



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08F 4/645, 4/646, 10/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/44793</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月3日(03.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00229</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月19日(19.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/22075 1999年1月29日(29.01.99) JP 特願平11/146305 1999年5月26日(26.05.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 藪ノ内伸浩(YABUNOUCHI, Nobuhiro)[JP/JP] 南 裕(MINAMI, Yutaka)[JP/JP] 頼津典夫(TOMOTSU, Norio)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER</p> <p>(54) 発明の名称 オレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法</p> <p>(57) Abstract A catalyst for olefin polymerization which comprises (A) a transition metal compound, (B) an oxygenic compound or a compound capable of forming an ionic complex together with the transition metal compound, and (C) a specific compound such as a product of the reaction of triphenylmethyl alcohol with triisobutylaluminum and optionally further contains (D) an alkylating agent; and a process for producing an olefin polymer with the catalyst. The catalyst has heightened catalytic activity and is effective in reducing the amount of a promoter, e.g., an oxygenic compound. An olefin polymer can be efficiently produced at low cost.</p>		

(57)要約

本発明は、(A) 遷移金属化合物、(B) 酸素含有化合物又は遷移金属化合物とイオン性の錯体を形成しうる化合物、(C) 例えば、トリフェニルメチルアルコールとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物のような特定の化合物、さらに必要に応じて、(D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法であり、重合活性が向上し、酸素含有化合物等の助触媒の使用量を低減することができ、オレフィン系重合体を効率よく、安価に製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR キリシヤ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

オレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

### 技術分野

本発明は、オレフィン類の重合用触媒及び及びオレフィン系重合体の製造方法に関し、詳しくは、特定の化合物をその一成分とするオレフィン類の重合用触媒及び該触媒を用いた、安価な、しかも効率のよいオレフィン系重合体の製造方法に関する。

### 背景技術

近年、 $\pi$ 配位子を有し、該 $\pi$ 配位子と中心金属元素とが任意の基を介して結合してなる遷移金属化合物を触媒成分とするオレフィン系重合体製造用触媒、いわゆるメタロセン触媒が開発され、オレフィン系重合体の製造に供されている。

しかしながら、このような触媒を用いて十分な活性を得るためには、アルミノキサン等の多量の助触媒を必要とすることから、全触媒コストとしては高価なものになり、また、生成ポリマー中に助触媒に起因する触媒残渣が存在し、ポリマーの着色等の原因にもなるという問題があった。

かかる状況に鑑み、助触媒の使用量を減らすべく、粘土や粘土鉱物等を代わりに用いる技術等が提案されている（特開平05-301917号公報，特開平06-136047号公報，特開平09-164510号，特開平01-009206号公報等）。

しかし、これらにおいても、十分な高活性のものが得られていないのが現状である。

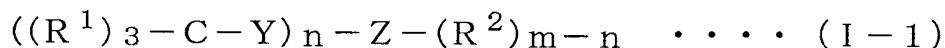
本発明は、オレフィン系重合体、特に、主としてシンジオタクチック構造を有するオレフィン系重合体を効率よく、安価に製造しうるオレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

### 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物をその一成分とする重合用触媒を用いることにより重合活性が向上し、酸素含有化合物等の助触媒の使用量を低減することができることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

本発明は、以下に述べる第一発明及び第二発明からなるものであり、第一発明は、以下のオレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法を提供するものである。

1. (A) 遷移金属化合物、
- (B) 酸素含有化合物、
- (C) 下記一般式 (I-1) で表される化合物、



(式中、 $R^1$ は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^1$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Yは、16族の元素を示し、Zは、2族～13族の金属元素を示す。 $R^2$ は、炭化水素基を示す。mは、金属元素Zの価数の整数を示し、nは、1～(m-1)の整数を示

す。)

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

2. 前記 (C) において、Yが酸素であり、Zがアルミニウムである上記1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

3. 前記 (C) の化合物が、一般式  $(R^1)_3-C-OR^3$  で表される化合物と、一般式  $Z(R^2)_m$  で表される化合物との反応生成物である上記1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

(式中、 $R^1$  は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^1$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^3$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 $R^2$  は、炭化水素基を示す。)

4. (A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物、

(C1) 一般式  $(R^1)_3-C-OR^3$  で表される化合物

(式中、 $R^1$  は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30の

チオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^1$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^3$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。)

(C2) 一般式  $Z(R^2)_m$  で表される化合物

(Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 $R^2$ は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

5. 前記3個の $R^1$ のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

6. 前記3個の $R^1$ のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

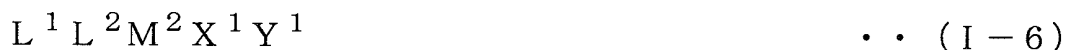
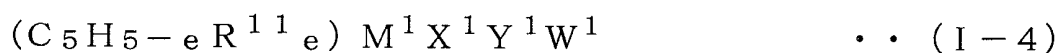
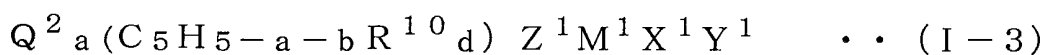
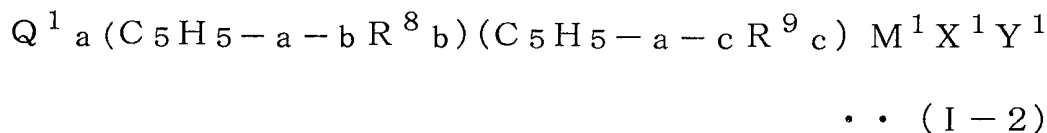
7. 前記3個の $R^1$ のすべてがフェニル基である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

8. 前記 $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基である上記1～7のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

9. 前記Zがアルミニウムである上記3～8のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

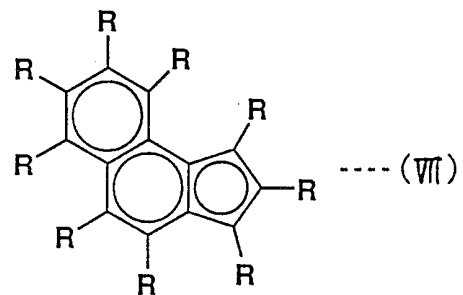
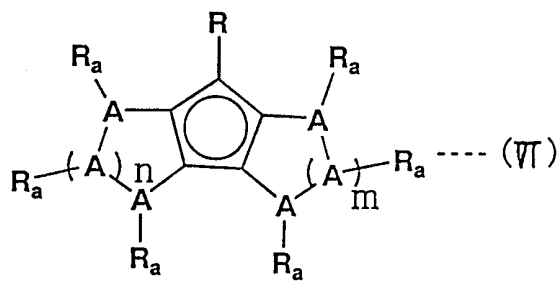
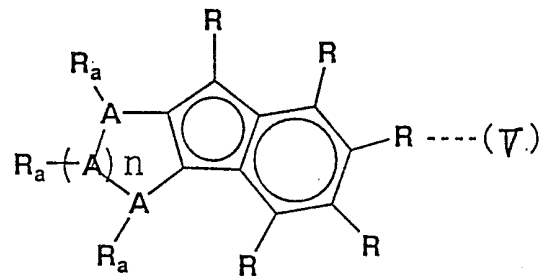
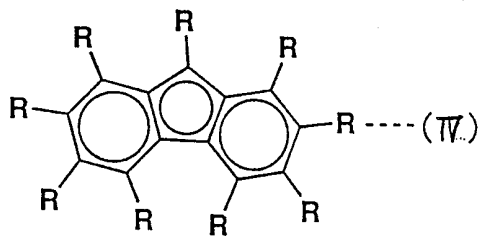
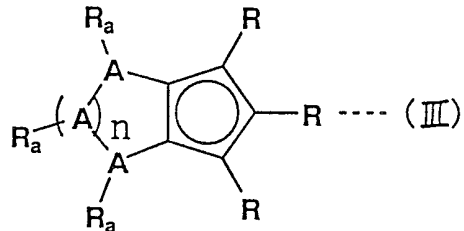
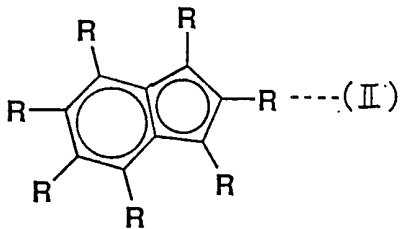
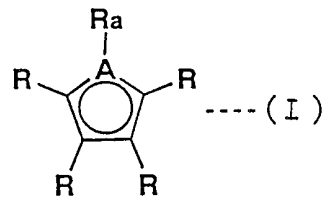
10. 前記(A)遷移金属化合物が、下記の一般式(I-2)～(I-

6) のいずれかで表されるものである上記1～9のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。



[式中、 $Q^1$ は二つの共役五員環配位子 ( $C_5H_5-a-bR^8{}_b$ )及び( $C_5H_5-a-cR^9{}_c$ )を架橋する結合性基を示し、 $Q^2$ は共役五員環配位子 ( $C_5H_5-a-bR^{10}{}_d$ )と $Z^1$ 基を架橋する結合性基を示す。 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $a$ は0、1又は2である。 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 $e$ は0～5の整数を示す。 $M^1$ は周期律表4～6族の遷移金属を示し、 $M^2$ は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、 $L^1$ 、 $L^2$ はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 $X^1$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 、 $W^1$ 、 $U^1$ は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $X^1$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 、 $W^1$ および $U^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

11. 上記10における一般式 (I-4) の  $(C_5H_5 - e R^{11} e)$  基が、下記一般式 (I) ~ (VII) で表されるいずれかである遷移金属化合物 (A) を用いる上記10に記載のオレフィン類の重合用触媒。



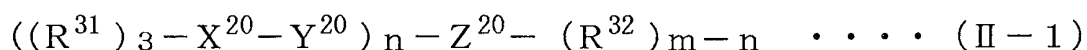


[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

12. 上記1～11のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

また、第二発明は、以下のオレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法を提供するものである。

1. (A) 遷移金属化合物、
- (B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、
- (C) 下記一般式(II-1)で表される化合物、



(式中、 $R^{31}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^{31}$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^{31}$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $X^{20}$ は、14族の元素を示し、

$Y^{20}$  は、16族の元素を示し、 $Z^{20}$  は、2族～13族の金属元素を示す。  
 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。mは、金属元素Zの価数の整数を示し、nは、1～(m-1)の整数を示す。) )

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

2. 前記 (C) において、 $Y^{20}$  が酸素であり、 $Z^{20}$  がアルミニウムである上記1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

3. 前記 (C) の化合物が、一般式  $(R^{31})_3-C-OR^{33}$  で表される化合物と、一般式  $Z^{20}(R^{32})_m$  で表される化合物で表される化合物との反応生成物である上記1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

(式中、 $R^{31}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^{31}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^{31}$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $Z^{20}$  は、2族～13族の金属元素を示す。 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。 $R^{33}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。mは、金属元素 $Z^{20}$  の価数の整数を示し、nは、1～(m-1)の整数を示す。)

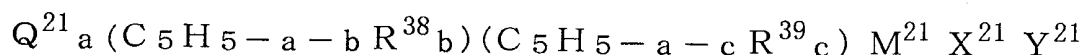
4. (A) 遷移金属化合物、  
(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、  
(C1) 一般式  $(R^{31})_3-C-OR^{33}$  で表される化合物  
(式中、 $R^{31}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^{31}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^{31}$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^{33}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。)
- (C2) 一般式  $Z^{20}(R^{32})_m$  で表される化合物  
( $Z^{20}$  は、2族～13族の金属元素を、 $m$ は、金属元素 $Z^{20}$  の価数の整数を示し、 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。)  
、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。
5. 前記3個の $R^{31}$  のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。
6. 前記3個の $R^{31}$  のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

7. 前記3個の $R^{31}$ のすべてがフェニル基である上記1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

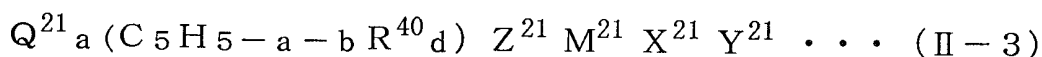
8. 前記 $R^{32}$ が炭素数2以上のアルキル基である上記1～7のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

9. 前記Zがアルミニウムである上記3～8のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

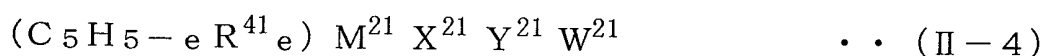
10. 前記(A)遷移金属化合物が、下記の一般式(II-2)～(II-6)のいずれかで表されるものである上記1～9のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。



