

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4166324号  
(P4166324)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int. Cl. F 1  
**C07F 17/00 (2006.01)** C O 7 F 17/00  
**C08F 4/642 (2006.01)** C O 8 F 4/642  
**C08F 10/00 (2006.01)** C O 8 F 10/00

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-127029  
 (22) 出願日 平成10年5月11日(1998.5.11)  
 (65) 公開番号 特開平11-322774  
 (43) 公開日 平成11年11月24日(1999.11.24)  
 審査請求日 平成17年1月31日(2005.1.31)

(73) 特許権者 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (72) 発明者 柏村 孝  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 岡本 卓治  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 藤森 知郎

(56) 参考文献 Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 1998年 2月27日, Vol.128, No.1-3, p.29-p.39

最終頁に続く

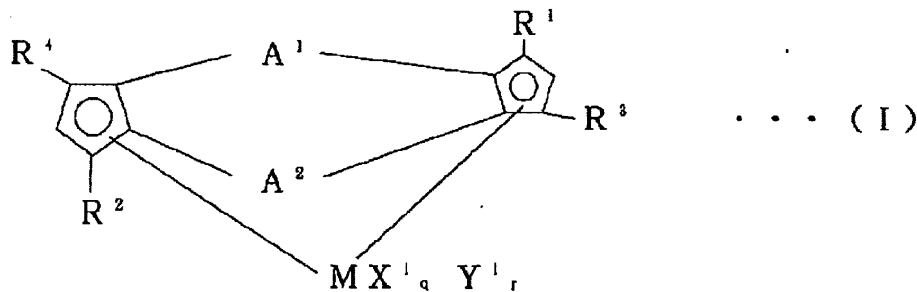
(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

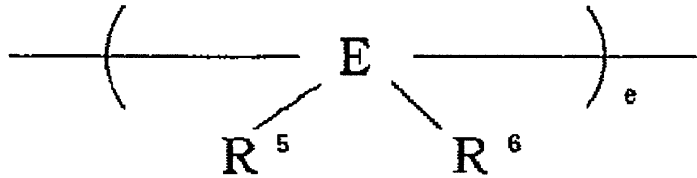
一般式(I)

【化1】



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、X¹は結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY¹、シクロペンタジエニル基又はX¹と架橋していてもよく、A¹及びA²はそれぞれ一般式

【化2】



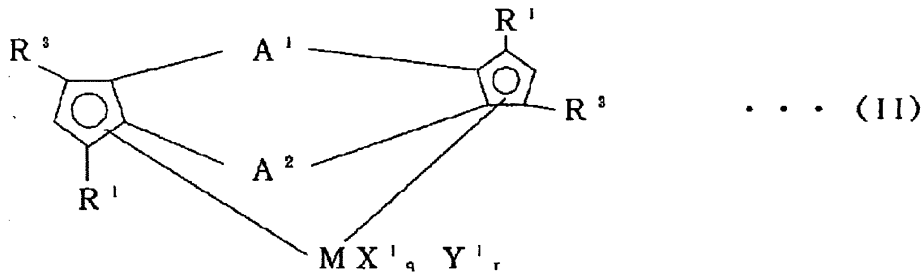
( E は珪素，錫又はゲルマニウムを示し、 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。) で表される架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。 $R^1$ は炭素数3～20の環状炭化水素基であり、 $R^2$ ～ $R^4$ はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数1～20の炭化水素基，炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示す。 $R^1$ ～ $R^4$ はたがいに同一でも異なってもよい。) で表される遷移金属化合物。

10

【請求項2】

一般式(II)

【化3】



20

〔式中の各記号は前記と同じである。〕

で表される構造のものである請求項1に記載の遷移金属化合物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の遷移金属化合物及び活性化助触媒を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒。

30

【請求項4】

(A) 請求項1または2に記載の遷移金属化合物、及び(B) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項5】

(A) 請求項1または2に記載の遷移金属化合物、(B) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び(C) 有機アルミニウム化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項6】

請求項3～5のいずれかに記載の重合用触媒の存在下、オレフィン類を単独重合又はオレフィン類と他のオレフィン類及びノ又は他の単量体とを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。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遷移金属化合物、該遷移金属化合物を用いたオレフィン重合用触媒、及びこの触媒を用いたオレフィン系重合体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、オレフィン重合用触媒の成分として有用な新規な二重架橋型遷移金属化合物、及び該遷移金属化合物を含有し、均一組成で狭い分子量分布のオレフィン系重合体を与える高活性で

50

共重合性に優れる重合用触媒、この重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体や共重合体、及びこれらのオレフィン系重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来技術】

従来、高活性可溶性オレフィン重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとの組合せからなるものが知られている（特開昭58-19309号公報、特開昭60-217209号公報）。また、可溶性オレフィン重合用触媒の活性種としては、カチオン種が有用であることが報告されている〔J. Am. Chem. Soc. の第81巻、第81ページ（1959年）、第82巻、第1953ページ（1960年）、第107巻、第7219ページ（1985年）〕。また、この活性種を単離し、オレフィン重合に適用した例としては、〔J. Am. Chem. Soc. の第108巻、第7410ページ（1986年）〕、特表平1-502636号公報、特開平3-139504号公報、ヨーロッパ公開特許第468651号などを挙げる事ができ、さらにこの活性種に有機アルミニウム化合物を併用した例として、特開平3-207704号公報、国際特許公開92-1723号などを、また-SO<sub>3</sub>R基を含む配位子をもつ遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合用触媒の例としてヨーロッパ公開特許第519746号などを挙げる事ができる。

