

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4367687号
(P4367687)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009. 11. 18)

(24) 登録日 平成21年9月4日 (2009. 9. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 17/00 (2006. 01)

C O 8 F 4/645 (2006. 01)

C O 8 F 10/00 (2006. 01)

C O 7 F 7/00 (2006. 01)

C O 7 F 7/08 (2006. 01)

C O 7 F 17/00 C S P

C O 8 F 4/645

C O 8 F 10/00 5 1 0

C O 7 F 7/00 A

C O 7 F 7/08 C

請求項の数 7 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-342815 (P2002-342815)
 (22) 出願日 平成14年11月26日 (2002. 11. 26)
 (65) 公開番号 特開2004-175707 (P2004-175707A)
 (43) 公開日 平成16年6月24日 (2004. 6. 24)
 審査請求日 平成17年7月15日 (2005. 7. 15)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (72) 発明者 浦川 奈央美
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 土肥 靖
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 遠藤 浩司
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

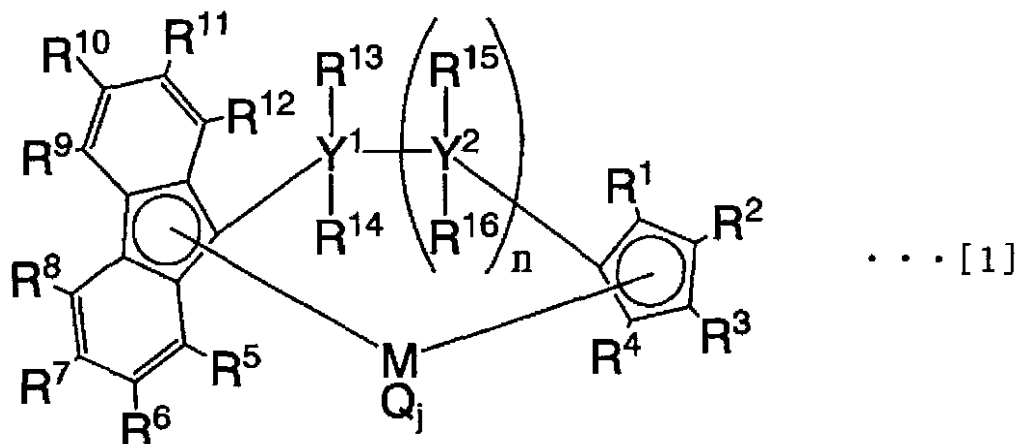
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用の架橋メタロセン化合物およびそれを用いたオレフィンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表されることを特徴とする架橋メタロセン化合物。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} の任意の二つ以上の置換基が炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^{13}

、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子または炭化水素基であり、 n は1～3の整数であり、 $n=1$ のときは前記 R^1 から R^{16} は同時に水素原子ではなく、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成してもよく、また R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成すると同時に R^{14} と R^{16} は互いに結合して環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は第14族原子であり相互に同一でも異なってもよく、 M はTi、ZrまたはHfであり、 Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は1～4の整数である。)

【請求項2】

前記一般式〔1〕において、 $n=1$ または2であり、 Y^1 と Y^2 の両方が、炭素原子又は
ケイ素原子であることを特徴とする請求項1記載の架橋メタロセン化合物。 10

【請求項3】

前記一般式〔1〕において、 R^6 と R^7 が互いに結合して脂肪族環を形成し、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して脂肪族環を形成していることを特徴とする請求項1または2に記載の架橋メタロセン化合物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項5】

(A) 請求項1～3のいずれか1項に記載の架橋メタロセン化合物と、
(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、
(B-3) メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、
とから選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒。 20

【請求項6】

請求項4または5に記載のオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンであることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【請求項7】

前記一般式〔1〕で表される架橋メタロセン化合物が、担持された形態で用いられることを特徴とする請求項6に記載のオレフィンの重合方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、特定の構造を有するオレフィン重合用の触媒または触媒成分として有用なメタロセン化合物、および該メタロセン化合物を含む触媒の存在下で、オレフィンを重合する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に α -オレフィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminskyらによってアイソタクティック重合が報告(Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985))されて以来、重合活性の更なる向上や立体規則性改善の観点から多くの改良研究が行なわれている。このような研究の一環としてシクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を炭素一原子で架橋したメタロセン化合物を用いた重合結果がJ. A. Ewenによって報告されている(J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988))。さらにシクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を炭素二原子で架橋(エチレン架橋)したメタロセン化合物を用いたポリプロピレンの重合結果がM. H. Leeによって報告されている(J. Organomet. Chem., 561, 37(1998))。 40

しかしながら、これらの重合活性は未だ十分でなく、さらに重合活性の優れたメタロセン 50

化合物およびこのようなメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の出現が望まれていた。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解決するために行なわれたものであり、すなわち公知のメタロセン化合物を用いた場合に比して高い重合活性を有するオレフィン重合用の架橋メタロセン化合物を提供すること、および該架橋メタロセン化合物を含む触媒の存在下で重合する方法を提供することを目的としている。

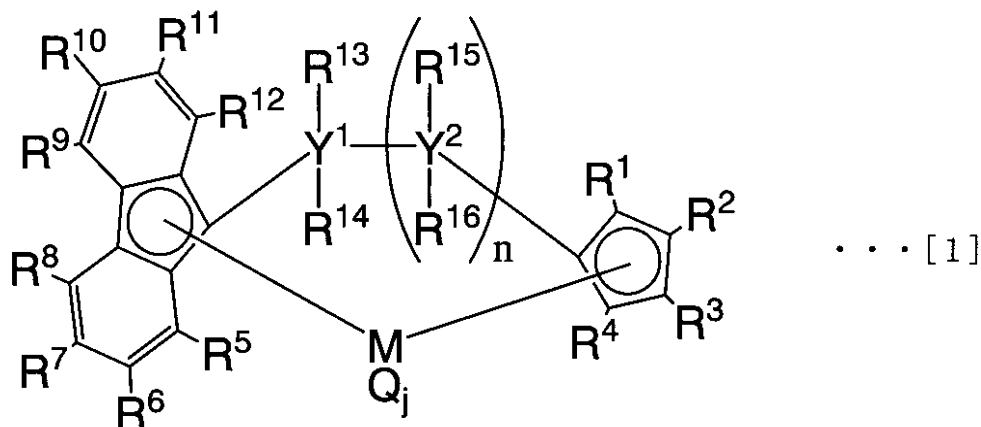
【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明の架橋メタロセン化合物は、下記一般式[１]で表される架橋メタロセン化合物である。

【０００５】

【化２】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子または炭化水素基であり、 n は１～３の整数であり、 $n=1$ のときは前記 R^1 から R^{16} は同時に水素原子ではなく、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成してもよく、また R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成すると同時に R^{14} と R^{16} は互いに結合して環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は第１４族原子であり相互に同一でも異なってもよく、 M はTiまたはZr、Hfであり、 Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は１～４の整数である。)

このような架橋メタロセン化合物を含む触媒の存在下、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも１種がエチレンまたはプロピレンであるモノマーを重合することにより効率良くポリオレフィンを製造することが可能となる。

【０００６】

以下、前記一般式[１]で表わされる架橋メタロセン化合物、好ましい架橋メタロセン化合物の例示、本発明の架橋メタロセン化合物の製造方法、本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態、そして最後にこのオレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合する方法について順次説明する。

【０００７】

架橋メタロセン化合物

本発明の架橋メタロセン化合物は、前記一般式[１]で表わされる。一般式[１]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^5 から R^{12}

までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0008】

炭化水素基としては、炭素数1から20のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基などが挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ベンジル基、クミル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基などが挙げられる。

ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などを挙げることができる。

【0009】

フルオレン環に置換する R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基を例示することができる。

【0010】

本発明の架橋メタロセン化合物において重要なのは $n=1$ のとき前記 R^1 から R^{16} が全て水素原子である架橋メタロセン化合物が除外されていることである。 $n=1$ のときは R^1 から R^{16} のいずれか一つ以上の基が炭化水素基またはケイ素含有基で置換されることによって高い重合活性が発現する。 $R^1 \sim R^{16}$ で表わされる基は、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^1 から R^{16} の好ましい態様、すなわち重合活性の視点から好ましい架橋メタロセン化合物としては、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} の任意の二つ以上の置換基が炭素数1～20の炭化水素基である化合物である架橋メタロセン化合物が挙げられる。ここで炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基等である。これらの中では配位子の合成上の容易さから左右対称、すなわち R^6 と R^{11} 、 R^7 と R^{10} は同一の基であることが好ましい。このような好ましい態様の中には、 R^6 と R^7 が脂肪族環(AR-1)を形成し、且つ R^{10} と R^{11} が脂肪族環(AR-1)と同一な脂肪族環(AR-2)を形成している架橋メタロセン化合物も含まれる。

【0011】

Y^1 および Y^2 は第14族原子であり相互に同一でも異なってもよい。第14族炭化水素原子としては、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子を例示できるが、この中では炭素原子またはケイ素原子が好ましく、特に Y^1 と Y^2 が同一原子であることが更に好ましい。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子または炭化水素基であり、炭化水素基としては前記炭化水素基と同様な基を例示することができる。 n は1～3の整数であり、好ましくは $n=1$ である。 R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成すると同時に R^{14} と R^{16} は互いに結合して環を形成してもよい。 R^{13} と R^{15} が環を形成する場合、 $n=1$ の場合は隣接する基が環形成することであり、 $n=2$ の場合は R^{13} と Y^1 の隣接位(α 位)または β 位の R^{15} と環形成してもよく、 $n=3$ の場合は R^{13} と Y^1 の隣接位(α 位)、 β 位または γ 位の R^{15} と環形成していてもよい。 R^{14} と R^{16} が環を形成する場合も同じように、 $n=1$ の場合は隣接する基が環形成することであり、 $n=2$ の場合は R^{14} と Y^1 の隣接位(α 位)または β 位の R^{16} と環形成してもよく、 $n=3$ の場合は R^{14} と Y^1 の隣接位(α 位)、 β 位または γ 位の R^{16} と環形成していてもよい。 M はTi、ZrまたはHfであり、 Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選

10

20

30

40

50

んでもよく、 j は 1 ～ 4 の整数である。

【0012】

Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。 j は 1 ～ 4 の整数であり、 j が 2 以上の時は、Q は互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前記と同様のものが挙げられる。

アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基が挙げられる。

孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。Q は、少なくとも一つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【0013】

架橋メタロセン化合物およびその例示

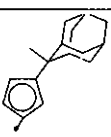
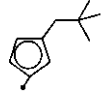
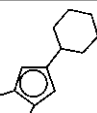
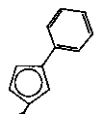
以下に本発明における上記メタロセン化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。まずメタロセン化合物のMQ $_j$ （金属部分）を除いたりガンド構造を、表記上、Cp（シクロペンタジエニル環部分）、Bridge（架橋部分）、Flu（フルオレニル環部分）の 3 つに分け、それぞれの部分構造の具体例を、及びそれらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を以下に示す。

尚、Cp、Bridge および Flu の具体例において、黒丸（●）で示した点は、それぞれ Bridge と Cp および Flu との結合点を表す。

〔Cp の具体例〕

【0014】

〔化 3〕

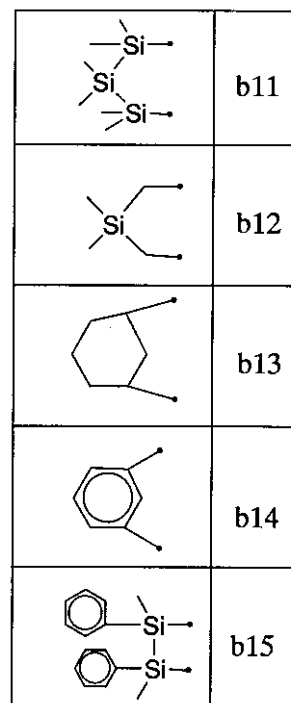
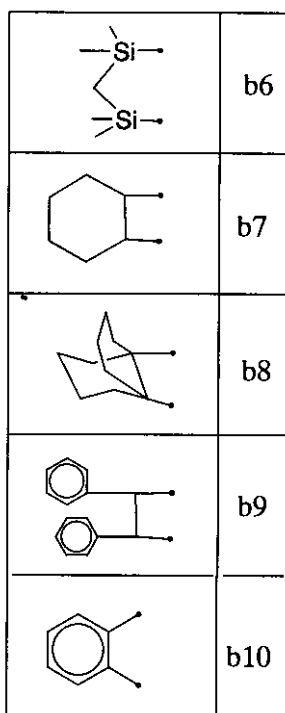
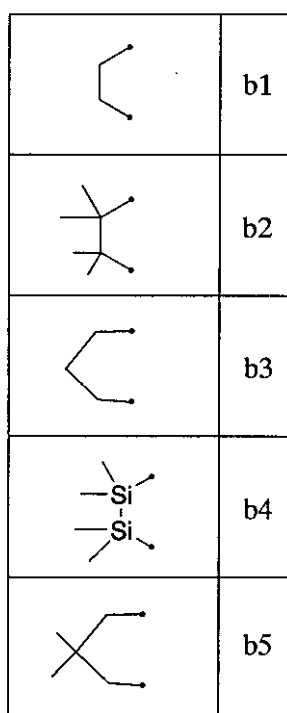
	a1		a6
	a2		a7
	a3		a8
	a4		a9
	a5		a10

