(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3850048号

(P3850048)

(45)発行日　平成18年11月29日(2006.11.29)　(24)登録日　平成18年9月8日(2006.9.8)

(51)Int.Cl.		F I	
C07F 17/00	(2006.01)	C07F	17/00
C08F 4/642	(2006.01)	C08F	4/642
C08F 10/00	(2006.01)	C08F	10/00

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平6-305102
(22)出願日　平成6年12月8日(1994.12.8)
(65)公開番号　特開平8-157512
(43)公開日　平成8年6月18日(1996.6.18)
審査請求日　平成13年11月9日(2001.11.9)
審判番号　不服2003-22422(P2003-22422/J1)
審判請求日　平成15年11月19日(2003.11.19)

(73)特許権者　000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町４５６０番地
(72)発明者　羽村　敏
三重県四日市市羽津中１丁目６－１７
(72)発明者　吉田　統
三重県四日市市別名３丁目４－１
(72)発明者　佐藤　守彦
三重県四日市市羽津乙１２９

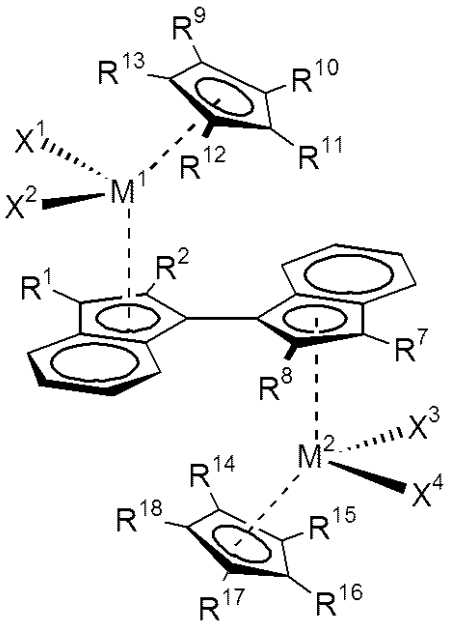
合議体
審判長　一色　由美子
審判官　高原　慎太郎
審判官　船岡　嘉彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機遷移金属化合物およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）

【化１】



(1)

（ここで、M^1、M^2は互いに同じでも異なっていてもよく、Ｔｉ、ＺｒまたはＨｆから選ばれる遷移金属原子であり、R^1、R^2、R^7、R^8は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基またはアルキルシリル基である。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基またはアルキルシリル基である。X^1、X^2、X^3、X^4は互いに同じでも異なっていてもよく、塩素原子、メチル基、ベンジル基である。）
で表される有機遷移金属化合物。

【請求項２】

請求項１に記載の有機遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物、および下記一般式（２）

【化２】

$$[HL^1_l][AR^{19}_4] \qquad (2)$$

（式中、Ｈはプロトンであり、L^1は各々独立してルイス塩基であり、ｌは０＜ｌ≦２であり、Ａはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基である。）
で表されるプロトン酸、下記一般式（３）

【化３】

$$[C][AR^{19}_4] \qquad (3)$$

（式中、Ｃはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンであり、Ａはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基である。）
で表されるルイス酸、下記一般式（４）

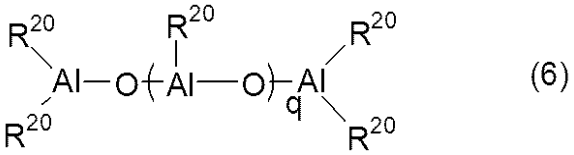
【化４】

$$[DL^2_m][AR^{19}_4] \qquad (4)$$

（式中、Ｄは周期表の１族、２族、８族、９族、１０族、１１族または１２族から選ばれる金属の陽イオンであり、Ａはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基であり、L^2はルイス塩基またはシクロペンタジエニル基であり、ｍは０≦ｍ≦２である。）

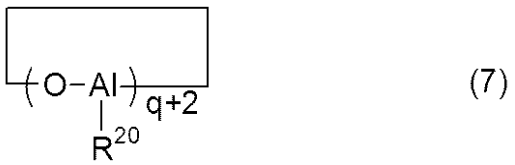
で表されるイオン化イオン性化合物または下記一般式（５）
【化５】
DR^{19}_3 (5)

（式中、Ｄはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、Ｒ^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基である。）
で表されるルイス酸性化合物等の前記有機遷移金属化合物をカチオン化することが可能な化合物のうちの１種類以上を構成成分とするオレフィン重合用触媒。
【請求項３】
請求項１に記載の有機遷移金属化合物および下記一般式（６）および／または（７）
【化６】



(6)