10

#### 【0003】

しかしながら、これらはオレフィン重合用としての触媒活性、共重合性あるいは得られる重合体の組成の均一性や分子量分布などについては、必ずしも満足しうるものではなかった。

20

ところで、ビスシクロペンタジエニル基を持つ遷移金属化合物、いわゆるメタロセン錯体は、特に高活性で、かつ高立体規則性触媒として有用であることが知られている。このメタロセン錯体は、二つのシクロペンタジエニル基の架橋構造により非架橋型、一重架橋型及び多重架橋型に分類することができるが、これまでのメタロセン錯体は、その大部分が非架橋型又は一重架橋型であった。

非架橋型メタロセン錯体の例としては、米国特許第5200537号明細書、特開昭63-222176号公報、特開昭63-222177号公報、特開昭63-222178号公報、特開平1-301704号公報などに開示されている。また一重架橋型メタロセン錯体の例として、特開平2-131488号公報、特開平4-41303号公報、「Angew. Chem. Int. Ed. Engl.」第24巻、第6号、第507頁（1985年）などに開示又は報告されている。

30

これに対し、多重架橋型（二重架橋型）メタロセン錯体については、その合成例が少なく、国際特許公開93-20113号、「Organometallics」第12巻、第1931ページ（1993年）及び「Organometallics」第13巻、第3868ページ（1994年）に記載されているに過ぎない。その上、これらの文献には、ジメチルシリレン二重架橋型メタロセン錯体によるプロピレンの重合例が記載されているが、該プロピレンの立体規則性は低いものであった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

40

本発明は、このような状況下で、オレフィン重合用触媒の成分として有用な新規な二重架橋型遷移金属化合物（二重架橋型メタロセン錯体）、均一組成で狭い分子量分布をもつオレフィン系重合体を与える、共重合性に優れる高活性な重合用触媒、該重合用触媒を用いて得られた均一組成で狭い分子量分布をもつオレフィン系単独重合体や共重合体、前記オレフィン系単独重合体や共重合体を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造の新規な二重架橋型遷移金属化合物がオレフィン重合用触媒成分として有用であること、該二重架橋

50

型遷移金属化合物と活性化助触媒、例えば該遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物と、場合により有機アルミニウム化合物とを含有する重合用触媒が高活性を有し、かつ共重合性に優れ、均一組成で狭い分子量分布をもつオレフィン系単独重合体や共重合体を効率よく与えることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

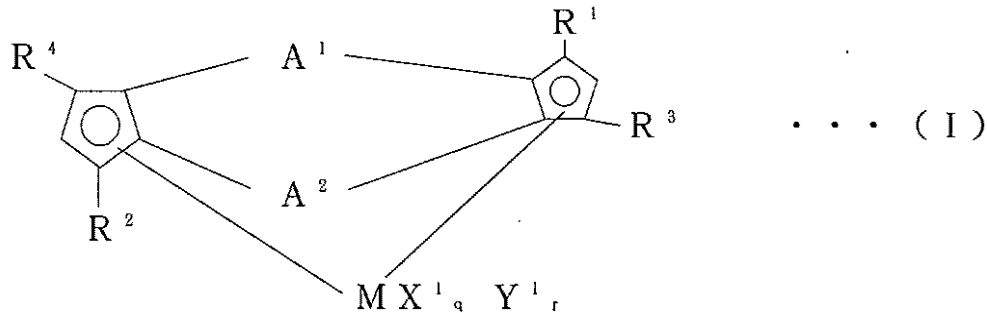
【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

【0007】

【化3】



10

20

【0008】

〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、X¹は結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY¹、シクロペンタジエニル基又はX¹と架橋していてもよく、A¹及びA²はそれぞれ周期律表第14族の金属からなる架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。R¹～R⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子ではない。R¹～R⁴はたがいに同一でも異なってもよい。〕

30

で表される遷移金属化合物、

(2) 上記一般式(1)で表される遷移金属化合物及び活性化助触媒を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、

(3) (A) 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物及び(B)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、

(4) (A) 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物、(B) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び(C) 有機アルミニウム化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、

40

(5) 上記(2)～(4)の重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体、

(6) 上記(2)～(4)のオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィン類と他のオレフィン類及び/又は他の単量体とを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、

を提供するものである。

【0009】

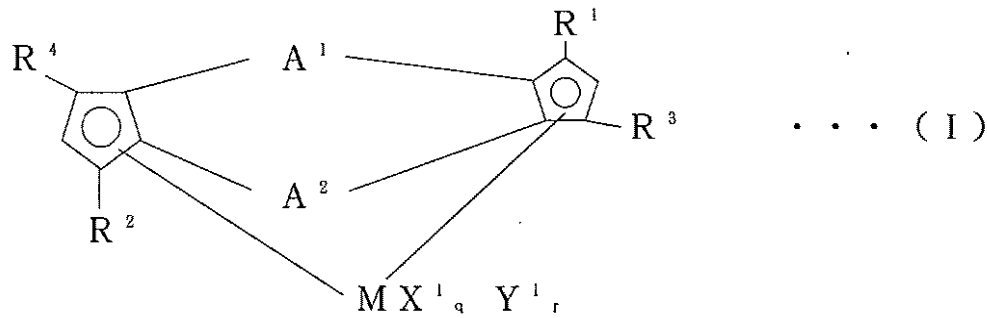
【発明の実施の形態】

本発明の遷移金属化合物は、一般式(I)

