

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6593178号
(P6593178)

(45) 発行日 令和1年10月23日 (2019. 10. 23)

(24) 登録日 令和1年10月4日 (2019. 10. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 19/00 (2006. 01)
C O 8 F 4/6592 (2006. 01)
C O 8 F 10/00 (2006. 01)
C O 7 F 7/08 (2006. 01)
C O 7 F 17/00 (2006. 01)

C O 7 F 19/00 C S P
C O 8 F 4/6592
C O 8 F 10/00 5 1 O
C O 7 F 7/08 C
C O 7 F 17/00

請求項の数 16 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-1923 (P2016-1923)
(22) 出願日 平成28年1月7日 (2016. 1. 7)
(65) 公開番号 特開2016-145190 (P2016-145190A)
(43) 公開日 平成28年8月12日 (2016. 8. 12)
審査請求日 平成30年6月20日 (2018. 6. 20)
(31) 優先権主張番号 特願2015-17554 (P2015-17554)
(32) 優先日 平成27年1月30日 (2015. 1. 30)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 303060664
日本ポリエチレン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(74) 代理人 100114188
弁理士 小野 誠
(74) 代理人 100119253
弁理士 金山 賢教
(74) 代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
(74) 代理人 100129713
弁理士 重森 一輝
(74) 代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
(74) 代理人 100127812
弁理士 城山 康文

最終頁に続く

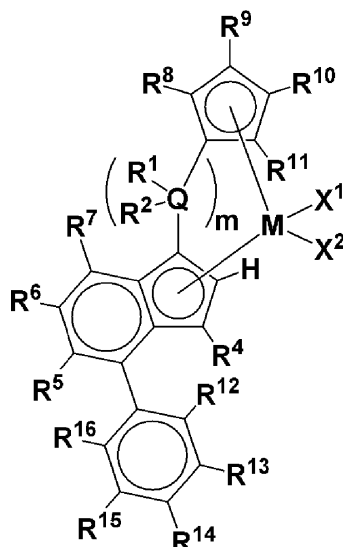
(54) 【発明の名称】 メタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒成分およびオレフィン重合用触媒、並びにそのオレフィン重合用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)：

【化1】



[式(1)中、Mは、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示し；

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 の炭化水素基置換アミノ基または炭素数 1～20 のアルコキシ基を示し；

Q は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示し；

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 は、結合している Q と一緒に環を形成していてもよく；

m は、1、2 または 3 であり；

R^4 は、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、ケイ素数 1～6 を含む炭素数 1～18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数 1～20 の炭化水素基または炭素数 1～20 の炭化水素基置換シリル基を示し；

$R^5 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、ケイ素数 1～6 を含む炭素数 1～18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数 1～20 の炭化水素基または炭素数 1～20 の炭化水素基置換シリル基を示し；

$R^{12} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、またはケイ素数 1～6 を含む炭素数 1～18 のケイ素含有炭化水素基を示し、隣接する $R^{12} \sim R^{16}$ 同士はそれらを連結する原子と一緒にあって 1 つ以上の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。]

で示されるメタロセン化合物。

【請求項 2】

R^4 が、炭素数 1～20 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 3】

R^4 が、炭素数 1～6 のアルキル基であることを特徴とする請求項 2 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 4】

m が 1 であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 5】

Q が炭素原子またはケイ素原子であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 6】

M が Zr または Hf であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物。

【請求項 7】

M が Zr であることを特徴とする請求項 6 に記載のメタロセン化合物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 10】

以下の必須成分 (A)、(B) および (C) を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

成分 (A)：請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のメタロセン化合物

成分 (B)：成分 (A) のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物

成分 (C)：微粒子担体

【請求項 1 1】

前記成分（B）がアルミノキサンであることを特徴とする請求項 1 0 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 1 2】

前記成分（C）がシリカであることを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 1 3】

更に、次の成分（D）を含むことを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合用触媒。

成分（D）：有機アルミニウム化合物

10

【請求項 1 4】

請求項 9 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを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。

【請求項 1 5】

オレフィンが少なくともエチレンを含むことを特徴とする請求項 1 4 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 1 6】

オレフィン系重合体がエチレン系重合体であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0 0 0 1】**

本発明は、メタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒成分およびオレフィン重合用触媒、並びにそのオレフィン重合用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、インデン環 3 位に置換基を有し、架橋 C p - I n d を基本骨格とするメタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒成分およびオレフィン重合用触媒、並びにそれらのオレフィン重合用触媒を用いてなるオレフィン重合体（特にエチレン系重合体）の製造方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

30

一般的に成型加工性に乏しいメタロセン系ポリエチレンの成型加工性を改善する方法として、高圧法低密度ポリエチレンをメタロセン系ポリエチレンにブレンドする方法および特定のメタロセンを用いた重合反応でポリエチレンに長鎖分岐を導入する方法が知られている。前者は、ブレンド工程を要するため製造コストが高くなる。また、得られるブレンド物は、成型加工性に優れるもののメタロセン系ポリエチレンの長所である機械強度が低下してしまう。一方、後者の長鎖分岐を導入する特定のメタロセンとして架橋ビスインデニル化合物（例えば、特許文献 1 参照。）や幾何拘束ハーフメタロセン（特許文献 2 参照。）を用いる方法が知られているが、得られる重合体中の末端二重結合および長鎖分岐の数が少なく、成型加工性の改善効果が未だ十分ではない。

【0 0 0 3】

40

また、特許文献 3 には、シクロペンタジエニル基とインデニル基を炭素架橋した非対称型メタロセンとメチルアルミノキサンを用いて、溶液重合でエチレンのホモ重合を行なうと、分岐を持つポリエチレンが製造可能なことが報告されているが、分岐の長さが炭素数 1 ～ 2 0 と記載されており、長鎖分岐として成型加工性の改善効果を発現するには分岐の長さが短すぎる。

また、特許文献 4 には、各々特定の置換基を有するシクロペンタジエニル基とインデニル基を架橋した非対称型メタロセン化合物およびメチルアルミノキサンと組み合わせた重合触媒によるプロピレンの重合が報告されているが、エチレンの重合に適用した場合に長鎖分岐が生成するとの記載はない。

さらに、特許文献 5 には、シクロペンタジエニル基とインデニル基をケイ素架橋した非

50

対称型メタロセンのうちインデニル基の2、4、7位にメチル基を有するメタロセンと変性粘土化合物を用いて、マクロモノマーとして有用なエチレン重合体およびエチレン／ブテン共重合体を製造する触媒系が報告されているが、重合体の末端二重結合が少なく、この触媒単独で長鎖分岐が生成するとの記載はない。

【0004】

最近、本発明者等は、特許文献6で、シクロペンタジエニル基とインデニル基を架橋基で架橋した非対称型メタロセンのうち、シクロペンタジエニル基上に該架橋基以外の置換基が無く、かつインデニル基3位に水素あるいは特定の置換基を有する、特定の非対称型メタロセンを必須成分としたオレフィン重合用担持触媒、さらには、そのオレフィン重合用担持触媒を用いた成型加工性が改善されたエチレン系重合体の製造方法を提案した。しかしながら、この発明によれば、伸長粘度の歪硬化度が大きなエチレン系重合体を得られるので、従来の長鎖分岐型ポリエチレンに比べて成型加工性の改良が見られるものの、長鎖分岐の分岐指数が未だ高压法低密度ポリエチレンには及ばないため、更なる長鎖分岐構造の改良が求められていた。

10

【0005】

こうした状況下に、メタロセン系ポリエチレンの成型加工性を改善するため、十分な数と長さの長鎖分岐を導入したメタロセン系ポリエチレンの製造方法を早期に開発することが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0006】

【特許文献1】特開平08-048711号公報

【特許文献2】特表平07-500622号公報

【特許文献3】特開平05-043619号公報

【特許文献4】特開平07-224079号公報

【特許文献5】特開2008-050278号公報

【特許文献6】特開2011-137146号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点に鑑み、メタロセン系ポリエチレンの成型加工性を改善するために、十分な数と長さの長鎖分岐を導入したエチレン系重合体を製造できるメタロセン化合物およびそれを含むオレフィン重合用触媒成分並びにオレフィン重合用触媒、さらには、それらのオレフィン重合用触媒を用いてなるオレフィン重合体（特にエチレン系重合体）の製造方法を提供することにある。

なお、本発明において、ポリエチレンとは、エチレン単独重合体およびエチレンと後述のオレフィンとの共重合体の総称をいい、エチレン系重合体とも言い換えられる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の置換基を有するメタロセン化合物、すなわちシクロペンタジエニル環とインデニル環を架橋し、さらにインデン環3位に特定の置換基を有するメタロセン化合物をオレフィン重合用触媒成分として用い、これと反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物、および微粒子担体を組み合わせる触媒組成物を用いると、十分な数と長さの長鎖分岐を有するメタロセン系ポリエチレンを製造することができることを見出し、これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

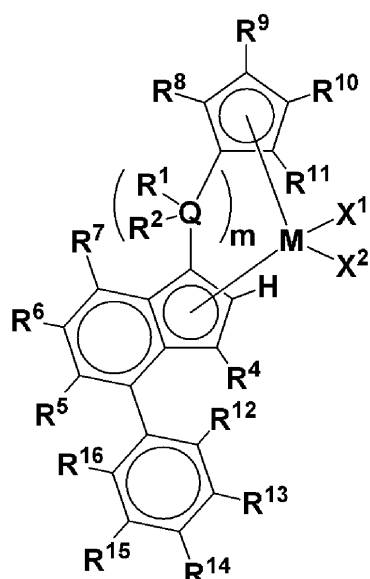
40

【0009】

すなわち、本発明は、

[1] 下記一般式(1)：

【化 1】



〔式（１）中、Mは、T i、Z rまたはH fのいずれかの遷移金属を示し；
X^１およびX^２は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数１～２０の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０の炭化水素基置換アミノ基または炭素数１～２０のアルコキシ基を示し；

Qは、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示し；

R^１およびR^２は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基を示し、R^１とR^２は、結合しているQと一緒に環を形成していてもよく；

mは、１、２または３であり；

R^４は、ハロゲン、炭素数１～２０の炭化水素基、ケイ素数１～６を含む炭素数１～１８のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数１～２０の炭化水素基または炭素数１～２０の炭化水素基置換シリル基を示し；

R^５～R^{１１}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数１～２０の炭化水素基、ケイ素数１～６を含む炭素数１～１８のケイ素含有炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数１～２０の炭化水素基または炭素数１～２０の炭化水素基置換シリル基を示し；

R^{１２}～R^{１６}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数１～２０の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０の炭化水素基置換アミノ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、ケイ素数１～６を含む炭素数１～１８のケイ素含有炭化水素基、または炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、隣接するR^{１２}～R^{１６}同士はそれらを連結する原子と一緒に１つ以上の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。〕

で示されるメタロセン化合物。

〔２〕R^４が、炭素数１～２０の炭化水素基であることを特徴とする〔１〕に記載のメタロセン化合物。

〔３〕R^４が、炭素数１～６のアルキル基であることを特徴とする〔２〕に記載のメタロセン化合物。

〔４〕mが１であることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のメタロセン化合物。

〔５〕Qが炭素原子またはケイ素原子であることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のメタロセン化合物。