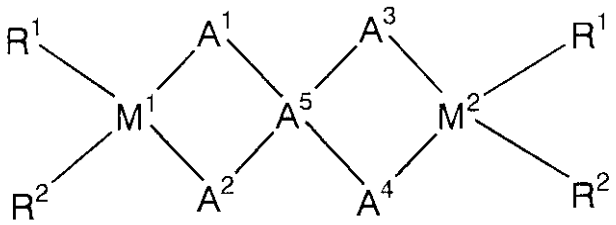
【化７】



(7)

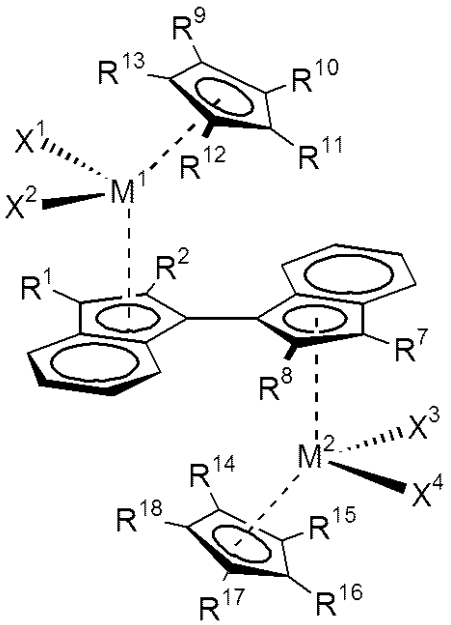
（但し、Ｒ^{20}は各々独立して水素原子、炭素数１～２０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基、アリールアルキル基もしくはアルキルアリール基であり、ｑは２～５０の整数である。）
で表されるアルミノキサンを構成成分とするオレフィン重合用触媒。
【請求項４】
請求項２または３に記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は新規な有機遷移金属化合物、および該有機遷移金属化合物を主触媒としたポリオレフィンの製造方法に関する。詳しくは、１分子中に２つの遷移金属原子を有し、かつその配位子の一部が直接π結合で共役された連結部位を持ち２配座型の構造を有する有機遷移金属化合物、およびその有機遷移金属化合物を主触媒として用いたポリオレフィンの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
シクロペンタジエニル誘導体を配位子として有する周期表４族の遷移金属化合物（メタロセン）とアルミノキサンからなる「カミンスキー触媒」が、オレフィン重合に関して高活性であり、ポリオレフィンの製造にきわめて有用であることが知られており、そのオレフィン重合用触媒成分として様々のメタロセン誘導体が合成されている。
【０００３】
特開昭５８－１９３０９号公報には、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドなど２つのシクロペンタジエニル基を有する有機遷移金属化合物を触媒成分とする触媒系を用いたポリオレフィンの製造方法が記載されている。
【０００４】
特開昭６１－１３０３１４号公報には、例えばエチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）ジルコニウムジクロライドを用いる立体規則性の高いアイソタク

チックポリプロピレンの製造方法が記載されている。
【０００５】
特開平２－４１３０３号公報には、例えばイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドを触媒成分として用いることでシンジオタクチックポリオレフィンが製造できることが記載されている。
【０００６】
特開平４－９１０９５号公報には、下記一般式で表される遷移金属化合物、
【０００７】
【化８】



【０００８】
（但し、A^1、A^2、A^3、A^4はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、置換フルオレニル基またはそれらの誘導体を示し、A^5は炭素数４～３０のヒドロカーボンジイリデン基を示し、そして、A^1とA^2、A^3とA^4はそれぞれA^5中の同一炭素に結合し、橋架け構造をもたらす。R^1、R^2はハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、アリール基であり、R^1、R^2はお互いに同じであっても異なっていてもよい。M^1、M^2はチタン、ジルコニウム、ハフニウムより選ばれるものであり、お互いに同じであっても異なっていてもよい。）
例えば１，４－シクロヘキサンジイリデンビス［（シクロペンタジエニル－９－フルオレニル）ジルコニウムジクロライド］などの２つの遷移金属成分がシクロヘキサンジイル基などの炭化水素基で橋架け構造をとることにより、１分子中に２つの遷移金属原子を有する有機遷移金属化合物を触媒成分としたポリオレフィンの製造方法について記載されている。
【０００９】
ところが、この遷移金属化合物は、A^5のような炭素鎖連結部を有しているため錯体の剛直性が損なわれ、錯体自体が不安定化する欠点があった。さらに、本発明者らの検討の結果、これら炭素鎖連結部を有する錯体をオレフィン重合の触媒成分として用いた重合活性は実用上不充分であった。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、ポリオレフィン重合用触媒成分として新規かつ有用な有機遷移金属化合物を提供すること、ならびにそれを用いたオレフィンの重合方法を提供することにある。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは上記課題を達成するため、ポリオレフィン重合用触媒として、新規かつ有用な１分子中に２つの遷移金属原子を有し、かつその配位子の一部が直接π結合で共役された連結部位を持つ２配座型の構造を有する有機遷移金属化合物の合成を行い、その有機遷移金属化合物を触媒成分とするポリオレフィンの製造方法を提供すべく鋭意検討の結果、本発明を完成するに到った。
【００１２】
すなわち本発明は、
下記一般式（１）
【００１３】

