(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4870891号
(P4870891)
(45)発行日　平成24年2月8日(2012.2.8)　(24)登録日　平成23年11月25日(2011.11.25)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 4/645 (2006.01)　C08F 4/645
C08F 10/00 (2006.01)　C08F 10/00 510

請求項の数 15 (全 35 頁)

(21)出願番号　特願2001-551110(P2001-551110)
(86)(22)出願日　平成13年1月11日(2001.1.11)
(65)公表番号　特表2003-519700(P2003-519700A)
(43)公表日　平成15年6月24日(2003.6.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/001028
(87)国際公開番号　WO2001/051526
(87)国際公開日　平成13年7月19日(2001.7.19)
審査請求日　平成20年1月9日(2008.1.9)
(31)優先権主張番号　09/481,629
(32)優先日　平成12年1月12日(2000.1.12)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　09/753,699
(32)優先日　平成13年1月3日(2001.1.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　507141712
ウエストレイク　ロングビュー　コーポレイション
アメリカ合衆国，テキサス　７７０５６，ヒューストン，ポスト　オーク　ブールバード　２８０１，スイート　６００
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二座配位子を含むプロ触媒、触媒系及びオレフィン重合へのその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ｉ）実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、Ｘはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれるハロゲンである］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、窒素又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、$0 < x \leqq 2$、$n > 0$、$m \geqq 0$、$p \geqq 0$及び$x+n+m+p=3$である］の少なくとも１種のアルキル化剤とを、少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって得られる可溶性化学種と
ｉｉ）担体
とを接触させることによって調製される固体プロ触媒。
【請求項２】
前記アルキル化剤がアルキル化剤対遷移金属化合物のモル比０．１～１００で存在する請求項１に記載の固体プロ触媒。
【請求項３】
Ｍがチタンである請求項１に記載の固体プロ触媒。
【請求項４】
MX_4が四塩化チタンである請求項３に記載の固体プロ触媒。

【請求項５】
少なくとも１種のアルキル化剤がMX_4をアルキル化する実験式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、窒素またはそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり；
Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；
各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり；
各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり；
０＜ｘ≦２、ｎ＞０、ｍ≧０、ｐ≧０であり；且つ
ｘ＋ｎ＋ｍ＋ｐ＝３である］
の有機金属化合物である請求項１に記載の固体プロ触媒。
【請求項６】
Ｅがアルミニウムである請求項５に記載の固体プロ触媒。
【請求項７】
前記可溶性化学種が担体上に付着している請求項１に記載の固体プロ触媒。
【請求項８】
前記担体が無機酸化物及び無機ハロゲン化物からなる群から選ばれる請求項１に記載の固体プロ触媒。
【請求項９】
ｉ）実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、Ｘはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれるハロゲンである］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは、独立して、酸素、窒素又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、０＜ｘ≦２、ｎ＞０、ｍ≧０、ｐ≧０及びｘ＋ｎ＋ｍ＋ｐ＝３である］の少なくとも１種のアルキル化剤及び少なくとも１種の内部電子供与体とを、少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって得られる可溶性化学種と
ｉｉ）担体
とを接触させることによって調製される固体プロ触媒。
【請求項１０】
ｉ）請求項１に記載の固体プロ触媒及びｉｉ）少なくとも１種の助触媒を含んでなる触媒系。
【請求項１１】
前記の少なくとも１種の助触媒がオレフィンの重合又は共重合において固体プロ触媒を活性化する有機金属化合物である請求項１０に記載の触媒系。
【請求項１２】
前記助触媒が固体プロ触媒の遷移金属に対する助触媒のモル比０．１～１０００で存在する請求項１０に記載の触媒系。
【請求項１３】
ｉ）請求項９に記載の固体プロ触媒及びｉｉ）少なくとも１種の助触媒を含んでなる触媒系。
【請求項１４】
重合条件下で少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンを請求項１０に記載の触媒系と接触させることを含んでなる少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンの重合方法。
【請求項１５】
重合条件下で少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンを請求項１３に記載の触媒系と接触させることを含んでなる少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンの重合方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の分野

本発明は有機金属化学の分野に属する。詳細には、本発明は、オレフィン重合又は共重合に特に有用ないくつかの新規な担持有機金属固体プロ触媒及び触媒系に関する。

【０００２】

発明の背景

ポリエチレンポリマーの製造に特に有用な重合媒体は気相法である。その例は、米国特許第３，７０９，８５３号；同第４，００３，７１２号；同第４，０１１，３８２号；同第４，３０２，５６６号；同第４，５４３，３９９号；同第４，８８２，４００号；同第５，３５２，７４９号；及び同第５，５４１，２７０号並びにカナダ特許第９９１，７９８号及びベルギー特許第８３９，３８０号に記載されている。

【０００３】

オレフィンを重合するためのチーグラー－ナッタ型触媒は公知であり、少なくとも米国特許第３，１１３，１１５号が発行されてからは知られている。その後、新しい又は改良されたチーグラー－ナッタ型触媒に関して多くの特許が発行された。このような特許の例は、米国特許第３，５９４，３３０号；同第３，６７６，４１５号；同第３，６４４，３１８号；同第３，９１７，５７５号；同第４，１０５，８４７号；同第４，１４８，７５４号；同第４，２５６，８６６号；同第４，２９８，７１３号；同第４，３１１，７５２号；同第４，３６３，９０４号；同第４，４８１，３０１号；及び再発行特許第３３，６８３号に記載されている。

【０００４】

これらの特許は、代表的にはチタンを含む遷移金属含有プロ触媒と有機金属助触媒、代表的には有機アルミニウム化合物を含んでなる触媒系から一般になるものとしてよく知られているチーグラー－ナッタ型触媒（本明細書中でＺＮＣｓと称する）を開示している。ハロゲン化炭化水素のような活性剤及び電子供与体のような活性改良剤も、場合によって触媒と共に使用される。

【０００５】

オレフィン重合用の「チーグラー－ナッタ」触媒に関連する最も古い特許においては、ハロゲン化チタンは、主として$TiCl_3$からなる還元固体を提供するためにアルキル金属で処理され、一般に反応の副生成物と混合される。これらの系においては、主に$TiCl_3$である固体が形成され、これはオレフィン重合用のプロ触媒として使用される。固体$TiCl_3$の形成を記載しているパテントファミリーはいくつかある。

【０００６】

可溶性チーグラー－ナッタ触媒も記載されている。米国特許第４，３６６，２９７号は、$TiCl_4$のエーテル付加物を還元剤で処理して、可溶性$TiCl_3$種を生成する方法を記載しており、エーテルの不存在下では沈殿が形成されることをさらに示唆している。米国特許第３，８６２，２５７号は溶液法において低分子量のワックスを生成するために改質剤の添加によって$AlCl_3$が除去された$TiRCl_3$・$AlCl_3$の炭化水素溶液を記載している。米国特許第４，３１９，０１０号はチタン（ＩＶ）化合物を、アルキルアルミニウムによって可溶化されたマグネシウム化合物の反応生成物と反応させることを含んでなる、可溶性触媒製剤を用いた１１０℃より高温におけるオレフィン重合のための溶液法を開示しており、米国特許第４，５４０，７５６号は、特に$TiCl_4$について、カルボン酸マグネシウムによって可溶化された四価遷移金属塩とアルキルアルミニウム活性剤との反応生成物の活性を明らかにしている。米国特許第５，０３７，９９７号は、活性が１０Ｋｇ／ｇＴｉ・ｈ未満である$Ti(OR)_4 + AlR_3 + MgR_2$の反応によって形成されたエチレン二量化触媒を記載している。米国特許第５，０３９，７６６号及び同第５，１３４，１０４号は基質オレフィンの存在下でアルキルアルミニウム活性剤又はアルモキサンと反応させられた可溶性チタンアミド触媒を記載している。

【０００７】

いくつかの特許は担持されなければ可溶性である触媒の担持を記載している。米国特許第３，６３４，３８４号は、Ｍｇ－Ｏ－Ｔｉ共有結合を形成するヒドロキシル化固体担体が添加された、可溶性ハロゲン化チタン／アルキルアルミニウム種の低温における生成を記

載している。米国特許第３，６５５，８１２号は、アレーン溶媒中で還元チタン種を生成し、そしてハロゲン化マグネシウム担体を添加して活性を増大させることによる同様な方法を記載している。米国特許第４，４０９，１２６号は、アルコキシド含有遷移金属化合物を、オレフィン重合用触媒の調製において有用な有機金属化合物と反応させることによって得られた炭化水素可溶性反応生成物を記載している。これの変形は、米国特許第５，３２０，９９４号に記載されており、この特許では、チタンアルコキシドをアルキルアルミニウムと反応させてから、反応条件下で$MgCl_2$を形成するマグネシウム化合物が添加される。この特許はさらに、$TiCl_2$への過還元の防止におけるα，ω－ジハロアルカンの重要性を明記している。

【０００８】

米国特許第２，９８１，７２５号は、$TiCl_4$と種々の担体、例えば炭化珪素との反応、それに続く助触媒としての$AlEt_2Cl$による処理を教示している。担持触媒は非担持沈殿触媒よりも２倍未満の改良を示す。米国特許第４，４２６，３１５号は、チタン化合物及びアルミニウム化合物を同時に担体スラリーに添加する、同様な担持触媒の生成を記載しており、いずれの反応も該担体の存在下においてのみ行われる。

【０００９】

チタンキレートを利用するある種の可溶性、すなわち「液体」チーグラー－ナッタ触媒系が知られている。例えば米国特許第３，７３７，４１６号及び同第３，７３７，４１７号は、チタンキレートとハロゲン化剤との反応とそれに続くアルキルアルミニウムによる活性化によって、α－オレフィンとブタジエンとを共重合させる触媒を生成することを記載している。これらの活性化はモノマーの存在下において－７８℃もの低温で実施される。米国特許第３，６５２，７０５号は有機アルミニウム化合物による処理の前に$TiCl_4$と反応させられたニトリル電子供与体を使用することのみを特許請求の範囲に記載している。これらの触媒はアレーン溶液又はスラリー中において使用するのが好ましい。米国特許第４，４８２，６３９号；同第４，６０３，１８５号；及び同第４，７２７，１２３号は、オレフィン、アルキン及びジエンを重合するための、アルキルアルミニウムで活性化されたモノアニオン三座キレート配位子を有するバイメタル錯体を記載している。米国特許第５，０２１，５９５号は二座キレート配位子の可溶性三価金属（特にバナジウム）錯体を基材とする触媒を記載している。これらの可溶性錯体は、三価金属ハロゲン化物と、酸性水素を含む化合物との反応によって調製され、アルキルアルミニウムによってオレフィンの重合のために活性化される。米国特許第５，３７８，７７８号は、チタンアミドと、酸性水素を有する有機酸素含有化合物との反応と、それに続くアルキルアルミニウムによるその場（ｉｎ－ｓｉｔｕ）での活性化による、高活性の非担持オレフィン重合触媒の生成を報告している。米国特許第５，８４０，６４６号は、ルイス塩基が配位子主鎖に結合している、ビス（アルコキシド）キレート配位子を有するＴｉ、ＺｒまたはＨｆジアルキル錯体を報告している。これらの化合物は、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート又はメチルアルモキサンのような陽イオン錯体を形成する活性剤の存在下でオレフィンの重合に使用することができる。

【００１０】

アルキルアルミニウムは、通常、チーグラー－ナッタ触媒と共に活性剤又は助触媒として使用され、$AIR_{3-n}L_n$型（ｎ＝１又は２）（各Ｌはモノ陰イオン配位子である）の化合物の例がいくつかある。米国特許第３，４８９，７３６号は、ルイス酸としてのハロゲン化アルミニウムと$TiCl_3$のようなチーグラー－ナッタ触媒と一緒に、助触媒としてカルボン酸アミドを含む種々のアルミニウム窒素化合物を使用することを説明している。米国特許第３，７２３，３４８号は、中でも、バナジウム化合物を、アルミニウムアルコキシド、アミド、カルボキシレート又はアセチルアセトネートとすることができる活性剤と共に使用することを記載している。米国特許第３，７８６，０３２号は、有機アルミニウム又は有機亜鉛と活性剤としてのオキシム又はヒドロキシエステルとの反応生成物を利用している。米国特許第３，８８３，４９３号はアルミニウムカルバメートを別の有機アルミニウム化合物と共に助触媒として利用している。米国特許第３，９４８，８６９号に報

告されているように、共役ジエンは混合チタン又はバナジウムハロゲン化物、トリアルキルアルミニウム及び少量の二硫化炭素を用いて重合することができる。米国特許第４，１２９，７０２号は、ハロゲン化ビニル又はハロゲン化ビニリデンの重合のために、場合によっては担体に担持されたチーグラー－ナッタ触媒と共に活性剤としてカルボン酸アミドのアルミニウム又は亜鉛塩を使用することを開示しており、イソシアネートを除去するために助触媒をエージングさせるという改良に言及している。米国特許第５，４６８，７０７号は二座ジアニオン第１３族元素化合物を助触媒として使用することを記載している。米国特許第５，７２８，６４１号もまた、２個又はそれ以上の共役二重結合を有する有機環状化合物を含む四成分触媒系中の成分としてアルミニウムカテコレート化合物を使用することを記載している。

【００１１】

アルミニウムキレートはまた外部供与体としても使用されてきた。米国特許第３，３１３，７９１号は、三塩化チタン及びアルキルアルミニウム二ハロゲン化物触媒系と共に、外部供与体としてアセチルアセトナト　アルミニウム　アルコキシドを使用することを開示している。米国特許第３，９１９，１８０号は、二座であることができる外部供与体を、チタン触媒又はアルミニウム助触媒と組み合わせて使用することを述べている。米国特許第５，７７７，１２０号は、オレフィン重合のためのシングルサイト触媒として陽イオンアルミニウムアミジネート化合物を使用することを記載している。

【００１２】

米国特許第３，５３４，００６号は、ビス（ジアルキルアルミノキシ）アルカン化合物で活性化された第４族～第６族金属化合物を含む触媒を記載している。この特許はさらに、種々の窒素含有化合物を含む追加の外部供与体又は促進剤を使用することを特許請求の範囲に記載している。米国特許第４，１９５，０６９号は錯生成剤を含む$TiCl_4$錯体と錯生成剤を含む有機アルミニウム錯体との相互作用を記載している。この相互作用によって$TiCl_4$は還元されて$TiCl_3$の沈殿が形成される。

【００１３】

発明の概要

実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ハフニウム又はジルコニウムであり、Ｘはフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物である］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム又はインジウムであり、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、$0<x\leqq 2$、$n>0$、$m\geqq 0$、$p\geqq 0$及び$x+n+m+p=3$である］の少なくとも１種のアルキル化剤とを少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって可溶性化学種を生成し、次いでそれを担体と接触させることによって調製される固体プロ触媒。得られる固体プロ触媒は、助触媒と共に、オレフィンの重合又は共重合に適当な触媒系を提供する。

【００１４】

発明の詳細な説明

実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ハフニウム又はジルコニウムであり、Ｘはフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物である］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム又はインジウムであり、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、$0<x\leqq 2$、$n>0$、$m\geqq 0$、$p\geqq 0$及び$x+n+m+p=3$である］の少なくとも１種のアルキル化剤とを、少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって可溶性化学種を生成し、次いでそれを担体と接触させることによって調製される固体プロ触媒。この可溶性化学種と担体との接触は、担体上への可溶性化学種の付着を含む。好まし

くは、MX_4は$TiCl_4$である。得られる固体プロ触媒は、助触媒と共に、オレフィンの重合又は共重合に適当な触媒系を提供する。

【００１５】

本明細書中で周期表の族の元素に言及する場合は全て、”Ｃｈｅｍｉｃａｌ ａｎｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ Ｎｅｗｓ”、６３（５）、２７，１９８５に発表された元素の周期表を参照している。この方式では、族には１～１８の番号が付けられる。本明細書中において、略語Ｍｅ（メチル基について）、Ｅｔ（エチル基について）、ＴＭＡ（トリメチルアルミニウムについて）及びＴＥＡＬ（トリエチルアルミニウムについて）を用いる。

