

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月31日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/161833 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061953
- (22) 国際出願日: 2013年4月23日(23.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-101600 2012年4月26日(26.04.2012) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土肥 靖(TOHI, Yasushi); 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP). 羽佐田 恭弘(HASADA, Yasuhiro); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 野口 浩史(NOGUCHI, Hiroshi); 099254 ハーバーフロント・プレイス3 ハーバーフロント・タワー2 #10-01 ミツイ エラストマーズ シンガポール内 Singapore (SG).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン重合体の製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing an olefin polymer enabling use of an aliphatic hydrocarbon solvent as a solvent used in catalyst preparation and the like, instead of an aromatic hydrocarbon solvent, which has a greater environmental impact, and achieving favorable olefin polymerization activity. [Solution] A method for producing an olefin polymer, the method being characterized by comprising a step for feeding into a polymerization reactor an olefin polymerization catalyst solution obtained by mixing a metallocene compound (A), a compound (B) that reacts with the metallocene compound (A) to form an ion pair, and at least one compound (C) selected from an organoaluminum compound (C-1) and an organoaluminum oxy compound (C-2), with a saturated hydrocarbon solvent (D); and polymerizing an olefin by solution polymerization in the polymerization reactor.

(57) 要約: [課題] 触媒調製時等に使用される溶媒として、環境負荷が大きい芳香族炭化水素溶媒の代わりに脂肪族炭化水素溶媒を用いることを可能とし、且つ良好なオレフィン重合活性を有するオレフィン重合体の製造方法を提供する。[解決手段] (A) メタロセン化合物、(B) 前記メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、(C) (C-1) 有機アルミニウム化合物および(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を(D) 飽和炭化水素溶媒と混合して得られたオレフィン重合触媒溶液を、重合反応器へ送入し、前記重合反応器内でオレフィンを溶液重合する工程を有することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。



WO 2013/161833 A1

明 細 書

発明の名称：オレフィン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィン重合体を製造することのできる触媒系として、ジルコノセンなどの遷移金属化合物であるメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（以下、「アルミノキサン」と呼ぶ場合がある。）を組み合わせた触媒系や、メタロセン化合物と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）ボレート等に代表されるメタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物（以下「イオン化イオン性化合物」とも言う。）とを組み合わせた触媒系を使用することが、既に数多く報告されている。

[0003] イオン化イオン性化合物は、脂肪族炭化水素溶媒に対する溶解度が低いことから、通常はトルエン等の芳香族炭化水素溶媒に溶解させて使用されている。しかしながら、芳香族炭化水素溶媒は一般的に高沸点であることから、重合により得られたオレフィン重合体中に残存する可能性がある。また、芳香族炭化水素溶媒は臭気や毒性などの観点から考えるとオレフィン重合体中に残存しないことが好ましいが、当該溶媒を分離除去する工程を製造プロセスに導入するとコストアップにつながることもある。したがって、近年ではイオン化イオン性化合物を溶解する溶媒として、芳香族炭化水素溶媒から脂肪族炭化水素溶媒や脂環族炭化水素溶媒などの飽和炭化水素溶媒等への切り替えが要望されている。

[0004] この要望に対する一つの試みとして、イオン化イオン性化合物の溶解度を向上させることが考えられている。具体的には、イオン化イオン性化合物に嵩高い置換基を導入する技術、すなわち、イオン化イオン性化合物のアニオン分子側に嵩高い置換基を導入する技術（例えば、特許文献1～4参照）、イオン化イオン性化合物のカチオン分子側に嵩高い置換基を導入する技術（

例えば、特許文献5、6参照)が提案されている。また、イオン化イオン性化合物自体の構造を改良する技術(例えば、特許文献7参照。)も提案されている。しかしながら、これらの技術は、イオン化イオン性化合物の構造が複雑となるので、工業的に有利ではない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2002-505353号公報
特許文献2：国際公開第03/051892号パンフレット
特許文献3：米国公開第2004/0254065号公報
特許文献4：米国特許第5502017号公報
特許文献5：特表2000-507157号公報
特許文献6：特表2003-512515号公報
特許文献7：特表2004-513193号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述した背景技術の問題点の一つである芳香族炭化水素溶媒の使用を避けるため、イオン化イオン性化合物を、脂肪族炭化水素溶媒に溶解させずにそのまま懸濁した状態で使用方法を試みた。しかし、この場合、オレフィンの重合活性が低い場合があった。この理由としては、イオン化イオン性化合物は、脂肪族炭化水素溶媒への溶解度が低いため、メタロセン化合物とイオン化イオン性化合物の反応による活性点形成が遅いことや、不均一になることによると想定される。さらに、オレフィンの重合時に所望の重合体以外が生成することにより生産性が著しく悪くなることが明らかとなった。この理由としては、メタロセン化合物とイオン化イオン性化合物の反応による活性点形成より前に、メタロセン化合物と助触媒として用いているアルミニウム化合物とで生成する活性種によって、望まない態様の重合が進行しているものと想定される。

[0007] 具体的な例として、一般的なオレフィンの連続重合方法である、重合反応器内に脂肪族炭化水素溶媒を装入し、そこへ触媒成分としてメタロセン化合物、イオン化イオン性化合物およびアルミニウム化合物、オレフィンとしてエチレンおよびブテンをそれぞれ連続的に供給する方法で重合体の製造を行った。この場合、運転時間が長くなるにしたがい、重合器内に所望とするエチレン・ブテン共重合体よりもエチレン含量の高い重合体が析出し、重合器壁や攪拌羽根に付着することにより長期の連続運転ができないという現象が見出された。

[0008] 上述した背景技術および上記検討の結果から、本発明が解決しようとする課題は、触媒調製時等に使用される溶媒として、環境負荷が大きい芳香族炭化水素溶媒の代わりに飽和炭化水素溶媒を用いた場合であっても、当該溶媒中にイオン化イオン性化合物を含む触媒成分を均一に溶解させることを可能とし、延いては、良好なオレフィン重合活性を有するとともに、重合体析出による重合器壁や攪拌羽根への付着を防止し、連続安定運転を実現できるオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、下記構成を有するオレフィン重合触媒溶液を重合反応器内に送入するオレフィン重合体の製造方法により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明のオレフィン重合体の製造方法は、(A) 一般式 [A 1] で表される化合物および一般式 [A 2] で表される化合物から選ばれる少なくとも1種のメタロセン化合物、(B) 前記メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物であって、且つ一般式 [B 1] で表される化合物、(C) (C-1) 有機アルミニウム化合物および (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を、下記 (i) ~ (iv) の条件で (D) 飽和炭化水素溶媒に混合して得られたオレフィン重合触媒溶液を、重合反応器へ送入し、前記重合反応器内でオレフィンを

溶液重合する工程を有することを特徴とする。

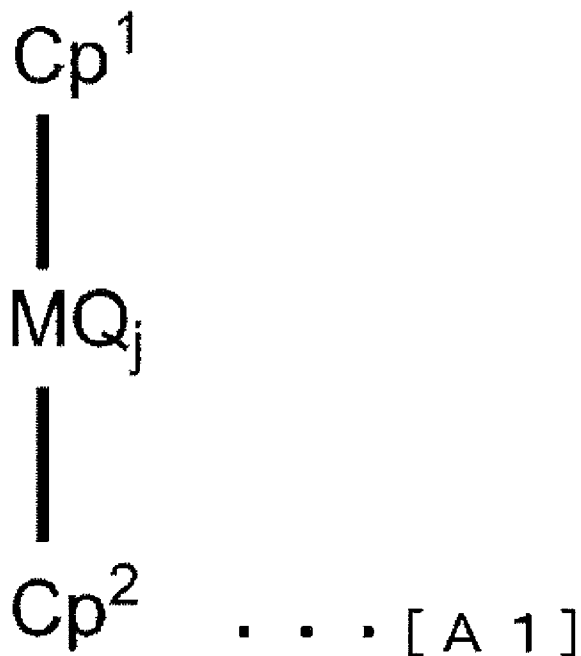
(i) (D) 飽和炭化水素溶媒 1 L 中に添加するメタロセン化合物 (A) が 0.02~0.6 mmol

(ii) (D) 飽和炭化水素溶媒に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((C) / (A)) が 33~5000

(iii) (D) 飽和炭化水素溶媒 1 L 中に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子が 3~1000 mmol

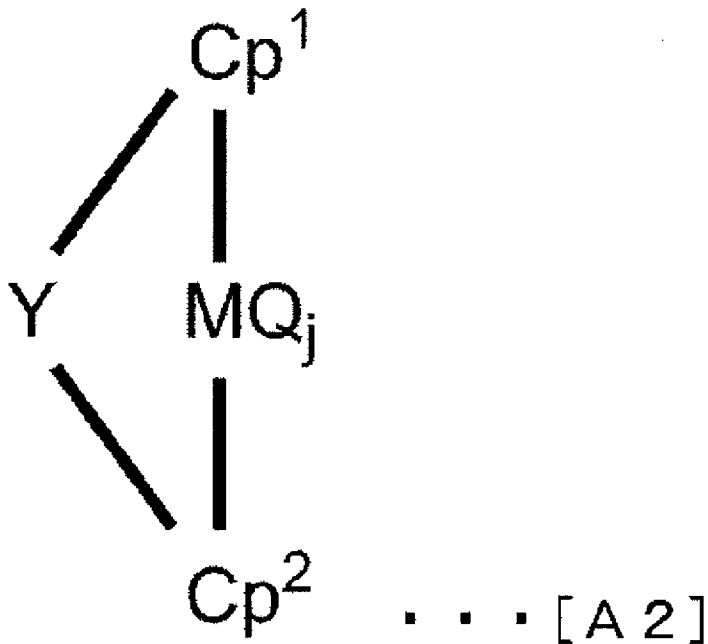
(iv) (D) 飽和炭化水素溶媒に添加する化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((B) / (A)) が 1~15

[0011] [化1]



[0012]

[化2]

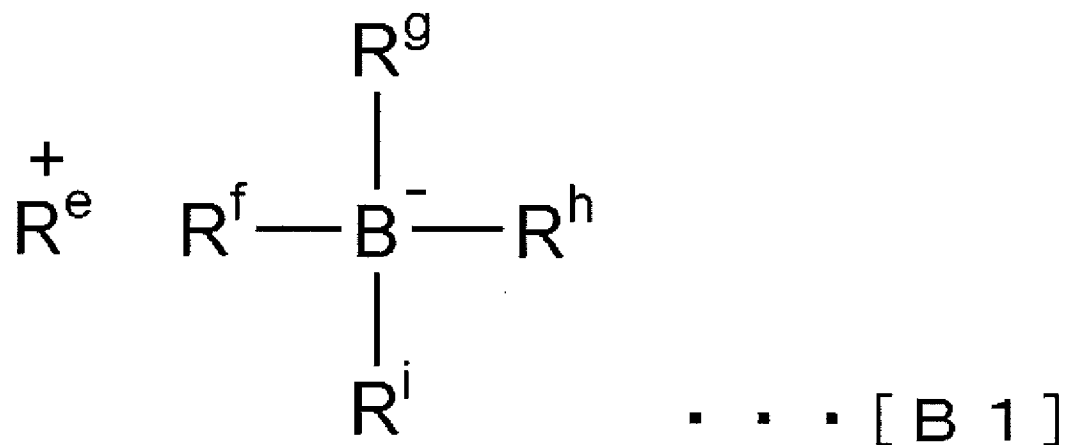


[0013] (式 [A 1] および [A 2] 中、Mは周期表第4族または第5族の原子を示し、Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1～4の整数を示し、jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なってもよい。Cp¹およびCp²は、互いに同一でも異なってもよく、Mと共にサンドイッチ構造を形成することができるシクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基を示す。

[0014] 式 [A 2] 中、Yは炭素原子数1～30の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR^a-、-P(R^a)-、-P(O)(R^a)-、-BR^a-または-AIR^a-を示す(式中、R^aは炭素原子数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、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個もしくは2個結合した窒素化合物残基である。))

[0015]

[化3]



[0016] (式 [B 1] 中、 R^e はカルベニウムカチオンを示し、 $R^f \sim R^i$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。)

本発明において前記化合物 (C) は、一般式 [C 1] で表される化合物であることが好ましい。

[0017] [化4]

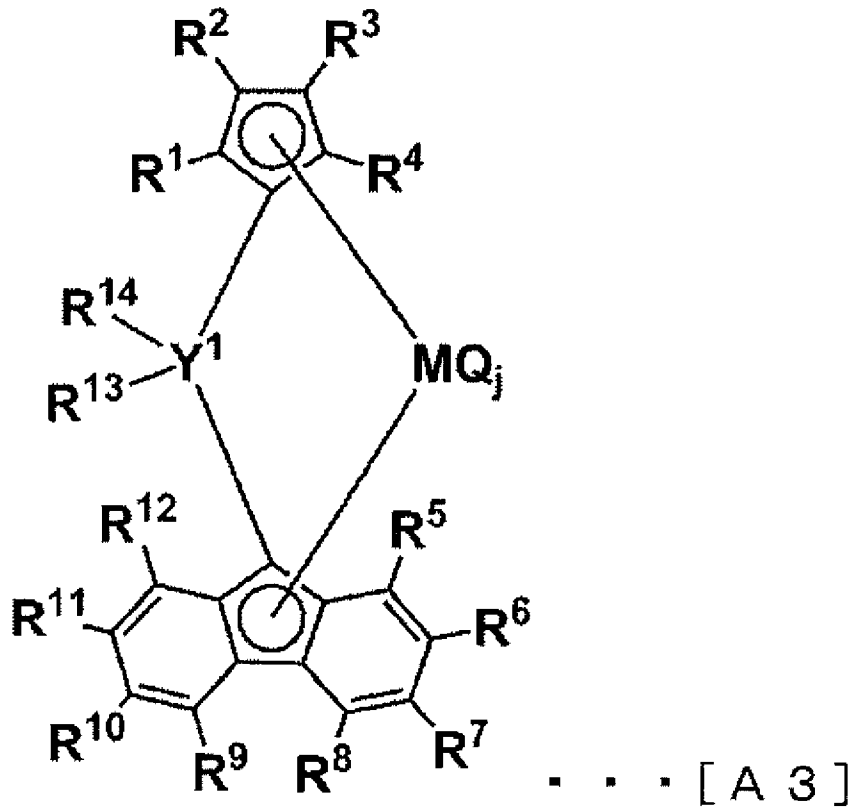


[0018] (式 [C 1] 中、Rは炭素原子数3～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。)

