

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6103528号
(P6103528)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017. 3. 29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017. 3. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 251/24 (2006. 01)

C O 7 C 251/24 C S P

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

C O 8 F 4/645

C O 7 D 307/06 (2006. 01)

C O 7 D 307/06

C O 8 L 23/06 (2006. 01)

C O 8 L 23/06

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

C O 7 F 7/00

A

請求項の数 5 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-102698 (P2013-102698)
(22) 出願日 平成25年5月15日 (2013. 5. 15)
(65) 公開番号 特開2014-224053 (P2014-224053A)
(43) 公開日 平成26年12月4日 (2014. 12. 4)
審査請求日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)

(73) 特許権者 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人 110001070
特許業務法人 S S I N P A T
(72) 発明者 道上 憲司
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内
(72) 発明者 田中 陽一
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内
(72) 発明者 上原 直樹
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内

最終頁に続く

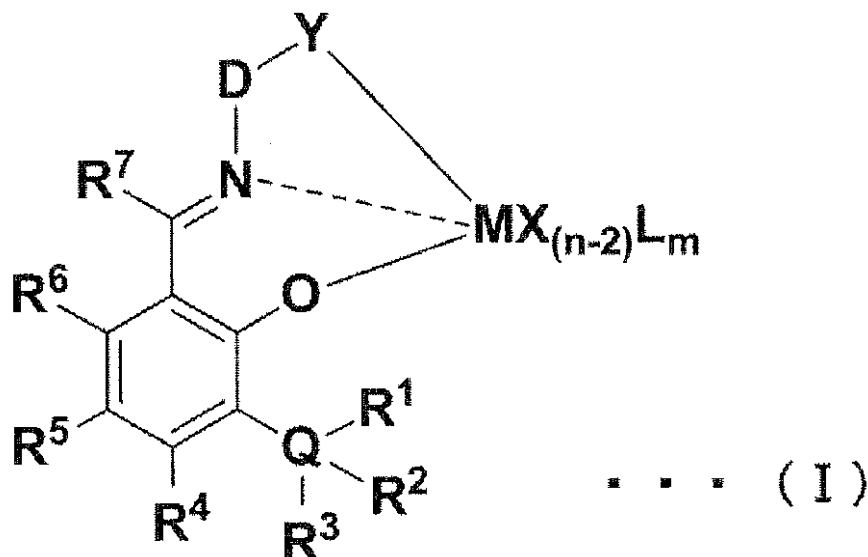
(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物。

【化 1】



(上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ~ 10 族の遷移金属原子を示し、

Y は、酸素原子、硫黄原子、結合基 - R⁸ を有する窒素原子、または結合基 - R⁸ を有するリン原子を示し、

Q は、炭素原子を示し、

R¹ ~ R³ は、互いに同一でも異なってもよく、第 2 級アルキル基、第 3 級アルキル基、シクロアルキル基、アリール (Aryl) 基であり、R¹ と R² は互いに連結して環を形成していてもよく、R² と R³ は互いに連結して環を形成していてもよく、R¹ と R³ は互いに連結して環を形成していてもよく、

R⁴ ~ R⁸ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、または、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基もしくは炭化水素置換シロキシ基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した基を示し、これらのうちの隣接する 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

n は、M の原子価を示し、

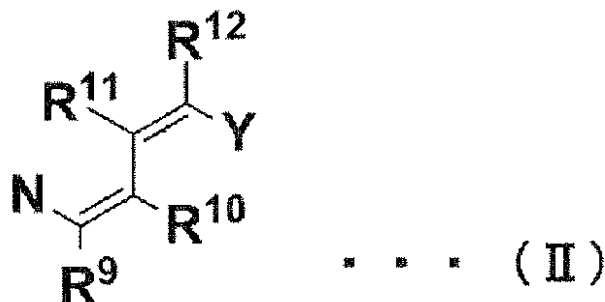
X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基、ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基、ヘテロ環式化合物残基、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、または、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基もしくは炭化水素置換シロキシ基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した基を示し、X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、

L は、周期律表 13 ~ 16 族元素を包含する中性配位子を示し、

m は、0 若しくは 1 ~ 4 の整数であり、

Y、N および D は一般式 (I I) で表される構造である。)

【化 2】



(一般式 (I I) において、Y は、前記一般式 (I) で表されるものと同じ原子を示し、

R⁹ ~ R¹² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水

10

20

30

40

50

素基、ヘテロ環式化合物残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、または、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基もしくは炭化水素置換シロキシ基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した基を示し、これらのうち $R^9 \sim R^{12}$ が炭化水素基の場合は、 R^9 と R^{10} は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^{11} と R^{12} は互いに連結して環を形成していてもよい。

10

【請求項 2】

前記一般式 (I) における M が周期表第 4 族の遷移金属原子であり、n が 4 である請求項 1 に記載の遷移金属化合物。

【請求項 3】

請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の (A) 遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒。

20

【請求項 4】

請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の (A) 遷移金属化合物に加えて、
 (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) 遷移金属化合物 (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 種の化合物をさらに含むオレフィン重合用触媒。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 に記載のオレフィン重合用触媒の存在下において、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

40

【0003】

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

【0004】

また、本出願人はサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を含有するオレフィン重合用触媒を提案している (例えば特許文献 1 参照)。特許文献 1 の一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒は、高いオレフィン重合活性を示すことが知られているが、重合活性のさらなる向上が求められている。また、該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒は、2 種類以上のオレフィンを共重合することが可

50

能であるが、重合活性や共重合性のさらなる改善が求められていた。

【 0 0 0 5 】

そこで、本出願人は特許文献 2 の一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物を提案した。当該遷移金属化合物を含有するオレフィン重合用触媒は、特許文献 1 の一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物を含有するものに比べて、オレフィンを単独重合する際に優れたオレフィン重合活性を示し、また、2 種類以上のオレフィンを共重合する際の重合活性や共重合性が改善されることを見出した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 1 5 1 0 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 1 - 0 1 6 7 8 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本出願人は特許文献 2 で示されるオレフィン重合用触媒についてさらに検討を進めた結果、当該オレフィン重合用触媒は、耐熱性が未だ十分ではなく、商業生産に好適な高温での重合、例えば 6 0 以上の温度では活性が低くなるという問題を見出した。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明が解決しようとする課題としては、商業生産上好適な高温においても耐熱性がありオレフィンの重合活性が高く、さらには、2 種類以上のオレフィンを共重合する際には共重合性が高いオレフィン重合用触媒を構成する新規な遷移金属化合物、該遷移金属化合物を含有するオレフィン重合用触媒、および該触媒の存在下で行うオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

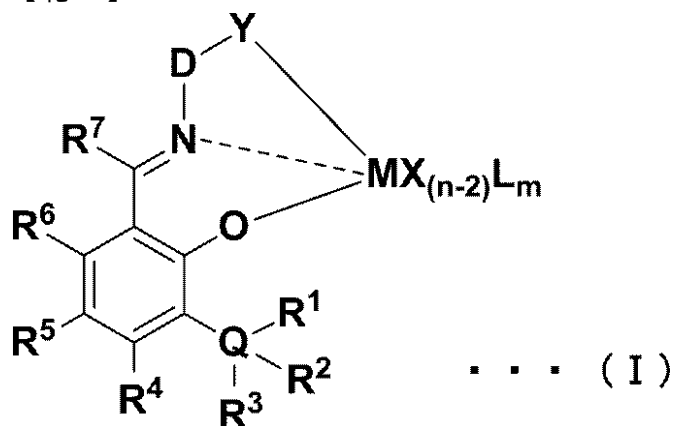
本願発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討をした結果、特定の遷移金属化合物および該遷移金属化合物を含有するオレフィン重合用触媒によって、上記課題を解決することができることを見出して本発明を完成させた。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明において遷移金属化合物は、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物である。

【 0 0 1 1 】

【化 1】



【 0 0 1 2 】

(上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ~ 1 0 族の遷移金属原子を示し、

Y は、酸素原子、硫黄原子、結合基 - R⁸ を有する窒素原子、または結合基 - R⁸ を有するリン原子を示し、

Q は、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子を示し、

10

20

30

40

50

$R^1 \sim R^3$ は、互いに同一でも異なってもよく、第2級アルキル基、第3級アルキル基、シクロアルキル基、アリール(Aryl)基であり、 R^1 と R^2 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^2 と R^3 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 と R^3 は互いに連結して環を形成していてもよく、

$R^4 \sim R^8$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの隣接する2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

n は、 M の原子価を示し、

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

L は、周期律表13～16族元素を包含する中性配位子を示し、

m は、0若しくは1～4の整数であり、

D は、置換基を有していてもよい炭化水素基またはヘテロ環式化合物残基を示し、 Y と N とを結ぶ最短結合数は4～6であり、 Y と D とを結ぶ結合は二重結合もしくは三重結合であってもよい。)

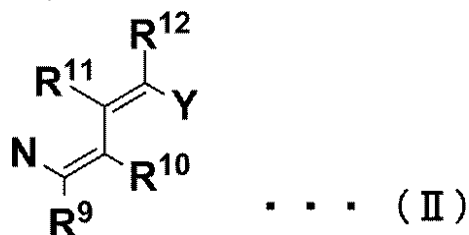
前記(A)一般式(I)で表される遷移金属化合物の Y と N とを結ぶ最短結合数が5または6であることが好ましい。

【0013】

前記(A)一般式(I)で表される遷移金属化合物の Y 、 N および D が一般式(II)で表される構造を形成することが好ましい。

【0014】

【化2】



【0015】

(一般式(II)において、 Y は、前記一般式(I)で表されるものと同じ原子を示し、

$R^9 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうち $R^9 \sim R^{12}$ が炭化水素基の場合は、 R^9 と R^{10} は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^{11} と R^{12} は互いに連結して環を形成していてもよい。)

前記(A)一般式(I)で表される遷移金属化合物の M が周期表第4族の遷移金属原子であり、 n が4であることが好ましい。

【0016】

本発明のオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)を含む。

【0017】

本発明のオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)に加えて、(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)遷移金属化合物(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種の化合物を含むことが好ましい。

【0018】

本発明のオレフィン系重合体の製造方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下におい

10

20

30

40

50

て、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

なお、本明細書において「重合」という語は、「単独重合」と「共重合」とを包含した意味で用いる。また、「重合体」という語は、「単独重合体」と「共重合体」とを包含した意味で用いる。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 0 】

本発明の遷移金属化合物、該遷移金属化合物を含有するオレフィン重合用触媒は、商業生産上好適な高温においても耐熱性があることから、オレフィンの重合活性が高く、さらには、2種類以上のオレフィンを共重合する際には高い共重合性を示す。

10

【 0 0 2 1 】

このため、特に、前記オレフィン重合用触媒の存在下で、商業生産上好適な高温において、2種類以上のオレフィンを共重合した場合には、高収率で、モノマー含量の高いオレフィン共重合体を得ることができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 2 2 】

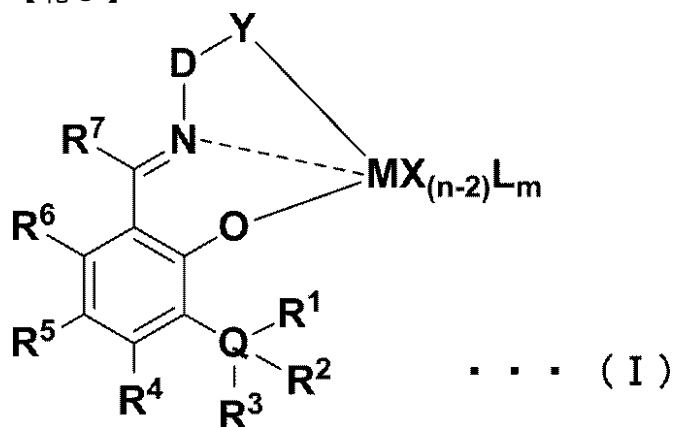
< 遷移金属化合物 (A) >

本発明の遷移金属化合物 (A) は、下記一般式 (I) で表わされる。

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】

20



30

【 0 0 2 4 】

上記一般式 (I) において、Mは周期律表第3～10族の遷移金属原子 (3 族にはランタノイドも含まれる) を示し、好ましくは3～9族の金属原子であり、より好ましくは3～5族から選ばれる遷移金属原子であり、さらに好ましくは4族または5族から選ばれる遷移金属原子であり、特に好ましくは4族の遷移金属原子である。具体的にはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子、タングステン原子、マンガン原子、レニウム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子またはパラジウム原子であり、好ましくは、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、特に好ましくはチタン原子である。

40

【 0 0 2 5 】

なお、上記一般式 (I) において、NとMとを繋ぐ点線は、NがMに配位していることを示す。

【 0 0 2 6 】

上記一般式 (I) において、nはMの価数を満たす数であり、通常は3～7の整数、好ましくは4～6の整数、より好ましくは4または5であり、特に好ましくは4である。nが4以上の場合には、複数存在するXは、互いに同一であっても、異なっていてもよい。また複数存在するXで示される基は、互いに結合して環を形成してもよい。なお、Xについては後述する。

50

【 0 0 2 7 】

上記一般式 (I) において、Y は、酸素原子、硫黄原子、結合基 - R⁸ を有する窒素原子、または結合基 - R⁸ を有するリン原子を示し、好ましくは酸素原子である。

【 0 0 2 8 】

上記一般式 (I) において、Q は、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子を示し、好ましくは炭素原子、ケイ素原子であり、より好ましくは炭素原子である。

【 0 0 2 9 】

上記一般式 (I) において、R¹ ~ R³ は、互いに同一でも異なってもよく、第 2 級アルキル基、第 3 級アルキル基、シクロアルキル基、アリール (A r y l) 基であり、R¹ と R² は互いに連結して環を形成していてもよく、R² と R³ は互いに連結して環を形成していてもよく、R¹ と R³ は互いに連結して環を形成していてもよい。

