

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4491915号
(P4491915)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C07F 17/00	(2006.01)	C07F	17/00
C07F 7/28	(2006.01)	C07F	7/28 F
C08F 10/00	(2006.01)	C08F	10/00
C08F 4/642	(2006.01)	C08F	4/642

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2000-162042 (P2000-162042)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成12年5月31日(2000.5.31)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2001-335591 (P2001-335591A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成13年12月4日(2001.12.4)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成18年11月30日(2006.11.30)		弁理士 中山 亨
		(72) 発明者	渡辺 毅
			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	佐藤 秀樹
			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	片山 博晶
			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

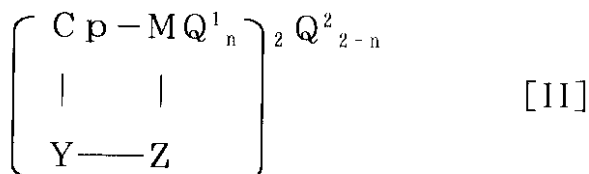
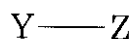
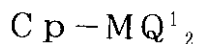
(54) 【発明の名称】 メタロセン錯体を保存する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の成分(A)および(B)を混合して保存することを特徴とするメタロセン錯体の保存方法。

(A) 下記一般式[I]または[II]で示されるメタロセン錯体。



(上記一般式[I]または[II]においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、C_pはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。Q¹は水素原子、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、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、またはアリールチオ基を示す。Q²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。nは0または1である。Yは2価の架橋基を示し、Zは周期律表の15族または16族の原子を介してMに結合した基を示す。全てのCp、Q¹、Q²、Y、Zは同じであっても異なっても良い。また、複数のQ¹同士は、直接または架橋基を介して、結合していても良い。）

(B) 下記(B1)～(B3)から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(B1) 一般式 $E^1_a A l X_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{ - A l (E^2) - O - \}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

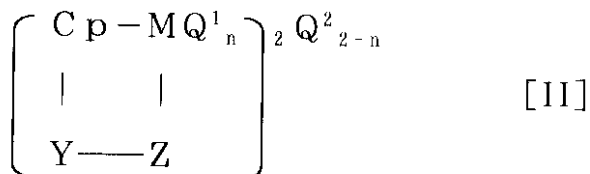
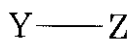
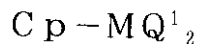
(B3) 一般式 $E^3 \{ - A l (E^3) - O - \}_c A l E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E¹、E²およびE³は、それぞれ炭化水素基であり、全てのE¹、全てのE²および全てのE³は同じであっても異なっても良い。Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、全てのXは同じであっても異なっても良い。aは0 < a < 3を満足する数を、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

【請求項2】

以下の成分(A)、(B)および(C)の混合溶液を保存する事の特徴とするメタロセン錯体の保存方法。

(A) 下記一般式[I]または[II]で示されるメタロセン錯体。



(上記一般式[I]または[II]においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。Q¹は水素原子、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、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、またはアリールチオ基を示す。Q²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。nは0または1である。Yは2価の架橋基を示し、Zは周期律表の15族または16族の原子を介してMに結合した基を示す。全てのCp、Q¹、Q²、Y、Zは同じであっても異なっても良い。また、複数のQ¹同士は、直接または架橋基を介して、結合していても良い。)

(B) 下記(B1)～(B3)から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(B1) 一般式 $E^1_a A l X_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{ - A l (E^2) - O - \}_b$ 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 $E^3 \{ - A l (E^3) - O - \}_c A l E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E¹、E²およびE³は、それぞれ炭化水素基であり、全てのE¹、全てのE²および全てのE³は同じであっても異なっても良い。Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、全てのXは同じであっても異なっても良い。aは0 < a < 3を満足する数を、

10

20

30

40

50

b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(C) 炭素原子数 5 以上の不活性炭化水素溶媒

【請求項 3】

(B) が、(B1) であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のメタロセン錯体の保存方法。

【請求項 4】

(B) が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、またはトリ-n-オクチルアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のメタロセン錯体の保存方法。

【請求項 5】

(B) と (A) のモル比が、 $(B)/(A) = 0.1 \sim 1000$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のメタロセン錯体の保存方法。

【請求項 6】

(C) がヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、流動パラフィン、ポリブテンまたはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載のメタロセン錯体の保存方法。

【請求項 7】

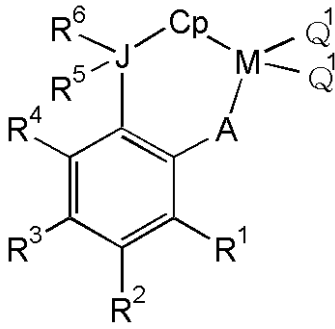
(A)/(C) の比率が、(A) のモル数と (C) の体積との比率で、 $0.01 \sim 2000 \text{ mmol/L}$ であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載のメタロセン錯体の保存方法。

【請求項 8】

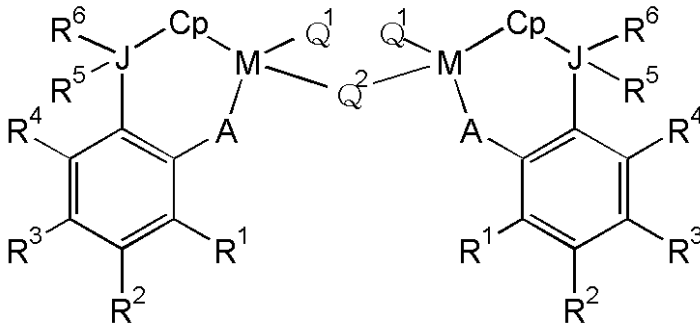
メタロセン錯体 (A) が、下記一般式 [III]、[IV] または [V] で表されメタロセン錯体であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のメタロセン錯体の保存方法。

