

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3900698号

(P3900698)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/654 (2006.01)

C O 8 F 4/654

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 3 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願平10-227991	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成10年8月12日(1998.8.12)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2000-63416(P2000-63416A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成12年2月29日(2000.2.29)	(74) 代理人	100081994
審査請求日	平成16年7月6日(2004.7.6)		弁理士 鈴木 俊一郎
		(72) 発明者	斎 藤 純 治
			山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
			三井化学株式会社内
		(72) 発明者	三 谷 誠
			山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
			三井化学株式会社内
		(72) 発明者	藤 田 照 典
			山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
			三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、

(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(C) (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物(B)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種の化合物と、

必要に応じて

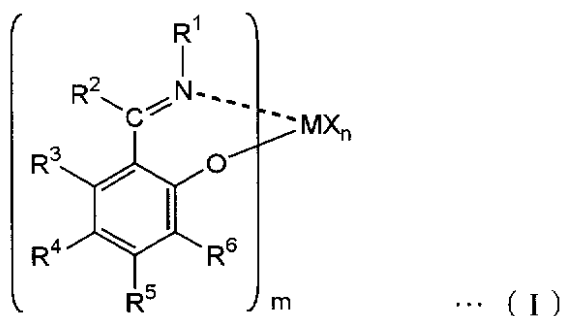
(C-1a) 下記一般式で表される有機アルミニウム化合物、

(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0 < m ≤ 3、nは0 ≤ n < 3、pは0

p < 3、qは0 ≤ q < 3の数であり、かつm + n + p + q = 3である。)と

からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化 1】



10

(式中、Mは周期表第4族の遷移金属原子を示し、

mは、1～4の整数を示し、

R¹～R⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項 2】

請求項1に記載のチタン触媒成分(A)と、遷移金属化合物(B)と、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-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(C)と、担体(D)と、必要に応じて(C-1a)有機アルミニウム化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

20

【請求項 3】

請求項1または2に記載の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を特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン(共)重合体が得られるような新規なオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

30

【0002】

【発明の技術的背景】

従来からエチレン重合体、エチレン・オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】

また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)とからなるチーグラ型触媒が知られている。

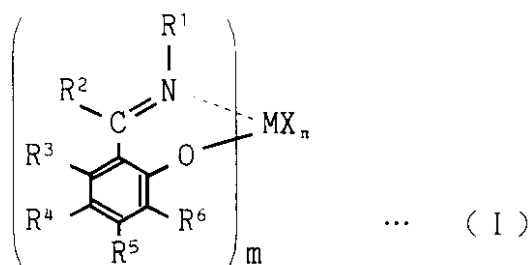
40

【0004】

さらに最近新しいオレフィン重合触媒として、本願出願人は特願平10-132706号として、一般式(I)で表されるサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を提案した。この錯体は、高いオレフィン重合活性を示す。

【0005】

【化 2】



【0006】

10

ところでエチレン重合体などのポリオレフィン、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。

しかしながら上記のようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物からなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体を得られるような、サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を含む触媒の改良が望まれている。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン(共)重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

20

【0008】

また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、

(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

30

(C) (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物(B)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種の化合物と、

必要に応じて

(C-1a) 下記一般式で表される有機アルミニウム化合物、



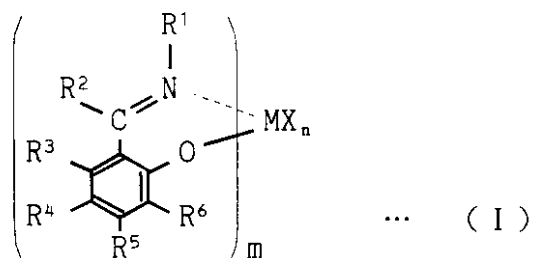
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)と

からなることを特徴としている。

40

【0010】

【化3】



【 0 0 1 1 】

10

(式中、Mは周期表第4族の遷移金属原子を示し、

mは、1～4の整数を示し、

R¹～R⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【 0 0 1 2 】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記チタン触媒成分(A)と、遷移金属化合物(B)と、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-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(C)と、担体(D)と、必要に応じて(C-1a)有機アルミニウム化合物とからなってもよい。

20

【 0 0 1 3 】

本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

【発明の具体的な説明】

以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

30

【 0 0 1 5 】

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【 0 0 1 6 】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、

(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(C) (C-1) 有機金属化合物、

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-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から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

40

【 0 0 1 7 】

まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分

本発明で用いられる(A)マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分(以下「チタン触媒成分」という。)は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とし、さらに必要に応じて電子供与体含有している。

【 0 0 1 8 】

このような(A)チタン触媒成分は、下記のようなマグネシウム化合物およびチタン化

50

物、必要に応じて電子供与体を接触させることにより調製することができる。

【0019】

(A)チタン触媒成分の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、たとえば、次式で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。



(式中、Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0 n 4である)

このようなチタン化合物として、具体的には、

TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

【0020】

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物またはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【0021】

チタン触媒成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0022】

ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合またはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述するような有機金属化合物と錯化合物を形成しているものを用いてもよい。また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよいし、金属マグネシウムと対応する化合物とを反応させることで誘導してもよい。さらに触媒調製中に上記の方法を用いて金属マグネシウムから誘導することもできる。

【0023】

還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、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、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

【0024】

これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物または触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。

【0025】

還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元性を有するマグネシウム化合物を、ハロゲン、ハロゲン含有有機ケイ素化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物などのハロゲン化合物、アルコール、エステル、ケトン、アルデヒドなどの活性な炭素 - 酸素結合を有する化合物、ポリシロキサン化合物と接触させればよい。

【0026】

また、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物または他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0027】

チタン触媒成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られるチタン触媒成分(A)中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0028】

上述したマグネシウム化合物の中では、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

【0029】

チタン触媒成分(A)の調製に際しては、電子供与体を用いることが好ましく、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。より具体的には、

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数が1~18のアルコール類；

トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数が1~18のハロゲン含有アルコール類；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数が6~20のフェノール類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数が3~15のケトン類；

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数が2~15のアルデヒド類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メ

10

20

30

40

50

チル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数が2～30の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数が2～15の酸ハライド類；

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数が2～20のエーテル類；

酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；

メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物；

ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類；

ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類；

ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；

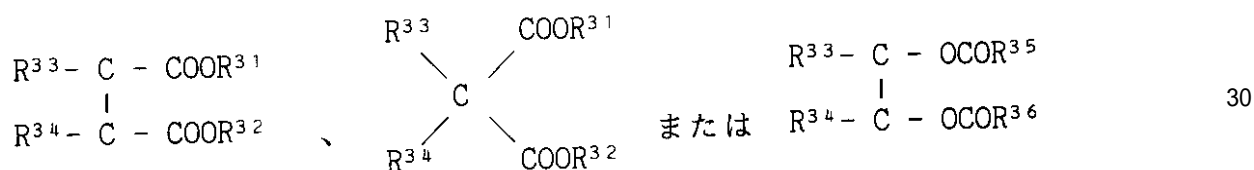
テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物などが挙げられる。

【0030】

また有機酸エステルとしては、下記一般式で示される骨格を有する多価カルボン酸エステルを特に好ましい例として挙げることができる。

【0031】

【化4】



【0032】

上記式中、 R^{31} は置換または非置換の炭化水素基を示し、 R^{32} 、 R^{35} 、 R^{36} は、水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、 R^{33} 、 R^{34} は水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方が置換または非置換の炭化水素基である。また R^{33} と R^{34} とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^{31} \sim R^{36}$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、C-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C-、NH₂などの基を有する。

【0033】

このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 γ -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 γ -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル

；
1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、
テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステ
ル；

フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチ
ル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジ
イソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘブチル、フ
タル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル
酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジ
エチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸
ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル；

3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

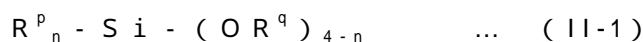
【0034】

また多価カルボン酸エステルの他の例として、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブ
チル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸ジn-オクチル、セ
バシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることで
きる。

【0035】

本発明では、さらに電子供与体として、下記一般式(II-1)または(II-3)で表される有
機ケイ素化合物、下記一般式(III)で表されるポリエーテル化合物などを用いることも
できる。

【0036】



(式中、nは1、2または3であり、nが1のとき、R^pは2級または3級の炭化水素基
を示し、nが2または3のとき、R^pの少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基を
示し、他は炭化水素基を示し、複数のR^pは同一であっても異なってもよく、R^qは
炭素数1～4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R^qは互いに同一
でも異なってもよい。)

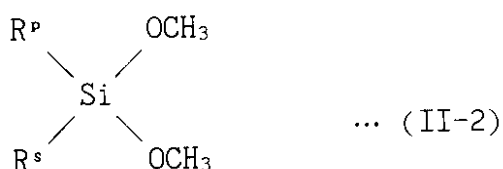
この式(II-1)で示されるケイ素化合物において、2級または3級の炭化水素基としては
、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこ
れらの基またはSiに隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。

【0037】

これらのうち、ジメトキシシラン類、特に下記一般式(II-2)で示されるジメトキシシ
ラン類が好ましい。

【0038】

【化5】



【0039】

(式中、R^pおよびR^sは、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基
、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シク
ロペンタジエニル基、またはSiに隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水
素基を示す。)

前記一般式(II-2)で表される有機ケイ素化合物として具体的には、ジシクロペンチルジ
メトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメト
キシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ-t-アミルジメトキシ

10

20

30

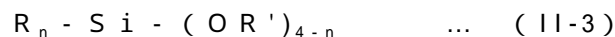
40

50

シランなどが挙げられる。

【0040】

有機ケイ素化合物としては、下記一般式(II-3)で表される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



(式中、RおよびR'は、アルキル基、アリール基、アルキリデン基などの炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である。)

このような一般式(II-3)で示される有機ケイ素化合物として具体的には、ジフェニルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジn-プロピルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

10

【0041】

さらに前記一般式(II-3)で示される有機ケイ素化合物に類似する化合物として、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリス(-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシロキサンなども挙げられる。

【0042】

なお前記一般式(II-3)で示される有機ケイ素化合物は、前記一般式(II-1)で示される有機ケイ素化合物が含まれる場合がある。前記有機ケイ素化合物は、1種単独でまたは2

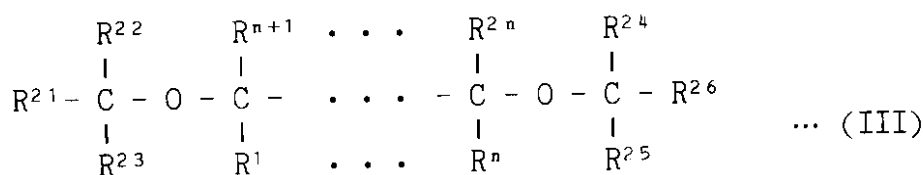
20

【0043】

ポリエーテル化合物としては、たとえば下記一般式(III)で示される化合物を挙げることができる。

【0044】

【化6】



30

【0045】

式中、nは $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素原子以外の原子が含まれていてもよい。

【0046】

上記のようなポリエーテル化合物としては、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ジメトキシメチルフルオレンが好ましく用いられる。

40

【0047】

これらの他にも、水、アニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤を用いることもできる。

これらの電子供与体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0048】

また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させる際に、後述するような担体(D)を用い、担体担持型のチタン触媒成分(A)を調製すること

50

もできる。

【0049】

チタン触媒成分(A)は、上記したようなチタン化合物およびマグネシウム化合物、必要に応じて電子供与体を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。なお上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【0050】

これらチタン触媒成分(A)の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。なお以下に説明するチタン触媒成分(A)の製造方法では、電子供与体を用いる例について述べるが、この電子供与体は必ずしも用いなくてもよい。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体

を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および/または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)または(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15) マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、またはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、またはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物またはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

10

20

30

40

50

- (16) マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および/または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。
- (17) 上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。
- (18) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。
- (19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および/またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。
- (20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および/または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。
- (21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

10

【0051】

チタン触媒成分(A)を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、電子供与体は0.01～20モル、好ましくは0.1～10モルの量で用いられ、チタン化合物は0.01～1000モル、好ましくは0.1～200モルの量で用いられる。

20

【0052】

このようにして得られるチタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与体含有している。

このチタン触媒成分(A)において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2～200、好ましくは約4～100であり、前記電子供与体/チタン(モル比)は約0.01～100、好ましくは約0.2～10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50であることが望ましい。

【0053】

このチタン触媒成分(A)が固体状である場合は、市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約10 m²/g以上、好ましくは約30～1000 m²/g、より好ましくは約50～800 m²/gである。そして、このチタン触媒成分(A)は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

30

【0054】

本発明で用いられるチタン触媒成分(A)は、有機アルミニウム化合物との組み合わせにおいて、エチレン重合活性が200 g-ポリマー/ミリモル-Ti×時間×atm、好ましくは500 g-ポリマー/ミリモル-Ti×時間×atm以上示すものが望ましい。

【0055】

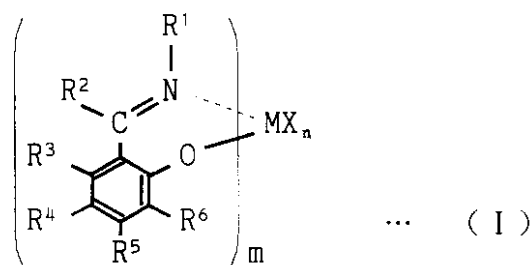
(B) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(B)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

40

【0056】

【化7】



【0057】

(なお、N...Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0058】

mは、1～6、好ましくは1～4の整数を示す。

R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0059】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；

エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；

シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；

フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；

トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0060】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0061】

10

20

30

40

50

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリアル基置換アルキル基などが挙げられる。さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0062】

これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ピフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリアル基；これらのアリアル基にハロゲン原子、炭素原子数1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリアル基またはアリーロキシ基などの置換基が1~5個置換した置換アリアル基などが好ましい。

【0063】

酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。

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

【0064】

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0065】

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明したR¹~R⁶の例について、より具体的に説明する。

【0066】

酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキ

10

20

30

40

50

シベンソイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0067】

窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0068】

イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナリルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0069】

なお、R⁶ は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、R⁶ はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。特にR⁶ は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらにハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

【0070】

R⁶ として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ピフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基またはアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0071】

R⁶ として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0072】

本発明では、R⁶ としては特に、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基で置換した基(クミル基など)、アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロ

10

20

30

40

50

ペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0073】

$R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0074】

また、 m が2以上の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0075】

n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0076】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0077】

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0078】

酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるもの

10

20

30

40

50

ではない。

【0080】

窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリアルアミノ基またはアルキルアリアルアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0081】

ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 （ R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。 10

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリアルホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0082】

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリアル基などが挙げられる。 20

【0083】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0084】

スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。 30

【0085】

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0086】

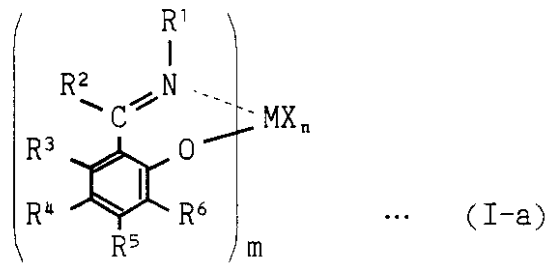
アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 （ R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0087】

なお、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。このような一般式（I）で表される遷移金属化合物としては、下記一般式（I-a）で表される化合物がある。 40

【0088】

【化8】



【0089】

(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、
mは、1～6の整数を示し、
R¹～R⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、
また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく(但し、R¹同士が結合されることはない。)、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、
ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

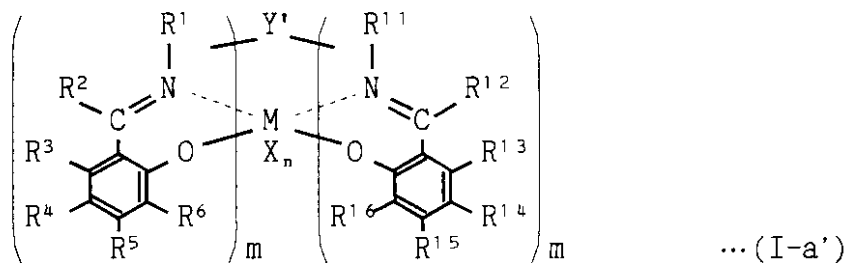
式(I-a)中、M、m、R¹～R⁶、nおよびXは、前記式(I)と同義である。

【0090】

前記一般式(I)で表される遷移金属化合物において、mが2であり、R¹～R⁶で示される基のうち2個の基(但し、R¹同士を除く)が連結されている化合物は、たとえば下記一般式(I-a')で表される化合物である。

【0091】

【化9】



【0092】

式(I-a')中、M、R¹～R⁶、Xは、それぞれ前記一般式(I)の場合と同じであり、R¹¹～R¹⁶はR¹～R⁶と同じである。特に好ましくは以下のような基が挙げられる。

【0093】

R¹～R¹⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、具体的にはR¹～R⁶と同様の原子または基を示す。R¹～R¹⁶のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよい。

10

20

30

40

50

【0094】

Y' は、 $R^1 \sim R^6$ から選ばれる少なくとも1つ以上の基と、 $R^{11} \sim R^{16}$ から選ばれる少なくとも1つ以上の基とを結合する（ただし、 R^1 と R^{11} とが結合する場合を除く。）結合基または単結合である。

【0095】

Y' で示される結合基としては、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含む基が挙げられ、具体的には - O - 、 - S - 、 - Se - などのカルコゲン原子含有基； - NH - 、 - N(CH₃)₂ - 、 - PH - 、 - P(CH₃)₂ - などの窒素またはリン原子含有基； - CH₂ - 、 - CH₂ - CH₂ - 、 - C(CH₃)₂ - などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20のヘテロ環式化合物残基； - SiH₂ - 、 - Si(CH₃)₂ - などのケイ素原子含有基、 - SnH₂ - 、 - Sn(CH₃)₂ - などのスズ原子含有基； - BH - 、 - B(CH₃) - 、 - BF - などの硼素原子含有基など、あるいは単結合が挙げられる。