【００１６】

本発明は、実験式MX_4の遷移金属化合物を非プロトン性溶媒中で式$L_xER_nY_mH_p$のアルキル化剤と反応させて可溶性化学種を生成し、次いでそれを担体と接触させることによって調製される固体プロ触媒を含んでなる。可溶性成分の生成の間に沈殿が起こる場合には、可溶性化学種を担体と接触させる前に、沈殿物は再溶解するか、濾過するか、または別の方法で除去しなければならない。

【００１７】

アルキル化剤対遷移金属化合物のモル比は約０．１～約１００であるのが好ましい。好ましくは、アルキル化剤対遷移金属化合物のモル比は約０．２５～約１５である。より好ましくは、アルキル化剤対遷移金属化合物のモル比は約１～約５である。

【００１８】

本発明の方法に使用する少なくとも１種の遷移金属化合物は、実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、各Ｘは独立してフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物からなる群から選ばれる］の任意の化合物又はそれらの混合物とすることができる。

【００１９】

本発明において遷移金属化合物として使用するのに好ましいのは、チタンハロゲン化物及び混合ハロゲン化物、例えば、TiF_4、$TiCl_4$、$TiBr_4$、TiI_4、TiF_nCl_{4-n}、TiF_nBr_{4-n}、TiF_nI_{4-n}、$TiCl_nBr_{4-n}$、$TiCl_nI_{4-n}$、$TiBr_nI_{4-n}$など［ｎはゼロより大きい］又はそれらの混合物である。

【００２０】

本発明において少なくとも１種の遷移金属化合物（MX_4）として使用するのに最も好ましいのは$TiCl_4$である。

【００２１】

本発明において使用する少なくとも１種のアルキル化剤は実験式$L_xER_nY_mH_p$
［式中、各Ｌは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり；
Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；
各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり；
各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり；
$0<x\leqq 2$、$n>0$、$m\geqq 0$、$p\geqq 0$であり；且つ
$x+n+m+p=3$である］
の任意の有機金属化合物又はそれらの混合物とすることができる。

【００２２】

本願明細書中で使用する用語「ヒドロカルビル基」は、炭素原子及び水素原子を含む一価の直鎖、分枝鎖、環状又は多環式基を意味する。ヒドロカルビル基は場合によっては、炭素及び水素の他に、周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族、第１７族から選ばれた原子を含むことができる。一価ヒドロカルビルの例としては以下のものが挙げられる：C_1～C_{30}アルキル；C_1～C_{30}アルキル、C_3～C_{15}シクロアルキルもしくはアリールから選ばれた１個又はそれ以上の基で置換されたC_1～C_{30}アルキル；C_3～C_{15}シクロ

アルキル；C_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{15}シクロアルキルもしくはアリールから選ばれた１個又はそれ以上の基で置換されたC_3～C_{15}シクロアルキル；C_6～C_{15}アリール；並びにC_1～C_{30}アルキル、C_3～C_{15}シクロアルキルもしくはアリールから選ばれた１個又はそれ以上の基で置換されたC_6～C_{15}アリール［アリールは好ましくは、置換もしくは未置換フェニル、ナフチル又はアントラセニル基を意味する］。

【００２３】

アルキル化剤（$L_xER_nY_mH_p$）は、アルキル化剤と接触させる前に、純粋化学種の溶解を含む任意の方法で又は、例えば実験式$ER_{n+1}Y_mH_p$の化合物と配位子（Ｌ）、配位子の錯体又は配位子の塩とその場で混合してから、アルキル化剤で処理することによって中性媒体中で生成し且つ／又は中性溶媒に添加することができる。

【００２４】

Ｅに結合するモノアニオン二座配位子Ｌの例は、酸性水素を含む化合物の共役塩基及び酸性炭素－水素結合を含む化合物の共役塩基である。

【００２５】

酸性水素を含む化合物の共役塩基である、本発明において有用な、Ｅに結合するモノアニオン二座配位子Ｌの例は次の通りである：カルボン酸、カルボン酸アミド、カルボン酸ホスフィド、チオカルボン酸、ジチオカルボン酸、チオカルボン酸アミド、チオカルボン酸ホスフィド、炭酸、カルバミド酸、尿素、チオ炭酸、チオ尿素、チオカルバミド酸、ジチオカルバミド酸、ヒドロキシカルボン酸エステル、ヒドロキシカルボン酸アミド、アミノ酸エステル、ヒドロキシチオカルボン酸エステル、ヒドロキシジチオカルボン酸エステル、ヒドロキシチオカルボン酸アミド、ヒドロキシカルボン酸チオエステル、ヒドロキシチオカルボン酸チオエステル、ヒドロキシジチオカルボン酸チオエステル、メルカプトカルボン酸エステル、メルカプトカルボン酸アミド、メルカプトチオカルボン酸エステル、メルカプトジチオカルボン酸エステル、メルカプトチオカルボン酸アミド、メルカプトカルボン酸チオエステル、メルカプトチオカルボン酸チオエステル、メルカプトジチオカルボン酸チオエステル、ヒドロキシケトン、ヒドロキシアルデヒド、ヒドロキシイミン、メルカプトケトン、メルカプトアルデヒド、メルカプトイミン、ヒドロキチオシケトン、ヒドロキシチオアルデヒド、メルカプトチオケトン、メルカプトチオアルデヒド、２－ヒドロキシベンズアルデヒド、２－メルカプトベンズアルデヒド、２－アミノベンズアルデヒド、２－ヒドロキシベンズチオアルデヒド、２－ヒドロキシ安息香酸エステル、２－ヒドロキシベンズアミド、２－ヒドロキシ安息香酸チオエステル、２－ヒドロキシチオ安息香酸エステル、２－ヒドロキシチオベンズアミド、２－ヒドロキシベンズチオアルデヒド、２－メルカプトベンズチオアルデヒド、２－アミノベンズチオアルデヒド、２－ヒドロキシアリールケトン、２－メルカプトアリールケトン、２－アミノアリールケトン、２－ヒドロキシアリールイミン、２－メルカプトアリールイミン、２－アミノアリールイミン、２－ヒドロキシアリールチオケトン、２－メルカプトアリールチオケトン、２－アミノアリールチオケトン、ベンゾイン、２－ピロールカルボキサデヒド、２－ピロールチオカルボキサデヒド、２－ピロールカルボキサルジミン、ヒドロカルビル２－ピロリルケトン、ヒドロカルビル２－ピロリルイミン、ヒドロカルビル２－ピロリルチオケトン、２－インドールカルボキサデヒド、２－インドールチオカルボキサデヒド、２－インドールカルボキサルジミン、ヒドロカルビル２－インドリルケトン、ヒドロカルビル２－インドリルイミン、ヒドロカルビル２－インドリルチオケトン、ヒドロキシキノリン、トロポロン、アミノトロポロン、アミノトロポンイミンなど。

【００２６】

酸性炭素－水素結合を含む化合物の共役塩基である、本発明において有用な、Ｅに結合するモノアニオン二座配位子Ｌの例は次の通りである：１，３－ジケトン、β－ケト酸エステル、β－ケト酸アミド、３－ニトロケトン、３－ニトロ酸エステル、３－ニトロ酸アミド、フタル酸モノエステル、ジ（２－フリル）アルカン、ビス（５－（２，３－ジヒドロフリル））アルカン、ジ（２－チオフェニル）アルカン、ビス（５－（２，３－ジヒドロチオフェニル））アルカン、ジ（２－ピリジル）アルカン、マロン酸ジエステル、β－ケ

トイミン、１，３－ジイミン、β－イミノ酸エステル、β－イミノ酸アミド、３－ニトロイミン、アルキルスルフィニル酢酸エステル、アルキルスルホニル酢酸エステル、ビス（アルキルスルフィニル）アルカン、ビス（アルキルスルホニル）アルカンなど。

【００２７】

本発明において有用な、Ｅに結合するモノアニオン二座配位子Ｌの好ましい例は、１，３－ジケトン、例えばアセチルアセトン、３，５－ヘプタンジオン、２，６－ジメチル－３，５－ヘプタンジオン、５，７－ウンデカンジオン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、１，１，１－トリフルオロアセチルアセトン、１，１，１，５，５，５－ヘキサフルオロアセチルアセトン、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオン、前記１，３－ジケトンのモノ－及びジ－イミン類似体、２－ヒドロキシベンゼンカルボキシアルデヒド、前記化合物のイミン類似体などの共役塩基である。

【００２８】

Ｅに結合するモノアニオン二座配位子Ｌの混合物も、Ｅに結合するモノアニオン二座配位子Ｌとして使用できる。

【００２９】

モノアニオン一座配位子Ｙの例としては、ハロゲン化物、－ＯＲ、－ＯＢR_2、－ＯＳＲ、－ＯＮR_2、－ＯＰR_2、－ＮR_2、－Ｎ（Ｒ）ＢR_2、－Ｎ（Ｒ）ＯＲ、－Ｎ（Ｒ）ＳＲ、－Ｎ（Ｒ）ＮR_2、－Ｎ（Ｒ）ＰR_2、－Ｎ（ＢR_2）$_2$、－Ｎ＝ＣR_2、－Ｎ＝ＮＲ、－Ｎ＝ＰＲ、－ＳＲ、－ＳＢR_2、－ＳＯＲ、－ＳＮR_2、－ＳＰR_2、－ＰR_2などが挙げられる。各Ｒは独立して、前に定義したヒドロカルビル基である。ハロゲン化物の例はフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物である。

【００３０】

アルコキシドの例は次の通りである：メトキシド、エトキシド、ｎ－プロポキシド、ｉ－プロポキシド、シクロプロピルオキシド、ｎ－ブトキシド、ｉ－ブトキシド、ｓ－ブトキシド、ｔ－ブトキシド、シクロブチルオキシド、ｎ－アミルオキシド、ｉ－アミルオキシド、ｓ－アミルオキシド、ｔ－アミルオキシド、ネオペントキシド、シクロペンチルオキシド、ｎ－ヘキソキシド、シクロヘキシルオキシド、ヘプトキシド、オクトキシド、ノノキシド、デコキシド、ウンデコキシド、ドデコキシド、２－エチルヘキソキシド、フェノキシド、２，６－ジメチルフェノキシド、２，６－ジ－ｉ－プロピルフェノキシド、２，６－ジフェニルフェノキシド、２，６－ジメシチルフェノキシド、２，４，６－トリメチルフェノキシド、２，４，６－トリ－ｉ－プロピルフェノキシド、２，４，６－トリフェニルフェノキシド、２，４，６－トリメシチルフェノキシド、ベンジルオキシド、メントキシドなど、ハロゲン化アルコキシド、例えばトリフルオロメトキシド、トリフルオロエトキシド、トリフルオロ－ｉ－プロポキシド、ヘキサフルオロ－ｉ－プロポキシド、ヘプタフルオロ－ｉ－プロポキシド、トリフルオロ－ｔ－ブトキシド、ヘキサフルオロ－ｔ－ブトキシド、トリフルオロメトキシド、トリクロロエトキシド、トリクロロ－ｉ－プロポキシドなど。

【００３１】

チオレートの例は次の通りである：メチルチオレート、エチルチオレート、ｎ－プロピルチオレート、ｉ－プロピルチオレート、シクロプロピルチオレート、ｎ－ブチルチオレート、ｉ－ブチルチオレート、ｓ－ブチルチオレート、ｔ－ブチルチオレート、シクロブチルチオレート、ｎ－アミルチオレート、ｉ－アミルチオレート、ｓ－アミルチオレート、ｔ－アミルチオレート、ネオペンチルチオレート、シクロペンチルチオレート、ｎ－ヘキシルチオレート、シクロヘキシルチオレート、フェニルチオレート、２，６－ジメチルフェニルチオレート、２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニルチオレート、２，６－ジフェニルフェニルチオレート、２，６－ジメシチルフェニルチオレート、２，４，６－トリメチルフェニルチオレート、２，４，６－トリ－ｉ－プロピルフェニルチオレート、２，４，６－トリフェニルフェニルチオレート、２，４，６－トリメシチルフェニルチオレート、ベンジルチオレート、ヘプチルチオレート、オクチルチオレート、ノニルチオレート、デシルチオレート、ウンデシルチオレート、ドデシルチオレート、２－エチルヘキシルチオレ

ート、メンチルチオレートなど、ハロゲン化アルキルチオレート、例えばトリフルオロメチルチオレート、トリフルオロエチルチオレート、トリフルオロ－ｉ－プロピルチオレート、ヘキサフルオロ－ｉ－プロピルチオレート、ヘプタフルオロ－ｉ－プロピルチオレート、トリフロオロ－ｔ－ブチルチオレート、ヘキサフルオロ－ｔ－ブチルチオレート、トリフルオロメチルチオレート、トリクロロエチルチオレート、トリクロロ－ｉ－プロピルチオレートなど。

【００３２】

アミドの例は次の通りである：ジメチルアミド、ジエチルアミド、ジ－ｎ－プロピルアミド、ジ－ｉ－プロピルアミド、ジシクロプロピルアミド、ジ－ｎ－ブチルアミド、ジ－ｉ－ブチルアミド、ジ－ｓ－ブチルアミド、ジ－ｔ－ブチルアミド、ジシクロブチルアミド、ジ－ｎ－アミルアミド、ジ－ｉ－アミルアミド、ジ－ｓ－アミルアミド、ジ－ｔ－アミルアミド、ジシクロペンチルアミド、ジネオペンチルアミド、ジ－ｎ－ヘキシルアミド、ジシクロヘキシルアミド、ジヘプチルアミド、ジオクチルアミド、ジノニルアミド、ジデシルアミド、ジウンデシルアミド、ジドデシルアミド、ジ－２－エチルヘキシルアミド、ジフェニルアミド、ビス－２，６－ジメチルフェニルアミド、ビス－２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニルアミド、ビス－２，６－ジフェニルフェニルアミド、ビス－２，６－ジメシチルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリメチルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリ－ｉ－プロピルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリフェニルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリメシチルフェニルアミド、ジベンジルアミド、ジヘキシルアミド、ジシクロヘキシルアミド、ジオクチルアミド、ジデシルアミド、ジオクタデシルアミド、ジフェニルアミド、ジベンジルアミド、ビス－２，６－ジメチルフェニルアミド、２，６－ビス－ｉ－プロピルフェニルアミド、ビス－２，６－ジフェニルフェニルアミド、ジアリルアミド、ジプロペニルアミド、Ｎ－メチルアニリド；Ｎ－エチルアニリド；Ｎ－プロピルアニリド；Ｎ－ｉ－プロピルアニリド；Ｎ－ブチルアニリド；Ｎ－ｉ－ブチルアニリド；Ｎ－アミルアニリド；Ｎ－ｉ－アミルアニリド；Ｎ－オクチルアニリド；Ｎ－シクロヘキシルアニリドなど、シリルアミド、例えばビス（トリメチルシリル）アミド、ビス（トリエチルシリル）アミド、ビス（ジメチルフェニルシリル）アミド、ビス（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミド、ビス（ｔ－ブチルジフェニルシリル）アミド、フェニル（トリメチルシリル）アミド、フェニル（トリエチルシリル）アミド、フェニル（トリメチルシリル）アミド、メチル（トリメチルシリル）アミド、エチル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－プロピル（トリメチルシリル）アミド、ｉ－プロピル（トリメチルシリル）アミド、シクロプロピル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、ｉ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、ｓ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、ｔ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、シクロブチル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ｉ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ｓ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ｔ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ネオペンチル（トリメチルシリル）アミド、シクロペンチル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－ヘキシル（トリメチルシリル）アミド、シクロヘキシル（トリメチルシリル）アミド、ヘプチル（トリメチルシリル）アミド、及びトリエチルシリル　トリメチルシリルアミドなど、複素環式アミド、例えばピロール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、インドール、イミダゾール、アゾール、チアゾール、プリン、フタルイミド、アザシクロヘプタン、アザシクロオクタン、アザシクロノナン、アザシクロデカン、それらの置換誘導体などの共役塩基。

