

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014166 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/642, 10/00 貴 (NAKAJIMA,Masataka) [JP/JP]; 〒194-8560 東京都町田市旭町3丁目5番1号電気化学工業株式会社中央研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08023
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO,Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町3番地鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願2001-238803 2001 年 8 月 7 日 (07.08.2001) JP
特願2002-78048 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8455 東京都千代田区有楽町1丁目4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): 荒井 亨 (ARAI,Toru) [JP/JP]; 〒194-8560 東京都町田市旭町3丁目5番1号電気化学工業株式会社中央研究所内 Tokyo (JP). 花里 真吾 (HANAZATO,Shingo) [JP/JP]; 〒194-8560 東京都町田市旭町3丁目5番1号電気化学工業株式会社中央研究所内 Tokyo (JP). 中島 正
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称: 重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing an olefin polymer with high catalytic activity without using an expensive promoter or with a limited amount of the promoter. It enables a high-molecular (co)polymer to be produced with high catalytic activity even at high polymerization temperatures which are more practical. One or more olefins are polymerized with the aid of a polymerization catalyst comprising at least one transition metal compound selected from transition metal compounds which have a substituted indenyl group and are represented by a specific chemical formula and an organoaluminum compound represented by the general formula Al(R)₃.

(57) 要約:

高価な助触媒を用いずに、もしくは限られた範囲で用いることにより高い重合活性でオレフィン重合体を製造する製造方法、更により実用的な高い重合温度においても高い重合活性で高分子量の (共) 重合体を製造する方法が提供される。

特定の化学式で表される置換インデニル基を有する遷移金属化合物から選ばれる一つ以上の遷移金属化合物と、一般式 Al (R)₃ で表される有機アルミニウム化合物からなる重合触媒を用いて一種以上のオレフィンを重合する。



WO 03/014166 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

重合体の製造方法

技術分野

本発明は、遷移金属化合物を用いたオレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

＜メタロセン触媒およびオレフィン重合体製造方法＞

Kaminsky、Sinnらが2個のシクロペンタジエニル環構造を有する配位子を持つメタロセン化合物と、トリメチルアルミニウムと水から合成されるメチルアルモキサンから構成される重合触媒が高活性でエチレンを重合することを発見 (Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 390 (1980)) して以来、いわゆるSingle-site重合触媒によるオレフィン重合は盛んに研究され、実用化されてきている。

特にメチルアルモキサンまたは硼素化合物からなる助触媒により活性化された遷移金属化合物から構成されるオレフィン重合用触媒は、ポリオレフィン製造用触媒として広く用いられてきている。さらにその中でも2個の配位子が炭素や珪素で架橋された構造を有するメタロセン化合物を含む重合触媒は、特にLLDPEやアイソタクティックあるいはシンジオタクティックのポリプロピレン製造用の触媒として知られている。

しかし、助触媒として用いられるメチルアルモキサンや硼素化合物が高価であるという問題を有している。

特開平3-197513号公報にはメチルアルモキサンや硼素化合物を助触媒として用いず、アルキルアルミニウムと特定の遷移金属化合物(メタロセン化合物)から構成される重合触媒が記載してある。しかし、用いられている遷移金属化合物では活性が低く、また得られる重合体の分子量が低く、実用性に乏しい。より高い重合温度で活性を向上させようとしても、具体的に示されている重合温度50℃より高い重合温度条件下では、分子量が低下してしまい、実用性に劣る

と考えられる。

さらに特開平 7-62012 号公報には、遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物のアルミニウム／遷移金属比が原子換算モル比で 1～500 の条件下で重合する方法が記載されている。しかし、このような比で、さらに用いられている遷移金属化合物では活性が低く、実用性に乏しいと考えられる。また、用いられている遷移金属化合物では、より高い重合温度で活性を向上させようとしても、具体的に示されている重合温度より高い重合温度条件下では、分子量が低下してしまい、実用性に劣ると考えられる。

本発明の目的は、高価な助触媒を用いずに、もしくは限られた範囲で用いることにより高い重合活性でオレフィン重合体を製造する製造方法、さらにより実用的な高い重合温度においても高い重合活性で高分子量の（共）重合体を製造する方法を提供することにある。

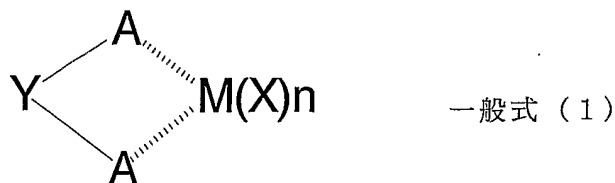
発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を行ったところ、驚くべきことに特定の遷移金属化合物と特定の有機アルミニウム化合物から構成される触媒が、広い重合温度範囲において、オレフィン（共）重合に対して極めて高い活性を示すこと、また得られる共重合体の分子量も非常に高いことを見出し、発明を完成した。

すなわち、本発明の第一の形態は、下記一般式（1）で示される特定の遷移金属化合物の一つ以上と下記一般式（2）で示される特定の有機アルミニウム化合物からなる重合触媒を用いて、一種以上のオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。

本発明の第一の形態に用いることができる遷移金属化合物は、下記一般式（1）で示される群から選ばれる遷移金属化合物の一つ以上である。このような特定の遷移金属化合物を用いた場合、任意の重合温度であっても、非常に高い活性で、高分子量のオレフィン（共）重合体を製造することができる。さらに工業的に有利な、すなわち、重合缶からの除熱が効率的である 70℃以上、好ましくは 80℃以上、最も好ましくは 90℃以上の重合温度においても著しく高い活性で、実用

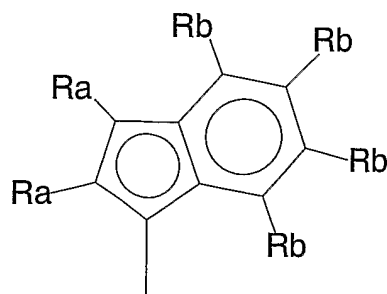
上十分に高い分子量のオレフィン（共）重合体を製造することが可能である。

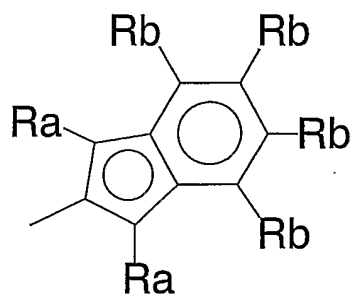


式中Aはともに置換インデニル基であるか、あるいは、Aのうち的一方が置換インデニル基であり、他方は金属Mに直接結合するかまたは配位する窒素原子もしくは酸素原子と必要に応じて炭素数1～20の炭化水素基を有する基（この基は他に1～3個の硼素、珪素、磷、セレン、硫黄、塩素またはフッ素原子を含んでも良い）から選ばれる基である。Aがともに置換インデニル基である場合、2つのAは同一でも異なっても良い。

好ましくは、式中Aはともに一般式（3-1）または（3-2）で示される置換インデニル基であるか、または、Aのうち一方が一般式（3-1）または（3-2）で示される置換インデニル基であり、他方は、金属Mに直接結合するかまたは配位する窒素原子もしくは酸素原子を有する含窒素または含酸素基（この基は他に炭素数1～20の炭化水素基を有する置換基を有していても良い）から選ばれる基である。

本発明においては、2つのAはそれぞれ独立に一般式（3-1）または（3-2）で示される置換インデニル基であることが最も好ましい。2つのAは同一でも異なっても良い。





一般式 (3-2)

R a はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、水酸基、アミン基または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基からなる置換基であり、炭化水素基には 1 から 3 個までのハロゲン原子、珪素原子、リン原子、酸素原子、硼素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子を含んでも良く、これらは、OSiR₃基、SiR₃基、NR₂基、OH基、SR基、SeR基、OR基またはPR₂基（このRはいずれも炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す）の構造を有していても良い。

