPCのグラフを示す図である。

[図3]実施例のパートA-1において、表1に示す run 1 (連鎖移動剤なし) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図4]実施例のパートA-1において、表1に示す run 2 (TIBA/Sc=5) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図5]実施例のパートA-1において、表1に示す run 2 (TIBA/Sc=5) の¹³C NMRスペクトルを示す図である。

[図6]実施例のパートA-1において、ブロック共重合体 (表1に示す run 3) のDSCカーブを示す図である。

[図7]実施例のパートA-2において、表2に示す run 1 (連鎖移動剤なし) のGPCのグラフを示す図である。

[図8]実施例のパートA-2において、表2に示す run 2 (TIBA/Sc=5) のGPCのグラフを示す図である。

[図9]実施例のパートA-2において、表2に示す run 1 (連鎖移動剤なし) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図10]実施例のパートA-2において、表2に示す run 2 (TIBA/Sc=5, IP/St=2) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図11]実施例のパートBにおいて、表3に示す run 1 (連鎖移動剤なし) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図12]実施例のパートBにおいて、表3に示す run 3 (TIBA/Sc=10) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図13]実施例のパートBにおいて、表3に示す run 7 (TPA/Sc=5) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図14]実施例のパートCにおいて、表4に示す run 2 (TIBA/Sc=5) のGPCのグラフを示す図である。

[図15]実施例のパートCにおいて、表4に示す run 2 (TIBA/Sc=5) の¹³C NMRスペクトルを示す図である。

[図16]実施例のパートCにおいて、表4に示す run 4 の¹³C NMRスペ

クトルを示す図である。

[図17]実施例に用いた錯体の構造式、その一般反応、及び実施例の反応を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] [1. 本発明に係る多元重合体の製造方法]

(製造方法の概要)

本発明に係る多元重合体の製造方法は、第一のモノマー由来の繰り返し単位と、第一のモノマーとは異なる第二のモノマー由来の繰り返し単位とを含んでなる多元重合体を製造する方法であって、

上記第一のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を、上記第二のモノマー同士の重合反応及び上記第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応より選択的に触媒する第一の触媒と、

上記第二のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を、上記第一のモノマー同士の重合反応及び上記第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応より選択的に触媒する第二の触媒とを用い、

上記第一の触媒、上記第二の触媒、上記第一のモノマー、上記第二のモノマー、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う方法である。

[0022] 本発明に係る多元重合体の製造方法によれば、第一の触媒により触媒された第一のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応の結果物である第一の重合体ブロックと、第二の触媒により触媒された第二のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応の結果物である第二の重合体ブロックとを含んでなる新規なブロック共重合体を得ることができる。そして、第一の重合体ブロック及び第二の重合体ブロックは何れも所定の位置規則性又は立体規則性を有するものが得られる。

[0023] なお、上記製造方法の範疇には、第一のモノマー、第二のモノマーに加えて、さらに他のモノマー（便宜的に第三のモノマーと称する）を加えた重合反応を行い、3元以上の多元重合体を得ることも含まれる。ここで、当該第

三のモノマーは、上記第一の触媒、又は上記第二の触媒により重合反応が触媒されるものであることが好ましい。

[0024] (組み合わせの決定例)

上記第一の触媒、上記第二の触媒、上記第一のモノマー、及び上記第二のモノマーの組み合わせは、一例では、以下のように決定される。当業者であれば、下記の記載に基づき、これらの組合せを決定することができる。

[0025] まずブロック共重合体を構成するモノマーとして、第一のモノマーと第二のモノマーとの任意の組合せを選択する。そして、文献情報又は予備実験に基づき、第一のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する触媒A（第一の触媒の候補）を選択する。次いで、触媒Aに関する文献情報に基づき、当該触媒Aが第二のモノマー同士の重合反応を触媒する能力、又は第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応を触媒する能力を有するかを調べ、何れの能力についても格別の報告がなければ第一の触媒として好適と判定する。同様に、文献情報又は予備実験に基づき、第二のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する触媒B（第二の触媒の候補）を選択する。次いで、触媒Bに関する文献情報に基づき、当該触媒Bが第一のモノマー同士の重合反応を触媒する能力、又は第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応を触媒する能力を有するかを調べ、何れの能力についても格別の報告がなければ第二の触媒として好適と判定する。なお、上記文献情報の範疇にはデータベース上の情報も含まれる。連鎖移動剤は、既知のものから、適宜、選択可能である。

[0026] (得られた多元重合体の構造決定)

本発明の製造方法により得られる多元共重合体は、好ましくは、上記第一のモノマーが重合されてなる第一の重合体ブロックと、上記第二のモノマーが重合されてなる第二の重合体ブロックとを少なくとも1つずつ含み、第一の重合体ブロック及び第二の重合体ブロックは何れも各ブロック内で所定の位置規則性又は立体規則性を示す。ここで、位置規則性及び立体規則性の種類は特に限定されず、一つの観点では、シンジオタクチック、又はアイソタ

クチック等の性質を示し、すなわちアタクチックではないものである。また、位置規則性及び立体規則性とは、他の観点では、シス選択性、又はトランス選択性である。さらに、位置規則性及び立体規則性とは、例えば、一つのモノマーが、化学構造の異なる複数種の繰り返し単位として重合体中に取り込まれる可能性がある場合に、ある特定の化学構造の繰り返し単位のみが優先的に選択されることも指す。例えば、イソプレンは、シス1,4型、又は*i s o*-3,4型の繰り返し単位として重合体中に取り込まれる可能性があるところ、重合体中のイソプレنبロックが実質的にシス1,4型の繰り返し単位のみから構成される場合等も、位置規則性及び立体規則性を示すケースの一例である。

[0027] なお、得られた多元共重合体を構成する重合体ブロックが上記何れかの位置規則性又は立体規則性を有するか否かを決定するために、公知の方法を適宜採用すればよい。例えば、シンジオタクチック、又はアイソタクチック等の位置規則性又は立体規則性を決定する場合は、NMRスペクトル（特に¹³C-NMRスペクトル）から算出することができる。なお、位置規則性又は立体規則性を示す重合体とは、モノマーの位置選択的又は立体選択的な重合反応の結果得られるものである。

[0028] 以下の説明では、本発明を、スチレン系単量体を重合してなる重合ブロックと、イソプレンを重合してなる重合ブロック及び／又はブタジエンを重合してなる重合ブロックとを含む共重合体を製造する場合に適用するケースにつき、より具体的に説明する。

[0029] [2. 本発明に係る多元重合体の製造方法の一例（1）]

<製造方法の概要>

この例（1）では、第一のモノマーとしてスチレン系単量体を、第二のモノマーとしてイソプレン及び／又はブタジエンを用いる。また、スチレン系単量体同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第一の触媒として、後述する触媒組成物（A1）を用いる。また、イソプレン同士、及び／又は、ブタジエン同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する

第二の触媒として、後述する触媒組成物（B 1）を用いる。

[0030] 触媒組成物（A 1）は、スチレン系単量体同士のシンジオタクチックな重合反応を触媒する一方で、イソプレン同士の重合反応、ブタジエン同士の重合反応、及びこれらとスチレン系単量体との重合反応に対する選択性は極めて低い（すなわち重合活性に明確な差が見られる）。

[0031] 触媒組成物（B 1）は、イソプレン同士の重合反応、又はブタジエン同士の重合反応を触媒する一方で、これらとスチレン系単量体との重合反応に対する選択性（触媒効果）、及びスチレン系単量体同士の重合反応に対する選択性（触媒効果）は極めて低い（すなわち重合活性に明確な差が見られる）。

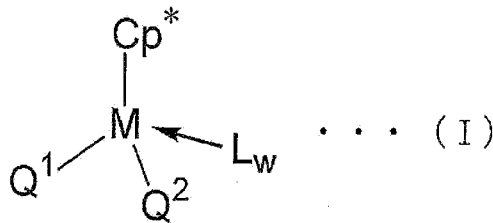
[0032] そして、上記触媒組成物（A 1）、上記触媒組成物（B 1）、スチレン系単量体、イソプレン及び／又はブタジエン、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う。重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体が得られる。

[0033] <触媒組成物（A 1）>

触媒組成物（A 1）は、1）メタセロン錯体、ならびに、2）非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる。当該メタセロン錯体は、第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子C p*、モノアニオン配位子Q¹およびQ²、ならびにW個（Wは0～3の整数）の中性ルイス塩基Lを含み、下記一般式（1）によってその構造が表される。当該錯体は、好ましくはハーフメタロセン錯体である。

[0034]

[化9]



(一般式 (I) のメタセロン錯体)

一般式 (I) において、Mはメタロセン錯体における中心金属である。中心金属Mは第3族金属またはランタノイド金属である。本発明で用いるメタロセン錯体は、重合触媒組成物 (A1) の一構成成分として用いることができるので、中心金属Mは、重合させようとするモノマーの種類などによって適宜選択される。中でも第3族金属が好ましく、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) がより好ましく、Scがさらに好ましい。

[0035] また、置換または無置換のスチレン (スチレン系単量体) を重合する場合は、いずれの第3族金属またはランタノイド金属を用いてもよいが、例えば、中心金属MはSc、Gd、Y、Luであることが好ましく、Scがより好ましい。

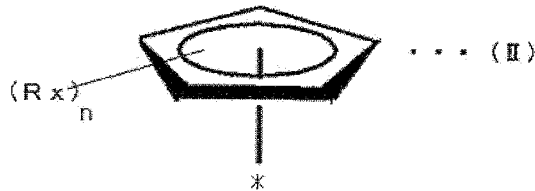
[0036] 一般式 (I) においてCp*は、シクロペンタジエニル誘導体を含む配位子であり、中心金属Mに π 結合している。該配位子は、例えば非架橋型配位子である。ここで、非架橋型配位子とは、シクロペンタジエニル誘導体が中心金属に π 結合して、シクロペンタジエニル誘導体以外の配位原子または配位基を有していない配位子を意味する。また、該配位子は、例えば架橋型配位子である。ここで架橋型配位子とは、シクロペンタジエニル誘導体に加えて、さらに配位原子または配位基を有している配位子を意味する。

[0037] Cp*に含まれる置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体は、置換基を有するシクロペンタジエニル環、置換又は無置換のフルオレニル環、置換又は無置換のオクタヒドロフルオレニル環、及び、置換基を有するインデニル環からなる群より選択される何れかである。中でも、最も好ましいシクロペンタジエニル誘導体は、置換基を有するシクロペンタジエニル環である

。

[0038] ここで、 C_p^* が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式 (I I) で表されるものであり、

[0039] [化10]



一般式 (I I) 中で、 R_x は、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数 1～20 のヒドロカルビル基、又は炭素数 1～20 のヒドロカルビル基が置換したメタロイド基を指し、*はMとの結合を表し、 n は 3～5 の整数である。また、一般式 (I I) 中に示すシクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子の一つは、第 14 族原子 (但し、炭素原子及び鉛原子は除く) 又は第 15 族原子 (複素原子) により置換されていてもよい。複素原子の好ましい例は、窒素原子又はリン原子である。

[0040] 前記ヒドロカルビル基は、好ましくは炭素数 1～20 のヒドロカルビル基であるが、より好ましくは炭素数 1～20 (好ましくは炭素数 1～10、さらに好ましくは炭素数 1～6) のアルキル基、フェニル基又はナフチル基等のアリール基、ベンジル基などであり、最も好ましくはメチル基である。

[0041] 前記ヒドロカルビル基は、置換基を有していてもよい (置換ヒドロカルビル基と称する)。当該置換ヒドロカルビル基におけるヒドロカルビル基は、前記したヒドロカルビル基と同様である。置換ヒドロカルビル基とは、ヒドロカルビル基の少なくとも 1 の水素原子が、ハロゲン原子、アミド基、ホスフィド基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基などで置換されたヒドロカルビル基である。

[0042] 前記ヒドロカルビル基が置換したメタロイド基におけるメタロイドは、ゲルミル (Ge)、スタニル (Sn)、シリル (Si) などが挙げられる。また、メタロイド基に置換したヒドロカルビル基は前記したヒドロカルビル基

と同様であり、その置換数は、メタロイドの種類によって決定される（例えばシリル基の場合は、ヒドロカルビル基の置換数は3である）。

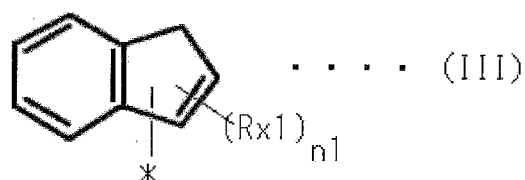
[0043] 好ましくは、シクロペンタジエニル環の R_x の少なくとも一つが、ヒドロカルビル基が置換したメタロイド基（好ましくはシリル基）であり、より好ましくはトリメチルシリル基である。

[0044] スチレン系単量体のシンジオタクチシティをより一層向上させる観点では、一般式 (I I) 中で、 n は好ましくは4又は5であり、より好ましくは5である。より具体的には、一般式 (I I) で示されるシクロペンタジエニル環は、テトラメチル（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、またはテトラメチルシクロペンタジエニルであることがより好ましく、テトラメチル（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル、又はペンタメチルシクロペンタジエニルであることがさらに好ましい。

[0045] なお、一般式 (I I) 中に示すシクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子の一つが、第14族原子（但し、炭素原子及び鉛原子は除く）又は第15族原子（複素原子）により置換されている場合、上記 R_x はこの複素原子に結合するものであってもよい。

[0046] C_p^* に含まれる置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体が、置換基を有するインデニル環の場合は、下記一般式 (I I I) で表されるものである。

[0047] [化11]



一般式 (I I I) 中で、 R_{x1} は、インデニル環の5員環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数1～20のヒドロカルビル基、又は炭素数1～20のヒドロカルビル基が置換したメタロイド基を指し、*はMとの結合を表し、 $n1$ は1～3の整数である。）

なお、一般式 (111) におけるヒドロカルビル基、及びメタロイド基の定義は、一般式 (11) 中の R_x と同一である。

[0048] また、好ましくは、インデニル環の R_x 1 の少なくとも一つが、ヒドロカルビル基が置換したメタロイド基（好ましくはシリル基）であり、より好ましくはトリメチルシリル基である。

[0049] スチレン系単量体のシンジオタクチシティをより一層向上させる観点では、一般式 (111) 中で、 n は好ましくは 2 又は 3 であり、より好ましくは 3 である。より具体的には、一般式 (111) で示されるインデニル環は、 n が 3 であり、かつ 3 つの R_x 1 が全てメチル基であるか、2 つの R_x 1 がメチル基で 1 つの R_x 1 がトリメチルシリル基である。

[0050] C_{p^*} に含まれる置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体は、置換又は無置換のフルオレニル環（組成式： $C_{13}H_{9-x}R_x$ ）、或いは、置換又は無置換のオクタヒドロフルオレニル環（組成式： $C_{13}H_{17-x}R_x$ ）であってもよい。ここで R は、前記したシクロペンタジエニル環において一般式 (11) 中で示した R_x と同様であり、 X は 0~9 または 0~17 の整数である。

[0051] 本発明で用いる一般式 (1) で表される錯体において、 Q^1 及び Q^2 は、同一または異なるモノアニオン配位子（モノアニオン性配位子）である。モノアニオン配位子としては、1) ヒドリド、2) ハライド、3) 置換もしくは無置換の、炭素数 1~20 のヒドロカルビル基、4) アルコキシ基もしくはアリールオキシ基、5) アミド基、または 6) ホスフィノ基などが挙げられるがこれらに限定されない。また、 Q^1 及び Q^2 の範疇には、 $C_2H_5C_6H_4N(CH_3)_2$ 等も含まれる。

[0052] また、 Q^1 及び Q^2 は互いに結合するか、あるいは一緒になって、いわゆるジアニオン性の配位子となってもよい。ジアニオン性の配位子としては、アルキリデン、ジエン、シクロメタル化されたヒドロカルビル基、または二座のキレート配位子などが挙げられる。