10

【0096】

以下に、上記一般式(1-a')で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

20

【0097】

Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なっても良い。

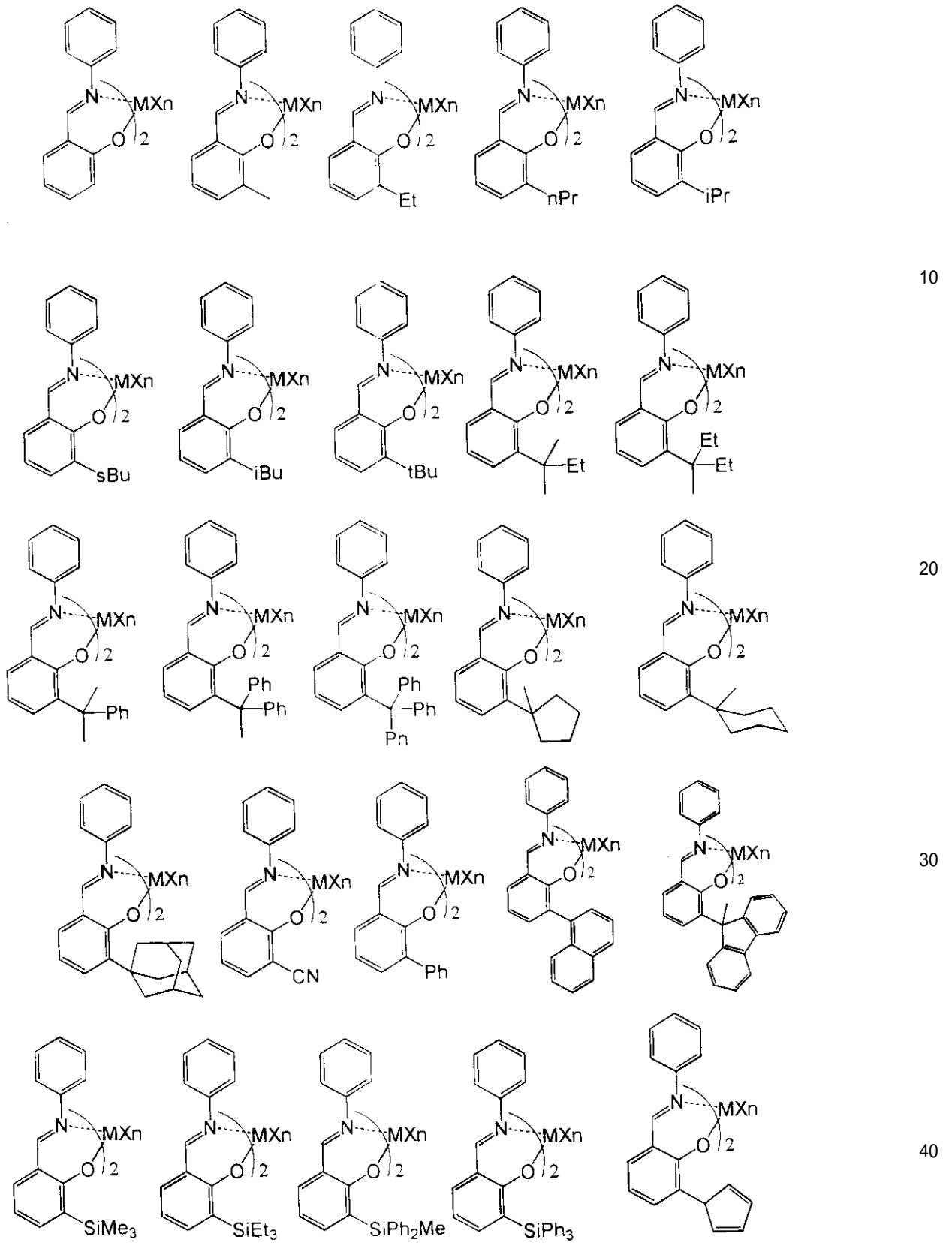
【0098】

nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

30

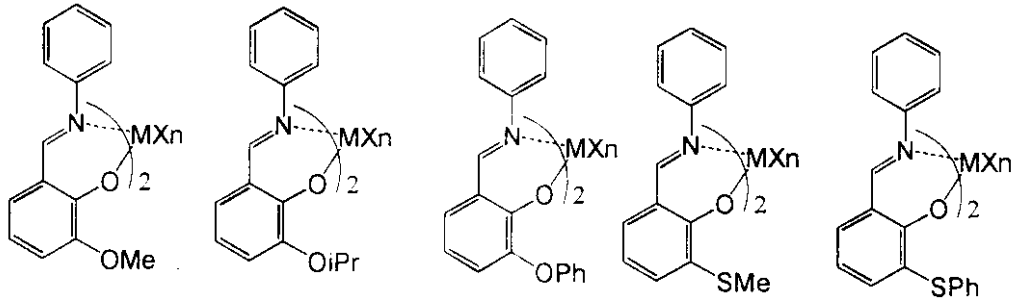
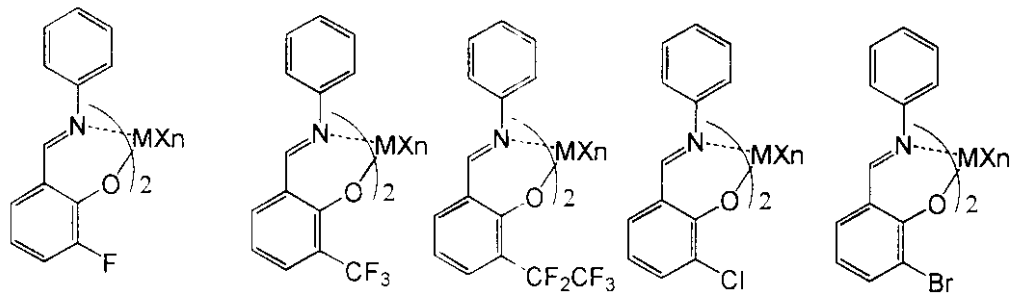
【0099】

