

(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2004-277542

(P2004-277542A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/645

C08F 10/00

F I

C08F 4/645

C08F 10/00 510

テーマコード(参考)

4J128

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2003-69687 (P2003-69687)

(22) 出願日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(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 大井 伸夫

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 官竹 達也

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

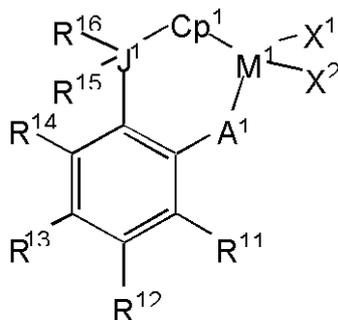
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】アルキル側鎖を有するエチレン重合体の簡便な製造方法を提供すること。

【解決手段】アルキル側鎖を有するエチレン重合体を製造する方法であって、下記一般式 [I] などで表される遷移金属化合物を用いてなる付加重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合するエチレン重合体の製造方法。



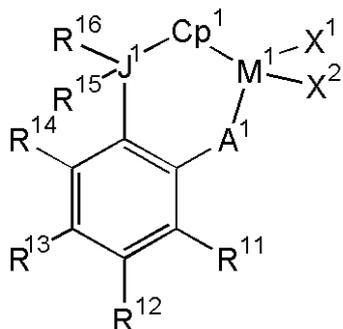
[I]

(M¹ は第 4 族の遷移金属原子を表し、 A¹ は第 16 族の原子を表し、 J¹ は第 14 族の原子を表す。 C p¹ は無置換のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を表す。 X¹、 X² および R¹¹ ~ R¹⁶ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、炭化水素オキシ基または 2 置換アミノ基を表し、 R¹¹ ~ R¹⁶ は任意に結合して単環または多環を形成してもよい。該単環または多環は、芳香族環、非芳香族

【特許請求の範囲】

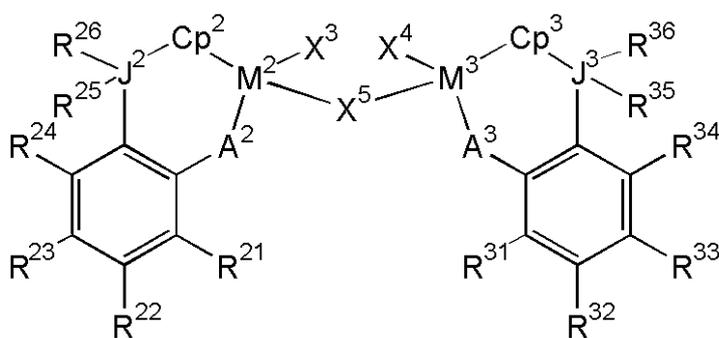
【請求項 1】

アルキル側鎖を有するエチレン重合体を製造する方法であって、下記一般式 [I] ~ [I I I] のいずれかで表される遷移金属化合物 (a) を用いてなる付加重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合するエチレン重合体の製造方法。



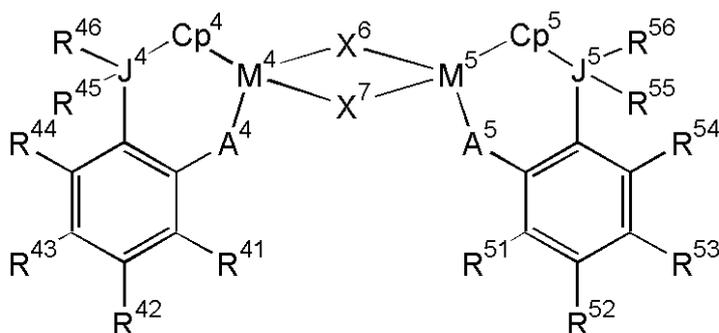
[I]

10



[II]

20



[III]

30

(上記一般式 [I] ~ [I I I] においてそれぞれ、 $M^1 \sim M^5$ は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表し、 $A^1 \sim A^5$ は元素の周期律表の第 16 族の原子を表し、 $J^1 \sim J^5$ は元素の周期律表の第 14 族の原子を表す。 $Cp^1 \sim Cp^5$ は無置換のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を表す。 $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、炭化水素オキシ基または 2 置換アミノ基を表し、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ は任意に結合して単環または多環を形成してもよい。該単環または多環は、芳香族環、非芳香族環のいずれでもよい。 $X^5 \sim X^7$ は元素の周期律表の第 16 族の原子を表す。)

40

【請求項 2】

遷移金属化合物 (a) と下記成分 (b) および / または下記成分 (c) とを接触させてなる付加重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合する請求項 1 に記載のエチレン重合体の製造方法。

(b) : 下記 (b 1) ~ (b 3) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(b 1) 一般式 $E^1_p Al Z_3 - p$ で示される有機アルミニウム化合物

50

(b2) 一般式 $\{ - A 1 (E ^ 2) - O - \}_ q$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(b3) 一般式 $E ^ 3 \{ - A 1 (E ^ 3) - O - \}_ r A 1 E ^ 3$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(上記(b1)~(b3)において、pは $0 < p \leq 3$ を満足する数を表し、qは2以上の整数を表し、rは1以上の整数を表す。E¹、E²およびE³は炭化水素基を表し、E¹が複数ある場合は、夫々のE¹は互いに同じであっても異なってもよい。また、夫々のE²は互いに同じであっても異なってもよく、夫々のE³は互いに同じであっても異なってもよい。Zは水素原子またはハロゲン原子を表し、Zが複数ある場合は、夫々のZは互いに同じであっても異なってもよい。)

10

(c) : 下記化合物(c1)~(c3)から選ばれる1種以上のホウ素化合物

(c1) 一般式 $B Q ^ 1$ で表されるホウ素化合物、

(c2) 一般式 $G ^ + (B Q ^ 2) ^ -$ で表されるホウ素化合物、

(c3) 一般式 $(L - H) ^ + (B Q ^ 3) ^ -$ で表されるホウ素化合物

(上記(c1)~(c3)において、Bは3価のホウ素原子を表し、Q¹~Q³はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基を表し、夫々のQ¹は互いに同じであっても異なってもよく、夫々のQ²は互いに同じであっても異なってもよく、夫々のQ³は互いに同じであっても異なってもよい。G⁺は無機または有機のカチオンを表し、Lは中性ルイス塩基を表し、(L-H)⁺はブレンステッド酸を表す。)

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はエチレン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

