

(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2004-124044

(P2004-124044A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

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 8 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2003-29121 (P2003-29121)  
 (22) 出願日 平成15年2月6日(2003.2.6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-225752 (P2002-225752)  
 (32) 優先日 平成14年8月2日(2002.8.2)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002071  
 チッソ株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
 (71) 出願人 596032100  
 チッソ石油化学株式会社  
 東京都中央区勝どき三丁目13番1号  
 (72) 発明者 上井 俊弘  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ  
 石油化学株式会社高分子研究所内  
 (72) 発明者 潮田 勉  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ  
 石油化学株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】エチレン単位の含有量が高い場合であっても十分に高い分子量のプロピレン/エチレン共重合体を製造することができる、メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

【解決手段】少なくとも1つの置換基を有するメタロセン化合物、活性化化合物、平均粒径が5～45 μmである微粒子担体、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 7 ~ 40 のアルキルアリール基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$  基（S は、硫黄原子、 $R^a$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基である。）、および、 $PR^b_2$  基（P は、燐原子、2 つの  $R^b$  は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基である。）からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物、活性化化合物、平均粒径が 5 ~ 45  $\mu\text{m}$  である微粒子担体、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。

10

## 【請求項 2】

炭素数 3 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、および、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物を用いる、請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

20

## 【請求項 3】

炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物を用いる、請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

## 【請求項 4】

複素環基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物を用いる、請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

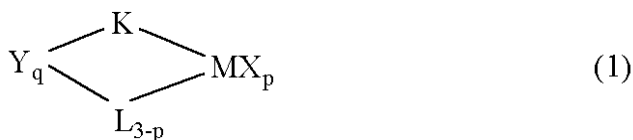
## 【請求項 5】

複素環基が、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

30

## 【請求項 6】

メタロセン化合物として、下記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物を用いる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。



（式中、M は、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子を表す。K は、M に配位する共役五員環骨格を有する配位子である。L は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1$ 、 $-\text{PR}^1$ 、もしくは、K と同一でも異なってもよい共役五員環骨格を有する配位子である。ここで、 $R^1$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、置換された 2 - フルフリル基、シロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、もしくは、炭化水素基で置換されたアミノ基である。X は、M に結合しており、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するアルキルアリール基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基と炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するアリールアルキル基である。p は、X の数を表す整数であり、2 も

40

50

しくは3である。Kが有する水素原子の一部もしくは全てが、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～10の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$ 基（Sは、硫黄原子、 $R^a$ は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）、または、 $PR^b_2$ 基（Pは、燐原子、2つの $R^b$ は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）で置換されていてもよい。また、Lが、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である場合、Lが有する水素原子の一部もしくは全てが、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～10の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$ 基（Sは、硫黄原子、 $R^a$ は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）、または、 $PR^b_2$ 基（Pは、燐原子、2つの $R^b$ は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）で置換されていてもよい。但し、KもしくはLの少なくとも1つの水素原子は必ず置換されている。Yは、KとLを架橋する架橋基であり、メチレン基、エチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するテトラアルキルエチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するジアルキルメチレン基、炭素数6～16のアリール基または炭素数6～16のハロゲン化アリール基を骨格に含む2価の架橋基、または、珪素原子、ゲルマニウム原子、酸素原子、窒素原子、燐原子、もしくは、硼素原子を含有する2価の架橋基、または、これらの架橋基から選択される少なくとも2つの架橋基が直列に繋がり形成された2価の架橋基を表す。qは、Yの数を表す整数であり、0、1、もしくは、2であるが、pが3のとき、qは0である。）

10

20

30

40

#### 【請求項7】

一般式(1)において、Kが有する水素原子の一部もしくは全てが、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されていてもよく、また、Lが、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である場合、Lが有する水素原子の一部もしくは全てが、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されていてもよいが、KもしくはLが有する少なくとも1つの水素原子は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基で置換されているメタロセン化合物を用いる、請求項6記載のオレフィン重合体の製造方法。

#### 【請求項8】

請求項6の一般式(1)において、KおよびLの2位の水素原子のうちの少なくとも1つの水素原子が置換されている、請求項6もしくは7に記載のオレフィン重合体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

50

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、特定のメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術 】

従来より、置換されたインデニル配位子を有するメタロセン化合物を含む触媒を用いたプロピレン重合体の製造方法が知られている（例えば、特許文献 1，特許文献 2，特許文献 3 参照。）。

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、このようなメタロセン化合物を含む触媒は一般に高価である。この為、このような触媒を使用して得られるプロピレン重合体の製造コストを低減する為、その触媒の重合活性を更に改善することが望まれていた。

## 【 0 0 0 4 】

また、これらのメタロセン化合物は、一般に、高分子量のプロピレン重合体を製造可能とすること、および、得られるプロピレン重合体の立体規則性を高度に制御可能とすることを主眼に開発されてきたのであるが、未だ十分にその所望の性能を充足するには至っていない。

## 【 0 0 0 5 】

さらに、メタロセン化合物を含む触媒を用いてプロピレン/エチレン共重合体を製造すると、一般に、エチレン単位の含有量が増すにつれて、得られる共重合体の分子量は大きく低下する（例えば、非特許文献 1 参照。）。このため、メタロセン化合物を含む触媒であって、エチレン単位の含有量が高い場合においてさえ、十分に高い分子量のプロピレン/エチレン共重合体を製造可能であるような製造方法の開発が望まれていた。

## 【 0 0 0 6 】

## 【 特許文献 1 】

特開平 6 - 1 8 4 1 7 9 号公報

## 【 特許文献 2 】

特開平 6 - 1 0 0 5 7 9 号公報

## 【 特許文献 3 】

特開平 7 - 1 8 8 3 1 8 号公報

## 【 非特許文献 1 】

T. Sugano, 「SPO '99」(1999)、p. 31 ~ 53

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的の 1 つは、分子量と立体規則性が高く、パウダー性状も良好なオレフィン重合体を高い重合活性で製造することができる、メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明の別の 1 つの目的は、エチレン単位の含有量が高い場合であっても十分に高い分子量のプロピレン/エチレン共重合体を製造することができる、メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、特定のメタロセン化合物および特定の平均粒径の微粒子担体を用いることによって、その目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、下記の [ 1 ] ~ [ 8 ] に示されるオレフィン重合体の製造方法である。

[ 1 ] 炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲ

10

20

30

40

50

ン含有アリール基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 7 ~ 40 のアルキルアリール基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$  基 ( $S$  は、硫黄原子、 $R^a$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基である。)、および、 $PR^b_2$  基 ( $P$  は、燐原子、2 つの  $R^b$  は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基である。) からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物、活性化化合物、平均粒径が 5 ~ 45  $\mu\text{m}$  である微粒子担体、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法。 10

【0011】

[2] 炭素数 3 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、および、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物を用いる、前記 [1] に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【0012】

[3] 炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物を用いる、前記 [1] に記載のオレフィン重合体の製造方法。 20

【0013】

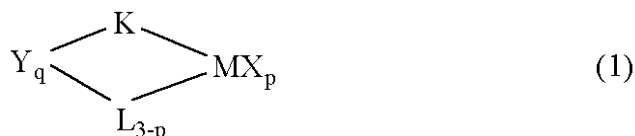
[4] 複素環基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物を用いる、前記 [1] に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【0014】

[5] 複素環基が、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である、前記 [1] ~ [4] のいずれか 1 つに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【0015】

[6] メタロセン化合物として、下記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物を用いる、前記 [1] ~ [5] のいずれか 1 つに記載のオレフィン重合体の製造方法。 30



(式中、 $M$  は、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子を表す。 $K$  は、 $M$  に配位する共役五員環骨格を有する配位子である。 $L$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1$ 、 $-PR^1$ 、もしくは、 $K$  と同一でも異なってもよい共役五員環骨格を有する配位子である。ここで、 $R^1$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、置換された 2 - フルフリル基、シロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、もしくは、炭化水素基で置換されたアミノ基である。 $X$  は、 $M$  に結合する、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するアルキルアリール基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基と炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するアリールアルキル基である。 $p$  は、 $X$  の数を表す整数であり、2 もしくは 3 である。 $K$  が有する水素原子の一部もしくは全てが、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 7 ~ 4 40

0のアルキルアリアル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、SR<sup>a</sup>基(Sは、硫黄原子、R<sup>a</sup>は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリアル基である。)、または、PR<sup>b</sup><sub>2</sub>基(Pは、燐原子、2つのR<sup>b</sup>は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリアル基である。)で置換されている場合、Lが有する水素原子の一部もしくは全てが、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～10の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリアル基、炭素数6～16のハロゲン含有アリアル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリアルアルキル基、炭素数7～40のアルキルアリアル基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、SR<sup>a</sup>基(Sは、硫黄原子、R<sup>a</sup>は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリアル基である。)、または、PR<sup>b</sup><sub>2</sub>基(Pは、燐原子、2つのR<sup>b</sup>は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリアル基である。)で置換されている場合、KもしくはLの少なくとも1つの水素原子は必ず置換されている。Yは、KとLを架橋する架橋基であり、メチレン基、エチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するテトラアルキルエチレン基、炭素数1～6のアルキル基を有するジアルキルメチレン基、炭素数6～16のアリアル基または炭素数6～16のハロゲン化アリアル基を骨格に含む2価の架橋基、または、珪素原子、ゲルマニウム原子、酸素原子、窒素原子、燐原子、もしくは、硼素原子を含有する2価の架橋基、または、これらの架橋基から選択される少なくとも2つの架橋基が直列に繋がり形成された2価の架橋基を表す。qは、Yの数を表す整数であり、0、1、もしくは、2であるが、pが3のとき、qは0である。

#### 【0016】

[7]一般式(1)において、Kが有する水素原子の一部もしくは全てが、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリアル基、炭素数6～16のハロゲン含有アリアル基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されている場合、Lが、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子である場合、Lが有する水素原子の一部もしくは全てが、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリアル基、炭素数6～16のハロゲン含有アリアル基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されている場合、KもしくはLが有する少なくとも1つの水素原子は、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基で置換されているメタロセン化合物を用いる、前記[6]に記載のオレフィン重合体の製造方法。

