

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/137740 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 210/02 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059407
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 27 日(27.05.2010)
- (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 2009-130156 2009 年 5 月 29 日(29.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 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): 野末佳伸 (NOZUE, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒2990125 千葉県市原市有秋台西 1-9-226 Chiba (JP). 越智直子 (OCHI, Naoko) [JP/JP]; 〒2600015 千葉県千葉市中央区富士見 1-5-12-708 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ETHYLENE/A-OLEFIN COPOLYMER AND MOLDINGS

(54) 発明の名称: エチレン- α -オレフィン共重合体及び成形体

(57) Abstract: An ethylene/ α -olefin copolymer which comprises monomer units derived from ethylene and monomer units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms and which has a density (d) of 860 to 950kg/m³, a melt flow rate (MFR) of 0.05 to 100g/10min, a ratio of weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn), (Mw/Mn), of 2 to 10, a swelling ratio (SR) of less than 1.35, and a g* of 0.50 to 0.75.

(57) 要約: エチレンに基づく単量体単位と炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度 (d) が 860 ~ 950 kg/m³ であり、メルトフローレート (MFR) が 0.05 ~ 100 g/10 分であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 2 ~ 10 であり、スウェール比 (SR) が 1.35 未満であり、g* が 0.50 ~ 0.75 であるエチレン- α -オレフィン共重合体。



WO 2010/137740 A1

明 細 書

エチレン- α -オレフィン共重合体及び成形体

5 技術分野

本発明は、エチレン- α -オレフィン共重合体及び該エチレン- α -オレフィン共重合体を押出成形して得られる成形体に関するものである。

背景技術

- 食品、医薬品、日用雑貨などの包装に用いられるフィルム、シート、容器などには、
- 10 エチレン- α -オレフィン共重合体を押出成形してなる成形体が多く用いられている。
- 様々なエチレン- α -オレフィン共重合体が知られており、例えば特許文献1には、熔融張力に優れかつ組成分布が狭いエチレン- α -オレフィン共重合体として、熔融張力とメルトフローレートが特定の関係を満たし、示差走査型熱量計により測定した吸熱曲線における最大ピークの温度と密度とが特定の関係を満たすエチレン-1-ブテン共重
- 15 合体が記載されており、特許文献2には、押出成形加工性と押出成形品の耐ブロッキング性とのバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体として、流動の活性化エネルギーが50 kJ/mol以上であり、メルトフローレートと密度と冷キシレン可溶部割合とが特定の関係を満たし、冷キシレン可溶部の融解熱量が30 J/g以上であるエチレン-1-ヘキセン共重合体が記載されている。

20 [特許文献1] 特開平4-213309号公報

[特許文献2] 特開2005-97481号公報

しかしながら、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体は、熔融張力、押出成形時の押出負荷、および成形体にしたときの機械強度のバランスにおいて、さらなる改善が求められていた。

25 発明の開示

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体と比べて熔融張力、押出し成形時の押出負荷、および機械強度のバランスに優れるエチレン- α -オレフィン共重合体、及び該共重合体を押出成形して得られる

成形体を提供することにある。

すなわち、本発明の第一は、エチレンに基づく単量体単位と炭素数 3～20 の α -オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度 (d) が $860 \sim 950 \text{ kg/m}^3$ であり、メルトフローレート (MFR) が $0.05 \sim 100 \text{ g/10分}$ であり、重量平均分子
 5 量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が $2 \sim 10$ であり、スウェル比 (SR) が 1.35 未満であり、下記式 (I) で定義される g^* が $0.50 \sim 0.75$ であるエチレン- α -オレフィン共重合体にかかるものである。

$$g^* = [\eta] / ([\eta]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

10 [式中、 $[\eta]$ は、エチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度 (単位: dl/g) を表し、下記式 (I-I) によって定義され、 $[\eta]_{GPC}$ は、下記式 (I-II) によって定義され、 g_{SCB}^* は、下記式 (I-III) によって定義される。

$$[\eta] = 23.3 \times \log(\eta_{rel}) \quad (I-I)$$

(式中、 η_{rel} は、エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度を表す。)

$$[\eta]_{GPC} = 0.00046 \times M_v^{0.725} \quad (I-II)$$

15 (式中、 M_v は、エチレン- α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量を表す。)

$$g_{SCB}^* = (1 - A)^{1.725} \quad (I-III)$$

(式中、A は、エチレン- α -オレフィン共重合体中の短鎖分岐の含量測定から求めることができる。)]

本発明の第二は、上記エチレン- α -オレフィン共重合体を押出成形して得られる成
 20 形体にかかるものである。

発明を実施するための形態

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンに基づく単量体単位と炭素数 3～20 の α -オレフィンに基づく単量体単位とを含むエチレン- α -オレフィン共
 25 重合体である。該 α -オレフィンとしては、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、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン等があげられ、これらは単独で用いられていてもよく、2種以上を併用されていてもよい。 α -オレフィンとしては

、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンである。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記のエチレンに基づく単量体単位及び炭素数3~20の α -オレフィンに基づく単量体単位に加え、本発明の効果を損な
5 わない範囲において、他の単量体に基づく単量体単位を有していてもよい。他の単量体としては、例えば、共役ジエン（例えばブタジエンやイソプレン）、非共役ジエン（例えば1, 4-ペンタジエン）、アクリル酸、アクリル酸エステル（例えばアクリル酸メチルやアクリル酸エチル）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（例えばメタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル）、酢酸ビニル等があげられる。

10 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量は、エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量（100重量%）に対して、通常50~99.5重量%である。また α -オレフィンに基づく単量体単位の含有量は、エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量（100重量%）に対して、通常0.5~50重量%である。

15 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体として、好ましくは、エチレンに基づく単量体単位及び炭素数4~20の α -オレフィンに基づく単量体単位を有する共重合体であり、より好ましくは、エチレンに基づく単量体単位及び炭素数5~20の α -オレフィンに基づく単量体単位を有する共重合体であり、さらに好ましくは、エチレンに基づく単量体単位及び炭素数6~8の α -オレフィンに基づく単量体単位を有する共重合
20 体である。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ブテン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブ
25 テン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン-1-オクテン共重合体等があげられ、好ましくはエチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン-1-オクテン共重合体である

。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート（以下、「MFR」と記載することがある。）は、0.05～100 g/10分である。該メルトフローレートは、成形加工性を高める観点、特に押出負荷を低減する観点から、好ましくは0.1 g/10分以上であり、より好ましくは0.2 g/10分以上である。また、熔融張力、得られる成形体の機械強度を高める観点から、好ましくは50 g/10分以下であり、より好ましくは30 g/10分以下であり、更に好ましくは20 g/10分以下であり、更により好ましくは7 g/10分以下であり、もっとも好ましくは3 g/10分以下である。該メルトフローレートは、JIS K7210-1995に規定された方法において、温度190℃、荷重21.18 Nの条件で、A法により測定される値である。なお、該メルトフローレートの測定では、通常、エチレン- α -オレフィン共重合体に予め酸化防止剤を1000 ppm程度配合したものを用いる。また、エチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレートは、後述する製造方法において、例えば、水素濃度または重合温度により変更することができ、水素濃度または重合温度を高くすると、エチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレートが大きくなる。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の密度（以下、「d」と記載することがある。）は、860～950 kg/m³であり、得られる成形体の機械強度のうち衝撃強度を高める観点から、好ましくは940 kg/m³以下であり、さらに好ましくは935 kg/m³以下である。得られる成形体の機械強度のうち引張強度を高める観点から、好ましくは870 kg/m³以上であり、より好ましくは880 kg/m³以上であり、更に好ましくは890 kg/m³以上であり、特に好ましくは900 kg/m³以上である。なお、該密度は、JIS K6760-1995に記載のアニーリングを行った後、JIS K7112-1980のうち、A法に規定された方法に従って測定される。また、エチレン- α -オレフィン共重合体の密度は、エチレン- α -オレフィン共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量により変更することができる。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の重量平均分子量（以下、「M_w」と記載することがある。）と数平均分子量（以下、「M_n」と記載することがある。）との比（以下、「M_w/M_n」と記載することがある。）は、2～10である。成形加工時

の押出負荷を低くするためには、 M_w/M_n が2以上であり、好ましくは2.5以上であり、より好ましくは3以上であり、更に好ましくは3.5以上である。本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を用いて得られる成形体の機械強度を高くするためには、 M_w/M_n は10以下であり、好ましくは9.5以下であり、より好ましくは9以下である。

M_w/M_n は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を測定し、 M_w を M_n で除した値 (M_w/M_n) である。また、GPC法での測定条件としては、例えば、次の条件をあげることができる。

- 10 (1)装置: Waters製 Waters 150C
- (2)分離カラム: TOSOH TSK gel GMH6-HT
- (3)測定温度: 140°C
- (4)キャリア: オルトジクロロベンゼン
- (5)流量: 1.0 mL/分
- 15 (6)注入量: 500 μ L
- (7)検出器: 示差屈折
- (8)分子量標準物質: 標準ポリスチレン

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の下記式 (I) で定義される g^* が0.50~0.75である。(g^* については以下の文献を参考にした: Developments in Polymer Characterisation-4, J. V. Dawkins, Ed., Applied Science, London, 1983, Chapter. I, 「Characterization of Long Chain Branching in Polymers,」 Th. G. Scholte 著)。

$$g^* = [\eta] / ([\eta]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

- 25 [式中、 $[\eta]$ は、エチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度 (単位: dL/g) を表し、下記式 (I-I) によって定義され、 $[\eta]_{GPC}$ は、下記式 (I-II) によって定義され、 g_{SCB}^* は、下記式 (I-III) によって定義される。

$$[\eta] = 23.3 \times \log (\eta_{rel}) \quad (I-I)$$

(式中、 η_{rel} は、エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度を表す。)

$$[\eta]_{GPC} = 0.00046 \times M_v^{0.725} \quad (I-II)$$

(式中、 M_v は、エチレン- α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量を表す。)

$$g_{SCB}^* = (1-A)^{1.725} \quad (I-II I)$$

- 5 (式中、 A は、エチレン- α -オレフィン共重合体中の短鎖分岐の含量測定から求めることができる。)]

$[\eta]_{GPC}$ は、分子量分布が、測定対象である本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体と同一の分子量分布であって、かつ分子鎖が直鎖状であると仮定した仮想重合体の極限粘度 (単位: dl/g) を表す。

- 10 g_{SCB}^* は、エチレン- α -オレフィン共重合体に短鎖分岐を導入することによって生じる g^* への寄与を表す。

式 (I-II) は、L. H. Tung 著 Journal of Polymer Science, 36, 130 (1959) 287-294頁に記載の式を用いた。

- 15 エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度 (η_{rel}) は、熱劣化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン (BHT) を5重量%含むテトラリン100mlに、オレフィン重合体100mgを135℃で溶解してサンプル溶液を調製し、ウベローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液と熱劣化防止剤としてBHTを0.5重量%のみを含むテトラリンからなるブランク溶液との降下時間から算出される。

エチレン- α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量 (M_v) は、下式 (I-IV)

$$M_v = \left(\frac{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu}^{a+1} n_{\mu}}{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu} n_{\mu}} \right)^{1/a} \quad (I-IV)$$

- 20 で定義され、 $a=0.725$ とした。

式 (I-II I) 中の A は、短鎖分岐の分岐炭素数を n (例えば α -オレフィンとして1-ブテンを用いた場合は $n=2$ 、1-ヘキセンを用いた場合は $n=4$) とし、NMRないしは赤外分光より求められる炭素数1000個あたりの短鎖分岐数を y とした時

$$A = ((12 \times n + 2n + 1) \times y) / ((1000 - 2y - 2) \times 14 + (y + 2) \times 15 + y \times 13)$$