直鎖状低密度ポリエチレンなどのアルキル側鎖を有するエチレン系重合体は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、またそれらの特性と経済性とのバランスが優れていることにより、包装分野など多くの分野に用いられている。該重合体の製造方法としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどのメタロセン錯体からなる触媒成分と、アルミノキサンやトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどからなる活性化用助触媒成分とを接触してなる、いわゆるシングルサイト触媒を用い、1-ブテンや1-ヘキセン等のα-オレフィンとエチレンとを共重合する方法が知られている(例えば、特許文献1、特許文献2など。)

30

【0003】

【特許文献1】

特開昭58-19309号公報

【特許文献2】

特表平1-502036号公報

【0004】

40

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のアルキル側鎖を有するエチレン系重合体の製造方法では、エチレンとα-オレフィンを用いるため、簡便性において十分満足のいくものではなかった。かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、アルキル側鎖を有するエチレン重合体の簡便な製造方法を提供することにある。

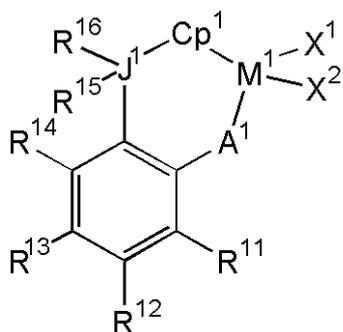
【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、アルキル側鎖を有するエチレン重合体を製造する方法であって、下記一般式[I]~[III]のいずれかで表される遷移金属化合物(a)を用いてなる付加重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合するエチレン重合体の製造方法にかかるもので

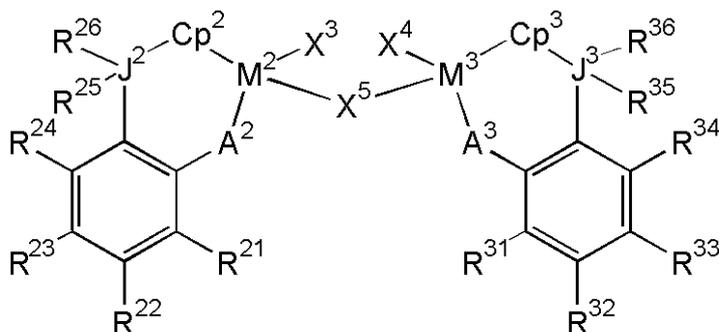
50

ある。



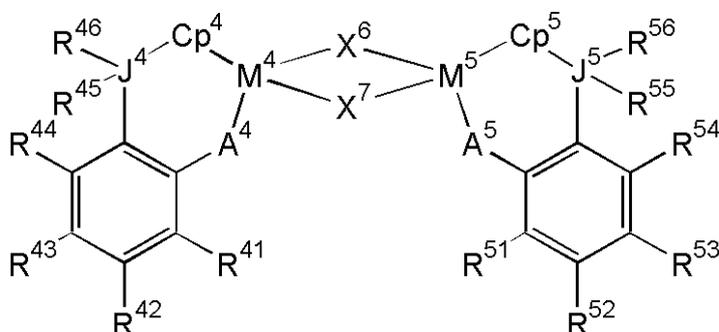
[I]

10



[II]

20



[III]

30

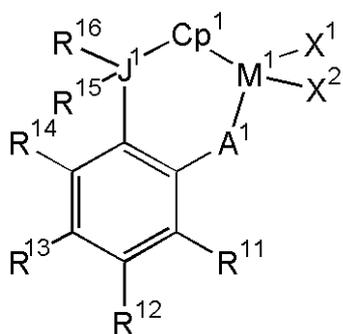
(上記一般式 [I] ~ [I I I] においてそれぞれ、 $M^1 \sim M^5$ は元素の周期律表の第 4 族の金属原子を表し、 $A^1 \sim A^5$ は元素の周期律表の第 16 族の原子を表し、 $J^1 \sim J^5$ は元素の周期律表の第 14 族の原子を表す。 $Cp^1 \sim Cp^5$ は無置換のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を表す。 $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、炭化水素オキシ基または 2 置換アミノ基を表し、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ は任意に結合して単環または多環を形成してもよい。該単環または多環は、芳香族環、非芳香族環のいずれでもよい。 $X^5 \sim X^7$ は元素の周期律表の第 16 族の原子を表す。)

【 0 0 0 6 】

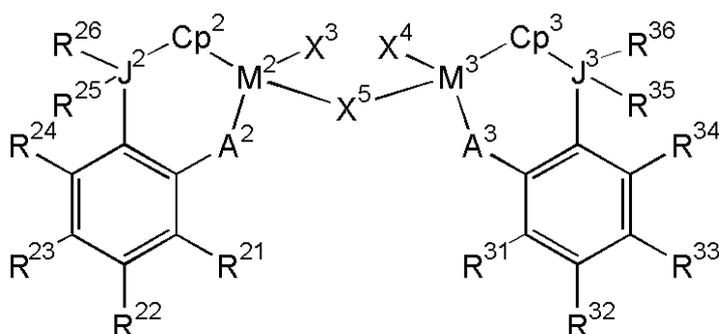
40

【 発明の実施の形態 】

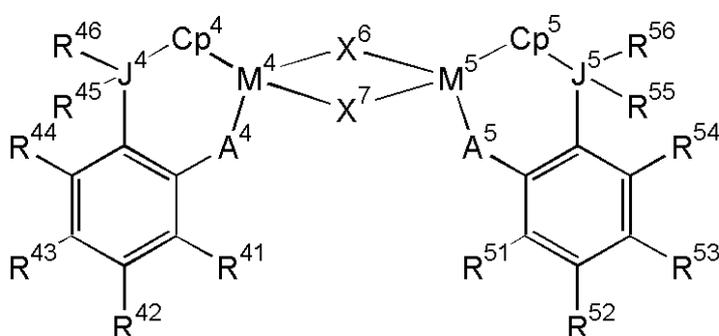
本発明に用いる遷移金属化合物 (a) は、一般式 [I] ~ [I I I] のいずれかで表される化合物である。



[I]



[II]



[III]

10

20

30

40

50

(上記一般式 [I] ~ [III] においてそれぞれ、 $M^1 \sim M^5$ は元素の周期律表の第 4 族の金属原子を表し、 $A^1 \sim A^5$ は元素の周期律表の第 16 族の原子を表し、 $J^1 \sim J^5$ は元素の周期律表の第 14 族の原子を表す。 $Cp^1 \sim Cp^5$ は無置換のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を表す。 $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、炭化水素オキシ基または 2 置換アミノ基を表し、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ は任意に結合して単環または多環を形成してもよい。該単環または多環は、芳香族環、非芳香族環のいずれでもよい。 $X^5 \sim X^7$ は元素の周期律表の第 16 族の原子を表す。)

