(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 20 日(20.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/122414 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053696

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 10 日(10.02.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-025158 2014 年 2 月 13 日(13.02.2014) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠藤　浩司(ENDO, Koji); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 檜原　真弓(HIWARA, Mayumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松浦　貞彦(MATSUURA, Sadahiko); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木６－１－２　三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 小杉　洋子(KOSUGI, Yoko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山村　雄一(YAMAMURA, Yuichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 溝渕　悠介(MIZOBUCHI, Yusuke); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号　五反田山崎ビル６階 Tokyo (JP).

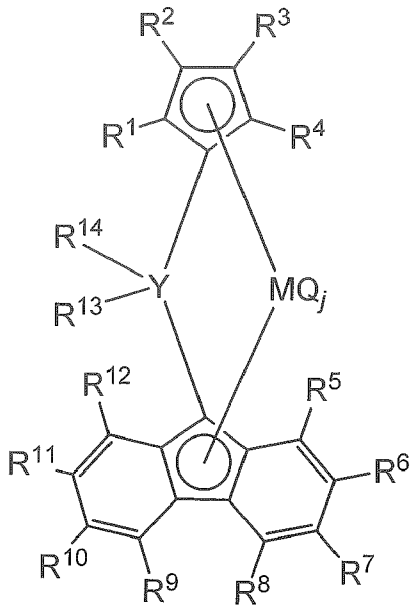
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE/ALPHA-OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称 : エチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法



… [I]

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a method for producing an ethylene/alpha olefin copolymer having a high molecular weight, even under high polymerization temperatures. [Solution] A method for producing an ethylene/alpha-olefin copolymer, wherein ethylene and an alpha-olefin having at least 3 carbon atoms are copolymerized in the presence of an olefin polymerization catalyst containing: a crosslinked metallocene compound represented by general formula [I] (A); and a cocatalyst component (B). (Y is selected from carbon atoms and the like, M is a hafnium atom or the like, R^1 to R^{12} are selected from hydrogen atoms, hydrocarbon groups or the like, R^{13} and R^{14} are substituted aryl groups or the like, either R^{13} and/or R^{14} is a substituted aryl group having at least one electron-donor substituent with a Hammet substituent constant σ not exceeding -0.2, Q is selected from halogen atoms and the like, and j is an integer from 1 to 4.)

(57) 要約: ［課題］重合温度が高い条件であっても分子量の高いエチレン／α－オレフィン共重合体を製造できる方法を提供すること。［解決手段］下記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）、および共触媒成分（Ｂ）を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンとを共重合するエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。（Ｙは炭素原子等から選ばれ、Ｍはハフニウム原子等であり、Ｒ[1]～Ｒ[12]は水素原子、炭化水素基等から選ばれ、Ｒ[13]およびＲ[14]は置換アリール基等であり、Ｒ[13]およびＲ[14]の少なくとも一つは、ハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基を一つ以上有する置換アリール基であり、Ｑはハロゲン原子等から選ばれ、ｊは１から４の整数である。）

WO 2015/122414 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： エチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法に関し、より詳細には特定の架橋構造を有する架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンおよびα－オレフィンを共重合し、エチレン／α－オレフィン共重合体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィン重合触媒としてシクロペンタジエニル配位子または置換シクロペンタジエニル配位子を有する遷移金属化合物、所謂メタロセン化合物を使用する方法が広く知られている。ジルコノセンジメチルとメチルアルミノキサン（MAO）との組合せによる触媒がエチレンの重合に高活性を示すことがW. Kaminskyらによって報告されて以来［Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 390 (1980)］、触媒の性能向上と特異な重合体の製造等を目的として様々な改良が試みられてきた。このうちα-オレフィンを立体規則的に重合する方法については、1980年代にW. Kaminskyらによるアイソタクティック重合 ［Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)］およびJ. A. Ewenらによるシンジオタクティック重合［J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)］が相次いで報告され、いずれも架橋メタロセン化合物の特異な立体構造を利用して達成されている。とりわけ後者に関しては、シクロペンタジエニル基とフルオレニル基が架橋された配位子を有するメタロセン化合物を使用し、従来のチーグラー・ナッタ触媒では製造が困難なシンジオタクティックポリプロピレンの製造に成功している。

[0003] この架橋シクロペンタジエニル-フルオレニルメタロセン化合物は、その後エチレン単独重合またはエチレン／α－オレフィン共重合用の触媒としても開発が進められている。W. Kaminskyらは、先のJ. A. Ewenらがシンジオタクティックポリプロピレン製造に用いた［イソプロピリデン（η^5-シクロペンタジ

エニル)(η5-フルオレニル)]ジルコニウムジクロリドによるエチレン重合を報告しているが、その重合活性は非常に低いものであった[Makromol. Chem., 193, 1643 (1992)]。

[0004] 一方、本出願人は、配位子構造を鋭意検討することにより、エチレン単独重合およびエチレン／α－オレフィン共重合において非常に重合活性が高い架橋メタロセン化合物の発明に至った［特許文献１（WO2004/029062）、特許文献２（WO2005/100410）］。しかしながら生成するエチレン系重合体の分子量は未だ十分でなく、更なる触媒の改良が望まれている。

[0005] 一般に、溶液重合においては高温で重合を行うことが生産性の向上に繋がるため好ましいとされる。すなわち、生成したオレフィン重合体を含む重合溶液の粘度が高温では低下するため、低温重合時に比べて重合器内のオレフィン重合体の濃度を上げることが可能となり、結果として重合器当りの生産性が向上する。またオレフィン重合は発熱反応であるため、重合温度を所望の値に保つために、通常は重合熱を除熱する必要がある。高温重合においては除熱する熱量が低温重合に比べて少ないため、除熱コストの低減という利点も得られる。一方で、重合温度の上昇に伴い生成するオレフィン重合体の分子量は低下することが当該業者にとって周知である。これより、所望の分子量のオレフィン重合体を製造するために、重合温度の上限が制約されるという不具合が多々生じている。この不具合を解消するための手段として、高分子量のオレフィン重合体を生成する重合触媒が求められている。このようなオレフィン重合触媒を用いることにより、高温重合において、生成するオレフィン重合体の分子量を所望の高い値に保つことが可能となり、生産性の向上、生産コストの低減といった利点が得られる。

[0006] 上記のような高分子量のオレフィン重合体を生成する触媒、並びにそれを構成するメタロセン化合物に関する改良がこれまでに検討されている。種々の周期律表第4族遷移金属メタロセン化合物において、ハフニウム化合物が同構造のジルコニウム化合物に比して高分子量のオレフィン重合体を生成することは広く知られている。特公平6-811号公報等には、メタロセン化合物とし

てハフノセンジクロリドを用いることにより、ジルコノセンジクロリドに比して生成するポリエチレンの分子量が向上することが開示されている。同じく特許第2882257号公報には、[イソプロピリデン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリドを用いることにより、[イソプロピリデン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ジルコニウムジクロリドに比して生成するエチレン／1-ヘキセン共重合体の分子量が向上することが開示されている。しかしながら、これらいずれの場合においても生成するオレフィン重合体の分子量は十分ではなく、産業上有用な程の高温で所望の分子量のオレフィン重合体を製造することは困難であった。

[0007] W. Kaminskyらは更に改良を加え、架橋シクロペンタジエニル-フルオレニルメタロセン化合物の架橋部分およびフルオレニル基部分に置換基を導入することにより、生成するポリプロピレンの分子量向上を図った [J. Organomet. Chem., 684, 200 (2003)]。この試みはある一定の成果を上げたものの、重合温度上昇に伴う生成ポリプロピレンの分子量低下の傾向は著しく、目的とする高温重合で所望の分子量のポリプロピレンを得るには至っていない。

[0008] 本出願人は、特許文献３ (WO2006/123759) において、特定の架橋シクロペンタジエニル-フルオレニルメタロセン化合物を含む触媒を用いたα－オレフィン重合体の製造方法を提案しており、この製造方法によれば、高温条件下でエチレンを少なくとも一部含むα－オレフィンを重合した場合に、良好な活性で、高分子量のエチレン系重合体を製造することができる。また本出願人は、特許文献３において、他の特定の架橋シクロペンタジエニル-フルオレニルメタロセン化合物を含む触媒を用いたプロピレン系共重合体の製造方法を提案しており、この製造方法によれば、高分子量のプロピレン系共重合体を効率よく製造でき、さらに所望の分子量のプロピレン系共重合体を、従来のオレフィン重合用触媒を用いた場合よりも高温で重合することができる。

[0009] 一方、所望の分子量のオレフィン重合体を製造するために、重合反応器に水素を導入し、該オレフィン重合体の分子量を低下させる方法が当該業者にとって一般的である。例えば本出願人は、架橋シクロペンタジエニル-フルオ

レニルメタロセン化合物を含む重合触媒を使用してエチレンおよび1-オクテンを共重合する場合において、重合反応器に水素を添加することにより、生成するエチレン／1-オクテン共重合体の分子量が低下することを開示している［特許文献１（WO2005/100410）］。このように、重合反応器への水素の導入は生成するオレフィン重合体の分子量の制御に非常に有効な方法である。しかしながら、オレフィン重合体の分子量制御を目的とした水素の導入が無限に許容されるものでないことは明らかである。即ち、ある一定の重合器内全圧および温度の条件下で重合を実施する場合において、水素導入による水素分圧の上昇は重合モノマーであるオレフィンの分圧の低下を引き起こし、とりわけ水素分圧が高い領域において重合速度を低下させるという問題を生じる。重合反応器はその設計上許容される内部全圧が制限されているため、特に低分子量のオレフィン重合体を製造する際に過度な水素導入を必要とすると、オレフィン分圧が著しく低下するため、重合活性が低下する場合がある。そのため、少量の水素導入量にて生成するオレフィン重合体の分子量を十分に低下させこれを所望の値に制御し得る重合触媒、即ち水素応答性が高い重合触媒が求められている。

[0010] 上述の通り、重合温度の上昇に伴い生成するオレフィン重合体の分子量は低下するため、重合温度を変えることにより該オレフィン重合体の分子量を所望の値に調節することが理論上では可能である。しかしながら、以下のような理由により、重合温度によるオレフィン重合体の分子量制御には困難が伴う。まず、オレフィン重合体を所望の分子量に制御するにおいて、重合器自体の設計上の耐熱および耐圧制限、または生成するオレフィン重合体の熱安定性による制限から、充分に高温まで重合温度を上げられない場合がある。一方で、重合活性が低下してしまうこと、また例えば溶液重合などでは重合溶液の粘度が上がってしまうためにオレフィン重合体の濃度を上げられず生産性が落ちること等により、十分に低温まで重合温度を下げられない場合もある。さらに、当該業者にとって一般的な、一の重合設備にて分子量の異なる多品種のオレフィン重合体を連続的に製造する場合において、重合溶液

の温度を変化させて所望の値で安定化させるには長時間を要する場合が多く、この間は生産性の低下を招く。このような影響は重合設備が大きくなるほど顕著である。従ってオレフィン重合体の工業的な製造において生成するオレフィン重合体の分子量を所望の値に調節する場合は、重合温度を変えるよりも、これをある一定の値に保った上で水素の添加量を変える方法が当該業者によって好んで用いられる。以上より、重合温度を高く保つために高分子量のオレフィン重合体を生成することと、活性低下を伴わずに少量の水素添加量で所望の分子量のオレフィン重合体が得られる高水素応答性を同時に実現する触媒が渇望されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開ＷＯ２００４／０２９０６２号

特許文献2：国際公開ＷＯ２００５／１００４１０号

特許文献3：国際公開ＷＯ２００６／１２３７５９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、特許文献１～３に開示された製造方法等の従来のエチレン系重合体の製造方法には、高温重合時に生成するエチレン系重合体の分子量および水素応答性の点でさらなる改善の余地があった。

[0013] このような従来技術における問題点に鑑みて本発明が解決しようとする課題（１）は、高分子量のエチレン／α－オレフィン共重合体を製造する方法を提供することである。上述のように、高温溶液重合は生産性の向上や生産コストの低減といった利点を有するが、同時に生成するオレフィン重合体の分子量の低下を招き、従来の重合触媒を使用した方法では重合温度が十分に高い条件において高い分子量のエチレン／α－オレフィン共重合体を製造することが困難であった。この不具合を解消して高温溶液重合の利点を享受するために、重合温度が十分に高い条件においても高い分子量のエチレン／α

－オレフィン共重合体を製造することが可能な方法の出現が望まれる。

[0014] 次に本発明が解決しようとする課題（２）は、高い水素応答性でエチレンおよびα－オレフィンを共重合し、エチレン／α－オレフィン共重合体を製造する方法を提供することである。生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量を所望の値に制御するために重合反応器に水素を導入する方法は、上述の通り有用かつ当該業者にとって一般的な方法である。これより、重合モノマーの分圧の低下等の不具合を生じずに、少量の水素導入量で生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量を十分に低下させることが可能な、即ち水素応答性の高いエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法が望まれる。

[0015] また本発明が解決しようとする課題（３）は、産業上有用な程度に十分高い重合活性で、エチレンおよびα－オレフィンを共重合し、エチレン／α－オレフィン共重合体を製造する方法を提供することである。このような方法は、製造時間の短縮、さらには使用する触媒量の減少によるコスト低減という効果を有するため、産業上の利点が大きい。

[0016] さらに本発明が最終的に解決しようとする課題は、上記の課題（１）、（２）および（３）を同時に実現可能なエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法を提供することである。このような方法により、産業上有意義な生産効率および生産コストで、加工材料として優れた性能を有するエチレン／α－オレフィン共重合体を市場に提供することが可能となる。

課題を解決するための手段

[0017] 上記の課題を解決するための本発明は、特定の架橋構造を有する架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよびα－オレフィンを共重合し、エチレン／α－オレフィン共重合体を製造する方法である。本発明の要旨は以下のとおりである。

[0018] ［１］

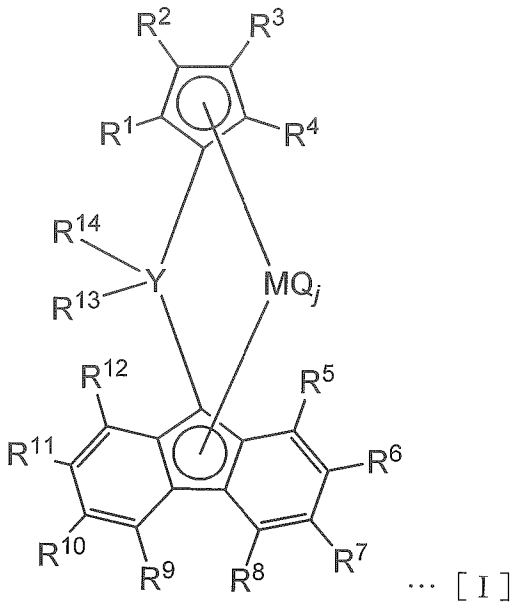
（Ａ）下記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

（Ｂ）（Ｂ－１）有機金属化合物、（Ｂ－２）有機アルミニウムオキシ化合

物および（Ｂ－３）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

を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンとを共重合することを特徴としている。

[0019] [化1]



…［Ｉ］

（式［Ｉ］において、Ｙ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から選ばれ、

Ｍはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}およびR^{12}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、

R^1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く、

R^{13}およびR^{14}はアリール基または置換アリール基であり、いずれも置換アリール基である場合にはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、

R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つは、アリール基の水素原子の一つ以上をハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基で置換してなる置換

アリール基であって、該電子供与性置換基を複数個有する場合にはそれぞれの該電子供与性置換基は同一でも異なっていてもよく、該電子供与性置換基以外の、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基を有していてもよく、該置換基を複数個有する場合にはそれぞれの置換基は同一でも異なっていてもよい置換アリール基であり、

Ｑはハロゲン原子、炭素数１から２０の炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組合せで選ばれ、

ｊは１から４の整数である。）

[0020] ［２］

前記一般式［Ｉ］におけるR^1、R^2、R^3およびR^4が全て水素原子であることを特徴とする、上記［１］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0021] ［３］

前記一般式［Ｉ］におけるＹが炭素原子であることを特徴とする、上記［１］または［２］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0022] ［４］

前記電子供与性置換基が、窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基であることを特徴とする、上記［１］～［３］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0023] ［５］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が同一の置換アリール基であることを特徴とする、上記［４］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0024] ［６］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基を、Ｙとの結合に対するメタ

位および／またはパラ位に含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［４］または［５］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0025] ［７ａ］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての窒素含有基を含む置換アリール基であることを特徴とする、上記［５］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0026] ［７ｂ］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての窒素含有基を含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［７ａ］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

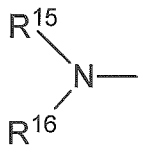
[0027] ［７ｃ］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての窒素含有基を、Ｙとの結合に対するメタ位および／またはパラ位に含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［７ｂ］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0028] ［７］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての下記一般式［ＩＩ］で表される窒素含有基を含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［４］～［６］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0029] [化2]



…［ＩＩ］

（式［ＩＩ］において、R^{15}およびR^{16}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基およびハロゲン含有基から選ばれる原子

または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよく、Ｎの右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。）

[0030] ［８ａ］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての酸素含有基を含む置換アリール基であることを特徴とする、上記［５］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0031] ［８ｂ］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての酸素含有基を含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［８ａ］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0032] ［８ｃ］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての酸素含有基を、Ｙとの結合に対するメタ位および／またはパラ位に含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［８ｂ］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0033] ［８］

前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての下記一般式［III］で表される酸素含有基を含む置換フェニル基であることを特徴とする、上記［４］～［６］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0034] [化3]

R^{17}-O—… [III]

（式［III］において、R^{17}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、Ｏの右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。）

[0035] ［９］

前記一般式［Ｉ］におけるR^5、R^8、R^9およびR^{12}が全て水素原子であることを特徴とする、上記［１］～［８］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0036] ［１０］

前記一般式［Ｉ］におけるR^6、R^7、R^{10}およびR^{11}のうち少なくとも二つが炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基であることを特徴とする、上記［１］～［９］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0037] ［１１］

前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、および／またはR^{10}とR^{11}が互いに結合して環を形成していることを特徴とする、上記［１０］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0038] ［１２］

前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、およびR^{10}とR^{11}が互いに結合して環を形成していることを特徴とする、上記［１１］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0039] ［１３］

前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、およびR^{10}とR^{11}が互いに結合して形成する環が五乃至七員環であることを特徴とする、上記［１２］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0040] ［１４］

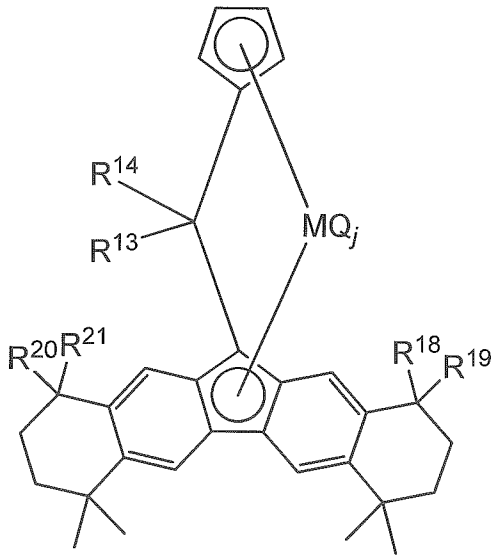
前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、およびR^{10}とR^{11}が互いに結合して形成する環が六員環であることを特徴とする、上記［１３］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0041] ［１５］

下記一般式［ＩＶ］で表されることを特徴とする架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよびα－オレフィンを共重

合することを特徴とする、上記［１４］に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0042] [化4]



…［ＩＶ］

（式［ＩＶ］において、Ｍはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、

Ｒ13およびＲ14は、いずれも前記電子供与性置換基としての上記一般式［ＩＩ］で表される窒素含有基を含む置換フェニル基であるか、いずれも前記電子供与性置換基としての上記一般式［III］で表される酸素含有基を含む置換フェニル基であり、

