



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 4/656, 10/00, 12/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/14247 (43) 国際公開日 1999年3月25日(25.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04183 (22) 国際出願日 1998年9月17日(17.09.98) (30) 優先権データ 特願平9/253717 1997年9月18日(18.09.97) JP 特願平9/265253 1997年9月30日(30.09.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒108-0041 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤治仁(SATO, Haruhito)(JP/JP) 池内 哲(IKEUCHI, Satoshi)(JP/JP) 松本淳一(MATSUMOTO, Junichi)(JP/JP) 中島晴美(NAKASHIMA, Harumi)(JP/JP) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP) 安彦聡也(ABIKO, Toshiya)(JP/JP) 〒108-0041 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFIN POLYMERS, AND PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF STYRENE POLYMERS (54)発明の名称 オレフィン系単量体重合用触媒、オレフィン系重合体の製造方法及びスチレン系重合体の製造方法 (57) Abstract A catalyst for the polymerization of olefins, prepared from (a) a transition metal compound, (b) at least one member selected from among clay, clay minerals and ion-exchange layer compounds, (c) a silane compound and, if necessary, (d) an alkylating agent; another catalyst therefor, prepared from (a) a transition metal compound, (b) at least one member selected from among clay, clay minerals and ion-exchange layer compounds, (c) a silane compound, and, if necessary, (d) an alkylating agent and (e) an organoaluminum compound; and processes for the production of olefin polymers or styrene polymers, characterized by homo- or co-polymerizing one or more olefin monomers or one or more styrene monomers in the presence of the catalyst. The catalysts do not require the use of a large amount of aluminoxanes, exhibit high activity, and can give high-quality olefin polymers reduced in the residual metal content or high-stereoregularity styrene polymers at high efficiency industrially advantageously.		

(57)要約

(a) 遷移金属化合物, (b) 粘土, 粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれた少なくとも1種, (c) シラン化合物、さらには必要に応じて、(d) アルキル化剤から形成されたオレフィン系単量体重合用触媒。さらに、(a) 遷移金属化合物, (b) 粘土, 粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれた少なくとも1種, (c) シラン化合物, 及び必要に応じて (e) 有機アルミニウム化合物、さらには必要に応じて、(d) アルキル化剤を用いて形成されるオレフィン系単量体重合用触媒。該オレフィン系単量体重合用触媒の存在下、オレフィン系単量体又はスチレン系単量体を単独重合又は共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体又はスチレン系重合体の製造方法。

これらによりアルミノキサンを多量に用いることなく、活性が高く、しかも、残留金属量の少ない品質の良好なオレフィン系重合体又は高立体規則性スチレン系重合体を工業的に有利に効率よく得ることができるオレフィン系単量体重合用触媒、該触媒を用いた重合体の製造方法を提供できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明 細 書

オレフィン系単量体重合用触媒、オレフィン系重合体の製造方法及びスチレン系重合体の製造方法

技術分野

本発明はオレフィン系単量体重合用触媒及びオレフィン系重合体又はスチレン系重合体の製造方法に関し、詳しくはオレフィン系重合体及びスチレン系重合体を効率よく、安価に製造する方法に関する。

背景技術

近年、オレフィン類を触媒の存在下に重合してオレフィン重合体を製造するにあたり、メタロセン化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いる方法が提案されている(特開昭58-019309号公報、特開平2-167307号公報等)。これらの触媒を用いた重合方法は、チタニウム化合物あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる従来のチーグラ-ナッタ触媒を用いる方法と比較して、遷移金属当たりの重合活性が非常に高く、また、分子量分布の狭い重合体を得られることが知られている。

また、遷移金属化合物、及びアルミノキサン又は有機アルミニウム化合物を触媒成分とし、これらをシリカやアルミナ等の無機酸化物に担持させた触媒でオレフィンの重合を行なう方法も提案されている(特開昭61-108610号公報、特開平1-101303号公報等)。しかしながら、上記のこれらの方法において、十分な重合活性を得るためには、多量のアルミノキサンを必要とするため、アルミニウム当たりの活性は低く、不経済であるばかりでなく、生成した重合体にアルミニウムが多量に残存するため、重合体から触媒残査を除去しなければならないという問題があった。

また、粘土鉱物類を触媒成分として用いる方法も提案されている(特

開平 5 - 2 5 2 1 4 号公報、特開平 5 - 3 0 1 9 1 7 号公報、特開平 7 - 3 3 8 1 4 号公報) が、かかる方法においては、粘土鉱物について、有機アルミニウム、とりわけ高価かつ危険性の高いメチルアルミノキサン又はトリメチルアルミニウムによる前処理が必須とされており、しかもアルミニウム当たりの活性も十分ではなく、生成物中の触媒残査の量も多いという欠点があった。

特に、スチレン系重合体の製造においては、アルミニウム当たりの活性は他のオレフィン類の重合におけるそれより一層低いという問題点もあった。

本発明は上記観点からなされたもので、シラン化合物を用いることにより取扱いが不便で、保存安定性が悪く、危険性の高いメチルアルミノキサン又はトリメチルアルミニウムを多量に用いず、かつ重合系全体で使用する有機アルミニウムの量を大幅に低減できることから、製造した重合体中には多量の金属分が残留しないため、重合体の後処理の必要もなく、効率的にかつ安価にオレフィン系重合体、さらにはシンジオタクチックに立体制御がなされたスチレン系重合体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、特定の触媒成分からなる重合用触媒を用いることにより、上記目的を効果的に達成しうることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明は、

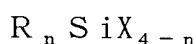
(1) (a) 遷移金属化合物、(b) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれた少なくとも 1 種、及び (c) シラン化合物を用いて形成されたオレフィン系単量体重合用触媒。

(2) さらに (d) アルキル化剤を用いて形成された (1) のオレフィン系単量体重合用触媒。

(3) (a) 遷移金属化合物、(b) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれた少なくとも1種、(c) シラン化合物、及び(e) 有機アルミニウム化合物を用いて形成されたオレフィン系単量体重合用触媒。

(4) さらに(d) アルキル化剤を用いて形成された(3)のオレフィン系単量体重合用触媒。

(5) (c) シラン化合物が一般式、



(RはSiと直接結合する置換基部位の原子が炭素、珪素又は水素であり、XはSiと直接結合する置換基部位の元素がハロゲン、酸素又は窒素であり、R及びXが複数存在するときは、同一でも異なってもよい。nは1、2ないし3を表す。)で表される上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のオレフィン系単量体重合用触媒。

(6) nが1又は2である上記(5)のオレフィン系単量体重合用触媒。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のオレフィン系単量体重合用触媒の存在下、オレフィン系単量体を単独重合又は共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

(8) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のオレフィン系単量体重合用触媒の存在下、スチレン系単量体を単独重合又は共重合させることを特徴とするスチレン系重合体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

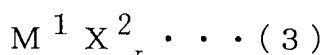
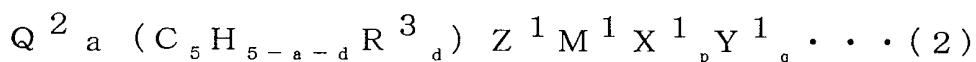
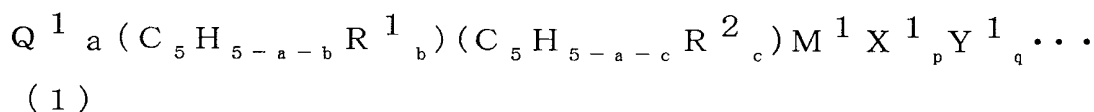
以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

1. オレフィン系単量体重合用触媒の各成分

(a) 遷移金属化合物

本発明において用いられる(a)遷移金属化合物としては、各種のも

のが使用可能であるが、周期律表 IV～VI 族遷移金属化合物または VIII 族遷移金属化合物が好ましく用いられる。周期律表 IV～VI 族遷移金属化合物としては、活性の面より下記の一般式 (1)～(3) で表されるものを好ましいものとして挙げることができ、周期律表 VIII 族の遷移金属化合物としては、下記の一般式 (4) で表されるものを好ましいものとして挙げるができる。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5H_{5-a-b}R^1_b$) 及び ($C_5H_{5-a-c}R^2_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5H_{5-a-d}R^3_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0～5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0～4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0～3 の整数を示す。 $P+q=M^1$ の価数-2、 $r=M^1$ の価数を示す。 M^1 は周期律表 IV～VI 族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表 VIII 族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表し、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表し、 X^2 は共有結合性の配位子を表している。なお、 L^1 、 L^2 、 X^1 および Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。〕