.. (II-2)



(II-3)



.. (II-4)



.. (II-5)



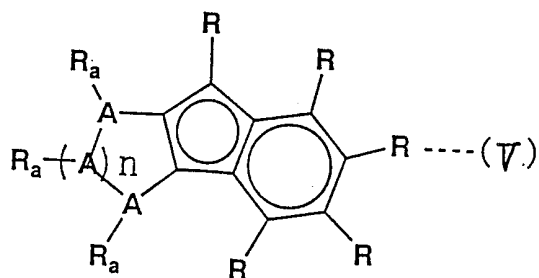
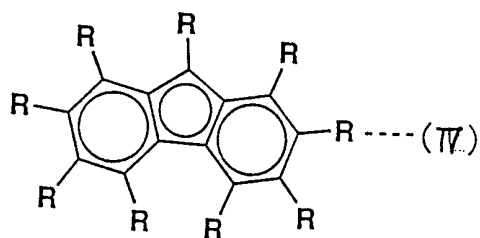
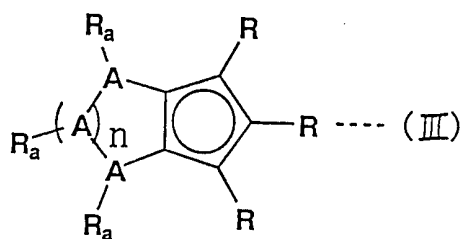
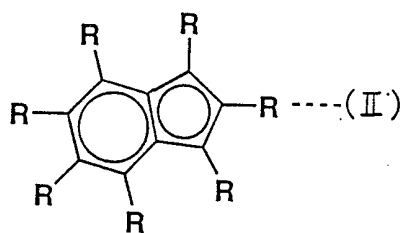
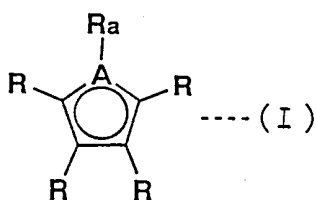
.. (II-6)

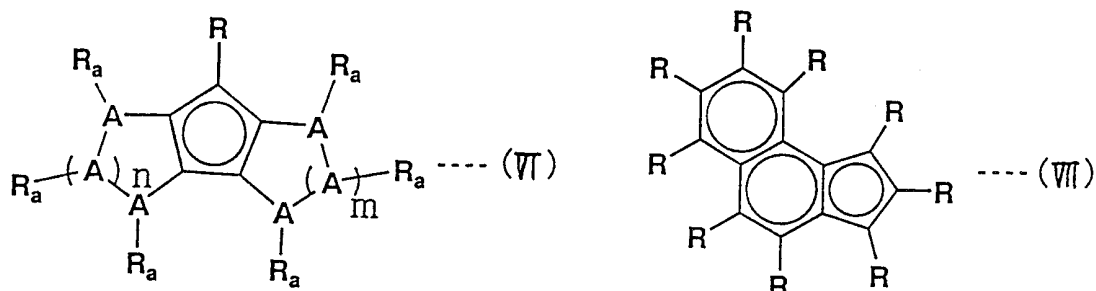
〔式中、 $Q^{21}$ は二つの共役五員環配位子( $C_5H_5-a-bR^{38}{}_b$ )及び( $C_5H_5-a-cR^{39}{}_c$ )を架橋する結合性基を示し、 $Q^{22}$ は共役五員環配位子( $C_5H_5-a-bR^{40}{}_d$ )と $Z^{21}$ 基を架橋する結合性基を示す。

$R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $R^{40}$ 及び $R^{41}$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $a$ は0, 1又は2である。 $b$ ,  $c$ 及び $d$ は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3

の整数を示す。eは0～5の整数を示す。M<sup>21</sup>は周期律表4～6族の遷移金属を示し、M<sup>22</sup>は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、L<sup>21</sup>、L<sup>22</sup>はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、X<sup>21</sup>、Y<sup>21</sup>、Z<sup>21</sup>、W<sup>21</sup>、U<sup>21</sup>は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、L<sup>21</sup>、L<sup>22</sup>、X<sup>21</sup>、Y<sup>21</sup>、Z<sup>21</sup>、W<sup>21</sup> およびU<sup>21</sup>は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

11. 上記10における一般式(II-4)の(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-eR<sup>41</sup><sub>e</sub>)基が、下記一般式(I)～(VII)で表されるいずれかである遷移金属化合物(A)を用いる上記10に記載のオレフィン類の重合用触媒。





[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

12. 上記1～11のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、第一発明及び第二発明の実施の形態につき説明する。

#### [第一発明]

以下、この項において、第一発明について、単に「本発明」とよぶことがある。

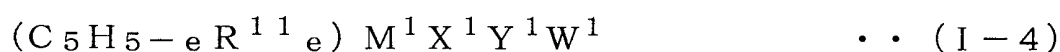
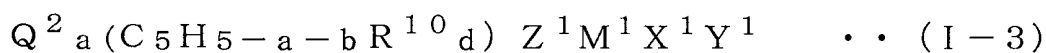
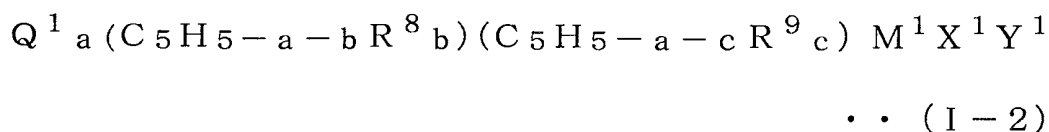
#### I. オレフィン類の重合用触媒

##### 1. オレフィン類の重合用触媒の各成分

本発明のオレフィン類の重合用触媒は、(A) 遷移金属化合物、(B) 酸素含有化合物、及び(C) 後述する一般式(1)で表される化合物、及び必要に応じて用いられる(D) アルキル化剤からなるものである。以下に、各成分について説明する。

(1) (A) 遷移金属化合物

本発明において用いられる(A) 遷移金属化合物としては、各種のものが使用可能であるが、周期律表4～6族遷移金属化合物または8～10族遷移金属化合物が好ましく用いられる。周期律表4～6族遷移金属化合物としては、下記の一般式(I-2)～(I-5)で表されるものを好ましいものとして挙げることができ、周期律表8～10族の遷移金属化合物としては、下記の一般式(I-6)で表されるものを好ましいものとして挙げることができる。



[式中、 $Q^1$ は二つの共役五員環配位子( $C_5H_5-a-bR^8_b$ )及び( $C_5H_5-a-cR^9_c$ )を架橋する結合性基を示し、 $Q^2$ は共役五員環配位子( $C_5H_5-a-bR^{10}_d$ )と $Z^1$ 基を架橋する結合性基を示す。 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一も異

なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。aは0, 1又は2である。b, c及びdは、a=0のときはそれぞれ0~5の整数、a=1のときはそれぞれ0~4の整数、a=2のときはそれぞれ0~3の整数を示す。eは0~5の整数を示す。M<sup>1</sup>は周期律表4~6族の遷移金属を示し、M<sup>2</sup>は周期律表8~10族の遷移金属を示す。また、L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、X<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Z<sup>1</sup>, W<sup>1</sup>, U<sup>1</sup>は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Z<sup>1</sup>, W<sup>1</sup>およびU<sup>1</sup>は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

上記一般式 (I-2), (I-3) におけるQ<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>の具体例としては、(1) メチレン基, エチレン基, イソプロピレン基, メチルフェニルメチレン基, ジフェニルメチレン基, シクロヘキシレン基などの炭素数1~4のアルキレン基, シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2) シリレン基, ジメチルシリレン基, メチルフェニルシリレン基, ジフェニルシリレン基, ジシリレン基, テトラメチルジシリレン基などのシリレン基, オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3) ゲルマニウム, リン, 窒素, 硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基 [低級アルキル基, フェニル基, ヒドロカルビルオキシ基 (好ましくは低級アルコキシ基) など]、具体的には (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge基, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge基, (CH<sub>3</sub>)P基, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)P基, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)N基, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N基, (CH<sub>3</sub>)B基, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)B基, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)B基, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Al基, (CH<sub>3</sub>O)Al基などが挙げられる。これらの中で、アルキレン基及びシリレン基が好ましい。

また、(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-a-bR<sup>8</sup>b), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-a-cR<sup>9</sup>c) 及び(C<sub>5</sub>



$C_5H_5 - a - d R^{10} d$ ) は共役五員環配位子であり、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $a$  は 0、1 又は 2 である。 $b$ 、 $c$  及び  $d$  は、 $a = 0$  のときはそれぞれ 0～5 の整数、 $a = 1$  のときはそれぞれ 0～4 の整数、 $a = 2$  のときはそれぞれ 0～3 の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、特に炭素数 1～12 のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その 2 個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1～12 のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば  $-Si(R^{12})(R^{13})(R^{14})$  ( $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は炭素数 1～24 の炭化水素基) などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ  $P-(R^{15})(R^{16})$ 、 $-N(R^{15})(R^{16})$  及び  $-B(R^{15})(R^{16})$  ( $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は炭素数 1～18 の炭化水素基) などが挙げられる。 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  がそれぞれ複数ある場合には、複数の  $R^8$ 、複数の  $R^9$  及び複数の  $R^{10}$  は、それぞれにおいて同一であっても異なってもよい。また、一般式 (2) において、共役五員環配位子 ( $C_5H_5 - a - b R^8 b$ ) 及び ( $C_5H_5 - a - c R^9 c$ ) は同一であっても異なってもよい。

一方、 $M^1$  は周期律表 4～6 族の遷移金属元素を示し、具体例として

はチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タン  
グステンなどを挙げるができるが、これらの中でチタニウム、ジル  
コニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

$Z^1$ は共有結合性の配位子であり、具体的には酸素(—O—)、硫黄(—  
S—)、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、炭素数  
1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40、  
好ましくは1～18の窒素含有炭化水素基、炭素数1～40、好ましく  
は1～18のリン含有炭化水素基を示す。 $X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ共有  
結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1  
～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましく  
は1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1  
～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)  
又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例え  
ば、トリメチルシリル基など)、炭素数1～20、好ましくは1～12  
の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物(例えば $B(C_6H_5)_4$   
,  $BF_4$ )を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化が好ましい。  
この $X^1$ 及び $Y^1$ はたがいに同一であっても異なってもよい。なお、  
 $X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

また、上記一般式(I-4)において、 $M^1$ は上記と同様に周期律表  
4～6族の遷移金属であり、また、 $X^1$ 及び $Y^1$ は上記と同じである。ま  
た、 $W^1$ は $X^1$ 及び $Y^1$ と同じである。すなわち、 $W^1$ はそれぞれ共有結  
合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～  
20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは  
1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～  
12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又

は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 $BF_4$ ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化基が好ましい。 $X^1$ 、 $Y^1$ 及び $W^1$ はたがいに同一であっても異なってもよい。なお、 $X^1$ 、 $Y^1$ 及び $W^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

また、上記一般式（I-5）において、 $M^1$ は上記と同様に周期律表4～6族の遷移金属であり、また、 $X^1$ 、 $Y^1$ 及び $W^1$ は上記と同じである。また、 $U^1$ は $X^1$ 、 $Y^1$ 及び $W^1$ と同じである。すなわち、 $U^1$ はそれぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 $BF_4$ ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化基が好ましい。 $X^1$ 、 $Y^1$ 、 $W^1$ 及び $U^1$ はたがいに同一であっても異なってもよい。なお、 $X^1$ 、 $Y^1$ 、 $W^1$ 及び $U^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

（I）前記一般式（I-2）及び（I-3）で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。なお、以下の具体例におけるチタニウムの部分についてジルコニウムと置き換えたものについても同様に例示することができる。

①ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（メチ

ルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ビス (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド, ビス (シクロペンタジエニル) メチルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) エチルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) フェニルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジヒドロチタニウム, (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリドなどの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

②メチレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) チタニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルチタニウムクロリド, エチレンビス (インデニル) メトキシクロロチタニウム, エチレンビス (インデニル) チタニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルチタニウム, エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4

ートリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス  
 (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) チタニウム  
 ジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3',  
 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレ  
 ン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-  
 ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド,  
 エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4',  
 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソ  
 プロピリデンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イ  
 ソプロピリデンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピ  
 リデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イ  
 ソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'  
 -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピ  
 リデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-  
 tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリ  
 ド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペン  
 タジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル)  
 (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド,  
 メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジ  
 エニル) ジメチルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3,  
 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, メチレン  
 (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニ  
 ウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシ  
 クロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シク  
 ロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニ  
 ウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3,