R b はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、水酸基、アミン基または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基からなる置換基であり、炭化水素基には 1 から 3 個までのハロゲン原子、珪素原子、リン原子、酸素原子、硼素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子を含んでも良く、これらは、OSiR₃基、SiR₃基、NR₂基、OH基、SR基、SeR基、OR基またはPR₂基（このRはいずれも炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す）の構造を有していても良い。また隣接するこれらの炭化水素からなる置換基は一体となって単数のあるいは複数の 5 ～ 8 員環の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

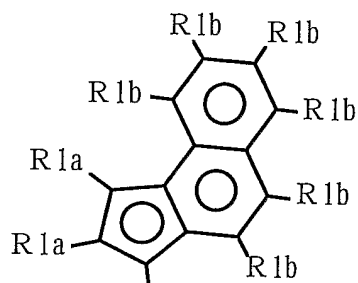
ただし、R a のうち少なくとも 1 つは水素ではないか、または R b のうち少なくとも 1 つは水素ではない。

このような A の例としては、各種置換基を有するインデニル基や下記の各種置換基を有してもよいベンゾインデニル基が挙げられる。

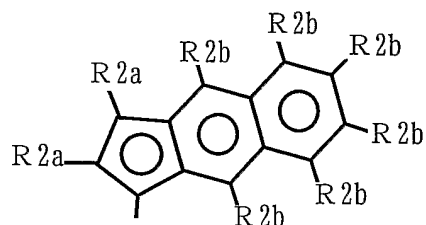
このような A の具体例としては、2-メチル-1-インデニル基、4-フェニル-1-インデニル基、4-ナフチル-1-インデニル基、2-メチル-4-フェニル-1-インデニル基、2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル基、2-イソプロピル-1-インデニル基、2-イソプロピル-4-フェニル-1-インデニル基、2-イソプロピル-4-ナフチル-1-インデニル基、2, 3-ジメチル-1-インデニル基、2, 3-ジメチル-4-フェニル-1-インデニル

基、2,3-ジメチル-4-ナフチル-1-インデニル基や下記各種置換基を有しても良いベンゾインデニル基が挙げられる。

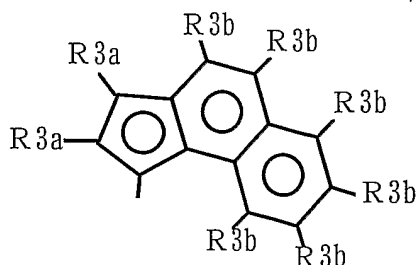
さらに最も好ましくは、一般式(1)においてAの少なくとも1つが下記一般式(4-1)～(4-3)で示される各種置換基を有しても良いベンゾインデニル基である遷移金属化合物であることが好ましく、最も好ましくは2つのAが共に一般式(4-1)～(4-3)で示されるベンゾインデニル基である遷移金属化合物である。2つのAが共にベンゾインデニル基である場合には両者は同一でも異なってもよい。



一般式(4-1)



一般式(4-2)



一般式(4-3)

上記の一般式において、R1a、R1b、R2a、R2b、R3a及びR3bはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、水酸基、アミン基または炭素数1～20の炭化水素基からなる置換基である。これら炭化水素基は、1から3個までのハロ

ゲン原子、珪素原子、燐原子、酸素原子、硼素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子を含んでも良く、これらは OSiR_3 基、 SiR_3 基、 NR_2 基、 OH 基、 OR 基または PR_2 基（ R はいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す）の構造を有していても良い。これら R1a 同士、 R1b 同士、 R2a 同士、 R2b 同士、 R3a 同士または R3b 同士は互いに同一でも異なっても良い。また、隣接するこれら置換基は一体となって単数のあるいは複数の5～8員環の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

このようなベンゾインデニル基のうち、非置換のベンゾインデニル基の例としては、4, 5-ベンゾ-1-インデニル、(別名ベンゾ(e)インデニル)、5, 6-ベンゾ-1-インデニル、6, 7-ベンゾ-1-インデニルが、置換ベンゾインデニル基として、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル、 α -アセナフト-1-インデニル、3-シクロペンタ[c]フェナンスリル、1-シクロペンタ[1]フェナンスリル、1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)、3-(2-メチル-シクロペンタ[c]フェナンスリル)基等が例示できる。

特に好ましくは非置換ベンゾインデニル基として、4, 5-ベンゾ-1-インデニル、(別名ベンゾ(e)インデニル)が、置換ベンゾインデニル基として、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル、2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル、1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)、3-(2-メチル-シクロペンタ[c]フェナンスリル)、3-シクロペンタ[c]フェナンスリル、1-シクロペンタ[1]フェナンスリル基等が挙げられる。

式中 Y は、2つの A と結合を有し、他に置換基として水素あるいは炭素数1～20の炭化水素基を有する置換メチレン基、置換1, 2エタンジイル基、置換1, 3プロパンジイル基、置換珪素基、置換硼素基、置換ゲルミレン基、または置換アルミニウム基である。 Y の置換基は、1～5個の窒素、硼素、珪素、燐、セレン、酸素、硫黄、塩素、またはフッ素原子を含んでも良い。また環状構造を有していてもよい。

このような Y の例としてはジメチルシランジイル基(ジメチルシリレン基)、ジフェニルシランジイル基、ジイソプロピルアミドボランジイル基(ジイソプロピルアミドボラン基)、フェニルボランジイル基(フェニル硼素基)、ジメチルメチ

レン基（イソプロピリデン基）、1，2エタンジイル基等が挙げられる。

本発明においては、一般式（1）において、Yが2つのAと結合を有し、他に置換基として水素あるいは炭素数1～20の炭化水素基を有する置換珪素基または置換硼素基である遷移金属化合物であることが好ましく、さらにYが上記置換硼素基である遷移金属化合物であることが最も好ましい。特にYが上記置換硼素基である遷移金属化合物を用いると、著しく高いオレフィン重合活性、生産性が得られる。

これらの場合、Yの置換基は、1～5個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素、硫黄、塩素、またはフッ素原子を含んでも良い。また環状構造を有していてもよい。このような例としては、ジメチルシリレン基（ジメチルシランジイル基）等のジアルキル置換珪素基、ジフェニルシリレン基等のジアリール置換珪素基や、ジイソプロピルアミドボラン基、フェニルボラン基、2，4，6トリメチルフェニルボラン基、2，4，6トリフルオロフェニルボラン基等の置換硼素基が挙げられる。

Xは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数3～20のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または水素もしくは炭素数1～22の炭化水素置換基を有するアミド基またはアミノ基である。nは、0、1または2である。また、Xが複数である場合、複数のXは互いに結合を有していてもよい。

このようなXの例としては、塩素、水素、メチル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミド基、N-メチルアニリド基等が挙げられる。

Mはジルコニウム、ハフニウムまたはチタンである。

本発明に好ましく用いられる、かかる遷移金属化合物の中で、Yが上記置換硼素基である場合の好ましい例を以下に示す。

ジイソプロピルアミドボランジイルビス（2-メチル-4，5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス（4，5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス〔1-（2-メチルシクロペンタ〔1〕フェナンス

リル)) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス {3-(2-メチル-シクロペンタ [c] フェナンスリル))} ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス (2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス (α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイル (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス {1-(2-メチルシクロペンタ [1] フェナンスリル))} ジルコニウムジクロリド、フェニルボランジイルビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス {3-(2-メチル-シクロペンタ [c] フェナンスリル))} ジルコニウムジクロリド、フェニルボランジイルビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス (2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス (α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイル (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

ジイソプロピルアミドボランジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイルビス (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルボランジイルビス (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライドなどが挙げられる。