この Q^1 及び Q^2 の具体例としては、(1) メチレン基，エチレン

基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(2) シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3) $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ 基、 $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$ 基、 $(\text{CH}_3)\text{B}$ 基、 $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{B}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}$ 基、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Al}$ 基などのゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基（好ましくは低級アルコキシ基）など〕などが挙げられる。これらの中で、活性の面よりアルキレン基及びシリレン基が好ましい。

また、 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-b}\text{R}^1_b)$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-c}\text{R}^2_c)$ 及び $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-d}\text{R}^3_d)$ は共役五員環配位子であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0 ～ 5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0 ～ 4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0 ～ 3 の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 20 のものが好ましく、特に炭素数 1 ～ 12 のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その 2 個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、イン

デニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 12 のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば $-\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ (R^4 , R^5 及び R^6 は炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基) などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $\text{P}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$, $-\text{N}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ 及び $-\text{B}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ (R^7 及び R^8 は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基) などが挙げられる。 R^1 , R^2 及び R^3 がそれぞれ複数ある場合には、複数の R^1 , 複数の R^2 及び複数の R^3 は、それぞれにおいて同一であっても異なっているてもよい。また、一般式 (1) において、共役五員環配位子 ($\text{C}_5\text{H}_{5-a-b}\text{R}^1_b$) 及び ($\text{C}_5\text{H}_{5-a-c}\text{R}^2_c$) は同一であっても異なっているてもよい。

一方、 M^1 は周期律表 IV～VI 族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タングステンなどを挙げることができるが、これらの中で活性の面よりチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましい。

Z^1 は共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、酸素 ($-\text{O}-$), 硫黄 ($-\text{S}-$), 炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 のアルコキシ基, 炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 12 のチオアルコキシ基, 炭素数 1 ～ 40、好ましくは 1 ～ 18 の窒素含有炭化水素基, 炭素数 1 ～ 40、好ましくは 1 ～ 18 のリン含有炭化水素基を示す。

X^1 及び Y^1 は、それぞれ共有結合性の配位子又は結合性の配位子であり、具体的には水素原子, ハロゲン原子, 炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 の炭化水素基, 炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 のアルコキシ基, アミノ基, 炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 12 の

リン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$, BF_4 ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この X^1 及び Y^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。また、 X^2 は共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、ヒドロカルビルアミノ基あるいはヒドロカルビルオキシ基であり、好ましくはアルコキシ基である。

(I) 前記一般式 (1) 及び (2) で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

①ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムクロロヒドリド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジネオペンチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドロチタニウム、（シクロペンタジエニル）

(インデニル) チタニウムジクロリド, (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムクロロヒドリド, ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジヒドロジルコニウム, (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (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などの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

②メチレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) チタニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルチタニウムクロリド, エチレンビス (インデニル) メトキシクロロチタニウム, エチレンビス (インデニル) チタニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルチタニウム, エチレンビス (4, 5,

6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, エチレン
ビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス
(2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス
(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジク
ロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロ
インデニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシ
クロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)
チタニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-tert-ブチルシク
ロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタ
ジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチ
ルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタ
ジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチ
ルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (イン
デニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジ
メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2,
4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'-ジメチルシクロペ
ンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチ
ル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'
-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シ
クロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チ
タニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-
ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド, メチレ
ン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニ
ル) ジメチルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3,
4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, メチレ
ン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チ

タニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (インデニル) ジ

ルコニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) ジルコニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルジルコニウムクロリド, エチレンビス (インデニル) メトキシクロロジルコニウム, エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム, エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-t-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-t-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, メチレン (シ

クロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (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, イソプロピリデン (2-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, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジ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, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (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, エチレン (2, 5-ジ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, エチレン (2, 5-ジエ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, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルメチレン

(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (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, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、メチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) ハフニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルハフニウムクロリド, エチレンビス (インデニル) メトキシクロロハフニウム, エチレンビス (インデニル) ハフニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルハフニウム, エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) ハフニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)

ル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムクロロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルハフニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルハフニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2,

5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

③ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジ

エニル) (3', 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシ

クロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4,

5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル)

ル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (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, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-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, ジメチルシリレン (2, 5-ジ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, ジメチルシリレン (2-エ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, ジメチルシリレン (2, 5-ジエ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, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジク

ロリド、ジメチルシリレン（ジエチルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチルインデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-ナフチルインデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）（2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（2-メチルインデニル）ハフニウムジクロリド、テトラメチルジシリレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、テトラメチルジシリレンビス（シ

クロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチル

シクロペンタジエニル) (2', 7' -ジ- t -ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7 -ジ- t -ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

④ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (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, メチルアルミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェ

ニルアミレン（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、ジメチルゲルミレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、メチルアルミレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルアミレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルホスフィレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、エチルボレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルアミレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、フェニルアミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリドなどのゲルマニウム，アルミニウム，硼素，リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑤ペンタメチルシクロペンタジエニルビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド，インデニルビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド，ペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリメチルシリル）アミノチタニウムジクロリド，ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド，ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）トープチルアミノチタニウムジクロリド，ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド，ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノチタニウムジクロリド，ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕チタニウムジクロリド，ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド，ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド，ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエ

ニルービス（フェニル）アミノジルコニウムジクロリド、インデニルービス（フェニル）アミノジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルービス（トリメチルシリル）アミノジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル） ϵ -ブチルアミノジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）[ビス（トリメチルシリル）アミノ]ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルービス（フェニル）アミノハフニウムジクロリド、インデニルービス（フェニル）アミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルービス（トリメチルシリル）アミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル） ϵ -ブチルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）[ビス（トリメチルシリル）アミノ]ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド、

ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロリドなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

⑥ (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルチタニウム, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) チタニウム, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) チタニウム, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - シクロヘキシリデン) - ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロ

ペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) ハフニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリ

レン)ービス(インデニル)ハフニウムジクロリド、(1, 1'ージメチルシリレン)(2, 2'ーシクロヘキシリデン)ービス(インデニル)ハフニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑦さらには、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基などに置き換えたものを挙げるができる。

⑧上記①～⑦に記載の化合物のうち、⑤の共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物が、スチレン系重合体の製造において、特に好ましく用いられる。

(II)一般式(3)で表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の化合物を挙げるができる。

テトラー*n*ーブトキシチタニウム、テトラー*i*ープロポキシチタニウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラクレゾキシチタニウム、テトラクロロチタニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)チタニウム、テトラブromoチタニウム、及びチタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた化合物などを挙げるができる。これらの遷移金属化合物の中で、アルコキシチタニウム化合物、アルコキシジルコニウム化合物及びアルコキシハフニウム化合物が好ましい。

(III)一般式(4)で表される遷移金属化合物において、 M^2 は周期律表VIII族の遷移金属を示すが、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられるが、そのうちニッケル、パラジウムが好ましい。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 、 Y^1 はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を表している。ここで X^1 、 Y^1 については、前述した

ように、具体的には水素原子，ハロゲン原子，炭素数 1～20、好ましくは 1～10 の炭化水素基，炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基，アミノ基，炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など），炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$ ， BF_4 ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この X^1 及び Y^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。さらに、 L^1 ， L^2 の具体例としては、トリフェニルホスフィン；アセトニトリル；ベンゾニトリル；1，2-ビスジフェニルホスフィノエタン；1，3-ビスジフェニルホスフィノプロパン；1，1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン；シクロオクタジエン；ピリジン；ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホランなどを挙げることができる。

