

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第4145964号
(P4145964)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日 (2008.6.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 17/00 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01)

C O 7 F	17/00	C S P
C O 8 F	4/642	
C O 8 F	10/00	
C O 7 F	7/00	A

請求項の数 13 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平7-145881
(22) 出願日 平成7年6月13日 (1995.6.13)
(65) 公開番号 特開平8-3212
(43) 公開日 平成8年1月9日 (1996.1.9)
審査請求日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
(31) 優先権主張番号 P4420456.6
(32) 優先日 平成6年6月13日 (1994.6.13)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 500289758
 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベ
 ハー
 ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
 9, ブリュール・シュトラッセ 60

(74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫

(74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰

(74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

(74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100108899
 弁理士 松本 謙

[最終頁に続く](#)

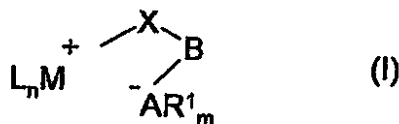
(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I :

【化 1】



「式中、

Lは、同一であっても、異なってもよく、各々、非置換シクロペンタジエニル基または2-メチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル、2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル、4, 5-ベンゾインデニル、フルオレニル、4, 7-tert-ブチルフルオレニルもしくは2-メチル-4-(2-ピリジル)インデニルから選択される置換シクロペンタジエニル基であり、ここで、2個の基LがブリッジZを介して互いに結合できる、そして、

Zは、 CR^2R^3 若しくは SiR^2R^3 または単位 $Si-(CR^2R^3)_x-Si$ であり、これらは2個のフラグメント $L_nM^+XBA-R^1_m$ を互いに結合し、ここで、xは0~10の整数であり、 R^2 および R^3 は同一または異なり、各々、水素原子、ハロゲン

原子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 または $\diagup$ および R^3 は、Lに結合することができ、

nは2に等しく、

Mは、元素の周期律表のIVb族の金属原子であり；

Xは、ヘテロ原子または1～40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Bは、1～40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

10

Aは、元素の周期律表のIb族、IIb族、IIIIa族、IIIIb族、IVa族、Va族、Vb族、VIb族、VIIb族またはVIIIIb族の金属原子であり；

R^1 は、同一であっても、異なっているてもよく、各々、過ハロゲン化された $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基であり、

mは、1、2、3、4または5に等しい。]

で表される双性イオン遷移金属化合物。

【請求項2】

基LがブリッジZを介して互いに結合される、請求項1に記載の遷移金属化合物。

【請求項3】

XおよびBが、合わさって、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基で置換されていてもよい、3員環～5員環アルキル鎖を形成し；

20

Aが、元素の周期律表のIb族、IIb族、IIIIa族、IIIIb族、IVa族、Va族、Vb族の金属であり；

R^1 が、同一であっても、異なっているてもよく、各々、1～20個の炭素原子を有する、過フルオロ化されたアルキルまたはアリール基であり；

mが、2、3または4に等しい、請求項1または2に記載の遷移金属化合物。

【請求項4】

Mが、ジルコニウムであり；

二つの基Lが互いにブリッジZ（Zは、 CR^2R^3 または SiR^2R^3 である）を介して結合されており；

30

XおよびBが、合わさって、水素原子が $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基によって置換されていてもよい不飽和4員環アルキル鎖を形成し；

Aが、ホウ素原子であり；

R^1 が、同一であり、各々、ペンタフルオロフェニル基（ C_6F_5 ）であり；そして

mが、3に等しい、請求項1～3のいずれかに記載の遷移金属化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載した少なくとも一つの遷移金属化合物を含む触媒成分。

【請求項6】

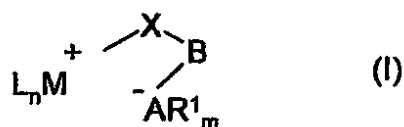
追加として、担体を含有する、請求項5に記載の少なくとも一つの遷移金属化合物を含む触媒成分。

40

【請求項7】

式I：

【化2】



[式中、Lは、同一であっても、異なっているてもよく、各々、非置換シクロペンタジエニル基または2-メチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2

50

ーメチルー４ーフェニルインデニル、２ーメチルー４，５ーベンゾインデニル、２ーメチルー４，６ージイソプロピルインデニル、４，５ーベンゾインデニル、フルオレニル、４，７ーｔーブチルフルオレニルまたは２ーメチルー４（２ーピリジル）インデニルから選択される置換シクロペンタジエニル基であり、ここで、二つの基LがブリッジZを介して互いに結合できる、そして、

Zは、 $\text{C R}^2 \text{ R}^3$ 若しくは $\text{S i R}^2 \text{ R}^3$ または $\text{S i} - (\text{C R}^2 \text{ R}^3)_x - \text{S i}$ 単位であり、これらは２個のフラグメント $\text{L}_n \text{ M}^+ \text{ X B A} - \text{R}^1_m$ を互いに結合し、ここで、xは0～10の整数であり、 R^2 および R^3 は同一または異なり、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリール基、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 または R^3 は、Lに結合することができ、

nは2に等しく、

Mは、元素の周期律表のⅤb族の金属原子であり；

Xは、ヘテロ原子または1～40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

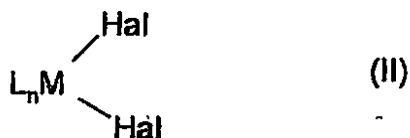
Bは、1～40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Aは、元素の周期律表のⅠb族、Ⅱb族、Ⅲa族、Ⅲb族、Ⅳa族、Ⅴa族、Ⅴb族、Ⅵb族、Ⅶb族またはⅧb族の金属原子であり；

R^1 は、同一であっても、異なってもよく、各々、過ハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ 炭化水素基であり、

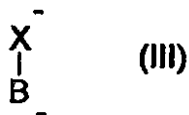
mは、1、2、3、4または5に等しい。】の化合物を製造するための方法であって、該方法が、式ⅠⅠ：

【化3】



で表される化合物を、式ⅠⅠⅠ：

【化4】

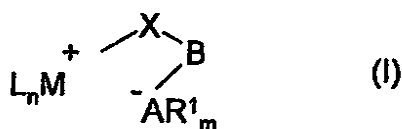


で表される化合物と反応させ、その反応生成物を、式 A R^1_m と反応させる〔ただし、式ⅠⅠおよび式ⅠⅠⅠ中のL、n、M、X、B、A、 R^1 およびm、ならびに A R^1_m は、式Ⅰについて定義した通りであり、Halは、ハロゲン原子である。〕ことを含む方法。

【請求項8】

式Ⅰ：

【化6】



〔式中、

Lは、同一であっても、異なってもよく、各々、無置換シクロペンタジエニル基ま

たは2-メチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル、2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル、4, 5-ベンゾインデニル、フルオレニル、4, 7-tert-ブチルフルオレニルまたは2-メチル-4-(2-ピリジル)インデニルから選択される置換シクロペンタジエニル基であり、ここで、2個の基LがブリッジZを介して互いに結合できる、そして、

Zは、 CR^2R^3 若しくは SiR^2R^3 または $Si-(CR^2R^3)_x-Si$ 単位であり、これらは2個のフラグメント $L_nM^+XBA-R^1m$ を互いに結合し、ここで、xは0~10の整数であり、 R^2 および R^3 は同一または異なり、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6\sim C_{14}$ アリール基、 $C_6\sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6\sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7\sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7\sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8\sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 または $\diagup$ および R^3 は、Lに結合することができ、

nは2に等しく、

Mは、元素の周期律表のIVb族の金属原子であり；

Xは、ヘテロ原子または1~40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Bは、1~40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Aは、元素の周期律表のIb族、IIb族、IIa族、IIIb族、IVa族、Va族、Vb族、VIb族、VIIb族またはVIIIb族の金属原子であり；