【００３３】

ホスフィドの例は次の通りである：ジメチルホスフィド、ジエチルホスフィド、ジプロピルホスフィド、ジブチルホスフィド、ジアミルホスフィド、ジヘキシルホスフィド、ジシクロヘキシルホスフィド、ジフェニルホスフィド、ジベンジルホスフィド、ビス－２，６－ジメチルフェニルホスフィド、２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニルホスフィド、２，６－ジフェニルフェニルホスフィドなど、環状ホスフィン、例えばホスファシクロペンタン、ホスファシクロヘキサン、ホスファシクロヘプタン、ホスファシクロオクタン、ホスフ

ァシクロノナン、ホスファシクロデカンなどの共役塩基。

【００３４】

本発明においてモノアニオン一座配位子Ｙとして使用するのに好ましいのは、フッ化物、塩化物、臭化物、メトキシド、エトキシド、ｎ－プロポキシド、ｉ－プロポキシド、ブトキシド、ネオペントキシド、ベンジルオキシド、トリフルオロメトキシド及びトリフルオロエトキシドである。

【００３５】

モノアニオン一座配位子Ｙの混合物をモノアニオン一座配位子Ｙとして使用できる。

本発明において、前記アルキル化剤の混合物もアルキル化剤として使用できる。

【００３６】

少なくとも１種の非プロトン性溶媒は、使用条件下で該溶媒に溶解された化学種のいずれかによってプロトンの形態で除去され得る水素原子を含まない溶媒である。このような溶媒の例としては、場合によっては第１３族、第１４族、第１５族又は第１６族からの他の元素を含む脂肪族、芳香族及びハロゲン化炭化水素、CS_2、$POCl_3$、SO_2などのような無機溶媒が挙げられる。好ましくは、溶媒は脂肪族、芳香族又はハロゲン化炭化水素であろう。より好ましくは、溶媒は炭素数が４～４０であって、場合によっては１０個以下のヘテロ原子を含む脂肪族、芳香族またはハロゲン化炭化水素である。最も好ましくは、溶媒はペンタン、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン又は１，２－ジクロロエタンである。

【００３７】

本発明には任意の無機又は有機担体を使用できる。適当な無機担体の例は、クレイ、金属酸化物、金属水酸化物、金属ハロゲン化物又は他の金属塩、例えば硫酸塩、炭酸塩、燐酸塩、硝酸塩及び珪酸塩である。本発明において使用するのに適当な無機担体の別の例は、元素の周期表の第１族及び第２族からの金属の化合物、例えばナトリウムもしくはカリウムの塩及びマグネシウムもしくはカルシウムの酸化物もしくは塩、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウムもしくはカルシウムの塩化物、硫酸塩、炭酸塩、燐酸塩もしくは珪酸塩及び例えばマグネシウムもしくはカルシウムの酸化物もしくは水酸化物である。シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、クロミア、酸化硼素、シラン化シリカ、シリカヒドロゲル、シリカキセロゲル、シリカエーロゲルのような無機酸化物及びタルク、シリカ／クロミア、シリカ／クロミア／チタニア、シリカ／アルミナ、シリカ／チタニア、シリカ／マグネシア、シリカ／マグネシア／チタニア、燐酸アルミニウムゲル、シリカ・コーゲルなどのような混合酸化物もまた、使用に適する。無機酸化物は炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩及び酸化物、例えばNa_2CO_3、K_2CO_3、$CaCO_3$、$MgCO_3$、Na_2SO_4、$Al_2(SO_4)_3$、$BaSO_4$、KNO_3、$Mg(NO_3)_2$、$Al(NO_3)_3$、Na_2O、K_2O及びLi_2Oを含むことができる。主成分として$MgCl_2$、SiO_2、Al_2O_3又はそれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも１種の成分を含む担体が好ましい。

【００３８】

適当な有機担体の例としては、例えば官能基化ポリエチレン、官能基化ポリプロピレン、エチレンとα－オレフィンとの官能基化インターポリマー、ポリスチレン、官能基化ポリスチレン、ポリアミド及びポリエステルのようなポリマーが挙げられる。

【００３９】

適当な高分子無機担体の例としては、カルボシロキサン、ホスファジン、シロキサン及びポリマー／シリカハイブリッドのようなハイブリッド材料が挙げられる。

【００４０】

本発明において使用するのに好ましいのは、無機酸化物、例えばシリカ、チタニア、アルミナ及び混合酸化物、例えばタルク、シリカ／クロミア、シリカ／クロミア／チタニア、シリカ／アルミナ、シリカ／チタニア並びに第２族のハロゲン化物、例えば塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化カルシウム及び臭化カルシウム、さらに前記酸化物の表面に付着した、又は沈殿した塩化マグネシウムを含む無機酸化物担体である。

【００４１】

本発明において使用するのに最も好ましいのは、前記酸化物の表面に付着したまたは沈殿した塩化マグネシウムを含む無機酸化物担体、例えばシリカ上塩化マグネシウムである。

【００４２】

本発明の別の実施態様において、少なくとも１種の内部電子供与体を含んでなる前記固体プロ触媒を製造できることが判明した。固体プロ触媒は、実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、Ｘはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素である］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム又はインジウムから選ばれ、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、$0<x\leqq 2$、$n>0$、$m\geqq 0$、$p\geqq 0$及び$x+n+m+p=3$である］の少なくとも１種のアルキル化剤及び少なくとも１種の内部電子供与体とを少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって可溶性化学種を生成し、次にこれを担体と接触させることによって調製される。可溶性化学種と担体との接触は、担体への可溶性化学種の付着を含む。得られる固体プロ触媒は、助触媒と共に、オレフィンの重合又は共重合に適した触媒系を提供する。

【００４３】

遷移金属化合物に対する内部電子供与体のモル比は好ましくは約０．１～約１００である。好ましくは、内部電子供与体対遷移金属化合物のモル比は約０．２５～約１５である。より好ましくは、内部電子供与体対遷移金属化合物のモル比は約１～約５である。

【００４４】

内部供与体の例は次の通りである：カルボン酸エステル、無水物、酸ハロゲン化物、エーテル、チオエーテル、アルデヒド、ケトン、イミン、アミン、アミド、ニトリル、イソニトリル、シアネート、イソシアネート、チオシアネート、イソチオシアネート、チオエステル、ジチオエステル、炭酸エステル、ヒドロカルビルカルバメート、ヒドロカルビルチオカルバメート、ヒドロカルビルジチオカルバメート、ウレタン、ホスフィン、スルフィド、ホスフィンオキシド、ホスファミド、スルホキシド、スルホン、スルホンアミド、少なくとも１個の酸素原子を含む有機珪素化合物並びに炭素又は酸素原子を介して有機基に結合する窒素、燐、砒素又はアンチモン化合物。

【００４５】

本発明において内部電子供与体として有用なエーテルの例は少なくとも１個のＣ－Ｏ－Ｃエーテル結合を含む任意の化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はエーテル化合物に含まれる。エーテルの例は次の通りである：ジアルキルエーテル、ジアリールエーテル、ジアルカリールエーテル、ジアルアルキルエーテル、アルキルアリールエーテル、アルキルアルカリールエーテル、アルキルアルアルキルエーテル、アリールアルカリールエーテル、アリールアルアルキルエーテル及びアルカリールアルアルキルエーテル。次の化合物はエーテルに含まれる：ジメチルエーテル；ジエチルエーテル；ジプロピルエーテル；ジイソプロピルエーテル；ジブチルエーテル；ジイソアミルエーテル；ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル；ジフェニルエーテル；ジベンジルエーテル；ジビニルエーテル；ブチルメチルエーテル；ブチルエチルエーテル；ｓｅｃ－ブチルメチルエーテル；ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル；シクロペンチルメチルエーテル；シクロヘキシルエチルエーテル；ｔｅｒｔ－アミルメチルエーテル；ｓｅｃ－ブチルエチルエーテル；クロロメチル　メチル　エーテル；トリメチルシリルメチル　メチル　エーテル；ビス（トリメチルシリルメチル）エーテル；ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）エーテル；メチルフェニルエーテル；エチレンオキシド；プロピレンオキシド；１，２－エポキシブタン；シクロペンテンオキシド；エピクロロヒドリン；フラン；２，３－ジヒドロフラン；２，５－ジヒドロフラン；テトラヒドロフラン；２－メチルテトラヒドロフラン；２，５－ジメチルテトラヒドロフラン；２－メチルフラン；２，５－ジメチルフラン；テトラヒドロピラン；１，２－エポキシブター３－エン；スチレンオキシド；２－エチルフラン；オ

キサゾール；１，３，４－オキサジアゾール；３，４－ジクロロ－１，２－エポキシブタン；３，４－ジブロモ－１，２－エポキシブタン；ジメトキシメタン；１，１－ジメトキシエタン；１，１，１－トリメトキシメタン；１，１，１－トリメトキシエタン；１，１，２－トリメトキシエタン；１，１－ジメトキシプロパン；１，２－ジメトキシプロパン；２，２－ジメトキシプロパン；１，３－ジメトキシプロパン；１，１，３－トリメトキシプロパン；１，４－ジメトキシブタン；１，２－ジメトキシベンゼン；１，３－ジメトキシベンゼン；１，４－ジメトキシベンゼン；エチレングリコールジメチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ジメチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ジエチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ジブチルエーテル；ジ（エチレングリコール）ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル；トリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル；トリ（エチレングリコール）ジエチルエーテル；テトラ（エチレングリコール）ジメチルエーテル；２，２－ジエチル－１，３－ジメトキシプロパン；２－メチル－２－エチル－１，３－ジメトキシプロパン；２－メトキシフラン；３－メトキシフラン；１，３－ジオキソラン；２－メチル－１，３－ジオキソラン；２，２－ジメチル－１，３－ジオキソラン；２－エチル－２－メチル－１，３－ジオキソラン；２，２－テトラメチレン－１，３－ジオキソラン；２，２－ペンタメチレン－１，３－ジオキソラン；１，３－ジオキサン；１，４－ジオキサン；４－メチル－１，３－ジオキサン；１，３，５－トリオキサン及び３，４－エポキシテトラヒドロフランなど。

【００４６】

本発明において内部電子供与体として使用するのに好ましいエーテル化合物はテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオクチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、トリメチレンオキシド、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジメトキシプロパン、１，３－ジメトキシプロパン、１，２－ジメトキシブタン、１，３－ジメトキシブタン、１，４－ジメトキシブタン及びテトラヒドロピランである。

【００４７】

本発明において内部電子供与体として有用なチオエーテルの例は少なくとも１個のＣ－Ｓ－Ｃチオエーテル結合を含む任意の化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はチオエーテル化合物に含まれる。チオエーテルの例は次の通りである：ジアルキルチオエーテル、ジアリールチオエーテル、ジアルカリールチオエーテル、ジアルアルキルチオエーテル、アルキルアリールチオエーテル、アルキルアルカリールチオエーテル、アルキルアルアルキルチオエーテル、アリールアルカリールチオエーテル、アリールアルアルキルチオエーテル及びアルカリールアルアルキルチオエーテル。次の化合物はチオエーテルに含まれる：ジメチルスルフィド；ジエチルスルフィド；ジプロピルスルフィド；ジイソプロピルスルフィド；ジブチルスルフィド；ジペンチルスルフィド；ジヘキシルスルフィド；ジオクチルスルフィド；ジイソアミルスルフィド；ジ－ｔｅｒｔ－ブチルスルフィド；ジフェニルスルフィド；ジベンジルスルフィド；ジビニルスルフィド；ジアリルスルフィド；ジプロパルギルスルフィド；ジシクロプロピルスルフィド；ジシクロペンチルスルフィド；ジシクロヘキシルスルフィド；アリルメチルスルフィド；アリルエチルスルフィド；アリルシクロヘキシルスルフィド；アリルフェニルスルフィド；アリルベンジルスルフィド；アリル２－トリルスルフィド；アリル３－トリルスルフィド；ベンジルメチルスルフィド；ベンジルエチルスルフィド；ベンジルイソアミルスルフィド；ベンジルクロロメチルスルフィド；ベンジルシクロヘキシルスルフィド；ベンジルフェニルスルフィド；ベンジル１－ナフチルスルフィド；ベンジル２－ナフチルスルフィド；ブチルメチルスルフィド；ブチルエチルスルフィド；ｓｅｃ－ブチルメチルスルフィド；ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルフィド；ブチルシクロペンチルスルフィド；ブチル２－クロロエチルスルフィド；シクロペンチルメチルスルフィド；シクロヘキシルエチルスルフィド；シクロヘキシルビニルスルフィド；ｔｅｒｔ－アミルメチルスルフィド；ｓｅｃ－ブチルエチルスルフィド；ｔｅｒｔ－ブチルエチルスルフィド；ｔｅｒｔ－アミルエチルスルフィド；

シクロドデシルメチルスルフィド；ビス（２－シクロペンテン－１－イル）スルフィド；１－メチルチオ－１，３－シクロヘキサジエン；１－メチルチオ－１，４－シクロヘキサジエン；クロロメチルメチルスルフィド；クロロメチルエチルスルフィド；ビス（２－トリル）スルフィド；トリメチルシリルメチル　メチル　スルフィド；トリメチレンスルフィド；チオフェン；２，３－ジヒドロチオフェン；２，５－ジヒドロチオフェン；テトラヒドロチオフェン；２－メチルテトラヒドロチオフェン；２，５－ジメチルテトラヒドロチオフェン；４，５－ジヒドロ－２－メチルチオフェン；２－メチルチオフェン；２，５－ジメチルチオフェン；３－ブロモチオフェン；２，３－ベンゾチオフェン；２－メチルベンゾチオフェン；ジベンゾチオフェン；イソベンゾチオフェン；１，１－ビス（メチルチオ）エタン；１，１，１－トリス（メチルチオ）エタン；１，１，２－トリス（メチルチオ）エタン；１，１－ビス（メチルチオ）プロパン；１，２－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ビス（メチルチオ）プロパン；１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；１，１，３－トリス（メチルチオ）プロパン；１，４－ビス（メチルチオ）ブタン；１，２－ビス（メチルチオ）ベンゼン；１，３－ビス（メチルチオ）ベンゼン；１，４－ビス（メチルチオ）ベンゼン；エチレングリコールジメチルスルフィド；エチレングリコールジエチルスルフィド；エチレングリコールジビニルスルフィド；エチレングリコールジフェニルスルフィド；エチレングリコールｔｅｒｔ－ブチルメチルスルフィド；エチレングリコールｔｅｒｔ－ブチルエチルスルフィド；２，５－ビス（メチルチオ）チオフェン；２－メチルチオチオフェン；３－メチルチオチオフェン；２－メチルチオテトラヒドロピラン；３－メチルチオテトラヒドロピラン；１，３－ジチオラン；２－メチル－１，３－ジチオラン；２，２－ジメチル－１，３－ジチオラン；２－エチル－２－メチル－１，３－ジチオラン；２，２－テトラメチレン－１，３－ジチオラン；２，２－ペンタメチレン－１，３－ジチオラン；２－ビニル－１，３－ジチオラン；２－クロロメチル－１，３－ジチオラン；２－メチルチオ－１，３－ジチオラン；１，３－ジチアン；１，４－ジチアン；４－メチル－１，３－ジチアン；１，３，５－トリチアン；２－（２－エチルヘキシル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－イソプロピル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－ブチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－ｓｅｃ－ブチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－ｔｅｒｔ－ブチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－シクロヘキシル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－フェニル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－クミル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－（２－フェニルエチル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－（２－シクロヘキシルエチル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－（ｐ－クロロフェニル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－（ｐ－フルオロフェニル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－（ジフェニルメチル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ジシクロヘキシル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ジエチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ジプロピル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ジイソプロピル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ジブチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ジイソブチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－メチル－２－エチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－メチル－２－プロピル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－メチル－２－ブチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－メチル－２－ベンジル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－メチル－２－メチルシクロヘキシル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２－イソプロピル－２－イソペンチル－１，３－ビス（メチルチオ）プロパン；２，２－ビス（２－シクロヘキシルメチル）－１，３－ビス（メチルチオ）プロパンなど。

