

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7037562号
(P7037562)

(45)発行日 令和4年3月16日(2022.3.16)

(24)登録日 令和4年3月8日(2022.3.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 7/00 (2006.01)

C 0 7 F 7/00

A C S P

C 0 8 F 4/6592(2006.01)

C 0 8 F 4/6592

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 5 1 0

C 0 7 C 43/20 (2006.01)

C 0 7 C 43/20

A

C 0 7 C 41/18 (2006.01)

C 0 7 C 41/18

請求項の数 19 (全108頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-526520(P2019-526520)

(86)(22)出願日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(65)公表番号 特表2019-536779(P2019-536779
A)

(43)公表日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/079662

(87)国際公開番号 WO2018/091684

(87)国際公開日 平成30年5月24日(2018.5.24)

審査請求日 令和2年6月26日(2020.6.26)

(31)優先権主張番号 16199646.7

(32)優先日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 511114678

ボレアリス エーゲー

オーストリア国 1 0 2 0 ウィーン ト
ラブレシュトラッセ 6 - 8

(74)代理人 100085545

弁理士 松井 光夫

(74)代理人 100118599

弁理士 村上 博司

(72)発明者 アジェラル, ノウレディン

フィンランド国, 0 0 9 7 0 ヘルシン
キ, 3, オウナスバランクヤ 4エー

(72)発明者 レスコニ, ルイジ

オーストリア国, 4 5 0 1 ニューホフ
エン アン デル クレム フォーレンウェ
グ 2,

最終頁に続く

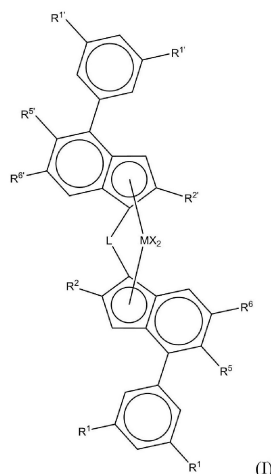
(54)【発明の名称】 触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の式(I)の錯体、

【化1】



ここで、

Mはジルコニウム又はハフニウムであり；

各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェ

ニル又はベンジル基であり；

Lは、 $-R'^2C-$ 、 $-R'^2C-CR'^2-$ 、 $-R'^2Si-$ 、 $-R'^2Si-SiR'^2-$ 、 $-R'^2Ge-$ から選択される2価の架橋基であり、ここで、各R'は独立して、水素原子又は、1以上のケイ素原子若しくは周期表の14～16族のヘテロ原子若しくはフッ素原子を任意的に含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、及び任意的に、2つのR'基が一緒になって環を形成することができ；

R²及びR^{2'}はそれぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基、 $-OC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基であり；

R⁵は、 $-OC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基であり、該R⁵基は1以上のハロ基によって任意的に置換されていてもよく；

R^{5'}は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基、 $-OC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基であり；該 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基は1以上のハロ基によって任意的に置換されていてもよく；

R⁶及びR^{6'}はそれぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基、 $-OC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基であり；

各R¹及びR^{1'}は独立して $-CH_2R^X$ であり、ここで、R^Xは独立して、H又は、ヘテロ原子を任意的に含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基である。

【請求項2】

Lは、ジメチルシリル、メチルシクロヘキシルシリル(すなわち、Me-Si-シクロヘキシル)、エチレン又はメチレンである、請求項1に記載の錯体。

【請求項3】

R²及びR^{2'}はそれぞれ独立して、直鎖又は分岐の $C_1 \sim 6$ アルキル基である、請求項1又は2に記載の錯体。

【請求項4】

R⁶及びR^{6'}はそれぞれ独立して、直鎖又は分岐の $C_1 \sim 10$ アルキル基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の錯体。

【請求項5】

R⁶は分岐の $C_3 \sim 8$ アルキルであり、及びR^{6'}は直鎖の $C_1 \sim 8$ アルキル基又は分岐の $C_3 \sim 8$ アルキル基である、請求項1～4のいずれか一項に記載の錯体。

【請求項6】

R⁵はZR³であり、及びR^{5'}はH又はZ'R³であり；ここで、

Z及びZ'はそれぞれ、O又はSであり；

R³は、 $C_1 \sim 6$ アルキル基であり；及び

R^{3'}は、 $C_1 \sim 6$ アルキル基である、

請求項1～5のいずれか一項に記載の錯体。

【請求項7】

各R^xは、H又は $C_1 \sim 6$ アルキルである、請求項1～6のいずれか一項に記載の錯体。

【請求項8】

下記の式(II)の請求項1～7のいずれか一項に記載の錯体、

10

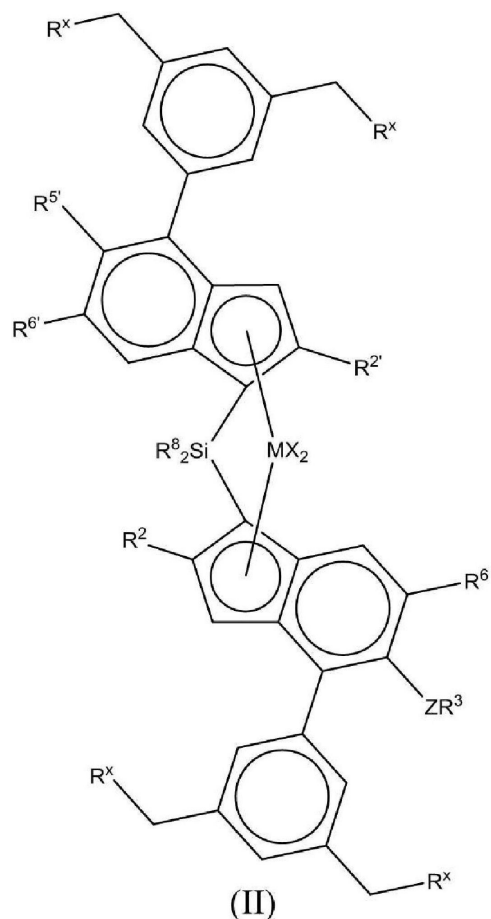
20

30

40

50

【化 2】



ここで、

Mは、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)であり；

各Xは、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

各R⁸はC₁～20ヒドロカルビル基であり、又は2つのR⁸基が一緒になって環を形成することができ；

各R²又はR^{2'}はC₁～10アルキル基であり；

R⁶は、C₁～10アルキル基又はC₆～10アリール基であり；

R^{6'}は、C₁～10アルキル基又はC₆～10アリール基であり；

R⁵は、水素又はZR³であり；

ZはO又はSであり；

R³及びR^{3'}は同じであっても異なってもよく、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基であり；

各R^xは独立して、H又は、C₁～12ヒドロカルビル基である。

【請求項 9】

下記の式(IIIa)又は式(IIIb)の請求項 1 ～ 8のいずれか一項に記載の錯体、

10

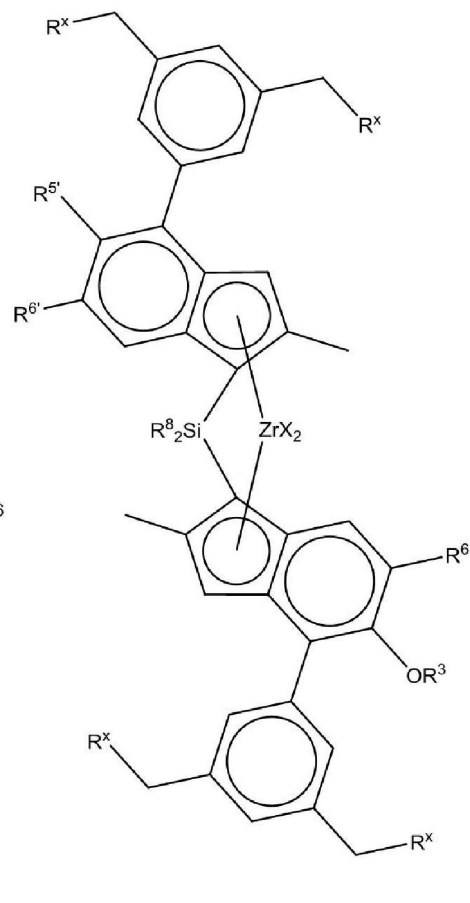
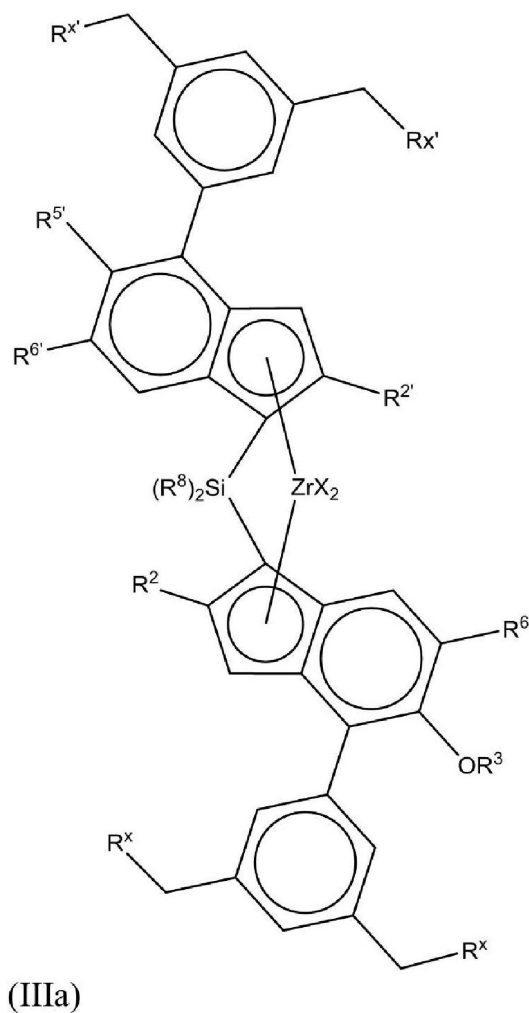
20

30

40

50

【化 3】



ここで、

各Xは、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

R⁸はC₁～6アルキル基又はC₃-7シクロアルキル基であり；

R⁶はC₁～10アルキル基であり；

R^{6'}はC₁～10アルキル基であり；

R⁵は、水素又はOR³であり；

R²及びR^{2'}は同じであっても異なってもよく、C₁～6アルキルであり；

R³及びR^{3'}は同じであっても異なってもよく、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基であり；及び

各R^xは独立して、H又はC₁～10アルキル基である。

【請求項 10】

下記の式(IVa)又は式(IVb)の請求項 1～9のいずれか一項に記載の錯体、

10

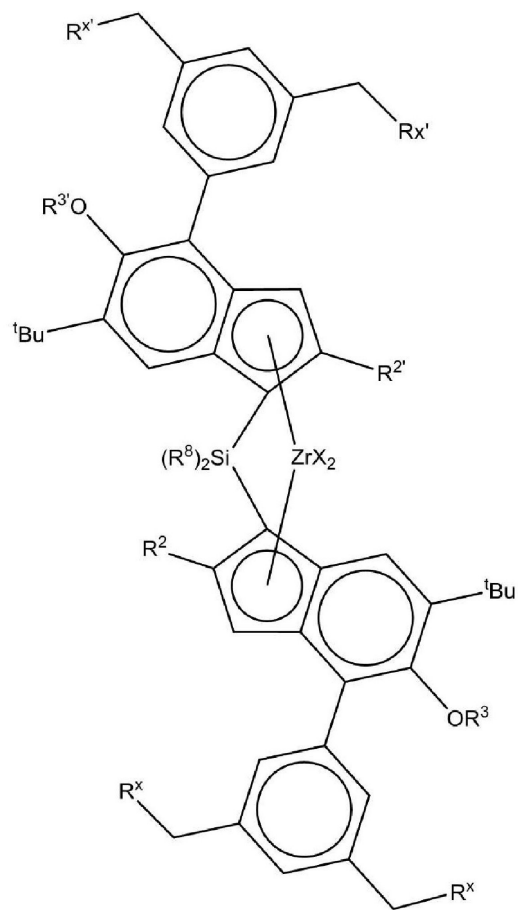
20

30

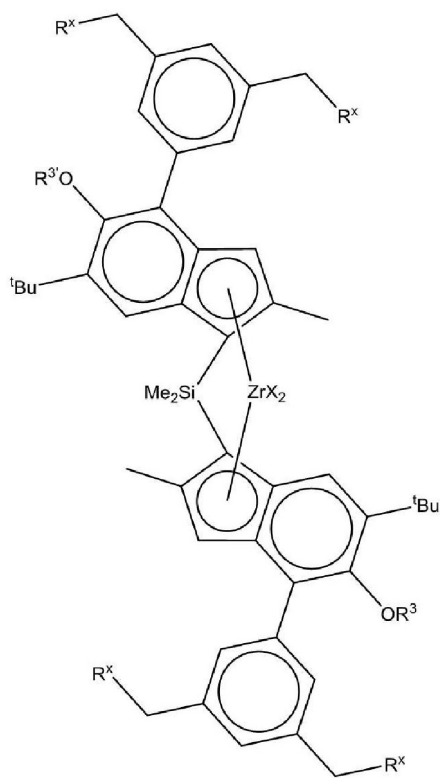
40

50

【化 4】



(IVa)



又は (IVb)

ここで、

各Xは、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

R^xはH又はC₁～4アルキル基であり；

R³及びR³は同じであっても異なってもよく、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基であり；及び

R²及びR²は同じであっても異なってもよく、C₁～6アルキルである。

【請求項 1 1】

下記の式(V)の請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の錯体、

10

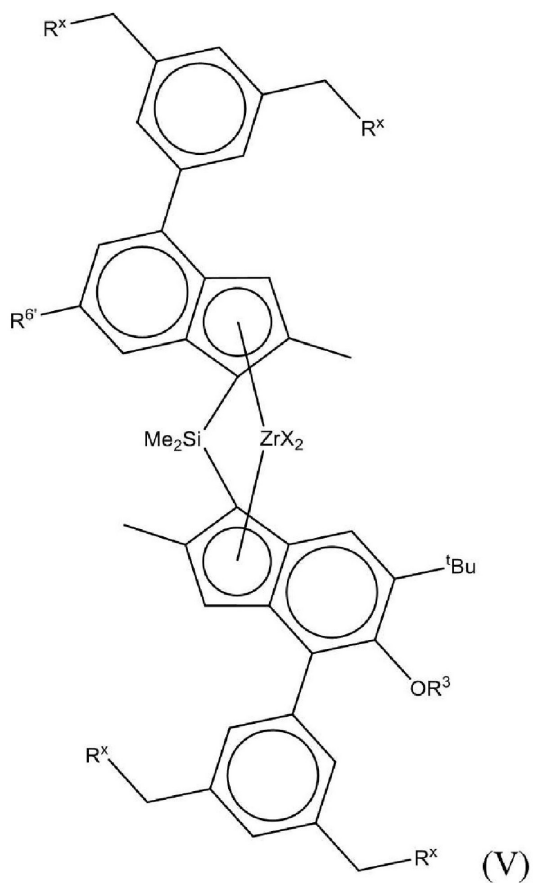
20

30

40

50

【化 5】



ここで、

各Xは、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はペンジル基であり；

R^xはH又はメチルであり；

R³は、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基であり；

R⁶は、直鎖又は分岐のC₁～4ヒドロカルビルである。

【請求項 1 2】

対称である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の錯体。

【請求項 1 3】

10

20

30

40

50

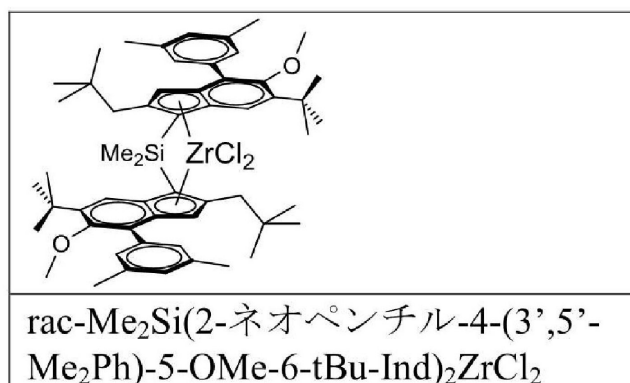
【化 6】

| | | |
|--|--|--|
| | | |
| rac-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind) ₂ ZrCl ₂ | rac-アンチ-Me ₂ Si(2,6-Me ₂ -4-(3,5-Me ₂ Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂ | rac-アンチ-Me ₂ Si(2,6-Me ₂ -4-(3,5-Me ₂ Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrMe ₂ |

10

又は、

【化 7】



20

である、請求項 1 ～ 1.2 のいずれか一項に記載の錯体。

【請求項 1.4】

(i) 請求項 1 ～ 1.3 のいずれか一項に記載の錯体；及び

(ii) 13族金属の化合物を含む助触媒

を含む触媒。

【請求項 1.5】

(a) 液体 / 液体エマルジョン系が形成される、ここで、該液体 / 液体エマルジョン系は、分散された滴を形成するように溶媒中に分散された触媒成分(i)及び(ii)の溶液を含む；及び

(b) 該分散された滴を固化することにより固体粒子が形成される

ところの方法によって得られうる固体触媒である、請求項 1.4 に記載の触媒。

40

【請求項 1.6】

請求項 1 ～ 1.3 のいずれか 1 項に記載された錯体及び、13族金属の化合物を含む助触媒を得ること、

分散された滴を形成するように溶媒中に分散された触媒成分(i)及び(ii)の溶液を含む液体 / 液体エマルジョン系を形成すること、及び該分散された滴を固化して固体粒子を形成すること