【0015】

〔Bridge の具体例〕

【0016】

〔化 4〕

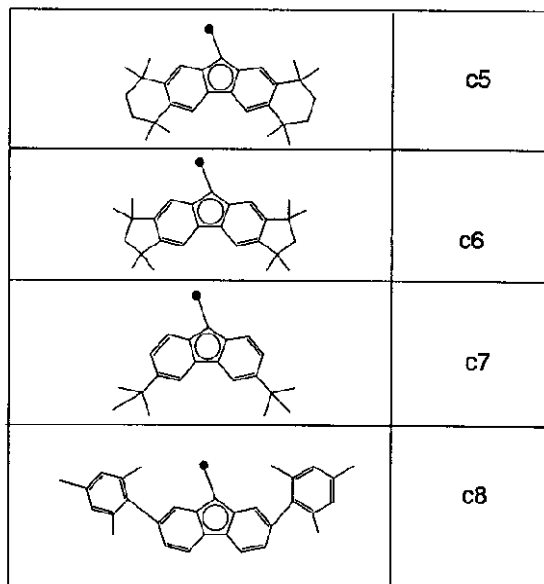
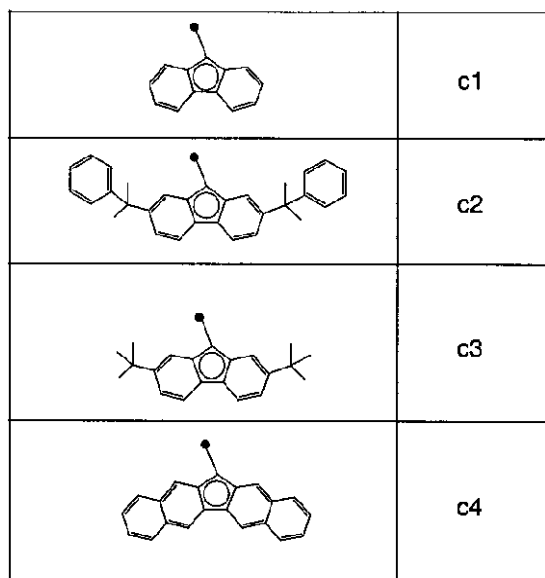


【0017】

〔Fluの具体例〕

【0018】

【化5】



〔リガンド構造の具体例〕

【0019】

【化6】

10

20

30

40

No.	Cp	Bridge	Flu
1	a1	b1	c2
2	a1	b1	c3
3	a1	b1	c4
4	a1	b1	c5
5	a1	b1	c6
6	a1	b1	c7
7	a1	b1	c8
8	a1	b2	c1
9	a1	b2	c2
10	a1	b2	c3
11	a1	b2	c4
12	a1	b2	c5
13	a1	b2	c6
14	a1	b2	c7
15	a1	b2	c8
16	a1	b3	c1
17	a1	b3	c2
18	a1	b3	c3
19	a1	b3	c4
20	a1	b3	c5
21	a1	b3	c6
22	a1	b3	c7
23	a1	b3	c8
24	a1	b4	c1
25	a1	b4	c2
26	a1	b4	c3
27	a1	b4	c4
28	a1	b4	c5
29	a1	b4	c6
30	a1	b4	c7
31	a1	b4	c8
32	a1	b5	c1
33	a1	b5	c2
34	a1	b5	c3
35	a1	b5	c4
36	a1	b5	c5
37	a1	b5	c6
38	a1	b5	c7
39	a1	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
40	a1	b6	c1
41	a1	b6	c2
42	a1	b6	c3
43	a1	b6	c4
44	a1	b6	c5
45	a1	b6	c6
46	a1	b6	c7
47	a1	b6	c8
48	a1	b7	c1
49	a1	b7	c2
50	a1	b7	c3
51	a1	b7	c4
52	a1	b7	c5
53	a1	b7	c6
54	a1	b7	c7
55	a1	b7	c8
56	a1	b8	c1
57	a1	b8	c2
58	a1	b8	c3
59	a1	b8	c4
60	a1	b8	c5
61	a1	b8	c6
62	a1	b8	c7
63	a1	b8	c8
64	a1	b9	c1
65	a1	b9	c2
66	a1	b9	c3
67	a1	b9	c4
68	a1	b9	c5
69	a1	b9	c6
70	a1	b9	c7
71	a1	b9	c8
72	a1	b10	c1
73	a1	b10	c2
74	a1	b10	c3
75	a1	b10	c4
76	a1	b10	c5
77	a1	b10	c6
78	a1	b10	c7
79	a1	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
80	a1	b11	c1
81	a1	b11	c2
82	a1	b11	c3
83	a1	b11	c4
84	a1	b11	c5
85	a1	b11	c6
86	a1	b11	c7
87	a1	b11	c8
88	a1	b12	c1
89	a1	b12	c2
90	a1	b12	c3
91	a1	b12	c4
92	a1	b12	c5
93	a1	b12	c6
94	a1	b12	c7
95	a1	b12	c8
96	a1	b13	c1
97	a1	b13	c2
98	a1	b13	c3
99	a1	b13	c4
100	a1	b13	c5
101	a1	b13	c6
102	a1	b13	c7
103	a1	b13	c8
104	a1	b14	c1
105	a1	b14	c2
106	a1	b14	c3
107	a1	b14	c4
108	a1	b14	c5
109	a1	b14	c6
110	a1	b14	c7
111	a1	b14	c8
112	a1	b15	c1
113	a1	b15	c2
114	a1	b15	c3
115	a1	b15	c4
116	a1	b15	c5
117	a1	b15	c6
118	a1	b15	c7
119	a1	b15	c8

【 0 0 2 0 】

【 化 7 】

No.	Cp	Bridge	Flu
120	a2	b1	c1
121	a2	b1	c2
122	a2	b1	c3
123	a2	b1	c4
124	a2	b1	c5
125	a2	b1	c6
126	a2	b1	c7
127	a2	b1	c8
128	a2	b2	c1
129	a2	b2	c2
130	a2	b2	c3
131	a2	b2	c4
132	a2	b2	c5
133	a2	b2	c6
134	a2	b2	c7
135	a2	b2	c8
136	a2	b3	c1
137	a2	b3	c2
138	a2	b3	c3
139	a2	b3	c4
140	a2	b3	c5
141	a2	b3	c6
142	a2	b3	c7
143	a2	b3	c8
144	a2	b4	c1
145	a2	b4	c2
146	a2	b4	c3
147	a2	b4	c4
148	a2	b4	c5
149	a2	b4	c6
150	a2	b4	c7
151	a2	b4	c8
152	a2	b5	c1
153	a2	b5	c2
154	a2	b5	c3
155	a2	b5	c4
156	a2	b5	c5
157	a2	b5	c6
158	a2	b5	c7
159	a2	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
160	a2	b6	c1
161	a2	b6	c2
162	a2	b6	c3
163	a2	b6	c4
164	a2	b6	c5
165	a2	b6	c6
166	a2	b6	c7
167	a2	b6	c8
168	a2	b7	c1
169	a2	b7	c2
170	a2	b7	c3
171	a2	b7	c4
172	a2	b7	c5
173	a2	b7	c6
174	a2	b7	c7
175	a2	b7	c8
176	a2	b8	c1
177	a2	b8	c2
178	a2	b8	c3
179	a2	b8	c4
180	a2	b8	c5
181	a2	b8	c6
182	a2	b8	c7
183	a2	b8	c8
184	a2	b9	c1
185	a2	b9	c2
186	a2	b9	c3
187	a2	b9	c4
188	a2	b9	c5
189	a2	b9	c6
190	a2	b9	c7
191	a2	b9	c8
192	a2	b10	c1
193	a2	b10	c2
194	a2	b10	c3
195	a2	b10	c4
196	a2	b10	c5
197	a2	b10	c6
198	a2	b10	c7
199	a2	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
200	a2	b11	c1
201	a2	b11	c2
202	a2	b11	c3
203	a2	b11	c4
204	a2	b11	c5
205	a2	b11	c6
206	a2	b11	c7
207	a2	b11	c8
208	a2	b12	c1
209	a2	b12	c2
210	a2	b12	c3
211	a2	b12	c4
212	a2	b12	c5
213	a2	b12	c6
214	a2	b12	c7
215	a2	b12	c8
216	a2	b13	c1
217	a2	b13	c2
218	a2	b13	c3
219	a2	b13	c4
220	a2	b13	c5
221	a2	b13	c6
222	a2	b13	c7
223	a2	b13	c8
224	a2	b14	c1
225	a2	b14	c2
226	a2	b14	c3
227	a2	b14	c4
228	a2	b14	c5
229	a2	b14	c6
230	a2	b14	c7
231	a2	b14	c8
232	a2	b15	c1
233	a2	b15	c2
234	a2	b15	c3
235	a2	b15	c4
236	a2	b15	c5
237	a2	b15	c6
238	a2	b15	c7
239	a2	b15	c8

10

20

30

40

【 0 0 2 1 】

【 化 8 】

No.	Cp	Bridge	Flu
240	a3	b1	c1
241	a3	b1	c2
242	a3	b1	c3
243	a3	b1	c4
244	a3	b1	c5
245	a3	b1	c6
246	a3	b1	c7
247	a3	b1	c8
248	a3	b2	c1
249	a3	b2	c2
250	a3	b2	c3
251	a3	b2	c4
252	a3	b2	c5
253	a3	b2	c6
254	a3	b2	c7
255	a3	b2	c8
256	a3	b3	c1
257	a3	b3	c2
258	a3	b3	c3
259	a3	b3	c4
260	a3	b3	c5
261	a3	b3	c6
262	a3	b3	c7
263	a3	b3	c8
264	a3	b4	c1
265	a3	b4	c2
266	a3	b4	c3
267	a3	b4	c4
268	a3	b4	c5
269	a3	b4	c6
270	a3	b4	c7
271	a3	b4	c8
272	a3	b5	c1
273	a3	b5	c2
274	a3	b5	c3
275	a3	b5	c4
276	a3	b5	c5
277	a3	b5	c6
278	a3	b5	c7
279	a3	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
280	a3	b6	c1
281	a3	b6	c2
282	a3	b6	c3
283	a3	b6	c4
284	a3	b6	c5
285	a3	b6	c6
286	a3	b6	c7
287	a3	b6	c8
288	a3	b7	c1
289	a3	b7	c2
290	a3	b7	c3
291	a3	b7	c4
292	a3	b7	c5
293	a3	b7	c6
294	a3	b7	c7
295	a3	b7	c8
296	a3	b8	c1
297	a3	b8	c2
298	a3	b8	c3
299	a3	b8	c4
300	a3	b8	c5
301	a3	b8	c6
302	a3	b8	c7
303	a3	b8	c8
304	a3	b9	c1
305	a3	b9	c2
306	a3	b9	c3
307	a3	b9	c4
308	a3	b9	c5
309	a3	b9	c6
310	a3	b9	c7
311	a3	b9	c8
312	a3	b10	c1
313	a3	b10	c2
314	a3	b10	c3
315	a3	b10	c4
316	a3	b10	c5
317	a3	b10	c6
318	a3	b10	c7
319	a3	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
320	a3	b11	c1
321	a3	b11	c2
322	a3	b11	c3
323	a3	b11	c4
324	a3	b11	c5
325	a3	b11	c6
326	a3	b11	c7
327	a3	b11	c8
328	a3	b12	c1
329	a3	b12	c2
330	a3	b12	c3
331	a3	b12	c4
332	a3	b12	c5
333	a3	b12	c6
334	a3	b12	c7
335	a3	b12	c8
336	a3	b13	c1
337	a3	b13	c2
338	a3	b13	c3
339	a3	b13	c4
340	a3	b13	c5
341	a3	b13	c6
342	a3	b13	c7
343	a3	b13	c8
344	a3	b14	c1
345	a3	b14	c2
346	a3	b14	c3
347	a3	b14	c4
348	a3	b14	c5
349	a3	b14	c6
350	a3	b14	c7
351	a3	b14	c8
352	a3	b15	c1
353	a3	b15	c2
354	a3	b15	c3
355	a3	b15	c4
356	a3	b15	c5
357	a3	b15	c6
358	a3	b15	c7
359	a3	b15	c8

