世界知的所有権機関
国際事務局

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 **C07F 5/06, C08G 79/10, C08F 10/00, 12/00, 4/642**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO97/23488** (43) 国際公開日 1997年7月3日(03.07.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03699
(22) 国際出願日 1996年12月19日(19.12.96)
(30) 優先権データ
特願平7/333338 1995年12月21日(21.12.95) JP

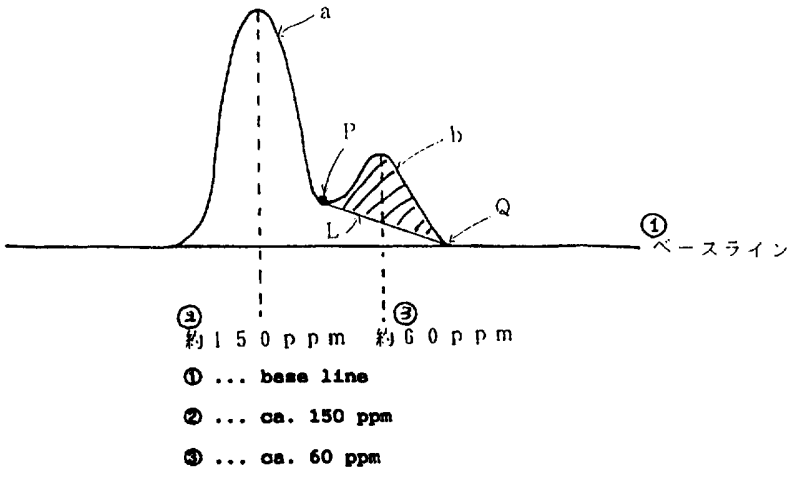
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
出光石油化学株式会社
(IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]
〒108 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
近藤 剛(KONDOH, Tsuyoshi)[JP/JP]
長沼章治(NAGANUMA, Shoji)[JP/JP]
鞆津典夫(TOMOTSU, Norio)[JP/JP]
〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu)
〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号
神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, 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: **ORGANIC ALUMINO-OXY COMPOUNDS AND CATALYSTS FOR THE PREPARATION O POLYMERS CONTAINING THE SAME**

(54)発明の名称 有機アルミノオキシ化合物及びそれを用いたポリマー製造用触媒



(57) Abstract

An organic alumino-oxy compound having an A_1 to A_2 ratio of 0.1 or below in the ^{27}Al-NMR spectrum of the compound wherein A_1 is the area of the region enclosed by both the segment, which joins the minimum point found between two consecutive curves (a) and (b) respectively containing the peaks appearing near 150 ppm and 60 ppm in the spectrum to the point at which the curve (b) comes into contact with the baseline of the spectrum, and the curve (b), and A_2 is the area of the region enclosed by the curves (a) and (b) and the baseline; another organic alumino-oxy compound containing insolubles in a solvent mixture of toluene with hexane (2 : 5 by volume) at 30 °C or below in an amount of 5 % or above in terms of aluminum atom; and a catalyst for the preparation of polymers comprising any of the above organic alumino-oxy compounds and a transition metal compound. The above catalyst is a homogeneous one exhibiting high and stable catalytic activity and being useful for the polymerization of olefins and styrenes.

（５７）要約

本発明は、^{27}Ａｌ－ＮＭＲにおいて、１５０ppm付近及び６０ppm付近に現れるピークをそれぞれ含む連続した曲線ａ及びｂの間に存在する極小点と曲線ｂがベースラインに接する点とを結んだ線分と曲線ｂとで囲まれた領域の面積をA_1とし、上記連続した曲線ａ及びｂとベースラインとで囲まれた領域の面積をA_2としたとき、A_1/A_2比が０．１以下である有機アルミノオキシ化合物及び温度３０℃以下のトルエンとヘキサンとの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量が、アルミニウム原子換算で５％以上である有機アルミノオキシ化合物並びに上記いずれかの有機アルミノオキシ化合物と遷移金属化合物を含有するポリマー製造用触媒に関する。

上記触媒は、オレフィン類やスチレン類などのポリマーの重合に用いられる、触媒活性が高く、かつ安定した活性を有する均一系触媒である。

情報としての用途のみ

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

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

明　細　書

有機アルミノオキシ化合物及びそれを用いたポリマー製造用触媒

技術分野

本発明は、有機アルミノオキシ化合物及びそれを用いたポリマー製造用触媒に関する。さらに詳しくは、本発明は、触媒活性が高く、かつ安定した活性をもつ均一系触媒を与える有機アルミノオキシ化合物、及びこの有機アルミノオキシ化合物を用いてなる触媒活性が高く、かつ安定した活性をもつ均一系ポリマー製造用触媒に関するものである。

背景技術

従来、オレフィン類やスチレン類などの重合性不飽和化合物を重合させ、その単独重合体や共重合体を製造する方法として、遷移金属化合物と、この遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物又は有機アルミノオキシ化合物と、場合により用いられるアルキル基含有金属化合物とからなる触媒を用いる方法がよく知られている。

上記均一系重合用触媒において、一成分として用いられる有機アルミノオキシ化合物は、有機アルミニウム化合物と水との反応生成物であり、遷移金属化合物と反応して配位重合触媒を形成するものである。しかしながら、従来の有機アルミノオキシ化合物を用いた重合用触媒は、その触媒性能のバラツキが大きいため、安定的にかつ高活性でポリマーを製造することができないという問題があった。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、触媒活性が高く、かつ安定した

活性をもつ均一系重合用触媒を与える有機アルミノオキシ化合物、及びこの有機アルミノオキシ化合物を含み、触媒活性が高くかつ安定した活性をもつポリマー製造用触媒を提供することを目的とするものである。

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有する有機アルミノオキシ化合物が、触媒活性が高く、かつ安定した均一系触媒を与えること、及びこの有機アルミノオキシ化合物と遷移金属化合物と場合によりアルキル基含有金属化合物とを組み合わせたポリマー製造用触媒が触媒活性が高く、かつ安定した活性を有することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

（１）^{27}Ａｌ－核磁気共鳴スペクトル（^{27}Ａｌ－ＮＭＲ）において、１５０ｐｐｍ付近及び６０ｐｐｍ付近に現れるピークをそれぞれ含む連続した曲線ａ及びｂの間に存在する極小点と曲線ｂがベースラインに接する点とを結んだ線分と曲線ｂとで囲まれた領域の面積をA_1とし、上記連続した曲線ａ及びｂとベースラインとで囲まれた領域の面積をA_2としたとき、A_1／A_2比が0.１以下であることを特徴とする有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）、

（２）温度３０℃以下のトルエンとヘキサンとの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量が、アルミニウム原子換算で５％以上であることを特徴とする有機アルミノオキシ化合物（II）、

（３）（Ａ）遷移金属化合物、及び（Ｂ）上記有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）及び／又は（II）を含有してなるポリマー製造用触媒、並びに

（４）（Ａ）遷移金属化合物、（Ｂ）上記有機アルミノオキシ化合

物（Ｉ）及び／又は（II）、及び（Ｃ）アルキル基含有金属化合物を含有してなるポリマー製造用触媒、
を提供するものである。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の有機アルミノオキシ化合物におけるA_1／A_2比を説明するための有機アルミノオキシ化合物の^{27}Ａ１－ＮＭＲスペクトルの模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）は、^{27}Ａ１－核磁気共鳴スペクトル（^{27}Ａ１－ＮＭＲ）において、以下に示す特徴を有するものである。尚、測定機器は本記載に限定されるものではない。

図１は、有機アルミノオキシ化合物の^{27}Ａ１－ＮＭＲスペクトルの模式図であり、この図において、１５０ｐｐｍ付近に現れるピークを含む曲線をａ、６０ｐｐｍ付近に現れるピークを含む曲線をｂとする。曲線ａとｂは連続した曲線を形成しており、この曲線ａとｂとの間に存在する極小点Ｐと曲線ｂがベースラインに接する点Ｑとを結んだ線分Ｌと曲線ｂとで囲まれた領域（斜線部）の面積をA_1とし、一方、連続した曲線ａ及びｂとベースラインとで囲まれた領域の面積をA_2としたとき、本発明の有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）は、A_1／A_2比が0.１以下のものである。

尚、^{27}ＡＩ－ＮＭＲのピークは、測定機器や試料のアルミノキサンの状態（純度、分子量、分子構造、鎖状、環状等の各アルミノキサンの配合比、会合状態等）により、ピークがシフトする。本発明のアルミノキサンについても、曲線ａのピークは通常１５０ｐｐｍ付近であるが、１４０～１６０ｐｐｍの間に出現する時もあり、場合により１３０～１７０ｐｐｍの間にも出現する．曲線ｂのピーク