[0053] 前記ハライドは、クロリド、ブロミド、フルオリド及びアイオダイドのい

ずれもでもよい。

- [0054] 前記炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基は、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、イソブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基、フェニル基又はナフチル基等のアリール基、ベンジル基などの無置換ヒドロカルビル基のほか、置換ベンジル基やトリアルキルシリルメチル基、ビス(トリアルキルシリル)メチル基などの置換ヒドロカルビル基でもよい。好ましいヒドロカルビル基の例には、置換または無置換ベンジル基やトリアルキルシリルメチル基が含まれ、さらに好ましい例にはオルト-ジメチルアミノベンジル基やトリメチルシリルメチル基が含まれる。
- [0055] 前記アルコキシ基またはアリーロキシ基は、好ましくはメトキシ基、置換または無置換のフェノキシ基などである。
- [0056] 前記アミド基は、好ましくはジメチルアミド基、ジエチルアミド基、メチルエチルアミド基、ジ-tert-ブチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、無置換または置換ジフェニルアミド基などである。
- [0057] 前記ホスフィノ基は、好ましくはジフェニルホスフィノ基、ジシクロヘキシルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジメチルホスフィノ基などである。
- [0058] 前記アルキリデンは、好ましくはメチリデン、エチリデン、プロピリデンなどである。
- [0059] 前記シクロメタル化されたヒドロカルビル基は、好ましくはプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレンなどである。
- [0060] 前記ジエンは、好ましくは 1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエンなどである。
- [0061] 本発明で用いる一般式(1)で表される錯体において、Lは中性ルイス塩

基である。中性ルイス塩基としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウムなどが挙げられる。

[0062] また、Lは Q^1 及び/又は Q^2 と結合して、いわゆる多座配位子となってもよい。

[0063] 一般式(1)における L_w のwは、中性ルイス塩基Lの個数を表す。wは0～3の整数であり、好ましくは0～1である。

[0064] 上記メタロセン錯体は、既述の方法、例えば(1)参考文献:Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z. M. *Organometallics* 22, 1171, (2003).、(2)参考文献:Hultzsch, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed*, 38, 227, (1999).、(3)参考文献:国際公開WO2006/004068パンフレット、(4)参考文献:日本国公開特許公報 特開2008-222780号、に記載された方法に従って合成することができる。

[0065] (非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物)

前記したように、触媒組成物(A1)はイオン性化合物を含む。ここでイオン性化合物とは、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含む。該イオン性化合物は、前記したメタロセン錯体と組み合わせられることにより、前記メタロセン錯体に重合触媒としての活性を発揮させる。そのメカニズムとして、イオン性化合物が、メタロセン錯体と反応し、カチオン性の錯体(活性種)を生成させると考えることができる。

[0066] イオン性化合物の構成成分である非配位性アニオンとしては、例えば、4価のホウ素アニオンが好ましく、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。

[0067] これらの非配位性アニオンのうち、好ましくはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

[0068] イオン性化合物の構成成分であるカチオンの例には、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが含まれる。

[0069] カルボニウムカチオンの具体例には、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が含まれる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例には、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンが含まれる。

[0070] アンモニウムカチオンの具体例には、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-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの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が含まれる。

[0071] ホスホニウムカチオンの具体例には、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が含まれる。

[0072] これらのカチオンのうち、好ましくはアニリニウムカチオンまたはカルボニウムカチオンであり、さらに好ましくはトリフェニルカルボニウムカチオンが挙げられる。

- [0073] すなわち、本発明の触媒組成物に含まれるイオン性化合物は、前記した非配位性アニオンおよびカチオンからそれぞれ選ばれるものを組み合わせたものであり得る。
- [0074] 好ましくは、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）ボレートなどが例示される。イオン性化合物は1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0075] これらのイオン性化合物のうち、特に好ましいものは、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）ボレートなどが挙げられる。
- [0076] また、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させることができるルイス酸である、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などをイオン性化合物として用いてもよく、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。
- [0077] さらに、アルキルアルミ化合物（アルミノオキサン、好ましくはMAOまたはMMAO）、またはアルキルアルミ化合物とボレート化合物の組み合わせも、イオン性化合物として用いることができ、また他のイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。特に、前記した錯体（一般式（I））のモノアニオン配位子Qが、アルキルまたはヒドリド以外である場合（例えばハロゲンである場合）は、アルキルアルミ化合物、またはアルキルアルミ化合物とボレート化合物の組み合わせを用いることが好ましいと考えられる。
- [0078] （触媒組成物（A1）に含まれるその他の任意成分）
本発明の触媒組成物は、メタロセン錯体及びイオン性化合物以外にも、任意の成分を含むことができる。任意の成分とは、アルキルアルミ化合物、シラン化合物、水素などが挙げられる。
- [0079] アルキルアルミ化合物とは、通常、メタロセン重合触媒で用いられるアル

ミノオキサン（アルモキサン）と称される有機アルミニウム化合物を含む。
例えば、メチルアルミノキサン（MAO）などが挙げられる。

[0080] シラン化合物とは、フェニルシランなどが挙げられる。

[0081] （触媒組成物（A1）における組成比等）

前記の通り、触媒組成物（A1）は前記メタロセン錯体とイオン性化合物を含む。触媒組成物（A1）において、イオン性化合物のメタロセン錯体に対するモル比率は、錯体とイオン性化合物の種類によって異なる。

[0082] 前記モル比率は、例えば、イオン性化合物がカルボニウムカチオンとホウ素アニオンからなるもの（例えば $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ）である場合は0.5～1であることが好ましく、MAOなどである場合は300～4000程度であることが好ましい。イオン性化合物と錯体とのモル比率が上記の範囲内であれば、十分にメタロセン錯体を活性化することができ、かつ、イオン性化合物と、重合反応させるべきモノマーとが不所望な反応を起こす虞をより確実に低減することが可能となる。

[0083] 例えば、1）各構成成分（メタロセン錯体およびイオン性化合物など）を含む組成物を重合反応系中に提供する、あるいは2）各構成成分を別個に重合反応系中に提供し、反応系中において組成物を構成させることにより、重合触媒組成物として用いることができる。上記1）において、「組成物として提供する」とは、イオン性化合物との反応により活性化されたメタロセン錯体（活性種）を提供することを含む。

[0084] <触媒組成物（B1）>

触媒組成物（B1）は、1）メタセロン錯体、ならびに、2）非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる。当該メタセロン錯体は、第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子 Cp^* 、モノアニオン配位子 Q^1 および Q^2 、ならびにW個（Wは0～3の整数）の中性ルイス塩基Lを含み、上記一般式（1）によってその構造が表される（一般式（1）については触媒組成物（A1）の欄を参照）。

当該錯体は、好ましくはハーフメタロセン錯体である。

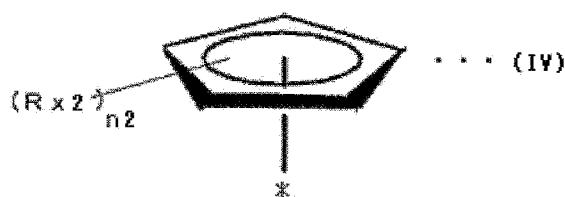
[0085] (一般式 (I) のメタセロン錯体)

一般式 (I) 中に示す構造のうち、モノアニオン配位子 Q^1 および Q^2 、 W 個の中性ルイス塩基 L 、ならびに中心金属 M の定義は、触媒組成物 (A 1) と同じである。よって、以下の説明では、配位子 $C p^*$ についてより詳細に説明する。

[0086] 一般式 (I) における配位子 $C p^*$ は、置換又は無置換のシクロペンタジエニル環、及び、無置換のインデニル環からなる群より選択される何れかであり、スチレン系単量体の重合反応を選択的に触媒する能力を低減し、イソブレン同士の重合反応、又はブタジエン同士の重合反応をより選択的に触媒するという観点では、配位子 $C p^*$ が無置換のシクロペンタジエニル環又は無置換のインデニル環であることが好ましく、無置換のシクロペンタジエニル環がより好ましい。

$C p^*$ が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式 (IV) で表されるものであり、

[0087] [化12]



一般式 (IV) 中で、 $R \times 2$ は、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数 1～3 のヒドロカルビル基を指し、 $*$ は M との結合を表し、 $n 2$ は 1～2 の整数である。

[0088] 前記ヒドロカルビル基は、好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

[0089] 前記ヒドロカルビル基は、置換基を有していてもよい（置換ヒドロカルビル基と称する）。当該置換ヒドロカルビル基におけるヒドロカルビル基は、前記したヒドロカルビル基と同様である。置換ヒドロカルビル基とは、ヒド

ロカルビル基の少なくとも1の水素原子が、ハロゲン原子、アミド基、ホスフィド基、アルコキシ基、またはアリーロキシ基などで置換されたヒドロカルビル基である。

[0090] 好ましくは、シクロペンタジエニル環の $R \times 2$ が何れもメチル基であり、より好ましくは $R \times 2$ がメチル基でかつ $n \times 2$ が1である。

[0091] 上記メタロセン錯体は、既述の方法、例えば(1)参考文献J. Am. Chem. Soc, 2009, 131, 13870、(2)参考文献WO 2006/004068 国際公開パンフレットに記載された方法に従って合成することができる。

[0092] (非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物)

前記したように、触媒組成物(B1)はイオン性化合物を含む。ここでイオン性化合物とは、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含む。該イオン性化合物は、前記したメタロセン錯体と組み合わせられることにより、前記メタロセン錯体に重合触媒としての活性を発揮させる。そのメカニズムとして、イオン性化合物が、メタロセン錯体と反応し、カチオン性の錯体(活性種)を生成させると考えることができる。なお、イオン性化合物は、触媒組成物(A1)で説明したものと同一ものを使用することができる。本発明では、触媒組成物(A1)と触媒組成物(B1)とを同一の反応系に加えて重合反応を行うため、一種類のイオン性化合物(触媒組成物(A1)と(B1)とで共通のイオン性化合物)を加えるようにすることが好ましい場合がある。

[0093] (触媒組成物(B1)における組成比等)

前記の通り、触媒組成物(B1)は前記メタロセン錯体とイオン性化合物を含む。触媒組成物(B1)において、イオン性化合物のメタロセン錯体に対するモル比率は、錯体とイオン性化合物の種類によって異なる。

[0094] 前記モル比率は、例えば、イオン性化合物がカルボニウムカチオンとホウ素アニオンからなるもの(例えば $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$)である場合は0.5~1であることが好ましく、MAOなどである場合は300~4000程度であることが好ましい。イオン性化合物と錯体とのモル比率が上記の範囲内であ

れば、十分にメタロセン錯体を活性化することができ、かつ、イオン性化合物と、重合反応させるべきモノマーとが不所望な反応を起こす虞をより確実に低減することが可能となる。

[0095] 例えば、1) 各構成成分(メタロセン錯体およびイオン性化合物など)を含む組成物を重合反応系中に提供する、あるいは2) 各構成成分を別個に重合反応系中に提供し、反応系中において組成物を構成させることにより、重合触媒組成物として用いることができる。上記1)において、「組成物として提供する」とは、イオン性化合物との反応により活性化されたメタロセン錯体(活性種)を提供することを含む。

[0096] <第一のモノマー及び第二のモノマー>

この例(1)では、第一のモノマーとしてスチレン系単量体を、第二のモノマーとしてイソプレン及び/又はブタジエンを用いる。上記触媒組成物(A1)は専らスチレン系単量体同士のシンジオタクチックな重合反応を触媒する。上記触媒組成物(B1)は専ら、イソプレン及び/又はブタジエンの*c i s*-1,4重合反応を触媒する。

[0097] なお、上記スチレン系単量体とは、ベンゼン環上に置換基を有する置換スチレン、または無置換のスチレンを指し、特に好ましくは無置換のスチレン(すなわち、スチレン)である。置換スチレンの種類は特に限定されないが、以下のものが例示される。

(1) *p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレンなどのアルキル化スチレン、

(2) *p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*m*-ブロモスチレン、*o*-ブロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチルー*p*-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、

(3) *p*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*o*-クロロ

メチルスチレンなどのハロゲン置換アルキル化スチレン、

(4) p-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、o-エトキシスチレンなどのアルコキシ化スチレン

(5) p-カルボキシメチルスチレン、m-カルボキシメチルスチレン、o-カルボキシメチルスチレンなどのカルボキシアルキル化スチレン

(6) p-トリメチルシリルスチレンなどのアルキルシリル化スチレン。

(7) ビニルナフタレンなどの、スチレンを構成するベンゼン環上の置換基同士が閉環した化合物。

[0098] なお、上記触媒組成物 (B 1) は、ブタジエン以外の共役ジエンの位置選択的又は立体選択的な重合反応を行うことも可能である。ここで共役ジエンの種類は特に限定されないが、例えば、鎖状の共役ジエンまたは環状の共役ジエンである。このような共役ジエンの例としては、イソプレン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、およびシクロヘキサジエンなどが挙げられる。

[0099] <連鎖移動剤 (chain suttling agent) >

この例 (1) では、連鎖移動剤を用いる。連鎖移動剤とは、成長重合体鎖を受け取り、再び重合触媒に戻す連鎖移動反応を行うものを指す。連鎖移動剤の種類は特に限定されないが、例えば、トリイソブチルアルミニウム (TIBA)、トリプロピルアルミニウム (TPA)、トリエチルアルミニウム (TEA) 等のトリアルキルアルミニウム系の連鎖移動剤；ジエチル亜鉛；等が挙げられる。中でも、トリイソブチルアルミニウム (TIBA)、トリプロピルアルミニウム (TPA)、トリエチルアルミニウム (TEA) 等のトリアルキルアルミニウム系の連鎖移動剤が好ましい。

[0100] この例 (1) では、連鎖移動剤を用いることで、第一のモノマー (スチレン系単量体) が重合されてなるシンジオタクチックポリスチレン系重合体

ロックと、第二のモノマー（イソプレン及び／又はブタジエン）が重合されてなる *cis*-1,4 ポリイソプレン及び／又はポリブタジエン重合体ブロックとが連結されて、位置制御又は立体制御がなされたブロック多元共重合体が製造される。

[0101] <重合反応>

この例（１）では、重合反応は、触媒組成物（A 1）、触媒組成物（B 1）、スチレン系単量体、イソプレン及び／又はブタジエン、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて行う。反応系中にこれらを供給する順序、方法等は特に限定されない。

[0102] 重合方法は、気相重合法、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、固相重合法などの任意の方法であり得る。溶液重合法による場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であり、重合体材料および触媒を溶解させ得る溶媒であれば特に限定されない。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；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が挙げられる。

[0103] また、生体に対する毒性の低い溶媒が好ましい。具体的には、芳香族炭化水素、特にトルエンが好ましい。溶媒は１種を単独で用いてもよいが、２種以上組み合わせた混合溶媒を用いてもよい。

[0104] 用いられる溶媒の量は任意であるが、本発明に係る触媒組成物（A 1）及び（B 1）に含まれるメタロセン錯体の濃度をそれぞれ 0.1～0.0001 mol/l とする量であることが好ましい。

[0105] 重合反応を行う温度（重合温度）は、重合反応が進行する任意の温度であればよいが、例えば-90℃以上、100℃以下の範囲内で行い得る。重合温度は、例えば、室温近辺、すなわち約 25℃で行なうことができる。

[0106] 重合時間は、例えば、数秒～数時間程度である。重合時間は、例えば、1

時間以下、場合によっては30分以下でよい。

[0107] また、重合反応に供する単量体の量としては、製造する目的の多元重合体に応じて適宜設定できる。例えば、スチレン系単量体は、触媒組成物（A1）を構成するメタロセン錯体に対してモル比で50倍以上、2500倍以下にすることが好ましく、100倍以上、1000倍以下にすることがより好ましい。また、イソプレン及び／又はブタジエンは、触媒組成物（B1）を構成するメタロセン錯体に対してモル比で50倍以上、2500倍以下にすることが好ましく、100倍以上、1000倍以下にすることがより好ましい。スチレン系単量体、ならびにイソプレン及び／又はブタジエンをそれぞれ、メタセロン錯体に対してモル比で2500倍以下の割合において供給することによって、触媒の活性および選択性を好適に維持することができる。そして、スチレン系単量体、ならびにイソプレン及び／又はブタジエンをそれぞれ、メタセロン錯体に対してモル比で50倍以上の割合において供給することによって、ある一定以上の分子量を有するポリマーが得られ、共重合体としての性質が十分に現れる。

[0108] また、重合反応に供する連鎖移動剤の量は、製造する目的の多元重合体に応じて適宜設定できる。例えば、使用される連鎖移動剤の量は、全触媒組成物の合計に対してモル比で、1倍以上で1000倍以下の範囲内であり、2倍以上で100倍以下の範囲内であることが好ましい。

[0109] 重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性（*c i s - 1, 4*）が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体を得られる。

[0110] <得られる多元重合体>

上記の通り、例（1）で得られる多元共重合体は、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む。

[0111] 上記ポリスチレン系ブロックが示すシンジオタクチシティーの一例は、ペ

ンタッド表示において80 r r r r % (例えば、好ましくは85 r r r r %、より好ましくは90 r r r r %、特に好ましくは95 r r r r %、最も好ましくは99 r r r r %) 以上である。これらのシンジオタクチシティーは、本発明のブロック多元重合体のNMR (特に¹³C-NMR) を測定して得られるデータから算出することができる。

