



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 B01J 31/22, C08F 4/656, 4/646, 4/76, 10/02, C07C 2/32, 11/02, C07B 61/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/43123</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日(27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00042</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月7日(07.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/13186 1999年1月21日(21.01.99) JP 特願平11/41334 1999年2月19日(19.02.99) JP</p> <p>(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] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 田中慎司(TANAKA, Shinji)[JP/JP] 白木安司(SHIRAKI, Yasushi)[JP/JP] 田村隆生(TAMURA, Takao)[JP/JP] 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi, (JP) 蔵本正彦(KURAMOTO, Masahiko)[JP/JP] 佐藤治仁(SATO, Haruhito)[JP/JP] 渡邊正美(WATANABE, Masami)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, ID, IN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CATALYSTS FOR α-OLEFIN PRODUCTION AND PROCESSES FOR PRODUCING α-OLEFIN</p> <p>(54)発明の名称 α-オレフィン製造用触媒及びα-オレフィンの製造方法</p> <p>(57) Abstract Catalysts which can have high activity in the oligomerization of ethylene and processes for producing an α-olefin which comprise using the catalysts to conduct ethylene oligomerization. One of the catalysts for producing an α-olefin through ethylene oligomerization is obtained by contacting (a) a clay, clay mineral, or lamellar ion-exchanging compound with (b-1) a complex of a transition metal in Groups 4 to 6 of the Periodic Table; and one of the processes comprises using this catalyst to conduct ethylene oligomerization. The other catalyst is obtained by contacting (a) a clay, clay mineral, or lamellar ion-exchanging compound with (b-2) a complex of a transition metal in Groups 8 to 10 of the Periodic Table; and the other process comprises using this catalyst to conduct ethylene oligomerization.</p>		

(57)要約

高いエチレンのオリゴマー化活性を発現することができる触媒及び該触媒を用いてエチレンをオリゴマー化する α -オレフィンの製造方法を提供する。

(a) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物と (b-1) 周期律表第4~6族の遷移金属錯体とを接触させて得られるエチレンのオリゴマー化による α -オレフィン製造用触媒及び該触媒を使用しエチレンをオリゴマー化する α -オレフィンの製造方法である。

(a) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物と (b-2) 周期律表第8~10族の遷移金属錯体とを接触させて得られる α -オレフィン製造用触媒及び該触媒を使用しエチレンをオリゴマー化する α -オレフィンの製造方法である。

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

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

明 細 書

α -オレフィン製造用触媒及び α -オレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、 α -オレフィン製造用触媒及び α -オレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、 α -オレフィンを効率よく製造することができる α -オレフィン製造用触媒及び該触媒を使用したエチレンのオリゴマー化による α -オレフィンの製造方法に関する。

背景技術

従来より、エチレンをオリゴマー化させて α -オレフィンを製造するにあたり、主触媒として遷移金属錯体を、助触媒としてアルモキサン等の含酸素有機アルミニウム化合物やパーフルオロテトラフェニルボレート塩等の硼素系化合物を使用する方法が知られている。しかし、これらの助触媒の通常の使用量は主触媒に対して数百倍モル必要で、触媒当たりの活性が低く生産効率が悪い。また、需要の高い C_6 、 C_8 、 C_{10} 成分の収率が十分ではない。

本発明は、上記観点からなされたもので、高いエチレンのオリゴマー化活性を発現することができる触媒、及び該触媒を用いてエチレンをオリゴマー化する α -オレフィンの製造方法を提供することを目的とするものである。

なお、本発明でいう α -オレフィン（オリゴマー）は、分子量が10,000以下の重合体を指し、高分子本来の特性が現れる、それより高い分子量を有する通常の高分子とは物性、用途が異なる。したがって、 α -オレフィン（オリゴマー）製造に用いられる触媒に求めら

れる性能は、高分子製造に用いられる触媒に求められる性能とは異なる。このため、高分子（ポリオレフィン）製造用触媒がそのまま α -オレフィンの製造に使用できるとは限らない。

発明の開示

本発明者らは、主触媒として周期律表第4～6族の遷移金属錯体あるいは周期律表第8～10族の遷移金属錯体を使用し、助触媒として粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を使用することにより、上記目的を効果的に達成し得ることを見出し本発明を完成したものである。

本発明は、主触媒として周期律表第4～6族の遷移金属錯体を用いる第一の態様と、主触媒として周期律表第8～10族の遷移金属錯体を用いる第二の態様に分けることができる。この第一の態様の採用により、上記目的が達成されると共に、 C_6 、 C_8 、 C_{10} 成分の高い収率が達成される。また、第二の態様の採用により、上記目的が達成されると共に、重質成分やワックス成分等の副生物の生成を低く抑えることができる。

すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

本発明の第一の態様は、

(1) (a) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物と (b-1) 周期律表第4～6族の遷移金属錯体とを接触させて得られる α -オレフィン製造用触媒、

(2) (b-1) 成分の遷移金属錯体の配位子が、共役五員環を有するものである上記(1)記載の α -オレフィン製造用触媒、

(3) (b-1) 成分における遷移金属がジルコニウムである上記(1)又は(2)に記載の α -オレフィン製造用触媒、

(4) (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、フィロ珪酸類を含む無機物を含有するものである上記(1)～(3)のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒、

