

(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  
2013年9月26日(26.09.2013)



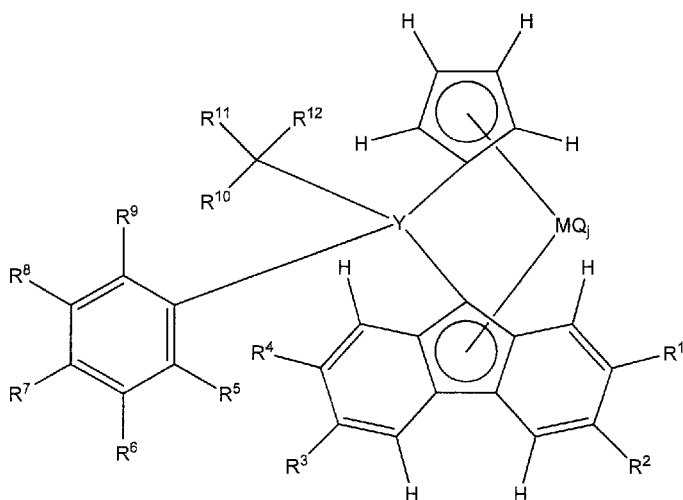
(10) 国際公開番号  
WO 2013/140991 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055510
- (22) 国際出願日: 2013年2月28日(28.02.2013)
- (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 2012-063932 2012年3月21日(21.03.2012) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山下 正洋(YAMASHITA, Masahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 雪田 崇史(YUKITA, Takashi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 兼吉 寛矛(KANEYOSHI, Hiromu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン重合体の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing an olefin polymer having a high melting point and high molecular weight even under industrially feasible high-temperature conditions. [Solution] A method for producing an olefin polymer, characterized by comprising polymerizing a C<sub>2</sub> or higher olefin in the presence of an olefin-polymerizing catalyst, the catalyst including: (A) a cross-linked metallocene compound represented by general formula [1]; and (B) at least one species of compound selected from organoaluminumoxy compounds, organoaluminum compounds, and the like. (In formula [1], R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> represent hydrocarbon groups or the like; R<sup>5</sup>-R<sup>9</sup> represent hydrogen atoms, halogen atoms, or the like; R<sup>10</sup>-R<sup>11</sup> represent hydrogen atoms or the like; R<sup>12</sup> represents a hydrocarbon group or the like; Y represents a carbon atom or the like; M represents Zr or the like; Q represents a halogen atom or the like; and j represents an integer 1-4.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/140991 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

[課題]工業化可能な高温条件下であっても、高い融点と高い分子量とを有するオレフィン重合体を製造する方法を提供する。[解決手段](A)下記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物、有機アルミニウム化合物等から選択される少なくとも1種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数2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 [1] において、 $R^1 \sim R^4$ は炭化水素基等、 $R^5 \sim R^9$ は水素原子、ハロゲン原子等、 $R^{10} \sim R^{11}$ は水素原子等、 $R^{12}$ は炭化水素基等を示す。Yは炭素原子等を示す。MはZ r 等を示し; Yは炭素原子等を示し; Qはハロゲン原子等を示す。jは1~4の整数を示す。]

## 明 細 書

発明の名称：オレフィン重合体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有する架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法に関し、特に詳しくは高融点かつ高分子量のオレフィン重合体を高い生産性で製造する方法に関する。

### 背景技術

[0002] オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法（特に $\alpha$ -オレフィンを重合する方法）に関しては、W. Kaminskyらによってアイソタクチック重合が報告されて以来、立体規則性や重合活性の更なる向上という視点から、多くの改良研究が行なわれている（非特許文献1）。

[0003] このような研究の一環として、特定の触媒の存在下にプロピレンを重合した結果、シンジオタクチックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティの高いポリプロピレンが得られることが、J. A. Ewenによって報告されている（非特許文献2）。ここで、前記特定の触媒は、シクロペンタジエニル基およびフルオレニル基をイソプロピリデンで架橋した配位子を有するメタロセン化合物と、アルミノキサンとからなる。

[0004] 上記メタロセン化合物の改良として、フルオレニル基を2,7-ジtert-ブチルフルオレニル基にすることにより、立体規則性を向上させる試みがなされている（特許文献1）。その他にも、フルオレニル基を3,6-ジtert-ブチルフルオレニル基にすることにより立体規則性を向上させる試み（特許文献2）や、シクロペンタジエニル基とフルオレニル基とが結合している架橋部を変換することにより立体規則性を向上させる試み（特許文献3、4）が報告されている。

[0005] 他方、ジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）

(フルオレニル) ジルコニウムジクロリドに比べて、シクロペンタジエニル環の5位にもメチル基を導入したジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの方が、高分子量のアイソタクチックポリプロピレンを得ることができることも報告されている(特許文献5)。

[0006] また、高温での重合が可能で、高分子量の重合体を製造可能なメタロセン化合物として、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなども報告されている(特許文献6)。

[0007] このようにメタロセン化合物の改良によって、高い融点と高い分子量とを有するオレフィン重合体を得られるようになってきているが、工業的製法においてはその生産性は未だ充分とはいえない。とりわけこれらメタロセン化合物を炭化水素溶媒に溶解して用いる場合、その溶解度は高いとはいえず、多くの溶媒を用いる必要がある。また、多くの溶媒を用いることでメタロセン化合物からなる触媒溶液の濃度が低くなり、被毒や失活の影響から生産性を落としている。このため、高い融点と高い分子量とを有するオレフィン重合体の効率的な製造が望まれている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平04-069394号公報  
特許文献2：特開2000-212194号公報  
特許文献3：特開2004-189666号公報  
特許文献4：特開2004-189667号公報  
特許文献5：特表2001-526730号公報  
特許文献6：特開2007-302853号公報

### 非特許文献

- [0009] 非特許文献1：Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)  
非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明が解決しようとする課題は、プロピレンなどのオレフィンを重合して、高い融点と高い分子量とを有するオレフィン重合体を製造する際に、工業的製法において有利で高い生産性を有する製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、特定の構造を有する架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いることにより、上記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。

[0012] すなわち、本発明は、以下の [1] ~ [12] に関する。

[1] (A) 下記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物と、

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2) 架橋メタロセン化合物 (A) と

反応してイオン対を形成する化合物、および

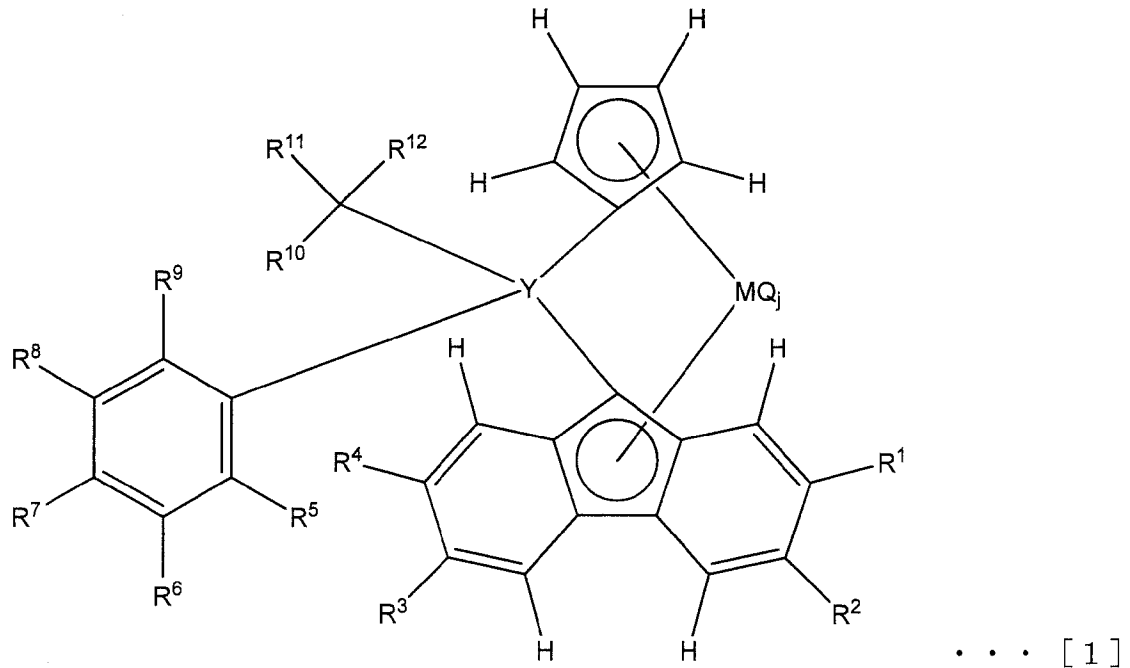
(b-3) 有機アルミニウム化合物

から選択される少なくとも 1 種の化合物と

を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数 2 以上のオレフィンから選択される少なくとも 1 種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：

[0013]

[化1]



[0014] [式 [ 1 ] において、

R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基を示し、隣り合う2つの基が結合して環を形成していてもよく；

R<sup>5</sup>~R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基を示し、隣り合う2つの基が結合して環を形成していてもよく；

R<sup>10</sup>~R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基を示し；

Yは、炭素原子またはケイ素原子を示し；

Mは、Ti、ZrまたはHfを示し；

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、炭素数10以下の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる構造であり；jは、1~4の整数を示し、jが2以上のときは、複数あるQは相互に同一でも異なってもよい。]

[2] 前記一般式 [1] において、 $R^1$ および $R^4$ がそれぞれ独立に炭素数1～40の炭化水素基および炭素数1～40のハロゲン含有炭化水素基から選ばれる基であり、 $R^2$ および $R^3$ の1つ以上の基が炭素数1～40の炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる基であることを特徴とする前記 [1] に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[3] 前記一般式 [1] において、 $R^1$ および $R^4$ がそれぞれ独立に炭素数6～20のアリール基および炭素数6～20のハロゲン含有アリール基から選ばれる基であることを特徴とする前記 [1] または [2] に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[4] 前記一般式 [1] において、 $R^{12}$ が水素原子、炭素数1～40の炭化水素基および炭素数1～40のハロゲン含有炭化水素基から選ばれる基であることを特徴とする前記 [1] ～ [3] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[5] 前記一般式 [1] において、 $R^{10}$ ～ $R^{11}$ が何れも水素原子であり、 $R^{12}$ が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数6～20のハロゲン含有アリール基から選ばれる基であるか、または $R^{10}$ ～ $R^{12}$ が何れも水素原子であることを特徴とする前記 [1] ～ [4] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[6] 前記一般式 [1] において、 $R^5$ ～ $R^9$ がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子および炭素数1～20のアルキル基から選ばれる基であることを特徴とする前記 [1] ～ [5] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[7] 前記オレフィン重合用触媒が、さらに担体 (C) を含むことを特徴とする前記 [1] ～ [6] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[8] 前記オレフィンの少なくとも一部が、プロピレンであることを特徴とする前記 [1] ～ [7] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[9] 前記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の 25℃ の n-ヘキサンに対する溶解度が、0.5 mmol/L 以上であることを特徴とする前記 [1] ~ [8] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[10] 前記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の濃度が 0.05 mmol/L ~ 1.0 mmol/L の溶液を重合系に供給することを特徴とする前記 [1] ~ [9] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[11] 重合温度が 50 ~ 150℃ であることを特徴とする前記 [1] ~ [10] の何れか一項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[12] 重合温度が 50 ~ 150℃ であり、得られるプロピレン重合体の示差走査熱量計により測定される融点 (T<sub>m</sub>) (複数の結晶溶融ピークが観測される場合は、高温側ピークに基づく融点 (T<sub>m</sub>)) が 145 ~ 170℃ であり、135℃ デカリン中で測定される極限粘度 ([η]) が 1.25 dl/g 以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) が 97,000 以上であり、かつ重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) の比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が 1 ~ 3 であることを特徴とする前記 [1] ~ [11] の何れか一項に記載のプロピレン重合体の製造方法。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、プロピレンなどのオレフィンを重合して、高い融点と高い分子量とを有するオレフィン重合体を製造する際に、工業的製法において有利で高い生産性を有する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] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、(A) 後述する架橋メタロセン化合物と、(B) 後述する化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数 2 以上のオレフィン (好ましくは α-オレフィン) から選択される少なくとも 1 種のオレフィンを重合することを特徴とする。

[0017] 以下、本発明で使用される架橋メタロセン化合物 (A) と化合物 (B) と

を含むオレフィン重合用触媒、該オレフィン重合用触媒の存在下に炭素数2以上のオレフィンを重合する方法について、発明を実施するための最良の形態を順次説明する。

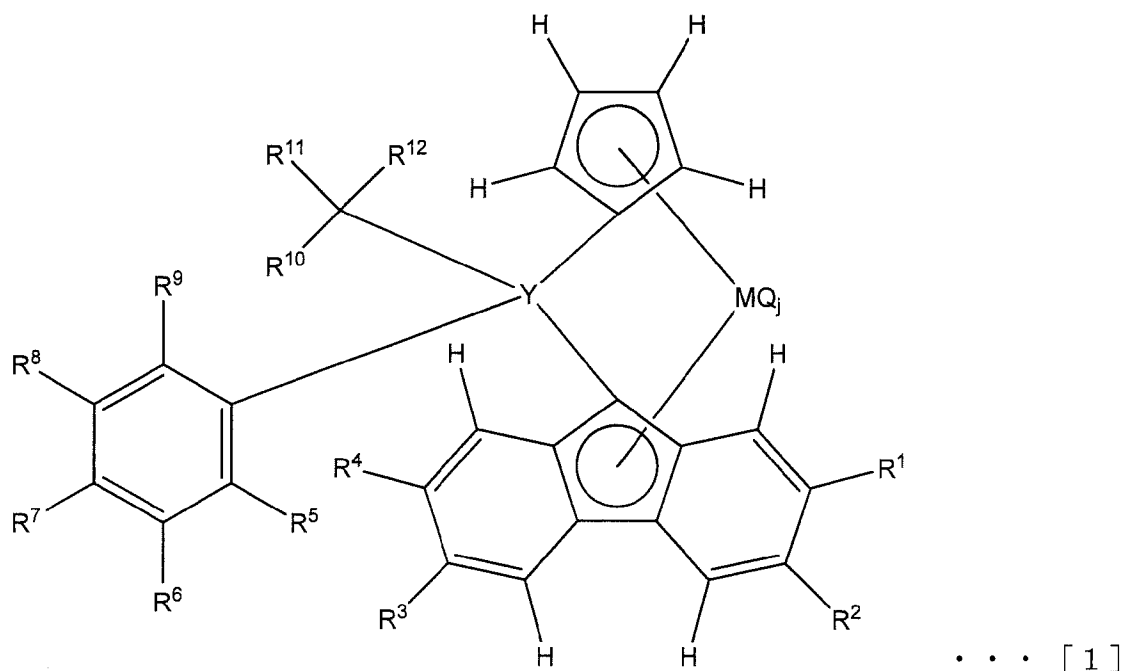
[0018] 〔オレフィン重合用触媒〕

本発明で使用されるオレフィン重合用触媒は、架橋メタロセン化合物（A）と、（B）（b-1）有機アルミニウムオキシ化合物、（b-2）架橋メタロセン化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物、および（b-3）有機アルミニウム化合物から選択される少なくとも1種の化合物とを必須成分として含む。また、担体（C）や有機化合物成分（D）を任意成分として含んでもよい。

[0019] 《架橋メタロセン化合物（A）》

本発明で使用される架橋メタロセン化合物（A）は、下記一般式〔1〕で表される。

[0020] [化2]



[0021] 式〔1〕において、各記号の意味は以下のとおりである。

[0022] R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基である。また、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>

のうち隣り合う環炭素にそれぞれ結合した2つの基（例：R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>）が結合して環を形成していてもよい。

[0023] R<sup>5</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基である。また、R<sup>5</sup>～R<sup>9</sup>のうち隣り合う環炭素にそれぞれ結合した2つの基（例：R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>）が結合して環を形成していてもよい。

[0024] R<sup>10</sup>～R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基である。

[0025] Yは、炭素原子またはケイ素原子を示す。

[0026] Mは、Ti、ZrまたはHfを示す。

[0027] Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、炭素数10以下の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる構造である。jは、1～4の整数を示し、jが2以上のときは、複数あるQは相互に同一でも異なってもよい。

[0028] 以下、架橋メタロセン化合物（A）を構成する基について説明する。

[0029] なお、本明細書において、基とは原子を含む意味で用いる。

[0030] –R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>について–

R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>として列挙される炭化水素基としては、炭素数1～40の炭化水素基が好ましく、炭素数1～20の炭化水素基がより好ましい。前記炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の飽和脂環式基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が例示される。

[0031] 炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状アルキル基；iso-プロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル

基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1, 1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状アルキル基が例示される。

[0032] 炭素数3~20の飽和脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基などの脂環式多環基が例示される。

[0033] 炭素数6~20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ビフェニル基などの芳香族炭素と結合する基が全て水素原子であるアリール基（以下「非置換アリール基」ともいう。）；*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、*i s o*-プロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*s e c*-ブチルフェニル基、*t e r t*-ブチルフェニル基、キシリル基などのアルキルアリール基が例示される。

[0034] 炭素数7~20のアラルキル基としては、ベンジル基、クミル基、 $\alpha$ -フェネチル基、 $\beta$ -フェネチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基、ネオフィル基などの芳香族炭素と結合する基が全て水素原子であるアラルキル基（以下「非置換アラルキル基」ともいう。）；*o*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*p*-メチルベンジル基、エチルベンジル基、*n*-プロピルベンジル基、*i s o*-プロピルベンジル基、*n*-ブチルベンジル基、*s e c*-ブチルベンジル基、*t e r t*-ブチルベンジル基などのアルキルアラルキル基が例示される。

[0035] 上記炭化水素基としては、炭素数1~10の炭化水素基が特に好ましい。

[0036]  $R^1 \sim R^{12}$ として列挙されるハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換された基が例示され、具体的には、

トリフルオロメチル基などのフルオロアルキル基などのハロゲン含有アルキル基；

ペンタフルオロフェニル基などのフルオロアリール基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、クロロナフチル基などのクロロアリール基、*o*-ブロモフェニル基、*m*-ブロモフェニル基、*p*-ブロモフェニル基、ブロモナフチル基などのブロモアリール基、*o*-ヨードフェニル基、*m*-ヨードフェニル基、*p*-ヨードフェニル基、ヨードナフチル基などのヨードアリール基などの上記非置換アリール基の一部または全ての水素原子がハロゲン原子で置換された基；トリフルオロメチルフェニル基などのフルオロアルキルアリール基、ブロモメチルフェニル基、ジブロモメチルフェニル基などのブロモアルキルアリール基、ヨードメチルフェニル基、ジヨードメチルフェニル基などのヨードアルキルアリール基などの上記アルキルアリール基の一部の水素原子がハロゲン原子で置換された基；などのハロゲン含有アリール基；

*o*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*p*-クロロベンジル基、クロロフェネチル基などのクロロアラルキル基、*o*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、ブロモフェネチル基などのブロモアラルキル基、*o*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、ヨードフェネチル基などのヨードアラルキル基などの上記非置換アラルキル基の一部の水素原子がハロゲン原子で置換された基などのハロゲン含有アラルキル基が例示される。

[0037]  $R^1 \sim R^{12}$ として列挙される窒素含有基としては、ニトロ基、シアノ基、*N*-メチルアミノ基、*N*，*N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基が例示される。

[0038]  $R^1 \sim R^{12}$ として列挙される酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基が例示される。

[0039]  $R^1 \sim R^{12}$ として列挙されるケイ素含有基としては、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基などのアルキルシリル基；ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェ

ニルシリル基などのアリールシリル基が例示される。

- [0040]  $R^5 \sim R^{12}$ として列挙されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。
- [0041] また、 $R^1 \sim R^4$ および $R^5 \sim R^9$ から選択される少なくとも1組の隣り合う2つの基が結合して環を形成していてもよい。前記環構造としては、1-メチル-2-ナフタレニル基、3-メチル-2-ナフタレニル基、1-メチル-2-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ)ナフタレニル基、3-メチル-2-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ)ナフタレニル基、7-メチル-1H-6-インデニル基、6-メチル-1H-5-インデニル基、7-メチル-6-ベンゾフラニル基、6-メチル-5-ベンゾフラニル基、7-メチル-6-ベンゾチオフェニル基、6-メチル-5-ベンゾチオフェニル基が例示される。
- [0042]  $R^1$ および $R^4$ は、それぞれ独立に上記炭化水素基またはハロゲン含有炭化水素基であることが好ましく、上記アリール基またはハロゲン含有アリール基であることがより好ましく、フェニル基、アルキルフェニル基、またはこれらの基の一部の水素原子がハロゲン原子で置換された基であることがさらに好ましい。なお、 $R^1$ および $R^4$ は、同一の基であることが好ましい。
- [0043]  $R^2$ および $R^3$ の1つ以上の基は、上記炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる基であることが好ましい。さらに、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に上記炭化水素基またはケイ素含有基であることが好ましく、上記炭化水素基であることがより好ましく、上記アルキル基であることが特に好ましい。なお、 $R^2$ および $R^3$ は、同一の基であることが好ましい。
- [0044]  $R^5 \sim R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基であることが好ましく、 $R^5 \sim R^9$ が何れも水素原子か、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ が何れも水素原子であり、 $R^7$ がハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基であることがより好ましい。
- [0045]  $R^{10} \sim R^{11}$ は、何れも水素原子であることが好ましく； $R^{12}$ は、水素原子、上記炭化水素基またはハロゲン含有炭化水素基であることが好ましく、上記ア

ルキル基、アリール基またはハロゲン含有アリール基であることがより好ましく、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、またはこれらの基の一部がハロゲンで置換された基であることがさらに好ましい。R<sup>10</sup>～R<sup>12</sup>の電子的もしくは立体的、またはその両方の効果により、融点および分子量の高いオレフィン重合体が生成すると推測される。

[0046] 上記置換基を有する架橋メタロセン化合物(A)を用いることにより、融点の高いオレフィン重合体が得られる。これは、架橋メタロセン化合物(A)が、高立体規則性オレフィン重合体の生成を触媒するためである。このため、常温以上の温度、好ましくは常温を大きく超える高い温度で合成したオレフィン重合体でも、良好な成型加工性を示すことが可能となり、製品の価値を高めるとともに工業的にオレフィン重合体を生産する際のコストパフォーマンスが向上する。

[0047] また、上記置換基を有する架橋メタロセン化合物(A)を用いることにより、分子量の大きいオレフィン重合体が得られる。これは、架橋メタロセン化合物(A)が、高分子量オレフィン重合体の生成を触媒するためである。このため、常温以上の温度、好ましくは常温を大きく超える高い温度で、オレフィン重合体を合成することが可能となり、工業的にオレフィン重合体を生産する際のコストパフォーマンスが向上する。

[0048] さらに、架橋メタロセン化合物(A)は、炭化水素溶媒に対する溶解度に優れている。具体的には、架橋メタロセン化合物(A)は、炭素数4～10の炭化水素溶媒(25℃)に対する溶解度が、好ましくは0.5 mmol/L以上である。より好ましくは0.7 mmol/L以上、さらに好ましくは0.9 mmol/L以上である。より具体的には、架橋メタロセン化合物(A)の溶解度は、25℃のn-ヘキサンに対しては、好ましくは0.5 mmol/L以上、より好ましくは0.7 mmol/L以上、さらに好ましくは0.9 mmol/L以上である。上限としては、一般的に好ましくは10 mmol/L以下、より好ましくは1 mmol/L以下である。

[0049] 配位子が架橋構造を有する架橋メタロセン化合物は、一般的に構造が剛直

で、比較的強固に結晶化し、炭化水素溶媒に対する溶解度が低下する傾向にある。ところが、本発明で使用される架橋メタロセン化合物（A）は、この架橋部の構造、具体的には式（1）のYに結合する2つの置換基の構造が異なる非対称構造になっているため、結晶化の度合いが緩み、炭化水素溶媒に対する溶解度が高い傾向にあると推測される。