50

【0010】

【化4】



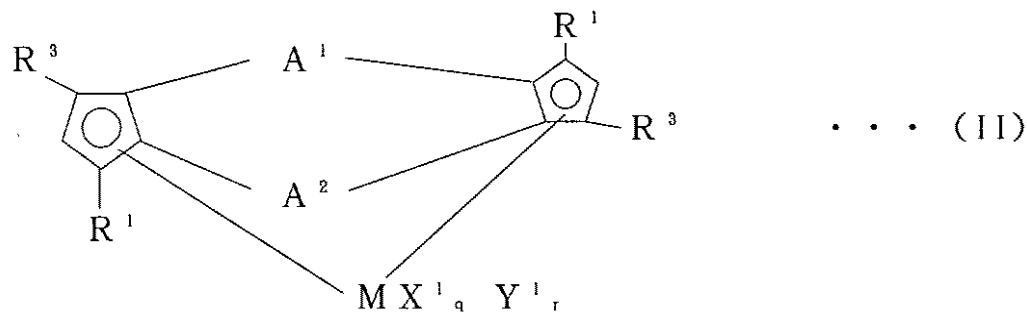
10

【0011】

で表される構造を有する二重架橋型の新規な化合物であり、好ましくは一般式(II)

【0012】

【化5】



20

【0013】

で表される化合物である。すなわち、一般式(I)において、 $R^2 = R^1$  かつ  $R^4 = R^3$  である化合物が好ましい。

【0014】

上記一般式(I)及び(II)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。X<sup>1</sup>の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。X<sup>1</sup>としては、炭素数1～4の炭化水素基、特に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～6のアミド基、炭素数1～8の珪素含有基、炭素数1～12のホスフィド基、炭素数1～4のスルフィド基、炭素数1～7のアシル基が好ましい。本発明においてはX<sup>1</sup>としてハロゲン原子、炭化水素基が特に好ましい。

30

40

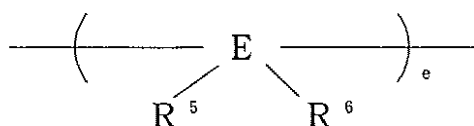
Y<sup>1</sup>はルイス塩基を示し、具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、例えば一般式

【0015】

50

## 【化6】



## 【0016】

(Eは珪素，錫又はゲルマニウムを示し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はそれぞれ炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

10

で表されるものが挙げられる。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>としては、Eが珪素で、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が炭素数1～4のアルキル基であるものが好ましく、その具体例としては、ジメチルシリレン基，ジエチルシリレン基などを挙げることができる。

## 【0017】

R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>としては、炭素数1～20のアルキル基，炭素数3～20の環状炭化水素基が好ましく、特に炭素数1～4のアルキル基，炭素数3～7の環を含む環状炭化水素基が好ましい。本発明においては、R<sup>1</sup>が炭素数3～20、特に炭素数3～7の環を含む環状炭化水素基が好ましく、さらに一般式(II)において、R<sup>1</sup>が炭素数3～7の環を含む環状炭化水素基で、R<sup>3</sup>が炭素数1～4のアルキル基であるものが好ましい。炭素数1～4のアルキル基としては、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，tert-ブチル基などが挙げられる。炭素数3～7の環を含む環状炭化水素基としては、シクロプロピル基，シクロペンチル基，2-メチルシクロペンチル基，3-メチルシクロペンチル基，2-エチルシクロペンチル基，2-n-プロピルシクロペンチル基，2,3-ジメチルシクロペンチル基，2,4-ジメチルシクロペンチル基，2,5-ジメチルシクロペンチル基，2,3-ジエチルシクロペンチル基，2,4-ジエチルシクロペンチル基，2,5-ジエチルシクロペンチル基，2,3,4-トリメチルシクロペンチル基，2,3,5-トリメチルシクロペンチル基，2,3,4-トリエチルシクロペンチル基，テトラメチルシクロペンチル基，テトラエチルシクロペンチル基，シクロヘキシル基，2-メチルシクロヘキシル基，3-メチルシクロヘキシル基，4-メチルシクロヘキシル基，2-エチルシクロヘキシル基，2-n-プロピルシクロヘキシル基，2,3-ジメチルシクロヘキシル基，2,4-ジメチルシクロヘキシル基，2,5-ジメチルシクロヘキシル基，2,6-ジメチルシクロヘキシル基，2,3-ジエチルシクロヘキシル基，2,4-ジエチルシクロヘキシル基，2,5-ジエチルシクロヘキシル基，2,6-ジエチルシクロヘキシル基，2,3,4-トリメチルシクロヘキシル基，2,3,5-トリメチルシクロヘキシル基，2,3,6-トリメチルシクロヘキシル基，2,4,5-トリメチルシクロヘキシル基，2,4,6-トリメチルシクロヘキシル基；2,3,4-トリエチルシクロヘキシル基，2,3,4,5-テトラメチルシクロヘキシル基，2,3,4,6-テトラメチルシクロヘキシル基，2,3,5,6-テトラメチルシクロヘキシル基，2,3,4,5-テトラエチルシクロヘキシル基，ペンタメチルシクロヘキシル基，ペンタエチルシクロヘキシル基，シクロヘプチル基などが挙げられる。

