

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298627

(P2005-298627A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 4/70

C08F 10/00

F I

C08F 4/70

C08F 10/00 510

テーマコード (参考)

4J128

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115249 (P2004-115249)

(22) 出願日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(71) 出願人 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100119471

弁理士 榎本 雅之

(72) 発明者 吉川 栄二

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号

住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 花岡 秀典

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号

住友化学工業株式会社内

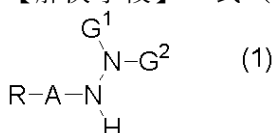
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒成分及びオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規なオレフィン重合触媒を提供すること。

【解決手段】 式(1)



(式中、Aはカルボニル基又はスルホニル基を表し、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基を表し、G¹及びG²は同一又は相異なり、R-A-、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を表す。上記アルキル基、アリール基は、1個以上の同一又は相異なるハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基で置換されてもよく、G²とG³は互いに結合して環を形成していてもよい。)

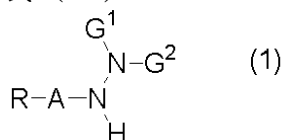
で示されるヒドラジン化合物と、周期表第8～10族の遷移金属を含む遷移金属化合物とを組合わせてなるオレフィン重合触媒成分。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)



(式中、Aはカルボニル基又はスルホニル基を表し、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基を表し、 G^1 及び G^2 は同一又は相異なり、R-A-、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を表す。上記アルキル基、アリール基は、1個以上の同一又は相異なるハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基で置換されてもよく、 G^2 と G^3 は互いに結合して環を形成していてもよい。)

で示されるヒドラジン化合物と、

周期表第8～10族の遷移金属を含む遷移金属化合物とを組合わせてなることを特徴とするオレフィン重合触媒成分。

【請求項 2】

式(1)で示されるヒドラジン化合物における G^2 が水素である請求項1に記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 3】

式(1)で示されるヒドラジン化合物における G^1 が1個以上の同一又は相異なるハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基である請求項1又は2に記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 4】

式(1)で示されるヒドラジン化合物と遷移金属化合物とのモル比が、1:0.3～1:3の範囲である請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 5】

遷移金属化合物がニッケル化合物である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 6】

遷移金属化合物がアセチルアセトナート型アニオンを有するニッケル化合物である請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれかに記載のオレフィン重合触媒成分に活性化共触媒を組み合わせてなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項 8】

活性化共触媒がアルミニウム化合物である請求項7に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項 9】

活性化共触媒が、アルミニウム化合物、及び／又は遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物である請求項7に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項 10】

遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物がホウ素化合物である請求項9に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項 11】

請求項7～10のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、新規な重合触媒成分、及びこれを用いたオレフィン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン工業的に重要な材料であることから、その鍵となる触媒の研究が長年にわたり広くおこなわれてきた（例えば非特許文献1参照）。最近、後周期遷移金属を用いた触媒が官能基耐性を持つことから官能基の導入されたポリオレフィン製造の可能性があると活発に研究されており（例えば、非特許文献2参照）、例えば、ジイミンが配位したニッケル、パラジウム化合物を用いた触媒系（例えば、特許文献1参照）、モノイミ 10

【特許文献1】WO96/23010

【特許文献2】WO97/02298

【非特許文献1】Chem. Rev. 2000, 100巻, 1169-1345頁

【非特許文献2】Chem. Rev. 2003, 103巻, 283-315頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

オレフィン重合体はその用途が様々で、多岐にわたっているため、それを製造する触媒も 20

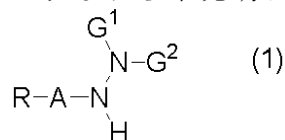
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、新規なヒドラジン骨格を有する後周期金属触媒を見出し、本発明に至った。

【0005】

すなわち本発明は、下記式(1)



30

(式中、Aはカルボニル基又はスルホニル基を表し、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基を表し、 G^1 及び G^2 は同一又は相異なり、R-A-、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を表す。上記アルキル基、アリール基は、1個以上の同一又は相異なるハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基で置換されてもよく、 G^2 と G^3 は互いに結合して環を形成していてもよい。)

で示されるヒドラジン化合物と、

周期表第8～10族の遷移金属を含む遷移金属化合物とを組合わせてなることを特徴とするオレフィン重合触媒成分及びこれを用いることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。 40