[0050] メタロセン化合物は、一般的に極めてオレフィンの重合活性が高い傾向があることが、例えば非特許文献1等を開示されている。このような活性の高い化合物は、一般的には不純物の影響、具体的には被毒や失活を受け易い傾向にある。ところが、本発明で使用される架橋メタロセン化合物（A）は、上述したように炭化水素溶媒に対する溶解度に優れることにより、より少量の溶媒を用いて触媒溶液を調製することが可能となる。その結果、用いる溶媒に僅かに含まれる可能性のある不純物による被毒や失活の影響が抑制され、オレフィン重合体の生産性の向上が期待できる。このような効果は、特にオレフィン重合体の製造を事業化したときには、用いる溶媒のロットなどによる影響を受ける可能性を低減できることが期待される有用な性能である。

[0051] -Y、M、Qおよびjについて-

Yは、炭素原子またはケイ素原子を示し、好ましくは炭素原子を示す。

[0052] Mは、Ti、ZrまたはHfを示し、好ましくはZrまたはHfを示し、特に好ましくはZrを示す。前記中心金属および架橋部を有する架橋メタロセン化合物（A）を用いることにより、高分子量かつ高融点のオレフィン重合体を効率よく製造することができる。

[0053] Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、炭素数10以下の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる構造である。

[0054] Qとして列挙されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

[0055] Qとして列挙される炭化水素基としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましい。炭素数1~10のアルキル

基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、ネオペンチル基が例示され；炭素数3~10のシクロアルキル基としては、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が例示される。この炭化水素基の炭素数は、5以下であることがより好ましい。

[0056] 炭素数10以下の中性の共役または非共役ジエンとしては、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-1$ , 3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-1$ , 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-3$ -メチル-1, 3-ペンタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-1$ , 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-2$ , 4-ヘキサジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-1$ , 3-ペンタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-1$ , 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- $\eta^4-1$ , 4-ビス(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエンが例示される。

[0057] アニオン配位子としては、メトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシなどのアリールオキシ基；アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基；メシレート、トシレートなどのスルホネート基が例示される。

[0058] 孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物；テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が例示される。

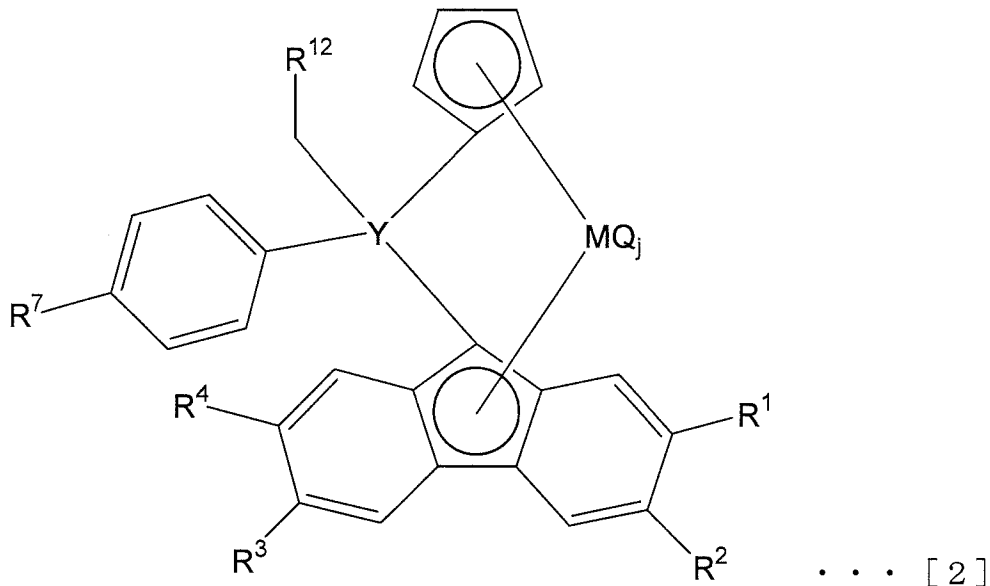
[0059] Qの好ましい態様は、ハロゲン原子または炭素数1~5のアルキル基であ

る。

[0060]  $j$  は、1～4の整数であり、好ましくは2である。

[0061] 架橋メタロセン化合物（A）の好ましい一形態は、下記一般式〔2〕で表される。

[0062] [化3]



[0063] 式〔2〕において、 $R^1$ ～ $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{12}$ 、 $Y$ 、 $M$ 、 $Q$ および $j$ の定義は、上記式〔1〕における $R^1$ ～ $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{12}$ 、 $Y$ 、 $M$ 、 $Q$ および $j$ の定義と同一である。好ましくは、 $R^1$ および $R^4$ が炭素数6～20のアリール基または炭素数6～20のハロゲン含有アリール基であり、 $R^2$ および $R^3$ が炭素数1～10のアルキル基であり、 $R^7$ が水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 $R^{12}$ が水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。

[0064] <架橋メタロセン化合物の例示>

以下に、上記一般式〔1〕で表される架橋メタロセン化合物（A）の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、本発明において架橋メタロセン化合物（A）は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0065] 便宜上、メタロセン化合物の $MQ_j$ （金属部分）を除いたリガンド構造を、

B r i d g e (架橋部分)、F l u (フルオレニル部分) およびC p (シクロペンタジエニル部分) の3つに分ける。そして、架橋部分の構造を表記上3つに分け、架橋部分の各基の略称を表1に、架橋部分の構造の具体例を表2～3に示す。 $\alpha$ は $-C R^{10} R^{11} R^{12}$ を表し、 $\beta$ は $-P h R^5 R^6 R^7 R^8 R^9$ を表し、 $\gamma$ はYを表す。

[0066] [表1]

表 1

Bridge(架橋部分)			
$\alpha 1$	ベンジル	$\beta 1$	フェニル
$\alpha 2$	m-クロロベンジル	$\beta 2$	p-クロロフェニル
$\alpha 3$	p-クロロベンジル	$\beta 3$	p-トリル
$\alpha 4$	p-フルオロベンジル	$\beta 4$	2-ナフチル
$\alpha 5$	o-メチルベンジル	$\beta 5$	2-ピレニル
$\alpha 6$	p-メチルベンジル		
$\alpha 7$	m-トリフルオロメチルベンジル	$\gamma 1$	炭素
$\alpha 8$	p-トリフルオロメチルベンジル	$\gamma 2$	ケイ素
$\alpha 9$	ビフェニルメチル		
$\alpha 10$	ナフチルメチル		
$\alpha 11$	シクロペンチルメチル		
$\alpha 12$	シクロヘキシルメチル		
$\alpha 13$	シクロオクチルメチル		
$\alpha 14$	エチル		
$\alpha 15$	プロピル		
$\alpha 16$	n-ブチル		
$\alpha 17$	iso-ブチル		
$\alpha 18$	sec-ブチル		
$\alpha 19$	tert-ブチル		
$\alpha 20$	n-ヘキシル		
$\alpha 21$	n-ヘントリアコンチル		
$\alpha 22$	1-n-ブチル-ベンジル		
$\alpha 23$	1, 1, 1-トリフェニルメチル		

[0067]

[表2]

表 2

NO.	Bridge(架橋部分)		
B-1	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-2	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-3	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-4	$\alpha 4$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-5	$\alpha 5$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-6	$\alpha 6$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-7	$\alpha 7$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-8	$\alpha 8$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-9	$\alpha 9$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-10	$\alpha 10$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-11	$\alpha 11$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-12	$\alpha 12$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-13	$\alpha 13$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-14	$\alpha 14$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-15	$\alpha 15$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-16	$\alpha 16$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-17	$\alpha 17$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-18	$\alpha 18$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-19	$\alpha 19$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-20	$\alpha 20$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-21	$\alpha 21$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-22	$\alpha 22$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-23	$\alpha 23$	$\beta 1$	$\gamma 1$
B-24	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-25	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-26	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-27	$\alpha 4$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-28	$\alpha 5$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-29	$\alpha 6$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-30	$\alpha 7$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-31	$\alpha 8$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-32	$\alpha 9$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-33	$\alpha 10$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-34	$\alpha 11$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-35	$\alpha 12$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-36	$\alpha 13$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-37	$\alpha 14$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-38	$\alpha 15$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-39	$\alpha 16$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-40	$\alpha 17$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-41	$\alpha 18$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-42	$\alpha 19$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-43	$\alpha 20$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-44	$\alpha 21$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-45	$\alpha 22$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-46	$\alpha 23$	$\beta 2$	$\gamma 1$
B-47	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-48	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-49	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-50	$\alpha 4$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-51	$\alpha 5$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-52	$\alpha 6$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-53	$\alpha 7$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-54	$\alpha 8$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-55	$\alpha 9$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-56	$\alpha 10$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-57	$\alpha 11$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-58	$\alpha 12$	$\beta 3$	$\gamma 1$

NO.	Bridge(架橋部分)		
B-59	$\alpha 13$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-60	$\alpha 14$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-61	$\alpha 15$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-62	$\alpha 16$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-63	$\alpha 17$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-64	$\alpha 18$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-65	$\alpha 19$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-66	$\alpha 20$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-67	$\alpha 21$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-68	$\alpha 22$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-69	$\alpha 23$	$\beta 3$	$\gamma 1$
B-70	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-71	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-72	$\alpha 3$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-73	$\alpha 4$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-74	$\alpha 5$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-75	$\alpha 6$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-76	$\alpha 7$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-77	$\alpha 8$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-78	$\alpha 9$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-79	$\alpha 10$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-80	$\alpha 11$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-81	$\alpha 12$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-82	$\alpha 13$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-83	$\alpha 14$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-84	$\alpha 15$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-85	$\alpha 16$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-86	$\alpha 17$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-87	$\alpha 18$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-88	$\alpha 19$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-89	$\alpha 20$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-90	$\alpha 21$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-91	$\alpha 22$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-92	$\alpha 23$	$\beta 4$	$\gamma 1$
B-93	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-94	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-95	$\alpha 3$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-96	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-97	$\alpha 5$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-98	$\alpha 6$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-99	$\alpha 7$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-100	$\alpha 8$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-101	$\alpha 9$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-102	$\alpha 10$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-103	$\alpha 11$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-104	$\alpha 12$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-105	$\alpha 13$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-106	$\alpha 14$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-107	$\alpha 15$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-108	$\alpha 16$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-109	$\alpha 17$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-110	$\alpha 18$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-111	$\alpha 19$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-112	$\alpha 20$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-113	$\alpha 21$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-114	$\alpha 22$	$\beta 5$	$\gamma 1$
B-115	$\alpha 23$	$\beta 5$	$\gamma 1$

[表3]

表 3

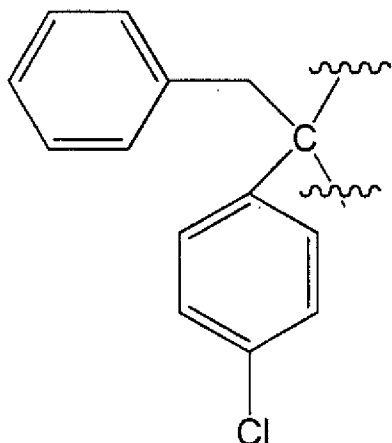
NO.	Bridge(架橋部分)		
B-116	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-117	$\alpha 2$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-118	$\alpha 3$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-119	$\alpha 4$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-120	$\alpha 5$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-121	$\alpha 6$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-122	$\alpha 7$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-123	$\alpha 8$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-124	$\alpha 9$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-125	$\alpha 10$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-126	$\alpha 11$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-127	$\alpha 12$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-128	$\alpha 13$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-129	$\alpha 14$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-130	$\alpha 15$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-131	$\alpha 16$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-132	$\alpha 17$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-133	$\alpha 18$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-134	$\alpha 19$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-135	$\alpha 20$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-136	$\alpha 21$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-137	$\alpha 22$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-138	$\alpha 23$	$\beta 1$	$\gamma 2$
B-139	$\alpha 1$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-140	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-141	$\alpha 3$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-142	$\alpha 4$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-143	$\alpha 5$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-144	$\alpha 6$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-145	$\alpha 7$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-146	$\alpha 8$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-147	$\alpha 9$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-148	$\alpha 10$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-149	$\alpha 11$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-150	$\alpha 12$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-151	$\alpha 13$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-152	$\alpha 14$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-153	$\alpha 15$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-154	$\alpha 16$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-155	$\alpha 17$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-156	$\alpha 18$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-157	$\alpha 19$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-158	$\alpha 20$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-159	$\alpha 21$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-160	$\alpha 22$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-161	$\alpha 23$	$\beta 2$	$\gamma 2$
B-162	$\alpha 1$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-163	$\alpha 2$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-164	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-165	$\alpha 4$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-166	$\alpha 5$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-167	$\alpha 6$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-168	$\alpha 7$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-169	$\alpha 8$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-170	$\alpha 9$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-171	$\alpha 10$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-172	$\alpha 11$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-173	$\alpha 12$	$\beta 3$	$\gamma 2$

NO.	Bridge(架橋部分)		
B-174	$\alpha 13$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-175	$\alpha 14$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-176	$\alpha 15$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-177	$\alpha 16$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-178	$\alpha 17$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-179	$\alpha 18$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-180	$\alpha 19$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-181	$\alpha 20$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-182	$\alpha 21$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-183	$\alpha 22$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-184	$\alpha 23$	$\beta 3$	$\gamma 2$
B-185	$\alpha 1$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-186	$\alpha 2$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-187	$\alpha 3$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-188	$\alpha 4$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-189	$\alpha 5$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-190	$\alpha 6$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-191	$\alpha 7$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-192	$\alpha 8$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-193	$\alpha 9$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-194	$\alpha 10$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-195	$\alpha 11$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-196	$\alpha 12$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-197	$\alpha 13$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-198	$\alpha 14$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-199	$\alpha 15$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-200	$\alpha 16$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-201	$\alpha 17$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-202	$\alpha 18$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-203	$\alpha 19$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-204	$\alpha 20$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-205	$\alpha 21$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-206	$\alpha 22$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-207	$\alpha 23$	$\beta 4$	$\gamma 2$
B-208	$\alpha 1$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-209	$\alpha 2$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-210	$\alpha 3$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-211	$\alpha 4$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-212	$\alpha 5$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-213	$\alpha 6$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-214	$\alpha 7$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-215	$\alpha 8$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-216	$\alpha 9$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-217	$\alpha 10$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-218	$\alpha 11$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-219	$\alpha 12$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-220	$\alpha 13$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-221	$\alpha 14$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-222	$\alpha 15$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-223	$\alpha 16$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-224	$\alpha 17$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-225	$\alpha 18$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-226	$\alpha 19$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-227	$\alpha 20$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-228	$\alpha 21$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-229	$\alpha 22$	$\beta 5$	$\gamma 2$
B-230	$\alpha 23$	$\beta 5$	$\gamma 2$

[0069] 上記表に従えば、No. B-24は $\alpha 1 - \beta 2 - \gamma 1$ の組合せを意味し、

その Bridge (架橋部分) の構造は下記式で表される。

[0070] [化4]



[0071] 次に、フルオレニル部分の構造の具体例を表4に示す。

[0072] [表4]

表4

Flu(フルオレニル部分)

$\delta 1$	3, 6-ジフェニル-2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル
$\delta 2$	オクタメチルフルオレニル
$\delta 3$	2, 3, 6, 7-テトラフェニルフルオレニル
$\delta 4$	2, 3, 6, 7-テトラ-tert-ブチルフルオレニル
$\delta 5$	3, 6-ジ-tert-ブチル-2, 7-ジフェニルフルオレニル
$\delta 6$	3, 6-ジ-tert-ブチル-2, 7-ジ-ortho-トリルフルオレニル
$\delta 7$	3, 6-ジ-tert-ブチル-2, 7-ジ-p-クロロフェニルフルオレニル
$\delta 8$	3, 6-ジ-tert-ブチル-2, 7-ジ-(2-フリル)フルオレニル

[0073] メタロセン化合物の、架橋部分およびフルオレニル部分の組合せを下記表に示す。

[0074]

[表5]

表 5

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1	B-1	$\delta$ 1	51	B-51	$\delta$ 1	101	B-101	$\delta$ 1
2	B-2	$\delta$ 1	52	B-52	$\delta$ 1	102	B-102	$\delta$ 1
3	B-3	$\delta$ 1	53	B-53	$\delta$ 1	103	B-103	$\delta$ 1
4	B-4	$\delta$ 1	54	B-54	$\delta$ 1	104	B-104	$\delta$ 1
5	B-5	$\delta$ 1	55	B-55	$\delta$ 1	105	B-105	$\delta$ 1
6	B-6	$\delta$ 1	56	B-56	$\delta$ 1	106	B-106	$\delta$ 1
7	B-7	$\delta$ 1	57	B-57	$\delta$ 1	107	B-107	$\delta$ 1
8	B-8	$\delta$ 1	58	B-58	$\delta$ 1	108	B-108	$\delta$ 1
9	B-9	$\delta$ 1	59	B-59	$\delta$ 1	109	B-109	$\delta$ 1
10	B-10	$\delta$ 1	60	B-60	$\delta$ 1	110	B-110	$\delta$ 1
11	B-11	$\delta$ 1	61	B-61	$\delta$ 1	111	B-111	$\delta$ 1
12	B-12	$\delta$ 1	62	B-62	$\delta$ 1	112	B-112	$\delta$ 1
13	B-13	$\delta$ 1	63	B-63	$\delta$ 1	113	B-113	$\delta$ 1
14	B-14	$\delta$ 1	64	B-64	$\delta$ 1	114	B-114	$\delta$ 1
15	B-15	$\delta$ 1	65	B-65	$\delta$ 1	115	B-115	$\delta$ 1
16	B-16	$\delta$ 1	66	B-66	$\delta$ 1	116	B-116	$\delta$ 1
17	B-17	$\delta$ 1	67	B-67	$\delta$ 1	117	B-117	$\delta$ 1
18	B-18	$\delta$ 1	68	B-68	$\delta$ 1	118	B-118	$\delta$ 1
19	B-19	$\delta$ 1	69	B-69	$\delta$ 1	119	B-119	$\delta$ 1
20	B-20	$\delta$ 1	70	B-70	$\delta$ 1	120	B-120	$\delta$ 1
21	B-21	$\delta$ 1	71	B-71	$\delta$ 1	121	B-121	$\delta$ 1
22	B-22	$\delta$ 1	72	B-72	$\delta$ 1	122	B-122	$\delta$ 1
23	B-23	$\delta$ 1	73	B-73	$\delta$ 1	123	B-123	$\delta$ 1
24	B-24	$\delta$ 1	74	B-74	$\delta$ 1	124	B-124	$\delta$ 1
25	B-25	$\delta$ 1	75	B-75	$\delta$ 1	125	B-125	$\delta$ 1
26	B-26	$\delta$ 1	76	B-76	$\delta$ 1	126	B-126	$\delta$ 1
27	B-27	$\delta$ 1	77	B-77	$\delta$ 1	127	B-127	$\delta$ 1
28	B-28	$\delta$ 1	78	B-78	$\delta$ 1	128	B-128	$\delta$ 1
29	B-29	$\delta$ 1	79	B-79	$\delta$ 1	129	B-129	$\delta$ 1
30	B-30	$\delta$ 1	80	B-80	$\delta$ 1	130	B-130	$\delta$ 1
31	B-31	$\delta$ 1	81	B-81	$\delta$ 1	131	B-131	$\delta$ 1
32	B-32	$\delta$ 1	82	B-82	$\delta$ 1	132	B-132	$\delta$ 1
33	B-33	$\delta$ 1	83	B-83	$\delta$ 1	133	B-133	$\delta$ 1
34	B-34	$\delta$ 1	84	B-84	$\delta$ 1	134	B-134	$\delta$ 1
35	B-35	$\delta$ 1	85	B-85	$\delta$ 1	135	B-135	$\delta$ 1
36	B-36	$\delta$ 1	86	B-86	$\delta$ 1	136	B-136	$\delta$ 1
37	B-37	$\delta$ 1	87	B-87	$\delta$ 1	137	B-137	$\delta$ 1
38	B-38	$\delta$ 1	88	B-88	$\delta$ 1	138	B-138	$\delta$ 1
39	B-39	$\delta$ 1	89	B-89	$\delta$ 1	139	B-139	$\delta$ 1
40	B-40	$\delta$ 1	90	B-90	$\delta$ 1	140	B-140	$\delta$ 1
41	B-41	$\delta$ 1	91	B-91	$\delta$ 1	141	B-141	$\delta$ 1
42	B-42	$\delta$ 1	92	B-92	$\delta$ 1	142	B-142	$\delta$ 1
43	B-43	$\delta$ 1	93	B-93	$\delta$ 1	143	B-143	$\delta$ 1
44	B-44	$\delta$ 1	94	B-94	$\delta$ 1	144	B-144	$\delta$ 1
45	B-45	$\delta$ 1	95	B-95	$\delta$ 1	145	B-145	$\delta$ 1
46	B-46	$\delta$ 1	96	B-96	$\delta$ 1	146	B-146	$\delta$ 1
47	B-47	$\delta$ 1	97	B-97	$\delta$ 1	147	B-147	$\delta$ 1
48	B-48	$\delta$ 1	98	B-98	$\delta$ 1	148	B-148	$\delta$ 1
49	B-49	$\delta$ 1	99	B-99	$\delta$ 1	149	B-149	$\delta$ 1
50	B-50	$\delta$ 1	100	B-100	$\delta$ 1	150	B-150	$\delta$ 1

[0075]

[表6]

表 6

NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分	NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分	NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分
151	B-151	$\delta 1$	201	B-201	$\delta 1$	251	B-21	$\delta 2$
152	B-152	$\delta 1$	202	B-202	$\delta 1$	252	B-22	$\delta 2$
153	B-153	$\delta 1$	203	B-203	$\delta 1$	253	B-23	$\delta 2$
154	B-154	$\delta 1$	204	B-204	$\delta 1$	254	B-24	$\delta 2$
155	B-155	$\delta 1$	205	B-205	$\delta 1$	255	B-25	$\delta 2$
156	B-156	$\delta 1$	206	B-206	$\delta 1$	256	B-26	$\delta 2$
157	B-157	$\delta 1$	207	B-207	$\delta 1$	257	B-27	$\delta 2$
158	B-158	$\delta 1$	208	B-208	$\delta 1$	258	B-28	$\delta 2$
159	B-159	$\delta 1$	209	B-209	$\delta 1$	259	B-29	$\delta 2$
160	B-160	$\delta 1$	210	B-210	$\delta 1$	260	B-30	$\delta 2$
161	B-161	$\delta 1$	211	B-211	$\delta 1$	261	B-31	$\delta 2$
162	B-162	$\delta 1$	212	B-212	$\delta 1$	262	B-32	$\delta 2$
163	B-163	$\delta 1$	213	B-213	$\delta 1$	263	B-33	$\delta 2$
164	B-164	$\delta 1$	214	B-214	$\delta 1$	264	B-34	$\delta 2$
165	B-165	$\delta 1$	215	B-215	$\delta 1$	265	B-35	$\delta 2$
166	B-166	$\delta 1$	216	B-216	$\delta 1$	266	B-36	$\delta 2$
167	B-167	$\delta 1$	217	B-217	$\delta 1$	267	B-37	$\delta 2$
168	B-168	$\delta 1$	218	B-218	$\delta 1$	268	B-38	$\delta 2$
169	B-169	$\delta 1$	219	B-219	$\delta 1$	269	B-39	$\delta 2$
170	B-170	$\delta 1$	220	B-220	$\delta 1$	270	B-40	$\delta 2$
171	B-171	$\delta 1$	221	B-221	$\delta 1$	271	B-41	$\delta 2$
172	B-172	$\delta 1$	222	B-222	$\delta 1$	272	B-42	$\delta 2$
173	B-173	$\delta 1$	223	B-223	$\delta 1$	273	B-43	$\delta 2$
174	B-174	$\delta 1$	224	B-224	$\delta 1$	274	B-44	$\delta 2$
175	B-175	$\delta 1$	225	B-225	$\delta 1$	275	B-45	$\delta 2$
176	B-176	$\delta 1$	226	B-226	$\delta 1$	276	B-46	$\delta 2$
177	B-177	$\delta 1$	227	B-227	$\delta 1$	277	B-47	$\delta 2$
178	B-178	$\delta 1$	228	B-228	$\delta 1$	278	B-48	$\delta 2$
179	B-179	$\delta 1$	229	B-229	$\delta 1$	279	B-49	$\delta 2$
180	B-180	$\delta 1$	230	B-230	$\delta 1$	280	B-50	$\delta 2$
181	B-181	$\delta 1$	231	B-1	$\delta 2$	281	B-51	$\delta 2$
182	B-182	$\delta 1$	232	B-2	$\delta 2$	282	B-52	$\delta 2$
183	B-183	$\delta 1$	233	B-3	$\delta 2$	283	B-53	$\delta 2$
184	B-184	$\delta 1$	234	B-4	$\delta 2$	284	B-54	$\delta 2$
185	B-185	$\delta 1$	235	B-5	$\delta 2$	285	B-55	$\delta 2$
186	B-186	$\delta 1$	236	B-6	$\delta 2$	286	B-56	$\delta 2$
187	B-187	$\delta 1$	237	B-7	$\delta 2$	287	B-57	$\delta 2$
188	B-188	$\delta 1$	238	B-8	$\delta 2$	288	B-58	$\delta 2$
189	B-189	$\delta 1$	239	B-9	$\delta 2$	289	B-59	$\delta 2$
190	B-190	$\delta 1$	240	B-10	$\delta 2$	290	B-60	$\delta 2$
191	B-191	$\delta 1$	241	B-11	$\delta 2$	291	B-61	$\delta 2$
192	B-192	$\delta 1$	242	B-12	$\delta 2$	292	B-62	$\delta 2$
193	B-193	$\delta 1$	243	B-13	$\delta 2$	293	B-63	$\delta 2$
194	B-194	$\delta 1$	244	B-14	$\delta 2$	294	B-64	$\delta 2$
195	B-195	$\delta 1$	245	B-15	$\delta 2$	295	B-65	$\delta 2$
196	B-196	$\delta 1$	246	B-16	$\delta 2$	296	B-66	$\delta 2$
197	B-197	$\delta 1$	247	B-17	$\delta 2$	297	B-67	$\delta 2$
198	B-198	$\delta 1$	248	B-18	$\delta 2$	298	B-68	$\delta 2$
199	B-199	$\delta 1$	249	B-19	$\delta 2$	299	B-69	$\delta 2$
200	B-200	$\delta 1$	250	B-20	$\delta 2$	300	B-70	$\delta 2$