4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

③ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチル

シクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ

クロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2,5-ジメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2-エチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2,5-ジエチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ジエチルシリレン（2-メチルシクロペンタジエニル）（2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2,5-ジメチルシクロペンタジエニル）（2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（2-エチルシクロペンタジエニル）（2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（ジエチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（ジメチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（エチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（ジエチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

④ジメチルゲルミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウ



ムジクロリド、メチルアルミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、フェニルアミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、フェニルホスフィレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、エチルボレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、フェニルアミレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、フェニルアミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリドなどのゲルマニウム、アルミニウム、硼素、リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑤ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド、インデニル-ビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（トリメチルシリル）アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）-*t*-ブチルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジメチル、（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエ

ニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド, (エチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) -メチレンチタンジクロリド, (t-ブチルアミド) ジメチル- (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド, (ベンジルアミド) ジメチル- (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド, (フェニルホスフィド) ジメチル- (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジベンジルなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

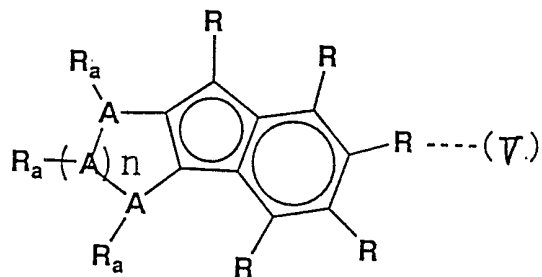
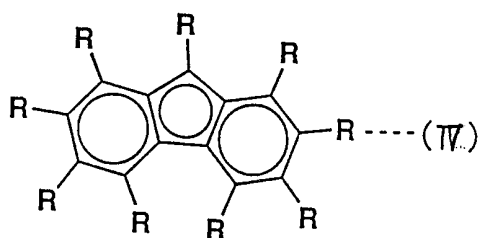
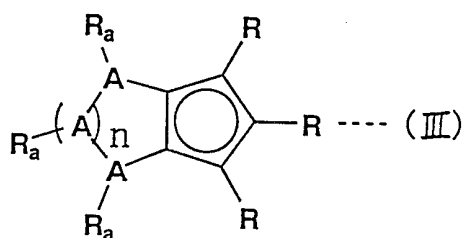
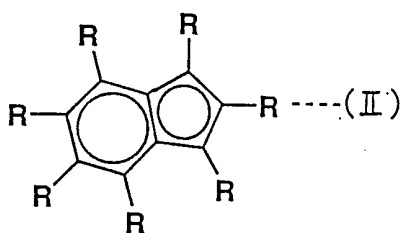
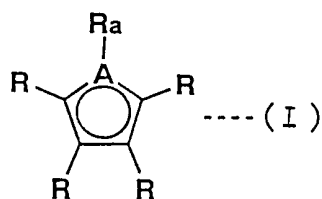
⑥ (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルチタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) チタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) チタニウム, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリドなどの配

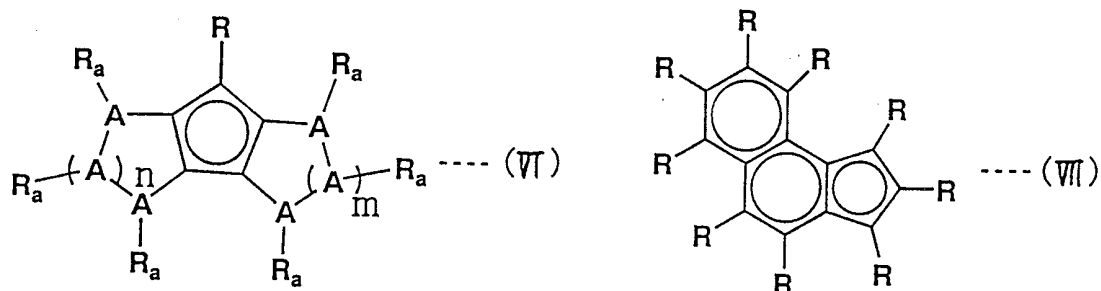
位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑦さらには、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子，ヨウ素原子，水素原子，メチル基，フェニル基などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム，ハフニウム，ニオブ，モリブデン又はタングステンなどに置き換えたものを挙げる事ができる。

(II) 前記一般式(4)で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げる事ができる。

上記一般式(I-4)中の(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-e R<sup>11</sup>e)基が、下記一般式(I)～(VII)で表せられる遷移金属化合物が挙げられる。

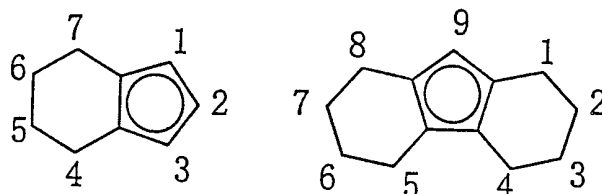




[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

この(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-eR<sup>11</sup>e)基の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

なお、インデニル誘導体及びフルオレニル誘導体について、以下に示す置換基の位置番号を用いている。



シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、1, 2-

ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジエチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジエチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリエチルシクロペンタジエニル基、1, 3, 4-トリエチルシクロペンタジエニル基、テトラエチルシクロペンタジエニル基、ペンタエチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、1-メチルインデニル基、1, 2-ジメチルインデニル基、1, 3-ジメチルインデニル基、1, 2, 3-トリメチルインデニル基、2-メチルインデニル基、1-エチルインデニル基、1-エチル-2-メチルインデニル基、1-エチル-3-メチルインデニル基、1-エチル-2, 3-ジメチルインデニル基、1, 2-ジエチルインデニル基、1, 3-ジエチルインデニル基、1, 2, 3-トリエチルインデニル基、2-エチルインデニル基、1-メチル-2-エチルインデニル基、1, 3-ジメチル-2-エチルインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジエチル

ル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジエチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジエチル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、9-メチルフルオレニル基、9-エチルフルオレニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基、9-メチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基、9-エチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基等が挙げられる。

前記一般式 (I-4) で表される遷移金属化合物の具体例を以下に示す。なお、以下の具体例におけるチタニウムの部分についてジルコニウムと置き換えたものについても同様に例示することができる。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウ

ムトリベンジル、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、インデニルチタニウムトリクロリド、インデニルチタニウムトリメチル、インデニルチタニウムトリメトキシド、インデニルチタニウムトリベンジル、1-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチルインデニルチタニウムトリメチル、1-メチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチルインデニルチタニウムトリベンジル、2-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチルインデニルチタニウムトリメチル、2-メチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-トリメチルインデニルチ

タニウムトリメチル、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリベンジル 4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジメチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリ



メチル、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリ

クロリド、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジエチル、3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3

ートリエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3ートリエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3ートリエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3ートリエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1ーメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1ーメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1ーメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1ーメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3ージメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3ージメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3ージメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3ージメチルー2ーエチルー4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジルー1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9ーメチルー1, 2, 3, 4ーテトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリ

ド、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9-メチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9-メチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9-メチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9-メチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9-エチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9-エチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9-エチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル等、およびこれらの化合物におけるチタンをジルコニウムやハフニウムに置換したもの、あるいは他の族、またはランタノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げることができるが、これ

らに限定されるものではない。

(III) 一般式 (I-5) に関する具体例を以下に示す。テトラメチルチタニウム、テトラベンジルチタニウム、テトラエチルチタニウム、テトラフェニルチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラ (ジメチルアミノ) チタニウム、テトラ (ジエチルアミノ) チタニウム、テトラ (ジフェニルアミノ) チタニウム、Macromolecules 1997, 30, 1562-1569やJournal of Organometallic Chemistry 514 (1996) 213-217等に記載されているBis-(phenoxo)titanium 化合物やMacromolecules 1996, 29, 5241-5243やOrganometallics 1997, 16, 1491-1496 等に記載されているDiamide titanium化合物等、およびこれらの化合物におけるチタンをジルコニウムやハフニウムに置換したもの、あるいは他の族、またはランタノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げるができる。

(IV) 前記一般式 (I-6) で表される遷移金属化合物において、 $M^2$  は周期律表 8 ~ 10 族の遷移金属を示すが、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられるが、そのうちニッケル、パラジウムが好ましい。また、 $L^1$ ,  $L^2$  はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 $X^1$ ,  $Y^1$  はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を表している。ここで  $X^1$ ,  $Y^1$  については、前述したように、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のリン含有炭化水素基 (例えば、ジフェニルホスフィン基など) 又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の珪素含有炭化水素基 (例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の炭化水素基あるいはハロゲン含



XおよびYはそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基、 $M^2$ は周期律表第8ないし10族の遷移金属を示す。)で表される錯体化合物を挙げるができる。

上記一般式(I-7)において、 $R^{17}$ および $R^{20}$ のうちの炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基など、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換差が導入されていてもよい。また、全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が1個以上導入された基などが挙げられる。この $R^{17}$ および $R^{20}$ としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に2,6-ジイソプロピルフェニル基が好適である。 $R^{17}$ および $R^{20}$ は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。

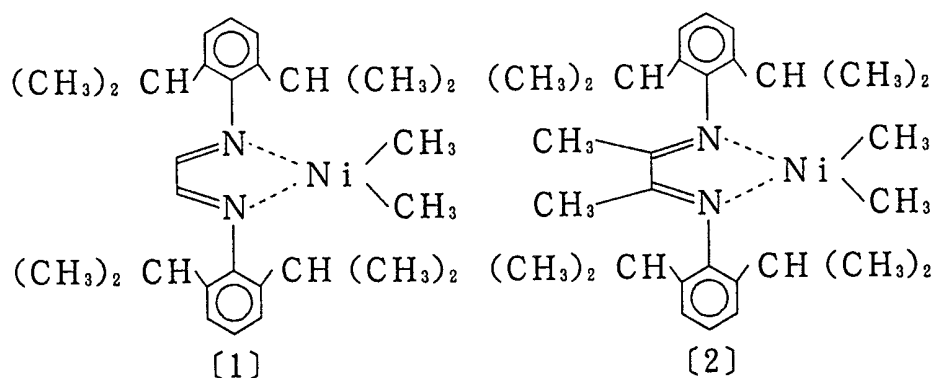
また、 $R^{18}$ および $R^{19}$ のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基としては、前記 $R^{17}$ および $R^{20}$ のうちの炭素数1～20の脂肪族炭化水

素基の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。また炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数7～20のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。このR<sup>17</sup> および R<sup>18</sup> は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。また、たがいに結合して環を形成していてもよい。