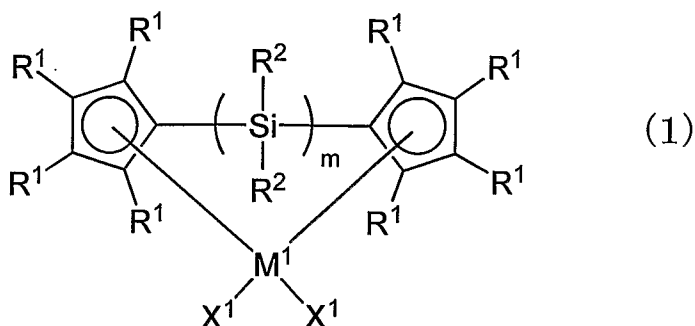
として見積もった。

5 g^* は、長鎖分岐に起因する、溶液中でのエチレン- α -オレフィン共重合体の収縮度を表す指標である。エチレン- α -オレフィン共重合体に含まれる長鎖分岐の量が多ければ分子鎖の収縮は大きくなり、 g^* は小さくなる。本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の g^* は、0.50-0.75である。溶融張力を高めるためには、 g^* は0.74以下であることが好ましく、0.73以下であることがより好ましい。本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を用いて得られる成形体の機械強度を高めるた
10 めには、 g^* は0.55以上であることが好ましく、0.60以上であることがより好ましい。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のスウェル比（以下、「SR」と記載することがある。）は、1.35未満である。該エチレン- α -オレフィン共重合体を用いて得られる成形体の機械強度を高める観点から、好ましくは1.30未満であり、より好ましくは1.25未満である。該スウェル比は、メルトフローレート（MFR）を
15 測定する際に、温度190℃、荷重21.18Nの条件でオリフィスから、15～20mm程度の長さで押出したエチレン- α -オレフィン共重合体のストランドを、空気中で冷却し、得られた固体状のストランドについて、押出し上流側先端から約5mmの位置でのストランドの直径D（単位：mm）を測定し、その直径Dをオリフィス径2.095mm（ D_0 ）で除した値（ D/D_0 ）である。また、該スウェル比は、後述する製造方法において、例えば、水素濃度または電子供与性化合物濃度により変更することができ、水素濃度を高くすると、エチレン- α -オレフィン共重合体のスウェル比が大きくなる。

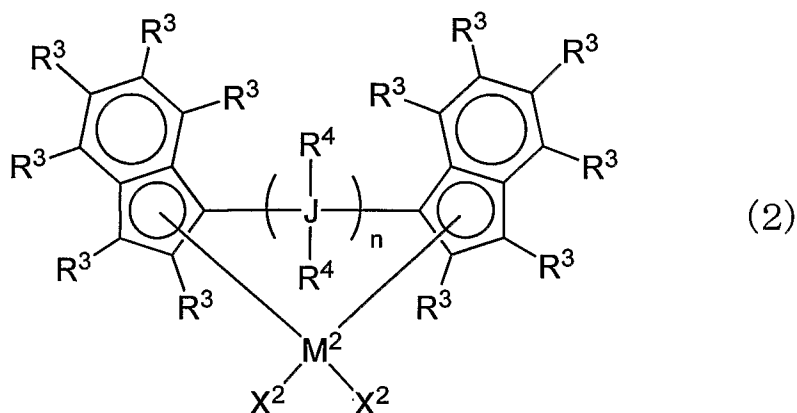
本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法としては、下記成分（A1）
25 と、下記成分（A2）と、下記成分（B）と、下記成分（C）とを接触させて形成されるエチレンと α -オレフィンとの共重合用触媒であって、成分（A1）と、成分（A2）とのモル比（（A1）／（A2））が1～90であるものである。

成分（A1）：下記一般式（1）で表される遷移金属化合物



[式中、 M^1 は、元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表し、 m は、1～5 の整数を表し、 X^1 、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素数 1～20 のハイドロカルビル基、置換されていてもよい炭素数 1～20 のハイドロカルビルオキシ基、炭素数 1～20 のハイドロカルビルシリル基または炭素数 1～20 のハイドロカルビルアミノ基を表し、複数の X^1 は互いに同じであっても異なってもよく、複数の R^1 は互いに同じであっても異なってもよく、複数の R^2 は互いに同じであっても異なってもよい。]

成分 (A 2) : 下記一般式 (2) で表される遷移金属化合物



[式中、 M^2 は、元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表し、 J は、元素周期律表の第 14 族の原子を表し、 n は 1～5 の整数を表し、 X^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素数 1～20 のハイドロカルビル基、置換されていてもよい炭素数 1～20 のハイドロカルビルオキシ基、炭素数 1～20 のハイドロカルビルシリル基または炭素数 1～20 のハイドロカルビルアミノ基を表し、複数の X^2 は互いに同じであっても異なってもよく、複

数の R^3 は互いに同じであっても異なってもよく、複数の R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。]

成分 (B) : 下記成分 (b 1) と、下記成分 (b 2) と、下記成分 (b 3) とを接触させて形成される触媒成分

5 (b 1) : 下記一般式 (3) で表される化合物



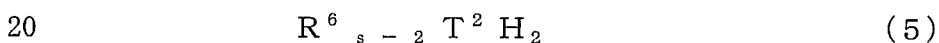
[式中、 M^3 は、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子、亜鉛原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、鉛原子、アンチモン原子
10 またはビスマス原子を表し、 x は M^3 の原子価に相当する数を表す。L は、水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 ハイドロカルビル基を表し、L が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。]

(b 2) : 下記一般式 (4) で表される化合物



15 [式中、 T^1 は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子を表し、 t は T^1 の原子価に相当する数を表す。 R^5 は、ハロゲン原子、電子吸引性基、ハロゲン原子を含有する基または電子吸引性基を有する基を表し、 R^5 が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。]

(b 3) : 下記一般式 (5) で表される化合物



[式中、 T^2 は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子を表し、 s は T^2 の原子価に相当する数を表す。 R^6 は、炭素数 1 ~ 20 のハイドロカルビル基または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化ハイドロカルビル基を表す。

成分 (C) : 有機アルミニウム化合物

25 一般式 (1) の M^1 および一般式 (2) の M^2 は、元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表し、例えば、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられる。

一般式 (2) の J は、元素周期律表の第 14 族の原子を表す。好ましくは、炭素原子

またはケイ素原子である。

一般式 (1) の m および一般式 (2) の n は 1 ～ 5 の整数である。 m として好ましくは、 1 ～ 2 である。 n として好ましくは、 1 ～ 2 である。

5 一般式 (1) の m および一般式 (2) の n は 1 ～ 5 の整数である。 m として好ましくは、 1 ～ 2 である。 n として好ましくは、 1 ～ 2 である。

一般式 (1) の X^1 、 R^1 、 R^2 、 一般式 (2) の X^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 のハイドロカルビル基、置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 のハイドロカルビルオキシ基、炭素数 1 ～ 20 のハイドロカルビルシリル基または炭素数 1 ～ 20 のハイドロカルビルアミノ基であり、複数の X^1 は互いに同じであっても異なってもよく、複数の R^1 、 R^2 は互いに同じであっても異なってもよく、複数の X^2 は互いに同じであっても異なってもよく、複数の R^3 、 R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

X^1 、 R^1 、 R^2 、 X^2 、 R^3 および R^4 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられる。

15 X^1 、 R^1 、 R^2 、 X^2 、 R^3 および R^4 の置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 のハイドロカルビル基としては、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリアル基などがあげられる。

炭素数 1 ～ 20 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基などがあげられる。

炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチ

ル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などがあげられる。

炭素数7～20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、（2-メチルフェニル）メチル基、（3-メチルフェニル）メチル基、（4-メチルフェニル）メチル基、（2, 3-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 4-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 5-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 6-ジメチルフェニル）メチル基、（3, 4-ジメチルフェニル）メチル基、（4, 6-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 4-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 5-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 6-トリメチルフェニル）メチル基、（3, 4, 5-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 4, 6-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル）メチル基、（ペンタメチルフェニル）メチル基、（エチルフェニル）メチル基、（*n*-プロピルフェニル）メチル基、（イソプロピルフェニル）メチル基、（*n*-ブチルフェニル）メチル基、（*sec*-ブチルフェニル）メチル基、（*tert*-ブチルフェニル）メチル基、（*n*-ペンチルフェニル）メチル基、（ネオペンチルフェニル）メチル基、（*n*-ヘキシルフェニル）メチル基、（*n*-オクチルフェニル）メチル基、（*n*-デシルフェニル）メチル基、（*n*-デシルフェニル）メチル基、（*n*-テトラデシルフェニル）メチル基、ナフチルメチル基、ア

ントラセニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ジフェニルメチル基、ジフェニルエチル基、ジフェニルプロピル基、ジフェニルブチル基などがあげられる。また、これらのアラルキル基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化アラルキル基などがあげられる。

炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられる。また、これらのアリール基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化アリール基などがあげられる。

また、置換されていてもよい炭素数1～20のヒドロカルビル基としては、ヒドロカルビルシリル基で置換されたヒドロカルビル基、ヒドロカルビルアミノ基で置換されたヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基で置換されたヒドロカルビル基などがあげられる。

ヒドロカルビルシリル基で置換されたヒドロカルビル基としては、トリメチルシリルメチル基、トリメチルシリルエチル基、トリメチルシリルプロピル基、トリメチルシリルブチル基、トリメチルシリルフェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基、ビス(トリメチルシリル)エチル基、ビス(トリメチルシリル)プロピル基、ビス(トリメチルシリル)ブチル基、ビス(トリメチルシリル)フェニル基、トリフェニルシリル

ルメチル基などがあげられる。

5 ハイドロカルビルアミノ基で置換されたハイドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジメチルアミノブチル基、ジメチルアミノフェニル基、ビス（ジメチルアミノ）メチル基、ビス（ジメチルアミノ）エチル基、ビス（ジメチルアミノ）プロピル基、ビス（ジメチルアミノ）ブチル基、ビス（ジメチルアミノ）フェニル基、フェニルアミノメチル基、ジフェニルアミノメチル基、ジフェニルアミノフェニル基などがあげられる。

10 ハイドロカルビルオキシ基で置換されたハイドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、*sec*-ブトキシエチル基、*tert*-ブトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシ-*n*-プロピル基、エトキシ-*n*-プロピル基、*n*-プロポキシ-*n*-プロピル基、イソプロポキシ-*n*-プロピル基、*n*-ブトキシ-*n*-プロピル基、*sec*-ブトキシ-*n*-プロピル基、*tert*-ブトキシ-*n*-プロピル基、フェノキシ-*n*-プロピル基、メトキシイソプロピル基、エトキシイソプロピル基、*n*-プロポキシイソプロピル基、イソプロポキシイソプロピル基、*n*-ブトキシイソプロピル基、*sec*-ブトキシイソプロピル基、*tert*-ブトキシイソプロピル基、フェノキシイソプロピル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*n*-プロポキシフェニル基、イソプロポキシフェニル基、*n*-ブトキシフェニル基、*sec*-ブトキシフェニル基、*tert*-ブトキシフェニル基、フェノキシフェニル基などがあげられる。

25 X^1 、 R^1 、 R^2 、 X^2 、 R^3 および R^4 の置換されていてもよい炭素数1～20のハイドロカルビルオキシ基としては、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数7～20のアラルキルオキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基などがあげられる。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*

ーオクチルオキシ基、*n*ーノニルオキシ基、*n*ーデシルオキシ基、*n*ーウンデシルオキシ基、*n*ードデシルオキシ基、*n*ートリデシルオキシ基、*n*ーテトラデシルオキシ基、*n*ーペンタデシルオキシ基、*n*ーヘキサデシルオキシ基、*n*ーヘプタデシルオキシ基、*n*ーヘプタデシルオキシ基、*n*ーオクタデシルオキシ基、*n*ーノナデシルオキシ基、*n*ーエイコソキシ基などがあげられる。また、これらのアルコキシ基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルコキシ基などがあげられる。

炭素数7～20のアラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、(2ーメチルフェニル)メトキシ基、(3ーメチルフェニル)メトキシ基、(4ーメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3ージメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4ージメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5ージメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6ージメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4ージメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5ージメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4ートリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5ートリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6ートリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5ートリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6ートリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5ートリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5ーテトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6ーテトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6ーテトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*ープロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*ーブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*ーブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*ーブチルフェニル)メトキシ基、(*n*ーヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*ーオクチルフェニル)メトキシ基、(*n*ーデシルフェニル)メトキシ基、(*n*ーテトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられる。また、これらのアラルキルオキシ基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化アラルキルオキシ基などがあげられる。