10

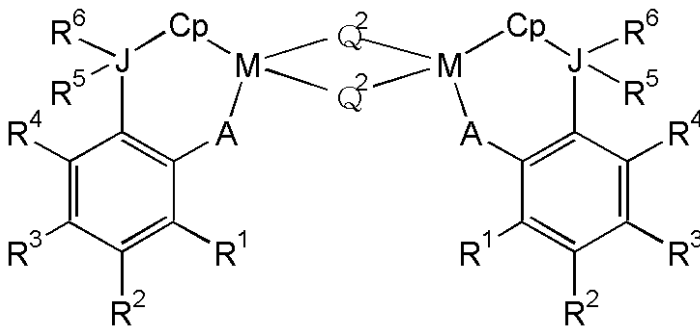
20



[III]



[IV]



[V]

(一般式 [III]、[IV] または [V] においてそれぞれ、Cp、M、Q¹、Q² は請求項 1 と同じであり、A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、J は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ 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、アリールオキシ基、2 置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基またはアリールチオ基を示す。)

【請求項 9】

- 50 ~ 70 の温度で、不活性ガス雰囲気下で保存することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のメタロセン錯体の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、架橋型モノ Cp メタロセン錯体の保存方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

これまで、オレフィン重合用触媒としては Ti 原子、Mg 原子、およびハロゲン原子を含有するチーグラナータ触媒が用いられることが多く、それらの固体触媒成分の保存方法に関しては特開昭 59 - 30805 号公報において、不活性ガス雰囲気下、光遮断して保存する方法が記載されている。また、特開昭 56 - 136806 号公報においては、Ti 原子、Mg 原子、およびハロゲン原子を含有する固体触媒成分を少量のオレフィンが重合するように、有機 Al 化合物およびオレフィンで変性処理し、乾燥状態で、不活性ガス雰囲気下に保存する方法が記載されている。特開平 6 - 157658 号公報では、Ti 原子

10

20

30

40

50

、Mg原子、ハロゲン原子、および電子供与性化合物を含有するチーグラータッタ触媒を、二酸化炭素含有不活性ガス雰囲気中で保存する方法について記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

近年、開発が盛んな架橋型モノ Cpメタロセン錯体を用いて得られるオレフィン重合用触媒は、これらマルチサイト触媒とも呼ばれる従来型の固体触媒とは、得られるオレフィン重合体が狭分子量分布、狭組成分布である点などで異なる。また、架橋型モノ Cpメタロセン錯体はビス Cpメタロセン錯体と比較して、特異な重合挙動を示し（例えば特開平7-70223号公報）、また溶媒への溶解挙動も異なる。かかる架橋型モノ Cpメタロセン錯体についても、それに特化した、長期間安定に保存する方法が求められている。

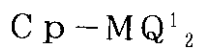
10

【0004】

【課題を解決するための手段】

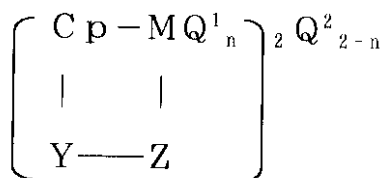
本発明者らはかかる要求に応ずるためメタロセン錯体の保存方法について鋭意研究を続け、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、以下の成分(A)および(B)を混合して保存する、または(A)、(B)および(C)を混合して保存するメタロセン錯体の保存方法に関するものである。

(A) 下記一般式 [I] または [II] で示されるメタロセン錯体。



[I]

20



[II]

(上記一般式 [I] または [II] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。Q¹は水素原子、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、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、またはアリールチオ基を示す。Q²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。nは0または1である。Yは2価の架橋基を示し、Zは周期律表の15族または16族の原子を介してMに結合した基を示す。全てのCp、Q¹、Q²、Y、Zは同じであっても異なっても良い。また、複数のQ¹同士は、直接または架橋基を介して、結合していても良い。)

30

(B) 下記 (B1) ~ (B3) から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(B1) 一般式 $\text{E}^1_a \text{AlX}_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{ - \text{Al}(\text{E}^2) - \text{O} - \}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

40

(B3) 一般式 $\text{E}^3 \{ - \text{Al}(\text{E}^3) - \text{O} - \}_c \text{AlE}^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E¹、E²およびE³は、それぞれ炭化水素基であり、全てのE¹、全てのE²および全てのE³は同じであっても異なっても良い。Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、全てのXは同じであっても異なっても良い。aは0 < a < 3を満足する数を、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

(C) 炭素原子数5以上の不活性炭化水素溶媒

【0005】

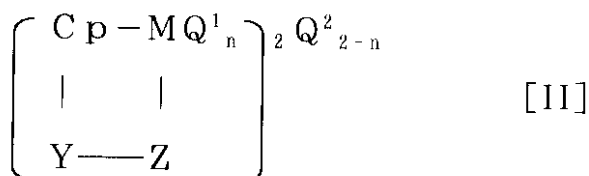
50

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき、さらに詳しく説明する。

(A) メタロセン錯体

本発明で用いるメタロセン錯体は、下記一般式 [I] または [II] で示される。



(上記一般式 [I] または [II] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。Q¹は水素原子、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、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、またはアリールチオ基を示す。Q²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。nは0または1である。Yは2価の架橋基を示し、Zは周期律表の15族または16族の原子を介してMに結合した基を示す。全てのCp、Q¹、Q²、Y、Zは同じであっても異なっても良い。また、複数のQ¹同士は、直接または架橋基を介して、結合していても良い。)

【0006】

上記一般式 [I] または [II] において、Mで示される遷移金属原子とは、元素の周期律表 (IUPAC無機化学命名法改訂版1989) の第4族の遷移金属原子を示し、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、チタニウム原子またはジルコニウム原子である。