【化10】

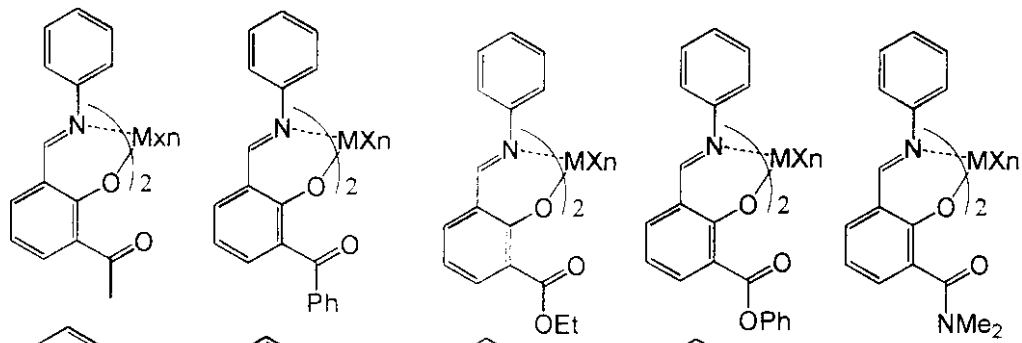


【 0 1 0 0 】

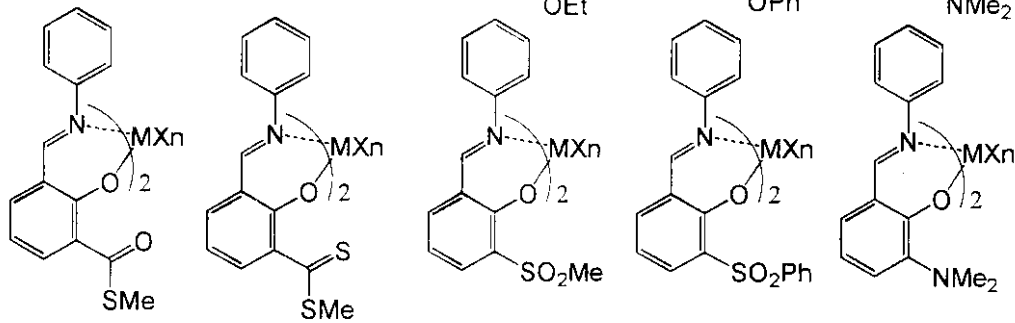
【 化 1 1 】



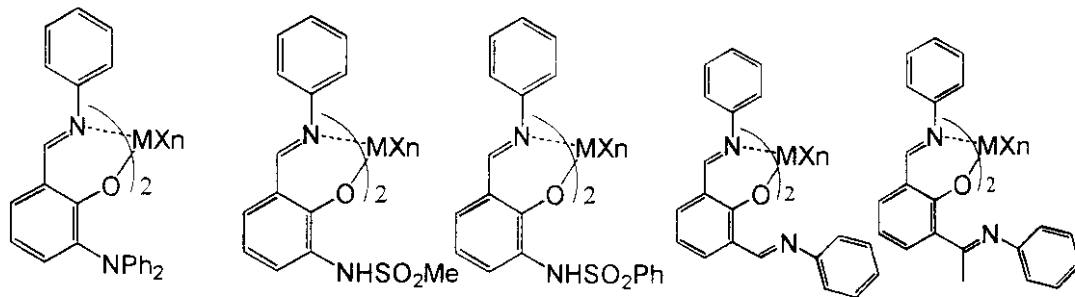
10



20



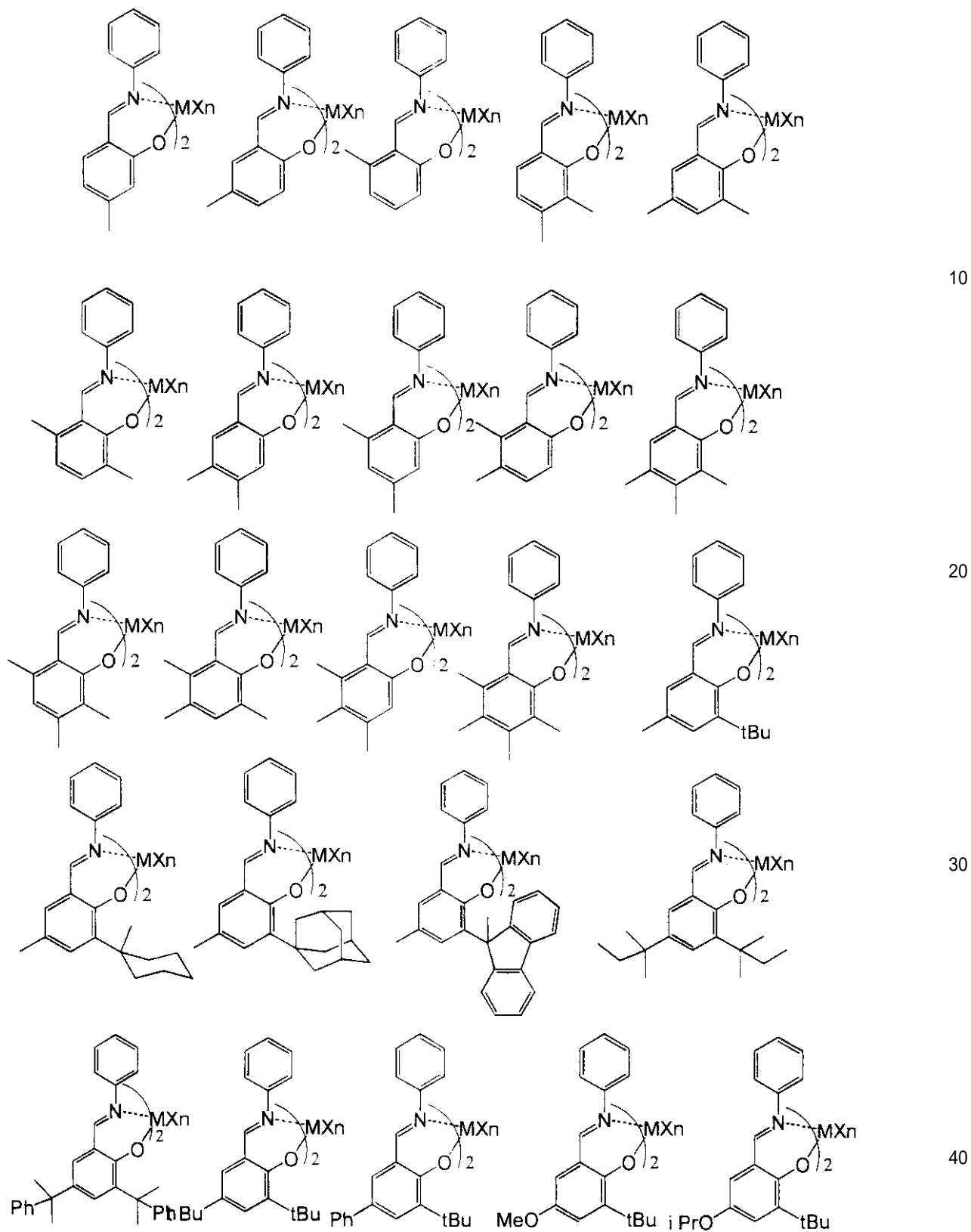
30



40

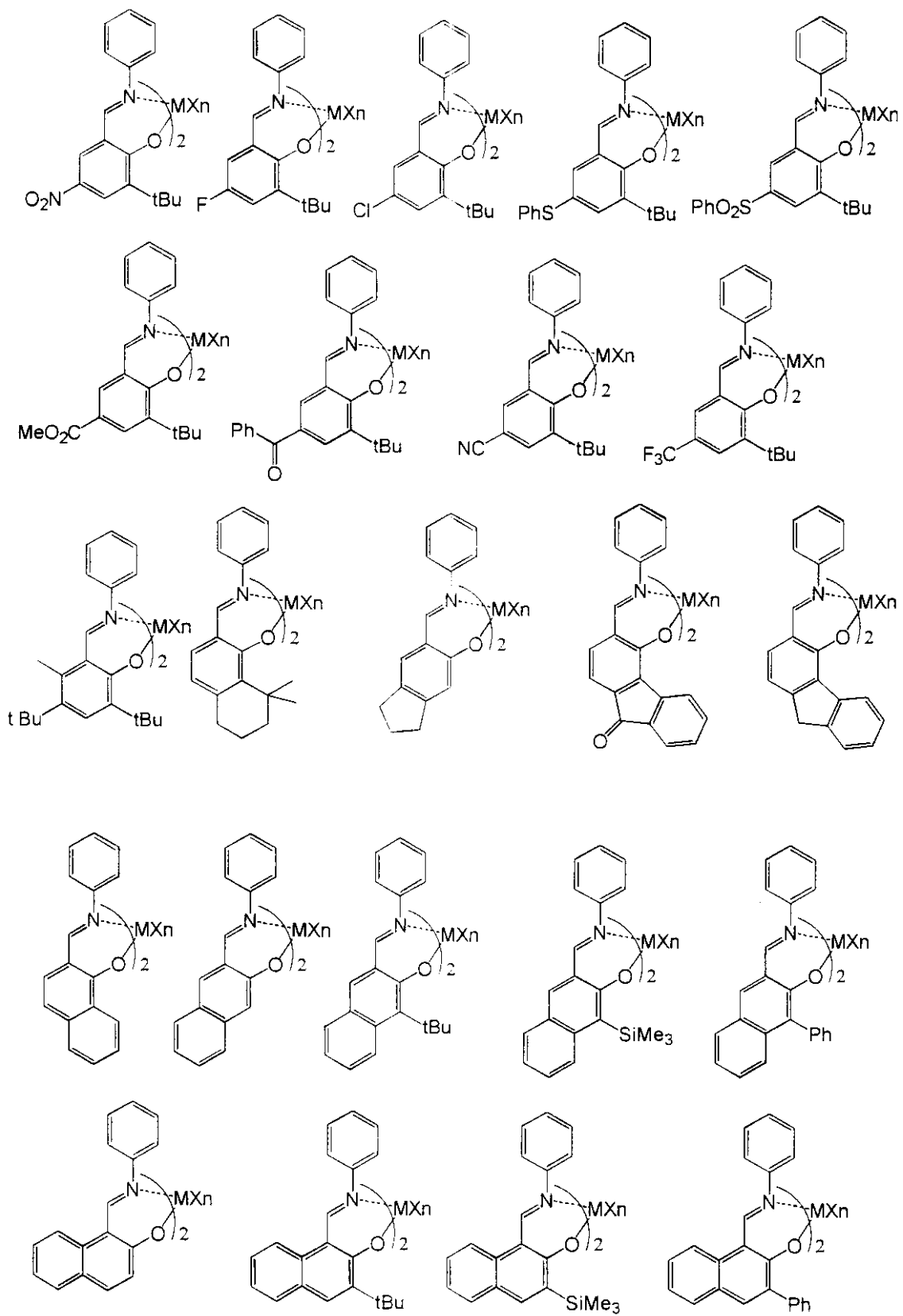
【 0 1 0 1 】

【 化 1 2 】

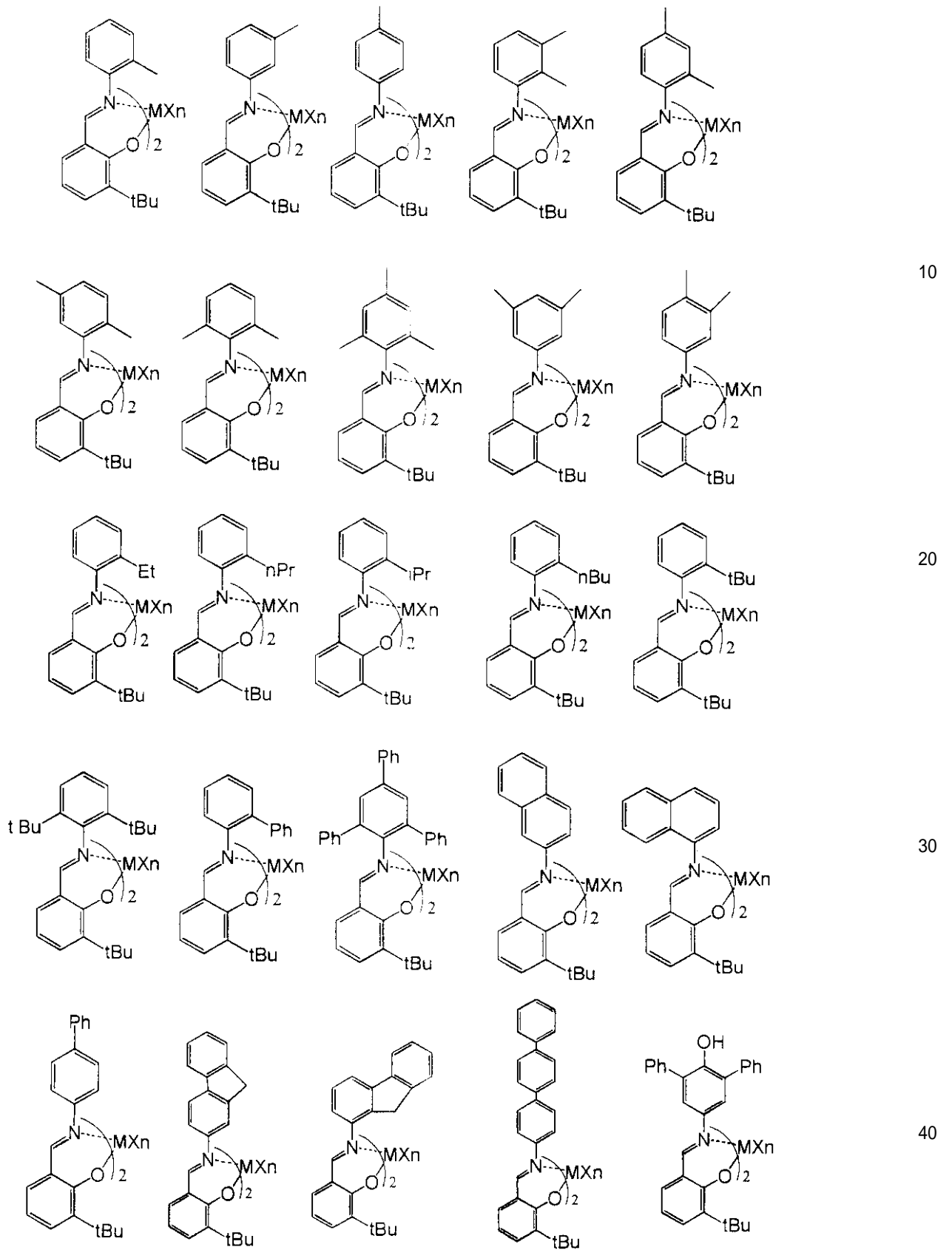


【 0 1 0 2 】

【 化 1 3 】

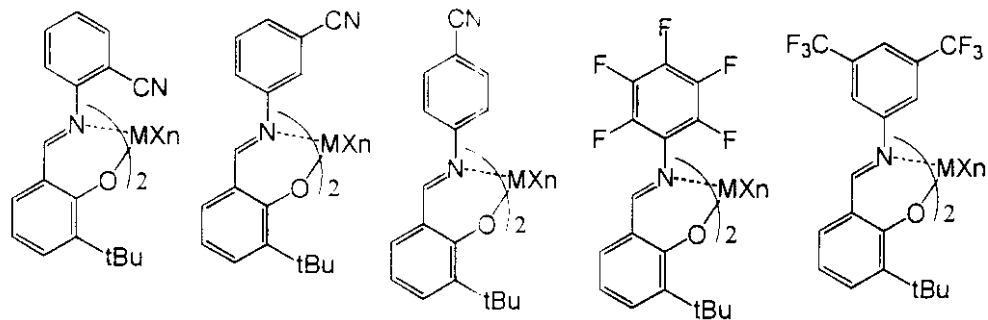


【 0 1 0 3 】
【 化 1 4 】

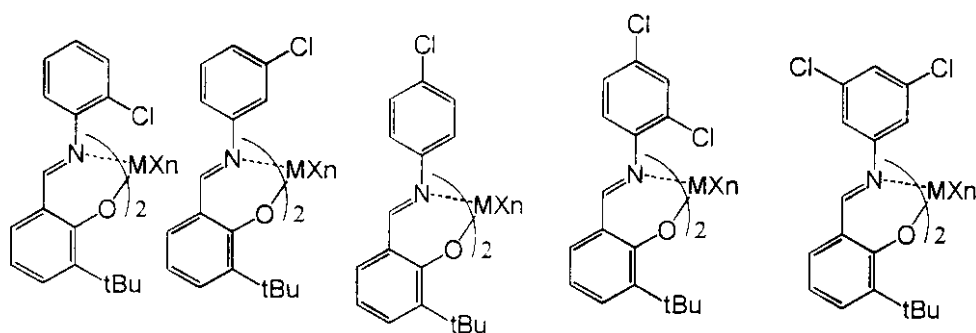


【 0 1 0 4 】

【 化 1 5 】



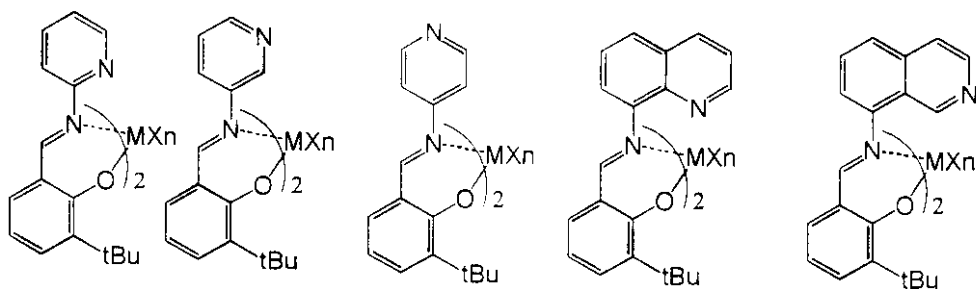
10



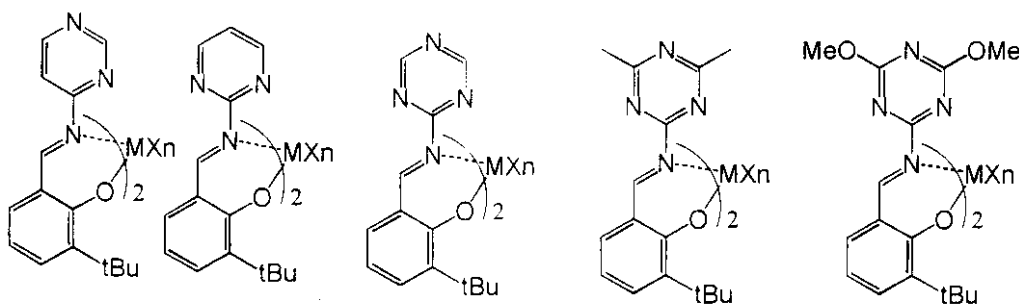
20



30

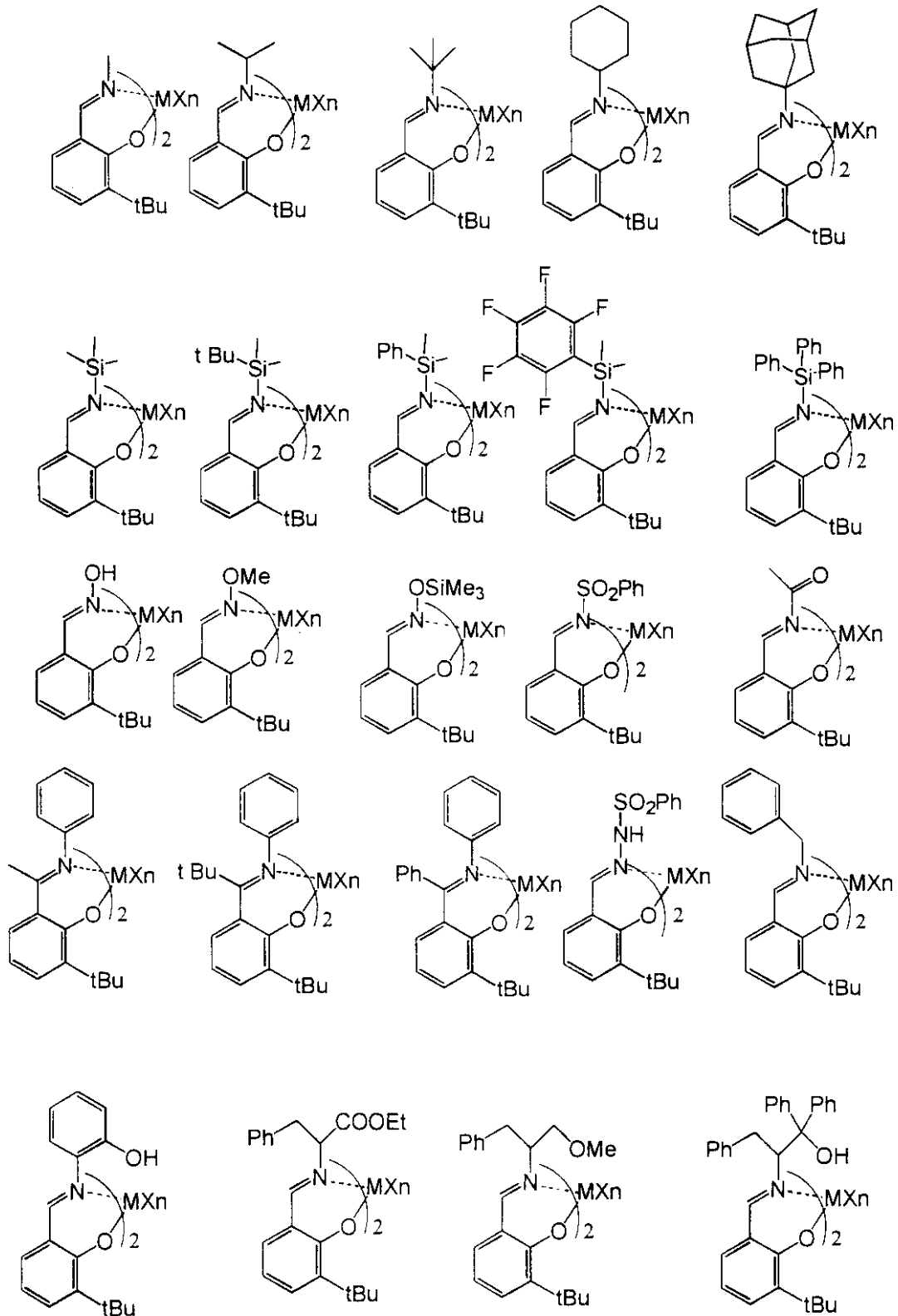


40



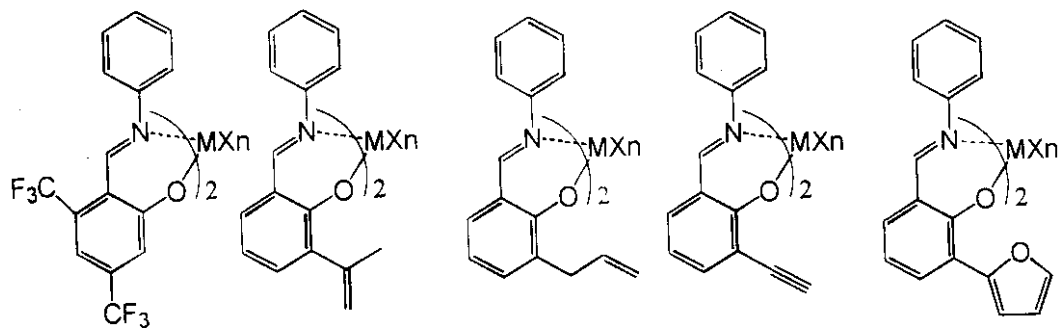
【 0 1 0 5 】

【 化 1 6 】

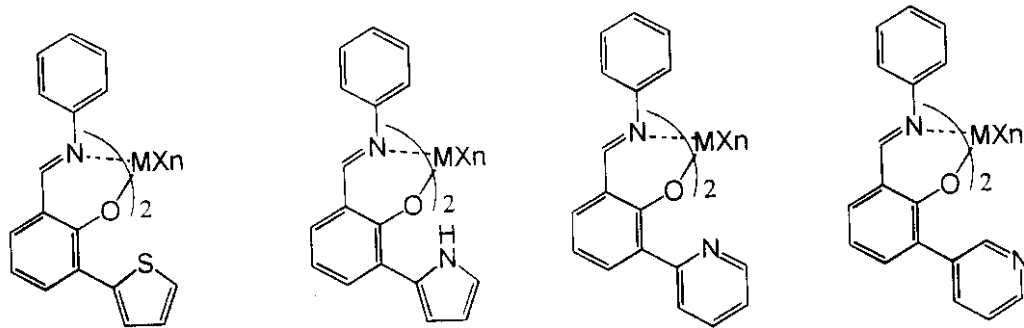


【 0 1 0 6 】

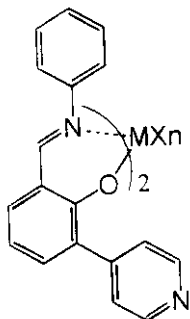
【 化 1 7 】



10



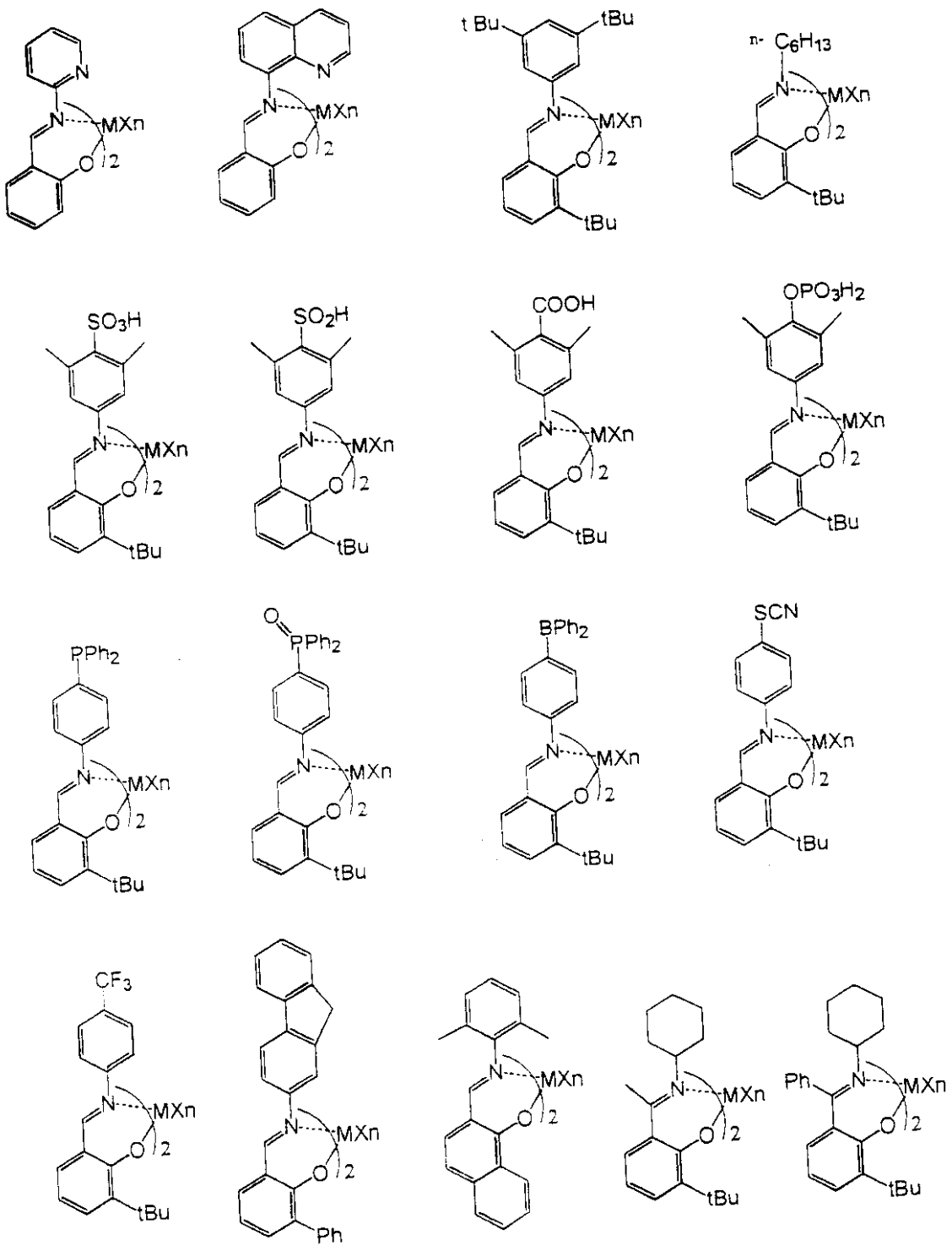
20



30

【 0 1 0 7 】

【 化 1 8 】



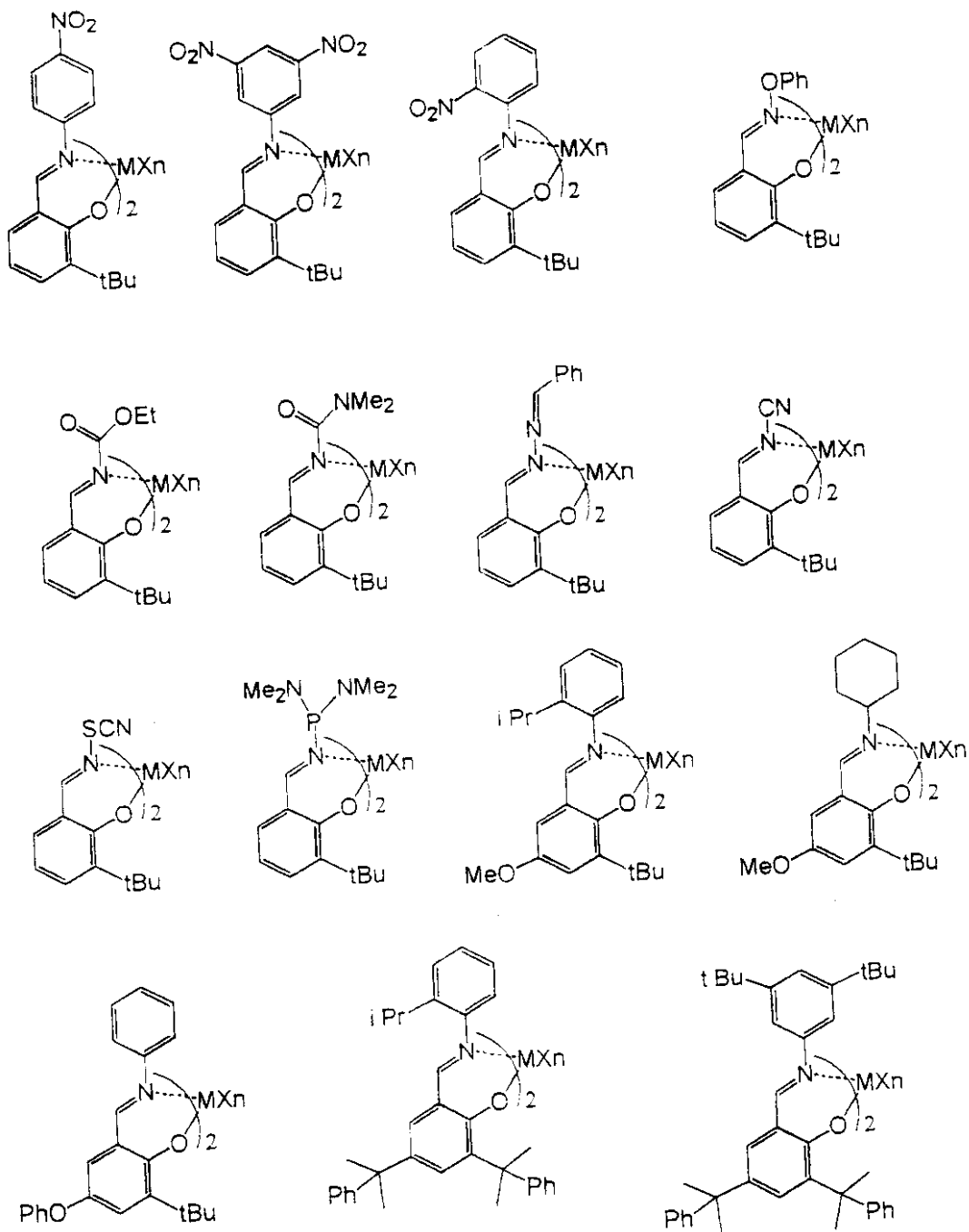
【 0 1 0 8 】
【 化 1 9 】

10

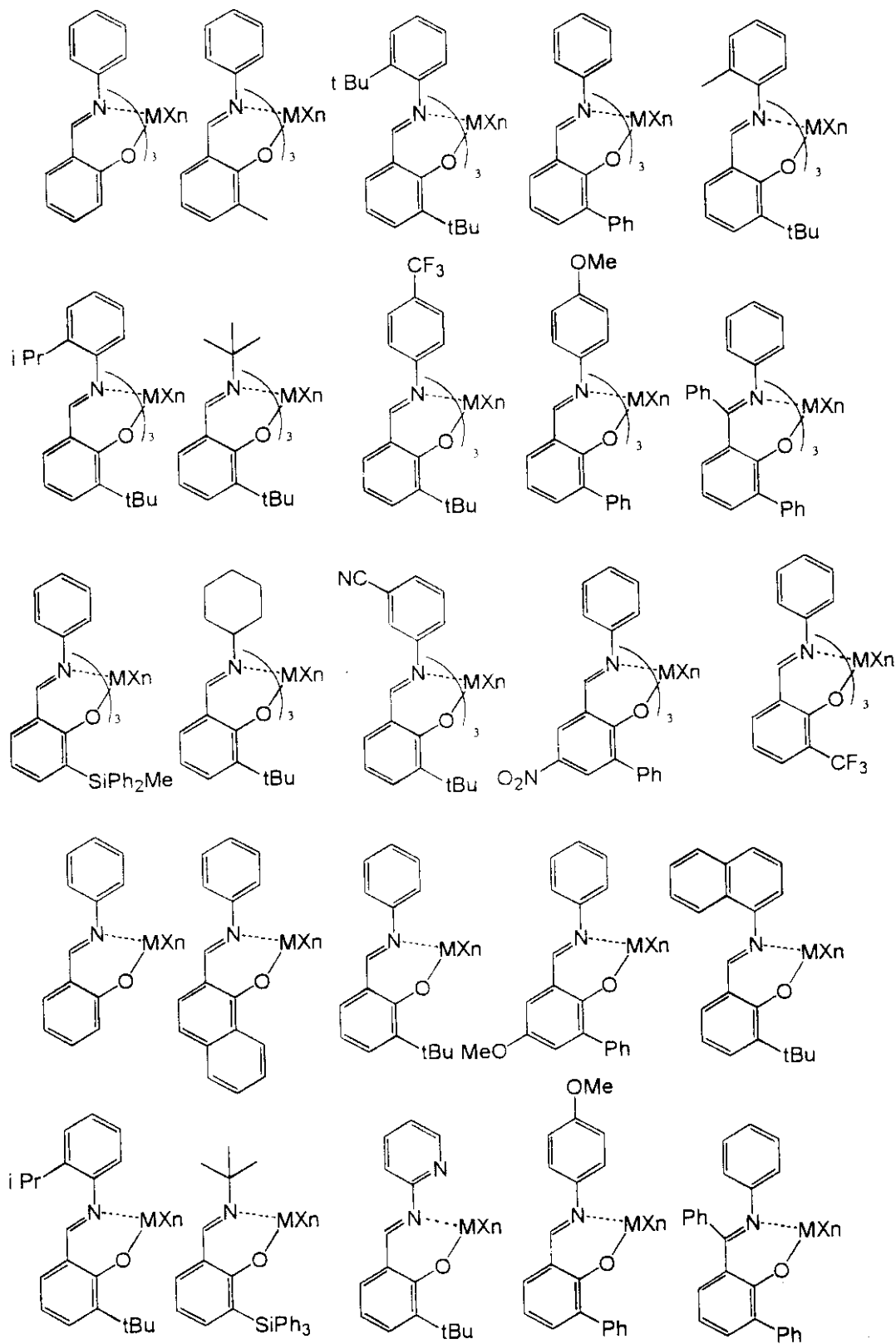
20

30

40

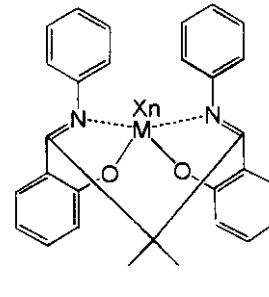
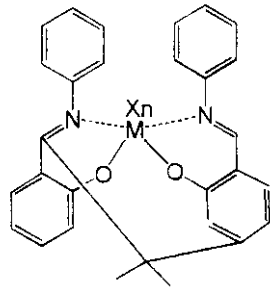
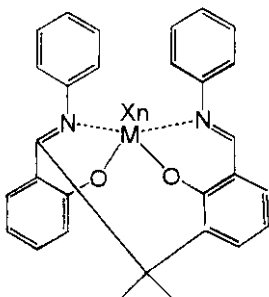
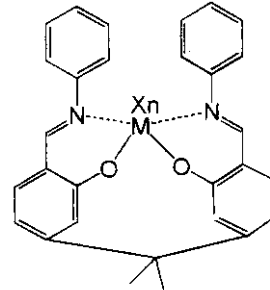
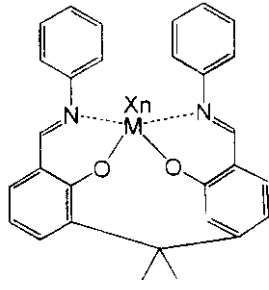
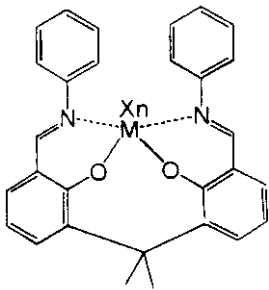
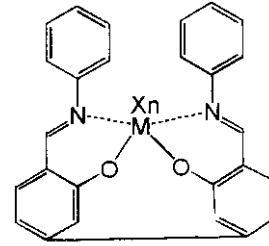
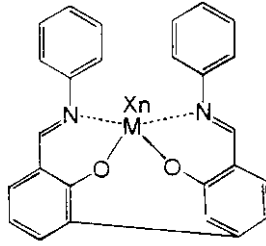
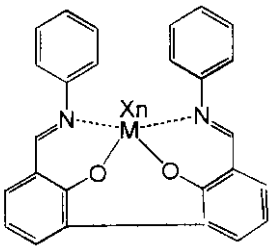
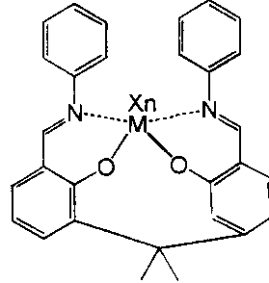
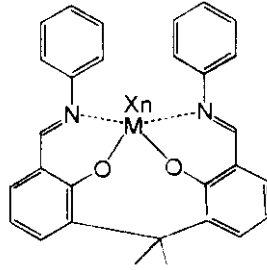
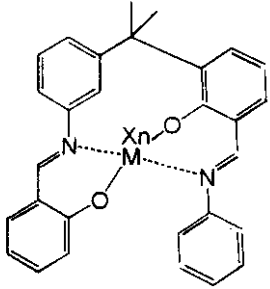
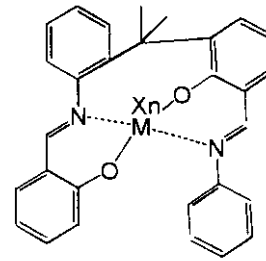
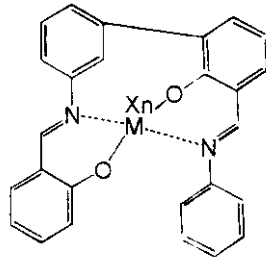
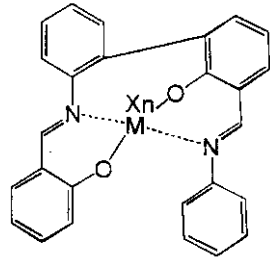


【 0 1 0 9 】
【 化 2 0 】



【 0 1 1 0 】

【 化 2 1 】



10

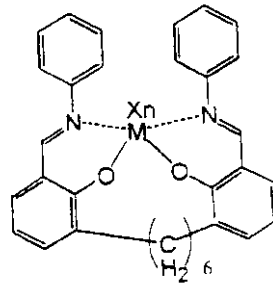
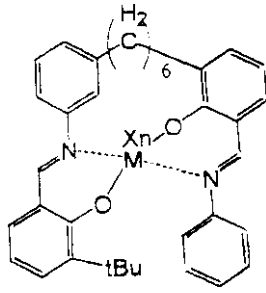
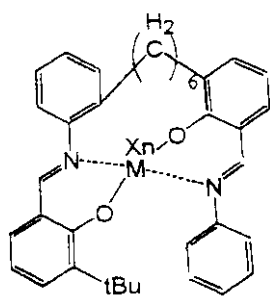
20

30

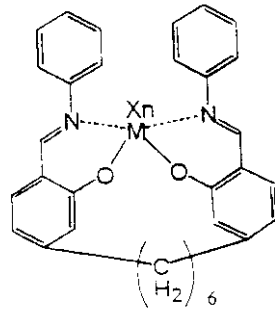
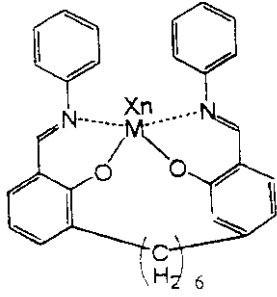