【 0 0 0 7 】

上記一般式 [I] ~ [III] において、 $M^1 \sim M^5$ は、元素の周期律表 (I U P A C 無機化学命名法改訂版 1 9 8 9) の第 4 族の原子を表し、例えばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。好ましくは、チタニウム原子、ジルコニウム原子である。

【 0 0 0 8 】

一般式 [I] ~ [III] において、 $Cp^1 \sim Cp^5$ は、無置換のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を表し、例えば η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -フルオレニル基などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

一般式 [I] ~ [III] において、 $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハ

ロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、炭化水素オキシ基または2置換アミノ基を表し、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ は任意に結合して単環または多環を形成してもよく、該単環または多環は、芳香族環、非芳香族環のいずれでもよい。

【0010】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における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、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0011】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における炭化水素基としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基などを挙げるができる。

【0012】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアルキル基としては、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、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-エイコシル基などが挙げられる。

これらのアルキル基はいずれも、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ていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パープロモプロピル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0013】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアルキル基としては、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、より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、イソブチル基、*tert*-ペンチル基である。

【0014】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアラルキル基としては、例えばベンジル基、(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、(3,5-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、(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、

10

20

30

40

50

(*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*-ドデシルフェニル)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挙げられる。これらのアラルキル基はいずれも、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0015】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアラルキル基としては、好ましくは炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、より好ましくはベンジル基である。

【0016】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアリール基としては、例えばフェニル基、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挙げられる。

これらのアリール基はいずれも、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0017】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアリール基としては、好ましくは炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。

【0018】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、該炭化水素基は、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。該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、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好ましく挙げられる。

【0019】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における置換シリル基としては、例えばメチルシリル基、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 1 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 2 ~ 20 の 2 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、トリエチルシリル基、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、トリエチルシリル基、*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 3 ~ 20 の 3 置換シ

10

20

30

40

50

リル基などが好ましく挙げられ、さらに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である。

【0020】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基などを挙げるができる。

【0021】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における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、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-ドデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-エイコシルオキシ基などが挙げられる。

10

これらのアルコキシ基はいずれも、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0022】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアルコキシ基としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基である。

20

【0023】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、(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挙げられる。

30

40

これらのアラルキルオキシ基はいずれも、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0024】

一般式 [I] ~ [III] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基が好ましく、より好ましくはベンジルオキシ基である。

【0025】

50

一般式 [I] ~ [I I I] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアリーロキシ基としては、例えばフェノキシ基、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、3，5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-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、2-tert-ブチル-3，4-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3，5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3，6-ジメチルフェノキシ基、2，6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4，5-ジメチルフェノキシ基、2，6-ジ-tert-ブチル-4-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-tert-ブチル-3，4，5-トリ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-tert-ブチル-3，4，6-トリメチルフェノキシ基、2，6-ジ-tert-ブチル-3，4-ジ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、2-tert-ブチル-3，5，6-トリメチルフェノキシ基、2，6-ジ-tert-ブチル-3，5-ジ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が挙げられる。

10

20

これらのアリーロキシ基はいずれも、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0026】

一般式 [I] ~ [I I I] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ におけるアリーロキシ基としては、炭素原子数 6 ~ 20 のアリーロキシ基が好ましい。

30

【0027】

一般式 [I] ~ [I I I] の $X^1 \sim X^4$ 、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、 $R^{31} \sim R^{36}$ 、 $R^{41} \sim R^{46}$ および $R^{51} \sim R^{56}$ における 2 置換アミノ基とは 2 つの炭化水素基で置換されたアミノ基または 2 つのシリル基で置換されたアミノ基であって、該炭化水素基または該シリル基は、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；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。ここで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、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；フェニル基などの炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基；ベンジル基などの炭素原子数 7 ~ 10 のアラルキル基などが好ましく挙げられ、シリル基としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。かかる 2 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などが挙げられ、好ましくはジメチルア

40

50

ミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ - t e r t - ブチルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基である。

【0028】

一般式 [I] ~ [I I I] において好ましくは、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、または2置換アミノ基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリーロキシ基である。

【0029】

一般式 [I] ~ [I I I] において好ましくは、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 、 $R^{31} \sim R^{34}$ 、 $R^{41} \sim R^{44}$ および $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、またはアリーロキシ基であり、特に R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} および R^{51} は、それぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基または置換シリル基であることが好ましい。

10

【0030】

また、一般式 [I] ~ [I I I] における R^{15} 、 R^{16} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{55} および R^{56} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基またはアリーロキシ基であることが好ましい。

【0031】

上記一般式 [I I] および [I I I] における $X^5 \sim X^7$ は、元素の周期律表 (I U P A C 無機化学命名法改訂版 1 9 8 9) の第 1 6 族の原子を表し、具体例としては、酸素原子、硫黄原子、セレン原子が挙げられ、好ましくは酸素原子、硫黄原子であり、さらに好ましくは酸素原子である。

20

【0032】

一般式 [I] ~ [I I I] において、 $A^1 \sim A^5$ は元素の周期律表 (I U P A C 無機化学命名法改訂版 1 9 8 9) の第 1 6 族の原子を表し、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられる。好ましくは、酸素原子である。

【0033】

一般式 [I] ~ [I I I] において、 $J^1 \sim J^5$ は元素の周期律表 (I U P A C 無機化学命名法改訂版 1 9 8 9) の第 1 4 族の原子を表し、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられる。好ましくは、炭素原子、ケイ素原子である。

30

【0034】

上記一般式 [I] で表される遷移金属化合物としては、 $R^{15} R^{16} J^1$ がメチレン基である化合物があげられ、例えば、 $R^{15} R^{16} J^1$ がメチレン基であり、 Cp^1 が⁵-シクロペンタジエニル基であり、 M^1 がチタン原子であり、 X^1 および X^2 が塩素原子である化合物としては、

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (3 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

40

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン (⁵-シクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

50

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - トリメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

10

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

メチレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド

など(以下、これらの化合物を、化合物群(I a)と称する。)があげられる。

【 0 0 3 5 】

また、R^{1 5} R^{1 6} J¹ がメチレン基であり、Cp¹ が ⁵ - インデニル基あるいは ⁵ - フルオレニル基であり、M¹ がチタン原子であり、X¹ および X² が塩素原子である化合物としては、上記化合物群(I a)で示した化合物の ⁵ - シクロペンタジエニルを、⁵ - インデニルあるいは ⁵ - フルオレニルに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(I b)と称する。)があげられる。