【００４８】

任意のアミンを本発明において内部電子供与体として使用できる。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はアミン化合物に含まれる。アミンの例は、第一、第二及び第三アルキル、アリール、アルカリール及びアルアルキル置換アミンである。アミンの例は次の

通りである：アンモニア；メチルアミン；エチルアミン；プロピルアミン；イソプロピルアミン；ブチルアミン；イソブチルアミン；アミルアミン；イソアミルアミン；オクチルアミン；シクロヘキシルアミン；アニリン；ジメチルアミン；ジエチルアミン；ジプロピルアミン；ジイソプロピルアミン；ジブチルアミン；ジイソブチルアミン；ジアミルアミン；ジイソアミルアミン；ジオクチルアミン；ジシクロヘキシルアミン；トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリプロピルアミン；トリイソプロピルアミン；トリブチルアミン；トリイソブチルアミン；トリアミルアミン；トリイソアミルアミン；トリオクチルアミン；トリシクロヘキシルアミン；Ｎ－メチルアニリン；Ｎ－エチルアニリン；Ｎ－プロピルアニリン；Ｎ－イソプロピルアニリン；Ｎ－ブチルアニリン；Ｎ－イソブチルアニリン；Ｎ－アミルアニリン；Ｎ－イソアミルアニリン；Ｎ－オクチルアニリン；Ｎ－シクロヘキシルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジプロピルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジイソブチルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジアミルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジイソアミルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジオクチルアニリン；Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルアニリン；アゼチジン；１－メチルアゼチジン；１－エチルアゼチジン；１－プロピルアゼチジン；１－イソプロピルアゼチジン；１－ブチルアゼチジン；１－イソブチルアゼチジン；１－アミルアゼチジン；１－イソアミルアゼチジン；ピロリジン；Ｎ－メチルイミダゾール；１－メチルピロリジン；１－エチルピロリジン；１－プロピルピロリジン；１－イソプロピルピロリジン；１－ブチルピロリジン；１－イソブチルピロリジン；１－アミルピロリジン；１－イソアミルピロリジン；１－オクチルピロリジン；１－シクロヘキシルピロリジン；１－フェニルピロリジン；ピペリジン；１－メチルピペリジン；１－エチルピペリジン；１－プロピルピペリジン；１－イソプロピルピペリジン；１－ブチルピペリジン；１－イソブチルピペリジン；１－アミルピペリジン；１－イソアミルピペリジン；１－オクチルピペリジン；１－シクロヘキシルピペリジン；１－フェニルピペリジン；ピペラジン；１－メチルピペラジン；１－エチルピペラジン；１－プロピルピペラジン；１－イソプロピルピペラジン；１－ブチルピペラジン；１－イソブチルピペラジン；１－アミルピペラジン；１－イソアミルピペラジン；１－オクチルピペラジン；１－シクロヘキシルピペラジン；１－フェニルピペラジン；１，４－ジメチルピペラジン；１，４－ジエチルピペラジン；１，４－ジプロピルピペラジン；１，４－ジイソプロピルピペラジン；１，４－ジブチルピペラジン；１，４－ジイソブチルピペラジン；１，４－ジアミルピペラジン；１，４－ジイソアミルピペラジン；１，４－ジオクチルピペラジン；１，４－ジシクロヘキシルピペラジン；１，４－ジフェニルピペラジン；ピリジン；２－メチルピリジン；４－メチルピリジン；ヘキサメチルジシラザン；モルホリン；Ｎ－メチルモルホリンなど。

【００４９】

本発明において内部電子供与体として有用なカルボン酸エステルの例は少なくとも１個のＣ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃエステル結合を含む任意のカルボン酸エステル化合物である。カルボン酸エステルの例はエステル結合を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はカルボン酸エステルに含まれる。カルボン酸エステルの例は次の通りである：蟻酸メチル；酢酸メチル；酢酸エチル；酢酸ビニル；酢酸プロピル；酢酸ブチル；酢酸イソプロピル；酢酸イソブチル；酢酸オクチル；酢酸シクロヘキシル；プロピオン酸エチル；吉草酸エチル；クロロ酢酸メチル；ジクロロ酢酸エチル；メタクリル酸メチル；クロトン酸エチル；ピバル酸エチル；安息香酸メチル；安息香酸エチル；安息香酸プロピル；安息香酸ブチル；安息香酸イソブチル；安息香酸イソプロピル；安息香酸オクチル；安息香酸シクロヘキシル；安息香酸フェニル；安息香酸ベンジル；２－メチル安息香酸メチル；２－メチル安息香酸エチル；２－メチル安息香酸プロピル；２－メチル安息香酸イソプロピル；２－メチル安息香酸ブチル；２－メチル安息香酸イソブチル；２－メチル安息香酸オクチル；２－メチル安息香酸シクロヘキシル；２－メチル安息香酸フェニル；２－メチル安息香酸ベンジル；３－メチル安息香酸メチル；３－メチル安息香酸エチル；３－メチル安息香酸プロピル；３－メチル安息香

酸イソプロピル；３－メチル安息香酸ブチル；３－メチル安息香酸イソブチル；３－メチル安息香酸オクチル；３－メチル安息香酸シクロヘキシル；３－メチル安息香酸フェニル；３－メチル安息香酸ベンジル；４－メチル安息香酸メチル；４－メチル安息香酸エチル；４－メチル安息香酸プロピル；４－メチル安息香酸イソプロピル；４－メチル安息香酸ブチル；４－メチル安息香酸イソブチル；４－メチル安息香酸オクチル；４－メチル安息香酸シクロヘキシル；４－メチル安息香酸フェニル；４－メチル安息香酸ベンジル；ｏ－クロロ安息香酸メチル；ｏ－クロロ安息香酸エチル；ｏ－クロロ安息香酸プロピル；ｏ－クロロ安息香酸イソプロピル；ｏ－クロロ安息香酸ブチル；ｏ－クロロ安息香酸イソブチル；ｏ－クロロ安息香酸アミル；ｏ－クロロ安息香酸イソアミル；ｏ－クロロ安息香酸オクチル；ｏ－クロロ安息香酸シクロヘキシル；ｏ－クロロ安息香酸フェニル；ｏ－クロロ安息香酸ベンジル；ｍ－クロロ安息香酸メチル；ｍ－クロロ安息香酸エチル；ｍ－クロロ安息香酸プロピル；ｍ－クロロ安息香酸イソプロピル；ｍ－クロロ安息香酸ブチル；ｍ－クロロ安息香酸イソブチル；ｍ－クロロ安息香酸アミル；ｍ－クロロ安息香酸イソアミル；ｍ－クロロ安息香酸オクチル；ｍ－クロロ安息香酸シクロヘキシル；ｍ－クロロ安息香酸フェニル；ｍ－クロロ安息香酸ベンジル；ｐ－クロロ安息香酸メチル；ｐ－クロロ安息香酸エチル；ｐ－クロロ安息香酸プロピル；ｐ－クロロ安息香酸イソプロピル；ｐ－クロロ安息香酸ブチル；ｐ－クロロ安息香酸イソブチル；ｐ－クロロ安息香酸アミル；ｐ－クロロ安息香酸イソアミル；ｐ－クロロ安息香酸オクチル；ｐ－クロロ安息香酸シクロヘキシル；ｐ－クロロ安息香酸フェニル；ｐ－クロロ安息香酸ベンジル；マレイン酸ジメチル；フタル酸ジメチル；フタル酸ジエチル；フタル酸ジプロピル；フタル酸ジブチル；フタル酸ジイソブチル；フタル酸エチルメチル；フタル酸プロピルメチル；フタル酸ブチルメチル；フタル酸イソブチルメチル；フタル酸プロピルエチル；フタル酸ブチルエチル；フタル酸イソブチルエチル；フタル酸ブチルプロピル；フタル酸イソブチルプロピル；テレフタル酸ジメチル；テレフタル酸ジエチル；テレフタル酸ジプロピル；テレフタル酸ジブチル；テレフタル酸ジイソブチル；テレフタル酸エチルメチル；テレフタル酸プロピルメチル；テレフタル酸ブチルメチル；テレフタル酸イソブチルメチル；テレフタル酸プロピルエチル；テレフタル酸ブチルエチル；テレフタル酸イソブチルエチル；テレフタル酸ブチルプロピル；テレフタル酸イソブチルプロピル；イソフタル酸ジメチル；イソフタル酸ジエチル；イソフタル酸ジプロピル；イソフタル酸ジブチル；イソフタル酸ジイソブチル；イソフタル酸エチルメチル；イソフタル酸プロピルメチル；イソフタル酸ブチルメチル；イソフタル酸イソブチルメチル；イソフタル酸プロピルエチル；イソフタル酸ブチルエチル；イソフタル酸イソブチルエチル；イソフタル酸ブチルプロピル；イソフタル酸イソブチルプロピル；酢酸セルロース；セルロースブチレート；セルロースの混合エステルなど。

【００５０】

本発明において内部電子供与体として有用なチオエステルの例は少なくとも１個のＣ（＝Ｏ）－Ｓ－Ｃチオエステル結合を含む化合物である。その例はチオエステル結合を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はチオエステルに含まれる。チオエステルの例は次の通りである：チオール酢酸メチル；チオール酢酸エチル；チオール酢酸プロピル；チオール酢酸イソプロピル；チオール酢酸ブチル；チオール酢酸イソブチル；チオール酢酸アミル；チオール酢酸イソアミル；チオール酢酸オクチル；チオール酢酸シクロヘキシル；チオール酢酸フェニル；チオール酢酸２－クロロエチル；チオール酢酸３－クロロプロピル；チオ安息香酸メチル；チオ安息香酸エチル；チオ安息香酸プロピル；チオ安息香酸イソプロピル；チオ安息香酸ブチル；チオ安息香酸イソブチル；チオ安息香酸アミル；チオ安息香酸イソアミル；チオ安息香酸オクチル；チオ安息香酸シクロヘキシル；チオ安息香酸フェニル；チオ安息香酸２－クロロエチル；チオ安息香酸３－クロロプロピルなど。

【００５１】

本発明において内部電子供与体として有用なアミドの例は少なくとも１個のＣ（＝Ｏ）－

Ｎアミド結合を含む化合物である。その例はアミド結合を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式または芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はアミドに含まれる。アミドの例は次の通りである：ホルムアミド；アセトアミド；プロピオンアミド；イソブチルアミド；トリメチルアセトアミド；ヘキサノアミド；オクタデカンアミド；シクロヘキサンカルボキサミド；１－アダマンタンカルボキサミド；アクリルアミド；メタクリルアミド；２－フルオロアセトアミド；２－クロロアセトアミド；２－ブロモアセトアミド；２，２－ジクロロアセトアミド；２，２，２－トリフルオロアセトアミド；２，２，２－トリクロロアセトアミド；２－クロロプロピオンアミド；ベンズアミド；Ｎ－メチルホルムアミド；Ｎ－エチルホルムアミド；Ｎ－プロピルホルムアミド；Ｎ－ブチルホルムアミド；Ｎ－イソブチルホルムアミド；Ｎ－アミルホルムアミド；Ｎ－シクロヘキシルホルムアミド；ホルムアニリド；Ｎ－メチルアセトアミド；Ｎ－エチルアセトアミド；Ｎ－プロピルアセトアミド；Ｎ－ブチルアセトアミド；Ｎ－イソブチルアセトアミド；Ｎ－アミルアセトアミド；Ｎ－シクロヘキシルアセトアミド；アセトアニリド；Ｎ－メチルプロピオンアミド；Ｎ－エチルプロピオンアミド；Ｎ－プロピルプロピオンアミド；Ｎ－ブチルプロピオンアミド；Ｎ－イソブチルプロピオンアミド；Ｎ－アミルプロピオンアミド；Ｎ－シクロヘキシルプロピオンアミド；Ｎ－フェニルプロピオンアミド；Ｎ－メチルイソブチルアミド；Ｎ－メチルトリメチルアセトアミド；Ｎ－メチルヘキサノアミド；Ｎ－メチルオクタデカンアミド；Ｎ－メチルアクリルアミド；Ｎ－メチルメタクリルアミド；Ｎ－メチル－２－フルオロアセトアミド；Ｎ－メチル－２－クロロアセトアミド；Ｎ－メチル－２－ブロモアセトアミド；Ｎ－メチル－２，２－ジクロロアセトアミド；Ｎ－メチル－２，２，２－トリフルオロアセトアミド；Ｎ－メチル－２，２，２－トリクロロアセトアミド；Ｎ－メチル－２－クロロプロピオンアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド；Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド；Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルホルムアミド；Ｎ，Ｎ－ジブチルホルムアミド；Ｎ－メチルホルムアニリド；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジブチルアセトアミド；Ｎ－メチルアセトアニリド；Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド；Ｎ，Ｎ－ジエチルプロピオンアミド；Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルプロピオンアミド；Ｎ，Ｎ－ジブチルプロピオンアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルイソブチルアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルトリメチルアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルヘキサノアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルオクタデカンアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２－フルオロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２－クロロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２－ブロモアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２，２－ジクロロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２，２，２－トリフルオロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジエチル－２，２，２－トリフルオロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル－２，２，２－トリフルオロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジブチル－２，２，２－トリフルオロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２，２，２－トリクロロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジエチル－２，２，２－トリクロロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル－２，２，２－トリクロロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジブチル－２，２，２－トリクロロアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル－２－クロロプロピオンアミド；１－アセチルアゼチジン；１－アセチルピロリジン；１－アセチルピペリジン；１－アセチルピペラジン；１－アセチルピペラジン；１，４－ジアセチルピペラジンなど。

【００５２】

本発明において内部電子供与体として有用な無水物の例は少なくとも１個のＣ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）無水物結合を含む化合物である。その例は無水物結合を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物は無水物に含まれる。無水物の例は次の通りである：無水酢酸；プロピオン酸無水物；酪酸無水物；イソ酪酸無水物；吉草酸無水物；トリメチル酢酸無水物；ヘキサン酸無水物；ヘプタン酸無水物；デカン酸無水物；ラウリン酸無水物；ミリスチン酸無水物；パル

ミチン酸無水物；ステアリン酸無水物；ドコサン酸無水物；クロトン酸無水物；メタクリル酸無水物；オレイン酸無水物；リノール酸無水物；クロロ酢酸無水物；ヨード酢酸無水物；ジクロロ酢酸無水物；トリフルオロ酢酸無水物；クロロジフルオロ酢酸無水物；トリクロロ酢酸無水物；ペンタフルオロプロピオン酸無水物；ヘプタフルオロ酪酸無水物；無水コハク酸；メチルコハク酸無水物；２，２－ジメチルコハク酸無水物；イタコン酸無水物；無水マレイン酸；グルタル酸無水物；ジグリコール酸無水物；安息香酸無水物；フェニルコハク酸無水物；フェニルマレイン酸無水物；ホモフタル酸無水物；イサト酸無水物；無水フタル酸；テトラフルオロフタル酸無水物；テトラブロモフタル酸無水物；混合無水物など。

【００５３】

本発明において内部電子供与体として有用な酸ハロゲン化物の例は少なくとも１個の－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ酸ハロゲン化物基［Ｘはハロゲンである］を含む化合物である。その例は、酸ハロゲン化物基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物は酸ハロゲン化物に含まれる。酸ハロゲン化物の例は次の通りである：塩化アセチル；臭化アセチル；クロロアセチル　クロリド；ジクロロアセチル　クロリド；トリクロロアセチル　クロリド；トリフルオロアセチル　クロリド；トリブロモアセチル　クロリド；塩化プロピオニル；臭化プロピオニル；塩化ブチリル；塩化イソブチリル；トリメチルアセチル　クロリド；３－シクロペンチルプロピオニル　クロリド；２－クロロプロピオニル　クロリド；３－クロロプロピオニル　クロリド；ｔｅｒｔ－ブチルアセチル　クロリド；塩化イソバレリル；塩化ヘキサノイル；塩化ヘプタノイル；塩化デカノイル；塩化ラウロイル；塩化ミリストイル；塩化パルミトイル；塩化ステアロイル；塩化オレオイル；シクロペンタンカルボニル　クロリド；塩化オキサリル；二塩化マロニル；塩化スクシニル；二塩化グルタリル；塩化アジポイル；塩化ピメロイル；塩化スベロイル；塩化アゼラオイル；塩化セバコイル；ドデカンジオイル　ジクロリド；メトキシアセチル　クロリド；アセトキシアセチル　クロリドなど。