【0007】

置換基Cpとして示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、⁵- (置換)シクロペンタジエニル基、⁵- (置換)インデニル基、⁵- (置換)フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、例えば⁵-シクロペンタジエニル基、⁵-メチルシクロペンタジエニル基、⁵-ジメチルシクロペンタジエニル基、⁵-トリメチルシクロペンタジエニル基、⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル基、⁵-エチルシクロペンタジエニル基、⁵-n-プロピルシクロペンタジエニル基、⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル基、⁵-n-ブチルシクロペンタジエニル基、⁵-sec-ブチルシクロペンタジエニル基、⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、⁵-フェニルシクロペンタジエニル基、⁵-トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、⁵-tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、⁵-インデニル基、⁵-メチルインデニル基、⁵-ジメチルインデニル基、⁵-n-プロピルインデニル基、⁵-イソプロピルインデニル基、⁵-n-ブチルインデニル基、⁵-tert-ブチルインデニル基、⁵-フェニルインデニル基、⁵-メチルフェニルインデニル基、⁵-ナフチルインデニル基、⁵-トリメチルシリルインデニル基、⁵-テトラヒドロインデニル基、⁵-フルオレニル基、⁵-メチルフルオレニル基、⁵-ジメチルフルオレニル基、⁵-tert-ブチルフルオレニル基、⁵-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、⁵-フェニルフルオレニル基、⁵-ジフェニルフルオレニル基、⁵-トリメチルシリルフルオレニル基、⁵-ピストリメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくは⁵-シクロペンタジエニル基、⁵-メチルシクロペンタジエニル基、⁵-n-ブ

10

20

30

40

50

チルシクロペンタジエニル基、⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、⁵-ト
トラメチルシクロペンタジエニル基、⁵-インデニル基、⁵-テトラヒドロインデニル
基、または⁵-フルオレニル基である。

【0008】

Q¹は水素原子、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、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチ
オ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基を示す。

【0009】

置換基Q¹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または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子
である。

10

【0010】

置換基Q¹におけるアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、
例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-
ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキ
シル基、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、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、te
rt-ブチル基またはアミル基である。

【0011】

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炭素原子数1~20のアル
キル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル
基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロ
モメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチ
ル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロ
エチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエ
チル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、プロモエチル基、ジプロモエチ
ル基、トリプロモエチル基、テトラプロモエチル基、ペンタプロモエチル基、パーフルオ
ロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル
基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、
パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペ
ンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パー
クロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パープロモプロピル基、パープロモブチ
ル基、パープロモペンチル基、パープロモヘキシル基、パープロモオクチル基、パープロ
モドデシル基、パープロモペンタデシル基、パープロモエイコシ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ルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで
一部が置換されていてもよい。

20

30

【0012】

置換基Q¹におけるアラルキル基としては、炭素原子数7~20のアラルキル基が好まし
く、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、(4,6-ジ
メチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,
5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,
4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチ
ル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラ
メチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペ
ンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル

40

50

)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-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、より好ましくはベンジル基である。

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またはベンジロキシ基などのアラルキロキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0013】

置換基 Q^1 におけるアリール基としては、炭素原子数6~20のアリール基が好ましく、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、より好ましくはフェニル基である。

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またはベンジロキシ基などのアラルキロキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0014】

置換基 Q^1 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、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1~10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~20の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、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリ-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、tert-ブチル-ジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、またはトリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、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またはベンジロキシ基などのアラルキロキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0015】

置換基 Q^1 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、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

10

20

30

40

50

シ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、または *tert*-ブトキシ基である。

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ロキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0016】

置換基 Q¹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、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、より好ましくはベンジルオキシ基である。

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ロキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0017】

置換基 Q¹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く、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、2,3,4-トリメチルフェノキシ基、2,3,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,6-トリメチルフェノキシ基、2,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、3,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチルフェノキシ基、2,3,4,6-テトラメチルフェノキシ基、2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

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またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0018】

10

20

30

40

50

置換基 Q^1 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であって、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1~10のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数7~10のアラルキル基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~10の炭化水素基で置換された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-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などが挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である。

10

これらの2置換アミノ基はいずれも、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またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0019】

置換基 Q^1 におけるアルキルチオ基としては、炭素原子数1~20のアルキルチオ基が好ましく、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、*n*-オクチルチオ基、*n*-ドデシルチオ基、*n*-ペンタデシルチオ基、*n*-エイコシルチオ基などが挙げられ、より好ましくはメチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、または*tert*-ブチルチオ基である。

20

これらのアルキルチオ基はいずれも、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またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0020】

置換基 Q^1 におけるアラルキルチオ基としては、炭素原子数7~20のアラルキルチオ基が好ましく、例えばベンジルチオ基、(2-メチルフェニル)メチルチオ基、(3-メチルフェニル)メチルチオ基、(4-メチルフェニル)メチルチオ基、(2,3-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,4-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,5-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,6-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(3,4-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(3,5-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチルチオ基、(ペンタメチルフェニル)メチルチオ基、(エチルフェニル)メチルチオ基、(*n*-プロピルフェニル)メチルチオ基、(イソプロピルフェニル)メチルチオ基、(*n*-ブチルフェニル)メチルチオ基、(*sec*-ブチルフェニル)メチルチオ基、(*tert*-ブチルフェニル)メチルチオ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メチルチオ基、(*n*-オクチルフェニル)メチルチオ基、(*n*-デシルフェニル)メチルチオ基、ナフチルメチルチオ基、アントラセニルメチルチオ基などが挙げられ、より好ましくはベンジルチオ基である。

