

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)

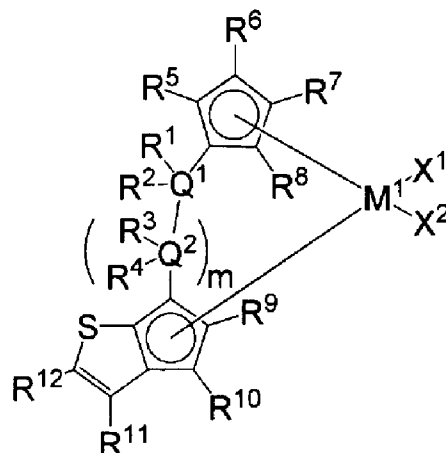


(10) 国際公開番号
WO 2017/150731 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 19/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01) C07F 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008621
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 3 日(03.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-042853 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日本ポリエチレン株式会社 (JAPAN POLYETHYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 櫻木 努(SAKURAGI Tsutomu); 〒5100848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP). 石濱 由之(ISHIHAMA Yoshiyuki); 〒5100848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 欠落要素又は部分の引用による補充に関する情報 (規則 20.6)

(54) Title: METALLOCENE COMPOUND, CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION INCLUDING SAME, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION INCLUDING METALLOCENE COMPOUND, AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER BY USING CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(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



(1)

(57) Abstract: This metallocene compound is represented by general formula (1) (the symbols in general formula (1) are as defined in the description.).

(57) 要約: 下記一般式 (1) で示されるメタロセン化合物。(一般式 (1) 中の符号は明細書に記載の通りである。)

WO 2017/150731 A1

明 細 書

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

技術分野

[0001] 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、シクロペンタチオフェンの3位にアリール置換基またはヘテロアリール置換基を有し、架橋型（シクロペンタジエン）－（シクロペンタチオフェン）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

[0002] 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。

[0003] 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と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のを用いて、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。

また、特許文献4には、シクロペンタジエニル基とインデニル基とをケイ素架橋した非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とを用いて、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。

[0004] さらに、本発明者等は、特許文献5で、シクロペンタジエニル基とインデニル基と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。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開平08-048711号公報
特許文献2：日本国特表平07-500622号公報
特許文献3：日本国特開平05-043619号公報
特許文献4：日本国特開2008-050278号公報
特許文献5：日本国特開2011-137146号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1及び2によれば、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。

特許文献3によれば、分岐の長さが炭素数1～20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。

特許文献4によれば、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。

また、特許文献5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が得られるので、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。

こうした状況下、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、十分な数と長さと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。

[0007] 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、十分な数と長さと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。

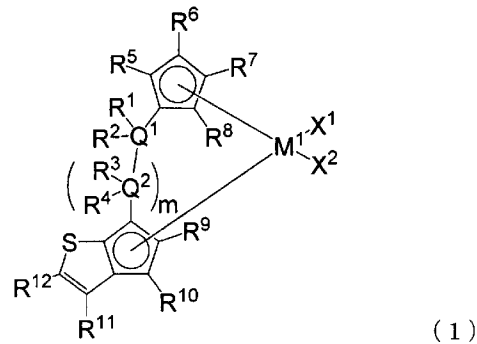
課題を解決するための手段

[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、シクロペンタチオフエンの3位にアリール置換基またはヘテロアリール置換基を有し、架橋型（シクロペンタジエン）－（シクロペンタチオフエン）を基本骨格とする新規な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てな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。

[0009] すなわち、本発明は、

[1] 下記一般式（1）で示される化合物

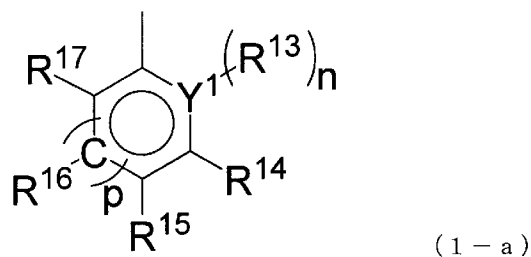
[0010] [化1]



[式(1)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 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す。 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立して、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 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、結合している Q^1 および Q^2 の少なくとも1つと一緒に環を形成していてもよい。 m は、0または1であり、 m が0の場合、 Q^1 は、 R^9 および R^{10} を含む共役5員環と直接結合している。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。 R^{11} は、次の一般式(1-a)で示される置換もしくは無置換のアリール基を示す。

[0011]

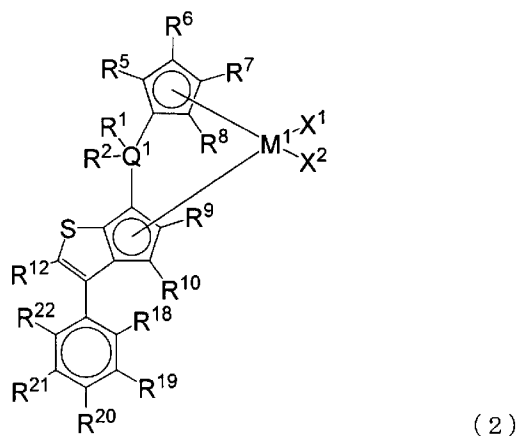
[化2]



[式(1-a)中、Y¹は、周期表14族、15族または16族の原子を示す。R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、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、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を示し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に環を形成していてもよい。nは、0または1であり、nが0の場合、Y¹に置換基R¹³が存在しない。pは、0または1であり、pが0の場合、R¹⁶とR¹⁶が結合する炭素原子とは存在せず、R¹⁵が結合する炭素原子とR¹⁷が結合する炭素原子は直接結合している。]

[2] 下記一般式(2)で示されるメタロセン化合物

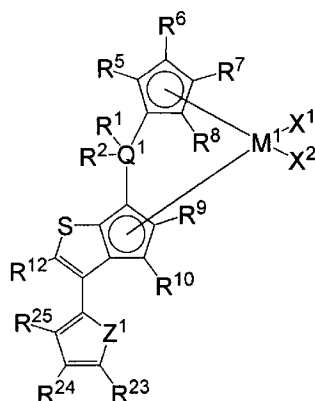
[0012] [化3]



[式(2)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 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す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 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、結合している Q^1 と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、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、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を示し、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に環を形成していてもよい。]

[3] 下記一般式(3)で示されるメタロセン化合物

[0013] [化4]



(3)

[式(3)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 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す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 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、結合している Q^1 と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。 Z^1 は、酸素原子または硫黄原子を示す。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 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^{23} 、 R^{24} および R^{25} は隣接する置換基同士でそれらが結合している炭素原子と一緒に環を形成していてもよい。

[4] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 Q^1 がケイ素原子であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載のメタロセン化合物。

[5] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 R^9 が水素原子であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載のメタロセン化合物。

[6] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 M^1 がジルコニウムまたはハフニウムであることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載のメタロセン化合物。

[7] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 M^1 がジルコニウムであることを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載のメタロセン化合物。

[8] [1]～[7]のいずれか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。

[1 0] 次の必須成分 (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

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

[1 2] 成分 (C) がシリカであることを特徴とする [1 0] または [1 1] に記載のオレフィン重合用触媒。

[1 3] 更に、次の成分 (D) を含むことを特徴とする [1 0] ~ [1 2] のいずれか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

[1 4] [9] ~ [1 3] のいずれか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。

[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 [1 4] に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

[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 [1 5] 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

[0014] 本発明のメタロセン化合物は、シクロペンタチオフェンの 3 位にアリール置換基またはヘテロアリール置換基を有し、架橋型 (シクロペンタジエン) - (シクロペンタチオフェン) を基本骨格とする新規なメタロセン化合物で

あり、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。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、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。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 図1は、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] 図2は、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。

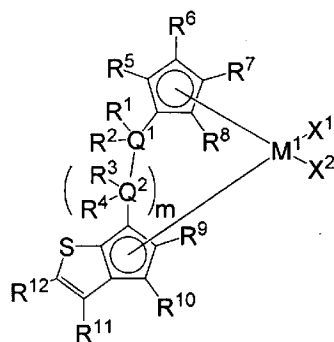
発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] 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シクロペンタチオフェン環とを架橋し、さらにシクロペンタチオフェン環の3位（ R^{11} ）に置換もしくは無置換のアリール基又はヘテロアリール基（以下、“特定のアリール基”という場合がある）を有することに特徴がある。

[0018] [化5]



(1)

[0019] 本発明のメタロセン化合物は、シクロペンタジニエル環とシクロペンタチオフェン環とを架橋し、さらにシクロペンタチオフェン環の3位 (R^{11}) に特定のアリール基を有することから、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、 β 水素脱離によるマクロマー（末端ビニルポリマー）の生成と、マクロマーの共重合と、両方を行うことができる。そのため、本発明のメタロセン化合物を含む触媒を用いると、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。

本発明のメタロセン化合物において、長鎖分岐が生成する上で最も重要な構造は、基本骨格にシクロペンタチオフェン環を用いることと、その3位 (R^{11}) に特定のアリール基を有することである。シクロペンタチオフェン環はインデン環と同様に1価のアニオンとして金属に結合することが可能である。しかし、インデン環が、金属と直接的に結合する5員環構造とそれに縮合した6員環構造とから成るのに対し、シクロペンタチオフェン環は金属と直接的に結合する5員環構造に、硫黄原子を含む5員環構造が縮合した構造から成るという構造上の違いがある。そのため、シクロペンタチオフェン環の3位 (R^{11}) を置換する特定のアリール基は、インデン環で対応する位置（4位）を置換した場合と重合反応における立体的な効果に違いが生じると推定される。具体的にはシクロペンタチオフェン環の場合、3位を置換する特定のアリール基がインデン環の場合に比べ、金属から立体的に遠い位置に配置されるため、 β 水素脱離反応が促進され、ポリマー中に長鎖分岐構造を生成する上で重要なマクロマー（末端ビニルポリマー）の生成が促進されると推定される。

[0020] 一般式（1）において、 M^1 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。

[0021] 一般式（1）において、 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す。

[0022] X^1 および X^2 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、 X^1 および X^2 で示される炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、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、およびナフチル基などが挙げられる。

X^1 および X^2 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、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、ヘテロアリール基などを有する炭化水素基が挙げられ、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、2-テトラヒドロフリル基、および2-(5-メチル)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、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、ピロール基、イミダゾール基、ピラゾール基、インドール基などを有する炭化水素基が挙げられ、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。

X^1 および X^2 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。

X^1 および X^2 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。

[0023] 好ましい X^1 および X^2 としては、ハロゲン、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基置換アミノ基が挙げられ、中でも、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。

[0024] 一般式(1)において、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して、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。

[0025] 一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 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、結合している Q^1 および Q^2 の少なくとも1つと一緒に環を形成していてもよい。 m は、0または1であり、 m が0の場合、 Q^1 は、 R^9 および R^{10} を含む共役5員環と直接結合している。

[0026] R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 で示される炭素数1～10の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、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 および R^2 が結合している Q^1 と、又は、 R^3 および R^4 が結合している Q^2 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。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 が、結合している Q^1 および Q^2 と一緒に環を形成している場合として、シクロヘキシレン基などが挙げられる。

[0027] 好ましい R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 としては、 Q^1 または／および Q^2 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^1 または／および Q^2 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。

[0028] 一般式(1)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。

[0029] 一般式(1)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 の少なくとも1つが、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のように置換基を有すると、特に重合活性が高くなるので好ましい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 に含まれる水素原子とは異なる前記置換基の数としては、1以上4以下のいずれであっても良いが、2以上4以下が好ましい。

[0030] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} のそれぞれで示される、水素原子以外の、具体例として、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る。

[0031] 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、ブロモメチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモプロピル基、3-ブロモプロピル基、2-ブロモシクロペンチル基、2,3-ジブロモシクロペンチル基、2-ブロモ-3-ヨードシクロペンチル基、2,3-ジブロモシクロヘキシル基、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。

また、炭素数1~20の炭化水素基置換シリル基としては、トリアルキルシリル基、ジアルキルモノアリアルシリル基、モノアルキルジアリアルシリル基、トリアリアルシリル基などが挙げられ、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。