(5) (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、モンモリロナイトである上記(1)～(4)のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒、

(6) (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、有機シラン化合物で処理されたものである上記(1)～(5)のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒、および

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒を用いてエチレンをオリゴマー化することを特徴とする α -オレフィンの製造方法に関するものである。

本発明の第二の態様は、

(8) (a) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物と (b-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体とを接触させて得られる α -オレフィン製造用触媒、

(9) (b-2) 成分の遷移金属錯体の配位子が、炭素-窒素不飽和結合を有するものである上記(8)記載の α -オレフィン製造用触媒、

(10) (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、フィロ珪酸類を含む無機物を含有するものである上記(8)又は(9)に記載の α -オレフィン製造用触媒、

(11) (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、モンモリロナイトである上記(8)～(10)のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒、および

(12) 上記(8)～(11)のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒を用いてエチレンをオリゴマー化することを特徴とする α -

オレフィンの製造方法に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の α -オレフィン製造用触媒は、(a)粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物（以下、粘土等ともいう。）と(b-1)周期律表第4～6族の遷移金属錯体とを接触させることによって得られる。本発明の α -オレフィン製造用触媒はまた、上記(a)成分と(b-2)周期律表第8～10族の遷移金属錯体とを接触させることによって得られる。

これら(a)、(b-1)、(b-2)成分について、以下に詳細に説明する。

(a)成分

(a)成分は粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物である。(a)成分の一つとして、粘土または粘土鉱物が用いられる。粘土は、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾かすと剛性を示し、高温度で焼くと焼結するような物質である。粘土鉱物は、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩である。本発明の α -オレフィン製造用触媒の調製には、粘土、粘土鉱物のいずれを用いてもよく、これらは、天然産のものでも、人工合成したものであってもよい。

また、(a)成分として、イオン交換性層状化合物を用いることができる。このイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で、平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、これに含有されるイオンが交換可能なものである。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものもある。

これら (a) 成分について、その具体例を示すと、例えば粘土鉱物としてフィロ珪酸類を挙げることができる。フィロ珪酸類としては、フィロ珪酸やフィロ珪酸塩が挙げられる。フィロ珪酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト、及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とバーミキュライト族との混合層鉱物等を挙げることができる。また、合成品として、四フッ素化珪素雲母 (TSM)、ラポナイト、スメクトン等を挙げることができる。この他、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 及び $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物を用いることができる。

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

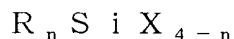
(a) 成分は、(b-1) 成分または (b-2) 成分と接触させる前に、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物中の不純物を除去したり、構造や機能に変化を与えることにより触媒成分としてより好ましい形態とするために、化学処理を施すことが望ましい。

この化学処理には、粘土等の表面に付着している不純物を除去する表面処理と、粘土等の結晶構造に影響を与える処理があり、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等を挙げることができる。

酸処理により、表面の不純物を取り除くとともに、粘土等の結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させるこ

とによって、その表面積を増大させることができる。また、アルカリ処理により、粘土等の結晶構造を好ましい形態に変化させることができる。さらに、塩類処理や有機物処理においては、粘土等にイオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成させ、その表面積や層間距離等を好ましい形態に変化させることができる。具体的には、例えば、粘土等のイオン交換性を利用して、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることができる。

前記のようにして化学処理された粘土等は、より触媒活性を高めるために、更に有機シラン化合物で処理することが好ましい。有機シラン化合物としては、例えば、下記一般式で表される化合物が挙げられる。



[式中、Rは珪素原子と直接結合する部位の原子が、炭素原子、珪素原子または水素原子である置換基であり、Xは、珪素原子と直接結合する部位の原子が、ハロゲン原子、酸素原子または窒素原子である置換基であり、RおよびXが複数存在するときには、複数のRまたはXは同一でも異なってもよい。nは、1～3の整数である。]

また、前記有機シラン化合物は、下記一般式



[式中、mは1～10、nは1～3を表す。]

で表されるビスシリル体や、多核のポリシロキサン、ポリシラザンなどの形態であってもよい。

前記一般式で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、t-ブチルジメチルシリルクロリド、

t-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ジ-n-ヘキシルシリルジクロリド、ジシクロヘキシルシリルジクロリド、ドコシルメチルシリルジクロリド、ビス(フェネチル)シリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメシチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、ジアリールシリルジクロリド類、アルキルアリールシリルジクロリド類が挙げられる。

また、上記化合物におけるクロリドの部分をも他のハロゲン元素で置き換えたシリルハライド類、ビス(トリメチルシリル)アミド、ビス(トリエチルシリル)アミド、ビス(トリイソプロピルシリル)アミド、ビス(ジメチルエチルシリル)アミド、ビス(ジエチルメチルシリル)アミド、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミド、ビス(ジメチルトリルシリル)アミド、ビス(ジメチルメシチルシリル)アミド等のジシラザン類、トリメチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、トリイソプロピルシリルヒドロキシド、t-ブチルジメチルシリルヒドロキシド、フェネチルジメチルシリルヒドロキシド等のトリアルキルシリルヒドロキシド類、パーアルキルポリシロキシポリオール(の慣用名で称せられるポリシラノール類)、ビス(メチルジクロロシリル)メタン、1,2-ビス(メチルジクロロシリル)エタン、ビス(メチルジクロロシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン等のビスシリル類、ジメチルクロロシラン、(N,N-ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ジイソブチルクロロシラン等のヒドリドを有するシラン類が挙げられる。これらの有機シラン化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよ

い。

これらの有機シラン化合物の中でも、珪素原子と直接結合するアルキル基を少なくとも一個有するものが好ましく、アルキルシリルハライド類、特にジアルキルシリルジハライド類が好適に使用される。

これら有機シラン化合物による処理は、水の存在下に行う方が効果的である。この場合、水は粘土類の結晶構造（特に積層構造）を崩し、有機シラン化合物と、粘土類との接触効率を高める作用をする、すなわち、水が粘土類の結晶の層間を拡大させ、積層内の結晶に有機シラン化合物の拡散を促すものと推定される。

(a) 成分としては、水銀圧入法で測定した半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1 ミリリットル/g 以上、特に 0.2 ~ 5.5 ミリリットル/g のものが好ましい。

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

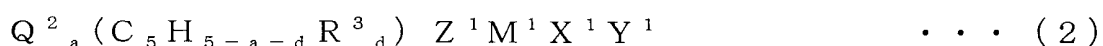
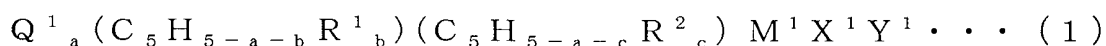
(a) 成分は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

これら (a) 成分の中でも、粘土または粘土鉱物が好ましく、具体的には、フィロ珪酸類が好ましく、特にスメクタイト、さらに好ましいのはモンモリロナイトである。

(b-1) 成分

(b-1) 成分である周期律表第 4 ~ 6 族の遷移金属錯体としては、メタロセンという有機金属錯体の一化合物群に限定にされことなく、広範囲の有機金属錯体から選択することができるが、メタロセンが好適である。周期律表第 4 ~ 6 族の遷移金属のなかでは周期律表第 4 族の金属が好ましく、特にジルコニウムが好ましい。

(b-1) 成分の好ましい例として下記一般式(1)～(3)で表されるものを挙げるができるが、(b-1)成分はこれらに限定されるものではない。



[式中、 Q^1 は、二つの共役五員環配位子($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は、共役五員環配位子($C_5H_{5-a-d}R^3_d$)と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 $(C_5H_{5-e}R^4_e)$ は共役五員環配位子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は0、1又は2である。 b 、 c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。また、 e は0～5の整数を示す。 M^1 は周期律表第4～6族の遷移金属を示す。また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 はそれぞれ共有結合性の配位子を表している。なお、 X^1 、 Y^1 及び W^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成していてもよい。]

Q^1 及び Q^2 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置

換体、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ 基、 $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$ 基、 $(\text{CH}_3)\text{B}$ 基、 $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{B}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}$ 基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}$ 基、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Al}$ 基などのゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基、低級アルコキシ基（好ましくは低級アルコキシ基）など〕などが挙げられる。これらの中で、活性の面よりアルキレン基及びシリレン基が好ましい。

また、 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-b}\text{R}^1_b)$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-c}\text{R}^2_c)$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-d}\text{R}^3_d)$ 及び $(\text{C}_5\text{H}_{5-e}\text{R}^4_e)$ は共役五員環配位子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は0、1又は2である。 b 、 c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。また、 e は0～5の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その二個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ (R^5 、 R^6 及び R^7 は炭素数1～24の炭化水素基)

などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $-P(R^8)(R^9)$, $-N(R^8)(R^9)$ 及び $-B(R^8)(R^9)$ (R^8 及び R^9 は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基) などが挙げられる。 R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 がそれぞれ複数ある場合には、複数の R^1 , 複数の R^2 , 複数の R^3 及び複数の R^4 は、それぞれにおいて同一であっても異なってもよい。また、一般式 (1) において、共役五員環配位子 ($C_5H_{5-a-b}R^1_b$) 及び ($C_5H_{5-a-c}R^2_c$) は同一であっても異なってもよい。

一方、 M^1 は周期律表第 4 ~ 6 族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タングステンなどを挙げるができるが、これらの中ではオリゴマー化活性の面よりチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

Z^1 は共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、酸素 ($-O-$), 硫黄 ($-S-$), 炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 10) のアルコキシ基, 炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 12) のチオアルコキシ基, 炭素数 1 ~ 40 (好ましくは 1 ~ 18) の窒素含有炭化水素基, 炭素数 1 ~ 40 (好ましくは 1 ~ 18) のリン含有炭化水素基を示す。 X^1 , Y^1 及び W^1 は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子, ハロゲン原子, 炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 10) の炭化水素基, 炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 10) のアルコキシ基, アミノ基, 炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 12) のリン含有炭化水素基 (例えば、ジフェニルホスフィン基など) 又は炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 12) の珪素含有炭化水素基 (例えば、トリメチルシリル基など), 炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 12) の炭化水素基あるいはハロゲンを含有する硼素化合物 (例えば $B(C$

