

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2008 年 8 月 28 日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/102729 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 10/14 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/052662
- (22) 国際出願日: 2008 年 2 月 18 日 (18.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-038044 2007 年 2 月 19 日 (19.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤村 剛経 (FUJIMURA, Takenori) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 金丸 正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 南 裕 (MINAMI, Yutaka) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 岡本 卓治 (OKAMOTO, Takuji) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title:  $\alpha$ -OLEFIN POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF(54) 発明の名称:  $\alpha$ -オレフィン重合体及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is an  $\alpha$ -olefin polymer having excellent balance between a molecular weight and a melting point, which is a polymer of at least one  $\alpha$ -olefin having 20 to 40 carbon atoms, and which meets the following requirements (1) to (4): (1) a molecular weight distribution (Mw/Mn) calculated based on a weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) in terms of polystyrene is 2 or less as determined by GPC method and Mw is 5000 or less; (2) the measurement of melting point (Tm) by DSC shows a single melting peak, the melting heat absorption ( $\Delta H$ ) as calculated based on the area of the melting peak is 20 J/g or more, and the half-width value of the melting peak is 10°C or lower; (3) when Mw is 1000 to 5000 and the average number of carbon atoms (Cn) is 20 to 40, Mw and Cn and Tm as determined by DSC satisfy the requirement represented by the formula:  $0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq Tm \leq 0.0025 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5)$ ; and (4) a stereoregularity index  $[M_2]$  originated from a part having a  $C_{20-40}$   $\alpha$ -olefin bound thereto is 20 mol% or more.

(57) 要約: 炭素数 20~40 の  $\alpha$ -オレフィン一種以上の重合体であって、(1) GPC 法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) から求めた分子量分布 (Mw/Mn) が 2 以下、かつ Mw が 5000 以下であり、(2) DSC による融点 (Tm) 測定において得られる融解ピークが一つであり、該融解ピークの面積から計算される融解吸熱量 ( $\Delta H$ ) が 20 J/g 以上、かつ半値幅が 10°C 以下であり、(3) Mw 1000~5000、平均炭素数 (Cn) 20~40 において、Mw と Cn と、DSC で測定した Tm とが、 $0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq Tm \leq 0.0025 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5)$  を満たし、(4) 炭素数 20~40 の  $\alpha$ -オレフィン連鎖部に由来する立体規則性指標値  $[M_2]$  が 20 モル% 以上である、分子量と融点のバランスに優れた  $\alpha$ -オレフィン重合体を提供する。

WO 2008/102729 A1

## 明 細 書

### $\alpha$ －オレフィン重合体及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、炭素数20～40の $\alpha$ －オレフィンの重合体(一種の $\alpha$ －オレフィンの重合体及び二種以上の $\alpha$ －オレフィンの共重合体を含む。)及びその製造方法に関し、詳しくは炭素数20～40の $\alpha$ －オレフィン一種以上を原料として重合され、重量平均分子量(Mw)が5000以下であって分子量と融点とのバランスに優れた $\alpha$ －オレフィン重合体及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 炭化水素系ワックスは、インキ・塗料・エマルジョン・トナー用離型剤等の種々の用途に供されている。また、炭化水素系ワックスは上記以外の用途においても用いられ、例えば、樹脂改質剤、粘着剤成分、接着剤成分、潤滑油成分、有機無機複合材料、蓄熱材、軽油などの燃料油の改質剤、アスファルトの改質剤、高性能ワックス、化粧品などの用途が挙げられる。

これらの用途で用いられる炭化水素系ワックスに対しては種々の性能が求められ、例えば、低減化されたべたつきやブリードアウト、適度に低い融点(20～80℃)、適度な硬度、および優れた温度応答特性等が挙げられる。しかしながら、これらの性能はいずれも分子量や分子構造等の影響を受けるため、所望の水準を同時に達成することは容易ではなかった。

例えば、炭化水素系ワックスの一種であるパラフィンワックスにおいては、重量平均分子量(Mw)を1000未満に調整することで融点を50℃付近まで低下させることができるが、当該パラフィンワックスは柔らかく、硬度が低いという問題がある。

また、他の炭化水素系ワックスとしてポリオレフィンワックスが挙げられるが、上記用途における要求性能を基準にすると、それらは十分な性能を有していない。

例えば、特許文献1はメタロセン触媒を用いたポリオレフィンワックスの製造方法を開示するが、実施例に記載されているポリプロピレンワックスは比較的高分子量のものであり、高い融点を有する。特許文献2および3はカチオン重合によるオレフィンの

低重合体の製造方法を開示するが、カチオン重合においては分子量および立体規則性の制御は困難であるため、得られた重合体は特定の融点でのみ融解するというシャープな融解性(優れた温度応答特性)を有するものではなく、べたつきやブリードアウトの原因になる。特許文献4は特定のメタロセン触媒を用いたポリオレフィンワックスの製造方法を開示するが、当該ポリオレフィンワックスは主にエチレンやプロピレンから製造される重量平均分子量(Mw)が1000以上の重合体であり、高い融点を有する。特許文献5はメタロセン触媒を用いたポリオレフィンの製造方法を開示するが、実施例においてはプロピレンやヘキセン等の比較的低分子の1-オレフィンが使用され、これらのポリオレフィンをワックスとして使用する際は、べたつきやブリードアウトの問題や融点の問題を同時に解消することは困難であると予想される。特許文献6は炭素数18の $\alpha$ -オレフィンを原料とする $\alpha$ -オレフィン重合体を開示し、当該重合体は重量平均分子量(Mw)が4000、融点が39°Cでありワックスとして好ましい性質を有する。しかしながら、用途に合わせて当該ワックスを改良し特定の性質を変化させることを目的にする場合は、特許文献6に記載の技術では十分ではなかった。

上記のように、炭化水素系ワックスに関する従来技術では、種々の要求性能をバランスよく満たし、さらにそれぞれの用途に合わせて特定の性質を自由に変えることは容易ではなく、さらなる技術開発が望まれていた。

[0003] 特許文献1:特開平3-100004号公報

特許文献2:特開平5-222120号公報

特許文献3:特開2000-159832号公報

特許文献4:特開平6-293805号公報

特許文献5:特表平7-507352号公報

特許文献6:国際公開第2005/073242号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、分子量と融点のバランスに優れた $\alpha$ -オレフィン重合体、すなわち、重量平均分子量(Mw)5000以下であっても融点を10

～90℃の範囲に制御することができ、かつ特定の融点でのみ融解するというシャープな融解性を有し、ワックス等として好適な $\alpha$ -オレフィン重合体及びその重合体を効率良く製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒系を用いて炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンを重合することにより、 $\alpha$ -オレフィン重合体の重量平均分子量を5000以下に調整することができ、この分子量の調整により、 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点が10～90℃の範囲に制御されることを見出した。すなわち、従来、重量平均分子量が5000以下の $\alpha$ -オレフィン重合体では、融点が40℃以下のものしか合成されておらず、この $\alpha$ -オレフィン重合体は、上記の樹脂改質剤等の用途に供するには融点が低いため、ブリードアウト性、べたつき性及び保存性に不具合が発生すると考えられる。また、従来の $\alpha$ -オレフィン重合体における融点の制御は、例えば特開2005-75908号公報等に記載されているように、モノマーの炭素数のみで行われていた。これに対して、本発明者らは、特定の触媒を用いて炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンを重合することにより、 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点を制御できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

[0006] すなわち本発明は、以下の $\alpha$ -オレフィン重合体及びその製造方法を提供するものである。

1. 炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィン一種以上の重合体であって、以下の(1)～(4)を満たす $\alpha$ -オレフィン重合体、

(1)ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)から求めた分子量分布(Mw/Mn)が2以下、かつ重量平均分子量(Mw)が5000以下である。

(2)示差走査型熱量計(DSC)による融点(Tm)測定において得られる融解ピークが一つであり、該融解ピークの面積から計算される融解吸熱量( $\Delta H$ )が20J/g以上、かつ半値幅が10℃以下である。

(3)重量平均分子量(Mw)1000～5000、平均炭素数(Cn)20～40において、重量平均分子量(Mw)と平均炭素数(Cn)と示差走査型熱量計(DSC)で測定した融

点( $T_m$ )とが以下の関係式(a)を満たす。

$$0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq T_m \leq 0.0025 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5) \quad (a)$$

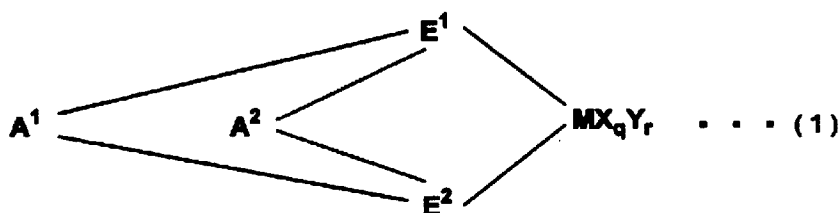
(4)炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィン連鎖部に由来する立体規則性指標値 $[M_2]$ が20モル%以上である。