[表7]

表 7

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
301	B-71	$\delta 2$	351	B-121	$\delta 2$	401	B-171	$\delta 2$
302	B-72	$\delta 2$	352	B-122	$\delta 2$	402	B-172	$\delta 2$
303	B-73	$\delta 2$	353	B-123	$\delta 2$	403	B-173	$\delta 2$
304	B-74	$\delta 2$	354	B-124	$\delta 2$	404	B-174	$\delta 2$
305	B-75	$\delta 2$	355	B-125	$\delta 2$	405	B-175	$\delta 2$
306	B-76	$\delta 2$	356	B-126	$\delta 2$	406	B-176	$\delta 2$
307	B-77	$\delta 2$	357	B-127	$\delta 2$	407	B-177	$\delta 2$
308	B-78	$\delta 2$	358	B-128	$\delta 2$	408	B-178	$\delta 2$
309	B-79	$\delta 2$	359	B-129	$\delta 2$	409	B-179	$\delta 2$
310	B-80	$\delta 2$	360	B-130	$\delta 2$	410	B-180	$\delta 2$
311	B-81	$\delta 2$	361	B-131	$\delta 2$	411	B-181	$\delta 2$
312	B-82	$\delta 2$	362	B-132	$\delta 2$	412	B-182	$\delta 2$
313	B-83	$\delta 2$	363	B-133	$\delta 2$	413	B-183	$\delta 2$
314	B-84	$\delta 2$	364	B-134	$\delta 2$	414	B-184	$\delta 2$
315	B-85	$\delta 2$	365	B-135	$\delta 2$	415	B-185	$\delta 2$
316	B-86	$\delta 2$	366	B-136	$\delta 2$	416	B-186	$\delta 2$
317	B-87	$\delta 2$	367	B-137	$\delta 2$	417	B-187	$\delta 2$
318	B-88	$\delta 2$	368	B-138	$\delta 2$	418	B-188	$\delta 2$
319	B-89	$\delta 2$	369	B-139	$\delta 2$	419	B-189	$\delta 2$
320	B-90	$\delta 2$	370	B-140	$\delta 2$	420	B-190	$\delta 2$
321	B-91	$\delta 2$	371	B-141	$\delta 2$	421	B-191	$\delta 2$
322	B-92	$\delta 2$	372	B-142	$\delta 2$	422	B-192	$\delta 2$
323	B-93	$\delta 2$	373	B-143	$\delta 2$	423	B-193	$\delta 2$
324	B-94	$\delta 2$	374	B-144	$\delta 2$	424	B-194	$\delta 2$
325	B-95	$\delta 2$	375	B-145	$\delta 2$	425	B-195	$\delta 2$
326	B-96	$\delta 2$	376	B-146	$\delta 2$	426	B-196	$\delta 2$
327	B-97	$\delta 2$	377	B-147	$\delta 2$	427	B-197	$\delta 2$
328	B-98	$\delta 2$	378	B-148	$\delta 2$	428	B-198	$\delta 2$
329	B-99	$\delta 2$	379	B-149	$\delta 2$	429	B-199	$\delta 2$
330	B-100	$\delta 2$	380	B-150	$\delta 2$	430	B-200	$\delta 2$
331	B-101	$\delta 2$	381	B-151	$\delta 2$	431	B-201	$\delta 2$
332	B-102	$\delta 2$	382	B-152	$\delta 2$	432	B-202	$\delta 2$
333	B-103	$\delta 2$	383	B-153	$\delta 2$	433	B-203	$\delta 2$
334	B-104	$\delta 2$	384	B-154	$\delta 2$	434	B-204	$\delta 2$
335	B-105	$\delta 2$	385	B-155	$\delta 2$	435	B-205	$\delta 2$
336	B-106	$\delta 2$	386	B-156	$\delta 2$	436	B-206	$\delta 2$
337	B-107	$\delta 2$	387	B-157	$\delta 2$	437	B-207	$\delta 2$
338	B-108	$\delta 2$	388	B-158	$\delta 2$	438	B-208	$\delta 2$
339	B-109	$\delta 2$	389	B-159	$\delta 2$	439	B-209	$\delta 2$
340	B-110	$\delta 2$	390	B-160	$\delta 2$	440	B-210	$\delta 2$
341	B-111	$\delta 2$	391	B-161	$\delta 2$	441	B-211	$\delta 2$
342	B-112	$\delta 2$	392	B-162	$\delta 2$	442	B-212	$\delta 2$
343	B-113	$\delta 2$	393	B-163	$\delta 2$	443	B-213	$\delta 2$
344	B-114	$\delta 2$	394	B-164	$\delta 2$	444	B-214	$\delta 2$
345	B-115	$\delta 2$	395	B-165	$\delta 2$	445	B-215	$\delta 2$
346	B-116	$\delta 2$	396	B-166	$\delta 2$	446	B-216	$\delta 2$
347	B-117	$\delta 2$	397	B-167	$\delta 2$	447	B-217	$\delta 2$
348	B-118	$\delta 2$	398	B-168	$\delta 2$	448	B-218	$\delta 2$
349	B-119	$\delta 2$	399	B-169	$\delta 2$	449	B-219	$\delta 2$
350	B-120	$\delta 2$	400	B-170	$\delta 2$	450	B-220	$\delta 2$

[0077]

[表8]

表 8

NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分	NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分	NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分
451	B-221	$\delta 2$	501	B-41	$\delta 3$	551	B-91	$\delta 3$
452	B-222	$\delta 2$	502	B-42	$\delta 3$	552	B-92	$\delta 3$
453	B-223	$\delta 2$	503	B-43	$\delta 3$	553	B-93	$\delta 3$
454	B-224	$\delta 2$	504	B-44	$\delta 3$	554	B-94	$\delta 3$
455	B-225	$\delta 2$	505	B-45	$\delta 3$	555	B-95	$\delta 3$
456	B-226	$\delta 2$	506	B-46	$\delta 3$	556	B-96	$\delta 3$
457	B-227	$\delta 2$	507	B-47	$\delta 3$	557	B-97	$\delta 3$
458	B-228	$\delta 2$	508	B-48	$\delta 3$	558	B-98	$\delta 3$
459	B-229	$\delta 2$	509	B-49	$\delta 3$	559	B-99	$\delta 3$
460	B-230	$\delta 2$	510	B-50	$\delta 3$	560	B-100	$\delta 3$
461	B-1	$\delta 3$	511	B-51	$\delta 3$	561	B-101	$\delta 3$
462	B-2	$\delta 3$	512	B-52	$\delta 3$	562	B-102	$\delta 3$
463	B-3	$\delta 3$	513	B-53	$\delta 3$	563	B-103	$\delta 3$
464	B-4	$\delta 3$	514	B-54	$\delta 3$	564	B-104	$\delta 3$
465	B-5	$\delta 3$	515	B-55	$\delta 3$	565	B-105	$\delta 3$
466	B-6	$\delta 3$	516	B-56	$\delta 3$	566	B-106	$\delta 3$
467	B-7	$\delta 3$	517	B-57	$\delta 3$	567	B-107	$\delta 3$
468	B-8	$\delta 3$	518	B-58	$\delta 3$	568	B-108	$\delta 3$
469	B-9	$\delta 3$	519	B-59	$\delta 3$	569	B-109	$\delta 3$
470	B-10	$\delta 3$	520	B-60	$\delta 3$	570	B-110	$\delta 3$
471	B-11	$\delta 3$	521	B-61	$\delta 3$	571	B-111	$\delta 3$
472	B-12	$\delta 3$	522	B-62	$\delta 3$	572	B-112	$\delta 3$
473	B-13	$\delta 3$	523	B-63	$\delta 3$	573	B-113	$\delta 3$
474	B-14	$\delta 3$	524	B-64	$\delta 3$	574	B-114	$\delta 3$
475	B-15	$\delta 3$	525	B-65	$\delta 3$	575	B-115	$\delta 3$
476	B-16	$\delta 3$	526	B-66	$\delta 3$	576	B-116	$\delta 3$
477	B-17	$\delta 3$	527	B-67	$\delta 3$	577	B-117	$\delta 3$
478	B-18	$\delta 3$	528	B-68	$\delta 3$	578	B-118	$\delta 3$
479	B-19	$\delta 3$	529	B-69	$\delta 3$	579	B-119	$\delta 3$
480	B-20	$\delta 3$	530	B-70	$\delta 3$	580	B-120	$\delta 3$
481	B-21	$\delta 3$	531	B-71	$\delta 3$	581	B-121	$\delta 3$
482	B-22	$\delta 3$	532	B-72	$\delta 3$	582	B-122	$\delta 3$
483	B-23	$\delta 3$	533	B-73	$\delta 3$	583	B-123	$\delta 3$
484	B-24	$\delta 3$	534	B-74	$\delta 3$	584	B-124	$\delta 3$
485	B-25	$\delta 3$	535	B-75	$\delta 3$	585	B-125	$\delta 3$
486	B-26	$\delta 3$	536	B-76	$\delta 3$	586	B-126	$\delta 3$
487	B-27	$\delta 3$	537	B-77	$\delta 3$	587	B-127	$\delta 3$
488	B-28	$\delta 3$	538	B-78	$\delta 3$	588	B-128	$\delta 3$
489	B-29	$\delta 3$	539	B-79	$\delta 3$	589	B-129	$\delta 3$
490	B-30	$\delta 3$	540	B-80	$\delta 3$	590	B-130	$\delta 3$
491	B-31	$\delta 3$	541	B-81	$\delta 3$	591	B-131	$\delta 3$
492	B-32	$\delta 3$	542	B-82	$\delta 3$	592	B-132	$\delta 3$
493	B-33	$\delta 3$	543	B-83	$\delta 3$	593	B-133	$\delta 3$
494	B-34	$\delta 3$	544	B-84	$\delta 3$	594	B-134	$\delta 3$
495	B-35	$\delta 3$	545	B-85	$\delta 3$	595	B-135	$\delta 3$
496	B-36	$\delta 3$	546	B-86	$\delta 3$	596	B-136	$\delta 3$
497	B-37	$\delta 3$	547	B-87	$\delta 3$	597	B-137	$\delta 3$
498	B-38	$\delta 3$	548	B-88	$\delta 3$	598	B-138	$\delta 3$
499	B-39	$\delta 3$	549	B-89	$\delta 3$	599	B-139	$\delta 3$
500	B-40	$\delta 3$	550	B-90	$\delta 3$	600	B-140	$\delta 3$

[表9]

表 9

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
601	B-141	$\delta 3$	651	B-191	$\delta 3$	701	B-11	$\delta 4$
602	B-142	$\delta 3$	652	B-192	$\delta 3$	702	B-12	$\delta 4$
603	B-143	$\delta 3$	653	B-193	$\delta 3$	703	B-13	$\delta 4$
604	B-144	$\delta 3$	654	B-194	$\delta 3$	704	B-14	$\delta 4$
605	B-145	$\delta 3$	655	B-195	$\delta 3$	705	B-15	$\delta 4$
606	B-146	$\delta 3$	656	B-196	$\delta 3$	706	B-16	$\delta 4$
607	B-147	$\delta 3$	657	B-197	$\delta 3$	707	B-17	$\delta 4$
608	B-148	$\delta 3$	658	B-198	$\delta 3$	708	B-18	$\delta 4$
609	B-149	$\delta 3$	659	B-199	$\delta 3$	709	B-19	$\delta 4$
610	B-150	$\delta 3$	660	B-200	$\delta 3$	710	B-20	$\delta 4$
611	B-151	$\delta 3$	661	B-201	$\delta 3$	711	B-21	$\delta 4$
612	B-152	$\delta 3$	662	B-202	$\delta 3$	712	B-22	$\delta 4$
613	B-153	$\delta 3$	663	B-203	$\delta 3$	713	B-23	$\delta 4$
614	B-154	$\delta 3$	664	B-204	$\delta 3$	714	B-24	$\delta 4$
615	B-155	$\delta 3$	665	B-205	$\delta 3$	715	B-25	$\delta 4$
616	B-156	$\delta 3$	666	B-206	$\delta 3$	716	B-26	$\delta 4$
617	B-157	$\delta 3$	667	B-207	$\delta 3$	717	B-27	$\delta 4$
618	B-158	$\delta 3$	668	B-208	$\delta 3$	718	B-28	$\delta 4$
619	B-159	$\delta 3$	669	B-209	$\delta 3$	719	B-29	$\delta 4$
620	B-160	$\delta 3$	670	B-210	$\delta 3$	720	B-30	$\delta 4$
621	B-161	$\delta 3$	671	B-211	$\delta 3$	721	B-31	$\delta 4$
622	B-162	$\delta 3$	672	B-212	$\delta 3$	722	B-32	$\delta 4$
623	B-163	$\delta 3$	673	B-213	$\delta 3$	723	B-33	$\delta 4$
624	B-164	$\delta 3$	674	B-214	$\delta 3$	724	B-34	$\delta 4$
625	B-165	$\delta 3$	675	B-215	$\delta 3$	725	B-35	$\delta 4$
626	B-166	$\delta 3$	676	B-216	$\delta 3$	726	B-36	$\delta 4$
627	B-167	$\delta 3$	677	B-217	$\delta 3$	727	B-37	$\delta 4$
628	B-168	$\delta 3$	678	B-218	$\delta 3$	728	B-38	$\delta 4$
629	B-169	$\delta 3$	679	B-219	$\delta 3$	729	B-39	$\delta 4$
630	B-170	$\delta 3$	680	B-220	$\delta 3$	730	B-40	$\delta 4$
631	B-171	$\delta 3$	681	B-221	$\delta 3$	731	B-41	$\delta 4$
632	B-172	$\delta 3$	682	B-222	$\delta 3$	732	B-42	$\delta 4$
633	B-173	$\delta 3$	683	B-223	$\delta 3$	733	B-43	$\delta 4$
634	B-174	$\delta 3$	684	B-224	$\delta 3$	734	B-44	$\delta 4$
635	B-175	$\delta 3$	685	B-225	$\delta 3$	735	B-45	$\delta 4$
636	B-176	$\delta 3$	686	B-226	$\delta 3$	736	B-46	$\delta 4$
637	B-177	$\delta 3$	687	B-227	$\delta 3$	737	B-47	$\delta 4$
638	B-178	$\delta 3$	688	B-228	$\delta 3$	738	B-48	$\delta 4$
639	B-179	$\delta 3$	689	B-229	$\delta 3$	739	B-49	$\delta 4$
640	B-180	$\delta 3$	690	B-230	$\delta 3$	740	B-50	$\delta 4$
641	B-181	$\delta 3$	691	B-1	$\delta 4$	741	B-51	$\delta 4$
642	B-182	$\delta 3$	692	B-2	$\delta 4$	742	B-52	$\delta 4$
643	B-183	$\delta 3$	693	B-3	$\delta 4$	743	B-53	$\delta 4$
644	B-184	$\delta 3$	694	B-4	$\delta 4$	744	B-54	$\delta 4$
645	B-185	$\delta 3$	695	B-5	$\delta 4$	745	B-55	$\delta 4$
646	B-186	$\delta 3$	696	B-6	$\delta 4$	746	B-56	$\delta 4$
647	B-187	$\delta 3$	697	B-7	$\delta 4$	747	B-57	$\delta 4$
648	B-188	$\delta 3$	698	B-8	$\delta 4$	748	B-58	$\delta 4$
649	B-189	$\delta 3$	699	B-9	$\delta 4$	749	B-59	$\delta 4$
650	B-190	$\delta 3$	700	B-10	$\delta 4$	750	B-60	$\delta 4$

[表10]

表 1 0

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
751	B-61	$\delta 4$	801	B-111	$\delta 4$	851	B-161	$\delta 4$
752	B-62	$\delta 4$	802	B-112	$\delta 4$	852	B-162	$\delta 4$
753	B-63	$\delta 4$	803	B-113	$\delta 4$	853	B-163	$\delta 4$
754	B-64	$\delta 4$	804	B-114	$\delta 4$	854	B-164	$\delta 4$
755	B-65	$\delta 4$	805	B-115	$\delta 4$	855	B-165	$\delta 4$
756	B-66	$\delta 4$	806	B-116	$\delta 4$	856	B-166	$\delta 4$
757	B-67	$\delta 4$	807	B-117	$\delta 4$	857	B-167	$\delta 4$
758	B-68	$\delta 4$	808	B-118	$\delta 4$	858	B-168	$\delta 4$
759	B-69	$\delta 4$	809	B-119	$\delta 4$	859	B-169	$\delta 4$
760	B-70	$\delta 4$	810	B-120	$\delta 4$	860	B-170	$\delta 4$
761	B-71	$\delta 4$	811	B-121	$\delta 4$	861	B-171	$\delta 4$
762	B-72	$\delta 4$	812	B-122	$\delta 4$	862	B-172	$\delta 4$
763	B-73	$\delta 4$	813	B-123	$\delta 4$	863	B-173	$\delta 4$
764	B-74	$\delta 4$	814	B-124	$\delta 4$	864	B-174	$\delta 4$
765	B-75	$\delta 4$	815	B-125	$\delta 4$	865	B-175	$\delta 4$
766	B-76	$\delta 4$	816	B-126	$\delta 4$	866	B-176	$\delta 4$
767	B-77	$\delta 4$	817	B-127	$\delta 4$	867	B-177	$\delta 4$
768	B-78	$\delta 4$	818	B-128	$\delta 4$	868	B-178	$\delta 4$
769	B-79	$\delta 4$	819	B-129	$\delta 4$	869	B-179	$\delta 4$
770	B-80	$\delta 4$	820	B-130	$\delta 4$	870	B-180	$\delta 4$
771	B-81	$\delta 4$	821	B-131	$\delta 4$	871	B-181	$\delta 4$
772	B-82	$\delta 4$	822	B-132	$\delta 4$	872	B-182	$\delta 4$
773	B-83	$\delta 4$	823	B-133	$\delta 4$	873	B-183	$\delta 4$
774	B-84	$\delta 4$	824	B-134	$\delta 4$	874	B-184	$\delta 4$
775	B-85	$\delta 4$	825	B-135	$\delta 4$	875	B-185	$\delta 4$
776	B-86	$\delta 4$	826	B-136	$\delta 4$	876	B-186	$\delta 4$
777	B-87	$\delta 4$	827	B-137	$\delta 4$	877	B-187	$\delta 4$
778	B-88	$\delta 4$	828	B-138	$\delta 4$	878	B-188	$\delta 4$
779	B-89	$\delta 4$	829	B-139	$\delta 4$	879	B-189	$\delta 4$
780	B-90	$\delta 4$	830	B-140	$\delta 4$	880	B-190	$\delta 4$
781	B-91	$\delta 4$	831	B-141	$\delta 4$	881	B-191	$\delta 4$
782	B-92	$\delta 4$	832	B-142	$\delta 4$	882	B-192	$\delta 4$
783	B-93	$\delta 4$	833	B-143	$\delta 4$	883	B-193	$\delta 4$
784	B-94	$\delta 4$	834	B-144	$\delta 4$	884	B-194	$\delta 4$
785	B-95	$\delta 4$	835	B-145	$\delta 4$	885	B-195	$\delta 4$
786	B-96	$\delta 4$	836	B-146	$\delta 4$	886	B-196	$\delta 4$
787	B-97	$\delta 4$	837	B-147	$\delta 4$	887	B-197	$\delta 4$
788	B-98	$\delta 4$	838	B-148	$\delta 4$	888	B-198	$\delta 4$
789	B-99	$\delta 4$	839	B-149	$\delta 4$	889	B-199	$\delta 4$
790	B-100	$\delta 4$	840	B-150	$\delta 4$	890	B-200	$\delta 4$
791	B-101	$\delta 4$	841	B-151	$\delta 4$	891	B-201	$\delta 4$
792	B-102	$\delta 4$	842	B-152	$\delta 4$	892	B-202	$\delta 4$
793	B-103	$\delta 4$	843	B-153	$\delta 4$	893	B-203	$\delta 4$
794	B-104	$\delta 4$	844	B-154	$\delta 4$	894	B-204	$\delta 4$
795	B-105	$\delta 4$	845	B-155	$\delta 4$	895	B-205	$\delta 4$
796	B-106	$\delta 4$	846	B-156	$\delta 4$	896	B-206	$\delta 4$
797	B-107	$\delta 4$	847	B-157	$\delta 4$	897	B-207	$\delta 4$
798	B-108	$\delta 4$	848	B-158	$\delta 4$	898	B-208	$\delta 4$
799	B-109	$\delta 4$	849	B-159	$\delta 4$	899	B-209	$\delta 4$
800	B-110	$\delta 4$	850	B-160	$\delta 4$	900	B-210	$\delta 4$

[表11]