【化９】



(1)

【００１４】

（ここで、M^1、M^2は互いに同じでも異なっていてもよく、Ｔｉ、ＺｒまたはＨｆから選ばれる遷移金属原子であり、R^1、R^2、R^7、R^8は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基またはアルキルシリル基である。R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基またはアルキルシリル基である。X^1、X^2、X^3、X^4は互いに同じでも異なっていてもよく、塩素原子、メチル基、ベンジル基である。）

で表される有機遷移金属化合物、また、この有機遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物、および下記一般式（２）

【００１５】

【化１０】

$$[HL^1_l][AR^{19}_4] \qquad (2)$$

【００１６】

（式中、Ｈはプロトンであり、L^1は各々独立してルイス塩基であり、ｌは０＜ｌ≦２であり、Ａはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基である。）

で表されるプロトン酸、下記一般式（３）

【００１７】

【化１１】

$$[C][AR^{19}_4] \qquad (3)$$

【００１８】

（式中、Ｃはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンであり、Ａはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基である。）

で表されるルイス酸、下記一般式（４）

【００１９】

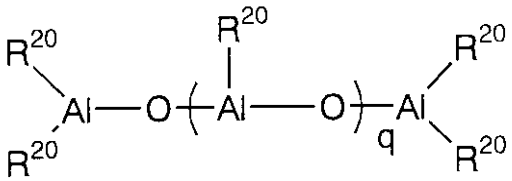
【化１２】

$$[DL^{2}{}_{m}][AR^{19}{}_{4}] \qquad (4)$$

【００２０】
（式中、Ｄは周期表の１族、２族、８族、９族、１０族、１１族または１２族から選ばれる金属の陽イオンであり、Ａはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基であり、L^{2}はルイス塩基またはシクロペンタジエニル基であり、ｍは０≦ｍ≦２である。）
で表されるイオン化イオン性化合物または下記一般式（５）
【００２１】
【化１３】

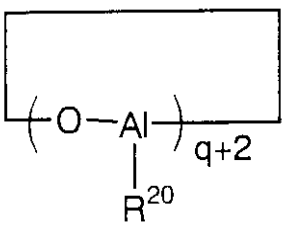
$$DR^{19}{}_{3} \qquad (5)$$

【００２２】
（式中、Ｄはホウ素原子、アルミニウム原子またはガリウム原子であり、R^{19}は各々独立して炭素数６～２０のハロゲン置換アリール基である。）
で表されるルイス酸性化合物等の前記有機遷移金属化合物をカチオン化することが可能な化合物のうちの１種類以上を構成成分とする重合用触媒、または、有機遷移金属化合物および下記一般式（６）および／または（７）
【００２３】
【化１４】



(6)

【００２４】
【化１５】



(7)

【００２５】
（但し、R^{20}は各々独立して水素原子、炭素数１～２０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基、アリールアルキル基もしくはアルキルアリール基であり、ｑは２～５０の整数である。）
で表されるアルミノキサンを構成成分とする重合用触媒、さらに、前記重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法に関する。
【００２６】
以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の有機遷移金属化合物は、一般式（１）に示す

ように１分子中に２つの遷移金属原子を有し、かつその配位子の一部が直接π結合で共役された連結部位を持つ２配座型の構造を有することを特徴とする。

【００２７】

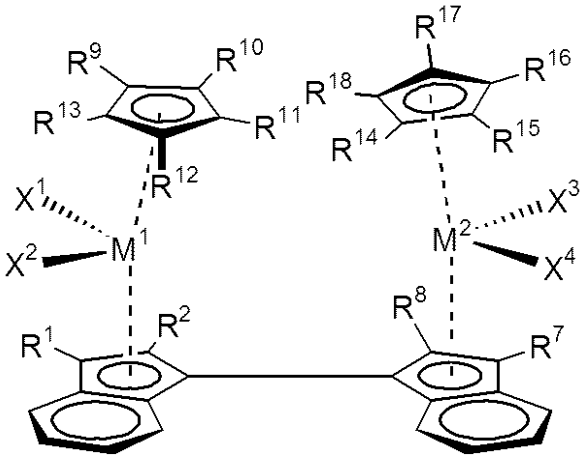
一般式（１）中、M^1、M^2は互いに同じでも異なっていてもよく、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子から選ばれる周期表４族の遷移金属原子であり、R^1、R^2、R^7、R^8は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基またはアルキルシリル基である。具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基などの芳香族炭化水素基、トリメチルシリル基などのアルキルシリル基などを挙げることができる。シクロペンタジエニル基に結合したR^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基またはアルキルシリル基である。具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基などの芳香族炭化水素基、トリメチルシリル基などのアルキルシリル基などを挙げることができる。X^1、X^2、X^3、X^4は互いに同じでも異なっていてもよく、塩素原子、メチル基、ベンジル基である。