20

【 0 0 3 6 】

一般式[I]で示される遷移金属化合物としては、R^{1 5} R^{1 6} J¹ がイソプロピリデン基である化合物があげられ、例えば、R^{1 5} R^{1 6} J¹ がイソプロピリデン基であり、Cp¹ が ⁵ - シクロペンタジエニル基であり、M¹ がチタン原子であり、X¹ および X² が塩素原子である化合物としては、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

30

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

40

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - トリメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

50

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド

など(以下、これらの化合物を、化合物群(I c)と称する。)があげられる。

【 0 0 3 7 】

また、R^{1 5} R^{1 6} Jがイソプロピリデン基であり、Cp¹が⁵ - インデニル基あるいは⁵ - フルオレニル基であり、M¹がチタン原子であり、X¹およびX²が塩素原子である化合物としては、上記化合物群(I c)で示した化合物の⁵ - シクロペンタジエニルを、⁵ - インデニルあるいは⁵ - フルオレニルに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(I d)と称する。)があげられる。

10

【 0 0 3 8 】

一般式[I]で示される遷移金属化合物としては、R^{1 5} R^{1 6} J¹がジエチルメチレン基である化合物があげられ、例えば、R^{1 5} R^{1 6} J¹がジエチルメチレン基であり、M¹がチタン原子であり、X¹およびX²が塩素原子である化合物としては、上記化合物群(I a)および(I b)で示した化合物のメチレンをジエチルメチレンに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(I e)と称する。)が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

一般式[I]で示される遷移金属化合物としては、R^{1 5} R^{1 6} J¹がジフェニルメチレン基である化合物があげられ、例えば、R^{1 5} R^{1 6} J¹がジフェニルメチレン基であり、M¹がチタン原子であり、X¹およびX²が塩素原子である化合物としては、上記化合物群(I a)および(I b)で示した化合物のメチレンをジフェニルメチレンに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(I f)と称する。)が挙げられる。

20

【 0 0 4 0 】

一般式[I]で示される遷移金属化合物としては、R^{1 5} R^{1 6} J¹がジメチルシリレン基である化合物があげられ、例えば、R^{1 5} R^{1 6} J¹がジメチルシリレン基であり、Cp¹が⁵ - シクロペンタジエニル基であり、M¹がチタン原子であり、X¹およびX²が塩素原子である化合物としては、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

30

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

40

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (5 - メチル - 3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (5 - メチル - 3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチルジメチルシリル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

50

ジメチルシリレン (⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチルジメチルシリレン - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン (⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メトキシ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン (⁵ - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン (⁵ - シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジアミル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン (⁵ - シクロペンタジエニル) (1 - ナフトキシ - 2 - イル) チタニウムジクロライド

10

など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I g) と称する。) があげられる。

【 0 0 4 1 】

また、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジメチルシリレン基であり、 Cp^1 が ⁵ - インデニル基あるいは ⁵ - フルオレニル基であり、 M^1 がチタン原子であり、 X^1 および X^2 が塩素原子である化合物としては、上記化合物群 (I g) で示した化合物の ⁵ - シクロペンタジエニルを ⁵ - インデニルあるいは ⁵ - フルオレニルに変更した化合物など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I h) と称する。) があげられる。

【 0 0 4 2 】

一般式 [I] で示される遷移金属化合物としては、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジエチルシリレン基である化合物があげられ、例えば、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジエチルシリレン基であり、 M^1 がチタン原子であり、 X^1 および X^2 が塩素原子である化合物としては、上記化合物群 (I g) および (I h) で示した化合物のジメチルシリレンをジエチルシリレンに変更した化合物など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I i) と称する。) が挙げられる。

20

【 0 0 4 3 】

一般式 [I] で示される遷移金属化合物としては、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジフェニルシリレン基である化合物があげられ、例えば、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジフェニルシリレン基であり、 M^1 がチタン原子であり、 X^1 および X^2 が塩素原子である化合物としては、上記化合物群 (I g) および (I h) で示した化合物のジメチルシリレンをジフェニルシリレンに変更した化合物など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I j) と称する。) が挙げられる。

30

【 0 0 4 4 】

一般式 [I] で示される遷移金属化合物としては、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジメトキシシリレン基である化合物があげられ、例えば、 $R^{15} R^{16} J^1$ がジメトキシシリレン基であり、 M^1 がチタン原子であり、 X^1 および X^2 が塩素原子である化合物としては、上記化合物群 (I g) および (I h) で示した化合物のジメチルシリレンをジメトキシシリレンに変更した化合物など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I k) と称する。) が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

一般式 [I] で示される遷移金属化合物としては、 M^1 がジルコニウム原子あるいはハフニウム原子である化合物があげられ、具体的には、上記化合物群 (I a) ~ (I k) で示した化合物のチタニウムをジルコニウムあるいはハフニウムに変更した化合物など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I l) と称する。) があげられる。

40

【 0 0 4 6 】

一般式 [I] で示される遷移金属化合物としては、上記化合物群 (I a) ~ (I l) で示した化合物の X^1 および X^2 の塩素原子を、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、ベンジル基、メトキシ基、*n*-ブトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N,N*-ジエチルアミノ基に変更した化合物などがあげられる。

【 0 0 4 7 】

上記一般式 [I I] で表される遷移金属化合物としては、 $R^{25} R^{26} J^2$ および $R^{35} R^{36} J^3$ がイソプロピリデン基である化合物があげられ、例えば、 $R^{25} R^{26} J^2$ お

50

よび R^3 R^5 R^3 R^6 J^3 がイソプロピリデン基であり、 Cp^2 および Cp^3 が 5 -シクロペンタジエニル基であり、 M^2 および M^3 がチタン原子であり、 X^3 および X^4 が塩素原子である化合物としては、

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、 10

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{イソプロピリデン(5 -シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

など(以下、これらの化合物を、化合物群(IIa)と称する。)があげられる。

【0048】

また、 R^2 R^5 R^2 R^6 J^2 および R^3 R^5 R^3 R^6 J^3 がイソプロピリデン基であり、 Cp^2 および Cp^3 が 5 -インデニル基あるいは 5 -フルオレニル基であり、 M^2 および M^3 がチタン原子であり、 X^3 および X^4 が塩素原子である化合物としては、上記化合物群(IIa)で示した化合物の 5 -シクロペンタジエニルを 5 -インデニルあるいは 5 -フルオレニルに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(IIb)と称する。)があげられる。 20

