

明 細 書

発明の名称：

オレフィンと共役ジエンとの共重合体、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィンと共役ジエンとの共重合体、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般にポリオレフィンやポリオレフィン系エラストマーなどのオレフィン系樹脂は、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられている。近年これらオレフィン系樹脂に対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のオレフィン系樹脂、例えば、剛性に優れるとともに耐衝撃強度、耐候性、耐熱性、耐寒性、架橋効率、耐油性、接着性、可染性、ぬれ性、他の極性基含有樹脂との相溶性などに優れたオレフィン系樹脂の出現が望まれている。

[0003] これらの性能を実現するためには、ポリマー鎖中に、架橋効率および変性効率に優れた官能基や、環状構造を導入する必要がある、そのようなポリマーを経済的に優れたプロセスで製造する方法としては、例えばジエン系モノマーをオレフィンと共重合させる方法や、エチレン等の α -オレフィンと環状オレフィンとを共重合させる方法などを挙げることができる。

[0004] ポリマー鎖中に、架橋効率および変性効率に優れた官能基を導入する方法としては、欧州特許出願公開第0275676号明細書（EP0275676）（1988）（特許文献1）、Makromol. Chem. 1991, (192), 2591（非特許文献1）、米国特許第6,310,164号明細書（U. S. Pat. 6,310,164）（2001）（特許文献2）、特開平11-080269号公報（特許文献3）などに開示されている。

[0005] しかしながら、これら従来技術における方法では、いずれの場合も共重合

体中のビニル基の量が充分でなかったり、主鎖に含まれる不飽和結合が耐候性、耐熱性・耐オゾン性などの物性を低下させる原因となったり、分子量が充分でないため機械的特性が充分でないなどの問題があった。

[0006] また、Macromolecules 2003 (36), 9067 (非特許文献2)において、ビニル基を含み、かつ主鎖に1, 4-付加体を含まないエチレン／ブタジエン共重合体を合成する方法を開示されているが、主鎖に1, 3-付加体由来する不飽和結合を含むため、物性上好ましくない。また非特許文献2に記載されている方法では、仕込みエチレン／ブタジエン比が極めて低い、すなわちブタジエンの仕込み量が多い場合にのみビニル基を生成するが、このような条件下では重合の活性が著しく低くなり、商業生産上、経済的に優れない。また非特許文献2には分子量測定結果についての記載がない。

[0007] また、ジエンモノマーとしてエチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどを用いる、エチレン／プロピレン／ジエンモノマー共重合体(EPT、EPDM)が、側鎖に不飽和結合を有し、かつ主鎖に不飽和結合を含まないポリオレフィン系エラストマーとして知られている。これらのポリオレフィン系エラストマーはゴム成型体として利用する場合、過酸化物架橋、ラジカル変性等が行われるが、架橋方法としては、予め加硫剤を含むゴム押出成形品を、加圧蒸気下においてバッチ式で架橋を行なう方法、あるいは予め加硫剤を含むゴム押出成形品を、熱風下において連続的に架橋を行なう方法が一般的に採用されている。

[0008] しかしながら、EPT、EPDMにおいては、得られた共重合体が有する不飽和結合はビニル基に比べて反応性に乏しいという問題がある。そのため、過酸化物による架橋反応においては大量の過酸化物が必要となり、上記のように加圧蒸気あるいは熱風下で行なわれるゴム押出成形品の架橋(以下、熱空気架橋という)を、有機過酸化物の存在下で行なう場合には、ゴム成形品表面に空気(酸素)が接すると、樹脂の主鎖が分解反応を起こすため、ゴムは架橋が十分に進行せず、かつ軟化劣化を起こしてしまい、架橋物表面が

粘着性を有するようになるという問題がある。また、過剰の過酸化物が残存するなどの理由で架橋後の共重合体の物性が充分でない場合があった。このため、このように有機過酸化物を含む樹脂を熱空気によって架橋させることができるような、新しいポリオレフィン系エラストマーの開発がもめられていた。

[0009] 一方、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンなどは沸点が高いため、共重合体を重合した後に未反応ジエンモノマーを除去するために多くのエネルギーを要し、経済的に優れないという問題もあった。

[0010] このため、安価でかつ沸点の低い1, 3-ブタジエンなどの汎用ジエンモノマーを使用した、側鎖に二重結合を有し、かつ主鎖に不飽和結合を含まないポリオレフィン系エラストマーおよび該ポリオレフィン系エラストマーを得るための経済的に優れたプロセスの実現が求められていた。

[0011] しかしながら、二重結合を有し、かつ主鎖に不飽和結合を含まない共重合体、およびその製造方法としては、特開2005-200503号公報（特許文献4）、J. Am. Chem. Soc. 2005（127），5774（非特許文献3）において、プロピレン／ブタジエン共重合体が開示されているのみであった。また、特許文献4、非特許文献3に記載された製造方法では、得られた共重合体の分子量が低いため、機械的特性が不十分であった。

[0012] また、ポリマー鎖中に、環状構造を導入する方法としては、ノルボルネンなどの環状オレフィンを可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成されるバナジウム系触媒存在下で重合させることがある。しかし、この触媒系では共重合できる環状オレフィンの種類が限定され、重合活性が低く、さらに分子量、環状オレフィン含量が充分な共重合体を得られない、あるいは反応後未反応の環状オレフィンを除去するために多くのエネルギーを要するため、経済的に優れないなどの問題点があった。

[0013] 一方、ハーフメタロセンとアルミノキサンからなる触媒によるエチレン／環状オレフィン（シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シク

ロオクテン)共重合がJ. Am. Chem. Soc., 2005(127), 4582(非特許文献4)、Tetrahedron, 2004(60), 7147(非特許文献5)などにおいて開示されている。また、ビスフェノキシミン錯体とアルミノキサンからなる触媒によるエチレン/シクロペンテン共重合がMacromolecules, 2002(35), 9640(非特許文献6)などにおいて開示されている。しかしながら、これらの触媒系は環状オレフィンの取り込み効率が悪く、高い環状オレフィン含量のポリマーを得るためには大量の環状オレフィンを仕込まなければならず、重合活性が充分でないといった問題点があった。

[0014] さらに、主鎖に環状構造を導入する方法としては、ジエン系モノマーをオレフィンと共重合させる方法などをあげることもできる。

そのような方法としては、特開平11-080269号公報(特許文献5)、特開2004-018697号公報(特許文献6)などにおいて開示されている。しかしながら、これら従来技術における方法では、得られる共重合体の主鎖に含まれる不飽和結合が耐候性、耐熱性・耐オゾン性などの物性を低下させる原因となるという問題があった。

[0015] また、Macromolecular Symposia, 2006, (234), 1288(非特許文献7)、Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, (207), 304(非特許文献8)、Macromolecules, 2005, 38, 5493(非特許文献9)、Macromolecules, 2004(37), 238(非特許文献10)、Macromolecules, 2003(36), 9067(非特許文献11)、Journal of the American Chemical Society, 2002, (124), 3502(非特許文献12)などにおいて、主鎖に環状構造を有するエチレン/ブタジエン共重合体を合成する方法を開示しているが、該方法により得られる共重合体は、主鎖に1,4-付加体や1,3-付加体由来の不飽和結合を含むため、物性上好ましくない。また、これらの文献には分

子量測定結果についての記載がない。

- [0016] また、Journal of the American Chemical Society, 2003, (125), 8970 (非特許文献13)において、主鎖に環状構造を有し、かつ1, 4-付加体や1, 3-付加体に由来する不飽和結合を含まないエチレン／ブタジエン共重合体を合成する方法を開示しているが、該方法では重合活性が充分でなく、また分子量も低いため商業生産には適さない。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：欧州特許出願公開第0275676号明細書
特許文献2：米国特許第6, 310, 164号明細書
特許文献3：特開平11-080269号公報
特許文献4：特開2005-200503号公報
特許文献5：特開平11-080269号公報
特許文献6：特開2004-018697号公報

非特許文献

- [0018] 非特許文献1：Makromol. Chem. 1991, (192), 2591.
非特許文献2：Macromolecules 2003 (36), 9067.
非特許文献3：J. Am. Chem. Soc. 2005 (127), 5774.
非特許文献4：J. Am. Chem. Soc., 2005 (127), 4582
非特許文献5：Tetrahedron, 2004 (60), 7147
非特許文献6：Macromolecules, 2002 (35), 9640
非特許文献7：Macromolecular Symposia, 2006, (234), 1288
非特許文献8：Macromolecular Chemistry and

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明は上記従来技術の有する課題を鑑みてされたものであり、側鎖に二重結合を有し、かつ実質的に主鎖に不飽和結合を含まない共重合体、環状構造を有し、実質的に主鎖に不飽和結合を含まない共重合体、および、該共重合体を安価でかつ沸点の低いエチレンと、1，3-ブタジエンなどの汎用の共役ジエンとを共重合させることによって経済的に合成する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の付加重合触媒の存在下、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合することに
より、側鎖に二重結合を有し、かつ実質的に主鎖に不飽和結合を含まない共重合体や、主鎖に環状構造を有し、かつ実質的に主鎖に不飽和結合を含まない共重合体が効率良く重合されることを見出し、本発明を完成させた。

[0021] すなわち、本発明の共重合体は、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合して得られる共重合体であり、
（１）共重合体中の全モノマー単位に対する共役ジエンに由来する構造単位の割合が1～90mol％であり、
（２）共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、側鎖二重結合を有する共役ジエンの1，2-付加に由来する構造単位の割合が0～9

0 m o l %であり、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 3 m o l %であり、共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 3 m o l %であり、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位および 1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合が 4 ~ 1 0 0 m o l %であることを特徴とする。

[0022] 前記共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位および共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の合計量の割合が 0 ~ 3 m o l %であることが好ましい。

[0023] 前記共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位および 1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合は 1 5 ~ 9 9 m o l %であることが好ましい。

[0024] 前記共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、2 0, 0 0 0 以上であることが好ましい。

前記共重合体のガラス転移点 (T_g) が、 $-60 \sim 30^\circ\text{C}$ もしくはガラス転移点を有さず、融点 (T_m) が 130°C 以下もしくは T_m を有さないことが好ましい。

[0025] 本発明の前記共重合体の製造方法は、下記 (A) および (B) からなる付加重合触媒の存在下、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合することを特徴とする。

(A) : 周期律表第 3 ~ 1 1 族から選ばれる遷移金属原子を有する遷移金属化合物

(B) : (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

前記 (A) が、下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物であることが好ましい。



(式中、Lは $RQ(Pz^1)_i(Pz^2)_{3-i}$ で表される3座のアニオン配位子、または中性配位子であり、

Rは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基であり、

Qはホウ素、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、および鉛からなる群から選ばれる原子であり、

Pz^1 は少なくとも3位が、無置換アリール(Aryl)基、置換アリール(Aryl)基、炭素数3以上のアルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、またはオキシ炭化水素基で置換されたピラゾリル基であり、

Pz^2 は無置換ピラゾリル基あるいは置換ピラゾリル基であり、

iは2または3の整数であり、

Mは周期律表第3～11族から選ばれる遷移金属原子であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であり、

Yは電子供与性基を有する中性配位子、無機塩、無機化合物または有機金属化合物であり、

mはMの価数を満たす数であり、

また、mが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なってもよい、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、

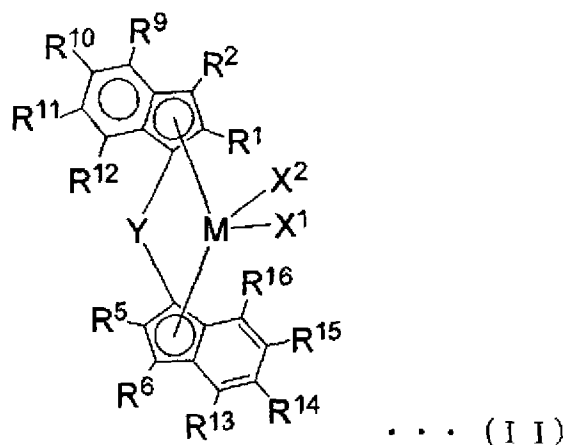
nは、0～3の整数である。)

前記一般式（I）において、Mがチタン、ジルコニウム、またはハフニウムであることが好ましく、ジルコニウムであることがより好ましい。

[0027] 前記（A）が〔ヒドロビス（3-メシチルピラゾール-1-イル）（5-メシチルピラゾール-1-イル）〕ボレートジルコニウムトリクロリド、および〔ヒドロトリス（3-メシチルピラゾール-1-イル）〕ボレートジルコニウムトリクロリドからなる群から選択される少なくとも一種の遷移金属化合物であることが好ましい。

[0028] 前記（A）が、下記一般式（I I）で表される遷移金属化合物であることが好ましい。

[0029] [化1]



[0030] （式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である〕である。）

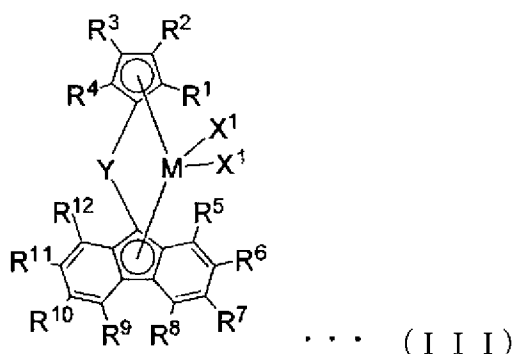
前記一般式（I I）において、 R^9 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が6～20の炭化水素基、炭素原子数が6～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることが好ましい。

[0031] 前記一般式（I I）において、 R^1 および R^5 が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることが好ましい。

[0032] 前記一般式（I I）において、 R^9 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、芳香族基であることが好ましい。

前記（A）が、下記一般式（I I I）で表される遷移金属化合物であることが好ましい。

[0033] [化2]



[0034] (式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい、水素、炭化水素基、

ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R^4 は炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R^1 、 R^2 、 R^3 が炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる基の場合は、 R^1 と R^4 、および R^2 と R^3 は同時に同一の置換基でなく、

R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

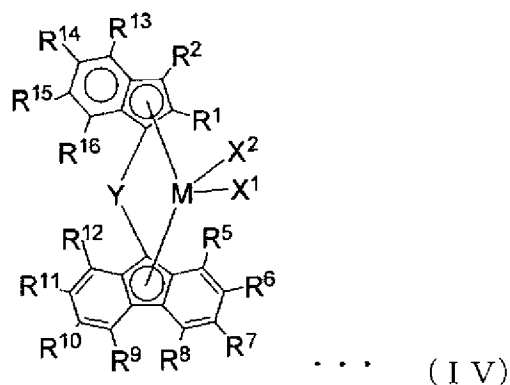
X^1 は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Y は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、 R は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。〕

前記(A)が、下記一般式(IV)で表される遷移金属化合物であることがより好ましい。

[0035]

[化3]



[0036] (式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R¹、R²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、およびR¹⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、—O—、—CO—、—S—、—SO—、—SO₂—、—Ge—、—Sn—、—NR—、—P(R)—、—P(O)(R)—、—BR—または—AlR—〔ただし、Rは、水素

原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である]である。)

前記一般式（ⅠⅤ）において、 R^1 および R^{13} が、互いに同一でも異なっているてもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることが好ましい。

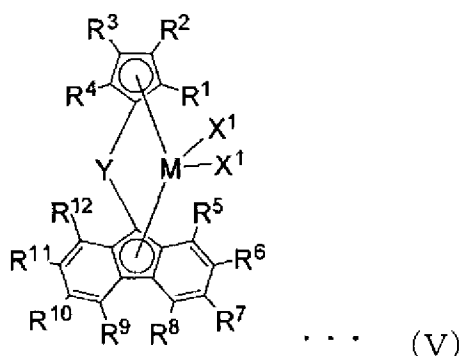
[0037] 前記一般式 (I V) において、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることが好ましい。

[0038] 前記一般式(ⅠⅤ)において、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^1 、 R^{13} 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} が、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることが好ましい。

[0039] 前記一般式 (I V) において、 R^{13} が芳香族基であることが好ましい。

前記（A）が、下記一般式（V）で表される遷移金属化合物であることも好ましい。

[0040] [化4]



[0041] (式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子を示し、

R¹、およびR³は水素であり、

R²、およびR⁴は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基から選ばれ、

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X¹は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。)

前記一般式(V)において、Yがアリーールアルキレン基、アリーールシリレン基のいずれかであることが好ましい。

[0042] 前記一般式(V)において、R⁶、R⁷、R¹⁰、およびR¹¹は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることが好ましい。

発明の効果

[0043] 本発明の、実質的に主鎖に不飽和結合を含まず、主鎖に環状構造を有する共重合体は、耐候性、耐熱性、耐油性、耐寒性等に優れ、ガラス転移点が低く耐寒性に優れる。

また、本発明の、実質的に主鎖に不飽和結合を含まず、主鎖に環状構造を有し、側鎖に二重結合を有する共重合体は、耐候性、耐熱性、耐油性などに優れ、ガラス転移点が低く耐寒性に優れ、しかも架橋効率および変性効率に優れ、特に有機過酸化物を用いた場合の架橋効率、変性効率に優れ、イオウ架橋も可能である。また、有機過酸化物を用いた場合に得られる架橋物は、架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性（耐熱性）、耐へたり性にも優れる。

[0044] さらに、本発明の共重合体の製造方法は、上記共重合体を、安価で経済効率よく工業的に製造し得る。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]実施例35、36および比較例17、18の樹脂組成物について、170℃における架橋状態を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0046] 以下、本発明について具体的に説明する。

[共重合体]

本発明の共重合体は、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合して得られる共重合体であり、

(1) 共重合体中の全モノマー単位に対する共役ジエンに由来する構造単位の割合が1～90mol%であり、

(2) 共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、側鎖二重結合を有する共役ジエンの1,2-付加に由来する構造単位の割合が0～90mol%であり、共役ジエンの1,4-付加に由来する構造単位の割合が0～3mol%であり、共役ジエンの1,3-付加に由来する構造単位の割合が0～3mol%であり、1,2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエ

ンの1, 2-付加に由来する構造単位および1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合が4～100mol%であることを特徴とする。

[0047] なお、本発明の共重合体を、オレフィンと共役ジエンとの共重合体とも記す。また、本発明において、側鎖に存在する二重結合を側鎖二重結合とも記す。なお、前記側鎖二重結合は、共役ジエンに由来する炭素・炭素二重結合である。

[0048] なお、本発明において、共重合体中の全モノマー単位に対する共役ジエンに由来する構造単位の割合とは、共重合体中の全モノマー単位100mol%中の共役ジエンに由来する構造単位の割合を示す。同様に共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、側鎖二重結合を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の割合、共役ジエンの1, 4-付加に由来する構造単位の割合、共役ジエンの1, 3-付加に由来する構造単位の割合、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位および1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合とはそれぞれ、共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位100mol%中の側鎖二重結合を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の割合、共役ジエンの1, 4-付加に由来する構造単位の割合、共役ジエンの1, 3-付加に由来する構造単位の割合、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位および1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合を示す。

[0049] 本発明のオレフィンと共役ジエンとの共重合体は、通常エチレン由来の構成単位および共役ジエン由来の構成単位を有している。本発明の共重合体が有する、共役ジエン由来の構成単位としては、側鎖二重結合を有する共役ジエンの1, 2-付加（3, 4-付加を含む）に由来する構造単位、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加（3, 4-付加を含む）に由来する構造単位、1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエン

の 1, 2-付加 (3, 4-付加を含む) に由来する構造単位を含んでいる。

[0050] なお、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加 (3, 4-付加を含む) に由来する構造単位とは、主鎖中に形成された 1, 2-付加 (3, 4-付加を含む) に由来する 3 員環 (シクロプロパン環) を有する構成単位であり、1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加 (3, 4-付加を含む) に由来する構造単位とは、主鎖中に形成された 1, 2-付加 (3, 4-付加を含む) に由来する 5 員環 (シクロペンタン環) を有する構成単位である。

[0051] また、本発明の共重合体は、共役ジエン由来の構成単位として、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位および共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位を実質的に含んでおらず、具体的には、共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 3 mol % であり、共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 3 mol % である。

[0052] なお、本明細書においては、1, 2-付加とは、1, 2-付加だけでなく、3, 4-付加を含む。

なお、本発明の共重合体は、共重合体中の全モノマー単位に対する共役ジエンに由来する構造単位の割合が 1 ~ 90 mol % であり、好ましくは 6 ~ 80 mol % であり、さらに好ましくは 7 ~ 80 mol % である。

[0053] なお、本発明の共重合体は、共重合体中の全モノマー単位に対するエチレンに由来する構造単位の割合が通常は 10 ~ 99 mol % であり、好ましくは 20 ~ 94 mol % であり、さらに好ましくは 20 ~ 93 mol % である。

[0054] 本発明の共重合体は、共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、側鎖二重結合を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 90 mol % であり、好ましくは 0.5 ~ 90 mol % であり、さらに好ましくは 1 ~ 80 mol % である。

[0055] 本発明の共重合体は、共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対

する、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 3 mol % であり、共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の割合が 0 ~ 3 mol % であり、好ましくは共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位、および共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の合計量の割合が 0 ~ 3 mol % であり、さらに好ましくは共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位の割合が 0 mol % であり、共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の割合が 0 mol % (すなわち、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位、および共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の合計量の割合が 0 mol %) である。

[0056] 共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位および共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の量が前記範囲内であると、共重合体の耐候性、耐熱性、架橋効率、耐寒性、変性効率が向上するため望ましい。また前記範囲内では、共重合体は耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性にも優れる。

[0057] また、本発明の共重合体は、全共役ジエンに由来する構造単位に対する、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位および 1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合が 4 ~ 100 mol % であり、好ましくは 4 ~ 99.5 mol % であり、さらに好ましくは 15 ~ 99 mol % であり、より好ましくは 20 ~ 99 mol % である。なお、1, 2-シクロプロパン骨格とは、シスまたはトランスの 3 員環 (シクロプロパン環) であり、1, 2-シクロペンタン骨格とは、シスまたはトランスの 5 員環 (シクロペンタン環) である。本発明の共重合体は、1, 2-シクロプロパン骨格および 1, 2-シクロペンタン骨格の少なくとも一方を有しており、両方を有していてもよい。

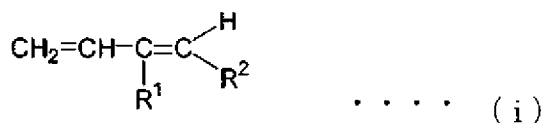
[0058] 本発明の共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w ; ポリスチレ

ン換算)が20,000以上であることが好ましい。なお、重量平均分子量の上限としては特に限定はないが、通常共重合体の重量平均分子量は10,000,000以下である。また、共重合体の重量平均分子量は40,000~5,000,000であることがより好ましい。重量平均分子量が前記下限を下回ると、本発明の共重合体の機械的強度に劣る場合があり、前記上限を上回ると本発明の共重合体が他の樹脂に対する接着性や相溶性に劣る場合がある。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量と、ポリスチレン換算の数平均分子量とから求めた分子量分布(Mw/Mn(重量平均分子量/数平均分子量))は通常15.0以下であり、10.0以下であることが好ましく、9.0以下であることがさらに好ましく、5.0以下であることがより好ましい。

[0059] 本発明の共重合体は、示差走査熱量計を用いて測定(DSC)したガラス転移点(T_g)が通常は、-60~30℃もしくはガラス転移点を有さない。ガラス転移点として好ましくは、-60~0℃、さらに好ましくは、-60~-10℃である。また、本発明の共重合体は、上記同測定により測定された融点(T_m)が通常は、130℃以下もしくは融点を有さない。融点を有する場合には、融点の上限として好ましくは、100℃以下、さらに好ましくは80℃以下である。また、融点を有する場合には、融点の下限としては特に限定はないが、通常共重合体の融点として、10℃以上である。さらに、融点を有さないとは、非晶の状態を示す。

[0060] 本発明の共重合体は、前述のように少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合して得られる。共役ジエンとしては特に限定はないが、通常は下記式(i)で表されるものが用いられる。

[0061] [化5]



[0062] [式(i)中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~8のアル

キル基あるいはアリール基であり、 R^1 と R^2 の少なくとも一方は水素原子である。
。]

このような共役ジエン単量体 (i) としては、芳香族系、脂肪族の何れであつてもよく、特に限定されない。

[0063] 共役ジエンの具体例としては、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-フェニル-2, 4-ペンタジエン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-ペンチル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。共役ジエンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエンが安価であり、また共重合性および架橋効率に優れるため特に好ましい。なお、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを用いた場合には、本発明の共重合体は、側鎖二重結合として、側鎖にビニル基を有する。

[0064] また、本発明の共重合体は、エチレンおよび共役ジエンに加えて、他のモノマーをさらに用いてもよい。他のモノマーとしては、例えば炭素数3~20の α -オレフィンおよびその誘導体、非共役ジエンおよびその誘導体、非共役ポリエンおよびその誘導体、スチレンおよびその誘導体が挙げられる。

[0065] 炭素数3~20の α -オレフィンおよびその誘導体としては、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、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、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン等の α -オレフィンや、3-フェニルプロピレン、4-フェ

ニルブテン等の α -オレフィンの誘導体が挙げられる。

[0066] スチレンおよびその誘導体としては、スチレン： α -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 -エチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -エチルスチレン等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、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体： α -メチルスチレン等が挙げられる。