#### 【0017】

[8]一般式(1)において、KおよびLの2位の水素原子のうちの少なくとも1つの水素原子が置換されている、前記[6]もしくは[7]に記載のオレフィン重合体の製造方法。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～10の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリアル基、炭素数6～16のハロゲン含有アリアル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリアルアル

キル基、炭素数 7 ~ 40 のアルキルアリアル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$  基 (S は、硫黄原子、 $R^a$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリアル基である。)、および、 $PR^b_2$  基 (P は、燐原子、2 つの  $R^b$  は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリアル基である。) からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を、少なくとも 1 つ置換基として有するメタロセン化合物、活性化化合物、平均粒径が 5 ~ 45  $\mu m$  である微粒子担体、および、所望により有機アルミニウム化合物、を用いて製造された担持型触媒成分、ならびに、有機アルミニウム化合物、を含むオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体の製造方法、に関する。

10

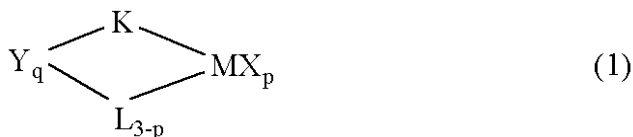
## 【0019】

本発明において用いるメタロセン化合物の、少なくとも 1 つ有する置換基としては、より好ましくは、炭素数 3 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリアル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、および、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基、さらに好ましくは、炭素数 6 ~ 16 のアリアル基、炭素数 3 ~ 16 の脂環式炭化水素基、および、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基、特に好ましくは、複素環基、最も好ましくは、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、および、置換された 2 - フルフリル基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基、が用いられる。

## 【0020】

本発明で用いるメタロセン化合物として、好適には、下記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物を例示できる。

20



式中、M は、チタン原子、ジルコニウム原子、もしくは、ハフニウム原子を表すが、好ましいのは、チタン原子もしくはジルコニウム原子である。

## 【0021】

K は、M に配位する共役五員環骨格を有する配位子である。L は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N$ 、 $R^1-$ 、 $-PR^1-$ 、もしくは、K と同一でも異なってもよい共役五員環骨格を有する配位子である。ここで、 $R^1$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリアル基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリアル基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、置換された 2 - フルフリル基、シロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、もしくは、炭化水素基で置換されたアミノ基である。好ましいのは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、さらに好ましいのは、メチル基、エチル基、 $n$  - プロピル基、イソプロピル基、 $n$  - ブチル基、イソブチル基、もしくは、 $t$  - ブチル基である。特に好ましいのは、 $t$  - ブチル基である。上記の炭素数 6 ~ 16 のアリアル基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリアル基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、シロキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていてもよい。

30

40

## 【0022】

Y は、K と L を架橋する架橋基であり、メチレン基、エチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するテトラアルキルエチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルメチレン基、炭素数 6 ~ 16 のアリアル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン化アリアル基を骨格に含む 2 価の架橋基、または、珪素原子、ゲルマニウム原子、酸素原子、窒

50

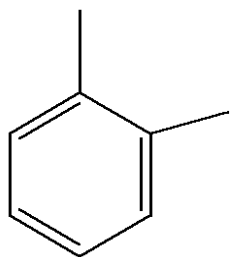
素原子、磷原子、もしくは、硼素原子を含有する 2 価の架橋基である。また、Y は、上記の 2 価の架橋基から任意に選択された 2 つ以上の架橋基が直列に繋がり形成された 2 価の架橋基であってもよい。

## 【0023】

炭素数 6 ~ 16 のアリール基または炭素数 6 ~ 16 のハロゲン化アリール基を骨格に含む 2 価の架橋基としては、例えば、以下の (2) ~ (4) に示す構造の架橋基を例示することができる。ここで、炭素数 6 ~ 16 のアリール基または炭素数 6 ~ 16 のハロゲン化アリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、シロキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていても良い。

10

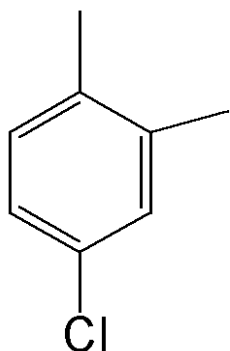
## 【0024】



(2)

20

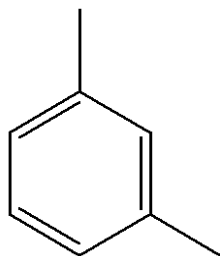
## 【0025】



(3)

30

## 【0026】



(4)

40

## 【0027】

珪素原子を含有する 2 価の架橋基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルシリレン基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するジアリールシリレン基、ジベンジルシリレン基、もしくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するアルキルアリールシリレン基を例示することができる。

## 【0028】

ゲルマニウム原子を含有する 2 価の架橋基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルゲルミレン基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するジアリールゲルミレン基、ジベンジルゲルミレン基、もしくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 16 のア

50



リール基を有するアルキルアリールゲルミレン基を例示することができる。

【0029】

酸素原子を含有する2価の架橋基としては、J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2207-2216 (1991)に記載された、酸素原子を骨格に持つ5員環からなる置換基や、J. Organomet. Chem., 501, 211-218 (1995)に記載された、 $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-$ 、もしくは、 $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-$  (但し、「Me」はメチル基を表す。)を例示することができる。

【0030】

窒素原子を含有する2価の架橋基としては、J. Organomet. Chem., 519, 269-272 (1996)に記載された、 $-(\text{Me})\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{Me})-$  や、J. Organomet. Chem., 564, 109-114 (1998)に記載された、 $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{Si}(\text{Me})_2-$  (但し、「Me」はメチル基を表す。)を例示することができる。

【0031】

燐原子を含有する2価の架橋基としては、J. Mol. Catal. A., 128, 245-256 (1998)に記載された、 $-\text{P}(\text{Ph})-$ 、 $-\text{P}(\text{R})-$  (但し、「Ph」はフェニル基、「R」はアルキル基を表す。)を例示することができる。

【0032】

硼素原子を含有する2価の架橋基としては、J. Organomet. Chem., 525, 287-289 (1996)に記載された  $-\text{B}(\text{Ph})-$  (但し、「Ph」はフェニル基を表す。)や、オルガノメタリックス(Organometallics), 18, 2288-2290 (1999)および国際公開WO00/20426号公報に記載された  $-\text{B}(\text{N}(\text{i-Pr})_2)-$  (但し、「i-Pr」は、イソプロピル基を表す。)、 $-\text{B}(\text{NMe}_2)-$  (但し、「Me」は、メチル基を表す。)、 $-\text{B}(\text{NMe}_2)-\text{B}(\text{NMe}_2)-$  (但し、「Me」は、メチル基を表す。)や、J. Organomet. Chem., 536-537, 361-373 (1997)に記載された  $-\text{B}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)-$  (但し、「Me」はメチル基を表す。)や、Chem. Commun., 1105-1106 (1999)に記載された  $-\text{B}(\text{Ph})(\text{L})-$  (但し、「Ph」はフェニル基であり、「L」は、 $\text{OEt}_2$ ,  $\text{PMe}_3$ , もしくは、酸素原子を骨格に含む5員環である。)や、Angew. Chem. Int. Ed., 38, No. 6, 2439-2443 (1999)に記載された、下記一般式のような架橋基を使用することもできる。

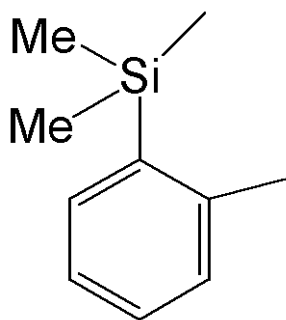


ここで、 $\text{R}^a$  は、好ましくは、炭素数1~6のアルキル基であり、 $\text{R}^b$  は、好ましくは、ハロゲン原子である。

【0033】

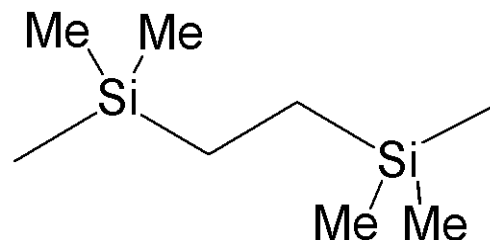
さらに架橋基Yは、上記の2価の架橋基から選択される少なくとも2つ架橋基が直列に繋がって形成された2価の架橋基であってもよく、その好ましい例として、下記(5)~(7)に示す架橋基を挙げることができる。

【0034】



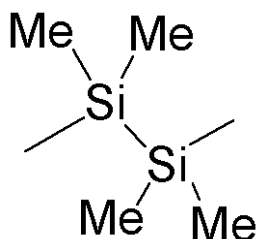
(5)

【0035】



(6)

【0036】



(7)

【0037】

架橋基 Y として、好ましいのは、メチレン基、エチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルシリレン基、ジアルキルゲルミレン基、テトラアルキルエチレン基、もしくは、ジアルキルメチレン基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するジアリールシリレン基もしくはジアリールゲルミレン基、または、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するアルキルアリールシリレン基もしくはアルキルアリールゲルミレン基である。さらに好ましいのは、ジメチルシリレン基、もしくは、ジメチルゲルミレン基である。

30

【0038】

q は、Y の数を表す整数であり、0、1、もしくは、2 であるが、好ましくは、0 もしくは 1 であり、さらに好ましくは、1 である。

【0039】

X は、M に結合する、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 16 のアリール基を有するアルキルアリール基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基と炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するアリールアルキル基を表す。また、国際公開 WO 00 / 20426 号公報の実施例 12 に記載されたように、2 つの X が結合した結果としてジエン化合物を形成し、この二重結合がそれぞれ M に配位子したような構造をとることも可能である。その場合のジエン化合物としてはブタジエン骨格を有するものが好ましく用いられ、その中でも、特に、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンが最も好ましく用いられる。