40

【 0 1 1 1 】

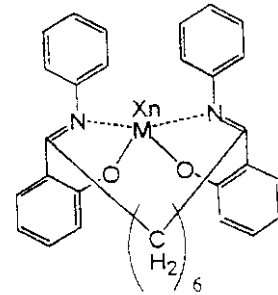
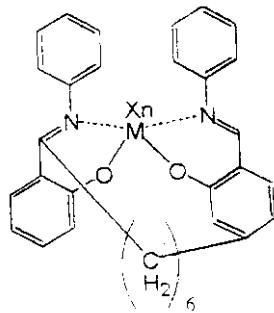
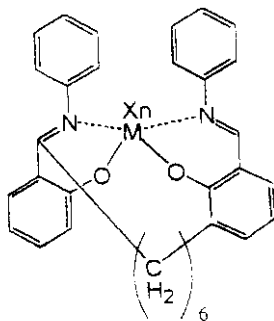
【 化 2 2 】



10



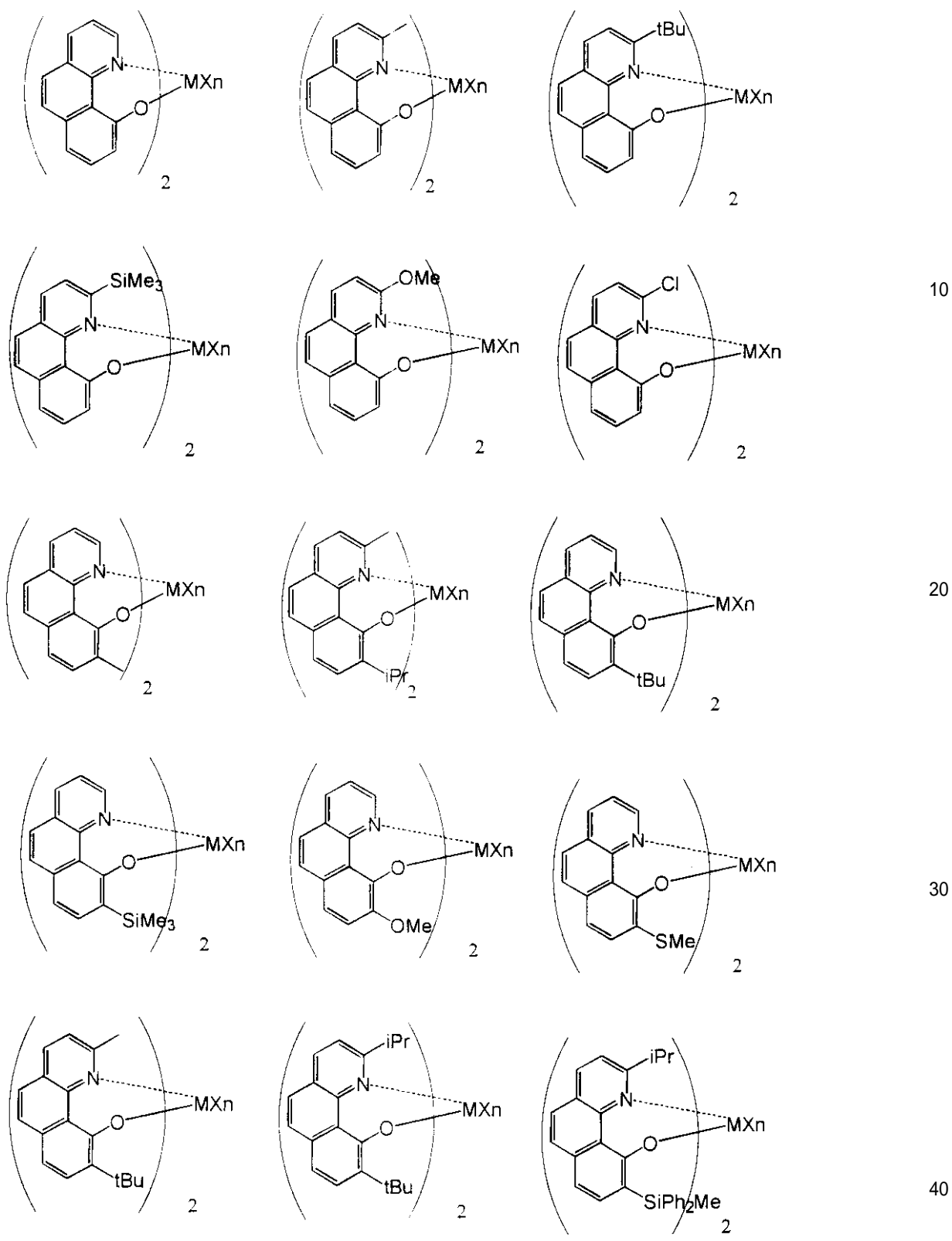
20



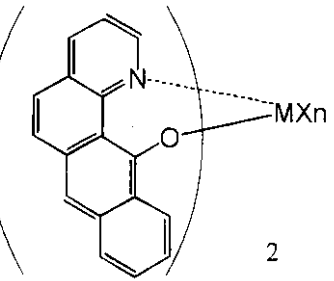
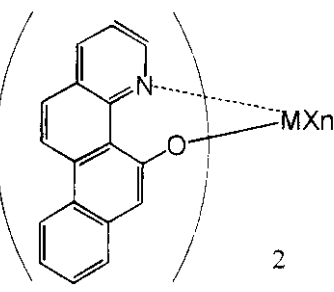
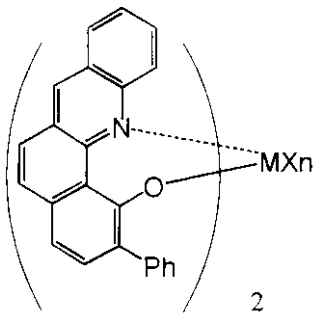
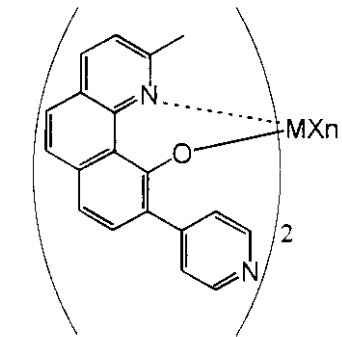
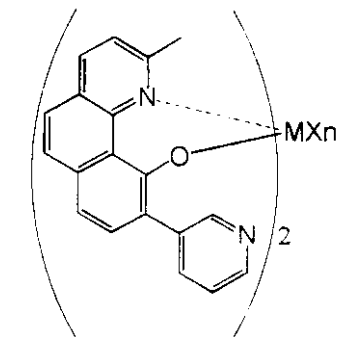
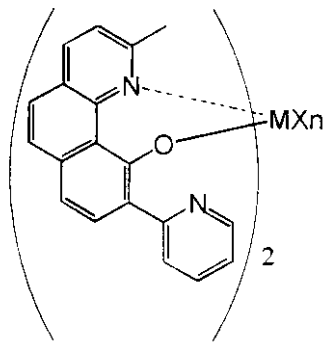
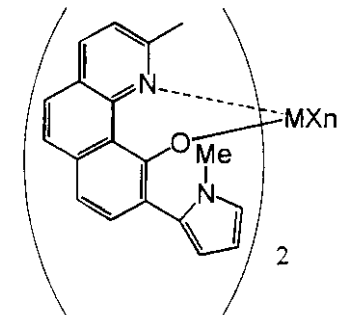
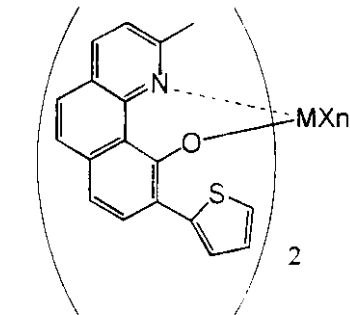
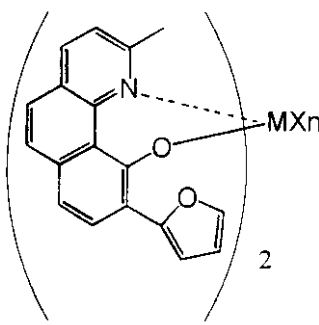
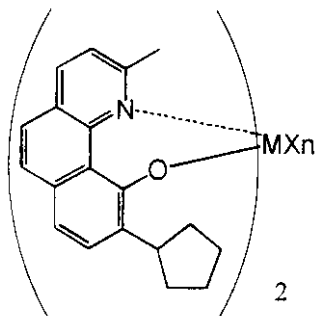
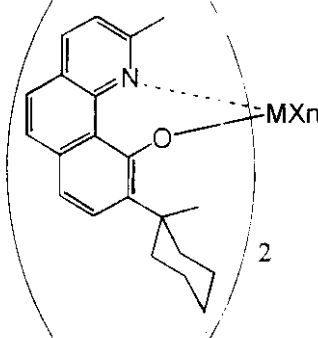
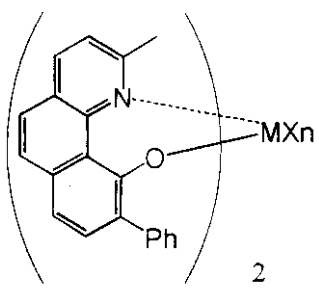
30

【 0 1 1 2 】

【 化 2 3 】



【 0 1 1 3 】
【 化 2 4 】



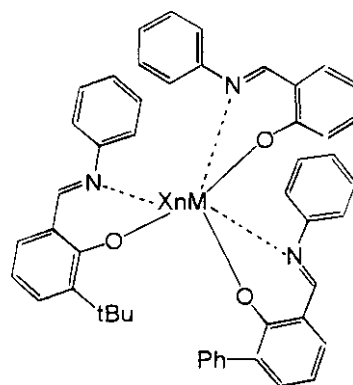
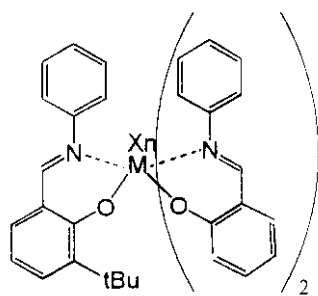
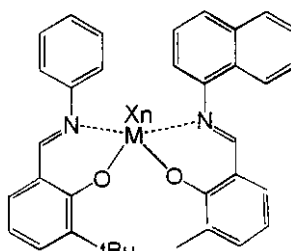
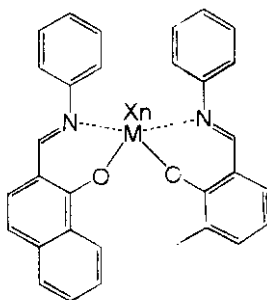
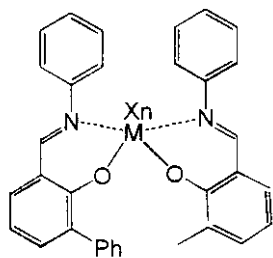
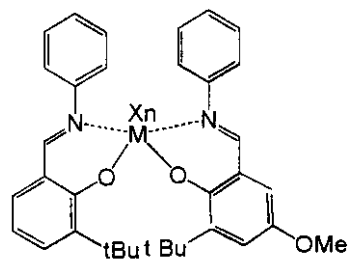
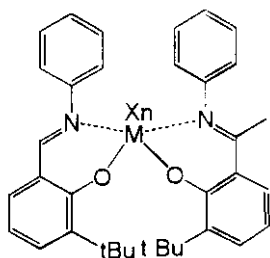
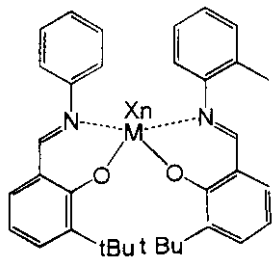
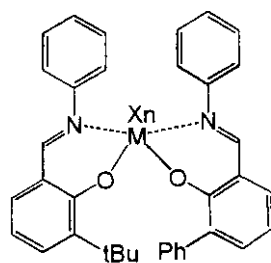
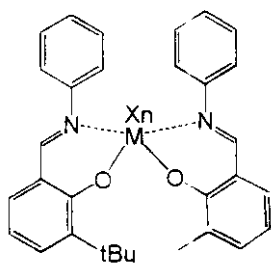
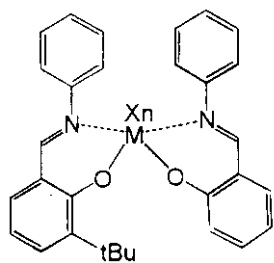
【 0 1 1 4 】
【 化 2 5 】

10

20

30

40



【 0 1 1 5 】

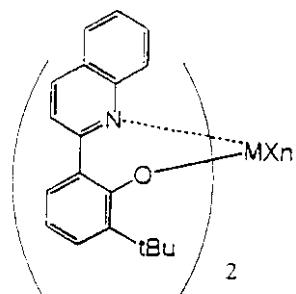
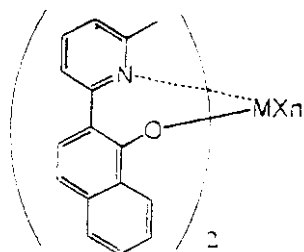
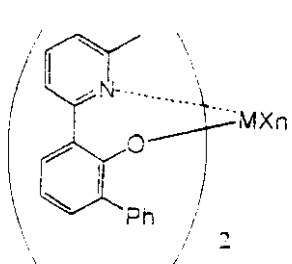
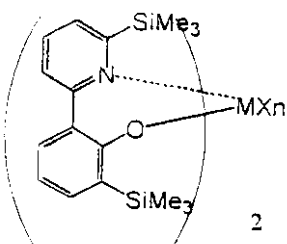
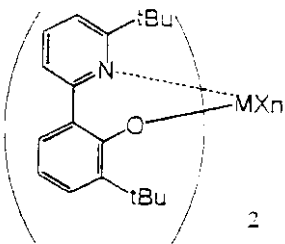
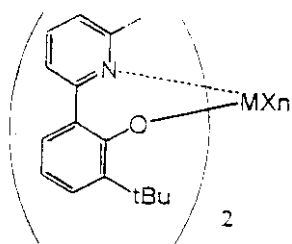
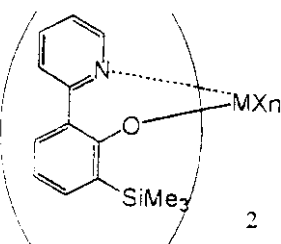
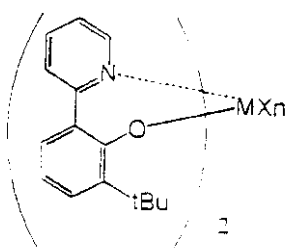
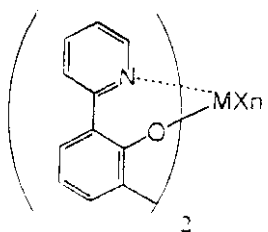
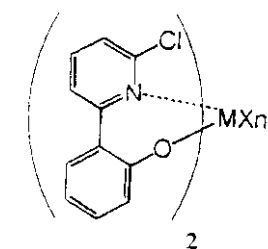
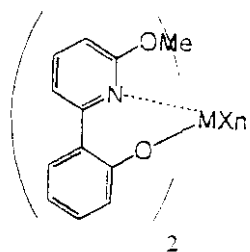
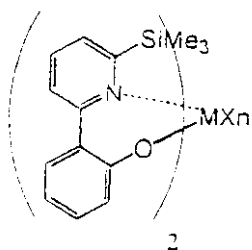
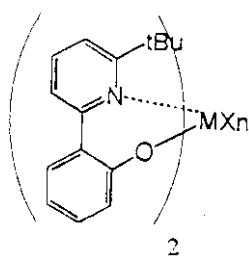
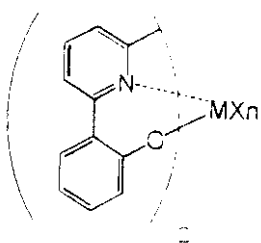
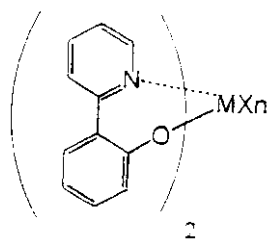
【 化 2 6 】