[0067] 非共役ジエンおよびその誘導体としては、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン等が挙げられる。

[0068] 非共役ポリエンおよびその誘導体としては、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン等が挙げられる。

これらの他のモノマーは、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

[0069] 本発明共重合体が、前記他のモノマーに由来する構造単位を有する場合には、全モノマー単位に対する他のモノマー由来の構造単位の割合が、0 mol %を超えて、60 mol %以下であることが好ましい。なお、他のモノマー由来の構造単位としては、炭素数3~20の α -オレフィンおよびその誘導体、スチレンおよびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のモノマー由来の構造単位であることが好ましい。

[0070] 本発明の共重合体は、表面硬度、耐摩耗性、防振特性、制動性、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れに優れとともに、他の極性樹脂、充填剤との相溶性がよい。このため、本発明の共重合体は、自動車部品等各種成型体に用いることができる。

[0071] 次に、本発明の共重合体の製造方法について、具体的に説明する。

[共重合体の製造方法]

本発明の共重合体の製造方法は、前述の共重合体を製造するための方法である。本発明の共重合体の製造方法は、下記（Ａ）および（Ｂ）からなる付加重合触媒の存在下、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合することと特徴とする前記記載の共重合体の製造方法である。

（Ａ）：周期律表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を有する遷移金属化合物

（Ｂ）：（Ｂ－１）有機金属化合物、

（Ｂ－２）有機アルミニウムオキシ化合物、および

（Ｂ－３）遷移金属化合物（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物

物

からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

なお、上記（Ａ）を成分（Ａ）、上記（Ｂ）を成分（Ｂ）とも記す。

[0072]

なお、本発明の共重合体は、エチレンと共役ジエンを共重合することにより得られる共重合体であるが、共重合以外の反応を行う工程を経て製造すること、または、共重合体を得るためには、複数の工程を経なければならず、このため、生産プロセスが複雑となり、商業生産上、経済的に優れないため好ましくない。ここで言う共重合以外の反応としては、例えば、エチレンと共役ジエンを共重合することにより得た共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、共役ジエンの 1，4-付加に由来する構造単位および共役ジエンの 1，3-付加に由来する構造単位の合計量の割合が 3 mol % を超える共重合体に水を添加する、水を添加反応が挙げられる。

[0073]

以下、成分（Ａ）および成分（Ｂ）について詳述する。

[周期律表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を有する遷移金属化合物（Ａ）]

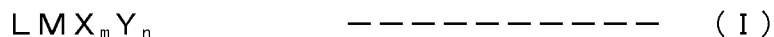
本発明の共重合体の製造方法に用いる付加重合触媒は、周期律表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を有する遷移金属化合物（Ａ）を含む。

[0074]

前記周期律表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子を有する遷移金属化合物

合物（A）としては、下記一般式（I）～（V）で表わされる遷移金属化合物が好ましい。なお、遷移金属化合物（A）としては、通常1種単独で用いられるが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] [一般式（I）で表される遷移金属化合物]



（式中、Lは $RQ(Pz^1)_i(Pz^2)_{3-i}$ で表される3座のアニオン配位子、または中性配位子であり、

Rは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基であり、

Qはホウ素、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、および鉛からなる群から選ばれる原子であり、

Pz^1 は少なくとも3位が、無置換アリール（Aryl）基、置換アリール（Aryl）基、炭素数3以上のアルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、またはオキシ炭化水素基で置換されたピラゾリル基であり、

Pz^2 は無置換ピラゾリル基あるいは置換ピラゾリル基であり、

iは2または3の整数であり、

Mは周期律表第3～11族から選ばれる遷移金属原子であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であり、

Yは電子供与性基を有する中性配位子、無機塩、無機化合物または有機金属化合物であり、

mはMの価数を満たす数であり、

また、mが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なってもよい、またXで示される複数の基は互いに結合して環

を形成してもよく、

n は、0～3の整数である。）

上記一般式 (I) 中、 L は下記一般式 (i i) で表される3座のアニオン配位子、または中性配位子である。



上記一般式 (i i) 中、 R は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基を示す。ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、およびスズ含有基としては、前記一般式 (I) 中の X の説明で例示した基を挙げることができる。

[0077] 上記一般式 (i i) 中、 Q はホウ素、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、および鉛からなる群から選ばれる原子であり、ホウ素、炭素およびケイ素からなる群から選ばれる原子であることが好ましい。

[0078] 上記一般式 (i i) 中、 Pz^1 は、少なくとも3位が、無置換アリール (Ar^1) 基、置換アリール (Ar^2) 基、炭素数3以上のアルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、またはオキシ炭化水素基等で置換されたピラゾリル基である。無置換アリール (Ar^1) 基としては、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基などを例示することができ、置換アリール (Ar^2) 基としては前記無置換アリール (Ar^1) 基の核水素の一つまたは複数個が炭素数1～20のアルキル基、アリール基やアラルキル基で置換されたものが挙げられる。

[0079] 好ましい Pz^1 としては、3位が、2, 4, 6-トリメチルフェニル (2, 4, 6-Trimethylphenyl) 基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル (2, 4, 6-Triisopropylphenyl) 基、

2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニル (2, 3, 4, 5, 6-Pentamethylphenyl) 基、4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル (4-Tert-Butyl-2, 6-Dimethylphenyl) 基で置換されたピラゾリル基であり、3位が、2, 4, 6-トリメチルフェニル基で置換されたピラゾリル基が特に好ましい。

[0080] 上記一般式 (i i) 中、 Pz^2 は無置換ピラゾリル基あるいは置換ピラゾリル基を示す。置換ピラゾリル基としては、前記 Pz^1 と同一であってもよく、さらには3位以外の任意の位置に前記置換アリール基の置換基として例示した基が置換されたものであってもよい。

[0081] 上記一般式 (i i) 中、i は2または3である。

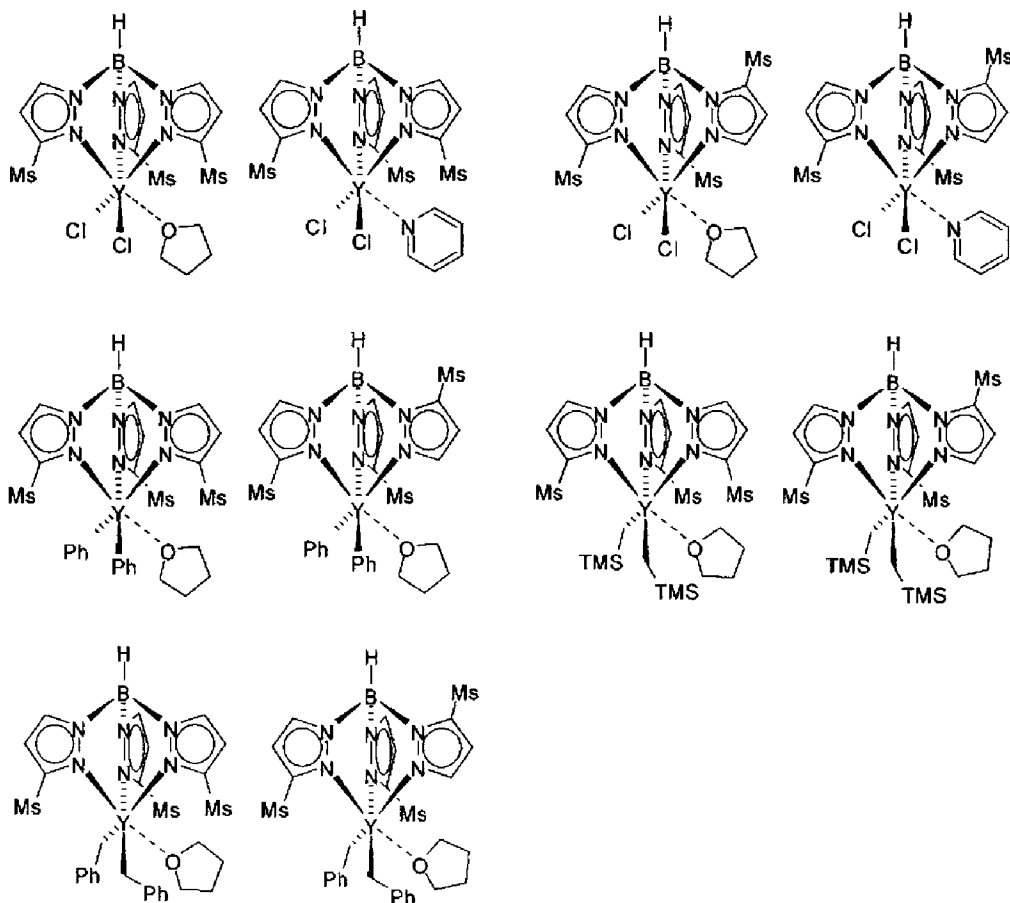
一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物の具体例としては、[ヒドロビス (3-メシチルピラゾール-1-イル) (5-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリド [hydrobis (3-mesitylpyrazol-1-yl) (5-mesitylpyrazol-1-yl)] borate zirconium trichloride)、ポタシウム [[ヒドロビス (3-メシチルピラゾール-1-イル) (5-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートチタニウム (III) トリクロリド] (potassium [[hydrobis (3-mesitylpyrazol-1-yl) (5-mesitylpyrazol-1-yl)] borate titanium (III) trichloride])、[ヒドロビス (3-メシチルピラゾール-1-イル) (5-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートハフニウムトリクロリド ([hydrobis (3-mesitylpyrazol-1-yl) (5-mesitylpyrazol-1-yl)] borate hafnium trichloride)、[ヒドロトリス (3-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリド ([hydrotris (3-mesitylpyrazol-1-yl)] borate zirconium trichloride) が好ましく、[ヒドロビス (3-メシ

チルピラゾールー１－イル) (５－メシチルピラゾールー１－イル)] ポレートジルコニウムトリクロリド、[ヒドロトリス (３－メシチルピラゾールー１－イル)] ポレートジルコニウムトリクロリドがより好ましい。

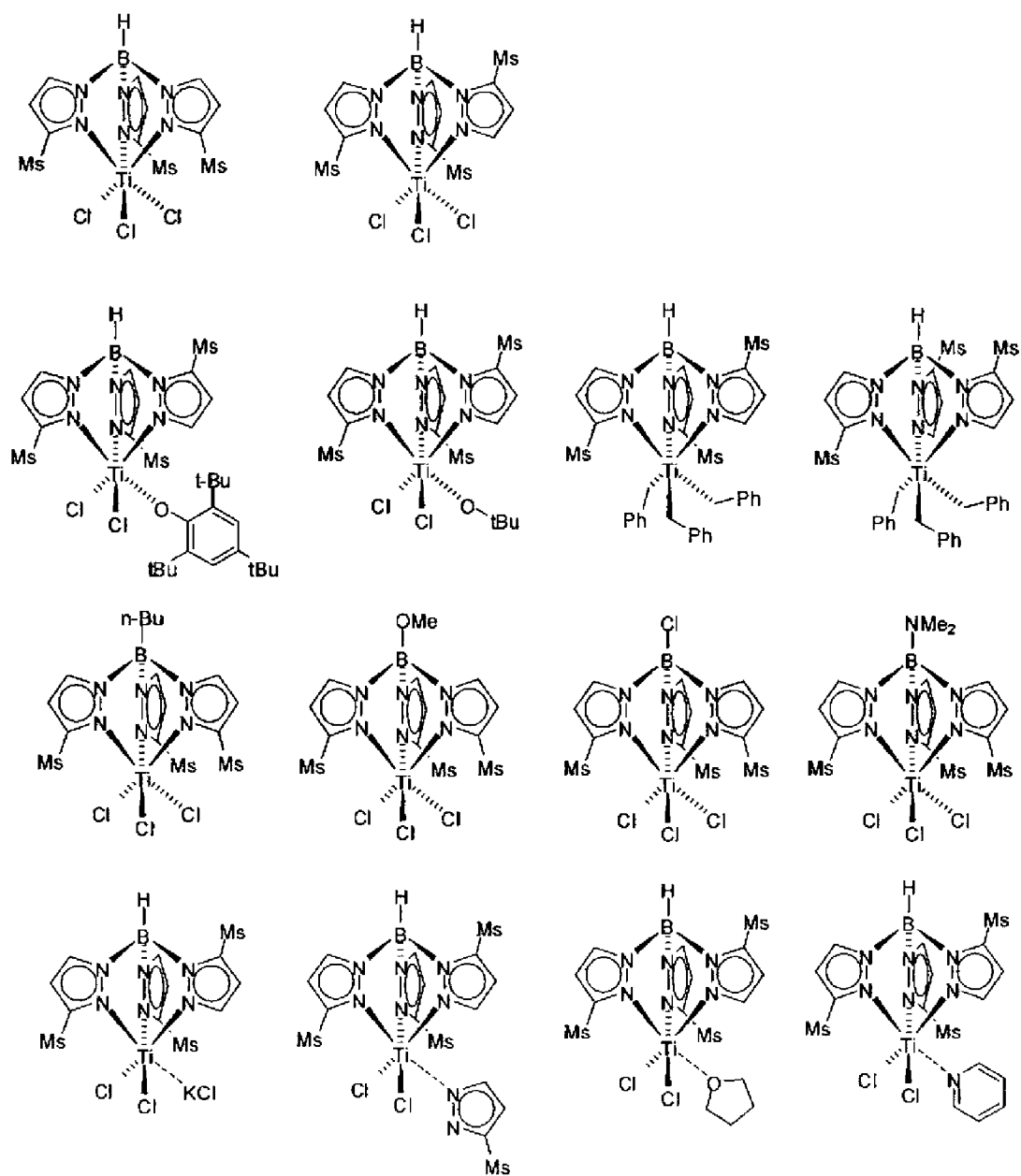
[0082] また、前記一般式 (I) は前記中性配位子 Y を介して、ダイマー、トリマーあるいはオリゴマー等の複合体を形成していてもよく、またあるいはこれらの中性配位子を介して、例えば μ －オキソ化合物等の架橋構造を形成していてもよい。

[0083] 前記一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物の具体例を以下に示す。なお、本明細書では、メチル基を Me、*t*－ブチル基を *t*－Bu、*n*－ブチル基を *n*－Bu、トリメチルシリル基を TMS、フェニル基を Ph、メシチル基 (２，４，６－トリメチルフェニル基) を Ms とそれぞれ略記することがある。

[0084] [化6]

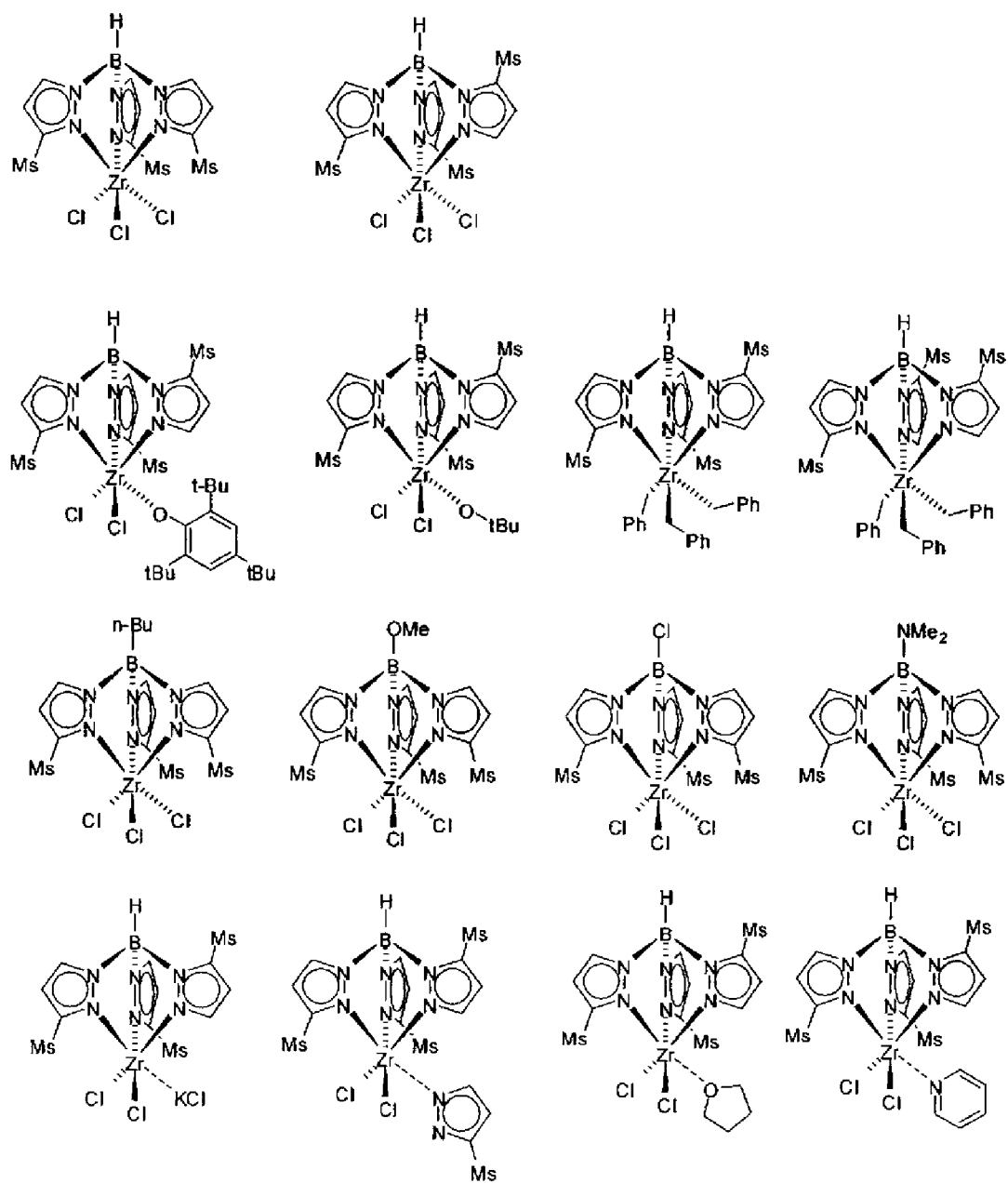


[0085] [化7]



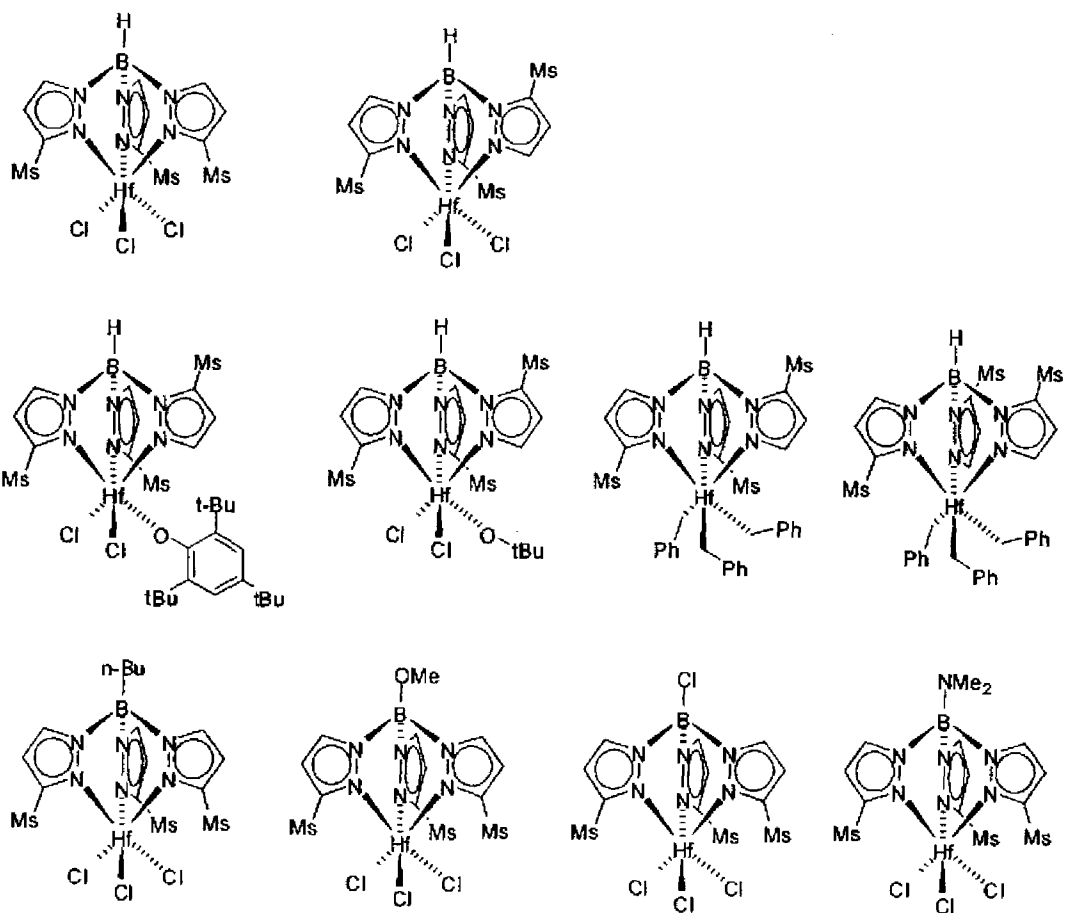
[0086]

[化8]



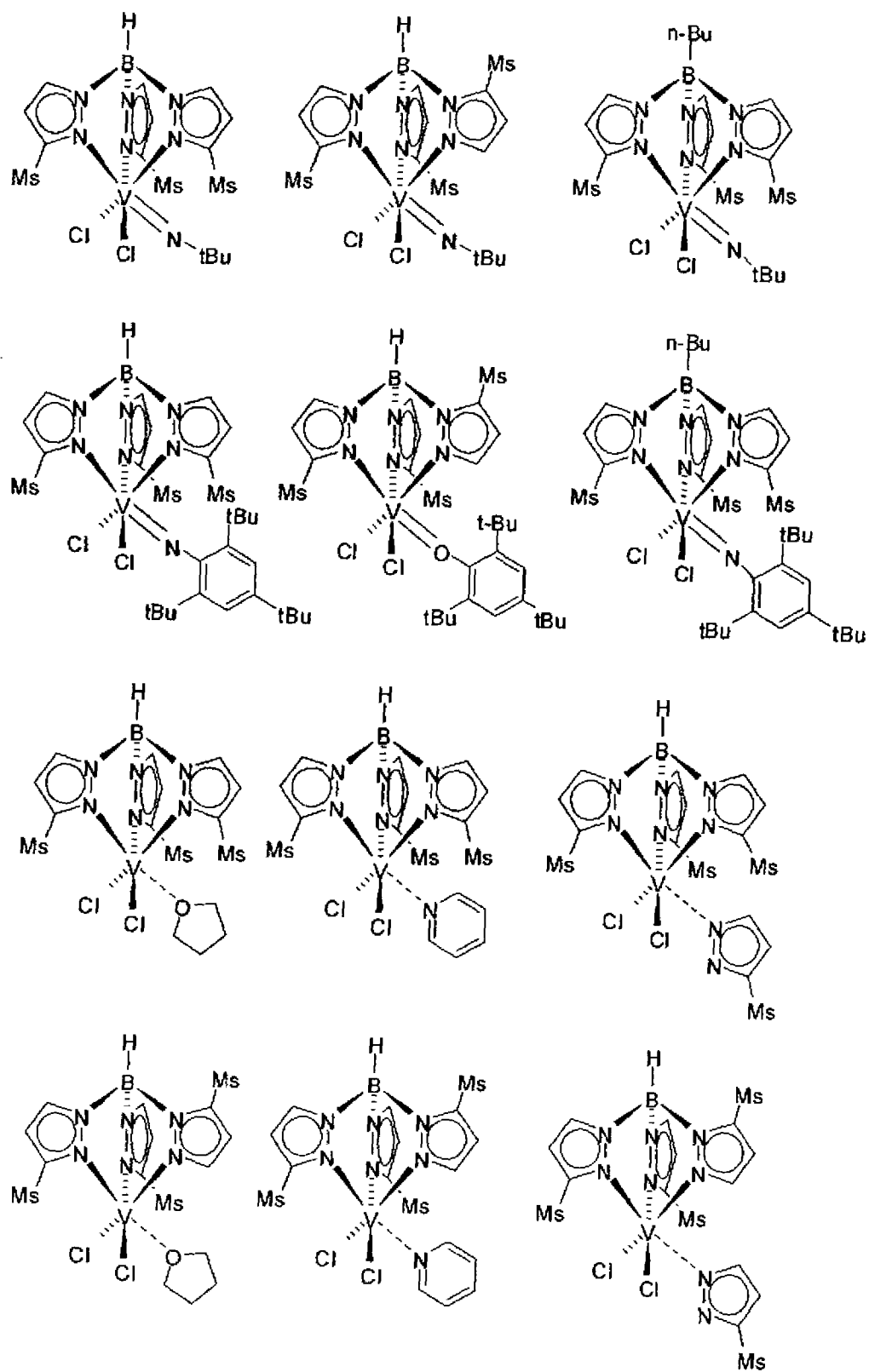
[0087]

[化9]