【0049】

一般式[II]で表される遷移金属化合物としては、 R^2 R^5 R^2 R^6 J^2 および R^3 R^5 R^3 R^6 J^3 がジメチルシリレン基である化合物があげられ、例えば、 R^2 R^5 R^2 R^6 J^2 および R^3 R^5 R^3 R^6 J^3 がジメチルシリレン基であり、 Cp^2 および Cp^3 が 5 -シクロペンタジエニル基であり、 M^2 および M^3 がチタン原子であり、 X^3 および X^4 が塩素原子である化合物としては、 30

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、 40

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス{ジメチルシリレン(5 -シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムクロライド}、

など(以下、これらの化合物を、化合物群(IIc)と称する。)があげられる。

【0050】

また、 R^2 R^5 R^2 R^6 J^2 および R^3 R^5 R^3 R^6 J^3 がジメチルシリレン基であり、 Cp^2 および Cp^3 が 5 -インデニル基あるいは 5 -フルオレニル基であり、 M^2 および M^3 がチタン原子であり、 X^3 および X^4 が塩素原子である化合物としては、上記化合物群(50

II c) で示した化合物の ⁵-シクロペンタジエニルを ⁵-インデニルあるいは ⁵-フルオレニルに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(II d)と称する。)があげられる。

【0051】

一般式[II]で示される遷移金属化合物としては、M² および M³ がジルコニウム原子あるいはハフニウム原子である化合物があげられ、具体的には、上記化合物群(II a) ~ (II d) で示した化合物のチタニウムをジルコニウムあるいはハフニウムに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(II e)と称する。)があげられる。

【0052】

一般式[II]で示される遷移金属化合物としては、上記化合物群(II a) ~ (II e) で示した化合物の X³ および X⁴ の塩素原子を、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、ベンジル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基に変更した化合物などがあげられる。

10

【0053】

上記一般式[III]で表される遷移金属化合物としては、R^{4 5} R^{4 6} J⁴ および R^{5 5} R^{5 6} J⁵ がイソプロピリデン基である化合物があげられ、例えば、R^{4 5} R^{4 6} J⁴ および R^{5 5} R^{5 6} J⁵ がイソプロピリデン基であり、Cp⁴ および Cp⁵ が ⁵-シクロペンタジエニル基であり、M⁴ および M⁵ がチタン原子である化合物としては、ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウム}、

20

ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

30

ジ-μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

など(以下、これらの化合物を、化合物群(III a)と称する。)があげられる。

【0054】

また、R^{4 5} R^{4 6} J⁴ および R^{5 5} R^{5 6} J⁵ がイソプロピリデン基であり、Cp⁴ および Cp⁵ が ⁵-インデニル基あるいは ⁵-フルオレニル基であり、M⁴ および M⁵ がチタン原子である化合物としては、上記化合物群(III a)で示した化合物の ⁵-シクロペンタジエニルを ⁵-インデニルあるいは ⁵-フルオレニルに変更した化合物など(以下、これらの化合物を、化合物群(III b)と称する。)があげられる。

【0055】

一般式[III]で表される遷移金属化合物としては、R^{4 5} R^{4 6} J⁴ および R^{5 5} R^{5 6} J⁵ がジメチルシリレン基である化合物があげられ、例えば、R^{4 5} R^{4 6} J⁴ および R^{5 5} R^{5 6} J⁵ がジメチルシリレン基であり、Cp⁴ および Cp⁵ が ⁵-シクロペンタジエニル基であり、M⁴ および M⁵ がチタン原子である化合物としては、

40

ジ-μ-オキソビス{ジメチルシリレン(⁵-シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウム}、

ジ-μ-オキソビス{ジメチルシリレン(⁵-シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

ジ-μ-オキソビス{ジメチルシリレン(⁵-シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウム}、

50

ジ - μ - オキソビス {ジメチルシリレン (5 - シクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウム }、
 ジ - μ - オキソビス {ジメチルシリレン (5 - シクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウム }、
 ジ - μ - オキソビス {ジメチルシリレン (5 - シクロペンタジエニル) (3 - フェニル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウム }、
 ジ - μ - オキソビス {ジメチルシリレン (5 - シクロペンタジエニル) (3 - トリメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウム }、
 など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I I I c) と称する。) があげられる。

【 0 0 5 6 】

また、 R^4 $^5 R^4$ $^6 J^4$ および R^5 $^5 R^5$ $^6 J^5$ がジメチルシリレン基であり、 Cp^4 および Cp^5 が 5 - インデニル基あるいは 5 - フルオレニル基であり、 M^4 および M^5 がチタン原子である化合物としては、上記化合物群 (I I I c) で示した化合物の 5 - シクロペンタジエニルを 5 - インデニルあるいは 5 - フルオレニルに変更した化合物など (以下、これらの化合物を、化合物群 (I I I d) と称する。) があげられる。

【 0 0 5 7 】

一般式 [I I I] で示される遷移金属化合物としては、 M^5 および M^6 がジルコニウム原子あるいはハフニウム原子である化合物があげられ、具体的には、上記化合物群 (I I I a) ~ (I I I d) で示した化合物のチタニウムをジルコニウムあるいはハフニウムに変更した化合物などがあげられる。

【 0 0 5 8 】

これら上記一般式 [I] ~ [I I I] のいずれかで表される遷移金属化合物は、一種で用いてもよく、二種類以上を組み合わせてもよい。

【 0 0 5 9 】

本発明のエチレン重合体の製造方法は、上記一般式 [I] ~ [I I I] のいずれかで表される遷移金属化合物 (以下、遷移金属化合物 (a) と称する。) を用いてなる付加重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合するものである。該付加重合用触媒としては、遷移金属化合物 (a) と公知の付加重合用助触媒成分とを接触させてなる付加重合用触媒が挙げられるが、好ましくは、遷移金属化合物 (a) と下記成分 (b) および / または下記成分 (c) とを接触させてなる付加重合用触媒である。

【 0 0 6 0 】

(b) : 下記 (b 1) ~ (b 3) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物
 (b 1) 一般式 $E^1_p Al Z_3 - p$ で示される有機アルミニウム化合物
 (b 2) 一般式 $\{ - Al (E^2) - O - \}_q$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン
 (b 3) 一般式 $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_r Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン
 (上記 (b 1) ~ (b 3) において、 p は $0 < p \leq 3$ を満足する数を表し、 q は 2 以上の整数を表し、 r は 1 以上の整数を表す。 E^1 、 E^2 および E^3 は炭化水素基を表し、 E^1 が複数ある場合は、夫々の E^1 は互いに同じであっても異なってもよい。また、夫々の E^2 は互いに同じであっても異なってもよく、夫々の E^3 は互いに同じであっても異なってもよい。 Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、 Z が複数ある場合は、夫々の Z は互いに同じであっても異なってもよい。)