本発明において前記メタロセン化合物 (A) は、一般式 [A 3] で表される化合物であることが好ましい。

[0019]

[化5]



[0020] [式 [A 3] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0021] R^6 および R^{11} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよく；ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} が全て水素原子であることはない。

[0022] R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基を示し、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0023] Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

[0024] Y¹は炭素原子またはケイ素原子を示す。

[0025] Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素原子数4～20の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1～4の整数を示し、jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

前記飽和炭化水素溶媒(D)は、脂肪族炭化水素溶媒および脂環族炭化水素溶媒から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0026] 溶液重合で使用される反応溶媒は、脂肪族炭化水素溶媒および脂環族炭化水素溶媒から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、触媒調製時等に使用される溶媒(特に、触媒の活性種を溶解させる溶媒)として、環境負荷が大きい芳香族炭化水素溶媒の代わりに脂肪族炭化水素溶媒や脂環族炭化水素溶媒などの飽和炭化水素溶媒を用いることが可能となり、良好なオレフィン重合活性を有し、得られる重合体に芳香族炭化水素溶媒が残存することを防止することができるとともに、重合体析出による重合器壁や攪拌羽根への付着を防止し、連続安定運転を実現できるオレフィン重合体の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明のオレフィン重合体の製造方法は、特定の調製方法により得られるオレフィン重合触媒溶液を用いて、オレフィンを溶液重合する工程を有する。以下、オレフィン重合触媒溶液について説明した後、本発明のオレフィン重合体の製造方法について説明する。

[オレフィン重合触媒溶液]

本発明で用いられるオレフィン重合触媒溶液は、メタロセン化合物(A)、前記メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する特定の化合物(B)、特定のアルミニウム化合物(C)を飽和炭化水素溶媒(D)と混合し、各々特定の割合で溶解した溶液として得られる。

[0029] 以下、前記成分をそれぞれ成分(A)～(C)ともいう。なお、オレフィ

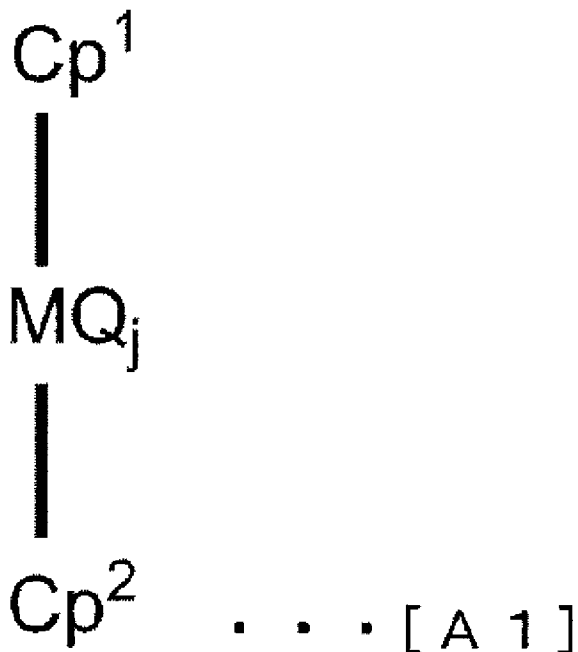
ン重合触媒溶液には、本発明の目的を損なわない範囲で前記成分（A）～（C）以外の添加剤が含まれていてもよい。

[0030] なお、本発明において「オレフィン重合触媒溶液」とは、成分（A）～（C）が飽和炭化水素溶媒（D）に溶解した溶液を示す。これは、飽和炭化水素溶媒（D）に添加した成分（A）～（C）が完全に溶解した溶液であることが好ましいが、成分（A）～（C）の一部が不溶解で残っている状況における上澄み部分も含む概念である。

〈メタロセン化合物（A）〉

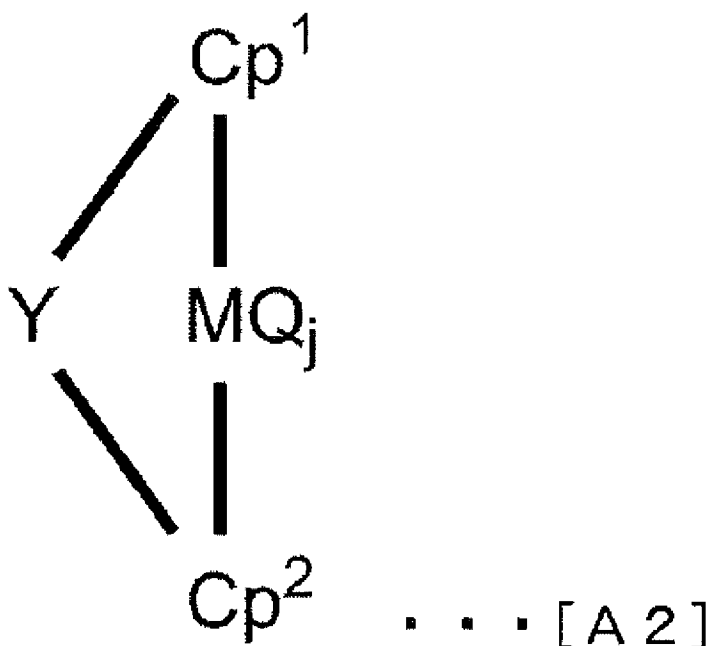
本発明において、メタロセン化合物（A）は、一般式〔A 1〕で表される化合物（非架橋型メタロセン化合物）および一般式〔A 2〕で表される化合物（架橋型メタロセン化合物）から選ばれる少なくとも1種のメタロセン化合物である。

[0031] [化6]



[0032]

[化7]



[0033] 式 [A 1] および [A 2] 中、Mは周期表第4族または第5族の原子を示す。Mの具体例としては、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子が挙げられ、好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子が挙げられる。

[0034] 式 [A 1] および [A 2] 中、Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基（すなわち、前記炭化水素基が有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換された基）、中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示す。

[0035] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0036] 炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～30、好ましくは1～20、さらに好ましくは1～10の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基；炭素原子数3～30、好ましくは3～20、さらに好ましくは3～10の脂環族炭化水素基；炭素原子数6～30、好ましくは6～20、さらに好ましくは6～10の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0037] 脂肪族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、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基などの炭素原子数1~30、好ましくは1~20、さらに好ましくは1~10の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数2~30、好ましくは2~20、さらに好ましくは2~10の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基などの炭素原子数2~30、好ましくは2~20、さらに好ましくは2~10の直鎖状または分岐状のアルキニル基が挙げられる。

[0038] 脂環族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素原子数3~30、好ましくは3~20、さらに好ましくは3~10の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素原子数5~30の環状不飽和炭化水素基が挙げられる。

[0039] 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数6~30、好ましくは6~20、さらに好ましくは6~10の非置換アリール基；トリル基、ジメチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基などのアルキル基置換アリール基；などのアリール基が挙げられる。

[0040] 炭化水素基は、少なくとも一つの水素原子が他の炭化水素基で置換されていてもよい。少なくとも一つの水素原子が他の炭化水素基で置換された炭化水素基としては、例えば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基、シクロヘキシルメチル基などの環状飽和炭化水素基置換アルキル基が挙げられる。

- [0041] ハロゲン化炭化水素基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数1~30、好ましくは1~20、さらに好ましくは1~10のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。
- [0042] 中性の共役または非共役ジエンとしては、例えば、炭素原子数4~20の中性の共役または非共役ジエンが挙げられる。具体的には、s-シス-またはs-トランス- η^4-1 , 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-1 , 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-3 -メチル-1, 3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-1 , 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-2 , 4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-1 , 3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-1 , 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4-1 , 4-ビス(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエンが挙げられる。
- [0043] アニオン配位子としては、例えば、メトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシなどのアリーロキシ基；アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基；メシレート、トシレートなどのスルホネート基が挙げられる。
- [0044] 孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。
- [0045] 式[A1]および[A2]中、jは1~4の整数、好ましくは2~4の整数、さらに好ましくは2または3を示す。jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。
- [0046] 式[A1]および[A2]中、C_p¹およびC_p²は、互いに同一でも異なっていてもよく、Mと共にサンドイッチ構造を形成することができるシクロペ

ンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基を示す。置換シクロペンタジエニル基とは、シクロペンタジエニル基が有する少なくとも1つの水素原子が置換基で置換された基である。

[0047] 置換シクロペンタジエニル基における置換基としては、例えば、炭化水素基（好ましくは炭素原子数1～20の炭化水素基、以下「炭化水素基（f1）」として参照することがある。）またはケイ素含有基（好ましくは炭素原子数1～20のケイ素含有基、以下「ケイ素含有基（f2）」として参照することがある。）が挙げられる。その他、置換シクロペンタジエニル基における置換基としては、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基などのヘテロ原子含有基（ケイ素含有基（f2）を除く）を挙げることもできる。

[0048] 炭化水素基（f1）としては、好ましくは炭素原子数1～20の炭化水素基であり、例えば、直鎖状または分岐状の炭化水素基（例：アルキル基、アルケニル基、アルキニル基）、環状飽和炭化水素基（例：シクロアルキル基）、環状不飽和炭化水素基（例：アリール基）が挙げられる。炭化水素基（f1）としては、前記例示の基のうち互いに隣接する炭素原子に結合した任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環または芳香環を形成している基も含む。

[0049] 炭化水素基（f1）としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基、アリル（allyl）基などの直鎖状の脂肪族炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状の脂肪族炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマ

ンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基およびこれらの核アルキル置換体；ベンジル基、クミル基などの、飽和炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子がアリアル基で置換された基が挙げられる。

[0050] ケイ素含有基（f 2）としては、好ましくは炭素原子数1～20のケイ素含有基であり、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素にケイ素原子が直接共有結合している基が挙げられ、具体的には、アルキルシリル基（例：トリメチルシリル基）、アリアルシリル基（例：トリフェニルシリル基）が挙げられる。

[0051] ヘテロ原子含有基（ケイ素含有基（f 2）を除く）としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、N-メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリブromoメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

[0052] 炭化水素基（f 1）の中でも、炭素原子数1～20の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基などが好適な例として挙げられる。

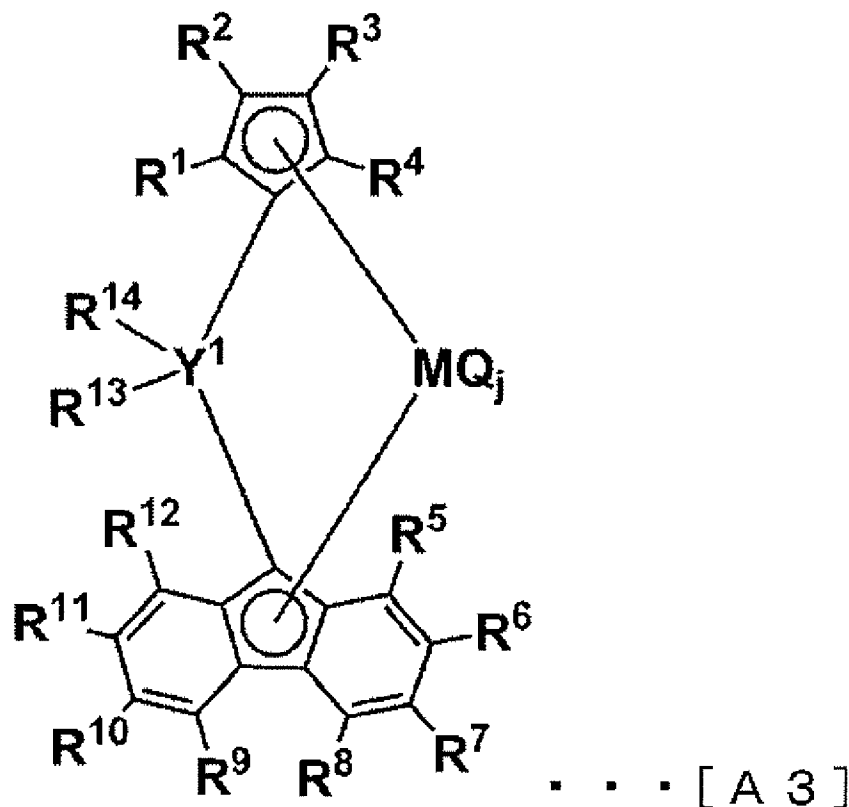
[0053] 置換シクロペンタジエニル基は、インデニル基、フルオレニル基、アズレニル基およびこれらが有する一つ以上の水素原子が上記炭化水素基で置換された基も包含し、インデニル基、フルオレニル基、アズレニル基の場合はシクロペンタジエニル基に縮合する不飽和環の二重結合の一部または全部が水添されていてもよい。

[0054] 式[A 2]中、Yは炭素原子数1～30の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn（スズ）-、-NR^a-、-P（R^a）-、-P

(O) (R^a) -、-BR^a-または-AIR^a-を示す。ただし、R^aは炭素原子数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、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基（-NRHまたは-NR₂；Rは炭素原子数1～20の炭化水素基）である。

[0055] メタロセン化合物(A)としては、一般式[A2]で表される化合物が好ましく、国際公開第01/27124号パンフレットに開示されているような、一般式(1)で表される架橋型メタロセン化合物(以下「架橋型メタロセン化合物[A3]」ともいう。)がさらに好ましい。

[0056] [化8]



[0057] 架橋型メタロセン化合物[A3]は、構造上、次の特徴[m1]～[m3]を備える。

[m1] 二つの配位子のうち、一つは置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基であり、他の一つは置換基を有していてもよいフルオレニル基である。

[m 2] 二つの配位子が、炭素原子またはケイ素原子からなる共有結合架橋部（以下「架橋部」ともいう。）によって結合されている。

[m 3] メタロセン化合物を構成する遷移金属（M）が周期表第4族の原子、具体的には、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

[0058] 以下、架橋型メタロセン化合物 [A 3] が有する、シクロペンタジエニル基、フルオレニル基、架橋部およびその他特徴について、順次説明する。

[0059] （シクロペンタジエニル基）

式 [A 3] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有基が好ましく、隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0060] 例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は全て水素原子であるか、または R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか一つ以上が炭化水素基（好ましくは炭素原子数1～20の炭化水素基）またはケイ素含有基（好ましくは炭素原子数1～20のケイ素含有基）である。その他、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基などのヘテロ原子含有基を挙げることもできる。

[0061] R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち二つ以上が水素原子以外の置換基である場合は、前記置換基は互いに同一でも異なってもよく； R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち隣接する二つの基同士は互いに結合して脂環または芳香環を形成していてもよい。

