

(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
2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/142111 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056294
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 11 日(11.03.2014)
- (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 2013-049092 2013 年 3 月 12 日(12.03.2013) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 恵比澤 郁子(EBISAWA, Ikuko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 北川 英男(KITAGAWA, Hideo); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 雪田 崇史(YUKITA, Takashi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山下 正洋(YAMASHITA, Masahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 竹田 幸司(TAKEDA, Kouji); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

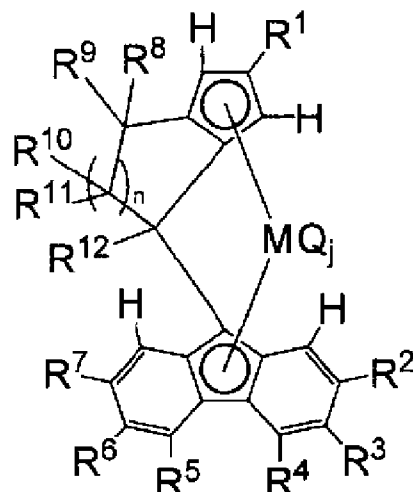
兼吉 寛(KANEYOSHI, Hiromu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER AND CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合用触媒



[I]

(57) Abstract: Provided is a method for producing an olefin polymer of high molecular weight and high melting point efficiently even under the high-temperature conditions that are advantageous for industrial production processes. The problem is solved by a method for producing an olefin polymer characterized in that a monomer containing at least one type of α -olefin having three or more carbon atoms is polymerized under conditions of a polymerization temperature from 50°C to 200°C in the presence of a catalyst for olefin polymerization containing (A) a crosslinked metallocene compound represented by general formula [I] and (B) at least one type of compound selected from (b-1) organic aluminumoxy compounds, (b-2) compounds that form an ion pair by reacting with the crosslinked metallocene compound (A), and (b-3) organic aluminum compounds.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/142111 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

工業的製法において有利な高温条件下においても高分子量かつ高融点のオレフィン重合体を効率よく製造する方法を提供する。(A) 下記一般式 [I] で表される架橋メタロセン化合物と、(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2) 架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、(b-3) 有機アルミニウム化合物、から選択される少なくとも 1 種の化合物と、を含むオレフィン重合用触媒存在下に、50℃以上 200℃以下の重合温度条件下において、少なくとも 1 種の炭素数 3 以上の α -オレフィンを含むモノマーを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法によって、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：

オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合用触媒に関する。

背景技術

[0002] 近年、オレフィン重合用の均一系触媒として、メタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法（特に、 α -オレフィンを重合する方法）に関しては、W. K a m i n s k y らによってアイソタクチック重合が報告されて以来、立体規則性や重合活性の更なる向上という視点から、多くの改良研究が行なわれている（非特許文献1）。

[0003] メタロセン化合物を用いた α -オレフィンの重合では、メタロセン化合物の配位子のシクロペンタジエニル環に置換基を導入したり、2個のシクロペンタジエニル環を架橋させることにより、得られるオレフィン重合体の立体規則性や分子量が大きく変化することが知られている。

[0004] 例えば、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環が架橋された配位子を有するメタロセン化合物をプロピレンの重合触媒に用いた場合、重合体の立体規則性の観点からみると、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドではシンジオタクチックポリプロピレンが（非特許文献2）、シクロペンタジエニル環の3 位にメチル基を導入したジメチルメチレン（3-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドではヘミアイソタクチックポリプロピレンが（特許文献1）、同様に、*t e r t*-ブチル基を導入したジメチルメチレン（3-*t e r t*-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドではアイソタクチックポリプロピレンが得られる（特許文献2）

。

[0005] これらのメタロセン化合物の改良の試みから、重合体の立体規則性の指標である融点について、比較的高いのが得られるようになっており、また重合体の分子量についても十分に高いものが得られるようになっている。さらには十分に高い分子量をもち、かつ高い融点をもつ重合体も得られるようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平3－193796号公報

特許文献2：特開平6－122718号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)

非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、必要十分に高い分子量をもち、かつ高い融点をもつ重合体を、高い重合活性で生成する重合触媒の開発は未だ十分とはいえない。そのため融点がある程度高く、分子量が高い重合体を高い生産性で得る製造方法が強く望まれてきた。

[0009] さらに、これらのオレフィン重合体の工業的な製造を可能とするには、常温以上の温度、好ましくは常温を超える高い温度で、前記特徴を有するオレフィン重合体が製造できることが望まれているが、それらが可能な重合触媒はこれまでは存在しなかった。

[0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、工業的製法において有利な高温条件下においても高分子量かつ高融点のオレフィン重合体を効率よく製造する方法およびオレフィン重合用触媒を提供

することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定の構造を有する新規なメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法により解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] 上記課題を解決するための本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、

(A) 下記一般式 [I] で表される架橋メタロセン化合物と、

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

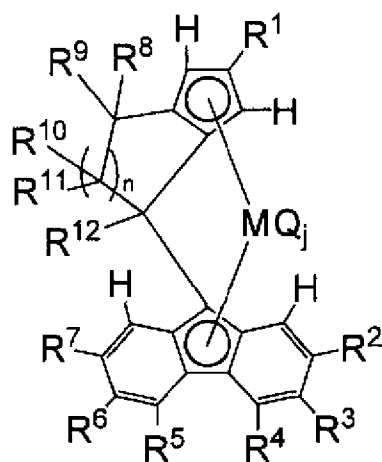
(b-2) 架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、

(b-3) 有機アルミニウム化合物、

から選択される少なくとも 1 種の化合物と、

を含むオレフィン重合用触媒存在下に、50℃以上200℃以下の重合温度条件下において、炭素数3以上20以下の α -オレフィンから選択される少なくとも1種を重合することを特徴とする。

[0013] [化1]



... [I]

(式中、 R^1 はアダマンチル基誘導体であり、 R^2 および R^7 は炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、 R^3 および R^6 は水素原子であり、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～3の整数であり、 M は第4族遷移金属であり、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は1～4の整数である。
)

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^1 が1-アダマンチル基であることが好ましい。

[0014] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^2 および R^7 が炭素数4～10の炭化水素基であることが好ましい。

[0015] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^4 および R^5 が水素原子であることが好ましい。

[0016] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^{12} が炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

[0017] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^8 ～ R^{11} が水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

[0018] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^{10} および R^{11} が水素原子であることが好ましい。

[0019] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 R^8 および R^9 が炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

[0020] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記一般式〔I〕において、 n が1であることが好ましい。

[0021] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記炭素数3以上の α -オレフィンの少なくとも1種が、プロピレンであることが好ましい。

[0022] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、無水素条件下におけるオレフィン重合活性が、 $50 \text{ kg/mm}^2\text{-M/h}$ 以上 $1000000 \text{ kg/mm}^2\text{-M/h}$ 以下であり、かつオレフィン重合体下記要件 (i) および (iii) を同時に満たすことが好ましい。

[0023] (i) プロピレン含量 (P) が $51 \text{ mol}\% \leq P \leq 100 \text{ mol}\%$
(iii) 135°C デカリン中における極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 (\text{dl/g}) \leq [\eta] \leq 10 (\text{dl/g})$

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、オレフィン重合体の示差走査型熱量計 (DSC) により求められる融点ピーク (A) が $130^\circ\text{C} \leq A \leq 155^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0024] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、オレフィン重合活性が、 $1000 \text{ kg/mm}^2\text{-M/h}$ 以上 $1000000 \text{ kg/mm}^2\text{-M/h}$ 以下であり、かつ前記オレフィン重合体下記要件 (i) および (iii) を同時に満たすことが好ましい。

(i) エチレン含量 (E) が $1 \text{ mol}\% \leq E \leq 10 \text{ mol}\%$ 、かつプロピレン含量 (P) が $90 \text{ mol}\% \leq P \leq 99 \text{ mol}\%$ (ただし (E) + (P) = $100 \text{ mol}\%$ とする)

(iii) ASTM D1238 条件下で測定されたメルトマスフローレート (MFR) ($\text{g}/10 \text{ 分}$) が $0.1 \leq \text{MFR} \leq 150$

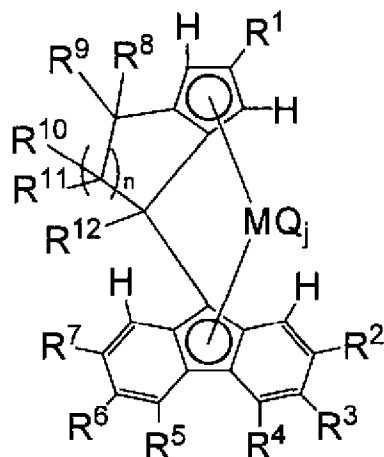
本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、オレフィン重合体の示差走査型熱量計 (DSC) により求められる融点ピーク (A) が $110^\circ\text{C} \leq A \leq 135^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0025] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、前記オレフィン重合用触媒が、さらに担体 (C) を含むことが好ましい。

[0026] また、本発明に係るオレフィン重合用触媒 (A) は、下記一般式 [I] で表される：

[0027]

[化2]



... [I]

(式中、 R^1 はアダマンチル基誘導体であり、 R^2 および R^7 は炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、 R^3 および R^6 は水素原子であり、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～3の整数であり、 M は第4族遷移金属であり、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は1～4の整数である。)

本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [I] において、 R^1 が1-アダマンチル基であることが好ましい。

[0028] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [I] において、 R^2 および R^7 が炭素数4～10の炭化水素基であることが好ましい。

[0029] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [I] において、 R^4 および R^5 が水素原子であることが好ましい。

[0030] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [I] において、 R^{12} が炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

[0031] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [I] において、 $R^8 \sim R^{11}$ が

水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であることが好ましい。

[0032] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [1] において、 R^{10} および R^{11} が水素原子であることが好ましい。

[0033] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [1] において、 R^8 および R^9 が炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であることが好ましい。

[0034] 本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 [1] において、 n が 1 であることが好ましい。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、特定の構造を有する有用かつ新規なメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いることにより、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。また、本発明は、オレフィン重合体を高い重合活性で生成するオレフィン重合用触媒をも提供する。

発明を実施するための形態

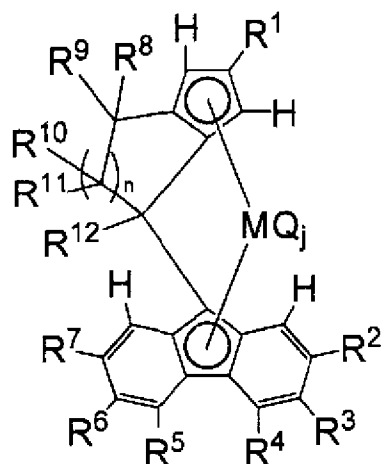
[0036] 以下、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法について説明する。本発明の一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物（以下、「メタロセン化合物（A）」ともいう。）、好ましいメタロセン化合物（A）の例示、メタロセン化合物（A）の製造方法、メタロセン化合物（A）をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態、メタロセン化合物（A）を含むオレフィン重合用触媒の存在下でオレフィン重合体を製造する方法について、順に説明する。なお、本発明の技術的範囲は以下の実施形態に限定解釈されるものではない。

[0037] [メタロセン化合物（A）]

本発明のメタロセン化合物（A）は、下記一般式 [1] で表される。

[0038]

[化3]



・・・ [I]

式中、 R^1 はアダマンチル基誘導体であり、 R^2 および R^7 は炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、 R^3 および R^6 は水素原子であり、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～3の整数であり、 M は第4族遷移金属であり、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は1～4の整数である。

[0039] 本発明のメタロセン化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒を用いることにより、例えばプロピレン等の α -オレフィンを重合する場合、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。すなわち、本発明のメタロセン化合物(A)は、オレフィン重合体、特にプロピレン(共)重合体を製造するためのオレフィン重合用の触媒成分として好適に用いることができる。

[0040] R^2 、 R^4 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{12}$ の炭化水素基の炭素数は、1～40が好ましく、1～20がより好ましい。炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の飽和脂環式基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が例示される。

[0041] 炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピ

ル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等の直鎖状アルキル基；*i*so-プロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1, 1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基等の分岐状アルキル基が例示される。

[0042] 炭素数3～20の飽和脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の脂環式多環基が例示される。

[0043] 炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ビフェニル基等の非置換アリール基；*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、*i*so-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、キシリル基等のアルキルアリール基が例示される。

[0044] 炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、クミル基、 α -フェネチル基、 β -フェネチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基、ネオフィル基等の非置換アラルキル基；*o*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*p*-メチルベンジル基、エチルベンジル基、*n*-プロピルベンジル基、*i*so-プロピルベンジル基、*n*-ブチルベンジル基、*sec*-ブチルベンジル基、*tert*-ブチルベンジル基等のアルキルアラルキル基が例示される。

[0045] 炭化水素基の炭素数は、1～10が特に好ましい。

[0046] ケイ素含有基としては、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等のアルキルシリル基；ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等のアリール

シリル基が例示される。

[0047] ハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換してなる基が例示され、具体的には、

トリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基などのハロゲン置換アルキル基；ペンタフルオロフェニル基等のフルオロアリール基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、クロロナフチル基等のクロロアリール基、*o*-ブromoフェニル基、*m*-ブromoフェニル基、*p*-ブromoフェニル基、ブromoナフチル基等のブromoアリール基、*o*-ヨードフェニル基、*m*-ヨードフェニル基、*p*-ヨードフェニル基、ヨードナフチル基等のヨードアリール基などの上記非置換アリール基のハロゲン置換基；トリフルオロメチルフェニル基等のフルオロアルキルアリール基、ブromoメチルフェニル基、ジブromoメチルフェニル基等のブromoアルキルアリール基、ヨードメチルフェニル基、ジヨードメチルフェニル基等のヨードアルキルアリール基などの上記アルキルアリール基のハロゲン置換基；などのハロゲン置換アリール基；*o*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*p*-クロロベンジル基、クロロフェネチル基等のクロロアラルキル基、*o*-ブromoベンジル基、*m*-ブromoベンジル基、*p*-ブromoベンジル基、ブromoフェネチル基等のブromoアラルキル基、*o*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、ヨードフェネチル基等のヨードアラルキル基などの上記非置換アラルキル基のハロゲン置換基などのハロゲン置換アラルキル基；が例示される。

[0048] 一般式[1]において、 R^1 は1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、3, 5-ジメチルー1-アダマンチル基、または、3, 5, 7-トリメチルー1-アダマンチル基であることが好ましく、1-アダマンチル基、3, 5-ジメチルー1-アダマンチル基、または3, 5, 7-トリメチルー1-アダマンチル基であることがより好ましく、1-アダマンチル基が特に好ましい。 R^1 が上記基であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。 R^1 の立体的な嵩高さにより、活性種と推定される、一般