【 0 0 6 1 】

(c) : 下記化合物 (c 1) ~ (c 3) から選ばれる 1 種以上のホウ素化合物
 (c 1) 一般式 $B Q^1_3$ で表されるホウ素化合物、
 (c 2) 一般式 $G^+ (B Q^2_4)^-$ で表されるホウ素化合物、
 (c 3) 一般式 $(L - H)^+ (B Q^3_4)^-$ で表されるホウ素化合物
 (上記 (c 1) ~ (c 3) において、 B は 3 価のホウ素原子を表し、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換

10

20

30

40

50

アミノ基を表し、夫々の Q^1 は互いに同じであっても異なってもよく、夫々の Q^2 は互いに同じであっても異なってもよく、夫々の Q^3 は互いに同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機または有機のカチオンを表し、 L は中性ルイス塩基を表し、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸を表す。)

【0062】

(b1)の一般式 $E^1_p Al Z_3 - p$ において、 E^1 は炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数1~8の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数1~8のアルキル基であり、 E^1 が複数ある場合は、夫々の E^1 は互いに同じであっても異なってもよい。また、 p は $0 < p \leq 3$ を満足する数であり、好ましくは2または3である。

【0063】

(b1)の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ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を例示することができる。

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、トリイソブチルアルミニウムである。

【0064】

(b2)の一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_q$ において、 E^2 は炭化水素基であり、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、ネオペンチル基などのアルキル基を例示することができ、好ましくは、メチル基、イソブチル基である。複数ある E^2 は互いに同じであってもよく異なってもよい。また、 q は2以上の整数であり、好ましくは q は2~40の整数である。

【0065】

(b3)の一般式 $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}_r Al E^3_2$ において、 E^3 は炭化水素基であり、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、ネオペンチル基などのアルキル基を例示することができ、好ましくは、メチル基、イソブチル基である。複数ある E^3 は互いに同じであってもよく異なってもよい。また、 r は1以上の整数であり、好ましくは r は1~40の整数である。

【0066】

(b2)、(b3)の製造方法については特に制限はなく、公知の方法が用いられる。例えば、トリアルキルアルミニウム(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、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液と水とを接触させて製造する方法、結晶水を含んでいる金属塩(硫酸銅水和物など)とトリアルキルアルミニウム(トリメチルアルミニウムなど)とを接触させて製造する方法が例示できる。

【0067】

(c1)の一般式 BQ^1_3 において、 Q^1 は、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、夫々の Q^1 は同じであってもよく異なってもよい。 Q^1 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、ヨウ素原子などがあげられ、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、トリ

10

20

30

40

50

フルオロメチル基、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル基、2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基などがあげられる。置換シリル基とは、炭化水素基で置換されたシリル基であり、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などがあげられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基などがあげられる。2置換アミノ基とは、2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であり、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などがあげられる。 Q^1 として、好ましくは、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の置換シリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基または炭素原子数2~20のアミノ基であり、より好ましくは、ハロゲン原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であり、さらに好ましくは、炭素原子数1~20のフッ素化炭化水素基であり、特に好ましくは、炭素原子数6~20のフッ素化アリール基である。

10

【0068】

(c1)の具体例としては、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)ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

【0069】

(c2)の一般式 $G^+(BQ^2_4)^-$ において、 Q^2 は、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、夫々の Q^2 は同じであってもよく異なってもよい。 Q^2 の具体例としては、上記の(c1)において Q^2 の具体例として記載したものをあげることができ、 Q^2 の好ましい基としては、上記の(c1)において Q^2 の好ましい基として記載したものをあげることができる。 $(BQ^2_4)^-$ の具体例としては、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, 3, 4 - トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(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)ボレートなどがあげられる。また、 G^+ は、無機または有機のカチオンであり、該無機のカチオンとして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、該有機のカチオンとしてトリフェニルメチルカチオンなどがあげられる。 G^+ は、好ましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。

20

30

【0070】

(c2)の具体例としては、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、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートとも称する。)である。

40

【0071】

(c3)の一般式 $(L-H)^+(BQ^3_4)^-$ において、 Q^3 は、ハロゲン原子、炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、夫々の Q^3 は同じであってもよく異なってもよい。 Q^3 の具体例としては、上記の(c1)において Q^1 の具体例として記載したものをあげることができ、 Q^3 の好ましい基としては、上記の(c1)において Q^1 の好ましい基として記載したものをあげることができる。 $(BQ^3_4)^-$ の具体例としては、上記の成分(c2)において $(BQ^2_4)^-$ の具体例として記載したものをあげることができ、 $(BQ^3_4)^-$ の好ましい基としては、上記の成分(c2)

50

において (BQ²₄)⁻ の好ましい基として記載したものをあげることができる。また、L は中性ルイス塩基であり、(L-H)⁺ はブレンステッド酸であり、該ブレンステッド酸の具体例としては、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る。

【0072】

(c3) の具体例としては、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(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ピ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-ピ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(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、もしくは、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

10

20

【0073】

遷移金属化合物(a)と上記成分(b)および/または上記成分(c)とを接触させてなる付加重合用触媒としては、遷移金属化合物(a)と成分(b)とを接触させてなる付加重合用触媒、遷移金属化合物(a)と成分(b)と成分(c)とを接触させてなる付加重合用触媒が好ましい。遷移金属化合物(a)と成分(b)とを接触させてなる付加重合用触媒を用いる場合、成分(b)としては、環状のアルミノキサン(b2)および/または線状のアルミノキサン(b3)が好ましい。また、遷移金属化合物(a)と成分(b)と成分(c)とを接触させてなる付加重合用触媒を用いる場合、成分(b)としては、成分(b1)が好ましい。

30

【0074】

遷移金属化合物(a)と成分(b)の接触処理量比としては、成分(b)に含まれるAl原子のモル数と遷移金属化合物(a)のモル数との比([成分(b)に含まれるAl原子のモル数]/[遷移金属化合物(a)のモル数])が、通常、0.1~10000となる接触処理量比であり、好ましくは、5~2000となる接触処理量比である。また、遷移金属化合物(a)と成分(c)の接触処理量比としては、成分(c)のモル数と遷移金属化合物(a)のモル数との比([成分(c)のモル数]/[遷移金属化合物(a)のモル数])が、通常、0~100となる接触処理量比であり、好ましくは、0.5~10となる接触処理量比である。