炭素数6～20のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2ーメチルフェノキシ基、3ーメチルフェノキシ基、4ーメチルフェノキシ基、2, 3ージメチルフ

エノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられる。また、これらのアリールオキシ基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化アリールオキシ基などがあげられる。

X^1 、 R^1 、 R^2 、 X^2 、 R^3 および R^4 の炭素数1~20のハイドロカルビルシリル基とは、炭素数1~20のハイドロカルビル基で置換されたシリル基であり、炭素数1~20のハイドロカルビル基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基などがあげられる。炭素数1~20のハイドロカルビルシリル基としては、例えば、炭素数1~20のモノハイドロカルビルシリル基、炭素数2~20のジハイドロカルビルシリル基、炭素数3~20のトリハイドロカルビルシリル基などが挙げられ、炭素数1~20のモノハイドロカルビルシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、*n*-プロピルシリル基、イソプロピルシリル基、*n*-ブチルシリル基、*sec*-ブチルシリル基、*tert*-ブチルシリル基、イソブチルシリル基、*n*-ペンチルシリル基、*n*-ヘキシルシリル基、フェニルシリル基などが挙げられ、炭素数2~20のジハイドロカルビルシリル基としては、例えば、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジ-*n*-プロピルシリル基、ジイソプロピルシリル基、ジ-*n*-ブチルシリル基、ジ-*sec*-ブチルシリル基、ジ-*tert*-ブチルシリル基、ジイソブチルシリル基、ジフェニルシリル基などが挙げられ、炭素数3~20のトリハイドロカルビルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-ブ

ロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、*tert*-ブチル-ジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などがあげられる。

- 5 X^1 、 R^1 、 R^2 、 X^2 、 R^3 および R^4 の炭素数1～20のヒドロカルビルアミノ基とは、炭素数1～20のヒドロカルビル基で置換されたアミノ基であり、炭素数1～20のヒドロカルビル基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などがあげられる。炭素数1～20ヒドロカルビルアミノ基としては、例えば、炭素数1～20のモノヒドロカルビルアミノ基
- 10 、炭素数2～20のジヒドロカルビルアミノ基などが挙げられ、炭素数1～20のモノヒドロカルビルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*n*-ヘキシルアミノ基、*n*-オクチルアミノ基、*n*-デシルアミノ基、フェニルアミノ基、ベンジルアミノ基など
- 15 があげられ、炭素数2～20のジヒドロカルビルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルア
- 20 ミノ基、ジベンジルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルプロピルアミノ基、フェニルブチルアミノ基、ピロリル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、カルバゾリル基、ジヒドロイソインドリル基などがあげられる。

- X^1 として好ましくは、塩素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロ
- 25 ピル基、*n*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニ

ルフェノキシ基、ベンジル基である。

R^1 として好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

R^2 として好ましくは、炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは、炭素数
5 1～4のアルキル基である。

X^2 として好ましくは、塩素原子、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、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ
基、*n*-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、2, 6-
ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリフルオロフェノキシ基、ペンタ
10 フルオロフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニ
ルフェノキシ基、ベンジル基である。

R^3 として好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましく
は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

R^4 として好ましくは、炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは、炭素数
15 1～4のアルキル基である。

一般式(1)で表される成分(A1)の遷移金属化合物としては、 M^1 をジルコニウ
ム原子、 X^1 を塩素原子としたものとして、ジメチルシランジイルビス(シクロペンタ
ジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス(シクロペンタジエニ
ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(*n*-プロピル)シランジイルビス(シクロペンタジ
20 エニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス(シクロペンタジ
エニル)ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス(シクロペンタ
ジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス(シクロペンタジエ
ニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(*p*-トリル)シランジイルビス(シクロペンタジ
エニル)ジルコニウムジクロリド、ジビニルシランジイルビス(シクロペンタジエニル
25)ジルコニウムジクロリド、ジアリルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)ジル
コニウムジクロリド、(メチル)(ビニル)シランジイルビス(シクロペンタジエニル)
)ジルコニウムジクロリド、(アリル)(メチル)シランジイルビス(シクロペンタジ
エニル)ジルコニウムジクロリド、(エチル)(メチル)シランジイルビス(シクロペ

- ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス
ス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シ
ランジイルビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル
) (メチル) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フ
5 エニル) シランジイルビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
ジエチルシランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
ジ (n-プロピル) シランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ
クロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
10 ニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル)
ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル)
) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (メチルシクロペ
ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビ
ス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピ
15 ル) シランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(シ
クロヘキシル) (メチル) ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ
ド、(メチル) (フェニル) シランジイルビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
ニウムジクロリド、
ジメチルシランジイル (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジル
20 コニウムジクロリド、ジエチルシランジイル (シクロペンタジエニル) (メチルシクロ
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイル (シクロ
ペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプ
ロピルシランジイル (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
ニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイル (シクロペンタジエニル) (メチル
25 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイル (シクロペ
ンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(エチル)
(メチル) シランジイル (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジ
ルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイル (シクロペンタジエ

- ニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイル (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイル (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (2, 5-ジメチルシ

クロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイルビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイルビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイルビス (2, 3-ジメ

チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シラン
 ジイルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メ
 チル) (フェニル) シランジイルビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイルビス (3, 4-ジメチルシ
 5 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、等を例示することができる。

上記例示において η^5 -シクロペンタジエニル基の置換体は、架橋基が1一位の場合
 、一置換体であれば、2一位、3一位、4一位および5一位の置換体を含み、架橋位が
 1一位以外でも同様に全ての組合せを含む。二置換体以上も同様に、置換基および架橋
 位の全ての組合せを含む。また、上記遷移金属化合物の X^1 のジクロリドをジフルオラ
 10 イド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジェチル、ジイソプロピル、ジメト
 キシド、ジエトキシド、ジプロポキシド、ジブトキシド、ビス (トリフルオロメトキシ
 ド)、ジフェニル、ジフェノキシド、ビス (2, 6-ジーtert-ブチルフェノキシ
 ド)、ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェノキシド)、ビス (ペンタフルオロフェノ
 キシド)、ビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェ
 15 ノキシド)、ジベンジル等に変更した化合物を例示することができる。さらに、上記遷
 移金属化合物の M^1 のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに変更した化合物を例示
 することができる。

一般式 (1) で表される成分 (A 1) の遷移金属化合物として好ましくは、ジメチル
 シランジイルビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドである。

20 一般式 (2) で表される成分 (A 2) の遷移金属化合物としては、 M^2 をジルコニウ
 ム原子、 X^2 を塩素原子としたものとして、メチレンビス (インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル
) (フェニル) メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチ
 レンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコ
 25 ニウムジクロリド、
 メチレンビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (メ
 チルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレンビス (メ
 チルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (メチルインデ

ニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

メチレン (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェ

5 ニル) メチレン (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

メチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェ

10 ニル) メチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス

15 ス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジビニルシランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジアリルシランジ

20 イルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (ビニル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(アリル) (メチル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイルビス

(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

25 (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイルビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシ

- ランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) ビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイルビス (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチル) (メチル) シランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (n-プロピル) シランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (イソプロピル) シランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル) (メチル) (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) シランジイル (インデニル) (メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (n-プロピル) シランジイルビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシランジイルビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシランジイルビス (2, 4-ジメチルインデニル)

ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス（２，４－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチル）（メチル）シランジイルビス（２，４－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（メチル）（*n*－プロピル）シランジイルビス（２，４－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（メチル）（イソプロピル）シランジイルビス（２，４－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（シクロヘキシル）（メチル）ビス（２，４－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（メチル）（フェニル）シランジイルビス（２，４－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド等を例示することができる。

上記例示において η^5 －インデニル基の置換体は、架橋基が１－位の場合、一置換体であれば、２－位、３－位、４－位、５－位、６－位および７－位の置換体を含み、架橋位が１－位以外でも同様に全ての組合せを含む。二置換体以上も同様に、置換基および架橋位の全ての組合せを含む。また、上記遷移金属化合物の X^2 のジクロリドをジフルオリド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジプロポキシド、ジブトキシド、ビス（トリフルオロメトキシド）、ジフェニル、ジフェノキシド、ビス（２，６－*tert*－ブチルフェノキシド）、ビス（３，４，５－トリフルオロフェノキシド）、ビス（ペンタフルオロフェノキシド）、ビス（２，３，５，６－テトラフルオロ－４－ペンタフルオロフェニルフェノキシド）、ジベンジル等に変更した化合物を例示することができる。さらに、上記遷移金属化合物の M^2 のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに変更した化合物を例示することができる。

一般式（２）で表される成分（Ａ２）の遷移金属化合物として好ましくは、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジフェノキシド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドであり、より好ましくは、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジフェノキシドである。

一般式（３）の x は M^3 の原子価に相当する数を表す。例えば、 M^3 が亜鉛原子の場合、 x は２である。

一般式（３）の L は、水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数１

～20のハイドロカルビル基を表し、Lが複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。

Lのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられる。

- 5 Lの置換されていてもよい炭素数1～20のハイドロカルビル基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基などがあげられる。

- Lの炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基などがあげられる。好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはイソブチル基である。
- 10
- 15

- Lの炭素数1～20ハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペ
- 20
- 25

ンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などがあげられる。

Lの炭素数7～20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ジフェニルメチル基、ジフェニルエチル基、ジフェニルプロピル基、ジフェニルブチル基などがあげられる。好ましくは、ベンジル基である。また、これらのアラルキル基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された炭素数7～20のハロゲン化アラルキル基などがあげられる。

Lの炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル

基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられる。好ましくは、フェニル基である。また、これらのアリール基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された炭素数6~20のハロゲン化アリール基などがあげられる。

Lとして好ましくは、水素原子、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、より好ましくは、水素原子または炭素数1~20のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数1~20のアルキル基である。

一般式(4)の T^1 は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子であり、好ましくは、窒素原子または酸素原子であり、より好ましくは酸素原子である。

一般式(4)の t は、 T^1 の原子価を表し、 T^1 が酸素原子または硫黄原子の場合、 t は2であり、 T^1 が窒素原子またはリン原子の場合、 t は3である。

一般式(4)の R^5 は、ハロゲン原子、電子吸引性基、ハロゲン原子を含有する基、電子吸引性基を有する基を表し、電子吸引性基を含有する基または電子吸引性基を表し、 R^5 が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。電子吸引性の指標としては、ハメット則の置換基定数 σ 等が知られており、ハメット則の置換基定数 σ が正である官能基が電子吸引性基としてあげられる。

R^5 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられる。

R^5 の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基、スルホン基、フェニル基などがあげられる。

R^5 のハロゲン原子を含有する基としては、炭素数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素数7~20のハロゲン化ラルキル基、炭素数6~20のハロゲン化アリール基

、炭素数7～20の（ハロゲン化アルキル）アリール基などの炭素数1～20のハロゲン化ヒドロカルビル基；炭素数1～20のハロゲン化ヒドロカルビルオキシ基；炭素数2～20のハロゲン化ヒドロカルビルオキシカルボニル基などがあげられる。また、R⁵の電子吸引性基を有する基としては、炭素数6～20のシアノ化アリール基などの炭素数1～20のシアノ化ヒドロカルビル基、炭素数6～20のニトロ化アリール基などの炭素数1～20のニトロ化ヒドロカルビル基などがあげられる。

