

明 細 書

発明の名称：

シンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有する遷移金属化合物を含むメタロセン触媒を用いたシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンを重合して工業的にオレフィン重合体を製造する触媒としてはチーグラール・ナッタ触媒が知られており、特に炭素数 3 のプロピレンを重合してポリプロピレンを製造するための触媒として世界的に使用されている。このチーグラール・ナッタ触媒は、高活性で高分子量のポリプロピレンを生成するだけでなく、プロピレンの配列を高度に制御する事が可能なため生成するポリプロピレンは立体規則性が高く、従って高結晶性で高融点のアイソタクティックポリプロピレンが得られる。一方で、触媒中に含まれる活性点が複数種存在するため、アイソタクティックポリプロピレンと同時にプロピレンの配列が不規則なアタクティックポリプロピレンを副生することや、エチレンと炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンを共重合した時にポリマー鎖中に含まれる α - オレフィンの割合が不均一になり、その結果得られる共重合体の組成分布が広がってしまうことが問題点として挙げられる。

[0003] また、1980年のW. Kaminskyらによるメタロセン触媒の発見以来、メタロセン触媒も炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンを重合して工業的にオレフィン重合体を製造する触媒として使用されるようになった。メタロセン触媒の場合、多くが単一の金属錯体であるためチーグラール・ナッタ触媒とは異なり活性点が均一で、よってエチレンと炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンを共重合したポリマー中に含まれる α - オレフィンの割合が均一になるため、組成分布が狭く高品質な共重合体 that 得られるという利点がある。また

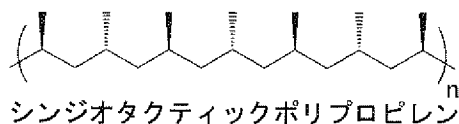
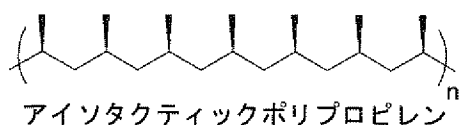
、金属錯体の配位子構造を変換する事で炭素数3～10の α -オレフィンの配列を高度に制御する事が可能となり、例えば炭素数3のプロピレンを重合してポリプロピレンを製造する場合、チーグラ-ナッタ触媒と同様に高度にアイソタクティックなポリプロピレンが得られるだけでなく、アタクティックポリプロピレンを副生しないという特徴を持つ。

[0004] メタロセン触媒を用いてプロピレンを重合し、アイソタクティックポリプロピレンを製造する場合、反応系内に水素を添加して所望の分子量に調節することが知られている。水素を添加する事により触媒活性が向上することが報告されており、これはプロピレンが2, 1-挿入した状態で反応が休止している触媒種が水素によって再活性化されるからであると説明されている（非特許文献1）。一方で、水素添加量が増加するにつれて得られるポリプロピレンの分子量が低下するため、特に所望の分子量が高い場合は水素添加の有用性にも限度があり、その応用範囲は制限される。

[0005] また、メタロセン触媒を用いてプロピレンに少量のエチレンを共重合したアイソタクティックな重合体（ランダムポリプロピレン）を製造する場合、反応系内に添加するエチレン量を増やすにつれて触媒活性が向上することが報告されている（非特許文献2）。この場合は、生成するアイソタクティックポリプロピレンの分子鎖中にエチレンユニットが含まれてポリプロピレンの融点が低下するため、特に所望の耐熱性が高い場合にエチレン添加量が制限され、加えて他の物理的性質まで変化するという問題がある。そこで、このエチレン添加による高活性化に注目し、エチレン添加量を少なくする方法が提案されている（特許文献1）。具体的には、非架橋型で、少なくとも1種の2-アリールインデンを配位子に有するメタロセン触媒を使用するプロピレン重合反応系に少量のエチレン（好ましくは約2 wt %以上）を添加すると触媒活性が増加する。本報告の開示例では、ビス（2-（3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロリドを使用し、エチレン含量が1.9モル%のランダムポリプロピレンを製造した場合、エチレンを添加しない場合と比較して活性と分子量は向上しているもののポリマー

の融点が 144°C から 137°C に低下している。また得られたランダムポリプロピレンの引張特性が、高伸長まで均質に変形し、伸長からの高い回復を示すようなエラストマーの性質を示している。つまり、所望の耐熱性が高い場合にエチレン添加量が制限され、加えて他の物理的性質まで変化するという問題の解消には至っていない。一方、1989年にはチーグラ・ナッタ触媒では得られないような高度にシンジオタクティックなポリプロピレンが製造可能なメタロセン触媒が報告されている（非特許文献3）。シクロペンタジエンとフルオレンを炭素原子で架橋したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（9-フルオレニル）を配位子とする第IV族遷移金属化合物をアルミノキサンで活性化したメタロセン触媒を用いてプロピレンを重合すると、高度にシンジオタクティックなポリプロピレンが得られている。シンジオタクティック構造は以下に示すように、3級炭素に結合した置換基（プロピレンの場合はメチル基）が互いに交互の向きにある“ラセミ”の関係にあり、以下に示すアイソタクティック構造が“メソ”の関係にあるのとは対照的である。

[0006] [化1]



[0007] 隣接したラセミ連鎖の関係が長く保持される事で高度にシンジオタクティックな重合体となり、上記報告ではラセミ連鎖が4つ連続している部分が全体に占める割合を表すラセミペンタッド分率という指標でその度合いを表している。報告例中で最高のラセミペンタッド分率は0.86であり、これは単純なラセミ連鎖（ラセミダイアッド分率）に換算すると0.96と非常に高い値である。また、高度にシンジオタクティックな重合体は結晶性となり

、ラセミダイアッド分率やラセミペンタッド分率は重合体の融点（融解温度）に比例するため、一般的に高度にシンジオタクティックな重合体ほど高い融点を示す。

[0008] この隣接した置換基の立体的影響で、アイソタクティックポリプロピレンの場合はプロピレン3分子で1回転するらせん状の2次構造を採りながら結晶を構成するのに対して、シンジオタクティックポリプロピレンの場合、置換基が交互の向きにある影響か、その熱履歴や応力履歴によってらせん構造、平面ジグザグ構造など複数のエネルギー的に安定な結晶構造を採る事ができ、また一部の結晶構造間では可逆的に相転移が可能な事が報告されている（非特許文献4）。このような結晶構造の違いは重合体の材料特性の違いにも大きな影響を与え、シンジオタクティックポリプロピレンはアイソタクティックポリプロピレンとは異なる特徴的な熱的性質、物理的性質、機械特性があることが報告されている。更に、このシンジオタクティック構造とアイソタクティック構造の違いが与える材料特性の違いは他の α -オレフィン重合体でも見られているため、シンジオタクティック構造の重合体を効率的に製造する事が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特表2002—505707号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Macromol., Chem., Rapid Commun., 1993, 14, 97

非特許文献2：Polymer, 1989, 30, 1350

非特許文献3：J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255

非特許文献4：Macromolecules, 1993, 26, 5711

発明の概要

発明が解決しようとする課題

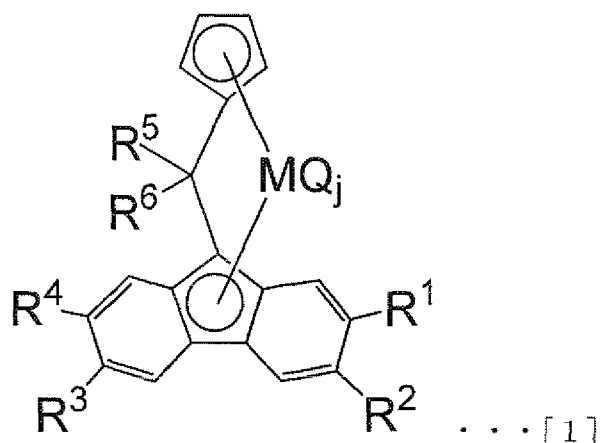
[0011] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の構造を有する架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、炭素数3～10の α -オレフィン1種以上と少量のエチレンとを特定の割合で重合反応雰囲気下に存在させることにより、重合活性が向上し、かつ生成するシンジオタクティック α -オレフィン重合体の分子量も向上して、高融点の重合体を与える製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0012] すなわち、本発明は、(A) 下記一般式[1]で表される遷移金属化合物と、

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数3～10の α -オレフィン1種以上と少量のエチレンを含むモノマーを重合温度25℃以上の条件下において重合する際に、重合器に供給するエチレンのモル数を P_E 、炭素数3～10の α -オレフィンのモル数を P_0 としたときに、 $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.030$ を満足するシンジオタクティック α -オレフィン重合体の製造方法である。