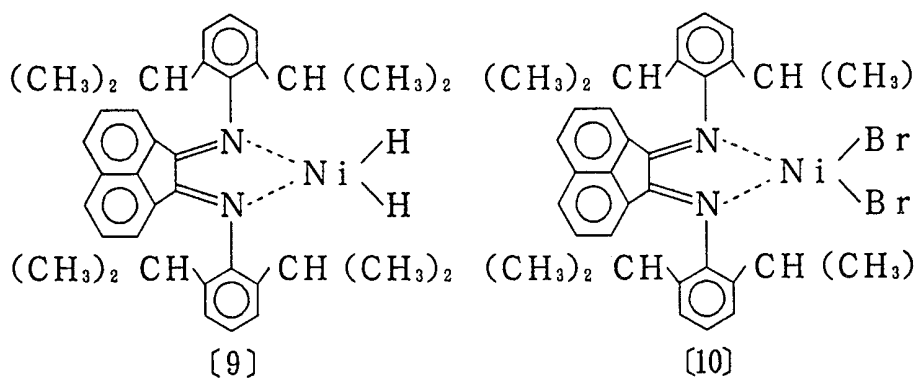
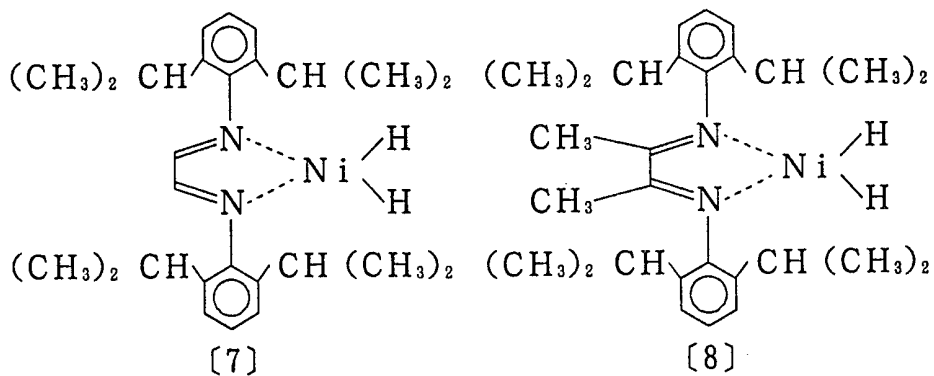
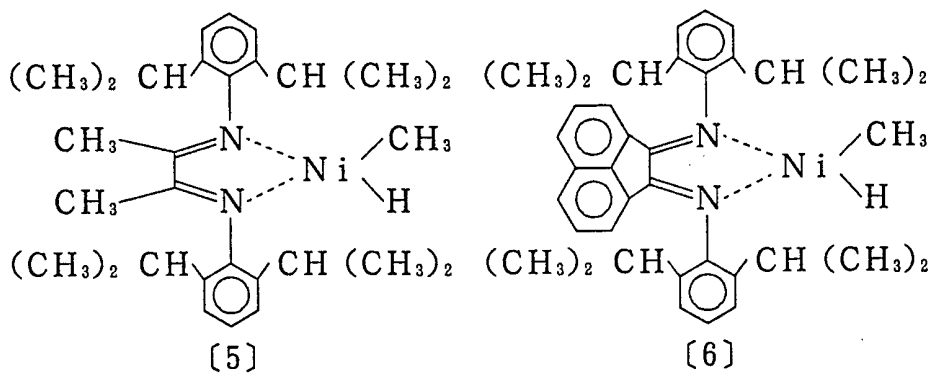
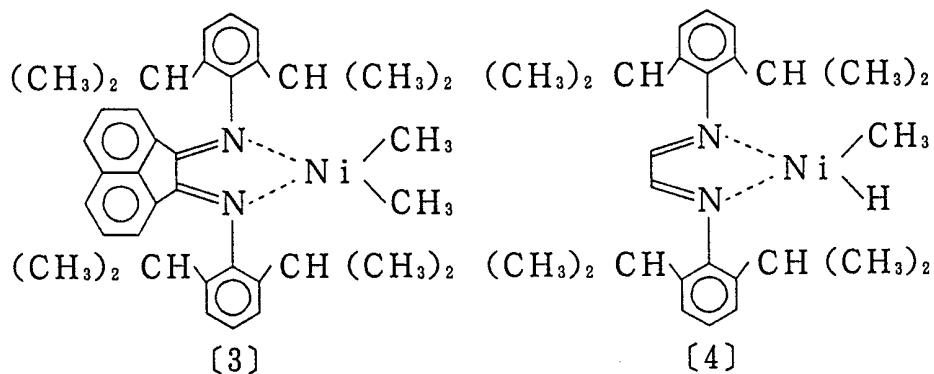
一方、XおよびYのうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、上記R<sup>18</sup> および R<sup>19</sup> における炭素数1～20の炭化水素基について、説明したとおりである。このXおよびYとしては、特にメチル基が好ましい。また、XとYは、たがいに同一であってもよく異なってもよい。

M<sup>2</sup>の周期律表第8ないし10族の遷移金属としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられ、ニッケル、パラジウムが好ましい。

前記一般式(I-7)で表される錯体化合物の例としては、下記の式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕、〔8〕、〔9〕、〔10〕、〔11〕および〔12〕で表される化合物などを挙げるができる。







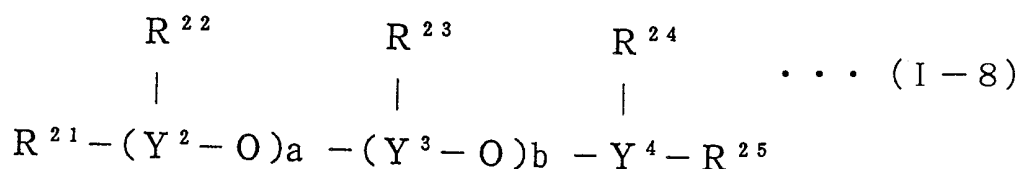


ビステトラフルオロボレート、ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラートのようなカチオン型錯体が好ましく用いられる。

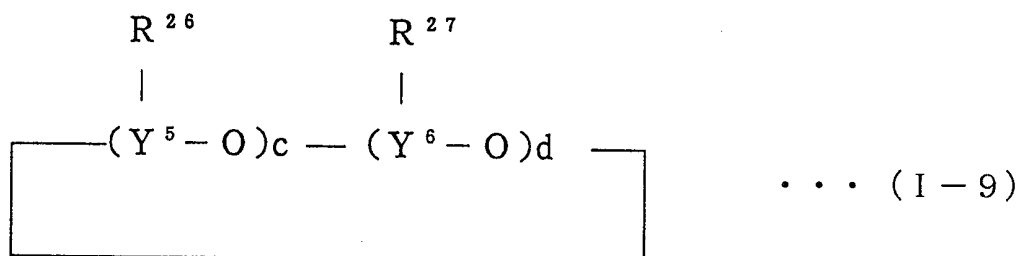
本発明においては、前記錯体化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B) 酸素含有化合物

下記一般式 (I-8) で表される化合物



及び/又は一般式 (I-9)



で表される酸素含有化合物である。

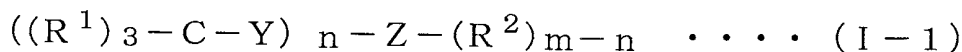
上記一般式 (I-8) 及び (I-9) において、 $R^{21} \sim R^{27}$  はそれぞれ炭素数 1~8 のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられる。 $R^{21} \sim$

$R^{27}$  はたがい同一でも異なってもよく、 $R^{26}$  及び  $R^{27}$  はたがい同一でも異なってもよい。 $Y^2 \sim Y^6$  はそれぞれ周期律表 13 族元素を示し、具体的には B, Al, Ga, In 及び Tl が挙げられるが、これらの中で B 及び Al が好適である。 $Y^2 \sim Y^4$  はたがい同一でも異なってもよく、 $Y^5$  及び  $Y^6$  はたがい同一でも異なってもよい。また、 $a \sim d$  はそれぞれ 0 ~ 50 の数であるが、 $(a + b)$  及び  $(c + d)$  はそれぞれ 1 以上である。 $a \sim d$  としては、それぞれ 1 ~ 20 の範囲が好ましく、さらには 1 ~ 10 の範囲が好ましく、特に 1 ~ 5 の範囲が好ましい。

このような触媒成分として用いる酸素含有化合物としては、アルキルアルミノキサンが好ましい。具体的な好適例としては、メチルアルミノキサンやイソブチルアルミノキサンが挙げられる。

### (C) 成分

下記一般式 (I-1) で表される化合物である。



(式中、 $R^1$  は、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリーロキシ基、炭素数 1 ~ 30 のチオアルコキシ基、炭素数 6 ~ 30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの  $R^1$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの  $R^1$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $Y$  は、16 族の元素を示し、 $Z$  は、2 族 ~ 13 族の金属元素を示す。 $R^2$  は、炭化水素基を示す。 $m$  は、金属元素  $Z$  の価数の整数を示し、 $n$  は、1 ~  $(m - 1)$  の整数を示す。)

なかでも、次のものが好ましく用いられる。即ち、(1)  $Y$  が酸素で

あり、Zがアルミニウムであるもの、(2) 3個の $R^1$ のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるもの、(3) 3個の $R^1$ のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(4) 3個の $R^1$ のすべてが炭素数4～30の炭化水素基であるもの、(5) 3個の $R^1$ のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(6)  $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基であるものである。

具体的には、 $R^1$ がすべてフェニル基であり、Yが酸素、Zがアルミニウムであり、 $n=1$ であり、 $R^2$ がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。

(C) 成分としては、上記一般式で表される構造を持つものであれば、その製造方法は特に問わないが、①一般式  $(R^1)_3-C-OR^3$  で表される化合物、又は①一般式  $(R^1)_3-C-OR^3$ 、 $R^4-CO-R^5$  もしくは  $R^6-CO-OR^7$  で表される化合物から選ばれた少なくとも1種と、②一般式  $Z(R^2)_m$  でされる化合物とを反応させることにより得られたものが好適に用いられる。(式中、 $R^1$ は炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また $R^1$ はそれぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアル

コキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 $R^2$ は、炭化水素基を示す。）

具体的には、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも1種とアルミニウム化合物との反応生成物である。好ましくはアルコール類とアルミニウム化合物との反応生成物である。この場合においても、(1)  $(R^1)_3$  における3個の $R^1$ の、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるもの、(2)  $(R^1)_3$  における3個の $R^1$ のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(3)  $(R^1)_3$  における3個の $R^1$ のすべてが炭素数4～30の炭化水素基であるもの、(4)  $(R^1)_3$  における3個の $R^1$ のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素好ましくはフェニル基であるもの、(5)  $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、具体的には、 $R^1$ がすべてフェニル基であり、 $R^2$ がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。即ち、トリフェニルメチルアルコールとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物を最も好ましくあげることができる。

①の化合物と②の化合物の反応条件としては特に制限はないが、次のような条件が好ましく選ばれる。即ち、配合比については、モル比で、①の化合物：②の化合物＝1：0.1～10、好ましくは1：0.5～2、さらに好ましくは1：0.8～1.2である。反応温度は $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ である。また反応時に使用する溶媒も特に

制限はなく、トルエン、エチルベンゼン等が好ましく用いられる。

さらには、(C)成分として、上記一般式で示される化合物ではなく、次に示す(C1)の化合物と(C2)の化合物を直接触媒合成の場合、又は重合の場合に投入してもよい。即ち、この場合は、触媒成分としては、前記(A)遷移金属化合物、(B)酸素含有化合物、(C1)、(C2)、及び必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤ということになる。

(C1)とは、一般式 $(R^1)_3-C-OR^3$ で表される化合物、又は一般式 $(R^1)_3-C-OR^3$ 、 $R^4-CO-R^5$ もしくは $R^6-CO-OR^7$ で表された化合物から選ばれた少なくとも1種であり、(C2)とは、一般式 $Z(R^2)$ で表される化合物である。

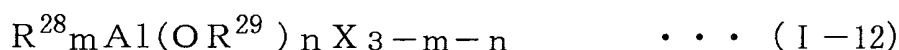
(式中、 $R^1$ は炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また $R^1$ はそれぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 $R^2$ は、炭化水素基を示す。)

具体的には、(C1)としては、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた

少なくとも1種、好ましくはアルコール類が挙げられ、(C2)としては、アルミニウム化合物が挙げられる。この場合においても、(1)  $(R^1)_3$ における3個の $R^1$ のうち少なくとも1つが炭素数6~30の芳香族炭化水素基であるもの、(2)  $(R^1)_3$ における3個の $R^1$ のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(3)  $(R^1)_3$ における3個の $R^1$ のすべてが炭素数4~30の炭化水素基であるもの、(4)  $(R^1)_3$ における3個の $R^1$ のすべてが炭素数6~30の芳香族炭化水素基もしくはフェニル基であるもの、(5)  $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、より具体的には、(C1)としては、トリフェニルメチルアルコールが挙げられ、(C2)としては、トリイソブチルアルミニウムとを最も好ましく挙げる事ができる。

#### (D) アルキル化剤

本発明のオレフィン系重合体製造用触媒においては、必要に応じて、アルキル化剤が用いられる。アルキル化剤としては様々なものがあるが、例えば、一般式(I-12)



[式中、 $R^{28}$  及び  $R^{29}$  は、それぞれ炭素数1~8、好ましくは1~4のアルキル基を示し、Xは水素原子あるいはハロゲン原子を示す。また、mは  $0 < m \leq 3$ 、好ましくは2あるいは3、最も好ましくは3であり、nは  $0 \leq n < 3$ 、好ましくは0あるいは1である。]

で表わされるアルキル基含有アルミニウム化合物や一般式(I-13)



[式中、 $R^{28}$  は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有マグネシウム化合物、さらには一般式(I-14)





式中、 $R^{28}$  は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有亜鉛化合物等が挙げられる。