R⁵の炭素数1～20のハロゲン化アルキル基としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、2，2，2-トリフルオロエチル基、2，2，2-トリクロロエチル基、2，2，2-トリブロモエチル基、2，2，2-トリヨードエチル基、2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピル基、2，2，3，3，3-ペンタクロロプロピル基、2，2，3，3，3-ペンタブロモプロピル基、2，2，3，3，3-ペンタヨードプロピル基、2，2，2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、2，2，2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル基、2，2，2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエチル基、2，2，2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル基、1，1-ビス（トリフルオロメチル）-2，2，2-トリフルオロエチル基、1，1-ビス（トリクロロメチル）-2，2，2-トリクロロエチル基、1，1-ビス（トリブロモメチル）-2，2，2-トリブロモエチル基、1，1-ビス（トリヨードメチル）-2，2，2-トリヨードエチル基などがあげられる。

R⁵の炭素数6～20のハロゲン化アリール基としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2，4-ジフルオロフェニル基、2，6-ジフルオロフェニル基、3，4-ジフルオロフェニル基、3，5-ジフルオロフェニル基、2，4，6-トリフルオロフェニル基、3，4，5-トリフルオロフェニル基、2，3，5，6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2，3，5，6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2，3，5，6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パーフルオロ-1-ナフチル基、パーフルオロ-2-ナフチル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基

、4-クロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、3, 4, 5-トリクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェニル基、パークロロ-1-ナフチル基、パークロロ-2-ナフチル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2, 4-ジブロモフェニル基、2, 6-ジブロモフェニル基、3, 4-ジブロモフェニル基、3, 5-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、3, 4, 5-トリブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモフェニル基、ペンタブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-トリブロモメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェニル基、パーブロモ-1-ナフチル基、パーブロモ-2-ナフチル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2, 4-ジヨードフェニル基、2, 6-ジヨードフェニル基、3, 4-ジヨードフェニル基、3, 5-ジヨードフェニル基、2, 4, 6-トリヨードフェニル基、3, 4, 5-トリヨードフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨードフェニル基、ペンタヨードフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェニル基、パーヨード-1-ナフチル基、パーヨード-2-ナフチル基などがあげられる。

20 R^5 の炭素数7~20の(ハロゲン化アルキル)アリール基としては、2-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基などがあげられる。

25 。

R^5 の炭素数6~20のシアノ化アリール基としては、2-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基などがあげられる。

R^5 の炭素数6~20のニトロ化アリール基としては、2-ニトロフェニル基、3-

ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基などがあげられる。

R⁵の炭素数2～20のハイドロカルビルオキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基などがあげられ、より具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などがあげられる。

R⁵の炭素数2～20のハロゲン化ハイドロカルビルオキシカルボニル基としては、ハロゲン化アルコキシカルボニル基、ハロゲン化アラルキルオキシカルボニル基、ハロゲン化アリアルオキシカルボニル基などがあげられ、より具体的には、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカルボニル基などがあげられる。

R⁵として好ましくは、炭素数1～20のハロゲン化ハイドロカルビル基であり、より好ましくは、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基または炭素数6～20のハロゲン化アリアル基であり、さらに好ましくは、炭素数1～20のフッ素化アルキル基、炭素数7～20のフッ素化アリアル基、炭素数1～20の塩素化アルキル基または炭素数6～20の塩素化アリアル基であり、特に好ましくは、炭素数1～20のフッ素化アルキル基または炭素数6～20のフッ素化アリアル基である。炭素数1～20のフッ素化アルキル基として好ましくは、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基または1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基であり、より好ましくは、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基または1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基である。炭素数6～20のフッ素化アリアル基として好ましくは、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2,

3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パーフルオロ-1-ナフチル基またはパーフルオロ-2-ナフチル基であり、より好ましくは、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基である。炭素数1~20の塩素化アルキル基として好ましくは、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル基または1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチル基である。炭素数6~20の塩素化アリール基として好ましくは、4-クロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、3, 4, 5-トリクロロフェニル基またはペンタクロロフェニル基である。

一般式(5)の T^2 は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはリン原子であり、好ましくは、窒素原子または酸素原子であり、より好ましくは酸素原子である。

一般式(5)の s は、 T^2 の原子価を表し、 T^2 が酸素原子または硫黄原子の場合、 s は2であり、 T^2 が窒素原子またはリン原子の場合、 s は3である。

一般式(5)の R^6 は、炭素数1~20のハイドロカルビル基または炭素数1~20のハロゲン化ハイドロカルビル基を表す。 R^6 の炭素数1~20のハイドロカルビル基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基などがあげられ、 L の炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基として例示した基を例示することができる。 R^6 の炭素数1~20のハロゲン化ハイドロカルビル基としては、炭素数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素数7~20のハロゲン化アラルキル基、炭素数6~20のハロゲン化アリール基、炭素数7~20の(ハロゲン化アルキル)アリール基などの炭素数1~20のハロゲン化ハイドロカルビル基などがあげられ、 R^5 の炭素数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のハロゲン化アリール基、炭素数7~20の(ハロゲン化アルキル)アリール基として例示した基を例示することができる。

R^6 として好ましくは、炭素数1~20のハロゲン化ハイドロカルビル基であり、より好ましくは、炭素数1~20のフッ素化ハイドロカルビル基である。

成分 (b 1) の一般式 (3) で表される化合物としては、 M^3 が亜鉛原子である化合物として、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ- n -プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ- n -ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ- n -ヘキシル亜鉛等のジアルキル亜鉛；ジフェニル亜鉛、ジナフチル亜鉛、ビス (ペンタフルオロフェニル) 亜鉛等のジアリール亜鉛；ジアリル亜鉛等のジアルケニル亜鉛；ビス (シクロペンタジエニル) 亜鉛；塩化メチル亜鉛、塩化エチル亜鉛、塩化 n -プロピル亜鉛、塩化イソプロピル亜鉛、塩化 n -ブチル亜鉛、塩化イソブチル亜鉛、塩化 n -ヘキシル亜鉛、臭化メチル亜鉛、臭化エチル亜鉛、臭化 n -プロピル亜鉛、臭化イソプロピル亜鉛、臭化 n -ブチル亜鉛、臭化イソブチル亜鉛、臭化 n -ヘキシル亜鉛、よう化メチル亜鉛、よう化エチル亜鉛、よう化 n -プロピル亜鉛、よう化イソプロピル亜鉛、よう化 n -ブチル亜鉛、よう化イソブチル亜鉛、よう化 n -ヘキシル亜鉛等のハロゲン化アルキル亜鉛；ふっ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、よう化亜鉛等のハロゲン化亜鉛等があげられる。

成分 (b 1) の一般式 (3) で表される化合物として好ましくは、ジアルキル亜鉛であり、さらに好ましくは、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ- n -プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ- n -ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、またはジ- n -ヘキシル亜鉛であり、特に好ましくはジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛である。

成分 (b 2) の一般式 (4) で表される化合物としては、アミン、ホスフィン、アルコール、チオール、フェノール、チオフェノール、ナフトール、ナフチルチオール、カルボン酸化合物などがあげられる。

アミンとしては、ジ (フルオロメチル) アミン、ビス (ジフルオロメチル) アミン、ビス (トリフルオロメチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、ビス (2-フルオロフェニル) アミン、ビス (3-フルオロフェニル) アミン、ビス (4-フルオロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) アミン、ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) アミン、ビス (ペンタフルオロフェニル) アミン、ビス (2

ー (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (4- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2-シアノフェニル) アミン、 (3-シアノフェニル) アミン、ビス (4-シアノフェニル) アミン、ビス (2-ニトロフェニル) アミン、ビス (3-ニトロフェニル) アミン、ビス (4-ニトロフェニル) アミン、ビス (1H, 1H-パーフルオロブチル) アミン、ビス (1H, 1H-パーフルオロペンチル) アミン、ビス (1H, 1H-パーフルオロヘキシル) アミン、ビス (1H, 1H-パーフルオロオクチル) アミン、ビス (1H, 1H-パーフルオロドデシル) アミン、ビス (1H, 1H-パーフルオロエイコシル) アミンなどをあげることができる。また、これらのアミンのフルオロをクロロ、ブロモまたはヨードに変更したアミンをあげることができる。

ホスフィンとしては、上記アミンの窒素原子をリン原子に変更した化合物をあげることができる。それらのホスフィン、上記アミン中のアミンをホスフィンに置き換えることによって表される化合物である。

アルコールとしては、フルオロメタノール、ジフルオロメタノール、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1H, 1H-パーフルオロブタノール、1H, 1H-パーフルオロペンタノール、1H, 1H-パーフルオロヘキサノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H-パーフルオロドデカノール、1H, 1H-パーフルオロペンタデカノール、1H, 1H-パーフルオロエイコサノールなどをあげることができる。また、これらのアルコールのフルオロをクロロ、ブロモまたはヨードに変更したアルコールをあげることができる。

チオールとしては、上記アルコールの酸素原子を硫黄原子に変更した化合物をあげることができる。それらのチオールは、上記アルコール中のノールをンチオールに置き換えることによって表される化合物である。

フェノールとしては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フル
オロフェノール、2, 4-ジフルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3
, 4-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフル
オロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2, 3, 5, 6-テトラフル
5 オロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー4-
トリフルオロメチルフェノール、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー4-ペンタフルオ
ロフェニルフェノールなどをあげることができる。また、これらのフェノールのフルオ
ロをクロロ、ブロモまたはヨードに変更したフェノールをあげることができる。

チオフェノールとしては、上記フェノールの酸素原子を硫黄原子に変更した化合物を
10 あげることができる。それらのチオフェノールは、上記フェノール中のフェノールをチ
オフェノールに置き換えることによって表される化合物である。

ナフトールとしては、パーフルオロー1-ナフトール、パーフルオロー2-ナフトー
ル、4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロー2-ナフトール、2-（トリフルオロメチ
ル）フェノール、3-（トリフルオロメチル）フェノール、4-（トリフルオロメチ
15 ）フェノール、2, 6-ビス（トリフルオロメチル）フェノール、3, 5-ビス（トリ
フルオロメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）フェノール
、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、2-ニトロ
フェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノールなどをあげることができる
。また、これらのナフトールのフルオロをクロロ、ブロモまたはヨードに変更したナフ
20 トールをあげることができる。

ナフチルチオールとしては、上記ナフトールの酸素原子を硫黄原子に変更した化合物
をあげることができる。それらのナフチオールは、上記ナフトール中のナフトールをナ
フチルチオールに置き換えることによって表される化合物である。

カルボン酸化合物としては、例えば、ペンタフルオロベンゾイックアシッド、パーフ
25 ルオロエタノイックアシッド、パーフルオロプロパノイックアシッド、パーフルオロブ
タノイックアシッド、パーフルオロペンタノイックアシッド、パーフルオロヘキサノイ
ックアシッド、パーフルオロヘプタノイックアシッド、パーフルオロオクタノイックア
シッド、パーフルオロノナノイックアシッド、パーフルオロデカノイックアシッド、パ

ーフルオロウンデカノイックアシッド、パーフルオロドデカノイックアシッドなどをあげることができる。

成分 (b 2) の一般式 (4) で表される化合物として好ましくは、アミン、アルコールまたはフェノール化合物であり、アミンとして好ましくは、ビス (トリフルオロメチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミンまたはビス (ペンタフルオロフェニル) アミンであり、アルコールとして好ましくは、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノールまたは1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノールであり、フェノールとして好ましくは、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2- (トリフルオロメチル) フェノール、3- (トリフルオロメチル) フェノール、4- (トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) フェノール、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (トリフルオロメチル) フェノールまたは3, 4, 5-トリス (トリフルオロメチル) フェノールである。

成分 (b 2) の一般式 (4) で表される化合物としてより好ましくは、ビス (トリフルオロメチル) アミン、ビス (ペンタフルオロフェニル) アミン、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、4- (トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) フェノールまたは2, 4, 6-

トリス（トリフルオロメチル）フェノールであり、さらに好ましくは、3，5-ジフルオロフェノール、3，4，5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノールまたは1，1-ビス（トリフルオロメチル）-2，2，2-トリフルオロエタノールである。