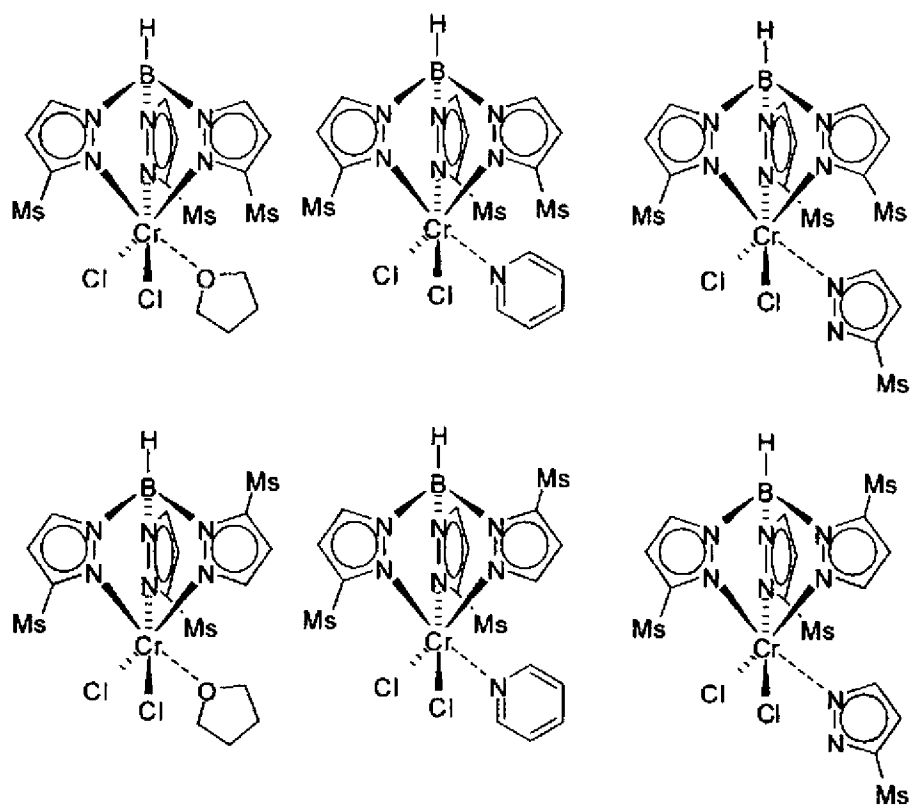
[0088]

[化10]



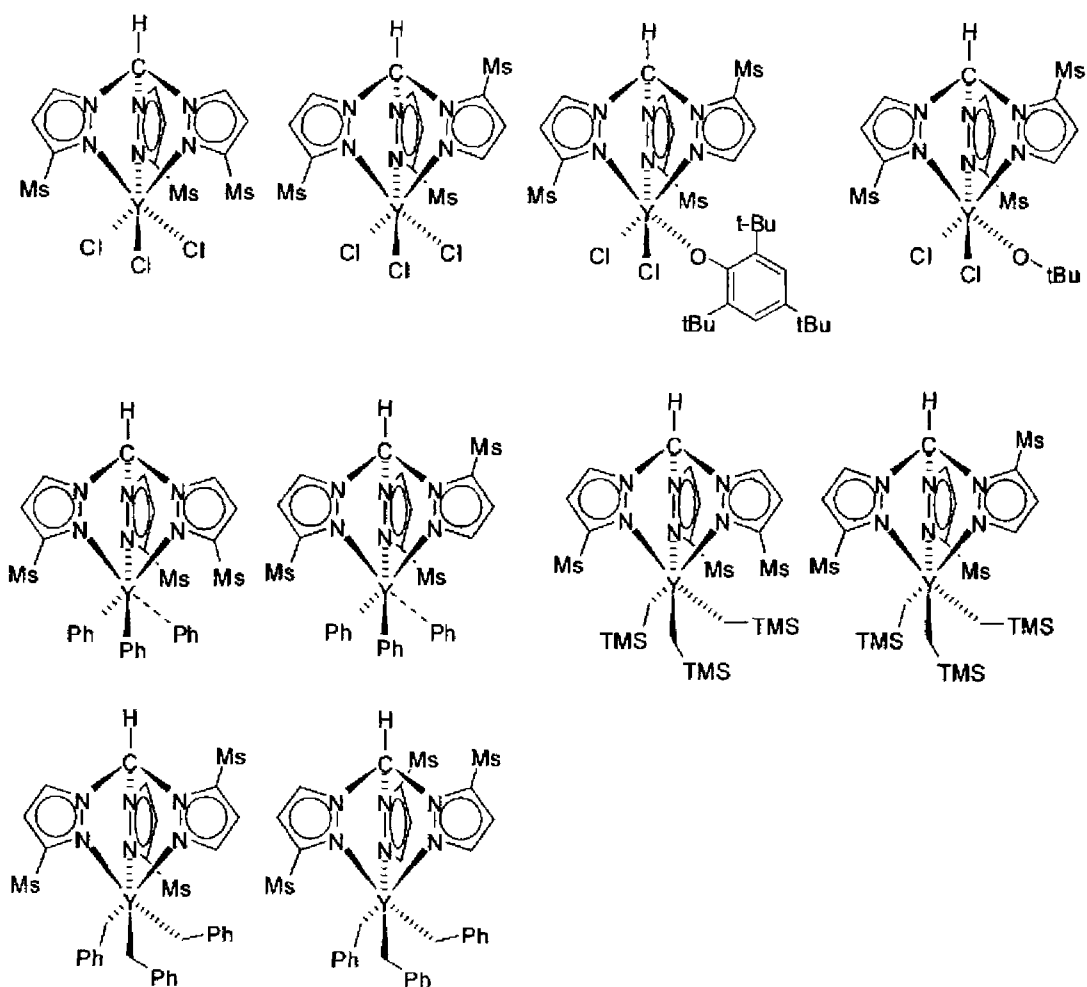
[0089]

[化11]



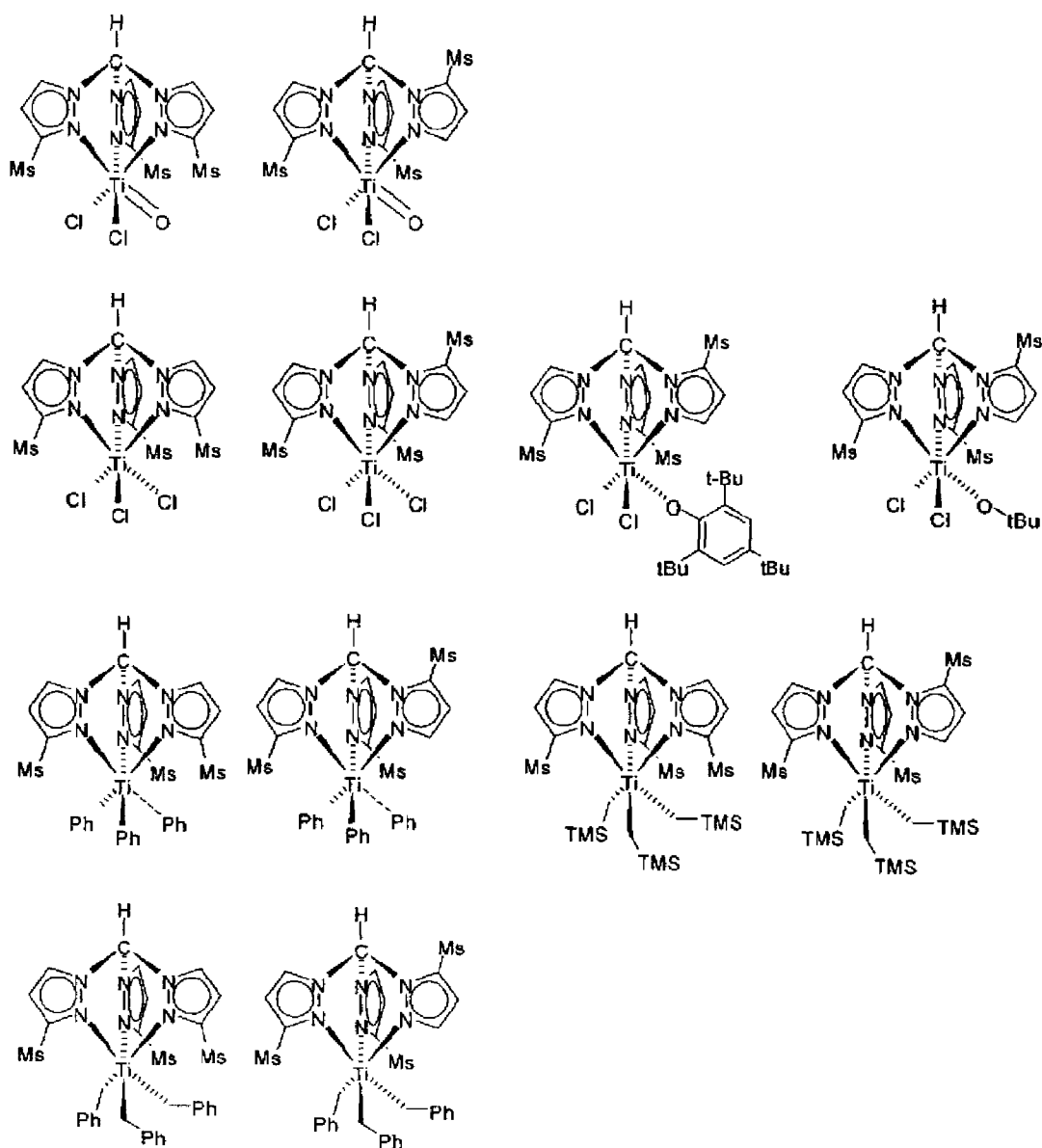
[0090]

[化12]



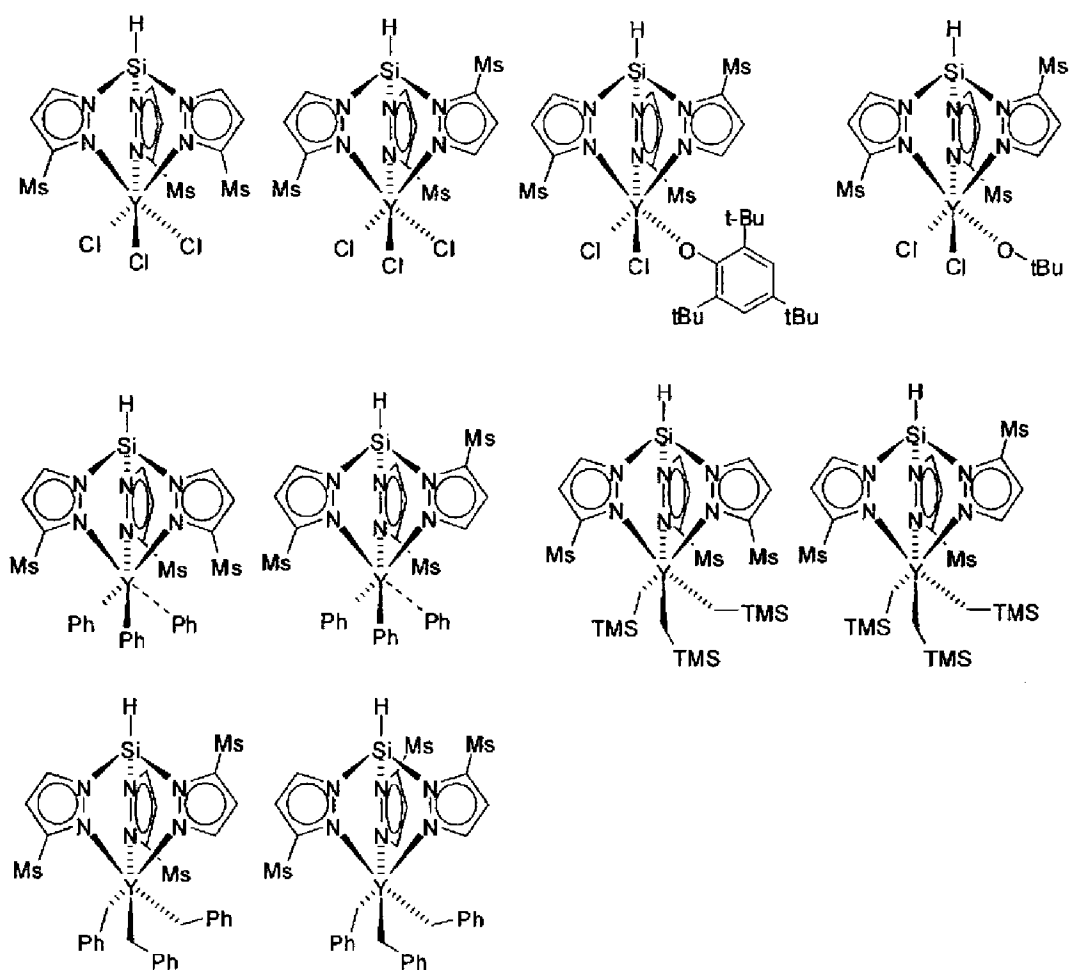
[0091]

[化13]



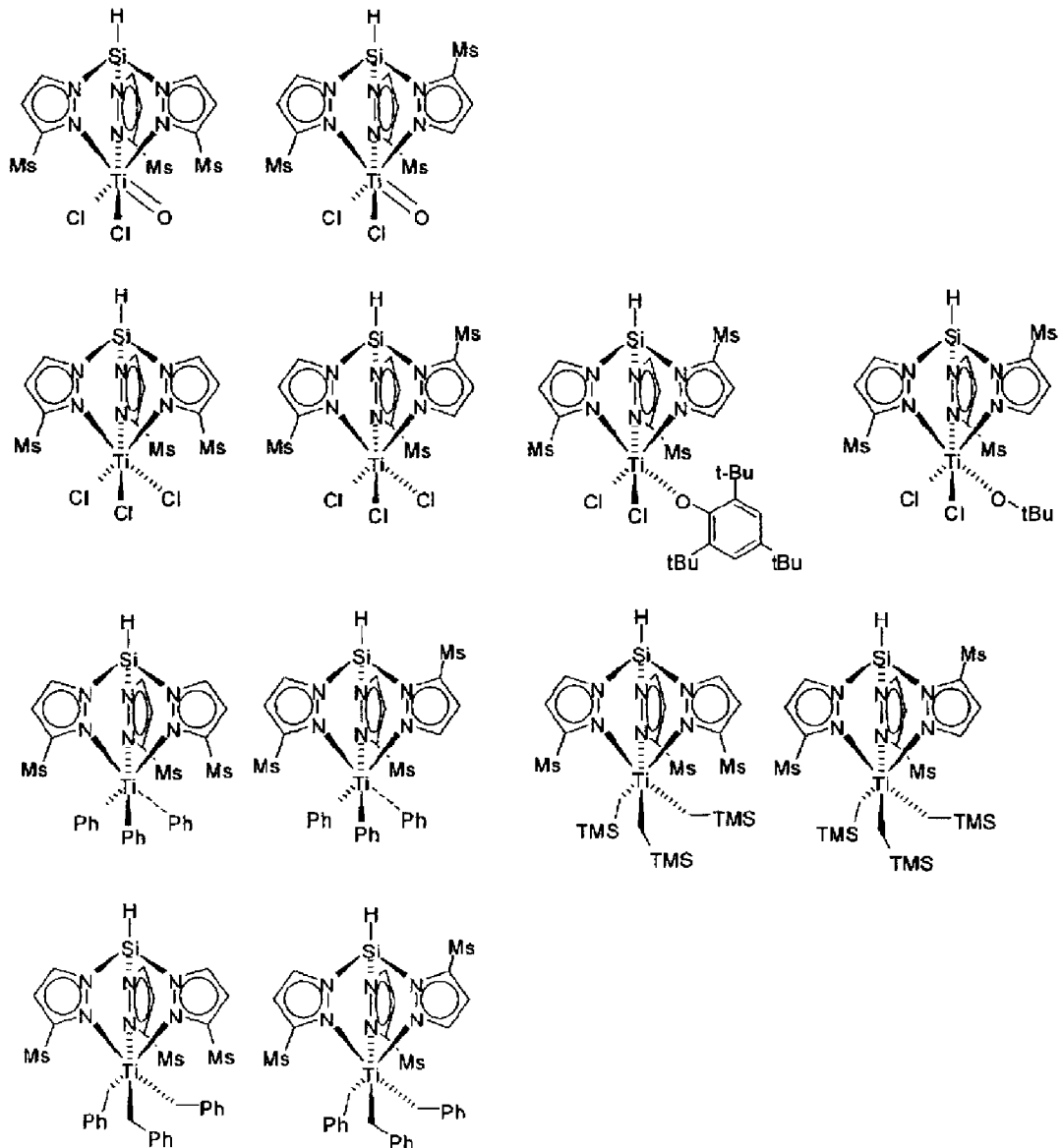
[0092]

[化14]



[0093]

[化15]



[0094] 上記一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物は、例えば下記一般式 (X) で表される金属塩 (a) と下記一般式 (Y) で表される遷移金属塩 (b) とを反応させて製造することができる。製造の際は、通常金属塩 (a) を調製する過程で、充填剤が中性または塩基性であるクロマトグラフを用いて金属塩 (a) の位置異性体を分離する精製ステップを含む。

[0095] $LZ_j \quad \dots \quad (X)$

$MX_mY_n \quad \dots \quad (Y)$

上記一般式 (X) 中、Zは周期律表第1族、第13族、および第14族か

ら選ばれる金属原子を示し、好ましくはカリウム元素、ナトリウム元素、タリウム元素、スズ元素であり、さらに好ましくはタリウム元素である。jは、0または1の整数を示し、好ましくは1である。また、Lは前記一般式(I)中のLと同様である。

[0096] また上記一般式(Y)中、M、X、Y、m、nは、前記一般式(I)中のM、X、Y、m、nと同様である。

上記一般式(I)で表わされる遷移金属化合物は、非極性溶媒中で溶解または懸濁しながら、前記一般式(X)で表される金属塩(a)と、前記一般式(Y)で表される遷移金属塩(b)を反応させることが好ましい。非極性溶媒としては、石油エーテル、ヘキサン、四塩化炭素、二硫化炭素、トルエン、ベンゼン等が挙げられ、好ましくはトルエン、ベンゼン等が例示される。

[0097] 以下、一般式(I)で表わされる遷移金属化合物の製造方法を具体例でもって説明する。

まず、一般式(I)で表わされる遷移金属化合物の前駆体であり、金属塩(a)の一種である3位が無置換アリール(Aryl)基、または置換アリール(Aryl)基で置換されたピラゾリル基を2つ以上有するトリスピラゾリルボレート配位子をもつタリウム錯体の合成は、Inorg. Chem., 1993(32), 3471、などに記載の方法、またはそれらに類似の方法で行う。その際、異性体の混合物が得られた場合、その段階で、再結晶で単離精製が容易な成分のみ再結晶で単離しておき、残りの混合物は中和処理されたシリカゲル、あるいはアルミナを充填したフラッシュカラムクロマトグラフにて精製し、目的とする異性体の単離を行う。シリカゲルの中和方法としては、特に限定されるものではないが、例えばシリカゲルを、トリエチルアミンを含む溶離液中で攪拌して行うことができる。フラッシュカラムクロマトグラフィーを行う際の溶離液としては特に限定されるものではないが、例えば、石油エーテル、ヘキサン、四塩化炭素、二硫化炭素、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジエ

チルエーテル、酢酸エチル、アセトン、エタノール、メタノール、あるいはこれらの混合溶液が挙げられる。

[0098] このようにして得られた純粋なタリウム錯体に遷移金属塩（b）を添加し、ついで非極性溶媒を加え、攪拌しながら反応させる。反応させる際の液温は -80°C から 120°C の範囲であり、好ましくは -30 から 30°C が選択される。使用する非極性溶媒としては、前記したように、石油エーテル、ヘキサン、四塩化炭素、二硫化炭素、トルエン、ベンゼン等が挙げられ、好ましくはトルエン、ベンゼン等が例示される。このようにして得られた反応液から一般式（I）で表わされる遷移金属化合物を純粋に取り出す方法としては、抽出、再結晶等の遷移金属化合物の精製を行う際に用いられる通常の方法が使用される。

[0099] また、金属塩（a）の一種である錯体として、上記に例示されたタリウム錯体のタリウムをカリウム、ナトリウム、スズに置き換えた化合物も同様に用いることができる。

上記一般式（I）において、Mは周期律表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド類、アクチノイド類等の第3族金属原子、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の第4族金属原子、バナジウム、ニオブ、タンタル等の第5族金属原子、クロム、モリブデン、タングステン等の第6族金属原子、マンガン、テクネチウム、レニウム等の第7族金属原子、鉄、ルテニウム、オスミウム等の第8族金属原子、コバルト、ロジウム、イリジウム等の第9族金属原子、ニッケル、パラジウム、白金等の第10族金属原子、銅、銀、金等の第11族金属原子である。これらのうちでは第3族金属原子、第4族金属原子、第5族金属原子、第6族金属原子が好ましく、これらの中でもイットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロムなどの遷移金属が好ましい。また、遷移金属原子Mの原子価状態が、2価、3価または4価である周期律表第4族あるいは第5族の遷移金属原子であることがさらに好ましく、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムであることが特に好ましく、ジ

ルコニウムであることが最も好ましい。なお、遷移金属原子Mがチタン、バナジウムの場合は3価であることが特に好ましい。

[0100] Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なおXが酸素原子である場合には、MとXとは二重結合で結合する。

[0101] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。

[0102] 酸素含有基として具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセチルアセトナト基（acac）；オキソ基などが挙げられる。

[0103] イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスル

フイネート、フエニルアルフイネート、ベンジルアルフイネート、p-トル
 エンスルフイネート、トリメチルベンゼンスルフイネート、ペンタフルオロ
 ベンゼンスルフイネートなどのアルフイネート基；アルキルチオ基；アリー
 ルチオ基；硫酸基；スルフイド基；ポリスルフイド基；チオラーチ基などが

挙げられる。

[0104] 窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ
 、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジ
 アミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジト
 リルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミ
 ノ基またはアルキルアリールアミノ基；トリメチルアミノ、トリエチルアミ
 ン、トリフェニルアミノ、N、N、N'-トリメチルエチレンジア
 ミン(tmeda)、N、N、N'-トリプロピレンジア
 ミン(tpda)などのアルキルまたはアリールアミノ基が挙げられる。

[0105] ホウ素含有基として具体的には、BR₄（Rは水素、アルキル基、置換基を
 有してもよいアリール基、またはハロゲン原子を示す）が挙げられる。

アルミニウム含有基として具体的には、A₁R₄（Rは水素、アルキル基、
 置換基を有してもよいアリール基、またはハロゲン原子を示す）が挙げられ
 る。

[0106] リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフ
 イン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；ト
 リフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィ
 ン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトな
 どのホスファイト基（ホスファイト基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基など
 が挙げられる。

[0107] ハロゲン含有基として具体的には、PF₆、BF₄などのフッ素含有基、Cl
 O₄、SbCl₆などの塩素含有基、IO₄などのヨウ素含有基が挙げられる。ハ
 ロゲン含有基の別の例としては、前記炭化水素基の少なくとも一つの水素が
 ハロゲンで置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。ハロゲン化炭化水

素基としては、具体的には炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲン置換した基が挙げられ、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲン置換した基が好ましい。

[0108] ヘテロ環式化合物残基として具体的には、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

[0109] ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

[0110] ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基としては具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

[0111] m が 2 以上の場合は、前述のように X で示される複数の原子または基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

m は M の価数を満たす数であり、遷移金属原子 M の価数と X の価数とにより決定され、これら正負の価数が中和されるような数である。ここで遷移金属原子 M の価数の絶対値を a 、 X の価数の絶対値を b とすると $a - 1 = b \times m$ の関係が成り立つ。より具体的には、例えば M が Ti^{4+} であり、 X が Cl^- であれば m は 3 となる。

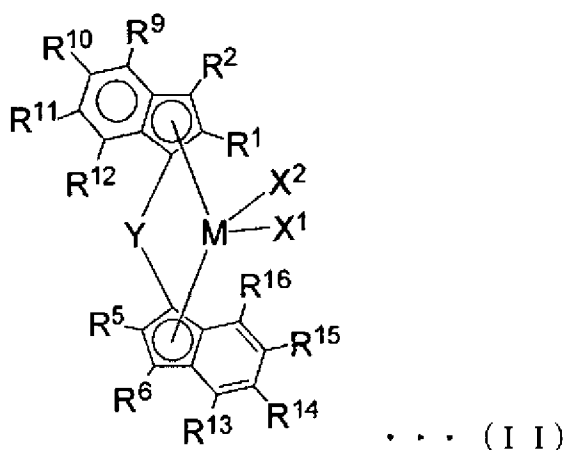
[0112] また、上記一般式 (I) 中、 Y は、電子供与性基を有する中性配位子、無

機塩、無機化合物または有機金属化合物を示し、Yの個数を表すnは、0～3の整数を示し、好ましくは1または2である。電子供与性基とは、金属に供与できる不対電子を有する基であり、Yは電子供与性を有する中性配位子であればどのようなものであってもよい。Yとしては具体的には、例えばジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、フラン、ジメチルフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、メチルーtert-ブチルエーテルなどの鎖状または環状の飽和または不飽和エーテル類、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-トルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等の鎖状または環状の飽和または不飽和アルデヒド類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルーn-プロピルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、n-ブチロフェノン、ベンジルメチルケトンなどの鎖状または環状の飽和または不飽和ケトン類、例えばホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド、n-バレルアミド、ステアリルアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルーn-ブチルアミドなど鎖状または環状の飽和または不飽和アミド類、例えば無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸などの鎖状または環状の飽和または不飽和无水物、例えばスクシンイミド、フタルイミドなどの鎖状または環状の飽和または不飽和イミド類、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ベンジル、酢酸フェニル、ギ酸エチル、プロピオン酸エチル、ステアリン酸エチル、安息香酸エチルなどの鎖状または環状の飽和または不飽和エステル類、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、ジメチルアミン、アニリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等の鎖状または環状の飽和または不飽和アミン類、例えばピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、キノリン、イソキノリン、2-メチルピリジン、ピロール、オキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、インドール等の含窒素複素環式化合物類、例えばチオフェン、チアゾール等の含イオウ複素環式化合物類、例えばトリメチルホスフィ