【発明の効果】

【0006】

本発明の新規なヒドラジン骨格を有する重合触媒は、例えば、オレフィン重合体の製造に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

式(1)で示されるで示されるヒドラジン化合物のR、 G^1 及び G^2 における炭素原子数 50

1～10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基及び、これらの基がハロゲン原子、アルキル基、アリール基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換された置換基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、トリクロロメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メチルトリメチルシリル基などが例示される。

10

【0008】

炭素原子数1～10のアルキル基のうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基等が好ましいものとして例示され、さらに好ましくはメチル基が挙げられる。

【0009】

R、G¹及びG²における炭素原子数6～20のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等、及び、これらの基が、ハロゲン原子、アルキル基もしくは炭化水素で置換されたシリル基等で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基などが例示され、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基の好ましいものとしては、フェニル基が挙げられる。

20

30

【0010】

G¹及びG²における炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～14のアリール基等が挙げられ、かかる炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリ-イソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基等が挙げられ、置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基の好ましいものとしてはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

40

【0011】

また、G¹とG²は互いに結合して環を形成していてもよい。

50

【0012】

式(1)で示されるヒドラジン化合物の具体例としては、N-アセチル-N'-メチルヒドラジン、N-アセチル-N'-tert-ブチルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリフルオロメチルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-o-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-m-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-p-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-2,6-ジメチルフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-メシチルヒドラジン、N-アセチル-N'-2,6-ジイソプロピルフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-ペンタフルオロフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-tert-ブチルジメチルシリルヒドラジン、N,N'-ジアセチルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゾイルヒドラジン、N-アセチル-N'-メシルヒドラジン、N-アセチル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゼンスルホニルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、

10

【0013】

N-アセチル-N', N'-ジメチルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-tert-ブチルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-トリフルオロメチルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-フェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-o-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-m-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-p-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-2,6-ジメチルフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-メシチルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-2,6-ジイソプロピルフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-ペンタフルオロフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-tert-ブチルジメチルシリルヒドラジン、N,N'-ジアセチル-N'-メチルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-ベンゾイルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-メシルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゼンスルホニル-N'-メチルヒドラジン、N-アセチル-N'-メチル-N'-トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、

20

【0014】

N-アセチル-N'-フェニル-N'-tert-ブチルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-トリフルオロメチルヒドラジン、N-アセチル-N', N'-ジフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-o-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-m-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-p-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-2,6-ジメチルフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-メシチルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-2,6-ジイソプロピルフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-ペンタフルオロフェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-tert-ブチルジメチルシリルヒドラジン、N,N'-ジアセチル-N'-フェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゾイル-N'-フェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-メシルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゼンスルホニル-N'-フェニルヒドラジン、N-アセチル-N'-フェニル-N'-トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、

30

40

【0015】

N-アセチル-N'-tert-ブチル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリフルオロメチル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリメチルシリル-N'-o-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリメチルシリル-N'-m-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリメチルシリル-N'

50

ーp-トリルヒドラジン、N-アセチル-N'-2, 6-ジメチルフェニル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-メシチル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-2, 6-ジイソプロピルフェニル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-ペンタフルオロフェニル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゾイル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-メシル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-トシル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゼンスルホニル-N'-トリメチルシリルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリフルオロメタンスルホニル-N'-トリメチルシリルヒドラジン

10

【0016】

N, N'-ジアセチル-N'-tert-ブチルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-トリフルオロメチルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-o-トリルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-m-トリルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-p-トリルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-2, 6-ジメチルフェニルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-メシチルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-2, 6-ジイソプロピルフェニルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-ペンタフルオロフェニルヒドラジン、トリアセチルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-ベンゾイルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-メシルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-トシルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-ベンゼンスルホニルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン

20

【0017】

N-アセチル-N'-tert-ブチル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリフルオロメチル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-o-トリル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-m-トリル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-p-トリル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-2, 6-ジメチルフェニル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-メシチル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-2, 6-ジイソプロピルフェニル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-ペンタフルオロフェニル-N'-トシルヒドラジン、N, N'-ジアセチル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゾイル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-メシル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N', N'-ジトシルヒドラジン、N-アセチル-N'-ベンゼンスルホニル-N'-トシルヒドラジン、N-アセチル-N'-トリフルオロメタンスルホニル-N'-トシルヒドラジンなどが例示されさらにN-アセチルをN-ベンゾイル、N-トシル、N-ベンゼンスルホニル、N-メシル、或いはN-トリフルオロメタンスルホニルとした化合物も同様に例示される。