$6F_5)_4$, BF_4 など) を示す。これらの中では、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基が好ましい。この X^1 , Y^1 及び W^1 はたがい同一であっても異なってもよい。

前記一般式 (1) 及び (2) で表される遷移金属錯体の好ましい具体例として、以下の共役五員環を有する化合物を挙げることができる。

(i) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムクロロヒドリド, ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムクロライド, ビス (シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムクロライド, ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムクロライド, ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジヒドロジルコニウム, (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロライド, (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライドなどの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を二個有する遷移金属化合物。

(ii) メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド, エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド, メチレンビス

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

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

ルコニウムジクロライド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を二個有する遷移金属化合物。

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

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

オレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を二個有する遷移金属化合物。

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

ニウムジクロライド，フェニルアミレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド，フェニルアミレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドなどのゲルマニウム，アルミニウム，硼素，リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を二個有する遷移金属化合物。

(v) ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（フェニル）アミノジルコニウムジクロライド，インデニル-ビス（フェニル）アミノジルコニウムジクロライド，ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（トリメチルシリル）アミノジルコニウムジクロライド，ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロライド，ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）tert-ブチルアミノジルコニウムジクロライド，ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノジルコニウムジクロライド，ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノジルコニウムジクロライド，ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕ジルコニウムジクロライド，ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノジルコニウムジクロライド，ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライドなどの共役五員環配位子を一個有する遷移金属化合物。

(vi) (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン)-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド，(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン)-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド，(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン)-ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム，(1, 1'-ジメチルシ

リレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を二個有する遷移金属化合物。

(vii) さらには、上記 (i) ~ (vi) に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子, ヨウ素原子, 水素原子, メチル基, フェニル基, ベンジル基, メトキシ基, ジメチルアミノ基などに置き換えたものを挙げる事ができる。また、上記遷移金属化合物の中心金属のジルコニウムをチタニウム, ハフニウム, クロミウム, ニオブ, タングステンなどの金属に置き換えたものを挙げる事ができる。

最後に、前記一般式 (3) で表される遷移金属化合物として、以下の化合物を挙げる事ができる。

シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド, メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド, ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド, トリメチルシクロペンタジエ

ニルジルコニウムトリクロライド，テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド，ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド，*n*-ブチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド，インデニルジルコニウムトリクロライド，フルオレニルジルコニウムトリクロライド，テトラヒドロインデニルジルコニウムトリクロライド，オクタヒドロフルオレニルジルコニウムトリクロライドなどの共役五員環配位子を有する遷移金属化合物，更には、これらの化合物の元素原子を他のハライド，水素，アルキル基，アルコキシ基などに置き換えたもの、また、中心金属のジルコニウムをチタニウム，ハフニウムに置き換えたものを挙げることができる。

その他に前記の一般式で表すことができない錯体としてキレート錯体があり、周期律表第4～6族の遷移金属錯体の具体例として、2，2'-メチレン-4，4'，6，6'-テトラ-*tert*-ブチルジフェノキシジルコニウムジクロライド；2，2'-チオ-4，4'-ジメチル-6，6'-ジ-*tert*-ブチルジフェノキシジルコニウムジクロライド；2，2'-イソブチリデン-4，4'，6，6'-テトラメチルジフェノキシジルコニウムジクロライドなどを挙げることができ、更には、これらの化合物の中心金属のジルコニウムをチタニウム，ハフニウムに置き換えたものを挙げることができる。

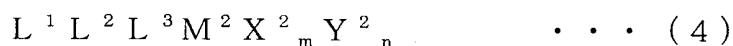
上記列記された化合物群の中でも、(i)として挙げた化合物群が好ましく、特にビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドが好ましい。

以上の(b-1)成分は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(b-2)成分

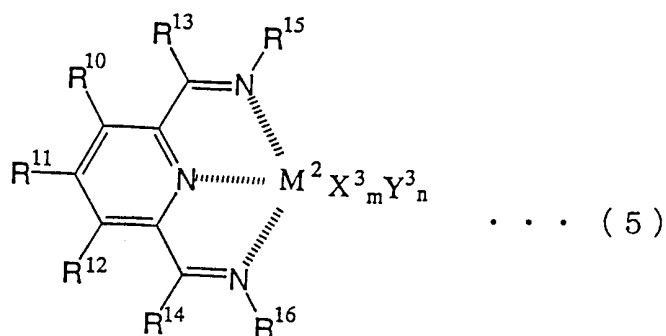
(b-2) 成分の周期律表第8～10族の遷移金属錯体としては、メタロセンという有機金属錯体の一化合物群に限定にされることがなく、広範囲の有機金属錯体から選択することができる。

その周期律表第8～10族の遷移金属錯体の好ましいものとして下記一般式(4)で表されるものを挙げることができる。



上記一般式(4)において、 M^2 は周期律表第8～10族の遷移金属を示すが、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金等を挙げるができるが、中でも鉄、コバルトが好ましい。 $L^1 \sim L^3$ は炭素-窒素不飽和結合を有する共有結合性の配位子を示し、互いに結合して環を形成していてもよい。また、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20(好ましくは1～10)の炭化水素基、炭素数1～20(好ましくは1～10)のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20(好ましくは1～12)のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基)、炭素数1～20(好ましくは1～12)の珪素含有炭化水素基又はハロゲンを含有する硼素化合物(例えば、 BF_4)を示す。これらの中で、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。このX及びYは互いに同一であっても異なってもよい。また、m及びnは0～3の整数である。

