

(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2010-37338
(P2010-37338A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7F 17/00 (2006.01)	CO7F 17/00	4H049
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4H050
CO7F 7/08 (2006.01)	CO7F 7/08 C S P F	4J128
CO7F 7/28 (2006.01)	CO7F 7/28 F	

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2009-162671 (P2009-162671)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成21年7月9日(2009.7.9)	(74) 代理人	100101719 弁理士 野口 恭弘
(31) 優先権主張番号	特願2008-178871 (P2008-178871)	(74) 代理人	100142295 弁理士 深海 明子
(32) 優先日	平成20年7月9日(2008.7.9)	(72) 発明者	日野 高広 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	花岡 秀典 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

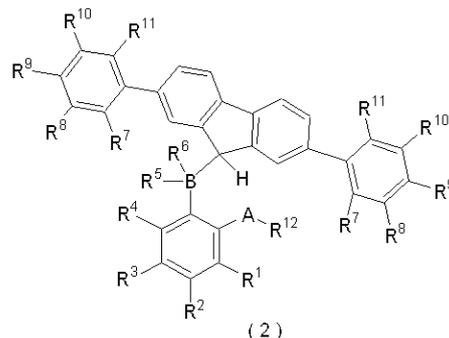
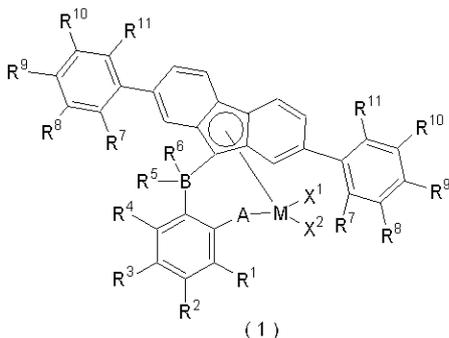
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属錯体及びその製造方法、オレフィン重合触媒、ポリオレフィン樹脂の製造方法、並びに、置換フルオレン化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高分子量のポリ-1-ブテン重合体製造に有用な遷移金属錯体及びその製造方法、置換フルオレン化合物及びその製造方法、オレフィン重合触媒、並びに、ポリオレフィン樹脂の製造方法を提供すること。

【解決手段】式(1)で表されることを特徴とする遷移金属錯体及びその製造方法、式(2)で表されることを特徴とする置換フルオレン化合物及びその製造方法、前記遷移金属錯体を構成成分として含むオレフィン重合触媒、前記オレフィン重合触媒の存在下でオレフィンを重合するポリオレフィン樹脂の製造方法。



【選択図】なし

R^1 が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基である請求項1~3のいずれか1つに記載の遷移金属錯体。

【請求項5】

Mが、チタン原子である請求項1~4のいずれかに記載の遷移金属錯体。

【請求項6】

A^1 が、ケイ素原子である請求項1~5のいずれかに記載の遷移金属錯体。

【請求項7】

X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に、ハロゲン原子である請求項1~6のいずれかに記載の遷移金属錯体。

10

【請求項8】

R^8 、 R^9 及び R^{10} のうち少なくとも1つが、炭素原子数1~20のアルキル基である請求項1~7のいずれかに記載の遷移金属錯体。

【請求項9】

R^9 が、炭素原子数1~20のアルキル基である請求項1~8のいずれかに記載の遷移金属錯体。

【請求項10】

R^9 が、*n*-ブチル基である請求項9に記載の遷移金属錯体。

20

【請求項11】

R^9 が、炭素原子数1~20のアルキル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} の全てが水素原子である請求項1~9のいずれかに記載の遷移金属錯体。

【請求項12】

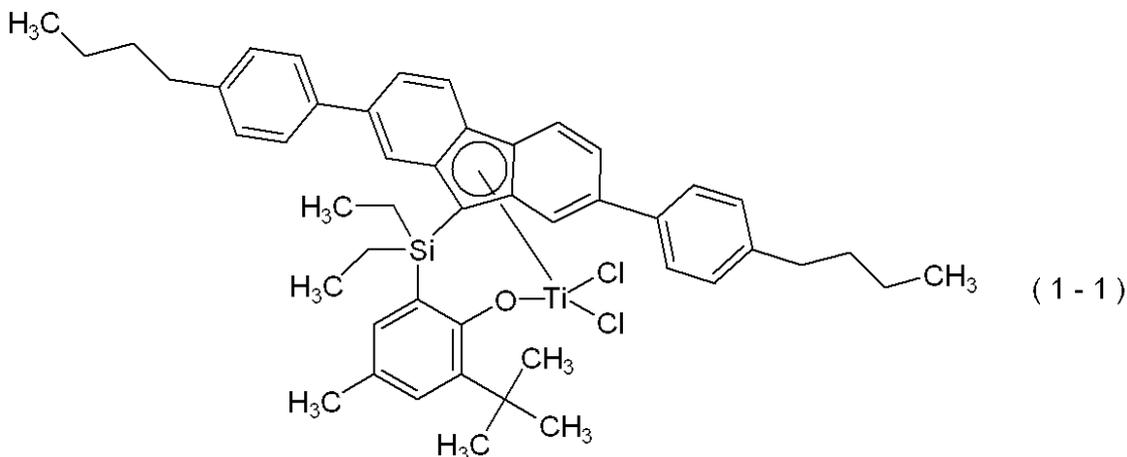
R^9 が、*n*-ブチル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} の全てが水素原子である請求項11に記載の遷移金属錯体。

【請求項13】

下記式(1-1)で表される遷移金属錯体である請求項1~12のいずれかに記載の遷移金属錯体。

30

【化2】



40

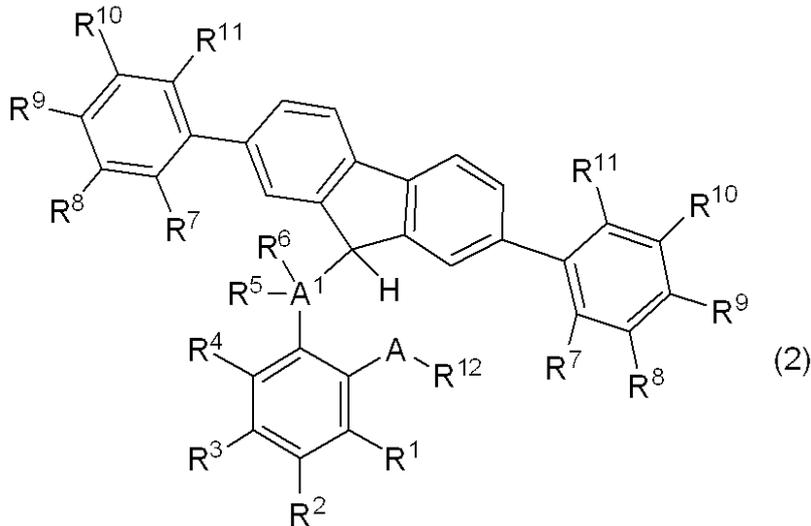
【請求項14】

式(2)で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程I、及び、

前記工程Iにより得られる化合物を式(3)で表されるジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体と反応させる工程II、

を含む請求項1~13のいずれかに記載の遷移金属錯体の製造方法。

【化 3】



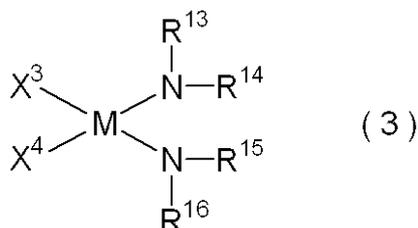
10

20

30

(式(2)中、Aは元素の周期律表の第16族の原子を表し、A¹は元素の周期律表の第14族の原子を表し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基であり、これらのうち、少なくとも1つは水素原子ではなく、R¹²は炭化水素基又は三置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

【化 4】



40

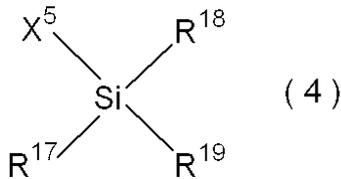
(式(3)中、Mは元素の周期律表の第4族元素を表し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ独立に炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基を表し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶において、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、R¹³とR¹⁴とは結合して環を形成していてもよく、R¹⁵とR¹⁶とは結合して環を形成していてもよく、X³及びX⁴はハロゲン原子を表す。)

50

【請求項 15】

前記工程 I I により得られる錯体を、さらに式 (4) で表されるハロゲン化シリル化合物と反応させる工程 I I I を含む請求項 14 に記載の遷移金属錯体の製造方法。

【化 5】



(式 (4) 中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基又は炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基を表し、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} において、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} のうちの 2 つはそれぞれ任意に結合して環を形成していてもよく、 X^5 はハロゲン原子を表す。)

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の遷移金属錯体を構成成分として含むオレフィン重合触媒。

【請求項 17】

1 - ブテンの単独重合用である請求項 16 に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項 18】

請求項 16 に記載のオレフィン重合触媒の存在下でオレフィンを重合する工程を含むポリオレフィン樹脂の製造方法。

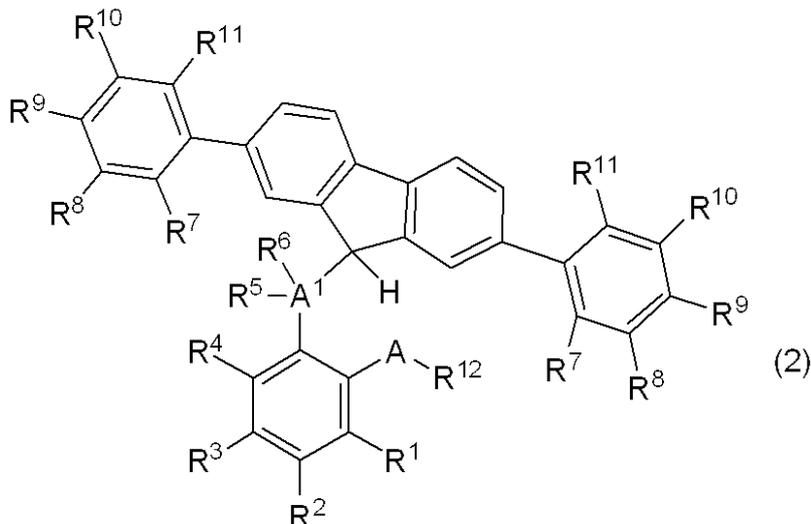
【請求項 19】

前記オレフィンは 1 - ブテンである請求項 18 に記載のポリオレフィン樹脂の製造方法

【請求項 20】

式 (2) で表される置換フルオレン化合物。

【化 6】



(式 (2) 中、A は元素の周期律表の第 16 族の原子を表し、 A^1 は元素の周期律表の第 14 族の原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール

オキシ基又は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素 2 置換アミノ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素 2 置換アミノ基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、これらのうち、少なくとも 1 つは水素原子ではなく、 R^{12} は炭化水素基又は三置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

R^7 及び R^{11} が、水素原子である請求項 2 0 に記載の置換フルオレン化合物。

【請求項 2 2】

A^1 が、ケイ素原子である請求項 2 0 又は 2 1 に記載の置換フルオレン化合物。

【請求項 2 3】

遷移金属錯体の配位子前駆体である請求項 2 0 ~ 2 2 のいずれかに記載の置換フルオレン化合物。

【請求項 2 4】

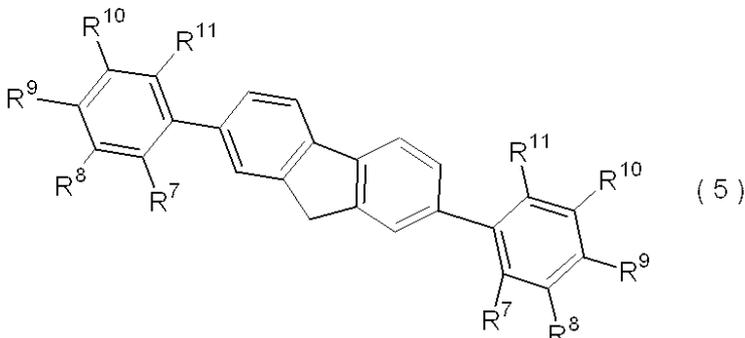
1 - ブテンの単独重合用遷移金属錯体の配位子前駆体である請求項 2 0 ~ 2 3 のいずれかに記載の置換フルオレン化合物。

【請求項 2 5】

式 (5) で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程 I a、及び、

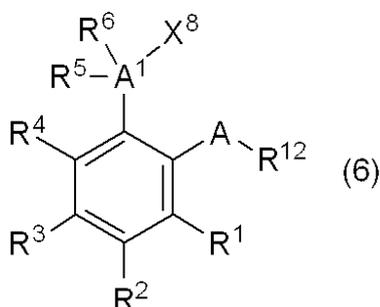
前記工程 I a より得られた化合物を式 (6) で表される化合物と反応させる工程 I I a、を含む請求項 2 0 ~ 2 4 のいずれかに記載の置換フルオレン化合物の製造方法。

【化 7】



(式 (5) 中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} のうち、少なくとも 1 つは水素原子ではない。)

【化 8】



(式(6)中、Aは元素の周期律表の第16族の原子を表し、A¹は元素の周期律表の第14族の原子を表し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、R¹²は炭化水素基又は三置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。X⁸はハロゲン原子を表す。)

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属錯体及びその製造方法、オレフィン重合触媒、ポリオレフィン樹脂の製造方法、並びに、置換フルオレン化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタロセン錯体を用いるオレフィン重合体の製造法については多くの報告がなされている。

例えば、メタロセン錯体とアルミノキサンの用いたオレフィン重合体の製造方法に関して報告されている(特許文献1)。

ヘテロ置換基に持つ芳香環とシクロペンタジエニル環を共有結合基で連結した配位子を持つ遷移金属錯体を用いたエチレンと α -オレフィンとの共重合体の製造法も報告されている(特許文献2及び3)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開昭58-19309号公報

【特許文献2】特開平9-87313号公報

【特許文献3】特開2007-217284号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来の方法、例えば、特許文献1に記載されているようなビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド及びメチルアルミノキサンを用いた触媒でオレフィン重合を行うと、得られるオレフィン重合体の分子量が低いという問題があった。

また、このような問題を解決するため、特許文献2や特許文献3に記載されているような遷移金属触媒を使用し、エチレン系共重合体を製造する場合、生成する共重合体中の α -オレフィン含量が増加するに従い、得られる共重合体の分子量が低下する傾向が見られた。

【0005】

かかる状況の下、本発明の目的は、ポリ - 1 - ブテン重合体の製造に有用な遷移金属錯体及びその製造方法、オレフィン重合触媒、該オレフィン触媒を用いたポリオレフィン樹脂の製造方法、並びに、前記遷移金属錯体の前駆体として有用な置換フルオレン化合物及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

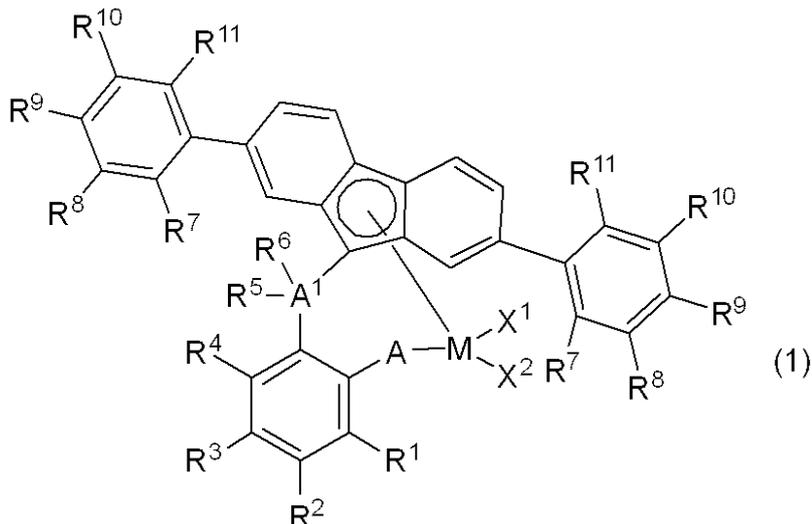
【0006】

本発明者等は、鋭意検討の結果、以下の<1>、<14>、<16>、<18>、<20>、又は、<25>に記載の手段により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。好ましい実施態様である<2>~<13>、<15>、<17>、<19>、及び、<21>~<24>と共に以下に示す。

<1>下記式(1)で表される遷移金属錯体、

【0007】

【化1】



(式(1)中、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を表し、Aは元素の周期律表の第16族の原子を表し、A¹は元素の周期律表の第14族の原子を表し、X¹及びX²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表

し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基であり、これらのうち、少なくとも1つは水素原子ではない。))

< 2 > R^7 及び R^{11} が、水素原子である< 1 >に記載の遷移金属錯体、

< 3 > Aが、酸素原子である< 1 >又は< 2 >に記載の遷移金属錯体、

< 4 > R^1 が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基である< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 5 > Mが、チタン原子である< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 6 > A^1 が、ケイ素原子である< 1 >~< 5 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 7 > X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に、ハロゲン原子である< 1 >~< 6 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 8 > R^8 、 R^9 及び R^{10} のうち少なくとも1つが、炭素原子数1~20のアルキル基である< 1 >~< 7 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 9 > R^9 が、炭素原子数1~20のアルキル基である< 1 >~< 8 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 10 > R^9 が、*n*-ブチル基である< 9 >に記載の遷移金属錯体、

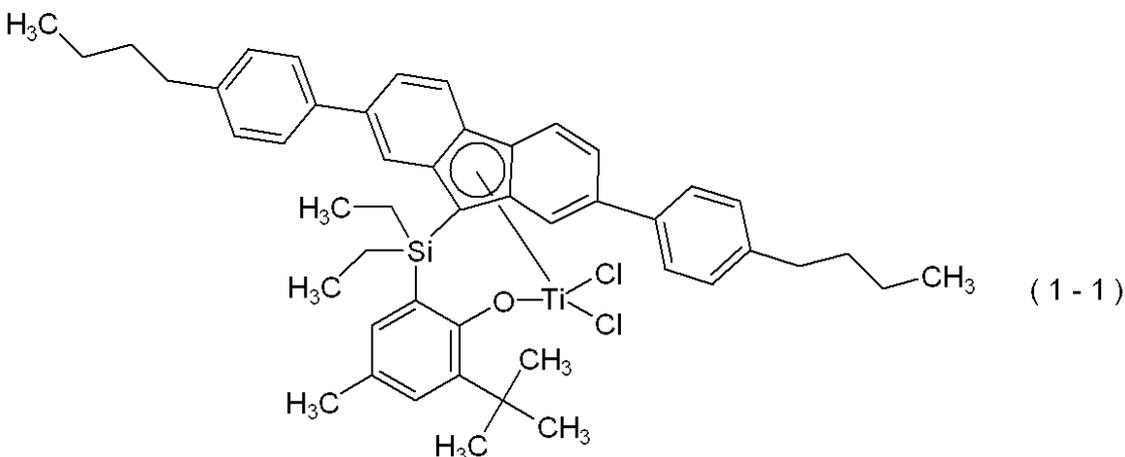
< 11 > R^9 が、炭素原子数1~20のアルキル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} の全てが水素原子である< 1 >~< 9 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

< 12 > R^9 が、*n*-ブチル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} の全てが水素原子である< 11 >に記載の遷移金属錯体、

< 13 > 下記式(1-1)で表される遷移金属錯体である< 1 >~< 12 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体、

【0008】

【化2】



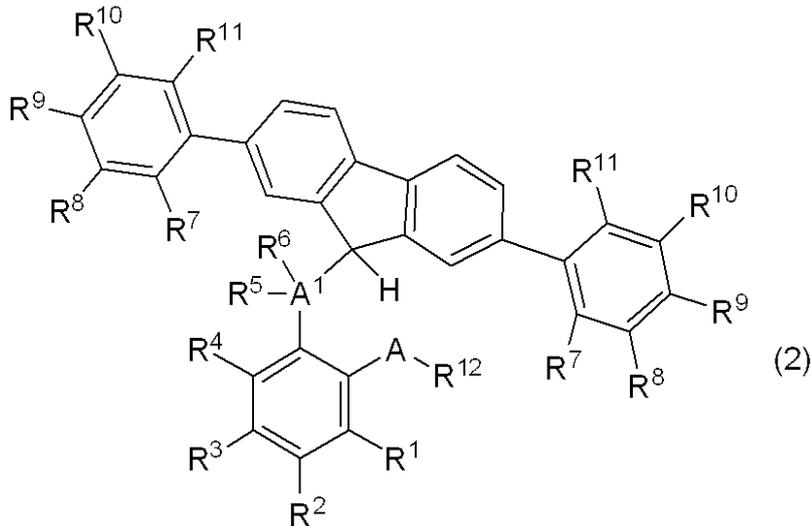
< 14 > 式(2)で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程I、及び、

前記工程Iにより得られる化合物を式(3)で表されるジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体と反応させる工程II、