についても、通常６０ｐｐｍ付近に現れるが、４０～８０ｐｐｍの間に出現する時もあり、場合により４０～１００ｐｐｍの間にも出現する。

このように、A_1／A_2 比が0.1以下であれば、この有機アルミノオキシ化合物を用いたポリマー製造用触媒は、高い活性を有し、しかもその活性が安定している。これに対し、A_1／A_2 比が0.1を超える有機アルミノオキシ化合物では、それを用いたポリマー製造用触媒の活性にバラツキが生じ、安定的にかつ高活性でポリマーを製造することが困難となる。

なお、上記^{27}Ａ１－ＮＭＲは、径５ｍｍの石英製ＮＭＲチューブに、アルミニウム原子換算で２５ｍｇに相当する有機アルミノオキシ化合物をトルエン0.6ミリットルに溶解したものを加え、これを試料として下記の条件で測定した。

測定機器　：日本電子社製　ＪＮＭ－Ｇｘ２７０
観測周波数　：７０.２８２ＭＨｚ
観測範囲　：１５１５１５Ｈｚ
外部基準　：硫酸アルミニウム水溶液（０ｐｐｍ）
繰り返し時間：0.6ｓｅｃ
積算回数　：１００００回

また、以下に示す性状を有する有機アルミノオキシ化合物（II）も、前記の有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）と同様に優れた性能を有している。

この有機アルミノオキシ化合物（II）は、温度３０℃以下のトルエンとヘキサンとの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量が、アルミニウム原子換算で５％以上のものである。このように、該不溶成分量が５％以上であれば、この有機アルミノオキシ化合物を用

いたポリマー製造用触媒は高い活性を有し、しかもその活性が安定している。これに対し、該不溶成分量が、アルミニウム原子換算で５％未満の有機アルミノオキシ化合物では、それを用いたポリマー製造用触媒の活性にバラツキが生じ、安定的にかつ高活性でポリマーを製造することが困難となる。

なお、上記不溶成分量は、次に示す方法によって求めた値である。

すなわち、アルミニウム原子換算で約８００ｍｇに相当する有機アルミノオキシ化合物をトルエン２０ミリリットルに溶解したのち、ヘキサン５０ミリリットルを加え、Ｗｈａｔｍａｎ製のガラスフィルターを用い、２５℃でろ過を行う。そして、不溶部及び可溶部中に存在するアルミニウム原子の量（ミリモル）を測定し、不溶部の割合を求めた。

本発明の有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）及び（II）の製造方法については、前記性状を有するものが得られる方法であればよく、特に制限はないが、以下に示す方法に従えば、有機アルミノオキシ化合物（Ｉ），（II）を、効率よく、かつ性能にバラツキがなく、製造することができる。

有機アルミノオキシ化合物は、有機アルミニウム化合物と水とを反応させることにより得られるものであり、反応させる水としては、通常金属塩などの化合物に含有されている結晶水、無機物や有機物の化合物に含有されている吸着水、あるいは水そのものなどが用いられるが、反応させる水として、金属塩の結晶水又は水そのものを用いるのが有利である。

したがって、本発明の有機アルミノオキシ化合物を製造する方法は、有機アルミニウム化合物と結晶水を含有する金属塩との反応及び有機アルミニウム化合物と水そのものとの反応に分けることがで

きる。

まず、有機アルミニウム化合物と結晶水を含有する金属塩とを反応させて、有機アルミノオキシ化合物を反応させる場合、反応に関与する水の量／有機アルミニウム化合物量モル比が0.5～1.0の範囲になるように両成分を用いて反応させることが肝要である。このモル比が0.5未満では前記したトルエンとヘキサンの混合溶媒への不溶成分量が不充分となり、また1.0を超えると所望の性状を有する有機アルミノオキシ化合物が安定して得られにくくなる。なお、反応に関与する水の量とは、結晶水の中で反応しうる水の量を指す。

この有機アルミニウム化合物と結晶水を含有する金属塩との反応においては、両成分の接触方法については特に制限はなく、例えば、適当な有機溶媒中に結晶水を含有する金属塩を分散させておき、これに有機アルミニウム化合物を添加してもよいし、有機溶媒中に有機アルミニウム化合物を溶解した溶液中に、結晶水を含有する金属塩を添加してもよい。また、有機溶媒中に有機アルミニウム化合物と結晶水を含有する金属塩とを同時に投入してもよい。金属塩の結晶水と有機アルミニウム化合物との反応は徐々に進行するので、各成分の添加は、時間をかけずに一括投与しても差し支えない。

また、反応温度については特に制限はないが、通常－１００～５０℃、好ましくは－７８～３０℃、更に好ましくは－１０～３０℃の範囲で選ばれる。反応時間は反応温度によって左右され、一概に定めることはできないが、通常は0.1～１０時間、好ましくは0.5～7時間程度である。

一方、有機アルミニウム化合物と水そのものとを反応させて有機アルミノオキシ化合物を製造する場合、使用する水の量／有機アルミニウム化合物量モル比が0.5～1.0の範囲になるように両成分を

用いることが肝要である。このモル比が0.5未満ではトルエンとヘキサンの混合溶媒への不溶成分量が不充分となり、また1.0を超えると所望の性状を有する有機アルミノオキシ化合物が安定して得られにくくなる。

この反応においては、適当な有機溶媒中に有機アルミニウム化合物を溶解した溶液に、水を添加するが、この際、所望の性能を有する有機アルミノオキシ化合物を安定して得るために、反応系の温度を制御するか、又は水の添加速度を制御する方式が用いられる。すなわち、反応系の温度を制御する方式では、反応系の温度を0℃以下に保持しながら、水を添加するのがよい。この場合、水の添加速度は特に限定されない。この方式において、水の添加時の反応系の温度が0℃を超えると所望の性能を有する有機アルミノオキシ化合物が安定して得られないことがある。水の添加時の反応系の好ましい温度は、所望の性能を有する有機アルミノオキシ化合物が安定的に効率良く得られ、かつ操作性などの面から、－5～－80℃の範囲で選ばれる。

一方、水の添加速度を制御する方式では、有機アルミニウム化合物1モル当たり、0.1モル／分以下の速度で水を添加するのがよい。この場合、水の添加時の反応系の温度は特に限定されない。水の添加速度が0.1モル／分を超えると所望の性状を有する有機アルミノオキシ化合物が安定して得られないことがある。この水の好ましい添加速度は所望の性状を有する有機アルミノオキシ化合物が安定的に効率よく得られ、かつ実用的な面などから、有機アルミニウム化合物1モル当たり、0.001～0.1モル／分の範囲で選ばれる。

このように、有機アルミニウム化合物と水そのものとを反応させる場合、水の添加時の反応系の温度と水の添加速度の両方を制御する

ことにより、すなわち、反応系の温度を０℃以下に保持しながら、有機アルミニウム化合物１モル当たり、0.１モル／分以下の添加速度で水を添加することにより、所望の性状を有する有機アルミノオキシ化合物を、効率的に性能のバラツキがなく、製造することができる。所望の性状を有する有機アルミノオキシ化合物が安定的に効率よく得るには、操作性及び操作時間などの実用的な面から、特に水添加時の反応系の温度が－１００～５０℃、好ましくは１００～０℃、更に好ましくは－８０～－５℃で、かつ水添加速度が有機アルミニウム化合物１モル当たり0.００１～0.１モル／分の範囲にあるのが有利である。また、この場合、水の添加終了後の後反応における反応系の温度は特に限定されない。

本発明の有機アルミノオキシ化合物を製造する際に用いられる有機溶媒としては、例えば炭素数５～１８の脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素、炭素数６～２０の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、具体的にはｎ－ペンタン，イソペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタン，ノナン，デカン，テトラデカン，シクロヘキサン，ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼンなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、有機アルミニウム化合物としては、通常一般式（Ｉ）

$$R_3Al \quad \cdots (I)$$

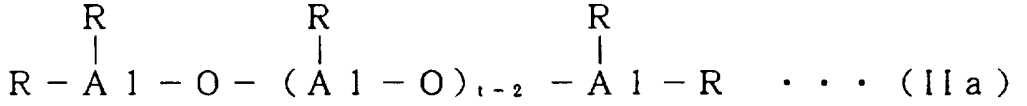
で表されるトリアルキルアルミニウムが用いられる。上記一般式（Ｉ）におけるＲは炭素数１～３のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基が挙げられる。また、３個のＲはたがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。

このようなトリアルキルアルミニウムの例としては、トリメチル

アルミニウム，トリエチルアルミニウム，トリ－ｎ－プロピルアルミニウム，トリイソプロピルアルミニウムなどが好ましく用いられる。これらのトリアルキルアルミニウムは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

有機アルミニウム化合物として、上記一般式（Ｉ）で表されるトリアルキルアルミニウムを用いた場合、有機アルミニウム化合物と水との反応生成物として得られる有機アルミノオキシ化合物は、次のような構造の一または二以上を有している。

