

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4133734号
(P4133734)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 7 F 17/00 (2006.01)

C O 7 F 17/00

C O 8 F 4/64 (2006.01)

C O 8 F 4/64

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 18 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2003-364213 (P2003-364213)
(22) 出願日 平成15年10月24日(2003.10.24)
(65) 公開番号 特開2004-161760 (P2004-161760A)
(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)
審査請求日 平成17年1月26日(2005.1.26)
(31) 優先権主張番号 特願2002-311451 (P2002-311451)
(32) 優先日 平成14年10月25日(2002.10.25)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 303060664
日本ポリエチレン株式会社
東京都港区芝四丁目14番1号
(74) 代理人 100083035
弁理士 前島 肇
(72) 発明者 関 隆史
神奈川県横浜市磯子区汐見台2-3-1
日石汐見台アパート2307-722
(72) 発明者 清水 浩之
東京都品川区平塚3-8-4
(72) 発明者 高橋 保
北海道札幌市中央区南十三条西2丁目1
番3-404号
(72) 発明者 中島 清彦
愛知県岡崎市羽根町大池95-301
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一般式(1)に示す構造を有する新規な遷移金属化合物(1)。

$(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)(C_5R^6R^7R^8R^9R^{10})(C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15})M^1H$

・・・式(1)

[式中、 $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $C_5R^6R^7R^8R^9R^{10}$ および $C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、あるいは R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^1 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

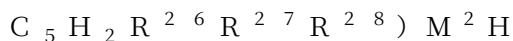
【請求項2】

以下の一般式(2)に示す構造を有する請求項1記載の遷移金属化合物。

$(C_5R^1R^6R^{17}R^{18}R^{19}R^{20})(C_5R^2R^1R^2R^3R^4R^5)($

10

20



・・・式(2)

[式中、 $C_5H_2R^{16}R^{17}R^{18}R^{19}R^{20}$ 、 $C_5H_2R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}$ 、および $C_5H_2R^{26}R^{27}R^{28}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、あるいは R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、あるいは R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^2 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

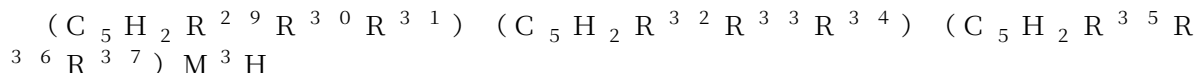
10

【請求項3】

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、が1位、2位、3位の隣り合う炭素に結合した請求項2に記載の遷移金属化合物。

【請求項4】

以下の一般式(3)に示す構造を有する請求項1記載の遷移金属化合物。



20

・・・式(3)

[式中、 $(C_5H_2R^{29}R^{30}R^{31})$ 、 $(C_5H_2R^{32}R^{33}R^{34})$ 、および $(C_5H_2R^{35}R^{36}R^{37})$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、あるいは R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、あるいは R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^3 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

30

【請求項5】

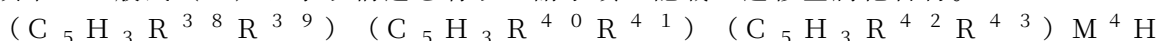
R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、あるいは R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、あるいは R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} が1位、2位、3位の隣り合う炭素に結合した請求項4に記載の遷移金属化合物。

【請求項6】

3つの置換シクロペンタジエニル基、 $(C_5H_2R^{29}R^{30}R^{31})$ 、 $(C_5H_2R^{32}R^{33}R^{34})$ 、および $(C_5H_2R^{35}R^{36}R^{37})$ が、同一の構造である請求項5に記載の遷移金属化合物。

【請求項7】

以下の一般式(4)に示す構造を有する請求項1記載の遷移金属化合物。



・・・式(4)

[式中、 $(C_5H_3R^{38}R^{39})$ 、 $(C_5H_3R^{40}R^{41})$ 、および $(C_5H_3R^{42}R^{43})$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{38} 、 R^{39} 、あるいは R^{40} 、 R^{41} 、あるいは R^{42} 、 R^{43} は、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} の少

40

50

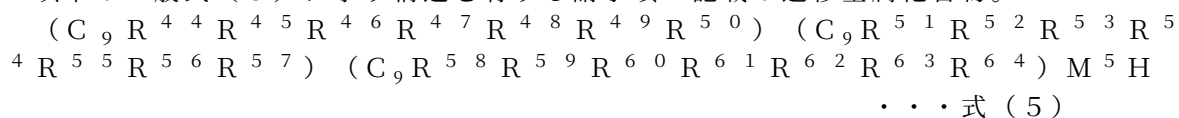
なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^4 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【請求項8】

3つの置換シクロペンタジエニル基、 $(C_5H_3R^{38}R^{39})$ 、 $(C_5H_3R^{40}R^{41})$ 、および $(C_5H_3R^{42}R^{43})$ が、同一の構造である請求項7に記載の遷移金属化合物。

【請求項9】

以下の一般式(5)に示す構造を有する請求項1記載の遷移金属化合物。

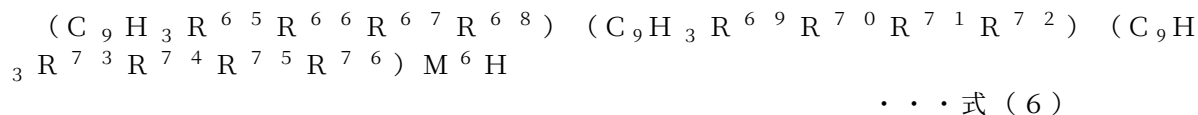


10

[式中、 $(C_9R^{44}R^{45}R^{46}R^{47}R^{48}R^{49}R^{50})$ 、 $(C_9R^{51}R^{52}R^{53}R^{54}R^{55}R^{56}R^{57})$ 、および $(C_9R^{58}R^{59}R^{60}R^{61}R^{62}R^{63}R^{64})$ はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、 $R^{44} \sim R^{64}$ は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち $R^{44} \sim R^{50}$ 、あるいは $R^{51} \sim R^{57}$ 、あるいは $R^{58} \sim R^{64}$ はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。 M^5 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【請求項10】

以下の一般式(6)に示す構造を有する請求項1記載の遷移金属化合物。



20

[式中、 $(C_9H_3R^{65}R^{66}R^{67}R^{68})$ 、 $(C_9H_3R^{69}R^{70}R^{71}R^{72})$ および $(C_9H_3R^{73}R^{74}R^{75}R^{76})$ はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、 $R^{65} \sim R^{76}$ は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち $R^{65} \sim R^{68}$ 、および $R^{69} \sim R^{72}$ 、および $R^{73} \sim R^{76}$ はそれぞれのインデニル基の4位、5位、6位、7位(六員環部)に結合し、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。 M^6 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

30

【請求項11】

3つの置換インデニル基、 $(C_9H_3R^{65}R^{66}R^{67}R^{68})$ 、 $(C_9H_3R^{69}R^{70}R^{71}R^{72})$ および $(C_9H_3R^{73}R^{74}R^{75}R^{76})$ が、同一の構造である請求項10に記載の遷移金属化合物。

【請求項12】

周期律表4族の遷移金属がZrである請求項1から11のいずれかに記載の遷移金属化合物。

【請求項13】

請求項1から12のいずれかに記載の遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および/または該遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物とからなるオレフィン重合用触媒。

40

【請求項14】

有機アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンである請求項13記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項15】

請求項13または14に記載の触媒が担体に担持された固体触媒であるオレフィン重合用触媒。

【請求項16】

請求項1から12のいずれかに記載の遷移金属化合物が層状珪酸塩に担持された固体触

50

媒であるオレフィン重合用触媒。

【請求項 17】

請求項 13 から 16 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合することからなるポリオレフィンの製造方法。

【請求項 18】

請求項 17 に記載のオレフィンの重合が、エチレンの単独重合またはエチレンと α -オレフィン共重合であるポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、新規な遷移金属化合物およびオレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

周期律表 4 族遷移金属化合物を中心金属とし、その配位子としてシクロペンタジエニル配位子、あるいは置換シクロペンタジエニル配位子を有する化合物が数多く合成され、有機合成反応に利用され、例えば重合触媒として数多く用いられていることは周知のとおりである（たとえば、SYNTHESIS, January 1988, 1-19、特開昭 58-19309 号公報などをあげることができる）。また、シクロペンタジエニル配位子に置換基を導入することでオレフィン共重合におけるポリマーの分子量や密度が変化するとされている（特公平 7-37488 号公報など）。

20

しかし、これらの遷移金属化合物の大部分はモノシクロペンタジエニル化合物、モノ置換シクロペンタジエニル化合物あるいはビスシクロペンタジエニル化合物、ビス置換シクロペンタジエニル化合物である。

ここで、これまでにいくつかのトリスシクロペンタジエニル化合物、トリス置換シクロペンタジエニル化合物が報告されている。たとえば、 Cp_3ZrCl (Bul. Chem. Soc. Fr., 1978, II-292)、 Cp_3ZrMe (Organometallics 1997, 16, 531)、 $(MeCp)_3ZrCl$ (Bul. Chem. Soc. Fr., 1978, II-292)、 $(Me_3SiCp)_3ZrCl$ (Acta. Cryst., 1995, C51, 10)、 Ind_3MCl ($M=Zr, Hf$) (J. Organomet. Chem., 1997, 544, 139) などが報告されているが、その数は少ない。

30

さらにトリスシクロペンタジエニルメタルヒドリド化合物、トリス置換シクロペンタジエニルメタルヒドリド化合物（メタルは 4 族遷移金属）については、これまで報告されているのは Cp_3ZrH のみである（IR 分析法と Raman 分析法による構造解析は J. Organomet. Chem., 1982, 235, 69 に記載され、X 線回折法による構造解析は Organometallics, 1999, 18, 3170 に記載されている）。この化合物の合成方法としては、 Cp_4Zr に $LiAlH_4$ を反応させる方法と Cp_4Zr に $t-BuLi$ を反応させる方法のみが知られている。これらの合成方法のほかにも Cp_3ZrCl と $LiAlH_4$ を反応させる方法や、 Cp_3ZrCl とアルキルリチウムを反応させる方法が考えられる。しかしこれらの方法では Cp 配位子がはずれるなどの副反応が生じ目的物を得ることが難しい。また、 Cp 以外の置換シクロペンタジエニル基を少なくとも 1 つ含む、テトラキスシクロペンタジエニルジルコニウム化合物は、立体反発が大きいいためかこれまで報告例がほとんどない。

40

すなわち、3 つのシクロペンタジエニル配位子のうち少なくとも一つが置換シクロペンタジエニル基であるような遷移金属化合物はこれまでまったく知られていない。

【特許文献 1】特開昭 58-19309 号公報

【特許文献 2】特公平 7-37488 号公報

【非特許文献 1】SYNTHESIS, January 1988, 1-19

【非特許文献 2】Bul. Chem. Soc. Fr., 1978, II-292

【非特許文献 3】Organometallics 1997, 16, 531

【非特許文献 4】Acta. Cryst., 1995, C51 10

50

【非特許文献5】J. Organomet. Chem., 1997, 544, 139

【非特許文献6】J. Organomet. Chem., 1982, 235, 69

【非特許文献7】Organometallics, 1999, 18, 3170

【0003】

通常、モノシクロペンタジエニル金属化合物やビスシクロペンタジエニル金属化合物やトリシクロペンタジエニル金属化合物はクロライドなどのハロゲン化物として安定に存在する（金属は周期律表4族遷移金属）。これらを用いて重合したポリオレフィン中には微量ながら触媒に起因するハロゲン化合物が存在する。微量ではあってもハロゲン化合物を含むポリオレフィンでは熱や光で容易に酸化され黄色などに変色する可能性があるため、ポリオレフィン中に酸化防止剤あるいはハロゲンキャッチャーなどの添加剤を加えることが多い。

10

しかしながら、近年環境問題に対する意識が強くなり、また人体に対する悪影響が考えられるハロゲン化物や酸化防止剤などの添加物をまったく含まないポリオレフィンが求められてきている。特に食品包装分野や医療関連分野では、ハロゲンフリーであり、また添加物フリーのポリオレフィンが強く求められている。ハロゲン元素を含まない金属化合物（金属は周期律表4族遷移金属である）としては、モノシクロペンタジエニル金属アルキル化合物やビスシクロペンタジエニル金属アルキル化合物が例示され、これらはそれぞれのハロゲン化物からグリニヤール試薬やアルキルリチウムを用いて調製することができる。