[0032] 好ましい R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} としては、水素原子、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、より好ましくは、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、または炭素数1~18の炭化水素基置換シリル基であり、より更に好ましくは、水素原子、炭素数1~6の炭化水素基、または炭素数1~6の炭化水素基置換シリル基である。

炭素数1~10の炭化水素基の例としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアルキル基が置換していても良いフェニル基、ナフチル基が挙げられる。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る。

また、炭素数 1～6 の炭化水素基の好ましい例として、炭素数 1～6 のアルキル基が挙げられ、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る。

特に好ましい R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} としては、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、または炭素数 1～6 の炭化水素基置換シリル基である。水素原子以外の置換基としては、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、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、または *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、またはトリメチルシリル基がさらに好ましい。

[0033] 置換基の R^{11} は、上記一般式 (1-a) で示される構造を有する置換もしくは無置換のアリール基を示す。一般式 (1-a) における Y^1 は、炭素原子、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子のいずれかであることが好ましく、更に炭素原子、酸素原子又は硫黄原子のいずれかであることが好ましい。好ましい上記一般式 (1-a) で示される構造を有する無置換のアリール基としては、フェニル基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

上記一般式 (1-a) において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、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、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を示し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に1つ以上の環を形成していてもよいものである。

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} のそれぞれで示される、水素原子以外

の、具体例としては、前述した X^1 および X^2 、並びに R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} の説明で示した基と同様なものを挙げるができる。

[0034] 置換基の R^{11} における上記一般式(1-a)で示される構造を有する置換もしくは無置換のアリール基としては、具体的には、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-*i*-プロピルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-ビフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,5-*i*-プロピルフェニル基、3,5-*t*-ブチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタメチルフェニル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-(*t*-ブチルジメチルシリル)フェニル基、3,5-ビストリメチルシリルフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、4-*n*-ブトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、2-フリル基、2-(5-メチル)フリル基、2-(5-*n*-プロピル)フリル基、2-(5-*i*-プロピル)フリル基、2-(5-*n*-ブチル)フリル基、2-(5-*i*-ブチル)フリル基、2-(5-*t*-ブチル)フリル基、2-(5-トリメチルシリル)フリル基、2-(5-トリエチルシリル)フリル基、2-(5-フェニル)フリル基、2-(5-トリル)フリル基、2-(5-フルオロフェニル)フリル基、2-(5-クロロフェニル)フリル基、2-(4,5-ジメチル)フリル基、2-ベンゾフリル基、2-チエニル基、2-(5-メチル)チエニル基、2-(5-*t*-ブチル)チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)チエニル基、2-(4,5-ジメチル)チエニル基、などが挙げられる。

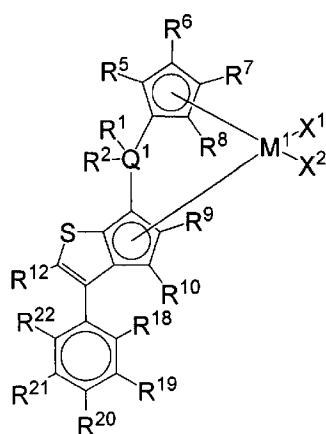
[0035] また、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、隣接する置換基同士でそれらを連結する原子と一緒になって1つ以上の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。

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。

[0036] また、一般式(1)中、 m は、0または1であり、 m が0の場合、 Q^1 は、 R^9 および R^{10} を含む共役5員環と直接結合している。

[0037] 本発明のメタロセン化合物は、下記一般式(2)で示されるものが好ましい。

[0038] [化6]



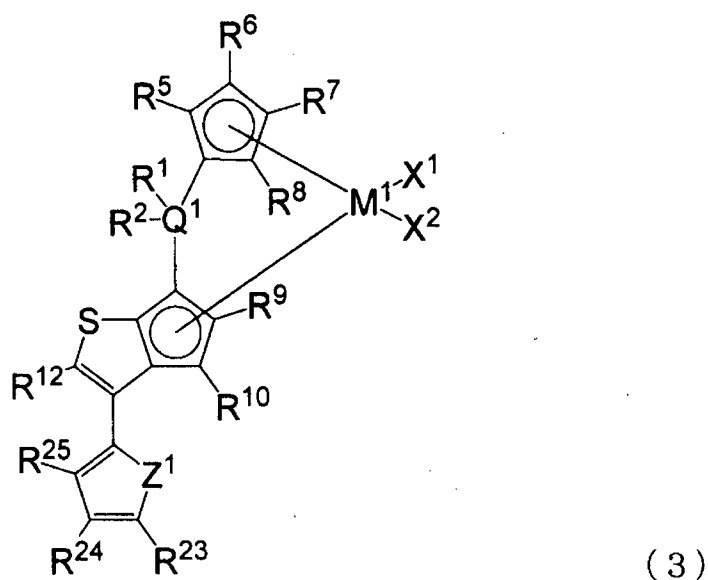
(2)

[0039] 上記の一般式(2)で示されるメタロセン化合物において、 M^1 、 X^1 、 X^2 、 Q^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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造を選択することができる。また、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R

²²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 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の原子および基と同様な構造を選択することができる。

[0040] また、本発明のメタロセン化合物は、下記一般式（３）で示されるものも前記一般式（２）と同様に好ましい。

[0041] [化7]

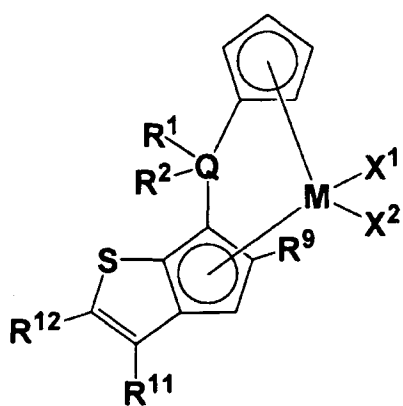


[0042] 上記の一般式（３）で示されるメタロセン化合物において、 M^1 、 X^1 、 X^2 、 Q^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} は、前述の一般式（１）で示されるメタロセン化合物の説明で示した原子および基と同様な構造を選択することができる。また、 R^{23} 、 R^{24} 、および R^{25} は、前述の一般式（１）で示されるメタロセン化合物の説明で示した R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の原子および基と同様な構造を選択することができる。そして Z^1 は、酸素原子または硫黄原子を示す。

[0043] 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、好ましい化合物として、下記一般式（４）で示される化合物が挙げられる。

[0044]

[化8]



(4)

[0045] 前記一般式(4)で示されるメタロセン化合物において、M、X¹、X²、Q、R¹、R²、R⁹、R¹¹、及びR¹²については、前述の一般式(1)で示

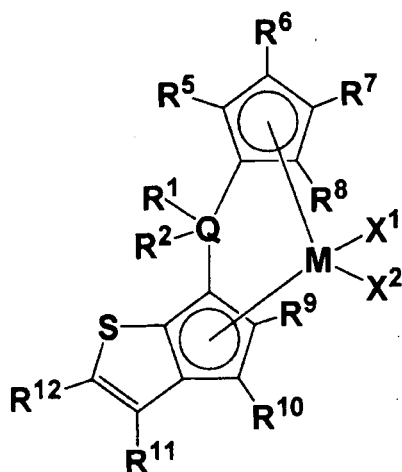
されるメタロセン化合物の説明で示した原子および基と同様な構成を選択することができる。

[0046] 本発明のメタロセン化合物の具体例を、下記一般式（1'）と、表1～表5とで示すが、これらに限定されるものではない。

なお、以下表において、略称は、以下のとおりである。

Me : メチル、Et : エチル、Pr : プロピル、Bu : ブチル、Ph : フェニル、Cp : シクロペンタジエニル

[0047] [化9]



(1')

[0048]

[表1]

表1

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

[0049]

[表2]

表2

番号	M	X ¹ X ²	R ¹ R ² Q	R ³	R ⁴ R ⁵ R ⁶ R ⁷ Cp	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
41	Zr	Cl	Me ₂ Si	トリメチルシリル	Cp	H	Ph	Me
42	Zr	Cl	Et ₂ Si	Me	Cp	H	Ph	Me
43	Zr	Cl	Ph ₂ Si	Me	Cp	H	Ph	Me
44	Zr	Cl	シテシクロブチレン	Me	Cp	H	Ph	Me
45	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	2-フリル	Me
46	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-Me-2-フリル	Me
47	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5- ⁱ Pr-2-フリル	Me
48	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5- ⁱ Pr-2-フリル	Me
49	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	Me
50	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	Me
51	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	Me
52	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-トリメチルシリル-2-フリル	Me
53	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-トリエチルシリル-2-フリル	Me
54	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-Ph-2-フリル	Me
55	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-トリル-2-フリル	Me
56	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-フルオロフェニル-2-フリル	Me
57	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-クロロフェニル-2-フリル	Me
58	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	4,5-Me ₂ -2-フリル	Me
59	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	2-ベンゾフリル	Me
60	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	2-チエニル	Me
61	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Cp	H	5-Me-2-チエニル	Me
62	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	Ph	Me
63	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	4-Me-Ph	Me
64	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	4- ⁱ Pr-Ph	Me
65	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	4- ^t Bu-Ph	Me
66	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	4-Ph-Ph	Me
67	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	2-フリル	Me
68	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	5-Me-2-フリル	Me
69	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	Me
70	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	5-トリメチルシリル-2-フリル	Me
71	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	4,5-Me ₂ -2-フリル	Me
72	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	2-ベンゾフリル	Me
73	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	2-チエニル	Me
74	Zr	Cl	Me ₂ Si	Me	Me ₄ Cp	H	5-Me-2-チエニル	Me

[0050]

[表3]

表3

番号	M	X ¹ , X ²	R ¹ R ² Q	R ⁹	R ⁵ R ⁶ R ⁷ R ⁸ Cp	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
75	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
76	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-Me-Ph	H
77	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4- ⁱ Pr-Ph	H
78	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4- ^t Bu-Ph	H
79	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-Ph-Ph	H
80	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-MeO-Ph	H
81	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-PhO-Ph	H
82	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-F-Ph	H
83	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-Cl-Ph	H
84	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4-CF ₃ -Ph	H
85	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,6-Me ₂ -Ph	H
86	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,5-Me ₂ -Ph	H
87	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,5-Me ₂ -Ph	H
88	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,5- ⁱ Pr ₂ -Ph	H
89	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,5- ^t Bu ₂ -Ph	H
90	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,5-(MeO) ₂ -Ph	H
91	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,5-F ₂ -Ph	H
92	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,5-Cl ₂ -Ph	H
93	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,4,6-Me ₃ -Ph	H
94	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,4,6-F ₃ -Ph	H
95	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	3,4,5-F ₃ -Ph	H
96	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,3,5,6-Me ₄ -Ph	H
97	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,3,5,6-F ₄ -Ph	H
98	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,3,4,5,6-Me ₅ -Ph	H
99	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2,3,4,5,6-F ₅ -Ph	H
100	Zr	Br	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
101	Zr	Me	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
102	Zr	NMe ₂	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
103	Zr	OCH ₃	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
104	Zr	OE _t	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
105	Zr	O ^t Bu	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
106	Zr	OPh	Me ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
107	Zr	Cl	Et ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
108	Zr	Cl	Ph ₂ Si	H	Cp	H	Ph	H
109	Zr	Cl	シラシクロブチレン	H	Cp	H	Ph	H
110	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2-フリル	H
111	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-Me-2-フリル	H
112	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5- ⁱ Pr-2-フリル	H
113	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5- ⁱ Pr-2-フリル	H
114	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	H
115	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	H
116	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5- ^t Bu-2-フリル	H
117	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-トリメチルシリル-2-フリル	H
118	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-トリエチルシリル-2-フリル	H
119	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-Ph-2-フリル	H
120	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-トリル-2-フリル	H

[0051]

[表4]