10

【 0 0 3 0 】

前記第 2 級アルキル基として具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、s e c - ブチル基などの炭素原子数が 3 ~ 3 0、好ましくは炭素原子数が 3 ~ 2 0 の分岐状のアルキル基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素原子数 5 ~ 3 0 の環状不飽和炭化水素基；などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

前記第 3 級アルキル基として具体的には、t e r t - ブチル基、t e r t - ペンチル基などの炭素原子数が 4 ~ 3 0、好ましくは炭素原子数が 4 ~ 2 0 の分岐状のアルキル基；などが挙げられる。

20

【 0 0 3 2 】

前記シクロアルキル基として具体的には、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、シクロヘキセニル基、アダマンチル基などの炭素原子数が 3 ~ 3 0、好ましくは炭素原子数が 3 ~ 2 0 の環状飽和炭化水素基；などが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

前記アリール (A r y l) 基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が 6 ~ 3 0、好ましくは炭素原子数が 6 ~ 2 0 のアリール基；トリル基、i s o - プロピルフェニル基、t e r t - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ - i s o - プロピルフェニル基、ジ - t e r t - ブチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリ - i s o - プロピルフェニル基、2, 4, 6 - トリ - t e r t - ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基；などが挙げられる。

30

【 0 0 3 4 】

また、前記第 2 級アルキル基、第 3 級アルキル基、シクロアルキル基、アリール (A r y l) 基は、該置換基に存在する水素原子が他の原子または置換基で置換されていてもよい。例えば、ハロゲン原子や、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基であってもよい。

【 0 0 3 5 】

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

40

【 0 0 3 6 】

前記炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 3 0 の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3 ~ 3 0 の環状炭化水素基、または、炭素原子数 6 ~ 3 0 の芳香族炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基などの炭素原子数が 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数が 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数が 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0、さらに好

50

ましくは2～10の直鎖状または分岐状のアルキニル基；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、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20、さらに好ましくは3～10の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20、さらに好ましくは6～10のアリール基；トリル基、i s o - プロピルフェニル基、t - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ - t - ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基；などが挙げられる。

【0037】

10

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

【0038】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、そのような炭化水素基で置換された炭化水素基として、例えば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0039】

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；

20

アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；

アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；

ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；

メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；

30

ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基；

ケイ素含有基；ゲルマニウム含有基；またはスズ含有基を有していてもよい。

【0040】

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

【0041】

40

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

50

【 0 0 4 2 】

前記ゲルマニウム含有基または前記スズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した基が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

上記炭化水素基が有していてもよい基として挙げた基のうち、

アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられ、

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられ、

エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、*p*-クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられ、

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられ、

アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられ、

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられ、

アミド基として具体的には、アセトアミド基、*N*-メチルアセトアミド基、*N*-メチルベンズアミド基などが挙げられ、

イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられ、

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられ、

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられ、

アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられ、

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられ、

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、*N*-メチルスルホンアミド基、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

上記炭化水素基としては、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；

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

これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1~30、好ましくは1~20のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリール基もしくはアリーロキシ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基が好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記第2級アルキル基、第3級アルキル基、シクロアルキル基、アリール(Aryl)基に置換する基としては、前述のようにヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基も取り得るが、これらの例としては、上記炭化水素基の説明にて例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

さらに、上記一般式(I)の $R^1 \sim R^3$ のうちの2個以上の基、具体的には、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は、互いに連結して環を形成してもよい。より具体的には、 $R^1 \sim R^3$ のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は、互いに連結して脂肪族環、

10

20

30

40

50

芳香環または、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環などの環を形成してもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。R¹ ~ R³ のうちの隣接する基が互いに連結して環を形成している例としては、具体的にはトリブチセニル基などが挙げられる。

【0047】

上記一般式 (I) の R¹ ~ R³ として好ましくは、アリール (Aryl) 基である。

【0048】

上記一般式 (I) において、R⁴ ~ R⁸ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、R⁴ ~ R⁸ のうちの2個以上は、互いに連結して環を形成してもよい。

10

【0049】

前記 R⁴ ~ R⁸ において、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基については、前記 R¹ ~ R³ で規定される第2級アルキル基、第3級アルキル基、シクロアルキル基、アリール (Aryl) 基に存在する水素原子が置換されていてもよいとする、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基の説明にて例示したものと同様のものが挙げられる。

【0050】

前述のように、上記一般式 (I) の R⁴ ~ R⁸ のうちの2個以上の基は、たがいに連結して環を形成してもよい。より具体的には、R⁴ ~ R⁸ のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は、互いに連結して脂肪族環、芳香環または、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環などの環を形成してもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

20

【0051】

上記一般式 (I) において、X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。

【0052】

前記 X において、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基については、前記 R⁴ ~ R⁸ で例示したものと同様のものが挙げられる。

30

【0053】

上記一般式 (I) において、L は、周期律表 13 ~ 16 族元素を包含する中性配位子を示す。周期律表 13 ~ 16 族元素として好ましくは、ホウ素、炭素、窒素、酸素、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄であり、より好ましくは、炭素、窒素、酸素、硫黄またはリンである。

【0054】

炭素原子を含む中性配位子 L としては、例えば、一酸化炭素、炭素数 4 ~ 20 個のジエン類；炭素数 6 ~ 20 個の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

40

【0055】

炭素数 4 ~ 20 個のジエン類としては、例えば、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等のジエン類等が挙げられる。炭素数 6 ~ 20 個の芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ピレン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。

【0056】

酸素原子を含む中性配位子 L としては、水、炭素数 2 ~ 20 個のエーテル類が挙げられる。

50

【 0 0 5 7 】

炭素数 2 ~ 2 0 個のエーテル類としては、例えば、ジメチルエーテル、ジノニルエーテル、エチルオクチルエーテル等の脂肪族エーテル類、例えば、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、ジシクロヘキシルエーテル等の脂環式エーテル類、例えば、ジベンジルエーテル等の芳香環を含むエーテル類、例えば、ジフェニルエーテル、ナフチルフェニルエーテル等の芳香族エーテル類等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

窒素原子を有する中性配位子 L としては、例えば、窒素分子、アンモニア、炭素数 3 ~ 2 0 個の三級アミン類、2 ~ 4 個の三級アミノ基を有する炭素数 6 ~ 5 0 個多価アミン類；炭素数 5 ~ 3 0 個の芳香族アミン類等が挙げられる。

10

【 0 0 5 9 】

炭素数 3 ~ 2 0 個の三級アミン類としては、例えば、トリメチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン等の脂肪族三級アミン類、例えば、N - メチルピペリジン等の脂環式三級アミン類、例えば、ジエチルベンジルアミン等の芳香環を含む三級アミン類等が挙げられる。2 ~ 4 個の三級アミノ基を有する炭素数 6 ~ 5 0 個多価アミン類としては、例えば、テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'', N''' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''' - ヘキサメチルトリエチレントトラミン、N, N, N', N'', N''' - ヘキサキス [(2 - n - ブトキシカルボニル) エチル] トリエチレントトラミン等の脂肪族多価アミン類、例えば、1, 2 - ジピペリジノエタン等の脂環式多価アミン類、例えば、1, 4 - ジベンジルピペリジン等の芳香環を含む三級多価アミン類等が挙げられる。炭素数 5 ~ 3 0 個の芳香族アミン類としては、例えば、ピリジン、ジピリジン、2, 2' - ビピリジン、2, 2' - [4, 4' - ビス (5 - ノニル)] ビピリジン、キノリン、1, 10 - フェナントロリン等の芳香族アミン類が挙げられる。

20

【 0 0 6 0 】

硫黄原子を有する中性配位子 L としては、例えば、炭素数 2 ~ 2 0 個のチオエーテル類；炭素数 3 ~ 8 個の硫黄原子を含む芳香族化合物類等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

炭素数 2 ~ 2 0 個のチオエーテル類としては、例えば、ジメチルスルフィド等の脂肪族チオエーテル類、例えば、テトラヒドロチオピラン等の脂環式チオエーテル類、例えば、ジベンジルスルフィド等の芳香環を含むチオエーテル類が挙げられる。炭素数 3 ~ 8 個の硫黄原子を含む芳香族化合物類としては、例えば、チオフェン、チアゾール、チアナフタレン等の硫黄原子を含む芳香族化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 6 2 】

リン原子を有する中性配位子 L としては、例えば、炭素数 3 ~ 3 0 個のホスフィン類等が挙げられる。炭素数 3 ~ 3 0 個のホスフィン類としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリブトキシホスフィン等の脂肪族ホスフィン類、例えば、1 - エチルホスフィナン等の脂環式ホスフィン類、例えば、トリフェニルホスフィン等の芳香環を含むホスフィン類等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

上記一般式 (I) において、m は、中性配位子 L の数を表し、0 または 1 ~ 8 の整数である。

40

【 0 0 6 4 】

上記一般式 (I) において、D は置換基を有していてもよい炭化水素基またはヘテロ環式化合物残基を示す。Y と N とを結ぶ最短結合数は 4 ~ 6 であり、好ましくは 5 または 6 である。また式中、Y と N とを結ぶ結合は二重結合もしくは三重結合であってもよい。

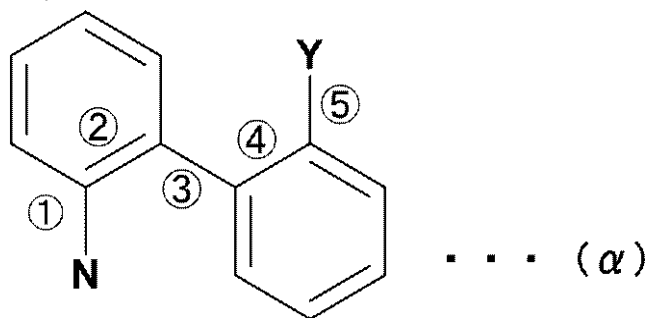
【 0 0 6 5 】

なお、Y と N とを結ぶ最短結合数とは、下記 ()、() のようにして数えることができ、() の場合には 5 であり、() の場合には 4 である。

【 0 0 6 6 】

50

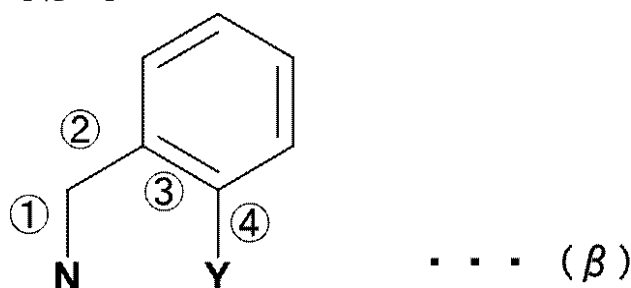
【化 4】



【 0 0 6 7 】

10

【化 5】



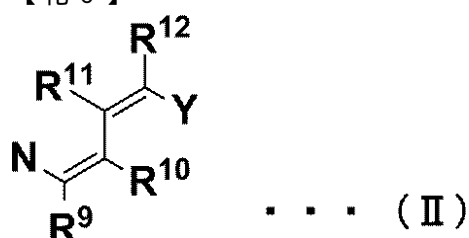
【 0 0 6 8 】

20

前記一般式 (1) において、D は、N と前記 Y とを結ぶ基であり、Y、N および D が一般式 (I I) で表される構造を形成することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

【化 6】



30

【 0 0 7 0 】

上記一般式 (I I) において、Y は、一般式 (I) で表されるものと同じ原子であって、具体的には、酸素原子、硫黄原子、結合基 - R⁶ を有する窒素原子、または結合基 - R⁶ を有するリン原子を示す。

【 0 0 7 1 】

上記一般式 (I I) において、R⁹ ~ R¹² は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうち R⁹ ~ R¹² が炭化水素基の場合は、R⁹ と R¹⁰ は互いに連結して環を形成していてもよく、R¹¹ と R¹² は互いに連結して環を形成していてもよい。さらに、R⁹ と R¹⁰ が互いに連結して環を形成している場合や、R¹¹ と R¹² が互いに連結して環を形成している場合、当該環を形成する炭素原子に結合する水素原子は、他の原子または置換基で置換されていてもよい。例えば、ハロゲン原子や、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基については、前記 R⁴ ~ R⁸ で例示したものと同様のものが挙げられる。

40

【 0 0 7 2 】

前記 R⁹ ~ R¹² において、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素

50

含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基については、前記 $R^4 \sim R^8$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0073】

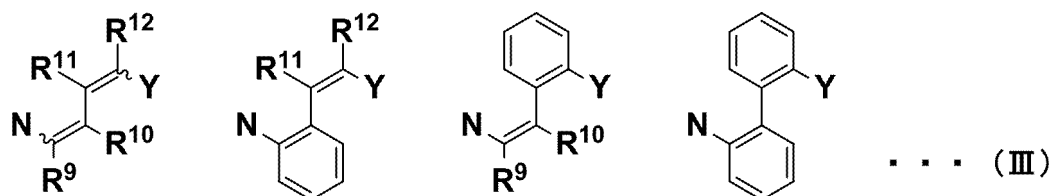
前記一般式 (I) において、Dの構造としてさらに好ましくは、一般式 (III) で表される構造のうち特に、下記一般式 (III) で表される群から選ばれる構造である。なお、一般式 (III) に示す構造の中で、水素原子は上記 $R^4 \sim R^8$ で示した置換基によって置換されていてもよい。また、一般式 (III) に記載の構造において、炭素・炭素二重結合に接合する波線は、シス体またはトランス体を意味する。

【0074】

これらのうち、特に好ましくは、一般式 (III) で表される群のうち、最右に記載のビフェニル構造である。

【0075】

【化7】



【0076】

本発明の遷移金属化合物 (A) は、一般式 (I) で表されるとおり、中心金属に対して、Y, N, Oの3つの原子が配位する単座配位 (金属1つに対して配位子が1つ) の構造であり、Dとして特定の構造を有し、Qに対して $R^1 \sim R^3$ として比較的嵩高い置換基を3つ有していることを特徴としている。