しかし、これらのうちβ位に水素をもつ化合物は、β水素脱離反応などが起き安定に存在しない場合が大多数である。また、β位に水素を持たない化合物、例えばメチル化物やベンジル化物などはβ水素脱離反応などが起きず熱力学的に安定な化合物として存在できる。しかしながら、これらアルキル化合物は系内に微量の水や酸素などが存在すると容易に反応し分解してしまうので、厳密に不活性ガス雰囲気下で保存する必要がある。また、トリシクロペンタジエニル金属ハライドからアルキル化合物を合成するために、一般的な錯体合成として通常の方法であるグリニヤール試薬やアルキルリチウムによるアルキル化を試みると、3つのシクロペンタジエニル配位子の1つが外れるなどの反応が起こり、この方法ではアルキル体を収率良く合成することは難しい。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

本発明はこれまで知られていない新規な遷移金属化合物を提供するものである。この新規な遷移金属化合物は、オレフィンを重合するために用いれば重合活性に優れた触媒成分となる。また、この新規な遷移金属化合物にはハロゲン元素が含まれていないため重合体であるポリオレフィン中にハロゲン元素が含まれることなく、そのため、従来に比べ、加える添加剤の量を軽減でき、またはまったく添加することなく使うことができる。これら新規な遷移金属化合物は、4族遷移金属と、3つのシクロペンタジエニル誘導体の配位子と水素からなる新規な遷移金属化合物であり、これまでこのような遷移金属化合物は知られていない。そして、この遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒成分として使用することもまったく知られていない。

40

本発明の新規な遷移金属化合物はハロゲン元素を持たない、3つのシクロペンタジエニル誘導体と1つの水素原子を配位子として持つ周期律表4族遷移金属化合物であり、同一金属のジアルキルメタロセンに比べると水や酸素に対して比較的安定である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

オレフィン重合用の触媒成分として高い活性を有し、しかもハロゲン元素を含有しない新規な遷移金属化合物を提供するもので、3つのシクロペンタジエニル配位子のうち少なくとも1つが置換シクロペンタジエニル基であり、水素原子からなる配位子を持つ周期律表4族遷移金属化合物である。

【発明の効果】

50

【0006】

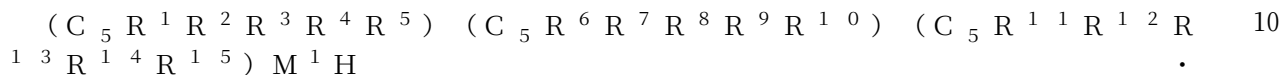
本発明は従来知られていない新規な遷移金属化合物を提供するものである。該遷移金属化合物は、重合活性に優れたオレフィン重合用触媒成分となる。さらに、該遷移金属化合物にはハロゲン元素が含まれていないためオレフィン重合体中にハロゲン元素が含まれることなく、そのため、安定剤等の添加量を軽減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳細な説明を行う。

本発明の第1の新規な遷移金属化合物は、以下の一般式(1)で表される。

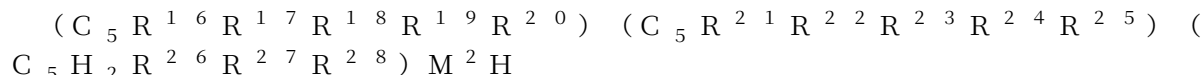


・・・式(1)

[式中、 $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)$ 、 $(C_5R^6R^7R^8R^9R^{10})$ および $(C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15})$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、あるいは R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^1 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【0008】

本発明の第2の遷移金属化合物は、以下の一般式(2)で表される。



・・・式(2)

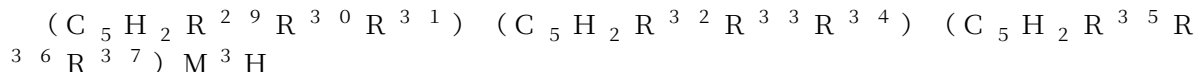
[式中、 $C_5R^1R^6R^7R^8R^9R^{10}$ 、 $C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}$ 、および $C_5H_2R^2R^6R^7R^8$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^1 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、あるいは R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^1 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^2 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【0009】

本発明の第3の遷移金属化合物は、上記の一般式(2)で表され、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、が1位、2位、3位の隣り合う炭素に結合した遷移金属化合物である。

【0010】

本発明の第4の遷移金属化合物は、以下の一般式(3)で表される。



・・・式(3)

[式中、 $(C_5H_2R^2R^9R^{10}R^{11})$ 、 $(C_5H_2R^{12}R^{13}R^{14}R^{15})$ 、および $(C_5H_2R^{16}R^{17}R^{18}R^{19}R^{20})$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基(多環式構造を含む)を形成しても良い。ただし、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^3 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

R^5 、 R^{36} 、 R^{37} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、あるいは R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、あるいは R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。ただし、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^3 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

【0011】

本発明の第5の遷移金属化合物は、上記の一般式(3)で表され、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、あるいは R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、あるいは R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} が1位、2位、3位の隣り合う炭素に結合した遷移金属化合物である。

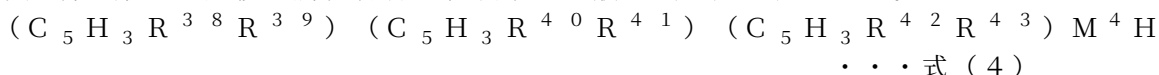
10

【0012】

本発明の第6の遷移金属化合物は、上記の一般式(3)で表され、3つの置換シクロペンタジエニル基、 $(C_5H_2R^{29}R^{30}R^{31})$ 、 $(C_5H_2R^{32}R^{33}R^{34})$ 、および $(C_5H_2R^{35}R^{36}R^{37})$ が、同一の構造である遷移金属化合物である。

【0013】

本発明の第7の遷移金属化合物は、以下の一般式(4)で表される。



[式中、 $(C_5H_3R^{38}R^{39})$ 、 $(C_5H_3R^{40}R^{41})$ 、および $(C_5H_3R^{42}R^{43})$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基として有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{38} 、 R^{39} 、あるいは R^{40} 、 R^{41} 、あるいは R^{42} 、 R^{43} は、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。ただし、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。 M^4 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

20

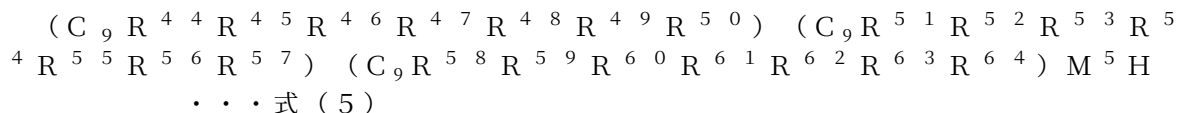
【0014】

本発明の第8の遷移金属化合物は、上記の一般式(4)で表され、3つの置換シクロペンタジエニル基、 $(C_5H_3R^{38}R^{39})$ 、 $(C_5H_3R^{40}R^{41})$ 、および $(C_5H_3R^{42}R^{43})$ が、同一の構造である遷移金属化合物である。

30

【0015】

本発明の第9の遷移金属化合物は、以下の一般式(5)で表される。

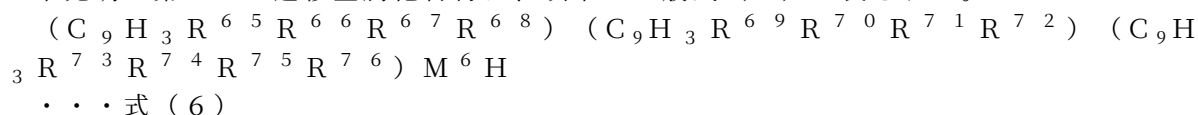


[式中、 $(C_9R^{44}R^{45}R^{46}R^{47}R^{48}R^{49}R^{50})$ 、 $(C_9R^{51}R^{52}R^{53}R^{54}R^{55}R^{56}R^{57})$ 、および $(C_9R^{58}R^{59}R^{60}R^{61}R^{62}R^{63}R^{64})$ はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、 $R^{44} \sim R^{64}$ は水素原子、炭素数1～30の炭化水素基または炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち $R^{44} \sim R^{50}$ 、あるいは $R^{51} \sim R^{57}$ 、あるいは $R^{58} \sim R^{64}$ はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。 M^5 は周期律表4族の遷移金属を表す。]

40

【0016】

本発明の第10の遷移金属化合物は、以下の一般式(6)で表される。



[式中、 $(C_9H_3R^{65}R^{66}R^{67}R^{68})$ 、 $(C_9H_3R^{69}R^{70}R^{71}R^{72})$

50

）および $(C_9H_3R^{73}R^{74}R^{75}R^{76})$ はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、 $R^{65} \sim R^{76}$ は水素原子、炭素数 1～30 の炭化水素基または炭素数 1～30 の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらのうち $R^{65} \sim R^{68}$ 、および $R^{69} \sim R^{72}$ 、および $R^{73} \sim R^{76}$ はそれぞれのインデニル基の 4 位、5 位、6 位、7 位（六員環部）に結合し、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。 M^6 は周期律表 4 族の遷移金属を表す。]

【0017】

本発明の第 11 の遷移金属化合物は、上記の一般式 (6) で表され、3 つの置換インデニル基、 $(C_9H_3R^{65}R^{66}R^{67}R^{68})$ 、 $(C_9H_3R^{69}R^{70}R^{71}R^{72})$ および $(C_9H_3R^{73}R^{74}R^{75}R^{76})$ が、同一の構造である遷移金属化合物である。

10

【0018】

本発明の第 12 の遷移金属化合物は、上記の一般式 (1) ～ (6) の周期律表 4 族の遷移金属が Zr である遷移金属化合物である。

【0019】

本発明のオレフィン重合用触媒は、上記第 1 ～ 12 のいずれかに記載の遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／または該遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物とからなるオレフィン重合用触媒である。

【0020】

本発明の第 2 のオレフィン重合用触媒は、有機アルミニウムオキシ化合物がメチルアルミノキサンである上記のオレフィン重合用触媒である。

20

【0021】

本発明の第 3 のオレフィン重合用触媒は、上記の触媒が担体に担持された固体触媒であるオレフィン重合用触媒である。

【0022】

本発明の第 4 のオレフィン重合用触媒は、上記第 1 ～ 12 のいずれかに記載の遷移金属化合物が層状珪酸塩に担持された固体触媒であるオレフィン重合用触媒である。

【0023】

本発明のポリオレフィンの製造方法は、上記のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合することからなるポリオレフィンの製造方法である。

30

【0024】

本発明の第 2 のポリオレフィンの製造方法は、上記のオレフィンの重合が、エチレンの単独重合またはエチレンと α -オレフィン共重合であるポリオレフィンの製造方法である。

【0025】

以下、本発明の遷移金属化合物について詳細な説明を行う。

本発明の遷移金属化合物（一般式 (1)）において、 $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $C_5R^6R^7R^8R^9R^{10}$ および $C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、炭素数 1～30 の炭化水素基または炭素数 1～30 の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよいが、それらの炭素数は 1～24 であることが好ましく、さらには 1～18 であることが特に好ましい。また、これらのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、あるいは R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。

40

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、

50

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 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、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基、フェニル基が挙げられる。これらの化合物の中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基が特に好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} の炭素数1～30の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を置換基にもつアルキルシリル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を置換基に持つアルケニルシリル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を置換基に持つアリールシリル基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を置換基にもつアリールアルキルシリル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、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、トリブチルシリル基、トリビニルシリル基、トリアリルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。これらの化合物の中でもトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基が特に好ましい。

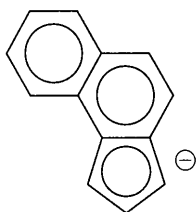
また、これらのうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、あるいは R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、あるいは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、それぞれ互いに、特に隣り合う基が結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。

互いに結合して形成された環状炭化水素基（多環式構造を含む）としての $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $C_5R^6R^7R^8R^9R^{10}$ 、 $C_5R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}$ として、具体的にはインデニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルインデニル；テトラヒドロインデニル；多環式構造であるベンゾインデニル（なお、ベンゾインデニルは、下記の構造式（化1）または（化2）で示されるいずれかの構造を有する基である、以下同じ、）；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルベンゾインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルベンゾインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールベンゾインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルベ

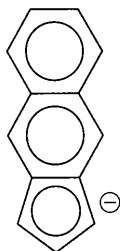
ンゾインデニル；多環式構造であるジベンゾインデニル（なお、ジベンゾインデニルは下記の構造式（化3）で示される構造を有する、以下同じ、）；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルジベンゾインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルジベンゾインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールジベンゾインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルジベンゾインデニル；アズレニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を1個以上有するアルキルアズレニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を1個以上有するアルケニルアズレニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を1個以上有するアリールアズレニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルアズレニルなどが挙げられる。またこれらの置換基には分岐があってもよい。