[0112] 上記ポリイソプレン系ブロック及び/又はポリブタジエン系ブロック中に占めるcis-1,4構造の割合の一例は、60%以上であり、好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上である。なお、ここにおける%とは、本発明のブロック多元重合体中に占めるポリイソプレン及び/又はポリブタジエン由来の全繰り返し単位を分母とし、cis-1,4構造を取る繰り返し単位を分子として%表示したものである。

[0113] 本発明に係る多元重合体の数平均分子量は特に限定されないが、例えば1以上で10以下の範囲内であり、好ましくは1.1以上で8以下の範囲内であり、さらに好ましくは1.2以上で5以下の範囲内である。

[0114] [3. 本発明に係る多元重合体の製造方法の他の例(2)]

<製造方法の概要>

この例(2)では、第一のモノマーとしてスチレン系単量体を、第二のモノマーとしてイソプレン及び/又はブタジエンを用いる。また、スチレン系単量体同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第一の触媒として、上記の触媒組成物(A1)を用いる。また、イソプレン同士、及び/又は、ブタジエン同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第二の触媒として、後述する触媒組成物(B2)を用いる。

[0115] 触媒組成物(B2)は、イソプレン同士の重合反応、又はブタジエン同士の重合反応を触媒する一方で、これらとスチレン系単量体との重合反応に対する選択性(触媒効果)、及びスチレン系単量体同士の重合反応に対する選択性(触媒効果)は極めて低い(すなわち重合活性に明確な差が見られる)。

[0116] そして、上記触媒組成物(A1)、上記触媒組成物(B2)、スチレン系

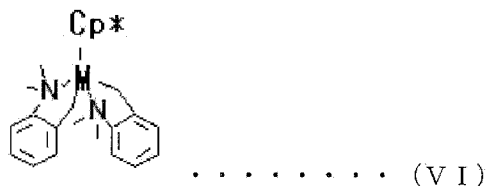
単量体、イソプレン及び／又はブタジエン、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う。重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体を得られる。

[0117] なお、触媒組成物（A 1）、スチレン系単量体（第一のモノマー）、イソプレン及び／又はブタジエン（第二のモノマー）、及び連鎖移動剤は、上記〔2. 本発明に係る多元重合体の製造方法の一例（1）〕欄で説明したものと同一のものを使用することができる。よって、以下の説明では主に触媒組成物（B 2）について説明する。

[0118] <触媒組成物（B 2）>

触媒組成物（B 2）は、1）メタセロン錯体、ならびに、2）非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる。当該メタセロン錯体は、第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、及び、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子Cp*を含み、下記一般式（V I）によってその構造が表される。当該錯体は、好ましくはハーフメタロセン錯体である。

[0119] [化13]



（一般式（V I）のメタセロン錯体）

一般式（V I）中に示す構造において、中心金属M、及び配位子Cp*の定義は、触媒組成物（B 1）を構成するメタロセン錯体と同一であるので、触媒組成物（B 1）の説明が参照される。なお、一般式（V I）中に示す構造は、触媒組成物（B 1）を構成するメタロセン錯体を表す一般式（I）において、Q¹及びQ²が何れもC₂H₂C₆H₄N（C₂H₅）₂-oであり、WがOである

構造と捉えることも出来る。

[0120] 触媒組成物 (B 1) を構成するメタロセン錯体の欄で説明したとおり、上記一般式 (V 1) における配位子 Cp^* は、スチレン系単量体の重合反応を選択的に触媒する能力を低減し、イソプレン同士の重合反応、又はブタジエン同士の重合反応をより選択的に触媒するという観点では、配位子 Cp^* が無置換のシクロペンタジエニル環又は無置換のインデニル環であることが好ましく、無置換のシクロペンタジエニル環がより好ましい。

[0121] 上記一般式 (V 1) に示すメタロセン錯体は、既述の方法、例えば (1) 参考文献：国際公開WO2006/004068パンフレット、(2) 参考文献：日本国公開特許公報 特開2008-222780号、に記載された方法を参照して合成することができる。

[0122] (非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物)

前記したように、触媒組成物 (B 2) はイオン性化合物を含む。ここでイオン性化合物とは、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含む。該イオン性化合物は、前記したメタロセン錯体と組み合わせられることにより、前記メタロセン錯体に重合触媒としての活性を発揮させる。そのメカニズムとして、イオン性化合物が、メタロセン錯体と反応し、カチオン性の錯体 (活性種) を生成させると考えることができる。なお、イオン性化合物は、触媒組成物 (A 1) で説明したものと同一ものを使用することができる。本発明では、触媒組成物 (A 1) と触媒組成物 (B 2) とを同一の反応系に加えて重合反応を行うため、一種類のイオン性化合物 (触媒組成物 (A 1) と (B 2) とで共通のイオン性化合物) を加えるようにすることが好ましい場合がある。

[0123] (触媒組成物 (B 2) における組成比等)

前記の通り、触媒組成物 (B 2) は前記メタロセン錯体とイオン性化合物を含む。触媒組成物 (B 2) において、イオン性化合物のメタロセン錯体に対するモル比率は、錯体とイオン性化合物の種類によって異なる。

[0124] 前記モル比率は、例えば、イオン性化合物がカルボニウムカチオンとホウ

素アニオンからなるもの（例えば $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ）である場合は0.5～1であることが好ましく、MAOなどである場合は300～4000程度であることが好ましい。イオン性化合物と錯体とのモル比率が上記の範囲内であれば、十分にメタロセン錯体を活性化することができ、かつ、イオン性化合物と、重合反応させるべきモノマーとが不所望な反応を起こす虞をより確実に低減することが可能となる。

[0125] 例えば、1) 各構成成分（メタロセン錯体およびイオン性化合物など）を含む組成物を重合反応系中に提供する、あるいは2) 各構成成分を別個に重合反応系中に提供し、反応系中において組成物を構成させることにより、重合触媒組成物として用いることができる。上記1)において、「組成物として提供する」とは、イオン性化合物との反応により活性化されたメタロセン錯体（活性種）を提供することを含む。

[0126] <重合反応>

この例（2）では、重合反応は、触媒組成物（A1）、触媒組成物（B2）、スチレン系単量体、イソプレン及び／又はブタジエン、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて行う。反応系中にこれらを供給する順序、方法等は特に限定されない。

[0127] また、重合方法、溶液重合法の場合に用いる溶媒の種類及び量、重合反応を行う温度（重合温度）、重合時間、重合反応に供する単量体の量、並びに、重合反応に供する連鎖移動剤の量は、上記〔2. 本発明に係る多元重合体の製造方法の一例（1）〕欄で説明したものと同一の条件を適用することが出来る。

[0128] 重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性（*c i s - 1, 4*）が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体を得られる。

[0129] <得られる多元重合体>

上記の通り、例（2）で得られる多元共重合体は、シンジオタクチックな

ポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む。

[0130] 上記ポリスチレン系ブロックが示すシンジオタクチシティーの一例は、ペンタッド表示において80 r r r r % (例えば、好ましくは85 r r r r %、より好ましくは90 r r r r %、特に好ましくは95 r r r r %、最も好ましくは99 r r r r %) 以上である。これらのシンジオタクチシティーは、本発明のブロック多元重合体のNMR (特に¹³C-NMR) を測定して得られるデータから算出することができる。

[0131] 上記ポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロック中に占めるcis-1,4構造の割合の一例は、60%以上であり、好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上である。なお、ここにおける%とは、本発明のブロック多元重合体中に占めるポリイソプレン及び／又はポリブタジエン由来の全繰り返し単位を分母とし、cis-1,4構造を取る繰り返し単位を分子として%表示したものである。

[0132] 本発明に係る多元重合体の数平均分子量は特に限定されないが、例えば1以上で10以下の範囲内であり、好ましくは1.1以上で8以下の範囲内であり、さらに好ましくは1.2以上で5以下の範囲内である。

[0133] [4. 本発明に係る多元重合体の製造方法のさらに他の例(3)]

<製造方法の概要>

この例(3)では、第一のモノマーとしてスチレン系単量体を、第二のモノマーとしてイソプレン及び／又はブタジエンを用いる。また、スチレン系単量体同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第一の触媒として、上記の触媒組成物(A1)を用いる。また、イソプレン同士、及び／又は、ブタジエン同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第二の触媒として、後述する触媒組成物(B3)を用いる。

[0134] 触媒組成物(B3)は、イソプレン同士の重合反応、又はブタジエン同士の重合反応を触媒する一方で、これらとスチレン系単量体との重合反応に対する選択性(触媒効果)、及びスチレン系単量体同士の重合反応に対する選

択性（触媒効果）は極めて低い（すなわち重合活性に明確な差が見られる）。

[0135] そして、上記触媒組成物（A 1）、上記触媒組成物（B 3）、スチレン系単量体、イソプレン及び／又はブタジエン、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う。重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体を得られる。

[0136] なお、触媒組成物（A 1）、スチレン系単量体（第一のモノマー）、イソプレン及び／又はブタジエン（第二のモノマー）、及び連鎖移動剤は、上記〔2. 本発明に係る多元重合体の製造方法の一例（1）〕欄で説明したものと同一のものを使用することができる。よって、以下の説明では主に触媒組成物（B 3）について説明する。

[0137] <触媒組成物（B 3）>

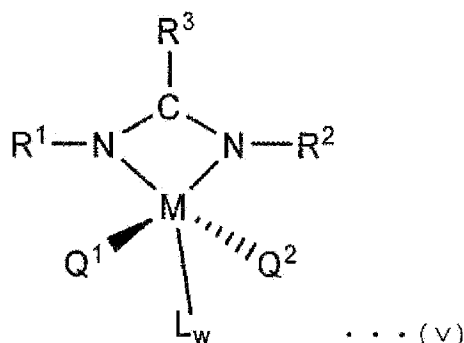
触媒組成物（B 3）は、1）一般式（V）に示す錯体、ならびに、2）非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる。当該錯体は、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）又はプロメチウムPmを除くランタン（La）からルテチウム（Lu）までの希土類元素の何れかである中心金属M；モノアニオン配位子 Q^1 および Q^2 ；ならびにW個（Wは0～3の整数）の中性ルイス塩基L；を含む。

[0138] （一般式（V）に示す錯体）

下記一般式（V）中に示す構造のうち、モノアニオン配位子 Q^1 および Q^2 、及びW個の中性ルイス塩基Lの定義は、触媒組成物（A 1）と同じである。よって、以下の説明では、R 1～R 3、及び中心金属Mについてより詳細に説明する。

[0139]

[化14]



一般式 (V) において、Mは錯体における中心金属である。中心金属Mは、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) 又はプロメチウム Pmを除くランタン (La) からルテチウム (Lu) までの希土類元素の何れかである。本発明で用いる錯体は、重合触媒組成物 (B3) の一構成成分として用いることができるので、中心金属Mは、重合させようとするモノマーの種類などによって適宜選択される。中でも、スカンジウム Sc、イットリウム Y 又はルテチウム Lu が好ましく、特にスカンジウム Sc 又はイットリウム Y が好ましい。

[0140] 一般式 (V) において、R¹及びR²はそれぞれ独立して、アルキル基、置換若しくは無置換のシクロヘキシル基、アリール基又はアラルキル基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等を例示できる。置換のシクロヘキシル基としては、アルキル基を置換基とするシクロヘキシル基、例えばメチルシクロヘキシル基等を例示できる。無置換のアリール基としては、例えばフェニル基を例示でき、置換のアリール基としては、例えばアルキル基を置換基とするフェニル基等を例示できる。無置換のアラルキル基としては、例えばベンジル基を例示でき、置換のアラルキル基としては、例えばアルキル基を置換基とするベンジル基等を例示できる。この中でもアルキル基を置換基とするフェニルが好ましく、特に2,6-ジイソプロピルフェニル基が好ましい。R¹及びR²は同一でも異なってもよいが、R¹及びR²は共にアルキル基を置換基とするフェニル基であることが好ましく、共に2,6-ジイソプロピルフェニル基であ

ることがさらに好ましい。

[0141] 一般式 (V) において、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリーール基又はアラルキル基、脂肪族、芳香族又は環状のアミノ基、若しくはホスフィノ基、ボリル基、アルキル又はアリーールチオ基、アルコキシ又はアリーールオキシ基を示す。この中でもアリーール基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。

[0142] さらに、一般式 (V) に示す錯体は、 R^1 及び R^2 が、共に2, 6-ジイソプロピルフェニル基であり、かつ R^3 がフェニル基である N,N' -ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)ベンズアミジナート(NCN)の構造を有することが好ましい。

[0143] 上記一般式 (V) に示す錯体は、既述の方法、例えば(1)参考文献：日本国公開特許公報 特開2007-238857号、(2)参考文献：日本国公開特許公報 特開2008-222791号、に記載された方法を参照して合成することができる。

[0144] (非配位性のアニオンおよびカチオンからなるイオン性化合物)

前記したように、触媒組成物(B3)はイオン性化合物を含む。ここでイオン性化合物とは、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含む。該イオン性化合物は、前記した錯体と組み合わせられることにより、前記錯体に重合触媒としての活性を発揮させる。そのメカニズムとして、イオン性化合物が、錯体と反応し、カチオン性の錯体(活性種)を生成させると考えることができる。なお、イオン性化合物は、触媒組成物(A1)で説明したものと同一ものを使用することができる。本発明では、触媒組成物(A1)と触媒組成物(B3)とを同一の反応系に加えて重合反応を行うため、一種類のイオン性化合物(触媒組成物(A1)と(B3)とで共通のイオン性化合物)を加えるようにすることが好ましい場合がある。

[0145] (触媒組成物(B3)における組成比等)

前記の通り、触媒組成物(B3)は前記錯体とイオン性化合物を含む。触媒組成物(B3)において、イオン性化合物の錯体に対するモル比率は、錯

体とイオン性化合物の種類によって異なる。

[0146] 前記モル比率は、例えば、イオン性化合物がカルボニウムカチオンとホウ素アニオンからなるもの（例えば $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ）である場合は0.5～1であることが好ましく、MAOなどである場合は300～4000程度であることが好ましい。イオン性化合物と錯体とのモル比率が上記の範囲内であれば、十分に錯体を活性化することができ、かつ、イオン性化合物と、重合反応させるべきモノマーとが不所望な反応を起こす虞をより確実に低減することが可能となる。

[0147] 例えば、1) 各構成成分（錯体およびイオン性化合物など）を含む組成物を重合反応系中に提供する、あるいは2) 各構成成分を別個に重合反応系中に提供し、反応系中において組成物を構成させることにより、重合触媒組成物として用いることができる。上記1)において、「組成物として提供する」とは、イオン性化合物との反応により活性化された錯体（活性種）を提供することを含む。

[0148] <重合反応>

この例（3）では、重合反応は、触媒組成物（A1）、触媒組成物（B3）、スチレン系単量体、イソプレン及び／又はブタジエン、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて行う。反応系中にこれらを供給する順序、方法等は特に限定されない。

[0149] また、重合方法、溶液重合法の場合に用いる溶媒の種類及び量、重合反応を行う温度（重合温度）、重合時間、重合反応に供する単量体の量、並びに、重合反応に供する連鎖移動剤の量は、上記〔2. 本発明に係る多元重合体の製造方法の一例（1）〕欄で説明したものと同一の条件を適用することが出来る。

[0150] 重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体を得られる。ここで、ポリイソプレン系ブロックの位置規則性又は立体規則性は *iso*-3, 4 であ

り、ポリブタジエン系ブロックの位置規則性又は立体規則性は1，2-ブタジエン由来繰り返し単位である（図17も参照のこと）。

[0151] <得られる多元重合体>

上記の通り、例（3）で得られる多元重合体は、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む。

[0152] 上記ポリスチレン系ブロックが示すシンジオタクチシティーの一例は、ペンタッド表示において80 r r r r %（例えば、好ましくは85 r r r r %、より好ましくは90 r r r r %、特に好ましくは95 r r r r %、最も好ましくは99 r r r r %）以上である。これらのシンジオタクチシティーは、本発明のブロック多元重合体のNMR（特に¹³C-NMR）を測定して得られるデータから算出することができる。

[0153] 上記ポリイソプレン系ブロック中に占めるi s o - 3，4構造の割合の一例は、60%以上であり、好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上である。なお、ここにおける%とは、本発明のブロック多元重合体中に占めるポリイソプレン由来の全繰り返し単位を分母とし、i s o - 3，4構造を取る繰り返し単位を分子として%表示したものである。