を含む、請求項 1.4 に記載された触媒を製造する方法。

【請求項 1.7】

該触媒がシリカ上に担持されている、請求項 1.4 に記載の触媒。

【請求項 1.8】

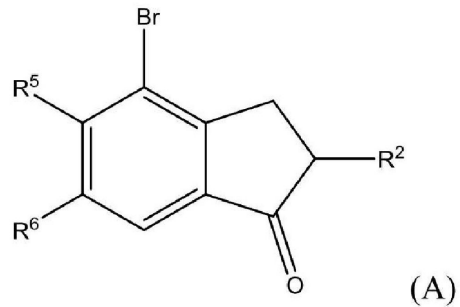
50

少なくとも 1 のオレフィンを、請求項 1 4、1 5 及び 1 7 のいずれか 1 項に記載された触媒の下で反応させることを含む、該少なくとも 1 のオレフィンの重合の為の方法。

【請求項 1 9】

下記の式 (A) の化合物

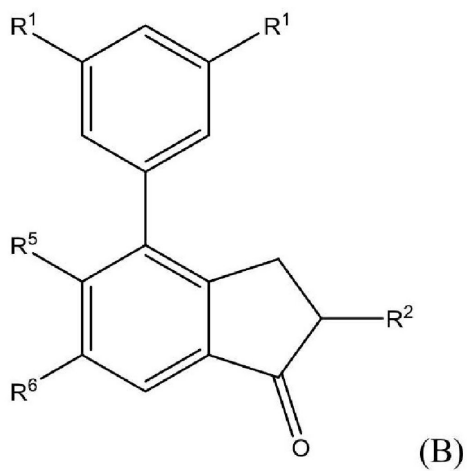
【化 8】



10

を 3,5-ジ-R¹-フェニルボロン酸と、触媒及び 2-メチルテトラヒドロフランの存在下で反応させて、下記の化合物 (B)

【化 9】



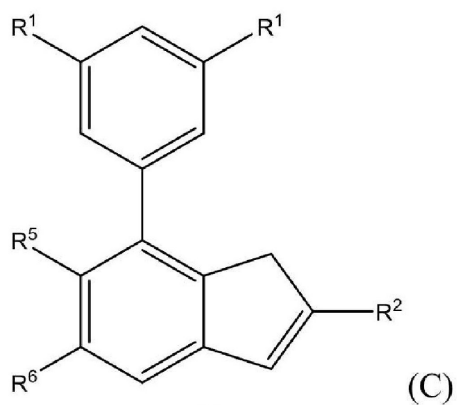
20

30

を形成すること；そして

化合物 (B) を 2-メチルテトラヒドロフランの存在下で還元して、下記の化合物 (C) を形成すること；

【化 1 0】



40

ここで、R²は、C₁～C₂₀ヒドロカルビル基、-OC₁～20ヒドロカルビル基又は-SC₁～20ヒドロカルビル基であり；

50

R⁵は、-OC₁~20ヒドロカルビル基又は-SC₁~20ヒドロカルビル基であり、該R⁵基は、1以上のハロ基によって置換されていてもよく；

R⁶は、C₁~20ヒドロカルビル基、-OC₁~20ヒドロカルビル基又は-SC₁~20ヒドロカルビル基であり；

各R¹は-CH₂R^xであり、ここでR^xはそれぞれ独立して、H又は、ヘテロ原子を任意的に含んでいてもよいC₁~20ヒドロカルビル基である、を含む、ワンポット方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なビスインデニルリガンド、それらの錯体及びそれらの錯体を含む触媒に関する。本発明はまた、高い活性レベル、高分子量、特に低いMFRで、及び理想的な融点を有するポリプロピレンホモポリマー又はコポリマーを製造する為の新規なビスインデニルメタロセン触媒の使用に関する。該触媒は特に、そのような重合において顕著な触媒活性を示すので、ポリプロピレンコポリマーの製造において有用である。

【背景技術】

【0002】

メタロセン触媒は、長年、ポリオレフィンの製造に使用されている。無数の学術発表及び特許公報が、オレフィン重合におけるこれらの触媒の使用を記載している。メタロセンは、現在、工業的に使用され、特にポリエチレン及びポリプロピレンはしばしば、種々の置換パターンを有する、シクロペンタジエニルに基づく触媒系を使用して製造される。

【0003】

本発明者等は、プロピレンコポリマーを形成する為に、特にプロピレンとエチレン又は4~8個のC原子の -オレフィンとの間の共重合の場合に、高い活性を提供する新規なメタロセンを追求した。所望の触媒はまた、高分子量ポリプロピレンホモポリマー及びコポリマーの製造において改善された性能を有するべきである。様々な従来技術の参考文献は、これらの特徴のうちの1つ又は複数を目的としている。

【0004】

我々が請求するものと同様のC₂-対称のメタロセンが例えば、国際公開第2007/116034号パンフレットにおいて開示されている。この文献は、メタロセンrac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd)₂ZrCl₂の合成及び解析並びに溶液重合におけるプロピレンのホモ重合及びプロピレンとエチレン及びそれより高級のアルファオレフィンとの共重合の為のMAOで活性化後の重合触媒としてのその使用を報告している。

【0005】

国際公開第02/02576号パンフレットは、なかんずく、rac-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂及びrac-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂(国際公開第2014/096171号パンフレットをまた参照)、並びに高いMw及び高融点のポリプロピレンの製造におけるその使用を記載する。

【0006】

アイソタクチックポリプロピレンを製造することができる非対称のメタロセンが下記の文献に記載されている。国際公開第2013/007650号パンフレットは、環の1つの5位にアルコキシ基を含む或る不斉触媒(asymmetrical catalysts)、例えばジメチルシリレン(5-6-tert-ブチル-5-メトキシ-2-メチル-4-フェニル-1H-インデン-1-イル)-(5-6-tert-ブチル-2-メチル-4-フェニル-1H-インデン-1-イル)ジルコニウムジクロリド、を記載する。その良好な性能にもかかわらず、この参考文献に基づく触媒は、ポリプロピレンホモポリマーの融解温度、低MFRでの生産性に関して制限されている。加えて、該触媒の全体的な生産性は依然として改善される必要がある。

【0007】

本発明の触媒は、理想的には本発明の触媒は、溶液における又は、例えばシリカ又はアルミナ支持体を用いて慣用的な固体支持体形態における使用の為に適しているべきであり、

10

20

30

40

50

或いは固体形態で使用されることができ、しかしながら、外部支持体又は担体は存在しない。

【 0 0 0 8 】

本発明者等は、慣用的な無機支持体に代わるものを開発した。国際公開第03/051934号パンフレットにおいて、本発明者等は、固体形態で提供されるが、慣用的な外部担持物質、例えばシリカ、を必要としない触媒の代替形態を提案した。該発明は、遷移金属の有機金属化合物を含む均一触媒系が、制御された方法で、最初に、分散相として均一系触媒系の溶液及び連続相として溶媒不混和性を含む液体/液体エマルジョン系を形成し、そして次に分散された滴を固化して、上記触媒を含む固体粒子を形成することによって、固体の均一触媒粒子に変換されることができ、という知見に基づく。

10

【 0 0 0 9 】

国際公開第03/051934号パンフレットに記載されている発明は、当技術分野において通常必要とされる、例えば外部多孔質担体粒子、例えばシリカ、を使用することなしに、上記有機遷移金属触媒の固体球状触媒粒子の形成を可能にした。すなわち、触媒シリカ残基に関する問題は、この種の触媒によって解決されることができ。さらに、改良されたモルホロジーを有する触媒粒子は、レプリカ効果の故に、改良されたモルホロジーを有するポリマー粒子も同様に与えることが分かる。この発明の触媒はこの方法を利用できなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 1 0 】

本発明者等は、合成をすることが容易であり且つ安価であるメタロセン触媒を見つけ、重合挙動、高級触媒生産性、高分子量ポリプロピレンホモポリマーの生成における性能を改善し、及びエチレンへの連鎖移動を低減し、コポリマーの生成を可能にした。コポリマー製造の間、エチレンへの低減された連鎖移動は、高分子量コポリマーの生成を可能にする。

【 0 0 1 1 】

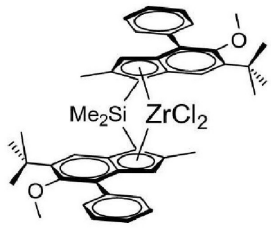
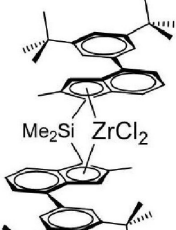
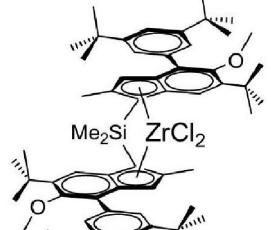
先行技術のメタロセン構造は、1つの構造でこれの重要なポリマー特性を提供しない。

【 0 0 1 2 】

改善されたメタロセン構造を設計するとき、1つの可能性は上記先行技術の置換パターンを組み合わせることであろう。例えば、本発明者等は、本明細書においてMC-CE2及びMC-CE3と同定されたメタロセンを組み合わせ、メタロセンMC-CE4を作製した。しかしながら、このメタロセンは、我々が望む特性を提供しなかった。

30

【 0 0 1 3 】

| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| MC-CE2 | MC-CE3 | MC-CE4 |
| $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd})_2\text{ZrCl}_2$ | $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ | $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ |
| 国際公開第 2007/116034 号 パンフレット | 国際公開第 2002/ 002576 号パンフレ ット | Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 412 (2016) 39~46. |

40

50

【 0 0 1 4 】

構造 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (MC-CE4)は、置換パターンの単純合計が所望の性能、すなわちMC-CE2からの高分子量及び高い活性とMC-CE3からの高いホモポリマーポリプロピレン融点との組み合わせ、を達成しないことを証明した。

【 0 0 1 5 】

本発明者等は、現在、本発明のメタロセン上の4位フェニル環上の特定の置換パターンが、本発明者等が望む有利な性質を導くことを認識している。3,5-置換基が第3級でない3,5-二置換フェニル基の使用は、プロピレンポリマーの製造において顕著な性質をもたらすことが見出された。

10

【 0 0 1 6 】

特に、本発明の触媒は、

- プロピレンホモ重合における非常に高い活性；
- 非常に高分子量能力；
- C2 / C3共重合活性における極めて高い活性；
- C2 / C3コポリマーについての高分子量；
- プロピレンコポリマーにおける改善されたモノマー取り込み；
- 低MFR(高いMw)ポリマー製品に対する高い活性；
- 望ましい融点

を可能にする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

すなわち、一つの観点から見ると、本発明は、下記の式(I)の錯体を提供する。

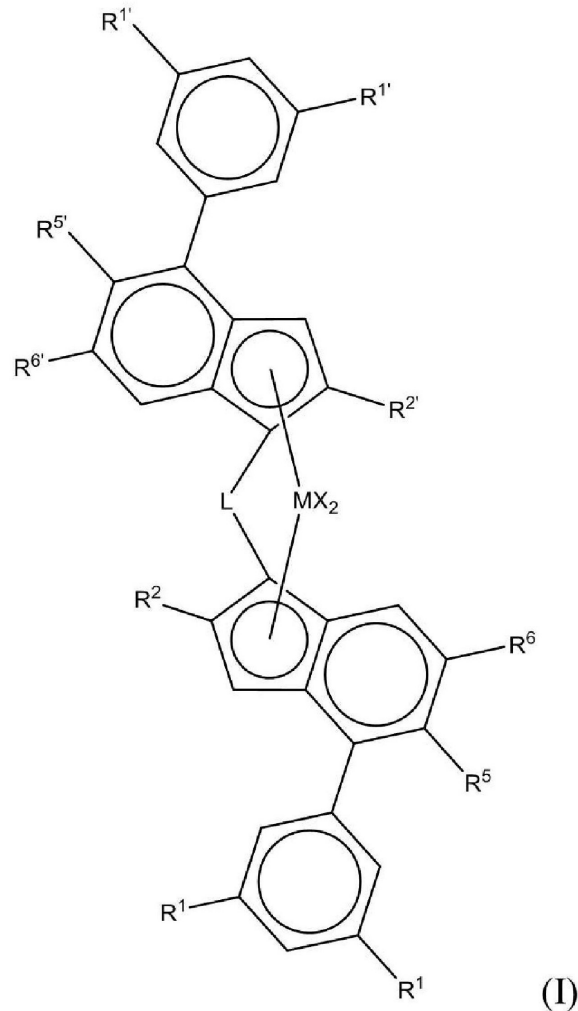
【 0 0 1 8 】

30

40

50

【化 1】



【 0 0 1 9 】

ここで、

Mはジルコニウム又はハフニウムであり；

各Xは独立して、シグマリガンドであり；

Lは、 $-R'^2C-$ 、 $-R'^2C-CR'^2-$ 、 $-R'^2Si-$ 、 $-R'^2Si-SiR'^2-$ 、 $-R'^2Ge-$ から選択される2価の架橋基であり、ここで、各R'は独立して、水素原子又は、1以上のケイ素原子若しくは周期表の14～16族のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、及び任意的に、2つのR'基が一緒になって環を形成することができ；

R²及びR²はそれぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基、 $-OC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり；

R⁵は、 $-OC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり、該R⁵基は1以上のハロ基によって任意的に置換されていてもよく；

R^{5'}は、水素又は $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基、 $-OC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり；該 $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基は1以上のハロ基によって任意的に置換されていてもよく；

R⁶及びR^{6'}はそれぞれ独立して、 $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基、 $-OC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基又は $-SC_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり；

各R¹及びR¹は独立して CH_2R^X であり、ここで、R^Xは独立して、H又は、ヘテロ原子を任意的に含んでもよい $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基である。

【 0 0 2 0 】

別の観点から見ると、本発明は、

- (i) 本明細書の上記に定義された式(I)の錯体；及び
 (ii) 13族金属、例えばアルミニウム又はホウ素、の化合物を含む助触媒を含む触媒を提供する。

【0021】

本発明の触媒は、支持されていない形態で、又は固体形態で使用されることができる。本発明の触媒は、均一触媒又は不均一触媒として使用されうる。

【0022】

固体形態における、好ましくは固体粒子形態における、本発明の触媒は、外部担体物質、例えばシリカ又はアルミナ、上に支持されることができ、又は特に好ましい実施態様において、外部担体を含まないが、なお固体形態であることができる。例えば、該固体触媒は、
 (a) 液体／液体エマルジョン系が形成される、ここで、該液体／液体エマルジョン系は、分散された滴を形成するように溶媒中に分散された触媒成分(i)及び(ii)の溶液を含む；及び
 (b) 該分散された滴を固化することにより固体粒子が形成される
 ところの方法によって得られうる。

【0023】

別の観点から見ると、本発明は、式(I)の錯体及び上記で定義された助触媒を得ること；分散された滴を形成するように溶媒中に分散された触媒成分(i)及び(ii)の溶液を含む液体／液体エマルジョン系を形成すること、及び上記分散された滴を固化して固体粒子を形成することを含む、上記で定義された触媒の製造法を提供する。

【0024】

別の観点から見ると、本発明は、上記で定義された触媒のオレフィン重合における使用を提供し、好ましくは、ポリエチレン又はポリプロピレン、特にポリプロピレンホモポリマー又はコポリマー、より特にはエチレン又は4～8個のC原子の α -オレフィン、特にヘキセン、とのプロピレンコポリマー、の形成の為の使用を提供する。

【0025】

別の観点から見ると、本発明は、少なくとも1のオレフィンを上記で定義された触媒と反応させることを含む少なくとも1のオレフィンの重合の為の、特には、エチレン又は4～8個のC原子の α -オレフィン、特にヘキセン、とのプロピレンホモポリマー又はコポリマーの形成の為の、方法を提供する。

【0026】

定義

明細書を通じて、下記の定義が用いられる。

【0027】

外部担体を含まないとは、触媒が外部支持体、例えば無機支持体、例えばシリカ若しくはアルミナ、又は有機ポリマー支持物質を含まないことを意味する。

【0028】

語 C₁～20ヒドロカルビル基は、C₁～20アルキル、C₂～20アルケニル、C₂～20アルキニル、C₃～20シクロアルキル、C₃～20シクロアルケニル、C₆～20アリール基、C₇～20アルキルアリール基若しくはC₇～20アリールアルキル基、又はもちろんこれらの基の混合、例えばアルキルによって置換されたシクロアルキルを包含する。直鎖及び分岐のヒドロカルビル基は、環単位を含むことができない。脂肪族のヒドロカルビル基は、アリール環を含むことができない。

【0029】

特に明記されない限り、好ましいC₁～20ヒドロカルビル基は、C₁～20アルキル、C₄～20シクロアルキル、C₅～20シクロアルキル-アルキル基、C₇～20アルキルアリール基、C₇～20アリールアルキル基又はC₆～20アリール基、特にC₁～10アルキル基、C₆～10アリール基、又はC₇～12アリールアルキル基、例えばC₁～8アルキル基、である。最も特に好ましいヒドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、イソブチル、C₅～6-シクロアルキル、シクロヘキシルメチル、フェニル又はベンジルである。また、好ましいC₁～20ヒドロカルビル基は、イソペンチル又はネオペンチルであ

10

20

30

40

50

る。

【0030】

語 ハロは、錯体の定義に関連するとき、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基及びヨード基、特にクロロ基又はフルオロ基、を包含する。

【0031】

ヒドロカルビル基が1以上のヘテロ原子を含む場合に、該ヘテロ原子は、ヒドロカルビル基の真ん中に又はその端にあることができる。すなわち、ヘテロ原子を含むC₁~6アルキルは、アルコキシ基-OMe、又はエーテル型の基-CH₂-O-CH₃でありうる。