〔６〕MがZ rまたはH fであることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のメタロセン化合物。

〔７〕MがZ rであることを特徴とする〔６〕に記載のメタロセン化合物。

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。

〔９〕〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

〔１０〕以下の必須成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

成分（Ａ）：〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のメタロセン化合物

成分（Ｂ）：成分（Ａ）のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物

成分（Ｃ）：微粒子担体

10

〔１１〕前記成分（Ｂ）がアルミノキサンであることを特徴とする〔１０〕に記載のオレフィン重合用触媒。

〔１２〕前記成分（Ｃ）がシリカであることを特徴とする〔１０〕または〔１１〕に記載のオレフィン重合用触媒。

〔１３〕更に、次の成分（Ｄ）を含むことを特徴とする〔１０〕～〔１２〕のいずれか１項に記載のオレフィン重合用触媒。

成分（Ｄ）：有機アルミニウム化合物

〔１４〕〔９〕～〔１３〕のいずれか１項に記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを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。

〔１５〕オレフィンが少なくともエチレンを含むことを特徴とする〔１４〕に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

20

〔１６〕オレフィン系重合体がエチレン系重合体であることを特徴とする〔１５〕に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

を、提供するものである。

【発明の効果】

【００１０】

本発明のメタロセン化合物は、インデン環３位に置換基を有することで、従来のメタロセン化合物と比べて、より多くの長鎖分岐が生成し、しかも重合活性が高いという優れた特徴を有する。また、本発明のメタロセン化合物をオレフィン重合用触媒成分として用いることにより、従来のメタロセン化合物と比べて、十分な数と長さの長鎖分岐が導入され、成型加工性がより改善されたオレフィン系重合体（特にエチレン系重合体）を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】GPCにおけるクロマトグラムのベースラインと区間を説明する図である。

【図２】GPC-VIS測定から算出する分岐指数（ g' ）と分子量（ M ）との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明のメタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒成分およびオレフィン重合用触媒、並びにそのオレフィン重合用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法について、詳細に説明する。

40

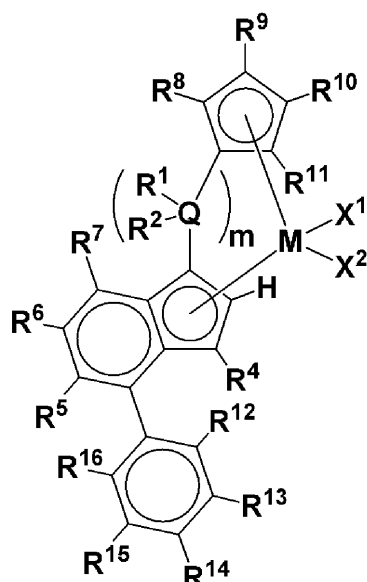
【００１３】

１．メタロセン化合物

本発明のメタロセン化合物は、下記一般式（１）で表されるシクロペンタジニエル環とインデニル環を架橋し、さらにインデン環３位に特定の置換基を有することに特徴がある。

【００１４】

【化 2】



(1)

【0015】

一般式(1)において、Mは、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示し、好ましくはZrまたはHf、より好ましくはZrを示す。

【0016】

一般式(1)において、X¹およびX²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基または炭素数1～20のアルコキシ基を示す。

【0017】

X¹およびX²で示されるハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などが挙げられ、X¹およびX²で示される炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基およびベンジル基などが挙げられる。

X¹およびX²で示される酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、アセチル基、1-オキソプロピル基、1-オキソn-ブチル基、2-メチル-1-オキソプロピル基、2, 2-ジメチル-1-オキソプロピル基、フェニルアセチル基、ジフェニルアセチル基、ベンゾイル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-フリル基および2-テトラヒドロフリル基などが挙げられ、窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジi-プロピルアミノメチル基、ビス(ジメチルアミノ)メチル基、ビス(ジi-プロピルアミノ)メチル基、(ジメチルアミノ)(フェニル)メチル基、メチルイミノ基、エチルイミノ基、1-(メチルイミノ)エチル基、1-(フェニルイミノ)エチル基、1-[(フェニルメチル)イミノ]エチル基などが挙げられる。

X¹およびX²で示される炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジn-プロピルアミノ基、ジi-プロピルアミノ基、ジn-ブチルアミノ基、ジi-ブチルアミノ基、ジt-ブチルアミノ基およびジフェニルアミノ基などが挙げられる。

X¹およびX²で示される炭素数1～20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

【0018】

好ましい X^1 および X^2 としては、塩素原子、臭素原子、メチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、フェノキシ基、ジメチルアミノ基、ジ*i*-プロピルアミノ基が挙げられ、これらの中でも、塩素原子、メチル基、ジメチルアミノ基が特に好ましい。

【0019】

一般式(1)において、Qは、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示し、好ましくは炭素原子またはケイ素原子を示し、より好ましくはケイ素原子を示す。

【0020】

一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 は、結合しているQと一緒に環を形成していてもよい。また、mは、1、2または3であり、好ましくは1である。

【0021】

R^1 および R^2 で示される炭素数1~10の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。

また、 R^1 と R^2 は、結合しているQと一緒に環を形成している場合として、シクロブチリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シラシクロブチル基、シラシクロペンチル基、シラシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0022】

好ましい R^1 および R^2 としては、Qが炭素原子の場合、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、エチレン基、シクロブチリデン基が挙げられ、また、Qがケイ素原子の場合、メチル基、エチル基、フェニル基、シラシクロブチル基が挙げられる。

【0023】

一般式(1)において、 R^4 は、ハロゲン、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素数1~6を含む炭素数1~18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20の炭化水素基置換シリル基を示す。

本発明のメタロセン化合物においては、一般式(1)中の R^4 (すなわち、インデン3位)にこれらの特定の置換基を有することにより、後述する実施例に示されるように、十分な数と長さの鎖分岐を導入したエチレン系重合体を製造することができる。

【0024】

R^4 で示されるハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル基などが挙げられる。

R^4 で示されるケイ素数1~6を含む炭素数1~18のケイ素含有炭化水素基としては、例えば、ビス(トリメチルシリル)メチル基、ビス(*t*-ブチルジメチルシリル)メチル基などが挙げられ、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基としては、例えば、プロモメチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoプロピル基、3-ブromoプロピル基、2-ブromoシクロペンチル基、2,3-ジブromoシクロペンチル基、2-ブromo-3-ヨードシクロペンチル基、2,3-ジブromoシクロヘキシル基、2-クロロ-3-ヨードシクロヘキシル基、2-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などが挙げられる。

R^4 で示される酸素を含む炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば、フリル基、

テトラヒドロフリル基、2-メチルフリル基などが挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリ-*t*-ブチルシリル基、ジ-*t*-ブチルメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0025】

R^4 としては、好ましくは炭素数1～20の炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。炭素数1～6のアルキル基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

10

【0026】

一般式(1)において、 $R^5 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基を示す。

【0027】

$R^5 \sim R^{11}$ のそれぞれで示される、水素原子以外の、具体例としては、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、または酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基については、前述した X^1 および X^2 の説明で示した基と同様なものを挙げることができ、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基については、前述した R^4 の説明で示した基と同様なものを挙げるができる。

20

好ましい $R^5 \sim R^{11}$ としては、炭素数1～20の炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基であり、特に好ましくは炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～18の炭化水素基置換シリル基である。炭素数1～6のアルキル基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられ、炭素数1～18の炭化水素基置換シリル基の好ましい例としては、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、*n*-プロピルジメチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、*n*-ブチルジメチルシリル基、*i*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジエチルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基がより好ましく、メチル基、*t*-ブチル基、トリメチルシリル基がさらに好ましい。

30

【0028】

一般式(1)において、 $R^{12} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、または炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、隣接する $R^{12} \sim R^{16}$ 同士はそれらを連結する原子と一緒にあって1つ以上の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。

40

【0029】

$R^{12} \sim R^{16}$ のそれぞれで示される、水素原子以外の、具体例としては、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基、または炭素数1～20のアルコキシ基については、前述した X^1 および X^2 の説明で示した基と同様なものを挙げることができ、ケイ素

50

数 1～6 を含む炭素数 1～18 のケイ素含有炭化水素基、または炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基については、前述した R^4 の説明で示した基と同様なものを挙げることができる。

好ましい $R^{12} \sim R^{16}$ としては、炭素数 1～20 の炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基である。炭素数 1～6 のアルキル基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基がより好ましく、メチル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基がさらに好ましい。

10

【0030】

また、 $R^{12} \sim R^{16}$ は、隣接する $R^{12} \sim R^{16}$ 同士はそれらを連結する原子と一緒に becoming 1 つ以上の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。

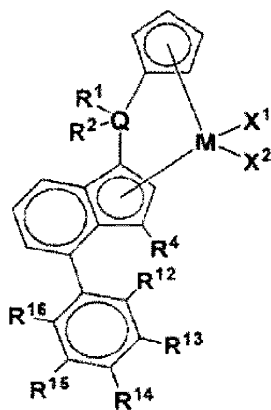
形成される芳香族環または脂肪族環の好ましい例としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、5-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基、6-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基、9-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロアントリル基が挙げられ、これらの中でも、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基がより好ましく、1-ナフチル基、2-ナフチル基がさらに好ましい。

20

【0031】

本発明のメタロセン化合物は、上記一般式 (1) で表される化合物の中でも、下記一般式 (2) で示されるものが好ましい。

【化 3】



(2)

30

【0032】

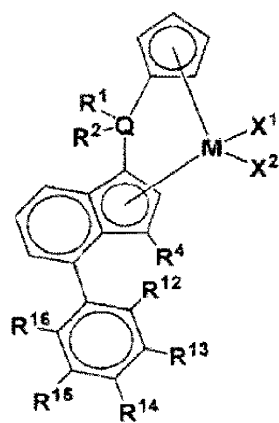
一般式 (2) で示されるメタロセン化合物において、 M 、 X^1 、 X^2 、 Q 、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び $R^{12} \sim R^{16}$ については、前述の一般式 (1) で示されるメタロセン化合物の説明で示した原子および基と同様な構成を選択することができる。

40

【0033】

本発明のメタロセン化合物の具体例を一般式 (2) と表 1 で示すが、これらに限定されるものではない。

【化 4】



(2)