なお、上記 L^1 ， L^2 ， X^1 および Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

この一般式（4）で表される遷移金属化合物の具体例としては、ジブロモビストリフェニルホスフィンニッケル，ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケル，ジブロモジアセトニトリルニッケル，ジブロモジベンゾニトリルニッケル，ジブロモ（1，2-ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケル，ジブロモ（1，3-ビスジフェニルホスフィノプロパン）ニッケル，ジブロモ（1，1'-ジフェニルビスホスフィノフェロセン）ニッケル，ジメチルビストリフェニルホスフィンニッケル，ジメチル（1，2-ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケル，メチル（1，2-ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッ

ケルテトラフルオロボレート，（２－ジフェニルホスフィノ－１－フェニルエチレンオキシ）フェニルピリジンニッケル，ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム，ジクロロジベンゾニトリルパラジウム，ジクロロジアセトニトリルパラジウム，ジクロロ（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）パラジウム，ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート，ビス（２，２’－ビピリジン）メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラートなどを挙げることができる。

なかでも、メチル（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケルテトラフルオロボレートやビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート，ビス（２，２’－ビピリジン）メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラートのようなカチオン型錯体が好ましく用いられる。

本発明の触媒においては、上記成分（a）の遷移金属化合物は、一種用いてもよく二種以上を組み合わせ用いてもよい。

（b）成分

①粘土又は粘土鉱物

（b）成分として、粘土又は粘土鉱物が用いられる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。

これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。

②イオン交換性層状化合物

（b）成分として、さらに、イオン交換性層状化合物が用いられる。

イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものがある。

例えば、粘土鉱物としてフィロケイ酸類が挙げられる。フィロケイ酸類としては、フィロケイ酸やフィロケイ酸塩が挙げられる。フィロケイ酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とバーミキュライト族との混合層鉱物等が挙げられる。

また、合成品として、フッ素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等が挙げられる。

その他、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 及び $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン交換性化合物を挙げることができる。

イオン交換性層状化合物には属さない粘土および粘土鉱物で、
(b) 成分の具体例を挙げれば、モンモリロナイト含量が低いためベントナイトと呼ばれる粘土、モンモリロナイトに他の成分が多く含まれる木節粘土、ガイロメ粘土、繊維状の形態を示すセピオライト、パリゴルスカイト、また、非結晶質あるいは低結晶質のアロフェン、イモゴライト等がある。

また、本発明においては、前記(b)成分は、(c)シラン化合物、必要に応じて(d)アルキル化剤との接触にあたり、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物中の不純物除去又は構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。

ここで、化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表

面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをもさす。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。

酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離等を変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。

③上記（b）成分はそのまま用いても良いし、新たに水を添加吸着させたものを用いてもよく、あるいは加熱脱水処理したものを用いても良い。

④（b）成分として、活性の面より好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましいものはフィロケイ酸類であり、中でもスメクタイトが良く、モンモリロナイトがさらに好ましい。

（c）シラン化合物

本発明においてシラン化合物を用いることにより高活性な触媒となる、この（c）成分として用いられるシラン系化合物としては、好ましくは、下記一般式（5）が用いられる。



（RはSiと直接結合する置換基部位の原子が炭素、珪素又は水素であり、XはSiと直接結合する置換基部位の元素がハロゲン、酸素又は窒素であり、R及びXが複数存在するときは、同一でも異なってもよい。nは1、2ないし3を表す。）

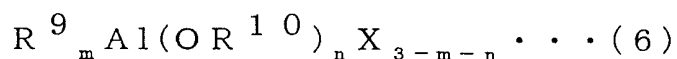
式（5）には、分子内にSiが複数の〔ビスシリル体〔X_{4-n}

$\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{SiX}_{4-n}]$ (m は1～10、 n は1、2ないし3を表す。) 、また、多核のポリシロキサン、ポリシラザン等が含まれる。置換基Rには、アルキル基、フェニル基、シリル基、ヒドリド基があり、好ましいものは、アルキル基であり、置換基の中に芳香族単位を含有しないアルキル基が良い。置換基Xには、ハライド、ヒドロキシド、アルコキシド、アミドがあるが、好ましいものは、ハライドであり、クロライドが最も良い。具体的な特定シラン化合物を例示すると、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、*t*-ブチルジメチルシリルクロリド、*t*-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ジ-*n*-ヘキシルシリルジクロリド、ジシクロヘキシルシリルジクロリド、ドコシルメチルシリルジクロリド、ビス(フェネチル)シリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメシチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、メチルシリルトリクロリド、エチルシリルトリクロリド、イソプロピルシリルトリクロリド、ドデシルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、メシチルシリルトリクロリド、トリルシリルトリクロリド、フェネチルシリルトリクロリド等のアルキルシリルトリクロリド類、および上記クロリドの部分を他のハロゲン元素で置き換えたハライド類、ビス(トリメチルシリル)アミド、ビス(トリエチルシリル)アミド、ビス(トリイソプロピルシリル)アミド、ビス(ジメチルエチルシリル)アミド、ビス(ジエチルメチルシリル)アミド、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミド、ビス(ジメ

チルトリル) アミド、ビス (ジメチルメシチル) アミド等のジシラザン類、トリメチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、トリイソプロピルシリルヒドロキシド、tert-ブチルジメチルシリルヒドロキシド、フェネチルジメチルシリルヒドロキシド等のトリアルキルシリルヒドロキシド類、パーアルキルポリシロキシポリオール of 慣用名で称せられるポリシラノール類、ビス (メチルジクロロシリル) メタン、1, 2-ビス (メチルジクロロシリル) エタン、ビス (メチルジクロロシリル) オクタン、ビス (トリエトキシシリル) エタン等のビスシリル類、ジメチルクロロシラン、(N, N-ジメチルアミノ) ジメチルシラン、ジイソブチルクロロシラン等のヒドリドを有するシラン類がある。このうち、好ましくは n が 1 又は 2 である。(c) 成分は、これらの内から 1 種類用いても良いが、場合によっては 2 種類以上を任意に組み合わせて用いることも可能である。

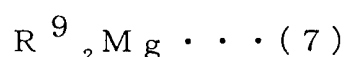
(d) アルキル化剤

本発明においては、さらに必要に応じて、(d) 成分としてアルキル化剤を用いる。アルキル化剤を用いることにより活性がさらに向上することがある。ここで、アルキル化剤としては様々なものがあるが、例えば、一般式 (6)



[式中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基を示し、X は水素原子あるいはハロゲン原子を示す。また、m は $0 < m \leq 3$ 、好ましくは 2 あるいは 3、最も好ましくは 3 であり、n は $0 \leq n < 3$ 、好ましくは 0 あるいは 1 である。]

で表わされるアルキル基含有アルミニウム化合物や一般式 (6)



[式中、 R^9 は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有マグネシウム化合物、さらには一般式
(8)

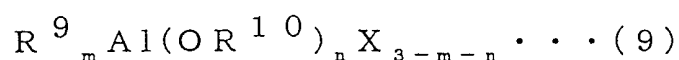
$R^9_2Zn \cdots$ (7) 式中、 R^9 は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有亜鉛化合物等が挙げられる。