[0062] R^1 ～ R^4 における炭化水素基の例示および好ましい基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義した炭化水素基（f 1）が挙げられる。 R^1 ～ R^4 におけるケイ素含有基の例示および好ましい基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義したケイ素含有基（f 2）が挙げられる。 R^1 ～ R^4 におけるヘテロ原子含有基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて例示した基が挙げられる。

[0063] （フルオレニル基）

式 [A 3] 中、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有基が好ましい。 R^6 および R^{11} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく； R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく； R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0064] 重合活性の視点からみると R^6 および R^{11} がいずれも水素原子ではないか、 R^7 および R^{10} がいずれも水素原子ではないことが好ましく、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} がいずれも水素原子ではないことがさらに好ましい。また、 R^6 および R^{11} が炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であるか、 R^7 と R^{10} が炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であることが特に好ましい。さらに、 R^6 および R^7 が互いに結合して脂環または芳香環を形成し、 R^{10} および R^{11} が互いに結合して脂環または芳香環を形成していることがもっとも好ましい。

[0065] $R^5 \sim R^{12}$ における炭化水素基の例示および好ましい基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義した炭化水素基 (f 1) が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ におけるケイ素含有基の例示および好ましい基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義したケイ素含有基 (f 2) が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ におけるヘテロ原子含有基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて例示した基が挙げられる。

[0066] R^6 および R^7 (R^{10} および R^{11}) が互いに結合して脂環または芳香環を形成した場合の置換フルオレニル基としては、後述する一般式 [I] ~ [V] で表される化合物に由来する基が好適な例として挙げられる。

[0067] (架橋部)

式 [A 3] 中、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を示し、 Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。架橋部の架橋原子 Y^1 に、互いに同一でも異なってもよいアルキル基またはアリール基 [R^{13} および R^{14}] が結合していることである。さらに、 R^{13} および R^{14} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0068] アルキル基としては上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義した炭化水素基 (f 1) が挙げられる。 R^{13} および R^{14} が互いに結合した環構造としては Y^1 が炭素原子の場合、シクロヘキシル基やシクロペンチル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基およびこれらが有する芳香族水素 (sp² 型水素) の一つ以上が置換基で置換された基が挙げられる。置換基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義した炭化水素基 (f 1) およびケイ素含有基 (f 2) や、ハロゲン原子およびハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

[0069] アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基などの炭素原子数 6 ~ 14、好ましくは 6 ~ 10 の非置換アリール基；トリル基、ジメチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基などのアルキル基置換アリール基；シクロヘキシルフェニル基などのシクロアルキル基置換アリール基；クロロフェニル基、ブromoフェニル基、ジクロロフェニル基、ジブromoフェニル基などのハロゲン化アリール基；(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基などのハロゲン化アルキル基置換アリール基が挙げられる。置換基の位置は、メタ位および／またはパラ位が好ましい。これらの中でも、置換基がメタ位および／またはパラ位に位置する置換フェニル基がさらに好ましい。

[0070] (架橋型メタロセン化合物のその他の特徴)

式 [A 3] 中、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 4 ~ 20 の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、 j は 1 ~ 4 の整数を示し、

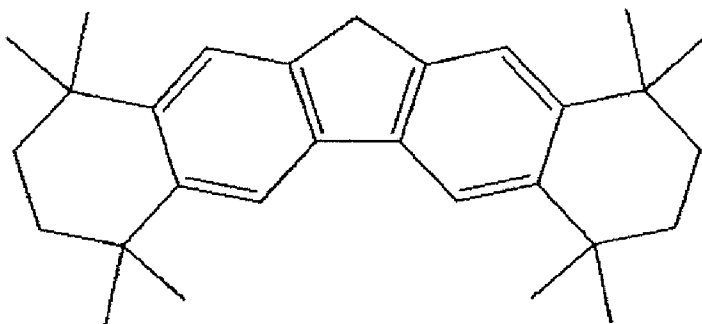
j が 2 以上の整数の場合は複数ある Q はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0071] Q におけるハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 4 ~ 20 の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、式 [A 1] および [A 2] 中における Q と同様の原子または基を挙げることができる。

[0072] (好ましい架橋型メタロセン化合物 [A 3] の例示)

以下に架橋型メタロセン化合物 [A 3] の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、例示化合物中、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルとは式 [I] で示される構造の化合物に由来する基を指し、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式 [II] で示される構造の化合物に由来する基を指し、ジベンゾフルオレニルとは式 [III] で示される構造の化合物に由来する基を指し、1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式 [IV] で示される構造の化合物に由来する基を指し、1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式 [V] で示される構造の化合物に由来する基を指す。

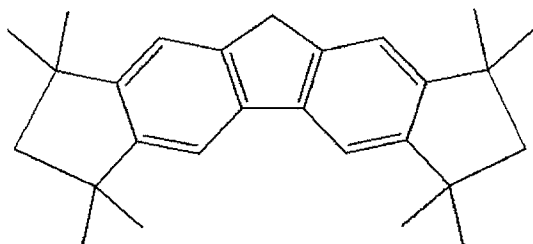
[0073] [化9]



• • • [I]

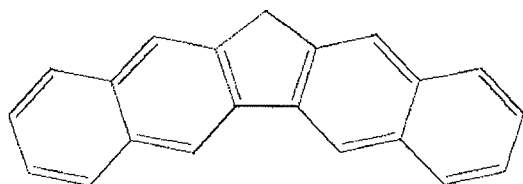
[0074]

[化10]



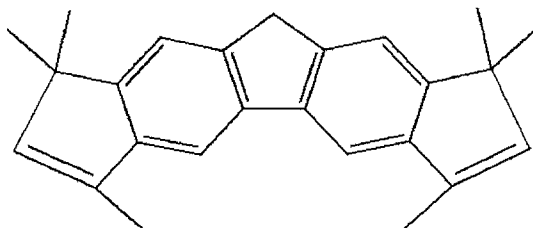
... [I I]

[0075] [化11]



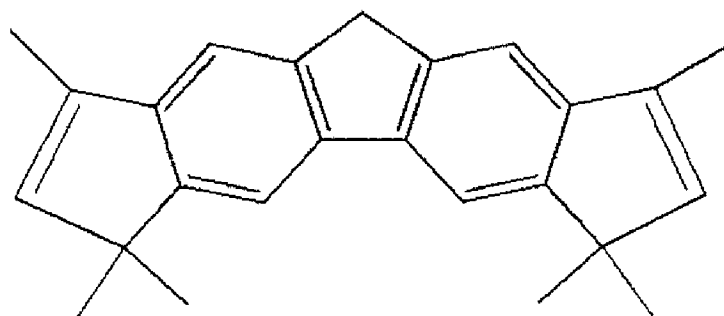
... [I I I]

[0076] [化12]



... [I V]

[0077] [化13]



... [V]

[0078] 架橋型メタロセン化合物 [A 3] としては、例えば、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジイソプロピルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニ

ウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジシクロヘキシルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジフェニルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）〔3、6-ジ（トリメチルシリル）フルオレニル〕ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2、7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2、7-ジイソプロピルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2、7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2、7-ジシクロヘキシルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2、7-ジフェニルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）〔3、6-ジ（トリメチルシリル）フルオレニル〕ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（1、3、6、8-テトラメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジイソプロピル-1、8-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジ-tert-ブチル-1、8-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジシクロヘキシル-1、8-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジフェニル-1、8-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）〔3、6-ジ（トリメチルシリル）-1、8-ジメチルフルオレニル〕ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2、3、6、7-テトラメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3、6-ジイソプロピル-2、7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメ

チレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチル-2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジシクロヘキシル-2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジフェニル-2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) [3, 6-ジ(トリメチルシリル)-2, 7-ジメチルフルオレニル] ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペ

ンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコ

ニウムジクロリド、

ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロ

ロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフル

オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シ

クロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ブromoフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル)

ル) (1, 1', 3, 6, 8, 8' -ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8 -ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8' -ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシク

ロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル)

メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフル

オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-n-ブチルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-ビフェニル) メチレン (シク

ロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフル
 オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シク
 ロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert
 -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)
 メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3,
 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-
 ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラ
 tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert
 -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)
 メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペン
 タジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (オ
 クタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾ
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シ
 クロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7
 -ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1
 -ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6',
 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)
 (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)
 (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (2,
 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニ
 ル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタ

ジエニル) (2, 7- (ジメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7- (トリメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7- (ジメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (2-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (m-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジ (p-イソプロピルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-イソプロピルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-イソプロピルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-イソプロピルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (2,

7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-(ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドが挙げられる。

[0079] 架橋型メタロセン化合物 [A3] としては、上記例示の化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」または「チタニウム」に変えた化合物、「ジクロリド」を「ジフロライド」、「ジプロミド」、「ジアイオダイド」、「ジメチル」または「メチルエチル」などに代えた化合物、「シクロペンタジエニル」を「3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル」、「3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル」、「3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル」または「3-メチル-シクロペンタジエニル」などに代えた化合物を挙げることができる。

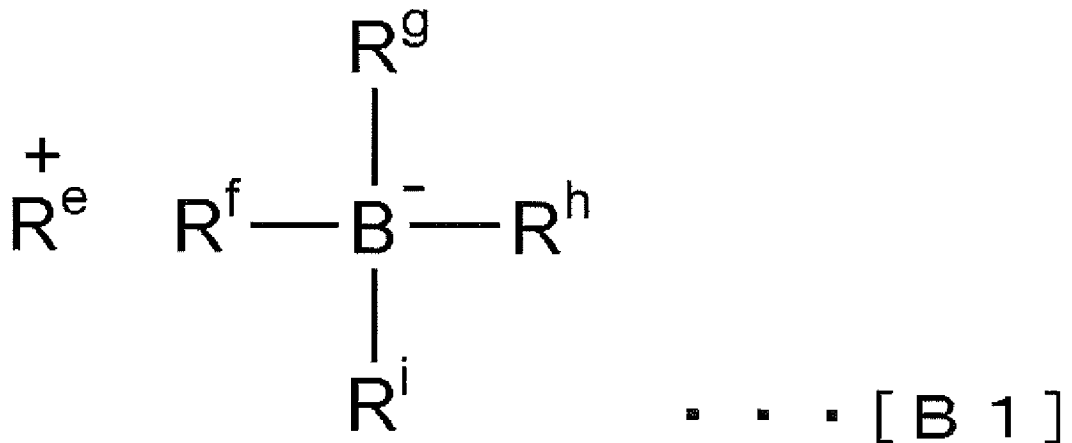
[0080] 以上のメタロセン化合物 (A) は公知の方法によって製造可能であり、特に製造方法が限定されるわけではない。公知の方法としては、例えば、本出願人による国際公開第01/27174号パンフレット、国際公開第04/029062号パンフレットに記載の方法が挙げられる。

〈メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B) 〉

本発明において、メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B) は、一般式 [B1] で表される化合物である。

[0081]

[化14]



[0082] 式 [B 1] 中、 R^{e+} はカルベニウムカチオンを示し、 $R^f \sim R^i$ はそれぞれ独立に炭素原子数 1～20 の炭化水素基または炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基を示す。本発明において R^{e+} で表されるカルベニウムカチオンとは、具体的には、 R_3C^+ で表される構造を有する三配位の炭素カチオンである。ここで、上記 R は 3 つが同一でも各々異なっても良く、各種の置換基をとることが可能であるが、一般的には、炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20、さらに好ましくは 1～10 の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基；炭素原子数 3～30、好ましくは 3～20、さらに好ましくは 3～10 の脂環族炭化水素基；炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20、さらに好ましくは 6～10 の芳香族炭化水素基が挙げられる。さらに上記各種炭化水素基は、少なくとも一つの水素原子が他の炭化水素基で置換されていてもよい。

[0083] 前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられ、幅広い重合温度でも高い重合活性を発現し、また、工業的に入手しやすいという観点から、トリフェニルカルベニウムカチオンが好ましい。

[0084] 一般的に、オレフィン重合用触媒の成分として用いることのできるイオン

化イオン性化合物としては、前記カルベニウムカチオンを有する化合物の他に、アニリニウムカチオンを有する化合物も挙げられる。しかしながら、アニリニウムカチオンを有するイオン化イオン性化合物は、本発明で用いられるオレフィン重合触媒に含有されるメタロセン化合物、イオン化イオン性化合物およびアルミニウム化合物からなる構成の場合には、飽和炭化水素溶媒に完全に溶解させることは困難であることが見出された。

[0085] 一方、カルベニウムカチオンを有するイオン化イオン性化合物の場合には、後述のとおり、下記化合物 (C) との反応性に相対的に富むため、特定の濃度範囲内であれば飽和炭化水素溶媒であっても溶解させることが可能となった。

[0086] 前記 $R^f \sim R^i$ で表される置換基のうち、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基が挙げられ、非置換アリール基および置換アリール基が好ましい。アリール基における置換基としては、例えば、炭化水素基が挙げられる。

[0087] 炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 6 ~ 20 のハロゲン化芳香族炭化水素基が挙げられ、ハロゲン化アリール基が好ましい。アリール基における置換基としては、例えば、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子が挙げられる。

[0088] 炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基の具体的な態様としては、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ジトリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

[0089] 一般式 [B 1] で表される化合物として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリス (4-メチルフェニル) カルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) カルベニウムテトラキス (ペンタフルオ

ロフェニル) ボレートなどを挙げるができる。

[0090] 成分 (B) は 1 種単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

[0091] 成分 (B) としては、下記化合物 (C) との反応性、飽和炭化水素溶媒への溶解度の高さ、また、工業的に入手しやすさの観点から、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートが特に好ましい。

〈化合物 (C) 〉

本発明において化合物 (C) とは、有機アルミニウム化合物 (C-1) および有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であり、有機アルミニウム化合物 (C-1) を少なくとも 1 種用いることが好ましい。本発明で、有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) とは A | - C 結合を有し、独立の A | - O 結合を複数有する化合物をいい、有機アルミニウム化合物 (C-1) とは A | - C 結合を有し、独立の A | - O 結合を複数有しない (独立の A | - O 結合を有しないか、独立の A | - O 結合を一つ有する) 化合物をいう。ただし、独立の A | - O 結合とは、例えば - A | (R) - O - A | (R) - O - A | - の場合は A | - O 結合数 = 2、R A | (OR)₂ の場合は A | - O 結合数 = 1 というように (R は例えば炭化水素基)、A | 原子および O 原子を重複してカウントしないことをいう。したがって、本発明では、有機アルミニウム化合物 (C-1) に有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) は含まれないものとする。

[0092] 有機アルミニウム化合物 (C-1) を選ぶ場合には、1 種単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) を選ぶ場合には、1 種単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