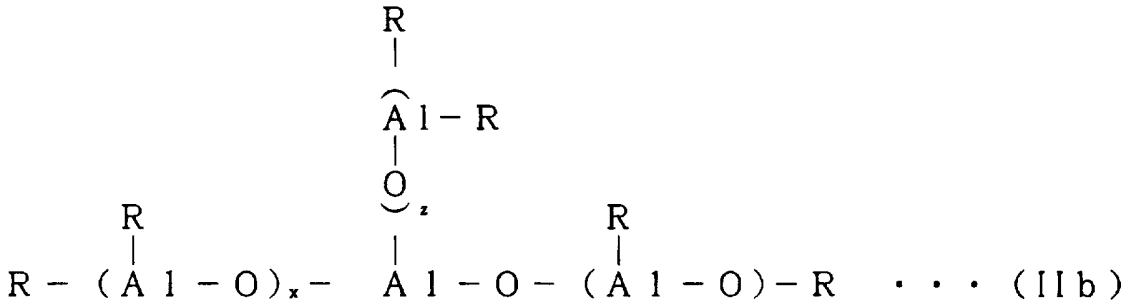
一般式（ＩＩａ）



$$R-\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O-\left(\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O\right)_{1-2}-\overset{R}{\underset{|}{Al}}-R \quad \cdots (IIa)$$

で表される鎖状アルミノキサン

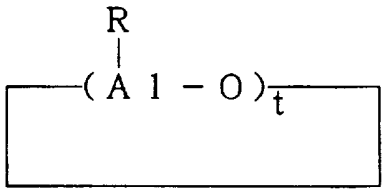
一般式（ＩＩｂ）



$$R-\left(\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O\right)_x-\left(\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O\right)_z-\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O-\left(\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O\right)-R \quad \cdots (IIb)$$

で表される分岐をもつ鎖状アルミノキサン

一般式（ＩＩＩ）



$$\left(\overset{R}{\underset{|}{Al}}-O\right)_t \quad \cdots (III)$$

で表される環状アルミノキサン

また、アルミノキサンが２個以上会合した一種のカゴ型のアルミノキサンを形成することもできる。

この一般式（IIａ），（IIｂ）及び（III)において、Ｒは前記と同じであり、ｔは通常２～５０の数を示し、好ましくは３～３０、より好ましくは４～２０の範囲の数である。ｘ，ｙ，ｚはそれぞれ１～５０の整数を示し、かつｘ＋ｙ＋ｚ≧３を満たす。また、分子中の複数のＲは同一であってもよく、異なっていてもよい。なお、一般式（IIｂ）の鎖状アルミノキサンは、複数の分岐をもつ鎖状アルミノキサンであってもよい。

上記有機アルミニウム化合物と水との反応生成物の具体例としては、メチルアルミノキサン，エチルアルミノキサン，ｎ－プロピルアルミノキサン，イソプロピルアルミノキサンなどが挙げられる。

本発明のポリマー製造用触媒は、（Ａ）遷移金属化合物と、（Ｂ）前記特定の性状を有する有機アルミノオキシ化合物（Ｉ）及び／又は（IIａ），（IIｂ）と、場合により（Ｃ）アルキル基含有金属化合物とを含有するものである。

上記（Ａ）成分の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、通常は下記一般式（IV）又は一般式（Ｖ）で表される化合物が用いられる。

$$MR^1_aR^2_bR^3_cR^4_{4-(a+b+c)} \quad \cdots (IV)$$

$$MR^1_dR^2_eR^3_{3-(d+e)} \quad \cdots (V)$$

〔式中、Ｍは周期律表３～１０族の金属またはランタン系金属を表し、R^1，R^2，R^3 及びR^4 は、それぞれアルキル基，アルコキシ基，アルキルチオ基，アリール基，シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，フルオレニル基，アミノ基，アミド基，アシルオキシ基，ホスフィド

基，ハロゲン原子，又はキレート性配位子を表し、ａ，ｂ及びｃは、それぞれ０～４の整数を示し、ｄ及びｅは、それぞれ０～３の整数を示す。またR^1～R^4のいずれか二つがCH_2又は$Si(CH_3)_2$等で架橋されていてもよい。〕

上記Ｍで表される周期律表３～１０族の金属またはランタン系金属としては、好ましくは第４族金属、特にチタン，ジルコニウム，ハフニウム等が用いられる。

チタン化合物としては様々なものがあるが、例えば、下記一般式（VI）または一般式（VII)で表わされるチタン化合物およびチタンキレート化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物がある。

$$TiR^5_aR^6_bR^7_cR^8_{4-(a+b+c)} \quad \cdots (VI)$$

$$TiR^5_dR^6_eR^7_{3-(d+e)} \quad \cdots (VII)$$

上記一般式（VI）又は（VII)中のR^5，R^6，R^7及びR^8は、それぞれ水素原子，炭素数１～２０のアルキル基（具体的には、メチル基，エチル基，プロピル基，ブチル基，アミル基，イソアミル基，イソブチル基，オクチル基，２－エチルヘキシル基など），炭素数１～２０のアルコキシ基（具体的には、メトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，アミルオキシ基，ヘキシルオキシ基，２－エチルヘキシルオキシ基など），炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基（具体的には、フェニル基，トリル基，キシリル基，ベンジル基など），炭素数６～２０のアリールオキシ基（具体的には、フェノキシ基など），炭素数１～２０のアシルオキシ基（具体的には、アセトキシ基，ベンゾイルオキシ基，ブチルカルボニルオキシ基，ヘプタデシルカルボニルオキシ基など），炭素数１～５０のアミノ基（具体的には、ジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基，ジフェニルアミノ基，ビストリ

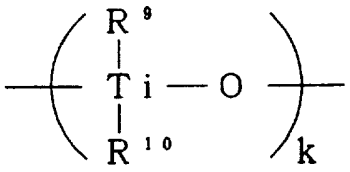
メチルシリルアミノ基など），アミド基（具体的には、アセトアミド基，エチルアミド基，ジフェニルアミド基，メチルフェニルアミド基など），ホスフィド基（具体的には、ジメチルホスフィド基，ジエチルホスフィド基，ジフェニルホスフィド基など），シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基（具体的には、メチルシクロペンタジエニル基，１，２－ジメチルシクロペンタジエニル基，テトラメチルシクロペンタジエニル基，ペンタメチルシクロペンタジエニル基など），インデニル基，置換インデニル基（具体的には、メチルインデニル基，ジメチルインデニル基，テトラメチルインデニル基，ヘキサメチルインデニル基，４，５，６，７－テトラヒドロ－１，２，３トリメチルインデニル基等），フルオレニル基（具体的には、メチルフルオレニル基，ジメチルフルオレニル基，テトラメチルフルオレニル基，オクタメチルフルオレニル基等），アルキルチオ基（具体的には、メチルチオ基，エチルチオ基，ブチルチオ基，アミルチオ基，イソアミルチオ基，イソブチルチオ基，オクチルチオ基，２－エチルヘキシルチオ基等），アリールチオ基（具体的には、フェニルチオ基，ｐ－メチルフェニルチオ基，ｐ－メトキシフェニルチオ基等），キレート性配位子（具体的には、２，２’－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェニル）基等）あるいはハロゲン原子（具体的には塩素，臭素，沃素，弗素）を示す。これらR^5，R^6，R^7及びR^8は、同一のものであっても、異なるものであってもよく、またそのいずれか二つがCH_2または$Si(CH_3)_2$などで架橋されていてもよい。ａ，ｂ及びｃは、それぞれ０～４の整数を示し、ｄ及びｅは、それぞれ０～３の整数を示す。

このようなチタン化合物の具体例としては、シクロペンタジエニ

ルトリメチルチタン；シクロペンタジエニルトリエチルチタン；シクロペンタジエニルトリプロピルチタン；シクロペンタジエニルトリブチルチタン；メチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；1，2－ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；1，2，4－トリメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；1，2，3，4－テトラメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリプロピルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリブチルチタン；シクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド；シクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド；シクロペンタジエニルジメチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルジエチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルチタントリメトキシド；シクロペンタジエニルチタントリエトキシド；シクロペンタジエニルチタントリプロポキシド；シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリプロポキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリブトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド；シクロペンタジエニルチタントリクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド；シクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド；シクロペンタジエニルジメトキシチタンクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド；シクロペンタジエニ

ルトリベンジルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルジエトキシチタン；インデニルチタントリクロリド；インデニルチタントリメトキシド；インデニルチタントリエトキシド；インデニルトリメチルチタン；インデニルトリベンジルチタン；（ｔ－ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルη^5－シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド；（ｔ－ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルη^5－シクロペンタジエニル）シランチタンジメチル；（ｔ－ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルη^5－シクロペンタジエニル）シランチタンジメトキシド等が挙げられる。