これらのアルキル基含有化合物のうち、アルキル基含有アルミニウム化合物、とりわけトリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウム化合物が好ましい。具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -プロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $t$ -ブチ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リド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ $n$ -プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ $t$ -ブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキサイド、ジメチルアルミニウムエトキサイド等のジアルキルアルミニウムアルコキサイド、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、ジイソブチ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。さらには、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ $n$ -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム等のジアルキルマグネシウムやジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ $n$ -プロピルエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛をあげることができる。

## 2. 触媒の調製方法

### (1) 各成分の接触順序

本発明においては、各成分の接触順序に特に制限はなく、以下のような順序で接触させることができる。

(i) (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いる場合は、例えば、① (A) 成分と (B) 成分を接触させ、それに (C) 成分を接触させる方法や、② (A) 成分と (C) 成分を接触させ、それに (B) 成分を接触させる方法や、③ (B) 成分と (C) 成分を接触させ、それに (A) 成分を接触させる方法、さらには、④ 3 成分を同時に接触させる方法が挙げられる。

さらに、所望により (D) 成分を用いる場合においても、該 (D) 成分の接触順序は問わない。すなわち、(A) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよく、(B) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよく、また (C) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよい。さらには、(A)、(B)、(D) 成分を予め接触させておき、その後、(C) 成分を接触させる方法でもよい。(ii) (A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、及び (C 2) 成分を用いる場合も、上記 (i) の場合と同様に各成分を接触させる順序は問わないが、(C 1) 成分と (C 2) 成分については、他の成分を接触させる前に予め接触させておくのが好適である。さらに、所望により (D) 成分を用いる場合においても、上記 (i) の場合と同様と同様である。

## (2) 各成分の割合

① (A) 成分と (B) 成分のモル比は、(B) 成分として、酸素含有化合物を用いる場合、通常 (A) 成分 1 モルに対し、(B) 成分が、有機アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 1 ~ 10,000、好ましくは、10 ~ 1,000 の範囲で選ばれる。

② (C) 成分は、(A) 成分 1 モルに対し、(C) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5 ~ 1,000、好ましくは、0.8 ~ 100、さらに好ましくは、1 ~ 100 の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、(A) 成分 1 モルに対し、(D)

成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で0.5~1,000、好ましくは、1~100の範囲で選ばれる。

③ (C) 成分を用いず、(C1) 成分及び (C2) 成分を用いる場合、モル比で、(C1) 成分 : (C2) 成分 = 1 : 0.1~50、詳しくは、1 : 0.1~10, 1 : 0.5~20, 1 : 0.8~10, 1 : 0.5~2, 又は 1 : 0.8~1.2 の範囲であり、最も好ましくは、1 : 0.8~10 の範囲である。

(C2) 成分は、(A) 成分1モルに対し、(C2) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で0.5~1,000、好ましくは、1~100の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、上記②と同様である。

### (3) 各成分の接触条件

触媒成分の接触については、窒素等の不活性気体中、重合温度以下で行なうことができるが、-30~200℃の範囲で行なってもよい。

(4) また、本発明においては、触媒の各成分、特に (B) 成分を適当な担体に担持させて用いてもよい。担体の種類については、特に制限はなく、無機酸化物等の無機担体が好ましく用いられる。無機酸化物としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{ZnO}$  ,  $\text{BaO}$  ,  $\text{ThO}_2$  , シリカアルミナ, ゼオライト, フェライト, グラスファイバー等が挙げられる。これらの中では、特に、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が好ましく用いられる。なお、これらの無機酸化物担体は少量の炭酸塩, 硝酸塩, 硫酸塩等を含有していてもよい。担体の性状には特に制限はないが、平均粒径が通常1~300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~200  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20~100  $\mu\text{m}$ である。

## II. オレフィン系重合体の製造方法

### 1. 重合に供されるモノマー

本発明のオレフィン系重合体の製造方法は、前記のオレフィン類の重合用触媒を用いてオレフィン類の単独重合、オレフィン類と他のオレフィン類との共重合（すなわち、異種のオレフィン類相互の共重合）を好適に行うことができる。

オレフィンとしては特に制限はないが、炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。なかでもエチレン、プロピレンが好ましい。

$\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン等の $\alpha$ -オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン等が挙げられる。

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を任意に組み合わせて用いてもよい。

## 2. 重合条件

本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことがで

きる。予備重合前記触媒に、例えば、少量のオレフィン類を接触させることにより行うことができるが、その方法には特に制限はなく、公知の方法で行うことができる。予備重合に用いるオレフィン類については特に制限はなく、前記したものをを用いることができる。予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-1^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。予備重合において、溶媒としては、不活性化炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。

また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。この場合、触媒の各成分とモノマーとの接触順序についても制限はない。即ち、前記のように触媒の各成分を予め混合して触媒を調製したのち、そこへモノマーを投入する方法でもよい。或いは、触媒の各成分を予め混合して触媒を調製しておくのではなく、触媒の各成分とモノマーを全く任意の順序で重合の場に投入する方法でもよい。好ましい形態としては、前記(C)成分、又は(C1)成分並びに(C2)成分以外の成分、即ち、(A)成分、(B)成分、(D)成分を予め混合しておき、一方、モノマーと前記(C)成分、又はモノマーと(C1)成分並びに(C2)成分とを別に混合しておき、しかる後に、これら両者を重合直前に混合することにより、重合を行なわせる方法が挙げられる。

重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒1リットル当たり、(A)成分が、通常0.1~100マイクロモル、好ましくは0.5~25マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

重合条件については、圧力は、通常、常圧~2000 kg/cm<sup>2</sup> G (196 MPa G) の範囲が選択される。また、反応温度は、通常、-50~250℃の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

なお、立体規則性 [mmmm] は、次のようにして測定した。即ち、重合体を1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10 (容量比) 混合溶液に溶解し、<sup>13</sup>C-NMR (日本電子(株)製LA-500) を用いて、130℃にてプロトン完全デカップリング法により測定したメチル基のシグナルを用いて定量した。本発明で用いられるアイソペンタッド分率 [mmmm] とは、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等の "Macromolecules, 6, 925 (1973)" で提案された<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるポリポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位での、アイソタクチック分率を意味する。また、本<sup>13</sup>C各磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等の "Macromolecules, 8, 687 (1975)" で提案された帰属に従った。

また、分子量 (M<sub>w</sub>) 及び分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) については、GPCにより測定した。

[実施例 I-1]

### (1) (C) 成分の調製

トリフェニルメタノール455ミリグラム(1.75mmol)のトルエン溶液に2Mのトリイソブチルアルミニウム0.875ミリリットルを $-78^{\circ}\text{C}$ で添加し、室温にて24時間攪拌した。このとき得られた(C)成分の濃度は、0.1mol/リットルである。

生成物を $^1\text{H-NMR}$ 測定することにより、(C)成分が調製されていることが確認できた。

### (2) シリカ担持メチルアルミノキサンの調製

$\text{SiO}_2$  (フジシリシア化学社製P-10) 27.1gを500ミリリットルシュレンクにとり、減圧下、 $200^{\circ}\text{C}$ にて4時間乾燥し、焼成 $\text{SiO}_2$  25.9gを得た。この焼成 $\text{SiO}_2$ をドライアイス/メタノールバスにて $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却したトルエン400ミリリットル中に投入し、攪拌した。攪拌状態で、この懸濁液中に1.5mol/リットルのメチルアルミノキサン/トルエン溶液145.5ミリリットルを1時間かけて全量滴下投入した。この状態で4時間放置した後、 $-78^{\circ}\text{C}$ から $20^{\circ}\text{C}$ まで6時間かけて昇温し、さらにこの状態で4時間放置した。その後、 $20^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ まで1時間かけて昇温し、 $80^{\circ}\text{C}$ にて4時間放置することにより、シリカとメチルアルミノキサンの反応を完了させた。この懸濁液を $60^{\circ}\text{C}$ でろ過し、得られた固形物を $60^{\circ}\text{C}$ 、400ミリリットルのトルエンで2回洗浄した。洗浄後の固形物を $60^{\circ}\text{C}$ にて4時間減圧乾燥し、シリカ担持メチルアルミノキサン33.69gを得た。メチルアルミノキサンの担持率は23.12重量%であった。このシリカ担持メチルアルミノキサン全量にn-ヘプタンを加え、全容量を500ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度0.27mol/リットルの懸濁液を得た。

### (3) プロピレンの重合

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、上記(1)で調製した(C)成分の溶液50マイクロモル、さらに上記(2)で調製したシリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で0.25ミリモル、さらにジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド1マイクロモルを、トルエン中で5分間予備接触させ、触媒として投入した。ここで、全圧で0.785 MPa G (8.0 kg/cm<sup>2</sup> G)までプロピレンガスを導入し、重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスの供給を続けた。重合温度70℃にて60分間重合を行なった後、減圧下、乾燥することによりプロピレン重合体33.2グラムを得た。極限粘度(135℃, テトラリン)は、 $[\eta] = 1.2$ 、重量平均分子量(Mw)は、1,070,000、分子量分布(Mw/Mn)は、2.07、立体規則性は97.2%であった。

[比較例 I-1]

(1) 重合体製造用触媒成分の混合

実施例1(2)と同様に行なった。

(2) オレフィンの重合

実施例1(3)とは異なり、実施例I-1(1)の(C)成分を投入しなかった。それ以外は実施例I-1と同様に行なった。

結果として、プロピレン重合体16.0グラムを得た。極限粘度(135℃, テトラリン)は、 $[\eta] = 1.3$ 、重量平均分子量(Mw)は、1,100,000、分子量分布(Mw/Mn)は、2.04、立体規則性は96.8%であった。

[実施例 I-2]

(1) (C)成分の調製



アクロス社製、トリシクロヘキシルメタノール1.75 mmolのトルエン溶液に2Mのトリイソブチルアルミニウム0.875ミリリットルを-78°Cで添加し、室温にて24時間攪拌した。このとき得られた(C)成分の濃度は、0.1mol/リットルである。

生成物を<sup>1</sup>H-NMR測定することにより、(C)成分が調製されていることが確認できた。

## (2) プロピレンの重合

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、上記(1)で調製した(C)成分の溶液50マイクロモル、さらに実施例I-1(2)で調製したシリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で0.25ミリモル、さらにジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド1マイクロモルを、トルエン中で5分間予備接触させ、触媒として投入した。ここで、全圧で0.785MPaG(8.0kg/cm<sup>2</sup>G)までプロピレンガスを導入し、重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスの供給を続けた。重合温度70°Cにて60分間重合を行なった後、減圧下、乾燥することによりプロピレン重合体28.4グラムを得た。重量平均分子量(Mw)は、1,190,000、分子量分布(Mw/Mn)は、2.04、立体規則性は97.1%であった。

### [実施例I-3]

#### (1) エチレン-1-オクテンの重合

触媒投入管付きの容積1.6リットルのステンレス製オートクレーブに、トルエン360ミリリットル、1-オクテン40ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1Mトルエン溶液0.5ミリリットル、実施例I-1(2)で調製した(C)成分の溶液50マイクロモル、さらに

実施例 I - 1 (2) で調製したシリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 0.25 ミリモルを順次投入し、70℃に昇温した。ついでエチレンを 0.785 MPa G (8.0 kg/cm<sup>2</sup> G) で導入した。次に、触媒投入管からトルエン 20 ミリリットルに溶解した 1.0 マイクロモルの (t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドを投入した。

ここで、エチレンが圧力で 0.785 MPa G (8.0 kg/cm<sup>2</sup> G) を維持できるように連続的に供給しながら、60 分間重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体は、大量のメタノールを加えてろ過分離後、減圧下、60℃で 4 時間乾燥させた。その結果、33.8 グラムのエチレン-1-オクテン共重合体を得た。重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、エチレン換算で 61,000、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は、2.24 であった。

また、1-オクテン含量は 18.4 モルパーセントであった。

[比較例 I - 2]

実施例 I - 3 において、(C) 成分を投入しなかったこと以外は実施例 I - 3 と同様におこなった。その結果、18.3 グラムのエチレン-1-オクテン共重合体を得た。重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、エチレン換算で 64,000、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は、2.06 であった。

また、1-オクテン含量は 18.3 モルパーセントであった。

[実施例 I - 4]

実施例 I - 3 において、(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドのかわりに、2, 2-t-ブチル-4, 4-メチルチオビスフェノキシチタンジクロリドを用いた以外は実施例 I - 3 と同様におこなった。その結果、29.3 グラムのエチレン-1-オクテン共重合体を得た。重量平均分子量 (M

w) は、エチレン換算で31,000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、2.24であった。