【００２８】

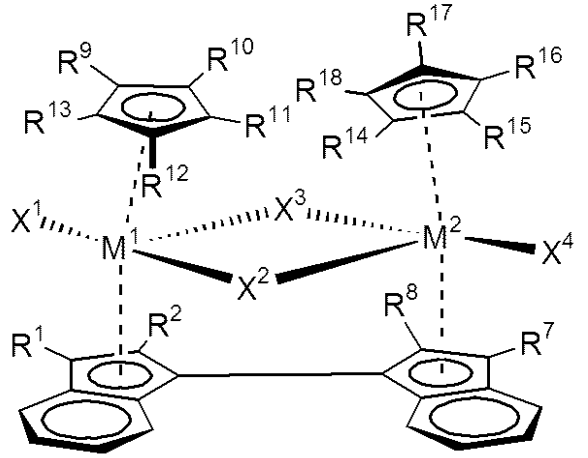
本発明の一般式（１）で示される有機遷移金属化合物は、化合物の置換基の種類、合成方法、精製条件等により、以下に示すような構造

【００２９】

【化１６】



(1')

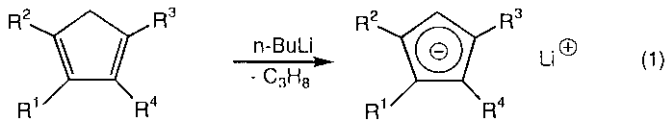


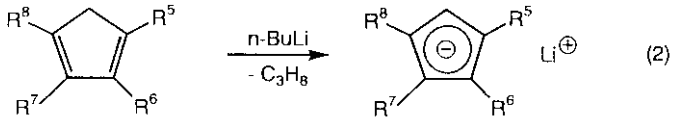
(1")

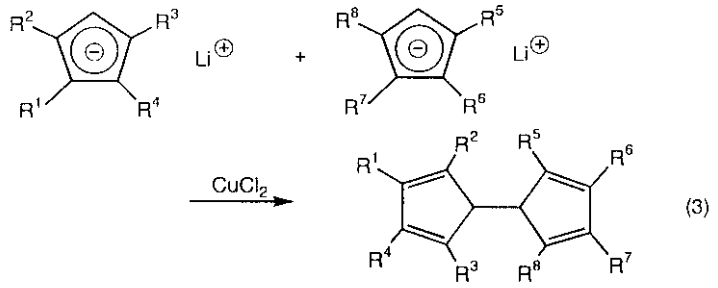
【００３０】

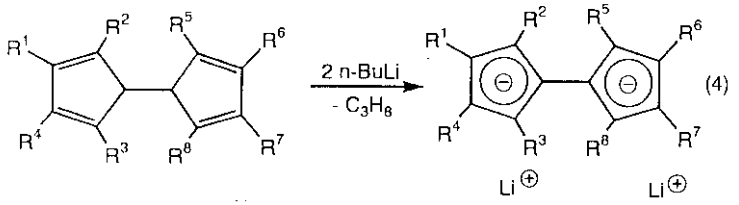
をとることが可能である。

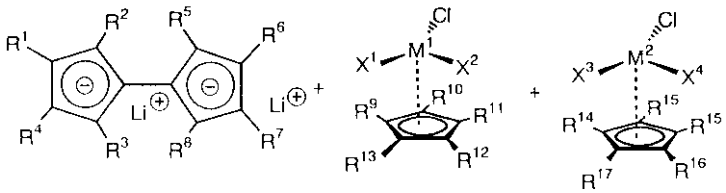
【００３１】
本発明の一般式（１）で示される有機遷移金属化合物は、例えば下記経路
【００３２】
【化１７】