式[1]に由来するメタロセンカチオンに対アニオンが近づきにくくなると考えられる。このため、(1)メタロセンカチオンの配位空間が広がることでモノマーがメタロセンカチオンに近づきやすくなる、(2)メタロセンカチオンのルイス酸性が向上することによりオレフィンとの反応性が上がるため、触媒活性が向上すると考えられる。

[0049] 一般式[1]において、フルオレニル部の1,8位が水素原子であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。フルオレニル部の3,6位が水素原子であることにより、生成するオレフィン重合体の溶融流動性の観点から好ましい。

[0050] R^2 および R^7 は、それぞれ独立に炭素数4～10の炭化水素基であることが好ましい。炭素数4～10の炭化水素基としては、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、フェニル基、1-メチルシクロヘキシル基、または1-アダマンチル基であることが好ましく、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、または、1-アダマンチル基がより好ましく、*tert*-ブチル基が特に好ましい。 R^2 および R^7 が上記基であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。

[0051] ケイ素含有基としては、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等のアルキルシリル基；ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等のアリールシリル基が例示される。

[0052] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が例示される。ハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換してなる基が例示され、具体的には、トリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基などのハロゲン置換アルキル基；ペンタフルオロフェニル基等のフルオロアリール基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、クロロナ

フチル基等のクロロアリール基、*o*-ブロモフェニル基、*m*-ブロモフェニル基、*p*-ブロモフェニル基、ブロナフチル基等のブロモアリール基、*o*-ヨードフェニル基、*m*-ヨードフェニル基、*p*-ヨードフェニル基、ヨードナフチル基等のヨードアリール基などの上記非置換アリール基のハロゲン置換基；トリフルオロメチルフェニル基等のフルオロアルキルアリール基、ブロモメチルフェニル基、ジブロモメチルフェニル基等のブロモアルキルアリール基、ヨードメチルフェニル基、ジヨードメチルフェニル基等のヨードアルキルアリール基などの上記アルキルアリール基のハロゲン置換基；などのハロゲン置換アリール基；*o*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*p*-クロロベンジル基、クロロフェネチル基等のクロロアラルキル基、*o*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、ブロモフェネチル基等のブロモアラルキル基、*o*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、ヨードフェネチル基等のヨードアラルキル基などの上記非置換アラルキル基のハロゲン置換基などのハロゲン置換アラルキル基；等が例示される。

[0053] 一般式[1]において、 R^3 および R^6 は水素原子である。 R^3 および R^6 が水素原子であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。

[0054] 一般式[1]において、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、または、ハロゲン原子であることが好ましい。中でも水素原子、メチル基、エチル基、クロロ基、ブロモ基またはフルオロ基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^4 および R^5 が上記基であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。

[0055] 一般式[1]において、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基であることが好ましい。中でも水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基、イソプロピル基であることが特に好ましい。ここで本発明における好ましい態様において、 R^8 および R^9 は炭化水素基であり、炭素数1～20

の炭化水素基であることがより好ましい。また、本発明における好ましい態様の1つにおいて、 R^{10} および R^{11} は水素原子である。また、本発明における別の好ましい態様において、 R^9 および R^{10} が互いに結合し互いにシクロペンタン環を形成する基または、 R^9 および R^{10} が互いに結合し互いにシクロヘキサン環を形成する基であることがより好ましく、 R^9 および R^{10} が互いに結合し互いにシクロヘキサン環を形成する基であることが特に好ましい。

[0056] 一般式[1]において、 R^{12} は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10の炭化水素基であることがより好ましい。メチル基、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル基、またはフェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 R^{12} が上記基であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。

[0057] 〈M、Q、*n*および*j*について〉

Mは第4族遷移金属、すなわちTi、ZrまたはHfであり、好ましくはZrまたはHfであり、特に好ましくはZrである。

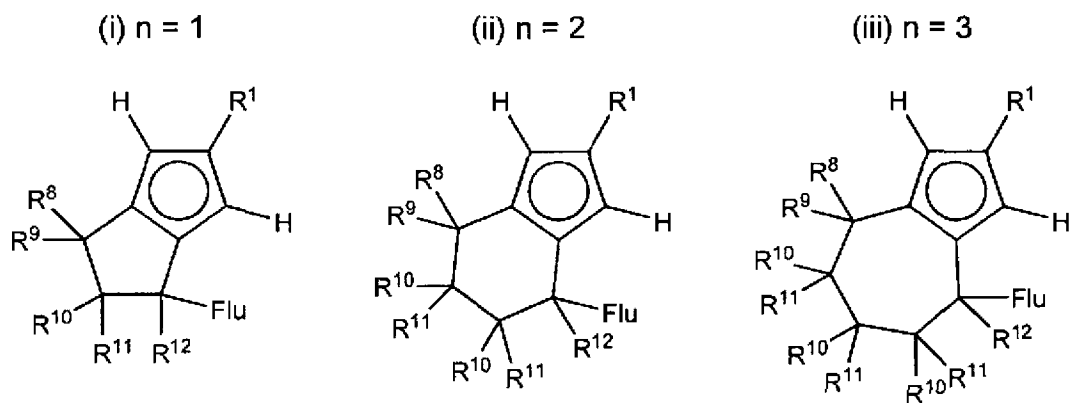
[0058] Qはハロゲン原子（例：フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭化水素基、炭素数10以下の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示す。

[0059] Qにおける炭化水素基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましい。炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、ネオペンチル基が例示され；炭素数3～10のシクロアルキル基としては、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が例示される。炭化水素基の炭素数は、5以下であることがより好ましい。

- [0060] 炭素数10以下の中性の共役または非共役ジエンとしては、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -2, 4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 4-ビス(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエンが例示される。
- [0061] アニオン配位子としては、メトキシ、tert-ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ等のアリールオキシ基；アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基；メシレート、トシレート等のスルホネート基が例示される。
- [0062] 孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン等の有機リン化合物；テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類が例示される。
- [0063] Qの好ましい態様は、ハロゲン原子または炭素数1～5のアルキル基である。
- [0064] nは1～3の整数であり、好ましくは1または2であり、さらに好ましくは1である。nが上記値であることにより、生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。
- [0065] jは1～4の整数であり、好ましくは2である。
- [0066] (メタロセン化合物(A)の例示)
- 本発明のメタロセン化合物(A)の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、本発明においてメタロセン化合物(A)は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。
- [0067] 説明する際の便宜上、メタロセン化合物のMQ_j(金属部分)を除いたりガ

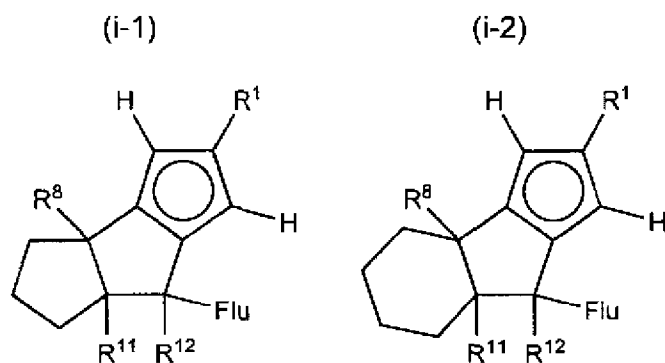
ンド構造を、シクロペンタジエニル誘導体部分とフルオレニル部分との2つに分け、フルオレニル部分をFluで表すと、シクロペンタジエニル誘導体部分は、以下の構造(i) ($n=1$)、構造(ii) ($n=2$)、構造(iii) ($n=3$)となる。

[0068] [化4]



2つの置換基が互いに結合してなる構造としては、以下の構造(i-1) (R^{11} と R^{12} とが互いに結合してシクロペンタン環を形成)、構造(i-2) (R^{11} と R^{12} とが互いに結合してシクロヘキサン環を形成)が例示される。

[0069] [化5]



メタロセン化合物の MQ_j (金属部分)を除いたりガンド構造を、アダマンチル誘導体部分(α)、シクロペンタジエニル誘導体部分(β)、フルオレニル部分(γ)の3つに分け、アダマンチル誘導体部分をAdmで表し、シクロペンタジエニル誘導体部分をCpで表したときの、それぞれの部分構造の具体例を表1～3に、それらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を

表 4 - 1 ~ 4 - 4 に示す。

[0070] [表1]

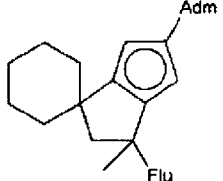
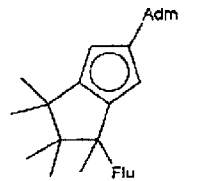
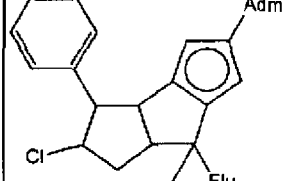
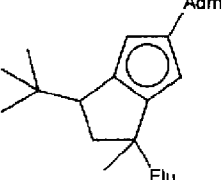
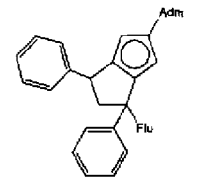
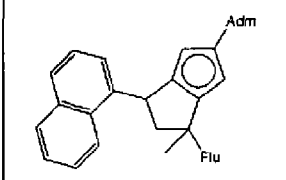
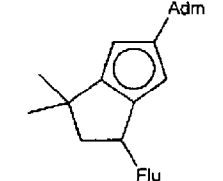
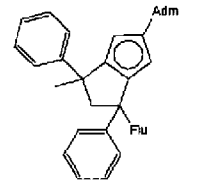
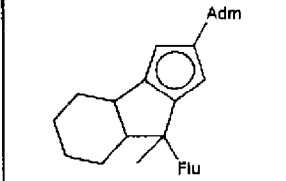
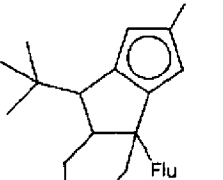
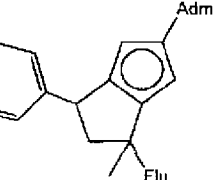
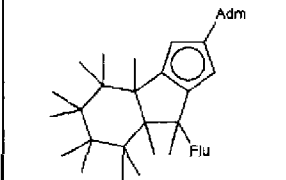
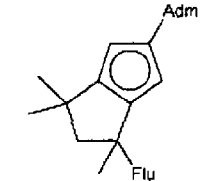
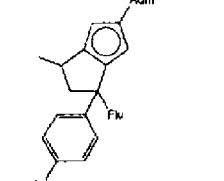
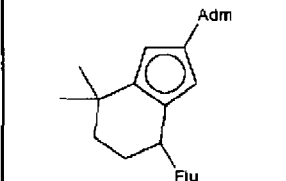
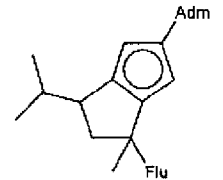
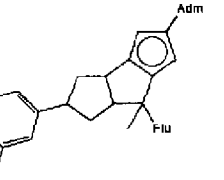
アダマンチル誘導体部分

$\alpha 1$	1-アダマンチル
$\alpha 2$	2-アダマンチル
$\alpha 3$	3, 5-ジメチル-1-アダマンチル
$\alpha 4$	3, 5, 7-トリメチル-1-アダマンチル

[0071]

[表2]

シクロペンタジエニル誘導体部分

β 1		β 7		β 13	
β 2		β 8		β 14	
β 3		β 9		β 15	
β 4		β 10		β 16	
β 5		β 11		β 17	
β 6		β 12			

[0072]

[表3]

フルオレニル誘導体部分

$\gamma 1$		$\gamma 6$		$\gamma 11$	
$\gamma 2$		$\gamma 7$		$\gamma 12$	
$\gamma 3$		$\gamma 8$		$\gamma 13$	
$\gamma 4$		$\gamma 9$			
$\gamma 5$		$\gamma 10$			

[0073]

[表4-1]

リガンド構造1

No.	アダマンチル 誘導体部分	シクロペンタジ エニル誘導体 部分	フルオレニル 誘導体部分	No.	アダマンチル 誘導体部分	シクロペンタジ エニル誘導体 部分	フルオレニル 誘導体部分	No.	アダマンチル 誘導体部分	シクロペンタジ エニル誘導体 部分	フルオレニル 誘導体部分
1	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 1$	81	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 3$	161	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 5$
2	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 2$	82	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 4$	162	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 6$
3	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 3$	83	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 5$	163	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 7$
4	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 4$	84	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 6$	164	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 8$
5	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 5$	85	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 7$	165	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 9$
6	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 6$	86	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 8$	166	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 10$
7	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 7$	87	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 9$	167	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 11$
8	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 8$	88	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 10$	168	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 12$
9	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 9$	89	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 11$	169	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 13$
10	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 10$	90	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 12$	170	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 1$
11	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 11$	91	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 13$	171	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 2$
12	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 12$	92	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 1$	172	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 3$
13	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 13$	93	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 2$	173	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 4$
14	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 1$	94	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 3$	174	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 5$
15	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 2$	95	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 4$	175	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 6$
16	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 3$	96	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 5$	176	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 7$
17	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 4$	97	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 6$	177	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 8$
18	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 5$	98	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 7$	178	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 9$
19	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 6$	99	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 8$	179	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 10$
20	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 7$	100	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 9$	180	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 11$
21	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 8$	101	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 10$	181	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 12$
22	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 9$	102	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 11$	182	$\alpha 1$	$\beta 14$	$\gamma 13$
23	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 10$	103	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 12$	183	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 1$
24	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 11$	104	$\alpha 1$	$\beta 8$	$\gamma 13$	184	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 2$
25	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 12$	105	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 1$	185	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 3$
26	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 13$	106	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 2$	186	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 4$
27	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 1$	107	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 3$	187	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 5$
28	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 2$	108	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 4$	188	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 6$
29	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 3$	109	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 5$	189	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 7$
30	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 4$	110	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 6$	190	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 8$
31	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 5$	111	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 7$	191	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 9$
32	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 6$	112	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 8$	192	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 10$
33	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 7$	113	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 9$	193	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 11$
34	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 8$	114	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 10$	194	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 12$
35	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 9$	115	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 11$	195	$\alpha 1$	$\beta 15$	$\gamma 13$
36	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 10$	116	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 12$	196	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 1$
37	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 11$	117	$\alpha 1$	$\beta 9$	$\gamma 13$	197	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 2$
38	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 12$	118	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 1$	198	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 3$
39	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 13$	119	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 2$	199	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 4$
40	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 1$	120	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 3$	200	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 5$
41	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 2$	121	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 4$	201	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 6$
42	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 3$	122	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 5$	202	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 7$
43	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 4$	123	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 6$	203	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 8$
44	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 5$	124	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 7$	204	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 9$
45	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 6$	125	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 8$	205	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 10$
46	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 7$	126	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 9$	206	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 11$
47	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 8$	127	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 10$	207	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 12$
48	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 9$	128	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 11$	208	$\alpha 1$	$\beta 16$	$\gamma 13$
49	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 10$	129	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 12$	209	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 1$
50	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 11$	130	$\alpha 1$	$\beta 10$	$\gamma 13$	210	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 2$
51	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 12$	131	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 1$	211	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 3$
52	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 13$	132	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 2$	212	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 4$
53	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 1$	133	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 3$	213	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 5$
54	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 2$	134	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 4$	214	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 6$
55	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 3$	135	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 5$	215	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 7$
56	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 4$	136	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 6$	216	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 8$
57	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 5$	137	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 7$	217	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 9$
58	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 6$	138	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 8$	218	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 10$
59	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 7$	139	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 9$	219	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 11$
60	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 8$	140	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 10$	220	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 12$
61	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 9$	141	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 11$	221	$\alpha 1$	$\beta 17$	$\gamma 13$
62	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 10$	142	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 12$	222	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 1$
63	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 11$	143	$\alpha 1$	$\beta 11$	$\gamma 13$	223	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 2$
64	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 12$	144	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 1$	224	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 3$
65	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 13$	145	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 2$	225	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 4$
66	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 1$	146	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 3$	226	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 5$
67	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 2$	147	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 4$	227	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 6$
68	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 3$	148	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 5$	228	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 7$
69	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 4$	149	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 6$	229	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 8$
70	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 5$	150	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 7$	230	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 9$
71	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 6$	151	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 8$	231	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 10$
72	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 7$	152	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 9$	232	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 11$
73	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 8$	153	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 10$	233	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 12$
74	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 9$	154	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 11$	234	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 13$
75	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 10$	155	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 12$	235	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 1$
76	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 11$	156	$\alpha 1$	$\beta 12$	$\gamma 13$	236	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 2$
77	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 12$	157	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 1$	237	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 3$
78	$\alpha 1$	$\beta 6$	$\gamma 13$	158	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 2$	238	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 4$
79	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 1$	159	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 3$	239	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 5$
80	$\alpha 1$	$\beta 7$	$\gamma 2$	160	$\alpha 1$	$\beta 13$	$\gamma 4$	240	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 6$

