

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4828172号
(P4828172)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl.

C08F 6/12 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 6/12
C08F 10/00 510

請求項の数 1 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2005-207071 (P2005-207071)
 (22) 出願日 平成17年7月15日 (2005.7.15)
 (65) 公開番号 特開2007-23154 (P2007-23154A)
 (43) 公開日 平成19年2月1日 (2007.2.1)
 審査請求日 平成19年8月17日 (2007.8.17)

(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
 (73) 特許権者 505130112
 株式会社プライムポリマー
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (72) 発明者 松村 秀司
 大阪府高石市高砂1-6 株式会社プライムポリマー内
 (72) 発明者 一木 康夫
 大阪府高石市高砂1-6 株式会社プライムポリマー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィン系重合体粒子およびオレフィン系重合体粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程1、工程2および工程3を含み、これらの工程を順次実施して、以下の要件(1)～(5)を同時に満たすオレフィン系重合体粒子を製造することを特徴とするオレフィン系重合体粒子の製造方法；

〔工程1〕：遷移金属化合物(A)および、

アルミノキサン(B)と下記一般式〔I〕で表わされるジオール化合物(C)との接触物、

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-オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合する工程。

H - O - R¹ - O - H... [I]

(上記一般式〔I〕において、R¹は炭素数1～20のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。)

〔工程2〕：下記一般式〔II〕で表される、分子内に1個のアルコール性水酸基を持つボリオキシアルキレン系化合物を接触させる工程、

H - O - [C H₂ - C H(R¹) - O]_m - R²... [II]

(上記一般式〔II〕において、R¹およびR²は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数1～20のアシル基から選ばれ、相互に同一でも異なるてもよい。mは平均繰り返し単位数を表わし、1～100の範囲である。)

10

20

【工程3】：炭素数5～10の脂肪族炭化水素を接触させた後、液相部を除去してオレフィン系重合体粒子部を回収する工程；

オレフィン系重合体粒子の要件(1)～(5)：

- (1) GPCで測定した分子量分布(Mw/Mn)が4.0以下であること、
- (2) 重合体粒子の最小粒径が3μm以上であり、平均粒径が20μm以上であること、
- (3) 重合体粒子の灰分が2000重量ppm以下であること、
- (4) 重合体粒子のSi含量が10重量ppm以下であること、
- (5) 重合体粒子が、アルミノキサンと下記一般式[III]で表わされるジオール化合物との接触物を含むこと。



10

(上記一般式[III]において、R¹は炭素数1～20のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合体粒子およびその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、高融点、高立体規則性、高分子量を有するオレフィン系共重合体粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

メタロセン化合物を含む重合触媒（以下、「メタロセン触媒」と呼ぶ場合もある。）の存在下で、オレフィン類を重合して得られる高結晶性ポリオレフィンは、熱可塑性樹脂として剛性、耐熱性に優れた材料として広い用途を有している。一方、シリカを担体として使用する従来プロセスでは、メタロセン錯体にひずみが生じて、高立体規則性のポリマーを得ることは不可能であり、さらには、そのひずみによって高活性で重合できるモノマー種も限られていた。これは、共重合でも同様であり、C₆以上の長鎖の分岐を規則的に導入することは困難であった。また、シリカの使用により、最終生成物の灰分量の低減化が難しいという問題を抱えていた。そこで、あらゆる種類のオレフィン重合が可能であり、高立体規則性であり、灰分の少ないオレフィン系重合体粒子を製造するプロセスと、ポリマーの出現が待たれていた。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、立体規則性が高く、高融点、高分子量であって、灰分の少ないオレフィン系重合体粒子および該重合体粒子を製造する方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明のオレフィン系重合体粒子は、以下の要件(1)～(5)を同時に満たすことを特徴としている。

40

- (1) GPCで測定した分子量分布(Mw/Mn)が4.0以下であること、
- (2) 重合体粒子の最小粒径が3μm以上であり、平均粒径が20μm以上であること、
- (3) 重合体粒子の灰分が2000重量ppm以下であること、
- (4) 重合体粒子のSi含量が10重量ppm以下であること、
- (5) 重合体粒子が、アルミノキサンと下記一般式[I]で表わされるジオール化合物との接触物を含むこと。

【0005】



(上記一般式[I]において、R¹は炭素数1～20のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基または

50

アシル基で置換されていてもよい。)

本発明のオレフィン系重合体粒子は、プロピレンから得られる重合体粒子であって、室温でのn-デカン可溶成分が2wt%以下であることが好ましい。

【0006】

本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法は、以下の工程1を含むことを特徴としている。

〔工程1〕：遷移金属化合物（A）および、

アルミノキサン（B）と下記一般式〔I〕で表わされるジオール化合物（C）との接触物、

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-オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合する工程。 10

【0007】



（上記一般式〔I〕において、R¹は炭素数1～20のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。）

本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法では、前記工程1に次いで、以下の工程2および工程3を順次実施することが好ましい。

〔工程2〕：下記一般式〔II〕で表される、分子内に1個のアルコール性水酸基を持つポリオキシアルキレン系化合物を接触させる工程、 20



（上記一般式〔II〕において、R¹およびR²は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数1～20のアシル基から選ばれ、相互に同一でも異なっていてもよい。mは平均繰り返し単位数を表わし、1～100の範囲である。）