- 5 成分（b 3）の一般式（5）で表される化合物としては、水、硫化水素、アミン、アニリン化合物などをあげることができる。

アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、ネオペンチルアミン、イソペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-エイコシルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン、（2-メチルフェニル）メチルアミン、（3-メチルフェニル）メチルアミン、（4-メチルフェニル）メチルアミン、（2，3-ジメチルフェニル）メチルアミン、（2，4-ジメチルフェニル）メチルアミン、（2，5-ジメチルフェニル）メチルアミン、（2，6-ジメチルフェニル）メチルアミン、（3，4-ジメチルフェニル）メチルアミン、（3，5-ジメチルフェニル）メチルアミン、（2，3，4-トリメチルフェニル）メチルアミン、（2，3，5-トリメチルフェニル）メチルアミン、（2，3，6-トリメチルフェニル）メチルアミン、（3，4，5-トリメチルフェニル）メチルアミン、（2，4，6-トリメチルフェニル）メチルアミン、（2，3，4，5-テトラメチルフェニル）メチルアミン、（2，3，4，6-テトラメチルフェニル）メチルアミン、（2，3，5，6-テトラメチルフェニル）メチルアミン、（ペンタメチルフェニル）メチルアミン、（エチルフェニル）メチルアミン、（*n*-プロピルフェニル）メチルアミン、（イソプロピルフェニル）メチルアミン、（*n*-ブチルフェニル）メチルアミン、（*sec*-ブチルフェニル）メチルアミン、（*tert*-ブチルフェニル）メチルアミン、（*n*-ペンチルフェニル）メチルアミン、（ネオペンチルフェニル）メチルアミン、（*n*-ヘキシルフェニル）メチルアミン、（*n*-オクチルフェニル）メチルアミン、（*n*-デシルフェニル）メチルアミン、（*n*-テトラデシルフェニル）メチルアミン、ナフチルメチルアミン、アントラセニルメチルアミン等のアラルキルアミン；アリ

ルアミン；シクロペンタジエニルアミンなどがあげられる。

また、アミンとしては、フルオロメチルアミン、ジフルオロメチルアミン、トリフル
オロメチルアミン、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペ
ンタフルオロプロピルアミン、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエ
5 チルアミン、1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2, 2-トリフルオロエチル
アミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロペン
チルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオ
ロドデシルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、パーフルオロエイコシルアミン
などのハロゲン化アルキルアミンなどがあげられる。また、これらのアミンのフルオロ
10 をクロロ、ブromoまたはヨードに変更したアミンをあげることができる。

アニリン化合物としては、アニリン、ナフチルアミン、アントラセニルアミン、2-
メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、2, 3-ジメチルアニリ
ン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリ
ン、3, 4-ジメチルアニリン、3, 5-ジメチルアニリン、2, 3, 4-トリメチル
15 アニリン、2, 3, 5-トリメチルアニリン、2, 3, 6-トリメチルアニリン、2,
4, 6-トリメチルアニリン、3, 4, 5-トリメチルアニリン、2, 3, 4, 5-テ
トラメチルアニリン、2, 3, 4, 6-テトラメチルアニリン、2, 3, 5, 6-テト
ラメチルアニリン、ペンタメチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン
、4-エチルアニリン、2, 3-ジエチルアニリン、2, 4-ジエチルアニリン、2,
20 5-ジエチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、3, 4-ジエチルアニリン、3,
5-ジエチルアニリン、2, 3, 4-トリエチルアニリン、2, 3, 5-トリエチルア
ニリン、2, 3, 6-トリエチルアニリン、2, 4, 6-トリエチルアニリン、3, 4
、5-トリエチルアニリン、2, 3, 4, 5-テトラエチルアニリン、2, 3, 4, 6
-テトラエチルアニリン、2, 3, 5, 6-テトラエチルアニリン、ペンタエチルアニ
25 リンなどをあげることができる。また、これらのアニリン化合物のエチルをn-プロピ
ル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、
ネオペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラ
デシルなどに変更したアニリン化合物などがあげられる。

また、アニリン化合物としては、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、3, 4, 5-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-(トリフルオロメチル)アニリン、3-(トリフルオロメチル)アニリン、4-(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリ(トリフルオロメチル)アニリン、3, 4, 5-トリ(トリフルオロメチル)アニリンなどをあげることができる。また、これらのアニリン化合物のフルオロをクロロ、ブロモ、ヨードなどに変更したアニリン化合物をあげることができる。

- 成分(b3)の一般式(5)で表される化合物として好ましくは、水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソブチルアミン、n-オクチルアミン、アニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、ナフチルアミン、アントラセニルアミン、ベンジルアミン、トリフルオロメチルアミン、ペンタフルオロエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロペンチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロドデシルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、パーフルオロエイコシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、3, 4, 5-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-(トリフルオロメチル)アニリン、3-(トリフルオロメチル)アニリン、4-(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)アニリン、または3, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)アニリンであり、特に好ましくは、水、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、3, 4, 5-トリフルオ

ロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-（トリフルオロメチル）アニリン、3-（トリフルオロメチル）アニリン、4-（トリフルオロメチル）アニリン、2, 6-ビス（トリフルオロメチル）アニリン、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）アニリン、2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）アニリン、または3, 4, 5-トリス（トリフルオロメチル）アニリンであり、もっとも好ましくは水またはペンタフルオロアニリンである。

成分（B）は、成分（b 1）、成分（b 2）および成分（b 3）を接触させて形成されるものである。成分（b 1）、成分（b 2）および成分（b 3）の接触順序としては、次の順序があげられる。

10 〔1〕 成分（b 1）と成分（b 2）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 3）とが接触される。

〔2〕 成分（b 1）と成分（b 3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 2）とが接触される。

15 〔3〕 成分（b 2）と成分（b 3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 1）とが接触される。

成分（b 1）、成分（b 2）および成分（b 3）との接触は、不活性気体雰囲気下で実施されることが好ましい。接触温度は、通常-100～300℃であり、好ましくは-80～200℃である。接触時間は、通常1分間～200時間であり、好ましくは10分間～100時間である。また、接触には溶媒が用いられていてもよく、用いられることなくこれらの化合物が直接接触されていてもよい。

20 溶媒が使用される場合、成分（b 1）、成分（b 2）および成分（b 3）、およびそれらの接触物と反応しないものが用いられる。しかしながら、上述のように、段階的に各成分が接触される場合には、ある段階においてある成分と反応する溶媒であっても、該溶媒が他の段階において各成分と反応しない溶媒であれば、該溶媒は他の段階で用いられることができる。つまり、各段階における溶媒は相互に、同じかまたは異なる。該溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の非極性溶媒；ハロゲン化物溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、カルボニル系溶媒、リン酸誘導体、ニトリル系溶媒、ニトロ化合物、アミン系溶媒、硫黄化合物等

の極性溶媒をあげることができる。具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、ジフルオロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromobenゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化物溶媒；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶媒；フェノール、p-クレゾール等のフェノール系溶媒；アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のカルボニル系溶媒；ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリエチル等のリン酸誘導体；アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；ピリジン、ピペリジン、モルホリン等のアミン系溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物をあげることができる。

成分(b 1)の使用量1モルあたりの成分(b 2)および成分(b 3)の使用量としては、下記の関係式(I I)を満足することが好ましい。

$$|M^3 \text{の原子価} - \text{成分(b 2)のモル量} - 2 \times \text{成分(b 3)のモル量}| \leq 1 \quad (\text{I I})$$

また、成分(b 1)の使用量1モルあたりの成分(b 2)の使用量は、好ましくは0.01~1.99モルであり、より好ましくは0.1~1.8モルであり、更に好ましく

は0.2～1.5モルであり、最も好ましくは0.3～1モルである。成分(b1)の使用量1モルあたりの成分(b3)の好ましい使用量、より好ましい使用量、更に好ましい使用量、最も好ましい使用量は、 M^3 の原子価、上記の成分(b1)の使用量1モルあたりの成分(b2)の使用量、および上記関係式(II)によってそれぞれ算出される。

成分(b1)および成分(b2)の使用量は、成分(B)に含まれる成分(b1)に由来する金属原子が、成分(B)1gあたりに含まれる金属原子のモル数として、好ましくは0.1mmol以上となる量であり、より好ましくは0.5～20mmolとなる量である。

10 反応をより速く進行させるため、上記のような接触の後に、より高い温度での加熱工程を付加してもよい。加熱工程では、より高温とするために、沸点の高い溶媒を使用することが好ましく、加熱工程を行う際に、接触で用いた溶媒を他のより沸点の高い溶媒に置き換えてもよい。

成分(B)は、このような接触の結果、原料である成分(b1)、成分(b2)および/または成分(b3)が未反応物として残存していてもよいが、予め未反応物を除去する洗浄処理を行った方が好ましい。その際の溶媒は、接触時の溶媒と同じでも異なってもよい。このような洗浄処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。接触温度は、通常-100～300℃であり、好ましくは-80～200℃である。接触時間は、通常1分間～200時間であり、好ましくは10分間～100時間である。

20 また、このような接触や洗浄処理の後、生成物から溶媒を留去し、その後0℃以上の温度で減圧下1時間～24時間乾燥を行うことが好ましい。より好ましくは0℃～200℃の温度で1時間～24時間であり、更に好ましくは10℃～200℃の温度で1時間～24時間であり、特に好ましくは10℃～160℃の温度で2時間～18時間であり、最も好ましくは15℃～160℃の温度で4時間～18時間である。

25 成分(B)として、好ましくは、上記成分(b1)と、上記成分(b2)と、上記成分(b3)と、下記成分(b4)とを接触させて形成される固体触媒成分である。

(b4)：粒子状担体

成分(b4)の粒子状担体としては、重合触媒調製用の溶媒あるいは重合溶媒に不溶

な固体状物質が好適に用いられ、多孔質の物質がより好適に用いられる。粒子状担体の役割については、例えば、「触媒化学 応用化学シリーズ6」等に記載されている。

成分 (b 4) の粒子状担体は、粒径の整ったものであることが好ましく、成分 (b 4) の粒子状担体の粒径の体積基準の幾何標準偏差は、好ましくは 2.5 以下であり、より好ましくは 2.0 以下であり、更に好ましくは 1.7 以下である。

成分 (b 4) の粒子状担体の平均粒子径は、通常 $1 \sim 5000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。細孔容量は、好ましくは 0.1 ml/g 以上であり、より好ましくは $0.3 \sim 10 \text{ ml/g}$ である。比表面積は、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

成分 (b 4) の粒子状担体の多孔質の物質としては、無機物質または有機ポリマーが好適に用いられ、無機物質がより好適に用いられる。

無機物質としては、無機酸化物、粘土、粘土鉱物などをあげることができる。また、これらを複数混合して用いてもよい。

無機酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 、ならびに、これら 2 種以上の混合物をあげることができる。これらの無機酸化物の中では、 SiO_2 および/または Al_2O_3 が好ましく、特に SiO_2 (シリカ) が好ましい。なお、上記無機酸化物は少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有してもよい。

また、無機酸化物には通常、表面に水酸基が生成し存在しているが、無機酸化物として、表面水酸基の活性水素を種々の置換基で置換した改質無機酸化物を使用してもよい。改質無機酸化物としては、例えば、トリメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン等のトリアルキルクロロシラン；トリフェニルクロロシラン等のトリアリールクロロシラン；ジメチルジクロロシラン等のジアルキルジクロロシラン；ジフェニルジクロロシラン等のジアリールジクロロシラン；メチルトリクロロシラン等のア

ルキルトリクロロシラン；フェニルトリクロロシラン等のアリールトリクロロシラン；
トリメチルメトキシシラン等のトリアルキルアルコキシシラン；トリフェニルメトキシ
シラン等のトリアリールアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン等のジアルキル
ジアルコキシシラン；ジフェニルジメトキシシラン等のジアリールジアルコキシシラン
5 ;メチルトリメトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン；フェニルトリメトキ
シシラン等のアリールトリアルコキシシラン；テトラメトキシシラン等のテトラアルコ
キシシラン；1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン等のアルキルジシラザ
ン；テトラクロロシラン；メタノール、エタノール等のアルコール；フェノール；ジブ
チルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム等のジア
10 ルキルマグネシウム；ブチルリチウム等のアルキルリチウム等と接触された無機酸化物
、トリアルキルアルミニウムとの接触後、ジエチルアミンおよびジフェニルアミン等の
ジアルキルアミン、メタノールおよびエタノール等のアルコール、フェノールと接触さ
れた無機酸化物をあげることができる。