2. 以下の(5)を満たす、上記1に記載の $\alpha$ -オレフィン重合体、

(5)不飽和末端基として、ビニリデン基を1分子当たり0.5～1.0個有する。

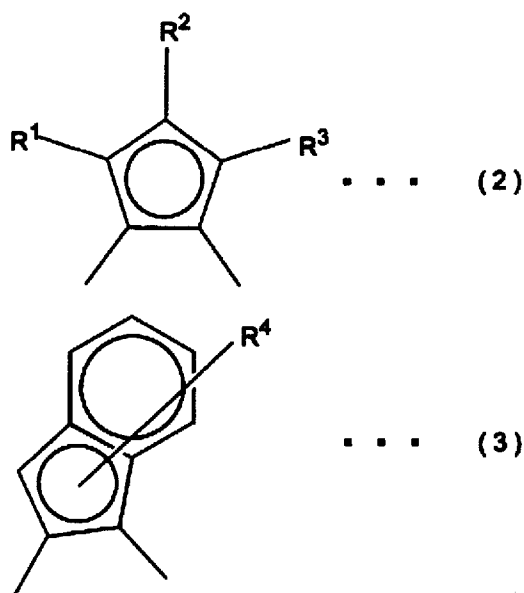
3. (A)下記一般式(1)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする上記1に記載の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法、

[0007] [化1]



[0008] [式中、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示す。Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は架橋基を示し、これらのうちの少なくとも一つは硼素原子又はリン原子が架橋原子となっている。qは1～5の整数で、[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は、下記一般式(2)又は式(3)

[0009] [化2]



[0010] (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～4のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基及びヘテロ原子含有基から選ばれる基を示す。 $\text{R}^4$ は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

で表される構造を有する。 $\text{E}^1$ 及び $\text{E}^2$ はそれぞれ異なってもよく、同じであってもよい。]

4. 重合用触媒が、(C)有機アルミニウム化合物を含む上記3に記載の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法、

5. 重合用触媒が、(A)成分、(B)成分及び炭素数3～24の $\alpha$ -オレフィンを予め接触させてなるものである上記3に記載の $\alpha$ -オレフィンの製造方法、

6. 重合用触媒が、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び炭素数3～24の $\alpha$ -オレフィンを予め接触させてなるものである上記4に記載の $\alpha$ -オレフィンの製造方法。

### 発明の効果

[0011] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法によれば、炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンを原料とし、低分子量の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体を効率良く製造することができる。本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、分子量が5000以下であっても融点が10～90℃の範囲で制御でき、かつ特定の融点でのみ融解するというシャープな融解性、耐熱性を有し、さらに均一系触媒で合成した材料であるため分子量分布が狭く、ま

た、高硬度であるという特徴を有するため、インキ・塗料・エマルジョン・トナー用離型剤を始めとする各種の用途に有用である。これらの用途においては、夏場における保存性の観点から融点が40～50℃であることが好ましいが、本発明は、これを満足する $\alpha$ -オレフィンを提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]  $\alpha$ -オレフィン重合体における分子量と融点との関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィン一種以上の重合体である。炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-イコセン、1-ドコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテン、1-テトラトリアコンテン、1-ヘキサトリアコンテン、1-オクタトリアコンテン及び1-テトラコンテンなどが挙げられる。本発明においては、これらの $\alpha$ -オレフィンはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、以下の(1)～(4)を満たす。

(1)ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)から求めた分子量分布(Mw/Mn)が2以下、かつ重量平均分子量(Mw)が5000以下である。

$\alpha$ -オレフィン重合体の重量平均分子量(Mw)が5000以下であると、ワックスとしての機能を満足する流動性が得られる。この重量平均分子量は好ましくは1000～5000であり、重量平均分子量が1000以上であると、液体であるモノマーとは区別される性状を有することとなる。

また、分子量分布が2以下であると、 $\alpha$ -オレフィン重合体の表面特性が良好となり、べたつきや強度低下が抑制される。この分子量分布は、好ましくは1.05～2.0、より好ましくは1.1～2.0である。

なお、上記の重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)、及びこの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)より算出した値である。

## [0015] &lt;GPC測定装置&gt;

カラム : TOSO GMHHR-H(S)HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

## &lt;測定条件&gt;

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145°C

流速 : 1.0ml/分

試料濃度 : 2.2mg/ml

注入量 : 160  $\mu$ l

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム: HT-GPC (Ver. 1.0)

- [0016] (2) 示差走査型熱量計(DSC)による融点( $T_m$ )測定において得られる融解ピークが一つであり、該融解ピークの面積から計算される融解吸熱量( $\Delta H$ )が20J/g以上、かつ半値幅が10°C以下である。

融解吸熱量( $\Delta H$ )は以下のようにして求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下、-10°Cで5分間保持した後、120°Cまで10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点( $T_m$ )であり、融点( $T_m$ )の測定において得られる融解ピークの面積から、融解吸熱量( $\Delta H$ )を計算する。

本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体において、 $\Delta H$ は、好ましくは20~250J/g、より好ましくは30~200J/gである。 $\Delta H$ は、軟質であるか否かを表す指標であり、この値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

上記融点( $T_m$ )を測定する昇温過程にて観測される融解ピークは一つであることを要する。ピークが一つであることは、他のピークやショルダーと見られる吸収が無いことを意味する。

- [0017] 半値幅とは、上記のようにDSCにて融点( $T_m$ )を測定した際の吸熱ピークの50%高さにおけるピーク幅を言い、この半値幅が小さいほど、均一な結晶が形成されていることを意味し、 $\alpha$ -オレフィンの均一性を示す特性である。半値幅は、好ましくは9.

5°C以下、より好ましくは9〜2°Cである。半値幅が10°C以下であると、融解挙動がシャープであり、例えば、本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体を温度感应性の粘着剤の主材料として用いた場合、粘着—非粘着のスイッチ温度域の広がり方が抑制され、このため粘着力の温度による急激な変化を実現することができる。すなわち、温度感应性が良好となる。

[0018] (3) 重量平均分子量(Mw) 1000〜5000、平均炭素数(Cn) 20〜40において、重量平均分子量(Mw)と平均炭素数(Cn)と示差走査型熱量計(DSC)で測定した融点(Tm)とが以下の関係式(a)を満たす。

$$0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq Tm \leq 0.0025 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5) \quad (a)$$

上記平均炭素数は、20〜32であることが好ましい。なお、平均炭素数とは、二種以上の $\alpha$ -オレフィンを原料として用いる場合に、それぞれの $\alpha$ -オレフィンの含有量に基づいて算出した平均の炭素数を言う。一種の $\alpha$ -オレフィンを原料として用いる場合は、上記平均炭素数は、この $\alpha$ -オレフィンの炭素数を指す。

本発明者らは、重量平均分子量(Mw)が5000以下になると、融点が分子量に依存し、分子量の低下にともなって融点も降下することを見出した。さらに炭素数18以下の $\alpha$ -オレフィンの重合体と、炭素数が20以上の $\alpha$ -オレフィンの重合体とでは、その挙動に違いがあり、図1に示すような結果が得られた。図1に示すグラフは、分子量と融点(°C)との関係を示し、このグラフにおいて、□及び■は、炭素数16の $\alpha$ -オレフィンの重合体における融点の下限值及び上限値、△及び×は、炭素数18の $\alpha$ -オレフィンの重合体における融点の下限值及び上限値、\*及び●は、炭素数20の $\alpha$ -オレフィンの重合体における融点の下限值及び上限値、+及び−は、炭素数22の $\alpha$ -オレフィンの重合体における融点の下限值及び上限値を示す。上記関係式(a)は実施例に示す測定結果から得られたものである。この測定において、重合条件の温度と水素を調整することで分子量を変化させたサンプルを合成し、分子量と融点挙動(傾き)、炭素数と融点挙動(切片)を算出し、関係式(a)を求めた。また、上述の融点の下限值及び上限値は、関係式(a)により得られたものである。

なお、炭素数18以下の $\alpha$ -オレフィンについて、重量平均分子量と融点とは下記

の関係性を有する。

$$0.0011 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq Tm \leq 0.0011 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5)$$

[0019] 上記関係式(a)より、例えば炭素数20の $\alpha$ -オレフィンの重合体の場合、重量平均分子量が1000のときに融点範囲は40.6～44.0℃となり、重量平均分子量が5000のときに50.6～54.0℃となる。融点が54.0℃を超えると従来の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体と同じ特性を有し、低分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体の特徴である低粘度が発現しない。また、融点が40.6℃未満であれば、分子量が1000未満ということであり、単量体と同じ性状を有することになる。このため、べたつきやブリードアウトなどの不具合が発生することとなる。