10

20

30

40

【 0 0 2 2 】

【 化 9 】

No.	Cp	Bridge	Flu
360	a4	b1	c1
361	a4	b1	c2
362	a4	b1	c3
363	a4	b1	c4
364	a4	b1	c5
365	a4	b1	c6
366	a4	b1	c7
367	a4	b1	c8
368	a4	b2	c1
369	a4	b2	c2
370	a4	b2	c3
371	a4	b2	c4
372	a4	b2	c5
373	a4	b2	c6
374	a4	b2	c7
375	a4	b2	c8
376	a4	b3	c1
377	a4	b3	c2
378	a4	b3	c3
379	a4	b3	c4
380	a4	b3	c5
381	a4	b3	c6
382	a4	b3	c7
383	a4	b3	c8
384	a4	b4	c1
385	a4	b4	c2
386	a4	b4	c3
387	a4	b4	c4
388	a4	b4	c5
389	a4	b4	c6
390	a4	b4	c7
391	a4	b4	c8
392	a4	b5	c1
393	a4	b5	c2
394	a4	b5	c3
395	a4	b5	c4
396	a4	b5	c5
397	a4	b5	c6
398	a4	b5	c7
399	a4	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
400	a4	b6	c1
401	a4	b6	c2
402	a4	b6	c3
403	a4	b6	c4
404	a4	b6	c5
405	a4	b6	c6
406	a4	b6	c7
407	a4	b6	c8
408	a4	b7	c1
409	a4	b7	c2
410	a4	b7	c3
411	a4	b7	c4
412	a4	b7	c5
413	a4	b7	c6
414	a4	b7	c7
415	a4	b7	c8
416	a4	b8	c1
417	a4	b8	c2
418	a4	b8	c3
419	a4	b8	c4
420	a4	b8	c5
421	a4	b8	c6
422	a4	b8	c7
423	a4	b8	c8
424	a4	b9	c1
425	a4	b9	c2
426	a4	b9	c3
427	a4	b9	c4
428	a4	b9	c5
429	a4	b9	c6
430	a4	b9	c7
431	a4	b9	c8
432	a4	b10	c1
433	a4	b10	c2
434	a4	b10	c3
435	a4	b10	c4
436	a4	b10	c5
437	a4	b10	c6
438	a4	b10	c7
439	a4	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
440	a4	b11	c1
441	a4	b11	c2
442	a4	b11	c3
443	a4	b11	c4
444	a4	b11	c5
445	a4	b11	c6
446	a4	b11	c7
447	a4	b11	c8
448	a4	b12	c1
449	a4	b12	c2
450	a4	b12	c3
451	a4	b12	c4
452	a4	b12	c5
453	a4	b12	c6
454	a4	b12	c7
455	a4	b12	c8
456	a4	b13	c1
457	a4	b13	c2
458	a4	b13	c3
459	a4	b13	c4
460	a4	b13	c5
461	a4	b13	c6
462	a4	b13	c7
463	a4	b13	c8
464	a4	b14	c1
465	a4	b14	c2
466	a4	b14	c3
467	a4	b14	c4
468	a4	b14	c5
469	a4	b14	c6
470	a4	b14	c7
471	a4	b14	c8
472	a4	b15	c1
473	a4	b15	c2
474	a4	b15	c3
475	a4	b15	c4
476	a4	b15	c5
477	a4	b15	c6
478	a4	b15	c7
479	a4	b15	c8

【 0 0 2 3 】

【 化 1 0 】

10

20

30

40

No.	Cp	Bridge	Flu
480	a5	b1	c1
481	a5	b1	c2
482	a5	b1	c3
483	a5	b1	c4
484	a5	b1	c5
485	a5	b1	c6
486	a5	b1	c7
487	a5	b1	c8
488	a5	b2	c1
489	a5	b2	c2
490	a5	b2	c3
491	a5	b2	c4
492	a5	b2	c5
493	a5	b2	c6
494	a5	b2	c7
495	a5	b2	c8
496	a5	b3	c1
497	a5	b3	c2
498	a5	b3	c3
499	a5	b3	c4
500	a5	b3	c5
501	a5	b3	c6
502	a5	b3	c7
503	a5	b3	c8
504	a5	b4	c1
505	a5	b4	c2
506	a5	b4	c3
507	a5	b4	c4
508	a5	b4	c5
509	a5	b4	c6
510	a5	b4	c7
511	a5	b4	c8
512	a5	b5	c1
513	a5	b5	c2
514	a5	b5	c3
515	a5	b5	c4
516	a5	b5	c5
517	a5	b5	c6
518	a5	b5	c7
519	a5	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
520	a5	b6	c1
521	a5	b6	c2
522	a5	b6	c3
523	a5	b6	c4
524	a5	b6	c5
525	a5	b6	c6
526	a5	b6	c7
527	a5	b6	c8
528	a5	b7	c1
529	a5	b7	c2
530	a5	b7	c3
531	a5	b7	c4
532	a5	b7	c5
533	a5	b7	c6
534	a5	b7	c7
535	a5	b7	c8
536	a5	b8	c1
537	a5	b8	c2
538	a5	b8	c3
539	a5	b8	c4
540	a5	b8	c5
541	a5	b8	c6
542	a5	b8	c7
543	a5	b8	c8
544	a5	b9	c1
545	a5	b9	c2
546	a5	b9	c3
547	a5	b9	c4
548	a5	b9	c5
549	a5	b9	c6
550	a5	b9	c7
551	a5	b9	c8
552	a5	b10	c1
553	a5	b10	c2
554	a5	b10	c3
555	a5	b10	c4
556	a5	b10	c5
557	a5	b10	c6
558	a5	b10	c7
559	a5	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
560	a5	b11	c1
561	a5	b11	c2
562	a5	b11	c3
563	a5	b11	c4
564	a5	b11	c5
565	a5	b11	c6
566	a5	b11	c7
567	a5	b11	c8
568	a5	b12	c1
569	a5	b12	c2
570	a5	b12	c3
571	a5	b12	c4
572	a5	b12	c5
573	a5	b12	c6
574	a5	b12	c7
575	a5	b12	c8
576	a5	b13	c1
577	a5	b13	c2
578	a5	b13	c3
579	a5	b13	c4
580	a5	b13	c5
581	a5	b13	c6
582	a5	b13	c7
583	a5	b13	c8
584	a5	b14	c1
585	a5	b14	c2
586	a5	b14	c3
587	a5	b14	c4
588	a5	b14	c5
589	a5	b14	c6
590	a5	b14	c7
591	a5	b14	c8
592	a5	b15	c1
593	a5	b15	c2
594	a5	b15	c3
595	a5	b15	c4
596	a5	b15	c5
597	a5	b15	c6
598	a5	b15	c7
599	a5	b15	c8

10

20

30

40

【 0 0 2 4 】

【 化 1 1 】

No.	Cp	Bridge	Flu
600	a6	b1	c1
601	a6	b1	c2
602	a6	b1	c3
603	a6	b1	c4
604	a6	b1	c5
605	a6	b1	c6
606	a6	b1	c7
607	a6	b1	c8
608	a6	b2	c1
609	a6	b2	c2
610	a6	b2	c3
611	a6	b2	c4
612	a6	b2	c5
613	a6	b2	c6
614	a6	b2	c7
615	a6	b2	c8
616	a6	b3	c1
617	a6	b3	c2
618	a6	b3	c3
619	a6	b3	c4
620	a6	b3	c5
621	a6	b3	c6
622	a6	b3	c7
623	a6	b3	c8
624	a6	b4	c1
625	a6	b4	c2
626	a6	b4	c3
627	a6	b4	c4
628	a6	b4	c5
629	a6	b4	c6
630	a6	b4	c7
631	a6	b4	c8
632	a6	b5	c1
633	a6	b5	c2
634	a6	b5	c3
635	a6	b5	c4
636	a6	b5	c5
637	a6	b5	c6
638	a6	b5	c7
639	a6	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
640	a6	b6	c1
641	a6	b6	c2
642	a6	b6	c3
643	a6	b6	c4
644	a6	b6	c5
645	a6	b6	c6
646	a6	b6	c7
647	a6	b6	c8
648	a6	b7	c1
649	a6	b7	c2
650	a6	b7	c3
651	a6	b7	c4
652	a6	b7	c5
653	a6	b7	c6
654	a6	b7	c7
655	a6	b7	c8
656	a6	b8	c1
657	a6	b8	c2
658	a6	b8	c3
659	a6	b8	c4
660	a6	b8	c5
661	a6	b8	c6
662	a6	b8	c7
663	a6	b8	c8
664	a6	b9	c1
665	a6	b9	c2
666	a6	b9	c3
667	a6	b9	c4
668	a6	b9	c5
669	a6	b9	c6
670	a6	b9	c7
671	a6	b9	c8
672	a6	b10	c1
673	a6	b10	c2
674	a6	b10	c3
675	a6	b10	c4
676	a6	b10	c5
677	a6	b10	c6
678	a6	b10	c7
679	a6	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
680	a6	b11	c1
681	a6	b11	c2
682	a6	b11	c3
683	a6	b11	c4
684	a6	b11	c5
685	a6	b11	c6
686	a6	b11	c7
687	a6	b11	c8
688	a6	b12	c1
689	a6	b12	c2
690	a6	b12	c3
691	a6	b12	c4
692	a6	b12	c5
693	a6	b12	c6
694	a6	b12	c7
695	a6	b12	c8
696	a6	b13	c1
697	a6	b13	c2
698	a6	b13	c3
699	a6	b13	c4
700	a6	b13	c5
701	a6	b13	c6
702	a6	b13	c7
703	a6	b13	c8
704	a6	b14	c1
705	a6	b14	c2
706	a6	b14	c3
707	a6	b14	c4
708	a6	b14	c5
709	a6	b14	c6
710	a6	b14	c7
711	a6	b14	c8
712	a6	b15	c1
713	a6	b15	c2
714	a6	b15	c3
715	a6	b15	c4
716	a6	b15	c5
717	a6	b15	c6
718	a6	b15	c7
719	a6	b15	c8

10

20

30

40

【 0 0 2 5 】

【 化 1 2 】

No.	Cp	Bridge	Flu
720	a7	b1	c1
721	a7	b1	c2
722	a7	b1	c3
723	a7	b1	c4
724	a7	b1	c5
725	a7	b1	c6
726	a7	b1	c7
727	a7	b1	c8
728	a7	b2	c1
729	a7	b2	c2
730	a7	b2	c3
731	a7	b2	c4
732	a7	b2	c5
733	a7	b2	c6
734	a7	b2	c7
735	a7	b2	c8
736	a7	b3	c1
737	a7	b3	c2
738	a7	b3	c3
739	a7	b3	c4
740	a7	b3	c5
741	a7	b3	c6
742	a7	b3	c7
743	a7	b3	c8
744	a7	b4	c1
745	a7	b4	c2
746	a7	b4	c3
747	a7	b4	c4
748	a7	b4	c5
749	a7	b4	c6
750	a7	b4	c7
751	a7	b4	c8
752	a7	b5	c1
753	a7	b5	c2
754	a7	b5	c3
755	a7	b5	c4
756	a7	b5	c5
757	a7	b5	c6
758	a7	b5	c7
759	a7	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
760	a7	b6	c1
761	a7	b6	c2
762	a7	b6	c3
763	a7	b6	c4
764	a7	b6	c5
765	a7	b6	c6
766	a7	b6	c7
767	a7	b6	c8
768	a7	b7	c1
769	a7	b7	c2
770	a7	b7	c3
771	a7	b7	c4
772	a7	b7	c5
773	a7	b7	c6
774	a7	b7	c7
775	a7	b7	c8
776	a7	b8	c1
777	a7	b8	c2
778	a7	b8	c3
779	a7	b8	c4
780	a7	b8	c5
781	a7	b8	c6
782	a7	b8	c7
783	a7	b8	c8
784	a7	b9	c1
785	a7	b9	c2
786	a7	b9	c3
787	a7	b9	c4
788	a7	b9	c5
789	a7	b9	c6
790	a7	b9	c7
791	a7	b9	c8
792	a7	b10	c1
793	a7	b10	c2
794	a7	b10	c3
795	a7	b10	c4
796	a7	b10	c5
797	a7	b10	c6
798	a7	b10	c7
799	a7	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
800	a7	b11	c1
801	a7	b11	c2
802	a7	b11	c3
803	a7	b11	c4
804	a7	b11	c5
805	a7	b11	c6
806	a7	b11	c7
807	a7	b11	c8
808	a7	b12	c1
809	a7	b12	c2
810	a7	b12	c3
811	a7	b12	c4
812	a7	b12	c5
813	a7	b12	c6
814	a7	b12	c7
815	a7	b12	c8
816	a7	b13	c1
817	a7	b13	c2
818	a7	b13	c3
819	a7	b13	c4
820	a7	b13	c5
821	a7	b13	c6
822	a7	b13	c7
823	a7	b13	c8
824	a7	b14	c1
825	a7	b14	c2
826	a7	b14	c3
827	a7	b14	c4
828	a7	b14	c5
829	a7	b14	c6
830	a7	b14	c7
831	a7	b14	c8
832	a7	b15	c1
833	a7	b15	c2
834	a7	b15	c3
835	a7	b15	c4
836	a7	b15	c5
837	a7	b15	c6
838	a7	b15	c7
839	a7	b15	c8