《有機アルミニウム化合物 (C-1) 》

有機アルミニウム化合物 (C-1) としては、例えば、一般式 [C2] や [C3] で表される有機アルミニウム化合物、一般式 [C4] で表される周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物が挙げられる。

[0093] $R^a_m A | (OR^b)_n X_p \cdots [C2]$

式 [C 2] 中、 R^a および R^b はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ の数であり、且つ $m + n + p = 3$ である。

[0094] 一般式 [C 2] で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

トリイソ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 *sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。) で表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムジメトキシド、イソブチルアルミニウムジエトキシドなどのアルキルアルミニウムジアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

一般式 $R^{a_{2.5}} Al (OR^b)_{0.5}$ (式中、 R^a および R^b は式 [C 2] 中の R^a および R^b と同義である。) で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などの

アルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

[0095] $R_q A | H_r \cdots [C 3]$

式 [C 3] 中、Rは炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Rが複数ある場合にRはそれぞれ同一でも異なってもよい。前記炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～15のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、炭素原子数6～15のアリール基が挙げられる。qは $0 \leq q \leq 2$ 、rは $1 \leq r \leq 3$ の数であり、且つ $q + r = 3$ である。

[0096] 一般式 [C 3] で表されるA | -H結合を有するアルミニウム化合物としては、例えば、ジメチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、ジブチルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、ジイソヘキシルアルミニウムヒドライド、ジフェニルアルミニウムヒドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムヒドライド、フェニルアルミニウムジヒドライド、アランが挙げられる。

[0097] $M^2 A | R^a \cdots [C 4]$

式 [C 4] 中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、複数ある R^a はそれぞれ独立に炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。

一般式 [C 4] で表される化合物としては、例えば、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ が挙げられる。

[0098] また、一般式 [C 4] で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ が挙げられる。

[0099] 有機アルミニウム化合物 (C-1) としては、一般式 [C 2] で表される化合物が好ましく、その中でも、工業的な入手しやすさという観点から一般式 [C 2] において、 $m=3$ で表される化合物が好ましい。さらにその中でも、成分 (B) との反応性、触媒溶液の安定性や溶解性等の点から一般式 [C 1] で表される化合物が特に好ましい。

[0100] [化15]



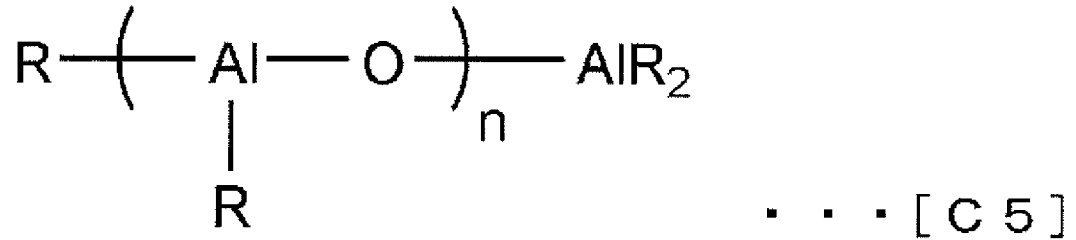
[0101] 式 [C 1] 中、Rは炭素原子数3～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。

[0102] 具体的にはトリイソプロピルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムが好ましく、これらの中でも、飽和炭化水素溶媒への溶解性、工業的な入手しやすさという観点から、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムが特に好ましい。

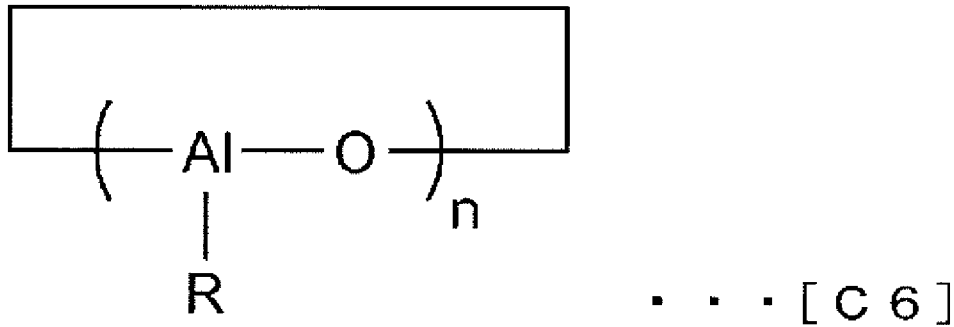
《有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2)》

有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) としては、例えば、一般式 [C 5] で表される化合物および一般式 [C 6] で表される化合物などの従来公知のアルミノキサン、一般式 [C 7] で表される修飾メチルアルミノキサンなどのメチルアルミノキサン類縁体、一般式 [C 8] で表されるボロン含有有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

[0103] [化16]

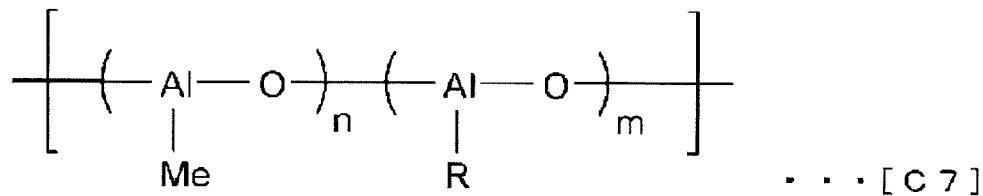


[0104] [化17]



[0105] 式 [C5] および [C6] 中、Rは炭素原子数1～10の炭化水素基、好ましくはメチル基を示し、nは2以上、好ましくは3以上、より好ましくは10以上の整数を示し、nの上限値は特に限定されないが、通常30である。複数あるRは互いに同一でも異なってもよい。Rがメチル基である有機アルミニウムオキシ化合物を、以下「メチルアルミノキサン」ともいう。

[0106] [化18]



[0107] 式 [C7] 中、Rは炭素原子数2～20の炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ独立に2以上の整数を示し、m+nの上限値は特に限定されないが、通常40である。複数あるRは互いに同一でも異なってもよい。

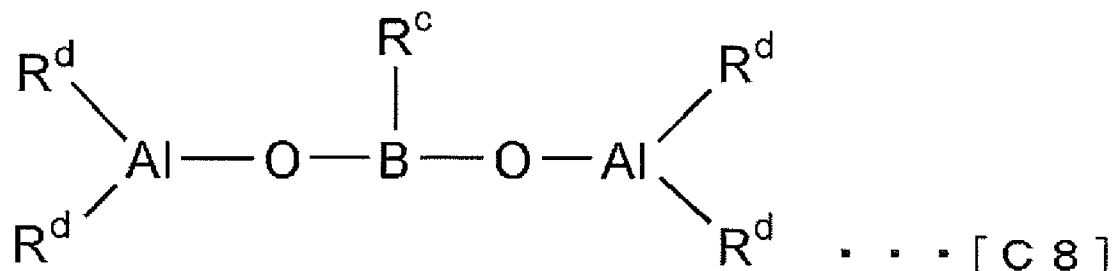
[0108] メチルアルミノキサンは、その入手の容易性および重合活性の高さから、ポリオレフィン業界で繁用されてきた有機アルミニウムオキシ化合物である。また、飽和炭化水素に対する溶解性に優れたメチルアルミノキサン類縁体

(例：式 [C 7] で表される修飾メチルアルミノキサン) も開発されている。

[0109] 式 [C 7] で表される修飾メチルアルミノキサンは、例えば、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムとを用いて調製される（例えば、US 4 9 6 0 8 7 8 や US 5 0 4 1 5 8 4 等に製造方法が開示されている。）。東ソー・ファインケム社などのメーカーから、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを用いて調製された（すなわち、R がイソブチル基である）修飾メチルアルミノキサンが、MMAO や TMAO といった名称で商業的に生産されている（例えば、「東ソー研究・技術報告」第 4 7 巻 5 5（2003）参照）。

[0110] なお、本発明のオレフィン重合体の製造方法での溶液重合においては、特開平 2 - 7 8 6 8 7 号公報に例示されているベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を用いることもできる。

[0111] [化19]



[0112] 式 [C 8] 中、R^c は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。複数ある R^d はそれぞれ独立にハロゲン原子または炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。

〈飽和炭化水素溶媒 (D)〉

上記成分 (A) ~ (C) の各構成成分の溶解に用いられる飽和炭化水素溶媒 (D) は、不活性化炭化水素溶媒であり、より好ましくは常圧下における沸点が 20 ~ 200 °C の飽和炭化水素溶媒である。

[0113] 飽和炭化水素溶媒 (D) としては、脂肪族炭化水素溶媒および脂環族炭化水素溶媒から選ばれる少なくとも 1 種の炭化水素溶媒を用いることが好まし

い。脂肪族炭化水素溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油が挙げられ；脂環族炭化水素溶媒としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンが挙げられる。これらの中でも、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素がより好ましい。

[0114] なお、本発明において上記成分（A）～（C）の各構成成分の溶解に用いられる溶媒としては、上述した飽和炭化水素溶媒（D）を単独で用いることが好ましいが、本発明の効果である、得られる重合体への溶媒残存が許容でき、さらには、オレフィン重合体製造プロセスにおける溶媒除去工程の負荷が許容できる範囲で、飽和炭化水素溶媒（D）に加えてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素やエチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素を含むことができる。オレフィン重合触媒溶液の調製において、芳香族炭化水素溶媒およびハロゲン化炭化水素溶媒それぞれの使用量は、溶媒全量に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であるが、上述のとおり、芳香族炭化水素溶媒およびハロゲン化炭化水素溶媒は使用しないことが特に好ましい。

[0115] 飽和炭化水素溶媒（D）は1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

〈オレフィン重合触媒溶液の調製〉

本発明のオレフィン重合体の製造方法において、オレフィン重合触媒溶液は、上記成分（A）～（C）の各成分を飽和炭化水素溶媒（D）に溶解して得られる。

[0116] 成分（A）～（C）の各成分の飽和炭化水素溶媒（D）への溶解性として、成分（A）、（C）は可溶であることが多く、成分（B）は不溶であることが多い。

[0117] 一般的に、成分（A）～（C）の各々別個に飽和炭化水素溶媒（D）に溶解（懸濁）させた上でそれぞれを重合反応器内に送入すると、成分（B）が飽和炭化水素溶媒（D）に不溶であるため、反応器内で成分（A）～（C）

の成分間での反応が非常に遅く、活性種が形成されにくいと考えられる。

[0118] これに対して本発明では、成分（A）～（C）を重合反応器に送入する前に、予め飽和炭化水素溶媒（D）に混合させて各成分が特定の濃度範囲となるようなオレフィン重合触媒溶液を調製する方法を採用した。その結果、既存技術では困難であった成分（B）を飽和炭化水素溶媒に溶解させることができ、それに伴い、オレフィン重合の活性種形成が良好に進み、さらに当該活性種が飽和炭化水素溶媒に対して、均一に溶解させることが可能となった。

[0119] この理由は定かではないが、以下のように推定している。

[0120] 成分（A）、成分（B）および成分（C）からオレフィン重合触媒（活性種）が形成される反応は、例えば成分（A）としてビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド（ Cp_2ZrCl_2 ）、成分（B）としてトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ $[Ph_3C]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ ）、成分（C）としてトリイソブチルアルミニウム（ $Al(iBu)_3$ ）を用いる場合、下記（a）～（c）に示す経路で進行すると考えている。

[0121] $Cp_2ZrCl_2 + Al(iBu)_3 \rightarrow Cp_2Zr(iBu)Cl + iBu_2AlCl \dots$

(a)

$Cp_2Zr(iBu)Cl + Al(iBu)_3 \rightarrow Cp_2Zr(iBu)_2 + iBu_2AlCl$

… (b)

$Cp_2Zr(iBu)_2 + [Ph_3C]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$

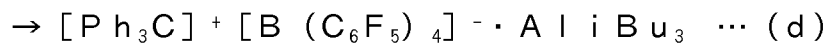
$\rightarrow [Cp_2Zr(iBu)]^+ [B(C_6F_5)_4]^- + Ph_3C(iBu) \dots$ (c)

通常、反応（a）～（c）は、溶液重合の溶媒として芳香族炭化水素溶媒を使用し、成分（A）～（C）の各成分を別個に重合反応器内に送入した場合であっても問題なく進行する。

[0122] しかしながら、溶液重合の溶媒を飽和炭化水素溶媒に変更して同様の操作をした場合には、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートは飽和炭化水素溶媒にほとんど溶解しないため、反応（c

) が当該溶媒中では進行し難く、活性種の生成がほとんどないと考えられる。

[0123] ここで、本発明においては、成分 (A) ~ (C) を、重合反応器内の環境と比べて高濃度で飽和炭化水素溶媒に予め混合した状態とすることで、濃度が薄い状況ではほとんど反応しない成分 (B) と (C) が下記 (d) に示す経路で反応し、成分 (B) が飽和炭化水素溶媒に溶解する形態になると考えられる。



この上で、溶解した成分 (B) ($[\text{P h}_3\text{C}] + [\text{B} (\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- \cdot \text{Al i B u}_3$) が、上記 (b) で生成した反応物とさらに反応することで活性種を生成することができると考えられる。

[0125] オレフィン重合触媒溶液の調製を行うに際して、成分 (A) は、飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 当たり、通常 $10^{-7} \sim 10^{-2} \text{mol}$ 、好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{mol}$ となるような量で用いられる。

[0126] 成分 (B) は、飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 当たり、通常 $10^{-7} \sim 10^{-2} \text{mol}$ 、好ましくは $10^{-6} \sim 15 \times 10^{-3} \text{mol}$ となるような量で用いられる。

[0127] 成分 (C) は、成分 (C) 中のアルミニウム原子が飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 当たり、通常 $10^{-5} \sim 5 \text{mol}$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 2 \text{mol}$ となるような量で用いられる。

[0128] さらに本発明においては、成分 (A) ~ (C) を飽和炭化水素溶媒に完全に溶解させ、さらにはオレフィンの重合を高活性で行うためには、飽和炭化水素溶媒に予め混合する成分 (A) ~ (C) が下記 (i) ~ (iv) の要件を満たすことが必要である。

(i) 飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 中に添加するメタロセン化合物 (A) が $0.02 \sim 0.6 \text{mol}$

(ii) 飽和炭化水素溶媒 (D) に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子とメタロセン化合物 (A) のモル比 ($(C) / (A)$) が $33 \sim 500$

0

(i i i) 飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 中に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子が 3 ~ 1000 mmol