【0034】

【表 1】

番号	M	X ¹ , X ²	R ¹ R ² Q	R ⁴	R ¹² R ¹³ R ¹⁴ R ¹⁵ R ¹⁶ Ph
1	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Ph
2	Zr	Cl	Me ₂ Si	Et	Ph
3	Zr	Cl	Me ₂ Si	ⁿ Pr	Ph
4	Zr	Cl	Me ₂ Si	ⁱ Pr	Ph
5	Zr	Cl	Me ₂ Si	ⁿ Bu	Ph
6	Zr	Cl	Me ₂ Si	ⁱ Bu	Ph
7	Zr	Cl	Me ₂ Si	^t Bu	Ph
8	Zr	Cl	Me ₂ Si	Ph	Ph
9	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me ₃ Si	Ph
10	Zr	Br	Me ₂ Si	Me	Ph
11	Zr	Me	Me ₂ Si	Me	Ph
12	Zr	NMe ₂	Me ₂ Si	Me	Ph
13	Zr	OCH ₃	Me ₂ Si	Me	Ph
14	Zr	OE _t	Me ₂ Si	Me	Ph
15	Zr	O ^t Bu	Me ₂ Si	Me	Ph
16	Zr	OPh	Me ₂ Si	Me	Ph
17	Zr	Cl	Et ₂ Si	Me	Ph
18	Zr	Cl	Ph ₂ Si	Me	Ph
19	Zr	Cl	H ₂ C	Me	Ph
20	Zr	Cl	Me ₂ C	Me	Ph
21	Zr	Cl	Ph ₂ C	Me	Ph
22	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-Me-Ph
23	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4- ⁱ Pr-Ph
24	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4- ^t Bu-Ph
25	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-Ph-Ph
26	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-MeO-Ph
27	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-PhO-Ph
28	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-F-Ph
29	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-Cl-Ph
30	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	4-CF ₃ -Ph
31	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,6-Me ₂ -Ph
32	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,5-Me ₂ -Ph
33	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,5-Me ₂ -Ph
34	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,5- ⁱ Pr ₂ -Ph
35	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,5- ^t Bu ₂ -Ph
36	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,5-(MeO) ₂ -Ph
37	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,5-F ₂ -Ph
38	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,5-Cl ₂ -Ph
39	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,4,6-Me ₃ -Ph
40	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,4,6-F ₃ -Ph
41	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	3,4,5-F ₃ -Ph
42	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,3,5,6-Me ₄ -Ph
43	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,3,5,6-F ₄ -Ph
44	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,3,4,5,6-Me ₅ -Ph
45	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	2,3,4,5,6-F ₅ -Ph

【0035】

また、上記化合物のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物等が、好ましいものとして挙げられる。

【0036】

2. メタロセン化合物の合成法

本発明のメタロセン化合物は、置換基ないし結合の様式によって、任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路の一例を下記に示す。

【0037】

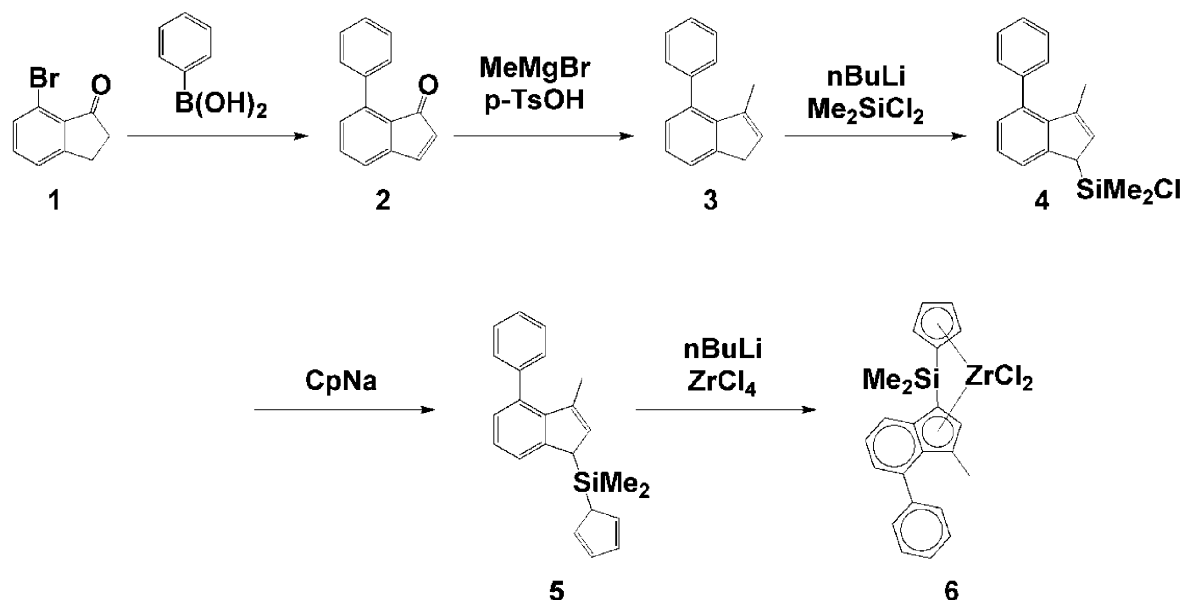
10

20

30

40

【化 5】



10

【0038】

上記合成経路において、1とフェニルボロン酸を、パラジウム触媒の存在下でカップリング反応を行うことにより、2が得られる。2をメチルマグネシウムブロミドと反応させた後、p-トルエンスルホン酸を用いて脱水することで、3が得られる。3を1当量のn-ブチルリチウムなどでアニオン化した後、過剰量のジメチルジクロロシランと反応させ、未反応のジメチルジクロロシランを留去することで、4が得られる。得られた4とソジウムシクロペンタジエニリドを反応させると5が得られる。5を2当量のn-ブチルリチウムなどでジアニオン化した後、四塩化ジルコニウムとの反応でメタロセン化合物6が得られる。

20

【0039】

置換基を導入したメタロセン化合物の合成は、対応した置換原料を使用することにより合成することができ、フェニルボロン酸のかわりに、対応するボロン酸、たとえば4-メチルフェニルボロン酸、4-*i*-プロピルフェニルボロン酸、4-*t*-ブチルフェニルボロン酸、4-クロロフェニルボロン酸、4-メトキシフェニルボロン酸などを用いることにより、インデニル環の4位にそれぞれ対応する置換基を導入することができる。

30

また、2と反応するメチルマグネシウムブロミドの代わりに、対応する試薬、例えば、エチルマグネシウムブロミド、*n*-プロピルマグネシウムクロリドなどを用いることにより、インデニル環の3位にそれぞれ対応する置換基を導入することができる。

さらに、シクロペンタジエニル基 (Cp) の代わりに、対応する置換シクロペンタジエンのアニオン、例えば t -ブチルシクロペンタジエン、1, 3-ジメチルシクロペンタジエン、1-メチル-3- t -ブチルシクロペンタジエンなどを用いることにより、シクロペンタジエンにそれぞれ対応する置換基を導入した錯体を合成することができる。

40

【0040】

3. オレフィン重合用触媒

(1) 各成分

本発明のメタロセン化合物は、オレフィン重合用触媒成分を形成し、該触媒成分は、オレフィン重合用触媒に用いることができる。

本発明のオレフィン重合用触媒は、前述した本発明のメタロセン化合物を含む以外は、公知の成分を含むことができるが、好ましくは、下記の成分 (A)、(B) および (C) を含む。

成分 (A) : 本発明のメタロセン化合物

成分 (B) : 成分 (A) のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を

50

生成させる化合物

成分 (C) : 微粒子担体

【0041】

(2) 成分 (A)

本発明のオレフィン重合用触媒は、前述した一般式 (1) ~ (2) で表されるメタロセン化合物を必須成分 (A) として用い、これらのうちの1種または2種以上を用いることも可能である。

【0042】

(3) 成分 (B)

本発明のオレフィン重合用触媒は、成分 (B) として、上記成分 (A) 以外に、成分 (A) のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を形成する化合物を含むことが好ましい。

10

【0043】

成分 (B) としては、成分 (A) と反応してカチオン性メタロセン化合物を形成する化合物であれば特に限定されず公知の成分を用いることができるが、例えば、有機アルミニウムオキシ化合物およびボラン化合物やボレート化合物などが挙げられる。

【0044】

成分 (B) として、有機アルミニウムオキシ化合物を用いると、得られるエチレン系重合体の歪硬化度 (λ_{max}) が大きくなったり、高分子量成分含有量の尺度である M_z / M_w (ここで、 M_z はGPCで測定されるZ平均分子量、 M_w は同重量平均分子量を示す。) が大きくなって、成形性がより改善されるので好ましい。

20

成分 (B) として、ボラン化合物やボレート化合物を用いると、重合活性や共重合性が高くなるので、長鎖分岐を有するエチレン系重合体の生産性が向上する。

【0045】

また、成分 (B) として、前記の有機アルミニウムオキシ化合物と、上記ボラン化合物やボレート化合物との混合物を用いることもできる。さらに、上記ボラン化合物やボレート化合物は、2種以上混合して使用することもできる。

以下、これらの各化合物について、さらに詳細に説明する。

【0046】

(i) 有機アルミオキシ化合物

30

有機アルミニウムオキシ化合物は、分子中に、 $Al-O-Al$ 結合を有し、その結合数は通常1~100、好ましくは1~50個の範囲にある。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、通常、有機アルミニウム化合物と水とを反応させて得られる生成物である。

【0047】

有機アルミニウムオキシ化合物のうち、アルキルアルミニウムと水とを反応させて得られるものは、通常、アルミノキサンと呼ばれ、成分 (B) として好適に用いることができる。また、アルミノキサンのなかでも、メチルアルミノキサン (実質的にメチルアルミノキサン (MAO) からなるものを含む) は、有機アルミニウムオキシ化合物として、特に好適である。

40

なお、有機アルミニウムオキシ化合物として、各有機アルミニウムオキシ化合物の2種以上を組み合わせ使用することもでき、また、有機アルミニウムオキシ化合物を後述する不活性炭化水素溶媒に溶解または分散させた溶液としたものを用いてもよい。

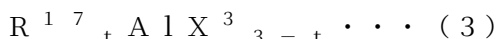
【0048】

有機アルミニウムと水との反応は、通常、不活性炭化水素 (溶媒) 中で行われる。不活性炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素及び芳香族炭化水素が使用できるが、脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素を使用することが好ましい。

【0049】

50

有機アルミニウムオキシ化合物の調製に用いる有機アルミニウム化合物は、下記一般式(3)で表される化合物がいずれも使用可能であるが、好ましくはトリアルキルアルミニウムが使用される。



(式(3)中、 R^{17} は、炭素数1～18、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基を示し、 X^3 は、水素原子又はハロゲン原子を示し、 t は、 $1 \leq t \leq 3$ の整数を示す。)

【0050】

トリアルキルアルミニウムのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等を挙げることができるが、これらのなかでも、メチル基であることが特に好ましい。

10

上記有機アルミニウム化合物は、1種または2種以上を混合して使用することもできる。

【0051】

水と有機アルミニウム化合物との反応比(水/A1モル比)は、0.25/1～1.2/1、特に、0.5/1～1/1であることが好ましく、反応温度は、通常-70～100℃、好ましくは-20～20℃の範囲にある。反応時間は、通常5分～24時間、好ましくは10分～5時間の範囲で選ばれる。反応に要する水として、単なる水のみならず、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等に含まれる結晶水や反応系中に水が生成しうる成分も利用することもできる。