【００５４】

本発明において内部電子供与体として有用なアルデヒドの例は少なくとも１個のＣ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｈアルデヒド基を含む化合物である。その例はアルデヒド基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はアルデヒドに含まれる。アルデヒドの例は次の通りである：ホルムアルデヒド；アセトアルデヒド；プロピオンアルデヒド；イソブチルアルデヒド；トリメチルアセトアルデヒド；ブチルアルデヒド；２－メチルブチルアルデヒド；バレルアルデヒド；イソバレルアルデヒド；ヘキサナール；２－エチルヘキサナール；ヘプトアルデヒド；デシルアルデヒド；クロトンアルデヒド；アクロレイン；メタクロレイン；２－エチルアクロレイン；クロロアセトアルデヒド；ヨードアセトアルデヒド；ジクロロアセトアルデヒド；トリフルオロアセトアルデヒド；クロロジフルオロアセトアルデヒド；トリクロロアセトアルデヒド；ペンタフルオロプロピオンアルデヒド；ヘプタフルオロブチルアルデヒド；フェニルアセトアルデヒド；ベンズアルデヒド；ｏ－トルアルデヒド；ｍ－トルアルデヒド；ｐ－トルアルデヒド；ｔｒａｎｓ－シンナムアルデヒド；ｔｒａｎｓ－２－ニトロシンナムアルデヒド；２－ブロモベンズアルデヒド；２－クロロベンズアルデヒド；３－クロロベンズアルデヒド；４－クロロベンズアルデヒドなど。

【００５５】

本発明において内部電子供与体として有用なケトンの例は少なくとも１個のＣ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｃケトン結合を含む化合物である。その例はケトン結合を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はケトンに含まれる。ケトンの例は次の通りである：アセトン；２－ブタノン；３－メチル－２－ブタノン；ピナコロン；２－ペンタノン；３－ペンタノン；３－メチル－２－ペンタ

ノン；４－メチル－２－ペンタノン；２－メチル－３－ペンタノン；４，４－ジメチル－２－ペンタノン；２，４－ジメチル－３－ペンタノン；２，２，４，４－テトラメチル－３－ペンタノン；２－ヘキサノン；３－ヘキサノン；５－メチル－２－ヘキサノン；２－メチル－３－ヘキサノン；２－ヘプタノン；３－ヘプタノン；４－ヘプタノン；２－メチル－３－ヘプタノン；５－メチル－３－ヘプタノン；２，６－ジメチル－４－ヘプタノン；２－オクタノン；３－オクタノン；４－オクタノン；アセトフェノン；ベンゾフェノン；メシチルオキシド；ヘキサフルオロアセトン；ペルフルオロ－２－ブタノン；１，１，１－トリクロロアセトンなど。

【００５６】

本発明において内部電子供与体として有用なニトリルの例は少なくとも１個のＣ－Ｃ≡Ｎニトリル基を含む化合物である。その例はニトリル基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はニトリルに含まれる。ニトリルの例は次の通りである：アセトニトリル；プロピオニトリル；イソプロピオニトリル；ブチロニトリル；イソブチロニトリル；バレロニトリル；イソバレロニトリル；トリメチルアセトニトリル；ヘキサンニトリル；ヘプタンニトリル；シアン化ヘプチル；シアン化オクチル；ウンデカンニトリル；マロノニトリル；スクシノニトリル；グルタロニトリル；アジポニトリル；セバコニトリル；シアン化アリル；アクリロニトリル；クロトノニトリル；メタクリロニトリル；フマロニトリル；テトラシアノエチレン；シクロペンタンカルボニトリル；シクロヘキサンカルボニトリル；ジクロロアセトニトリル；フルオロアセトニトリル；トリクロロアセトニトリル；ベンゾニトリル；シアン化ベンジル；シアン化２－メチルベンジル；２－クロロベンゾニトリル；３－クロロベンゾニトリル；４－クロロベンゾニトリル；ｏ－トルニトリル；ｍ－トルニトリル；ｐ－トルニトリルなど。

【００５７】

本発明において内部電子供与体として有用なイソニトリル、すなわちイソシアン化物の例は少なくとも１個のＣ－Ｎ≡Ｃイソシアン化物基を含む化合物である。その例はイソシアン化物基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はイソシアン化物に含まれる。イソシアン化物の例は次の通りである：イソシアン化メチル；イソシアン化エチル；イソシアン化プロピル；イソシアン化イソプロピル；イソシアン化ｎ－ブチル；イソシアン化ｔ－ブチル；イソシアン化ｓ－ブチル；シアン化ペンチル；イソシアン化ヘキシル；イソシアン化ヘプチル；イソシアン化オクチル；イソシアン化ノニル；イソシアン化デシル；ウンデカンイソシアニド；イソシアン化ベンジル；イソシアン化２－メチルベンジル；２－クロロベンゾイソシアニド；３－クロロベンゾイソシアニド；４－クロロベンゾイソシアニド；イソシアン化ｏ－トルイル；イソシアン化ｍ－トルイル；イソシアン化ｐ－トルイル；フェニルイソシアニド　ジクロリド；１，４－フェニレンジイソシアニドなど。

【００５８】

本発明において内部電子供与体として有用なチオシアネートの例は少なくとも１個のＣ－ＳＣＮチオシアネート基を含む化合物である。その例はチオシアネート基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はチオシアネートに含まれる。チオシアネートの例は次の通りである：チオシアン酸メチル；チオシアン酸エチル；チオシアン酸プロピル；チオシアン酸イソプロピル；チオシアン酸ｎ－ブチル；チオシアン酸ｔ－ブチル；チオシアン酸ｓ－ブチル；チオシアン酸ペンチル；チオシアン酸ヘキシル；チオシアン酸ヘプチル；チオシアン酸オクチル；チオシアン酸ノニル；チオシアン酸デシル；ウンデカンチオシアネート；チオシアン酸ベンジル；チオシアン酸フェニル；４’－ブロモフェニルアシル　チオシアネート；２－メチルベンジル　チオシアネート；２－クロロベンゾ　チオシアネート；３－クロロベン

ゾ　チオシアネート；４－クロロベンゾ　チオシアネート；チオシアン酸ｏ－トルイル；チオシアン酸ｍ－トルイル；チオシアン酸ｐ－トルイルなど。

【００５９】

本発明において内部電子供与体として有用なイソチオシアネートの例は少なくとも１個のＣ－ＮＣＳイソチオシアネート基を含む化合物である。その例はイソチオシアネート基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はイソチオシアネートに含まれる。イソチオシアネートの例は次の通りである：イソチオシアン酸メチル；イソチオシアン酸エチル；イソチオシアン酸プロピル；イソチオシアン酸イソプロピル；イソチオシアン酸ｎ－ブチル；イソチオシアン酸ｔ－ブチル；イソチオシアン酸ｓ－ブチル；イソチオシアン酸ペンチル；イソチオシアン酸ヘキシル；イソチオシアン酸ヘプチル；イソチオシアン酸オクチル；イソチオシアン酸ノニル；イソチオシアン酸デシル；ウンデカンイソチオシアネート；イソチオシアン酸フェニル；イソチオシアン酸ベンジル；イソチオシアン酸フェネチル；イソチオシアン酸ｏ－トリル；イソチオシアン酸２－フルオロフェニル；イソチオシアン酸３－フルオロフェニル；イソチオシアン酸４－フルオロフェニル；イソチオシアン酸２－ニトロフェニル；イソチオシアン酸３－ニトロフェニル；イソチオシアン酸４－ニトロフェニル；イソチオシアン酸２－クロロフェニル；イソチオシアン酸２－ブロモフェニル；イソチオシアン酸３－クロロフェニル；イソチオシアン酸３－ブロモフェニル；イソチオシアン酸４－クロロフェニル；イソチオシアン酸２，４－ジクロロフェニル；Ｒ－（＋）－α－メチルベンジル　イソチオシアネート；Ｓ－（－）－α－メチルベンジル　イソチオシアネート；３－イソプレニル－α，α－ジメチルベンジル　イソチオシアネート；ｔｒａｎｓ－２－フェニルシクロプロピル　イソチオシアネート；１，３－ビス（イソシアナトメチル）－ベンゼン；１，３－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン；２－エチルフェニル　イソチオシアネート；イソチオシアン酸ベンゾイル；イソチオシアン酸１－ナフチル；イソチオシアン酸ベンゾイル；イソチオシアン酸４－ブロモフェニル；イソチオシアン酸２－メトキシフェニル；イソチオシアン酸ｍ－トリル；α，α，α－トリフルオロ－ｍ－トリル　イソチオシアネート；イソチオシアン酸３－フルオロフェニル；イソチオシアン酸３－クロロフェニル；イソチオシアン酸３－ブロモフェニル；１，４－フェニレン　ジイソチオシアネート；１－イソチオシアナト－４－（ｔｒａｎｓ－４－プロピルシクロヘキシル）ベンゼン；１－（ｔｒａｎｓ－４－ヘキシルシクロヘキシル）－４－イソチオシアナトベンゼン；１－イソチオシアナト－４－（ｔｒａｎｓ－４－オクチルシクロヘキシル）ベンゼン；イソチオシアン酸２－メチルベンジル；２－クロロベンゾ　イソチオシアネート；３－クロロベンゾ　イソチオシアネート；４－クロロベンゾ　イソチオシアネート；イソチオシアン酸ｍ－トルイル；イソチオシアン酸ｐ－トルイルなど。

【００６０】

本発明において内部電子供与体として有用なスルホキシドの例は少なくとも１個のＣ－Ｓ（＝Ｏ）－Ｃスルホキソ基を含む化合物である。その例はスルホキソ基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はスルホキシドに含まれる。スルホキシドの例は次の通りである：メチルスルホキシド；エチルスルホキシド；プロピルスルホキシド；ブチルスルホキシド；ペンチルスルホキシド；ヘキシルスルホキシド；ヘプチルスルホキシド；オクチルスルホキシド；ノニルスルホキシド；デシルスルホキシド；フェニルスルホキシド；ｐ－トリルスルホキシド；ｍ－トリルスルホキシド；ｏ－トリルスルホキシド；メチルフェニルスルホキシド；（Ｒ）－（＋）－メチルｐ－トリルスルホキシド；（Ｓ）－（－）－メチルフェニルスルホキシド；フェニルビニルスルホキシド；４－クロロフェニルスルホキシド；メチル（フェニルスルフィニル）アセテート；ベンジルスルホキシド；テトラメチレンスルホキシド；メチル　メチルスルフィニルメチル　スルフィド；ｄｌ－メチオニンスルホキシド；ｄｌ－メチオニンスルホキシミンなど。

【００６１】
本発明において内部電子供与体として有用なスルホンの例は少なくとも１個のＣ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｃスルホン基を含む化合物である。その例はスルホン基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はスルホンに含まれる。スルホンの例は次の通りである：メチルスルホン；エチルスルホン；プロピルスルホン；ブチルスルホン；メチルビニルスルホン；エチルビニルスルホン；ジビニルスルホン；フェニルビニルスルホン；アリルフェニルスルホン；ｃｉｓ－１，２－ビス（フェニルスルホニル）エチレン；２－（フェニルスルホニル）テトラヒドロピラン；クロロメチルフェニルスルホン；ブロモメチルフェニルスルホン；フェニルトリブロモメチルスルホン；２－クロロエチルフェニルスルホン；メチルチオメチル　フェニルスルホン；（フェニルスルホニル）アセトニトリル；クロロメチルｐ－トリルスルホン；Ｎ，Ｎ－ビス（ｐ－トリルスルホニルメチル）エチルアミン；メチルチオメチル　ｐ－トリル　スルホン；２－（フェニルスルホニル）アセトフェノン；メチル　フェニルスルホニルアセテート；４－フルオロフェニルメチルスルホン；４－クロロフェニル２－クロロ－１，１，２－トリフルオロエチルスルホン；イソシアン化トシルメチル；フェニルスルホン；ベンジルスルホン；フェニルｔｒａｎｓ－スチリルスルホン；１－メチル－２－（（フェニルスルホニル）メチル）－ベンゼン；１－ブロモメチル－２－（（フェニルスルホニル）－メチル）ベンゼン；ｐ－トリルスルホン；ビス（フェニルスルホニル）メタン；４－クロロフェニルフェニルスルホン；４－フルオロフェニルスルホン；４－クロロフェニルスルホン；４，４’－スルホニルビス（メチルベンゾエート）；９－オキソ－９Ｈ－チオキサンテン－３－カルボニトリル　１０，１０－ジオキシド；テトラメチレンスルホン；３－メチルスルホラン；２，４－ジメチルスルホラン；ｔｒａｎｓ－３，４－ジクロロテトラヒドロチオフェン　１，１－ジオキシド；ｔｒａｎｓ－３，４－ジブロモテトラヒドロチオフェン　１，１－ジオキシド；３，４－エポキシテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド；ブタジエンスルホン；３－エチル－２，５－ジヒドロチオフェン－１，１－ジオキシドなど。

【００６２】
本発明において内部電子供与体として有用な燐化合物の例は、少なくとも１個の燐原子を含む、炭素数２～５０の飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族燐化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物は燐化合物に含まれる。燐化合物の例は次の通りである：トリメチルホスフィン；トリエチルホスフィン；亜燐酸トリメチル；亜燐酸トリエチル；ヘキサメチル燐三アミド；ヘキサメチルホスホルアミド；トリピペリジノホスフィンオキシド；トリフェニルホスフィン；トリ－ｐ－トリルホスフィン；トリ－ｍ－トリルホスフィン；トリ－ｏ－トリルホスフィン；メチルジフェニルホスフィン；エチルジフェニルホスフィン；イソプロピルジフェニルホスフィン；アリルジフェニルホスフィン；シクロヘキシルジフェニルホスフィン；ベンジルジフェニルホスフィン；ジ－ｔｅｒｔ－ブチル　ジメチルホスホルアミダイト；ジ－ｔｅｒｔ－ブチル　ジエチルホスホルアミダイト；ジ－ｔｅｒｔ－ブチル　ジイソプロピルホスホルアミダイト；ジアリル　ジイソプロピルホスホルアミダイトなど。

【００６３】
本発明において内部電子供与体として有用な有機珪素化合物の例は、少なくとも１個の酸素原子を含む、炭素数２～５０の飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族有機珪素化合物である。元素の周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物は有機珪素化合物に含まれる。有機珪素化合物の例は次の通りである：オルト珪酸テトラメチル；オルト珪酸テトラエチル；オルト珪酸テトラプロピル；オルト珪酸テトラブチル；トリクロロメトキシシラン；トリクロロエトキシシラン；トリクロロプロポキシシラン；トリクロロイソプロポキシシラン；トリクロロブトキシシラン；；トリクロロイソブトキシシラン；ジクロロジメト