さらにチタン化合物としては一般式（VIII）



・・・（VIII）

〔式中、R^9，R^{10}は、それぞれハロゲン原子，炭素数１～２０のアルコキシ基，アシロキシ基を示し、ｋは２～２０を示す。
で表わされる縮合チタン化合物を用いてもよい。また、上記チタン化合物は、エステルやエーテルなどと錯体を形成させたものを用いてもよい。

一方、前記一般式（Ｖ）で表わされる三価チタン化合物は、典型的には三塩化チタンなどの三ハロゲン化チタン，シクロペンタジエニルチタニウムジクロリドなどのシクロペンタジエニルチタン化合物が挙げられ、このほか四価チタン化合物を還元して得られるものが挙げられる。これら三価チタン化合物はエステル，エーテルなどと錯体を形成したものを用いてもよい。

また、遷移金属化合物としてのジルコニウム化合物には、テトラ

ベンジルジルコニウム，ジルコニウムテトラエトキシド，ジルコニウムテトラブトキシド，ビスインデニルジルコニウムジクロリド，トリイソプロポキシジルコニウムクロリド，ジルコニウムベンジルジクロリド，トリブトキシジルコニウムクロリドなどがあり、ハフニウム化合物には、テトラベンジルハフニウム，ハフニウムテトラエトキシド，ハフニウムテトラブトキシドなどがあり、さらにバナジウム化合物には、バナジルビスアセチルアセトナート，バナジルトリアセチルアセトナート，トリエトキシバナジル，トリプロポキシバナジルなどがある。これら遷移金属化合物のなかではチタン化合物が特に好適である。

その他（A）成分である遷移金属化合物としては、共役π電子を有する配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば、一般式（IX）

$$M^1 R^{11}R^{12}R^{13}R^{14} \quad \cdots (IX)$$

で表される化合物がある。

この一般式（IX）中のM^1はチタン，ジルコニウム又はハフニウムを示す。R^{11}及びR^{12}は、それぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基（具体的には、メチルシクロペンタジエニル基；1，3－ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4－トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3，4－テトラメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基；1，3－ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル基；1，2，4－トリ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル基；ターシャリーブチルシクロペンタジエニル基；1，3－ジ（ターシャリーブチル）シクロペンタジエニル基；1，2，4－トリ（ターシャリーブチル）シクロペンタジエニル基など），インデニル基，置換インデニル基（具体的

には、メチルインデニル基；ジメチルインデニル基；トリメチルインデニル基など），フルオレニル基あるいは置換フルオレニル基（例えば、メチルフルオレニル基）を示す。このR^{11}及びR^{12}は、それぞれ同一でも異なってもよく、更に、R^{11}とR^{12}が、炭素数１～５のアルキリデン基（具体的には、メチン基，エチリデン基，プロピリデン基，ジメチルカルビル基等）又は炭素数１～２０及び珪素数１～５のアルキルシリレン基（具体的には、ジメチルシリレン基，ジエチルシリレン基，ジベンジルシリレン基等）により架橋された構造のものでもよい。一方、R^{13}及びR^{14}は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子（具体的には、塩素，臭素，沃素，弗素）、炭素数１～２０のアルキル基（メチル基，エチル基，プロピル基，ｎ－ブチル基，イソブチル基，アミル基，イソアミル基，オクチル基，２－エチルヘキシル基等）、炭素数６～２０のアリール基（具体的には、フェニル基，ナフチル基等）、炭素数７～２０のアリールアルキル基（具体的には、ベンジル基等）、炭素数１～２０のアルコキシ基（具体的には、メトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，アミルオキシ基，ヘキシルオキシ基，オクチルオキシ基，２－エチルヘキシルオキシ基等）、炭素数６～２０のアリールオキシ基（具体的には、フェノキシ基等）、アミノ基又は炭素数１～２０のチオアルコキシ基を示す。このR^{13}及びR^{14}はたがいに同一でも異なっていてもよく、また炭素数１～５の炭化水素基，炭素数１～２０及び珪素数１～５のアルキルシリレン基あるいは炭素数１～２０及びゲルマニウム数１～５のゲルマニウム含有炭化水素基によって架橋されていてもよい。

このような一般式（IX）で表わされる遷移金属化合物の具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；ビスシクロペ

ンタジエニルチタンジエチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジプロピル；ビスシクロペンタジエニルチタンジブチル；ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（ターシャリーブチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，３－ジターシャリーブチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，２，４－トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，２，３，４－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，３－ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，２，４－トリス（（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビスインデニルチタンジメチル；ビスフルオレニルチタンジメチル；メチレンビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；エチリデンビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；メチレンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；エチリデンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ジメチルシリレンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；メチレンビスインデニルチタンジメチル；エチリデンビスインデニルチタンジメチル；ジメチルシリレンビスインデニルチタンジメチル；メチレンビスフルオレニルチタンジメチル；エチリデンビスフルオレニルチタンジメチル；ジメチルシリレンビスフルオレニルチタンジメチル；メチレン（ターシャリーブチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）チタンジメチル；メチレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメチル；

エチリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメチル；ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメチル；メチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメチル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメチル；ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメチル；メチレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメチル；エチリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメチル；ジメチルシリレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジベンジル；ビス（ターシャリーブチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，２，４－トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，２，３，４－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタンジベンジル；ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，３－ジ－（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，２，４－トリス（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビスインデニルチタンジベンジル；ビスフルオレニルチタンジベンジル；メチレンビスシクロペンタジエニルチタンジベンジル；エチリデンビスシクロペンタジエニルチタンジベンジル；メチレンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；エチリデンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ジメチルシリレンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジ

ル；メチレンビスインデニルチタンジベンジル；エチリデンビスインデニルチタンジベンジル；ジメチルシリレンビスインデニルチタンジベンジル；メチレンビスフルオレニルチタンジベンジル；エチリデンビスフルオレニルチタンジベンジル；ジメチルシリレンビスフルオレニルチタンジベンジル；メチレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジベンジル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジベンジル；ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジベンジル；メチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；メチレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；エチリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；ジメチルシリレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；ビスシクロペンタジエニルチタンジメトキサイド；ビスシクロペンタジエニルチタンジエトキシド；ビスシクロペンタジエニルチタンジプロポキサイド；ビスシクロペンタジエニルチタンジブトキサイド；ビスシクロペンタジエニルチタンジフェノキサイド；ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ビス（１，２，４－トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ビス（１，２，３，４－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタンジメトキサイド；ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ビス（１，３－ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；

ビス（１，２，４－トリス（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ビスインデニルチタンジメトキサイド；ビスフルオレニルチタンジメトキサイド；メチレンビスシクロペンタジエニルチタンジメトキサイド；エチリデンビスシクロペンタジエニルチタンジメトキサイド；メチレンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；エチリデンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；ジメチルシリレンビス（２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキサイド；メチレンビスインデニルチタンジメトキサイド；メチレンビス（メチルインデニル）チタンジメトキサイド；エチリデンビスインデニルチタンジメトキサイド；ジメチルシリレンビスインデニルチタンジメトキサイド；メチレンビスフルオレニルチタンジメトキサイド；メチレンビス（メチルフルオレニル）チタンジメトキサイド；エチリデンビスフルオレニルチタンジメトキサイド；ジメチルシリレンビスフルオレニルチタンジメトキサイド；メチレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメトキサイド；エチリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメトキサイド；ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメトキサイド；メチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメトキサイド；エチリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメトキサイド；ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメトキサイド；メチレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメトキサイド；エチリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメトキサイド；ジメチルシリレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメトキサイド

等が挙げられる。

また、ジルコニウム化合物としては、エチリデンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメトキサイド，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メトキサイド等があり、更にハフニウム化合物としては、エチリデンビスシクロペンタジエニルハフニウムジメトキサイド，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メトキサイド等がある。これらのなかでも特にチタン化合物が好ましい。

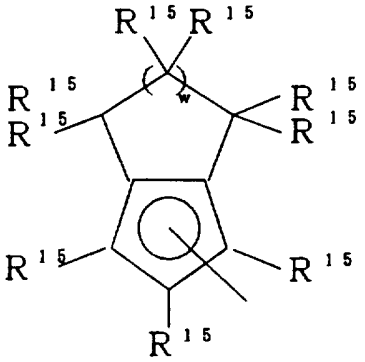
そして、これらの組合せの他、2，2'－チオビス（4－メチル－6－t－ブチルフェニル）チタンジイソプロポキシド；2，2'－チオビス（4－メチル－6－t－ブチルフェニル）チタンジメトキシド等の2座配位型錯体であってもよい。