10

20

30

40



10

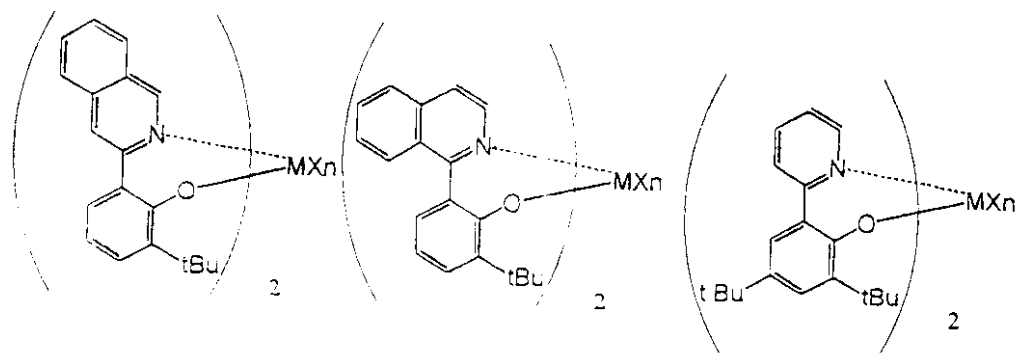
20

30

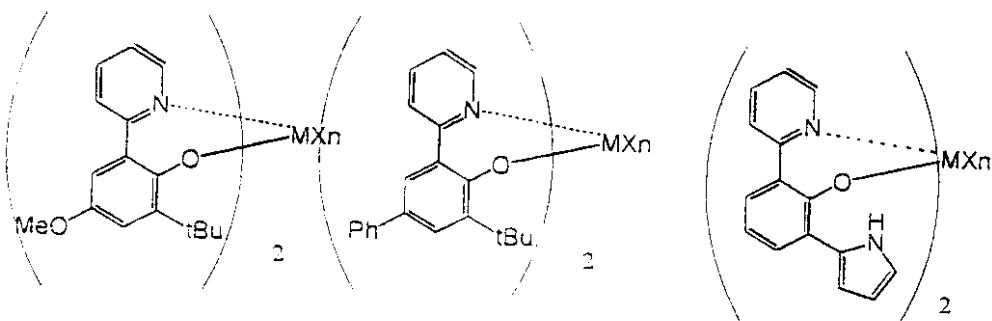
40

【 0 1 1 6 】

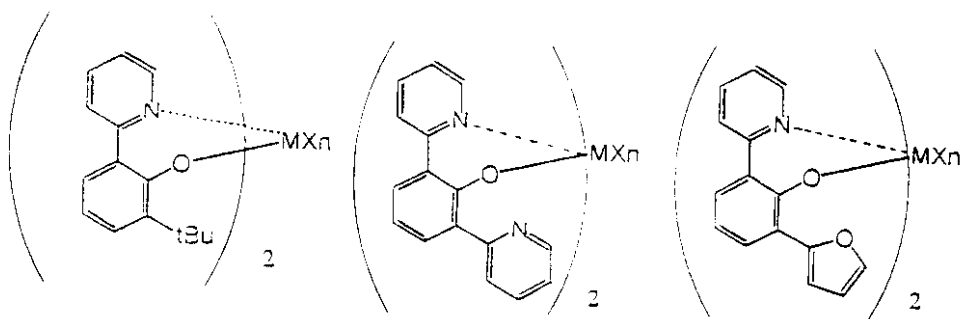
【 化 2 7 】



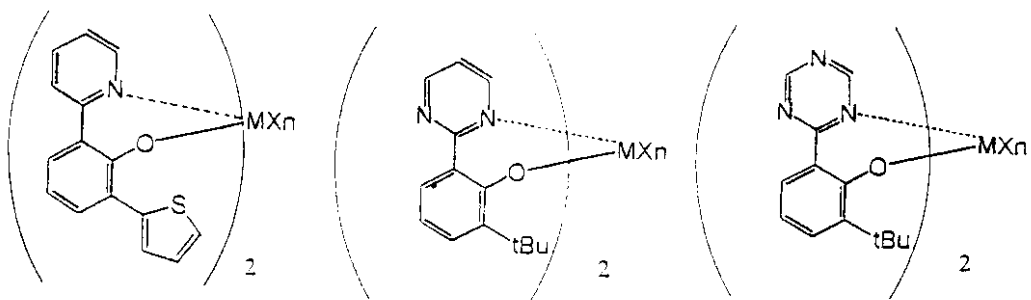
10



20



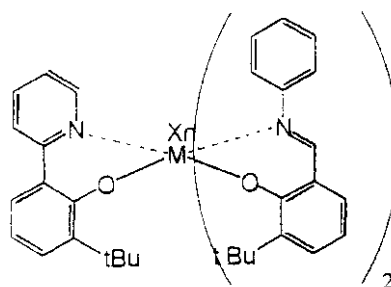
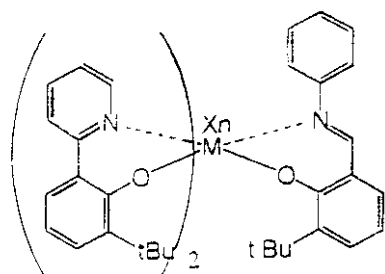
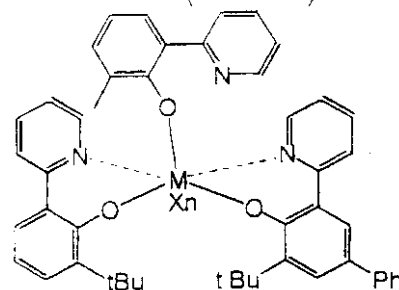
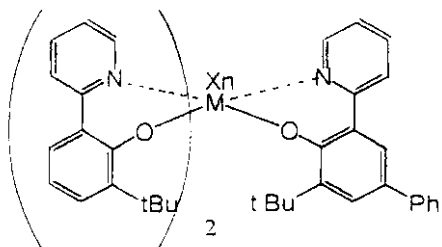
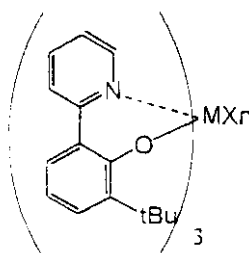
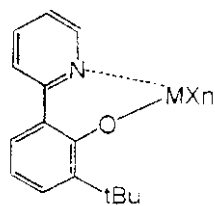
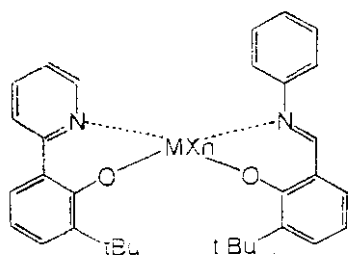
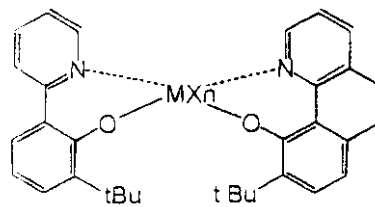
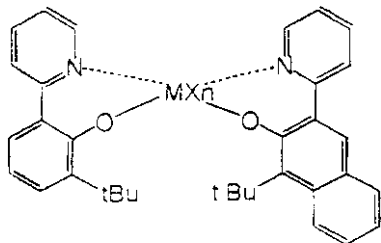
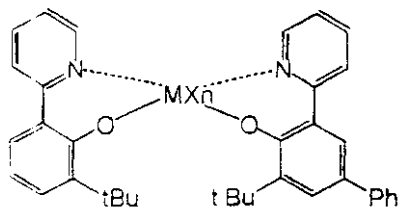
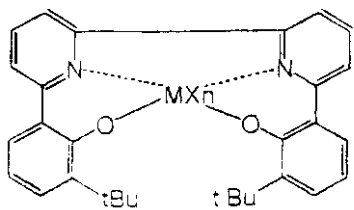
30



【 0 1 1 7 】

【 化 2 8 】

40



10

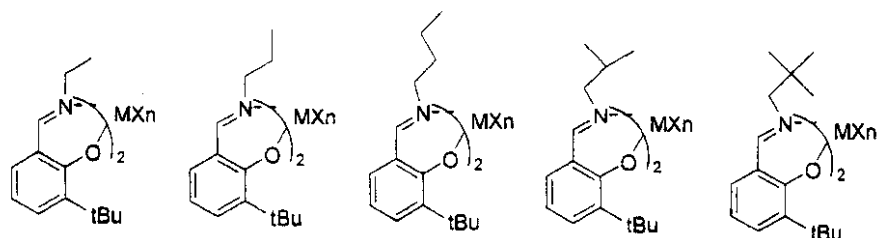
20

30

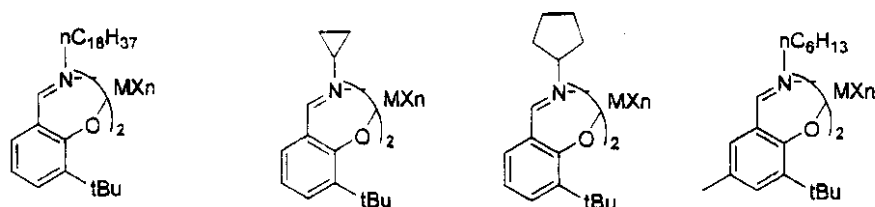
40

【 0 1 1 8 】

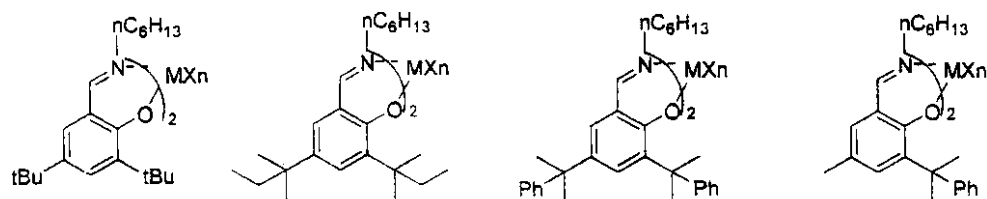
【 化 2 9 】



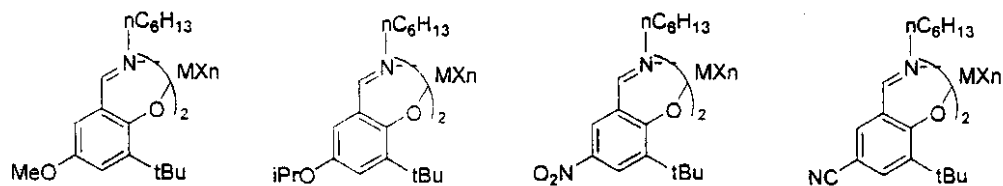
10



20



30



【 0 1 1 9 】

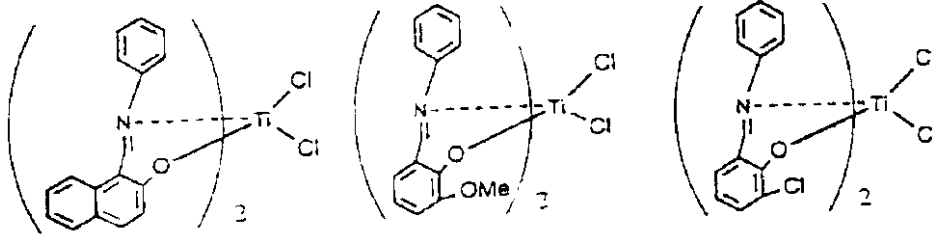
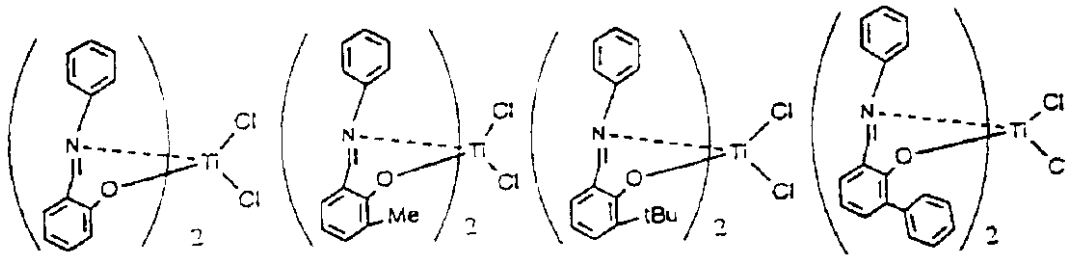
なお、上記例示中、M e はメチル基、E t はエチル基、i P r はi-プロピル基、t B u は tert-ブチル基、P h はフェニル基を示す。

さらにT i を中心金属とする場合についてより具体的に例示すると、以下のようなものが挙げられる。また、これらの化合物においてチタンをジルコニウム、ハフニウム、コバルトまたはロジウムに置き換えた化合物も挙げられる。

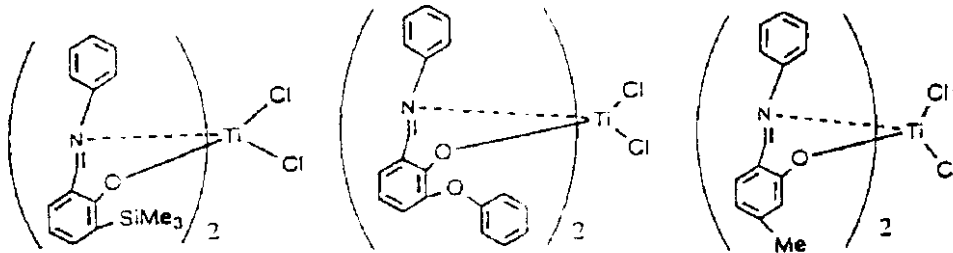
40

【 0 1 2 0 】

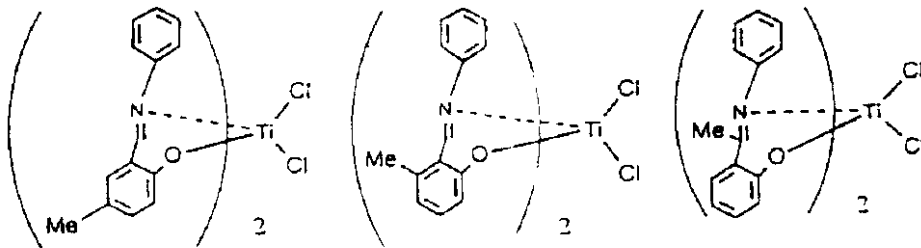
【 化 3 0 】



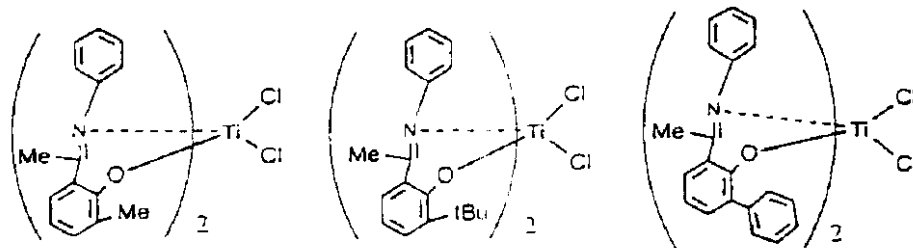
10



20



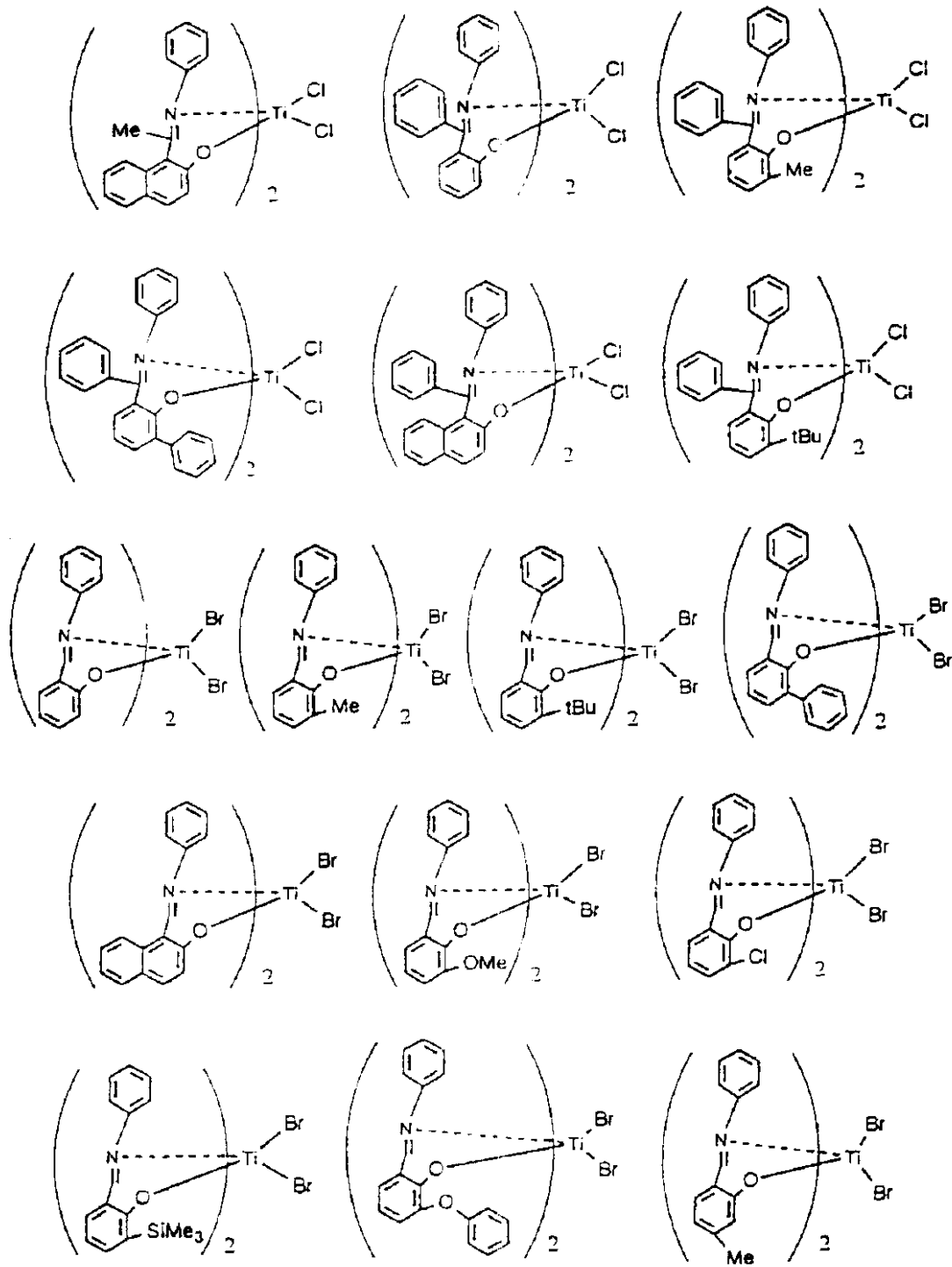
30



40

【 0 1 2 1 】

【 化 3 1 】



10

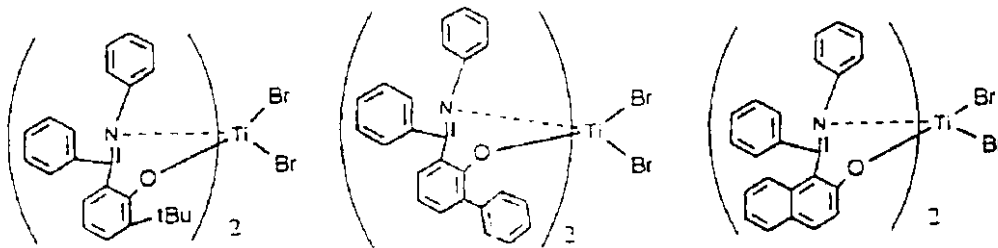
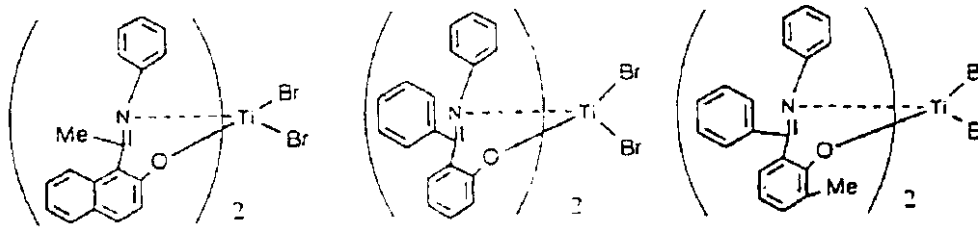
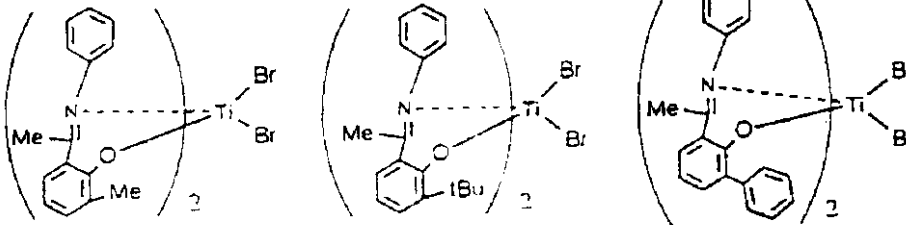
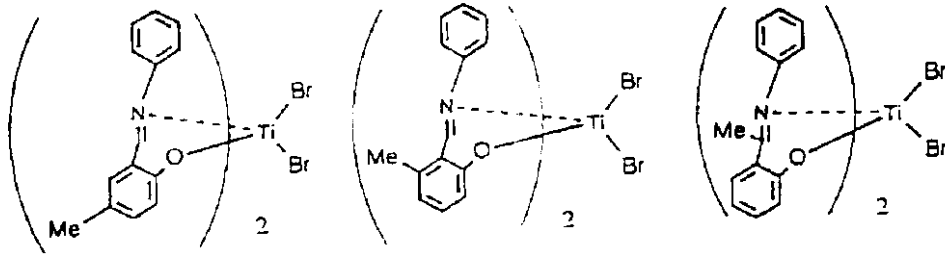
20