R^1 は、同一であっても、異なっているてもよく、各々、過ハロゲン化された $C_1\sim C_{40}$ 炭化水素基であり、

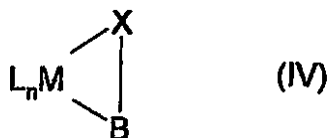
mは、1、2、3、4または5に等しい。]

で表される遷移金属化合物のオレフィン重合反応のための使用。

【請求項9】

式IV：

【化10】



[式中、Lは、同一であっても、異なっているてもよく、各々、無置換インデニル基または2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル、2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル、4, 5-ベンゾインデニル、フルオレニル、4, 7-tert-ブチルフルオレニルまたは2-メチル-4-(2-ピリジル)インデニルから選択される置換インデニル基であり、ここで、2個の基LがブリッジZを介して互いに結合している、そして、

Zは、 CR^2R^3 若しくは SiR^2R^3 または $Si-(CR^2R^3)_x-Si$ 単位であり、これらは2個のフラグメント $L_nM^+XBA-R^1m$ を互いに結合し、ここで、xは0~10の整数であり、 R^2 および R^3 は同一または異なり、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6\sim C_{14}$ アリール基、 $C_6\sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6\sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7\sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7\sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8\sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 または $\diagup$ および R^3 は、Lに結合することができ、

nは2に等しく、

Mは、元素の周期律表のIVb族の金属原子であり；

Xは、ヘテロ原子または1～40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Bは、1～40個の炭素原子を有する炭化水素基である。］で表される遷移金属化合物

。

【請求項10】

Zが CR^2R^3 または SiR^2R^3 であり、

XおよびBが、合わさって、飽和もしくは不飽和であってもよく、無置換もしくは一以上の $C_1\sim C_{20}$ 炭化水素基で置換されていてもよい、3員環～5員環炭化水素鎖を形成し；

R^2 および R^3 は、同一であっても、異なってもよく、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6\sim C_{14}$ アリール基、 $C_6\sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7\sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7\sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8\sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 および R^3 は、場合によりLに結合していてもよい、請求項9に記載の遷移金属化合物。

10

【請求項11】

Mがジルコニウムであり、

Zが、 CR^2R^3 または SiR^2R^3 であり；

XおよびBが、合わさって、不飽和4員環炭化水素鎖を形成し、当該不飽和4員環炭化水素鎖の水素が場合によって $C_1\sim C_{20}$ アルキル基により置換され；

20

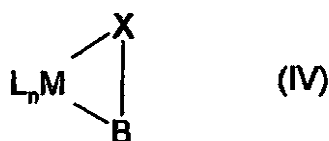
R^2 および R^3 は、同一であっても、異なってもよく、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6\sim C_{14}$ アリール基、 $C_6\sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7\sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7\sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8\sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 および R^3 は、場合によりLに結合していてもよい、請求項9または10に記載の遷移金属化合物。

【請求項12】

式IV：

【化11】

30



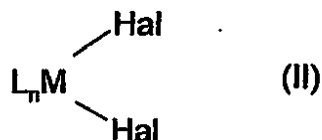
[Lは、同一または異なってもよく、各々、無置換インデニル基または、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4,5-ベンゾインデニル、2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル、4,5-ベンゾインデニル、フルオレニル、4,7-tert-ブチルフルオレニルまたは2-メチル-4-(2-ピリジル)インデニルから選択される置換インデニル基であり、ここで、2個の基LがブリッジZを介して互いに結合している、そして、

40

Zは、 CR^2R^3 若しくは SiR^2R^3 または $Si-(CR^2R^3)_x-Si$ 単位であり、これらは2個のフラグメント $L_n M^+ XBA-R^1_m$ を互いに結合し、ここで、xは0～10の整数であり、 R^2 および R^3 は同一または異なり、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6\sim C_{14}$ アリール基、 $C_6\sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6\sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7\sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7\sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8\sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 または/ R^3 は、Lに結合することができ、

50

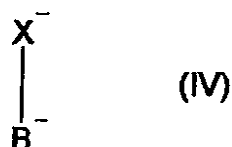
n は 2 に等しく、
 M は、元素の周期律表の I V b 族の金属原子であり；
 X は、ヘテロ原子または 1 ～ 4 0 個の炭素原子を有する炭化水素基であり；
 B は、1 ～ 4 0 個の炭素原子を有する炭化水素基である。］ で表される化合物の製造法
 であって、式 I I
 【化 1 2】



10

の化合物と式 I I I

【化 1 3】



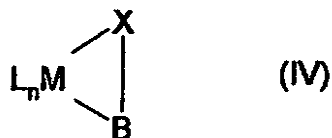
の化合物とを反応させることを含み、式 I I および I I I 中の L、n、M、X および B は
 式 I V について定義した通りであり、H a l はハロゲン原子である、前記製造法。

20

【請求項 1 3】

請求項 8 に記載の式 I V：

【化 1 4】



〔L は、同一または異なっているいてもよく、各々、無置換インデニル基または、2-メチ
 ルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4, 5-ベンゾイン
 デニル、2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル、4, 5-ベンゾインデニル、
 フルオレニル、4, 7-tert-ブチルフルオレニルまたは2-メチル-4-(2-ピ
 リジル)インデニルから選択される置換インデニル基であり、ここで、2 個の基 L がブリ
 ヅジ Z を介して互いに結合している、そして、

30

Z は、 CR^2R^3 若しくは SiR^2R^3 または $\text{Si}-(\text{CR}^2\text{R}^3)_x-\text{Si}$ 単位であ
 り、これらは 2 個のフラグメント $\text{L}_n\text{M}^+\text{XBA}-\text{R}^1_m$ を互いに結合し、ここで、x は
 0 ～ 1 0 の整数であり、 R^2 および R^3 は同一または異なり、各々、水素原子、ハロゲン
 原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ フルオロアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルコキシ基、
 $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ アリール基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ フルオロアリール基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ アリールオキシ基、
 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ アルキルアリール基、
 $\text{C}_8\sim\text{C}_{40}$ アリールアルケニル基であり、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原
 子とともに、一以上の環を形成し、そして、 R^2 または $\diagup$ および R^3 は、L に結合すること
 ができ、

40

n は 2 に等しく、
 M は、元素の周期律表の I V b 族の金属原子であり；
 X は、ヘテロ原子または 1 ～ 4 0 個の炭素原子を有する炭化水素基であり；
 B は、1 ～ 4 0 個の炭素原子を有する炭化水素基である。］ で表される遷移金属化合物
 のオレフィン重合反応用の触媒を製造するための使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

【産業上の利用分野】

本発明は、オレフィン類の重合に使用して有効な双性イオン中性遷移金属化合物に関する。このように、アルミノオキサン類、例えば、メチルアルミノオキサン(MAO)の助触媒としての使用は、省くことができるが、なお高触媒活性を達成する。

【0002】

【従来の技術】

メタロセン類を使用するチーグラナーナッター(Ziegler-Natta)重合における式 R_3M^+ ($M=Ti, Zr, Hf$)のカチオン性14-電子錯体の役割は、一般に認識されている(M. Bochmann, Nacr. Chem. Techn. 1993, 41, 1220)。

【0003】

MAOは、従来、最も有効な助触媒であるが、大過剰に使用する必要があり、式 R_3M^+ ($M=Ti, Zr, Hf$)で表されるカチオン性アルキル錯体の合成は、MAOを含まない触媒へのルートを提供し、これらのあるものは、かなりの活性を有する。

【0004】

カチオン性アルキル錯体は、

(a) メタロセン-ジアルキル錯体の、例えば、 $AgBPh_4$ または $[Cp_2Fe][BPh_4]$ での酸化によるか、

(b) メタロセン-アルキル化合物の、例えば、極めて安定な、非塩基性テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオン(例えば、 $[PhMe_2NH]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ の弱酸アンモニウム塩でのプロトリシスによるか、または、

