

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-120733

(P2008-120733A)

(43) 公開日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 323/20</b> (2006.01)	C07C 323/20 CSP	4H006
<b>C08F 4/54</b> (2006.01)	C08F 4/54	4H048
<b>C08F 4/606</b> (2006.01)	C08F 4/606	4J015
<b>C07F 5/00</b> (2006.01)	C07F 5/00 F	4J128
	C07F 5/00 G	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-306323 (P2006-306323)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成18年11月13日(2006.11.13)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	千田 太一 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	花岡 秀典 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA01 AA03 AB82 TA04 TB14 TC32

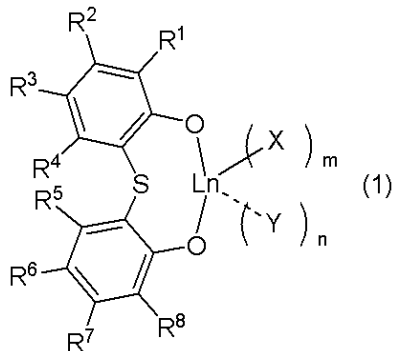
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類金属錯体、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 重合用触媒として有用な希土類金属錯体を提供する。

【解決手段】 式(1)

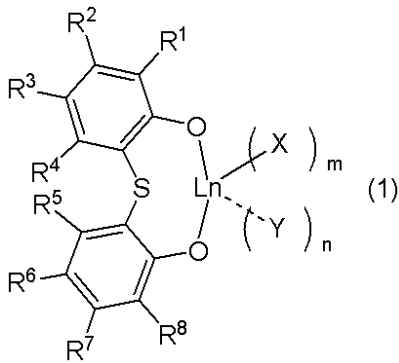


(式中、Lnは第3族金属原子又はランタノイド金属原子(ただし、サマリウム、イットルビウムを除く)を表し、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、等を表し、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>の隣接する基はそれぞれ任意に結合して環を形成していてもよく、m個のXは同一又は相異なり、モノアニオン配位子を表し、n個のYは同一又は相異なり中性配位子を表し、mは0~3までの整数を表し、nは0~3までの整数を表す。)で示される希土類金属錯体。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(1)



(式中、Lnは第3族金属原子又はランタノイド金属原子(ただし、サマリウム、イッテルビウムを除く)を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数1~20の炭化水素を有するシリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数6~20のアリールオキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基又は炭素原子数1~20の炭化水素を有するアミノ基を表し、

ここで、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>において、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基及び炭化水素は、ハロゲン原子で置換されていてもよい、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>の隣接する基はそれぞれ任意に結合して環を形成していてもよく、m個のXは同一又は相異なり、モノアニオン配位子を表し、n個のYは同一又は相異なり中性配位子を表し、mは0~3までの整数を表し、nは0~3までの整数を表す。)

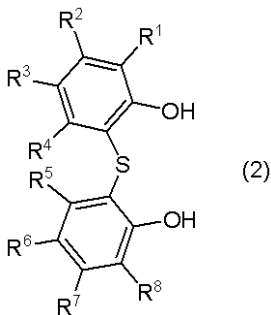
で示される希土類金属錯体。

## 【請求項 2】

Lnがスカンジウム又はイットリウムである請求項1に記載の希土類金属錯体。

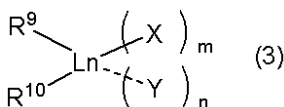
## 【請求項 3】

式(2)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、前記と同じ意味を表す。)

で示される置換もしくは無置換のビスフェノール配位子と式(3)



(式中、Ln、X、Y、m及びnは前記と同じ意味を表し、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>はそれぞれ炭素原子数1~20の炭化水素を有するシリル基で置換されていてもよいアルキル基又は、

10

20

30

40

50

炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素を有するアミノ基で置換されていてもよいアルキル基を表す。)

で示される希土類金属化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の式 (1) で示される希土類金属錯体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の式 (1) で示される希土類金属錯体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 5】

請求項 4 に記載のオレフィン重合用触媒成分と、下記化合物 (A) 及び / 又は下記化合物 (B) とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒。

化合物 (A) : 下記 (A1) ~ (A3) からなる群から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(A1) : 式  $(E^1)_a Al Z_{(3-a)}$  で表される有機アルミニウム化合物 ;

(A2) : 式  $\{ - Al (E^2) - O - \}_b$  で表される構造を有する環状のアルミノキサン ;

(A3) : 式  $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_c Al (E^3)_2$  で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、a は  $0 < a \leq 3$  を満足する数を表し、b は 2 以上の整数を表し、c は 1 以上の整数を表す。E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> 及び E<sup>3</sup> はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、複数の E<sup>1</sup>、複数の E<sup>2</sup> 及び複数の E<sup>3</sup> はそれぞれ同じであっても異なってもよい。Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。)

化合物 (B) : 下記 (B1) ~ (B3) からなる群から選ばれる 1 種以上のホウ素化合物

(B1) : 式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物 ;

(B2) : 式  $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物 ;

(B3) : 式  $(L^1 - H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

(式中、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子を表し、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> 及び Q<sup>4</sup> はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は 2 置換アミノ基を表し、G<sup>+</sup> は無機又は有機のカチオンを表し、L<sup>1</sup> は中性ルイス塩基を表す。)

【請求項 6】

請求項 5 に記載のオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合させるオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと - オレフィンとを共重合させるエチレン - - オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類金属錯体、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2 分子のフェノールが硫黄原子で架橋された配位子 (以下ビスフェノール配位子と称す) を有する第 4 族金属錯体は、種々のオレフィン重合触媒成分として利用されている化合物である (例えば特許文献 1 および 2 参照)。しかし中心金属が第 3 族金属またはランタノイド金属 (以下、第 3 族金属とランタノイド金属を合わせて希土類金属と称す) である錯

10

20

30

40

50

体については、オレフィン重合用触媒として用いられた例は知られていない。  
 このようなビスフェノール配位子を有する金属錯体としては、サマリウム錯体が1,2-ジオールの選択的アシル化反応触媒として知られている(例えば、非特許文献1参照)。また、発光材料の研究としてサマリウム錯体、イットリウム錯体、ユーロピウム錯体およびイッテルビウム錯体が知られているように、ビスフェノール配位子が希土類金属に対して2分子以上結合した錯体を形成することが知られており(例えば、非特許文献2参照)、希土類金属とビスフェノール配位子が1対1で形成する希土類金属錯体を得ることは容易でなかった。

【特許文献1】特開平6-136048号公報

【特許文献2】特開平6-136049号公報

【非特許文献1】J. Organomet. Chem. 2002, 205, 215.