40

【0075】

遷移金属化合物(a)と、成分(b)および/または成分(c)とを接触させる方法としては、遷移金属化合物(a)と、成分(b)および/または成分(c)とを混合する方法などが用いられる。また、重合反応器に、遷移金属化合物(a)、成分(b)および成分(c)をそれぞれ別々に供給してもよく、任意に選択される2種以上の成分を接触させて接触物を得た後に、該接触物と選択されなかった成分を別々に供給してもよく、全ての成分をあらかじめ接触させた後に供給してもよい。

【0076】

重合反応器に、遷移金属化合物(a)、成分(b)および成分(c)を供給する方法としては、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で実質的に水分や酸素のない状態で供給する方法、水分や酸素等の触媒を失活させる成分を十分に取り除いた炭化水素等の溶媒に溶解あ

50

るいは懸濁させた状態で供給する方法などが挙げられる。また、溶媒に溶解あるいは懸濁させた状態で供給する場合、各成分の濃度は、重合反応器に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、遷移金属化合物(a)の濃度は、好ましくは0.01~500 $\mu\text{mol/g}$ であり、より好ましくは0.05~100 $\mu\text{mol/g}$ であり、さらに好ましくは、0.05~50 $\mu\text{mol/g}$ であり、成分(b)の濃度は、成分(b)に含まれるAl原子モル数換算で、好ましくは0.01~10000 $\mu\text{mol/g}$ であり、より好ましくは0.1~5000 $\mu\text{mol/g}$ であり、さらに好ましくは0.1~2000 $\mu\text{mol/g}$ であり、成分(c)の濃度は、好ましくは0.01~500 $\mu\text{mol/g}$ であり、より好ましくは0.05~200 $\mu\text{mol/g}$ であり、さらに好ましくは0.05~100 $\mu\text{mol/g}$ である。

10

【0077】

本発明のエチレン重合体の製造方法で用いられる付加重合用触媒としては、 SiO_2 や Al_2O_3 などの無機担体、エチレン重合体やスチレン重合体などの有機ポリマー担体を含む粒子状担体を組み合わせて用いてもよい。

【0078】

本発明のエチレン重合体の製造方法は、遷移金属化合物(a)を用いてなる付加重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合するものである。重合方法としては特に制限はなく、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、シクロヘキサン等)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン等)また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もしくはスラリー重合; 液状単量体中で重合を実施するバルク重合; ガス状の単量体中で重合を実施する気相重合等が挙げられる。重合形式としてはバッチ式、連続式いずれでも可能である。

20

【0079】

重合温度については特に制限はなく、通常-100~250 であり、好ましくは-50~200 である。また、重合圧力についても制限はないが、通常10 MPa以下であり、好ましくは0.1 MPa~5 MPaである。なお、重合においては、エチレン重合体の分子量を調製するために水素などの連鎖移動剤を用いてもよい。

【0080】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

30

実施例中における重合体の物性は、下記の方法によって測定した。

【0081】

(1) エチレン重合体中のアルキル側鎖

エチレン重合体中のエチル分岐の存在は ^{13}C -NMR解析により確認した。

測定装置: BRUKER社製 DRX600

測定溶媒: オルトジクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼン-d₄の

4:1(容積比)混合液

測定温度: 135

(2) 極限粘度 []

ウペローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として135 で測定した。

40

(3) 融点

融点は、示差走査熱量計(セイコー電子工業社製 SSC-5200)を用いて、以下の条件で測定した。

昇温 20 ~ 200 (20 /分) 10分間保持

冷却 200 ~ -50 (20 /分) 10分間保持

測定 -50 ~ 300 (20 /分)

(4) 化合物の構造分析

^1H -NMRにより分析をおこなった。

装置: 日本電子JNM-EX270(270 MHz, ^1H)

溶媒: CD_2Cl_2

50

温度：室温

【0082】

<実施例1>

(イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリドの合成)

下記の(1-1)~(1-5)の方法により、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリドの合成を行った。

【0083】

(1-1) 1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノールの合成 10
窒素雰囲気下、攪拌機を備えた500ml 4つ口フラスコ中で、2-第三級ブチル-5-メチル-2-フェノール20.1g(123mmol)をトルエン150mlに溶かし、続いて第三級ブチルアミン25.9ml(18.0g、246mmol)を加えた。この溶液を-70℃に冷却し、そこへ臭素10.5ml(32.6g、204mmol)を加え、-70℃で2時間攪拌した。その後、室温で、10%希塩酸(1回につき100ml)にて3回洗浄した。洗浄後得られる有機層を、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、溶媒を除去し、橙色のオイル状物質を得た。該オイル状物質をシリカゲルカラム(ワコーゲルC-100)を通し、ヘキサンで展開し、留分の溶媒を除去することによって精製し、無色のオイル18.4g(75.7mmol)を得た。その¹H-NMR(CD₂Cl₂ 20
溶媒)のデータを以下に示す。

¹H-NMR(270MHz, CD₂Cl₂) 1.32(s, 9H)、2.19(s, 3H)、6.98(s, 1H)、7.11(s, 1H)

この¹H-NMRデータから、得られた無色のオイルを1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノールと同定した。収率は62%であった。

【0084】

(1-2) 1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼンの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml 4つ口フラスコ中で、上記(1-1)で合成した1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノール13.9g(57.2mmol)をアセトニトリル40mlに溶かし、続いて水酸化カリウム3.8g(67.9mmol)を加えた。さらに、ヨウ化メチル17.8ml(40.6g、286mmol)を加え、12時間攪拌を続けた。その後、溶媒を除去し、残さにヘキサン40mlを加え、ヘキサン可溶分を抽出した。抽出は3回繰り返した。抽出分から溶媒を除去し、淡黄色のオイル13.8g(53.7mmol)を得た。その¹H-NMR(CD₂Cl₂ 30
溶媒)のデータを以下に示す。

¹H-NMR(270MHz, CD₂Cl₂) 1.31(s, 9H)、2.20(s, 3H)、3.81(s, 3H)、7.02(s, 1H)、7.18(s, 1H)

この¹H-NMRデータから、得られた淡黄色のオイルを1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼンと同定した。収率は94%であった。

【0085】

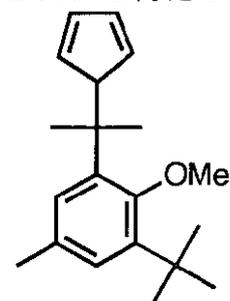
(1-3) 2-シクロペンタジエニル-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパンの合成 40