を含む< 1 >~< 13 >のいずれか1つに記載の遷移金属錯体の製造方法、

【0009】

【化 3】



10

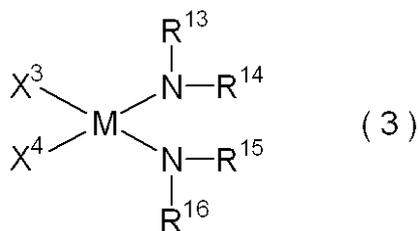
20

30

(式(2)中、Aは元素の周期律表の第16族の原子を表し、A¹は元素の周期律表の第14族の原子を表し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基であり、これらのうち、少なくとも1つは水素原子ではなく、R¹²は炭化水素基又は三置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0010】

【化 4】



40

(式(3)中、Mは元素の周期律表の第4族元素を表し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ独立に炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基を表し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶において、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、R¹³とR¹⁴とは結合して環を形成していてもよく、R¹⁵とR¹⁶とは結合して環を形成していてもよく

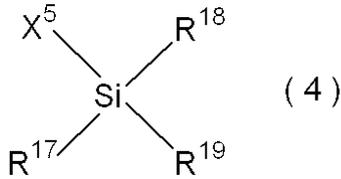
50

、 X^3 及び X^4 はハロゲン原子を表す。)

< 15 > 前記工程 I I により得られる錯体を、さらに式 (4) で表されるハロゲン化シリル化合物と反応させる工程 I I I を含む < 14 > に記載の遷移金属錯体の製造方法、

【0011】

【化5】



(式(4)中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基を表し、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} において、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} のうち2つはそれぞれ任意に結合して環を形成していてもよく、 X^5 はハロゲン原子を表す。)

< 16 > < 1 > ~ < 13 > のいずれか1つに記載の遷移金属錯体を構成成分として含むオレフィン重合触媒、

< 17 > 1-ブテンの単独重合用である < 16 > に記載のオレフィン重合触媒、

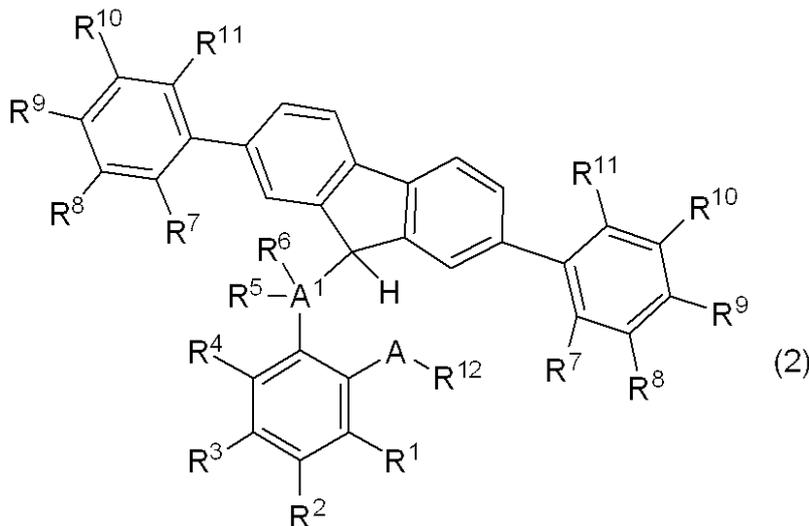
< 18 > < 16 > 又は < 17 > に記載のオレフィン重合触媒の存在下でオレフィンを重合する工程を含むポリオレフィン樹脂の製造方法、

< 19 > 前記オレフィンが1-ブテンである < 18 > に記載のポリオレフィン樹脂の製造方法、

< 20 > 式(2)で表される置換フルオレン化合物、

【0012】

【化6】



(式(2)中、Aは元素の周期律表の第16族の原子を表し、 A^1 は元素の周期律表の第14族の原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン

10

20

30

40

50

原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素 2 置換アミノ基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、これらのうち、少なくとも 1 つは水素原子ではなく、 R^{12} は炭化水素基又は三置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。) 10

< 21 > R^7 及び R^{11} が、水素原子である < 20 > に記載の置換フルオレン化合物、

< 22 > A^1 が、ケイ素原子である < 20 > 又は < 21 > に記載の置換フルオレン化合物、

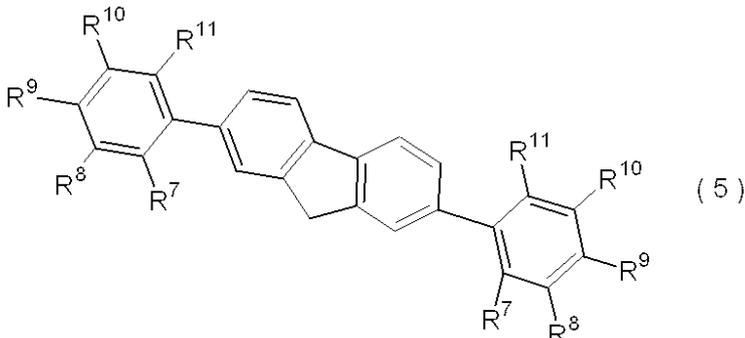
< 23 > 遷移金属錯体の配位子前駆体である < 20 > ~ < 22 > のいずれか 1 つに記載の置換フルオレン化合物、

< 24 > 1 - ブテンの単独重合用遷移金属錯体の配位子前駆体である < 20 > ~ < 23 > のいずれか 1 つに記載の置換フルオレン化合物、

< 25 > 式 (5) で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程 I a、及び、前記工程 I a より得られた化合物を式 (6) で表される化合物と反応させる工程 II a、を含む < 20 > ~ < 24 > のいずれか 1 つに記載の置換フルオレン化合物の製造方法。 20

【0013】

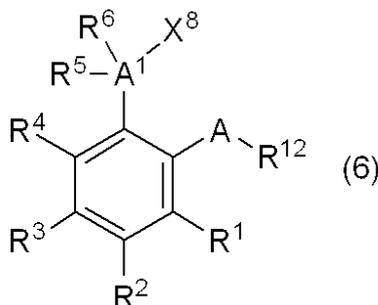
【化7】



(式 (5) 中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} のうち、少なくとも 1 つは水素原子ではない。) 30

【0014】

【化8】



(式 (6) 中、A は元素の周期律表の第 16 族の原子を表し、 A^1 は元素の周期律表の第 14 族の原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原 40

子数 1 ~ 20 の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基又は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素 2 置換アミノ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリアル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基又は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素 2 置換アミノ基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよく、 R^{12} は炭化水素基又は三置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。 X^8 はハロゲン原子を表す。)

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ポリ-1-ブテン重合体の製造に有用な遷移金属錯体及びその製造方法、オレフィン重合触媒、該オレフィン触媒を用いたポリオレフィン樹脂の製造方法、並びに、前記遷移金属錯体の前駆体として有用な置換フルオレン化合物及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

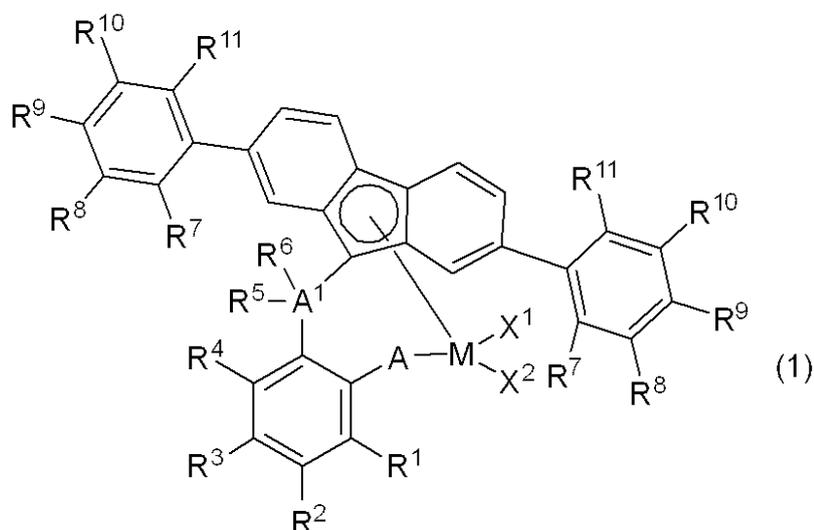
【0017】

〔遷移金属錯体〕

本発明の遷移金属錯体は、下記式(1)で表される遷移金属錯体(以下、遷移金属錯体(1)と称す。)である。

【0018】

【化9】



(式(1)中、M、A、 A^1 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ上記定義と同じ。)

【0019】

M における遷移金属原子とは、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改定版1989)の第4族の遷移金属原子であり、例えばチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられ、好ましくはチタン原子が挙げられる。

【0020】

Aにおけ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、セレン原子が挙げられ、好ましくは酸素原子が挙げられる。

【0021】

A¹におけ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、ゲルマニウム原子が挙げられ、好ましくはケイ素原子が挙げられる。

【0022】

置換基X¹、X²、R¹、R²、R³及びR⁴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が挙げられる。

【0023】

置換基X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基としては、下記の炭素原子数1~20のアルキル基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルキル基が挙げられる。

10

【0024】

炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、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、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基等の炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

20

【0025】

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、これらのアルキル基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0026】

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が挙げられる。

30

40

【0027】

置換基X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基としては、下記の炭素原子数1~20のアラルキル基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数7~20のアラルキル基が挙げられる。

炭素原子数7~20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-

50

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)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n - ブチルフェニル)メチル基、(sec - ブチルフェニル)メチル基、(tert - ブチルフェニル)メチル基、(n - ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n - ヘキシルフェニル)メチル基、(n - オクチルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、(n - デシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、好ましくはベンジル基が挙げられる。

ハロゲン原子で置換された炭素原子数7 ~ 20のアラルキル基としては、これらのアラルキル基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0028】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6 ~ 20のアリール基としては、下記の炭素原子数6 ~ 20のアリール基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数6 ~ 20のアリール基が挙げられる。

炭素原子数6 ~ 20のアリール基としては、例えばフェニル基、2 - トリル基、3 - トリル基、4 - トリル基、2, 3 - キシリル基、2, 4 - キシリル基、2, 5 - キシリル基、2, 6 - キシリル基、3, 4 - キシリル基、3, 5 - キシリル基、2, 3, 4 - トリメチルフェニル基、2, 3, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 6 - トリメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n - プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n - ブチルフェニル基、sec - ブチルフェニル基、tert - ブチルフェニル基、n - ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n - ヘキシルフェニル基、n - オクチルフェニル基、n - デシルフェニル基、n - ドデシルフェニル基、n - テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、好ましくはフェニル基が挙げられる。