(i v) 飽和炭化水素溶媒 (D) に添加する化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((B) / (A)) が 1 ~ 15

以下、条件 (i) ~ (i v) について説明する。

〈条件 (i)〉

メタロセン化合物 (A) の添加量は、飽和炭化水素溶媒 (D) 1 リットル当たり、0.02 ~ 0.6 mmol である。添加量が当該範囲内にあると、メタロセン化合物 (A) が飽和炭化水素溶媒 (D) に完全に溶解し、高活性でオレフィン重合を行うことが可能となることから好ましい。一方、メタロセン化合物 (A) の添加量が 0.02 mmol よりも少ないとオレフィンの重合活性が低くなるため、好ましくない。また、添加量が 0.6 mmol を超えると、メタロセン化合物 (A) が溶け残ってしまったり、成分 (A) と (B) と (C) が反応した活性種が析出してしまいうため好ましくない。ただし、この場合であっても、メタロセン化合物 (A) が溶解している部分 (上澄み部分) をオレフィン重合触媒溶液として使用すれば、本発明の効果を示すことは可能である。

[0129] メタロセン化合物 (A) の添加量は好ましくは、0.03 ~ 0.6 mmol、より好ましくは 0.05 ~ 0.5 mmol、さらに好ましくは 0.075 ~ 0.4 mmol である。

〈条件 (i i)〉

飽和炭化水素溶媒 (D) に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((C) / (A)) は 33 ~ 5000 である。モル比 ((C) / (A)) が当該範囲内にあると、活性種が失活しにくいという観点から好ましい。

[0130] モル比 ((C) / (A)) は好ましくは、50 ~ 2500、より好ましくは 100 ~ 2000、さらに好ましくは 150 ~ 1000 である。

〈条件 (i i i) 〉

化合物 (C) の添加量は、化合物 (C) 中のアルミニウム原子が飽和炭化水素溶媒 (D) 1 リットル当たり、3 ~ 1 0 0 0 m m o l とする条件である。添加量が当該範囲内にあると、メタロセン化合物 (A) の活性化反応に使用できる程度の量が確保されると共に、飽和炭化水素溶媒 (D) 中に微量存在する H₂O などの触媒毒となる不純物を化合物 (C) が補足することで生成する触媒活性種を安定的に維持することが可能となる。

[0131] 化合物 (C) の添加量は好ましくは、5 ~ 5 0 0 m m o l 、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 0 m m o l 、さらに好ましくは 5 0 ~ 2 5 0 m m o l である。

[0132] なお、上記化合物 (C) の添加量は、化合物 (C) として、(C - 1) 有機アルミニウム化合物および (C - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物の双方を用いる場合には、その合計量である。

〈条件 (i v) 〉

飽和炭化水素溶媒 (D) に添加する化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((B) / (A)) は 1 ~ 1 5 である。上述した反応機構から明らかのように、成分 (A) と成分 (B) はモル数として 1 : 1 の反応であることから、モル比が 1 以上であれば特にオレフィンの重合活性の観点からは問題なく使用できる。一方、モル比の上限については特に制限はないが、当該比率を上げすぎるとコストアップに繋がり、また、化合物 (B) の溶け残りが発生する可能性があるため便宜上上限を規定している。

[0133] モル比 ((B) / (A)) は好ましくは、1 ~ 1 0 、より好ましくは 1 ~ 7 、さらに好ましくは 1 . 5 ~ 5 である。

[0134] なお、条件 (i) および (i i i) における成分 (A) 、(C) の飽和炭化水素溶媒 (D) への添加量は、オレフィン重合触媒溶液の調製時に該条件を満たしていればよい。よって、調製後に希釈する等して重合反応器に送入しても効果上の差異は無い。

[0135] 飽和炭化水素溶媒 (D) に対する成分 (A) ~ (C) の添加の順番については特に制限なく行うことができる。具体的には、飽和炭化水素溶媒 (D)

へ成分（A）～（C）を同時に添加する方法や、成分（A）～（C）を任意の順番で飽和炭化水素溶媒（D）へ添加する方法が挙げられる。なお、上記添加方法において、成分（A）～（C）は飽和炭化水素溶媒（D）に一括して添加する方法や分割して添加する方法のいずれの態様も採用することができる。

[0136] これらのうち、（A）、（B）、（C）を逐次で添加して触媒溶液を調製する好ましい添加の順番としては、成分（A）、（C）を飽和炭化水素溶媒（D）へ添加した後、成分（B）を添加する方法や、成分（B）、（C）を飽和炭化水素溶媒（D）へ添加した後、成分（A）を添加する方法が挙げられる。

[0137] この際、成分（B）、（C）を飽和炭化水素溶媒（D）へ添加した後、成分（A）を後に添加する場合は、先に添加した2成分の飽和炭化水素溶媒（D）への溶解の進行度合いにもよるが、先に添加した2成分の飽和炭化水素溶媒（D）への混合開始後0～60分後、好ましくは0～30分後、さらに好ましくは0～15分後であることが、各成分の飽和炭化水素溶媒（D）への溶解のしやすさ、生成した触媒活性種や成分（B）の寿命等から好ましい。

[0138] また、成分（A）、（C）を飽和炭化水素溶媒（D）へ添加した後、成分（B）を後に添加する場合は、特に制限はないが、先に添加した2成分の飽和炭化水素溶媒（D）への混合開始後0～600分後、好ましくは0～300分後、さらに好ましくは0～120分後である。

〔オレフィン重合体の製造方法〕

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、上述のオレフィン重合触媒溶液を重合反応器へ送入し、前記重合反応器内でオレフィンを溶液重合する工程を有する。「溶液重合」とは、反応溶媒中に重合体が溶解した状態で重合を行う方法の総称である。

[0139] 一般的に溶液重合において、オレフィン重合触媒成分を重合反応器内に送入する方法としては、例えば、上述した成分（A）～（C）をそれぞれ用い

る場合、[m 1] 上記成分 (A) ~ (C) を炭化水素溶媒と一括して混合して得られた混合液を、そのまま重合反応器へ送入する方法、[m 2] 上記成分 (A) ~ (C) の各成分の炭化水素溶媒溶液（または懸濁液）をそれぞれ調整して、個々に重合反応器へ送入する方法が挙げられる。

[0140] 上記炭化水素溶媒が芳香族炭化水素溶媒である場合には、当該溶媒中に成分 (A) ~ (C) の各成分は容易に溶解するため、オレフィンの重合反応に問題が生じることは少ない。

[0141] ただし、上記炭化水素溶媒が飽和炭化水素溶媒 (D) である場合、方法 [m 1] および [m 2] では完全に触媒が均一溶液にならないことが多く、溶液とともに不溶分をも重合反応器へ送入すると、(a) 不溶分が触媒フィードラインで沈殿して、ラインが閉塞する場合があることや、(b) フィード量が一定にならず、重合活性が安定しない場合があることや、(c) 不溶分が製品ポリマー中に残り、透明性不良（フィッシュアイ）の原因となる場合がある。さらに、イオン化イオン性化合物を溶解させずにそのまま溶媒に懸濁状態で使用した場合と同様に反応場での活性点が不均一になっていることにより、重合時に目的のポリマー以外が生成することにより生産性が著しく悪くなることも上げられる。具体的な例を上げると、エチレンとブテンによるエチレン／ブテン共重合体を連続的に製造する場合、重合容器内に触媒とエチレンとブテンを連続的に供給しながら重合を行うと、運転時間が長くなるに従い、重合器内に製品よりもエチレン含量の高いポリマーが析出し、重合器壁や攪拌羽根に析出ポリマーが付着することにより長期の連続運転ができないという現象が起こる。

[0142] このことから、[m 1] および [m 2] の方法を採用する場合には、成分 (A) ~ (C) が均一な溶液状態になることが好ましく、そのため本発明におけるオレフィン重合触媒溶液の調製方法に規定する条件を採用することが特に好ましい。

[0143] なお、仮に成分 (A) ~ (C) について不溶分が存在するのであれば、[m 3] 上記成分 (A) ~ (C) を飽和炭化水素溶媒 (D) と一括して混合し

てなる混合液から不溶分を除いて得られる上澄み液を、重合反応器へ送入する方法、[m4] 上記成分(A)～(C)の各成分の飽和炭化水素溶媒(D)溶液(または懸濁液)をそれぞれ混合してなる混合液から不溶分を除いて得られる上澄み液を、重合反応器へ送入する方法もあり得る。

[0144] また、オレフィン重合触媒溶液を重合反応器へ送入する場合、上述した方法で調整したオレフィン重合触媒溶液をそのまま重合反応器へ送入することも可能であるが、所望のオレフィン重合体の物性にしたがって、オレフィン重合触媒溶液を適宜希釈して用いることもできる。

[0145] 溶液重合における重合温度は、通常20～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは50～200℃である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～8MPaゲージ圧の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0146] 上述したオレフィン重合用触媒溶液を用いてオレフィンの溶液重合を行うに際して、成分(A)～(C)の重合反応器内における濃度は、上述した方法により調整したオレフィン重合触媒溶液中の各濃度に依存するが、一般的に以下の範囲で用いられる。

[0147] 成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-10} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-9} ～ 10^{-2} モルとなるような量で用いられる。

[0148] 成分(B)は、成分(B)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B)/M]が、通常1～50、好ましくは1～20、特に好ましくは1～10となるような量で用いられる。

[0149] 成分(C)は、成分(C)中のアルミニウム原子(Al)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[Al/M]が、通常10～5,000、好ましくは20～2,000となるような量で用いられる。

[0150] 溶液重合の際には、オレフィン重合触媒溶液の調製に用いた成分(C)以外に、有機アルミニウム化合物(C-1)(例:トリイソブチルアルミニウム

ム、トリエチルアルミニウム)を重合反応器内へ別途添加することができる。反応溶媒はH₂Oなどの触媒毒となる不純物を微量含んでいることもある。有機アルミニウム化合物(C-1)を相当量添加することによって、前記触媒毒を除外でき、触媒の失活をより防ぐことができる。

[0151] 別途添加される有機アルミニウム化合物(C-1)の濃度としては、溶液重合における反応溶媒中において、通常0.001~2mmol/L、好ましくは0.005~1.5mmol/L、さらに好ましくは0.01~1mmol/L程度である。

[0152] 本発明のオレフィン重合体の製造方法に適用できるオレフィンとしては、例えば、エチレンおよび炭素原子数3~20の α -オレフィン(例:エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン)、炭素原子数3~20の環状オレフィン(例:シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン)、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンが挙げられる。

[0153] オレフィンは1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0154] 溶液重合で用いられる反応溶媒は、上述した飽和炭化水素溶媒(D)と同様に、好ましくは不活性炭化水素溶媒であり、より好ましくは常圧下における沸点が20~200℃の飽和炭化水素溶媒である。

[0155] 反応溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒および脂環族炭化水素溶媒から選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶媒を用いることが好ましい。脂肪族炭化水素としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油が挙げられ;脂環族炭化水素としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンが挙げられる。これらの中でも、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化

水素がより好ましい。

[0156] なお、反応溶媒として芳香族炭化水素溶媒やハロゲン化炭化水素溶媒が系内に存在すると、得られるオレフィン重合体内部にこれらの溶媒が残留しうるため、環境負荷等の観点から好ましくない。したがって、芳香族炭化水素溶媒およびハロゲン化炭化水素溶媒それぞれの使用量は、反応溶媒全量に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であり；芳香族炭化水素溶媒およびハロゲン化炭化水素溶媒は使用しないことが特に好ましい。

[0157] 反応溶媒は1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0158] 本発明において得られるオレフィン重合体の分子量は、本発明の範囲内において、重合反応器中の水素濃度や重合温度を変化させることによって調節することができる。使用する成分(B)および成分(C)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量は生成するオレフィン重合体1kgあたり0.001~5,000NL程度が適当である。

実施例

[0159] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。

[0160] 各種物性の測定法は以下のとおりである。

〔密度〕

190℃に設定された(株)神藤金属工業所製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm²の圧力で、実施例および比較例で得られたオレフィン重合体から0.5mm厚のシートを成形した(スペーサー形状:240×240×0.5mm厚の板に45×45×0.5mmの開口を9個取ってなる)。20℃に設定された別の(株)神藤金属工業所製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm²の圧力で前記シートを圧縮することにより前記シートを冷却して、測定用試料(プレスシート)を作成した。熱板として5mm厚のSUS板を用いた。測定用試料を120℃で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温(25℃)まで徐冷したのち、密度勾配管で密度を測定した。

〔マルチフローレート(MFR)〕

オレフィン重合体のメルトフローレート (MFR) は、ASTM D-1238の標準法に準拠し、190°C、2.16kg荷重下で測定した。

[モノマー含量]

オレフィン重合体中のモノマー (エチレン (C2) 等) 含量はIRまたは¹³C-NMRスペクトルの解析により求めた。

[オレフィン重合触媒溶液中のZr濃度]

オレフィン重合触媒溶液中のZr濃度は、(株)島津製作所製ICPS7500装置を用いたプラズマ発光分光分析で測定した。

[オレフィン重合触媒溶液中のホウ素濃度]

オレフィン重合触媒溶液中のホウ素濃度は、内部標準としてフルオロベンゼンを用いて¹⁹F-NMRスペクトルの解析により、フルオロベンゼンのFの積分値と触媒中のFの積分値より求め、そのF濃度から算出した。

[触媒調製液 (a1) の調製]

十分に窒素置換した5リットルのガラスフラスコに、ヘキサン4080ミリリットルを入れ、トリイソブチルアルミニウム (C1) のヘキサン溶液 (0.54mmol/ミリリットル) 920ミリリットル (トリイソブチルアルミニウム500mmol相当) を加え、ついでトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) を2.77g (3mmol) 加え10分攪拌した後、(p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A1) を0.805g (1mmol) 投入し、3時間攪拌し、均一な溶液を調製した。液中のジルコニウム濃度は0.2mmol/L、ホウ素濃度は0.59mmol/Lであった。これを110リットルの触媒調製容器にいれ、ヘキサン85リットルを加えて使用する触媒調製液 (a1) を調製した。

[触媒調製液 (a2) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン10.05ml、トリイソブチルアルミニウム (C1) のヘキサン溶液 (1mol/L) 0.95

mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A1）のヘキサン溶液（2 mmol/L）1.9 mLを入れ10分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（1 mmol/L）7.6 mLを装入し、2時間攪拌して、触媒調製液（a2）を得た。