表 1 1

NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分	NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分	NO.	架橋部分	フルオレ ニル部分
901	B-211	$\delta 4$	951	B-31	$\delta 5$	1001	B-81	$\delta 5$
902	B-212	$\delta 4$	952	B-32	$\delta 5$	1002	B-82	$\delta 5$
903	B-213	$\delta 4$	953	B-33	$\delta 5$	1003	B-83	$\delta 5$
904	B-214	$\delta 4$	954	B-34	$\delta 5$	1004	B-84	$\delta 5$
905	B-215	$\delta 4$	955	B-35	$\delta 5$	1005	B-85	$\delta 5$
906	B-216	$\delta 4$	956	B-36	$\delta 5$	1006	B-86	$\delta 5$
907	B-217	$\delta 4$	957	B-37	$\delta 5$	1007	B-87	$\delta 5$
908	B-218	$\delta 4$	958	B-38	$\delta 5$	1008	B-88	$\delta 5$
909	B-219	$\delta 4$	959	B-39	$\delta 5$	1009	B-89	$\delta 5$
910	B-220	$\delta 4$	960	B-40	$\delta 5$	1010	B-90	$\delta 5$
911	B-221	$\delta 4$	961	B-41	$\delta 5$	1011	B-91	$\delta 5$
912	B-222	$\delta 4$	962	B-42	$\delta 5$	1012	B-92	$\delta 5$
913	B-223	$\delta 4$	963	B-43	$\delta 5$	1013	B-93	$\delta 5$
914	B-224	$\delta 4$	964	B-44	$\delta 5$	1014	B-94	$\delta 5$
915	B-225	$\delta 4$	965	B-45	$\delta 5$	1015	B-95	$\delta 5$
916	B-226	$\delta 4$	966	B-46	$\delta 5$	1016	B-96	$\delta 5$
917	B-227	$\delta 4$	967	B-47	$\delta 5$	1017	B-97	$\delta 5$
918	B-228	$\delta 4$	968	B-48	$\delta 5$	1018	B-98	$\delta 5$
919	B-229	$\delta 4$	969	B-49	$\delta 5$	1019	B-99	$\delta 5$
920	B-230	$\delta 4$	970	B-50	$\delta 5$	1020	B-100	$\delta 5$
921	B-1	$\delta 5$	971	B-51	$\delta 5$	1021	B-101	$\delta 5$
922	B-2	$\delta 5$	972	B-52	$\delta 5$	1022	B-102	$\delta 5$
923	B-3	$\delta 5$	973	B-53	$\delta 5$	1023	B-103	$\delta 5$
924	B-4	$\delta 5$	974	B-54	$\delta 5$	1024	B-104	$\delta 5$
925	B-5	$\delta 5$	975	B-55	$\delta 5$	1025	B-105	$\delta 5$
926	B-6	$\delta 5$	976	B-56	$\delta 5$	1026	B-106	$\delta 5$
927	B-7	$\delta 5$	977	B-57	$\delta 5$	1027	B-107	$\delta 5$
928	B-8	$\delta 5$	978	B-58	$\delta 5$	1028	B-108	$\delta 5$
929	B-9	$\delta 5$	979	B-59	$\delta 5$	1029	B-109	$\delta 5$
930	B-10	$\delta 5$	980	B-60	$\delta 5$	1030	B-110	$\delta 5$
931	B-11	$\delta 5$	981	B-61	$\delta 5$	1031	B-111	$\delta 5$
932	B-12	$\delta 5$	982	B-62	$\delta 5$	1032	B-112	$\delta 5$
933	B-13	$\delta 5$	983	B-63	$\delta 5$	1033	B-113	$\delta 5$
934	B-14	$\delta 5$	984	B-64	$\delta 5$	1034	B-114	$\delta 5$
935	B-15	$\delta 5$	985	B-65	$\delta 5$	1035	B-115	$\delta 5$
936	B-16	$\delta 5$	986	B-66	$\delta 5$	1036	B-116	$\delta 5$
937	B-17	$\delta 5$	987	B-67	$\delta 5$	1037	B-117	$\delta 5$
938	B-18	$\delta 5$	988	B-68	$\delta 5$	1038	B-118	$\delta 5$
939	B-19	$\delta 5$	989	B-69	$\delta 5$	1039	B-119	$\delta 5$
940	B-20	$\delta 5$	990	B-70	$\delta 5$	1040	B-120	$\delta 5$
941	B-21	$\delta 5$	991	B-71	$\delta 5$	1041	B-121	$\delta 5$
942	B-22	$\delta 5$	992	B-72	$\delta 5$	1042	B-122	$\delta 5$
943	B-23	$\delta 5$	993	B-73	$\delta 5$	1043	B-123	$\delta 5$
944	B-24	$\delta 5$	994	B-74	$\delta 5$	1044	B-124	$\delta 5$
945	B-25	$\delta 5$	995	B-75	$\delta 5$	1045	B-125	$\delta 5$
946	B-26	$\delta 5$	996	B-76	$\delta 5$	1046	B-126	$\delta 5$
947	B-27	$\delta 5$	997	B-77	$\delta 5$	1047	B-127	$\delta 5$
948	B-28	$\delta 5$	998	B-78	$\delta 5$	1048	B-128	$\delta 5$
949	B-29	$\delta 5$	999	B-79	$\delta 5$	1049	B-129	$\delta 5$
950	B-30	$\delta 5$	1000	B-80	$\delta 5$	1050	B-130	$\delta 5$

[表12]

表 1 2

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1051	B-131	$\delta 5$	1101	B-181	$\delta 5$	1151	B-1	$\delta 6$
1052	B-132	$\delta 5$	1102	B-182	$\delta 5$	1152	B-2	$\delta 6$
1053	B-133	$\delta 5$	1103	B-183	$\delta 5$	1153	B-3	$\delta 6$
1054	B-134	$\delta 5$	1104	B-184	$\delta 5$	1154	B-4	$\delta 6$
1055	B-135	$\delta 5$	1105	B-185	$\delta 5$	1155	B-5	$\delta 6$
1056	B-136	$\delta 5$	1106	B-186	$\delta 5$	1156	B-6	$\delta 6$
1057	B-137	$\delta 5$	1107	B-187	$\delta 5$	1157	B-7	$\delta 6$
1058	B-138	$\delta 5$	1108	B-188	$\delta 5$	1158	B-8	$\delta 6$
1059	B-139	$\delta 5$	1109	B-189	$\delta 5$	1159	B-9	$\delta 6$
1060	B-140	$\delta 5$	1110	B-190	$\delta 5$	1160	B-10	$\delta 6$
1061	B-141	$\delta 5$	1111	B-191	$\delta 5$	1161	B-11	$\delta 6$
1062	B-142	$\delta 5$	1112	B-192	$\delta 5$	1162	B-12	$\delta 6$
1063	B-143	$\delta 5$	1113	B-193	$\delta 5$	1163	B-13	$\delta 6$
1064	B-144	$\delta 5$	1114	B-194	$\delta 5$	1164	B-14	$\delta 6$
1065	B-145	$\delta 5$	1115	B-195	$\delta 5$	1165	B-15	$\delta 6$
1066	B-146	$\delta 5$	1116	B-196	$\delta 5$	1166	B-16	$\delta 6$
1067	B-147	$\delta 5$	1117	B-197	$\delta 5$	1167	B-17	$\delta 6$
1068	B-148	$\delta 5$	1118	B-198	$\delta 5$	1168	B-18	$\delta 6$
1069	B-149	$\delta 5$	1119	B-199	$\delta 5$	1169	B-19	$\delta 6$
1070	B-150	$\delta 5$	1120	B-200	$\delta 5$	1170	B-20	$\delta 6$
1071	B-151	$\delta 5$	1121	B-201	$\delta 5$	1171	B-21	$\delta 6$
1072	B-152	$\delta 5$	1122	B-202	$\delta 5$	1172	B-22	$\delta 6$
1073	B-153	$\delta 5$	1123	B-203	$\delta 5$	1173	B-23	$\delta 6$
1074	B-154	$\delta 5$	1124	B-204	$\delta 5$	1174	B-24	$\delta 6$
1075	B-155	$\delta 5$	1125	B-205	$\delta 5$	1175	B-25	$\delta 6$
1076	B-156	$\delta 5$	1126	B-206	$\delta 5$	1176	B-26	$\delta 6$
1077	B-157	$\delta 5$	1127	B-207	$\delta 5$	1177	B-27	$\delta 6$
1078	B-158	$\delta 5$	1128	B-208	$\delta 5$	1178	B-28	$\delta 6$
1079	B-159	$\delta 5$	1129	B-209	$\delta 5$	1179	B-29	$\delta 6$
1080	B-160	$\delta 5$	1130	B-210	$\delta 5$	1180	B-30	$\delta 6$
1081	B-161	$\delta 5$	1131	B-211	$\delta 5$	1181	B-31	$\delta 6$
1082	B-162	$\delta 5$	1132	B-212	$\delta 5$	1182	B-32	$\delta 6$
1083	B-163	$\delta 5$	1133	B-213	$\delta 5$	1183	B-33	$\delta 6$
1084	B-164	$\delta 5$	1134	B-214	$\delta 5$	1184	B-34	$\delta 6$
1085	B-165	$\delta 5$	1135	B-215	$\delta 5$	1185	B-35	$\delta 6$
1086	B-166	$\delta 5$	1136	B-216	$\delta 5$	1186	B-36	$\delta 6$
1087	B-167	$\delta 5$	1137	B-217	$\delta 5$	1187	B-37	$\delta 6$
1088	B-168	$\delta 5$	1138	B-218	$\delta 5$	1188	B-38	$\delta 6$
1089	B-169	$\delta 5$	1139	B-219	$\delta 5$	1189	B-39	$\delta 6$
1090	B-170	$\delta 5$	1140	B-220	$\delta 5$	1190	B-40	$\delta 6$
1091	B-171	$\delta 5$	1141	B-221	$\delta 5$	1191	B-41	$\delta 6$
1092	B-172	$\delta 5$	1142	B-222	$\delta 5$	1192	B-42	$\delta 6$
1093	B-173	$\delta 5$	1143	B-223	$\delta 5$	1193	B-43	$\delta 6$
1094	B-174	$\delta 5$	1144	B-224	$\delta 5$	1194	B-44	$\delta 6$
1095	B-175	$\delta 5$	1145	B-225	$\delta 5$	1195	B-45	$\delta 6$
1096	B-176	$\delta 5$	1146	B-226	$\delta 5$	1196	B-46	$\delta 6$
1097	B-177	$\delta 5$	1147	B-227	$\delta 5$	1197	B-47	$\delta 6$
1098	B-178	$\delta 5$	1148	B-228	$\delta 5$	1198	B-48	$\delta 6$
1099	B-179	$\delta 5$	1149	B-229	$\delta 5$	1199	B-49	$\delta 6$
1100	B-180	$\delta 5$	1150	B-230	$\delta 5$	1200	B-50	$\delta 6$

[表13]

表 1 3

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1201	B-51	$\delta 6$	1251	B-101	$\delta 6$	1301	B-151	$\delta 6$
1202	B-52	$\delta 6$	1252	B-102	$\delta 6$	1302	B-152	$\delta 6$
1203	B-53	$\delta 6$	1253	B-103	$\delta 6$	1303	B-153	$\delta 6$
1204	B-54	$\delta 6$	1254	B-104	$\delta 6$	1304	B-154	$\delta 6$
1205	B-55	$\delta 6$	1255	B-105	$\delta 6$	1305	B-155	$\delta 6$
1206	B-56	$\delta 6$	1256	B-106	$\delta 6$	1306	B-156	$\delta 6$
1207	B-57	$\delta 6$	1257	B-107	$\delta 6$	1307	B-157	$\delta 6$
1208	B-58	$\delta 6$	1258	B-108	$\delta 6$	1308	B-158	$\delta 6$
1209	B-59	$\delta 6$	1259	B-109	$\delta 6$	1309	B-159	$\delta 6$
1210	B-60	$\delta 6$	1260	B-110	$\delta 6$	1310	B-160	$\delta 6$
1211	B-61	$\delta 6$	1261	B-111	$\delta 6$	1311	B-161	$\delta 6$
1212	B-62	$\delta 6$	1262	B-112	$\delta 6$	1312	B-162	$\delta 6$
1213	B-63	$\delta 6$	1263	B-113	$\delta 6$	1313	B-163	$\delta 6$
1214	B-64	$\delta 6$	1264	B-114	$\delta 6$	1314	B-164	$\delta 6$
1215	B-65	$\delta 6$	1265	B-115	$\delta 6$	1315	B-165	$\delta 6$
1216	B-66	$\delta 6$	1266	B-116	$\delta 6$	1316	B-166	$\delta 6$
1217	B-67	$\delta 6$	1267	B-117	$\delta 6$	1317	B-167	$\delta 6$
1218	B-68	$\delta 6$	1268	B-118	$\delta 6$	1318	B-168	$\delta 6$
1219	B-69	$\delta 6$	1269	B-119	$\delta 6$	1319	B-169	$\delta 6$
1220	B-70	$\delta 6$	1270	B-120	$\delta 6$	1320	B-170	$\delta 6$
1221	B-71	$\delta 6$	1271	B-121	$\delta 6$	1321	B-171	$\delta 6$
1222	B-72	$\delta 6$	1272	B-122	$\delta 6$	1322	B-172	$\delta 6$
1223	B-73	$\delta 6$	1273	B-123	$\delta 6$	1323	B-173	$\delta 6$
1224	B-74	$\delta 6$	1274	B-124	$\delta 6$	1324	B-174	$\delta 6$
1225	B-75	$\delta 6$	1275	B-125	$\delta 6$	1325	B-175	$\delta 6$
1226	B-76	$\delta 6$	1276	B-126	$\delta 6$	1326	B-176	$\delta 6$
1227	B-77	$\delta 6$	1277	B-127	$\delta 6$	1327	B-177	$\delta 6$
1228	B-78	$\delta 6$	1278	B-128	$\delta 6$	1328	B-178	$\delta 6$
1229	B-79	$\delta 6$	1279	B-129	$\delta 6$	1329	B-179	$\delta 6$
1230	B-80	$\delta 6$	1280	B-130	$\delta 6$	1330	B-180	$\delta 6$
1231	B-81	$\delta 6$	1281	B-131	$\delta 6$	1331	B-181	$\delta 6$
1232	B-82	$\delta 6$	1282	B-132	$\delta 6$	1332	B-182	$\delta 6$
1233	B-83	$\delta 6$	1283	B-133	$\delta 6$	1333	B-183	$\delta 6$
1234	B-84	$\delta 6$	1284	B-134	$\delta 6$	1334	B-184	$\delta 6$
1235	B-85	$\delta 6$	1285	B-135	$\delta 6$	1335	B-185	$\delta 6$
1236	B-86	$\delta 6$	1286	B-136	$\delta 6$	1336	B-186	$\delta 6$
1237	B-87	$\delta 6$	1287	B-137	$\delta 6$	1337	B-187	$\delta 6$
1238	B-88	$\delta 6$	1288	B-138	$\delta 6$	1338	B-188	$\delta 6$
1239	B-89	$\delta 6$	1289	B-139	$\delta 6$	1339	B-189	$\delta 6$
1240	B-90	$\delta 6$	1290	B-140	$\delta 6$	1340	B-190	$\delta 6$
1241	B-91	$\delta 6$	1291	B-141	$\delta 6$	1341	B-191	$\delta 6$
1242	B-92	$\delta 6$	1292	B-142	$\delta 6$	1342	B-192	$\delta 6$
1243	B-93	$\delta 6$	1293	B-143	$\delta 6$	1343	B-193	$\delta 6$
1244	B-94	$\delta 6$	1294	B-144	$\delta 6$	1344	B-194	$\delta 6$
1245	B-95	$\delta 6$	1295	B-145	$\delta 6$	1345	B-195	$\delta 6$
1246	B-96	$\delta 6$	1296	B-146	$\delta 6$	1346	B-196	$\delta 6$
1247	B-97	$\delta 6$	1297	B-147	$\delta 6$	1347	B-197	$\delta 6$
1248	B-98	$\delta 6$	1298	B-148	$\delta 6$	1348	B-198	$\delta 6$
1249	B-99	$\delta 6$	1299	B-149	$\delta 6$	1349	B-199	$\delta 6$
1250	B-100	$\delta 6$	1300	B-150	$\delta 6$	1350	B-200	$\delta 6$

[表14]

表 1 4

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1351	B-201	$\delta 6$	1401	B-21	$\delta 7$	1451	B-71	$\delta 7$
1352	B-202	$\delta 6$	1402	B-22	$\delta 7$	1452	B-72	$\delta 7$
1353	B-203	$\delta 6$	1403	B-23	$\delta 7$	1453	B-73	$\delta 7$
1354	B-204	$\delta 6$	1404	B-24	$\delta 7$	1454	B-74	$\delta 7$
1355	B-205	$\delta 6$	1405	B-25	$\delta 7$	1455	B-75	$\delta 7$
1356	B-206	$\delta 6$	1406	B-26	$\delta 7$	1456	B-76	$\delta 7$
1357	B-207	$\delta 6$	1407	B-27	$\delta 7$	1457	B-77	$\delta 7$
1358	B-208	$\delta 6$	1408	B-28	$\delta 7$	1458	B-78	$\delta 7$
1359	B-209	$\delta 6$	1409	B-29	$\delta 7$	1459	B-79	$\delta 7$
1360	B-210	$\delta 6$	1410	B-30	$\delta 7$	1460	B-80	$\delta 7$
1361	B-211	$\delta 6$	1411	B-31	$\delta 7$	1461	B-81	$\delta 7$
1362	B-212	$\delta 6$	1412	B-32	$\delta 7$	1462	B-82	$\delta 7$
1363	B-213	$\delta 6$	1413	B-33	$\delta 7$	1463	B-83	$\delta 7$
1364	B-214	$\delta 6$	1414	B-34	$\delta 7$	1464	B-84	$\delta 7$
1365	B-215	$\delta 6$	1415	B-35	$\delta 7$	1465	B-85	$\delta 7$
1366	B-216	$\delta 6$	1416	B-36	$\delta 7$	1466	B-86	$\delta 7$
1367	B-217	$\delta 6$	1417	B-37	$\delta 7$	1467	B-87	$\delta 7$
1368	B-218	$\delta 6$	1418	B-38	$\delta 7$	1468	B-88	$\delta 7$
1369	B-219	$\delta 6$	1419	B-39	$\delta 7$	1469	B-89	$\delta 7$
1370	B-220	$\delta 6$	1420	B-40	$\delta 7$	1470	B-90	$\delta 7$
1371	B-221	$\delta 6$	1421	B-41	$\delta 7$	1471	B-91	$\delta 7$
1372	B-222	$\delta 6$	1422	B-42	$\delta 7$	1472	B-92	$\delta 7$
1373	B-223	$\delta 6$	1423	B-43	$\delta 7$	1473	B-93	$\delta 7$
1374	B-224	$\delta 6$	1424	B-44	$\delta 7$	1474	B-94	$\delta 7$
1375	B-225	$\delta 6$	1425	B-45	$\delta 7$	1475	B-95	$\delta 7$
1376	B-226	$\delta 6$	1426	B-46	$\delta 7$	1476	B-96	$\delta 7$
1377	B-227	$\delta 6$	1427	B-47	$\delta 7$	1477	B-97	$\delta 7$
1378	B-228	$\delta 6$	1428	B-48	$\delta 7$	1478	B-98	$\delta 7$
1379	B-229	$\delta 6$	1429	B-49	$\delta 7$	1479	B-99	$\delta 7$
1380	B-230	$\delta 6$	1430	B-50	$\delta 7$	1480	B-100	$\delta 7$
1381	B-1	$\delta 7$	1431	B-51	$\delta 7$	1481	B-101	$\delta 7$
1382	B-2	$\delta 7$	1432	B-52	$\delta 7$	1482	B-102	$\delta 7$
1383	B-3	$\delta 7$	1433	B-53	$\delta 7$	1483	B-103	$\delta 7$
1384	B-4	$\delta 7$	1434	B-54	$\delta 7$	1484	B-104	$\delta 7$
1385	B-5	$\delta 7$	1435	B-55	$\delta 7$	1485	B-105	$\delta 7$
1386	B-6	$\delta 7$	1436	B-56	$\delta 7$	1486	B-106	$\delta 7$
1387	B-7	$\delta 7$	1437	B-57	$\delta 7$	1487	B-107	$\delta 7$
1388	B-8	$\delta 7$	1438	B-58	$\delta 7$	1488	B-108	$\delta 7$
1389	B-9	$\delta 7$	1439	B-59	$\delta 7$	1489	B-109	$\delta 7$
1390	B-10	$\delta 7$	1440	B-60	$\delta 7$	1490	B-110	$\delta 7$
1391	B-11	$\delta 7$	1441	B-61	$\delta 7$	1491	B-111	$\delta 7$
1392	B-12	$\delta 7$	1442	B-62	$\delta 7$	1492	B-112	$\delta 7$
1393	B-13	$\delta 7$	1443	B-63	$\delta 7$	1493	B-113	$\delta 7$
1394	B-14	$\delta 7$	1444	B-64	$\delta 7$	1494	B-114	$\delta 7$
1395	B-15	$\delta 7$	1445	B-65	$\delta 7$	1495	B-115	$\delta 7$
1396	B-16	$\delta 7$	1446	B-66	$\delta 7$	1496	B-116	$\delta 7$
1397	B-17	$\delta 7$	1447	B-67	$\delta 7$	1497	B-117	$\delta 7$
1398	B-18	$\delta 7$	1448	B-68	$\delta 7$	1498	B-118	$\delta 7$
1399	B-19	$\delta 7$	1449	B-69	$\delta 7$	1499	B-119	$\delta 7$
1400	B-20	$\delta 7$	1450	B-70	$\delta 7$	1500	B-120	$\delta 7$

[表15]

表 1 5

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1501	B-121	$\delta 7$	1551	B-171	$\delta 7$	1601	B-221	$\delta 7$
1502	B-122	$\delta 7$	1552	B-172	$\delta 7$	1602	B-222	$\delta 7$
1503	B-123	$\delta 7$	1553	B-173	$\delta 7$	1603	B-223	$\delta 7$
1504	B-124	$\delta 7$	1554	B-174	$\delta 7$	1604	B-224	$\delta 7$
1505	B-125	$\delta 7$	1555	B-175	$\delta 7$	1605	B-225	$\delta 7$
1506	B-126	$\delta 7$	1556	B-176	$\delta 7$	1606	B-226	$\delta 7$
1507	B-127	$\delta 7$	1557	B-177	$\delta 7$	1607	B-227	$\delta 7$
1508	B-128	$\delta 7$	1558	B-178	$\delta 7$	1608	B-228	$\delta 7$
1509	B-129	$\delta 7$	1559	B-179	$\delta 7$	1609	B-229	$\delta 7$
1510	B-130	$\delta 7$	1560	B-180	$\delta 7$	1610	B-230	$\delta 7$
1511	B-131	$\delta 7$	1561	B-181	$\delta 7$	1611	B-1	$\delta 8$
1512	B-132	$\delta 7$	1562	B-182	$\delta 7$	1612	B-2	$\delta 8$
1513	B-133	$\delta 7$	1563	B-183	$\delta 7$	1613	B-3	$\delta 8$
1514	B-134	$\delta 7$	1564	B-184	$\delta 7$	1614	B-4	$\delta 8$
1515	B-135	$\delta 7$	1565	B-185	$\delta 7$	1615	B-5	$\delta 8$
1516	B-136	$\delta 7$	1566	B-186	$\delta 7$	1616	B-6	$\delta 8$
1517	B-137	$\delta 7$	1567	B-187	$\delta 7$	1617	B-7	$\delta 8$
1518	B-138	$\delta 7$	1568	B-188	$\delta 7$	1618	B-8	$\delta 8$
1519	B-139	$\delta 7$	1569	B-189	$\delta 7$	1619	B-9	$\delta 8$
1520	B-140	$\delta 7$	1570	B-190	$\delta 7$	1620	B-10	$\delta 8$
1521	B-141	$\delta 7$	1571	B-191	$\delta 7$	1621	B-11	$\delta 8$
1522	B-142	$\delta 7$	1572	B-192	$\delta 7$	1622	B-12	$\delta 8$
1523	B-143	$\delta 7$	1573	B-193	$\delta 7$	1623	B-13	$\delta 8$
1524	B-144	$\delta 7$	1574	B-194	$\delta 7$	1624	B-14	$\delta 8$
1525	B-145	$\delta 7$	1575	B-195	$\delta 7$	1625	B-15	$\delta 8$
1526	B-146	$\delta 7$	1576	B-196	$\delta 7$	1626	B-16	$\delta 8$
1527	B-147	$\delta 7$	1577	B-197	$\delta 7$	1627	B-17	$\delta 8$
1528	B-148	$\delta 7$	1578	B-198	$\delta 7$	1628	B-18	$\delta 8$
1529	B-149	$\delta 7$	1579	B-199	$\delta 7$	1629	B-19	$\delta 8$
1530	B-150	$\delta 7$	1580	B-200	$\delta 7$	1630	B-20	$\delta 8$
1531	B-151	$\delta 7$	1581	B-201	$\delta 7$	1631	B-21	$\delta 8$
1532	B-152	$\delta 7$	1582	B-202	$\delta 7$	1632	B-22	$\delta 8$
1533	B-153	$\delta 7$	1583	B-203	$\delta 7$	1633	B-23	$\delta 8$
1534	B-154	$\delta 7$	1584	B-204	$\delta 7$	1634	B-24	$\delta 8$
1535	B-155	$\delta 7$	1585	B-205	$\delta 7$	1635	B-25	$\delta 8$
1536	B-156	$\delta 7$	1586	B-206	$\delta 7$	1636	B-26	$\delta 8$
1537	B-157	$\delta 7$	1587	B-207	$\delta 7$	1637	B-27	$\delta 8$
1538	B-158	$\delta 7$	1588	B-208	$\delta 7$	1638	B-28	$\delta 8$
1539	B-159	$\delta 7$	1589	B-209	$\delta 7$	1639	B-29	$\delta 8$
1540	B-160	$\delta 7$	1590	B-210	$\delta 7$	1640	B-30	$\delta 8$
1541	B-161	$\delta 7$	1591	B-211	$\delta 7$	1641	B-31	$\delta 8$
1542	B-162	$\delta 7$	1592	B-212	$\delta 7$	1642	B-32	$\delta 8$
1543	B-163	$\delta 7$	1593	B-213	$\delta 7$	1643	B-33	$\delta 8$
1544	B-164	$\delta 7$	1594	B-214	$\delta 7$	1644	B-34	$\delta 8$
1545	B-165	$\delta 7$	1595	B-215	$\delta 7$	1645	B-35	$\delta 8$
1546	B-166	$\delta 7$	1596	B-216	$\delta 7$	1646	B-36	$\delta 8$
1547	B-167	$\delta 7$	1597	B-217	$\delta 7$	1647	B-37	$\delta 8$
1548	B-168	$\delta 7$	1598	B-218	$\delta 7$	1648	B-38	$\delta 8$
1549	B-169	$\delta 7$	1599	B-219	$\delta 7$	1649	B-39	$\delta 8$
1550	B-170	$\delta 7$	1600	B-220	$\delta 7$	1650	B-40	$\delta 8$