[0154] 上記ポリブタジエン系ブロック中に占める1，2-ブタジエン由来繰り返し単位の割合の一例は、60%以上であり、好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上である。なお、ここにおける%とは、本発明のブロック多元重合体中に占めるポリブタジエン由来の全繰り返し単位を分母とし、1，2-ブタジエン由来繰り返し単位構造を取る繰り返し単位を分子として%表示したものである。

[0155] 本発明に係る多元重合体の数平均分子量は特に限定されないが、例えば1以上で10以下の範囲内であり、好ましくは1.1以上で8以下の範囲内であり、さらに好ましくは1.2以上で5以下の範囲内である。

[0156] [5. 本発明に係る多元重合体の製造方法のさらに他の例（4）]

この例（4）では、第一のモノマーとしてスチレン系単量体を、第二のモ

ノマーとしてイソプレン及び／又はブタジエンを用いる。

- [0157] また、スチレン系単量体同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第一の触媒として、上記の触媒組成物（A1）、又はアンサーメタロセン系のネオジウム触媒（アンサーネオジモセン触媒）を用いる。アンサーメタロセン系のネオジウム触媒としては、例えば、参考文献J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 (39), 12240に記載のものが挙げられる。これにより、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックが形成される。
- [0158] また、イソプレン同士、及び／又は、ブタジエン同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒する第二の触媒として、当該位置選択的又は立体選択的な重合反応を触媒することが知られている各種メタロセン系の触媒を用いる。各種メタロセン系の触媒としては、例えば、参考文献：特開2004-238637号、参考文献：特開2004-27179号、参考文献：特開2004-27103号、参考文献：特開2003-292513号、参考文献：特開2002-256012号、参考文献：特開2002-187908号、参考文献：特開2002-69117号、参考文献：特開2001-288234号、参考文献：特開2001-64313号、参考文献：特開2000-313710号、等に記載のものが挙げられる。これら参考文献に記載の各種メタロセン触媒は、イソプレン、及びブタジエンが*cis*-1,4構造の繰り返し単位として重合体中に取り込まれるように重合反応を触媒する。
- [0159] そして、上記第一の触媒、第二の触媒、第一のモノマー、第二のモノマー、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行う。重合反応の結果、シンジオタクチックなポリスチレン系ブロックと、所定の位置規則性又は立体規則性が与えられたポリイソプレン系ブロック及び／又はポリブタジエン系ブロックとを含む多元重合体を得られる。
- [0160] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、実施形態に開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0161] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

[0162] [パートA1-1：シンジオタクチックポリスチレン-ブロック-cis-1,4-ポリイソプレンブロック共重合体の合成]

パートA1-1では、以下の実施例1～9に示す通り、カチオン性スカンジウムジアルキル錯体(1)及び(2)を用いた、TIBA又はTPA存在下での、シンジオタクチックポリスチレン-ブロック-cis-1,4-ポリイソプレンブロック共重合体の合成を行った。合成の結果、及び反応条件等は表1に纏めて示した。

[0163] <実施例1>

典型的な重合反応を下記に示す(表1、run1)。グローブボックス中で、25℃において、100mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (36mg, $40\mu\text{mol}$)のトルエン溶液(4mL)を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体(1) : 9.4mg, $20\mu\text{mol}$)及び $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体(2) : 7.1mg, $20\mu\text{mol}$)のトルエン溶液(8mL)に加えた。混合物を室温で2分間かき混ぜて、28mLのトルエン中に1.04g(10mmol)のスチレン及び0.68g(10mmol)のイソプレンを含むモノマー混合物を当該フラスコに加えた。共重合反応を4時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール(400mL)へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60℃で真空乾燥した。

[0164] <実施例2>

典型的な重合反応を下記に示す(表1、run2)。グローブボックス中で、25℃において、100mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (36mg, $40\mu\text{mol}$)のトルエン溶液(4mL)を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体(1) : 9.4mg, $20\mu\text{mol}$)及び $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体(2) : 7.1mg, $20\mu\text{mol}$)のトルエン溶液(8mL)

に加えた。その後、200 μ LのTIBA（ヘキサン中に1 mol/L, A I / S c = 5）を反応混合物に加えて、2分間反応させ、さらに、28 mLのトルエン中に1.04 g（10 mmol）のスチレン及び0.68 g（10 mmol）のイソプレンを含むモノマー混合物を加えた。共重合反応を2時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10 mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール（400 mL）へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60°Cで真空乾燥した。得られた共重合体は、THFを溶剤として用いて、室温で抽出したが、homo-PIはみられなかった。

[0165] <実施例3>

共重合化の手順及び条件（表1、run3）は、TIBAの量を400 μ L（A I / S c = 10）に増やしたこと以外は、実施例2と同様である。

[0166] <実施例4>

共重合化の手順及び条件（表1、run4）は、TIBAの量を800 μ L（A I / S c = 20）に増やしたこと以外は、実施例2と同様である。

[0167] <実施例5>

共重合化の手順及び条件（表1、run5）は、0.52 g（5 mmol）のスチレン及び1.36 g（20 mmol）のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例2と同様である。

[0168] <実施例6>

共重合化の手順及び条件（表1、run6）は、0.52 g（5 mmol）のスチレン及び2.04 g（30 mmol）のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例2と同様である。

[0169] <実施例7>

共重合化の手順及び条件（表1、run7）は、1.04 g（10 mmol）のスチレン及び1.36 g（20 mmol）のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例3と同様である。

[0170] <実施例 8>

共重合化の手順及び条件（表 1、run 8）は、TIBA の代わりに 80 μ L のトリプロピルアルミニウム（TPA, 80 μ mol, ヘキサン中に 1 mol/L, Al/Sc=2）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0171] <実施例 9>

共重合化の手順及び条件（表 1、run 9）は、TPA の量を 200 μ L（Al/Sc=5）に増やしたこと以外は、実施例 8 と同様である。

[0172] [表 1]

表 1. Block copolymerization of styrene with isoprene in the presence of chain shuttling agent. ^a

Run	Cat	CSA/Cat	Monomer b Ip/St	Yield [g]	Conv [%]	sPS/1,4-IP/3,4- IP ^c [mol%]	M_n^d [*10 ⁻³]	M_w/M_n^d	$T_m(T_g)^e$ [°C]
TIBA									
1	1+2	-	250/250	0.48	28	(aPS)13/56/31	13.1	2.82	(-29)
2	1+2	5	250/250	1.72	100	49/49/2	109.4	1.43	271(-59)
3	1+2	10	250/250	1.72	100	48/52/1	99.7	1.76	270(-59)
4	1+2	20	250/250	1.72	100	50/49/1	74.0	1.89	268(-60)
5	1+2	5	500/125	1.88	100	30/66/3	99.3	1.88	270(-57)
6	1+2	5	750/125	2.60	100	21/73/6	141.7	1.90	270(-57)
7	1+2	10	500/250	2.40	100	34/64/2	89.6	2.39	268(-59)
TPA/Cat									
8	1+2	2	250/250	1.72	100	51/48/1	77.7	1.67	271(-59)
9	1+2	5	250/250	1.72	100	51/48/1	19.6	2.41	270(-58)

^a Conditions: Sc (40 μ mol), activator (40 μ mol), toluene = 40ml, T = 25°C; ^b Molar ratio to [Sc]; ^c Molar ratio from the ¹H NMR and ¹³C NMR; ^d M_n and M_w/M_n were determined by GPC using polystyrene standards. ^e Measured by differential scanning calorimeter (DSC).

図 1 に、表 1 の run 1（連鎖移動剤なし：no CSA）及び run 2（TIBA/Sc=5）の GPC のグラフを示す。図 2 に、表 1 の run 1（連鎖移動剤なし：no CSA）及び run 8（TPA/Sc=2）の GPC のグラフを示す。図 3 に、表 1 の run 1（連鎖移動剤なし）の ¹H NMR スペクトルを示す。図 4 に、表 1 の run 2（TIBA/Sc=5）の ¹H NMR スペクトルを示す。図 5 に、表

1のrun2 (TIBA/Sc=5) の¹³C NMRスペクトルを示す。図6に、ブロック共重合体 (表1のrun3) のDSCカーブを示す。

[0173] [パートA1-2: シンジオタクチックポリスチレン-ブロック-cis-1,4-ポリイソプレンブロック共重合体の合成]

パートA1-2では、以下の実施例1~5に示す通り、カチオン性スカンジウムジアルキル錯体(1)、及びスカンジウムアミノベンジル錯体(3)を用いた、TIBA又はTPA存在下での、シンジオタクチックポリスチレン-ブロック-1,4-ポリイソプレンブロック共重合体の合成を行った。合成の結果、及び反応条件等は表2に纏めて示した。

[0174] <合成例: 上記スカンジウムアミノベンジル錯体(3)の合成>

グローブボックス内で、テフロン(登録商標)コックつきのシュレンク管中で、 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_3$ (1.792 g, 4.000 mmol)のTHF溶液(12 mL)を、 C_5H_6 (0.317 g, 4.800 mmol)のTHF溶液(6 mL)に添加した。このシュレンク管を外部に取り出して、40°Cで1時間加熱した。減圧条件下で溶媒を取り除いた。得られた残留物をヘキサン抽出した。濃縮した-30°Cのヘキサン溶液中から、上記錯体(3) ($\text{CpSc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-o})_2$)の黄色結晶が得られた(1.226 g, 81% yield)。

¹H NMR (C_6D_6 , 50 °C): 1.47 (s, 4H, CH_2), 2.32 (s, 12H, NMe_2), 5.79 (s, 5H, C_5H_5), 6.73 (2H, aryl), 6.82 (2H, aryl), 7.05 (4H, aryl). ¹³C NMR (C_6D_6 , 25 °C): 44.5 (CH_2), 46.6 (NMe_2), 112.2, 117.2, 120.9, 127.2, 130.1, 144.0, 145.71 (aromatics and Cp ring carbons). Anal. Calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{ScN}_2$: C 72.99; H 7.72; N 7.40. Found: C 73.44; H 7.75; N 7.45.

<実施例1>

典型的な重合反応を下記に示す(表2、run1)。グローブボックス中で、25°Cにおいて、100 mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (36 mg, 40 μmol)のトルエン溶液(4 mL)を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体(1): 9.4 mg, 20 μmol)及び $\text{CpSc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-o})_2$ (錯体(3): 7.6 mg, 20 μmol)のトルエン溶液(8 mL)に加え

た。混合物を室温で2分間かき混ぜて、28 mLのトルエン中に1.04 g (10 mmol)のスチレン及び0.68 g (10 mmol)のイソプレンを含むモノマー混合物を当該フラスコに加えた。共重合反応を4時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10 mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール(400 mL)へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60°Cで真空乾燥した。

[0175] <実施例2>

典型的な重合反応を下記に示す(表2、run 2)。グローブボックス中で、25°Cにおいて、100 mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (36 mg, 40 μmol)のトルエン溶液(4 mL)を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})(1)$ (9.4 mg, 20 μmol)及び $\text{CpSc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-o})_2(3)$ (7.6 mg, 20 μmol)のトルエン溶液(8 mL)に加えた。その後、200 μL のTIBA(ヘキサン中に1 mol/L, Al/Sc=5)を反応混合物に加えて、2分間反応させ、28 mLのトルエンに、0.52 g (5 mmol)のスチレン及び0.68 g (10 mmol)のイソプレンを含むモノマー混合物をさらに加えた。共重合反応を2時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10 mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール(400 mL)へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60°Cで真空乾燥した。得られた共重合体は、THFを溶剤として用いて、室温で抽出したが、homo-PIはみられなかった。

[0176] <実施例3>

共重合化の手順及び条件(表2、run 3)は、TIBAの量を400 μL (Al/Sc=10)に増やしたこと、並びに1.04 g (10 mmol)のスチレン及び0.68 g (10 mmol)のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例2と同様である。

[0177] <実施例4>

共重合化の手順及び条件（表2、run 4）は、TIBAの量を400 μ L（Al/Sc=10）に増やしたこと以外は、実施例2と同様である。

[0178] <実施例5>

共重合化の手順及び条件（表2、run 5）は、TIBAの量を400 μ L（Al/Sc=10）に増やしたこと、並びに0.52 g（5 mmol）のスチレン及び1.36 g（20 mmol）のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例2と同様である。

[0179] [表2]

表 2. Block copolymerization of styrene with isoprene in the presence of TIBA. ^a

Run	Cat.	TIBA/Cat.	Monomer ^b IP/St	Yield [g]	Conv. [%]	sPS/1,4-IP/3,4- IP ^c [mol%]	M_n^d [*10 ⁻³]	PDI ^d	$T_m(T_g)^e$ [°C]
1	1+3	-	250/250	1.51	84	45/43/12	101.7	2.05	266(-51,9)
2	1+3	5	250/125	1.19	100	36/62/2	103.6	1.69	272(-59)
3	1+3	10	250/250	1.82	100	50/48/2	109.2	1.61	266(-51,9)
4	1+3	10	250/125	1.24	100	33/64/3	86.8	1.82	269(-58)
5	1+3	10	500/125	1.81	94	19/76/5	99.7	2.58	268(-59)

^a Conditions: Sc (40 μ mol), activator (40 μ mol), toluene = 40ml, T = 25°C; ^b Molar ratio to [Sc]; ^c Molar ratio from the ¹H NMR and ¹³C NMR; ^d M_n and PDI (M_w/M_n) were determined by GPC using polystyrene standards. ^e Measured by differential scanning calorimeter (DSC).

図7に、表2のrun 1（連鎖移動剤なし）のGPCのグラフを示す。図8に、表2のrun 2（TIBA/Sc=5）のGPCのグラフを示す。図9に、表2のrun 1（連鎖移動剤なし）の¹H NMRスペクトルを示す。図10に、表2のrun 2（TIBA/Sc=5, IP/St=2）の¹H NMRスペクトルを示す。

[0180] [パートB：シンジオタクチックポリスチレン-ブロッカー-3，4-ポリイソプレンブロック共重合体の合成]

パートBでは、以下の実施例1～7に示す通り、カチオン性スカンジウムアルキル錯体（1）及び（4）を用いた、TIBA又はTPA存在下での、シンジオタクチックポリスチレン-ブロッカー-3，4-ポリイソプレンブロック共重合体の合成を行った。合成の結果、及び反応条件等は表3に纏めて示した。

[0181] <実施例1>

典型的な重合反応を下記に示す（表3、run 1）。グローブボックス中

で、25℃において、100 mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (36 mg, 40 μmol) のトルエン溶液 (4 mL) を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体 (1) : 9.4 mg, 20 μmol) 及び $(\text{NCN}^{\text{dipp}})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体 (4), $\text{NCN}^{\text{dipp}} = \text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{iPr}_{2,6})_2$) (14 mg, 20 μmol) のトルエン溶液 (8 mL) に加えた。混合物を室温で2分間かき混ぜて、28 mLのトルエン中に1.04 g (10 mmol) のスチレン及び0.68 g (10 mmol) のイソプレンを含むモノマー混合物を当該フラスコに加えた。共重合反応を4時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10 mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール (400 mL) へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60℃で真空乾燥した。

[0182] <実施例2>

典型的な重合反応を下記に示す (表3、run 2)。グローブボックス中で、25℃において、100 mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (36 mg, 40 μmol) のトルエン溶液 (4 mL) を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体 (1) : 9.4 mg, 20 μmol) 及び $(\text{NCN}^{\text{dipp}})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体 (4) : 14 mg, 20 μmol) のトルエン溶液 (8 mL) に加えた。その後、200 μL の TIBA (ヘキサン中に1 mol/L, $\text{Al}/\text{Sc} = 5$) を反応混合物に加えて、2分間反応させ、28 mLのトルエン中に1.04 g (10 mmol) のスチレン及び0.68 g (10 mmol) のイソプレンを含むモノマー混合物をさらに加えた。共重合反応を2時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10 mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール (400 mL) へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60℃で真空乾燥した。得られた共重合体は、THFを溶剤として用いて、室温で抽出したが、*homo-PI* はみられなかった。

[0183] <実施例3>

共重合化の手順及び条件 (表3、run 3) は、TIBAの量を400 μ

L (A I / S c = 1 0) に増やしたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0184] <実施例 4>

共重合化の手順及び条件 (表 3、run 4) は、1.04 g (10 mmol) のスチレン及び 1.36 g (20 mmol) のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例 3 と同様である。

[0185] <実施例 5>

共重合化の手順及び条件 (表 3、run 5) は、TIBA の量を 800 μ L (A I / S c = 2 0) に増やしたこと、並びに 1.04 g (10 mmol) のスチレン及び 1.36 g (20 mmol) のイソプレンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0186] <実施例 6>

共重合化の手順及び条件 (表 3、run 6) は、TIBA の代わりに 80 μ L のトリプロピルアルミニウム (TPA, 80 μ mol, ヘキサン中に 1 mol/L, A I / S c = 2) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0187] <実施例 7>

共重合化の手順及び条件 (表 3、run 7) は、TPA の量を 200 μ L (A I / S c = 5) に増やしたこと以外は、実施例 6 と同様である。

[0188] [表 3]

表 3. Block copolymerization of styrene with isoprene in the presence of chain shuttling agent. ^a

Run	Cat	CSA/Cat	Monomer Ip/St	Yield [g]	Conv [%]	sPS/1,4-IP/3,4-IP ^c [mol%]	M_n^d [*10 ⁻³]	M_w/M_n^d	$T_m(T_g)^e$ [°C]
TIBA									
1	1+2	-	250/250	1.62	94	50/12/38	63.01	2.03	253(17)
2	1+2	5	250/250	1.72	100	51/3/46	67.2	1.79	263(22)
3	1+2	10	250/250	1.72	100	50/3/47	23.8	1.68	263(35)
4	1+2	10	500/250	2.38	99	33/4/63	27.5	2.27	266(40)
5	1+2	20	500/250	2.24	93	35/3/62	18.0	1.85	266(36)
TPA/Cat									
6	1+2	2	250/250	1.72	100	51/10/39	37.8	2.75	263(12)
7	1+2	5	250/250	1.72	100	51/4/45	17.4	3.46	263(11)

^a Conditions: Sc (40 μ mol), activator (40 μ mol), toluene = 40ml, T = 25°C; ^b Molar ratio to [Sc]; ^c Molar ratio from the ¹H NMR and ¹³C NMR; ^d M_n and M_w/M_n were determined by GPC using polystyrene standards. ^e Measured by differential scanning calorimeter (DSC).