【非特許文献2】Dalton Trans. 2004, 3748.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、オレフィン重合用触媒成分として利用することが可能な新規な希土類金属錯体、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供しようとするものである。

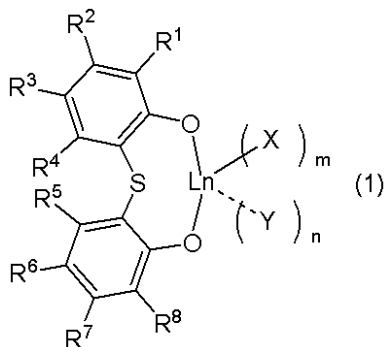
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、オレフィンを重合させることが可能な触媒成分として有用な希土類金属錯体を見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、

[1]:式(1)



(式中、Lnは第3族金属原子又はランタノイド金属原子(ただし、サマリウム、イッテルビウムを除く)を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数1~20の炭化水素を有するシリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数6~20のアリールオキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基又は炭素原子数1~20の炭化水素を有するアミノ基を表し、

ここで、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>において、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基及び炭化水素は、ハロゲン原子で置換されていてもよい、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>の隣接する基はそれぞれ任意に結合して環を形成していてもよく、m個のXは同一又は相異なり、モノアニオン配位子を表し、n個のYは同一又は相異なり中性配位子を表し、mは0~3までの整数を表し、nは0~3までの整数を表す。)

で示される希土類金属錯体;

[2]:式(2)

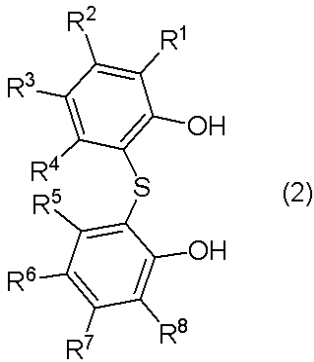
10

20

30

40

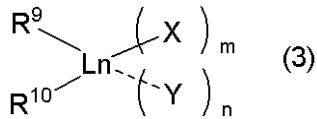
50



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、前記と同じ意味を表す。)

で示される置換もしくは無置換のビスフェノール配位子と式(3)



20

(式中、 $L_n$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素を有するシリル基で置換されていてもよいアルキル基又は、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素を有するアミノ基で置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示される希土類金属化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の式(1)で示される希土類金属錯体の製造方法；

[3]：式(1)で示される希土類金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分；

[4]：該オレフィン重合用触媒成分と、下記化合物(A)及び/又は下記化合物(B)とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒。

化合物(A)：下記(A1)~(A3)からなる群から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(A1)：式  $(E^1)_a Al Z_{(3-a)}$  で表される有機アルミニウム化合物；

(A2)：式  $\{ - Al (E^2) - O - \}_b$  で表される構造を有する環状のアルミノキサン；

30

(A3)：式  $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_c Al (E^3)_2$  で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、 $a$  は  $0 < a \leq 3$  を満足する数を表し、 $b$  は 2 以上の整数を表し、 $c$  は 1 以上の整数を表す。 $E^1$ 、 $E^2$  及び  $E^3$  はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、複数の  $E^1$ 、複数の  $E^2$  及び複数の  $E^3$  はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 $Z$  は水素原子又はハロゲン原子を表し、複数の  $Z$  は互いに同じであっても異なってもよい。)

化合物(B)：下記(B1)~(B3)からなる群から選ばれる 1 種以上のホウ素化合物

(B1)：式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物；

(B2)：式  $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物；

40

(B3)：式  $(L^1 - H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

(式中、 $B$  は 3 価の原子価状態のホウ素原子を表し、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  及び  $Q^4$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は 2 置換アミノ基を表し、 $G^+$  は無機又は有機のカチオンを表し、 $L^1$  は中性ルイス塩基を表す。)

及び、

[5]：該オレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合させるオレフィン重合体の製造方法

を提供するものである。

【発明の効果】

50

## 【0005】

本発明により得られる新規な希土類金属錯体は、例えば、オレフィンの重合反応の触媒として有用である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0006】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0007】

前記式(1)で示される希土類金属錯体(以下、希土類金属錯体(1)と略す。)においてLnで示される第3族金属原子又はランタノイド金属原子としては、スカンジウム、イットリウムおよびランタノイドなどが例示され、好ましくはスカンジウム、イットリウムが挙げられる。ここでランタノイドとは元素の周期律表で原子番号57のランタンから原子番号71のルテチウムまでの15元素を表す。

10

## 【0008】

置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子が挙げられる。

## 【0009】

置換基 $R^1 \sim R^8$ において、炭素原子数1~20のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及び*n*-エイコシル基が例示され、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基等が挙げられる。

20

置換基 $R^1 \sim R^8$ において、ハロゲン置換の炭素原子数1~20のアルキル基の具体例としては、これらのアルキル基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたものが例示される。

## 【0010】

置換基 $R^1 \sim R^8$ において、炭素原子数6~20のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが例示され、好ましくはフェニル基が挙げられる。

30

置換基 $R^1 \sim R^8$ において、ハロゲン置換の炭素原子数6~20のアリール基の具体例としては、これらのアリール基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたものが例示される。

40

## 【0011】

置換基 $R^1 \sim R^8$ において、炭素原子数7~20のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メ

50

チル基、(2, 3, 6 - トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6 - トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n - プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n - ブチルフェニル)メチル基、(sec - ブチルフェニル)メチル基、(tert - ブチルフェニル)メチル基、(n - ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n - ヘキシルフェニル)メチル基、(n - オクチルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが例示され、好ましくはベンジル基が挙げられる。

