

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003389 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020307

(22) 国際出願日: 2017年5月31日(31.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-129025 2016年6月29日(29.06.2016) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 喜来 直裕 (KIRAI, Naohiro); 〒4168533
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATALYST

(54) 発明の名称: 触媒の製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method for a catalyst, by which a catalyst that is a metallocene compound can be produced with high purity and high yield by using a ligand of a specific structure containing a fluorene skeleton. According to the present invention, a catalyst is produced by a method which comprises: a step (I) wherein a ligand of a specific structure containing a fluorene skeleton is reacted with a specific amount of an organic lithium compound of a specific structure; a step (II) wherein the product of step (I) is reacted with one or more compounds selected from the group consisting of Mg compounds of a predetermined structure, Zn compounds of a predetermined structure and Al compounds of a predetermined structure; and a step (III) wherein the product of step (II) is reacted with at least 1 molar equivalent, with respect to the ligand, of a Ti compound, a Zr compound or an Hf compound, said compound having a halogen atom or the like.

(57) 要約: フルオレン骨格を含む特定の構造の配位子を用いて、メタロセン化合物である触媒を、高純度且つ高収率で製造できる触媒の製造方法を提供すること。フルオレン骨格を含む特定の構造の配位子に対して、特定量且つ特定の構造の有機リチウム化合物を反応させる工程(I)と、工程(I)の生成物に、それぞれ所定の構造のMg化合物、Zn化合物、及びAl化合物からなる群より選択される1種以上を反応させる工程(II)と、工程(II)の生成物に、ハロゲン原子等を有するTi化合物、Zr化合物、又はHf化合物を、配位子に対して1モル当量以上反応させる工程(III)と、を含む方法により触媒を製造する。

WO 2018/003389 A1

明 細 書

発明の名称： 触媒の製造方法

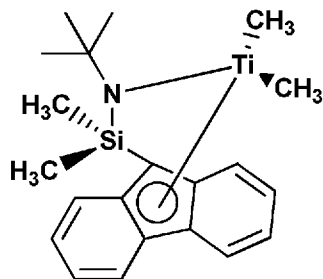
技術分野

[0001] 本発明は、触媒の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、種々の配位子を金属に配位させた所謂メタロセン触媒が、不飽和二重結合を有する単量体化合物の重合用の触媒として広く使用されている。具体的には、例えば、 α -オレフィン-ノルボルネンの共重合を良好に進行させる触媒として、下記構造の触媒が知られている（非特許文献1を参照）。

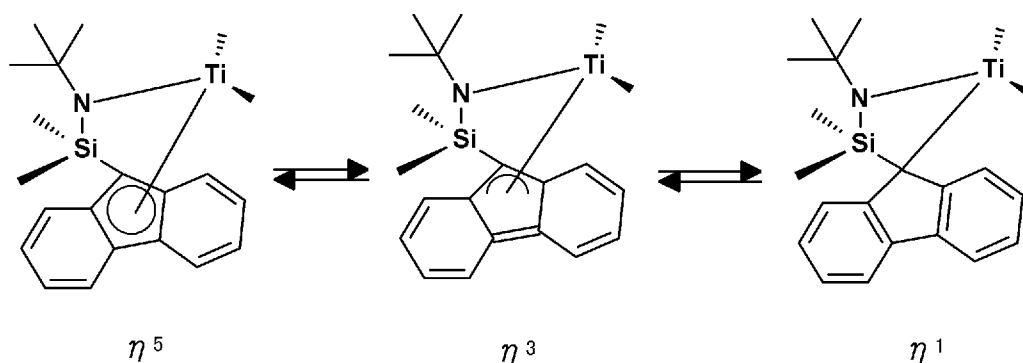
[化1]



[0003] なお、非特許文献1に記載される上記構造の触媒は、以下に示されるように、平衡によって、ハプト数が互いに異なり、Tiとフルオレン配位子との配位の形態が異なる、複数の錯体を含み得る。ここで、フルオレン配位子を用いる場合、ハプト数の範囲は1～5である。

以下では、ハプト数5 (η^5)である錯体と、ハプト数3 (η^3)である錯体と、ハプト数1 (η^1)である錯体との間での平衡を示している。

[化2]



[0004] 中心の金属原子のシグマリガンドがアルキル又はアリール基である際に、メタロセン触媒は、通常以下の工程：

1) 適切なりガンドを MX_4 [Xはハロゲン、通常 $TiCl_4$ 又は $ZrCl_4$]と反応させることによるメタロセンジハライド（通常メタロセンジクロライド）の製造、

2) アルキル化剤（例えばアルキルリチウム、ジアルキルマグネシウム又は相当するグリニャール試薬）で金属原子に結合したハロゲンを所望のアルキル又はアリール基で置換することによる、工程1) で得られたメタロセンジハライドの相当するジアルキル又はジアリール錯体への転化、からなる方法にしたがって得られる（特許文献1を参照）。

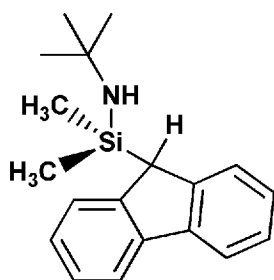
それにもかかわらず、上記のメタロセンは、特許文献1に開示されるような周知の方法論では簡便に合成できない。実際、従来技術の方法は、後で目的生成物に変換されるメタロセンジハライドの合成を常に含まれている。このため、従来技術の方法は、全体的な収率が不十分であり、少なくとも2つの方法工程を要する。

[0005] 非特許文献1に記載の上記構造の触媒を特許文献1の方法に従って製造する場合、下記構造のリガンド（配位子）に対して、メチルリチウム等のメチル化されたアルカリ金属化合物、又はメチルマグネシウムブロマイドのようなメチル基を有するグリニャール試薬を4モル当量以上反応させた後、かかる反応の生成物を引き続き $TiCl_4$ のような金属化合物と反応させる。特許

文献 1 には、下記構造のリガンドを含む一般式が記載されている。

なお、特許文献 1 において、メチルリチウムやメチルマグネシウムブロマイドの使用量の下限である 4 モル当量とは、下記構造のリガンドを用いて上記構造の触媒を製造する場合の化学量論的に必要な最少の量である。また、特許文献 1 において、触媒の製造は、ワンポットでの操作により実施される。

[化3]



先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2001-516367号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Living polymerization of olefins with ansa-dimethylsilylene (fluorenyl) (amido) dimethyltitanium-based catalysts Takeshi Shiono Polymer Journal, 2011, 43, p. 331-351

非特許文献2：Stereospecific polymerization of propylene with group 4 ansa-fluorenylamidodimethyl complexes Takeshi Shiono et al. Journal of Organometallic Chemistry, 2006, vol. 691, p. 193-201

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載の方法は、確かにメタロセン触媒を高収率で製造し得る方法である。しかし、非特許文献1に記載される上記構造の触媒や、当該触媒に類似する構造の触媒を製造する場合には、特許文献1に記載の方法では、必ずしも良好な収率で、高純度の触媒を製造することができない。

また、非特許文献2には、リガンドに対して5.3モル当量のメチルリチウムを反応させ、次いで $TiCl_4$ を反応させて、非特許文献1に記載される上記構造の触媒を製造する方法が記載されている。しかし、非特許文献2に記載される方法でも、高純度の触媒を高収率で製造することは困難である。なお、非特許文献2に記載の具体的な方法は、特許文献1に記載の方法に含まれる。

[0009] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、フルオレン骨格を含む特定の構造の配位子を用いて、メタロセン化合物である触媒を、高純度且つ高収率で製造できる触媒の製造方法を提供することを目的とする。

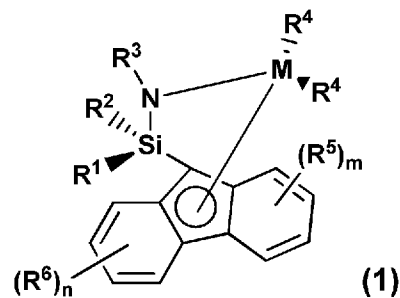
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、フルオレン骨格を含む特定の構造の配位子に対して、特定量且つ特定の構造の有機リチウム化合物を反応させる工程(Ⅰ)と、工程(Ⅰ)の生成物に、それぞれ所定の構造のMg化合物、Zn化合物、及びAl化合物からなる群より選択される1種以上を反応させる工程(ⅠⅠ)と、工程(ⅠⅠ)の生成物に、ハロゲン原子等を有するTi化合物、Zr化合物、又はHf化合物を、配位子に対して1モル当量以上反応させる工程(ⅠⅠⅠ)と、を含む方法により上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0011] (1) 下記式(1)：

[化4]

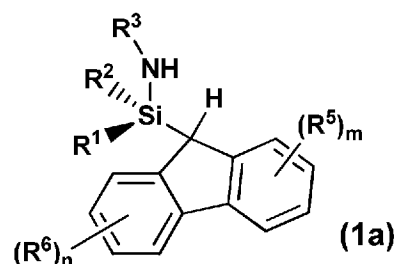


(式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれC-Si結合、O-Si結合、Si-Si結合、又はN-Si結合によりケイ素原子に結合し、 R^3 はC-N結合、O-N結合、Si-N結合、又はN-N結合により窒素原子に結合し、 R^4 はC-M結合により金属原子Mに結合し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基であり、 m 及び n は、それぞれ独立に0～4の整数であり、 R^5 及び R^6 がそれぞれ複数である場合、複数の R^5 及び R^6 は異なる基であってもよく、複数の R^5 のうちの2つの基、又は複数の R^6 のうちの2つの基が芳香環上の隣接する位置に結合する場合、当該2つの基が相互に結合して環を形成してもよく、Mは、Ti、Zr、又はHfである。)