また、1-オクテン含量は18.4モルパーセントであった。

[比較例 I-3]

実施例 I-4において、(C) 成分を投入しなかったこと以外は実施例 I-4と同様におこなった。その結果、19.4グラムのエチレン-1-オクテン共重合体を得た。重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、エチレン換算で34,000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、2.06であった。

また、1-オクテン含量は18.3モルパーセントであった。

[第二発明]

以下、この項において、第二発明について、単に「本発明」とよぶことがある。

I. オレフィン類の重合用触媒

1. オレフィン類の重合用触媒の各成分

本発明のオレフィン類の重合用触媒は、(A) 遷移金属化合物、(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び(C) 後述する一般式 (II-1) で表される化合物、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるものである。以下に、各成分について説明する。

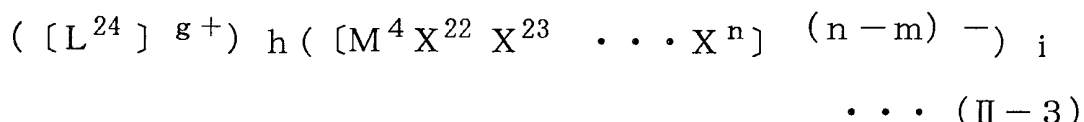
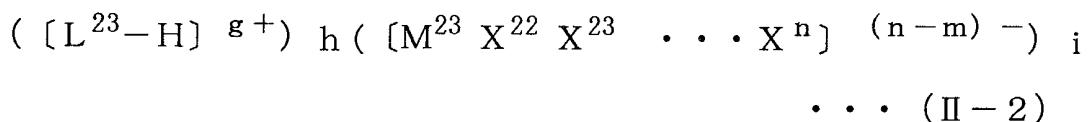
(A) 遷移金属化合物

第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物

遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物又はルイス酸を挙げることができる。複数の基が金属に結合したア

ニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば下記一般式（II-2）又は（II-3）で表される化合物を好適に使用することができる。



〔式（II-2）又は（II-3）中、 $L^{24}$  は後述の $M^{25}$ 、 $R^{51}R^{52}M^{26}$  又は $R^{53}_3C$ であり、 $L^{23}$  はルイス塩基、 $M^{23}$  及び $M^{24}$  はそれぞれ周期律表の5族～15族から選ばれる金属、 $M^{25}$  は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、 $M^{26}$  は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、 $X^{22} \sim X^n$  はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。 $R^{51}$  及び $R^{52}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{53}$  はアルキル基を示す。 $m$ は $M^{23}$ 、 $M^{24}$ の原子価で1～7の整数、 $n$ は2～8の整数、 $g$ は $L^{23}-H$ 、 $L^{24}$ のイオン価数で1～7の整数、 $h$ は1以上の整数、 $i = h \times g / (n - m)$ である。〕

$M^{23}$  及び $M^{24}$  の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなどの各原子、 $M^{24}$  の具体例としてはAg, Cu, Na, Liなどの各原子、 $M^{25}$  の具体例としてはFe, Co, Niなどの各原子が挙げられる。 $X^{22} \sim X^n$  の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメ

チルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基など、アリーールオキシ基としてフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基など、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基など、炭素数6~20のアリーール基、アルキルアリーール基若しくはアリーールアルキル基としてフェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、1,2-ジメチルフェニル基など、ハロゲンとしてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基などが挙げられる。R<sup>51</sup> 及びR<sup>52</sup> のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6HF_4)_4^-$ ,  $B(C_6H_2F_3)_4^-$ ,  $B(C_6H_3F_2)_4^-$ ,  $B(C_6H_4F)_4^-$ ,  $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$ ,  $B(C_6H_5)_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $P(C_6F_5)_6^-$ ,  $Al(C_6HF_4)_4^-$  などが挙げられる。またカチオンとしては、 $Cp_2Fe^+$ ,  $(MeCp)_2Fe^+$ ,  $(tBuCp)_2Fe^+$ ,  $(Me_2Cp)_2Fe^+$ ,  $(Me_3Cp)_2Fe^+$ ,  $(Me_4Cp)_2Fe^+$ ,  $(Me_5Cp)_2Fe^+$ ,

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ などが挙げられ、またその他カチオンとしては、  
 ピリジニウム, 2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム, ジ  
 フェニルアンモニウム, p-ニトロアニリニウム, 2, 5-ジクロロア  
 ニリン, p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム, キノリニウム,  
 N, N-ジメチルアニリニウム, N, N-ジエチルアニリニウムなどの  
 窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム, トリ(4-メチルフェ  
 ニル)カルベニウム, トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどの  
 カルベニウム化合物、 $\text{CH}_3\text{PH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_3^+$   
 $^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}_2^+$ ,  
 $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PH}^+$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PH}^+$ ,  
 $(\text{CF}_3)_3\text{PH}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$   
 $^+$  等のアルキルフォスフォニウムイオン, 及び  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_3^+$ ,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$ ,  
 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ など  
 のアリールフォスフォニウムイオンなどが挙げられる。

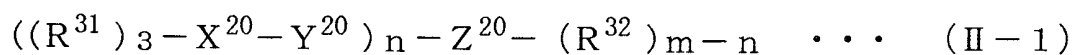
一般式(II-2)及び(II-3)の化合物の中で、具体的には、下記  
 のものを特に好適に使用できる。一般式(II-2)の化合物としては、  
 例えばテトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼  
 酸トリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルア  
 ンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルア  
 ンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブ  
 チル)アンモニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム,  
 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム, テトラ(ペ

ンタフルオロフェニル) 硼酸ピロリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸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) 硼酸メチルジフェニルアンモニウムなどが挙げられる。一方、一般式 (II-3) の化合物としては、例えばテトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸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) 硼酸フェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカ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) 硼酸アセ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) 硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, ヘキサフルオロ砒素酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀, テトラフルオロ硼酸銀などが挙げられる。

また、ルイス酸として、例えば、 $B(C_6F_5)_3$ ,  $B(C_6HF_4)_3$ ,  $B(H_2F_3)_3$ ,  $B(C_6H_3F_2)_3$ ,  $B(C_6H_4F)_3$ ,  $B(C_6H_5)_3$ ,  $BF_3$ ,  $B[C_6(CF_3)F_4]_3$ ,  $PF_5$ ,  $P(C_6F_5)_5$ ,  $Al(C_6HF_4)_3$  なども用いることができる。

### (C) 成分

下記一般式 (II-1) で表される化合物である。



(式中、 $R^{31}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~30の脂肪族炭化水素基、炭素数6~30の芳香族炭化水素基、炭素数1~30のアルコキシ基、炭素数6~30のアリーロキシ基、炭素数1~30のチオアルコキシ基、炭素数6~30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド

基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^{31}$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^{31}$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $X^{20}$ は、14族の元素を示し、 $Y^{20}$ は、16族の元素を示し、 $Z^{20}$ は、2族～13族の金属元素を示す。 $R^{32}$ は、炭化水素基を示す。 $m$ は、金属元素 $Z$ の価数の整数を示し、 $n$ は、1～( $m-1$ )の整数を示す。)

なかでも、次のものが好ましく用いられる。即ち、(1)  $X^{20}$ が炭素であり、 $Y^{20}$ が酸素であり、 $Z$ がアルミニウムであるもの、(2) 3個の $R^{31}$ のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるもの、(3) 3個の $R^{31}$ のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(4) 3個の $R^{31}$ のすべてが炭素数4～30の炭化水素基であるもの、(5) 3個の $R^{31}$ のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(6)  $R^{32}$ が炭素数2以上のアルキル基であるものである。

具体的には、 $R^{31}$ がすべてフェニル基であり、 $X$ が炭素、 $Y$ が酸素、 $Z$ がアルミニウムであり、 $n=1$ であり、 $R^{32}$ がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。

(C) 成分としては、上記一般式で表される構造を持つものであれば、その製造方法は特に問わないが、①一般式  $(R^{31})_3-C-OR^{33}$  で表される化合物、又は①一般式  $(R^{31})_3-C-OR^{33}$ 、 $R^{34}-CO-R^{35}$  もしくは  $R^{36}-CO-OR^{37}$  で表される化合物から選ばれた少なくとも1種と、②一般式  $Z(R^{32})_m$  でされる化合物とを反応させることにより得られたものが好適に用いられる。(式中、 $R^{31}$ は、水素原子、ハロゲン原



子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの  $R^{31}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの  $R^{31}$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。

$R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  及び  $R^{37}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  及び  $R^{37}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。

$Z^{20}$  は、2 族～13 族の金属元素を、 $m$  は、金属元素  $Z^{20}$  の価数の整数を示し、 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。)

具体的には、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも 1 種とアルミニウム化合物との反応生成物である。好ましくはアルコール類とアルミニウム化合物との反応生成物である。この場合においても、(1) 3 個の  $R^{31}$  のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基であるもの、(2) 3 個の  $R^{31}$  のすべてが炭素数 1 以上の炭化水素基であるもの、(3) 3 個の  $R^{31}$  のすべてが炭素数 4～30 の炭化水素基であるもの、(4) 3 個の  $R^{31}$  のすべてが炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(5)  $R^{32}$  が炭素数 2 以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、具体的には、 $R^{31}$  がすべ

てフェニル基であり、 $R^{32}$ がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。即ち、トリフェニルメチルアルコールとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物を最も好ましくあげることができる。

①の化合物と②の化合物の反応条件としては特に制限はないが、次のような条件が好ましく選ばれる。即ち、配合比については、モル比で、①の化合物：②の化合物＝1：0.1～10，好ましくは1：0.5～2，さらに好ましくは1：0.8～1.2である。反応温度は $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は0.1分～50時間、好ましくは0.1分～3時間である。また反応時に使用する溶媒も制限はないが、重合時に使用される溶媒が好ましく用いられる。

さらには、(C)成分として、上記一般式で示される化合物ではなく、次に示す(C1)の化合物と(C2)の化合物を直接触媒合成の場合、又は重合の場合に投入してもよい。即ち、この場合は、触媒成分としては、前記(A)遷移金属化合物、(B)遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(C1)、(C2)、及び必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤ということになる。

(C1)とは、一般式 $(R^{31})_3-C-OR^{33}$ で表される化合物、又は一般式 $(R^{31})_3-C-OR^{33}$ 、 $R^{34}-CO-R^{35}$ もしくは $R^{36}-CO-OR^{37}$ で表さ化合物から選ばれた少なくとも1種であり、(C2)とは、一般式 $Z(R^{32})$ で表される化合物である。

(式中、 $R^{31}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^{31}$ は、それぞれ相互に同

一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^{31}$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  及び $R^{37}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~30の脂肪族炭化水素基、炭素数6~30の芳香族炭化水素基、炭素数1~30のアルコキシ基、炭素数6~30のアリーロキシ基、炭素数1~30のチオアルコキシ基、炭素数6~30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  及び $R^{37}$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。 $Z^{20}$ は、2族~13族の金属元素を、 $m$ は、金属元素 $Z^{20}$ の価数の整数を示し、 $R^{32}$ は、炭化水素基を示す。）

具体的には、(C1)としては、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも1種、好ましくはアルコール類が挙げられ、(C2)としては、アルミニウム化合物が挙げられる。この場合においても、(1) 3個の $R^{31}$ のうち、少なくとも1つが炭素数6~30の芳香族炭化水素基であるもの、(2) 3個の $R^{31}$ のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(3) 3個の $R^{31}$ のすべてが炭素数4~30の炭化水素基であるもの、(4) 3個の $R^{31}$ のすべてが炭素数6~30の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(5)  $R^{32}$ が炭素数2以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、より具体的には、(C1)としては、トリフェニルメチルアルコールが挙げられ、(C2)としては、トリイソブチルアルミニウムとを最も好ましく挙げる事ができる。

#### (D) アルキル化剤

本発明のオレフィン系重合体製造用触媒においては、必要に応じて、アルキル化剤が用いられる。アルキル化剤としては 第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

## 2. 触媒の調製方法

### (1) 各成分の接触順序

本発明においては、各成分の接触順序に特に制限はなく、具体的には、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

### (2) 各成分の割合

① (A) 成分と (B) 成分のモル比は、(B) 成分として、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を用いる場合、通常 (A) 成分 1 モルに対し、(B) 成分が、有機アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 1 ~ 10,000、好ましくは、10 ~ 1,000 の範囲で選ばれる。