表4

番号	M	X ¹ , X ²	R ¹ R ² Q	R ³	R ⁵ R ⁶ R ⁷ R ⁸ Cp	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
121	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-フルオロフェニル-2-フリル	H
122	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-クロロフェニル-2-フリル	H
123	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	4,5-Me ₂ -2-フリル	H
124	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2-ベンゾフリル	H
125	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	2-チエニル	H
126	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	H	5-Me-2-チエニル	H
127	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	Ph	H
128	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	4-Me-Ph	H
129	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	4-Pr-Ph	H
130	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	4- ⁱ Bu-Ph	H
131	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	4-Ph-Ph	H
132	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	2-フリル	H
133	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	5-Me-2-フリル	H
134	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	5- ⁱ Bu-2-フリル	H
135	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	5-トリメチルシリル-2-フリル	H
136	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	4,5-Me ₂ -2-フリル	H
137	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	2-ベンゾフリル	H
138	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	2-チエニル	H
139	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	H	5-Me-2-チエニル	H
140	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	Ph	H
141	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-Me-Ph	H
142	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-Pr-Ph	H
143	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4- ⁱ Bu-Ph	H
144	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-Ph-Ph	H
145	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-MeO-Ph	H
146	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-PhO-Ph	H
147	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-F-Ph	H
148	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-Cl-Ph	H
149	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4-CF ₃ -Ph	H
150	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,6-Me ₂ -Ph	H
151	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,5-Me ₂ -Ph	H
152	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,5-Me ₂ -Ph	H
153	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,5- ⁱ Pr ₂ -Ph	H
154	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,5- ⁱ Bu ₂ -Ph	H
155	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,5-(MeO) ₂ -Ph	H
156	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,5-F ₂ -Ph	H
157	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,5-Cl ₂ -Ph	H
158	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,4,6-Me ₃ -Ph	H
159	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,4,6-F ₃ -Ph	H
160	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	3,4,5-F ₃ -Ph	H

[0052]

[表5]

表5

番号	M	X ¹ , X ²	R ¹ R ² Q	R ⁹	R ⁵ R ⁶ R ⁷ R ⁸ Cp	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
161	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,3,5,6-Me ₄ -Ph	H
162	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,3,5,6-F ₄ -Ph	H
163	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,3,4,5,6-Me ₅ -Ph	H
164	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2,3,4,5,6-F ₅ -Ph	H
165	Zr	Cl	Et ₂ Si	H	Cp	Me	Ph	H
166	Zr	Cl	Ph ₂ Si	H	Cp	Me	Ph	H
167	Zr	Cl	シランクロブチレン	H	Cp	Me	Ph	H
168	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2-フリル	H
169	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-Me-2-フリル	H
170	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5- ⁿ Pr-2-フリル	H
171	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5- ⁱ Pr-2-フリル	H
172	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5- ⁿ Bu-2-フリル	H
173	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5- ⁱ Bu-2-フリル	H
174	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5- ^t Bu-2-フリル	H
175	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-トリメチルシリル-2-フリル	H
176	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-トリエチルシリル-2-フリル	H
177	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-Ph-2-フリル	H
178	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-トリル-2-フリル	H
179	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-フルオロフェニル-2-フリル	H
180	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-クロロフェニル-2-フリル	H
181	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	4,5-Me ₂ -2-フリル	H
182	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2-ベンゾフリル	H
183	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	2-チエニル	H
184	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Cp	Me	5-Me-2-チエニル	H
185	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	Ph	H
186	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	4-Me-Ph	H
187	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	4- ⁿ Pr-Ph	H
188	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	4- ⁱ Bu-Ph	H
189	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	4-Ph-Ph	H
190	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	2-フリル	H
191	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	5-Me-2-フリル	H
192	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	5- ⁱ Bu-2-フリル	H
193	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	5-トリメチルシリル-2-フリル	H
194	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	4,5-Me ₂ -2-フリル	H
195	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	2-ベンゾフリル	H
196	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	2-チエニル	H
197	Zr	Cl	Me ₂ Si	H	Me ₄ Cp	Me	5-Me-2-チエニル	H

[0053] 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。

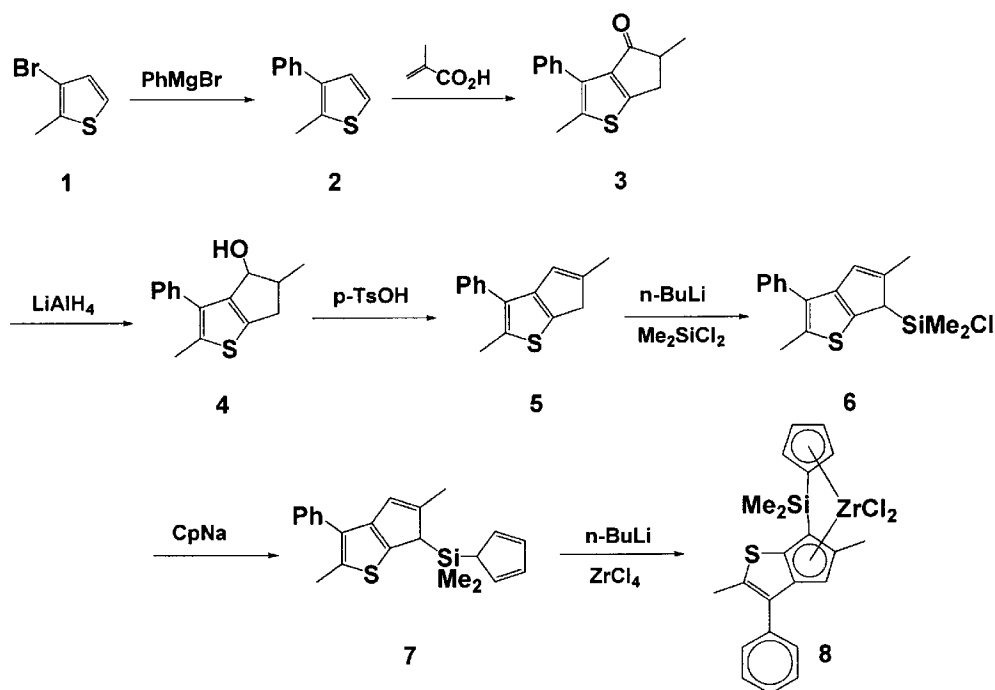
[0054] 2. メタロセン化合物の合成法

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。

。

[0055]

[化10]



[0056] 上記合成経路において、1とフェニルマグネシウムブロミドを、ニッケル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をメタクリル酸と反応させた後、得られた3をリチウムアルミニウムヒドライドで還元し、さらにp-トルエンスルホン酸を用いて脱水することで、ヒドロシクロペンタチオフェン5が得られる。5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、6が得られる。得られた6とソジウムシクロペンタジエニドとを反応させると7が得られる。7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8が得られる。

[0057] シクロペンタチオフェン環3位のフェニル基に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、フェニルマグネシウムブロミドのかわりに、対応するグリニヤール試薬、たとえば4-メチルフェニルマグネシウムブロミド、4-*i*-プロピルフェニルマグネシウムブロミド、4-*t*-ブチルフェニルマグネシウムブロ

ミドなどを用いることにより、シクロペンチルチオフエン環の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。

また、5と反応するジメチルジクロロシランの代わりに、対応する試薬、例えば、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどを用いることにより、それぞれ対応する架橋基構造を導入することができる。

さらに、シクロペンタジエニルの代わりに、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のアニオン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。

[0058] また、シクロペンタチオフエン環の4位に各種置換基を導入したメタロセン化合物の合成は、リチウムアルミニウムハイドライドの代わりに、各種置換基に対応するグリニャール試薬、または有機リチウム試薬を3と反応させ、*p*-トルエンスルホン酸で脱水反応を行なうことで、シクロペンタチオフエン環の4位に各種置換基を導入した5を合成することができる。

[0059] 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生成させる化合物

成分(C)：微粒子担体

[0060] (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)～(3)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。

[0061] （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。

[0062] 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。

[0063] 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。

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。

[0064] 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。

[0065] （i）有機アルミオキシ化合物

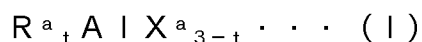
有機アルミニウムオキシ化合物は、分子中に、 $Al-O-Al$ 結合を有し、その結合数は通常1～100、好ましくは1～50個の範囲にある。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、通常、有機アルミニウム化合物と水とを反応させて得られる生成物である。

[0066] 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。

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。

[0067] 有機アルミニウムと水との反応は、通常、不活性化水素（溶媒）中で行われる。不活性化水素としては、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。

[0068] 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（I）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（I）中、 R^a 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^a 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。）

[0069] 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。

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。

[0070] 水と有機アルミニウム化合物との反応比（水／Al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。

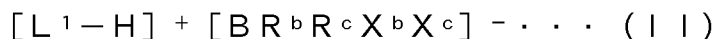
[0071] (i i) ボラン化合物

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(ortho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(ortho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。

[0072] 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。

[0073] (i i i) 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（11）で示される化合物である。



[0074] 式（11）中、 L^1 は、中性ルイス塩基であり、Hは、水素原子であり、 $[L^1-H]$ 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。

[0075] 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。

[0076] また、式（11）中、 R^b および R^c 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^b 及び X^c 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。

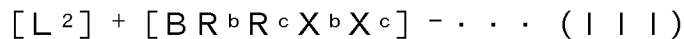
[0077] 上記一般式（11）で表される化合物の具体例としては、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ（2，6-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリブチ

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。

[0078] 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)ボレートが好ましい。

[0079] また、ボレート化合物の第2の例は、下記一般式(111)で表される。



[0080] 式(111)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^b 、 R^c 、 X^b 及び X^c は、前記一般式(11)における定義と同じである。

[0081] 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(o-トリル)ボレート、トリチルテトラ(p-トリル)ボレート、トリチルテトラ(m-トリル)ボレート、トリチルテトラ(o-フルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(p-フルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(m-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(o-トリル)ボレート、トロピニウムテトラ(p-トリル)ボレート、トロピニウムテトラ(m-トリル)ボレート、トロピニウムテトラ(o-フルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(p-フルオロフェニル)ボレート、トロピニウムテトラ(m-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 、 $\text{NaB(o-CH}_3\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(p-CH}_3\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(m-CH}_3\text{-Ph)}_4$ 、 NaB(o-F-Ph)_4 、 NaB(p-F-Ph)_4 、 NaB(m-F-Ph)_4 、 $\text{NaB(3,5-F}_2\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB(2,6-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(3,5-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(C}_{10}\text{F}_7)_4$ 、 $\text{HBPh}_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(3,5-F}_2\text{-Ph)}_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(C}_6\text{F}_5)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(2,6-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(3,5-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(C}_{10}\text{H}_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルを例示することができる。

[0082] 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、 $\text{NaB(C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB(2,6-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(3,5-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{NaB(C}_{10}\text{F}_7)_4$ 、 $\text{HB(C}_6\text{F}_5)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(2,6-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(3,5-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4 \cdot 2$ ジエチルエーテル、 $\text{HB(C}_{10}\text{H}_7)_4 \cdot 2$ ジエチルエーテルが好ましい。

[0083] 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、 $\text{NaB(C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{NaB(2,6-(CF}_3)_2\text{-Ph)}_4$ 、 $\text{HB(C}_6\text{F}_5)_4$

$4 \cdot 2$ 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。

[0084] (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。

[0085] 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。

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。

[0086] 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。

[0087] これら無機物担体は、通常、 $200^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ で空气中または窒素、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 $0.8\text{ mmol/g}\sim 1.5\text{ mmol/g}$ 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 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径は $20\text{ }\text{\AA}\sim 1000\text{ }\text{\AA}$ 、好ましくは $50\text{ }\text{\AA}\sim 500\text{ }\text{\AA}$ 、比表面積は $150\text{ m}^2/\text{g}\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}\sim 700\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.3\text{ cm}^3/\text{g}\sim 2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.5\text{ cm}^3/\text{g}\sim 2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、見掛け比重は $0.20\text{ g/cm}^3\sim 0.50\text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.25\text{ g/cm}^3\sim 0.45\text{ g/cm}^3$ を有する無機物担体を用いるのが好ましい。

[0088] 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。

[0089] 4. オレフィン重合用触媒の調製方法

本発明のオレフィ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。

[0090] (1) 成分(A)と、成分(B)とを接触させた後、成分(C)を接触させる。

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

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

[0091] これらの接触方法の中で(1)と(111)が好ましく、さらに(1)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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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（ $A \text{ I} / M$ ）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。