40

【0040】

p は、X の数を表す整数であり、2 もしくは 3 である。p が 3 のとき、q は 0 である。

【0041】

K は、M に配位する共役五員環骨格を有する配位子であり、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロインデニル基

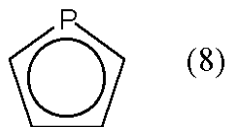
50

、アズレニル基、テトラヒドロアズレニル基、もしくは、シクロペンタフェナンスリルなどを挙げるができる。好ましいのは、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、アズレニル基、もしくは、フルオレニル基であり、特に好ましいのは、シクロペンタジエニル基、インデニル基、アズレニル基、もしくは、フルオレニル基である。

## 【0042】

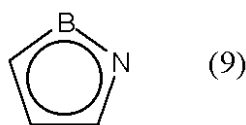
また、Kは、その配位子の骨格中に炭素以外の原子、例えば、窒素(N)、硫黄(S)、磷(P)、硼素(B)、酸素(O)もしくは珪素(Si)を含むものであっても良く、例えば、下記(8)~(14)に示す配位子を挙げるができる。

## 【0043】

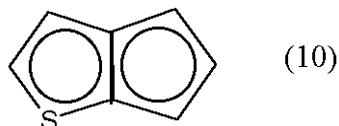


10

## 【0044】



## 【0045】

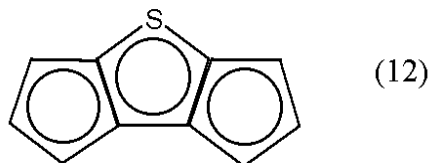


20

## 【0046】

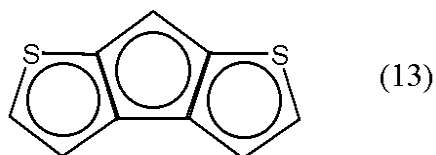


## 【0047】



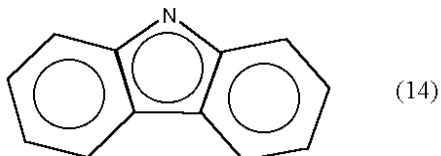
30

## 【0048】



40

## 【0049】



## 【0050】

このような配位子の骨格中に炭素以外の原子を含む配位子については、例えば、J. Am. Chem. Soc. 123, 4763-4773 (2001)、J. Mol. Cat.

50

A : 1 2 8 , 1 5 5 - 1 6 5 ( 1 9 9 8 ) 、 J . A m . C h e m . S o c . 1 2 0 , 1 0 7 8 6 ( 1 9 9 8 ) 、 C h e m . B e r . , 1 2 9 , 1 5 1 7 - 1 5 2 9 ( 1 9 9 6 ) などに記載されている。

【 0 0 5 1 】

K が有する水素原子の一部もしくは全ては、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 0 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 1 0 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基、炭素数 6 ~ 1 6 のハロゲン含有アリール基、炭素数 2 ~ 1 0 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 4 0 のアリールアルキル基、炭素数 7 ~ 4 0 のアルキルアリール基、炭素数 3 ~ 1 6 の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $S R^a$  基 ( S は、硫黄原子、 $R^a$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基である。 ) 、または、 $P R^b_2$  基 ( P は、磷原子、2 つの  $R^b$  は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基である。 ) で置換されていてもよく、より好ましくは、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基、炭素数 6 ~ 1 6 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、置換された 2 - フルフリル基、シロキシ基、もしくはアルコキシ基で置換されていてもよい。炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基および炭素数 6 ~ 1 6 のハロゲン含有アリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、置換された 2 - フルフリル基、もしくは、シロキシ基などで置換されていても良い。

【 0 0 5 2 】

L は、上記に説明した通り、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、もしくは、K と同一でも異なってもよい共役五員環骨格を有する配位子である。尚、L が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、もしくは、 $-PR^1-$  である場合には、q は 1 である。L として好ましいのは、 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 、もしくは、K と同一でも異なってもよい共役五員環骨格を有する配位子である。L として特に好ましいのは、 $-NR^1-$ 、もしくは、K と同一でも異なってもよい共役五員環骨格を有する配位子である。

【 0 0 5 3 】

L が、 $-O-$  であるとき、Y は、メチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルシリレン基、ジアルキルゲルミレン基、ジアルキルメチレン基、炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基を有するジアリールシリレン基もしくはジアリールゲルミレン基、または、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基を有するアルキルアリールシリレン基もしくはアルキルアリールゲルミレン基のいずれか一つと、炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基もしくは炭素数 6 ~ 1 6 のハロゲン化アリール基を骨格に含む 2 価の架橋基のいずれか一つとが直列に結合して新たに形成された 2 価の架橋基が好ましく、M は、チタンが好ましい。さらに、このとき、K は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、もしくは、フルオレニル基が好ましく、シクロペンタジエニル基もしくはインデニル基が最も好ましい。

【 0 0 5 4 】

また、L が、 $-NR^1-$  であるとき、Y は、珪素原子を含有する 2 価の架橋基が好ましく、さらに、M は、チタンが好ましい。また、さらに、K は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、もしくは、フルオレニル基が好ましく、シクロペンタジエニル基もしくはインデニル基が最も好ましい。

【 0 0 5 5 】

L が、M に配位する共役五員環骨格を有する配位子であるとき、L は、上記で K として例示した共役五員環骨格を有する配位子のなかから選択することができ、このとき、その配

10

20

30

40

50

位子はKと同一であっても異なっても良い。

【0056】

Lが、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子であるとき、Lが有する水素原子の一部もしくは全てが、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～10の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$ 基（Sは、硫黄原子、 $R^a$ は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）、または、 $PR^b_2$ 基（Pは、  
10  
燐原子、2つの $R^b$ は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）で置換されていてもよく、より好ましくは、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～6の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、シロキシ基、もしくは、アルコキシ基で置換されていてもよい。

【0057】

上記した炭素数6～16のアリール基および炭素数6～16のハロゲン含有アリール基は、  
20  
所望により、1つ以上の、炭素数1～6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、もしくは、シロキシ基などで置換されていても良い。

【0058】

Lが、Mに配位する共役五員環骨格を有する配位子であるとき、KおよびLは、共に、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基、アズレニル基であるか、Kがシクロペンタジエニル基でありLがフルオレニル基であるか、Kがインデニル基でありLがフルオレニル基であるか、Kがベンゾインデニル基でありLがフルオレニル基であるか、  
30  
もしくは、Kがベンゾインデニル基でありLがフルオレニル基であることが好ましく、KおよびLが、共に、インデニル基もしくはアズレニル基であることがさらに好ましい。

【0059】

KもしくはLが有する少なくとも1つの水素原子は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン含有アルキル基、炭素数1～10の珪素含有アルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数6～16のハロゲン含有アリール基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、シロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、複素環基、 $SR^a$ 基（Sは、硫黄原子、 $R^a$ は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）、  
40  
または、 $PR^b_2$ 基（Pは、燐原子、2つの $R^b$ は、互いに同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、もしくは、炭素数6～16のアリール基である。）からなる群から選ばれた少なくとも1つの基で置換されており、より好ましくは、炭素数3～10のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基で置換されおり、さらに好ましくは、炭素数6～16のアリール基、炭素数3～16の脂環式炭化水素基、複素環基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基で置換されており、特に好ましくは、複素環基で置換されており、最も好ましくは、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、および、置換された2-フルフリル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基で置換されていることが  
50

好ましい。

【0060】

そして、KおよびLが有する2位の水素原子のうち少なくとも1つの水素原子が、そのような置換基で置換されていることが好ましい。

【0061】

本発明において、脂環式炭化水素基としては、モリソン・ボイド、「有機化学」中西ら訳、第3版、第8刷、1977年、p. 356 - 359 の記載に基づき、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、もしくは、それらの置換体を例示することができる。

10

【0062】

また、本発明において、複素環基としては、例えば、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、置換された2-フルフリル基、などのヘテロ芳香族基を例示することができる。さらに、モリソン・ボイド、「有機化学」中西ら訳、第3版、第8刷、1977年、p. 1231 - 1232 の記載に基づき、ピロール基(pyrrol)、イミダゾール基(imidazole)、オキサゾール基(oxazole)、チアゾール基(thiazole)、ピラゾール基(pyrazole)、3-ピロリン基(3-pyrroline)、ピロリジン基(pyrrolidine)、ピリジン基(pyridine)、ピリミジン基(pyrimidine)、プリン基(purine)、キノリン基(quinoline)、イソキノリン基(isoquinoline)、カルバゾール基(carbazole)、もしくは、これらの置換体も例示することができる。また、本発明において複素環基としては、上記のもの以外に、珪素(Si)、ホウ素(B)、燐(P)の少なくとも一つの原子を含む複素環基、およびその置換体、例えば、シロール基、置換されたシロール基、ボラタベンゼン基(Boratabenzene)、置換されたボラタベンゼン基(Boratabenzene)、フォスフォル基(Phospholyl)、置換されたフォスフォル基(Phospholyl)も例示することができる。特に、本発明において、複素環基は、該複素環基中のヘテロ原子によって、KまたはLに直接結合しない構造のものが好ましい。本発明において、複素環基として好ましいのは、ヘテロ芳香族基であり、更に好ましいのは、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基である。

20

30

【0063】

本発明において、「置換された2-フリル基」、「置換された2-チエニル基」、および、「置換された2-フルフリル基」とは、2-フリル基、2-チエニル基、および、2-フルフリル基の骨格を形成する炭素原子に結合する水素原子が、それぞれ、他の置換基によって置換されたものを言う。ここで、「他の置換基」として好ましいのは、炭素数1~20の、より好ましくは炭素数1~6の、炭化水素基、珪素含有炭化水素基、もしくは、ハロゲン含有炭化水素基である。また、これら以外に、ハロゲン原子、SR、SO<sub>2</sub>H、SO<sub>2</sub>R、COOH、COOR、NO<sub>2</sub>、BR<sub>2</sub>、COR、CHO、C(OH)R<sub>2</sub>、C