[0013] [化2]



[0014] [一般式[1]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の4つの基は水素原子、炭化水素基、およびケイ素含有基からなる群より選ばれ、それぞれ同一でも異

なっているとしても良く、 R^1 と R^2 とは相互に結合して環を形成せず、 R^3 と R^4 とは相互に結合して環を形成しない。 R^5 および R^6 は水素原子、炭素数2～20の炭化水素基、およびケイ素含有基からなる群より選ばれる原子、または置換基であり、相互に同一でも異なっているとしても良い。 M はチタン原子、ジルコニウム原子およびハフニウム原子から選ばれ、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、炭素数が10以下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す。 j は1～4の整数を示し、 j が2以上のときは複数ある Q は相互に同一でも異なっているとしてもよい。]

発明の効果

[0015] 本発明のオレフィン重合体の製造方法は、少量のエチレンを含まない製造方法と比べて重合活性と α -オレフィン重合体の分子量が向上し、かつ生成するシンジオタクティック α -オレフィン重合体が高融点を維持している。

[0016] また本発明に係る遷移金属化合物から成るオレフィン重合触媒を用いると、工業的に可能な温度での重合においても高分子量のシンジオタクティック α -オレフィン重合体の製造が可能である。

発明を実施するための形態

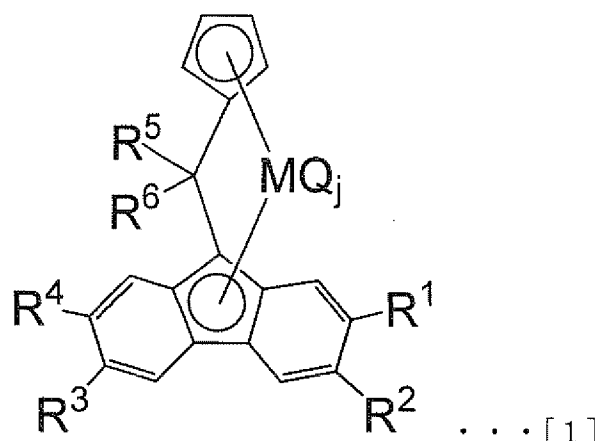
[0017] 以下、本発明に遷移金属化合物(A)、有機金属化合物(B)、これらの両成分を含むオレフィン重合用触媒、このオレフィン重合用触媒存在下でオレフィン類を重合する方法について、発明を実施するための最良の形態を順次説明する。

[0018] <遷移金属化合物成分(A)>

遷移金属化合物成分(A)は、下記一般式[1]で表される遷移金属化合物からなる。遷移金属化合物(A)は架橋メタロセン化合物である。遷移金属化合物成分(A)は、重合器に供給するエチレンのモル数を P_E 、炭素数3～10の α -オレフィンのモル数を P_0 としたとき、 $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.030$ を満足する場合に高い重合活性で炭素数3～10の α -オレフィンを重合できる。また、得られた α -オレフィン重合体の α -オレフィン連鎖は高度にシンジオタクティックで、高分子量且つ高融点をバランスよく満足

する。

[0019] [化3]



[0020] 上記式 [1] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の4つの基は水素原子、炭化水素基、およびケイ素含有基からなる群より選ばれ、それぞれ同一でも異なっても良く、 R^1 と R^2 とは相互に結合して環を形成せず、 R^3 と R^4 とは相互に結合して環を形成しない。 R^1 および R^4 が同一の原子または同一の基であり、 R^2 および R^3 が同一の原子または同一の基である事がより好ましく、 R^2 および R^3 が *t*-ブチル基である事が特に好ましい。

[0021] また上記式 [1] 中、 R^5 および R^6 は水素原子、炭素数2～20の炭化水素基、およびケイ素含有基からなる群より選ばれる原子、または置換基であり、相互に同一でも異なっても良い。より好ましくは R^5 および R^6 が炭素数6～20の炭化水素基である事である。

[0022] 炭素数6～20の炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基；*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、*i*-プロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*s*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、キシリル基などのアルキルアリール基；*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、クロロナフチル基などのクロロアリール基；*o*-ブロモフェニル基、*m*-ブロモフェニル基、*p*-ブロモフェニル基、ブロモナフチル基などのブロモアリール基；ブロモメチルフェニル基、ジブロモメチルフェニル基

ル基などのブロモアルキルアリール基；*o*-ヨードフェニル基、*m*-ヨードフェニル基、*p*-ヨードモフェニル基、ヨードナフチル基などのヨードアリール基；ヨードメチルフェニル基、ジヨードメチルフェニル基などのヨードアルキルアリール基；ベンジル基、 α -フェネチル基、 β -フェネチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基、ネオフィル基などのアラルキル基；*m*-クロロベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*p*-ヨードベンジル基などのハロゲン化ベンジル基などが挙げられる。

[0023] R^1 および R^4 は水素原子、または炭素数6～20の炭化水素基であることが好ましく、水素原子、または炭素数6～10のアリール基であることがより好ましく、水素原子、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基であることが特に好ましい。

[0024] R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素数6～10のアリール基、または炭素数6～10のアラルキル基であることが好ましく、フェニル基、ベンジル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*m*-クロロベンジル基、*p*-クロロベンジル基、であることが特に好ましい。

[0025] Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムであり、ジルコニウムが特に好ましい。

[0026] Qはハロゲン原子、炭化水素基、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から同一または異なる組み合わせで選ばれる原子または基である。

[0027] ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、ネオペンチル、

シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、 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-ブタジエン等が挙げられる。

[0028] アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、*tert*-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、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、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。

[0029] Qの好ましい態様は、ハロゲン原子又は炭素数1～5のアルキル基である。

[0030] j は1～4の整数であり、好ましくは2である。

[0031] 遷移金属化合物(A)及びその例示

以下に、本発明における上記一般式[1]で表される遷移金属化合物(A)の具体例を示すが、特にこれにより本発明の範囲が限定されるものではない。

[0032] 本発明における上記一般式[1]で表される遷移金属化合物(A)の具体例としては、ジベンジルメチレン(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[他には1, 3-ジフェニルイソプロピリデン(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とも言われる。以下については別名省略]、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル(2, 7-ジ(2, 4, 6-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、ジベンジルメチレン(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、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(3, 5-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、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(4-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、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジナフチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(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(ベンズヒドリル) 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(クミル) 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)(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o-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-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(o-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)(3, 6-

ジ t e r t -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 t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(o-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(o-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(o-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 t e r t -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 t e r t -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 t e r t -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 t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(o-クロロベンジル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロベンジル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロベンジル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(o-ブロモベンジル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t e r t -ブチルフルオレニル) ジルコニウム

ジクロリド、ジ(m-ブロモベンジル)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-ブロモベンジル)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(o-ヨードベンジル)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-ヨードベンジル)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-ヨードベンジル)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(o-メチルベンジル)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-メチルベンジル)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-メチルベンジル)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、(ベンジル)(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、(ベンジル)(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、(ベンジル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジオートリル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-p-クロロフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-クロロベンジル)(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、(p-クロロベンジル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジオートリル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-クロロベンジル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-p-クロロフェニル-3,

6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)
 (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、(ベンジル) (p-クロロフェニル) メチレン (シクロペンタジエ
 ニル) (2, 7-ジオートリル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル
) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (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-p-クロロフェニル-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-ジオートリル-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-ジオートリル-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-ジオートリル-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-ジオ
 ートリル-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
 ートリル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジオート
 リル-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-クロロベンジル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-
 ジジオートリル-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-メチルベンジル) メチレン (シクロペンタジエニル) (
 2, 7-ジオートリル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-
 ジジオートリル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチ
 レン (シクロペンタジエニル) [2, 7-ジ-(o-エチルフェニル)-3,
 6-ジtert-ブチルフルオレニル] ジルコニウムジクロリド、ジベンジル

メチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (n-プロピル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (iso-プロピル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (n-ブチル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (iso-ブチル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (sec-ブチル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (tert-ブチル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (n-イコシル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (o-シクロヘキシルフェニル)}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (2-ナフチル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (2-フェナントリル) フェニル]}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (o-トリメチルシリルフェニル)}-3, 6$ -ジ tert-ブチルフルオレニル]ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）[2, 7-ジ- $\text{[o- (o-トリフェニルシリルフェニル)}-3, 6$ -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、ジベンジルメチレン（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-p-クロロフェニル-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-p-クロロフェニル-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-p-クロロフェニル-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-p-クロロフェニル-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-p-クロロフェニル-3，6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-p-クロロフェニル-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-クロロベンジル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-p-クロロフェニル-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-メチルベンジル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-p-クロロフェニル-3，6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-p-クロロフェニル-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、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-p-クロロフェニル-3，6-ジクミルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-p-クロロフェニル-3，6-アダマンチルフルオレニル）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-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）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）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*n*-プロピルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*i s o*-*p*-プロピルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*n*-ブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*i s o*-*n*-ブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*s e c*-*n*-ブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*t e r t*-ブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ-*n*-オクチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-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-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*t e r t*-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-*p*-トリフルオロメチルフェニル-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-*p*-トリフルオロメチルフェニル-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-*p*-トリフルオロメチルフェニル-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-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-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*-クロロベンジル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-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*-メチルベンジル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジ-*p*-トリフルオロメチルフェニル-3，6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド及び上記化合物のジルコニウム原子をハフニウム原子、チタニウム原子に置き換えた化合物、あるいは上記化合物の塩素原子をメチル基、ベンジル基に置き換えた化合物、あるいはこれらの組み合わせ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、ハフニウム原子、ジルコニウム原子、チタニウム原子の中では、好ましくは、ジルコニウム原子である。上記の化合物は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0033] 遷移金属化合物（A）の製造方法

本発明に使用される遷移金属化合物（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。製造方法として例えば、特開2000-212194号公報、特開2004-168744号公報、特開2004-189666号公報、特開2004-161957号公報、

特開 2007-302854 号公報、特開 2007-302853 号公報、
WO 01/027124 号公報、特表 2001-526730 号公報、特開
平 10-226694 号公報等記載の方法により製造することができる。

[0034] 遷移金属化合物 (A) をオレフィン重合体の製造に供する際の好ましい形態

次に本発明に使用される遷移金属化合物 (A) を、オレフィン重合体の製造用触媒 (オレフィン重合触媒) として用いる場合の好ましい形態について説明する。

[0035] <オレフィン重合触媒>

上記遷移金属化合物 (A) をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒は、遷移金属化合物 (A) および有機金属化合物 (B) から構成される。ここで、有機金属化合物 (B) は、下記 (b-1)、(b-2) および (b-3) から選ばれる 1 種以上の有機金属化合物 (B) からなる。

[0036] (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

(b-2) 上記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

(b-3) 有機アルミニウム化合物

なお、(b-1)、(b-2) および (b-3) はそれぞれ単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、オレフィン重合触媒は、さらに、必要に応じて粒子状担体 (C)、有機化合物成分 (D) から構成される。以下、各成分について具体的に説明する。

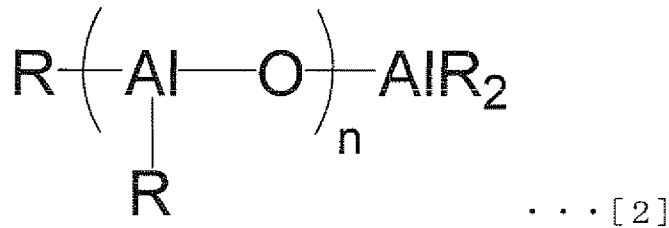
[0037] [有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1)]

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式

[2]

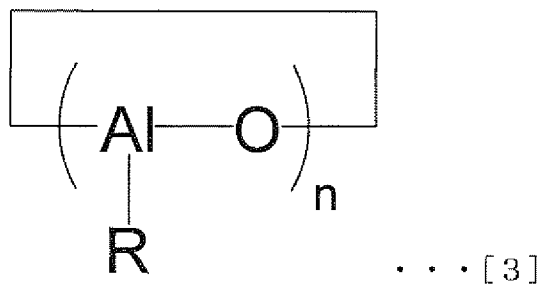
[0038]

[化4]



[0039] および／または下記一般式[3]

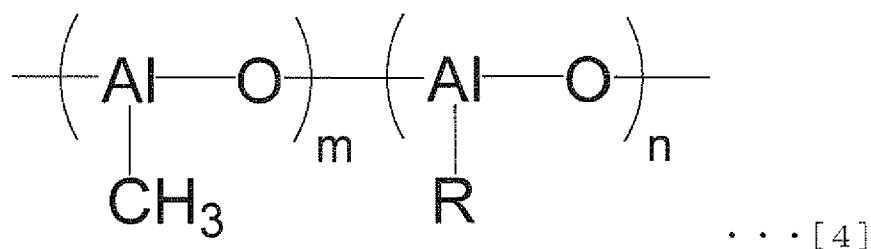
[0040] [化5]



[0041] (上記一般式[2]および[3]において、Rは炭素数1～10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で代表される化合物を挙げることができ、特にRがメチル基であり、nが3以上、好ましくは10以上のものがメチルアルミノキサン(MAO)として好適に利用される。これらアルミノキサン類に有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0042] また、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)として、下記一般式[4]のような修飾メチルアルミノキサン等も挙げられる。

[0043] [化6]



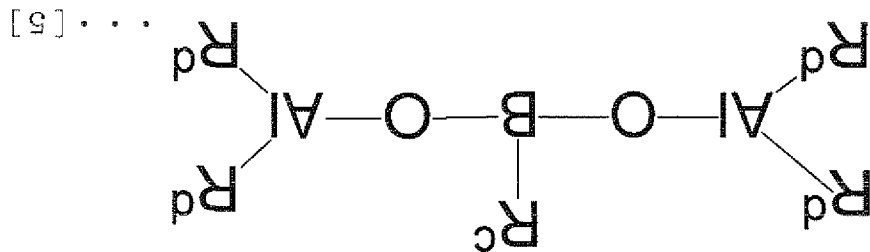
[0044] (ここで、Rは炭素数2～10の炭化水素基、m, nは2以上の整数を示す。)

この修飾メチルアルミノキサンは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ものである。

このような上記式 [4] の化合物は一般に MMAO と呼ばれている。この MMAO は US 4960878 号および US 5041584 号で挙げられている方法で調製することができる。また、東ソー・フアインケム社等からも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した R がイソブチル基である化合物が MMAO や TMAO といった名称で商業生産されている。これら MMAO は、各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンのであり、具体的には上記式 [2]、[3] のような MAO とは違い、脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素に溶解するものである。

[0045] さらに、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) としては、下記一般式 [5] で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

[0046] [化7]



[0047] (式中、R^cは炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R^dは、互いに同一でも異なっているように、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

なお、上記一般式 [2] ～ [5] で挙げた有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) は、単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

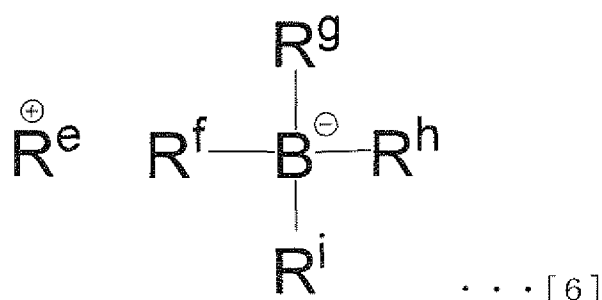
[0048] [遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-2)]

遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-2) (

以下、「イオン性化合物」と略称する場合がある。)としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP 5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

[0049] 本発明において、好ましく採用されるイオン性化合物 (b-2) は下記一般式 [6] で表されるボレート化合物である。

[0050] [化8]



[0051] (式中、 R^{e+} としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基である。)

上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る。

[0052] 上記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-プロピル)アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアル

[0057] トリアルキル置換アソモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチル
アソモニウム△⁺イオンポリー⁻、トリプロピルアソモニウム△⁺イオンポリー⁻、
エニルポリー⁻、トリ(n-ブチル)アソモニウム△⁺イオンポリー⁻、トリ(n-ブチル)
トリメチルアソモニウム△⁺イオンポリー⁻、トリメチルアソモニウム△⁺イオンポリー⁻
モニウム△⁺イオンポリー⁻(o-トリル)ポリー⁻、トリ(n-ブチル)アソモニウム△⁺

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、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメ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、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3, 5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0058] N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、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-ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、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-ジエチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、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)ボレートなどが挙げられる。

[0059] ジアルキルアゾモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)

アゾモニウムトリキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキ

シルアゾモニウムトリフェニルボレートなどが挙げられる。

[0060] その他、本出願人によって開示されているイオン性化合物(特開2004

ー51676号公報)も制限なく使用が可能である。

[0061] なお、上記のようなイオン性化合物(6-2)は、単独で用いても、2種

以上混合して用いてもよい。

[0062] [有機アルミニウム化合物(6-3)]