[表16]

表 1 6

NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分	NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1651	B-41	$\delta 8$	1701	B-91	$\delta 8$	1751	B-141	$\delta 8$
1652	B-42	$\delta 8$	1702	B-92	$\delta 8$	1752	B-142	$\delta 8$
1653	B-43	$\delta 8$	1703	B-93	$\delta 8$	1753	B-143	$\delta 8$
1654	B-44	$\delta 8$	1704	B-94	$\delta 8$	1754	B-144	$\delta 8$
1655	B-45	$\delta 8$	1705	B-95	$\delta 8$	1755	B-145	$\delta 8$
1656	B-46	$\delta 8$	1706	B-96	$\delta 8$	1756	B-146	$\delta 8$
1657	B-47	$\delta 8$	1707	B-97	$\delta 8$	1757	B-147	$\delta 8$
1658	B-48	$\delta 8$	1708	B-98	$\delta 8$	1758	B-148	$\delta 8$
1659	B-49	$\delta 8$	1709	B-99	$\delta 8$	1759	B-149	$\delta 8$
1660	B-50	$\delta 8$	1710	B-100	$\delta 8$	1760	B-150	$\delta 8$
1661	B-51	$\delta 8$	1711	B-101	$\delta 8$	1761	B-151	$\delta 8$
1662	B-52	$\delta 8$	1712	B-102	$\delta 8$	1762	B-152	$\delta 8$
1663	B-53	$\delta 8$	1713	B-103	$\delta 8$	1763	B-153	$\delta 8$
1664	B-54	$\delta 8$	1714	B-104	$\delta 8$	1764	B-154	$\delta 8$
1665	B-55	$\delta 8$	1715	B-105	$\delta 8$	1765	B-155	$\delta 8$
1666	B-56	$\delta 8$	1716	B-106	$\delta 8$	1766	B-156	$\delta 8$
1667	B-57	$\delta 8$	1717	B-107	$\delta 8$	1767	B-157	$\delta 8$
1668	B-58	$\delta 8$	1718	B-108	$\delta 8$	1768	B-158	$\delta 8$
1669	B-59	$\delta 8$	1719	B-109	$\delta 8$	1769	B-159	$\delta 8$
1670	B-60	$\delta 8$	1720	B-110	$\delta 8$	1770	B-160	$\delta 8$
1671	B-61	$\delta 8$	1721	B-111	$\delta 8$	1771	B-161	$\delta 8$
1672	B-62	$\delta 8$	1722	B-112	$\delta 8$	1772	B-162	$\delta 8$
1673	B-63	$\delta 8$	1723	B-113	$\delta 8$	1773	B-163	$\delta 8$
1674	B-64	$\delta 8$	1724	B-114	$\delta 8$	1774	B-164	$\delta 8$
1675	B-65	$\delta 8$	1725	B-115	$\delta 8$	1775	B-165	$\delta 8$
1676	B-66	$\delta 8$	1726	B-116	$\delta 8$	1776	B-166	$\delta 8$
1677	B-67	$\delta 8$	1727	B-117	$\delta 8$	1777	B-167	$\delta 8$
1678	B-68	$\delta 8$	1728	B-118	$\delta 8$	1778	B-168	$\delta 8$
1679	B-69	$\delta 8$	1729	B-119	$\delta 8$	1779	B-169	$\delta 8$
1680	B-70	$\delta 8$	1730	B-120	$\delta 8$	1780	B-170	$\delta 8$
1681	B-71	$\delta 8$	1731	B-121	$\delta 8$	1781	B-171	$\delta 8$
1682	B-72	$\delta 8$	1732	B-122	$\delta 8$	1782	B-172	$\delta 8$
1683	B-73	$\delta 8$	1733	B-123	$\delta 8$	1783	B-173	$\delta 8$
1684	B-74	$\delta 8$	1734	B-124	$\delta 8$	1784	B-174	$\delta 8$
1685	B-75	$\delta 8$	1735	B-125	$\delta 8$	1785	B-175	$\delta 8$
1686	B-76	$\delta 8$	1736	B-126	$\delta 8$	1786	B-176	$\delta 8$
1687	B-77	$\delta 8$	1737	B-127	$\delta 8$	1787	B-177	$\delta 8$
1688	B-78	$\delta 8$	1738	B-128	$\delta 8$	1788	B-178	$\delta 8$
1689	B-79	$\delta 8$	1739	B-129	$\delta 8$	1789	B-179	$\delta 8$
1690	B-80	$\delta 8$	1740	B-130	$\delta 8$	1790	B-180	$\delta 8$
1691	B-81	$\delta 8$	1741	B-131	$\delta 8$	1791	B-181	$\delta 8$
1692	B-82	$\delta 8$	1742	B-132	$\delta 8$	1792	B-182	$\delta 8$
1693	B-83	$\delta 8$	1743	B-133	$\delta 8$	1793	B-183	$\delta 8$
1694	B-84	$\delta 8$	1744	B-134	$\delta 8$	1794	B-184	$\delta 8$
1695	B-85	$\delta 8$	1745	B-135	$\delta 8$	1795	B-185	$\delta 8$
1696	B-86	$\delta 8$	1746	B-136	$\delta 8$	1796	B-186	$\delta 8$
1697	B-87	$\delta 8$	1747	B-137	$\delta 8$	1797	B-187	$\delta 8$
1698	B-88	$\delta 8$	1748	B-138	$\delta 8$	1798	B-188	$\delta 8$
1699	B-89	$\delta 8$	1749	B-139	$\delta 8$	1799	B-189	$\delta 8$
1700	B-90	$\delta 8$	1750	B-140	$\delta 8$	1800	B-190	$\delta 8$

[表17]

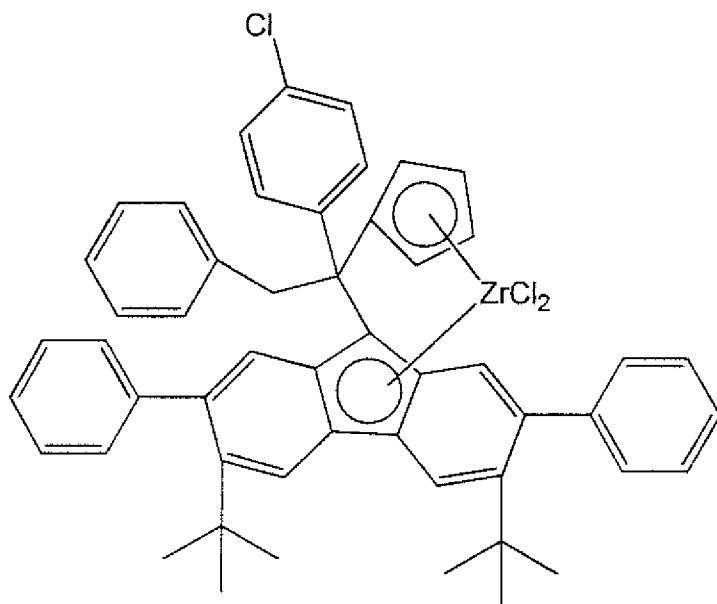
表 1 7

NO.	架橋部分	フルオレニル部分
1801	B-191	$\delta 8$
1802	B-192	$\delta 8$
1803	B-193	$\delta 8$
1804	B-194	$\delta 8$
1805	B-195	$\delta 8$
1806	B-196	$\delta 8$
1807	B-197	$\delta 8$
1808	B-198	$\delta 8$
1809	B-199	$\delta 8$
1810	B-200	$\delta 8$
1811	B-201	$\delta 8$
1812	B-202	$\delta 8$
1813	B-203	$\delta 8$
1814	B-204	$\delta 8$
1815	B-205	$\delta 8$
1816	B-206	$\delta 8$
1817	B-207	$\delta 8$
1818	B-208	$\delta 8$
1819	B-209	$\delta 8$
1820	B-210	$\delta 8$
1821	B-211	$\delta 8$
1822	B-212	$\delta 8$
1823	B-213	$\delta 8$
1824	B-214	$\delta 8$
1825	B-215	$\delta 8$
1826	B-216	$\delta 8$
1827	B-217	$\delta 8$
1828	B-218	$\delta 8$
1829	B-219	$\delta 8$
1830	B-220	$\delta 8$
1831	B-221	$\delta 8$
1832	B-222	$\delta 8$
1833	B-223	$\delta 8$
1834	B-224	$\delta 8$
1835	B-225	$\delta 8$
1836	B-226	$\delta 8$
1837	B-227	$\delta 8$
1838	B-228	$\delta 8$
1839	B-229	$\delta 8$
1840	B-230	$\delta 8$

[0087] 上記表に従えば、No. 944のリガンド構造はB-24および $\delta 5$ の組合せを意味し、金属部分のMQ<sub>j</sub>がZrCl<sub>2</sub>の場合は、下記メタロセン化合物を例示したことになる。

[0088]

[化5]



[0089]  $MQ_j$ の具体的な例示としては、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_2$ 、 $ZrMe_2$ 、 $Zr(OTs)_2$ 、 $Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 $TiMe_2$ 、 $Ti(OTs)_2$ 、 $Ti(OMs)_2$ 、 $Ti(OTf)_2$ 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 $HfMe_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ 、 $Hf(OTf)_2$ などが挙げられる。Tsはp-トルエンスルホニル基、Msはメタンスルホニル基、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基を示す。

[0090] 本発明で使用される、上記一般式〔1〕で表される架橋メタロセン化合物(A)は公知の方法によって製造可能であり、特に製造方法が限定されるわけではない。公知の製造方法として、本出願人によるWO2001/027124号パンフレットおよびWO2004/087775号パンフレットに記載の方法が例示される。

[0091] 《化合物(B)》

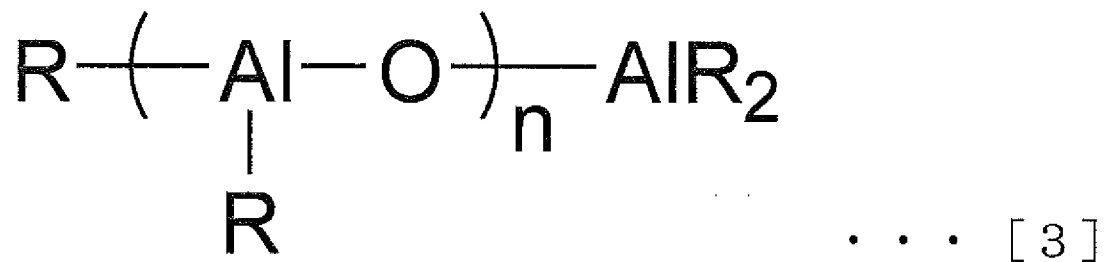
本発明では、オレフィン重合用触媒の成分として、化合物(B)が用いられる。化合物(B)は、(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3)有機アルミニウム化合物から選択される少なくとも1種である。これらの中では、有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)が好ましい

。

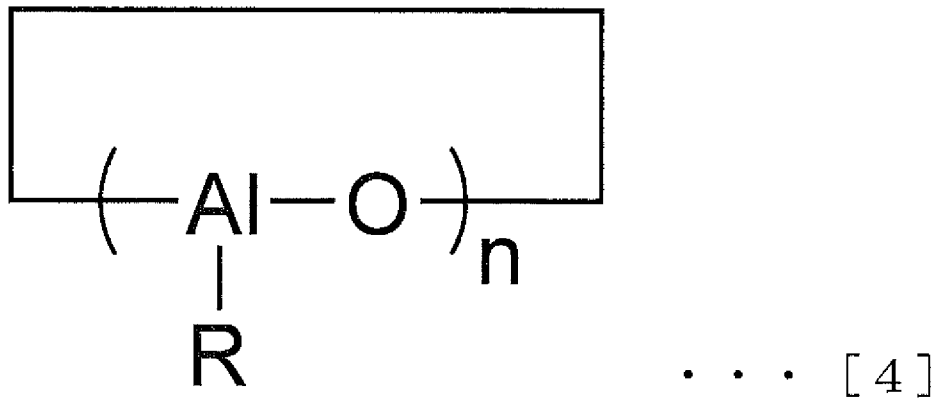
[0092] 〈有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1)〉

有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) としては、下記一般式 [3] で表される化合物および下記一般式 [4] で表される化合物などの従来公知のアルミノキサン、下記一般式 [5] で表される構造を有する修飾メチルアルミノキサン、下記一般式 [6] で表されるボロン含有有機アルミニウムオキシ化合物が例示される。

[0093] [化6]



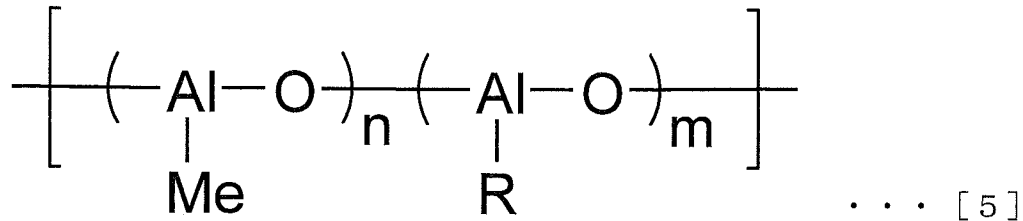
[0094] [化7]



[0095] 式 [3] および [4] において、Rは炭素数1~10の炭化水素基、好ましくはメチル基を示し、nは2以上、好ましくは3以上、より好ましくは10以上の整数を示す。本発明では、式 [3] および [4] において、Rがメチル基であるメチルアルミノキサンが好適に使用される。

[0096]

[化8]



[0097] 式 [5] において、Rは炭素数2～10の炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ独立に2以上の整数を示す。複数あるRは相互に同一でも異なってもよい。

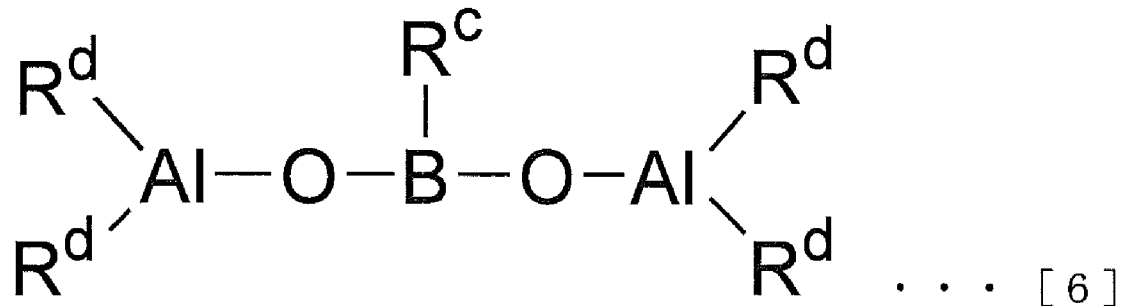
[0098] 修飾メチルアルミノキサン [5] は、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムとを用いて調製することができる。このような修飾メチルアルミノキサン [5] は、一般的にMMAO (modified methyl aluminoxane) と呼ばれている。MMAOは、具体的にはUS 4 960 878およびUS 5 041 584で挙げられている方法で調製することができる。

[0099] また、東ソー・ファインケム社などからも、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを用いて調製された（すなわち、上記一般式 [5] においてRがイソブチル基である）修飾メチルアルミノキサンの、MMAOやTMAOといった名称で商業的に生産されている。

[0100] MMAOは、各種溶媒への溶解性および保存安定性が改善されたアルミノキサンである。具体的には、上記一般式 [3] または [4] で表される化合物などのようなベンゼンに対して不溶性または難溶性の化合物とは異なり、MMAOは、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素および芳香族炭化水素に溶解するものである。

[0101]

[化9]



[0102] 式 [6] において、 $R^c$ は炭素数1～10の炭化水素基を示す。複数ある $R^d$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子および炭素数1～10の炭化水素基から選ばれる基を示す。

[0103] 本発明では、後述するような高温においてもオレフィン重合体を製造することができる。したがって、本発明の特徴の一つに、特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物をも使用できることが挙げられる。また、特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている2種以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に使用できる。

[0104] なお、上記「ベンゼン不溶性の」有機アルミニウムオキシ化合物とは、60℃のベンゼンに溶解する該化合物の溶解量が、Al原子換算で通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である有機アルミニウムオキシ化合物をいう。

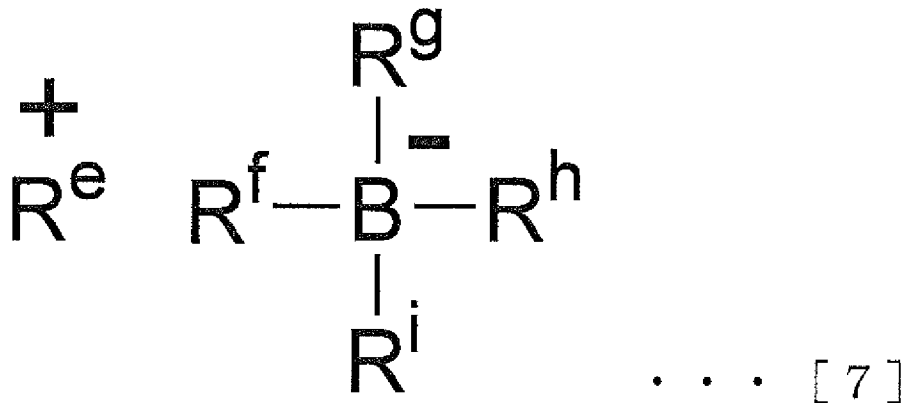
[0105] 本発明において、上記例示の有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0106] 〈架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-2)〉

架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-2) (以下、「イオン性化合物 (b-2)」と略称する場合がある。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特

開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、特開2004-51676号公報、USP5321106号などに記載された、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物が例示される。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も例示される。これらの中では、イオン性化合物（b-2）としては、下記一般式〔7〕で表される化合物が好ましい。

[0107] [化10]



[0108] 式〔7〕において、 $R^{e+}$ としては、 $H^+$ 、オキソニウムカチオン、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンが例示される。 $R^f$ 、 $R^g$ 、 $R^h$ および $R^i$ はそれぞれ独立に有機基、好ましくはアリール基、ハロゲン含有アリール基から選ばれる基を示す。

[0109] 上記カルベニウムカチオンとしては、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンが例示される。

[0110] 上記アンモニウムカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-プロピル）アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキル

アンモニウムカチオン；N，N-ジメチルアニリニウムカチオン、N，N-ジエチルアニリニウムカチオン、N，N，2，4，6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN，N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンが例示される。

[0111] 上記ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンが例示される。

[0112]  $R^{+}$ としては、上記例示の中では、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンが好ましく、トリフェニルカルベニウムカチオン、N，N-ジメチルアニリニウムカチオン、N，N-ジエチルアニリニウムカチオンが特に好ましい。

[0113] 1.  $R^{+}$ がカルベニウムカチオンの場合（カルベニウム塩）

カルベニウム塩としては、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3，5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリス（4-メチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（3，5-ジメチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが例示される。

[0114] 2.  $R^{+}$ がアンモニウムカチオンの場合（アンモニウム塩）

アンモニウム塩としては、トリアルキルアンモニウム塩、N，N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩が例示される。

[0115] トリアルキルアンモニウム塩としては、具体的には、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トリメチルアンモニ

ウムテトラキス（*o*-トリル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（4-トリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（*o*-トリル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（*p*-トリル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（*o*-トリル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（4-トリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレートが例示される。

[0116] N, N-ジアルキルアニリニウム塩としては、具体的には、N, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペン

タフルオロフェニル) ボレートが例示される。

[0117] ジアルキルアンモニウム塩としては、具体的には、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートが例示される。

[0118] イオン性化合物 (b-2) は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0119] 〈有機アルミニウム化合物 (b-3) 〉

有機アルミニウム化合物 (b-3) としては、下記一般式 [8] で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式 [9] で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物が例示される。

[0120]  $R^a_m A | (OR^b)_n H_p X_q \cdots$  [8]

式 [8] において、 $R^a$  および  $R^b$  はそれぞれ独立に炭素数 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基から選ばれる基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。

[0121]  $M^2 A | R^a_4 \cdots$  [9]

式 [9] において、 $M^2$  は  $Li$ 、 $Na$  または  $K$  を示し、複数ある  $R^a$  はそれぞれ独立に炭素数 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基から選ばれる基を示す。

[0122] 有機アルミニウム化合物 [8] としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ  $n$ -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ  $n$ -アルキルアルミニウム；

トリイソ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  $sec$ -ブチルアルミニウム、トリ  $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリ

ルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

一般式  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ および $z$ は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

一般式  $R^{a_{2.5}} Al (OR^b)_{0.5}$  (式中、 $R^a$ および $R^b$ は式 [8] 中の $R^a$ および $R^b$ と同義である。)で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニ

ウムプトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムが例示される。

[0123] 錯アルキル化物 [9] としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$  が例示される。また、錯アルキル化物 [9] に類似する化合物も使用することができ、窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が例示される。このような化合物としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  が例示される。

[0124] 有機アルミニウム化合物 (b-3) としては、入手が容易な点から、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、有機アルミニウム化合物 (b-3) は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0125] 《担体 (C)》

本発明では、オレフィン重合用触媒の成分として、担体 (C) を用いてもよい。担体 (C) は、無機化合物または有機化合物であって、顆粒状または微粒子状の固体である。

[0126] 〈無機化合物〉

上記無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土鉱物、粘土 (通常は該粘土鉱物を主成分として構成される。)、イオン交換性層状化合物 (大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。) が例示される。

[0127] 上記多孔質酸化物としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ ; これらの酸化物を含む複合物または混合物が例示される。前記複合物または混合物としては、天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  が例示される。これらの中では、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の何れか一方または双方の成分を主成分とする多孔質酸化物が好ましい。