このような遷移金属化合物は、ラセミ体、メソ体及びこれらの混合物いずれで

も用いることができるが、好ましくはラセミ体が用いられる。またd体、l体いずれであっても用いることができる。

他に、WO 00/20426号公報やUS 5962718号公報記載の遷移金属化合物のうち一般式(1)の構造を有するものも用いることが可能である。

本発明に好ましく用いられる、かかる遷移金属化合物の中でYが上記置換硼素基以外である場合、すなわち、Yは、2つのAと結合を有し、他に置換基として水素あるいは炭素数1～20の炭化水素基を有する置換メチレン基、置換1,2エタンジイル基、置換1,3プロパンジイル基、置換珪素基、置換ゲルミレン基、または置換アルミニウム基である場合の好ましい例を以下に示す。

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス{3-(2-フリル)-2,5-ジメチルシクロペンタジエニル}ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス{3-(2-フリル)-1-インデニル}ジルコニウムジクロライド、1,2-エタンジイルビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジエチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス{1-(2-メチルシクロペンタ[1]フェナンスリル)}ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(1-シクロペンタ[1]フェナンスリル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス{3-(2-メチル-シクロペンタ[c]フェナンスリル)}ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(3-シクロペ

ンタ〔c〕フェナンスリル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス (α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、が例示できる。このような遷移金属化合物は、ラセミ体、メソ体及びこれらの混合物いずれでも用いることができるが、好ましくはラセミ体が用いられる。また d 体、l 体いずれであっても用いることができる。

また、特開平 6-184179 号公報、EP-0872492 A2 公報、特開平 11-130808 号公報、特開平 9-309925 号公報、特開平 11-189618 号公報、特開平 8-183814 号公報、WO00/43406 号公報、特開平 6-100579 号公報、特開平 6-49132 号公報、US5616664 号公報、特開平 11-246582 号公報、特開平 11-279189 号公報中に具体的に例示してある遷移金属化合物のうち上記置換インデニル基構造を有するものも例示できる。

このような遷移金属化合物は、ラセミ体、メソ体及びこれらの混合物いずれでも用いることができるが、好ましくはラセミ体が用いられる。また d 体、l 体いずれであっても用いることができる。

本発明に好ましく用いられる遷移金属化合物の中で、A のうちの一方が置換インデニル基であり他方は金属 M に直接結合するかまたは配位する窒素原子または酸素原子と必要に応じて炭素数 1~20 の炭化水素基を有する基 (この基は他に 1~3 個の硼素、珪素、磷、セレン、硫黄、塩素、またはフッ素原子を含んでも良い) から選ばれる基である場合、以下の遷移金属化合物が例示できる。

ジメチルシランジイル (2-メチル-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジメチルシランジイル (2, 3-ジメチル-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジメチルシランジイル (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジメチルシランジイル (3- (2-メチル-シクロペンタ〔c〕フェナンスリル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジメチルシランジイル (3- (1-

シクロペンタ〔1〕フェナンスリル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド。

ジイソプロピルアミドボランジイル(2-メチル-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイル(2, 3-ジメチル-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイル(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイル(3-(2-メチル-シクロペンタ〔c〕フェナンスリル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、ジイソプロピルアミドボランジイル(3-(1-シクロペンタ〔1〕フェナンスリル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド。

フェニルボランジイル(2-メチル-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、フェニルボランジイル(2, 3-ジメチル-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、フェニルボランジイル(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、フェニルボランジイル(3-(2-メチル-シクロペンタ〔c〕フェナンスリル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド、フェニルボランジイル(3-(1-シクロペンタ〔1〕フェナンスリル) (t-ブチルアミド) チタンジクロライド。

また、WO 00/20426号公報、WO 99/14221号公報、WO 98/27103号公報、US 6166145号公報、特開平09-087313号公報記載の遷移金属化合物のうち、上記置換インデニル基構造を1つ有する遷移金属化合物を例示できる。

本発明において用いられる有機アルミニウム化合物は、従来アルモキサンや硼素化合物と共に重合に用いられている公知の有機アルミニウム化合物である。本発明においては好ましくは以下の一般式(2)で示される有機アルミニウム化合物が用いられる。

A1 (R)₃ 一般式(2)

ここで、Rはそれぞれ独立に水素、炭素数2～20の炭化水素を表す。これらRのうち1個または2個はハロゲンでもよい。さらにRは炭素数2～20の直鎖状または分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基が好ましい。またRは環状構造を有していても良

い。これら R が炭化水素基である場合には 1 ～ 5 個までの窒素原子、珪素、リンまたはハロゲンを含んでいてもよい。式中複数の R は結合構造を有していてもよい。また、これらの有機アルミニウム化合物は、R を介して複数の R が結合していてもよい。

好ましくは、R はそれぞれ独立に水素、炭素数 2 ～ 20 のアルキル基である。

好ましい有機アルミニウム化合物の例として、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムが挙げられる。

特に好ましくは、トリイソブチルアルミニウムが用いられる。

また、有機アルミニウム化合物が R を介して複数の R が結合している場合の例としては、複数のビニル基を側鎖や末端に有するオリゴマーやポリマーとアルミニウム化合物、たとえばモノ水素化アルキルアルミニウムとの反応生成物が挙げられる。炭化水素系のオリゴマーやポリマーが好適に用いられる。たとえば、1, 2-ポリブタジエンや 1, 2 ビニル基を有するブタジエンユニットを有するポリマーや、ジビニルベンゼンユニットを有するオリゴマーやポリマーが用いられる。アルミニウム化合物との反応に用いられるオリゴマーやポリマーの分子量 (M_n) は好適には 500 以上 20 万以下、さらに好ましくは 500 以上 3 万以下である。

さらに、有機アルミニウム化合物が R を介して複数の R が結合している場合の例としては、複数のビニル基を有するポリエンとアルミニウム化合物、たとえばモノ水素化アルキルアルミニウムとの反応生成物が挙げられる。この場合、メタ、パラ、オルトの各種ジビニルベンゼンまたはそれらの混合物や α - ω ジエン類が好適に用いられる。たとえば、パラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼンが好適に用いられる。このようなアルミニウム化合物との反応に用いられるポリエンの分子量は好適には特に限定されないが 500 未満である。

これら有機アルミニウム化合物は、その中に含まれるアルミニウムが遷移金属化合物中の遷移金属に対し、モル比で 10 倍より多く～100000 倍までの範囲で、好ましくは 100 倍より多く～10000 倍までの範囲で、最も好ましくは 500 倍より多く 10000 倍の範囲で用いられる。

本発明において液相重合が採用される場合、重合系、具体的には重合液に含ま

れるルイス塩基性物質（たとえば水分）の量は好ましくは30 ppm以下、特に好ましくは20 ppm以下である。更に好ましくは、ルイス塩基性物質が水分であり、重合系に含まれる水分量が1 ppm以上、30 ppm以下、最も好ましくは1 ppm以上、20 ppm以下である。このルイス塩基性物質の量は、有機アルミニウム化合物を添加する前に重合系（重合液の場合は、溶媒とモノマー）に含まれる量である。

他の重合方法、たとえば気相重合が採用される場合、重合系、具体的にはリアクター内や触媒担体に存在するルイス塩基性物質（たとえば水分）のモル数は、有機アルキルアルミニウムのアルミニウム原子のモル数1に対して、好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

ルイス塩基性物質（水分）量がこれら以上になると活性が低下したり、所定の重合活性を得るために用いられる有機アルミニウムの必要量が増大し、経済的優位性が失われる恐れがある。

本発明の第一の形態は、上記のように特定の遷移金属化合物と特定の有機アルミニウム化合物からなる重合触媒を用いて一種以上のオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。本明細書においてオレフィン重合体とは、1種類のオレフィンから得られるオレフィン重合体と2種類以上のオレフィンから得られるオレフィン共重合体の両方の概念を含むものである。

さらに、この本発明の第二の形態においては、従来助触媒として用いられている高価なメチルアルモキサン等のアルモキサンを触媒系に加えないことが特徴であり、このような特定の遷移金属化合物と特定の有機アルミニウム化合物から構成される本発明の重合触媒はオレフィンの（共）重合において著しく高い活性や高い分子量の共重合体を与える等の特徴を有する。

