(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4139618号
(P4139618)

(45)発行日　平成20年8月27日(2008.8.27)　(24)登録日　平成20年6月13日(2008.6.13)

(51)Int.Cl.			F I		
C08F	4/6592	(2006.01)	C08F	4/6592	
C07F	7/08	(2006.01)	C07F	7/08	C
C07F	17/00	(2006.01)	C07F	17/00	
C08F	10/00	(2006.01)	C08F	10/00	510
C07F	7/00	(2006.01)	C07F	7/00	Z

請求項の数 7　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願2002-100818(P2002-100818)
(22)出願日　平成14年4月3日(2002.4.3)
(65)公開番号　特開2003-292517(P2003-292517A)
(43)公開日　平成15年10月15日(2003.10.15)
審査請求日　平成16年12月22日(2004.12.22)

(73)特許権者　596133485
日本ポリプロ株式会社
東京都港区芝四丁目１４番１号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　岩間　直
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社内

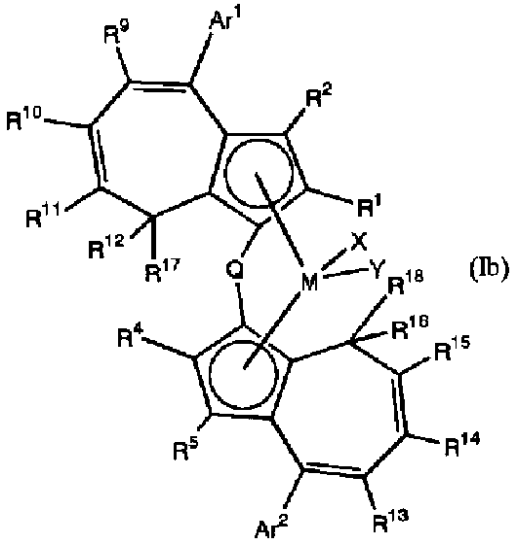
審査官　中川　淳子

(56)参考文献　特開平１１－２４０９０９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２２８６１２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８９６１７（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合体の製造方法及び遷移金属化合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉｂ）で表される遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分。
【化１】



（一般式（Ｉｂ）中、Ｒ[1]、Ｒ[4]は、炭素数１～６のアルキル基であり、Ｒ[2]、Ｒ[5]は、

水素原子：R^9、R^{10}、R^{11}、R^{13}、R^{14}、R^{15}は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～２０のアルキル基：R^{12}、R^{17}、R^{16}、R^{18}は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基であって、R^{12}、R^{17}のいずれか一方とR^{16}、R^{18}のいずれか一方は、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基：Ar^1、Ar^2は、それぞれ独立に、炭素数６～２０のアリール基：Ｑは、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基であり、炭素数１～２０の炭化水素基を有していてもよいシリレン基またはゲルミレン基：Ｘ及びＹは、それぞれ独立して、金属Ｍに結合する基であり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、炭素数１～２０のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基を示す。：Ｍは、周期律表第４族の遷移金属を示す。）

【請求項２】

上記一般式（Ｉｂ）中、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}は水素原子：R^{17}、R^{18}は、炭素数１～６のアルキル基、またはフェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル若しくは２－ナフチルから選ばれるアリール基：Ｑは、炭素数１～２０のアルキルシリレン基であることを特徴とする請求項１に記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項３】

次の成分（Ａ）及び（Ｂ）と任意成分（Ｃ）を含むことを特徴とするα－オレフィン重合用触媒。

成分（Ａ）：請求項１または２のいずれか１項に記載の遷移金属化合物からなる触媒成分
成分（Ｂ）：アルミニウムオキシ化合物、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸からなる群より選ばれるもの
成分（Ｃ）：微粒子担体

【請求項４】

次の成分（Ａ）及び（Ｄ）と任意成分（Ｅ）を含むことを特徴とするα－オレフィン重合用触媒。

成分（Ａ）：請求項１または２のいずれか１項に記載の遷移金属化合物からなる触媒成分
成分（Ｄ）：珪酸塩を除くイオン交換性層化合物または無機珪酸塩からなる群より選ばれるもの
成分（Ｅ）：有機アルミニウム化合物

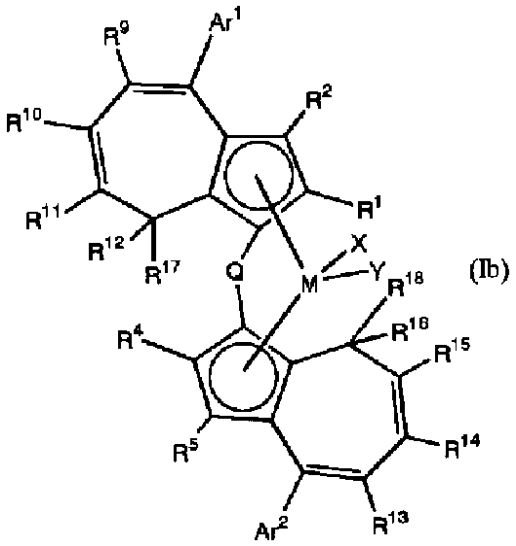
【請求項５】

請求項３又は４に記載の触媒とα－オレフィンとを接触させて重合を行うことを特徴とするα－オレフィン重合体の製造方法。

【請求項６】

下記一般式（Ｉｂ）で表される遷移金属化合物。

【化２】



（一般式（Ｉｂ）中、Ｒ[1]、Ｒ[4]は、炭素数１～６のアルキル基であり、Ｒ[2]、Ｒ[5]は、水素原子：Ｒ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～２０のアルキル基：Ｒ[12]、Ｒ[17]、Ｒ[16]、Ｒ[18]は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基であって、Ｒ[12]、Ｒ[17]のいずれか一方とＲ[16]、Ｒ[18]のいずれか一方は、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基：Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は、それぞれ独立に、炭素数６～２０のアリール基：Ｑは、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基であり、炭素数１～２０の炭化水素基を有していてもよいシリレン基またはゲルミレン基：Ｘ及びＹは、それぞれ独立して、金属Ｍに結合する基であり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、炭素数１～２０のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基を示す。：Ｍは、周期律表第４族の遷移金属を示す。）

【請求項７】

上記一般式（Ｉｂ）中、Ｒ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]、Ｒ[16]は水素原子：Ｒ[17]、Ｒ[18]は、炭素数１～６のアルキル基、またはフェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル若しくは２－ナフチルから選ばれるアリール基：Ｑは、炭素数１～２０のアルキルシリレン基であることを特徴とする請求項６に記載の遷移金属化合物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なオレフィン重合用触媒成分、α－オレフィン重合用触媒、α－オレフィン重合体の製造方法及び遷移金属化合物に関するものであり、特にガラス転移温度を低下させたプロピレン単独重合体を製造するのに適した新規なメタロセン遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分、α－オレフィン重合用触媒、α－オレフィン重合体の製造方法、遷移金属化合物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、プロピレン単独重合体は、引張り強度、剛性などの機械特性が優れ、かつ耐熱性や耐候性にも優れるため、優秀な成型材料として広範に用いられている。しかしながら、このポリプロピレン単独重合体は、常温付近にガラス転移温度を有していることから、低温では衝撃強度が急激に低下することが欠点であった。これに対して、ポリマー主鎖中のプロピレン連鎖の中に、異種結合と呼ばれる構造欠陥を導入することで、ガラス転移温度を効果的に低下させ、低温での耐衝撃性の改良等を図る試みがなされている。例えば、水添

インデニル系配位子を有する特定構造のメタロセン触媒により、ガラス転移温度の低いプロピレン単独重合体を製造する技術が開示されている（特開平５－３０６３０４号公報、特開２００１－１９２４１２号公報）。しかしながら、このような異種結合を増加させたプロピレン単独重合体を与えるメタロセン触媒に用いられる遷移金属化合物は、ヨーロッパ特許出願公開５３７６８６号或いは「Ｚｉｅｇｌｅｒ　Ｃａｔａｌｙｓｔｓ」，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ：Ｂｅｒｌｉｎ，１９９５年，８３頁にも、示されているように、ごく一部の構造だけに限られている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、プロピレン単独重合体に異種結合を存在させ、効果的にガラス転移温度を低下させたプロピレン単独重合体を製造するのに適した新規な遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分、α－オレフィン重合用触媒、α－オレフィン重合体の製造方法、遷移金属化合物を提供することを課題とする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