- [0128] 上記多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、粒径が好ましくは10～300 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～200 $\mu\text{m}$ の範囲にあり；比表面積が好ましくは50～1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは100～700 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり；細孔容積が好ましくは0.3～3.0 $\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にある。このような多孔質酸化物は、必要に応じて100～1000 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは150～700 $^{\circ}\text{C}$ で焼成して使用される。
- [0129] 上記無機ハロゲン化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ が例示される。上記無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に上記無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させた成分を用いることもできる。
- [0130] 上記粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。なお、上記イオン交換性層状化合物は、イオン結合など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有する化合物であり、含有されるイオンが交換可能な化合物である。
- [0131] 具体的には、上記粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、合成雲母などのウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ヘクトライト、テニオライト、ハロイサイトが例示され；イオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が例示される。具体的には、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩が例示される。

- [0132] 上記粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理としては、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理が例示される。
- [0133] また、上記イオン交換性層状化合物は、そのイオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した層状化合物としてもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常はピラーと呼ばれる。例えば、層状化合物の層間に下記金属水酸化物イオンをインターカレーションした後に加熱脱水することにより、層間に酸化物支柱（ピラー）を形成することができる。なお、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。
- [0134] インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物； $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）； $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンが例示される。これらのゲスト化合物は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。
- [0135] また、上記ゲスト化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）を加水分解および重縮合して得た重合体、 $SiO_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。
- [0136] 上記無機化合物の中では、粘土鉱物および粘土が好ましく、モンモリロナイト群、バーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母が特に好ましい。
- [0137] 〈有機化合物〉  
上記有機化合物としては、粒径が10～300 $\mu m$ の範囲にある顆粒状または微粒子状の固体が例示される。具体的には、エチレン、プロピレン、1

ーブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14のオレフィンを主成分として合成される(共)重合体;ビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として合成される(共)重合体;これら(共)重合体の変成体が例示される。

[0138] 《有機化合物成分(D)》

本発明では、オレフィン重合用触媒の成分として、有機化合物成分(D)を用いてもよい。有機化合物成分(D)は、必要に応じて、オレフィンの重合反応における重合性能およびオレフィン重合体の物性を向上させる目的で使用される。有機化合物成分(D)としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物、スルホン酸塩が例示される。

[0139] 《オレフィン重合用触媒の構成・調製》

オレフィン重合用触媒の各成分は、以下の割合で用いることが好ましい。

[0140] <1> 上記オレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、架橋メタロセン化合物(A)は、反応容積1リットル当たり、通常は $10^{-9}$ ~ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モルとなるような量で用いられる。

[0141] <2> オレフィン重合用触媒の成分として有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)を用いる場合には、該化合物(b-1)は、該化合物(b-1)中のアルミニウム原子(A1)と架橋メタロセン化合物(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[A1/M]が、通常は0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。

[0142] <3> オレフィン重合用触媒の成分としてイオン性化合物(b-2)を用いる場合には、該化合物(b-2)は、該化合物(b-2)と架橋メタロセン化合物(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常は1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

[0143] <4> オレフィン重合用触媒の成分として有機アルミニウム化合物(b-3)を用いる場合には、該化合物(b-3)は、該化合物(b-3)と架橋メタロセン化合物(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(b-3)

／M] が、通常は10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

[0144] <5> オレフィン重合用触媒の成分として有機化合物成分(D)を用いる場合には、化合物(B)が有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)であるときは、有機化合物成分(D)と該化合物(b-1)とのモル比〔(D)／(b-1)〕が、通常は0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で；化合物(B)がイオン性化合物(b-2)であるときは、有機化合物成分(D)と該化合物(b-2)とのモル比〔(D)／(b-2)〕が、通常は0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で；化合物(B)が有機アルミニウム化合物(b-3)であるときは、有機化合物成分(D)と該化合物(b-3)とのモル比〔(D)／(b-3)〕が、通常は0.005～2、好ましくは0.01～1となるような量で用いられる。

[0145] 本発明で使用されるオレフィン重合用触媒は、触媒成分である架橋メタロセン化合物(A)および化合物(B)を溶媒に溶解させて用いることができる。すなわち、本発明では、オレフィン重合用触媒を、触媒溶液として重合系に供給することができる。

[0146] 溶媒としては、一般的には、炭素数4～10の炭化水素溶媒を用いることができる。本発明では、上述したように架橋メタロセン化合物(A)の高濃度触媒溶液(溶媒：炭化水素溶媒)を調製することができる。重合活性の観点から、架橋メタロセン化合物(A)の濃度が0.03mmol/L～2.0mmol/Lの触媒溶液を重合系に供給することが好ましく、より好ましくは0.04mmol/L～1.5mmol/L、さらに好ましくは0.05mmol/L～1.0mmol/Lである。

[0147] 触媒溶液の調製に使用することのできる炭素数4～10の炭化水素溶媒としては、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパンなどの炭素数4の炭化水素溶媒；

ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、メチルシクロブタン、1,1-ジメチルシクロプロパン、1,2-ジメチルシクロプロパ

ン、エチルシクロプロパンなどの炭素数5の炭化水素溶媒；

ヘキサン、3-メチルペンタン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、1, 1-ジメチルシクロブタン、1, 2-ジメチルシクロブタン、1, 3-ジメチルシクロブタン、エチルシクロブタン、1, 1, 2-トリメチルシクロプロパン、1-エチル-1-メチルシクロプロパン、プロピルシクロプロパン、イソプロピルシクロプロパンなどの炭素数6の炭化水素溶媒；

ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2, 2-ジメチルペンタン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、3, 3-ジメチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルブタン、メチルシクロヘキサン、1, 2-ジメチルペンタン、1, 3-ジメチルペンタン、1, 2, 3-トリメチルブタン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、1, 1-ジメチルシクロペンタン、1, 2-ジメチルシクロペンタン、1, 3-ジメチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、プロピルシクロブタン、1, 1, 2, 2-テトラメチルシクロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラメチルシクロプロパン、1, 1-ジエチルシクロプロパン、1-イソプロピル-1-メチルシクロプロパン、1-イソプロピル-2-メチルシクロプロパン、1-プロピル-2-メチルシクロプロパン、ブチルシクロプロパンなどの炭素数7の炭化水素溶媒；

オクタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2, 3-ジメチルヘキサン、2, 4-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、3, 3-ジメチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、3-エチルヘキサン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 3, 4-トリメチルペンタン、2-メチル-3-エチルペンタン、シクロオクタン、メチルシクロヘプタン、1, 1-ジメチルシクロヘキサン、1, 2-ジメチルシクロヘキサン、1, 3-ジメチルシクロヘキサン、1, 4-ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1, 1, 2-トリ

メチルシクロペンタン、1, 1, 3-トリメチルシクロペンタン、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタン、1, 2, 4-トリメチルシクロペンタン、1-エチル-1-メチルシクロペンタン、1-エチル-2-メチルシクロペンタン、1-エチル-3-メチルシクロペンタン、プロピルシクロペンタン、イソプロピルシクロペンタン、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロブタン、1, 1, 3, 3-テトラメチルシクロブタン、2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロブタン、1, 2-ジエチルシクロブタン、1-ブチル-2-メチルシクロプロパン、ペンチルシクロプロパン、イソペンチルシクロプロパンなどの炭素数8の炭化水素溶媒；

ノナン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、4-メチルオクタン、2, 2-ジメチルヘプタン、2, 3-ジメチルヘプタン、2, 4-ジメチルヘプタン、2, 5-ジメチルヘプタン、2, 6-ジメチルヘプタン、4, 4-ジメチルヘプタン、2-エチルヘプタン、3-エチルヘプタン、4-エチルヘプタン、2, 2, 3-トリメチルヘキサン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン、2, 3, 3-トリメチルヘキサン、2, 3, 4-トリメチルヘキサン、2, 3, 5-トリメチルヘキサン、2, 4, 4-トリメチルヘキサン、3, 3, 4-トリメチルヘキサン、3-エチル-2-メチルヘキサン、3-エチル-3-メチルヘキサン、4-エチル-2-メチルヘキサン、4-エチル-3-メチルヘキサン、2, 2, 3, 3-テトラメチルペンタン、2, 2, 3, 4-テトラメチルペンタン、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン、2, 3, 3, 4-テトラメチルペンタン、2, 2-ジメチル-3-エチルペンタン、2, 2-ジエチルペンタン、2, 3-ジエチルペンタン、シクロノナン、メチルシクロオクタン、エチルシクロヘプタン、1, 1-ジメチルシクロヘプタン、1, 2-ジメチルシクロヘプタン、1, 3-ジメチルシクロヘプタン、1, 4-ジメチルシクロヘプタン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、1-エチル-2-メチルシクロヘキサン、1-エチル-3-メチルシクロヘキサン、1-エチル-4-メチルシクロヘキサン、1, 1, 2-トリメチルシクロ



ルヘプタン、3,4,5-トリメチルヘプタン、4-プロピルヘプタン、4-イソプロピルヘプタン、2,2,3,3-テトラメチルヘキサン、2,2,3,4-テトラメチルヘキサン、2,2,3,5-テトラメチルヘキサン、2,2,4,4-テトラメチルヘキサン、2,2,4,5-テトラメチルヘキサン、2,2,5,5-テトラメチルヘキサン、2,3,3,4-テトラメチルヘキサン、2,3,3,5-テトラメチルヘキサン、2,3,4,4-テトラメチルヘキサン、2,3,4,5-テトラメチルヘキサン、3,3,4,4-テトラメチルヘキサン、2,2-ジメチル-3-エチルヘキサン、2,3-ジメチル-3-エチルヘキサン、2,3-ジメチル-4-エチルヘキサン、2,4-ジメチル-4-エチルヘキサン、2,5-ジメチル-3-エチルヘキサン、3,3-ジメチル-4-エチルヘキサン、3,4-ジメチル-3-エチルヘキサン、3-エチル-2,4-ジメチルヘキサン、4-エチル-2,2-ジメチルヘキサン、3,3-ジエチルヘキサン、3,4-ジエチルヘキサン、2,2,3,3,4-ペンタメチルペンタン、2,2,3,4,4-ペンタメチルペンタン、2,2,3-トリメチル-3-エチルペンタン、2,2,4-トリメチル-3-エチルペンタン、2,3,4-トリメチル-3-エチルペンタン、2,4-ジメチル-3-イソプロピルペンタン、2-メチル-3-3-ジエチルペンタン、4-エチル-4-メチルペンタン、シクロデカン、メチルシクロノナン、1,5-ジメチルシクロオクタン、エチルシクロオクタン、シクロヘプタン、1,1,2,3-テトラメチルシクロヘキサン、1,1,3,3-テトラメチルシクロヘキサン、1,1,3,5-テトラメチルシクロヘキサン、1,1,4,4-テトラメチルシクロヘキサン、1,2,2,4-テトラメチルシクロヘキサン、1,2,3,4-テトラメチルシクロヘキサン、1,2,3,5-テトラメチルシクロヘキサン、1,2,4,5-テトラメチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、1,3-ジエチルシクロヘキサン、1,4-ジエチルシクロヘキサン、1-エチル-2-プロピルシクロヘキサン、1,3-ジメチル-5-エチルシクロヘキサン、1-エチル-2,3-ジメチルシクロヘキサン、1

-エチル-2, 4-ジメチルシクロヘキサン、1-イソプロピル-1-メチルシクロヘキサン、1-イソプロピル-2-メチルシクロヘキサン、1-イソプロピル-3-メチルシクロヘキサン、1-イソプロピル-4-メチルシクロヘキサン、1-メチル-2-プロピルシクロヘキサン、1-メチル-3-プロピルシクロヘキサン、2-エチル-1, 3-ジメチルシクロヘキサン、*sec*-ブチルシクロヘキサン、*tert*-ブチルシクロヘキサン、イソブチルシクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタン、1, 2, 3-トリメチル-4-エチルシクロペンタン、1, 2-ジメチル-3-イソプロピルシクロペンタン、1-エチル-3-イソプロピルシクロペンタン、1-メチル-2, 4-ジエチルシクロペンタン、1-メチル-2-ブチルシクロペンタン、1-メチル-3-*tert*-ブチルシクロペンタン、1-メチル-3-イソブチルシクロペンタン、2-イソプロピル-1, 3-ジメチルシクロペンタン、2-シクロペンチルペンタン、2-メチルブチルシクロペンタン、イソペンチルシクロペンタン、ペンチルシクロペンタン、2-エチル-1-メチル-3-プロピルシクロブタン、1, 1, 2-トリメチル-3-イソブチルシクロプロパン、1, 1-ジメチル-2-ペンチルシクロプロパン、1, 2-ジメチル-1-ペンチルシクロプロパン、1, 2-ジメチル-3-ペンチルシクロプロパン、1-エチル-2-ペンチルシクロプロパン、1-ヘキシル-2-メチルシクロプロパン、1-メチル-2-(1-メチルペンチル)シクロプロパン、1-メチル-2-(3-メチルペンチル)シクロプロパンなどの炭素数10の炭化水素溶媒；

が例示される。

[0148] 炭素数4～10の炭化水素溶媒の中でも、炭素数5～8の炭化水素溶媒が工業的に好ましい。加えて、触媒溶液の調製には、工業的に使用しやすいように、これらの混合物を使用することも好ましい。

[0149] 〔オレフィン〕

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法において、該オレフィン重合体の原料として、炭素数2以上のオレフィンが用いられる。前記オレフィンは

、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0150] 上記オレフィン、炭素数が2以上のオレフィン、好ましくは3~20、より好ましくは3~10のオレフィンである。また、オレフィンは、 $\alpha$ -オレフィンであることが好ましく、直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンであることがより好ましい。

[0151] 上記オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンが例示される。これらの中では、プロピレンが特に好ましい。

[0152] また、本発明では、上記オレフィン重合体の原料として、上記オレフィンとともに、

炭素数3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノー-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；

極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸；該 $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-n-ブチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビ

ニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを用いてもよい。

[0153] また、ビニルシクロヘキサン、ジエン、ポリエン；芳香族ビニル化合物、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-, *p*-ジメチルスチレン、*o*-*n*-ブチルスチレン、*m*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

[0154] 本発明の好ましい実施態様では、上記オレフィンの少なくとも一部にプロピレンを用いる。例えば、上記オレフィン100モル%に対して、プロピレンの使用割合は60~100モル%であることが好ましく、70~100モル%であることがより好ましい。また、得られた重合体においては、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて測定したプロピレン由来の構成単位の含有割合が60~100モル%であることが好ましく、70~100モル%であることがより好ましい。

[0155] 〔オレフィン重合体の製造条件〕

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法において、重合温度は、特に限定されるものではなく、通常-100~250℃、好ましくは40~200℃、より好ましくは45~150℃、特に好ましくは50~150℃（換言すれば、特に好ましくは工業化可能な温度である。）である。また、重合圧力は、通常は常圧~10MPa-G（ゲージ圧）、好ましくは常圧~5MPa-Gの範囲にある。上記オレフィンの少なくとも一部がプロピレンである場合、生産性の観点から、重合温度は、50℃以上であることが好ましく、60~150℃であることが特に好ましい。

- [0156] また、重合反応は、回分式、半連続式および連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。
- [0157] オレフィン重合体の融点は、重合温度を変化させることによって調節することができる。また、オレフィン重合体の分子量は、重合反応系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、オレフィン重合体の分子量は、オレフィン重合用触媒の成分として用いられる化合物（B）の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。
- [0158] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法において、重合の際には、架橋メタロセン化合物（A）および化合物（B）などのオレフィン重合用触媒の各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。
- [0159] （1）架橋メタロセン化合物（A）および化合物（B）を任意の順序で重合器に添加する方法；（2）架橋メタロセン化合物（A）を担体（C）に担持させた触媒成分、および化合物（B）を任意の順序で重合器に添加する方法；（3）化合物（B）を担体（C）に担持させた触媒成分、および架橋メタロセン化合物（A）を任意の順序で重合器に添加する方法；（4）架橋メタロセン化合物（A）と化合物（B）とを担体（C）に担持させた触媒成分を重合器に添加する方法。
- [0160] 上記（1）~（4）の各方法において、触媒成分は溶媒に溶解させて用いることができる。溶媒としては、一般的には、上述したように炭素数4~10の炭化水素溶媒を用いることができる。本発明では、上述したように架橋メタロセン化合物（A）の高濃度触媒溶液（溶媒：炭化水素溶媒）を調製することができる。重合活性の観点から、架橋メタロセン化合物（A）の濃度が0.03mmol/L~2.0mol/Lの触媒溶液を重合系に供給することが好ましく、より好ましくは0.04mmol/L~1.5mol/L

、さらに好ましくは $0.05\text{ mmol/L} \sim 1.0\text{ mmol/L}$ である。

[0161] また、架橋メタロセン化合物（A）の高濃度触媒溶液を用いる場合、触媒溶液を調製した後、この触媒溶液を重合系に供給するまでの時間（以下「保持時間」ともいう。）を長く設定しても、高い重合活性が発現する。これは、触媒溶液の濃度が高い場合、溶媒からの被毒や失活の影響が小さいためである。例えば、保持時間を通常120時間以下、好ましくは36時間以下に設定することができる。

[0162] 一方、架橋メタロセン化合物（A）の濃度が $0.03\text{ mmol/L}$ 未満の触媒溶液を重合系に供給する場合、溶媒からの被毒や失活を抑制するために、保持時間を24時間以下に設定することが好ましく、12時間以下に設定することがより好ましい。

[0163] さらに、上記（1）～（3）の各方法において、架橋メタロセン化合物（A）を溶媒に溶解させるとき、あるいは架橋メタロセン化合物（A）を担体（C）に担持させた触媒成分を溶媒に溶解させるとき、化合物（B）は、同時に溶解させないことがより好ましい。

[0164] 上記（1）～（4）の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つは予め接触されていてもよい。化合物（B）が担体（C）に担持されている上記（3）、（4）の各方法においては、必要に応じて担持されていない化合物（B）を、任意の順序で重合器に添加してもよい。この場合、担体（C）に担持されている化合物（B）と担持されていない化合物（B）とは、同一でも異なってもよい。

[0165] また、担体（C）に架橋メタロセン化合物（A）が担持された固体触媒成分、担体（C）に架橋メタロセン化合物（A）および化合物（B）が担持された固体触媒成分には、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてもよい。

[0166] 本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、上記オレフィン重合用触媒の存在下に、1種または2種以上の上記オレフィンを単独重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。本発明では、重合は、溶液重合

、懸濁重合などの液相重合法；気相重合法の何れにおいても実施できる。

[0167] 液相重合法で用いられる不活性化炭化水素溶媒、すなわち重合溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が例示される。また、これらの不活性化炭化水素溶媒は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、オレフィン重合体の原料として用いられるオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

[0168] 〔オレフィン重合体〕

以上記載の本発明によれば、プロピレンなどのオレフィンを重合する場合に、低い重合温度条件においてのみならず高い重合温度条件においても、高い重合活性で効率良く、高い融点と高い分子量とを有するオレフィン重合体を製造することができる。

[0169] 上記オレフィン重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）は、通常は90,000以上、好ましくは97,000～1,000,000、より好ましくは110,000～1,000,000である。上記プロピレン重合体のMWD（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））は、通常は1～3、好ましくは1～2.9、より好ましくは1～2.8である。

[0170] 本発明で使用される架橋メタロセン化合物（A）は、いわゆるシングルサイト触媒としての性質を示し、上記の様な分子量分布の狭い重合体を得るのに有利である。もちろん、異なる条件での重合反応を逐次的に行う、いわゆる多段重合法を採用することによって、広い分子量分布の重合体を得ることも出来る。

[0171] 上記オレフィン重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは1.20 dl/g以上、より好ましくは1.25 dl/g以上、さらに好ましくは1.35 d

l / g 以上である。極限粘度  $[\eta]$  の上限は、通常は 10 dl / g 程度である。

[0172] 重量平均分子量 ( $M_w$ ) や分子量の指標である極限粘度  $[\eta]$  が上記範囲にあるプロピレン重合体は、溶融押出時の安定性に優れる。

[0173] 以下では、プロピレン単独重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの共重合体の場合（上記オレフィンの少なくとも一部がプロピレンである場合）におけるプロピレン重合体の物性を説明する。

[0174] 上記プロピレン重合体の示差走査熱量計 (DSC) により求められる融点 ( $T_m$ ) は、通常は 135°C 以上、好ましくは 140~170°C、より好ましくは 145~170°C である。融点 ( $T_m$ ) が前記範囲にあるプロピレン重合体は、成型加工性に優れる。

[0175] 上記プロピレン重合体の DSC により求められる結晶化温度 ( $T_c$ ) は、通常は 70°C 以上、より好ましくは 80~150°C、より好ましくは 85~130°C である。結晶化温度 ( $T_c$ ) が前記範囲にあるプロピレン重合体は、成型加工性に優れる。

[0176] なお、上記プロピレン重合体において、複数の結晶溶融ピークが観測された場合（例えば、低温側ピーク  $T_{m1}$ 、高温側ピーク  $T_{m2}$ ）には、高温側ピークをプロピレン重合体の融点 ( $T_m$ ) と定義する。

[0177] なお、本発明において、オレフィン重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、極限粘度  $[\eta]$ 、融点 ( $T_m$ ) および結晶化温度 ( $T_c$ ) は、実施例に記載の条件において測定される値である。

[0178] 一般的にオレフィン重合時の重合温度を上げると、オレフィン重合体の融点および分子量は低下する。上記オレフィン重合用触媒によれば、工業化可能な温度においても、融点 ( $T_m$ ) が 145°C 以上であり、かつ重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 97,000 以上であるオレフィン重合体を、高い重合活性で効率良く製造することができる。

## 実施例

[0179] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこ

れら実施例に限定されるものではない。最初に、オレフィン重合体の物性・性状を測定する方法について述べる。

[0180] 〔融点 (T<sub>m</sub>)、結晶化温度 (T<sub>c</sub>)〕

オレフィン重合体の融点 (T<sub>m</sub>) または結晶化温度 (T<sub>c</sub>) は、パーキンエルマー社製 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、以下のようにして測定した。

[0181] 窒素雰囲気下 (20 mL/min)、試料 (約 5 mg) を (1) 230°C まで昇温して 230°C で 10 分間保持し、(2) 10°C/分で 30°C まで冷却して 30°C で 1 分間保持した後、(3) 10°C/分で 230°C まで昇温させた。前記 (3) の昇温過程における結晶溶融ピークのピーク頂点から融点 (T<sub>m</sub>) を、前記 (2) の降温過程における結晶化ピークのピーク頂点から結晶化温度 (T<sub>c</sub>) を算出した。

[0182] なお、実施例および比較例に記載したオレフィン重合体において、複数の結晶溶融ピークが観測された場合 (例えば、低温側ピーク T<sub>m1</sub>、高温側ピーク T<sub>m2</sub>) には、高温側ピークをオレフィン重合体の融点 (T<sub>m</sub>) と定義した。

[0183] 〔極限粘度 [η]〕

オレフィン重合体の極限粘度 [η] は、デカリン溶媒を用いて、135°C で測定した値である。すなわち、オレフィン重合体の造粒ペレット (約 20 mg) をデカリン溶媒 (15 mL) に溶解し、135°C のオイルバス中で比粘度 η<sub>sp</sub> を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒 (5 mL) を追加して希釈した後、前記と同様に比粘度 η<sub>sp</sub> を測定する。この、デカリン溶媒 (5 mL) を追加する希釈操作をさらに 2 回繰り返し、オレフィン重合体の濃度 (C) を 0 に外挿したときの η<sub>sp</sub>/C の値をオレフィン重合体の極限粘度 [η] とした。

[0184] 極限粘度 [η] =  $\lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$

〔重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)、数平均分子量 (M<sub>n</sub>)、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)〕

重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ; MWD) は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムはTSKgel GNH6-HT: 2本およびTSKgel GNH6-HTL: 2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) と酸化防止剤としてBHT (武田薬品) 0.025重量%とを用い、前記移動相は1.0mL/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mLとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量分布および各種平均分子量は、汎用校正の手順に従い、ポリプロピレン分子量換算として計算された。

[0185] 〔目的物の同定〕

合成例で得られた化合物の構造は、270MHz  $^1\text{H-NMR}$  (日本電子GSH-270) およびFD-MS (日本電子SX-102A) を用いて決定した。

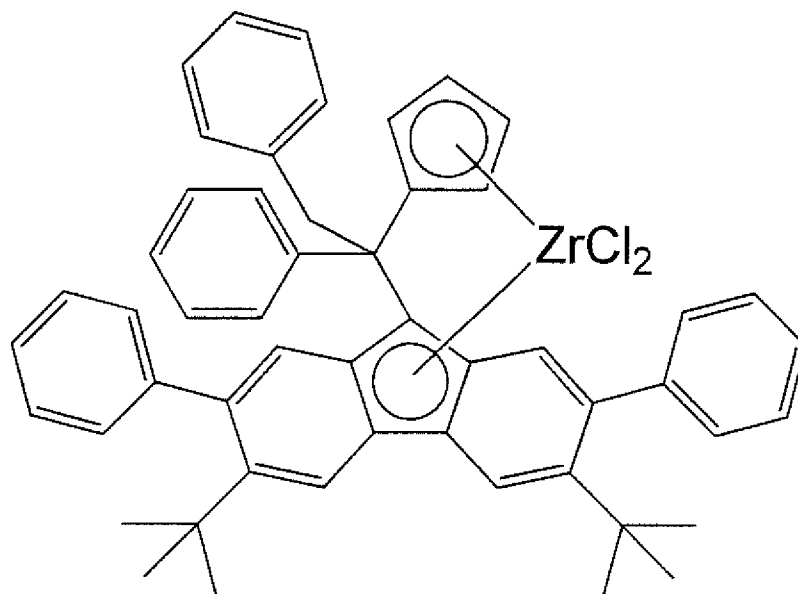
[0186] 〔比較例で用いた架橋メタロセン化合物〕

比較例で用いた架橋メタロセン化合物は、以下の特許公報に記載された方法で合成した。特開2000-212194号公報、特開2004-168744号公報、特開2004-189666号公報、特開2004-161957号公報、特開2007-302854号公報、特開2007-302853号公報、W001/027124号パンフレット。

[0187] [合成例1] 触媒 (a) : ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

[0188]

[化11]



[0189] (i) 2, 7-ジブromo-3, 6-ジtert-ブチルフルオレンの合成

窒素気流下、3, 6-ジtert-ブチルフルオレン15.22g (54.7mmol) に炭酸プロピレン170mLを加え、攪拌を行った。この溶液にN-ブロモスクシンイミド20.52g (115mmol) を添加した。80℃で5時間加熱攪拌を行った。自然放冷した後、反応溶液を水800mLに加えた。室温で15分間攪拌を行い、桐山ロートを用いてろ過を行った。得られた白黄色粉末をエタノール10mLで5回洗浄した。前記粉末にヘキサンと少量のジクロロメタンとの混合溶液を加え、60℃に加熱して、前記粉末を全て溶解させた。この溶液を-20℃で一晩静置させた。析出した結晶をヘキサン5mLで3回洗浄し、白黄色粉末の目的物を得た (収量21.16g、収率76%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta$  (ppm) 1.60 (18H), 3.75 (2H), 7.73 (2H), 7.81 (2H) .