本発明の製造方法に用いられるオレフィンとしては、炭素数2～20の α -オレフィン、すなわちエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンや炭素数5～20の環状オレフィン、すなわちシクロペンテン、ノルボルネンやノルボルナジエン、炭素数8～20の芳香族ビニル化合物、すなわちスチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、

m-tert-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン、 α -メチルスチレン等が適当である。またこれらのオレフィンを2種以上用いてもよい。オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

また、必要に応じて分子内に複数の炭素二重結合を有する炭素数4~30までのジエン、ポリエンの一つ以上を共重合させることも可能である。このようなジエン、ポリエンの例としては、エチリデンノルボルネン、ビニルシクロヘキセンの各種異性体、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、オルト、メタ、パラの各種ジビニルベンゼン等があげられる。ジビニルベンゼンは各種異性体の混合物を用いてもよい。このようなジエン、ポリエンの含量は、通常全体の0.001モル%以上3モル%以下、好ましくは0.01モル%以上0.5モル%以下である。

さらに本発明では、必要に応じて炭素数2~20の含酸素または含窒素モノマーを共重合させることができる。このような含酸素または含窒素モノマーとしては、アクリルアミド、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル等が挙げられる。これらの含酸素または含窒素モノマーは、公知文献にあるように有機アルミニウム化合物で極性基を保護して用いても良い。このような含酸素または含窒素モノマーの含量は、特には限定されないが、通常全体の0.001モル%以上20モル%以下、好ましくは0.01モル%以上5モル%以下である。

本発明の製造方法では、エチレン、プロピレン等のオレフィン重合または共重合に対し、従来にない極めて高い重合活性を示すことができる。また、得られる重合体、共重合体は実用上十分な分子量を有することができる。

なお、本明細書において、オレフィン重合体が共重合体である場合の共重合体のコモノマー含量とは、共重合体に含まれるコモノマー由来のユニットの含量を示し、コモノマーとは主成分以外の共重合モノマー成分を表す。

本発明の共重合体を製造するにあたっては、上記のオレフィン類、金属錯体である遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物を接触させるが、接触の順番、接触方法は任意の公知の方法を用いることができる。

以上の重合あるいは共重合の方法としては溶媒を用いずに液状モノマー中で重合させる方法、あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロ置換ベンゼン、クロロ置換トルエン、塩化メチレン、クロロホルム等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素またはハロゲン化炭化水素の単独または混合溶媒を用いる方法がある。好ましくは混合アルカン系溶媒やシクロヘキサンやトルエン、エチルベンゼンを用いる。重合形態は溶液重合、スラリー重合いずれでもよい。また、必要に応じ、バッチ重合、連続重合、予備重合、多段式重合等の公知の方法を用いることが出来る。

リニアやループの単数、連結された複数のパイプ重合を用いることも可能である。この場合、パイプ状の重合缶には、動的、あるいは静的な混合機や除熱を兼ねた静的混合機等の公知の各種混合機、除熱用の細管を備えた冷却器等の公知の各種冷却器を有しても良い。また、バッチタイプの予備重合缶を有していても良い。

さらには気相重合等の方法を用いることができる。気相重合は、特にエチレン、プロピレン等の炭素数6以下の α -オレフィンの単独重合体またはこれらの共重合体を製造する場合において、経済的であり好ましい。気相重合においては遷移金属化合物及び必要に応じて有機アルミニウム化合物を公知の任意の担体に担持してもよい。

重合温度は、 -70°C から 300°C の範囲で行うことが可能であるが、一般的には 70°C から 200°C が適当である。 70°C より低い重合温度では十分な重合活性が得られず工業的に不利であり、 200°C を超えると金属錯体の分解が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、 80°C ～ 180°C 、特に好ましくは 90°C ～ 150°C である。

この時の重合活性は、 100×10^6 ($\text{g/mol-Zr} \cdot \text{h}$) 以上、好ましくは 1000×10^6 ($\text{g/mol-Zr} \cdot \text{h}$) 以上である。

重合時の圧力は、大気圧～ 1000 気圧が適当であり、好ましくは $10 \sim 300$ 気圧、特に工業的に特に好ましくは、 $10 \sim 100$ 気圧である。

遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物は、重合槽外で混合、調製しても、重合時に槽内で混合してもよい。

以下に、本発明の方法で得られるオレフィン重合体について説明する。

本発明の方法で得られるオレフィン重合体は、炭素数 2 ～ 20 の α -オレフィンモノマー、炭素数 5 ～ 20 の環状オレフィンモノマー、または炭素数 8 ～ 20 の芳香族ビニル化合物からなる単独重合体及びこれらモノマーから選ばれる複数のモノマーからなる共重合体である。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体等のエチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-ノルボルネン共重合体等のエチレン-環状オレフィン共重合体、エチレン-スチレン共重合体、エチレン-スチレン-ブテン共重合体等のエチレン-芳香族ビニル化合物共重合体である。また、アタクティックの重合体であっても、アイソタクティック、シンジオタクティック、ヘミアイソタクティックいずれの立体規則性を有する重合体であっても良い。

また、上記のジエン、ポリエンを共重合させてもよく、このような例としては、例えばエチレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体、エチレン-1-オクテン-ジビニルベンゼン共重合体、エチレン-スチレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、エチレン-1-ブテン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、エチレン-1-オクテン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体があげられる。このようなジエン、ポリエンを含む芳香族ビニル化合物-オレフィン共重合体は、WO 00/37517 号公報、WO 01/19881 号公報記載のクロス共重合体に好適に用いることができる。

本発明の方法で得られるオレフィン重合体の分子量は、重量平均分子量 (M_w) で 500 以上 100 万以下、重合体の力学物性や加工性を考慮すると、3 万以上 50 万以下である。また、分子量分布 (M_w/M_n) は、1.2 以上 10 以下、好ましくは 1.2 以上 6 以下、最も好ましくは 1.5 以上 4 以下である。ここでの重量平均分子量は GPC で標準ポリスチレンを用いて求めたポリスチレン換算

分子量をいう。以下の説明でも同様である。

エチレンを主として含むオレフィン共重合体の場合、通常その密度は、 0.97 以下 0.80 g/cm^3 以上の値を示す。また、DSCによる融点は 70°C 以上 140°C 以下、好ましくは 90°C 以上 135°C 以下の値をとることができる。

また、オレフィン重合体は、長鎖分岐構造を実質的に含まない、すなわちポリマーの 1000 個の炭素原子中、分岐炭素 0.1 個未満の重合体であっても、長鎖分岐構造を有する、すなわちポリマーの 1000 個の炭素原子のうち分岐炭素 0.1 個以上の重合体であっても、重合条件、重合方法、重合触媒を適宜変更することで製造することができる。

このようなポリマーの長鎖分岐構造は、たとえばポリマーの分子量分布 (M_w/M_n) と、荷重を 10 kg と 2 kg に変えて測定したメルトフローレートの比 (I_{10}/I_2) との関係から確認することができる。また、 ^{13}C -NMRスペクトルによっても分岐構造やその含まれる割合を確認することができる。

特に本発明の製造方法では、好ましくはYが上記置換硼素基である遷移金属化合物を用い、適当な重合条件を採用することで、多くの長鎖分岐構造を有するポリマーを製造することができる。

この長鎖分岐構造は高い I_{10}/I_2 により確認することができる。具体的には、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により求められる分子量分布 (M_w/M_n) と I_{10}/I_2 の関係が以下の式を満足するポリマーが得られる。

$$30 \geq MFI \geq 1.25m + 6.25,$$

$$10 \geq m \geq 2.$$

MFI : 荷重 10 kg と 2 kg のMFRの比 (I_{10}/I_2)

m : GPCによる分子量分布 (M_w/M_n)