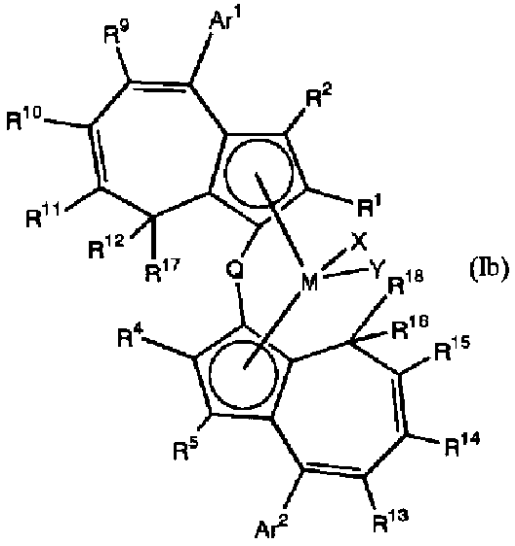
本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、シクロペンタジエニル環に隣接する縮合環の、シクロペンタジエニル環から見てα位に置換基を有する新規な配位子構造を有する新規な遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いると、プロピレン単独重合体中の異種結合を増加させ、その結果ガラス転移温度を低下させた重合体を与えることを見出し、本発明を完成させた。

【０００５】

すなわち、本発明の第１の発明によれば、下記一般式（Ｉｂ）で表される遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分が提供される。

【０００６】

【化３】



（一般式（Ｉｂ）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}は、炭素数１～６のアルキル基であり、Ｒ^{2}、Ｒ^{5}は、水素原子：Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～２０のアルキル基：Ｒ^{12}、Ｒ^{17}、Ｒ^{16}、Ｒ^{18}は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基であって、Ｒ^{12}、Ｒ^{17}のいずれか一方とＲ^{16}、Ｒ^{18}のいずれか一方は、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基：Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}は、それぞれ独立に、炭素数６～２０のアリール基：Ｑは、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基であり、炭素数１～２０の炭化水素基を有していてもよいシリレン基またはゲルミレン基：Ｘ及びＹは、それぞれ独立して、金属Ｍに結合する基であり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、炭素数１～２０のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０の酸素含

有炭化水素基、アミノ基または炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基を示す。：Ｍは、周期律表第４族の遷移金属を示す。）

【０００７】

また、本発明の第２の発明によれば、上記一般式（Ｉｂ）中、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{16}は水素原子：Ｒ^{17}、Ｒ^{18}は、炭素数１～６のアルキル基、またはフェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル若しくは２－ナフチルから選ばれるアリール基：Ｑは、炭素数１～２０のアルキルシリレン基であることを特徴とする第１の発明に記載のオレフィン重合用触媒成分が提供される。

【００１０】

また、本発明の第３の発明によれば、次の成分（Ａ）及び（Ｂ）と任意成分（Ｃ）を含むことを特徴とするα－オレフィン重合用触媒が提供される。

成分（Ａ）：第１または２のいずれかの発明に記載の遷移金属化合物からなる触媒成分

成分（Ｂ）：アルミニウムオキシ化合物、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸からなる群より選ばれるもの

成分（Ｃ）：微粒子担体

【００１１】

また、本発明の第４の発明によれば、次の成分（Ａ）及び（Ｄ）と任意成分（Ｅ）を含むことを特徴とするα－オレフィン重合用触媒が提供される。

成分（Ａ）：第１または２のいずれかの発明に記載の遷移金属化合物からなる触媒成分

成分（Ｄ）：珪酸塩を除くイオン交換性層化合物または無機珪酸塩からなる群より選ばれるもの

成分（Ｅ）：有機アルミニウム化合物

【００１２】

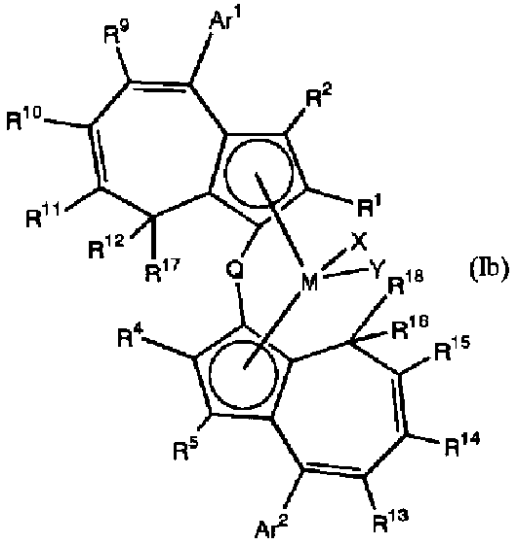
また、本発明の第５の発明によれば、第３又は４の発明に記載の触媒とα－オレフィンとを接触させて重合を行うことを特徴とするα－オレフィン重合体の製造方法が提供される。

【００１３】

また、本発明の第６の発明によれば、下記一般式（Ｉｂ）で表される遷移金属化合物が提供される。

【００１４】

【化４】



（一般式（Ｉｂ）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}は、炭素数１～６のアルキル基であり、Ｒ^{2}、Ｒ^{5}は、水素原子：Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～２０のアルキル基：Ｒ^{12}、Ｒ^{17}、Ｒ^{16}、Ｒ^{18}は、水素原子

、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基であって、R^{12}、R^{17}のいずれか一方とR^{16}、R^{18}のいずれか一方は、炭素数１～２０のアルキル基またはアリール基：Ar^1、Ar^2は、それぞれ独立に、炭素数６～２０のアリール基：Ｑは、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基であり、炭素数１～２０の炭化水素基を有していてもよいシリレン基またはゲルミレン基：Ｘ及びＹは、それぞれ独立して、金属Ｍに結合する基であり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、炭素数１～２０のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基を示す。：Ｍは、周期律表第４族の遷移金属を示す。）

【００１５】

また、本発明の第７の発明によれば、上記一般式（Ｉｂ）中、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}は水素原子：R^{17}、R^{18}は、炭素数１～６のアルキル基、またはフェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル若しくは２－ナフチルから選ばれるアリール基：Ｑは、炭素数１～２０のアルキルシリレン基であることを特徴とする第６の発明に記載の遷移金属化合物が提供される。

【００１８】

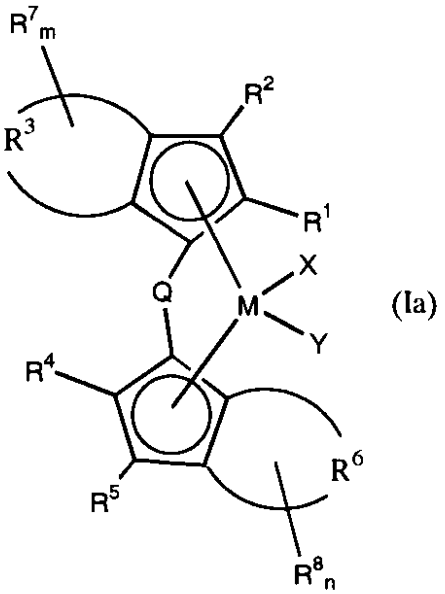
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。先ず、第１の発明のオレフィン重合用触媒成分に用いられる遷移金属化合物について説明する。

この遷移金属化合物は、下記一般式（Ｉａ）で表される。

【００１９】

【化９】



(Ia)

（一般式（Ｉａ）中、R^1、R^2、R^4、R^5は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６の炭化水素基、炭素数１～７のケイ素含有炭化水素基または炭素数１～６のハロゲン化炭化水素基：R^3、R^6は、それぞれ独立して、シクロペンタジエニル環に結合する５～１０員環構造を形成する炭化水素結合部：R^7、R^8は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基であり、かつシクロペンタジエニル環から見たR^3及びR^6上の各α位には必ず存在する。：ｍおよびｎは、それぞれ独立して、２～２０の整数であり、ｍまたはｎが２以上の場合は、R^7同士またはR^8同士が任意の位置で結合して環構造を形成していてもよい。：Ｑは、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基：Ｍは、周期律表第４族の遷移金属を、各々示す。）

【００２０】

一般式（Ｉａ）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[4]、Ｒ[5]は、それぞれ独立して水素原子、炭素数１～６の炭化水素基、炭素数１～７のケイ素含有炭化水素基または炭素数１～６のハロゲン化炭化水素基を示す。炭素数１～６の炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基の他、フェニル基が、好ましく挙げられる。

【００２１】

上記の炭素数１～７のケイ素含有炭化水素基の具体例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ｔ－ブチルジメチルシリル等のトリアルキルシリル基、ビス（トリメチルシリル）メチル等のアルキルシリルアルキル基が、好ましく挙げられる。

【００２２】

上記の炭素数１～６のハロゲン化炭化水素基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が、好ましく挙げられる。そして、上記のハロゲン化炭化水素基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。その具体例としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ヨードメチル、２，２，２－トリフルオロエチル、２，２，１，１－テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、ｏ－、ｍ－、ｐ－フルオロフェニル、ｏ－、ｍ－、ｐ－クロロフェニル、ｏ－、ｍ－、ｐ－ブロモフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ジフルオロフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ジクロロフェニル、２，４，６－トリフルオロフェニル、２，４，６－トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル等が、好ましく挙げられる。

【００２３】

これらの中で、特に好ましくは、Ｒ[1]及びＲ[4]としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の炭素数１～６のアルキルであり、Ｒ[2]及びＲ[5]としては、水素原子である。