ハロゲン原子で置換された炭素原子数6 ~ 20のアリール基としては、これらのアリール基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0029】

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1 ~ 20の炭化水素置換シリル基としては、下記炭化水素置換シリル基、下記ハロゲン原子で置換された炭化水素置換シリル基が挙げられる。

炭化水素置換シリル基とは炭素原子数1 ~ 20の炭化水素基で置換されたシリル基である。

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が挙げられる。

かかる炭化水素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の炭化水素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の炭化水素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

10

20

30

40

50

- *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の炭化水素3置換シリル基などが挙げられ、好ましくは炭素原子数3~20の炭化水素3置換シリル基であり、より好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。

ハロゲン原子で置換された炭化水素置換シリル基としては、これらの炭化水素置換シリル基のいずれかにおける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で置換された基が挙げられる。

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、下記の炭素原子数1~20のアルコキシ基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルコキシ基が挙げられる。

炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、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*-イコソキシ基が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素原子数1~4のアルコキシ基が挙げられる。

ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、これらのアルコキシ基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0030】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、下記の炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基が挙げられる。

炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、好ましくはベンジルオキシ基が挙げられる。

下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、これらのアラルキルオキシ基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0031】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリアルオキシ基としては、下記の炭素原子数6~2

0のアリールオキシ基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数6～20のアリールオキシ基が挙げられる。

【0032】

炭素原子数6～20のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、2,3,4-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が挙げられる。

下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数6～20のアリールオキシ基としては、これらのアリールオキシ基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0033】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 における炭素原子数2～20の炭化水素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る。

ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1～20のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。

かかる炭素原子数2～20の炭化水素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が挙げられ、好ましくは2つの炭化水素が炭素原子数1～4のアルキル基である炭化水素2置換アミノ基、より好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が挙げられる。

【0034】

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 において、隣接する基は任意に結合して環を形成していてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち隣接する基が結合して環を形成する場合、これらの置換基が結合する環と一緒に、ナフチル基等の縮合多環基を形成することがある。

【0035】

X^1 及び X^2 は、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基等が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子が挙げられ、さらに好ましくは塩素原子が挙げられる。

R^1 は、好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素置換シリル基等が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基が挙げられ、さらに好ましくは炭素原子数3～20の分岐アルキル基が挙げられ、特に好ましくは*tert*-ブチル基が挙げられる。

R^2 及び R^4 は、好ましくは水素原子が挙げられる。

10

20

30

40

50

R^3 は、好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基が挙げられ、さらに好ましくはメチル基が挙げられる。

R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリアル基が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基が挙げられ、さらに好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられ、特に好ましくはエチル基が挙げられる。

また、 R^5 及び R^6 は、同一の基であることが好ましい。

10

【0036】

置換基 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基としては、下記の炭素原子数1～20のアルキル基や、下記のハロゲン原子で置換された炭素原子数1～20のアルキル基が挙げられる。炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*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*-エイコシル基が挙げられ、好ましくはメチル基、*n*-ブチル基等の炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられ、さらに好ましくは*n*-ブチル基が挙げられる。

20

【0037】

下記の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、これらのアルキル基のいずれかがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

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が挙げられる。

30

【0038】

遷移金属錯体(1)において、 R^7 及び R^{11} が水素原子であることが好ましい。 R^8 、 R^9 及び R^{10} のうち少なくとも1つは炭素原子数1～20のアルキル基であることが好ましく、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であることがより好ましい。 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり且つ R^9 が炭素原子数1～20のアルキル基であることがさらに好ましい。 R^9 としては、炭素原子数1～20のアルキル基であることが好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～5のアルキル基であることがより好ましく、炭素原子数1～5のアルキル基であることが更に好ましく、*n*-ブチル基であることが特に好ましい。

40

【0039】

遷移金属錯体(1)において、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり且つ R^9 がハ

50

ロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基であることが特に好ましく、R⁷、R⁸、R¹⁰及びR¹¹が水素原子であり且つR⁹がn-ブチル基であることが最も好ましい。

式(1)において、A、A¹、X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及び/又はR¹¹が、前述した好ましい基であると、ポリ-1-ブテン重合体、特に高分子量のポリ-1-ブテン重合体の製造により有用である。

【0040】

遷移金属錯体(1)におけるMとフルオレニル基との結合における多座性は、特に限定されるものではなく、フルオレニル基のとりうるいずれの値でもよい。例えば、5座、4座、3座、2座、単座が挙げられ、好ましくは5座、3座又は単座であり、より好ましくは5座又は3座である。

10

【0041】

遷移金属錯体(1)として、具体的には、以下に示すものが例示できる。

< A¹が炭素原子である遷移金属錯体(1)の具体例 >

メチレン[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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。

20

【0042】

メチレン[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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。

30

40

【0043】

メチレン[2, 7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2, 7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](3-フェニル-2-フ

50

クロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (2 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (2 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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。

【 0 0 8 4 】

ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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。

【 0 0 8 5 】

ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 - tert - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ - t - n - ブチルフェニル] フルオレン - 9 - イル] (3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジフェニルメチレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、クロライドをプロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、n - ブトキシド、又はイソプロポキシドに変更した化合物、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、又は3 - トリメチルシリル - 2 - フェノキシに変更した化合物、メチレンをジエチルメチレンに変更した化合物。

【 0 0 8 6 】

< A¹が炭素原子以外の元素の周期律表の第 1 4 族の原子である遷移金属錯体 (1) の具体例 >

ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (2 - メチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 -

10

20

30

40

50

、ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (2 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (2 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (2 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (2 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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。

【 0 0 9 9 】

ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (3 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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。

【 0 1 0 0 】

ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (t - n - ブチルフェニル)] フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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、ジメチルシリレン [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (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 [2 , 7 - ジ (4 - t - ブチルフェニル) フルオレン - 9 - イル] (3 - tert - ブチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物の 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、又は 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、エチルメチルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジメチルゲルミレン又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、又はハフニウムに変更した化合物、クロリドをプロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、n - ブトキシド、又はイソプロポキシドに変更した化合物。

【 0 1 0 1 】

これらの中でも、遷移金属錯体 (1) としては、下記式 (1 - 1) で表される遷移金属錯体であることが特に好ましい。

10

20

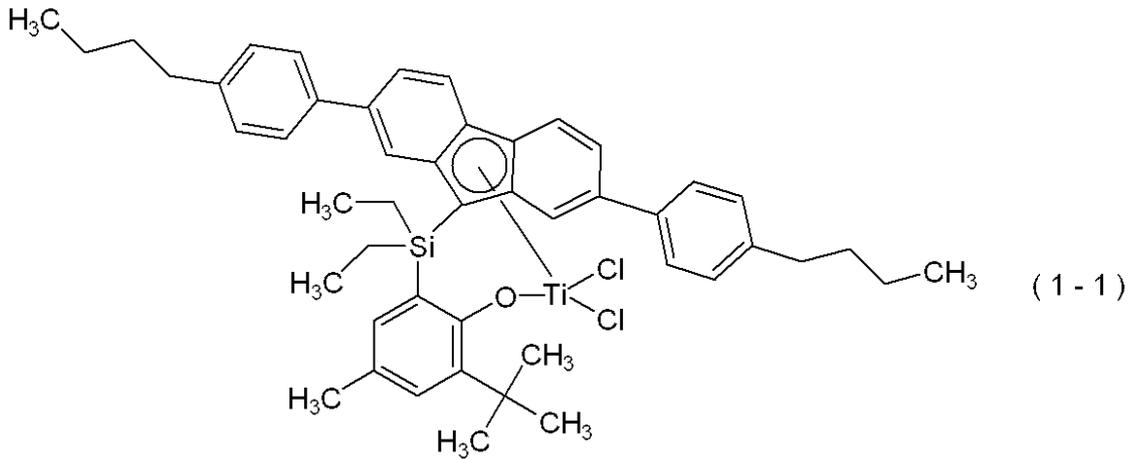
30

40

50

【 0 1 0 2 】

【 化 1 0 】



【 0 1 0 3 】

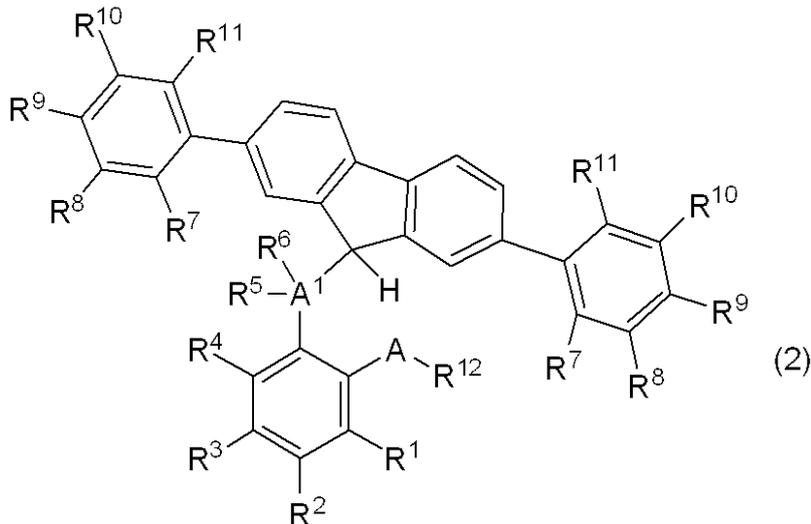
〔 遷移金属錯体の製造方法 〕

本発明の遷移金属錯体は、該錯体が得られる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、該製造方法としては、式(2)で表される置換フルオレン化合物(以下、置換フルオレン化合物(2)と称す。)と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程Ⅰ、及び、前記塩基処理工程により得られる化合物を式(3)で表されるジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体(以下、ジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体(3)と称す。)と反応させる工程Ⅱ、を含む遷移金属錯体の製造方法(以下、この方法を本発明の製造方法と称することがある。)であることが好ましい。本発明の遷移金属錯体の製造方法から得られた遷移金属錯体(1)は、置換フルオレン化合物(2)と共通の構造を有する。

20

【 0 1 0 4 】

【 化 1 1 】

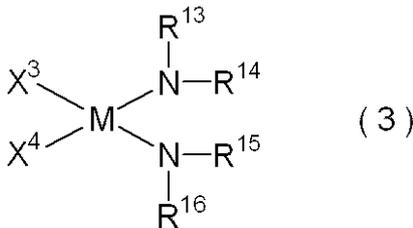


(式(2)中、A、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、それぞれ上記定義と同じ。)

40

【 0 1 0 5 】

【化 1 2】



(式(3)中、M、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、X³及びX⁴は、それぞれ上記定義と同じ。)