置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> において、ハロゲン置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基の具体例としてはこれらのアラルキル基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子あるいはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたものが例示される。

#### 【0012】

置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> において、炭化水素を有するシリル基の炭化水素としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基などの炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが例示される。かかる炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル基の具体例としては、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数 1 ~ 20 の一置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素を有する二置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ - n - プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ - n - ブチルシリル基、トリ - sec - ブチルシリル基、トリ - tert - ブチルシリル基、トリ - イソブチルシリル基、tert - ブチル - ジメチルシリル基、トリ - n - ペンチルシリル基、トリ - n - ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素を有する三置換シリル基などが例示され、好ましくはトリメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。

これらの置換シリル基を構成する炭化水素基としては、上記のような炭化水素基のほかにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された炭化水素基が例示される。

#### 【0013】

置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> において、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、n - ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、n - オクチルオキシ基、n - ノニルオキシ基、n - デシルオキシ基、n - ドデシルオキシ基、n - ウンデシルオキシ基、n - ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、n - ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、n - エイコシルオキシ基などが例示され、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、tert - ブトキシ基が挙げられる。

ハロゲン置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基の具体例としては、これらのアルコキシ基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたものが例示される。

#### 【0014】

置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> において、炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、3 - メチルフェノキシ基、4 - メチルフェノキシ基、2, 3 - ジメチルフェノキシ基、2, 4 - ジメチルフェノキシ基、2, 5 - ジメチルフェノキシ基、2, 6 - ジメチルフェノキシ基、3, 4 - ジメチルフェノキシ基、3,

10

20

30

40

50

5 - ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6 - トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6 - トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などの炭素原子数6~20のアリールオキシ基などが例示される。又はハロゲン置換の炭素原子数6~20のアリールオキシ基の具体例としては、上記炭素原子数6~20のアリールオキシ基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたものが例示される。

10

#### 【0015】

置換基  $R^1 \sim R^8$  において、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが例示され、好ましくはベンジルオキシ基が挙げられる。ハロゲン置換の炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基の具体例としては、これらのアラルキルオキシ基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたものが例示される。

20

30

#### 【0016】

置換基  $R^1 \sim R^8$  において、炭素原子数1~20の炭化水素を有するアミノ基とは、2つの炭化水素を有するアミノ基であって、ここで炭化水素としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~20のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが例示され、これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。かかる炭素原子数1~20の炭化水素を有するアミノ基としては、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、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基、ピロリル基、ピロリジニル基、ペペリジニル基、カルバゾリル基、ジヒドロインドリル基、ジヒドロイソインドリル基などが例示され、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、ペペリジニル基等が挙げられる。

40

これらの置換アミノ基を構成する炭化水素としては、上記のような炭化水素基のほか、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された炭化水素基

50



が例示される。

【0017】

置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> のうち隣接する2つの置換基は、任意に結合して環を形成していてもよい。

【0018】

置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> のうち隣接する2つの置換基が結合して形成される環としては、炭素原子数1 ~ 20の炭化水素を有する、飽和もしくは不飽和の炭化水素環などが例示される。その具体例としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが例示される。

10

【0019】

本発明の希土類金属錯体(1)としては、例えば、(2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)スカンジウム、(2, 2'-チオジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム、(2, 2'-チオジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム、(2, 2'-チオ-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム

20

【0020】

(2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)イットリウム、(2, 2'-チオジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)イットリウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)イットリウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)イットリウム、(2, 2'-チオ-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)イットリウム、(2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)イットリウム、(2, 2'-チオジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)イットリウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)イットリウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)イットリウム、(2, 2'-チオ-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)イットリウム

30

40

【0021】

(2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)ルテチウム、(2, 2'-チオジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)ルテチウム、(2

50

、2'-チオジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)ルテチウム、(2, 2'-チオ-6, 6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N, N-ジメチルアミノベンジル)ルテチウムなどが挙げられ、スカンジウム、ルテチウム及びイットリウムを、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムとしたものも同様に例示される。

【0022】

かかる希土類金属錯体(1)に、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N, N-ジメチルアニリン、トリメチルホスフィンなどが付加したのも同時に例示される。

【0023】

希土類金属錯体(1)は、式(2)で示される置換もしくは無置換のビスフェノール配位子(以下、ビスフェノール配位子(2)と略す。)と式(3)で示される希土類金属化合物(以下、希土類金属化合物(3)と略す。)とを反応させることによって製造することができる。

【0024】

置換基R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>における炭素原子数1~20の炭化水素を有するケイ素原子で置換されていてもよいアルキル基における炭素原子数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、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びn-エイコシル基が例示され、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基等が挙げられる。

【0025】

置換基R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>における炭素原子数1~20の炭化水素を有するケイ素原子で置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基、トリイソプロピルシリルメチル基、トリ-n-ブチルシリルメチル基、t-ブチルジメチルシリルメチル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリルメチル基が挙げられる。

【0026】

置換基R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>における炭素原子数1~20の炭化水素を有するアミノ基で置換されているアルキル基における炭素原子数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、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びn-エイコシル基が例示され、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基等が挙げられる。

【0027】

置換基R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>における炭素原子数1~20の炭化水素を有するアミノ基で置換されているアルキル基としては、例えば、o-N, N-ジメチルアミノベンジル基、o-N, N-ジエチルアミノベンジル基などが挙げられ、好ましくはo-N, N-ジメチルアミノベンジル基が挙げられる。

【0028】

ビスフェノール配位子(2)は例えば、公知の技術(例えば、非特許文献1参照)に従って、製造することができる。

【0029】

10

20

30

40

50

かかるビスフェノール配位子(2)としては、例えば、2,2'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,6-ジメチル-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-フェニルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-クロロ-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-フェニル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-トリメチルシリルフェノール)、2,2'-チオビスナフトールなどが挙げられ、この中でも2,2'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,6-ジメチル-ブチルフェノール)が好ましい。