キシシラン；ジクロロジエトキシシラン；ジクロロジプロポキシシラン；ジクロロジイソプロポキシシラン；ジクロロジブトキシシラン；ジクロロジイソブトキシシラン；クロロトリメトキシシラン；クロロトリエトキシシラン；クロロトリプロポキシシラン；クロロトリイソプロポキシシラン；クロロトリブトキシシラン；クロロトリイソブトキシシラン；ジメチルメトキシシラン；ジエチルメトキシシラン；ジプロピルメトキシシラン；ジイソプロピルメトキシシラン；ジブチルメトキシシラン；ジイソブチルメトキシシラン；ジペンチルメトキシシラン；ジシクロペンチルメトキシシラン；ジヘキシルメトキシシラン；ジシクロヘキシルメトキシシラン；ジフェニルメトキシシラン；ジメチルエトキシシラン；ジエチルエトキシシラン；ジプロピルエトキシシラン；ジイソプロピルエトキシシラン；ジブチルエトキシシラン；ジイソブチルエトキシシラン；ジペンチルエトキシシラン；ジシクロペンチルエトキシシラン；ジヘキシルエトキシシラン；ジシクロヘキシルエトキシシラン；ジフェニルエトキシシラン；トリメチルメトキシシラン；トリエチルメトキシシラン；トリプロピルメトキシシラン；トリイソプロピルメトキシシラン；トリブチルメトキシシラン；トリイソブチルメトキシシラン；トリペンチルメトキシシラン；トリシクロペンチルメトキシシラン；トリヘキシルメトキシシラン；トリシクロヘキシルメトキシシラン；トリフェニルメトキシシラン；トリメチルエトキシシラン；トリエチルエトキシシラン；トリプロピルエトキシシラン；トリイソプロピルエトキシシラン；トリブチルエトキシシラン；トリイソブチルエトキシシラン；トリペンチルエトキシシラン；トリシクロペンチルエトキシシラン；トリヘキシルエトキシシラン；トリシクロヘキシルエトキシシラン；トリフェニルエトキシシラン；ジメチルジメトキシシラン；ジエチルジメトキシシラン；ジプロピルジメトキシシラン；ジイソプロピルジメトキシシラン；ジブチルジメトキシシラン；ジイソブチルジメトキシシラン；ジペンチルジメトキシシラン；ジシクロペンチルジメトキシシラン；ジヘキシルジメトキシシラン；ジシクロヘキシルジメトキシシラン；ジフェニルジメトキシシラン；ジメチルジエトキシシラン；ジエチルジエトキシシラン；ジプロピルジエトキシシラン；ジイソプロピルジエトキシシラン；ジブチルジエトキシシラン；ジイソブチルジエトキシシラン；ジペンチルジエトキシシラン；ジシクロペンチルジエトキシシラン；ジヘキシルジエトキシシラン；ジシクロヘキシルジエトキシシラン；ジフェニルジエトキシシラン；シクロペンチルメチルジメトキシシラン；シクロペンチルエチルジメトキシシラン；シクロペンチルプロピルジメトキシシラン；シクロペンチルメチルジエトキシシラン；シクロペンチルエチルジエトキシシラン；シクロペンチルプロピルジエトキシシラン；シクロヘキシルメチルジメトキシシラン；シクロヘキシルエチルジメトキシシラン；シクロヘキシルプロピルジメトキシシラン；シクロヘキシルメチルジエトキシシラン；シクロヘキシルエチルジエトキシシラン；シクロヘキシルプロピルジエトキシシラン；メチルトリメトキシシラン；エチルトリメトキシシラン；ビニルトリメトキシシラン；プロピルトリメトキシシラン；イソプロピルトリメトキシシラン；ブチルトリメトキシシラン；イソブチルトリメトキシシラン；ｔｅｒｔ－ブチルトリメトキシシラン；フェニルトリメトキシシラン；ノルボルナントリメトキシシラン；メチルトリエトキシシラン；エチルトリエトキシシラン；ビニルトリエトキシシラン；プロピルトリエトキシシラン；イソプロピルトリエトキシシラン；ブチルトリエトキシシラン；イソブチルトリエトキシシラン；ｔｅｒｔ－ブチルトリエトキシシラン；フェニルトリエトキシシラン；ノルボルナントリエトキシシラン；２，３－ジメチル－２－（トリメトキシシリル）ブタン；２，３－ジメチル－２－（トリエトキシシリル）ブタン；２，３－ジメチル－２－（トリプロポキシシリル）ブタン；２，３－ジメチル－２－（トリイソプロポキシシリル）ブタン；２，３－ジメチル－２－（トリメトキシシリル）ペンタン；２，３－ジメチル－２－（トリエトキシシリル）ペンタン；２，３－ジメチル－２－（トリプロポキシシリル）ペンタン；２，３－ジメチル－２－（トリイソプロポキシシリル）ペンタン；２－メチル－３－エチル－２－（トリメトキシシリル）ペンタン；２－メチル－３－エチル－２－（トリエトキシシリル）ペンタン；２－メチル－３－エチル－２－（トリプロポキシシリル）ペンタン；２－メチル－３－エチル－２－（トリイソプロポキシシリル）ペンタン；２，３，４－トリメチル－２－（トリメトキシシリル）ペンタン；２，３，４

－トリメチル－２－（トリエトキシシリル）ペンタン；２，３，４－トリメチル－２－（トリプロポキシシリル）ペンタン；２，３，４－トリメチル－２－（トリイソプロポキシシリル）ペンタン；２，３－ジメチル－２－（トリメトキシシリル）ヘキサン；２，３－ジメチル－２－（トリエトキシシリル）ヘキサン；２，３－ジメチル－２－（トリプロポキシシリル）ヘキサン；２，３－ジメチル－２－（トリイソプロポキシシリル）ヘキサン；２，４－ジメチル－３－エチル－２－（トリメトキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－エチル－２－（トリエトキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－エチル－２－（トリプロポキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－エチル－２－（トリイソプロポキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－イソプロピル－２－（トリメトキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－イソプロピル－２－（トリエトキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－イソプロピルー２－（トリプロポキシシリル）ペンタン；２，４－ジメチル－３－イソプロピル－２－（トリイソプロポキシシリル）ペンタン；ヘキサメチルジシロキサン；１，１，１，３，３，３－ヘキサメチルジシラザンなど。

【００６４】

本発明はまた、（Ａ）前記の少なくとも１種の固体プロ触媒；及び（Ｂ）少なくとも１種の助触媒を含んでなる触媒系を提供する。

【００６５】

固体プロ触媒は、本明細書中に記載するように、内部電子供与体を含んでも含まなくてもよい。

【００６６】

固体プロ触媒中の遷移金属に対する助触媒のモル比は約０．１～約１０００である。好ましくは、固体プロ触媒中の遷移金属に対する助触媒のモル比は約１～約２５０である。最も好ましくは、固体プロ触媒中の遷移金属に対する助触媒のモル比は約５～約１００である。

【００６７】

本発明において使用する少なくとも１種の助触媒は、オレフィンの重合又は共重合において固体プロ触媒を活性化できる、任意の有機金属化合物又はそれらの混合物であることができる。例えば、助触媒成分は、前に参照した、元素の周期表の第１族、第２族、第１１族、第１２族、第１３族及び／又は第１４族の元素を含むことができる。このような元素の例は、リチウム、マグネシウム、銅、亜鉛、硼素、アルミニウム、珪素、錫などである。

【００６８】

好ましくは、助触媒は、実験式$R_nEY_mH_p$又は$(QER)_q$

［式中、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり；

Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；

各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり；

Ｑは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒ）－、－Ｎ（ＯＲ）－、－Ｎ（ＳＲ）－、－Ｎ（NR_2）－、－Ｎ（PR_2）－、－Ｐ（Ｒ）－、－Ｐ（ＯＲ）－、－Ｐ（ＳＲ）－及び－Ｐ（NR_2）－からなる群から選ばれ；

ｎ＞０、ｍ≧０、ｐ≧０及びｎ＋ｍ＋ｐ＝３であり；且つ

ｑ≧１である］

の少なくとも１種の化合物又はそれらの混合物である。

【００６９】

本願明細書中で使用する用語「ヒドロカルビル基」は、炭素原子及び水素原子を含む一価の直鎖、分枝鎖、環状又は多環式基を意味する。ヒドロカルビル基は場合によっては、炭素及び水素の他に、周期表の第１３族、第１４族、第１５族、第１６族及び第１７族から選ばれた原子を含むことができる。一価ヒドロカルビルの例としては以下のものが挙げられる：C_1～C_{30}アルキル；C_1～C_{30}アルキル、C_3～C_{15}シクロアルキルもしくはアリールから選ばれた１個又はそれ以上の基で置換されたC_1～C_{30}アルキル；C_3～C_{15}シク

ロアルキル；C_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{15}シクロアルキルもしくはアリールから選ばれた１個又はそれ以上の基で置換されたC_3～C_{15}シクロアルキル；C_6～C_{15}アリール；C_1～C_{30}アルキル、C_3～C_{15}シクロアルキルもしくはアリールから選ばれた１個又はそれ以上の基で置換されたC_6～C_{15}アリール［アリールは好ましくは、置換もしくは未置換フェニル、ナフチル又はアントラセニル基を意味する］。

【００７０】

モノアニオン一座配位子Ｙの例としては、ハロゲン化物、－ＯＲ、－ＯＢR_2、－ＯＳＲ、－ＯＮR_2、－ＯＰR_2、－ＮR_2、－Ｎ（Ｒ）ＢR_2、－Ｎ（Ｒ）ＯＲ、－Ｎ（Ｒ）ＳＲ、－Ｎ（Ｒ）ＮR_2、－Ｎ（Ｒ）ＰR_2、－Ｎ（ＢR_2）$_2$、－Ｎ＝ＣR_2、－Ｎ＝ＮＲ、－Ｎ＝ＰＲ、－ＳＲ、－ＳＢR_2、－ＳＯＲ、－ＳＮR_2、－ＳＰR_2、－ＰR_2などが挙げられる。各Ｒは独立して前に定義したヒドロカルビル基である。ハロゲン化物の例はフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物である。

【００７１】

アルコキシドの例は次の通りである：メトキシド、エトキシド、ｎ－プロポキシド、ｉ－プロポキシド、シクロプロピルオキシド、ｎ－ブトキシド、ｉ－ブトキシド、ｓ－ブトキシド、ｔ－ブトキシド、シクロブチルオキシド、ｎ－アミルオキシド、ｉ－アミルオキシド、ｓ－アミルオキシド、ｔ－アミルオキシド、ネオペントキシド、シクロペンチルオキシド、ｎ－ヘキソキシド、シクロヘキシルオキシド、ヘプトキシド、オクトキシド、ノノキシド、デコキシド、ウンデコキシド、ドデコキシド、２－エチルヘキソキシド、フェノキシド、２，６－ジメチルフェノキシド、２，６－ジ－ｉ－プロピルフェノキシド、２，６－ジフェニルフェノキシド、２，６－ジメシチルフェノキシド、２，４，６－トリメチルフェノキシド、２，４，６－トリ－ｉ－プロピルフェノキシド、２，４，６－トリフェニルフェノキシド、２，４，６－トリメシチルフェノキシド、ベンジルオキシド、メントキシドなど、ハロゲン化アルコキシド、例えばトリフルオロメトキシド、トリフルオロエトキシド、トリフルオロ－ｉ－プロポキシド、ヘキサフルオロ－ｉ－プロポキシド、ヘプタフルオロ－ｉ－プロポキシド、トリフルオロ－ｔ－ブトキシド、ヘキサフルオロ－ｔ－ブトキシド、トリフルオロメトキシド、トリクロロエトキシド、トリクロロ－ｉ－プロポキシドなど。

【００７２】

チオレートの例は次の通りである：メチルチオレート、エチルチオレート、ｎ－プロピルチオレート、ｉ－プロピルチオレート、シクロプロピルチオレート、ｎ－ブチルチオレート、ｉ－ブチルチオレート、ｓ－ブチルチオレート、ｔ－ブチルチオレート、シクロブチルチオレート、ｎ－アミルチオレート、ｉ－アミルチオレート、ｓ－アミルチオレート、ｔ－アミルチオレート、ネオペンチルチオレート、シクロペンチルチオレート、ｎ－ヘキシルチオレート、シクロヘキシルチオレート、フェニルチオレート、２，６－ジメチルフェニルチオレート、２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニルチオレート、２，６－ジフェニルフェニルチオレート、２，６－ジメシチルフェニルチオレート、２，４，６－トリメチルフェニルチオレート、２，４，６－トリ－ｉ－プロピルフェニルチオレート、２，４，６－トリフェニルフェニルチオレート、２，４，６－トリメシチルフェニルチオレート、ベンジルチオレート、ヘプチルチオレート、オクチルチオレート、ノニルチオレート、デシルチオレート、ウンデシルチオレート、ドデシルチオレート、２－エチルヘキシルチオレート、メンチルチオレートなど、ハロゲン化アルキルチオレート、例えばトリフルオロメチルチオレート、トリフルオロエチルチオレート、トリフルオロ－ｉ－プロピルチオレート、ヘキサフルオロ－ｉ－プロピルチオレート、ヘプタフルオロ－ｉ－プロピルチオレート、トリフロオロ－ｔ－ブチルチオレート、ヘキサフルオロ－ｔ－ブチルチオレート、トリフルオロメチルチオレート、トリクロロエチルチオレート、トリクロロ－ｉ－プロピルチオレートなど。

【００７３】

アミドの例は次の通りである：ジメチルアミド、ジエチルアミド、ジ－ｎ－プロピルアミド、ジ－ｉ－プロピルアミド、ジシクロプロピルアミド、ジ－ｎ－ブチルアミド、ジ－ｉ

－ブチルアミド、ジ－ｓ－ブチルアミド、ジ－ｔ－ブチルアミド、ジシクロブチルアミド、ジ－ｎ－アミルアミド、ジ－ｉ－アミルアミド、ジ－ｓ－アミルアミド、ジ－ｔ－アミルアミド、ジシクロペンチルアミド、ジネオペンチルアミド、ジ－ｎ－ヘキシルアミド、ジシクロヘキシルアミド、ジヘプチルアミド、ジオクチルアミド、ジノニルアミド、ジデシルアミド、ジウンデシルアミド、ジドデシルアミド、ジ－２－エチルヘキシルアミド、ジフェニルアミド、ビス－２，６－ジメチルフェニルアミド、ビス－２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニルアミド、ビス－２，６－ジフェニルフェニルアミド、ビス－２，６－ジメシチルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリメチルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリ－ｉ－プロピルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリフェニルフェニルアミド、ビス－２，４，６－トリメシチルフェニルアミド、ジベンジルアミド、ジヘキシルアミド、ジシクロヘキシルアミド、ジオクチルアミド、ジデシルアミド、ジオクタデシルアミド、ジフェニルアミド、ジベンジルアミド、ビス－２，６－ジメチルフェニルアミド、２，６－ビス－ｉ－プロピルフェニルアミド、ビス－２，６－ジフェニルフェニルアミド、ジアリルアミド、ジプロペニルアミド、Ｎ－メチルアニリド；Ｎ－エチルアニリド；Ｎ－プロピルアニリド；Ｎ－ｉ－プロピルアニリド；Ｎ－ブチルアニリド；Ｎ－ｉ－ブチルアニリド；Ｎ－アミルアニリド；Ｎ－ｉ－アミルアニリド；Ｎ－オクチルアニリド；Ｎ－シクロヘキシルアニリドなど、シリルアミド、例えばビス（トリメチルシリル）アミド、ビス（トリエチルシリル）アミド、ビス（ジメチルフェニルシリル）アミド、ビス（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミド、ビス（ｔ－ブチルジフェニルシリル）アミド、フェニル（トリメチルシリル）アミド、フェニル（トリエチルシリル）アミド、フェニル（トリメチルシリル）アミド、メチル（トリメチルシリル）アミド、エチル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－プロピル（トリメチルシリル）アミド、ｉ－プロピル（トリメチルシリル）アミド、シクロプロピル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、ｉ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、ｓ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、ｔ－ブチル（トリメチルシリル）アミド、シクロブチル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ｉ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ｓ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ｔ－アミル（トリメチルシリル）アミド、ネオペンチル（トリメチルシリル）アミド、シクロペンチル（トリメチルシリル）アミド、ｎ－ヘキシル（トリメチルシリル）アミド、シクロヘキシル（トリメチルシリル）アミド、ヘプチル（トリメチルシリル）アミド及びトリエチルシリル　トリメチルシリルアミドなど、複素環式アミド、例えばピロール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、インドール、イミダゾール、アゾール、チアゾール、プリン、フタルイミド、アザシクロヘプタン、アザシクロオクタン、アザシクロノナン、アザシクロデカン、それらの置換誘導体などの共役塩基。