【0077】

該遷移金属化合物 (A) を含有するオレフィン重合用触媒は、上述のとおり、高温において耐熱性がありオレフィンの重合活性が高く、さらには、2種類以上のオレフィンを共重合する際には共重合性が高い。このような優れた性質を有する理由は明らかではないが、本発明者らは、以下の事項を想定している。

(i) 上記一般式 (I) で表わされる遷移金属化合物 (A) は、上述のとおり単座配位の構造であり、かつ、Dからなる特定の構造を有することから、前記特許文献1に記載されている二座配位型 (金属1つに対して配位子が2つ) のサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物と比べて、中心金属の周辺に広い重合反応場が確保できるので、共重合反応が進行しやすい。

(ii) 中心金属の周りに $R^1 \sim R^3$ からなる比較的嵩高い置換基が配置することにより、重合反応中におけるアルキルアルミニウム化合物との副反応を抑制することができるため、高温での耐熱性が向上する。

【0078】

なお、本発明における上述の発明の効果を奏するに当たり、本質的な部分は上記のとおり、一般式 (I) において、単座配位 (金属1つに対して配位子が1つ) の構造であり、Dとして特定の構造を有し、Qに対して $R^1 \sim R^3$ として比較的嵩高い置換基を3つ有していることにある。一方、前記一般式 (I) の $R^4 \sim R^8$ の置換基の種類や、X、Lの種類については、触媒活性の高低や、2種類以上のオレフィンを共重合する際の共重合性の高低に多少の影響は及ぼすものの、本質的な部分ではない。したがって、 $R^4 \sim R^8$ 、X、Lについては、上記説明した原子若しくは置換基であれば、如何なる置換基が結合していても本発明の効果を奏することができる。

【0079】

< 遷移金属化合物 (A) の製造方法 >

前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) は、公知の方法によって製造することができる。具体的には、対応する配位子化合物と遷移金属含有化合物を反応させること

10

20

30

40

50

によって得ることができる。

【0080】

配位子化合物は、所望の置換基を有するサリチルアルデヒド化合物と、所望の構造および置換基を有する第1級アミン化合物を反応させることにより得られる。反応は溶媒中で進行する。溶媒としては、一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、室温から還流条件で、約1～48時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラーシーブス、無水硫酸マグネシウムまたは無水硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンスタークにより脱水しながら行くと、反応進行に効果的である。

10

【0081】

次いで、得られた配位子を遷移金属含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、上記配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、遷移金属含有化合物として、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等を低温で混合し、-78 から室温、もしくは還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等を例示することができるが、この限りではない。なお、配位子と遷移金属含有化合物との反応に用いる溶媒は、遷移金属化合物（A）製造時に遷移金属原子Mに配位子して、中性配位子Lとなる場合がある。

20

【0082】

<オレフィン重合用触媒>

本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式（I）で表される遷移金属化合物（A）を含み、さらに（B）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）および遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物（B-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。なお、本明細書においてオレフィンとは、炭素・炭素二重結合を分子中に一つ有する炭化水素を示す。

30

【0083】

本発明のオレフィン重合用触媒が含む、遷移金属化合物（A）としては、前述の遷移金属化合物（A）が用いられる。

【0084】

以下、化合物（B）を詳細に説明する。

【0085】

〔化合物（B）〕

本発明のオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物（A）に加えて、（B）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）、および遷移金属化合物（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種の化合物をさらに含むことが、重合活性の点から好ましい。以下、化合物（B-1）、（B-2）、（B-3）について説明する。

40

【0086】

（（B-1）有機金属化合物）

本発明で用いられる有機金属化合物（B-1）として、具体的には下記の一般式（B-1a）で表わされる有機アルミニウム化合物、一般式（B-1b）で表わされる周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、および一般式（B-1c）で表わされる有機金属化合物が挙げられる。

【0087】

$R^a_p Al(OR^b)_q H_r Y_s \cdots (B-1a)$

50

(一般式 (B - 1 a) 中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、Y はハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ 、r は $0 \leq r < 3$ 、s は $0 \leq s < 3$ の数であり、かつ $p + q + r + s = 3$ である。)

$M^3 Al R^c_4 \cdots (B - 1 b)$

(一般式 (B - 1 b) 中、 M^3 は Li、Na または K を示し、 R^c は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。)

$R^d R^e M^4 \cdots (B - 1 c)$

(一般式 (B - 1 c) 中、 R^d および R^e は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 M^4 は Mg、Zn または Cd である。)

10

前記一般式 (B - 1 a) で表わされる有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

【0088】

$R^a_p Al (OR^b)_3 - p$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、p は好ましくは 1 ~ 3 の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

$R^a_p Al Y_3 - p$

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

20

$R^a_p Al H_3 - p$

(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、p は好ましくは $2 \leq p < 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

$R^a_p Al (OR^b)_q Y_s$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、Y はハロゲン原子を示し、p は $0 < p \leq 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ 、s は $0 \leq s < 3$ の数であり、かつ $p + q + s = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

30

【0089】

一般式 (B - 1 a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n - ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n - アルキルアルミニウム；

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

40

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

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

$(i - C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{11})_z$ (式中、x、y、z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

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

50

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

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

$R^a_{2-5}Al(OR^b)_{0-5}$ 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（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す）；

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

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

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

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

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

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

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

【0090】

また（B - 1 a）に類似する化合物も本発明に使用することができ、そのような化合物として例えば、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。

【0091】

前記一般式（B - 1 b）に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0092】

前記一般式（B - 1 c）に属する化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジ - n - プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ - n - ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ビス（ペンタフルオロフェニル）亜鉛、ジメチルガドミウム、ジエチルカドミウムなどを挙げることができる。

【0093】

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

【0094】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムと

10

20

30

40

50

アルキルマグネシウムとの組み合わせなどを、前記有機金属化合物（B - 1）として使用することもできる。

【0095】

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

【0096】

（（B - 2）有機アルミニウムオキシ化合物）

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物（B - 2）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2 - 78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。有機アルミニウムオキシ化合物（B - 2）としては、具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

10

【0097】

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

（1）吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

（2）ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

20

（3）デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0098】

なお前記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルミノキサンを溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

30

【0099】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式（B - 1a）に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0100】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0101】

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

【0102】

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

【0103】

50

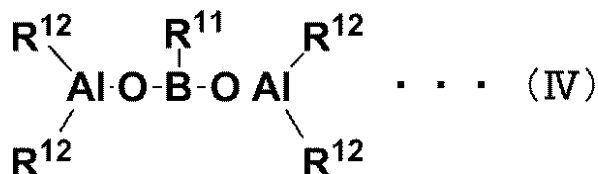
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60 のベンゼンに溶解する Al 成分が Al 原子換算で通常 10% 以下、好ましくは 5% 以下、特に好ましくは 2% 以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることが好ましい。

【0104】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) としては、下記一般式 (IV) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0105】

【化 8】



10

【0106】

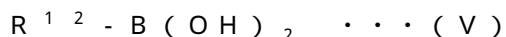
上記一般式 (IV) 中、 R^{11} は炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、4つの R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。

【0107】

前記一般式 (IV) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80 ~ 室温の温度で 1分 ~ 24時間反応させることにより製造できる。

20

【0108】



(一般式 (V) 中、 R^{12} は前記一般式 (IV) における R^{12} と同じ基を示す。)

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

30

【0109】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0110】

前記有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせ用いられる。

40

【0111】

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

【0112】

((B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物)

本発明で用いられる、遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平 1-50195

50

0号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0113】

具体的には、前記ルイス酸としては、 BR_3 （Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどである。

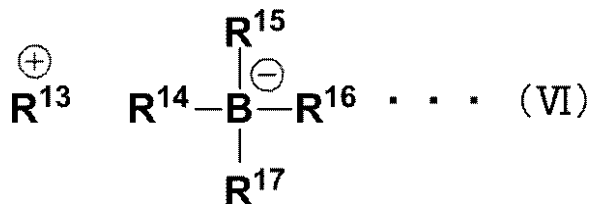
10

【0114】

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

【0115】

【化9】



20

【0116】

上記一般式（VI）中、 R^{13} は H^+ 、カルボニウムカチオン、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または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^{14} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0117】

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

30

【0118】

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

40

【0119】

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

【0120】

R^{13} としては、カルボニウムカチオンおよびアンモニウムカチオンが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0121】

50

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

【 0 1 2 2 】

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

10

【 0 1 2 3 】

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

【 0 1 2 4 】

20

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

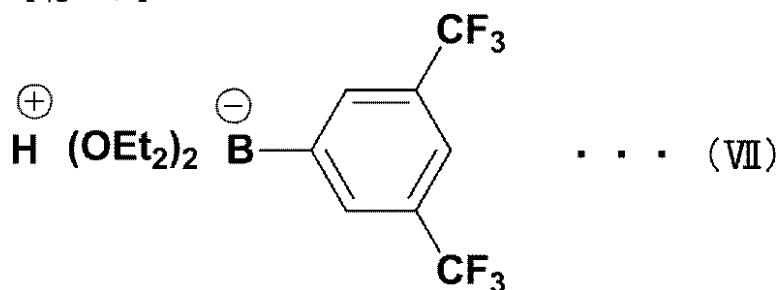
【 0 1 2 5 】

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

30

【 0 1 2 6 】

【 化 1 0 】



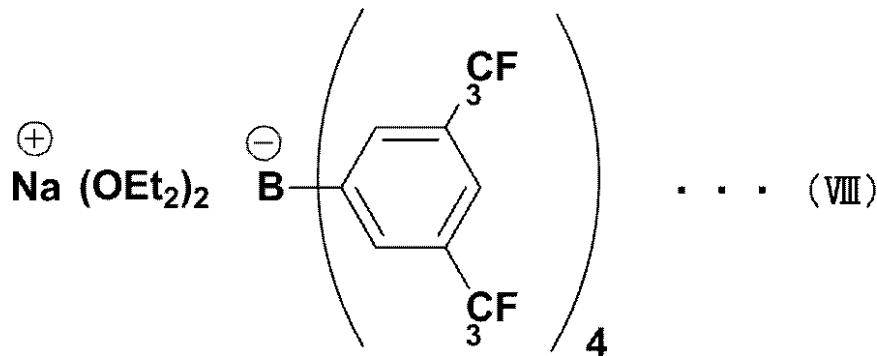
40

【 0 1 2 7 】

（式（VII）中、Etはエチル基を示す。）

【 0 1 2 8 】

【化 1 1】



【0129】

(式(VIII)中、Etはエチル基を示す。)

イオン化イオン性化合物(化合物(B-3))の例であるボラン化合物として具体的には、例えば、デカボラン；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0130】

イオン化イオン性化合物の例であるカルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウム

10

20

30

40

50

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

10

【0131】

イオン化イオン性化合物の例であるヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子を含む化合物である。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の、例えば周期律表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

20

【0132】

イオン化イオン性化合物の例であるイソポリ化合物は、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種の原子の金属イオンから構成される化合物であり、金属酸化物の分子状イオン種であるとみなすことができる。具体的には、バナジン酸、ニオブ酸、モリブデン酸、タングステン酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の例えば周期律表第1族または第2族の金属、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

30

【0133】

上記のようなイオン化イオン性化合物(遷移金属化合物(A))と反応してイオン対を形成する化合物(B-3))は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

【0134】

遷移金属化合物(A)に加えて、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

【0135】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、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)、およびイオン化イオン性化合物(B-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて下記の担体(C)を含んでもよい。

【0136】

50

〔担体(C)〕

本発明で用いられる担体(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。担体(C)に上記遷移金属化合物(A)および化合物(B)を担持させることで、良好なモルフォロジーのポリマーが得られる。

【0137】

前記無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、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。

【0138】

前記多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用することができ、さらに、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。これらのうち多孔質酸化物としては、 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。

【0139】

なお、上記多孔質酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

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多孔質酸化物は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような多孔質酸化物は、必要に応じて $100 \sim 1000$ 、好ましくは $150 \sim 700$ で焼成して使用される。

【0140】

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

【0141】

上記粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、上記イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0142】

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、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。

【0143】

さらに、粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、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、 $-\text{Zr}(\text{HASO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HASO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性

10

20

30

40

50

酸性塩などが挙げられる。

【0144】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20以上の細孔容積が0.1cc/g以上であることが好ましく、0.3~5cc/gであることが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~30000の範囲について測定される。

【0145】

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

【0146】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0147】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、 $[Al_1_3O_4(OH)_{2_4}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{1_4}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOC_3H_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。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は炭化水素基などを示す)などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物なども挙げられる。

【0148】

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

【0149】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0150】

前述のように担体(C)は無機または有機の化合物であるが、有機化合物としては、粒径が10~300 μm の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の α -オレフィンを中心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、スチレンを中心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。

【0151】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物（Ａ）、好ましくは上記化合物（Ｂ）、必要に応じて担体（Ｃ）を含むが、これらと共に、必要に応じてさらに下記の特定の有機化合物成分（Ｄ）を含むこともできる。

【０１５２】

〔有機化合物成分（Ｄ）〕

本発明において有機化合物成分（Ｄ）は、必要に応じて、本発明のオレフィン重合用触媒の重合性能（例えば、触媒活性）および生成ポリマーの物性（例えば、生成ポリマーの高分子量化）を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

10

【０１５３】

前記アルコール類および前記フェノール性化合物としては、通常、 $R^{1-8}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{1-8} は炭素原子数１～５０の炭化水素基（フェノール類の場合は炭素原子数は６～５０）または炭素原子数１～５０（フェノール類の場合は炭素原子数は６～５０）のハロゲン化炭化水素基を示す。

【０１５４】

アルコール類としては、 R^{1-8} がハロゲン化炭化水素基のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の $-OH$ 位が炭素原子数１～２０の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【０１５５】

上記カルボン酸としては、通常、 $R^{1-9}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{1-9} は炭素原子数１～５０の炭化水素基または炭素原子数１～５０のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数１～５０のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