40

【0064】

置換された2-フリル基としては、具体的には、2-(5-メチル)-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-(4,5-ジメチル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-ベンゾフリル基が好ましい。

【0065】

50

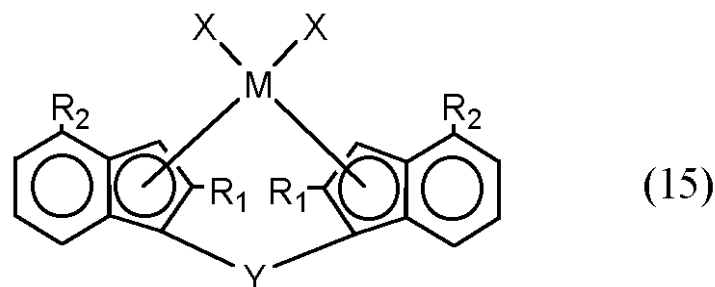
また、置換された 2 - チエニル基としては、具体的には、2 - ( 5 - メチル ) - チエニル基、2 - ( 5 - t - ブチル ) - チエニル基、2 - ( 5 - トリメチルシリル ) - チエニル基、2 - ( 4 , 5 - ジメチル ) - チエニル基、2 - ( 5 - フェニル ) - チエニル基、2 - ベンゾチエニル基が好ましい。

【 0 0 6 6 】

また、置換された 2 - フルフリル基としては、具体的には、2 - フルフリル基中のフリル基の 5 位の水素原子が、メチル基、t - ブチル基、トリメチルシリル基、もしくは、フェニル基で置換されたもの、または、4 位と 5 位の水素原子がいずれもメチル基で置換されたものが好ましい。

【 0 0 6 7 】

前記一般式 ( 1 ) で表されるメタロセン化合物のうち、好ましい 1 つの態様は、下記一般式 ( 1 5 ) で表されるメタロセン化合物である。



【 0 0 6 8 】

式中、各 R<sub>1</sub> は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基を表す。上記の炭素数 6 ~ 16 のアリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、もしくは、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていてよい。

【 0 0 6 9 】

各 R<sub>2</sub> は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基を表す。上記の炭素数 6 ~ 16 のアリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていてよい。

【 0 0 7 0 】

但し、各 R<sub>1</sub> および各 R<sub>2</sub> のうち少なくとも 1 つは、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である。

【 0 0 7 1 】

一般式 ( 1 5 ) のメタロセン化合物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、配位子の 6 位もしくは 7 位のうち少なくとも 1 つの位置に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有炭化水素基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換

10

20

30

40

50

された2-フルフリル基を有していても良い。これらの置換基を7位の位置に有する一般式(15)のメタロセン化合物は、これをオレフィン重合用の触媒成分として用いたときに、特に立体規則性の高いオレフィン重合体を製造できる点で好ましい。

【0072】

上記の炭素数6~16のアリール基は、所望により、1つ以上の、炭素数1~6の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、もしくは、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基で置換されていても良い。

【0073】

一般式(15)のメタロセン化合物として、より好ましい1つの態様は、Yが、メチレン基、エチレン基、もしくは、炭素数1~6のアルキル基を有するジアルキルシリレン基であり、好ましくは、ジメチルシリレン基であり、各R<sub>1</sub>が、独立して、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基であり、好ましくは、置換された2-フリル基であり、特に好ましくは、共に、2-(5-メチル)-フリル基であり、各R<sub>2</sub>が、独立して、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~16のアリール基、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基であり、好ましくは、炭素数6~16のアリール基もしくは炭素数6~16のハロゲン含有アリール基であり、更に好ましくは、フェニル基、クロロフェニル基、ナフチル基、もしくは、フェナンスリル基であり、特に好ましくは、共に、フェニル基である、メタロセン化合物である。

【0074】

このような化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0075】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-ベンゾフリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-メチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-イソプロピル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フルフリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0076】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-クロロフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-フルオロフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-トリフルオロメチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレ

10

20

30

40

50



ンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(4-t-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0077】

ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-ナフチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-フェナンスリル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0078】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ナフチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェナンスリル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

10

【0079】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-ナフチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-フェナンスリル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-フェニル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、を挙げることができる。

20

【0080】

これらのうち、好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ナフチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、である。特に好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、である。

30

【0081】

一般式(15)で表されるメタロセン化合物の、別の好ましい態様は、一般式(15)において、各 $R_1$ が、独立して、炭素数2~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン含有アルキル基、炭素数1~6の珪素含有アルキル基、炭素数6~16のアリール基、もしくは、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基であり、好ましくは、炭素数2~6のアルキル基、さらに好ましくは、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、もしくは、t-ブチル基であり、特に好ましくは、共に、エチル基、イソプロピル基、もしくは、n-ブチル基であり、各 $R_2$ が、独立して、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基であり、より好ましくは、置換された2-フリル基、もしくは、置換された2-チエニル基であり、特に好ましくは、共に、2-(5-メチル)-フリル基もしくは2-(5-メチル)-チエニル基、であるメタロセン化合物である。

40

【0082】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-ベンゾフリル)-インデニル)ジルコニウム

50

ジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-フルフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0083】

ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-t-ブチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-ベンゾチエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(4,5-ジメチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

10

【0084】

ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-ベンゾフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(イソプロピル)-4-(2-フルフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

20

【0085】

ジメチルシリレンビス(2-(n-ブチル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(t-ブチル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレンビス(2-エチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、を例示できる。

30

【0086】

また、一般式(15)で表されるメタロセン化合物の別の好ましい態様は、一般式(15)において、 $R_1$ がメチル基であり、 $R_2$ が置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基であり、より好ましくは、置換された2-フリル基であり、特に好ましくは、共に、2-(5-メチル)-フリル基である、メタロセン化合物である。

【0087】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-ベンゾフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-フルフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

40

【0088】

ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-チエニル)-インデニル)ジルコニウム

50

ジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-t-ブチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-ベンゾチエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(4,5-ジメチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、を例示することができる。

【0089】

また、一般式(15)で表されるメタロセン化合物のうち、別の好ましい態様は、一般式(15)において、各 $R_1$ および各 $R_2$ が、それぞれ、独立して、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基であり、より好ましくは、共に、置換された2-フリル基であり、特に好ましくは、共に、2-(5-メチル)-フリル基である、メタロセン化合物である。

10

【0090】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-ベンゾフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フルフリル)-4-ナフチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フルフリル)-4-(2-フルフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フルフリル)-4-(2-フルフリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

20

30

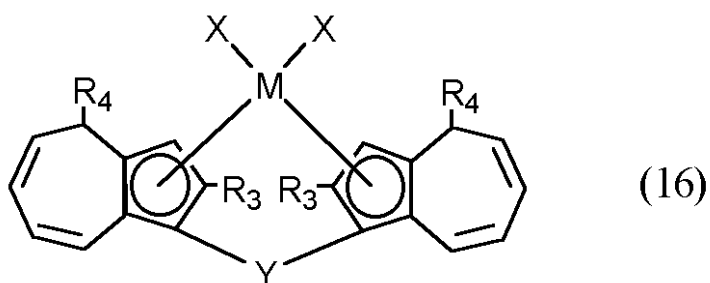
【0091】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、を例示することができる。

40

【0092】

前記一般式(1)で表されるメタロセン化合物のうち、別の好ましい態様は、下記一般式(16)で表されるメタロセン化合物である。



## 【0093】

式中、各  $R_3$  は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基を表す。炭素数 6 ~ 16 のアリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、もしくは、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていてもよい。

## 【0094】

$R_3$  として、より好ましいのは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、2 - フリル基、もしくは、置換された 2 - フリル基である。更に好ましいのは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、*t* - ブチル基、2 - フリル基、もしくは、置換された 2 - フリル基である。これらの中でも、メチル基、もしくは、置換された 2 - フリル基が好ましい。

## 【0095】

各  $R_4$  は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基を表す。炭素数 6 ~ 16 のアリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていてもよい。

## 【0096】

$R_4$  として、より好ましいのは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、もしくは、置換された 2 - チエニル基である。更に好ましいのは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、もしくは、置換された 2 - チエニル基である。また、更に好ましいのは、フェニル基、ナフチル基、フェナンスリル基、2 - チエニル基、もしくは、置換された 2 - チエニル基である。そして、最も好ましくは、2 - チエニル基、もしくは、置換された 2 - チエニル基である。

## 【0097】

但し、各  $R_3$  および各  $R_4$  のうち少なくとも 1 つは、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である。

## 【0098】

一般式 (16) で示されたメタロセン化合物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、配位子の 6 位、7 位、もしくは、8 位のうち少なくとも 1 つの位置に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の珪素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有炭化水素基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、

10

20

30

40

50

置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などを有していても良い。

【0099】

上記の炭素数 6 ~ 16 のアリール基は、所望により、1 つ以上の、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、珪素含有炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基で置換されていてもよく、または、アルコキシ基、ジアルキル置換アミノ基、アミノ基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基などで置換されていても良い。

【0100】

一般式 (16) のメタロセン化合物として、好ましいのは、一般式 (16) において、各  $R_3$  が、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基であり、各  $R_4$  が、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基であり、各  $R_3$  の少なくとも一つが 2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である場合には、各  $R_4$  は、前記のものに加えて炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基もしくは炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基であっても良いが、各  $R_3$  および各  $R_4$  のうち少なくとも一つは、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基である、メタロセン化合物である。