[表4-2]

リガンド構造(続き)

リランド構造(続き)											
No.	アダマンチル誘導体部分	シクロペンタジエニル誘導体部分	フルオレニル誘導体部分	No.	アダマンチル誘導体部分	シクロペンタジエニル誘導体部分	フルオレニル誘導体部分	No.	アダマンチル誘導体部分	シクロペンタジエニル誘導体部分	フルオレニル誘導体部分
241	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 7$	321	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 9$	401	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 11$
242	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 8$	322	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 10$	402	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 12$
243	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 9$	323	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 11$	403	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 13$
244	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 10$	324	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 12$	404	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 1$
245	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 11$	325	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 13$	405	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 2$
246	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 12$	326	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 1$	406	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 3$
247	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 13$	327	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 2$	407	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 4$
248	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 1$	328	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 3$	408	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 5$
249	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 2$	329	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 4$	409	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 6$
250	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 3$	330	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 5$	410	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 7$
251	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 4$	331	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 6$	411	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 8$
252	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 5$	332	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 7$	412	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 9$
253	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 6$	333	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 8$	413	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 10$
254	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 7$	334	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 9$	414	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 11$
255	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 8$	335	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 10$	415	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 12$
256	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 9$	336	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 11$	416	$\alpha 2$	$\beta 15$	$\gamma 13$
257	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 10$	337	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 12$	417	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 1$
258	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 11$	338	$\alpha 2$	$\beta 9$	$\gamma 13$	418	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 2$
259	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 12$	339	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 1$	419	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 3$
260	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 13$	340	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 2$	420	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 4$
261	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 1$	341	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 3$	421	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 5$
262	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 2$	342	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 4$	422	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 6$
263	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 3$	343	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 5$	423	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 7$
264	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 4$	344	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 6$	424	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 8$
265	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 5$	345	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 7$	425	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 9$
266	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 6$	346	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 8$	426	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 10$
267	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 7$	347	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 9$	427	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 11$
268	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 8$	348	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 10$	428	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 12$
269	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 9$	349	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 11$	429	$\alpha 2$	$\beta 16$	$\gamma 13$
270	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 10$	350	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 12$	430	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 1$
271	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 11$	351	$\alpha 2$	$\beta 10$	$\gamma 13$	431	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 2$
272	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 12$	352	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 1$	432	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 3$
273	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 13$	353	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 2$	433	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 4$
274	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 1$	354	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 3$	434	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 5$
275	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 2$	355	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 4$	435	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 6$
276	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 3$	356	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 5$	436	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 7$
277	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 4$	357	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 6$	437	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 8$
278	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 5$	358	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 7$	438	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 9$
279	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 6$	359	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 8$	439	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 10$
280	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 7$	360	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 9$	440	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 11$
281	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 8$	361	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 10$	441	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 12$
282	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 9$	362	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 11$	442	$\alpha 2$	$\beta 17$	$\gamma 13$
283	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 10$	363	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 12$	443	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 1$
284	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 11$	364	$\alpha 2$	$\beta 11$	$\gamma 13$	444	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 2$
285	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 12$	365	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 1$	445	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 3$
286	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 13$	366	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 2$	446	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 4$
287	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 1$	367	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 3$	447	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 5$
288	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 2$	368	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 4$	448	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 6$
289	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 3$	369	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 5$	449	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 7$
290	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 4$	370	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 6$	450	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 8$
291	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 5$	371	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 7$	451	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 9$
292	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 6$	372	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 8$	452	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 10$
293	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 7$	373	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 9$	453	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 11$
294	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 8$	374	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 10$	454	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 12$
295	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 9$	375	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 11$	455	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 13$
296	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 10$	376	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 12$	456	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 1$
297	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 11$	377	$\alpha 2$	$\beta 12$	$\gamma 13$	457	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 2$
298	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 12$	378	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 1$	458	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 3$
299	$\alpha 2$	$\beta 6$	$\gamma 13$	379	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 2$	459	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 4$
300	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 1$	380	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 3$	460	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 5$
301	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 2$	381	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 4$	461	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 6$
302	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 3$	382	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 5$	462	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 7$
303	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 4$	383	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 6$	463	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 8$
304	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 5$	384	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 7$	464	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 9$
305	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 6$	385	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 8$	465	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 10$
306	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 7$	386	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 9$	466	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 11$
307	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 8$	387	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 10$	467	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 12$
308	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 9$	388	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 11$	468	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 13$
309	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 10$	389	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 12$	469	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 1$
310	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 11$	390	$\alpha 2$	$\beta 13$	$\gamma 13$	470	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 2$
311	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 12$	391	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 1$	471	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 3$
312	$\alpha 2$	$\beta 7$	$\gamma 13$	392	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 2$	472	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 4$
313	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 1$	393	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 3$	473	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 5$
314	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 2$	394	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 4$	474	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 6$
315	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 3$	395	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 5$	475	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 7$
316	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 4$	396	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 6$	476	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 8$
317	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 5$	397	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 7$	477	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 9$
318	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 6$	398	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 8$	478	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 10$
319	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 7$	399	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 9$	479	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 11$
320	$\alpha 2$	$\beta 8$	$\gamma 8$	400	$\alpha 2$	$\beta 14$	$\gamma 10$	480	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 12$

[0075]

[表4-3]

ガンド構造(続き)											
No.	アダマンチル誘導体部分	シクロペンタジエン誘導体部分	フルオレニル誘導体部分	No.	アダマンチル誘導体部分	シクロペンタジエン誘導体部分	フルオレニル誘導体部分	No.	アダマンチル誘導体部分	シクロペンタジエン誘導体部分	フルオレニル誘導体部分
481	α3	β3	γ13	561	α3	β10	γ2	641	α3	β16	γ4
482	α3	β4	γ1	562	α3	β10	γ3	642	α3	β16	γ5
483	α3	β4	γ2	563	α3	β10	γ4	643	α3	β16	γ6
484	α3	β4	γ3	564	α3	β10	γ5	644	α3	β16	γ7
485	α3	β4	γ4	565	α3	β10	γ6	645	α3	β16	γ8
486	α3	β4	γ5	566	α3	β10	γ7	646	α3	β16	γ9
487	α3	β4	γ6	567	α3	β10	γ8	647	α3	β16	γ10
488	α3	β4	γ7	568	α3	β10	γ9	648	α3	β16	γ11
489	α3	β4	γ8	569	α3	β10	γ10	649	α3	β16	γ12
490	α3	β4	γ9	570	α3	β10	γ11	650	α3	β16	γ13
491	α3	β4	γ10	571	α3	β10	γ12	651	α3	β17	γ1
492	α3	β4	γ11	572	α3	β10	γ13	652	α3	β17	γ2
493	α3	β4	γ12	573	α3	β11	γ1	653	α3	β17	γ3
494	α3	β4	γ13	574	α3	β11	γ2	654	α3	β17	γ4
495	α3	β5	γ1	575	α3	β11	γ3	655	α3	β17	γ5
496	α3	β5	γ2	576	α3	β11	γ4	656	α3	β17	γ6
497	α3	β5	γ3	577	α3	β11	γ5	657	α3	β17	γ7
498	α3	β5	γ4	578	α3	β11	γ6	658	α3	β17	γ8
499	α3	β5	γ5	579	α3	β11	γ7	659	α3	β17	γ9
500	α3	β5	γ6	580	α3	β11	γ8	660	α3	β17	γ10
501	α3	β5	γ7	581	α3	β11	γ9	661	α3	β17	γ11
502	α3	β5	γ8	582	α3	β11	γ10	662	α3	β17	γ12
503	α3	β5	γ9	583	α3	β11	γ11	663	α3	β17	γ13
504	α3	β5	γ10	584	α3	β11	γ12	664	α4	β1	γ1
505	α3	β5	γ11	585	α3	β11	γ13	665	α4	β1	γ2
506	α3	β5	γ12	586	α3	β12	γ1	666	α4	β1	γ3
507	α3	β5	γ13	587	α3	β12	γ2	667	α4	β1	γ4
508	α3	β6	γ1	588	α3	β12	γ3	668	α4	β1	γ5
509	α3	β6	γ2	589	α3	β12	γ4	669	α4	β1	γ6
510	α3	β6	γ3	590	α3	β12	γ5	670	α4	β1	γ7
511	α3	β6	γ4	591	α3	β12	γ6	671	α4	β1	γ8
512	α3	β6	γ5	592	α3	β12	γ7	672	α4	β1	γ9
513	α3	β6	γ6	593	α3	β12	γ8	673	α4	β1	γ10
514	α3	β6	γ7	594	α3	β12	γ9	674	α4	β1	γ11
515	α3	β6	γ8	595	α3	β12	γ10	675	α4	β1	γ12
516	α3	β6	γ9	596	α3	β12	γ11	676	α4	β1	γ13
517	α3	β6	γ10	597	α3	β12	γ12	677	α4	β2	γ1
518	α3	β6	γ11	598	α3	β12	γ13	678	α4	β2	γ2
519	α3	β6	γ12	599	α3	β13	γ1	679	α4	β2	γ3
520	α3	β6	γ13	600	α3	β13	γ2	680	α4	β2	γ4
521	α3	β7	γ1	601	α3	β13	γ3	681	α4	β2	γ5
522	α3	β7	γ2	602	α3	β13	γ4	682	α4	β2	γ6
523	α3	β7	γ3	603	α3	β13	γ5	683	α4	β2	γ7
524	α3	β7	γ4	604	α3	β13	γ6	684	α4	β2	γ8
525	α3	β7	γ5	605	α3	β13	γ7	685	α4	β2	γ9
526	α3	β7	γ6	606	α3	β13	γ8	686	α4	β2	γ10
527	α3	β7	γ7	607	α3	β13	γ9	687	α4	β2	γ11
528	α3	β7	γ8	608	α3	β13	γ10	688	α4	β2	γ12
529	α3	β7	γ9	609	α3	β13	γ11	689	α4	β2	γ13
530	α3	β7	γ10	610	α3	β13	γ12	690	α4	β3	γ1
531	α3	β7	γ11	611	α3	β13	γ13	691	α4	β3	γ2
532	α3	β7	γ12	612	α3	β14	γ1	692	α4	β3	γ3
533	α3	β7	γ13	613	α3	β14	γ2	693	α4	β3	γ4
534	α3	β8	γ1	614	α3	β14	γ3	694	α4	β3	γ5
535	α3	β8	γ2	615	α3	β14	γ4	695	α4	β3	γ6
536	α3	β8	γ3	616	α3	β14	γ5	696	α4	β3	γ7
537	α3	β8	γ4	617	α3	β14	γ6	697	α4	β3	γ8
538	α3	β8	γ5	618	α3	β14	γ7	698	α4	β3	γ9
539	α3	β8	γ6	619	α3	β14	γ8	699	α4	β3	γ10
540	α3	β8	γ7	620	α3	β14	γ9	700	α4	β3	γ11
541	α3	β8	γ8	621	α3	β14	γ10	701	α4	β3	γ12
542	α3	β8	γ9	622	α3	β14	γ11	702	α4	β3	γ13
543	α3	β8	γ10	623	α3	β14	γ12	703	α4	β4	γ1
544	α3	β8	γ11	624	α3	β14	γ13	704	α4	β4	γ2
545	α3	β8	γ12	625	α3	β15	γ1	705	α4	β4	γ3
546	α3	β8	γ13	626	α3	β15	γ2	706	α4	β4	γ4
547	α3	β9	γ1	627	α3	β15	γ3	707	α4	β4	γ5
548	α3	β9	γ2	628	α3	β15	γ4	708	α4	β4	γ6
549	α3	β9	γ3	629	α3	β15	γ5	709	α4	β4	γ7
550	α3	β9	γ4	630	α3	β15	γ6	710	α4	β4	γ8
551	α3	β9	γ5	631	α3	β15	γ7	711	α4	β4	γ9
552	α3	β9	γ6	632	α3	β15	γ8	712	α4	β4	γ10
553	α3	β9	γ7	633	α3	β15	γ9	713	α4	β4	γ11
554	α3	β9	γ8	634	α3	β15	γ10	714	α4	β4	γ12
555	α3	β9	γ9	635	α3	β15	γ11	715	α4	β4	γ13
556	α3	β9	γ10	636	α3	β15	γ12	716	α4	β5	γ1
557	α3	β9	γ11	637	α3	β15	γ13	717	α4	β5	γ2
558	α3	β9	γ12	638	α3	β16	γ1	718	α4	β5	γ3
559	α3	β9	γ13	639	α3	β16	γ2	719	α4	β5	γ4
560	α3	β10	γ1	640	α3	β16	γ3	720	α4	β6	γ5