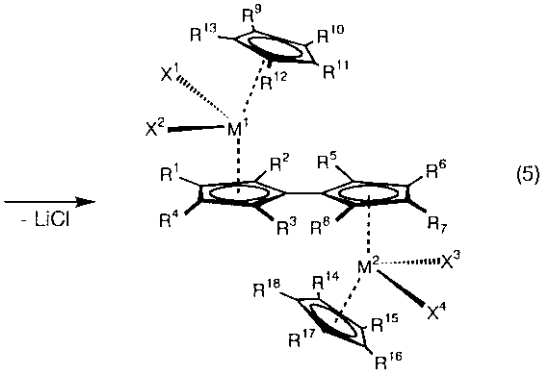












【００３３】

により合成することが可能であるが、上記の合成経路に限定されるものではない。反応式（３）に示すシクロペンタジエン、インデン、フルオレンまたはそれらの誘導体のカップリング反応は、Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，２０３（１９８７）．に記載のバイインデンの合成方法を採用することができる。すなわち、置換シクロペンタジエン、インデン、フルオレンまたはそれらの誘導体にｎ－ブチルリチウムを作用させ、そのリチウム塩に無水塩化銅（ＩＩ）を作用させることでバイシクロペンタジエン誘導体を得ることができる。また、バイシクロペンタジエン誘導体を得る方法として、Ｈｅｌｖｅｔｉｃａ Ｃｈｅｍｉｃａ Ａｃｔａ，６９，１６４４（１９８６）．に記載されているヨウ素カップリングを用いる方法も挙げることができる。また、２種類のシクロペンタジエン誘導体を用いて一般式（１）で示される有機遷移金属化合物の配位子を合成することも可能である。反応式（５）に示すバイシクロペンタジエニルリチウムと遷移金属化合物との反応により、一般式（１）で示される有機遷移金属化合物を合成することが可能であるが、この時用いる反応溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、トルエンなどを挙げることができるが、好ましくはトルエンである。また、錯体合成反応における反応温度は－２００～２００℃であり、好ましくは－７８～１５０℃の範囲である。

【００３４】

合成した一般式（１）で示される有機遷移金属化合物は、再結晶または昇華により精製することが可能であり、しかも錯体構造中の金属配位可能な部位が直接結合した構造を有する剛直な２座配位子であるバイシクロペンタジエニル部位を有するため、前記の錯体の炭素鎖連結部の構造からもたらされる不安定な因子を含んでおらず、極めて安定で、かつ取扱い上も問題がない。

【００３５】

本発明の一般式（１）で示される有機遷移金属化合物を合成するために用いるバイシクロペンタジエン誘導体として、例えば、１，１’－バイインデン、１，１’－バイ（２－メチルインデン）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００３６】

錯体合成の際に用いる遷移金属化合物の具体的な例としては、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、シクロペンタジエニルハフニウムトリクロライド、メチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロライド、テトラメチルシクロペンタジ

エニルハフニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライド、メチルシクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルハフニウムジメチルクロライドなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００３７】

本発明の一般式（１）で示される有機遷移金属化合物の具体的な例としては、（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス（メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス（１，２－ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス（１，２，３－トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス（１，２，４－トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）ビス［ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド］、（バイインデニル）（シクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（シクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（シクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（シクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（シクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（メチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（メチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（メチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（メチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（ジメチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（ジメチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（ジメチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（トリメチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（トリメチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）、（バイインデニル）（テトラメチルシクロペンタジエニルジクロロジルコニウム）（ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）などを挙げることができ、さらに一般式（１）で表される有機遷移金属化合物中の２つの遷移金属原子M^1、M^2を上述のジルコニウム原子の代わりにチタン原子またはハフニウム原子に置換したもの、さらにM^1にチタン原子、M^2にジルコニウム原子の組合せ、M^1にチタン原子、M^2にハフニウム原子の組合せ、M^1にジルコニウム原子、M^2にハフニウム原子の組合せ、またはその逆の組合せを用いることも可能である。さらに、上述の遷移金属原子の配位子として用いた塩素原子をメチル基、ベンジル基に代えた化合物も挙げることができる。

【００３８】

また、本発明は上記有機遷移金属化合物を主触媒として含む重合用触媒およびそれを用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法である。ここで、重合用触媒の他の構成成分として用いられる一般式（２）で表されるプロトン酸、一般式（３）で表されるルイス酸、一般式（４）で表されるイオン化イオン性化合物および一般式（５）で表されるルイス酸性化合物は、上記有機遷移金属化合物をカチオン性化合物にし得る化合物であり、生成したカチオン性化合物に対して弱く配位または相互作用するものの、反応しない対アニオンを提供する化合物である。

【００３９】

一般式（２）で表されるプロトン酸の具体例として、ジエチルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラメチレンオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ヒドロニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ－ｎ－ブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジエチルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、ジメチルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、テトラメチレンオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、ヒドロニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、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）アルミネート、トリ－ｎ－ブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００４０】

一般式（３）で表されるルイス酸として、具体的にはトリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００４１】

一般式（４）で表されるイオン化イオン性化合物としては、具体的にはリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等のリチウム塩、またはそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス（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キス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、シルバーテトラキス（ペンタフルオレフェニル）アルミネート等の銀塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００４２】