Ｒ18、Ｒ19、Ｒ20、およびＲ21は水素原子またはメチル基であり、

Ｑはハロゲン原子、炭素数１から２０の炭化水素基、アニオン配位子および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、

ｊは１から４の整数である。）

[0043] ［１６］

前記一般式［Ｉ］におけるＭがハフニウムであることを特徴とする、上記［１］～［１５］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0044] ［１７］

前記エチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法であって、ポリマー中の各々のモノマー由来の構成単位の割合の合計を１００モル％としたときに、エチレン由来の構成単位の割合が５０モル％以上であるエチレン系重合体が得られるように重合することを特徴とする、上記［１］～［１６］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[0045] ［１８］

重合温度が１００～３００℃であることを特徴とする、上記［１］～［１７］のいずれか一つに記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

発明の効果

[0046] 本発明に係る、特定の架橋構造を有する架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下でエチレンおよびα－オレフィンを共重合する方法により、高分子量のエチレン／α－オレフィン共重合体を製造することが可能となる。これにより、高温重合においても生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量を所望の高い値に保つことができるため、高温重合を実施することが可能となる。特に高温の溶液重合においては、生成したエチレン／α－オレフィン共重合体を含む重合溶液の粘度が低下するため、低温重合時に比べて重合器内のエチレン／α－オレフィン共重合体の濃度を上げることが可能となり、結果として重合器当りの生産性が大幅に向上する。さらには、高温重合を実施することにより、重合器の除熱コストが大幅に低減される。

[0047] また、該オレフィン重合触媒は水素に対する応答性が高いため、少量の水素導入により生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量を大きく低下させ、所望の分子量のエチレン／α－オレフィン共重合体を製造することが可能となる。これにより、重合反応器内のモノマーの分圧を高く保つことができ、高い重合活性を実現することができる。

[0048] このように、高い生産性かつ低コストで加工材料として優れた性能を有す

るエチレン／α－オレフィン共重合体を製造することが可能となるため、本発明の産業への貢献は極めて大きくかつ秀逸である。

[0049] これらの効果は、本発明を、上記架橋メタロセン化合物と架橋部以外の構造が同じメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下でのエチレンおよびα－オレフィンの共重合と比べた場合に、特に顕著である。

発明を実施するための形態

[0050] 本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法は、上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）、および上述した化合物（Ｂ）を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンとを共重合することを特徴としている。

[0051] ＜架橋メタロセン化合物（Ａ）＞

架橋メタロセン化合物（Ａ）は、上記一般式［Ｉ］で表される。式［Ｉ］中のＹ、Ｍ、R^1～R^{14}、Ｑおよびｊを以下に説明する。

[0052] （Ｙ、Ｍ、R^1～R^{12}、Ｑおよびｊ）

Ｙ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から選ばれ、好ましくは炭素原子である。

[0053] Ｍは、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、好ましくはハフニウム原子である。

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}およびR^{12}は、水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、R^1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く、互いに結合していなくてもよい。

[0054] ここで、炭素数１から２０の炭化水素基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の環状飽和炭化水素基、炭素数２～２０の鎖状不飽和炭化水素基、炭素数３～２０の環状不飽和炭化水素基が例示される。また

、R^1からR^{12}までの隣接した置換基が互いに結合して環を形成する場合であれば、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数６～２０のアリーレン基等が例示される。

[0055] 炭素数１～２０のアルキル基としては、直鎖状飽和炭化水素基であるメチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、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-デカニル基など、分岐状飽和炭化水素基であるイソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ネオペンチル基、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-ジプロピルブチル基、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、シクロプロピルメチル基などが例示される。アルキル基の炭素数は好ましくは１～６である。

[0056] 炭素数３～２０の環状飽和炭化水素基としては、環状飽和炭化水素基であるシクロプロピル基、シクロブチル基、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、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基など、環状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数１から１７の炭化水素基で置き換えられた基である3-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-フェニルシクロヘキシル基などが例示される。環状飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは５～１１である。

[0057] 炭素数２～２０の鎖状不飽和炭化水素基としては、アルケニル基であるエテニル基（ビニル基）、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-メチルエテニル基（イソプロペニル基）など、アルキニル基であるエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基（プロパルギル基）などが例示される。鎖状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは２～４である。

[0058] 炭素数３～２０の環状不飽和炭化水素基としては、環状不飽和炭化水素基であるシクロペンタジエニル基、ノルボルニル基、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、アズレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基など

、環状不飽和炭化水素基の水素原子が炭素数１から１５の炭化水素基で置き換えられた基である3-メチルフェニル基（m-トリル基）、4-メチルフェニル基（p-トリル基）、4-エチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、ビフェニリル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基（メシチル基）など、直鎖状炭化水素基または分岐状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数３から１９の環状飽和炭化水素基または環状不飽和炭化水素基で置き換えられた基であるベンジル基、クミル基などが例示される。環状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは６～１０である。

[0059] 炭素数１～２０のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、エチルメチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、n-プロピレン基などが例示される。アルキレン基の炭素数は好ましくは１～６である。

[0060] 炭素数６～２０のアリーレン基としては、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、4,4'-ビフェニリレン基などが例示される。アリーレン基の炭素数は好ましくは６から１２である。

[0061] ケイ素含有基としては、炭素数１から２０の炭化水素基において、炭素原子がケイ素原子で置き換えられた基であるトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等のアルキルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基等のアリールシリル基、ペンタメチルジシラニル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。アルキルシリル基の炭素数は１～１０が好ましく、アリールシリル基の炭素数は６～１８が好ましい。

[0062] 窒素含有基としては、アミノ基、ニトロ基、N-モルフォリニル基や、上述した炭素数１から２０の炭化水素基またはケイ素含有基において、=CH-構造単位が窒素原子で置き換えられた基、$-CH_2-$構造単位が炭素数１から２０の炭

化水素基が結合した窒素原子で置き換えられた基、または-CH_3構造単位が炭素数１から２０の炭化水素基が結合した窒素原子またはニトリル基で置き換えられた基であるジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジメチルアミノメチル基、シアノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピリジニル基などが例示される。窒素含有基としては、ジメチルアミノ基、N-モルフォリニル基が好ましい。

[0063] 酸素含有基としては、水酸基や、上述した炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基または窒素含有基において、-CH_2-構造単位が酸素原子またはカルボニル基で置き換えられた基、または-CH_3構造単位が炭素数１から２０の炭化水素基が結合した酸素原子で置き換えられた基であるメトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシロキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、t-ブトキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、n-2-オキサブチレン基、n-2-オキサペンチレン基、n-3-オキサペンチレン基、アルデヒド基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トリメチルシリルカルボニル基、カルバモイル基、メチルアミノカルボニル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、カルボキシメチル基、エトカルボキシメチル基、カルバモイルメチル基、フラニル基、ピラニル基などが例示される。酸素含有基としては、メトキシ基が好ましい。

[0064] ハロゲン原子としては、第１７族元素であるフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

ハロゲン含有基としては、上述した炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基または酸素含有基において、水素原子がハロゲン原子によって置換された基であるトリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示される。

[0065] Ｑは、ハロゲン原子、炭素数１から２０の炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から、同一のまたは異なる組合せで

選ばれる。

ハロゲン原子および炭素数１から２０の炭化水素基の詳細は、上述のとおりである。Ｑがハロゲン原子である場合は、塩素原子が好ましい。Ｑが炭素数１から２０の炭化水素基である場合は、該炭化水素基の炭素数は１から７であることが好ましい。

[0066] アニオン配位子としては、メトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基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などを例示することができる。

[0067] 孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、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化合物などを例示することができる。

ｊは１から４の整数であり、好ましくは２である。

[0068] （R^{13}およびR^{14}）

R^{13}およびR^{14}はアリール基または置換アリール基であり、いずれも置換アリール基である場合にはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0069] アリール基としては、芳香族化合物から誘導された置換基であるフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、テトラセニル基、クリセニル基、ピレニル基、インデニル基、アズレニル基、ピロリル基、ピリジル基、フラニル基、チオフェニル基などが例示される。アリール基としては、フェニル基または2-ナフチル基が好ましい。

[0070] 前記芳香族化合物としては、芳香族炭化水素および複素環式芳香族化合物であるベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、ピレン、インデン、アズレン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェンなどが例示される。

[0071] 置換アリール基としては、前記アリール基が有する１以上の水素原子が炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハ

ロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基により置換されてなる基が挙げられ、具体的には3-メチルフェニル基（m-トリル基）、4-メチルフェニル基（p-トリル基）、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ビフェニリル基、4-（トリメチルシリル）フェニル基、4-アミノフェニル基、4-（ジメチルアミノ）フェニル基、4-（ジエチルアミノ）フェニル基、4-モルフォリニルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3-（トリフルオロメチル）フェニル基、4-（トリフルオロメチル）フェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、5-メチルナフチル基、2-(6-メチル)ピリジル基などが例示される。

[0072] 電子供与性基含有置換アリール基

R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つは、アリール基の水素原子の一つ以上をハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基で置換してなる置換アリール基であって、該電子供与性置換基を複数個有する場合にはそれぞれの該電子供与性置換基は同一でも異なっていてもよく、該電子供与性置換基以外の、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基を有していてもよく、該置換基を複数個有する場合にはそれぞれの置換基は同一でも異なっていてもよい置換アリール基（以下「電子供与性基含有置換アリール基」ともいう。）である。

[0073] 電子供与性基含有置換アリール基が有するハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性基は、以下のように定義および例示される。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則で求められた置換基定数にはベンゼン環のパラ位に置換した際のσpおよびメタ位に置換した際のσmがあり、これ

らの値は多くの一般的な文献に見出すことができる。例えば、HanschおよびTaftによる文献［Chem. Rev., 91, 165 (1991)］には非常に広範な置換基について詳細な記載がなされている。ただし、これらの文献に記載されているσpおよびσmは、同じ置換基であっても文献によって値が僅かに異なる場合がある。本発明ではこのような状況によって生じる混乱を回避するために、記載のある限りの置換基においてはHanschおよびTaftによる文献［Chem. Rev., 91, 165 (1991)］のTable 1（168-175頁）に記載された値をハメット則の置換基定数σpおよびσmと定義する。本発明においてハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性基とは、該電子供与性基がフェニル基のパラ位（4位）に置換している場合はσpが-0.2以下の電子供与性基であり、フェニル基のメタ位（3位）に置換している場合はσmが-0.2以下の電子供与性基である。また、該電子供与性基がフェニル基のオルト位（2位）に置換している場合、またはフェニル基以外のアリール基の任意の位置に置換している場合は、σpが-0.2以下の電子供与性基である。

[0074] ハメット則の置換基定数σpまたはσmが-0.2以下の電子供与性置換基としては、p-アミノ基（4-アミノ基）、p-ジメチルアミノ基（4-ジメチルアミノ基）、p-ジエチルアミノ基（4-ジエチルアミノ基）、m-ジエチルアミノ基（3-ジエチルアミノ基）などの窒素含有基、p-メトキシ基（4-メトキシ基）、p-エトキシ基（4-エトキシ基）などの酸素含有基、p-t-ブチル基（4-t-ブチル基）などの三級炭化水素基、p-トリメチルシロキシ基（4-トリメチルシロキシ基）などのケイ素含有基などを例示することができる。尚、本発明で定義されるハメット則の置換基定数σpまたはσmが-0.2以下の電子供与性置換基は、HanschおよびTaftによる文献［Chem. Rev., 91, 165 (1991)］のTable 1（168-175頁）に記載された置換基に限定されない。該文献に記載のない置換基であっても、ハメット則に基いて測定した場合の置換基定数σpまたはσmがその範囲となるであろう置換基は、本発明で定義するハメット則の置換基定数σpまたはσmが-0.2以下の電子供与性基に含まれる。このような置換基としては、p-N-モルフォリニル基（4-N-モルフォリニル基）、m-N-モルフォ

リニル基（3-N-モルフォリニル基）などを例示することができる。

[0075] 電子供与性基含有置換アリール基において、該電子供与性置換基が複数個置換している場合それぞれの電子供与性置換基は同一でも異なっていてもよく、該電子供与性置換基以外に炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基が置換していてもよく、該置換基が複数個置換している場合それぞれの置換基は同一でも異なっていてもよいが、一つの電子供与性基含有置換アリール基に含まれる電子供与性置換基および置換基の各々のハメット則の置換基定数σの総和は-0.15以下であることが好ましい。このような置換アリール基としては、m,p-ジメトキシフェニル基（3,4-ジメトキシフェニル基）、p-（ジメチルアミノ）-m-メトキシフェニル基（4-（ジメチルアミノ）-3-メトキシフェニル基）、p-（ジメチルアミノ）-m-メチルフェニル基（4-（ジメチルアミノ）-3-メチルフェニル基）、p-メトキシ-m-メチルフェニル基（4-メトキシ-3-メチルフェニル基）、p-メトキシ-m,m-ジメチルフェニル基（4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル基）などが例示される。

[0076] 電子供与性基含有置換アリール基が有してもよい炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基としては、上述したこれらの原子または置換基の具体例を挙げることができる。

[0077] なお、式［Ｉ］に関する上記の例示は、本明細書の以下の記載においても同様に適用される。

本出願人は、種々の架橋メタロセン化合物について鋭意検討した結果、上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）において、R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つを、特にハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基が一つ以上置換した電子供与性基含有置換アリール基とした場合に、該架橋メタロセン化合物（Ａ）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する際、生成するエチレン/α－オレフィン共重合体の分子量が高

くなることを初めて見出した。

[0078] 本発明の架橋メタロセン化合物（Ａ）のような有機金属錯体触媒によるオレフィンの配位重合においては、触媒の中心金属上でオレフィンが繰り返し重合することにより、生成するオレフィン重合体の分子鎖が生長し（生長反応）、該オレフィン重合体の分子量が増大することが知られている。一方、連鎖移動と呼ばれる反応において、オレフィン重合体の分子鎖が触媒の中心金属から解離することにより、該分子鎖の生長反応が停止し、従って該オレフィン重合体の分子量の増大も停止することも知られている。以上より、オレフィン重合体の分子量は、それを生成する有機金属錯体触媒に固有の、生長反応の頻度と連鎖移動反応の頻度との比率によって特徴づけられる。即ち、生長反応の頻度と連鎖移動反応の頻度との比が大きいほど生成するオレフィン重合体の分子量は高くなり、逆に小さいほど分子量は低くなるという関係である。ここで、それぞれの反応の頻度はそれぞれの反応の活性化エネルギーから見積もることができ、活性化エネルギーが低い反応はその頻度が高く、逆に活性化エネルギーが高い反応はその頻度が低いと見做すことができると考えられる。一般に、オレフィン重合における生長反応の頻度は連鎖移動反応の頻度に比して十分に高い、即ち生長反応の活性化エネルギーは連鎖移動反応の活性化エネルギーに比して十分に低いことが知られている。従って、連鎖移動反応の活性化エネルギーから生長反応の活性化エネルギーを減じた値（以下、ΔE_c）は正となり、この値が大きいほど連鎖移動反応の頻度に比して生長反応の頻度が大きくなり、結果生成するオレフィン重合体の分子量が高くなることが推定される。このようにして行うオレフィン重合体の分子量の推定の妥当性は、例えばLaineらの計算結果によっても裏付けられている［Organometallics, 30, 1350 (2011)］。上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）においては、R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つを、特にハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基が一つ以上置換した電子供与性基含有置換アリール基とした場合に、上記ΔE_cが増大し、該架橋メタロセン化合物（Ａ）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと

炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する際に、生成するエチレン/α－オレフィン共重合体の分子量が高くなるものと推測される。

[0079] 架橋メタロセン化合物（Ａ）を含むオレフィン重合触媒は、その存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンとを共重合する場合において、水素応答性が高いことによっても特長づけられる。即ち、重合反応器への少量の水素導入によって、生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量が大きく低下するという性能を有する。このような性能は、水素添加重合時と水素無添加重合時にそれぞれ生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量の比によって定義される。該分子量比が小さい場合ほど水素添加重合時の分子量の低下が大きいことを意味し、これを以って高水素応答性の重合触媒と見做すことが可能である。ここで、該分子量比はその代替指標となる極限粘度（［η］）やメルトフローレート（ＭＦＲ）の比によって置き換えることもできる。

[0080] 本出願人は、種々の架橋メタロセン化合物について鋭意検討した結果、上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）において、R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つを、特にハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基が一つ以上置換した電子供与性基含有置換アリール基とした場合に、該架橋メタロセン化合物（Ａ）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する際、少量の水素導入量で生成するエチレン/α－オレフィン共重合体の分子量が大きく低下することを初めて見出した。

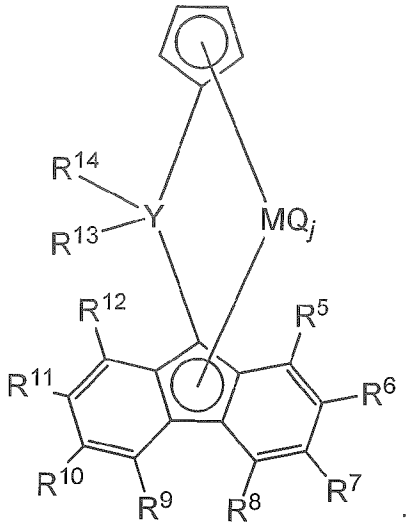
[0081] 架橋メタロセン化合物（Ａ）のような有機金属錯体触媒によるオレフィンの配位重合においては、水素との反応により触媒の中心金属上の重合体分子鎖が解離し、該分子鎖の生長反応が停止することが知られている。ここで水素との反応の頻度と生長反応の頻度とを比較した場合、該比が大きいほど水素への応答性が高いと見做すことができる。上述に倣ってそれぞれの反応の頻度をそれぞれの反応の活性化エネルギーから見積もると、水素との反応の

活性化エネルギーから生長反応の活性化エネルギーを減じた値（以下、ΔE_H）は正となり、この値が小さいほど生長反応の頻度に比して水素への反応の頻度が高い、即ち高水素応答性を示すと推定される。

[0082] 上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）においては、R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つを、特にハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基を含む電子供与性基含有置換アリール基とした場合に、上記ΔE_Hが減少し、架橋メタロセン化合物（Ａ）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する際に、少量の水素導入量で生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量が大きく低下するものと推測される。

[0083] 上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）において、R^1、R^2、R^3およびR^4は全て水素であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物（Ａ－１）は、下記一般式［Ⅴ］で表わされる。

[0084] [化5]



… [V]

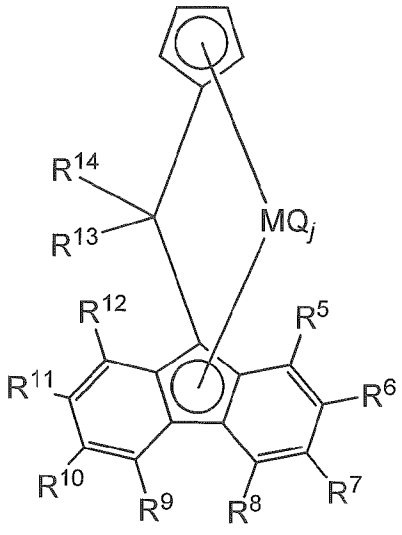
（式［Ⅴ］において、Ｙ、Ｍ、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、Ｑおよびｊの定義等は、上述のとおりである。）

[0085] 該架橋メタロセン化合物（Ａ－１）は、上記一般式［Ⅰ］におけるR^1、R^2、R^3およびR^4のいずれか一つ以上が水素原子以外の置換基で置換された化合物に比べ、製造工程が簡素化され、製造コストが低減され、ひいてはこの架

橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。さらに、該架橋メタロセン化合物（Ａ－１）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、重合活性の向上および生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量向上という利点も得られる。さらには、α－オレフィン共重合性（エチレンに対するα－オレフィンの反応性）の向上という利点も得られる。