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml 4つ口フラスコ中で、上記(1-2)で合成した1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン4.61g(17.9mmol)を乾燥ジエチルエーテル10mlに溶かし、-70℃に冷却した。そこへ、ⁿBuLi 18.0mmol(1.62mol/リットル濃度のⁿBuLi/ヘキサン溶液11.1ml)を加え、-70℃で2時間攪拌を続けた。さらに、この反応液に、ジエチルエーテル10mlに6,6-ジメチルフルベン1.91g(18.0mmol)を溶かした溶液を加え、その後、室温まで昇温した。続いて、5wt%希塩酸を25ml加えた。この反応溶液にヘキサン30mlを加え、ヘキサン可溶分を抽出した。この 50

抽出は3回繰り返した。抽出分を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を除去したところ、黄色のオイルを得た。この黄色のオイルをシリカゲルカラム(ワコーゲルC-100)を通し、ヘキサンで展開し、留分の溶媒を除去することによって精製し、淡黄色のオイル3.0gを得た。その¹H-NMR(CD₂Cl₂ 溶媒)のデータを以下に示す。

¹H-NMR(270MHz, CD₂Cl₂) 1.48(s, 9H)、1.71(s, 3H)、2.26(s, 3H)、3.26(s, 3H)、6.07~6.62(br, 5H)

この¹H-NMRデータから、得られた淡黄色のオイルを下記構造式(イ)の2-シクロペンタジエニル-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパンと同定した。収率は60%であった。



(イ)

【0086】

(1-4)2-(シクロペンタジエニル)(リチウム)-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパンの合成 20

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50ml4つ口フラスコ中で、上記(1-3)で合成した2-(シクロペンタジエニル)-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパン0.28g(0.99mmol)をヘキサン20mlに溶かし、-70に冷却した。そこへ、ⁿBuLi 1.09mol(1.62mol/リットル濃度のⁿBuLi/ヘキサン溶液0.67ml)を加えた。その後、室温まで昇温し、白色の固体を析出させた。これを濾過し、1回につきヘキサン10mlを用いて3回洗浄し、減圧乾燥した。白色固体である2-(シクロペンタジエニル)(リチウム)-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパン0.30gを得た。収率は95%であった。

【0087】

(1-5)イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50ml4つ口フラスコ中で、上記(1-4)で合成した2-(シクロペンタジエニル)(リチウム)-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパン0.20g(2.3mmol)をヘキサン10mlに加え、-70に冷却した。そこへ、TiCl₄ 0.077ml(0.13g、0.70mmol)を加え、室温まで昇温したところ、溶液が茶褐色に変化し、暗橙色の固体が析出した。

これを濾過して、溶液と固体とに分け、固体から1回につきヘキサン10mlで、飽和炭化水素溶媒であるヘキサンに可溶性成分を3回抽出した。これらのヘキサン溶液をまとめ、10mlまで濃縮し、その濃縮液を-20で冷却、12時間静置したところ、黄色の固体が析出した。これを濾過し、減圧乾燥した。この黄色の固体の¹H-NMR(CD₂Cl₂ 溶媒)のデータを以下に示す。

¹H-NMR(270MHz, CD₂Cl₂) 1.33(s, 9H)、1.51(s, 6H)、2.30(s, 3H)、6.06(t, 2H)、6.92(t, 2H)、6.99(s, 1H)、7.19(s, 1H)

この¹H-NMRデータから、得られた黄色の固体を下記構造式(ロ)のイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドと同定した。収率は34%であった。

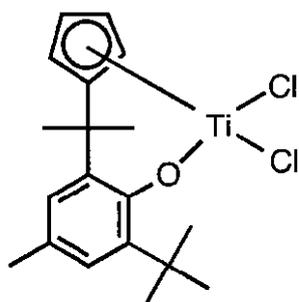
10

20

30

40

50



(ロ)

【0088】

(エチレンの重合)

10

アルゴンで置換した300mlのガラス反応器中に脱水トルエン88mlを投入後、エチレンを0.1MPa仕込んだ。次に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製、トリイソブチルアルミニウム濃度1mol/l]2.5ml、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリド 3.9mgを脱水トルエン3.9mlに溶解した液、および、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28mgを脱水トルエン6mlに溶解した液を、ガラス反応器に投入し、反応液を30℃で1時間攪拌した。その後、反応液を塩酸(12N)1mlとエタノール500mlの混合液中に投じ、沈殿した白色固体を回収した。該固体をエタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体 3.4gを得た。この重合体の[η]は、0.88dl/gで、融点は133℃であった。

20

得られた重合体の¹³C-NMRスペクトルを図1に示す。11.1ppm、26.7ppm、39.7ppmにエチル分岐のメチル基に由来するシグナルが観測された。

【0089】

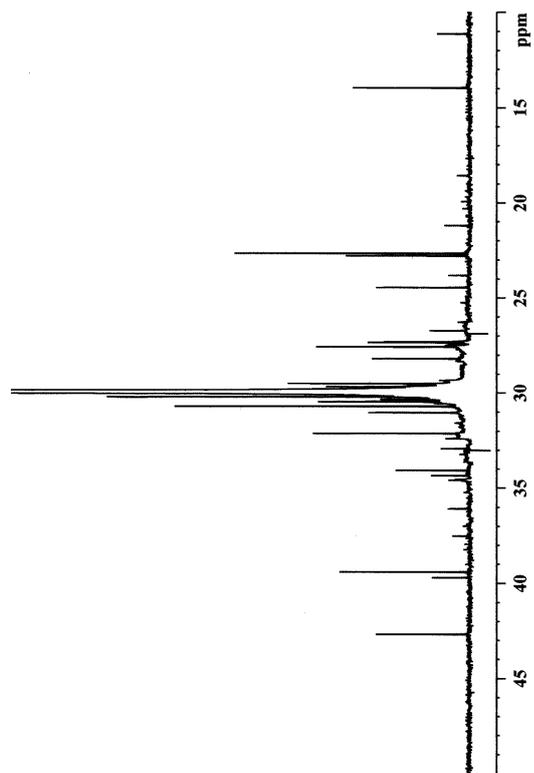
【発明の効果】

以上に述べたように、本発明によれば、アルキル側鎖を有するエチレン重合体の簡便な製造方法が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られた重合体の¹³C-NMRスペクトルである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 晃弘

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 水沼 考二

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AD02 AD13 BA01B BB00B
BB01B BC12B BC13B BC14B BC15B BC16B BC17B BC25B BC27B EB02
FA01 FA02 FA04 FA07 GA04 GA19

【要約の続き】

環のいずれでもよい。))

【選択図】 なし