で表される触媒の製造方法であって、

(I) 下記式(1a)：

[化5]



(式(1a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 m 、及び n について、前述の通

り。)

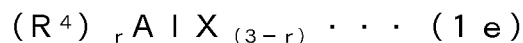
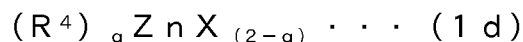
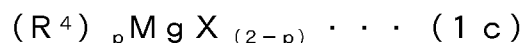
で表される配位子を、下記式 (1 b) :



(式 (1 b) 中、 R^7 は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $C-Li$ 結合によりリチウム原子に結合する。)

で表される有機リチウム化合物と反応させる工程と、

(11) 工程 (1) で得られる生成物を、下記式 (1 c) で表される化合物、下記式 (1 d) で表される化合物、及び下記式 (1 e) で表される化合物 :



(式 (1 c)、(1 d)、及び (1 e) 中、 R^4 は前述の通りであり、 X はハロゲン原子であり p は 1 又は 2 であり、 q は 1 又は 2 であり、 r は 1 ~ 3 の整数である。)

からなる群より選択される 1 種以上と反応させる工程と、

(111) 工程 (11) で得られる生成物を、配位子に対して 1 モル当量以上の下記式 (1 f) :



(式 (1 f) 中、 M は、前述の通りであり、 R^8 は、ハロゲン原子、又は $-O$ R^9 で表される基であり、 R^9 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^9 は $C-O$ 結合により酸素原子に結合する。)

で表される化合物と反応させる工程と、を含み、

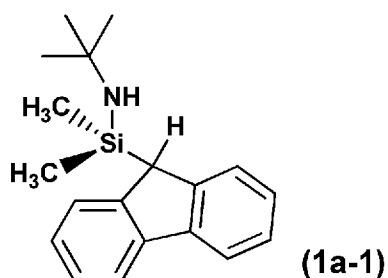
工程 (1) において、 R^4 と R^7 とが同一である場合には、有機リチウム化合物の使用量が配位子に対して 2.0 モル当量以上であり、

工程 (1) において、 R^4 と R^7 とが同一でない場合には、有機リチウム化合物の使用量が配位子に対して 1.8 モル当量以上 2.2 モル当量以下であり、

工程（１１）において、式（１ｃ）で表される化合物、式（１ｄ）で表される化合物、及び（１ｅ）で表される化合物からなる群より選択される化合物は、これらの化合物に含まれる基 R^4 のモル数が、配位子のモル数の２倍以上であるような量使用される、触媒の製造方法。

[0012] （２） 配位子が、下記式（１ａ－１）：

[化6]



で表される化合物である、（１）に記載の触媒の製造方法。

[0013] （３） 工程（１１）において、工程（１）で得られる生成物を、式（１ｃ）で表される化合物と反応させる、（１）又は（２）に記載の触媒の製造方法。

[0014] （４） 式（１ｆ）で表される化合物が $TiCl_4$ である、（１）～（３）のいずれか１つに記載の触媒の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、フルオレン骨格を含む特定の構造の配位子を用いて、メタロセン化合物である触媒を、高純度且つ高収率で製造できる触媒の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 《触媒の製造方法》

本発明にかかる触媒の製造方法では、以下に説明する式（１）で表される構造の触媒を製造する。

また、本発明にかかる触媒の製造方法は、

それぞれ後述する、式（１ａ）で表される配位子と、式（１ｂ）で表され

る有機リチウム化合物とを反応させる工程である工程（Ⅰ）と、

工程（Ⅰ）で得られる生成物を、それぞれ所定の構造のMg化合物、Zn化合物、及びAl化合物からなる群より選択される１種以上と反応させる工程である工程（ⅠⅠ）と、

工程（ⅠⅠ）で得られる生成物を、配位子に対して１モル当量以上の後述する式（１f）で表される金属化合物と反応させる工程である工程（ⅠⅠⅠ）とを含む。

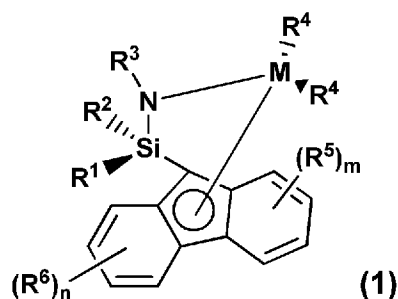
上記方法によれば、工程（Ⅰ）、工程（ⅠⅠ）で用いられる２種類の有機金属化合物を配位子に対して作用させて得られた化合物を、工程（ⅠⅠⅠ）において金属ハロゲン化物等と反応させることで、副反応を抑制し、その結果高純度の触媒を高収率で得ることができる。

以下、触媒と、工程（Ⅰ）、工程（ⅠⅠ）、及び工程（ⅠⅠⅠ）と、その他の工程とについて説明する。

[0017] <触媒>

まず、本発明の方法により製造される触媒について説明する。本発明の方法により製造されるのは、フルオレン骨格を有する配位子を含む下記式（１）で表される構造の触媒である。

[化7]



[0018] 式（１）中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基である。

R¹及びR²は、それぞれC-Si結合、O-Si結合、Si-Si結合、又はN-Si結合によりケイ素原子に結合する。

R^3 はC-N結合、O-N結合、Si-N結合、又はN-N結合により窒素原子に結合する。

R^4 はC-M結合により金属原子Mに結合する。

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基であり、m及びnは、それぞれ独立に0～4の整数である。

R^5 及び R^6 がそれぞれ複数である場合、複数の R^5 及び R^6 は異なる基であってもよい。

複数の R^5 のうちの2つの基、又は複数の R^6 のうちの2つの基が芳香環上の隣接する位置に結合する場合、当該2つの基が相互に結合して環を形成してもよい。

Mは、Ti、Zr、又はHfである。

[0019] なお、式(1)中の金属原子Mは、ハプト数1～5の範囲において、フルオレン骨格を有する配位子と、任意の配位形式をとることができる。

[0020] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基である。

炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の種類は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。ヘテロ原子の具体例としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0021] 炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の数は特に限定されない。

炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、炭素原子数と、ヘテロ原子数との合計は30以下が好ましく、25以下がより好ましく、20以下が特に好ましい。

炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の数は10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が特に好ましい。

[0022] 炭化水素基が含まれていてもよいヘテロ原子を含む結合としては、例えば、

—O—、—C(=O)—、—C(=O)—O—、—C(=O)—O—C(=O)—、—O—C(=O)—O—、—C(=O)—N<、>N—C(=O)—N<、—S—、—S(=O)—、—S(=O)₂—、—S—S—、—C(=O)—S—、—C(=S)—O—、—C(=S)—S—、—C(=S)—N<、—N=、—N<、—N=N—、=N—O—、=N—S—、=N—N<、=N—Se—、—S(=O)₂—N<、—C=N—O—、—P<、—P(=O)<、—Se—、—Se(=O)—、>Si<、及びシロキサン結合が挙げられる。

炭化水素基は、これらのヘテロ原子を含む結合を単独で含んでもよく、2種以上を組み合わせ含んでもよい。

[0023] R¹及びR²は、それぞれC—Si結合、O—Si結合、Si—Si結合、又はN—Si結合によりケイ素原子に結合する。

O—Si結合によりケイ素原子に結合するR¹及びR²の好適な例としては、—OR、及び—O—C(=O)—Rで表される基が挙げられる。

Si—Si結合によりケイ素原子に結合するR¹及びR²の好適な例としては、—SiR₃、—Si(OR)R₂、—Si(OR)₂R、及び—Si(OR)₃で表される基が挙げられる。

N—Si結合によりケイ素原子に結合するR¹及びR²の好適な例としては、—NHR、及び—NR₂で表される基が挙げられる。

ここで、上記のRはいずれも炭化水素基である。

[0024] R³は、C—N結合、O—N結合、Si—N結合、又はN—N結合により窒素原子に結合する。

O—N結合により窒素原子に結合するR³の好適な例としては、—OR、及び—O—C(=O)—Rで表される基が挙げられる。

Si—N結合により窒素原子に結合するR³の好適な例としては、—SiR₃、—Si(OR)R₂、—Si(OR)₂R、及び—Si(OR)₃で表される基が挙げられる。

N—N結合により窒素原子に結合するR³の好適な例としては、—NHR、

及び $-NR_2$ で表される基が挙げられる。

ここで、上記のRはいずれも炭化水素基である。

[0025] 配位子として使用する化合物の調製や入手が容易であることから、 R^1 と R^2 とは同一の基であるのが好ましい。

[0026] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としては、化学的な安定性に優れることから、ヘテロ原子を含まない炭化水素基が好ましい。

かかる炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、二重結合及び／又は三重結合を有してもよい直鎖状又は分岐鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、芳香族炭化水素基、及びアラルキル基が好ましい。

[0027] 直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、及び*n*-イコシル基が挙げられる。

[0028] 二重結合及び／又は三重結合を有してもよい直鎖状又は分岐鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基の好ましい例としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基の具体例として挙げた基において、1以上の単結合を二重結合及び／又は三重結合に置き換えた基が挙げられる。

より好ましくは、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ブテニル基、エテニル基、及びプロパルギル基が挙げられる。