30

【 0 1 2 2 】

【 化 3 2 】

40

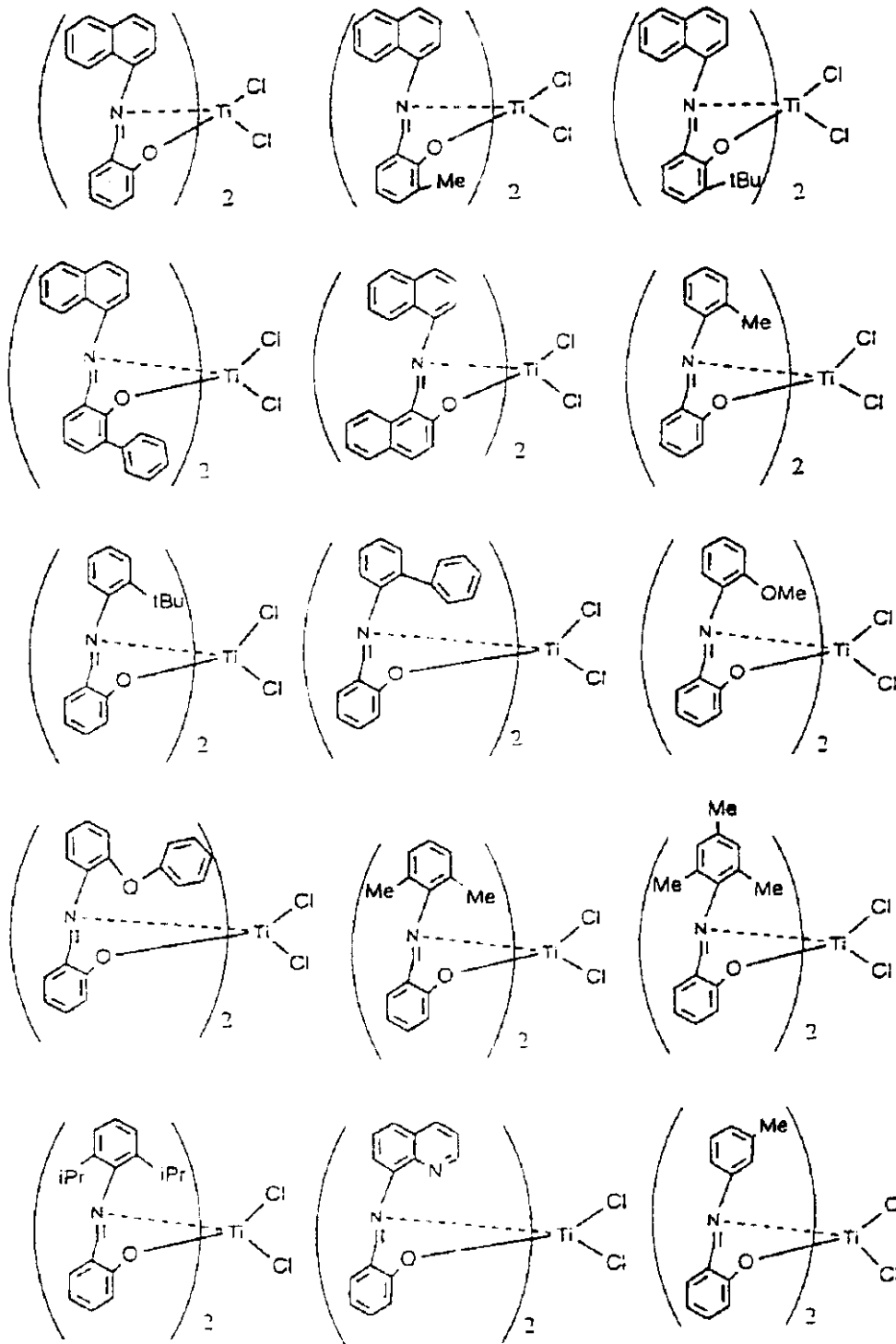


10

20

30

【 0 1 2 3 】
【 化 3 3 】



10

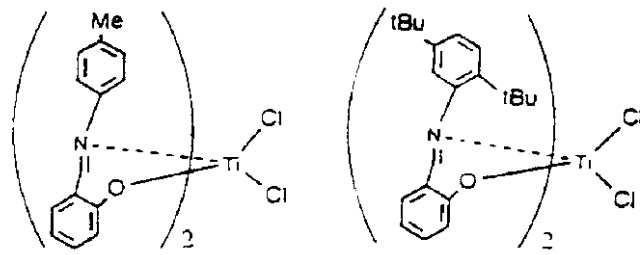
20

30

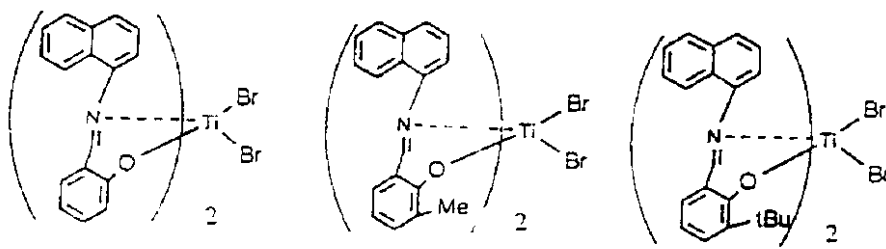
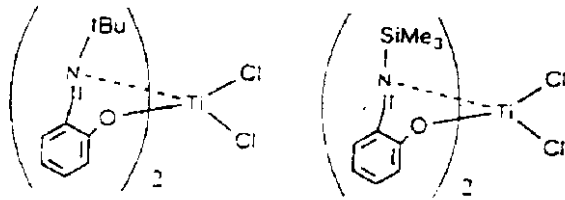
【 0 1 2 4 】