10

【0106】

<式(2)で表される置換フルオレン化合物>

式(2)におけるA、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、前記式(1)におけるA、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹と、それぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0107】

置換フルオレン化合物(2)におけるR¹²は、炭化水素基又は3置換シリル基を表し、該炭化水素基はハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0108】

R¹²における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、ホモアリル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基などの炭素原子数2~10のアルケニル基；ベンジル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基などの炭素原子数7~12のアラルキル基；メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基などのアルコキシアルキル基が挙げられる。

20

フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された炭化水素基としては、2-クロロ-2-プロペニル基等が挙げられる。

【0109】

R¹²における3置換シリル基としては、例えば、アルキル基を置換基として有するシリル基が挙げられる。このようなシリル基としては、例えば、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が挙げられる。

30

【0110】

R¹²は、収率よく遷移金属錯体(1)を製造し得るので、好ましくはアルケニル基であり、より好ましくは炭素原子数2~10のアルケニル基であり、さらに好ましくはアリル基である。

40

【0111】

置換フルオレン化合物(2)としては、例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0112】

(2-アリロキシフェニル)[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル)[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジメチルフェニル)[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル)[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、

50

(2-アリロキシフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) [2, 7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジメチルシラン。

【0127】

また、上記に例示した化合物において、ジメチルシランをジエチルシラン、ジフェニルシラン、エチルメチルシラン、メチルフェニルシラン、ジメチルゲルマニウムとした化合物を挙げることができる。

置換フルオレン化合物(2)は、遷移金属錯体の前駆体、特に遷移金属錯体(1)の配位子前駆体として有用である。置換フルオレン化合物(2)は、1-ブテンの単独重合用遷移金属錯体の配位子前駆体として用いることができる。つまり、置換フルオレン化合物(2)は、遷移金属錯体、特に遷移金属錯体(1)の材料として有用である。

【0128】

<式(3)で表されるジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体>

式(3)において、Mで示される元素の周期律表の第4族元素としては、例えば、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子が例示され、好ましくはチタン原子が例示される。

式(3)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基を表す。該アルキル基、該アリール基及び該アラルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{13} と R^{14} とは結合して環を形成していてもよい。 R^{15} と R^{16} とは結合して環を形成していてもよい。

かかるアルキル基、アリール基、アラルキル基及びハロゲン原子としては、それぞれ式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 について例示した基と同様の基が挙げられる。

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} としては、それぞれ炭素原子数1~5のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基又は炭素原子数7~10のアラルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~5のアルキル基、フェニル基又はベンジル基がより好ましい。

X^3 及び X^4 は、それぞれハロゲン原子を表す。 X^3 及び X^4 の例示としては、それぞれ X^1 及び X^2 に関し例示した基が挙げられる。 X^3 及び X^4 としては、それぞれ塩素原子が好ましい。

【0129】

10

20

30

40

50

ジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体(3)としては、例えば、ジクロロビス(ジメチルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジエチルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジ-n-プロピルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジイソプロピルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジ-n-ブチルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジフェニルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジベンジルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジ-1-ピロリジニル)チタニウム、ジクロロビス(ジ-1-ピペリジニル)チタニウム、及び上記各化合物のチタニウムをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物などが例示できる。

これらの中でも、好ましくはジクロロビス[ジ(C1-C4アルキル)アミド]チタニウムであり、より好ましくはジクロロビス(ジメチルアミド)チタニウム、ジクロロビス(ジエチルアミド)チタニウムである。

【0130】

ジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体(3)は、例えば、公知の方法(例えばInorg. Chem., 1996, 35, 6742参照)に従って、テトラアミド遷移金属錯体とテトラハロゲン化遷移金属錯体との間の不均化反応により得ることができる。

【0131】

<工程I>

工程Iは、前記置換フルオレン化合物(2)と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程である。

前記工程Iは、反応に対して不活性な溶媒中で行われることが好ましい。

前記溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、などの極性溶媒；

ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒、などの非プロトン性溶媒が例示される。

前記溶媒は、それぞれ単独又は2種以上を混合して用いてもよい。

前記溶媒の使用量は、置換フルオレン化合物(2)1重量部あたり、好ましくは1~200重量部、より好ましくは3~50重量部である。

前記金属元素含有塩基性化合物とは、金属元素を有し、且つ、置換フルオレン化合物(2)から、Hカチオンを引き抜いてアニオンを生成できる化合物を意味する。

【0132】

本工程における金属元素含有塩基性化合物としては、置換フルオレン化合物(2)から、Hカチオンを引き抜いてアニオンを生成できる金属元素含有化合物であれば特に制限されず、例えば、有機リチウム化合物などの有機アルカリ金属化合物；水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物が挙げられる。前記有機アルカリ金属化合物は、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシドなどの金属アルコキシドであってよい。上記有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムが挙げられる。上記金属元素含有塩基性化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。

前記工程Iにおける金属元素含有塩基性化合物の使用量は、置換フルオレン化合物(2)1モルあたり、0.5~5モルであることが好ましい。

【0133】

置換フルオレン化合物(2)と金属元素含有塩基性化合物との反応においては、金属元素含有塩基性化合物と共にアミン化合物を用いることもできる。

前記アミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-オクチルアミン、n-デシルアミン、アニリン、エチレンジアミンなどの第1級アミン化合物；ジメ

10

20

30

40

50

チルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - ブチルアミン、ジ - tert - ブチルアミン、ジ - n - オクチルアミン、ジ - n - デシルアミン、ピロリジン、ヘキサメチルジシラザン、ジフェニルアミンなどの第 2 級アミン化合物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - デシルアミン、トリフェニルアミン、N, N - ジメチルアニリン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N - メチルピロリジン、4 - ジメチルアミノピリジンなどの第 3 級アミン化合物が挙げられる。

前記アミン化合物の使用量は、金属元素含有塩基性化合物 1 モルあたり、好ましくは 10 モル以下、より好ましくは 0.5 ~ 10 モル、さらに好ましくは 1 ~ 3 モルである。

10

【0134】

前記工程 I における置換フルオレン化合物 (2) と金属元素含有塩基性化合物との反応温度は、好ましくは - 100 から溶媒の沸点までの範囲であり、金属元素含有塩基性化合物として有機アルカリ金属化合物を用いる場合は、- 80 から 60 の範囲であることがより好ましい。

【0135】

<工程 II>

工程 II は、前記工程 I により得られた化合物を前記式 (3) で表されるジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体と反応させる工程である。

前記工程 II における反応は、工程 I により得られた反応液にジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体 (3) を加えることによって行うことが好ましい。

20

置換フルオレン化合物 (2) 及び金属元素含有塩基性化合物を加えた後に固体が析出することがある。この場合、該固体を反応系から取り出し、該固体を前記の溶媒に加え、次いでジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体 (3) を加えてもよい。

【0136】

前記工程 II において、ジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体 (3) の使用量は、置換フルオレン化合物 (2) 1 モルに対して、好ましくは 0.5 ~ 3 モル、より好ましくは 1.0 ~ 2 モルの範囲であり、より収率よく遷移金属錯体 (1) を得られる点から、1.2 ~ 1.5 モルの範囲が特に好ましい。

前記工程 II では、一般に、前記工程 I により得られた反応液にジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体 (3) を加えた後、反応温度を上げることが好ましい。

30

【0137】

前記工程 I により得られた反応液にジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体 (3) を加える際の反応温度は、好ましくは - 100 から溶媒の沸点までの範囲であり、より好ましくは - 80 から 60 の範囲であり、さらに好ましくは - 80 から 0 の範囲である。

【0138】

前記工程 II において、ジハロゲン化ジアミド遷移金属錯体 (3) を加えた後の反応温度は、収率よく遷移金属錯体 (1) を得ることができるので、好ましくは 0 から溶媒の沸点までの範囲、より好ましくは 60 から 110 の範囲である。

40

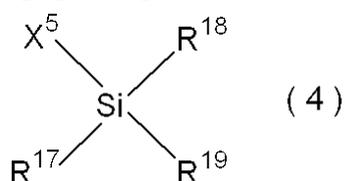
【0139】

<工程 III>

本発明の遷移金属錯体の製造方法は、更に前記工程 II により得られた錯体を式 (4) で表されるハロゲン化シリル化合物と反応させる工程 III を含むことがより好ましい。

【0140】

【化 13】



50

【0141】

式(4)において、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基を表す。該アルキル基、該アリール基及び該アラルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} のうち2つは、結合して環を形成していてもよい。かかるアルキル基、アリール基、アラルキル基及びハロゲン原子としては、それぞれ式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 について例示した基と同様の基が挙げられる。

X^5 はハロゲン原子を表す。 X^5 の例示としては、それぞれ X^1 及び X^2 に関し例示した基が挙げられる。

10

【0142】

式(4)で表されるハロゲン化シリル化合物(以下、ハロゲン化シリル化合物(4)と称す。)としては、例えば、クロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロトリスプロピルシラン、クロロトリ-n-プロピルシラン、クロロトリ-nブチルシラン、クロロトリ-sec-ブチルシラン、クロロトリ-tert-ブチルシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、クロロメチルシラシクロヘキサン、クロロメチルシラシクロブタン、クロロメチルシラシクロペンタン、クロロトリフェニルシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、ジクロロジメチルシラン、メチルトリクロロシラン、ベンジルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、及び、上記化合物の何れかにおいて塩素原子をフッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子に変更した化合物等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはクロロトリメチルシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン等が挙げられる。

20

【0143】

前記工程IIIにおける反応温度は、-100 から溶媒の沸点までの範囲であることが好ましく、-80 から60 の範囲であることがより好ましい。

【0144】

上述の工程IIにおける反応より得られる反応混合物は、通常、金属ハライド化合物が副生物として生成する。この副生物を除去するために工程IIIにおける反応前又は後に濾過などの操作を行ってもよい。

30

【0145】

上述の工程IIにおける反応より得られる反応混合物は、通常、ジアミド遷移金属錯体を中間体として含む。該反応混合物は、そのまま工程IIIにおける反応をさせてもよいし、該反応前に上記反応混合物から該ジアミド遷移金属錯体を回収し更に精製してもよい。該ジアミド遷移金属錯体は、工程IIIにおける反応前に回収し精製した場合、工程IIIで用いる溶媒に加え、次いで得られた錯体溶液にハロゲン化シリル化合物(4)を加えて反応させることができる。