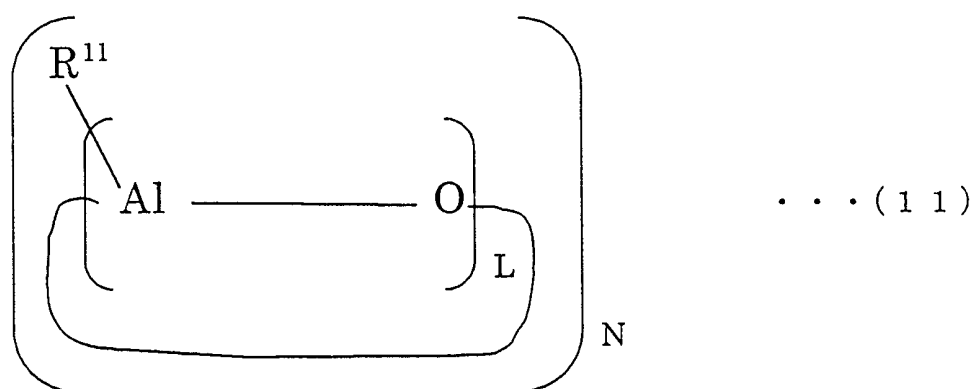
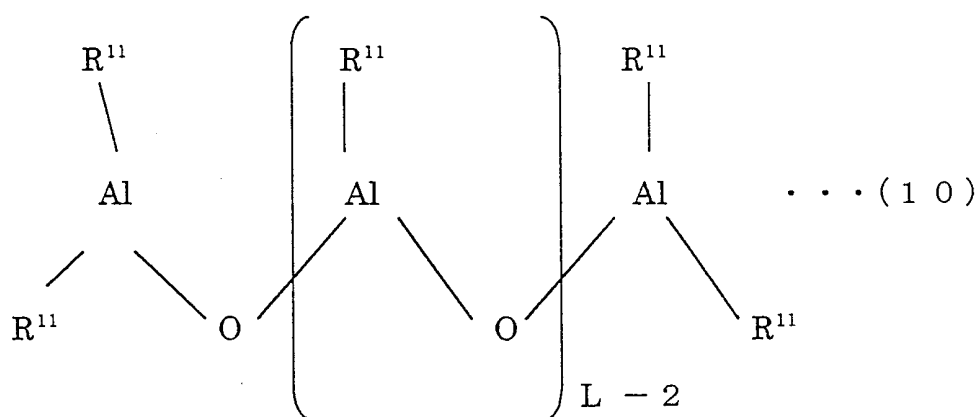
これらのアルキル基含有化合物のうち、アルキル基含有アルミニウム化合物、とりわけトリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウム化合物が好ましい。具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー-n-プロピルアルミニウム、トリーソプロピルアルミニウム、トリー-n-ブチルアルミニウム、トリーソブチルアルミニウム、トリー-t-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ-t-ブ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、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド等のジ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ヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド等があげられる。さらには、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ-n-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウムやジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、エチル-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛をあげることができる。

(e) 有機アルミニウム化合物

本発明においては、さらに必要に応じて(e)成分として有機アルミニウム化合物を用いる。有機アルミニウム化合物を用いることにより活性がさらに向上することがある。本発明における有機アルミニウム化合物は、好ましくは以下の一般式(9)で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物、以下の一般式(10)で表される直鎖状アルモキサン又は以下の一般式(11)で表される環状アルモキサン及びそれらの混合物が挙げられる。



(式中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基を示し、Xは水素原子あるいはハロゲン原子を示す。また、mは $0 < m \leq 3$ 、好ましくは2あるいは3、最も好ましくは3であり、nは $0 \leq n < 3$ 、好ましくは0あるいは1である。)



(式中、 R^{11} は、それぞれ炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 8 のアルキル基を示し、それらは同じであっても異なってもよい。また、 L は $2 \leq L \leq 40$ 、好ましくは $2 \leq L \leq 30$ 、 N は $1 \leq N \leq 50$ の整数である。)

具体的には、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-*t*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ基含有のアルキルアルミニウム、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等のアルモキサン等であり、これらのうち、特にトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

2. 触媒の調製方法

(1) 各成分の添加接触順序

各成分の添加順序については、特に限定されないが、以下のような順序で接触させることができる。

請求項 1 及び 2 の発明：

(a) 成分、(b) 成分、及び (c) 成分を用いる場合は、例えば、① (a) 成分と (b) 成分を接触させた後に (c) 成分を添加する方法や、② (a) 成分と (c) 成分を接触させた後に (b) 成分を添加する方法や、③ (b) 成分に (c) 成分を接触させた後に (a) 成分を添加する方法、さらには、④ 3 成分を同時に接触させる方法が挙げられる。これらのうち、好ましいのは、(b) 成分に (c) 成分を接触させた後に (a) 成分を接触する上記③の方法である。

さらに、(d) 成分を用いる場合においても、該 (d) 成分の添加順序は特に問わないが、上記①~④のように、好ましくは、(a) 成分

と（d）成分を接触させたものと（b）成分と（c）成分を接触させた物をさらに接触させる方法が好ましい。

触媒各成分の接触に際し、または接触のあとにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させあるいは接触させてもよい。

請求項 3 及び 4 の発明：

（a）成分，（b）成分，（c）成分及び（e）成分を用いる場合は、例えば、①（a）成分と（b）成分を接触させた後に（c）成分及び（d）成分を添加する方法や、②（a）成分と（c）成分及び（e）成分を接触させた後に（b）成分を添加する方法や、③（b）成分に（c）成分及び（e）成分を接触させた後に（a）成分を添加する方法、さらには、④ 4 成分を同時に接触させる方法が挙げられる。これらのうち、好ましいのは、（b）成分に（c）成分及び（e）成分をを接触させた後に（a）成分を添加する上記③の方法である。

さらに、（d）成分を用いる場合においても、該（d）成分の添加順序は特に問わないが、好ましくは（a）成分と（d）成分とを接触させたものと（b）成分、（c）成分及び（e）成分を接触させたものをさらに接触させる方法が好ましい。

触媒各成分の接触に際し、または接触のあとにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させあるいは接触させてもよい。

（2）各成分の量比

請求項 1 および 2 の発明：

（a）成分の遷移金属錯体の金属原子のモル数と（c）成分のシラン化合物の珪素原子のモル数は、（b）成分の粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物 1 k g 当り、それぞれ 0.0001～0.5

と 0.001 ~ 1000 の割合となるように接触させるのが好ましい。特に好ましくは、それぞれ 0.001 ~ 0.2 と 0.01 ~ 100 である。遷移金属のモル数が 0.0001 以下であると、触媒の重合活性が低く、0.5 以上であると遷移金属当たりの重合活性が著しく低下する。また、シラン化合物のモル数が 0.001 以下であると、触媒の重合活性が低く、1000 を超えると、再び活性が低下する。更に、アルキル化剤の (d) 成分を用いる場合、その量は、使用される重合溶媒の種類・量によって増減はあるが、触媒成分 (a) 中の遷移金属対 (d) 成分のモル比が 1 : 0 (0 を含まず) ~ 10000 になることが好ましい。このモル比が 10000 以上では使用 (d) 成分当たりの活性が低下することがある。

請求項 3 および 4 の発明：

(a) 成分の遷移金属錯体の金属原子のモル数、(c) 成分のシラン化合物の珪素原子のモル数および (e) 有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子のモル数は、(b) 成分の粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物 1 kg 当り、それぞれ 0.0001 ~ 0.5、0.001 ~ 1000 および 0.1 ~ 1000 の割合となるように接触させるのが好ましい。特に好ましくは、それぞれ 0.001 ~ 0.2、0.01 ~ 100 および 1 ~ 100 である。遷移金属のモル数が 0.0001 以下であると、触媒の重合活性が低く、0.5 以上であると遷移金属当たりの重合活性が著しく低下する。シラン化合物のモル数が 0.001 以下であると、触媒の重合活性が低く、1000 を超えると、再び活性が低下する。そして、(b) 成分と (c) 成分からなる組成物に接触させる有機アルミニウム化合物 (e) の量は、0.01 以下であると、重合活性の向上が十分でなく、1000 以上であると、重合活性の更なる向上に貢献しない。更に、アルキル化剤の (d)

成分を用いる場合、その量は、使用される重合溶媒の種類・量によって増減はあるが、触媒成分（a）中の遷移金属対（d）成分のモル比が1：0（0を含まず）～10000になることが好ましい。このモル比が10000以上では使用（d）成分当たりの活性が低下することがある。

（3）接触条件

各成分の接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中に行なってもよい。接触温度は、－30℃～各溶媒の沸点の間で行ない、特に室温から溶媒の沸点の間で行なうのが好ましい。

3. オレフィン系重合体又はスチレン系重合体の製造

前記のオレフィン系単量体重合用触媒の存在下、オレフィン系単量体を単独重合又は共重合させることにより、オレフィン系重合体を製造することができる。また、スチレン系単量体を単独重合又は共重合させることにより、スチレン系重合体を製造することができる。さらに、共重合の場合、二種以上のオレフィン系単量体の共重合、二種以上のスチレン系単量体の共重合、あるいは、スチレン系単量体とオレフィン系単量体との共重合をすることにより共重合体を製造することができる。