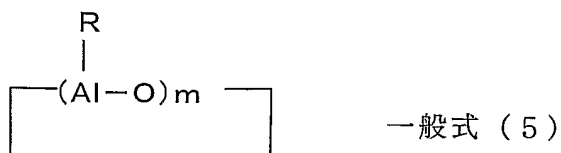
本発明の製造方法を用いることにより、ジエンやポリエンを用いることなしに、オレフィンモノマー、たとえば炭素数 $2 \sim 20$ の α -オレフィンモノマー、炭素数 $5 \sim 20$ の環状オレフィンモノマー、または炭素数 $8 \sim 20$ の芳香族ビニル化合物の単数、または複数を原料として、上記の関係を満足する多くの長鎖分岐構造を有するポリマーを製造することができる。得られる。好ましくは炭素数 $2 \sim 20$ の α -オレフィンモノマー、最も好ましくはエチレンが原料として用いられる。

また、本発明の方法で得られるオレフィン重合体の概念には、上記重量平均分子重より低いオリゴマーやオレフィンの2量体、3量体、4量体等の多量体も含まれる。本発明の製造方法においては、用いられる遷移金属化合物や有機アルミニウム化合物を選択することによって、または反応温度（重合温度）を上げることによって、あるいは水素等の公知の連鎖移動剤を用いることによってこのようなオリゴマーや2量体等の多量体をも、高価な助触媒を用いることなく得ることができる。このようなオリゴマーは、樹脂の添加剤や改質剤として有用であり、不飽和結合を有する2量体、3量体等の多量体は、ポリオレフィンのモノマーとして有用である。

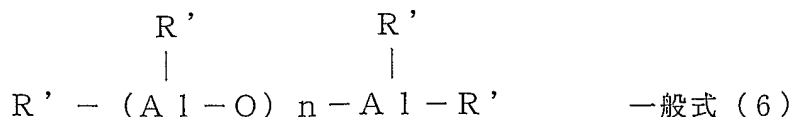
以下に、本発明の第三の形態について説明する。本発明の第三の形態は、前記一般式（1）で示される特定の遷移金属化合物と前記一般式（2）で示される特定の有機アルミニウム化合物からなる重合触媒に、限定された量のアルモキサンを添加してなる重合触媒を用いて、一種以上のオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。限定された量のアルモキサンを添加することで、触媒コストの上昇を一定以下に抑えながらさらに重合活性を向上させたり、触媒毒に対する触媒の耐久性を向上させることができる。

本製造方法で用いるアルモキサンとしては、従来遷移金属化合物と組み合わせて用いられている公知のものを使用することができる。

更に下記的一般式（5）、（6）で示されるアルミノキサン（またはアルモキサンと記す）が好ましい。



式中、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または水素、mは2～100の整数である。それぞれのRは互いに同一でも異なっても良い。



式中、R'は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または水素、nは2～100の整数である。それぞれのR'は互いに同一でも異なっても良い。

特に好ましくは、メチルアルモキサンやトリイソブチルアルモキサンやトリイソブチル基で修飾されたメチルアルモキサンである。

これらアルモキサン類の使用量は、用いられる有機アルミニウム化合物量に対して限定される。それにより、従来よりも助触媒類を含むトータル触媒コストを低減できる特徴がある。すなわち、用いられるアルモキサン類由来のアルミニウムモル数が、用いられる有機アルミニウム化合物由来のアルミニウムモル数に対し80%以下、好ましくは50%以下、最も好ましくは20%以下である。これ以上アルモキサンを加えると、触媒コストが上昇し、本発明のメリットを発現できない。

実施例

以下に実施例を挙げ、本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

各実施例、比較例で得られた共重合体の分析は以下の手段によって実施した。13C-NMRスペクトルは、日本電子社製α-500を使用し、重クロロホルム溶媒または重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン溶媒を用い、TMSを基準として測定した。ここでいうTMSを基準とした測定は以下のような測定である。先ずTMSを基準として重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線13C-NMRピークの中心ピークのシフト値を決めた。重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークのシフト値は73.89 ppmであった。次いで共重合体を重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解して13C-NMRを測定し、各ピークシフト値を、重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークが73.89 ppmとして算出した。測定は、これら溶媒に対し、ポリマーを3重量/体積%溶解して行った。

共重合体中のモノマー含量の決定は、1H-NMRで行い、機器は日本電子社製α-500及びBRUCKER社製AC-250を用いた。重クロロホルム溶媒または、重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用いTMSを基準として

測定した。

重合体、共重合体の分子量は、測定はオルトジクロロベンゼンを溶媒として、東ソー製HLC-8121装置を用い、145℃で測定した。

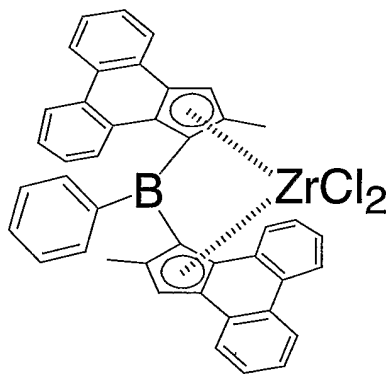
DSC測定は、セイコー電子社製DSC200を用い、N₂気流下昇温速度10℃/分で行った。サンプル10mgを用い、昇温速度20℃/分で240℃まで加熱し(1st run)、液体窒素で-100℃以下まで急冷し(以上前処理)、次に-100℃より10℃/分で昇温し240℃までDSC測定を行い(2nd run)、融点、結晶融解熱及びガラス転移点を求めた。

MFRは、JIS K7210に従って測定した。測定温度は200℃、荷重は2kgで測定した。

参考例1

<錯体合成>

rac-フェニルボランジイルビス{1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)}ジルコニウムジクロライド、別名rac-フェニルボリルビス{1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)}ジルコニウムジクロライドは以下の方法により合成した。



1H-2メチル-シクロペンタ[1]フェナンスレンは、Organometallics, 16, 3413 (1997)等の公知の方法で合成した。

rac-フェニルボランジイルビス{1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)}ジルコニウムジクロライドは、以下のように合成した。

<配位子合成>

配位子は、米国特許5962718号公報に記載してあるrac-フェニルボ

ランジイルビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成法を参考に、但し用いるインデンを1H-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスレン)に変更して合成した。

すなわち、アルゴン気流下、1H-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスレン) 5.0 g (21.7 mmol) のジエチルエーテル溶液 50 ml を 0℃ に冷却後、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(ブチルリチウムとして 21.7 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。−75℃ に冷却した PhBCl_2 (10.8 mmol) のジエチルエーテル溶液 50 ml に、1H-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスレン) のリチウム塩のジエチルエーテル溶液を滴下し、徐々に室温に戻しながら一晩攪拌した。上澄みを除き、残った固体を乾燥し、配位子フェニルボランジイルビス {1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスレン)} を 6.45 g (粗収率 109%、塩および不純物を含む) 得た。

<Zr 錯体合成>

アルゴン雰囲気下、 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 、1.54 g (5.77 mmol) のトルエン溶液 (40 ml) に配位子 3.08 g、(5.65 mmol) のトルエン溶液 (40 ml) を加え、4 時間還流攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、トルエン (80 ml)、トリメチルシリルクロライド (92.3 mmol) を加え、一晩攪拌した。溶媒を減圧留去後、ペンタン洗浄、塩化メチレン抽出を行い、濾液を濃縮、析出した結晶を濾集した。結晶をジエチルエーテルで洗浄し、不純物を除いた後に、結晶に付着したジエチルエーテルを 70℃~120℃ で減圧乾燥して除いた。再度結晶を塩化メチレンで抽出し、濾過を行い、濾液を濃縮し析出した結晶を濾集した。rac-フェニルボランジイルビス {1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)} ジルコニウムジクロライド 0.2 g の鮮やかな黄色結晶を得た。

得られた錯体は、TMS を基準として測定した $^1\text{H-NMR}$ において以下の位置にピークを示した。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) δ 1.71 ppm (メチル基 s、6H)、7.26 (d、2H)、7.12~8.79 ppm (多数のピーク、21H)。