(c) メタロセン-アルキル化合物からの強ルイス酸によるアルキル基の引き抜きによって製造することができる。ここで使用することのできるルイス酸は、塩($Ph_3C^+BR_4^-$)または強い中性のルイス酸、例えば、 $B(C_6F_5)_3$ である。

【0005】

J. Organomet. Chem. 1970, 22, 659は、テトラメチルチタンのトリフェニルボランまたはトリベンジルボランとの反応を記載している。

【0006】

J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを使用するメタロセン-アルキル化合物からのアルキル基の引き抜きによって生成する“カチオン様(cation-like)”のメタロセン重合触媒の合成を記載している。 $[1, 2-(CH_3)_2C_5H_3]_2-ZrCH_3]^+[CH_3B(C_6H_5)_3]^-$ の結晶構造は、ボレートアニオンの CH_3 基が金属中心に弱く配位した塩様の構造を示す。EP 427, 697は、この合成原理と、中性のメタロセン種(例えば、 Cp_2ZrMe_2)、ルイス酸(例えば、 $B(C_6H_5)_3$)およびアルミニウムアルキル類を含む対応する触媒システムとを特許請求している。

【0007】

EP 520,732は、上記説明した原理に従う一般式 LMX^+XA^- で表される塩を製造するための方法を特許請求している。

【0008】

EP 558,158は、メタロセン-ジアルキル化合物と式 $[R_3NH]^+[BPh_4]^-$ の塩とから製造される双性イオン触媒システムを特許請求している。このような塩の $Cp^*_2ZrMe_2$ との反応は、メタン脱離によるプロトリシスによって、中間体ジルコノセン-メチルカチオンを発生し、これが、テトラフェニルボレート炭素-水素結合のC-H活性化およびメタンのリニュー(renewed)脱離後、反応して、双性イオン $Cp^*_2Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3$ を与える。Zr原子は、ここで、フェニル環の炭素原子と共有結合し、アゴスチック(agostic)水素結合を介して安定化される。この反応原理に従えば、メタロセン-ジアルキル種の第1工程における過フルオロ化された $[R_3NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 塩でのプロトリシスは、同様に、カチオン種を形成し、続く、反応(C-H活性化)によって、双性イオン錯体を与える[すなわち、金属原子は、“前者(former)”のアニオンと共有結合する。]ことは、不可能である。この方法は、また、アルキル基Rが互いに環式結合した、メタロセン類 Cp_2MR_2 、例えば、 $Cp_2Zr(2, 3-ジメチル-1,$

10

20

30

40

50

3-ブタジエン)を使用する。式 $[Cp_2Zr-R-RH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ で表される塩が、プロトンリシスの後に形成される。

【0009】

米国特許5,198,401は、過フルオロ化されたテトラフェニルボレートアニオンを有するジメチルアニリニウム塩を用いる対応するシステムを特許請求している。この引例は、また、アルキル基Rが互いに環式に結合しているメタロセン類 Cp_2MR_2 、例えば、 $Cp_2Zr-(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)$ を用いる。プロトンリシス後、式 $[Cp_2Zr-R-RH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ で表される塩が、同様に、形成される。EP 277,003、EP 277,004、EP495,375およびWO 91/14713は、同様の方法原理に従うシステムを特許請求している。

10

【0010】

式 $[R_3M]^+ [BR_4]^-$ ($M=Ti, Zr, Hf$) で表されるカチオン性システムを製造するために上記した方法は、カチオン化試薬 $[R_3NH^+BR_4^-]$ が合成するのに複雑な場合が多く、高コストであることが多いという欠点を有する。また、アミン R_3N が、プロトンリシス後のアンモニウム塩から形成され、立体的に障害されていない金属中心の場合に、このアミンが強ルイス酸 R_3M^+ カチオンに配位することができ(米国特許 5,198,401)、かくして、重合活性が低下する。

【0011】

構造 $Cp_2Zr^+-m-C_6H_4B^-Ph_3$ の双性イオン錯体は、出発化合物が高価であり、合成が複雑であり、重合活性が低いという欠点を有する。

20

【0012】

それらの塩様の特性ゆえに、構造 $[Cp_2MR]^+ [RB(C_6F_5)_3]^-$ で表されるカチオンシステムは、加水分解に極めて鋭敏であり、工業的規模で使用することが限られている。これらのシステムに対して観測される活性は、上記した安定性の問題点ゆえに低く、恐らく、金属中心に対して、ボレートアニオンのアルキル基が強く配位することが多い。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の欠点を回避する遷移金属化合物を見いだすことである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

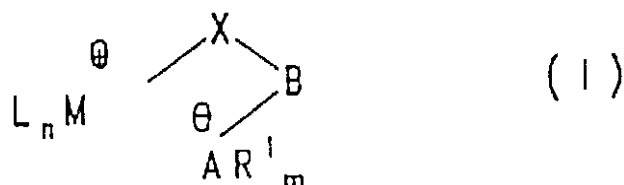
さて、特定の双性イオン遷移金属化合物によって上記目的が達成されることが見いだされた。

30

【0015】

したがって、本発明は、式 I :

【化7】



40

[式中、Lは、同一であっても、異なってもよく、各々、 π -配位子または電子供与体であり、nは、1、2、3または4に等しく；

Mは、元素の周期律表のIIIB族、IVB族、VB族またはVIB族の金属原子であり；

Xは、ヘテロ原子または1~40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Bは、1~40個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

Aは、元素の周期律表のIB族、IIB族、IIIA族、IIIB族、IVA族、VA族、VB族、VIB族、VIIb族またはVIIIB族の金属原子であり；

R¹は、同一であっても、異なってもよく、各々、過ハロゲン化されたC₁~C₄₀炭化

50

水素基であり、mは、1、2、3、4または5に等しい。]
で表される双性イオン遷移金属化合物を提供する。

【0016】

金属原子MおよびAは、構造素子XおよびBを介して、共有結合によって互いに結合している。Xがアリル単位である場合、Xの金属原子Mに対する結合は、 σ -アリルまたは π -アリル結合であってもよい。 π -配位子は、好ましくは、非置換または置換シクロペンタジエニル基、例えば、2-メチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル、2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル、4, 5-ベンゾインデニル、フルオレニル、4, 7-*t*-ブチルフルオレニルまたは2-メチル-4 (2-ピリジル) インデニルである。

10

【0017】

本発明の目的に対し、電子供与体は、元素の周期律表のI V a族、V a族、V I a族またはV I I a族原子であり、これは、置換基、例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基を有してもよい。 R^4 が $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ アリールである、 O 、 NR^4_2 、 NR^4 、 NR^4_3 、 PR^4_2 、 PR^4 、 PR^4_3 、 S 、 $P(OR^4)_2$ 、 $P(OR^4)$ またはClが好ましい。

【0018】

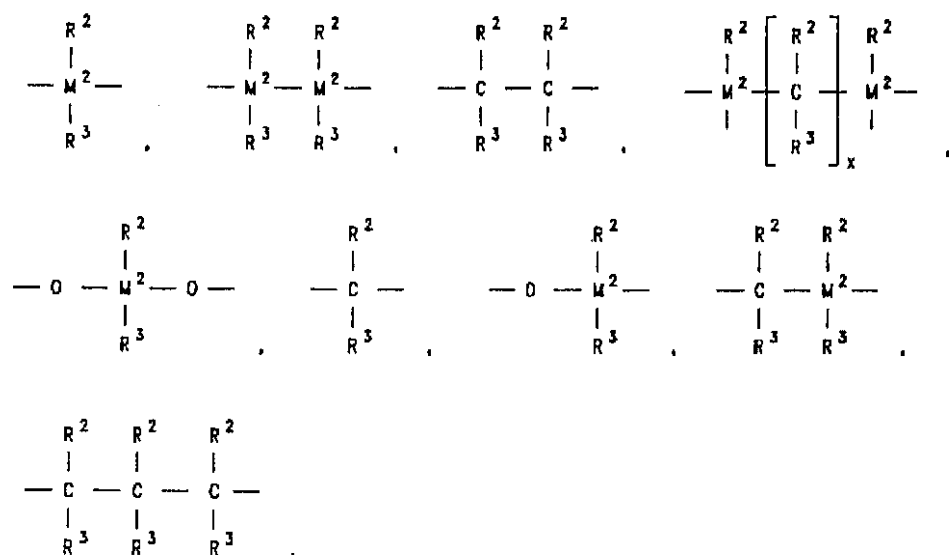
二つの基Lは、ブリッジ(Z)を介して、互いに結合していてもよい。

【0019】

ブリッジZは、好ましくは、

20

【化8】



30

$=BR_2$, $-AIR^2$, $-Ge-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $-NR^2$, $=CO$, $=PR^2$ or $=P(O)R^2$