【００２４】

一般式（Ｉａ）中、Ｒ[3]及びＲ[6]は、それぞれ独立して、シクロペンタジエニル環に結合する５～１０員環構造を形成する炭化水素結合部を示す。ただし、好ましくは、Ｒ[3]及びＲ[6]の結合部の員数は５～８であり、Ｒ[3]またはＲ[6]由来の７～１０員環からなる縮合環を形成する。Ｒ[3]またはＲ[6]が形成する環構造は、両方が７～１０員環であることが好ましい。

【００２５】

上記のＲ[3]、Ｒ[6]の好ましい具体例としては、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の２価の飽和炭化水素基、プロペニレン、２－ブテニレン、１，３－ブタジエニレン、１－ペンテニレン、２－ペンテニレン、１，３－ペンタジエニレン、１，４－ペンタジエニレン、１－ヘキセニレン、２－ヘキセニレン、３－ヘキセニレン、１，３－ヘキサジエニレン、１，４－ヘキサジエニレン、１，５－ヘキサジエニレン、２，４－ヘキサジエニレン、２，５－ヘキサジエニレン、１，３，５－ヘキサトリエニレン等の２価の不飽和炭化水素基が挙げられる。これらのうち、炭素数５～８の２価の飽和炭化水素基または炭素数５～８の２価の不飽和炭化水素基が好ましく、さらには、ペンタメチレン基、ペンタジエニレン基、ヘキサトリエニレン基が好ましく、１，３－ペンタジエニレン基または２，４－ペンタジエニレ基が特に好ましい。

【００２６】

一般式（Ｉａ）中、Ｒ[7]、Ｒ[8]は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の炭化水素基基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基であり、且つシクロペンタジエニル環から見たＲ[3]およびＲ[6]上の各α位に必ず存在することが必要である。

【００２７】

上記の炭素数１～２０の炭化水素基の好ましい具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、ｔｒａｎｓ－スチリル等のアリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、アントリル等のアリール基などが挙げられる。これらのうちさらに好ましいものは、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル等の炭素数１～６のアルキル基、またはフェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル、２－ナフチル等のアリール基である。

【００２８】

上記の炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲン化炭化水素基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。その好ましい具体例としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ヨードメチル、２，２，２－トリフルオロエチル、２，２，１，１－テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、１，１－ジフルオロベンジル、１，１，２，２－テトラフルオロフェニルエチル、２－、３－、４－フルオロフェニル、２－、３－、４－クロロフェニル、２－、３－、４－ブロモフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ジフルオロフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ジクロロフェニル、２，４，６－トリフルオロフェニル、２，４，６－トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、４－フルオロナフチル、４－クロロナフチル、２，４－ジフルオロナフチル、ヘプタフルオロ－１－ナフチル、ヘプタクロロ－１－ナフチル、２－、３－、４－トリフルオロメチルフェニル、２－、３－、４－トリクロロメチルフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ビス（トリクロロメチル）フェニル、２，４，６－トリス（トリフルオロメチル）フェニル、４－トリフルオロメチルナフチル、４－トリクロロメチルナフチル、２，４－ビス（トリフルオロメチル）ナフチル基などが挙げられる。

また、複数のＲ^{7}同士、または複数のＲ^{8}同士は、連結して新たな環構造を形成していてもよい。

【００２９】

一般式（Ｉａ）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立して、２～２０の整数であり、好ましくは２～５であり、特には２～３が好ましい。

【００３０】

一般式（Ｉａ）中、Ｑは、二つのシクロペンタジエニル環を連結する架橋基である。メタロセン錯体配位子において、かかる架橋基は周知であり、各種の架橋基を適用することができる。好ましい具体例として挙げると、１～２０の二価の炭化水素基；炭素数１～２０の炭化水素基を有していてもよいシリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基等であり、これら以外の架橋性の基を適用することも可能である。好ましいとして上述したシリレン基、オリゴシリレン基またはゲルミレン基上に２個の炭化水素基が存在する場合は、それらが互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【００３１】

上記のＱの好ましい具体例としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、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－シクロヘキシレン等のアルキレン基；（メチル）（フェニル）メチレン

、ジフェニルメチレン等のアリールアルキレン基；シリレン基；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－プロピル）シリレン、ジ（シクロヘキシル）シリレン等のアルキルシリレン基、メチル（フェニル）シリレン、メチル（トリル）シリレン等の（アルキル）（アリール）シリレン基；ジフェニルシリレン等のアリールシリレン基；テトラメチルジシリレン等のアルキルオリゴシリレン基；ゲルミレン基；上記の２価の炭素数１～２０の炭化水素基を有するシリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したアルキルゲルミレン基；（アルキル）（アリール）ゲルミレン基；アリールゲルミレン基などを挙げることが出来る。これらの中では、特に、炭素数１～２０の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数１～２０の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましい。

【００３２】

一般式（Ｉａ）中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立して、金属Ｍに結合する基である。メタロセン錯体配位子において、遷移金属Ｍに対するかかる基は公知であり、各種の公知の基が適用可能である。好ましく挙げられるのは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、炭素数１～２０のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基を示す。上記のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【００３３】

上記の炭素数１～２０の炭化水素基の好ましい具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、ｔｒａｎｓ－スチリル等のアリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、アントリル等のアリール基が挙げられる。

【００３４】

上記の炭素数１～２０の酸素含有炭化水素基の好ましい具体例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、シクロプロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基、フェニルメトキシ、ナフチルメトキシ等のアリールアルコキシ基、フリル基などの酸素含有複素環基などが挙げられる。

【００３５】

上記の炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基の好ましい具体例としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアリールアミノ基、（メチル）（フェニル）アミノ等の（アルキル）（アリール）アミノ基、ピラゾリル、インドリル等の窒素含有複素環基などが挙げられる。

【００３６】

上記の炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲン化炭化水素基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。

好ましい具体例は、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ヨードメチル、２，２，２－トリフルオロエチル、２，２，１，１－テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、１，１－ジフルオロベンジル、１，１，２，２－テトラフルオロフェニルエチル、ｏ－、ｍ－、ｐ－フルオロフェニル、ｏ－、ｍ－、ｐ

－クロロフェニル、ｏ－、ｍ－、ｐ－ブロモフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ジフルオロフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ジクロロフェニル、２，４，６－トリフルオロフェニル、２，４，６－トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、４－フルオロナフチル、４－クロロナフチル、２，４－ジフルオロナフチル、ヘプタフルオロ－１－ナフチル、ヘプタクロロ－１－ナフチル、ｏ－、ｍ－、ｐ－トリフルオロメチルフェニル、ｏ－、ｍ－、ｐ－トリクロロメチルフェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル、２，４－、３，５－、２，６－、２，５－ビス（トリクロロメチル）フェニル、２，４，６－トリス（トリフルオロメチル）フェニル、４－トリフルオロメチルナフチル、４－トリクロロメチルナフチル、２，４－ビス（トリフルオロメチル）ナフチル基などが挙げられる。

【００３７】

上記の炭素数１～２０のケイ素含有炭化水素基の好ましい具体例としては、トリメチルシリルメチル、トリエチルシリルメチル等のトリアルキルシリルメチル基、ジメチルフェニルシリルメチル、ジエチルフェニルシリルメチル、ジメチルトリルシリルメチル等のジ（アルキル）（アリール）シリルメチル基などが挙げられる。

【００３８】

Ｘ及びＹとしては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基または炭素数１～２０の窒素含有炭化水素基が更に好ましく、塩素原子、メチル基、ｉ－ブチル基、フェニル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基が特に好ましい。

【００３９】

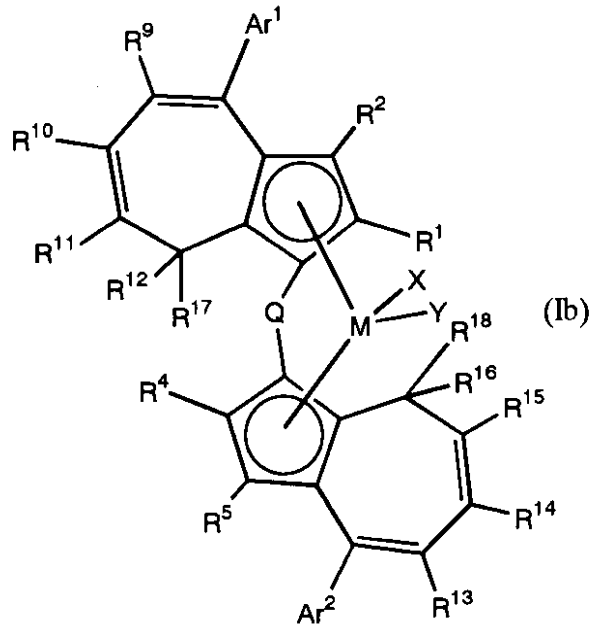
一般式（Ｉａ）中、Ｍは、周期律表第４族の遷移金属を示し、好ましくは、ジルコニウム、ハフニウム、チタニウムであり、さらに好ましくはジルコニウム又はハフニウムである。