20

【０１５６】

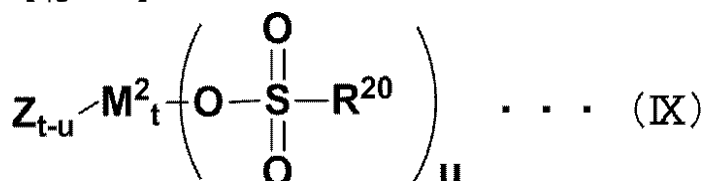
上記リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

【０１５７】

上記スルホン酸塩としては、下記一般式（Ⅸ）で表されるものが挙げられる。

【０１５８】

【化１２】



30

【０１５９】

（一般式（Ⅸ）中、 M^2 は周期律表第１～１４族の元素であり、 R^{20} は水素、炭素原子数１～２０の炭化水素基または炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基であり、 Z は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が１～２０の炭化水素基または炭素原子数が１～２０のハロゲン化炭化水素基であり、 t は１～７の整数であり、 u は１～７となる整数である。また、 $t-u$ は１～７となる整数である。

40

【０１６０】

<オレフィン系重合体の製造方法>

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを単独重合または共重合することによりオレフィン系重合体を得る。なお、前述のように、本明細書においてオレフィンとは、炭素・炭素二重結合を分子中に一つ有する炭化水素を示す。

【０１６１】

なお、本発明のオレフィン系重合体の製造方法では、上記オレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンの単独重合、またはオレフィンの共重合を行う。本発明において、オレ

50

フィンの共重合とは、モノマーの少なくとも１種がオレフィンであればよく、二種以上のオレフィンを共重合することも、オレフィン以外のモノマーと、オレフィンとを共重合することもできる。

【 0 1 6 2 】

重合における、本発明の触媒を構成する各成分の使用法、重合器への添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 遷移金属化合物 (A) を単独で重合器に添加する方法。

(2) 遷移金属化合物 (A) をおよび化合物 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 遷移金属化合物 (A) を担体 (C) に担持した触媒成分、および化合物 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。 10

(4) 化合物 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、および遷移金属化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

(6) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分、および化合物 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、化合物 (B) は、同一でも異なってもよい。

(7) 化合物 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、および遷移金属化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。 20

(8) 化合物 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、遷移金属化合物 (A) 、および化合物 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、化合物 (B) は、同一であっても異なってもよい。

(9) 遷移金属化合物 (A) を担体 (C) に担持した成分、および化合物 (B) を担体 (C) に担持した成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(1 0) 遷移金属化合物 (A) を担体 (C) に担持した成分、化合物 (B) を担体 (C) に担持した成分、および化合物 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、化合物 (B) は、同一でも異なってもよい。

(1 1) 遷移金属化合物 (A) 、化合物 (B) 、および有機化合物成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。 30

(1 2) 化合物 (B) と有機化合物成分 (D) をあらかじめ接触させた成分、および遷移金属化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(1 3) 化合物 (B) と有機化合物成分 (D) を担体 (C) に担持した成分、および遷移金属化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(1 4) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) を予め接触させた触媒成分、および有機化合物成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(1 5) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) を予め接触させた触媒成分、および化合物 (B) 、有機化合物成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、化合物 (B) は、同一でも異なってもよい。

(1 6) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) を予め接触させた触媒成分、および化合物 (B) と有機化合物成分 (D) を予め接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、化合物 (B) は、同一でも異なってもよい。 40

(1 7) 遷移金属化合物 (A) を担体 (C) に担持した成分、化合物 (B) 、および有機化合物成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(1 8) 遷移金属化合物 (A) を担体 (C) に担持した成分、および化合物 (B) と有機化合物成分 (D) を予め接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(1 9) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) と有機化合物成分 (D) を予め任意の順序で接触させた触媒成分を重合器に添加する方法。

(2 0) 遷移金属化合物 (A) と化合物 (B) と有機化合物成分 (D) を予め任意の順序で接触させた触媒成分、および化合物 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この 50

場合、化合物（Ｂ）は、同一であっても異なってもよい。

（２１）遷移金属化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）と有機化合物成分（Ｄ）を担体（Ｃ）に担持した触媒を重合器に添加する方法。

（２２）遷移金属化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）と有機化合物成分（Ｄ）を担体（Ｃ）に担持した触媒成分、および化合物（Ｂ）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、化合物（Ｂ）は、同一であっても異なってもよい。

【０１６３】

上記の担体（Ｃ）に遷移金属化合物（Ａ）が担持された固体触媒成分、担体（Ｃ）に遷移金属化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）が担持された固体触媒成分には、オレフィンが予備重合されていてよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてもよい。

10

【０１６４】

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

20

【０１６５】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、遷移金属化合物（Ａ）は、反応容積１リットル当たり、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

【０１６６】

有機金属化合物（Ｂ－１）は、有機金属化合物（Ｂ－１）と、遷移金属化合物（Ａ）中の全遷移金属原子（Ｍ）とのモル比〔（Ｂ－１）／Ｍ〕が通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）は、有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物（Ａ）中の全遷移金属（Ｍ）とのモル比〔（Ｂ－２）／Ｍ〕が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。遷移金属化合物（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物（イオン化イオン性化合物）（Ｂ－３）は、イオン化イオン性化合物（Ｂ－３）と、遷移金属化合物（Ａ）中の遷移金属原子（Ｍ）とのモル比〔（Ｂ－３）／Ｍ〕が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

30

【０１６７】

有機化合物成分（Ｄ）は、化合物（Ｂ）が有機金属化合物（Ｂ－１）の場合には、モル比〔（Ｄ）／（Ｂ－１）〕が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で用いられる。化合物（Ｂ）が有機アルミニウムオキシ化合物（Ｂ－２）の場合には、モル比〔（Ｄ）／（Ｂ－２）〕が通常 $0.01 \sim 2$ 、好ましくは $0.005 \sim 1$ となるような量で用いられる。化合物（Ｂ）がイオン化イオン性化合物（Ｂ－３）の場合は、モル比〔（Ｄ）／（Ｂ－３）〕が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

40

【０１６８】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ 、好ましくは $0 \sim 170$ の範囲であり、さらに好ましくは $45 \sim 170$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる２段以上に分けて行うことも可能である。

50

【 0 1 6 9 】

得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する化合物 (B) の量により調節することもできる。

【 0 1 7 0 】

このような本発明のオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素原子数が 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状の - オレフィン、例えばエチレン、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；

10

炭素原子数が 3 ~ 3 0、好ましくは 3 ~ 2 0 の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2 - メチル 1, 4, 5, 8 - ジメタノ - 1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレンなどが挙げられる。

【 0 1 7 1 】

本発明のオレフィン重合用触媒は、オレフィンと他のモノマーとを共重合することでもできる。他のモノマーとしては、オレフィン以外のモノマーであればよく、特に限定はされないが、例えば極性基 (例えばカルボニル基、水酸基、エーテル結合基など) および重合性の炭素・炭素二重結合を分子中に有するモノマー (以下、極性基含有モノマーとも記す。) が挙げられる。

20

【 0 1 7 2 】

極性基含有モノマーとしては、具体的には、例えばアクリル酸、3 - ブテン酸、4 - ペンテン酸、5 - ヘキセン酸、6 - ヘプテン酸、7 - オクテン酸、8 - ノネン酸、9 - デセン酸、10 - ウンデセン酸、11 - ドデセン酸、12 - トリデセン酸、13 - テトラデセン酸、14 - ペンタデセン酸、15 - ヘキサデセン酸、16 - ヘプタデセン酸、17 - オクタデセン酸、18 - ノナデセン酸、19 - エイコセン酸、20 - ヘニコセン酸、21 - ドコセン酸、22 - トリコセン酸、メタクリル酸、2 - メチルペンテン酸、2, 2 - ジメチル - 3 - ブテン酸、2, 2 - ジメチル - 4 - ペンテン酸、3 - ビニル安息香酸、4 - ビニル安息香酸、2, 6 - ヘプタジエン酸、2 - (4 - イソプロピルベンジリデン) - 4 - ペンテン酸、アリルマロン酸、2 - (10 - ウンデセニル) マロン酸、フマル酸、イタコン酸、ビスシクロ [2. 2. 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボン酸、ビスシクロ [2. 2. 1] - 5 - ヘプテン - 2, 3 - ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩類、およびこれら不飽和カルボン酸類のメチルエステル、エチルエステル、n - プロピルエステル、イソプロピルエステル、n - ブチルエステル、イソブチルエステル、(5 - ノルボルネン - 2 - イル) エステルなどの不飽和カルボン酸エステル類 (該不飽和カルボン酸がジカルボン酸である場合にはモノエステルであってもジエステルであってもよい)、およびこれら不飽和カルボン酸類のアミド、N, N - ジメチルアミド等の不飽和カルボン酸アミド類 (該不飽和カルボン酸がジカルボン酸である場合にはモノアミドであってもジアミドであってもよい)；無水マレイン酸、無水イタコン酸、アリルコハク酸無水物、イソブテニルコハク酸無水物、(2, 7 - オクタジエン - 1 - イル) コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ビスシクロ [2. 2. 1] - 5 - ヘプテン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸無水物類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、臭化アリル、塩化アリル、フッ化アリル、臭化アリルなどのハロゲン化オレフィン類；

30

40

アリルトリメチルシラン、ジアリルジメチルシラン、3 - ブテニルトリメチルシラン、アリルトリイソプロピルシラン、アリルトリフェニルシラン等のシリル化オレフィン類；

50

アクリロニトリル、2 - シアノピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン、2 , 3 - ジシアノピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン等の不飽和ニトリル類；アリルアルコール、3 - ブテノール、4 - ペンテノール、5 - ヘキセノール、6 - ヘプテノール、7 - オクテノール、8 - ノネノール、9 - デセノール、10 - ウンデセノール、11 - ドデセノール、12 - トリデセノール等の不飽和アルコール化合物、およびこれらの酢酸エステル、安息香酸エステル、プロピオン酸エステル、カプロン酸エステル、カブリン酸エステル、ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル等の不飽和エステル類；ビニルフェノール、アリルフェノール等の置換フェノール類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アリルメチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、アリルメタリルエーテル、メトキシシチレン、エトキシシチレン、アリルアニソール等の不飽和エーテル類；ブタジエンモノオキシド、1 , 2 - エポキシ - 7 - オクテン、3 - ビニル - 7 - オキサピシクロ [4 . 1 . 0] ヘプタン等の不飽和エポキシド類；アクロレイン、ウンデセナール等の不飽和アルデヒド類、およびこれらのジメチルアセタール、ジエチルアセタールなどの不飽和アセタール類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、アリルメチルケトン、アリルエチルケトン、アリルプロピルケトン、アリルブチルケトン、アリルベンジルケトン等の不飽和ケトン類、およびこれらのジメチルアセタール、ジエチルアセタールなどの不飽和アセタール類；アリルメチルスルフィド、アリルフェニルスルフィド、アリルイソプロピルスルフィド、アリル n - プロピルスルフィド、4 - ペンテニルフェニルスルフィド等の不飽和チオエーテル類；アリルフェニルスルホキシド等の不飽和スルホキシド類；アリルフェニルスルホン等の不飽和スルホン類；アリルジフェニルホスフィン等の不飽和ホスフィン類；アリルジフェニルホスフィンオキシドのような不飽和ホスフィンオキシド類などが挙げられる。

10

20

【 0 1 7 3 】

さらに、前記極性基含有モノマーとしては、例えば、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシシチレン、4 - (3 - ブテニロキシ) 安息香酸メチル、メトキシシチレン、エトキシシチレン、トリフルオロ酢酸アリル、o - クロロシチレン、p - クロロシチレン、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、(2 H - ペルフルオロプロピル) - 2 - プロペニルエーテル、リナロールオキシド、3 - アリロキシ - 1 , 2 - プロパンジオール、2 - (アリロキシ) エタノール、N - アリルモルホリン、アリルグリシン、N - ビニルピロリドン、アリルトリクロロシラン、アクリルトリメチルシラン、アリルジメチル (ジイソプロピルアミノ) シラン、7 - オクテニルトリメトキシシラン、アリロキシトリメチルシラン、アリロキシトリフェニルシランなども挙げられ、本発明のオレフィン重合用触媒によってオレフィンと共重合させることができる。

30

【 0 1 7 4 】

また、極性基含有モノマー以外の他のモノマーとしては、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることができる。本発明のオレフィン重合用触媒存在下では、これらのモノマーも、オレフィンと共重合することができる。

【 0 1 7 5 】

前記ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が 4 ~ 30、好ましくは 4 ~ 20 であり二個以上の炭素・炭素二重結合を有する環状または鎖状の化合物が挙げられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、1 , 3 - ペンタジエン、1 , 4 - ペンタジエン、1 , 5 - ヘキサジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 3 - ヘキサジエン、1 , 3 - オクタジエン、1 , 4 - オクタジエン、1 , 5 - オクタジエン、1 , 6 - オクタジエン、1 , 7 - オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン；7 - メチル - 1 , 6 - オクタジエン、4 - エチリデン - 8 - メチル - 1 , 7 - ノナジエン、5 , 9 - ジメチル - 1 , 4 , 8 - デカトリエンなどが挙げられる。

40

【 0 1 7 6 】

さらに他のモノマーとしては、芳香族ビニル化合物を用いることができる。具体的にはスチレン、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

50

メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、などの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、*o*-メチルスチレンなどが挙げられる。

【0177】

本発明のオレフィン重合用触媒は上記に説明したように、従来のサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物よりも、商業生産に好適な60以上において重合活性が高く、しかもコモノマー含量の高いポリマーを製造することができる。