40

[式中、 R^2 および R^3 は、同一であっても、異なってもよく、各々、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基であり、Xは、0～18の数であるか、または、 R^2 および R^3 は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成し、 R^2 または／および R^3 は、Lに結合していてもよく、 M^2 は、ケイ素、ゲルマニウムまたは錫である。]

【0020】

50

Zは、また、2以上の同一または異なる基 $L_n M^+ X B A^- R^1_m$ を互いに結合させていてもよい。

【0021】

本発明の目的に対し、ヘテロ原子は、炭素と水素とを除く元素の周期律表のいずれの原子であってもよい。O、SおよびNが好ましい。

【0022】

炭化水素基XおよびBは、飽和されていても、不飽和であってもよく、直鎖もしくは分岐であってもよく、例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基または $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基であってもよい。芳香族構造素子を有する置換または非置換アルキル基が好ましい。

10

【0023】

Mが元素の周期律表のI I I b族の元素である時、 $n = 1$ が好ましく、Mが元素の周期律表のI V b族の金属原子である時、 $n = 2$ が好ましく、Mが元素の周期律表のV b族の元素である時、 $n = 3$ が好ましい。

【0024】

R^1 は、ハロゲン、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素で過ハロゲン化されている $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基、特に、過ハロゲン化された $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、例えば、トリフルオロメチル、ペンタクロロエチル、ヘプタフルオロイソプロピルもしくはモノフルオロイソブチル、または、過ハロゲン化された $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、例えば、ペンタフルオロフェニル、ヘプタクロロナフチル、ヘプタフルオロナフチルもしくはヘプタフルオロトリルである。

20

【0025】

式中、Mが、元素の周期律表のI V b族の金属原子、例えば、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり；

n が、2に等しく；

Lが、同一であっても、異なってもよく、各々、二つの基Lが互いにブリッジZを介して結合していてもよい、置換もしくは非置換シクロペンタジエニル基であり；

Zが、二つのフラグメント $L_n M^+ X B A^- R^1_m$ を互いに結合させる $C R^2 R^3$ もしくは $S i R^2 R^3$ または単位 $S i - (C R^2 R^3)_x - S i -$ (式中、Xは、0～10の整数であり、好ましくは、 $x = 6$ である。)であり；

30

XおよびBが、合わさって、飽和もしくは不飽和であり、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基で置換されていてもよい、3員環～5員環($C_3 \sim C_5$)アルキル鎖を形成し；Aが、元素の周期律表のI b族、I I b族、I I I a族、I V a族、V a族、V b族の金属であり；

R^1 が、同一であっても、異なってもよく、各々、1～20個の炭素原子を有する、過フルオロ化されたアルキルまたはアリール基であり；

m が、2、3または4に等しい；

式Iで表される化合物が、特に好ましい。

【0026】

式中、Mが、ジルコニウムであり；

40

n が、2に等しく；

Lが、同一であっても、異なってもよく、各々、二つの基Lが互いにブリッジZ (Zは、 $C R^2 R^3$ または $S i R^2 R^3$ である) を介して結合している、置換シクロペンタジエニル基であり；

XおよびBが、合わさって、その水素原子が $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基によって置換されていてもよい不飽和4員環(C_4)アルキル鎖を形成し；

Aが、ホウ素原子であり；

R^1 が、同一であり、各々、ペンタフルオロフェニル基($C_6 F_5$)であり；

m が、3に等しい；

式Iで表される化合物が、とりわけ、特に好ましい。

50

【0027】

本発明の化合物の例は、

- ビス（シクロペンタジエニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ビス（メチルシクロペンタジエニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ビスインデニル $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 （*t*-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シラン $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ビス（2-メチルベンゾインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビスインデニル $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチルベンゾインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイル（2-メチルベンゾインデニル）（2-メチルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイル（2-メチルベンゾインデニル）（2-メチル-4-フェニルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイル（2-メチルインデニル）（4-フェニルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-フェニルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-ナフチルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 [4- η^5 -シクロペンタジエニル-4, 7, 7-トリメチル-（ η^5 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビスインデニル $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；ジメチルシランジイルビス（2-メチルベンゾインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイル（2-メチルベンゾインデニル）（2-メチルインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイル（2-メチルベンゾインデニル）（2-メチル-4-フェニルインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイル（2-メチルインデニル）（4-フェニルインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-フェニルインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル） $Zr^{+}OCH_2CH_2CH_2B^{-}(C_6F_5)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル） $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$ ；
 ジメチルシランジイルビスインデニル $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$ ；ジメチル

シランジイルビス (2-メチルベンゾインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイル (2-メチルベンゾインデニル) (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイル (2-メチルベンゾインデニル) (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイル (2-メチルインデニル) (4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビスインデニル $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチルベンゾインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイル (2-メチルベンゾインデニル) (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイル (2-メチルベンゾインデニル) (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイル (2-メチルインデニル) (4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) $Zr^{+}CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^{-}(CF_3)_3$;
メチルフェニルメチレン (フルオレニル) (シクロペンタジエニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
ジフェニルメチレン (フルオレニル) (シクロペンタジエニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
イソプロピリデン (3-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
ジメチルシランジイル (3-t-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
ジフェニルシランジイル [3-(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル] (フルオレニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
フェニルメチルシランジイルビス (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
フェニルメチルシランジイルビスインデニル $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
フェニルメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
フェニルメチルシランジイル (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
フェニルメチルシランジイル (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) (2-メチル-

10

20

30

40

50

- 4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 フェニルメチルシランジイル (2-メチルインデニル) (4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 フェニルメチルシランジイルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 フェニルメチルシランジイルビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 フェニルメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 フェニルメチルシランジイルビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビスインデニル $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレン (2-メチルインデニル) (4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-エチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 エチレンビス (2-エチル-4-ナフチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 ジメチルシランジイルビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$;
 1, 6- {ビス [メチルシリルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$] } ヘキサン;
 1, 6- {ビス [メチルシリルビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$] } ヘキサン;
 1, 6- {ビス [メチルシリルビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$] } ヘキサン;
 1, 6- {ビス [メチルシリルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$] } ヘキサン;
 1, 6- {ビス [メチルシリル (2-メチル-4-フェニルインデニル) (2-メチルインデニル) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$] } ヘキサン;
 1, 2- {ビス [メチルシリルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) $Zr^{+}CH_2$

CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃] } エタン；
 1, 2- {ビス [メチルシリルビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) Zr⁺CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃] } エタン；
 1, 2- {ビス [メチルシリルビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) Zr⁺CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃] } エタン；
 1, 2- {ビス [メチルシリルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) Zr⁺CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃] } エタン；
 1, 2- {ビス [メチルシリル (2-メチル-4-フェニルインデニル) (2-メチルインデニル) Zr⁺CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃] } エタン；
 である。