上記一般式(4)の遷移金属錯体として、具体的には2,6-ジアセチルピリジンビスイミン化合物、2,6-ジアミドピリジン化合物、2,6-ジアセチルアニリンビスイミン化合物などを配位子とする鉄又はコバルト錯体化合物がある。中でも、2,6-ジアセチルピリジンビスイミン化合物錯体が好ましく、このようなものとしては、例えば下記一般式(5)



(式中、 $R^{10} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよく、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基を示す。また、 X^3 及び Y^3 は、それぞれ独立にハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、 M^2 は周期律表第8～10族遷移金属を示す。)で表される錯体化合物を挙げるができる。

上記一般式(5)において、 $R^{10} \sim R^{14}$ のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などを挙げるができる。上記の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基として、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、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基などを挙げることができる。上記の炭素数3～20のシクロアルキル基として、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを挙げるができる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。

また、炭素数 6 ～ 20 のアリアル基として、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などを挙げる
ことができる。炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基として、具体的には、
ベンジル基、フェネチル基などを挙げる
ことができる。

上記一般式 (5) において、 R^{15} 及び R^{16} のうち炭素数 1 ～ 20 の
脂肪族炭化水素基としては、前記 $R^{10} \sim R^{14}$ のうち炭素数 1 ～ 20 の
直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル
基の説明と同様である。また、全炭素数 7 ～ 20 の環上に炭化水素基
を有する芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基やナフチル基
などの芳香族環上に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の
アルキル基が 1 個以上導入された基などを挙げる
ことができる。この
 R^{15} 及び R^{16} としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好まし
く、特に 2, 4-ジメチルフェニル基が好適である。

上記一般式 (5) において、 X^3 及び Y^3 のうちハロゲン原子とし
ては、塩素、臭素及びヨウ素などを挙げる
ことができるが、中でも塩
素原子が好ましい。また、 X^3 及び Y^3 のうち炭素数 1 ～ 20 の炭化
水素基としては、前記 $R^{10} \sim R^{14}$ の説明と同様である。

以上の (b-2) 成分は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ
て用いてもよい。

次に、前記 (a) 成分と (b-1) 成分とを接触させて α -オレフ
イン製造用触媒を調製する方法、および (a) 成分と (b-2) 成分
とを接触させて α -オレフィン製造用触媒を調製する方法について説
明する。これら二成分の接触処理は、大気中で行ってもよいが、アル
ゴンや窒素等の不活性気流中で行うのが好ましい。また、ペンタン、
ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中において行
うのが好ましい。さらに、触媒にとって有害な水や水酸基、アミノ基

等の活性水素を有する化合物の存在しない系で行う方が好ましい。そのためには、後で述べる (c) 成分のアルキル化剤を用いて予め系内から水や活性水素を有する化合物を除去した方がよい。すなわち、(a)、(b-1) 及び (c) を接触して得られたもの、あるいは (a)、(b-2) 及び (c) を接触して得られたものを触媒として使用した方がよい。なお、この (c) 成分は必ずしも触媒調製時に使用する必要はなく、 α -オレフィンの製造時にオリゴマー化反応系内で使用してもよい。

上記の (c) 成分のアルキル化剤として、有機亜鉛化合物や有機マグネシウム化合物も使用できるが、安価で入手可能な有機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、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*tert*-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ライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ基含有のアルキルアルミニウム、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等のアルモキサンなどを挙げることができる。中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

(a) 成分と (b-1) 成分との使用割合は、(a) 成分の粘土等の単位重量 (グラム) に対し、(b-1) 成分の遷移金属錯体 0.01 ~ 100 ミリモル、好ましくは 0.1 ~ 50 ミリモルの範囲である。

(c) 成分のアルキル化剤の使用量は、通常 (a) 成分の粘土等の単位重量 (グラム) に対し、(c) 成分 0.1 ~ 1,000 ミリモル、好ましくは 10 ~ 500 ミリモルの範囲であるが、過剰に使用した場

合でも、粘土等の懸濁スラリーを溶媒で洗浄し、系外に除去することができる。

(a) 成分と (b-2) 成分との使用割合は、(a) 成分の粘土等の単位重量 (グラム) に対し、(b-2) 成分の遷移金属錯体 0.01 ~ 100 ミリモル、好ましくは 0.1 ~ 1 ミリモルの範囲である。

(c) 成分のアルキル化剤の使用量は、通常 (a) 成分の粘土等の単位重量 (グラム) に対し、(c) 成分 0.1 ~ 1,000 ミリモル、好ましくは 10 ~ 100 ミリモルの範囲であるが、過剰に使用した場合でも、粘土等の懸濁スラリーを溶媒で洗浄し、系外に除去することができる。