図1に示すように、炭素数20以上の $\alpha$ -オレフィンの重合体は、分子量と融点との関係を示す直線の傾きが大きいことから、所望の融点の $\alpha$ -オレフィン重合体を得るための分子量の調節が容易である。

本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体において、融点( $T_m$ )は、10～90℃程度、好ましくは40～70℃である。

[0020] (4)炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィン連鎖部に由来する立体規則性指標値 $[M_2]$ が20モル%以上である。

立体規則性指標値 $[M_2]$ が50モル%以上であることは、本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体が、良好なアイソタクチック構造を有することを示す。この立体規則性指標値 $[M_2]$ が20モル%未満であると、アクタクチック構造やシンジオタクチック構造となるため、 $\alpha$ -オレフィンの非晶性又は結晶性が低下し、このため表面特性の悪化、特にべたつきや強度低下につながる。

立体規則性指標値 $[M_2]$ 、好ましくは20～90モル%、より好ましくは22～85モル%、さらに好ましくは25～75モル%である。このように立体規則性を20モル%以上に制御することにより、本発明の目的を達成することができる。

この立体規則性指標値 $[M_2]$ は、T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyamaにより報告された「Macromolecules, 24, 2334(1991)」で提案された方法に準拠して求めた。すなわち、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルで、高級 $\alpha$ -オレフィンに由来する側鎖 $\alpha$

位の $\text{CH}_2$ 炭素が立体規則性の違いを反映して分裂して観測されることを利用して求めることができる。上記 $[\text{M}_2]$ の値が大きいほどアイソタクティシティーが高いことを示す。

$^{13}\text{C}$ -NMRの測定は、下記の装置及び条件にて行うことができる。

[0021] 装置: 日本電子株式会社製JNM-EX400型 $^{13}\text{C}$ -NMR装置

測定温度:  $130^\circ\text{C}$

パルス幅:  $45^\circ$

積算回数: 1000回

溶媒: 1,2,4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶媒

[0022] また、立体規則性指標値 $[\text{M}_2]$ は、以下のようにして計算する。すなわち、混合溶媒に基づく大きな吸収ピークが、127～135ppmに6本見られ、これらのピークのうち、低磁場側から4本目のピーク値を131.1ppmとし、化学シフトの基準とする。このとき側鎖 $\alpha$ 位の $\text{CH}_2$ 炭素に基づく吸収ピークが34～37ppm付近に観測される。このとき、以下の式を用いて $[\text{M}_2]$ (モル%)を求める。

$$[\text{M}_2] = [(36.2 \sim 35.3 \text{ppmの積分強度}) / (36.2 \sim 34.5 \text{ppmの積分強度})] \times 100$$

[0023] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、テトラリン溶媒中 $135^\circ\text{C}$ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.001～5.0dl/gであることが好ましく、より好ましくは0.002～5.0dl/g、さらに好ましくは0.01～3.0dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が0.001dl/g以上であると、重合体としての性状が維持され、5.0dl/g以下であると、流動性の低下が抑制されるため、塗工性や塗布性が良好となる。

[0024] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、不飽和末端基としてビニリデン基を1分子当たり0.5～1.0個有することが好ましく、0.55～0.10個がより好ましい。ビニリデン基を0.5～1.0個含有することで、変性および極性基付与、架橋反応等に効率的な材料となる。

[0025] 上記不飽和末端基の測定は、一般的には、赤外線吸収スペクトル法、核磁気共鳴スペクトル法、臭素化法などが用いられ、何れの方法によっても測定することができる。

赤外線吸収スペクトル法は、「新版 高分子分析ハンドブック」、日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編」に記載された方法に準拠して行うことができる。

それによれば、赤外線吸収スペクトル法による不飽和末端基の定量方法においては、ビニル基、ビニリデン基、トランス(ビニレン)基などの不飽和基は、それぞれ、赤外線吸収スペクトルの $910\text{cm}^{-1}$ 、 $888\text{cm}^{-1}$ 、 $963\text{cm}^{-1}$ の吸収から定量することができる。

また、核磁気共鳴スペクトル法によるビニリデン不飽和基の定量は、次のようにして行う。

不飽和末端基がビニリデン基である場合の個数は、常法に従った $^1\text{H}$ -NMRの測定により求められる。

$^1\text{H}$ -NMR測定から得られた $\delta$  4.8~4.6(2H)に出現するビニリデン基に基づいて、定法によりビニリデン基の含有量(C)(モル%)を算出する。

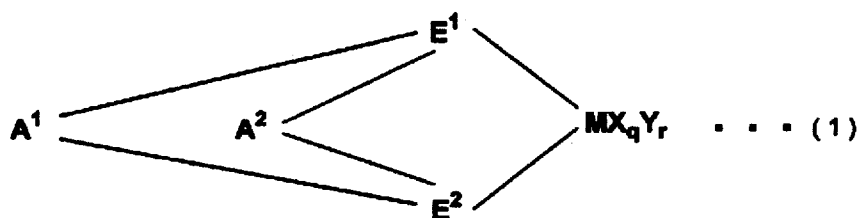
更に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)より求めた数平均分子量( $M_n$ )とモノマー分子量(M)から、次式によって一分子当たりのビニリデン基の個数を算出する。

$$\text{一分子当たりの末端ビニリデン基(個)} = (M_n/M) \times (C/100)$$

[0026] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、インキ・塗料・エマルジョン・トナー用離型剤に有用である。また、樹脂の改質剤、粘着剤成分、接着剤成分、潤滑油成分、有機無機複合材料、蓄熱材、軽油などの燃料油の改質剤、アスファルトの改質剤、高性能ワックス、化粧品(口紅、ポマード、クリーム、眉墨、アイシャドウ、チック、パック、シャンプー、リンス)、医療用(軟膏、座薬、乳剤、外科用包帯材、湿布材)、文房具用(クレヨン、クレパス、鉛筆、カーボン紙)、艶出し用(木材、家具、皮革、自動車、紙、菓子、繊維)、蠟燭用、皮クリーム、繊維油剤、製菓材料、模型材料、彫刻材料、皮革仕上げ材、絶縁材料蠟紙、楽器、接木用蠟材印刷用、鋳型用品の製造果物のワックスコーティング、各種グリース、スキーワックス、蠟けつ染、ポリッシュ、カーワックス、金属加工油、ゴム老化防止剤、タイヤ、接着剤、加工紙、蓄熱剤、農薬、肥料、研磨剤用(金属、ステンレス)、油滑剤(グリース、離型剤、塗料)、歯科用デンタルワックス、固定用途(レンズ、包埋)等の成分として有用である。

[0027] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、例えば、(A) 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物、及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数20~40の $\alpha$ -オレフィンを重合させることにより得ることができる。

[0028] [化3]



[0029] 上記一般式(1)において、Mは周期律表第3~10族の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられる。これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

上記一般式(1)において、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、その具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアミド基、炭素数1~20の珪素含有基、炭素数1~20のホスフィド基、炭素数1~20のスルフィド基、炭素数1~20のアシル基等が挙げられる。qは1~5の整数で、[(Mの原子価)-2]を示し、qが2以上の場合、複数のXは同じでも異なってもよい。

[0030] ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基等のアリール基等が挙

げられる。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェニルメトキシ基及びフェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基及びジメチルフェノキシ基等が挙げられる。

[0031] 炭素数1～20のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基；ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基等のアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基等のアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基等のアリールアミド基等が挙げられる。

炭素数1～20の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基等のモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基等のジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、ジメチル(tert-ブチル)シリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基等のトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基等の炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基等の珪素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基等の珪素置換アリール基、ジメチルヒドロシリル基及びメチルジヒドロシリル基等が挙げられる。

[0032] 炭素数1～20のホスフィド基の具体例としては、ジメチルホスフィド基、メチルフェニルホスフィド基、ジフェニルホスフィド基、ジシクロヘキシルホスフィド基及びジベンジルホスフィド基等が挙げられる。

炭素数1～20のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基等のアルキルスルフィド基；ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基等のアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基等のアリ

ールアルキルスルフィド基;フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基等のアリールスルフィド基などが挙げられる。

炭素数1~20のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。

[0033] 上記一般式(1)において、Yはレイス塩基を示し、その具体例としては、アミン、エーテル、ホスフィン、チオエーテル類等を挙げることができる。rは0~3の整数を示し、rが2又は3の場合、複数のYは同じでも異なってもよい。

アミンとしては、炭素数1~20のアミン類が挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等のアルキルアミン;ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミン等のアルケニルアミン;フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミン等のアリールアルキルアミン;ジフェニルアミン、ジナフチルアミン等のアリールアミン、又はアンモニア、アニリン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン及びp-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン等が挙げられる。