〔工程3〕：炭素数5～10の脂肪族炭化水素を接触させた後、液相部を除去してオレフィン系重合体粒子部を回収する工程。

【0008】

また、本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法では、前記工程1に次いで、以下の工程2'および工程3'を順次実施することも好ましい。

〔工程2'〕：炭素数5～10の脂肪族炭化水素に溶解させる工程、 30

〔工程3'〕：酸性アルコールと接触させてポリマーを析出させ、オレフィン系重合体粒子部を回収する工程。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、立体規則性が高く、高融点、高分子量であって、灰分の少ないオレフィン系重合体粒子および該重合体粒子を製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明のオレフィン系重合体粒子、ならびにオレフィン系重合体粒子の製造方法について具体的に説明する。 40

オレフィン系重合体粒子

本発明のオレフィン系重合体粒子は、以下の要件（1）～（5）を同時に満たす。

（1）GPCで測定した分子量分布（M_w / M_n）が4.0以下である。好ましくは分子量分布（M_w / M_n）が3.5以下、更に好ましくは3.0以下である。分子量分布が、この範囲にあるオレフィン系重合体粒子は単分散という特性を発揮する。

（2）重合体粒子の最小粒径が3μm以上であり、平均粒径が20μm以上である。好ましくは、重合体粒子の最小粒径が5μm以上であり、平均粒径が50μm以上である。この粒径範囲を満たす重合体粒子は移送の点から産業上好ましく用いられる。

（3）重合体粒子の灰分が2000重量ppm以下である。好ましくは、重合体粒子の灰分が1500重量ppm以下である。灰分量がこの範囲にあると加工特性の点で好ましい 50

。

(4) 重合体粒子の Si 含量が 1.0 重量 ppm 以下である。好ましくは、重合体粒子の Si 含量が 1 重量 ppm 以下、更に好ましくは 0.1 重量 ppm 以下である。Si 含量がこの範囲にある重合体粒子は加工特性の点から好ましい。

(5) 重合体粒子が、アルミノキサンと下記一般式 [I] で表わされるジオール化合物との接触物を含む。

【0011】



(上記一般式 [I] において、R¹ は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。)

10

このようなジオール化合物としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等を例示することができるが、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素に対する溶解性の観点から、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールを用いることが好ましい。

【0012】

本発明のオレフィン系重合体粒子は、通常、オレフィンが重合して生成する重合体、上記接触物及び後述するメタロセン化合物から構成されるが、本発明を損なわない範囲において他の任意成分の共存が許容される。

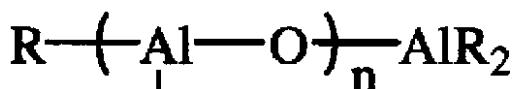
20

【0013】

本発明において用いられるアルミノキサンとしては、具体的には、下記一般式 [III] および / または [IV] で表される化合物を例示することができる。

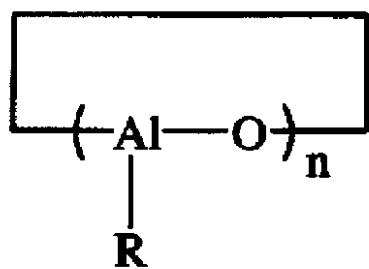
【0014】

【化1】



... [III]

30



... [IV]

40

【0015】

(上記一般式 [III] または [IV] 中、R は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、n は 2 以上の整数を示す。)

このうち特に、上記一般式 [III] または [IV] 中、R がメチル基であって、n が 3 以上、好ましくは 10 以上のメチルアルミノキサンが好ましく利用される。これらアルミノキサン類には、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。また、本発明で用いるアルミノキサンは、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であってもよく、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

50

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。

【0016】

本発明のオレフィン系重合体粒子の中でも産業上利用価値の高い形態は、プロピレンから得られる重合体であって、且つ室温でのn-デカン可溶成分が2wt%以下、好ましくは0.01wt%以下であるプロピレン系重合体粒子である。なお、このようなプロピレン系重合体粒子とは、ホモプロピレン粒子のみならず、プロピレン(P)と、プロピレンとは異なるオレフィン(X)から得られる重合体をも包含する。(ここで、X(mol)/(X(mol)+P(mol))は、0.2~1.0、好ましくは0.1~1.0である。)

10

オレフィン系重合体粒子の製造方法

本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法は、以下の工程1を含む。

〔工程1〕：遷移金属化合物(A)および、

アルミノキサン(B)と下記一般式〔I〕で表わされるジオール化合物(C)との接触物、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-オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合する工程。

【0017】



(上記一般式〔I〕において、R¹は炭素数1~20のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。)

20

本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法では、前記工程1に次いで、以下の工程2および工程3を順次実施することが好ましい。

〔工程2〕：下記一般式〔II〕で表される、分子内に1個のアルコール性水酸基を持つポリオキシアルキレン系化合物を接触させる工程、



(上記一般式〔II〕において、R¹およびR²は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基および炭素数1~20のアシル基から選ばれ、相互に同一でも異なっていてもよい。mは平均繰り返し単位数を表わし、1~100の範囲である。)