〔触媒調製液（a3）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン3.4 mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘキサン溶液（1 mol/L）3.8 mL、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（1 mmol/L）11.4 mLを入れ10分間攪拌後、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A1）のヘキサン溶液（2 mmol/L）1.9 mLを装入し、2時間攪拌して、触媒調製液（a3）を得た。

〔触媒調製液（a4）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン11.95 mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘキサン溶液（1 mol/L）0.95 mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A1）のヘキサン溶液（2 mmol/L）1.9 mLを入れ10分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（1 mmol/L）5.7 mLを装入し、2時間攪拌して、触媒調製液（a4）を得た。

〔触媒調製液（a5）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン7.2 mL、トリノルマルヘキシルアルミニウム（C2）のヘキサン溶液（1 mol/L）3.8 mL、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボ

レート (B) のヘキサン懸濁液 (1 mmol/L) 7.6 mL を入れ 10 分間攪拌後、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A1) のヘキサン溶液 (2 mmol/L) 1.9 mL を装入し、2 時間攪拌して、触媒調製液 (a5) を得た。

[触媒調製液 (a6) の調製]

トリノルマルヘキシルアルミニウム (C2) をトリノルマルオクチルアルミニウム (C3) に変更した以外は触媒調製液 (a5) の調製と同様にして、触媒調製液 (a6) を得た。

[触媒調製液 (a7) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン 5.3 mL、トリイソブチルアルミニウム (C1) のヘキサン溶液 (1 mol/L) 1.9 mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A1) のヘキサン溶液 (2 mmol/L) 1.9 mL を入れ、30 分攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) のヘキサン懸濁液 (1 mmol/L) 11.4 mL を装入し、2 時間攪拌して、触媒調製液 (a7) を得た。

[触媒調製液 (a8) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン 7.5 mL、トリイソブチルアルミニウム (C1) のヘキサン溶液 (1 mol/L) 1.5 mL、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A2) のヘキサン溶液 (1 mmol/L) 3.0 mL を入れ 10 分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) のヘキサン懸濁液 (3 mmol/L) 3.0 mL を装入し、2 時間攪拌して、触媒調製液 (a8) を得た。

[触媒調製液 (a9) の調製]

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A2）を、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A3）に変更したこと以外は触媒調製液（a8）の調製と同様にして、触媒調製液（a9）を得た。

[触媒調製液（a10）の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン97.4mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘキサン溶液（0.526mol/L）23mL、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A4）7.9mg（0.0121mmol）を入れ5分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（3mmol/L）12.1mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液（a10）を得た。

[触媒調製液（a11）の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘプタン110.70mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘプタン溶液（1mol/L）6.15mL、ジフェニルシリレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A4）9.8mg（0.0123mmol）を入れ5分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘプタン懸濁液（3mmol/L）6.15mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液（a11）を得た。

[0161]

[表1]

表1

触媒調製液	成分(A)		成分(B)	成分(C)		飽和炭化水素溶媒(D)	条件(i)(D)1L当たりの(A)添加量	条件(ii)モル比((C)/(A))	条件(iii)(D)1L当たりの(C)添加量	条件(iv)モル比((B)/(A))
	種類	mmol	mmol	種類	mmol					
a1	A1	1	3	C1	500	5000	0.2	500	100	3
a2	A1	0.0038	0.0076	C1	0.95	20.5	0.185	250	46.3	2
a3	A1	0.0038	0.0114	C1	3.8	20.5	0.185	1000	185.4	3
a4	A1	0.0038	0.0057	C1	0.95	20.5	0.185	250	46.3	1.5
a5	A1	0.0038	0.0076	C2	3.8	20.5	0.185	1000	185.4	2
a6	A1	0.0038	0.0076	C3	3.8	20.5	0.185	1000	185.4	2
a7	A1	0.0038	0.0114	C1	1.9	20.5	0.185	500	92.7	3
a8	A2	0.003	0.009	C1	1.5	15	0.2	500	100	3
a9	A3	0.003	0.009	C1	1.5	15	0.2	500	100	3
a10	A4	0.0121	0.0363	C3	12.1	132.5	0.091	1000	91.3	3
a11	A5	0.0123	0.01845	C3	6.15	123	0.100	500	50.0	1.5

成分(A)

A1:ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

A2:ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

A3:ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

A4:ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

A5:ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

成分(B):トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

成分(C)

C1:トリイソブチルアルミニウム

C2:トリノルマルヘキシルアルミニウム

C3:トリノルマルオクチルアルミニウム

[0162] [実施例1]

容積300リットルの攪拌翼付き重合器を用いて90℃の温度下で連続的にエチレンおよびブテンからなる二元共重合体の重合を行った。具体的には、重合溶媒としてヘキサン(フィード量10.7kg/h)を使用し、エチレンフィード量を4.8kg/h、ブテンフィード量を5.4kg/h、水素フィード量を10ノルマルリットル/hとして重合器に連続的に供給した。重合圧力を1.5MPa-Gに保持しながら、上記で調製した触媒調製液(a1)をフィード量が0.05リットル/hとなるように重合器に連続的に供給した。また有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウムを別途8mmol/hとなるように重合器に供給した。

[0163] このようにして、エチレン・ブテン共重合体(A1)を21.8重量%含む重合溶液を得た。このときの触媒活性は9400kg/mmol-M·h

であった。得られた重合溶液を大量のメタノールに投入して、エチレン・ブテン共重合体（A1）を析出させた後、80℃で24時間減圧乾燥を行った。得られた共重合体（A1）の物性を表2に示す。

[0164] 連続的に合計で2日間実施し、重合器の内部を確認したところ、重合器壁や攪拌羽根にポリマーの析出による付着は認められなかった。

[実施例2]

容積300リットルの攪拌翼付き重合器を用いて90℃の温度下で連続的にエチレンおよびブテンからなる二元共重合体の重合を行った。具体的には、重合溶媒としてヘキサン（フィード量8.3kg/h）を使用し、エチレンフィード量を4.8kg/h、ブテンフィード量を7.9kg/h、水素フィード量を43ノルマルリットル/hとして重合器に連続的に供給した。重合圧力を2.5MPa-Gに保持しながら、上記で調製した触媒調製液（a1）をフィード量が0.03リットル/hとなるように重合器に連続的に供給した。また有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウムを別途8mmol/hとなるように重合器に供給した。

[0165] このようにして、エチレン・ブテン共重合体（A2）を19重量%含む重合溶液を得た。このときの触媒活性は15000kg/mmole-M・hであった。得られた重合溶液を大量のメタノールに投入して、エチレン・ブテン共重合体（A2）を析出させた後、80℃で24時間減圧乾燥を行った。得られた共重合体（A2）の物性を表2に示す。

[0166] 連続的に合計で2日間実施し、重合器の内部を確認したところ、重合器壁や攪拌羽根にポリマーの析出による付着は認められなかった。

[比較例1]

容積300リットルの攪拌翼付き重合器を用いて90℃の温度下で連続的にエチレンおよびブテンからなる二元共重合体の重合を行った。具体的には、重合溶媒としてヘキサン（フィード量19.3kg/h）を使用し、エチレンフィード量を3.6kg/h、ブテンフィード量を8.5kg/h、水素フィード量を10ノルマルリットル/hとして重合器に連続的に供給した

。重合圧力を1.5 MPa-Gに保持しながら、主触媒として（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリドのヘキサン溶液（0.01 mmol/L）をフィード量が0.001 mmol/hとなるように重合器に連続的に供給した。共触媒としてトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのヘキサンスラリー（0.0025 mmol/L）を0.005 mmol/h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（5 mmol/L）を7 mmol/hとなるように重合器にそれぞれ連続的に供給した。

[0167] このようにして、エチレン・ブテン共重合体（A3）を9.5重量%含む重合溶液を得た。このときの触媒活性は6100 kg/mmol-M・hであった。得られた重合溶液を大量のメタノールに投入して、エチレン・ブテン共重合体（A3）を析出させた後、80°Cで24時間減圧乾燥を行った。得られた共重合体（A3）の物性を表2に示す。

[0168] 連続的に合計で2日間実施した後、重合器の内部を確認したところ、エチレン含量97 mol%の高エチレン含量の重合体が重合器壁付着しており、攪拌羽根にも蜘蛛の巣のように付着していた。

[比較例2]

容積300リットルの攪拌翼付き重合器を用いて90°Cの温度下で連続的にエチレンおよびブテンからなる二元共重合体の重合を行った。具体的には、重合溶媒としてヘキサン（フィード量12.3 kg/h）を使用し、エチレンフィード量を4.9 kg/h、ブテンフィード量を11 kg/h、水素フィード量を11ノルマルリットル/hとして重合器に連続的に供給した。重合圧力を2.5 MPa-Gに保持しながら、主触媒として（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリドのヘキサン溶液（0.01 mmol/L）をフィード量が0.00065 mmol/hとなるように重合器に連続的に供給した。共触媒としてトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタ

フルオロフェニル) ポレート)のヘキサンスラリー (0.0025 mmol/L) を0.00325 mmol/h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (5 mmol/L) を7 mmol/h となるように重合器にそれぞれ連続的に供給した。

[0169] このようにして、エチレン・ブテン共重合体 (A4) を13.9重量%含む重合溶液を得た。このときの触媒活性は11000 kg/mmol-M・hであった。得られた重合溶液を大量のメタノールに投入して、エチレン・ブテン共重合体 (A4) を析出させた後、80°Cで24時間減圧乾燥を行った。得られた共重合体 (A4) の物性を表2に示す。

[0170] 連続的に合計で2日間実施した後、重合器の内部を確認したところ、エチレン含量97 mol%の高エチレン含量の重合体が重合器壁付着しており、攪拌羽根にも蜘蛛の巣のように付着していた。

[0171] [表2]

表2

	触媒	触媒活性	密度	MFR	エチレン含量	重合器内の状況
		kg/mmol-M・h	kg/m ³	g/10分	mol%	
実施例1	触媒調製液a1	9,400	863	1.3	81.7	ポリマーの付着なし
実施例2	触媒調製液a1	15,000	865	1.1	82.3	ポリマーの付着なし
比較例1	各成分を逐次添加	6,100	860	0.4	80.6	ポリマーが壁/攪拌羽根に付着
比較例2	各成分を逐次添加	11,000	862	0.4	80.7	ポリマーが壁/攪拌羽根に付着

[0172] [実施例3]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン1000 mLを装入し、系内の温度を89°Cに昇温した後、水素100 mLを装入し、エチレンを供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。

[0173] 次に、トリイソブチルアルミニウム0.3 mmolおよび触媒調製液 (a2) を0.108 ml (触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.02 μmol) を窒素で圧入し、攪拌回転数を400 rpmとすることにより重合を開始した。

[0174] その後、エチレンを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保

ち、90℃で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパーズした。

[0175] 得られた重合体溶液から溶媒を留去して濃縮した後、残留物を130℃の減圧下で12時間乾燥した。その結果、エチレン重合体14.4gを得た。得られた共重合体の密度は947kg/m³、MFRは0.14g/10分であった。

[比較例3]

実施例3において、トリイソブチルアルミニウム0.3mmolおよび触媒調製液(a2)を0.108ml(ジルコニウム原子換算で0.02μmol)に変えて、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのヘキサン溶液(0.2mmol/L)0.1mL(ジルコニウム原子換算で0.02μmol)、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのヘキサン懸濁液(0.2mmol/L)0.2mL(ホウ素原子換算で0.04μmol)、トリイソブチルアルミニウム0.305mmolをそれぞれ窒素で圧入した以外は、実施例3と同様にしてエチレンの重合を行い、エチレン重合体1.9gを得た。得られた共重合体のMFRは0.12g/10分であった。密度はサンプルが少量のため測定できなかった。

[実施例4]

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン700mLおよび1-オクテン300mLを装入し、系内の温度を145℃に昇温した後、水素700mLを装入し、エチレンを供給することにより全圧を3MPa-Gとした。

[0176] 次いで、トリイソブチルアルミニウム0.3mmolおよび触媒調製液(a3)を0.43ml(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.08μmol)を窒素で圧入し、攪拌回転数を400rpmとすることにより重合を開始した。

[0177] その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MP a - G に保ち、150℃で10分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。

[0178] 得られた重合体溶液から溶媒および未反応の1-オクテンを留去して濃縮した後、残留物を130℃の減圧下で12時間乾燥した。その結果、エチレン/1-オクテン共重合体125.1gを得た。得られた共重合体の密度は897 kg/m³、MFRは2.05 g/10分であった。

[実施例5]

実施例4において、触媒調製液(a3)の代わりに触媒調製液(a4)を使用したこと以外は実施例4と同様にして重合を行った。

[0179] 得られた重合体溶液から溶媒および未反応の1-オクテンを留去して濃縮した後、残留物を130℃の減圧下で12時間乾燥した。その結果、エチレン/1-オクテン共重合体108.9gを得た。得られた共重合体の密度は896 kg/m³、MFRは1.75 g/10分であった。

[実施例6]

実施例4において、触媒調製液(a3)の代わりに触媒調製液(a5)を使用したこと以外は実施例4と同様にして重合を行った。

[0180] 得られた重合体溶液から溶媒および未反応の1-オクテンを留去して濃縮した後、残留物を130℃の減圧下で12時間乾燥した。その結果、エチレン/1-オクテン共重合体109.5gを得た。得られた共重合体の密度は897 kg/m³、MFRは1.80 g/10分であった。

[実施例7]

実施例4において、触媒調製液(a3)の代わりに触媒調製液(a6)を使用したこと以外は実施例4と同様にして重合を行った。

[0181] 得られた重合体溶液から溶媒および未反応の1-オクテンを留去して濃縮した後、残留物を130℃の減圧下で12時間乾燥した。その結果、エチレン/1-オクテン共重合体105.0gを得た。得られた共重合体の密度は897 kg/m³、MFRは1.70 g/10分であった。

[実施例 8]

実施例 4 において、触媒調製液 (a 3) の代わりに触媒調製液 (a 7) を使用したこと以外は実施例 4 と同様にして重合を行った。

[0182] 得られた重合体溶液から溶媒および未反応の 1-オクテンを留去して濃縮した後、残留物を 130°C の減圧下で 12 時間乾燥した。その結果、エチレン/1-オクテン共重合体 112.6 g を得た。得られた共重合体の密度は 897 kg/m³、MFR は 1.50 g/10 分であった。

[0183] [表 3]