10

## 【0030】

希土類金属錯体(1)及び希土類金属化合物(3)において、置換基Xで表されるモノアニオン性配位子としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-ブチル基、ネオペンチル基、フェニル基、ネオペンチリデン基、メトキシ基、tert-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジル基、アミド基、ホスフィノ基、トリメチルシリルメチル基、o-ジメチルアミノベンジル基があげられ、好ましくはメチル基、トリメチルシリルメチル基、o-ジメチルアミノベンジル基が挙げられる。

## 【0031】

また、mが2の場合、二つのXは互いに結合するか、一緒になってジアニオン性配位子を形成していてもよい。

20

## 【0032】

希土類金属錯体(1)及び希土類金属化合物(3)において、置換基Yで表される中性配位子としては、オレフィン類、芳香族化合物類、エーテル類、スルフィド類、アミン類、ニトリル類、ホスフィン類又はホスフィンオキサイド類などが挙げられ、好ましくはエーテル類又はアミン類が挙げられる。

Yで示される中性配位としては、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、シクロオクタジエン、スチレン、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、アントラセン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアミノピリジン、アセトニトリル、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、tri-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられ、好ましくはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルホスフィンなどが挙げられる。

30

## 【0033】

XとYは結合して、多座配位子を形成していてもよい。

多座配位子として具体的にはo-N,N-ジメチルアミノベンジル基が挙げられる。

## 【0034】

mは0~3の整数を表し、1~2が好ましく、1がより好ましい。nは0~3の整数を表し、1~3が好ましい。

40

## 【0035】

かかる希土類金属化合物(3)としては、公知の手法(例えば、J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 8068.又は、J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 126.)に準じ合成することができる。

## 【0036】

かかる希土類金属化合物(3)としては、例えば、トリス(トリメチルシリルメチル)スカンジウム、トリス(o-N,N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム等をあげることができ、またこれらの化合物のジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N,N',N'-テトラメチ

50

ルエチレンジアミンの付加体であってもよい。また、スカンジウムをイットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウムとしたものも同様に挙げられる。より好ましくは、トリス( *o*-N, N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム、トリス( *o*-N, N-ジメチルアミノベンジル)ルテチウムが挙げられる。

【0037】

ビスフェノール配位子(2)と希土類金属化合物(3)とを反応させる方法においては、通常、希土類金属化合物(3)を溶媒に加えた後、ビスフェノール配位子(2)を加えることによって行うことができる。

10

【0038】

希土類金属化合物(3)の使用量は、ビスフェノール配位子(2)1モルあたり、通常、0.5~3モル、好ましくは0.7~1.5モルである。

【0039】

反応温度は、通常、-100 から溶媒の沸点までであり、好ましくは-80 から60の範囲である。

【0040】

反応は、通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが例示される。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は、ビスフェノール配位子(2)1重量部あたり、通常、1~200重量部、好ましくは3~50重量部である。

20

【0041】

反応終了後、得られた反応混合物から通常の方法、例えば、生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して希土類金属錯体(1)を析出させた後、これを濾取する方法などによって目的の希土類金属錯体(1)を得ることができる。

30

【0042】

〔オレフィン重合用触媒〕

本発明のオレフィン重合用触媒は、希土類金属錯体(1)をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒であり、希土類金属錯体(1)と他の共触媒成分とを接触させて得られる。該オレフィン重合用触媒としては、希土類金属錯体(1)と下記化合物(A)及び/又は下記化合物(B)とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒が挙げられる。

化合物(A)：下記(A1)~(A3)からなる群から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

40

(A1)：式  $E^1_a Al Z_{(3-a)}$  で表される有機アルミニウム化合物

(A2)：式  $\{ - Al(E^2) - O - \}_b$  で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3)：式  $E^3 \{ - Al(E^3) - O - \}_c Al(E^3)_2$  で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、*a*は0<*a*≤3を満足する数を表し、*b*は2以上の整数を表し、*c*は1以上の整数を表す。E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>及びE<sup>3</sup>は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、複数のE<sup>1</sup>、複数のE<sup>2</sup>及び複数のE<sup>3</sup>はそれぞれ同じであっても異なってもよい。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、Zが複数ある場合、複数のZは互いに同じであっても異なってもよい。)

化合物(B)：下記(B1)~(B3)からなる群から選ばれる1種以上のホウ素化合物

50

( B 1 ) : 式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物

( B 2 ) : 式  $G^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物

( B 3 ) : 式  $( L^1 - H )^+ ( B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4 )^-$  で表されるホウ素化合物

( 式中、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子を表し、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  及び  $Q^4$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は二置換アミノ基を表し、 $G^+$  は無機又は有機のカチオンを表し、 $L^1$  は中性ルイス塩基を表す。 )

【 0 0 4 3 】

( A 1 ) : 式  $E^1_a A l Z_{(3-a)}$  で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、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等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムである。

10

20

【 0 0 4 4 】

( A 2 ) : 式  $\{ - A l ( E^2 ) - O - \}_b$  で表される構造を有する環状のアルミノキサン又は ( A 3 ) : 式  $E^3 \{ - A l ( E^3 ) - O - \}_c A l ( E^3 )_2$  で表される構造を有する線状のアルミノキサンにおける  $E^2$  及び  $E^3$  としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基が挙げられる。b は 2 以上の整数であり、c は 1 以上の整数である。好ましくは、 $E^2$  及び  $E^3$  はそれぞれ独立にメチル基又はイソブチル基であり、b は 2 ~ 40 であり、c は 1 ~ 40 である。

30

【 0 0 4 5 】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に限定はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン又は脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を、結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

( B 1 ) : 式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物において、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子である。 $Q^1 \sim Q^3$  は、好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の置換シリル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 20 の二置換アミノ基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基である。

40

【 0 0 4 7 】

( B 1 ) : 式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物としては、例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（3, 4, 5 - トリフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4 - トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等があげられ、好ましくは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

50

## 【0048】

(B2) : 式  $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物において、 $G^+$  は無機又は有機のカチオンであり、 $B$  は3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記の(B1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

## 【0049】

(B2) :  $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物において、無機のカチオンである $G^+$ には、例えば、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである $G^+$ には、例えば、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。また、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 2, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

10

## 【0050】

(B2) : 式  $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物としては、例えば、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどをあげることができ、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