[表4-4]

リガンド構造(続き)

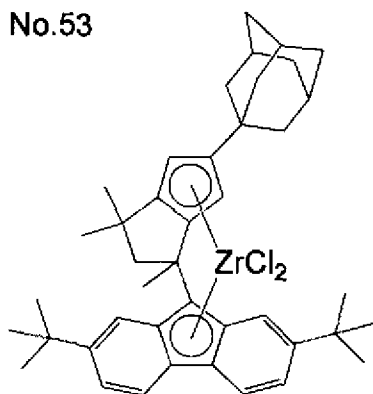
No.	アダマンチル 誘導体部分	シクロペンタジ エニル誘導体 部分	フルオレニル 誘導体部分	No.	アダマンチル 誘導体部分	シクロペンタジ エニル誘導体 部分	フルオレニル 誘導体部分	No.	アダマンチル 誘導体部分	シクロペンタジ エニル誘導体 部分	フルオレニル 誘導体部分
721	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 6$	801	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 8$	881	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 10$
722	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 7$	802	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 9$	882	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 11$
723	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 8$	803	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 10$	883	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 12$
724	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 9$	804	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 11$	884	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 13$
725	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 10$	805	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 12$				
726	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 11$	806	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 13$				
727	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 12$	807	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 1$				
728	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 13$	808	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 2$				
729	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 1$	809	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 3$				
730	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 2$	810	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 4$				
731	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 3$	811	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 5$				
732	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 4$	812	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 6$				
733	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 5$	813	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 7$				
734	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 6$	814	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 8$				
735	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 7$	815	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 9$				
736	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 8$	816	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 10$				
737	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 9$	817	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 11$				
738	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 10$	818	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 12$				
739	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 11$	819	$\alpha 4$	$\beta 12$	$\gamma 13$				
740	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 12$	820	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 1$				
741	$\alpha 4$	$\beta 6$	$\gamma 13$	821	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 2$				
742	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 1$	822	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 3$				
743	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 2$	823	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 4$				
744	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 3$	824	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 5$				
745	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 4$	825	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 6$				
746	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 5$	826	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 7$				
747	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 6$	827	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 8$				
748	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 7$	828	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 9$				
749	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 8$	829	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 10$				
750	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 9$	830	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 11$				
751	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 10$	831	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 12$				
752	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 11$	832	$\alpha 4$	$\beta 13$	$\gamma 13$				
753	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 12$	833	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 1$				
754	$\alpha 4$	$\beta 7$	$\gamma 13$	834	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 2$				
755	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 1$	835	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 3$				
756	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 2$	836	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 4$				
757	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 3$	837	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 5$				
758	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 4$	838	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 6$				
759	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 5$	839	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 7$				
760	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 6$	840	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 8$				
761	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 7$	841	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 9$				
762	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 8$	842	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 10$				
763	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 9$	843	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 11$				
764	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 10$	844	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 12$				
765	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 11$	845	$\alpha 4$	$\beta 14$	$\gamma 13$				
766	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 12$	846	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 1$				
767	$\alpha 4$	$\beta 8$	$\gamma 13$	847	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 2$				
768	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 1$	848	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 3$				
769	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 2$	849	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 4$				
770	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 3$	850	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 5$				
771	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 4$	851	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 6$				
772	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 5$	852	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 7$				
773	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 6$	853	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 8$				
774	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 7$	854	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 9$				
775	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 8$	855	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 10$				
776	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 9$	856	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 11$				
777	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 10$	857	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 12$				
778	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 11$	858	$\alpha 4$	$\beta 15$	$\gamma 13$				
779	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 12$	859	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 1$				
780	$\alpha 4$	$\beta 9$	$\gamma 13$	860	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 2$				
781	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 1$	861	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 3$				
782	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 2$	862	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 4$				
783	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 3$	863	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 5$				
784	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 4$	864	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 6$				
785	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 5$	865	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 7$				
786	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 6$	866	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 8$				
787	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 7$	867	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 9$				
788	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 8$	868	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 10$				
789	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 9$	869	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 11$				
790	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 10$	870	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 12$				
791	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 11$	871	$\alpha 4$	$\beta 16$	$\gamma 13$				
792	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 12$	872	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 1$				
793	$\alpha 4$	$\beta 10$	$\gamma 13$	873	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 2$				
794	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 1$	874	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 3$				
795	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 2$	875	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 4$				
796	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 3$	876	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 5$				
797	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 4$	877	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 6$				
798	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 5$	878	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 7$				
799	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 6$	879	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 8$				
800	$\alpha 4$	$\beta 11$	$\gamma 7$	880	$\alpha 4$	$\beta 17$	$\gamma 9$				

上記表に従えば、No. 53のリガンド構造は $\alpha 1$ 、 $\beta 5$ および $\gamma 1$ の組合せを意味し、No. 66のリガンド構造は $\alpha 1$ 、 $\beta 6$ および $\gamma 1$ の組合せ

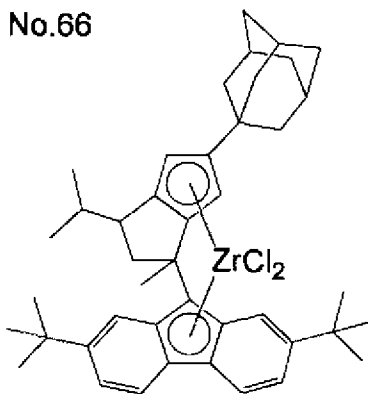
を意味し、No. 183のリガンド構造は α 1、 β 15および γ 1の組合せを意味し、金属部分の MQ_j が ZrCl_2 の場合は、それぞれ下記メタロセン化合物を例示している。

[0077] [化6]

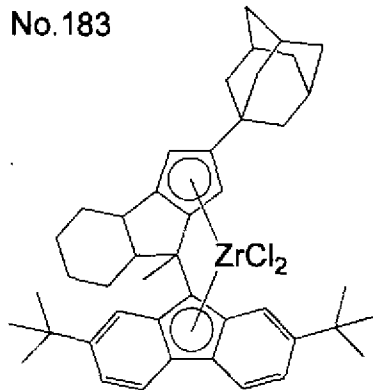
No.53



No.66



No.183



MQ_j の具体的な例示としては、 ZrCl_2 、 ZrBr_2 、 ZrMe_2 、 $\text{Zr}(\text{OTs})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OMs})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OTf})_2$ 、 TiCl_2 、 TiBr_2 、 TiMe_2 、 $\text{Ti}(\text{OTs})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OMs})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OTf})_2$ 、 HfCl_2 、 HfBr_2 、 HfMe_2 、 $\text{Hf}(\text{OTs})_2$ 、 $\text{Hf}(\text{OMs})_2$ 、 $\text{Hf}(\text{OTf})_2$ などが挙げられる。Tsはp-トルエンスルホニル基、Msはメタンスルホニル基、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基を示す。

[0078] 上記例示の化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に代えた化合物や、「ジクロリド」を「ジメチル」や「メチルエチル」に代えたメタロセン化合物なども同様に、本発明のメタロセン化合物(A)に含まれる。

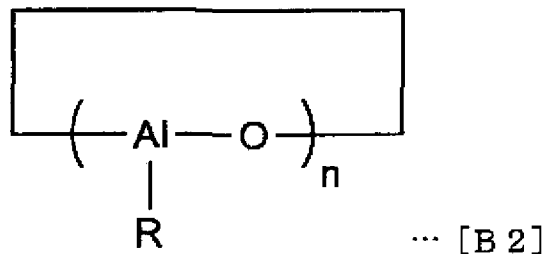
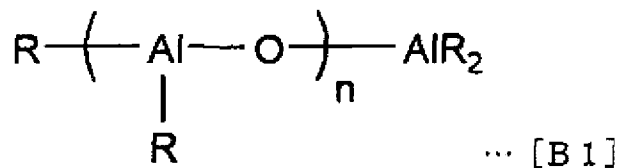
[0079] [化合物 (B)]

本発明では、オレフィン重合用触媒の成分として、化合物 (B) が用いられる。化合物 (B) は、(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および (b-3) 有機アルミニウム化合物から選択される少なくとも 1 種である。これらの中では、有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) が好ましい。有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) は生成するオレフィン重合体を効率的に得る観点から好ましい。

[0080] (有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1))

有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) としては、一般式 [B 1] で表される化合物および一般式 [B 2] で表される化合物等の従来公知のアルミノキサン、一般式 [B 3] で表される構造を有する修飾メチルアルミノキサン、一般式 [B 4] で表されるボロン含有有機アルミニウムオキシ化合物が例示される。

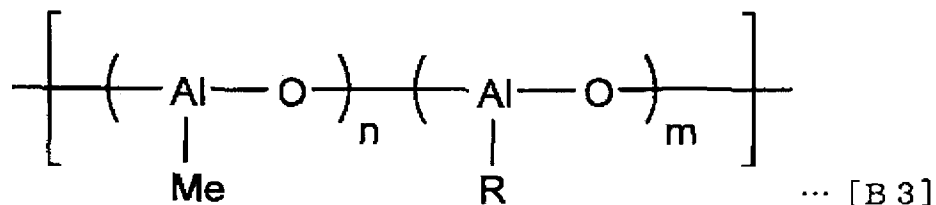
[0081] [化7]



式 [B 1] および [B 2] において、R は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、好ましくはメチル基であり、n は 2 以上、好ましくは 3 以上、より好ましくは 10 以上の整数である。本発明では、式 [B 1] および [B 2] において、R がメチル基であるメチルアルミノキサンが好適に使用される。

[0082]

[化8]



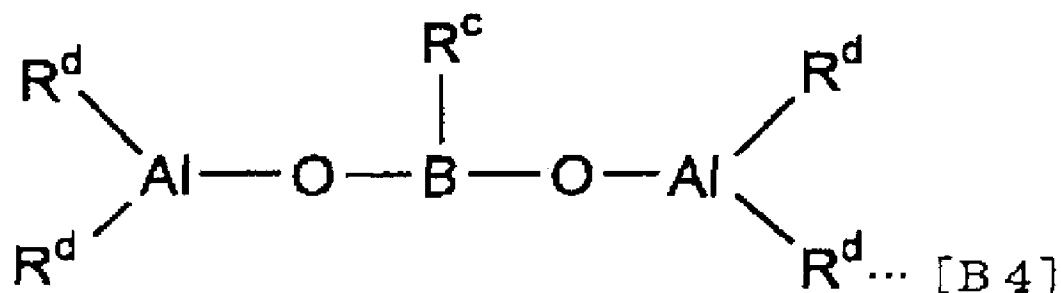
式 [B 3] において、Rは炭素数2～10の炭化水素基であり、mおよびnはそれぞれ独立に2以上の整数である。複数あるRは相互に同一でも異なってもよい。修飾メチルアルミノキサン [B 3] は、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムとを用いて調製することができる。このような修飾メチルアルミノキサン [B 3] は、一般にMMAO (modified methyl aluminoxane) と呼ばれている。MMAOは、具体的には米国特許第4960878号および米国特許第5041584号で挙げられる方法で調製することが出来る。

[0083] また、東ソー・ファインケム社等からも、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを用いて調製された（すなわち、一般式 [B 3] においてRがイソブチル基である）修飾メチルアルミノキサンの、MMAOやTMAOという商品名で商業的に生産されている。

[0084] MMAOは各種溶媒への溶解性および保存安定性が改善されたアルミノキサンである。具体的には一般式 [B 1] または [B 2] で表される化合物等のようなベンゼンに対して不溶性または難溶性の化合物とは異なり、MMAOは脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素および芳香族炭化水素に溶解するものである。

[0085]

[化9]



式[B4]において、 R^c は炭素数1～10の炭化水素基である。複数ある R^d はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基である。本発明では、後述するような高温においてもオレフィン重合体を製造することができる。したがって、本発明の特徴の一つに、特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性または難溶性の有機アルミニウムオキシ化合物をも使用できることが挙げられる。また、特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている2種以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に使用できる。

[0086] なお、上記の「ベンゼン不溶性または難溶性の」有機アルミニウムオキシ化合物とは、60℃のベンゼンに溶解する当該化合物の溶解量が、Al原子換算で通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である有機アルミニウムオキシ化合物をいう。

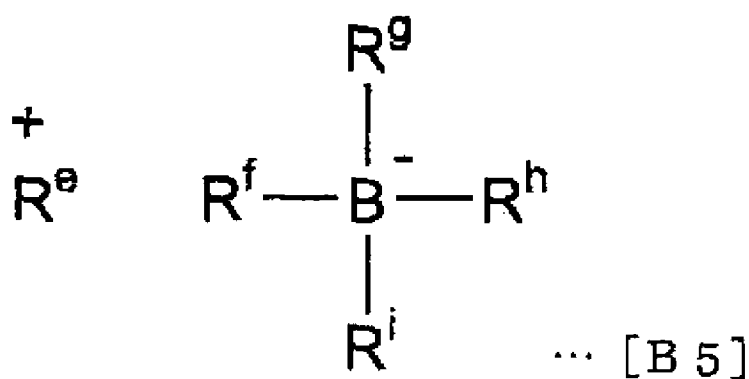
[0087] 本発明において、上記例示の有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。

[0088] (架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2))

架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)(以下、「イオン性化合物(b-2)」ともいう。)としては、特開平

1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、特開2004-51676号公報、米国特許第5321106号等に記載された、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物が例示される。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も例示される。これらの中では、イオン性化合物（b-2）としては、一般式[B5]で表される化合物が好ましい。

[0089] [化10]



式[B5]において、 R^{e+} としては、 H^+ 、オキソニウムカチオン、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンが例示される。 R^f 、 R^g 、 R^h および R^i はそれぞれ独立に有機基、好ましくはアリール基、ハロゲン置換アリール基を示す。

[0090] 上記カルベニウムカチオンとしては、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオン等の三置換カルベニウムカチオンが例示される。

[0091] アンモニウムカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-プロピル）アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモ

ニウムカチオン；N，N－ジメチルアニリニウムカチオン、N，N－ジエチルアニリニウムカチオン、N，N，2，4，6－ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN，N－ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオンが例示される。