【0032】

金属イオンの酸化状態は、係る金属イオンの性質及び各金属イオンの個々の酸化状態の安定性によって主に支配される。

10

【0033】

本発明の錯体において、金属イオンMは、金属イオンの原子価を満足し且つその利用できる配位場所を満たすようにリガンドXによって配位されることが理解されるであろう。これらのリガンドの性質は大きく変わることができる。

【0034】

本発明は、4位フェニル環のメタ位上のペンダント炭素原子が2又は3の水素原子に結合していなければならないことを要求する。

【0035】

触媒活性は、本明細書において、製造されるポリマーの量/触媒1g/時間であると定義される。触媒金属活性は、本明細書において、製造されるポリマーの量/金属1g/時間であると定義される。語 生産性はまた、触媒の単位重量当たりについて製造されるポリマーの量を意味するが、触媒活性を示すために使用される場合もある。

20

【0036】

語 分子量は、本明細書において、特に明記されない限り、重量平均分子量M_wを言及するために用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明の錯体は、非対称又は対称であることができる。非対称は単に、メタロセンを形成する2つのインデニルリガンドが異なることを意味する。すなわち、各インデニルリガンドが、化学的に異なる又は他のインデニルリガンドに関して異なる位置に置かれた置換基の組を有する。対称錯体は、2つの同一のインデニルリガンドに基づく。

30

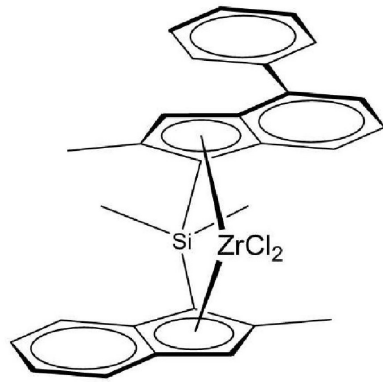
【0038】

本発明の錯体は、キラルで、ラセミ体の、架橋されたビスインデニルメタロセンである。本発明のメタロセンは、C₂-対称性又はC₁-対称性のいずれかである。それらがC₁-対称性である場合に、それらは金属の中心に近接してC₂-対称を維持する故に、それらは依然として疑似-C₂-対称を維持するが、リガンド周辺でない。それらの化学的性質により、メソ体及びラセミ体のエナンチオマー対(C₂-対称性錯体の場合)又はアンチ及びシンのエナンチオマー対(C₁-対称性錯体)の両方が、錯体の合成中に形成される。本発明の目的の為に、下記図に示されるように、ラセミ-アンチは、2つのインデニルリガンドがシクロペンタジエニル-金属-シクロペンタジエニル平面に関して反対方向に位置していることを意味し、一方、ラセミ-シンは、2つのインデニルリガンドがシクロペンタジエニル-金属-シクロペンタジエニル平面に関して同じ方向に位置していることを意味する。

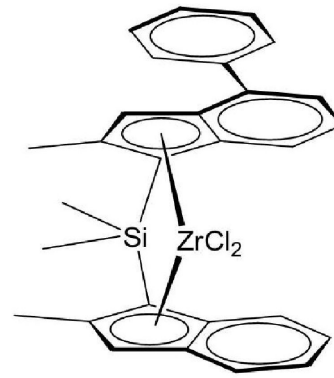
40

【0039】

【化 2】



ラセミーアンチ



ラセミーシン

10

【 0 0 4 0】

式(I)は、シン及びアンチの配置の両方、好ましくはアンチをカバーすることが意図される。

【 0 0 4 1】

本発明のメタロセンがラセミ異性体又はラセミ - アンチ異性体として使用されるならば好ましい。それ故に、理想的には、メタロセンの少なくとも95モル%、例えば少なくとも98モル%、特に少なくとも99モル%、がラセミ異性体形又はラセミ - アンチ異性体形である。

20

【 0 0 4 2】

本発明の触媒において、下記の好適が適用される。

【 0 0 4 3】

Mは好ましくは、Zr又はHfである。

【 0 0 4 4】

各Xは同じであっても異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、R、OR、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂又はPR₂基であり、ここで、Rは、直鎖又は分岐の、環式又は非環式のC₁~20アルキル、C₂~20アルケニル、C₂~20アルキニル、C₆~20アリール、C₇~20アルキルアリール又はC₇~20アリールアルキル基であり；任意的に14~16族に属するヘテロ原子を含む。Rは好ましくは、C₁~6アルキル、フェニル又はベンジル基である。

30

【 0 0 4 5】

最も好ましくは、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁~6アルコキシ基、又はR基、例えば好ましくはC₁~6アルキル、フェニル又はベンジル基である。最も好ましくは、Xは、塩素、ベンジル又はメチル基である。好ましくは、両方のX基が同じである。最も好ましい選択は、2つの塩素、2つのメチル又は2つのベンジル基である。

【 0 0 4 6】

Lは好ましくは、アルキレンリンカー又は、ヘテロ原子、例えばケイ素若しくはゲルマニウム、を含む架橋基、例えば-SiR⁸₂-、であり、ここで、各R⁸は独立して、C₁~20アルキル、C₃~10シクロアルキル、C₆~20アリール又はトリ(C₁~20アルキル)シリル、例えばトリメチルシリル、である。R⁸は、環式基を表しうる。また、2つのR⁸基が一緒になって環を形成することができる。

40

【 0 0 4 7】

より好ましくは、R⁸は、C₁~6アルキル、特にメチル、若しくはC₃~7シクロアルキル、例えばシクロヘキシル、であり、又は2つのR⁸基がまた、環の一部であることができる。最も好ましくは、Lは、ジメチルシリル又はメチルシクロヘキシルシリル架橋基(すなわち、Me-Si-シクロヘキシル)、エチレン又はメチレン、である。

50

【 0 0 4 8 】

R²及びR^{2'}は、同じであっても異なってもよく、好ましくは同じである。R²及びR^{2'}は好ましくは、直鎖又は分岐のC₁～10アルキル基である。より好ましくは、それは直鎖又は分岐のC₁～6アルキル基、特に直鎖のC₁～6アルキル基、例えばメチル又はエチル、である。分岐である場合に、それらはアルファ炭素で分岐していない、すなわち、インデンに結合されるR²又はR^{2'}の炭素原子で分岐していない。最も特には、R²及びR^{2'}は、メチル、エチル、イソブチル又はネオペンチルである。一つの実施態様において、両方が、メチル又はネオペンチルのいずれかである。

【 0 0 4 9 】

R⁶及びR^{6'}は、同じであっても異なってもよい。各R⁶及びR^{6'}は、C₁～20ヒドロカルビル基、例えばC₁～20アルキル基又はC₆～10アリール基、であるのが好ましい。より好ましくは、R⁶及びR^{6'}は、直鎖又は分岐のC₁～10アルキル基、例えば直鎖又は分岐のC₃～8アルキル基である。最も好ましくは、R⁶は、分岐のC₃～8アルキル、例えばtert-ブチル基、である。最も好ましくは、R^{6'}は、直鎖のC₁～8アルキル基又は分岐のC₃～8アルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基又はtert-ブチル基、である。分岐は、インデニル環に対してアルファ又はベータでありうる。

10

【 0 0 5 0 】

R⁵は好ましくは、ZR³基である。R⁵は好ましくは、水素又はZ'R^{3'}基である。

【 0 0 5 1 】

Z及びZ'はそれぞれ、O又はS、好ましくはO、である。

20

【 0 0 5 2 】

R³及びR^{3'}はそれぞれ独立して、好ましくは、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基、特にC₁～10直鎖又は分岐のアルキル、C₂～10アルケニル、C₃～10シクロアルキル若しくはC₃～10シクロアルケニル基、又はC₆～10アリール、C₇～10アルキルアリール若しくはC₇～10アリールアルキル基、である。最も特には、R³及びR^{3'}は、C₁～6アルキル基、例えば直鎖のC₁～6アルキル基、例えばメチル又はエチル、であり、又は1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、フェニルに基づく基、例えばフェニル又はC₆F₅、である。好ましくは、R³及びR^{3'}は、直鎖のC₁～3アルキル基、特にメチル、である。R⁵は好ましくは、OC₁～6アルキル基、例えばメトキシ、である。

30

【 0 0 5 3 】

R¹基は、同じであっても異なってもよく、それらは好ましくは同じである。R¹基は、好ましくはH又はC₁～10アルキル、より好ましくはH又はC₁～6アルキル、である。R¹基は、なおより好ましくはH又はC₁～2アルキル基である。すなわち、R¹及びR^{1'}基は独立して、好ましくはメチル、エチル又はプロピル基である。

【 0 0 5 4 】

より好ましい実施態様において、全てのR¹及び全てのR^{1'}基は、メチル又はエチルである。より好ましい実施態様において、全てのR¹及び全てのR^{1'}基は、メチルである。

【 0 0 5 5 】

2つの4-アリール基が異なる（例えば、一方のインデンでは3,5-ジメチルフェニル、及び他方では3,5-ジ-エチルフェニル）こと、又は同じであることは本発明の範囲内である。代替的に、各アリール基上の2つの3,5-置換基は異なることができ（例えば、3-メチル-5-プロピル）又は同じであることができる。

40

【 0 0 5 6 】

各アリール基上の2つの3,5-置換基が同じであれば好ましい。2つの4位のアリール基が同じであれば好ましい。最も特には、両方のリガンド上で4位のアリール基が同じであること、及び両方の3,5-置換基が同じであることが好ましい。

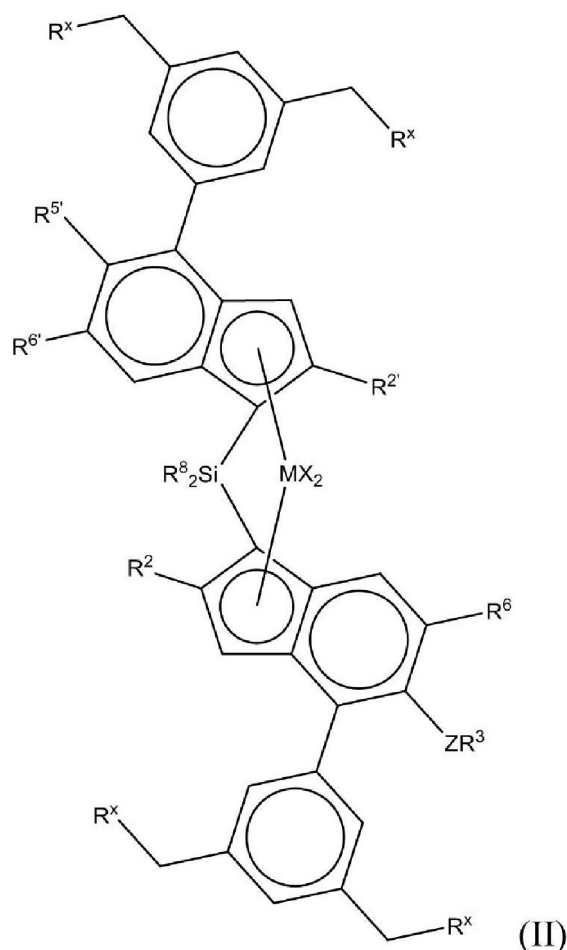
【 0 0 5 7 】

すなわち、本発明の好ましい錯体は、下記の式(II)である。

【 0 0 5 8 】

50

【化 3】



【 0 0 5 9 】

ここで、

Mは、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)であり；

各Xはシグマリガンドであり、好ましくは各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

各R⁸はC₁～20ヒドロカルビル基であり、又は2つのR⁸基が一緒になって環を形成することができ；

各R²又はR^{2'}はC₁～10アルキル基であり；

R⁶は、C₁～10アルキル基又はC₆～10アリール基であり；

R⁶は、C₁～10アルキル基又はC₆～10アリール基であり；

R⁵は、水素又はZR³であり；

ZはO又はSであり；

R³及びR³は同じであっても異なってもよく、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基、例えばC₁～10直鎖又は分岐のアルキル、C₂～10アルケニル、C₃～10シクロアルキル若しくはC₃～10シクロアルケニル基、又はC₆～10アリール、C₇～10アルキルアリール若しくはC₇～10アリールアルキル基、であり；
各R^xは独立して、H又はC₁～12ヒドロカルビル基、例えばC₁～10アルキル基、である。

【 0 0 6 0 】

別の観点から見ると、本発明は、下記の式(IIIa)又は式(IIIb)の錯体を提供する。

【 0 0 6 1 】

10

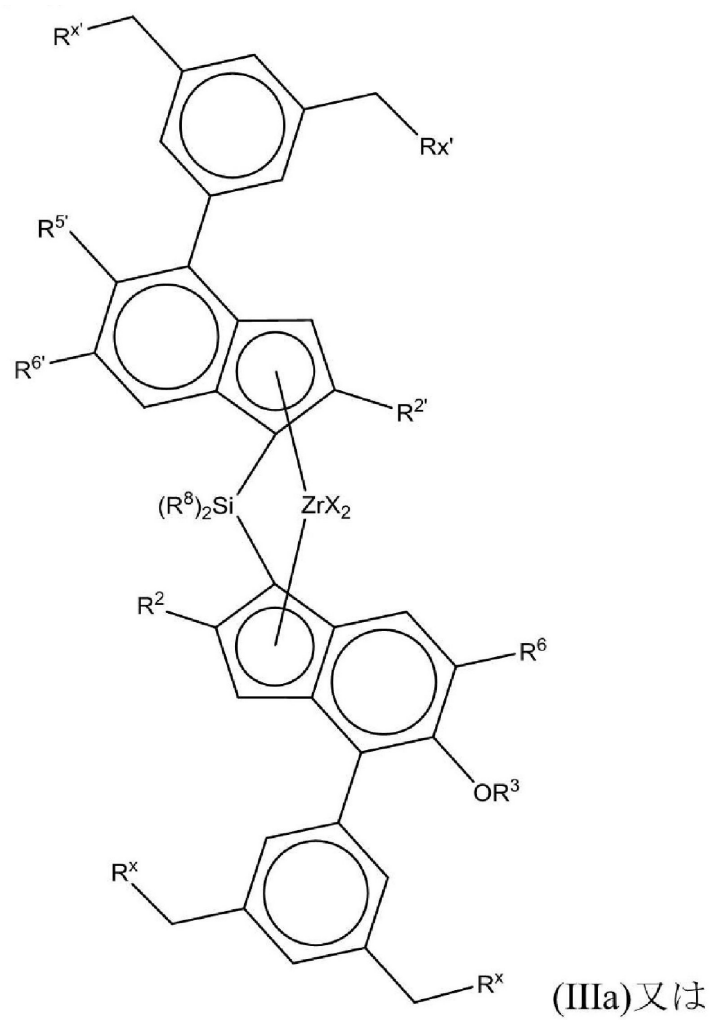
20

30

40

50

【化 4 A】



【 0 0 6 2 】

10

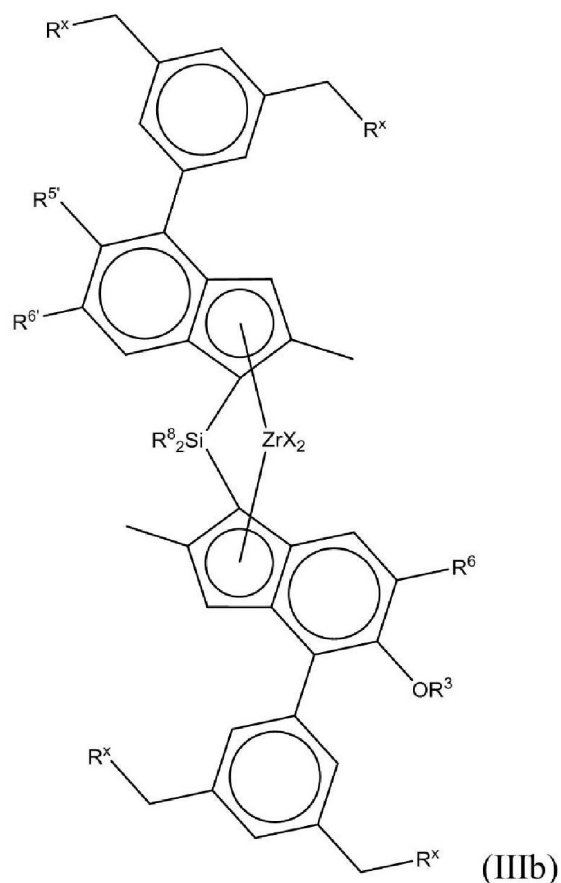
20

30

40

50

【化 4 B】



【 0 0 6 3 】

ここで、

各Xはシグマリグンドであり、好ましくは各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

R⁸はC₁～6アルキル基又はC₃～7シクロアルキル基であり；

R⁶はC₁～10アルキル基であり；

R^{6'}はC₁～10アルキル基であり；

R⁵は水素又はOR³であり；

R³及びR^{3'}は同じであっても異なってもよく、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基、例えばC₁～10直鎖又は分岐のアルキル、C₂～10アルケニル、C₃～10シクロアルキル若しくはC₃～10シクロアルケニル基、又はC₆～10アリール、C₇～10アルキルアリール若しくはC₇～10アリールアルキル基、であり；