30

〔工程3〕：炭素数5~10の脂肪族炭化水素を接触させた後、液相部を除去してオレフィン系重合体粒子部を回収する工程。

【0018】

また、本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法では、前記工程1に次いで、以下の工程2'および工程3'を順次実施することも好ましい。

〔工程2'〕：炭素数5~10の脂肪族炭化水素に溶解させる工程、

〔工程3'〕：酸性アルコールと接触させてポリマーを析出させ、オレフィン系重合体粒子部を回収する工程。

【0019】

このような本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法によれば、上述した本発明のオレフィン系重合体粒子を好適に製造することができる。

以下に、各工程についてさらに詳しく説明する。

工程1

工程1は、遷移金属化合物(A)および、アルミノキサン(B)と前記一般式〔I〕で表わされるジオール化合物(C)との接触物(以下、接触物Iともいう)、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-オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを重合する工程である。

【0020】



(上記一般式〔I〕において、R¹は炭素数1~20のアルキレン基であり、炭素と結合

40

50

する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。)

本発明で用いるオレフィン重合触媒の必須成分である遷移金属化合物(A)としては、公知のオレフィン重合能を有する遷移金属化合物であれば特に制限は無いが、好ましくは周期律表第4～6族の遷移金属化合物であり、例えば周期律表第4～6族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。

【0021】

より好ましくは、周期律表4族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。これら遷移金属化合物(A)の具体例としては、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物が挙げられ、具体的には、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブロトキシチタンなどが挙げられる。

【0022】

また、好ましい遷移金属化合物(A)としては、シクロペニタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物である、非架橋性または架橋性メタロセン化合物が挙げられ、下記一般式[V]で表される化合物を例示することができる。

【0023】

$M L_x \dots [V]$

20

式[V]中、Mは周期表第4族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタン又はハフニウムである。xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペニタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペニタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ(aryloxy)基、トリアルキルシリル基、 SO_3R (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてよい炭素原子数が1～8の炭化水素基)、ハロゲン原子、及び水素原子からなる群より選ばれる1種の基又は原子である。

【0024】

シクロペニタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペニタジエニル基、アルキル置換シクロペニタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アルキル置換フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換しているよい。

30

【0025】

特に好ましくは上記一般式[V]で表される化合物が、シクロペニタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペニタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合(架橋)されている架橋性メタロセン化合物である。

【0026】

40

架橋性メタロセン化合物について具体的に述べるならば、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド

50

、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシリインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシリインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシリ)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 2 7 】

{ 1- (2,3,7- トリメチル-4-i- プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス { 1- (2,3,7- トリメチル-4-t- プチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス { 1- (2,3,7- トリメチル-4-t- プチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス { 1- (2,3,7- トリメチル-4-i- プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス { 1- (2,3,7- トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p- トリル) シリレン-ビス { 1- (2,3,7- トリメチル-4-i- プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p- クロロフェニル) シリレン-ビス { 1- (2,3,7- トリメチル-4-i- プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

【 0028 】

10

rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト) 、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p- フェニルスルフィナト) 、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-3-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4,6-ジ-i- プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-エチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-フェニル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス { 1- (2-メチル-4-i- プロピル-7-メチルインデニル) } ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

【 0029 】

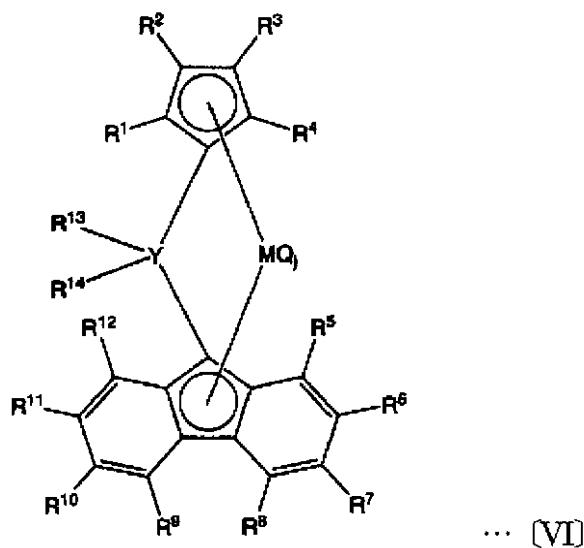
20

さらに、遷移金属化合物 (A) としては、一般式 [VI] で表される架橋性メタロセン化合物も好適に用いられる。

【 0030 】

【 化 2 】

30



【 0031 】

40

一般式 [VI] において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル基、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-

50

デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げができる。また、R⁵からR¹²の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げができる。

【0032】

前記一般式〔VI〕において、シクロペンタジエニル環に置換するR¹、R²、R³、R⁴は水素、または炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくはR³が炭素数1～20の炭化水素基である。

【0033】

前記一般式〔VI〕において、フルオレン環に置換するR⁵からR¹²は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。R⁵からR¹²の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0034】

前記一般式〔VI〕において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは第14族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムでありさらに好ましくは炭素原子である。このYに置換するR¹³、R¹⁴は炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。これらは相互に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もよい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくはR¹⁴は炭素数6～20のアリール基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げができる。また、R¹³、R¹⁴はそ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もよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