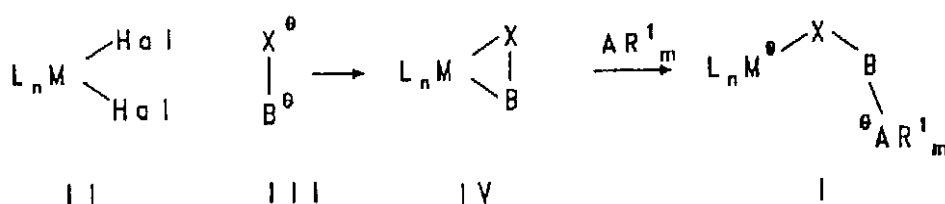
10

【0028】

式 I で表される新規遷移金属化合物の製造方法は、以下の反応スキームによって示される。

【0029】

【化9】



20

式 I I、式 I I I および式 I V 中の L、n、M、X、B、A、R¹ および m は、式 I で定義された通りであり、Hal は、ハロゲン原子、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である。

【0030】

式 I I で表される化合物は、文献に記載されている (J. Okuda, Topics in Current Chemistry, Vol. 160; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1991, page 97)。不活性溶剤中の式 I I で表される化合物の式 I I I で表されるジアニオン化合物、例えば、1, 4-ブタンジイルリチウムまたは 2-ブテン-1, 4-ジイルマグネシウムとの反応は、塩の脱離、および、M-X または M-B 結合が化合物 X-B の金属原子 M への共有結合または配位である環式システム I V の形成をもたらす。

30

【0031】

式 I V で表される化合物は、有機溶剤、例えば、トルエン、ベンゼン、塩化メチレン、四塩化炭素および石油スピリット中、式 AR¹_m で表されるルイス酸と反応させ、式 I で表される化合物を与えることができる。

【0032】

式 I で表される新規遷移金属化合物は、単離することもできるし、さらなる反応に直接使用することもできる。式 I で表される化合物は、また、中間体を単離することなく製造することができ、メタロセンジハライド、ジアニオン化合物およびルイス酸からの単一容器反応の最終工程は、重合用に直接使用することができる。

40

【0033】

このための適当な溶剤は、脂肪族または芳香族溶剤、例えば、ヘキサンもしくはトルエン、または、ハロゲン化された炭化水素類、例えば、塩化メチレン、あるいは、ハロゲン化された芳香族炭化水素、例えば、o-ジクロロベンゼンである。

【0034】

式 I で表される新規化合物を製造するためのさらなる可能性は、例えば、メタロセン-ビスオレフィン錯体またはメタロセン-オレフィン-アルデヒド錯体のエレクトロサイクリック (electrocyclic) 閉環反応による式 I V で表されるメタロサイクルの形成および続く Ar¹_m との反応を含む。

【0035】

50

本発明は、また、式 I で表される少なくとも一つの遷移金属化合物を含有する触媒の存在中での、少なくとも一つのオレフィンの重合によってオレフィンポリマーを製造するための方法に係る。重合は、単独重合であっても、共重合であってもよい。

【0036】

式 $R^a-CH=CH-R^b$ [式中、 R^a および R^b は、同一であっても、異なってもよく、各々、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルヒドロキシ基、アルデヒド基、カルボン酸基もしくはカルボキシエステル基、または、1~20個、特に、1~10個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和炭化水素基であり、これが、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルヒドロキシ基、アルデヒド基、カルボン酸基もしくはカルボキシエステル基で置換されていてもよい基であるか、あるいは、 R^a および R^b は、それらに結合する原子とともに、一以上の環を形成してもよい。] で表されるオレフィン類を重合することが好ましい。このようなオレフィン類の例は、1-オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、スチレン、環式オレフィン類、例えば、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、テトラシクロドデセン、エチリデンノルボルネン、ジエン類、例えば、1,3-ブタジエンもしくは1,4-ヘキサジエン、ビスシクロペンタジエンもしくはメチルメタクリレートである。特に、プロピレンまたはエチレンは、単独重合され、エチレンは、一以上の $C_3 \sim C_{20}$ -1-オレフィン類、特に、プロピレンと共重合され、および／または、一以上の $C_4 \sim C_{20}$ -ジエン類、特に、1,3-ブタジエンと共重合され、あるいは、ノルボルネンとエチレンとは、共重合される。

【0037】

重合は、好ましくは、 $-60 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で行われ、特に好ましくは、 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ で行われる。圧力は、 $0.5 \sim 2,500$ バールであり、好ましくは、 $2 \sim 1,500$ バールである。重合は、一以上の工程で、溶液中、懸濁液中、ガス相または超臨界媒体中、連続的またはバッチ的に行うことができる。

【0038】

式 I で表される2種以上の遷移金属化合物の混合物を使用することもまた可能である。この意味により、多種多様な分子量分布を有するポリオレフィン類が得られる。

【0039】

予備重合は、式 I の化合物を用いることによって行うことができる。予備重合に対しては、重合に使用されるオレフィン（類）またはその一つを用いることが好ましい。

【0040】

式 I で表される化合物は、また、特にその粒子形態学を調節するために、担体に担持することもできる。適当な担持材料は、例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノオキサンまたはその他の無機担体材料、例えば、塩化マグネシウムである。もう一つの適当な担体材料は、微細に粉碎した形態のポリオレフィン粉末である。

【0041】

担持された触媒システムは、粉末としてまたは溶剤とともに再懸濁してもよく、不活性懸濁媒体中の懸濁液として、重合システムに計量することもできる。

【0042】

オレフィン中に存在する触媒毒を除去するには、アルミニウムアルキル、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またはトリイソブチルアルミニウムを用いる精製が有効である。この精製は、重合システムそれ自体またはオレフィン中のいずれかで行うことができ、Al化合物と接触させ、続いて、重合システムにそれを添加する前に、再度、分離する。

【0043】

必要とあらば、分子量調節剤および／または活性を増大させるために、水素を添加する。重合システムにおける全圧は、 $0.5 \sim 2,500$ バール、好ましくは、 $2 \sim 1,500$ バールである。

【0044】

式 I で表される化合物は、ここで、遷移金属基準で、溶剤の dm^3 当たりまたは反応器体積の dm^3 当たり、好ましくは、 $10^{-3} \sim 10^{-8} \text{mol}$ 、特に好ましくは、 $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{mol}$ 使用される。

【0045】

重合が懸濁重合もしくは溶液重合として行われる場合、チーグラウの低圧法に慣用的な不活性溶剤が使用される。例えば、重合は、脂肪族または環式脂肪族炭化水素中で行われ、このような溶剤の例としては、プロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンが挙げられる。さらに、石油または水添されたディーゼルオイル画分を使用することもできる。トルエンを使用することも可能である。重合を液体モノマー中で行うことが好ましい。

10

【0046】

不活性溶剤を使用する場合、モノマー類は、ガス状または液状の形態で計量される。

【0047】

本発明に従い使用される触媒システムは、時間の経過につれ、重合活性が幾分低下するので、重合を持続させることが望ましいこともある。

【0048】

触媒を添加する前に、特に、担持触媒システム（式 I で表される少なくとも一つの新規化合物、担持材料、および／または微細に粉碎されたポリオレフィン粉末を含有する）、もう一つのアルミニウムアルキル化合物、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、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムまたはイソプレニルアルミニウムを、（例えば、オレフィン中に存在する触媒毒を除去するために）、追加して、反応器に加え、重合システムを安定化させるのがよい。これは、反応器内容物 kg 当たり、 Al 濃度 $100 \sim 0.01 \text{mmol}$ で、重合システムに加える。反応器内容物 kg 当たり Al 濃度 $10 \sim 0.1 \text{mmol}$ のトリイソブチルアルミニウムおよびトリエチルアルミニウムが好ましい。これは、担持触媒システムの合成に選択される Al/M モル比を小さくすることを可能とする。

20

【0049】

式 I で表される新規化合物は、オレフィン重合のための高活性触媒成分である。

【0050】

原理的には、重合反応における助触媒の使用は、必要ではなく、すなわち、式 I で表される新規化合物は、助触媒、例えば、アルミノオキサンを必要とすることなく、オレフィン重合用の触媒として使用することができる。