R²及びR^{2'}は同じであっても異なってもよく、C₁～6アルキルであり；及び

各R^xは独立して、H又はC₁～10アルキル基である。

【 0 0 6 4 】

好ましい観点から見ると、本発明の錯体は、式(IVa)又は式(IVb)である。

【 0 0 6 5 】

10

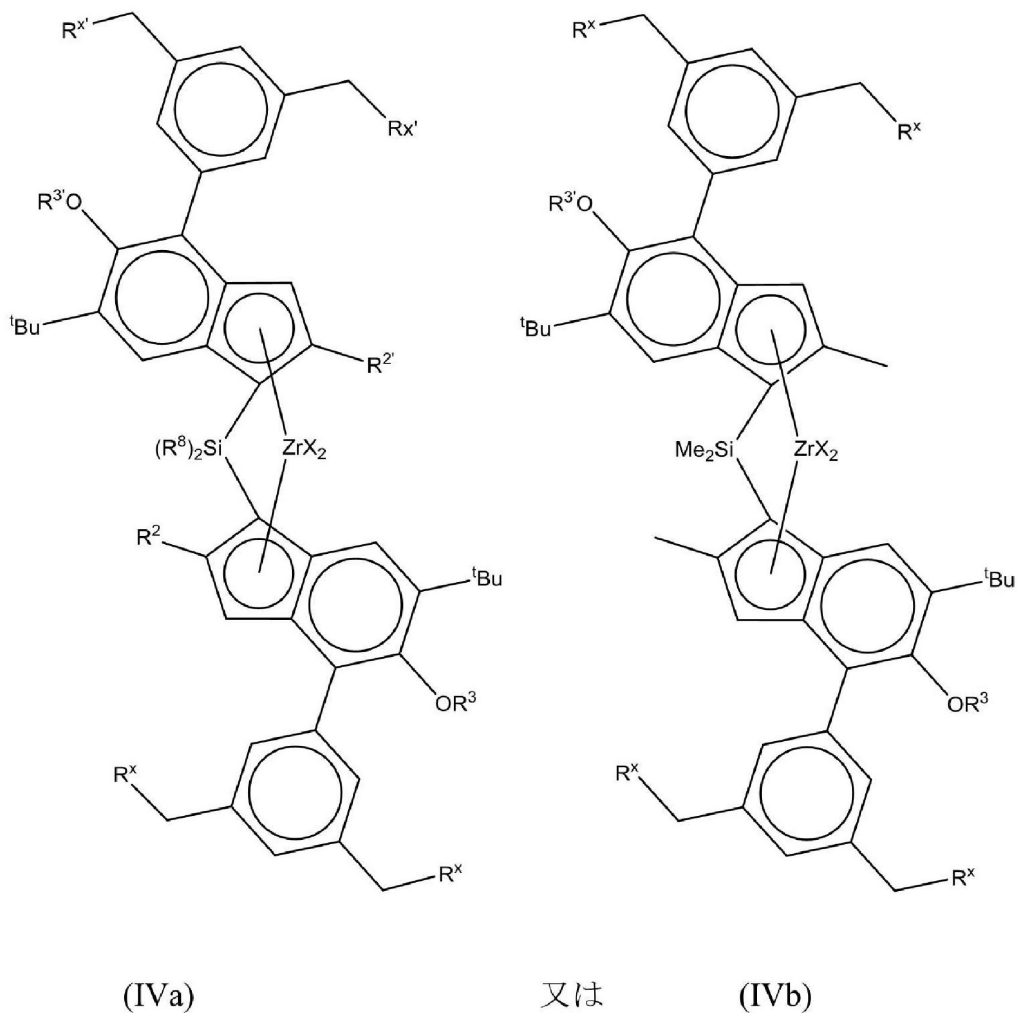
20

30

40

50

【化 5】



【 0 0 6 6 】

ここで、

各Xはシグマリガンドであり、好ましくは各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6アルコキシ基、C₁～6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

R^xはH又はC₁～4アルキル基であり；

R³及びR^{3'}は同じであっても異なってもよく、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基、例えば直鎖又は分岐のC₁～10アルキル、C₂～10アルケニル、C₃～10シクロアルキル若しくはC₃～10シクロアルケニル基、又はC₆～10アリール、C₇～10アルキルアリール若しくはC₇～10アリールアルキル基、であり；及びR²及びR^{2'}は同じであっても異なってもよく、C₁～6アルキルである。

【 0 0 6 7 】

他の好ましい観点から見ると、本発明の錯体は、下記の式(V)である。

【 0 0 6 8 】

10

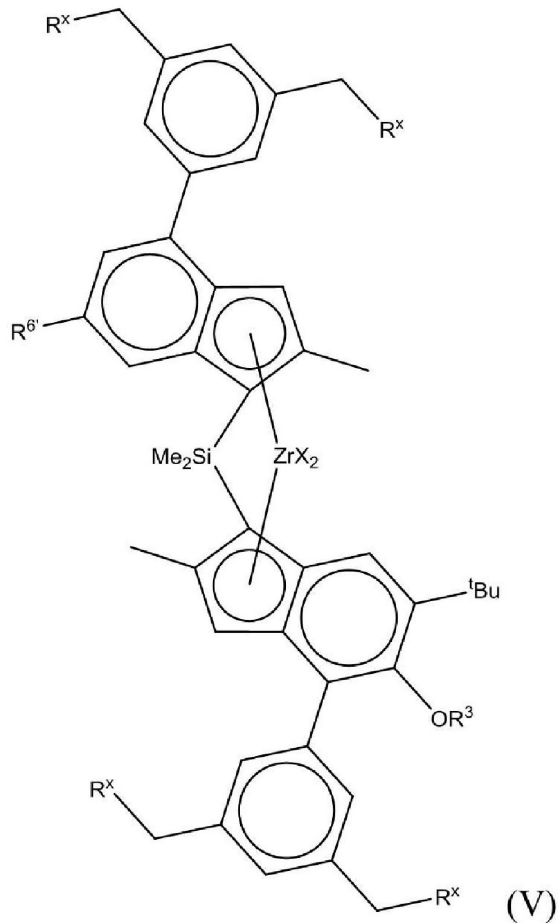
20

30

40

50

【化 6】



【 0 0 6 9 】

各Xはシグマリグンドであり、好ましくは各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁～6-アルコキシ基、C₁～6-アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

R^xはH又はメチルであり；

R³は、1以上のハロ基で任意的に置換されていてもよい、C₁～10ヒドロカルビル基、例えば直鎖又は分岐のC₁～10アルキル、C₂～10アルケニル、C₃～10シクロアルキル若しくはC₃～10シクロアルケニル基、又はC₆～10アリール、C₇～10アルキルアリール若しくはC₇～10アリールアルキル基、であり；

R⁶は、直鎖又は分岐のC₁～4ヒドロカルビル、例えばメチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、である。

【 0 0 7 0 】

式(II)～式(V)において、R³は、好ましくは直鎖又は分岐のC₁～6アルキル基又はC₆～10アリール、例えば直鎖のC₁～4アルキル基、である。

【 0 0 7 1 】

本発明の特定の化合物は、下記を含む。

【 0 0 7 2 】

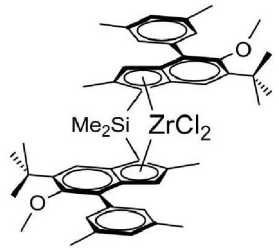
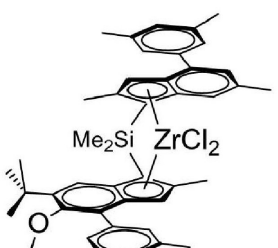
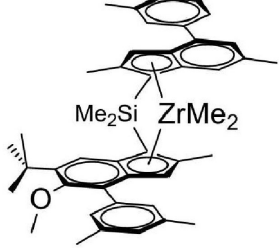
10

20

30

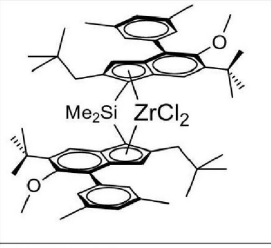
40

50

| | | |
|--|---|---|
|  |  |  |
| MC-IE1 | MC-IE2 | MC-IE3 |
| $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ | $\text{rac-アンチ-Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)Ind})(2\text{-Me-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$ | $\text{rac-アンチ-Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)Ind})(2\text{-Me-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrMe}_2$ |

10

【 0 0 7 3 】

| |
|--|
|  |
| MC-IE4 |
| $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-ネオペンチル-4-(3',5'-Me}_2\text{Ph)-5-Ome-6-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ |

20

【 0 0 7 4 】

疑いを避けるために、上記で提供される置換基の任意のより狭い定義は、任意の他の置換基の任意の他の広い又は狭くされた定義と組み合わせられることができる。

【 0 0 7 5 】

上記記載の全体にわたって、置換基のより狭い定義が示されている場合には、より狭い定義が、本出願における他の置換基の全てのより広い及びより狭い定義と関連して開示されているとみなされる。

【 0 0 7 6 】

合成

【 0 0 7 7 】

錯体及び従って本発明の触媒を形成する為の必要なリガンドは、任意の方法によって合成されることができ、当業者は、必要なリガンド物質の製造の為の種々の合成プロトコルを考え出すことができるであろう。

【 0 0 7 8 】

例えば、下記の一般的な合成スキームが用いられることができる。

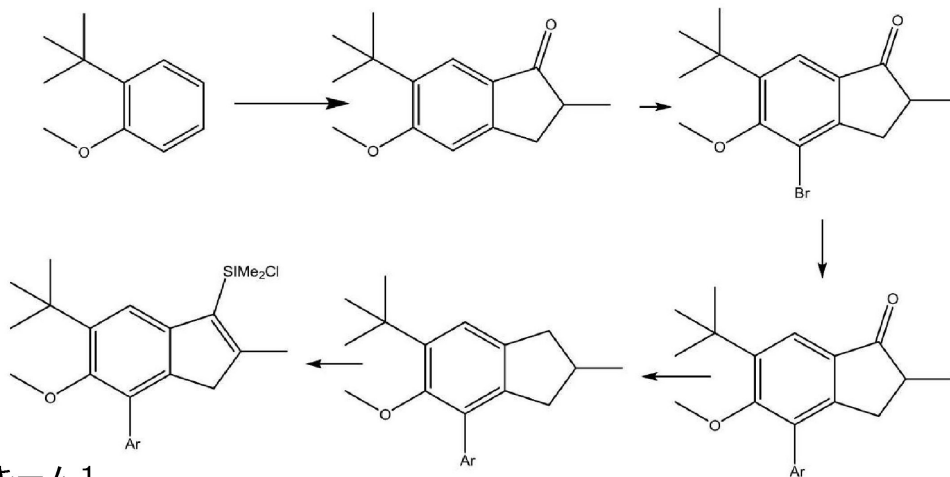
【 0 0 7 9 】

30

40

50

【化 7】



スキーム 1

【 0 0 8 0 】

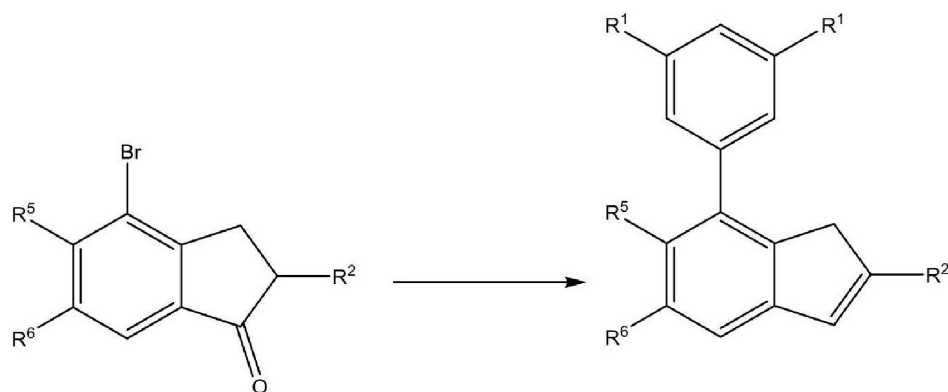
この転換の為に適切な試薬は、実施例の項で与えられる。このスキームは、特定の化合物に言及しているが、本明細書に示された一般的原理は、本発明のメタロセンに当てはまる。リガンドが非対称である場合には、対称の生成物に導くように2のリガンドを橋架けする為のための SiMe_2Cl_2 との慣用的な反応が行われることができないということである。その代わりに、各リガンドが反応化学量論にわたって制御を伴って段階的に架橋基に取り付けられなければならない。

【 0 0 8 1 】

一つの実施態様において、本発明のメタロセンの製造は、触媒及び2-メチルテトラヒドロフランの存在下で、必要な3,5-二置換フェニルのボロン酸誘導体を用いて、下記のワンポット転化を含む。

【 0 0 8 2 】

【化 8】



【 0 0 8 3 】

すなわち、別の観点から見ると、本発明は、(I)触媒及び2-メチルテトラヒドロフランの存在下で、下記の式(A)の化合物：

【 0 0 8 4 】

10

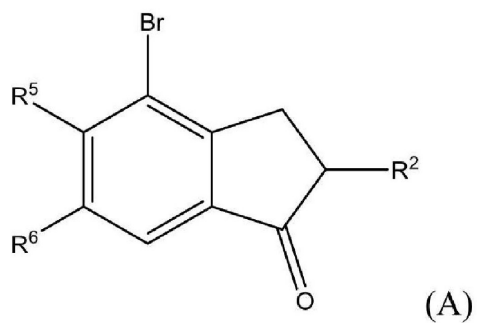
20

30

40

50

【化 9】



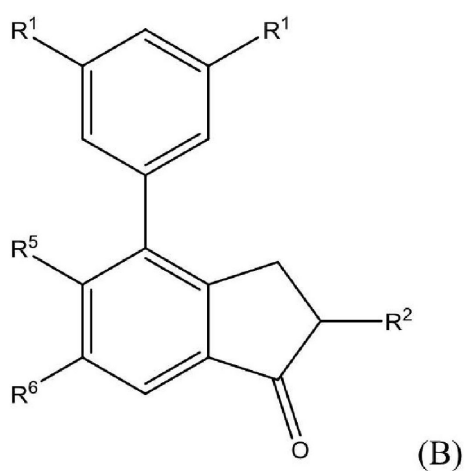
10

【 0 0 8 5】

を3,5-ジ-R¹-フェニルボロン酸と反応させて、下記の化合物(B)：

【 0 0 8 6】

【化 1 0】



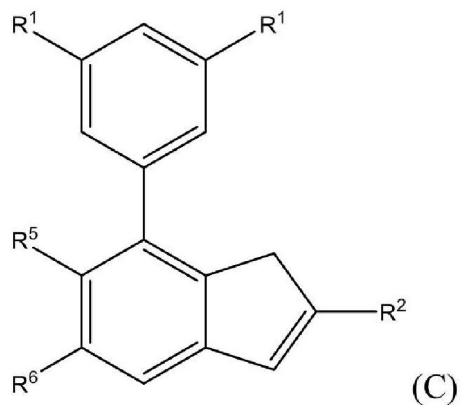
20

【 0 0 8 7】

を形成すること、そして、(II)2-メチルテトラヒドロフランの存在下で、例えば還元剤、例えば水素化ホウ素ナトリウム化合物、を用いて、化合物(B)を還元して、下記の化合物(C)：

【 0 0 8 8】

【化 1 1】



40

【 0 0 8 9】

を形成することを含み、ここでR¹、R²、R⁵及びR⁶は、本明細書の上記で定義された通りある、ワンポット方法を提供する。

50

【0090】

使用される触媒は典型的には、遷移金属触媒、例えばPd又はPtの触媒、である。理想的には、Pd / Ptの混合触媒、例えばPd(PtBu₃)₂、が使用される。

【0091】

反応の最初の工程は、弱塩基、例えば炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、の存在を必要とする。決定的に、2-メチルテトラヒドロフランの存在は、該製品の収率を最大にすると信じられている。

【0092】

この方法の2番目の工程は、還元剤、例えば水素化ホウ素ナトリウム、を用いる還元である。該反応は「ワンポット」反応であるので、化合物(B)は工程間で単離されず、従って2-メチルテトラヒドロフランはまた、工程1からのキャリーオーバーとして本方法の2番目の工程中に存在する。アルコールが、該反応を促進する為に該2番目の工程に添加されうる。それ故に、語「ワンポット」は、化合物(B)が工程間で単離されていないことを示す為に用いられる。

10

【0093】

水は、本方法の最初の工程において共溶媒として用いられうることを理解されよう。本方法の工程(II)の前に、水相が有機相から分離され得、有機相は本方法の上記2番目の工程において用いられる前に乾燥されうる。

【0094】

上記のR¹、R²、R⁵及びR⁶の好ましい定義並びに式(II)～式(V)によって包含される好ましいR¹、R²、R⁵及びR⁶の選択肢は、この実施態様に適用される。

20

【0095】

上記の方法は、R¹、R²、R⁵及びR⁶を特徴とするリガンドに関して記載されているが、変数R¹、R²、R⁵及びR⁶を含むリガンドを調製する為に、全く同じ方法を使用できることが理解されよう。これは、本発明の更なる観点を形成する。

【0096】

中間体

【0097】

本発明は主に触媒に関連する同時に、本発明の錯体及びそのような錯体を形成する為に使用されるリガンドがまた新規であることが理解されるであろう。それ故に、本発明はさらに、式(I)の錯体及び、MX₂配位が除去され、そしてプロトンがインデニルに戻っているところの式(I')のリガンドに関する。