30

40

これらのアラルキルチオ基はいずれも、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

50

ールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0021】

置換基 Q^1 におけるアリールチオ基としては、炭素原子数6～20のアリールチオ基が好ましく、例えばフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2,3-ジメチルフェニルチオ基、2,4-ジメチルフェニルチオ基、2,5-ジメチルフェニルチオ基、2,6-ジメチルフェニルチオ基、3,4-ジメチルフェニルチオ基、3,5-ジメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-6-メチルフェニルチオ基、2,3,4-トリメチルフェニルチオ基、2,3,5-トリメチルフェニルチオ基、2,3,6-トリメチルフェニルチオ基、2,4,5-トリメチルフェニルチオ基、2,4,6-トリメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,4-ジメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,5-ジメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,6-ジメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-4,5-ジメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニルチオ基、3,4,5-トリメチルフェニルチオ基、2,3,4,5-テトラメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,4,5-トリメチルフェニルチオ基、2,3,4,6-テトラメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,4,6-トリメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3,4-ジメチルフェニルチオ基、2,3,5,6-テトラメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3,5-ジメチルフェニルチオ基、ペンタメチルフェニルチオ基、エチルフェニルチオ基、n-プロピルフェニルチオ基、イソプロピルフェニルチオ基、n-ブチルフェニルチオ基、sec-ブチルフェニルチオ基、tert-ブチルフェニルチオ基、n-ヘキシルフェニルチオ基、n-オクチルフェニルチオ基、n-デシルフェニルチオ基、n-テトラデシルフェニルチオ基、ナフチルチオ基、アントラセニルチオ基などが挙げられる。

これらのアリールチオ基はいずれも、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またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0022】

好ましくは Q^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基または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ルオキシ基である。

【0023】

上記一般式[I]または[II]における Q^2 は、元素の周期律表の第16族の原子を示し、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または硫黄原子であり、さらに好ましくは酸素原子である。

【0024】

上記一般式[I]または[II]におけるYは、2価の架橋基を示し、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第14族の原子を含む2価の架橋基などが挙げられ、好ましくは、炭素原子またはケイ素原子を含む2価の架橋基である。より好ましくは、CpやZと結合する原子が炭素原子および/またはケイ素原子である2価の架橋基であり、さらに好ましくは、CpやZと結合する原子が炭素原子および/またはケイ素原子であり、CpやZと結合する原子間の最小原子数が3以下の2価の架橋基(これにはCpやZと結合する原子が単一の場合を含む。)である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基(イソプロピリデン基)、ジフェニルメチレン基、テトラメチルエチレン基、シリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、

ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基またはジフェニルシリレン基である。

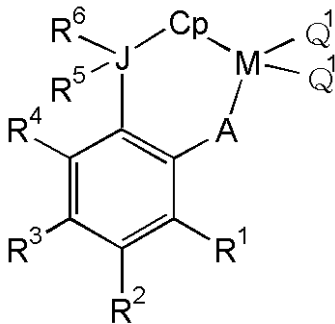
【0025】

上記一般式 [I] または [II] における Z は、周期律表の 15 族または 16 族の原子を介して M に結合した基を示す。かかる 15 族または 16 族の原子としては、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、燐原子等が挙げられ、好ましくは、酸素原子または窒素原子である。かかる Z としては、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルコキシ基、一置換アミノ基等が挙げられ、具体例としては、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、2 - tert - ブチルフェノキシ基、2, 4 - ジメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、tert - ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、アダマンチルアミノ基、フェニルアミノ基等が挙げられる。

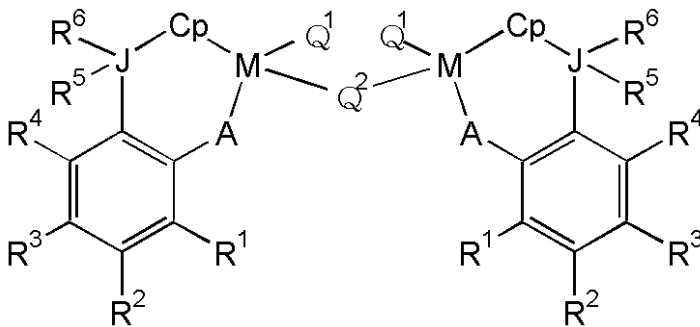
【0026】

上記一般式 [II] において、n は 0 または 1 である。

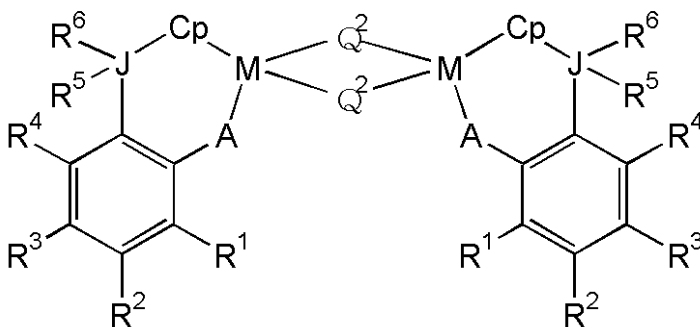
本発明で用いる遷移金属化合物としてさらに好ましくは、下記一般式 [III]、[IV] または [V] で示される遷移金属化合物である。



[III]



[IV]



[V]

(上記一般式 [III]、[IV] または [V] においてそれぞれ、M は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を示し、A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、J は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。Cp はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。Q¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ 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

10

20

30

40

50

ルオキシ基、アリーールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリーールチオ基を示す。Q²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は任意に結合して環を形成しても良い。複数のM、A、J、Cp、Q¹、Q²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ同じであっても異なっても良い。))

【0027】

上記一般式 [III]、[IV] または [V] における M、Cp、Q¹ および Q² としては、それぞれ、上記一般式 [I] または [II] におけるそれらと同様である。

また上記一般式 [III]、[IV] または [V] における R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ としては、上記一般式 [I] または [II] における Q¹ と同様である。

10

【0028】

但し、R¹、R²、R³、R⁴ として好ましくはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリーール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリーールオキシ基であり、中でも R¹ としては、アルキル基、アラルキル基、アリーール基または置換シリル基が特に好ましい。