【0035】

前記一般式〔VI〕において、Mは好ましくは第4族遷移金属であり、さらに好ましくはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なっていてもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。

【0036】

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

10

20

30

40

50

しては、トリメチルホスфин、トリエチルホスфин、トリフェニルホスфин、ジフェニルメチルホスфинなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【0037】

このような一般式 [IV] で表される架橋性メタロセン化合物について、具体的に述べるならば、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【0038】

(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(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)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(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)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(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)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(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)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【0039】

ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

リド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 4 0 】

【 0 0 4 1 】

シクロプロピリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジクミル - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジクミル - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジクミル - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジクミル - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジクミル - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブロピリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジ (トリメチルシリル) - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジ (トリメチルシリル) - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン (シクロペニタジエニル)(3,6 - ジ (トリメチルシリル) - フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シク

【 0 0 4 2 】

【 0 0 4 3 】

ニル)(2,7-ジブロモ-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジブロモ-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 4 5 】

【 0 0 4 6 】

〔 0 0 4 7 〕

ジ n - プチルメチレン (シクロペニタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(2,7 - ジ tert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(3,6 - ジ tert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(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、ジ n - プチルメチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペニタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(2,7 - ジ tert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(3,6 - ジ tert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(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、ジイソブチルメチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペニタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 4 8 】

ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(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、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 4 9 】

(1 - シクロヘキシル - エチル) メチレン(シクロペニタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1 - シクロヘキシル - エチル) メチレン(シクロペニタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1 - シクロヘキシル - エチル) メチレン(シクロペニタジエニル)(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、ジ(1 - シクロヘキシル - エチル) メチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペニタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 5 2 】

ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペニチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(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、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペニタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(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、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペニタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペニタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 5 3 】

3,6 - ジ tert - ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペントジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペントジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペントジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペントジエニル)(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、ジメチルメチレン(シクロペントジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペントフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 5 7 】

ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(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、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、

【 0 0 5 8 】

ニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジ(p - トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジ(p - トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7 - ジtert - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、

〔 0 0 5 9 〕

【 0 0 6 0 】

【 0 0 6 1 】

ジ (p - トリル) メチレン (3,5 - ジメチル - シクロペニタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3,5 - ジメチル - シクロペニタジエニル) (2,7 - ジ *t e r t* - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3,5 - ジメチル - シクロペニタジエニル) (3,6 - ジ *t e r t* - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3,5 - ジメチル - シクロペニタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3 - *t e r t* - ブチル - 5 - メチル - シクロペニタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3 - *t e r t* - ブチル - 5 - メチル - シクロペニタジエニル) (2,7 - ジ *t e r t* - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3 - *t e r t* - ブチル - 5 - メチル - シクロペニタジエニル) (3,6 - ジ *t e r t* - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3 - *t e r t* - ブチル - 5 - メチル - シクロペニタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p - トリル) メチレン (3 - (2 - アダマンチル) - 5 - メチル - シ

クロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - (2 - アダマンチル) - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (2,7 - ジ t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - (2 - アダマンチル) - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (3,6 - ジ t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - (2 - アダマンチル) - 5 - メチル - 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) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - エチル - シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - エチル - シクロペンタジエニル) (2,7 - ジ t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - エチル - 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) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - エチル - シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 2,5 - ジメチル - シクロペンタジエニル) (2,7 - ジ t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 2,5 - ジメチル - シクロペンタジエニル) (3,6 - ジ t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル) メチレン (3 - t e r t - ブチル - 2,5 - ジメチル - 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) ジルコニウムジクロリド、
10
20
30
40

【 0 0 6 2 】

t - プチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (2,7 - ジ t e r t - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (3,6 - ジ t e r t - プチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - 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) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (2,7 - ジ t e r t - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (3,6 - ジ t e r t - プチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - 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) ハフニウムジクロリド等が挙げられる。本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) は、上記例示化合物に何ら限定されるものではない。
10

【 0 0 6 5 】

工程 1 で用いるオレフィン重合触媒には、アルミノキサン (B) と、下記一般式 [I] で表されるジオール化合物 (C) との接触物である接触物 I が含まれる。



(上記一般式 [I] において、R¹は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、炭素と結合する一つ以上の水素原子が、アリール基、ハロゲン原子、ハロゲン含有炭化水素基またはアシル基で置換されていてもよい。)
20

アルミノキサン (B) としては、オレフィン系重合体粒子において前述した一般式 [III] または [IV] で表される化合物、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物、二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなどを用いることができる。また、ジオール化合物 (C) としては、上記一般式 [I] で表される化合物をいずれも用いることができ、好ましくは、上記一般式 [I] において、R¹が炭素数 2 ~ 15 のアルキレン基である化合物を用いることができる。ジオール化合物 (C) としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等を例示することができるが、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素に対する溶解性の視点から、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールを用いることが好ましい。
30