30

【0098】

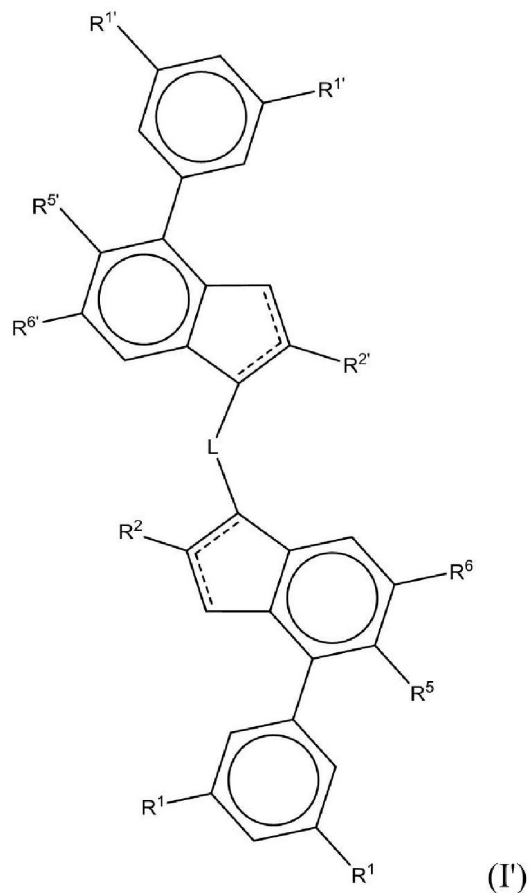
それ故に、関心のあるリガンドは、下記の式(I')である。

【0099】

40

50

【化 1 2】



【0100】

ここで、置換基は上記で定義した通りであり、点線は、インデニル環の1位と2位との又は2位と3位との炭素の間に存在する二重結合を表す。それ故に、この分子は、二重結合異性体を含むことが理解されるであろう。二重結合異性体は、二重結合が、二環式の環の1位と2位との原子よりも2位と3位との原子の間に位置する化合物を意味する。1より多い二重結合異性体がサンプル中に存在することがありうる。好ましいリガンドは、MX₂配位が除去されており、そしてプロトンがインデニルに戻っているところの上記錯体の類似体である。

【0101】

助触媒

【0102】

活性触媒種を形成する為に、従来周知であるように、助触媒を使用することが通常必要である。メタロセン触媒を活性化する為に使用される有機アルミニウム化合物又はホウ酸塩(borate)などの13族金属の1以上の化合物を含む助触媒が、本発明における使用の為に適している。

【0103】

本発明のオレフィン重合触媒系は、(i)金属イオンが本発明のリガンドによって配位されているところの錯体；及び通常は(ii)アルミニウムアルキル化合物（又は他の適切な助触媒）、又はその反応生成物を含む。すなわち、該助触媒は好ましくは、アルモキサン、例えばMAO又はMAO以外のアルモキサン、である。

【0104】

ホウ酸塩助触媒がまた使用されることができる。ホウ素に基づく助触媒が使用される場合には、それとアルミニウムアルキル化合物、例えばTIBA、との反応によって錯体を前活性化するのが通常であることが当業者に理解されるであろう。この手順は周知であり、及び

任意の適切なアルミニウムアルキル、例えば $\text{Al}(\text{C}_{1\sim 6}\text{アルキル})_3$ 、が使用されることができる。

【0105】

関心のあるホウ素に基づく助触媒は、下記の式のものを包含する。

BY_3

ここで、Yは同じであるか又は異なり、水素原子、1～約20の炭素原子のアルキル基、6～約15の炭素原子のアリール基、又は各々、アルキル基中の1～10の炭素原子、アリール基中の6～20の炭素原子、若しくはフッ素、塩素、臭素或いはヨウ素、を有するところのアルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル若しくはハロアリールである。Yの好ましい例は、メチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル又はトリフルオロメチル、不飽和基、例えばアリール若しくはハロアリール、例えばフェニル、トリル、ベンジル基、p-フルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,4,5-トリフルオロフェニル及び3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルである。好ましい選択肢は、トリフルオロボラン、トリフェニルボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(トリル)ボラン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、及び/又はトリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボランである。

【0106】

特に好ましいのは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

【0107】

しかしながら、ホウ酸塩、すなわちホウ酸塩3+イオンを含む化合物、が使用されるのが好ましい。そのようなイオン性助触媒は好ましくは、非配位アニオン、例えばテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート及びテトラフェニルボレート、である。適切な対イオンは、プロトン化されたアミン又はアニリン誘導体、例えばメチルアンモニウム、アニリニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、N-メチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリ-n-ブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、ピリジニウム、p-ブromo-N,N-ジメチルアニリニウム、又はp-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウムである。

【0108】

本発明に従って使用されることができる好ましいイオン性化合物は、下記を含む：トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(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(ジメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルベンジ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、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-ジエ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(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、トリエチルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、ジフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(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、又はフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート。好ましくは、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、N,N-ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタ

フルオロフェニル)ボレート、又はN,N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

【0109】

$B(C_6F_5)_3$ 、 $C_6H_5N(CH_3)_2H$ ： $B(C_6F_5)_4$ 、 $(C_6H_5)_3C$ ： $B(C_6F_5)_4$ 又は $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$ の使用が特に好ましい。

【0110】

助触媒の適切な量は当業者に周知であるだろう。

【0111】

触媒の製造

【0112】

本発明のメタロセン錯体は、従来周知であるように、溶媒、例えばトルエン又は脂肪族炭化水素、中でのオレフィンの重合用(すなわち溶液における重合用)触媒として適切な助触媒と組み合わせて使用されることができる。好ましくは、オレフィン、特にプロピレン、の重合が、凝縮相において又は気相において生じる。

【0113】

本発明の触媒は、支持された形状又は支持されていない形状で使用されることができる。使用される粒子支持物質は好ましくは、有機又は無機物質、例えばシリカ、アルミナ又はジルコニア、又は混合酸化物、例えばシリカ-アルミナ、特にシリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナ、である。シリカ支持体の使用が好ましい。当業者は、メタロセン触媒を支持する為に必要な手順を知っている。

【0114】

特に好ましくは、該支持体が、例えば国際公開第94/14856号パンフレット(Mobil)、国際公開第95/12622号パンフレット(Borealis)及び国際公開第2006/097497号パンフレットに記載された方法と類似の方法を使用して、該錯体が上記支持体の孔内に入れられるような多孔性物質である。粒子サイズは重要でないが、好ましくは $5 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 80 \mu m$ 、の範囲である。これらの支持体の使用は、当分野においてルーチンである。

【0115】

代替的な実施態様では、支持体が全く使用されない。そのような触媒は、溶液中で、例えば芳香族溶媒、例えばトルエン、中で、メタロセン(固体として又は溶液として)を助触媒、例えば芳香族溶媒中に予め溶解されたメチルアルミノキサン又はボラン又はホウ酸塩と接触させることにより調製されることができ、又は溶解された触媒成分を重合媒体に順次添加することにより調製されることができる。好ましい実施態様において、メタロセン(Xがアルキル又は水素と異なるとき)が、別個の容器において又は重合反応器内へと直接に、アルミニウムアルキルと、 $1:1 \sim 1:500$ 、好ましくは $1:1 \sim 1:250$ 、の金属/アルミニウム比で前反応され、そして次に、芳香族溶媒に溶解されたボラン又はボレート助触媒の溶液と一緒にされる。好ましい金属/ホウ素比は、 $1:1 \sim 1:100$ 、より好ましくは $1:1 \sim 1:10$ 、である。

【0116】

一つの特に好ましい実施態様において、外部担体を使用されないが、触媒はなおも固体粒子形態で存在する。すなわち、外部支持物質、例えば不活性の有機又は無機の担体、例えば上述したシリカ、が使用されない。

【0117】

本発明の触媒を外部担体を使用しないで固体形態で提供する為に、液体/液体エマルジョン系が使用されるのが好ましい。上記方法は、触媒成分(i)及び(ii)を溶媒に分散させること及び該分散された滴を固化して固体粒子を形成することを含む。

【0118】

特に、上記方法は、1以上の触媒成分の溶液を調製すること；上記溶液を溶媒中に分散させて1以上の触媒成分が分散相の滴に存在しているところのエマルジョンを形成すること；外部粒子多孔性支持体の不存在下で、分散された滴中の上記触媒成分を固定化して上記

10

20

30

40

50

触媒を含む固体粒子を形成すること、及び任意的に、上記粒子を回収することを含む。

【0119】

この方法は、改善されたモルホロジー、例えば予め決定された球形状、表面特性及び粒子サイズ、を有する活性触媒粒子の製造を、追加の外部多孔性支持体物質、例えば無機酸化物、例えばシリカ、を使用することなく可能にする。語「1以上の触媒成分の溶液を調製する」は、触媒形成性化合物が、1つの溶液中で一緒にされ、それが非混和性溶媒に分散され得、又は触媒形成性化合物の各部分の為の少なくとも2つの別個の触媒溶液が調製され得、次いで上記溶媒に順次分散されることを意味する。

【0120】

触媒を形成する為の好ましい方法において、該触媒の各々又は一部の為の少なくとも2つの別個の溶液が調製され得、そして次に非混和性溶媒に順次分散されうる。

10

【0121】

より好ましくは、遷移金属化合物及び助触媒を含む錯体の溶液が、上記溶媒と一緒にされて、不活性溶媒が連続液相を形成し且つ触媒成分を含む溶液が分散相（不連続相）を分散された滴の形態で形成するところのエマルジョンを形成する。上記滴は次に固化されて固体触媒粒子を形成し、固体粒子は液体から分離され、そして任意的に、洗浄及び／又は乾燥される。連続相を形成する溶媒は、少なくとも、分散工程中に使用される条件（例えば、温度）で触媒溶液に不混和性でありうる。

【0122】

語「触媒溶液と不混和性」は、溶媒（連続相）が、分散相溶液と完全に不混和性又は部分的に不混和性である、すなわち完全には混和性でない、ことを意味する。

20

【0123】

好ましくは、上記溶媒が、製造されるべき触媒系の化合物に関して不活性である。必要な方法の完全な開示を、国際公開第03/051934号パンフレットにおいて見ることができ、該パンフレットは、参照によって本明細書内に組み込まれる。

【0124】

不活性溶媒は、少なくとも、分散工程の間に使用される条件（例えば、温度）で化学的に不活性でなければならない。好ましくは、上記連続相の溶媒が、その中に溶解されたかなりの量の触媒形成性化合物を何ら含まない。すなわち、触媒の固体粒子が、分散相に由来する化合物から滴中に形成される（すなわち、連続相内に分散された溶液におけるエマルジョンに提供される）。

30

【0125】

語「固定化」及び「固化」は、同じ目的の為に、すなわち、外部多孔性粒子担体、例えばシリカ、の不存在下で自由に流動する固体触媒粒子を形成する為に、本明細書において交換可能に使用される。従って、固化は、滴中で起こる。上記工程は、上記の国際公開第03/051934号パンフレットに開示されているように、種々の方法で行われることができる。好ましくは、固化が、エマルジョン系への外部刺激、例えば温度変化、によって引き起こされて固化を引き起こす。すなわち、上記工程において、1以上の触媒成分が、形成された固体粒子内に「固定化された」ままである。また、1以上の触媒成分が、固化／固定化反応に参加しうるということが可能である。

40

【0126】

従って、予め決定された粒子サイズ範囲を有する固体の、組成的に均一な粒子が得られることができる。

【0127】

その上、本発明の触媒粒子の粒子サイズが、溶液中の滴の大きさによって制御されることができ、そして、均一な粒子サイズ分布を有する球状粒子が得られることができる。

【0128】

本発明はまた、工業的に有利である。なぜならば、それは、固体粒子の調製がワンポット手順で行われることを可能にするからである。連続の又は半連続の手順がまた、触媒を製造する為に可能である。

50

【 0 1 2 9 】

分散相

【 0 1 3 0 】

2相エマルジョン系を調製する為の原理は、化学分野において知られている。すなわち、2相液系を形成する為に、1以上の触媒成分の溶液及び連続液相として使用される溶媒は、少なくとも分散工程中に本質的に不混和性でなければならない。これは、公知の方法、例えば上記2つの液体及び/又は分散工程及び/又は固化工程の温度を相応に選択することによって、達成されることができる。

【 0 1 3 1 】

溶媒は、1以上の該触媒成分の溶液を形成するために使用されうる。該溶媒は、それが1以上の触媒成分を溶解するように選択される。該溶媒は好ましくは、有機溶媒、例えば当該分野で使用されるもの、であることができ、任意的に置換されていてもよい炭化水素、例えば直鎖又は分岐の脂肪族、非環式又は芳香族炭化水素、例えば直鎖又は分岐のアルカン、芳香族炭化水素及び/又はハロゲン含有炭化水素を含む。

10

【 0 1 3 2 】

芳香族炭化水素の例は、トルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン及びキシレンである。トルエンが好ましい溶媒である。該溶液は、1以上の溶媒を含みうる。従って、そのような溶媒は、エマルジョン形成を容易にするために使用されることができ、通常は、固化された粒子の一部を形成せず、しかし例えば、固化工程の後に連続相と一緒に除去される。

20

【 0 1 3 3 】

代替的に、溶媒が固化に参加しうる。例えば、高い融点、例えば40 超、適切には70 超、例えば80 超又は90 超の融点、を有する不活性炭化水素（ワックス）が分散相の溶媒として使用されて、形成された滴内に触媒化合物を固定化しうる。

【 0 1 3 4 】

他の実施態様において、該溶媒が、部分的に又は完全に液体モノマー、例えば「予備重合」固定化工程において重合される為に設計された液体オレフィンモノマー、からなる。

【 0 1 3 5 】

連続相

【 0 1 3 6 】

連続液体相を形成する為に使用される溶媒は、単一の溶媒又は種々の溶媒の混合物であり、少なくとも、分散工程中に使用される条件（例えば、温度）で、触媒成分の溶液と不混和性でありうる。好ましくは、該溶媒が上記化合物に関して不活性である。

30

【 0 1 3 7 】

本明細書において、語「化合物に関して不活性」は、連続相の溶媒が化学的に不活性である、すなわち、任意の触媒形成性成分との化学反応を受けないこと、を意味する。すなわち、触媒の固体粒子は、分散相由来の化合物から滴中に形成される、すなわち、連続相中に分散された溶液中のエマルジョンに提供される。

【 0 1 3 8 】

固体触媒を形成する為に使用される触媒成分が、連続液相の溶媒中に溶解しないのが好ましい。好ましくは、該触媒成分が、該連続相を形成する溶媒に本質的に不溶である。

40

【 0 1 3 9 】

固化は本質的に、滴が形成された後に生じる。すなわち、該固化は、例えば滴中に存在する化合物間に固化反応を引き起こすことにより、滴中で行われる。その上、何らかの固化剤が系に別個に添加されるとしても、それは滴相内で反応し、触媒形成性成分は連続相中に入らない。

【 0 1 4 0 】

本明細書で使用される語「エマルジョン」は、2相系及び多相系の両方をカバーする。

【 0 1 4 1 】

好ましい実施態様において、該連続相を形成する上記溶媒が、ハロゲン化有機溶媒又はそ

50

の混合物を包含する不活性溶媒であり、好ましくはフッ素化有機溶媒、特に半フッ素化、高フッ素化、又は過フッ素化の有機溶媒、及びその官能性誘導体である。上記された溶媒の例は、半フッ素化炭化水素、高フッ素化炭化水素又は過フッ素化炭化水素、例えばアルカン、アルケン及びシクロアルカン、エーテル、例えば過フッ素化エーテル、及びアミン、特に第三級アミン及びその官能性誘導体である。好ましくは、半フッ素化炭化水素、高フッ素化炭化水素又は過フッ素化炭化水素、特に過フッ素化炭化水素、例えばC3～C30、例えばC4～C10、のパーフルオロ炭化水素である。適切なパーフルオロアルカン及びパーフルオロシクロアルカンの具体例は、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン及びパーフルオロ（メチルシクロヘキサン）を包含する。半フッ素化炭化水素は、特に半フッ素化n-アルカン、例えばパーフルオロアルキルアルカン、に関する。

10

【0142】

「半フッ素化」炭化水素はまた、-C-F及び-C-Hのブロックが交互にあるような炭化水素を包含する。「高フッ素化」は、-C-H単位のほとんどが、-C-F単位で置き換えられていることを意味する。「過フッ素化」は、全ての-C-H単位が-C-F単位で置き換えられていることを意味する。A. Enders and G. Maas in "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr.6, 及びPierandrea Lo Nostro in "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Scienceの文献を参照。

【0143】

分散工程

20

【0144】

エマルジョンが、従来公知の手段、例えば上記溶液を激しく攪拌して、連続相を形成する上記溶媒にすることによって、又は混合ミルによって、又は超音波によって、又は先ず均一系を形成し、次いで上記系の温度を変えることにより、滴が形成されるように二相系に変えることによって、エマルジョンを形成するいわゆる相変化法によって、形成されることができる。

【0145】

上記2相の状態は、上記エマルジョン形成工程及び上記固化工程中に、例えば適宜攪拌することによって、維持される。

【0146】

30

さらに、乳化剤/エマルジョン安定剤が、好ましくは従来公知の方法で、エマルジョンの形成及び/又は安定化を促進するために使用されることができる。上記目的の為に、例えば界面活性剤、例えば炭化水素に基づく組（例えば10000までの分子量を有し、任意的に1以上のヘテロ原子によって割り込まれたポリマー状炭化水素を包含する）、好ましくはハロゲン化された炭化水素、例えば、例えば-OH、-SH、NH₂、NRⁿ₂、-COOH、-COONH₂、アルケンの酸化物、-CRⁿ=CH₂（Rⁿは水素、又はC1～C20アルキル、C2～20アルケニル又はC2～20アルキニル基である）、オキシ基、環式エーテル及び/又はこれらの基の任意の反応性誘導体、例えばアルコキシ、又はカルボン酸アルキルエステル基から選択される官能基を任意的に有する半フッ素化若しくは高フッ素化された炭化水素、又は好ましくは官能化された末端を有する半フッ素化炭化水素、高フッ素化炭化水素若しくは過フッ素化炭化水素が使用されることができる。上記界面活性剤は、エマルジョンの分散相を形成する触媒溶液に添加されて、エマルジョンの形成を容易にし且つエマルジョンを安定化することができる。