[0034] エーテルの具体例としては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物;メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル-n-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エ

チルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルー $n$ -アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 $\alpha$ -ナフチルエーテル、 $\beta$ -ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物；酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物等が挙げられる。

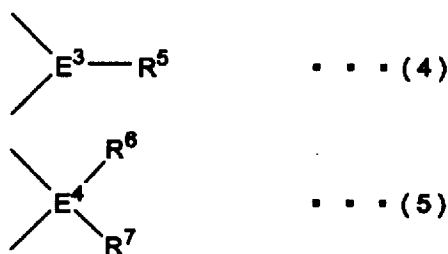
- [0035] ホスフィンとしては、炭素数1～20のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィン等のモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィン等のジ炭化水素置換ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィン；ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィン等のモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが2個置換したジアルケニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルケニルが3個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィン等のアリールアルキルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアリール又はアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィン又はアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ(アルキルアリール)ホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ(アルキルアリール)ホスフィン等のアリールホスフィン等が挙げられる。

チオエーテルの具体例としては、上記のスルフィドが挙げられる。

[0036] 上記一般式(1)において、 $A^1$ 及び $A^2$ は架橋基を示し、これらのうちの少なくとも一つは硼素原子又はリン原子が架橋原子となっている。この架橋基によって、置換又は無置換のシクロペンタジニエル基及び／又はインデニル基が二重架橋される。

上記、 $A^1$ 及び $A^2$ は、例えば、下記式(4)又は(5)で表される構造を有する。

[0037] [化4]



[0038] 上記一般式(4)及び(5)において、 $E^3$ 及び $E^4$ は架橋原子を示し、例えば、周期律表第13～15族の元素が挙げられる。これらの元素としては、硼素、アルミニウム、炭素、珪素、窒素及びリン等が挙げられる。

$R^5$ 及び $R^6$ は、炭素数1～20の炭素含有基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。

$E^3$ が硼素である場合、 $R^5$ は、窒素、酸素、リン又はイオウを含む電氣的に中性の塩基性基、あるいはアルキルアニオン、アリルアニオン又は $N^-$ を含むマイナスの電荷を有する基を示す。 $E^4$ と $R^6$ の関係についても同様である。

[0039] 上記の窒素、酸素、リン又はイオウを含む電氣的に中性の塩基性基の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トリメチルホスフィン及びジメチルスルフィド等が挙げられる。

アルキルアニオン、アリルアニオン、 $N^-$ を含むマイナスの電荷を有する基の具体

例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基等のアリール基；ジメチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の含窒素基等が挙げられる。

- [0040]  $E^4$ がリンである場合、 $R^7$ としては、 $=O$ 、 $=N-R^8$ 、 $=S$ 、 $=CR^8R^9$ 等の、 $E^4$ と多重結合を形成する基が挙げられる。ここで、 $R^8$ 及び $R^9$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。

$E^4$ がリンである場合の $R^7$ の具体例としては、オキソ基、メチルイミノ基、フェニルイミノ基、トリメチルシリルイミノ基、チオ基、 $=C(CH_3)_2$ 及び $=CPh_2$ 等が挙げられる。

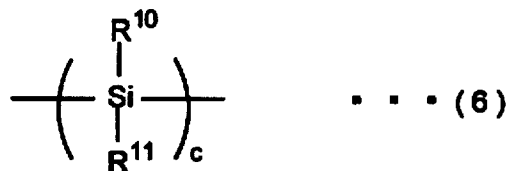
- [0041] 上記一般式(4)又は(5)で表され、かつ硼素又はリンを含む架橋基の具体例としては、 $B-Me$ 、 $B-Ph$ 、 $B-N(i-Pr)_2$ 、 $B-CH_3(NEt_3)$ 、 $P-Me$ 、 $P-Ph$ 、 $P(O)Ph$ 及び $P(NSiMe_3)Ph$ 等が挙げられる。ここで、 $Ph$ はフェニル基、 $Me$ はメチル基、 $Et$ はエチル基、 $Pr$ はプロピル基を示し、以下、同様に記載することがある。

上記一般式(4)又は(5)で表され、かつ硼素及びリンを含まない架橋基の具体例としては、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルイソプロピルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ( $p$ -トリル)シリレン、メチルフェニルシリレン、エチルフェニルシリレン等の置換シリル基；テトラメチルジシリル基、ジメチルジフェニルジシリル基等の置換ジシリル基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン、メチルフェニルメチレン、エチリデン、メチレン、エチレン、テトラメチルエチレン、シクロヘキシリデン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 2-フェニレン、ビニレン、ビニリデン、エテニリデ

ン(CH<sub>2</sub>=C=)等の炭化水素基等が挙げられる。

硼素及びリンを含まない架橋基としては、下記一般式(6)で表される架橋基が好ましい。

[0042] [化5]

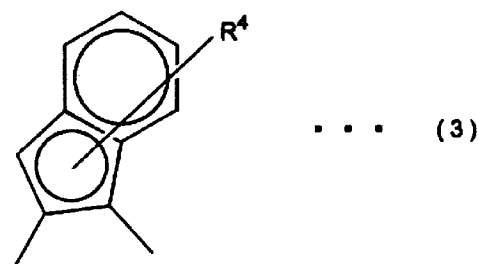
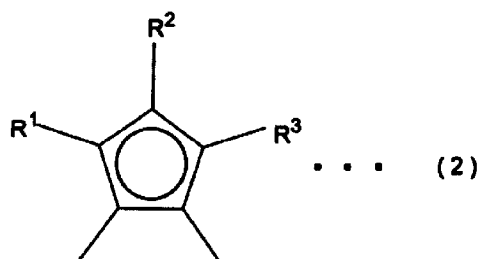


[0043] [式中、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、cは、1～4の整数である。]

ここで、炭素数1～20の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基等のアリール基等が挙げられる。

上記一般式(1)において、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は、下記一般式(2)又は(3)で表される構造を有する。E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ異なってもよく、同じであってもよい。

[0044] [化6]



[0045] 上記一般式(2)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～4のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基及びヘテロ含有基から選ばれる基を示す。上記一般式(3)において、 $R^4$ は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。上記一般式(3)において、 $R^4$ はインデニル基の3位～7位に結合している。

上記一般式(2)において、 $R^1 \sim R^3$ で示されるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基の具体例としては、上記一般式(6)において例示したものと同様のものが挙げられる。炭素数1～4のハロゲン含有炭化水素基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、p-フルオロフェニル基、p-フルオロフェニルメチル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基及び3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

[0046] 上記一般式(2)において、 $R^1 \sim R^3$ で示される珪素含有基の具体例としては、メチルシリル基、フェニルシリル基等のモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基等のジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、ジメチル(t-ブチル)シリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基等のトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基等の炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基等の珪素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基等の珪素置換アリール基、ジメチルヒドロシリル基及びメチルジヒドロシリル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ で示されるヘテロ原子含有基の具体例としては、ジフェニルホスフィノ基、ジメチルボリル基、ジフェニルボリル基及びジメチオルアルセニル基等が挙げられる。

上記一般式(3)において、 $R^4$ で示される炭素数1～20の炭化水素基の具体例としては、上記一般式(6)において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0047] 上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例としては、 $(1, 1' - \text{Me Si})_2 (2, 2' - \text{PhP}) (3 - \text{メチル} - 5 - \text{イソプロピルシクロペンタジエニル})_2 \text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 1' -$

$\text{Me}_2\text{Si}$  (2, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (3, 5-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 1' -  $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$ ) (2, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - MeB) (2, 1' - MeB) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - PhB) (2, 1' - PhB) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - MeP) (2, 1' - MeP) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - PhP) (2, 1' - PhP) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (2, 1' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - MeB) (2, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - PhB) (2, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - MeP) (2, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - PhP) (2, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、  
 [0048] (1, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (2, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - MeB) (2, 1' - MeB) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - PhB) (2, 1' - PhB) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - MeP) (2, 1' - MeP) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - PhP) (2, 1' - PhP) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (2, 1' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 1' - MeB) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 1' - PhB) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 1' - MeP) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 1' - PhP) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 2' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 1' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (インデニル) (シクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$  等が挙げられる。

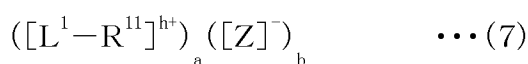
[0049] 本発明においては、これらの中で、(1, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 2' - PhP) (3-メチルー5-イソプロピルシクロペンタジエニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (2, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (3, 5-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$ 、(1, 1' -  $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$ ) (2, 2' - (i-Pr)<sub>2</sub> NB) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$  及び (1, 2' - PhP) (2, 1' -  $\text{Me}_2\text{Si}$ ) (インデニル)  $\text{ZrCl}_2$  が好ましい。