[0086] 上記一般式［Ⅴ］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－１）において、Ｙは炭素原子であることがさらに好ましい。このような架橋メタロセン化合物（Ａ－２）は、下記一般式［Ⅵ］で表わされる。

[0087] [化6]



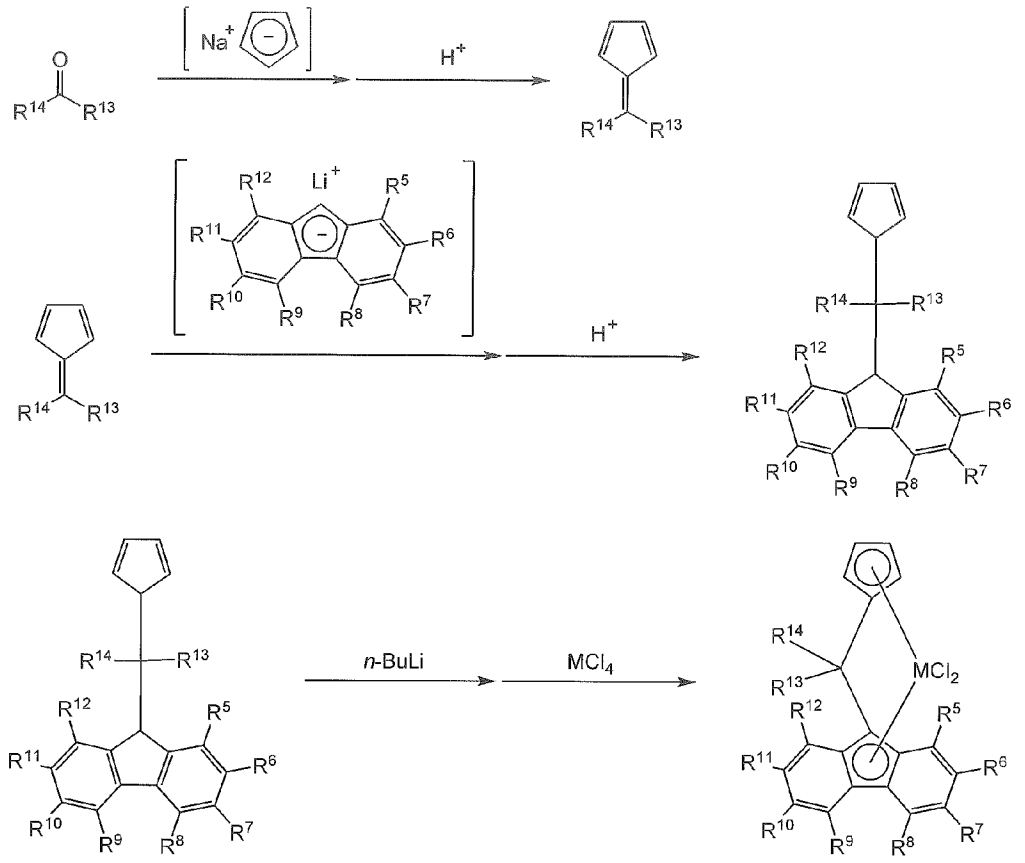
… ［Ⅵ］

（式［Ⅵ］において、Ｍ、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、Ｑおよびｊの定義等は、上述のとおりである。）

該架橋メタロセン化合物（Ａ－２）は、例えば下式［Ⅶ］のような簡便な方法で合成することが可能である。

[0088]

[化7]



… [VII]

（式［VII］において、M、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}およびR^{14}の定義等は、上述のとおりである。）

[0089] 上記式［VII］において、R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つは、電子供与性基含有置換アリール基（すなわち、ハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基が一つ以上置換し、該電子供与性置換基が複数個置換している場合それぞれの電子供与性置換基は同一でも異なっていてもよく、該電子供与性置換基以外に炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基が置換していてもよく、該置換基が複数個置換している場合それぞれの置換基は同一でも異なっていてもよい置換アリール基）であるが、一般式R^{13}－Ｃ（＝Ｏ）－R^{14}で表される、このような条件を満たす種々のケトンが、一般の試薬メーカーより市販されているため、該架橋メタロセン化合物（Ａ－２）

の原料の入手が容易である。また、仮にこのようなケトンが市販されていない場合でも、例えばOlahらによる方法[Heterocycles, 40, 79 (1995)]などにより、該ケトンは容易に合成することが可能である。このように、該架橋メタロセン化合物（Ａ－２）は、上記一般式［V］におけるＹがケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子から選ばれる化合物に比べ製造工程が簡素かつ容易であり、製造コストがさらに低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。さらに、該架橋メタロセン化合物（Ａ－２）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、重合活性のさらなる向上および生成するエチレン／α－オレフィン共重合体のさらなる分子量向上という利点も得られる。また、α－オレフィン共重合性（エチレンに対するα－オレフィンの反応性）のさらなる向上という利点も得られる。

[0090] 上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）において、R^{13}およびR^{14}に含まれる電子供与性置換基は、窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基であることがさらに好ましい。これらの置換基はハメット則におけるσが特に低く、本発明が解決しようとする課題のうち、とりわけ（１）および（２）の解決に対して多大な効果を発揮する。

[0091] 上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）において、R^{13}およびR^{14}は、上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基を含む同一の置換アリール基であることがさらに好ましい。これにより合成工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0092] 上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）において、R^{13}およびR^{14}は、上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基を含む同一の置換フェニル基であることがさらに好ましい。例えば上記式［VII］のような方法に従って合成する場合、原料となる種々

のベンゾフェノンが一般の試薬メーカーより市販されているため原料の入手が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

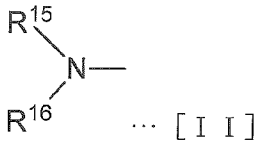
[0093] ここで、上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基を含む置換フェニル基としては、o-アミノフェニル基（2-アミノフェニル基）、p-アミノフェニル基（4-アミノフェニル基）、o-（ジメチルアミノ）フェニル基（2-（ジメチルアミノ）フェニル基）、p-（ジメチルアミノ）フェニル基（4-（ジメチルアミノ）フェニル基）、o-（ジエチルアミノ）フェニル基（2-（ジエチルアミノ）フェニル基）、p-（ジエチルアミノ）フェニル基（4-（ジエチルアミノ）フェニル基）、m-（ジエチルアミノ）フェニル基（3-（ジエチルアミノ）フェニル基）、o-メトキシフェニル基（2-メトキシフェニル基）、p-メトキシフェニル基（4-メトキシフェニル基）、o-エトキシフェニル基（2-エトキシフェニル基）、p-エトキシフェニル基（4-エトキシフェニル基）、o-N-モルフォリニルフェニル基（2-N-モルフォリニルフェニル基）、p-N-モルフォリニルフェニル基（4-N-モルフォリニルフェニル基）、m-N-モルフォリニルフェニル基（3-N-モルフォリニルフェニル基）、o,p-ジメトキシフェニル基（2,4-ジメトキシフェニル基）、m,p-ジメトキシフェニル基（3,4-ジメトキシフェニル基）、p-（ジメチルアミノ）-m-メトキシフェニル基（4-（ジメチルアミノ）-3-メトキシフェニル基）、p-（ジメチルアミノ）-m-メチルフェニル基（4-（ジメチルアミノ）-3-メチルフェニル基）、p-メトキシ-m-メチルフェニル基（4-メトキシ-3-メチルフェニル基）、p-メトキシ-m,m-ジメチルフェニル基（4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル基）などが例示される。

[0094] 上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）において、R^{13}およびR^{14}は、上記Ｙとしての炭素原子との結合に対するメタ位および／またはパラ位に上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基を含む同一の置換フェニル基であることがさらに好ましい。

例えば上記式［VII］のような方法に従って合成する場合、該基がオルト位に置換した場合に比べて合成が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0095] 上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）において、R^{13}およびR^{14}が、上記Ｙとしての炭素原子との結合に対するメタ位および／またはパラ位に上記電子供与性置換基としての窒素含有基を含む同一の置換フェニル基である場合、該窒素含有基は下記一般式［II］で表される基であることがさらに好ましい。

[0096] [化8]



…［ＩＩ］

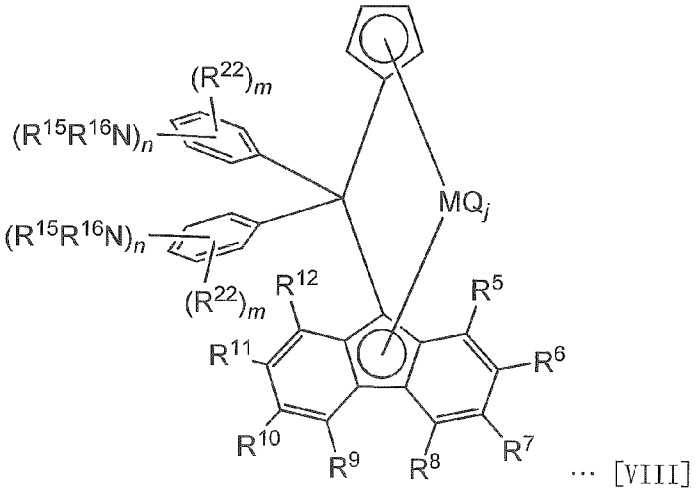
（式［ＩＩ］において、R^{15}およびR^{16}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよく、Ｎの右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。）

R^{15}およびR^{16}としての炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基およびハロゲン含有基としては、上述したこれらの置換基の具体例を挙げることができる。

[0097] このような架橋メタロセン化合物（Ａ－３）は、下記一般式［VIII］で表わされる。

[0098]

[化9]



… [VIII]

（式［VIII］において、M、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、Qおよびｊの定義等は上述のとおりである。R^{15}、R^{16}およびR^{22}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R^5からR^{22}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く、$NR^{15}R^{16}$はハメット則の置換基定数σが-0.2以下の窒素含有基であり、該窒素含有基が複数個存在する場合にはそれぞれの窒素含有基は互いに同一でも異なっていてもよく、ｎは１から３の整数であり、ｍは０から４の整数である。）

[0099] 該架橋メタロセン化合物（Ａ－３）は、上記一般式［II］で表される$NR^{15}R^{16}$のハメット則におけるσが特に低いため、本発明が解決しようとする課題のうち、とりわけ（１）および（２）の解決に対してさらに多大な効果を発揮する。

[0100] 上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）において、R^{13}およびR^{14}が、上記Ｙとしての炭素原子との結合に対するメタ位および／またはパラ位に上記電子供与性置換基としての酸素含有基を含む同一の置換フェニル基である場合、該酸素含有基は下記一般式［III］で表される基であることがさらに好ましい。

[0101] [化10]

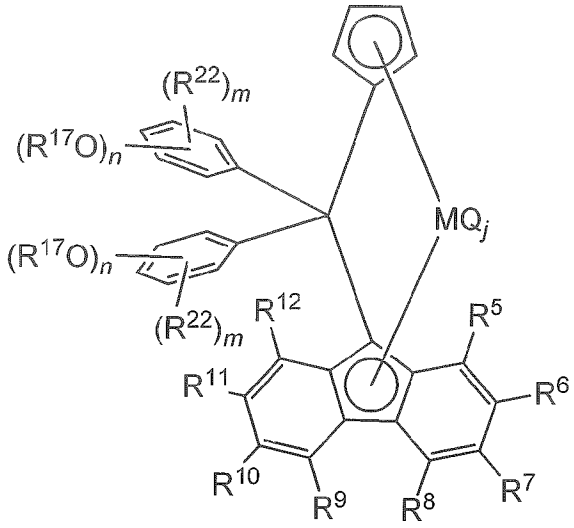
R^{17}-O—… [III]

（式［III］において、R^{17}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、Ｏの右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。）

R^{17}としての炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基およびハロゲン含有基としては、上述したこれらの置換基の具体例を挙げることができる。

[0102] このような架橋メタロセン化合物（Ａ－４）は、下記一般式［IX］で表わされる。

[0103] [化11]



… [IX]

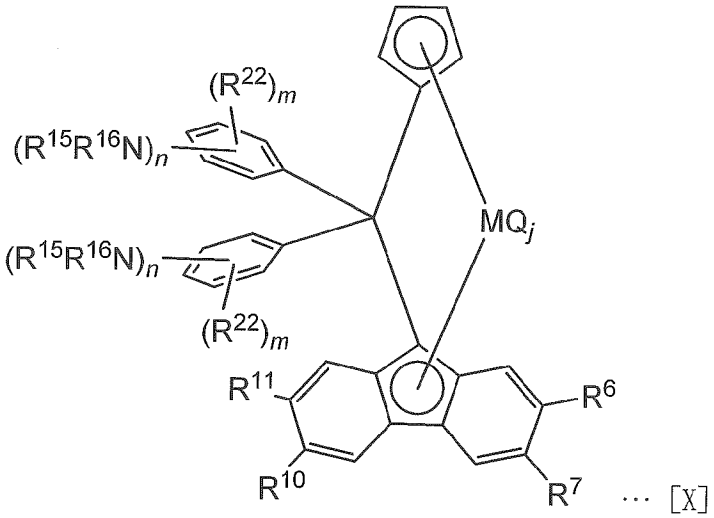
（式［IX］において、M、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、Ｑおよびｊの定義等は上述のとおりである。R^{17}およびR^{22}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R^5からR^{22}までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、ＯR^{17}はハメット則の置換基定数σが-0.2以下の酸素含有基であり、該酸素含有基が複数個存在する場合にはそれぞれの酸素

含有基は互いに同一でも異なっていてもよく、ｎは１から３の整数であり、ｍは０から４の整数である。）

[0104] 該架橋メタロセン化合物（Ａ－４）は、上記一般式［III］で表されるＯＲ[17]のハメット則におけるσがさらに低いため、本発明が解決しようとする課題のうち、とりわけ（１）および（２）の解決に対してさらに多大な効果を発揮する。

[0105] 上記一般式［VIII］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－３）または上記一般式［IX］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－４）において、それぞれのＲ[5]、Ｒ[8]、Ｒ[9]およびＲ[12]は全て水素原子であることがさらに好ましい。このような架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または（Ａ－６）は、下記一般式［X］または［XI］でそれぞれ表わされる。

[0106] [化12]

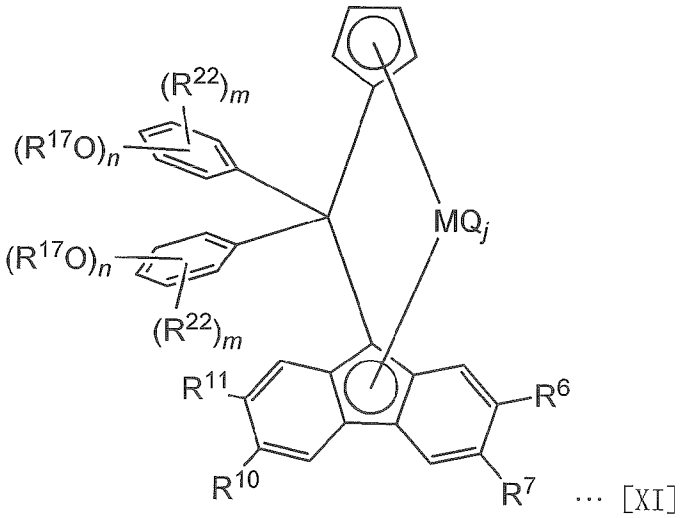


… ［X］

（式［X］において、Ｍ、Ｒ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｑおよびｊの定義等は上述のとおりである。Ｒ[15]、Ｒ[16]およびＲ[22]は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、Ｒ[6]からＲ[22]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く、ＮＲ[15]Ｒ[16]はハメット則の置換基定数σが-0.2以下の窒素含有基であり、該窒素含有基が複数個存在する場合にはそれぞれの窒素含有基は互い

に同一でも異なっていてもよく、nは１から３の整数であり、ｍは０から４の整数である。）

[0107] [化13]



… [XI]

（式［XI］において、Ｍ、Ｒ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｑおよびｊの定義等は上述のとおりである。Ｒ[17]およびＲ[22]は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、Ｒ[6]からＲ[22]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く、ＯＲ[17]はハメット則の置換基定数σが-0.2以下の酸素含有基であり、該酸素含有基が複数個存在する場合にはそれぞれの酸素含有基は互いに同一でも異なっていてもよく、nは１から３の整数であり、ｍは０から４の整数である。）

[0108] 該架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または（Ａ－６）は、例えば上記式［VII］のような方法に従って合成する場合、上記一般式［VIII］または［IX］におけるＲ[5]、Ｒ[8]、Ｒ[9]およびＲ[12]のいずれか一つ以上が水素原子以外の置換基またはハロゲン原子で置換された化合物に比べ、合成が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0109] 上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）において、それぞれのR^6、R^7、R^{10}およびR^{11}のうち少なくとも二つは炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であることがさらに好ましい。該架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、重合活性のさらなる向上および生成するエチレン／α－オレフィン共重合体のさらなる分子量向上という利点が得られる。

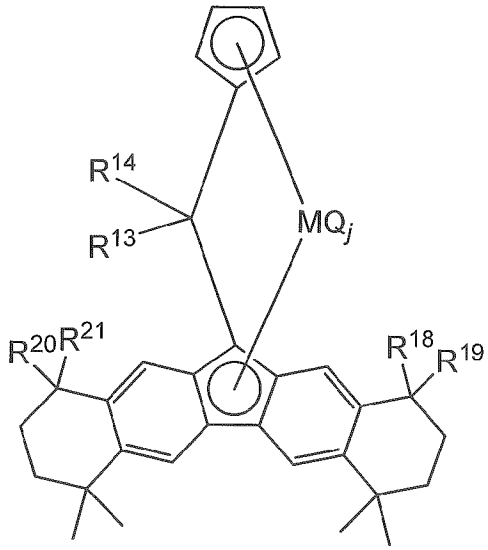
[0110] 上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）において、R^6とR^7とが、および／またはR^{10}とR^{11}とが互いに結合して環を形成していることがさらに好ましい。該架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、重合活性のさらなる向上および生成するエチレン／α－オレフィン共重合体のさらなる分子量向上という利点が得られる。また、α－オレフィン共重合性（エチレンに対するα－オレフィンの反応性）のさらなる向上という利点も得られる。

[0111] 上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）において、R^6とR^7とが、およびR^{10}とR^{11}とが互いに結合して環を形成していることがさらに好ましい。該架橋メタロセン化合物は、上記一般式［X］で表される本発明の架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される本発明の架橋メタロセン化合物（Ａ－６）において、R^6とR^7との組み合わせ、またはR^{10}とR^{11}との組み合わせの一方のみが結合して環を形成している場合に比べ、合成が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0112] 上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）において、R^6とR^7とが、およびR^{10}とR^{11}とが互いに結合して形成する環は五乃至七員環、特に六員環であることがさらに好ましい。該架橋メタロセン化合物は、上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）において、R^6とR^7とが、およびR^{10}とR^{11}とが互いに結合して形成する環が五乃至七員環以外の環である場合に比べ、合成が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン／α－オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0113] 上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）または上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）は、下記一般式［IV］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－７）であることがさらに好ましい。

[0114] [化14]



…［ＩＶ］

（式［ＩＶ］において、Ｍはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、R^{13}およびR^{14}は、上記一般式［X］の中で描かれた置換フェニル基のうち、窒素含有基をＹとの結合に対するメタ位および／またはパラ位

に含む置換フェニル基、および上記一般式［XI］の中で描かれた置換フェニル基のうち、酸素含有基をＹとの結合に対するメタ位および／またはパラ位に含む置換フェニル基から選ばれ、R^{18}、R^{19}、R^{20}、およびR^{21}は水素原子またはメチル基であり、Ｑはハロゲン原子、炭素数１から２０の炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組合せで選ばれ、ｊは１から４の整数である。）

[0115] 該架橋メタロセン化合物（Ａ－７）を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、重合活性のさらなる向上および生成するエチレン／α－オレフィン共重合体のさらなる分子量向上という利点が得られる。また、α－オレフィン共重合性（エチレンに対するα－オレフィンの反応性）のさらなる向上という利点も得られる。