表 3

	触媒	成分(A)	モル比 (B)/(A)	収量	触媒活性 kg/mmol-Zr	密度 kg/m ³	MFR g/10分
		μ mol		g			
実施例 3	触媒調製液 a2	0.02	2	14.4	720	947	0.14
比較例 3	各成分を逐次添加	0.02	2	1.9	95	不可 ^{*1}	0.12
実施例 4	触媒調製液 a3	0.08	3	125.1	1564	897	2.05
実施例 5	触媒調製液 a4	0.08	1.5	108.9	1361	896	1.75
実施例 6	触媒調製液 a5	0.08	2	109.5	1369	897	1.8
実施例 7	触媒調製液 a6	0.08	1.5	105	1313	897	1.7
実施例 8	触媒調製液 a7	0.08	3	112.6	1408	897	1.5

*1: 量が少なく測定不可

[0184] [実施例 9]

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにヘキサ ン 300 ml を装入し、エチレンを 50 L/h、プロピレンを 25 L/h の 量で流通させ、30°C で 20 分間保持させておいた。これに、トリイソブチ ルアルミニウム 0.3 mmol および触媒調製液 (a 8) を 3 ml (触媒調 製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で 0.6 μmol) 添加し、攪拌 回転数を 650 rpm とすることにより重合を開始した。重合中は、エチレ ンを 50 L/h、プロピレンを 25 L/h の量で連続的に供給し、12 分間 重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液 を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80°C で 12 時間、減 圧乾燥を行った結果、ポリマー 2.15 g を得た。

[比較例 4]

実施例 9 において、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol および触

媒調製液 (a 6) を 3 ml (ジルコニウム原子換算で 0.6 μmol) に変えて、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (ジルコニウム原子換算で 0.6 μmol)、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1.8 μmol 、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol をそれぞれ添加した以外は実施例 9 と同様に重合を行い、ポリマー 0.63 g を得た。

[0185] [実施例 10]

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにヘキサン 300 ml を装入し、1-オクテン 10 ml を装入し、エチレンを 60 L/h の量で流通させながら温度を 30°C にした。これに、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol および触媒調製液 (a 9) を 4 ml (触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で 0.8 μmol) 添加し、攪拌回転数を 650 rpm とすることにより重合を開始した。重合中は、エチレンを 60 L/h の量で連続的に供給し、12 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80°C で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 6.00 g が得られた。

[比較例 5]

実施例 10 において、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol および触媒調製液 (a 7) を 4 ml (ジルコニウム原子換算で 0.8 μmol) に変えて、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (ジルコニウム原子換算で 0.8 μmol)、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 2.4 μmol 、トリイソブチルアルミニウム 0.7 mmol をそれぞれ添加した以外は実施例 10 と同様に重合を行い、ポリマー 2.03 g を得た。

[実施例 11]

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにヘプタン300mlを装入し、1-ヘキセン10mlを装入し、エチレンを60L/hの量で流通させながら温度を40℃にした。これに、トリイソブチルアルミニウム0.3mmolおよび触媒調製液(a10)を7.9ml(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.6 μ mol)添加し、攪拌回転数を650rpmとすることにより重合を開始した。重合中は、エチレンを60L/hの量で連続的に供給し、8分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー8.17gが得られた。

[実施例12]

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにヘプタン300mlを装入し、1-オクテン5mlを装入し、エチレンを60L/hの量で流通させながら温度を40℃にした。これに、トリイソブチルアルミニウム0.3mmolおよび触媒調製液(a11)を9.8ml(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.6 μ mol)添加し、攪拌回転数を650rpmとすることにより重合を開始した。重合中は、エチレンを60L/hの量で連続的に供給し、3分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.38gが得られた。

[0186] [表4]

表4

	触媒	成分(A)	モル比 (B)/(A)	収量	触媒活性
		μ mol		g	kg/mmol-Zr
実施例9	触媒調製液a8	0.6	3	2.15	3.6
比較例4	各成分を逐次添加	0.6	3	0.63	1.1
実施例10	触媒調製液a9	0.8	3	6	7.5
比較例5	各成分を逐次添加	0.8	3	2.03	2.5
実施例11	触媒調製液a10	0.8	3	8.17	10.2
実施例12	触媒調製液a11	0.6	3	3.38	5.6

[0187] [触媒調製液 (a 1 2) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン147.12ml、トリイソブチルアルミニウム (C 1) のヘキサン溶液 (0.543mol/L) 1.38mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A 1) のヘキサン溶液 (2mmol/L) 0.75mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) のヘキサン懸濁液 (3mmol/L) 0.75mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液 (a 1 2) を得た。しかし、この触媒調製液には成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。

[触媒調製液 (a 1 3) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン143.92ml、トリイソブチルアルミニウム (C 1) のヘキサン溶液 (0.543mol/L) 0.83mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A 1) のヘキサン溶液 (2mmol/L) 2.25mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) のヘキサン懸濁液 (3mmol/L) 3.00mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液 (a 1 3) を得た。

[触媒調製液 (a 1 4) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン91.48ml、トリイソブチルアルミニウム (C 1) のヘキサン溶液 (0.526mol/L) 28.52mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A 1) のヘキサン溶液 (2mmol/L) 15.00mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) のヘキサン懸濁液 (3mmol/L) 15.00mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液 (a 1 4) を得た。

〔触媒調製液（a 1 5）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン91.48ml、トリイソブチルアルミニウム（C 1）のヘキサン溶液（0.526mol/L）28.52mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A 1）のヘキサン溶液（2mmol/L）15.00mLを入れ120分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（3mmol/L）15.00mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液（a 1 5）を得た。

〔触媒調製液（a 1 6）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン32.00ml、トリイソブチルアルミニウム（C 1）のヘキサン溶液（1mol/L）24.00mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A 1）のヘキサン溶液（2mmol/L）24.00mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）0.1328gを装入し、4時間攪拌して、触媒調製液（a 1 6）を得た。

〔触媒調製液（a 1 7）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、トリイソブチルアルミニウム（C 1）のヘキサン溶液（1mol/L）55.50mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A 1）のヘキサン溶液（2mmol/L）55.50mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）0.1536gを装入し、4時間攪拌して、触媒調製液（a 1 7）を得た。しかし、この触媒調製液には成分（B）とは明らかに違い、活性種と思われる緑色の固体の析出が見られた。

〔触媒調製液（a 18）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン131.64 mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘキサン溶液（0.526 mol/L）0.86 mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A1）のヘキサン溶液（2 mmol/L）7.50 mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（3 mmol/L）10.00 mLを装入し、4時間攪拌して、触媒調製液（a 18）を得た。しかし、この触媒調製液には成分（B）と思われる解け残りの固体が見られた。

〔触媒調製液（a 19）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン45.83 mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘキサン溶液（1 mol/L）55.00 mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A1）のヘキサン溶液（2 mmol/L）5.50 mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（3 mmol/L）3.67 mLを装入し、3時間攪拌して、触媒調製液（a 19）を得た。

〔触媒調製液（a 20）の調製〕

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン194.05 mL、トリイソブチルアルミニウム（C1）のヘキサン溶液（0.526 mol/L）0.95 mL、ジ（p-トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（A1）のヘキサン溶液（2 mmol/L）2.50 mLを入れ20分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（B）のヘキサン懸濁液（3 mmol/L）2.50 mLを装入し、4時間攪拌して、触媒調製液（a 20）を得た。しかし、この触媒調製液には

成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。

[触媒調製液 (a 2 1) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、トリイソブチルアルミニウム (C 1) のヘキサン溶液 (1 mol/L) 60.00 mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A 1) 24.2 mg を入れ 20 分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) 83.0 mg を装入し、5 時間攪拌して、触媒調製液 (a 2 1) を得た。

[触媒調製液 (a 2 2) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン 78.83 mL、トリイソブチルアルミニウム (C 1) のヘキサン溶液 (1 mol/L) 22.00 mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A 1) のヘキサン溶液 (2 mmol/L) 5.50 mL を入れ 20 分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) のヘキサン懸濁液 (3 mmol/L) 3.67 mL を装入し、4 時間攪拌して、触媒調製液 (a 2 2) を得た。

[触媒調製液 (a 2 3) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン 28.43 mL、トリイソブチルアルミニウム (C 1) のヘキサン溶液 (0.526 mol/L) 114.07 mL、ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (A 1) のヘキサン溶液 (2 mmol/L) 7.50 mL を入れ 20 分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (B) 0.2075 g を装入し、5 時間攪拌して、触媒調製液 (a 2 3) を得た。

[触媒調製液 (a 2 4) の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ヘキサン 28.43 mL、トリイソブチルアルミニウム (C1) のヘキサン溶液 (0.526 mol/L) 114.07 mL、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド (A1) のヘキサン溶液 (2 mmol/L) 7.50 mL を入れ 20 分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート (B) 0.4151 g を装入し、5 時間攪拌して、触媒調製液 (a24) を得た。しかし、この触媒調製液には成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。

[0188] [表5]

表5

触媒調製液	成分(A)		成分(B)	成分(C)		飽和炭化水素溶媒(D)	条件(i)(D)1L当たりの(A)添加量	条件(ii)モル比((C)/(A))	条件(iii)(D)1L当たりの(C)添加量	条件(iv)モル比((B)/(A))	溶液中の固体有無
	種類	mmol	mmol	種類	mmol						
a12	A1	0.0015	0.00225	C1	0.75	150	0.010	500	5.0	1.5	有
a13	A1	0.0045	0.009	C1	0.45	150	0.030	100	3.0	2	無
a14	A1	0.03	0.045	C1	15	150	0.200	500	100.0	1.5	無
a15	A1	0.03	0.045	C1	15	150	0.200	500	100.0	1.5	無
a16	A1	0.048	0.144	C1	24	80	0.600	500	300.0	3	無
a17	A1	0.111	0.1665	C1	55.5	111	1.000	500	500.0	1.5	有
a18	A1	0.015	0.03	C1	0.45	150	0.100	30	3.0	2	有
a19	A1	0.011	0.011	C1	55	110	0.100	5000	500.0	1	無
a20	A1	0.005	0.0075	C1	0.5	200	0.025	100	2.5	1.5	有
a21	A1	0.03	0.09	C1	60	60	0.500	2000	1000.0	3	無
a22	A1	0.011	0.011	C1	22	110	0.100	2000	200.0	1	無
a23	A1	0.015	0.225	C1	60	150	0.100	4000	400.0	15	無
a24	A1	0.015	0.45	C1	60	150	0.100	4000	400.0	30	有

成分(A) A1:ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

成分(B):トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

成分(C) C1:トリイソブチルアルミニウム

[0189] [実施例 13]

十分に窒素置換した内容量 500 mL のガラス製オートクレーブにヘプタン 300 mL を装入し、1-オクテン 10 mL を装入し、エチレンを 60 L/h の量で流通させながら温度を 40°C にした。これに、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol および触媒調製液 (a14) を 2 mL (触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) を添加し、攪拌回転数を 650 rpm とすることにより重合を開始した。重合中は、エチレン

を60L/hの量で連続的に供給し、6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.74gが得られた。

[実施例14]

実施例13において、触媒調製液(a14)2ml(ジルコニウム原子換算で0.4μmol)のかわりに、触媒調製液(a15)2ml(ジルコニウム原子換算で0.4μmol)添加した以外は実施例13と同様に重合を行い、ポリマー3.69gを得た。

[比較例6]

実施例13において、トリイソブチルアルミニウム0.3mmolおよび触媒調製液(a14)2ml(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.4μmol)に変えて、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.4μmol)、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.6μmol、トリイソブチルアルミニウム0.5mmolをそれぞれ添加した以外は実施例13と同様に重合を行い、ポリマー0.53gを得た。

[比較例7]

実施例13において、触媒調製液(a14)2ml(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.4μmol)に変えて、触媒調製液(a17)を0.4ml(触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で0.4μmol)添加した以外は実施例13と同様に重合を行い、ポリマー2.22gを得た。

[実施例15]

実施例13において、触媒調製液(a14)2ml(ジルコニウム原子換算で0.4μmol)のかわりに、触媒調製液(a14)5mlをヘキサン

35 ml に希釈して調整した溶液を 16 ml (ジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) 添加した以外は実施例 13 と同様に重合を行い、ポリマー 3.82 g を得た。

[比較例 8]

実施例 12 において、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol および触媒調製液 (a14) 2 ml (触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) に変えて、トリイソブチルアルミニウム 0.46 mmol および触媒調製液 (a20) を 16 ml (触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) 添加した以外は実施例 13 と同様に重合を行い、ポリマー 0.65 g を得た。

[実施例 16]

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにヘプタン 300 ml を装入し、1-オクテン 10 ml を装入し、エチレンを 60 L/h の量で流通させながら温度を 40°C にした。これに、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol および触媒調製液 (a23) を 4 ml (触媒調製時の仕込み量からジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) 添加し、攪拌回転数を 650 rpm とすることにより重合を開始した。重合中は、エチレンを 60 L/h の量で連続的に供給し、5 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80°C で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 5.59 g が得られた。

[比較例 9]

実施例 16 において、触媒調製液 (a23) 4 ml (ジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) のかわりに、触媒調製液 (a24) 4 ml (ジルコニウム原子換算で 0.4 μmol) 添加した以外は実施例 16 と同様に重合を行い、ポリマー 5.44 g を得た。

[0190]

[表6]

表6

	触媒	(D)1L当たりの (A)添加量	成分(A)	モル比 (B)/(A)	収量	触媒活性
		mmol/L	μ mol		g	kg/mmol-Zr
実施例13	触媒調製液a14	0.2	0.4	1.5	3.74	9.4
実施例14	触媒調製液a15	0.2	0.4	1.5	3.69	9.2
比較例6	各成分を逐次添加	-	0.4	1.5	0.53	1.3
比較例7	触媒調製液a17	1	0.4	1.5	2.22	5.6
実施例15	触媒調製液a14 *2	0.025	0.4	1.5	3.82	9.6
比較例8	触媒調製液a20	0.025	0.4	1.5	0.65	1.6
実施例16	触媒調製液a23	0.1	0.4	15	5.59	14.0
比較例9	触媒調製液a24	0.1	0.4	30	5.44	13.6

*2:触媒調製液a13を8倍に希釈した溶液を使用

[0191] 上記触媒調製液 (a 1 2) ~ (a 2 4)、実施例 1 3 ~ 1 6 および比較例 6 ~ 9 の結果から、以下のことがわかる。

[0192] 触媒調製液 (a 1 2) は飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 中に添加するメタロセン化合物 (A) が条件 (i) の下限以下であるため、触媒調製液に成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。

[0193] 触媒調製液 (a 1 7) は飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 中に添加するメタロセン化合物 (A) が条件 (i) の上限以上であるため、この触媒調製液には活性種と思われる固体の析出が見られた。活性種が析出していたため、重合において触媒調製液 (a 1 7) を用いた比較例 7 が触媒調製液 (a 1 4) を用いた実施例 1 3 よりも重合活性が低かった。