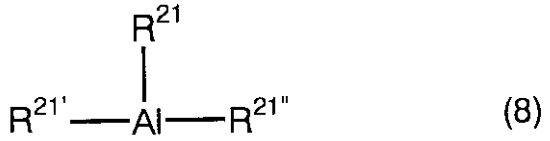
一般式（５）で表されるルイス酸性化合物の具体的な例として、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（２，３，４，５－テトラフェニルフェニル）ボラン、トリス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（パーフルオロフェニル）ボラン、トリス（３，４，５－トリフルオロフェニル）アルミニウム等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００４３】

プロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物またはルイス酸性化合物と共に用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式（８）で表される化合物を挙げることができる。

【００４４】

【化１８】



(8)

【００４５】
（式中、R^{21}、$R^{21'}$、$R^{21''}$は各々同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシド基、炭化水素基であり、そのうち少なくとも１つは炭化水素基である。）
このような化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド等を挙げることができる。
【００４６】
以上述べた化合物と有機遷移金属化合物から触媒を調製する方法は特に制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関しても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。
【００４７】
触媒調製の際の有機遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物との比は特に制限はないが、好ましくは有機遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物の金属原子当たりのモル比が（有機遷移金属化合物）：（有機アルミニウム化合物の金属）＝１００：１～１：１０００００の範囲であり、特に好ましくは１：１～１：１００００の範囲である。
【００４８】
また、有機遷移金属化合物とプロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物および／またはルイス酸性化合物との比も特に制限はなく、好ましくは有機遷移金属化合物とこれらの化合物のモル比が（有機遷移金属化合物）：（プロトン酸、ルイス酸、イオン化イオン性化合物および／またはルイス酸性化合物）＝１０：１～１：１０００の範囲であり、特に好ましくは３：１～１：１００の範囲である。
【００４９】
さらに、本発明は前記有機遷移金属化合物とアルミノキサンを構成成分とする重合用触媒およびそれを用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法である。ここで、アルミノキサンはアルミニウムと酸素の結合を有する化合物であり、一般式（６）または（７）で表される。これら一般式においてR^{20}は各々同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、アリールアルキル基もしくはアルキルアリール基であり、その具体的な例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、トリル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。また、ｑは２～５０の整数である。
【００５０】
アルミノキサンと有機遷移金属化合物から触媒を調製する方法は特に制限はないが、調製の方法として、両者に不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法を挙げることができる。なお、この処理を行う温度、処理時間も特に制限されない。
【００５１】
触媒調製の際の有機遷移金属化合物とアルミノキサンの比は特に制限はないが、好ましくは有機遷移金属化合物とアルミノキサンの金属原子当たりのモル比（有機遷移金属化合物）：（アルミノキサンの金属）＝１００：１～１：１０００００の範囲であり、特に好ましくは１：１～１：１０００００の範囲である。
【００５２】

本発明における重合は、通常の重合方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれも使用できる。

【００５３】

本発明による有機遷移金属化合物を触媒成分として用いる際、２種類以上の遷移金属化合物を用いて重合を行うことも可能である。

【００５４】

重合時、溶媒を用いるときは、一般に用いられている有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、塩化メチレン等が挙げられ、プロピレン、ブテン－１、オクテン－１、ヘキセン－１などのオレフィンそれ自身を溶媒として用いることもできる。

【００５５】

本発明において重合に供されるオレフィンはエチレン、プロピレン、ブテン－１、４－メチルペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１、スチレン等のα－オレフィン、ブタジエン、１，４－ヘキサジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、４－メチル－１，４－ヘキサジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン等の共役または非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられ、さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンとヘキセン－１とスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように、２種以上の成分を混合して重合することもできる。

【００５６】

本発明の方法を用いてポリオレフィンを製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件は特に制限はないが、重合温度は－１００～３００℃、重合時間は１０秒～２０時間、重合圧力は常圧～３０００ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇの範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて２段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリオレフィンは、従来既知の方法により重合器から分離回収され、乾燥してポリオレフィンを得ることができる。

【００５７】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【００５８】

反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行い、反応に用いた溶媒はすべて予め公知の方法により精製、乾燥または脱酸素を行ったものを用いた。有機金属化合物の同定には^{1}Ｈ－ＮＭＲ（日本電子（株）製　ＧＰＸ－４００型　ＮＭＲ測定装置）を用いて行った。