30

【0018】

周期表第8-10族の遷移金属を含む遷移金属化合物における遷移金属としては、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金が挙げられ、好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウムであり、さらに好ましくはニッケル、パラジウムであり、最も好ましくはニッケルである。

40

【0019】

遷移金属化合物はアニオン性の配位子を有していてもよく、かかるアニオン性配位子としては、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アミノ基、アシルオキシ基、スルホニオキシ基、1, 3-ジケトナート基等が挙げられ、具体的には、塩素、臭素、ヨウ素、メチル基、エチル基、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、エチレンジオキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、1, 2-フェレンジオキシ基、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基

50

、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、2-トルエンスルホニルオキシ基、3-トルエンスルホニルオキシ基、4-トルエンスルホニルオキシ基、アセチルアセトナート基、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナート基、3-メチル-2, 4-ペンタンジオナート基が例示され、好ましくは、塩素、臭素、アセチルアセトナート基、3-メチル-2, 4-ペンタンジオナート基であって、さらに好ましくはアセチルアセトナート基である。

【0020】

遷移金属化合物はまた、中性配位子を有していてもよい。

【0021】

かかる中性配位子としては、例えば、エーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、オレフィン、ニトリルなどの中性官能基を有する分子が挙げられ、また、分子内に複数箇所の配位官能基を有していてもよく、具体的には、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル tert-ブチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメトキシエタン、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチル tert-ブチルスルフィド、チオフエン、テトラヒドロチオフエン、エチレンジチオール ジメチルスルフィド、エチレンジチオール ジエチルスルフィド、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、トリシクロヘキシルアミン、ピリジン、2, 2'-ビピリジン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、オクテン、オクタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ベンゾニトリル、アセトニトリル等が挙げられる。

【0022】

かかる遷移金属化合物の具体例としては、二塩化鉄、三塩化鉄、ジメシチル鉄、鉄(II) アセチルアセトナート、鉄(III) アセチルアセトナート、ビス(トリフルオロアセトキシ)鉄、トリス(トリフルオロアセトキシ)鉄

【0023】

二塩化ルテニウム、三塩化ルテニウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム ジヒドリド、ルテニウム(III) アセチルアセトナート

【0024】

二塩化コバルト、ジメシチルコバルト、トリメシチルコバルト、コバルト(II) アセチルアセトナート、コバルト(III) アセチルアセトナート、ビス(トリフルオロアセトキシ)コバルト、トリス(トリフルオロアセトキシ)コバルト

ビス(トリス[トリメチルシリル]メチル)コバルト、トリス(トリフェニルホスフィン)コバルト メチル

【0025】

ニッケル(II) アセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、ニッケル(0) ジシクロオクタジエン、テトラキス(トリフェニルホスフィン) ニッケル、ビス(トリフェニルホスフィン)フェニルニッケルクロライド、ビス(トリメチルシリルメチル)ニッケル ジピリジン、ジメチルニッケル テトラメチルエチレンジアミン、ジブロモニッケル ジメトキシエタン、ビス(トリフルオロアセトキシ)ニッケル

【0026】

パラジウム(II) アセチルアセトナート、(シクロオクタジエン)メチルパラジウム クロライド、(シクロオクテン)メチルパラジウム クロライド、(シクロオクタジエン)メチルパラジウム トリフラート、アリルパラジウム クロライド、ジメチルパラジウム テトラメチルエチレンジアミン

【0027】

10

20

30

40

50

ビス（エチレンジアミン）白金（I I）クロライド、シクロオクタジエン白金（I I）ブロマイド、シクロオクタジエン白金（I I）クロマイド、ビス（ベンゾニトリル）白金（I I）クロライド、ビス（ピリジン）白金（I I）クロライド、ビス（トリフェニルホスフィン）白金（I I）クロライド等が例示され、好ましくはニッケル化合物、さらに好ましくはニッケル（I I）アセチルアセトナートである。

【0028】

本発明で用いられる重合触媒成分は式（1）で示される α -ホスフィノアニリン化合物と周期表第8-10族の遷移金属を含む遷移金属化合物とを混合することにより調製される。

【0029】

式（1）で示される α -ホスフィノアニリン化合物と周期表第8-10族の遷移金属を含む遷移金属化合物の混合モル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.3から1:3の範囲である。