また、ジエチルエーテルやルイス塩基等のピークは観測されなかった。すなわ

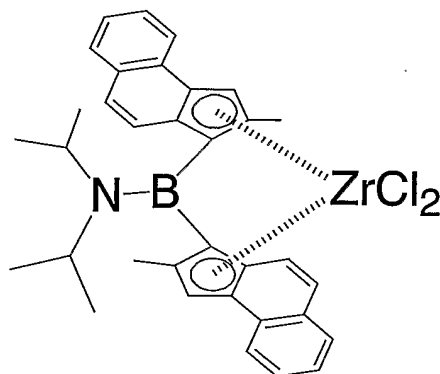
ち、硼素原子にはこのような化合物が配位していないことが示される。

さらに、配位子のメチル基および配位子のシクロペンタジエニル環のプロトンピークが等価である（それぞれシングレットの6H、ダブレットの2Hとして観察された）ことから、配位子の硼素の3本の結合は平面上にあること、硼素のフェニル置換基に対し、2個の2-メチルーシクロペンタ[1]フェナンスリル基は等しい位置関係にあることが示される。

参考例 2

<錯体合成>

ジイソプロピルアミノボランジイルビス（2-メチルー4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド（別名ジイソプロピルアミドボランビス（2-メチルー4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド）は、以下のようにして合成した。



2-メチルー4,5-ベンゾインデン{1-H、または3-H・2-メチルベンゾ(e)インデン}は、公知の方法で合成した。

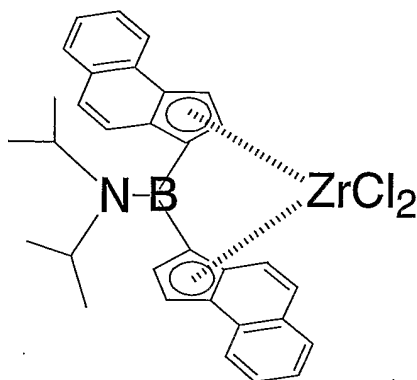
Organometallics 1999, 18, 2288に記載してあるrac-ジイソプロピルアミノボランジイルビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロライドの合成法を参考に、但し用いるインデンを2-メチルー4,5-ベンゾインデンに変更して合成した。

得られた錯体は、黄色結晶であり、CDCl₃を溶媒とし、TMSを基準として測定した¹H-NMRにおいて以下の位置にピークを示した。δ 1.56 ppm (d, 6H)、1.58 ppm (d, 6H)、2.28 ppm (s, 6H)、4.33 ppm (Hept, 2H)、7.17~7.98（多数のピーク、14H）

参考例 3

＜錯体合成＞

rac-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(別名 *rac*-ジイソプロピルアミドボランビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド)は以下の方法により合成した。



4,5-ベンゾインデンは、公知の方法で合成した。

rac-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドは、Organometallics 1999, 18, 2288に記載してある *rac*-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成法を参考に、但し用いるインデンを4,5-ベンゾインデンに変更して合成した。

得られた錯体は、CDCl₃を溶媒とし、TMSを基準として測定した¹H-NMRにおいて以下の位置にピークを示した。 δ 1.50 ppm (d, 6H)、1.56 ppm (d, 6H)、4.23 (Hept, 2H)、5.89 (d, 2H) 6.99~8.04 (多数のピーク、14H)

実施例1＜エチレン重合＞

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。トルエン(純正化学製特級)4800mlを仕込み、内温70℃に加熱攪拌した。モレキュラーシーブ3Aカラムを通して脱水した窒素を約200Lバブリングすることでオートクレーブ内やトルエン中の水分を除去した。その後トリイソブチルアルミニウム(関東化学社製、*n*-ヘキサン溶液)8.4mm

olを加えた。ただちに内温を90℃に加熱し、エチレンを導入し、圧力1.1 MPa (10 Kg/cm² G) で安定した後に、オートクレーブ上に設置した触媒タンクから、rac-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを0.3 μmol、トリイソブチルアルミニウム0.84 mmolを溶かしたトルエン溶液約50 mlをオートクレーブに加えた。重合中は急激な発熱により内温は一時119℃まで上昇した。またエチレン圧力は急激な重合により一時0.85 MPaまで低下した。重合時間5分で重合を終了したが、エチレンの導入速度(マスフローコントローラーにて重合中、エチレン導入速度及び導入量をモニターしている)から、重合は失活することなく進行中であつた。得られた重合液を激しく攪拌した過剰のメタノール中に少量ずつ投入し生成したポリマーを析出させた。真空下、80℃で重量変化が認められなくなるまで乾燥したところ、215 gのポリエチレンが得られた。

実施例2～4

表1に示す条件下、用いられる遷移金属化合物を変更し、実施例1と同様に重合、後処理を行った。

実施例5

容量10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。トルエン(純正化学製特級)4700 ml、1-オクテン100 mlを仕込み、内温70℃に加熱攪拌した。モレキュラーシーブ3Aカラムを通して脱水した窒素を約200 Lバブリングすることでオートクレーブ内やトルエン中の水分を除去した。その後トリイソブチルアルミニウム(関東化学社製、n-ヘキサン溶液)8.4 mmolを加えた。ただちに内温を90℃に加熱し、エチレンを導入し、圧力1.1 MPa (10 Kg/cm² G) で安定した後に、オートクレーブ上に設置した触媒タンクから、rac-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを1.0 μmol、トリイソブチルアルミニウム0.84 mmolを溶かしたトルエン溶液約50 mlをオートクレーブに加えた。重合中は急激な発熱により内温は一時122℃まで上昇した。またエチレン圧力は急激な重合により

一時 1.03 MPa まで低下した。重合時間 8 分で重合を終了したが、エチレンの導入速度から、重合は失活することなく進行中であった。得られた重合液を激しく攪拌した過剰のメタノール中に少量ずつ投入し生成したポリマーを析出させた。真空下、80℃で重量変化が認められなくなるまで乾燥したところ、237g のエチレン-オクテン共重合体を得られた。

実施例 6

上記と同様に表 2 に示した条件で重合を行い、表 4 のエチレン-オクテン共重合体を得た。

実施例 7～9

表 5 に示す条件下、触媒として *rac*-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、用いるオクテン量を変えて、実施例 5 と同様に重合を実施した。ただし、用いる 1-オクテンは、酸性活性酸化アルミニウム(MERCK 社製)カラムを通して精製してから用いた。

実施例 10

表 5 に示す条件下、触媒として *rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、エチレン重合を実施した。

用いられた遷移金属化合物は以下の通りである。

A: *rac*-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

B: *rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

C: *rac*-フェニルボランジイルビス{1-(2-メチル-シクロペンタ[1]フェナンスリル)}ジルコニウムジクロライド、

D: *rac*-ジイソプロピルアミノボランジイルビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド。

遷移金属化合物 B は、公知の方法に従って合成した。

重合液の水分量

各実施例の重合試験において、トリイソブチルアルミニウム添加前にオートクレープ内の溶液を一部サンプリングし、カールフィッシャー法により、含まれる水分量を定量した。その結果、実施例 1 では 13 p p m、実施例 7 では 6 p p m、実施例 2 から 4、8 から 10 までは約 6 から 18 p p m であった。

表 1、表 2、表 5 にポリマー収量、モノマー含量を、表 3、表 4、表 6 に得られたポリマーの分析値を示す。

表 1

実施例	触媒	触媒量 (μ mol)	TIBA (mmol)	溶媒量 (ml)	エチレン圧 (MPa)	重合温度 ($^{\circ}$ C)	重合時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mol-Zr $\cdot$ h)/10 ⁶
実施例1	A	0.3	8.4	4800	1.1-0.85	90-119	5	215	8600
実施例2	B	2.1	8.4	4800	1.1-0.80	90-115	5	222	1269
実施例3	C	1	8.4	4800	1.1-0.97	90-114	5	214	2568
実施例4	D	1	8.4	4800	1.1-0.91	90-111	5	208	2496

