

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-191534  
(P2007-191534A)

(43) 公開日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**CO8F 4/6592 (2006.01)** CO8F 4/6592 4 J 1 2 8  
**CO8F 10/00 (2006.01)** CO8F 10/00 5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-9614 (P2006-9614)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成18年1月18日 (2006.1.18)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	中原 伸也 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	富永 崇 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

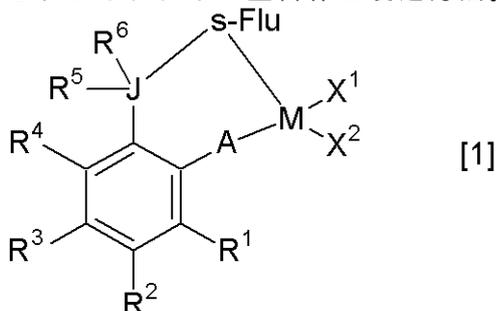
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温および高圧の重合条件において、より高分子量のオレフィン重合体を得ることができるオレフィン重合体製造方法の提供。

【解決手段】 一般式 [ 1 ] で表される遷移金属錯体 ( Y ) と、アルミニウム化合物および/またはホウ素化合物とを接触処理してなる重合触媒の存在下、 130 ~ 350 の重合温度および 30 MPa ~ 350 MPa の重合圧力で、オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。



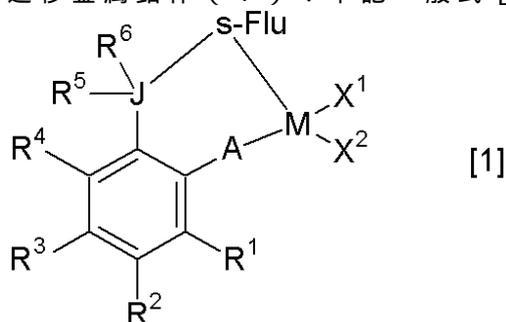
( M : 周期律表の第 4 族の遷移金属原子 / A : 周期律表の第 16 族の原子 / J : 周期律表の第 14 族の原子 / s - F l u : 2 , 7 位もしくは 3 , 6 位が置換された置換フルオレニル基 )

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記遷移金属錯体 (Y) と、下記化合物 (A) および / または化合物 (B) とを接触処理してなる重合触媒の存在下、130 ~ 350 の重合温度および 30 MPa ~ 350 MPa の重合圧力で、オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

遷移金属錯体 (Y) : 下記一般式 [1] で表される遷移金属錯体



(式中、Mは元素周期律表の第4族の遷移金属原子を表し、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は結合して環構造を形成していてもよい。s-Fluは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基またはハロゲン原子により、2,7位もしくは3,6位が置換された置換フルオレニル基を表す。)

化合物 (A) : 下記 (A1) ~ (A3) からなる群から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(A1) 一般式 E<sup>1</sup><sub>a</sub>AlZ<sub>3-a</sub> で表される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 { -Al(E<sup>2</sup>) - O - }<sub>b</sub> で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3) 一般式 E<sup>3</sup>{ -Al(E<sup>3</sup>) - O - }<sub>c</sub>AlE<sup>3</sup><sub>2</sub> で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、aは0 < a ≤ 3を満足する数を表し、bは2以上の整数を表し、cは1以上の整数を表す。E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>およびE<sup>3</sup>は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、複数のE<sup>1</sup>、複数のE<sup>2</sup>および複数のE<sup>3</sup>はそれぞれ同じであっても異なってもよい。Zは水素原子またはハロゲン原子を表し、Zが複数ある場合、複数のZは互いに同じであっても異なってもよい。)

化合物 (B) : 下記 (B1) ~ (B3) からなる群から選ばれる1種以上のホウ素化合物

(B1) 一般式 BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup> で表されるホウ素化合物

(B2) 一般式 G<sup>+</sup>(BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>)<sup>-</sup> で表されるホウ素化合物

(B3) 一般式 (L<sup>1</sup> - H)<sup>+</sup>(BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>)<sup>-</sup> で表されるホウ素化合物

(式中、Bは3価の原子価状態のホウ素原子を表し、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基を表し、G<sup>+</sup>は無機または有機のカチオンを表し、L<sup>1</sup>は中性ルイス

塩基を表す。)

【請求項 2】

重合触媒が、遷移金属錯体 (Y) 1 モル当たり、A 1 原子換算として 10 モル ~ 300 モルの化合物 (A) と 1 モル ~ 10 モルの化合物 (B) とを、遷移金属錯体 (Y) に接触処理してなることを特徴とする請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属錯体を重合触媒成分とする重合触媒の存在下、オレフィン重合体の製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

遷移金属錯体を触媒成分として用いるオレフィン重合体の製造方法については、既に多くの報告がなされている。例えば、重合触媒の活性が高いエチレン系重合体の製造方法としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを触媒成分とした重合触媒の存在下、20 ~ 90 の重合温度、0.8 MPa の重合圧力で、エチレンを単独重合あるいはエチレンと - オレフィンとを共重合する方法(例えば、特許文献 1 参照。)、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリドを触媒成分とした重合触媒の存在下、40 ~ 180 の重合温度、0.6 ~ 2.5 MPa の重合圧力で、エチレンと 1-ヘキセンとを共重合する方法(例えば、特許文献 2 参照。)などが提案されている。

20

【0003】

【特許文献 1】特開昭 58 - 19309 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 87313 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記の遷移金属錯体を触媒成分とした重合触媒の存在下、高温および高圧の重合条件でオレフィンを重合してなるオレフィン重合体は、分子量の高さにおいて、十分満足のいくものではなかった。

30

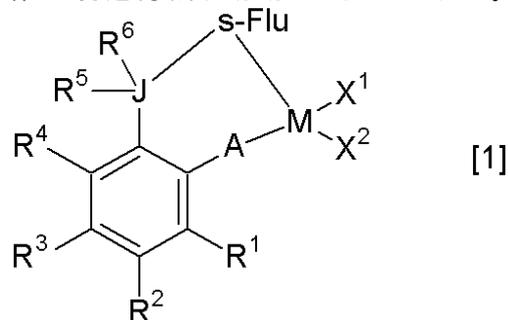
かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、高温および高圧の重合条件において、より高分子量のオレフィン重合体を得ることができるオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、下記遷移金属錯体 (Y) と、下記化合物 (A) および / または化合物 (B) とを接触処理してなる重合触媒の存在下、130 ~ 350 の重合温度および 30 MPa ~ 350 MPa の重合圧力で、オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法にかかるものである。