20

30

40

## 【0018】

本発明の遷移金属化合物の具体例としては、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド，(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド，(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド，(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド，(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)

50

) - ビス(3 - イソブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - エチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3(2, 6 - ジメチルフェニル) - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - トリメチルシリル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロペンチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - フェニル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - トリメチルシリル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - i - プロピル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - t - ブチル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロペンチル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘブチル - 4 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したもの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。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

#### 【0019】

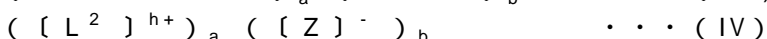
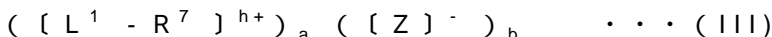
本発明のオレフィン重合用触媒は、(A)前記一般式(I)で表される遷移金属化合物と活性化助触媒を含有するものであるが、この活性化助触媒としては、例えば、(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物〔(B)成分〕、及び(B)成分と(C)有機アルミニウム化合物を含有するものが挙げられる。この重合用触媒において、(A)成分として用いられる一般式(I)で表される遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0020】

本発明の重合用触媒においては、(A)成分と活性化助触媒が用いられる。活性化助触媒としては特に制限はないが、例えば(B)成分として(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物が用いられる。この(B)成分としては、(B-1)(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、(B-2)アルミノキサンまたは(B-3)ルイス酸を、重合活性が高く、触媒コストを低減できる点から好ましく挙げることができる。

#### 【0021】

上記(B-1)成分としては、前記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(III)、(IV)



(ただし、 $L^2$  は  $M^2$ 、 $R^8$   $R^9$   $M^3$ 、 $R^{10}$   $C$  又は  $R^{11}M^3$  である。)

[(IX), (X) 式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $[Z]^-$  は、非配位性アニオン  $[Z^1]^-$  又は  $[Z^2]^-$ 、ここで  $[Z^1]^-$  は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち  $[M^1 G^1$

10

20

30

40

50

$G^2 \cdots G^f$  ] (ここで、 $M^1$  は周期律表第 5 ~ 15 族元素、好ましくは周期律表第 13 ~ 15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2 ~ 20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$  のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 $f$  は  $\{ (\text{中心金属 } M^1 \text{ の原子価}) + 1 \}$  の整数を示す。) 、  $[ Z^2 ]^-$  は、酸解離定数の逆数の対数 ( $pK_a$ ) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組み合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 $R^7$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^8$  及び  $R^9$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{10}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{11}$  はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 $h$  は  $[ L^1 - R^7 ]$  、  $[ L^2 ]$  のイオン価数で 1 ~ 3 の整数、 $a$  は 1 以上の整数、 $b = (h \times a)$  である。 $M^2$  は、周期律表第 1 ~ 3、11 ~ 13、17 族元素を含むものであり、 $M^3$  は、周期律表第 7 ~ 12 族元素を示す。]

10

で表されるものを好適に使用することができる。

20

#### 【0022】

ここで、 $L^1$  の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 $p$ -プロモ- $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ニトロ- $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げるができる。

#### 【0023】

$R^7$  の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げる事ができ、 $R^8$ 、 $R^9$  の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げる事ができる。 $R^{10}$  の具体例としては、フェニル基、 $p$ -トリル基、 $p$ -メトキシフェニル基などを挙げる事ができ、 $R^{11}$  の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げる事ができる。また、 $M^2$  の具体例としては、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $I_3$ などを挙げる事ができ、 $M^3$  の具体例としては、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ などを挙げる事ができる。

30

#### 【0024】

また、 $[ Z^1 ]^-$ 、すなわち  $[ M^1 G^1 G^2 \cdots G^f ]$  において、 $M^1$  の具体例としては  $B$ 、 $Al$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $As$ 、 $Sb$  など、好ましくは  $B$  及び  $Al$  が挙げられる。また、 $G^1$ 、 $G^2 \sim G^f$  の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、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、 $n$ -オクチル基、 $n$ -エイコシル基、フェニル基、 $p$ -トリル基、ベンジル基、4- $t$ -ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として  $p$ -フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など

40

50

、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

【0025】

また、非配位性のアニオンすなわち  $pK_a$  が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基  $[Z^2]^-$  の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン  $(CF_3SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン  $(ClO_4)^-$ 、トリフルオロ酢酸アニオン  $(CF_3CO_2)^-$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン  $(SbF_6)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン  $(FSO_3)^-$ 、クロロスルホン酸アニオン  $(ClSO_3)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン  $(FSO_3/SbF_5)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素  $(FSO_3/AsF_5)^-$ 、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン  $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$ などを挙げるができる。

10

【0026】

このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-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)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(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)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸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)硼酸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)硼酸トリ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)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス(3,5-ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1,1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げるができる。