オレフィン重合触媒を形成する有機アルミニウム化合物(6-3)として

は、たとえば下記一般式[7]で表される有機アルミニウム化合物、下記一般

式[8]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などを挙げる

ことができる。

[0063] $R^a_m A I (OR^b)_n H_p X_q \cdots [7]$

(式中、 R^a および R^b は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が

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 $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数

であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化

合物。

[0064] このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチル

アルミニウム、トリ(1-ブチル)アルミニウム、トリ(1-ヘキシル)ア

ルミニウム、トリ(1-オクチル)アルミニウムなどのトリ(1-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；ジイソ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などのジアルキルアルミニウムハイドライド；一般式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ （式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。）等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メトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；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 $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_{0.5}$ など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-ジ-*t*-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；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素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などを挙げる事ができる。

[0065] $M^2AlR^{a_4} \cdots [8]$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

[0066] このような化合物の具体例として、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

[0067] また、上記一般式[8]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、たと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具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

[0068] 入手容易性の点から、有機アルミニウム化合物(b-3)としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ(n-オクチル)アルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリドが好んで用いられる。

[0069] なお、上記のような有機アルミニウム化合物(b-3)は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0070] また、本発明に用いるオレフィン重合触媒は、遷移金属化合物(A)および有機金属化合物(B)とともに、必要に応じて担体(C)を含んでいてもよい。

[0071] [担体(C)]

本発明で用いられる担体(C)は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

[0072] 多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用することができる。たとえば天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを使用することができる。これ

らのうち、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

[0073] 無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

[0074] 本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などが挙げられる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-$

$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理などが使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

[0075] 本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）を加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物を共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

[0076] 担体（C）の有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体、ビニルシ

クロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変性体が挙げられる。

[0077] なお、上記のような担体（C）は、単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0078] また、本発明に用いるオレフィン重合触媒は、遷移金属化合物（A）、有機金属化合物成分（B）および必要に応じて用いられる担体（C）とともに、有機化合物（D）を含んでいてもよい。

[0079] [有機化合物（D）]

本発明で用いられる有機化合物（D）は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

[0080] なお、上記のような有機化合物（D）は、単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0081] 重合の際には、上記成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が挙げられる。

（1）遷移金属化合物（A）を単独で重合器に添加する方法。

（2）遷移金属化合物（A）および有機金属化合物（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。

（3）遷移金属化合物（A）を担体（C）に担持した触媒成分、有機金属化合物（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。

（4）有機金属化合物（B）を担体（C）に担持した触媒成分、遷移金属化合物（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。

（5）遷移金属化合物（A）と有機金属化合物（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

[0082] 上記（1）～（5）の方法において、有機化合物（D）は任意の順序で重合器に添加してよく、また事前に（A）～（C）の少なくとも1種以上の成分と予め接触させてから重合器に添加してもよい。また上記（2）～（5）

の方法においては、触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

有機金属化合物 (B) が担持されている上記 (4)、(5) の方法において、必要に応じて担持されていない有機金属化合物 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合有機金属化合物 (B) は、同一でも異なってもよい。

また、成分(C)に遷移金属化合物(A)が担持された固体触媒成分、成分(C)に遷移金属化合物(A)および有機金属化合物(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてよい。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数3~10の α -オレフィンとエチレンとを重合することにより α -オレフィン重合体を得る。

α -オレフィン＜
本発明において使用可能な炭素数3～10の α -オレフィンは、例えば、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-オクタエン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキシムチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどを挙げる事ができる。これらの中では、炭素数3～8の α -オレフィンが好ましく、更に好ましくは炭素数3～6の α -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-

さらにこれらの炭素数3～10の α -オレフィンには1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。 α -オレフィンの選択については、生成する重合体の特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。選択の一例としては、当該重合体または当該重合体を含む混合物を加

硫処理した際の物性を望ましいとする等である。

[0088] <オレフィン重合体の製造方法>

本発明は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施可能である。

[0089] 液相重合法にて用いられる不活性化炭化水素媒体（不活性化炭化水素溶媒）としては具体的に、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、エチレンクロリド、ジクロロメタン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素；またはこれらの混合物を挙げることができる。また α -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

[0090] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、遷移金属化合物（A）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

[0091] 有機アルミニウムオキシ化合物（b-1）は、遷移金属化合物（A）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（b-1）/M〕が通常0.01～50000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。イオン性化合物（b-2）は、イオン性化合物（b-2）と、遷移金属化合物（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（b-2）/M〕が通常0.01～50000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。有機アルミニウム化合物（b-3）は、有機アルミニウム化合物（b-3）中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物（A）中の全遷移金属（M）とのモル比〔（b-3）/M〕が通常0.01～50000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

[0092] また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常+25～+200℃、好ましくは+25～+170℃の範囲であり、更に好ましくは+30～+150℃の範囲である。得られる α -オレフィン重合体の分子量、オレフィン重合触媒の重合活性によるが、+30℃以上であ

ることが生産性の観点から望ましい。

- [0093] 重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、バッチ式、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。
- [0094] 得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系内に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001～100NL程度が好ましい。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。このとき成分(B)は具体的には、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサン、ジエチル亜鉛等が挙げられる。
- [0095] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、重合反応系中のエチレン供給量をある規定量に制限する事を特徴とし、以下のように定められる。まず、炭素数3～10の α -オレフィンをガスとして供給する場合、エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとはそれぞれ重合器に連続的に供給しても良いし、間欠的に供給しても良い。また、重合器に供給するエチレンのモル数を P_E 、炭素数3～10の α -オレフィンのモル数を P_0 としたときに、エチレン供給量が微小のため供給したエチレンは全て液中に溶解したとの前提で、液中のモル分率 P_E/P_0 を規定した。この場合、 $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.030$ であることを特徴とし、この範囲であれば任意に用いることができるが、好ましくは $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.020$ であり、更に好ましくは $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.010$ であり、最も好ましくは $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.005$ である。
- [0096] 一方で、炭素数3～10の α -オレフィンを液体として供給する場合は、重合器に供給するエチレンのモル数を P_E 、炭素数3～10の α -オレフィンのモル数を P_0 としたときに、供給したエチレンが炭素数3～10の α -オレフィン中に溶解したとの前提で、液中のモル分率 P_E/P_0 を規定した。この場合、 $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.030$ であることを特徴とし、この範囲であ

れば任意に用いることができるが、好ましくは $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.020$ であり、更に好ましくは $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.010$ であり、最も好ましくは $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.005$ である。

[0097] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、重合活性と α -オレフィン重合体の分子量が向上する効果を発現する程度に微量のエチレンを重合させることで、高融点のシンジオタクティック α -オレフィン重合体が製造可能となる。上述したように、メタロセン触媒がプロピレンを重合する場合にプロピレンが2, 1-挿入した状態で反応が休止している触媒種が存在することが知られており、炭素数3~10の α -オレフィンを重合する場合にも類似の休止状態となった触媒種の存在が考えられる。ここに上で規定した量のエチレンを反応させると、休止状態の触媒種を再活性化して活性を向上させるだけでなく、ポリマー鎖の触媒種からの脱離を抑制することができるため、一旦休止していたポリマー鎖の成長反応を再開する事が可能となり、その結果 α -オレフィン重合体の分子量が増加していると考えられる。また驚くべき事に、アイソタクティック α -オレフィン重合体を製造する場合と比べて著しい向上効果がシンジオタクティック α -オレフィン重合体を製造する場合に見られたのが特徴的である。

[0098] <オレフィン重合体>

次に本発明の製造方法によって得られるオレフィン重合体について説明する。本発明の製造方法によって製造されるオレフィン重合体は、下記4つの特徴を有している。

[特徴1] 炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の α -オレフィンから導かれる構成単位Xと、エチレンから導かれる構成単位Yからなる重合体であって、重合体に占める構成単位Xの含有量を x (mol%)、重合体に占める構成単位Yの含有量を y (mol%)とした時、 $98.5 \leq x \leq 99.9$ 、かつ $1.5 \geq y \geq 0.1$ 、かつ $x + y = 100$ であることを特徴とし、好ましくは $98.6 \leq x \leq 99.9$ 、かつ $1.4 \geq y \geq 0.1$ 、かつ $x + y = 100$ であり、更に好ましくは $98.7 \leq x \leq 99.9$ 。