【0030】

重合触媒成分の調製は、通常、溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、溶媒の使用量は特に限定されない。

【0031】

得られた反応混合物を、濃縮して固形物を析出させ、場合によっては再結晶精製するなどの手法により、重合触媒成分を取り出すことができるが、取り出すことなく重合に用いることもできる。

【0032】

かくして調製される重合触媒成分は、活性化共触媒と反応させることにより、重合に用いることができ、活性化共触媒としては、亜鉛化合物、アルミ化合物、ホウ素化合物など通常用いられる化合物が挙げられる。

【0033】

好ましい活性化共触媒としては、アルミニウム化合物、遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物を挙げることができ、単独あるいは組み合わせた化合物と重合触媒成分とを反応させることにより、重合に用いることができる。

【0034】

重合触媒成分、アルミニウム化合物、遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物を、重合時に任意の順序で仕込み、使用することができるが、任意の化合物の組合せを予め接触させて得られた反応物を用いることもできる。

【0035】

本発明において用いられるアルミニウム化合物としては、公知の有機アルミニウム化合物、例えば、次式（A1）、（A2）、（A3）で示される化合物、及びアルミネート化合物が挙げられ、単独、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

（A1）： 式 $E1 a Al(Z)_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物、

（A2）： 式 $\{-Al(E2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

（A3）： 式 $E3 \{-Al(E3)-O-\}_c Al(E3)_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

（式中、E1～E3は同一又は相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、Zは同一又は相異なり、水素原子又はハロゲン原子を表し、aは1、2又は3で、bは2以上の

10

20

30

40

50

整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

【0036】

式 E1 a A1 (Z) 3-a で示される有機アルミニウム化合物 (A1) 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、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが挙げられる。

【0037】

式 $\{-A1(E2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン (A2) 又は、式 $E3\{-A1(E3)-O-\}_c A1(E3)_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン (A3) における、E2、E3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。b は 2 以上の整数であり、c は 1 以上の整数である。好ましくは、E2 又は E3 はメチル基、イソブチル基であり、b は 2 ~ 40、c は 1 ~ 40 である。これらの具体例としてはメチルアルミノキサン (MAO)、修飾メチルアルミノキサン (MMAO)、ブチルアルミノキサン (BAO) などが挙げられる。

【0038】

上記のアルミノキサンは市販品又は各種の方法により調製することができる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて造ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を適当な有機溶剤 (ベンゼン、脂肪族炭化水素など) に溶かした溶液を水と接触させて造る。また、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を結晶水を含んでいる金属塩 (例えば、硫酸銅水和物など) に接触させて造る方法が例示できる。

【0039】

本発明で用いることのできるアルミネート化合物としては、例えば、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) アルミネート、トリフェニルカルベニウム トリス (2, 2', 2''-ノナフルオロビフェニル) フルオロアルミネート、トリフェニルカルベニウム テトラキス (ペンタフルオロフェノキシ) アルミネート等が挙げられる。

【0040】

遷移金属と対になってイオン対を形成する非アルミニウム化合物としては、嵩高く、及び／又は電気吸引力の置換基を有し、遷移金属と対になってアニオン性を帯びる原子を有する化合物が挙げられ、かかる原子としてはホウ素原子を挙げることができ、例えば次式 (B1)、(B2)、(B3) で示される化合物を挙げることができ、単独、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

(B1) 式 BQ1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物、

(B2) 式 $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$ で表されるホウ素化合物、

(B3) 式 $(L-H)^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$ で表されるホウ素化合物

【0041】

式 BQ1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物 (B1) において、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1 ~ Q3 はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基、炭素数

1～20個のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20個の炭化水素で置換されたシリル基、炭素数1～20個のアルコキシ基又は炭素数1～20個の炭化水素で2置換されたアミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。好ましいQ1～Q3はハロゲン原子、炭素数1～20個の炭化水素基、炭素数1～20個のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0042】

(B1)の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等が挙げられるが、好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが挙げられる。

10

【0043】

式 $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$ で表されるホウ素化合物(B2)において、 Z^+ は無機又は有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1～Q4は上記の(B1)におけるQ1～Q3と同様のものが挙げられる。

【0044】

式 $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$ で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンである Z^+ には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである Z^+ には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。(BQ1 Q2 Q3 Q4)⁻には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 2, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