【実施例】

10

【0178】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0179】

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

【0180】

なお、本実施例において、極限粘度 ($[\eta]$) は、135、デカリン中で測定した。

【0181】

20

また実施例で得られた共重合体のコモノマーの含量は、IR (日本分光 FT/IR 4200) によって測定した。

【0182】

IRは、実施例で得られた共重合体を、180に加熱したホットプレスにて溶解延伸後、室温下加圧冷却することで得られたフィルムを測定サンプルとして用い、光源波長5000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} 間で測定した。プロピレン含量は、プロピレンに基づくC-CH₃骨格振動 (1150 cm^{-1}) をキーバンドとし、キーバンドの吸光度 (D1150) と内部標準バンド (4320 cm^{-1} : C-H伸縮振動とメチレン、メチル変角振動の結合音) の吸光度 (D4320) との比 $[D1150/D4320]$ により求めた。ヘキセン含量は、ヘキセンに基づくC-CH₃骨格振動 (1378 cm^{-1}) をキーバンドとし、キーバンドの吸光度 (D1378) と内部標準バンド (4320 cm^{-1} : C-H伸縮振動とメチレン、メチル変角振動の結合音) の吸光度 (D4320) との比 $[D1378/D4320]$ により求めた。

30

(1) 配位子の合成

〔合成例1〕

十分に乾燥、窒素置換した300mLの反応器に、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノール20.6g (100mmol)、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム0.06g (0.25mmol) を仕込み、ジクロロメタン100mLを加えた後、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン14.0mL (154mmol) を加えた。室温で5時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応をクエンチした。有機相を分液し、得られた分画を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去することで、下記式(1)で示した目的物 (以下化合物(1)という) がほぼ定量的に得られた。

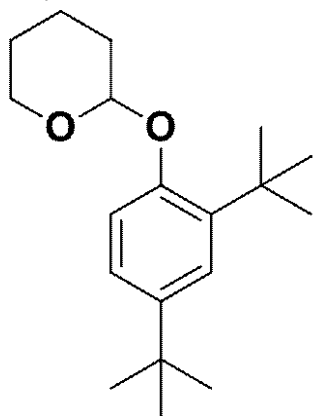
40

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.33 (1H, d, $J=2.3\text{Hz}$, Ar-H), 7.19-7.07 (2H, m, Ar-H), 5.46 (1H, t, $J=2.9\text{Hz}$, -OCHO-), 3.91 (1H, dt, $J=11.1\text{ and }3.1\text{Hz}$, -OCH₂CH₂-), 3.70-3.59 (1H, m, -OCH₂CH₂-), 2.16-1.58 (6H, m, -CH₂(CH₂)₃CH-), 1.43 (9H, s, Ar-C(CH₃)₃), 1.30 (9H, s, Ar-C(CH₃)₃) ppm

【0183】

50

【化 13】



... (1)

10

【0184】

〔合成例 2〕

十分に乾燥、窒素置換した 500 mL の反応器に、合成例 1 で得られた化合物 (1) 29.0 g (100 mmol) とテトラヒドロフラン 200 mL を仕込み、n-ブチルリチウム溶液 76.0 mL (ヘキサン溶液、1.57 M、119 mmol) を加えた。室温で 2 時間攪拌した後、-78℃ に冷却し、トリメトキシボラン 17.0 mL (153 mmol) を 10 分かけて滴下した。室温まで昇温しながら一晩攪拌した後、2-プロモアニリン 13.8 g (80.0 mmol)、酢酸パラジウム 0.19 g (0.83 mmol)、リン酸三カリウム (K_3PO_4) 42.6 g (200 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 0.52 g (1.25 mmol)、蒸留水 40 mL を仕込み、オイルバス中で 7 時間加熱還流した。更に、[1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン](3-クロロピリジル)パラジウム(II)ジクロリド 0.85 g (1.25 mmol) を加え、オイルバス中で 7 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (2) で示した目的物 (以下化合物 (2) という) が 25.9 g (収率 85%) 得られた。

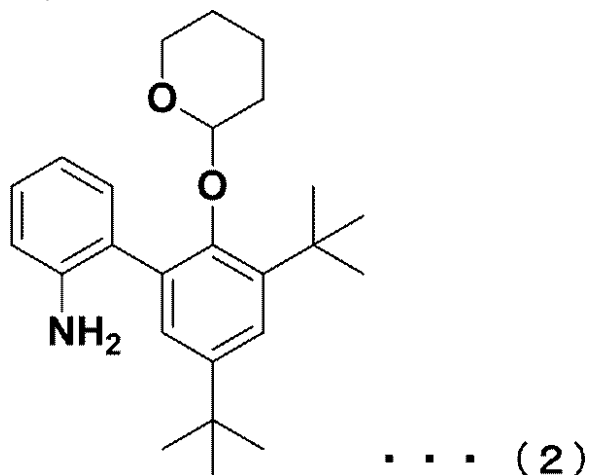
20

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$) δ 7.37 (1H, t, $J = 0.7$ Hz, Ar-H), 7.26 - 7.00 (3H, m, Ar-H), 6.87 - 6.67 (2H, m, Ar-H), 4.56 - 4.40 (1H, m, -OCHO-), 3.86 - 3.66 (3H, br-m, -NH₂ and -OCH₂CH₂-), 3.15 - 2.95 (1H, m, -OCH₂CH₂-), 1.73 - 1.00 (6H, m, -CH₂(CH₂)₃CH-), 1.48 (9H, d, $J = 0.4$ Hz, -C(CH₃)₃), 1.30 (9H, d, $J = 0.2$ Hz, Ar-C(CH₃)₃) ppm

30

【0185】

【化 1 4】



10

【0186】

〔合成例 3〕

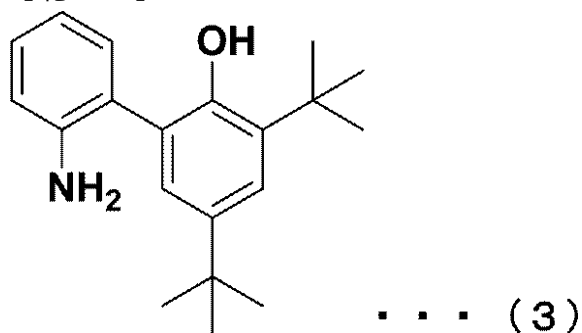
十分に乾燥、窒素置換した 500 mL の反応器に、合成例 2 で得られた化合物 (2) 25.9 g (68.0 mmol) とジクロロメタン 40 mL とメタノール 40 mL を仕込み、希塩酸 70 mL (3 M、210 mmol) を加えた。室温で 3 時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応をクエンチした。ジクロロメタンで可溶分を抽出し、得られた分画を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、下記式 (3) で示した目的物 (以下化合物 (3) という) が 18.9 g (収率 95%) 得られた。

20

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.36 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 7.19 - 7.25 (2H, m, Ar-H), 7.13 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 6.82 - 6.96 (2H, m, Ar-H), 6.52 (1H, s, Ar-OH), 3.75 (2H, s, Ar-NH₂), 1.46 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.32 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

【0187】

【化 1 5】



30

40

【0188】

〔合成例 4〕

十分に乾燥および窒素置換した 300 mL の反応器に、水素化ナトリウム (油性) 1.80 g (60 wt%, 45.0 mmol) を仕込み、ジエチルエーテル 20 mL を加えた後、氷冷下で m-クレゾール 15.0 mL (144 mmol) をシリンジで滴下した。滴下後、減圧下でジエチルエーテルを留去した後、トリフェニルクロロメタン 8.37 g (30.0 mmol) を加え、150 で 3 時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、ジエチルエーテル 100 mL で希釈し、水酸化ナトリウム水溶液 100 mL (1.00 M、0.10 mmol) を加えて反応をクエンチした。ジエチルエーテルで可溶分を抽出し、得られた分画を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ

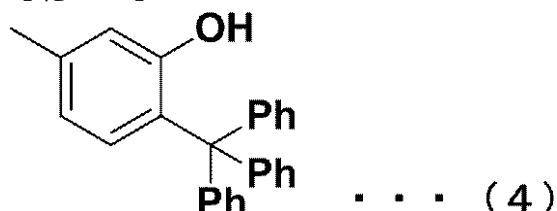
50

液を留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、下記式(4)で示した目的物(以下化合物(4)という)が4.05 g(収率38%)得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.32 - 7.15 (16 H, m, Ar-H), 6.93 (1 H, dd, $J = 6.3$ and 2.3 Hz, Ar-H), 6.66 (1 H, d, $J = 6.7$ Hz, Ar-H), 4.43 (1 H, s, -OH), 2.29 (3 H, s, -CH₃) ppm

【0189】

【化16】



10

【0190】

〔合成例5〕

十分に乾燥、窒素置換した200 mLの反応器に、合成例4で得られた化合物(4) 3.96 g (11.3 mmol)、テトラヒドロフラン25 mLを仕込み、氷冷下で攪拌した。エチルマグネシウムブロミド4.15 mL (ジエチルエーテル溶液、3 M、12.5 mmol)を30分かけて滴下した。室温で2時間攪拌した後、パラホルムアルデヒド0.86 g (28.8 mmol)、トリエチルアミン2.40 mL (17.2 mmol)を加え、80℃で2時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、反応液を18%塩酸150 mLで中和した。有機相を分液し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(5)で示した目的物(以下化合物(5)という)が4.20 g(収率98%)得られた。

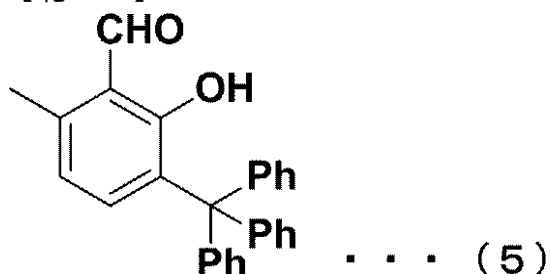
20

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 12.24 (1 H, s, -OH), 10.23 (1 H, s, -CHO), 7.37 (1 H, d, $J = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.26 - 7.13 (15 H, m, Ar-H), 6.64 (1 H, dd, $J = 7.9$ and 0.8 Hz, Ar-H), 2.56 (3 H, s, -CH₃) ppm

30

【0191】

【化17】



40

【0192】

〔合成例6〕

十分に乾燥、窒素置換した100 mLの反応器に、合成例3で得られた化合物(3) 0.94 g (3.16 mmol)、合成例5で得られた化合物(5) 1.13 g (2.99 mmol)、少量のp-トルエンスルホン酸、トルエン15 mLを仕込み、加熱還流下、2時間攪拌した。溶媒を留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(6)で示した目的物(以下化合物(6)という)が1.62 g(収率82%)得られた。

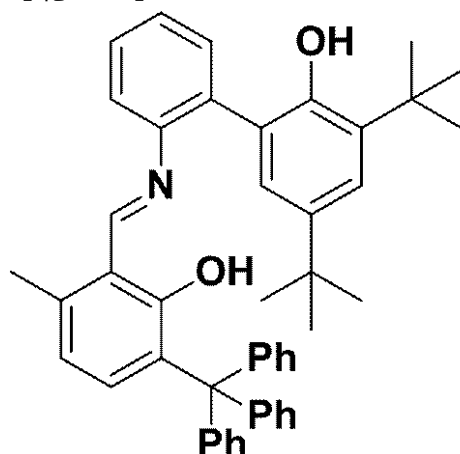
^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 13.4 (1 H, s, -OH), 8.44 (1 H, s, -CH=N-), 7.42 - 7.07 (21 H, m, Ar-H), 6.99 (

50

^1H , d, $J = 2.4\text{ Hz}$, Ar-H), 6.47 (^1H , d, $J = 8.1\text{ Hz}$, Ar-H), 4.81 (^1H , s, -OH), 1.98 (3H , s, - CH_3), 1.24 (18H , s, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm

【0193】

【化18】



... (6)

【0194】

〔合成例7〕

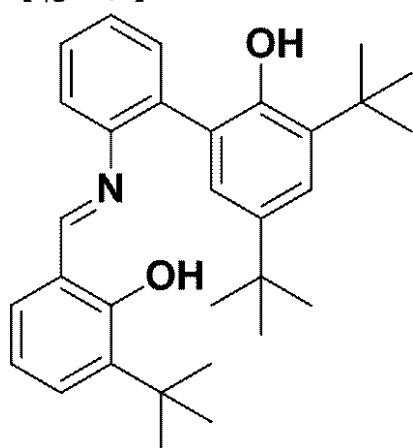
十分に乾燥および窒素置換した100 mLの反応器に、合成例3で得られた化合物(3) 0.76 g (2.56 mmol)、3-tert-butylsalicylaldehyde 0.48 g (2.58 mmol)、少量のp-トルエンスルホン酸、トルエン20 mLを仕込み、加熱還流下、13時間攪拌した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過し、ろ液を留去することで、下記式(7)で示した目的物(以下化合物(7)という)が0.97 g (収率83%)得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 11.8 (^1H , s, -OH), 8.69 (^1H , s, - $\text{C}=\text{NH}$ -), 7.71 - 6.80 (9H, m, Ar-H), 5.02 (^1H , s, -OH), 1.47 (9H, s, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (9H, s, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (9H, s, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm

FD-質量分析 (M^+): 457

【0195】

【化19】



... (7)

【0196】

〔合成例8〕

十分に乾燥および窒素置換した50 mLの反応器に、合成例3で得られた化合物(3) 1.15 g (3.87 mmol)、3-cumyl-5-methylsalicylaldehyde 0.70 g (3.87 mmol)、少量のp-トルエンスルホン酸、トルエン20 mLを仕込み、加熱還流下、3時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水

10

20

30

40

50

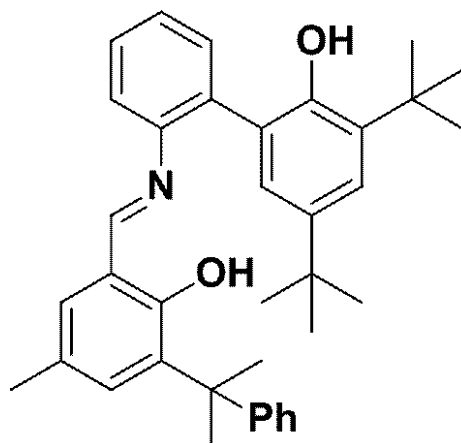
溶液で中和し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去しすることで、下記式(8)で示した目的物(以下化合物(8)という)が1.94 g(収率94%)得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 11.8 (1H, s, -OH), 8.30 (1H, s, -C=NH-), 7.43 - 7.10 (11H, m, Ar-H), 6.92 (2H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 5.00 (1H, s, -OH), 2.29 (3H, s, Ar-CH₃), 1.65 (6H, s, C-CH₃), 1.33 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.23 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 (M^+): 533