【0026】

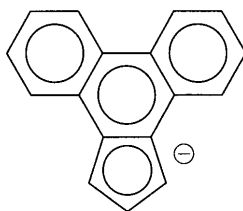
【化1】



【化2】



【化3】



【0027】

より具体例を挙げると、インデニル、メチルインデニル、エチルインデニル、プロピルインデニル、ブチルインデニル、ビニルインデニル、アリルインデニル、フェニルインデニル、トリルインデニル、ビフェニルインデニル、ナフチルインデニル、アントリルイン

デニル、ベンジルインデニル、ジメチルインデニル、トリメチルインデニル、テトラメチルインデニル、ジエチルインデニル、トリエチルインデニル、テトラエチルインデニル、ジプロピルインデニル、トリプロピルインデニル、テトラプロピルインデニル、ジブチルインデニル、トリブチルインデニル、テトラブチルインデニル、ジフェニルインデニル、メチルフェニルインデニル、メチルナフチルインデニル、メチルアントリルインデニル、ベンゾインデニル、メチルベンゾインデニル、ジベンゾインデニル、などが挙げられる。

これらの中で好ましくは、インデニル、メチルインデニル、プロピルインデニル、テトラメチルインデニル、テトラエチルインデニル、テトラプロピルインデニル、テトラブチルインデニル、フェニルインデニル、ナフチルインデニル、ピフェニルインデニル、ベンゾインデニル、ジベンゾインデニルが挙げられる。特に好ましくは、インデニル、テトラメチルインデニル、フェニルインデニル、ベンゾインデニル、ジベンゾインデニルが挙げられる。

また、 M^1 は周期律表 4 族の遷移金属を表す。

【0028】

本発明の遷移金属化合物（一般式（2））において、 $(C_5R^{16}R^{17}R^{18}R^{19}R^{20})$ 、 $(C_5R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}R^{25})$ 、および $(C_5H_2R^{26}R^{27}R^{28})$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 $R^{16} \sim R^{28}$ は、前述の遷移金属化合物（一般式（1））の説明で示した $R^1 \sim R^{15}$ と同様な構造を選択することができる。ただし $R^{16} \sim R^{28}$ の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。また M^2 は周期律表 4 族の遷移金属を表す。

本発明の遷移金属化合物（一般式（2））における好ましい構造は、置換シクロペンタジエニル基 $(C_5H_2R^{26}R^{27}R^{28})$ の置換基 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} が、1 位、2 位、3 位の隣り合う炭素に結合したものである。

【0029】

本発明の遷移金属化合物（一般式（3））において、 $(C_5H_2R^{29}R^{30}R^{31})$ 、 $(C_5H_2R^{32}R^{33}R^{34})$ 、および $(C_5H_2R^{35}R^{36}R^{37})$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 $R^{29} \sim R^{37}$ は、前述の遷移金属化合物（一般式（1））の説明で示した $R^1 \sim R^{15}$ と同様な構造を選択することができる。ただし $R^{29} \sim R^{37}$ の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。また M^3 は周期律表 4 族の遷移金属を表す。

遷移金属化合物（一般式（3））における好ましい構造は、それぞれの置換シクロペンタジエニル基の置換基 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、あるいは R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、あるいは R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} が、1 位、2 位、3 位の隣り合う炭素に結合したものである。さらに好ましい構造は、これら 3 つの置換シクロペンタジエニル基、 $(C_5H_2R^{29}R^{30}R^{31})$ 、 $(C_5H_2R^{32}R^{33}R^{34})$ 、 $(C_5H_2R^{35}R^{36}R^{37})$ が、同一の構造のものである。

【0030】

本発明の遷移金属化合物（一般式（4））において、 $(C_5H_3R^{38}R^{39})$ 、 $(C_5H_3R^{40}R^{41})$ 、および $(C_5H_3R^{42}R^{43})$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 $R^{38} \sim R^{43}$ は、前述の遷移金属化合物（一般式（1））の説明で示した $R^1 \sim R^{15}$ と同様な構造を選択することができる。ただし $R^{38} \sim R^{43}$ の少なくとも一つは水素原子以外の置換基である。また M^4 は周期律表 4 族の遷移金属を表す。

遷移金属化合物（一般式（4））における好ましい構造は、3 つの置換シクロペンタジエニル基、 $(C_5H_3R^{38}R^{39})$ 、 $(C_5H_3R^{40}R^{41})$ 、および $(C_5H_3R^{42}R^{43})$ が同一の構造のものである。

【0031】

本発明の遷移金属化合物（一般式（5））において、 $(C_9R^{44}R^{45}R^{46}R^{47}R^{48}R^{49}R^{50})$ 、 $(C_9R^{51}R^{52}R^{53}R^{54}R^{55}R^{56}R^{57})$ 、および

10

20

30

40

50

($C_9R^{58}R^{59}R^{60}R^{61}R^{62}R^{63}R^{64}$) はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、 $R^{44} \sim R^{64}$ は水素原子、炭素数 1～30 の炭化水素基または炭素数 1～30 の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。炭素数 1～30 の炭化水素基または炭素数 1～30 の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基であり、それぞれ同一でも異なってもよいが、それらの炭素数は 1～24 であることが好ましく、さらには 1～18 であることが特に好ましい。 $R^{44} \sim R^{64}$ 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、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリー

10

ル基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリーラルアルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基、フェニル基が挙げられる。これらの化合物の中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基が特に好ましい。

$R^{44} \sim R^{64}$ の炭素数 1～30 の炭化水素を置換基に有する有機ケイ素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を置換基にもつアルキルシリル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を置換基に持つアルケニルシリル基；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を置換基に持つアリールシリル基；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリーラルアルキル基を置換基にもつアリーラルアルキルシリル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。

20

具体例としては、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、トリブチルシリル基、トリビニルシリル基、トリアリルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。これらの化合物の中でもトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基が特に好ましい。

30

また、これらのうち $R^{44} \sim R^{50}$ 、あるいは $R^{51} \sim R^{57}$ 、あるいは $R^{58} \sim R^{64}$ はそれぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。

互いに結合して形成された環状炭化水素基（多環式構造を含む）は具体的には、ベンゾインデニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を 1 個以上有するアルキルベンゾインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を 1 個以上有するアルケニルベンゾインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を 1 個以上有するアリールベンゾインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリーラルアルキル基を 1 個以上有するアリーラルアルキルベンゾインデニル；ジベンゾインデニル；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を 1 個以上有するアルキルジベンゾインデニル；ビニル基、アリル基などのアルケニル基を 1 個以上有するアルケニルジベンゾインデニル；フェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基を 1 個以上有するアリールジベンゾインデニル；トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニ

40

50

ルプロピル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアリールアルキル基を1個以上有するアリールアルキルジベンゾインデニルなどが挙げられる。また、これらは分岐があってもよい。

より具体例を挙げると、ベンゾインデニル、メチルベンゾインデニル、ジメチルベンゾインデニル、フェニルベンゾインデニル、ジフェニルベンゾインデニル、ジベンゾインデニル、メチルジベンゾインデニル、ジメチルジベンゾインデニルなどが挙げられる。

これらの中で好ましくは、ベンゾインデニル、ジベンゾインデニルが挙げられる。

なお、 M^5 は周期律表4族の遷移金属を表す。

【0032】

本発明の遷移金属化合物（一般式（6））において、 $(C_9H_3R^{65}R^{66}R^{67}R^{68})$ 、 $(C_9H_3R^{69}R^{70}R^{71}R^{72})$ および $(C_9H_3R^{73}R^{74}R^{75}R^{76})$ はそれぞれインデニル基、あるいは、置換インデニル基を表し、 $R^{65} \sim R^{76}$ は、前述の遷移金属化合物（一般式（5））の説明で示した $R^{44} \sim R^{64}$ と同様な構造を選択することができる。また M^6 は周期律表4族の遷移金属を表す。また、これらのうち $R^{65} \sim R^{68}$ 、および $R^{69} \sim R^{72}$ 、および $R^{73} \sim R^{76}$ はそれぞれのインデニル基の4位、5位、6位、7位（六員環部）に結合し、それぞれ互いに結合して環状炭化水素基（多環式構造を含む）を形成しても良い。

遷移金属化合物（一般式（6））における好ましい構造は、3つの置換インデニル基 $(C_9H_3R^{65}R^{66}R^{67}R^{68})$ 、 $(C_9H_3R^{69}R^{70}R^{71}R^{72})$ および $(C_9H_3R^{73}R^{74}R^{75}R^{76})$ が同一の構造のものである。

【0033】

本発明の遷移金属化合物の周期律表4族の遷移金属は、具体的には、Ti、Zr、Hfが例示される。これらの中で、好ましくは、Ti、Zrであり、特に好ましくはZrである。

【0034】

本発明の遷移金属化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

$Cp_2(MeCp)ZrH$ 、 $Cp_2(EtCp)ZrH$ 、 $Cp_2(PrCp)ZrH$ 、 $Cp_2(BuCp)ZrH$ 、 $Cp_2(PhCp)ZrH$ 、 $Cp_2(Me_2Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(MeEtCp)ZrH$ 、 $Cp_2(MePrCp)ZrH$ 、 $Cp_2(MeBuCp)ZrH$ 、 $Cp_2(MePhCp)ZrH$ 、 $Cp_2(Et_2Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Me_3SiCp)ZrH$ 、 $Cp_2(Et_3SiCp)ZrH$ 、 $Cp_2(Ph_3SiCp)ZrH$ 、 $Cp_2((Me_3Si)_2Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Me_3Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Et_3Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Pr_3Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Bu_3Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Me_4Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Et_4Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Pr_4Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Bu_4Cp)ZrH$ 、 $Cp_2(Me_5Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(EtCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(PrCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(BuCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(PhCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Me_2Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(MeEtCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(MePrCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(MeBuCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(MePhCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Et_2Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Me_3SiCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Et_3SiCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Ph_3SiCp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2((Me_3Si)_2Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Me_3Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Et_3Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Pr_3Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Bu_3Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Me_4Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Et_4Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Pr_4Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Bu_4Cp)ZrH$ 、 $(MeCp)_2(Me_5Cp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(Cp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(MeCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(EtCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(PrCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(PhCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(Me_2Cp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(MeEtCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(MePrCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(MeBuCp)ZrH$ 、 $(BuCp)_2(MePhCp)$

ZrH、(BuCp)₂(Et₂Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Et₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Et₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(BuCp)₂(Me₅Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MeCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(EtCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(PrCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(BuCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(PhCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₂Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MeEtCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MePrCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MeBuCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(MePhCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₂Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(Me₃SiCp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Et₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(Me₃SiCp)₂(Me₅Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MeCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(EtCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(PrCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(BuCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(PhCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MeEtCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MePrCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MeBuCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(MePhCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Et₂Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(Me₂Cp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Me₃Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Et₃Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Me₄Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Et₄Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(Me₂Cp)₂(Me₅Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(MeCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(EtCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(PrCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(BuCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(PhCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Me₂Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(MeEtCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(MePrCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(MeBuCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(MePhCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Et₂Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Et₃SiCp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、(Me₃Cp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Et₃Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Pr₃Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Bu₃Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Me₄Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Et₄Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Pr₄Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Bu₄Cp)ZrH、(Me₃Cp)₂(Me₅Cp)ZrH、(MeCp)₃ZrH、(EtCp)₃ZrH、(PrCp)₃ZrH、(BuCp)₃ZrH、(PhCp)₃ZrH、(Me₃SiCp)₃ZrH、(Et₃SiCp)₃ZrH、(Ph₃SiCp)₃ZrH、(Me₂Cp)₃ZrH、(Et₂Cp)₃ZrH、(Pr₂Cp)₃ZrH、(Bu₂Cp)₃ZrH、(Me₃Cp)₃ZrH、(Et₃Cp)₃ZrH、(Pr₃Cp)₃ZrH、(Bu₃Cp)₃ZrH、(Me₄Cp)₃ZrH、(Et₄Cp)₃ZrH、(Pr₄Cp)₃ZrH、(Bu₄Cp)₃ZrH、(Me₅Cp)₃ZrH、(Et₅Cp)₃ZrH、(Pr₅Cp)₃ZrH、(Bu₅Cp)₃ZrH、Ind₂(Cp)ZrH、Ind₂(MeCp)ZrH、Ind₂(EtCp)ZrH、Ind₂(PrCp)ZrH、Ind₂(BuCp)ZrH、Ind₂(PhCp)ZrH、Ind₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、Ind₂(Me₃Cp)ZrH、Ind₂(Et₃Cp)ZrH、Ind₂(Pr₃Cp)ZrH、Ind₂(Bu₃Cp)ZrH、Ind₂(Me₄Cp)ZrH、Ind₂(Et₄Cp)ZrH、Ind₂(Pr₄Cp)ZrH、Ind₂(Bu₄Cp)ZrH、Ind₂(Me₅Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(MeCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(EtCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(PrCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(BuCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(PhCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(MeEtCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(MePrCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(MeBuCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(MePhCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Et₂Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Et₃SiCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Ph₃SiCp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Me₃Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Et₃Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Pr₃Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Bu₃Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Me₄Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Et₄Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Pr₄Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Bu₄Cp)ZrH、Ind₂(Me₂Cp)₂(Me₅Cp)ZrH、Ind₂(Me<