20

30

40

50

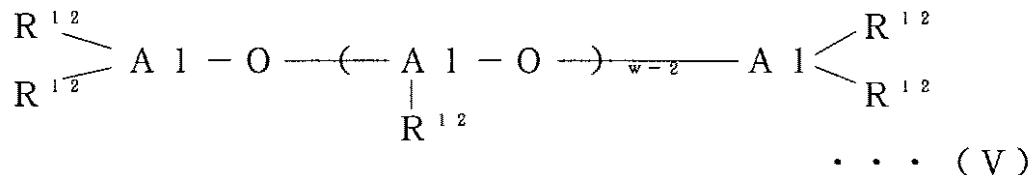
## 【 0 0 2 7 】

この ( B - 1 ) 成分である、該 ( A ) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、( B - 2 ) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 ( V )

## 【 0 0 2 8 】

## 【 化 7 】



10

## 【 0 0 2 9 】

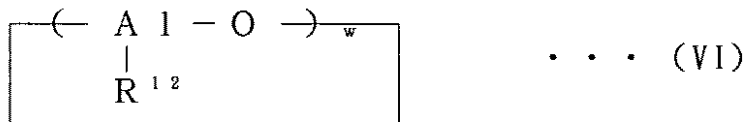
( 式中、 $\text{R}^{1,2}$  は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリーラルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 $w$  は平均重合度を示し、通常 2 ~ 50、好ましくは 2 ~ 40 の整数である。なお、各  $\text{R}^{1,2}$  は同じでも異なってもよい。 )

20

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 ( VI )

## 【 0 0 3 0 】

## 【 化 8 】



30

## 【 0 0 3 1 】

( 式中、 $\text{R}^{1,2}$  及び  $w$  は前記一般式 ( V ) におけるものと同じである。 )

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、 1 有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、 2 重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、 3 金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、 4 テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

40

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

( B - 3 ) 成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビス ( 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ ) アルミニウムメチル、( 1 , 1 - ビ - 2 - ナフトキシ ) アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニ

50

ウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素，トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素，トリス〔3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕硼素，トリス〔（4 - フルオロメチル）フェニル〕硼素，トリメチル硼素，トリエチル硼素，トリ - n - ブチル硼素，トリス（フルオロメチル）硼素，トリス（ペンタフルオロエチル）硼素，トリス（ノナフルオロブチル）硼素，トリス（2，4，6 - トリフルオロフェニル）硼素，トリス（3，5 - ジフルオロフェニル）硼素，トリス〔3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕硼素，ビス（ペンタフルオロフェニル）フルオロ硼素，ジフェニルフルオロ硼素，ビス（ペンタフルオロフェニル）クロロ硼素，ジメチルフルオロ硼素，ジエチルフルオロ硼素，ジ - n - ブチルフルオロ硼素，ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素，フェニルジフルオロ硼素，ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素，メチルジフルオロ硼素，エチルジフルオロ硼素，n - ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。

10

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0032】

本発明の重合用触媒における（A）触媒成分と（B）触媒成分との使用割合は、（B）触媒成分として（B - 1）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10：1～1：100、より好ましくは2：1～1：10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また（B - 2）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1：1～1：1000000、より好ましくは1：10～1：100000の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

20

前記（A）触媒成分と（B - 3）触媒成分との使用割合は、モル比で、好ましくは10：1～1：2000、より好ましくは5：1～1：1000、さらに好ましくは2：1～1：500の範囲が望ましく、この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分（B）としては（B - 1），（B - 2），（B - 3）などを単独または二種以上組み合わせて用いることもできる。

#### 【0033】

本発明の重合用触媒は、前記の（A）成分及び（B）成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、（A）成分、（B）成分及び（C）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（VII）

30



（式中、 $R^{13}$ は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1～3の整数である）で示される化合物が用いられる。

#### 【0034】

前記一般式（VII）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム，トリエチルアルミニウム，トリイソプロピルアルミニウム，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リド，ジエチルアルミニウムクロリド，メチルアルミニウムジクロリド，エチルアルミニウムジクロリド，ジメチルアルミニウムフルオリド，ジイソブチルアルミニウムヒドリド，ジエチルアルミニウムヒドリド，エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

40

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

前記（A）触媒成分と（C）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1：1～1：100000、より好ましくは1：5～1：20000、さらに好ましくは1：10ないし1：10000の範囲が望ましい。該（C）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する時は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

#### 【0035】

50

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモルホロジー - 制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に $\text{SiO}_2$  または $\text{Al}_2\text{O}_3$  が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{14}_x\text{X}^2_y$  で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げるができる。ここで、 $\text{R}^{14}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、 $\text{X}^2$  はハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、 $x$  は 0 ~ 2、 $y$  は 0 ~ 2 であり、かつ  $x + y = 2$  である。各  $\text{R}^{14}$  及び各  $\text{X}^2$  はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

#### 【0036】

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げるができる。

本発明において用いられる担体としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 1 ~ 300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10 ~ 200  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

#### 【0037】

また、担体の比表面積は、通常 1 ~ 1000  $\text{m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは 50 ~ 500  $\text{m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は通常 0.1 ~ 5  $\text{cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは 0.3 ~ 3  $\text{cm}^3 / \text{g}$  である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば BET 法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる (J. Am. Chem. Soc., 第 60 巻, 第 309 ページ (1983 年) 参照)。

さらに、上記担体は、通常 150 ~ 1000、好ましくは 200 ~ 800 で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