[0029] シクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデ

シル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、及びシクロイコシル基が挙げられる。

[0030] シクロアルキルアルキル基の具体例としては、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチルメチル基、シクロオクチルメチル基、シクロノニルメチル基、シクロデシルメチル基、シクロウンデシルメチル基、シクロドデシルメチル基、シクロトリデシルメチル基、シクロテトラデシルメチル基、シクロペンタデシルメチル基、シクロヘキサデシルメチル基、シクロヘプタデシルメチル基、シクロオクタデシルメチル基、シクロノナデシルメチル基、2-シクロプロピルエチル基、2-シクロブチルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロヘプチルエチル基、2-シクロオクチルエチル基、2-シクロノニルエチル基、2-シクロデシルエチル基、2-シクロウンデシルエチル基、2-シクロドデシルエチル基、2-シクロトリデシルエチル基、2-シクロテトラデシルエチル基、2-シクロペンタデシルエチル基、2-シクロヘキサデシルエチル基、2-シクロヘプタデシルエチル基、2-シクロオクタデシルエチル基、3-シクロプロピルプロピル基、3-シクロブチルプロピル基、3-シクロペンチルプロピル基、3-シクロヘキシルプロピル基、3-シクロヘプチルプロピル基、3-シクロオクチルプロピル基、3-シクロノニルプロピル基、3-シクロデシルプロピル基、3-シクロウンデシルプロピル基、3-シクロドデシルプロピル基、3-シクロトリデシルプロピル基、3-シクロテトラデシルプロピル基、3-シクロペンタデシルプロピル基、3-シクロヘキサデシルプロピル基、3-シクロヘプタデシルプロピル基、4-シクロプロピルブチル基、4-シクロブチルブチル基、4-シクロペンチルブチル基、4-シクロヘキシルブチル基、4-シクロヘプチルブチル基、4-シクロオクチルブチル基、4-シクロノニルブチル基、4-シクロデシルブチル基、4-シクロドデシルブチル基、4-シクロトリデシルブチル基、4-シクロテトラデシル

ブチル基、4-シクロペンタデシルブチル基、及び4-シクロヘキサデシルブチル基が挙げられる。

[0031] 芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,5-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、*o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-イソプロピルフェニル基、*m*-イソプロピルフェニル基、*p*-イソプロピルフェニル基、*o*-*tert*-ブチルフェニル基、2,3-ジイソプロピルフェニル基、2,4-ジイソプロピルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、3,4-ジイソプロピルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、アントラセン-1-イル基、アントラセン-2-イル基、アントラセン-9-イル基、フェナントレン-1-イル基、フェナントレン-2-イル基、フェナントレン-3-イル基、フェナントレン-4-イル基、フェナントレン-9-イル基、ピレン-1-イル基、ピレン-2-イル基、ピレン-3-イル基、及びピレン-4-イル基が挙げられる。

[0032] アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、1-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニル-1-メチルエチル基、1-フェニル-1-メチルエチル基（クミル基）、4-フェニルブチル基、3-フェニルブチル基、2-フェニルブチル基、1-フェニルブチル基、3-フェニル-2-メチルプロピル基、3-フェニル-1-メチルプロピル基、2-フェニル-1

ーメチルプロピル基、2-メチル-1-フェニルプロピル基、2-フェニル-1, 1-ジメチルエチル基、2-フェニル-2, 2, -ジメチルエチル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基、2- α -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルエチル基、及び1- β -ナフチルエチル基が挙げられる。

[0033] 以上説明した基の中でも、 R^1 、及び R^2 としては、炭素原子数1～20のアルキル基及び炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基及び炭素原子数6～10の芳香族炭化水素基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基及びフェニル基がさらに好ましく、炭素原子数1～4のアルキル基が特に好ましい。

[0034] R^3 としては、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基、及び炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましい。

[0035] R^4 としては、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基、及び炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましい。

[0036] 式(1)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基であり、 m 及び n は、それぞれ独立に0～4の整数である。

R^5 及び R^6 がそれぞれ複数である場合、複数の R^5 及び R^6 は異なる基であってもよい。

[0037] 有機置換基としては、従来芳香環上に置換し得ることが知られている有機基であって、上記式(1)で表される触媒の生成反応を阻害しない基であれば特に限定されない。

かかる有機基としては、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であって、上記式(1)で表される触媒の生成反応を阻害しない基が挙げられる。

[0038] 炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の種類は本発明の目的を

阻害しない範囲で特に限定されない。ヘテロ原子の具体例としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0039] 炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の数は特に限定されない。

炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、炭素原子数と、ヘテロ原子数との合計は30以下が好ましく、25以下がより好ましく、20以下が特に好ましい。

炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の数は10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が特に好ましい。

炭化水素基が含んでいてもよいヘテロ原子を含む結合としては、 $R^1 \sim R^4$ について説明した結合が挙げられる。

[0040] 有機置換基としては、例えば、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数2～20の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、 α -ナフチルカルボニル基、 β -ナフチルカルボニル基、炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基、及び炭素原子数7～20のアラルキル基が挙げられる。

これらの有機置換基の中では、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、炭素原子数2～6の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、フェニル基、ベンジル基、及びフェネチル基が好ましい。

有機置換基の中では、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、及びフェニル基がより好ましい。

[0041] 無機置換基としては、従来芳香環上に置換し得ることが知られている無機

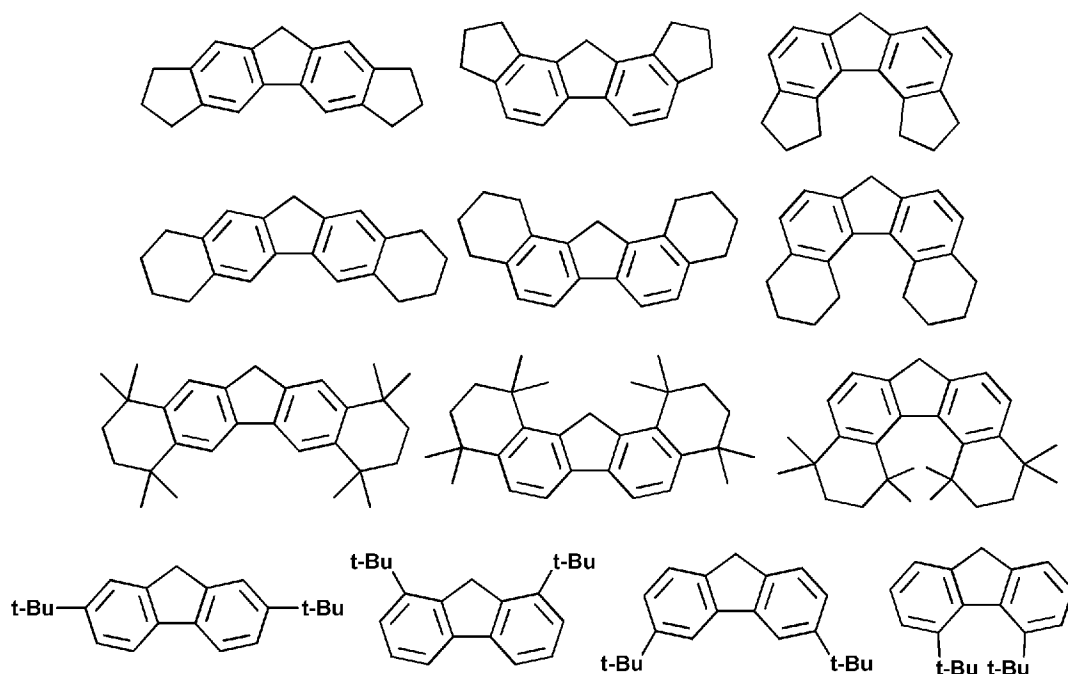
基であって、上記式（１）で表される触媒の生成反応を阻害しない基であれば特に限定されない。

無機基の具体例としては、ハロゲン原子、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。

[0042] 複数の R^5 のうちの２つの基、又は複数の R^6 のうちの２つの基が芳香環上の隣接する位置に結合する場合、当該２つの基が相互に結合して環を形成してもよい。かかる環は、式（１）中のフルオレン骨格に含まれる芳香環と縮合する、縮合環である。縮合環は、芳香環でもよく、脂肪族環でもよく、脂肪族環が好ましい。縮合環は、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等のヘテロ原子を環中に有していてもよい。