図11に、表3のrun1（連鎖移動剤なし）の¹H NMRスペクトルを示す。図12に、表3のrun3（TIBA/Sc=10）の¹H NMRスペクトルを示す。図13に、表3のrun7（TPA/Sc=5）の¹H NMRスペクトルを示す。

[0189] [パートC：シンジオタクチックポリスチレン-ブロック-1, 4-ポリイソプレン-ブロック-1, 4-ポリブタジエンブロック共重合体等の合成]

パートCでは、以下の実施例1～7に示す通り、カチオン性スカンジウムジアルキル錯体（1）及び（2）を用いた、TIBA存在下での、シンジオタクチックポリスチレン-ブロック-1, 4-ポリイソプレン-ブロック-1, 4-ポリブタジエンブロック共重合体及びシンジオタクチックポリスチレン-ブロック-3, 4-ポリイソプレン-ブロック-1, 2-ポリブタジエンの合成を行った。合成の結果、及び反応条件等は表4に纏めて示した。

[0190] <実施例1>

典型的な重合反応を下記に示す（表4、run1）。グローブボックス中で、25℃において、100mLのフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ （36mg，40μmol）のトルエン溶液（4mL）を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ （錯体（1）：9.4mg，20μmol）及び $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ （錯体（2）：7.1mg，20μmol）のトルエン溶液（8mL）に加えた。混合物を室温で2分間かき混ぜて、48mLのトルエン中に1.04g（10mmol）のスチレン、0.68g（10mmol）のイソプレン、及び0.54g（10mmol）のブタジエンを含むモノマー混合物を当該フラスコに加えた。共重合反応を0.5時間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために10mLのメタノールを加えた。当該混合物をメタノール（400mL）へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60℃で真空乾燥した。

[0191] <実施例 2>

典型的な重合反応を下記に示す（表 4、run 2）。グローブボックス中で、25℃において、100 mL のフラスコ中で、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ （36 mg，40 μmol ）のトルエン溶液（4 mL）を、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ （錯体（1））：9.4 mg，20 μmol ）及び $(\text{NCN}^{\text{dipp}})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ （錯体（4））：14 mg，20 μmol ）のトルエン溶液（8 mL）に加えた。その後、200 μL の TIBA（ヘキサン中に 1 mol/L，Al/Sc = 5）を反応混合物に加えて、2 分間反応させ、48 mL のトルエン中に 1.04 g（10 mmol）のスチレン、0.68 g（10 mmol）のイソプレン、及び 0.54 g（10 mmol）のブタジエンを含むモノマー混合物をさらに加えた。共重合反応を 5 分間行い、フラスコをグローブボックスから取り出し、重合反応を終了するために 10 mL のメタノールを加えた。当該混合物をメタノール（400 mL）へ注いで、ポリマー産物を沈殿させた。ろ過してポリマーを回収し、一定の重量になるまで、60℃で真空乾燥した。得られた共重合体は、THF を溶剤として用いて、室温で抽出したが、homo-PI はみられなかった。

[0192] <実施例 3>

共重合化の手順及び条件（表 4、run 3）は、TIBA の量を 400 μL （Al/Sc = 10）に増やしたこと及び重合化を 10 分間にしたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0193] <実施例 4>

共重合化の手順及び条件（表 4、run 4）は、1.04 g（10 mmol）のスチレン、0.68 g（10 mmol）のイソプレン、及び 1.14 g（20 mmol）のブタジエンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例 3 と同様である。

[0194] <実施例 5>

共重合化の手順及び条件（表 4、run 5）は、1.04 g（10 mmol）のスチレン、1.36 g（20 mmol）のイソプレン、及び 0.57

g (10 mmol) のブタジエンを含むモノマー混合物を用いたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0195] <実施例 6>

共重合化の手順及び条件 (表 4、run 6) は、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体 (1)) : 9.4 mg, 20 μmol) 及び $(\text{NCN}^{\text{dipp}})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (錯体 (4)), $\text{NCN}^{\text{dipp}} = \text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{iPr}_2\text{-2,6})_2$ (14 mg, 20 μmol) で構成された触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様である。

[0196] <実施例 7>

共重合化の手順及び条件 (表 4、run 7) は、錯体 (1) (9.4 mg, 20 μmol) 及び錯体 (4) ($\text{NCN}^{\text{dipp}} = \text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{iPr}_2\text{-2,6})_2$) (14 mg, 20 μmol) で構成された触媒を用いたこと、並びに重合化を 30 分間にしたこと以外は、実施例 2 と同様である。

[0197] [表 4]

表 4. Block copolymerization of styrene with isoprene and butadiene in the presence of TIBA.^a

Run	Cat	Monomer ^b St/IP/BD	Al/[Sc]	Time [min]	Conv. [%]	M_n^c [kg/mol]	PDI ^c	sPS/1,4-PI/3,4-PI/1,4-PB/1,2-PB ^d	$T_m(T_g)^e$ [°C]
1	1+2	500/500/500	0	30	30	92.6	1.52	(aPS)2/22/6/65/5	(-82, -21)
2	1+2	500/500/500	5	10	100	166.8	1.38	34/32/1/32/1	267 (-77)
3	1+2	500/500/500	10	10	100	94.4	1.50	34/32/1/32/1	266 (-76)
4	1+2	500/500/1000	5	10	100	134.6	1.69	25/24/1/49/1	270 (-72)
5	1+2	500/1000/500	5	10	100	136.2	1.91	25/48/2/24/1	270 (-88)
6	1+4	500/500/500	0	30	31	77.5	1.59	(aPS)1/2/17/14/66	(1)
7	1+4	500/500/500	5	30	100	71.8	2.47	34/4/29/5/28	265 (5)

^a Conditions: Sc (40 μmol), activator (40 μmol), toluene = 60ml, T = 25°C; ^b Molar ratio to [Sc]; ^c M_n and PDI (M_w/M_n) were determined by GPC using polystyrene standards. ^d Molar ratio from the ¹³C NMR; ^e Measured by differential scanning calorimeter (DSC).

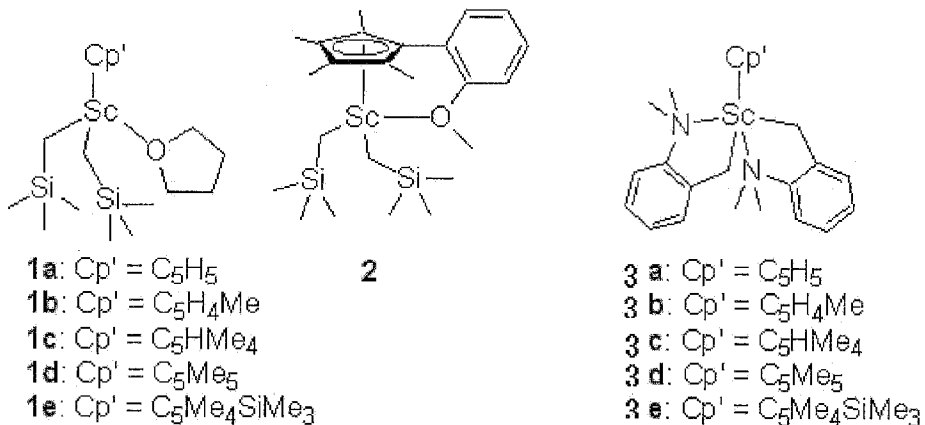
図 1 4 に、表 4 の run 2 (TIBA/Sc=5) の GPC のグラフを示す。図 1 5 に、表 4 の run 2 (TIBA/Sc=5) の ¹³C NMR スペクトルを示す。図 1 6 に、表 4 の run 4 の ¹³C NMR スペクトルを示す。

[0198] なお、図17に上記実施例に用いたカチオン性スカンジウムジアルキル錯体(1)、(2)、(4)、及びスカンジウムアミノベンジル錯体(3)の構造式、その一般反応、及び実施例の反応を示した。同図中で、錯体1、2、4は、順にカチオン性スカンジウムジアルキル錯体(1)、(2)、(4)に対応し、錯体3は、スカンジウムアミノベンジル錯体(3)に相当する。

[0199] [参考例：配位子の構造がポリスチレンの立体規則性に与える影響の考察]

<様々な触媒を用いたスチレンの単独重合>

[0200] [化15]



上記の金属錯体(ハーフサンドイッチスカンジウムジアルキル錯体)1a~1e、2、3a~3eを用いてスチレンの単独重合を行い、その代表的な結果を表5に示した。なお、単独重合の反応条件の概要は表5の末尾に示す通りであった。

[0201]

[表5]

表5：スチレン単独重合

Run	Cat.	Time(min)	Yield(%)	Activity ^b	sPS/% ^c	$M_n(\times 10^4)^d$	M_w/M_n^d	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
1	–	240	70	12	0	0.1	3.84	62	–
2	1a	240	9	1.1	0	0.7	2.08	94	94
3	1b	240	20	2.6	0	1.3	1.76	92	–
4	1c	120	92	24	100	9.7	1.57	–	269
5	1d	1	96	3000	100	8.9	1.29	–	271
6	1e	1	100	3125	100	9.8	1.25	–	274
7	2	1	100	3125	100	9.8	1.25	–	274
8	3a	35	73	65	0	4.1	2.10	94	–
9	3b	35	94	84	trace	4.6	2.04	–	230
10	3c	25	95	119	100	6.8	2.46	–	271
11	3d	1	100	3125	100	24.3	1.69	–	271
12	3e	1	100	3125	100	25.2	1.53	–	271

^a Conditions: Sc, 25 μmol ; $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 25 μmol ; styrene, 12.5 mmol; toluene, 8 mL; 25 $^{\circ}\text{C}$. ^b Given in kg of polymer/(mol-Sc·h). ^c sPS = syndiotactic polystyrene. ^d Determined by GPC in 1,2-dichlorobenzene at 145 $^{\circ}\text{C}$ against polystyrene standard. ^e Determined by DSC.

反応系に $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ のみを添加して金属錯体は加えなかった場合、分子量が小さい($M_n = 1000$)アタクチックなポリスチレンが得られ、その分子量分布は非常にブロードであった($M_w/M_n = 3.84$) (表5, Run 1)。

[0202] THFを含み、かつ配位子Cp¹が相対的に小さいという点で類似した構造を示す金属錯体1 a及び1 bを用いた場合、アタクチックなポリスチレンが得られた(表5, Run 2及び3)。また、ポリスチレン合成に関する触媒活性は低かった。

[0203] THFを含まないが、やはり配位子Cp¹が相対的に小さい金属錯体3 a及び3 bを用いた場合、配位子Cp¹が金属錯体1 a及び1 bと同じであるにも関わらず、同じ反応条件下で、ポリスチレン合成に関する触媒活性はやや高かった。しかしながら、得られたポリスチレンはやはりアタクチックなものであった(表5, Run 8及び9)。

[0204] 一方、配位子Cp¹が大きくなってその立体障害の影響が大きくなるに従い、ポリスチレン合成に関する触媒活性が非常に高くなり、かつシンジオタクチックな立体構造に対する選択性が格段に高くなった。特に、金属錯体1 d、1 e、3 d及び3 eはその触媒活性及び立体選択性の観点から、シンジオタクチックポリスチレンの合成に特に好適であることが明らかになった(表5, Run 4～6, Run 10～12も参照)。

[0205] また、メトキシフェニル結合型の金属錯体2も、同じ反応条件下で、ポリ

スチレン合成に関する触媒活性が非常に高く、かつシンジオタクチックな立体構造に対する選択性が格段に高かった。

[0206] なお、データを示さないが、イソプレン又はブタジエンに対する反応性は金属錯体 1 a、1 b、3 a、3 b がより優れており、所定の位置規則性又は立体規則性を与える重合体を得られる。

[0207] <金属錯体の調製例>

上記金属錯体 3 b ((C₅H₄Me)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂) の調製は以下の通り行った。

[0208] グローブボックス内で、テフロン（登録商標）コックつきのシュレンク管中で、Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃ (1.792 g, 4.000 mmol) の THF 溶液 (12 mL) を、C₅H₅Me (0.317 g, 4.800 mmol) の THF 溶液 (6 mL) に添加した。このシュレンク管を外部に取り出して、40 °C で 2 時間加熱した。減圧条件下で溶媒を取り除いた。得られた残留物をヘキサン抽出した。濃縮した -30 °C のヘキサン溶液中から、上記錯体 3 b ((C₅H₄Me)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂) の黄色結晶が得られた (1.255 g, 80% yield)。

¹H NMR (C₆D₆, 50 °C): 1.43 (s, 4H, CH₂), 2.08 (s, 3H, C₅H₄Me), 2.34 (s, 12H, NMe₂), 5.26 (s, 2H, C₅H₄Me), 5.82 (t, 2H, C₅H₄Me), 6.73 (2H, aryl), 6.85 (2H, aryl), 7.05 (4H, aryl). ¹³C NMR (C₆D₆, 25 °C): 14.9 (C₅H₄Me), 45.0 (CH₂), 46.8 (NMe₂), 112.4, 117.2, 120.9, 124.1, 126.9, 130.1, 144.0, 146.0 (aromatics and Cp ring carbons). Anal. Calcd. for C₂₄H₃₁ScN₂: C 73.45; H 7.96; N 7.14. Found: C 73.50; H 7.95; N 7.23.