ン、トリエチルホスフィン、トリー n -ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの保すホスフィン類、例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル等の飽和または不飽和ニトリル類、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の無機塩類、一酸化炭素、二酸化炭素等の無機化合物類、例えば後述する（B-1）の有機金属化合物等が例示される。さらにこれらの化合物の一部が例えばアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、カルボニル基、アミノ基等の置換気に置換された化合物であってもよい。上記式（I）中のYとしては、これらの中性配位子のうち、不飽和エーテル類、不飽和アルデヒド類、不飽和ケトン類、含窒素複素環式化合物類、無機塩類が好ましい。

[0113] [一般式（I I）で表される遷移金属化合物]

[0114] [化16]



[0115] (式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲ

ン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である〕である。）

上記一般式（I I）中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、またはハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

[0116] 上記一般式（I I）中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

[0117] 上記一般式（I I）中、 R^9 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が6～20の炭化水素基、炭素原子数が6～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることが活性の向上、および分子量向上の観点から好ましい。

[0118] また、上記一般式（I I）中、 R^1 および R^5 が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることが活性の向上、および分子量向上

の観点から好ましい。

- [0119] さらに、上記一般式 (I I) 中、 R^9 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、芳香族基であることが活性の向上、および分子量向上の観点から好ましい。

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニルなどのアルケニル基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどである。これらのうちフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル等の芳香族基が好ましい。

- [0120] また、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチルなどのように、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子で置換した基や、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、3, 5-ジトリフルオロメチルフェニルなどの炭素原子数が6～20のハロゲン化アリール基などが挙げられる。

- [0121] ケイ素含有基としては、トリメチルシリル、メチルジフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどの炭化水素基置換シリル基であって炭素原子数1～20のものなどが挙げられる。

- [0122] 酸素含有基として具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセチルアセトナト基 (a c a c) ；オキソ基などが挙げられる。

- [0123] イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基；硫酸基；スルフィド基；ポリスルフィド基；チオラート基などが挙げられる。
- [0124] 窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；メチルイミノ、エチルイミノ基、i-プロピルイミノ基、tert-ブチルイミノ基などのアルキルイミノ基；フェニルイミノ、2-メチルフェニルイミノ基、2, 6-ジメチルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリメチルフェニルイミノ基、2-i-プロピルフェニルイミノ基、2, 6-ジ-i-プロピルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリ-i-プロピルフェニルイミノ基、2-tert-ブチルフェニルイミノ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニルイミノ基などのアリールイミノ基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（tmeda）、N, N, N', N'-テトラフェニルプロピレンジアミン（tpdda）などのアルキルまたはアリールアミン基が挙げられる。
- [0125] リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；ト

リフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

[0126] R^2 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は互いに同一でも異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。

[0127] X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子である。

炭化水素基としては、前記 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} として用いることが可能な、炭素原子数が1～20の炭化水素基が挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としては、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} として用いることが可能な、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

[0128] 酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[0129] イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基などが挙げられる。

- [0130] ケイ素含有基としては、トリメチルシリル、メチルジフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどの炭化水素基置換シリル基であって炭素原子数1～20のものなどが挙げられる。
- [0131] これらのうちX1およびX2は、好ましくは、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、さらに好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基である。
- [0132] Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である〕である。
- [0133] 2価の炭化水素基としては、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基が好ましく、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチルー1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニルー1,2-エチレンなどのアリーラルアルキレン基などが挙げられる。
- [0134] これらのうち2価の炭化水素基としては、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチルー1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニルー1,2-エチレンなどのアリーラルアルキレン基などが好ましい。
- [0135] 2価のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

[0136] 2価のケイ素含有基としては、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ（*n*-プロピル）シリレン、ジ（*i*s*o*-プロピル）シリレン、ジ（シクロヘキシル）シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ（*p*-トリル）シリレン、ジ（*p*-クロロフェニル）シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチルー1, 2-ジシリル、テトラフェニルー1, 2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などが挙げられる。

[0137] 2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。

2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

[0138] またRは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である。Rが炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基である場合には、前記X1およびX2で例示した炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基と同様の基を用いることができる。また、Rがアルコキシ基である場合には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基を用いることができる。

[0139] 前記一般式（I I）で表わされる遷移金属化合物の具体例を以下に示す。

前記一般式（I I）で表わされる遷移金属化合物としては、

r a c-ジメチルシリルービス〔1-（2-メチルー4-フェニルインデニル）〕ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリルービス〔1-（2-メチルー4-（ α -ナフチル）インデニル）〕ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリルービス〔1-（2-メチルー4-（ β -ナフチル）インデニル）〕ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(o-メチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(m-メチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-メチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(2, 3-ジメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(2, 4-ジメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(2, 5-ジメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (p-トリフルオロメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (2, 3-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (2, 6-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (3, 5-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (2-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (3-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (4-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-メチル-4- (4-トリメチルシリルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス [1- (2-n-プロピル-4-フェナントリルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) -6-クロロインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (6-クロロ-2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (6-クロロ-2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (6-クロロ-2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(β -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(8-メチル-9-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-フェントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2- i- ブチル- 4- (9- アント
ラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2- i- ブチル- 4- (9- フェナ
ントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2- ネオペンチル- 4- フェニルイ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2- ネオペンチル- 4- (α -ナフ
チル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2- n- ヘキシル- 4- フェニルイ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジメチルシリル-ビス { 1- (2- n- ヘキシル- 4- (α -ナフ
チル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチルフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- フェニルイ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチルフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- (α -ナフ
チル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチルフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- (9- アン
トラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチルフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- (9- フェ
ナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- フェニルインデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- (α -ナフチル
) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- (9- アントラ
セニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2- エチル- 4- (9- フェナン
トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2-エチル-4- (4-ビフェリ
ニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4-フェニル
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (α -ナ
フチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (9-ア
ントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (9-フ
ェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルシリル-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (4-ビ
フェリニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-メチル-4- (α -ナフチル) インデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフチル)
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル)
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス { 1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル)
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-メチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-イソプロピリデン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-イソプロピリデン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-イソプロピリデン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-イソプロピリデン-ビス {1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-イソプロピリデン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-イソプロピリデン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルメチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルメチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルメチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルメチレン-ビス {1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルメチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジフェニルメチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-トリル) メチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-トリル) メチレンービス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-トリル) メチレンービス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-トリル) メチレンービス {1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-トリル) メチレンービス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-トリル) メチレンービス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレンービス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレンービス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレンービス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレンービス {1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレンービス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c-ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレンービス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c- (メチル) (フェニル) メチレンービス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c- (メチル) (フェニル) メチレンービス {1- (2-エチル-4-

フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(メチル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-n-プロピル
-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(メチル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-メチル-4-
(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(メチル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-エチル-4-
(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(メチル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-n-プロピル
-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(p-トリル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-エチル-
4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(p-トリル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-n-プロ
ピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(p-トリル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-メチル-
4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(p-トリル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-エチル-
4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-(p-トリル) (フェニル) メチレンービス {1-(2-n-プロ
ピル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド
、
rac-ジベンジルメチレンービス {1-(2-エチル-4-フェニルイン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジベンジルメチレンービス {1-(2-n-プロピル-4-フェニ
ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジベンジルメチレンービス {1-(2-メチル-4-(9-フェナ
ントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジベンジルメチレンービス {1-(2-エチル-4-(9-フェナ
ントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジベンジルメチレンービス { 1 - (2 - n - プロピル - 4 - (9 - フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - フルオレニリデンービス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - フルオレニリデンービス { 1 - (2 - n - プロピル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - フルオレニリデンービス { 1 - (2 - メチル - 4 - (9 - フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - フルオレニリデンービス { 1 - (2 - エチル - 4 - (9 - フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - フルオレニリデンービス { 1 - (2 - n - プロピル - 4 - (9 - フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - エチレンービス { 1 - (2 - n - プロピル - 4 - (α - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルゲルミルービス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルゲルミルービス { 1 - (2 - エチル - 4 - (α - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルゲルミルービス { 1 - (2 - n - プロピル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシリルー { 1 - (2 - エチル - 4 - (5 - (2, 2 - ジメチル - 2, 3 - ジヒドロ - 1H - シクロペンタンナフタレニル)) インデニル) } [1 - (2 - n - プロピル - 4 - (5 - (2, 2 - ジメチル - 2, 3 - ジヒドロ - 1H - シクロペンタンシクロペンタンナフタレニル)) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシリルービス [1 - (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシリルービス [1 - (2 - エチル - 4, 5 - ベンゾインデ

ニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージメチルシリルービス [1ー (2ー*n*ープロピルー4, 5ーベンゾ
インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージメチルシリルービス [1ー (2ー*i*ープロピルー4, 5ーベンゾ
インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージメチルシリルービス [1ー (2ー*s*ーブチルー4, 5ーベンゾイ
ンデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージメチルシリルービス [1ー (2ー*n*ーペンチルー4, 5ーベンゾ
インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージメチルシリルービス [1ー (2ー*n*ーヘキシルー4, 5ーベンゾ
インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ーメチルー4, 5ーベンゾイン
デニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ーエチルー4, 5ーベンゾイン
デニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ー*n*ープロピルー4, 5ーベン
ゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ー*i*ープロピルー4, 5ーベン
ゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ー*s*ーブチルー4, 5ーベンゾ
インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ー*n*ーペンチルー4, 5ーベン
ゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ージフェニルシリルービス [1ー (2ー*n*ーヘキシルー4, 5ーベン
ゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1ー (2ーメチルー4, 5
ーベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

*r a c*ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1ー (2ーエチルー4, 5

ーベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1 ー (2 ー n ー プロピル ー
 4, 5 ー ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1 ー (2 ー i ー プロピル ー
 4, 5 ー ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1 ー (2 ー s ー ブチル ー 4
 , 5 ー ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1 ー (2 ー n ー ペンチル ー
 4, 5 ー ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス [1 ー (2 ー n ー ヘキシル ー
 4, 5 ー ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス {1 ー (6 ー クロロ ー 2 ー メ
 チル ー 4 ー (9 ー フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド
 、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス {1 ー (6 ー クロロ ー 2 ー エ
 チル ー 4 ー (9 ー フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド
 、
 r a c ー (メチル) (フェニル) シリルービス {1 ー (6 ー クロロ ー 2 ー n
 ー プロピル ー 4 ー (9 ー フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジク
 ロリド、
 などが挙げられる。

[0140] 上記一般式 (I I) で表わされる遷移金属化合物としては、上記のような
 化合物の例示においてジルコニウムをチタニウム、ハフニウム、バナジウム
 、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンに置き換えた
 遷移金属化合物を用いることもできる。

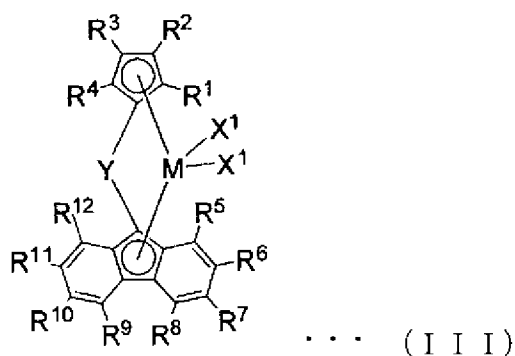
[0141] 上記一般式 (I I) で表わされる遷移金属化合物は、J o u r n a l o
 f O r g a n o m e t a l l i c C h e m. 2 8 8 (1 9 8 5)、第 6
 3 ~ 6 7 頁、欧州特許出願公開第 3 2 0 7 6 2 号明細書、特開平 4 ー 2 6 8

307号公報、欧州特許出願公開第549900号明細書、欧州特許出願公開第576970号明細書、欧州特許出願公開第629632号明細書およびCA2084017号などに記載されている方法に準じて製造することができる。

[0142] 上記一般式 (I I) で表わされる遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

[一般式 (I I I) ~ (V) で表される遷移金属化合物]

[0143] [化17]



[0144] (式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R¹、R²、R³はそれぞれ同一でも異なってもよい、水素、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R⁴は炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R¹、R²、R³が炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる基の場合は、R¹とR⁴、およびR²とR³は同時に同一の置換基でなく、

R²、R³、R⁴は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

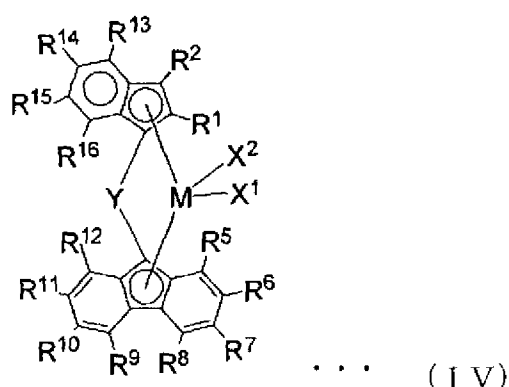
R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、互いに同一でも異なっ

ていてもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X^1 は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、

Y は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、 R は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。〕

[0145] [化18]



[0146] (式中、 M は周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R^1 、 R^2 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、水素、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結

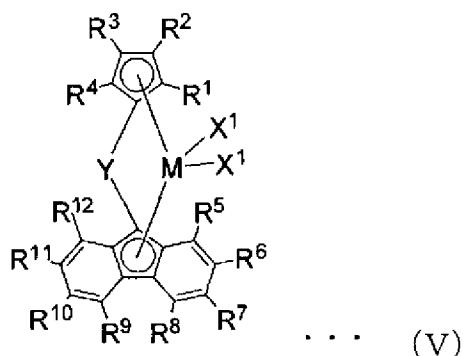
合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なっているいてもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なっているいてもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。)

[0147] [化19]



[0148] (式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子を示し、

R^1 、および R^3 は水素であり、

R^2 、および R^4 は互いに同一でも異なっているいてもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基から選ばれ、

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、炭素原子数が1〜20の炭化水素基、炭素原子数が1〜20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成しているとしてもよく、

X¹は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR-、-P(R)-、-P(O)(R)-、-BR-または-AIR- [ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である] である。)

まずは上記一般式(111)、(V)で表わされる遷移金属化合物について記す。

[0149] なお、上記一般式(V)で表わされる遷移金属化合物は、一般式(111)で表わされる遷移金属化合物の中で、好適に本発明に用いることができる

化合物である。

上記一般式(111)、(V)中、Mは周期律表第4〜6族の遷移金属原子である。具体的にはMは、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、またはハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

[0150] 一般式(111)においては、R¹、R²、R³はそれぞれ同一でも異なっているとしてもよい、水素、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、R⁴は炭化

水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^3 が炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる基の場合は、 R^1 と R^4 、および R^2 と R^3 は同時に同一の置換基でなく、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

[0151] 一般式 (V) においては、 R^1 、および R^3 は水素であり、 R^2 、および R^4 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基から選ばれる。

[0152] 上記一般式 (I I I)、(V) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

[0153] 炭化水素基としては、例えば下記炭素原子数が1～20の炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニルなどのアルケニル基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどである。これらのうちフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル等の芳香族基が好ましい。

[0154] ハロゲン化炭化水素基としては、例えば下記炭素原子数が1～20のハロ

ゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチルなどのように、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子で置換した基や、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、3, 5-ジトリフルオロメチルフェニルなどの炭素原子数が6～20のハロゲン化アリール基などが挙げられる。

[0155] ケイ素含有基としては、トリメチルシリル、メチルジフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどの炭化水素基置換シリル基であって炭素原子数1～20のものなどのケイ素含有基が挙げられる。

[0156] 酸素含有基として具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセチルアセトナト基（a c a c）；オキソ基などが挙げられる。

[0157] イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-ートルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-ートルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基；硫酸基；スルフィド基；ポリスルフィド基；チオラート基などが挙げられる。

[0158] 窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシル

アミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；メチルイミノ、エチルイミノ基、*i*-プロピルイミノ基、*tert*-ブチルイミノ基などのアルキルイミノ基；フェニルイミノ、2-メチルフェニルイミノ基、2, 6-ジメチルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリメチルフェニルイミノ基、2-*i*-プロピルフェニルイミノ基、2, 6-ジ-*i*-プロピルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリ-*i*-プロピルフェニルイミノ基、2-*tert*-ブチルフェニルイミノ基、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルフェニルイミノ基などのアリールイミノ基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（*tmeda*）、N, N, N', N'-テトラフェニルプロピレンジアミン（*tpdda*）などのアルキルまたはアリールアミン基が挙げられる。

[0159] リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

[0160] R⁵、R⁸、R⁹、およびR¹²は互いに同一でも異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。

上記一般式（I I I）、（V）中、R⁶、R⁷、R¹⁰、およびR¹¹は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であること

が好ましい。

[0161] 上記一般式 (I I I)、(V) 中、X¹は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子である。

[0162] 炭化水素基としては、前記炭素原子数が 1～20 の炭化水素基が挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[0163] イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基などが挙げられる。

[0164] ケイ素含有基としては、トリメチルシリル、メチルジフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどの炭化水素基置換シリル基であって炭素原子数 1～20 のものなどのケイ素含有基が挙げられる。

[0165] 上記一般式 (I I I)、(V) 中、X¹は、好ましくは、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、さらに好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基である。

[0166] 上記一般式 (I I I)、(V) 中、Yは、2 価の炭化水素基、2 価のハロ

ゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である〕である。

[0167] 2価の炭化水素基としては、炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基が好ましく、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチルー1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニルー1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などが挙げられる。

[0168] これらのうち2価の炭化水素基としては、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチルー1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニルー1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などが好ましい。

[0169] 2価のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基の少なくとも一つの水素をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

[0170] 2価のケイ素含有基としては、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(iso-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレン、アリアルシリレン基、テトラメチルー1,2-ジシリル、テトラフェニルー1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリアルジシリル、アリアルジシリル基

などが挙げられる。

[0171] 2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。

2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

[0172] またRは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である。Rが炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基である場合には、前記X¹で例示した炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基と同様の基を用いることができる。また、Rがアルコキシ基である場合には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基を用いることができる。

[0173] 上記一般式（I I I）、（V）中、Yは炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基または2価のケイ素含有基であることが好ましく、Yがアリールアルキレン基、アリールシリレン基のいずれかであることがより好ましい。

[0174] 以下に上記一般式（V）で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。
イソプロピリデン（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、
イソプロピリデン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（2,7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

タジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-トリル)メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-トリル)メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3，5-ジメチルーシクロペンタジエニル）（3，6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
ジ（p-トリル）メチレン（3，5-ジメチルーシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
、

ジ（p-トリル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルー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、

ジ（p-トリル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル）（2，7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル）（3，6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルー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、

ジ（p-トリル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルーシクロペンタジエニル）（2，7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルーシクロペンタジエニル）（3，6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルーシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-トリル）メチレン（3-tert-ブチル-5-エチルーシクロペ

シュタジエニル) (7ルオレニル) シュルコニウ△シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾルオレニル)
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュルコニウ△シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュタジエニル) (3, 6-ジトリル) シュルコ
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュルコニウ△シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュタジエニル) (2, 7-ジトリル) シュルコ
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュルコニウ△シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-2, 5-ジメチル-
 シュタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾルオレニル) シュルコ
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-5-エチル-
 シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-5-エチル-
 シュタジエニル) (3, 6-ジトリル) シュルコニウ△
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-5-エチル-
 シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-5-エチル-
 シュタジエニル) (2, 7-ジトリル) シュルコニウ△
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-5-エチル-
 シュクオリフ、
 シュ (p-トリル) ヂチレシ (3-トリル-5-エチル-
 シュタジエニル) (7ルオレニル) シュルコニウ△シュクオリフ、

ムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3, 5-ジメチルーシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルー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、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルー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、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルーシクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルーシクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチルーシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジ（p-tert-ブチルフェニル）メチレン（3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

（メチル）（フェニル）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、

（メチル）（フェニル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコ

ニウムジクロリド、

(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

(p-トリル) (フェニル) 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、

(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジベンジルメチレン (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、

ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウム

ジクロリド、

フルオレニリデン（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、

フルオレニリデン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

フルオレニリデン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

フルオレニリデン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（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）チタニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）チタニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）チタニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（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）ハフニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ハフニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ハフニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ハフニウムジクロリド

上記一般式（V）で表わされる遷移金属化合物としては、上記のような化合物においてジルコニウムをチタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

[0175] 上記一般式（V）で表わされる遷移金属化合物は、WO2004/087775、WO2001/27124に記載の方法に記載されている方法に準じて製造することができる。

[0176] 次いで上記一般式（IV）で表わされる遷移金属化合物について記す。

なお、上記一般式（IV）で表わされる遷移金属化合物は、一般式（III）で表わされる遷移金属化合物の中で、好適に本発明に用いることができる化合物である。

[0177] 上記一般式（IV）中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子である。具体的にはMは、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、またはハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

[0178] 上記一般式（IV）中、R¹、R²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、およびR¹⁶、は、互いに同一でも異なってもよく、水素、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

[0179] 上記一般式 (I V) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

[0180] 炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基としては、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニルなどのアルケニル基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどである。これらのうちフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル等の芳香族基が好ましい。

[0181] また、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチルなどのように、前記炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子で置換した基や、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、3, 5-ジトリフルオロメチルフェニルなどの炭素原子数が 6 ~ 20 のハロゲン化アリール基などが挙げられる。

[0182] ケイ素含有基としては、トリメチルシリル、メチルジフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどの炭化水素基置換シリル基であって炭素原子数 1 ~ 20 のものなどのケイ素含有基が挙げられる。

[0183] 酸素含有基として具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのア

リールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセチルアセトナト基（a c a c）；オキソ基などが挙げられる。

[0184] イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基；硫酸基；スルフィド基；ポリスルフィド基；チオラート基などが挙げられる。

[0185] 窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；メチルイミノ、エチルイミノ基、i-プロピルイミノ基、tert-ブチルイミノ基などのアルキルイミノ基；フェニルイミノ、2-メチルフェニルイミノ基、2, 6-ジメチルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリメチルフェニルイミノ基、2-i-プロピルフェニルイミノ基、2, 6-ジ-i-プロピルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリ-i-プロピルフェニルイミノ基、2-tert-ブチルフェニルイミノ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルイミノ基、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニルイミノ基などのアリールイミノ基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（tmeda）、N, N, N', N'-テトラフェニルプロピレンジアミン（tppda）などのアルキルまたはアリールアミン基が挙げられる。

[0186] リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

[0187] R^5 、 R^8 、 R^9 、および R^{12} は互いに同一でも異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。

上記一般式（I V）中、 R^1 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることが好ましい。

[0188] 上記一般式（I V）中、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることが好ましい。

[0189] さらに上記一般式（I V）中、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^1 、 R^{13} 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} が、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることが特に好ましい。

[0190] また上記一般式（I V）中、 R^{13} が芳香族基であることも好ましく、特に炭素数6～16のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフ

[illegible]

[0191] これらのアリアル基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子

：メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アデコシル、ノルボルニル、アタラチルなどのアルキル基、ビニル、プロペン、シクロヘキセンなどのアルケン基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

[0192] 上記一般式(1V)中、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよ

い、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子である。X¹およびX²の具体例および好ましい置換基の種類としては、上記一般式(111)のX¹と同様である。

上記一般式(ⅠⅤ)中、 γ は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-A|R-$ 〔ただし、 R は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。 γ の具体例としては、上記一般式(ⅠⅠⅠ)の γ と同様である。

[0194] 以下に上記一般式(1v)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ジメチルシリル {1-(2-*i*-ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-*i*-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-*i*-ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-*i*-ブチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-*i*-ブチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-ネオペンチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-*n*-ヘキシル-4-(α -ナフチル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-*n*-プロピル-4-(α -ナフチル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-*n*-プロピル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-*n*-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-*n*-プロピル-4-(4-ビフェリニル)インデニル)} (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-アントラセニル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(4-ビフェリニル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-アントラセニル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(4-ビフェリニル) インデニル)} (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-アントラセニル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(4-ビフェリニル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-アントラセニル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(4-ビフェリニル) インデニル)} (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(4-ビフェリニル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4-(4-ビフェリニル)イ

ンチニル) } (オウタマチルオウタヒロヰヰヰルオシニル)) シルコ
 ニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (コル
 オシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (2, 7 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (3, 6 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (オウ
 タマチルオウタヒロヰヰヰルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シンニルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (コ
 ルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シンニルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (2, 7 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シンニルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (3, 6 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シンニルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (2, 7 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シンニルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (オ
 ウタマチルオウタヒロヰヰヰルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (コ
 ルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (2, 7 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (3, 6 - シ t e r t - マチルヲルオシニル) シルコニウ△ヰロリヒ、