[0043] ２つの R^5 及び／又は２つの R^6 により形成された縮合環を備えるフルオレン骨格の具体例は、下式の骨格が挙げられる。

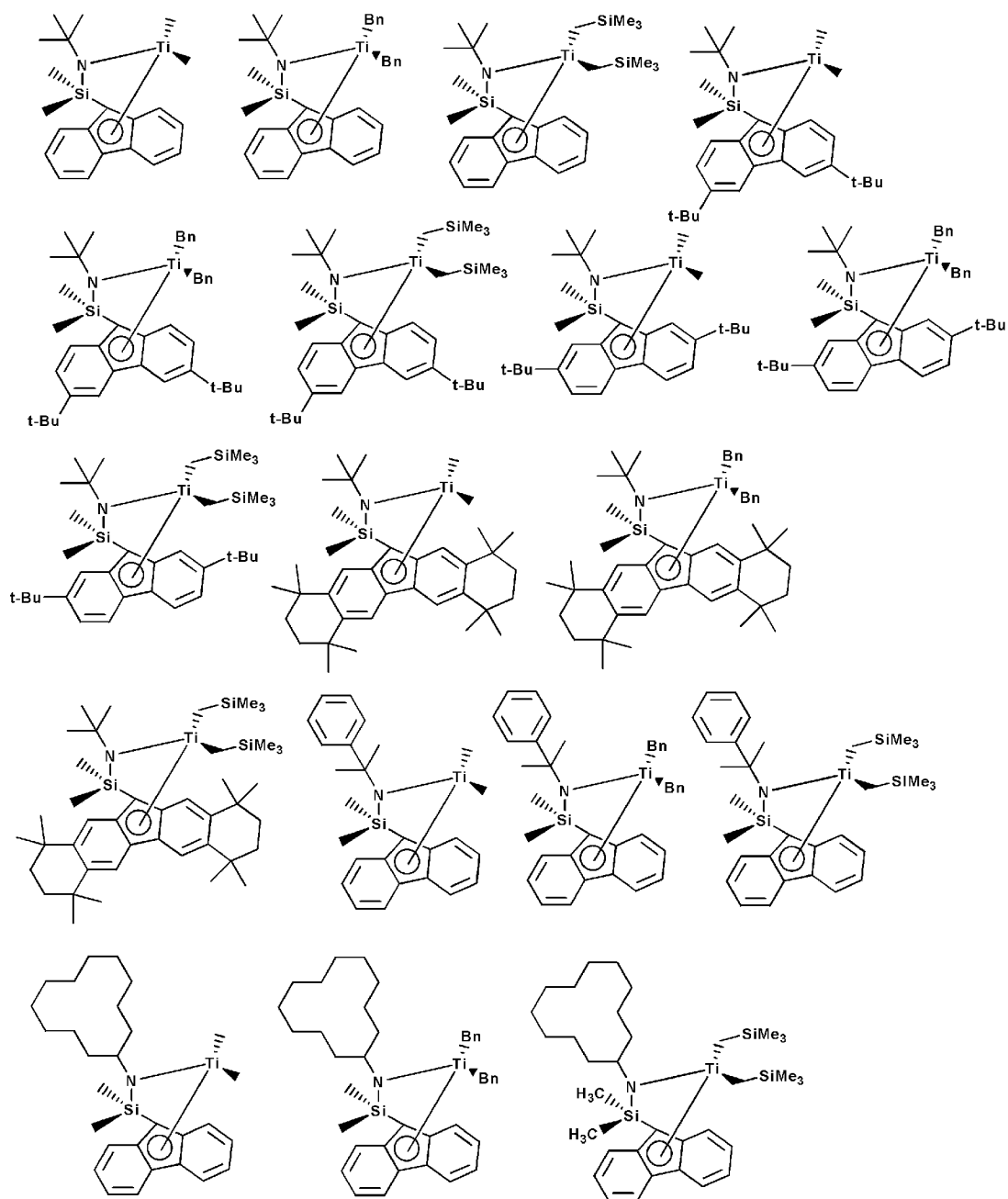
[化8]



[0044] 式（１）中、 M は、 Ti 、 Zr 、又は Hf であり、 Ti が好ましい。

[0045] 以上説明した式（１）で表される触媒の好適な例としては、以下の構造の触媒が挙げられる。

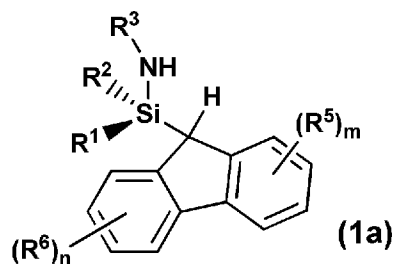
[化9]



[0046] <工程 (1)>

式 (1) で表される触媒を製造するために、まず工程 (1) において、下記式 (1 a) :

[化10]



(式(1a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 m 、及び n について、前述の通り。)

で表される配位子を、下記式(1b)：

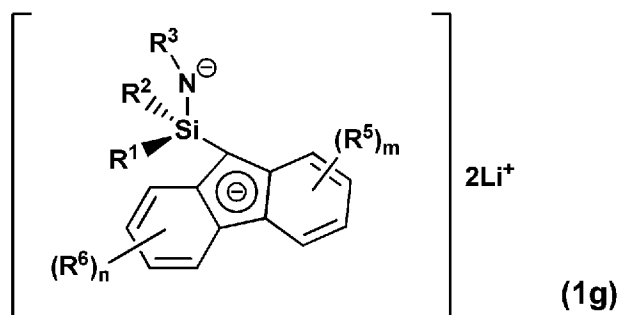


(式(1b)中、 R^7 は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $C-Li$ 結合によりリチウム原子に結合する。)

で表される化合物と反応させる。

[0047] 工程(1)において進行する反応により、下記式(1g)で表される中間体が生成する。

[化11]

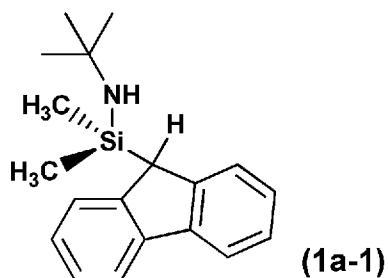


(式(1g)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 m 、及び n について、前述の通り。)

[0048] 式(1a)で表される配位子の構造は、製造すべき触媒の構造に応じて適宜選択される。式(1a)で表される配位子の中では、良好な反応性や、合成や入手が容易で安価である点等から、下記式(1a-1)で表される配位

子が好ましい。

[化12]



[0049] 工程（Ⅰ）では、後述する工程（ⅠⅠ）で使用される式（1 c）、式（1 d）又は式（1 e）で表される、Mg化合物、Zn化合物、又はAl化合物が有する基 R^4 が、有機リチウム化合物中の R^7 と同一である場合には、式（1 a）で表される配位子に対して、2.0モル当量以上の式（1 b）で表されるリチウム化合物を反応させる。

また、後述する工程（ⅠⅠ）で使用される式（1 c）、式（1 d）又は式（1 e）で表される、Mg化合物、Zn化合物、又はAl化合物が有する基 R^4 が、有機リチウム化合物中の R^7 と同一でない場合には、式（1 a）で表される配位子に対して1.8モル当量以上2.2モル当量以下の式（1 b）で表される有機リチウム化合物を反応させる。

かかる範囲の量の有機リチウム化合物を、式（1 a）で表される配位子に対して反応させることにより、最終的に、高純度の触媒を高収率で製造することができる。

[0050] 後述する工程（ⅠⅠ）で使用される式（1 c）、式（1 d）又は式（1 e）で表される、Mg化合物、Zn化合物、又はAl化合物が有する基 R^4 が、有機リチウム化合物中の R^7 と同一である場合には、工程（Ⅰ）での式（1 b）で表される化合物の使用量の下限は、例えば、2モル当量が好ましい。

後述する工程（ⅠⅠ）で使用される式（1 c）、式（1 d）又は式（1 e）で表される、Mg化合物、Zn化合物、又はAl化合物が有する基 R^4 が、有機リチウム化合物中の R^7 と同一でない場合には、工程（Ⅰ）での式（1 b

）で表される化合物の使用量は、1. 9モル当量以上2. 1モル当量以下がより好ましい。

[0051] 式(1b)で表される有機リチウム化合物について、 R^7 は、前述の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 と同様である。ただし、 R^7 は、C-Li結合によりリチウム原子に結合する。

R^7 としては、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基、及び炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましい。

[0052] 式(1b)で表される有機リチウム化合物の好適な具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、フェニルリチウム、*p*-トリルリチウム、*m*-トリルリチウム、*o*-トリルリチウム、ベンジルリチウム、ビニルリチウム、及びアリルリチウム等が挙げられる。

[0053] 工程(1)では、通常、溶媒が使用される。溶媒の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。典型的には、非プロトン性溶媒が使用される。

非プロトン性溶媒の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。非プロトン性溶媒は、極性溶媒であっても、非極性溶媒であってもよい。好ましい非プロトン性溶媒としては、エーテル系溶媒と、炭化水素系溶媒とが挙げられる。

非プロトン性溶媒の好適な具体例としては、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、及びジオキサン等のエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒が挙げられる。

特に好ましくは、ジエチルエーテルを含有する非プロトン性溶媒が使用される。

ジエチルエーテルは、ジエチルエーテル以外のエーテル系溶媒と組み合わせて用いられてもよく、脂肪族炭化水素溶媒と組み合わせて用いられてもよく、芳香族炭化水素溶媒と組み合わせて用いられてもよい。

また、所望する反応が良好に進行する限りにおいて、ジエチルエーテル以外の非プロトン性溶媒を用いるのも好ましい。

また、溶媒は、混合溶媒であってもよい。この場合、混合溶媒は、ジエチルエーテル以外のエーテル系溶媒と脂肪族炭化水素溶媒との組み合わせ、ジエチルエーテル以外のエーテル系溶媒と芳香族炭化水素溶媒との組み合わせ、及び脂肪族炭化水素溶媒と芳香族炭化水素溶媒との組み合わせのいずれであってもよい。

[0054] 溶媒の使用量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。溶媒の使用量は、典型的には、配位子のモル濃度が、 $0.001 \sim 2 \text{ mol/L}$ である量が好ましく、 $0.01 \sim 1 \text{ mol/L}$ である量がより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ である量が特に好ましい。

[0055] 式(1a)で表される配位子と、式(1b)で表される有機リチウム化合物を反応させる温度は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

典型的には、 $-78 \sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

反応温度は溶媒の沸点を超えてもよい。反応温度が溶媒の沸点を超える場合、密閉可能な耐圧容器を用いて反応を行えばよい。

[0056] 式(1a)で表される配位子と、式(1b)で表される有機リチウム化合物とを反応させる際の雰囲気は特に限定されない。副反応を抑制しやすいことから、不活性ガス雰囲気が好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