40

【0147】

代替的に、乳化助剤及び/又はエマルジョン安定化助剤がまた、少なくとも1つの官能基を有する界面活性剤前駆体を、上記官能基と反応性でありそして触媒溶液中又は連続相を形成する溶媒中に存在する化合物と反応させることにより形成される。得られた反応生成物は、形成されたエマルジョン系における実際の乳化助剤及び/又は安定剤として作用する。

【0148】

50

上記反応生成物を形成する為に使用可能な界面活性剤前駆体の例は、例えば、例えば-OH、-SH、NH₂、NR²、-COOH、-COONH₂、アルケンの酸化物、CR²=CH₂（R²は水素、又はC1～C20アルキル、C2～20アルケニル又はC2～20アルキニル基である）、オキシ基、3～5の環原子を有する環式エーテル及び/又はこれらの基の任意の反応性誘導体、例えばアルコキシ又はカルボン酸アルキルエステル基から選択される少なくとも1の官能基を有する公知の界面活性剤、例えば上記官能基の1以上を有する半フッ素化炭化水素、高フッ素化炭化水素又は過フッ素化炭化水素を包含する。好ましくは、界面活性剤前駆体が、上記で定義された末端官能基を有する。

【0149】

そのような界面活性剤前駆体と反応する化合物は好ましくは触媒溶液中に含まれ、そして更なる添加剤又は1以上触媒形成性化合物でありうる。そのような化合物は例えば、13族の化合物（例えば、MAO及び/又はアルミニウムアルキル化合物及び/又は遷移金属化合物）である。

10

【0150】

界面活性剤前駆体が使用されるならば、それは、好ましくはまず、遷移金属化合物の添加の前に触媒溶液の化合物と反応される。一つの実施態様において、例えば高フッ素化C1～n（適切には、C4～30又はC5～15）アルコール（例えば、高フッ素化ヘプタノール、オクタノール又はノナノール）、酸化物（例えば、プロペノキシド）又はアクリレートエステルが助触媒と反応されて、「実際の」界面活性剤を形成する。次に、追加量の助触媒及び遷移金属化合物が上記溶液に添加され、得られた溶液が、連続相を形成する溶媒に分散される。「実際の」界面活性剤溶液は、分散工程の前に又は分散された系中で作られる。上記溶液が分散工程の前に作られるならば、次に、調製された「実際の」界面活性剤溶液及び遷移金属溶液が非混和性溶媒に順次（例えば、界面活性剤溶液が最初に）分散され、又は分散工程の前に一緒に組み合わせられうる。

20

【0151】

固化

【0152】

分散された滴中での1以上の触媒成分の固化は、種々の方法で、例えば滴中に存在する化合物の反応生成物を形成する当該固体触媒の形成を引き起こす又は促進することにより、行われることができる。これは、使用される化合物及び/又は所望の固化速度に依存して、外部刺激、例えば系の温度変化、を伴って又は伴わないで、行われることができる。

30

【0153】

特に好ましい実施態様において、系を外部刺激、例えば温度変化、に付すことによってエマルジョン系が形成された後に固化が行われる。温度の差は、典型的には、例えば5～100、例えば10～100、又は20～90、例えば50～90、である。

【0154】

エマルジョン系は、急激な温度変化に付されて、分散された系における速い固化を引き起こしうる。滴中での成分の即時の固化を達成する為に、分散された相が、例えば、即時の（ミリ秒～数秒内での）温度変化に付されうる。成分の所望の固化速度の為に必要な適切な温度変化、すなわちエマルジョン系の温度の増減は、特定の範囲に限定されないが、もちろん、エマルジョン系に、すなわち使用される化合物及びその濃度/割合に並びに使用される溶媒に依存し、それによって選択される。十分な加熱又は冷却効果を分散された系に与えて所望の固化を引き起こすために任意の技術が使用されることがまた明らかである。

40

【0155】

一つの実施態様において、加熱又は冷却効果が、或る温度を有するエマルジョン系を、例えば上述したように、かなり異なる温度を有する不活性の受け入れ媒体に持つていくことにより得られ、それによって、エマルジョン系の該温度変化は、滴の急速な固化を引き起こすのに十分である。上記受け入れ媒体は、気体状、例えば空気、又は液体、好ましくは溶媒、又は2以上の溶媒の混合物であることができ、ここで、1以上の該触媒成分は非混

50

和性であり、1以上の該触媒成分に関して不活性である。例えば、上記受け入れ媒体は、最初のエマルジョン系形成工程において連続相として使用されるのと同じ非混和性溶媒を含む。

【0156】

上記溶媒は、単独で又は他の溶媒、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素、例えばアルカン、との混合物として使用されることができる。好ましくは、上記受け入れ媒体としてのフッ素化溶媒が使用され、それは、エマルジョン形成における連続相、例えば過フッ素化炭化水素、と同じでありうる。

【0157】

代替的に、上記温度の差が、エマルジョン系の漸次の加熱、例えば10 /分まで、好ましくは0.5~6 /分、より好ましくは1~5 /分により行われうる。

10

【0158】

例えば炭化水素溶媒の溶融物が、分散された相を形成するために使用される場合には、滴の固化が、上述した温度差を使用して系を冷却することにより行われうる。

【0159】

好ましくは、エマルジョンを形成する為に使用されることができる「1の相」変化がまた、再度、分散された系での温度変化を行うことによって、エマルジョン系の滴内の触媒的に活性な中身を固化するために使用されることができ、それによって、滴中に使用される溶媒は、連続相、好ましくは上記で定義されたフッ素化連続相、と混和性になり、その結果、該滴は、溶媒に乏しくなり、「滴」中に残っている固化成分が固化し始める。すなわち、非混和性が溶媒及び条件（温度）に関して調整されて、固化工程を制御することができる。

20

【0160】

例えば有機溶媒とフッ素化溶媒との混和性は、文献から見出すことができ、それに従って当業者により選択されることができる。また、相変化の為に必要な臨界温度は、文献から利用することができ、又は従来公知の方法、例えばHildebrand-Scatchard理論を使用して、決定されることができる。また、上記で引用されたA. Enders and G. の論文およびPierandrea Lo Nostroの論文が参照される。

【0161】

すなわち、本発明に従うと、上記滴の全部又は一部のみが、固体形状に転化されうる。「固化された」滴の大きさは、例えば予備重合の為に使用されるモノマーの量が比較的多いならば、元の滴の大きさよりも小さく又は大きくありうる。

30

【0162】

回収された固体触媒粒子が、オレフィンの重合方法において、任意的な洗浄工程の後に使用されることができる。代替的に、分離されそして任意的に洗浄された固体粒子が乾燥されて、重合工程での使用の前に粒子に存在する任意の溶媒を除去することができる。分離及び任意的な洗浄の工程は、公知の方法、例えば適切な溶媒を用いた固体のろ過および続く洗浄により、行われることができる。

【0163】

粒子の滴の形状は、実質的に維持されうる。形成された粒子は、1~500 μm 、例えば5~500 μm 、有利には5~200 μm 又は10~150 μm の平均サイズ範囲を有しうる。5~60 μm の平均サイズ範囲ですら可能である。上記サイズは、触媒が使用されるところの重合に依存して選択される。有利には、該粒子は本質的に球形であり、それらは低い多孔性及び低い表面積を有する。

40

【0164】

溶液の形成は、0~100 、例えば20~80 、の温度で行われることができる。分散工程は、-20 ~100 、例えば約-10~70 、例えば-5~30 、例えば約0 、で行われうる。

【0165】

滴の形成を改善/安定化する為に、得られた分散物に、上記で定義された乳化剤が添加さ

50

れうる。該滴における触媒成分の固化は好ましくは、混合物の温度を例えば0 ~ 100 まで、例えば60 ~ 90 まで、徐々に、例えば1 ~ 180分で、例えば1 ~ 90分若しくは5 ~ 30分で上げることにより、又は急激な熱変化として、行われる。加熱時間は、反応器のサイズに依存する。

【0166】

固化工程中に（固定化工程は、好ましくは、約60 ~ 100 、好ましくは約75 ~ 95 （溶媒の沸点未満）で行われる）、溶媒が好ましくは除去され得、そして任意的に固体が洗浄溶液で洗浄される。該洗浄溶液は、任意の溶媒又は溶媒の混合物であることができ、例えば上記で定義されたもの及び/又は従来使用されているもの、好ましくは炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン又はヘプタン、適切にはヘプタン、であることができる。洗浄された触媒は、乾燥されることができ、又は油中ヘスラリー化されることができ、そして重合プロセスにおいて触媒 - 油スラリーとして使用されることができ、

10

【0167】

調製工程の全部又は一部が、連続的やり方で行われることができる。国際公開第2006/069733号パンフレットが参照され、それは、エマルジョン/固化法によって調製された固体触媒タイプのそのような連続的又は半連続的な製造法の原則を記載している。

【0168】

触媒オフライン予備重合

【0169】

外部支持体物質が使用されていない不均一触媒（「自己支持体型」触媒とも呼ばれる）の使用は、欠点として、重合媒体中である程度溶解する傾向があり得、すなわち、ある活性触媒成分がスラリー重合中に前記触媒粒子から浸出し得、それにより、該触媒の元々の良好なモルホロジーが失われる可能性がありうる。これらの浸出した触媒成分は非常に活性であり、重合中に問題を引き起こす可能性がある。それ故に、浸出される成分の量は最小にされるべきであり、すなわち全ての触媒成分は不均一な形態に保たれるべきである。

20

【0170】

その上、該自己支持体型触媒は、該触媒系における触媒的に活性な種の高い量の故に、重合の開始時に高温を生じ、それが生成物材料の融解を引き起こしうる。両方の効果、すなわち該触媒系の部分的溶解及び発熱は、ポリマー材料モルホロジーのファウリング、シーティング及び劣化を引き起こしうる。

30

【0171】

高い活性又は浸出に伴ってあるうる問題を最小にする為に、それを重合方法において使用する前に触媒を「オフラインプレポリマー化」することが好ましい。

【0172】

この点に関して、オフライン予備重合は、該触媒調製方法の一部であり、固体触媒が形成された後に行われる工程であることに留意しなければならない。該触媒オフライン予備重合工程は、予備重合工程を含む実際の重合方法の構成の一部ではない。該触媒オフライン予備重合工程の後、固体触媒が重合において使用されることができ、

【0173】

触媒「オフライン予備重合」は、該液 - 液エマルジョン方法の固化工程に従って行われる。予備重合は、当分野において記載された公知の方法、例えば国際公開第2010/052263号パンフレット、国際公開第2010/052260号パンフレット又は国際公開第2010/052264号パンフレットに記載されている方法、により行いうる。本発明のこの観点の好ましい実施態様が、本明細書内に記載されている。

40

【0174】

該触媒オフライン予備重合工程におけるモノマーとして、好ましくはアルファ Olefin が使用される。好ましいC2 ~ C10 Olefin、例えばエチレン、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-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン1-デセン、スチレン及びビニールシクロヘキセン、が使用される。最も好ましいアルファ Olefin は、エチレン及びプロピレン、特にプロピレン、である。

50

【0175】

該触媒オフライン予備重合は、気相中又は不活性希釈剤、典型的には油又はフッ素化炭化水素、好ましくはフッ素化炭化水素中又はフッ素化炭化水素の混合物中、で行われうる。好ましくは、過フッ素化炭化水素が使用される。そのような(過)フッ素化炭化水素の融点は典型的には、0～140、好ましくは30～120、良しくは50～110、の範囲である。

【0176】

該触媒オフライン予備重合がフッ素化炭化水素中で行われる場合、該予備重合工程の温度は70未満、例えば-30～70の範囲、好ましくは0～65の範囲、より好ましくは20～55の範囲、である。

【0177】

反応槽内の圧力は好ましくは、該触媒容器内への空気及び/又は湿気の浸出を最小限に抑えるために大気圧よりも高い。好ましくは、該圧力は、少なくとも1～15バール、好ましくは2～10バール、の範囲である。該反応槽は好ましくは、不活性雰囲気、例えば窒素若しくはアルゴン又は同様の雰囲気下に、保たれている。

【0178】

オフライン予備重合は、予備重合工程前のポリマーマトリックスの重量/固体触媒の重量として定義される所望の予備重合度に達するまで続けられる。学位は25歳未満で、好ましいは0.5～10.0、より好ましいは1.0～8.0、最も好ましいは2.0～6.0です。該度は、25未満、好ましくは0.5～10.0、より好ましくは1.0～8.0、最も好ましくは2.0～6.0、である。

【0179】

オフライン触媒予備重合工程を使用することは、触媒成分の浸出が最小限に抑えられ、従って局所的に過熱するという利点を提供する。

【0180】

オフライン予備重合、該触媒は単離され且つ貯蔵されることができる。

【0181】

重合

【0182】

本発明の触媒を使用して重合されるオレフィン、好ましくはプロピレンである。本発明の該触媒は、ポリプロピレンポリマー、そのコポリマー又はホモポリマーのいずれかの製造において使用する為に特に適している。

【0183】

プロピレンへのモノマーとして、好ましくはエチレン又はそれより高級のオレフィン、例えばC4～C12オレフィン、例えば1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン又はそれらの任意の混合物、より好ましくはエチレン又はヘキセン、が使用される。コポリマーがプロピレンエチレンコポリマーであるならば特に好ましい。そのようなポリマーにおけるエチレン含量は、ポリマーの所望の特性に応じて変化する。特に、本発明の該触媒は、モノマーとしてのエチレンとのプロピレンホモポリマー若しくは又はプロピレンランダムコポリマー、又はプロピレン-ヘキセンコポリマーを製造する為に使用される。

【0184】

本発明の方法における重合は、1以上の、例えば1、2又は3の重合反応器において、慣用的な重合技術、例えば気相、溶液相、スラリー若しくはバルク重合又はそれらの組み合わせ、例えばスラリーと少なくとも1つの気相反応器、を使用して行われうる。

【0185】

スラリー反応器の為のプロピレン重合の場合には、反応温度が一般に60～110℃(例えば、60～90℃)の範囲にあり、反応器圧が一般に、5～80バール(例えば、20～60バール)の範囲にあり、滞留時間が一般に0.1～5時間(例えば、0.3～2時間)である。モノマーは通常、反応媒体として使用される。

【0186】

気相反応器の場合には、使用される反応温度が一般に、60～115℃(例えば、70～110

10

20

30

40

50

°C)の範囲にあり、反応器圧が一般に10~25バールの範囲であり、滞留時間が一般に0.5~8時間(例えば、0.5~4時間)である。使用される気体は、任意的に非反応性気体、例えば窒素又はプロパン、との混合物としてのモノマーである。実際の重合工程及び反応器に加えて、上記方法は、任意の追加の重合工程、例えば予備重合工程、および従来公知の任意のさらなる反応器後ハンドリング工程を含むことができる。

【0187】

溶液重合の為に、脂肪族又は芳香族の溶媒が使用されて、モノマー及びポリマーを溶解することができ、重合温度は一般に80~200°C(例えば、90~150°C)の範囲である。

【0188】

一般に、使用される触媒の量は、触媒の性質、反応器の型及び条件並びにポリマー生成物の為の望ましい特性に依存するであろう。周知であるように、水素がポリマーの分子量を制御するために使用されることができる。

【0189】

本発明のメタロセン触媒は、優れた触媒活性及び良好なコモノマー応答を有する。該触媒はまた、高い重量平均分子量Mwのポリマーを提供することができる。

【0190】

その上、本発明のメタロセン触媒のランダム共重合挙動は、エチレンへの連鎖移動の低下された傾向を示す。本発明のメタロセンで得られたポリマーは通常の粒子形態を有する。

【0191】

それ故に、一般に、本発明の触媒は、以下を提供することができる：

- バルクプロピレン重合における高い活性；
- 非常に高い分子量の可能性；
- プロピレンコポリマーにおける改善されたコモノマーの取り込み；
- 良好なポリマーモルホロジー。

【0192】

本発明の特徴は、特許請求の範囲に記載された触媒が、高い分子量を有するポリマーの形成を可能にすることである。これらの特徴は、商業的に興味深い重合温度、例えば60℃以上、で達成されることができる。本発明の触媒がプロピレンを少なくとも60℃、好ましくは少なくとも65℃、例えば少なくとも70℃、の温度で重合するために使用されることが本発明の好ましい特徴である。

【0193】

本発明の触媒を使用して製造されるポリマーのMwは、200,000超、好ましくは少なくとも250,000、例えば少なくとも350,000、であり得る。500,000超の値がまた得られた。Mw/Mn値は一般に低く、例えば4未満、例えば3.5未満、さらには3未満、である。

【0194】

本発明のメタロセンによって製造されるポリプロピレンは、コモノマー含量の量及び/又はMFR制御剤として使用される水素の使用および量に応じて、0.1~100g/10分の範囲のMFR₂₁値を伴って製造されることができる。(ISO1133に従って測定されたMFR₂₁, 230℃/21.6kg荷重)