更に、（A）成分の遷移金属化合物としては、一般式（X）

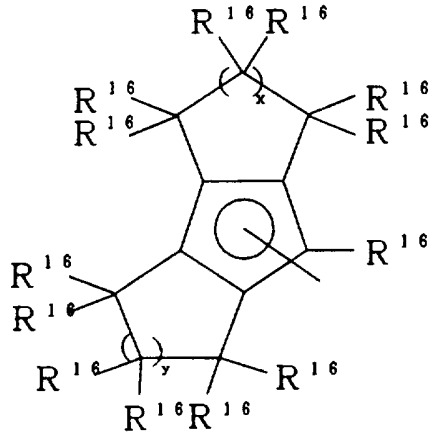
$$R'MX'_{p-1}L_q \qquad \cdots (X)$$

で表される構造を有する遷移金属化合物がある。

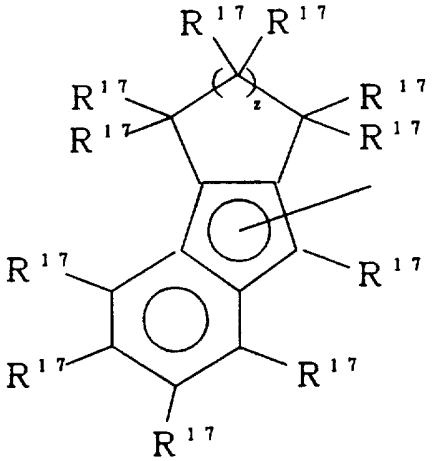
上記一般式（X）において、R'はπ配位子で、シクロペンタジエニル基が縮合結合している多員環の少なくとも一つが飽和環である縮合多環式シクロペンタジエニル基を示す。このような縮合多環式シクロペンタジエニル基としては、例えば一般式（XI）～（XIII）



$\cdots$ (XI)



・・・（XII）



・・・（XIII）

式中、R^{15}，R^{16}及びR^{17}は、それぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基，炭素数６～２０の芳香族炭化水素基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数６～２０のアリーロキシ基，炭素数１～２０のチオアルコキシ基，炭素数６～２０のチオアリーロキシ基，アミノ基，アミド基，カルボキシル基又はアルキルシリル基を示し、各R^{15}，各R^{16}及び各R^{17}は、それぞれにおいてたがいに同一でも異なっていてもよく、ｗ，ｘ，ｙ及びｚは、１以上の整数を示す。〕

で表される基を挙げることができるが、これらの中で、触媒活性及

び合成が容易な点から、４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基類が好適である。

このR'の具体例としては、４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１－メチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；２－メチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１，２－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１，３－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１，２，３－トリメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１，２，４，５，６，７－ヘキサメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；１，３，４，５，６，７－ヘキサメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基；オクタヒドロフルオレニル基；１，２，３，４－テトラヒドロフルオレニル基；９－メチル－１，２，３，４－テトラヒドロフルオレニル基；９－メチル－オクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。

Mは周期律表３～６族の金属又はランタン系金属を表し、チタン，ジルコニウム，ハフニウム，ランタノイド系金属，ニオブ，タンタルなどが挙げられる。これらの中で、触媒活性の点からチタンが好適である。また、X'はσ配位子を示し、具体的には、水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基，炭素数６～２０の芳香族炭化水素基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数６～２０のアリーロキシ基，炭素数１～２０のチオアルコキシ基，炭素数６～２０のチオアリーロキシ基，アミノ基，アミド基，カルボキシル基，アルキルシリル基などが挙げられ、複数のX'は、たがいに同一でも異なっていてもよく、またたがいに任意の基を介し

て結合していてもよい。さらに、このX'の具体例としては、水素原子，塩素原子，臭素原子，ヨウ素原子，メチル基，ベンジル基，フェニル基，トリメチルシリルメチル基，メトキシ基，エトキシ基，フェノキシ基，チオメトキシ基，チオフェノキシ基，ジメチルアミノ基，ジイソプロピルアミノ基などを挙げることができる。Lはルイス塩基を示し、pはMの価数，qは0，1又は2を示す。Lが複数の場合、各Lはたがいに同一でも異なっていてもよい。

該一般式（X）で表される遷移金属化合物としては、例えば、4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；1－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；1－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；1－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；1－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；2－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；2－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；2－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；2－メチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；1，2－ジメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；1，2－ジメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；1，2－ジメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；1，2－ジ

メチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；１，３－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；１，３－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；１，３－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；１，３－ジメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；１，２，３－トリメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；１，２，３－トリメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；１，２，３－トリメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；１，２，３－トリメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；１，２，４，５，６，７－ヘキサメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；１，２，４，５，６，７－ヘキサメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；１，２，４，５，６，７－ヘキサメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；１，２，４，５，６，７－ヘキサメチル－４，５，６，７－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；１，３，４，５，６，

7－ヘキサメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド；1，3，4，5，6，7－ヘキサメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル；1，3，4，5，6，7－ヘキサメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル；1，3，4，5，6，7－ヘキサメチル－4，5，6，7－テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド；オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド；オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル；オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル；オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド；1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド；1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル；1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル；1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド；9－メチル－1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド；9－メチル－1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル；9－メチル－1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル；9－メチル－1，2，3，4－テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド；9－メチル－オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド；9－メチル－オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル；9－メチル－オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル；9－メチル－オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシドなど、及びこれらの化合物におけるチタニウムを、ジルコニウム又はハフニウムに置換したもの、あるいは他の族又はランタノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げることができるが、もちろんこれらに限定さ

れるものではない。これらの中で触媒活性の点からチタニウム化合物が好適である。

本発明においては、これらの（Ａ）成分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て用いてもよい。

本発明のポリマー製造用触媒においては、（Ｂ）成分として、前記の特定性状を有する有機アルミノオキシ化合物ＩやIIが用いられる。この有機アルミノオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、この（Ｂ）成分として、該有機アルミノオキシ化合と、所望に応じ前記（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物とを組み合わせて用いてもよい。

所望に応じて用いられる（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物を挙げることができる。複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば下記一般式（XIV)あるいは（XV）で表される化合物を好適に使用することができる。

$$(\{L^1-H\}^{g+})_h$$

$$(\{M^2X^1X^2\cdots X^n\}^{(n-m)-})_i \qquad \cdots (XIV)$$

$$(\{L^2\}^{g+})_h$$

$$(\{M^3X^1X^2\cdots X^n\}^{(n-m)-})_i \qquad \cdots (XV)$$

〔式（XIV)又は（XV）中、L^2 は後述のM^4，$R^{18}R^{19}M^5$ 又は$R^{20}{}_3C$であり、L^1 はルイス塩基、M^2 及びM^3 は、それぞれ周期律表の５族～１５族から選ばれる金属、M^4 は周期律表の８族～１２族から選ばれる金属、M^5 は周期律表の８族～１０族から選ば

れる金属、X^1～X^nは、それぞれ水素原子，ジアルキルアミノ基，アルコキシ基，アリールオキシ基，炭素数１～２０のアルキル基，炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基，置換アルキル基，有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。R^{18}及びR^{19}は、それぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基又はフルオレニル基、R^{20}はアルキル基を示す。mはM^2，M^3の原子価で１～７の整数、ｎは２～８の整数、ｇはL^1-H，L^2のイオン価数で１～７の整数、ｈは１以上の整数，ｉ＝ｈ×ｇ／（ｎ－ｍ）である。〕

M^2及びM^3の具体例としては、Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐ，Ａｓ，Ｓｂ等の各原子、M^4の具体例としては、Ａｇ，Ｃｕ等の各原子、M^5の具体例としては、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ等の各原子が挙げられる。X^1～X^nの具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基、アルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，ｎ－ブトキシ基、アリールオキシ基としてフェノキシ基，２，６－ジメチルフェノキシ基，ナフチルオキシ基、炭素数１～２０のアルキル基としてメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，ｎ－ブチル基，ｎ－オクチル基，２－エチルヘキシル基、炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基，ｐ－トリル基，ベンジル基，ペンタフルオロフェニル基，３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル基，４－ターシャリーブチルフェニル基，２，６－ジメチルフェニル基，３，５－ジメチルフェニル基，２，４－ジメチルフェニル基，１，２－ジメチルフェニル基、ハロゲンとしてＦ，Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基，トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアル

シン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素基が挙げられる。R^{18}及びR^{19}の各々で表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基，ブチルシクロペンタジエニル基，ペンタメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には、$B(C_6F_5)_4^-$，$B(C_6HF_4)_4^-$，$B(C_6H_2F_3)_4^-$，$B(C_6H_3F_2)_4^-$，$B(C_6H_4F)_4^-$，$B(C_6CF_3F_4)_4^-$，$B(C_6H_5)_4^-$，BF_4^-，PF_6^-，$P(C_6F_5)_6^-$，$Al(C_6HF_4)_4^-$等が挙げられる。また、カチオンとしては、Cp_2Fe^+，$(MeCp)_2Fe^+$，$(tBuCp)_2Fe^+$，$(Me_2Cp)_2Fe^+$，$(Me_3Cp)_2Fe^+$，$(Me_4Cp)_2Fe^+$，$(Me_5Cp)_2Fe^+$，Ag^+，Na^+，Li^+などの金属カチオン、ピリジニウム，2，4－ジニトロ－N，N－ジエチルアニリニウム，ジフェニルアンモニウム，p－ニトロアニリニウム，2，5－ジクロロアニリニウム，p－ニトロ－N，N－ジメチルアニリニウム，キノリニウム，N，N－ジメチルアニリニウム，N，N－ジエチルアニリニウム等の窒素含有化合物；トリフェニルカルベニウム，トリ（4－メチルフェニル）カルベニウム，トリ（4－メトキシフェニル）カルベニウム等のカルベニウム化合物；$CH_3PH_3^+$，$C_2H_5PH_3^+$，$C_3H_7PH_3^+$，$(CH_3)_2PH_2^+$，$(C_2H_5)_2PH_2^+$，$(C_3H_7)_2PH_2^+$，$(CH_3)_3PH^+$，$(C_2H_5)_3PH^+$，$(C_3H_7)_3PH^+$，$(CF_3)_3PH^+$，$(CH_3)_4P^+$，$(C_2H_5)_4P^+$，$(C_3H_7)_4P^+$等のアルキルフォスフォニウムイオン；及び$C_6H_5PH_3^+$，$(C_6H_5)_2PH_2^+$，$(C_6$

$H_5)_3PH^+$，$(C_6H_5)_4P^+$，$(C_2H_5)_2(C_6H_5)PH^+$，$(CH_3)(C_6H_5)PH_2^+$，$(CH_3)_2(C_6H_5)PH^+$，$(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2P^+$ 等のアリールフォスフォニウムイオン等が挙げられる。

一般式（XIV)及び（XV）の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。例えば、一般式（XIV)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリ（ｎ－ブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ（ｎ－ブチル）アンモニウム，ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム等が挙げられる。また、例えば、一般式（XV）の化合物としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ピロリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸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）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アセチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ホルミルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸シアノフェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，ヘキサフルオロ砒素酸銀，ヘ

キサフルオロアンチモン酸銀，テトラフルオロ硼酸銀等が挙げられる。

これらのイオン化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のポリマー製造用触媒においては、所望により（C）成分としてアルキル基含有金属化合物を用いることができる。ここで、アルキル基含有金属化合物としては、様々なものがあるが、例えば一般式（XVI）

$R^{21}_u Al(OR^{22})_v E_{3-u-v}$ ・・・（XVI）

〔式中、R^{21}およびR^{22}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、Eは水素原子あるいはハロゲン原子を示す。また、uは$0 < u \leq 3$、好ましくは2あるいは3、最も好ましくは3であり、vは$0 \leq v < 3$、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（XVII）

$R^{21}_2 Mg$ ・・・（XVII）

〔式中、R^{21}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（XVIII）

$R^{21}_2 Zn$ ・・・（XVIII）

〔式中、R^{21}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n－プロピルアルミニウム，トリイソプロピルアルミニウム，トリn－ブチルアルミニウム，トリイソ

ブチルアルミニウム，トリ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サイド，ジメチルアルミニウムエトキサイド等のジアルキルアルミニウムアルコキサイド、ジメチルアルミニウムハイドライド，ジエチルアルミニウムハイドライド，ジ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等が挙げられる。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，ジｎ－プロピルエチル亜鉛，ジイソプロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛などを挙げることができる。

この（Ｃ）成分のアルキル基含有金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明のポリマー製造用触媒の調製方法としては、特に制限はなく、様々な方法を適用することができる。例えば（Ａ），（Ｂ）及び（Ｃ）成分からなる触媒溶液を調製する場合には、適当な有機溶媒中において（１）（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを接触させ、これに（Ｃ）成分を加える方法 、（２）（Ａ）成分と（Ｃ）成分とを接触させ、これに（Ｂ）成分を加える方法、（３）（Ｂ）成分と（Ｃ）成分とを接触させ、これに（Ａ）成分を加える方法、（４）（Ａ）成分と（Ｂ）成分と（Ｃ）成分を同時に接触させる方法などを用いることができる。各成分の添加又は接触は、重合温度下で行うこと

ができることはもちろん、０～１００℃の温度にて行うことも可能である。

このポリマー製造用触媒溶液の調製に用いられる有機溶媒としては、例えば炭素数５～１８の脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素、炭素数６～２０の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、具体的にはｎ－ペンタン，イソペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタン，ノナン，デカン，テトラデカン，シクロヘキサン，ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼンなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、重合に用いるモノマーも、その種類によっては使用することができる。

このようにして得られた本発明のポリマー製造用触媒は、重合性不飽和化合物の重合に用いられるが、この重合性不飽和化合物としては、上記ポリマー製造用触媒により重合しうるものであればよく、特に制限されず、例えばオレフィン類，環状オレフィン類，環状ジオレフィン類，鎖状共役ジオレフィン類，鎖状非共役ジオレフィン類，芳香族ビニル化合物，アルキン類などが挙げられる。

オレフィン類としては、例えばエチレン；プロピレン；ブテン－１；ペンテン－１；ヘキセン－１；ヘプテン－１；オクテン－１；ノネン－１；デセン－１；４－フェニルブテン－１；６－フェニルヘキセン－１；３－メチルブテン－１；４－メチルペンテン－１；３－メチルペンテン－１；３－メチルヘキセン－１；４－メチルヘキセン－１；５－メチルヘキセン－１；３，３－ジメチルペンテン－１；３，４－ジメチルペンテン－１；４，４－ジメチルペンテン－１；３，５，５－トリメチルヘキセン－１；ビニルシクロヘキサンなどのα－オレフィン、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－ジクロロブテン－１などのハロゲン置換α－オレフィンが挙げられる。

環状オレフィン類としては、例えば、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；１－メチルノルボルネン；７－メチルノルボルネン；５，５，６－トリメチルノルボルネン；５－フェニルノルボルネン；５－ベンジルノルボルネンなどが挙げられ、環状ジオレフィン類としては、例えば５－エチリデンノルボルネン；５－ビニルノルボルネン；ジシクロペンタジエン；ノルボルナジエンなどが挙げられる。

また、鎖状共役ジオレフィン類としては、例えば、１，３－ブタジエン；イソプレンなどが挙げられ、鎖状非共役ジオレフィン類としては、例えば、１，４－ヘキサジエン；４－メチル－１，４－ヘキサジエン；５－メチル－１，４－ヘキサジエン；５－メチル－１，４－ヘプタジエンなどの１，４－ジエン類、１，５－ヘキサジエン；３－メチル－１，５－ヘキサジエン；３－エチル－１，５－ヘキサジエン；３，４－ジメチル－１，５－ヘキサジエン；１，５－ヘプタジエン；５－メチル－１，５－ヘプタジエン；６－メチル－１，５－ヘプタジエン；１，５－オクタジエン；５－メチル－１，５－オクタジエン；６－メチル－１，５－オクタジエンなどの１，５－ジエン類、１，６－オクタジエン；６－メチル－１，６－オクタジエン；７－メチル－１，６－オクタジエン；７－エチル－１，６－オクタジエン；１，６－ノナジエン；７－メチル－１，６－ノナジエン；４－メチル－１，６－ノナジエンなどの１，６－ジエン類、１，７－オクタジエン；３－メチル－１，７－オクタジエン；３－

エチル－１，７－オクタジエン；３，４－ジメチル－１，７－オクタジエン；３，５－ジメチル－１，７－オクタジエン；１，７－ノナジエン；８－メチル－１，７－ノナジエンなどの１，７－ジエン類、さらには１，１１－ドデカジエン；１，１３－テトラデカジエンなどが挙げられる。