（1）用いられる単量体

エチレン、プロピレン、1－ブテン、1－ペンテン、1－ヘキセン、1－ヘプテン、1－オクテン、1－ノネン、1－デセン、4－フェニル－1－ブテン、6－フェニル－1－ヘキセン、3－メチル－1－ブテン、4－メチル－1－ブテン、3－メチル－1－ペンテン、4－メチル－1－ヘキセン、5－メチル－1－ヘキセン、3,3－ジメチル－1－ペンテン、3,4－ジメチル－1－ペンテン、4,4－ジメチ

ル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、1,3-ブタジエン、1,4-ブタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類が挙げられる。

スチレン系単量体としては、スチレンの他に、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

(2) 重合条件

重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサ

ン等の炭化水素や、液化 α -オレフィン等の溶媒存在下、あるいは無溶媒の条件下に行われる。温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧 $\sim 2000\text{ kgf/cm}^2$ の範囲である。また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。

(3) スチレン系重合体

上記触媒を用いて得られるスチレン系重合体においては、スチレン連鎖部が、高度のシンジオタクチック構造を有するものも製造することができる。ここで、スチレン系重合体におけるスチレン連鎖部が高度のシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が高度のシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有することを意味し、そのタクティシティーは、同位体炭素による核磁気共鳴法 ($^{13}\text{C-NMR}$ 法) により、定量される。この方法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う「シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体」とはラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン類、及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を意味する。

【実施例】

次に、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。なお、固有粘度 $[\eta]$ 、立体規則性 $[\text{mmmm}]$ 、立体規則性 $[\text{rrrr}]$ 及び融点 T_m は次のようにして求め

た。

固有粘度 $[\eta]$:、デカリンに溶解し、130℃で測定した。シンジオタクチックポリスチレンは1、2、4-トリクロロベンゼンに溶解して測定した。

立体規則性 $[mmmm]$:重合体を1、2、4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶液に溶解し ^{13}C -NMR(日本電子製LA-500)を用いて130℃にてプロトン完全デカップリング法により測定したメチル基のシグナルを用いて定量した。立体規則性とはエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の"Macromolecules, 6, 925(1973)"で提案された ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルにより測定されるポリプロピレン分子鎖のペンタッド単位でのアイソタクチック分率を意味する。また、本 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の"Macromolecules, 8, 688(1975)"で提案された帰属に従った。

立体規則性 $[rrrr]$:特開昭62-104818号公報記載の方法に従って測定した。

融点 T_m :パーキンエルマー社製のDSC-7型示差走査熱量分析計を用いて測定した。

請求項1及び2の発明の実施例:

〔実施例1(ポリエチレンの製造)〕

(1)粘土鉱物の化学処理

市販のモンモリロナイト(クニミネ工業社製、クニピアF)40gを粉砕機で4時間粉砕した。500ミリリットル容積の三ツロセパラブルフラスコに粉砕モンモリロナイト20gを入れ、塩化マグネシウム六水和物20gを溶解させた脱イオン水100ミリリットル中に分散させ、攪拌下90℃で0.5時間処理した。処理後、固体成分を水洗

した。この処理操作をもう一度繰り返して、塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを得た。次にこれを6%の塩酸水溶液160ミリリットルに分散させて、攪拌しながら還流下で2時間処理した。処理後、ろ液が中性になるまで水洗を繰り返し、乾燥を行なって、化学処理モンモリロナイトを得た。

(2) シラン化合物の接触

300ミリリットル容積のシュレンク管に(1)で得た化学処理モンモリロナイト(水分含有率15重量%:150℃で1時間の加熱脱水処理時の重量減量から求めた。以下同様)1.0gを入れ、トルエン25ミリリットルに分散させてスラリーとした。この中に、メチルフェネチルシリルジクロリド1.13g(5.2ミリモル)を添加した。得られたスラリーを、室温で60時間攪拌した後、昇温を行ない100℃で1時間反応させた。反応後上澄み液を抜き出し、固体成分をトルエン200ミリリットルで洗浄した。この洗浄ろ過操作をもう一度繰り返した。次いで、この洗浄スラリーに新たにトルエンを加えて全量を50ミリリットルとし、次の触媒調製に用いた。

(3) 遷移金属化合物の接触

300ミリリットル容積のシュレンク管に先の(2)のスラリー50ミリリットルとジルコノセンジクロリド100マイクロモルを室温下で添加し、同温で0.5時間攪拌した。その後、静置後に上澄みを抜き出し、沈殿部分をトルエン200ミリリットルで洗浄し、新たにトルエンを加えることにより、触媒スラリー液を50ミリリットルに調製した。

(4) エチレンの重合

1.6リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、本実施例の(3)で調

製した触媒を 5 ミリリットル (0.1 グラム触媒相当) を順次投入し、70℃に昇温した。同温で 5 分間保持した後、エチレンが圧力 5 kg/cm² を保てるように連続的に供給しながら、30 分間重合を行った。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体はろ過分離し、減圧下 90℃で 12 時間乾燥した。その結果 52.5 g の重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は、1050 g/g-cat/h であった。

〔実施例 2 (ポリエチレンの製造)〕

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 1 の (1) と同様にして実施した。

(2) シラン化合物の接触

メチルフェネチルシランジクロリドの代わりにフェネチルシラントリクロリド 5.2 ミリモルを用いた以外は実施例 1 の (2) と同様にして実施した。

(3) 遷移金属化合物の接触

実施例 1 の (3) と同様にして実施した。

(4) エチレンの重合

重合時間を 15 分としたこと以外は、実施例 1 の (4) と全く同様にして実験を行い、その結果 45.0 g の重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は 1800 g/g-cat/h であった。

〔比較例 1 (ポリエチレンの製造)〕

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 1 の (1) と同様にして実施した。

(2) 遷移金属化合物の接触

実施例 1 の (3) において、シラン化合物を接触させた粘土の代わりに (1) の粘土を用い 1 g を 50 ml のトルエンへ懸濁させたスラリー

一用いた以外は実施例 1 の (3) と同様にして実施した。

(3) エチレンの重合

実施例 1 の (4) と同様にして実施し、その結果、重合体は全く得られなかった。

[実施例 3 (ポリプロピレンの製造)]

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 1 の (1) と同様にして実施した。

(2) シラン化合物によるの接触

実施例 1 の (2) と同様にして実施した。

(3) プロピレンの重合

6 リットル容積のオートクレーブにトルエン 400 ミリリットルとトリイソブチルアルミニウム 2.0 ミリモルを入れ、75℃まで昇温し、次いでジメチルシリレンビス(2-メチルー4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド 1 マイクロモルを投入し、同温で 2 分間攪拌しながらこの状態を保持した。さらに、本実施例の (2) で調製したスラリーを 5 ミリリットル (0.1 グラム触媒相当) を投入し、80℃に昇温した。プロピレンが圧力 7 kg/cm^2 を保てるように連続的に供給しながら、30 分間重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体はろ過分離し、減圧下 90℃で 3 時間乾燥した。その結果、27.1g の重合体を得られた。触媒中の遷移金属当たりの重合活性は、 594 kg/g-Zr/h であった。また、この重合体は $T_m = 138^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.94$ 、 $[\text{mmmm}] = 83\%$ であり、イソタクチック構造を有するポリプロピレンである。

請求項 3 及び 4 の発明の実施例：

[実施例 4 (ポリエチレンの製造)]

(1) 粘土鉱物の化学処理

市販のモンモリロナイト（クニミネ工業社製、クニピアF）40 gを粉砕機で4時間粉砕した。500ミリリットルの4ツロフラスコに粉砕モンモリロナイト19.9 gを入れ、塩化マグネシウム六水和物20 gを溶解させた脱イオン水100ミリリットル中に分散させ、攪拌下90℃で0.5時間処理した。処理後、固体成分を水洗した。この処理操作をもう一度繰り返して、塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを得た。これを乾燥した後、6%の塩酸水溶液160ミリリットルに分散させて、攪拌しながら還流下で2時間処理した。処理後、上澄み液が中性になるまで水洗を繰り返し、乾燥を行なって、化学処理モンモリロナイトを得た。