シマチルシリル { 1 - (2 - マチル - 4, 5 - ヰヰヰヰ) } (オ
 ウタマチルオウタヒロヰヰヰルオシニル) シルコニウ△ヰロリ

ド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4, 5-ベンゾインデニル)}
(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4, 5-ベンゾインデニル)}
(2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4, 5-ベンゾインデニル)}
(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリル {1-(2-n-プロピル-4, 5-ベンゾインデニル)}
(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

上記一般式 (I V) で表わされる遷移金属化合物としては、上記のような化合物においてジルコニウムをチタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

[0195] 上記一般式 (I V) で表わされる遷移金属化合物は、J. Organomet. Chem. 2003, (688), 153に記載の方法に準じて製造することができる。

本発明においては、遷移金属化合物 (A) として前記一般式 (I) または一般式 (I I) で表わされる遷移金属化合物を用いることが、得られる共重合体中の側鎖二重結合を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位の割合、共役ジエンの 1, 4-付加に由来する構造単位の割合、共役ジエンの 1, 3-付加に由来する構造単位の割合、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位および 1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの 1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合のバランスがよく、物性上好ましい。

[0196] [成分 (B)]

本発明の共重合体の製造方法に用いる付加重合触媒は、前記遷移金属化合物 (A) および (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオ

キシ化合物、および（Ｂ－３）遷移金属化合物（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｂ）からなる。

[0197] なお以下の説明では、遷移金属化合物（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物を「イオン化イオン性化合物」ということがある。また、（Ｂ－１）有機金属化合物を、「成分（Ｂ－１）」、（Ｂ－２）有機アルミニウムオキシ化合物を、「成分（Ｂ－２）」、（Ｂ－３）遷移金属化合物（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物を、「成分（Ｂ－３）」とも記す。以下、成分（Ｂ－１）～（Ｂ－３）について説明する。

[0198] （（Ｂ－１）有機金属化合物）

（Ｂ－１）有機金属化合物として具体的には下記のような周期律表第１、２族および第１２、１３族の有機金属化合物が挙げられる。

[0199] （Ｂ－１ a） 一般式 $R^a_m A | (OR^b)_n H_p X_q$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、 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。）で表される有機アルミニウム化合物。

[0200] （Ｂ－１ b） 一般式 $M^2 A | R^a_4$

（式中、 M^2 は Li 、 Na または K を示し、 R^a は炭素原子数１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示す。）で表される１族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

[0201] （Ｂ－１ c） 一般式 $R^a R^b M^3$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg 、 Zn または Cd である。）で表される２族または１２族金属のジアルキル化合物。

[0202] 前記の（Ｂ－１ a）に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は、好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

[0203] (B-1 a) に属する有機アルミニウム化合物として、より具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリエイソプロピルアルミニウム、トリエイソブチルアルミニウム、トリー *sec*-ブチルアルミニウム、トリー *tert*-ブチルアルミニウム、トリー 2-メチルブチルアルミニウム、トリー 3-メチルブチルアルミニウム、トリー 2-メチルペンチルアルミニウム、トリー 3-メチルペンチルアルミニウム、トリー 4-メチルペンチルアルミニウム、トリー 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリー 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリー 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；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ （式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリ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、イソブチルアルミニウムイソプロポ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； $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_0$ など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）、エチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジ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、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミ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その他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ブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブ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などが挙げられる。

[0204] また（B-1 a）に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して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も挙げられる。このような化合物として、具体的には、 $(C_2H_5)_2Al-N(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

[0205] 前記（B-1 b）に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

またその他にも、有機金属化合物（B-1）としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

[0206] また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。有機金属化合物（B-1）のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

[0207] 上記のような有機金属化合物（B-1）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

（（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物）

本発明で必要に応じて用いられる有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-7868

7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であってもよい。従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

[0208] [1] 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

[0209] [2] ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

[0210] [3] デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

[0211] なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

[0212] アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

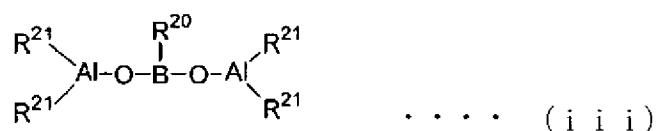
[0213] アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの

脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物等。）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましく、特に脂肪族炭化水素が好ましい。

[0214] またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA成分がA原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわちベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

[0215] 有機アルミニウムオキシ化合物の例としては、下記一般式（iii）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物（G-1）も挙げられる。

[0216] [化20]



[0217] （式中、R²⁰は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R²¹は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。）前記一般式（iii）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物（G-1）は、下記一般式（iv）で表されるアルキルボロン酸（G-2）と、



（式中、R²⁰は上記と同じ基を示す。）

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

[0218] 前記一般式（iv）で表されるアルキルボロン酸（G-2）の具体的なも

のとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、*n*-ペンチルボロン酸、イソペンチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ペンチルボロン酸、イソペンチルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0219] このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0220] 上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

((B-3) イオン化イオン性化合物)

イオン化イオン性化合物(B-3)は、遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物である。

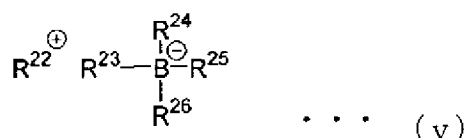
[0221] このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、US5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物もあげることができる。

[0222] 具体的には、ルイス酸としては、BR₃ (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、例えば、トリフルオロボロン、ト

リフェニルボロン、トリス（４－フルオロフェニル）ボロン、トリス（３，５－ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（４－フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（ｐ－トリル）ボロン、トリス（ｏ－トリル）ボロン、トリス（３，５－ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

[0223] イオン性化合物としては、例えば下記一般式（ｖ）で表される化合物が挙げられる。

[0224] [化21]



[0225] 式中、 R^{22+} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、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などが挙げられる。 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{26}$ は、互いに同一でも異なってもよい、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基を示す。

[0226] 前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。前記アンモニウムカチオンとして具体的には、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、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチ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などが挙げられる。

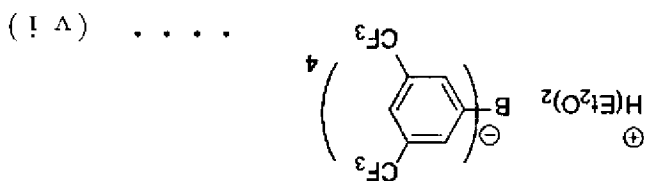
れら。

[0231] N、N-ジアルキルアリニウム塩としては、例えばN、N-ジメチルアリニウム（コエニル）ホウ素、N、N-ジェチルアリニウム（コエニル）ホウ素、N、N-2，4，6-ペクタメチルアリニウム（コエニル）ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアリニウム（コエニル）ホウ素としては、例えバジ（1-プロピル）アリニウム（ハ）とタロロコエニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアリニウム（7）

エニル）ホウ素などが挙げられる。

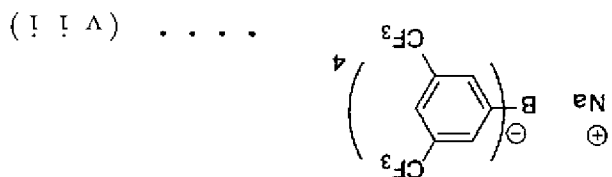
- [0232] さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムトリキス（ペンタフルオロエニル）ボレート、*N*，*N*-ジメチルアニリウムトリキス（ペンタフルオロエニル）ボレート、フエロセニウムトリ（ペンタフルオロエニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフルオロエニルシクロペンタジエニル錯体、*N*，*N*-ジエチルアニリウムペンタフルオロエニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（*v*！）または（*v*！！）で表されるホウ素化合物なども挙げられる。

[0233] [化22]



[0234] （式中、E t はエチル基を示す。）

[0235] [化23]



[0236] ポラリ化合物として具体的には、例えばデカボラン；エス〔トリ（*n*-

チル）アジモニウム〕ノナボレート、エス〔トリ（*n*-チル）アジモニウム〕ウンデカボレート、エス〔トリ（*n*-チル）アジモニウム〕デカクロロデカボレート、エス〔トリ（*n*-チル）アジモニウム〕デカクロロデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（*n*-チル）アジモニウムエス（デカハイドライドデカボレート）コバルト酸塩（111）、エス〔トリ（*n*-チル）アジモニウム〕エス（デカハイドライドデカボレート）ニッケル酸塩（111）などの金

[0237] カルボラシ化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラシ、1,

[illegible]

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素もしくは錫からなる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、リソタン

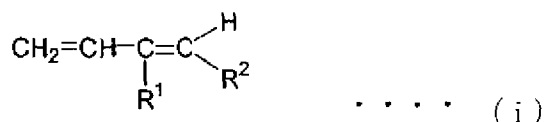
グステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの酸の塩、例えば周期律表第 1 族または 2 族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、およびトリフェニルエチル塩などの有機塩、およびイソポリ化合物などが挙げられる。ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の 1 種に限らず、2 種以上用いることができる。

[0239] 上記のようなイオン化イオン性化合物 (B-3) は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

次に、本発明の共重合体の製造方法について具体的に説明する。

[0240] 本発明の共重合体の製造方法においては、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合する。本発明に用いる共役ジエンとしては、特に限定はないが、通常は下記式 (i) で表されるものが用いられる。

[0241] [化24]



[0242] [式 (i) 中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基あるいはアリール基であり、R¹と R²の少なくとも一方は水素原子である。]

このような共役ジエン単量体 (i) としては、芳香族系、脂肪族の何れであってもよく、特に限定されない。

[0243] 共役ジエンの具体例としては、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-フェニル-2, 4-ペンタジエ

ン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-ペンチル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。共役ジエンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエンが安価であり、また共重合性および架橋効率に優れるため特に好ましい。なお、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを用いた場合には、本発明の共重合体は、側鎖二重結合として、側鎖にビニル基を有する。

[0244] 本発明の共重合体の製造方法に用いられるエチレンおよび共役ジエンの量は、得られる共重合体が上述の特定の組成となる量であればよく、共重合に用いる触媒の種類、重合温度、溶媒や有機アルキルアルミニウム化合物の種類や量等の各条件に応じて適宜調整される。

[0245] また、本発明の製造方法においては、エチレンおよび共役ジエンに加えて、他のモノマーをさらに用いてもよい。他のモノマーとしては、例えば炭素数3~20の α -オレフィンおよびその誘導体、非共役ジエンおよびその誘導体、非共役ポリエンおよびその誘導体、スチレンおよびその誘導体が挙げられる。

[0246] 炭素数3~20の α -オレフィンおよびその誘導体としては、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、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、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン等の α -オレフィンや、3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン等の α -オレフィンの誘導体が挙げられる。

[0247] スチレンおよびその誘導体としては、スチレン：o-メチルスチレン、m

ーメチルスチレン、p-メチルスチレン、o-, p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン等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、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体： α -メチルスチレン等が挙げられる。

[0248] 非共役ジエンおよびその誘導体としては、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、7-メチルー1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチルー1, 7-ノナジエン等が挙げられる。

[0249] 非共役ポリエンおよびその誘導体としては、5, 9-ジメチルー1, 4, 8-デカトリエン等が挙げられる。

これらの他のモノマーは、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

[0250] 前記他のモノマーを用いる場合、その使用量としては特に限定はないが、エチレンの使用量と他のモノマーの使用量とのモル比（エチレン／他のモノマー）が、99／1～40／60であることが好ましく、得られる共重合体のガラス転移点 T_g を下げる点とを考慮すると、該モル比が90／10～60／40であることがより好ましく、該モル比が85／15～70／30であることが特に好ましい。得られる共重合体をエラストマーとして用いる場合には、特に該モル比が80／20～55／45であることが望ましい。

[0251] 本発明の共重合体の製造方法では、上記のような成分（A）および成分（B）からなる付加重合触媒の存在下、少なくともエチレンと共役ジエンとを重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、モノマーを溶媒として用いても良い。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

[0252] 重合の際、成分(A)や成分(B)を重合器に添加する方法、各成分の使用法、添加方法、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。

(1) 成分(A)と、成分(B)とを任意の順序で重合器に添加する方法。
(2) 成分(A)と成分(B)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。なお、(3)の方法の場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

[0253] 上記のような触媒を用いて、共重合体の製造を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-13} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-11} ~ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。本発明の共重合体の製造方法は、成分(A)を、比較的薄い濃度で用いた場合であっても、高い重合活性で共重合体を得ることができる。

[0254] 成分(B)として、成分(B-1)を用いる場合には、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常0.01~100000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。

[0255] 成分(B)として、成分(B-2)を用いる場合には、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常 $1 \sim 500000$ 、好ましくは $10 \sim 100000$ となるような量で用いられる。

[0256] 成分(B)として、成分(B-3)を用いる場合には、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

[0257] 重合に供するエチレンの量としては特に制限はなく、得ようとする共重合体の共重合比などにより適宜選ばれる。

また、本発明の共重合体の製造方法において、重合温度は、通常、-50

～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいず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。

[0258] また反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。

[0259] 本発明の共重合体の製造方法により得られる共重合体の分子量、および分子量分布は、水素などの分子量調節剤を用いることによって調節することができる。

また、本発明の共重合体の製造方法により得られる共重合体の分子量、および分子量分布は、重合温度を変化させることによって調節することもできる。

[0260] また、本発明において得られる共重合体の分子量、および分子量分布は、有機金属化合物（B-1）、または有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）、あるいはその両方の使用量を変えることによって調節することもできる。一般に分子量を下げるためには、（有機アルミニウム化合物／遷移金属）のモル比を大きくすることによって、また、分子量分布を狭くするには（有機アルミニウム化合物のモル数／生成ポリマーのモル数）を大きくすることによって行うことができる。

[0261] 本発明の共重合体の製造方法により得られる共重合体の分子量、および分子量分布は、重合液中の共重合体濃度を変化させることによって調節することができる。本発明において共重合体の分子量、および分子量分布を制御するために重合液中の共重合体濃度は、0.01～500g/L、好ましくは0.1～100g/L、またさらに好ましくは1～20g/Lである。重合液中の共重合体濃度を低下させることによって分子量を増大させ、分子量分布を狭くすることができる。

- [0262] 本発明の共重合体は、側鎖に二重結合を有する場合、各種変性が可能である。本発明の共重合体の変性としては、例えば、過酸化物変性が挙げられる。過酸化物変性では、本発明の共重合体が有する側鎖の二重結合をエポキシ化し、共重合体中に反応性に富むエポキシ基を導入することができる。
- [0263] 本発明の共重合体やその変性物は、熱硬化型樹脂としての利用や反応性樹脂としての利用が可能である。また、本発明の共重合体は側鎖に二重結合を有するため、ディールスアルダー反応、マイケル付加反応等にも利用可能である。
- [0264] 前記変性物としては、例えば共重合体の有する二重結合の一部または全部を不飽和カルボン酸、その誘導体、または芳香族ビニル化合物で変性した変性物が挙げられる。該変性物は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン／酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリオレフィンなどとの接着性に優れており、これらの樹脂間の接着剤等の用途に用いることができる。また、変性物の変性量（〔変性体（重量） - 共重合体（重量）〕／〔共重合体（重量）〕×100）は、0.01～30重量%の範囲であることが好ましい。
- [0265] また、本発明の共重合体は、有機過酸化物の存在下で架橋を行って、架橋物を得ることができる。その際、本発明の共重合体中には、側鎖に反応性の高い二重結合が存在するため、該共重合体を変性する場合に使用されるラジカル開始剤の量を、側鎖に二重結合が存在しない共重合体と比べて低減することができる。
- [0266] 本発明の共重合体に対して、側鎖に二重結合の存在しない共重合体を変性する場合には、開始剤による共重合体からの水素引き抜き反応により生成するラジカルを反応の開始点としている。開始剤1モル当たりの、水素引き抜き反応が起こる確率は、それほど高くないため、側鎖に二重結合の存在しない共重合体が充分な量の反応の開始点を得るためには、多量の開始剤が必要となる。また、開始剤は分解反応を併発するため、重合体と開始剤とを反応させると一般に重合体の分子量が低下し、特に主鎖に不飽和結合を含む場合

は分子量の低下が著しく、架橋物表面の粘着性が高くなる。

[0267] 一方、本発明に係る共重合体中には、側鎖に二重結合が存在するためラジカル開始剤の使用量を低減することができると同時に、変性の際に発生するラジカルは主に側鎖の二重結合と反応するため、および主鎖に実質不飽和結合を含まないため、主鎖分解反応が抑制され、ひいては分子量の低下も抑えられる。その結果、得られた架橋物は、架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性（耐熱性）、耐へたり性にも優れる。

[0268] 実質的に主鎖に不飽和結合を含まず、主鎖に環状構造を有し、側鎖に二重結合を有する共重合体は、耐候性、耐熱性、耐油性などに優れ、ガラス転移点が低く耐寒性に優れ、しかも架橋効率および変性効率に優れ、特に有機過酸化物を用いた場合の架橋効率、変性効率に優れ、イオウ架橋も可能である。また、有機過酸化物を用いた場合に得られる架橋物は、架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性（耐熱性）、耐へたり性にも優れる。

実施例

[0269] 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。

なお、得られたポリマーの各種物性は以下のようにして測定または求めた。

[0270] （分子量、および分子量分布）

得られたポリマーの分子量、および分子量分布は高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Gel permeation chromatography）（GPC）を用い以下の条件で測定した。

[0271] なお、分子量は標準ポリスチレンを使用して作成した検量線を基準として、ポリスチレン換算（PS換算とも記す）の分子量として求めた。

〈試料の前処理〉

試料30mgをo-ジクロロベンゼン20mLに145℃で完全に溶解し

た後、その溶液を孔径が0.45mmの焼結フィルターで濾過したものを分析試料とした。

[0272] 〈測定装置〉

ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC 2000型 (Waters社製)

〈解析装置〉

データ処理ソフトEmpowerプロフェッショナル (Waters社製)

〈測定条件〉

カラム: TSK gel GMH6-HT×2+TSK gel GMH6-HTL×2 (いずれも7.5mm I.D. x 30cm, 東ソー社製)

カラム温度: 140°C

移動相: o-ジクロロベンゼン (0.025%BHT含有) [ODCB]

検出器: 示差屈折率計

流速: 1mL/min

分子量換算: PS換算/標品換算法

(ブタジエン含量、ビニル基、シクロプロパン骨格、シクロペンテン骨格、1,4-付加体、1,3-付加体の定量方法)

得られたエチレン/ブタジエン共重合体中のブタジエン含量(1)、および全ブタジエン由来の構成単位に対するビニル基量(2)、シクロプロパン骨格量(3)、シクロペンテン骨格量(4)、1,4-付加体量(5)、1,3-付加体量(6)の定量は、 ^{13}C -NMR (1,1,2,2-Tetrachloroethane-d₂, 140°C)を用い、J. Am. Chem. Soc. 2003 (125), 8970、Macromolecules, 2003 (36), 9067などに記載されているエチレン/ブタジエン共重合体中のビニル基、シクロプロパン骨格、シクロペンテン骨格、1,4-付加体、1,3-付加体に由来するシグナルのケミカルシフトを参考にして各構成単位由来のピークの帰属、および定量を行った。なお、定量は、以

下の式（１）～（６）に従って行った。

共重合体中の全モノマー単位に対する１，３－ブタジエンに由来する構造単位の割合（ｍｏｌ％）＝

$$100 \times (A+B+C+D+E) / [(A+B+C+D+E) + [(100 - (A+B+C+D+E) \times 4) / 2]] \quad \dots (1)$$

$$\text{全１，３－ブタジエン由来構造単位に対するビニル基の割合（ｍｏｌ％）} = 100 \times A / (A+B+C+D+E) \quad \dots (2)$$

$$\text{全１，３－ブタジエン由来構造単位に対するシクロプロパン骨格の割合（ｍｏｌ％）} = 100 \times B / (A+B+C+D+E) \quad \dots (3)$$

$$\text{全１，３－ブタジエン由来構造単位に対するシクロペンテン骨格の割合（ｍｏｌ％）} = 100 \times C / (A+B+C+D+E) \quad \dots (4)$$

$$\text{全１，３－ブタジエン由来構造単位に対する１，４－付加体の割合（ｍｏｌ％）} = 100 \times D / (A+B+C+D+E) \quad \dots (5)$$

$$\text{全１，３－ブタジエン由来構造単位に対する１，３－付加体の割合（ｍｏｌ％）} = 100 \times E / (A+B+C+D+E) \quad \dots (6)$$

A～Eは、エチレン／ブタジエン共重合体の¹³C-NMRスペクトルシグナルにおいて、全ピークの積分値の合計を１０００とした時の、それぞれ下記構造に由来する構成単位の１Cあたりの積分値である。

[0273] A：（ビニル基１Cあたりの積分値）＝１１３．８ppm（R¹－CH（H C＝CH₂）－R²）のピークの積分値

B：（シクロプロパン骨格１Cあたりの積分値）＝〔（１７．２ppm（化学式（α）におけるCH，c i s）のピークの積分値）＋（１９．２ppm（化学式（α）におけるCH，t r a n c e）のピークの積分値）〕／２

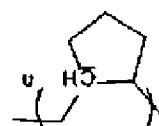
[0274] [化25]



[0275] C：（シクロペンテン骨格１Cあたりの積分値）＝〔（４３．１ppm（

化学式 (β) における CH, cis) のピークの積分値) + (46.3 ppm (化学式 (β) における CH, trans) のピークの積分値) / 2

[0276] [化26]



... (β)

[0277] D : (1, 4-付加体 1C あたりの積分値) = [131-130 ppm (

R¹-HC=CH-R²) のピークの積分値] / 2

E : (1, 3-付加体 1C あたりの積分値) = [137.3 ppm (R¹-

HC=CH-CH(Me)-R²) のピークの積分値]

(ガラス転移点 (T_g) および融点 (T_m) の測定)

得られたポリマーのガラス転移点 (T_g)、融点 (T_m) は DSC (differential scanning calorimetry) を用

い、以下の条件で測定した。

<測定装置>

DSC-60 (島津製作所製)

<測定条件>

N₂ (窒素) 雰囲気下、常温から 50°C/分の昇温速度で 200°Cまで昇温した後に 5 分間保持し、次いで 10°C/分の降温速度で -100°Cまで降温した後に 5 分間保持した。そして 10°C/分の昇温速度で 200°Cまで昇温した。実施例、比較例に示すガラス転移点、融点はセカンドスキップにおける吸熱曲線から値を示す。

[0278]

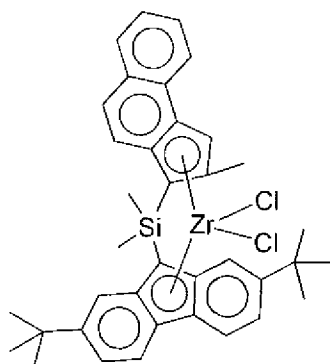
[実施例 1]

十分に窒素置換した内容積 15 mL の反応器 [アルゴノート社のパルルプレッシャー触媒反応装置 (商品名 Endevor)、並列 8 連装反応器装備] にトルエン、およびトリイソブチルアルミニウム (iBu₃Al) とも記す) を 0.2 mmol を装入し、30°C において 1, 3-ブタジエン 1.0 kg/cm²・G で液相および気相を飽和させた。この混合物を 40°C ま

で加温して反応器内圧を $1.1 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ とし、更にエチレンガスによって加圧して反応器内圧が $2.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ になるように液相および気相を飽和させた。

[0279] その後、J. Organomet. Chem. 2003, (688), 153 に記載の方法を参考にして合成したジメチルシリル {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} (2,7-ジ t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体 1) のトルエン溶液 (10 mmol/L) を 0.2 mL 加え、引き続き、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 ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ とも記す) のトルエン溶液 (4 mmol/L) を Zr に対して 1.0 当量加え、重合を開始した。仕込んだトルエンは最終的に合計 5 mL になるようにした。合計圧力が $2.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ を保つようにエチレンガスを連続フィードし、 40°C で 20 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物をヘキサンに懸濁し、希塩酸で洗浄、濃縮後、 20°C 、 10 時間で減圧乾燥し、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0280] [化27]



(錯体 1)

[0281] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、 0.04 g であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、 $0.05 [\text{kg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})]$ であった。結果を表 1

、表2に示す。

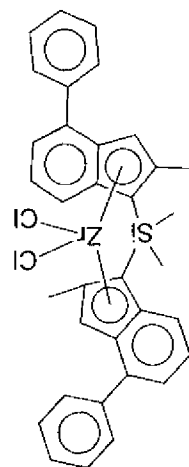
[0282] 〔実施例2〕

十分に窒素置換した内容積15mLの反応器〔アルゴノート社のパラレルプレッシャー触媒反応装置（商品名Endeavor）、並列8連装反応器装備〕にトルエン、およびドライメチルアルミノキサン（Albemarle社製のメチルアルミノキサン（20重量%）中の不純物であるトリメチルアルミニウムを減圧留去したもの；DMAOとも記す）のトルエン溶液（Al=1.32M）をアルミニウム換算で1.5mmolを装入し、30℃において1,3-ブタジエン1.0kg/cm²・Gで液相および気相を飽和させた。この混合物を40℃まで加温して反応器内圧を1.1kg/cm²・Gとし、更にエチレンガスによって加圧して反応器内圧が9.0kg/cm²・Gになるように液相および気相を飽和させた。