[0116] 上記一般式［I］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ）、上記一般式［V］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－１）、上記一般式［VI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－２）、上記一般式［VIII］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－３）、上記一般式［IX］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－４）、上記一般式［X］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－５）、上記一般式［XI］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－６）または上記一般式［IV］で表される架橋メタロセン化合物（Ａ－７）において、Ｍはハフニウム原子であることがさらに好ましい。Ｍがハフニウム原子である上記架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数３以上のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、特に生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の高分子量化、およびα－オレフィンの共重合性（エチレンに対するα－オレフィンの反応性）が、飛躍的に向上するという利点が得られる。

[0117] （架橋メタロセン化合物（Ａ）の例示等）

このような架橋メタロセン化合物（Ａ）としては、

［ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(

η^5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレ

ン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-t-ブチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチ

ルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェ

ニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テト

ラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-フルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、および

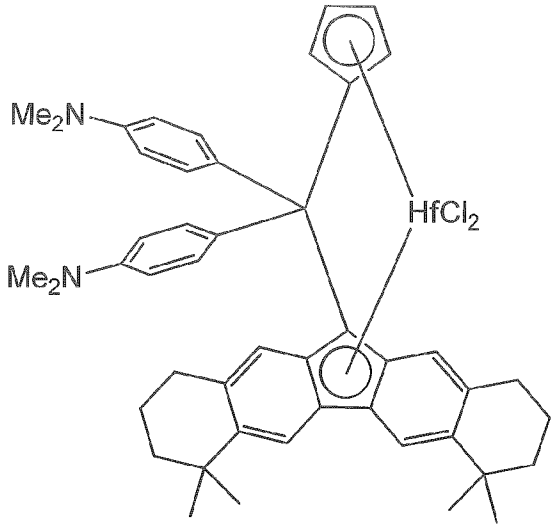
これらの化合物のハフニウム原子をジルコニウム原子に置き換えた化合物またはクロロ配位子をメチル基に置き換えた化合物

などが例示されるが、架橋メタロセン化合物（Ａ）はこれらの例示に限定されない。しかし敢えて好ましい化合物群を挙げるとするならば、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタ

メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、および[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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が挙げられる。

[0118] 尚、例示した架橋メタロセン化合物（Ａ）の構成部分であるη^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルは4,4,7,7-テトラメチル-（5a,5b,11a,12,12a-η^5）-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ［b,h］フルオレニル基、η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルは1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-（5a,5b,11a,12,12a-η^5）-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ［b,h］フルオレニル基をそれぞれ表わす。これより、例えば[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドは下記式［XII］、[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドは下記式［XIII］の構造をそれぞれ表わすことになる。これは本発明の以下の記載においても同様に定義される。

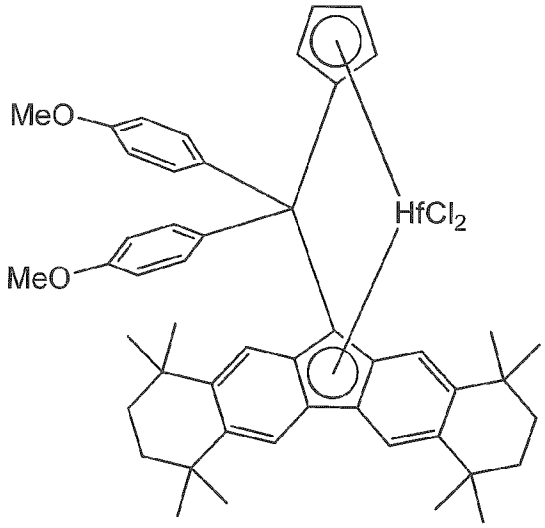
[0119] [化15]



… [XII]

[0120]

[化16]



… [XIII]

＜化合物（Ｂ）＞

本発明で使用される重合触媒は、上記の架橋メタロセン化合物（Ａ）を含んでいることを特徴とし、さらには、上記の架橋メタロセン化合物（Ａ）、ならびに有機金属化合物（Ｂ－１）、有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）および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）から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｂ）を含むことを特徴としている。

[0121] 有機金属化合物（Ｂ－１）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　$R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$

（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、炭素数１から１５、好ましくは１から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≦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）

で表される有機アルミニウム化合物。

[0122] このような化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムなどのトリ-n-アルキルアルミニウム、

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ-t-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状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（4-メチルフェニル）アルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、

一般式$(i\text{-}C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$（式中、x、y、zは正の数であり、$z \leqq 2x$である。）で表されるイソプレニルアルミニウムなどの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、

一般式$R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$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)などの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および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

などを例示することができる。また、上記一般式$R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物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、$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$などを挙げることができる。

[0123] （Ｂ－１ｂ）一般式 $M^2AlR^a_4$

（式中、M^2はＬｉ、ＮａまたはＫを示し、R^aは炭素数１から１５、好ましくは１から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、$LiAl(C_2H_5)_4$、$LiAl(C_7H_{15})_4$などを例示することができる。

[0124] （Ｂ－１ｃ）一般式 $R^aR^bM^3$

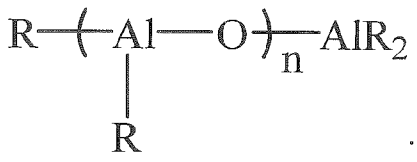
（式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数１から１５、好ましくは１から４の炭化水素基を示し、M^3はＭｇ、ＺｎまたはＣｄである。）

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。

[0125] 有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）としては、従来公知のアルミノ

キサンをそのまま使用することができる。具体的には、下記一般式［XIV］

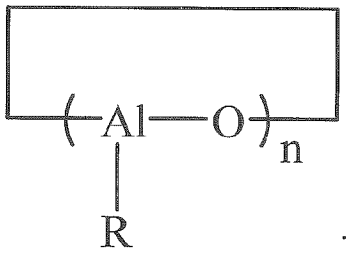
[0126] [化17]



… ［XIV］

および／または下記一般式［XV］

[0127] [化18]



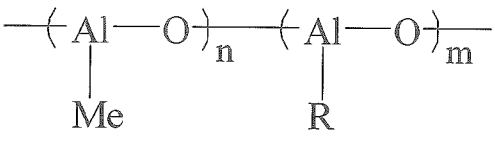
… ［XV］

（式中、Ｒは炭素数１から１０の炭化水素基、nは2以上の整数を示す）

で表わされる化合物を挙げることができ、特にＲがメチル基であるメチルアルミノキサンであってnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。本発明においてエチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンとの共重合を高温で行う場合には、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も適用することができる。また、特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に利用できる。なお、本発明で用いられることのある「ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物」とは、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%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である化合物である。

[0128] また、有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）として、下記一般式［XVI］で表されるような修飾メチルアルミノキサン等も挙げることができる。

[0129] [化19]



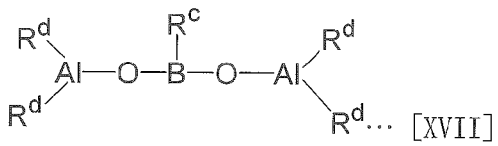
… [XVI]

（式中、Ｒは炭素数１から１０の炭化水素基、mおよびnはそれぞれ独立に2以上の整数を示す。）

[0130] この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製されるものである。このような化合物は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOはUS4960878公報およびUS5041584工法で挙げられている方法で調製することが出来る。また、東ソー・ファインケム社等からもトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製した、Ｒがイソブチル基であるものがMMAOやTMAOといった名称で市販されている。このようなMMAOは各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記式［XIV］、［XV］で表わされる化合物のうちのベンゼンに対して不溶性または難溶性の化合物とは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解する。

[0131] さらに、有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）として、下記一般式［XVII］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も挙げることができる。

[0132] [化20]



… [XVII]

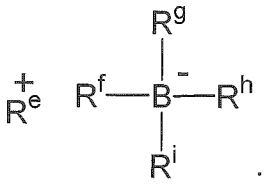
（式中、R^cは炭素数１から１０の炭化水素基を示す。R^dは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数１から１０の炭化水素基を示す。）

[0133] 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」または単に「イオン性化合物」と

略称する場合がある。）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、USP5321106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。ただし、前述の（Ｂ－２）有機アルミニウムオキシ化合物は含まない。

[0134] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物は、下記一般式［XVIII］で表されるホウ素化合物である。

[0135] [化21]



… ［XVIII］

式中、R^{e+}としては、H^+、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。R^fからR^iは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基であり、好ましくは置換アリール基である。

[0136] 上記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(4-メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

[0137] 上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(n-プロピル)アンモニウムカチオン、トリイソプロピ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、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキル置換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。

[0138] 上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、トリス(4-メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(3,5-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。

[0139] R^{et}としては、上記具体例のうち、カルベニウムカチオン、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ベニウムカチオン、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。

[0140] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、カルベニウムカチオンを含む化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3,5-ジ-（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、トリス(4-メチルフェニル)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、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを例示することができる。

[0141] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、トリアルキル置換アンモニウムカチオンを含む化合物として、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(2-メチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウム

テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス[4-（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス[3,5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(2-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス[4-（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス[3,5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどを例示することができる。

[0142] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、N,N-ジアルキルアニリニウムカチオンを含む化合物として、N,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス[3,5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス[3,5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを例示することができる。

[0143] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、ジアルキルアンモニウムカチオンを含む化合物として、ジ-n-プロピルアンモニウ

ムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどを例示することができる。

[0144] その他、本出願人によって開示（特開2004-51676号公報）されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

上記のイオン性化合物（Ｂ－３）は、１種単独で用いてもよく２種以上を混合して用いでもよい。

[0145] 有機金属化合物（Ｂ－１）としては、市販品のために入手が容易なトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。このうち、取り扱いが容易なトリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

[0146] 有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）としては、市販品のために入手が容易なメチルアルミノキサン、およびトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製したMMAOが好ましい。このうち、各種溶媒への溶解性および保存安定性が改良されたMMAOが特に好ましい。

[0147] 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）としては、市販品として入手が容易であり、かつ重合活性向上への寄与が大きいことから、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)ボレートおよび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)ボレートが好ましい。

[0148] （Ｂ－１）から（Ｂ－３）の化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｂ）としては、重合活性が大きく向上することから、トリイソブチルアルミニウムと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)ボレートとの組合せ、およびトリイソブチルアルミニウムと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)ボレートとの組合せが特に好ましい。

[0149] ＜担体（Ｃ）＞

本発明では、オレフィン重合触媒の構成成分として、必要に応じて担体（Ｃ）を用いてもよい。

[0150] 本発明で用いられることのある担体（Ｃ）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。

[0151] 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、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0.5から300 μm、好ましくは1.0から200 μmであって、比表面積が50から1000 m^2/g、好ましくは100から700 m^2/gの範囲にあり、細孔容積が0.3から3.0 cm^3/gの範囲にある。このような担体は、必要に応じて100から1000℃、好ましくは150から700℃で焼成してから使用される。

[0152] 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、振動ミルにより粉砕した後に用いてもよい。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てもよい。

[0153] 粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、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、含まれ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、ヒシンゲル石、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、α-Ｚｒ(ＨＡｓＯ$_4$)$_2$・Ｈ$_2$Ｏ、α-Ｚｒ(ＨＰＯ$_4$)$_2$、α-Ｚｒ(ＫＰＯ$_4$)$_2$・３Ｈ$_2$Ｏ、α-Ｔｉ(ＨＰＯ$_4$)$_2$、α-Ｔｉ(ＨＡｓＯ$_4$)$_2$・Ｈ$_2$Ｏ、α-Ｓｎ(ＨＰＯ$_4$)$_2$・Ｈ$_2$Ｏ、γ-Ｚｒ(ＨＰＯ$_4$)$_2$、γ-Ｔｉ(ＨＰＯ$_4$)$_2$、γ-Ｔｉ(ＮＨ$_4$ＰＯ$_4$)$_2$・Ｈ$_2$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。

[0154] 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（ゲスト化合物）を導入することをインターカレーションという。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)$_{24}$]$^{7+}$、[Ｚｒ$_4$(ＯＨ)$_{14}$]$^{2+}$、[Ｆｅ$_3$Ｏ(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１種単独でまたは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、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）などを加水分解重縮合して得た重合物、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、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

[0155] 担体（Ｃ）としての有機化合物としては、粒径が０．５から３００μｍ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から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。

[0156] ＜上記オレフィン重合触媒を用いた、エチレンとα－オレフィンとの共重合＞

本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法は、上記オレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンとを共重合することを特徴としている。

[0157] 本発明で用いられるα－オレフィンとしては、プロピレン、1-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、ビニルシクロヘキサンなどの炭素数３から２０の直鎖状または分岐状のα－オレフィンを例示することができる。α－オレフィンとしては、炭素数３から１０の直鎖状または分岐状のα－オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンがより好ましい。これらのα－オレフィンは１種単独で、または２種以上組み合わせて用いることができる。

[0158] また、極性基含有モノマー、芳香族ビニル化合物、および環状オレフィンから選択される少なくとも１種を反応系に共存させて重合を進めることもできる。エチレンおよび炭素数が３以上のα－オレフィンとの合計１００質量部に対して、他のモノマーは、例えば２０質量部以下、好ましくは１０質量部以下の量で用いることができる。

[0159] 極性基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸などのα，β-不飽和カルボン酸類、およびこれらのナトリウム塩等の金属塩類、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、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのα，β-不飽和カルボン酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン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などの不飽和グリシジル類などを例示することができる。

[0160] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、メトキシスチレン、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、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、α-メチルスチレン、アリルベンゼンなどを例示することができる。

[0161] 環状オレフィンとしては、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などの炭素数３から３０、好ましくは３から２０の環状オレフィン類を例示することができる。

[0162] 本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法としては、上記のオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が３以上のα－オレフィンとを共重合する方法であって、ポリマー中の各々のモノマー由来の構成単位の割合の合計を１００モル％としたときに、エチレン由来の構成単位の割合が５０モル％以上であるエチレン／α－オレフィン共重合体が得られるように重合する方法が挙げられる。

[0163] エチレンと、炭素数３から２０のα－オレフィンから選ばれる１種のオレフィンとを共重合する場合は、エチレンおよび炭素数３から２０のα－オレフィンの仕込みモル比は、通常、エチレン：α－オレフィン = 10：90から99.9：0.1、好ましくはエチレン：α－オレフィン = 30：70から99.9：0.1、さらに好ましくはエチレン：α－オレフィン = 50：50から99.9：0.1である。

[0164] 本発明の課題（１）である高分子量のエチレン／α－オレフィン共重合体を生成可能なオレフィン重合触媒を使用する重合方法により、高温重合が可

能となる。すなわち、該オレフィン重合触媒を使用することにより、高温重合時に生成するエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量を所望の高い値に保つことができる。溶液重合においては、生成したエチレン／α－オレフィン共重合体を含む重合溶液の粘度が高温で低下するため、低温重合時に比べて重合器内のエチレン／α－オレフィン共重合体の濃度を上げることが可能となり、結果として重合器当りの生産性が向上する。本発明におけるエチレンおよびα－オレフィンの共重合は、溶液重合、懸濁重合（スラリー重合）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が、このように、本発明の効果を最大限享受し得るという観点からは溶液重合が特に好ましい。

[0165] オレフィン重合触媒の各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれる。また、触媒中の各成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

架橋メタロセン化合物（Ａ）（以下「成分（Ａ）」ともいう。）は、反応容積1リットル当り、通常10^{-9}から10^{-1}モル、好ましくは10^{-8}から10^{-2}モルになるような量で用いられる。

[0166] 有機金属化合物（Ｂ－１）（以下「成分（Ｂ－１）」ともいう。）は、成分（Ｂ－１）と、成分（Ａ）中の遷移金属原子(M)とのモル比［（Ｂ－１）/M］が通常0.01から50000、好ましくは0.05から10000となるような量で用いられる。

[0167] 有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）（以下「成分（Ｂ－２）」ともいう。）は、成分（Ｂ－２）中のアルミニウム原子と、成分（Ａ）中の遷移金属原子(M)とのモル比［（Ｂ－２）/M］が、通常10から5000、好ましくは20から2000となるような量で用いられる。

[0168] 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「成分（Ｂ－３）」ともいう。）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から10000、好ましくは1から5000となるような量で用いられる。

[0169] 重合温度は、本発明の効果を最大限享受可能な高温が望ましく、通常100℃

から300℃であり、下限温度は好ましくは120℃、更に好ましくは130℃であり、上限温度は好ましくは250℃、更に好ましくは200℃である。100℃以上の重合温度領域では温度が高くなるに従い、重合時の溶液粘度が低下し、重合熱の除熱も容易となり、得られるエチレン／α－オレフィン共重合体の高分子量化が達成できる。しかし、重合温度が300℃を過度に超えると得られるポリマーに劣化が起こる場合があるので好ましくない。また、本発明のオレフィン重合によって好ましく製造されるエチレン／α－オレフィン共重合体の性状の観点から、重合温度が100℃から200℃の領域において、フィルム等多くの産業分野で好適に用いられるエチレン／α－オレフィン共重合体を効率良く生産することが可能である。

[0170] 重合圧力は、通常、常圧～10MPaゲージ圧（MPa-G）、好ましくは常圧～8 MPa-Gである。

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二つ以上の重合器で連続的に行うことも可能である。

[0171] 得られるエチレン／α－オレフィン共重合体の分子量は、重合系中の水素濃度や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（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、その量は生成するエチレン／α－オレフィン共重合体1kgあたり0.001から5000NL程度が適当である。

[0172] 液相重合法において用いられる重合溶媒は、通常、不活性炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が50℃～200℃の飽和炭化水素である。重合溶媒としては、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が挙げられ、特に好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンが挙げられる。重合対象であるα－オレフィン自身を重合溶媒として用いることもできる。尚、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香

族炭化水素類やエチレンクロリド、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も重合溶媒として使用することが出来るが、環境への負荷軽減の視点および人体健康への影響の最少化の視点からは、これらの使用は好ましくない。

[0173] 本発明のオレフィン重合方法によって得られるオレフィン重合体の密度は、通常、850から950 kg/m^3、好ましくは860から950 kg/m^{3}である。

本発明のオレフィン重合方法によって得られるオレフィン重合体のメルトフローレートMFR_2 (ASTM D-1238、190℃、2.16 kg荷重)は、通常0.01から200 g/10min、好ましくは0.05から100 g/10minである。MFR_2が当該範囲内にあると、成形加工性に優れる点で好ましい。

[0174] 本発明によって得られるエチレン／α－オレフィン共重合体中のエチレン由来の構成単位は、通常99.9から50 mol%、好ましくは99.9から65 mol%、さらに好ましくは99.7から70 mol%であり、α－オレフィン由来の構成単位は50 mol%から0.1 mol%、好ましくは35 mol%から0.1 mol%、さらに好ましくは30 mol%から0.3 mol%である。ただし、エチレン由来の構成単位とα－オレフィン由来の構成単位との合計を100 mol%とする。

[0175] 本発明によって得られるエチレン／α－オレフィン共重合体において、分子鎖二重結合のビニル、ビニリデン、二置換オレフィンおよび三置換オレフィンはそれぞれ、1000炭素当たり好ましくは0.2未満、さらに好ましくは0.1未満である。それぞれの下限値は好ましくは1000炭素当たり0である。分子鎖二重結合量が当該範囲内にあると、加熱成形時の架橋や重合体分子鎖の切断を抑制し、成形加工時のMFRの変動や、やけ等を生じにくくなるほか、加熱条件下での使用時などの劣化を抑制することができるため好ましい。

実施例

[0176] 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。

架橋メタロセン化合物およびその前駆体の構造は、^{1}H NMRスペクトル（270 MHz、日本電子GSH-270）、FD-質量（以下FD-MS）スペクトル（日本電子SX-10

2A）等を測定し、決定した。

[0177] [ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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は、WO2004/029062に記載の方法に従って合成した。

エチレン／α－オレフィン共重合体の物性／性状は以下の方法で測定した。

[0178] [1-オクテン含有量]