30

【0051】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものである。

【0052】

一般処方：有機金属化合物の製造および取り扱い、アルゴン保護下、空気と水分とを排除して行った [シュレンクの技術 (Schlenk technique)]。必要とされる溶剤は、全て、適当な乾燥剤上で数時間沸騰させ、続いて、蒸留することにより、使用前に、乾燥させた。

40

【0053】

化合物は、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ および IR 分光法を用いて、特性決定した。

【0054】

A. 式 I V で表される化合物の合成

ブタジエン錯体の調製は、G. Erker, K. Engel, Ch. Sarter in R. B. King, J. J. Eisch, Organometallic Synthesis, Vol. 3, Academic Press, New York 1986, 529 に従った。

【0055】

実施例 1:

ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) -ジルコニウム (

50

η^4 -ブタジエン) :

-40℃に冷却した、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド5.0g(8.67mmol)と(2-ブテン-1,4-ジイル)マグネシウムビステトラヒドロフラン(“ブタジエンマグネシウム”)2.3g(10.4mmol, 1.2当量)との混合物に、トルエン(-40℃に予備冷却した)100mlを加える。激しく攪拌しつつ、混合物を緩やかに室温まで暖める。4時間攪拌後、未反応のブタジエンマグネシウムと形成された塩化マグネシウムとからガラス濾板(frit)を介して、暗赤色の溶液を分離する。濾液を蒸発乾固し、残渣を10mlのペンタンで洗浄する。これは、濃い赤色の粉末4.4g(70%)を与える。

【0056】

10

実施例 2 :

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウム(η^4 -ブタジエン) :

-40℃に冷却した、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド5.0g(7.95mmol)と(2-ブテン-1,4-ジイル)マグネシウムビステトラヒドロフラン(“ブタジエンマグネシウム”)2.1g(9.5mmol, 1.2当量)との混合物に、トルエン(-40℃に予備冷却した)100mlを加える。激しく攪拌しつつ、混合物を緩やかに室温まで暖める。4時間攪拌後、未反応のブタジエンマグネシウムと形成された塩化マグネシウムとからガラス濾板(frit)を介して、暗赤色の溶液を分離する。濾液を蒸発乾固し、残渣を10mlのペンタンで洗浄する。これは、赤褐色の粉末3.5g(72%)を与える。

20

【0057】

B. 式Iで表される化合物の合成 :

実施例 3 :

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウム(η^4 -ブタジエン)3.0g(5.35mmol)をトルエン100mlに溶解し、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン3.01g(5.88mmol, 1.1当量)を添加する。反応溶液を室温で24時間攪拌放置し、続いて、濃い暗褐色の懸濁液を蒸発させ、その体積を半分とする。沈殿を濾去し、10mlのペンタンで洗浄する。これは、溶解性の乏しい赤褐色の粉末5.27g(92%)を与える。

30

【0058】

実施例 4 :

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)- $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウム(η^4 -ブタジエン)3.0g(4.90mmol)をトルエン100mlに溶解し、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン2.76g(5.39mmol, 1.1当量)を添加する。反応溶液を室温で24時間攪拌放置し、続いて、濃い暗褐色の懸濁液を蒸発させ、その体積を半分とする。沈殿を濾去し、10mlのペンタンで洗浄する。これは、溶解性の乏しい赤褐色の粉末4.84g(88%)を与える。C. 重合例

40

実施例 5 :

トルエン20ml中のビスシクロペンタジエニルジルコニウム(η^4 -ブタジエン)11mgをトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン20.4mgのトルエン20ml溶液と混合することによって触媒溶液を調製する。トルエン900mlに10重量%強のTIBAトルエン溶液の1mlを添加し、続いて、この触媒溶液1mlを添加する。

【0059】

重合させるために、この溶液を不活性1.5dm³の攪拌反応器内に入れ、70℃に加熱し、エチレンの圧力7バールで、重合を行う。2時間後、反応器を排気し、懸濁液からポリ

50

マーを濾過し、アセトンで洗浄し、減圧乾燥オーブン中で12時間乾燥させる。これは、GPCにより、 M_w 297,000 g/molと M_w/M_n 2.5とを有するポリエチレン38gを与える。

【0060】

実施例 6：

高純度エチレンを用い、TIBAを添加しない以外は、実施例5の重合を繰り返す。これは、同一の性質を有するポリエチレン37gを与える。

【0061】

実施例 7：

2mlの触媒溶液を添加し、100mlの1-ヘキセンを最初に反応器に加え、続いて、5バールのエチレンを加えた以外は、実施例5の重合を繰り返す。30分後、反応器を排気し、メタノールを用いて、重合を停止し、ポリマーを懸濁液から濾過し、アセトンで洗浄し、減圧乾燥オーブン中で12時間乾燥させる。これは、(^{13}C -NMRにより)、5.2 mol%のヘキセンを含有し、GPCにより、 M_w 60,000 g/molと M_w/M_n 2.6とを有するエチレン/1-ヘキセンコポリマー25gを与える。2次加熱のDSC融点は、110℃である。

【0062】

実施例 8：

前もってエテンで完全にフラッシュした1.5 dm³のオートクレーブに、85重量%強のノルボルネンのトルエン溶液600 cm³を充填する。エテンを用いる繰り返し加圧(18バール)により、溶液をエテンで飽和する。4-(η^5 -シクロペンタジエニル)-4,7,7-トリメチルー(η^5 -4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 2.28 mgの10 mlトルエン懸濁液を反応器に加え、かくして、調製した(水素調節の場合、水素は、この時点で注入することができる。)。攪拌しつつ、重合は、1時間行い、エテン圧力は、さらなる量計量することによって、18バールに保持した。

【0063】

反応時間の終了後、重合混合物は、容器に取り、直ちに、アセトン5 dm³に導入し、混合物を10分間攪拌し、続いて、沈殿した生成物を濾去した。濾過ケーキを、各々、10%強の塩化水素酸とアセトンとで交互に3回洗浄した。ついで、水で中性になるまで洗浄し、残渣をアセトンでスラリーとし、再び、濾過した。かくして精製したポリマーは、80℃で15時間減圧(0.2バール)乾燥した。乾燥後、ガラス転移温度179℃、粘度数52 cm³/g、引っ張り強さ59 MPaおよび破断時の伸び3.1%を有する無色のポリマー22.4 gを得た。活性は、ポリマー/(時×mmol)で80.5 kgであった。

【0064】

実施例 9：

ビスシクロペンタジエニルジルコニウム(η^4 -ブタジエン) 106 mg(0.385 mmol)をトルエンに溶解し、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 186 mg(0.363 mmol)のトルエン溶液を添加した。触媒の形成は、濁りまたは沈殿を生ずることによって認めることができる。

【0065】

これと並んで、乾燥16 dm³の反応器を最初に窒素でフラッシュし、続いて、プロピレンでフラッシュし、ついで、液体プロピレン10 dm³を充填した。15 cm³のトリイソブチルアルミニウム(炭化水素中20%強、12 mmol)を、ついで、反応器に加え、混合物を30℃で15分間攪拌した。続いて、触媒懸濁液を反応器に加え、重合温度70℃(4℃/分)まで加熱し、冷却することによって、重合システムを70℃に1時間保持した。20 mlのイソプロパノールを添加することによって、重合を停止した。過剰のモノマーを排気し、溶剤の残渣を減圧で除去した。これは、液体のアタクチックポリプロピレン850 gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時) 8 kgであった。

【0066】

VN = 5 cm³/g、 M_w = 1,500 g/mol、 M_w/M_n = 3.2。

10

20

30

40

50

【0067】

実施例 10:

ラセミ(rac)のジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウム(η^4 -ブタジエン) 10mg (17.9 μ mol)を10mlのトルエンに溶解し、 $B(C_6F_5)_3$ 9.2mg (18 μ mol)のトルエン溶液10mlを添加した。触媒の形成は、濁りまたは暗色の沈殿を生ずることによって認めることができる。実施例9と同様の方法によって70℃で重合を行った。過剰のモノマーを排気し、ポリマー粉末を減圧で乾燥させた。これは、アイソタクチックポリプロピレン粉末2,500gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時) 250kgであった。