40



(式中、M は元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表し、A は元素周期律表の第 16 族の原子を表し、J は元素周期律表の第 14 族の原子を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、

50

$R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、 $R^5$ および $R^6$ は結合して環構造を形成していてもよい。 $s-Flu$ は、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基またはハロゲン原子により、2, 7位もしくは3, 6位が置換された置換フルオレニル基を表す。)

10

化合物(A)：下記(A1)～(A3)からなる群から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(A1)一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で表される有機アルミニウム化合物

(A2)一般式 $\{ - Al ( E^2 ) - O - \}_b$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3)一般式 $E^3 \{ - Al ( E^3 ) - O - \}_c Al E^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン

20

(式中、 $a$ は $0 < a \leq 3$ を満足する数を表し、 $b$ は2以上の整数を表し、 $c$ は1以上の整数を表す。 $E^1$ 、 $E^2$ および $E^3$ は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、複数の $E^1$ 、複数の $E^2$ および複数の $E^3$ はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 $Z$ は水素原子またはハロゲン原子を表し、 $Z$ が複数ある場合、複数の $Z$ は互いに同じであっても異なってもよい。)

化合物(B)：下記(B1)～(B3)からなる群から選ばれる1種以上のホウ素化合物

(B1)一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B2)一般式 $G^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$ で表されるホウ素化合物

(B3)一般式 $( L^1 - H )^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$ で表されるホウ素化合物

(式中、 $B$ は3価の原子価状態のホウ素原子を表し、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ および $Q^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基を表し、 $G^+$ は無機または有機のカチオンを表し、 $L^1$ は中性ルイス塩基を表す。)

30

【発明の効果】

【0006】

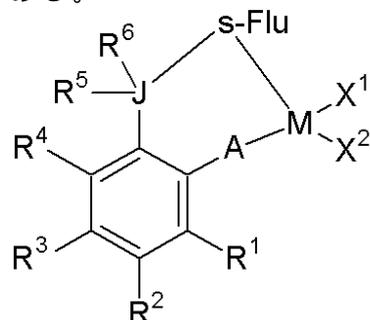
本発明により、高温および高圧の重合条件において、より高分子量のオレフィン重合体を得ることができるオレフィン重合体の製造方法を提供しうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明で用いられうる遷移金属錯体(Y)は、下記一般式[1]で表わされる化合物である。

40



[1]

50

## 【 0 0 0 8 】

一般式 [ 1 ] において、Mは元素周期律表 ( I U P A C 無機化学命名法改訂版 1 9 8 9 、以下の元素周期律表はこれに基づく。 ) の第 4 族の遷移金属原子を表し、例えば、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられ、好ましくはチタン原子である。

## 【 0 0 0 9 】

一般式 [ 1 ] において、Aは元素周期律表の第 1 6 族の原子であり、例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

## 【 0 0 1 0 】

一般式 [ 1 ] において、Jは元素周期律表の第 1 4 族の原子であり、例えば、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などがあげられ、好ましくはケイ素原子またはゲルマニウム原子であり、より好ましくはケイ素原子である。

10

## 【 0 0 1 1 】

一般式 [ 1 ] において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 2 0 のアラルキル基、炭素原子数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ~ 2 0 の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ~ 2 0 の 2 置換アミノ基、炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素原子数 7 ~ 2 0 のアラルキルオキシ基および炭素原子数 6 ~ 2 0 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基、ハロゲン原子または水素原子を表す。

## 【 0 0 1 2 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基などがあげられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基またはイソペンチル基である。

20

## 【 0 0 1 3 】

これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、プロモエチル基、ジプロモエチル基、トリプロモエチル基、テトラプロモエチル基、ペンタプロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パープロモプロピル基、パープロモブチル基、パープロモペンチル基、パープロモヘキシル基、パープロモオクチル基、パープロモドデシル基、パープロモペンタデシル基、パープロモエイコシル基などがあげられる。

30

40

## 【 0 0 1 4 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭素原子数 7 ~ 2 0 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、( 2 - メチルフェニル ) メチル基、( 3 - メチルフ

50

エニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

10

## 【0015】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭素原子数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられ、好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

20

30

## 【0016】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基としては、例えば、炭素原子数1~20のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基などの)、アリール基(フェニル基など)などの炭化水素基で置換されたシリル基をあげることができる。具体的には、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基；ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリ-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、tert-ブチル-ジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基またはトリフェニルシリル基である。これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

40

## 【0017】

50

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基としては、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基など）、アリアル基（フェニル基など）などの炭化水素基2つで置換されたアミノ基をあげることができる。具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、カルバゾリル基、ジヒドロイソインドリル基などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基またはピペリジニル基である。

10

## 【0018】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭素原子数1～20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-エイコソキシ基などがあげられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基または*tert*-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

20

## 【0019】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、(*n*-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられ、好ましくはベンジルオキシ基である。これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

30

40

## 【0020】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ における炭素原子数6～20のアリアルオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、2,3,4-トリメチルフェノ

50

キシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられ、好ましくはフェノキシ基である。これらのアリーロキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

10

## 【0021】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X^1$ および $X^2$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

## 【0022】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、 $R^5$ および $R^6$ は結合して環構造を形成していてもよい。該環構造としては、例えば、飽和もしくは不飽和の炭化水素環などがあげられ、具体的には、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などをあげることができる。これらの環は、炭素原子数1~20の炭化水素基などで置換されていてもよい。

20

## 【0023】

$R^1$ として好ましくは、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基または炭素原子数6~20のアリール基である。

## 【0024】

$R^5$ および $R^6$ として好ましくは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基または炭素原子数6~20のアリール基である。また、 $R^5$ および $R^6$ のうち少なくとも1つは、エチル基であることが好ましく、 $R^5$ および $R^6$ がエチル基であることがより好ましい。

30

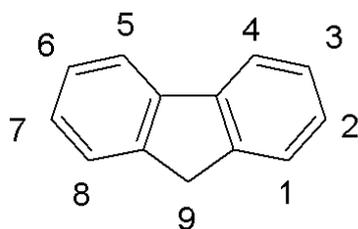
## 【0025】

$X^1$ および $X^2$ として好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基または炭素原子数6~20のアリーロキシ基であり、より好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、*tert*-ブチル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基またはフェノキシ基である。

## 【0026】

一般式[1]において、*s*-Fluは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリーロキシ基からなる群から選ばれる置換基またはハロゲン原子により、2, 7位もしくは3, 6位が置換された置換フルオレニル基を表す。なお、本明細書では、フルオレニル環の置換位置については、次式で示した数字を用いることとする。