50

$e_3 SiCp) ZrH$, $PhInd_2 (Et_3 SiCp) ZrH$, $PhInd_2 (Ph_3 SiCp) ZrH$, $PhInd_2 ((Me_3 Si)_2 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Me_3 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Et_3 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Pr_3 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Bu_3 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Me_4 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Et_4 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Pr_4 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Bu_4 Cp) ZrH$, $PhInd_2 (Me_5 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (MeCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (EtCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (PrCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (BuCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (PhCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Me_2 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (MeEtCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (MePrCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (MeBuCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (MePhCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Et_2 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Me_3 SiCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Et_3 SiCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Ph_3 SiCp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) ((Me_3 Si)_2 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Me_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Et_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Pr_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Bu_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Me_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Et_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Pr_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Bu_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (PhInd) (Me_5 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (MeCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (EtCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (PrCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (BuCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (PhCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Me_2 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (MeEtCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (MePrCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (MeBuCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (MePhCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Et_2 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Me_3 SiCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Et_3 SiCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Ph_3 SiCp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 ((Me_3 Si)_2 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Me_3 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Et_3 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Pr_3 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Bu_3 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Me_4 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Et_4 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Pr_4 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Bu_4 Cp) ZrH$, $Me_4 Ind_2 (Me_5 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (MeCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (EtCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (PrCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (BuCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (PhCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Me_2 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (MeEtCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (MePrCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (MeBuCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (MePhCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Et_2 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Me_3 SiCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Et_3 SiCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Ph_3 SiCp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) ((Me_3 Si)_2 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Me_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Et_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Pr_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Bu_3 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Me_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Et_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Pr_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Bu_4 Cp) ZrH$, $(Cp) (Me_4 Ind) (Me_5 Cp) ZrH$, $BenzInd_2 (Cp) ZrH$, $BenzInd_2 (MeCp) ZrH$, $BenzInd_2 (EtCp) ZrH$, $BenzInd_2 (PrCp) ZrH$, $BenzInd_2 (BuCp) ZrH$, $BenzInd_2 (PhCp) ZrH$, $BenzInd_2 (Me_2 Cp) ZrH$, $BenzInd_2 (MeEtCp) ZrH$, $BenzInd_2 (MePrCp) ZrH$, $BenzInd_2 (MeBuCp) ZrH$, $BenzInd_2 (MePhCp) ZrH$,

BenzInd₂(Et₂Cp)ZrH, BenzInd₂(Me₃SiCp)ZrH,
 BenzInd₂(Et₃SiCp)ZrH, BenzInd₂(Ph₃SiCp)Zr
 H, BenzInd₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH, BenzInd₂(Me₃Cp
)ZrH, BenzInd₂(Et₃Cp)ZrH, BenzInd₂(Pr₃Cp)Z
 rH, BenzInd₂(Bu₃Cp)ZrH, BenzInd₂(Me₄Cp)ZrH
 、BenzInd₂(Et₄Cp)ZrH, BenzInd₂(Pr₄Cp)ZrH、B
 enzInd₂(Bu₄Cp)ZrH, BenzInd₂(Me₅Cp)ZrH、(Cp
)(BenzInd)(MeCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(EtCp)Z
 rH、(Cp)(BenzInd)(PrCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(
 BuCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(PhCp)ZrH、(Cp)(Ben
 zInd)(Me₂Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MeEtCp)ZrH
 、(Cp)(BenzInd)(MePrCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(
 MeBuCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MePhCp)ZrH、(Cp)
 (BenzInd)(Et₂Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₃SiC
 p)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Et₃SiCp)ZrH、(Cp)(Ben
 zInd)(Ph₃SiCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)((Me₃Si)₂
 Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₃Cp)ZrH、(Cp)(Benz
 Ind)(Et₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Pr₃Cp)ZrH、(
 Cp)(BenzInd)(Bu₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₄
 Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Et₄Cp)ZrH、(Cp)(Benz
 Ind)(Pr₄Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Bu₄Cp)ZrH、(
 Cp)(BenzInd)(Me₅Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Cp)Zr
 H、DibenzoInd₂(MeCp)ZrH、DibenzoInd₂(EtCp)
 ZrH、DibenzoInd₂(PrCp)ZrH、DibenzoInd₂(BuC
 p)ZrH、DibenzoInd₂(PhCp)ZrH、DibenzoInd₂(M
 e₂Cp)ZrH、DibenzoInd₂(MeEtCp)ZrH、DibenzoI
 nd₂(MePrCp)ZrH、DibenzoInd₂(MeBuCp)ZrH、Di
 benzoInd₂(MePhCp)ZrH、DibenzoInd₂(Et₂Cp)Z
 rH、DibenzoInd₂(Me₃SiCp)ZrH、DibenzoInd₂(E
 t₃SiCp)ZrH、DibenzoInd₂(Ph₃SiCp)ZrH、Diben
 zoInd₂((Me₃Si)₂Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₃Cp)
 ZrH、DibenzoInd₂(Et₃Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Pr
 3Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Bu₃Cp)ZrH、DibenzoInd
 2(Me₄Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Et₄Cp)ZrH、Dibenz
 oInd₂(Pr₄Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Bu₄Cp)ZrH、Di
 benzoInd₂(Me₅Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(MeC
 p)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(EtCp)ZrH、(Cp)(Dib
 enzoInd)(PrCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(BuCp)
 ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(PhCp)ZrH、(Cp)(Diben
 zoInd)(Me₂Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(MeEtCp
)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(MePrCp)ZrH、(Cp)(Di
 benzoInd)(MeBuCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Me
 PhCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Et₂Cp)ZrH、(Cp)
 (DibenzoInd)(Me₃SiCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd
)(Et₃SiCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Ph₃SiCp)Z
 rH、(Cp)(DibenzoInd)((Me₃Si)₂Cp)ZrH、(Cp)(
 DibenzoInd)(Me₃Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(E
 t₃Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Pr₃Cp)ZrH、(Cp)
 (DibenzoInd)(Bu₃Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(
 Me₄Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Et₄Cp)ZrH、(Cp

) (D i b e n z o I n d) (P r₄ C p) Z r H、(C p) (D i b e n z o I n d)
 (B u₄ C p) Z r H、(C p) (B e n z I n d) (M e₅ C p) Z r H、I n d₃ Z
 r H、I n d₂ (M e I n d) Z r H、I n d₂ (E t I n d) Z r H、I n d₂ (P r
 I n d) Z r H、I n d₂ (B u I n d) Z r H、I n d₂ (M e₃ S i I n d) Z r H
 、I n d₂ (M e₂ I n d) Z r H、I n d₂ (E t₂ I n d) Z r H、I n d₂ (P r
 2 I n d) Z r H、I n d₂ (B u₂ I n d) Z r H、I n d₂ (M e₄ I n d) Z r H
 、I n d₂ (E t₄ I n d) Z r H、I n d₂ (P r₄ I n d) Z r H、I n d₂ (B u
 4 I n d) Z r H、I n d₂ (N a p h I n d) Z r H、I n d₂ (B i P h I n d) Z
 r H、(M e I n d)₃ Z r H、(E t I n d)₃ Z r H、(P r I n d)₃ Z r H、(10
 B u I n d)₃ Z r H、(M e₃ S i I n d)₃ Z r H、(P h I n d)₃ Z r H、(N
 a p h I n d)₃ Z r H、(B i P h I n d)₃ Z r H、(M e₂ I n d)₃ Z r H、(E
 t₂ I n d)₃ Z r H、(P r₂ I n d)₃ Z r H、(B u₂ I n d)₃ Z r H、(M
 e₂ I n d)₂ (I n d) Z r H、(E t₂ I n d)₂ (I n d) Z r H、(P r₂ I n
 d)₂ (I n d) Z r H、(B u₂ I n d)₂ (I n d) Z r H、(P h₂ I n d)₂ (I
 n d) Z r H、(M e₃ I n d)₃ Z r H、(E t₃ I n d)₃ Z r H、(P r₃ I n
 d)₃ Z r H、(B u₃ I n d)₃ Z r H、(M e₄ I n d)₃ Z r H、(E t₄ I n d)
 3 Z r H、(P r₄ I n d)₃ Z r H、(B u₄ I n d)₃ Z r H、(B e n z I n d)
 3 Z r H、(B e n z I n d)₂ (I n d) Z r H、(B e n z I n d) (I n d)₂
 Z r H、(D i b e n z o I n d)₂ (I n d) Z r H、(D i b e n z o I n d) (I
 n d)₂ Z r H、(D i b e n z o I n d)₃ Z r H、(B e n z I n d)₂ (D i b e 20
 n z o I n d) Z r H、(B e n z I n d) (D i b e n z o I n d)₂ Z r H、(D i
 b e n z o I n d) (B e n z I n d) (I n d) Z r Hが挙げられる。

なお、ここで上記構造式においては以下の略語を用いた（以下、同様）。C p=シクロ
 ペンタジエニル、M e C p=メチルシクロペンタジエニル、E t C p=エチルシクロペン
 タジエニル、P r C p=プロピルシクロペンタジエニル、B u C p=ブチルシクロペンタ
 ジエニル、P h C p=フェニルシクロペンタジエニル、M e₂ C p=ジメチルシクロペン
 タジエニル、M e E t C p=メチルエチルシクロペンタジエニル、M e P r C p=メチル
 プロピルシクロペンタジエニル、M e B u C p=メチルブチルシクロペンタジエニル、M
 e P h C p=メチルフェニルシクロペンタジエニル、E t₂ C p=ジエチルシクロペンタ
 ジエニル、M e₃ S i C p=トリメチルシリルシクロペンタジエニル、E t₃ S i C p= 30
 トリエチルシリルシクロペンタジエニル、P h₃ S i C p=トリフェニルシリルシクロペ
 ンタジエニル、(M e₃ S i)₂ C p=ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル、M
 e₃ C p=トリメチルシクロペンタジエニル、E t₃ C p=トリエチルシクロペンタジエ
 ニル、P r₃ C p=トリプロピルシクロペンタジエニル、B u₃ C p=トリブチルシクロ
 ペンタジエニル、M e₄ C p=テトラメチルシクロペンタジエニル、E t₄ C p=テトラ
 エチルシクロペンタジエニル、P r₄ C p=テトラプロピルシクロペンタジエニル、B u
 4 C p=テトラブチルシクロペンタジエニル、M e₅ C p=ペンタメチルシクロペンタジ
 エニル、I n d=インデニル、M e I n d=メチルインデニル、E t I n d=エチルイン
 デニル、P r I n d=プロピルインデニル、B u I n d=ブチルインデニル、M e₃ S i
 I n d=トリメチルシリルインデニル、P h I n d=フェニルインデニル、N a p h I n 40
 d=ナフチルインデニル、B i P h I n d=ビフェニルインデニル、M e₂ I n d=ジメ
 チルインデニル、E t₂ I n d=ジエチルインデニル、P r₂ I n d=ジプロピルインデ
 ニル、B u₂ I n d=ジブチルインデニル、M e₃ I n d=トリメチルインデニル、E t
 3 I n d=トリエチルインデニル、P r₃ I n d=トリプロピルインデニル、B u₃ I n
 d=トリブチルインデニル、M e₄ I n d=テトラメチルインデニル、E t₄ I n d=テ
 トラエチルインデニル、P r₄ I n d=テトラプロピルインデニル、B u₄ I n d=テト
 ラブチルインデニル、B e n z I n d=ベンゾインデニル、D i b e n z o I n d=ジベ
 ンゾインデニルをそれぞれ表す。

これらの化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いるに際しては2種以上用いるこ
 とも可能である。

10

20

30

40

50

【0035】

上に例示した具体的化合物の中であって、オレフィン重合用触媒成分として好ましいものを以下に示す。

すなわち、 $\text{Cp}_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Cp}_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{Cp})_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{EtCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{PrCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{PhCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_3\text{SiCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{Cp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_4\text{Cp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_5\text{Cp})_3\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Ind})(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{MeInd}_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{MeInd})(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{PhInd}_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{PhInd})(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{MeCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{PrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{BuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{Me}_2\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{MePrCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{MeBuCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{ZrH}$ 、 $\text{Me}_4\text{Ind}_2(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ZrH}$ 、 $(\text{Cp})(\text{Me}_4\text{Ind})(\text{MeCp})\text{ZrH}$