[0092] ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオンが例示される。R⁺としては、上記例示の中では、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンが好ましく、トリフェニルカルベニウムカチオン、N，N－ジメチルアニリニウムカチオン、N，N－ジエチルアニリニウムカチオンが特に好ましい。

[0093] 1. R⁺がカルベニウムカチオンの場合（カルベニウム塩）

カルベニウム塩としては、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3，5－ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリス（4－メチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（3，5－ジメチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが例示される。

[0094] 2. R⁺がアンモニウムカチオンの場合（アンモニウム塩）

アンモニウム塩としては、トリアルキルアンモニウム塩、N，N－ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩が例示される。

[0095] トリアルキルアンモニウム塩としては、具体的には、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（p－トリル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（o－トリル）ボレート、トリ（n－ブチル）アンモニウム

テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウム
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウム
テトラキス（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
テトラキス（2，4－ジメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*－ブチル）
アンモニウムテトラキス（3，5－ジメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*－ブチル）
アンモニウムテトラキス（4－トリフルオロメチルフェニル）
ボレート、トリ（*n*－ブチル）アンモニウムテトラキス（3，5－ジトリフル
オロメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*－ブチル）アンモニウムテトラ
キス（*o*－トリル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフ
ェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（*p*－トリ
ル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（*o*－トリル）
ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオ
ロフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（2
，4－ジメチルフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテ
トラキス（3，5－ジメチルフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルア
ンモニウムテトラキス（4－トリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジオ
クタデシルメチルアンモニウムテトラキス（3，5－ジトリフルオロメチル
フェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムが例示される。

[0096] N，N－ジアルキルアニリニウム塩としては、具体的には、N，N－ジメ
チルアニリニウムテトラフェニルボレート、N，N－ジメチルアニリニウム
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリ
ニウムテトラキス（3，5－ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、N
，N－ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N，N－ジエチルア
ニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジエ
チルアニリニウムテトラキス（3，5－ジトリフルオロメチルフェニル）ボ
レート、N，N，2，4，6－ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボ
レート、N，N，2，4，6－ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペン
タフルオロフェニル）ボレートが例示される。

[0097] ジアルキルアンモニウム塩としては、具体的には、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（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が例示される。

[0098] イオン性化合物（b-2）は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。

[0099] （有機アルミニウム化合物（b-3））

有機アルミニウム化合物（b-3）としては、一般式[B 6]で表される有機アルミニウム化合物、一般式[B 7]で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物が例示される。

[0100] $R^a_m A | (OR^b)_n H_p X_q \cdots [B 6]$

式[B 6]において、 R^a および R^b はそれぞれ独立に炭素数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。

[0101] $M^2 A | R^a_4 \cdots [B 7]$

式[B 7]において、 M^2 はLi、NaまたはKであり、複数ある R^a はそれぞれ独立に炭素数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基である。

[0102] 有機アルミニウム化合物[B 6]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*n*-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等のトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウム等のトリアリールアルミニウム；ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハ

イドライド；一般式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。) などで表されるイソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド等のアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式 $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_{0.5}$ (式中、 R^a および R^b は式 [B 6] 中の R^a および R^b と同義である。) で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェノキシド) 等のアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジハライド等の部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリド等の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミド等の部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム；が例示される。

[0103] 錯アルキル化物 [B 7] としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ が例示される。また、錯アルキル化物 [B 7] に類似する化合物も使用することができ、窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有

機アルミニウム化合物が例示される。このような化合物としては、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ が例示される。

[0104] 有機アルミニウム化合物 (b-3) としては、入手が容易な点から、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、有機アルミニウム化合物 (b-3) は、1種で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0105] [担体 (C)]

本発明では、オレフィン重合用触媒の成分として、担体 (C) を用いてもよい。担体 (C) は、無機化合物または有機化合物であって、顆粒状または微粒子状の固体である。

[0106] (無機化合物)

無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土鉱物、粘土 (通常は該粘土鉱物を主成分として構成される。)、イオン交換性層状化合物 (大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。) が例示される。多孔質酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 ; これらの酸化物を含む複合物または混合物が例示される。複合物または混合物としては、天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO が例示される。これらの中では、 SiO_2 および Al_2O_3 の何れか一方または双方の成分を主成分とする多孔質酸化物が好ましい。

[0107] 多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、粒径が好ましくは $10 \sim 300 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ の範囲にあり; 比表面積が好ましくは $50 \sim 1000 m^2/g$ 、より好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ の範囲にあり; 細孔容積が好ましくは $0.3 \sim 3.0 cm^3/g$ の範囲にある。このような多孔質酸化物は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ C$ で焼成して使用される。無機ハロゲン化物としては、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ が例示される。無機ハロ

ゲン化合物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後にもよい。また、アルコール等の溶媒に上記無機ハロゲン化合物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させた成分を用いることもできる。

[0108] 粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。なお、イオン交換性層状化合物は、イオン結合など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有する化合物であり、含有されるイオンが交換可能な化合物である。

[0109] 具体的には、粘土、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、合成雲母等のウンモ群、モンモリロナイト群、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、ヘクトライト、テニオライト、ハロイサイトが例示され；イオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が例示される。具体的には、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩が例示される。

[0110] 粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理としては、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理が例示される。

[0111] また、イオン交換性層状化合物は、そのイオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した層状化合物としてもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える

支柱的な役割を担っており、通常はピラーと呼ばれる。例えば、層状化合物の層間に下記金属水酸化物イオンをインターカレーションした後に加熱脱水することにより、層間に酸化物支柱（ピラー）を形成することができる。なお、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。

[0112] インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 等の陽イオン性無機化合物； $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ 等の金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）； $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオンが例示される。これらのゲスト化合物は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。

[0113] また、ゲスト化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ 等の金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）を加水分解および重縮合して得た重合体、 SiO_2 等のコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。無機化合物の中では、粘土鉱物および粘土が好ましく、モンモリロナイト群、バーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母が特に好ましい。

[0114] （有機化合物）

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状または微粒子状の固体が例示される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2～14の α -オレフィンを主成分として合成される（共）重合体；ビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として合成される（共）重合体；これら（共）重合体の変成体が例示される。

[0115] [有機化合物成分（D）]

本発明では、オレフィン重合用触媒の成分として、有機化合物成分（D）を用いてもよい。有機化合物成分（D）は、必要に応じて、 α -オレフィンの重合反応における重合性能およびオレフィン重合体の物性を向上させる目

的に使用される。有機化合物成分（D）としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物、スルホン酸塩が例示される。

[0116] 〈各成分の使用法および添加順序〉

オレフィン重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。以下では、遷移金属化合物（A）、化合物（B）、担体（C）および有機化合物成分（D）を、それぞれ「成分（A）～（D）」ともいう。

[0117] （１）成分（A）を単独で重合器に添加する方法。

[0118] （２）成分（A）および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。

[0119] （３）成分（A）を成分（C）に担持した触媒成分と、
成分（B）とを任意の順序で重合器に添加する方法。

[0120] （４）成分（B）を成分（C）に担持した触媒成分と、
成分（A）とを任意の順序で重合器に添加する方法。

[0121] （５）成分（A）と成分（B）とを成分（C）に担持した触媒成分を
重合器に添加する方法。

[0122] 上記（２）～（５）の各方法においては、各触媒成分の少なくとも２種は予め接触されていてもよい。成分（B）が担持されている上記（４）、（５）の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分（B）を、任意の順序で添加してもよい。この場合、成分（B）は、同一でも異なってもよい。また、成分（C）に成分（A）が担持された固体触媒成分、成分（C）に成分（A）および成分（B）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてもよい。

[0123] 〔オレフィン重合体の製造方法〕

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下で、50℃以上200℃以下の重合温度条件下において、１種または２種以上のオレフィンを重合する工程を有する。ここで「重合」とは、単

独重合および共重合を総称する意味で用いる。また「オレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合する」とは、上記（１）～（５）の各方法のように、任意の方法でオレフィン重合用触媒の各成分を重合器に添加してオレフィンを重合する態様を包含する。

[0124] 好ましくは、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下で、炭素数３～２０の α -オレフィンから選ばれる少なくとも１種のオレフィンを含むモノマーを重合することにより、オレフィン重合体を製造する。

[0125] 本発明では、重合は、溶液重合、懸濁重合等の液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。不活性化炭化水素媒体は１種単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。また、重合に供給されうる液化オレフィン自身を溶媒として用いる、いわゆるバルク重合法を用いることもできる。

[0126] 本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、オレフィン重合用触媒を構成しうる各成分の使用量は以下のとおりである。また、本発明のオレフィン重合用触媒において、各成分の含有量を以下のとおりに設定することができる。

[0127] （１）オレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、メタロセン化合物（Ａ）は、反応容積１リットル当り、通常は 10^{-9} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ～ 10^{-2} モルとなるような量で用いられる。

[0128] （２）オレフィン重合用触媒の成分として有機アルミニウムオキシ化合物（ｂ－１）を用いる場合には、化合物（ｂ－１）は、化合物（ｂ－１）中のアルミニウム原子（Ａ１）とメタロセン化合物（Ａ）中の全遷移金属原子（Ｍ）とのモル比〔Ａ１／Ｍ〕が、通常は０．０１～５０００、好ましくは０

、0.5～2000となるような量で用いられる。

[0129] (3) オレフィン重合用触媒の成分としてイオン性化合物 (b-2) を用いる場合には、化合物 (b-2) は、化合物 (b-2) とメタロセン化合物 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常は1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

[0130] (4) オレフィン重合用触媒の成分として有機アルミニウム化合物 (b-3) を用いる場合には、化合物 (b-3) は、化合物 (b-3) とメタロセン化合物 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-3)/M]$ が、通常は10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

[0131] (5) オレフィン重合用触媒の成分として有機化合物成分 (D) を用いる場合には、化合物 (B) が有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) であるときは、有機化合物成分 (D) と化合物 (b-1) とのモル比 $[(D)/(b-1)]$ が、通常は0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で；化合物 (B) がイオン性化合物 (b-2) であるときは、有機化合物成分 (D) と化合物 (b-2) とのモル比 $[(D)/(b-2)]$ が、通常は0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で；化合物 (B) が有機アルミニウム化合物 (b-3) であるときは、有機化合物成分 (D) と化合物 (b-3) とのモル比 $[(D)/(b-3)]$ が、通常は0.01～2、好ましくは0.005～1となるような量で用いられる。

[0132] 本発明の製造方法において、オレフィンの重合温度は、通常50～200℃、好ましくは50～180℃であり、特に好ましくは50～150℃（換言すれば、特に好ましくは工業化可能な温度である。）；重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うこともできる。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素等を存在させるか、重合温度を変化させるか、または成分 (B) の使用量により調節することが

できる。

[0133] 本発明の製造方法は、工業的製法において有利な高温条件下であっても、高い触媒活性を維持しつつ、高い分子量を有するプロピレン重合体等のオレフィン重合体を製造することが可能である。

[0134] 特に水素は、触媒の重合活性を向上させる効果や、重合体の分子量を増加または低下させる効果が得られることがあり、好ましい添加物であるといえる。系内に水素を添加する場合、その量はオレフィン1モルあたり0.00001～100NL程度が適当である。系内の水素濃度は、水素の供給量を調整する以外にも、水素を生成または消費する反応を系内で行う方法や、膜を利用して水素を分離する方法、水素を含む一部のガスを系外に放出することによっても調整することができる。

[0135] 本発明の製造方法で得られたオレフィン重合体に対しては、上記方法で合成した後に、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を行ってよい。

[0136] 〈オレフィン〉

本発明の製造方法において、重合反応に供給されるオレフィンは、炭素数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンである。

[0137] 炭素数3～20の α -オレフィンとしては、直鎖状または分岐状の α -オレフィンが挙げられる。直鎖状または分岐状の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-イコセンが挙げられる。炭素数3～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種が好ましく、プロピレンが特に好ましい。 α -オレフィンは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0138] α -オレフィンとしてプロピレンを用いる場合、必要に応じてエチレンお

よび炭素数4～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンAを併用することができる。プロピレンとともに用いることのできるオレフィンAは、エチレンおよび炭素数4～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種が好ましく、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンが挙げられる。中でも、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、エチレンであることがさらに好ましい。共重合の場合は、プロピレンとエチレンとの共重合が最も好ましい。

[0139] α -オレフィンとしてプロピレンを用いる場合、プロピレンと、必要に応じて用いられるエチレンおよび炭素数4～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンAとの使用量比は、プロピレン：オレフィンA（モル比）で、通常1：10～5000：1、好ましくは1：5～1000：1である。

[0140] また、環状オレフィン、極性基を有するオレフィン、末端水酸基化ビニル化合物、および芳香族ビニル化合物から選ばれる少なくとも1種を反応系に共存させて重合を進めることもできる。また、ポリエンを併用することも可能である。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、ビニルシクロヘキサン等のその他の成分を共重合してもよい。

[0141] 環状オレフィンとしては、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノー-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンが挙げられる。

[0142] 極性基を有するオレフィンとしては、例えば、

アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸無水物等の α ， β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、

カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩等の金属塩；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α , β -不飽和カルボン酸エステル；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル；
が挙げられる。

[0143] 末端水酸基化ビニル化合物としては、例えば、水酸化-1-ブテン、水酸化-1-ペンテン、水酸化-1-ヘキセン、水酸化-1-オクテン、水酸化-1-デセン、水酸化-1-ウンデセン、水酸化-1-ドデセン、水酸化-1-テトラデセン、水酸化-1-ヘキサデセン、水酸化-1-オクタデセン、水酸化-1-エイコセン等の直鎖状の末端水酸基化ビニル化合物；水酸化-3-メチル-1-ブテン、水酸化-3-メチル-1-ペンテン、水酸化-4-メチル-1-ペンテン、水酸化-3-エチル-1-ペンテン、水酸化-4, 4-ジメチル-1-ペンテン、水酸化-4-メチル-1-ヘキセン、水酸化-4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、水酸化-4-エチル-1-ヘキセン、水酸化-3-エチル-1-ヘキセン等の分岐状の末端水酸基化ビニル化合物が挙げられる。

[0144] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン等のモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル

安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。

[0145] ポリエンとしては、ジエンおよびトリエンから選ばれることが好ましい。重合反応に供給される全オレフィンに対して、ポリエンを0.0001～1モル%の範囲内で用いることも好ましい態様である。

[0146] ジエンとしては、例えば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等の α , ω -非共役ジエン；エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン等の非共役ジエン；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。これらの中でも、 α , ω -非共役ジエンや、ノルボルネン骨格を有するジエンが好ましい。