これら触媒成分の接触処理は、触媒調製槽で行ってもよいし、オリゴマー化反応を行う反応器内で行ってもよい。また、その接触処理の温度、圧力、時間等の条件は特に限定されないが、溶媒の沸点以下の温度、4.0 MPa 以下のゲージ圧、24 時間の以内で行えば本発明の目的とする触媒性能が達成できる。

最後に、本発明の α -オレフィンの製造方法について説明する。本発明の α -オレフィンの製造法においては、上記のようにして調製された触媒を用いて、必要により前記 (c) 成分の存在下、エチレンのオリゴマー化反応を行う。この反応を行う方法については、特に制限はなく、溶媒を用いる溶液反応法をはじめ、実質上溶媒を用いない液相無溶媒反応法、気相反応法など任意の方法を採用することができ、また連続反応、回分式反応のいずれであってもよい。溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒を挙げることができ、これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

溶媒を用いる場合の触媒の使用量は、溶媒 1 リットル当たり、(b-1) が、通常、0.1~1000 マイクロモル、好ましくは 1~5000 マイクロモルの範囲、または溶媒 1 リットル当たり、(b-2) 成分が、通常、0.1~100 マイクロモル、好ましくは 1~20 マイクロモルの範囲において行うのが反応活性の面から有利である。

反応条件については特に限定されないが、反応温度は、通常 -78~200℃、好ましくは常温~150℃の範囲である。反応系のエチレン圧については、通常常圧~15 MPa、好ましくは常圧~5 MPa の範囲である。また、反応に際しての分子量の調節は、公知の手段、例えば温度や圧力の選定、あるいは水素の導入により行うことができる。

実施例

次に、本発明を具体的に実施例にて説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

[実施例 1]

(1) 化学処理粘土鉱物 A の調製

市販のモンモリロナイト（クニミネ工業社製、クニピア F）40 g を粉砕機で 4 時間粉砕した。500 ミリリットル容積の三ツロセパブルフラスコに粉砕したモンモリロナイト 20 g を入れ、塩化マグネシウム六水和物 20 g を溶解させた脱イオン水 100 ミリリットル中に分散させ、攪拌下 90℃で 0.5 時間処理した。処理後、固体成分を水洗した。塩化マグネシウム処理及び水洗をもう一度繰り返して、塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを得た。次にこれを 6% の塩酸水溶液 160 ミリリットルに分散させて、攪拌しながら還流下で 2 時間処理した。処理後、ろ液が中性になるまで水洗を繰り返し、得ら

れた粘土スラリーを加圧ろ過した。

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

(2) シラン化合物処理粘土鉱物スラリーBの調製

300ミリリットル容積のシュレンク管に化学処理粘土鉱物A（水分含量15重量%）1.0gとトルエン50ミリリットルを加え粘土鉱物スラリーを得た。この粘土鉱物スラリーを攪拌しながら、これにジ-n-ヘキシルシリルジクロリド0.96g（3.6ミリモル）を15分間かけてゆっくり滴下した。滴下後、窒素気流下、常温で攪拌を3日間行った。その後100℃にて1時間加熱し、200ミリリットルのトルエンで2回洗浄した。そして、得られたスラリーを0.5モル/リットル濃度のトリブチルアルミニウムのトルエン溶液25ミリリットルを加えて100℃にて1時間加熱し200ミリリットルのトルエンにて2回洗浄し、全量をトルエンで50ミリリットルに調整して微細化したシラン化合物処理粘土鉱物スラリーBを調製した。

(3) 遷移金属触媒の調製

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド29mgを0.5ミリリットルのシラン化合物処理粘土鉱物スラリーB中に室温で添加し、室温で0.5時間攪拌した。このようにして0.5ミリリットルの触媒調製液C-1（10mgの粘土鉱物を含む触媒）を調製した。

(4) エチレンのオリゴマー化反応

1リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットル、

1. 0ミリモル／ミリリットルのトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液1.0ミリリットル添加し、115℃に昇温した。そこで実施例1の(3)で調製した0.5ミリリットルの触媒調製液C-1(10mgの粘土鉱物を含む触媒)を投入し、エチレン圧力3.5MPaを保てるように連続的に供給しながら、60分間反応を行った。その後、1.0モル／リットル濃度の水酸化ナトリウム水溶液の添加により反応を停止した。

未反応のエチレン及び生成した1-ブテンと1-ヘキセンの一部は湿式流量計で全容量を量った後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。反応溶液中の α -オレフィンにはn-ウンデカンを用いた内部標準としてガスクロマトグラフィーにより定量した。また、重合体はろ過分離し、120℃で12時間乾燥し定量した。その結果、全生成物重量は4.04gであった。ジルコニウム金属当たりのオリゴマー化活性は、432kg/g-Zr/hであった。生成した α -オレフィン分布の結果を第1表に示す。

[比較例1]

(1) 遷移金属触媒の調製

実施例1の(3)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29mgを0.5ミリリットルのシラン化合物処理粘土鉱物スラリーB中に室温で添加する代わりに、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド60mgそのまま使用した。

(2) エチレンのオリゴマー化反応

1リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットル、1.0ミリモル／ミリリットル濃度(-Al(CH₃)O-)を1ユニットとして換算)のポリメチルアルモキサンのトルエン溶液1.0ミリリットル添加し、115℃に昇温した。そこで比較例1の(1)の