[0057] 工程(1)において、式(1a)で表される配位子と、式(1b)で表さ

れる有機リチウム化合物とを反応させる時間は特に限定されない。

工程（１）での反応時間は、式（１ｂ）で表される有機リチウム化合物の使用量、溶媒の使用量、反応温度等により変化する。反応時間は、典型的には、１～２４時間であり、２～４時間が好ましい。

[0058] 以上説明した方法により得られる、式（１ａ）で表される配位子と、式（１ｂ）で表される有機リチウム化合物との反応生成物は、工程（１１）に供される。

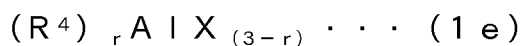
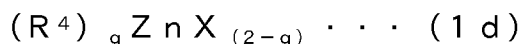
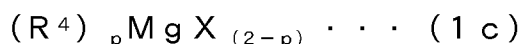
なお、反応生成物は、工程（１）の反応液として工程（１１）に供される。

また、反応液は、工程（１１）に供される前に、必要に応じて、濃縮されても、希釈されてもよい。

工程（１）の反応液を工程（１１）で用いる場合には、工程（１）の反応液を他の反応容器に移送することなく、工程（１）と工程（１１）とを同一の容器内で行ってもよい。また、工程（１１）で必要な試薬の溶液を、工程（１）で用いた容器とは別の容器に仕込み、当該別の容器に工程（１）の反応液を加えて、工程（１１）の反応を行ってもよい。

[0059] <工程（１１）>

工程（１１）では、工程（１）で得られる生成物を、下記式（１ｃ）で表される化合物、下記式（１ｄ）で表される化合物、及び下記（１ｅ）で表される化合物：



（式（１ｃ）、（１ｄ）、及び（１ｅ）中、 R^4 は前述の通りであり、 X はハロゲン原子であり p は１又は２であり、 q は１又は２であり、 r は１～３の整数である。）

からなる群より選択される１種以上と反応させる。

[0060] 工程（１１）において、式（１ｃ）で表される Mg 化合物、式（１ｄ）で

表されるZn化合物、及び(1e)で表されるAl化合物からなる群より選択される化合物は、これらの化合物に含まれる基R⁴のモル数が、配位子のモル数の2倍以上であるような量使用される。

上記のMg化合物、Zn化合物、及びAl化合物を、かかる範囲の量用いることで、高純度の触媒を良好な収率で得ることができる。

上記のMg化合物、Zn化合物、及びAl化合物の使用量は、これらの化合物に含まれる基R⁴のモル数が、配位子のモル数の2倍以上である量が好ましく、2.2倍以上である量がより好ましく、2.5倍以上である量が特に好ましい。

上記のMg化合物、Zn化合物、及びAl化合物の使用量は、これらの化合物に含まれる基R⁴のモル数が、配位子のモル数の4.5倍以下である量が好ましく、4倍以下である量がより好ましく、3.5倍以下である量が特に好ましい。

[0061] 式(1c)で表されるMg化合物、式(1d)で表されるZn化合物、及び式(1e)で表されるAl化合物の中では、合成や入手が容易であり、且つ、所望する反応を良好に進行させることができることから、式(1c)で表されるMg化合物が好ましい。

[0062] 式(1c)、式(1d)又は式(1e)で表される、Mg化合物、Zn化合物、又はAl化合物において、R⁴としては、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルケニル基、炭素原子数3~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基、及び炭素原子数7~20のアラルキル基が好ましい。

[0063] 式(1c)で表されるMg化合物の好適な具体例としては、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、イソプロピルマグネシウムブロマイド、n-ブチルマグネシウムブロマイド、イソブチルマグネシウムブロマイド、sec-ブチルマグネシウムブロマイド、tert-ブチルマグネシウムブロマイド、n-ペンチルマグネシウムブロマイド、n-ヘキシルマグネシウムブロマイド、トリメチルシリルメチルマグネシウムブロ

マイド、フェニルマグネシウムブロマイド、p-トリルマグネシウムブロマイド、m-トリルマグネシウムブロマイド、o-トリルマグネシウムブロマイド、ベンジルマグネシウムブロマイド、ビニルマグネシウムブロマイド、アリルマグネシウムブロマイド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、イソプロピルマグネシウムクロライド、n-ブチルマグネシウムクロライド、イソブチルマグネシウムクロライド、sec-ブチルマグネシウムクロライド、tert-ブチルマグネシウムクロライド、n-ペンチルマグネシウムクロライド、n-ヘキシルマグネシウムクロライド、トリメチルシリルメチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、p-トリルマグネシウムクロライド、m-トリルマグネシウムクロライド、o-トリルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、ビニルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムヨージド、エチルマグネシウムヨージド、イソプロピルマグネシウムヨージド、n-ブチルマグネシウムヨージド、イソブチルマグネシウムヨージド、sec-ブチルマグネシウムヨージド、tert-ブチルマグネシウムヨージド、n-ペンチルマグネシウムヨージド、n-ヘキシルマグネシウムヨージド、トリメチルシリルメチルマグネシウムヨージド、フェニルマグネシウムヨージド、p-トリルマグネシウムヨージド、m-トリルマグネシウムヨージド、o-トリルマグネシウムヨージド、ベンジルマグネシウムヨージド、ビニルマグネシウムヨージド、アリルマグネシウムヨージド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ-n-ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、ジ-sec-ブチルマグネシウム、ジ-tert-ブチルマグネシウム、ジ-n-ペンチルマグネシウム、ジ-n-ヘキシルマグネシウム、ビス（トリメチルシリルメチル）マグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジ-p-トリルマグネシウム、ジ-m-トリルマグネシウム、ジ-o-トリルマグネシウム、ジベンジルマグネシウム、ジビニルマグネシウム、及びジアリルマグネシウム等が挙げられる。

[0064] 式(1d)で表されるZn化合物の好適な具体例としては、メチルジンクブロマイド、エチルジンクブロマイド、イソプロピルジンクブロマイド、*n*-ブチルジンクブロマイド、イソブチルジンクブロマイド、*sec*-ブチルジンクブロマイド、*tert*-ブチルジンクブロマイド、*n*-ペンチルジンクブロマイド、*n*-ヘキシルジンクブロマイド、トリメチルシリルメチルジンクブロマイド、フェニルジンクブロマイド、*p*-トリルジンクブロマイド、*m*-トリルジンクブロマイド、*o*-トリルジンクブロマイド、ベンジルジンクブロマイド、ビニルジンクブロマイド、アリルジンクブロマイド、メチルジンククロライド、エチルジンククロライド、イソプロピルジンククロライド、*n*-ブチルジンククロライド、イソブチルジンククロライド、*sec*-ブチルジンククロライド、*tert*-ブチルジンククロライド、*n*-ペンチルジンククロライド、*n*-ヘキシルジンククロライド、トリメチルシリルメチルジンククロライド、フェニルジンククロライド、*p*-トリルジンククロライド、*m*-トリルジンククロライド、*o*-トリルジンククロライド、ベンジルジンククロライド、ビニルジンククロライド、アリルジンククロライド、メチルジンクヨージド、エチルジンクヨージド、イソプロピルジンクヨージド、*n*-ブチルジンクヨージド、イソブチルジンクヨージド、*sec*-ブチルジンクヨージド、*tert*-ブチルジンクヨージド、*n*-ペンチルジンクヨージド、*n*-ヘキシルジンクヨージド、トリメチルシリルメチルジンクヨージド、フェニルジンクヨージド、*p*-トリルジンクヨージド、*m*-トリルジンクヨージド、*o*-トリルジンクヨージド、ベンジルジンクヨージド、ビニルジンクヨージド、アリルジンクヨージド、ジメチルジンク、ジエチルジンク、ジイソプロピルジンク、ジ-*n*-ブチルジンク、ジイソブチルジンク、ジ-*sec*-ブチルジンク、ジ-*tert*-ブチルジンク、ジ-*n*-ペンチルジンク、ジ-*n*-ヘキシルジンク、ビス(トリメチルシリルメチル)ジンク、ジフェニルジンク、ジ-*p*-トリルジンク、ジ-*m*-トリルジンク、ジ-*o*-トリルジンク、ジベンジルジンク、ジビニルジンク、及びジアリルジンク等が挙げられる。

[0065] 式(1e)で表されるAl化合物の好適な具体例としては、メチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイド、イソプロピルアルミニウムジブロマイド、n-ブチルアルミニウムジブロマイド、イソブチルアルミニウムジブロマイド、sec-ブチルアルミニウムジブロマイド、tert-ブチルアルミニウムジブロマイド、n-ペンチルアルミニウムジブロマイド、n-ヘキシルアルミニウムジブロマイド、トリメチルシリルメチルアルミニウムジブロマイド、フェニルアルミニウムジブロマイド、p-トリルアルミニウムジブロマイド、m-トリルアルミニウムジブロマイド、o-トリルアルミニウムジブロマイド、ベンジルアルミニウムジブロマイド、ビニルアルミニウムジブロマイド、アリルアルミニウムジブロマイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、sec-ブチルアルミニウムジクロライド、tert-ブチルアルミニウムジクロライド、n-ペンチルアルミニウムジクロライド、n-ヘキシルアルミニウムジクロライド、トリメチルシリルメチルアルミニウムジクロライド、フェニルアルミニウムジクロライド、p-トリルアルミニウムジクロライド、m-トリルアルミニウムジクロライド、o-トリルアルミニウムジクロライド、ベンジルアルミニウムジクロライド、ビニルアルミニウムジクロライド、アリルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジヨージド、エチルアルミニウムジヨージド、イソプロピルアルミニウムジヨージド、n-ブチルアルミニウムジヨージド、イソブチルアルミニウムジヨージド、sec-ブチルアルミニウムジヨージド、tert-ブチルアルミニウムジヨージド、n-ペンチルアルミニウムジヨージド、n-ヘキシルアルミニウムジヨージド、トリメチルシリルメチルアルミニウムジヨージド、フェニルアルミニウムジヨージド、p-トリルアルミニウムジヨージド、m-トリルアルミニウムジヨージド、o-トリルアルミニウムジヨージド、ベンジルアルミニウムジヨージド、ビニルアルミニウムジヨージド、アリルアルミニウムジヨージド、ジメチルアルミニウム