20

## 【0051】

(B3) : 式  $(L^1 - H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物において、 $L^1$  は中性ルイス塩基であり、 $(L^1 - H)^+$  はブレンステッド酸であり、 $B$  は3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記の(B1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

## 【0052】

(B3) : 式  $(L^1 - H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物において、 $(L^1 - H)^+$ には、例えば、トリアルキル置換アンモニウム、 $N, N$ -ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどがあげられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ には、前述と同様のものが挙げられる。

30

## 【0053】

(B3) : 式  $(L^1 - H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物としては、例えば、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、 $N, N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、 $N, N$ -ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、 $N, N$ -2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、 $N, N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどをあげることができ、好ましくは、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又は $N, N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロ

40

50

フェニル)ポレートである。

【0054】

化合物(B)としては、通常、(B1):式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、(B2):式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物又は(B3):式 $(L^1-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物のいずれかを用いる。

【0055】

オレフィン重合用触媒の製造での各触媒成分を接触させる方法においては、任意の2つの触媒成分を予め接触させて、その後もう一つの触媒成分を接触させてもよい。また、各触媒成分は重合反応装置中で接触させてもよく、各触媒成分を重合反応装置中に任意の順序で別々に投入してもよく、任意の2つ以上の触媒成分を予め接触させたものを投入してもよい。

10

【0056】

各触媒成分の使用量としては、化合物(A)(アルミニウム原子換算)/希土類金属錯体(1)のモル比は、通常0.1~10000、好ましくは5~2000である。化合物(A)として(A1)有機アルミニウム化合物を用いる場合、化合物(A)/希土類金属錯体(1)のモル比は、より好ましくは0.3~500、さらに好ましくは0.5~100である。また、化合物(B)/希土類金属錯体(1)のモル比は、通常0.01~100、好ましくは0.5~10である。

【0057】

各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、希土類金属錯体(1)の濃度は、通常0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットルであり、化合物(A)の濃度は、アルミニウム原子換算で、通常0.01~500ミリモル/リットル、好ましくは、0.1~100ミリモル/リットルであり、化合物(B)の濃度は、通常0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットルである。

20

【0058】

〔オレフィン重合体の製造方法〕

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、希土類金属錯体(1)をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合するものである。

【0059】

重合に使用するオレフィンとしては、鎖状オレフィン、環状オレフィン等を用いることができ、1種類のオレフィンを用いて単独重合を行ってもよく、2種類以上のオレフィンを用いて共重合を行ってもよい。通常、該オレフィンとしては、炭素原子数2~20のオレフィンが用いられる。

30

【0060】

鎖状オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、5-メチル-1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ペンテンなどの炭素原子数3~20の-オレフィン; 1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,7-ノナジエン、1,8-ノナジエン、1,8-デカジエン、1,9-デカジエン、1,12-テトラデカジエン、1,13-テトラデカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,5-ヘキサジエン、3-エチル-1,4-ヘキサジエン、3-エチル-1,5-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどの非共役ジエン; 1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの共役ジエンなどを挙げることができる。

40

【0061】

50

環状オレフィンとしては、脂環族化合物として、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセンなどのモノオレフィン；5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、7-メチル-2,5-ノルボルナジエン、7-エチル-2,5-ノルボルナジエン、7-プロピル-2,5-ノルボルナジエン、7-ブチル-2,5-ノルボルナジエン、7-ペンチル-2,5-ノルボルナジエン、7-ヘキシル-2,5-ノルボルナジエン、7,7-ジメチル-2,5-ノルボルナジエン、7,7-メチルエチル-2,5-ノルボルナジエン、7-クロロ-2,5-ノルボルナジエン、7-プロモ-2,5-ノルボルナジエン、7-フルオロ-2,5-ノルボルナジエン、7,7-ジクロロ-2,5-ノルボルナジエン、1-メチル-2,5-ノルボルナジエン、1-エチル-2,5-ノルボルナジエン、1-プロピル-2,5-ノルボルナジエン、1-ブチル-2,5-ノルボルナジエン、1-クロロ-2,5-ノルボルナジエン、1-プロモ-2,5-ノルボルナジエン、5,8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、ビニルシクロヘキセンなどの非共役ジエン；1,3-シクロオクタジエン、1,3-シクロヘキサジエンなどの共役ジエンなどをあげることができる。また、芳香族化合物として、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*,*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0062】

オレフィンの共重合を行う場合のオレフィンの組み合わせとしては、例えば、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/プロピレン/1-ブテン、エチレン/プロピレン/1-ヘキセン、プロピレン/1-ブテン、プロピレン/1-ヘキセンなどの鎖状オレフィン/鎖状オレフィンの組み合わせ；エチレン/ビニルシクロヘキサン、エチレン/ノルボルネン、エチレン/テトラシクロドデセン、エチレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン、プロピレン/ビニルシクロヘキサン、プロピレン/ノルボルネン、プロピレン/テトラシクロドデセン、プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの鎖状オレフィン/環状オレフィンの組み合わせなどをあげることができる。

#### 【0063】

重合方法は、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族炭化水素（ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン等）又はハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド等）を溶媒として用いる溶媒重合又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、連続式重合又は回分式重合のどちらでも可能である。

#### 【0064】

重合温度は、-50 ~ 300 の範囲を採り得るが、特に、-20 ~ 250 の範囲が好ましい。重合圧力は、常圧 ~ 90 MPa が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とする重合体の種類、反応装置によって適宜決定されるが、1分間 ~ 20時間の範囲を採ることができる。また、本発明は重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

#### 【実施例】

#### 【0065】

以下、本発明を実験例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実験例に限定されるものではない。

#### 【0066】

< 希土類金属錯体の製造 >



物性測定は次の方法で行った。

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$ -NMR)

装置：日本電子社製 EX270、又は、Bruker社製 DPX-300

試料セル：5 mm チューブ

測定溶媒： $\text{CDCl}_3$  又は  $\text{toluene-d}_8$

試料濃度：10 mg / 0.5 mL ( $\text{CDCl}_3$  又  $\text{toluene-d}_8$ )

測定温度：室温 (約 25 )