20

【0052】

(ii) ボラン化合物

また、成分(B)に用いられるボラン化合物としては、例えば、トリフェニルボラン、トリ(o-トリル)ボラン、トリ(p-トリル)ボラン、トリ(m-トリル)ボラン、トリ(o-フルオロフェニル)ボラン、トリス(p-フルオロフェニル)ボラン、トリス(m-フルオロフェニル)ボラン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)、トリス(パーフルオロアントリル)ボラン、トリス(パーフルオロビナフチル)ボランなどが挙げられる。

30

【0053】

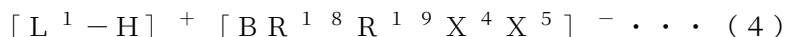
これらの中でも、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロアントリル)ボラン、トリス(パーフルオロビナフチル)ボランがより好ましく、さらに好ましくはトリス(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(パーフルオロナフチル)ボラン、トリス(パーフルオロビフェニル)ボランが好ましいボラン化合物として例示される。

40

【0054】

(iii) ボレート化合物

また、成分(B)に用いられるボレート化合物を具体的に表すと、第1の例は、下記一般式(4)で示される化合物である。



【0055】

式(4)中、 L^{18} は、中性ルイス塩基であり、Hは、水素原子であり、 $[L^{18}-H]^+$ は、アンモニウム、アニリニウム、ホスフォニウム等のブレンステッド酸である。アンモニ

50

ウムとしては、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムなどのトリアルキル置換アンモニウム、ジ（*n*-プロピル）アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウムなどのジアルキルアンモニウムを例示できる。

【0056】

また、アニリニウムとしては、N，N-ジメチルアニリニウム、N，N-ジエチルアニリニウム、N，N-2，4，6-ペンタメチルアニリニウムなどのN，N-ジアルキルアニリニウムが例示できる。さらに、ホスフォニウムとしては、トリフェニルホスフォニウム、トリブチルホスホニウム、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウム、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムなどのトリアリールホスフォニウム、トリアルキルホスフォニウムが挙げられる。

10

【0057】

また、式（4）中、 R^{18} および R^{19} は、6～20、好ましくは6～16の炭素原子を含む、同じか又は異なる芳香族又は置換芳香族炭化水素基で、架橋基によって互いに連結されていてもよく、置換芳香族炭化水素基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等に代表されるアルキル基やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンが好ましい。さらに、 X^4 及び X^5 は、ハイドライド基、ハライド基、1～20の炭素原子を含む炭化水素基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1～20の炭素原子を含む置換炭化水素基である。

【0058】

20

上記一般式（4）で表される化合物の具体例としては、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリ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）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（2，6-ジフルオロフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（3，5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（2，6-ジフルオロフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ（3，5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ（2，6-ジフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、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）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどを例示することができる。

30

40

【0059】

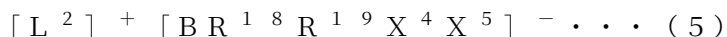
これらの中でも、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（3，5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（3，5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジメチルアニリニウムテトラ（パーフルオロナフチル）ボレート、

50

ル) ボレートが好ましい。

【0060】

また、ボレート化合物の第2の例は、下記一般式(5)で表される。



【0061】

式(5)中、 L^2 は、カルボカチオン、メチルカチオン、エチルカチオン、プロピルカチオン、イソプロピルカチオン、ブチルカチオン、イソブチルカチオン、tert-ブチルカチオン、ペンチルカチオン、トロピニウムカチオン、ベンジルカチオン、トリチルカチオン、ナトリウムカチオン、プロトン等が挙げられる。また、 R^{18} 、 R^{19} 、 X^4 及び X^5 は、前記一般式(4)における定義と同じである。

10

【0062】

上記化合物の具体例としては、トリチルテトラフェニルボレート、トリチルテトラ(オートリル)ボレート、トリチルテトラ(pートリル)ボレート、トリチルテトラ(mートリル)ボレート、トリチルテトラ(ーフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(pーフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(mーフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(3, 5-ジフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(2, 6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリチルテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリチルテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トロピニウムテトラフェニルボレート、トロピニウムテトラ(オートリル)ボレート、トロピニウムテトラ(pートリル)ボレート、トロピニウムテトラ(mートリル)ボレート、トロピニウムテトラ(ーフルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(pーフルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(mーフルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(3, 5-ジフルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(2, 6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、 $NaBPh_4$ 、 $NaB(o-CH_3-Ph)_4$ 、 $NaB(p-CH_3-Ph)_4$ 、 $NaB(m-CH_3-Ph)_4$ 、 $NaB(o-F-Ph)_4$ 、 $NaB(p-F-Ph)_4$ 、 $NaB(m-F-Ph)_4$ 、 $NaB(3, 5-F_2-Ph)_4$ 、 $NaB(C_6F_5)_4$ 、 $NaB(2, 6-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(3, 5-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(C_{10}F_7)_4$ 、 $HBPh_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(3, 5-F_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(C_6F_5)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(2, 6-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(3, 5-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(C_{10}H_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルを例示することができる。

20

30

【0063】

これらの中でも、トリチルテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(2, 6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリチルテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリチルテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、トロピニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(2, 6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(パーフルオロナフチル)ボレート、 $NaB(C_6F_5)_4$ 、 $NaB(2, 6-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(3, 5-(CF_3)_2-Ph)_4$ 、 $NaB(C_{10}F_7)_4$ 、 $HB(C_6F_5)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(2, 6-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(3, 5-(CF_3)_2-Ph)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $HB(C_{10}H_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが好ましい。

40

【0064】

さらに好ましくは、これらの中でもトリチルテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(2, 6-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トロピニウム

50

テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピニウムテトラ（2，6－ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4$ 、 $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB}(2,6-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{Ph})_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが挙げられる。

【0065】

（４）成分（Ｃ）

本発明のオレフィン重合用触媒は、成分（Ｃ）である微粒子担体として、無機物担体、粒子状ポリマー担体またはこれらの混合物を用いることが好ましい。無機物担体としては、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩、炭素質物、またはこれらの混合物が使用可能である。

10

【0066】

無機物担体に用いることができる好適な金属としては、例えば、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

また、金属酸化物としては、周期表１～１４族の元素の単独酸化物または複合酸化物が挙げられ、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ などの天然または合成の各種単独酸化物または複合酸化物を例示することができる。ここで、上記の式は、分子式ではなく、組成のみを表すものであって、本発明において用いられる複合酸化物の構造および成分比率は特に限定されるものではない。また、本発明において用いる金属酸化物は、少量の水分を吸収していても差し支えなく、少量の不純物を含有していても差し支えない。

20

金属塩化物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物が好ましく、具体的には MgCl_2 、 CaCl_2 などが特に好適である。金属炭酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩が好ましく、具体的には、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが挙げられる。

炭素質物としては、例えば、カーボンブラック、活性炭などが挙げられる。

【0067】

以上の無機物担体は、いずれも本発明に好適に用いることができるが、特に金属酸化物、シリカ、アルミナなどの使用が好ましい。

30

【0068】

これら無機物担体は、通常、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で空気中または窒素、アルゴン等の不活性ガス中で焼成して、表面水酸基の量を $0.8 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$ に調節して用いるのが好ましい。これら無機物担体の性状としては、特に制限はないが、通常、平均粒径は $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、平均細孔径は $20 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ \AA}$ 、比表面積は $150 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、見掛け比重は $0.20 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.25 \sim 0.45 \text{ g/cm}^3$ を有する無機物担体を用いるのが好ましい。

40

【0069】

上記した無機物担体は、そのまま用いることもできるが、予備処理としてこれらの担体を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、トリヘキシルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物や、 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を含む有機アルミニウムオキシ化合物に接触させた後、用いることができる。

【0070】

（５）オレフィン重合用触媒の調製方法

50

本発明のエチレン系重合体の製造方法の必須成分であるメタロセン化合物である成分（A）と、成分（A）と反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる成分（B）、および微粒子担体である成分（C）からなるオレフィン重合用触媒を得る際の各成分の接触方法は、特に限定されず、例えば、以下の方法が任意に採用可能である。

【0071】

（I）成分（A）と、成分（B）とを接触させた後、成分（C）を接触させる。

（II）成分（A）と、成分（C）とを接触させた後、成分（B）を接触させる。

（III）成分（B）と、成分（C）とを接触させた後、成分（A）を接触させる。

【0072】

これらの接触方法の中で（I）と（III）が好ましく、さらに（I）が最も好ましい。いずれの接触方法においても、通常は窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、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（通常炭素数は6～12）、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素（通常炭素数5～12）等の液状不活性炭化水素の存在下、攪拌下または非攪拌下に各成分を接触させる方法が採用される。この接触は、通常－100℃～200℃、好ましくは－50℃～100℃、さらに好ましくは0℃～50℃の温度にて、5分～50時間、好ましくは30分～24時間、さらに好ましくは30分～12時間で行うことが望ましい。

10

【0073】

また、成分（A）、成分（B）および成分（C）の接触に際して使用する溶媒としては、上記した通り、ある種の成分が可溶ないしは難溶な芳香族炭化水素溶媒と、ある種の成分が不溶ないしは難溶な脂肪族または脂環族炭化水素溶媒とがいずれも使用可能である。

20

【0074】

各成分同士の接触反応を段階的に行う場合にあっては、前段で用いた溶媒などを除去することなく、これをそのまま後段の接触反応の溶媒に用いてもよい。また、可溶性溶媒を使用した前段の接触反応後、ある種の成分が不溶もしくは難溶な液状不活性炭化水素（例えば、ペンタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素あるいは芳香族炭化水素）を添加して、所望生成物を固形物として回収した後に、あるいは一旦可溶性溶媒の一部または全部を、乾燥等の手段により除去して所望生成物を固形物として取り出した後に、この所望生成物の後段の接触反応を、上記した不活性炭化水素溶媒のいずれかを使用して実施することもできる。本発明では、各成分の接触反応を複数回行うことを妨げない。

30

【0075】

本発明において、成分（A）、成分（B）および成分（C）の使用割合は、特に限定されないが、以下の範囲が好ましい。

【0076】

成分（B）として、有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合、本発明のメタロセン化合物である成分（A）中の遷移金属（M）に対する有機アルミニウムオキシ化合物のアルミニウムの原子比（A1/M）を、通常、1～100、000、好ましくは5～1000、さらに好ましくは50～200の範囲とすることが望ましい。

40

また、成分（B）として、ボラン化合物やボレート化合物を用いる場合、本発明のメタロセン化合物である成分（A）中の遷移金属（M）に対する、ホウ素の原子比（B/M）を、通常、0.01～100、好ましくは0.1～50、さらに好ましくは0.2～10の範囲とすることが望ましい。

さらに、成分（B）として、有機アルミニウムオキシ化合物と、ボラン化合物および／またはボレート化合物と、の混合物を用いる場合にあっては、混合物における各化合物について、本発明のメタロセン化合物である成分（A）中の遷移金属（M）に対して上記と同様なA1およびBの使用割合とすることが望ましい。