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A IおよびBの使用割合とすることが望ましい。

[0096] 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）0.0001～5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。

[0097] 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。

[0098] 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。

(I V) 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(I V)、(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。

[0099] 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。

[0100] 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、スチーブンサイト、ベントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。

[0101] 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と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、(二)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。

[0102] 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。

[0103] 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—I—O—A—I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用いることができる。

[0104] 本発明のオレフィ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)と層状珪酸塩と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とを接触させた後、層状珪酸塩担体と接触させる。

(V I I) 成分(A)と層状珪酸塩担体とを接触させた後、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とを接触させた後、成分(A)と接触させる。

[0105] 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。

[0106] 成分(A)と、有機アルミニウム化合物、層状珪酸塩担体との使用割合は、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ミリモル~5ミリモル、好ましくは0.001ミリモル~0.5ミリモル、さらに好ましくは0.01ミリモル~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Al担持量は、0.01モル~100モル、好ましくは0.1モル~50モル、さらに好ましくは0.2モル~10モルの範囲であることが望ましい。

[0107] 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。

[0108] 5. オレフィ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。

本発明のオレフィン系重合体の製造方法においては、少なくともエチレンを含むことが好ましく、実質的に、エチレン単独重合体およびエチレンと α

ーオレフィンとの共重合体を包含するエチレン系重合体であることが好ましい。

[0109] 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。

[0110] 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、エチレンやコ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°C ～ 250°C 、好ましくは 20°C ～ 110°C 、更に好ましくは 60°C ～ 100°C であり、温度が 60°C ～ 90°C 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 0.5MPa ～ 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。

[0111] 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。

[0112] 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、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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] （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℃、2.16kg荷重）は、好ましくは0.001g/10分～1000g/10分であり、より好ましくは0.01g/10分～100g/10分、更に好ましくは0.05g/10分～50g/10分、特に好ましくは0.1g/10分～50g/10分である。

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

[0116] （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0.85g/cm³～0.97g/cm³であり、より好ましくは0.88g/cm³～0.95g/cm³、更に好ましくは0.90g/cm³～0.94g/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。

[0117] （3） M_w/M_n

本発明におけるエチレン系重合体の分子量分布 (M_w/M_n) 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 (M_w/M_n) は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) 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。

[0118] 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 : $K = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.7$

PE : $K = 3.92 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.733$

PP : $K = 1.03 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.78$

[0119] 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°C

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、得られたクロマトグラムのベースラインと区間とは、図1に例示されるように行う。

[0120] (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0.50~0.94、さらに好ましくは0.50~0.87、よりさらに好ましくは0.55~0.80である。分岐指数 (g_a') が上記範囲の場合、伸長粘度挙動と熔融流動性と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0.30~0.68、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。

[0121] (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0.5 mg/mLの濃度で添加）である。流量は1 mL/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°C である。試料濃度は 1 mg/mL とする。注入量（サンプルループ容量）は 0.2175 mL である。MALLSから得られる絶対分子量（ M ）、慣性二乗半径（ R_g ）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。

[0122] 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)

[0123] (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（ $\eta_{\text{branch}}/\eta_{\text{lin}}$ ）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（ $\eta_{\text{branch}}/\eta_{\text{lin}}$ ）は小さくなっていく。したがって分岐指数（ $g' = \eta_{\text{branch}}/\eta_{\text{lin}}$ ）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

[0124] 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。

[0125] 1. 各種評価(測定)方法

(1) MFR:

JIS K6760に準拠し、190℃、2.16kg荷重で測定した。FR(フローレイト比)は、190℃、10kg荷重の条件で同様に測定したMFRであるMFR10kgとMFRとの比(=MFR10kg/MFR)から算出した。

[0126] (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。

[0127] (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。

[0128] 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(2, 5-ジメチル-3-フ

エニルシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1-1) 2, 5-ジメチル-3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェンの合成

J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4763-4773の実験項に記載の手順に従って、2, 5-ジメチル-3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェンの合成を行なった。

(1-2) (2, 5-ジメチル-3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

100 ml フラスコに、2, 5-ジメチル-3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェン 3.48 g (15.38 mmol) と THF 35 ml と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) 7.38 ml (18.5 mmol) を加え、10℃で3時間攪拌した。別途用意した100 ml フラスコにジメチルジクロロシラン 3.97 g (30.76 mmol) と THF 20 ml とを加え、-78℃に冷却して先の反応溶液を加えた。10℃で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 58.5 ml を加えて溶液とし、-30℃でソジウムシクロペンタジエニリド/THF 溶液(2 M) 8.08 ml (16.2 mmol) をゆっくり加えた。10℃で90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、(2, 5-ジメチル-3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色オイル 2.97 g (収率 55%) を得た。

(1-3) ジメチルシリレン(2, 5-ジメチル-3-フェニルシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (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、(2, 5-ジメチル-3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン 2.97 g (8.52 mmol)、ジエチルエーテル 30 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) 7.16 ml (17.9 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 2.08 g (8.95 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 18 ml と n-ペンタン 6 ml との混合溶媒で洗浄し、メチルシリレン (2, 5-ジメチル-3-フェニル-シクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (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 0.98 g (収率 22%) を得た。

[0129] $^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : δ 0.90 (s, 3H), δ 0.95 (s, 3H), δ 2.24 (s, 3H), δ 2.55 (s, 3H), δ 5.94 (t, 2H), δ 6.55 (s, 1H), δ 6.92 (m, 2H), δ 7.34 (m, 1H), δ 7.45 (t, 2H), δ 7.53 (m, 2H)。

[0130] (2) メタロセン化合物 B : ジメチルシリレン (3-フェニル-シクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(2-1) 4-フェニルチオフェン-2-カルボキシアルデヒドの合成

窒素下で 100 ml フラスコに 4-ブロモチオフェン-2-カルボキシアルデヒド 2.00 g (11.49 mmol)、フェニルボロン酸 1.40 g (11.49 mmol)、炭酸ナトリウム 2.44 g (22.98 mmol) とトルエン 15 ml、エタノール 15 ml、水 5 ml を加えた後、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 663.96 mg を添加し、100℃で6時間攪拌した。酢酸エチル 100 ml で2回抽出し、得られた有機相を水 50 ml、飽和食塩水 5

0 m l で洗浄し、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、4-フェニルチオフェン-2-カルボキシアルデヒドの黄色固体 1.60 g (収率 81.3%) を得た。

(2-2) 3-(4-フェニル-2-チエニル)-プロピオン酸の合成

窒素下で 300 m l フラスコにトリエチルアミン 29.53 g (256.25 mmol) を加え、ギ酸 30.78 g (640.64 mmol) を 0°C でゆっくりと添加した。混合物を 25°C で 1.5 時間攪拌した後、DMF 15 m l を加えた。続いて、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソ-4,6-ジオン 16.16 g (112.11 mmol) の DMF 100 m l 溶液を加え、さらに 4-フェニルチオフェン-2-カルボキシアルデヒド 20.10 g (106.77 mmol) を 25°C で添加した。混合物を 100°C で 72 時間攪拌すると茶色の溶液となった。反応液を氷水 150 m l に加え、6 N 塩酸 15 m l で pH を 1 に調整することで、固体が析出した。析出した固体をろ取り、水 20 m l で 5 回、酢酸エチル 100 m l で 2 回それぞれ洗浄することで、3-(4-フェニル-2-チエニル)-プロピオン酸の黄色固体 22.67 g (収率 91.40%) を得た。

(2-3) 3-フェニル-シクロペンテノ [2,3-b] チオフェン-4-オンの合成

100 m l フラスコに 3-(4-フェニル-2-チエニル)-プロピオン酸 20.60 g (88.68 mmol) を加え、78~83°C で Eaton 試薬 23.06 g (15.17 m l, 96.86 mmol) を添加した。混合物を 80°C で 1 時間攪拌した後、氷水 200 m l に注ぎ、ジクロロメタン 200 m l で 3 回抽出した。得られた有機相は炭酸ナトリウム水溶液 200 m l で洗浄し、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-フェニル-シクロペンテノ [2,3-b] チオフェン-4-オンの淡黄色固体 8.20 g (収率 43.2%) を得た。

(2-4) 3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ [1, 2-b] チオフェンの合成

窒素下で100 ml フラスコに3-フェニル-シクロペンテノ [2, 3-b] チオフェン-4-オン3.00 g (14.00 mmol) と無水THF 50 ml とを加え、0℃でリチウムアルミニウムヒドライド425.04 mg (11.20 mmol) を添加した。混合物を20℃で1.5時間攪拌した後、反応物を氷水20 ml へ注ぎ、酢酸エチル50 ml で3回抽出した。得られた有機相を飽和塩化アンモニウム水溶液50 ml で2回洗浄し、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黄色固体2.85 g を得た。

窒素下で300 ml フラスコに上記の黄色固体2.85 g とトルエン150 ml とを加え、p-トルエンスルホン酸・一水和物25.06 mg (131.80 μ mol) と2,6-ジ-tert-ブチルフェノール27.19 mg (131.80 μ mol) とを添加した。混合物を110℃で2時間攪拌すると淡黄色溶液が得られた。得られた淡黄色溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 ml へ注ぎ、有機相を分離した。水相を酢酸エチル30 ml で3回抽出し、先の有機相と混合して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-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ [1, 2-b] チオフェンの淡黄色オイル1.15 g (収率44.0%) を得た。

(2-5) (3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

窒素下で100 ml フラスコに、3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ [1, 2-b] チオフェン1.10 g (5.55 mmol) とTHF 30 ml と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) 2.66 ml (6.65 mmol) を加え、10℃で3時間攪拌した。別途用意した100 ml フラスコにジメチルジクロロシラン1.43 g (11.10 mmol) とTHF 10 ml とを加え、-78℃に

冷却して先の反応溶液を加えた。10℃で12時間攪拌した後、揮発物を減圧留去で除くことで淡黄色固体1.61gが得られた。この黄色溶液にTHF30mlを加えて溶液とし、-30℃でソジウムシクロペンタジエニリド／THF溶液(2M)3.05ml(6.1mmol)を加えた。10℃で90分間攪拌した。反応物を氷水20mlに加え、有機相を分離した。水相を酢酸エチル50mlで2回抽出し、先の有機相と混合して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-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの淡黄色オイル690mg(収率38.8%)を得た。

(2-6) ジメチルシリレン(3-フェニル-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの合成

窒素下で200mlフラスコに、(3-フェニル-6-ヒドロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン2.50g(7.80mmol)、ジエチルエーテル50ml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(2.5M)6.55ml(16.4mmol)を滴下し、10℃で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90mlを加え、-78℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム1.91g(8.18mmol)を加え、3時間かけて10℃に昇温し、さらに10℃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。この粉末をトルエン11mlとn-ペンタン4mlとの混合溶媒で洗浄し、さらにジクロロメタン90mlで抽出して不溶分を除去した。得られたジクロロメタン溶液を減圧留去することでジメチルシリレン(3-フェニル-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(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0.9g(収率24%)を得た。

[0131] ^1H -NMR値 (CDCl_3) : δ 0.86 (s, 3H), δ 0.91 (s, 3H), δ 5.94 (m, 1H), δ 6.00 (m, 1H), δ 6.14 (m, 1H), δ 6.90 (m, 1H), δ 6.95 (m, 1H), δ 7.04 (d, 1H), δ 7.35 (t, 1H), δ 7.44 (t, 2H), δ 7.52 (d, 1H), δ 7.66 (d, 2H)。

[0132] (3) メタロセン化合物C : ジメチルシリレン (3- (5-メチル-2-フリル) -シクロペント [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(3-1) 4-ブロモチオフェン-2-カルボキシアルデヒドの合成