【0029】

また、R⁵、R⁶ としては、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリーール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリーールオキシ基が好ましい。

【0030】

一般式 [III]、[IV] または [V] において、A として示される元素の周期律表の第16族の原子としては、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。

20

【0031】

一般式 [III]、[IV] または [V] において、J として示される元素の周期律表の第14族の原子としては、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、炭素原子またはケイ素原子である。

【0032】

かかる遷移金属化合物として、一般式 [I] で表されるメタロセン錯体の具体例として、ジメチルシリレン(メチルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(フェニルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロヘキシルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物の⁵-シクロペンタジエニルを⁵-メチルシクロペンタジエニル、⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル、⁵-エチルシクロペンタジエニル、⁵-n-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-トリメチルシリルシクロペンタジエニル、⁵-tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、⁵-フェニルシクロペンタジエニル、⁵-インデニル、⁵-メチルインデニル、⁵-フェニルインデニルまたは⁵-フルオレニルに変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチレン、エチレンまたはジメチルメチレン(イソプロピリデン)、ジフェニルメチレン、テトラメチルエチレン、テトラメチルジシリレンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジメチル、ジエチル、ジメトキシド、ジフェノキシド、ビス(ジメチルアミノ)またはビス(ジエチルアミノ)に変更した化合物といった遷移金属化合物などが挙げられる。

30

40

【0033】

一般式 [II] で表されるメタロセン錯体として、μ²-オキソビス(ジメチルシリレン(メチルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムクロライド)、μ²-オキソビス(ジメチルシリレン(tert-ブチルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニ

50

ウムクロライド)、 μ -オキソピス(ジメチルシリレン(フェニルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムクロライド)、 μ -オキソピス(ジメチルシリレン(シクロヘキシルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムクロライド)、 μ -オキソピス(ジメチルシリレン(メチルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム)、 μ -オキソピス(ジメチルシリレン(*tert*-ブチルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム)、 μ -オキソピス(ジメチルシリレン(フェニルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム)、 μ -オキソピス(ジメチルシリレン(シクロヘキシルアミノ)(⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム)などや、これらの化合物の⁵-シクロペンタジエニルを⁵-メチルシクロペンタジエニル、⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル、⁵-エチルシクロペンタジエニル、⁵-*n*-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-トリメチルシリルシクロペンタジエニル、⁵-*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、⁵-フェニルシクロペンタジエニル、⁵-インデニル、⁵-メチルインデニル、⁵-フェニルインデニルまたは⁵-フルオレニルに変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチレン、エチレンまたはジメチルメチレン(イソプロピリデン)、ジフェニルメチレン、テトラメチルエチレン、テトラメチルジシリレンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、クロライドをメチル、エチル、メトキシド、フェノキシド、ジメチルアミノまたはジエチルアミノに変更した化合物といった遷移金属化合物などが挙げられる。

【0034】

一般式[III]で示される遷移金属化合物の具体例としては、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-*tert*-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-*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、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、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-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-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、メチレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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、メチレン(⁵-テトラメチル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、メチレン(⁵-テトラメチル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、メチレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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、メチレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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、

【0035】

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-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニ

10

20

30

40

50

ロペンタジエニル)を(⁵-メチルシクロペンタジエニル)、(⁵-ジメチルシクロペンタジエニル)、(⁵-トリメチルシクロペンタジエニル)、(⁵-n-ブチルシクロペンタジエニル)、(⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル)、(⁵-tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(⁵-インデニル)、(⁵-メチルインデニル)、(⁵-フェニルインデニル)または(⁵-フルオレニル)に変更した化合物、(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)を(2-フェノキシ)、(3-メチル-2-フェノキシ)、(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)、(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)、または(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物といった遷移金属化合物、

10

【0037】

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、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-tert-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-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、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-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、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-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、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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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-テトラメチル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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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、ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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-テトラメチル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などや、これらの化合物の ⁵-シクロ

20

30

40

50

ペンタジエニルを ⁵-メチルシクロペンタジエニル、⁵-ジメチルシクロペンタジエニル、⁵-トリメチルシクロペンタジエニル、⁵-エチルシクロペンタジエニル、⁵-n-プロピルシクロペンタジエニル、⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル、⁵-n-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-sec-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-イソブチルシクロペンタジエニル、⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル、⁵-トリメチルシリルシクロペンタジエニル、⁵-tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、⁵-フェニルシクロペンタジエニル、⁵-インデニル、⁵-メチルインデニル、⁵-フェニルインデニルまたは⁵-フルオレニルに変更した化合物、2-フェノキシを3-フェニル-2-フェノキシ、3-トリメチルシリル-2-フェノキシ、または3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシに変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジクロリドをジメチル、ジエチル、ジメトキシド、ジフェノキシド、ビス(ジメチルアミノ)またはビス(ジエチルアミノ)に変更した化合物といった遷移金属化合物などが挙げられる。

【0038】

一般式[IV]で示される遷移金属化合物の具体例としては、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)(2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、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}、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)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-メチル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-メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-メチル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{イソプロピリデン(⁵-メチル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)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-テトラメチル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-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{イソプロピリデン(⁵-テトラメチル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{イソプロピリデン(⁵-テトラメチル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)チタニウムメトキシド}、

【0039】

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)(2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、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-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{ジメチルシリレン(⁵-メチル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-メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{ジメチルシリレン(⁵-メチル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-メチル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)チタニウムメトキシド}、μ-オキソビス{ジメチルシリレン(⁵-テトラメチル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