#### 【0038】

該担体に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば 1 (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、 2 担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、 3 担体と (A) 成分又は (B) 成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、 4 (A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分又は (A) 成分と混合する方法、 5 (A) 成分と (B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、 6 (A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記 4、5 及び 6 の反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重

10

20

30

40

50

合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。

【0039】

また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィン常圧 $\sim 20\text{ kg/cm}^2$ 加えて、 $-20\sim 200$ で1分 $\sim 2$ 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:0.5\sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1\sim 1:50$ とするのが望ましく、(B-3)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましい。触媒成分(B)として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましい。

【0040】

該(B)成分[(B-1)成分、(B-2)成分又は(B-3)成分]と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常 $2\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 150\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 100\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200\mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体 $100\text{ g}$ 中の遷移金属量は、通常 $0.05\sim 10\text{ g}$ 、特に $0.1\sim 2\text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

【0041】

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明のオレフィン重合用触媒は、特に共重合性に優れており、線状低密度ポリエチレンの製造に好適に用いられる。また、(A)触媒成分の遷移金属化合物を適当に選択することにより、アイソタクチックポリプロピレンあるいはアタクチックポリプロピレンなどの製造にも好適に用いられる。

本発明のオレフィン系重合体の製造方法によると、上述した重合用触媒を用いて、オレフィン類の単独重合、又はオレフィン類と他のオレフィン類及び/又は他の単量体との共重合(つまり、異種のオレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、あるいは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合)を好適に行うことができる。

該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数 $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。この $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-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、スチレン、p-メチルスチレン、イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレンなどを挙げるができる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すればよい。

【0042】

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用い

10

20

30

40

50

てもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。その際の使用割合は、例えばプロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる場合、プロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合比率(モル比)は、通常99.9:0.1～0.1:99.9、好ましくは99.5:0.5～75.0:25.0の範囲で選ばれる。

#### 【0043】

また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン；イソプレン；1,5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン；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；2-ノルボルネンなどの環状オレフィン類、ノルボルナジエン，5-エチリデンノルボルネン，5-ビニルノルボルネン，ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル，メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類、 $\alpha$ -プロピオラクトン， $\beta$ -ブチロラクトン， $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、 $\epsilon$ -カプロラクタム， $\delta$ -バレロラクタムなどのラクタム類、エポキシプロパン；1,2-エポキシブタンなどのエポキシド類などを挙げることができる。

なお、本発明の重合触媒は、前記オレフィン類の重合に用いられるだけでなく、オレフィン類以外の重合にも用いることができる。

#### 【0044】

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法，気相重合法，塊状重合法，溶液重合法，懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法，気相重合法が生産性、プロセスの工程が少ないなどの点から好ましい。

重合条件については、重合温度は通常-100～250℃、好ましくは-50～200℃、より好ましくは0～130℃である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)が好ましくは1～10<sup>8</sup>、特に100～10<sup>5</sup>となるのが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～200kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは常圧～100kg/cm<sup>2</sup>Gである。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類，使用量，重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

#### 【0045】

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン，シクロヘキサン，メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム，ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

このようにして得られる重合体の分子量は特に制限されるものではないが、極限粘度〔 $\eta_{sp}/c$ 〕(135℃デカリン中で測定)は、0.1デシリットル/g以上が好ましく、特に0.2デシリットル/g以上が好ましい。極限粘度が0.1デシリットル/g未満の場合は十分な力学物性が得られず実用的でない。

本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンをを用いることが有利である。

#### 【0046】

また、予備重合温度は、通常-20～200℃、好ましくは-10～130℃、より好ましくは0～80℃である。予備重合においては、溶媒として、不活性化炭化水素，脂肪族炭

10

20

30

40

50

化水素，芳香族炭化水素，モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度〔 〕（135 デカリン中で測定）が0.2 デシリットル/g以上、特に0.5 デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

このようにして、均一組成で狭い分子量分布を有する本発明のオレフィン系重合体が効率よく得られる。

また、従来の架橋型メタロセン系触媒では、分子量調節財としての水素を添加すると、その添加量の増加に伴い触媒活性は低下する傾向にあるが、本発明の触媒では、水素の添加量の増加に伴い、逆に触媒活性は大きく向上する。したがって、本発明において、得られるオレフィン系重合体の分子量の調整は、重合時に系に水素を添加することにより、容易に行うことができる。

【0047】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-シクロヘキシル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの製造

(1) 3-メチルペンタメチレンフルベンの製造

メチルシクロペンタジエン27.5g(350ミリモル)にシクロヘキサノン34.g(350ミリモル)、メタノール150ミリリットルを加え氷冷した。これにピロリジン58.4ミリリットル(690ミリモル)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した後、酢酸で中和し、水800ミリリットルを加えた。次いでエーテル200ミリリットルにより抽出を行い、有機層分離後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下に溶媒を留去した。残渣を減圧蒸留することにより、3-メチルペンタメチレンフルベンを36.5g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>): 1.65(m, 6H), 2.08(s, 3H), 2.53(m, 4H)