【0101】

一般式 (16) で表されるメタロセン化合物の、より好ましい 1 つの態様は、一般式 (16) において、各  $R_3$  が、独立して、2 - フリル基、置換された 2 - フリル基、2 - チエニル基、置換された 2 - チエニル基、2 - フルフリル基、もしくは、置換された 2 - フルフリル基であり、より好ましくは、2 - フリル基もしくは置換された 2 - フリル基であり、更に好ましくは、共に、置換された 2 - フリル基であり、特に好ましくは、共に、2 - (5 - メチル) - フリル基であり、各  $R_4$  が、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン含有アルキル基、もしくは、炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基であり、好ましくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基もしくは炭素数 6 ~ 16 のハロゲン含有アリール基であり、更に好ましくは、フェニル基、クロロフェニル基、ナフチル基、もしくは、フェナンスリル基であり、特に好ましくは、共に、フェニル基である、メタロセン化合物である。

【0102】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス (2 - (2 - フリル) - 4 - フェニル - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - フェニル - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - フェニル - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - フェニル - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - (3 - クロロフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - (4 - フルオロフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2 - (2 - (5 - メチル) - フリル) - 4 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、

## 【0103】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-ベンゾフリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-メチル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-イソプロピル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フルフリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(3,5-ジトリフルオロメチル)-フェニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、が例示できる。

10

## 【0104】

好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライドである。

20

## 【0105】

一般式(16)で示されるメタロセン化合物の、より好ましい別の態様は、一般式(16)において、各R<sub>3</sub>が、独立して、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン含有アルキル基、炭素数6~16のアリール基、もしくは、炭素数6~16のハロゲン含有アリール基であり、より好ましくは、炭素数1~6のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基もしくはエチル基であり、特に好ましくは、共に、メチル基であり、各R<sub>4</sub>が、独立して、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしくは、置換された2-フルフリル基であり、より好ましくは、2-フリル基、置換された2-フリル基、2-チエニル基、もしくは、置換された2-チエニル基であり、更に好ましくは、共に、置換された2-チエニル基であり、特に好ましくは、共に、2-(5-メチル)-チエニル基であるメタロセン化合物である。

30

## 【0106】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-ベンゾフリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、

40

## 【0107】

50

ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジ  
 ルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル  
 )-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン  
 ビス(2-メチル-4-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)  
 ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-t-  
 プチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシ  
 リレンビス(2-メチル-4-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-ヒド  
 ロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(  
 2-ベンゾチエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシ  
 リレンビス(2-メチル-4-(2-(4,5-ジメチル)-チエニル)-4-ヒドロア  
 ズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-  
 フルフリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、を挙げることができる。

10

## 【0108】

これらのうち、好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メ  
 チル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレ  
 ンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)  
 ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-フェ  
 ニル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリ  
 レンビス(2-メチル-4-(2-(5-t-プチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレ  
 ニル)ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-  
 (2-ベンゾチエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、である。

20

## 【0109】

特に好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-メチル)-チ  
 エニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(  
 2-メチル-4-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコ  
 ニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-(5-t-プチル  
 )-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチ  
 ルシリレンビス(2-メチル-4-(2-ベンゾチエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジ  
 ルコニウムジクロライド、である。

30

## 【0110】

また、一般式(16)で表されるメタロセン化合物の、別の好ましい態様は、一般式(1  
 6)において、各 $R_3$ および各 $R_4$ が、それぞれ、独立して、2-フリル基、置換された  
 2-フリル基、2-チエニル基、置換された2-チエニル基、2-フルフリル基、もしく  
 は、置換された2-フルフリル基であるメタロセン化合物である。更に好ましいのは、各  
 $R_3$ が、独立して、2-フリル基もしくは置換された2-フリル基であって、各 $R_4$ が、  
 独立して、2-チエニル基もしくは置換された2-チエニル基であるメタロセン化合物、  
 または、各 $R_3$ および各 $R_4$ が、共に、置換された2-フリル基であり、特に好ましくは  
 、共に、2-(5-メチル)-フリル基である、メタロセン化合物である。

## 【0111】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、ジメチルシリレンビス(2-(2-フ  
 リル)-4-(2-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメ  
 チルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒ  
 ドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル  
 )-4-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジク  
 ロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(5-t-プチル)  
 )-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス  
 (2-(2-フリル)-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-ヒドロア  
 ズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4  
 -(2-ベンゾフリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチル

40

50

シリレンビス(2-(2-フリル)-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、

【0112】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-ベンゾフリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、

10

【0113】

ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-ベンゾチエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(4,5-ジメチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、

20

30

【0114】

ジメチルシリレンジメチルシリレン(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)(2-(2-フリル)-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンジメチルシリレン(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)(2-(2-フリル)-4-(2-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、などを挙げることができる。

【0115】

これらのうち、好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-フリル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-(2-ベンゾチエニル)-4-ヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、である。

40

【0116】

本発明で用いるメタロセン化合物中の配位子自体の製造方法は公知であり、置換基の導入法自体も通常の方法を用いて行うことができる。

50



## 【0117】

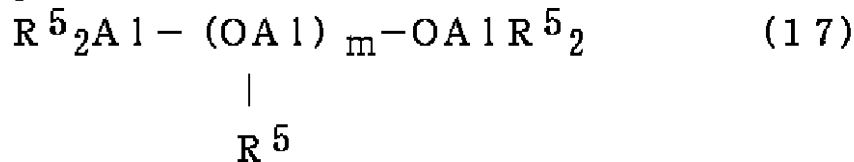
本発明において用いるオレフィン重合用触媒は、上記に記載のメタロセン化合物（以降、「(A)成分」と言う場合がある。）および活性化化合物（以降、「(B)成分」と言う場合がある。）、微粒子担体（以降、「(C)成分」という場合がある。）、および所望により使用する有機アルミニウム化合物（以降、「(D)成分」と言う場合がある。）、を用いて製造されることを特徴とする担持型触媒成分（以降、「メタロセン担持型触媒」と言う場合がある。）と、有機アルミニウム化合物（以降、「(D')成分」と言う場合がある。）からなるオレフィン重合用触媒、である。

## 【0118】

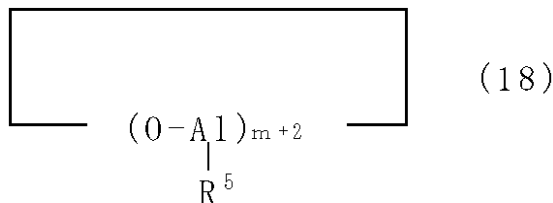
上記の、(B)成分としては、有機アルミニウムオキシ化合物などの、(A)成分と反応してイオン対を形成する化合物が用いられる。該有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記的一般式(17)もしくは(18)で表されるアルミノキサンが用いられる。

10

## 【0119】



## 【0120】



20

## 【0121】

式中、 $\text{R}^5$ は炭素数が1～6の炭化水素基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基等が挙げられる。これらのうち、炭素数が1～4の炭化水素基が好ましく、特に炭化水素基がアルキル基であるものが好ましい。各 $\text{R}^5$ は同一でも異なってもよい。mは4～30の整数であり、好ましくは6～30、特に好ましくは8～30の整数である。

30

## 【0122】

上記のアルミノキサンは公知の様々な条件下に調製することが可能である。具体的には、以下の方法を例示できる。すなわち、

1 トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリアルキルアルミニウムと水とを直接反応させる方法、

2 トリアルキルアルミニウムと、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等の結晶水を有する塩類とを反応させる方法、

40

3 トリアルキルアルミニウムと、シリカゲル等に含浸させた水分とを反応させる方法、

4 トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、水と直接反応させる方法、

5 トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等の結晶水を有する塩類と反応させる方法、

6 シリカゲル等含浸させた水分と、トリイソブチルアルミニウムとを反応させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法、を例示できる。

## 【0123】

50

(A)成分と反応してイオン対を形成する化合物としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207704号公報、WO92/00333号公報、US5064802号公報、WO93/03067号公報、特開平4-309508号公報、特開平4-353502号公報、特開平5-331232号公報、WO00/20426号公報、Chem. Rev. 100, 1391-1434(2000)などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物、もしくは、カルボラン化合物なども挙げる事ができる。

#### 【0124】

ルイス酸としては、硼素原子を含有するルイス酸が好適で、非限定的な具体例としては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうちではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

10

#### 【0125】

イオン性化合物とは、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオン性化合物はメタロセン化合物と反応することに該メタロセン化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオン性化合物としては、有機硼素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で、遷移金属カチオンを安定化させるものが好ましい。カチオン性化合物としては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

20

#### 【0126】

イオン性化合物としては、アニオン性化合物として硼素化合物を含有する塩が好適に使用できる。具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としての、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリメチルアンモニウム(p-トリル)硼素、トリメチルアンモニウム(o-トリル)硼素、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)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)硼素などが挙げられる。

30

#### 【0127】

また、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N,N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウム(フェニル)硼素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えば、ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素などが挙げられ、トリアルキルホスフォニウム塩及びトリアリールホスフォニウム塩としては、例えば、トリメチルホスフォニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)硼素などが挙げられる。

40

#### 【0128】

本発明では、硼素原子を含有するイオン性化合物として、更に、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、N,N-ジメチルアニリニウムテ

50

ラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ポレートも挙げることができる。

【0129】

上記の活性化化合物の中でも、特に、アルミノキサンが好ましく用いられる。

【0130】

また、本発明のオレフィン重合体の製造に使用されるメタロセン担持型触媒において、その原料として用いられる（C）成分としては、無機微粒子担体もしくは有機微粒子担体であって、高い重合活性で、パウダー性状が良好な（すなわち嵩比重（BD）が高い）オレフィン重合体を製造するために、粒子径が5～45 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～40 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは15～40 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは、15～35 $\mu\text{m}$ の範囲である顆粒状もしくは球状の無機微粒子担体もしくは有機微粒子担体を使用する。

10

【0131】

これらの無機微粒子担体は、比表面積が50～1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは100～700 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が0.3～2.5 $\text{m}^3/\text{g}$ の範囲にあることが好ましい。