また、無機酸化物は水酸基同士が水素結合することにより無機酸化物自体の強度が高
15 まっていることがある。その場合、仮に表面水酸基の活性水素全てについて種々の置換
基で置換してしまうと、粒子強度の低下等を招く場合がある。よって、無機酸化物の表
面水酸基の活性水素は必ずしも全て置換する必要はなく、表面水酸基の置換率は適宜決
めればよい。表面水酸基の置換率を変化させる方法は特に限定されない。該方法として
は、例えば、接触に使用する化合物の使用量を変化させる方法を例示することができる
20 。

粘土または粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、
アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、スメクタイト、モ
ンモリロナイト群、ヘクトライト、ラポナイト、サポナイト、バーミキュライト、リョ
クデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサ
25 イトなどをあげることができる。これらの中で好ましくは、スメクタイト、モンモリロ
ナイト、ヘクトライト、ラポナイト、サポナイトであり、更に好ましくはモンモリロナ
イト、ヘクトライトである。

無機物質としては、無機酸化物が好適に用いられる。無機物質は、乾燥し実質的に水

分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は、通常、目視で水分を確認できない無機物質について温度100～1,500℃で、好ましくは100～1,000℃で、さらに好ましくは200～800℃で実施される。加熱時間は、好ましくは10分間～50時間、より好ましくは1時間～30時間である。加熱乾燥の方法としては、加熱中に乾燥した不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン等）を一定の流速で流通させて乾燥する方法、減圧下で加熱減圧する方法等をあげることができる。

有機ポリマーとしては、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基を有する重合体が好ましい。

- 10 活性水素を有する官能基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、イミノ基、アミド基、ヒドラジド基、アミジノ基、ヒドロキシ基、ヒドロペルオキシ基、カルボキシル基、ホルミル基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、チオール基、チオホルミル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、インダゾリル基、カルバゾリル基等があげられる。好ましくは、1級アミノ基、2級アミノ基、イ
- 15 ミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシ基、ホルミル基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基である。特に好ましくは、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基またはヒドロキシ基である。なお、これらの基はハロゲン原子や炭素数1～20のヒドロカルビル基で置換されていてもよい。

- 非プロトン供与性のルイス塩基性官能基は、活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基であり、ピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基、ニトリル基、アジド基、N-置換イミノ基、N, N-置換アミノ基、N, N-置換アミノオキシ基、N, N, N-置換ヒドラジノ基、ニトロソ基、ニトロ基、ニトロオキシ基、フリル基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、N, N-置換カルバモイル基、チオアルコキシ基、置換スルフィニル基、
- 20 置換スルホニル基、置換スルホン酸基等があげられる。好ましくは、複素環基であり、さらに好ましくは、酸素原子および／または窒素原子を環内に有する芳香族複素環基である。特に好ましくは、ピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基であり、最も好ましくはピリジル基である。なお、これらの基はハロゲン原子や炭素

数1～20のハイドロカルビル基で置換されていてもよい。

有機ポリマーにおいて、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基の含有量は、有機ポリマーを構成する重合体単位グラムあたりの官能基のモル量として、好ましくは0.01～50 mmol/gであり、より好ましくは0.1
5 ～20 mmol/gである。

上記の活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基を有する重合体の製造方法としては、例えば、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基と1個以上の重合性不飽和基とを有するモノマーを単独重合させる方法、該モノマーと重合性不飽和基を有する他のモノマーとを共重合させる方法
10 法をあげることができる。このとき更に重合性不飽和基を2個以上有する架橋重合性モノマーをも一緒に共重合することが好ましい。

上記の重合性不飽和基としては、ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチン基等のアルキニル基等をあげることができる。

活性水素を有する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーとしては、ビ
15 ニル基含有1級アミン、ビニル基含有2級アミン、ビニル基含有アミド化合物、ビニル基含有ヒドロキシ化合物などをあげることができる。該モノマーの具体例としては、N-（1-エテニル）アミン、N-（2-プロペニル）アミン、N-（1-エテニル）-N-メチルアミン、N-（2-プロペニル）-N-メチルアミン、1-エテニルアミド、2-プロペニルアミド、N-メチル-（1-エテニル）アミド、N-メチル-（2-
20 プロペニル）アミド、ビニルアルコール、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オールなどがあげられる。

活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーとしては、ビニルピリジン、ビニル（N-置換）イミダゾール、ビニル（N-置換）インダゾールなどをあげることができる。

25 重合性不飽和基を有する他のモノマーとしては、例えば、エチレン、 α -オレフィン、芳香族ビニル化合物、環状オレフィンなどをあげることができる。該モノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。これらのモノマーは

2種以上を用いてもよい。好ましくは、エチレン、スチレンである。また、重合性不飽和基を2個以上有する架橋重合性モノマーとしては、ジビニルベンゼン等をあげることができる。

有機ポリマーは、乾燥され、実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥されたものが好ましい。加熱処理の温度は、目視で水分を確認できない有機ポリマーについては、通常30～400℃であり、好ましくは50～200℃であり、更に好ましくは70～150℃である。加熱時間は、好ましくは10分間～50時間であり、より好ましくは1時間～30時間である。加熱乾燥の方法としては、加熱中に、乾燥した不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン等）を一定の流速で流通させて乾燥する方法、減圧下で加熱乾燥する方法等をあげることができる。

成分（B）として、成分（b1）と、成分（b2）と、成分（b3）と、成分（b4）とを接触させて形成される固体触媒成分を用いる場合、成分（b1）、成分（b2）、成分（b3）および成分（b4）の接触順序としては、次の順序があげられる。

<1> 成分（b1）と成分（b2）とが接触され、該接触による接触物と成分（b3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b4）とが接触される。

<2> 成分（b1）と成分（b2）とが接触され、該接触による接触物と成分（b4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b3）とが接触される。

<3> 成分（b1）と成分（b3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b2）とが接触され、該接触による接触物と成分（b4）とが接触される。

<4> 成分（b1）と成分（b3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b2）とが接触される。

<5> 成分（b1）と成分（b4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b2）とが接触され、該接触による接触物と成分（b3）とが接触される。

<6> 成分（b1）と成分（b4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b2）とが接触される。

<7> 成分（b2）と成分（b3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b1）とが接触され、該接触による接触物と成分（b4）とが接触される。

<8> 成分（b2）と成分（b3）とが接触され、該接触による接触物と成分（b4）

）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 1）とが接触される。

< 9 > 成分（b 2）と成分（b 4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 1）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 3）とが接触される。

< 10 > 成分（b 2）と成分（b 4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 3

5 ）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 1）とが接触される。

< 11 > 成分（b 3）と成分（b 4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 1）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 2）とが接触される。

< 12 > 成分（b 3）と成分（b 4）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 2）とが接触され、該接触による接触物と成分（b 1）とが接触される。

10

成分（b 1）、成分（b 2）、成分（b 3）および成分（b 4）との接触は、不活性
気体雰囲気下で実施されることが好ましい。接触温度は、通常－100～300℃であ
り、好ましくは－80～200℃である。接触時間は、通常1分間～200時間であり
、好ましくは10分間～100時間である。また、接触には溶媒が用いられていてもよ
く、用いられることなくこれらの化合物が直接接触されていてもよい。

15

溶媒が使用される場合、成分（b 1）、成分（b 2）、成分（b 3）および成分（b
4）、およびそれらの接触物と反応しないものが用いられる。しかしながら、上述のよ
うに、段階的に各成分が接触される場合には、ある段階においてある成分と反応する溶
媒であっても、該溶媒が他の段階において各成分と反応しない溶媒であれば、該溶媒は
20 他の段階で用いられることができる。つまり、各段階における溶媒は相互に、同じかま
たは異なる。該溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の
非極性溶媒；ハロゲン化物溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶
媒、カルボニル系溶媒、リン酸誘導体、ニトリル系溶媒、ニトロ化合物、アミン系溶媒
、硫黄化合物等の極性溶媒をあげることができる。具体例としては、ブタン、ペンタン
25 、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2，2，4－トリメチルペンタン、シクロヘキサン
等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジ
クロロメタン、ジフルオロメタン、クロロホルム、1，2－ジクロロエタン、1，2－
ジブromoエタン、1，1，2－トリクロロ－1，2，2－トリフルオロエタン、テトラ

クロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化合物溶媒；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶媒；フェノール、*p*-クレゾール等のフェノール系溶媒；アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等のカルボニル系溶媒；ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリエチル等のリン酸誘導體；アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；ピリジン、ピペリジン、モルホリン等のアミン系溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物をあげることができる。

成分(b 1)、成分(b 2)および成分(b 3)とが接触されてなる接触物(c)と、成分(b 4)とが接触される場合、つまり上記の<1>、<3>、<7>の各方法において、接触物(c)を製造する場合の溶媒(s 1)としては、上記の脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒またはエーテル系溶媒が好ましい。

一方、接触物(c)と成分(b 4)とが接触される場合の溶媒(s 2)としては、極性溶媒が好ましい。溶媒の極性を表す指標としては、 E_T^N 値(C. Reichardt, "Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry", 2nd ed., VCH Verlag (1988).)等が知られており、 $0.8 \geq E_T^N \geq 0.1$ なる範囲を満足する溶媒が特に好ましい。

かかる極性溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロジフルオロメタンクロ

ロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 1, 2-トリクロ
ロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブ
モベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソ
5 ソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル
)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、メタノール、エタノール、1
-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル
1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアル
コール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-
10 エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、アセトン、エ
チルメチルケトン、シクロヘキサノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチ
レン、炭酸プロピレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミ
ド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリエチル
、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメ
15 タン、ニトロベンゼン、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ジメ
チルスルホキシド、スルホランなどをあげることができる。

溶媒(s 2)として更に好ましくは、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソ
プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、ア
ニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチ
20 ル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、メタノール、エタノール、
1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル
-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルア
ルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-
-エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールであり、特に
25 好ましくは、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、1, 4-
ジオキサン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-
プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-
-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノールであり、最も好ましくは、テトラヒド

ロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールである。

前記溶媒（s 2）としては、これら極性溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒が用いられることができる。炭化水素溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒として例示した化合物が用いられる。極性溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒としては、例

5 えば、ヘキサン／メタノール混合溶媒、ヘキサン／エタノール混合溶媒、ヘキサン／1-プロパノール混合溶媒、ヘキサン／2-プロパノール混合溶媒、ヘプタン／メタノール混合溶媒、ヘプタン／エタノール混合溶媒、ヘプタン／1-プロパノール混合溶媒、ヘプタン／2-プロパノール混合溶媒、トルエン／メタノール混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒、トルエン／1-プロパノール混合溶媒、トルエン／2-プロパノール混合溶媒、キシレン／メタノール混合溶媒、キシレン／エタノール混合溶媒、キシレン／1-プロパノール混合溶媒、キシレン／2-プロパノール混合溶媒などをあげることができる。好ましくは、ヘキサン／メタノール混合溶媒、ヘキサン／エタノール混合溶媒、ヘプタン／メタノール混合溶媒、ヘプタン／エタノール混合溶媒、トルエン／メタノール混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒、キシレン／メタノール混合溶媒、
10 キシレン／エタノール混合溶媒である。更に好ましくは、ヘキサン／メタノール混合溶媒、ヘキサン／エタノール混合溶媒、トルエン／メタノール混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒である。最も好ましくはトルエン／エタノール混合溶媒である。また、トルエン／エタノール混合溶媒における、エタノール分率の好ましい範囲は10～50体積%であり、更に好ましくは15～30体積%である。