また、これらの化合物において、ジルコニウムを、チタン又はハフニウムに置換したもの、ジルコニウムを他の族の金属元素に置換した類似化合物も用いることができる。

[0050] 上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の合成方法は、例えば、「ジャーナル・

オブ・オルガノメタリックケミストリー (J. Organomet. Chem)、第369巻、第359ページ(1989年)」に記載された方法により合成できる。すなわち、対応する置換されたシクロアルケニル陰イオンと、上記一般式(1)においてMで示される金属のハライドとの反応により合成することができる。

- [0051] 次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に、効率的に重合活性点を形成できる等の点から、下記一般式(7)又は(8)で表される化合物が好ましい。



- [0052] 上記一般式(7)において、 $L^1$ はルイス塩基を示し、ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

$R^{11}$ は、水素原子、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又はアリールアルキル基を示す。 $R^{11}$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基及びトリチル基等を挙げることができる。

- [0053] 上記一般式(7)及び(8)において、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオンであり、 $[Z]^-$ としては以下に示す $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ が挙げられる。

$[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち、 $[M^3G^1G^2\cdots G^f]^-$ を示す。ここで、 $M^3$ は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期律表第13~15族元素を示す。 $M^3$ の具体例としては、B、Al、Si、P、As及びSb等が挙げられ、B及びAlが好ましい。

- [0054]  $G^1\sim G^f$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素

数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 $f$ は[(中心金属 $M^3$ の原子価)+1]の整数を示す。

[0055]  $G^1 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基又はアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -イコシル基、フェニル基、 $p$ -トリル基、ベンジル基、4- $t$ -ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として

フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタ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、ジフェニル硼素等が挙げられる。

[0056]  $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pKa)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組み合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。

$[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン( $CF_3SO_3^-$ )、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン( $ClO_4^-$ )、トリフルオロ酢酸アニオン( $CF_3CO_2^-$ )、ヘキサフルオロアンチモンアニオン( $SbF_6^-$ )、フルオロスルホン酸アニオン( $FSO_3^-$ )、クロロスルホン酸アニオン( $ClSO_3^-$ )、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン( $FSO_3/SbF_5^-$ )、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素( $FSO_3/AsF_5^-$ )及びトリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン( $CF_3SO_3/SbF_5^-$ )等を挙げることができる。

[0057] 上記一般式(7)及び(8)において、 $h$ は $[L^1-R^{11}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 $a$ は1以上の整数、 $b=(h \times a)$ である。

上記一般式(8)において、 $L^2$ は、 $M^1$ 、 $R^{12}R^{13}M^2$ 、 $R^{14}_3C$ 又は $R^{15}M^2$ を示す。ここで、 $M^1$ は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 $M^2$ は、周期律表第7～12族元素を示す。 $M^1$ の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I及び $I_3$ 等を挙げることができ、 $M^2$ の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni及びZn等を挙げるができる。

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ 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、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ の具体例としては、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、エチルシクロペンタジエニル基及びペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げるができる。

[0058]  $R^{14}$ は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{14}$ の具体例としては、フェニル基、 $p$ -トリル基及び $p$ -メトキシフェニル基等を挙げるができる。 $R^{15}$ は、大環状配位子を示し、その具体例としては、テトラフェニルポルフィン、フタロシアニン等を挙げるができる。

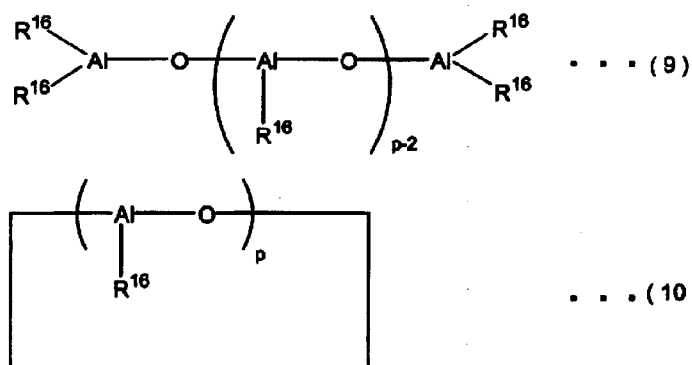
[0059] (B-1)成分の化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ- $n$ -ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ- $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ- $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、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、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ- $n$ -ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ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)

硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(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)硼酸トリメチルアニリニウム、

[0060] テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、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(1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)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)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀及びトリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。この(B-1)成分の化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分のうちの(B-2)成分のアルミノキサンとしては、下記一般式(9)で表される鎖状アルミノキサン、及び下記一般式(10)で示される環状アルミノキサンを挙げるることができる。

[0061] [化7]



[0062] (式中、 $\text{R}^{16}$ は炭素数1～20、好ましくは1～8のアルキル基を示し、各 $\text{R}^{16}$ は同じでも異なってもよい。 $p$ は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数ある。)

上記一般式(9)又は(10)で表されるアルミノキサンとして具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン及びイソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

上記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、(1) 有機アルミニウム化合物を有機溶媒に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(2) 重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、(3) 金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、(4) テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法等がある。

なお、アルミノキサンとしては、トルエン等の炭化水素系溶媒に不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 本発明の製造方法においては、上記(B-1)及び(B-2)の他に、(B)成分として、(B-3)ルイス酸が好適に使用できる。このルイス酸としては、特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物等が、効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。

硼素化合物としては、例えば、トリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼

素、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、トリス[(4-フルオロメチル)フェニル]硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-n-ブチル硼素、トリス(フルオロメチル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロブチル)硼素、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素、トリス(3, 5-ジフルオロ)硼素、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-n-ブチルフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素及びn-ブチルジフルオロ硼素等が挙げられる。

[0064] 有機アルミニウム化合物としては、例えば、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル及び(1, 1-ビス-2-ナフトキシ)アルミニウムメチル等が挙げられる。

固体状無機化合物としては、マグネシウム化合物及びアルミニウム化合物等が、効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。

マグネシウム化合物としては、例えば、塩化マグネシウム及びジエトキシマグネシウム等が使用でき、アルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム及び塩化アルミニウム等が使用できる。

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 本発明の製造方法においては、上記(B-1)～(B-3)の他に、(B)成分として、(B-4)粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が好適に使用できる。粘土は、細かい含水珪酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾かすと剛性を示し、高温度で焼くと焼結するような物質である。また、粘土鉱物は、粘土の主成分をなす含水珪酸塩である。

上記重合用触媒の調製には、粘土、粘土鉱物のいずれを用いてもよく、これらは、天然産のものでも、人工合成したものであってもよい。粘土及び粘土鉱物としては、モンモリロナイト含量が低いためベントナイトと呼ばれる粘土、モンモリロナイトに他の

成分が多く含まれる木節粘土、ガイロメ粘土、繊維状の形態を示すセピオライト、パリゴルスカイト、非結晶質あるいは低結晶質のアロフェン及びイモゴライト等が挙げられる。

また、フィロ珪酸やフィロ珪酸塩等のフィロ珪酸類を挙げることができる。フィロ珪酸塩には、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族又は雲母族とバーミクキュライト族との混合層鉱物等を挙げることができる。合成品としては、フッ素四珪素雲母、ラポナイト及びスメクトン等を挙げることができる。

[0066] イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が、互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、これに含有されるイオンが交換可能であるものである。なお、上記の粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものもある。イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 及び  $\gamma$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等を挙げることができる。

[0067] これらの(B-4)成分の体積平均粒子径は、10  $\mu$ m以下であることが好ましく、体積平均粒子径が3  $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。また、一般に粒子の集合体は粒径分布を有するが、(B-4)成分としては、体積平均粒子径が10  $\mu$ m以下であって、かつ、体積粒子径が3.0  $\mu$ m以下である粒子の含有割合が10質量%以上であることが好ましい。特に、体積平均粒子径が10  $\mu$ m以下であって、かつ、体積粒子径が1.5  $\mu$ m以下である粒子の含有割合が10質量%以上であることが好ましい。

体積平均粒子径及び粒径分布の測定方法としては、例えば、レーザー光による光透過性で粒径を測定する機器(GALAI Production Ltd. 製のCIS-1)を用いる測定方法が挙げられる。

[0068] これら(B-4)成分は、有機珪素化合物や有機アルミニウム化合物で前処理されたものであってもよい。上記の(B-4)成分の中でも、四級アンモニウム塩(例えば、四級アルキルアンモニウム塩、四級アリールアンモニウム塩、四級アリールアルキルアンモニウム塩、四級ベンジルアンモニウム塩及び複素芳香族アンモニウム塩等)を吸着又は粘土等と反応し、層間化合物を生成(インターカレーションともいう)する能力の高いものが好ましい。例えば、粘土又は粘土鉱物が好ましく、具体的には、フィロ