【００４０】

次に、本発明の第３の発明のオレフィン重合用触媒成分に用いられる遷移金属化合物について説明する。この化合物は、前記一般式（Ｉａ）の遷移金属化合物のうちの好ましい化合物として位置づけられ、下記一般式（Ｉｂ）で表される。

【００４１】

【化１０】



【００４２】

一般式（Ｉｂ）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｑ、Ｍ、ＸおよびＹは、前記一般式（Ｉａ）と同義であり、また前記と同様の基が好ましく挙げられる。Ｒ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]、Ｒ[16]、Ｒ[17]、Ｒ[18]は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素または炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基を示す。Ｒ[9]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、Ｒ[14]、Ｒ[15]、Ｒ[16]の好ましい具体例およびその好ましい基としては、前記一般式（Ｉａ）におけるＲ[7]およびＲ[8]において述べたものが同じく該当するが、特に好ましくは、全て水素原子であることが好ましい。また、好ましいＲ[17]，Ｒ[18]としては一般式（Ｉａ）中のＲ[7]，Ｒ[8]で同様に挙げた置換基が挙げられる。

【００４３】

Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は、それぞれ独立して、炭素数６～２０のアリール基、炭素数６～２０のハロゲンまたはハロゲン化炭化水素置換アリール基を示す。

上記の炭素数６～２０のアリール基の好ましい具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、メシチル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、ｉ－プロピルフェニル基、ジｉ－プロピルフェニル基、トリｉ－プロピルフェニル基、ｎ－ブチルフェニル基、ジｎ－ブチルフェニル基、トリｎ－ブチルフェニル基、ｔ－ブチルフェニル基、ジｔ－ブチルフェニル基、トリｔ－ブチルフェニル基、ビフェニリル基、ｐ－テルフェニル基、ｍ－テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基などが挙げられる。これらの中ではｔ－ブチルフェニル基、ビフェニリル基、ｐ－テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基が特に好ましい。

【００４４】

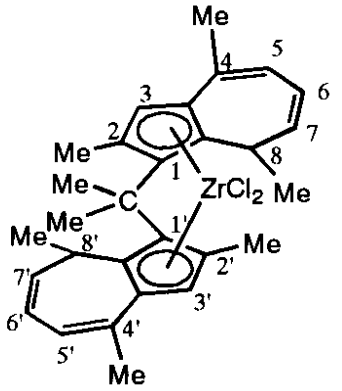
上記の炭素数６～２０のハロゲンまたはハロゲン化炭化水素置換アリール基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲンまたはハロゲン化炭化水素置換アリール基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。好ましい具体例としては、フルオロフェニル基、フルオロメチルフェニル基、フルオロジメチルフェニル基、（フルオロメチル）メチルフェニル基、エチルフルオロフェニル基、ジエチルフルオロフェニル基、トリエチルフルオロフェニル基、フルオロｉ－プロピルフェニル基、フルオロジｉ－プロピルフェニル基、（フルオロｉ－プロピル）ｉ－プロピルフェニル基、フルオロトリｉ－プロピルフェニル基、ｎ－ブチルフルオロフェニル基、ジｎ－ブチルフルオロフェニル基、（フルオロブチル）ブチルフェニル基、トリｎ－ブチルフルオロフェニル基、ｔ－ブチルフルオロフェニル基、ジｔ－ブチルフルオロフェニル基、トリｔ－ブチルフルオロフェニル基、フルオロビフェニリル基、フルオロｐ－テルフェニル基、フルオロｍ－テルフェニル基、フルオロナフチル基、フルオロアントリル基、フルオロフェナントリル基などが挙げられる。ハロゲン化炭化水素基として、フッ素化物としてはフッ素化炭化水素置換アリール基、塩素化物としては塩素化炭化水素置換アリール基が好ましく、ｔ－ブチルフルオロフェニル基、フルオロビフェニリル基、フルオロｐ－テルフェニル基、フルオロナフチル基、フルオロアントリル基、フルオロフェナントリル基、ｔ－ブチルクロロフェニル基、クロロビフェニリル基、クロロｐ－テルフェニル基、クロロナフチル基、クロロアントリル基、クロロフェナントリル基が特に好ましい。

【００４５】

本発明の遷移金属化合物の好ましい具体例としては以下の化合物が挙げられる。以下の例示は、ジルコニム錯体を例にするが、チタン、ハフニウム錯体についても、同様に好ましく例示されたものとされる。化合物の命名法の理解のため、下記構造式（１）とその名称を示す。

【００４６】

【化１１】



(1)

【００４７】
構造式（１）の化合物は、ジクロロ｛１，１’－ジメチルメチレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウムと称する。
【００４８】
以下に具体的に化合物名を挙げる。
（１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルメチレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルゲルミレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４）ジクロロ｛１，１’－エチレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５）ジクロロ｛１，１’－トリメチレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６）ジクロロ｛１，１’－（メチル）（フェニル）シリレンビス［２，４，８－トリメチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（７）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジメチル－４－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（８）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－フェニル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（９）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４－フェニル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１０）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４－フェニル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，４－ジフェニル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－フェニル－８－エチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジエチル－４－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１４）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４－フェニル－８－エチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１５）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４－フェニル－８－エチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１６）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，４－ジフェニル－８－エチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１７）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム

（１８）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（１９）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２０）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，４－ジフェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２４）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２５）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２６）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，４，８－トリフェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２７）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジメチル－４－ナフチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２８）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－ナフチル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（２９）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４－ナフチル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３０）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４－ナフチル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－フェニル－４－ナフチル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－ナフチル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－ナフチル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３４）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４－ナフチル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３５）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４－ナフチル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３６）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－フェニル－４－ナフチル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３７）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－ナフチル－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３８）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－ナフチル－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（３９）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｎ－プロピル－４－ナフチル－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４０）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－ｉ－プロピル－４－ナフチル－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジフェニル－４－ナフチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジメチル－４－ビフェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム

（４３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－ビフェニル－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４４）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－ビフェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４５）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－ビフェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４６）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－ビフェニル－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４７）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－ビフェニル－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４８）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジメチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（４９）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５０）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（２－フルオロ－４－ビフェニリル）－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５４）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジメチル－４－（４－クロロ－２－ナフチル）－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５５）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（４－クロロ－２－ナフチル）－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５６）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（４－クロロ－２－ナフチル）－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５７）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（４－クロロ－２－ナフチル）－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５８）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（４－クロロ－２－ナフチル）－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（５９）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（４－クロロ－２－ナフチル）－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６０）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２，８－ジメチル－４－（４－ｔ－ブチル－３－クロロフェニル）－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６１）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（４－ｔ－ブチル－３－クロロフェニ）－８－メチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６２）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（４－ｔ－ブチル－３－クロロフェニ）－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６３）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（４－ｔ－ブチル－３－クロロフェニ）－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６４）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－メチル－４－（４－ｔ－ブチル－３－クロロフェニ）－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム
（６５）ジクロロ｛１，１’－ジメチルシリレンビス［２－エチル－４－（４－ｔ－ブチル－３－クロロフェニ）－８－フェニル－８Ｈ－アズレニル］｝ジルコニウム

【００４９】

また、上述の様な化合物において、一般式（Ｉａ）および（Ｉｂ）のＸ及びＹ部分に相当する２つの塩素原子の一方または両方が、水素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、フェニル基、フルオロフェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミ

ノ基、ジエチルアミノ基などに代わった化合物も例示することが出来る。さらに、先に例示した化合物の中心金属（Ｍ）がジルコニウムの代わりに、チタン、ハフニウムに代えた化合物も例示することが出来る。これらの中では、ジルコニウム又はハフニウムが特に好ましい。

【００５０】

上記の遷移金属化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いることができ、従来公知のメタロセン系触媒成分に代えてオレフィンの重合に用いることができる。

【００５１】

本発明の遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分は、α－オレフィン重合用触媒成分として用いると、ポリマー主鎖中に異種結合を導入した重合体を製造することができる。例えば、該オレフィン重合用触媒成分を成分（Ａ）として含む、次に説明するα－オレフィン重合用触媒（１）及びα－オレフィン重合用触媒（２）の重合触媒として用いることが好ましい。

【００５２】

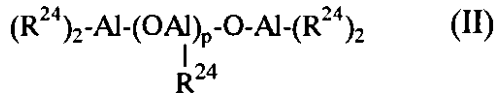
本発明の第４の発明であるα－オレフィン重合用触媒（１）について説明する。α－オレフィン重合用触媒（１）は、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）と任意成分（Ｃ）を含む触媒である。成分（Ｂ）は、アルミニウムオキシ化合物、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸からなる群より選ばれるものであり、任意成分（Ｃ）は、微粒子担体である。なお、上記のルイス酸のある種のものは、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物として把握することも出来る。従って、上記のルイス酸およびイオン性化合物の両者に属する化合物は、何れか一方に属するものとする。