【0195】

他の実施態様において、本発明によって製造されたポリプロピレンは、モノマー含有量及び/又はMFR制御剤としての水素の使用及び量に応じて、0.1~50g/10分の範囲のMFR₂値で製造されることができる。(MFR₂はISO1133に従って230℃/2.16kg荷重で測定)。

【0196】

本発明の触媒は、低い融点、例えば151.5℃未満の融点、特に151.0℃未満、のポリプロピレンホモポリマーの形成を可能にする。

【0197】

本発明の触媒によって製造されたポリマーはあらゆる種類の最終製品、例えばパイプ、フィルム(キャスト、ブローン又はBOPPフィルム、例えばキャパシターフィルムの為のBOP

10

20

30

40

50

P)、ファイバー、成形品(例えば、射出成形品、ブローン成形品、ロト成形品)、押出コーティングなど、に有用である。

【0198】

本発明は、下記の非制限的实施例を参照によって説明されるだろう。

【0199】

分析試験

【0200】

測定法：

【0201】

Al及びZr決定(ICP法)

触媒の元素分析が、質量Mの固体サンプルを取り、ドライアイス上で冷却することにより行われた。サンプルが、硝酸(HNO_3 , 65%, Vの5%)及び新しい脱イオン(DI)水(Vの5%)に溶解することにより、既知体積Vまで希釈された。溶液が次いで、フッ化水素酸(HF , 40%, Vの3%)に添加され、DI水で最終体積Vまで希釈され、そして2時間安定化された。

【0202】

分析は、ブランク(DI水中の5% HNO_3 、3% HF の溶液)及びDI水中の5% HNO_3 、3% HF の溶液中の0.5ppm、1ppm、10ppm、50ppm、100ppm及び300ppmのAlと、0.5ppm、1ppm、5ppm、20ppm、50ppm及び100ppmのHf及びZrとの6個の標準を使用して較正されたThermo Elemental iCAP 6300 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer(ICP-OES)を使用して室温で行われた。

【0203】

分析の直前に、較正が、ブランク及び100ppmのAl、50ppmのHf、Zr標準を使用して「再傾斜され(resloped)」、品質管理サンプル(quality control sample)(DI水中の5% HNO_3 、3% HF の溶液中の20ppmのAl、5ppmのHf、Zr)が実行されて上記再傾斜を確認する。QCサンプルはまた、5番目のサンプルが終わる毎に及び計画された分析の組の最後に実行される。

【0204】

ハフニウムの含量が、282.022nm及び339.980nmラインを使用してモニターされ、ジルコニウムの含量が339.198nmラインを使用してモニターされた。アルミニウムの含量は、ICPサンプルにおけるAl濃度が0~10ppmである場合には(100ppmまでのみ較正された)、167.079nmラインによってモニターされ、10ppm超のAl濃度の場合には396.152nmラインによってモニターされた。

【0205】

報告された値は、同じサンプルから分取された3の連続するアリコートの平均であり、サンプルの元の質量及び希釈体積をソフトウェアに入力することにより元の触媒に関連させる。

【0206】

DSC解析

融解温度 T_m は、50ml分⁻¹の窒素流速下、+23~+225 の温度範囲で、10 /分の走査速度で、熱/冷/熱のサイクルにおけるISO11357-3に従って、Mettler-Toledo 822e示差走査熱量計(DSC: differential scanning calorimeter)を用いて、約5mgのサンプルで測定された。融解温度は、2回目の加熱工程においてそれぞれ、吸熱ピークとしてとられた。機器の較正は、ISO 11357-1に従って、 H_2O 、鉛、錫、インジウムで実施された。

【0207】

メルトフローレート

メルトフローレート(MFR)がISO 1133に従って決定され、g/10分で示される。MFRはポリマーの流動性を示し、したがって加工性を示す。メルトフローレートが高いほど、ポリマーの粘度が低い。MFRは230 で決定され、種々の荷重、例えば2.16kg(MFR₂)又は21.6kg(MFR₂₁)で決定されうる。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 8 】

GPC：分子量平均、分子量分布及び多分散性指数 (M_n , M_w , M_w / M_n)

【 0 2 0 9 】

分子量平均(M_w , M_n)、分子量分布(MWD)及びその広さ(多分散性指数として記載される) $PDI = M_w / M_n$ (M_n は数平均分子量であり、 M_w は重量平均分子量である)は、ISO 16014-4:2003及びASTM D 6474-99に従って、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって決定された。示差屈折率検出器及びオンライン粘度計を備えたWaters GPCV2000装置が、Tosoh Bioscienceの2xGMHXL-HT及び1xG7000HXL-HT TSKゲルカラム及び溶媒としての1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB, 250mg/Lの2,6-ジtertブチル-4-メチル-フェノールで安定化)を用いて140 で1mL/分の一定流速で使用された。209.5 μ Lのサンプル溶液が分析ごとに注入された。カラムセットは、ユニバーサル較正を使用して(ISO 16014-2:2003に従う)、1kg/mol ~ 12000kg/molの範囲の少なくとも15の狭いMWDポリスチレン(PS)標準を用いて較正された。使用されたPS、PE及びPPの為のMark Houwink定数はASTM D 6474-99の通りである。全てのサンプルが、0.5 ~ 4.0mgのポリマーを4mL (140)の安定化されたTCB(移動相と同じ)に溶解し、最大160 で最長3時間、連続して静かに攪拌しながら保持することによって調製された後、GPC装置にサンプリングされた。

10

【 0 2 1 0 】

NMRスペクトル分析によるポリプロピレンホモポリマー微小構造の定量化

定量的核磁気共鳴(NMR)分光法が使用されて、ポリプロピレンホモポリマーのアイソタクチシティ及び位置欠陥の量を定量化した。定量的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルが、 ^1H 及び ^{13}C についてそれぞれ400.15MHz及び100.62MHzで動作するBruker Avance III 400 NMRスペクトロメーターを用いて溶液状態において記録された。全てのスペクトルが、 ^{13}C 最適化10mmの選択励起プローブヘッドを125 で使用し、全空気圧について窒素ガスを使用して記録された。およそ200mgの材料が、10mmのNMRチューブ内で1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (TCE- d_2)に溶解された。この設定は主に、立体規則性分布の定量化に必要な高分解能の為に選択された(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251)。NOE及びバイレベル(bi-level)WALTZ16デカップリングスキームを用いて、標準的な単一パルス励起が利用された(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289)。スペクトル当たり合計6144(6k)の過渡状態が、3秒の再循環遅延を使用して取得された。定量的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルが処理され、積分され、そして関連する定量的特性が積分から決定された。全ての化学シフトは、21.85ppmでのアイソタクチックmmmmペンタッドのメチルシグナルに対する内部標準である。

20

30

【 0 2 1 1 】

23.6 ~ 19.7の間のメチル領域を積分し、対象とする立体シーケンスに関連しない任意のサイトを補正して、立体規則性分布が定量化された(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251)。ペンタッドのアイソタクチシティがメチル領域の直接積分を通じて決定され、且つ全ての立体ペンタッドに対するアイソタクチックmmmmペンタッドのモル分率又はパーセンテージ、すなわち $[mmmm] = mmmm / \text{全ての立体ペンタッドの合計}$ 、のいずれかとして報告されている。適切な場合には、立体ペンタッドに直接関連しないサイトが存在した場合には積分が補正された。

40

【 0 2 1 2 】

位置不規則プロペン挿入に対応する特徴的なシグナルが観察された(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。2,1エリス口位置欠陥の形態の二次挿入プロペンの存在が17.7及び17.2ppmにある2つのメチルシグナ

50

ルの存在によって示され、そして他の特徴的なシグナルの存在によって確認された。2,1-エリスロ位置欠陥の量は、それぞれ17.7及び17.2ppmで観察されたe6及びe8のサイトの平均積分(e)、すなわち $e=0.5 \cdot (e6+e8)$ 、を用いて定量化された。他のタイプの位置不規則性に対応する特徴的なシグナルは観察されなかった(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。一次挿入プロペンの量(p)は23.6~19.7ppmのメチル領域(CH₃)にある全シグナルの積分に基づいて定量化され、 $p=CH_3+2 \cdot e$ であるように、一次挿入に関係ない上記積分に含まれる他の種、及びこの領域から除外された一次挿入シグナルの為に補正に注意した。特定タイプの位置欠陥の相対的含有率は、観察されたプロペン挿入の全形態、すなわち全1次(1,2)、2次(2,1)及び3次(3,1)挿入プロペン単位の合計に対する上記位置欠陥のモル分率又はパーセンテージ、例えば $[21e]=e/(p+e+t+i)$ として報告された。2,1-エリスロ又は2,1-スレオの位置欠陥の形態の二次挿入プロペンの総量は、上記位置不規則単位全部の合計、すなわち $[21]=[21e]+[21t]$ 、として定量化された。

【0213】

NMRスペクトル分析によるコポリマー微小構造の定量化

定量的核磁気共鳴(NMR)分光法が使用されて、コポリマー、特にプロペン-コ-エチレンコポリマー、のコモノマー含量及びコモノマー分布を定量化した。定量的¹³C{¹H} NMRスペクトルが、¹H及び¹³Cについてそれぞれ400.15MHz及び100.62MHzで動作するBruker Advance III 400 NMRスペクトロメーターを用いて溶液状態において記録された。全てのスペクトルが、¹³C最適化10mmの選択励起プローブヘッドを125℃で使用し、全空気圧について窒素ガスを使用して記録された。およそ200mgの材料が、溶媒中の緩和剤の65mMの溶液を結果する、クロム-(III)-アセチルアセトネート(Cr(acac)₃)を有する1,2-テトラクロロエタン-d₂(TCE-d₂)中に溶解された(Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer-Testing 28 5 (2009), 475)。この設定は主に、正確なエチレン含量の決定に必要とされる高分解能及び定量的スペクトルの為に選択された。最適化された先端角度、1秒の再循環遅延及びバイレベル(bi-level)WALTZ16デカップリングスキームを用いて、NOE無しに、標準的な単一パルス励起が使用された(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289)。スペクトル当たり合計6144(6k)過渡状態が取得された。独自のコンピュータプログラムを使用して定量的¹³C{¹H} NMRスペクトルが処理され、積分され、そして関連する定量的特性が積分から決定された。全ての化学シフトは、溶媒の化学シフトを使用して、30.00ppmにおけるエチレンブロック(EEE)の中心のメチレン基を間接的に参照された。このアプローチは、この構造単位が存在しない場合でも同等に参照することをを許した。

【0214】

位置不規則プロペン挿入に対応する特徴的なシグナルが観察された(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。

【0215】

エチレンの取り込みに対応する特徴的なシグナルが観察された(Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950)。コモノマー含量が、コポリマー中の全モノマーに対する組み込まれたエチレンのモル分率又はパーセントとして、Wang等の方法(Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157)を使用し、全スペクトル¹³Cのスペクトルにわたる複数のシグナルの積分を通じて計算された。この分析方法は、その堅牢な性質及び必要に応じて位置不規則プロペン挿入の存在を説明する能力の為に選択された。積分領域は、遭遇したコモノマー含量の全範囲にわたって適用性を増加させる為に、わずかに調節された。

【0216】

単離されたエチレンの取り込み(PPEPP)のみが観察された系では、Wang等の方法が修正

されて、より高次のモノマー配列の定量化に使用される非ゼロ整数の影響を軽減した。そのような場合、エチレンの絶対含量の項は $E=0.5(S_{\text{H}}+S_{\text{G}}+S_{\text{C}}+0.5(S_{\text{H}}+S_{\text{G}}))$ 又は $E=0.5(I_{\text{H}}+I_{\text{G}}+0.5(I_{\text{C}}+I_{\text{D}}))$ のみに基づき、Wang等(Wang, W.-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33, 2000, 1157)と同じ表記法を使用して判定された。プロピレンの絶対含量(P)に使用される項は修正されず、エチレンのモル分率は $[E]=E/(E+P)$ として計算された。重量パーセント単位のモノマー含量は、モル分率から通常の方法で、すなわち $[E\text{重量}\%]=100 \cdot ([E] \cdot 28.06) / (([E] \cdot 28.06) + ((1-[E]) \cdot 42.08))$ 、で計算された。

【0217】

1-ヘキセン含量(FT-IR)

1-ヘキセンの含量が、分析されるべきポリマーの安定化された粉末の試料を自動IRプレスで下記のようにプレスすることにより、FT-IR分光法によって測定された。

- プレス温度： 210
- 融解時間： 45秒
- プレス圧力： 3工程(10 / 30 / 90バール)
- 冷却率： 12 / 分
- 脱型温度： 35 ~ 45

【0218】

| 工程 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5(冷却) |
|---------|-----|-----|-----|-----|-------|
| 期間(秒) | 45 | 15 | 15 | 15 | 900 |
| 温度(°C) | 210 | 210 | 210 | 210 | 30 |
| 圧力(バール) | 0 | 10 | 30 | 90 | 90 |

【0219】

該フィルムは260 ~ 300 μmの厚さを有していた。

【0220】

スペクトルは、5000 ~ 400波数(cm^{-1})のスペクトル窓、 2cm^{-1} の解像度、及び116回のスキャンを用いて透過モードで記録された。C3C6コポリマーのC6含量は、 727cm^{-1} における定量的バンドのベースライン補正ピーク高さを使用して厚さ正規化法を使用して決定され、ベースラインは $758 \sim 705\text{cm}^{-1}$ で定義された。次に、定量バンドの吸収(I_{727})及びプレスフィルムのcmの厚さ(T)に関連する以前に決定された線形校正係数を使用して、モノマー含量が重量%で予測された。予測関係は下記の通りである：

$$\text{重量}\% \text{C6} = (I_{727} / T - 0.035) / 1.2071 \quad (\text{式}1)$$

結果が、2つの測定値の平均として報告された。

【0221】

実施例

【0222】

メタロセン合成

【0223】

試薬

2,6-ジメチルアニリン(Acros)、1-ブromo-3,5-ジメチルベンゼン(Acros)、ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウムクロライド(Aldrich)、トリフェニルホスフィン(Acros)、マロン酸ジエチル(Acros)、ピバルアルデヒド(Acros)、ジエチルアミン(Acros)、パラホルム(Acros)、メタンスルホン酸(Aldrich)、 Et_4NI (Acros)、ジ-tert-ブチル(2'-メチル-2-biフェニル)ホスフィン(Aldrich)、無水酢酸(Acros)、 $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (Aldrich)、ジクロロジメチルシラン(Merck)、 ZrCl_4 (Merck)、 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (Aldrich)、トリメチルボレート(Acros)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Aldrich)、 NaBH_4 (Acros)、ヘキサン中、2.5MのnBuLi(Chemetal)、KOH(Merck)、 ZnCl_2 (Merck)、水素ガス(Linde)、CuCN(Merck)、10

%のPd/C(Merck)、削り屑状マグネシウム(Acros)、シリカゲル60、40~63 μm (Merck)、臭素(Merck)、96%の硫酸(Reachim)、亜硝酸ナトリウム(Merck)、銅粉末(Alfa)、水酸化カリウム(Merck)、 K_2CO_3 (Merck)、12MのHCl(Reachim)、TsOH(Aldrich)、 MgSO_4 (Merck)、 Na_2CO_3 (Merck)、 Na_2SO_3 (Merck)、 Na_2SO_4 (Akzo Nobel)、抽出用のメタノール(Merck)、ジエチルエーテル(Merck)、1,2-ジメトキシエタン(DME、Aldrich)、95%のエタノール(Merck)、ジクロロメタン(Merck)、ヘキサン(Merck)、THF(Merck)、酢酸エチル(Merck)、トルエン(Merck)、及びジエチルエーテル(Merck)が、受取ったままで使用された。DMF(Merck)が乾燥され、そして CaH_2 で蒸留された。有機金属の合成の為にヘキサン、トルエン及びジクロロメタンが、モレキュラーシーブ4A(Merck)で乾燥された。有機金属の合成の為にジエチルエーテル、THF及び1,2-ジメトキシエタン(Aldrich)が、ナトリウムベンゾフェノンケチルで蒸留された。有機金属の合成の為にトルエン(Merck)及びn-オクタン(Merck)が、Na/K合金上で保持されそして蒸留された。NMR実験の為に CDCl_3 (Deutero GmbH)及び CD_2Cl_2 (Deutero GmbH)が、 CaH_2 上で乾燥され、そして4Aモレキュラーシーブで保持された。1-tert-ブチル-2-メトキシベンゼンが、[国際公開第2007/116034号パンフレット, Basell Polyolefine GmbH]に記載された通り、ジクロロメタン中、40%のNaOH(Reachim)及び $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ (Acros)の存在下で、2-tert-ブチルフェノール(Merck)及びジメチル硫酸(Merck)から得られた。4-ブロモ-6-tert-ブチル-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オンが、国際公開第2013/007650号パンフレットに記載された通りで得られた。2-メチルテトラヒドロフラン、99%+(Acros)、がアルゴン環境下、ナトリウムベンゾフェノンケチルで蒸留された。