（2）シラン化合物と有機アルミニウムの接触

300ミリリットルのシュレンク管中、（1）で得た化学処理モンモリロナイト（水分含有率15重量%：150℃で1時間の加熱脱水処理時の重量減量から求めた。以下同様）1.0 gを室温で30分間更に減圧脱水した。これにトルエン50ミリリットルを加え分散させてスラリーとし、この中へトリメチルシリルクロリド3ミリリットル（24ミリモル）を加え、90℃で30分加熱攪拌した。次に、90℃を保ったまま、トリメチルシリルクロリド3ミリリットル（24ミリモル）を10分かけてゆっくり添加し、さらに30分加熱を続けた。反応後、室温に冷却し、トルエン200 mlで2回洗浄した後、トリイソブチルアルミニウム100マイクロモルを添加し、室温で30分攪拌した後、静置させ、固体成分をトルエン200ミリリットルで2回洗浄した後、あらたにトルエン50ミリリットルを加えることにより、トリメチルシリルクロリド及びトリイソブチルアルミニウム接触モンモリロナイトのスラリーを得た。

（3）遷移金属化合物の担持

上記（２）で得たスラリーの中に、ジルコノセンジクロリド１００マイクロモルを添加し、室温で３０分攪拌した。静置後、上澄み液を除去し、その後トルエン２００ミリリットルで２回の洗浄の後、新たにトルエンを加えて、５０ミリリットルの触媒スラリーとした。

（４）エチレンの重合

１．６リットル容積のオートクレーブにトルエン４００ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム ０．２ ミリモル、上記の実施例の（３）で調製した触媒を５ミリリットル（０．１ グラム担持触媒相当）を順次投入し、７０℃に昇温した。同温で５分間保持した後、エチレンが圧力５ｋｇ／ｃｍ^２を保てるように連続的に供給しながら、３０分間重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体はろ過分離し、減圧下９０℃で１２時間乾燥した。その結果、１９ｇの重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は ３８０ｇ／ｇ-cat/h であった。

〔実施例５（ポリエチレンの製造）〕

（１）粘土鉱物の化学処理

実施例４の（１）と同様にして実施した。

（２）シラン化合物と有機アルミニウムの接触

３００ミリリットルのシュレンク管に（１）で得た化学処理モンモリロナイト（水分含有率１５重量％：１５０℃で１時間の加熱脱水処理時の重量減量から求めた。以下同様）１．０ｇを入れ、トルエン２５ミリリットルに分散させてスラリーとした。攪拌しながら、この中にシランールシリコーン（アズマックス社製；商品番号 DMS-S12, 分子量 ４００～７００）０．９５ｇを添加した。

添加後、室温で６０分間反応させて、昇温を行なった後８０℃で１時間反応させた。その後室温まで冷却後、スラリーにトルエン２００ミ

リリットル添加、静置し、上澄み液をろ過した。この洗浄ろ過操作をもう一度繰り返した。ついで、この洗浄スラリーにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（0.5 モル／リットル）25ミリリットルを加えて100℃にて1時間加熱し、その後トルエン200mlにて2回洗浄した後、新たにトルエンを加えて50mlスラリーとし、次の触媒調製に用いた。

（3）遷移金属化合物の接触

300ミリリットルのシュレンク管中、（2）のスラリー50ミリリットルとジルコノセンジクロリド100マイクロモルを室温下で添加し、同温で0.5時間攪拌した。その後、静置後に上澄みを抜き出し、沈殿部分をトルエン200ミリリットルで3回洗浄した。この中に、トルエン50ミリリットルを加え、触媒スラリーとした。

（4）エチレンの重合

実施例4の（4）と同様にして実施した。その結果、76gの重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は1520 g / g-cat/hであった。

〔実施例6（ポリエチレンの製造）〕

（1）粘土鉱物の化学処理

実施例4の（1）と同様にして実施した。

（2）シラン系化合物と有機アルミニウムによる化学処理

シラノールシリコーンのかわりに、メチルフェネチルシリルジクロリドの1.13g（5.2ミリモル）を用いた以外は実施例5の（2）と同様にして実施した。

（3）遷移金属化合物の接触

実施例5の（3）と同様にして実施した。（4）エチレンの重合

実施例4の（4）で、重合時間を15分とした以外は同様にして実施しその結果、57gの重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は

2270 g / g - cat / h であった。

[比較例 2 (ポリエチレンの製造)]

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 4 の (1) と同様にして実施した。

(2) 有機アルミニウム化合物の接触

300 ミリリットルのシュレンク管に (1) で得た化学処理モンモリロナイト (水分含有率 15 重量% : 150 °C で 1 時間の加熱脱水処理時の重量減量から求めた。以下同様) 1.0 g を入れ、トルエン 25 ミリリットルに分散させてスラリーとした。この中にトリイソブチルアルミニウムの 0.5 モルトルエン溶液を 25 ミリリットル加えて、反応後上澄み液を抜き出し、固体成分をトルエンで洗浄した。これにトルエン 50 ミリリットルを加えてスラリーとし、次の触媒調製に用いた。

(3) 遷移金属化合物の担持

実施例 5 の (3) と同様にして実施した。

(4) エチレンの重合

実施例 4 の (4) と同様にして実施した。その結果、7 g の重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は 140 g / g - cat / h であった。

[実施例 7 (プロピレンの製造)]

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 4 の (1) と同様にして実施した。

(2) シラン化合物とアルミニウム化合物の接触

実施例 6 の (2) と同様にして実施した。

(3) プロピレンの重合

1.6 リットル容積のオートクレーブにトルエン 400 ミリリットルとトリイソブチルアルミニウム 2.0 ミリモルを入れ、75 °C まで昇

温し、次いでジメチルシリレンビス（２－メチルー４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド１マイクロモルを投入し、同温で２分間攪拌しながらこの状態を保持した。更に、本実施例の（２）で調製したスラリー５ミリリットル（０．１グラム触媒相当）を投入し、８０℃に昇温した。プロピレンが圧力７ｋｇ／ｃｍ²を保てるように連続的に供給しながら、２０分間重合を行った。その後、メタノールにより重合を停止した。重合体はろ過分離し、減圧下９０℃で３時間乾燥した。その結果、７９．９ｇの重合体を得られた。触媒中の遷移金属当たりの重合活性は、２６３０ｋｇ／ｇ－Ｚｒ／ｈであった。また、この重合体は $T_m = 139^{\circ}\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.84$ 、 $[\text{mmmm}] = 85\%$ であり、アイソタクチック構造を有するポリプロピレンであった。

〔実施例８（エチレン／ブテン共重合体の製造）〕

（１）粘土鉱物の化学処理

実施例４の（１）と同様にして実施した。

（２）シラン化合物と有機アルミニウムの接触

実施例５の（２）と同様にして実施した。

（３）遷移金属化合物の接触

５０ミリリットルのシュレンク管に（２）のスラリー（濃度１ｇ／５０ミリリットル）５ミリリットル、及びテトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシリルーｔ－ブチルアミドチタニウムジクロリドのトルエン溶液（濃度４０μモル／ミリリットル）の１ミリリットルを室温下で逐次添加し、同温で１時間攪拌した。その後、静置後に上澄みを抜き出し、沈殿部分をトルエン１０ミリリットルで３回洗浄した。最後に上澄み液を取り除き、ヘキサンで全量を１０ミリリットルのスラリーとした。なお、ＩＣＰ分析よりチタン担持量は１．６ミリグラ

ム／グラム担体であった。

(4) エチレン／ブテンの共重合

1 リットル容積のオートクレーブにヘキサン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 2 ミリモル、及び上記の担持触媒スラリー 5 ミリリットル (0.05 グラム担持触媒相当) を順次導入し、70℃で1-ブテン 1.5 グラムを加えると同時に、エチレンを圧力 0.6 メガパスカルで導入した。重合中の圧力が一定となるようにエチレンを連続的に加え、30 分間重合を行なった後、メタノールの添加により重合を停止した。