【0077】

微粒子担体である成分（C）の使用量は、成分（A）中の遷移金属（M）0.0001

50

～5ミリモル当たり1g、好ましくは0.001～0.5ミリモル当たり1g、さらに好ましくは0.01～0.1ミリモル当たり1gである。

【0078】

成分(A)と、成分(B)と、成分(C)とを前記接触方法(I)～(III)のいずれかで相互に接触させ、しかる後、溶媒を除去することで、オレフィン重合用触媒を固体触媒として得ることができる。溶媒の除去は、常圧下または減圧下、0～200℃、好ましくは20～150℃で1分～50時間、好ましくは10分～10時間で行うことが望ましい。

【0079】

なお、本発明のオレフィン重合用触媒は、以下の方法によっても得ることができる。

(IV)成分(A)と成分(C)とを接触させて溶媒を除去し、これを固体触媒成分とし、重合条件下で有機アルミニウムオキシ化合物、ボラン化合物、ボレート化合物またはこれらの混合物である成分(B)と接触させる。

(V)有機アルミニウムオキシ化合物、ボラン化合物、ボレート化合物またはこれらの混合物である成分(B)と成分(C)とを接触させて溶媒を除去し、これを固体触媒成分とし、重合条件下で成分(A)と接触させる。

上記(IV)、(V)の接触方法の場合も、成分比、接触条件および溶媒除去条件は、前記と同様の条件が使用できる。

【0080】

また、成分(B)と成分(C)とを兼ねる成分として、層状珪酸塩を用いることもできる。層状珪酸塩とは、イオン結合等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とる珪酸塩化合物である。大部分の層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、層状珪酸塩は特に天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

【0081】

これらの中では、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンスナイト、ベントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、パーミキュライト族、雲母族が好ましい。

【0082】

一般に、天然品は、非イオン交換性(非膨潤性)であることが多く、その場合は好ましいイオン交換性(ないし膨潤性)を有するものとするために、イオン交換性(ないし膨潤性)を付与するための処理を行うことが好ましい。そのような処理のうちで特に好ましいものとしては、次のような化学処理が挙げられる。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と層状珪酸塩の結晶構造、化学組成に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、(イ)塩酸、硫酸等を用いて行う酸処理、(ロ)NaOH、KOH、NH₃等を用いて行うアルカリ処理、(ハ)周期表第2族から第14族から選ばれた少なくとも1種の原子を含む陽イオンとハロゲン原子または無機酸由来の陰イオンからなる群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンからなる塩類を用いた塩類処理、(ニ)アルコール、炭化水素化合物、ホルムアミド、アニリン等の有機物処理等が挙げられる。これらの処理は、単独で行ってもよいし、2つ以上の処理を組み合わせてもよい。

【0083】

前記層状珪酸塩は、全ての工程の前、間、後のいずれの時点においても、粉碎、造粒、分粒、分別等によって粒子性状を制御することができる。その方法は、合目的な任意のものであり得る。特に、造粒法について示せば、例えば、噴霧造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法、攪拌造粒法、ブリケットティング法、コンパクティング法、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法および液中造粒法等が挙げられる。特に好ましい造粒法は、上記の内、噴霧造粒法、転動造粒法および圧縮造粒法である。

【0084】

上記した層状珪酸塩は、もちろんそのまま用いることもできるが、これらの層状珪酸塩

10

20

30

40

50

を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、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、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、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物やA 1-O-A 1結合を含む有機アルミニウムオキシ化合物と組み合わせて用いることができる。

【0085】

本発明のエチレン系重合体の製造方法の必須成分である成分(A)を、層状珪酸塩に担持するには、成分(A)と層状珪酸塩を相互に接触させる、あるいは成分(A)、有機アルミニウム化合物、層状珪酸塩を相互に接触させてもよい。

各成分の接触方法は、特に限定されず、例えば、以下の方法が任意に採用可能である。

(V I) 成分(A)と有機アルミニウム化合物を接触させた後、層状珪酸塩担体と接触させる。

(V I I) 成分(A)と層状珪酸塩担体を接触させた後、有機アルミニウム化合物と接触させる。

(V I I I) 有機アルミニウム化合物と層状珪酸塩担体を接触させた後、成分(A)と接触させる。

【0086】

これらの接触方法の中で(V I)と(V I I I)が好ましい。いずれの接触方法においても、通常は窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中、一般にベンゼン、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(通常炭素数は6~12)、ヘプタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族炭化水素(通常炭素数5~12)等の液状不活性炭化水素の存在下、攪拌下または非攪拌下に各成分を接触させる方法が採用される。

【0087】

成分(A)と、有機アルミニウム化合物、層状珪酸塩担体の使用割合は、特に限定されないが、以下の範囲が好ましい。成分(A)の担持量は、層状珪酸塩担体1gあたり、0.0001~5ミリモル、好ましくは0.001~0.5ミリモル、さらに好ましくは0.01~0.1ミリモルである。また、有機アルミニウム化合物を用いる場合のA 1担持量は、0.01~100モル、好ましくは0.1~50モル、さらに好ましくは0.2~10モルの範囲であることが望ましい。

【0088】

担持および溶媒除去の方法は、前記の無機物担体と同様の条件が使用できる。成分(B)と成分(C)とを兼ねる成分として、層状珪酸塩を用いると、得られるエチレン系重合体は、分子量分布が狭くなる。さらに、重合活性が高く、長鎖分岐を有するエチレン系重合体の生産性が向上する。こうして得られるオレフィン重合用触媒は、必要に応じてモノマーの予備重合を行った後に使用しても差し支えない。

【0089】

5. エチレン系重合体の製造方法

上記したオレフィン重合用触媒は、オレフィン重合、特に、エチレンの単独重合またはエチレンと α -オレフィンとの共重合、に使用することができる。

【0090】

コモノマーである α -オレフィン類には、炭素数3~30、好ましくは3~8のものが包含され、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。 α -オレフィン類は、2種類以上の α -オレフィンをエチレンと共重合させることも可能である。共重合は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれであっても差し支えない。エチレンと他の α -オレフィンを共重合させる場合、当該他の α -オレフィンの量は、全モノマーの90モル%以下の範囲で任意に選ぶことができるが、一般的には、40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下の範囲で選ばれる。もちろん、エチレンや α -オレフィン以外のコモノマーを少量使用することも可能であり、この場合、スチレン、4-メチル

スチレン、４－ジメチルアミノスチレン等のスチレン類、１，４－ブタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，７－オクタジエン等のジエン類、ノルボルネン、シクロペンテン等の環状化合物、ヘキセノール、ヘキセン酸、オクテン酸メチル等の含酸素化合物類、等の重合性二重結合を有する化合物を挙げることができる。

【００９１】

本発明において、重合反応は、前記した担持触媒の存在下、好ましくはスラリー重合、又は気相重合にて、行うことができる。スラリー重合の場合、実質的に酸素、水等を断った状態で、イソブタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等から選ばれる不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で、エチレン等を重合させる。また、液状エチレンや液状プロピレン等の液体モノマーも溶媒として使用できることは言うまでもない。また、気相重合の場合、エチレンやモノマーのガス流を導入、流通、または循環した反応器内においてエチレン等を重合させる。本発明において、更に好ましい重合は、気相重合である。重合条件は、温度が０～２５０℃、好ましくは２０～１１０℃、更に好ましくは６０～１００℃であり、温度が６０～９０℃であると、より多くの長鎖分岐が導入される傾向がある。また、圧力が常圧～１０ＭＰａ、好ましくは常圧～４ＭＰａ、更に好ましくは０．５～２ＭＰａの範囲にあり、重合時間としては５分～１０時間、好ましくは５分～５時間が採用されるのが普通である。

【００９２】

生成重合体の分子量は、重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによってもある程度調節可能であるが、重合反応系に水素を添加することで、より効果的に分子量調節を行うことができる。

また、重合系中に、水分除去を目的とした成分、いわゆるスカベンジャーを加えても何ら支障なく実施することができる。なお、かかるスカベンジャーとしては、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などの有機アルミニウム化合物、前記有機アルミニウムオキシ化合物、分岐アルキルを含有する変性有機アルミニウム化合物、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛などの有機亜鉛化合物、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム化合物、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどのグリニヤ化合物などが使用される。これらのなかでは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルブチルマグネシウムが好ましく、トリエチルアルミニウムが特に好ましい。水素濃度、モノマー量、重合圧力、重合温度等の重合条件が互いに異なる２段階以上の多段階重合方式にも、支障なく適用することができる。

【００９３】

６．エチレン系重合体の物性

本発明のオレフィン重合用触媒を用いて製造されたオレフィン系重合体、特にエチレン系重合体は、従来のメタロセン系ポリエチレンと比較して、十分な数と長さの長鎖分岐が導入され、成型加工性がより改善されていることを特徴とする。

【００９４】

一般に、ポリエチレンは、フィルム成形、ブロー成形、発泡成形等の熔融状態を経由する附型方法により工業製品へと加工されるが、この際、伸長流動特性が成形性のし易さに大きな影響を与えることはよく知られている。すなわち、分子量分布が狭く、長鎖分岐を持たないポリエチレンは、熔融強度が低いので成形性が悪く、一方、超高分子量成分や長鎖分岐成分を有するポリエチレンは、成型加工性に優れる。

本発明のオレフィン用重合触媒により製造されるエチレン系重合体は、示差屈折計（ＲＩ）および粘度検出器（Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒ）を装備したＧＰＣ装置及び光散乱検出器を組み合わせて測定される分子量１０万および１００万における分岐指数（ g' ）の値から、十分な数と長さの長鎖分岐が導入されており、成型加工性に優れていることがわかる。

なお、本明細書においては、分子量１０万および１００万における分岐指数（ g' ）の

値を、それぞれ、「 g_a 」および「 g_b 」という。

【0095】

また、本発明のエチレン系重合体は、成型加工性と機械的物性に優れるという観点から、さらに以下の特性を有することが好ましい。

【0096】

(1) MFR

本発明におけるエチレン系重合体のMFR（メルトフローレート、190℃、2.16 kg荷重）は、好ましくは0.001～1000 g/10分であり、より好ましくは0.01～100 g/10分、更に好ましくは0.05～50 g/10分、特に好ましくは0.1～50 g/10分である。

なお、エチレン系重合体のMFRは、JIS K6760（190℃、2.16 Kg荷重）に準拠して測定したときの値である。

【0097】

(2) 密度

本発明におけるエチレン系重合体の密度は、好ましくは0.85～0.97 g/cm³であり、より好ましくは0.88～0.95 g/cm³、更に好ましくは0.90～0.94 g/cm³である。

なお、エチレン系重合体の密度は、JIS K7112に準拠して測定したときの値である。

【0098】

(3) Mw/Mn

本発明におけるエチレン系重合体の分子量分布（Mw/Mn）は、好ましくは2.0～10.0であり、より好ましくは2.0～9.0、更に好ましくは2.5～8.0、特に好ましくは2.5～7.5である。

なお、エチレン系重合体の分子量分布（Mw/Mn）は、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で定義され、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、以下の条件で測定したときの値をいう。