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド60mgを投入し、エチレン圧力3.5MPaを保てるように連続的に供給しながら、60分間反応を行った。その後、1.0モル/リットル濃度の水酸化ナトリウム水溶液の添加により反応を停止した。

未反応のエチレン及び生成した1-ブテンと1-ヘキセンの一部は湿式流量計で全容量を量った後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。反応溶液中の α -オレフィンにはn-ウンデカンを用いた内部標準としてガスクロマトグラフィーにより定量した。また、重合体はろ過分離し、120℃で12時間乾燥し定量した。その結果、全生成物重量は111.93gであった。ジルコニウム金属当たりのオリゴマー化活性は、1,218kg/g-Zr/hであった。 α -オレフィン分布の結果を第1表に示す。

第1表 生成物分布（重量%）

	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆
実施例1	41.4	33.8	14.7	2.5	1.1	0.2	1.7
比較例1	3.9	5.4	6.8	6.5	6.7	6.7	6.7
	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆	C ₂₈ ⁺	
実施例1	1.4	1.1	0.8	0.8	0.4	0.0	
比較例1	6.6	6.9	6.2	6.5	7.3	23.9	

〔実施例2〕

(1) 遷移金属触媒の調製

1.0マイクロモル/ミリリットル濃度の2,6-ジアセチルピリジンビス(2,4-キシリルイミン)鉄ジクロライドのトルエン溶液5.0ミリリットルを2.5ミリリットルの前記シラン化合物処理粘土鉍

物スラリーB中に室温で添加し、室温で0.5時間攪拌した。このようにして7.5ミリリットルの触媒調製液C-2（50mgの粘土を含む触媒）を調製した。

（2）エチレンのオリゴマー化反応

1リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットル、1.0ミリモル/ミリリットルのトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液1.0ミリリットル添加し、50℃に昇温した。そこで実施例2の（1）で調製した7.5ミリリットルの触媒調製液C-2（50mgの粘土を含む触媒）を投入し、エチレン圧力3.5MPaを保てるように連続的に供給しながら、30分間反応を行った。

その後、1.0モル/リットル濃度の水酸化ナトリウム水溶液の添加により反応を停止した。

未反応のエチレン及び生成した1-ブテンと1-ヘキセンの一部は湿式流量計で全容量を量った後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。反応溶液中の α -オレフィンにはn-ウンデカンを用いた内部標準としてガスクロマトグラフィーにより定量した。また、重合体はろ過分離し、120℃で12時間乾燥し定量した。その結果、全生成物重量は95.06gであった。鉄金属当たりのオリゴマー活性は、681kg/g-Fe/hであった。 α -オレフィン分布及び純度の結果をそれぞれ第2表、第3表に示す。

〔比較例2〕

（1）遷移金属触媒の調製

実施例2の（1）において、1.0マクロモル/ミリリットル濃度の2,6-ジアセチルピリジンビス（2,4-キシリルイミン）鉄ジクロリドのトルエン溶液5.0ミリリットルをそのまま使用し、触媒調製液Dとした。

(2) エチレンのオリゴメリ化反応

1 リットル容積のオートクレーブにトルエン400ミリリットル、1.0ミリモル/ミリリットル濃度（ $-Al(CH_3)_O-$ を1ユニットとして換算）のポメチルアルモキサンのトルエン溶液1.0ミリリットル添加し、50℃に昇温した。そこで比較例2の(1)で調製した5.0ミリリットルの触媒調製液Dを投入し、エチレン圧力3.5MPaを保てるように連続的に供給しながら、60分間反応を行った。その後、1.0モル/リットル濃度の水酸化ナトリウム水溶液の添加により反応を停止した。

未反応のエチレン及び生成した1-ブテンと1-ヘキセンの一部は湿式流量計で全容量を量った後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。反応溶液中の α -オレフィンにはn-ウンデカンを用いた内部標準としてガスクロマトグラフィーにより定量した。また、重合体はろ過分離し、120℃で12時間乾燥し定量した。その結果、全生成物重量は181.18gであった。鉄金属当たりのオリゴマー活性は、649kg/g-Fe/hであった。 α -オレフィン分布及び純度の結果をそれぞれ第2表、第3表に示す。

第2表 生成物分布 (重量%)

	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆
実施例2	20.2	17.3	14.4	9.7	6.8	5.1	4.0
比較例2	15.0	15.8	12.4	8.9	6.6	5.1	4.1
	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆	C ₂₈ ⁺	重質分
実施例2	3.2	2.7	2.0	1.7	1.6	4.8	6.6
比較例2	3.3	2.9	2.2	2.0	1.7	3.6	16.4

第3表 生成物純度 (%)

	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
実施例 2	98.12	97.49	97.56	97.30	96.93
比較例 2	96.55	95.93	95.51	95.29	94.83

産業上の利用可能性

本発明の α -オレフィン製造用触媒は、エチレンのオリゴマー化活性が高いので、効率的かつ安価にエチレンより α -オレフィンの製造を行うことができる。

更に、本発明の第一の態様においては、工業原料としての需要が多いC₆、C₈、C₁₀成分の収率が高いので、工業的に有利に α -オレフィンの製造を行うことができる。

また、本発明の第二の態様においては、重質成分やワックス成分等の副生物が少ないので、反応後の後処理が容易になる。また、 α -オレフィン各成分ごとの純度も高く、製品としても優れたものである。