珪酸類が好ましく、スメクタイトがより好ましく、モンモリロナイトがさらに好ましい。また、合成品としてはフッ素四珪素雲母が好ましい。

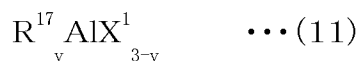
[0069] 本発明の製造方法で用いる重合用触媒における(A)成分と(B)成分の使用割合は、(B)成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲である。この範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くなり、実用的である。

また、(B-2)化合物を用いた場合、(A)成分と(B-2)成分の使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲である。この範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くなり、実用的である。

[0070] (B)成分として(B-3)化合物を用いた場合、(A)成分と(B-3)成分の使用割合は、モル比で好ましくは10:1~1:2000、より好ましくは5:1~1:1000、さらに好ましくは2:1~1:500の範囲である。この範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くなり、実用的である。触媒成分(B)として、(B-1)、(B-2)及び(B-3)は、それぞれ単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

(B)成分として(B-4)化合物を用いた場合、(A)成分と(B-4)成分との割合は、(B-4)成分の粘土等の単位質量[g]に対し、(A)成分の遷移金属錯体が0.1~1,000  $\mu$  mol程度、好ましくは1~100  $\mu$  molの範囲である。

[0071] 本発明で用いる重合用触媒としては、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(11)で表される化合物が用いられる。



(式中、 $R^{17}$ は炭素数1~10のアルキル基、 $X^1$ は水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1~3の整数である。)

[0072] 上記一般式(11)で表される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、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、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、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブ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及びエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。これらの中で、トリアルキルアルミニウムが好ましく、トリアルキルアルミニウムの中で、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムが好ましい。

(C)成分の有機アルミニウムの使用量は、(A)成分と(C)成分のモル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10~1:1000である。(C)成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができる。(A):(C)が1:1~1:10000の範囲にあると、(C)成分の添加効果と経済性のバランスが良好であり、また、目的とする $\alpha$ -オレフィン、重合体中にアルミニウムが多量に存在するおそれがない。

[0073] 本発明で用いる重合用触媒としては、上記(A)成分と(B)成分、あるいは上記(A)成分、(B)成分及び(C)成分と、炭素数3~24、好ましくは炭素数3~18の $\alpha$ -オレフィンとを予め接触させたものを用いることができる。このような触媒を用いると、触媒活性が向上し、かつ助触媒である(B)成分の使用割合が低減するなどの効果が得られる。

炭素数3~18の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン及び1-オクタデセンなどが挙げられる。これらの $\alpha$ -オレフィンはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明における $\alpha$ -オレフィン重合時には、上記触媒を用いて予備重合を行うことができる。この予備重合は、固体触媒成分に少量の $\alpha$ -オレフィンを接触させることにより、行なうことができる。この場合の反応温度は、通常-20~100℃程度、好ましくは-10~70℃、より好ましくは0~50℃である。また、この予備重合に際して用いる溶媒としては、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及びモノマーが挙げられ、この中で、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素が好ましい。予備重合の条件は、(A)成分の遷移金属化合物1mmol当たり予備重合生成物が1~10000

g、好ましくは10～1000gとなるように設定することが望ましい。

- [0074] 上記の予備重合を行わないで重合用触媒を用いる場合、本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造に際しては、(C)成分の有機アルミニウム化合物は、予め(A)成分及び／又は(B)成分と接触させてもよく、また、反応器中に(C)成分を投入しておき、ここに(A)成分及び(B)成分を投入することにより、接触させてもよい。

原料である炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。二種以上の $\alpha$ -オレフィンを用いて共重合を行なう場合、上記 $\alpha$ -オレフィンを任意に組み合わせることができる。

- [0075] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法における重合形式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、懸濁重合法等のいずれの重合法も採用することができる。重合は、無溶媒下でおこなっても有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒中で重合を行う場合、有機溶媒としては、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等を用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。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。

- [0076] 重合は回分式で行っても連続式で行ってもよい。重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～200MPa(Gauge)程度である。重合温度は、通常-50～250℃程度の範囲である。重合時間は、通常1分～50時間程度である。 $\alpha$ -オレフィン重合体の分子量は、各触媒成分の種類、その使用量及び重合温度を適宜選択すること、及び水素を導入することなどにより調節することができる。

## 実施例

- [0077] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。各例において得られた $\alpha$ -オレフィン重合体について、下記の方法により物性を測定した。

### (1) 極限粘度 $[\eta]$

(株)離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135℃において

測定した。

(2) 重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)

上述した方法により測定した。

(3) 融点(Tm)、融解吸熱量( $\Delta H$ )及び半値幅

上述した方法により測定した。

(4) 立体規則性指標値 $[M_2]$

上述した方法により測定した。

(5) 針入度

JIS K-2235-5.4に準拠し測定した。すなわち、試料を加熱溶融して試料容器に採り、放冷後、恒温水浴中で25°Cに保ち、自動針入度試験機にて測定した。

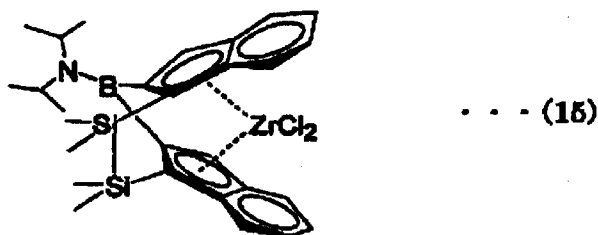
(6) ビニリデン基濃度、ビニリデン基個数(一分子あたり)

ビニリデン濃度はNMRにより測定した。ビニリデン1分子あたりの個数は数平均分子量とビニリデン濃度から算出した。

個数 = (ビニリデン濃度mol%) / {(252/Mn) × 100}

[0078] 製造例1[(1, 1'-Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>)(2, 2'-(i-Pr)<sub>2</sub>NB)(インデニル)<sub>2</sub>ジルコニウムジクロリド(式(15))の合成]

[0079] [化8]



[0080] (1) (2-インデニル)(ジイソプロピルアミノ)クロロボランの合成

2-ブロモ-1-インダノールを原料として2-ブロモインデンを合成した。窒素気流下、2-ブロモインデン10.0g(51.3mmol)とマグネシウム5gとを反応させてブロモマグネシウムインデンを得た。これに、トリメチルクロロシラン6.5mlを反応させることにより、2-トリメチルシリルインデン7.14g(37.9mmol)を無色油状物として得た。

得られた2-トリメチルシリルインデン7.14gを、ジクロロメタン20mlに溶解し、0°Cで三塩化硼素のジクロロメタン溶液(1.0mol/L)38.0mlを添加し、室温で3時間攪拌した。溶媒を除去することにより、(2-インデニル)ジクロロボランを淡黄色固体として7.1g(36.1mmol)得た。

これをヘキサン50mlに溶解した。この溶液に、0°Cでジイソプロピルアミン10.1ml(72.2mmol)をヘキサン10mlに溶解した溶液を滴下した。

滴下終了後、2時間加熱還流し、沈殿をろ別した。ろ液の溶媒を減圧下留去し、得られた油状物を減圧蒸留(140°C/12kPa)することにより、無色の固体として、(2-インデニル)(ジイソプロピルアミノ)クロロボラン6.42g(24.5mmol)を得た。

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )のスペクトルは、-0.50(s, 3H), 0.50(s, 3H), 1.04(d, 6H), 1.30(d, 6H), 2.33(s, 6H), 2.82(m, 2H), 6.28(2H), 7.28~7.67(m, 5H)であった。

[0081] (2) (1, 1'-Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>)(2, 2'-(i-Pr)<sub>2</sub>NB)ビス(インデン)の合成

窒素気流下、2-ブロモインデン3.1g(15.9mmol)と、マグネシウム1.6gを、テトラヒドロフラン50ml中で反応させ、ブロモマグネシウムインデンを含む反応溶液を得た。この反応溶液を、上記(1)で合成した(2-インデニル)(ジイソプロピルアミノ)クロロボラン4.11g(15.7mmol)をテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液に、0°Cで滴下した。室温で4時間攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサン40ml、ジクロロメタン10mlで2回抽出することにより、淡黄色固体のビス(2-インデニル)(ジイソプロピルアミノ)ボランを6.47g(19.0mmol)得た。

テトラヒドロフラン50ml中で、ジイソプロピルアミン3.3ml(23.5mmol)とn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58mol/L)14.8mlとを反応させ、リチウムジイソプロピルアミドを得た。

ビス(2-インデニル)(ジイソプロピルアミノ)ボラン4.0g(11.7mmol)をテトラヒドロフラン30mlに溶解し、これに上記リチウムジイソプロピルアミドを0°Cで滴下した。

滴下終了後、室温で2時間攪拌すると暗緑色溶液となった。これに、テトラメチルジクロロジシラン2.0mlを-78°Cで滴下した後、室温で2時間攪拌した。溶媒を留去し、ヘキサン30mlで2回抽出した。減圧下にて、ヘキサンを留去することにより、白色