重合体はろ過分離し、減圧下に 90℃で 12 時間乾燥した。その結果 1.3 グラムの共重合体を得られた。重合活性は 325 kg/g-Ti/h であった。¹³C-NMR 分析から共重合体中のブテン含量は、2.5 重量%であった。極限粘度 $[\eta]$ は 14.5 (dl/g) であった。

〔比較例 3 (エチレン-ブテン共重合体の製造)〕

実施例 4 において粘土鉱物を用いる代わりに、SiO₂に担持した MAO 5 ミリモルと、主触媒に用いる遷移金属化合物の量を 10 μモルに変更した以外は同様の触媒調製と重合を行ない、極限粘度 $[\eta]$ が 8.13、ブテン含量 5.0 重量%の重合体 1.9 グラムを得た。重合活性は 79.4 kg/g-Ti/h であった。

〔実施例 9 (エチレン／ノルボルネン共重合体の製造)〕

実施例 8 において、1-ブテン 1.5 g に代えてノルボルネン 3 g を用いた以外は同様に重合を行ない、ノルボルネン含量 1.2 重量%の重合体 8 g を得た。重合活性は 200 kg/g-Ti/h であった。

〔実施例 10 (シンジオタクチックポリスチレンの製造)〕

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 4 の (1) と同様にして実施した。

(2) シラン化合物と有機アルミニウムによる処理

実施例 6 の (2) と同様にして実施した。

(3) 遷移金属化合物の接触

50 ミリリットルのシュレンク管にトルエン 13.4 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの 2 モル／リットル濃度のトルエン溶液 0.25 ミリリットル (0.5 ミリモル)、(2) のスラリー 6.0 ミリリットル及びペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシドのトルエン溶液 (濃度 ; 50 ミリモル／リットル) 0.4 ミリリットル (0.02 ミリモル) を室温下で逐次添加し、同温で 1.5 時間攪拌し触媒スラリーを得た。

(4) シンジオタクチックポリスチレンの重合

30 ミリリットルのアンプル瓶にスチレン 10 ミリリットル及びトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (濃度 ; 0.5 モル／リットル) 0.01 ミリリットル (0.005 ミリモル) を窒素ボックス内で仕込んだ。このアンプル瓶を温度 70 °C のオイルバスに設置し、10 分後に上記 (3) の触媒 (スラリー) 1.25 ミリリットルを投入した。70 °C で 1 時間加熱重合後、オイルバスから取り出し、メタノールを加えて重合を停止した。重合物をアンプル瓶から取り出し、メタノール中に一晩浸漬後、200 °C、2 時間の真空乾燥を行なった。収量は 0.468 g で重合活性は 7.8 kg ポリマー / g-Ti, 固有粘度 $[\eta]$ (135 °C、トリクロロベンゼン) は 1.68 デシリットル / g であった。ここで得られた重合体は ^{13}C -NMR 測定により、ラセミペンタッドでのタクティシティー [rrrr] が 84 % のシンジオタクチック構造を有するスチレン重合体であることを確認した。なお、 T_m は 266 °C であった。

[実施例 11 (シンジオタクチックポリスチレンの製造)]

(1) 粘土鉱物の化学処理

実施例 4 の (1) と同様にして実施した。

(2) 有機アルミニウムの接触

処理に用いる有機アルミニウムをトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリメチルアルミニウムを用いた以外は実施例 6 の (2) と同様にして実施した。

(3) 遷移金属化合物の接触

実施例 10 (3) のスラリーの代わりに (2) のスラリーを用いた以外は実施例 10 (3) と同様に実施した。

(4) シンジオタクチックポリスチレンの重合

実施例 10 (4) と同様に重合を実施した。収量は 0.091 g で重合活性は 1.5 k g ポリマー / g - Ti, 固有粘度 $[\eta]$ (135°C、トリクロロベンゼン) は 1.63 デシリットル / g であった。ここで得られた重合体は ^{13}C -NMR 測定により、ラセミペンタッドでのタクティシティー [rrrr] が 82% のシンジオタクチック構造を有するスチレン重合体であることを確認した。なお、 T_m は 264°C であった。

[実施例 12 (ポリプロピレンの製造)]

(1) 化学処理粘土 A

500 ミリリットル容積の三ツロセパラブルフラスコにモンモリロナイト (クニミネ工業社製クニピア F) 20 g を入れ、塩化マグネシウム六水和物 20 g を溶解させた脱イオン水 100 ミリリットル中に分散させ、攪拌下 90°C で 0.5 時間処理した。処理後、固体成分を水洗した。この処理操作をもう一度繰り返して、塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを得た。次にこれを 6% の塩酸水溶液 160 ミリリットルに分散させて、攪拌しながら還流下で 1 時間処理した。処理後、ろ液が中性になるまで水洗を繰り返し、得られた粘土スラリーを加圧ろ過した。

ろ過物を常温で真空下 18 時間乾燥を行ない、化学処理粘土を得た。化学処理粘土の水分含量は、15%であった。但し、水分含量の測定は、乾燥した化学処理粘土をマッフル炉に入れ、30分で150℃に昇温し、その温度で1時間保持して得られた粘土の重量減少量から算出した。

(2) シラン化合物及び有機アルミニウムの接触

300ミリリットル容積のシュレンク管に化学処理粘土A（水分含有率15重量%）1.0gとトルエン50mlを加え粘土スラリーを得た。粘土スラリー溶液を攪拌しながら、これにジ-n-ヘキシルシリルジクロリド $[(CH_3(CH_2)_5)_2SiCl_2]$ 0.96g（3.6ミリモル）を15分かけてゆっくり滴下した。滴下後、窒素気流下、常温で攪拌を3日間行なった。その後100℃にて1時間加熱し、200mlのトルエンにて2回洗浄した、そして、得られたスラリーをトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（0.5モル/l）25mlを加えて100℃にて1時間加熱し200mlのトルエンにて2回洗浄し、全量をトルエンで50ミリリットルに調製して微細化したスラリーAを調製した。

(3) 遷移金属化合物の接触

ジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5-ベンゾインデニル）ジルコニルジクロリドのトルエン溶液（1マイクロモル/ml）0.2mlを粘土スラリーA、5ミリリットル中に室温下で添加し、同温で0.5時間攪拌した。このようにして5.2ミリリットルの触媒調製液Aを調製した。

(4) プロピレンの重合

1.6リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1.0ミリモル

添加し、70℃に昇温した。そして、同温で5分間保持した後、本実施例の(3)で調製した触媒調製液Aを5.2ミリリットル(0.1グラムの粘土を含む触媒)を投入し、プロピレンが圧力5kg/cm²を保てるように連続的に供給しながら、20分間重合を行なった。その後、メタノールの添加により重合を停止した。重合体はろ過分離し、減圧下90℃で12時間乾燥した。その結果73gの重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は、2190g/g-cat/hであった。ジルコニウム金属当たりの活性は、1.2ton/g-Zr/hであった。

[実施例13 (ポリプロピレンの製造)]

(1) シラン系化合物による修飾化处理

実施例12の(2)において、ジ-n-ヘキシルシリルジクロリド[(CH₃(CH₂)₅)₂SiCl₂]0.96g(3.6ミリモル)を用いるところ、ジシクロヘキシルシリルジクロリド1.1g(4.1ミリモル)に換えて、以下 実施例12の(2)と同様にシラン処理を行い、粘土スラリーB、50mlを調製した。

(2) 遷移金属化合物の接触

ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニルジクロリドのトルエン溶液(1マイクロモル/ml)0.2mlを粘土スラリーB、5ミリリットル中に室温下で添加し、同温で0.5時間攪拌した。このようにして5.2ミリリットルの触媒調製液Bを調製した。

(3) プロピレンの重合

本実施例の(2)で調製した触媒液Bを5.2ミリリットル(0.1グラムの粘土を含む触媒)を用いた以外は、実施例12の(4)と全く同様にして14分間重合を行なった。重合の結果48gの重合体