産業上の利用可能性

[0209] 本発明によれば、高度に位置制御又は立体制御がなされた多元重合体、及びその製造方法が提供される。

請求の範囲

[請求項1] 第一のモノマー由来の繰り返し単位と、第一のモノマーとは異なる第二のモノマー由来の繰り返し単位とを含んでなる多元重合体の製造方法であって、

上記第一のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を、上記第二のモノマー同士の重合反応及び上記第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応より選択的に触媒する第一の触媒と、

上記第二のモノマー同士の位置選択的又は立体選択的な重合反応を、上記第一のモノマー同士の重合反応及び上記第一のモノマーと第二のモノマーとの重合反応より選択的に触媒する第二の触媒とを用い、

上記第一の触媒、上記第二の触媒、上記第一のモノマー、上記第二のモノマー、及び連鎖移動剤を同一の反応系中に存在させて重合反応を行うことを特徴とする多元重合体の製造方法。

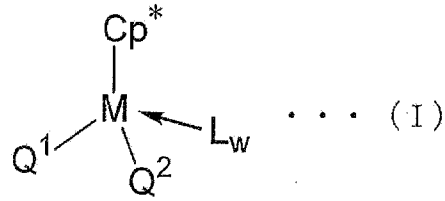
[請求項2] 上記第一のモノマーがスチレン系単量体であり、上記第二のモノマーがイソプレン又はブタジエンであることを特徴とする請求項1に記載の多元重合体の製造方法。

[請求項3] 上記第一の触媒が、

(1) 第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子C_p*、モノアニオン配位子Q¹およびQ²、ならびにW個(Wは0~3の整数)の中性ルイス塩基Lを含む、一般式(1)で表されるメタロセン錯体、および、

(2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物であることを特徴とする請求項2に記載の多元重合体の製造方法。

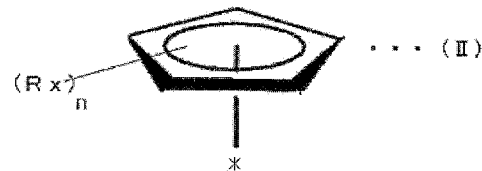
[化1]



(一般式 (I))における配位子C p*は、置換基を有するシクロペンタジエニル環、置換又は無置換のフルオレニル環、置換又は無置換のオクタヒドロフルオレニル環、及び、置換基を有するインデニル環からなる群より選択される何れかであり、

C p*が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式 (I I) で表されるものであり、

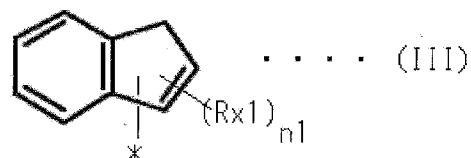
[化2]



一般式 (I I) 中で、R xは、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数1～20のヒドロカルビル基、又は炭素数1～20のヒドロカルビル基が置換したメタロイド基を指し、*はMとの結合を表し、nは3～5の整数である。また、一般式 (I I) 中に示すシクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子の一つは、第14族原子(但し、炭素原子及び鉛原子は除く)又は第15族原子により置換されていてもよい。

C p*が置換基を有するインデニル環の場合は、下記一般式 (I I I) で表されるものである。

[化3]



一般式 (I I I) 中で、 $R \times 1$ は、インデニル環の 5 員環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基、又は炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基が置換したメタロイド基を指し、* は M との結合を表し、 n_1 は 1 ~ 3 の整数である。)

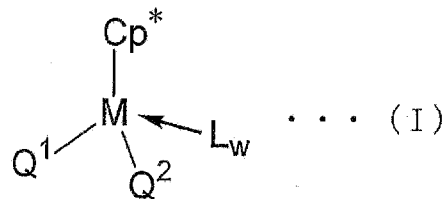
[請求項4]

上記第二の触媒が、

(1) 第 3 族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属 M、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子 Cp^* 、モノアニオン配位子 Q^1 および Q^2 、ならびに W 個 (W は 0 ~ 3 の整数) の中性ルイス塩基 L を含む、一般式 (I) で表されるメタロセン錯体、および

(2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の多元重合体の製造方法。

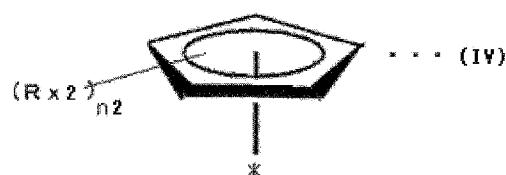
[化4]



(一般式 (I) における配位子 Cp^* は、置換又は無置換のシクロペンタジエニル環、及び、無置換のインデニル環からなる群より選択される何れかであり、

Cp^* が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式 (IV) で表されるものであり、

[化5]



一般式 (IV) 中で、 $R \times 2$ は、シクロペンタジエニル環の骨格を構

成する炭素原子に結合する、炭素数 1～3 のヒドロカルビル基を指し、* は M との結合を表し、 n_2 は 1～2 の整数である。）

[請求項5]

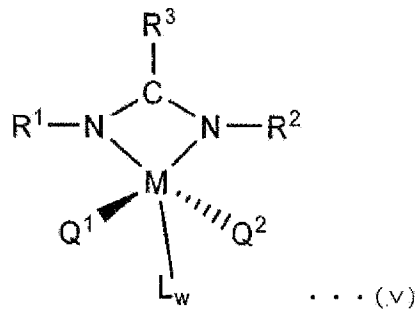
上記第二の触媒が、

(1) 一般式 (V) で表される錯体、および

(2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物

を含んでいる触媒組成物であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の多元重合体の製造方法。

[化6]



(一般式 (V) において、

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、アルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又はアラルキル基を示し、

R^3 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はアラルキル基、脂肪族、芳香族又は環状のアミノ基、若しくはホスフィノ基、ボリル基、アルキル又はアリールチオ基、アルコキシ又はアリールオキシ基を示し、

M は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) 又はプロメチウム Pm を除くランタン (La) からルテチウム (Lu) までの希土類元素の何れかを示し、

Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立して、モノアニオン性配位子を示し、

L は中性ルイス塩基を示し、w は 0～3 の整数を示す。）

[請求項6]

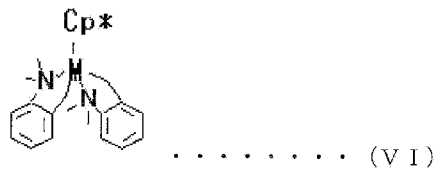
上記一般式 (V) における R^1 及び R^2 が 2, 6-ジイソプロピルフェニル基を示し、 R^3 がフェニル基を示すことを特徴とする、請求項 5 に記載の多元重合体の製造方法。

[請求項7] 上記第二の触媒が、

(1) 第3族金属原子またはランタノイド金属原子である中心金属M、及び、該中心金属に結合した置換または無置換のシクロペンタジエニル誘導体を含む配位子Cp*を含む、一般式(VI)で表される錯体、および

(2) 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を含んでいる触媒組成物であることを特徴とする請求項2又は3に記載の多元重合体の製造方法。

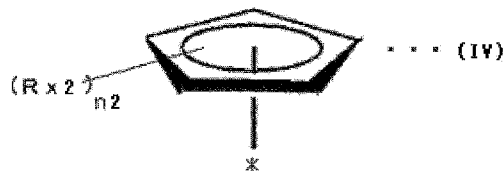
[化7]



(一般式(VI)における配位子Cp*は、置換又は無置換のシクロペンタジエニル環、及び、無置換のインデニル環からなる群より選択される何れかであり、

Cp*が置換基を有するシクロペンタジエニル環の場合は、下記一般式(IV)で表されるものであり、

[化8]



一般式(IV)中で、R x 2は、シクロペンタジエニル環の骨格を構成する炭素原子に結合する、炭素数1~3のヒドロカルビル基を指し、*はMとの結合を表し、n2は1~2の整数である。))

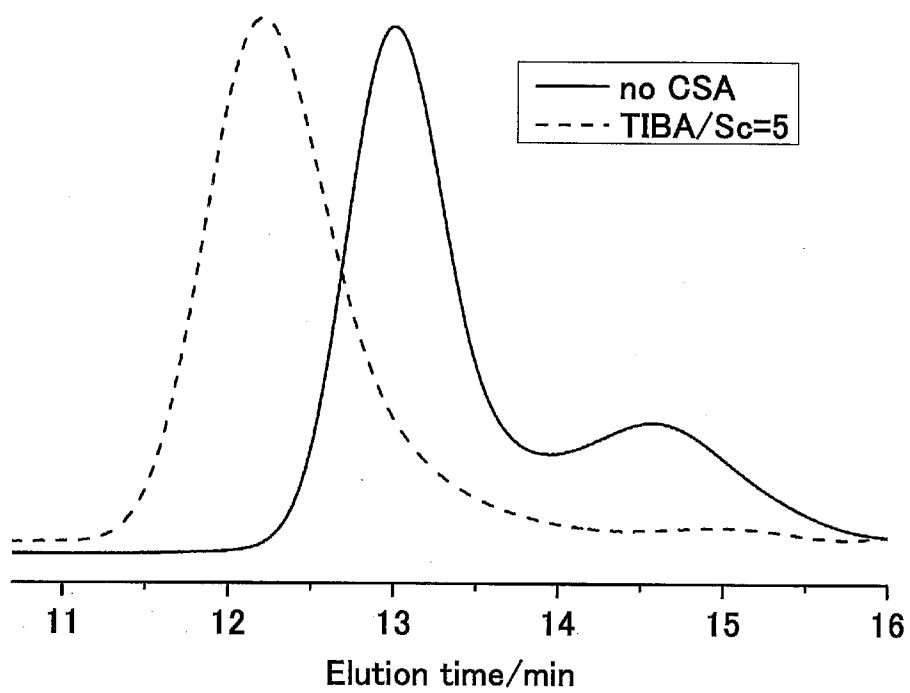
[請求項8] 上記中心金属Mがスカンジウム(Sc)またはイットリウム(Y)である、請求項3~7の何れか一項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記中心金属Mがスカンジウム(Sc)である、請求項8に記載の

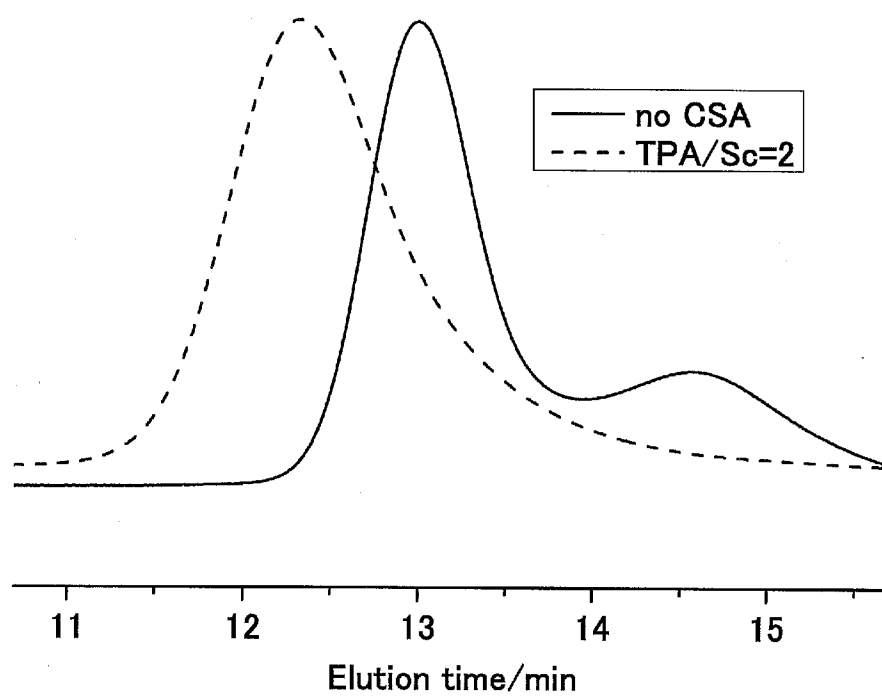
製造方法。

- [請求項10] 上記Q¹およびQ²が、それぞれ独立してトリアルキルシリル基である、請求項3～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項11] 上記中性ルイス塩基Lは、テトラヒドロフランである、請求項3～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項12] 上記スチレン系単量体が重合されてなる重合体ブロックは、その側鎖においてシンジオタクチックな立体規則性を有する芳香族基を含んでおり、そのシンジオタクチシティが80 r r r r %以上であることを特徴とする請求項2～11のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項13] 上記スチレン系単量体が重合されてなる重合体ブロックが、ポリ（アルキル化）スチレンまたはポリビニルナフタレンであることを特徴とする請求項2～12のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項14] 上記連鎖移動剤はトリアルキルアルミニウムであることを特徴とする請求項2～13のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項15] 請求項1～14の何れか一項に記載の製造方法により製造される多元重合体であって、上記第一のモノマーが重合されてなる第一の重合体ブロックと、上記第二のモノマーが重合されてなる第二の重合体ブロックとを含み、第一の重合体ブロック及び第二の重合体ブロックは何れも所定の位置規則性又は立体規則性を有することを特徴とする多元重合体。

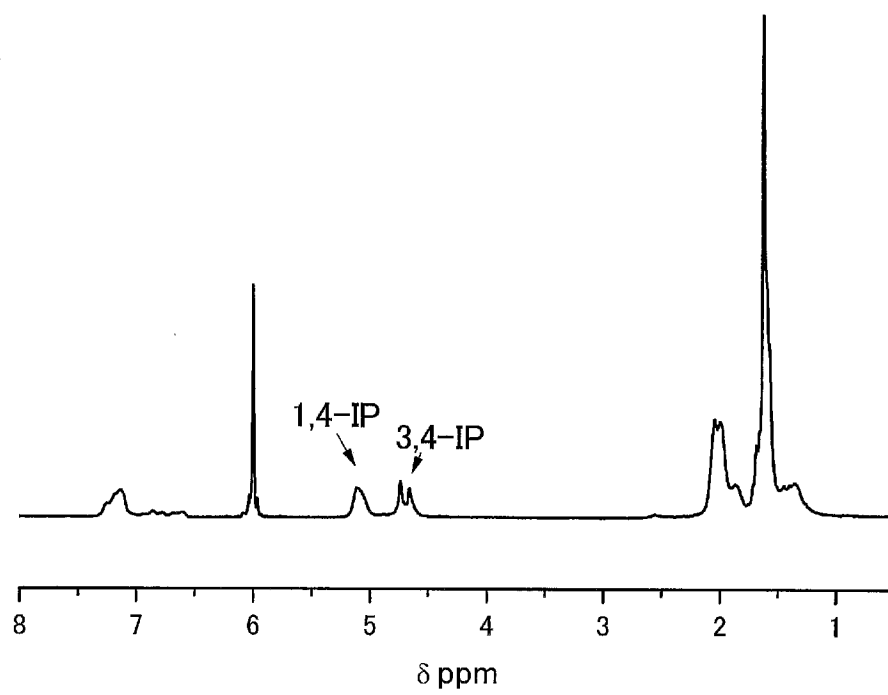
[図1]



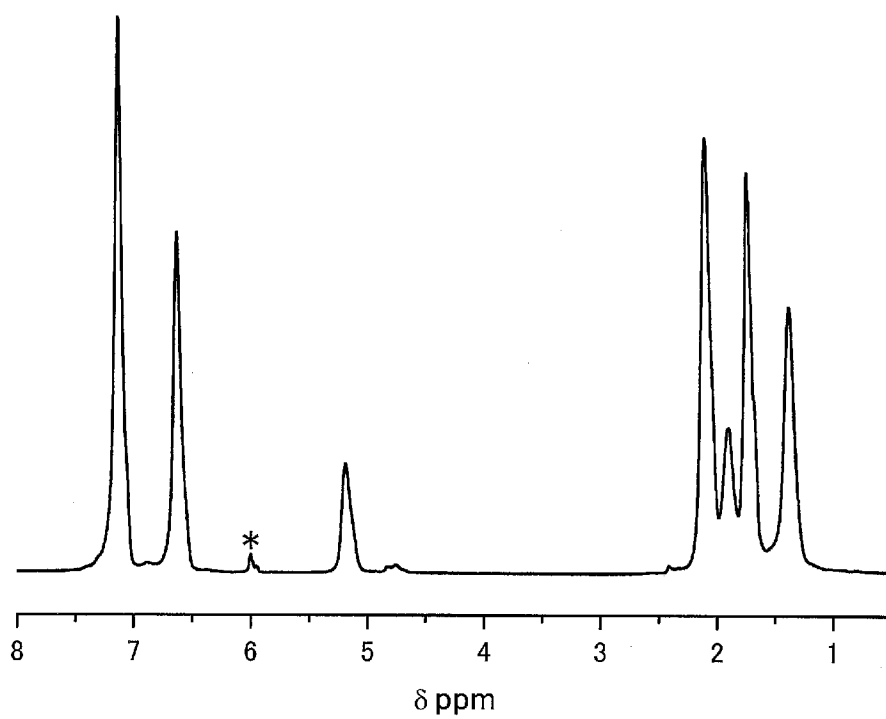
[図2]