40



## 【0027】

s - Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭素原子数1 ~ 20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、n - ペンタデシル基、n - エイコシル基などがあげられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、ネオペンチル基またはイソペンチル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基またはtert - ブチル基であり、さらに好ましくはtert - ブチル基である。

10

## 【0028】

これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1 ~ 20のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブromoメチル基、ジブromoメチル基、トリブromoメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブromoエチル基、ジブromoエチル基、トリブromoエチル基、テトラブromoエチル基、ペンタブromoエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブromoプロピル基、パーブromoブチル基、パーブromoペンチル基、パーブromoヘキシル基、パーブromoオクチル基、パーブromoドデシル基、パーブromoペンタデシル基、パーブromoエイコシル基などがあげられる。

20

30

## 【0029】

s - Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭素原子数7 ~ 20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、(2 - メチルフェニル)メチル基、(3 - メチルフェニル)メチル基、(4 - メチルフェニル)メチル基、(2, 3 - ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4 - ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5 - ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6 - ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4 - ジメチルフェニル)メチル基、(4, 6 - ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6 - トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n - プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n - ブチルフェニル)メチル基、(sec - ブチルフェニル)メチル基、(tert - ブチルフェニル)メチル基、(n - ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n - ヘキシルフェニル)メチル基、(n - オクチルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、(n - テトラデシルフェニル)メチル

40

50

基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0030】

s - Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭素原子数6 ~ 20のアリール基としては、例えば、フェニル基、2 - トリル基、3 - トリル基、4 - トリル基、2, 3 - キシリル基、2, 4 - キシリル基、2, 5 - キシリル基、2, 6 - キシリル基、3, 4 - キシリル基、3, 5 - キシリル基、2, 3, 4 - トリメチルフェニル基、2, 3, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 6 - トリメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n - プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n - ブチルフェニル基、sec - ブチルフェニル基、tert - ブチルフェニル基、n - ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n - ヘキシルフェニル基、n - オクチルフェニル基、n - デシルフェニル基、n - ドデシルフェニル基、n - テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられ、好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

10

【0031】

s - Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭化水素基で置換された炭素原子数1 ~ 20の置換シリル基としては、例えば、炭素原子数1 ~ 20のアルキル基(メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基など)、アリール基(フェニル基など)などの炭化水素基で置換されたシリル基をあげることができる。具体的には、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基;ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基;トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ - n - プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ - n - ブチルシリル基、トリ - sec - ブチルシリル基、トリ - tert - ブチルシリル基、トリ - イソブチルシリル基、tert - ブチル - ジメチルシリル基、トリ - n - ペンチルシリル基、トリ - n - ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基またはトリフェニルシリル基である。これらの炭化水素基で置換された置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

20

30

【0032】

s - Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭化水素基で置換された炭素原子数2 ~ 20の2置換アミノ基としては、例えば、炭素原子数1 ~ 10のアルキル基(メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基など)、アリール基(フェニル基など)などの炭化水素基2つで置換されたアミノ基をあげることができる。具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ - n - プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ - n - ブチルアミノ基、ジ - sec - ブチルアミノ基、ジ - tert - ブチルアミノ基、ジ - イソブチルアミノ基、tert - ブチルイソプロピルアミノ基、ジ - n - ヘキシルアミノ基、ジ - n - オクチルアミノ基、ジ - n - デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス - tert - ブチルジメチルシリルアミノ基などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である。

40

【0033】

s - Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭素原子数1 ~ 20のアルコ

50

キシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などがあげられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基または*tert*-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0034】

*s*-Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、(*n*-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられ、好ましくはベンジルオキシ基である。これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0035】

*s*-Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における炭素原子数6~20のアリーロキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられ、好ましくはフェノキシ基である。これらのアリーロキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0036】

*s*-Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられる。

【0037】

*s*-Fluの2, 7位もしくは3, 6位の置換基における置換基およびハロゲン原子として好ましくは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭

10

20

30

40

50

素原子数 2 ~ 20 の 2 置換アミノ基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、より好ましくは、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ~ 20 の置換シリル基またはハロゲン原子であり、さらに好ましくは、tert-ブチル基、フェニル基、トリメチルシリル基または塩素原子であり、最も好ましくはtert-ブチル基である。

【0038】

s-Fluとしては、例えば、2,7-ジフルオロフルオレニル基、3,6-ジフルオロフルオレニル基、2,7-ジクロロフルオレニル基、3,6-ジクロロフルオレニル基、2,7-ジブromoフルオレニル基、3,6-ジブromoフルオレニル基、2,7-ジヨードフルオレニル基、3,6-ジヨードフルオレニル基、2,7-ジメチルフルオレニル基、3,6-ジメチルフルオレニル基、2,7-ジエチルフルオレニル基、3,6-ジエチルフルオレニル基、2,7-ジ-n-プロピルフルオレニル基、3,6-ジ-n-プロピルフルオレニル基、2,7-ジイソプロピルフルオレニル基、3,6-ジイソプロピルフルオレニル基、2,7-ジ-n-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-n-ブチルフルオレニル基、2,7-ジ-sec-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-sec-ブチルフルオレニル基、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、2,7-ジ-n-ペンチルフルオレニル基、3,6-ジ-n-ペンチルフルオレニル基、2,7-ジ-ネオペンチルフルオレニル基、3,6-ジ-ネオペンチルフルオレニル基、2,7-ジ-n-ヘキシルフルオレニル基、3,6-ジ-n-ヘキシルフルオレニル基、2,7-ジ-n-オクチルフルオレニル基、3,6-ジ-n-オクチルフルオレニル基、2,7-ジ-n-デシルフルオレニル基、3,6-ジ-n-デシルフルオレニル基、2,7-ジ-n-ドデシルフルオレニル基、3,6-ジ-n-ドデシルフルオレニル基、2,7-ジフェニルフルオレニル基、3,6-ジフェニルフルオレニル基、2,7-ジ(メチルフェニル)フルオレニル基、3,6-ジ(メチルフェニル)フルオレニル基、2,7-ジナフチルフルオレニル基、3,6-ジナフチルフルオレニル基、2,7-ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基、3,6-ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基、2,7-ビス(トリエチルシリル)フルオレニル基、3,6-ビス(トリエチルシリル)フルオレニル基、2,7-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)フルオレニル基、3,6-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)フルオレニル基、2,7-ジメトキシフルオレニル基、3,6-ジメトキシフルオレニル基、2,7-ジエトキシフルオレニル基、3,6-ジエトキシフルオレニル基、2,7-ジ-n-プロポキシフルオレニル基、3,6-ジ-n-プロポキシフルオレニル基、2,7-ジ-イソプロポキシ基、3,6-ジ-イソプロポキシ基、2,7-ジ-n-ブトキシフルオレニル基、3,6-ジ-n-ブトキシフルオレニル基、2,7-ジ-sec-ブトキシフルオレニル基、3,6-ジ-sec-ブトキシフルオレニル基、2,7-ジ-tert-ブトキシフルオレニル基、3,6-ジ-tert-ブトキシフルオレニル基、2,7-ビス(ジメチルアミノ)フルオレニル基、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレニル基、2,7-ビス(ジエチルアミノ)フルオレニル基、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレニル基などがあげられる。