[0283] その後、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した*rac*-ジメチルシリルルービス〔1-（2-メチルー4-フェニルインデニル）〕ジルコニウムジクロリド（*rac*-Dimethylsilyl-bis〔1-（2-methyl-4-phenylindenyl）〕zirconium dichloride）（錯体2）のトルエン溶液（2.5mmol/L）を0.2mL加え、重合を開始した。仕込んだトルエンは最終的に合計5mLになるようにした。合計圧力が9.0kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを連続フィードし、40℃で20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物をヘキサンに懸濁し、希塩酸で洗浄、濃縮後、20℃、10時間で減圧乾燥し、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0284]

[化28]



(錯体2)

[0285] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、1. 29 gであ

った。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mol])は、1. 93[kg/(mol·h)]であった。結果を表1

、表2に示す。

[0286] [実施例3]

実施例2において、メチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1. 32 M)のかわりに、トリイソブチルアルミニウム(!Bu3Alとも記す)を0. 05mol装入し、実施例2と同様にして1, 3-ブタジエンの装入および40℃まで加温を行った。

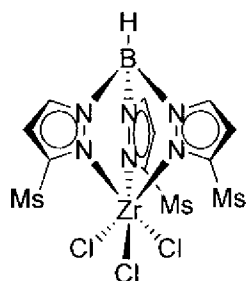
[0287] 引き続きエチレンガスによって加圧して反応器内圧が2. 0kg/cm²・

Gになるように液相および気相を飽和させた後、Organometallics 2004, 23, p. 460に記載の方法に従って合成した[ヒドロトリブ(3-メシチルピゾール-1-イル)]ポレートジルコニウムトリクロリド(borate zirconium trichloride)(錯体3)のトルエン溶液(2. 5mol/L)を0. 2mL加え、引き続き、トリフェニルカルベニウムトラス(ペンタフルオロフェニル)

ポレート(P_h3CB(C₆F₅)₄とも記す)のトルエン溶液(4mol/L

）をZrに対して1.0当量加え、重合を開始した。それ以外は実施例2と同様に重合および後処理を行い、エチレン／1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0288] [化29]



Ms = mesityl

(錯体3)

[0289] なお、エチレン／1,3-ブタジエン共重合体の収量は、0.24gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量[kg/h]／錯体のモル数[mmol]）は、1.47kg/(mmol·h)であった。結果を表1、表2に示す。

[0290] [実施例4]

実施例2において、エチレンガスによる加圧後の反応器内圧が2.0kg/cm²・Gになるように液相および気相を飽和させ、Organometallics 2004, 23, p. 460に記載の方法に従って合成した[ヒドロトリス(3-メシチルピラゾール-1-イル)]ボレートジルコニウムトリクロリド([hydrotris(3-mesitylpyrazol-1-yl)]borate zirconium trichloride) (錯体3)のトルエン溶液(2.5mmol/L)を0.2mL加えた後、合計圧力が2.0kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを連続フィードしながら重合するように変えた以外は実施例2と同様に重合および後処理を行い、エチレン／1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0291] なお、エチレン／1,3-ブタジエン共重合体の収量は、0.53gであ

った。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[kg/h]$ ）／錯体のモル数 $[mol]$ は、3.21 $[kg/(mol \cdot h)]$ であった。結果を表1、表2に示す。

[0292] [実施例5]

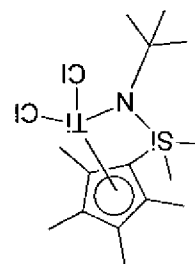
実施例4において、30℃において1,3-ブタジエン1.0 kg/cm^2 ・Gで液相および気相を飽和させた後、混合物を60℃まで加温して反応器内圧を1.5 kg/cm^2 ・Gとし、エチレンガスによる加圧後の反応器内圧が2.0 kg/cm^2 ・Gになるように液相および気相を飽和させ、合計圧力が2.0 kg/cm^2 ・Gを保つようにエチレンガスを連続フイードしながら60℃で重合するように変えた以外は実施例4と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0293] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、0.03gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[kg/h]$ ）／錯体のモル数 $[mol]$ は、0.18 $[kg/(mol \cdot h)]$ であった。結果を表1、表2に示す。

[0294] [比較例1]

実施例1において、加えたトリイソブチルアルミニウムの量を0.05 mol とし、ジメチルシリル {1-(2-メチル-4,5-ペンゾイソピリル)} (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロロド（錯体1）のトルエン溶液（10 $mmol/L$ ）0.2 mL の代わりに、Eur. Patent. 416,815 A2に記載の方法に従って合成した、[tert-ブチルアルミニド] ジメチル（チトラメチルシクロペンタジエニル）シラジ（tetramethylcyclopentadienyl）silane titanium dichloride）（錯体4）のトルエン溶液（2.5 $mmol/L$ ）を0.2 mL 用いた以外は、実施例1と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0295] [4k30]



(錯体4)

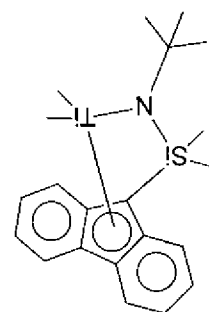
[0296] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0. 18 gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mol])は、1. 08[kg/(mol·h)]であった。結果を表1、表2に示す。

[0297] [比較例2]

実施例1において、加えたトリイソブチルアルミニウムの量を0. 05 molとし、ジメチルシリル[1-(2-メチル-4, 5-ペンゾイデニル)](2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロロド(錯体1)のトルエン溶液(10 mmol/L) 0. 2 mLの変わりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した[(tert-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シラジ]チタニウムジシランエニル(錯体5)のトルエン溶液(2. 5 mmol/L)を0. 2 mL用いた以外は、実施例1と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0298]

[4431]



(錯体5)

[0299] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0. 37 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mol]）は、2. 24 [kg / (mol · h)] であった。結果を表1、表2に示す。

[0300] [比較例3]

実施例1において、トリイソブチルアルミニウムのかわりにメチルアルミノキサンのトルエン溶液（ $A_1 = 1.41 \text{ M}$ ）をアルミニウム換算で1. 5 mmol 装入し、ジメチルシリル [1- (2-メチル-4, 5-ベンゾイソフェニル)] (2, 7-ジ tert-ブチルフェニル) ジルコニウムジクロリド（錯体1）のトルエン溶液（ 10 mmol/L ）0. 2 mLの変わり、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した [(tert-ブチルアミド) ジメチル (フェニル) シラジ] チタニウムジメチル (tert-ブチルアミド) ジルコニウムジクロリド（錯体5）のトルエン溶液（ 0.25 mmol/L ）を0. 2 mL加え重合を開始した以外は、実施例1と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0301] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0. 13 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mol]）は、0. 80 [kg / (mol · h)] であった。結果を表1

、表 2 に示す。

[0302] 〔比較例 4〕

実施例 1 において、トリイソブチルアルミニウムのかわりにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.41 \text{ M}$) をアルミニウム換算で 1.5 mmol 装入し、実施例 1 と同様にして $1,3$ -ブタジエンを装入し、 40°C まで加温して反応器内圧を $1.1 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ とした。更にエチレンガスによって加圧して反応器内圧が $9.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ になるように液相および気相を飽和させた後、ジメチルシリル {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} (2,7-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体 1) のトルエン溶液 (10 mmol/L) 0.2 mL の変わりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184 に記載の方法に従って合成した [(*tert*-ブチルアミド) ジメチル (フルオレニル) シラン] チタニウムジメチル ((*tert*-butylamido) dimethyl (fluorenyl) silane) titanium dimethyl (錯体 5) のトルエン溶液 (0.25 mmol/L) を 0.2 mL 用いた以外は、実施例 1 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/ $1,3$ -ブタジエン共重合体を得た。

[0303] なお、エチレン/ $1,3$ -ブタジエン共重合体の収量は、 1.70 g であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、 $10.20 [\text{kg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})]$ であった。結果を表 1、表 2 に示す。

[0304] 〔比較例 5〕

実施例 3 において、[ヒドロトリス (3-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリド ([hydrotris (3-mesitylpyrazol-1-yl)] borate zirconium trichloride) (錯体 3) の変わりに、Eur. Patent. 416, 815 A2 に記載の方法に従って合成した [(*tert*-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン]

チタニウムジクロリド ((tert-butylamido) dimethyl (tetramethylcyclopentadienyl) silanetitanium dichloride) (錯体4) を用いた以外は、実施例3と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0305] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0.18 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、1.08 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表1、表2に示す。

[0306] [比較例6]

実施例3において、[ヒドロトリス (3-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリド ([hydrotris (3-mesitylpyrazol-1-yl)] borate zirconium trichloride) (錯体3) の代わりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した [(tert-butylamido) ジメチル (フルオレニル) シラン] チタニウムジメチル ((tert-butylamido) dimethyl (fluorenyl) silanetitanium dimethyl) (錯体5) を用いた以外は、実施例3と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0307] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0.37 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、2.24 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表1、表2に示す。

[0308] [比較例7]

実施例4において、[ヒドロトリス (3-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリド ([hydrotris (3-mesitylpyrazol-1-yl)] borate zirconium

m t r i c h l o r i d e) (錯体3) の代わりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した [(tert-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シラン]チタニウムジメチル((tert-butylamido)dimethyl(fluorenyl)silane)titanium dimethyl) (錯体5)を用いた以外は、実施例4と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0309] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0.13gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol])は、0.80[kg/(mmol·h)]であった。結果を表1、表2に示す。

[0310] [比較例8]

実施例2において、rac-ジメチルシリルビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド(rac-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylindeny)]zirconium dichloride) (錯体2)の代わりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した[(tert-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シラン]チタニウムジメチル((tert-butylamido)dimethyl(fluorenyl)silane)titanium dimethyl) (錯体5)を用いた以外は、実施例2と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0311] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、1.70gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol])は、10.20[kg/(mmol·h)]であった。結果を表1、表2に示す。

[0312] [実施例6]

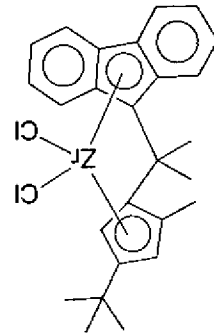
十分に窒素置換した内容積4,000mLのSUS製オートクレーブにへ

キサン 1000 mL、およびドライメチルアルミニオキサン (Albemaar
社製のメチルアルミニオキサン (20 重量%) 中の不純物であるトリメチ
ルアルミニウムを減圧留去したもの; DMAOとも記す) のトルエン溶液 ($Al = 1.50 M$) をアルミニウム換算で 11.2 mmol を装入し、続け
て 1,3-ブタジエン 100 g を装入した (10°C における内圧 0.4 kg
/cm²・g)。この混合物を 60°C まで加温してオートクレーブ内圧を 2
・0 kg/cm²・g とし、更に水素 124 mL (20°C、常圧におけるボ
リューム) を装入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が
8.0 kg/cm²・g になるように液相および気相を飽和させた。

[0313] 続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量 20 ml の
触媒装入用ポットに国際公開第 2004/087775 号パブリックに記
載の方法に従って合成したイソプロピルデン (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
(錯体 6) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 8.0 mL 加え、窒素
でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0314] オートクレーブ内圧が 8.0 kg/cm²・g を保つようにエチレンガスを
連続フィードし、60°C で 20 分間反応させた後、少量のメタノールを添加
することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタ
ノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20°C で 2
4 時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0315] [4k32]



(錯体6)

[0316] なお、エチレン／1，3-ブタジエン共重合体の収量は、13.848 g

であった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[kg/h]$ ／錯体のモル数 $[mmol]$ ）は、10.39 $[kg/(mmol \cdot h)]$ であった。結果

を表3、表4に示す。

[0317] [実施例7]

実施例6において、イソプロピルデン（3-tert-ブチル-5-メチ

ル-シクロペンタジエンル）（ブタジエンル）ジルコニウムジクロリド（錯

体6）のトルエン溶液（0.5 $mmol/L$ ）を8.0 mL 用いる変わりに

、国際公開第2004/087775号パブリックに記載の方法に従って

合成したジエニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロ

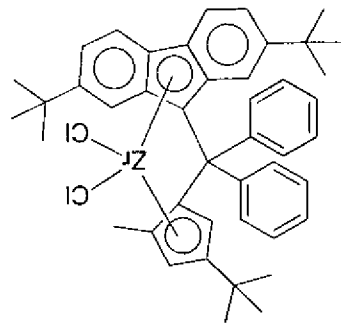
ペンタジエンル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウ

ムジクロリド（錯体7）のトルエン溶液（0.5 $mmol/L$ ）を8.0 m

L 用いた以外は、実施例6と同様に重合および後処理を行い、エチレン／1

，3-ブタジエン共重合体を得た。

[0318] [4k33]



(錯体7)

[0319] なお、エチレン／1，3-ブタジエン共重合体の収量は、2.193 gで

あった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[kg/h]$ ／錯体のモル数 $[mmol]$ ）は、1.64 $[kg/(mmol \cdot h)]$ であった。結果を表

3、表4に示す。

[0320] [実施例8]

実施例6において、イソプロピルデン（3-tert-ブチル-5-メチ

ルー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 (錯体6) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を8.0 mL用いる代わりに、J. Organomet. Chem. 2003, (688), 153に記載の方法を参考にして合成したジメチルシリル {1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)} (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体1) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を8.0 mL用いた以外は、実施例6と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0321] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、4.294 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、3.22 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0322] [実施例9]

十分に窒素置換した内容積4,000 mLのSUS製オートクレーブにヘキサン2000 mL、およびドライメチルアルミノキサン (Albemarle社製のメチルアルミノキサン (20重量%) 中の不純物であるトリメチルアルミニウムを減圧留去したもの; DMAOとも記す) のトルエン溶液 (Al = 1.41 M) をアルミニウム換算で11.2 mmolを装入し、10℃において1,3-ブタジエン0.3 kg/cm² · Gで液相および気相を飽和させた。この混合物を40℃まで加温してオートクレーブ内圧を0.8 kg/cm² · Gとし、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が4.0 kg/cm² · Gになるように液相および気相を飽和させた。

[0323] 続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20 mLの触媒装入用ポットに国際公開第2004/087775号パンフレットに記載の方法に従って合成したイソプロピリデン (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 (錯体6) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を12.0 mL加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0324] オートクレーブ内圧が4.0 kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを

連続フイードし、40℃で20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20℃で10時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0325] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、13.81gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h])/錯体のモル数[mmol]は、0.69[kg/(mmol・h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0326] [実施例10]

実施例9において、1,3-ブタジエンで液相および気相を飽和させた後のオートクレーブ内圧を10℃で0.3 kg/cm²・G、40℃で0.8 kg/cm²・Gとした変わりに、10℃における内圧0.7 kg/cm²・G、40℃における内圧1.3 kg/cm²・Gとし(1,3-ブタジエン100g装入)、エチレンガスで加圧して液相および気相を飽和させた後のオートクレーブ内圧が8.0 kg/cm²・Gになるようにした以外は、実施例9と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0327] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、34.35gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h])/錯体のモル数[mmol]は、1.72[kg/(mmol・h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0328] [実施例11]

実施例9において、イソプロピル(3-エチル-5-メチル-シクロペンタジエンル)(7ルオレニル)ジルコニウムジクロリド(錯体6)のトルエン溶液(5.0 mmol/L)を12.0 mL用いる変わりに、国際公開第2004/087775号パブリックに記載の方法に従って合成したジエニルメチレン(3-エチル-5-メチル-シク

ロペンタジエニル) (2, 7-ジ t ert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体7) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を 12.0 mL 用いた以外は、実施例9と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0329] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0.28 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、0.01 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0330] [実施例12]

実施例9において、イソプロピリデン (3- t ert-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 (錯体6) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を 12.0 mL 用いる代わりに、J. Organomet. Chem. 2003, (688), 153に記載の方法を参考にして合成したジメチルシリル {1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} (2, 7-ジ t ert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体1) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を 12.0 mL 用いた以外は、実施例9と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0331] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、1.931 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、0.10 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0332] [実施例13]

十分に窒素置換した内容積 1,000 mL の SUS 製オートクレーブにヘキサン 250 mL、およびトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (Al = 0.25 M) をアルミニウム換算で 0.5 mmol 装入し、続いて 1, 3-ブタジエン 25 g を装入した。この混合物を 60°C まで加温してオートクレーブ内圧を 2.4 kg/cm² · G とし、更に水素 372 mL (20°C、

常圧におけるボリューム)を装入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が $8.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ になるように液相および気相を飽和させた。

[0333] 続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量 20 ml の触媒装入用ポットにOrganometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した*rac*-ジメチルシリルルービス[1-(2-メチルー4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド(*rac*-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylindenyl)]zirconium dichloride) (錯体2)のトルエン溶液(0.5 mmol/L)を 4.0 mL 加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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)ボレートのトルエン溶液(4.0 mmol/L)をTiに対して 6.0 当量加え窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0334] オートクレーブ内圧が $8.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ を保つようにエチレンガスを連続フィードし、 60°C で 20 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、 20°C で 24 時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

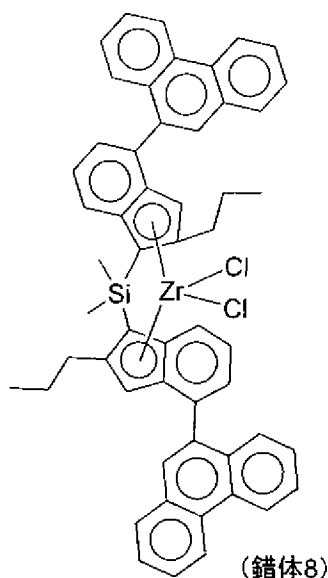
[0335] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、 9.42 g であった。反応の活性(単位時間当たりの収量 $[\text{kg/h}]$ /錯体のモル数 $[\text{mmol}]$)は、 $14.13 [\text{kg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})]$ であった。結果を表3、表4に示す。

[0336] [実施例14]

実施例13において、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した*rac*-ジメチルシリルルービス[1-(2-メチルー4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド(*rac*-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl

−4−phenylindenyl)] zirconium dichloride) (錯体2) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を4.0 mL 用いる代わりに、特開平7-286005に記載の方法に従って合成した *rac*-ジメチルシリルビス {1-(2-*n*-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド (*rac*-Dimethylsilyl-bis [1-(2-*n*-propyl-4-(9-phenanthrylindenyl))] zirconium dichloride) (錯体8) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を4.0 mL 用いた以外は、実施例13と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0337] [化34]



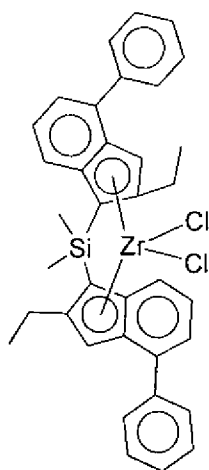
[0338] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、2.43 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、3.64 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0339] [実施例15]

実施例13において、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した *rac*-ジメチルシリルビス

[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド (rac-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylindenyl)] zirconium dichloride) (錯体2) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 4.0 mL 用いる代わりに、特開平 7-286005 に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ビス[1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド (rac-Dimethylsilyl-bis[1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)] zirconium dichloride) (錯体9) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 4.0 mL 用いた以外は、実施例 13 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0340] [化35]



(錯体9)

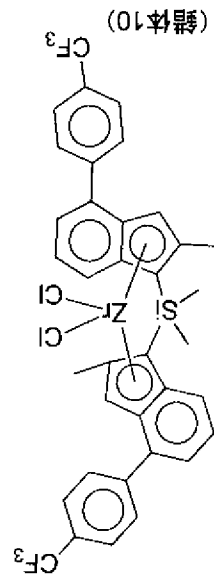
[0341] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、4.16 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、6.23 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0342] [実施例 16]

実施例 13 において、Organometallics 1994, 13, p. 954 に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ビス

[1-(2-メチル-4-フェニルイソプロピル)ジルコニウムジクロリド] (rac-Dimethylsilylbis[1-(2-methyl-4-phenylindenyl)]zirconium dichloride) (錯体2) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を4.0 mL 用いる変わりに、特開平7-138312に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ビス[1-(2-メチル-4-(p-トリフルオロメチルフェニル)イソプロピル)ジルコニウムジクロリド] (rac-Dimethylsilylbis[1-(2-methyl-4-(p-trifluoromethylphenyl)]zirconium dichloride) (錯体10) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を4.0 mL 用いた以外は、実施例13と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0343] [4k36]

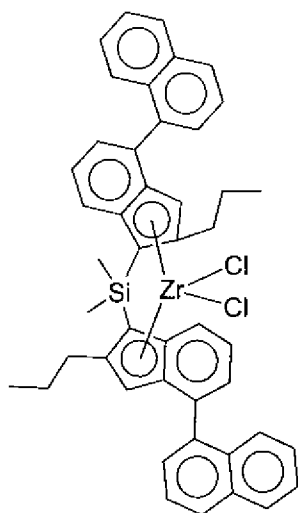


[0344] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、2.26 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、3.39 [kg/(mmol·h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0345] [実施例17]

実施例 13 において、Organometallics 1994, 13, p. 954 に記載の方法に従って合成した *rac*-ジメチルシリルビス [1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド (*rac*-Dimethylsilyl-bis [1-(2-methyl-4-phenylindenyl)] zirconium dichloride) (錯体 2) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 4.0 mL 用いる代わりに、特開平 7-286005 に記載の方法に従って合成した *rac*-ジメチルシリルビス [1-(2-*n*-プロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)] ジルコニウムジクロリド (*rac*-Dimethylsilyl-bis [1-(2-*n*-propyl-4-(1-naphthyl)indenyl)] zirconium dichloride) (錯体 11) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 4.0 mL 用いた以外は、実施例 13 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0346] [化37]



(錯体11)

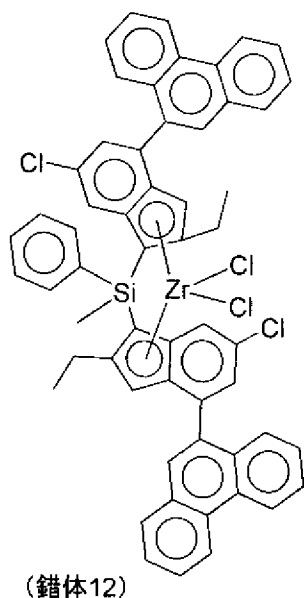
[0347] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、4.56 g であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、6.84 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表 3

、表 4 に示す。

[0348] 〔実施例 18〕

実施例 13 において、Organometallics 1994, 13, p. 954 に記載の方法に従って合成した *rac*-ジメチルシリルビス [1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド (*rac*-Dimethylsilyl-bis [1-(2-methyl-4-phenylindeny)] zirconium dichloride) (錯体 2) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 4.0 mL 用いる代わりに、特開平 7-286005 に記載の方法に従って合成した *rac*-(メチル)(フェニル)シリルビス {1-(6-クロロ-2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、(*rac*-(Methyl)(phenyl)silyl-bis [1-(6-chloro-2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indeny)]) zirconium dichloride) (錯体 12) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 4.0 mL 用いた以外は、実施例 13 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0349] [化38]



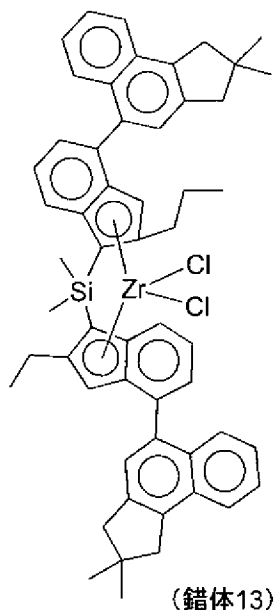
[0350] なお、エチレン／1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、0. 69 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]）は、1. 04 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0351] 【実施例19】

実施例13において、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成したrac-ジメチルシリルルービス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド(rac-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylindenyl)]zirconium dichloride) (錯体2)のトルエン溶液(0. 5mmol/L)を4. 0mL用いる代わりに、特開平10-087716に記載の方法に従って合成したrac-ジメチルシリル-[1-(2-エチル-4-(5-(2, 2-ジメチル-2, 3-ジヒドロ-1H-シクロペンタンアフタレニル))インデニル)] [1-(2-n-propyl-4-(5-(2, 2-ジメチル-2, 3-ジヒドロ-1H-シクロペンタンナフタレニル))インデニル)]ジルコニウムジクロリド(rac-Dimethylsilyl-[1-(2-ethyl-4-(5-(2, 2-dimethyl-2, 3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalenyl)indenyl))][1-(2-n-propyl-4-(5-(2, 2-dimethyl-2, 3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalenyl)indenyl))]zirconium dichloride) (錯体13)のトルエン溶液(0. 5mmol/L)を4. 0mL用いた以外は、実施例13と同様に重合および後処理を行い、エチレン／1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0352]

[化39]



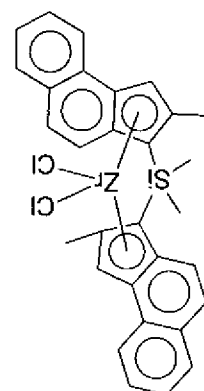
[0353] なお、エチレン／1, 3－ブタジエン共重合体の収量は、3. 53 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]）は、5. 29 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0354] 〔実施例20〕