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610を用い、1-オクテンのメチル対称変角振動に基づく1376cm-1付近の吸収およびC-H伸縮振動の倍音吸収4325cm-1付近の吸収の吸光度を測定した。次にこれらの吸光度比（D1376cm-1/D4325cm-1）を算出し、予め作成しておいた検量線（13C NMRにて標定した標準試料を使って作成）を用いて1-オクテン含有量（mol%）を求めた。

[1-ブテン含有量]

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4100を用い、1-ブテンのエチル基に基づくCH_2変角振動771cm-1付近の吸収およびC-H伸縮振動の倍音吸収4325cm-1付近の吸収の吸光度を測定した。次にこれらの吸光度比（D771cm-1/D4325cm-1）を算出し、予め作成しておいた検量線（13C NMRにて標定した標準試料を使って作成）を用いて1-ブテン含有量（mol%）を求めた。

[0179] [分子鎖二重結合量]

o-ジクロロベンゼン-d_4を測定溶媒とし、測定温度120℃、スペクトル幅20ppm、パルス繰り返し時間7.0秒、パルス幅6.15μsec（45°パルス）測定条件下にて、1H NMRスペクトル（400 MHz、日本電子ECX400P）を測定し、算出した。

[0180] [極限粘度（［η］）]

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した。重合体約20 mgをデカリン15 mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度η_{sp}を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5 ml追加して希釈後、同様にして比粘度η_{sp}を測定した。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採用した。

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} (\eta_{sp}/C)$$

[0181] ［メルトフローレート（MFR_{10}およびMFR_2）］

MFR_{10}：ASTM D-1238の標準法により、190℃、10.0 kg荷重下で測定された数値である。

MFR_2：ASTM D-1238の標準法により、190℃、2.16 kg荷重下で測定された数値である。

[0182] ［密度］

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100 kg/cm^{2}の圧力で0.5 mm厚のシートを成形し（スペーサー形状：240×240×0.5 mm厚の板に45×45×0.5 mm、9個取り）、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100 kg/cm^{2}の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5 mm厚のSUS板を用いた。このプレスシートを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

[0183] ［合成例１］

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 mlの三口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.24 g (3.21 mmol)、脱水THF 80 mlを装入した。氷水浴下、1.66 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 1.97 ml (3.26 mmol) をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)フルベン 1.08 g (2.69 mmol)を加え室温で4時間攪拌した。その後反応溶液に塩化アンモニウム飽和水を加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層をあわせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。

硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 2.1 g (84.0%)を白色粉末として得た。ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.3 (br), 7.2-6.8 (br), 6.5-6.0 (br), 5.2 (s), 3.8 (s), 2.9 (s), 1.7-1.5 (br), 1.4-1.2 (br), 1.1-0.8 (br)

[0184] (ii) [ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 0.8 g (1.0 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.4 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.66 M) 1.3 ml (2.0 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル 50 ml を添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.317 g (0.98 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し脱水ジクロロメタンで抽出した。再度濃縮した後、脱水ジエチルエーテルで洗浄し黄色固体として[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.45 g (43.3%) を得た。[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.01 (s, 2H), 7.80-7.60 (m, 4

H), 7.00-6.80 (m, 4H), 6.29 (s, 2H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.50 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.83 (t, J = 4.8 Hz, 8H), 3.16-3.08 (m, 8H), 1.67-1.60 (m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.36 (s, 6H), 0.96 (s, 6H), 0.85 (s, 6H)

[0185] ［合成例２］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) 6,6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フルベンの合成

窒素雰囲気下、200 ml三口フラスコにリチウムシクロペンタジエニド 3.06 g (42.4 mmol)、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン 10.1 g (37.5 mmol)および脱水DME 100 mlを加えた。氷浴で冷却しながらDMI 4.86 g (42.6 mmol)を添加し、その後加熱還流下で8日間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 50 mlを徐々に添加し、更にジクロロメタン 50 mlを加えて室温で30分間攪拌した。得られた二層の溶液を300 ml分液漏斗に移し、有機層を水 100 mlで3回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒(4：1)で抽出した後減圧下で溶媒を留去し、エタノール中で再結晶を行ったところ、赤褐色固体として6,6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フルベン 1.04 g (3.29 mmol、8.8%)が得られた。6,6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フルベンの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.29-7.25 (m, 4H), 6.71-6.65 (m, 4H), 6.57-6.54 (m, 2H), 6.36-6.34 (m, 2H), 3.02 (s, 12H)

FD-MSスペクトル: M/z 316 (M^+)

[0186] (ii) ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、500 ml三口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 3.69 g (9.53 mmol)および脱水シクロペンチルメチルエーテル 250 mlを添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.6

5 M) 6.10 ml (10.1 mmol) を徐々に添加し、その後室温で24時間攪拌した。6,6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フルベン 3.00 g (9.48 mmol)を添加した後、6日間加熱還流を行った。氷浴で冷却しながら水 200 mlを徐々に添加し、得られた二層の溶液を1 l分液漏斗に移した。ジエチルエーテル 200 mlを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水 200 mlで3回、飽和食塩水 200 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して橙褐色固体を得た。アセトン中で再結晶を行い、淡黄色固体としてビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 4.63 g (6.58 mmol、69.4%)を得た。ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 702 (M^+)

[0187] (iii) [ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、200 mlシュレンク管にビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 3.08 g (4.39 mmol)、脱水トルエン 80 mlおよび脱水THF 0.74 ml (9.1 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.65 M) 5.50 ml (9.08 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 80 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム1.37 g (4.27 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去し、少量のトルエンを加えてスラリーとした。ヘキサンを添加した後減圧下で少しずつ溶媒を留去し

、橙色固体を採取した。この固体をヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥することにより、橙色固体として[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 2.49 g (2.62 mmol、61.4%)を得た。[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は1H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

1H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.00 (s, 2H), 7.74-7.61 (m, 4H), 6.80-6.69 (m, 4H), 6.35 (s, 2H), 6.18 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.52 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 2.90 (s, 12H), 1.7-1.5 (br m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 0.99 (s, 6H), 0.86 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 950 (M^+)

[0188] [合成例３]

[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 mlの三口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.0 g (5.17 mmol) 、脱水THF 80 mlを装入した。氷水浴下、1.56 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 3.5 ml (5.43 mmol) をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら4時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)フルベン 2.17 g (5.4 mmol)を加え室温で5時間攪拌した。その後反応溶液に塩化アンモニウム飽和水を加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層をあわせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル

)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 2.8 g (71.0%)を黄土色粉末として得た。ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.3-6.2 (br), 5.30 (s), 3.9-3.6 (br), 3.3-3.0 (br), 1.8-1.4 (br), 1.5-1.0 (br), 1.0-0.8 (br)

[0189] (ii) [ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(3-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 0.8 g (1.0 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.3 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M) 1.3 ml (2.0 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル 200 ml を添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.30 g (0.94 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し多量の脱水ヘキサンで抽出した。再度濃縮した後、少量の脱水ヘキサンで洗浄し黄色固体として[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.3 g (28.6%) を得た。[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.98-7.97 (m, 2H), 7.45-7.14 (m, 6H), 6.81-6.74 (m, 2H), 6.31 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 6.18-6.13 (m, 2H), 5.48-5.45 (m, 2H), 3.81-3.75 (m, 4H), 3.64-3.62 (m, 4H), 3.17-3

.10 (m, 4H), 2.92-2.90 (m, 4H), 1.58-1.55 (m, 8H), 1.41 (s, 6H), 1.34 (s, 6H), 0.92 (s, 6H)

[0190] ［合成例４］

[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) 4,4'-ジメトキシ-3,3'-ジメチルベンゾフェノンの合成

窒素雰囲気下、500 ml三口フラスコに4-ブロモ-2-メチルアニソール 16.2 g (80.6 mmol)および脱水ジエチルエーテル 200 mlを添加した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 51.6 ml (84.6 mmol) を徐々に添加し、室温まで徐々に昇温しながら15時間攪拌した。氷浴で冷却しながら、N-カルボエトキシピペリジン5.06 g (32.2 mmol)および脱水ジエチルエーテル 50 mlからなる溶液を、滴下漏斗を用いて20分間かけて徐々に添加した。室温で1時間、加熱還流下で2時間攪拌した後、氷浴で冷却しながら2N塩酸 100 mlを徐々に添加した。得られた二層の溶液を500 ml分液漏斗に移し、数回振った後水層を除いた。続いて有機層を水 100 mlで2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mlで1回、飽和食塩水 100 mlで1回洗い、無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、少量のヘキサンを加えて再結晶を行った。得られた固体を減圧下で乾燥し、白色固体として4,4'-ジメトキシ-3,3'-ジメチルベンゾフェノン7.57 g (28.0 mmol、87.0%)を得た。4,4'-ジメトキシ-3,3'-ジメチルベンゾフェノンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.63-7.60 (m, 4H), 6.86-6.83 (m, 2H), 3.89 (s, 6H), 2.24 (s, 6H)

[0191] (ii) 6,6-ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルベンの合成

窒素雰囲気下、300 ml三口フラスコに4,4'-ジメトキシ-3,3'-ジメチルベンゾフェノン 7.44 g (27.5 mmol)、脱水THF 100 ml、脱水シクロペンチルメチルエーテル 100 mlおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 5.95 ml (55.0

mmol)を添加した。室温にてナトリウムシクロペンタジエニド/THF溶液(2.0 M、Aldrich) 27.5 ml (55.0 mmol)添加し、加熱還流下で7日間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 100 mlを徐々に添加し、得られた二層の溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジエチルエーテル 100 mlを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水 100 mlで3回、飽和食塩水 100 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して橙褐色固体を得た。シリカゲルクロマトグラフ(200 g、ヘキサン：酢酸エチル = 9：1)による分離を行い、赤色溶液を得た。減圧下で溶媒を留去し、橙色固体として6,6-ビス(4-メトキシ-3メチルフェニル)フルベン 1.67 g (5.24 mmol、19.0%)を得た。6,6-ビス(4-メトキシ-3メチルフェニル)フルベンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.16-7.11 (m, 4H), 6.81 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.58-6.56 (m, 2H), 6.31-6.28 (m, 2H), 3.87 (s, 6H), 2.20 (s, 6H)

[0192] (iii) ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.27 g (3.29 mmol)および脱水シクロペンチルメチルエーテル 50 mlを添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 2.10 ml (3.44 mmol) を徐々に添加し、室温で16時間攪拌した。塩化ナトリウム/氷浴で冷却し、-12℃で6,6-ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルベン 1.10 g (3.44 mmol)を添加した後、室温で22時間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 50 mlを徐々に添加し、得られた二層の溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジエチルエーテル 100 mlを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水 100 mlで3回、飽和食塩水 100 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。少量のヘキサンを加えて再結晶を行い、得られた固体を減圧下で乾燥し、淡黄色固体としてビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒド

ロジベンゾフルオレニル)メタン 1.98 g (2.81 mmol、85.3%)を得た。ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 704 (M^+)

[0193] (iv) [ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 1.00 g (1.42 mmol)、脱水トルエン 40 mlおよび脱水THF 240 μl (2.96 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 1.80 ml (2.95 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 40 mlを添加して赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム 418 mg (1.30 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体に少量のヘキサンを加え、-20℃で放置したところ橙色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、少量のヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、橙色固体として[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド1.06 g (1.11 mmol、85.3%)を得た。[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.02 (s, 2H), 7.71-7.53 (m, 4

H), 6.88-6.77 (m, 2H), 6.29-6.27 (m, 2H), 6.21-6.18 (m, 2H), 5.53-5.47 (m, 2H), 3.83-3.77 (m, 6H), 2.28-2.27 + 2.09-2.08 (m, 6H), 1.7-1.5 (br m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.40-1.39 (m, 6H), 0.99-0.94 (m, 6H), 0.85 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 952 (M^+)

[0194] ［合成例５］

[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

（i） 4,4'-ジメトキシ-3,3',5,5'-テトラメチルベンゾフェノンの合成

窒素雰囲気下、500 ml三口フラスコに4-ブロモ-2,6-ジメチルアニソール 16.7 g (77.6 mmol)および脱水ジエチルエーテル 150 mlを添加した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 49.7 ml (81.5 mmol) を徐々に添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。氷浴で冷却しながら、N-カルボエトキシピペリジン 4.83 g (30.7 mmol)および脱水ジエチルエーテル 50 mlからなる溶液を、滴下漏斗を用いて20分間かけて徐々に添加した。室温で1時間、加熱還流下で2時間攪拌した後、氷浴で冷却しながら2N塩酸 100 mlを徐々に添加した。得られた二層の溶液を500 ml分液漏斗に移し、数回振った後水層を除いた。続いて有機層を水 100 mlで2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mlで1回、飽和食塩水 100 mlで1回洗い、無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、少量のヘキサンを加えて再結晶を行い、得られた固体を少量のヘキサンで洗浄した。減圧下で乾燥し、白色固体として4,4'-ジメトキシ-3,3',5,5'-テトラメチルベンゾフェノン 6.83 g (22.9 mmol、74.5%)を得た。4,4'-ジメトキシ-3,3',5,5'-テトラメチルベンゾフェノンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.44 (s, 4H), 3.77 (s, 6H), 2.31 (s, 12H)

[0195] (ii) 6,6-ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルベンの合成

窒素雰囲気下、300 ml三口フラスコに4,4'-ジメトキシ-3,3',5,5'-テトラメチルベンゾフェノン 6.76 g (22.7 mmol)、脱水THF 100 ml、脱水シクロペンチルメチルエーテル 100 mlおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 4.90 ml (45.3 mmol)を添加した。室温にてナトリウムシクロペンタジエニド/THF溶液(2.0 M、Aldrich) 22.7 ml (45.4 mmol)添加し、加熱還流下で7日間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 100 mlを徐々に添加し、得られた二層の溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジエチルエーテル 100 mlを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水 100 mlで3回、飽和食塩水 100 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して橙褐色固体を得た。シリカゲルクロマトグラフ(450 g、ヘキサン：酢酸エチル = 9：1)による分離を行い、赤色溶液を得た。減圧下で溶媒を留去し、橙色固体として6,6-ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルベン 3.80 g (11.0 mmol、48.4%)を得た。6,6-ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルベンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 6.95 (s, 4H), 6.57-6.55 (m, 2H), 6.28-6.26 (m, 2H), 3.77 (s, 6H), 2.27 (s, 12H)

[0196] (iii) ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、200 ml三口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.59 g (4.12 mmol)および脱水シクロペンチルメチルエーテル 50 mlを添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 2.70 ml (4.43 mmol) を徐々に添加し、室温で16時間攪拌した。氷浴で冷却しながら6,6-ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルベン 1.51 g (4.35 mmol)を添加した後、室温で4時間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 100 mlを徐々に添加し、得られた二層の溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジエチルエーテル 100 mlを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水 100 mlで3回、飽和食塩水 100 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥

した後、減圧下で溶媒を留去した。少量のメタノールを加えて再結晶を行い、得られた固体を少量のエタノールで洗浄した。減圧下で乾燥し、白色固体としてビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 2.35 g (3.21 mmol、77.8%)を得た。ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 732 (M^+)

[0197] (iv) [ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 1.30 g (1.77 mmol)、脱水トルエン 40 mlおよび脱水THF 300 μl (3.70 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 2.20 ml (3.61 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 40 mlを添加して赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム532 mg (1.66 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら18時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体に少量のヘキサンおよびジエチルエーテルを加え、-20℃で放置したところ橙色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、少量のヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、橙色固体として[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 1.27 g (1.29 mmol、77.7%)を得た。[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-

オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.02 (s, 2H), 7.55-7.43 (m, 4H), 6.28 (s, 2H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.48 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.72 (s, 6H), 2.35 (s, 6H), 2.16 (s, 6H), 1.7-1.5 (br m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 0.98 (s, 6H), 0.86 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 980 (M^+)

[0198] [合成例６]

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) 6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベンの合成

窒素雰囲気下、500 ml三口フラスコにリチウムシクロペンタジエニド 8.28 g (115 mmol)および脱水THF 200 mlを加えた。氷浴で冷却しながらDMI 13.6 g (119 mmol)を添加し、室温で30分間攪拌した。その後4,4'-ジメトキシベンゾフェノン 25.3 g (105 mmol)を加え、加熱還流下で1週間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 100 mlを徐々に添加し、更にジクロロメタン 200 mlを加えて室温で30分間攪拌した。得られた二層の溶液を500 ml分液漏斗に移し、有機層を水 200 mlで3回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して橙褐色固体を得た。シリカゲルクロマトグラフ(700 g、ヘキサン：酢酸エチル = 4：1)による分離を行い、赤色溶液を得た。減圧下で溶媒を留去し、橙色固体として6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 9.32 g (32.1 mmol、30.7%)を得た。6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.28-7.23 (m, 4H), 6.92-6.87 (m, 4H), 6.59-6.57 (m, 2H), 6.30-6.28 (m, 2H), 3.84 (s, 6H)

[0199] (ii) ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、200 ml三口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.33 g (3.45 mmol)および脱水t-ブチルメチルエーテル 100 mlを添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 2.30 ml (3.75 mmol) を徐々に添加し、室温で4時間攪拌した。6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 0.909 g (3.13 mmol)を添加した後、40時間過熱還流を行った。氷浴で冷却しながら水 50 mlおよびジエチルエーテル 50 mlを徐々に添加し、得られた溶液を500 ml分液漏斗に移した。数回振った後水層を分離し、有機層を水 100 mlで3回、飽和食塩水 100 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフ(150 g、ヘキサン：酢酸エチル = 19：1)による分離を行い、無色の溶液を得た。減圧下で溶媒を留去し、淡黄色固体としてビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 2.06 g (3.04 mmol、97.3%)を得た。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 676 (M^+)

[0200] (iii) [ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 1.06 g (1.57 mmol)、脱水トルエン 40 mlおよび脱水THF 270 μl (3.33 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 2.00 ml (3.28 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 40 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム・二ジエチルエーテル錯体 718 mg (1.53 mmol) を添加し、室

温まで徐々に昇温しながら17時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をトルエンに溶解し、ヘキサンを添加した後減圧下で少しずつ溶媒を留去したところ橙色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、橙色固体として[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 984 mg (1.06 mmol、69.4%)を得た。[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.02 (s, 2H), 7.83-7.69 (m, 4H), 6.98-6.85 (m, 4H), 6.27 (s, 2H), 6.20 (t, J = 2.6 Hz,2H), 5.50 (t, J = 2.6 Hz,2H), 3.79 (s, 6H), 1.7-1.5 (br m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 0.98 (s, 6H), 0.86 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 924 (M^+)

[0201] [比較合成例1]

[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) [ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(3-クロロフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 568 mg (829 μmol)、脱水ジエチルエーテル 30 mlを添加した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.59 M) 1.2 ml (1.9 mmol) を徐々に添加し、室温で6時間攪拌した。メタノール/ドライア

イス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム265 mg (826 μmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体に少量のヘキサンを加え、-20℃で放置したところ黄色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、少量のヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、黄色固体として[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 150 mg (161 μmol、19.4%)を得た。[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.73-7.68 (m, 2H), 7.60-7.57 (m, 1H), 7.52-7.45 (m, 2H), 7.44-7.40 (m, 1H), 7.38-7.32 (m, 1H), 7.07 (td, J = 7.8 Hz, J = 5.4 Hz, 1H), 6.96-6.91 (m, 2H), 5.92-5.85 (m, 4H), 5.16-5.09 (m, 2H), 1.4-1.2 (br m, 8H), 1.11 (s, 6H), 1.06 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.68 (s, 3H) 0.61 (s, 3H), 0.52 (s, 3H), 0.50 (s, 3H)

FD-MSスペクトル: M/z 932 (M^+)

[0202] [合成例７]

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ｍｌ三口フラスコにテトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.4 g (4.24 mmol) 、脱水シクロペンチルメチルエーテル 50 ml を装入した。氷水浴下、1.66 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 2.7 ml (4