【0197】

【化20】



. . . (8)

【0198】

〔合成例9〕

十分に乾燥および窒素置換した50 mLの反応器に、合成例3で得られた化合物(3) 0.50 g (1.68 mmol)、3-(1,1-ジフェニルエチル)サリチルアルデヒド 0.51 g (1.68 mmol)、少量のp-トルエンスルホン酸、トルエン10 mLを仕込み、加熱還流下、4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去することで、下記式(9)で示した目的物(以下化合物(9)という)が0.89 g(収率91%)得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 12.6 (1H, s, -OH), 8.37 (1H, s, -C=NH-), 7.47 - 7.04 (16H, m, Ar-H), 6.94 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 6.68 - 6.62 (2H, m, Ar-H), 4.89 (1H, s, -OH), 2.25 (3H, s, C-CH₃), 1.29 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.21 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

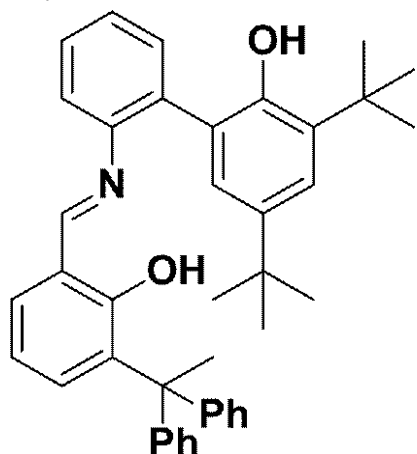
【0199】

10

20

30

【化 2 1】



. . . (9)

【 0 2 0 0 】

(2) 遷移金属化合物の合成

〔実施例 1〕

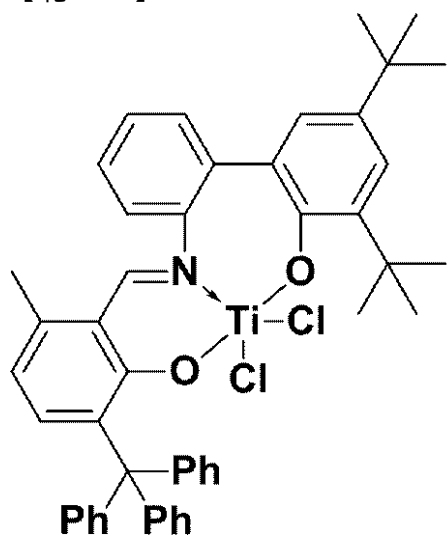
十分に乾燥、アルゴン置換した 100 mL の反応器に、合成例 6 で得られた化合物 (6) 0.33 g (0.50 mmol)、トルエン溶液 15 mL を仕込み攪拌した。この溶液を -78℃ に冷却し、四塩化チタンのトルエン溶液 0.50 mL (1.00 M、0.50 mmol) を滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで戻しながら 22 時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体に n - ヘキサン 30 mL を加え、超音波を照射し、懸濁液を調整した。不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより下記式 (A) で示される褐色粉末の化合物 (以下チタン化合物 (A) という) を 0.35 g (収率 89%) 得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 8.65 (1H, s, -CH=N-), 7.58 (1H, d, J = 8.0 Hz, Ar - H), 7.49 - 7.42 (2H, m, Ar - H), 7.38 - 7.07 (18H, m, Ar - H), 6.99 - 6.89 (2H, m, Ar - H), 2.51 (3H, s, -CH₃), 1.29 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.25 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 (M^+) : 773

【 0 2 0 1 】

【化 2 2】



. . . (A)

【 0 2 0 2 】

〔実施例 2〕

十分に乾燥および窒素置換した 100 mL の反応器に、合成例 6 で得られた化合物 (6) 0.33 g (0.50 mmol) とテトラヒドロフラン 10 mL を仕込んだ。この溶液

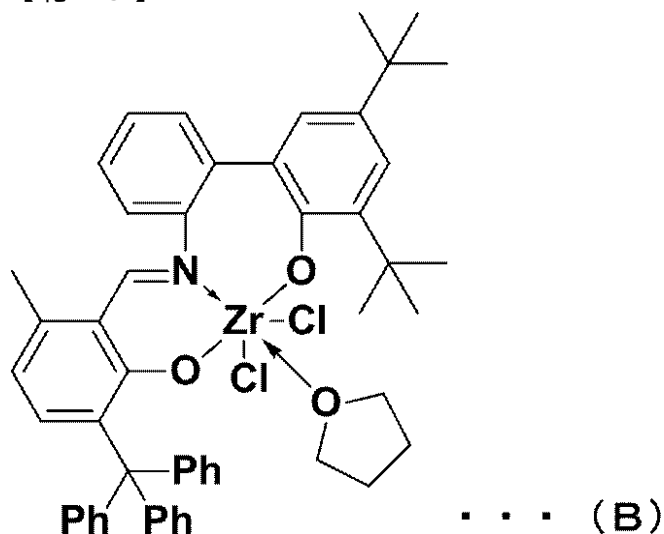
を - 78 に冷却し、*n*-ブチルリチウム溶液 0.63 mL (ヘキサン溶液、1.59 M、1.00 mmol) を加えた。室温で2時間攪拌した後 - 78 に冷却し、テトラクロロピス(テトラヒドロフラン)ジルコニウム 0.19 g (0.51 mmol) を加え、ゆっくりと室温まで戻しながら17時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタン 5 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整し、不溶物をガラスフィルター上のセライトで除去した。得られた溶液の溶媒を留去した後、得られた固体に *n*-ヘキサン 10 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより下記式 (B) で示される黄色粉末の化合物 (以下ジルコニウム化合物 (B) という) を 0.31 g (収率 69%) 得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 8.42 (1H, s, -CH=N-), 7.52 - 7.07 (21H, m, Ar-H), 7.03 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, Ar-H), 6.69 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, Ar-H), 3.75 (4H, brs, THF), 2.38 (3H, s, -CH₃), 1.57 (4H, brs, THF), 1.27 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.12 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 ($\text{M} - \text{THF}^+$): 817

【0203】

【化23】



【0204】

〔実施例3〕

十分に乾燥および窒素置換した100 mLの反応器に、合成例6で得られた化合物 (6) 0.33 g (0.50 mmol) とテトラヒドロフラン 10 mL を仕込んだ。この溶液を - 78 に冷却し、*n*-ブチルリチウム溶液 0.63 mL (ヘキサン溶液、1.59 M、1.00 mmol) を加えた。室温で2時間攪拌した後 - 78 に冷却し、テトラクロロハウニウム 0.17 g (0.52 mmol) を加え、ゆっくりと室温まで戻しながら14時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタン 5 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整し、不溶物をガラスフィルター上のセライトで除去した。得られた溶液の溶媒を留去した後、得られた固体に *n*-ヘキサン 10 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより下記式 (C) で示される黄色粉末の化合物 (以下ハフニウム化合物 (C) という) を 0.38 g (収率 74%) 得た。

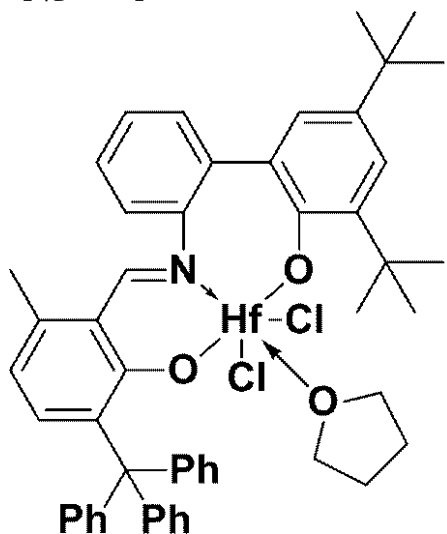
^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 8.47 (1H, s, -CH=N-), 7.49 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.46 - 7.35 (3H, m, Ar-H), 7.35 - 7.16 (17H, m, Ar-H), 7.16 - 7.06 (3H, m, Ar-H), 7.03 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, Ar-H), 6.66 (1H, d

, $J = 8.4 \text{ Hz}$, Ar-H), 3.77 (4H, brs, THF), 2.37 (3H, s, -CH₃), 1.58 (4H, brs, THF), 1.27 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.11 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 ($M - \text{THF}^+$): 905

【0205】

【化24】



10

20

【0206】

〔比較例1〕

十分に乾燥および窒素置換した100mLの反応器に、合成例7で得られた化合物(7) 1.21g (2.13mmol)、トルエン溶液25mLを仕込み、攪拌した。この溶液を、 -78°C に冷却した四塩化チタニウムトルエン溶液1.21mL (1.00M、1.21mmol)を含むトルエン溶液25mLに滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで戻しながら15時間攪拌を続けた。

【0207】

反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にn-ヘキサン20mLを加え、懸濁液を調整した。不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより下記式(D)で示される橙色粉末の化合物(以下チタン化合物(D)という)を0.78g (収率64%)得た。

30

【0208】

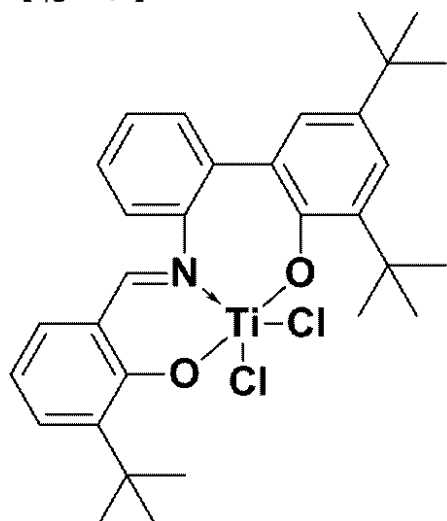
^1H NMR (270MHz, CDCl₃): 8.39 (1H, s, -C=NH-), 7.66 (1H, dd, $J = 7.6$ and 1.7 Hz , Ar-H), $7.54 - 7.37$ (4H, m, Ar-H), $7.31 - 7.25$ (1H, m, Ar-H), $7.17 - 7.03$ (3H, Ar-H), 1.41 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.30 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 (M^+): 574

【0209】

40

【化 2 5】



... (D)

10

【 0 2 1 0】

〔比較例 2〕

十分に乾燥および窒素置換した 50 mL の反応器に、合成例 8 で得られた化合物 (8) 0.47 g (0.87 mmol)、トルエン溶液 7.5 mL を仕込み、攪拌した。この溶液を、-78℃ に冷却した四塩化チタニウム溶液 0.89 mL (1.00 M、0.89 mmol) を含むトルエン溶液 7.5 mL に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで戻しながら 18 時間攪拌を続けた。

20

【 0 2 1 1】

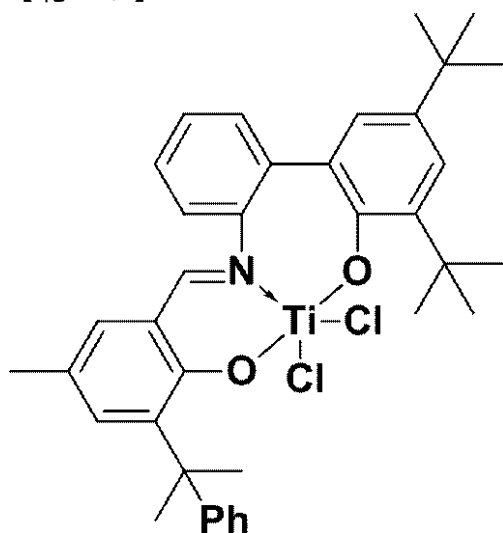
反応液の溶媒を留去した後、得られた固体をヘキサンで洗浄し、残渣を減圧乾燥することにより下記式 (E) で示される橙色粉末の化合物 (以下チタン化合物 (E) という) を 0.42 g (収率 74%) 得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 8.26 (1H, s, $-\text{C}=\text{NH}-$), 7.47 - 7.19 (11H, m, Ar-H), 7.11 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 6.99 - 6.96 (1H, m, Ar-H), 2.36 (3H, s, Ar- CH_3), 1.83 (3H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.81 (3H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.34 (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm
FD - 質量分析 (M^+): 649

30

【 0 2 1 2】

【化 2 6】



... (E)

40

【 0 2 1 3】

〔比較例 3〕

50

十分に乾燥および窒素置換した50 mLの反応器に、合成例9で得られた化合物(9) 0.42 g (0.73 mmol)、トルエン溶液7.5 mLを仕込み、攪拌した。この溶液を、-78℃に冷却した四塩化チタニウムトルエン溶液0.76 mL (1.00 M、0.76 mmol)を含むトルエン溶液7.5 mLに滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで戻しながら16時間攪拌を続けた。

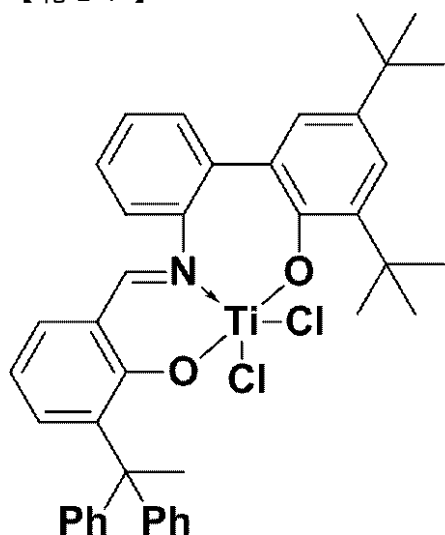
【0214】

反応液の溶媒を留去した後、得られた固体をヘキサンで洗浄し、残渣を減圧乾燥することにより下記式(F)で示される橙色粉末の化合物(以下チタン化合物(F)という)を0.41 g (収率81%)得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 8.38 (1H, s, $-\text{C}=\text{NH}-$), 7.48 - 6.98 (19H, m, Ar-H), 2.48 (3H, s, $-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.35 (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm
FD - 質量分析 (M^+): 697