窒素下で300mlフラスコに3, 4-ジブロモチオフェン17.00g (70.27mmol) とジエチルエーテル35ml とを加え、 -78°C でn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液 (2.5M) 28.11ml (70.28mmol) をゆっくり滴下し、 -78°C のまま15分間攪拌した。引き続き、DMF 5.14g (70.27mmol) を加え、 -78°C で3時間攪拌した。さらに、反応液を 15°C へ昇温し、水40ml を加えた。ジエチルエーテル50ml で2回抽出し、有機相を炭酸カリウムで乾燥した。炭酸カリウムを濾過し、溶液を減圧留去して、4-ブロモチオフェン-2-カルボキシアルデヒドの粗生成物15g (純度約80%) を得た。

(3-2) 3- (4-ブロモ-3-チエニル) -プロピオン酸の合成

窒素下で300mlフラスコにギ酸7.54g (157.02mmol) を加え、トリエチルアミン6.36g (62.81mmol) を 0°C でゆっくりと添加した。混合物を 20°C で1.5時間攪拌した後、DMF 50ml を加えた。続いて、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン3.96g (27.48mmol) のDMF 10ml 溶液を加え、さらに4-ブロモチオフェン-2-カルボキシアルデヒド5.00g (26.17mmol) のDMF 10ml 溶液を 20°C で添加した。混合物を 100°C で12時間攪拌すると茶色の溶液となった。反応液を氷水100ml に加え、2N水酸化ナトリウム水溶液でpHを12に調整した。ジクロロメタン10

0 m l で2回抽出し、水相を6 N塩酸でp Hを1に調整し、再びジクロロメタン1 0 0 m l で3回抽出した。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、3 - (4 - ブロモ - 3 - チエニル) - プロピオン酸の粗生成物4 . 3 0 g を得た。

(3 - 3) 3 - ブロモ - シクロペンテノ [2, 3 - b] チオフェン - 6 - オンの合成

2 0 0 m l フラスコにE a t o n 試薬1 1 1 . 3 8 g (7 3 . 2 8 m l 、4 6 7 . 8 9 m m o l) を加え、4 0 °Cで3 - (4 - ブロモ - 3 - チエニル) - プロピオン酸1 1 . 0 0 g (4 6 . 7 9 m m o l) を添加した。混合物を4 0 °Cで3 0 分間攪拌した後、氷水2 0 0 m l に注ぎ、ジクロロメタン2 0 0 m l で4回抽出した。得られた有機相は飽和炭酸水素ナトリウム水溶液2 0 0 m l で洗浄し、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 - ブロモ - シクロペンテノ [2, 3 - b] チオフェン - 6 - オンの黄色固体1 . 9 0 g (収率1 8 . 7 %) を得た。

(3 - 4) 3 - (5 - メチル - 2 - フリル) - シクロペンテノ [2, 3 - b] チオフェン - 6 - オンの合成

窒素下で5 0 0 m l フラスコに3 - ブロモ - シクロペンテノ [2, 3 - b] チオフェン - 6 - オン8 . 0 0 g (3 6 . 8 5 m m o l) 、P d (d b a)₂ 4 2 3 . 8 1 m g (7 3 7 . 0 0 μ m o l) 、トリフェニルホスフィン7 7 3 . 2 9 m g (2 . 9 5 m m o l) とトルエン2 0 0 m l とを加えた後、別途調製したトリ (n - ブチル) (5 - メチル - 2 - フリル) すず1 6 . 4 1 g のトルエン4 0 m l 溶液を添加し、1 1 0 °Cで1 6 時間攪拌した。反応液を酢酸エチル3 0 0 m l で希釈し、5 %フッ化カリウム水溶液2 0 0 m l で洗浄した。有機相を分離後、水相を酢酸エチル2 0 0 m l で2回抽出し、得られた有機相を先の有機相と合わせ、飽和食塩水3 0 0 m l で洗浄し、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、さらに酢酸エチル / 石油エーテルの混合溶

媒で再結晶し3-(5-メチル-2-フリル)-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オンの黄色固体7.04 g (収率87.5%)を得た。

(3-5) 3-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェンの合成

窒素下で100 ml フラスコに3-(5-メチル-2-フリル)-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オン4.00 g (18.33 mmol) とエタノール40 ml とを加え、20℃で4-メチルベンゼンスルホンヒドラジド3.58 g (19.25 mmol) とトルエンスルホン酸一水和物697.19 mg (3.67 mmol) とを添加した。混合物を78℃で16時間攪拌し、黄色の懸濁液が得られた。0℃に冷却し、ろ過で黄色固体を回収して0℃のエタノール10 ml で3回洗浄した後、黄色固体を減圧乾燥した。

窒素下で500 ml フラスコに得られた黄色固体とTHF 300 ml とを加え、-78℃でn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液(2.5 M) 16.04 ml (40.1 mmol) を滴下し、66℃で20分間攪拌した。反応液を氷水200 ml に注ぎ、有機相を分離した後、水相を酢酸エチル200 ml で2回抽出し、先の有機相と合わせ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-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェンの黄色オイル2.27 g (収率61.4%)を得た。

(3-6) (3-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの合成

窒素下で100 ml フラスコに3-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェン1.00 g (4.94 mmol) とTHF 20 ml とを加え、-78℃に冷却してn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液(2.5 M) 2.37 ml (5.93 mmol) を加え、20℃

で3時間攪拌した。続いて、 -78°C でシクロペンタジエニルジメチルシリルクロリド／ヘキサン溶液 (0.67 M) 11.06 mL (7.41 mmol) をゆっくり添加し、 20°C で1.5時間攪拌した。反応液を氷水 150 mL に注ぎ、酢酸エチル 100 mL で4回抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、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-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの淡黄色オイル 1.04 g (収率 64.9%) を得た。

(3-7) ジメチルシリレン (3-(5-メチル-2-フリル)-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの合成

窒素下で 200 mL フラスコに、(3-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン 1.20 g (3.70 mmol)、ジエチルエーテル 18 mL を加え、 -78°C 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) 3.11 mL (7.78 mmol) を滴下し、 20°C で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 50 mL を加え、 -78°C まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 947.93 mg (4.07 mmol) を加え、3時間かけて 20°C に昇温し、さらに 20°C 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。この粉末をトルエン 10 mL と n -ペンタン 5 mL との混合溶媒で洗浄し、さらにトルエン 50 mL で抽出して不溶分を除去した。得られたトルエン溶液を減圧留去することでジメチルシリレン (3-(5-メチル-2-フリル)-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの緑色固体 270 mg (収率 15.1%) を得た。

[0133] $^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : $\delta 0.85$ (s, 3H), $\delta 0.89$ (s

, 3 H), δ 2.36 (s, 3 H), δ 5.92 (d, 1 H), δ 5.99 (d, 1 H), δ 6.07 (d, 1 H), δ 6.13 (d, 1 H), δ 6.50 (d, 1 H), δ 6.87 (d, 1 H), δ 6.93 (d, 1 H), δ 7.00 (d, 1 H), δ 7.56 (s, 1 H)。

[0134] (4) メタロセン化合物D: ジメチルシリレン (3-フェニル-4-メチル-シクロペント [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(4-1) 3-フェニル-4-メチル-6-ヒドロシクロペント [1, 2-b] チオフェンの合成

窒素下で200 ml フラスコに (2) メタロセン化合物Bの合成の (2-3) で得られる3-フェニル-シクロペンテノ [2, 3-b] チオフェン-4-オン8.00 g (37.33 mmol) とトルエン100 ml とを加え、0℃でメチルマグネシウムブロミド (3M) 18.67 ml (56.01 mmol) を添加し、15℃で12時間攪拌した。反応液を氷水100 ml へ注ぎ、有機相を分離し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茶色オイル8.3 g を得た。

窒素下で1000 ml フラスコに先の茶色オイル5.00 g とトルエン500 ml とを加え、20℃でトルエンスルホン酸一水和物41.29 mg (217.1 μ mol) と2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール44.79 mg (217.1 μ mol) とを添加し、110℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100 ml へ注いだ。有機相を分離し、水相を酢酸エチル100 ml で3回抽出し、先の有機相と混合し無水硫酸ナトリウムで乾燥した。シリカゲルカラムで精製し、3-(5-メチル-2-フリル)-6-ヒドロシクロペント [1, 2-b] チオフェンの黄色オイル2.27 g (収率61.4%) を得た。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-フェニル-4-メチル-6-ヒドロシクロペント [1, 2-b] チオフェンの黄色オイル1.80 g (収率39.1%) を得た。

(4-2) (3-フェニル-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

窒素下で100mlフラスコに、3-フェニル-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [1, 2-b] チオフェン3.70g (17.43mmol) とTHF50mlと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) 8.37ml (20.9mmol) を加え、10℃で3時間攪拌した。再び-78℃に冷却し、ジメチルジクロロシラン4.50g (34.86mmol) を素早く添加し、10℃で12時間攪拌した。揮発物を減圧留去で除くことで淡黄色オイル5.31gを得た。この黄色溶液にTHF60mlを加えて溶液とし、-78℃でソジウムシクロペンタジエニリド/THF溶液 (2M) 9.14ml (18.3mmol) を添加した。10℃で2時間攪拌し、反応物を氷水50mlに加え、有機相を分離した。水相を酢酸エチル100mlで2回抽出し、先の有機相と混合して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-フェニル-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの淡黄色オイル2.20g (収率32.1%) を得た。

(4-3) ジメチルシリレン (3-フェニル-4-メチル-シクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

窒素下で200mlフラスコに、(3-フェニル-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン2.20g (6.58mmol)、ジエチルエーテル50ml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 (2.5M) 5.53ml (13.8mmol) を滴下し、10℃で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70ml

lを加え、 -78°C まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 1.69 g (7.24 mmol)を加え、3時間かけて 10°C に昇温し、さらに 10°C 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、茶色固体が得られた。この固体をトルエン 11 ml とn-ペンタン 4 ml との混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することでジメチルシリレン (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の淡緑色固体 1.40 g (収率 43.0%)を得た。

[0135] $^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : $\delta 0.80$ (s, 3H), $\delta 0.90$ (s, 3H), $\delta 2.17$ (s, 3H), $\delta 5.62$ (s, 1H), $\delta 5.81$ (q, 1H), $\delta 5.94$ (q, 1H), $\delta 6.95$ (m, 1H), $\delta 7.01$ (m, 1H), $\delta 7.28$ (s, 1H), $\delta 7.36-7.40$ (m, 3H), $\delta 7.49$ (d, 2H)。

[0136] (5) メタロセン化合物E : ジメチルシリレン (3-(5-メチル-2-フリル)-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の合成

(5-1) 3-アセチル-4-ブロモチオフェンの合成

窒素下で 500 ml フラスコに 3, 4-ジブロモチオフェン 40.00 g (165.34 mmol)とジエチルエーテル 200 ml とを加え、 -78°C でn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液 (2.5 M) 66.14 ml (165.4 mmol)をゆっくり滴下し、 -78°C のまま30分間攪拌した。引き続き、 -78°C でN-メトキシ-N-メチル-アセトアミド 20.46 g (198.41 mmol)を加え、 20°C で12時間攪拌した。反応液を2N塩酸で $\text{pH}=7$ に調整し、酢酸エチル 100 ml で3回抽出した。有機相を水 100 ml で洗浄し、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-アセチル-4-ブロモチオフェンの淡黄色オイル 19.0 g (収率 56.0%)を得た。

(5-2) 3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸エチルの合成

窒素下で500mlフラスコに亜鉛22.96g(351.10mmol)とTHF180mlとを加え、20℃でトリメチルシリルクロリド3.18g(29.26mmol)を添加し、30分間攪拌した。混合物を40℃に加温し、ブromo酢酸エチル29.32g(175.55mmol)をゆっくりと添加し、40℃で2時間攪拌して茶色の懸濁液を得た。別途用意した500mlフラスコに窒素下で3-アセチル-4-ブロモチオフェン30.00g(146.29mmol)とTHF80mlとを加え、66℃で先の茶色懸濁液をゆっくり添加し、66℃のまま6時間攪拌した。反応液を氷水400mlに注ぎ酢酸エチル200mlで2回抽出した。有機相を水100mlで3回洗浄し、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、3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸エチルの茶色オイル40.00gを得た。