【0048】

(2) 1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエンの製造

窒素気流下、水素化リチウムアルミニウム4.7g(120ミリモル)を脱水テトラヒドロフラン150ミリリットルに懸濁させ、氷冷した。この懸濁液に、上記(1)で得られた3-メチルペンタメチレンフルベン20g(120ミリモル)の脱水テトラヒドロフラン溶液100ミリリットルを1時間かけて滴下し、さらに室温で3時間攪拌した。これに水200ミリリットルを加え、析出した固体をセライトによりろ過し、エーテルにより抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下に溶媒を留去して、1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエンを黄色オイルとして19.1g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>): 1.1~1.5(m), 1.6~1.9(m), 1.9~2.1(m), 2.1~2.4(m), 2.8~3.0(m), 5.7~5.9(m), 5.9~6.05(m), 6.05~6.15(m)

【0049】

(3) 1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニルリチウムの製造

窒素気流下、上記(2)で得られた1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエン22.7g(140ミリモル)をジエチルエーテル200ミリリットルに溶解し、-78においてn-ブチルリチウムのヘキサソール溶液14.2ミリリットル(170ミリモル, 1.47モル/リットル溶液)を滴下した。この溶液を室温で8時間攪拌した後、減圧下に溶

10

20

30

40

50

媒を留去し、ヘキサンを加え、生成した白色沈殿をろ別した。この白色沈殿をさらにヘキサンで洗浄することにより、1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニルリチウムを白色固体として23.6 g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (テトラヒドロフラン-d<sub>8</sub>) : 1.1 ~ 1.42 (m, 6H), 1.6 ~ 1.9 (m, 4H), 1.93 (s, 3H), 2.1 ~ 2.45 (m, 1H), 5.19 (s, 3H)

【0050】

(4) ジメチル-ジ(1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニル)シランの製造

窒素気流下、上記(3)で得られた1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニルリチウム23.6 g (140ミリモル)をテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解し、-78℃に冷却した。この溶液にジクロロジメチルシラン7.8ミリリットル(65.9ミリモル)を滴下し、室温まで昇温し、そのまま8時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去し、残渣にヘキサン100ミリリットルを加えて抽出を行い、ヘキサン抽出液から減圧下に溶媒を留去し、ジメチル-ジ(1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニル)シランを橙色オイルとして23.9 g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : -1.21 ~ -0.1 (6H), 0.99 ~ 1.54 (m, 12H), 1.54 ~ 1.99 (m, 8H), 2.01 (s, 6H), 2.19 ~ 3.50 (m, 2H), 2.79 ~ 3.32 (m, 2H), 5.61 ~ 6.10 (m, 2H), 6.10 ~ 6.28 (m, 2H)

【0051】

(5) ジメチル-ジ(1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニル)シランジリチウムの製造

窒素気流下、上記(4)で得られたジメチル-ジ(1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニル)シラン23.9 g (62.7ミリモル)をジエチルエーテル200ミリリットルに溶解し、-78℃まで冷却した。これに、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液93.9ミリリットル(130ミリモル, 1.47モル/リットル)を滴下した後、室温まで昇温し、そのまま8時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加えた後、上澄みをろ別し、さらにヘキサンを加えて白色沈殿を洗浄した。減圧下に白色沈殿を乾燥させ、ジメチル-ジ(1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニル)シランジリチウムを21.4 g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (テトラヒドロフラン-d<sub>8</sub>) : 0.35 (s, 6H), 1.07 ~ 1.52 (m, 12H), 1.52 ~ 2.02 (m, 8H), 2.14 (s, 6H), 2.24 ~ 2.54 (m, 2H), 5.44 (2H), 5.61 (2H)

【0052】

(6) (1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)-ビス(3-シクロヘキシル-5-メチルシクロペンタジエン)の製造

窒素気流下、上記(5)で得られたジメチル-ジ(1-メチル-3-シクロヘキシルシクロペンタジエニル)シランジリチウム21.4 g (54.6ミリモル)をテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解し、-78℃まで冷却した。これに、ジクロロメチルシラン6.5ミリリットル(54.6ミリモル)を滴下した後、室温まで昇温し、そのまま8時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去し、ヘキサンを加えて抽出を行った。次いでヘキサン抽出液を-78℃まで冷却し、生じた沈殿をろ別した。ろ液から減圧下に溶媒を留去し、黄色オイルとして目的物を10.65 g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : -0.49 (s, 6H), 0.31 (s, 6H), 1.02 ~ 1.38 (m, 12H), 1.54 ~ 1.90 (m, 8H), 2.09 (s, 6H), 2.18 ~ 2.40 (m, 2H), 3.2 ~ 3.9 (m), 5.9 ~ 6.3 (m)

10

20

30

40

50

## 【0053】

(7) (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 5 - メチルシクロペンタジエン) ジリチウム塩の製造

窒素気流下、上記(6)で得られた(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 5 - メチルシクロペンタジエン) 10.6 g (24.3ミリモル)をジエチルエーテル150ミリリットルに溶解し、-78℃まで冷却した。この溶液に、n - ブチルリチウムのヘキサン溶液37.7ミリリットル(58.5ミリモル, 1.55モル/リットル)を滴下した後、室温まで昇温した。そのまま、8時間攪拌を行い、減圧下に溶媒を留去し、ヘキサンを加えた。上澄みをろ別し、さらにヘキサンを加え、生じた白色沈殿を洗浄した。減圧下に白色沈殿を乾燥させ、目的物を7.81g得た。このものの<sup>1</sup>H - NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H - NMR (テトラヒドロフラン - d<sub>8</sub>) : 0.35 (s, 12H), 1.27 ~ 1.58 (m, 12H), 2.65 ~ 2.07 (m, 8H), 2.33 (s, 6H), 2.57 ~ 2.88 (m, 1H), 5.84 (s, 2H)