、(Cp)(Me₄Ind)(PrCp)ZrH、(Cp)(Me₄Ind)(BuCp)ZrH、(Cp)(Me₄Ind)(Me₂Cp)ZrH、(Cp)(Me₄Ind)(MePrCp)ZrH、(Cp)(Me₄Ind)(MeBuCp)ZrH、(Cp)(Me₄Ind)(Me₃SiCp)ZrH、(Cp)(Me₄Ind)(Me₃Cp)ZrH、BenzInd₂(Cp)ZrH、BenzInd₂(MeCp)ZrH、BenzInd₂(PrCp)ZrH、BenzInd₂(BuCp)ZrH、BenzInd₂(Me₂Cp)ZrH、BenzInd₂(MePrCp)ZrH、BenzInd₂(MeBuCp)ZrH、BenzInd₂(Me₃SiCp)ZrH、BenzInd₂(Me₃Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MeCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(PrCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(BuCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₂Cp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MePrCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(MeBuCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₃SiCp)ZrH、(Cp)(BenzInd)(Me₃Cp)ZrH、DibenzoInd₂(Cp)ZrH、DibenzoInd₂(MeCp)ZrH、DibenzoInd₂(PrCp)ZrH、DibenzoInd₂(BuCp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₂Cp)ZrH、DibenzoInd₂(MePrCp)ZrH、DibenzoInd₂(MeBuCp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₃SiCp)ZrH、DibenzoInd₂(Me₃Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(MeCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(PrCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(BuCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Me₂Cp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(MePrCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(MeBuCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Me₃SiCp)ZrH、(Cp)(DibenzoInd)(Me₃Cp)ZrH、Ind₃ZrH、Ind₂(MeInd)ZrH、Ind₂(EtInd)ZrH、Ind₂(PrInd)ZrH、Ind₂(BuInd)ZrH、Ind₂(Me₃SiInd)ZrH、Ind₂(Me₂Ind)ZrH、Ind₂(Et₂Ind)ZrH、Ind₂(Pr₂Ind)ZrH、Ind₂(Bu₂Ind)ZrH、Ind₂(Me₄Ind)ZrH、Ind₂(Et₄Ind)ZrH、Ind₂(Pr₄Ind)ZrH、Ind₂(Bu₄Ind)ZrH、Ind₂(NaphInd)ZrH、Ind₂(BiPhInd)ZrH、(MeInd)₃ZrH、(EtInd)₃ZrH、(PrInd)₃ZrH、(BuInd)₃ZrH、(Me₃SiInd)₃ZrH、(PhInd)₃ZrH、(NaphInd)₃ZrH、(BiPhInd)₃ZrH、(Me₂Ind)₃ZrH、(Et₂Ind)₃ZrH、(Pr₂Ind)₃ZrH、(Bu₂Ind)₃ZrH、(Me₂Ind)₂(Ind)ZrH、(Et₂Ind)₂(Ind)ZrH、(Pr₂Ind)₂(Ind)ZrH、(Bu₂Ind)₂(Ind)ZrH、(Ph₂Ind)₂(Ind)ZrH、(Me₃Ind)₃ZrH、(Et₃Ind)₃ZrH、(Pr₃Ind)₃ZrH、(Bu₃Ind)₃ZrH、(Me₄Ind)₃ZrH、(Et₄Ind)₃ZrH、(Pr₄Ind)₃ZrH、(Bu₄Ind)₃ZrH、(BenzInd)₃ZrH、(BenzInd)₂(Ind)ZrH、(DibenzoInd)₂(Ind)ZrH、(DibenzoInd)₃ZrH、等があげられる。

【0036】

上に例示した具体的化合物の中にあつて、オレフィン重合用触媒成分として特に好ましいものを以下に示す。

Cp₂(MeCp)ZrH、Cp₂(PrCp)ZrH、Cp₂(BuCp)ZrH、Cp₂(Me₂Cp)ZrH、Cp₂(Me₃SiCp)ZrH、Cp₂(Me₃Cp)ZrH、(MeCp)₂(Cp)ZrH、(MeCp)₂(PrCp)ZrH、(MeCp)₂(BuCp)ZrH、(MeCp)₂(Me₂Cp)ZrH、(MeCp)₂(Me₃SiCp)ZrH、(BuCp)₂(Cp)ZrH、(BuCp)₂(MeCp)ZrH、(BuCp)₂(PrCp)ZrH、(BuCp)₂(Me₂Cp)ZrH、(B

$\text{uCp})_2 (\text{Me}_3 \text{SiCp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{SiCp})_2 (\text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{SiCp})_2 (\text{MeCp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{SiCp})_2 (\text{Me}_2 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{SiCp})_2 (\text{Me}_3 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Cp})_2 (\text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Cp})_2 (\text{MeCp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Cp})_2 (\text{MePrCp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Cp})_2 (\text{MeBuCp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Cp})_2 (\text{Me}_3 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{Cp})_2 (\text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{PrCp})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BuCp})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{SiCp})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Cp})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{Cp})_3 \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{MeCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{PrCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{BuCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Me}_2 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{MePrCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{MeBuCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Me}_3 \text{SiCp}) \text{ZrH}$ 、 Ind_2
 $(\text{Me}_3 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{MeCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{PrCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{BuCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{Me}_2 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{MePrCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{MeBuCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{Me}_3 \text{SiCp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{BenzInd}_2 (\text{Me}_3 \text{Cp}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_3 \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Me}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Et}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Pr}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 Ind_2
 $(\text{Bu}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Me}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Et}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Pr}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Bu}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{NaphInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{BiPhInd}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{PhInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{NaphInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BiPhInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})_3 \text{ZrH}$ 、等があげられる。

【0037】

本発明における前記一般式(5)で示される遷移金属化合物の具体例を以下に示す。

すなわち、 $\text{Ind}_3 \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{MeInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{EtInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{PrInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{BuInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Me}_3 \text{SiInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Me}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Et}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Pr}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Bu}_2 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 Ind_2
 $(\text{Me}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Et}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Pr}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{Bu}_4 \text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{NaphInd}) \text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2 (\text{BiPhInd}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{MeInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{EtInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{PrInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BuInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{SiInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{PhInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{NaphInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BiPhInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_2 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2 \text{Ind})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_2 \text{Ind})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_2 \text{Ind})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_2 \text{Ind})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Ph}_2 \text{Ind})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_3 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_3 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_3 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_4 \text{Ind})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd}) (\text{Ind})_2 \text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})_2 (\text{Ind}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd}) (\text{Ind})_2 \text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})_3 \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_2 (\text{DibenzInd}) \text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd}) (\text{DibenzInd})_2 \text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd}) (\text{BenzInd}) (\text{Ind}) \text{ZrH}$ が挙げられる。

ここで上記構造式における略語は既に表示したとおりである。

これらの化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いるに際しては2種以上用いることも可能である。

【0038】

上に例示した具体的化合物の中であって、オレフィン類重合用触媒成分として特に好ましいものを以下に示す。

すなわち、 Ind_3ZrH 、 $\text{Ind}_2(\text{Me}_2\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Et}_2\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Pr}_2\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Bu}_2\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Me}_4\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Et}_4\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Pr}_4\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{Bu}_4\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{NaphInd})\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}_2(\text{BiPhInd})\text{ZrH}$ 、 $(\text{PhInd})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{NaphInd})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{BiPhInd})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_2\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_2\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_2\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_4\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Et}_4\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Pr}_4\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{Bu}_4\text{Ind})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})(\text{Ind})_2\text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})_2(\text{Ind})\text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})(\text{Ind})_2\text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_2(\text{DibenzInd})\text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})(\text{DibenzInd})_2\text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})(\text{BenzInd})(\text{Ind})\text{ZrH}$ が挙げられる。

10

【0039】

本発明の具体的化合物の中であって、オレフィン類重合用触媒成分として特に好ましく好適なものを以下に示す。

Ind_3ZrH 、 $(\text{MeCp})(\text{Cp})_2\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})(\text{Cp})_2\text{ZrH}$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{MeCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ 、 $\text{Ind}(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrH}$ 、 $(1\text{-Me-3-PrCp})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{BenzInd})_3\text{ZrH}$ 、 $(\text{DibenzInd})_3\text{ZrH}$ 等が挙げられる。

20

【0040】

本発明の新規な遷移金属化合物の合成例を以下に合成方法1および2として示すが、これらの合成方法に限らない。

<合成方法1>

1) 下記の化合物a)、b)およびc)を相互に接触させることにより製造する。

a) $(\text{C}_5\text{R}^{77}\text{R}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}\text{R}^{81})(\text{C}_5\text{R}^{82}\text{R}^{83}\text{R}^{84}\text{R}^{85}\text{R}^{86})\text{M}^7\text{X}^{12}$

30

b) $\text{C}_5\text{HR}^{87}\text{R}^{88}\text{R}^{89}\text{R}^{90}\text{R}^{91}$

c) LiR^{92}

ここで、 $\text{C}_5\text{R}^{77}\text{R}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}\text{R}^{81}$ および $\text{C}_5\text{R}^{82}\text{R}^{83}\text{R}^{84}\text{R}^{85}\text{R}^{86}$ は式中、それぞれシクロペンタジエニル基、あるいは、置換シクロペンタジエニル基を表し、 $\text{C}_5\text{HR}^{87}\text{R}^{88}\text{R}^{89}\text{R}^{90}\text{R}^{91}$ はシクロペンタジエン、あるいは、置換シクロペンタジエンを表す。 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} は前記一般式(1)で示される本発明の新規な遷移金属化合物における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} と同様である。 X^1 はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を表す。2つの X^1 は同一でも異なってもよい。好ましくは塩素か臭素であり、特に好ましくは塩素である。 R^{92} はエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基を表す。これらは分岐があってもよい。好ましくはn-ブチル基である。

40

【0041】

化合物a)、b)およびc)を接触させる場合は、通常窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素等の液状不活性炭化水素、あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素溶媒の存在下、攪拌下または非攪拌下で行われる。

接触順序には特に制限はなく、具体的には以下の順序で行なうことが望ましい。

50

化合物 a) と c) を接触させた後、b) を接触させる。

接触に際しては、各成分を一度に添加してもよいし、一定時間をかけて添加してもよいし、分割して添加してもよい。また各成分の接触を複数回行なってもよい。

化合物 a) と c) の接触は通常 $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim -40^{\circ}\text{C}$ の温度にて、5分～24時間、好ましくは30分～3時間行うことが望ましい。その後、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 付近まで昇温した後、生じた LiCl 等のハロゲン化アルカリ金属をろ過によって除く。さらに化合物 b) を接触させた後 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度にて5分～3日、好ましくは1時間～24時間攪拌する。反応溶液中の溶媒を除いた後、ペンタンやヘキサンなどの脂肪族炭化水素で洗浄後、本発明の新規な遷移金属化合物を得ることができる。

10

化合物 a)、b)、c) を接触させ加熱攪拌した後、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素等の液状不活性炭化水素溶液からろ過することにより LiCl を反応溶液から除くこともできる。あるいは、反応溶液から溶媒を除いた後、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素溶媒で洗浄して LiCl を除くこともできる。

化合物 a) ～ c) の使用割合は、化合物 a) 1モルに対して化合物 b) を1～50モル、好ましくは2～8モルの割合で、化合物 c) を通常2モルの割合で用いることができる。

【0042】

20

<合成方法2>

1) 下記化合物 d) と e) を相互に接触させることにより製造する。

d) Ind_3ZrH

e) $\text{C}_5\text{HR}^{93}\text{R}^{94}\text{R}^{95}\text{R}^{96}\text{R}^{97}$

ここで、 $\text{C}_5\text{HR}^{93}\text{R}^{94}\text{R}^{95}\text{R}^{96}\text{R}^{97}$ はシクロペンタジエン、あるいは、置換シクロペンタジエンを表す。 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} は一般式 (1) で示される本発明の新規な遷移金属化合物における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} と同様である。

化合物 d) と e) を接触させる場合は、通常窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素等の液状不活性炭化水素、あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素溶媒の存在下、攪拌下または非攪拌下で行われる。

30

化合物 d) と e) の接触は通常 $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度にて、1分～3時間、好ましくは10分～1時間行うことが望ましい。その後、 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 付近まで昇温し、5分～3日、好ましくは1時間～24時間攪拌する。反応溶液中の溶媒を除いた後、ペンタンやヘキサンなどの脂肪族炭化水素で洗浄後、新規な遷移金属化合物 (1) を得ることができる。

化合物 d)、e) の使用割合は、化合物 d) 1モルに対して化合物 e) を1～50モル、好ましくは2～8モルの割合で用いることができる。

40

なお、化合物 d) の Ind_3ZrH は前記合成方法1により得ることができる。

【0043】

本発明が提案する新規な遷移金属化合物は、次に示す有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物、またこれらの混合物との組み合わせで、オレフィン重合用触媒として使用することができる。