20

【0045】

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

30

【0046】

また、式 $(L-H)^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$ で表されるホウ素化合物(B3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1～Q4は上記の(B1)におけるQ1～Q3と同様のものが挙げられる。

【0047】

式 $(L-H)^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$ で表される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である $(L-H)^+$ には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、(BQ1 Q2 Q3 Q4)⁻には、前記と同様のものが挙げられる。

40

【0048】

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフ

50

フェニル) ポレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ポレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリ (ノルマルブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート等が挙げられる。

10

【0049】

本発明において用いられるホウ素化合物には、架橋基を介して分子内に2原子以上のホウ素原子を含むホウ素化合物も同様に含まれる。架橋基としては置換されていてもよいフェニレン基やイミダゾールなどの複素環を挙げることができ、具体例としては、ビス (トリフェニルカルベニウム) [2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレン-1, 4-ビス [トリ (ペンタフルオロフェニル) ポレート]]、リチウム イミダゾール-ビス (トリ (ペンタフルオロフェニル) ボラン) 付加体、トリエチルアンモニウム イミダゾール-ビス (トリ (ペンタフルオロフェニル) ボラン) 付加体などが挙げられる。

【0050】

各触媒成分の使用量は、化合物 (A) [前記 (A1) - (A3) を総称して (A) とする] / 前記重合触媒成分中の遷移金属とのモル比が0.1~10000で、好ましくは5~2000、化合物 (B) / 重合触媒成分中の遷移金属のモル比が0.01~100で、好ましくは0.5~10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

20

各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、重合触媒成分中の遷移金属が、0.0001~5ミリモル/リットルで、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットル、化合物 (A) が、A1原子換算で、0.01~500ミリモル/リットルで、好ましくは、0.1~100ミリモル/リットル、化合物 (B) は、0.0001~5ミリモル/リットルで、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットルの範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

【0051】

本発明において、重合に使用するモノマーは、炭素原子数2~20個からなるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のモノマーを用いることもできる。かかるモノマーを以下に例示するが、本発明は下記化合物に限定されるものではない。かかるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、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、5-メチル-2-ペンテン-1、ビニルシクロヘキセン等が例示される。ジオレフィン化合物としては、炭化水素化合物の共役ジエン、非共役ジエンが挙げられ、かかる化合物の具体例としては、非共役ジエン化合物の具体例として、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1, 5-シクロオクタジエン、5, 8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン等が例示され、共役ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等を例示することができる。

30

40

共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン-1、エチレンとヘキセン-1、プロピレンとブテン-1等、及びそれらにさらに5-エチリデン-2-ノルボルネンを使用する組み合わせ等が例示されるが、本発明は、上記

50

化合物に限定されるものではない。

【0052】

本発明では、モノマーとして芳香族ビニル化合物も用いることができる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*，*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0053】

重合方法も、特に限定されるものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

10

【0054】

重合温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲をとり得るが、特に、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧 $\sim 6\text{MPa}$ ($60\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$)が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜選定されるが、1分間 ~ 20 時間の範囲をとることができる。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

【実施例】

20

【0055】

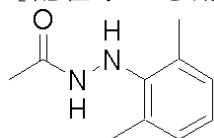
以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0056】

[実施例1]

【0057】

[配位子1を用いた重合]



30

配位子1

配位子1：(N-アセチル-N'-2，6-ジメチルフェニルヒドラジン)の0.02Mトルエン溶液、ビス(アセチルアセトナート)ニッケル(II)0.02Mトルエン溶液を0.3mlずつバイアル瓶にサンプリングし、室温で2分間混合させた。

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mLを仕込み、 40°C で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、MMAO(0.25M、 $100\mu\text{mol}$)、上記に記載の重合触媒成分溶液(ニッケル濃度0.01M、 $3\mu\text{mol}$)を加え、1分間重合した。重合の結果、分子量(M_w)=82,000、分子量分布(M_w/M_n)=17.0のポリマーをニッケル1mol当たり、1時間当たり、 $4.6 \times 10^5\text{g}$ 製造した。

40

フロントページの続き

(72)発明者 日野 高広

大阪市此花区春日出中3丁目1番9号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AC45 AC46 AC47 AC48 AF01 BA01B BB01B BC09B
BC12B BC14B BC15B BC16B BC17B BC25B DA01 EA01 EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB12 EB13 EB14 EB16 EB17 EB18 EB21
EC01 EC02 EC04 FA02 FA04 FA09 GA01 GA06