【 0 0 6 6 】

前記一般式 [III] や [IV] で表されるアルミノキサン (B) と、前記一般式 [I] で表わされるジオール化合物 (C) との接触は、通常炭化水素溶媒中、不活性ガス雰囲気・加熱・攪拌下で実施される。接触する際は、アルミノキサン (B) に含まれるアルミニウム原子のモル数()とジオール化合物 (C) のモル数()の比、すなわち(/)が、通常1 / 5000 ~ 2 / 1、好ましくは1 / 2000 ~ 1 / 5 であるように接触される。接触する際は、アルミノキサン (B) とジオール化合物 (C) を、接触時に用いる炭化水素溶媒に予め溶解させてから使用することも可能である。炭化水素溶媒としては、常圧における沸点が40 ~ 150 であり、且つアルミノキサン (B) とジオール化合物 (C) との溶解力に優れた溶媒が好んで用いられる。通常は、トルエン等の芳香族炭化水素が好んで用いられる。また接触順序としては通常、アルミノキサン (B) にジオール化合物 (C) をゆっくりと添加する方法が用いられる。接触温度は通常40 ~ 150 、好ましくは50 ~ 120 であり接触時間は、通常1分 ~ 600分、好ましくは30分 ~ 300分である。接触後、通常は炭化水素溶媒を分離・除去することなく、炭化水素溶媒に溶解された接触物 I が用いられる。
40

【 0 0 6 7 】

工程 1 で用いるオレフィン重合触媒は、任意成分として、例えば WO 2 0 0 4 / 2 9 0 6 2 公報に開示されたアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およ
50

びスルホン酸塩等の有機化合物成分(D)を含むことができる。また該オレフィン重合触媒は、WO 2004 / 29062公報に開示されたような有機金属化合物(E)を含んでいてもよい。このような有機金属化合物(E)としては、具体的には下記(E - a)、(E - b)、(E - c)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。

【 0 0 6 8 】

(E-a) : 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0 < m < 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。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示することができる。

【 0 0 6 9 】

(E-b) : 一般式 $M^2 Al R^a_4$

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

【 0 0 7 0 】

(E-c) : 一般式 $R^a R^b M^3$

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

【 0 0 7 1 】

有機金属化合物(E)を併用する場合は、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(E)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 7 2 】

工程1では、遷移金属化合物(A)、上述の接触物I、および必要に応じて用いられる任意成分を含むオレフィン重合触媒の存在下でオレフィン重合が実施される。

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、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リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。アルミノキサン(B)と、前記一般式[1]で表わされるジオール化合物(C)との接触物Iの使用量は、該接触物I中のアルミニウム原子のモル数()と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子のモル数()とのモル比(/)が、通常 $10 \sim 5,000$ 、好ましくは $20 \sim 2,000$ となるような量で用いられる。

【 0 0 7 3 】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200、好ましくは0~170の範囲である。重合圧力は、通常、常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。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も調節することができる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

【 0 0 7 4 】

本発明では、上記のオレフィン重合触媒を用いてポリオレフィンを製造するに際して、予め予備重合を行うこともできる。

上記予備重合オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、1-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-

10

20

30

40

50

ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などの分岐構造を有するオレフィンなどを用いることができ、これらを共重合させてもよい。これらの中ではエチレン、プロピレンが特に好ましく用いられる。

【0075】

予備重合は、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等の不活性炭化水素媒体に予備重合オレフィンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。

【0076】

本発明におけるオレフィン重合反応に供給されるオレフィンモノマーについて詳細に説明する。プロピレン、エチレンおよび炭素数4以上の-オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを(共)重合して、(共)重合体を製造する。炭素数4以上の-オレフィンは、炭素原子数が4~50、好ましくは4~10の直鎖状または分岐状の-オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。さらに、これらのモノマーの金属アルコラートの重合も可能である。また、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20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-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの-不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの-不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、-メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

重合方法はガス、バルク、スラリー等のプロセスが使用できる。

【0077】

前述のように、本発明のオレフィン系重合体の中でも産業上利用価値の高い形態は、プロピレンから得られる重合体である。このようなプロピレン系重合体粒子は、ホモプロピレン粒子のみならず、プロピレン(P)と、プロピレンとは異なるオレフィン(X)から得られる重合体をも包含する。[ここで、 $X(\text{mol})/[X(\text{mol})+P(\text{mol})]$]は、0.2~1.0、好ましくは0.1~1.0である。]

なお、本発明に係わるオレフィン重合においては、二つ以上の複数の重合段から構成された重合機を使用することも可能である。

【0078】

10

20

30

40

50

本発明に係るオレフィン系重合体粒子の製造方法の、第1の好ましい態様では、前記工程1に次いで、工程2および工程3を順次実施する。

工程2

工程2は、工程1終了後のオレフィン系重合体に、下記一般式〔II〕で表される、分子内に1個のアルコール性水酸基を持つポリオキシアルキレン系化合物（以下の説明では、単に「ポリオキシアルキレン系化合物」と略称する場合がある。）を接触させる工程である。なお、この接触で得られる接触物を、以下の説明では「接触物II」ともいう。

【0079】



（上記一般式〔II〕において、R¹およびR²は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数1～20のアシル基から選ばれ、相互に同一でも異なっていてもよい。mは平均繰り返し単位数を表わし、1～100の範囲である。）