[0147] トリエンとしては、例えば、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン、6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン、6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン(EMND)、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-1,7-ノナジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカンジエン等の非共役トリエン；1,3,5-ヘキサトリエン等の共役トリエンが挙げられる。これらの中でも、末端に二重結合を有する非共役トリエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン(EMND)が好ましい。

[0148] ジエンまたはトリエンはそれぞれ1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、ジエンとトリエンとを組み合わせ用いてもよい。ポリエンの中でも、特に α 、 ω -非共役ジエンや、ノルボルネン骨格を有するポリエンが好ましい。

〔オレフィン重合体〕

本発明によれば、上述した特定の構造を有する新規なメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、1種または2種以上の炭素数3～20のオレフィンを含むモノマーを重合することで；好ましくは、プロピレンと、必要に応じてエチレンおよび炭素数4～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンAとを重合することにより、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。

[0149] 本発明のオレフィン重合体の一態様としては、プロピレン由来の構成単位の含量と、プロピレン以外のモノマー由来の構成単位、特に、前記オレフィンA由来の構成単位の含量との合計を100モル%としたときに、プロピレン由来の構成単位を50～100モル%の範囲で含み、プロピレン以外のモノマー由来の構成単位、特に、上述のプロピレン以外のオレフィンA由来の構成単位を合計0～50モル%の範囲で含むプロピレン重合体が挙げられる。ここで、本発明のオレフィン重合体の具体的な態様の1つとして、プロピレン単独重合体が好ましく挙げられる。また、本発明のオレフィン重合体の別の具体的な態様として、プロピレンと、プロピレン以外のモノマー、特に、上述のプロピレン以外のオレフィンAとの共重合体も好ましく挙げられる。ここで、本発明のオレフィン重合体がそのような共重合体である場合、プロピレン由来の構成単位を、好ましくは80～99.5モル%、より好ましくは90～99モル%の範囲で含むプロピレン重合体が挙げられる。この場合において、前記プロピレン重合体は、プロピレン以外のモノマー由来の構成単位、特に、上述のプロピレン以外のオレフィンA由来の構成単位を、好ましくは0.5～20モル%、より好ましくは1～10モル%の範囲で含んでいる。プロピレン以外のモノマー由来の構成単位、特に、前記オレフィン

A由来の構成単位が前記範囲にあるオレフィン共重合体は、成型加工性に優れる。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、その他の構成単位を含んでもよい。これらの含量は、核磁気共鳴分光法や、基準となる物質がある場合には赤外分光法等により測定することができる。

[0150] これらの重合体の中でも、プロピレン単独重合体、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/エチレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/1-オクテン重合体、プロピレン/1-ヘキセン重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン重合体、プロピレン/エチレン/1-オクテン重合体、プロピレン/エチレン/1-ヘキセン重合体、プロピレン/エチレン/4-メチル-1-ペンテン重合体が特に好ましい。また、これらの重合体から選ばれる2種以上を混合または連続的に製造することによって得られる、いわゆるブロック共重合体（インパクトコポリマー）でもよい。

[0151] 本発明のオレフィン重合体は、上記で述べた構成単位を有する重合体の中でも、実質的にプロピレン由来の構成単位のみからなるプロピレン重合体、実質的にプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位とのみからなるプロピレン/エチレン共重合体が最も好ましい。「実質的に」とは、プロピレン重合体ではプロピレン由来の構成単位の割合が95重量%以上であり、プロピレン/エチレン共重合体ではプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位との合計割合が95重量%以上であることを意味する。

[0152] オレフィン共重合体のDSCにより求められる融点（ T_m ）は、100℃以上150℃未満が好ましく、より好ましくは105～140℃、110～135℃であることが特に好ましい。融点（ T_m ）が前記範囲にあるオレフィン共重合体をフィルム等の成形体に応用した場合は、低温ヒートシール性に優れる。

[0153] 本発明のオレフィン共重合体において、分子量には特に制限は無いが、ASTM D1238（230℃、荷重2.16kg）に従って測定したメルトマスフローレート（MFR）は $0.1 \leq MFR \leq 150$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.1 \leq MFR \leq 100$ の範囲である。前記範囲にあるオレ

フィン共重合体は、成型加工性に優れる。

[0154] 本発明のオレフィン重合体において、135℃デカリン中における極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは0.5~20dl/g、より好ましくは1.0~20dl/g、さらに好ましくは1.5~20dl/gである。

[0155] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、無水素条件下におけるオレフィン重合活性が、50kg/mm³mol-M/h以上1000000kg/mm³mol-M/h以下であり、かつオレフィン重合体下記要件(i)および(iii)を同時に満たすことが好ましく、さらに(ii)を満たすとより好ましい。

[0156] (i) プロピレン含量(P)が51mol% $\leq P \leq 100$ mol%
 (ii) 示差走査型熱量計(DSC)により求められる融点ピーク(T_m)が130℃ $\leq T_m \leq 155$ ℃
 (iii) 135℃デカリン中における極限粘度 $[\eta]$ が1.0(dl/g) $\leq [\eta] \leq 10$ (dl/g)

また、本発明における別の態様において、オレフィン重合体の製造方法は、

オレフィン重合活性が、1000kg/mm³mol-M/h以上1000000kg/mm³mol-M/h以下であり、かつ前記オレフィン重合体下記要件(i)および(iii)を同時に満たすことが好ましく、さらに(ii)を満たすとより好ましい。

[0157] (i) エチレン含量(E)が1mol% $\leq E \leq 10$ mol%、かつプロピレン含量(P)が90mol% $\leq P \leq 99$ mol% (ただし(E)+(P)=100mol%とする)

(ii) 示差走査型熱量計(DSC)により求められる融点ピーク(T_m)が110℃ $\leq T_m \leq 135$ ℃

(iii) ASTM D1238条件下で測定されたメルトマスフローレート(MFR)(g/10分)が0.1 $\leq MFR \leq 150$

ここで、この態様においては、オレフィン重合用触媒が、上記担体(C)を含むことが特に好ましい。

実施例

[0158] 以下、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

[0159] まず、オレフィン重合体の物性・性状を測定する方法について述べる。

[0160] [融点 (T_m)、結晶化温度 (T_c)]

オレフィン重合体の融点 (T_m) あるいは結晶化温度 (T_c) は、パーキンエルマー社製 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、以下のようにして測定した。窒素雰囲気下 (20 mL/min)、試料 (約 5 mg) を (1) 230°C まで昇温して 230°C で 10 分間保持し、(2) $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 30°C まで冷却して 30°C で 1 分間保持した後、(3) $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 230°C まで昇温させた。前記 (3) の昇温過程における結晶熔融ピークのピーク頂点から融点 (T_m) を、前記 (2) の降温過程における結晶化ピークのピーク頂点から結晶化温度 (T_c) を算出した。なお、実施例および比較例に記載したオレフィン重合体において、複数の結晶熔融ピークが観測された場合 (例えば、低温側ピーク T_{m1} 、高温側ピーク T_{m2}) には、高温側ピークをオレフィン重合体の融点 (T_m) と定義した。

[0161] [極限粘度 [η]]

オレフィン重合体の極限粘度 [η] は、デカリン溶媒を用いて、 135°C で測定される値である。すなわち、オレフィン重合体の造粒ペレット (約 20 mg) をデカリン溶媒 (15 mL) に溶解し、 135°C のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒 (5 mL) を追加して希釈した後、前記と同様に比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに 2 回繰り返し、オレフィン重合体の濃度 (C) を 0 に外挿したときの η_{sp}/C の値をオレフィン重合体の極限粘度 [η] とする。

[0162] 極限粘度 [η] = $\lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$

[MFR (メルトフローレート)]

MFR は、ASTM D1238 (230°C 、荷重 2.16 kg) に従って測定した。

[0163] [重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n)]

重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムはTSK gel GNH6-HT : 2本およびTSK gel GNH6-HTL : 2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5 mm、長さ300 mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) と酸化防止剤としてBHT (武田薬品) 0.025重量%とを用い、前記移動相は1.0 mL/分で移動させ、試料濃度は15 mg/10 mLとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量分布および各種平均分子量は、汎用校正の手順に従い、ポリプロピレン分子量換算として計算した。

[0164] [エチレン含量 (E)、プロピレン含量 (P) の測定]

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610を用い、プロピレンのメチル基に基づく横揺れ振動 1155 cm^{-1} 付近の面積とC-H伸縮振動による倍音吸収 4325 cm^{-1} 付近の吸光度を求め、その比から検量線 (^{13}C -NMR にて標定した標準試料を用い作成) により算出した。

[0165] [担持触媒中のジルコニウム含有量の測定]

島津製作所社製のICP 発光分光分析装置 (ICPS-8100 型) を用いて測定を行った。サンプルは硫酸および硝酸にて湿式分解後、定容 (必要に応じてろ過及び希釈含む) したものを検液とし、濃度既知の標準試料を用いて作成した検量線から定量を行った。

[0166] [目的物の同定]

合成例で得られたメタロセン化合物の構造は、 $270\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ (日本電子GSH-270) およびFD-MS (日本電子SX-102A)

を用いて決定した。

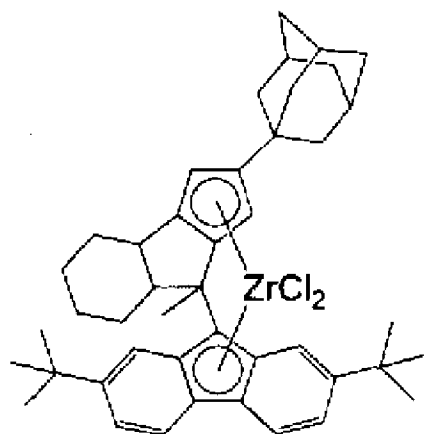
[0167] [メタロセン化合物の合成例]

本実施例で用いる触媒は、以下の特許公報に記載された方法でも合成できる。具体的には、特開2000-212194号公報、特開2004-168744号公報、特開2004-189666号公報、特開2004-161957号公報、特開2007-302854号公報、特開2007-302853号公報、国際公開第01/027124号パンフレット等である。

[0168] [合成例1]

触媒(a)の合成：

[0169] [化11]



[合成例1-1]

配位子(a-1)の合成

窒素雰囲気下、2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレン(2.0g、7.18mmol)を $t\text{BuOMe}$ (150mL)に溶解させ、氷浴で -10°C に冷却した。ここに1.65Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液(4.80mL、7.92mmol)をゆっくり加え、 50°C まで徐々に昇温し、2時間攪拌した。再び -10°C に冷却後、(3*r*,5*r*,7*r*)-1-(8-メチル-3*b*,4,5,6,7,7*a*-ヘキサヒドロシクロペンタ[*a*]インデン-2-イル)アダマンタン(2.45g、8.6mmol)を添加し、室温まで徐々に昇温後、 50°C で2時間攪拌した。反応容器を氷浴で冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ヘキサンで2回、有機物を抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液

、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した。有機層を濃縮し、塩化メチレン 3 mL を加え、これを攪拌したメタノール 250 mL 中に滴下した。生じた沈殿を桐山フィルターにてろ取し、ろ取物をメタノールで洗浄した。得られた粉体を 40°C 下、減圧乾燥し、目的物を 1.3 g (収率 31%) で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、FD-MS 測定での生成を確認し、得られた目的物を配位子 (a-1) とした。

[0170] FD-MS : $M/Z = 584$ (M^+)

[合成例 1-2]

触媒(a)の合成

窒素雰囲気下、合成例 1-1 で得た配位子 (a-1) (0.5 g、0.85 mmol)、トルエン (40 mL)、THF (1 mL) を入れ、-78°C に冷却した。ここに 1.63 M の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.1 mL、1.80 mmol) をゆっくり加え、50°C、4 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で反応溶媒を留去し、ヘキサン (40 mL) を加え、-78°C に冷却した。ここに ZrCl_4 (0.20 g、0.85 mmol) を加え、室温まで徐々に昇温後、終夜攪拌した。反応溶液を濃縮後、残渣にヘキサンを加え、不溶物をセライトろ過して除いた。ろ液を濃縮後、再度ヘキサンを加えて溶解させ、-30°C に冷却して静置した。得られた沈殿物をろ別し、ヘキサンで洗浄、乾燥を行い、目的物を収量 90 mg、収率 12% で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、FD-MS 測定で目的物の生成を確認し、得られた目的物を触媒 (a) とした。

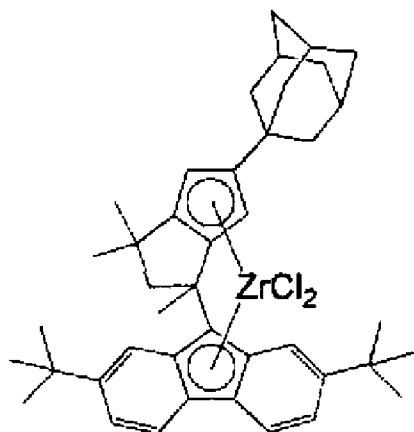
[0171] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): 7.8-6.0 (6H)、4.1-3.4 (2H)、2.3-1.0 (46H)、FD-MS : $M/Z = 742$ (M^+)

[合成例 2]

触媒(b)の合成：

[0172]

[化12]



[合成例 2-1]

配位子 (b-1) の合成

窒素雰囲気下、2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレン (1.66 g、5.96 mmol) を *t*BuOMe (150 mL) に溶解させ、氷浴で -10°C に冷却した。ここに 1.63 M の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (3.84 mL、6.26 mmol) をゆっくり加え、 50°C まで徐々に昇温し、2 時間攪拌した。再び -10°C に冷却後、5-アダマンチル-1, 1-ジメチル-3-メチル-1, 2-ジヒドロペンタレン (1.87 g、6.67 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温後、 50°C で 4 時間攪拌した。反応容器を氷浴で冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ヘキサンで 2 回、有機物を抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した。有機層を濃縮し、塩化メチレン 3 mL を加え、これを攪拌したメタノール 250 mL 中に滴下した。生じた沈殿を桐山フィルターにてろ取し、ろ取物をメタノールで洗浄した。得られた粉体を 40°C 下、減圧乾燥し、目的物を 2.64 g (収率 79%) で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、FD-MS 測定で目的物の生成を確認し、得られた目的物を配位子 (b-1) とした。

[0173] FD-MS : $m/z = 558$ (M^+)

[合成例 2-2]