(5-3) 3-(4-ブロモ-3-チエニル)-酪酸エチルの合成

窒素下で1000mlフラスコに3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸エチル40.00g(136.43mmol)とトリエチルシラン19.04g(163.72mmol)とトリフルオロ酢酸308.02g(2.70mol)とを加え、71℃で4時間攪拌した。反応液を濃縮し、酢酸エチル500mlに溶解して、炭酸ナトリウム水溶液でpH=7に調整した。有機相を分離し、水100mlで3回洗浄し、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、3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸エチルの茶色オイル55.00gを得た。

(5-4) 3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸の合成

窒素下で1000mlフラスコに3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸エチル50.00g(180.39mmol)とエタノール300mlとを加え、20℃で水酸化カリウム40.49g(721.5

6 mmol) を添加し、78℃で12時間攪拌した。反応液を濃縮し、水300を加え酢酸エチル100mlで3回抽出した。水相を6N塩酸でpH=3に調整し、ジクロロメタン200mlで3回抽出した。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、3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸の茶色オイル25.00gを得た。

(5-5) 3-ブロモ-4-メチル-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オンの合成

窒素下で500mlフラスコに3-(4-ブロモ-3-チエニル)-3-ヒドロキシ酪酸30.00g (120.42 mmol) を加え、20℃で塩化チオニル246.00g (2.07 mmol) を添加した。混合物を76℃で3時間攪拌し、未反応の塩化チオニルを減圧留去で除いた。引き続き、ジクロロメタン200mlを加え、0℃で塩化アルミニウム19.14g (143.51 mmol) を添加し、20℃で2時間攪拌した。反応液を氷水200mlに注ぎ、ジクロロメタン200mlで3回抽出し、有機相を水100mlで3回洗浄して、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、3-ブロモ-4-メチル-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オンの茶色オイル24.50gを得た。

(5-6) 3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オンの合成

窒素下で500mlフラスコに3-ブロモ-4-メチル-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オン13.50g (58.41 mmol)、Pd(dba)₂671.77mg (1.17 mmol)、トリフェニルホスフィン1.23g (4.67 mmol) とトルエン250mlとを加えた後、別途調製したトリ(n-ブチル)(5-メチル-2-フリル)すず26.02g (70.10 mmol) を添加し、110℃で12時間攪拌した。反応液を5%フッ化カリウム水溶液400mlに注ぎ、酢酸エチル200mlで3回抽出し、水100mlで3回洗浄して、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-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オンの淡黄色オイル9.30 g (収率68.54%)を得た。

(5-7) 3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェンの合成

窒素下で100 ml フラスコに3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-シクロペンテノ[2, 3-b]チオフェン-6-オン5.00 g (21.52 mmol) とエタノール40 ml とを加え、20℃で4-メチルベンゼンスルホンヒドラジド4.81 g (25.82 mmol) とトルエンスルホン酸一水和物1.02 g (5.38 mmol) とを添加した。混合物を78℃で18時間攪拌し、黄色の懸濁液が得られた。ろ過で黄色固体を回収し、エタノール10 ml で2回洗浄した後、減圧乾燥し黄色固体4.6 g を得た。この反応をもう一度行ない、黄色固体を合計で6.8 g 確保した。

窒素下で200 ml フラスコに得られた黄色固体5.00 g とTHF 60 ml とを加え、-78℃でn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液(2.5 M) 12.48 ml (31.20 mmol) を滴下し、66℃で1時間攪拌した。反応液を氷水80 ml に注ぎ、酢酸エチル60 ml で3回抽出して、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-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェンの黄色オイル1.60 g (収率59.3%)を得た。

(5-8) (3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ[2, 3-b]チオフェン-6-イル)(シクロペンタジエニル)ジメチルシランの合成

窒素下で100 ml フラスコに3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ[1, 2-b]チオフェン2.00 g (9.25 mmol) とTHF 20 ml とを加え、-78℃に冷却してn-ブチル

リチウム／ヘキサン溶液（2.5 M）4.07 ml（10.18 mmol）を加え、20℃で3時間攪拌した。続いて、−78℃でシクロペンタジエニルジメチルシリルクロリド／ヘキサン溶液（0.67 M）15.19 ml（10.18 mmol）をゆっくり添加し、20℃で1.5時間攪拌した。反応液を氷水150 mlに注ぎ、酢酸エチル100 mlで4回抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、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-（5-メチル-2-フリル）-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル）（シクロペンタジエニル）ジメチルシランの黄色オイル1.46 g（収率46.6%）を得た。

（5-9）ジメチルシリレン（3-（5-メチル-2-フリル）-4-メチル-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの合成

窒素下で200 mlフラスコに、（3-（5-メチル-2-フリル）-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル）（シクロペンタジエニル）ジメチルシラン1.46 g（4.31 mmol）、ジエチルエーテル20 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）3.62 ml（9.05 mmol）を滴下し、20℃で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55 mlを加え、−78℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム1.10 g（4.74 mmol）を加え、3時間かけて20℃に昇温し、さらに20℃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、茶色粉末が得られた。この粉末をトルエン5 mlとn-ペンタン10 mlとの混合溶媒で洗浄し、さらにトルエン100 mlで抽出して不溶分を除去した。得られたトルエン溶液を減圧留去することでジメチルシリレン（3-（5-メチル-2-フリル）-4-メチル-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの緑色固体207 mg（収率9.67%）を得た。

[0137] $^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : δ 0.80 (s, 3H), δ 0.89 (s, 3H), δ 2.35 (s, 3H), δ 2.49 (s, 3H), δ 5.65 (s, 1H), δ 5.81–5.83 (m, 1H), δ 5.91–5.93 (m, 1H), δ 6.03–6.05 (m, 1H), δ 6.45 (d, 1H), δ 6.91–6.94 (m, 1H), δ 6.96–6.99 (m, 1H), δ 7.47 (s, 1H)。

[0138] (6) メタロセン化合物F : ジメチルシリレン (3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (2, 3, 4, 5-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リドの合成

(6-1) (3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

窒素下で100m l フラスコに (5) メタロセン化合物E の合成の (5-7) で得られる 3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [1, 2-b] チオフェン 2.50g (11.56mmol) と無水THF 40m l とを加え、 -78°C に冷却して *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (2.5M) 5.78m l (14.45mmol) を加え、 20°C で3時間攪拌した。続いて、 -78°C でシクロペンタジエニルジメチルシリルクロリド/ヘキサン溶液 (0.67M) 22.94m l (15.37mmol) をゆっくり添加し、 20°C で1.5時間攪拌した。反応液を氷水 150m l に注ぎ、酢酸エチル 150m l で3回抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、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-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色オイル 2.48g (収率 54.4%) を得た。

(6-2) ジメチルシリレン (3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-

ルーシクロペント [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (2, 3, 4, 5-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リドの合成

窒素下で100 ml フラスコに、(3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-6-ヒドロシクロペント [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン 1.06 g (2.69 mmol)、ジエチルエーテル 20 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) 2.64 ml (6.60 mmol) を滴下し、20℃で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 40 ml を加え、-78℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 689.57 mg (2.96 mmol) を加え、3時間かけて20℃に昇温し、さらに20℃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。この粉末をトルエン 15 ml と n-ペンタン 25 ml との混合溶媒で洗浄し、さらにトルエン 150 ml で抽出して不溶分を除去した。得られたトルエン溶液を減圧留去することでジメチルシリレン (3-(5-メチル-2-フリル)-4-メチル-シクロペント [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (2, 3, 4, 5-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リドの黄色固体 409 mg (収率 27.4%) を得た。

[0139] $^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : δ 0.90 (s, 3H), δ 1.02 (s, 3H), δ 1.93 (s, 3H), δ 2.00 (s, 3H), δ 2.05 (s, 3H), δ 2.08 (s, 3H), δ 2.35 (s, 3H), δ 2.48 (s, 3H), δ 5.33 (s, 1H), δ 6.02 (s, 1H), δ 6.39 (s, 1H), δ 7.44 (s, 1H)。

[0140] (7) メタロセン化合物 G : ジメチルシリレン (2, 5-ジメチル-シクロペント [2, 3-b] チオフェン-6-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(7-1) 2, 5-ジメチル-シクロペンテノ [2, 3-b] チオフェン-4-オンの合成

300 ml フラスコに Eaton 試薬 152.04 g (638.69 mmol) を加え、78~83℃で2-メチルチオフェン 10.00 g (101.86 mmol) とメタクリル酸 10.52 g (122.24 mmol) との混合物を30分掛けて添加した。混合物を80℃で5分間攪拌した後、氷水 200 ml に徐々に注ぎ、ジクロロメタン 300 ml で抽出した。有機相を分離し、水相をジクロロメタン 300 ml で2回抽出した。得られた有機相を合わせて飽和炭酸ナトリウム水溶液 300 ml で2回洗浄し、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、2,5-ジメチルーシクロペンテノ [2,3-b] チオフェン-4-オンの黄色液体 4.90 g (収率 28%) を得た。

(7-2) 2,5-ジメチルー6-ヒドロシクロペンタ [1,2-b] チオフェンの合成

窒素下で100 ml フラスコに2,5-ジメチルーシクロペンテノ [2,3-b] チオフェン-4-オン 4.90 g (29.48 mmol) と無水 THF 50 ml とを加え、0℃でリチウムアルミニウムヒドライド 1.34 g (35.38 mmol) を添加した。混合物を15℃で2時間攪拌した後、反応物を氷水 100 ml へゆっくり注ぎ、酢酸エチル 300 ml で2回抽出した。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黄色固体 4.44 g を得た。

窒素下で50 ml フラスコに上記の黄色固体 780 mg とトルエン 15 ml とを加え、p-トルエンスルホン酸・一水和物 44.13 mg (232.00 μmol) と2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 9.57 mg (46.40 μmol) とを添加した。混合物を110℃で10分間攪拌した後、室温に戻し、飽和炭酸ナトリウム水溶液 50 ml と水 50 ml とでそれぞれ洗浄した。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、2,5-ジメチルー6-ヒドロシクロペンタ [1,2-b] チオフェンの黄色オイル 460.00 mg (収率 66%) を得た。

(7-3) (2, 5-ジメチル-4-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-4-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの合成

窒素下で100 ml フラスコに、2, 5-ジメチル-6-ヒドロシクロペンタ [1, 2-b] チオフェン 2.06 g (13.71 mmol) と THF 30 ml と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) 6.58 ml (16.5 mmol) を加え、15℃で3時間攪拌した。別途用意した100 ml フラスコにジメチルジクロロシラン 3.54 g (27.42 mmol) と THF 10 ml とを加え、-78℃に冷却して先の反応溶液を加えた。10℃で12時間攪拌した後、揮発物を減圧留去で除くことで黄色オイル 3.33 g が得られた。この黄色オイル 2.57 g に THF 30 ml を加えて溶液とし、-78℃でソジウムシクロペンタジエニリド／THF 溶液 (2 M) 6.18 ml (12.4 mmol) を加えた。15℃で2時間攪拌した。反応物を氷水 50 ml に加え、有機相を分離した。水相を酢酸エチル 100 ml で2回抽出し、先の有機相と混合して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、(2, 5-ジメチル-4-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-4-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシランの黄色オイル 1.76 g (収率 57.6%) を得た。

(7-4) ジメチルシリレン (2, 5-ジメチル-シクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-4-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

窒素下で200 ml フラスコに、(2, 5-ジメチル-4-ヒドロシクロペンタ [2, 3-b] チオフェン-4-イル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン 2.40 g (8.81 mmol)、ジエチルエーテル 30 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) 7.40 ml (18.5 mmol) を滴下し、15℃で3時間攪拌した。

反応液の溶媒を減圧留去し、黄色固体 2.50 g を得た。この黄色固体 1

、95 g (6.86 mmol) にジクロロメタン 80 ml を加え、 -78°C まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 1.68 g (7.20 mmol) を加え、3 時間かけて 20°C に昇温し、さらに 20°C 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。この粉末をトルエン 34 ml と n-ペンタン 11 ml との混合溶媒で抽出して不溶分を除き、得られた溶液を減圧留去することで黄緑色固体が得られた。さらにこの固体をジクロロメタン 50 ml で抽出し、得られた溶液を減圧留去することでジメチルシリレン (2, 5-ジメチルーシクロペント [2, 3-b] チオフェン-4-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの黄緑色固体 0.92 g (収率 31%) を得た。