MS (FD) : M/z 436 ( $\text{M}^+$ ) .

(ii) 2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレンの合成

窒素雰囲気下、300mLの3口フラスコに、2, 7-ジブromo-3, 6

ージtert-ブチルフルオレン8.15g(18.7mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.08g(0.93mmol)、および脱水1,2-ジメトキシエタン120mLを加え、室温で20分間攪拌を行った。この溶液にフェニルほう酸5.01g(41.1mmol)のエタノール溶液20mLを添加し、室温で20分間攪拌を行った後、2.0Mの炭酸ナトリウム水溶液37.4mL(74.8mmol)を添加した。その後18時間加熱還流し、自然放冷した後、氷浴下、希塩酸でクエンチした。エーテルを添加して可溶部を抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で2回洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、得られた固体をカラムクロマトで分離して目的物を得た(収量4.36g、収率54%)。

<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ(ppm) 1.29(18H), 3.78(2H), 7.16(2H), 7.34(10H), 7.97(2H)。

MS(FD): M/z 430(M<sup>+</sup>)。

#### (iii) 6-ベンジル-6-フェニルフルベンの合成

窒素雰囲気下、100mLのシュレンクフラスコに、無水塩化マグネシウム2.45g(25.7mmol)、および脱水THF20mLを加えて攪拌を行った。この混合溶液に、2.0MのナトリウムシクロペンタジエニドTHF溶液10.6mL(21.2mmol)を加えた。その後1時間加熱還流し、得られた桃色スラリーを氷浴で冷却した後、ベンジルフェニルケトン3.5g(17.8mmol)を脱水THF15mLに溶かした溶液を加えた。その後室温で18時間攪拌を行い、得られた橙色溶液を希塩酸水溶液でクエンチした。ジエチルエーテル30mLを加えて可溶分を抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で中和・洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより赤橙色固体の目的物を得た(収量2.7g、収率62%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta$  (ppm) 4.2 (2H), 6.15–6.75 (4H), 7.08–7.30 (10H).  
MS (GC) :  $M/z$  244 ( $M^+$ ).

(iv) ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレン) の合成

窒素気流下、2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレン4.02g (9.3mmol) に無水THF40mLを加えて攪拌/溶解し、氷浴で冷却した後に、1.63Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液6.2mL (10.1mmol) を添加した。室温で2.5時間攪拌を行った後、得られた濃赤色溶液をドライアイス/メタノール浴で冷却し、6-ベンジル-6-フェニルフルベン2.7g (11.1mmol) のTHF溶液 (15mL) を添加した。徐々に室温まで昇温しながら16時間攪拌を行った後、得られた濃赤色溶液を氷浴下で希塩酸を加えて反応を終了させた。ジエチルエーテルを添加して水層と有機層とに分液した上で、水層をジエチルエーテルで2回抽出して先の有機層とあわせた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で1回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより淡黄色粉末の目的物を得た (収量2.3g、収率36.9%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 1.21–1.31 (18H), 2.53–2.82 (2H), 3.42–3.78 (2H), 4.83 (1H), 5.84–6.10 (3H), 6.75–7.31 (22H), 7.63–7.70 (2H).

(v) ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100mLのシュレンク管に、ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert

ーブチルフルオレン) 0.81 g (1.20 mmol)、および無水ジエチルエーテル40 mLを加えて攪拌/溶解した。この溶液を氷浴で冷却し、1.63 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液1.60 mL (2.61 mmol)を加え、氷温のまま4時間攪拌を行った。得られた橙色スラリーをドライアイス/メタノール浴で冷却した後、無水四塩化ジルコニウム0.30 g (1.29 mmol)を加えた。その後徐々に室温まで昇温しながら17時間攪拌を行い、赤褐色懸濁液を得た。

[0190] 溶媒を減圧乾燥した後、グローブボックス内でジクロロメタン抽出を行い、ジクロロメタンを留去したものから更にペンタン抽出を行った。ペントンを減圧留去した後、更に減圧乾燥を行い、橙色粉末の目的物を得た (収量0.49 g、収率48.9%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 1.19–1.25 (18 H), 3.74–4.39 (2 H), 5.37–6.45 (4 H), 6.65–7.53 (22 H), 8.22–8.29 (2 H).

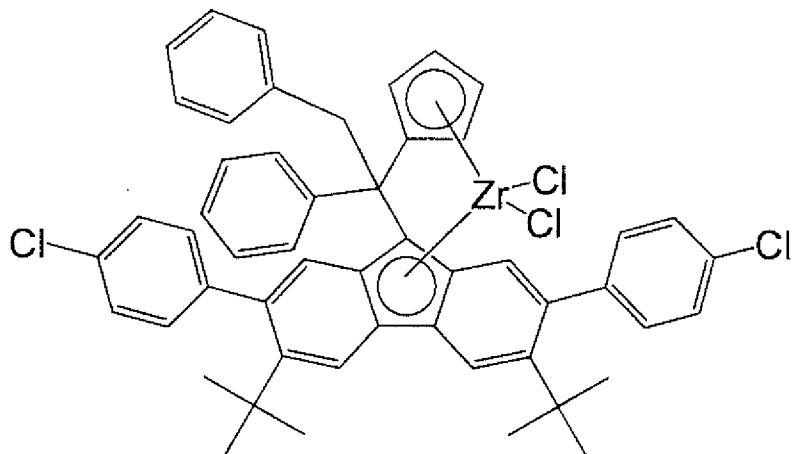
MS (FD) : M/Z 834 ( $\text{M}^+$ )

窒素雰囲気下、この触媒 (a) 10 mgをサンプル瓶に取り、25°Cで攪拌しながらn-ヘキサンを加えて溶解させたとき、要したn-ヘキサン量から求めた溶解度は1.005 mmol/Lであった。

[0191] [合成例2] 触媒 (b) : ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジ-*p*-クロロフェニル-3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0192]

[化12]



[0193] (i) ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*p*-クロロフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレン) の合成

窒素気流下、3, 6-ジ-*tert*-ブチル-2, 7-ジ-*p*-クロロフェニルフルオレン 2. 15 g (4. 3 mmol) に無水 THF 200 mL を加えて攪拌/溶解し、氷浴で冷却した後に 1. 63 M の *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2. 96 mL (4. 7 mmol) を添加した。室温で 1. 5 時間攪拌した後、得られた濃赤色溶液をドライアイス/メタノール浴で冷却し、6-ベンジル-6-フェニルフルベン 1. 26 g (5. 2 mmol) の THF (50 mL) 溶液を添加した。徐々に室温まで昇温しながら 4 時間攪拌した後、得られた溶液を氷浴下で希塩酸を加えて反応を終了させた。ジエチルエーテルを添加して分液した上で、水層をジエチルエーテルで 2 回抽出して先の有機層とあわせた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、水で 2 回、飽和食塩水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物を得た (収量 1. 8 g、収率 56%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 1. 21–1. 31 (18 H), 2. 53–2. 82 (2 H), 3. 42–3. 78 (2 H), 4. 83 (1 H), 5. 84–6. 10 (3 H), 6. 75–7. 31 (

20H), 7.63–7.70 (2H).

(ii) ベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*p*-クロロフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mLのシュレンク管にベンジル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*p*-クロロフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレン) 0.99 g (1.33 mmol)、無水ジエチルエーテル50 mLを加えて攪拌/溶解した。この溶液を氷浴で冷却し、濃度1.63 Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液1.71 mL (2.79 mmol)を加え、氷温のまま4時間攪拌した。得られた橙色スラリーをドライアイス/メタノール浴で冷却した後、無水四塩化ジルコニウム0.31 g (1.33 mmol)を加えた。その後徐々に室温まで昇温しながら17時間攪拌し赤褐色懸濁液を得た。

[0194] 溶媒を減圧乾燥した後グローブボックス内でジクロロメタン抽出を行い、ジクロロメタンを留去したものを、ペンタン洗浄を行い、減圧乾燥を行い、目的物を得た (収量0.90 g、収率69.3%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.19–1.25 (18H), 3.74–4.39 (2H), 5.37–6.45 (4H), 6.65–7.53 (20H), 8.22–8.29 (2H).

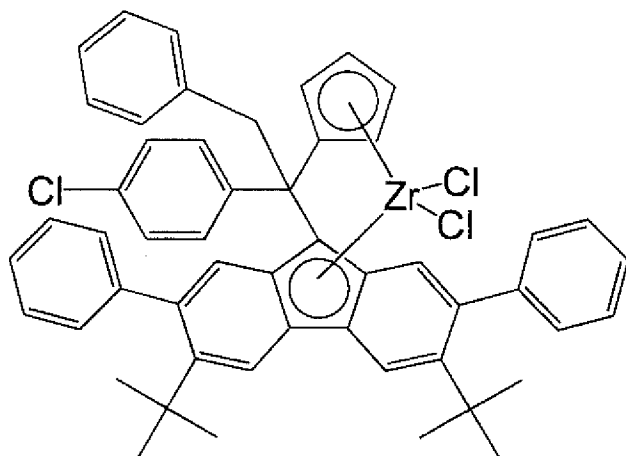
MS (FD):  $M/Z$  834 ( $M^+$ )

窒素雰囲気下、この触媒 (b) 10 mgをサンプル瓶に取り、25°Cで攪拌しながら*n*-ヘキサンを加えて溶解させたとき、要した*n*-ヘキサン量から求めた溶解度は4.098 mmol/Lであった。

[0195] [合成例3] 触媒 (c): ベンジル (*p*-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0196]

[化13]



[0197] (i) 6-ベンジル-6-(p-クロロフェニル)フルベンの合成

窒素雰囲気下、100 mLのシュレンクフラスコに無水塩化マグネシウム 2.45 g (25.7 mmol)、脱水THF 20 mLを加えて攪拌した。この混合溶液に、濃度 2.0 mol/Lのナトリウムシクロペンタジエニド THF溶液 10.6 mL (21.2 mmol)を加えた。その後加熱して1時間還流させ、得られた桃色スラリーを氷浴で冷却した後、ベンジル(p-クロロフェニル)ケトン 3.5 g (17.8 mmol)を脱水THF 15 mLに溶かした溶液を加えた。その後室温で18時間攪拌し、得られた橙色溶液を希塩酸水溶液でクエンチした。ジエチルエーテル 30 mLを加えて可溶分を抽出し、この有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で中和洗浄後に無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより赤橙色固体として目的物を得てそのまま次工程に使用した(収量 2.7 g)。

[0198] (ii) ベンジル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン)の合成

窒素気流下、3,6-ジtert-ブチル-2,7-ジフェニルフルオレン 4.3 g (10 mmol)に無水THF 200 mLを加えて攪拌/溶解し、氷浴で冷却した後に1.63 Mのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 11 mL (6.74 mmol)を添加した。室温で1.5時間攪拌した後、得ら

れた濃赤色溶液をドライアイス／メタノール浴で冷却し、6-ベンジル-6-(p-クロロフェニル)フルベン3.34 g (12 mmol) のTHF (50 mL) 溶液を添加した。徐々に室温まで昇温しながら4時間攪拌した後、得られた溶液を氷浴下で希塩酸を加えて反応を終了させた。ジエチルエーテルを添加して分液した上で、水層をジエチルエーテルで2回抽出して先の有機層とあわせた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で1回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物を得た(収量5.2 g、収率73%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.21–1.31 (18 H), 2.53–2.82 (2 H), 3.42–3.78 (2 H), 4.83 (1 H), 5.84–6.10 (3 H), 6.75–7.31 (19 H), 7.63–7.70 (2 H).

(iii) ベンジル (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mLのシュレンク管にベンジル (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン) 2.7 g (3.81 mmol)、無水ジエチルエーテル50 mLを加えて攪拌／溶解した。この溶液を氷浴で冷却し、濃度1.63 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液5.12 mL (7.99 mmol)を加え、氷温のまま4時間攪拌した。得られた橙色スラリーをドライアイス／メタノール浴で冷却した後、無水四塩化ジルコニウム0.85 g (3.64 mmol)を加えた。その後徐々に室温まで昇温しながら17時間攪拌し赤褐色懸濁液を得た。

[0199] 溶媒を減圧乾燥した後グローブボックス内でジクロロメタン抽出を行い、ジクロロメタンを留去したものを、ペンタン洗浄を行い、減圧乾燥を行い、目的物を得た(収量1.2 g、収率36%)。

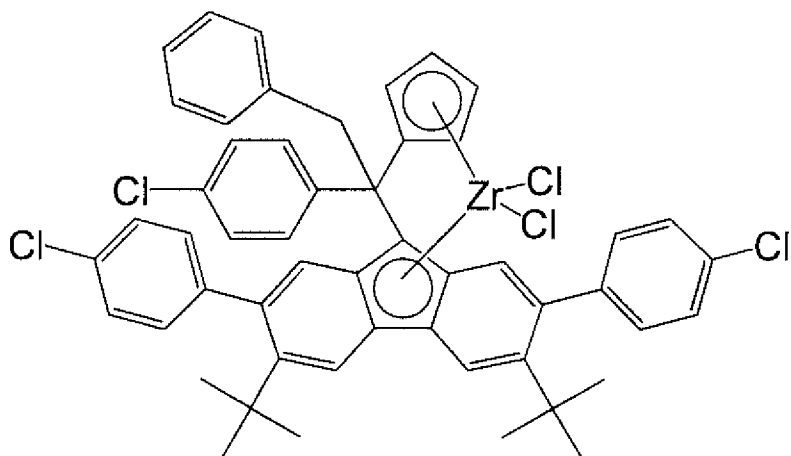
$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 1.19–1.25 (18H), 3.74–4.39 (2H), 5.37–6.45 (4H), 6.65–7.53 (20H), 8.22–8.29 (2H).

MS (FD) : M/Z 834 ( $\text{M}^+$ )

窒素雰囲気下、この触媒 (c) 10mg をサンプル瓶に取り、25°C で攪拌しながら *n*-ヘキサンを加えて溶解させたとき、要した *n*-ヘキサン量から求めた溶解度は 1.585 mmol/L であった。

[0200] [合成例4] 触媒 (d) : ベンジル (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-p-クロロフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0201] [化14]



[0202] (i) ベンジル (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-p-クロロフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) の合成

窒素気流下、3, 6-ジtert-ブチル-2, 7-ジ-p-クロロフェニルフルオレン 1.53g (3.06 mmol) にトルエン 40 mL、THF 3.5g を加えて攪拌/溶解し、氷浴で冷却した後に 1.67M の *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2 mL (3.3 mmol) を添加した。室温で 1.5 時間攪拌した後、得られた濃赤色溶液をドライアイス/メタノール浴で冷却し、6-ベンジル-6-(p-クロロフェニル)フルベン 1.1g (3

、95 mmol) を添加した。徐々に室温まで昇温しながら19時間攪拌した後、得られた溶液を氷浴下で希塩酸を加えて反応を終了させた。ジエチルエーテルを添加して分液した上で、水層をジエチルエーテルで2回抽出して先の有機層とあわせた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で1回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物を得た(収量1.0g)。

[0203] (ii) ベンジル (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジ-p-クロロフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、ベンジル (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジ-p-クロロフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン) 600 mg (0.77 mmol)、無水ジエチルエーテル40 mLを加えて攪拌/溶解した。この溶液を氷浴で冷却し、濃度1.67 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.96 mL (1.62 mmol)を加え、氷温のまま4時間攪拌した。得られた橙色スラリーをドライアイス/メタノール浴で冷却した後、無水四塩化ジルコニウム170 mg (0.73 mmol)を加えた。その後徐々に室温まで昇温しながら17時間攪拌し赤褐色懸濁液を得た。

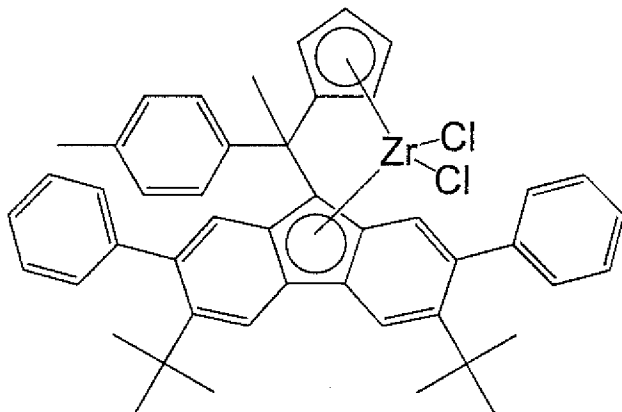
[0204] 溶媒を減圧乾燥した後グローブボックス内でヘキサン抽出を行い、留去したものを、ペンタン洗浄を行い、減圧乾燥を行い、目的物を得た(収量350 mg)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 1.19–1.25 (18H), 3.74–4.39 (2H), 5.37–6.45 (4H), 6.65–7.53 (19H), 8.22–8.29 (2H) .

窒素雰囲気下、この触媒 (d) 10 mgをサンプル瓶に取り、25°Cで攪拌しながらn-ヘキサンを加えて溶解させたとき、要したn-ヘキサン量から求めた溶解度は0.901 mmol/Lであった。

[0205] [合成例5] 触媒 (e) : メチル (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0206] [化15]



[0207] (i) 6-メチル-6-(p-トリル)フルベン

窒素雰囲気下、シクロペンタジエニルリチウム塩 (5.9 g、81.9 mmol) の脱水ジエチルエーテル (100 mL) 溶液をアイスバスで冷却し、4'-メチルアセトフェノン (10.0 g、74.5 mmol) を滴下した。その後室温で20時間攪拌し反応させた。反応終了後、希塩酸水溶液を加え、ヘキサンで抽出した後、有機層を水洗、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して赤色液体を得た。カラムクロマトグラフィにより (シリカゲル、溶媒：ヘキサン) 精製し、6-メチル-6-(p-トリル)フルベン9.8 gを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、 $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準) :  $\delta$  (ppm) 7.25 (2H)、7.12 (2H)、6.55 (1H)、6.51 (1H)、6.40 (1H)、6.15 (1H)、2.43 (3H)、2.30 (3H)

(ii) メチル (p-トリル) シクロペンタジエニル (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) メタン

窒素雰囲気下、2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル (4.0 g、9.3 mmol) の脱水テトラヒドロフラン (50 mL)

溶液に、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（6.3 ml、10.2 mmol）を−10℃で滴下後、室温で20時間攪拌した。その後、この溶液に6-メチル-6-(*p*-トリル)フルベン（1.9 g、10.2 mmol）を−10℃で滴下し、その後室温で2時間攪拌し反応させた。反応終了後、希塩酸水溶液を加え、ヘキサンで抽出した後、有機層を水洗、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して薄茶色固体を得た。得られた固体をメタノールで再結晶し、目的物5.1 gを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 中, TMS基準) :  $\delta$  (ppm) 7.8 (2H)、6.90~7.35 (15H)、6.70、6.6、6.5、6.3、6.15 (4H)、5.45、5.3、4.7 (2H)、2.95~2.7 (1H)、2.18 (3H)、1.3~1.21 (18H)、1.01~1.00 (3H)

FD-MS :  $m/z$  612 ( $\text{M}^+$ )

(iii) メチル (*p*-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

窒素雰囲気下、メチル (*p*-トリル) シクロペンタジエニル (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) メタン (1.0 g、1.63 mmol) の脱水ジエチルエーテル (40 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.1 ml、3.3 mmol) をゆっくりと滴下し、さらに室温で24時間攪拌した。その後、−60℃に冷却し四塩化ジルコニウム (0.38 g、1.63 mmol) を添加し徐々に室温に戻しながら24時間攪拌した。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過しリチウムクロライドを除去した後、濃縮しジエチルエーテルで洗浄後、ヘキサン溶液で冷却し析出した回収後、メチル (*p*-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド 150 mg (赤色固体) を得た。分析値を以下に示す。

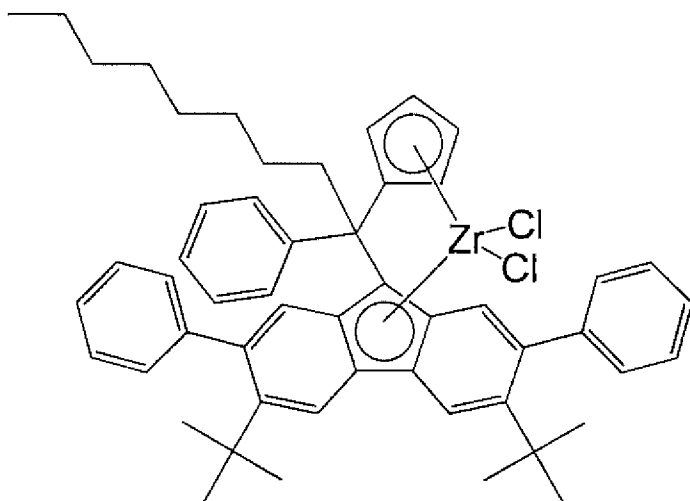
$^1\text{H-NMR}$  (270MHz、 $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準) :  $\delta$  (ppm) 8.2 (2H)、6.9~7.5 (16H)、6.4 (1H)、6.23 (1H)、5.68 (1H)、5.55 (1H)、5.38 (1H)、2.25 (3H)、1.20、1.25 (21H)