ロマイド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジイソプロピルアルミニウム
ブロマイド、ジ-n-ブチルアルミニウムブロマイド、ジイソブチルアルミ
ニウムブロマイド、ジ-sec-ブチルアルミニウムブロマイド、ジ-tert
-ブチルアルミニウムブロマイド、ジ-n-ペンチルアルミニウムブロ
マイド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムブロマイド、ビス（トリメチルシリ
ルメチル）アルミニウムブロマイド、ジフェニルアルミニウムブロマイド、
ジ-p-トリルアルミニウムブロマイド、ジ-m-トリルアルミニウムブロ
マイド、ジ-o-トリルアルミニウムブロマイド、ジベンジルアルミニウム
ブロマイド、ジビニルアルミニウムブロマイド、ジアリルアルミニウムブロ
マイド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライ
ド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウム
クロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジ-sec-ブチルア
ルミニウムクロライド、ジ-tert-ブチルアルミニウムクロライド、ジ
-n-ペンチルアルミニウムクロライド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムク
ロライド、ビス（トリメチルシリルメチル）アルミニウムクロライド、ジフ
ェニルアルミニウムクロライド、ジ-p-トリルアルミニウムクロライド、
ジ-m-トリルアルミニウムクロライド、ジ-o-トリルアルミニウムクロ
ライド、ジベンジルアルミニウムクロライド、ジビニルアルミニウムクロラ
イド、ジアリルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムヨーゾド、
ジエチルアルミニウムヨーゾド、ジイソプロピルアルミニウムヨーゾド、ジ
-n-ブチルアルミニウムヨーゾド、ジイソブチルアルミニウムヨーゾド、
ジ-sec-ブチルアルミニウムヨーゾド、ジ-tert-ブチルアルミニ
ウムヨーゾド、ジ-n-ペンチルアルミニウムヨーゾド、ジ-n-ヘキシル
アルミニウムヨーゾド、ビス（トリメチルシリルメチル）アルミニウムヨー
ゾド、ジフェニルアルミニウムヨーゾド、ジ-p-トリルアルミニウムヨー
ゾド、ジ-m-トリルアルミニウムヨーゾド、ジ-o-トリルアルミニウム
ヨーゾド、ジベンジルアルミニウムヨーゾド、ジビニルアルミニウムヨーゾ
ド、ジアリルアルミニウムヨーゾド、トリメチルアルミニウム、トリエチル

アルミニウム、トリイソ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-*sec*-ブチルアルミニウム、トリ-*tert*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ペンチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリス（トリメチルシリルメチル）アルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-*p*-トリルアルミニウム、トリ-*m*-トリルアルミニウム、トリ-*o*-トリルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、及びトリビニルアルミニウム、及びトリアリルアルミニウム等が挙げられる。

[0066] 工程（ⅠⅠ）で使用される溶媒について、好適な溶媒の種類、及び、使用量の好適な範囲は、工程（Ⅰ）と同様である。

[0067] 工程（ⅠⅠ）における反応温度は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

典型的には、60℃以下が好ましい。

反応温度は溶媒の沸点を超えてもよい。反応温度が溶媒の沸点を超える場合、密閉可能な耐圧容器を用いて反応を行えばよい。

[0068] 工程（ⅠⅠ）において、反応を実施する際の雰囲気は特に限定されない。副反応を抑制しやすいことから、不活性ガス雰囲気が好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

[0069] 工程（ⅠⅠ）における反応時間は、触媒を所望する純度及び収率で製造できる限り特に限定されない。

工程（ⅠⅠ）での反応時間は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。反応時間は、Mg化合物、Zn化合物、及びAl化合物の使用量、溶媒の使用量、反応温度等により変化する。反応時間は、典型的には、15分以下や20分以下のような短時間でよい。また、工程（ⅠⅠ）での反応時間は長時間であってもよい。製造効率の点で24時間以下であるのが好ましい。

[0070] 以上説明した方法により得られる、工程（ⅠⅠ）の反応生成物は、工程（ⅠⅠⅠ）に供される。

なお、反応生成物は、工程（１１）の反応液として工程（１１１）に供される。

また、反応液は、工程（１１１）に供される前に、必要に応じて、濃縮されても、希釈されてもよい。

工程（１１）の反応液を工程（１１１）で用いる場合には、工程（１１）の反応液を他の反応容器に移送することなく、工程（１１）と工程（１１１）とを同一の容器内で行ってもよい。また、工程（１１１）で必要な試薬の溶液を、工程（１１）で用いた容器とは別の容器に仕込み、当該別の容器に工程（１１）の反応液を加えて、工程（１１１）の反応を行ってもよい。

[0071] <工程（１１１）>

工程（１１１）では、工程（１１）で得られる生成物を、前述の配位子に対して１モル当量以上の下記式（１ｆ）：



（式（１ｆ）中、Mは、前述の通りであり、 R^8 は、ハロゲン原子、又は－OR⁹で表される基であり、 R^9 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基であり、 R^9 はC－O結合により酸素原子に結合する。）で表される化合物と反応させる。

[0072] 工程（１１１）では、工程（１１）の生成物に含まれる前述の式（１ｇ）で表される中間体と、工程（１１）の反応液に含まれる式（１ｃ）で表されるMg化合物、式（１ｄ）で表されるZn化合物、及び（１ｅ）で表されるAl化合物からなる群より選択される化合物とが、上記式（１ｆ）で表される化合物と反応し、式（１）で表される構造の触媒が生成する。

[0073] 式（１ｆ）で表される化合物における R^8 がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子は、所望する反応が進行する限り特に限定されない。ハロゲン原子としては、塩素原子又は臭素原子が好ましい。

R^8 が－OR⁹である場合、 R^9 はヘテロ原子を有してもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基であって、C－O結合により酸素原子に結合する。

ヘテロ原子を有してもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基について、C

—O結合により酸素原子に結合するという制限を除いて、式(1)における $R^1 \sim R^4$ について説明した通りである。

R^9 としては、ヘテロ原子を含まない炭化水素基が好ましく、アルキル基、アラルキル基、又は芳香族炭化水素基が好ましい。

—OR⁹の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、フェノキシ基、及びベンジルオキシ基が挙げられる。

[0074] 式(1f)で表される化合物の好適な具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 $HfBr_4$ 、 $Ti(OMe)_4$ 、 $Zr(OMe)_4$ 、 $Hf(OMe)_4$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $Zr(OEt)_4$ 、 $Hf(OEt)_4$ 、 $Ti(On-Pr)_4$ 、 $Zr(On-Pr)_4$ 、 $Hf(On-Pr)_4$ 、 $Ti(Oi-Pr)_4$ 、 $Zr(Oi-Pr)_4$ 、 $Hf(Oi-Pr)_4$ 、 $Ti(OPh)_4$ 、 $Zr(OPh)_4$ 、 $Hf(OPh)_4$ 、 $Ti(On-Bu)_4$ 、 $Zr(On-Bu)_4$ 、 $Hf(On-Bu)_4$ 、 $Ti(OBn)_4$ 、 $Zr(OBn)_4$ 、及び $Hf(OBn)_4$ が挙げられる。

これらの中では、入手が容易である点や、反応性が良好であること等から $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $ZrBr_4$ 、及び $HfBr_4$ が好ましく、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ がより好ましく、 $TiCl_4$ が特に好ましい。

[0075] 式(1f)で表される化合物は、工程(1)で使用された配位子の量に対して1モル当量以上使用される。式(1f)で表される化合物を、かかる範囲の量用いることにより、副反応が抑制され、その結果、最終的に得られる触媒の純度及び収率が良好である。

式(1f)で表される化合物は、そのまま用いられてもよく、溶媒に懸濁又は溶解した状態で用いられてもよい。工程(111)での副反応を抑制しやすい点から、式(1f)で表される化合物は溶液として使用されるのが好ましい。式(1f)を溶解させる溶媒の種類は特に限定されない。溶媒とし

ては、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒としては、工程（Ⅰ）について説明した溶媒を好ましく使用できる。

式（１ｆ）で表される化合物の使用量の上限は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。式（１ｆ）で表される化合物の使用量の上限は、１．５モル当量が好ましく、１．２５モル当量より好ましく、１モル当量が特に好ましい。

式（１ｆ）で表される化合物を１．５モル当量超用いても触媒の製造は可能である。しかし、コスト増に見合う触媒の収率及び／又は純度向上の効果が奏されるわけではなく、また触媒の精製が若干困難になる場合があり、式（１ｆ）で表される化合物を１．５モル当量超用いる必要性は特段無い。

[0076] 工程（ⅠⅠⅠ）における、溶媒の種類、及び使用量の好適な範囲は、工程（Ⅰ）と同様である。

[0077] 工程（ⅠⅠⅠ）で実施される反応について、温度は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