【0132】

該無機微粒子担体としては、金属酸化物、たとえば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、それらの混合物またはそれらの複合酸化物が好ましく、主成分として $\text{SiO}_2$ もしくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 、もしくは、クロム化合物が担持された $\text{SiO}_2$ 、等が挙げられ、特に $\text{SiO}_2$ が好ましい。

20

【0133】

上記無機微粒子担体は、使用に先立って、通常、100～1,000、好ましくは300～900、特に好ましくは400～900で焼成したものを使用する。焼成後の無機微粒子担体の表面吸着水量は0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であり、また表面水酸基含量は1.0重量%以上、好ましくは1.5～4.0重量%、さらに好ましくは2.0～3.5重量%の範囲である。また、これらの無機微粒子担体は、使用に先だって、予め有機アルミニウム化合物および/またはハロゲン含有珪素化合物との接触処理あるいは、硝酸クロム（III）等の酸との接触処理が施されていてもよい。

30

【0134】

さらに有機微粒子担体としては、微粒子有機重合体、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンの微粒子重合体、ポリスチレンなどの微粒子重合体などを例示することができる。

【0135】

（C）成分として、特に好ましく用いられるのは、無機微粒子担体であり、最も好ましいのは、 $\text{SiO}_2$ である。

【0136】

（D）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式  $\text{AlR}^6_s\text{R}^7_t\text{X}_3-(s+t)$  で表される化合物が好適に使用される。式中、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、それぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を表す。Xはハロゲン原子を表し、sおよびtは、 $0 < s+t \leq 3$ を満たす任意の整数を示す。

40

【0137】

上記有機アルミニウム化合物として、好ましいのは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチ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リド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド

50

等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミノウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、および、それらの2種以上の混合物を例示できる。より好ましいのは、トリアルキルアルミニウムである。更に好ましいのは、トリエチルアルミニウムもしくはトリイソブチルアルミニウムである。

【0138】

本発明のオレフィン重合体の製造に用いられるメタロセン担持型触媒としては、例えば、下記の(a)工程～(c)工程を順次実施して調製されるメタロセン担持型触媒もしくは下記の(a)工程～(d)工程を順次実施して得られる予備活性化メタロセン担持型触媒を挙げることができる。

10

(a)メタロセン化合物(A)とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させてメタロセン触媒を得る工程、

(b)上記(a)工程で得たメタロセン触媒と無機微粒子担体とを、不活性溶媒の存在下、85～150の温度で接触させてメタロセン触媒を無機微粒子担体に担持させ、粗製メタロセン担持型触媒を得る工程、

(c)上記(b)工程で得た粗製メタロセン担持型触媒を含むスラリーを-50～50の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄して精製したメタロセン担持型触媒を得る工程、

(d)上記(c)工程で得たメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、該メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01～500kgのオレフィン予備重合体をさらに該メタロセン担持型触媒に担持させて予備活性化メタロセン担持型触媒を得る工程。

20

【0139】

上記(a)工程においては、前記メタロセン化合物(A)1モルに対してアルミニウム原子として10～1,000モル、好ましくは20～500モルのアルミノキサンを、不活性溶媒中において-50～100、好ましくは0～50の温度条件下に、1分～10時間、好ましくは3分～5時間反応させて、メタロセン触媒を生成させる。

【0140】

不活性溶媒の使用は、反応を均一かつ効率的に進める上で好ましい。該不活性溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、メタロセン化合物(A)1モルに対して、10～10,000リットル、好ましくは10～1,000リットル程度である。

30

【0141】

使用できる不活性溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素、ブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素、上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素をハロゲンで置換したハロゲン化炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。また、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類も上記不活性溶媒として使用することができる。

40

【0142】

好ましい不活性溶媒は芳香族炭化水素である。また、市販のアルミノキサン溶液の溶媒をそのまま、もしくは、それにさらにその他の芳香族炭化水素などを追加して反応に使用することもできる。

【0143】

上記(a)工程に続く(b)工程において、(a)工程で得られたメタロセン触媒と無機微粒子担体とを、(a)工程において反応溶媒として使用した不活性溶媒の存在下に85～150の温度で接触させることにより、前記メタロセン触媒が無機微粒子担体上に担持された固体生成物としての粗製メタロセン担持型触媒が得られる。この接触反応においては、必要に応じて不活性溶媒を追加使用することができる。

50

## 【0144】

粗製メタロセン担持型触媒中の、メタロセン触媒と、無機微粒子担体との比率は、メタロセン触媒としてのメタロセン化合物(A)とアルミノキサンの反応生成物に含まれるメタロセン化合物(A)由来の遷移金属原子1モルに対して、無機微粒子担体が1~1,000kg、好ましくは5~500kgの割合である。(b)工程で使用する不活性溶媒の使用量は、メタロセン触媒としてのメタロセン化合物(A)とアルミノキサンの反応生成物に含まれるメタロセン化合物(A)由来の遷移金属原子1モルに対して、10~10,000リットル、好ましくは10~1,000リットルの割合である。

## 【0145】

該メタロセン触媒と該無機微粒子担体との接触は、85~150、好ましくは90~130、特に好ましくは95~120の温度条件下に、5分間~100時間、好ましくは10分間~50時間行われる。特に温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で接触させることにより、得られるメタロセン担持型触媒は高い重合活性を有し、この触媒をオレフィン重合に使用すると、得られるオレフィン重合体は高い嵩比重と良好な粒子性状を有する重合体になる。

## 【0146】

続く(c)工程においては、(b)工程で得られた不活性溶媒を含む粗製メタロセン担持型触媒を、-50~50の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄することにより、精製されたメタロセン担持型触媒を得る。

## 【0147】

洗浄に用いる脂肪族炭化水素としては、前記不活性溶媒として例示した脂肪族炭化水素およびそれらの混合液が挙げられる。好ましくは、n-ヘキサン、イソペンタンまたはそれらの混合物である。

## 【0148】

(c)工程での洗浄方法として、たとえば、(b)工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン担持型触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を、濾過、遠心分離またはデカンテーション等により分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて該粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法を採用することができる。また、(b)工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を分離することなく脂肪族炭化水素を添加し、不活性溶媒および脂肪族炭化水素の混合溶媒を上記と同様の手段で分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法を採用することもできる。(c)工程で行う洗浄方法としては、後者の方法がより好ましい。

## 【0149】

該洗浄は、1回の洗浄につき、(b)工程で使用した無機微粒子担体1kgに対し、脂肪族炭化水素1~500リットル、好ましくは10~100リットルを使用して、-50~50、好ましくは-30~40、特に好ましくは-30~30の温度条件下に、洗浄後の脂肪族炭化水素中にメタロセン触媒が溶出しなくなるまで繰り返し行なわれる。少なくとも2回、通常は4回以上洗浄すれば充分であるが、これに限定されない。

## 【0150】

洗浄温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で洗浄することにより、得られるメタロセン担持型触媒は高い重合活性を有し、この触媒を用いてオレフィン重合を行うと、得られるオレフィン重合体は特に高い嵩比重と良好な粒子性状を有する。

## 【0151】

本発明で用いる予備活性化メタロセン担持型触媒は、(d)工程で、前記(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01~500kgのオレフィン予備重合体をメタロセン担持型触媒に担持させて得られる。

## 【0152】

予備活性化メタロセン担持型触媒に担持されるオレフィン予備重合体としては、炭素数2~20のオレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4

10

20

30

40

50

-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の単独重合体およびそれらの2種以上の組み合わせからなる共重合体が挙げられ、特にエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレンを主体とするエチレンとエチレン以外のオレフィンとのエチレン/オレフィン共重合体、もしくはプロピレンを主体とするプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体が好適である。また、これらのオレフィン予備重合体は135のデカリン中で測定した固有粘度[ ]が0.1~10dl/g、好ましくは0.2~7dl/gの範囲である。但し、溶融張力が高いオレフィン重合体を得るためには、オレフィン予備重合体の135のデカリン中で測定した固有粘度[ ]は、10dl/gより大きく、100dl/g以下の範囲、より好ましくは15~80dl/gの範囲、特に好ましくは20~50dl/gの範囲であることが好ましい。

10

## 【0153】

好ましいオレフィンの予備重合方法は、(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリー中に、予備重合するオレフィンを導入し、該オレフィンをメタロセン担持型触媒と接触させることにより予備重合させる方法である。メタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリーとしては、(c)工程の最終段階の洗浄で得られた該触媒を、該脂肪族炭化水素から分離することなく使用してもよく、また、分離後、それを改めて同様の脂肪族炭化水素に再分散して使用してもよい。

## 【0154】

該オレフィンの予備重合は、重合させるオレフィン自身を溶媒とした液相中や溶媒を使用せずに気相中で行うことも可能であるが、少量のオレフィンの重合を制御し、かつ予備重合を均一に進めるためには脂肪族炭化水素の存在下で実施することが好ましい。

20

## 【0155】

脂肪族炭化水素中で行うオレフィンの予備重合は、メタロセン担持型触媒1kgに対して、脂肪族炭化水素0.005~5m<sup>3</sup>、好ましくは0.01~1m<sup>3</sup>からなるスラリー中に、オレフィンを0.01~1,000kg、好ましくは0.1~500kg導入して、-50~100、好ましくは0~50の温度条件下に、1分間~50時間、好ましくは3分間~20時間、オレフィンを接触させることによって行う。

## 【0156】

上記のオレフィンの予備重合において、メタロセン担持型触媒にはメタロセン化合物(A)と、活性化化合物(B)として好適にはアルミノキサンとの反応生成物が担持されているので、新たにトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物やアルミノキサンに代表される助触媒を添加する必要は特にないが、所望により添加することもできる。これらの助触媒の添加量は、該メタロセン担持型触媒中のメタロセン化合物(A)由来の遷移金属原子1モル当たり、アルミニウム原子として1,000モル以下、好ましくは500モル以下の範囲に留めるのが好ましい。