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

表 2

実施例	触媒	触媒量 (μ mol)	TIBA (mmol)	溶媒量 (ml)	1-オクテン (ml)	エチレン圧 (MPa)	重合温度 ($^{\circ}$ C)	重合時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mol-Zr $\cdot$ h)/10 ⁶
実施例5	A	1	8.4	4700	100	1.1-1.03	90-122	8	237	1778
実施例6	B	1	8.4	4700	100	1.1-1.03	90-116	5	203	2436

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

表 3

実施例	Mw/10 ⁴	Mw/Mn	融点 ℃	MFR (200℃、荷重2kg) g/10min
実施例1	24.8	3.3	139.5	0.03
実施例2	37.2	3.4	141	0.01
実施例3	16.7	3.6	135.3	0.36
実施例4	12.4	2.9	134.2	7.53

表 4

実施例	Mw/10 ⁴	Mw/Mn	融点 (℃)	1-オクテン含量 (mol%)	MFR (200℃、荷重2kg) g/10min
実施例5	21.6	3.4	119.8	1.4	0.34
実施例6	32.3	2.9	120.9	1.1	0.12

表 5

実施例	触媒	触媒量 (μ mol)	TIBA (mmol)	溶媒量 (ml)	1-オクテン (ml)	エチレン圧 (MPa)	重合温度 ($^{\circ}$ C)	重合時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mol-Zr $\cdot$ h)/10 ⁶
実施例7	A	0.4	4.2	4700	100	1.1	95-119	5	200	6000
実施例8	A	0.3	8.4	4400	400	1.1	86-97	10	197	3940
実施例9	A	0.3	8.4	4000	800	1.1	89-97	30	210	1400
実施例10	B	0.3	8.4	4800	0	1.1	90-97	10	107	2140

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

表 6

実施例	Mw/10 ⁴	Mw/Mn	融点 ($^{\circ}$ C)	1-オクテン含量 (mol%)	MFR (200 $^{\circ}$ C、荷重2kg) g/10min
実施例7	20.6	3.3	121.8	1.2	0.56
実施例8	20.5	4.0	93.6	4.3	0.82
実施例9	17.7	3.7	66.7	9.1	2.3
実施例10	32.2	3.2	140	0	—

実施例 3 で得られた共重合体について、J I S K 7 2 1 0 に従い、測定温度は 2 0 0 ℃、荷重は 2 k g および 1 0 k g で M F R を測定したところ、それぞれ 0 . 3 6 g / 1 0 分と 6 . 7 g / 1 0 分であった。その結果、分子量分布 (M w / M n) が 3 . 6 の同共重合体の荷重 1 0 k g と 2 k g の M F R の比 (I₁₀ / I₂) は 1 8 . 6 であった。この値は以下の式を満足する。

$$30 \geq MFI \geq 1.25m + 6.25,$$

$$10 \geq m \geq 2.$$

M F I : 荷重 1 0 k g と 2 k g の M F R の比 (I₁₀ / I₂)

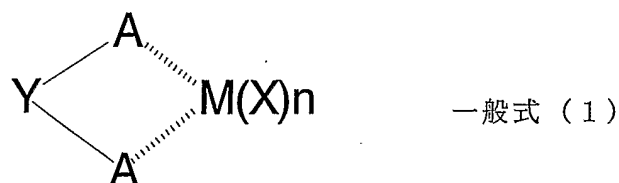
m : G P C による分子量分布 (M w / M n)

産業上の利用可能性

本発明の製造方法では、高価なアルミノキサンや硼素化合物を用いず、きわめて高い活性でオレフィン重合体を製造することができるので工業的にきわめて価値が高い。

請求の範囲

1. 下記の一般式（1）で表される遷移金属化合物から選ばれる一つ以上の遷移金属化合物と、下記一般式（2）で示される有機アルミニウム化合物からなる重合触媒を用いて一種以上のオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。



式中Aはともに置換インデニル基であるか、あるいは、Aのうち的一方が置換インデニル基であり、他方は金属Mに直接結合するかまたは配位する窒素原子もしくは酸素原子と必要に応じて炭素数1～20の炭化水素基を有する基（この基は他に1～3個の硼素、珪素、燐、セレン、硫黄、塩素またはフッ素原子を含んでも良い）から選ばれる基である。Aがともに置換インデニル基である場合、2つのAは同一でも異なっても良い。

Yは、2つのAと結合を有し、他に置換基として水素あるいは炭素数1～20の炭化水素基を有する置換メチレン基、置換1, 2エタンジイル基、置換1, 3プロパンジイル基、置換珪素基、置換硼素基、置換ゲルミレン基、または置換アルミニウム基である。Yの置換基は、1～5個の窒素、硼素、珪素、燐、セレン、酸素、硫黄、塩素、またはフッ素原子を含んでも良い。また環状構造を有していてもよい。

Xは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数3～20のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または水素もしくは炭素数1～22の炭化水素置換基を有するアミド基またはアミノ基である。nは0、1または2である。また、Xが複数である場合、複数のXは互いに結合を有していてもよい。

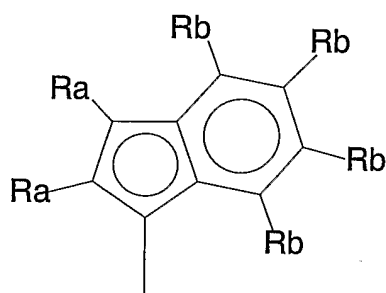
Mはジルコニウム、ハフニウムまたはチタンである。

A 1 (R) 3

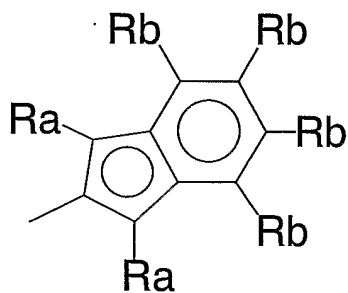
一般式 (2)

ここで、Rはそれぞれ独立に水素、炭素数2～20の炭化水素を表す。これらRのうち1個または2個はハロゲンでもよい。またRは環状構造を有していてもよい。これらRが炭化水素基である場合には1～5個までの窒素原子、珪素、リンまたはハロゲンを含んでいてもよい。式中複数のRは結合構造を有していてもよい。これらの有機アルミニウム化合物は、Rを介して複数のRが結合していてもよい。

2. 置換インデニル基が下記の一般式(3-1)または(3-2)で示される置換インデニル基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。



一般式 (3-1)



一般式 (3-2)

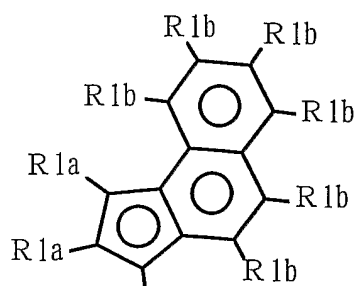
一般式(3-1)及び(3-2)において、Raはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、水酸基、アミン基または炭素数1～20の炭化水素基からなる置換基であり、炭化水素基には1から3個までのハロゲン原子、珪素原子、リン原子、酸素原子、硼素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子を含んでも良く、これらは、OSiR₃基、SiR₃基、NR₂基、OH基、SR基、SeR基、OR基またはPR₂基(このRはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)の構造を有していてもよい。

R bはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、水酸基、アミン基または炭素数1～20の炭化水素基からなる置換基であり、炭化水素基には1から3個のハロゲン原子、珪素原子、リン原子、酸素原子、硼素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子を含んでも良く、これらは、 OSiR_3 基、 SiR_3 基、 NR_2 基、 OH 基、 SR 基、 SeR 基、 OR 基または PR_2 基（このRはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す）の構造を有していても良い。また隣接するこれらの炭化水素からなる置換基は一体となって単数のあるいは複数の5～8員環の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

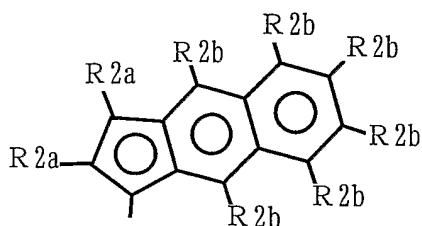
ただし、R aのうち少なくとも1つは水素ではないか、またはR bのうち少なくとも1つは水素ではない。