このようなポリオキシアルキレン化合物として具体的には、ポリオキシエチレンイソブロピルエーテル（別名「ポリエチレングリコールモノイソブロピルエーテル」）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、

、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールソルビタンモノオレエート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールイソプロピルエーテルなどが挙げられる。これらのポリアルキレン化合物は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0080】

なお、上記した例示化合物の命名において、「ポリ」は上記一般式〔II〕におけるm=1～100に該当する化合物を総称して用いている。例えば、R¹=水素原子、R²=メチル基の固定した場合m=1はモノエチレングリコールメチルエーテル、m=2はジエチレングリコールメチルエーテルである。

【0081】

工程2において用いられるポリオキシアルキレン化合物は、工程1のオレフィン重合工程において用いられた接触物I中のアルミニウム原子のモル数（）に対して1.0～20、好ましくは1.2～10倍モルになる量が用いられる。接触は、通常工程1終了後の重合器から未反応のオレフィンや分子量調整を目的として使用された水素ガスを必要に応じ除去した後、窒素などの不活性ガス雰囲気・加熱・攪拌下で実施される。接触温度は通常40～150、好ましくは50～120であり接触時間は、通常1分～300分、好ましくは30分～240分である。接触時には、必要に応じて、工程1で用いた炭化水素溶媒と同一の炭化水素溶媒を使用することもできる。接触終了後、そのまま次段の工程3の原料として用いても良いし、ろ過など通常の化学工学で多用される分離操作により溶媒類を分離したのち次段の工程3の原料に供してもよい。

10

20

30

40

50

工程 3

工程 3 は、工程 2 で得られた接触物 11 に、炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素を更に接触させた後、液相部を除去してオレフィン系重合体粒子部を回収する工程である。炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカンなどを例示することができる。この脂肪族炭化水素はシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の環状炭化水素も包含する。炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素は、工程 2 で得られた接触物 11 の固形換算重量に対して、通常 100 倍重量、好ましくは 10 倍重量が使用される。ここで、脂肪族炭化水素として、工程 2 で使用したポリオキシアルキレン系化合物を添加することも可能である。

【 0 0 8 2 】

10

接触温度は、0 ~ 100 、好ましくは室温 ~ 80 、接触時間は通常 1 ~ 300 分、好ましくは 10 ~ 180 分である。接触は通常攪拌下で行われる。攪拌方法としては通常の化学工業で採用されている攪拌方法が制限なく使用できる。接触終了後、ろ過によって液相部を除去し、必要に応じて 50 ~ 100 下で真空乾燥することによって本発明に係るオレフィン系重合体粒子を得ることができる。

【 0 0 8 3 】

また、本発明に係るオレフィン系重合体粒子の製造方法の、第 2 の好ましい態様では、前記工程 1 に次いで、工程 2' および工程 3' を順次実施する。

工程 2'

20

工程 2' は、工程 1 終了後のオレフィン系重合体を、炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素に溶解させる工程である。

【 0 0 8 4 】

工程 2' で用いられる、炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素としては、前記の工程 3 で用いられる炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素を制限なく用いることができる。工程 2' では、工程 1 におけるオレフィン重合反応が終了した後、必要に応じて未反応モノマーや分子量調整剤である水素ガスを除去した後、不活性ガス雰囲気下で、炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素を添加する。炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素の使用量は、通常、室温 ~ 50 の温度下で完全均一化を達成できる最小量である。なお、工程 1 におけるオレフィン重合が炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素溶媒共存下で行われる場合は、特に溶媒置換する必要はなく、従って工程 2' を省略することができる。

30

工程 3'

工程 3' は、工程 2' で得たオレフィン系重合体を含む溶液を、酸性アルコールと接触させてポリマーを析出させ、オレフィン系重合体粒子部を回収する工程である。

【 0 0 8 5 】

工程 3' で用いられる酸性アルコールとは、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族アルコールに塩化水素、硫酸、硝酸等の鉱酸水溶液が混合された混合溶液を示す。通常は、水溶性のメタノール 100 容量部に、0.1 ~ 5N 濃度の塩酸 1 ~ 20 容量部を混合した混合溶液が用いられる。酸性アルコールを、工程 2' で得られた溶液中に、攪拌下で添加することによって本発明のオレフィン系重合体粒子が析出する。析出物は、ろ過や乾燥などの、通常の化学工学的分離手段によって単離される。

40

【 0 0 8 6 】

このような本発明のオレフィン系重合体粒子の製造方法によれば、上述した要件 (1) ~ (5) を同時に満たす、本発明のオレフィン系重合体粒子を好適に製造することができる。

【 0 0 8 7 】

実施例

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

【 0 0 8 8 】

実施例における物性の測定方法は次のとおりである。

50

(i) n-デカン可溶部量

オレフィン系重合体のサンプル5gにn-デカン 200mlを加え、145 で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20 まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中に入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物(A)をろ別し、析出物を乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。n-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

【0089】

$$n\text{-デカン可溶部量 (wt\%)} = [\text{析出物(A)重量 / サンプル重量}] \times 100$$

(ii) GPC分子量分布(Mw/Mn)

ウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSK gel GNH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140 とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(和光純薬工業)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、1000 $M_w = 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0090】