【００５９】

実施例１

「バイインデンの合成」

窒素気流下、－７８℃に冷却したインデン（６．２４ｇ，５３．７ｍｍｏｌ）のジエチルエーテル（１００ｍｌ）溶液に、ｎ－ＢｕＬｉ（１．６４ｍｏｌ／ｌ）ヘキサン溶液（３６ｍｌ）をゆっくり滴下した。－７８℃で３０分、－３０℃で３０分撹拌した後、この懸濁液に、－３０℃に冷却した無水塩化銅（ＩＩ）（７．４１ｇ，５５ｍｍｏｌ）のジエチルエーテル（１００ｍｌ）懸濁液をゆっくり加えた。－３０℃で３０分撹拌した後、この反応液に水を加えて反応を停止させ、ジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、活性炭を加え、濾過、溶媒を留去し、薄い茶色の固体として反応混合物を得た。この反応混合物を冷メタノールで洗浄し、無色固体（２．８１ｇ）を得た。

【００６０】

得られた固体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ＣＤＣｌ$_3$）は、

ｄｌ体	δ＝4．２０	(s，Ｉｎｄ－H)
	5．８６	(d，Ｃｐ)
	6．７１	(d，Ｃｐ)
	7．２～7．６	(m，ａｒｏｍａｔｉｃ－H)
ｍｅｓｏ体	δ＝4．１６	(s，Ｉｎｄ－H)
	6．３５	(d，Ｃｐ)
	6．７５	(d，Ｃｐ)
	6．９～7．２	(m，ａｒｏｍａｔｉｃ－H)

であり、融点は、
実測値　（ｄｌ体）９８℃　　［文献値（ｄｌ体）　９９℃］
であることから、この固体はバイインデンであると同定された。
【００６１】
この化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１、図２に示す。
【００６２】
実施例２
「（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの合成」
窒素気流下、０℃に冷却したバイインデン（０．５１ｇ，２．２ｍｍｏｌ）のヘキサン（５０ｍｌ）溶液に、ｎ－ＢｕＬｉ（１．６４ｍｏｌ／ｌ）ヘキサン溶液（３ｍｌ）をゆっくり滴下した。０℃で１時間、室温で終夜撹拌した後、減圧下で溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄し、バイインデンのリチウム塩を得た。
【００６３】
上記の方法で得たバイインデンのリチウム塩を－７８℃に冷却した後、トルエン（１００ｍｌ）を加え、さらにこの懸濁液に、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド（１．１４ｇ，４．４ｍｍｏｌ）のトルエン（１００ｍｌ）懸濁液をゆっくり加えた。この懸濁液を終夜撹拌しながら反応温度を０℃まで昇温し、さらにゆっくりと室温まで昇温した。室温で３時間撹拌した後、さらにこの懸濁液を３０時間還流を行った。減圧下で溶媒を留去した後、塩化メチレンで抽出し、溶媒を減圧下で留去し、黄色の固体を得た。この固体を塩化メチレン／ジエチルエーテルで再結晶し、黄色の固体を得た。
【００６４】
得られた固体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ＣＤＣｌ$_{3}$）は、

δ＝6．１３		(Ｃｐ－H)
6．６５～6．７５		(d，2，3－Ｉｎｄ－H)
7．２～7．９		(m，ａｒｏｍａｔｉｃ－H)

であり、この固体は（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）であると同定された。
【００６５】
この化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図３に示す。
【００６６】
実施例３
２ｌのオートクレーブに、５００ｍｌのトルエン、メチルアルミノキサン（東ソー・アクゾ（株）製、分子量１１２１）をアルミニウム原子換算で１．２５ｍｍｏｌ、および実施例２で得た（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）０．６８ｍｇを加えた。その後、オートクレーブにエチレン圧が８ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇとなるようにエチレンを供給しながら８０℃で３０分間重合を行い、１８．３０ｇのポリマーを

得た。

【００６７】

実施例４

２ｌのオートクレーブに、５００ｍｌのトルエン、トリイソブチルアルミニウム０．１２５ｍｍｏｌ、実施例２で得た（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）０．１７ｍｇ、およびＮ，Ｎ－ジメチルアニルニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートを１．０ｍｇ加えた。その後、オートクレーブにエチレン圧が８ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇとなるようにエチレンを供給しながら８０℃で３０分間重合を行い、１２．６ｇのポリマーを得た。

【００６８】

実施例５

２ｌのオートクレーブに、５００ｍｌのトルエン、ヘキセン－１　１５ｍｌ、メチルアルミノキサン（東ソー・アクゾ（株）製、分子量１１２１）をアルミニウム原子換算で１．２５ｍｍｏｌ、および実施例２で得た（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）０．６８ｇｍｇを加えた。その後、オートクレーブにエチレン圧が８ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇとなるようにエチレンを供給しながら８０℃で３０分間重合を行い、１５．３ｇのポリマーを得た。