.45 mmol）をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フルベン 1.47 g (4.66 mmol)を加え室温で8時間攪拌した。その後反応溶液に塩化アンモニウム飽和水を加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層をあわせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 1.8 g (64.0%)を白色粉末として得た。ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.3 (s), 7.2-6.9 (br), 6.6 (s), 6.6-6.3 (br), 6.5-6.0 (br), 5.2 (s), 2.8 (s), 2.7-2.4 (m), 1.8-1.6 (br), 1.4-1.2 (m)

[0203] (ii) [ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 0.8 g (1.24 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.4 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.66 M) 1.5 ml (2.5 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル 80 mlを添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.38 g (1.20 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ヘキサンで洗浄後、脱水ジエチルエーテルで抽出した。再度濃縮した後、脱水ジエチルエーテルで洗浄し黄色固体として[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニ

ル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.60 g (54.2%) を得た。[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は1H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

1H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.03 (s, 2H), 7.65-7.58 (m, 4H), 6.73-6.66 (m, 4H), 6.20 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 6.08 (s, 2H), 5.60 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 2.91 (s, 12H), 2.51-2.49 (m, 4H), 1.71-1.66 (m, 8H), 1.47 (s, 6H), 1.40 (s, 6H)

[0204] [合成例8]

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(テトラメチルドデカヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、200 ml三口フラスコにテトラメチルドデカヒドロジベンゾフルオレン 2.40 g (7.26 mmol)および脱水シクロペンチルメチルエーテル 80 mlを添加した。塩化ナトリウム/氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 4.70 ml (7.71 mmol) を徐々に添加し、その後徐々に室温まで昇温しながら16時間攪拌した。6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 1.96 g (6.75 mmol)を添加した後、室温で4時間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 100 mlを徐々に添加し、得られた溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジクロロメタン 100 mlを加えて数回振った後水層を分離し、有機層を水 100 mlで3回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄した後減圧下で乾燥し、白色固体としてビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(テトラメチルドデカヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 3.99 g (6.43 mmol、95.3%)を得た。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(テトラメチルドデカヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定は1H NMRスペクトルにて

行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.34 (s), 7.09 (br s), 6.63 (br s), 6.40-6.38 (m), 6.27-6.23 (m), 5.26-5.22 (m), 3.72 (s), 2.97 (br s), 2.82 (br s), 2.65-2.42 (m), 1.74-1.58 (m), 1.27-1.17 (m)

[0205] (ii) [ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、300 mlシュレンク管にビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(テトラメチルドデカヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 5.07 g (8.16 mmol)、脱水トルエン 120 mlおよび脱水THF 1.38 ml (17.0 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 10.4 ml (17.1 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 200 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム2.47 g (7.70 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ジエチルエーテルで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をトルエンに溶解し、ヘキサンを添加した後減圧下で少しずつ溶媒を留去したところ橙色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、橙色固体として[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 4.12 g (4.75 mmol、61.6%)を得た。[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.05 (s, 2H), 7.77-7.64 (m, 4H), 6.93-6.83 (m, 4H), 6.22 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.99 (s, 2H), 5.58 (

t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.79 (s, 6H), 2.6-2.4 (br m, 4H), 1.8-1.6 (br m, 8H), 1.47 (s, 6H), 1.41 (s, 6H)

[0206] ［合成例９］

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) 3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾフェノンの合成

300 ｍｌ三口フラスコに1,2-ジメトキシベンゼン 17.3 ｇ (125.2 mmol)、ポリ燐酸 200 ｍｌを添加し室温で攪拌した。さらに、3,4-ジメトキシ安息香酸 22.8 ｇ (125.2 mmol) を添加後、100℃で加熱し、6時間攪拌した。その後、反応物を水に添加し、不溶物をろ過した。得られた固体をエタノールで洗浄し3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾフェノン26.2 ｇ (69%)を白色粉末として得た。3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾフェノンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.42 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.36 (dd, J = 8.2, 2.0 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 3.95 (s, 6H), 3.93 (s, 6H)

[0207] (ii) 6,6-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)フルベンの合成

窒素雰囲気下、200 ｍｌ三口フラスコにシクロペンタジエンナトリウム塩 1.74 ｇ (19.8 mmol)、と脱水THF 100 mlを装入した。氷水浴下、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 3.0 ml (27.3 mmol)と3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾフェノン 4.65 ｇ (15.38 mmol) を添加し、60℃の加熱還流下で3日間攪拌した。その後反応溶液に塩酸水溶液を加え有機層を分離し、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、6,6-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)フルベン 3.0 ｇ (56%)を橙色粉末として得た。6,6-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)フルベンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 6.89-6.87 (m, 6H), 6.59 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 6.32 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H), 3.82 (s, 6H)

[0208] (iii) ビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ｍｌ三口フラスコに2,7-ジメチル-3,6-ジ-ｔ-ブチルフルオレン 1.5 ｇ (4.89 mmol)、脱水シクロペンチルメチルエーテル 30 ml を装入した。氷水浴下、1.66 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 3.1 ml (5.14 mmol) をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)フルベン 1.71 ｇ (4.9 mmol)を加え室温で20時間攪拌した。その後反応溶液を塩酸水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールで洗浄し、ビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 1.9 ｇ (58.0%)を白色粉末として得た。ビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.4 (ｓ), 7.2-6.3 (ｂｒ), 5.2 (ｓ), 3.7 (ｂｒ), 3.5-3.0 (br), 2.3 (ｓ), 1.3 (ｓ)

[0209] (iv) [ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 0.8 ｇ (1.22 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.4 ｇを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.66 M) 1.5 ml (2.45 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪

拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル80 ｍｌを添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.38 ｇ (1.20 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ヘキサンで洗浄後、脱水ジエチルエーテルおよび脱水ジクロロメタンで抽出した。再度濃縮した後、脱水ジエチルエーテルで洗浄し黄色固体として[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.62 ｇ (56.4%) を得た。[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.06 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 7.46-7.28 (m, 4H), 6.91-6.83 (m, 2H), 6.28-6.27 (m, 2H), 6.17 (t, J = 10.1 Hz, 2H), 5.68-5.60 (m, 2H), 3.90-3.87 (m, 9H), 3.62 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 1.49 (s, 18H)

[0210] ［合成例１０］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ｍｌ三口フラスコに2,7-ジメチル-3,6-ジ-ｔ-ブチルフルオレン 1.2 ｇ (3.92 mmol) 、脱水シクロペンチルメチルエーテル 40 mlを装入した。氷水浴下、1.66 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 2.5 ml (4.11 mmol) をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 1.25 ｇ (4.31 mmol)を加え室温で4時間攪拌した。その後反応溶液を塩酸水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し

、溶媒を留去した。得られた固体をヘキサンで洗浄し、ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 1.7 g (74%)を白色粉末として得た。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.43 (s), 7.12 (s), 6.68 (br s), 6.32 (br s), 5.22 (s), 3.73 (s), 2.97 (br s), 2.84 (br s), 2.32 (s), 1.38 (s)

[0211] (ii) [ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 0.8 g (1.22 mmol)、脱水トルエン 20 ml、脱水THF 0.5 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.66 M) 1.7 ml (2.75 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル 30 mlを添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.41 g (1.28 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ヘキサンで洗浄後、脱水ジエチルエーテルおよび脱水ジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を再度濃縮した後、脱水ジエチルエーテルで洗浄し黄色固体として[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.70 g (79.1%) を得た。[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.05 (s, 2H), 7.80-7.66 (m, 4H), 6.96-6.84 (m, 4H), 6.25 (t, J = 2.8 Hz, 2H), 6.12 (s, 2H), 5.61 (

t, J = 2.8 Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 1.49 (s, 18H)

[0212] ［合成例１１］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコに2,3,6,7-テトラメチルフルオレン 500 mg (2.25 mmol)および脱水t-ブチルメチルエーテル 40 mlを添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 1.45 ml (2.36 mmol) を徐々に添加し、室温で18時間攪拌した。6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 591 mg (2.03 mmol)を添加した後、3日間過熱還流を行った。氷浴で冷却しながら水 50 mlを徐々に添加し、得られた溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジクロロメタン 50 mlを加えて数回振った後水層を分離し、有機層を水 50 mlで3回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、白色固体を得た。更に、洗浄液の溶媒を減圧下で留去し、得られた固体を少量のジエチルエーテルで洗浄して白色固体を採取し、先に得た白色固体と合わせた。この固体を減圧下で乾燥し、ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタン 793 mg (1.55 mmol、76.0%)を得た。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 512 (M^+)

[0213] (ii) [ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタン 272 mg (0.531 mmol)、脱水トルエン 20 mlおよびTHF 90 μl (1.1 mmol)を順次添加した。氷

浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（1.63 M）0.68 ml（1.1 mmol）を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 20 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム 164 mg（0.511 mmol)を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、黄色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を少量のジクロロメタンに溶解し、ヘキサンを加えて-20℃で再結晶した。析出した固体を採取し、ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、黄色固体として[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 275 mg（0.362 mmol、70.8%)を得た。[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.87 (s, 2H), 7.80-7.66 (m, 4H), 6.94-6.83 (m, 4H), 6.24 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 6.15 (s, 2H), 5.65 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.47 (s, 6H), 2.05 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 760 (M^+)

[0214] ［合成例１２］

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

（i）ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ｍｌ三口フラスコに2,7-ジ-tーブチルフルオレン 1.6 g（5.8 mmol）、脱水THF 80 mlを装入した。氷水浴下、1.56 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 3.9 ml （6.1 mmol）をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら4時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス(4-N-モルフ

ォリニルフェニル)フルベン 2.30 g (5.8 mmol)を加え室温で20時間攪拌した。その後反応溶液に塩化アンモニウム飽和水を加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層をあわせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールで洗浄後、ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 1.3 g (32.6%)を黄土色粉末として得た。ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.5-7.0 (br), 6.7-6.5 (br), 6.5-6.0 (br), 5.30 (s), 3.9-3.7 (br), 3.3-2.9 (br), 1.2 -1.0 (s)

[0215] (ii) [ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-N-モルフォリニルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 0.8 g (1.2 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.5 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58 M) 1.5 ml (2.4 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル 50 ml を添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.381 g (1.2 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し脱水ヘキサン及び脱水ジエチルエーテルで洗浄後、脱水ジクロロメタンで抽出した。再度濃縮した後、脱水ジエチルエーテルで洗浄し黄色固体として[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.64 g (58%) を得た。[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^1

H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.82-7.67 (m, 4H), 7.54 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.96-6.84 (m, 4H), 6.44 (s, 2H), 6.25 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.60 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.83 (t, J = 4.8 Hz, 8H), 3.12 (t, J = 4.8 Hz, 8H), 1.05 (s, 18H)

[0216] [比較合成例２]

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) [ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 684 g (1.27 mmol)、脱水ジエチルエーテル 50 mlを添加した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 1.7 ml (2.8 mmol) を徐々に添加し、室温で17時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム 406 mg (1.27 mmol)を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ジエチルエーテルで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体に少量の塩化メチレン、その後にヘキサンを加え、-20℃で放置したところ黄色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、少量のヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、黄色固体として[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 131 mg (167 μmol、13.2%)を得た。[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.8

0 (dd, J = 8.0 Hz, 2.2 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 8.0 Hz, 2.2 Hz, 2H), 7.54 (dd, J = 8.9 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.22 (br d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.14 (br d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.36 (d, J = 0.8 Hz, 2H) 6.26 (t, J = 2.7 Hz, 2H), 5.60 (t, J = 2.7 Hz, 2H), 2.32 (s, 6H), 1.03 (s, 18H)

FD-MSスペクトル: M/z 784 (M^+)

[0217] ［合成例１３］

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ｍｌ三口フラスコに2,7-ジメチルフルオレン 1.0 ｇ (5.15 mmol) 、脱水シクロペンチルメチルエーテル 30 mlを装入した。氷水浴下、1.66 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 3.3 ml (5.4 0mmol) をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、氷水浴下にし、6,6-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)フルベン 1.80 ｇ (5.15 mmol)を加え室温で8時間攪拌した。その後反応溶液を塩酸水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、ビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン 1.7 ｇ (62%)を白色粉末として得た。ビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.3 (br), 7.0-6.8 (ｂｒ), 6.7-6.5 (ｂｒ), 6.4-6.2 (ｂｒ), 5.3 (ｓ), 3.8 (ｂｓ), 3.7-3.5 (br), 3.1 (ｓ), 2.2 (ｓ)

[0218] (ii) [ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、50 mlシュレンク管にビス(3,4-ジメトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン 0.8 g (1.47 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.5 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.66 M) 1.8 ml (2.94 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル80 ml を添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.38 g (1.20 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ジエチルエーテルおよび脱水ジクロロメタンで抽出後、溶媒を留去し得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテルおよび脱水ジクロロメタンで洗浄し黄色固体として[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.34 g (29%) を得た。[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, CDCl3): δ/ppm 7.93 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.41-7.22 (m, 6H), 6.82 (dd, J = 15.1, 8.6 Hz, 2H), 6.25-6.20 (m, 4H), 5.69-5.62 (m, 2H), 3.85-3.82 (m, 9H), 3.58 (s, 3H), 2.10 (s, 6H)

[0219] [合成例１４]

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコに2,7-ジメチルフルオレン 1.0 g (5.15 mmol) 、脱水シクロペンチルメチルエーテル 30 mlを装入した。氷水浴下、1.66 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 3.3 ml (5.40 mmol) をゆっくりと滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、-20℃に冷却し、6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 1.5 g (5.17 mmol)を加え室温

で8時間攪拌した。その後反応溶液を塩酸水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体を少量のヘキサンで洗浄し、ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン 2.1 g (83%)を白色粉末として得た。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.31 (d, J = 7.6 Hz), 7.10 (br s), 6.96 (d, J = 7.6 Hz), 6.84 (br s), 6.62 (br s), 6.41 (s), 6.30-6.24 (br m), 5.29 (s), 3.73 (br s), 3.00 (br s), 2.83 (br s), 2.21 (s), 2.16 (s)

[0220] (ii) [ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、50 mlシュレンク管に。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン 0.8 g (1.65 mmol)、脱水トルエン 30 ml、脱水THF 0.5 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.66 M) 2.1 ml (3.38 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル 80 m l を添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.527 g (1.65 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ジエチルエーテルで洗浄後、脱水ジクロロメタンで抽出し、溶媒を留去し得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテル洗浄し黄色固体として[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.66 g (55%) を得た。[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行っ

た。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.97 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.80-7.64 (m, 4H), 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.96-6.83 (m, 4H), 6.29 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 6.18 (s, 2H), 5.68 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.14 (s, 6H)

[0221] [比較合成例３]

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、200 ml三口フラスコに2,7-ジメチルフルオレン 876 mg (4.51 mmol)、脱水THF 20 mlを添加した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 3.0 ml (4.9 mmol) を徐々に添加し、室温で4時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、THF 25 mlに溶解させた6,6-ビス(4-メチルフェニル)フルベン 1.28 g (4.96 mmol)溶液を添加し、室温まで徐々に昇温しながら23時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。塩化アンモニウム飽和水溶液100 ml、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液100 ml、次いで塩化ナトリウム飽和水溶液100 mlで有機相を抽出、洗浄洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧下で溶媒を留去すると、黄色固体が得られた。得られた固体をヘキサンおよびメタノールで洗浄し減圧下で乾燥することにより、黄色粉末としてビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン 880 mg (1.94 mmol、43.1%)を得た。ビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 453 (M^+)

[0222] (ii) [ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管に4,4'-ジトリル(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン 843 mg (1.86 mmol)、脱水ジエチルエーテル 50 mlを添加した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.59 M) 2.5 ml (4.0 mmol) を徐々に添加し、室温で２４時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム594 mg (1.86 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら１９時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、塩化メチレンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体に少量の塩化メチレンおよびヘキサンを加え、-20℃で放置したところ黄色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、少量のヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、黄色固体として[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 670 mg (957 μmol、51.6%)を得た。[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.76 (dd, J = 8.1 Hz, 2.4 Hz, 2H), 7.67 (dd, J = 7.8 Hz, 1.9 Hz, 2H), 7.31 (dd, J = 8.6 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.20 (br d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.10 (br d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.28 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 6.15 (br s, 2H), 5.68 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.12 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 700 (M^+)

[0223] [合成例１５]

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコに3,6-ジ-t-ブチルフルオレン 867 mg

(3.12 mmol)および脱水t-ブチルメチルエーテル 50 mlを添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（1.59 M）2.10 ml（3.34 mmol）を徐々に添加し、その後室温で19時間攪拌した。6,6-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フルベン 988 mg（3.12 mmol)を添加した後、2日間加熱還流を行った。氷浴で冷却しながら水 50 mlを徐々に添加し、得られた二層の溶液を300 ml分液漏斗に移した。ジエチルエーテル 100 mlを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水 50 mlで3回、飽和食塩水 50 mlで1回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して褐色固体を得た。ヘキサン中で再結晶を行い、白色固体としてビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 1.07 g（1.81 mmol、58.0%)を得た。ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

FD-MSスペクトル: M/z 594 (M^+)

[0224] （ii）[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 501 mg（841 μmol)、脱水トルエン 30 mlおよび脱水THF 0.14 ml（1.7 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（1.59 M）1.10 ml（1.75 mmol）を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 30 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム235 mg（735 μmol）を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して濃縮し、少量のヘキサンを添加した後、-20℃で再結晶を行った。析出した固体を少量のヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥して黄色固体として[ビス[4

-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 459 mg (545 μmol、74.2%)を得た。[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は1H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

1H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.04 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 7.70-7.60 (m, 4H), 7.08-7.04 (m, 2H), 6.72-6.69 (m, 4H), 6.52-6.48 (m, 2H), 6.24 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.68 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 2.93 (s, 12H), 1.40 (s, 18H)

FD-MSスペクトル: M/z 842 (M^+)

[0225] [比較合成例４]

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-ｔ－ブチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下で200 ml三口フラスコに3,6-ジ-t-ブチルフルオレン 2.50 g (8.98 mmol)および脱水THF 150 mlを添加し撹拌した。この溶液を-20℃に冷却しながら、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.57 M) 5.9 ml (9.26 mmol)を徐々に添加し、その後室温で１４時間攪拌し、得られた溶液を再度-20℃に冷却した後、6,6-ビス(4-メチルフェニル)フルベン 2.78 g (10.76 mmol)のTHF溶液を滴下した。その後室温で１４時間攪拌し、その後反応溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールで洗浄し、ビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-ｔ－ブチルフルオレニル)メタン 3.45 g (72%) を白色固体として得た。ビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-ｔ－ブチルフルオレニル

)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.5-6.7 (m), 5.38 (s), 3.0-2.8 (br), 2.3 (br), 1.3 (s)

[0226] (ii) [ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、50 mlシュレンク管にビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 0.565 g (1.05 mmol)、脱水トルエン 10 ml、脱水THF 0.3 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.66 M) 1.3 ml (2.11 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル80 mlを添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.318 g (1.0 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ジエチルエーテル、脱水ジクロロメタンで抽出し、溶媒を留去し得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテル洗浄し黄色固体として[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.32 g (38%) を得た。[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.05 (d, J = 1.0 Hz, 2H), 7.76-7.70 (m, 4H), 7.19-7.10 (m, 4H), 7.07 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.39 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.25 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.67 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 2.32 (s, 6H), 1.40 (s, 18H)

[0227] [比較合成例5]

[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) [ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,

6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、50 mlシュレンク管にビス(4-クロロフェニル)(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 0.50 g (0.87 mmol)、脱水トルエン 20 mlおよび脱水THF 0.4 gを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.67 M) 1.1 ml (1.73 mmol) を徐々に添加し、室温で30分攪拌後、40℃で加熱し、4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去した。得られた固体に脱水ジエチルエーテル80 mlを添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 0.308 g (0.96 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶液をろ過し、濃縮乾固後、固体を脱水ヘキサンで抽出し、溶媒を留去した。得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテルで洗浄し、黄色固体として[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.23 g (32%) を得た。[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。