10

20

30

40

50

ス {ジメチルシリレン (⁵ - テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ)
 チタニウムメトキシド }、 μ - オキソピス {ジメチルシリレン (⁵ - テトラメチルシク
 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 - オキソピス {ジメチルシリレン (⁵ - テトラメチルシクロペンタジ
 エニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムメトキシド
 } などや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合
 物、クロライドをメチル、エチル、フェノキシド、ジメチルアミノまたはジエチルアミノ
 に変更した化合物、 (⁵ - シクロペンタジエニル) を (⁵ - ジメチルシクロペンタジエ
 ニル)、 (⁵ - トリメチルシクロペンタジエニル)、 (⁵ - n - ブチルシクロペンタジ
 エニル)、 (⁵ - tert - ブチルシクロペンタジエニル)、 (⁵ - トリメチルシリル
 シクロペンタジエニル)、 (⁵ - tert - ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニ
 ル)、 (⁵ - インデニル)、 (⁵ - メチルインデニル)、 (⁵ - フェニルインデニル
) または (⁵ - フルオレニル) に変更した化合物、 (2 - フェノキシ) を (3 - メチル
 - 2 - フェノキシ)、 (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ)、 (3 , 5 - ジ - tert
 - ブチル - 2 - フェノキシ)、 (3 - フェニル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) または (3
 - トリメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) に変更した化合物が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

一般式 [V] で示される遷移金属化合物の具体例としては、ジ - μ - オキソピス {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 }、ジ - μ -
 オキソピス {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 - オキソピス {イソプロピリデン
 (⁵ - メチル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
 ソピス {イソプロピリデン (⁵ - メチル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 - オキソピス {イソプロピリデ
 ン (⁵ - テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ) チタニウム }、ジ -
 μ - オキソピス {イソプロピリデン (⁵ - テトラメチル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 }、

【 0 0 4 1 】

ジ - μ - オキソピス {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 - オキソピス {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 }、ジ - μ - オ
 キソピス {ジメチルシリレン (⁵ - メチルシクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ)
 チタニウム }、ジ - μ - オキソピス {ジメチルシリレン (⁵ - メチルシクロペンタジエ
 ニル) (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウム }、ジ - μ -
 オキソピス {ジメチルシリレン (⁵ - テトラメチルシクロペンタジエニル) (2 - フェ
 ノキシ) チタニウム }、ジ - μ - オキソピス {ジメチルシリレン (⁵ - テトラメチルシ
 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 } などや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化
 合物、 (⁵ - シクロペンタジエニル) を (⁵ - ジメチルシクロペンタジエニル)、 (⁵
 - トリメチルシクロペンタジエニル)、 (⁵ - n - ブチルシクロペンタジエニル)、 (⁵
 - tert - ブチルシクロペンタジエニル)、 (⁵ - トリメチルシリルシクロペンタ
 ジエニル)、 (⁵ - tert - ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、 (⁵ -
 インデニル)、 (⁵ - メチルインデニル)、 (⁵ - フェニルインデニル) または (⁵
 - フルオレニル) に変更した化合物、 (2 - フェノキシ) を (3 - メチル - 2 - フェノキ
 シ)、 (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ)、 (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 -
 フェノキシ)、 (3 - フェニル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) または (3 - トリメチル
 シリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) に変更した化合物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

これらの遷移金属化合物は一種類のみを用いてもよく、二種類以上を組み合わせてもよい

【0043】

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明において用いる有機アルミニウム化合物(B)としては、下記(B1)~(B3)から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物が挙げられる。

(B1) 一般式 $E^1_a Al X_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{ - Al (E^2) - O - \}_b$ 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 $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 、および E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 および全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。 X は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての X は同じであっても異なっても良い。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。)

E^1 、 E^2 、または E^3 における炭化水素基としては、炭素原子数1~8の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0044】

一般式 $E^1_a Al X_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物(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。

【0045】

一般式 $\{ - Al (E^2) - O - \}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン(B2)、一般式 $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン(B3)における、 E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。 b は2以上の整数であり、 c は1以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、またはイソブチル基であり、 b は2~40、 c は1~40である。

【0046】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤(ベンゼン、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法が例示できる。このようにして作られたアルミノキサンは通常、環状のアルミノキサンと線状のアルミノキサンとの混合物であると考えられる。

【0047】

好ましくは、(B)は(B1)であり、さらに好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、またはトリ-n-オクチルアルミニウムである。

【0048】

(C) 炭素原子数5以上の不活性炭化水素溶媒

10

20

30

40

50

本発明において用いられる化合物(C)としては、炭素原子数5以上の不活性化水素溶媒であり、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、流動パラフィン、ポリブテン、ポリヘキセン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素溶媒、トルエン、キシレン等の不飽和炭化水素、またはこれらの混合物が挙げられ、好ましくはヘキサン、ヘプタン、流動パラフィン、トルエンがあげられる。

【0049】

メタロセン錯体を保存する時の化合物(B)/化合物(A)のモル比率は通常0.1~1000で、好ましくは0.3~500、さらに好ましくは0.5~100である。

【0050】

メタロセン錯体を保存する時の化合物(A)/化合物(C)の比率は、化合物(A)のモル数と化合物(C)の体積との比率で、通常0.01~2000mmol/Lで、好ましくは0.1~200mmol/L、さらに好ましくは1~100mmol/Lである。

10

【0051】

メタロセン錯体を保存する温度は通常-100~100の範囲を取り得るが、好ましくは-50~70、特に好ましくは0~50の範囲が好ましい。

【0052】

本発明におけるメタロセン錯体の保存においては、不活性ガス雰囲気下で保存することが好ましく、かかる不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガス類、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素ガス、窒素ガス等が挙げられるが、好ましくはアルゴンまたは窒素である。

20

【0053】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明を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。