【0099】

保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは、何れも東ソー（株）製の以下の銘柄である。F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000。各々が0.5 mg/mLとなるように、ODCB（0.5 mg/mLのBHTを含む）に溶解した溶液を0.2 mL注入して校正曲線を作成する。校正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。分子量への換算に使用する粘度式 $[\eta] = K \times M^\alpha$ は、以下の数値を用いる。

PS：K=1.38×10⁻⁴、 α =0.7

PE：K=3.92×10⁻⁴、 α =0.733

PP：K=1.03×10⁻⁴、 α =0.78

【0100】

なお、GPCの測定条件は、以下の通りである。

装置：Waters社製GPC（ALC/GPC 150C）

検出器：FOXBORO社製MIRAN 1A IR検出器（測定波長：3.42 μm）

カラム：昭和電工社製AD806M/S（3本）

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン

測定温度：140℃

流速：1.0 mL/分

注入量：0.2 mL

試料の調製：試料は、ODCB（0.5 mg/mLのBHTを含む）を用いて、1 mg/mLの溶液を調製し、140℃で約1時間を要して溶解させる。なお、得られたクロマ

10

20

30

40

50

トグラムのベースラインと区間は、図1に例示されるように行う。

【0101】

(4) 分岐指数 (g_a' および g_b')

本発明におけるエチレン系重合体は、分子量10万における分岐指数 (g_a') が、好ましくは0.50~0.99、より好ましくは0.50~0.87、さらに好ましくは0.55~0.80である。分岐指数 (g_a') が上記範囲の場合、伸長粘度挙動と溶融流動性のバランスに優れたエチレン系重合体を得られる。

本発明のエチレン系重合体は、 g_b' が0.30~0.75、好ましくは0.30~0.71、より好ましくは0.35~0.55であり、さらに好ましくは0.35~0.50である。 g_b' 値が0.75より大きいと該エチレン系重合体の成形加工性が不十分であったり、透明性が不足したりして好ましくない場合がある。 g_b' 値が0.30より小さいと、エチレン系重合体の成形加工性は向上するが、成形体の衝撃強度が低下したり、透明性が悪化したりするので好ましくない場合がある。

なお、分岐指数 (g_a' および g_b') は、以下の方法により測定したときの値である。

【0102】

(i) GPC-VISによる分岐構造解析

示差屈折計 (RI) および粘度検出器 (Viscometer) を装備したGPC装置として、Waters社のAlliance GPCV2000を用いた。また、光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器 (MALLS) Wyatt Technology社のDAWN-Eを用いる。検出器は、MALLS、RI、Viscometerの順で接続した。移動相溶媒は、1, 2, 4-trichlorobenzene (酸化防止剤Irganox 1076を0.5mg/mLの濃度で添加) である。流量は1mL/分である。カラムは、東ソー社GMHHR-H (S) HTを2本連結して用いる。カラム、試料注入部および各検出器の温度は、140℃である。試料濃度は1mg/mLとする。注入量 (サンプルループ容量) は0.2175mLである。MALLSから得られる絶対分子量 (M)、慣性二乗半径 (Rg) およびViscometerから得られる極限粘度 ($[\eta]$) を求めるにあたっては、MALLS付属のデータ処理ソフトASTRA (version 4.73.04) を利用し、以下の文献を参考にして計算を行う。

【0103】

参考文献：

1. Developments in polymer characterization, vol. 4. Essex: Applied Science; 1984. Chapter 1.

2. Polymer, 45, 6495-6505 (2004)

3. Macromolecules, 33, 2424-2436 (2000)

4. Macromolecules, 33, 6945-6952 (2000)

【0104】

(ii) 分岐指数 (g_a' および g_b') の算出

分岐指数 (g') は、サンプルを上記Viscometerで測定して得られる極限粘度 (η_{branch}) と、別途、線形ポリマーを測定して得られる極限粘度 (η_{lin}) との比 (η_{branch}/η_{lin}) として算出する。

ポリマー分子に長鎖分岐が導入されると、同じ分子量の線形のポリマー分子と比較して慣性半径が小さくなる。慣性半径が小さくなると極限粘度が小さくなることから、長鎖分岐が導入されるに従い同じ分子量の線形ポリマーの極限粘度 (η_{lin}) に対する分岐ポリマーの極限粘度 (η_{branch}) の比 (η_{branch}/η_{lin}) は小さくなっていく。したがって分岐指数 ($g' = \eta_{branch}/\eta_{lin}$) が1より小さい値になる場合には分岐が導入されていることを意味し、その値が小さくなるに従い導入されている長鎖分岐が増大していくことを意味する。

図2に上記GPC-VISによる解析結果の一例を示す。図2は、分子量 (M) におけ

る分岐指数 (g') を表す。 $\log M=5$ の g' 値を g_a' 、 $\log M=6$ の g' 値を g_b' とした。ここで、線形ポリマーとしては、直鎖ポリエチレン Standard Reference Material 1475a (National Institute of Standards & Technology) を用いる。

【実施例】

【0105】

以下に、本発明を、実施例を示して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。なお、実施例において使用した評価方法は、以下のとおりであり、以下の触媒合成工程および重合工程は、すべて精製窒素雰囲気下で行い、また、使用した溶媒は、モレキュラーシーブ 4A で脱水精製したものをを用いた。

【0106】

1. 各種評価 (測定) 方法

(1) MFR :

JIS K6760 に準拠し、 190°C 、 2.16 kg 荷重で測定した。FR (フローレイト比) は、 190°C 、 10 kg 荷重の条件で同様に測定した MFR である MFR 10 kg と MFR との比 ($=\text{MFR } 10\text{ kg} / \text{MFR}$) から算出した。

【0107】

(2) 分子量分布 (M_w / M_n) の測定 :

前述した「6. エチレン系重合体の物性」の「(3) M_w / M_n 」の項に記載の方法で測定した。

【0108】

(3) 分岐指数 (g') の測定 :

前述した「6. エチレン系重合体の物性」の「(4) 分岐指数 (g_a' および g_b')」の項に記載の方法で測定した。

【0109】

2. 使用材料

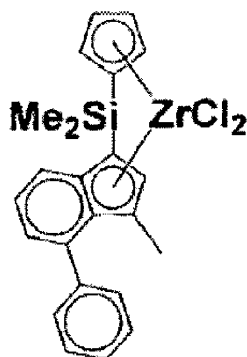
[メタロセン化合物の合成]

(1) メタロセン化合物 A : ジメチルシリレン (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

【0110】

メタロセン化合物 A

【化 6】



【0111】

(1-1) 7-フェニル-インダノンの合成

1 L フラスコに、7-ブロモ-1-インダノン 16.4 g (77.3 mmol) とジメトキシエタン 200 ml を加え溶液とした後、フェニルボロン酸 11.3 g (92.8 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.203 g (0.773 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.272 g (0.387 mmol)、リン酸カリウム 49.2 g (232 mmol)、水 200 ml を室温に加え、16 時間攪拌還流した。室温まで冷却し水 100 ml を加えた。有機相を分離した後、水相を酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出し、得

10

20

30

40

50

られた有機相を混合して食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え有機相を乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、7-フェニル-インダノンの黄色固体10.0 g (収率62%)を得た。

(1-2) 3-メチル-4-フェニル-インデンの合成

500 ml フラスコに、7-ブロモ-1-インダノン10.0 g (48.1 mmol) とトルエン100 ml を加え溶液とした後、0℃に冷却してメチルマグネシウムブロミド/ジエチルエーテル溶液(3.0 M) 32.1 ml (96.2 mmol) を加え、15℃で4時間攪拌した。反応物を氷水にゆっくりと加え、酢酸エチル150 ml で2回抽出し、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾過し、溶媒を減圧留去した。得られた生成物をディーン-スタークトラップを付した300 ml フラスコに入れ、トルエン80 ml とp-トルエンスルホン酸0.456 g (2.41 mmol) を加え、1時間還流した。飽和炭酸ナトリウム水溶液100 ml と水100 ml で有機相を洗浄し、得られた有機相に無水硫酸ナトリウムを加え乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過し、溶液を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、3-メチル-4-フェニル-インデンの黄色オイル7.41 g (収率74%)を得た。

10

(1-3) (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

200 ml フラスコに、3-メチル-4-フェニル-インデン5.00 g (24.3 mmol) とTHF 50 ml を加え溶液とした後、-78℃に冷却してn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(2.5 M) 11.7 ml (29.1 mmol) を加え、室温に戻して3時間攪拌した。別途用意した200 ml フラスコにジメチルジクロロシラン6.26 g (48.5 mmol) とTHF 10 ml を加え、-78℃に冷却して先の反応溶液を加えた。室温に戻して16時間攪拌した。揮発物を減圧留去で除くことで黄色溶液が得られた。この黄色溶液にTHF 50 ml を加えて溶液とし、-30℃でCpNa/THF溶液(2 M) 12.7 ml (25.5 mmol) を加えた。室温に戻して30分間攪拌した。反応物を氷水100 ml にゆっくりと加え、酢酸エチル100 ml で2回抽出し、得られた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過し、溶液を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、(3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色オイル3.52 g (収率44%)を得た。

20

(1-4) ジメチルシリレン (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

30

200 ml フラスコに、(3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン3.50 g (10.6 mmol)、ジエチルエーテル40 ml を加え、-78℃まで冷却した。ここにn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液(2.5 M) 8.9 ml (22.2 mmol) を滴下し、室温に戻し3時間攪拌した。反応液の溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン90 ml を加え、-78℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム2.59 g (11.1 mmol) を加え、徐々に室温に戻しながら一夜攪拌した。反応液をろ過して得られたろ液から溶媒を減圧留去することで、黄色粉末が得られた。この粉末をトルエン7 ml で洗浄し、ジメチルシリレン (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの黄色結晶3.84 g (収率74%)を得た。

40

【0112】

¹H-NMR値(CDC1₃): δ0.82 (s, 3H), δ1.07 (s, 3H), δ1.93 (s, 3H), δ5.73 (s, 3H), δ5.74 (q, 1H), δ5.92 (q, 1H), δ6.86 (m, 1H), δ6.90 (m, 1H), δ7.11 (m, 1H), δ7.22 (d, 1H), δ7.39 (d, 6H)。

【0113】

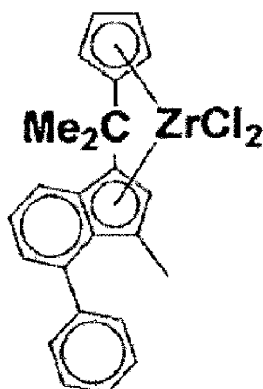
(2) メタロセン化合物B: イソプロピリデン (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