9、かつ $1.3 \geq y \geq 0.1$ 、かつ $x + y = 100$ であり、最も好ましくは $98.8 \leq x \leq 99.9$ 、かつ $1.2 \geq y \geq 0.1$ 、かつ $x + y = 100$ である。本発明の製造方法によって製造されるオレフィン重合体は、エチレンから導かれる単位を微量含むにも拘らず、高いラセミダイアッド分率、高融点を維持し、分子量が向上する。オレフィン重合体中のエチレン含量 y が規定の範囲より大きい場合、オレフィン重合体の融点だけでなく結晶化温度 (T_c) も低下するため、成型加工性が悪化するおそれがある。

[特徴2] ^{13}C -NMRにより測定され、ラセミダイアッド分率 ($[r]$) が $90\% \leq [r] < 100\%$ であることを特徴とし、好ましくは $95\% \leq [r] < 100\%$ であり、更に好ましくは $97\% \leq [r] < 100\%$ であり、最も好ましくは $98\% \leq [r] < 100\%$ である。本発明の製造方法によって製造されるオレフィン重合体は、ラセミダイアッド分率が高いため、エチレンから導かれる単位を微量含むにも拘らず高融点を維持している。

[特徴3] 135°C のデカリン溶液で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.70 dl/g 以上であることを特長とする。好ましくは 0.75 dl/g 以上であり、更に好ましくは 0.80 dl/g 以上であり、最も好ましくは 0.85 dl/g 以上である。分子量が高いオレフィン重合体は良好な強度や成型加工性を示すことが期待される。

[特徴4] 示差走査熱量計 (DSC) より求められる融点 (T_m) が 145°C 以上であることを特徴とし、好ましくは $T_m \geq 147^\circ\text{C}$ であり、更に好ましくは $T_m \geq 149^\circ\text{C}$ であり、最も好ましくは $T_m \geq 151^\circ\text{C}$ である。本発明の製造方法によって製造されるオレフィン重合体は、エチレンから導かれる単位を微量含むにも拘らず、高いラセミダイアッド分率、高融点を維持し、分子量が向上する。

[0099] 本発明のオレフィン重合体は、エチレンから導かれる単位を微量含むにも拘らず、高いラセミダイアッド分率、高融点を維持し、分子量も高いが、これは α -オレフィンの配列がシンジオタクティックな事に由来していると考えられる。シンジオタクティック構造の特徴として、上述したようにらせん

構造、平面ジグザグ構造など複数のエネルギー的に安定な結晶構造を採る事ができ、また一部の結晶構造間では可逆的に相転移が可能な事が知られている。アイソタクティックポリプロピレンの場合は、プロピレン3分子で1回転するらせん構造が優位なため、そこに微量でもエチレンから導かれる単位が含まれると、構成する結晶構造に与える影響が大きくて融点が低下し易いのに対して、シンジオタクティックポリプロピレンの場合は、エチレンから導かれる単位が結晶構造に与える影響を複数のエネルギー的に安定な結晶構造を採る事ができる事で最小化し、その結果として融点が低下しにくくなっていると推測している。また同様の効果がプロピレン以外のシンジオタクティック α -オレフィン重合体でも見られる事から、シンジオタクティック構造に特徴的な現象であると考えられる。

実施例

[0100] 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が、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。まず本発明の製造方法により得られたオレフィン重合体の物性を測定する方法について述べる。

[0101] <極限粘度 $[\eta]$ >

デカリン溶媒を用いて135℃で測定した値である。

[0102] <融点 (T_m)、結晶化温度 (T_c)、融解熱量 ($\Delta H(T_m)$) >

4-メチルー1-ペンテン重合体については、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製示差走査熱量計EXSTAR6000DSCを用いて窒素気流下(20mL/min)、試料(約5mg)を10℃/分で270℃まで昇温して270℃で5分間保持した後、-10℃/分で0℃まで冷却し、0℃で5分間保持した後、10℃/分で270℃まで昇温させた。この時の冷却時の結晶化温度ピークの頂点を結晶化温度(T_c)とした。また、2回目の昇温時の結晶溶融ピークの頂点を融点(T_m)として、ピークの積算値から融解熱量($\Delta H(T_m)$)を算出した。

[0103] プロピレン重合体については、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製示差走査熱量計EXSTAR6000DSCを用いて窒素気流下(20m

L/min)、試料(約5mg)を10℃/分で230℃まで昇温して230℃で10分間保持し、-10℃/分で30℃まで冷却して30℃で5分間保持した後、10℃/分で230℃まで昇温させた。この時の冷却時の結晶化温度ピークの頂点を結晶化温度(T_c)とした。また、2回目の昇温時の結晶熔融ピークの頂点を融点(T_m)として、ピークの積算値から融解熱量($\Delta H(T_m)$)を算出した。

[0104] なお、実施例および比較例で得られたオレフィン重合体において、二本以上の結晶熔融ピークが観測された場合には、最も高融点側のピークの頂点をオレフィン重合体の融点(T_m)と定義した。

[0105] <立体規則性およびエチレン含量>

o-ジクロロベンゼン- d_4 /ベンゼン- d_6 (4/1 [v/v])および1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2 を測定溶媒とし、測定温度120℃にて ^{13}C -NMRスペクトル(125MHz、日本電子製ECP500型および100MHz、日本電子製ECX400P型)を測定することでオレフィン重合体のラセミダイアッド分率($[r]$)を算出した。なお、エチレン挿入の影響を無視して算出した。例えば4-メチル-1-ペンテンを主成分とする重合体に関してはラセミ構造由来のシグナル(42.7ppm付近)の積分値をAとし、メソ構造由来のシグナル(42.4ppm付近)の積分値をBとすると、メソダイアッド分率($[m]$)/ラセミダイアッド分率($[r]$)=B/Aかつ $[m]+[r]=100$ として算出した。プロピレンを主成分とする重合体に関しては公知の文献を参考にして算出することができる。また、エチレン含量は ^{13}C -NMRスペクトルより、(Macromolecules, 1982, 15, 1150)を参考にして求めた。

[0106] <モル分率>

炭素数3~10の α -オレフィンのうち、気体の例としてプロピレン、液体の例として4-メチル-1-ペンテンを用いる場合を例示している。上記の通り、プロピレンの場合は供給するエチレンのモル数を M_E 、供給するプロピレンのモル数を M_0 としてモル分率 M_E/M_0 =(エチレン流量/プロピレン流

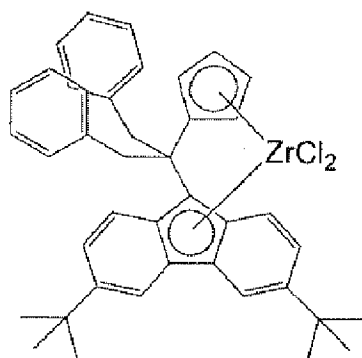
量)として算出した。また、4-メチルー1-ペンテンの場合は供給するエチレンのモル数を P_E 、4-メチルー1-ペンテンのモル数を P_0 としてモル分率 $P_E/P_0 = (\text{エチレン流量} / \text{4-メチルー1-ペンテンの装入量})$ として算出した。

[0107] <遷移金属化合物 (A)>

遷移金属化合物 (A) は、以下の特許公報に記載された方法で合成した。
特開2000-212194号公報、特開2004-168744号公報、
特開2004-189666号公報、特開2004-161957号公報、
特開2007-302854号公報、特開2007-302853号公報、
WO01/027124号公報、特表2001-526730号公報、特開
平10-226694号公報。

[0108] 遷移金属化合物 (a1) : ジベンジルメチレン (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

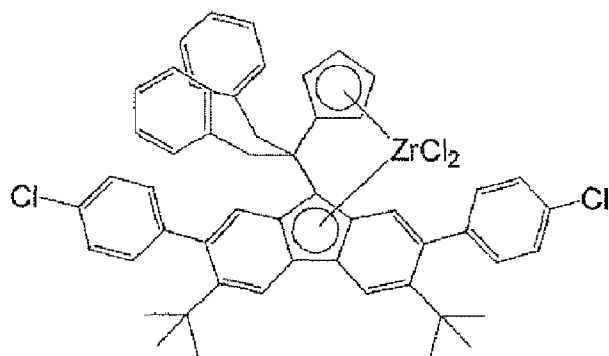
[0109] [化9]



[0110] 遷移金属化合物 (a2) : ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル)
(2, 7-ジ-*p*-クロロフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

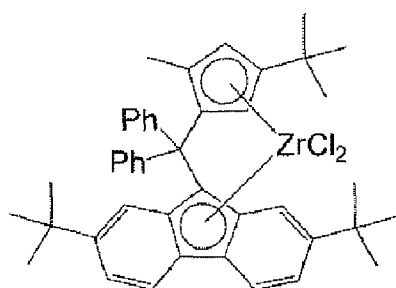
[0111]