【００６９】

【発明の効果】

本発明の有機遷移金属化合物は新規であり、これをオレフィン重合用触媒として用いると効率よくポリオレフィンを製造することができるので、有用である。

【００７０】

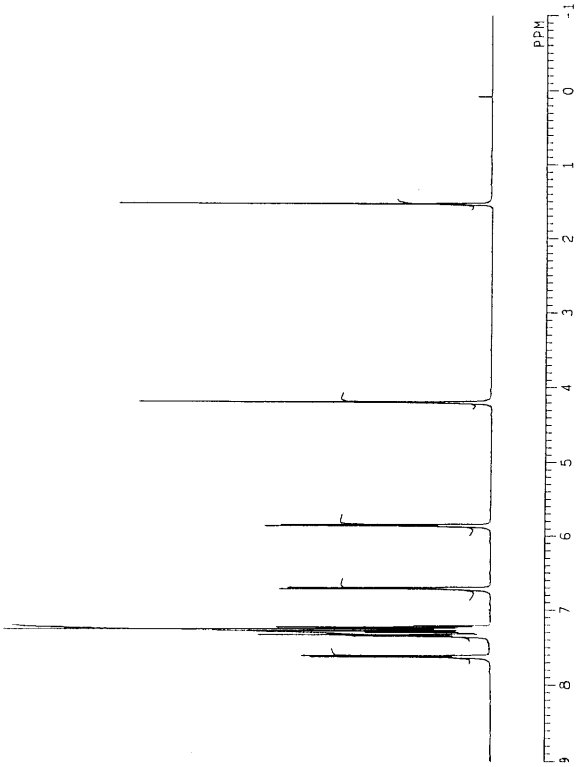
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施例１で得られたバイインデン（ｄｌ体）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

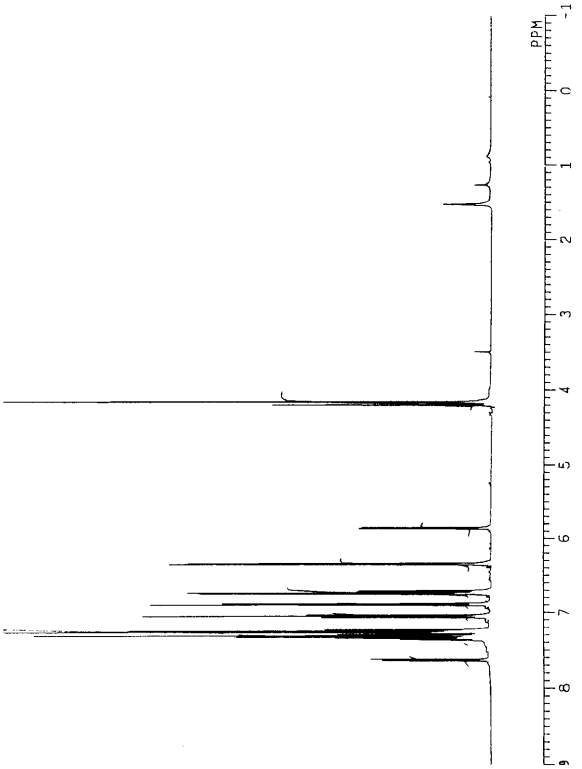
【図２】本発明の実施例１で得られたバイインデン（ｍｅｓｏ体、ｄｌ体の混合物）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

【図３】本発明の実施例２で得られた（バイインデニル）ビス（シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

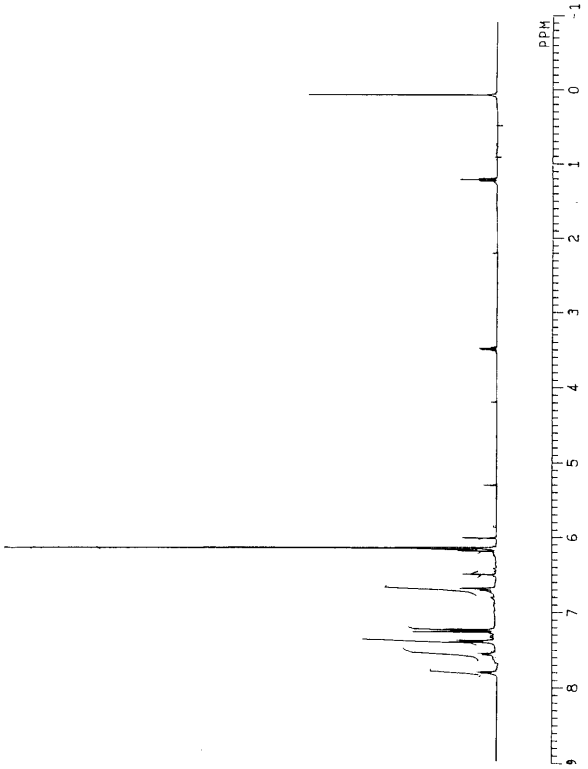
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０７－２３３２１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L4/64-4/658