【0146】

前記工程IIIにおける反応によりハロゲン化アミド遷移金属錯体が中間体として生成する場合がある。該ハロゲン化アミド遷移金属錯体は、工程IIIにより得られた反応混合物から回収し精製した後に更にハロゲン化シリル化合物(4)と反応させてもよいし、該反応混合物から取り出さずに更にハロゲン化シリル化合物(4)と反応させてもよい。該ハロゲン化アミド遷移金属錯体は、該反応混合物から取り出して精製した場合には、前記溶媒に加え、次いで得られた錯体溶液にハロゲン化シリル化合物(4)を加えて反応させることができる。

40

【0147】

上述の工程IIIは、本発明の遷移金属錯体の製造方法以外の方法により得られた遷移金属錯体(1)において X^1 、 X^2 の各置換基の種類を変更する工程としても有用である。

遷移金属錯体(1)は、その製造方法に関わらず、公知の方法により X^1 、 X^2 の各置換基の種類を変更することもできる。

X^1 、 X^2 の各置換基の種類を変更する方法としては、例えば、特開2000-0866

50

78号公報、特開2000-119286号公報、特開2000-119287号公報に記載の、得られた遷移金属錯体と各種化合物とを反応させる方法を挙げることができる。

【0148】

本発明の製造方法から得られる遷移金属錯体(1)としては、下記に示すものが好ましく例示できる。

【0149】

ジメチルシリレン[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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、ジメチルシリレン[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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。

10

20

【0150】

ジメチルシリレン[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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、ジメチルシリレン[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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。

30

【0151】

ジメチルシリレン[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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、ジメチルシリレン[2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](3-tert-ブチル-5-メト

40

50

、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、エチルメチルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジメチルゲルミレン又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、又はハフニウムに変更した化合物、クロリドをブロミド、アイオダイドに変更した化合物。

【0164】

〔オレフィン重合触媒〕

本発明のオレフィン重合触媒は、本発明の遷移金属錯体、すなわち、遷移金属錯体(1)を構成成分として含む。

本発明のオレフィン重合触媒は、一般に炭素原子数2~20のオレフィンの重合用触媒として用いることができ、1-ブテンの重合用オレフィン重合触媒として好適に使用することができ、1-ブテンの単独重合用オレフィン重合触媒として特に好適に使用することができる。

10

上記オレフィン重合触媒は、溶液重合に用いる場合、溶液に対し、遷移金属錯体(1)の量に換算して、好ましくは0.0001~5ミリモル/リットル、より好ましくは0.001~1ミリモル/リットルの量で用いることができる。

【0165】

オレフィン重合用触媒の構成成分に用いる遷移金属錯体(1)としては、特に1-ブテンの単独重合を行う場合は、式(1)の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} において、 R^7 及び R^{11} は水素原子であることが好ましく、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり、かつ R^9 がアルキル基であることがより好ましく、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり、かつ R^9 がn-ブチル基であることがさらに好ましい。

20

【0166】

本発明のオレフィン重合触媒を重合に用いる際、助触媒として公知の有機アルミニウム化合物やホウ素化合物を用いてよい。かかる助触媒として、例えば、化合物群(B)の少なくとも1種(以下、この群の化合物を化合物(B)と称する。)と(C)記載の化合物(以下、この群の化合物を化合物(C)と称する。)のいずれかとの組み合わせが挙げられる。

【0167】

(B)下記化合物(B1)~(B3)

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

30

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)

式 $E^3 \{ - Al (E^3) - O - \}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する鎖状のアルミノキサン(B3)

(各式において、 E^1 、 E^2 及び E^3 は、それぞれ独立に炭素原子数1~8の炭化水素基を表し、 E^1 、 E^2 及び E^3 は、それぞれ複数ある場合、同じであっても異なってもよい。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、複数ある場合、同じであっても異なってもよい。aは $0 < a \leq 3$ の数を表し、bは2以上の整数を表し、cは1以上の整数を表す。)

【0168】

40

(C)下記化合物(C1)~(C3)

式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物(C1)、

式 $Z^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物(C2)、

式 $(L - H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物(C3)

(各式において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子を表し、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 はハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20の炭化水素置換シリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基又は炭素原子数2~20の炭化水素2置換アミノ基を表し、それらは同じであっても異なってもよい。)

【0169】

50

有機アルミニウム化合物 (B 1) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、より好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

10

【0170】

環状のアルミノキサン (B 2)、鎖状のアルミノキサン (B 3) における、 E^2 及び 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、イソブチル基であり、b は 2 ~ 40、c は 1 ~ 40 である。

20

【0171】

上記環状のアルミノキサン (B 2) 及び鎖状のアルミノキサン (B 3) は、各種の方法で作製することができる。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製すればよい。

【0172】

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製することができる。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。

30

【0173】

ホウ素化合物 (C 1) において、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、好ましくは、ハロゲン原子、1 ~ 20 個の炭素原子を含む炭化水素基、1 ~ 20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

【0174】

ホウ素化合物 (C 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5 - トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4 - トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好ましくはトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

40

【0175】

ホウ素化合物 (C 2) において、 Z^+ としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどの無機のカチオン；トリフェニルメチルカチオンなどの有機のカチオンが挙げられる。(BQ¹Q²Q³Q⁴)⁺ としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5 - トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 2, 4 - トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどが挙げられる。

【0176】

50

ホウ素化合物 (C2) としては、例えば、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、銀テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートを挙げることができ、最も好ましくはトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

ホウ素化合物 (C3) において、(L-H)⁺により表されるブレンステッド酸としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、(BQ¹Q²Q³Q⁴)⁻としては、前述と同様のものが挙げられる。

10

【0177】

ホウ素化合物 (C3) としては、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくはトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、又は、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

20

【0178】

本発明においては、遷移金属錯体 (1) 及び化合物 (B)、あるいはさらに化合物 (C) を、重合時に任意の順序で投入し使用することができるが、また、それらの任意の化合物の組み合わせを予め接触させて得られた反応物を用いてもよい。

30

【0179】

化合物 (B) の使用量は、溶液中に添加する場合、該溶液に対し A1 原子換算で、好ましくは 0.01 ~ 500 ミリモル/リットル、より好ましくは 0.1 ~ 100 ミリモル/リットルである。化合物 (C) の使用量は、溶液中に添加する場合、該溶液に対し、好ましくは 0.0001 ~ 5 ミリモル/リットルで、より好ましくは 0.001 ~ 1 ミリモル/リットルである。

【0180】

各触媒成分の使用量は、化合物 (B) / 遷移金属錯体 (1) のモル比が、好ましくは 0.1 ~ 10, 000 で、より好ましくは 5 ~ 2, 000 であり、化合物 (C) / 遷移金属錯体 (1) のモル比が、好ましくは 0.01 ~ 100 で、より好ましくは 0.5 ~ 10 である。

40

【0181】

[ポリオレフィン樹脂の製造方法]

本発明のポリオレフィン樹脂の製造方法は、前記オレフィン重合触媒の存在下でオレフィンを重合する工程を含む。

本発明のポリオレフィン樹脂の製造方法は、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンの重合に好適であり、炭素原子数 2 ~ 5 のオレフィンの重合により好適であり、1-ブテンの重合に更に好適であり、1-ブテンの単独重合に特に好適である。

【0182】

50

本発明のポリオレフィン樹脂の製造方法により、従来の方法では得ることの困難であった平均分子量約40000以上の高分子量のポリ-1-ブテンを得ることができる。

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

【0183】

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

10

20

【0184】

環状オレフィンとしては、脂環族エチレン性不飽和化合物及び芳香族エチレン性不飽和化合物が例示できる。

脂環族エチレン性不飽和化合物としては、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセンなどのモノオレフィン；5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、7-メチル-2,5-ノルボルナジエン、7-エチル-2,5-ノルボルナジエン、7-プロピル-2,5-ノルボルナジエン、7-ブチル-2,5-ノルボルナジエン、7-ペンチル-2,5-ノルボルナジエン、7-ヘキシル-2,5-ノルボルナジエン、7,7-ジメチル-2,5-ノルボルナジエン、7,7-メチルエチル-2,5-ノルボルナジエン、7-クロロ-2,5-ノルボルナジエン、7-ブromo-2,5-ノルボルナジエン、7-フルオロ-2,5-ノルボルナジエン、7,7-ジクロロ-2,5-ノルボルナジエン、1-メチル-2,5-ノルボルナジエン、1-エチル-2,5-ノルボルナジエン、1-プロピル-2,5-ノルボルナジエン、1-ブチル-2,5-ノルボルナジエン、1-クロロ-2,5-ノルボルナジエン、1-ブromo-2,5-ノルボルナジエン、5,8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、ビニルシクロヘキセンなどの非共役ジエン；1,3-シクロオクタジエン、1,3-シクロヘキサジエンなどの共役ジエンなどを挙げるができる。

30

40

芳香族エチレン性不飽和化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、o-メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げるができる。

【0185】

オレフィンの共重合を行う場合のオレフィンの組み合わせとしては、例えば、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/プロピレン

50

ノ 1 - ブテン、エチレン / プロピレン / 1 - ヘキセン、プロピレン / 1 - ブテン、プロピレン / 1 - ヘキセンなどの鎖状オレフィン / 鎖状オレフィンの組み合わせ；エチレン / ビニルシクロヘキサン、エチレン / ノルボルネン、エチレン / テトラシクロドデセン、エチレン / 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、プロピレン / ビニルシクロヘキサン、プロピレン / ノルボルネン、プロピレン / テトラシクロドデセン、プロピレン / 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、エチレン / プロピレン / 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンなどの鎖状オレフィン / 環状オレフィンの組み合わせなどを挙げることができる。

【 0 1 8 6 】

重合に使用するオレフィンとしては、高分子量のポリオレフィン樹脂が得られるので、1 - ブテンを使用することが特に好ましく、1 - ブテンのみを使用することが最も好ましい。

10

【 0 1 8 7 】

本発明のポリオレフィン樹脂の製造方法において、重合方法は、特に限定されるものではないが、例えば、溶媒重合、又はスラリー重合、バルク重合、ガス状のモノマー中での気相重合が挙げられる。溶媒重合を行う場合、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素；を溶媒として用いることができる。上記重合は、連続重合、回分式重合の何れでもよい。

【 0 1 8 8 】

重合温度は、- 5 0 ~ 2 0 0 の範囲をとり得るが、特に - 2 0 ~ 1 0 0 程度の範囲が好ましい。重合圧力は、常圧 ~ 6 M P a (6 0 k g / c m ² G) が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜選定されるが、1 分間 ~ 2 0 時間の範囲をとることができる。

20

本発明のポリオレフィン樹脂の製造方法において、重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を反応系に添加することもできる。