以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.07 (s, 2H), 7.88-7.73 (m, 4H), 7.44-7.31 (m, 4H), 7.12 (dd, J = 9.2, 2.0 Hz, 2H), 6.35 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.28 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.63 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 1.41 (s, 18H)

[0228] [比較合成例6]

[ジフェニルメチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

(i) ジフェニル(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、200 ml三口フラスコに3,6-ジ-t-ブチルフルオレンリチウム塩 7.0 g (24.6 mmol)、脱水THF 100 mlを装入した。-20℃に冷却し、1.62 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 16.6 ml (26.9 mmol) をゆっくりと

滴下し、徐々に室温に戻しながら20時間攪拌した。その後、-20℃に冷却し6,6-ジフェニルフルベン 6.0 g (26.1 mmol)を加え室温で1時間攪拌した。その後反応溶液を塩酸水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で1回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールで洗浄し、ジフェニル(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 10.2 g (82%)を白色粉末として得た。ジフェニル(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタンの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 7.5 (s), 7.2-6.9 (br), 6.4-6.0 (br), 5.4 (br), 3.2-2.8 (br), 1.3 (s)

[0229] (ii) [ジフェニルメチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、150 mlシュレンク管にジフェニル(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)メタン 3.0 g (5.9 mmol)、脱水ジエチルエーテル 80 mlを添加した。ドライアイスバスで冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 7.3ml (11.8 mmol) を徐々に添加し、室温で24時間攪拌した。その後溶媒を留去し得られた固体に脱水ヘキサン 100 ml を添加し、-20℃に冷却後、四塩化ハフニウム 1.76 g (5.5 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌した。その後溶媒を留去し固体を脱水ヘキサンおよび脱水ジエチルエーテルで洗浄後、脱水ジクロロメタンで抽出し、溶媒を留去し得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテル洗浄し黄色固体として[ジフェニルメチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 1.66 g (37%) を得た。[ジフェニルメチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.07 (s, 2H), 7.91-7.86 (m,

4H), 7.38-7.30 (m, 6H), 7.07 (dd, J = 9.2, 1.5 Hz, 2H), 6.34 (dd, J = 9.2, 1.5 Hz, 2H), 6.27 (t, J = 2.8 Hz, 2H), 5.68 (t, J = 2.8 Hz, 2H), 1.40 (s, 18H)

[0230] ［合成例１６］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-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

(i) [ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル](シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 1.52 g (2.17 mmol)、脱水トルエン 50 mlおよび脱水THF 0.37 ml (4.6 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.64 M) 2.80 ml (4.59 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 50 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ジルコニウム 466 mg (2.00 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、赤色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して濃縮し、少量のヘキサンを加えたところ固体が析出したのでこれを採取した。この固体をヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥することにより、赤色固体として[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-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 750 mg (0.869 mmol、43.5%)を得た。[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-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同定は^{1}H NMRスペクトルにて行った。以下にその

測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.02 (s, 2H), 7.73-7.61 (m, 4H), 6.80-6.68 (m, 4H), 6.30 (s, 2H), 6.23 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.53 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 2.90 (s, 12H), 1.7-1.5 (br m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 0.98 (s, 6H), 0.84 (s, 6H)

[0231] [比較合成例７]

[ビス（4-メチルフェニル）メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

（i） [ビス（4-メチルフェニル）メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、200 mlシュレンク管にビス(4-メチルフェニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 3.07 g (4.76 mmol)、脱水トルエン 80 mlおよび脱水THF 800 μl (9.9 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（1.65 M）6.00 ml (9.90 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 100 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム1.43 g （4.46 mmol）を添加し、室温まで徐々に昇温しながら15時間攪拌したところ、橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を少量のジクロロメタンに溶解し、ヘキサンを添加した後減圧下で少しずつ溶媒を留去したところ橙色固体が析出した。この固体を濾別して採取し、ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、橙色固体として[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 3.14 g (3.51 mmol、78.7%)を得た。[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメ

チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は^{1}H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

^{1}H NMRスペクトル(270 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 8.02 (s, 2H), 7.82-7.69 (m, 4H), 7.25-7.11 (m, 4H), 6.22 (s, 2H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 5.50 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 2.32 (s, 6H), 1.7-1.5 (br m, 8H), 1.46 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 0.94 (s, 6H), 0.83 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 892 (M^+)

[0232] [実施例１]

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

充分に窒素置換した内容積2 lのステンレス製オートクレーブにヘプタン850 ml、1-オクテン150 mlを装入し、系内の温度を147℃に昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.3 mmol、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolおよび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0.00020 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を250 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、150℃で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、120℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体3.1 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.5 mol%、[η] = 6.92 dl/gであった。

[0233] [実施例２]

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η

^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(η^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(η^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体15.2 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.2 mol%、[η] = 5.48 dl/gであった。

[0234] [実施例３]

[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(η^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(η^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(η^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00020 mmolを用い、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）ボレートを0.00080 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体14.4 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.2 mol%、[η] = 5.30 dl/gであった。

[0235] [実施例４]

[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(η^{5}-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^{5}-シクロペンタジエニル)(

η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00006 mmolを用い、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）ボレートを0.00024 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体12.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.9 mol%、[η] = 5.29 dl/gであった。

[0236] ［実施例５］

[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00006 mmolを用い、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）ボレートを0.00024 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体10.2 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.4 mol%、[η] = 5.15 dl/gであった。

[0237] ［実施例６］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペ

ンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00006 mmolを用い、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）ボレートを0.00024 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体17.9 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.8 mol%、[η] = 4.73 dl/gであった。

[0238] ［比較例１］

[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00010 mmolを用い、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）ボレートを0.00040 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体7.2 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は14.9 mol%、[η] = 4.17 dl/gであった。

[0239] ［実施例７］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作

で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体23.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は10.0 mol%、[η] = 6.55 dl/gであった。

[0240] ［実施例８］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体10.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.0 mol%、[η] = 6.27 dl/gであった。

[0241] ［実施例９］

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体4.8 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.1 mol%、[η] = 6.59 dl/gであった。

[0242] ［実施例１０］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体10.2 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.4 mol%、[η] = 5.37 dl/gであった。

[0243] [実施例１１]

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体8.3 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は10.6 mol%、[η] = 5.70 dl/gであった。

[0244] [実施例１２]

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00050 mmolを用い、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）ボレートを0.00200 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体15.6 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.0 mol%、[η] = 4.83 dl/gであった。

[0245] ［比較例２］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによる合成

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体7.9 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は14.0 mol%、[η] = 3.86 dl/gであった。

[0246] ［実施例１３］

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体2.6 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.6 mol%、[η] = 5.59 dl/gであった。

[0247] ［実施例１４］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体7.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.0 mol%、[η] = 5.24 dl/gであった。

[0248] ［比較例３］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体4.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.8 mol%、[η] = 4.32 dl/gであった。

[0249] ［実施例１５］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-

シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00004 mmolを用い、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）ボレートを0.00016 mmol用いた以外は、実施例１と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体13.3 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.9 mol%、[η] = 4.49 dl/gであった。

[0250] ［比較例４］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体3.6 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.2 mol%、[η] = 3.92 dl/gであった。

[0251] ［比較例５］

[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00010 mmolを用い、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）ボレートを0.00040 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体3.5 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は15.2 mol%、[η] = 3.23 dl/gであった。

[0252] [比較例６]

[ジフェニルメチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmol の代わりに[ジフェニルメチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00003 mmolを用い、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）ボレートを0.00012 mmol用いた以外は、実施例1と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体2.2 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.8 mol%、[η] = 3.74 dl/gであった。

[0253] [実施例１６]

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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によるエチレン/1-オクテン共重合

充分に窒素置換した内容積2 lのステンレス製オートクレーブにヘプタン300 ml、1-オクテン700 mlを装入し、系内の温度を147℃に昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.3 mmol、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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0.00010 mmolおよびMMAO 0.050 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を250 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、150℃で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回

収し、120℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体30.9 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.5 mol%、[η] = 2.72 dl/gであった。

[0254] [比較例７]

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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によるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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0.00010 mmolの代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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0.00010 mmolを用いた以外は、実施例１６と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体29.1 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.6 mol%、[η] = 2.65 dl/gであった。

[0255] [実施例１７]

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

充分に窒素置換した内容積2 lのステンレス製オートクレーブにヘプタン850 ml、1-オクテン150 mlを装入し、系内の温度を147℃に昇温した後、水素500 mlを装入し、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.3 mmol、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmolおよび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0.00060 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を250 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、150℃

で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、120℃の減圧下で一晩乾燥した。

[0256] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体9.7 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.2 mol%、[η] = 1.66 dl/g、MFR_2 = 1.69 g/10min、MFR_{10} = 10.5 g/10min、密度は881 kg/m^3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル = 0.1、ビニリデン = 0.1、二置換オレフィン = 0.1、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0257] ［実施例１８］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用い、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）ボレートを0.00020 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0258] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体27.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.8 mol%、[η] = 1.76 dl/g、MFR_2 = 1.40 g/10min、MFR_{10} = 8.7 g/10min、密度は877 kg/m^3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン＜0.1（検出下限以下）、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0259] ［実施例１９］

[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドに

よるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00020 mmolを用い、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）ボレートを0.00080 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0260] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体16.8 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.6 mol%、[η] = 1.90 dl/g、MFR_2 = 0.87 g/10min、MFR_{10} = 5.4 g/10min、密度は875 kg/m3であった。

[0261] ［実施例２０］

[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00006 mmolを用い、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）ボレートを0.00024 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0262] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体18.7 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.6 mol%、[η] = 1.83 dl/g、MFR_2 = 1.10 g/10min、MFR_{10} = 6.8 g/10min、密度は875 kg/m3であった。

[0263] ［実施例２１］

[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロ

リドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00006 mmolを用い、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）ボレートを0.00024 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0264] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体19.3 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.4 mol%、[η] = 1.78 dl/g、MFR_2 = 1.23 g/10min、MFR_{10} = 7.6 g/10min、密度は873 kg/m3であった。

[0265] ［実施例２２］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00006 mmolを用い、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）ボレートを0.00024 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0266] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体25.5 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.7 mol%、[η] = 1.71 dl/g、MFR_2 = 1.45 g/10min、MFR_{10} = 9.3 g/10min、密度は874 kg/m3であった。

[0267] ［比較例８］

[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチ

レン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00010 mmolを用い、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）ボレートを0.00040 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0268] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体14.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は14.8 mol%、[η] = 1.74 dl/g、MFR_2 = 1.38 g/10min、MFR_{10} = 9.4 g/10min、密度は866 kg/m3であった。

[0269] ［実施例２３］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00003 mmolを用い、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）ボレートを0.00012 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0270] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体11.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は10.0 mol%、[η] = 1.90 dl/g、MFR_2 = 0.93 g/10min、MFR_{10} = 5.6 g/10min、密度は884 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン＜0.1（検出下限以下）、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0271] ［実施例２４］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用い、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）ボレートを0.00020 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0272] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体22.8 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は10.6 mol%、[η] = 1.80 dl/g、MFR_2 = 1.16 g/10min、MFR_{10} = 7.1 g/10min、密度は881 kg/m3であった。

[0273] ［実施例２５］

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00020 mmolを用い、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）ボレートを0.00080 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0274] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体17.2 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.4 mol%、[η] = 1.88 dl/g、MFR_2 = 0.80 g/10min、MFR_{10} = 4.8 g/10min、密度は876 kg/m3であった。

[0275] ［実施例２６］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00003 mmolを用い、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）ボレートを0.00012 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0276] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体12.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.4 mol%、[η] = 1.92 dl/g、MFR_2 = 0.87 g/10min、MFR_{10} = 5.4 g/10min、密度は879 kg/m3であった。

[0277] ［実施例２７］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用い、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）ボレートを0.00020 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0278] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体17.3 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は10.5 mol%、[η] = 1.79 dl/g、MFR_2 = 1.20 g/10min、MFR_{10} = 7.2 g/10min、密度は881 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換

オレフィン＜0.1（検出下限以下）、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0279] ［実施例２８］

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00040 mmolを用い、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）ボレートを0.00160 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0280] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体18.5 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.0 mol%、[η] = 2.04 dl/g、MFR_2 = 0.64 g/10min、MFR_{10} = 3.8 g/10min、密度は874 kg/m^3であった。

[0281] ［比較例９］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00005 mmolを用い、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）ボレートを0.00020 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0282] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体14.4 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.5 mol%、[η] = 1.84 dl/g、MFR_2 = 1.24 g/10min、

MFR_{10} = 8.9 g/10min、密度は870 kg/m^3であった。

[0283] ［実施例２９］

[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00030 mmolを用い、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）ボレートを0.00120 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0284] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体12.1 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.2 mol%、[η] = 1.86 dl/g、MFR_2 = 0.88 g/10min、MFR_{10} = 5.2 g/10min、密度は874 kg/m^3であった。

[0285] ［実施例３０］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00010 mmolを用い、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）ボレートを0.00040 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0286] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体24.0 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.4 mol%、[η] = 1.85 dl/g、MFR_2 = 1.24 g/10min、

MFR_{10} = 7.4 g/10min、密度は879 kg/m^{3}であった。

[0287] ［比較例１０］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00008 mmolを用い、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）ボレートを0.00032 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0288] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体16.9 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は11.7 mol%、[η] = 1.89 dl/g、MFR_2 = 0.96 g/10min、MFR_{10} = 6.2 g/10min、密度は877 kg/m^{3}であった。

[0289] ［実施例３１］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00003 mmolを用い、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）ボレートを0.00012 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0290] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体16.3 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.0 mol%、[η] = 1.86 dl/g、MFR_2 = 0.98 g/10min、MFR_{10} = 6.1 g/10min、密度は876 kg/m^{3}であった。

[0291] ［比較例１１］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00010 mmolを用い、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）ボレートを0.00040 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0292] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体21.3 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.1 mol%、[η] = 1.58 dl/g、MFR_2 = 1.95 g/10min、MFR_{10} = 13.2 g/10min、密度は873 kg/m3であった。

[0293] ［比較例１２］

[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00020 mmolを用い、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）ボレートを0.00080 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0294] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体14.8 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は15.2 mol%、[η] = 1.81 dl/g、MFR_2 = 1.13 g/10min、MFR_{10} = 8.1 g/10min、密度は866 kg/m3であった。

[0295] ［比較例１３］

[ジフェニルメチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-オクテン共重合

水素を400 ml装入し、[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00015 mmol の代わりに[ジフェニルメチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00008 mmolを用い、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）ボレートを0.00032 mmol用いた以外は、実施例１７と同様の操作で重合を行った。

[0296] その結果、エチレン-1-オクテン共重合体8.6 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.8 mol%、[η] = 1.90 dl/g、MFR_2 = 0.90 g/10min、MFR_{10} = 6.0 g/10min、密度は870 kg/m^3であった。

[0297] ［実施例３２］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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によるエチレン/1-オクテン共重合

充分に窒素置換した内容積2 lのステンレス製オートクレーブにヘプタン300 ml、1-オクテン700 mlを装入し、系内の温度を147℃に昇温した後、水素400 mlを装入し、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.3 mmol、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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0.00010 mmolおよびMMAO 0.050 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を250 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、150℃で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポ

リマーをろ過により回収し、120℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体38.5 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は12.4 mol%、[η] = 1.71 dl/gであった。

[0298] ［比較例１４］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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によるエチレン/1-オクテン共重合

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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0.00010 mmolの代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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0.00010 mmolを用いた以外は、実施例３２と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体21.5 gを得た。得られたポリマーの1-オクテン含有量は13.0 mol%、[η] = 1.74 dl/gであった。

[0299] ［実施例３３］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

充分に窒素置換した内容積2 lのステンレス製オートクレーブにヘプタン900 ml、1-ブテン45gを装入し、系内の温度を147℃に昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.3 mmol、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、150℃で10分間重合を行った。少量の

エタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、120℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体44.7 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は7.0 mol%、[η] = 9.0 dl/g、密度は895 kg/m^{3}であった。

[0300] ［実施例３４］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00050 mmol、および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0.0050 mmolを用いた以外は、実施例３３と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体20.7 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は7.3 mol%、[η] = 9.8 dl/g、密度は894 kg/m^{3}であった。

[0301] ［比較例１５］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η^5-シクロペンタジエニル)(η^5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス(4-メチルフェニル)メチレ

ン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00080 mmol、および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0.0080 mmolを用い、重合時間を5分間に変更した以外は、実施例３３と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体54.9 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は7.3 mol%、[η] = 6.7 dl/g、密度は896 kg/m3であった。

[0302] ［実施例３５］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

1-ブテン50gを装入し、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00022 mmol、および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0.0022 mmolを用い、重合時間を6分間に変更した以外は、実施例３３と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体53.6 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は6.1 mol%、[η] = 8.7 dl/g、密度は897 kg/m3であった。

[0303] ［実施例３６］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

1-ブテン50gを装入し、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル

)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00050 mmol、および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0.0050 mmolを用いた以外は、実施例３３と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体24.1 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は7.0 mol%、[η] = 10.2 dl/g、密度は895 kg/m3であった。

[0304] ［実施例３７］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

充分に窒素置換した内容積2 lのステンレス製オートクレーブにヘプタン900 ml、1-ブテン45g、水素 500 mlを装入し、系内の温度を147℃に昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.3 mmol、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、150℃で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、120℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体46.4 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は6.0 mol%、[η] = 2.00 dl/g、MFR_2 = 0.94 g/10min、MFR_{10} = 5.7 g/10min、密度は907 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニ

ル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン＜0.1（検出下限以下）、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0305] ［実施例３８］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

水素 600 mlを装入し、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00050 mmol、および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0.0050 mmolを用い、重合時間を15分間に変更した以外は、実施例３７と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体45.1 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は6.5 mol%、[η] = 1.81 dl/g、MFR_2 = 1.45 g/10min、MFR_{10} = 8.3 g/10min、密度は905 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン＜0.1（検出下限以下）、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0306] ［比較例１６］

[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

水素 550 mlを装入し、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス(4-

メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00080 mmol、および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0.0080 mmolを用いた以外は、実施例３７と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体46.6gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は6.7 mol%、[η] = 1.81 dl/g、MFR_2 = 1.35 g/10min、MFR_{10} = 8.3 g/10min、密度は904 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン = 0.1、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0307] ［実施例３９］

[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

1-ブテン50g、水素 600 mlを装入し、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00022 mmol、および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0.0022 mmolを用いた以外は、実施例３７と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体61.3 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は5.8 mol%、[η] = 1.82 dl/g、MFR_2 = 1.30 g/10min、MFR_{10} = 7.9 g/10min、密度は906 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン = 0.1、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0308] ［実施例４０］

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリドによるエチレン/1-ブテン共重合

1-ブテン50g、水素 600 mlを装入し、[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド0.00055 mmolおよび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0.0055 mmolの代わりに[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 0.00050 mmol、および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0.0050 mmolを用いた以外は、実施例３７と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-ブテン共重合体51.0 gを得た。得られたポリマーの1-ブテン含有量は5.9 mol%、[η] = 2.05 dl/g、MFR_2 = 0.87 g/10min、MFR_{10} = 4.9 g/10min、密度は904 kg/m3、分子鎖二重結合量（個/1000炭素）はビニル＜0.1（検出下限以下）、ビニリデン＜0.1（検出下限以下）、二置換オレフィン = 0.1、三置換オレフィン = 0.1であった。

[0309]

[表1-1]