【００５３】

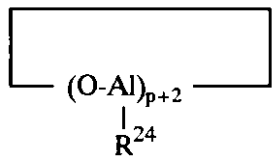
上記のアルミニウムオキシ化合物としては、具体的には次の一般式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）又は（ＩＶ）で表される化合物が挙げられる。

【００５４】

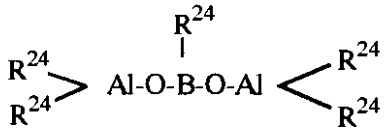
【化１２】



(II)



(III)



(IV)

【００５５】

上記の一般式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）中、Ｒ^{24}は、水素原子または炭化水素残基、好ましくは炭素数１～１０、特に好ましくは炭素数１～６の炭化水素残基を示す。また、複数のＲ^{24}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。また、ｐは０～４０、好ましくは２～３０の整数を示す。

【００５６】

一般式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）で表される化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物で

あって、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる。具体的には、（ａ）一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、（ｂ）二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中では、メチルアルモキサン又はメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

【００５７】

上記のアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。そして、上記のアルモキサンは、公知の様々な条件下に調製することが出来る。具体的には以下の様な方法が例示できる。

（ａ）トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤の存在下、トリアルキルアルミニウムを直接水と反応させる方法。

（ｂ）トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば、硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物とを反応させる方法。

（ｃ）トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分とを反応させる方法。

（ｄ）トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを混合した後、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤の存在下、直接水と反応させる方法。

（ｅ）トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物と結晶水を有する塩水和物、例えば、硫酸銅、硫酸アルミニウムとの水和物とを加熱反応させる方法。

（ｆ）シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法。

（ｇ）メチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合して加熱反応させる方法。

（ｈ）ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒中に硫酸銅５水塩などの結晶水を有する塩とトリメチルアルミニウムとを添加して約－４０～４０℃の温度条件下に反応させる方法。

【００５８】

上記反応に使用する水の量は、トリメチルアルミニウムに対するモル比で通常０．５～１．５である。上記の方法で得られたメチルアルモキサンは、線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。

【００５９】

一般式（ＩＶ）で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと次の一般式（Ｖ）で表されるアルキルボロン酸との１０：１～１：１（モル比）の反応により得ることが出来る。一般式（Ｖ）中、R^{25}は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～６の炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基を示す。

$R^{25}B(OH)_2$ （Ｖ）

【００６０】

具体的には以下の様な反応生成物が例示できる。

（ａ）トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の２：１の反応物

（ｂ）トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の２：１反応物

（ｃ）トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の１：１：１反応物

（ｄ）トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の２：１反応物

（ｅ）トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の２：１反応物

【００６１】

また、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物としては、一般式（ＶＩ）で表される化合物が挙げられる。

$〔K〕^{e+}〔Z〕^{e-}$ （ＶＩ）

【００６２】
一般式（ＶＩ）中、Ｋはカチオン成分であって、例えば、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。上記のカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウム、トリス（メチルフェニル）ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

【００６３】
上記の一般式（ＶＩ）中、Ｚは、アニオン成分であり、成分（Ａ）が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分（一般には非配位の成分）である。Ｚとしては、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられ、具体的には次のアニオンが挙げられる。

【００６４】
（ａ）テトラフェニルホウ素、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ホウ素、テトラキス｛３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル｝ホウ素、テトラキス｛３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル｝ホウ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等
（ｂ）テトラフェニルアルミニウム、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）アルミニウム、テトラキス｛３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル｝アルミニウム、テトラキス（３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）アルミニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム等
（ｃ）テトラフェニルガリウム、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ガリウム、テトラキス｛３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル｝ガリウム、テトラキス｛３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル｝ガリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ガリウム等
（ｄ）テトラフェニルリン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）リン等
（ｅ）テトラフェニルヒ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ヒ素等
（ｆ）テトラフェニルアンチモン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アンチモン等
（ｇ）デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等

【００６５】
また、ルイス酸、特に成分（Ａ）をカチオンに変換可能なルイス酸としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、固体酸などが例示され、その具体的例としては次の化合物が挙げられる。

【００６６】
（ａ）トリフェニルホウ素、トリス（３，５－ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等の有機ホウ素化合物
（ｂ）塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物
（ｃ）アルミナ、シリカ－アルミナ等の固体酸

【００６７】
本発明のα－オレフィン重合用触媒（１）において、任意成分（Ｃ）としての微粒子担体は、無機または有機の化合物からなり、通常５μｍ～５ｍｍ、好ましくは１０μｍ～２ｍｍの粒径を有する微粒子状の担体である。
【００６８】
上記の無機担体としては、例えば、SiO_2、Al_2O_3、ＭｇＯ、ＺｒＯ、TiO_2、B_2O_3、ＺｎＯ等の酸化物、SiO_2－ＭｇＯ、SiO_2－Al_2O_3、SiO_2－TiO_2、SiO_2－Cr_2O_3、SiO_2－Al_2O_3－ＭｇＯ等の複合酸化物などが挙げられる。
【００６９】
上記の有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン等の炭素数２～１４のα－オレフィンの（共）重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の（共）重合体などからなる多孔質ポリマーの微粒子担体が挙げられる。これらの微粒子の比表面積は、通常２０～１０００m^2／ｇ、好ましくは５０～７００m^2／ｇであり、細孔容積は、通常０．１cm^2／ｇ以上、好ましくは０．３cm^2／ｇ、更に好ましくは０．８cm^2／ｇ以上である。
【００７０】
本発明のα－オレフィン重合用触媒（１）は、微粒子担体以外の任意成分として、例えば、H_2O、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を含むことが出来る。
【００７１】
また、上記以外の任意成分としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリ低級アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド等のハロゲン含有アルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド等のアルキルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムブトキシド等のアルコキシ含有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等のアリールオキシ含有アルキルアルミニウム等が挙げられる。
【００７２】
本発明のα－オレフィン重合用触媒（１）において、アルミニウムオキシ化合物、成分（Ａ）と反応して成分（Ａ）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸は、成分（Ｂ）として、それぞれ単独使用される他、これらの３成分を適宜組み合わせて使用することが出来る。また、上記の低級アルキルアルミニウム、ハロゲン含有アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドリド、アルコキシ含有アルキルアルミニウム、アリールオキシ含有アルキルアルミニウムの１種または２種以上は、任意成分ではあるが、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物またはルイス酸と併用してα－オレフィン重合用触媒（１）中に含有させるのが好ましい。
【００７３】
本発明のα－オレフィン重合用触媒（１）は、重合槽の内外において、重合させるべきモノマーの存在下または不存在下、上記の成分（Ａ）及び（Ｂ）を接触させることにより調製することが出来る。すなわち、成分（Ａ）及び（Ｂ）と必要に応じて成分（Ｃ）等を重合槽に別々に導入してもよいし、成分（Ａ）及び（Ｂ）を予め接触させた後に重合槽に導入してもよい。また、成分（Ａ）及び（Ｂ）の混合物を成分（Ｃ）に含浸させた後に重合槽へ導入してもよい。
【００７４】
上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、－２０℃から溶媒の沸点の範囲の温度、特に、室温から溶媒の沸点の範囲の温度が好ましい。この様にし

て調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。更には、調製後に必要に応じて新たに成分を組み合わせて使用してもよい。

【００７５】

また、成分（Ａ）、（Ｂ）及び成分（Ｃ）を予め接触させる際、重合させるモノマーを存在させてα－オレフィンの一部を重合する、いわゆる予備重合を行うことも出来る。すなわち、重合の前に、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンの予備重合を行い、必要に応じて洗浄した予備重合生成物を触媒として使用することも出来る。この予備重合は、不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒１ｇ当たり、通常０．０１～１０００ｇ、好ましくは０．１～１００ｇの重合体が生成する様に行うのが好ましい。

【００７６】

成分（Ａ）及び（Ｂ）の使用量は任意である。例えば、溶媒重合の場合、成分（Ａ）の使用量は、遷移金属原子として、通常10^{-7}～10^{2}ｍｍｏｌ／Ｌ、好ましくは10^{-4}～１ｍｍｏｌ／Ｌの範囲とされる。アルミニウムオキシ化合物の場合、Ａｌ／遷移金属のモル比は、通常１０～10^{5}、好ましくは１００～2×10^{4}、更に好ましくは１００～10^{4}の範囲とされる。一方、成分（Ｂ）としてイオン性化合物またはルイス酸を使用した場合、遷移金属に対するこれらのモル比は、通常０．１～１０００、好ましくは０．５～１００、更に好ましくは１～５０の範囲とされる。