測定パラメータ：5 mm プローブ、MENUF NON、OBNUC  $^1\text{H}$ 、積算回数  
16回

パルス角度：45度

繰り返し時間：ACQTM 3秒、PD 4秒

内部標準： $\text{CDCl}_3$  (7.26 ppm)、 $\text{toluene-d}_8$  (2.09 ppm)

【0067】

[実験例1]

「(2,2'-チオ-4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(トリメチルシリルメチル)スカンジウム(以下、スカンジウム錯体(1)と記す。)の合成」

<トリス(トリメチルシリルメチル)スカンジウム( $\text{THF}$ ) $_2$ の合成>

公知文献(J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 126.)に従いトリス(トリメチルシリルメチル)スカンジウム( $\text{THF}$ ) $_2$ を合成した。

<スカンジウム錯体(1)の合成>

窒素下、トリス(トリメチルシリルメチル)スカンジウム( $\text{THF}$ ) $_2$  (0.50 g、1.11 mmol)をヘキサン22 mLに溶解させ、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-tert-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド(0.40 g、1.79 mmol)を室温に加えた。室温で3時間攪拌を続けた。不溶物を濾過し、溶媒を減圧濃縮し、ペントンを加えることにより、 $\text{THF}$ が2分子付加したスカンジウム錯体(1) (0.19 g、収率26.5%)を淡黄色固体として得た。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{toluene-d}_8$ , ppm) : -0.05 (s, 2H)、0.46 (s, 9H)、1.26 (br s, 8H)、1.62 (s, 18H)、2.10 (s, 6H)、3.72 (br s, 8H)、7.04 (s, 2H)、7.41 (s, 2H)

【0068】

[実験例2]

「(2,2'-チオ-4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシ)(o-N,N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム(以下、スカンジウム錯体(2)と記す。)の合成」

<トリス(o-N,N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウムの合成>

公知文献(J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 8068.)に従いトリス(o-N,N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウムを合成した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{toluene-d}_8$ , ppm) : 1.58 (s, 6H)、2.28 (s, 18H)、6.71-6.78 (m, 6H)、6.85-6.95 (m, 6H)  
質量スペクトル (EI-MS, m/z) : 313 ( $\text{M}^+$ -134)、268、134、91、65

<スカンジウム錯体(2)の合成>

窒素下、トリス(o-N,N-ジメチルアミノベンジル)スカンジウム (0.80 g、1.79 mmol)を $\text{THF}$  9 mLに溶解させ、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-

10

20

30

40

50

tert - ブチル - 5 , 5 ' - ジメチルジフェニルスルフィド ( 0 . 6 4 g 、 1 . 7 9 m m o l ) をテトラヒドロフラン 9 m L に溶液させた混合物を室温で加えた。室温で 2 0 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧濃縮し、ペントンを加え、不溶物を濾過した。濾液を濃縮することにより、THF が 1 分子付加したスカンジウム錯体 ( 2 ) ( 0 . 3 6 g 、 収率 3 3 . 2 % ) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( toluene -  $d_8$  、 ppm ) : 1 . 2 7 ( br s 、 4 H ) 、 1 . 4 7 ( s 、 1 8 H ) 、 1 . 4 7 ( s 、 2 H ) 、 2 . 1 3 ( s 、 6 H ) 、 2 . 6 8 ( s 、 6 H ) 、 3 . 6 0 ( br s 、 4 H ) 、 6 . 7 4 - 6 . 8 7 ( m 、 2 H ) 、 6 . 9 2 - 7 . 1 0 ( m 、 4 H ) 、 7 . 4 2 ( s 、 2 H )

【 0 0 6 9 】

10

[ 実験例 3 ]

「 ( 2 , 2 ' - チオ - 4 , 4 ' - ジメチル - 6 , 6 ' - ジ - tert - ブチルジフェノキシ ) ( o - N , N - ジメチルアミノベンジル ) イットリウム ( 以下、イットリウム錯体 ( 1 ) と記す。 ) の合成」

< トリス ( o - N , N - ジメチルアミノベンジル ) イットリウムの合成 >

塩化イットリウムを用いたこと以外は、トリス ( o - N , N - ジメチルアミノベンジル ) スカンジウムの合成と同様の手法に従いトリス ( o - N , N - ジメチルアミノベンジル ) イットリウムを合成した。

$^1\text{H-NMR}$  ( toluene -  $d_8$  、 ppm ) : 1 . 5 4 ( s 、 6 H ) 、 2 . 1 1 ( s 、 1 8 H ) 、 6 . 5 8 - 6 . 6 6 ( m 、 3 H ) 、 6 . 8 0 - 6 . 8 2 ( m 、 3 H ) 、 6 . 9 0 - 7 . 0 3 ( m 、 6 H )

20

質量スペクトル ( EI - MS 、 m / z ) : 3 5 7 (  $M^+$  - 1 3 4 ) 、 2 6 8 、 1 3 4 、 1 2 0 、 9 1 、 6 5

< イットリウム錯体 ( 1 ) の合成 >

窒素下、トリス ( o - N , N - ジメチルアミノベンジル ) イットリウム ( 0 . 8 0 g 、 1 . 6 3 m m o l ) を THF 8 m L に溶解させ、 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジ - tert - ブチル - 5 , 5 ' - ジメチルジフェニルスルフィド ( 0 . 5 8 g 、 1 . 7 9 m m o l ) をテトラヒドロフラン 8 m L に溶液させた混合物を室温で加えた。室温で 2 0 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧濃縮し、ペントンを加えることにより、THF が 3 分子付加したイットリウム錯体 ( 1 ) ( 1 . 0 8 g 、 収率 8 3 . 2 % ) を白色固体として得た。

30

$^1\text{H-NMR}$  ( toluene -  $d_8$  、 ppm ) : 1 . 3 0 ( br s 、 1 2 H ) 、 1 . 4 8 ( s 、 1 8 H ) 、 1 . 6 6 ( s 、 2 H ) 、 2 . 1 5 ( s 、 6 H ) 、 3 . 0 1 ( s 、 6 H ) 、 3 . 6 3 ( br s 、 1 2 H ) 、 6 . 7 5 - 7 . 0 9 ( m 、 6 H ) 、 7 . 5 3 ( s 、 2 H )