[化10]



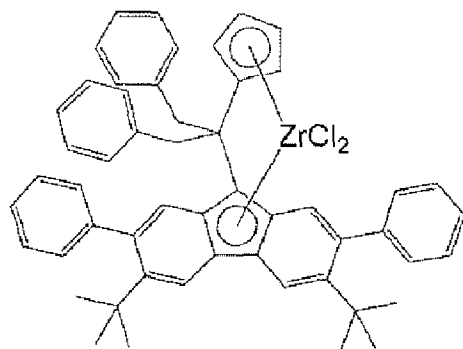
[0112] 遷移金属化合物 (a 3) : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

[0113] [化11]



[0114] 遷移金属化合物 (a 4) : ジベンジルメチレン (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

[0115] [化12]

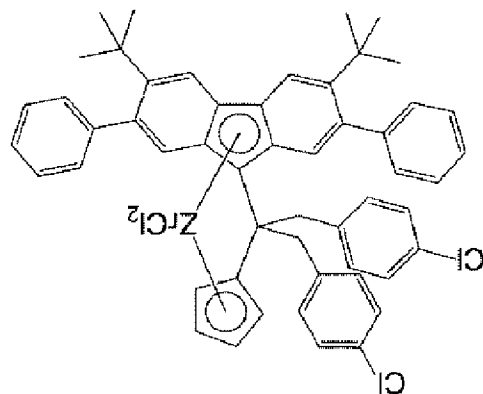


[0116] 遷移金属化合物 (a5) : ジーパークロロベンジルメチレン (シクロペン

タジエンル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジターフェルフルオ

レニル) ジルコニウムジクロリド

[0117] [化13]



[0118] [実施例 1]

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]

充分に窒素置換した内容量500mLのガラス製オートクレーブ (ガラス製吹き込み管付き) に4-メチル-1-ペンテンを200mL装入し、30℃で保持させておいた。一方、充分に窒素置換した内容量30mLの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これに東ソーファインケム製のメチルアルミノキサン溶液 (A1濃度: 1.52mol/L) を1.31mL (A1=2mmol)、次いでジベンジルメチレン (シクロペンタジエンル) (3, 6-ジターフェルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド2.79mg (0.004mmol) と脱水トルエン2mLを加えて10分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (A1=1.0M) 1.0mmolを添加し、次いで上記溶液をオートクレーブに加え、ガラス製吹き込み管から窒素2.5NL/h、エチレン0.5NL/hの混合ガスを流通させて重合を開始した。重合雰囲気中の $P_0=1.5875$ 、 $P_E=0.0037$ なので $P_E/P_0=0.0023$ と算出された。窒素とエチレンの混合ガスは重合中でも連続的に供給し、常圧下、30℃で10分間重合を行った後、少量のイソブチル

アルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を 1 mL の塩酸を含んだ 1.5 L のメタノールに加えて 4-メチル-1-ペンテン重合体を析出させた。これを 80°C で 10 時間減圧乾燥を行った結果、4-メチル-1-ペンテン重合体 4.90 g が得られた。重合活性は $7.35 \text{ kg/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られた 4-メチル-1-ペンテン重合体の $[\eta] = 0.88 \text{ dl/g}$ 、 $T_c = 153^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 201^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m) = 14.2 \text{ J/g}$ 、エチレン含量 = 0.2%、 $[r] = 98.2\%$ であった。

[0119] [実施例 2]

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]

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 (ガラス製吹き込み管付き) に 4-メチル-1-ペンテンを 200 mL 装入し、30°C で保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量 30 mL の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これに東ソーファインケム製のメチルアルミノキサンのヘキサンの溶液 (A_1 濃度: 1.52 mole/L) を 1.31 mL ($A_1 = 2 \text{ mmole}$)、次いでジベンジルメチレン (シクロペンタジエンル) ($3.6\text{-}ret\text{-}methylol\text{-}pentadiene$) ジルコニウムジクロリド 2.79 mg (0.004 mmole) と脱水トルエン 2 mL を加えて 10 分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ($A_1 = 1.0 \text{ M}$) 1.0 mmole を添加し、次いで上記溶液をオートクレーブに加え、ガラス製吹き込み管から窒素 10 NL/h 、エチレン 2 NL/h の混合ガスを流通させて重合を開始した。重合雰囲気中の $P_0 = 1.5875$ であり、 $P_E = 0.0074$ 、 $P_E/P_0 = 0.0047$ と算出された。窒素とエチレンの混合ガスは重合中も連続的に供給し、常圧下、30°C で 5 分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を 1 mL の塩酸を含んだ 1.5 L のメタノールに加えて 4-メチル-1-ペンテン重合体を析出させた。これを 80°C で 10 時間減圧乾燥を行った結果、4-メチル-1-ペンテン重合体 2.59 g が得られた。重合活性は $7.77 \text{ kg/mmole-Zr} \cdot$

h_r であり、得られた4-メチルー1-ペンテン重合体の極限粘度 $[\eta] = 0.98 \text{ dl/g}$ 、 $T_c = 149^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 199^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m) = 15.1 \text{ mJ/mg}$ 、エチレン含量 $= 0.4\%$ 、 $[r] = 97.7\%$ であった。

[0120] 〔実施例3〕

〔4-メチルー1-ペンテン重合体の製造〕

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（ガラス製吹き込み管付き）に4-メチルー1-ペンテンを200mL装入し、 30°C で保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mLの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これに東ソーファインケム製のメチルアルミノキサンのヘキサン溶液（Al濃度： 1.52 mmol/L ）を 1.31 mL （Al $=2 \text{ mmol}$ ）、次いでジベンジルメチレン(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 2.79 mg （ 0.004 mmol ）と脱水トルエン2mLを加えて10分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（Al $=1.0 \text{ M}$ ） 1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液をオートクレーブに加え、ガラス製吹き込み管から窒素 10 NL/h 、エチレン 6 NL/h の混合ガスを流通させて重合を開始した。重合雰囲気中の $P_o = 1.5875$ 、 $P_E = 0.0223$ であり、 $P_E/P_o = 0.0141$ と算出された。窒素とエチレンの混合ガスは重合中も連続的に供給し、常圧下、 30°C で5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を1mLの塩酸を含んだ1.5Lのメタノールに加えて4-メチルー1-ペンテン重合体を析出させた。これを 80°C で10時間減圧乾燥を行った結果、4-メチルー1-ペンテン重合体 2.96 g が得られた。重合活性は $8.88 \text{ kg/mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られた4-メチルー1-ペンテン重合体の極限粘度 $[\eta] = 1.10 \text{ dl/g}$ 、 $T_c = 143^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 197^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m) = 13.7 \text{ mJ/mg}$ 、エチレン含量 $= 0.6\%$ 、 $[r] = 97.6\%$ であった。

[0121] 〔実施例4〕

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]

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(ガラス製吹き込み管付き)に4-メチル-1-ペンテンを200mL装入し、30℃で保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mLの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これに東ソーファインケム製のメチルアルミニウムのヘキサンの溶液(A1濃度:1.52mol/L)を1.31mL(A1=2mmol)、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエンル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド2.79mg(0.004mmol)と脱水トルエン2mLを加えて10分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)1.0mmolを添加し、次いで上記溶液をオートクレーブに加え、ガラス製吹き込み管から窒素10NL/h、エチレン10NL/hの混合ガスを流通させて重合を開始した。重合雰囲気中の $P_0=1.5875$ 、 $P_E=$ エチレンのモル数 $=0.0372$ として $P_E/P_0=0.0234$ と算出された。窒素とエチレンの混合ガスは重合中も連続的に供給し、常圧下、30℃で5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を1mLの塩酸を含んだ1.5Lのメタノールに加えて4-メチル-1-ペンテン重合体を析出させた。これを80℃で10時間減圧乾燥を行った結果、4-メチル-1-ペンテン重合体3.18gが得られた。重合活性は9.54kg/mol・hであり、得られた4-メチル-1-ペンテン重合体の極限粘度 $[\eta]=1.18\text{ dl/g}$ 、 $T_c=139^\circ\text{C}$ 、 $T_m=195^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m)=12.7\text{ MJ/mol}$ 、エチレン含量 $=1.0\%$ であり、 $r_1=97.9\%$ であった。

[0122]

[比較例1]

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]

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(ガラス製吹き込み管付き)に4-メチル-1-ペンテンを200mL装入し、30