実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

【0054】

(1)メルトインデックス(MFR)は、JIS K-6760に規定された方法に従い、190にて測定した。単位：g/10分

【0055】

(2)密度は、JIS K-6760に従って求めた。ただし、密度(アニール無)と記載した密度の値は、JIS K-6760においてアニリング処理をせずに測定した値であり、密度(アニール有)と記載した密度の値はアニリング処理をした測定値である。単位：g/cm³

30

【0056】

(3)共重合体の融点：Perkin-Elmer社製DSC7を用いて、以下の条件により求めた。

昇温：150まで昇温、熱量の変化が安定になるまで保持

冷却：150から10(5/分)、10分間保持

測定：10から160(5/分)

【0057】

(4)共重合体における α -オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量：赤外分光光度計(日本分光工業社製FT-IR7300)を用いて、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より求め、1000炭素当たりの短鎖分岐数(SCB)として表した。

40

【0058】

(5)分子量及び分子量分布：ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフ(ウォーターズ社製150,C)を用い、以下の条件により求めた。

カラム：TSK gel GMH-HT

測定温度：145設定

測定濃度：10mg/10ml-オルトジクロルベンゼン

重量平均分子量をMwと略記することがある。分子量分布は、重量平均分子量Mwと数平

50

均分子量 M_n との比 M_w/M_n を指す。

【0059】

(6) 極限粘度 [] : 得られた共重合体 100 mg を、135 のテトラリン 50 ml に溶解させ、135 に保持された湯浴中にセットされた、ウペローデ型粘度計を用い、当該サンプルが溶解したテトラリン溶液の落下速度から求めた。

【0060】

[合成例1]

(遷移金属錯体: ジメチルシリレン (5-テトラメチル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 (錯体 1)) の合成例)

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチル-フェニル)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン (10.04 g) とトルエン (100 ml) とトリエチルアミン (6.30 g) とからなる溶液に、-70 で、n-ブチルリチウムの 1.63 Mヘキサン溶液 (19.0 ml) を滴下し、その後、2時間かけて室温まで昇温し、更に室温で12時間保温した。

窒素雰囲気下で0 で、四塩化チタニウム (4.82 g) のトルエン溶液 (50 ml) に、上で得られた混合物を滴下し、その後、1時間かけて室温まで昇温した後、10時間加熱還流した。

反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去し、残さをトルエン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して、橙色柱状結晶のジメチルシリレン (5-テトラメチル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 (3.46 g、収率27%、錯体 1) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.57 (s, 6H)、1.41 (s, 9H)、2.15 (s, 6H)、2.34 (s, 6H)、2.38 (s, 3H)、7.15 (s, 1H)、7.18 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 1.25、14.48、16.28、22.47、31.25、36.29、120.23、130.62、131.47、133.86、135.50、137.37、140.82、142.28、167.74

マスペクトル (CI, m/e) 458

【0061】

[合成例2]

(遷移金属錯体: ジメチルシリレン (5-テトラメチル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)チタニウムジメトキシド (錯体 2)) の合成例)

シュレンク管中、無水エーテル 10 ml にメタノール 0.131 g (4.1 mmol) を溶解させ、-78 で濃度 1.05 mol/L のメチルリチウムのエーテル溶液 (3.9 ml、4.1 mmol) を滴下した。20 に昇温し、ガスの発生を終了を確認することにより、リチウムメトキシドの生成を確認し、再度 -78 に冷却した。もう一つのシュレンク管に予め用意した、ジメチルシリレン (5-テトラメチル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 (錯体 1) 0.919 g (2.0 mmol) の無水エーテル 20 ml 懸濁液を、先の反応液に移送し、その後、徐々に室温まで昇温させた。反応液を濃縮後、トルエン 20 ml を加え、不溶物をろ別した。ろ液を濃縮し、ジメチルシリレン (5-テトラメチル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)チタニウムジメトキシドを黄色結晶として取得した。(0.86 g、95%、錯体 2)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6) 7.26 (m, 2H), 4.13 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 1.97 (s, 6H), 1.89 (s, 6H), 1.59 (s, 9H), 0.55 (s, 6H)

【0062】

[調製例1]

10

20

30

40

50

合成例1で合成した錯体 1 を固体状態で窒素雰囲気下で約2週間保存した後、ヘプタンに溶解させてヘプタン溶液を調製した。このヘプタン溶液にはトリイソブチルアルミニウムも溶解しており、錯体 1 の濃度は14 mmol/l、トリイソブチルアルミニウムの濃度は700 mmol/lである。

【0063】

[調製例2]

合成例2で合成した錯体 2 を固体状態で窒素雰囲気下で約1週間保存した後、ヘプタンに溶解させてヘプタン溶液を調製した。このヘプタン溶液にはトリイソブチルアルミニウムも溶解しており、錯体 2 の濃度は14 mmol/l、トリイソブチルアルミニウムの濃度は700 mmol/lである。

【0064】

[参考例1] (重合:調製直後に使用)

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 cm²Gに、ヘキセン-1濃度を30.5 mol%に設定した。錯体 1 とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(調製例1で調製した直後のヘプタン溶液をヘプタンで希釈したもので、錯体 1、及び、トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、0.37 μmol/g、及び、18.5 μmol/gで、Al原子とTi原子のモル比が50である)、並びに、湿式粉碎により微粒子化した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(最大粒径20 μm以下)のヘプタン/流動パラフィン(エッソ石油(株)製クリストール202)混合液(体積比でヘプタン:流動パラフィン=1:4)への懸濁液(1.39 μmol/g)をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを450 g/時間、並びに、683 g/時間の供給速度で、反応器に連続的に供給した。重合反応温度が220 に、ホウ素原子とTi原子の比が5.7になるようにした。その結果、MFRが4.2、密度(アニール無)が0.889であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり2.7 Kg、Ti原子1モル当たり16 ton製造した。

【0065】

[実施例1] (3ヶ月保存)