【0068】

VN = 240 cm³/g、mp. = 148.7℃、 $M_w = 298,000$ g/mol、 $M_w/M_n = 2.2$ 、MFI (_{230/2.16}) = 3.2 dg/分。

【0069】

実施例 11:

10 cm³のトルエンに溶解したラセミ(rac)のジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウム(η^4 -ブタジエン) 3mg (4.8 μ mol)を10 cm³のトルエンに溶解した2.5mg (4.9 μ mol)の $B(C_6F_5)_3$ と反応させた以外は、実施例10からの触媒懸濁液の調製を繰り返した。重合は、触媒懸濁液を反応器に加えた後、60℃で行った。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末2,250gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時) 750kgであった。

【0070】

VN = 620 cm³/g、mp. = 155℃、MFI (_{230/5}) = 0.35 dg/分。

【0071】

実施例 12:

10 cm³のトルエンに溶解したラセミ(rac)のジメチルシランジイルビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウム(η^4 -ブタジエン) 10mg (21 μ mol)を10 cm³のトルエンに溶解した $B(C_6F_5)_3$ 10.7mg (21 μ mol)と反応させた以外は、実施例10からの触媒懸濁液の調製を繰り返した。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末1,900gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時) 190kgであった。

【0072】

VN = 180 cm³/g、mp. = 145℃、 $M_w = 192,000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、MFI (_{230/2.16}) = 12 dg/分。

【0073】

実施例 13:

10 cm³のトルエンに溶解したフェニルメチルメチレンフルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウム(η^4 -ブタジエン) 10mg (20.2 μ mol)を10 cm³のトルエンに溶解した $B(C_6F_5)_3$ 10.7mg (21 μ mol)と反応させた以外は、実施例10からの触媒懸濁液の調製を繰り返した。重合は、シンジオタクチックポリプロピレン粉末1,100gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時) 110kgであった。

【0074】

VN = 137 cm³/g、mp. = 133℃、 $M_w = 122,000$ g/mol、 $M_w/M_n = 2.3$

実施例 14:

反応器調製:

窒素で繰り返しフラッシュした1,500mlの反応器に、85重量%強のノルボルネンのトルエン溶液1,000mlを充填し、溶液を70℃まで加熱した。エチレンで繰り返し加圧(16バールゲージ圧力)することによって、溶液をエチレンで飽和させた。20%強のトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2mlを圧抜きした反応器にエチレンの向流で加え、続いて、混合物を15分間攪拌した。触媒調製:

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン12.6mg (0.025 mmol)のトルエン1.26ml溶液を(ブタジエン)イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジ

10

20

30

40

50

ルコニウム 9.0 mg (0.025 mmol) のトルエン 0.9 ml 溶液に加えた。触媒混合物を室温で 25 分間予備活性化した。

【0075】

重合および単離：

触媒混合物を調製した反応溶液に加え、続いて、可能な限り迅速にエチレン圧力 16 バールを加えた。重合は、約 750 rpm で攪拌しつつ、70 °C で 2 時間行い、エチレンの圧力は、16 バールで一定に保った。

【0076】

反応を終了させるために、反応器を最初に排気し、続いて、反応溶液を容器に取り出した。ポリマーは、2,500 ml のアセトン中で沈殿し、5 分間攪拌後、濾過した。濾過ケーキは、10 % 強の塩化水素酸とアセトンとで交互に繰り返し洗浄した。それは、続いて、中性になるまで、水で洗浄し、1,000 ml のアセトンを添加した後、濾過した。かくして精製された粉末は、圧力 0.2 バール、温度 80 °C で、15 時間乾燥させた。

【0077】

特性決定：

乾燥後、無色の粉末 30 g が得られた。これは、活性 (ポリマー/時×メタロセンの mmol) 610 g に匹敵する。粘度数 106 cm³/g およびガラス転移温度 135 °C は、ポリマーについて測定した。融点は、熱分析を用いては、検知されなかった。

【0078】

実施例 15：

ラセミ (rac) のジメチルシランジイルビス (2-メチルー1-インデニル) Zr⁺CH₂CHCH₂CH₂B⁻(C₆F₅)₃ 30 mg (31 μmol) を 30 ml のトルエンに溶解した。SiO₂ 10 g を触媒溶液に入れて攪拌し、均一な分布を達成する。ついで、溶剤から固体を濾去し、10 ml のトルエンで 2 回洗浄する。

【0079】

これと並んで、乾燥 16 dm³ の反応器を最初に窒素でフラッシュし、続いて、プロピレンでフラッシュし、10 dm³ の液体プロピレンを充填した。ついで、15 cm³ のトリイソブチルアルミニウム (炭化水素中 20 % 強、12 mmol) を反応器に加え、混合物を 30 °C で 15 分間攪拌した。続いて、触媒懸濁液を反応器に加え、重合温度 70 °C まで (4 °C/分) で加熱し、重合システムは、冷却により、70 °C に 1 時間保持した。重合は、20 ml のイソプロパノールの添加によって停止した。過剰のモノマーを排気し、溶剤残渣は、減圧で除去した。

【0080】

重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末 2.5 kg を与える。触媒活性は、PP / (メタロセンの g 数×時) 83 kg であった。

【0081】

VN = 184 cm³/g、mp. = 145 °C、M_w = 193,000 g/mol、M_w/M_n = 2.2。

【0082】

反応器は、壁またはスターラに付着物がなかった。

【0083】

実施例 16：

(a) 触媒成分の調製

ビスシクロペンタジエニルジルコニウム (η⁴-ブタジエン) 1 μmol のトルエン 1 ml 溶液を 10 ml トルエン中トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン 1 μmol 溶液に添加し、反応時間 15 分間の後、減圧で蒸発させ、体積 2 ml とする。これと並んで、200 μm 未満の篩画分 (sieve fraction) 中の登録商標アキュレル (Accurel) LDPE 粉末 4 g を減圧で乾燥し、アルゴンでフラッシュする。担体粉末を触媒溶液中で攪拌し、均一な分布を達成する。

【0084】

(b) 重合

乾燥 1.5 dm³ 攪拌反応器を窒素でフラッシュして酸素を除去し、0.9 dm³ の不活性ダイー

10

20

30

40

50

ゼルオイル（沸点100～120℃）を充填する。エチレンでフラッシュ後、それを70℃まで加熱し、触媒を粉末として添加する。続いて、追加の活性剤を加えることなく、圧力7バールエチレンで重合を行う。1時間後、反応器を排気し、ポリマーを懸濁液から濾過し、減圧乾燥オーブン中で12時間乾燥させる。これは、嵩密度0.253 kg/dm³と粘度数VN389 cm³/gとを有するポリエチレン粉末18gを与える。多分散性 M_w/M_n は、GPCにより、2.6である。反応器は、壁またはスターラに付着物を示さない。

【0085】

実施例 17：

(a) 触媒成分の調製

実施例15と同様の方法を用いて、ビスシクロペンタジエニル $Zr^+CH_2CHCHCH_2$
 $B^-(C_6F_5)_3$ を SiO_2 に担持させた。

10

【0086】

(b) エチレンの気相重合

研磨した壁を有する2 dm³のオートクレーブ中で、エチレンの気相重合を行った。種床(seed bed)として、10 gのポリエチレン粉末を初期充填し、壁の周りに、ダブルヘリックススターラ(double-helix stirrer)を用いて、流動床を機械的に生じさせた。圧力ビューレット(pressure burette)を介して、最初に、イソペンタン2 cm³中のトリイソブチルアルミニウム助触媒(2 mmol)を、続いて、触媒混合物1 g (Zr 19.2 μmol)を計量した。続いて、エチレンの分圧8バールと温度80℃で1時間重合を行い、オートクレーブを排気することにより、終了させた。