【0215】

【化27】



... (F)

【0216】

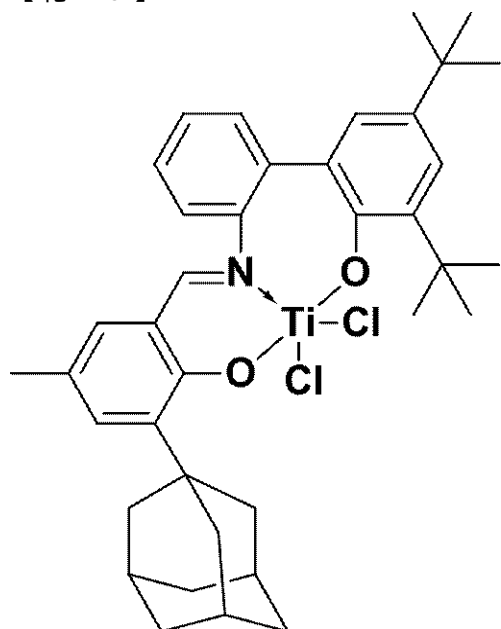
〔比較例4〕

十分に乾燥および窒素置換した30 mLの反応器に、合成例3で得られた化合物(3) 0.20 g (0.67 mmol)、3-アダマンチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンズアルデヒドピ0.18 g (0.67 mmol)、少量のp-トルエンスルホン酸、トルエン5 mLを仕込み、加熱還流下、2時間攪拌した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過し、ろ液を留去することで黄色の固体(a)を0.31 g得た。(a) 0.13 gをトルエン5 mLに溶解させ、-78℃に冷却した四塩化チタニウムトルエン溶液0.24 mL (1.00 M、0.24 mmol)を含むトルエン溶液5 mLに滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで戻しながら15時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体をヘキサンで洗浄し、残渣を減圧乾燥することにより下記式(G)で示される橙色粉末の化合物(以下チタン化合物(G)という)を0.14 g (四塩化チタンに対して収率86%)得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 8.32 (1H, s, $-\text{C}=\text{NH}-$), 7.51 - 7.38 (4H, m, Ar-H), 7.28 (1H, d, $J = 2.7\text{ Hz}$, Ar-H), 7.16 (1H, br s, Ar-H), 7.13 (1H, d, $J = 2.7\text{ Hz}$, Ar-H), 7.07 - 7.04 (1H, m, Ar-H), 2.35 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.16 - 1.77 (15H, m, Ad), 1.44 (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm

【0217】

【化 28】



... (G)

【0218】

〔比較例 5〕

十分に乾燥および窒素置換した 100 mL の反応器に、水素化ナトリウム 23 mg (60 wt %, 0.58 mmol) とジエチルエーテル 2 mL を仕込んだ。氷冷下で、合成例 7 で得られた化合物 (7) 0.23 g (0.50 mmol) をジエチルエーテル 3 mL に溶解させた溶液をシリンジで加え、室温で 30 分攪拌した。この溶液を、-78 に冷却したテトラクロロビス(テトラヒドロフラン)ジルコニウム 0.18 g (0.48 mmol) を含むジエチルエーテル溶液 5 mL に滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで戻しながら 16 時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタン 5 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整し、不溶物をガラスフィルター上のセライトで除去した。得られた溶液の溶媒を留去した後、得られた固体に n-ヘキサン 7 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整した。不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより下記式 (H) で示される黄色粉末の化合物 (以下ジルコニウム化合物 (H) という) を 0.24 g (収率 71%) 得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 8.08 (1H, s, -C=NH-), 7.54 (1H, dd, $J = 7.7$ and 1.7 Hz, Ar-H), 7.49 - 7.42 (3H, m, Ar-H), 7.32 - 7.23 (2H, m, Ar-H), 7.19 (1H, dd, $J = 7.7$ and 1.7 Hz, Ar-H), 7.08 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, Ar-H), 6.87 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, Ar-H), 4.01 (2H, brs, THF), 3.94 (2H, brs, THF), 1.63 (4H, brs, THF), 1.49 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.43 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.30 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 ($\text{M} - \text{THF}^+$): 617

【0219】

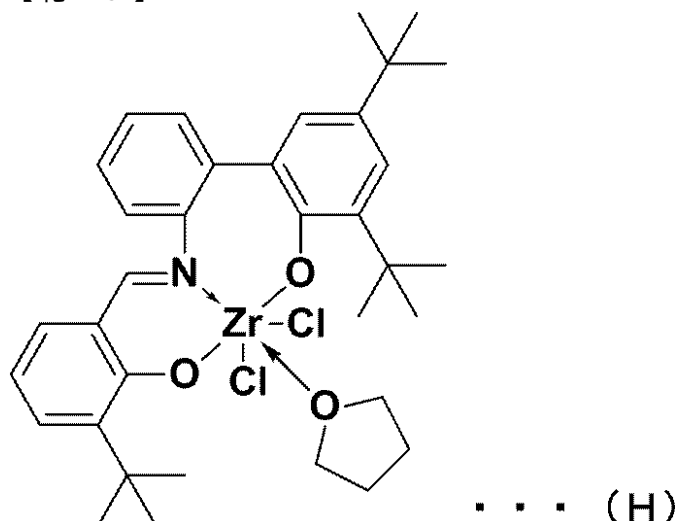
10

20

30

40

【化 29】



10

【0220】

〔比較例6〕

十分に乾燥および窒素置換した30 mLの反応器に、水素化ナトリウム35 mg (60 wt%, 0.88 mmol)とジエチルエーテル3 mLを仕込み、0℃に冷却した。氷冷下で、合成例8で得られた化合物(8) 0.19 g (0.35 mmol)をジエチルエーテル3 mLに溶解させた溶液をシリンジで加え、室温で1時間攪拌した。この溶液を、-78℃に冷却したテトラクロロビス(テトラヒドロフラン)ジルコニウム131 mg (0.35 mmol)を含むジエチルエーテル溶液3 mLに滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで戻しながら15時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にn-ヘキサンを加え攪拌し、静置後上澄み溶液を除去した。トルエンを用いて、セライト濾過を行い、得られた溶液を減圧乾燥することにより、下記式(I)で示される淡黄色粉末の化合物(以下ジルコニウム化合物(I)という)を0.14 g(収率54%)得た。

20

【0221】

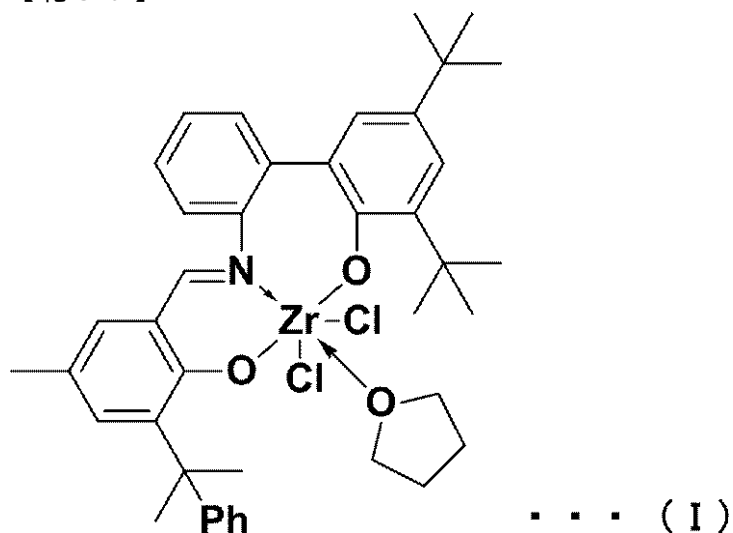
^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 7.96 (1H, s, -C=NH-), 7.40 (2H, m, Ar-H), 7.30-7.16 (9H, m, Ar-H), 7.05 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 6.98 (1H, s, Ar-H), 3.85 (brs, 4H, THF), 2.26 (3H, s, -CH₃), 1.84 (3H, s, -CH₃), 1.76 (3H, s, -CH₃), 1.56 (4H, brs, THF), 1.35 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.29 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

30

FD - 質量分析 (M^+): 691

【0222】

【化 30】



10

【0223】

〔比較例 7〕

十分に乾燥および窒素置換した 30 mL の反応器に、水素化ナトリウム 35 mg (60 wt%, 0.88 mmol) とジエチルエーテル 5 mL を仕込み、0 °C に冷却した。氷冷下で、比較例 4 で得られた化合物 (a) 0.19 g をジエチルエーテル 5 mL に溶解させた溶液をシリンジで加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液を、-78 °C に冷却したテトラクロロビス(テトラヒドロフラン)ジルコニウム 133 mg (0.35 mmol) を含むジエチルエーテル溶液 5 mL に滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで戻しながら 15 時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体に n-ヘキサンを加え攪拌し、静置後上澄み溶液を除去した。トルエンを用いて、セライト濾過を行い、得られた溶液を減圧乾燥することにより、下記式 (J) で示される淡黄色粉末の化合物 (以下ジルコニウム化合物 (J) という) を 0.062 g (収率 22%) 得た。

20

【0224】

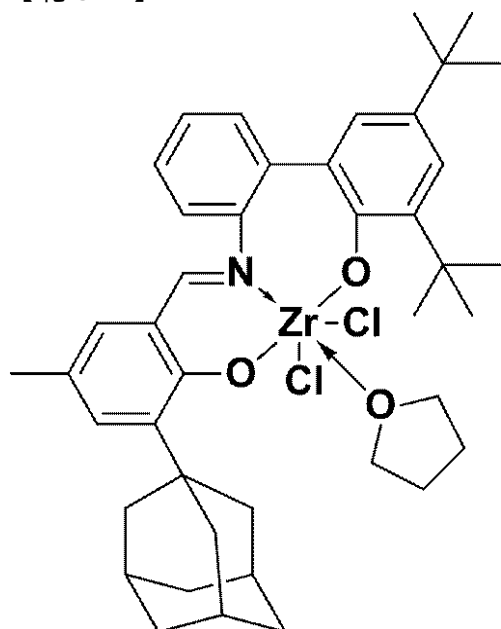
^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 8.03 (1H, s, -C=NH-), 7.45 (3H, m, Ar-H), 7.28 (2H, t, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 7.24 (1H, br, Ar-H), 7.07 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 6.96 (1H, br, Ar-H), 3.96 (4H, br, THF), 2.26 (3H, s, -CH₃), 2.18 (4H, br, THF), 2.11 - 1.62 (15H, br m, Ad), 1.44 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.29 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

30

FD - 質量分析 (M^+): 707

【0225】

【化 3 1】



. . . (J)

【 0 2 2 6 】

〔 比較例 8 〕

十分に乾燥および窒素置換した 100 mL の反応器に、水素化ナトリウム 26 mg (60 wt %, 0.64 mmol) とテトラヒドロフラン 2 mL を仕込んだ。氷冷下で、合成例 7 で得られた化合物 (7) 0.23 g (0.50 mmol) をテトラヒドロフラン 3 mL に溶解させた溶液をシリンジで加え、室温で 3 時間攪拌した。この溶液を、-78 に冷却したテトラクロロエタナウム 0.16 g (0.50 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液 5 mL に滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで戻しながら 19 時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタン 5 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整し、不溶物をガラスフィルター上のセライトで除去した。得られた溶液の溶媒を留去した後、得られた固体に n-ヘキサン 10 mL を加え、超音波を照射することで、懸濁液を調整した。不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより下記式 (K) で示される鶯色粉末の化合物 (以下ハフニウム化合物 (K) という) を 0.29 g (収率 75%) 得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 8.12 (1H, s, -C=NH-), 7.56 (1H, dd, $J = 7.7$ and 1.6 Hz, Ar-H), 7.50 - 7.40 (4H, m, Ar-H), 7.33 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, Ar-H), 7.18 (1H, dd, $J = 7.7$ and 1.6 Hz, Ar-H), 7.08 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, Ar-H), 6.84 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, Ar-H), 4.05 (2H, brs, THF), 3.93 (2H, brs, THF), 1.62 (2H, brs, THF), 1.48 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.44 (9H, s, -C(CH₃)₃), 1.32 (2H, brs, THF), 1.30 (9H, s, -C(CH₃)₃) ppm

FD - 質量分析 ($\text{M} - \text{THF}^+$) : 705

【 0 2 2 7 】

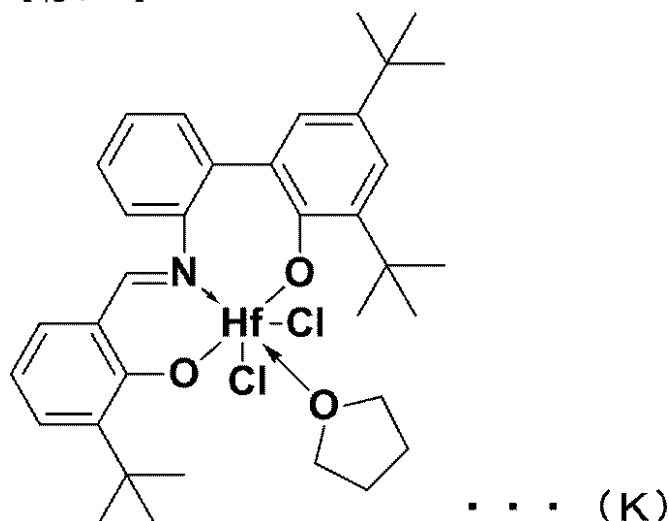
10

20

30

40

【化 3 2】



10

【0228】

(3) オレフィン重合体の製造方法

〔実施例 4〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器に、トルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル / hr で液相及び気相を飽和させた。その後、メチルアルミ