FD-MS :  $m/z$  772 ( $\text{M}^+$ )

窒素雰囲気下、この触媒 (e) 10mg をサンプル瓶に取り、25°C で攪拌しながら *n*-ヘキサンを加えて溶解させたとき、要した *n*-ヘキサン量から求めた溶解度は 6.221 mmol/L であった。

[0208] [合成例6] 触媒 (f) : *n*-オクチル (フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジフェニル-3,6-ジ *tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0209] [化16]



[0210] (i) 6-(*n*-オクチル)-6-フェニルフルベンの合成

窒素雰囲気下、100mL のシュレンクフラスコに、*n*-ノナノフェノン 2.0g (9.2mmol) と脱水 THF 30mL を入れて溶液とした。そこに氷冷下、2.0M のナトリウムシクロペンタジエニド THF 溶液 5.6mL (11.2mmol) を加え、室温で 19 時間攪拌を行い、得られた濃赤色溶液を氷冷下、希塩酸水溶液でクエンチした。ジエチルエーテル 30mL を加えて可溶分を抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で中和・洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を

留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより赤色液体の目的物を得た（収量 1.77 g、収率 72.5%）。

[0211] (ii) n-オクチル（フェニル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン）の合成

窒素気流下、2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン 1.71 (3.97 mmol) に無水 THF 40 mL を加えて攪拌／溶解し、氷浴で冷却した後に、1.67 M の n-ブチルリチウムヘキサン溶液 2.8 mL (4.68 mmol) を添加した。氷冷下で 2 時間攪拌を行った後、得られた濃赤褐色溶液を氷水で冷却したまま、6-(n-オクチル)-6-フェニルフルベン 1.6 g (6.0 mmol) の THF 溶液 (30 mL) を添加した。徐々に室温まで昇温しながら 16 時間攪拌を行った後、得られた茶褐色溶液を氷浴下で希塩酸を加えて反応を終了させた。ジエチルエーテルを添加して水層と有機層とに分液した上で、水層をジエチルエーテルで 2 回抽出して先の有機層とあわせた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、水で 2 回、飽和食塩水で 1 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより黄土色粘調液体として目的物を得た（収量 1.49 g、収率 53.9%）。

[0212] (iii) n-オクチル（フェニル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mL のシュレンク管に、n-オクチル（フェニル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン）0.70 g (1.00 mmol)、および無水ジエチルエーテル 40 mL を加えて攪拌／溶解した。この溶液を氷浴で冷却し、1.67 M の n-ブチルリチウムヘキサン溶液 1.35 mL (2.25 mmol) を加え、氷温のまま 3 時間とその後室温で 1.5 時間攪拌を行った。得られた橙色スラリーをドライアイス／メタノール浴で冷却した後、無水

四塩化ジルコニウム 0.26 g (1.12 mmol) を加えた。その後徐々に室温まで昇温しながら 3 時間攪拌を行い、橙朱色懸濁液を得た。

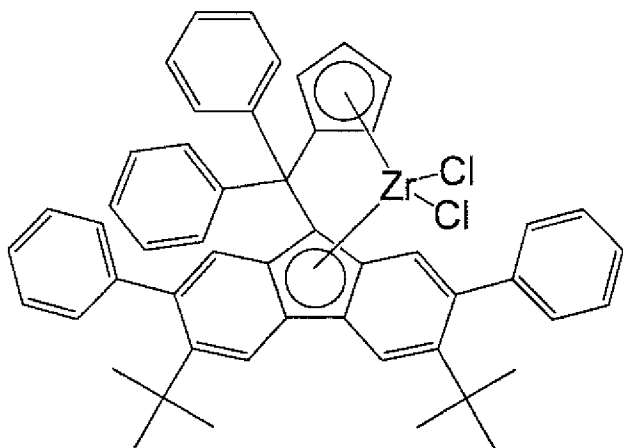
[0213] 溶媒を減圧乾燥した後、グローブボックス内でジクロロメタン抽出を行い、ジクロロメタンを留去したものから更にヘキサン抽出を行った。ヘキサンを減圧留去した後、更に減圧乾燥を行い、赤色粉末の目的物を得た (収量 0.79 g、収率 91.6%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.19–1.35 (33H), 2.34–2.78 (2H), 5.37–6.45 (4H), 6.84–6.99 (5H), 7.02–7.47 (10H), 7.50 (2H), 8.22–8.27 (2H).

窒素雰囲気下、この触媒 (f) 10 mg をサンプル瓶に取り、25°C で攪拌しながら *n*-ヘキサンを加えて溶解させたとき、要した *n*-ヘキサン量から求めた溶解度は 7.683 mmol/L であった。

[0214] 触媒 (g) : ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジフェニル-3,6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0215] [化17]

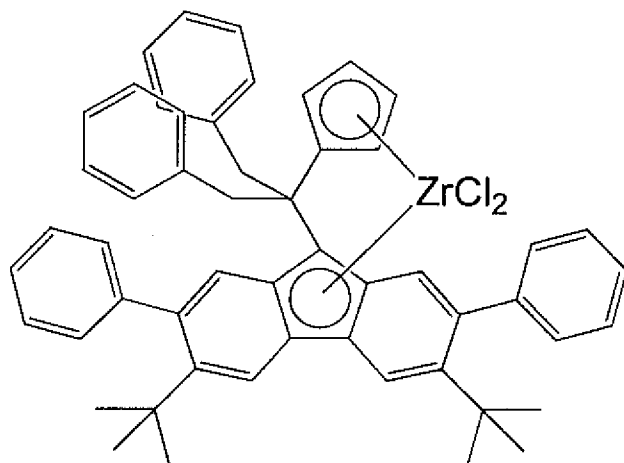


[0216] 窒素雰囲気下、この触媒 (g) 10 mg をサンプル瓶に取り、25°C で攪拌しながら *n*-ヘキサンを加えて溶解させたとき、30 mL の *n*-ヘキサンを加えた場合でも触媒の一部はとけ残っていたので、溶解度は 0.211 m

mol/L以下である。

[0217] 触媒 (h) : ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0218] [化18]



[0219] 窒素雰囲気下、この触媒 (h) 10 mg をサンプル瓶に取り、25°C で攪拌しながら n-ヘキサンを加えて溶解させたとき、30 mL の n-ヘキサンを加えた場合でも触媒の一部はとけ残っていたので、溶解度は 0.278 mol/L 以下である。

[0220] [実施例 1]

十分に窒素置換した内容積 15 mL の SUS 製オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム 0.4 mL (0.05 M、20 μmol)、重合溶媒としてシクロヘキサンとヘキサンとをシクロヘキサン:ヘキサン=9:1 (体積比) で混合した溶媒 2.7 mL を入れ、600 回転/分にて攪拌を行った。この溶液を 50°C に昇温し、次いでプロピレンで全圧が 7 bar になるまで加圧した。

[0221] 窒素雰囲気下、シュレンク管に架橋メタロセン化合物として触媒 (a) 2.5 mg (分子量 835.07 g/mol) を入れ、ヘキサン 5.5 mL に溶解させた後、修飾メチルアルミノキサンの懸濁液 0.36 mL (n-ヘキサン溶媒、アルミニウム原子換算で 4.15 M、1.49 mmol) を攪拌

しながら室温で加え、触媒 (a) 濃度が 0.00051 M の触媒溶液を調製した。

[0222] 上記触媒溶液を室温下かつ窒素雰囲気下で 30 分間保持した後、上記オートクレーブに上記触媒溶液 0.2 mL (0.00051 M、0.10  $\mu\text{mol}$ )、および重合溶媒としてシクロヘキサンとヘキサンとをシクロヘキサン：ヘキサン=9：1 (体積比) で混合した溶媒 0.7 mL を加え、温度を 65°C に昇温し、重合を開始した。65°C で 9 分間重合した後、少量のイソブチルアルコールを加えて重合を停止した。得られたポリマーにメタノール 50 mL、少量の塩酸水溶液を加え、室温にて 1 時間攪拌を行った。その後、ポリマーをろ過して減圧乾燥し、シンジオタクチックポリプロピレン 0.60 g を得た。

[0223] 重合活性は 39.90 kg-PP / mmol-Zr · hr であった。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 1.48 dl / g、重量平均分子量 (Mw) は 127,000、数平均分子量 (Mn) は 65,000、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.96、結晶化温度 (Tc) は 96.5°C、融点 (Tm1、Tm2) はそれぞれ 140.0°C、147.9°C であった。

[0224] [実施例 2~9]

実施例 1 において、使用した架橋メタロセン化合物およびその添加量、触媒溶液調製後の保持時間、重合温度ならびに重合時間を表 18 に記載のとおりに変更したこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 18 に示す。表 18 中の「混合」とは、シクロヘキサンとヘキサンとをシクロヘキサン：ヘキサン=9：1 (体積比) で混合した溶媒を指す。

[0225] 実施例 5 および 6 に見られるように、触媒溶液調製濃度を 0.500 mmol / L と高濃度で実施した例においては、触媒調製後の保持時間によらず高い重合活性が発現した。また、実施例 7 に見られるように、触媒溶液調製濃度を 0.020 mmol / L と低濃度で実施した例においても、触媒調製後の保持時間を短時間に設定することにより、実用上使用可能な重合活性が発現した。

[0226] 前述したように、本発明で使用される架橋メタロセン化合物（A）が炭化水素溶媒に対する溶解度に優れることにより、より少量の溶媒を用いて触媒溶液を調製することが可能となる。これは、特にオレフィン重合体の製造を事業化したときには、用いる溶媒のロットなどによる影響を受ける可能性を低減できることが期待される有用な性能である。

[0227] [比較例1]

十分に窒素置換した内容積15 mLのSUS製オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム0.4 mL（0.05 M、20  $\mu\text{mol}$ ）、重合溶媒としてシクロヘキサンとヘキサンとをシクロヘキサン：ヘキサン=9：1（体積比）で混合した溶媒2.7 mLを入れ、600回転/分にて攪拌を行った。この溶液を50°Cに昇温し、次いでプロピレンで全圧が7 barになるまで加圧した。

[0228] 窒素雰囲気下、シュレンク管に架橋メタロセン化合物として触媒（g）3.0 mg（分子量821.04 g/mol）を入れ、脱水ヘキサン4.55 mLを加えて5分間攪拌した後、上澄み部分の2.0 mLに更に脱水ヘキサン0.95 mLと修飾メチルアルミノキサンの懸濁液0.27 mL（*n*-ヘキサン溶媒、アルミニウム原子換算で2.96 M、0.80 mmol）とを加え、室温で15分間攪拌を行って、触媒溶液を調製した。

[0229] 上記触媒溶液を室温下かつ窒素雰囲気下で30分間保持した後、上記オートクレーブに、上記触媒溶液0.2 mL、および重合溶媒としてシクロヘキサンとヘキサンとを9：1（体積比）で混合した溶媒0.7 mLを加え、温度を65°Cに昇温し、重合を開始した。65°Cで10分間重合した後、少量のイソブチルアルコールを加えて重合を停止した。得られたポリマーにメタノール50 mL、少量の塩酸水溶液を加え、室温にて1時間攪拌を行った。その後、ポリマーをろ過して減圧乾燥し、シンジオタクチックポリプロピレン0.06 gを得た。

[0230] 触媒溶液の濃度が0.00050 Mであったとすると、重合活性は3.00 kg-PP/mol-Zr·hrであった。得られたポリマーの $[\eta]$

は2.81 dl/g、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は293,000、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は134,000、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は2.18、結晶化温度 (T<sub>c</sub>) は96.9℃、融点 (T<sub>m1</sub>、T<sub>m2</sub>) はそれぞれ137.6℃、144.1℃であった。

[0231] [比較例2]

比較例1において、使用した架橋メタロセン化合物およびその添加量、重合温度ならびに重合時間を表18に記載のとおりに変更したこと以外は比較例1と同様に行った。結果を表18に示す。表18中の「混合」とは、シクロヘキサンとヘキサンとをシクロヘキサン：ヘキサン=9：1（体積比）で混合した溶媒を指す。

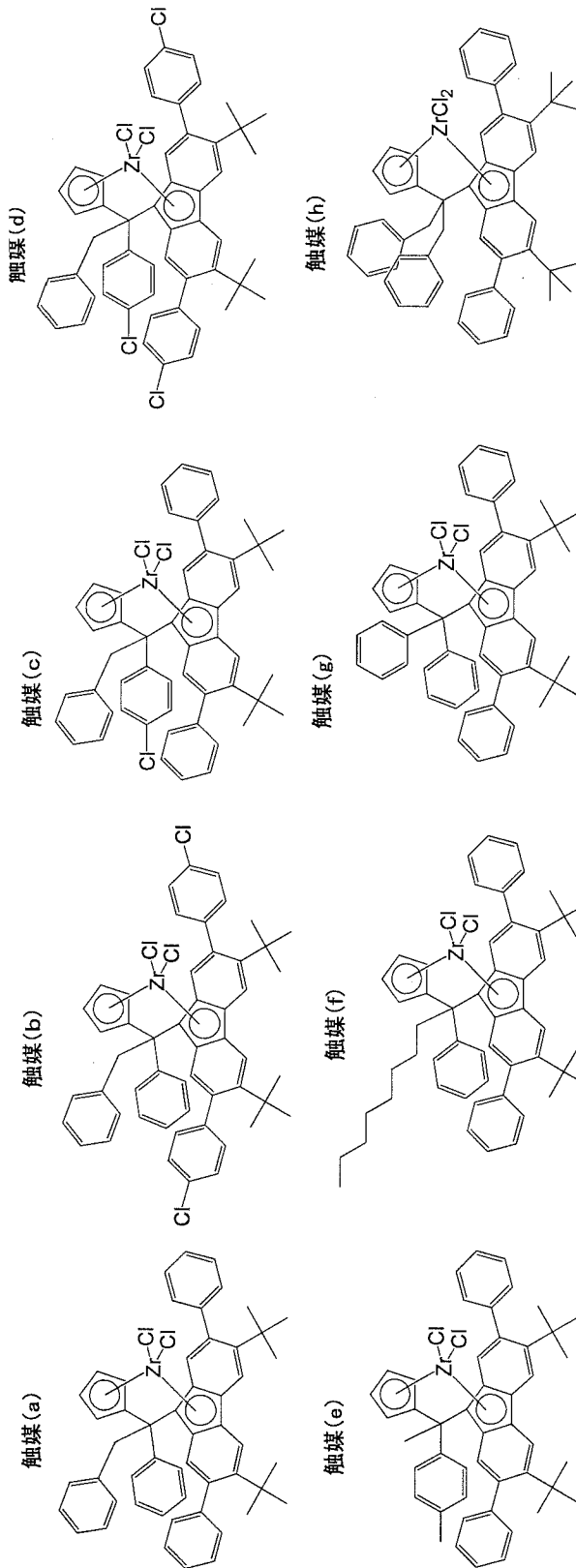
[0232]

[表18]

表18

	触媒	触媒の溶解度		触媒溶液調製濃度		触媒調製後保持時間	添加量		重合溶媒	重合温度 °C	時間 min	収量 g	重合活性 kg/ mmol-Zr-hr	Tc °C	Tm1 °C	Tm2 °C	[η]		Mw	Mn	MWD
		mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L		μmol	μmol									dl/g				
実施例 1	(a)	1.005	0.510	0.510	0.510	30min	0.10	0.10	混合	65	9	0.60	39.90	96.5	140.0	147.9	1.48	1.48	127,000	65,000	1.96
実施例 2	(b)	4.098	0.500	0.500	0.500	30min	0.20	0.20	混合	65	10	0.81	24.30	97.8	141.5	149.7	1.40	1.40	117,000	56,400	2.08
実施例 3	(c)	1.585	0.500	0.500	0.500	30min	0.20	0.20	混合	65	10	1.04	31.10	91.8	134.4	145.3	1.36	1.36	112,000	54,700	2.05
実施例 4	(c)	1.585	0.500	0.500	0.500	30min	0.20	0.20	混合	50	10	1.50	45.10	92.2	136.4	147.1	1.47	1.47	125,000	61,800	2.02
実施例 5	(d)	0.901	0.500	0.500	0.500	30min	0.10	0.10	混合	65	10	0.32	18.90	102.3	149.5	155.3	1.59	1.59	140,000	68,800	2.04
実施例 6	(d)	0.901	0.500	0.500	0.500	48hr	0.10	0.10	混合	65	10	0.24	14.10	107.4	150.7	155.6	1.57	1.57	138,000	72,000	1.91
実施例 7	(d)	0.901	0.020	0.020	0.020	30min	0.10	0.10	混合	65	10	0.15	8.90	105.4	149.4	155.0	1.51	1.51	130,000	67,800	1.92
実施例 8	(e)	6.221	0.500	0.500	0.500	30min	0.10	0.10	混合	50	10	1.31	78.50	95.1	139.7	148.7	1.40	1.40	117,000	58,200	2.01
実施例 9	(f)	7.683	0.500	0.500	0.500	30min	0.10	0.10	混合	50	10	1.07	64.10	121.4	-	151.6	1.61	1.61	143,000	70,300	2.03
比較例 1	(g)	<0.211 (一部不溶)	<0.500 (一部不溶)	<0.500 (一部不溶)	<0.500 (一部不溶)	30min	<0.10	<0.10	混合	65	10	0.06	3.00	96.9	137.6	144.1	2.81	2.81	293,000	134,000	2.18
比較例 2	(h)	<0.278 (一部不溶)	<0.500 (一部不溶)	<0.500 (一部不溶)	<0.500 (一部不溶)	30min	<0.10	<0.10	混合	65	10	0.11	6.70	110.0	151.7	157.0	1.23	1.23	94,800	49,000	1.94

[0233] [化19]



## 請求の範囲

[請求項1]

(A) 下記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物と、

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2) 架橋メタロセン化合物 (A) と

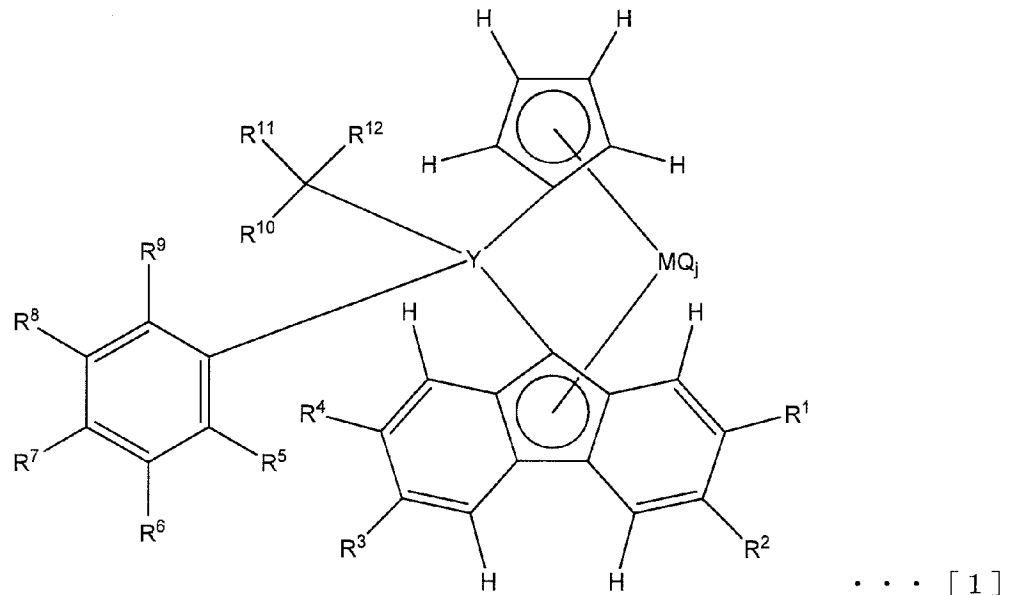
反応してイオン対を形成する化合物、および

(b-3) 有機アルミニウム化合物

から選択される少なくとも1種の化合物と

を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数2以上のオレフィンから選択される少なくとも1種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：

[化1]



[式 [1] において、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基を示し、隣り合う2つの基が結合して環を形成していてもよく；

$R^5 \sim R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基を示し、隣り合う2つの基が結合して環を形成し

ていてもよく；

$R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、窒素含有基、酸素含有基およびケイ素含有基から選ばれる基を示し；

Yは、炭素原子またはケイ素原子を示し；

Mは、Ti、ZrまたはHfを示し；

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、炭素数10以下の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる構造であり；jは、1～4の整数を示し、jが2以上のときは、複数あるQは相互に同一でも異なってもよい。

[請求項2] 前記一般式 [1] において、 $R^1$ および $R^4$ がそれぞれ独立に炭素数1～40の炭化水素基および炭素数1～40のハロゲン含有炭化水素基から選ばれる基であり、 $R^2$ および $R^3$ の1つ以上の基が炭素数1～40の炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項3] 前記一般式 [1] において、 $R^1$ および $R^4$ がそれぞれ独立に炭素数6～20のアリール基および炭素数6～20のハロゲン含有アリール基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項4] 前記一般式 [1] において、 $R^{12}$ が水素原子、炭素数1～40の炭化水素基および炭素数1～40のハロゲン含有炭化水素基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項5] 前記一般式 [1] において、 $R^{10} \sim R^{11}$ が何れも水素原子であり、 $R^{12}$ が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数6～20のハロゲン含有アリール基から選ばれる基であるか、または $R^{10} \sim R^{12}$ が何れも水素原子であることを特徴とする請求

項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。

- [請求項6] 前記一般式 [1] において、 $R^5 \sim R^9$ がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子および炭素数1～20のアルキル基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記オレフィン重合用触媒が、さらに担体 (C) を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記オレフィンの少なくとも一部が、プロピレンであることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の25℃のn-ヘキサンに対する溶解度が、0.5 mmol/L以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の濃度が0.05 mmol/L～1.0 mmol/Lの溶液を重合系に供給することを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項11] 重合温度が50～150℃であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項12] 重合温度が50～150℃であり、得られるプロピレン重合体の示差走査熱量計により測定される融点 ( $T_m$ ) (複数の結晶溶融ピークが観測される場合は、高温側ピークに基づく融点 ( $T_m$ )) が145～170℃であり、135℃デカリン中で測定される極限粘度 ( $[\eta]$ ) が1.25 dl/g以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量 ( $M_w$ ) が97,000以上であり、かつ重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が1～3であることを特徴とする請求項1または2に記載のプロピレン重合体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055510

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i

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)

C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C07F9/00-19/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CA/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	WO 2006/123759 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 November 2006 (23.11.2006), claims; examples & US 2008/0220193 A1 & EP 1900758 A1 & KR 10-2008-0021670 A & CN 101189269 A & SG 162742 A & TW 201204747 A	1-12
A	WO 2011/078054 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; examples & EP 2518089 A1 & CN 102686615 A & KR 10-2012-0094124 A	1-12
A	JP 2011-122118 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; examples (Family: none)	1-12

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 April, 2013 (09.04.13)Date of mailing of the international search report  
16 April, 2013 (16.04.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/055510

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 2008/059974 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; examples & US 2010/0069588 A1 & EP 2083023 A1 & KR 10-2009-0080138 A & CN 101528784 A	1-12

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, C08F10/00(2006.01)i

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. C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C07F9/00-19/00

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)  
 CA/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	WO 2006/123759 A1 (三井化学株式会社) 2006. 11. 23, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0220193 A1 & EP 1900758 A1 & KR 10-2008-0021670 A & CN 101189269 A & SG 162742 A & TW 201204747 A	1-12
A	WO 2011/078054 A1 (三井化学株式会社) 2011. 06. 30, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2518089 A1 & CN 102686615 A & KR 10-2012-0094124 A	1-12

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 09.04.2013	国際調査報告の発送日 16.04.2013
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) 松本 淳 4 J   4675 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
A	JP 2011-122118 A (三井化学株式会社) 2011. 06. 23, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2008/059974 A1 (三井化学株式会社) 2008. 05. 22, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0069588 A1 & EP 2083023 A1 & KR 10-2009-0080138 A & CN 101528784 A	1-12