20 成分（b 1）、成分（b 2）および成分（b 3）を接触させて形成される接触物（c）と、成分（b 4）とが接触される場合、つまり上記の<1>、<3>、<7>の各方法において、溶媒（s 1）および溶媒（s 2）として、共に炭化水素溶媒を用いることもできる。この場合、成分（b 1）、成分（b 2）および成分（b 3）が接触された後、得られた接触物（c）と成分（b 4）とが接触されるまでの時間は短い方が好ましい。
25 。時間として好ましくは0～5時間であり、更に好ましくは0～3時間であり、最も好ましくは0～1時間である。また、接触物（c）と成分（b 4）とが接触される温度は、通常-100℃～40℃であり、好ましくは-20℃～20℃であり、最も好ましくは-10℃～10℃である。

上記の<2>、<5>、<6>、<8>、<9>、<10>、<11>、<12>の場合、上記の非極性溶媒、極性溶媒いずれも使用されることができる。好ましくは、非極性溶媒である。なぜならば、成分(b1)と成分(b3)との接触物や、成分(b1)と成分(b2)との接触物と成分(b3)とが接触されてなる接触物は、一般的に非極性溶媒に対し溶解性が低いので、これら接触物が生成する時に反応系内に成分(b4)が存在する場合、該接触物が成分(b4)の表面に析出し、より固定化されやすい、と考えられるからである。

反応をより速く進行させるため、上記のような接触の後に、より高い温度での加熱工程を付加してもよい。加熱工程では、より高温とするために、沸点の高い溶媒を使用することが好ましく、加熱工程を行う際に、接触で用いた溶媒を他のより沸点の高い溶媒に置き換えてもよい。

成分(B)は、このような接触の結果、原料である成分(b1)、成分(b2)、成分(b3)および／または成分(b4)が未反応物として残存していてもよいが、予め未反応物を除去する洗浄処理を行った方が好ましい。その際の溶媒は、接触時の溶媒と同じでも異なってもよい。このような洗浄処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。接触温度は、通常-100~300℃であり、好ましくは-80~200℃である。接触時間は、通常1分間~200時間であり、好ましくは10分間~100時間である。

また、このような接触や洗浄処理の後、生成物から溶媒を留去し、その後0℃以上の温度で減圧下1時間~24時間乾燥を行うことが好ましい。より好ましくは0℃~200℃の温度で1時間~24時間であり、更に好ましくは10℃~200℃の温度で1時間~24時間であり、特に好ましくは10℃~160℃の温度で2時間~18時間であり、最も好ましくは15℃~160℃の温度で4時間~18時間である。

成分(C)の有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド、アルキル(ジアルコキシ)アルミニウム、ジアルキル(アルコキシ)アルミニウム、アルキル(ジアリールオキシ)アルミニウム、ジアルキル(アリールオキシ)アルミニウム等があげられる。

トリアルキルアルミニウムとしては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*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-*n*-オクチルア
ルミニウム等があげられ、ジアルキルアルミニウムクロライドとしては、例えば、ジメ
5 チルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-*n*-プロピルア
ルミニウムクロライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミ
ニウムクロライド、ジ-*n*-ヘキシルアルミニウムクロライド等があげられ、アルキル
アルミニウムジクロライドとしては、例えば、メチルアルミニウムジクロライド、エチ
ルアルミニウムジクロライド、*n*-プロピルアルミニウムジクロライド、*n*-ブチルア
10 ルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、*n*-ヘキシルアルミ
ニウムジクロライド等があげられ、ジアルキルアルミニウムハイドライドとしては、例
えば、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジ-
n-プロピルアルミニウムハイドライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムハイドライド、
ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-*n*-ヘキシルアルミニウムハイドライド
15 等があげられ、アルキル（ジアルコキシ）アルミニウムとしては、例えば、メチル（ジ
メトキシ）アルミニウム、メチル（ジエトキシ）アルミニウム、メチル（ジ-*t e r t*
-ブトキシ）アルミニウム等があげられ、ジアルキル（アルコキシ）アルミニウムとし
ては、例えば、ジメチル（メトキシ）アルミニウム、ジメチル（エトキシ）アルミニウ
ム、メチル（*t e r t*-ブトキシ）アルミニウム等があげられ、アルキル（ジアリール
20 オキシ）アルミニウムとしては、例えば、メチル（ジフェノキシ）アルミニウム、メチ
ルビス（2, 6-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2, 6-ジ
フェニルフェノキシ）アルミニウム等があげられ、ジアルキル（アリールオキシ）アル
ミニウムとしては、例えば、ジメチル（フェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2, 6
-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2, 6-ジフェニルフェノキ
25 シ）アルミニウム等があげられる。

これらの有機アルミニウム化合物は、一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせ
て用いてもよい。

有機アルミニウム化合物として好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より

好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ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-*n*-オクチルアルミニウムであり、更に好ましくは、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である。

5 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いるエチレンと α -オレフィンとの共重合用触媒は、成分(A1)と、成分(A2)と、成分(B)と、成分(C)とを接触させて形成されるエチレンと α -オレフィンとの共重合用触媒であって、該接触において、成分(A1)と成分(A2)とのモル比((A1)/(A2))としては、1~90であり、成分(B)と、成分(C)の接触量は任意である。

10 成分(A1)と、成分(A2)と、成分(B)、成分(C)との接触において、成分(A1)と成分(A2)とのモル比((A1)/(A2))として、好ましくは、5~80であり、より好ましくは、10~70であり、更に好ましくは、20~70であり、特に好ましくは、30~70である。

成分(A1)と成分(A2)の合計の使用量は、成分(B)1gあたり、好ましくは
15 、1~10000 $\mu\text{mol/g}$ であり、より好ましくは、10~1000 $\mu\text{mol/g}$ であり、更に好ましくは、20~500 $\mu\text{mol/g}$ である。

成分(C)の使用量は、成分(A1)と成分(A2)の合計のモル数1モルあたりの有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子のモル数として、好ましくは、0.1~1000であり、より好ましくは、0.5~500であり、更に好ましくは、1~100
20 である。

また、重合用触媒の調製において、成分(A1)、成分(A2)、成分(B)および成分(C)に加え、電子供与性化合物(成分(D))を接触させてもよい。電子供与性化合物の使用量は、成分(A1)と成分(A2)の合計のモル数1モルあたりの電子供与性化合物のモル数として、好ましくは0.01~100であり、より好ましくは0.1~50であり、更に好ましくは0.25~5である。
25

電子供与性化合物としては、トリエチルアミン、トリノルマルオクチルアミンをあげることができる。

成分(A1)と成分(A2)と成分(B)と、成分(C)と、必要に応じて、成分(

D) との接触は、不活性気体雰囲気下で実施されることが好ましい。接触温度は通常 $-100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。接触時間は通常 1 分間 ~ 200 時間であり、好ましくは 30 分間 ~ 100 時間である。また、接触は、各成分が重合反応槽に別々に投入されて、重合反応器内で行われてもよい。

- 5 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記エチレンと α -オレフィンとの共重合用触媒の存在下、エチレンと α -オレフィンとを共重合することによって得られる。

重合方法としては、気相重合法、スラリー重合法、バルク重合法などがあげられる。好ましくは、気相重合法であり、より好ましくは連続気相重合法である。該重合法に用
10 いられる気相重合反応装置としては、通常、流動層型反応槽を有する装置であり、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽を有する装置である。反応槽内に攪拌翼が設置されていてもよい。

重合用触媒、各触媒成分を重合反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分
15 を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。

エチレンと α -オレフィンとを気相重合する場合、重合温度としては、通常、エチレン- α -オレフィン重合体が溶融する温度未満であり、好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。重合反応槽には、不活性ガスを導入してもよく、分子量調節剤として水素を導入してもよい。また、有機アルミニウム化合物、電子
20 供与性化合物を導入してもよい。

本発明のエチレン- α -オレフィン重合体を製造する際は、成分 (A1) と成分 (A2) と成分 (B) と、成分 (C) と、必要に応じて、電子供与性化合物とを用いて、少量のエチレンと α -オレフィンとを重合 (以下、予備重合と称する。) して得られた予
25 備重合固体成分を、重合触媒成分または重合触媒として用いて、エチレンと α -オレフィンとを重合する方法が好ましい。

予備重合で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、シクロペンテ

ン、シクロヘキセンなどをあげることができる。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。好ましくは、エチレンのみ、あるいはエチレンと α -オレフィンとを併用して、更に好ましくは、エチレンのみ、あるいは1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとエチレンとを併用して用いられる。

予備重合固体成分中の予備重合された重合体の含有量は、成分(B) 1 g 当たり、好ましくは0.01~1000 g であり、より好ましくは0.05~500 g であり、更に好ましくは0.1~200 g である。

予備重合方法としては、連続重合法でもバッチ重合法でもよく、例えば、バッチ式スラリー重合法、連続式スラリー重合法、連続気相重合法である。予備重合を行う重合反応槽に、成分(A1)と成分(A2)と成分(B)と、成分(C)と、必要に応じて、電子供与性化合物とを投入する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で投入する方法、各成分を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で投入する方法が用いられる。

予備重合をスラリー重合法で行う場合、溶媒としては、通常、飽和脂肪族炭化水素化合物が用いられ、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等があげられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。飽和脂肪族炭化水素化合物としては、常圧における沸点が100℃以下のものが好ましく、常圧における沸点が90℃以下のものがより好ましく、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサンが更に好ましい。

また、予備重合をスラリー重合法で行う場合、スラリー濃度としては、溶媒1リットル当たりの成分(B)の量が、通常0.1~600 g であり、好ましくは0.5~300 g である。予備重合温度は、通常-20~100℃であり、好ましくは0~80℃である。予備重合中、重合温度は適宜変更してもよいが、予備重合を開始する温度は、45℃以下とすることが好ましく、40℃以下とすることが好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィン類の分圧は、通常0.001~2 MPa であり、好ましくは0.01~1 MPa である。予備重合時間は、通常2分間~15時間である。

予備重合された予備重合固体触媒成分を重合反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。

- 5 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、必要に応じて、公知の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等があげられる。

- また、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体以外の他の熱可塑性樹脂をブレンドして熱可塑性樹脂組成物とすることもできる。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート等の非結晶性熱可塑性樹脂、ポリ塩化ビニル等があげられる。
- 10

- ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリヘキセン等があげられる。
- 15

ポリアミドとしては、例えば、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン46等の脂肪族アミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミド等が挙げられる。

- 20 ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート等が挙げられる。

- ポリアセタールとしては、例えば、ポリホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒド等があげられる。
- 25

ポリスチレンとしては、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

。

ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

- 5 ポリカーボネートとしては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン等から得られるポリマーが挙げられる。

- 10 ポリフェニレンオキシドとしては、例えば、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンオキシド）等が挙げられる。

ポリアクリレートとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート等が挙げられる。

- 15 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、公知の成形加工方法、例えば、インフレーションフィルム成形加工法、Tダイフィルム成形加工法、ラミネーションフィルム成形加工法などの押出成形法、射出成形法、圧縮成形法などが用いられ、押出成形法が好適に用いられる。

- 20 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、種々の形態に成形して用いられる。成形品の形態は特に限定されないが、フィルム、シート、容器（トレイ、ボトルなど）などに用いられる。該成形品は、食品包装材；医薬品包装材；半導体製品などの包装に用いる電子部品包装材；表面保護材などの用途にも好適に用いられる。

実施例

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例での物性は、次の方法に従って測定した。

(1) 密度 (d 、単位： Kg/m^3)

- 25 JIS K 7112-1980のうち、A法に規定された方法に従って測定した。なお、試料には、JIS K 6760-1995に記載のアニーリングを行った。

(2) 短鎖分岐数 (N_{SCB} 、単位： $1/1000C$)

赤外分光光度計（日本分光工業社製 FT-IR 7300）を用い、エチレンと α -

オレフィンの特性吸収より検量線を用いて炭素原子1000個当たりの短鎖分岐数(N_{SCB})を求めた。この N_{SCB} 値は、エチレンと α -オレフィンとの共重合体における α -オレフィンに由来する単量体単位の含有量を表す。

(3) メルトフローレート (MFR、単位: g/10分)

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

(4) スウェル比 (SR)