【００７４】

ホスフィドの例は次の通りである：ジメチルホスフィド、ジエチルホスフィド、ジプロピルホスフィド、ジブチルホスフィド、ジアミルホスフィド、ジヘキシルホスフィド、ジシクロヘキシルホスフィド、ジフェニルホスフィド、ジベンジルホスフィド、ビス－２，６－ジメチルフェニルホスフィド、２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニルホスフィド、２，６－ジフェニルフェニルホスフィドなど、環状ホスフィン、例えばホスファシクロペンタン、ホスファシクロヘキサン、ホスファシクロヘプタン、ホスファシクロオクタン、ホスファシクロノナン、ホスファシクロデカンなどの共役塩基。

【００７５】

本発明においてモノアニオン一座配位子Ｙとして使用するのに好ましいのは、フッ化物、塩化物、臭化物、メトキシド、エトキシド、ｎ－プロポキシド、ｉ－プロポキシド、ブトキシド、ネオペントキシド、ベンジルオキシド、トリフルオロメトキシド及びトリフルオロエトキシドである。

【００７６】

モノアニオン一座配位子Ｙの混合物を、モノアニオン一座配位子Ｙとして使用できる。

【００７７】

本発明の方法において使用できる、式$R_nEY_mH_p$においてＥが硼素である助触媒の例としては以下の化合物が挙げられる：トリメチルボラン；トリエチルボラン；トリ－ｎ－プロピルボラン；トリ－ｎ－ブチルボラン；トリ－ｎ－ペンチルボラン；トリイソプレニルボラン；トリ－ｎ－ヘキシルボラン；トリ－ｎ－ヘプチルボラン；トリ－ｎ－オクチルボラン；トリイソプロピルボラン；トリイソブチルボラン；トリス（シクロヘキシルメチル）ボラン；トリフェニルボラン；トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン；ジメチルボラン；ジエチルボラン；ジ－ｎ－プロピルボラン；ジ－ｎ－ブチルボラン；ジ－ｎ－ペンチルボラン；ジイソプレニルボラン；ジ－ｎ－ヘキシルボラン；ジ－ｎ－ヘプチルボラン；ジ－ｎ－オクチルボラン；ジイソプロピルボラン；ジイソブチルボラン；ビス（シクロヘキシルメチル）ボラン；ジフェニルボラン；ビス（ペンタフルオロフェニル）ボラン；ジメチル硼素　クロリド；ジエチル硼素　クロリド；ジ－ｎ－プロピル硼素　クロリド；ジ－ｎ－ブチル硼素　クロリド；ジ－ｎ－ペンチル硼素　クロリド；ジイソプレニル硼素　クロリド；ジ－ｎ－ヘキシル硼素　クロリド；ジ－ｎ－ヘプチル硼素　クロリド；ジ－ｎ－オクチル硼素　クロリド；ジイソプロピル硼素　クロリド；ジイソブチル硼素　クロリド；ビス（シクロヘキシルメチル）硼素　クロリド；ジフェニル硼素　クロリド；ビス（ペンタフルオロフェニル）硼素　クロリド；ジエチル硼素　フルオリド；ジエチル硼素　ブロミド；ジエチル硼素　ヨージド；ジメチル硼素　メトキシド；ジメチル硼素　エトキシド；ジエチル硼素　エトキシド；ジメチル硼素　メトキシド；ジメチル硼素　エトキシド；ジエチル硼素　エトキシド；メチル硼素　ジクロリド；エチル硼素　ジクロリド；ｎ－プロピル硼素　ジクロリド；ｎ－ブチル硼素　ジクロリド；ｎ－ペンチル硼素　ジクロリド；イソプレニル硼素　ジクロリド；ｎ－ヘキシル硼素　ジクロリド；ｎ－ヘプチル硼素　ジクロリド；ｎ－オクチル硼素　ジクロリド；イソプロピル硼素　ジクロリド；イソブチル硼素　ジクロリド；（シクロヘキシルメチル）硼素　ジクロリド；フェニル硼素　ジクロリド；ペンタフルオロフェニル硼素　ジクロリド；クロロメチル硼素　メトキシド；クロロメチル硼素　エトキシド；クロロエチル硼素　エトキシドなど。

【００７８】

本発明の方法において使用できる、式$R_nEY_mH_p$においてＥがアルミニウムである助触媒の例としては以下の化合物が挙げられる：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－ｎ－ブチルアルミニウム；トリ－ｎ－ペンチルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウム；トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム；トリ－ｎ－ヘプチルアルミニウム；トリ－ｎ－オクチルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム；トリイソブチルアルミニウム；トリス（シクロヘキシルメチル）アルミニウム；ジメチルアルミニウム　ヒドリド；ジエチルアルミニウム　ヒドリド；ジ－ｎ－プロピルアルミニウム　ヒドリド；ジ－ｎ－ブチルアルミニウム　ヒドリド；ジ－ｎ－ペンチルアルミニウム　ヒドリド；ジイソプレニルアルミニウム　ヒドリド；ジ－ｎ－ヘキシルアルミニウム　ヒドリド；ジ－ｎ－ヘプチルアルミニウム　ヒドリド；ジ－ｎ－オクチルアルミニウム　ヒドリド；ジイソプロピルアルミニウム　ヒドリド；ジイソブチルアルミニウム　ヒドリド；ビス（シクロヘキシルメチル）アルミニウム　ヒドリド；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－ｎ－ブチルアルミニウム　クロリド；ジ－ｎ－ペンチルアルミニウム　クロリド；ジイソプレニルアルミニウム　クロリド；ジ－ｎ－ヘキシルアルミニウム　クロリド；ジ－ｎ－ヘプチルアルミニウム　クロリド；ジ－ｎ－オクチルアルミニウム　クロリド；ジイソプロピルアルミニウム　クロリド；ジイソブチルアルミニウム　クロリド；ビス（シクロヘキシルメチル）アルミニウム　クロリド；ジエチルアルミニウム　フルオリド；ジエチルアルミニウム　ブロミド；ジエチルアルミニウム　ヨージド；ジメチルアルミニウム　メトキシド；ジメチルアルミニウム　エトキシド；ジエチルアルミニウム　エトキシド；メチルアルミニウム　ジクロリド；エチルアルミニウム　ジクロリド；ｎ－プロピルアルミニウム　ジクロリド；ｎ－ブチルアルミニウム　ジクロリド；ｎ－ペンチルアルミニウム　ジクロリド；イソプレニルアルミニウム　ジクロリド；ｎ－ヘキシルアルミニウム　ジクロリド；ｎ－ヘプチルアルミニウム　ジクロリド；ｎ－オク

チルアルミニウム　ジクロリド；イソプロピルアルミニウム　ジクロリド；イソブチルアルミニウム　ジクロリド；（シクロヘキシルメチル）アルミニウム　ジクロリド；クロロメチルアルミニウム　メトキシド；クロロメチルアルミニウム　エトキシド；クロロエチルアルミニウム　エトキシドなど。

【００７９】

適当な助触媒の他の例としては、アルモキサン、特にメチルアルモキサンが挙げられる。実験式（ＱＥＲ）$_q$の適当な助触媒の他の例としてはアルミミンが挙げられる。

【００８０】

本発明において助触媒として使用するのに好ましいのは、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－ｎ－ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ－２－メチルペンチルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウム、トリ－ｎ－デシルアルミニウムのような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、ジエチルアルミニウム　ブロミド及びジエチルアルミニウム　ヨージドのようなジアルキルアルミニウム　ハロゲン化物；並びにメチルアルミニウム　セスキクロリド、エチルアルミニウム　セスキクロリド、ｎ－ブチルアルミニウム　セスキクロリド、イソブチルアルミニウム　セスキクロリド、エチルアルミニウム　セスキフルオリド、エチルアルミニウム　セスキブロミド及びエチルアルミニウム　セスキヨージドのようなアルキルアルミニウム　セスキハロゲン化物である。

【００８１】

本発明において助触媒として使用するのに最も好ましいのは、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、トリイソブチルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウムのような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、ジイソブチルアルミニウム　クロリドのようなジアルキルアルミニウム　ハロゲン化物；メチルアルミニウム　セスキクロリド及びエチルアルミニウム　セスキクロリドのようなアルキルアルミニウム　セスキハロゲン化物である。

本発明において、前記助触媒の混合物も助触媒として使用できる。

【００８２】

本発明の別の側面において、前述の固体プロ触媒及び助触媒を含む本発明の触媒系を用いる、オレフィンの重合又は共重合方法が提供される。

【００８３】

好ましくは、本発明は、重合条件下においてエチレン並びに／又はエチレン及び少なくとも１種もしくはそれ以上のオレフィンを本発明の触媒系と接触させることを含んでなる、エチレンを重合させるための並びに／又はエチレンと少なくとも１種もしくはそれ以上の他のオレフィンとを共重合させるための方法を提供する。

【００８４】

本発明の重合又は共重合方法は、任意の常法を用いて実施できる。例えば懸濁液、溶液、超臨界流体又は気相媒体中で重合又は共重合を行うことができる。これらの重合または共重合方法は全て公知である。

【００８５】

本発明に従ってポリエチレンポリマー及びインターポリマーを製造するのに特に望ましい方法は、好ましくは流動床反応器を用いる気相重合法である。この型の反応器及び反応器の操作法は公知であり、米国特許第３，７０９，８５３号；同第４，００３，７１２号；同第４，０１１，３８２号；同第４，０１２，５７３号；同第４，３０２，５６６号；同第４，５４３，３９９号；同第４，８８２，４００号；同第５，３５２，７４９号；同第５，５４１，２７０号；カナダ特許第９９１，７９８号及びベルギー特許第８３９，３８０号に余すところなく記載されている。これらの特許は気相重合法を開示しており、重合媒体は機械的に撹拌されるか、又は気体モノマー及び希釈剤の連続流によって流動化され

る。これらの特許の内容全体を、参照することによって本願明細書に取り入れる。

【００８６】

一般に、本発明の重合法は、流動床法のような連続気相法として行うことができる。本発明の方法に使用する流動床反応器は代表的には反応帯域といわゆる減速帯域からなる。反応帯域は、気体モノマーと反応帯域の重合熱を除去するための希釈剤の連続流によって流動化される、生長しつつあるポリマー粒子、形成ポリマー粒子及び微少量の触媒粒子の床を含んでなる。場合によっては、再循環気体の一部を冷却し、圧縮して液体を形成することによって、反応帯域に再び入る際の循環気体流の熱除去能を増大させることができる。気体の適当な流量は、簡単な実験によって容易に決定できる。循環気体流への気体モノマーの補充は、粒状ポリマー生成物及びそれに関連するモノマーが反応器から取り出される速度に等しい速度であり、反応器を通る気体の組成は、本質的に定常状態の気体組成が反応帯域内に保たれるように調整される。反応帯域から出た気体は、減速帯域に移動させられ、そこで連行粒子が除去される。比較的微細な連行粒子及びダストは、サイクロン及び／又は微細フィルター中で除去されることができる。気体は、熱交換器を通され、そこで重合熱が除去され、圧縮機中で圧縮され、次いで反応帯域に戻される。

【００８７】

より詳細には、本発明における流動床法の反応器温度は約３０～約１１０℃である。一般に、反応器温度は、反応器内のポリマー生成物の焼結温度を考慮に入れて実現可能な最高温度とする。

【００８８】

本発明の方法は、オレフィンのポリマー並びに／又はオレフィンと少なくとも１種もしくはそれ以上の他のオレフィンとのインターポリマーの製造に適当である。好ましくは、本発明の方法は、エチレンのポリマー並びに／又はエチレンと少なくとも１種もしくはそれ以上の他のオレフィンとのインターポリマーの製造に適当である。好ましくは、オレフィンはα－オレフィンである。オレフィンは例えば炭素数が２～１６とすることができる。本発明の方法による調製に特に好ましいのは、線状ポリエチレンポリマー及びインターポリマーである。このような線状ポリエチレンポリマー又はインターポリマーは好ましくは、エチレンの線状ホモポリマー、及びエチレン含量が関係する総モノマーの少なくとも約５０重量％であるエチレンと少なくとも１種のα－オレフィンとの線状インターポリマーである。本発明において使用できるα－オレフィンの例は、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、４－メチルペンター１－エン、１－デセン、１－ドデセン、１－ヘキサデセンなどである。１，３－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、４－ビニルシクロヘキサ－１－エン、１，５－シクロオクタジエン、５－ビニリデン－２－ノルボルネン及び５－ビニル－２－ノルボルネンのようなポリエン、並びに重合又は共重合媒体中でその場で形成されるオレフィンも本発明において使用できる。オレフィンが重合又は共重合媒体中でその場で形成される場合には、長鎖の枝分かれを含む線状ポリエチレンポリマー又はインターポリマーが形成され得る。

【００８９】

本発明の方法によって製造できるポリマー又はインターポリマーの例としては、エチレンのポリマー及びエチレンが関係する総モノマーの少なくとも約５０重量％を構成する、エチレンと炭素数３～１６の少なくとも１種又はそれ以上のα－オレフィンとのインターポリマーが挙げられる。

【００９０】

本発明のオレフィンポリマー又はインターポリマーは、公知の任意の方法によってフィルムに加工できる。例えばフィルムは公知のキャストフィルム法、ブローンフィルム法及び押出被覆法によって製造できる。

【００９１】

さらに、オレフィンポリマー又はインターポリマーは公知の任意の方法によって他の製品、例えば、成形品に加工できる。

【００９２】
本発明の方法において、固体プロ触媒、助触媒又は触媒系は公知の任意の方法で取り入れることができる。例えば、固体プロ触媒は、スラリー又はさらさらした乾燥粉末の形態で重合又は共重合媒体中に直接取り入れることができる。固体プロ触媒はまた、固体プロ触媒を助触媒の存在下で１種又はそれ以上のオレフィンと接触させることによって得られるプレポリマーの形態で使用することもできる。
【００９３】
本発明によって製造されるオレフィンポリマー又はインターポリマーの分子量は、公知の任意の方法によって、例えば、水素を用いて制御できる。分子量の制御は、重合又は共重合媒体中の水素対エチレンのモル比を増加させた場合には、ポリマー又はインターポリマーのメルトインデックス（I_2）の増加によって示されることができる。
【００９４】
本発明は、以下の実施例を参照することによってより理解し易くなるであろう。本発明が充分に開示されれば、当業者には本発明の多くの他の形態が明らかになることは言うまでもない。従って、これらの実施例は、説明の目的にのみ記載するのであって、本発明の範囲を限定するものと解してはならないことがわかるであろう。
【００９５】
実施例
以下の実施例において、次に列挙した試験法を、ポリマーの分析的及び物理的性質を評価するのに用いた。
ａ）エチレン／オレフィンインターポリマーの分子量分布（ＭＷＤ）、すなわちM_w／M_nの比は、Ｕｌｔｒａｓｔｙｒｏｇｅｌカラム及び屈折率検出器を装着したＷａｔｅｒｓ Ｇｅｌ Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈ Ｓｅｒｉｅｓ １５０を用いて測定する。機器の操作温度は１４０℃に設定し、溶離溶剤はｏ－ジクロロベンゼンとした。較正標準は、分子量が正確にわかっている、分子量１，０００～１，３００，０００の１０種のポリスチレン、及びポリエチレン標準、ＮＢＳ １４７５とした。
ｂ）メルトインデックス（ＭＩ）、I_2は、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８の条件Ｅ（１９０℃で測定）に従って求め、デシグラム／分で報告する。
ｃ）高荷重メルトインデックス（ＨＬＭＩ）、I_{21}は、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８の条件Ｆに従って、前記メルトインデックス試験で使用した重量の１０．０倍で測定する。
ｄ）メルトフロー比（ＭＦＲ）＝I_{21}／I_2、すなわち高荷重メルトインデックス／メルトインデックス。
【００９６】
例１～２１は、窒素充填Ｖａｃｕｕｍ Ａｔｍｏｓｐｈｅｒｅｓ Ｈｅ－４３－２グローブボックス中で行った。溶媒及びヘキセンは、グローブボックスに入れる前に、活性アルミナの床を通してから、１７２ｋＰａ（２５ｐｓｉ）の窒素圧下のＢＡＳＦ Ｒ－３１１銅触媒の床に通すことによって精製した。エチレン及び水素は、グローブボックスに入れる前にＢＡＳＦ Ｒ－３１１銅触媒の床に通すことによって精製した。溶媒及び気体は、末端にボールバルブを有する３．２ｍｍ（１／８インチ）の鋼管を用いてグローブボックスに取り入れる。他の試薬は全て、商業製造業者から入手し、受け取ったままで使用した。例２、４及び８～２１では、Ｇｒａｃｅ ＤａｖｉｓｏｎからのＳｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体を使用した。
【００９７】
例１（比較）
（Me_3C（Ｎ－２，６－（$CHMe_2$）$_2$－C_6H_3）$_2$）$AlEt_2$ ２３７ｍｇのトルエン２ｍＬ中溶液を、撹拌しながら$TiCl_4$ ０．０２５８ｍＬのトルエン３．０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。
【００９８】
例２
（Me_3C（Ｎ－２，６－（$CHMe_2$）$_2$－C_6H_3）$_2$）$AlEt_2$ ２３７ｍｇのトルエ