典型的には、－７８～６０℃が好ましい。

反応温度は溶媒の沸点を超えてもよい。反応温度が溶媒の沸点を超える場合、密閉可能な耐圧容器を用いて反応を行えばよい。

[0078] 工程（ⅠⅠⅠ）で実施される反応を行う際の雰囲気は特に限定されない。

雰囲気は、副反応を抑制しやすいことから、不活性ガス雰囲気が好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

[0079] 工程（ⅠⅠⅠ）において実施される反応の時間は特に限定されない。工程（ⅠⅠⅠ）での反応時間は、典型的には、１～２４時間である。生成物の分解を防ぐ点から、反応時間は過度に長くないのが好ましい。

[0080] 以上説明した、工程（Ⅰ）、工程（ⅠⅠ）、及び工程（ⅠⅠⅠ）を含む方法により製造される、式（１）で表される構造の触媒は、必要に応じて、精製されたり、反応液から分離回収されたりした後、重合反応用の触媒として使用される。

工程（Ⅰ）、工程（ⅠⅠ）、及び工程（ⅠⅠⅠ）を経て生成した触媒は、

通常、塩等の不純物を含んでいるため、例えば、後述するその他の工程を経て精製された後に、重合反応に用いられるのが好ましい。

[0081] <その他の工程>

以上説明した、工程（Ⅰ）、工程（ⅠⅠ）、及び工程（ⅠⅠⅠ）に加えて、さらにその他の工程を実施することで、工程（ⅠⅠⅠ）の反応液から、合成された触媒を回収することができる。

[0082] 例えば、工程（ⅠⅠⅠ）の反応液を濃縮して得られる残渣から有機溶媒により触媒を抽出した後、不溶物を含む抽出液から、濾過等の方法により残渣中の不溶な副生物を分離し、次いで、触媒を含む抽出液から触媒を析出させることにより、精製された触媒が得られる。

かかる不溶性の不純物の除去操作は、繰り返し行われてもよい。

[0083] 上述の通り、工程（ⅠⅠⅠ）で得られた反応液を濃縮して、触媒の粗結晶が得られる。

このようにして得られる触媒の結晶を、そのまま重合反応に用いてもよい。所望の純度まで精製された触媒を重合反応に用いるのが好ましい。

触媒を所望の純度に精製する方法は、特に限定されない。典型的には有機溶媒による再結晶が好ましい。

再結晶溶媒としては、工程（Ⅰ）～工程（ⅠⅠⅠ）で使用可能な溶媒を用いることができる。再結晶時に結晶を析出させる方法は特に限定されず、冷却、濃縮等の方法が挙げられる。再結晶後、濾過やデカンテーション等の方法により析出した結晶を回収することで、精製された触媒が得られる。

[0084] 上記の工程を経て得られる触媒の、NMRによる内部標準法（エチルベンゼン基準）により定められる収率は、配位子の使用量に対して40%以上が好ましく、45%以上がより好ましい。

また、NMRによる内部標準法（エチルベンゼン基準）により定められる、工程（ⅠⅠⅠ）終了段階での触媒の純度は、90%以上が好ましく、95%以上が特に好ましい。なお、NMRによる内部標準法により定められる純度であるため、純度が100%を超える場合がある。

実施例

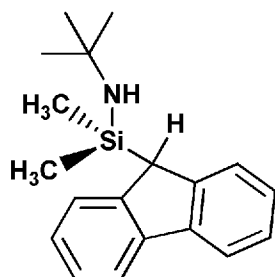
[0085] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0086] [実施例 1]

(工程 (I))

乾燥された窒素雰囲気中に置換されたグローブボックス内で、シュレンクフラスコに、ジエチルエーテル 50 mL と、下記構造の配位子 1.56 g (5.28 mmol) とを加えた。配位子をジエチルエーテルに溶解させた後、シュレンクフラスコに、メチルリチウムのジエチルエーテル溶液 10.1 mL (1.06 M、メチルリチウム含有量: 10.7 mmol (2.0 モル当量 (対配位子))) を加えた後、配位子とメチルリチウムとを室温で 2.5 時間反応させた。

[化13]



[0087] (工程 (II))

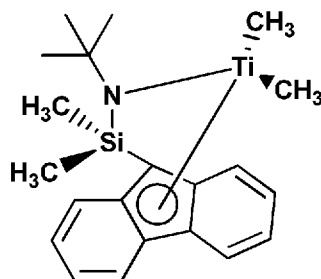
工程 (I) で得られた反応液に、 CH_3MgBr のジエチルエーテル溶液 5.3 mL (3.0 M、 CH_3MgBr 含有量: 15.9 mmol (3.0 モル当量 (対配位子))) を滴下した。滴下終了後の液を、工程 (II) の反応液として得た。

[0088] (工程 (III))

2口フラスコに、 TiCl_4 0.58 mL (5.29 mmol) と、ヘキサン 50 mL とを仕込んだ。工程 (II) の反応液を、フラスコ内の TiCl_4 溶液に滴下した後、フラスコの内容物を室温で 15 時間攪拌した。このよう

にして、下式の構造の触媒を含む黒色の反応液が得られた。

[化14]



[0089] (その他の工程)

フラスコの内容物から、溶媒を減圧留去して黒色粉末として残渣を得た。得られた黒色粉末をヘキサン40 mLに懸濁し、ヘキサン中に触媒を抽出した。ガラスフィルターを通して、懸濁液から不溶成分を取り除いた。懸濁液から除かれた不溶成分に対して、同様の抽出操作をさらにヘキサン40 mLを使用して1回、ヘキサン20 mLを使用して2回繰り返した。得られた濾液(触媒の抽出液)を、減圧下で乾燥し、触媒1.44 gを得た。

得られた触媒の、NMRによる内部標準法(エチルベンゼン基準)により定められる、配位子の使用量に対する収率は70%であり、同じくNMRによる内部標準法(エチルベンゼン基準)により定められる触媒の純度は95%であった。

[0090] なおNMR分析は、ブルカー(Bruker)分光計AVANCE III 400を使用し、重トルエンを用いた¹H-NMRにより行った。

測定用サンプル管は、J-YOUNG NMRサンプル管を使用した。

NMRによる定量分析は、内部標準物質として純度99%以上のエチルベンゼンを使用し、使用量と、エチルベンゼンの2.44 ppm(三重線、2H)のピークと、触媒の7.71 ppm(二重線、2H)のピークとの積比を算出して行った。

[0091] [実施例2]

メチルリチウムをn-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)に変更す

ることの他は、実施例 1 と同様にして固体状の触媒を得た。

得られた触媒の、NMR による内部標準法（エチルベンゼン基準）により定められる、配位子の使用量に対する収率は 63% であり、同じく NMR による内部標準法（エチルベンゼン基準）により定められる触媒の純度は 98% であった。

[0092] 〔比較例 1〕

乾燥された窒素雰囲気中に置換されたグローブボックス内で、シュレンクフラスコに、ジエチルエーテル 50 mL と、実施例 1 と同じ配位子 1.56 g（5.28 mmol）とを加えた。配位子をジエチルエーテルに溶解させた後、シュレンクフラスコに、メチルリチウムのジエチルエーテル溶液 9.4 mL（1.12 M、メチルリチウム含有量：10.5 mmol（2.0 モル当量（対配位子）））を加えた。その後、配位子とメチルリチウムとを室温で 2.5 時間反応させて、配位子とメチルリチウムとの反応液を得た。

[0093] 窒素雰囲気中に置換された 2 口フラスコに、ヘキサン 50 mL と、 TiCl_4 0.58 mL（5.29 mmol（1.0 モル当量（対配位子）））を加えた。

次いで、配位子とメチルリチウムとの反応液を、キャニュラーを用いて 2 口フラスコ内に滴下した。滴下後、2 口フラスコの内容物を室温にて 17 時間攪拌して、配位子とメチルリチウムとの反応生成物と、 TiCl_4 とを反応させた。反応により、濃褐色の反応液が得られた。

得られた反応液から、溶媒を留去して黒色粉末を残渣として得た。得られた黒色粉末をトルエン 20 mL に懸濁し、トルエン中に反応生成物を抽出した。ガラスフィルターを通して、懸濁液から不溶成分を取り除いた。懸濁液から除かれた不溶性分に対して、同様の抽出操作をさらにトルエン 20 mL を使用して 3 回繰り返した。得られた濾液（抽出液）を、減圧下で乾燥し、反応生成物 1.90 g を得た。

[0094] フラスコに、 TiCl_4 を用いて得た反応生成物とトルエン 45 mL とを加えて、反応生成物をトルエンに溶解させた。

次いで、反応生成物の溶液に、メチルリチウムのジエチルエーテル溶液 9.4 mL (1.12 M、メチルリチウム含有量: 10.5 mmol (2.0 モル当量 (対配位子))) を加えた後、反応生成物と、メチルリチウムとを室温で 12 時間反応させて、触媒を生成させた。

[0095] フラスコ内の触媒を含む反応液に、MeMgBr 3 mL (濃度 3 M、9 mmol) のジエチルエーテル溶液を加えた。次いで、フラスコの内容物を室温で 1 時間攪拌した。

フラスコの内容物から、溶媒を減圧留去して黒色粉末として残渣を得た。得られた黒色粉末をヘキサン 40 mL に懸濁し、ヘキサン中に触媒を抽出した。ガラスフィルターを通して、懸濁液から不溶成分を取り除いた。懸濁液から除かれた不溶成分に対して、同様の抽出操作をさらにヘキサン 40 mL を使用して 1 回、ヘキサン 20 mL を使用して 2 回繰り返した。得られた濾液 (触媒の抽出液) を、減圧下で乾燥し、触媒 933 mg を得た。