[0141] $^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3) : δ 0.905 (s, 3H), δ 0.913 (s, 3H), δ 2.23 (s, 3H), δ 2.45 (s, 3H), δ 5.69 (m, 1H), δ 5.97 (m, 1H), δ 6.43 (s, 1H), δ 6.55 (s, 1H), δ 6.87 (m, 1H), δ 6.95 (m, 1H)。

[0142] (8) メタロセン化合物 H : ジメチルシリレン (4-フェニルーインデニル-1-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成

ジメチルシリレン (4-フェニルーインデニル-1-イル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの合成は、日本国特開 2011-137146 の実施例 (合成例 5) に記載の手順に従って合成した。

[0143] (実施例 1)

(1) 固体触媒の調製

窒素雰囲気下、200 ml ニ口フラスコに 600°C で 5 時間焼成したシリカ 5 g を入れ、 150°C 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 100 ml ニ口フラスコに窒素雰囲気下でメタロセン化合物 A 64 mg を入れ、脱水トルエン 13.4 ml 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 8.6 ml 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と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。

[0144] (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を57mg、水素を常圧で34mL導入した後、攪拌しながら75℃へ昇温した。1-ブテンをエチレンに対して5モル%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、23.6g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0.05g/10分であった。重合条件を表6に、重合結果を表7にまとめた。

[0145] (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68mL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、25.2g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0.35g/10分であった。重合条件を表6に、重合結果を表7にまとめた。

[0146]

[表6]

表 6

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 (%)	コモノマー	温度 (°C)	C2分圧 (MPa)	重合時間 (分)
	メタセン化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (g)								
1	A	0.00193	MAO	0.39	シリカ	0.077	0.100	0.50	ヘプタン	0.185	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60
2	A	0.00193	MAO	0.39	シリカ	0.077	0.100	0.50	ヘプタン	0.321	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60

[0147] [表7]

表7

例	結果							
	収量 (g)	活性 (g-PE /g-Cat/hr)	MFR (g/10分)	FR	Mw × 10 ⁴	Mw/Mn	g'	
							g _a ' 値	g _b ' 値
1	23.6	236	0.05	18.3	14.6	3.6	0.93	0.67
2	25.2	252	0.35	14.1	10.9	3.7	0.94	0.67

[0148] (実施例 3)

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 1.5 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イソブタン 800 ml、トリエチルアルミニウムを 34 mg、窒素で濃度 5% に希釈した水素を常圧で 6483 ml、1-ブテンを 0.6 MPa で 10 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 0.093 g を窒素ガスで圧入し、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、108.0 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 0.20 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

[0149] (実施例 4)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 B 60 mg を用いた以外

は、（実施例１）の（１）固体触媒の調製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４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。

実施例４の（１）固体触媒の調製で得られた固体触媒０．２０９ｇを用い、１－ブテンを０．６ＭＰａで３０ｍｌ導入し、水素を導入しなかった以外は、実施例３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、５３．３ｇ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３．５５ｇ／１０分であった。重合条件を表８に、重合結果を表９にまとめた。

[0150]（実施例５）

（１）固体触媒の調製

メタロセン化合物Ａの代わりにメタロセン化合物Ｃ６１ｍｇを用いた以外は、（実施例１）の（１）固体触媒の調製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－ブテン共重合体を製造した。

実施例５の（１）固体触媒の調製で得られた固体触媒０．１７９ｇを用い、１－ブテンを０．６ＭＰａで３０ｍｌ導入し、水素を導入しなかった以外は、実施例３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、３０．４ｇ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２．１１ｇ／１０分であった。重合条件を表８に、重合結果を表９にまとめた。

[0151]（実施例６）

（１）固体触媒の調製

メタロセン化合物Ａの代わりにメタロセン化合物Ｄ６２ｍｇを用いた以外は、（実施例１）の（１）固体触媒の調製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6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。

実施例6の(1)固体触媒の調製で得られた固体触媒0.062gを用い、1-ブテンを0.6MPaで70ml導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で540ml導入した以外は、実施例3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、40.0g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0.12g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

[0152] (実施例7)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物Aの代わりにメタロセン化合物E62mgを用いた以外は、(実施例1)の(1)固体触媒の調製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7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。

実施例7の(1)固体触媒の調製で得られた固体触媒0.069gを用い、1-ブテンを0.6MPaで70ml導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で550ml導入した以外は、実施例3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、5.6g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0.24g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

[0153] (実施例8)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物Aの代わりにメタロセン化合物F69mgを用いた以外は、(実施例1)の(1)固体触媒の調製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 8 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。

実施例 8 で得られた固体触媒 0.038 g を用い、1-ブテンを 0.6 MPa で 70 ml 導入し、窒素で濃度 5 % に希釈した水素を常圧で 1958 ml 導入した以外は、実施例 3 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、92.2 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 0.10 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

[0154] (比較例 1)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 G 54 mg を用いた以外は、(実施例 1) の (1) 固体触媒の調製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

上記比較例 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。

比較例 1 の (1) 固体触媒の調製で得られた固体触媒 0.108 g を用い、1-ブテンを 0.6 MPa で 10 ml 導入し、窒素で濃度 5 % に希釈した水素を常圧で 6012 ml 導入した以外は、実施例 3 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、38.0 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 1.87 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

[0155] (比較例 2)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 H 51 mg を用いた以外は、(実施例 1) の (1) 固体触媒の調製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

上記比較例 2 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。

比較例 2 の（１）固体触媒の調製で得られた固体触媒 0.200 g 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 68 ml 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、17.0 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 0.54 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

[0156]

[表8]

例	触媒				重合条件								
	成分(A)		成分(B)		成分(C)		TEA (mmol)	溶媒	水素		温度 (°C)	C2 分圧 (MPa)	重合 時間 (分)
	タロセン 化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (g)			H2/C2 (%)				
3	A	0.00178	MAO	0.36	シリカ	0.071	0.30	イソブタン	0.842	C4/10ml初期張り	75	1.4	60
4	B	0.00403	MAO	0.81	シリカ	0.161	0.30	イソブタン	0.063	C4/30ml初期張り	75	1.4	60
5	C	0.00345	MAO	0.69	シリカ	0.138	0.30	イソブタン	0.075	C4/30ml初期張り	75	1.4	60
6	D	0.00119	MAO	0.24	シリカ	0.048	0.30	イソブタン	0.062	C4/70ml初期張り	75	1.4	60
7	E	0.00133	MAO	0.27	シリカ	0.053	0.30	イソブタン	0.049	C4/70ml初期張り	75	1.4	60
8	F	0.00073	MAO	0.15	シリカ	0.029	0.30	イソブタン	0.139	C4/70ml初期張り	75	1.4	60
C1	G	0.00208	MAO	0.42	シリカ	0.083	0.30	イソブタン	0.633	C4/10ml初期張り	75	1.4	60
C2	H	0.00386	MAO	0.77	シリカ	0.154	0.50	ヘブタン	0.252	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60

[表9]

表9

例	結果							
	収量 (g)	活性 (g-PE /g-Cat/hr)	MFR (g/10分)	FR	Mw $\times 10^4$	Mw/Mn	g'	
							g _a ' 値	g _b ' 値
3	108.0	1153	0.20	23.4	10.7	3.9	0.89	— (0.59)
4	53.3	255	3.55	9.4	9.7	5.1	0.75	0.38
5	30.4	170	2.11	9.0	9.4	4.5	0.81	0.42
6	40.0	645	0.12	22.0	12.5	4.1	0.82	0.52
7	5.6	81	0.24	21.5	11.7	4.3	0.76	0.49
8	92.2	2459	0.10	20.8	10.4	3.4	0.85	0.63
C1	38.0	353	1.87	15.1	6.8	3.7	0.87	— (0.63)
C2	17.0	85	0.54	16.5	10.4	5.1	0.86	— (0.60)

[0158] 4. 評価

表7から、本発明に係るメタロセン化合物を含む触媒を用いた実施例1及び2では、得られたエチレン系重合体のg_a' 値が0.94以下及びg_b' 値が0.67であり、長鎖分岐が導入されたエチレン系重合体を得られたことが明らかにされた。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。

また、表9から、本発明に係るメタロセン化合物を含む触媒を用いた実施例3～7では、得られたエチレン系重合体のg_a' 値が0.76～0.89と比較例1及び2のg_a' 値と同等またはそれ以下の値を示している。そして、実施例3～7のエチレン系重合体のg_b' 値は0.38～0.59と比較例1及び2のg_b' 値より低く、シクロペンタチオフェンの3位に置換基を有していないメタロセン化合物（比較例1）、あるいはシクロペンタチオフェンの代わりにインデンを有するメタロセン化合物（比較例2）より長鎖分岐が多く導入されたエチレン系重合体を得られたことが明らかにされた。当該エチレン系重合体は、伸長粘度挙動と熔融流動性のバランスに優れたエチレン系重合体であって、成形加工性が良好である。さらに、実施例8で得られたエチレン系重合体のg_a' 値およびg_b' 値は比較例1および比較例2と同等ではあるが、重合活性が非常に高い結果が得られており、生産性も良好である。

。

[0159] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2016年3月4日出願の日本特許出願（特願2016-042853）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

²²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 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の原子および基と同様な構造を選択することができる。

[0040] また、本発明のメタロセン化合物は、下記一般式（３）で示されるものも前記一般式（２）と同様に好ましい。

[0041] [化7]

例	結果							
	収量 (g)	活性 (g-PE /g-Cat/hr)	MFR (g/10分)	FR	M_w $\times 10^4$	M_w/M_n	g'	
							g_a' 値	g_b' 値
1	23.6	236	0.05	18.3	14.6	3.6	0.93	0.67
2	25.2	252	0.35	14.1	10.9	3.7	0.94	0.67

[0042] 上記の一般式（３）で示されるメタロセン化合物において、 M^1 、 X^1 、 X^2 、 Q^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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造を選択することができる。また、 R^{23} 、 R^{24} 、および R^{25} 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 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の原子および基と同様な構造を選択することができる。そして Z^1 は、酸素原子または硫黄原子を示す。

[0043] 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、好ましい化合物として、下記一般式（４）で示される化合物が挙げられる。

[0044]

[化8]

表8

例	触媒							重合条件						C2 分圧 (MPa)	温度 (℃)	重合 時間 (分)
	成分(A)		成分(B)		成分(C)			TEA (mmol)	溶媒	水素						
	メタセ 化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (mmol)	化合物	使用量 (g)	H2/C2 (%)			モノマー						
3	A	0.00178	MAO	0.36	シリカ	0.071	0.093	0.30	イソ7タン	0.642	C4/10ml初期張り	75	1.4	60		
4	B	0.00403	MAO	0.81	シリカ	0.161	0.209	0.30	イソ7タン	0.063	C4/30ml初期張り	75	1.4	60		
5	C	0.00345	MAO	0.69	シリカ	0.138	0.179	0.30	イソ7タン	0.075	C4/30ml初期張り	75	1.4	60		
6	D	0.00119	MAO	0.24	シリカ	0.048	0.062	0.30	イソ7タン	0.062	C4/70ml初期張り	75	1.4	60		
7	E	0.00133	MAO	0.27	シリカ	0.053	0.069	0.30	イソ7タン	0.049	C4/70ml初期張り	75	1.4	60		
8	F	0.00073	MAO	0.15	シリカ	0.029	0.038	0.30	イソ7タン	0.139	C4/70ml初期張り	75	1.4	60		
C1	G	0.00208	MAO	0.42	シリカ	0.083	0.108	0.30	イソ7タン	0.633	C4/10ml初期張り	75	1.4	60		
C2	H	0.00386	MAO	0.77	シリカ	0.154	0.200	0.50	ヘ7タン	0.252	C4/C2=5.0mol%	75	1.4	60		