【 0 0 7 0 】

< エチレン - オレフィン共重合体の製造 >

【 0 0 7 1 】

物性測定は次の方法で行った。

40

【 0 0 7 2 】

( 1 ) 共重合体中の 1 - ヘキセン単位含有量 ( SCB 、 単位 : 1 / 1 0 0 0 C )

赤外分光光度計 ( Bruker 社製 EQUINOX 5 5 ) を用いて、赤外分光法により求めた。なお、ブチル分岐の特性吸収は、 $1378\text{ cm}^{-1}$  ~  $1303\text{ cm}^{-1}$  のピークを用い、1 - ヘキセン単位含有量は、エチレン - 1 - ヘキセン共重合体 1 0 0 0 炭素当たりのブチル分岐数として表した。

【 0 0 7 3 】

( 2 ) 分子量及び分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( GPC ) によって、下記の条件で測定した。分子量分布は重量平均分子量 ( Mw ) と数平均分子量 ( Mn ) との比 ( Mw / Mn ) で評

50

価した。

装置：送液装置（LCポンプ）Gilson社製 Model 305（ポンプヘッド25・SC）

カラム：Polymer Laboratories社製 PLgel Mixed-B 10 $\mu$ m（7.5mm x 300mm）

測定温度：160

移動相：オルトジクロロベンゼン

試料濃度：共重合体 1mg / 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン 1mL

流量：2mL / 分

標準物質：（標準PS分子量）5, 000、10, 050、28, 500、65, 500、185, 400、483, 000、1, 013, 000、3, 390, 000

10

【0074】

実験例1で得られたスカンジウム錯体（1）をオレフィン重合用触媒成分として、Symyx社製PPR（48連オートクレーブ）を用いて下記重合条件によりエチレンと1-ヘキセンの共重合を行った。

【0075】

「実験例4」

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン60 $\mu$ Lを仕込み、40で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、アルミニウムキサン（東ソー・ファインケム社製MMAO、5.8重量%Al）100 $\mu$ mol（Al原子換算値）、スカンジウム錯体（1）0.10 $\mu$ molを加え、30分間重合した。重合の結果、分子量（Mw）= 241, 000、分子量分布（Mw/Mn）= 1.6、共重合体中の1-ヘキセン単位含有量（SCB）= 1のポリマーを触媒1molあたり、1時間あたり、 $1.1 \times 10^6$  g製造した。

20

【0076】

「実験例5」

1-ヘキセンを50 $\mu$ L、重合温度を70に変更した以外は実験例4と同様に重合を行い、分子量（Mw）= 63, 000、分子量分布（Mw/Mn）= 1.5、共重合体中の1-ヘキセン単位含有量（SCB）= 32のポリマーを触媒1molあたり、1時間あたり、 $9.0 \times 10^5$  g製造した。

30

【0077】

「実験例6」

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン60 $\mu$ Lを仕込み、40で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液40 $\mu$ L（関東化学社製、TIBA濃度1.0mol/L）、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.30 $\mu$ mol、及びスカンジウム錯体（1）0.10 $\mu$ molを加え、30分間重合した。重合の結果、分子量（Mw）= 31, 000、分子量分布（Mw/Mn）= 1.9のポリマーを触媒1molあたり、1時間あたり、 $1.8 \times 10^6$  g製造した。

40

【0078】

「実験例7」

1-ヘキセンを50 $\mu$ L、重合温度を70に変更した以外は実験例6と同様に重合を行い、分子量（Mw）= 10, 000、分子量分布（Mw/Mn）= 1.5、共重合体中の1-ヘキセン単位含有量（SCB）= 16のポリマーを触媒1molあたり、1時間あたり、 $7.7 \times 10^6$  g製造した。

【0079】

「実験例8」

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン60 $\mu$ Lを仕込み、40で安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液40 $\mu$ L（関東化学社製、TIBA濃度1.0mol/L）、トリフェニ

50

ルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $0.30\ \mu\text{mol}$ 、及びスカンジウム錯体（1） $0.10\ \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。重合の結果、分子量（ $M_w$ ） $= 28,000$ 、分子量分布（ $M_w/M_n$ ） $= 1.7$ のポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $3.2 \times 10^6\ \text{g}$ 製造した。

【0080】

「実験例9」

1-ヘキセンを $50\ \mu\text{L}$ 、重合温度を70に変更した以外は実験例8と同様に重合を行い、分子量（ $M_w$ ） $= 5,000$ 、分子量分布（ $M_w/M_n$ ） $= 1.4$ 、共重合体中の1-ヘキセン単位含有量（SCB） $= 14$ のポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $4.5 \times 10^6\ \text{g}$ 製造した。

10

【0081】

実験例2で得られたスカンジウム錯体（2）をオレフィン重合用触媒成分として、Symyx社製PPR（48連オートクレーブ）を用いて下記重合条件によりエチレンと1-ヘキセンの共重合を行った。

【0082】

「実験例10」

オートクレーブに窒素下で、トルエン $5.0\ \text{mL}$ 、1-ヘキセン $60\ \mu\text{L}$ を仕込み、40で安定させた後、エチレンを $0.60\ \text{MPa}$ まで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液 $40\ \mu\text{L}$ （関東化学社製、TIBA濃度 $1.0\ \text{mol/L}$ ）、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $0.30\ \mu\text{mol}$ 、及びスカンジウム錯体（2） $0.10\ \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。重合の結果、分子量（ $M_w$ ） $= 11,000$ 、分子量分布（ $M_w/M_n$ ） $= 1.7$ のポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $3.8 \times 10^6\ \text{g}$ 製造した。

20

【0083】

「実験例11」

オートクレーブに窒素下で、トルエン $5.0\ \text{mL}$ 、1-ヘキセン $60\ \mu\text{L}$ を仕込み、40で安定させた後、エチレンを $0.60\ \text{MPa}$ まで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液 $40\ \mu\text{L}$ （関東化学社製、TIBA濃度 $1.0\ \text{mol/L}$ ）、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $0.30\ \mu\text{mol}$ 、及びスカンジウム錯体（1） $0.10\ \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。重合の結果、分子量（ $M_w$ ） $= 14,000$ 、分子量分布（ $M_w/M_n$ ） $= 2.0$ のポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $2.0 \times 10^6\ \text{g}$ 製造した。