10

20

30

40

【 0 0 2 6 】

【 化 1 3 】

No.	Cp	Bridge	Flu
840	a8	b1	c1
841	a8	b1	c2
842	a8	b1	c3
843	a8	b1	c4
844	a8	b1	c5
845	a8	b1	c6
846	a8	b1	c7
847	a8	b1	c8
848	a8	b2	c1
849	a8	b2	c2
850	a8	b2	c3
851	a8	b2	c4
852	a8	b2	c5
853	a8	b2	c6
854	a8	b2	c7
855	a8	b2	c8
856	a8	b3	c1
857	a8	b3	c2
858	a8	b3	c3
859	a8	b3	c4
860	a8	b3	c5
861	a8	b3	c6
862	a8	b3	c7
863	a8	b3	c8
864	a8	b4	c1
865	a8	b4	c2
866	a8	b4	c3
867	a8	b4	c4
868	a8	b4	c5
869	a8	b4	c6
870	a8	b4	c7
871	a8	b4	c8
872	a8	b5	c1
873	a8	b5	c2
874	a8	b5	c3
875	a8	b5	c4
876	a8	b5	c5
877	a8	b5	c6
878	a8	b5	c7
879	a8	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
880	a8	b6	c1
881	a8	b6	c2
882	a8	b6	c3
883	a8	b6	c4
884	a8	b6	c5
885	a8	b6	c6
886	a8	b6	c7
887	a8	b6	c8
888	a8	b7	c1
889	a8	b7	c2
890	a8	b7	c3
891	a8	b7	c4
892	a8	b7	c5
893	a8	b7	c6
894	a8	b7	c7
895	a8	b7	c8
896	a8	b8	c1
897	a8	b8	c2
898	a8	b8	c3
899	a8	b8	c4
900	a8	b8	c5
901	a8	b8	c6
902	a8	b8	c7
903	a8	b8	c8
904	a8	b9	c1
905	a8	b9	c2
906	a8	b9	c3
907	a8	b9	c4
908	a8	b9	c5
909	a8	b9	c6
910	a8	b9	c7
911	a8	b9	c8
912	a8	b10	c1
913	a8	b10	c2
914	a8	b10	c3
915	a8	b10	c4
916	a8	b10	c5
917	a8	b10	c6
918	a8	b10	c7
919	a8	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
920	a8	b11	c1
921	a8	b11	c2
922	a8	b11	c3
923	a8	b11	c4
924	a8	b11	c5
925	a8	b11	c6
926	a8	b11	c7
927	a8	b11	c8
928	a8	b12	c1
929	a8	b12	c2
930	a8	b12	c3
931	a8	b12	c4
932	a8	b12	c5
933	a8	b12	c6
934	a8	b12	c7
935	a8	b12	c8
936	a8	b13	c1
937	a8	b13	c2
938	a8	b13	c3
939	a8	b13	c4
940	a8	b13	c5
941	a8	b13	c6
942	a8	b13	c7
943	a8	b13	c8
944	a8	b14	c1
945	a8	b14	c2
946	a8	b14	c3
947	a8	b14	c4
948	a8	b14	c5
949	a8	b14	c6
950	a8	b14	c7
951	a8	b14	c8
952	a8	b15	c1
953	a8	b15	c2
954	a8	b15	c3
955	a8	b15	c4
956	a8	b15	c5
957	a8	b15	c6
958	a8	b15	c7
959	a8	b15	c8

10

20

30

40

【 0 0 2 7 】

【 化 1 4 】

No.	Cp	Bridge	Flu
960	a9	b1	c1
961	a9	b1	c2
962	a9	b1	c3
963	a9	b1	c4
964	a9	b1	c5
965	a9	b1	c6
966	a9	b1	c7
967	a9	b1	c8
968	a9	b2	c1
969	a9	b2	c2
970	a9	b2	c3
971	a9	b2	c4
972	a9	b2	c5
973	a9	b2	c6
974	a9	b2	c7
975	a9	b2	c8
976	a9	b3	c1
977	a9	b3	c2
978	a9	b3	c3
979	a9	b3	c4
980	a9	b3	c5
981	a9	b3	c6
982	a9	b3	c7
983	a9	b3	c8
984	a9	b4	c1
985	a9	b4	c2
986	a9	b4	c3
987	a9	b4	c4
988	a9	b4	c5
989	a9	b4	c6
990	a9	b4	c7
991	a9	b4	c8
992	a9	b5	c1
993	a9	b5	c2
994	a9	b5	c3
995	a9	b5	c4
996	a9	b5	c5
997	a9	b5	c6
998	a9	b5	c7
999	a9	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
1000	a9	b6	c1
1001	a9	b6	c2
1002	a9	b6	c3
1003	a9	b6	c4
1004	a9	b6	c5
1005	a9	b6	c6
1006	a9	b6	c7
1007	a9	b6	c8
1008	a9	b7	c1
1009	a9	b7	c2
1010	a9	b7	c3
1011	a9	b7	c4
1012	a9	b7	c5
1013	a9	b7	c6
1014	a9	b7	c7
1015	a9	b7	c8
1016	a9	b8	c1
1017	a9	b8	c2
1018	a9	b8	c3
1019	a9	b8	c4
1020	a9	b8	c5
1021	a9	b8	c6
1022	a9	b8	c7
1023	a9	b8	c8
1024	a9	b9	c1
1025	a9	b9	c2
1026	a9	b9	c3
1027	a9	b9	c4
1028	a9	b9	c5
1029	a9	b9	c6
1030	a9	b9	c7
1031	a9	b9	c8
1032	a9	b10	c1
1033	a9	b10	c2
1034	a9	b10	c3
1035	a9	b10	c4
1036	a9	b10	c5
1037	a9	b10	c6
1038	a9	b10	c7
1039	a9	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
1040	a9	b11	c1
1041	a9	b11	c2
1042	a9	b11	c3
1043	a9	b11	c4
1044	a9	b11	c5
1045	a9	b11	c6
1046	a9	b11	c7
1047	a9	b11	c8
1048	a9	b12	c1
1049	a9	b12	c2
1050	a9	b12	c3
1051	a9	b12	c4
1052	a9	b12	c5
1053	a9	b12	c6
1054	a9	b12	c7
1055	a9	b12	c8
1056	a9	b13	c1
1057	a9	b13	c2
1058	a9	b13	c3
1059	a9	b13	c4
1060	a9	b13	c5
1061	a9	b13	c6
1062	a9	b13	c7
1063	a9	b13	c8
1064	a9	b14	c1
1065	a9	b14	c2
1066	a9	b14	c3
1067	a9	b14	c4
1068	a9	b14	c5
1069	a9	b14	c6
1070	a9	b14	c7
1071	a9	b14	c8
1072	a9	b15	c1
1073	a9	b15	c2
1074	a9	b15	c3
1075	a9	b15	c4
1076	a9	b15	c5
1077	a9	b15	c6
1078	a9	b15	c7
1079	a9	b15	c8

【 0 0 2 8 】

【 化 1 5 】

10

20

30

40

No.	Cp	Bridge	Flu
1080	a10	b1	c1
1081	a10	b1	c2
1082	a10	b1	c3
1083	a10	b1	c4
1084	a10	b1	c5
1085	a10	b1	c6
1086	a10	b1	c7
1087	a10	b1	c8
1088	a10	b2	c1
1089	a10	b2	c2
1090	a10	b2	c3
1091	a10	b2	c4
1092	a10	b2	c5
1093	a10	b2	c6
1094	a10	b2	c7
1095	a10	b2	c8
1096	a10	b3	c1
1097	a10	b3	c2
1098	a10	b3	c3
1099	a10	b3	c4
1100	a10	b3	c5
1101	a10	b3	c6
1102	a10	b3	c7
1103	a10	b3	c8
1104	a10	b4	c1
1105	a10	b4	c2
1106	a10	b4	c3
1107	a10	b4	c4
1108	a10	b4	c5
1109	a10	b4	c6
1110	a10	b4	c7
1111	a10	b4	c8
1112	a10	b5	c1
1113	a10	b5	c2
1114	a10	b5	c3
1115	a10	b5	c4
1116	a10	b5	c5
1117	a10	b5	c6
1118	a10	b5	c7
1119	a10	b5	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
1120	a10	b6	c1
1121	a10	b6	c2
1122	a10	b6	c3
1123	a10	b6	c4
1124	a10	b6	c5
1125	a10	b6	c6
1126	a10	b6	c7
1127	a10	b6	c8
1128	a10	b7	c1
1129	a10	b7	c2
1130	a10	b7	c3
1131	a10	b7	c4
1132	a10	b7	c5
1133	a10	b7	c6
1134	a10	b7	c7
1135	a10	b7	c8
1136	a10	b8	c1
1137	a10	b8	c2
1138	a10	b8	c3
1139	a10	b8	c4
1140	a10	b8	c5
1141	a10	b8	c6
1142	a10	b8	c7
1143	a10	b8	c8
1144	a10	b9	c1
1145	a10	b9	c2
1146	a10	b9	c3
1147	a10	b9	c4
1148	a10	b9	c5
1149	a10	b9	c6
1150	a10	b9	c7
1151	a10	b9	c8
1152	a10	b10	c1
1153	a10	b10	c2
1154	a10	b10	c3
1155	a10	b10	c4
1156	a10	b10	c5
1157	a10	b10	c6
1158	a10	b10	c7
1159	a10	b10	c8

No.	Cp	Bridge	Flu
1160	a10	b11	c1
1161	a10	b11	c2
1162	a10	b11	c3
1163	a10	b11	c4
1164	a10	b11	c5
1165	a10	b11	c6
1166	a10	b11	c7
1167	a10	b11	c8
1168	a10	b12	c1
1169	a10	b12	c2
1170	a10	b12	c3
1171	a10	b12	c4
1172	a10	b12	c5
1173	a10	b12	c6
1174	a10	b12	c7
1175	a10	b12	c8
1176	a10	b13	c1
1177	a10	b13	c2
1178	a10	b13	c3
1179	a10	b13	c4
1180	a10	b13	c5
1181	a10	b13	c6
1182	a10	b13	c7
1183	a10	b13	c8
1184	a10	b14	c1
1185	a10	b14	c2
1186	a10	b14	c3
1187	a10	b14	c4
1188	a10	b14	c5
1189	a10	b14	c6
1190	a10	b14	c7
1191	a10	b14	c8
1192	a10	b15	c1
1193	a10	b15	c2
1194	a10	b15	c3
1195	a10	b15	c4
1196	a10	b15	c5
1197	a10	b15	c6
1198	a10	b15	c7
1199	a10	b15	c8

上記の表に従えば、No. 24のリガンド構造はa1-b4-c1の組み合わせを意味し、金属部分のMX_nがZrCl₂の場合は、下記メタロセン化合物（化16）を例示したことになる。

【0029】

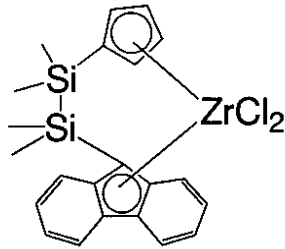
【化16】

10

20

30

40



【0030】

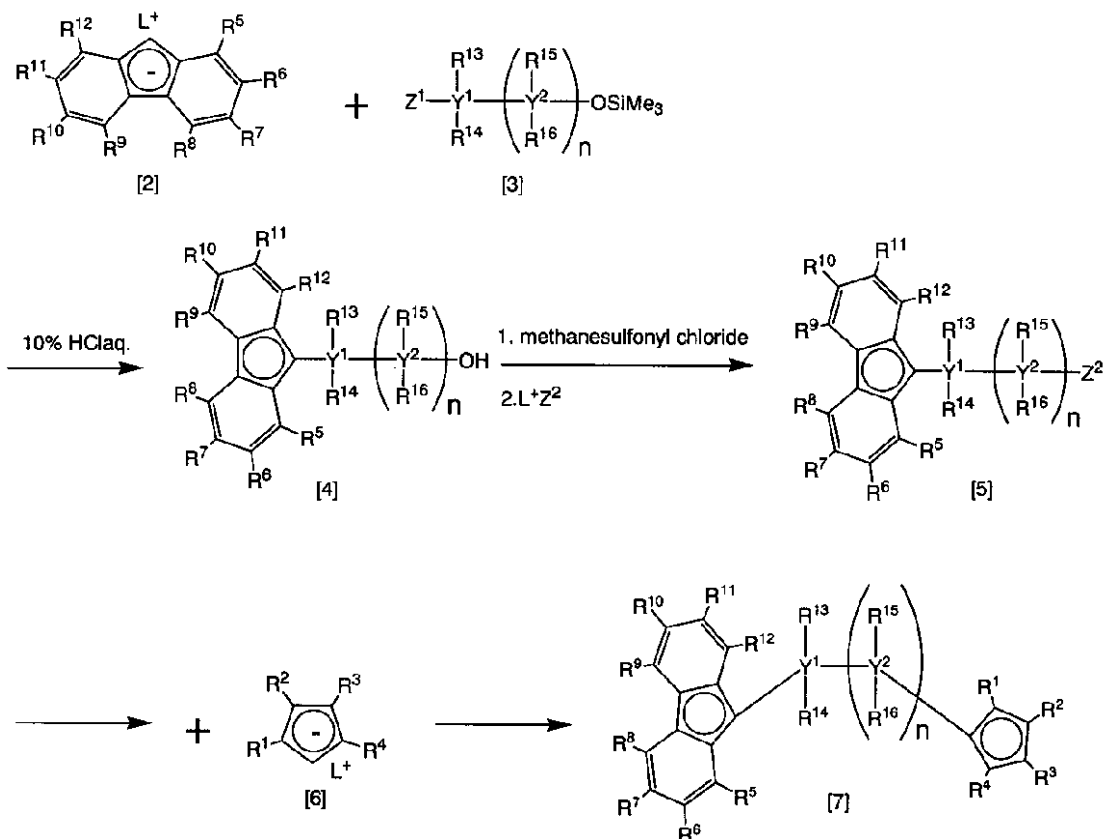
架橋メタロセン化合物の製造方法

本発明の架橋メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、J. Organomet. Chem., 361, 37(1998)が挙げられる。例えば、一般式[1]の化合物は次のステップによって製造可能である。まず一般式[1]の前駆体化合物[7]は、製法[A]または[B]のような方法で製造することができる。