30

## 【0157】

本発明においては、上記オレフィンの予備重合を水素の存在下に行い、生成するオレフィン予備重合体の重量平均分子量(Mw)を100,000~500,000g/モルの範囲となるように制御することが、粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造するために望ましい。

40

## 【0158】

また、本発明のオレフィン重合体の製造に好適に用いられるメタロセン担持型触媒Iの製造方法として、上記の方法に加えて、予め、アルミノキサンと無機微粒子担体とを反応させた後、引き続き、メタロセン化合物(A)と反応させる方法も例示できる。この方法で得られた触媒を使用すれば、粒子性状が非常に優れたオレフィン重合体を製造することができる。

## 【0159】

オレフィン重合体の製造において、メタロセン担持型触媒と組み合わせて用いられる(D')成分は、前記メタロセン担持型触媒の製造に用いられる有機アルミニウム化合物とし

50

て前述したのから選ばれるが、前記メタロセン担持型触媒の製造に用いられる有機アルミニウム化合物と同じものであってもよいし、別の有機アルミニウム化合物であっても良い。

**【0160】**

該オレフィン重合体の製造に使用される(D')成分の量は、メタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒中のメタロセン化合物(a)由来の遷移金属原子1モルに対し、(D')成分中のAl原子として1~5,000モル、好ましくは5~3,000モル、特に好ましくは10~1,000モルの割合である。

**【0161】**

メタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、該触媒中のメタロセン化合物(a)由来の遷移金属原子に換算して、 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。触媒の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィンの効率的かつ制御された重合反応速度を維持することができる。

**【0162】**

なお、「重合容積」の用語は、液相重合の場合は重合器内の重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合は重合器内の気相部分の容積を意味する。

**【0163】**

本発明のオレフィン重合体の製造方法が適用されるプロセスとしては、公知のオレフィン重合プロセスが使用可能であり、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でオレフィン類を重合させるスラリー重合法を採用することができる。また、オレフィン類自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィン類の重合を気相中で実施する気相重合法を採用することもできる。そして、これらのプロセスの2種以上を組み合わせた重合プロセスを採用することもできる。この重合プロセスの組み合わせとしては、第1段目をバルク重合法で行い、引き続く第2段目を気相重合法で行う組み合わせが最も好ましい。また、溶液重合法を用いることも可能である。

**【0164】**

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、重合温度として $-50 \sim 150$ 、好ましくは $20 \sim 120$ 、さらに好ましくは $40 \sim 100$ 、重合圧力として大気圧 $\sim 9.9$ MPa(ゲージ圧)、好ましくは $0.4 \sim 5.0$ MPa(ゲージ圧)の各条件が採用できる。また、必要に応じて水素のような連鎖移動剤を導入して、得られるオレフィン重合体の分子量を調節しても良い。

**【0165】**

重合反応終了後、重合系から未反応単量体及び水素を分離し、触媒失活処理等を行って、オレフィン重合体を得る。

**【0166】**

本発明において、「オレフィン」とは、炭素数2~20のオレフィンを指し、具体的には、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-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、トリエンなどが挙げられる。本発明において、「プロピレン以外のオレフィン」とは、炭素数2~20のオレフィンを指し、具体的には、エチレン、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-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等、更にこれらの2種以上の混合物を意味する。本発明において、最も好ましく用いられるプロピレン以外のオレフィンは、エチレンおよび/または1-ブテンである。

**【0167】**

本発明において、「オレフィン重合体」とは、炭素数2~20のオレフィンから選ばれた1つのオレフィンからなる単独重合体、もしくは、2つ以上のオレフィンからなる共重合

体を言う。

【0168】

また、本発明において、「オレフィン重合体」は、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、トリエンなどを、重合体のモル基準で、30モル%以下の範囲でその構成単位として含んでいてもよい。

【0169】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いれば、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン共重合体であって、該共重合体中のオレフィン単位の含有量が、共重合体のモル基準で、0.1~80モル%である共重合体を特に好適に製造できる。かかる共重合体中のオレフィン単位の含有量は、好ましくは0.5~50モル%、さらに好ましくは1~30モル%、特に好ましくは1~15モル%である。

10

【0170】

本発明のオレフィン重合体の製造方法によって好適に得られるプロピレン/オレフィン共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、もしくは、ランダムブロック共重合体のいずれであっても良い。

【0171】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いてブロック共重合体を製造する場合には、第1段目の工程で、プロピレン単独重合体(I)(以降、「Aセグメント」と言う場合がある。)を製造し、第2段目の工程で、プロピレン単位の含有量が、共重合体(II)のモル基準で、10~90モル%、好ましくは、20~80モル%である、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン・ランダム共重合体(II)(以降、「Bセグメント」と言う場合がある。)を製造する。ブロック共重合体の重量基準で、Aセグメントの含有量が10~95重量%、Bセグメントの含有量が90~5重量%であるのが好ましい。得られる重合体は、プロピレン/プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体と表示することができる。

20

【0172】

また、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いてランダムブロック共重合体を製造する場合には、第1段目の工程で、プロピレン以外のオレフィン単位の含有量が、共重合体(I)のモル基準で、0.1~30モル%、好ましくは、0.3~20モル%、更に好ましくは、0.5~10モル%である、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン・ランダム共重合体(I)(以降、「Aセグメント」という場合がある。)を製造し、第2段目の工程で、プロピレン単位の含有量が、共重合体(II)のモル基準で、10~90モル%、好ましくは、20~80モル%である、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含むプロピレン/オレフィン・ランダム共重合体(II)(以降、「Bセグメント」という場合がある。)を製造する。ランダムブロック共重合体の重量基準で、Aセグメントの含有量が10~95重量%、Bセグメントの含有量が90~5重量%であるのが好ましい。得られる重合体は、プロピレン/オレフィン/プロピレン/オレフィン・ランダムブロック共重合体と表示することができる。

30

40

【0173】

尚、上記プロピレン/プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体、および、プロピレン/オレフィン/プロピレン/オレフィン・ランダムブロック共重合体において、Bセグメントとしての、プロピレン/オレフィン・ランダム共重合体(II)のメルトフローレート(MFR)は、耐衝撃性、透明性、もしくは、柔軟性に優れた成形品を得るために、300g/10分以下であるのが好ましく、更に好ましくは、100g/10分以下、更に好ましくは、10g/10分以下、尚好ましくは1g/10分以下である。特に好ましくは、0.1g/10分以下、最も好ましくは、0.01g/10分以下である。尚、本発明で言う「メルトフローレート(MFR)」は、JIS K7210に準拠し、荷重21.18N、温度230で測定して得られた値(単位:g/10分)である。

50



## 【0174】

上記プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体、および、プロピレン／オレフィン／／プロピレン／オレフィン・ランダムブロック共重合体において、そのBセグメントのMFR（以降、「MFR<sub>B</sub>」という場合がある。）は、これら共重合体のMFR（以降、「MFR<sub>T</sub>」という場合がある。）、共重合体中のAセグメントの含有量（以降、「W<sub>A</sub>」という場合がある。単位：重量％）、共重合体中のAセグメントのMFR（以降、「MFR<sub>A</sub>」という場合がある。）、および、共重合体中のBセグメントの含有量（以降、「W<sub>B</sub>」という場合がある。単位：重量％）を用いて、次式によって算出することができる。

$$\log(MFR_B) = (100/W_B) \times \{ \log(MFR_T) - (W_A/100) \times \log(MFR_A) \} \quad 10$$

## 【0175】

ブロック共重合体、もしくは、ランダムブロック共重合体は、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて、第1段目の工程を温度が30～100、好ましくは50～80、圧力が0.3～5MPa、好ましくは、1～4MPa、時間が0.5～10時間、好ましくは1～5時間の条件で行い、引き続き、第2段目以降の工程で、温度30～100、好ましくは50～80、圧力が、0.3～5MPa、好ましくは1～4MPa、時間が、0.5～10時間、好ましくは1～5時間で行うことによって好適に製造できる。これら第1段目の工程、第2段目の工程のそれぞれにおいて、連鎖移動剤として水素を用いることにより、それぞれの工程で得られる重合体のMFRを所望の範囲に調節することができる。第1段目および第2段目の工程は、それぞれ複数のステップを含んでいても良いが、共に、単一のステップで構成されるのが好ましい。

20

## 【0176】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて好適に得られるオレフィン重合体は、その融点が、80～165、より好ましくは、85～162、さらに好ましくは、100～162、最も好ましくは、110～162の範囲である。融点は、立体規則性、分子量の指標として用いることができる。

## 【0177】

また、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体が、プロピレン単位とプロピレン以外のオレフィン単位を構成単位として含む共重合体であり、プロピレン／オレフィン・ランダム共重合体、特に、プロピレン／エチレン・ランダム共重合体である場合には、該共重合体中のプロピレン単位の含有量（P：モル％）と該共重合体の融点（T<sub>m</sub>：）との間に下記式の間を充足する共重合体が好適に得られる。

30

$$170 > T_m \quad 145 - 5.5(100 - P)$$

また、さらに下記式の間を充足する共重合体が好適に得られる。

$$170 > T_m \quad 147 - 5.5(100 - P)$$

当該式は、共重合体中のオレフィン単位の含有量が高いときでさえ、高い融点を示すことができるという本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体の特に優れた特性を表す。

## 【0178】

40

また、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体は、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が、好ましくは5×10<sup>4</sup>～5×10<sup>5</sup>g/モル、更に好ましくは1×10<sup>5</sup>～5×10<sup>5</sup>g/モルである。また、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）の数平均分子量（M<sub>n</sub>）に対する比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は、好ましくは1.5～3.8、更に好ましくは1.5～3.5、より好ましくは1.8～3.0、最も好ましくは1.8～2.5である。

## 【0179】

また、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体は、MFRが、好ましくは0.5～300g/10分、更に好ましくは0.5～100g/10分である。MFRが0.5g/10分より小さいか、或いは300g/10分より大きいと、従来公知の成形加工機での成形が困難となる可能性がある。メルロフローレートは、分