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 cm²Gに、ヘキセン-1濃度を29.6 mol%に設定した。錯体 1 とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(調製例1でヘプタン溶液を調製後、遮光せずに10~30において、窒素雰囲気下で3ヶ月間保存したのちヘプタンで希釈したもので、錯体 1、及び、トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、0.37 μmol/g、及び、18.5 μmol/gで、Al原子とTi原子のモル比が50である)、並びに、湿式粉碎により微粒子化した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(最大粒径20 μm以下)のヘプタン/流動パラフィン(エッソ石油(株)製クリストール202)混合液(体積比でヘプタン:流動パラフィン=1:4)への懸濁液(1.39 μmol/g)をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを420 g/時間、並びに、621 g/時間の供給速度で、反応器に連続的に供給した。重合反応温度が220 に、ホウ素原子とTi原子の比が5.6になるようにした。その結果、MFRが4.35、密度(アニール無)が0.889であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり2.7 Kg、Ti原子1モル当たり17 ton製造した。

【0066】

[実施例2] (10ヶ月保存)

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を800 cm²Gに、ヘキセン-1濃度を30.6 mol%に設定した。錯体 1 とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(調製例1でヘプタン溶液を調製後、10~30において、窒素雰囲気下で10ヶ月間保存したのちヘプタンで希釈したもので、錯体 1、及び、

10

20

30

40

50

トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、 $0.37 \mu\text{mol/g}$ 、及び、 $18.5 \mu\text{mol/g}$ で、Al原子とTi原子のモル比が50である)、並びに、湿式粉碎により微粒子化した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(最大粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下)のヘプタン/流動パラフィン(エッソ石油(株)製クリストール202)混合液(体積比でヘプタン:流動パラフィン=1:4)への懸濁液($1.39 \mu\text{mol/g}$)をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 470g/時間 、並びに、 797g/時間 の供給速度で、反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 215 に、ホウ素原子とTi原子の比が 6.4 になるようにした。その結果、MFRが 7.0 、密度(アニール有)が 0.882 であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり 3.7Kg 、Ti原子1モル当たり 21ton 製造した。

10

【0067】

[比較例1](固体状態で12ヶ月保存)

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を $800 \text{cm}^2\text{G}$ に、ヘキセン-1濃度を $29.9 \text{mol}\%$ に設定した。合成後12ヶ月間固体状態で窒素雰囲気下で保存した錯体1とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(錯体1、及び、トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、 $0.37 \mu\text{mol/g}$ 、及び、 $18.5 \mu\text{mol/g}$ で、Al原子とTi原子のモル比が50である)、並びに、湿式粉碎により微粒子化した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(最大粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下)のヘプタン/流動パラフィン(エッソ石油(株)製クリストール202)混合液(体積比でヘプタン:流動パラフィン=1:4)への懸濁液($1.39 \mu\text{mol/g}$)をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 590g/時間 、並びに、 958g/時間 の供給速度で、反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 215 に、ホウ素原子とTi原子の比が 6.1 になるようにした。その結果、MFRが 7.3 、密度(アニール有)が 0.885 であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり 4.0Kg 、Ti原子1モル当たり 18ton 製造した。

20

【0068】

[参考例2](調製直後)

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を $780 \text{cm}^2\text{G}$ に、ヘキセン-1濃度を $31.6 \text{mol}\%$ に設定した。錯体2とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(調製例2で調製した直後のヘプタン溶液をヘプタンで希釈したもので、錯体2、及び、トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、 $0.15 \mu\text{mol/g}$ 、及び、 $7.5 \mu\text{mol/g}$ で、Al原子とTi原子のモル比が50である)、並びに、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)ボレートのトルエン溶液($0.7 \mu\text{mol/g}$)をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 250g/時間 、並びに、 270g/時間 の供給速度で、反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 220 に、ホウ素原子とTi原子の比が 6.5 になるようにした。その結果、MFRが 13.4 、密度(アニールなし)が 0.880 であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1時間当たり 3.6Kg 、Ti原子1モル当たり 95ton 製造した。

30

40

【0069】

[実施例3](3ヶ月保存)

内容積1リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置を用いてエチレンとヘキセン-1を連続的に反応器内に供給し重合を行った。重合条件を全圧力を $780 \text{cm}^2\text{G}$ に、ヘキセン-1濃度を $30.7 \text{mol}\%$ に設定した。錯体2とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(調製例2でヘプタン溶液を調製後、 $10 \sim 30$ において、窒素雰囲気下で3ヶ月間保存したのちヘプタンで希釈したもので、錯体2、及び、トリイソブチルアルミニウムの濃度はそれぞれ、 $0.25 \mu\text{mol/g}$ 、及び、 $12.5 \mu\text{mol/g}$ で、Al原子とTi原子のモル比が50である)、並びに、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)ボレートのトルエン溶液(0.7μ

50

m o l / g) をそれぞれ別々の容器に準備し、それぞれを 1 4 5 g / 時間、並びに、2 2 0 g / 時間の供給速度で、反応器に連続的に供給した。重合反応温度が 2 2 0 に、ホウ素原子と T i 原子の比が 4 . 2 になるようにした。その結果、M F R が 8 . 8、密度 (アニールなし) が 0 . 8 9 0 であるエチレン - ヘキセン - 1 共重合体を 1 時間当たり 3 . 1 K g、T i 原子 1 モル当たり 8 8 t o n 製造した。

【 0 0 7 0 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、架橋型モノ Cp メタロセン錯体を安定に保存する方法が提供される。さらに本発明の保存方法を用いれば架橋型モノ Cp メタロセン錯体の長期安定保存が可能であり、その利用価値はすこぶる大きい。

フロントページの続き

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開平09 - 087313 (JP, A)
特開2000 - 119288 (JP, A)
特開平11 - 193294 (JP, A)
特開平10 - 158269 (JP, A)
特開平10 - 095786 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/00

C07F 7/28