【 化 3 4 】

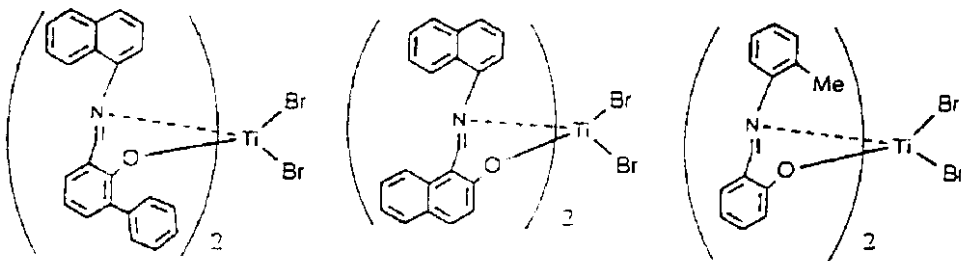
40



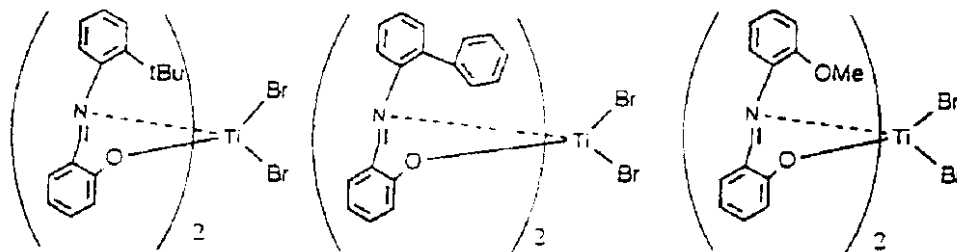
10



20



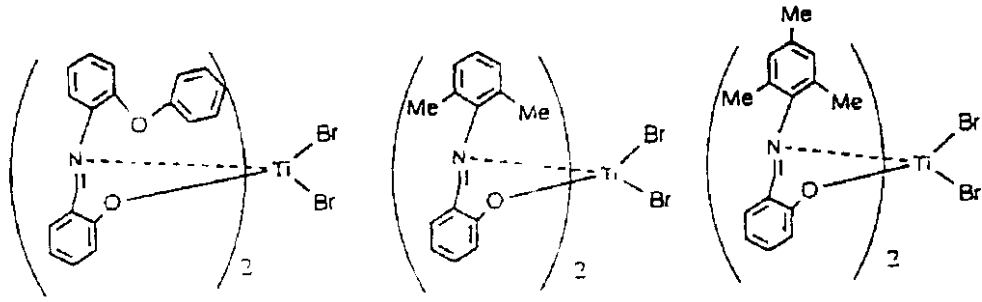
30



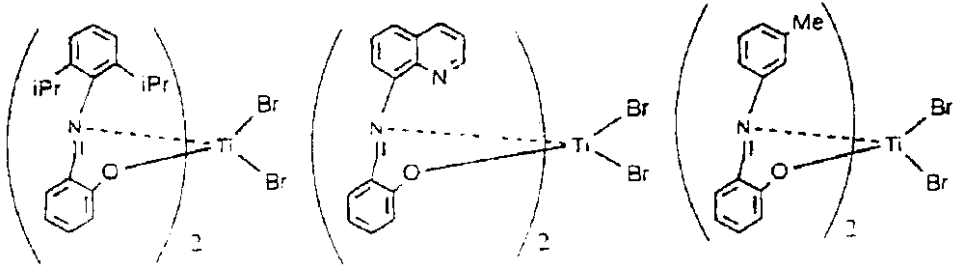
40

【 0 1 2 5 】

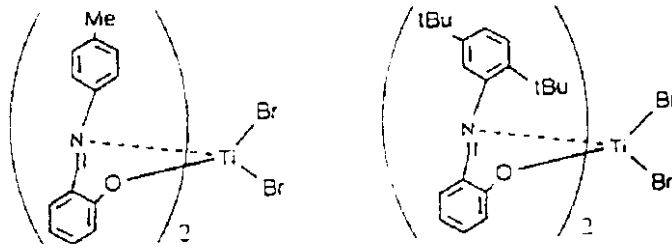
【 化 3 5 】



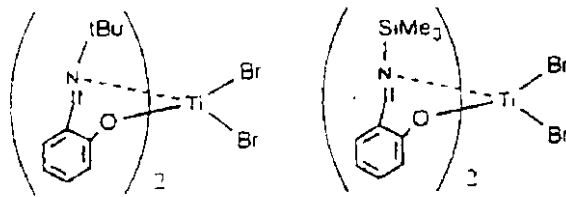
10



20

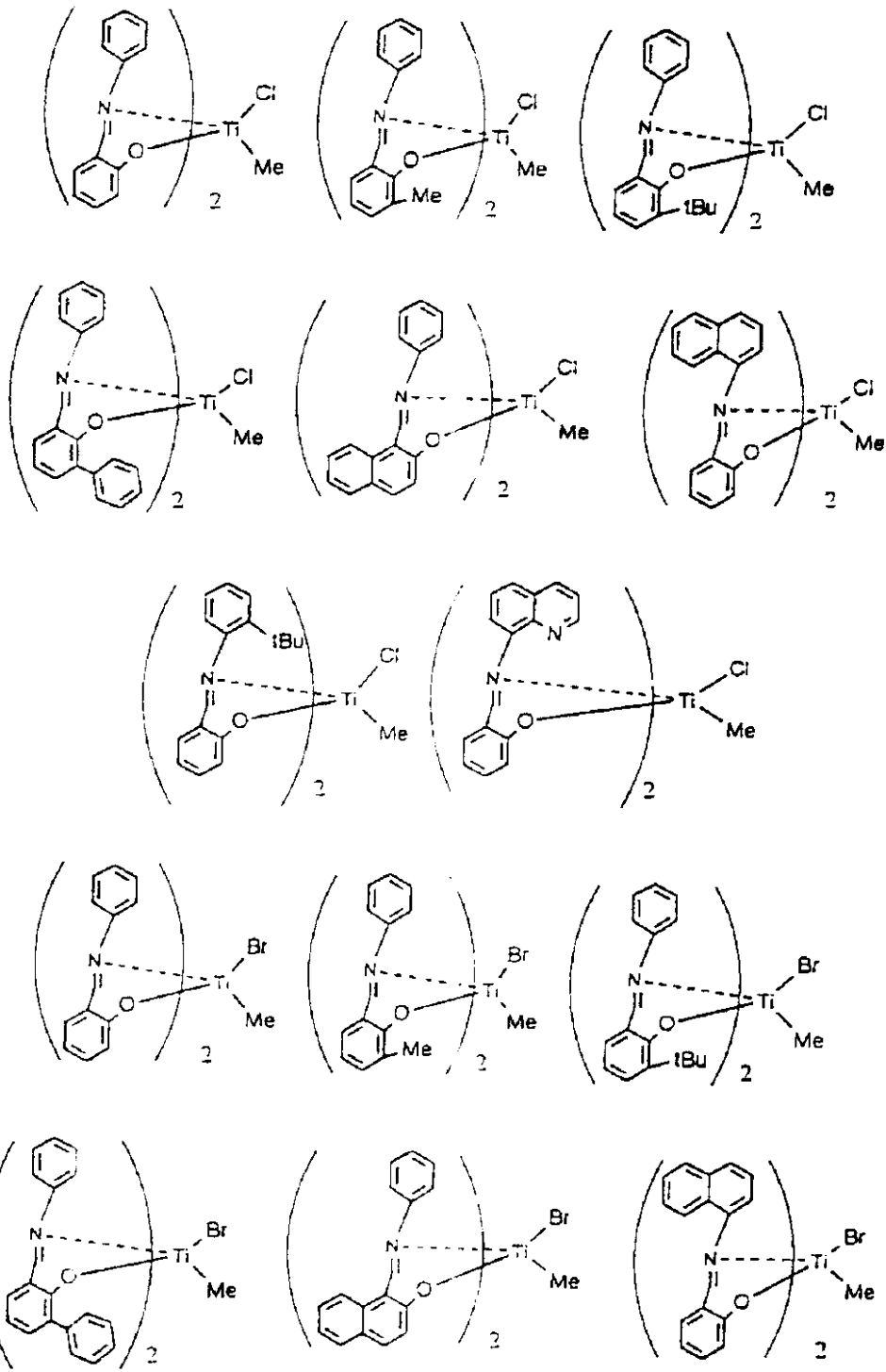


30



【 0 1 2 6 】

【 化 3 6 】



10

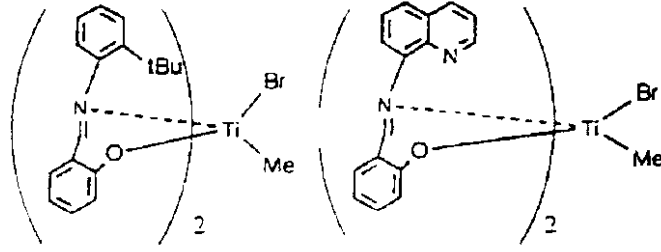
20

30

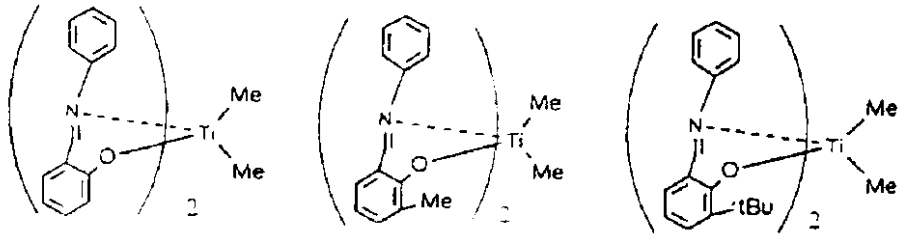
【 0 1 2 7 】

【 化 3 7 】

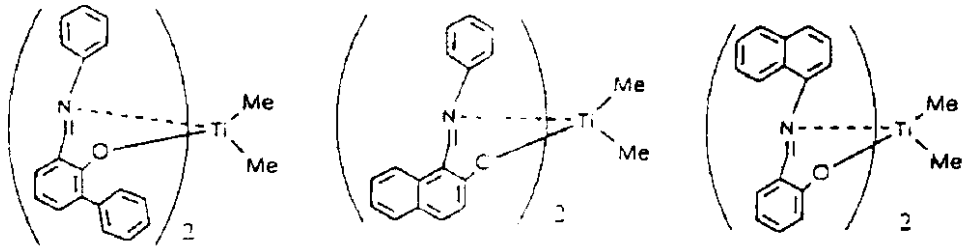
40



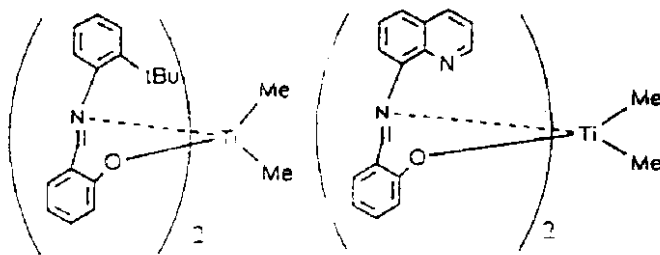
10



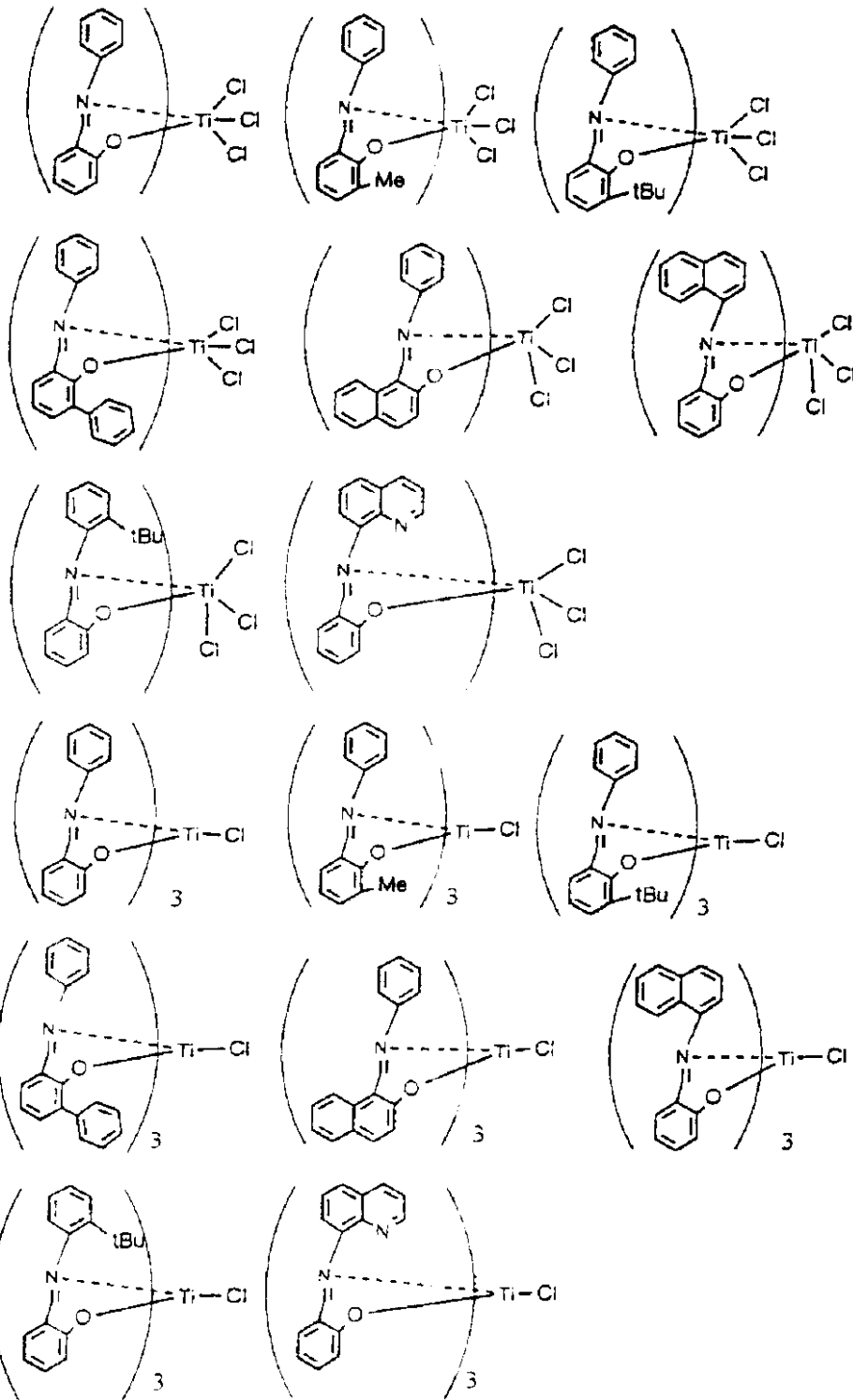
20



30

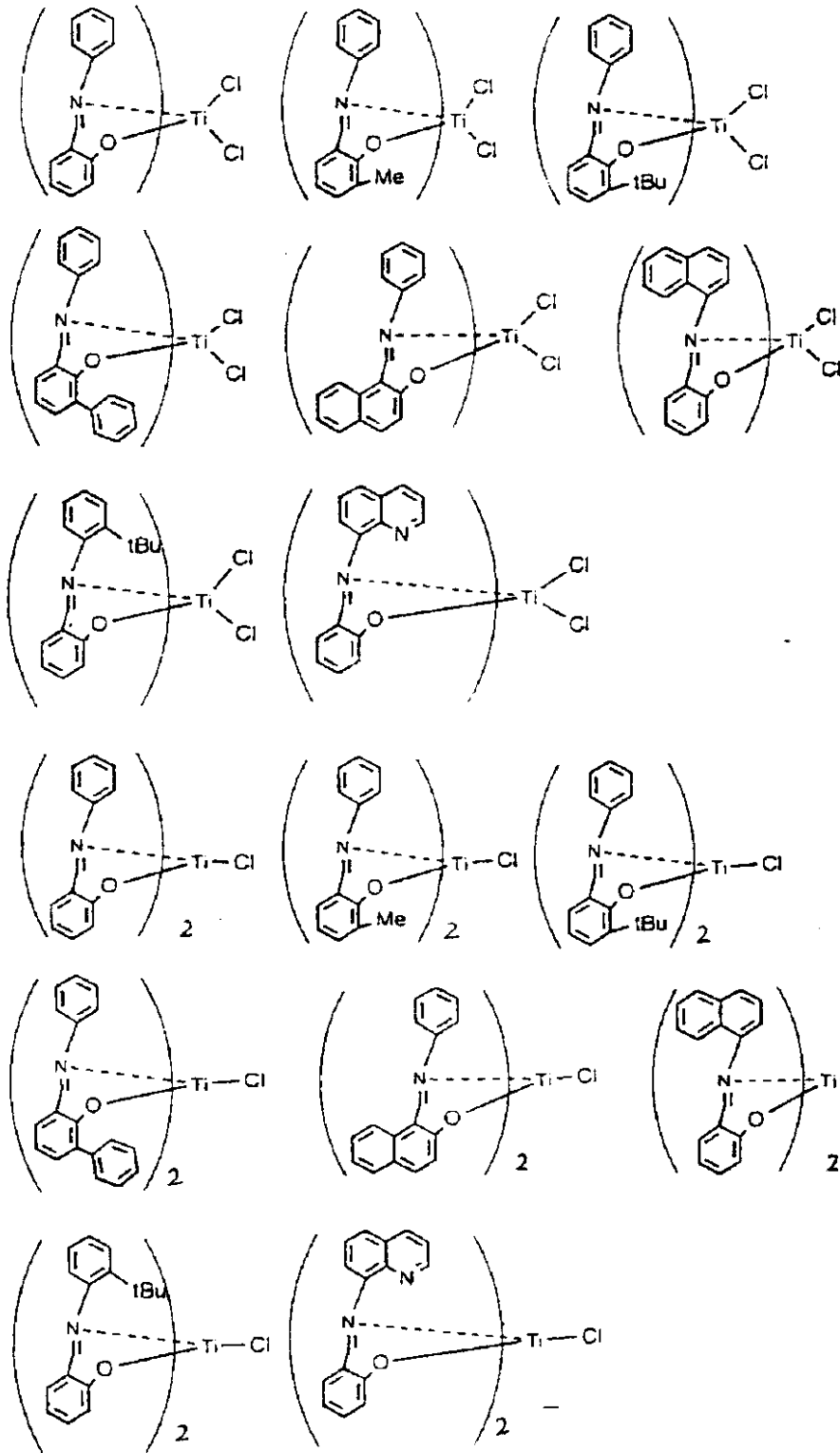


【 0 1 2 8 】
【 化 3 8 】



【 0 1 2 9 】

【 化 3 9 】



10

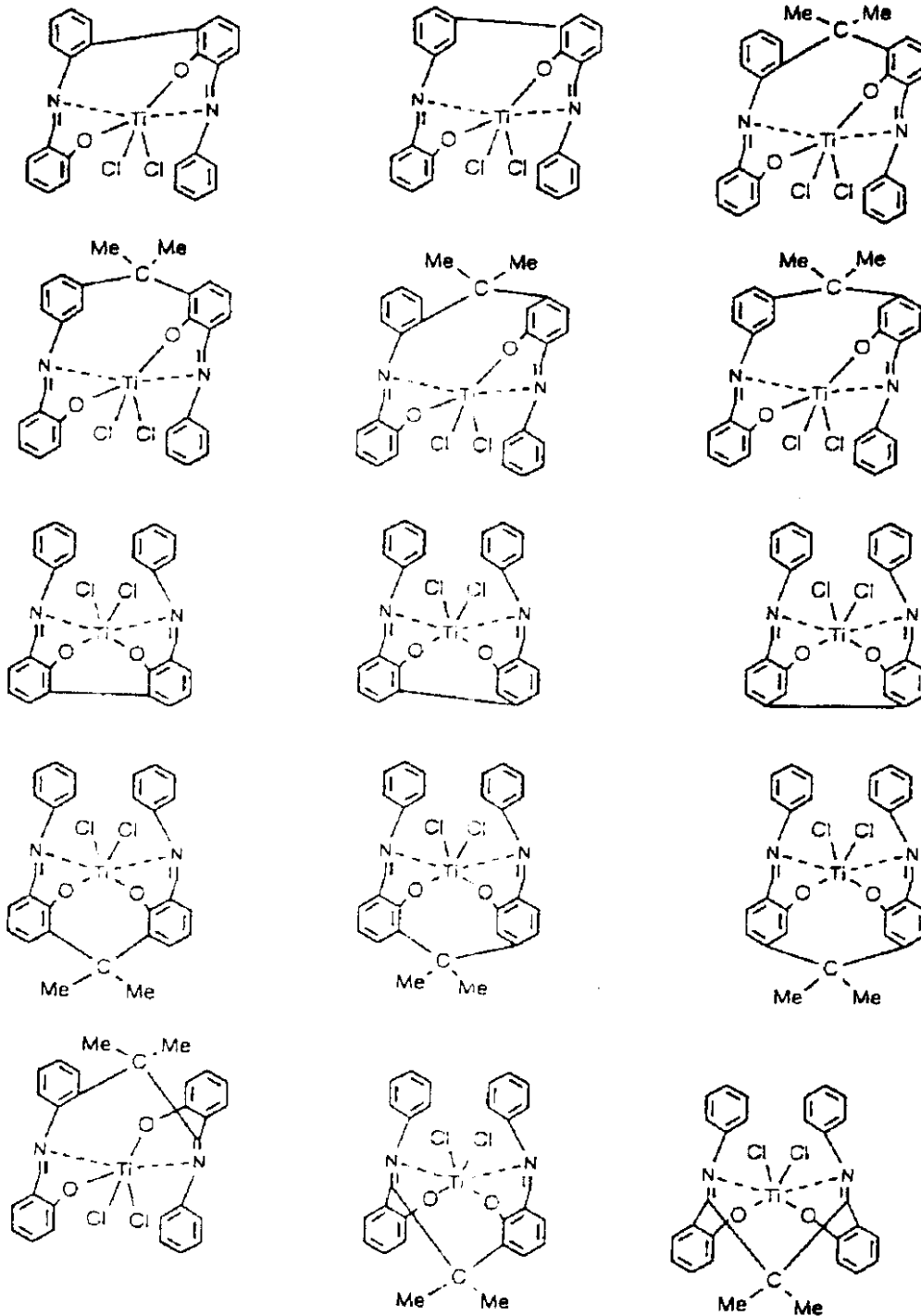
20

30

40

【 0 1 3 0 】

【 化 4 0 】



10

20

30

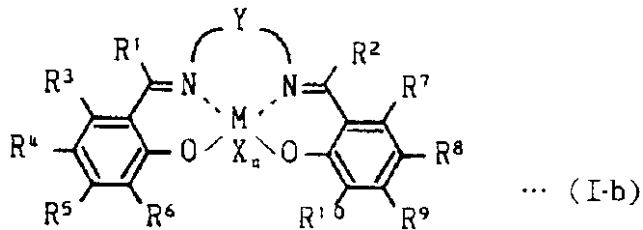
【0131】

また、一般式(I)で表される遷移金属化合物としては、下記一般式(I-b)で表される遷移金属化合物がある。

【0132】

【化41】

40



【0133】

(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、
 $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、

Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素原子3個以上からなる基である。

【0134】

一般式(I-b)において、 R^6 または R^{10} の少なくとも一方、特に両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基であることが好ましい。

【0135】

一般式(I-b)において、M、 $R^1 \sim R^{10}$ およびXとしては、一般式(I)の化合物について挙げたM、 $R^1 \sim R^6$ およびXと同じ基を用いることができる。

Xとしては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基が好ましい。nが2以上の場合、2個以上のXが互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

【0136】

Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素原子3個以上からなる結合基である。

【0137】

これらの結合基Yは、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、これらの結合基は置換基を有していてもよい。

【0138】

2価の結合基(Y)として具体的には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基； $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などの硼素原子含有基などが挙げられる。炭化水素基としては $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ などの炭素原子数が3～20の飽和炭化水素基、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの環状飽和炭化水素基、これらの飽和炭化水素基の一部が1～10個の炭

10

20

30

40

50

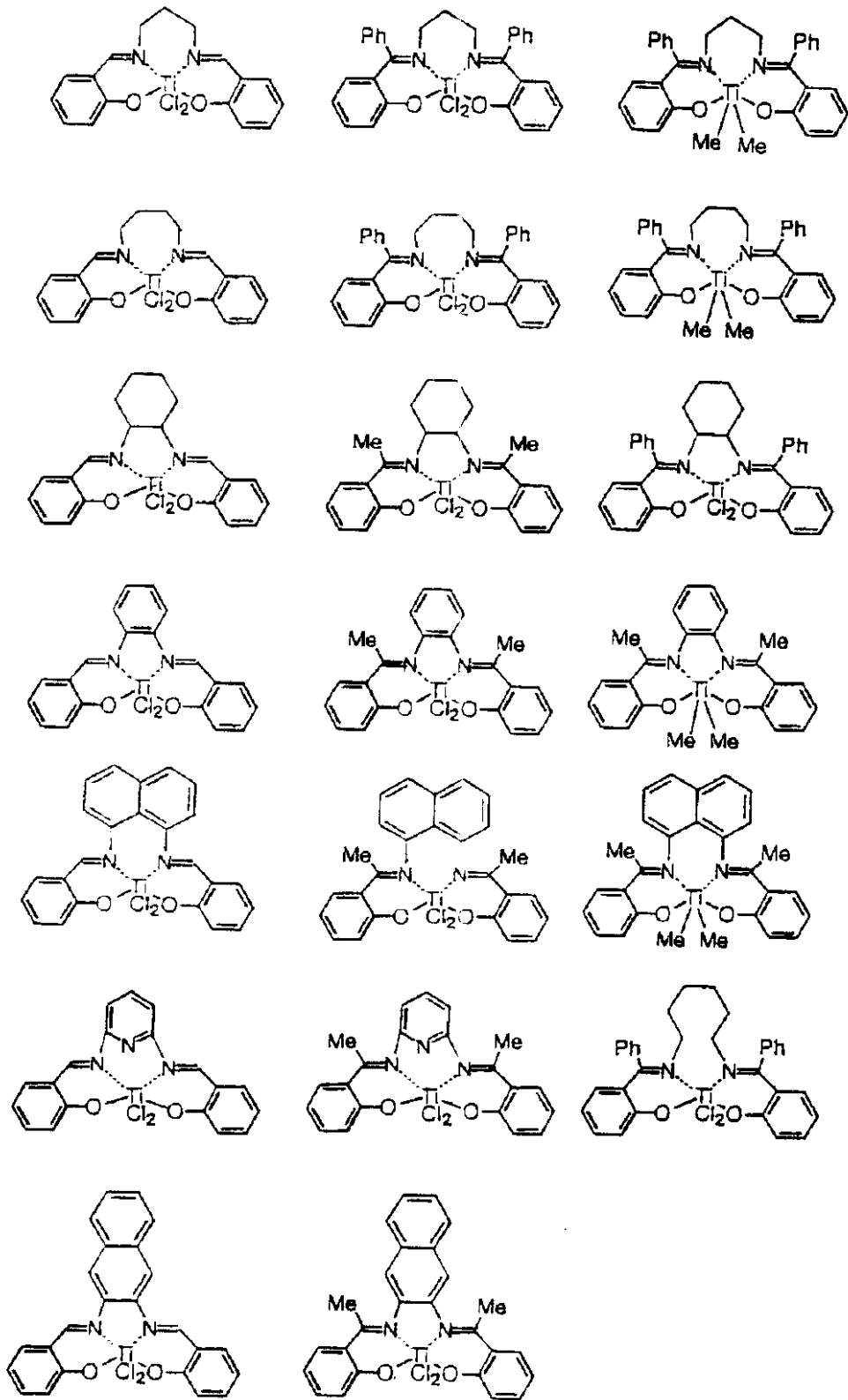
化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などのヘテロ原子で置換された基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状炭化水素の残基、ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20の環状化合物の残基などが挙げられる。

【0139】

以下に、上記一般式(1-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

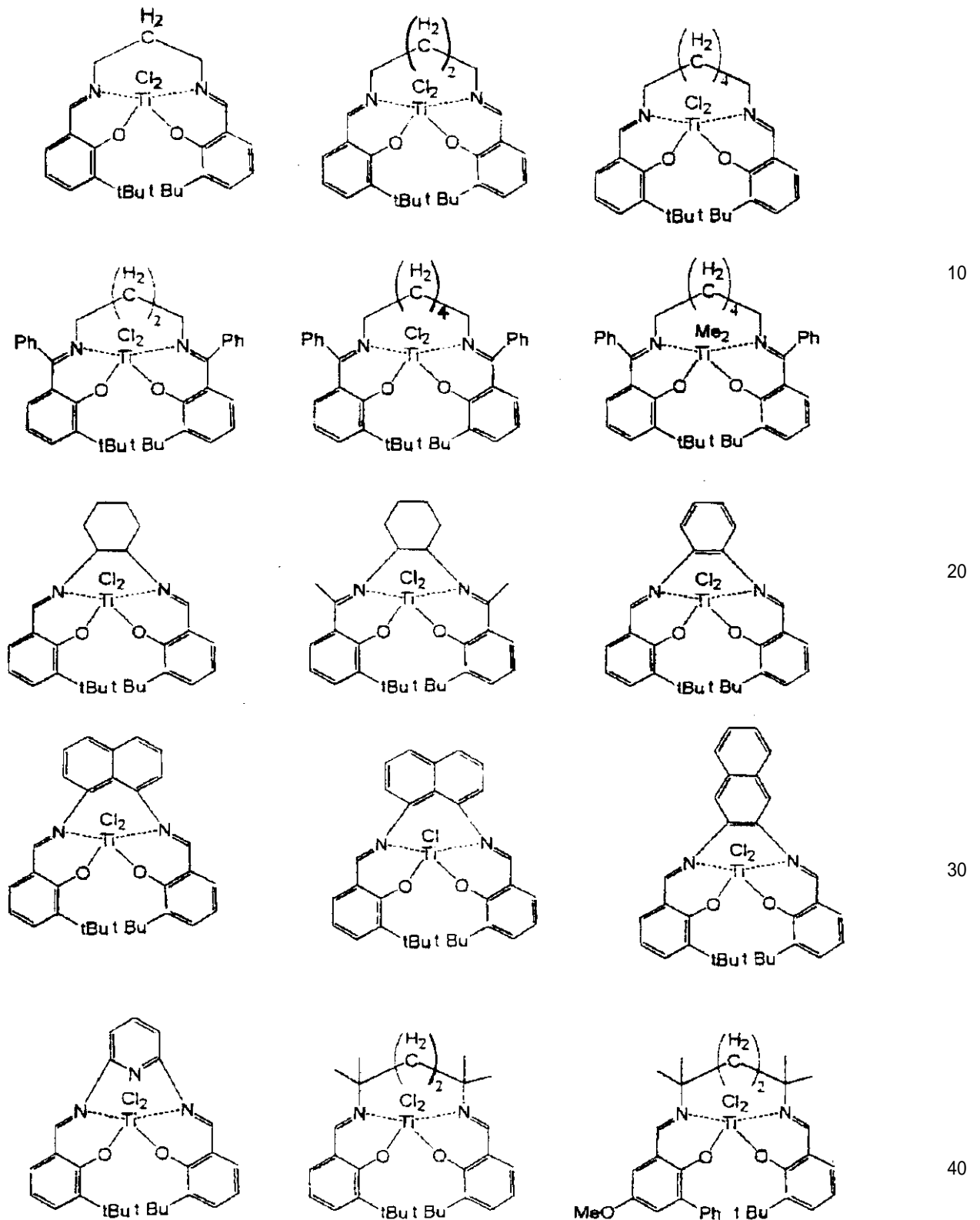
【0140】

【化42】



【 0 1 4 1 】

【 化 4 3 】



【 0 1 4 2 】

なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【 0 1 4 3 】

このような遷移金属化合物(B)の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

【 0 1 4 4 】

まず、遷移金属化合物 (B) を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 $R^1 - NH_2$ の第 1 級アミン類化合物 (R^1 は前記と同義である。)、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約 1 ~ 4 8 時間撹拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。

【 0 1 4 5 】

配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

10

【 0 1 4 6 】

次に、こうして得られた配位子を遷移金属 M 含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 - 7 8 から室温、もしくは還流条件下で、約 1 ~ 4 8 時間撹拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、この限りではない。

20

【 0 1 4 7 】

また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

【 0 1 4 8 】

さらに、合成した遷移金属化合物中の金属 M を、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^1 \sim R^6$ の何れかが H である場合には、合成の任意の段階において、H 以外の置換基を導入することができる。

30

【 0 1 4 9 】

以上のような遷移金属化合物 (B) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせで用いられる。また、上記遷移金属化合物 (B) 以外の遷移金属化合物、例えば窒素、酸素、硫黄、硼素または燐などのヘテロ原子を含有する配位子からなる公知の遷移金属化合物と組み合わせで用いることもできる。