【0114】

50

メタロセン化合物 B

【化 7】



10

【0115】

(2-1) 2-(3-メチル-4-フェニル-インデニル)-2-シクロペンタジニル-プロパンの合成

200ml フラスコに、3-メチル-4-フェニル-インデン 3.65g (17.7mmol) と THF 30ml を加え溶液とした後、-78℃ に冷却して n-ブチルリチウム／ヘキサン溶液 (2.5M) 8.5ml (21.2mmol) を加え、室温に戻して2時間攪拌した。ここに6,6-ジメチルフルベン 2.26g (21.25mmol) の THF 溶液 10ml を -30℃ で加え、室温で2時間攪拌した。反応物を氷水 20ml にゆっくり加え、酢酸エチル 20ml で2回抽出した。得られた有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、2-(3-メチル-4-フェニル-インデニル)-2-シクロペンタジニル-プロパンの黄色固体 4.50g (収率 80%) を得た。

20

【0116】

(2-2) イソプロピリデン (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの代わりに2-(3-メチル-4-フェニル-インデニル)-2-シクロペンタジニル-プロパンを用い、メタロセン化合物 A (1-4) と同様の手順で合成を行ない、イソプロピリデン (3-メチル-4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの黄色結晶 2.2g (収率 31%) として得た。

30

【0117】

¹H-NMR 値 (CDCl₃) : δ 1.83 (s, 3H), δ 1.93 (s, 3H), δ 2.24 (s, 3H), δ 5.53 (m, 1H), δ 5.69 (s, 1H), δ 5.89 (m, 1H), δ 6.58 (m, 1H), δ 6.62 (m, 1H), δ 7.04 (t, 1H), δ 7.11 (d, 1H), δ 7.39 (s, 3H), δ 7.57 (m, 1H), δ 7.64 (d, 1H)。

【0118】

(3) メタロセン化合物 C : ジメチルシリレン (4-フェニル-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

40

【0120】

(3-1) 4-フェニル-インデンの合成

1L フラスコに、4-ブロモ-インデン 31.8g (260mmol) とジメトキシエタン 400ml を加え溶液とした後、フェニルボロン酸 42.4g (217mmol)、トリフェニルホスフィン 0.360g (1.38mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ 0.510g (0.387mmol)、リン酸カリウム 138g (652mmol)、水 400ml を室温で加え、6時間攪拌還流した。室温まで冷却し水 400ml を加えた。有機相を分離した後、水相を酢酸エチル 400ml で2回抽出し、得られた有機相を混

50

合して、無水硫酸ナトリウムを加え乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、4-フェニルーインデンの黄色液体34.0 g (収率81%)を得た。

(3-2) (4-フェニルーインデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

3-メチル-4-フェニルーインデンの代わりに4-フェニルーインデンを用い、メタロセン化合物A (1-3)と同様の手順で合成を行ない、(4-フェニルーインデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色液体3.7 g (収率45%)として得た。

(3-3) ジメチルシリレン (4-フェニルーインデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(3-メチル-4-フェニルーインデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの代わりに(4-フェニルーインデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランを用い、メタロセン化合物A (1-4)と同様の手順で合成を行ない、ジメチルシリレン (4-フェニルーインデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの黄色結晶5.90 g (収率60%)として得た。

【0121】

$^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : δ 0.87 (s, 3H), δ 1.08 (s, 3H), δ 5.91 (m, 1H), δ 5.94 (m, 1H), δ 6.24 (d, 1H), δ 6.79 (m, 1H), δ 6.86 (m, 1H), δ 7.20 (m, 2H), δ 7.46 (m, 5H), δ 7.68 (d, 2H)。

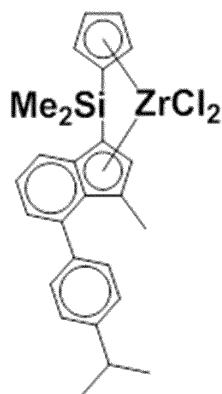
【0122】

(4) メタロセン化合物D: ジメチルシリレン (3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

【0123】

メタロセン化合物D

【化9】



【0124】

(4-1) 3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデンの合成

500 ml フラスコに、3-メチル-4-ブロモ-インデン5.00 g (23.9 mmol) とジメトキシエタン50 mlを加え溶液とした後、4-*i*-プロピルフェニルボロン酸4.71 g (28.6 mmol)、X-phos 1.14 g (2.39 mmol)、Pd(dba)₂ 687 mg (1.20 mmol)、リン酸カリウム7.61 g (35.8 mmol)、水50 mlを室温に加え、16時間攪拌還流した。室温まで冷却し水100 mlを加えた。有機相を分離した後、水相を酢酸エチル100 mlで2回抽出し、得られた有機相を混合して食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え有機相を乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラム (石油エーテル) で精製し、3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデンの白色固体5.74 g (収率96%)を得た。

(4-2) (3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

200 ml フラスコに、3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル 5.74 g (23.1 mmol) と THF 30 ml を加え溶液とした後、-78℃に冷却して *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (2.5 M) 11.1 ml (27.7 mmol) を加え、室温に戻して3時間攪拌した。別途用意した200 ml フラスコにジメチルジクロロシラン 5.97 g (46.2 mmol) を加え、-78℃に冷却して先の反応溶液を加えた。室温に戻して12時間攪拌した。揮発物を減圧留去で除くことで黄色溶液が得られた。この黄色溶液に THF 40 ml を加えて溶液とし、-30℃で CpNa/THF 溶液 (2 M) 12.1 ml (24.2 mmol) を加えた。室温に戻して60分間攪拌した。反応物を氷水 50 ml にゆっくりと加え、酢酸エチル 100 ml で2回抽出し、得られた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過し、溶液を減圧留去して、シリカゲルカラム (石油エーテル) で精製し、(3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色オイル 3.38 g (収率39%) を得た。

10

(4-3) ジメチルシリレン (3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

200 ml フラスコに、(3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン 3.40 g (9.17 mmol)、ジエチルエーテル 40 ml を加え、-78℃まで冷却した。ここに *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 (2.5 M) 7.7 ml (19.3 mmol) を滴下し、室温に戻し4時間攪拌した。反応液の溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン 70 ml を加え、-78℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 2.25 g (9.64 mmol) を加え、4時間かけて室温に戻し、さらに室温で一夜攪拌した。反応液をろ過して得られたろ液から溶媒を減圧留去することで、黄色粉末が得られた。この粉末をペンタン/トルエン (2/1) 15 ml で洗浄し、ジメチルシリレン (3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの黄色粉末 2.00 g (収率41%) を得た。

20

【0125】

¹H-NMR 値 (CDCl₃) : δ 0.82 (s, 3H), δ 1.07 (s, 3H), δ 1.30 (d, 6H), δ 1.95 (s, 3H), δ 2.96 (m, 1H), δ 5.73 (m, 2H), δ 5.91 (m, 1H), δ 6.86 (m, 1H), δ 6.89 (m, 1H), δ 7.11 (dd, 1H), δ 7.23 (m, 4H), δ 7.39 (d, 2H)。

30

【0126】

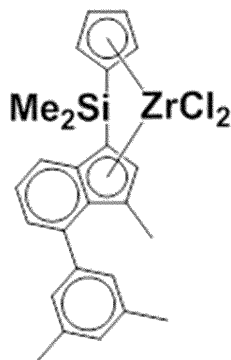
(5) メタロセン化合物 E : ジメチルシリレン (3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

【0127】

メタロセン化合物 E

【化10】

40



50

【0128】

(5-1) 3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデンの合成

3,5-ジメチルフェニルボロン酸 4.30 g (28.6 mmol) を用い (4) メタロセン化合物 D の (4-1) 3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデンの合成と同様の手順で合成を行ない 3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデンの無色液体 5.50 g (収率 98%) を得た。

(5-2) (3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデン 5.50 g (23.4 mmol) を用い (4) メタロセン化合物 D の (4-2) (3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成と同様の手順で合成を行ない (3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色オイル 4.00 g (収率 47%) を得た。

10

(5-3) ジメチルシリレン (3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン 4.00 g (11.22 mmol) を用い (4) メタロセン化合物 D の (4-3) ジメチルシリレン (3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成と同様の手順で合成を行ない ジメチルシリレン (3-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの黄色粉末 2.10 g (収率 37%) を得た。

20

【0129】

$^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : δ 0.82 (s, 3H), δ 1.07 (s, 3H), δ 1.95 (s, 3H), δ 2.35 (s, 6H), δ 5.72 (m, 2H), δ 5.91 (q, 1H), δ 6.85 (m, 1H), δ 6.90 (m, 1H), δ 7.01 (s, 1H), δ 7.10 (t, 1H), δ 7.21 (d, 3H), δ 7.38 (d, 1H)。

【0130】

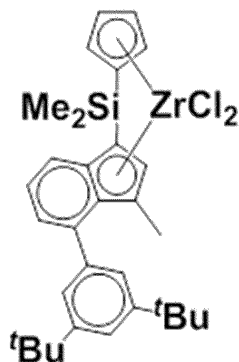
(6) メタロセン化合物 F : ジメチルシリレン (3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

30

【0131】

メタロセン化合物 F

【化11】



40

【0132】

(6-1) 3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)-インデンの合成

3,5-ジ-*t*-ブチルフェニルボロン酸 6.72 g (28.7 mmol) を用い (4) メタロセン化合物 D の (4-1) 3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)-インデンの合成と同様の手順で合成を行ない 3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチ

50

ルーフェニル)ーインデンの白色固体6.50g(収率85%)を得た。

(6-2)(3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの合成

3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ーインデン4.50g(14.1mmol)を用い(4)メタロセン化合物Dの(4-2)(3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの合成と同様の手順で合成を行ない(3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの黄色オイル3.30g(収率53%)を得た。

(6-3)ジメチルシリレン(3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン3.30g(7.49mmol)を用い(4)メタロセン化合物Dの(4-3)ジメチルシリレン(3-メチル-4-(4-*i*-プロピルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの合成と同様の手順で合成を行ないジメチルシリレン(3-メチル-4-(3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ーインデニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの黄色粉末2.80g(収率60%)を得た。

【0133】

¹H-NMR値(CDC1₃): δ0.82(s, 3H), δ1.07(s, 3H), δ1.33(s, 9H), δ1.35(s, 9H), δ1.90(s, 3H), δ5.70(s, 1H), δ5.72(m, 1H), δ5.91(m, 1H), δ6.87(m, 1H), δ6.91(m, 1H), δ7.11(dd, 1H), δ7.13(s, 1H), δ7.25(s, 1H), δ7.40(m, 3H)。

【0134】

3. 実施例および比較例

(実施例1)

(1) 固体触媒の調製

窒素雰囲気下、200ml二口フラスコに600℃で5時間焼成したシリカ5gを入れ、150℃のオイルバスで加熱しながら真空ポンプで1時間減圧乾燥した。別途用意した100ml二口フラスコに窒素雰囲気下でメタロセン化合物A61mgを入れ、脱水トルエン13.4mlで溶解した。室温でメタロセン化合物Aのトルエン溶液にアルベマール社製の20%メチルアルミノキサン/トルエン溶液8.6mlを加え30分間攪拌した。真空乾燥済みシリカの入った200ml二口フラスコを40℃のオイルバスで加熱および攪拌しながら、メタロセン化合物Aとメチルアルミノキサンの反応物のトルエン溶液を全量加えた。40℃で1時間攪拌した後、40℃に加熱したままトルエン溶媒を減圧留去することで固体触媒を得た。