(iii) 融点(Tm)の測定方法 [DSC測定]

示差走査熱量計(DSC、パーキンエルマー社製)を用いて測定を行った。ここで、第3stepにおける吸熱ピークを融点(Tm)と定義した。

【0091】

第1step: 30 で0.5min間保持した後、30 /minで240 まで昇温し、10min間保持する。

第2step: 10 /minで30 まで降温し、2min間保持する。

【0092】

第3step: 10 /minで200 まで昇温する。

(iv) 灰分の測定方法

恒量とした磁性ルツボに試料を入れ、電熱器である程度ポリマーを燃焼除去した後、750 の電気炉で30分間かけて、残分を完全に灰化させる。次に空冷5分後、デシケーター内で60分間放冷させる。最後に秤量し灰分を求めた。

【0093】

(v) ポリマー平均粒子径の測定方法 [レーザー式粒度分布測定]

試料10gを42メッシュのふるいで大きい塊を取り除き、レーザー式粒度分布測定装置(HORIBA製)にて測定を行い粒度分布を求めた。平均粒子径はメジアン径値とする。

【実施例1】

【0094】

[1] ジオール化合物によるアルミノキサンの変性

窒素雰囲気下で50mlシュレンクフラスコに1,10-デカンジオールを272.2mg秤取り、トルエン36.2 mlを加え60 に加熱し溶解させた。次に200ml四口フラスコにトルエン50mlとメチルアルミノキサン(以下、MAO) - トルエン溶液(アルベマール社製 10wt%溶液)を56.5ml入れ60 に加熱しながら攪拌しておき、予め調製しておいた1,10-デカンジオール - トルエン溶液を10ml(1,10-デカンジオール75.1mg)を徐々に加え、60 にて2時間接触させた。

[2] オレフィン重合触媒の調製

グローブボックス内にて、50mlシュレンクフラスコにイソプロピリデン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを8.7mg秤取った。次にトルエン 2.0mlを入れ溶解し、1,10-デカンジオール変性MAO - トルエン溶液を24.9 ml(AIがZrに対して1000倍モルになる量)加え、室温で15分間攪拌した。

[3] プロピレンの重合反応

内容量2.0リットルのオートクレーブにn-ヘプタン(シリカゲルに一晩以上接触させ、

10

20

30

40

50

窒素により溶存ガス置換を施したもの)を1.0リットル入れ、窒素置換した。次にプロピレンにて気相部と液相部をよく置換し、ハンドホールより前記の[2]で調製した重合触媒溶液全てをテフロン(登録商標)チューブにて移液した。続いて水素100mlを仕込み、プロピレンを圧力0.2MPa/Gになるように断続的に供給し、オートクレーブ内温25度で1時間重合反応を行った。

[4] ポリオキシアルキレン系化合物との処理、脱灰処理

前記の[3]の重合終了後、プロピレンを脱圧しオートクレーブ系内を窒素雰囲気下に置換した。次に失活剤としてジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル(MAO中のAIに対して3.6倍モル量)4.8mlを加え、オートクレーブ内温60度にて1時間接触処理を行った。次にポリマーへプタンスラリーを取り出し、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーへプタン1.0リットルを加え洗浄を行った後、80度で真空乾燥を行った。

【0095】

得られたオレフィン系重合体粒子の性状値、重合活性などを表1に示した。

【実施例2】

【0096】

[1] ジオール化合物によるアルミノキサンの変性

実施例1と同様にして、ジオール化合物によるアルミノキサンの変性処理を行った。

[2] オレフィン重合触媒の調製

グローブボックス内にて、50mlシュレンクフラスコにジベンジルメチレン(シクロペニタジエニル)(3,6ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを6.0mg秤取った。次にトルエン6.0mlを入れ5分攪拌して溶解した。次に1,10-デカンジオール変性MAO-トルエン溶液を17.2ml(AIがZrに対して1000倍モルになる量)加え、室温で15分間攪拌した。

[3] 4-メチル-1-ペンテンの重合反応

内容量2.0リットルのオートクレーブにn-ヘプタン(シリカゲルに一晩以上接触させ、窒素により溶存ガス置換を施したもの)を1.0リットルを入れ、窒素置換した。次にハンドホールより前記の[2]で調製したオレフィン重合触媒溶液全てをテフロン(登録商標)チューブにて移液し、続いて4-メチル-1-ペンテンを100ml(66g)を加え、オートクレーブ内温は25度で5時間重合反応を行った。

[4] 酸性アルコールとの接触、脱灰処理

前記の[3]で重合終了後、脱圧しオートクレーブ系内を窒素雰囲気下に置換した。次にポリマーへプタン溶液を取り出し、エバボレータにより300mlまで濃縮した。濃縮液に5倍容量のメタノール1500ml(1N-HCl水溶液を10vol%含む)を加え、ポリマーのみを析出させ、濾別回収した。

【0097】

得られたオレフィン系重合体粒子の性状値、重合活性などを表1に示した。

[比較例1]