【0044】

有機アルミニウムオキシ化合物は、分子中に $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を有し、その結合数は通常1～100、好ましくは1～50個の範囲にある。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、通常有機アルミニウム化合物と水とを反応させて得られる生成物である。有機アルミニウムと水との反応は、通常不活性炭化水素中で行われる。不活性炭化水素とし

50

てはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素及び芳香族炭化水素が使用できるが、脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素を使用することが好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物の調製に用いる有機アルミニウム化合物は、下記一般式(7)で表される化合物がいずれも使用可能であるが、好ましくはトリアルキルアルミニウムが使用される。



(式中、 R^{98} は炭素数1～18、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基、 X^2 は水素原子又はハロゲン原子を示し、 t は $1 \leq t \leq 3$ の整数を示す。)

トリアルキルアルミニウムのアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のいずれでも差し支えないが、メチル基であることが特に好ましい。

【0045】

上記有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して使用することもできる。

水と有機アルミニウム化合物との反応比(水/A1モル比)は、0.25/1～1.2/1、特に、0.5/1～1/1であることが好ましく、反応温度は通常 $-70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲にある。反応時間は通常5分～24時間、好ましくは10分～5時間の範囲で選ばれる。反応に要する水として、単なる水のみならず、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等に含まれる結晶水や反応系中に水が生成しうる成分も利用することもできる。

なお、上記した有機アルミニウムオキシ化合物のうち、アルキルアルミニウムと水とを反応させて得られるものは、通常アルミノキサンと呼ばれ、特にメチルアルミノキサン(実質的にメチルアルミノキサン(MAO)からなるものを含む)は、有機アルミニウムオキシ化合物として好適である。

もちろん、有機アルミニウムオキシ化合物として、上記した各有機アルミニウムオキシ化合物の2種以上を組み合わせ使用することもでき、また前記有機アルミニウムオキシ化合物を前述の不活性炭化水素溶媒に溶液または分散させた溶液としたものを用いても良い。

【0046】

また、新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物の具体例を摘記すると、ボラン化合物やボレート化合物が挙げられる。

ボラン化合物をより具体的に表すと、トリフェニルボラン、トリ(o-トリル)ボラン、トリ(p-トリル)ボラン、トリ(m-トリル)ボラン、トリ(o-フルオロフェニル)ボラン、トリス(p-フルオロフェニル)ボラン、トリス(m-フルオロフェニル)ボラン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロアントリル)ボラン、トリス(パーフルオロビナフチル)ボランが挙げられる。

これらの中でも、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロアントリル)ボラン、トリス(パーフルオロビナフチル)ボランがより好ましく、さらに好ましくはトリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)ボランが例示される。

【0047】

ボレート化合物を具体的に表すと第1の例は、次の一般式(8)で示される化合物であ

る。

$$[L^1 - H] + [BR^{99}R^{100}X^3X^4] - \dots \text{式(8)}$$

式中 L^1 は中性ルイス塩基、 H は水素原子、 $[L^1 - H]$ はアンモニウム、アニリニウム、ホスフォニウム等のブレンステッド酸である。アンモニウムとしては、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリ(n -ブチル)アンモニウムなどのトリアルキル置換アンモニウム、ジ(n -プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウムなどのジアルキルアンモニウムが例示できる。

アニリニウムとしては、 N,N -ジメチルアニリニウム、 N,N -ジエチルアニリニウム、 $N,N-2,4,6$ -ペンタメチルアニリニウムなどの N,N -ジアルキルアニリニウムが例示できる。また、ホスフォニウムとしてはトリフェニルホスフォニウム、トリブチルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムなどのトリアリールホスフォニウム、トリアルキルアリールホスフォニウムが挙げられる。

R^{99} および R^{100} は6~20、好ましくは6~16の炭素原子を含む、同じか又は異なる芳香族又は置換芳香族炭化水素基で、架橋基によって互いに連結されていてもよく、置換芳香族炭化水素基の置換基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等に代表されるアルキル基やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンが好ましい。

X^3 及び X^4 はハイドライド基、ハライド基、1~20の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1~20の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基である。

【0048】

上記一般式(8)で表される化合物の具体例としては、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどを例示することができる。

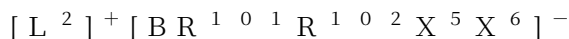
【0049】

これらの中でもトリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、ジメチルアニリニウムテ

トラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレートが特に好ましい。

【0050】

ボレート化合物の第2の例は、次の一般式（9）で表わされる。



・・・式（9）

式中 L^2 はカルボカチオン、メチルカチオン、エチルカチオン、プロピルカチオン、イソプロピルカチオン、ブチルカチオン、イソブチルカチオン、tert-ブチルカチオン、ペンチルカチオン、トロピニウムカチオン、ベンジルカチオン、トリチルカチオン、ナトリウムカチオン、プロトン等が挙げられる。 R^{101} 、 R^{102} 、 X^5 及び X^6 は前記一般式（8）における R^9 、 R^{100} 、 X^3 及び X^4 の定義と同じである。

【0051】

上記化合物の具体例としては、トリチルテトラフェニルボレート、トリチルテトラ（o-トリル）ボレート、トリチルテトラ（p-トリル）ボレート、トリチルテトラ（m-トリル）ボレート、トリチルテトラ（o-フルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（p-フルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（m-フルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（3,5-ジフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリチルテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリチルテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、トロピニウムテトラフェニルボレート、トロピニウムテトラ（o-トリル）ボレート、トロピニウムテトラ（p-トリル）ボレート、トロピニウムテトラ（m-トリル）ボレート、トロピニウムテトラ（o-フルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（p-フルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（m-フルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（3,5-ジフルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、 $NaBPh_4$ 、 $NaB(o-CH_3-Ph)_4$ 、 $NaB(p-CH_3-Ph)_4$ 、 $NaB(m-CH_3-Ph)_4$ 、 $NaB(o-F-Ph)_4$ 、 $NaB(p-F-Ph)_4$ 、 $NaB(m-F-Ph)_4$ 、 $NaB(3,5-F_2-Ph)_4$ 、 $NaB(C_6F_5)_4$ 、 $NaB(2,6-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(3,5-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(C_{10}F_7)_4$ 、 $H^+BPh_4^- \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(3,5-F_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(C_6F_5)_4^- \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(2,6-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(3,5-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(C_{10}H_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルを例示することができる。

【0052】

これらの中でもトリチルテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリチルテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリチルテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、トロピニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、 $NaB(C_6F_5)_4$ 、 $NaB(2,6-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(3,5-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(C_{10}F_7)_4$ 、 $H^+B(C_6F_5)_4^- \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(2,6-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(3,5-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $H^+B(C_{10}H_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが好ましい。

【0053】

さらに好ましくは、これらの中でもトリチルテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（2,6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4$ 、 $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが挙げられる。

【0054】

本発明の新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物またはこれらの混合物からなるオレフィン重合用触媒は、担体に担持させて固体触媒として使用することができる。

担体としては、無機物担体、粒子状ポリマー担体またはこれらの混合物が使用される。無機物担体は、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩、炭素物質、またはこれらの混合物が使用可能である。

無機物担体に用いることができる好適な金属としては、例えば鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

また、金属酸化物としては周期律表1～14族の元素の単独酸化物または複酸化物が挙げられ、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ などの天然または合成の各種単独酸化物または複酸化物を例示することができる。ここで上記の式は分子式ではなく、組成のみを表すものであって、本発明において用いられる酸化物の構造および成分比率は特に限定されるものではない。

また、本発明において用いる金属酸化物は、少量の水分を吸収していても差し支えなく、少量の不純物を含有していても差し支えない。

金属塩化物としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物が好ましく、具体的には MgCl_2 、 CaCl_2 などが特に好適である。

金属炭酸塩としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩が好ましく、具体的には、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが挙げられる。

炭素物質としては例えばカーボンブラック、活性炭などが挙げられる。以上の無機物担体はいずれも本発明に好適に用いることができるが、特に金属酸化物、シリカ、アルミナなどの使用が好ましい。

【0055】

これら無機物担体は通常200～800℃、好ましくは400～600℃で空气中または窒素、アルゴン等の不活性ガス中で焼成して、表面水酸基の量を0.8～1.5mmol/gに調節して用いるのが好ましい。

これら無機物担体の性状としては特に制限はないが、通常平均粒径は5～200μm、好ましくは10～150μm、比表面積は150～1000m²/g、好ましくは200～500m²/g、細孔容積は0.3～2.5cm³/g、好ましくは0.5～2.0cm³/g、見掛け比重は0.20～0.50g/cm³、好ましくは0.25～0.45g/cm³をもった無機物担体を用いるのが好ましい。

上記した無機物担体はもちろんそのまま用いることもできるが、予備処理としてこれらの担体をトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物やAl—O—Al結合を含む有機アルミニウムオキシ化合物に接触させた後、用いることができる。

【0056】

10

20

30

40

50

本発明の新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物、新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物またはこれらの混合物と担体からオレフィン類重合用触媒を得る際の各成分の接触方法は、特に限定されず、例えば、以下の方法が任意に採用可能である。

(I) 新規な遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物を接触させた後、担体と接触させる。

(II) 該新規な遷移金属化合物と担体を接触させた後、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と接触させる。

(III) 有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体を接触させた後、該新規な遷移金属化合物と接触させる。

これらの接触方法の中で特に(I)と(III)が好ましい。いずれの接触方法においても、通常は窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素（通常炭素数は6～12）、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素（通常炭素数5～12）等の液状不活性炭化水素の存在下、攪拌下または非攪拌下に各成分を接触させる方法が採用される。

この接触は、通常 -100°C ～ 200°C 、好ましくは -50°C ～ 100°C の温度にて、10分～50時間、好ましくは1時間～24時間行うことが望ましい。

また、新規な遷移金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体の接触に際しては、上記した通り、ある種の成分が可溶ないしは難溶な芳香族炭化水素溶媒と、ある種の成分が不溶ないしは難溶な脂肪族または脂環族炭化水素溶媒とがいずれも使用可能である。

各成分同士の接触反応を段階的に行う場合にあっては、前段で用いた溶媒などを除去することなく、これをそのまま後段の接触反応の溶媒に用いてもよい。また、可溶性溶媒を使用した前段の接触反応後、ある種の成分が不溶もしくは難溶な液状不活性炭化水素（例えば、ペンタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素あるいは芳香族炭化水素）を添加して、所望生成物を固形物として回収した後に、あるいは一旦可溶性溶媒の一部または全部を、乾燥等の手段により除去して所望生成物を固形物として取り出した後に、この所望生成物の後段の接触反応を、上記した不活性炭化水素溶媒のいずれかを使用して実施することもできる。本発明では各成分の接触反応を複数回行うことを妨げない。

【0057】

本発明の新規な遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物、新規な遷移金属化合物と、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物、担体の使用割合は、特に限定されないが、以下の範囲が好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合、該新規な遷移金属化合物中の遷移金属（M）に対する有機アルミニウムオキシ化合物のアルミニウムの原子比（A1/M）は、通常1～100,000、好ましくは5～1000、さらに好ましくは50～200の範囲が望ましく、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物を用いる場合、該新規な遷移金属化合物の遷移金属に対する、ホウ素の原子比（B/M）はモル比で、通常0.01～100、好ましくは0.1～50、さらに好ましくは0.2～10の範囲で選択することが望ましい。

担体の使用量は、該新規な遷移金属化合物中の遷移金属0.0001～5ミリモル当たり、好ましくは0.001～0.5ミリモル当たり、さらに好ましくは0.01～0.1ミリモル当たり1gである。

該新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体を前記接触方法(I)～(III)のいずれかで相互に接触させ、しかる後、溶媒を除去することで、オレフィン類重合用触媒を固体触媒として得ることができる。溶媒の除去は、常圧下または減圧下、0～200℃、好ましくは20～150℃で1分～50時間、好ましくは10分～10時間で行うことが望ましい。

【0058】

なお、オレフィン類重合用触媒は、以下の方法によっても得ることができる。

(IV) 該新規な遷移金属化合物と担体を接触させて溶媒を除去し、これを固体触媒成分とし、重合条件下で有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と接触させる。

(V) 有機アルミニウムオキシ化合物、該新規な遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と担体を接触させて溶媒を除去し、これを固体触媒成分とし、重合条件下で新規触媒成分と接触させる。

上記(IV)、(V)の接触方法の場合も成分比、接触条件および溶媒除去条件は前記と同様の条件が使用できる。

10

【0059】

また本発明の新規な遷移金属化合物は、層状珪酸塩に担持することで触媒とすることもできる。

層状珪酸塩とは、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珪酸塩化合物である。

大部分の層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、層状珪酸塩は特に天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

これらの中では、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、ベントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。