[0045] 前記一般式（4）で示されるメタロセン化合物において、M、X¹、X²、Q、R¹、R²、R⁹、R¹¹、及びR¹²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。

[0046] 本発明のメタロセン化合物の具体例を、下記一般式（1'）と、表1～表5とで示すが、これらに限定されるものではない。

なお、以下表において、略称は、以下のとおりである。

Me：メチル、Et：エチル、Pr：プロピル、Bu：ブチル、Ph：フェニル、Cp：シクロペンタジエニル

[0047] [化9]

表9

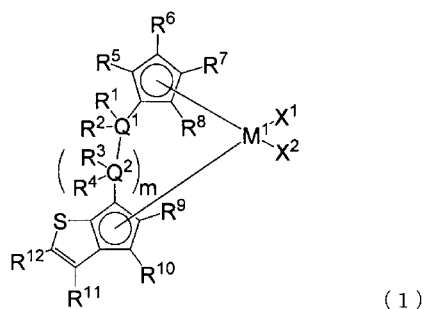
例	結果							
	収量 (g)	活性 (g-PE /g-Cat/hr)	MFR (g/10分)	FR	Mw × 10 ⁴	Mw/Mn	g'	
							g _a ' 値	g _b ' 値
3	108.0	1153	0.20	23.4	10.7	3.9	0.89	— (0.59)
4	53.3	255	3.55	9.4	9.7	5.1	0.75	0.38
5	30.4	170	2.11	9.0	9.4	4.5	0.81	0.42
6	40.0	645	0.12	22.0	12.5	4.1	0.82	0.52
7	5.6	81	0.24	21.5	11.7	4.3	0.76	0.49
8	92.2	2459	0.10	20.8	10.4	3.4	0.85	0.63
C1	38.0	353	1.87	15.1	6.8	3.7	0.87	— (0.63)
C2	17.0	85	0.54	16.5	10.4	5.1	0.86	— (0.60)

[0048]

請求の範囲

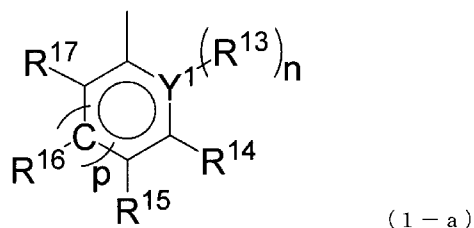
[請求項1] 下記一般式（１）で示されるメタロセン化合物

[化1]



〔式（１）中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 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す。 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立して、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 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、結合している Q^1 および Q^2 の少なくとも１つと一緒に環を形成していてもよい。 m は、０または１であり、 m が０の場合、 Q^1 は、 R^9 および R^{10} を含む共役５員環と直接結合している。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。 R^{11} は、次の一般式（１－a）で示される置換もしくは無置換のアリール基を示す。

[化2]

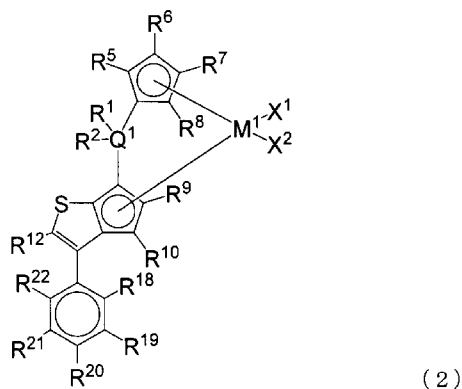


[式(1-a)中、Y¹は、周期表14族、15族または16族の原子を示す。R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基を示し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に環を形成していてもよい。nは、0または1であり、nが0の場合、Y¹に置換基R¹³が存在しない。pは、0または1であり、pが0の場合、R¹⁶とR¹⁶が結合する炭素原子とは存在せず、R¹⁵が結合する炭素原子とR¹⁷が結合する炭素原子とは直接結合している。]

[請求項2]

下記一般式(2)で示されるメタロセン化合物

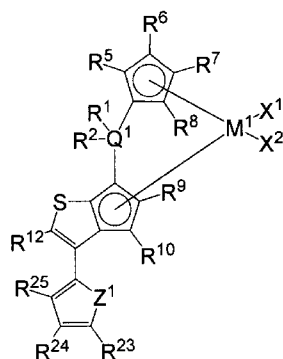
[化3]



[式(2)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 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す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 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、結合している Q^1 と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、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、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を示し、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に環を形成していてもよい。]

[請求項3] 下記一般式(3)で示されるメタロセン化合物

[化4]



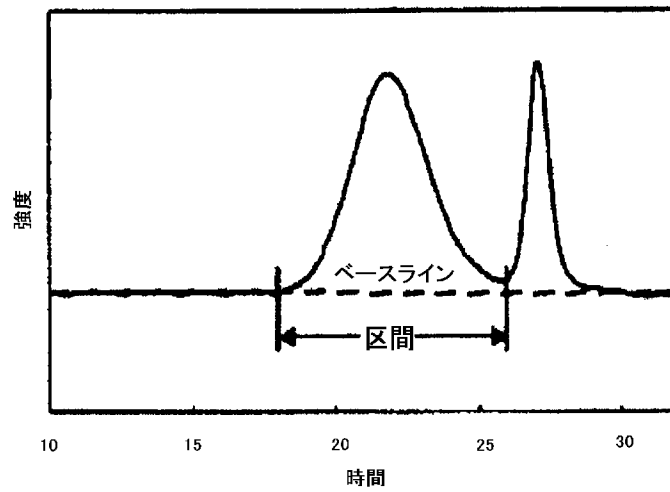
(3)

[式(3)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 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す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 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、結合している Q^1 と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} 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。 Z^1 は、酸素原子または硫黄原子を示す。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 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^{23} 、 R^{24} および R^{25} は隣接する置換基同士でそれらが結合している炭素原子と一緒に環を形成していてもよい。]

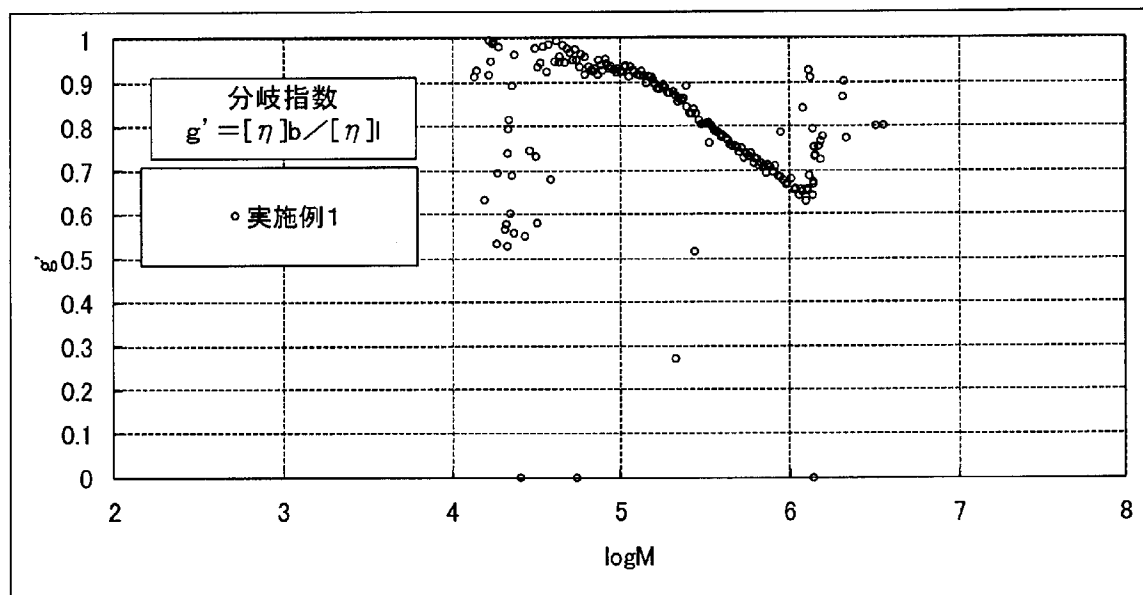
- [請求項4] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 Q^1 がケイ素原子であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のメタロセン化合物。
- [請求項5] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 R^9 が水素原子であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のメタロセン化合物。
- [請求項6] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 M^1 がジルコニウムまたはハフニウムであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のメタロセン化合物。
- [請求項7] 前記一般式(1)、(2)または(3)中、 M^1 がジルコニウムであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに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] 次の必須成分(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11] 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10に記載のオレフィン重合用触媒。
- [請求項12] 成分(C)がシリカであることを特徴とする請求項10または請求項11に記載のオレフィン重合用触媒。
- [請求項13] 更に、次の成分(D)を含むことを特徴とする請求項10～12のいずれか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

- [請求項14] 請求項9～13のいずれか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請求項14に記載のオレフィン系重合体の製造方法。
- [請求項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請求項15に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F19/00(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C07F7/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F19/00, C07F7/08, C07F17/00, C08F4/6592, C08F10/00, C07F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/44318 A1 (BASELL TECHNOLOGY CO. B.V.), 21 June 2001 (21.06.2001), abstract; claims; examples 1, 2, 4, 49 & JP 2003-517010 A & JP 4838475 B & US 6444833 B1 & US 6635779 B1 & EP 1153047 A & DE 60042447 D & AU 3007901 A & BR 10043 A & CA 2362093 A & PL 349318 A & AU 778205 B & CN 1347424 A & AR 27903 A & RU 2245341 C & ZA 200106367 A & AT 434631 T	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March 2017 (24.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/065844 A2 (EXXON-MOBIL CHEMICAL PATENTS INC.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; examples 6b to 6e & US 2006/0160967 A1 & US 2006/0160968 A1 & US 2006/0183874 A1 & US 2010/0113717 A1 & WO 2006/065809 A2 & WO 2006/065843 A2 & WO 2006/065906 A2 & EP 1866322 A & EP 1833858 A & EP 1833859 A & DE 602005019629 D & AT 458742 T	1-16
A	WO 01/47939 A1 (BASELL TECHNOLOGY CO. B.V.), 05 July 2001 (05.07.2001), abstract; examples; claims & JP 2003-519156 A & US 2003/0036612 A1 & EP 1157027 A & EP 1854804 A1 & DE 60036459 D & DE 60045930 D & AU 2843301 A & BR 10277 A & CA 2363265 A & AU 783097 B & CN 1348459 A & AT 373669 T & AR 27125 A & RU 2243229 C & ZA 200106825 A & AT 508135 T	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F19/00(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i,
C08F10/00(2006.01)i, C07F7/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F19/00, C07F7/08, C07F17/00, C08F4/6592, C08F10/00, C07F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 01/44318 A1 (BASELL TECHNOLOGY COMPANY B.V.) 2001.06.21, Abstract, Claims, Example 1, 2, 4, 49 & JP 2003-517010 A & JP 4838475 B & US 6444833 B1 & US 6635779 B1 & EP 1153047 A & DE 60042447 D & AU 3007901 A & BR 10043 A & CA 2362093 A & PL 349318 A & AU 778205 B & CN 1347424 A & AR 27903 A & RU 2245341 C & ZA 200106367 A & AT 434631 T	1-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒川 美陶

4 H

3342

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/065844 A2 (EXXON-MOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2006.06.22, Claims, Examples 6b-6e & US 2006/0160967 A1 & US 2006/0160968 A1 & US 2006/0183874 A1 & US 2010/0113717 A1 & WO 2006/065809 A2 & WO 2006/065843 A2 & WO 2006/065906 A2 & EP 1866322 A & EP 1833858 A & EP 1833859 A & DE 602005019629 D & AT 458742 T	1-16
A	WO 01/47939 A1 (BASELL TECHNOLOGY COMPANY B.V.) 2001.07.05, Abstract, Examples, Claims & JP 2003-519156 A & US 2003/0036612 A1 & EP 1157027 A & EP 1854804 A1 & DE 60036459 D & DE 60045930 D & AU 2843301 A & BR 10277 A & CA 2363265 A & AU 783097 B & CN 1348459 A & AT 373669 T & AR 27125 A & RU 2243229 C & ZA 200106825 A & AT 508135 T	1-16