【0039】

s-Fluとして、好ましくは、2,7-ジフルオロフルオレニル基、3,6-ジフルオロフルオレニル基、2,7-ジクロロフルオレニル基、3,6-ジクロロフルオレニル基、2,7-ジメチルフルオレニル基、3,6-ジメチルフルオレニル基、2,7-ジエチルフルオレニル基、3,6-ジエチルフルオレニル基、2,7-ジ-n-プロピルフルオレニル基、3,6-ジ-n-プロピルフルオレニル基、2,7-ジイソプロピルフルオレニル基、3,6-ジイソプロピルフルオレニル基、2,7-ジ-n-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-n-ブチルフルオレニル基、2,7-ジ-sec-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-sec-ブチルフルオレニル基、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、2,7-ジフェニルフルオレニル基、3,6-ジフェニルフルオレニル基、2,7-ビス(トリメチルシリル)フル

オレニル基、3, 6 - ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基、2, 7 - ジメトキシフルオレニル基、3, 6 - ジメトキシフルオレニル基、2, 7 - ビス(ジメチルアミノ)フルオレニル基、3, 6 - ビス(ジメチルアミノ)フルオレニル基であり、より好ましくは、2, 7 - ジクロロフルオレニル基、3, 6 - ジクロロフルオレニル基、2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニル基、3, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル基、2, 7 - ジフェニルフルオレニル基、3, 6 - ジフェニルフルオレニル基、2, 7 - ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基、3, 6 - ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基、2, 7 - ビス(ジメチルアミノ)フルオレニル基、3, 6 - ビス(ジメチルアミノ)フルオレニル基であり、さらに好ましくは、2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニル基、3, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル基、2, 7 - ジフェニルフルオレニル基、3, 6 - ジフェニルフルオレニル基、2, 7 - ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基、3, 6 - ビス(トリメチルシリル)フルオレニル基であり、最も好ましくは、2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニル基、3, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル基である。

10

#### 【0040】

s - Fluの多座性は特に限定されるものではなく、s - Fluのとりうるいずれの値でもよい。例えば、5座、4座、3座、2座、単座があげられ、好ましくは5座、3座または単座であり、より好ましくは5座または3座である。

#### 【0041】

一般式[1]で表される遷移金属錯体(Y)としては、例えば、以下の化合物をあげることができる。

20

#### 【0042】

ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3, 4 - ジメチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - ジメチルアミノ - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - フェニル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(3 - トリメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル)(2 - ナフトキシ)チタニウムジクロライド、

30

40

#### 【0043】

ジエチルシリレン(2, 7 - ジフェニルフルオレン - 9 - イル)(2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジフェニルフルオレン - 9 - イル)(3, 4 - ジメチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジフェニルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジフェニルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(2, 7 - ジフェニルフルオレン - 9 - イル)(3 - tert - ブチル - 5 - ジメチルアミノ - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシ

50









チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(3,6-ジクロロフルオレン-9-イル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(3,6-ジクロロフルオレン-9-イル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン(3,6-ジクロロフルオレン-9-イル)(2-ナフトキシ)チタニウムジクロライド。

【0054】

また、上記化合物において、ジエチルシリレンをジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、エチルメチルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジメチルゲルミレンまたはイソプロピリデンとした化合物をあげることができる。

【0055】

また、上記化合物において、クロライドをフルオライド、プロマイド、アイオダイド、メチル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、n-ブトキシド、イソプロポキシド、フェノキシド、ジメチルアミドまたはジエチルアミドとした化合物をあげることができる。

【0056】

また、上記化合物において、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムとした化合物をあげることができる。

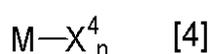
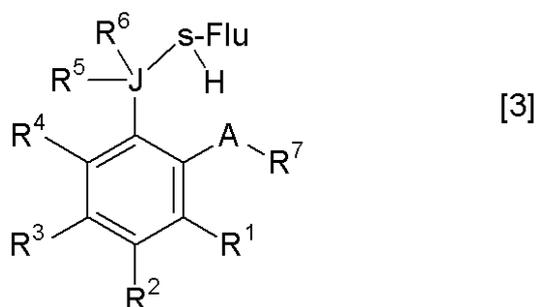
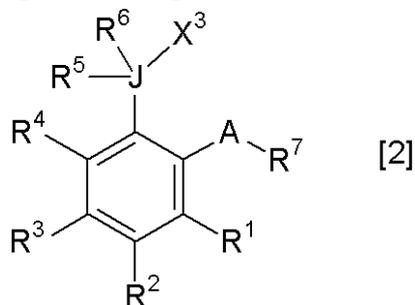
【0057】

一般式[1]で表される遷移金属錯体(Y)の製造方法としては、次の方法を例示することができる。

(1)炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基またはハロゲン原子により、2,7位もしくは3,6位が置換された置換フルオレニル化合物(I)と塩基(II)とを反応させ、更に下記一般式[2]で表される化合物(III)を反応させて、下記一般式[3]で表される置換フルオレン化合物(IV)を合成する。

(2)次に、該置換フルオレン化合物(IV)と塩基(V)とを反応させ、更に下記一般式[4]で表される遷移金属化合物(VI)を反応させて、遷移金属錯体(Y)を合成する。

【0058】



10

20

30

40

50

(式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリアル基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は結合して環構造を形成していてもよい。R<sup>7</sup>は炭化水素基または3置換シリル基を表す。s-Fluは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリアル基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2~20の2置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる置換基またはハロゲン原子により、2,7位もしくは3,6位が置換された置換フルオレニル基を表す。Mは元素周期律表の第4族の遷移金属原子を表し、nは3または4の整数を表す。X<sup>4</sup>は炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリアル基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、複数のX<sup>3</sup>は互いに同じであっても異なってもよい。)