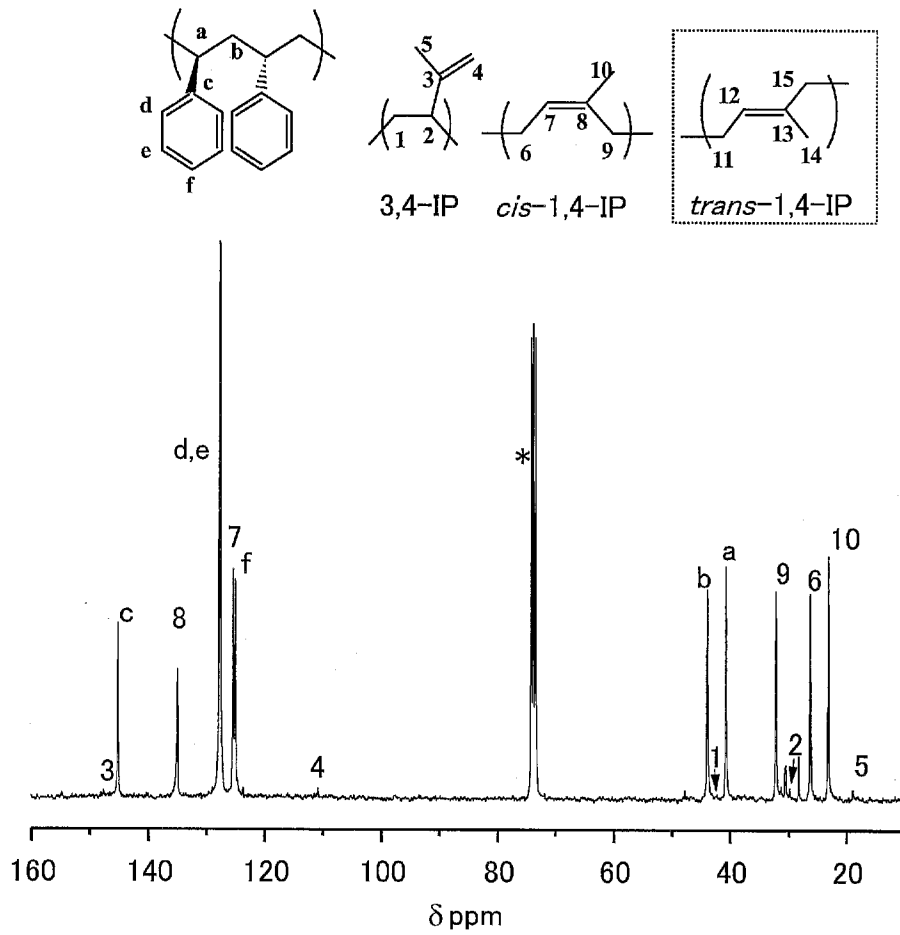
[圖3]



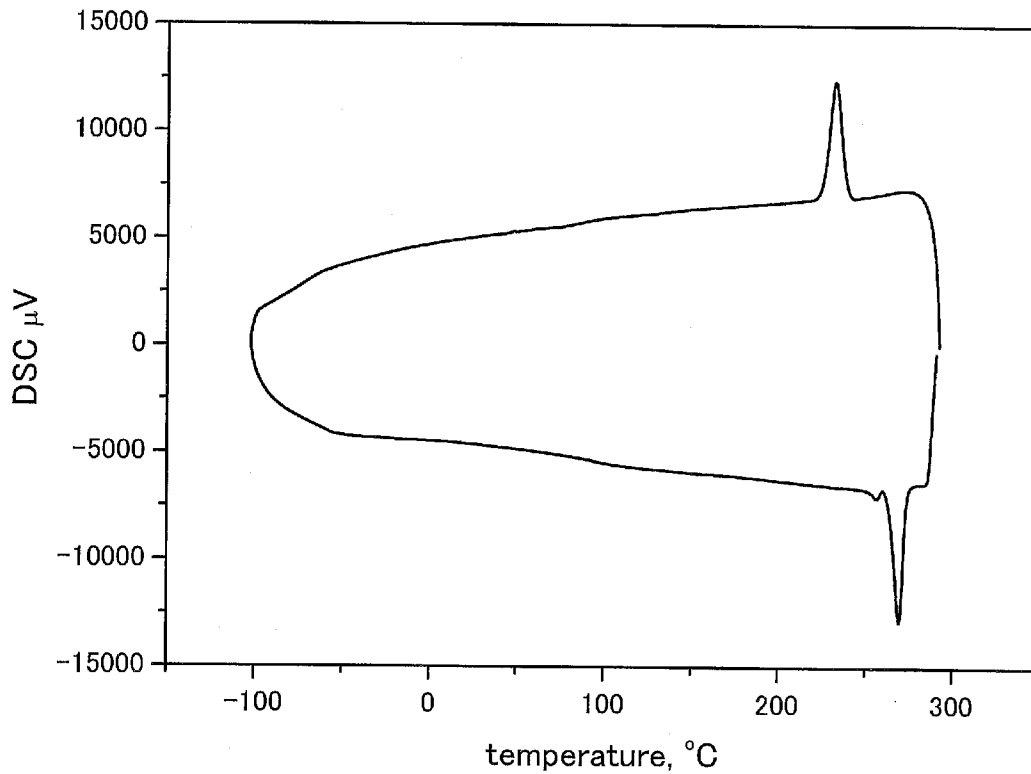
[圖4]



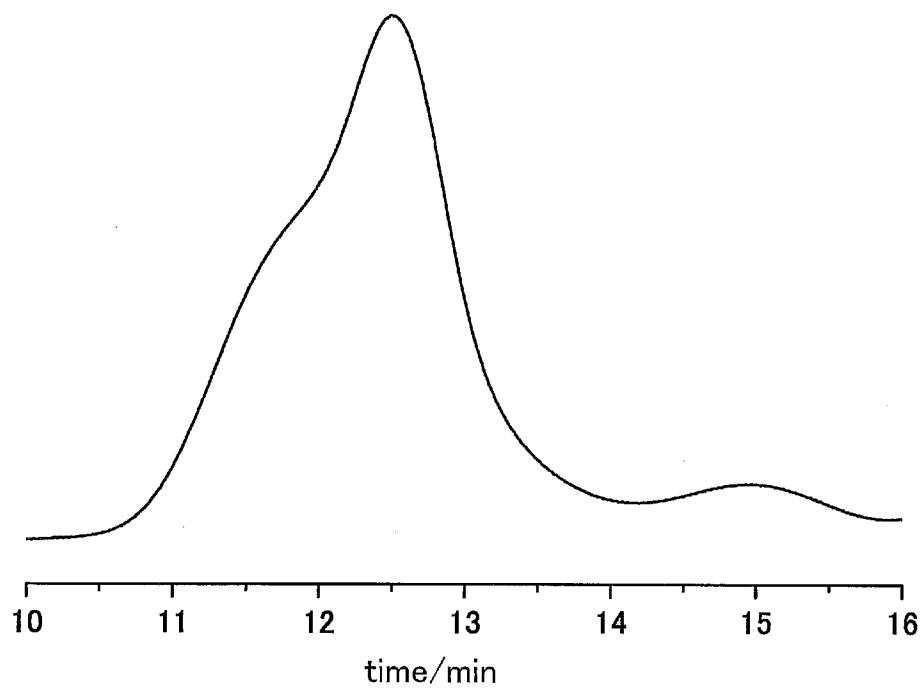
[図5]



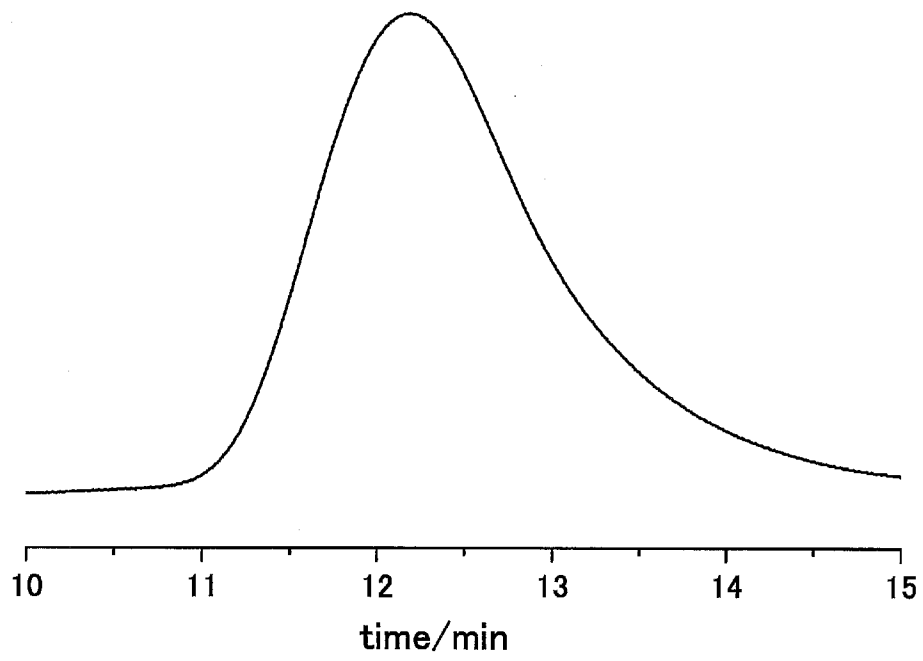
[図6]



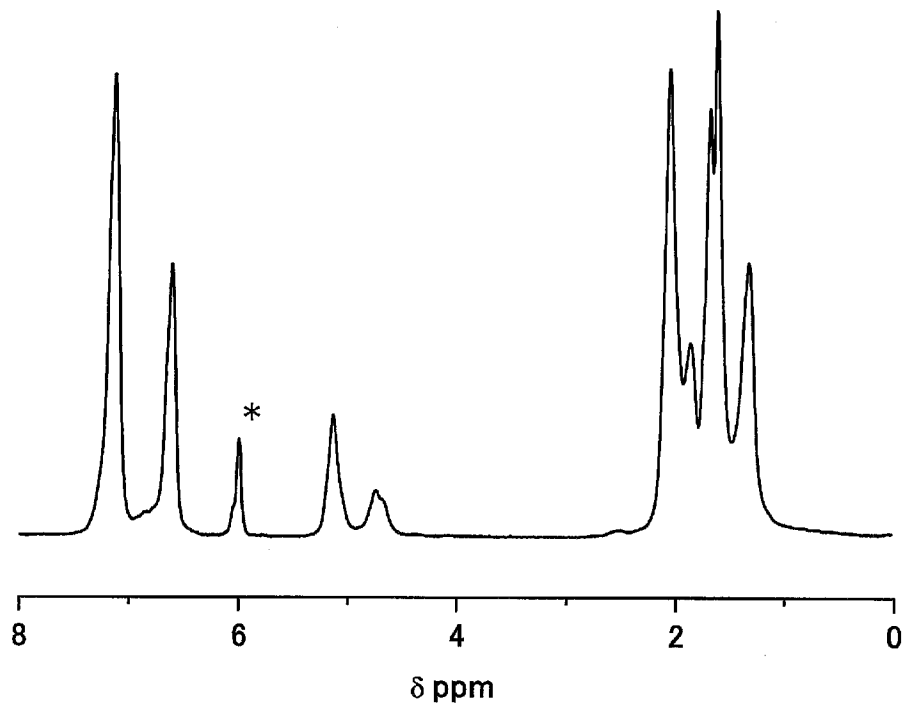
[圖7]



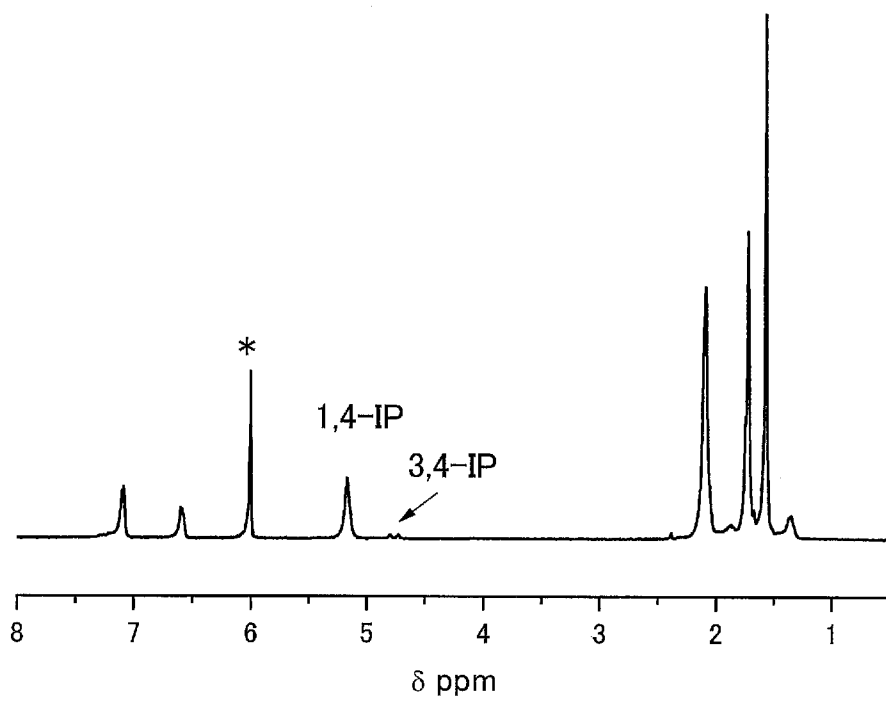
[圖8]



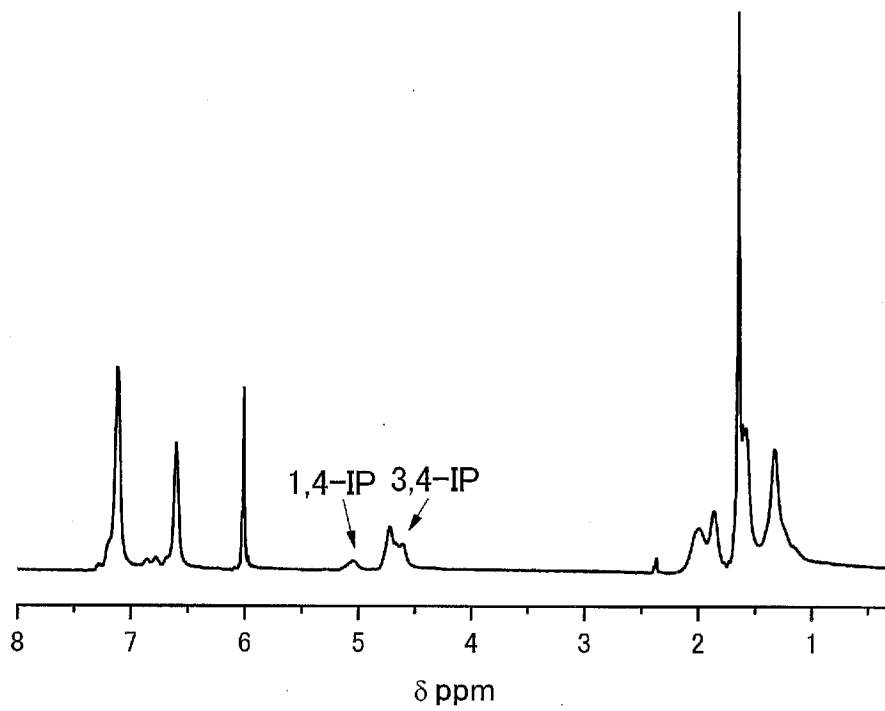
[圖9]



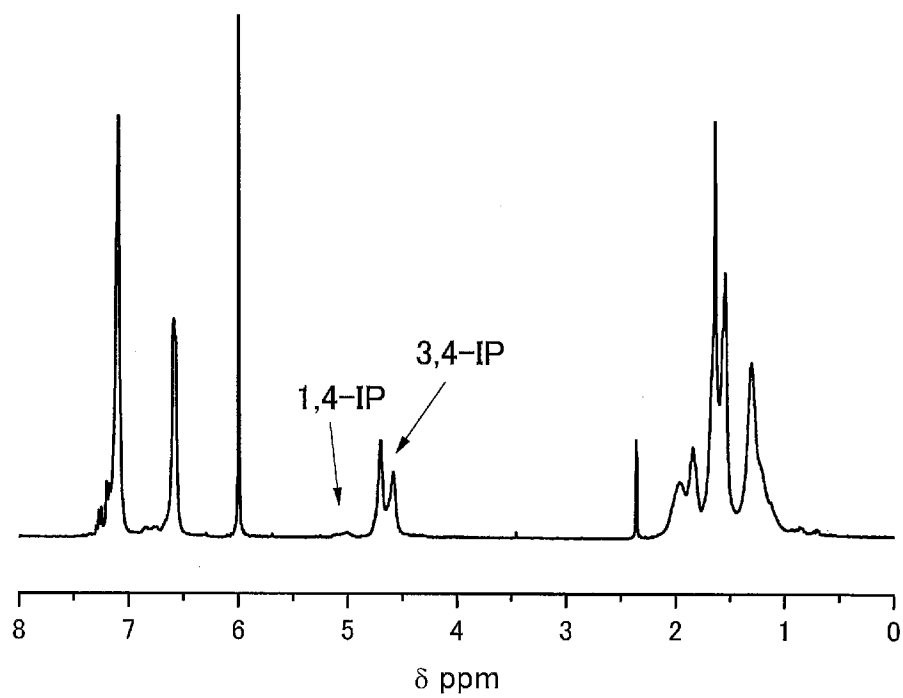
[圖10]