【0031】

【化17】

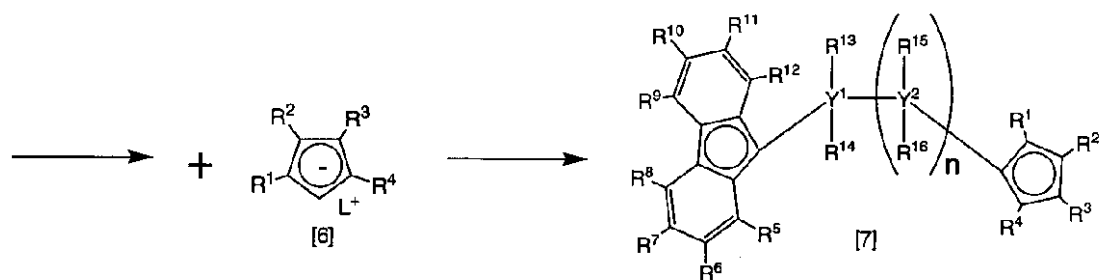
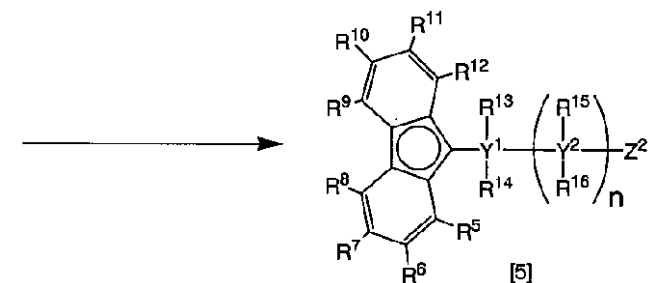
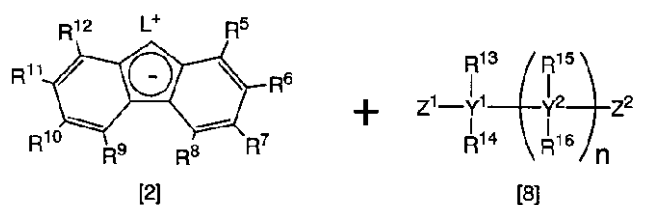
[A]



【0032】

【化18】

[B]



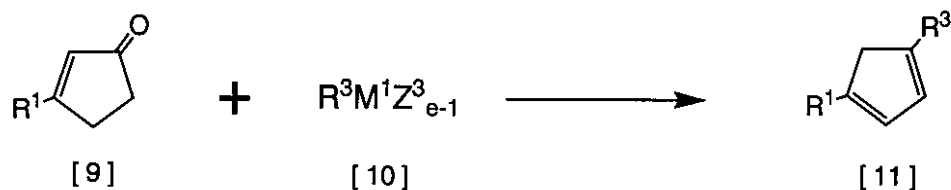
(式中、 $R^1 \sim R^{16}$ 、Yは前記一般式[1]と同一であり、Lはアルカリ金属である。 Z^1 、 Z^2 はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。)

【0033】

さらに一般式[1]のシクロペニタジエニル配位子側の前駆体である、例えば R^2 と R^4 が共に水素原子である[11]は、例えば製法[C]のような方法で選択的に製造することができる。

【0034】

【化19】



(式中、 R^1 、 R^3 、は一般式[1]と同一であり、 M^1 はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。 Z^3 は R^3 と同一であるか、またはハロゲンまたはアニオン配位子である。またeは M^1 の価数である。)

【0035】

また、[11]の別法による製造法として、製法[D]や製法[E]のような方法もあるが、これらの方法では R^1 と R^3 が隣り合った異性体[12]を副生することがあるため、 R^1 と R^3 の組合せや反応条件等により、[12]を副生しない場合に限り製法[D]や製法[E]のような方法を採用することができる。

【0036】

10

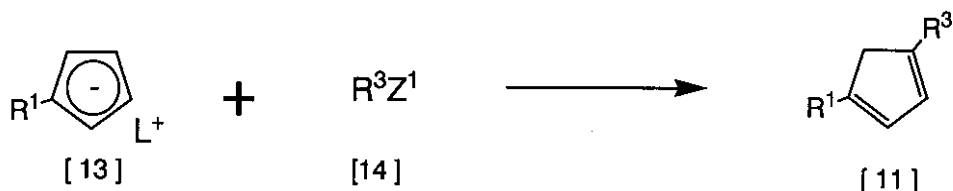
20

30

40

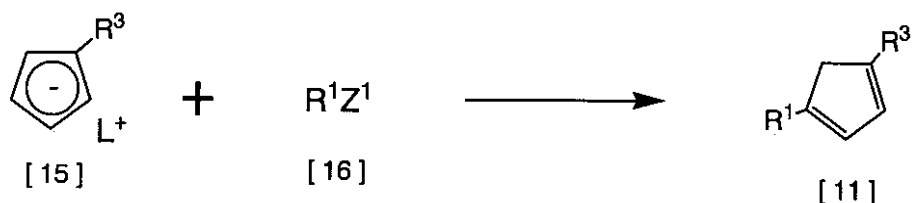
50

【化 2 0】



【0 0 3 7】

【化 2 1】



10

(式中、 R^1 、 R^3 一般式 [1] と同一であり、 L はアルカリ金属、 Z^1 はハロゲンまたはアニオン配位子である。)

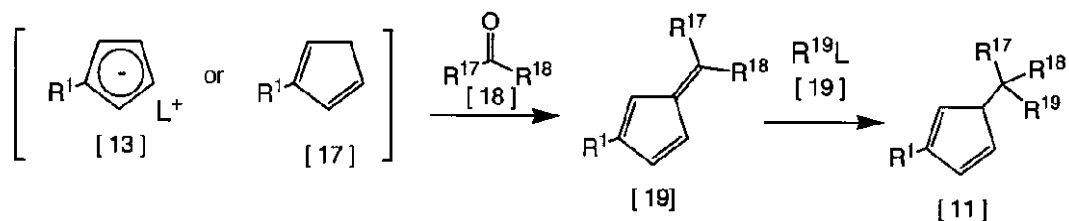
【0 0 3 8】

さらに R^3 が $\text{C R}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$ で表される置換基の場合には、一般式 [F] のような方法によっても [11] を製造することができる。

20

【0 0 3 9】

【化 2 2】



30

(式中、 R^1 は一般式 [1] と同一であり、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 L はアルカリ金属である。)

この方法においても R^1 と R^3 が隣り合った異性体 [12] を副生することがあるため、 R^1 と R^3 の組合せや反応条件等により、[12] を副生しない場合に限り [F] のような方法を採用することができる。

【0 0 4 0】

上記一般式 [A] ~ [F] の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。

40

次に、一般式 [7] の前駆体化合物からメタロセン化合物を製造する例を以下に示すが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で製造されてもよい。

【0 0 4 1】

一般式 [A] または [B] の反応で得られた一般式 [7] の前駆体化合物は、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が $-80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭

50

化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、またはTHF、ジエチルエーテル、ジオキサン、1、2-ジメトキシエタン等のエーテル、またはジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

また上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられ、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等が挙げられる。

次に上記の該ジアルカリ金属塩を、一般式[20]



(式中、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Zはハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、kは3～6の整数である。)

で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、一般式[1]で表されるメタロセン化合物を合成することができる。

【0042】

一般式[20]で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1、2-ジメトキシエタン等のエーテル類との錯体を挙げるることができる。

また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものを挙げるることができる。該ジアルカリ金属塩と一般式[20]で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が -80°C ～ 200°C の範囲で行うことができる。

【0043】

反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華等の方法により、単離・精製を行うことができる。また、このような方法で得られる本発明の架橋メタロセン化合物は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル、質量分析、および元素分析などの分析手法を用いることによって同定される。

【0044】

架橋メタロセン化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい態様

次に本発明の架橋メタロセン化合物を、オレフィン重合触媒として用いる場合の好ましい態様について説明する。

本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒成分は、

(A) 前記の架橋メタロセン化合物

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機オキシアルミニウム化合物、および(B-3) 架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、

(C) 粒子状担体

から構成される。

以下、各成分について具体的に説明する。

【0045】

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(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用いられる。

(B-1a) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、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。このような化合物の具体例として、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、ジイソブチ

10

20

30

40

50

ルアルミニウムハイドライドを例示することができる。

【0046】

(B-1b) 一般式 $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 は Li、Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示す。) で表される周期律表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

(B-1c) 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く、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。) で表される周期律表第 2 族または第 12 族金属のジアルキル化合物。

上記の有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(B-1)は、1 種単独で用いてもよいし 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0047】

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0048】

従来公知のアルミノキサンは、たと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。(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、たと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。

(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。

(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。

【0049】

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。

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を挙げることができる。

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。

【0050】

また本発明で用いられる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 Al 成分が Al 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。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0051】

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明の架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106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を挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。こ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。

本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

【0052】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、(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) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて担体(C)を用いることもできる。

【0053】

(C) 担体

本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0054】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0055】

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0056】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、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などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライ

10

20

30

40

50

ト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

【0057】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_2]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0058】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0059】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の架橋メタロセン化合物（A）、（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）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

【0060】

（D）有機化合物成分

本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0061】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- （1）成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- （2）成分（A）をおよび成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- （3）成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分 (A) と成分 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0062】

上記(2)～(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (B) が担持されている上記(4)、(5)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なっているともよい。

また、上記の成分 (C) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0063】

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0064】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

成分 (B-1) は、成分 (B-1) と、成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常 $0.01 \sim 5000$ 、好ましくは $0.05 \sim 2000$ となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と、成分 (A) 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 $10 \sim 5000$ 、好ましくは $20 \sim 2000$ となるような量で用いられる。成分 (B-3) 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。

【0065】

成分 (D) は、成分 (B) が成分 (B-1) の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で、成分 (B) が成分 (B-2) の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$

が通常 $0.01 \sim 2$ 、好ましくは $0.005 \sim 1$ となるような量で、成分 (B) が成分 (B-3) の場合は、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

【0066】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 ~ 10 Mpa ゲージ圧、好ましくは常圧 ~ 5 Mpa ゲージ圧の条件下であり、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。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン 1 kg あたり $0.001 \sim 100$ NL 程度が適当である。

【0067】

モノマー本発明において、重合反応に供給されるオレフィン、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。 α -オレフィンとしては、炭素原子数が3~20、好ましくは3~10の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどである。また本発明の重合方法においては、炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン；芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

【0068】

本発明の重合方法においては、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。モノマーが二種以上である場合には、エチレン、プロピレンまたは（エチレン+プロピレン）が全体モノマー量の50モル%以上であることが好ましい。

【0069】

次に、本発明の遷移金属化合物を含む触媒の存在下、オレフィンの重合によって得られる重合体の物性・性状を測定する方法について述べる。

【0070】

〔重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）〕

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

〔極限粘度（ $[\eta]$ ）〕

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。

この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度 (C) を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

〔メルトフローレート (MFR₁₀)〕

A S T M D-1238の標準法により、190℃、10kg荷重下で測定された数値である。

〔密度〕

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

〔融点 (Tm)〕

示差走査熱量測定 (DSC) によって、240℃で10分間保持した重合体サンプルを、30℃まで冷却して5分間保持した後に、10℃/分で昇温させたときの結晶熔融ピークから算出した。

【0071】

【実施例】

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。

合成例で得られた化合物の構造は、270MHz ¹H-NMR (日本電子GSH-270)、FD-質量分析 (日本電子SX-102A) 等を用いて決定した。

【0072】

〔合成例1〕

〔エチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-tertブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 2, 7-tertブチル-9-(2-ヒドロキシエチル) フルオレン