【００７７】

本発明の第５の発明であるα－オレフィン重合用触媒（２）について説明する。α－オレフィン重合用触媒（２）は、成分（Ａ）及び成分（Ｄ）と任意成分（Ｅ）を含む触媒である。

成分（Ｄ）は、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩からなる群より選ばれるものであり、任意成分（Ｅ）は、有機アルミニウム化合物である。

【００７８】

成分（Ｄ）の珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、$CdCl_2$型、CdI_2型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられ、その具体例としては、α－Ｚｒ$(HAsO_4)_2\cdot H_2O$、α－Ｚｒ$(HPO_4)_2$、α－Ｚｒ$(KPO_4)_3\cdot 3H_2O$、α－Ｔｉ$(HPO_4)_2$、α－Ｔｉ$(HAsO_4)_2\cdot H_2O$、α－Ｓｎ$(HPO_4)_2\cdot H_2O$、γ－Ｚｒ$(HPO_4)_2$、γ－Ｔｉ$(HPO_4)_2$、γ－Ｔｉ$(NH_4PO_4)_2\cdot H_2O$等の多価金属の結晶性酸性塩が挙げられる。

【００７９】

上記のイオン交換性層状化合物は、必要に応じて塩類処理および／または酸処理を行って使用してもよい。塩類処理も酸処理も施されていない状態の、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンの交換が可能である。

【００８０】

上記の無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土などが挙げられる。これらは、合成品を使用してもよいし、天然に産出する鉱物を使用してもよい。粘土および粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ソーコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石などの雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシンゲル石、パイロフィライト、リョクデイ石群などが挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。また、人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

【００８１】
上記の無機珪酸塩の中では、カオリン族、ハロサイト族、蛇紋石族、スメクタイト、バーミキュライト鉱物、雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト又は合成テニオライトが好ましく、スメクタイト、バーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト又は合成テニオライトが更に好ましい。これらは、特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、篩い分け等の処理を行った後に使用してもよい。また、単独で使用しても、２種以上を混合して使用してもよい。
【００８２】
上記の無機珪酸塩は、必要に応じ、塩類処理および／または酸処理により、固体の酸強度を変えることが出来る。また、塩類処理においては、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成することにより、表面積や層間距離を変えることが出来る。すなわち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることが出来る。
【００８３】
イオン交換性層状化合物および無機珪酸塩は、未処理のまま使用してもよいが、含有される交換可能な金属陽イオンを次に示す塩類および／または酸より解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。上記のイオン交換に使用する塩類は、周期表１～１４族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、周期表１～１４族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子または原子団よりより誘導される陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、周期表２～１４族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、Ｆ、PO_4、SO_4、NO_3、CO_3、C_2O_4、ClO_4、$OOCCH_3$、$CH_3COCHCOCH_3$、OCl_2、$O(NO_3)_2$、$O(ClO_4)_2$、$O(SO_4)$、ＯＨ、O_2Cl_2、ＯＣｌ、ＯＯＣＨ及びＯＯＣＣＨＣＨから成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物である。また、これら塩類は２種以上を同時に使用してもよい。
【００８４】
上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、これらは、２種以上を同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後に塩類処理と酸処理を同時に行う方法などがある。なお、酸処理は、イオン交換や表面の不純物を取り除く効果の他、結晶構造のＡｌ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｌｉ等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。
【００８５】
塩類および酸による処理条件は特に制限されない。しかしながら、通常、塩類および酸濃度は０．１～３０重量％、処理温度は室温から使用溶媒の沸点の範囲の温度、処理時間は５分～２４時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で使用される。
【００８６】
上記の塩類処理および／または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉砕や造粒などで形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機化合物処理、有機金属処理などの他の化学処理を併用してもよい。この様にして得られる成分（Ｄ）としては、水銀圧入法で測定した半径２０Å以上の細孔容積が０．１ｃｃ／ｇ以上、特に０．３～５ｃｃ／ｇであることが好ましい。斯かる成分（Ｄ）は、水溶液中で処理した場合、吸着水および層間水を含む。ここで、吸着水とは、イオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水であり、層間水とは、結晶の層間に存在する水である。
【００８７】
本発明において、成分（Ｄ）は、上記の様な吸着水および層間水を除去してから使用する

ことが好ましい。脱水方法は、特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方法が使用される。加熱温度は、吸着水および層間水が残存しない様な温度範囲とされ、通常１００℃以上、好ましくは１５０℃以上とされるが、構造破壊を生じる様な高温条件は好ましくない。加熱時間は、０．５時間以上、好ましくは１時間以上である。その際、脱水乾燥した後の成分（Ｄ）の重量減量は、温度２００℃、圧力１ｍｍＨｇの条件下で２時間吸引した場合の値として３重量％以下であることが好ましい。本発明においては、重量減量が３重量％以下に調製された成分（Ｄ）を使用する場合、必須成分（Ａ）及び後述の任意成分（Ｅ）と接触する際にも、同様の重量減量の状態が保持される様に取り扱うことが好ましい。

【００８８】

本発明のα－オレフィン重合用触媒（２）において、任意成分（Ｅ）としての有機アルミニウム化合物の一例は、次の一般式（ＶＩＩ）で表される。

$$AlR^{26}_{a}P_{3-a} \qquad (VII)$$

【００８９】

一般式（ＶＩＩ）中、R^{26}は炭素数１～２０の炭化水素基、Ｐは、水素、ハロゲン、アルコキシ基またはシロキシ基を示し、ａは０より大きく３以下の数を示す。一般式（ＶＩＩ）で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド等のハロゲン又はアルコキシ含有アルキルアルミニウムが挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウムが好ましい。本発明のα－オレフィン重合用触媒（２）においては、成分（Ｅ）として、一般式（ＶＩＩ）で表される有機アルミニウム化合物以外にメチルアルミノキサン等のアルミノキサン類なども使用できる。また、上記の有機アルミニウム化合物とアルミノキサン類とを併用することも出来る。

【００９０】

本発明のα－オレフィン重合用触媒（２）は、α－オレフィン重合用触媒（１）の場合と同様の方法により調製することが出来る。この際、成分（Ａ）及び成分（Ｄ）と任意成分（Ｅ）の接触方法は、特に限定されないが、次の様な方法を例示することが出来る。

【００９１】

（１）成分（Ａ）と成分（Ｄ）とを接触させる方法。
（２）成分（Ａ）と成分（Ｄ）とを接触させた後に任意成分（Ｅ）を添加する方法。
（３）成分（Ａ）と任意成分（Ｅ）とを接触させた後に成分（Ｄ）を添加する方法。
（４）成分（Ｄ）と任意成分（Ｅ）とを接触させた後に成分（Ａ）を添加する方法。
（５）各成分（Ａ）、（Ｄ）、（Ｅ）を同時に接触させる方法。

【００９２】

なお、この接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンによる予備重合時またはオレフィンの重合時に行ってもよい。上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させるか、または、接触させてもよい。

【００９３】

また、上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触は、－２０℃から溶媒の沸点の間の温度で行い、特に室温から溶媒の沸点の間での温度で行うのが好ましい。上記の各成分の使用量は次の通りである。すなわち、成分（Ｄ）１ｇ当たり、成分（Ａ）は、通常10^{-4}～１０ｍｍｏｌ、好ましくは10^{-3}～５ｍｍｏｌであり、成分（Ｅ）は、通常０．０１～10^{4}ｍｍｏｌ、好ましくは０．１～１００ｍｍｏｌである。また、成分（Ａ）中の遷移金属と成分（Ｅ）中のアルミニウムの原子比は、通常１：０．０１～10^{6}、好ましくは１：０．１～10^{5}である。この様にして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。また、必要に応じて新たに任意成分（Ｅ）を組み合わせて使用してもよい。この際、使用される任意成分（

Ｅ）の量は、成分（Ａ）中の遷移金属に対する任意成分（Ｅ）中のアルミニウムの原子比で１：０～１０^{4}、好ましくは１：１～１０^{4}になる様に選ばれる。

【００９４】

次に、本発明の第６の発明のα－オレフィン重合体の製造方法について説明する。本発明においては、前述の本発明のα－オレフィン重合用触媒とα－オレフィンとを接触させて重合または共重合を行う。本発明のα－オレフィン重合用触媒（１）又は（２）は、溶媒を使用する溶媒重合に適用される他、実質的に溶媒を使用しない液相無溶媒重合、気相重合、溶融重合にも適用される。また、重合方式は、連続重合および回分式重合の何れであってもよい。

【００９５】

溶媒重合における溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の不活性な飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が使用される。重合温度は、通常－７８～２５０℃、好ましくは－２０～１００℃とされる。反応系のオレフィン圧は、特に制限されないが、好ましくは常圧から２０００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇ、更に好ましくは常圧から５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇの範囲とされる。また、例えば、温度や圧力の選定または水素の導入などの公知の手段により分子量調節を行うことも出来る。

【００９６】

原料のα－オレフィンとしては、炭素数が通常２～２０、特に好ましくはプロピレンが使用され、その具体例としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン等が挙げられる。