表1 エテレン/1-オクテン共重合の重合結果

	成分(A)		成分(B)						1-オクテン添加量	水素添加量	重合温度	重合時間
			(B-1)		(B-2)		(B-3)					
	種類[注1)]	mmol	種類[注2)]	mmol	種類[注3)]	mmol	種類[注4)]	mmol	ml	ml	℃	min
実施例1	i	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例17	i	0.00015	a	0.3	-	-	c	0.00060	150	500	150	10
実施例2	ii	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例18	ii	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	400	150	10
実施例3	iii	0.00020	a	0.3	-	-	c	0.00080	150	0	150	10
実施例19	iii	0.00020	a	0.3	-	-	c	0.00080	150	400	150	10
実施例4	iv	0.00006	a	0.3	-	-	c	0.00024	150	0	150	10
実施例20	iv	0.00006	a	0.3	-	-	c	0.00024	150	400	150	10
実施例5	v	0.00006	a	0.3	-	-	c	0.00024	150	0	150	10
実施例21	v	0.00006	a	0.3	-	-	c	0.00024	150	400	150	10
実施例6	vi	0.00006	a	0.3	-	-	c	0.00024	150	0	150	10
実施例22	vi	0.00006	a	0.3	-	-	c	0.00024	150	400	150	10
比較例1	vii	0.00010	a	0.3	-	-	c	0.00040	150	0	150	10
比較例8	vii	0.00010	a	0.3	-	-	c	0.00040	150	400	150	10
実施例7	viii	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例23	viii	0.00003	a	0.3	-	-	c	0.00012	150	500	150	10
実施例8	ix	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例24	ix	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	500	150	10
実施例9	x	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例25	x	0.00020	a	0.3	-	-	c	0.00080	150	500	150	10
実施例10	xi	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例26	xi	0.00003	a	0.3	-	-	c	0.00012	150	500	150	10
実施例11	xii	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例27	xii	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	500	150	10
実施例12	xiii	0.00050	a	0.3	-	-	c	0.00200	150	0	150	10
実施例28	xiii	0.00040	a	0.3	-	-	c	0.00160	150	400	150	10
比較例2	xiv	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
比較例9	xiv	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	400	150	10
実施例13	xv	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例29	xv	0.00030	a	0.3	-	-	c	0.00120	150	500	150	10
実施例14	xvi	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
実施例30	xvi	0.00010	a	0.3	-	-	c	0.00040	150	400	150	10
比較例3	xvii	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
比較例10	xvii	0.00008	a	0.3	-	-	c	0.00032	150	400	150	10
実施例15	xviii	0.00004	a	0.3	-	-	c	0.00016	150	0	150	10
実施例31	xviii	0.00003	a	0.3	-	-	c	0.00012	150	400	150	10
比較例4	xix	0.00005	a	0.3	-	-	c	0.00020	150	0	150	10
比較例11	xix	0.00010	a	0.3	-	-	c	0.00040	150	400	150	10
比較例5	xx	0.00010	a	0.3	-	-	c	0.00040	150	0	150	10
比較例12	xx	0.00020	a	0.3	-	-	c	0.00080	150	400	150	10
比較例6	xxi	0.00003	a	0.3	-	-	c	0.00012	150	0	150	10
比較例13	xxi	0.00008	a	0.3	-	-	c	0.00032	150	400	150	10
実施例16	xxii	0.00010	a	0.3	b	0.050	-	-	700	0	150	10
実施例32	xxii	0.00010	a	0.3	b	0.050	-	-	700	400	150	10
比較例7	xxiii	0.00010	a	0.3	b	0.050	-	-	700	0	150	10
比較例14	xxiii	0.00010	a	0.3	b	0.050	-	-	700	400	150	10

[0310]

[表1-2]

表1（続き） エチレン/1-オクテン共重合の重合結果

	ポリマー収量	mileage	1-オクテン含有量	[η]	[η]比[注5]	MFR_2	MFR_{10}	密度	分子鎖二重結合量			
									ビニル	ビニリデン	二置換	三置換
	g	kg/mmol-M	mol%	dl/g		g/10min	g/10min	kg/m^3	個/1000C	個/1000C	個/1000C	個/1000C
実施例1	3.1	62	12.5	6.92	-							
実施例17	9.7	65	11.2	1.66	0.24	1.69	10.5	881	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例2	15.2	303	12.2	5.48	-							
実施例18	27.0	541	11.8	1.76	0.32	1.40	8.7	877	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
実施例3	14.4	72	13.2	5.30	-							
実施例19	16.8	84	12.6	1.90	0.36	0.87	5.4	875				
実施例4	12.0	199	12.9	5.29	-							
実施例20	18.7	311	12.6	1.83	0.35	1.10	6.8	875				
実施例5	10.2	171	13.4	5.15	-							
実施例21	19.3	322	13.4	1.78	0.35	1.23	7.6	873				
実施例6	17.9	299	12.8	4.73	-							
実施例22	25.5	425	12.7	1.71	0.36	1.45	9.3	874				
比較例1	7.2	72	14.9	4.17	-							
比較例8	14.0	140	14.8	1.74	0.42	1.38	9.4	866				
実施例7	23.0	460	10.0	6.55	-							
実施例23	11.0	367	10.0	1.90	0.29	0.93	5.6	884	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
実施例8	10.0	201	11.0	6.27	-							
実施例24	22.8	457	10.6	1.80	0.29	1.16	7.1	881				
実施例9	4.8	96	12.1	6.59	-							
実施例25	17.2	86	12.4	1.88	0.29	0.80	4.8	876				
実施例10	10.2	204	11.4	5.37	-							
実施例26	12.0	399	11.4	1.92	0.36	0.87	5.4	879				
実施例11	8.3	165	10.6	5.70	-							
実施例27	17.3	345	10.5	1.79	0.31	1.20	7.2	881	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
実施例12	15.6	31	13.0	4.83	-							
実施例28	18.5	46	13.0	2.04	0.42	0.64	3.8	874				
比較例2	7.9	158	14.0	3.86	-							
比較例9	14.4	287	13.5	1.84	0.48	1.24	8.9	870				
実施例13	2.6	52	12.6	5.59	-							
実施例29	12.1	40	13.2	1.86	0.33	0.88	5.2	874				
実施例14	7.0	140	12.0	5.24	-							
実施例30	24.0	240	11.4	1.85	0.35	1.24	7.4	879				
比較例3	4.0	80	11.8	4.32	-							
比較例10	16.9	212	11.7	1.89	0.44	0.96	6.2	877				
実施例15	13.3	333	11.9	4.49	-							
実施例31	16.3	545	12.0	1.86	0.41	0.98	6.1	876				
比較例4	3.6	71	13.2	3.92	-							
比較例11	21.3	213	13.1	1.58	0.40	1.95	13.2	873				
比較例5	3.5	35	15.2	3.23	-							
比較例12	14.8	74	15.2	1.81	0.56	1.13	8.1	866				
比較例6	2.2	75	13.8	3.74	-							
比較例13	8.6	108	13.8	1.90	0.51	0.90	6.0	870				
実施例16	30.9	309	12.5	2.72	-							
実施例32	38.5	385	12.4	1.71	0.63							
比較例7	29.1	291	12.6	2.65	-							
比較例14	21.5	215	13.0	1.74	0.66							

[0311] 注１）成分（Ａ）として以下の架橋メタロセン化合物を使用した。

ｉ：[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

ｉｉ：[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロ

リド

iii：[ビス(3-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

iv：[ビス(4-メトキシ-3-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

v：[ビス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

vi：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

vii：[ビス(3-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

viii：[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

ix：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

x：[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xi：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチル-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xii：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xiii：[ビス(4-N-モルフォリニルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xiv：[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,

7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xv ：[ビス(3,4-ジメトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xvi ：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xvii ：[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-2,7-ジメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xviii ：[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xix ：[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xx ：[ビス(4-クロロフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xxi ：[ジフェニルメチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xxii ：[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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

xxiii ：[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-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

注２）成分（Ｂ－１）として以下の有機金属化合物を使用した。

a ： トリイソブチルアルミニウム

注３）成分（Ｂ－２）として以下の有機金属化合物を使用した。

b ： MMAO

注４）成分（Ｂ－３）として以下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を使用した。

c ： 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

注５）水素添加重合時の［η］と水素無添加重合時の［η］との比

[0312] [表2-1]

表2 エチレン/1-ブテン共重合の重合結果

	成分(A)		成分(B)				1-ブテン添加量	水素添加量	重合温度	重合時間
			(B-1)		(B-3)					
	種類[注1)]	mmol	種類[注2)]	mmol	種類[注3)]	mmol	g	ml	℃	min
実施例33	ii	0.00055	a	0.3	c	0.0055	45	0	150	10
実施例37	ii	0.00055	a	0.3	c	0.0055	45	500	150	10
実施例34	vi	0.00050	a	0.3	c	0.0050	45	0	150	10
実施例38	vi	0.00050	a	0.3	c	0.0050	45	600	150	15
比較例15	xxiv	0.00080	a	0.3	c	0.0080	45	0	150	5
比較例16	xxiv	0.00080	a	0.3	c	0.0080	45	550	150	10
実施例35	viii	0.00022	a	0.3	c	0.0022	50	0	150	6
実施例39	viii	0.00022	a	0.3	c	0.0022	50	600	150	10
実施例36	ix	0.00050	a	0.3	c	0.0050	50	0	150	10
実施例40	ix	0.00050	a	0.3	c	0.0050	50	600	150	10

[0313] [表2-2]

表2(続き) エチレン/1-ブテン共重合の重合結果

	ポリマー収量	mileage	1-ブテン含有量	[η]	[η]比[注4)]	MFR_2	MFR_{10}	密度	分子鎖二重結合量			
									ビニル	ビニリデン	二置換	三置換
	g	kg/mmol-M	mol%	dl/g		g/10min	g/10min	kg/m^3	個/1000C	個/1000C	個/1000C	個/1000C
実施例33	44.7	81	7.0	9.0				895				
実施例37	46.4	84	6.0	2.00	0.22	0.94	5.7	907	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
実施例34	20.7	41	7.3	9.8				894				
実施例38	45.1	90	6.5	1.81	0.18	1.45	8.3	905	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
比較例15	54.9	69	7.3	6.7				896				
比較例16	46.6	58	6.7	1.81	0.27	1.35	8.3	904	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1
実施例35	53.6	247	6.1	8.7				897				
実施例39	61.3	279	5.8	1.82	0.21	1.30	7.9	906	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1
実施例36	24.1	48	7.0	10.2				895				
実施例40	51.0	102	5.9	2.05	0.20	0.87	4.9	904	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1

[0314] 注１）成分（Ａ）として以下の架橋メタロセン化合物を使用した。

ii：[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

vi：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

viii：[ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

ix：[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-

テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

xxiv：[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(η5-シクロペンタジエニル)(η5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

注２）成分（Ｂ－１）として以下の有機金属化合物を使用した。

a：トリイソブチルアルミニウム

注３）成分（Ｂ－３）として以下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を使用した。

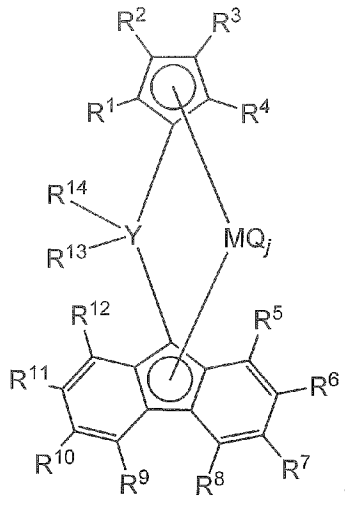
c：N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

注４）水素添加重合時の［η］と水素無添加重合時の［η］との比

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物、ならびに（Ｂ）（Ｂ－１）有機金属化合物、（Ｂ－２）有機アルミニウムオキシ化合物および（Ｂ－３）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
を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよび炭素数が３以上のα－オレフィンを共重合することを特徴とするエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[化1]



…［Ｉ］

（式［Ｉ］において、Ｙ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から選ばれ、

Ｍはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}およびR^{12}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、

R^1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く、

R^{13}およびR^{14}はアリール基または置換アリール基であり、いずれ

も置換アリール基である場合にはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、

R^{13}およびR^{14}の少なくとも一つは、アリール基の水素原子の一つ以上をハメット則の置換基定数σが-0.2以下の電子供与性置換基で置換してなる置換アリール基であって、該電子供与性置換基を複数個有する場合にはそれぞれの該電子供与性置換基は同一でも異なっていてもよく、該電子供与性置換基以外の、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基を有していてもよく、該置換基を複数個有する場合にはそれぞれの置換基は同一でも異なっていてもよい置換アリール基であり、

Ｑはハロゲン原子、炭素数１から２０の炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組合せで選ばれ、

ｊは１から４の整数である。）

[請求項2] 前記一般式［Ｉ］におけるR^{1}、R^{2}、R^{3}およびR^{4}が全て水素原子であることを特徴とする、請求項１に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項3] 前記一般式［Ｉ］におけるＹが炭素原子であることを特徴とする、請求項１または２に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項4] 前記電子供与性置換基が、窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

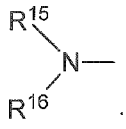
[請求項5] 前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が同一の置換アリール基であることを特徴とする、請求項４に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換

基としての窒素含有基および酸素含有基から選ばれる基を、Ｙとの結合に対するメタ位および／またはパラ位に含む置換フェニル基であることを特徴とする、請求項４または５に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての下記一般式［ＩＩ］で表される窒素含有基を含む置換フェニル基であることを特徴とする、請求項４～６のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[化2]



…［ＩＩ］

（式［ＩＩ］において、R^{15}およびR^{16}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよく、Ｎの右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。）

[請求項8] 前記一般式［Ｉ］におけるR^{13}およびR^{14}が、前記電子供与性置換基としての下記一般式［III］で表される酸素含有基を含む置換フェニル基であることを特徴とする、請求項４～６のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[化3]



…［III］

（式［III］において、R^{17}は水素原子、炭素数１から２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基およびハロゲン含有基から選ばれる原子または置換基であり、Ｏの右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。）

[請求項9] 前記一般式［Ｉ］におけるR^5、R^8、R^9およびR^{12}が全て水素原子であることを特徴とする、請求項１～８のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項10] 前記一般式［Ｉ］におけるR^6、R^7、R^{10}およびR^{11}のうち少なくとも二つが炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基であることを特徴とする、請求項１～９のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項11] 前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、および／またはR^{10}とR^{11}が互いに結合して環を形成していることを特徴とする、請求項１０に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

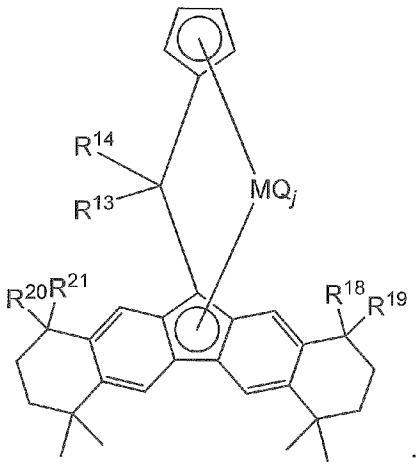
[請求項12] 前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、およびR^{10}とR^{11}が互いに結合して環を形成していることを特徴とする、請求項１１に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、およびR^{10}とR^{11}が互いに結合して形成する環が五乃至七員環であることを特徴とする、請求項１２に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項14] 前記一般式［Ｉ］におけるR^6とR^7、およびR^{10}とR^{11}が互いに結合して形成する環が六員環であることを特徴とする、請求項１３に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項15] 下記一般式［ＩＶ］で表されることを特徴とする架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよびα－オレフィンを共重合することを特徴とする、請求項１４に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[化4]



…［ＩＶ］

（式［ＩＶ］において、Ｍはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、

Ｒ13およびＲ14は、いずれも前記電子供与性置換基としての上記一般式［ＩＩ］で表される窒素含有基を含む置換フェニル基であるか、いずれも前記電子供与性置換基としての上記一般式［III］で表される酸素含有基を含む置換フェニル基であり、

Ｒ18、Ｒ19、Ｒ20、およびＲ21は水素原子またはメチル基であり、

Ｑはハロゲン原子、炭素数１から２０の炭化水素基、アニオン配位子および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、

ｊは１から４の整数である。）

[請求項16] 前記一般式［Ｉ］におけるＭがハフニウムであることを特徴とする、請求項１～１５のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

[請求項17] 前記エチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法であって、ポリマー中の各々のモノマー由来の構成単位の割合の合計を１００モル％としたときに、エチレン由来の構成単位の割合が５０モル％以上であるエチレン系重合体が得られるように重合することを特徴とする、請求項１～１６のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重

合体の製造方法。

[請求項18] 重合温度が１００～３００℃であることを特徴とする、請求項１～１７のいずれか一項に記載のエチレン／α－オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/053696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F4/6592(2006.01)i, *C08F210/16*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F4/6592, C08F210/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-182715 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; examples & US 2006/0161013 A1 & WO 2004/029062 A1 & EP 1548018 A1 & TW 200404825 A & KR 10-2005-0025667 A & CN 1684968 A & AU 2003211542 A & MY 141787 A	1-3,9-18 4-8
X A	JP 2004-501926 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims; examples & US 6346636 B1 & WO 2002/000666 A1 & EP 1296991 A & BR 111487 A & CA 2412606 A & CN 1437618 A & KR 10-2003-0011363 A & MX PA02012673 A	1-3,9-18 4-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 April 2015 (22.04.15)	12 May 2015 (12.05.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/053696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-231265 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text (Family: none)	1-18
A	WO 2007/094378 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text & US 2009/0018299 A1 & EP 1990352 A1 & KR 10-2008-0102190 A & CN 101384628 A	1-18
A	JP 2007-302854 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text & US 2008/0220193 A1 & WO 2006/123759 A1 & EP 1900758 A1 & KR 10-2008-0021670 A & CN 101189269 A & SG 162742 A & SG 178810 A & TW 201204747 A	1-18
A	WO 2007/034920 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 March 2007 (29.03.2007), entire text & US 2009/0270580 A1 & EP 1930350 A1 & CA 2622498 A & AR 56533 A & KR 10-2008-0059242 A & CN 101268108 A	1-18
A	JP 2005-314680 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 November 2005 (10.11.2005), entire text & US 2006/0270812 A1 & WO 2005/100410 A & EP 1731533 A1 & KR 10-2006-0058670 A & CN 1771267 A & KR 10-2007-0061567 A & CA 2514263 A1	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５３６９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/6592(2006.01)i, C08F210/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/6592, C08F210/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2004-182715 A（三井化学株式会社）2004.07.02, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0161013 A1 & WO 2004/029062 A1 & EP 1548018 A1 & TW 200404825 A & KR 10-2005-0025667 A & CN 1684968 A & AU 2003211542 A & MY 141787 A	1-3､9-18 4-8
X A	JP 2004-501926 A （エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク）2004.01.22, 特許請求の範囲、実施例	1-3､9-18 4-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．０４．２０１５	１２．０５．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１４
久保　道弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	& US 6346636 B1 & WO 2002/000666 A1 & EP 1296991 A & BR 111487 A & CA 2412606 A & CN 1437618 A & KR 10-2003-0011363 A & MX PA02012673 A	
A	JP 2008-231265 A（三井化学株式会社）2008.10.02, 全文（ファミリーなし）	1-18
A	WO 2007/094378 A1（三井化学株式会社）2007.08.23, 全文 & US 2009/0018299 A1 & EP 1990352 A1 & KR 10-2008-0102190 A & CN 101384628 A	1-18
A	JP 2007-302854 A（三井化学株式会社）2007.11.22, 全文 & US 2008/0220193 A1 & WO 2006/123759 A1 & EP 1900758 A1 & KR 10-2008-0021670 A & CN 101189269 A & SG 162742 A & SG 178810 A & TW 201204747 A	1-18
A	WO 2007/034920 A1（三井化学株式会社）2007.03.29, 全文 & US 2009/0270580 A1 & EP 1930350 A1 & CA 2622498 A & AR 56533 A & KR 10-2008-0059242 A & CN 101268108 A	1-18
A	JP 2005-314680 A（三井化学株式会社）2005.11.10, 全文 & US 2006/0270812 A1 & WO 2005/100410 A & EP 1731533 A1 & KR 10-2006-0058670 A & CN 1771267 A & KR 10-2007-0061567 A & CA 2514263 A1	1-18