【 0 1 5 0 】

他の遷移金属化合物

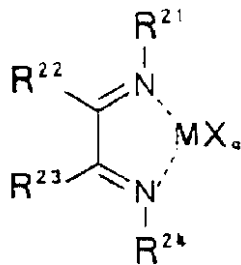
上記遷移金属化合物 (B) 以外の遷移金属化合物として、具体的には、下記のような遷移金属化合物を用いることができるが、この限りではない。

(b-1) 下記式で表される遷移金属イミド化合物 (I-c)

40

【 0 1 5 1 】

【 化 4 4 】



... (I-c)

【 0 1 5 2 】

式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。

$R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。

【 0 1 5 3 】

$R^{21} \sim R^{24}$ で表される基は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

qは0～4の整数を示す。

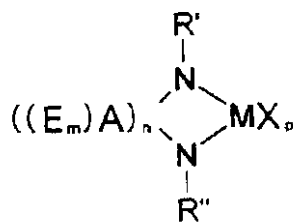
【 0 1 5 4 】

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても、異なっていてもよい。

(b-2)下記式で表される遷移金属アミド化合物(I-d)

【 0 1 5 5 】

【化45】



... (I-d)

【 0 1 5 6 】

式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。

R' および R'' は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基、または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示す。

【 0 1 5 7 】

mは、0～2の整数である。

nは、1～5の整数である。

Aは、周期表第13～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、ゲルマニウム、セレン、スズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なっていてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

E は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する置換基である。m が 2 の場合、2 個の E は、互いに同一でも異なっていてよく、あるいは互いに連結して環を形成していてもよい。

【 0 1 5 9 】

p は、0 ~ 4 の整数である。

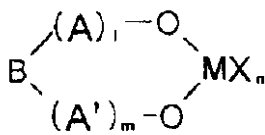
X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。なお p が 2 以上の場合には、X で示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてよい。これらのうち、X はハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基またはスルホネート基であることが好ましい。

10

(b-3) 下記式で表される遷移金属ジフェノキシ化合物 (I-e)

【 0 1 6 0 】

【 化 4 6 】



…(I-e)

20

【 0 1 6 1 】

式中、M は周期表第 3 ~ 11 族の遷移金属原子を示し、l および m はそれぞれ 0 または 1 の整数であり、A および A' は炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 50 のハロゲン化炭化水素、または、酸素、硫黄またはケイ素を含有する置換基を持つ炭化水素基、または炭素原子数 1 ~ 50 のハロゲン化炭化水素基であり、A と A' は同一でも異なっていてよい。

【 0 1 6 2 】

B は、炭素原子数 0 ~ 50 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 50 のハロゲン化炭化水素基、 R^1R^2Z で表される基、酸素または硫黄であり、ここで、 R^1 および R^2 は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基または少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、Z は炭素、窒素、硫黄、リンまたはケイ素を示す。

30

【 0 1 6 3 】

n は、M の価数を満たす数である。

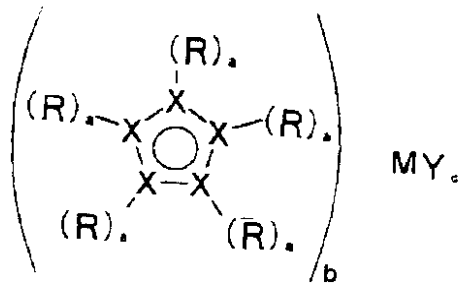
X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、n が 2 以上の場合は、X で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

(b-4) 下記式で表される少なくとも 1 個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物 (I-f)

【 0 1 6 4 】

【 化 4 7 】

40



...(1-f)

10

【0165】

式中、Mは周期表3～11族の遷移金属原子を示す。

Xは、周期表第13、14または15族の原子を示し、Xのうちの少なくとも1つは炭素以外の元素である。

【0166】

aは、0または1を示す。

Rは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基置換シリル基、または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示し、2個以上のRが互いに連結して環を形成していてもよい。

20

【0167】

bは、1～4の整数であり、bが2以上の場合、各 $[(R)_a]_5 - X_5$ 基は同一でも異なってもよく、さらにR同士が架橋していてもよい。

cは、Mの価数を満たす数である。

【0168】

Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。

【0169】

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

30

(b-5)式 $RB(Pz)_3MX_n$ で表される遷移金属化合物

式中、Mは、周期表3～11族遷移金属化合物を示し、Rは水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、Pzは、ピラゾイル基または置換ピラゾイル基を示す。

【0170】

nは、Mの価数を満たす数である。

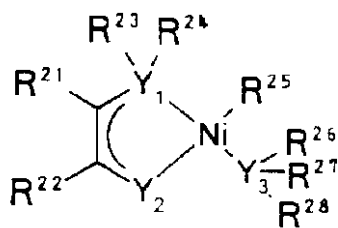
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

40

(b-6) 下記式で示される遷移金属化合物(1-g)

【0171】

【化48】



...(I-g)

【0172】

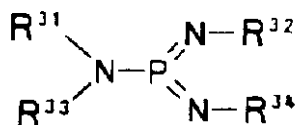
式中、 Y_1 および Y_3 は、互いに同一であっても異なってもよく、周期表第15族の元素であり、 Y_2 は周期表第16族の元素である。 10

$R^{21} \sim R^{28}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

(b-7) 下記式(I-h)で表される化合物と周期表第8~10族の遷移金属原子との化合物

【0173】

【化49】



...(I-h)

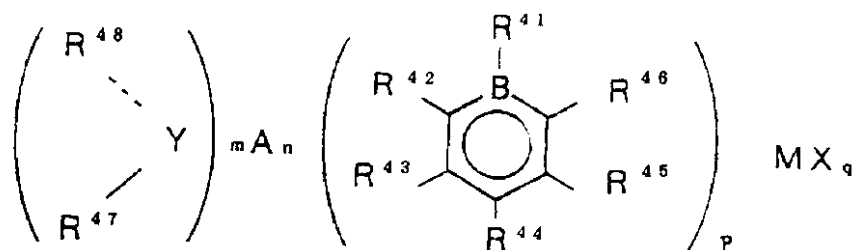
【0174】

式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

(b-8) 下記式(I-i)で示される遷移金属化合物

【0175】

【化50】



...(I-i)

【0176】

式中、Mは、周期表第3~11族の遷移金属原子を示し、

mは、0~3の整数であり、

nは、0または1の整数であり、

pは、1~3の整数であり、

qは、Mの価数を満たす数である。

【0177】

$R^{41} \sim R^{48}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連 50

結して環を形成していてもよい。

【0178】

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またはXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0179】

Yは、ポラータベンゼン環を架橋する基であり、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを示す。

Aは、周期表第14、15または16族の元素を示す。

10

【0180】

(C-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(C-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0181】

(C-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いてもよく、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。)

20

で表される有機アルミニウム化合物。

【0182】

(C-1b) 一般式 $M^2 AlR^a_4$

(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。)

で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0183】

(C-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いてもよく、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。)

30

で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0184】

前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、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は好ましくは $1 \leq m \leq 3$ の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m AlX_{3-m}$

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

40

一般式 $R^a_m AlH_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、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 $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)

50

で表される有機アルミニウム化合物。

【0185】

(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；

トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

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

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、*x*、*y*、*z*は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリスプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0186】

また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ などを挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0187】

前記(C-1b)に属する化合物としては、

$\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを挙げる事ができる。

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

10

【0188】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0189】

(C-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

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

【0190】

(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物

20

本発明で用いられる(C-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。

【0191】

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

30

(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化合物を反応させる方法。

【0192】

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。

40

【0193】

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(C-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事ができる。

【0194】

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。

50

【0195】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0196】

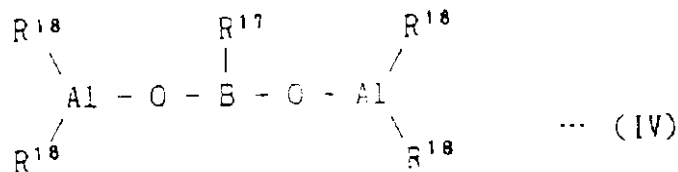
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

【0197】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

【0198】

【化51】



【0199】

式中、 R^{17} は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

R^{18} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0200】

前記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{17} は前記と同じ基を示す。)

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

【0201】

前記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0202】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(C-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事ができる。

【0203】

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

10

20

30

40

50

、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0204】

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

(C-3) 遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物(C-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-10
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ができる。

【0205】

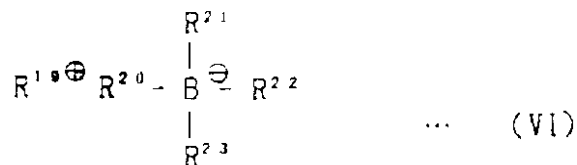
具体的には、ルイス酸としては、BR₃ (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。 20

【0206】

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0207】

【化52】



30

【0208】

式中、R¹⁹としては、H⁺、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0209】

R²⁰ ~ R²³は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。 40

【0210】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0211】

50

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0212】

R¹⁹としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0213】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスホニウム塩などを挙げることも

10

【0214】

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

20

【0215】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0216】

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

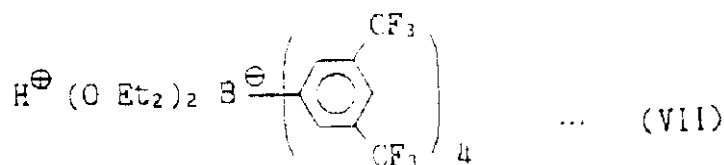
30

【0217】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VII）または（VIII）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0218】

【化53】



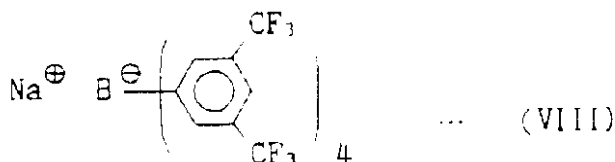
40

【0219】

（式中、Etはエチル基を示す。）

【0220】

【化54】



【0221】

ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン(14)；

ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0222】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば

4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデ

10

20

30

40

50

カボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタ
 ハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-
 ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロ
 ム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-
 カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕
 ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔
 トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレー
 ト)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0223】

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる
 原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2
 種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素
 バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデ
 ン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデ
 ン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブ
 ドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリ
 ブドタ
 ングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングス
 テン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の
 金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリ
 ウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、およびトリフェ
 ニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【0224】

上記のような(C-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用
 いられる。

本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、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(C-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対し
 て非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキ
 ス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのイオン化イオン性化合物(C-3)を用いると
 良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体を得られる。

【0225】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記チタン触媒成分(A)、遷移金属化合
 物(B)、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-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(C)とともに、必要に応
 じて後述するような担体(D)を用いることもできる。

【0226】

(D)担体

本発明で用いられる(D)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。

【0227】

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。

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
 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。

【0228】

なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2
 SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O

10

20

30

40

50

、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0229】

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 $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 cm^3/g$ 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 $100 \sim 1000$ 、好ましくは $150 \sim 700$ で焼成して使用される。

【0230】

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、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

10

【0231】

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。

20

【0232】

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。

【0233】

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、ディツカイト、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、 $-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $-Zr(HPO_4)_2$ 、 $-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $-Ti(HPO_4)_2$ 、 $-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ 、 $-Ti(HPO_4)_2$ 、 $-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

30

【0234】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 以上の細孔容積が $0.1 cc/g$ 以上のものが好ましく、 $0.3 \sim 5 cc/g$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20 \sim 3 \times 10^4$ の範囲について測定される。

【0235】

半径 20 以上の細孔容積が $0.1 cc/g$ より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

40

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。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al 、 Fe 、 Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0236】

50

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、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_2]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 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種以上組み合わせられて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）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。

【0237】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0238】

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。

【0239】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 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 $2 \sim 14$ 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。

【0240】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記チタン触媒成分（A）、遷移金属化合物（B）、（C-1）有機金属化合物、（C-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（C-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（C）、必要に応じて担体（D）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（E）を含むこともできる。

【0241】

（E）有機化合物成分

本発明において、（E）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。

【0242】

アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{31}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{31} は炭素原子数 $1 \sim 50$ の炭化水素基または炭素原子数 $1 \sim 50$ のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0243】

アルコール類としては、 R^{31} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の OH 、 O^- -位が炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0244】

カルボン酸としては、通常、 $R^{32}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{32} は炭素原子数 $1 \sim 50$ の炭化水素基または炭素原子数 $1 \sim 50$ のハロゲン化炭化水素基を示し、特

に、炭素原子数 1 ~ 50 のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

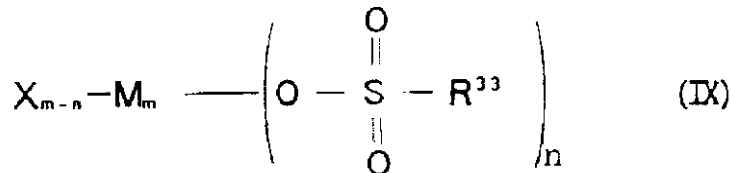
【0245】

燐化合物としては、P - O - H 結合を有する燐酸類、P - O R、P = O 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式 (IX) で表されるものが使用される。

【0246】

【化55】



10

【0247】

式中、M は周期表 1 ~ 14 族の元素である。

R³³ は水素、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基または炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基である。

【0248】

X は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基である。

20

m は 1 ~ 7 の整数であり、n は 1 ~ 7 である。

【0249】

図 1 に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

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)、成分 (B) および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 固体状の成分 (A) に成分 (B) を担持した触媒成分および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 固体状の成分 (A) に成分 (C) を担持した触媒成分および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 固体状の成分 (A) に成分 (B) と成分 (C) を担持した触媒成分を重合器に添加する方法。
- (5) 成分 (B) を担体 (D) に担持した触媒成分、成分 (A) および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (6) 成分 (C) を担体 (D) に担持した触媒成分、成分 (A) および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (7) 成分 (B) と成分 (C) とを担体 (D) に担持した触媒成分および成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (8) 成分 (B) が担持された固体上に成分 (A) を担持した触媒成分および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (9) 成分 (B) が担持された固体上に成分 (A) と成分 (C) を担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

30

40

【0250】

上記、(1) ~ (9) の各方法においては、必要に応じて、前記一般式 (II-1) または (II-3) で表される有機ケイ素化合物、前記一般式 (III) で表されるポリエーテル化合物または有機化合物成分 (E) を使用してもよい。

【0251】

上記 (1) ~ (3) および (5) ~ (8) 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 (C) が担持されている上記 (3) (4) (6) (7) (9) の各方法においては、必要に応じて担

50

持されていない成分(C)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(C)は、同一でも異なってもよい。

【0252】

また、上記の成分(A)に成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(A)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(A)、成分(B)および成分(C)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。予備重合の際には、必要に応じて、前記一般式(II-1)または(II-3)で表される有機ケイ素化合物、前記一般式(II1)で表されるポリエーテル化合物または有機化合物成分(E)を使用してもよい。

10

【0253】

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。

【0254】

本発明では、重合は溶解重合、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化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であり、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

20

【0255】

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、チタン触媒成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルになるような量で用いられ、成分(B)は通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。また、成分(B)は、成分(B)と成分(A)とのモル比 $[(B)/(A)]$ が、通常 $0.0001 \sim 200$ 、好ましくは $0.001 \sim 100$ となるような量で用いられる。

【0256】

成分(C-1)は、成分(C-1)と、成分(A)及び成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-1)/M]$ が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。成分(C-2)は、成分(C-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)及び成分(B)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-2)/M]$ が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。成分(C-3)は、成分(C-3)と、成分(A)及び成分(B)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-3)/M]$ 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。

30

【0257】

成分(E)は、成分(C)が成分(c-1)の場合には、モル比 $[(E)/(c-1)]$ 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(C)が成分(c-2)の場合には、モル比 $[(E)/(c-2)]$ が通常 $0.001 \sim 2$ 、好ましくは $0.005 \sim 1$ となるような量で、成分(C)が成分(c-3)の場合には、モル比 $[(E)/(c-3)]$ 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。

40

【0258】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ 、好ましくは $0 \sim 170$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 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。

【0259】

50

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調節することができる。さらに、使用する成分(C)の違いにより調節することもできる。

【0260】

このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のα-オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；

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、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの

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、カブロン酸ビニル、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。

【0261】

また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；

7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；

さらに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が挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0262】

【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布の広い重合体を得ることができる。本発明の方法で得られたオレフィン(共)重合体は、分子量分布が広いので成形性に優れている。

【0263】

【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、本発明はこれらに限定され

10

20

30

40

50

るものではない。

【0264】

なお、本実施例において、極限粘度〔 〕は、135、デカリン中で測定した。分子量分布(Mw/Mn)は、o-ジクロロベンゼンを溶媒として、140においてゲルパーミアクションクロマトグラフィー(GPC)により測定して求めた

【0265】

【実施例1】

[チタン触媒成分(A-1)の調製]

市販の無水塩化マグネシウム5.1gとデカン194mlを400mlのガラス製フラスコに装入し、攪拌下にエタノール18.8mlを10分間で滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌した。その後、デカン20mlで希釈したジエチルアルミニウムクロリド17.5mlを1時間かけて滴下した。この際、系内温度を35~40に保持した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌した。引き続き四塩化チタン70.6mlを30分かけて滴下し、その後80に昇温し、80で2時間攪拌した。反応物を80に保温したジャケット付きガラスフィルターで濾過を行い、さらにデカンで数回洗浄する事により、チタンが4.8重量%、マグネシウムが14重量%、塩素が57重量%、アルミニウムが2.2重量%、エトキシ基が9.7重量%である固体状のチタン触媒成分(A-1)を得た。

【0266】

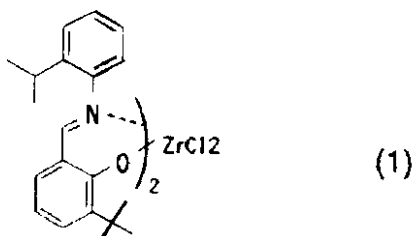
[重合]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、引き続き、チタン触媒成分(A-1)をチタン原子に換算して0.0125mmol、下記ジルコニウム化合物(1)を0.0005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、75で10分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを80、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン(PE)を4.7g得た。

得られたポリエチレンの極限粘度〔 〕は6.39dl/g、GPC測定による分子量分布は28.7であった。

【0267】

【化56】



【0268】

【比較例1】

実施例1においてチタン触媒成分(A-1)を用いなかった以外は同様に重合を行った。得られたポリエチレンは1.7gであり、〔 〕は0.48dl/g、GPC測定による分子量分布は2.14であった。

【0269】

【実施例2】

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム

10

20

30

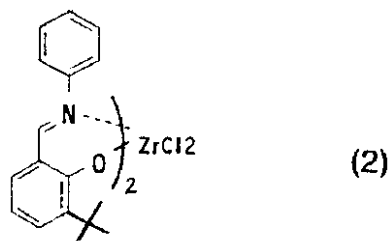
40

50

を 1.25 mmol、引き続き、下記ジルコニウム化合物 (2) 0.0025 mmol と トリイソブチルアルミニウム 0.05 mmol と トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオリボレート) 0.005 mmol をあらかじめ混合しておいた溶液、及びチタン触媒成分 (A-1) をチタン原子に換算して 0.025 mmol を加え重合を開始した。常圧のエチレン/水素混合ガス (流量 100/10 リットル/h) 雰囲気下、50 で 10 分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを 80、10 時間で減圧乾燥した後、ポリエチレンを 1.98 g 得た。得られたポリエチレンの極限粘度 [] は 9.4 dl/g、GPC 測定による分子量分布は 10.4 であった。

【0270】

【化57】



【0271】

【比較例2】

実施例2においてチタン触媒成分 (A-1) を用いなかった以外は同様に重合を行った。得られたポリエチレンは 1.0 g であり、[] は 15 dl/g、GPC 測定による分子量分布は 2.08 であった。

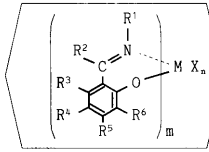
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【 図 1 】

(A) 遷移金属成分

マグネシウム、チタン
及びハロゲンを必須成分
とするチタン触媒成分



M : 周期表第 3 ~ 11 族の遷移金属原子
R¹ ~ R⁶ : 水素、炭化水素基等
m : 1 ~ 6、n : M の価数を満たす数
X : ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

オレフィン

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

(C) 第 3 成分

(担体)

フロントページの続き

審査官 鈴木 亨

(56)参考文献 特開2004-076016(JP,A)
特開平11-315109(JP,A)
特開平09-278824(JP,A)
特公昭42-000796(JP,B1)
特表2002-515061(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60- 4/70

CA(STN)

REGISTRY(STN)