さらに、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレンやα－メチルスチレンをはじめ、ｐ－メチルスチレン；ｍ－メチルスチレン；ｏ－メチルスチレン；ｐ－ｔ－ブチルスチレン；ｐ－フェニルスチレンなどのアルキル又はアリールスチレン類、ｐ－メトキシスチレン；ｍ－メトキシスチレン；ｐ－エトキシスチレン；ｐ－ｎ－プロポキシスチレン；ｐ－ｎ－ブトキシスチレンなどのアルコキシスチレン類、ｐ－クロロスチレン；ｐ－ブロモスチレン；ｐ－ヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン類、ｐ－トリメチルシリルスチレン；ｍ－トリメチルシリルスチレン；ｏ－トリメチルシリルスチレン；ｐ－ジメチルフェニルシリルスチレン；ｐ－メチルジフェニルシリルスチレン；ｐ－トリフェニルシリルスチレンなどのアルキル基又はアリール基含有シリルスチレン類、ｐ－ジメチルクロロシリルスチレン；ｐ－メチルジクロロシリルスチレン；ｐ－トリクロロシリルスチレンなどのハロゲン含有シリルスチレン類、ｐ－（２－プロペニル）スチレン；ｍ－（２－プロペニル）スチレン；ｐ－（３－ブテニル）スチレン；ｍ－（３－ブテニル）スチレン；ｏ－（３－ブテニル）スチレン；ｐ－（３－ブテニル）－α－メチルスチレンなどのアルケニルスチレン類、さらには４－ビニルビフェニル；３－ビニルビフェニル；２－ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類、１－（４－ビニルフェニル）ナフタレン；２－（３－ビニルフェニル）ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレ

ン類；１－（４－ビニルフェニル）アントラセン；２－（４－ビニルフェニル）アントラセンなどのビニルフェニルアントラセン類、１－（４－ビニルフェニル）フェナントレン；２－（４－ビニルフェニル）フェナントレンなどのビニルフェニルフェナントレン類、１－（４－ビニルフェニル）ピレン；２－（４－ビニルフェニル）ピレンなどのビニルフェニルピレン類などを挙げることができる。

また、アルキン類としては、アセチレンやフェニルアセチレン等が挙げられる。

これらの重合性不飽和化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明のポリマー製造用触媒を用いて上記重合性不飽和化合物を重合する方法については特に制限はなく、例えばスラリー重合法，高温溶液重合法，気相重合法，塊状重合法，懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。

重合溶媒を用いる場合、その溶媒としては、例えば炭素数５～１８の脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素、炭素数６～２０の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、具体的にはｎ－ペンタン，イソペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタン，ノナン，デカン，テトラデカン，シクロヘキサン，ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼンなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

さらに、重合温度については特に制限はないが、通常０～３５０℃、好ましくは２０～２５０℃の範囲で選ばれる。一方、重合圧力についても特に制限はないが、通常０～１５０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇ、好ましくは０～１００ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇの範囲で選ばれる。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類，使用量，重合温度の選択及び水素の導入などが挙げられる。

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例におけるメチルアルミノキサンのA$_1$／A$_2$比は、明細書本文で規定した^{27}Al－NMRスペクトルでの面積比である。

実施例1

（1）メチルアルミノキサンの調製

トルエン200ミリリットル中に硫酸銅五水和物20.0g（0.08モル）を加えた後、－5℃にてトリメチルアルミニウム18g（0.25モル）を加え、－5℃で24時間反応させメチルアルミノキサンのトルエン溶液を得た。

このメチルアルミノキサンについて、^{27}Al－NMRの測定を行い、A$_1$／A$_2$比を求めたところ、0.01であった。反応に関与する水の量／トリメチルアルミニウム量（モル比）は0.8であった。

（2）スチレンの重合

乾燥し窒素置換した20ミリリットルの容器にスチレン10ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム5マイクロモルを入れて密閉し、これを70℃まで昇温した。一方、乾燥し窒素置換した100ミリリットルの容器に、上記（1）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液をメチルアルミノキサンとして11.2ミリモル、トリイソブチルアルミニウム3.8ミリモル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド150マイクロモル及びトルエンを仕込み、室温で混合し、予備混合触媒液50ミリリットルを調製した。

この触媒溶液を前記のスチレン及びトリイソブチルアルミニウムが入った容器に８３マイクロリットル添加し、７０℃で１時間重合を行った。反応終了後、生成物を乾燥し、シンジオタクチックポリスチレン（ＳＰＳ）3.１１ｇを得た。この場合、触媒活性は２８５ｋｇ／ｇＴｉであった。

実施例２

（１）メチルアルミノサキサンの調製

トルエン２００ミリリットル中にトリメチルアルミニウム１８ｇ（0.２５モル）を加え、－７８℃に冷却した。次いで、脱酸素した水3.４ｇ（0.１８９モル）を、0.０１モル／分の速度で１９分かけて、反応系の温度を－２０℃に維持しながら滴下した後、さらに２０℃で５時間反応させて、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を調製した。

このメチルアルミノキサンについて、^{27}Ａ１－ＮＭＲの測定を行い、A_1／A_2比と求めたところ、0.００５であった。なお、水の量／トリメチルアルミニウム量（モル比）は0.７６であった。

（２）スチレンの重合

上記（１）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いて、実施例１－（２）と同様にしてスチレンの重合を行ったところ、ＳＰＳ3.２０ｇが得られた。この場合、触媒活性は２９４ｋｇ／ｇＴｉであった。

実施例３

（１）メチルアルミノキサンの調製

トルエン２００ミリリットル中にトリメチルアルミニウム１８ｇ（0.２５モル）を加え、－５０℃に冷却した。次いで、脱酸素した水3.４ｇ（0.１８９モル）を、0.００５モル／分の速度で３８分か

けて、反応系の温度を
－３０℃に維持しながら滴下した後、さらに２０℃で５時間反応させて、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を調製した。

このメチルアルミノキサンについて、^{27}Ａ１－ＮＭＲの測定を行い、A_1／A_2比と求めたところ、0.０８であった。なお、水の量／トリメチルアルミニウム量（モル比）は0.７６であった。

（２）スチレンの重合

上記（１）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いて、実施例１－（２）と同様にしてスチレンの重合を行ったところ、ＳＰＳ2.６７ｇが得られた。この場合、触媒活性は２４５ｋｇ／ｇＴｉであった。

実施例４

（１）メチルアルミノキサンの調製

トルエン２００ミリリットル中に硫酸銅五水和物２3.５ｇ（0.０９４モル）を加えた後、０℃でトリメチルアルミニウム１８ｇ（0.２５モル）を加え、０℃で２４時間反応させ、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を調製した。

このメチルアルミノキサンについて、温度３０℃以下のトルエンとヘキサンの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量を求めたところ、アルミニウム原子換算で２7.７％であった。

（２）スチレンの重合

上記（１）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いて、実施例１－（２）と同様にしてスチレンの重合を行ったところ、ＳＰＳ3.１６ｇが得られた。この場合、触媒活性は２９０ｋｇ／ｇＴｉであった。

実施例５

（１）メチルアルミノキサンの調製

トルエン２００ミリリットル中にトリメチルアルミニウム１８ｇ（0.２５モル）を加え、－７８℃に冷却した。次いで、脱酸素した水3.６ｇ（0.２０モル）を、0.００５モル／分の速度で４０分かけて、反応系の温度を－２０℃に維持しながら滴下した後、さらに２５℃で５時間反応させて、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を調製した。

このメチルアルミノキサンについて、温度３０℃以下のトルエンとヘキサンとの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量を求めたところ、アルミニウム原子換算で１４.３％であった。なお、水の量／トリメチルアルミニウム量（モル比）は0.８０であった。

（２）スチレンの重合

上記（１）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いて、実施例１－（２）と同様にしてスチレンの重合を行ったところ、ＳＰＳ2.８６ｇが得られた。この場合、触媒活性は２６０ｋｇ／ｇＴｉであった。

実施例６

（１）メチルアルミノキサンの調製

トルエン２００ミリリットル中にトリメチルアルミニウム１８ｇ（0.２５モル）を加え、－５０℃に冷却した。次いで、脱酸素した水3.６ｇ（0.２０モル）を、0.００５モル／分の速度で４０分かけて、反応系の温度を－１０℃に維持しながら滴下した後、さらに２２℃で５時間反応させて、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を調製した。

このメチルアルミノキサンについて、温度３０℃以下のトルエンとヘキサンの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量を求めた

ところ、アルミニウム原子換算で6.７％であった。なお、水の量／トリメチルアルミニウム量（モル比）は0.８０であった。

（２）スチレンの重合

上記（１）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いて、実施例１－（２）と同様にしてスチレンの重合を行ったところ、ＳＰＳ2.４０ｇが得られた。この場合、触媒活性は２００ｋｇ／ｇＴｉであった。

実施例７（エチレンの重合）

窒素置換した内容積１リットルのオートクレーブに、トルエン４００ミリリットルと実施例１で用いたアルミノキサンをアルミニウム原子として１ミリモル、およびビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド５マイクロモルを順次加え、８０℃に昇温した。

次に、オートクレーブ中にエチレンを連続的に導入し、圧力８ｋｇ／ｃｍ^2 において１時間重合反応を行った。反応後、メタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリエチレン１３１ｇを得た。この際の重合活性は、２８７ｋｇ／ｇ・Ｚｒであった。