【0135】

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例1の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

すなわち、攪拌および温度制御装置を有する内容積1リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分脱水および脱酸素したヘプタン500ml、トリエチルアルミニウム(TEA)を57mg、水素を常圧で68ml導入した後、攪拌しながら75℃へ昇温した。1-ブテン10重量%を含むエチレンを分圧が1.4MPaになるまで導入し、上記固体触媒0.100gのヘプタンスラリー10mlをアルゴンガスで圧入し、エチレン分圧1.4MPa、温度75℃を保って60分間重合を継続した。

その結果、10.2gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは5.61g/10分であった。重合条件を表2に、重合結果を表3にまとめた。

【0136】

(実施例2)

実施例1で得られた固体触媒0.100gを用い、1-ブテン10重量%を含むエチレンを導入する前に水素を常圧で34ml導入した以外は、実施例1と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、16.3gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.10g/10分であった。重合条件を表2に、重合結果を表3にまとめた。

【0137】

(実施例3)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物A61mgの代わりに、メタロセン化合物B59mgを用いた以外は、実施例1と同様に、固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例3の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒0.100gを用い、1-ブテン10重量%を含むエチレンを導入する前に水素を導入しなかった以外は、実施例1と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、9.4gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.13g/10分であった。重合条件を表2に、重合結果を表3にまとめた。

【0138】

(実施例4)

実施例3で得られた固体触媒0.100gを用い、1-ブテン10重量%を含むエチレンを導入する前に水素を常圧で34ml導入した以外は、実施例1と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、8.0gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.88g/10分であった。重合条件を表2に、重合結果を表3にまとめた。

【0139】

(比較例C1)

(1) 固体触媒の調製

窒素雰囲気下、200ml二口フラスコに600℃で5時間焼成したシリカ4.3gを入れ、150℃のオイルバスで加熱しながら真空ポンプで1時間減圧乾燥した。別途用意した100ml二口フラスコに窒素雰囲気下でメタロセン化合物C51mgを入れ、脱水トルエン11.6mlで溶解した。室温でメタロセン化合物Cのトルエン溶液にアルバマール社製の20%メチルアルミノキサン/トルエン溶液7.4mlを加え30分間攪拌した。真空乾燥済みシリカの入った200ml二口フラスコを40℃のオイルバスで加熱および攪拌しながら、メタロセン化合物Aとメチルアルミノキサンの反応物のトルエン溶液を全量加えた。40℃で1時間攪拌した後、40℃に加熱したままトルエン溶媒を減圧留去することで固体触媒を得た。

【0140】

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記比較例C1の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒0.099gを用い、1-ブテン10重量%を含むエチレンを導入する前に水素を常圧で34ml導入した以外は、実施例1と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、5.9gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.27g/10分であった。重合条件を表2に、重合結果を表3にまとめた。

【0141】

10

20

30

40

【表 2】

例	触媒							重合条件						
	成分(A)		成分(B)		成分(C)		固体触媒量(g)	TEA (mmol)	溶媒	水素 H2/C2 (%)	モノマー	温度 (°C)	C2 分圧 (MPa)	重合時間 (分)
	メタセ化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (g)								
1	A	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.252	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60
2	A	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.145	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60
3	B	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.029	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60
4	B	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.171	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60
C1	C	0.00192	MAO	0.38	シリカ	0.077	0.099	0.50	ヘプタン	0.158	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60

【0 1 4 2】

【表 3】

例	結果							
	収量 (g)	活性 (g-PE /g-Cat/hr)	MFR (g/10分)	FR	M _w × 10 ⁴	M _w /M _n	g'	
							g _a ' 値	g _b ' 値
1	10.2	102	5.61	8.2	5.4	3.6	0.87	— (0.71)
2	16.3	163	0.10	37.3	8.5	3.7	0.85	— (0.63)
3	9.4	94	0.13	18.8	13.0	5.5	0.79	0.50 (0.48)
4	8.0	80	0.86	13.9	9.8	4.9	0.79	0.55 (0.50)
C1	5.9	59	0.27	18.6	10.9	5.4	0.88	0.60 (0.57)

g' 値の記載について、信頼できる g_b' 値が得られない場合は-と記した。

また g' の極小値が 10 g M = 5 から 10 g M = 6 の間に存在する場合は、その極小値を g_b' の欄に () 内に記した。

【0 1 4 3】

(実施例 5)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A 61 mg の代わりに、メタロセン化合物 D 66 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様に、固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造

上記実施例 5 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

すなわち、攪拌および温度制御装置を有する内容積 1 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分脱水および脱酸素したヘプタン 500 ml、1-ヘキセン 10 ml、トリエチルアルミニウム (TEA) を 57 mg、水素を常圧で 34 ml 導入した後、攪拌しながら 75 °C へ昇温した。エチレンを分圧が 1.4 MPa になるまで導入し、上記固体触媒 0.100 g のヘプタンスラリー 10 ml をアルゴンガスで圧入し、エチレン分圧 1.4 MPa、温度 75 °C を保って 60 分間重合を継続した。

その結果、41.0 g のエチレン・1-ヘキセン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.02 g / 10 分であった。重合条件を表 4 に、重合結果を表 5 にまとめた。

【0 1 4 4】

(実施例 6)

実施例 5 で得られた固体触媒 0.100 g を用い、水素を常圧で 68 ml 導入した以外

は、実施例 5 と同様に、エチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

その結果、33.0 g のエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.69 g/10 分であった。重合条件を表 4 に、重合結果を表 5 にまとめた。

【0145】

(実施例 7)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A 61 mg の代わりに、メタロセン化合物 E 65 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様に、固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造

上記実施例 7 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒 0.100 g を用いた以外は、実施例 5 と同様に、エチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

その結果、51.2 g のエチレン・1-ヘキセン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.02 g/10 分であった。重合条件を表 4 に、重合結果を表 5 にまとめた。

【0146】

(実施例 8)

実施例 7 で得られた固体触媒 0.100 g を用い、エチレンを導入する前に水素を常圧で 68 ml 導入した以外は、実施例 7 と同様に、エチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

その結果、41.7 g のエチレン・1-ヘキセン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.14 g/10 分であった。重合条件を表 4 に、重合結果を表 5 にまとめた。

【0147】

(実施例 9)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A 61 mg の代わりに、メタロセン化合物 F 75 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様に、固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造

上記実施例 9 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒 0.100 g を用いた以外は、実施例 5 と同様に、エチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

その結果、51.6 g のエチレン・1-ヘキセン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.07 g/10 分であった。重合条件を表 4 に、重合結果を表 5 にまとめた。

【0148】

(実施例 10)

実施例 9 で得られた固体触媒 0.100 g を用い、エチレンを導入する前に水素を常圧で 68 ml 導入した以外は、実施例 9 と同様に、エチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

その結果、40.2 g のエチレン・1-ヘキセン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.57 g/10 分であった。重合条件を表 4 に、重合結果を表 5 にまとめた。

【0149】

(比較例 C2)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A 61 mg の代わりに、メタロセン化合物 C 59 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様に、固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造

上記比較例 C2 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒 0.100 g を用い、エチレンを導入する前に水素を常圧で 68 ml 導入した以外は、実施例 5 と同様に、エチレン・1-

10

20

30

40

50

ヘキセン共重合体を製造した。

その結果、9.6 gのエチレン・1-ヘキセン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.23 g/10分であった。重合条件を表4に、重合結果を表5にまとめた。

【0150】

【表4】

例	触媒							重合条件						
	成分(A)		成分(B)		成分(C)		固体触媒量(g)	TEA (mmol)	溶媒	水素 H ₂ /C ₂ (%)	コモノマー 1-ヘキセン	温度 (°C)	C ₂ 分圧 (MPa)	重合時間 (分)
	メタセレン化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (g)								
5	D	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.160	10ml	75	1.4	60
6	D	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.319	10ml	75	1.4	60
7	E	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.161	10ml	75	1.4	60
8	E	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.261	10ml	75	1.4	60
9	F	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.145	10ml	75	1.4	60
10	F	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.290	10ml	75	1.4	60
C2	C	0.00194	MAO	0.39	シリカ	0.078	0.100	0.50	ヘプタン	0.365	10ml	75	1.4	60

【0151】

【表5】

例	結果							
	収量 (g)	活性 (g-PE /g-Cat/hr)	MFR (g/10分)	FR	M _w × 10 ⁴	M _w /M _n	g'	
							g _a ' 値	g _b ' 値
5	41.0	410	0.02	44.5	9.2	3.1	0.84	— (0.62)
6	33.0	330	0.69	15.9	6.8	3.6	0.80	— (0.70)
7	51.2	512	0.02	48.5	10.4	3.7	0.83	— (0.59)
8	41.7	417	0.14	26.4	7.6	3.5	0.84	— (0.64)
9	51.6	516	0.07	16.3	9.0	3.2	0.86	— (0.68)
10	40.2	402	0.57	16.5	6.6	3.2	0.84	— (0.68)
C2	9.6	96	0.23	25.0	9.5	4.4	0.81	0.61 (0.56)

g' 値の記載について、信頼できる g_b' 値が得られない場合は-と記した。

また g' の極小値が log M = 5 から log M = 6 の間に存在する場合は、その極小値を g_b' の欄に () 内に記した。

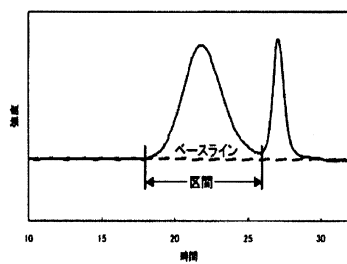
【0152】

4. 評価

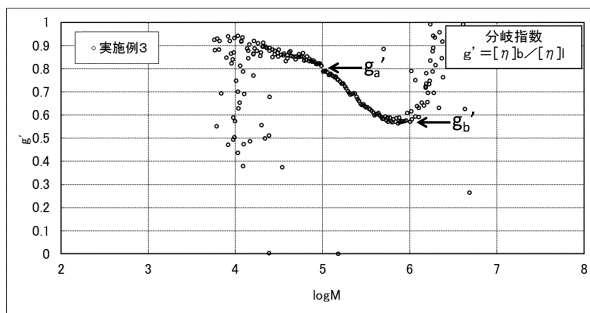
表3から、実施例1～4は比較例C1より重合活性が高く、また、実施例3、4は比較例C1より g' が低く、LCB生成能が優れていることが示される。

表 5 から、実施例 5 ～ 10 は比較例 C 2 より重合活性が飛躍的に高く、また、比較例 C 2 と同様に g' の低下が見られるため、比較例 C 2 と同様に LCB が生成していることが示される。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

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

(72)発明者 櫻木 努
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内

(72)発明者 石濱 由之
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 特開2013-227271 (JP, A)
国際公開第2006/065844 (WO, A2)
特許第6344138 (JP, B2)
特開2008-050278 (JP, A)
特開2009-143901 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
CAplus/REGISTRY (STN)