10

20

#### 【0059】

置換フルオレニル化合物(I)は、公知の方法、例えば、Organometallics, 23, 1777(2004)に記載により製造することができる。また、市販の該当品を用いることもできる。塩基(II)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物；水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシドなどの金属アルコキシドなどがあげられる。また、一般式[2]で表される化合物(III)は、公知の方法、例えば、特開平9-87313号公報に記載の方法により製造することができる。

30

#### 【0060】

置換フルオレニル化合物(I)と塩基(II)とを反応させ、更に一般式[2]で表される化合物(III)を反応させる際には、塩基(II)の使用量は、置換フルオレニル化合物(I)1モルあたり、通常、0.5~5モルである。また、一般式[2]で表される化合物(III)の使用量は、置換フルオレニル化合物(I)1モルあたり、通常、1~200重量部、好ましくは3~50重量部である。

#### 【0061】

反応温度は、通常、-100 から溶媒の沸点までであり、塩基(II)として有機アルカリ金属化合物を用いる場合は、-80 から40 の範囲であることが好ましい。また、通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒は、例えば、かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどの極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが例示される。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられる

40

50

## 【0062】

塩基(V)としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などがあげられる。また、一般式[4]で表される遷移金属化合物(VI)としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのハロゲン化チタン；テトラキス(ジメチルアミノ)チタン、ジクロロビス(ジメチルアミノ)チタン、トリクロロ(ジメチルアミノ)チタン、テトラキス(ジエチルアミノ)チタンなどのアミドチタン；テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、ジクロロジイソプロポキシチタン、トリクロロイソプロポキシチタンなどのアルコキシチタンなどがあげられる。

10

## 【0063】

置換フルオレン化合物(IV)と塩基(V)とを反応させ、更に一般式[4]で表される遷移金属化合物(VI)を反応させる際に、塩基(V)の使用量は、置換フルオレン化合物(IV)1モルあたり、通常、0.5~5モルである。また、一般式[4]で表される遷移金属化合物(VI)の使用量は、置換フルオレン化合物(IV)1モルあたり、通常、0.5~3モル、好ましくは0.7~1.5モルである。

## 【0064】

反応温度は、通常、-100以上、溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100である。反応系は遮光されていることが遷移金属錯体の収率の点で好ましい。反応は、通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが例示される。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は、置換フルオレン化合物(IV)1重量部にあたり、通常、1~200重量部、好ましくは3~50重量部である。

20

30

## 【0065】

本発明で用いられうる重合触媒は、遷移金属錯体(Y)と、下記化合物(A)および/または化合物(B)とを接触処理してなる接触処理物である。

化合物(A)：下記(A1)~(A3)からなる群から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(A1)一般式  $E^1_a Al Z_{3-a}$  で表される有機アルミニウム化合物

(A2)一般式  $\{ - Al(E^2) - O - \}_b$  で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3)一般式  $E^3 \{ - Al(E^3) - O - \}_c Al E^3_2$  で表される構造を有する線状のアルミノキサン

40

(式中、aは  $0 < a \leq 3$  を満足する数を表し、bは2以上の整数を表し、cは1以上の整数を表す。E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>およびE<sup>3</sup>は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、複数のE<sup>1</sup>、複数のE<sup>2</sup>および複数のE<sup>3</sup>はそれぞれ同じであっても異なってもよい。Zは水素原子またはハロゲン原子を表し、Zが複数ある場合、複数のZは互いに同じであっても異なってもよい。)

化合物(B)：下記(B1)~(B3)からなる群から選ばれる1種以上のホウ素化合物

(B1)一般式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物

(B2)一般式  $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

(B3)一般式  $(L^1 - H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

50

(式中、Bは3価の原子価状態のホウ素原子を表し、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ および $Q^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基を表し、 $G^+$ は無機または有機のカチオンを表し、 $L^1$ は中性ルイス塩基を表す。)

## 【0066】

(A1)一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等があげられる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムである。

10

## 【0067】

(A2)一般式 $\{ - Al (E^2) - O - \}_b$ で表される構造を有する環状のアルミノキサンまたは(A3)一般式 $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_c Al E^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサンにおける $E^2$ および $E^3$ としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基があげられる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましくは、 $E^2$ および $E^3$ はそれぞれ独立にメチル基またはイソブチル基であり、bは2～40であり、cは1～40である。

20

## 【0068】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に限定はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤(ベンゼンまたは脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を、結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法などがあげられる。

30

## 【0069】

(B1)一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子である。 $Q^1 \sim Q^3$ は、好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基(ハロゲン化炭化水素基を含む)、炭素原子数1～20の置換シリル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基または炭素原子数2～20の2置換アミノ基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

40

## 【0070】

(B1)一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物としては、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等があげられ、好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

## 【0071】

(B2)一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物において、 $G^+$ は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上

50

記の ( B 1 ) における  $Q^1 \sim Q^3$  と同様である。

【 0 0 7 2 】

( B 2 ) 一般式  $G^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物において、無機のカチオンである  $G^+$  には、例えば、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである  $G^+$  には、例えば、トリフェニルメチルカチオンなどがあげられる。また、 $( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  としては、例えば、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 ( 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル ) ボレート、テトラキス ( 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフルオロフェニル ) ボレート、テトラキス ( 3 , 4 , 5 - トリフルオロフェニル ) ボレート、テトラキス ( 2 , 2 , 4 - トリフルオロフェニル ) ボレート、フェニルビス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート、テトラキス ( 3 , 5 - ビストリフルオロメチルフェニル ) ボレートなどがあげられる。

10

【 0 0 7 3 】

( B 2 ) 一般式  $G^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物としては、例えば、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、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、銀テトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス ( 3 , 5 - ビストリフルオロメチルフェニル ) ボレートなどをあげることができ、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートである。

【 0 0 7 4 】

( B 3 ) 一般式  $( L^1 - H )^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物において、 $L^1$  は中性ルイス塩基であり、 $( L^1 - H )^+$  はブレンステッド酸であり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記の ( B 1 ) における  $Q^1 \sim Q^3$  と同様である。

20

【 0 0 7 5 】

( B 3 ) 一般式  $( L^1 - H )^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物において、 $( L^1 - H )^+$  には、例えば、トリアルキル置換アンモニウム、N , N - ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどがあげられ、 $( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  には、前述と同様のものがあげられる。