30

【0084】

<エチレン単独重合体の製造>

実験例1で得られたスカンジウム錯体（1）をオレフィン重合用触媒成分として、Symyx社製PPR（48連オートクレーブ）を用いて下記重合条件によりエチレンの単独重合を行った。

【0085】

「実験例12」

オートクレーブに窒素下で、トルエン $5.0\ \text{mL}$ を仕込み、40で安定させた後、エチレンを $0.60\ \text{MPa}$ まで加圧し安定させた。ここに、アルミノキサン（東ソー・ファインケム社製 MMAO、5.8重量% Al） $100\ \mu\text{mol}$ （Al原子換算値）、スカンジウム錯体（1） $0.10\ \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。重合の結果、ポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $1.2 \times 10^6\ \text{g}$ 製造した。

40

【0086】

「実験例13」

メチルアルミノキサンの代わりに、TIBAのヘキサン溶液 $40\ \mu\text{L}$ （関東化学社製、TIBA濃度 $1.0\ \text{mol/L}$ ）、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン $0.30\ \mu\text{mol}$ を用いた以外は実験例12と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $2.0 \times 10^5\ \text{g}$ 製造した。

50

## 【 0 0 8 7 】

## 「 実 験 例 1 4 」

メチルアルミノキサンの代わりに、T I B A のヘキサン溶液 4 0  $\mu$  L ( 関東化学社製、T I B A 濃度 1 . 0 m o l / L )、ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート 0 . 3 0  $\mu$  m o l を用いた以外は実験例 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーを触媒 1 m o l あたり、1 時間あたり、2 . 7  $\times$  1 0 <sup>6</sup> g 製造した。

## 【 0 0 8 8 】

## 「 実 験 例 1 5 」

メチルアルミノキサンの代わりに、T I B A のヘキサン溶液 4 0  $\mu$  L ( 関東化学社製、T I B A 濃度 1 . 0 m o l / L )、トリフェニルメチルテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート 0 . 3 0  $\mu$  m o l を用いた以外は実験例 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーを触媒 1 m o l あたり、1 時間あたり、3 . 6  $\times$  1 0 <sup>6</sup> g 製造した。

10

## 【 0 0 8 9 】

実験例 2 で得られたスカンジウム錯体 ( 2 ) をオレフィン重合用触媒成分として、S y m y x 社製 P P R ( 4 8 連オートクレーブ ) を用いて下記重合条件によりエチレンの単独重合を行った。

## 【 0 0 9 0 】

## 「 実 験 例 1 6 」

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5 . 0 m L を仕込み、4 0 で安定させた後、エチレンを 0 . 6 0 M P a まで加圧し安定させた。ここに、アルミノキサン ( 東ソー・ファインケム社製 M M A O、5 . 8 重量 % A l ) 1 0 0  $\mu$  m o l ( A l 原子換算値)、スカンジウム錯体 ( 1 ) 0 . 1 0  $\mu$  m o l を加え、3 0 分間重合した。重合の結果、ポリマーを触媒 1 m o l あたり、1 時間あたり、6 . 0  $\times$  1 0 <sup>5</sup> g 製造した。

20

## 【 0 0 9 1 】

## 「 実 験 例 1 7 」

メチルアルミノキサンの代わりに、T I B A のヘキサン溶液 4 0  $\mu$  L ( 関東化学社製、T I B A 濃度 1 . 0 m o l / L )、トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボラン 0 . 3 0  $\mu$  m o l を用いた以外は実験例 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーを触媒 1 m o l あたり、1 時間あたり、2 . 0  $\times$  1 0 <sup>5</sup> g 製造した。

30

## 【 0 0 9 2 】

## 「 実 験 例 1 8 」

メチルアルミノキサンの代わりに、T I B A のヘキサン溶液 4 0  $\mu$  L ( 関東化学社製、T I B A 濃度 1 . 0 m o l / L )、ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート 0 . 3 0  $\mu$  m o l を用いた以外は実験例 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーを触媒 1 m o l あたり、1 時間あたり、4 . 2  $\times$  1 0 <sup>6</sup> g 製造した。

## 【 0 0 9 3 】

## 「 実 験 例 1 9 」

メチルアルミノキサンの代わりに、T I B A のヘキサン溶液 4 0  $\mu$  L ( 関東化学社製、T I B A 濃度 1 . 0 m o l / L )、トリフェニルメチルテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート 0 . 3 0  $\mu$  m o l を用いた以外は実験例 1 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーを触媒 1 m o l あたり、1 時間あたり、3 . 3  $\times$  1 0 <sup>6</sup> g 製造した。

40

## 【 0 0 9 4 】

実験例 3 で得られたイットリウム錯体 ( 1 ) をオレフィン重合用触媒成分として、S y m y x 社製 P P R ( 4 8 連オートクレーブ ) を用いて下記重合条件によりエチレンの単独重合を行った。

## 【 0 0 9 5 】

## 「 実 験 例 2 0 」

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5 . 0 m L を仕込み、4 0 で安定させた後、エチレンを 0 . 6 0 M P a まで加圧し安定させた。ここに、T I B A のヘキサン溶液 4 0  $\mu$  L ( 関東化学社製、T I B A 濃度 1 . 0 m o l / L )、ジメチルアニリニウムテトラキス (

50

ペンタフルオロフェニル)ボレート $0.30\ \mu\text{mol}$ 、イットリウム錯体(1) $0.10\ \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。重合の結果、ポリマーを触媒 $1\ \text{mol}$ あたり、1時間あたり、 $5.0 \times 10^5\ \text{g}$ 製造した。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 7 F 5/00 D

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA03 AB40 VA20 VA40 VA70 VB10  
4J015 DA04  
4J128 AA01 AB00 AC00 AC49 BA01B BA02B BB01B BC12B BC13B BC15B  
BC25B EB02 EB09 EC01 EC03

【要約の続き】

【選択図】なし