【００９７】

また、本発明の触媒は、上記の各α－オレフィン同士またはα－オレフィンとの他の単量体との共重合にも適用可能である。α－オレフィンと共重合可能な他の単量体としては、例えば、ブタジエン、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、１，８－ノナジエン、１，９－デカジエンの様な共役および非共役ジエン類、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンの様な環状オレフィンが挙げられる。また、重合に際しては、多段階に条件を変更するいわゆる多段重合、例えば、一段目にプロピレンの重合を行い、二段目にエチレンとプロピレンの共重合を行う所謂ブロック共重合も可能である。

【００９８】

本発明のα－オレフィン重合用触媒を用い、プロピレンの単独重合を行うと、以下の性状を有するプロピレン単独重合体を得ることができる。

すなわち、炭素－１３核磁気共鳴スペクトル（^{13}Ｃ－ＮＭＲ）の測定から求めた下記数式（１）で示されるポリマー構造の指標Ｋ値が５以上のポリマーを得ることができる。

【００９９】

【数１】

$$K\text{値}=\frac{25\times[\,I(S\beta\gamma)+I(S\alpha\sigma)\,]}{I(S\alpha\alpha)+0.25\times[\,I(S\beta\gamma)+I(S\alpha\sigma)\,]}\qquad(1)$$

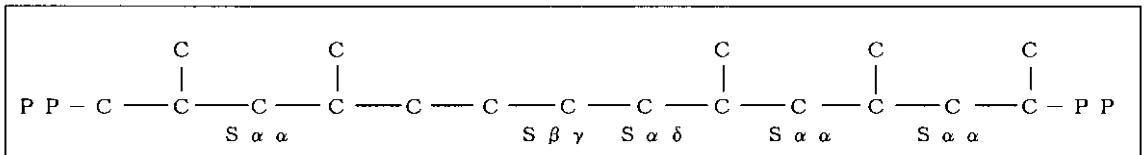
【０１００】

ここで、Ｋ値は、特開２００１－１９２４１２号公報に示される通り、ポリマー鎖中の構造の乱れを定量するものである。本発明において、Ｋ値は、特開平２００１－１９２４１２号公報に規定されたのと同義であり、また同じ測定方法で決定される。^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定による各ピーク強度Ｉ（Ｓαα），Ｉ（Ｓβγ），Ｉ（Ｓασ）は、特開平２００１－１９２４１２号公報と同様に、「Ｍａｋｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．，Ｒａｐｉｄ．Ｃｏｍｕｎ．」１９８７年、３０５頁記載の方法に従って決定され、プロピレン重合体構造に

おける表１に示すケミカルシフトの帰属シーケンスのピーク強度である。

【０１０１】

【表１】



ケミカルシフト（ｐｐｍ）	帰属シーケンス
４６．６	Ｓαα
２７．６	Ｓβγ
３７．５	Ｓαδ

【０１０２】

このＫ値が５以上の場合にはプロピレン単独重合体のガラス転移温度が効果的に低下し、低温での耐衝撃性向上をはかることができる。このように、本発明で得られる触媒成分では、プロピレンのみを用いて、エチレン－プロピレン共重合体と同様の性状を有するプロピレン単独重合体を得ることができる。

【０１０３】

また、本発明のα－オレフィン重合用触媒を用いると、以下の性状を有するプロピレン単独重合体を得ることが可能となる。すなわち、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により求めた下記数式（２）で示されるポリマー構造の指標Ｍ値が２０以上である。

【０１０４】

【数２】

$$M\text{値}=\frac{I(mmmm)+I(mmmr)+I(rmmr)}{I(mrrm)} \qquad (2)$$

【０１０５】

ここで、Ｍ値は、特開２００１－１９２４１２号公報に示される通り、ポリマー鎖中の立体規則性を定量するものである。本発明において、Ｍ値は、特開平２００１－１９２４１２号公報に規定されたのと同義でありまた同じ測定方法で決定される。各ピーク強度Ｉ（ｍｍｍｍ）、Ｉ（ｍｍｍｒ）、Ｉ（ｒｍｍｒ）、Ｉ（ｍｒｒｍ）は、特開平２００１－１９２４１２号公報と同様に、「Ｍａｋｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ」１９９５年、５４０３頁記載の方法に従った。このＭ値が低い場合には、剛性等の機械物性が低下することがあり、Ｍ値が２０以上であることが好ましい。

【０１０６】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって制約を受けるものではない。なお、本実施例で用いた溶媒は全て窒素下で脱水処理されており、助触媒として用いたメチルアルモキサン（ＭＡＯ）は東ソー・アクゾ社製ＭＭＡＯ－３Ａ（トルエン溶液、Ａｌ含量５．９重量％）である。

【０１０７】

また、本実施例及び本明細書における各種物性等の測定方法は以下の通りである。

（１）ＭＦＲの測定：ポリマー６ｇに熱安定剤（ＢＨＴ）のアセトン溶液（０．６重量％）６ｇを添加した。次いで、上記のポリマーを乾燥した後、メルトインデクサー（２３０℃）に充填し、２．１６Ｋｇ荷重の条件下に５分間放置した。その後、ポリマーの押し出し量を測定し、１０分間当たりの量に換算し、ＭＦＲの値とした。

（２）分子量の測定：下記条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にて測定した。

測定装置はＷａｔｅｒｓ社製、１５０ＣＶ、使用溶媒は１，２－ジクロロベンゼン、測定

温度は１３０℃、流量は１．０ｍＬ／分、カラムは東ソー社製ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨ－ＨＴ。
（３）融点の測定：下記条件で示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて測定した。
測定装置はデュポン社製ＴＡ２０００型、１０℃／分で２０～２００℃までの昇降温を１回行った後の２回目の昇温時の測定により求めた。
（４）ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定：ＪＩＳ　Ｋ７１２１（１９８７）に従って、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて測定した。
測定装置はセイコーインスツルメンツ社製ＤＳＣ２０、昇温速度は２０℃／分、測定温度範囲は－８０℃から２０℃で測定し、補外ガラス転移開始温度（Ｔｉｇ）を求めた。
（５）^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定：測定装置は日本電子社製ＥＸ－２７０、測定温度は１３０℃、溶媒は１，２－ジクロロベンゼンとベンゼン－ｄ６。
（６）マススペクトルの測定：測定装置は日本電子社製ＪＭＳ－７００、イソブタンを用いたＣＩ（ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｉｏｎｉｚａｔｉｏｎ）法または、ＭＡＬＤＩ（ｍａｔｒｉｘ－ａｓｓｉｓｔｅｄ　ｌａｓｅｒ　ｄｅｓｏｒｐｔｉｏｎ　ｉｏｎｉｚａｔｉｏｎ）法で測定した。
【０１０８】
実施例１
ジクロロジメチルシリレンビス（２－メチル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル）ハフニウムの合成
２－メチル－４－フェニルアズレン（２．０２ｇ、９．３ｍｍｏｌ）のヘキサン（５０ｍＬ）とジイソプロピルエーテル（５ｍＬ）の混合溶液にｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（５．９ｍＬ、９．３ｍｍｏｌ、１．５６Ｎ）を０℃で加え室温で３０分間攪拌した。さらに、テトラヒドロフラン（２０ｍＬ）を加えて、室温で１時間撹拌した。得られた溶液に０℃でＮ－メチルイミダゾール（２０μＬ）とジメチルジクロロシラン（０．５６ｍＬ、４．６ｍｍｏｌ）を加え、室温まで昇温し、室温で１００分間攪拌した。この後、水を加え、分液した後有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去すると、ジメチルシリレンビス（２－メチル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－１，８－ジヒドロアズレン）の粗生成物（２．８ｇ）が得られた。
次に、上記で得られた粗生成物をジイソプロピルエーテル（１５ｍＬ）に溶かし、０℃でｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（６．０ｍＬ、９．３ｍｍｏｌ、１．５６Ｎ）を滴下し、徐々に昇温して室温で一夜攪拌した。さらに、トルエン（７５ｍＬ）を加え、－１０℃に冷却し、四塩化ハフニウム（１．４８ｇ、４．６ｍｍｏｌ）を加え、徐々に昇温し室温で４時間、４０℃で１時間攪拌した。得られたスラリー溶液から減圧下大部分の溶媒を留去し、得られたスラリーをヘキサン（２０ｍＬ）で３回洗浄した。トルエン（５ｍＬ×３）、ヘキサン（５ｍＬ×３）で洗浄すると黄色固体が得られた。さらにジクロロメタン（２０ｍＬ）で抽出し、エタノール（１０ｍＬ×２）、トルエン（３ｍＬ）、ヘキサン（５ｍＬ×２）で洗浄すると、ジクロロジメチルシリレンビス（２－メチル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル）ハフニウムのラセミ・メソ混合物（１．２ｇ，収率３０％）が得られた。
ラセミ・メソ混合物（２１２ｍｇ、ラセミ／メソ＝１／１）をトルエン（１０ｍＬ）で再結晶するとジクロロジメチルシリレンビス（２－メチル－４－フェニル－８－ｎ－ブチル－８Ｈ－アズレニル）ハフニウムのラセミ体（２３ｍｇ）が得られた。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．８７（ｔ，６Ｈ，Ｂｕ），　１．０３（ｓ，６Ｈ，ＳｉＭｅ$_2$），　１．１－１．８（ｍ，１２Ｈ，Ｂｕ），　２．２２（ｓ，６Ｈ，２－Ｍｅ），　３．６８（ｄｄ，２Ｈ，８－Ｈ），５．４２（ｄｄ，２Ｈ），　５．９０（ｄｄ，２Ｈ），　６．１５（ｄ，２Ｈ），　６．３２（ｓ，２Ｈ，３－Ｈ），　７．３０（ｂｒ　ｓ，１０Ｈ，ａｒｏｍ）．
ｎｅｇａｔｉｖｅ－ＣＩ－ＭＳ　ｍ／ｚ　８５６（Ｍ$^-$）　Ｃ$_{44}$Ｈ$_{50}$Ｃｌ$_2$ＳｉＨｆ．
【０１０９】