氷冷下で2, 7-tertブチルフルオレン (5.00g、17.96mmol) のTHF溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (12.27ml、19.39mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で14時間攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し2-ブロモエチルトリメチルシラノール (5.31g、26.94mmol) をゆっくりと加えた。そのまま攪拌を続け、ゆっくりと一晩かけて室温にした。10%塩酸水溶液 (60ml) をゆっくりと加えて反応を停止し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。この反応混合物からエーテル抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除きOilを得た。これを酢酸エチル/ヘキサン=1/5を展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た (5.00g、15.50mmol、86.33%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270MHz、CDCl₃中、TMS基準) δ 7.62 (d、2H)、7.50 (d、2H)、7.40 (dd、2H)、4.06 (t、1H)、3.64 (t、2H)、2.28 (q、2H)、1.37 (s、18H)

【0073】

(2) 2, 7-tertブチル-9-(2-ブロモエチル) フルオレン

氷冷下で2, 7-tertブチル-9-(2-ヒドロキシエチル) フルオレン (4.00g、12.40mmol) の塩化メチレン溶液にトリエチルアミン (2.62ml、18.54mmol) を加え、メシクロライド (1.27ml、18.55mmol) を窒素雰囲気下でゆっくり加え、0℃で1時間攪拌し、更に室温で122時間攪拌した。生成したスラリーに水を加えて反応を停止し、塩化メチレンで抽出した (20ml×4回)。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除きOilを得た。これをアセトン (50ml) に溶解し、臭化リチウム (5.39g、62.06mmol) のアセトン溶液 (100ml) に室温で加えた。38時間後溶媒を留去した後にエーテルを加えて懸濁液とし更に水を加えた。エーテル層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。これをヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た (4.52g、11.73mmol、94.6%)。

分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.63 (d、2H)、7.51 (d、2H)、7.40 (dd、2H)、4.09 (t、1H)、3.36 (t、2H)、2.48 (q、2H)、1.38 (s、18H)

【0074】

(3) 1-(シクロペンタジエニル)-2-(2,7-tertブチル-9-フルオレニル)エタン

9-(2-ブロモエチル)フルオレン (1.98 g、5.14 mmol) の THF (40 ml) 溶液にヘキサメチルホスホルアミド (3.00 ml、17.34 mmol) を加えて -78°C に冷却し、2 M ナトリウムシクロペンタジエン/THF 溶液 (2.8 ml、5.6 mmol) の THF 溶液を加えた後にゆっくりと室温にしそのまま 21 時間攪拌した。水を加えて反応を停止してエーテルで抽出 (50 ml $\times$ 3) し、このエーテル溶液を水で洗浄した (50 ml $\times$ 2)。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き粘性固体を得た。ヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た (0.99 g、2.67 mmol、52.0%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.63 (d、2H)、7.52 (d、2H)、7.38 (dd、2H)、6.41-6.00 (m、3H)、3.97 (t、1H)、2.84 (dd、2H)、2.27 (bm、4H)、1.38 (s、18H)

【0075】

(4) [エチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド]

1-(シクロペンタジエニル)-2-(2,7-tertブチル-9-フルオレニル)エタン (0.50 g、1.35 mmol) のジエチルエーテル (40 ml) 溶液を 0°C に冷却し、1.57 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.77 ml、2.77 mmol) を窒素雰囲気下で滴下した。滴下後室温に戻し終夜攪拌し、 -78°C まで冷却し、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) (284 mg、1.22 mmol) を添加し、一晩かけてゆっくり室温にした。溶媒を乾固し、グローブボックス内でヘキサンを加えろ過し、ヘキサン可溶成分を取り除いた。次に塩化メチレン可溶成分をろ過にて分取し、溶媒を留去し、塩化メチレンで再結晶をすると橙色固体を得た (0.40 g、0.75 mmol、62.0%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.89-7.86 (m、2H)、7.65-6.1 (m、2H)、7.54 (m、2H)、6.20 (t、2H)、5.88 (t、2H)、3.85 (t、2H)、3.61 (t、2H)、1.39 (s、18H)

FD-MASS $m/z = 530$ (M^+)

【0076】

[合成例2]

[エチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 3,6-tertブチル-9-(2-ヒドロキシエチル)フルオレン

氷冷下で 3,6-tertブチルフルオレン (2.38 g、8.5 mmol) の THF 溶液に n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (6.2 ml、10.3 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 4 時間攪拌した。この溶液を -78°C に冷却し 2-ブロモエチルトリメチルシラノール (2.5 g) をゆっくりと加えた。そのまま攪拌を続け、ゆっくりと一晩かけて室温にした。10 日後 10% 塩酸水溶液 (30 ml) をゆっくりと加えて反応を停止し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。この反応混合物からエーテル抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。これをヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固

体を得た (1.96 g、6.42 mmol、75.5%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.78 (d、2H)、7.43 (dd、2H)、7.34 (dd、2H)、4.03 (t、1H)、3.64 (t、2H)、2.26 (q、2H)、1.41 (s、18H)

【0077】

(2) 3、6-tertブチル-9-(2-ブロモエチル)フルオレン

氷冷下で3、6-tertブチル-9-(2-ヒドロキシエチル)フルオレン (1.88 g、6.15 mmol) の塩化メチレン溶液にトリエチルアミン (1.3 ml、9.2 mmol) を加え、メシルクロライド (0.63 ml、9.2 mmol) を窒素雰囲気下でゆっくり加え、0℃で1時間攪拌し、更に室温で24時間攪拌した。これに水を加えて反応を停止し、塩化メチレンで抽出した (20 ml $\times$ 4回)。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。この固体をアセトン (25 ml) に溶解し、臭化リチウム (2.67 g、30.8 mmol) のアセトン溶液 (40 ml) に室温に加えた。40時間後溶媒を留去した後にエーテルを加えて、更に水を加えた。エーテル層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。これを少量のペンタンで洗浄し白色固体を得た (1.96 g、5.1 mmol、82.8%)。

分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.78 (d、2H)、7.43 (d、2H)、7.34 (dd、2H)、4.06 (t、1H)、3.34 (t、2H)、2.46 (q、2H)、1.41 (s、18H)

FD-MASS m/z = 384 (M^+)、386

【0078】

(3) 1-(シクロペンタジエニル)-2-(3, 6-tertブチル-9-フルオレニル)エタン

-78℃下でシクロペンタジエン (0.21 g、3.18 mmol) のTHF溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (2.13 ml、3.34 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で1時間攪拌した。次に3、6-tertブチル-9-(2-ブロモエチル)フルオレン (1.10 g、2.85 mmol) のTHF (30 ml) 溶液にヘキサメチルホスホルアミド (1.47 ml、8.5 mmol) を加えて-78℃に冷却し、前述の溶液を加えた後にゆっくりと室温にしそのまま14時間攪拌した。水を加えて反応を停止してエーテルで抽出 (50 ml $\times$ 3) し、このエーテル溶液を水で洗浄した (50 ml $\times$ 2)。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き粘性固体を得た。これを少量のメタノールで洗浄した後、ヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た (0.75 g、2.02 mmol、70.9%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.78 (d、2H)、7.44 (dd、2H)、7.32 (dt、2H)、6.41-6.00 (m、3H)、3.94 (t、1H)、2.90 (dd、2H)、2.32-2.17 (m、4H)、1.42 (s、18H)

【0079】

(4) [エチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド]

1-(シクロペンタジエニル)-2-(3, 6-tertブチル-9-フルオレニル)エタン (0.50 g、1.35 mmol) のジエチルエーテル (40 ml) 溶液を0℃に冷却し、1.57 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.77 ml、2.77 mmol) を窒素雰囲気下で滴下した。滴下後室温に戻し終夜攪拌し、-78℃まで冷却し、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) (258 mg、1.11 mmol) を添加し、一晩かけてゆっくり室温に戻した。溶媒を乾固し、グローブボックス内でヘキサンを加え、ろ過し、ヘキサン可溶成分を取り除いた。次に塩化メチレン可溶成分をろ過にて分取し、溶媒を留去し、塩化メチレンで再結晶をすると黄橙色固体を得た (0.

10

20

30

40

50

0.5 g、0.09 mmol、8.5%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.94 (m、2H)、7.62–7.42 (m、4H)、6.20 (t、2H)、5.95 (t、2H)、3.82 (t、2H)、3.58 (t、2H)、1.45 (s、18H)

FD-MASS $m/z = 530$ (M^+)

【0080】

〔合成例3〕

[1, 1, 2, 2-テトラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成]

(1) 1-クロロ-2-フルオレニル-テトラメチルジシラン

磁気攪拌子を備えた100 mlギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、フルオレン(1.70 g、10.2 mmol)を入れ、ジエチルエーテル30 mlを加えて溶解させた。氷浴で冷やししながら1.59 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(6.5 ml、10 mmol)を添加した後、窒素雰囲気下室温で18時間攪拌し、溶液を得た。一方、50 ml滴下漏斗、三方コックおよび磁気攪拌子を備えた200 ml四口フラスコを十分に窒素置換した後、ヘキサン60 mlおよび1, 2-ジクロロテトラメチルジシラン(2.0 ml、10 mmol)を入れた。これをメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、先程の溶液を滴下漏斗を用いて2時間かけて徐々に添加した。その後室温まで徐々に昇温しながら窒素雰囲気下で18時間攪拌し、スラリーを得た。固体を濾過して除いた後、溶媒を減圧下で留去し、黄色固体として1-クロロ-2-フルオレニル-テトラメチルジシランを得た(3.17 g、10 mmol、98.0%)。1-クロロ-2-フルオレニル-テトラメチルジシランの分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 0.38 (s、6H), 0.32 (s、6H), 3.92 (s、1H), 7.1–7.3 (m、4H), 7.4–7.5 (m、2H), 7.7–7.8 (m、2H)

【0081】

(2) 1-シクロペンタジエニル-2-フルオレニル-テトラメチルジシラン

三方コックおよび磁気攪拌子を備えた200 ml二口フラスコを十分に窒素置換した後、1-クロロ-2-フルオレニル-テトラメチルジシラン(3.17 g、10 mmol)を入れ、ジエチルエーテル40 mlを加えた。ヘキサメチルリン酸トリアミド4.0 mlを加えた後、氷水浴で冷却しながら2.0 M シクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液(10.2 ml、20 mmol)を徐々に添加した。室温まで徐々に昇温した後、窒素雰囲気下室温で3日間攪拌しスラリーを得た。これに飽和塩化アンモニウム水溶液100 mlを加え、300 ml分液漏斗を用いて水層を除き、有機層を得た。さらに、除いた水層をジエチルエーテル30 mlで抽出し、先程の有機層と合わせた。これを水100 mlで2回、飽和食塩水100 mlで1回洗い、無水硫酸マグネシウムで1時間乾燥した後、濾過して硫酸マグネシウムを除き、濾液の溶媒を留去して油状物を得た。カラムクロマトグラフ(溶媒：ヘキサン)による分離精製を行い、固体を得た。この後、この固体のヘキサン溶液を低温(約 -10°C)にして再結晶し、白色固体として1-シクロペンタジエニル-2-フルオレニル-テトラメチルジシランを得た(1.256 g、3.622 mmol、36.2%)。1-シクロペンタジエニル-2-フルオレニル-テトラメチルジシランの分析値を下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 0.73 (s、6H), 0.37 (s、6H), 3.95 (s、1H), 5.7–6.7 (bs、4H), 7.2–7.4 (m、4H), 7.5–7.6 (m、2H), 7.8–7.9 (m、2H)

FD-MASS $m/z = 346$ (M^+)

【0082】

(3) 1, 1, 2, 2-テトラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

磁気攪拌子を備えた100 mlギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、1-シクロ

10

20

30

40

50

ペンタジエニル-2-フルオレニル-тетラメチルジシラン (484 mg、1.40 mmol) を入れ、ジエチルエーテル 20 ml を加えた。氷水浴で冷やししながら、1.58 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.8 ml、2.8 mmol) を加えた。窒素雰囲気下室温で 23 時間攪拌した後、溶媒を留去し固体を得た。この固体に、メタノール/ドライアイス浴で約 -78 °C に冷却した。塩化メチレン 20 ml を加え、この溶液に、予め四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) (478 mg、1.27 mmol) を塩化メチレン 20 ml に溶かした後メタノール/ドライアイス浴で約 -78 °C に冷却した溶液を約 -78 °C に保ちながらゆっくり加えた。溶液を加えた後、室温まで徐々に昇温しながら窒素雰囲気下で 42 時間攪拌したところスラリーが得られた。溶媒を留去して得られた黄色固体を塩化メチレンで抽出し、さらに溶媒を留去して 1, 1, 2, 2-тетラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド (355 mg、0.701 mmol、55.2%) を得た。1, 1, 2, 2-тетラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの分析値を下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS 基準) δ 0.60 (s, 6H), 0.71 (s, 6H), 6.07 (dd, 2H), 6.22 (dd, 2H), 7.3-7.5 (m, 4H), 7.7-7.9 (m, 2H), 8.1-8.3 (m, 2H) FD-MASS $m/z = 506$ (M^+)