## 【0054】

(8) (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの製造

窒素気流下、上記(7)で得られた(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 5 - メチルシクロペンタジエン) ジリチウム塩7.81g (17.4ミリモル)をトルエン100ミリリットルに懸濁させた後、-78℃に冷却した。この懸濁液に、四塩化ジルコニウム4.0g (17.4ミリモル)のトルエン懸濁液100ミリリットルをカニューラーで加えた。次いで室温まで自然に昇温した後、そのまま8時間攪拌した。上澄みをろ別し、減圧下に溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加え、-50℃に冷却した。生じた沈殿をろ別し、上澄みから減圧下に溶媒を留去することにより、目的物を得た。目的物は<sup>1</sup>H - NMRより、メソ体とラセミ体との混合物であり、生成比はメソ体/ラセミ体 = 1/1であった。収量は1.52gであった。

このものの<sup>1</sup>H - NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.59 (s, 3H), 0.65 (s, 6H), 0.70 (s, 3H), 0.87 (s, 12H), 1.09 ~ 1.50 (m, 24H), 1.50 ~ 2.0 (m, 16H), 2.19 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 2.40 (m, 4H), 6.20 (s, 4H)

## 【0055】

## 実施例2

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン400ミリリットル及びメチルアルミノキサン3ミリモルを仕込んだ。この混合物を攪拌しながら60℃まで昇温させた後、実施例1 - (8)で得られた(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - シクロヘキシル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド3マイクロモルを加え、プロピレンで圧力を7 kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら1時間重合を行った。重合反応終了後、反応物をメタノール - 塩酸溶液中に投入し、十分に攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで十分洗浄した後、乾燥を行い、アイソタクティックポリプロピレン43gを得た。

このポリプロピレンのペンタッドメソ分率 [mmmm] は54%、融点 [Tm] は86、極限粘度 [η] は0.7デシリットル/g、重量平均分子量Mwは42,000、分子量分布Mw/Mn (重量平均分子量/数平均分子量) は2.10であった。

## 【0056】

なお、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は、ポリマーの<sup>13</sup>C - NMRのうち、19 ~ 22 ppmの間に現れる9つのシグナルの総面積のうち、ペンタッドメソに帰属される21.8 ppmのシグナルの占める面積の割合として測定した。

また、融点は、

装置：パーキンエルマー社製7シリーズのDSC

昇温速度：10 /分

温度範囲：-50 ~ 150

の条件で測定し、極限粘度〔 〕は135 , デカリン中で測定した。

さらに、分子量及び分子量分布は、

装置：ウォーターズALC/GPC150C

カラム：東ソー製, TSK HM + GMH6 x 2

溶媒：1, 2, 4 - トリクロロベンゼン

温度：135

流量：1ミリリットル/分

の条件にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、ポリスチレン換算で測定した。

10

【0057】

実施例3

加熱減圧乾燥した1リットルオートクレーブに窒素雰囲気下、室温にてトルエン400ミリリットル及びトリメチルアルミノキサン3ミリモルを加えた。この混合物を攪拌しながら温度を10 にした後、実施例1-(8)で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-シクロヘキシル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを3マイクロモル加え、プロピレンで圧力を7kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら1時間重合を行った。重合反応終了後、反応物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、十分に攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで十分洗浄した後、乾燥を行

20

い、アイソタクティックポリプロピレン16gを得た。このポリプロピレンのペンタッドメソ分率〔mmmm〕は62%、融点〔Tm〕は122、極限粘度〔 〕は7.2デシリットル/g、重量平均分子量Mwは70万、分子量分布Mw/Mn(重量平均分子量/数平均分子量)は2.06であった。

【0058】

実施例4

加熱減圧乾燥した1リットルオートクレーブに窒素雰囲気下、室温にてトルエン360ミリリットル、1-オクテン40ミリリットル及びトリメチルアルミノキサン1ミリモルを加えた。この混合物を攪拌しながら温度を60 にした後、実施例1-(8)で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-シクロヘキシル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを1マイクロモル加え、エチレンで圧力を8kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら1.5時間重合を行った。重合反応終了後、反応物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、十分に攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで十分洗浄した後、乾燥を行い、直鎖低密度ポリエチレン24gを得た。

30

このポリエチレンの融点〔Tm〕は92、極限粘度〔 〕は17.3デシリットル/g、重量平均分子量Mwは200万であった。

【0059】

比較例1

(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-シクロヘキシル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例2と同様に行ったところ、アイソタクティックポリプロピレン4gを得た。

40

このポリプロピレンのペンタッドメソ分率〔mmmm〕は38%、極限粘度〔 〕は0.5デシリットル/gであった。

【0060】

【発明の効果】

本発明の遷移金属化合物は二重架橋型の新規な化合物であって、オレフィン重合用触媒成分として有用である。また、本発明のオレフィン重合用触媒は、高活性及び優れた共重合性を有し、該触媒を用いることにより、組成が均一で狭い分子量分布を有するオレフィン

50

系重合体が効率よく得られる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)