本発明の触媒を用いて製造された各 α -オレフィン成分の内、C₆、C₈成分は、リニアローデンシティーポリエチレン製造用のモノマー原料として使用することができる。また、C₁₀成分は、合成潤滑油（ポリアルファオレフィン）の原料として使用される。

請求の範囲

1. (a) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物と (b-1) 周期律表第4～6族の遷移金属錯体とを接触させて得られるエチレンのオリゴマー化による α -オレフィン製造用触媒。
2. (b-1) 成分の遷移金属錯体の配位子が、共役五員環を有するものである請求の範囲第1項に記載の α -オレフィン製造用触媒。
3. (b-1) 成分における遷移金属がジルコニウムである請求の範囲第1項又は第2項に記載の α -オレフィン製造用触媒。
4. (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、フィロ珪酸類を含む無機物を含有するものである請求の範囲第1項～第3項いずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒。
5. (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、モンモリロナイトである請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒。
6. (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、有機シラン化合物で処理されたものである請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒。
7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒を用いてエチレンをオリゴマー化することを特徴とする α -オレフィンの製造方法。
8. (a) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物と (b-2) 周期律表第8～10族の遷移金属錯体とを接触させて得られる α -オレフィン製造用触媒。
9. (b-2) 成分の遷移金属錯体の配位子が、炭素-窒素不飽和結合を有するものである請求の範囲第8項記載の α -オレフィン製造用

触媒。

10. (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、フィロ珪酸類を含む無機物を含有するものである請求の範囲第8項又は第9項に記載の α -オレフィン製造用触媒。

11. (a) 成分の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が、モンモリロナイトである請求の範囲第8項～第10項のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒。

12. 請求の範囲第8項～第11項のいずれかに記載の α -オレフィン製造用触媒を用いてエチレンをオリゴマー化することを特徴とする α -オレフィンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01J 31/22, C08F 4/656, 4/646, 4/76, 10/02, C07C 2/32, 11/02, C07B 61/00		
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.Cl ⁷ B01J 21/00-38/74, C07B 61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JICST (JOIS): catalyst*complex*ethylene*oligomer*(clay+layer formed compound + montmorillonite + phyllosilicate) (in Japanese)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 11-1508, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 01 June, 1999 (01.06.99), specification, Full text (Family: none)	1-5, 7 6
A	JP, 10-80639, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 31 March, 1998 (31.03.98), Claims (Family: none)	1-7
A	EP, 511665, A2 (MITSUBISHI KASEI CORPORATION), 04 November, 1992 (04.11.92), Claims & JP, 5-301917, A Claims & BR, 9201617, A & TW, 218884, A & US, 5308811, A & EP, 698621, A1	1-7
A	EP, 524733, A1 (TEXACO CHEMICAL COMPANY), 27 January, 1993 (27.01.93), Claims; page 4, line 51 to page 5, line 2 & JP, 5-192576, A Claims; Par. No. 33 & US, 5146030, A & CA, 2071579, A	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 18 April, 2000 (18.04.00)		Date of mailing of the international search report 02 May, 2000 (02.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00042

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 96/23010, A (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 01 August, 1996 (01.08.96), Claims & JP, 10-513489, A Claims & AU, 5020896, A & FI, 973096, A & BR, 9607485, A & CN, 1181089, A & US, 5866663, A	8-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ B01J 31/22, C08F 4/656, 4/646, 4/76, 10/02, C07C 2/32, 11/02, C07B 61/00		
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.Cl. ⁷ B01J 21/00-38/74, C07B 61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案掲載公報 1996-2000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)		
JICSTファイル (JOIS) : 触媒*錯体*エチレン*オリゴマー* (粘土+層状化合物+モンモリロナイト+フィロ珪酸)		
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 A	JP, 11-1508, A (三菱化学株式会社) 1.6月.1999 (01.06.99), 明細書全文 (ファミリーなし)	1-5, 7 6
A	JP, 10-80639, A (出光興産株式会社) 31.3月.1998 (31.03.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	EP, 511665, A2 (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) 4.11月.1992 (04.11.92), 特許請求の範囲 & JP, 5-301917, A, 特許請求の範囲 & BR, 9201617, A & TW, 218884, A & US, 5308811, A & EP, 698621, A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 18.04.00	国際調査報告の発送日 02.05.00	
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) 関 美 祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 524733, A1 (TEXACO CHEMICAL COMPANY) 27. 1月. 1993 (27. 01. 93), 特許請求の範囲, 第4頁51行-第5頁第2行&JP, 5-192576, A, 特許請求の範囲, 第33段落&US, 5146030, A&CA, 2071579, A	1-7
A	WO, 96/23010, A (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1. 8月. 1996 (01. 08. 96), 特許請求の範囲&JP, 10-513489, A, 特許請求の範囲&AU, 5020896, A&FI, 973096, A&BR, 9607485, A&CN, 1181089, A&US, 5866663, A	8-12