実施例13において、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成したrac-ジメチルシリルビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド(rac-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylindenyl)]zirconium dichloride) (錯体2) のトルエン溶液(0. 5mmol/L)を4. 0mL用いる代わりに、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成したrac-ジメチルシリルビス[1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)]ジルコニウムジクロリド(rac-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4, 5-benzoindenyl)]zirconium dichloride) (錯体13) を用いる。

ide) (錯体14) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を4.0 mL 用いた以外は、実施例13と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0355] [化40]



(錯体14)

[0356] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、29.94gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol])は、44.91[kg/(mmol·h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0357] [実施例21]

十分に窒素置換した内容積1,000 mLのSUS製オートクレーブにキサソ500 mL、およびブライマチアルミノキサソ(Albemarle社製のメチルアルミノキサソ(20重量%)中の不純物であるトリメチルアルミニウムを減圧留去したもの;DMAOとも記す)のトルエン溶液(Al=1.63M)をアルミニウム換算で5.60 mmolを装入し、続いて1,3-ブタジエン25 gを装入した(10°Cにおける内圧0.4 kg/cm²・g)。この混合物を40°Cまで加温してオートクレーブ内圧を1.0 kg/cm²・gとし、更に水素310 mL(20°C、常圧におけるポリウム)を装入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が8.0 kg/cm²・gになるように液相および気相を飽和させた。

[0358] 続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20 mLの

触媒装入用ポットにOrganometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した*rac*-ジメチルシリルルービス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド(*rac*-Dimethylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylindenyl)]zirconium dichloride) (錯体2)のトルエン溶液(0.5mmol/L)を4.0mL加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0359] オートクレーブ内圧が8.0kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを連続フィードし、40℃で20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20℃で24時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0360] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、6.53gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol])は、9.79[kg/(mmol・h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0361] [実施例22]

十分に窒素置換した内容積1,000mLのSUS製オートクレーブにヘキサン500mL、およびトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(AI=0.25M)をアルミニウム換算で2.0mmol装入し、続いて1,3-ブタジエン40gを装入した(10℃における内圧0.7kg/cm²・G)。この混合物を60℃まで加温してオートクレーブ内圧を2.2kg/cm²・Gとし、更に水素248mL(20℃、常圧におけるボリューム)を装入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が8.0kg/cm²・Gになるように液相および気相を飽和させた。

[0362] 続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20mLの触媒装入用ポットにOrganometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した*rac*-ジメチルシリルルービス[1

ー(2-メチル-4-フエニルイソブチル)ジルニコニウムジクロリド(phenylindenyli)zirconium dichloride) (錯体2)のトルエン溶液(0.5 mmol/L)を16.0 mLに加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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)ボレートのトルエン溶液(4.0 mmol/L)をT₁に対して6.0当量加え窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0363] オートクレーブ内圧が8.0 kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを

連続フイードし、60°Cで20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20°Cで24時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0364] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、33.78 gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol])は、12.67[kg/(mol・h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0365] [実施例23]

充分に窒素置換した内容積1,000 mLのSUS製オートクレーブにヘキサメチルシロキサン50 mL、および修飾メチルアルミニウムシロキサン50 gを装入した。この混合物を40°Cまで加温してオートクレーブ内圧を5.60 mmol装入し、続いて1,3-ブタジエンをアルミニウム換算で5.60 mmol装入し、続いて1,3-ブタジエンをアルミニウム換算で5.60 mmol装入し、更に水素372 mL(20°C、常圧におけるポリウム)を装入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が8.0 kg/cm²・Gになるように液相および気相を飽和させた。

[0366] 続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量20 mLの

触媒装入用ボットに特開平7-286005に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ピス [1-(2-ノ-プロピル-4-(9-フェニル)イソプロピル) ジルコニウムジクロリド (rac-Dimet hylsilyl-bis [1-(2-n-propyl-4-(9-ph enanthryl)idene)] zirconium dichl oride) (錯体8) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 16.0 mL 加え、窒素でオートクレーフに加圧装入し、重合を開始した。

[0367] オートクレーフ内圧が 8.0 kg/cm²・G を保つようにエチレンガスを連続フィードし、40℃で20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20℃で24時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0368] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、4.80 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、1.80 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0369] [実施例24]

実施例23において、装入した1,3-ブタジエンの量を50 gから60 gに、重合温度を40℃から60℃ (60℃でのオートクレーフ内圧3.1 kg/cm²・G) にかえた以外は、実施例23と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0370] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、1.05 gであった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、0.39 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0371] [実施例25]

実施例22において、Organometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ピス

【1-(2-メチル-4-フェニルイソブチル) ジルコニウムジクロリド (rac-Dimethyl 1-(2-methyl 4-phenyl) isobutyl) zirconium dichloride】 (錯体2) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 16.0 mL 用いる変わりに、特開平 7-286005 に記載の方法に従って合成した rac-Dimethylsilirile 1-(2-n-propyl-4-phenyl) isobutyl zirconium dichloride (rac-Dimethylsilirile 1-(2-n-propyl-4-phenyl) isobutyl) zirconium dichloride (錯体8) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 16.0 mL 用いた以外は、実施例 2 と同様に重合および後処理を行い、エチレン / 1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

なお、エチレン／1，3-ブタジエン共重合体の収量は、13.38gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[kg/h]$ ／錯体のモル数 $[mmol]$ ）は、5.02 $[kg/(mol \cdot h)]$ であった。結果を表3、表4に示す。

〔実施例 26〕
実施例 25において、装入した水素の量を 372 mL (20℃、常圧におけるポリウム)にかえた以外は実施例 25と同様に重合および後処理を行
い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

なお、エチレン 1.3×10^{-4} g/1、3-ブタジエン共重合体の収量は、 1.1×10^{-4} gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]）は、 4.3×10^{-4} kg / (mmol · h) であった。結果を表3、表4に示す。

[0375] [実施例 27]

実施例 26において、装入した 1, 3-ブタジエンの量を 40 g から 50 g (60℃での内圧 3.4 kg/cm²・G) にかえた以外は実施例 26 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得

た。

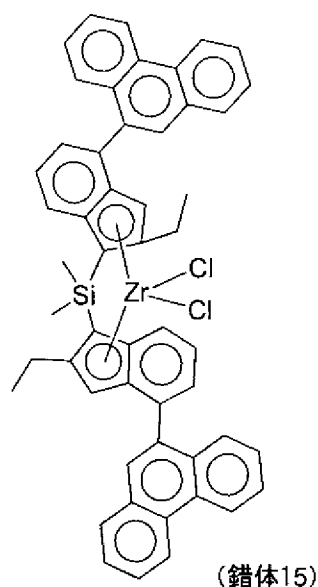
[0376] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、7. 03 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]）は、2. 64 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0377] [実施例 28]

実施例 27において、特開平 7-286005に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ビス [1- (2-ノプロピル-4- (9-フェナントリル) イソプレニル) ジルコニウムジクロリド (rac-Dimethylenanthryl indenyl)] [zirconium dichloride] (錯体 8) のトルエン溶液 (0. 5 mmol/L) を 16. 0 mL 用いる変わりに、特開平 7-286005に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ビス [1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) イソプレニル) ジルコニウムジクロリド (rac-Dimethylenanthryl indenyl)] [zirconium dichloride] (錯体 15) のトルエン溶液 (0. 5 mmol/L) を 16. 0 mL 用いた以外は、実施例 27と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0378]

[化41]



[0379] なお、エチレン／1，3－ブタジエン共重合体の収量は、6.23 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[\text{kg}/\text{h}]$ ／錯体のモル数 $[\text{mmol}]$ ）は、2.34 $[\text{kg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})]$ であった。結果を表3、表4に示す。

[0380] [実施例29]

十分に窒素置換した内容積4,000mLのSUS製オートクレーブにヘキサン1000mL、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液（Al＝1.41M）をアルミニウム換算で11.2mmolを装入し、10℃において1，3－ブタジエン0.4 $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ で液相および気相を飽和させた。この混合物を60℃まで加温してオートクレーブ内圧を2.0 $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ とし、更にエチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が8.0 $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ になるように液相および気相を飽和させた。続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20mLの触媒装入用ポットにOrganometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従って合成した*rac*－ジメチルシリルルビス[1－(2－メチル－4－フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド（*rac*－Dime

thylsilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenyl
indeny)] zirconium dichloride) (錯体2
のトルエン溶液 (2.5 mmol/L) を8.0 mL加え、窒素でオート

クレーゾに加圧装入し、重合を開始した。

[0381] オートクレーゾ内圧が8.0 kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを
連続フイードし、60°Cで20分間反応させた後、少量のメタノールを添加
することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタ
ノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20°Cで1
0時間、減圧乾燥を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。
結果を表3、表4に示す。

[0382] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、20.013 g
であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数
[mmol]) は、3.00 [kg/(mol·h)] であった。結果を
表3、表4に示す。

[0383] [実施例30]

充分に窒素置換した内容積4,000 mLのSUS製オートクレーゾにヘ
キサメチルアルミニウムシランのトルエン溶液 (A1 =
1.41 M) をアルミニウム換算で11.2 mmolを装入し、10°Cにお
いて1,3-ブタジエン0.5 kg/cm²・Gで液相および気相を飽和させ
た。この混合物を40°Cまで加温してオートクレーゾ内圧を1.1 kg/cm²・Gとし、更に水素124 mL (20°C、常圧におけるポリウム) を装
入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーゾ内圧が4.0 kg/cm²・Gになるように液相および気相を飽和させた。続いて、オートクレー
ゾに装着し、充分に窒素置換した内容量20 mLの触媒装入用ボットにO₂
anometallics 1994, 13, p. 954に記載の方法に従
って合成したrac-ジメチルシリル-ビス[1-(2-メチル-4-フェ
ニルイソプロピル)] ジルコニウムジクロリド (rac-Dimethyls
ilyl-bis[1-(2-methyl-4-phenylinden

y l)] z i r c o n i u m d i c h l o r i d e) (錯体2) のトルエン溶液 (2.5 mmol/L) を 8.0 mL 加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0384] オートクレーブ内圧が 4.0 kg/cm²・G を保つようにエチレンガスを連続フィードし、40℃で20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20℃で10時間、減圧乾燥を行い、エチレン・1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0385] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、3.243 g であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、0.49 [kg / (mmol・h)] であった。結果を表3、表4に示す。

[0386] [実施例31]

十分に窒素置換した内容積 4,000 mL の SUS 製オートクレーブにヘキサン 2000 mL、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (Al = 1.41 M) をアルミニウム換算で 11.2 mmol を装入し、10℃において1,3-ブタジエン 0.3 kg/cm²・G で液相および気相を飽和させた。この混合物を 40℃まで加温してオートクレーブ内圧を 0.8 kg/cm²・G とし、更にエチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が 4.0 kg/cm²・G になるように液相および気相を飽和させた。続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量 20 mL の触媒装入用ポットに特開平 7-286005 に記載の方法に従って合成した *rac*-ジメチルシリルビス {1-(2-*n*-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド (*rac*-Dimethylsilylbis [1-(2-*n*-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)]) zirconium dichloride) (錯体8) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を 12.0 mL 加え窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0387] オートクレーブ内圧が4.0 kg/cm²・Gを保つようにエチレンガスを

連続フイードし、40°Cで20分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20°Cで10時間、減圧乾燥を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。結果を表3、表4に示す。

[0388] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、1.409gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol])は、0.07[kg/(mmol・h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0389] [実施例32]

十分に窒素置換した内容積1,000mLのSUS製オートクレーブにヘキサメチルシラン50mL、およびトリイソブチルアルミニウム溶液(A)1=0.25M)をアルミニウム換算で2.0mmol、ならびに1-オクタジエン5mL装入し、続いて1,3-ブタジエン40gを装入した(10°Cにおける内圧0.7kg/cm²・G)。この混合物を40°Cまで加温してオートクレーブ内圧を1.4kg/cm²・Gとし、更に水素248mL(20°C、常圧におけるポリユーム)を装入後、エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が8.0kg/cm²・Gになるように液相および気相を飽和させた。

[0390] 続いて、オートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20mLの

触媒装入用ポットに特開平7-286005に記載の方法に従って合成したrac-ジメチルシリル-ビス[1-(2-ノンプロピ-4-(9-phenanthryl)indeny)]zirconium dichloride(錯体8)のトルエン溶液(0.5mmol/L)を16.0mLに加え窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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）ボレーートのトルエン溶液（ 4.0 mmol/L ）をTiに対して 6.0 当量加え窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0391] オートクレーブ内圧が $8.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ を保つようにエチレンガスを連続フィードし、 60°C で 20 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、 20°C で 24 時間、減圧乾燥を行い、エチレン／オクテン／ $1,3$ -ブタジエン共重合体を得た。

[0392] なお、エチレン／オクテン／ $1,3$ -ブタジエン共重合体の収量は、 7.40 g であった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[\text{kg/h}]$ ／錯体のモル数 $[\text{mmol}]$ ）は、 $2.78 [\text{kg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})]$ であった。結果を表3、表4に示す。

[0393] 〔実施例33〕

実施例32において、重合温度を 40°C から 60°C （ 60°C でのオートクレーブ内圧 $2.4 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ ）に、装入した水素量を 248 mL から 372 mL （ 20°C 、常圧におけるポリウム）にかえた以外は、実施例32と同様に重合および後処理を行い、エチレン／オクテン／ $1,3$ -ブタジエン共重合体を得た。

[0394] なお、エチレン／オクテン／ $1,3$ -ブタジエン共重合体の収量は、 13.83 g であった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[\text{kg/h}]$ ／錯体のモル数 $[\text{mmol}]$ ）は、 $5.19 [\text{kg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})]$ であった。結果を表3、表4に示す。

[0395] 〔実施例34〕

十分に窒素置換した内容積 $4,000 \text{ mL}$ のSUS製オートクレーブにヘキサン $1,000 \text{ mL}$ 、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液（ $\text{Al} = 1.24 \text{ M}$ ）をアルミニウム換算で 11.2 mmol を装入し、続いて $1,3$ -ブタジエン 100 g を装入した（ 10°C における内圧 0.4 kg/cm^2

・ G)。この混合物を 60℃まで加温してオートクレーブ内圧を 2. 1 kg/cm²・Gとし、更に水素 620 mL (20℃、常圧におけるポリウム；水素装入後のオートクレーブ内圧内圧 2. 4 kg/cm²・G) を装入後、プロピレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧が 3. 4 kg/cm²・G になるように液相および気相を飽和させ、引き続きエチレンガスによってさらに加圧してオートクレーブ内圧が 8. 0 kg/cm²・G になるように液相および気相を飽和させた。

[0396] 続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量 20 mL の

触媒装入用ボットに特開平 7-286005 に記載の方法に従って合成した rac-ジメチルシリル-ビス [1-(2-ヒン-プロピル-4-(9-フェントリル) イソブニル) } ジルコニウムジクロリド (rac-Dimet hylsililyl-bis [1-(2-hin-propyl-4-(9-ph enanthrylindenyl))] zirconium dichl oride) (錯体 8) のトルエン溶液 (0. 5 mmol/L) を 8. 0 mL に加え窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。

[0397] オートクレーブ内圧が 8. 0 kg/cm²・G を保つようにエチレンガスを連続フィードし、60℃で 20 分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、20℃で 20 時間、減圧乾燥を行い、エチレン/プロピレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。結果を表 3、表 4 に示す。

[0398] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、7. 61 g であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、5. 71 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表 3、表 4 に示す。

[0399] [比較例 9]

実施例 6 において、ドライメチルアルミニウムのトルエン溶液 (A1 = 1. 50 M) をアルミニウム換算で 11. 2 mmol を装入したかわりに、

トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（ 0.25 mmol/L ）をアルミニウム換算で 1.0 mmol 装入し、水素を装入せず、またオートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量 20 mL の触媒装入用ポットには、国際公開第 $2004/087775$ 号パンフレットに記載の方法に従って合成したイソプロピリデン（*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（錯体6）のトルエン溶液（ 0.5 mmol/L ） 8.0 mL のかわりに、欧州特許出願公開第 0416815 （A2）号明細書に記載の方法に従って合成した（*tert*-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタニウムジクロリド（錯体4）のトルエン溶液（ 0.5 mmol/L ）を 8.0 mL 加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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）ボレーートのトルエン溶液（ 4.0 mmol/L ）をTiに対して 6.0 当量加えたあと重合を開始した以外は実施例6と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0400] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、 5.69 g であった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[\text{kg/h}]$ /錯体のモル数 $[\text{mmol}]$ ）は、 $4.26[\text{kg}/(\text{mmol}\cdot\text{h})]$ であった。結果を表3、表4に示す。

[0401] 〔比較例10〕

実施例6において、ドライメチルアルミノキサンのトルエン溶液（ $A1=1.50\text{ M}$ ）をアルミニウム換算で 11.2 mmol を装入したかわりに、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（ 0.25 mmol/L ）をアルミニウム換算で 1.0 mmol 装入し、水素 124 mL （ 20°C 、常圧におけるボリューム）を装入したかわりに水素 620 mL （ 20°C 、常圧におけるボリューム）を装入し、エチレン挿入後の 60°C におけるエチレン分圧が $6.0\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ のかわりに $5.6\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ となり、またオートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量 20 mL の触媒装入用ポットに

は、国際公開第2004/087775号パンフレットに記載の方法に従って合成したイソプロピリデン（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（錯体6）のトルエン溶液（0.5 mmol/L）8.0 mLのかわりに、欧州特許出願公開第0416815（A2）号明細書に記載の方法に従って合成した（tert-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタニウムジクロリド（錯体4）のトルエン溶液（0.5 mmol/L）を8.0 mL加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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）ボレーートのトルエン溶液（4.0 mmol/L）をTiに対して6.0当量加えたあと重合を開始した以外は実施例6と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0402] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、1.22 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量[kg/h]/錯体のモル数[mmol]）は、0.92[kg/(mmol·h)]であった。結果を表3、表4に示す。

[0403] [比較例11]

実施例6において、ドライメチルアルミノキサンのトルエン溶液（A1 = 1.50 M）をアルミニウム換算で11.2 mmolを装入したかわりに、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（0.25 mmol/L）をアルミニウム換算で1.0 mmol装入し、水素を装入せず、またオートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20 mLの触媒装入用ポットには、国際公開第2004/087775号パンフレットに記載の方法に従って合成したイソプロピリデン（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（錯体6）のトルエン溶液（0.5 mmol/L）8.0 mLのかわりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した[(tert-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シラン]チタニウ

ニウムジメチル ((tert-butylamido)dimethyl) (f1
uorenyl)silaneitaniumdimethyl) (錯
体5) のトルエン溶液 (0.5mmol/L) を8.0mL加え、窒素でオ
ートクレーゾに加圧装入し、引き続き、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 のトルエン溶液 (4.0mmol/
L) をT1に対して6.0当量加えたあと重合を開始した以外は実施例6と
同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を
得た。

[0404] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、7.44gであ
った。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [m
mol]) は、5.58 [kg/(mol·h)] であった。結果を表3
、表4に示す。

[0405] [比較例12]

実施例6において、ドライメチルアルミニウムのトルエン溶液 (A1 =
1.50M) をアルミニウム換算で11.2mmolを装入したかわりに、
トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.25mol/L) をアル
ミニウム換算で1.0mmol装入し、水素124mL (20℃、常圧におけ
るボリューム) を装入したかわりに水素620mL (20℃、常圧におけ
るボリューム) を装入し、エチレン挿入後の60℃におけるエチレン分圧が
6.0kg/cm²・Gのかわりに5.6kg/cm²・Gとなり、またオートク
レーゾに装着し、十分に窒素置換した内容量20mLの触媒装入用ポットに
は、国際公開第2004/087775号パブリックに記載の方法に従っ
て合成したイソプロピル (3-tert-butyl-5-methyl-シクロ
ペンタジエンル) (トルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体6) のト
ルエン溶液 (0.5mmol/L) 8.0mLのかわりに、Macromom
olecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成
した [(tert-butylamido)dimethyl) (f1
ニウムジメチル ((tert-butylamido)dimethyl) (

fluorenyl)silaneitaniumdimethyl) (錯体5) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 8.0 mL 加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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 のトルエン溶液 (4.0 mmol/L) を T₁ に対して 6.0 当量加えたあと重合を開始した以外は実施例 6 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0406] なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、86.48 g であった。反応の活性 (単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、64.86 [kg/(mol·h)] であった。結果を表 3、表 4 に示す。

[0407] [比較例 13]

実施例 9 において、メチルアルミニウムキサンのトルエン溶液 (A₁ = 1.41 M) アルミニウム換算で 11.2 mmol のかわりに、トリイソブチルアルミニウム のトルエン溶液 (A₁ = 0.25 M) をアルミニウム換算で 3.0 mmol 装入し、1,3-ブタジエンで液相および気相を飽和させた後のオートクレーブ内圧を 10°C で 0.3 kg/cm²・G、40°C で 0.8 kg/cm²・G とした変わりに、10°C における内圧 0.5 kg/cm²・G、40°C における内圧 1.1 kg/cm²・G とし、またオートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量 20 mL の触媒装入用ボットには、国際公開第 2004/087775 号パブリックに記載の方法に従って合成したイソプロピル (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (トルフェニル) ジルコニウムジクロリド (錯体 6) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を 12.0 mL のかわりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184 に記載の方法に従って合成した [(tert-ブチル)ジメチル (トルフェニル) シラジ] チタニウムジメチル ((tert-butylamido)dimethyl) (錯体 7) (錯体 8)

5) のトルエン溶液 (5.0 mmol/L) を 12.0 mL 加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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¹のトルエン溶液 (4.0 mmol/L) を T₁ に対して 1.2 当量加え、重合を開始し、重合時間を 12 分とした以外は実施例 9 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0408]

なお、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体の収量は、243.86 g であった。反応の活性(単位時間当たりの収量 [kg/h] / 錯体のモル数 [mmol]) は、20.32 [kg / (mmol · h)] であった。結果を表 3、表 4 に示す。

[0409]

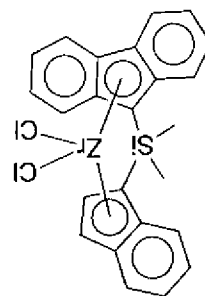
なお、比較例 13 においては他の実施例、比較例と比べて、多量のモノマー(エチレンおよびブタジエン)が反応した。このため、反応温度が一定ではなかった。表 2 (a) 中の各成分の圧力は、反応温度を 40°C とした際の圧力である。

[比較例 14]

実施例 8 において、J. Organomet. Chem. 2003, (688), 153 に記載の方法を参考にして合成したジメチルシリル [1-(2-メチル-4,5-ベンゾイソブチル) (2,7-ジ-ブチル-2-メチル-4,5-ベンゾイソブチル) (トルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体 1) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 8.0 mL 用いる変わりに、J. Journal of the American Chemical Society, 2003, (125), 8970 に記載の方法に従って合成したジメチルシリル [1-(2-メチル-4,5-ベンゾイソブチル) (トルオレニル) ジルコニウムジクロリド (錯体 16) のトルエン溶液 (0.5 mmol/L) を 8.0 mL 用いた以外は、実施例 8 と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1,3-ブタジエン共重合体を得た。

[0410]

[化42]



(錯体16)

[0411] なお、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、1. 53 gであった。反応の活性（単位時間当たりの収量 $[kg/h]$ / 錯体のモル数 $[mmol]$ ）は、1. 15 $[kg/(mmol \cdot h)]$ であった。結果を表3、表4に示す。

[0412] [比較例15]

実施例27において、装入したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（ $A1=0.25M$ ）をアルミニウム換算で2.0 $mmol$ から1.0 $mmol$ にかえ、またオートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量20 ml の触媒装入用ボットには、特開平7-286005に記載の方法に従って合成した rac -ジメチルシリル-ビス（1-（2- n -プロピル-4-（9-エナントリル）イソブチル）ジルコニウムジクロリド（ rac -Dimeethylsilylbis[1-（2- n -propyl-4-（9-phenanthrylindenyl）]zirconium-dichloride）（錯体8）のトルエン溶液（0.5 $mmol/L$ ）を16.0 ml 加えたかわりに、EP0416815（A2）に記載の方法に従って合成した（ $tert$ -ブチルアルミ）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエンル）シラソチタニウムジクロリド（錯体4）のトルエン溶液（0.5 $mmol/L$ ）を4.0 ml 加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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）ボシートのトルエン溶液（4.0 $mmol/L$ ）をT1に対し

て6. 0当量加えて重合を開始した以外は実施例27と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0413] なお、エチレン/オクテン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、11. 44gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h])/錯体のモル数[mmol])は、17. 15[kg/(mmol・h)]であった。

た。結果を表3、表4に示す。

[0414] [比較例16]