20

一般に、天然品は、非イオン交換性（非膨潤性）であることが多く、その場合は好ましいイオン交換性（ないし膨潤性）を有するものとするために、イオン交換性（ないし膨潤性）を付与するための処理を行うことが好ましい。そのような処理のうちで特に好ましいものとしては次のような化学処理があげられる。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と層状珪酸塩の結晶構造、化学組成に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、(イ) 塩酸、硫酸等を用いて行う酸処理、(ロ) NaOH 、 KOH 、 NH_3 等を用いて行うアルカリ処理、(ハ) 周期律表第2族から第14族から選ばれた少なくとも1種の原子を含む陽イオンとハロゲン原子または無機酸由来の陰イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンからなる塩類を用いた塩類処理、(ニ) アルコール、炭化水素化合物、ホルムアミド、アニリン等の有機物処理等が挙げられる。これらの処理は単独で行ってもよいし、2つ以上の処理を組み合わせてもよい。

30

【0060】

前記層状珪酸塩は、全ての工程の前、間、後のいずれの時点においても、粉碎、造粒、分粒、分別等によって粒子性状を制御することができる。その方法は合目的な任意のものであり得る。特に造粒法について示せば、例えば噴霧造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法、攪拌造粒法、ブリケッティング法、コンパクティング法、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法および液中造粒法等が挙げられる。特に好ましい造粒法は、上記の内、噴霧造粒法、転動造粒法および圧縮造粒法である。

【0061】

40

上記した層状珪酸塩はもちろんそのまま用いることもできるが、これらの層状珪酸塩をトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物や $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を含む有機アルミニウムオキシ化合物と組み合わせて用いることができる。

【0062】

本発明の新規な遷移金属化合物を層状珪酸塩に担持するには、遷移金属化合物と層状珪酸塩を相互に接触させる、あるいは遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物、層状珪酸塩を相互に接触させてもよい。各成分の接触方法は、特に限定されず、例えば、以下の方

50

法が任意に採用可能である。

(VI)新規な遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を接触させた後、層状珪酸塩担体と接触させる。

(VII)該新規な遷移金属化合物と担体を接触させた後、有機アルミニウム化合物と接触させる。

(VIII)有機アルミニウムオキシ化合物と担体を接触させた後、該新規な遷移金属化合物と接触させる。

これらの接触方法の中で特に(I)と(III)が好ましい。いずれの接触方法においても、通常は窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素（通常炭素数は6～12）、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素（通常炭素数5～12）等の液状不活性炭化水素の存在下、攪拌下または非攪拌下に各成分を接触させる方法が採用される。

新規な遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物、担体の使用割合は、特に限定されないが、以下の範囲が好ましい。

新規な遷移金属化合物の担持量は、層状珪酸塩1gあたり、0.0001～5ミリモル、好ましくは0.001～0.5ミリモル、さらに好ましくは0.01～0.1ミリモルである。

また有機アルミニウム化合物を用いる場合のAl担持量は、0.01～100モル、好ましくは0.1～50モル、さらに好ましくは0.2～10モルの範囲であることが望ましい。

担持および溶媒除去の方法は、前記の無機物担体と同様の条件が使用できる。

こうして得られるオレフィン類重合用触媒は、必要に応じてモノマーの予備重合を行った後に使用しても差し支えない。

【0063】

上記した重合用触媒は、オレフィン類の単独重合又は共重合に使用可能である。ここでいうオレフィン類には、 α -オレフィン類、環状オレフィン類、ジエン類、トリエン類、スチレン類似体および極性基含有オレフィン類が包含される。

α -オレフィン類には、炭素数2～12、好ましくは2～8のものが包含され、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。 α -オレフィン類は、本発明の触媒成分を使用して単独重合させることができる他、2種類以上の α -オレフィンを共重合させることも可能であり、その共重合は交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれであっても差し支えない。 α -オレフィン類の共重合には、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン、エチレンと1-ヘキセン、エチレンと4-メチル-1-ペンテンのように、エチレンと炭素数3～12、好ましくは3～8の α -オレフィンを共重合する場合、プロピレンと1-ブテン、プロピレンと4-メチル-1-ペンテン、プロピレンと1-ヘキセン、プロピレンと1-オクテンのように、プロピレンと炭素数3～12、好ましくは3～8の α -オレフィンを共重合する場合が含まれる。エチレン又はプロピレンと他の α -オレフィンを共重合させる場合、当該他の α -オレフィンの量は全モノマーの90モル%以下の範囲で任意に選ぶことができるが、一般的には、エチレン共重合体にあつては、40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下であり、プロピレン共重合体にあつては、1～90モル%、好ましくは5～90モル%、さらに好ましくは10～70モル%の範囲で選ばれる。

【0064】

環状オレフィンとしては、炭素数3～24、好ましくは3～18のものが本発明で使用可能であり、これには例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノ

ルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5,5,6-トリメチル-2-ノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが包含される。環状オレフィンとは前記の α -オレフィンと共重合せしめるのが通例であるが、その場合、環状オレフィンの量は共重合体の50モル%以下、通常は1~50モル%、好ましくは2~50モル%の範囲にある。

【0065】

本発明で使用可能なジエン類及びトリエン類は、炭素数4~24、好ましくは4~18のものが使用可能であり、具体的には、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、2,6-ジメチル-1,5-ヘプタジエン、2-メチル-2,7-オクタジエン、2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン、1,5,9-デカトリエンなどが例示される。本発明で鎖式ジエン又はトリエンを使用する場合、通常は上記した α -オレフィンと共重合させるのが通例であるが、その共重合体中の鎖式ジエン及び／又はトリエンの含有量は、一般に、0.1~50モル%、好ましくは0.2~10モル%の範囲にある。

10

【0066】

本発明で使用可能なスチレン類似体は、スチレン及びスチレン誘導体であって、その誘導体としては、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレンなどを例示することができる。

【0067】

重合反応は前記した触媒の存在下、スラリー重合、溶液重合、又は気相重合にて行うことができる。特にスラリー重合又は気相重合が好ましく、実質的に酸素、水等を断った状態で、イソブタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等から選ばれる不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で、オレフィンを重合させる。この時の重合条件は温度20~200℃、好ましくは50~100℃、圧力は常圧~7MPa、好ましくは常圧~3MPaの範囲にあり、重合時間としては5分~10時間、好ましくは5分~5時間が採用されるのが普通である。

20

生成重合体の分子量は、重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによってある程度調節可能であるが、重合反応系に水素を添加することでより効果的に分子量調節を行うことができる。

30

【0068】

また、重合系中に、水分除去を目的とした成分、いわゆるスカベンジャーを加えても何ら支障なく実施することができる。なお、かかるスカベンジャーとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物、前記有機アルミニウムオキシ化合物、分岐アルキルを含有する変性有機アルミニウム化合物、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛などの有機亜鉛化合物、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム化合物、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどのグリニヤ化合物などが使用される。これらのなかでは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルブチルマグネシウムが好ましく、トリエチルアルミニウムが特に好ましい。

40

水素濃度、モノマー量、重合圧力、重合温度等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段階重合方式にも、支障なく適用することができる。

【実施例】

【0069】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られた重合体の物性測定は次の方法で行った。

<示差熱走査熱量計(DSC)による融点測定>

セイコー電子製のDSC6200R型融点測定装置を使用し、サンプル(5mg)を180℃で3分間保持し、次いで10℃/分で0℃まで冷却し、0℃で10分間保持し、その後10℃

50

／分で昇温することで融点を測定した。

<GPCによる分子量および分子量分布測定>

ウォーターズ社製

alliance GPC 2000を使用し、カラムshowdex HT-806M、溶媒1,2,4-トリクロロベンゼン、温度140℃、流量1.0ml／分の条件で測定し、分子量分布を求めた。

<メルトインデックス(MI)>

ASTM D 1238-57T 190℃、2.16kg荷重に基づき測定した。

【0070】

<実施例1>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコにビスインデニルジルコニウムジクロライド ($\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$) の1mmol (0.39g) をトルエン30mlにけん濁し、寒剤(ドライアイス-エタノール)で-78℃に冷却し、*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)を2mmol加える。この混合溶液を寒剤から出して温度をゆっくり上げ、0℃付近でインデンを4mmol加える。さらに室温まで温度を上げ30分反応する。反応後析出したリチウムクロライド(LiCl)をろ別する。ろ液をさらに50℃で12時間反応させ析出した沈殿を*n*-ヘキサンで洗浄し、 Ind_3ZrH を収率64%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRおよびX線構造解析により決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (THF- d_8 , Me_4Si): δ 2.03 (t, 3H)、2.95 (s, 1H)、5.79 (br, 6H)、6.97 (m, 6H)、7.34 (m, 6H); ^{13}C -NMR (THF- d_8 , Me_4Si) δ 90.12、115.77、123.51、124.37、131.36

実施例1で得られた化合物のX線回折データに基づきコンピューター処理して得られた構造を図1に示す。

【0071】

<実施例2>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコにビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド (Cp_2ZrCl_2) の1mmol (0.29g) をトルエン30mlに溶解し、寒剤(ドライアイス-エタノール)で-78℃に冷却し、*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)を2mmol加える。この混合溶液を寒剤から出して温度をゆっくり上げ、0℃付近でメチルシクロペンタジエンを4mmol加える。さらに室温まで温度を上げ30分反応する。反応後析出したリチウムクロライド(LiCl)をろ別する。ろ液をさらに50℃で12時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体を*n*-ヘキサンで洗浄することにより、 $(\text{MeCp})(\text{Cp})_2\text{ZrH}$ を収率70%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si): δ 2.17 (s, 3H)、2.98 (s, 1H)、4.79 (t, 2H)、5.31 (t, 2H)、5.34 (s, 10H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 16.38、102.55、105.43、110.04、118.50

【0072】

<実施例3>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコにビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド (Cp_2ZrCl_2) の1mmol (0.29g) をトルエン30mlに溶解し、寒剤(ドライアイス-エタノール)で-78℃に冷却し、*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)を2mmol加える。この混合溶液を寒剤から出して温度をゆっくり上げ、0℃付近でトリメチルシリルシクロペンタジエンを4mmol加える。さらに室温まで温度を上げ30分反応する。反応後析出したリチウムクロライド(LiCl)をろ別する。ろ液をさらに80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体を*n*-ヘキサンで洗浄することにより、 $(\text{Me}_3\text{SiCp})(\text{Cp})_2\text{ZrH}$ を収率87%で得た。この化合

10

20

30

40

50

物の構造は ^1H -NMRにより決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 0.40 (s, 9H)、2.65 (s, 1H)、4.48 (t, 2H)、5.29 (s, 10H)、5.67 (t, 2H)

【0073】

<実施例4>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の1mmol (0.44g) をトルエン30mlにけん濁し、トリメチルシリルシクロペンタジエンを8mmol加える。80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、(Me_3SiCp) $_3\text{ZrH}$ を収率88%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 3.35 (s, 1H)、4.83 (t, 6H)、5.86 (t, 6H) ; ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 106.28、110.10、116.08

【0074】

<実施例5>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) を1mmol (0.44g) をトルエン30mlにけん濁し、メチルシクロペンタジエンを8mmol加える。80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、(MeCp) $_3\text{ZrH}$ を収率87%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 2.68 (s, 9H)、3.25 (s, 1H)、4.85 (t, 6H)、5.40 (t, 6H) ; ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 16.41、103.19、110.52、119.16

【0075】

<実施例6>

窒素雰囲気下、100mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の1mmol (0.44g) をトルエン30mlにけん濁し、1,3-ジメチルシクロペンタジエンを8mmol加える。80℃で3時間反応させ、溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、(1,3- Me_2Cp) $_3\text{ZrH}$ を収率80%で得た。この化合物の構造は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、X線構造解析により決定した。

代表的なNMRピーク

^1H -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 2.25 (s, 18H)、3.48 (s, 1H)、4.60 (t, 3H)、4.93 (d, 6H) ; ^{13}C -NMR (C_6D_6 , Me_4Si) δ 15.90、108.41、115.36、118.00

実施例6で得られた化合物のX線回折データに基づきコンピューター処理して得られた構造を図2に示す。

【0076】

<実施例7>

窒素雰囲気下、50mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の0.42mmol (0.185g) をトルエン8.4mlにけん濁し、1,3-ジメチルシクロペンタジエンを1.68mmol加え、40℃で48時間反応させることにより、 $\text{Ind}(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrH}$ を得た。 ^1H -NMRにより定量した収率は50%であった。

代表的なNMRピーク

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 3.56 (s, 1H)、4.23 (t, 2H)、4.42 (t, 2H)、4.57 (t, 2H)