【0083】

〔合成例 4〕

[1, 1, 2, 2-тетラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成]

(1) 1-クロロ-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-тетラメチルジシラン
三方コックおよび磁気攪拌子を備えた 300 ml 二口フラスコを十分に窒素置換した後、2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル (1.939 g、6.965 mmol) を入れ、ジエチルエーテル 100 ml を加えて溶解させた。氷浴で冷やししながら 1.56 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (4.5 ml、7.0 mmol) を添加した後、窒素雰囲気下室温で 17 時間攪拌し溶液を得た。一方、200 ml 滴下漏斗、三方コックおよび磁気攪拌子を備えた 500 ml 三口フラスコを十分に窒素置換した後、ヘキサン 200 ml および 1, 2-ジクロロтетラメチルジシラン (1.3 ml、7.0 mmol) を入れた。これをメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、先程の溶液を滴下漏斗を用いて 2 時間かけて徐々に添加した。その後室温まで徐々に昇温しながら窒素雰囲気下で 24 時間攪拌しスラリーを得た。この固体を濾過して除いた後、溶媒を減圧下で留去し、薄黄色固体として 1-クロロ-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-тетラメチルジシランを得た (3.0 g、7.0 mmol、100%)。1-クロロ-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-тетラメチルジシランの分析値を下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS 基準) δ 0.44 (s, 6H), 0.45 (s, 6H), 1.36 (s, 18H), 3.92 (s, 1H), 7.3-7.4 (m, 2H), 7.5-7.6 (m, 2H), 7.70 (d, 2H)

【0084】

(2) 1-シクロペンタジエニル-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-тетラメチルジシラン

三方コックおよび磁気攪拌子を備えた 300 ml 二口フラスコを十分に窒素置換した後、1-クロロ-2-フルオレニル-тетラメチルジシラン (3.0 g、7.0 mmol) を入れ、ジエチルエーテル 100 ml を加えて溶液とした。ヘキサメチルリン酸トリアミド 5.0 ml を加えた後、氷水浴で冷却しながら 2.0 M シクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液 (7.0 ml、14 mmol) を徐々に添加した。室温まで徐々に昇温した後、窒素雰囲気下室温で 5 日間攪拌し、スラリーを得た。これに 1 N 塩酸 100 ml を加え、300 ml 分液漏斗を用いて水層を除き、有機層を得た。この有機層を水 100 ml で 2 回、飽和食塩水 100 ml で 1 回洗い、無水硫酸マグネシウムで 1.5 時

間乾燥した後、濾過して硫酸マグネシウムを除き、濾液の溶媒を留去して油状物を得た。カラムクロマトグラフ(溶媒：ヘキサン)による分離精製を行い、黄白色固体として1-シクロペンタジエニル-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-テトラメチルジシランを得た(1.33 g、3.90 mmol、56%)。1-シクロペンタジエニル-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-テトラメチルジシランの分析値を下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 0.83 (s, 6H), 0.41 (s, 6H), 1.36 (s, 18H), 3.88 (s, 1H), 5.9–6.6 (bs, 4H), 7.34 (dd, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.70 (d, 2H)

FD-MASS $m/z = 458$ (M^+)

【0085】

(3) 1, 1, 2, 2-テトラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

磁気攪拌子を備えた100 ml ギルダールフラスコを充分に窒素置換した後、1-シクロペンタジエニル-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)-テトラメチルジシラン (512 mg、1.12 mmol) を入れ、ジエチルエーテル30 ml を加えて溶液とした。氷水浴で冷やししながら、1.56 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.50 ml、2.34 mmol) を加えた。窒素雰囲気下室温で19時間攪拌した後、溶媒を留去し、固体を得た。この固体に、メタノール/ドライアイス浴で約 -78°C に冷却した塩化メチレン20 ml を加えた。その後この溶液に、予め四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) (380 mg、1.01 mmol) を塩化メチレン20 ml に溶かした後メタノール/ドライアイス浴で約 -78°C に冷却した溶液を -78°C に保ちながら加えた。溶液を加えた後、室温まで徐々に昇温しながら窒素雰囲気下で3日間攪拌したところスラリーが得られた。溶媒を留去して得られた固体をヘキサンで抽出し、さらに溶媒を留去して1, 1, 2, 2-テトラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド (408 mg、0.659 mmol、65.3%) を橙色固体として得た。1, 1, 2, 2-テトラメチルジシレン-1-(シクロペンタジエニル)-2-(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの分析値を下に示す。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 0.60 (s, 6H), 0.73 (s, 6H), 1.40 (s, 18H), 6.00 (dd, 2H), 6.23 (dd, 2H), 7.47 (dd, 2H), 7.67 (dd, 2H), 8.05 (dd, 2H)

FD-MASS $m/z = 618$ (M^+)

【0086】

〔合成例5〕

〔エチレン(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の合成〕

(1) 9-(2-ヒドロキシエチル)オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン

氷冷下でオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン (5.00 g、12.93 mmol) のTHF溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (8.84 ml、13.97 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で14時間攪拌した。この溶液を -78°C に冷却し、2-ブロモエチルトリメチルシラノール (3.82 g、フルオレンに対して1.5当量) をゆっくりと加えた。そのまま攪拌を続け、一晩かけて室温にした。19時間後、10%塩酸水溶液 (60 ml) をゆっくりと加えて反応を停止し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。この反応混合物からエーテル抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。これを酢酸エチル/ヘキサン=1/5を展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た (4.14 g、9.61 mmol、74.4%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.7–7.38 (s+s, 4H)、3.95 (t, 1H)、3.69 (t, 2H)、2.23 (q, 2H)、1.72 (s, 8H)、1.45–1.2 (d+d, 12H+12H)

【0087】

(2) 9-(2-ブロモエチル)オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニ氷冷下で9-(2-ヒドロキシエチル)オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニ(3.50 g、8.13 mmol)の塩化メチレン溶液にトリエチルアミン(1.22 ml、9.38 mmol)を加え、メシルクロライド(0.83 ml、12.12 mmol)を窒素雰囲気下でゆっくり加え、0℃で1時間攪拌し、更に室温で24時間攪拌した。生成したスラリーに水を加えて反応を停止し、塩化メチレンで抽出した(20 ml×4回)。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き白色固体を得た。この固体をアセトン50 mlに溶解し、臭化リチウム(3.53 g、40.7 mmol)のアセトン溶液100 mlに室温で加えた。40時間後溶媒を留去した後にエーテルを加え、更に水を加えた。エーテル層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。これをヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た(3.56 g、7.21 mmol、88.8%)。分析値を以下に示す。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.61 (s、2H)、7.38 (s、2H)、4.00 (t、1H)、3.43 (t、2H)、2.40 (q、2H)、1.72 (s、8H)、1.38-1.32 (d+d、12H+12H)

FD-MASS m/z = 384 (M^+)、386

【0088】

(3) 1-シクロペンタジエニル-2-(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)エタン

-78℃下で、9-(2-ブロモエチル)オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニ(2.50 g、5.07 mmol)のTHF(40 ml)溶液にヘキサメチルホスホルアミド(2.66 ml、15.4 mmol)を加えて-78℃に冷却し、2.0M シクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液(2.80 ml、5.60 mmol)を加えた後にゆっくりと室温にしそのまま12時間攪拌した。水を加えて反応を停止してエーテルで抽出(50 ml×3)し、このエーテル溶液を水で洗浄した(50 ml×2)。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き粘性固体を得た。これをヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し薄黄色固体を得た(0.51 g、1.07 mmol、21.0%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.61 (s、2H)、7.40 (d、2H)、6.41-6.00 (m、3H)、3.87 (t、1H)、2.90 (dd、2H)、2.41-2.14 (m、4H)、1.72 (s、8H)、1.43-1.26 (d+s、12H+12H)

【0089】

(4) エチレン(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

磁気攪拌子を備えた100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、1-シクロペンタジエニル-2-(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)エタン(0.50 g、1.04 mmol)を入れ、ジエチルエーテル50 mlを加えて溶液とした。氷水浴で冷やししながら、1.56M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.40 ml、2.18 mmol)を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で15時間攪拌してスラリーを得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やししながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2)(0.388 g、1.03 mmol)を加えた後、室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌してスラリーを得た。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をヘキサンで洗浄し、続いて塩化メチレンで抽出し、この溶液の溶媒を減圧下で留去し、橙色固体としてエチレン(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(0.440 g、0.689 mmol、66.2%)を得た。エチレン(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の分析値を下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 1.31 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.51 (s, 6H), 1.6–1.9 (m, 8H), 3.56 (t, 2H), 3.79 (t, 2H), 5.83 (t, 2H), 6.14 (t, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.90 (s, 2H)

FD-MASS $m/z = 638$ (M^+)

【0090】

〔合成例6〕

〔エチレン(4-tertブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 3,6-tertブチル-9-(2-ヒドロキシエチル)フルオレン

氷冷下で3,6-tertブチルフルオレン(2.38 g, 8.5 mmol)のTHF溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(6.2 ml, 10.3 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で4時間攪拌した。この溶液を -78°C に冷却し2-ブロモエチルトリメチルシラノール(2.5 g)をゆっくりと加えた。そのまま攪拌を続け、ゆっくりと一晩かけて室温にした。10日後10%塩酸水溶液(30 ml)をゆっくりと加えて反応を停止し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。この反応混合物からエーテル抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き白色固体を得た。これをヘキサンを展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し白色固体を得た(1.96 g, 6.42 mmol, 75.5%)。分析値を以下に示す。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.78 (d, 2H)、7.43 (dd, 2H)、7.34 (dd, 2H)、4.03 (t, 1H)、3.64 (t, 2H)、2.26 (q, 2H)、1.41 (s, 18H)

【0091】

(2) 3,6-tertブチル-9-(2-ブロモエチル)フルオレン

氷冷下で3,6-tertブチル-9-(2-ヒドロキシエチル)フルオレン(1.88 g, 6.15 mmol)の塩化メチレン溶液にトリエチルアミン(1.3 ml, 9.2 mmol)を加え、メシルクロライド(0.63 ml, 9.2 mmol)を窒素雰囲気下でゆっくり加え、 0°C で1時間攪拌し、更に室温で24時間攪拌した。生成したスラリーに水を加えて反応を停止し、塩化メチレンで抽出した(20 ml $\times$ 4回)。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き固体を得た。この固体をアセトン25 mlに溶解し、臭化リチウム(2.67 g, 30.8 mmol)のアセトン溶液40 mlに室温に加えた。40時間後溶媒を留去した後にエーテルを加え、更に水を加えた。エーテル層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除き固体を得た。これを少量のペンタンで洗浄し白色固体を得た(1.96 g, 5.1 mmol, 82.8%)。

分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.78 (d, 2H)、7.43 (d, 2H)、7.34 (dd, 2H)、4.06 (t, 1H)、3.34 (t, 2H)、2.46 (q, 2H)、1.41 (s, 18H)

FD-MASS $m/z = 384$ (M^+)、386

【0092】

(3) (4-tertブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-tertブチル-9-フルオレニル)エタン

氷冷下で1-tertブチル-3-メチルシクロペンタジエン(0.50 g, 3.7 mmol)のTHF溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.9 ml, 3.1 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で21時間攪拌した。次に3,6-tertブチル-9-(2-ブロモエチル)フルオレン(1.1 g, 2.8 mmol)のTHF(50 ml)溶液にヘキサメチルホスホルアミド(1.47 ml, 8.5 mmol)を加えて -78°C に冷却し、前述の溶液を加えた後にゆっくりと室温にしそのまま2日間攪拌した。この溶液から少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィーで原料が残っていないことを確認した後、水を加えて反応を停止してエーテルで抽出(50 ml $\times$ 3)し、このエーテル溶液を

水で洗浄した(50 ml × 2)。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き粘性固体を得た。これを少量のメタノールで洗浄した後、酢酸エチル／ヘキサン(1／9)を展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し淡黄色粘性固体を得た(1.16 g、2.68 mmol、95.7%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃中、TMS基準) δ 7.78 (d、2H)、7.43 (d、2H)、7.32 (dt、2H)、5.89 (d、1H)、3.89 (t、1H)、2.80 (d、2H)、2.04–2.76 (m、4H)、1.74 (d、3H)、1.42 (s、18H)

FD-MASS m/z = 440 (M⁺)、441

【0093】

(4) エチレン(4-tertブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド

氷冷下で1-(4-tertブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-tertブチル-9-フルオレニル)エタン(0.50 g、1.16 mmol)のTHF(40 ml)溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.51 ml、2.44 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で15時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、固体を得た。この固体に-78℃で塩化メチレン100 mlを加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2)(0.39 g、1.04 mmol)の塩化メチレン(3 ml)懸濁液に加え、-78℃で12時間攪拌し、徐々に昇温して室温で一昼夜攪拌した。この反応懸濁液を濾過し、溶媒を除去し、固体を得た。さらに、この固体をヘキサンで抽出、濾液を減圧下で濃縮した後、-25℃に保ち固体を得た。この固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、橙色固体を得た(4.6 mg、7.7 μmol、6.6%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃中、TMS基準) δ 7.92 (dd、2H)、7.56 (d、2H)、7.42 (td、2H)、6.00 (d、1H)、5.82 (d、1H)、3.97–3.60 (m、4H)、2.00 (s、3H)、1.44 (s、18H)、1.03 (s、9H)