得られた触媒の、NMR による内部標準法 (エチルベンゼン基準) により定められる、配位子の使用量に対する収率は 38% であり、同じく NMR による内部標準法 (エチルベンゼン基準) により定められる触媒の純度は 81% であった。

[0096] 比較例 1 からは、最初に配位子と反応させるメチルリチウムの量が、配位子に対して 2.0 モル当量では、配位子に対して合計 4.0 モル当量のメチルリチウムを反応させても、純度に優れる触媒を高収率で得られないことが分かる。

[0097] [比較例 2]

メチルリチウムの使用量を 28.0 mmol (5.3 モル当量 (対配位子)) に変更することの他は、比較例 1 と同様にして、配位子とメチルリチウムとの反応液を得た。

[0098] 窒素雰囲気中に置換された 2 口フラスコに、ヘキサン 50 mL と、TiCl₄ 0.58 mL (5.29 mmol (1.0 モル当量 (対配位子))) を加えた。

次いで、配位子とメチルリチウムとの反応液を、キャニュラーを用いて2口フラスコ内に滴下した。滴下後、2口フラスコの内容物を室温にて22時間攪拌して、配位子とメチルリチウムとの反応生成物と、 TiCl_4 とを反応させた。反応により、濃褐色の反応液が得られた。

得られた反応液から、溶媒を留去して黑色粉末を残渣として得た。得られた黑色粉末をヘキサン40 mLに懸濁し、ヘキサン中に反応生成物を抽出した。ガラスフィルターを通して、懸濁液から不溶成分を取り除いた。懸濁液から除かれた不溶性分に対して、同様の抽出操作をさらにヘキサン40 mLを使用して1回、ヘキサン20 mLを使用して2回繰り返した。得られた濾液（抽出液）を、減圧下で乾燥し、反応生成物を得た。

[0099] 得られた反応生成物にヘキサン120 mLと、 MeMgBr 3 mL（濃度3 M、9 mmol）のジエチルエーテル溶液を加えた後、室温で5時間攪拌を行った。

攪拌後の溶液から、溶媒を減圧留去して黑色粉末として残渣を得た。得られた黑色粉末をヘキサン40 mLに懸濁し、ヘキサン中に触媒を抽出した。ガラスフィルターを通して、懸濁液から不溶成分を取り除いた。懸濁液から除かれた不溶成分に対して、同様の抽出操作をさらにヘキサン40 mLを使用して1回、20 mLを使用して2回繰り返した。得られた濾液（触媒の抽出液）を、減圧下で乾燥し、触媒958 mgを得た。

得られた触媒の、NMRによる内部標準法（エチルベンゼン基準）により定められる、配位子の使用量に対する収率は39%であり、同じくNMRによる内部標準法（エチルベンゼン基準）により定められる触媒の純度は80%であった。

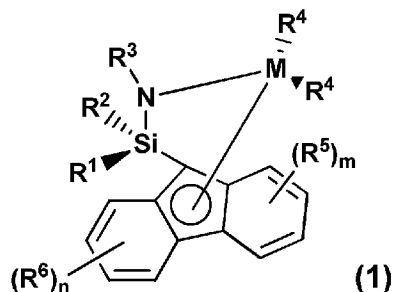
なお、比較例2は、非特許文献2に記載される方法に相当する。

[0100] 比較例2によれば、配位子に対して、所望する構造の触媒を得るための化学量論的な最少量である4.0モル当量を超える5.3モル当量のメチルリチウムを反応させた後に、 TiCl_4 を反応させても、純度に優れる触媒を高収率で得られないことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)：

[化1]

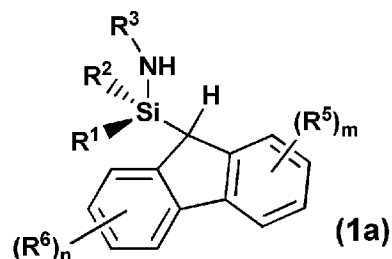


(式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれC-Si結合、O-Si結合、Si-Si結合、又はN-Si結合によりケイ素原子に結合し、 R^3 はC-N結合、O-N結合、Si-N結合、又はN-N結合により窒素原子に結合し、 R^4 はC-M結合により金属原子Mに結合し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～20の有機置換基、又は無機置換基であり、 m 及び n は、それぞれ独立に0～4の整数であり、 R^5 及び R^6 がそれぞれ複数である場合、複数の R^5 及び R^6 は異なる基であってもよく、複数の R^5 のうちの2つの基、又は複数の R^6 のうちの2つの基が芳香環上の隣接する位置に結合する場合、当該2つの基が相互に結合して環を形成してもよく、Mは、Ti、Zr、又はHfである。)

で表される触媒の製造方法であって、

(I) 下記式(1a)：

[化2]



(式(1a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 m 、及び n について、前記の通り。)

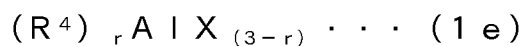
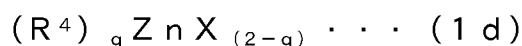
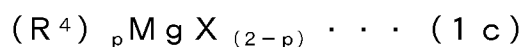
で表される配位子を、下記式(1b)：



(式(1b)中、 R^7 は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $C-Li$ 結合によりリチウム原子に結合する。)

で表される有機リチウム化合物と反応させる工程と、

(I I) 前記工程(I)で得られる生成物を、下記式(1c)で表される化合物、下記式(1d)で表される化合物、及び下記(1e)で表される化合物：



(式(1c)、(1d)、及び(1e)中、 R^4 は前記の通りであり、 X はハロゲン原子であり p は1又は2であり、 q は1又は2であり、 r は1～3の整数である。)

からなる群より選択される1種以上と反応させる工程と、

(I I I) 前記工程(I I)で得られる生成物を、前記配位子に対して1モル当量以上下記式(1f)：



(式(1f)中、 M は、前記の通りであり、 R^8 は、ハロゲン原子、

又は $-OR^9$ で表される基であり、 R^9 は、ヘテロ原子を有してもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 R^9 はC—O結合により酸素原子に結合する。)

で表される化合物と反応させる工程と、を含み、

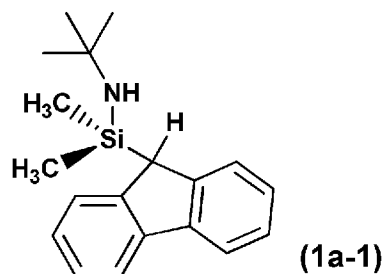
前記工程(1)において、前記 R^4 と前記 R^7 とが同一である場合には、前記有機リチウム化合物の使用量が前記配位子に対して2.0モル当量以上であり、

前記工程(1)において、前記 R^4 と前記 R^7 とが同一でない場合には、前記有機リチウム化合物の使用量が前記配位子に対して1.8モル当量以上2.2モル当量以下であり、

前記工程(11)において、前記式(1c)で表される化合物、前記式(1d)で表される化合物、及び前記式(1e)で表される化合物からなる群より選択される化合物は、これらの化合物に含まれる基 R^4 のモル数が、前記配位子のモル数の2倍以上であるような量使用される、触媒の製造方法。

[請求項2] 前記配位子が、下記式(1a-1)：

[化3]



で表される化合物である、請求項1に記載の触媒の製造方法。

[請求項3] 前記工程(11)において、前記工程(1)で得られる生成物を、前記式(1c)で表される化合物と反応させる、請求項1又は2に記載の触媒の製造方法。

[請求項4] 前記式(1f)で表される化合物が $TiCl_4$ である、請求項1～

3 のいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/6592(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)n, C07F19/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4, C07F

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-81674 A (Hiroshima University), 10 April 2008 (10.04.2008), claims (Family: none)	1-4
A	JP 2001-516367 A (Montell Technology Company, B.V.), 25 September 2001 (25.09.2001), claims; examples & US 6191294 B1 claims; examples & WO 1999/036427 A1 & EP 979232 A1 & CN 1255925 A & KR 10-2000-0076111 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August 2017 (10.08.17)

Date of mailing of the international search report
22 August 2017 (22.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-174018 A (Tosoh Finechem Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims (Family: none)	1-4
A	JP 5-194641 A (The Dow Chemical Co.), 03 August 1993 (03.08.1993), claims; examples & US 5721185 A claims; examples & EP 520732 A1 & KR 10-0233966 B & CN 1068125 A	1-4
A	Takeshi Shiono, Polymer Journal, 2011, 43, p. 331-351	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/6592(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)n, C07F19/00(2006.01)n

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. C08F4, C07F

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-81674 A (国立大学法人広島大学) 2008.04.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-516367 A (モンテル テクノロジー カンパニー ビーブイ) 2001.09.25, 特許請求の範囲、実施例 & US 6191294 B1(claims, examples) & WO 1999/036427 A1 & EP 979232 A1 & CN 1255925 A & KR 10-2000-0076111 A	1-4
A	JP 2011-174018 A (東ソー・ファインケム株式会社) 2011.09.08, 特	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.2017

国際調査報告の発送日

22.08.2017

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)

渡辺 陽子

4 J

9279

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 請求項の番号
	許請求の範囲 (ファミリーなし)	
A	JP 5-194641 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1993.08.03, 特 許請求の範囲、実施例 & US 5721185 A(claims, examples) & EP 520732 A1 & KR 10-0233966 B & CN 1068125 A	1 - 4
A	Takeshi Shiono, Polymer Journal, 2011, 43, p.331-351	1 - 4