② (C) 成分は、(A) 成分 1 モルに対し、(C) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5 ~ 1,000、好ましくは 0.8 ~ 100、さらに好ましくは、1 ~ 100 の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、(A) 成分 1 モルに対し、(D) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5 ~ 1,000、好ましくは、1 ~ 100 の範囲で選ばれる。

③ (C) 成分を用いず、(C1) 成分及び (C2) 成分を用いる場合、モル比で、(C1) 成分 : (C2) 成分 = 1 : 0.1 ~ 50、詳しくは、1 : 0.1 ~ 10, 1 : 0.5 ~ 20, 1 : 0.8 ~ 10, 1 : 0.5 ~ 2, 又は 1 : 0.8 ~ 1.2 の範囲であり、最も好ましくは、1 : 0.8 ~ 10 の範囲である。(C2) 成分は、(A) 成分 1 モルに対し、(C2) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 0.5 ~ 1,000、好ましくは、1 ~ 100 の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、上記②と同様である。

### (3) 各成分の接触条件

触媒成分の接触については、窒素等の不活性気体中、重合温度以下で

行なうことができるが、 $-30\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なってもよい。

(4) また、本発明においては、触媒の各成分、特に (B) 成分を適当な担体に担持させて用いてもよい。担体の種類についても、具体的には、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

## II. オレフィン系重合体の製造方法

### 1. 重合に供されるモノマー

本発明のオレフィン系重合体の製造方法は、前記のオレフィン類の重合用触媒を用いてオレフィン類の単独重合、オレフィン類と他のオレフィン類との共重合（すなわち、異種のオレフィン類相互の共重合）を好適に行うことができる。

オレフィンとしては特に制限はないが、炭素数 2～20 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましい。なかでもエチレン、プロピレンが好ましい。具体的には、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を任意に組み合わせて用いてもよい。

### 2. 重合条件

本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合についても、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

また、オレフィン類を重合させる方法についても、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

重合反応における触媒の使用量は、溶媒 1 リットル当たり、(A) 成分が、通常 0.1～100 マイクロモル、好ましくは 0.5～25 マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

重合条件については、圧力は、通常、常圧～ $2000\text{ kg/cm}^2\text{G}$

(1.96 MPa G) の範囲が選択される。また、反応温度は、通常、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$  の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

[実施例 II-1]

(1) トリフェニルメタノール 455 ミリグラム ( $1.75 \text{ mmol}$ ) のトルエン溶液に 2 M のトリイソブチルアルミニウム 0.875 ミリリットルを  $-78^{\circ}\text{C}$  で添加し、室温にて 24 時間攪拌した。このとき得られた (C) 成分の濃度は  $0.1 \text{ mol/l}$  であった。

(2) 触媒投入管付きの 1.6 リットル容積のオートクレーブにトルエン 360 ミリリットル、1-オクテン 40 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの 1.0 M トルエン溶液 1.0 ミリリットル、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  $10 \text{ mmol/l}$  トルエン溶液 0.1 ミリリットルおよび上記 (1) で得られた (C) 成分 5 ミリリットルを順次投入し、 $70^{\circ}\text{C}$  に昇温した。次いでエチレンを  $0.785 \text{ MPa G}$  ( $8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ ) で導入した。次いで触媒投入管からトルエン 20 ミリリットルに溶解した 1.0 マイクロモルの (t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドを投入した。エチレンが圧力  $8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  を保てるように連続的に供給しながら、60 分重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離し、減圧下  $60^{\circ}\text{C}$  で 4 時間乾燥した。その結果  $46.1 \text{ g}$  のエチレン/1-オクテン共重合体を得られた。G

PCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算で127万、分子量分布は2.46であった。<sup>1</sup>H-NMRで測定したところ、1-オクテン含量は18.4モルパーセントであった。

[比較例II-1]

実施例II-1(2)において実施例II-1(1)の(C)成分を投入しなかったこと以外は実施例II-1と同様に行った。その結果35.3gのエチレン/1-オクテン共重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算で117万、分子量分布は2.38であった。<sup>1</sup>H-NMRで測定したところ、1-オクテン含量は16.7モルパーセントであった。

[実施例II-2]

触媒投入管付きの1.6リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットルトリイソブチルアルミニウムの1.0Mトルエン溶液1.0ミリリットル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン10mmol/1トルエン溶液0.1ミリリットルおよび上記実施例II-1(1)で得られた(C)成分5ミリリットルを順次投入し、70℃に昇温した。次いでエチレンを0.785MPaG(8kg/cm<sup>2</sup>G)で導入した。次いで触媒投入管からトルエン20ミリリットルに溶解した1.0マイクロモルの(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジメチルを投入した。エチレンが圧力0.784MPaG(8kg/cm<sup>2</sup>G)を保てるように連続的に供給しながら、60分重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体は大量のメタノールを加えてろ過分離し、減圧下60℃で4時間乾燥した。その結果16.2gのエチレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算

で114万、分子量分布は1.98であった。

〔比較例Ⅱ-2〕

実施例Ⅱ-2において実施例Ⅱ-1(1)の(C)成分を投入しなかったこと以外は実施例Ⅱ-2と同様に行った。その結果10.5gのエチレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算で109万、分子量分布は2.02であった。

〔実施例Ⅱ-3〕

実施例Ⅱ-2において、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジメチルのかわりに、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシドを用いた以外は実施例Ⅱ-2と同様に行なった。その結果5.4gのエチレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算で109万、分子量分布は2.02であった。

〔比較例Ⅱ-3〕

実施例Ⅱ-3において、(C)成分を投入しなかったこと以外は、実施例Ⅱ-3と同様に行なった。その結果3.7gのエチレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算で109万、分子量分布は2.02であった。

〔実施例Ⅱ-4〕

(1) (C)成分の調製

アクロス社製、トリシクロヘキシルメタノール1.75mmolのトルエン溶液に2Mのトリイソブチルアルミニウム0.875ミリリットルを-78℃で添加し、室温にて24時間攪拌した。このとき得られた(C)成分の濃度は、0.1mol/リットルである。

生成物を<sup>1</sup>H-NMR測定することにより、(C)成分が調製されていることが確認できた。



## (2) エチレンの重合

実施例Ⅱ-1において、(C)成分として、実施例Ⅱ-1(1)で調製したものをを用いるかわりに、上記(1)で調製したものをを用いた以外は、実施例Ⅱ-1と同様に行なった。その結果8.7gのエチレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量はエチレン換算で110万、分子量分布は2.05であった。

### [実施例Ⅱ-5]

実施例Ⅱ-2において、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジメチルのかわりに、ジメチルシリレンビスベンゾインデニルジルコンジクロリドを用い、またエチレンのかわりにプロピレンを用いた以外は実施例Ⅱ-2と同様に行なった。その結果34.1gのプロピレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量は105万、分子量分布は2.03であった。

### [比較例Ⅱ-4]

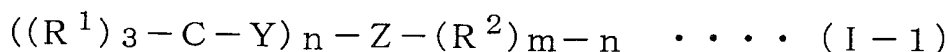
実施例Ⅱ-5において、(C)成分を投入しなかったこと以外は、実施例Ⅱ-5と同様に行なった。その結果16.4gのプロピレン重合体を得られた。GPCで測定したところ、重量平均分子量は98万、分子量分布は2.04であった。

## 産業上の利用分野

本発明のオレフィン類の重合用触媒を用いることにより、重合活性が向上し、酸素含有化合物等の助触媒の使用量を低減することができ、オレフィン系重合体を効率よく、安価に製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 遷移金属化合物、
- (B) 酸素含有化合物、
- (C) 下記一般式 (I-1) で表される化合物、



(式中、 $R^1$ は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^1$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Yは、16族の元素を示し、Zは、2族～13族の金属元素を示す。 $R^2$ は、炭化水素基を示す。mは、金属元素Zの価数の整数を示し、nは、1～(m-1)の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

2. 前記 (C) において、Yが酸素であり、Zがアルミニウムである請求項1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

3. 前記 (C) の化合物が、一般式  $(R^1)_3-C-OR^3$  で表される化合物と、一般式  $Z(R^2)_m$  で表される化合物との反応生成物である請求項1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

(式中、 $R^1$ は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、

アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^1$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^3$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。 $Z$ は、2族～13族の金属元素を、 $m$ は、金属元素 $Z$ の価数の整数を示し、 $R^2$ は、炭化水素基を示す。)

4. (A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物、

(C1) 一般式  $(R^1)_3-C-OR^3$  で表される化合物

(式中、 $R^1$ は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^1$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^1$ は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^3$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。)

(C2) 一般式  $Z(R^2)_m$  で表される化合物

( $Z$ は、2族～13族の金属元素を、 $m$ は、金属元素 $Z$ の価数の整数を

示し、 $R^2$ は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

5. 前記3個の $R^1$ のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

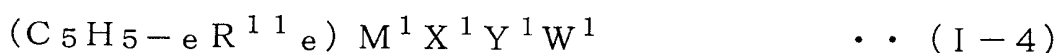
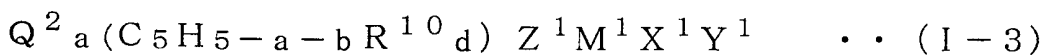
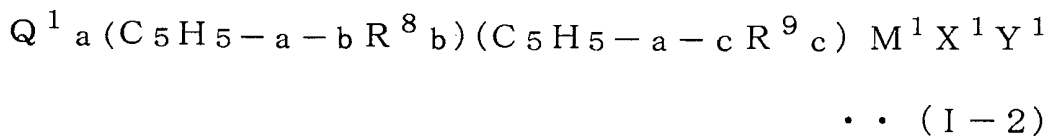
6. 前記3個の $R^1$ のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

7. 前記3個の $R^1$ のすべてがフェニル基である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

8. 前記 $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基である請求項1～7のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

9. 前記Zがアルミニウムである請求項3～8のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

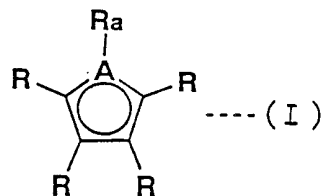
10. 前記(A)遷移金属化合物が、下記の一般式(I-2)～(I-6)のいずれかで表されるものである請求項1～9のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