FD-MASS m/z = 600 (M⁺)、598、602

【0094】

〔合成例7〕

〔エチレン(4-tertブチルシクロペンタジエニル)(3,6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 1-(4-tertブチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-tertブチル-9-フルオレニル)エタン

氷冷下でtertブチルシクロペンタジエン(0.66 g、5.40 mmol)のTHF溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.9 ml、3.04 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で20時間攪拌した。次に3,6-tertブチル-9-(2-ブロモエチル)フルオレン(0.98 g、2.54 mmol)のTHF(60 ml)溶液にヘキサメチルホスホルアミド(1.32 ml、7.62 mmol)を加えて-78℃に冷却し、前述の溶液を加えた後にゆっくりと室温にしそのまま2日間攪拌した。この溶液から少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィーで原料が残っていないことを確認した後、水を加えて反応を停止してエーテルで抽出(50 ml × 3)し、このエーテル溶液を水で洗浄した(50 ml × 2)。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を除き粘性固体を得た。これを少量のメタノールで洗浄した後、酢酸エチル／ヘキサン(1／9)を展開液としたシリカゲルカラムを通じて精製し、該当フラクションの溶媒を留去し黄色粘性固体を得た(1.05 g、2.46 mmol、97.0%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃中、TMS基準) δ 7.77 (d、2H)、7.43 (d、2H)、7.33 (dt、2H)、6.20、5.89、5.81、5.72、2.87、2.78 (4H)、3.93 (t、1H)、2.04–2.76 (m、4H)、1.41 (s、18H)、1.09 (d、3H)

【0095】

(2) エチレン (4-tertブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-tertブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

氷冷下で1-(4-tertブチルシクロペンタジエニル)-2-(3, 6-tertブチル-9-フルオレニル) エタン (1.05 g、2.46 mmol) のTHF (40 ml) 溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (3.2 ml、5.2 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で20時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し固体を得た。この固体に-78℃で塩化メチレン100 mlを加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を-78℃に冷却した塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) (0.79 g、2.10 mmol) の塩化メチレン (3 ml) 懸濁液に加え、-78℃で12時間攪拌し、徐々に昇温して室温で一昼夜攪拌した。この反応懸濁液を濾過し、溶媒を除去し粘性液体を得た。少量のヘキサンを加えて-25℃に保ち、析出してきた固体を濾別した後、濾液を濃縮して-25℃に保った。この操作を2回繰り返した後に析出してきた固体を、極少量のジエチルエーテルで洗浄した後に減圧乾燥し橙色固体を得た (88 mg、0.15 mmol、7.1%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.93 (d、2H)、7.57 (dt、2H)、7.46 (td、2H)、6.15 (t、1H)、6.10 (t、1H)、5.85 (t、1H)、3.98-3.40 (m、4H)、1.46 (s、18H)、1.12 (s、9H)

FD-MASS m/z = 586 (M^+)、584、588

【0096】

〔実施例1〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500 mlのガラス製オートクレーブにトルエン400 mlを装入し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($\text{Al} = 1.53 \text{ mol/l}$) を1.30 mmol添加し、次いで上記合成例1で合成したエチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-tertブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 $2.0 \mu\text{mol}$ を加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で1.5分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.31 gが得られた。重合活性は66.2 kg-PE/mmole-Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は3.5 dl/gであった。

【0097】

〔実施例2〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500 mlのガラス製オートクレーブにトルエン400 mlを装入し、エチレンを100 l/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($\text{Al} = 1.53 \text{ mol/l}$) を1.30 mmol添加し、次いで上記合成例2で合成したエチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-tertブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 $2.0 \mu\text{mol}$ を加え重合を開始した。エチレンガスを100 l/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー4.19 gが得られた。重合活性は62.9 kg-PE/mmole-Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は2.99 dl/gであった。

【0098】

〔実施例3〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500 mlのガラス製オートクレーブにトルエン400 mlを装入し、エチレンを120 l/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($\text{Al} = 1.53 \text{ mol/l}$) を0.5

2 mmol 添加し、次いで上記合成例 5 で合成したエチレン(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のトルエン溶液 0.8 μmol を加え重合を開始した。エチレンガスを 120 l/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で 2 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 4.85 g が得られた。重合活性は 181.9 kg-PE/mol-Zr·hr であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 4.6 dl/g であった。

【0099】

〔実施例 4〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 l/時間の量で流通させ、75℃で 10 分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.53 \text{ mol/l}$) を 1.30 mmol 添加し、次いで上記合成例 7 で合成したエチレン (4-tertブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-tertブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 2.0 μmol を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 l/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で 2 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 2.64 g が得られた。重合活性は 39.6 kg-PE/mol-Zr·hr であった。

【0100】

〔実施例 5〕－エチレン/ヘキセン共重合－

〔固体触媒成分の調製〕

200℃で 3 時間乾燥したシリカ 8.5 kg を 33 l のトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液 ($Al = 1.42 \text{ mol/l}$) 82.7 l を 30 分で滴下した。次いで 1.5 時間かけて 115℃まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。その後 60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで 3 回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分 (a) を得た (全容積 150 l)。

【0101】

〔担持触媒の調製〕

十分に窒素置換した 100 ml の二つ口フラスコ中に、トルエン 5 ml に懸濁させた上記で調整した固体触媒成分 (a) をアルミニウム換算で 94.3 μmol 入れ、その懸濁液を攪拌しながら、室温下 (23℃)、上記合成例 1 で合成したエチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0.378 μmol を加えた後、室温で 60 分攪拌した。攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、n-ヘプタン 10 ml を用いて洗浄を 4 回行い、固体触媒成分 (b) を得た。

【0102】

〔エチレン/ヘキセン共重合〕

十分に窒素置換した 1000 ml のオートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を入れ、1 mol/l トリイソブチルアルミニウム 0.25 ml (0.25 mmol)、1-ヘキセン 3.0 ml、上記で得た固体触媒成分 (b) を投入し、エチレンガスで 8.0 kg/cm²G に加圧し、80℃で重合を開始した。重合中は 8.0 kg/cm²G に保つようにエチレンガスを添加し、30 分間重合した。重合後、脱圧し、メタノールを加えて触媒を失活させた後、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80℃で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 21.7 g であった。重合活性は 57.5 kg-Polymer/mol-Zr·hr であった。

このポリマーについて、MFR₁₀、密度、Mw/Mn を測定した。

その結果、MI₁₀ 0.01 g/10 分↓、密度 0.926 g/cm³、Mw = 309,64

10

20

30

40

50

0、 $M_w/M_n = 2.98$ であった。

【0103】

〔比較例1〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン400mlを装入し、エチレンを100l/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.53 \text{ mol/l}$) を0.52mmol添加し、次いでジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $0.8 \mu\text{mol}$ を加え重合を開始した。エチレンガスを100l/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー1.64gが得られた。重合活性は $20.5 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 3.08 dl/g であった。

10

【0104】

〔実施例6〕－プロピレン重合－

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.53 \text{ mol/l}$) を5.00mmol、次いで上記合成例1で合成したエチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 $5.0 \mu\text{mol}$ を加え、15分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー11.23gが得られた。重合活性は $4.49 \text{ kg-PP/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 2.04 dl/g 、 $T_m = 111.6^\circ\text{C}$ であった。

20

【0105】

〔実施例7〕－プロピレン重合－

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.53 \text{ mol/l}$) を5.00mmol、次いで上記合成例1で合成したエチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 $5.0 \mu\text{mol}$ を加え、15分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で40分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー9.80gが得られた。重合活性は $2.94 \text{ kg-PP/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 0.72 dl/g であった。

30

40

【0106】

〔実施例8〕－プロピレン重合－

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al = 1.53 \text{ mol/l}$) を5.00mmol、次いで上記合成例5で合成したエチレン(シクロペンタジエニル)

50

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のトルエン溶液 $5.0 \mu\text{mol}$ を加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを 150リットル/時間 の量で連続的に供給し、常圧下、 25°C で60分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 80°C で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 1.94g が得られた。重合活性は $0.39 \text{kg-PP/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 3.19dl/g 、 $T_m = 152.3^\circ\text{C}$ であった。

【0107】

〔実施例9〕ープロピレン重合ー

十分に窒素置換した内容量 500ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250ml を装入し、プロピレンを 150リットル/時間 の量で流通させ、 50°C で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量 30ml の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53 \text{mol/l}$) を 5.00mmol 、次いで上記合成例5で合成したエチレン(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のトルエン溶液 $5.0 \mu\text{mol}$ を加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを 150リットル/時間 の量で連続的に供給し、常圧下、 50°C で60分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 80°C で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 10.7g が得られた。重合活性は $2.14 \text{kg-PP/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 1.35dl/g であった。

【0108】

〔比較例2〕ープロピレン重合ー

十分に窒素置換した内容量 500ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250ml を装入し、プロピレンを 150リットル/時間 の量で流通させ、 25°C で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量 30ml の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53 \text{mol/l}$) を 5.00mmol 、次いでジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $5.0 \mu\text{mol}$ を加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを 150リットル/時間 の量で連続的に供給し、常圧下、 25°C で60分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 80°C で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 6.8g が得られた。重合活性は $1.36 \text{kg-PP/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られたポリマーの $T_m = 140.0^\circ\text{C}$ であった。

【0109】

〔比較例3〕ープロピレン重合ー

十分に窒素置換した内容量 500ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250ml を装入し、プロピレンを 150リットル/時間 の量で流通させ、 50°C で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量 30ml の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53 \text{mol/l}$) を 5.00mmol 、次いでジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $5.0 \mu\text{mol}$ を加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを 150リットル/時間 の量で連続的に供給し、常圧下、 50°C で60分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 80°C で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 1.93g が得られた。重合活性は 0.39kg-PP/mol

1-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は0.8 dl/g、 $T_m=115.0^\circ\text{C}$ であった。

【0110】

以上の結果について、エチレン重合に関する実施例1、2、3、4比較例1の結果を表1に、プロピレン重合に関する実施例6、7、8、9比較例2、3の結果を表2にまとめた。

【0111】

【表1】

	遷移金属化合物		エチレン流量 (l/hr)	MAO Al濃度 (mmol)	重合時間 (分)	収量 (g)	重合活性 (Kg-PE/mmol-Zr・hr)	$[\eta]$ (dl/g)
	種類	Zr濃度						
		(mmol)						
実施例1	触媒A	2	100	1.3	1.5	3.31	66.2	3.5
実施例2	触媒B	2	100	1.3	2	4.19	62.9	2.99
実施例3	触媒C	0.8	120	0.52	2	4.85	181.9	4.6
実施例4	触媒D	2	100	1.3	2	2.46	39.6	—
比較例1	触媒E	0.8	100	0.52	6	1.64	20.5	3.08

重合温度75℃

触媒A：エチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド

触媒B：エチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド

触媒C：エチレン(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ライド

触媒D：エチレン(4-tertブチルシクロペンタジエニル)(3, 6-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド

触媒E：ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

【0112】

【表2】

	遷移金属化合物		重合温度 (℃)	重合時間 (分)	収量 (g)	重合活性 (Kg-PP/mmol-Zr・hr)	$[\eta]$ (dl/g)	T_m (℃)
	種類	Zr濃度						
		(mmol)						
実施例6	触媒A	5	25	30	11.2	4.49	2.04	101
実施例7	触媒A	5	50	40	9.8	2.94	0.72	—
実施例8	触媒C	5	25	60	4.49	0.39	3.19	152.3
実施例9	触媒C	5	50	60	2.94	2.14	1.35	—
比較例2	触媒E	5	25	60	6.8	1.36	—	140
比較例3	触媒E	5	50	60	1.93	0.39	0.8	115

プロピレン流量150リットル/時間、MAO：5mmol

触媒A：エチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-tertブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド

触媒C：エチレン(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ライド

触媒E：ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド

【0113】

【発明の効果】

本発明の架橋メタロセン化合物を含む触媒存在下ではオレフィン単独重合または共重合させることによって、高い重合活性でもって、高融点かつ高分子量オレフィン単独重合体または共重合体を与える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 7/28 (2006.01) C 0 7 F 7/28 F

(72)発明者 川合 浩二
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 特開平05-239082 (JP, A)
特開平11-504674 (JP, A)
特表2001-521950 (JP, A)
国際公開第00/022010 (WO, A1)
特開平10-204113 (JP, A)
米国特許第06469188 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/00
C08F 4/645
C08F 10/00
C07F 7/00
C07F 7/08
C07F 7/28
CA/REGISTRY(STN)