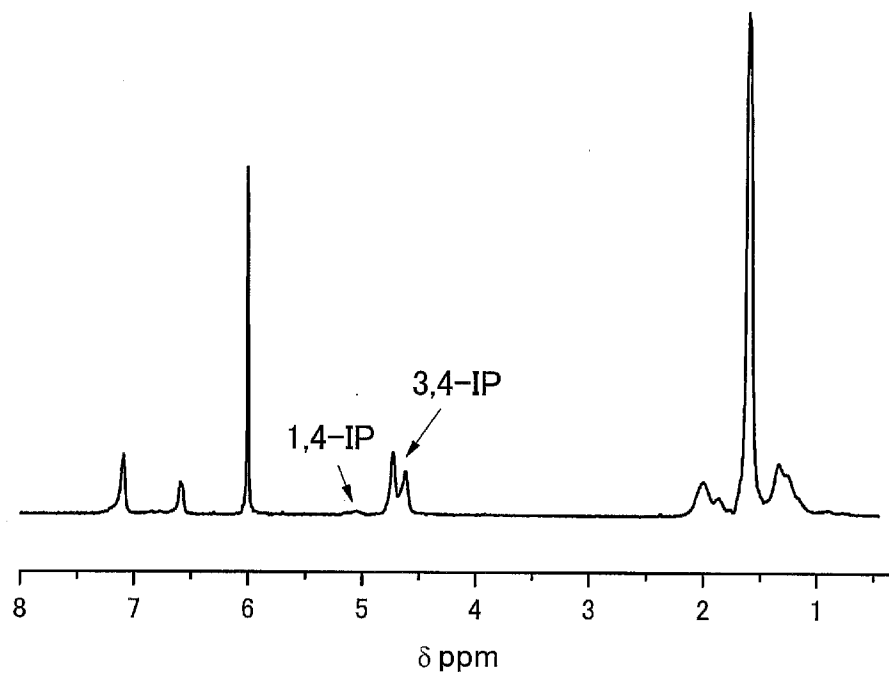
[圖11]



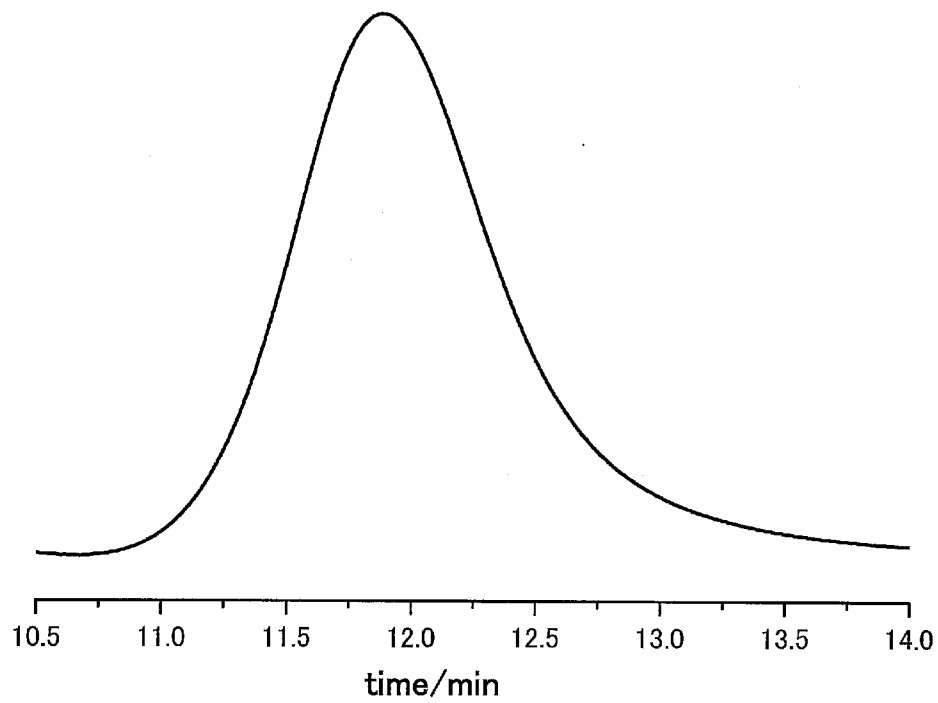
[圖12]



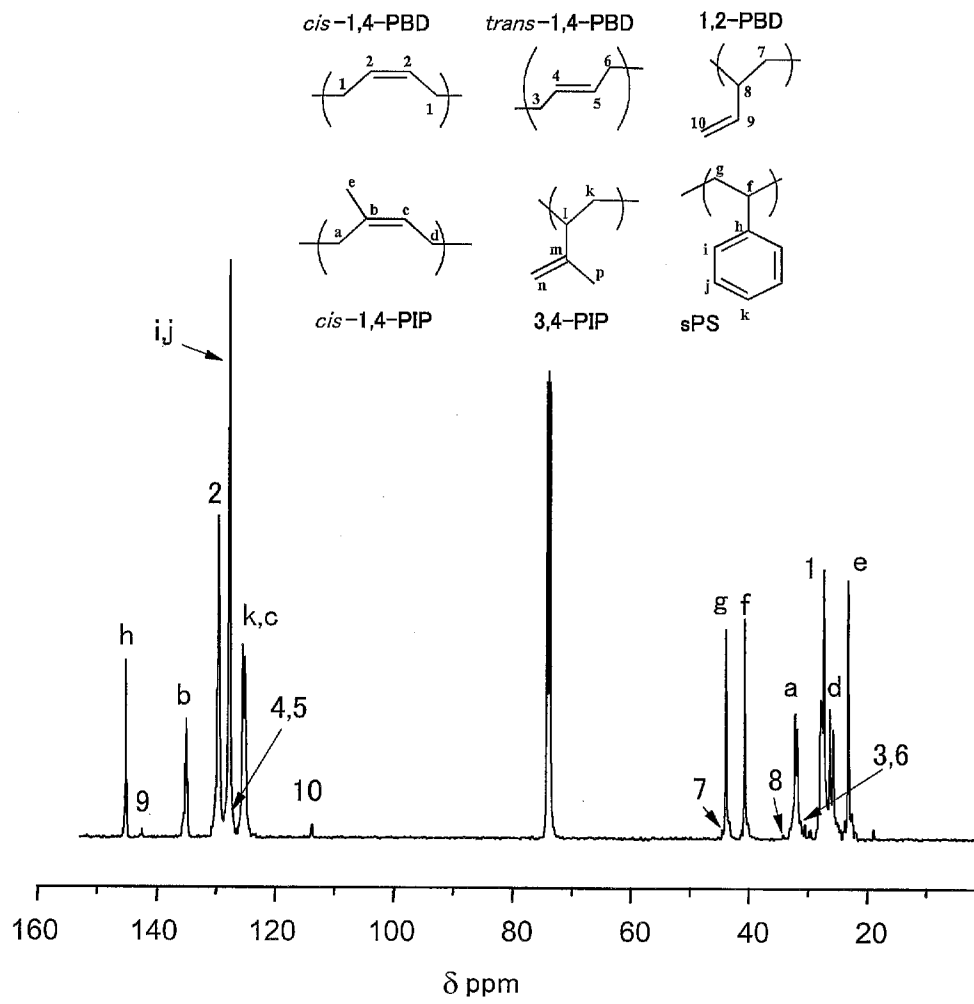
[圖13]



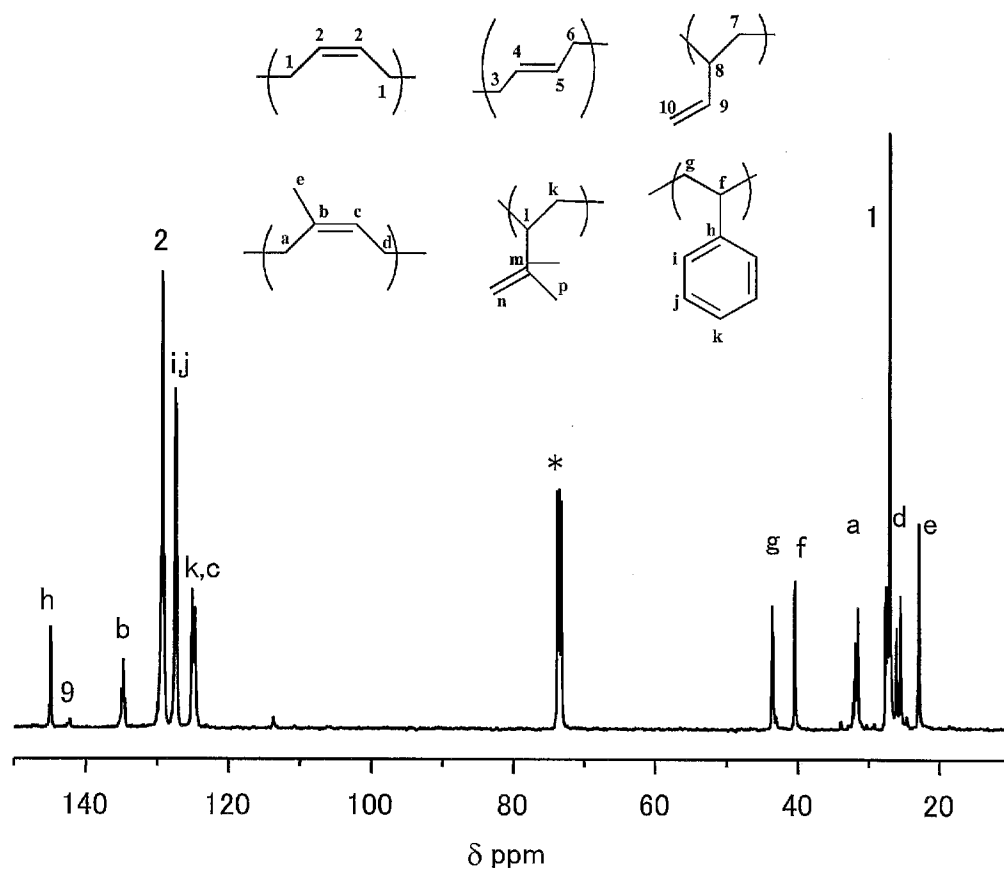
[圖14]



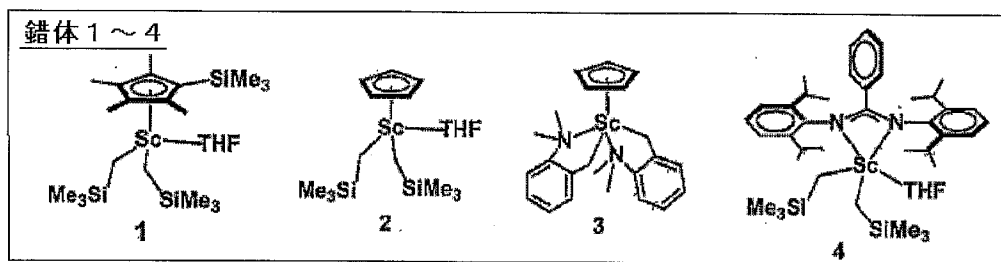
[圖15]



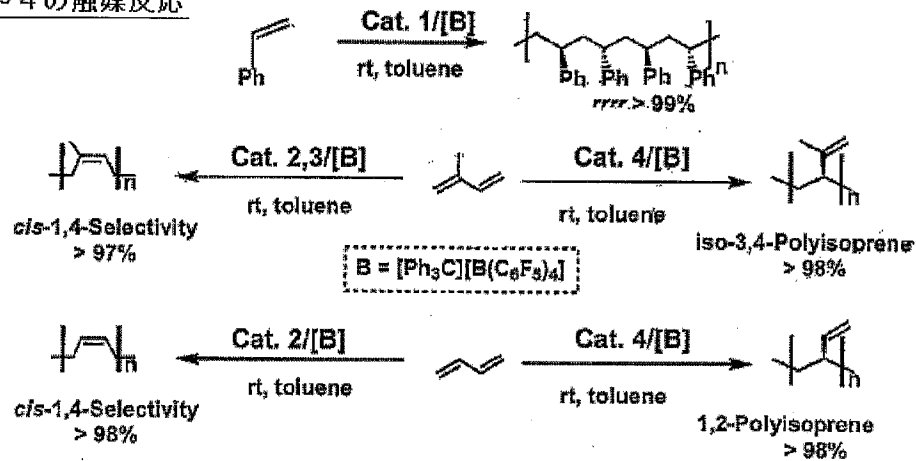
[図16]



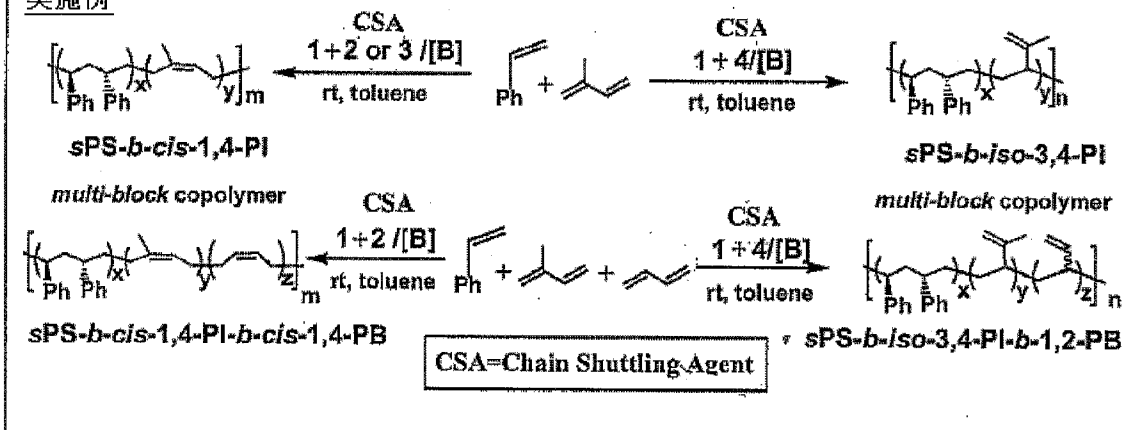
[図17]



錯体 1 ~ 4 の触媒反応



実施例



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F4/54</i> (2006.01) i, <i>C08F212/04</i> (2006.01) i, <i>C08F236/08</i> (2006.01) i, <i>C08F297/06</i> (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) <i>C08F4/00-4/82</i> , <i>C08F251/00-283/00</i> , <i>C08F283/02-289/00</i> , <i>C08F291/00-297/08</i> 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 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012 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	JP 2002-348342 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims 1 to 9; paragraphs [0130], [0132] (Family: none)	1, 15
A	WO 2006/004068 A1 (Riken, Japan), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text & US 2007/0232758 A1 & EP 1764375 A1	1-15
A	JP 2008-222791 A (Riken, Japan), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text (Family: none)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 August, 2012 (06.08.12)		Date of mailing of the international search report 14 August, 2012 (14.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Andreia Valente et al., Catalytic chain transfer (co-)polymerization: unprecedented polyisoprene CCG and a new concept to tune the composition of a statistical copolymer, <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , 2009, vol.30, no.7, pages 528 to 531	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061922

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document: JP 2002-348342 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims 1 to 9; paragraphs [0130], [0132]

Since the invention of claim 1 is disclosed in the document 1, it is not considered that the invention of claim 1 has a special technical feature.

Therefore, it is not considered that the inventions of claims 1-15 are relevant to a group of inventions which are linked with one another by a same or corresponding special technical feature.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/54(2006.01)i, C08F212/04(2006.01)i, C08F236/08(2006.01)i, C08F297/06(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. C08F4/00-4/82, C08F251/00-283/00, C08F283/02-289/00, C08F291/00-297/08		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 請求項の番号
X	JP 2002-348342 A (出光石油化学株式会社) 2002. 12. 04, 請求項 1-9, 【0130】, 【0132】 (ファミリーなし)	1, 15
A	WO 2006/004068 A1 (独立行政法人理化学研究所) 2006. 01. 12, 全文 & US 2007/0232758 A1 & EP 1764375 A1	1-15
A	JP 2008-222791 A (独立行政法人理化学研究所) 2008. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-15
<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 06.08.2012	国際調査報告の発送日 14.08.2012	
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) 鈴木 亨 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3556

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	Andreia Valente, 他, Catalytic chain transfer (co-)polymerization: unprecedented polyisoprene CCG and a new concept to tune the composition of a statistical copolymer, Macromolecular Rapid Communications, 2009, 第30巻, 第7号, 第 528頁-第531頁	1-15

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

文献：JP 2002-348342 A (出光石油化学株式会社) 2002. 12. 04, 請求項1-9, 【0130】, 【0132】

請求項1に係る発明は、文献1に開示された発明なので、請求項1に係る発明に特別な技術的特徴が存するものとは認められない。

したがって、請求項1-15に係る発明は、同一のまたは対応する特別な技術的特徴で連関する一群の発明とは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。