【 0 1 8 9 】

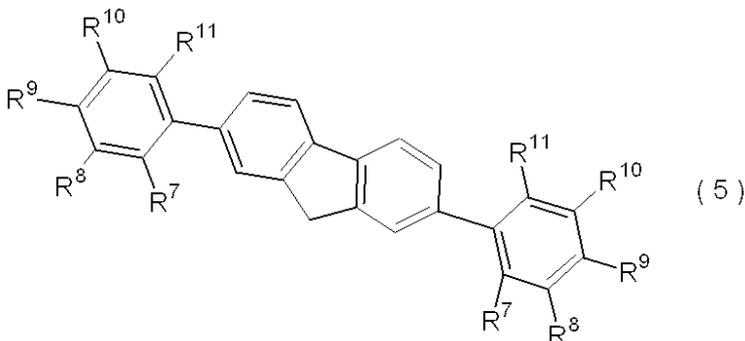
〔置換フルオレン化合物 (2) の製造方法〕

置換フルオレン化合物 (2) の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、公知の方法、例えば、特開平 9 - 8 7 3 1 3 号公報に記載の方法により製造することができるが、式 (5) で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物とを反応させる工程 I a、及び、工程 I a から得られた化合物を式 (6) で表される化合物と反応させる工程 I I a、を含む製造方法であることが好ましい。

30

【 0 1 9 0 】

【化 1 4】

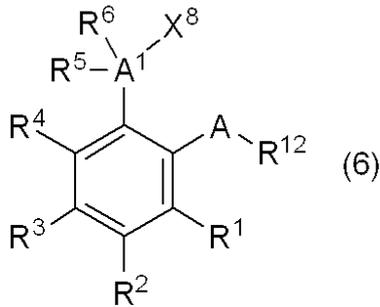


40

(式 (5) 中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ上記定義と同じ。)

【 0 1 9 1 】

【化 1 5】



(式(6)中、A、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹²及びX⁸は、それぞれ上記定義と同じ。) 10

【0192】

式(5)で表される置換フルオレン化合物におけるR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、前記式(1)におけるR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹と、それぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0193】

式(6)で表される化合物におけるA、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR¹²は、前記式(2)におけるA、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR¹²と、それぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0194】

式(6)で表される化合物におけるX⁸はハロゲン原子を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子である。 20

【0195】

式(5)で表される置換フルオレン化合物としては、例えば、次のような化合物を挙げることができる。

2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(2-エチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(3-エチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(4-エチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(2-n-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(3-n-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(2-sec-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(3-sec-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(4-sec-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(2-t-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(3-t-ブチルフェニル)フルオレン、2,7-ジ(4-t-ブチルフェニル)フルオレン。 30

【0196】

式(5)で表される置換フルオレン化合物は、公知の方法、例えば、Organometallics, 23, 1777(2004)記載の方法により製造することができる。

【0197】

工程Iaにおける金属元素含有塩基性化合物は、上述の工程Iにおける金属元素含有塩基性化合物と同じ定義の化合物を意味する。工程Iaにおける金属元素含有塩基性化合物としては、例えば、有機リチウム化合物などの有機アルカリ金属化合物；水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物が挙げられる。前記有機アルカリ金属化合物は、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシドなどの金属アルコキシドであってよい。前記有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムが挙げられる。 40

【0198】

工程Iaにおける金属元素含有塩基性化合物の使用量は、式(5)で表される置換フルオレン化合物1モルあたり、0.5~5モルであることが好ましい。 50

【0199】

工程 I I a における反応は、工程 I a から得られた反応混合物に式 (6) で表される化合物を加えることによって行うことが好ましい。

【0200】

式 (6) で表される化合物の使用量は、式 (5) で表される置換フルオレン化合物 1 重量部あたり、好ましくは 1 ~ 200 重量部、より好ましくは 3 ~ 50 重量部である。

【0201】

式 (5) で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物との反応、及び、該反応より得られた化合物と式 (6) で表される化合物との反応における反応温度は、- 100 から溶媒の沸点までの範囲であることが好ましい。また、式 (5) で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物との反応において、金属元素含有塩基性化合物として有機アルカリ金属化合物を用いる場合は、- 80 から 40 の範囲であることがより好ましい。

10

【0202】

式 (5) で表される置換フルオレン化合物と金属元素含有塩基性化合物との反応、及び、該反応より得られた化合物と式 (6) で表される化合物との反応は、反応に対して不活性な溶媒中で行われることが好ましい。

前記溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、などの極性溶媒；

20

ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒、などの非プロトン性溶媒が例示される。

前記溶媒は、それぞれ単独又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【0203】

得られた置換フルオレン化合物 (2) を含む反応混合物は、溶液のまま次工程に用いてもよいし、水又は酸性水溶液を加えた後に、有機層を分液して乾燥後、溶媒を留去すればよいが、得られた反応混合物から溶媒を減圧留去後に炭化水素系溶媒を用いて不溶物を濾別した濾液を減圧濃縮して用いることが好ましい。

30

得られた置換フルオレン化合物 (2) は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィー処理などの方法によって精製してもよい。

【実施例】

【0204】

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

【0205】

〔ハロゲン化遷移金属錯体の製造〕

物性測定は次の方法で行った。

【0206】

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル (^1H - NMR)

装置：日本電子 (株) 製 EX 270、又は、Bruker 社製 DPX - 300

試料セル：5 mm チューブ

測定溶媒： CDCl_3 又は toluene-d_8

試料濃度：10 mg / 0.5 mL (CDCl_3 又は toluene-d_8)

測定温度：室温 (約 25)

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

40

パルス角度：45 度

繰り返し時間：ACQTM 3 秒、PD 4 秒

50

内部標準： CDCl_3 (7.26 ppm) 又は toluene-d_8 (2.09 ppm)

【0207】

(2) 質量スペクトル

[電子イオン化質量分析 (EI-MS)]

装置：日本電子社製 JMS-T100GC

イオン化電圧：70 eV

イオン源温度：230

加速電圧：7 kV

MASS RANGE: m/z 35 ~ 1,000

【0208】

(実施例1)

<ジエチルシリレン [2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル] (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 (以下、錯体1と記す。)の合成>

2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン (2.00 g、4.64 mmol) のテトラヒドロフラン [THF] 溶液 (45 mL) に、 -78°C で n-ブチルリチウムの 1.58 mol/L ヘキサン溶液 (3.09 mL、4.88 mmol) を滴下した。該滴下後、 35°C まで昇温させ、該温度で4時間攪拌した。

反応混合溶液に、 -78°C で (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシラン (1.66 g、5.11 mmol) をトルエン (9 mL) に溶解したものを滴下し、更に 35°C まで昇温させ、該温度で3時間攪拌した。

10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 22 mL と 10%の炭酸ナトリウム水溶液 22 mL の混合物に 0°C で反応溶液を滴下して、トルエン 22 mL で抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧濃縮することにより、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル] ジエチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (toluene-d_8): (ppm) = 0.70 - 1.10 (m、16 H)、1.22 - 1.40 (m、4 H)、1.42 (s、9 H)、1.48 - 1.63 (m、4 H)、2.20 (s、3 H)、2.54 (t、 $J = 7.7\text{ Hz}$ 、4 H)、4.28 - 4.38 (m、2 H)、4.66 (s、1 H)、5.10 (dd、 $J = 10.7$ 、1.8 Hz、1 H)、5.52 (dd、 $J = 17.3$ 、1.8 Hz、1 H)、5.81 (ddt、 $J = 17.3$ 、10.7、4.0 Hz、1 H)、6.94 - 7.21 (m、8 H)、7.45 - 7.70 (m、6 H)、7.78 (d、 $J = 8.6\text{ Hz}$ 、2 H)

【0209】

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル] ジエチルシラン (3.34 g、4.64 mmol) と トリエチルアミン (2.11 g、20.90 mmol) のトルエン溶液 (54 mL) に、 -78°C で n-ブチルリチウムの 1.58 mol/L ヘキサン溶液 (6.61 mL、10.45 mmol) を滴下した。更に 35°C に昇温させた後、該温度で4時間攪拌した。

反応混合溶液に、 -78°C でジクロロビス(ジメチルアミド)チタニウム (1.15 g、5.57 mmol) をトルエン (6 mL) でスラリー状としたものを滴下し、室温まで昇温した。更に 90°C に昇温し、その温度で3時間攪拌した。

冷却した後、溶媒を減圧留去した。ヘプタンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去した。ペンタンを加えることによりジエチルシリレン [2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル] (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)ビス(ジメチルアミド)チタニウム (以下、錯体2と記す。) を黄色固体として得た (1.74 g、収率 46%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (ppm) = 0.56 (t、 $J = 7.7\text{ Hz}$ 、6 H)、0.82 - 1.10 (m、12 H)、1.18 - 1.54 (m、6 H)、1.50 (s、

10

20

30

40

50

9 H)、1.58 - 1.74 (m、4 H)、2.36 (s、3 H)、2.68 (s、12 H)、7.11 (s、1 H)、7.25 (s、1 H)、7.23 (d、J = 8.1 Hz、4 H)、7.45 (d、J = 8.1 Hz、2 H)、7.60 (d、J = 8.1 Hz、2 H)、7.85 (s、2 H)、8.01 (d、J = 8.1 Hz、2 H)

質量スペクトル (EI、m/z) : 812 (M⁺)

【0210】

錯体2 (1.00 g、1.23 mmol) をトルエン (17 mL) に溶解させ、0 に冷却した。クロロトリメチルシラン (1.34 g、12.30 mmol) を滴下して、35 まで昇温させた後、その温度で3時間攪拌した。溶媒を減圧留去して、ペンタンを加えることによって得られた固体を真空乾燥することにより、錯体1を茶色固体として得た (0.43 g、収率43%)。

¹H-NMR (CDCl₃) : (ppm) = 0.86 - 1.00 (m、6 H)、1.05 - 1.16 (m、6 H)、1.17 (s、9 H)、1.24 - 1.52 (m、8 H)、1.56 - 1.70 (m、4 H)、2.47 (s、3 H)、2.65 (t、J = 7.6 Hz、4 H)、7.19 - 7.28 (m、5 H)、7.19 - 7.40 (m、5 H)、7.79 (s、2 H)、7.82 (d、J = 8.6 Hz、2 H)、8.39 (d、J = 8.6 Hz、2 H)

質量スペクトル (EI、m/z) : 794 (M⁺)

【0211】

(実施例2)

<ジエチルシリレン [2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル] (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 (以下、錯体3と記す。)の合成>

2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン (2.50 g、7.22 mmol) の THF 溶液 (56 mL) に、-78 で n-ブチルリチウムの 1.58 mol/L ヘキサン溶液 (4.80 mL、7.58 mmol) を滴下した。更に35 まで昇温させ、その温度で4時間攪拌した。