実施例８（プロピレンの重合）

実施例７において、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの代わりにエチレンビスインデニルジルコニウムジメチルを用いたこと、およびエチレンの代わりにプロピレンを用いたこと以外は、実施例７と同様の操作を行って、ポリプロピレン９２ｇを得た。この際の重合活性は、１９４ｋｇ／ｇ・Ｚｒであった。また得られたポリプロピレンのアイソタクティシティーはペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）で７２％であった。

比較例１

（１）メチルアルミノキサンの調製

トルエン２００ミリリットル中にトリメチルアルミニウム１８ｇ（0.２５モル）を加え、５℃に冷却した。次いで、脱酸素した水3.６ｇ（0.２０モル）を、0.００１モル／分の速度で4.２時間かけて、反応系の温度を－５℃に維持しながら滴下した後、さらに２２℃で５時間反応させて、メチルアルミノキサンのトルエン溶液を調製した。

このメチルアルミノキサンについて、^{27}Ａ１－ＮＭＲの測定を行い、A_1／A_2比を求めたところ、0.２であった。

また、このメチルアルミノキサンについて、温度３０℃以下のトルエンとヘキサンの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量を求めたところ、アルミニウム原子換算で4.５％であった。また、水の量／トリメチルアルミニウム量（モル比）は0.８０であった。

（２）スチレンの重合

上記（１）で得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いて、実施例１－（２）と同様にしてスチレンの重合を行ったところ、ＳＰＳ1.６３ｇが得られた。この場合、触媒活性は１５０ｋｇ／ｇＴｉであった。

産業上の利用の可能性

本発明の有機アルミノオキシ化合物は、特定の性状を有するものであって、触媒活性が高く、かつ安定した活性を持つ均一系触媒を与えることができる。

また、該有機アルミノオキシ化合物を用いた本発明のポリマー製造用触媒は、触媒活性が高く、かつ安定した活性を有し、オレフィン類やスチレン類の単独重合体や共重合体を工業的有利に与えることができる。

請求の範囲

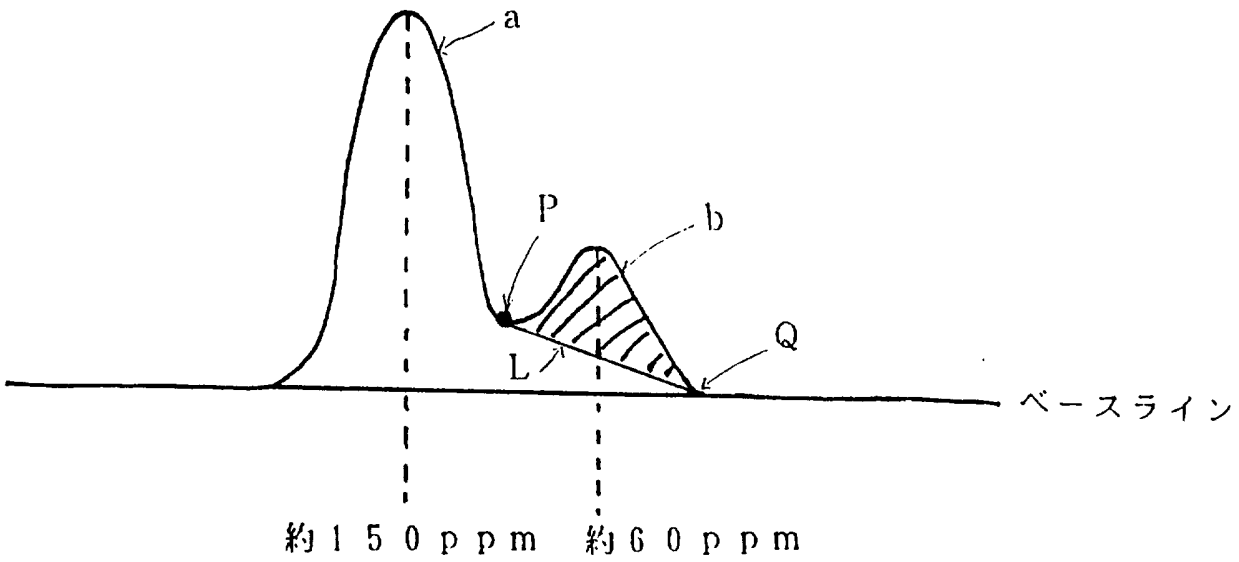
1．　^{27}Ａ１－核磁気共鳴スペクトル（^{27}Ａ１－ＮＭＲ）において、１５０ｐｐｍ付近及び６０ｐｐｍ付近に現れるピークをそれぞれ含む連続した曲線ａ及びｂの間に存在する極小点と曲線ｂがベースラインに接する点とを結んだ線分と曲線ｂとで囲まれた領域の面積をA_1とし、上記連続した曲線ａ及びｂとベースラインとで囲まれた領域の面積をA_2としたとき、A_1／A_2比が0.１以下であることを特徴とする有機アルミノオキシ化合物。

2．　温度３０℃以下のトルエンとヘキサンとの体積比２：５の混合溶媒に対する不溶成分量が、アルミニウム原子換算で５％以上であることを特徴とする有機アルミノオキシ化合物。

3．　（Ａ）遷移金属化合物、及び（Ｂ）請求項１又は２記載の有機アルミノオキシ化合物を含有してなるポリマー製造用触媒。

4．　（Ａ）遷移金属化合物、（Ｂ）請求項１又は２記載の有機アルミノオキシ化合物、及び（Ｃ）アルキル基含有金属化合物を含有してなるポリマー製造用触媒。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/03699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C07F5/06, C08G79/10, C08F10/00, C08F12/00, C08F4/642

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. Cl^6 C07F5/06, C08G79/10, C08F10/00, C08F12/00, C08F4/642

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.
X Y	JP, 4-266891, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), September 22, 1992 (22. 09. 92), Example 1 (Fig. 2), example 2 (Fig. 3), Fig. 5; page 4, right column, lines 27 to 33 (Family: none)	1 - 3 4
X Y	JP, 3-2187, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), January 8, 1991 (08. 01. 91), Example 1; page 4, upper right column, lines 6 to 18 & EP, 383255, A & US, 4996338, A & US, 5084585, A	1 - 3 4
X Y	JP, 5-59068, A (Tosoh Akzo Corp.), March 9, 1993 (09. 03. 93), Claim; example 1 (Family: none)	1 - 3 4
X Y	JP, 4-49293, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), February 18, 1992 (18. 02. 92), Example 1 (Family: none)	1 - 3 4

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
March 24, 1997 (24. 03. 97)	April 1, 1997 (01. 04. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/03699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 2-172991, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), July 4, 1990 (04. 07. 90), Page 8, upper right column, lines 6 to 11; reference example 1 & EP, 360492, A & US, 4990640, A	1 - 4 4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／０３６９９

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl.⁶　Ｃ０７Ｆ５／０６，Ｃ０８Ｇ７９／１０，Ｃ０８Ｆ１０／００，Ｃ０８Ｆ１２／００，
Ｃ０８Ｆ４／６４２

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.Cl.⁶　Ｃ０７Ｆ５／０６，Ｃ０８Ｇ７９／１０，Ｃ０８Ｆ１０／００，Ｃ０８Ｆ１２／００，
Ｃ０８Ｆ４／６４２

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
X Y	ＪＰ，４－２６６８９１，Ａ（三菱油化株式会社）22.9月.1992（22.09.92） 実施例１（図２）、実施例２（図３）、図５、第４頁右欄第２７～３３行 （ファミリーなし）	１～３ ４
X Y	ＪＰ，３－２１８７，Ａ（出光興産株式会社）8.1月.1991（08.01.91） 実施例１、第４頁右上欄第６～１８行 ＆　ＥＰ，３８３２５５，Ａ　＆　ＵＳ，４９９６３３８，Ａ ＆　ＵＳ，５０８４５８５，Ａ	１～３ ４
X Y	ＪＰ，５－５９０６８，Ａ（東ソー・アクゾ株式会社）9.3月.1993（09.03.93） 特許請求の範囲、実施例１　（ファミリーなし）	１～３ 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」先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日
２４．０３．９７	01.04.97

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	滝口　尚良	４Ｈ	９５４６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／０３６９９

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
X Y	ＪＰ，４－４９２９３，Ａ（出光興産株式会社）　18.2月.1992（18.02.92） 実施例１　（ファミリーなし）	１～３ ４
X Y	ＪＰ，２－１７２９９１，Ａ（三井石油化学工業株式会社）　4.7月.1990（04.07.90） 第８頁右上欄第６～１１行、参考例１ ＆　ＥＰ，３６０４９２，Ａ　＆　ＵＳ，４９９０６４０，Ａ	１～４ ４