[1] 固体触媒担体の合成

1リットル枝付フラスコにSiO₂(洞海化学社製)300gをサンプリングし、トルエン800mlを入れ、スラリー化した。次に5リットル四つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mlを加えた。メチルアルミノキサン(以下、MAO)-トルエン溶液(アルベマール社製10wt%溶液)を2830ml導入した。室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110度に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[2] 固体触媒の合成(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、100mlの二つ口フラスコにイソプロピリデン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル)(3,6ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを18.0mg秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン4.1mlと、[1]で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー3.4ml(MAO/SiO₂として0.6g)を窒素下で加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたイソプロピリデン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル)(3,6ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーはn-ヘプタンに

10

20

30

40

50

て99%置換を行い、最終的なスラリー量を12.5 mlとした。この操作は、室温で行った。

[3] 固体触媒の重合前調製（固体触媒とアルキルアルミの事前接触処理）

[2]で調製した固体触媒に窒素雰囲気下でトリイソブチルアルミ/ヘプタン溶液(0.13 45g/mlヘプタン溶液)を13.0 ml(固体触媒中のZrに対し、Alが300倍モルとなる量)加え、15分攪拌し重合に用いた。

[4] プロピレンの重合反応

内容量2.0リットルのオートクレーブにn-ヘプタン(シリカゲルに一晩以上接触させ、窒素により溶存ガス置換を施したもの)を1.0リットル入れ、窒素置換した。次にプロピレンにて気相部と液相部をよく置換した。次に前記の[3]で調製した固体触媒スラリーを全量オートクレーブに入れ、内温25 にて内圧0.20 MPa/Gになるようにプロピレンを断続的に供給し、2時間重合反応を行った。 10

[5] ポリオキシアルキレン系化合物との処理、脱灰処理

実施例1と同様の方法で失活と脱灰処理を行った。

【0098】

得られたオレフィン系重合体粒子の性状値、重合活性などを表1に示した。

[比較例2]

[1] 固体触媒担体の合成

比較例1と同様の方法で固体触媒担体の合成を行った。

[2] 固体触媒の合成（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、200 ml四つ口フラスコにジベンジルメチレン(シクロペニタジエニル)(3,6ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを17.4 mg秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン4.0 mlと、[1]で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー 11.4 ml(MAO/SiO₂として1.74 g)を窒素下で加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジベンジルメチレン(シクロペニタジエニル)(3,6ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を30.0 mlとした。この操作は、室温で行った。 20

[3] 触媒の重合前調製（固体触媒とアルキルアルミの事前接触処理）

窒素雰囲気下で50 mlシュレンクフラスコに[2]で合成した固体触媒/ヘプタンスラリーを10.3 ml(固体触媒として606 mg)入れ、トリエチルアルミ/ヘプタン溶液(20wt%ヘプタン溶液)を2.0ml(固体触媒中のZrに対し、Alが300倍モルとなる量)加え、15分攪拌し重合に用いた。 30

[4] 4-メチル-1-ペンテンの重合反応

内容量2.0リットルのオートクレーブにn-ヘプタン(シリカゲルに一晩以上接触させ、窒素により溶存ガス置換を施したもの)を1.0リットル入れ、窒素置換した。次にハンドホールより前記の[3]で事前調製した固体触媒/ヘプタンスラリーを全てテフロン(登録商標)チューブにて移液し、続いて4-メチル-1-ペンテンを100 ml(66g)加え、オートクレーブ内温は25 で5時間重合反応を行った。

[5] ポリオキシアルキレン系化合物との処理、脱灰処理

実施例1と同様の方法で失活と脱灰処理を行った。

【0099】

得られたオレフィン系重合体粒子の性状値、重合活性などを表1に示した。 40

[比較例3]

ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルに変えてメタノールを使用した。その他の条件は実施例1と全く同様の方法でプロピレンの重合および処理を実施した。

【0100】

得られたオレフィン系重合体粒子の性状値、重合活性などを表1に示した。

【0101】

【表1】

実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
遷移金属化合物	A	B	A	A
担体	MAO		SiO ₂ /MAO	MAO
モノマー	プロピレン	4MP-1	プロピレン	4MP-1
失活剤	Dip		Dip	メタノール
洗浄溶剤	n-ヘプタン	—	n-ヘプタン	
活性(Kg/mmol-Zr.hr)	0.86	1.02	0.56	Trace
GPC	(M _w) (M _w /M _n)	470000 2.9	82100 2.1	91200 3.2
T _m (°C)	162	197	157	—
n-デカン可溶部量 (wt% 室温)	0.007	可溶	0.016	—
ポリマー平均粒径 (μm)	77	47	61	—
Si(ppm)	0.1以下	0.1以下	5000	—
灰分(ppm)	820	1260	21030	—
				8150

触媒-A: イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

触媒-B: ジベンジルメチレン(シクロヘキサジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

4MP-1: 4-メチル-1-ベンテン

Dip: ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル

10

20

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明のオレフィン系重合体粒子は、立体規則性が高く、灰分の少ないオレフィン系重合体である。硬質から軟質までの多くの分野での応用展開が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 匡史
大阪府高石市高砂1-6 株式会社プライムポリマー内

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 国際公開第2004/022571 (WO, A1)
特開平10-045823 (JP, A)
特開昭61-266412 (JP, A)
特開昭50-091683 (JP, A)
特公昭39-002090 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/
C08F 10/