実施例27において、装入したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=0. 25M)をアルミニウム換算で2. 0mmolから1. 0mmolにかえ、またオートクレーブに装着し、十分に窒素置換した内容量20mlの触媒装入用ポットには、特開平7-286005に記載の方法に従って合成したrac-ジメチルシリル-ビス[1-(2-ノープロピル-4-(9-エナントリル)イソブチル)]ジルコニウムジクロリド(Dimethylsilylbis[1-(2-n-propyl-4-(9-phenanthrylindenyl)]zirconium-dichloride)(錯体8)のトルエン溶液(0. 5mmol/L)を16. 0ml加えたかわりに、Macromolecules 1998, 31, p. 3184に記載の方法に従って合成した[(tert-butyl)ジメチル(フルオレニル)シラジ]チタニウムジメチル[(tert-butyl)dimethylamido)(fluorenyl)silane titanium dimethyl]のトルエン溶液(0. 5mmol/L)を4. 0ml加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、引き続き、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)ボレートのトルエン溶液(4. 0mmol/L)をT1に対して6. 0当量加えて重合を開始した以外は実施例27と同様に重合および後処理を行い、エチレン/1, 3-ブタジエン共重合体を得た。

[0415] なお、エチレン/オクテン/1, 3-ブタジエン共重合体の収量は、7. 87gであった。反応の活性(単位時間当たりの収量[kg/h])/錯体の

モル数 [mmol]) は、 $11.81 \text{ [kg / (mmol} \cdot \text{h)]}$ であった。
結果を表 3、表 4 に示す。

[0416] (熱空気架橋)

実施例で得られた共重合体、または以下の共重合体に、カーボンブラック、有機過酸化物、架橋助剤を配合した、樹脂組成物について、熱空気架橋を行い、架橋状態の評価を行った。(実施例 35、36、比較例 17、18)

[実施例 35]

前記実施例 29 で得られた共重合体 20 g に、後記の表 3 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、これらを 6 インチオープンロール (日本ロール (株) 製) を用いて混練し、樹脂組成物を調製した。

[0417] このようにして得られた樹脂組成物について、温度 170℃における架橋状態を、架橋状態測定機 RPA 2000P (ALPHA TECHNOLOGIES 社製、RUBBER PROCESS ANALYZER RPA 2000P) を用い測定し、架橋状態の評価を行った。結果を表 5、図 1 に示す。

[0418] [実施例 36]

前記実施例 33 で得られた共重合体、および同条件において製造した共重合体をあわせた合計 89 g の樹脂に、後記の表 3 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、これらを 6 インチオープンロール (日本ロール (株) 製) を用いて混練し、樹脂組成物を調製した。

[0419] このようにして得られた樹脂組成物について、温度 170℃における架橋状態を、架橋状態測定機 RPA 2000P を用い測定し、架橋状態の評価を行った。結果を表 5、図 1 に示す。

[0420] [比較例 17]

表 3 に示すエチレン/プロピレン/VNB 共重合体に、後記の表 3 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、これらを 6 インチオープンロール (日本ロール (株) 製) を用いて混練し、樹脂組成物を調製した。

[0421] このようにして得られた樹脂組成物について、温度 170℃における架橋

状態を、架橋状態測定機RPA2000Pを用い測定し、架橋状態の評価を行った。結果を表5、図1に示す。

[0422] 〔比較例18〕

表3に示すエチレン／プロピレン／ENB共重合体に、後記の表3に示す各成分を同表に示す割合で配合し、これらを6インチオープンロール（日本ロール（株）製）を用いて混練し、樹脂組成物を調製した。

[0423] このようにして得られた樹脂組成物について、温度170℃における架橋状態を、架橋状態測定機RPA2000Pを用い測定し、架橋状態の評価を行った。結果を表5、図1に示す。

[0424] 表5、図1の結果から、本発明で得られたエチレン／ブタジエン共重合体、およびエチレン／オクテン／ブタジエン共重合体は、トルクの上昇が速く、架橋反応性に優れていた。これに対して、エチレン／プロピレン／VNB共重合体、およびエチレン／プロピレン／ENB共重合体は、トルクの上昇がほとんどなく、架橋反応性に劣っていた。

[0425]

[表1]

	表1	錯体		DMAO (mmol)	^t Bu ₃ Al (mmol)	Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄ (mmol)	エチレン (kg/cm ² ・G) at Tp	全圧 (kg/cm ² ・G) at Tp	反応温度 (°C)
			(mmol)						
実施例1	1	0.002			0.2	0.002	0.9	2	40
実施例2	2	0.0005		1.5			7.9	9	40
実施例3	3	0.0005			0.05	0.0005	0.9	2	40
実施例4	3	0.0005		1.5			0.9	2	40
実施例5	3	0.0005		1.5			0.5	2	60
比較例1	4	0.0005			0.05	0.0005	0.9	2	40
比較例2	5	0.0005			0.05	0.0005	0.9	2	40
比較例3	5	0.0005		1.5			0.9	2	40
比較例4	5	0.0005		1.5			7.9	9	40
比較例5	4	0.0005			0.05	0.0005	0.9	2	40
比較例6	5	0.0005			0.05	0.0005	0.9	2	40
比較例7	5	0.0005		1.5			0.9	2	40
比較例8	5	0.0005		1.5			7.9	9	40

重合条件: Butadiene 1 (kg/cm²・G) at 30°C,
Toluene 5mL, 20 min.

Tp: 反応温度

[表2]

	収量 (g)	活性 (kg/mmol ・h)	M _w (PS換算)	M _n (PS換算)	M _w /M _n	ブタジエ ン 含量 (mol%)	ブタジエンに由来する構造単位の全量を100% とした時の各ユニットの含量(mol%) ^{x)}				
							1,2-付加体				
							ビニル基	シクロプロパン環	シクロペンテン環	1,4-付加体	1,3-付加体
実施例1	0.04	0.05	16,736	15,075	1.1	21	0	0	100	0	0
実施例2	1.29	1.93	68,554	20,015	3.4	8	21	23	56	0	0
実施例3	0.24	1.47	3,415,198	779,273	4.4	13	2	0	98	0	0
実施例4	0.53	3.21	824,688	228,138	3.6	17	4	1	95	0	0
実施例5	0.03	0.18	55,314	29,358	1.9	22	15	0	82	3	0
比較例1	0.18	1.08	不溶解	不溶解		34	14	0	44	42	0
比較例2	0.37	2.24	不溶解	不溶解		33	10	0	72	18	0
比較例3	0.13	0.80	80,351	59,558	1.4	28	13	0	73	14	0
比較例4	1.70	10.20	42,217	14,358	2.9	9	3	3	75	19	0
比較例5	0.18	1.08	不溶解			34	14	0	44	42	0
比較例6	0.37	2.24	不溶解			33	10	0	72	18	0
比較例7	0.13	0.80	80,351	59,558	1.4	28	13	0	73	14	0
比較例8	1.70	10.20	42,217	14,358	2.9	9	3	3	75	19	0

x) ¹³C-NMR により決定

[0427] [表3]

表3

	錯体	DMAO tBu_3Al $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$				α -オレフィン	ブタジエン	H ₂	全圧	ヘキサン	反応温度	時間
		(mmol)	(mmol)	(mmol)	($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$) at T _p		($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$) at T _p	(ml) at 20 °C	($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	(mL)	(°C)	(min)
実施例6	6	0.004	11.2		6.0		2.0	100	8.0	1000	60	20
実施例7	7	0.004	11.2		6.0		2.0	100	8.0	1000	60	20
実施例8	1	0.004	11.2		6.0		2.0	100	8.0	1000	60	20
実施例9	6	0.06	11.2		3.2		0.8	0	4	2000	40	20
実施例10	6	0.06	11.2		6.7		1.3	100	8	2000	40	20
実施例11	7	0.06	11.2		3.2		0.8	0	4	2000	40	20
実施例12	1	0.06	11.2		3.2		0.8	0	4	2000	40	20
実施例13	2	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例14	8	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例15	9	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例16	10	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例17	11	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例18	12	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例19	13	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例20	14	0.002		0.012	5.0		2.5	25	8.0	250	60	20
実施例21	2	0.002	5.6		6.5		1.0	25	8.0	500	40	20
実施例22	2	0.008		0.048	5.3		2.2	40	8.0	500	60	20
実施例23	8	0.008	5.6		5.6		1.8	50	8.0	500	40	20
実施例24	8	0.008	5.6		4.1		3.1	60	8.0	500	60	20
実施例25	8	0.008		0.048	5.3		2.2	40	8.0	500	60	20
実施例26	8	0.008		0.048	4.6		2.7	40	8.0	500	60	20
実施例27	8	0.008		0.048	4.1		3.4	50	8.0	500	60	20
実施例28	15	0.008		0.048	3.6		3.6	50	8.0	500	60	20
実施例29	2	0.02	11.2		6.0		2.0	0	8.0	1000	60	20
実施例30	2	0.02	11.2		2.9		1.1	124	4.0	2000	40	20
実施例31	8	0.06	11.2		3.2		0.8	0	4.0	2000	40	20
実施例32	8	0.008		0.048	6.3	オクテン 5mL オクテン 5mL プロピレン	1.4	40	8.0	500	40	20
実施例33	8	0.008		0.048	4.9		2.4	40	8.0	500	60	20
実施例34	8	0.004	11.2		4.6		2.1	100	8.0	1000	60	20
比較例9	4	0.004		0.024	6.0		2.0	100	8.0	1000	60	20
比較例10	4	0.004	1	0.024	5.6		2.0	100	8.0	1000	60	20
比較例11	5	0.004	1	0.024	6.0		2.0	100	8.0	1000	60	20
比較例12	5	0.004	1	0.024	5.6		2.0	100	8.0	1000	60	20
比較例13	5	0.06		0.072	2.9		1.1	0	4.0	2000	39-52	12
比較例14	16	0.004	11.2		6.0		2.0	100	8.0	1000	60	20
比較例15	4	0.002		0.012	4.2		3.1	50	8.0	500	60	20
比較例16	5	0.002	1	0.012	3.5		3.7	50	8.0	500	60	20

T_p: 反応温度

[0428]

[表4]

表4	収量 (g)	活性 (kg/mol·h)	Mw (PS換算)	Mn (PS換算)	Mw/Mn	α -オレ フィン含 量 (mol%)	ブタジエン含量 (mol%)	ブタジエンに由来する構造単位の全量を100% とした時の各ユニットの含量(mol%) ^{x)}					T _g (°C)	T _m (°C)
								ビニル基	シクロプロパン環	シクロペンテン環	1,2-付加体	1,4-付加体	1,3-付加体	
実施例6	13.85	10.39	1,530,000	268,000	5.7		4	0	34	66	0	0	0	99
実施例7	2.19	1.64	150,000	78,800	1.9		3	0	26	74	0	0	0	102
実施例8	4.29	3.22	228,000	111,000	2.1		6	0	21	79	0	0	0	89
実施例9	13.81	0.69	354,000	126,000	2.8		4	0	5	95	0	0	0	89
実施例10	34.36	1.72	3,231,100	230,900	14.0		3	0	26	74	0	0	0	106
実施例11	0.28	0.01	22,700	13,500	1.7		3	0	20	80	0	0	0	100
実施例12	1.93	0.10	99,700	63,400	1.6		5	0	7	93	0	0	0	89
実施例13	9.42	14.13	89,200	37,600	2.4		7	28	29	43	0	0	0	71/117
実施例14	2.43	3.64	77,900	27,100	2.9		12	61	25	14	0	0	0	-33
実施例15	4.16	6.23	37,700	15,600	2.4		9	44	21	35	0	0	0	-33/105
実施例16	2.26	3.39	39,400	6,710	5.9		9	38	12	50	0	0	0	-39
実施例17	4.56	6.84	71,100	35,500	2.0		8	46	21	33	0	0	0	-40
実施例18	0.69	1.04	59,800	25,800	2.3		11	55	22	23	0	0	0	-32
実施例19	3.53	5.29	50,500	24,000	2.1		9	53	15	32	0	0	0	-35
実施例20	29.94	44.91	156,600	49,300	3.2		4	5	29	66	0	0	0	-33
実施例21	6.53	9.79	272,000	73,300	3.7		5	24	25	51	0	0	0	-
実施例22	33.78	12.67	872,000	64,400	13.5		6	17	38	44	0	0	0	-32
実施例23	4.80	1.80	230,000	65,300	3.5		12	66	19	15	0	0	0	-34
実施例24	1.05	0.39	21,300	9,890	2.2		24	83	6	12	0	0	0	-31
実施例25	13.38	5.02	238,000	52,600	4.5		9	45	29	25	0	0	0	-22
実施例26	11.49	4.31	98,900	31,700	3.1		5	44	32	25	0	0	0	-32
実施例27	7.03	2.64	61,700	20,000	3.1		10	54	27	19	0	0	0	-37
実施例28	6.23	2.34	57,600	20,900	2.8		12	61	22	17	0	0	0	104
実施例29	20.01	3.00	1,412,900	170,500	8.3		7	31	23	46	0	0	0	25
実施例30	3.24	0.49	377,000	43,900	8.6		18	57	8	34	0	0	0	55
実施例31	1.41	0.07	232,000	120,000	1.9		30	55	12	33	0	0	0	-
実施例32	7.40	2.78	269,000	100,000	2.7	3	18	32	26	42	0	0	0	-23
実施例33	13.83	5.19	113,000	38,600	2.9	4	19	31	27	42	0	0	0	-21
実施例34	7.61	5.71	123,000	41,100	3.0	14	24	45	18	37	0	0	0	-40
比較例9	5.69	4.26	892,700	170,900	5.2		10	10	5	39	46	0	0	-24
比較例10	1.22	0.92	72,100	18,300	4.0		11	10	7	34	49	0	0	-44
比較例11	7.44	5.58	1,580,000	288,000	5.5		11	5	2	73	21	0	0	33
比較例12	86.48	64.86	475,000	190,000	2.5		12	0	0	82	18	0	0	-35
比較例13	243.86	20.32	不溶解により測定不可				11	0	0	83	7	0	0	-33
比較例14	1.53	1.15	43,500	5260	8.27		8	0	3	97	0	0	0	-16
比較例15	11.44	17.15	102,500	13,000	7.9		9	5	6	29	59	0	0	-39
比較例16	7.87	11.81	1,473,300	240,200	6.1		8	4	5	55	36	0	0	-54
														-26

x) ¹³C-NMRにより決定

[0429] [表5]

表5 熱空気架橋試験結果

	実施例35		実施例36		比較例17		比較例18	
	配合量 (重量部)		配合量 (重量部)		配合量 (重量部)		配合量 (重量部)	
共重合体	実施例29にて製造した共重合体		実施例33にて製造した共重合体、および同条件で製造した共重合体の混合		PX-062 (液状EPT)		4045 (ENB-EPT)	
組成 (mol%)	エチレンブタジエン =93/7		エチレン/オクテン/ブタジエン =77/4/19		エチレン/プロピレン/VNB =61.5/37.1/1.4		エチレン/プロピレン/ENB =66.6/31.1/2.3	
重量平均分子量(P-S換算) ムーニー粘度	1,412,900		113,000		3,160 2500(40°C)		45(100°C)	
カーボンブラック	東海カーボン(株)製 シーラストSO(商標)		東海カーボン(株)製 シーラストSWA(商標)		-		東海カーボン(株)製 シーラストSO(商標)	
有機過酸化物	化薬アクゾ(株)製 カヤクミルド-40MB(商標)		化薬アクゾ(株)製 カヤクミルド-40C(商標)		三井化学(株)製 DCP-40C(商標)		化薬アクゾ(株)製 カヤクミルド-40MB(商標)	
架橋助剤	日本化成(株)製 TAIC(商標)		日本化成(株)製 TAIC(商標)		日本化成(株)製 TAIC(商標)		日本化成(株)製 TAIC(商標)	
<未架橋ゴム物性> 架橋速度 tc10 min tc90 min SMax dNm Peak Rate dNm/min	170°C×20分		170°C×30分		170°C×20分		170°C×20分	
	0.9		1.0		2.2		1.1	
	11.0		11.0		11.4		8.7	
	87.5		50.1		8.2		20.2	
	15.2		10.0		1.4		5.8	
<空気架橋後の表面状態>	表面ベタ無し		表面ベタ無し		表面ベタ有		表面ベタ有	

混練り条件
8-インチオーブンロール(日本ロール(株)製):ホリマ、その他(10分撹拌、脱泡3分)

架橋条件

・8mHAV:250°C×10分架橋
・150kブレ:170°C×15分架橋

VNB: ビニルノルボルネン

ENB: エチリデンノルボルネン

東海カーボン(株)製 シーラストSO(商標): FEF級カーボンブラック

東海カーボン(株)製 シーラストSWA(商標): SRF級カーボンブラック

化薬アクゾ(株)製 カヤクミルド-40MB(商標): ジクミルバーオキサイド

化薬アクゾ(株)製 カヤクミルド-40C(商標): ジクミルバーオキサイド

三井化学(株)製 DCP-40C(商標): ジクミルバーオキサイド(濃度40%)

日本化成(株)製 TAIC(商標): トリアリルイソシアヌレート

産業上の利用可能性

[0430] 本発明の共重合体は、耐候性、耐熱性、耐油性、経済性などに優れ、ガラス転移点が低く耐寒性に優れ、しかも架橋効率および変性効率に優れ、特に有機過酸化物を用いた場合の架橋効率、変性効率に優れ、イオウ架橋も可能である。また本発明の共重合体の製造方法は、前記共重合体を安価で経済効率よく工業的に製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合して得られる共重合体であり、

 (1) 共重合体中の全モノマー単位に対する共役ジエンに由来する構造単位の割合が1～90mol%であり、

 (2) 共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、側鎖二重結合を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の割合が0～90mol%であり、共役ジエンの1, 4-付加に由来する構造単位の割合が0～3mol%であり、共役ジエンの1, 3-付加に由来する構造単位の割合が0～3mol%であり、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位および1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合が4～100mol%であることを特徴とする共重合体。

[請求項2] 共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、共役ジエンの1, 4-付加に由来する構造単位および共役ジエンの1, 3-付加に由来する構造単位の合計量の割合が0～3mol%であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

[請求項3] 共重合体中の全共役ジエンに由来する構造単位に対する、1, 2-シクロプロパン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位および1, 2-シクロペンタン骨格を有する共役ジエンの1, 2-付加に由来する構造単位の合計量の割合が15～99mol%であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

[請求項4] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、20,000以上であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

[請求項5] ガラス転移点(T_g)が、 $-60\sim 30^{\circ}\text{C}$ もしくはガラス転移点を有さず、融点(T_m)が 130°C 以下もしくは T_m を有さないことを

[請求項6]

特徴とする請求項1に記載の共重合体。

下記(A)および(B)からなる付加重合触媒の存在下、少なくともエチレンと共役ジエンとを共重合することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

(A)：周期律表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を有する遷移金属化合物

(B)：(B-1)有機金属化合物、

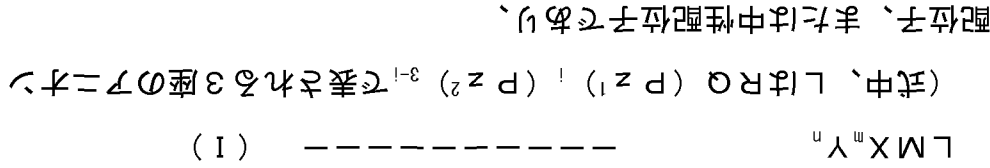
(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物

[請求項7]

前記(A)が、下記一般式(1)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項6に記載の共重合体の製造方法。



Rは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基であり、

Qはホウ素、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、および鉛からなる群から選ばれる原子であり、

Pz¹は少なくとも3位が、無置換アリール(Ary¹)基、置換アリール(Ary¹)基、炭素数3以上のアルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、またはオキシ炭化水素基で置換されたピラリル基であり、

Pz²は無置換ピラリル基あるいは置換ピラリル基であり、

i は 2 または 3 の整数であり、

M は周期律表第 3 ～ 11 族から選ばれる遷移金属原子であり、

X は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であり、

Y は電子供与性基を有する中性配位子、無機塩、無機化合物または有機金属化合物であり、

m は M の価数を満たす数であり、

また、m が 2 以上の場合、X で示される複数の原子または基は互いに同一でも異なってもよい、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、

n は、0 ～ 3 の整数である。）

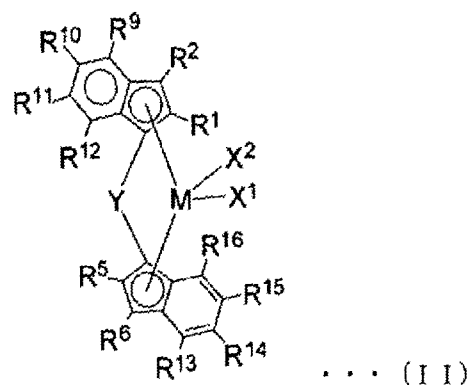
[請求項8] 前記一般式 (I) において、M がチタン、ジルコニウム、またはハフニウムであることを特徴とする請求項 7 に記載の共重合体の製造方法。

[請求項9] 前記一般式 (I) において、M がジルコニウムであることを特徴とする請求項 7 に記載の共重合体の製造方法。

[請求項10] 前記 (A) が [ヒドロビス (3-メシチルピラゾール-1-イル) (5-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリド、および [ヒドロトリス (3-メシチルピラゾール-1-イル)] ボレートジルコニウムトリクロリドからなる群から選択される少なくとも一種の遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の共重合体の製造方法。

[請求項11] 前記 (A) が、下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の共重合体の製造方法。

[化1]



(式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、—O—、—CO—、—S—、—SO—、—SO₂—、—Ge—、—Sn—、—NR—、—P(R)—、—P(O)(R)—、—BR—または—AR—〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、またはアルコキシ基である〕である。)

[請求項12]

前記一般式(I I)において、R⁹およびR¹³が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が6～20の炭化水素基、炭素原子数が6～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イ

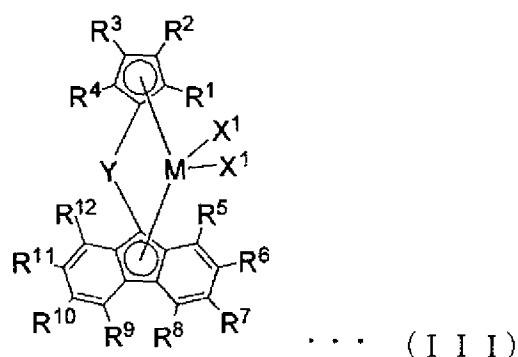
イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることを特徴とする請求項 11 に記載の共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記一般式 (I I) において、 R^1 および R^5 が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることを特徴とする請求項 11 に記載の共重合体の製造方法。

[請求項14] 前記一般式 (I I) において、 R^9 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、芳香族基であることを特徴とする請求項 11 に記載の共重合体の製造方法。

[請求項15] 前記 (A) が、下記一般式 (I I I) で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の共重合体の製造方法。

[化2]



(式中、Mは周期律表第 4 ～ 6 族の遷移金属原子であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい、水素、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R^4 は炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R^1 、 R^2 、 R^3 が炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ば

れる基の場合は、 R^1 と R^4 、および R^2 と R^3 は同時に同一の置換基でなく、

R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

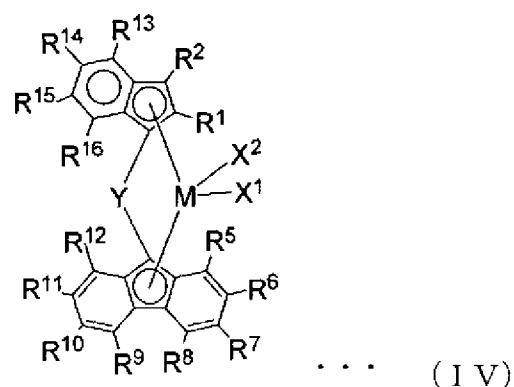
X^1 は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Y は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、 R は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。）

[請求項16]

前記(A)が、下記一般式(IV)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項6に記載の共重合体の製造方法。

[化3]



(式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子であり、

R^1 、 R^2 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、水素、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれ、

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよい、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Yは、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。)

[請求項17]

前記一般式(IV)において、 R^1 および R^{13} が、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることを特徴とする請求項16に記載の共重合体の製造方法。

[請求項18]

前記一般式(IV)において、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} は、互い

に隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、互いに同一でも異なっていてもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることを特徴とする請求項16に記載の共重合体の製造方法。

[請求項19]

前記一般式(1V)において、R⁶、R⁷、R¹⁰、およびR¹¹は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、R¹、R¹³、R⁶、R⁷、R¹⁰、およびR¹¹が、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基のいずれかであることを特徴とする請求項16に記載の共重合体の製造方法。

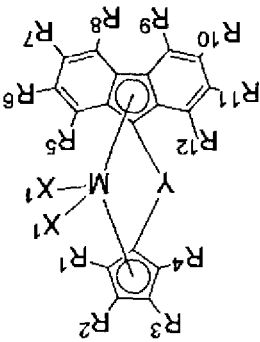
[請求項20]

前記一般式(1V)において、R¹³が芳香族基であることを特徴とする請求項16に記載の共重合体の製造方法。

[請求項21]

前記(A)が、下記一般式(V)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項6に記載の共重合体の製造方法。

[化4]



(式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子を示し、R¹、およびR³は水素であり、R²、およびR⁴は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水

素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基から選ばれ、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、

X^1 は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子であり、

Y は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(O)(R)-$ 、 $-BR-$ または $-AlR-$ 〔ただし、 R は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基である〕である。〕

[請求項22] 前記一般式(V)において、 Y がアリールアルキレン基、アリールシリレン基のいずれかであることを特徴とする請求項21に記載の共重合体の製造方法。

[請求項23] 前記一般式(V)において、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、および R^{11} は、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、互いに同一でも異なってもよい、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であることを特徴とする請求項21に記載の共重合体の製造方法。