20

【0087】

これは、活性メタロセン (PE/mmol) 6.2 kgに匹敵する、VN309 ml/gを有するポリエチレン118gを与えた。

【0088】

実施例 18：

10 cm³のトルエンに溶解した10 mg (24 μmol)のジメチルメチレン-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウム(4-ブタジエン)を10 cm³のトルエンに溶解した12.8 mg (25 μmol)の $B(C_6F_5)_3$ と反応させた以外は、実施例10の触媒懸濁液の調製を繰り返した。触媒懸濁液を反応器に60℃で計量した後、重合を行った。重合は、シンジオタクチックポリプロピレン粉末900gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時)90 kgであった。

30

【0089】

VN=92 cm³/g、mp.=126℃、 $M_w=63,000$ g/mol、 $M_w/M_n=2.1$ 。

【0090】

実施例 19：

10 cm³のトルエンに溶解した5 mg (8 μmol)のラセミのジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-1-インデニル)ジルコニウム(4-ブタジエン)を10 cm³のトルエンに溶解した4.1 mg (8.1 μmol)の $B(C_6F_5)_3$ と反応させた以外は、実施例10の触媒懸濁液の調製を繰り返した。触媒懸濁液を反応器に60℃で計量した後、重合を行った。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末2,100gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時)420 kgであった。

40

【0091】

VN=423 cm³/g、mp.=154℃、 $MFI_{(230/5)}=3.1$ dg/分、 $M_w=588,000$ g/mol、 $M_w/M_n=3.5$ 。

【0092】

実施例 20：

実施例11の触媒懸濁液の調製を繰り返した。触媒懸濁液を反応器に70℃で計量した後、重合を行った。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末2,800gを与えた。触媒活性は、PP/(メタロセンのg数×時)933 kgであった。

【0093】

50

$VN = 544 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $mp. = 154^\circ\text{C}$ 、 $MFI_{(230/5)} = 1.3 \text{ dg/分}$ 、 $M_w = 741,000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ 。

【0094】

実施例 21：

16 dm³の反応器に10 dm³の液体プロピレンと2.5標準リットルの水素ガスとを充填した以外は、実施例12の触媒懸濁液の調製を繰り返した。10 cm³のトリイソブチルアルミニウム（炭化水素中20%、10 mmol）を、ついで、反応器に加え、混合物を30℃で15分間攪拌した。続いて、触媒懸濁液を反応器に加え、重合温度70℃（4℃/分）まで加熱し、重合システムを、冷却により、70℃に1時間保持した。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末3,200gを与えた。触媒活性は、PP/（メタロセンのg数×時）320kgであった。 $VN = 164 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $mp. = 147^\circ\text{C}$ 、 $MFI_{(230/2.16)} = 25 \text{ dg/分}$ 。

10

【0095】

実施例 22：

5 cm³のトルエンに溶解した2 mg（3.1 μmol）のラセミのジメチルシランジイルビス（2-エチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウム（4-ブタジエン）を5 cm³のトルエンに溶解した1.7 mg（3.3 μmol）のB（C₆F₅）₃と反応させた。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末2,150gを与えた。触媒活性は、PP/（メタロセンのg数×時）1,075kgであった。

20

【0096】

$VN = 656 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $mp. = 162^\circ\text{C}$ 、 $MFI_{(230/5)} = 0.8 \text{ dg/分}$ 、 $M_w = 957,000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w/M_n = 3.0$ 。

【0097】

実施例 23：

5 cm³のトルエンに溶解した2 mg（2.8 μmol）のラセミのジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル）ジルコニウム（4-ブタジエン）を5 cm³のトルエンに溶解した1.4 mg（2.8 μmol）のB（C₆F₅）₃と反応させた。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末2,500gを与えた。触媒活性は、PP/（メタロセンのg数×時）1,250kgであった。

30

【0098】

$VN = 777 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $mp. = 163^\circ\text{C}$ 、 $MFI_{(230/5)} = 0.5 \text{ dg/分}$ 、 $M_w = 1,200,000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ 。

【0099】

実施例 24：

10gのシリカゲルを、800℃でコンデイショニングし、15 cm³のトルエンに溶解した0.5gのB（C₆F₅）₃に添加し、均質化した。溶剤を減圧で除去した。これは、流動性の粉末を精製した。200 mg（435 μmol）のラセミのジメチルシランジイルビス（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウム（4-ブタジエン）を15 cm³のトルエンに溶解し、小部分、激しく攪拌した流動性の粉末に加えた。粉末は、濃い暗赤色となった。続いて、減圧でトルエンを除去した。これは、流動性の粉末として担持された触媒11.3gを生じた。担持された触媒1.5gを10mlのヘキサンに懸濁させ、重合反応器に導入した。実施例Aと同様の方法により、70℃で、重合を行った。過剰のモノマーを除去し、ポリマー粉末を減圧で乾燥させた。これは、嵩密度0.44g/mlとポリマー粒子の平均粒子寸法650 μmとを有するアイソタクチックポリプロピレン2,350gを与えた。ポリマーを分析すると、 $VN = 172 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $mp. = 145^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 192,000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、 $MFI_{(230/2.16)} = 13 \text{ dg/分}$ であった。

40

【0100】

実施例 25（比較実施例）：

10 cm³のトルエンに溶解した5 mg（11.1 μmol）のラセミのジメチルシランジイルビス-1-インデニルジルコニウム（η⁴-ブタジエン）を10 cm³のトルエンに溶解した5

50

. 7 mg (11.1 μmol) の B (C_6F_5)₃ と反応させた。重合は、アイソタクチックポリプロピレン粉末 2,200 g を生じた。触媒活性は、PP / (メタロセンの g 数 × 時) 440 kg であった。

【0101】

VN = 52 cm³/g、mp. = 140 °C、M_w = 49,000 g/mol、M_w/M_n = 2.2。

【0102】

16.6 mg (40.7 μmol) のラセミのジメチルシランジイルビス-1-インデニルジルコニウムジメチルを 10 cm³ のトルエンに溶解し、10 cm³ のトルエンに溶解した 21 mg (41 μmol) の B (C_6F_5)₃ と反応させた。濁りおよび沈殿の形成は、観測されなかった。触媒溶液を、実施例 9 におけるように、重合用を使用した。これは、アイソタクチックポリプロピレン粉末 130 g を生じた。触媒活性は、PP / (メタロセンの g 数 × 時) 8 kg であった。

【0103】

VN = 67 cm³/g、mp. = 139.5 °C、M_w = 62,000 g/mol、M_w/M_n = 2.1。

フロントページの続き

- (72)発明者 ゲルハルト・エルカー
ドイツ連邦共和国デー 4 8 1 5 9 ミュンスター, アドルフ・ライヒヴァイン・シュトラッセ
5 0
- (72)発明者 ボド・テムメ
ドイツ連邦共和国デー 4 8 1 4 3 ミュンスター, シュッツェンシュトラッセ 6 3
- (72)発明者 ミヒャエル・アウルバッハ
ドイツ連邦共和国デー 6 5 7 1 9 ホフハイム, ラインガウシュトラッセ 6 1
- (72)発明者 ベルント・バックマン
ドイツ連邦共和国デー 6 5 8 1 7 エップシュタイン, クロイツヘック 4
- (72)発明者 フランク・キューバー
ドイツ連邦共和国デー 6 1 4 4 0 オーバーウルセル, プライビスコプシュトラッセ 1 0

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 特表平01-501950 (JP, A)
特表平01-502036 (JP, A)
特開平06-239913 (JP, A)
Journal of Organometallic Chemistry (1989), 363(1-2), p.61-76
Journal of Organometallic Chemistry (1984), 276(1), p.21-37
Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1992), (17), p.2641-2646
Organometallics (1992), 11(1), p.8-10
Organometallics (1984), 3(10), p.1470-1478

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/00
C08F 4/642
C08F 10/00
C07F 7/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)