3. 一般式(1)において2つのAが一般式(3-1)または(3-2)で示される置換インデニル基であることを特徴とする請求項2記載のオレフィン重合体の製造方法。この場合、2つのAは同一でも異なっても良い。

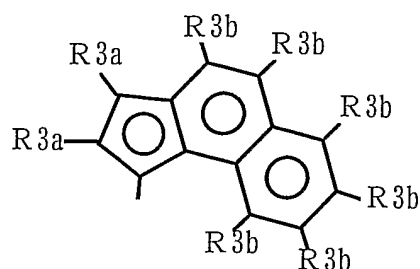
4. 一般式(1)において、少なくとも1つの、または2つのAが下記の一般式(4-1)～(4-3)で示されるいずれかの、置換基を有していても良いベンゾインデニル基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。この場合、2つのAは同一でも異なっても良い。



一般式(4-1)



一般式(4-2)



一般式 (4-3)

上記の一般式 (4-1) ~ (4-3) において、R 1 a、R 1 b、R 2 a、R 2 b、R 3 a 及び R 3 b はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、水酸基、アミン基または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基からなる置換基である。これら炭化水素基は、1 から 3 個までのハロゲン原子、珪素原子、磷原子、酸素原子、硼素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子を含んでも良く、これらは O S i R₃ 基、S i R₃ 基、N R₂ 基、O H 基、O R 基、S R 基、S e R 基または P R₂ 基 (R はいずれも炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す) の構造を有していても良い。これら R 1 a 同士、R 1 b 同士、R 2 a 同士、R 2 b 同士、R 3 a 同士または R 3 b 同士は互いに同一でも異なっても良い。また、隣接するこれら置換基は一体となって単数のあるいは複数の 5 ~ 8 員環の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

5. 一般式 (1) において Y が 2 つの A と結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を有する置換珪素基または置換硼素基である遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン重合体の製造方法。

但し、Y の置換基は、1 ~ 5 個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素、硫黄、塩素、またはフッ素原子を含んでも良い。また環状構造を有していてもよい。

6. 一般式 (1) において Y が 2 つの A と結合を有し、他に置換基として水素あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を有する置換硼素基である遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン重合体の製造方法。

但し、Y の置換基は、1 ~ 5 個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素、硫黄、塩素、またはフッ素原子を含んでも良い。また環状構造を有していてもよい。

7. 有機アルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン重合体の製造方法。

8. 有機アルミニウム化合物中のアルミニウム量が遷移金属化合物中の遷移金

属に対し、モル比で10～100000倍の範囲であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

9. 一般式(1)で示される遷移金属化合物と一般式(2)で示される有機アルミニウム化合物からなる重合触媒に、以下の条件を満たす限定された量のアルモキサンを添加してなる重合触媒を用いて、一種以上のオレフィンを重合することを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

用いられるアルモキサン類由来のアルミニウムモル数が、用いられる有機アルミニウム化合物由来のアルミニウムモル数に対し80%以下である。

10. 一般式(1)で示される遷移金属化合物と一般式(2)で示される有機アルミニウム化合物からなる重合触媒であって、アルモキサンを添加しない重合触媒を用いて一種以上のオレフィンを重合することを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

11. GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により求められる分子量分布(M_w/M_n)と荷重を10kgと2kgに変えて測定したメルトフローレートの比(I_{10}/I_2)の関係が以下の式を満足することを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

$$30 \geq MFI \geq 1.25m + 6.25,$$

$$10 \geq m \geq 2$$

MFI: 荷重10kgと2kgのMFRの比(I_{10}/I_2)

m: GPCによる分子量分布(M_w/M_n)

12. 重合液に含まれるルイス塩基性物質の量が30ppm以下であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/642, C08F10/00

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.Cl⁷ C08F4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

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	EP 381184 A2 (AUSIMONT S.r.l. et al.), 08 August, 1990 (08.08.90), Claims; page 1, lines 20 to 39	1-5, 7, 8, 10-12 6
Y	& JP 3-197513 A & US 5049535 A & AU 9048893 A & NO 9000434 A & PT 93024 A & CA 2008907 A & FI 9000466 A & HU 53133 A & ZA 9000640 A & BR 9000416 A & CN 1044821 A & IL 93203 A & DE 69004446 A & ES 2048871 A & RU 2031901 A & IT 1252442 B & CZ 9000429 A & PH 27779 A	
X	JP 7-62012 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Claims; Par. Nos. [0025], [0032] (Family: none)	1-5, 7, 8, 10-12 6

☒ 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 05 September, 2002 (05.09.02)	Date of mailing of the international search report 17 September, 2002 (17.09.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08023

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	EP 676471 A1 (BP Chemicals Ltd.), 11 October, 1995 (11.10.95), Claims; page 3, lines 20 to 30 & JP 8-48711 A & US 6258912 A & CA 2146205 A	1-5, 7, 8, 10-12 6
X Y	US 5985784 A (Andreas Winter et al.), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; tables 1, 3 & JP 6-122706 A & EP 553757 A1 & AU 9331996 A & CA 2088114 A & ZA 9300548 A & DE 59303908 A & ES 2093287 A & TW 304963 A & KR 268539 B1	9 6
Y	US 5962718 A (Manfred T. Reetz et al.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; examples & WO 97/15581 A1 & DE 19539650 A & EP 866795 A1	6
X	JP 2-22307 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 25 January, 1990 (25.01.90), Claims; page 1, lower right column, lines 6 to 8; page 4, upper right column, line 15 to page 5, upper left column, line 1; page 6, upper right column, lines 3 to 9 (Family: none)	9
X Y	JP 9-176219 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. Nos. [0009] to [0020], [0024] (Family: none)	1-5, 8, 10-12 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/642, C08F 10/00

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. Cl⁷, C08F 4/60-4/70

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

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 381184 A2 (AUSIMONT S.r.l. ら), 1990. 08. 08, 特許請求の範囲, 1頁20-39行	1-5, 7, 8, 10-12
Y	&JP 3-197513 A &US 5049535 A &AU 9048893 A &NO 9000434 A &PT 93024 A &CA 2008907 A &FI 9000466 A &HU 53133 A &ZA 9000640 A &BR 9000416 A &CN 1044821 A &IL 93203 A &DE 69004446 A &ES 2048871 A &RU 2031901 A &IT 1252442 B &CZ 9000429 A &PH 27779 A	6

☒ 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

05.09.02

国際調査報告の発送日

17.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

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	JP 7-62012 A (三井石油化学工業株式会社), 1995. 03. 07, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0032】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 10-12
Y		6
X	EP 676471 A1 (BP Chemicals Limited), 1995. 10. 11, 特許請求の範囲, 3頁20-30行 &JP 8-48711 A &US 6258912 A &CA 2146205 A	1-5, 7, 8, 10-12
Y		6
X	US 5985784 A (Andreas Winter ら), 1999. 11. 16, 特許請求の範囲, TABLE 1, 3	9
Y	&JP 6-122706 A &EP 553757 A1 &AU 9331996 A &CA 2088114 A &ZA 9300548 A &DE 59303908 A &ES 2093287 A &TW 304963 A &KR 268539 B1	6
Y	US 5962718 A (Manfred T. Reetz ら), 1999. 10. 05, 特許請求の範囲、実施例 &WO 97/15581 A1 &DE 19539650 A &EP 866795 A1	6
X	JP 2-22307 A (三井石油化学工業株式会社), 1990. 01. 25, 特許請求の範囲、1頁右下欄6-8行、4頁右上欄15行-5頁左上欄1行、6頁右上欄3-9行 (ファミリーなし)	9
X	JP 9-176219 A (住友化学工業株式会社), 1997. 07. 08, 特許請求の範囲, 【0009】 ~ 【0020】, 【0024】 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10-12
Y		6