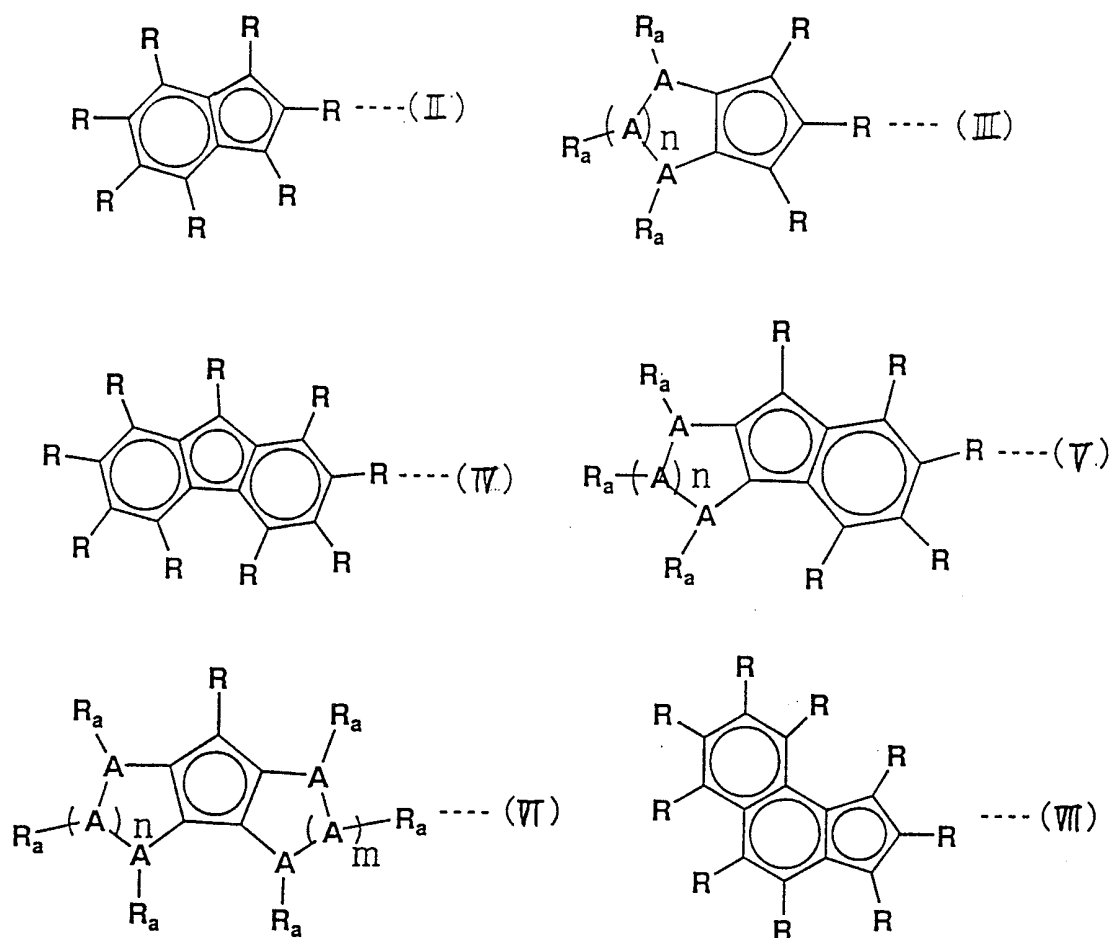


[式中、 $Q^1$ は二つの共役五員環配位子 ( $C_5H_5-a-bR^8_b$ )及び(C

$5H_5 - a - c R^9 c$ ) を架橋する結合性基を示し、 $Q^2$  は共役五員環配位子 ( $C_5H_5 - a - b R^{10} d$ ) と  $Z^1$  基を架橋する結合性基を示す。  
 $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $a$  は 0, 1 又は 2 である。 $b$ ,  $c$  及び  $d$  は、 $a = 0$  のときはそれぞれ 0 ~ 5 の整数、 $a = 1$  のときはそれぞれ 0 ~ 4 の整数、 $a = 2$  のときはそれぞれ 0 ~ 3 の整数を示す。 $e$  は 0 ~ 5 の整数を示す。 $M^1$  は周期律表 4 ~ 6 族の遷移金属を示し、 $M^2$  は周期律表 8 ~ 10 族の遷移金属を示す。また、 $L^1$ ,  $L^2$  はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 $X^1$ ,  $Y^1$ ,  $Z^1$ ,  $W^1$ ,  $U^1$  は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 $L^1$ ,  $L^2$ ,  $X^1$ ,  $Y^1$ ,  $Z^1$ ,  $W^1$  および  $U^1$  は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

11. 請求項 10 における一般式 (I-4) の ( $C_5H_5 - e R^{11} e$ ) 基が、下記一般式 (I) ~ (VII) で表されるいずれかである遷移金属化合物 (A) を用いる請求項 10 に記載のオレフィン類の重合用触媒。





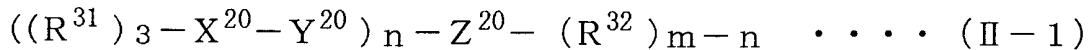
[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

12. 請求項1～11のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

13. (A) 遷移金属化合物、

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、

(C) 下記一般式(II-1)で表される化合物、



(式中、 $R^{31}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの $R^{31}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの $R^{31}$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $X^{20}$  は、14族の元素を示し、 $Y^{20}$  は、16族の元素を示し、 $Z^{20}$  は、2族～13族の金属元素を示す。 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。 $m$  は、金属元素 $Z$ の価数の整数を示し、 $n$  は、1～( $m-1$ )の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

14. 前記(C)において、 $Y^{20}$  が酸素であり、 $Z^{20}$  がアルミニウムである請求項13に記載のオレフィン類の重合用触媒。

15. 前記(C)の化合物が、一般式 $(R^{31})_3-C-OR^{33}$ で表される化合物と、一般式 $Z^{20}(R^{32})_m$ で表される化合物で表される化合物との反応生成物である請求項13に記載のオレフィン類の重合用触媒。

(式中、 $R^{31}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭

化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの  $R^{31}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの  $R^{31}$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $Z^{20}$  は、2 族～13 族の金属元素を示す。 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。 $R^{33}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。 $m$  は、金属元素  $Z^{20}$  の価数の整数を示し、 $n$  は、1～( $m-1$ ) の整数を示す。)

16. (A) 遷移金属化合物、

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、

(C1) 一般式  $(R^{31})_3-C-OR^{33}$  で表される化合物

(式中、 $R^{31}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの  $R^{31}$  は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの  $R^{31}$  は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 $R^{33}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、



炭素数 1 ～ 30 のチオアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれ相互に同一であつても異なつてもよい。)

(C 2) 一般式  $Z^{20} (R^{32})_m$  で表される化合物

( $Z^{20}$  は、2 族～13 族の金属元素を、 $m$  は、金属元素  $Z^{20}$  の価数の整数を示し、 $R^{32}$  は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

17. 前記 3 個の  $R^{31}$  のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基である請求項 13 ～ 16 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

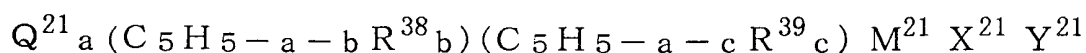
18. 前記 3 個の  $R^{31}$  のすべてが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基である請求項 13 ～ 16 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

19. 前記 3 個の  $R^{31}$  のすべてがフェニル基である請求項 13 ～ 16 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

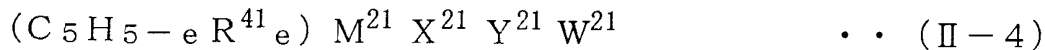
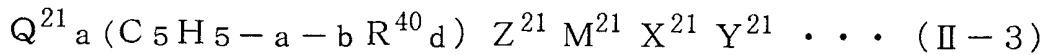
20. 前記  $R^{32}$  が炭素数 2 以上のアルキル基である請求項 13 ～ 19 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

21. 前記  $Z$  がアルミニウムである請求項 15 ～ 20 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

22. 前記 (A) 遷移金属化合物が、下記の一般式 (II-2) ～ (II-6) のいずれかで表されるものである請求項 13 ～ 21 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。



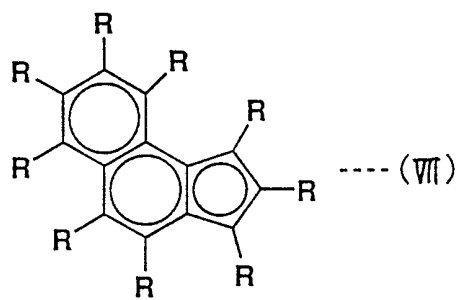
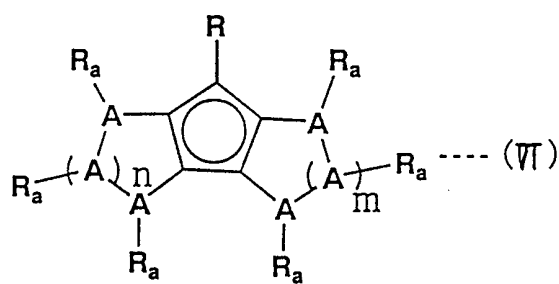
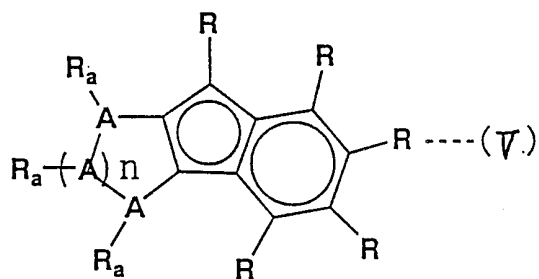
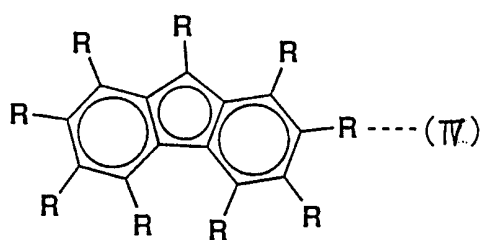
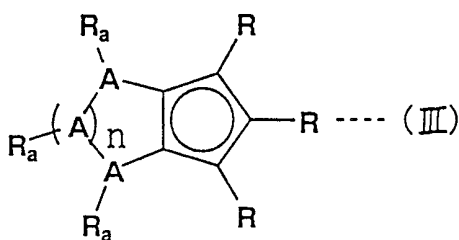
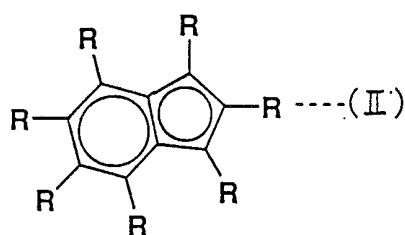
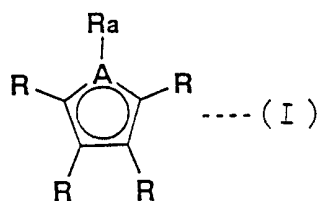
• • (II-2)



〔式中、 $Q^{21}$  は二つの共役五員環配位子 ( $C_5H_5 - a - b R^{38} b$ ) 及び ( $C_5H_5 - a - c R^{39} c$ ) を架橋する結合性基を示し、 $Q^{22}$  は共役五員環配位子 ( $C_5H_5 - a - b R^{40} d$ ) と  $Z^{21}$  基を架橋する結合性基を示す。

$R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $R^{40}$  及び  $R^{41}$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $a$  は 0, 1 又は 2 である。 $b$ ,  $c$  及び  $d$  は、 $a = 0$  のときはそれぞれ 0 ~ 5 の整数、 $a = 1$  のときはそれぞれ 0 ~ 4 の整数、 $a = 2$  のときはそれぞれ 0 ~ 3 の整数を示す。 $e$  は 0 ~ 5 の整数を示す。 $M^{21}$  は周期律表 4 ~ 6 族の遷移金属を示し、 $M^{22}$  は周期律表 8 ~ 10 族の遷移金属を示す。また、 $L^{21}$ ,  $L^{22}$  はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 $X^{21}$ ,  $Y^{21}$ ,  $Z^{21}$ ,  $W^{21}$ ,  $U^{21}$  は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 $L^{21}$ ,  $L^{22}$ ,  $X^{21}$ ,  $Y^{21}$ ,  $Z^{21}$ ,  $W^{21}$  および  $U^{21}$  は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。〕

23. 請求項 10 における一般式 (II-4) の ( $C_5H_5 - e R^{41} e$ ) 基が、下記一般式 (I) ~ (VII) で表されるいずれかである遷移金属化合物 (A) を用いる請求項 22 に記載のオレフィン類の重合用触媒。



[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオア

リーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

24. 請求項13～23のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00229

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/645, C08F 4/646, C08F 10/00

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

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

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 94/07927, A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 14 April, 1994 (14.04.94), Claims; page 11, line 36 to page 12, line 6 & JP, 8-502094, A & EP, 668880, A1	13-16, 20-24
X	JP, 9-255711, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims (Family: none)	13-16, 20-24
A	JP, 9-165410, A (Elf Atochem SA.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claims; Par. No. 0028 & FR, 2741080, A1 & EP, 774470, A1 & KR, 97027115, A	1-24
A	EP, 314797, A1 (MITSUIPETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD), 10 May, 1989 (10.05.89), Claims; page 15, line 12 to page 17, line 12 & JP, 1-9206, A & US, 5122491, A & US, 5206199, A & KR, 9202769, B1	1-24
A	JP, 9-194521, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),	1-24

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

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

Date of the actual completion of the international search  
03 March, 2000 (03.03.00)Date of mailing of the international search report  
21 March, 2000 (21.03.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	29 July, 1997 (29.07.97), Claims (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/645, C08F 4/646, C08F 10/00

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<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

- 日本国実用新案公報 1926-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2000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)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 94/07927, A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 14. 4月. 1994 (14. 04. 94) 特許請求の範囲、11頁36行-12頁6行 & JP, 8-502 094, A&EP, 668880, A1	13-16, 20-24
X	JP, 9-255711, A (三井石油化学工業株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13-16, 20-24

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの


「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03. 03. 00

国際調査報告の発送日 21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
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)  
三谷 祥子   
4 J 9640  
電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-165410, A (エルフ・アトケム・エス・アー) 24. 6月. 1997 (24. 06. 97) 特許請求の範囲、0028段落&FR, 2741080, A1& EP, 774470, A1&KR, 97027115, A	1-24
A	EP, 314797, A1 (MITSUIPETROCHEMICAL INDUSTRIES, L TD) 10. 5月. 1989 (10. 05. 89), 特許請求の範 囲、15頁12行-17頁12行&JP, 1-9206, A&U S, 5122491, A&US, 5206199, A&KR, 92 02769, B1	1-24
A	JP, 9-194521, A (出光興産株式会社) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24