固体の $(1, 1' - \text{Me}_2 \text{SiSiMe}_2) (2, 2' - (\text{i-Pr})_2 \text{NB})$ ビス(インデン) 2.61g (5.7 mmol)を得た。

[0082] (3)  $(1, 1' - \text{Me}_2 \text{SiSiMe}_2) (2, 2' - (\text{i-Pr})_2 \text{NB})$ ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの合成

上記(2)で得られた $(1, 1' - \text{Me}_2 \text{SiSiMe}_2) (2, 2' - (\text{i-Pr})_2 \text{NB})$ ビス(インデン) 1.4g (3.1 mmol)をエーテル30mlに溶解し、 $-78^\circ\text{C}$ でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58 mol/L) 3.9mlを滴下し、室温で8時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去した後、得られた固体をヘキサン30mlで洗浄することにより、ジリチオ塩を淡橙色固体として得た。

これをトルエン20mlに懸濁させ、別に、トルエン10mlに懸濁させた四塩化ジルコニウム0.72g (3.1 mmol)を $0^\circ\text{C}$ で滴下した。室温で終夜攪拌し、沈殿部をろ別し、溶媒を半分に濃縮し、ヘキサン5mlを加えることにより、黄色粉末として $(1, 1' - \text{Me}_2 \text{SiSiMe}_2) (2, 2' - (\text{i-Pr})_2 \text{NB})$ ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.29gを得た。

[0083] 製造例2(予備重合触媒の調製)

製造例1で得られたジルコニウム錯体、ジメチルアニリニウムボレート、トリイソブチルアルミニウム及び1-オクタデセン(出光興産株式会社製、商品名 リニアレン18)をトルエン中で混合し、室温において12時間攪拌することにより予備重合触媒溶液を得た。

[0084] 実施例1

熱乾燥させた1Lのオートクレーブに、炭素数20の $\alpha$ -オレフィン200ml、トリイソブチルアルミニウム0.5 mmol、製造例1で合成した $(1, 1' - \text{Me}_2 \text{SiSiMe}_2) (2, 2' - (\text{i-Pr})_2 \text{NB})$ ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド $1 \mu\text{mol}$ 、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート $4 \mu\text{mol}$ を加え、さらに水素0.8 MPaを導入し、重合温度 $140^\circ\text{C}$ にて240分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体135gを得た。

得られた高級 $\alpha$ -オレフィン重合体について、上記の方法により物性を測定した。

結果を表1に示す。

[0085] 実施例2

熱乾燥させた1Lのオートクレーブに、炭素数20の $\alpha$ -オレフィン200ml、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、製造例2で調製した予備重合触媒溶液2 $\mu$ molを加え、さらに水素0.2MPaを導入し、重合温度80°Cにて240分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体130gを得た。

得られた高級 $\alpha$ -オレフィン重合体について、上記の方法により物性を測定した。結果を表1に示す。

[0086] 実施例3

熱乾燥させた1Lのオートクレーブに、炭素数22の $\alpha$ -オレフィンと炭素数24の $\alpha$ -オレフィンとの混合物(炭素数22:64質量%、炭素数24:36質量%)の $\alpha$ -オレフィンを200ml、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、製造例1で合成した(1, 1'-Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>)(2, 2'-(i-Pr)<sub>2</sub>NB)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド1 $\mu$ mol、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート4 $\mu$ molを加え、さらに水素0.8MPa導入し、重合温度130°Cにて240分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体を120g得た。

得られた高級 $\alpha$ -オレフィン重合体について、上記の方法により物性を測定した。結果を表1に示す。

[0087] 実施例4

熱乾燥させた1Lのオートクレーブに、炭素数26と28からなる $\alpha$ -オレフィンの混合物(C26:56.9質量%、C28:39.4質量%)200ml、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、製造例1で合成した(1, 1'-Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>)(2, 2'-(i-Pr)<sub>2</sub>NB)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド1 $\mu$ mol、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート4 $\mu$ molを加え、さらに水素0.2MPa導入し、重合温度80°Cにて240分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体を112g得た。

得られた高級 $\alpha$ -オレフィン重合体について、上記の方法により物性を測定した。結果を表1に示す。

[0088] 実施例5

熱乾燥させた1Lのオートクレーブに、炭素数26と28からなる $\alpha$ -オレフィンの混合物(C26:56.9質量%、C28:39.4質量%)200ml、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、製造例1で合成した(1,1'-Me<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>)(2,2'-(i-Pr)<sub>2</sub>NB)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド1 $\mu$ mol、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート4 $\mu$ molを加え、さらに水素0.8MPa導入し、重合温度120℃にて240分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体を105g得た。

得られた高級 $\alpha$ -オレフィン重合体について、上記の方法により物性を測定した。結果を表1に示す。

[0089] 比較例1

パラフィンワックス(日本精錬株式会社製、商品名 150)について、上記の方法により物性を測定した。立体規則性指数([M<sub>2</sub>])は測定不可であった。結果を表1に示す。

[0090] 比較例2

ポリオレフィン系合成ワックス(東洋ペトロライト株式会社製、商品名 バイバー103)について、上記の方法により物性を測定した。立体規則性指数([M<sub>2</sub>])は測定不可であった。結果を表1に示す。

[0091] 比較例3

熱乾燥させた1Lのオートクレーブに、炭素数20の $\alpha$ -オレフィン200ml、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、特開平6-345809号公報に従い合成したジメチルシリレンビス(2-メチルベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド1 $\mu$ mol及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート4 $\mu$ molを加え、さらに水素0.2MPaを導入し、重合温度80℃にて240分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体70gを得た。

得られた高級 $\alpha$ -オレフィン重合体について、上記の方法により物性を測定した。  
結果を表1に示す。

[0092] [表1]

| 表1                                                 |       |       |       |       |       |       |       |              |
|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
|                                                    | 実施例   |       |       |       |       | 比較例   |       |              |
|                                                    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 1     | 2     | 3            |
| 平均炭素数                                              | 20    | 20    | 23    | 26    | 26    | —     | —     | 20           |
| $[\eta]$ (dl/g)                                    | 0.029 | 0.032 | 0.031 | 0.032 | 0.031 | 0.023 | 0.112 | 0.061        |
| Mw                                                 | 2400  | 5000  | 2800  | 4600  | 2700  | 1500  | 29800 | 15000        |
| Mw/Mn                                              | 1.18  | 1.30  | 1.24  | 1.85  | 1.35  | 1.05  | 4.60  | 1.52         |
| Tm (°C)                                            | 47.2  | 53.5  | 55.3  | 71.8  | 67.9  | 67.8  | 62.9  | 59.6<br>64.2 |
| $\Delta H$ (J/g)                                   | 134.0 | 114.6 | 138.2 | 142.0 | 153.6 | 199.3 | 104.3 | 107.0        |
| 半値幅 (°C)                                           | 7     | 5     | 9     | 6     | 9     | 12    | 24    | 15           |
| $[M_2]$ (モル%)                                      | 31.9  | 34.3  | 32.8  | 30.1  | 25.1  | —     | —     | 80.9         |
| 針入度 (mm)                                           | 2     | 2     | 2     | 7     | 7     | 13    | 5     | 2            |
| $0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.55)$    | 44.1  | 50.6  | 55.3  | 69.9  | 65.2  | —     | —     | 38.1         |
| $0.0025 \times Mw + ((Cn+1) \times 3.3812 - 29.5)$ | 47.5  | 54.0  | 58.6  | 73.3  | 68.5  | —     | —     | 41.5         |
| ピニリデン基濃度 (mol%)                                    | 8.1   | 4.6   | 4.6   | 5.5   | 12.0  | —     | —     | 0.1          |
| 1分子当たりのピニリデン基数                                     | 0.6   | 0.63  | 0.7   | 0.55  | 0.95  | —     | —     | 0.2          |

[0093] 実施例の $\alpha$ -オレフィン重合体は、これと同程度の分子量及び融点を有する市販のワックスと比較して、シャープな融解性を有し、流動性などにも優れることがわかる。

[0094] [関係式(a)の導出]

関係式(a)

$$0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq Tm \leq 0.0025 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5) \quad (a)$$