反応混合溶液に、-78 で (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシラン (2.58 g、7.94 mmol) をトルエン (12 mL) に溶解したものを滴下し、室温まで昇温した。更に35 に昇温し、その温度で3時間攪拌した。

10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 28 mL と 10%の炭酸ナトリウム水溶液 28 mL の混合物に 0 で反応溶液を滴下して、トルエン 28 mL で抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧濃縮することにより、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル] ジエチルシランを定量的に得た。

¹H-NMR (tolene-d₈) : (ppm) = 0.63 - 1.09 (m、10 H)、1.42 (s、9 H)、2.19 (s、3 H)、2.26 (s、6 H)、4.29 - 4.36 (m、2 H)、4.70 (s、1 H)、5.10 (dd、J = 10.7、1.6 Hz、1 H)、5.53 (dd、J = 17.3、1.6 Hz、1 H)、5.82 (ddt、J = 17.3、10.7、4.0 Hz、1 H)、6.94 - 7.13 (m、4 H)、7.21 (t、J = 7.6 Hz、2 H)、7.30 - 7.42 (m、4 H)、7.49 - 7.63 (m、4 H)、7.81 (d、J = 8.1 Hz、2 H)

【0212】

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [2, 7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル] ジエチルシラン (4.58 g、7.21 mmol) と トリエチルアミン (3.28 g、32.46 mmol) のトルエン溶液 (74 mL) に、-78 で n-ブチルリチウムの 1.58 mol/L ヘキサン溶液 (10.27 mL、16.23 mmol) を滴下した。更に35 まで昇温させた後、その温度で4時間攪拌した。

反応混合溶液に、-78 でジクロロピス(ジメチルアミド)チタニウム(1.79 g、8.66 mmol)をトルエン(9 mL)でスラリー状としたものを滴下し、更に90まで昇温させ、その温度で3時間撹拌した。

冷却した後、溶媒を減圧留去した。ヘプタンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去した。ペンタンを加えることによりジエチルシリレン[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)ピス(ジメチルアミド)チタニウム(以下、錯体4と記す。)を黄橙色固体として得た(2.67 g、収率51%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) = 0.56 (t, J = 7.7 Hz, 6H)、0.80 - 1.18 (m, 4H)、1.50 (s, 9H)、2.37 (s, 3H)、2.41 (s, 6H)、2.70 (s, 12H)、7.08 - 7.17 (m, 3H)、7.26 (s, 1H)、7.31 (t, J = 7.7 Hz, 2H)、7.40 - 7.60 (m, 6H)、7.85 (s, 2H)、8.04 (d, J = 7.7 Hz, 2H)

質量スペクトル(EI, m/z): 728 (M⁺)

【0213】

錯体4(1.00 g、1.37 mmol)をトルエン(17 mL)に溶解させ、0に冷却した。クロロトリメチルシラン(1.49 g、13.72 mmol)を滴下して、更に35まで昇温させ、その温度で3時間撹拌した。溶媒を減圧留去して、ペンタンを加えることによって得られた固体を真空乾燥することにより、錯体3を茶色固体として得た(0.77 g、収率78%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) = 1.15 - 1.26 (m, 6H)、1.18 (s, 9H)、1.30 - 1.56 (m, 4H)、2.38 (s, 6H)、2.47 (s, 3H)、7.12 - 7.23 (m, 4H)、7.26 - 7.36 (m, 6H)、7.79 (s, 2H)、7.83 (d, J = 8.7 Hz, 2H)、8.37 (d, J = 8.7 Hz, 2H)

質量スペクトル(EI, m/z): 710 (M⁺)

【0214】

(実施例3)

<ジエチルシリレン[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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(以下、錯体5と記す。)の合成>

2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン(3.00 g、8.66 mmol)のTHF溶液(67 mL)に、-78 でn-ブチルリチウムの1.59 mol/Lヘキサン溶液(5.72 mL、9.09 mmol)を滴下した。更に35まで昇温させ、その温度で4時間撹拌した。

反応混合溶液に、-78 で(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシラン(3.10 g、9.52 mmol)をトルエン(14 mL)に溶解したものを滴下し、室温まで昇温した。更に35に昇温し、その温度で3時間撹拌した。

10%の炭酸水素ナトリウム水溶液35 mLと10%の炭酸ナトリウム水溶液35 mLの混合物に0で反応溶液を滴下して、トルエン35 mLで抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧濃縮することにより、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジエチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) = 0.50 - 1.00 (m, 10H)、1.28 (s, 9H)、2.18 (s, 6H)、2.25 (s, 3H)、4.37 - 4.43 (m, 2H)、4.60 (s, 1H)、5.23 (dd, J = 10.8, 1.8 Hz, 1H)、5.52 (dd, J = 17.3, 1.8 Hz, 1H)、6.01 (ddt, J = 17.3, 10.8, 4.0 Hz, 1H)、6.94 (d, J = 1.8 Hz, 1H)、7.10 - 7.35 (m, 13H)、7.86 (d, J = 7.7 Hz, 2H)

【0215】

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル]ジエチルシラン(5.50g、8.66mmol)とトリエチルアミン(3.94g、38.98mmol)のトルエン溶液(89mL)に、-78でn-ブチルリチウムの1.58mol/Lヘキサン溶液(12.34mL、19.49mmol)を滴下した。更に35まで昇温させ、その温度で4時間攪拌した。

反応混合溶液に、-78でジクロロビス(ジメチルアミド)チタニウム(2.15g、10.39mmol)をトルエン(10mL)でスラリー状としたものを滴下し、更に90まで昇温させ、その温度で3時間攪拌した。冷却した後、溶媒を減圧留去した。ヘプタンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去した。

トルエン(109mL)を加え、0に冷却した。クロロトリメチルシラン(9.40g、86.57mmol)を滴下して、室温まで昇温させた後、更に35に昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶媒を減圧留去して、ペンタンを加えることによって得られた固体を真空乾燥することにより、ジエチルシリレン[2,7-ジ(2-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)(ジメチルアミド)チタニウムクロライド(以下、錯体6と記す。)を茶色固体として得た(3.29g、収率53%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) = 0.85 - 1.50 (m, 10H)、1.19 (s, 9H)、2.09 (s, 3H)、2.36 (s, 3H)、2.41 (s, 3H)、2.78 (s, 6H)、6.96 (d, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H)、7.05 - 7.23 (m, 6H)、7.28 - 7.48 (m, 6H)、7.72 (s, 1H)、8.20 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 1H)、8.36 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 1H)

質量スペクトル(EI, m/z): 719 (M^+)

【0216】

錯体6(1.00g、1.39mmol)をトルエン(17mL)に溶解させ、0に冷却した。クロロトリメチルシラン(1.51g、13.88mmol)を滴下して、更に35まで昇温させ、その温度で3時間攪拌した。溶媒を減圧留去して、ペンタンを加えることによって得られた固体を真空乾燥することにより、錯体5を茶色固体として得た(0.83g、収率84%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) = 1.04 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 6H)、1.17 - 1.48 (m, 4H)、1.23 (s, 9H)、2.21 (s, 6H)、2.37 (s, 3H)、7.12 (s, 1H)、7.15 - 7.33 (m, 9H)、7.60 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H)、7.62 (s, 2H)、8.34 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H)

質量スペクトル(EI, m/z): 710 (M^+)

【0217】

[重合]

実施例におけるポリマーの物性測定は次の方法で行った。

【0218】

[分子量及び分子量分布]

RapidGPC(Symyx社製)を用いて以下の条件により測定した。

送液装置 : (LCポンプ) Gilson社製

Model 305 (ポンプヘッド25.SC)

カラム : Polymer Laboratories (PL)社製

PLgel Mixed-B 10 μm

7.5mm x 300mm

移動相 : o-ジクロロベンゼン

溶解溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

流量 : 2ml/分

10

20

30

40

50

カラム温度：160

検量線：PL社標準品 ポリスチレン（PS） 8試料

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

【0219】

DSC測定は、セイコーインスツルメンツ社製DSC6200Rを用い、以下の条件で測定した。

20 20 /分で昇温 200（10分ホールド） - 20 /分で降温 - 100（10分ホールド） 20 /分で昇温 200（10分ホールド）

【0220】

（実施例4）

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mLを仕込み、40 で安定させた後、1-ブテンを0.10MPaまで加圧し安定させた。ここに、トリイソブチルアルミニウム（トルエン溶液、40マイクロモル）、ジエチルシリレン[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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3、トルエン溶液、0.1マイクロモル）及び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（トルエン溶液、0.3マイクロモル）を仕込み、40 で18分間重合した。重合の結果、ポリマーを錯体1mol当たり、1時間当たり、 3.6×10^6 g製造した。Mwは43,000であり、Mw/Mnは1.6であった。DSC測定では融点は観測されなかった。このDSC測定結果より、得られたポリマーはアタクチックな構造を有すると考えられた。

【0221】

（実施例5）

実施例4において、ジエチルシリレン[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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3）を、ジエチルシリレン[2,7-ジ(4-n-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル](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）とし、重合時間を11分間とした以外は、同様に実施した。重合の結果、ポリマーを錯体1mol当たり、1時間当たり、 22.7×10^6 g製造した。Mwは280,000であり、Mw/Mnは1.9であった。DSC測定では融点は観測されなかった。このDSC測定結果より、得られたポリマーはアタクチックな構造を有すると考えられた。

【0222】

（比較例1）

実施例4において、ジエチルシリレン[2,7-ジ(3-メチルフェニル)フルオレン-9-イル](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3）を、ジエチルシリレン(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドとし、重合時間を3分間とした以外は、同様に実施した。重合の結果、ポリマーを錯体1mol当たり、1時間当たり、 34.6×10^6 g製造した。Mwは35,000であり、Mw/Mnは1.5であった。DSC測定では融点は観測されなかった。このDSC測定結果より、得られたポリマーはアタクチックな構造を有すると考えられた。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 千田 太一

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4H049 VN01 VN05 VP01 VQ21 VR24 VS21 VT03 VU33 VV02 VV16
VW02 VW39
4H050 AB40
4J128 AA01 AB01 AC01 AC10 AC20 AC28 AD06 AD07 AD08 AD11
AD13 BA02B BB01B BC12B BC13B BC15B BC16B BC17B BC25B BC26B
EA01 EB01 EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EB12
EB13 EB14 EB16 EB18 EB21 EB29 EC01 EC02 FA01 FA02
FA03 FA04 GA01 GA06 GA13 GB02