℃で保持させておいた。一方、充分に窒素置換した内容量30mLの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これに東ソーフアイソケム製のメチルアルミニウムのヘキサンの溶液(A1濃度:1.52mmol/L)を1.31mL(A1=2mmol)、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエンル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド2.79mg(0.004mmol)と脱水トルエン2mLを加えて10分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)1.0mmolを添加し、次いで上記溶液をオートクレーブに加え、ガラス製吹き込み管から窒素50NL/hを流通させて重合を開始した。窒素は重合中も連続的に供給し、常圧下、30℃で30分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を1mLの塩酸を含んだ1.5Lのメタノールに加えて4-メチル-1-ペンテン重合体を析出させた。これを80℃で10時間減圧乾燥を行った結果、4-メチル-1-ペンテン重合体0.43gが得られた。重合活性は0.22kg/mmole・hrであり、得られた4-メチル-1-ペンテン重合体の極限粘度 $[\eta] = 0.6$ dl/g、 $T_g = 155^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 204^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m) = 20.3$ J/mol、エチレン含量=0.0%、 $[r] = 98.0\%$ であった。

[0123]

[比較例2]

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]
ガラス製吹き込み管から窒素10NL/h、エチレン100NL/hの混合ガスを流通させ、重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.2340$ とした以外は実施例1に従い実験を行った。

[0124]

[比較例3]

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]
ガラス製吹き込み管からエチレン150NL/hの混合ガスを流通させ、重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.2808$ とした以外は実施例1に従い実験を行った。

[0125]

[実施例 5]

[プロピレン重合体の製造]

充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 (ガラス製吹き込み管付き) にヘプタンを 400 mL 装入し、50°C で保持させてお

いた。一方、充分に窒素置換した内容量 30 mL の枝付きフラスコにマダネ

チツクスターラーを入れ、これに東ソーファインケム製のメチルアルミニキ

サンのヘキサシ溶液 (A1 濃度: 1.52 mmol/L) を 2.62 mL (A

1 = 4 mmol)、次いでジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (

2, 7-ジ-*p*-クロロフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオリニ

ル) ジルコニウムジクロリド 3.67 mg (0.004 mmol) と脱水ト

ルエン 2 mL を加えて 10 分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートク

レーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (A1 = 1.0 M)

1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液をオートクレーブに加え、ガラス

製吹き込み管からプロピレン 150 NL/h、エチレン 1 NL/h の混合ガ

スを流通させて重合を開始した。重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.0067$ と

算出された。プロピレン/エチレン混合ガスは重合中も連続的に供給し、常

圧下、50°C で 15 分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添

加し重合を停止した。ポリマー溶液を 1 mL の塩酸を含んだ 1.5 L のメタ

ノールに加えてプロピレン重合体を析出させた。得られたプロピレン重合体

は 80°C で 10 時間、減圧乾燥を行った結果、プロピレン重合体 3.76 g

が得られた。重合活性は 3.76 kg/mmole- h であり、得ら

れたプロピレン重合体の $[\eta] = 1.57 \text{ dl/g}$ 、 $T_c = 102^\circ\text{C}$ 、 T_m

$= 155^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m) = 51.6 \text{ J/g}$ 、エチレン含量 = 0.5%

、 $[r] = 98.0\%$ であった。

[0126]

[実施例 6]

[プロピレン重合体の製造]

ガラス製吹き込み管からプロピレン 150 NL/h、エチレン 0.8 NL

/h の混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.$

0053とした以外は実施例5に従い実験を行った。

[0127] 〔実施例7〕

〔プロピレン重合体の製造〕

ガラス製吹き込み管からプロピレン150NL/h、エチレン1.5NL/hの混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_O=0$.

0100とした以外は実施例5に従い実験を行った。

[0128] 〔実施例8〕

〔プロピレン重合体の製造〕

ガラス製吹き込み管からプロピレン150NL/h、エチレン4.0NL/hの混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_O=0$.

0267とした以外は実施例5に従い実験を行った。

[0129] 〔比較例4〕

〔プロピレン重合体の製造〕

ガラス製吹き込み管からプロピレン150NL/hのみを流通させて重合を開始した以外は実施例5に従い実験を行った。

[0130] 〔比較例5〕

〔プロピレン重合体の製造〕

ガラス製吹き込み管からプロピレン150NL/h、エチレン10.5NL/hの混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_O=0$.
0700とした以外は実施例5に従い実験を行った。

[0131] 〔実施例9〕

〔プロピレン重合体の製造〕

遷移金属化合物を(a4)：ジベンジルメチレン（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とし、ガラス製吹き込み管からプロピレン150NL/h、エチレン0.3NL/hの混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_O=0$.
0020とした以外は実施例5に従い実験を行った。

[0132] 〔実施例 10〕

[プロピレン重合体の製造]

遷移金属化合物を (a 4) : ジベンジルメチレン (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とした以外は実施例 5 に従い実験を行った。

[0133] 〔比較例 6〕

[プロピレン重合体の製造]

遷移金属化合物を (a 4) : ジベンジルメチレン (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とし、ガラス製吹き込み管からプロピレン 150 NL/h のみを流通させて重合を開始した以外は実施例 5 に従い実験を行った。

[0134] 〔実施例 11〕

[プロピレン重合体の製造]

遷移金属化合物を (a 5) : ジ-*p*-クロロベンジルメチレン (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とし、ガラス製吹き込み管からプロピレン 150 NL/h、エチレン 0.45 NL/h の混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.0033$ とした以外は実施例 5 に従い実験を行った。

[0135] 〔比較例 7〕

[プロピレン重合体の製造]

遷移金属化合物を (a 5) : ジ-*p*-クロロベンジルメチレン (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とし、ガラス製吹き込み管からプロピレン 150 NL/h のみを流通させて重合を開始した以外は実施例 5 に従い実験を行った。

[0136] 〔参考例 1〕

[4-メチル-1-ペンテン重合体の製造]

[illegible]

- ー t e r t - ブチルアルコール) ジルコニウムジクロリド 2.96 mg (0.004 mmol) と脱水トルエン 2 mL を加えて 10 分間攪拌した。窒素を流通させておいたオートクレーフ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ($A_1 = 1.0 M$) 1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液をオートクレーフに加え、ガウス製吹き込み管から窒素 100 mL/h、エチレン 20 mL/h の混合ガスを流通させて重合を開始した。重合雰囲気中の $P_0 = 1.5875$ であり、 $P_E = 0.1488$ として $P_E/P_0 = 0.0937$ と算出された。窒素/エチレン混合ガスは重合中も連続的に供給し、常圧下、40°C で 10 分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を 1 mL の塩酸を含んだ 1.5 L のメタノールに加えて 4-メチル-1-ペンテン重合体を析出させた。これを 80°C で 10 時間減圧乾燥を行った結果、4-メチル-1-ペンテン重合体 1.03 g が得られた。重合活性は $1.55 \text{ kg} / \text{mmol} \cdot \text{h}$ であり、得られた 4-メチル-1-ペンテン重合体の $[\eta] = 1.57 \text{ dl/g}$ 、 $T_c = 200^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 228^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H(T_m) = 19.2 \text{ MJ/mg}$ 、エチレン含量 = 0.3% であり、 $[r] = 2.0\%$ であった。
- [0138] [参考例 3] ガウス製吹き込み管から窒素 25 mL/h、エチレン 5 mL/h の混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.0023$ とした以外は参考例 2 に従い実験を行った。
- [0139] [参考例 4] ガウス製吹き込み管から窒素 20 mL/h、エチレン 4 N L/h の混合ガスを流通させて重合を開始し、重合雰囲気中の $P_E/P_0 = 0.0190$ とした以外は参考例 2 に従い実験を行った。
- [0140] 実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 7、参考例 1 ~ 4 の結果を表 1 ~ 表 15 に示す。
- [0141]

[表1-1]

表1-1

Run-No.	α -オレフィン	遷移金属 化合物	P_E/P_0	重合活性 kg/mmol-Zr·hr	$[\eta]$ dl/g	T_c °C	T_m °C	エチレン含 量 mol%	$[\alpha]$ °
実施例1	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.0023	7.35	0.88	153	201	0.2	98.2
実施例2	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.0047	7.77	0.98	149	199	0.4	97.7
実施例3	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.0141	8.88	1.10	143	197	0.6	97.6
実施例4	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.0234	9.54	1.18	139	195	1.0	97.9
比較例1	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.0000	0.22	0.60	155	204	0.0	98.0
比較例2	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.2340	17.30	1.22	118	181	3.6	97.7
比較例3	4-メチル-1-ヘプテン	a1	0.2808	16.69	1.37	109	172	4.5	97.7

[表1-2]