実施例２
メチルアルモキサンを助触媒とするプロピレンの重合
内容積２Ｌの撹拌式オートクレーブ中にメチルアルモキサン（東ソー・アクゾ社製「ＭＭＡＯ」）４ｍｍｏｌ（Ａｌ原子換算）を導入した。一方、破裂板付き触媒フィーダーに実施例１で得たラセミ体（０．６８５ｍｇ）をトルエンで希釈して導入した。その後、オートクレーブにプロピレン１５００ｍＬを導入した後、室温で破裂板をカットし、７０℃に昇温して１時間の重合操作を行い、ポリプロピレン４４ｇを得た。錯体活性は６．４×１０^{5}（ｇ－ポリマー／ｇ－錯体）であった。ポリプロピレンのＴｍは見られず、ＭＦＲは１１６ｇ／１０分、Ｍｗは９．０×１０^{4}、Ｍｗ／Ｍｎは３．１、Ｋ値は１４．６、Ｍ値は２１、Ｔｇは－３０℃であった。

【０１１０】
実施例３
ジクロロジメチルシリレンビス（２－メチル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル）ハフニウムの合成
２－メチル－４－フェニルアズレン（２．０ｇ，９．３ｍｍｏｌ）のヘキサン（５０ｍＬ）とジイソプロピルエーテル（１ｍＬ）の混合溶液にフェニルリチウムのシクロヘキサン－ジエチルエーテル溶液（９．４ｍＬ、９．３ｍｍｏｌ、０．９９Ｎ）を０℃で加え室温で２時間攪拌した。生成物は沈降し、上澄み溶液をデカンテーションで除いた。テトラヒドロフラン（２５ｍＬ）とヘキサン（２０ｍＬ）を加えて、得られた溶液に５℃でＮ－メチルイミダゾール（２０μＬ）とジメチルジクロロシラン（０．５３ｍＬ、４．４ｍｍｏｌ）を加えた。室温まで昇温し、室温で３０分間攪拌した。この後、水を加え、分液した後有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去すると、ジメチルシリレンビス（２－メチル－４，８－ジフェニル－１，８－ジヒドロアズレンの粗生成物（３．１ｇ）が得られた。
次に、上記で得られた粗生成物をジイソプロピルエーテル（２０ｍＬ）に溶かし、０℃でｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（５．６ｍＬ、８．７ｍｍｏｌ、１．５９Ｎ）を滴下し、徐々に昇温して室温で一夜攪拌した。さらに、トルエン（７０ｍＬ）を加え、－１０℃に冷却し、四塩化ハフニウム（１．４ｇ、４．４ｍｍｏｌ）を加え、徐々に昇温し室温で１時間、４０℃で２時間攪拌した。得られたスラリー溶液から溶液部分をデカンテーションで分離し、この溶液部を減圧下大部分の溶媒を留去した。得られたものをヘキサン（２５ｍＬ）で洗浄し、トルエン（１５ｍＬ）とジイソプロピルエーテル（４０ｍＬ）で抽出すると、ジクロロジメチルシリレンビス（２－メチル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル）ハフニウムのラセミ・メソ混合物（１．２ｇ、収率３１％）が得られた。
ラセミ・メソ混合物（１．０５ｇ、ラセミ／メソ＝１／１）をトルエン（１０ｍＬ）－ジイソプロピルエーテル（１０ｍＬ）で再結晶するとジクロロジメチルシリレンビス（２－メチル－４，８－ジフェニル－８Ｈ－アズレニル）ハフニウムのラセミ・メソ混合物（ラセミ／メソ＝５／１）（７０ｍｇ）が得られた。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）　δ　１．０１（ｓ，６Ｈ，ＳｉＭｅ$_{2}$），　２．３８（ｓ，６Ｈ，２－Ｍｅ），　５．１８（ｄ，２Ｈ），　５．７－６．１（ｍ，６Ｈ），　６．４７（ｓ，２Ｈ，３－Ｈ），　７．２－７．４（ｍ，２０Ｈ，ａｒｏｍ）．
ｎｅｇａｔｉｖｅ－ＣＩ－ＭＳ　ｍ／ｚ　８９６（Ｍ$^{-}$）　Ｃ$_{48}$Ｈ$_{42}$Ｃｌ$_{2}$ＳｉＨｆ．

【０１１１】
実施例４
メチルアルモキサンを助触媒とするプロピレンの重合
内容積２Ｌの撹拌式オートクレーブ中にメチルアルモキサン（東ソー・アクゾ社製「ＭＭＡＯ」）４ｍｍｏｌ（Ａｌ原子換算）を導入した。一方、破裂板付き触媒フィーダーに実施例３で得たラセミ体・メソ混合物（ラセミ／メソ＝５／１、０．７２ｍｇ）をトルエンで希釈して導入した。その後、オートクレーブにプロピレン１５００ｍＬを導入した後、

室温で破裂板をカットし、７０℃に昇温して１時間の重合操作を行い、ポリプロピレン２８ｇを得た。錯体活性は３．９×１０^{5}（ｇ－ポリマー／ｇ－錯体）であった。ポリプロピレンのＴｍは見られず、ＭＦＲは５６ｇ／１０分、Ｍｗは１．２×１０^{5}、Ｍｗ／Ｍｎは２．２、Ｋ値は９．９、Ｍ値は５６、Ｔｇは－２４℃であった。

【０１１２】

実施例５

粘土鉱物を助触媒とするプロピレンの重合

（１）粘土鉱物の化学処理

硫酸マグネシウム・７水和物（１３３ｇ）、硫酸（１０９ｇ）を溶解させたイオン交換水（６６０ｍＬ）中に、市販の造粒モンモリロナイト（１００ｇ，水澤化学社製、ベンクレイＳＬ）を分散させ、２時間で１００℃まで昇温し、その温度で２時間維持した。その後、１時間かけて室温まで冷却した。このスラリーのろ過を実施し、ケーキを回収した。純水（３Ｌ）を加え再スラリー化し、ろ過を行った。この操作を更に２回繰り返した。回収したケーキを窒素雰囲気下１１０℃で終夜乾燥した。

その結果、８０ｇの化学処理担体を得た。この化学処理されたモンモリロナイト４００ｍｇに、濃度０．５ｍｏｌ／Ｌのトリエチルアルミニウムのトルエン溶液１．６ｍＬを加え、室温で３０分間攪拌した。その後、トルエンで洗浄し、３３ｍｇ／ｍＬのモンモリロナイト－トルエンスラリーを得た。

（２）重合

内容積２Ｌの攪拌式オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウム（東ソー・アクゾ社製）０．５ｍｍｏｌ（Ａｌ原子換算）を導入した。一方、破裂板付き触媒フィーダーに実施例３で得たラセミ体・メソ混合物（ラセミ／メソ＝５／１、１．３５ｍｇ）をトルエンで希釈して導入し、更に、モンモリロナイト５０ｍｇを含む上記のスラリー及びトリイソブチルアルミニウム０．０１５ｍｍｏｌ（Ａｌ原子換算）を導入した。その後、オートクレーブにプロピレン１５００ｍＬを導入し、室温で破裂板をカットし、８０℃に昇温して１時間重合を行い、ポリプロピレン８．４ｇを得た。錯体活性は６．２×１０^{3}（ｇ－ポリマー／ｇ－錯体）、Ｔｇは－３０℃であった。

【０１１３】

【発明の効果】

本発明の遷移金属化合物を用いた新規なオレフィン重合用触媒成分、α－オレフィン重合用触媒によって、プロピレン単独重合体に異種結合を存在させることができ、効果的にガラス転移温度を低下させたプロピレン単独重合体を提供することが可能となる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C08F 4/64-4/6592
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)