【 0 0 7 6 】

( B 3 ) 一般式  $( L^1 - H )^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物としては、例えば、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、トリプロピ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 ( ノルマルブチル ) 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 ( ノルマルブチル ) アンモニウムテトラキス ( 3 , 5 - ビストリフルオロメチルフェニル ) 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、N , N - ジエ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、N , N - 2 , 4 , 6 - ペンタ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、N , N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( 3 , 5 - ビストリフルオロメチルフェニル ) ボレート、ジイソプロピ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、ジシクロヘキシ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 ( メチルフェニル ) 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 ( ジメチルフェニル ) ホスホニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートなどをあげることができ、好ましくは、トリ ( ノルマルブチル ) アンモニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートまたは 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 ) ボレートである。

30

40

【 0 0 7 7 】

化合物 ( B ) としては、通常、( B 1 ) 一般式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物、( B 2 ) 一般式  $G^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物または ( B 3 ) 一般式  $( L^1 - H )^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物のいずれかを用いる。

50

## 【0078】

重合触媒として、遷移金属錯体(Y)および化合物(A)の2成分を接触処理してなる接触処理物を用いる場合、化合物(A)としては、(A2)の環状のアルミノキサンおよび/または(A3)の線状のアルミノキサンが好ましい。重合触媒としては、遷移金属錯体(Y)、化合物(A)および化合物(B)の3成分を接触処理してなる接触処理物を用いる場合、化合物(A)としては(A1)の有機アルミニウム化合物が好ましい。

## 【0079】

遷移金属錯体(Y)と、化合物(A)および/または化合物(B)とを接触させる方法においては、任意の2つの触媒成分を予め接触させて、その後もう一つの触媒成分を接触させてもよい。また、各触媒成分は重合反応装置中で接触させてもよく、各触媒成分を重合反応装置中に任意の順序で別々に投入してもよく、任意の2つ以上の触媒成分を予め接触させたものを投入してもよい。より高分子量のオレフィン重合体を製造する観点から、遷移金属錯体(Y)と(A1)有機アルミニウム化合物とを予め接触させることが好ましい。

10

## 【0080】

各触媒成分の使用量としては、化合物(A)(アルミニウム原子換算)/遷移金属錯体(Y)のモル比は、通常0.1~10000であり、好ましくは10~300であり、より好ましくは20~200であり、更に好ましくは30~100である。また、化合物(B)/遷移金属錯体(Y)のモル比は、通常0.01~100であり、好ましくは1~10である。

20

## 【0081】

各触媒成分を溶液状態あるいは懸濁液状態で使う場合の濃度については、遷移金属錯体(Y)の濃度は、通常0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットルであり、化合物(A)の濃度は、アルミニウム原子換算で、通常0.01~500ミリモル/リットル、好ましくは、0.1~100ミリモル/リットルであり、化合物(B)の濃度は、通常0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットルである。

## 【0082】

各触媒成分を溶液状態あるいは懸濁液状態で使う場合の溶媒としては、例えば、ホワイトスピリット炭化水素油、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、灯油成分、高級分岐鎖飽和脂肪族炭化水素、イソブテンオリゴマー、1-ブテンオリゴマーおよびこれらの混合物があげられる。重合触媒の液は、通常、水および空気と接触しないように窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気下で取扱う。

30

## 【0083】

本発明では、上記重合触媒の存在下、130~350の重合温度および30MPa~350MPaの重合圧力で、オレフィンの重合を行う。重合形式としてはバッチ式あるいは連続式のいずれでも可能であるが、連続式で行う方が好ましい。反応器は通常、攪拌式槽型反応器あるいは管型反応器が使用できる。重合は単一反応域でも行なわれるが、1つの反応器を複数の反応帯域に区切って行うかあるいは複数個の反応器を直列または並列に連絡して行うこともできる。複数個の反応器を使用する場合には槽型-槽型あるいは槽型-管型のいずれの組み合わせでもよい。複数反応帯域あるいは複数反応器で重合させる方法では、反応帯域ごとに重合温度、重合圧力、ガス組成を変えることにより、特性の異なったポリマーを生産することも可能である。

40

## 【0084】

重合に使用するオレフィンとしては、鎖状オレフィン、環状オレフィン等を用いることができ、同時に2種類以上のオレフィンを用いることもできる。通常、該オレフィンとしては、炭素原子数2~20のオレフィンが用いられる。

## 【0085】

鎖状オレフィンとしては、エチレン;プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ペン

50

テン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、5 - メチル - 1 - ヘキセン、3, 3 - ジメチル - 1 - ペンテンなどの炭素原子数3 ~ 20の - オレフィン；1, 5 - ヘキサジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 4 - ペンタジエン、1, 7 - オクタジエン、1, 8 - ノナジエン、1, 9 - デカジエン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエンなどの非共役ジエン；1, 3 - ブタジエン、イソプレン、1, 3 - ヘキサジエン、1, 3 - オクタジエンなどの共役ジエンなどをあげることができる。

#### 【0086】

環状オレフィンとしては、脂環族化合物として、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチル - 2 - ノルボルネン、5 - ブチル - 2 - ノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8 - メチルテトラシクロドデセン、8 - エチルテトラシクロドデセンなどのモノオレフィン；5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、ノルボルナジエン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、1, 5 - シクロオクタジエン、5, 8 - エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、ビニルシクロヘキセンなどの非共役ジエン；1, 3 - シクロオクタジエン、1, 3 - シクロヘキサジエンなどの共役ジエンなどをあげることができる。また、芳香族化合物として、スチレン、*o* - メチルスチレン、*m* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレン、*o*, *p* - ジメチルスチレン、*o* - エチルスチレン、*m* - エチルスチレン、*p* - エチルスチレン、 - メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどをあげることができる。

#### 【0087】

オレフィンの共重合を行う場合のオレフィンの組み合わせとしては、例えば、エチレン / プロピレン、エチレン / 1 - ブテン、エチレン / 1 - ヘキセン、エチレン / プロピレン / 1 - ブテン、エチレン / プロピレン / 1 - ヘキセン、プロピレン / 1 - ブテン、プロピレン / 1 - ヘキセンなどの鎖状オレフィン / 鎖状オレフィンの組み合わせ；エチレン / ビニルシクロヘキサン、エチレン / ノルボルネン、エチレン / テトラシクロドデセン、エチレン / 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、プロピレン / ビニルシクロヘキサン、プロピレン / ノルボルネン、プロピレン / テトラシクロドデセン、プロピレン / 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンなどの鎖状オレフィン / 環状オレフィンの組み合わせなどをあげることができる。