【0077】

<実施例8>

窒素雰囲気下、50mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の2.9mmol (1.27g) をトルエン30mlにけん濁し、1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエンを11.6mmol加え、80℃で2時間反応させた。溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、(1-Me-3-PrCp) $_3\text{ZrH}$ を収率90%で得た。この化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ 、により決定した。

10

代表的なNMRピーク

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 0.96 (t, 9H)、2.27 (t, 9H)、3.41 (s, 1H)、4.63 (s, 3H)、4.90 (m, 3H)、4.96 (m, 3H)

【0078】

<実施例9>

窒素雰囲気下、50mlナス型フラスコに実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) の0.31mmol (0.14g) をヘキサン5mlにけん濁し、ベンゾインデン (BenzInd) 1.2mmol加え、50℃で2時間反応させた。溶媒を除いた後、析出した固体をn-ヘキサンで洗浄することにより、(BenzInd) $_3\text{ZrH}$ を収率83%で得た。この化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ 、により決定した。

20

代表的なNMRピーク

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Me_4Si) : δ 3.30 (t, 3H)、3.85 (s, 1H)、5.80 (s, 3H)、5.97 (s, 3H)、7.25 (t, 3H)、7.35 (t, 3H) 7.66 (d, 3H)、7.51 (d, 3H)

【0079】

<実施例10>

窒素雰囲気下、50mlナス型フラスコに、実施例1で得られたトリスインデニルジルコニウムヒドリド (Ind_3ZrH) を0.64mmol (0.28g) 採り、ジベンゾインデンの0.1mol/lトルエン溶液を21ml加えてけん濁し、これを80℃で30分間反応させた(加熱で均一溶液になった後、固体が析出した)。析出物は、濾過、n-ペンタン洗浄により0.38gを回収した。この固体をメタノールで分解し、 $^1\text{H-NMR}$ で解析したところ、ジベンゾインデンだけが確認された。その分解により生成したジベンゾインデンの量から、反応で得られた固体は、(DibenzInd) $_3\text{ZrH}$ であることがわかった。(収率81%)

30

【0080】

<実施例11>

実施例1で得られた化合物 Ind_3ZrH を触媒成分として用い、以下の重合反応を行った。

40

窒素置換した20mlのシュレンク管にトルエンを5ml加え、さらに化合物 Ind_3ZrH を5.0 μmol 加え、さらにMAOのトルエン溶液(2.6mmol/ml) 5.0mmolを室温で加え5分攪拌した。

攪拌機を付した容量200mlのステンレススチール製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン100mlを加え、さらに上記の触媒溶液を1.4ml加えて攪拌下に80℃に加熱した。次に、エチレンを、0.6MPaとなるようオートクレーブに張り込んで重合を開始し、5分間重合を行った。エタノールを加え重合を停止した。

重合によりポリエチレンが得られ、重合活性は74kgPE/(mmolZr $\cdot$ MPa $\cdot$ h)、Mw=102,600、またMw/Mn=2.97であった。

【0081】

50

<実施例 12>

実施例 1 で得られた化合物 Ind_3ZrH を使い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下、100ml フラスコに実施例 1 で得られた化合物 Ind_3ZrH を 0.4 mmol 採取し、15ml のトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度 2.6 mmol/ml (Al 原子モル数) のメチルアルミノキサン溶液 40 mmol を加えて室温で 10 分間攪拌した。

300ml フラスコに 400℃ で 5 時間焼成した SiO_2 10 g を加え、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体状触媒成分を得た。

内部を窒素置換し、温度を 75℃ に保った攪拌機付の 2.7 L ステンレス製オートクレーブに、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (0.5 mmol/ml) を 0.25 ml と上記固体触媒を 130 mg 加え、オートクレーブの気相中の 1-ブテン/エチレンモル比を 0.12 になるように調節しながら各々のガスを供給して全圧を 0.9 MPa に保ちながら 2 時間の重合を行った。

活性は 1730 g/(g 触媒・MPa・h) であり、生成したエチレン共重合体は MI は 1.4 g/10 分、密度 0.9248 g/cm³、 $M_w = 124,500$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ 、かさ密度 0.42 g/cm³、融点 118.1℃ であった。

【0082】

<実施例 13>

実施例 6 で得られた化合物 $(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ を使い、以下の重合反応を行った。

窒素置換した 20ml のシュレンク管にトルエンを 5ml 加え、さらに化合物 $(1,3\text{-Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ を 5.0 μmol 加え、さらに MAO のトルエン溶液 (2.6 mmol/ml) 5.0 mmol を室温で加え 1 分攪拌した。

攪拌機を付した容量 200ml のステンレススチール製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン 100ml を加え、さらに上記の触媒溶液を 1.4ml 加えて攪拌下に 80℃ に加熱した。次に、エチレンを、0.6 MPa となるようオートクレーブに張り込んで重合を開始し、5 分間重合を行った。エタノールを加え重合を停止した。

重合によりポリエチレンが得られ、その重合活性は 60 kg PE/(mmol Zr・MPa・h) であった。

【0083】

<実施例 14>

実施例 6 で得られた化合物 $(\text{Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ を用い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下、100ml フラスコに実施例 6 で得られた化合物 $(\text{Me}_2\text{Cp})_3\text{ZrH}$ を 0.2 mmol 採取し、15ml のトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度 2.9 mmol/ml (Al 原子モル数) のメチルアルミノキサン溶液 40 mmol を加えて室温で 10 分間攪拌した。

300ml フラスコに 650℃ で 5 時間焼成した SiO_2 、10 g を加え、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体状触媒成分を得た。

内部を窒素置換し、温度を 75℃ に保った攪拌機付の 2.7 L ステンレス製オートクレーブに、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (0.5 mmol/ml) を 0.3 ml と上記固体触媒を 70 mg 加え、オートクレーブの気相中の 1-ブテン/エチレンモル比が 0.08、また水素濃度が 600 ppm、さらに全圧が 0.9 MPa になるように各々のガスを供給しながら 2 時間の重合を行った。

活性は 350 g PE/(g 触媒・MPa・h) であり、生成したエチレン共重合体は MI は 0.23 g/10 分、密度 0.9160 g/cm³、 $M_w = 140,000$ 、 $M_w/M_n = 3.4$ 、かさ密度 0.38 g/cm³ であった。

【0084】

<実施例 15>

10

20

30

40

50

実施例9で得られた化合物 (BenzInd)₃ZrH を使い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下、100ml フラスコに実施例9で得られた化合物 (BenzInd)₃ZrH を0.2mmol 採取し、15ml のトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度 2.9mmol/ml (Al 原子モル数) のメチルアルミノキサン溶液 40mmol を加えて室温で10分間攪拌した。

300ml フラスコに650℃で5時間焼成したSiO₂ 10gを加え、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体状触媒成分を得た。

内部を窒素置換し、温度を75℃に保った攪拌機付の2.7Lステンレス製オートクレーブに、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (0.5mmol/ml) を0.3ml と上記固体触媒を90mg 加え、オートクレーブの気相中の1-ブテン/エチレンモル比が0.08、また水素濃度が700ppm、さらに全圧が0.9MPa になるように各々のガスを供給しながら2時間の重合を行った。

活性は200g PE / (g 触媒・MPa・h) であり、生成したエチレン共重合体はMI は0.52g/10分、密度0.9200g/cm³、Mw=100,000、Mw/Mn=3.2、かさ密度0.39g/cm³ であった。

【0085】

<実施例16>

実施例1で得られた化合物 Ind₃ZrH を使い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下、50ml フラスコに実施例1で得られた化合物 Ind₃ZrH を0.2mmol 採取し、10ml のトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度 1.15mmol/ml (Al 原子モル数) のトリイソブチルアルミニウム溶液 8.7ml (Al : 10mmol) を加えて室温で10分間攪拌した。

300ml フラスコに層状珪酸塩 10g を加え、180℃で真空乾燥した後、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体状触媒成分を得た。

内部を窒素置換し、温度を75℃に保った攪拌機付の2.7Lステンレス製オートクレーブに、ヘキサンを900ml、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (0.1mmol/ml) を1.0ml、1-ヘキセンを15ml、上記固体触媒を130mg 加え、オートクレーブの全圧を0.9MPa に保つようエチレンを供給しながら2時間の重合を行った。

活性は1730g / (g 触媒・MPa・h) であり、生成したエチレン共重合体はMI は0.9g/10分、密度0.9269g/cm³、Mw=132,600、Mw/Mn=2.2、かさ密度0.42g/cm³ であった。

【0086】

<比較例1>

Ind₂ZrCl₂ を触媒成分として用い、以下の重合反応を行った。

窒素置換した20ml のシュレンク管にトルエンを5ml 加え、さらに化合物 Ind₂ZrCl₂ を5.0μmol 加え、さらにMAOのトルエン溶液 (2.6mmol/ml) 5.0mmol を室温で加え30分攪拌した。

攪拌機を付した容量200ml のステンレススチール製オートクレーブを窒素置換した後、トルエン100mlを加え、さらに上記の触媒溶液を1.4ml 加えて攪拌下に80℃に加熱した。次に、エチレンを、0.6MPa となるようオートクレーブに張り込んで重合を開始し、5分間重合を行った。エタノールを加え重合を停止した。

重合によりポリエチレンが得られ、その重合活性は43kg PE / (mmol Zr・MPa・h) であった。

【0087】

<比較例2>

Ind₂ZrCl₂ を使い、以下の重合反応を行った。

窒素雰囲気下100mlフラスコに化合物 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ を0.4mmol採取し、15mlのトルエンを加え、トルエンけん濁液とした。ついで濃度2.6mmol/ml (Al原子モル数)のメチルアルミノキサン溶液40mmolを加えて室温で10分間攪拌した。

300mlフラスコに400℃で5時間焼成した SiO_2 、10gを加え、上記の溶液の全量を加え、窒素ブローおよび減圧下で溶媒を除去して流動性のある固体状触媒成分を得た。

内部を窒素置換し、温度を75℃に保った攪拌機付の2.7Lステンレス製オートクレーブに、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液(0.5mmol/ml)を0.25mlと上記固体触媒を130mg加え、オートクレーブの気相中の1-ブテン/エチレンモル比を0.12になるように調節しながら各々のガスを供給して全圧を0.9MPaに保ちながら2時間の重合を行った。

10

活性は750g/(g触媒・MPa・h)であり、生成したエチレン共重合体はMIは0.4g/10分、密度0.9148g/cm³、かさ密度0.38g/cm³、融点114.7℃であった。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明の遷移金属化合物は、重合活性に優れたオレフィン重合用触媒成分となる。さらに、該遷移金属化合物にはハロゲン元素が含まれていないためオレフィン重合体中にハロゲン元素が含まれることなく、そのため、安定剤等の添加量を軽減できる。

20

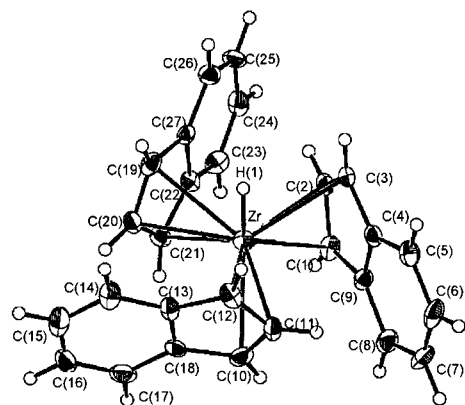
【図面の簡単な説明】

【0089】

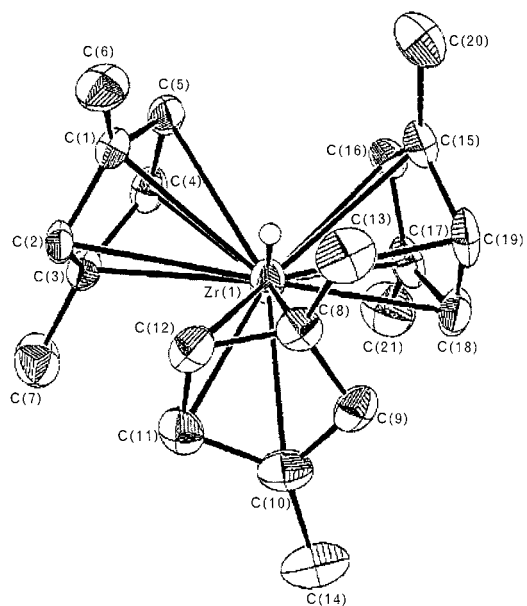
【図1】実施例1で合成した化合物のX線回折データに基づいてコンピュータ処理により得られた構造を示した図である。

【図2】実施例6で合成した化合物のX線回折データに基づいてコンピュータ処理により得られた構造を示した図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 福田 哲朗
神奈川県川崎市幸区古市場1 7 5 6-2-1 1 0

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 Organometallics, 1 9 9 9年, Vol.18, No.16, p.3170-p.3177

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)