触媒 (b) の合成

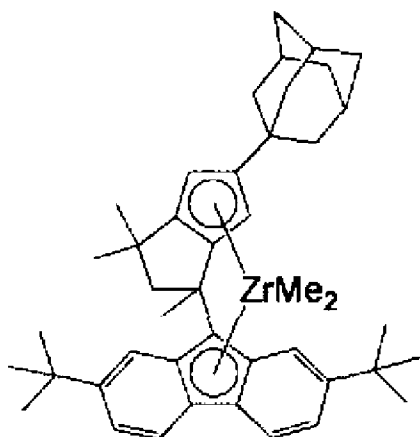
窒素雰囲気下、合成例 2-1 で得た配位子 (b-1) (2.64 g、4.72 mmol)、トルエン (156 mL)、THF (4 mL) を入れ、 -78°C に冷却した。ここに 1.63 M の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (6.09 mL、9.91 mmol) をゆっくり加え、室温まで徐々に昇温し、終夜攪拌した。終夜攪拌後、 50°C まで昇温し、更に 4 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で反応溶媒を留去し、ヘキサン (160 mL) を加え、 -78°C に冷却した。ここに ZrCl_4 (1.10 g、4.72 mmol) を加え、室温まで徐々に昇温後、終夜攪拌した。反応溶液を濃縮後、残渣にヘキサンを加え、不溶物をセライトろ過して除いた。ろ液を濃縮後、再度ヘキサンを加えて溶解させ、 -30°C に冷却して静置した。得られた沈殿物をろ別し、ヘキサンで洗浄、乾燥を行い、目的物を収量 1.15 g、収率 34% で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、FD-MS 測定で目的物の生成を確認し、得られた目的物を触媒 (b) とした。

[0174] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): 7.9–7.3 (6H)、6.0 (1H)、5.2 (1H)、4.0–3.9 (1H)、2.6–2.5 (1H)、2.3 (3H)、1.8–1.2 (39H), FD-MS: $m/z = 716$ (M^+)

[合成例 3]

触媒 (c) の合成:

[0175] [化13]



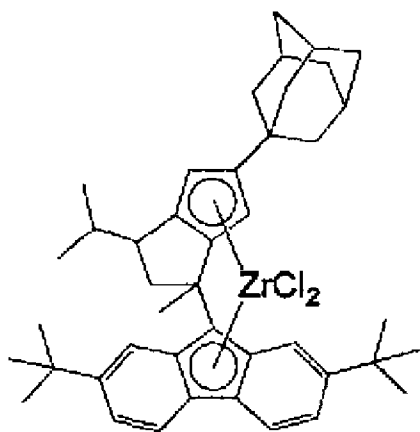
窒素雰囲気下、触媒 (b) 0.2 g (0.27 mmol) にジエチルエーテル 15 mL を加え -40°C に冷却した。3 M-メチルマグネシウムブロミドエーテル溶液を 0.21 mL 加え、徐々に温度を上げながら室温下 48 時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、ヘキサンにてろ過を行った。ろ液を減圧濃縮し、ヘキサンで洗浄し、得られた固体を減圧濃縮することで、目的物を 50 mg 得た。得られた目的物を触媒 (c) とした。

[0176] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): 7.9–7.3 (6H)、6.0 (1H)、5.0 (1H)、4.0–3.4 (1H)、2.6–1.2 (43H)、 $-1.1 \sim -1.6$ (6H)

[合成例 4]

触媒 (d) の合成:

[0177] [化14]



[合成例 4-1]

配位子 (d-1) の合成

窒素雰囲気下、100 mL 三口フラスコに 2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレン 682 mg、*tert*-ブチルメチルエーテル 25 mL を装入した。氷水浴下、1.63 M の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 1.58 mL を 5 分間かけて滴下した。室温で 15 分、 50°C で 30 分攪拌した。室温に戻した後、5-アダマンチル-1-イソプロピル-3-メチル-1,2-ジヒドロペンタレン 793 mg を加えた。 50°C で 17 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウ

ム水溶液を加えて、有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出した。先の有機層と合わせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールで洗浄することにより目的物を 757 mg (収率 54%) 得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 FD-MS 測定で目的物の生成を確認し、得られた目的物を配位子 (d-1) とした。

[0178] $\text{FD-MS} : \text{M}/\text{Z} = 572 \text{ (M}^+)$

[合成例 4-2]

触媒 (d) の合成

窒素雰囲気下、100 mL シュレンクフラスコに配位子 (d-1) 750 mg、トルエン 40 mL、THF 1 mL を装入した。氷水浴下、1.63 M の n -ブチルリチウムヘキサン溶液 1.64 mL を 5 分間かけて滴下した。50°C で 2 時間攪拌した。溶媒を留去し、ヘキサンを 55 mL 挿入した。ドライアイス-メタノール浴下、 ZrCl_4 を 286 mg 装入し、徐々に室温に戻しながら 21 時間攪拌した。ろ過により不溶分を取り除き、ヘキサン、ジクロロメタンで可溶分を抽出した。得られた溶液を濃縮し、ヘキサンで洗浄した後、シクロヘキサンで抽出した。溶媒を留去し、減圧下で乾燥させることで目的物を得た。

[0179] 収量 72.9 g、収率 8.1%。 $^1\text{H-NMR}$ と FD-MS の測定結果により、目的物を同定し、得られた目的物を触媒 (d) とした。

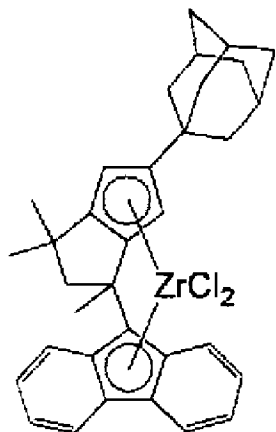
[0180] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) : 8.0 (1H), 7.9 (1H), 7.7 (1H), 7.6 (2H), 7.5 (1H), 6.3 (1H), 5.3 (1H), 3.8-3.7 (1H), 3.0-2.9 (1H), 2.6 (1H), 2.4 (3H), 1.9-1.6 (16H), 1.4 (9H), 1.3 (9H), 1.1-1.0 (6H), $\text{FD-MS} : \text{m}/\text{Z} = 730 \text{ (M}^+)$

[合成例 5]

触媒 (e) の合成 :

[0181]

[化15]



[合成例 5 - 1]

配位子 (e - 1) の合成

窒素雰囲気下、100 mL 三口フラスコにフルオレン 1.73 g、tert-ブチルメチルエーテル 150 mL を装入した。氷水浴下、1.63 M の n-ブチルリチウムヘキサン溶液 4.0 mL を 5 分間かけて滴下し、50℃ で 30 分攪拌した。室温に戻した後、氷水浴下、5-アダマンチル-1,1-ジメチル-3-メチル-1,2-ジヒドロペンタレン 2.00 g を加えた。50℃ で 7 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて、有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出した。先の有機層と合わせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールとアセトンで洗浄することにより目的物を 1.58 g (収率 57%) 得た。¹H-NMR と FD-MS の測定結果により、目的物を同定し、得られた目的物を配位子 (e - 1) とした。

[0182] FD-MS : M/Z = 446 (M⁺)

[合成例 5 - 2]

触媒 (e) の合成

窒素雰囲気下、100 mL シュレンクフラスコに配位子 (e - 1) 750 mg、トルエン 40 mL、THF 1 mL を装入した。氷水浴下、1.63 M

の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 2.16 mL を 5 分間かけて滴下した。50℃で4時間攪拌した。溶媒を留去し、ヘキサンを 50 mL 挿入した。ドライアイス-メタノール浴下、 $ZrCl_4$ を 336 mg 装入し、徐々に室温に戻しながら 16 時間攪拌した。溶媒を留去し、ヘキサン、ジクロロメタンで可溶分を抽出した。得られた溶液を濃縮し、シクロヘキサンで可溶分を抽出した。溶媒を留去し、減圧下で乾燥させることで目的物を得た。

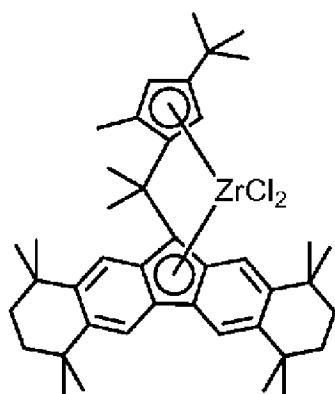
[0183] 収量 213.5 mg、収率 21%。 ^1H-NMR と $FD-MS$ の測定結果により、目的物を同定し、得られた目的物を触媒 (e) とした。

[0184] ^1H-NMR (ppm, $CDCl_3$) : 8.1–7.2 (8H), 6.1 (1H), 5.3 (1H), 4.0 (1H), 2.7 (1H), 2.4 (3H), 2.1–1.6 (15H), 1.5–1.4 (6H), $FD-MS$: $m/z = 604$ (M^+)

[その他の触媒]

触媒 (f) :

[0185] [化16]



上記合成例で得られた触媒 (a) ~ (e) のほか、触媒 (f) として、上記構造式で表される触媒を用いた。この触媒 (f) は、上述の触媒 (a) ~ (e) とは異なり、アダマンチル基を有さない触媒である。

[0186] [実施例 1 A]

窒素雰囲気下、シュレンク管にメタロセン化合物として触媒 (a) 1.8 mg ($2.4 \mu mol$) を入れ、トルエン 9.0 mL に溶解させた後、修飾

メチルアルミノキサン（商品名：TMAO341、東ソー・ファインケム株式会社製）の懸濁液0.40 mL（*n*-ヘキサン溶媒、アルミニウム原子換算で2.96 M、1.18 mmol）を加え、室温で1時間攪拌を行い、0.00025 Mの触媒溶液を調製した。

[0187] 十分に窒素置換した内容積15 mLのSUS製オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウムの*n*-ヘプタン溶液0.4 mL（0.05 M、20 μ mol）と重合溶媒として*n*-ヘプタン2.5 mLを入れ、600回転／分にて攪拌を行った。この溶液を60℃に昇温し、次いでプロピレンで全圧が7 barになるまで加圧した。

[0188] 上記オートクレーブに、上記触媒溶液0.2 mL（0.05 μ mol）、および*n*-ヘプタン0.7 mLを加え、重合を開始した。60℃で10分間重合した後、少量のイソブチルアルコールを加えて重合を停止した。得られたプロピレン重合体を含むスラリーにメタノール50 mL、少量の塩酸水溶液を加え、室温にて1時間攪拌を行った。その後、ろ過によって回収したプロピレン重合体を減圧乾燥し、0.69 gのアイソタクチックポリプロピレンを得た。

[0189] 重合時間1時間あたり、触媒1 mmolあたりの重合活性は131.0 kg/mol-M/hであり、得られたポリマーの融点（ T_m ）は149.3℃、結晶化温度（ T_c ）は109.1℃、 $[\eta]$ は1.70 dl/gであった。

[0190] [実施例2 A～4 A、比較例1 A]

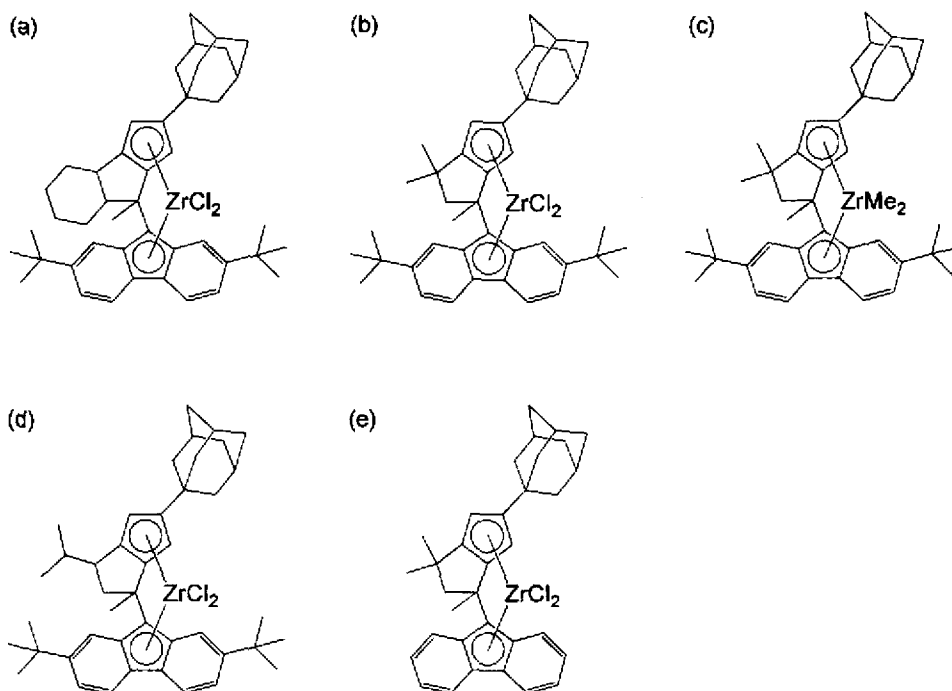
実施例2 A～4 A、比較例1 Aにおいて、触媒として使用したメタロセン化合物、トリイソブチルアルミニウムの量および重合時間を表5 Aに記載のとおりに変更したこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表5 Aに示す。

[0191]

[表5A]

Run No.	Cat. (触媒)	Cat. (触媒量) (μ mol)	Co-Cat. (助触媒) (mmol)	TIBAL (mmol)	重合温度 ($^{\circ}$ C)	重合時間 (min)	収量 (g)	活性 (kg/mmol-M/h)	T _m ($^{\circ}$ C)	T _c ($^{\circ}$ C)	[η] (dl/g)
実施例 1 A	(a)	0.05	0.025	0.02	60	10	1.092	131	149.3	109.1	1.70
実施例 2 A	(b)	0.05	0.025	0.01	60	7	0.476	81.5	139.5	101.4	3.02
実施例 3 A	(c)	0.05	0.025	0.01	60	5	0.653	156.8	137.3	98.6	2.05
実施例 4 A	(d)	0.05	0.025	0.01	60	7	0.564	96.7	149.4	108.8	1.77
比施例 1 A	(e)	0.05	0.025	0.01	60	10	0.073	8.8	141.5	105.8	2.65

[0192] [化17]



[実施例 1 B]

窒素雰囲気下、シュレンク管にメタロセン化合物として触媒 (b) 0.2 μmol を入れ、トルエンに溶解させた後、修飾メチルアルミノキサン (商品名: TMAO341、東ソー・ファインケム株式会社製) の懸濁液 (n-ヘキサン溶媒、アルミニウム原子換算で2.96 M、0.05 mmol) を加え、室温で1時間攪拌を行い、触媒溶液を作成した。

[0193] 十分に窒素置換した内容積15 mLのSUS製オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液0.04 mmolと重合溶媒としてn-ヘプタン2.5 mLを入れ、600回転/分にて攪拌を行った。この溶液を60℃に昇温し、次いでエチレンで全圧が4 barになるまで加圧し、その後プロピレンで全圧が7 barになるまで加圧した。