#### 【0088】

上記オレフィンの重合において、鎖状オレフィンの単独重合または鎖状オレフィン / 鎖状オレフィンの共重合の場合、特にエチレン / - オレフィンの共重合を行う場合は、2, 7位が置換された置換フルオレニル基を *s* - F l uとした遷移金属化合物 ( Y ) を接触処理してなる重合触媒を用いることが好ましい。また、本発明は、密度が  $860 \sim 900 \text{ Kg} / \text{m}^3$  のエチレン - - オレフィン共重合体、更には、密度が  $870 \sim 890 \text{ Kg} / \text{m}^3$  のエチレン - - オレフィン共重合体の製造に好適である。

#### 【実施例】

#### 【0089】

以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する  
実施例における物性測定は、次の方法により実施した。

#### 【0090】

( 1 ) プロトン核磁気共鳴スペクトル (  $^1\text{H}$  - NMR )

装置：日本電子社製 EX 270、または、Bruker社製 DPX - 300

試料セル：5 mm チューブ

測定溶媒： $\text{CDCl}_3$  または  $\text{C}_6\text{D}_6$

試料濃度：10 mg / 0.5 mL (  $\text{CDCl}_3$  または  $\text{C}_6\text{D}_6$  )

測定温度：室温 ( 約 25 )

測定パラメータ：5 mm プローブ、MENUF NON、OBNUC  $^1\text{H}$ 、積算回数 50

16回

パルス角度：45度

繰り返し時間：ACQTM 3秒、PD 4秒

内部標準：CDCl<sub>3</sub> (7.26 ppm)、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (7.15 ppm)

【0091】

(2) 質量スペクトル

装置：日本電子社製 JMS - AX505W

イオン化電圧：70 eV

イオン源温度：230

データ処理装置：MS - MP8020D

MASS RANGE：m/z 35 - 1000

【0092】

(3) メルトフローレート (MFR、単位：g / 10分)

JIS K7210 - 1995に規定された方法において、荷重21.18 N、温度190 の条件で、A法により測定した。

【0093】

(4) 重量平均分子量および分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって、下記の条件で測定した。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。分子量分布は重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw / Mn) で評価した。

装置：ミリポアウオーターズ社製 150C型

カラム：東ソー社製

TSK - GEL GMH - HT (7.5 mm x 600 mm) 2本

測定温度：140

移動相：オルトジクロロベンゼン

試料濃度：5 mg / 5 ml

流量：1.0 ml / 分

【0094】

(5) 極限粘度 ([η]、単位：dl / g)

ウペローデ型粘度計を用い、135 のテトラリン溶液中で測定した。

【0095】

(6) 密度 (単位：Kg / m<sup>3</sup>)

JIS K7112 - 1980に規定された方法において、A法に従って測定した。

【0096】

(7) 融点

示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製 SSC - 5200) を用いて次の条件で測定した。

昇温：150 まで昇温し、150 で5分間保持

冷却：150 から20 まで5 / 分で降温し、20 で2分間保持

測定：20 から150 まで5 / 分で昇温

【0097】

(8) 重合体中の - オレフィン単位含有量 (SCB、単位：1 / 1000 C)

赤外分光法によりエチル分岐ないしブチル分岐の数を測定した。 - オレフィン単位含有量は、重合体1000炭素当たりの短鎖分岐数として表した。

【0098】

[参考例1]

ジエチルシリレン (2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレン - 9 - イル) (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (1) と記す。) の合成

窒素下で水素化カリウム (30 wt %、3.00 g、22.45 mmol) をヘキサン

10

20

30

40

50

6 mLで3回洗浄した後、テトラヒドロフラン（以下、THFと記す。）37 mLを加えた。この水素化カリウムのTHFスラリーに2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン（5.00 g、17.96 mmol）のTHF溶液（32 mL）を0 で滴下した。室温で2.5時間攪拌した後、-78 で（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）クロロジエチルシラン（5.84 g、17.96 mmol）のトルエン溶液（7 mL）を滴下した。得られた反応混合液を室温まで昇温し、2.5時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液32 mLと10%の炭酸ナトリウム水溶液32 mLの混合物に0 で反応溶液を滴下して、トルエン20 mLで抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧濃縮することによって、（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）ジエチルシランを得た。 10

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.42 - 0.64 (m, 6H)、0.72 - 1.00 (m, 4H)、1.25 (s, 18H)、1.43 (s, 9H)、2.28 (s, 3H)、4.39 (br s, 2H)、4.46 (s, 1H)、5.30 (d,  $J = 10.4 \text{ Hz}$ , 1H)、5.57 (d,  $J = 17.3 \text{ Hz}$ , 1H)、5.99 - 6.11 (m, 1H)、6.96 (s, 1H)、7.09 - 7.32 (m, 5H)、7.67 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H)

【0099】

（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）ジエチルシラン（2.46 g、4.34 mmol）とトリエチルアミン（1.98 g、19.53 mmol）のトルエン溶液（45 mL）に、-78 でn-ブチルリチウムの1.57 mol/Lヘキサン溶液（6.22 mL、9.76 mmol）を滴下し10分攪拌後、室温で2時間攪拌した。反応混合溶液に、-78 で四塩化チタン（1.23 g、6.51 mmol）のトルエン溶液（7 mL）を滴下し、室温まで昇温後、95 で3時間攪拌した。冷却した後、溶媒を濃縮してヘキサンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去後、ペンタンで洗浄することで、ジエチルシリレン（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを褐色固体として得た。 20

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm): 1.06 - 1.13 (m, 6H)、1.20 (s, 18H)、1.29 - 1.51 (m, 4H)、1.37 (s, 9H)、2.26 (s, 3H)、7.21 (s, 1H)、7.37 (s, 1H)、7.45 (d,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ , 2H)、7.80 (s, 2H)、8.00 (d,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ , 2H) 30

マススペクトル (EI, m/z: 642 ( $\text{M}^+$ ))

【0100】

[実施例1]

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンと1-ブテンを連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合圧力を80 MPaに、重合反応温度を210 に、1-ブテン濃度を46.2 mol%に設定した。重合中は、[a]錯体(1)とトリイソブチルアルミニウム（以下、TIBAと記す。）とが混合されたn-ヘプタン溶液（錯体(1)の濃度は0.35  $\mu\text{mol/g}$ 、TIBAの濃度は17.5  $\mu\text{mol/g}$ に調整した。）、[b]n-ヘプタンおよび[c]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）ボレートのトルエン溶液（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）ボレートの濃度は0.75  $\mu\text{mol/g}$ に調整した。）を、それぞれ、205 g/時間、185 g/時間、430 g/時間の供給速度で、反応器に連続的に供給し、TIBAと錯体(1)とのモル比を50に、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）ボレートと錯体(1)とのモル比を4.5とした。重合の結果、MFRが2.0 g/10分、Mwが96000、[ ]が1.37 dl/g、密度が874  $\text{Kg/m}^3$ 、融点が53.1、SCBが45/1000 C、Mw/Mnが1.9であるエチレン-1-ブテン共重合体を得た。 40