表1-2

Run-No.	α -オレフィン	遷移金属 化合物	P_E/P_O	重合活性 kg/mmol-Zr·hr	$[\eta]$ dl/g	T_c °C	T_m °C	エチレン含 量 mol%	$[r]$ %
実施例5	70 C_{12}	a2	0.0067	3.76	1.57	102	155	0.5	98.0
実施例6	70 C_{12}	a2	0.0053	3.05	1.49	104	155	0.3	98.7
実施例7	70 C_{12}	a2	0.0100	3.50	1.50	103	154	0.5	98.0
実施例8	70 C_{12}	a2	0.0267	3.83	1.52	101	153	1.2	97.8
比較例4	70 C_{12}	a2	0.0000	1.60	1.40	102	156	0.0	98.0
比較例5	70 C_{12}	a2	0.0700	5.95	1.40	87	140	3.0	97.0

[表1-3]

表1-3

Run-No.	α -オレフィン	遷移金属 化合物	P_E/P_O	重合活性 kg/mmol-Zr·hr	$[\eta]$ dl/g	T_c °C	T_m °C	エチレン含 量 mol%	$[r]$ %
実施例9	プロピレン	a4	0.0020	5.80	1.73	101	154	0.5	98.0
実施例10	プロピレン	a4	0.0067	8.60	1.84	99	152	1.4	96.0
比較例6	プロピレン	a4	0.0000	2.69	1.72	103	154	0.0	98.0

[0144] [表1-4]

表1-4

Run-No.	α -オレフィン	遷移金属 化合物	P_E/P_0	重合活性 kg/mmol-Zr·hr	$[\eta]$ dl/g	T_c °C	T_m °C	エチレン含 量 mol%	$[\alpha]$ °
実施例11	7 ^o PE ^o LN	a5	0.0033	4.17	1.65	145	152	0.7	97.5
比較例7	7 ^o PE ^o LN	a5	0.0000	2.03	1.55	145	156	0.0	98.0

[0145]

[表1-5]

表1-5

Run-No.	α -オレフィン	遷移金属 化合物	P_E/P_O	重合活性 kg/(mmol-Zr $\cdot$ hr)	[η] dl/g	Tc °C	Tm °C	エチレン含 量		[η] %
								mol%		
参考例1	4-メチル-1-ペンテン	a3	0.0000	0.91	2.04	203	232	0.0		2.0
参考例2	4-メチル-1-ペンテン	a3	0.0037	1.55	1.57	200	228	0.3		2.0
参考例3	4-メチル-1-ペンテン	a3	0.0023	1.68	1.66	203	231	0.0		2.0
参考例4	4-メチル-1-ペンテン	a3	0.0190	1.95	1.76	205	231	0.0		2.0

遷移金属
化合物

a1: ジベンジルメチレン(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
a2: ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*p*-クロロフェニル-3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
a3: ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル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
a4: ジベンジルメチレン(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
a5: *p*-クロロベンジルメチレン(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

産業上の利用可能性

[0146] 本発明により、工業的に製造可能な条件下で、優れた重合活性で、高分子量かつ高融点のシンジオタクティック α - オレフィン重合体を製造できることがポリオレフィン産業界に与えるメリットは大きい。例えば、プロピレンとエチレンとをモノマーとして用いる場合には、得られたシンジオタクティックポリプロピレンがエチレンから導かれる単位を微量含むにも拘らず、ラセミダイアッド分率、分子量ともに高く、高融点を維持している。またプロピレン以外の α - オレフィンを用いた際にも同様に、ラセミダイアッド分率、分子量ともに高く、高融点を維持したシンジオタクティック α - オレフィン重合体を工業的に製造可能とするなど幅広く応用できる方法であり、有益である。

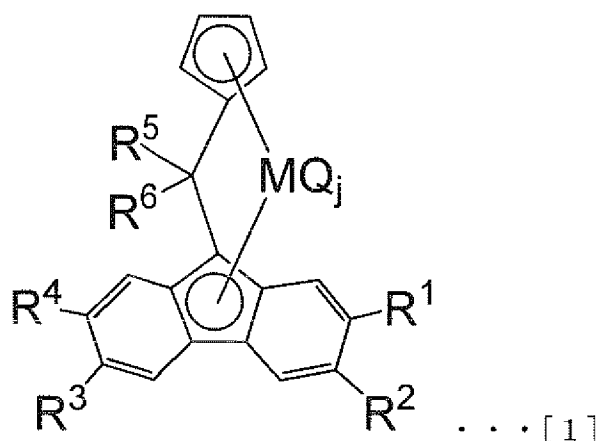
請求の範囲

[請求項1]

(A) 下記一般式[1]で表される遷移金属化合物と、

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素数3~10の α -オレフィン1種以上と少量のエチレンを含むモノマーを重合温度25℃以上の条件下において重合する際に、重合器に供給するエチレンのモル数を P_E 、炭素数3~10の α -オレフィンのモル数を P_0 としたときに、 $0.001 \leq P_E/P_0 \leq 0.030$ を満足するシンジオタクティック α -オレフィン重合体の製造方法。

[化1]



〔一般式〔1〕中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の4つの基は水素原子、炭化水素基、およびケイ素含有基からなる群より選ばれ、それぞれ同一でも異なっても良く、 R^1 と R^2 とは相互に結合して環を形成せず、 R^3 と R^4 とは相互に結合して環を形成しない。 R^5 および R^6 は水素原子、炭素数2~20の炭化水素基、およびケイ素含有基からなる群より選ばれる原子、または置換基であり、相互に同一でも異なっても良い。Mはチタン原子、ジルコニウム原子およびハフニウム原子から選ばれ、Qはハロゲン原子、炭化水素基、炭素数が10

以下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す。 j は 1 ～ 4 の整数を示し、 j が 2 以上のときは複数ある Q は相互に同一でも異なってもよい。
]

[請求項2] 前記一般式[1]において、 R^2 および R^3 が同一の原子または同一の基である事の特徴とする、請求項1に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項3] 前記一般式[1]において、 R^2 および R^3 が t - ブチル基である事の特徴とする、請求項1または請求項2に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項4] 前記一般式[1]において、 R^2 および R^3 が t - ブチル基であり、 R^1 および R^4 は水素原子、または炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、それぞれ同一でも異なってもよいことを特徴とする、請求項1 ～ 3 の何れか1項に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項5] 前記一般式[1]において、 R^5 および R^6 が炭素数 6 ～ 20 の炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なってもよいことを特徴とする、請求項1に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項6] 前記一般式[1]において、 R^5 および R^6 が炭素数 6 ～ 20 のアリール基、または炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基であり、それぞれ同一でも異なってもよい事の特徴とする、請求項1または請求項5に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項7] 前記一般式[1]において、 R^2 および R^3 が t - ブチル基であり、 R^1 および R^4 は水素原子、または炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^5 および R^6 が炭素数 6 ～ 20 のアリール基、または炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基であり、それぞれ同一でも異なってもよい事の特徴とする、請求項1 ～ 6 の何

れか 1 項に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項8] 前記一般式[1]において、 R^5 および R^6 が炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基である事の特徴とする、請求項 7 に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項9] 前記炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンの少なくとも 1 種がプロピレンであることを特徴とする、請求項 1 に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項10] 請求項 1 に記載の製造方法に従って連続的または間欠的にエチレンおよび／またはプロピレンを重合器に供給する方法であって、エチレンのモル数を P_E 、プロピレンのモル数を P_0 としたときに、 $0.001 \leq P_E / P_0 \leq 0.030$ であることを特徴とするシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項11] 前記炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンの少なくとも 1 種が 4 - メチル - 1 - ペンテンであることを特徴とする、請求項 1 に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[請求項12] 炭素数 3 ～ 10 の α - オレフィンの少なくとも 1 種以上から導かれる構成単位 X と、エチレンから導かれる構成単位 Y からなる重合体であって、下記の要件[1]～[4]のすべてを満たす請求項 1 ～ 6 に記載のシンジオタクティック α - オレフィン重合体の製造方法。

[1] 重合体に占める構成単位 X の含有量を x (mol%)、重合体に占める構成単位 Y の含有量を y (mol%) とした時、 $98.5 \leq x \leq 99.9$ 、かつ $1.5 \geq y \geq 0.1$ 、かつ $x + y = 100$ である。

[2] ^{13}C -NMRにより測定され、ラセミダイアッド分率 ($[r]$) が、 $90\% \leq [r] < 100\%$ である。

[3] 135°C のデカリン溶液で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.70 dl/g 以上である。

[4] 示差走査熱量計 (DSC) より求められる融点 (T_m) が 145

℃以上である。