が得られた。触媒当たりの重合活性は、 2050 g/g-cat/h であった。ジルコニウム金属当たりの活性は、 1.1 ton/g-Zr/h であった。

〔実施例 14 (ポリプロピレンの製造)〕

(1) シラン化合物及び有機アルミニウム化合物の接触

実施例 12 の (2) において、ジ-n-ヘキシルシリルジクロリド $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5)_2\text{SiCl}_2]$ 0.96 g (3.6 ミリモル) を用いるところ、ドデシルシリルトリクロリド $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3]$ 1.3 g (4.3 ミリモル) に換えて、以下 実施例 12 の (2) と同様にシラン処理を行い、粘土スラリー C、 50 ml を調製した。

(2) 遷移金属化合物の接触

ジメチルシリレンビス (2-メチルー 4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニルジクロリドのトルエン溶液 (1 マイクロモル/ml) 0.2 ml を粘土スラリー C、 5 ミリリットル 中に室温下で添加し、同温で 0.5 時間攪拌した。このようにして 5.2 ミリリットル の触媒調製液 C を調製した。

(3) プロピレンの重合

本実施例の (2) で調製した触媒液 C を 5.2 ミリリットル (0.1 グラム の粘土を含む触媒) を用いた以外は、実施例 12 の (4) と全く同様にして 20 分間重合を行なった。重合の結果 51 g の重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は、 1530 g/g-cat/h であった。ジルコニウム金属当たりの活性は、 0.8 ton/g-Zr/h であった。

〔実施例 15 (ポリプロピレンの製造)〕

(1) シラン化合物及び有機アルミニウムの接触

実施例 12 の (2) において、ジ-*n*-ヘキシルシリルジクロリド $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_2\text{SiCl}_2$ 0.96 g (3.6 ミリモル) を用いるところ、ドコシルメチルシリルジクロリド $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_2\text{SiCl}_2]$ 1.0 g (2.4 ミリモル) に換えて、以下 実施例 12 の (2) と同様にシラン処理を行い、粘土スラリー D、50 ml を調製した。

(2) 遷移金属化合物の接触

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニルジクロリドのトルエン溶液 (1 マイクロモル/ml) 0.2 ml を粘土スラリー D、5 ミリリットル中に室温下で添加し、同温で 0.5 時間攪拌した。このようにして 5.2 ミリリットルの触媒調製液 D を調製した。

(3) プロピレンの重合

本実施例の (2) で調製した触媒液 D を 5.2 ミリリットル (0.1 グラムの粘土を含む触媒) を用いた以外は、実施例 12 の (4) と全く同様にして 14 分間重合を行なった。重合の結果 42 g の重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は、1780 g/g-cat/h であった。ジルコニウム金属当たりの活性は、1.0 ton/g-Zr/h であった。

[実施例 16 (ポリプロピレンの製造)]

(1) シラン化合物及び有機アルミニウムの接触

実施例 12 の (2) において、ジ-*n*-ヘキシルシリルジクロリド $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_2\text{SiCl}_2$ 0.96 g (3.6 ミリモル) を用いるところ、ジメチルシリルジクロリド $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$ 1.1 g (8.5 ミリモル) に換えて、以下 実施例 12 の (2) と同様にシラン処理を行い、粘土スラリー E、50 ml を調製した。

(2) 遷移金属化合物の接触

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニルジクロリドのトルエン溶液 (1 マイクロモル/ml) 0.2 ml を粘土スラリー E、5 ミリリットル中に室温下で添加し、同温で 0.5 時間攪拌した。このようにして 5.2 ミリリットルの触媒調製液 E を調製した。

(3) プロピレンの重合

本実施例の (2) で調製した触媒液 E を 5.2 ミリリットル (0.1 グラムの粘土を含む触媒) を用いた以外は、実施例 12 の (4) と全く同様にして 30 分間重合を行なった。重合の結果 65 g の重合体が得られた。触媒当たりの重合活性は、1300 g/g-cat/h であった。ジルコニウム金属当たりの活性は、0.7 ton/g-Zr/h であった。

[比較例 4 (ポリプロピレンの製造)]

(1) シラン化合物及び有機アルミニウム化合物の接触

実施例 12 の (2) において、ジ-n-ヘキシルシリルジクロリド $[(CH_3(CH_2)_5)_2SiCl_2]$ 0.96 g (3.6 ミリモル) を用いるところ、テトラクロロシラン $[SiCl_4]$ 1.4 g (8.2 ミリモル) に換えて、以下 実施例 12 の (2) と同様にシラン処理を行い、粘土スラリー F、50 ml を調製した。

(2) 遷移金属化合物の接触

ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニルジクロリドのトルエン溶液 (1 マイクロモル/ml) 0.2 ml を粘土スラリー F、5 ミリリットル中に室温下で添加し、同温で 0.5 時間攪拌した。このようにして 5.2 ミリリットルの触媒調製液 F を調製した。

(3) プロピレンの重合

本実施例の(2)で調製した触媒液Fを5.2ミリリットル(0.1グラムの粘土を含む触媒)を用いた以外は、実施例12の(4)と全く同様にして30分間重合を行なった。重合の結果25gの重合体を得られた。触媒当たりの重合活性は、 500 g/g-cat/h であった。ジルコニウム金属当たりの活性は、 0.3 ton/g-Zr/h であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、取扱いが不便で、保存安定性が悪く、危険性の高いメチルアルミノキサンを多量に用いず、かつ重合系全体で使用する有機アルミニウムの量を大幅に低減できることから、製造した重合体中には多量の金属分が残留しないため、重合体の後処理の必要もなく、効率的にかつ安価にオレフィン系重合体、及びスチレン系重合体を効率よく得ることができる。

請 求 の 範 囲

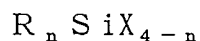
1. (a) 遷移金属化合物、(b) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれた少なくとも1種、及び(c) シラン化合物を用いて形成されたオレフィン系単量体重合用触媒。

2. さらに(d) アルキル化剤を用いて形成された請求項1のオレフィン系単量体重合用触媒。

3. (a) 遷移金属化合物、(b) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれた少なくとも1種、(c) シラン化合物、及び(e) 有機アルミニウム化合物を用いて形成されたオレフィン系単量体重合用触媒。

4. さらに(d) アルキル化剤を用いて形成された請求項3のオレフィン系単量体重合用触媒。

5. (c) シラン化合物が一般式、



(RはSiと直接結合する置換基部位の原子が炭素、珪素又は水素であり、XはSiと直接結合する置換基部位の元素がハロゲン、酸素又は窒素であり、R及びXが複数存在するときは、同一でも異なってもよい。nは1、2ないし3を表す。)で表される請求項1ないし4のいずれかに記載のオレフィン系単量体重合用触媒。

6. nが1又は2である請求項5のオレフィン系単量体重合用触媒。

7. 請求項1ないし6のいずれかに記載のオレフィン系単量体重合用触媒の存在下、オレフィン系単量体を単独重合又は共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

8. 請求項1ないし6のいずれかに記載のオレフィン系単量体重合用触媒の存在下、スチレン系単量体を単独重合又は共重合させることを特徴とするスチレン系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08F4/656, 10/00, 12/00

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)
Int.Cl⁶ C08F4/60-4/70

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 07-082311, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 March, 1995 (28. 03. 95), Claims ; Par. Nos. [0005] to [0039] (Family: none)	1-8
A	JP, 05-025214, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 2 February, 1993 (02. 02. 93), Claims ; Par. Nos. [0019] to [0031] (Family: none)	1-8
A	JP, 07-033814, A (Showa Denko K.K.), 3 February, 1995 (03. 02. 95), Claims ; Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
10 December, 1998 (10. 12. 98)

Date of mailing of the international search report
22 December, 1998 (22. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁶ C08F4/656, 10/00, 12/00

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 (IPC))
Int. Cl⁶ C08F4/60-4/70

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 07-082311, A (三菱化学株式会社), 28. 3 月. 1995 (28. 03. 95), 特許請求の範囲、第 [0005] - [0039] 段落 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 05-025214, A (三井東圧化学株式会社), 2. 2 月. 1993 (02. 02. 93), 特許請求の範囲、第 [0019] - [0031] 段落 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

10. 12. 98

国際調査報告の発送日

22.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

杉原 進

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
A	J P, 07-033814, A (昭和電工株式会社), 3. 2月. 1995 (03. 02. 95), 特許請求の範囲、第 [0011] - [0013] 段落 (ファミリーなし)	1-8