- (3) のメルトフローレートの測定において、温度190℃、荷重21.18Nの条件で、オリフィスから15~20mm程度の長さで押出したエチレン- α -オレフィン
10 共重合体のストランドを、空气中で冷却し、固体状のストランドを得た。次に、該ストランドの押出し上流側先端から約5mmの位置でのストランドの直径D (単位: mm)を測定し、その直径Dをオリフィス径2.095mm (D_0) で除した値 (D/D_0) を算出し、スウェル比とした。

(5) 分子量分布 (M_w/M_n)

- 15 ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法を用いて、下記の条件(1)~(8)により、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を測定し、 M_w/M_n を求めた。クロマトグラム上のベースラインは、試料溶出ピークが出現するよりも十分に保持時間が短い安定した水平な領域の点と、溶媒溶出ピークが観測されたよりも十分に保持時間が長い安定した水平な領域の点とを結んでできる直線とした。

- 20 (1) 装置: Waters製Waters150C
(2) 分離カラム: TOSOH TSKgelGMH6-HT
(3) 測定温度: 140℃
(4) キャリア: オルトジクロロベンゼン
(5) 流量: 1.0mL/分
25 (6) 注入量: 500 μ L
(7) 検出器: 示差屈折
(8) 分子量標準物質: 標準ポリスチレン
(6) 溶融張力 (MT、単位: cN)

東洋精機製作所製メルトテンションテスターを用い、 190°C の温度および $0.32\text{ g}/\text{分}$ の押出速度で、直径 2.095 mm 、長さ 8 mm のオリフィスからエチレン- α -オレフィン共重合体を熔融押出し、該押出された熔融したエチレン- α -オレフィン共重合体を引取ロールにより 6.3 (m/分) の引取上昇速度でフィラメント状に引
 5 取り、引取る際の張力を測定した。引取開始からフィラメント状のエチレン- α -オレフィン共重合体が切断するまでの間の最大張力をメルトテンションとした。

(7) g^*

前記式 (I) によって g^* を求めた。

なお、 $[\eta]$ は、エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度 (η_{rel}) を、熱
 10 劣化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン (BHT) を5重量%含むテトラリン 100 ml に、エチレン- α -オレフィン共重合体 100 mg を 135°C で溶解してサンプル溶液を調製し、ウベローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液と熱劣化防止剤として
 BHTを0.5重量%のみを含むテトラリンからなるブランク溶液との降下時間から算
 出し、式 (I-I) によって求め、 $[\eta]_{GPC}$ は、(5) のエチレン- α -オレフィン
 15 共重合体の分子量分布の測定から、式 (I-II) によって求め、 g_{SCB}^* は、(2)
 のエチレン- α -オレフィン共重合体の短鎖分岐数の測定から式 (I-III) によっ
 て求めた。

(8) 衝撃強度 (単位: kJ/m^2)

ASTM D1822-68に従って測定した。

20

実施例 1

(1) 固体触媒成分 (B) の調製

窒素置換した攪拌機を備えた反応器に、窒素流通下で 300°C において加熱処理した
 シリカ (デビソン社製 Syl o p o l 948) 2.8 kg とトルエン 24 kg とを入
 25 れて、攪拌した。その後、 5°C に冷却した後、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチル
 ジシラザン 0.9 kg とトルエン 1.4 kg との混合溶液を反応器の温度を 5°C に保ち
 ながら30分間で滴下した。滴下終了後、 5°C で1時間攪拌し、次に 95°C に昇温し、
 95°C で3時間攪拌し、ろ過した。得られた固体生成物をトルエン 20.8 kg で6回

、洗浄を行った。その後、トルエン 7.1 kg を加えスラリーとし、一晩静置した。

上記で得られたスラリーに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液（ジエチル亜鉛濃度：50 重量%）1.73 kg とヘキサン 1.02 kg とを投入し、撹拌した。その後、5℃に冷却した後、3, 4, 5-トリフルオロフェノール 0.78 kg とトルエン 1.44 kg 5 g との混合溶液を、反応器の温度を 5℃に保ちながら 60 分間で滴下した。滴下終了後、5℃で 1 時間撹拌し、次に 40℃に昇温し、40℃で 1 時間撹拌した。その後、22℃に冷却し、H₂O 0.11 kg を反応器の温度を 22℃に保ちながら 1.5 時間で滴下した。滴下終了後、22℃で 1.5 時間撹拌し、次に 40℃に昇温し、40℃で 2 時間撹拌し、更に 80℃に昇温し、80℃で 2 時間撹拌した。撹拌後、室温にて、残量 1 10 6 L まで上澄み液を抜き出し、トルエン 11.6 kg を投入し、次に、95℃に昇温し、4 時間撹拌した。撹拌後、室温にて、上澄み液を抜き出し、固体生成物を得た。得られた固体生成物をトルエン 20.8 kg で 4 回、ヘキサン 24 リットルで 3 回、洗浄を行った。その後、乾燥することにより、固体触媒成分（B）を得た。

（2）重合

15 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの撹拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.01 MPa になるように加え、1-ブテンを 30 g、重合溶媒としてブタンを 720 g 仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.36 mol%、1-ブテン=1.58 mol% 20 1%であった。これに、有機アルミニウム化合物（C）として濃度を 1 mol/l に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を 10 μmol/ml に調整したジメチルシランジイルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド〔成分（A1）に相当〕のトルエン溶液 1.5 ml と濃度を 2 μmol/ml に調整したラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジ 25 フェノキシド〔成分（A2）に相当〕のトルエン溶液 0.25 ml を投入し、続いて上記（1）で得られた固体触媒成分（B）148.8 mg を投入した。重合中は全圧を一定に維持するように、エチレンガスを連続的に供給しながら、70℃で 60 分間重合した。その後、ブタン、エチレン、水素をパージして、エチレン-1-ブテン共重合体

188 gを得た。得られた共重合体を、全て均一になるようにロール（日新化学株式会社製 テストロール HR-20F型）で混練した後、物性の評価を行なった。混練条件は前ロール温度150℃、後ロール温度160℃、ロールギャップ5 mm、混練時間5 min（サンプル溶融後）とした。混練して得られた共重合体の物性を表1に示した。

実施例2

（1）重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.005 MPaになるように加え、1-ブテンを30 g、重合溶媒としてブタンを720 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.15 mol%、1-ブテン=1.57 mol%であった。これに、有機アルミニウム化合物（C）として濃度を1 mol/lに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を10 μmol/mlに調整したジメチルシランジイルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド〔成分（A1）に相当〕のトルエン溶液1.5 mlと濃度を2 μmol/mlに調整したラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジフェノキシド〔成分（A2）に相当〕のトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて上記実施例1（1）で得られた固体触媒成分（B）156.6 mgを投入した。重合中は全圧を一定に維持するように、エチレンガスを連続的に供給しながら、70℃で60分間重合した。その後、ブタン、エチレン、水素をパージして、エチレン-1-ブテン共重合体278 gを得た。固体触媒成分1 g当たりの1時間当たりの重合活性は、1780 g/g 固体触媒成分・hであった。得られた共重合体を、全て均一になるようにロール（日新化学株式会社製 テストロール HR-20F型）で混練した後、物性の評価を行なった。混練条件は前ロール温度150℃、後ロール温度160℃、ロールギャップ5 mm、混練時間5 min（サンプル溶融後）とした。混練して得られた共重合体の物性を表1に示した。

比較例 1

(1) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.025 MPa になるように加え、1-ブテンを 55 g、重合溶媒としてブタンを 695 g 仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=1.10 mol%、1-ブテン=2.96 mol%であった。これに、有機アルミニウム化合物 (C) として濃度を 1 mol/l に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を 2 μ mol/ml に調整したラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.25 ml を投入し、続いて上記実施例 1 (1) で得られた固体触媒成分 (B) 3.4 mg を投入した。重合中は全圧、およびガス中の水素濃度を一定に維持するように、エチレン/水素混合ガス (水素=0.32 mol%) を連続的に供給しながら、70℃で 60 分間重合した。その後、ブタン、エチレン、水素をパージして、エチレン-1-ブテン共重合体 65 g を得た。固体触媒成分 1 g 当たりの 1 時間当たりの重合活性は、19100 g/g 固体触媒成分 $\cdot$ h であった。得られた共重合体を、全て均一になるようにロール (日新化学株式会社製 テストロール HR-20F 型) で混練した後、物性の評価を行なった。混練条件は前ロール温度 150℃、後ロール温度 160℃、ロールギャップ 5 mm、混練時間 5 min (サンプル溶融後) とした。混練して得られた共重合体の物性を表 1 に示した。

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
密度	kg/m ³	930	932	921
MFR	g/10分	0.99	0.05	0.46
SR	—	1.13	1.10	1.32
N _{SCB}	1/1000C	10.6	8.7	15.7
分子量分布 M _w /M _n	—	7.9	5.6	5.6
MT	cN	6.9	22.2	—
g*	—	0.69	0.64	0.78
衝撃強度		150	145	163

5 産業上の利用可能性

本発明により、熔融張力、押出し成形時の押出負荷、および機械強度のバランスに優れるエチレン- α -オレフィン共重合体、及び該共重合体を押出成形して得られる成形体を提供することができる。

請求の範囲

1. エチレンに基づく単量体単位と炭素数3～20の α -オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度(d)が860～950 kg/m³であり、メルトフローレート (MFR) が0.05～100 g/10分であり、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2～10であり、スウェル比(SR)が1.35未満であり、下記式(I)で定義されるg*が0.50～0.75であるエチレン- α -オレフィン共重合体。

$$g^* = [\eta] / ([\eta]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

10 [式中、 $[\eta]$ は、エチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度(単位: dl/g)を表し、下記式(I-I)によって定義され、 $[\eta]_{GPC}$ は、下記式(I-II)によって定義され、 g_{SCB}^* は、下記式(I-III)によって定義される。

$$[\eta] = 23.3 \times \log(\eta_{rel}) \quad (I-I)$$

(式中、 η_{rel} は、エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度を表す。)

$$15 \quad [\eta]_{GPC} = 0.00046 \times M_v^{0.725} \quad (I-II)$$

(式中、 M_v は、エチレン- α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量を表す。)

$$g_{SCB}^* = (1-A)^{1.725} \quad (I-III)$$

(式中、Aは、エチレン- α -オレフィン共重合体中の短鎖分岐の含量測定から求めることができる。)]

20 2. 請求項1に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体を押出成形して得られる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F210/02(2006.01) i, C08F4/6592(2006.01) n

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)

C08F210/02, C08F4/6592

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
P, A	JP 2009-173896 A (Japan Polyethylene Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2008-248088 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2008-239954 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text & US 2010/0029868 A & WO 2008/105546 A1 & DE 112008000517 T & CN 101622280 A	1, 2

☒ 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
30 August, 2010 (30.08.10)Date of mailing of the international search report
07 September, 2010 (07.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-321991 A (Tosoh Corp.), 30 November 2006 (30.11.2006), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2006-274161 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-281676 A (Tosoh Corp.), 13 October 2005 (13.10.2005), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 08-311260 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 26 November 1996 (26.11.1996), entire text & US 5798427 A & EP 743327 A2 & DE 69612424 T & CA 2176767 A & TW 426690 B & KR 10-0267629 B & CN 1141306 A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08F210/02 (2006.01)i, C08F4/6592 (2006.01)n

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. C08F210/02, C08F4/6592

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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2009-173896 A（日本ポリエチレン株式会社）2009.08.06, 全文（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2008-248088 A（住友化学株式会社）2008.10.16, 全文（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2008-239954 A（住友化学株式会社）2008.10.09, 全文 & US 2010/0029868 A & WO 2008/105546 A1 & DE 112008000517 T & CN 101622280 A	1, 2

☒ 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

3 0 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

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）

中島 芳人

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

4 J

3 2 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-321991 A (東ソー株式会社) 2006. 11. 30, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2006-274161 A (住友化学株式会社) 2006. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-281676 A (東ソー株式会社) 2005. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 08-311260 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・テクノロジー・コーポレーション) 1996. 11. 26, 全文 & US 5798427 A & EP 743327 A2 & DE 69612424 T & CA 2176767 A & TW 426690 B & KR 10-0267629 B & CN 1141306 A	1, 2