【0101】

## [ 実施例 2 ]

内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンと 1 - ブテンを連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合圧力を 80 MPa に、重合反応温度を 209 に、1 - ブテン濃度を 51.0 mol % に設定した。重合中は、[ a ] 錯体 ( 1 ) とトリイソブチルアルミニウム ( 以下、TIBA と記す。 ) とが混合された n - ヘプタン溶液 ( 錯体 ( 1 ) の濃度は 0.35  $\mu\text{mol} / \text{g}$ 、TIBA の濃度は 17.5  $\mu\text{mol} / \text{g}$  に調整した。 )、[ b ] n - ヘプタンおよび [ c ] 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 ) ポレート ( トルエン溶液 ( 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 ) ポレートの濃度は 0.75  $\mu\text{mol} / \text{g}$  に調整した。 ) を、それぞれ、260 g / 時間、255 g / 時間、450 g / 時間の供給速度で、反応器に連続的に供給し、TIBA と錯体 ( 1 ) とのモル比を 50 に、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 ) ポレートと錯体 ( 1 ) とのモル比を 3.7 とした。重合の結果、MFR が 3.1 g / 10 分、Mw が 90000、[ ] が 1.25 dl / g、密度が 868  $\text{Kg} / \text{m}^3$ 、融点が 45.6、SCB が 53 / 1000 C、Mw / Mn が 1.9 であるエチレン 1 ブテン共重合体を得た。

## 【 0102 】

## [ 実施例 3 ]

内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンと 1 - ブテンを連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合圧力を 80 MPa に、重合反応温度を 201 に、1 - ブテン濃度を 50.6 mol % に設定した。重合中は、[ a ] 錯体 ( 1 ) とトリイソブチルアルミニウム ( 以下、TIBA と記す。 ) とが混合された n - ヘプタン溶液 ( 錯体 ( 1 ) の濃度は 0.35  $\mu\text{mol} / \text{g}$ 、TIBA の濃度は 17.5  $\mu\text{mol} / \text{g}$  に調整した。 )、[ b ] n - ヘプタンおよび [ c ] 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 ) ポレート ( トルエン溶液 ( 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 ) ポレートの濃度は 0.75  $\mu\text{mol} / \text{g}$  に調整した。 ) を、それぞれ、125 g / 時間、85 g / 時間、315 g / 時間の供給速度で、反応器に連続的に供給し、TIBA と錯体 ( 1 ) とのモル比を 50 に、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 ) ポレートと錯体 ( 1 ) とのモル比を 5.4 とした。重合の結果、MFR が 2.1 g / 10 分、Mw が 95000、[ ] が 1.34 dl / g、密度が 867  $\text{Kg} / \text{m}^3$ 、融点が 44.6、SCB が 57 / 1000 C、Mw / Mn が 1.9 であるエチレン 1 ブテン共重合体を得た。

## 【 0103 】

## [ 実施例 4 ]

内容積 1 リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンと 1 - ヘキセンを連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合圧力を 80 MPa に、重合反応温度を 223 に、1 - ヘキセン濃度を 42.9 mol % に設定した。重合中は、[ a ] 錯体 ( 1 ) とトリイソブチルアルミニウム ( 以下、TIBA と記す。 ) とが混合された n - ヘプタン溶液 ( 錯体 ( 1 ) の濃度は 0.35  $\mu\text{mol} / \text{g}$ 、TIBA の濃度は 17.5  $\mu\text{mol} / \text{g}$  に調整した。 )、[ b ] n - ヘプタンおよび [ c ] 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 ) ポレート ( トルエン溶液 ( 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 ) ポレートの濃度は 0.75  $\mu\text{mol} / \text{g}$  に調整した。 ) を、それぞれ、195 g / 時間、185 g / 時間、485 g / 時間の供給速度で、反応器に連続的に供給し、TIBA と錯体 ( 1 ) とのモル比を 186 に、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 ) ポレートと錯体 ( 1 ) とのモル比を 5.3 とした。重合の結果、MFR が 4.0 g / 10 分、Mw が 86000、[ ] が 1.17 dl / g、密度が 869  $\text{Kg} / \text{m}^3$ 、融点が 53.9、SCB が 46 / 1000 C、Mw / Mn が 2.0 であるエチレン 1 ヘキセン共重合体を得た。

## 【 0104 】

## [ 比較例 1 ]

ジメチルシリル ( テトラメチルシクロペンタジエニル ) ( 3 - tert - ブチル - 5 - メ

チル - 2 - フェノキシ)チタニウムジクロライド(以下、錯体(2)と記す。)の合成  
特開平9 - 87313号公報に記載の方法と同様に合成を行い、錯体(2)を得た。

【0105】

#### エチレン/1-ブテンの共重合

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンと1-ブテンを連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合圧力を80MPaに、重合反応温度を205℃に、1-ブテン濃度を46mol%に設定した。重合中は、[d]錯体(2)のヘキサン溶液(錯体(2)の濃度は0.2μmol/gに調整した。)、[e]TIBAのヘプタン溶液(TIBAの濃度は10μmol/gに調整した。)および[f]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)ボレートのトルエン溶液(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)ボレートの濃度は0.45μmol/gに調整した。)を、それぞれ、90g/時間、110g/時間、170g/時間の供給速度で、反応器に連続的に供給し、TIBAと錯体(2)とのモル比を60に、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)ボレートと錯体(2)とのモル比を4.0とした。重合の結果、MFRが5.2g/10分、Mwが66000、密度が868Kg/m<sup>3</sup>、融点が56.7℃、SCBが61.1/1000C、Mw/Mnが1.8であるエチレン/1-ブテン共重合体を得た。

---

フロントページの続き

(72)発明者 半場 雅志

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4J128 AC10 AD02 AE15 BA00A BA02B BB00A BB01B BC12B BC13B BC15B  
BC16B BC17B BC26B EA01 EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09  
EB10 EB12 EB13 EB14 EB15 EB16 EB18 EB21 EC03 GA01  
GA05 GA06 GA08 GA16 GA19

【要約の続き】

【選択図】なし