[0194] 上記オートクレーブに、上記触媒溶液およびn-ヘプタン0.7 mLを加え、重合を開始した。60℃で10分間重合した後、少量のイソブチルアルコールを加えて重合を停止した。得られたプロピレン重合体を含むスラリーにメタノール50 mL、少量の塩酸水溶液を加え、室温にて1時間攪拌を行った。その後、ろ過によって回収したエチレン-プロピレン共重合体を減圧

乾燥し目的物を得た。

[0195] 重合時間 1 時間あたり、触媒 1 mmol あたりの重合活性は 60 kg/mol-M/h であり、 $[\eta]$ は 1.51 dl/g であり、エチレン含量は 37 モル%であった。結果を表 5 B に示す。

[0196] [表5B]

Run-No.	触媒	触媒量 (μ mol)	助触媒量 (mmol)	TIBAL (mmol)	重合 温度 ($^{\circ}$ C)	重合 時間 (min)	活性 (kg/mol-M/h)	$[\eta]$ (dl/g)	エチレン含量 (mol%)
実施例 1 B	(b)	0.2	0.05	0.04	60	10	60	1.51	37

(担持触媒の調製 1) -触媒(a)を用いた担持触媒の調製-

十分に窒素置換した 100 ml の 3 口フラスコに攪拌棒を装着し、これにシリカ担持メチルアルミノキサンを添加した。ここに室温でトルエン 30 ml を加え、攪拌しながら遷移金属化合物として触媒(a)のトルエン溶液 4 ml を加え、1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体をトルエン 10 ml で 1 回、次いでヘキサン 10 ml で 3 回洗浄した。洗浄後の粉体を 2 時間減圧乾燥して粉体を得たので、これをミネラルオイルと混合して 10.0 wt % スラリーとした。担持触媒中のジルコニウム濃度は表 6 のとおりとなった。なお、シリカ担持メチルアルミノキサンの濃度、シリカ担持メチルアルミノキサンの添加量、触媒種、触媒量は表 6 に従った。

[0197] (担持触媒の調製 2 ~ 6)

表 6 に示した条件に従ったほかは、担持触媒の調製 1 と同様にして調製した。

[0198]

[表6]

	シリカ担持メチル アルミノキサン (A I 濃度 (w t %))	シリカ担持メチル アルミノキサン (m L)	触媒種	触媒量 (m g)	担持触媒中の ジルコニウム濃度 (w t %)
担持触媒の 調製 1	1 9 . 3	1 5 . 4	(a)	2 0	0 . 2 3
担持触媒の 調製 2	1 9 . 3	1 5 . 4	(b)	2 0	0 . 2 1
担持触媒の 調製 3	1 9 . 3	2 0 . 5	(c)	2 0	0 . 2 4
担持触媒の 調製 4	1 9 . 3	1 5 . 4	(d)	2 0	0 . 2 3
担持触媒の 調製 5	1 9 . 3	2 0 . 5	(e)	2 0	0 . 2 8
担持触媒の 調製 6	1 9 . 3	1 5 . 4	(f)	2 0	0 . 2 8

[実施例 1 C] -プロピレン重合-

十分に窒素置換した 5 0 m l の枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに前記「担持触媒の調製 1」で調製した担持触媒のスラリーとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(A I = 1 . 0 M) 1 . 5 m m o l およびヘキサン 5 . 0 m l を加え、十分に窒素置換した。内容量 3 , 4 0 0 m l の S U S 製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン 7 5 0 g、水素を装入し、7 0 °C で重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは 8 0 °C で 1 0 時間、減圧乾燥を行った。スラリー量、水素量、結果を表 7 にまとめた。

[0199] [実施例 2 C ~ 5 C、比較例 1 C ~ 2 C]

触媒種、スラリー量、水素量、重合時間を表 7 に示す条件に変更した以外は実施例 1 C と同様に実施した。

[0200]

[表7]

	触媒		水素	時間	収量	活性	T _m °C	T _c °C	MFR g/10 分
	担持触媒の調製 (番号)	スラリー量 (g)							
実施例 1 C	1	0.227	0.2	40	114.2	405	153	116	23
実施例 2 C	2	0.232	0.3	10	126.3	1401	148	111	33
実施例 3 C	3	0.110	0.2	40	204.4	1059	149	110	7
実施例 4 C	3	0.088	0.3	40	214.0	1392	149	110	29
実施例 5 C	4	0.143	0.3	40	159.4	669	152	116	130
比較例 1 C	5	0.439	0.3	40	40.5	45	145	111	3
比較例 2 C	6	0.143	0.5	40	192	206	160	113	46

〔実施例 1 D〕-プロピレン/エチレン重合-

十分に窒素置換した 50 ml の枝付きフラスコに磁気攪拌子を入れ、これに調整例 1 で調製した担持触媒のスラリーとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($Al = 1.0 M$) 1.5 mmol およびヘキサン 5.0 ml を加え、十分に窒素置換した。内容量 3,400 ml の SUS 製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン 750 g、エチレン、水素を装入し、60℃で重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをパージして重合を停止した。ポリマーは 80℃で 10 時間、減圧乾燥を行った。スラリー量、水素量、結果を表 8 にまとめた。

[0201] 〔実施例 2 D～5 D、比較例 1 D～2 D〕

触媒種、スラリー量、エチレン、水素量、重合時間を表 8 に示す条件に変更した以外は実施例 1 D と同様に実施した。

[0202]

[表8]

	触媒		水素	エチレン	時間	活性	T _m	T _c	MFR	エチレン 含量
	担持触媒 の調製 (番号)	スラリー量 (g)	NL	NL	min	Kg/nmol-M/h	°C	°C	g/10分	Mol%
実施例 1 D	1	0.141	0.4	4.5	10	1074	134	102	33	ND
実施例 2 D	2	0.086	0.4	4.5	10	1501	130	94	38	ND
実施例 3 D	3	0.074	0.2	6.9	10	1319	119	87	3.8	2.2
実施例 4 D	3	0.052	0.4	6.9	10	2547	116	76	29	ND
実施例 5 D	4	0.087	0.4	4.5	10	1088	135	97	97	2.2
比較例 1 D	6	0.034	0	2.1	40	31	137	98	46	2.3
比較例 2 D	6	0.034	0.3	2.1	40	211	148	107	105	1.5

ND: データなし

請求の範囲

[請求項1]

(A) 下記一般式 [I] で表される架橋メタロセン化合物と、

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

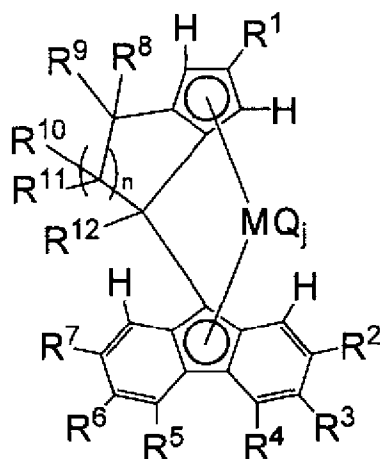
(b-2) 架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、

(b-3) 有機アルミニウム化合物、

から選択される少なくとも1種の化合物と、

を含むオレフィン重合用触媒存在下に、50℃以上200℃以下の重合温度条件下において、少なくとも1種の炭素数3以上の α -オレフィンを含むモノマーを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

[化1]



... [I]

(式中、 R^1 はアダマンチル基誘導体であり、 R^2 および R^7 は炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、 R^3 および R^6 は水素原子であり、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～3の整数で

あり、Mは第4族遷移金属であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

- [請求項2] 前記一般式 [I] において、 R^1 が1-アダマンチル基であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記一般式 [I] において、 R^2 および R^7 が炭素数4～10の炭化水素基であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記一般式 [I] において、 R^4 および R^5 が水素原子であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記一般式 [I] において、 R^{12} が炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項6] 前記一般式 [I] において、 $R^8 \sim R^{11}$ が水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記一般式 [I] において、 R^{10} および R^{11} が水素原子であることを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記一般式 [I] において、 R^8 および R^9 が炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1～7の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記一般式 [I] において、nが1であることを特徴とする請求項1～8の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記炭素数3以上の α -オレフィンの少なくとも1種が、プロピレンであることを特徴とする請求項1～9の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項11] 無水素条件下におけるオレフィン重合活性が、 50 kg/mmole-M/h 以上 $1000000 \text{ kg/mmole-M/h}$ 以下であり、かつオレフィン重合体が下記要件 (i) および (iii) を同時に満たすことを特徴とする請求項1～10の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

(i) プロピレン含量 (P) が $51 \text{ mole}\% \leq P \leq 100 \text{ mole}\%$

(iii) 135°C デカリン中における極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 (\text{dl/g}) \leq [\eta] \leq 10 (\text{dl/g})$

[請求項12] オレフィン重合体の示差走査型熱量計 (DSC) により求められる融点ピーク (T_m) が $130^\circ\text{C} \leq T_m \leq 155^\circ\text{C}$ を満たすことを特徴とする請求項11に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項13] オレフィン重合活性が、 $1000 \text{ kg/mmole-M/h}$ 以上 $1000000 \text{ kg/mmole-M/h}$ 以下であり、かつ前記オレフィン重合体が下記要件 (i) および (iii) を同時に満たすことを特徴とする請求項1～10の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

(i) エチレン含量 (E) が $1 \text{ mole}\% \leq E \leq 10 \text{ mole}\%$ 、かつプロピレン含量 (P) が $90 \text{ mole}\% \leq P \leq 99 \text{ mole}\%$ (ただし $(E) + (P) = 100 \text{ mole}\%$ とする)

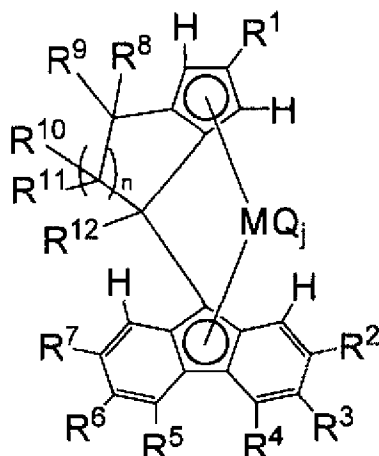
(iii) ASTM D1238条件下で測定されたメルトマスフローレート (MFR) ($\text{g}/10\text{分}$) が $0.1 \leq \text{MFR} \leq 150$

[請求項14] オレフィン重合体の示差走査型熱量計 (DSC) により求められる融点ピーク (T_m) が $110^\circ\text{C} \leq T_m \leq 135^\circ\text{C}$ を満たすことを特徴とする請求項13に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項15] 前記オレフィン重合用触媒が、さらに担体 (C) を含むことを特徴とする請求項1～14の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項16] (A) 下記一般式 [I] で表されるオレフィン重合用触媒。

[化2]



... [I]

(式中、 R^1 はアダマンチル基誘導体であり、 R^2 および R^7 は炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、 R^3 および R^6 は水素原子であり、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～3の整数であり、 M は第4族遷移金属であり、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は1～4の整数である。)

[請求項17] 前記一般式 [I] において、 R^1 が1-アダマンチル基であることを特徴とする請求項16に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項18] 前記一般式 [I] において、 R^2 および R^7 が炭素数4～10の炭化水素基であることを特徴とする請求項16または17に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項19] 前記一般式 [I] において、 R^4 および R^5 が水素原子であることを特徴とする請求項16～18の何れか一項に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項20] 前記一般式 [I] において、 R^{12} が炭素数1～20の炭化水素基で

あることを特徴とする請求項 16～19 の何れか一項に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項21] 前記一般式 [I] において、 $R^8 \sim R^{11}$ が水素原子または炭素数 1～20 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 16～20 の何れか一項に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項22] 前記一般式 [I] において、 R^{10} および R^{11} が水素原子であることを特徴とする請求項 16～21 の何れか一項に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項23] 前記一般式 [I] において、 R^8 および R^9 が炭素数 1～20 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 16～22 の何れか一項に記載のオレフィン重合用触媒。

[請求項24] 前記一般式 [I] において、 n が 1 であることを特徴とする請求項 16～23 の何れか一項に記載のオレフィン重合用触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/6592, C08F10/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/116709 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 October 2007 (18.10.2007), particularly, paragraphs [0035], [0036]; examples & US 2009/0069523 A1 & EP 2006314 A2 & CN 101410426 A & KR 10-2008-0112301 A & KR 10-1007482 B1	1-24
A	WO 2006/068308 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 June 2006 (29.06.2006), particularly, claims; examples & US 2008/0038498 A1 & EP 1829903 A1 & KR 10-2007-0091148 A & CN 101087821 A & CN 102127264 A & CN 102161721 A	1-24

☒ 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
21 May, 2014 (21.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056294

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 2009-500371 A (Basell Polyolefine GmbH), 08 January 2009 (08.01.2009), particularly, claims; examples & EP 1902062 A & WO 2007/003528 A2	1-24
A	JP 2002-529555 A (Bayer AG.), 10 September 2002 (10.09.2002), particularly, claims; examples & EP 1149120 A & WO 2000/027894 A1 & DE 19850898 A & DE 19850898 A1 & AU 1265900 A & CA 2350563 A	1-24
A	JP 2012-236994 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), particularly, claims; examples & WO 2012/147995 A1	1-24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F4/6592 (2006.01) i, C08F10/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F4/6592, C08F10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	WO 2007/116709 A1（三井化学株式会社）2007. 10. 18, 特に、[0 0 3 5] [0 0 3 6]、実施例 & US 2009/0069523 A1 & EP 2006314 A2 & CN 101410426 A & KR 10-2008-0112301 A & KR 10-1007482 B1	1 - 2 4
A	WO 2006/068308 A1（三井化学株式会社）2006. 06. 29, 特に、特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0038498 A1 & EP 1829903 A1 & KR 10-2007-0091148 A & CN 101087821 A & CN 102127264 A & CN 102161721 A	1 - 2 4

☒ 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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 2009-500371 A (バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベーハー) 2009. 01. 08, 特に、特許請求の範囲、実施例 & EP 1902062 A & WO 2007/003528 A2	1 - 2 4
A	JP 2002-529555 A (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 2002. 09. 10, 特に、特許請求の範囲、実施例 & EP 1149120 A & WO 2000/027894 A1 & DE 19850898 A & DE 19850898 A1 & AU 1265900 A & CA 2350563 A	1 - 2 4
A	JP 2012-236994 A (住友化学株式会社) 2012. 12. 06, 特に、特許請求の範囲、実施例 & WO 2012/147995 A1	1 - 2 4