50

子量、立体規則性の指標として用いることができる。

【0180】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体の立体規則性を表すアイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ ) は、好ましくは0.400~0.990、より好ましくは0.800~0.990、さらに好ましくは0.850~0.990、特に好ましくは0.920~0.990である。

【0181】

また、本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体のアイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ ) については、特に限定はないが、好ましくは、0.50~0.999、より好ましくは、0.85~0.999、さらに好ましくは、0.87~0.999、特に好ましくは、0.94~0.999である。

【0182】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総モル数に対する、オレフィンの2,1-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数の占める割合、および、オレフィンの1,3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合については、特に限定はないが、それぞれ独立して、5 mol%以下、好ましくは3 mol%より小さい範囲である。

【0183】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体のアイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ )、及び、アイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ )、さらに、オレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総モル数に対し、オレフィンの2,1-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数およびオレフィンの1,3-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数の占める割合は、次のような方法に従って測定した<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルの測定結果に基づき求められる。

【0184】

すなわち、o-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液に、試験体(オレフィン重合体)を、その混合溶液中での濃度が20重量%となるように溶解する。この試験液について、測定波長が67.20 MHz、測定温度が130℃で、<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルを測定する。測定装置としては、例えば日本電子(株)社製「JEOL-GX270 NMR」を用いることができる。

【0185】

「アイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ )」及び「アイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ )」は、オレフィン単独重合体の場合には、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules)6,925-926(1973)で提案された<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルにより測定し求められる、重合体の立体規則性を示す指標である。本<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules)8,687(1975)で提案された帰属に従った。また、共重合体のアイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ ) は、特開平7-149833号公報、特開平8-283343号公報に提案された方法に基づいて算出した。

【0186】

アイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ ) とは、オレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総数に対し、5個連続してメソ結合をしているオレフィン単位の占める割合を表し、アイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ ) は、オレフィン重合体分子鎖中のオレフィン単位の総数に対して、3個連続してメソ結合をしているオレフィン単位の割合を表す。従ってアイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ )、アイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ ) が高いほどアイソタクチック性が高いことを示す。このうち、アイソタクチックペンタッド分率 ( $I_5$ ) は、特に、単独重合体のアイソタクチック性の指標に用いられ、アイソタクチックトリアッド分率 ( $I_3$ ) は、単独重合体もしくは共重合体のアイソタクチック性の指標として用いられる。

## 【0187】

上記の、オレフィン重合体を構成しているオレフィン単位の総モル数に対する、オレフィンの2, 1-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数およびオレフィンの1, 3-挿入反応に起因するオレフィン単位のモル数のそれぞれが占める割合とは、筒井(T. Tsutsui)等によってポリマー(Polymer), 30, 1350-1356(1989)に発表された方法に基づき<sup>1, 3</sup>C核磁気共鳴スペクトルにより測定し求められる、オレフィン重合体の立体規則性を示す指標である。

## 【0188】

本発明のオレフィン重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、通常、溶融混練機を用いて190~350の温度で20秒~30分間程度加熱溶融混練し、必要に応じてストランド状に押し出した後に、更に細断して粒状体、すなわちペレットの形態で各種成形品の製造に供される。例えば、フィルム、シート、繊維、射出成形品、ブロー成形品、容器、延伸糸、不織布、発泡体などに好適に用いることができるとともに、シーラントとしても好適に用いることができる。

## 【0189】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) メルトフローレート(MFR)(単位: g/10分): JIS K7210に準拠して、表1の条件14(荷重21.18N、温度230)で測定した。

(2) 融点(単位: ): パーキン・エルマー社製「DSC7型示差走査熱量分析計」を用いて測定した。まず、試験体であるオレフィン重合体を、室温から30/分の速度で230まで昇温し、同温度にて10分間保持したのち、-20/分の速度で-20まで降温し、同温度にて10分間保持する。その後、あらためて、20/分の速度で昇温していく際に、融解のピークを示す温度を融点とした。

## 【0190】

## 実施例1

{rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成}

(1) ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)シランの合成

200mlのガラス製反応容器に、2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデン 12g(0.045モル)、イソシアン酸銅0.3g(2.5ミリモル)、テトラヒドロフラン150mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70まで冷却した。ここに1.50モル/リットルのn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液30ml(0.045モル)を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら16時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で-50まで冷却し、ジメチルジクロロシラン2.9g(0.022モル)を含むテトラヒドロフラン溶液40mlを滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら16時間攪拌した。

反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)シランの淡黄色液体11g(収率82%)を得た。

## 【0191】

(2) rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

100 ml のガラス製反応容器に、ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)シラン 5.3 g (8.8 ミリモル)、ジエチルエーテル 150 ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で -70 まで冷却した。ここに 1.50 モル/リットルの n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 12 ml (18 ミリモル) を滴下した。滴下後、室温に戻し 16 時間攪拌した。反応液の溶媒を 20 ml 程度まで減圧濃縮し、トルエン 200 ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で -70 まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 2.0 g (8.6 ミリモル) を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら 3 日間攪拌した。反応溶液の一部で NMR を測定した結果、メソ体と思われるピークは確認されなかった。

溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶を行い、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドのラセミ体(純度 99% 以上)を黄橙色結晶として 3.0 g (収率 45%) 得た。得られたラセミ体についてのプロトン核磁気共鳴法 ( $^1\text{H-NMR}$ ) による同定値を以下に記す。

<  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 同定結果 >

ラセミ体: 1.15 (s, 6H), 2.42 (s, 6H), 6.06 (d, 2H), 6.26 (d, 2H), 6.81 (dd, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.03 (s, 2H), 7.31 ~ 7.64 (m, 12H)。

【0192】

〔メタロセン担持型触媒の製造〕

窒素ガスで置換した内容積 500 ml の攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(濃度: 3 モル/リットル、東ソーアクゾ社製「PMAO」)を 30 ml (Al 原子換算で 90 ミリモル)、およびメタロセン化合物として前記にて合成したラセミ体のジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドを 0.54 ミリモル投入し、25 の温度で 15 分間攪拌保持して反応させメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物、即ち、メタロセン触媒を得た。

続いて、反応器に、予め減圧下、750 の温度で 8 時間焼成した平均粒径 20  $\mu\text{m}$  のシリカ(クロスフィールド社製「MD747JR」)5 g を投入し、反応器の温度を 110 に昇温し、攪拌下に 120 分間保持して上記で得られた反応生成物とシリカとの接触反応を行い、前記メタロセン触媒が担持された粗製メタロセン担持型触媒を含むスラリーを得た。

次に、反応器の温度を -10 に冷却後、反応器の温度を -10 に維持したまま、n-ヘキサン 250 ml を投入して 10 分間攪拌した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより溶媒を分離した。引き続き、反応器の温度を -10 に保持したまま、反応器に n-ヘキサン 250 ml を投入して 5 分間攪拌洗浄した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより洗浄溶媒を分離する洗浄操作を 4 回繰り返す、その後、濾過、乾燥することによりメタロセン担持型触媒を得た。

【0193】

〔メタロセン担持型触媒を含むオレフィン重合用触媒を用いたプロピレンの重合〕

十分に窒素置換された内容積 1.5 リットルの反応器に、0.5 ミリモルのトリエチルアルミニウムおよび水素 4.4 ミリモル、液化プロピレン 0.8 L を仕込んだ後、70 に昇温し、安定させた。その後、前記にて調整した調製したメタロセン担持型触媒 14.7 mg を液化プロピレン 0.2 リットルに同伴させながら瞬時に反応器内に供給することにより重合反応を開始し、70 で、60 分間に渡り、プロピレン単独重合を行った。その結果、225.6 g のプロピレン単独重合体を得られ、重合活性は、メタロセン担持型触媒 1 g 当たり、15,350 g・ポリマー/g・触媒・hr であった。得られたプロピレン単独重合体を分析したところ、MFR が 1.4 g/10 分、融点が 155、パウダーの嵩比重(BD)が、460 kg/m<sup>3</sup> であった。

【0194】

10

20

30

40

50

## 比較例 1

〔メタロセン担持型触媒の調製〕

シリカとして、クロスフィールド社製 MD 7 4 7 J R にかえて、グレース・デビソン社製「SYLOPOL ( R ) 9 4 8」の平均粒径  $51 \mu\text{m}$  をのシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてメタロセン担持型触媒を調製した。

〔メタロセン担持型触媒を含むオレフィン重合用触媒を用いたプロピレンの重合〕

実施例 1 のメタロセン担持型触媒にかえて、上記にて調製したメタロセン担持型触媒を用いた以外は実施例 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。その結果、重合活性は、メタロセン担持型触媒  $1 \text{ g}$  当たり、 $6,300 \text{ g} \cdot \text{ポリマー} / \text{g} \cdot \text{触媒} \cdot \text{hr}$  であった。得られたプロピレン単独重合体を分析したところ、MFR が  $5.2 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、融点が  $155$ 、パウダーの嵩比重 (BD) が、 $350 \text{ kg} / \text{m}^3$  であった。

10

【0195】

【発明の効果】

本発明によれば、分子量と立体規則性が高く、パウダー性状も良好な (すなわち嵩比重 (BD) が高い) オレフィン重合体を、高い重合活性で製造できる。

また、本発明によれば、エチレン含有量が高い場合であっても、十分に高い分子量のプロピレン/エチレン共重合体を得られる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AD05 AD06 AD07 AD11  
AD13 AD15 AD17 AD18 BA01A BA01B BA02B BB01A BB01B BB02B  
BC12B BC15B BC16B BC19B BC25A CA27A CA28A CA29A CB09A DA00  
EA01 EA02 EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EB12  
EB15 EB17 EB21 ED01 ED02 ED03 ED04 ED05 ED08 ED09  
FA01 FA02 FA04 FA07 GA05 GA12 GA15 GA19