[0194] 触媒調製液 (a 1 8) は有機アルミニウム化合物である成分 (C) とメタロセン化合物 (A) のモル比 (C) / (A) が条件 (i i) の下限以下であるため、触媒調製液に成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。

[0195] 触媒調製液 (a 2 0) は飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 中に添加する成分 (C) が条件 (i i i) の下限以下であるため、触媒調製液に成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。このため、重合において触媒調製液 (a 2 0) を用いた比較例 8 は実施例 1 3 よりも重合活性が低かった。一方、触媒調製液 (a 1 4) を飽和炭化水素溶媒 (D) で希釈することで、飽和炭化水素溶媒 (D) 1 L 中に添加するメタロセン化合物 (A) 量が触媒調製液 (

a 2 0) と同じにした溶液を用いた重合である実施例 1 5 は実施例 1 3 と同等の活性を有した。

[0196] 触媒調製液 (a 2 4) は添加する化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((B) / (A)) が条件 (i v) の上限以上であるため、触媒調製液に成分 (B) と思われる解け残りの固体が見られた。しかし、重合において触媒調製液 (a 2 4) を用いた比較例 9 の活性は高いことが確認された。一方、添加する化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((B) / (A)) が条件 (i v) の範囲内である触媒調製液 (a 2 3) を用いた実施例 1 6 の活性は比較例 9 と同等の活性を有した。このことから、化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 ((B) / (A)) が条件 (i v) の上限以上であっても、化合物 (B) が飽和炭化水素溶媒 (D) に十分な量、溶解する条件であれば活性を有することが確認された。

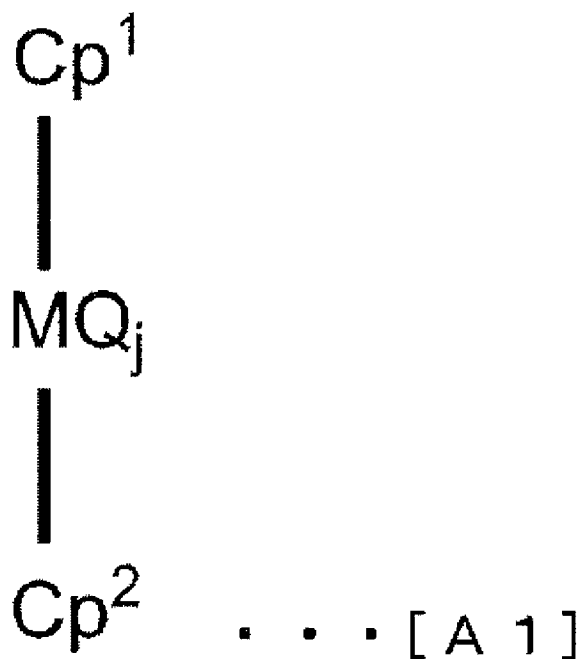
産業上の利用可能性

[0197] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、溶液重合に用いる触媒成分として、芳香族炭化水素溶媒を用いず、脂肪族炭化水素溶媒や脂環族炭化水素溶媒などの飽和炭化水素溶媒を用いてオレフィン重合触媒溶液を調整することに成功した。当該触媒溶液を使用すれば、環境負荷が大きい芳香族炭化水素溶媒の使用を回避しつつ、高活性でオレフィンの重合を行うことができる。さらに、触媒が溶解していることにより、活性種が均一かつ、反応場で均一な状態を保てることから、オレフィンの重合中に重合器壁や攪拌羽根に目的の重合体とは違うポリマーが析出し、付着するといった問題も発生せず、長期の連続運転が可能となるため、産業上の利用可能性は極めて高い。

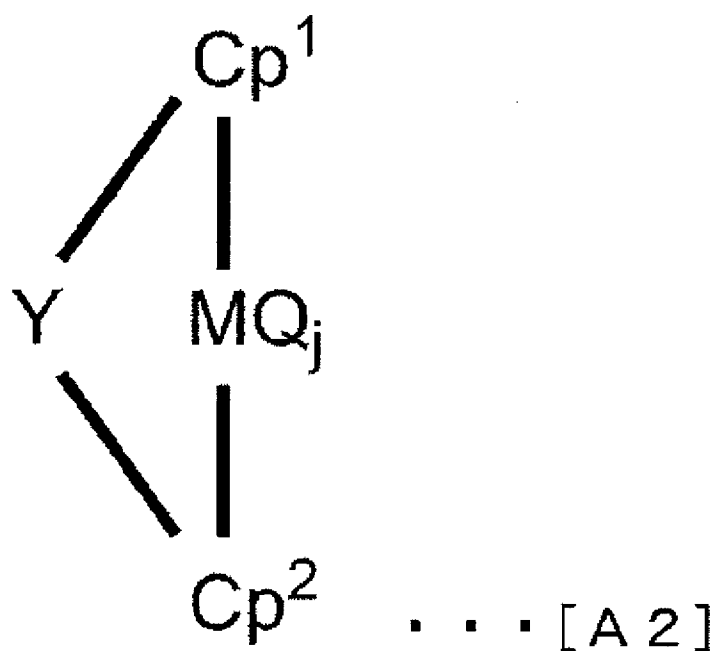
請求の範囲

- [請求項1] (A) 一般式 [A 1] で表される化合物および一般式 [A 2] で表される化合物から選ばれる少なくとも1種のメタロセン化合物、
- (B) 前記メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物であって、且つ一般式 [B 1] で表される化合物、
- (C) (C-1) 有機アルミニウム化合物および (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を、
- 下記 (i) ~ (iv) の条件で (D) 飽和炭化水素溶媒に混合して得られたオレフィン重合触媒溶液を、重合反応器へ送入し、前記重合反応器内でオレフィンを溶液重合する工程を有するオレフィン重合体の製造方法。
- (i) (D) 飽和炭化水素溶媒 1 L 中に添加するメタロセン化合物 (A) が $0.02 \sim 0.6 \text{ mmol}$
- (ii) (D) 飽和炭化水素溶媒に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子とメタロセン化合物 (A) のモル比 $((C) / (A))$ が $33 \sim 5000$
- (iii) (D) 飽和炭化水素溶媒 1 L 中に添加する化合物 (C) 中のアルミニウム原子が $3 \sim 1000 \text{ mmol}$
- (iv) (D) 飽和炭化水素溶媒に添加する化合物 (B) とメタロセン化合物 (A) のモル比 $((B) / (A))$ が $1 \sim 15$

[化1]



[化2]

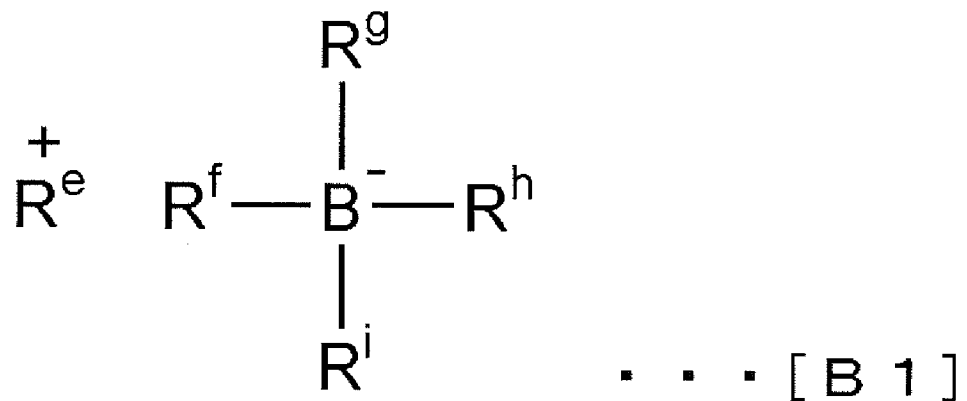


[式 [A 1] および [A 2] 中、Mは周期表第4族または第5族の原子を示し、Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1～4の整数を示し、jが2以

上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。
 C_{p1} および C_{p2} は、互いに同一でも異なっていてもよく、Mと共に
 サンドイッチ構造を形成することができるシクロペンタジエニル基
 または置換シクロペンタジエニル基を示す。

式 [A 2] 中、Yは炭素原子数1～30の2価の炭化水素基、炭素
 原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基
 、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$
 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^a-$ 、
 $-P(R^a)-$ 、 $-P(O)(R^a)-$ 、 $-BR^a-$ または $-AlR^a-$
 を示す(式中、 R^a は炭素原子数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、水素原子、ハロゲン原子または窒
 素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個もしくは2個結合し
 た窒素化合物残基である。)。]

[化3]



[式 [B 1] 中、 R^{e+} はカルベニウムカチオンを示し、 $R^f \sim R^i$ はそ
 れぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～
 20のハロゲン化炭化水素基を示す。]

[請求項2] 前記化合物 (C) が、一般式 [C 1] で表される化合物である請求項
 1に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[化4]

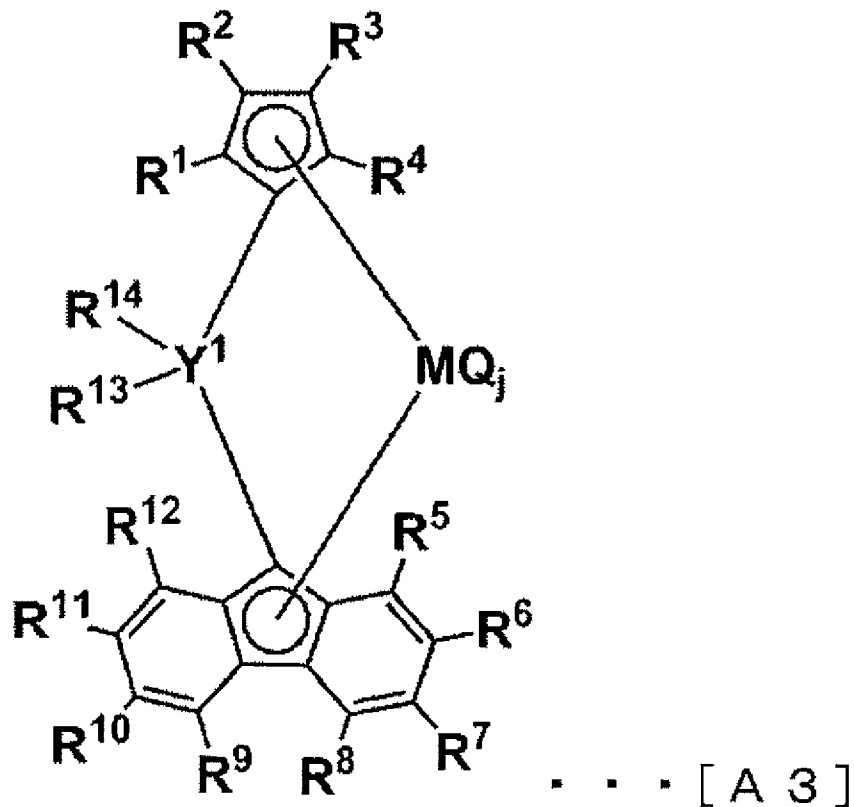


[式 [C 1] 中、Rは炭素原子数3～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。]

[請求項3]

メタロセン化合物(A)が、一般式(1)で表される化合物である請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[化5]



[式 [A 3] 中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹およびR¹²はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、R¹～R⁴のうち隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

R⁶およびR¹¹は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の

基であり、 R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよい。ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} が全て水素原子であることはない。

R^{13} および R^{14} はそれぞれアルキル基、アリール基を示し、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。

Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

Yは炭素原子またはケイ素原子を示す。

Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素原子数4～20の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1～4の整数を示し、jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[請求項4] 溶液重合で使用される反応溶媒が、脂肪族炭化水素溶媒および脂環族炭化水素溶媒から選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶媒であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/6592(2006.01) i, C08F10/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/6592, C08F10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-302312 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 November 1999 (02.11.1999), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2003-306510 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 October 2003 (31.10.2003), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2006-219683 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 August 2006 (24.08.2006), entire text (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2013 (08.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061953

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-248526 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2000-507157 A (The Dow Chemical Co.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text & US 5919983 A & EP 889912 A1 & WO 1997/035893 A1 & DE 69702506 D & NO 984466 A & AU 2214997 A & BR 9708232 A & CA 2245839 A & ZA 9702618 A	1-4
A	JP 2011-246559 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & US 2013/0102745 A1 & EP 2578605 A1 & WO 2011/148968 A1	1-4
A	JP 2001-323010 A (Sun Allomer Ltd.), 20 November 2001 (20.11.2001), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 11-71410 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), entire text & US 2001/0008927 A1 & EP 887355 A1 & WO 1998/028341 A1 & DE 19781602 T & CN 1216553 A	1-4
A	JP 5-202125 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 August 1993 (10.08.1993), entire text & US 5369196 A & EP 513380 A1 & WO 1992/009640 A1 & DE 69127811 T	1-4
P,A	JP 2012-92199 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 May 2012 (17.05.2012), entire text (Family: none)	1-4
P,A	JP 2012-149188 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/6592, C08F10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-302312 A (三井化学株式会社) 1999. 11. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-306510 A (三井化学株式会社) 2003. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-219683 A (三井化学株式会社) 2006. 08. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2013

国際調査報告の発送日

16.07.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

牧野 晃久

4 J

4438

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-248526 A (三井化学株式会社) 2010. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2000-507157 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2000. 06. 13, 全文 & US 5919983 A & EP 889912 A1 & WO 1997/035893 A1 & DE 69702506 D & NO 984466 A & AU 2214997 A & BR 9708232 A & CA 2245839 A & ZA 9702618 A	1 - 4
A	JP 2011-246559 A (出光興産株式会社) 2011. 12. 08, 全文 & US 2013/0102745 A1 & EP 2578605 A1 & WO 2011/148968 A1	1 - 4
A	JP 2001-323010 A (サンアロマー株式会社) 2001. 11. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 11-71410 A (住友化学工業株式会社) 1999. 03. 16, 全文 & US 2001/0008927 A1 & EP 887355 A1 & WO 1998/028341 A1 & DE 19781602 T & CN 1216553 A	1 - 4
A	JP 5-202125 A (出光興産株式会社) 1993. 08. 10, 全文 & US 5369196 A & EP 513380 A1 & WO 1992/009640 A1 & DE 69127811 T	1 - 4
PA	JP 2012-92199 A (三井化学株式会社) 2012. 05. 17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
PA	JP 2012-149188 A (三井化学株式会社) 2012. 08. 09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4