20

ノキサン (MAO) をアルミニウム原子換算で 0.20 mmol、引き続き、実施例 1 で

得られたチタン化合物 (A) を 0.005 mmol 加え重合を開始した。

【0229】

エチレンを 100 リットル / hr で連続的に供給し、常圧下、75℃ で 5 分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0230】

重合終了後、反応物を少量の塩酸を含む 1 リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80℃ にて 10 時間減圧乾燥し、ポリエチレンが 0.12 g 得られた。重合活性は 3450 g / mmol · Ti · hr であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [η] は 5.74 dL / g であった。

30

【0231】

〔実施例 5〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器にトルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル / hr で液相及び気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) を 0.125 mmol、引き続き、実施例 1 で得られたチタン化合物 (A) を 0.001 mmol、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 (TrB) を 0.001 mmol 加え重合を開始した。

【0232】

エチレンを 100 リットル / hr で連続的に供給し、常圧下、25℃ で 5 分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

40

【0233】

重合終了後、反応物を少量の塩酸を含む 1 リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80℃ にて 10 時間減圧乾燥し、ポリエチレンが 0.47 g 得られた。重合活性は 13980 g / mmol · Ti · hr であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [η] は 7.21 dL / g であった。

【0234】

〔実施例 6 ~ 13〕

表 1 から表 3 に示す化合物を用いて、表 1 から表 3 に示すように重合条件を変えた以外は、実施例 5 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を表 1 から表 3 に示す。

【0235】

50

〔比較例 9〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器に、トルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル / hr で液相及び気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサン (MAO) をアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、引き続き、比較例 1 で得られたチタン化合物 (D) を 0.005 mmol 加え重合を開始した。

【0236】

エチレンを 100 リットル / hr で連続的に供給し、常圧下、25 で 10 分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0237】

重合終了後、反応物を少量の塩酸を含む 1 リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80 にて 10 時間減圧乾燥し、ポリエチレンが 0.12 g 得られた。重合活性は 140 g / mmol - Ti · hr であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [] は 3.14 dL / g であった。

【0238】

〔比較例 10 ~ 14〕

表 1 に示す化合物を用いて、表 1 に示すように重合条件を変えた以外は、比較例 9 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を表 1 に示す。

【0239】

〔比較例 15〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器にトルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル / hr で液相及び気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) を 0.125 mmol、引き続き、比較例 1 で得られたチタン化合物 (D) を 0.0025 mmol、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 (TrB) を 0.003 mmol 加え重合を開始した。

【0240】

エチレンを 100 リットル / hr で連続的に供給し、常圧下、25 で 5 分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0241】

重合終了後、反応物を少量の塩酸を含む 1 リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80 にて 10 時間減圧乾燥し、ポリエチレンが 0.56 g 得られた。重合活性は 2670 g / mmol - Ti · hr であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [] は 1.22 dL / g であった。

【0242】

〔比較例 16 ~ 38〕

表 1 から表 3 に示す化合物を用いて、表 1 から表 3 に示すように重合条件を変えた以外は、比較例 15 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を表 1 から表 3 に示す。

【0243】

〔実施例 14〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器に、トルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル / hr、プロピレン 100 リットル / hr の混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウムを 0.125 mmol、引き続き、実施例 1 で得られたチタン化合物 (A) を 0.0004 mmol、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 0.0024 mmol を加え共重合を開始した。50 で 10 分間共重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0244】

得られたポリマー懸濁液に、少量の塩酸を含む 100 mL の水を加えて激しく振とうし、静置した後水層を取り除いた。この操作を合計 3 回繰り返した後、溶媒を減圧下で留去し、さらに 130 にて 10 時間減圧乾燥した。

【0245】

10

20

30

40

50

得られたエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) は、0.27 g であった。重合活性は $4101 \text{ g} / \text{mmol} \cdot \text{Ti} \cdot \text{hr}$ であり、IR により測定したプロピレン含量は 24.9 mol % であった。

【0246】

〔実施例 15 ~ 19〕

表 4 に示す化合物を用いて、表 4 に示すように重合条件を変えた以外は、実施例 14 と同様にしてエチレン/プロピレン共重合を行った。結果を表 4 に示す。

【0247】

〔比較例 39〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器に、トルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル/hr、プロピレン 100 リットル/hr の混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウムを 0.125 mmol、引き続き、比較例 1 で得られたチタン化合物 (D) を 0.0025 mmol、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 0.003 mmol を加え共重合を開始した。50 で 10 分間共重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

10

【0248】

得られたポリマー懸濁液に、少量の塩酸を含む 100 mL の水を加えて激しく振とうし、静置した後水層を取り除いた。この操作を合計 3 回繰り返した後、溶媒を減圧下で留去し、さらに 130 にて 10 時間減圧乾燥した。

20

【0249】

得られたエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) は、2.82 g であった。重合活性は $6770 \text{ g} / \text{mmol} \cdot \text{Ti} \cdot \text{hr}$ であり、IR により測定したプロピレン含量は 57.0 mol % であった。

【0250】

〔比較例 40 ~ 44〕

表 4 に示す化合物を用いて、表 4 に示すように重合条件を変えた以外は、比較例 39 と同様にしてエチレン/プロピレン共重合を行った。結果を表 4 に示す。

【0251】

〔比較例 45〕

十分に窒素置換した内容積 500 mL のガラス製反応器に、トルエン 250 mL を装入し、エチレン 100 リットル/hr、プロピレン 100 リットル/hr の混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサン (MAO) をアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、引き続き、下記チタン化合物 (L) を 0.005 mmol 加え、重合を開始した。

30

【0252】

50 で 15 分間共重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0253】

得られたポリマー懸濁液に、少量の塩酸を含む 100 mL の水を加えて激しく振とうし、静置した後水層を取り除いた。この操作を合計 3 回繰り返した後、溶媒を減圧下で留去し、さらに 130 にて 10 時間減圧乾燥した。

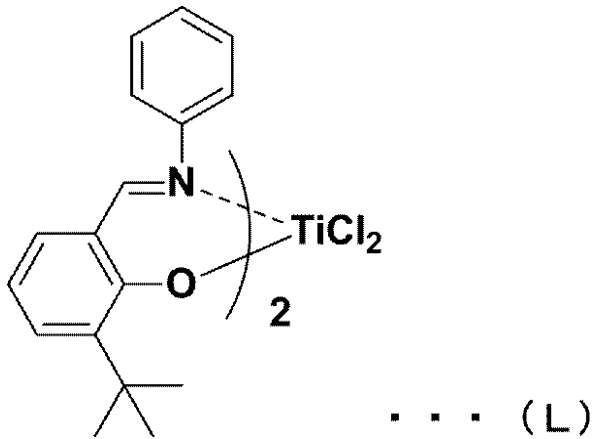
40

【0254】

得られたエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) は、2.32 g であった。重合活性は $1860 \text{ g} / \text{mmol} \cdot \text{Ti} \cdot \text{hr}$ であり、IR により測定したプロピレン含量は 1.6 mol % であった。

【0255】

【化 3 3】



10

【 0 2 5 6 】

〔 比較例 4 6 〕

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製反応器に、トルエン 250 ml を装入し、エチレン 100 リットル / hr、プロピレン 100 リットル / hr の混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウムを 0.20 mmol、引き続き、チタン化合物 (L) を 0.005 mmol、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 0.01 mmol を加え重合を開始した。50

20

。

【 0 2 5 7 】

得られたポリマー懸濁液に、少量の塩酸を含む 100 mL の水を加えて激しく振とうし、静置した後水層を取り除いた。この操作を合計 3 回繰り返した後、溶媒を減圧下で留去し、さらに 130 °C にて 10 時間減圧乾燥した。

【 0 2 5 8 】

得られたエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) は、0.14 g であった。重合活性は 320 g / mmol - Ti · hr であり、IR により測定したプロピレン含量は 36.9 mol % であった。

30

【 0 2 5 9 】

【表 1】

	化合物	触媒量 (mmol)	助触媒	助触媒量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mmol・hr)	[η] dl/g
実施例4	A	0.005	MAO	0.20	75	5	0.12	3450	5.74
実施例5	A	0.001	TrB/TIBA	0.001/0.125	25	5	0.47	13980	7.21
実施例6	A	0.001	TrB/TIBA	0.001/0.125	50	5	0.31	9390	2.81
実施例7	A	0.001	TrB/TIBA	0.001/0.125	75	5	1.69	50850	1.79
比較例9	D	0.005	MAO	1.25	25	10	0.12	140	3.14
比較例10	D	0.005	MAO	1.25	50	5	0.30	720	0.80
比較例11	D	0.005	MAO	1.25	75	5	0.07	160	0.46
比較例12	E	0.005	MAO	1.25	25	10	0.53	640	1.64
比較例13	E	0.005	MAO	1.25	50	10	0.63	760	0.75
比較例14	E	0.005	MAO	1.25	75	10	0.15	180	0.34
比較例15	D	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.56	2670	1.22
比較例16	D	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.38	1820	0.84
比較例17	D	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.26	1230	0.36
比較例18	E	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.54	2570	2.83
比較例19	E	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.40	1910	1.22
比較例20	E	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.52	2490	0.83
比較例21	F	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.36	1710	2.41
比較例22	F	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.51	2430	1.21
比較例23	F	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.52	2490	0.64
比較例24	G	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.23	1090	3.77
比較例25	G	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.58	2760	1.01
比較例26	G	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.32	1550	0.55

MAO:メチルアルミノキサン

TrB: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

TIBA:トリイソブチルアルミニウム

【0260】

【表 2】

	化合物	触媒量 (mmol)	助触媒	助触媒量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mmol・hr)	[η] dl/g
実施例8	B	0.0004	TrB/TIBA	0.001/0.125	25	5	0.06	1860	—
実施例9	B	0.0004	TrB/TIBA	0.001/0.125	50	5	0.27	7980	0.84
実施例10	B	0.0004	TrB/TIBA	0.001/0.125	75	5	0.43	12990	0.48
比較例27	H	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.04	210	0.61
比較例28	H	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.29	1410	0.58
比較例29	H	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.37	1750	0.40
比較例30	I	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.06	240	0.66
比較例31	I	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.35	1680	0.45
比較例32	I	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.57	2730	0.24
比較例33	J	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.09	440	0.58
比較例34	J	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.41	1950	0.55
比較例35	J	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.20	940	0.41

MAO:メチルアルミノキサン

TrB: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

TIBA:トリイソブチルアルミニウム

【0261】

10

20

30

40

【表 3】

	化合物	触媒量 (mmol)	助触媒	助触媒量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mmol・hr)	[η] dl/g
実施例11	C	0.004	TrB/TIBA	0.001/0.125	25	5	0.003	90	測定不可
実施例12	C	0.004	TrB/TIBA	0.001/0.125	50	5	0.010	300	測定不可
実施例13	C	0.004	TrB/TIBA	0.001/0.125	75	5	0.010	300	測定不可
比較例36	K	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	25	5	0.01	40	0.51
比較例37	K	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	5	0.12	590	0.41
比較例38	K	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	5	0.10	460	0.22

MAO:メチルアルミノキサン

TrB :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

TIBA:トリイソブチルアルミニウム

【 0 2 6 2 】

【表 4】

	化合物	触媒量 (mmol)	助触媒	助触媒量 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min)	収量 (g)	活性 (g/mmol・hr)	プロピレン 含量 (mol%)	[η] dl/g
実施例14	A	0.0004	TrB/TIBA	0.0024/0.125	50	10	0.27	4101	24.9	2.07
実施例15	A	0.0004	TrB/TIBA	0.0024/0.125	75	10	0.31	4608	27.2	1.30
実施例16	B	0.0025	TrB/TIBA	0.0030/0.125	50	10	3.40	8156	43.3	0.13
実施例17	B	0.0025	TrB/TIBA	0.0030/0.125	75	10	3.21	7706	43.8	0.15
実施例18	C	0.0025	TrB/TIBA	0.0030/0.125	50	10	0.27	657	55.5	1.52
実施例19	C	0.0025	TrB/TIBA	0.0030/0.125	75	10	0.19	457	49.5	0.23
比較例39	D	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	10	2.82	6770	57.0	1.47
比較例40	D	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	10	1.34	3224	54.7	0.81
比較例41	H	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	10	1.22	2920	58.9	0.37
比較例42	H	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	10	0.31	746	51.4	0.20
比較例43	K	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	50	10	0.24	570	60.8	0.19
比較例44	K	0.0025	TrB/TIBA	0.003/0.125	75	10	0.07	168	-	測定不可
比較例45	L	0.005	MAO	1.25	50	15	2.32	1860	1.6	-
比較例46	L	0.005	TrB/TIBA	0.01/0.20	50	5	0.14	320	36.9	-

エチレン/プロピレン;100/100 (L/H / L/H),

MAO:メチルアルミノキサン

TrB :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

TIBA:トリイソブチルアルミニウム

【産業上の利用可能性】

【 0 2 6 3 】

本発明に係る新規な遷移金属化合物、および該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒を使用すれば、商業生産上好適な高温での重合において耐熱性があることから、オレフィンの重合活性が高く、さらには、2種類以上のオレフィンを共重合する際には高い共重合性を有することから、本発明は工業的に極めて高い価値がある。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 7 F	7/28	(2006.01)	C 0 7 F	7/00 Z
			C 0 7 F	7/28 F

(72)発明者 石井 聖一
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 松木 智昭
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 9 / 0 0 5 0 0 3 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 1 / 1 5 8 2 4 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 3 - 0 1 4 5 7 6 (J P , A)
 米国特許第 0 5 5 0 8 4 5 8 (U S , A)
 特開 2 0 1 1 - 0 1 6 7 8 9 (J P , A)
 Tetrahedron Letters , 2 0 0 2 年 , 43 , pp.3481-3484
 Catalysis Letters , 1 9 9 9 年 , 57(3) , pp.139-143
 Russian Journal of Applied Chemistry , 2 0 0 7 年 , 80(9) , pp.1515-1522

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C
 C 0 8 F
 C 0 7 D
 C 0 7 F
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)