は以下のようにして算出される。

実施例1, 2(炭素数20)と実施例4, 5(炭素数26)の測定結果を用いて、x軸に[Mw]、y軸に[Tm]をとりその傾きと切片を得る。

$$\text{炭素数20: } [Tm] = 0.0025 \times [Mw] + 41.108$$

$$\text{炭素数26: } [Tm] = 0.0026 \times [Mw] + 61.395$$

他の炭素数の実験結果を合わせた結果、傾きとして0.0025が最適値として得られ、これが関係式(a)中で用いられる。

一方、上記式中の切片(Mw=0における融点:「最低融点」と称する。)を用いるこ

とで、炭素数20以上における炭素数と最低融点の関係を以下のように一般化できる。  
。

$$(\text{最低融点}) = 3.3812 \times [\text{Cn}] - 29.5$$

先に得られた傾き(0.0025)と一般化された最低融点を組み合わせることで、  
 $0.0025 \times \text{Mw} + (\text{Cn} \times 3.3812 - 29.5)$

が得られ、効果を奏すると予測される範囲を $\text{Cn} \sim \text{Cn} + 1$ と規定することで関係式(a)が得られる。

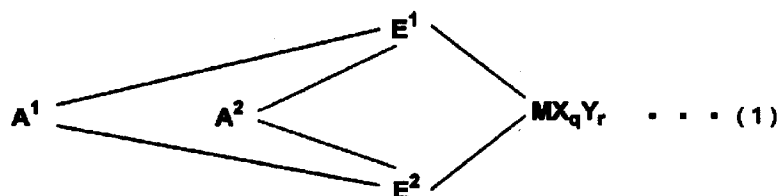
### 産業上の利用可能性

[0095] 本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法によれば、炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンを原料とし、低分子量の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体を効率良く製造することができる。本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体は、分子量が1000以上であっても融点が10～90℃の範囲で制御でき、かつ特定の融点でのみ融解するというシャープな融解性、耐熱性を有し、さらに均一系触媒で合成した材料であるため分子量分布が狭く、また、高硬度であるという特徴を有するため、インキ・塗料・エマルジョン・トナー用離型剤を始めとする各種の用途に有用である。

## 請求の範囲

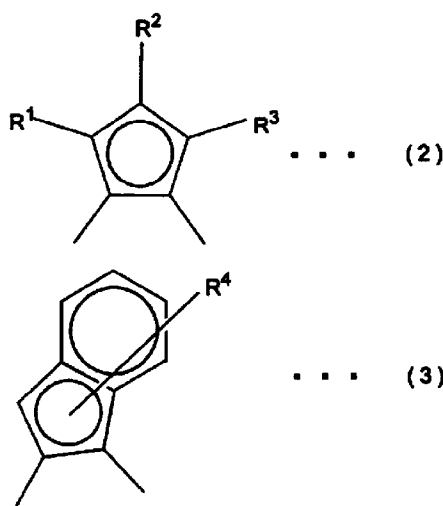
- [1] 炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィン一種以上の重合体であって、以下の(1)～(4)を満たす $\alpha$ -オレフィン重合体。
- (1)ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)から求めた分子量分布(Mw/Mn)が2以下、かつ重量平均分子量(Mw)が5000以下である。
- (2)示差走査型熱量計(DSC)による融点(Tm)測定において得られる融解ピークが一つであり、該融解ピークの面積から計算される融解吸熱量( $\Delta H$ )が20J/g以上、かつ半値幅が10℃以下である。
- (3)重量平均分子量(Mw)1000～5000、平均炭素数(Cn)20～40において、重量平均分子量(Mw)と平均炭素数(Cn)と示差走査型熱量計(DSC)で測定した融点(Tm)とが以下の関係式(a)を満たす。
- $$0.0025 \times Mw + (Cn \times 3.3812 - 29.5) \leq Tm \leq 0.0025 \times Mw + ((Cn + 1) \times 3.3812 - 29.5) \quad (a)$$
- (4)炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィン連鎖部に由来する立体規則性指標値 $[M_2]$ が20モル%以上である。
- [2] 以下の(5)を満たす、請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン重合体。
- (5)不飽和末端基として、ビニリデン基を1分子当たり0.5～1.0個有する。
- [3] (A)下記一般式(1)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数20～40の $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法。

[化1]



[式中、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示す。Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよい。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は架橋基を示し、これらのうちの少なくとも一つは硼素原子又はリン原子が架橋原子となっている。qは1～5の整数で、[(Mの原子価)－2]を示し、rは0～3の整数を示す。E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は、下記一般式(2)又は式(3)

[化2]

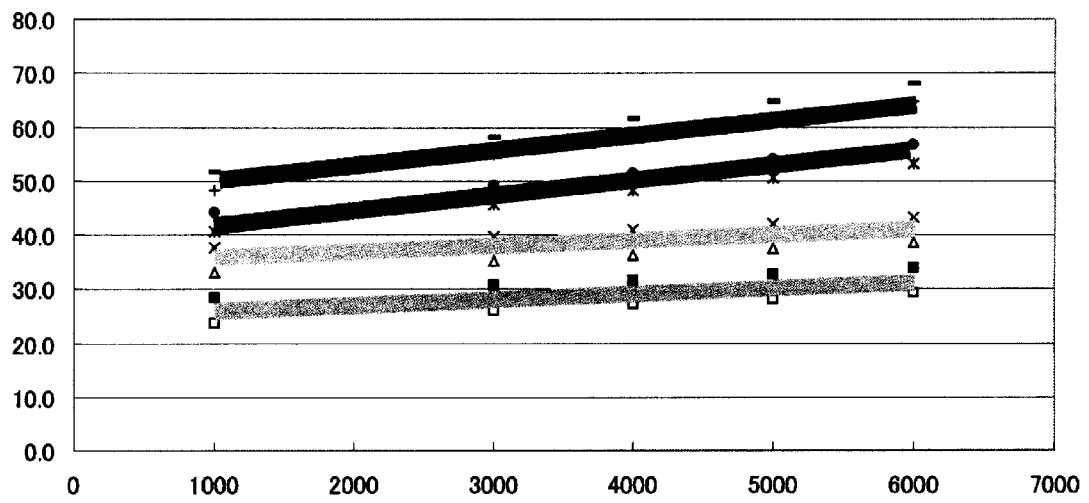


(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～4のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基及びヘテロ原子含有基から選ばれる基を示す。R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

で表される構造を有する。E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ異なってもよく、同じであってもよい。]

- [4] 重合用触媒が、(C)有機アルミニウム化合物を含む請求項3に記載の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法。
- [5] 重合用触媒が、(A)成分、(B)成分及び炭素数3～24の $\alpha$ -オレフィンを予め接触させてなるものである請求項3に記載の $\alpha$ -オレフィンの製造方法。
- [6] 重合用触媒が、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び炭素数3～24の $\alpha$ -オレフィンを予め接触させてなるものである請求項4に記載の $\alpha$ -オレフィンの製造方法。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052662

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F10/14 (2006.01) i, C08F4/6592 (2006.01) i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/00-246/00

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2008 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2008 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2008 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2005/073242 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>11 August, 2005 (11.08.05),<br>Claims; Par. Nos. [0076], [0082]<br>& EP 1710247 A1 & US 2007/161502 A1                     | 1-6                   |
| X         | JP 2005-75908 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>24 March, 2005 (24.03.05),<br>Claims; Par. Nos. [0042], [0046] to [0047];<br>examples<br>& US 2005/049373 A1 & EP 1520864 A1 | 1-6                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 March, 2008 (03.03.08)

Date of mailing of the international search report  
11 March, 2008 (11.03.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2003/070790 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.),<br>28 August, 2003 (28.08.03),<br>Claims; page 5, line 17; page 29, line 12 to page 30, line 1; page 34, line 25 to page 35, line 6<br>& EP 1477500 A1 & US 2005/119374 A1 | 1-6                   |
| X         | JP 2001-335607 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.),<br>04 December, 2001 (04.12.01),<br>Claims; Par. Nos. [0039], [0047], [0050]<br>& US 2002/010290 A1 & EP 1164146 A2<br>& CA 2349063 A1 & TW 237645 B1                       | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F10/14(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F4/00-246/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | WO 2005/073242 A1 (出光興産株式会社) 2005.08.11, 請求の範囲,<br>[0076], [0082] & EP 1710247 A1 & US 2007/161502 A1                | 1-6              |
| X               | JP 2005-75908 A (出光興産株式会社) 2005.03.24, 特許請求の範囲,<br>【0042】, 【0046】-【0047】, 実施例 & US 2005/049373 A1 & EP 1520864<br>A1 | 1-6              |

☒ 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

の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

0 3 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9 6 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                              |                  |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| X                     | WO 2003/070790 A1 (出光石油化学株式会社) 2003.08.28, 請求の範囲, 5 頁 17 行, 29 頁 12 行-30 頁 1 行, 34 頁 25 行-35 頁 6 行 & EP 1477500 A1 & US 2005/119374 A1       | 1-6              |
| X                     | JP 2001-335607 A (出光石油化学株式会社) 2001.12.04, 特許請求の範囲, 【0039】, 【0047】, 【0050】 & US 2002/010290 A1 & EP 1164146 A2 & CA 2349063 A1 & TW 237645 B1 | 1-6              |