ン２ｍＬ中溶液を、撹拌しながらＴｉＣｌ$_4$　０．０２５８ｍＬのトルエン３．０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液１．０ｍＬを、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体５００ｍｇのトルエン６．０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をペンタンで洗浄し、３０分間減圧乾燥した。

【００９９】

例３（比較）

Ｍｅ$_3$Ａｌ　０．０９０ｍＬのトルエン４ｍＬ中溶液に２，２，６，６－テトラメチルヘプタンジオン０．１９６ｍＬのトルエン中溶液５ｍＬを２～４滴／秒の速度で添加することによって溶液を調製した。得られた溶液を６０分間撹拌した。次いで、得られた溶液を１０ｍＬのメスフラスコに添加し、次にトルエンを添加して１０．０ｍＬの溶液を調製した。

【０１００】

前記溶液５．０ｍＬに撹拌しながらＴｉＣｌ$_4$　０．０２５８ｍＬを添加した。得られた溶液を３０秒間撹拌した。

【０１０１】

例４

Ｍｅ$_3$Ａｌ　０．０９０ｍＬのトルエン４ｍＬ中溶液に２，２，６，６－テトラメチルヘプタンジオン０．１９６ｍＬのトルエン中溶液５ｍＬを２～４滴／秒の速度で添加することによって溶液を調製した。得られた溶液を６０分間撹拌した。次いで、得られた溶液を１０ｍＬのメスフラスコに添加し、次にトルエンを添加して１０．０ｍＬの溶液を調製した。

【０１０２】

前記溶液５．０ｍＬに撹拌しながらＴｉＣｌ$_4$　０．０２５８ｍＬを添加した。得られた溶液を３０秒間撹拌した。得られた溶液１．０ｍＬを、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体５００ｍｇのトルエン６．０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をペンタンで洗浄し、３０分間減圧乾燥した。

【０１０３】

例５～１０

以下の例５～１０においては、例１～４において製造した材料を用いて、重合反応を行った。重合反応は、１２ｏｚ．のＦｉｓｃｈｅｒ－Ｐｏｒｔｅｒエーロゾル反応器中で行った。これは、ガラスシーリングヘッドにゴムを用いるボトル型のデザインである。反応器ヘッドの取り付けによって、６９０ｋＰａ（１００ｐｓｉ）を安全に保持できるシールが可能になる。加熱は、ステンレス鋼保護ワイヤ・メッシュ・スクリーンに巻き付けられた幅１”の加熱テープによって行った。気体または液体モノマーは、必要に応じてマルチポート添加ヘッドを通して添加できる。圧力及び容量は全て、反応器への添加前に起点に維持することができる。

【０１０４】

比較例５及び８

比較例５及び８の実施に当たり、以下の手法を用いた。ヘキセン１５ｍＬのヘプタン１００ｍＬ中溶液にトリメチルアルミニウム０．００７５ｍＬを添加し、得られた溶液を９０℃に加熱した。例１又は例３の溶液を次に添加し、反応器をシールした。反応器から過剰の圧力を抜いた。５５．２ｋＰａ（８ｐｓｉ）の水素圧を加えた。エチレンを加えて、全圧を６６２ｋＰａ（９６ｐｓｉ）とし、エチレンの連続供給によってこの圧力を１時間保持した。この後、反応器の圧力を解放し、グローブボックスから反応器を取り出した。試薬用アセトン約３００ｍＬをこのスラリーに加え、スラリーを室温まで冷却させた。ブレンダーを用いてスラリーを混合し、濾過し、アセトンで洗浄した。得られた粉末を真空オーブン中で４０～５０℃において少なくとも４時間乾燥させた。

【０１０５】

例６、７、９及び１０

例６、７、９及び１０の実施に当たり、以下の手法を用いた。ヘプタン１００ｍＬを反応器に添加した。このヘプタン１．０ｍＬを、例２又は４の固体プロ触媒に添加してスラリーを形成し、トリメチルアルミニウム０．００７５ｍＬを添加した。得られたスラリーを反応器に添加した。反応器をシールし、９０℃に加熱した。反応器から過剰の圧力を抜いた。５５．２ｋＰａ（８ｐｓｉ）の水素圧を加えた。エチレンの圧力を用いてヘキセンを加え、全圧を６６２ｋＰａ（９６ｐｓｉ）とした。エチレンの連続供給によってこの圧力を１時間保持した。この後、反応器の圧力を解放し、グローブボックスから反応器を取り出した。試薬用アセトン約３００ｍＬをこのスラリーに加え、スラリーを室温まで冷却させた。ブレンダーを用いてスラリーを混合し、濾過し、アセトンで洗浄した。得られた粉末を真空オーブン中で４０～５０℃において少なくとも４時間乾燥させた。

例５～１０に関する更なる詳細を表Ｉに報告する。

【０１０６】

【表１】

表Ｉ．重合データ

例	触媒	触媒量	ポリマー収量（ｇ）	ポリマー(Kg)／ｇ(Ti)・時	ポリマー(Mg)／mol(Ti)・時	MWD Mw／Mn	Mn K	Mw K
5	例１	1.0mL	5.6	2.5	0.12	11.0	8.4	92
6	例２	4.5mg	3.7	183	8.7	5.5	26.7	148
7	例２	4.5mg	4.9	242	11.6	4.9	26.3	128
8	例３	1.0mL	5.2	2.3	0.11	10.2	17.2	176
9	例４	4.5mg	10.9	538	25.8	4.6	24.9	113
10	例４	4.5mg	10.5	519	24.8	4.4	24.6	108

【０１０７】

前記データから、担持固体プロ触媒の使用によって得られた活性（ポリマー（Ｋｇ）／ｇ（Ｔｉ）・時）は、可溶性非担持プロ触媒の使用によって得られた結果に比べて増大したことがわかる。さらに、担持固体プロ触媒を用いて製造されたポリマーの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、可溶性非担持触媒を用いて製造されたポリマーと比較して減少したことがわかる。

【０１０８】

以下の例１１～２１においては、別の固体プロ触媒の調製について説明する。例１１～２１の固体プロ触媒は、オレフィンの重合及び共重合に有用である触媒系の調製に使用できると考えられる。

【０１０９】

例１１

Me_3Al　０．０９０ｍＬのトルエン４ｍＬ中溶液に２，２，６，６－テトラメチルヘプタンジオン０．１９６ｍＬのトルエン中溶液５ｍＬを２～４滴／秒の速度で添加することによって溶液を調製した。得られた溶液を６０分間撹拌した。次いで、得られた溶液を１０ｍＬのメスフラスコに添加し、次にトルエンを添加して１０．０ｍＬの溶液を調製した。

【０１１０】
前記溶液５．０ｍＬに撹拌しながら$TiCl_4$　０．０２５８ｍＬを添加した。得られた溶液を３０秒間撹拌した。この溶液に、テトラヒドロフラン０．０３８ｍＬを添加した。得られた溶液を３０秒間撹拌した。得られた溶液１．０ｍＬを、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体５００ｍｇのトルエン６．０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をペンタンで洗浄し、３０分間減圧乾燥した。
【０１１１】
例１２
Et_3Al　０．００６４ｍＬのトルエン１５ｍＬ中溶液に２－ニトロフェノール０．００６５ｇのトルエン中溶液５ｍＬを２～４滴／秒の速度で添加することによって溶液を調製した。得られた溶液を６０分間撹拌した。次いで、得られた溶液を２５ｍＬのメスフラスコに添加し、次にトルエンを添加して２５．０ｍＬの溶液を調製した。
【０１１２】
$TiCl_4$　０．００５２ｍＬのトルエン５．０ｍＬ中溶液に撹拌しながら前記溶液５．０ｍＬを添加した。得られた溶液を６０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体５００ｍｇのトルエン５ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。
【０１１３】
例１３
$AlMe_2[Me_3C(NCHMe_2)_2]$　６３ｍｇのヘプタン１ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン２０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン２０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを２０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。
【０１１４】
例１４
$Et_2Al[(シクロ-C_7H_5-1,2-(NCHMe_2)_2]$　７５ｍｇのヘプタン３ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン１５ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン２０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを２０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。
【０１１５】
例１５
$Et_2Al[(シクロ-C_7H_5-1,2-(NCHMe_2)_2]$　１３１ｍｇのヘプタン８ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン１０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン３０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。
【０１１６】
例１６
$Me_2Al[Me_3CC(NCMe_3)_2]$　７０ｍｇのヘプタン８ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン６０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン３０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。
【０１１７】

例１７

$Me_2Al[Me_3CC(NCMe_3)_2]$　３５ｍｇのヘプタン４ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン１４ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン３０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。

【０１１８】

例１８

$Et_2Al[Me_3CC(N-2,6-(CHMe_2)-C_6H_3)_2]$　１３１ｍｇのヘプタン１０ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン１０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を６００秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン２０ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。

【０１１９】

例１９

$Et_2Al[Me_3CC(N-2,6-(CHMe_2)-C_6H_3)_2]$　７６ｍｇのヘプタン２０ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのヘプタン１０ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を１２０秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのヘプタン３５ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をヘプタンで洗浄し、減圧乾燥した。

【０１２０】

例２０

$Me_2Al[O-[2-CH(N-2,6-(CHMe_2)]-C_6H_3)C_6H_3)_2]$　４４ｍｇのペンタン２ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのペンタン１８ｍＬ中溶液に添加した。得られた溶液を３００秒間撹拌した。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのペンタン２５ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をペンタンで洗浄し、減圧乾燥した。

【０１２１】

例２１

$Me_2Al[O-[2-CH(NC_6H_5)]-C_6H_3)_2]$　３３ｍｇのペンタン３ｍＬ中溶液を$TiCl_4$　０．０１４３ｍＬのペンタン１７ｍＬ中溶液に添加した。沈殿物が形成される。これを、ペンタン２５ｍＬ及びトルエン４ｍＬの添加によって再溶解させる。得られた溶液を、Ｓｙｌｏｐｏｌ（登録商標）５５５０担体２５００ｍｇのペンタン２５ｍＬ中撹拌スラリーに添加した。得られたスラリーを３０分間撹拌し、ガラス濾過器を用いて濾過した。次いで、固体プロ触媒粉末をペンタンで洗浄し、減圧乾燥した。

【０１２２】

本明細書中に記載した本発明の形態は単なる実例であり、本発明の範囲を制限するものではないことをはっきりと理解されたい。本発明は、「特許請求の範囲」の範囲内に含まれる全ての変形を含む。

以下に、本発明及びその関連態様を列挙する。

態様１．ｉ）実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、Ｘはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれるハロゲンである］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、$0<x\leqq 2$、ｎ＞

０、ｍ≧０、ｐ≧０及びｘ＋ｎ＋ｍ＋ｐ＝３である］の少なくとも１種のアルキル化剤とを、少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって得られる可溶性化学種と
ｉｉ）担体
とを接触させることによって調製される固体プロ触媒。
態様２．前記アルキル化剤がアルキル化剤対遷移金属化合物のモル比０．１～１００で存在する態様１に記載の固体プロ触媒。
態様３．Ｍがチタンである態様１に記載の固体プロ触媒。
態様４．MX_4が四塩化チタンである態様３に記載の固体プロ触媒。
態様５．少なくとも１種のアルキル化剤がMX_4をアルキル化する実験式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマスまたはそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＭに結合するモノアニオン二座配位子であり；
Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；
各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり；
各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり；
０＜ｘ≦２、ｎ＞０、ｍ≧０、ｐ≧０であり；且つ
ｘ＋ｎ＋ｍ＋ｐ＝３である］
の有機金属化合物である態様１に記載の固体プロ触媒。
態様６．Ｅがアルミニウムである態様５に記載の固体プロ触媒。
態様７．前記可溶性化学種が担体上に付着している態様１に記載の固体プロ触媒。
態様８．前記担体が無機酸化物及び無機ハロゲン化物からなる群から選ばれる態様１に記載の固体プロ触媒。
態様９．ｉ）実験式MX_4［式中、Ｍはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、Ｘはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれるハロゲンである］の少なくとも１種の遷移金属化合物と、式$L_xER_nY_mH_p$［式中、各Ｌは、独立して、酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた２つの原子によってＥに結合するモノアニオン二座配位子であり、Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり、各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり、０＜ｘ≦２、ｎ＞０、ｍ≧０、ｐ≧０及びｘ＋ｎ＋ｍ＋ｐ＝３である］の少なくとも１種のアルキル化剤及び少なくとも１種の内部電子供与体とを、少なくとも１種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって得られる可溶性化学種と
ｉｉ）担体
とを接触させることによって調製される固体プロ触媒。
態様１０．ｉ）態様１に記載の固体プロ触媒及びｉｉ）少なくとも１種の助触媒を含んでなる触媒系。
態様１１．前記の少なくとも１種の助触媒がオレフィンの重合又は共重合において固体プロ触媒を活性化する有機金属化合物である態様１０に記載の触媒系。
態様１２．前記の少なくとも１種の助触媒が実験式$R_nEY_mH_p$及び$(QER)_q$［式中、各Ｒは独立してヒドロカルビル基であり；
Ｅは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；
各Ｙは独立してモノアニオン一座配位子であり；
Ｑは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒ）－、－Ｎ（ＯＲ）－、－Ｎ（ＳＲ）－、－Ｎ（NR_2）－、－Ｎ（PR_2）－、－Ｐ（Ｒ）－、－Ｐ（ＯＲ）－、－Ｐ（ＳＲ）－及び－Ｐ（NR_2）－からなる群から選ばれ；
ｎ＞０、ｍ≧０、ｐ≧０及びｎ＋ｍ＋ｐ＝３であり；且つ
ｑ≧１である］
の有機金属化合物からなる群から選ばれる態様１１に記載の触媒系。

態様１３．Ｅがアルミニウムである態様１２に記載の触媒系。
態様１４．前記助触媒がトリアルキルアルミニウム化合物である態様１３に記載の触媒系。
態様１５．前記助触媒が固体プロ触媒の遷移金属に対する助触媒のモル比０．１～１０００で存在する態様１０に記載の触媒系。
態様１６．ｉ）態様９に記載の固体プロ触媒及びｉｉ）少なくとも１種の助触媒を含んでなる触媒系。
態様１７．重合条件下で少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンを態様１０に記載の触媒系と接触させることを含んでなる少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンの重合方法。
態様１８．重合条件下で少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンを態様１６に記載の触媒系と接触させることを含んでなる少なくとも１種又はそれ以上のオレフィンの重合方法。

フロントページの続き

(72)発明者　ウィリアムズ，ダリル　スティーブン
アメリカ合衆国，テキサス　７５６０４，ロングビュー，ラバーズ　レーン　１２２５

審査官　牧野　晃久

(56)参考文献　特開昭５７－１７７００７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１１２８０３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１４０１１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０１１６０４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 4/60- 4/70
C08F 10/00-210/18
CA/REGISTRY(STN)