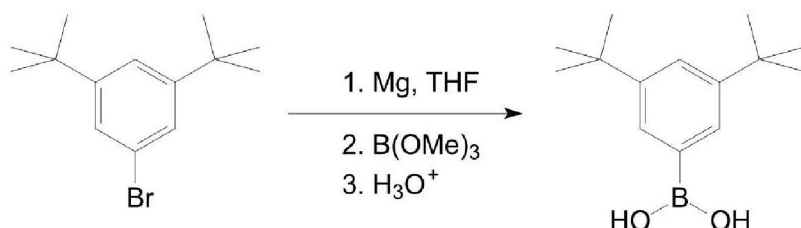
【0224】

比較例のメタロセンMC-CE4の合成

(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ボロン酸

【0225】

【化13】



【0226】

900mlのTHF中の130.0g(483mmol)の1-ブロモ-3,5-ジ-tert-ブチルベンゼンの溶液及び16.5g(679mmol, 1.41当量)の削り屑状マグネシウムから得られた3,5-ジ-tert-ブチルフェニル臭化マグネシウムの-78℃に冷やされた溶液に、61g(587mmol, 1.22当量)のトリメチルボレートが一度に添加された。結果として得られた不均一混合物が、2時間、室温で撹拌され、そして、さらに2時間還流された。ボロン酸エステルが、600mlの水、75mlの濃 H_2SO_4 の溶液を注意深く添加し、引き続き、室温で1時間撹拌することにより加水分解された。有機層が分離され、水性層が2x300mlのジエチルエーテルでさらに抽出された。組み合わせられた有機抽出物を蒸発乾固され、そして1500mlのジエチルエーテル中の残留物の溶液が500mlの水で洗われた。有機層が分離され、水性層が2x100mlのジエチルエーテルでさらに抽出された。組み合わせられた有機抽出物は MgSO_4 で乾燥され、そして次に蒸発乾固されて、白色の塊を与えた。後者が600mlのn-ヘキサンで粉砕され、得られた懸濁物がガラスフリット(G3)を通じて濾過され、そして沈殿物が真空中で乾燥された。この手順は、92.8gの(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ボロン酸を与えた。母液が蒸発乾固され、そして残留物が100mlのn-ヘキサンで粉砕された。後処理手順は、このボロン酸の追加の部分(6.8g)を与えた。すなわち、標題の生成物の全収率は、99.5g(88%)

であった。

【 0 2 2 7 】

^1H NMR(CDCl_3): 7.92(非常にbr.s, 2H), 7.65(br.s, 2H), 7.40(br.s, 1H), 1.28(s, 18H)

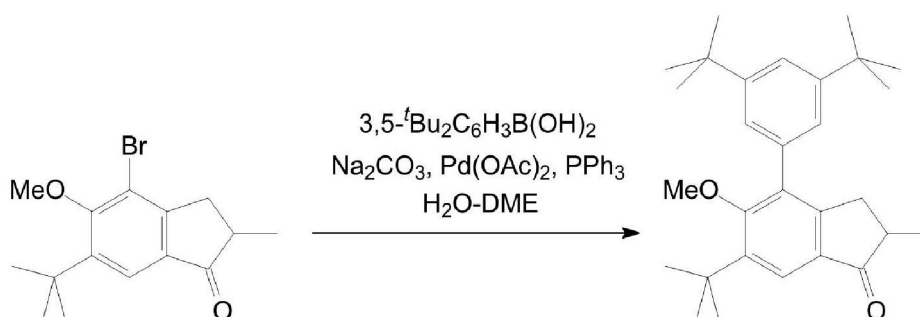
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 148.8, 133(m), 128.1, 123.5, 34.4, 31.4

【 0 2 2 8 】

6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オン

【 0 2 2 9 】

【 化 1 4 】



10

20

【 0 2 3 0 】

71.8g(231mmol)の4-ブromo-6-tert-ブチル-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オン、67.3g(287mmol, 1.25当量.)の(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ボロン酸、65.3g(616mmol)の Na_2CO_3 、2.70g(12mmol, 5mol.%)の $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、6.30g(24mmol, 10mol.%)の PPh_3 、290mlの水及び700mlの1,2-ジメトキシエタンの混合物が、6時間還流された。該形成された混合物は、一晚、0 で保持された。該形成された暗色の沈殿物は濾過された後、次に1リットルのジクロロメタン及び1リットルの水が該沈殿物に加えられた。有機層が分離され、水性層が2x200mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物が K_2CO_3 で乾燥され、そして次に、蒸発乾固されて、108gの黒色固体の塊を与えた。この粗生成物が、シリカゲル60(40~63 μm , ヘキサン-ジクロロメタン=1:1容量、次に1:2)上でフラッシュクロマトグラフィーによって精製されて、80.8g(83%)のわずかに黄色がかった固体を与えた。

30

【 0 2 3 1 】

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_2$ についての計算値: C, 82.81; H, 9.59 実測値: C, 83.04; H, 9.75

^1H NMR(CDCl_3): 7.74(s, 1H), 7.41(t, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 7.24(d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 3.24(s, 3H), 3.17(dd, $J=17.3\text{Hz}$, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 2.64(m, 1H), 2.47(dd, $J=17.3\text{Hz}$, $J=3.7\text{Hz}$, 1H), 1.43(s, 9H), 1.36(s, 18H), 1.25(d, $J=7.3\text{Hz}$, 3H).

【 0 2 3 2 】

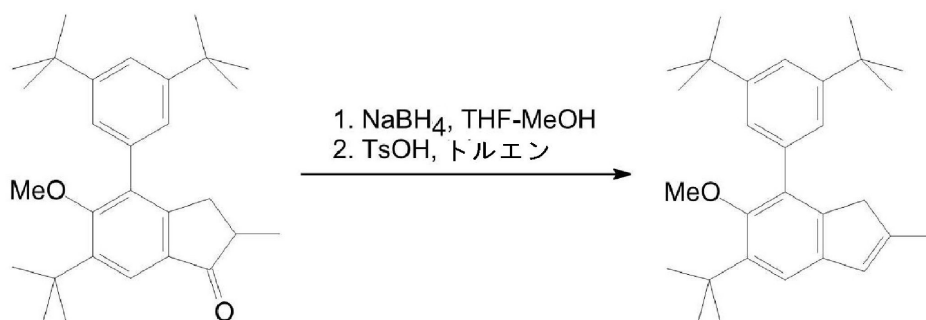
5-tert-ブチル-7-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデン

【 0 2 3 3 】

40

50

【化 15】



10

【0234】

200mlのTHF中の16.3g(38.8mmol)の6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オンの5 に冷やされた溶液に、1.47g(38.9mmol)のNaBH₄が添加された。次に、80mlのメタノールがこの混合物に、約7時間、5 で激しく攪拌することによって滴下で加えられた。結果として得られた混合物が蒸発乾固され、そして残留物が300mlのジクロロメタン及び300mlの2M HClによって処理された。有機層が分離され、水性層が100mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物が蒸発乾固され、無色の油を与えた。250mlのトルエン中のこの油の溶液に、0.1gのTsOHが添加され、この混合物は15分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)で還流され、そして次に、水浴を使用して室温に冷やされた。結果として得られた溶液が、10%の水性Na₂CO₃によって洗われた。有機層が分離され、水性層が2x50mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次にシリカゲル60(40~63μm)の短い層を通された。該シリカゲル層はさらに、100mlのジクロロメタンによって洗われた。組み合わされた有機溶離液は蒸発乾固されて、15.7g(99%)の白色の結晶生成物を与え、それは追加の精製なしにさらに使用された。

20

【0235】

C₂₉H₄₀Oについての計算値：C, 86.08 ; H, 9.96 実測値：C, 86.26 ; H, 10.21

¹H NMR(CDCl₃): 7.36(t, J=1.8Hz, 1H), 7.33(d, J=1.8Hz, 2H), 7.21(s, 1H), 6.44(m, 1H), 3.17(s, 3H), 3.14(s, 2H), 2.06(s, 3H), 1.44(s, 9H), 1.35(s, 18H)

30

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 150.4, 145.2(2つの共鳴), 141.7, 140.9, 140.6, 137.3, 132.5, 126.9, 124.0, 120.1, 116.9, 60.2, 43.0, 35.2, 34.9, 31.5, 31.0, 16.7

【0236】

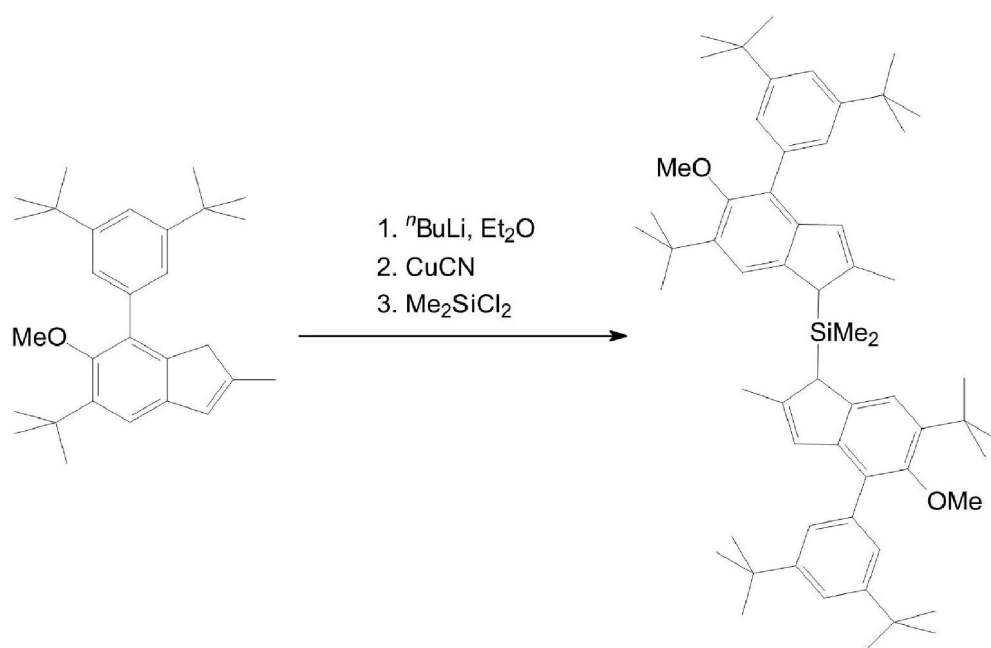
ビス[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【0237】

40

50

【化 1 6】



10

20

【 0 2 3 8】

200mlのエーテル中の10.12g(25.01mmol)の5-tert-ブチル-7-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデンの - 50 の溶液に、ヘキサン中の10.0ml(25.0mmol)の2.5M $n\text{BuLi}$ が一度に添加された。この混合物が、4時間、室温で撹拌され、そして次に、たくさんの沈殿物を有する、わずかに黄色がかった、結果として得られた懸濁物が - 50 に冷やされ、そして200mgのCuCNが添加された。結果として得られた混合物が、30分間、 - 25°Cで撹拌され、そして1.61g(12.48mmol)のジクロロジメチルシランが一度に添加された。次に、この混合物は、一晚、周囲温度で撹拌された。この溶液が、シリカゲル60(40 ~ 63 μm)のパッドを通じて濾過され、それはさらに、2x50mlのジクロロメタンによって洗われた。組み合わされた濾過物が減圧下で蒸発され、そして残留物が真空中、高められた温度で乾燥された。この手順は、わずかに黄色がかった、ガラス状の固体として10.9g(~100%)のビス[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランを与え(NMRスペクトル分析を証拠として>90%純度、立体異性体約7:3の混合物)、それは追加の精製なしにさらに使用された。

30

【 0 2 3 9】

^1H NMR(CDCl_3): 7.57(s), 7.40 ~ 7.45(m)及び7.40(s){合計8H}, 6.56(s, 2H), 3.73及び3.68(2s, 合計2H), 3.25(s, 6H), 2.23及び2.22(2s, 合計6H), 1.50, 1.49及び1.43(3s, 合計54H), -0.09, -0.10及び-0.17(3s, 合計6H)

40

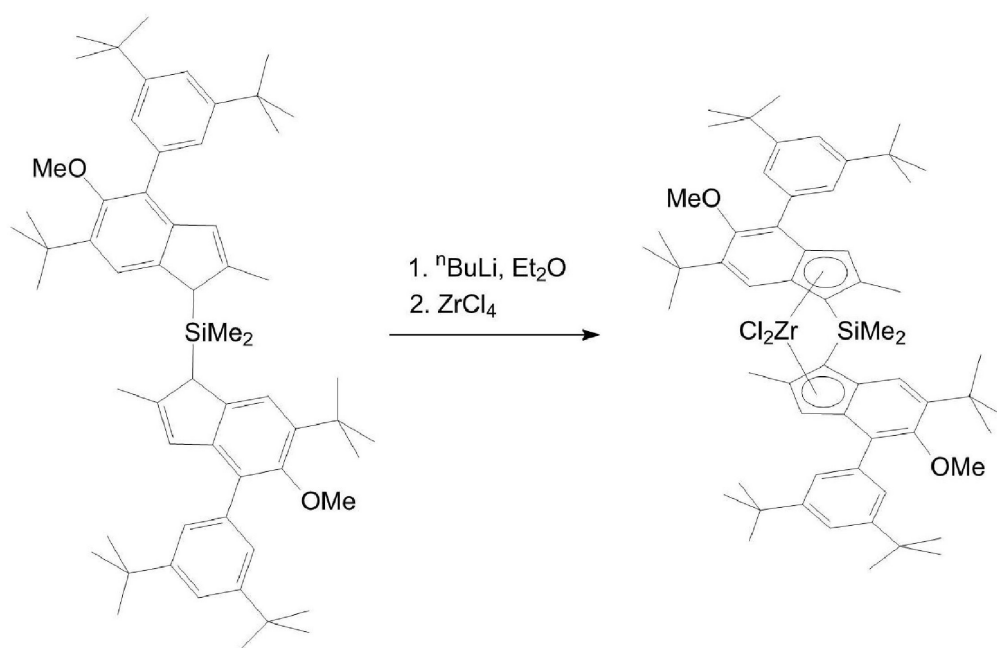
【 0 2 4 0】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[2-メチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(MC-CE4)

【 0 2 4 1】

50

【化 17】



【 0 2 4 2 】

200mlのエーテル中の10.9g(～12.5mmol)のビス[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(上記で調製された通り)の-50°Cに冷やされた溶液に、ヘキサン中の10.0ml(25.0mmol)の2.5M $n\text{-BuLi}$ が一度に添加された。この混合物は、一晩、室温で撹拌され、そして次に、それは-50°Cで再び冷やされ、そして2.91g(12.49mmol)の ZrCl_4 が添加された。反応混合物が24時間撹拌され、橙黄色の沈殿物を伴う赤味がかった橙色の溶液を生じた。結果として得られた混合物は蒸発乾固され、そして残留物が150mlのトルエンと共に加熱された。このホットな混合物は、ガラスフリット(G4)を通じて濾過され、NMRスペクトル分析を証拠として rac-ジルコノセン及びメソ-ジルコノセンの約65対35の混合物を含む濾過物を与えた。この濾過物は50mlに蒸発され、そして加熱され、形成された沈殿物を溶解する為に加熱された。室温で一晩沈殿された結晶が集められ、トルエンとn-ヘキサンとの約1対1の25mlの混合物、2x10mlのn-ヘキサンで洗われ、そして次に真空中で乾燥された。この手順は、1.49gの純粋なrac-ジルコノセンを与えた。母液が約50mlに蒸発され、そして10mlのn-ヘキサンが添加された。室温で一晩沈殿された結晶が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、260mgのrac-ジルコノセンを与えた。再び、母液が、約30mlに蒸発され、沸点に加熱され、そして30mlのn-ヘキサンが添加された。室温で一晩沈殿された橙色の結晶が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、3.17gのrac-ジルコノセンのもう1つの部分を与えた。すなわち、この合成において単離されたrac-ジルコノセンの全収率は4.92g(38%)であった。母液が約10mlに蒸発され、沸点に加熱され、そして10mlのn-ヘキサンが添加された。室温で3時間沈殿された赤色の結晶が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、約2%のrac-形態で不純にされた1.63g(13%)のメソ-ジルコノセンを与えた。母液から室温で一晩沈殿された結晶が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、rac-及びメソ-ジルコノセンの約65：35の2.46gの混合物を与えた。すなわち、この合成において単離されたrac-及びメソ-ジルコノセンの全収量は、9.01g(70%)であった。

【 0 2 4 3 】

Rac-MC-CE4

$\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$ についての計算値：C, 70.27; H, 8.06 実測値：C, 70.42; H,

8.25

^1H NMR(CD_2Cl_2 , -20°C): 7.60(br.s, 2H), 7.51(br.s, 2H), 7.36(t, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H), 7.34(br.s, 2H), 6.49(s, 2H), 3.28(s, 6H), 2.12(s, 6H), 1.37(s, 18H), 1.33(s, 18H), 1.29(s, 18H), 1.29(s, 6H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CD_2Cl_2 , -20°C): 160.18, 151.29, 150.70, 144.06, 136.19, 135.21, 133.87, 127.60, 124.97, 124.34, 123.45, 121.16, 120.92, 120.79, 82.22, 62.63, 35.99, 35.30, 35.11, 31.56, 30.38, 18.67, 2.53

^{113}C NMRにおいて、共鳴(151.29及び150.70), (124.97及び124.34)及び(35.11及び35.30)のスペクトル対がブロードシングレットにマージされる。

【0244】

10

メソ-MC-CE4

$\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$ についての計算値: C, 70.27; H, 8.06 実測値: C, 70.14; H, 8.11

^1H NMR(CD_2Cl_2 , -20°C): 7.71(br.s, 2H), 7.42(br.s, 2H), 7.37(br.t, 2H), 7.34(br.s, 2H), 6.49(s, 2H), 3.12(s, 6H), 2.37(s, 6H), 1.41(s, 3H), 1.35(s, 18H), 1.35(s, 18H), 1.31(s, 18H), 1.20(s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CD_2Cl_2 , -20°C): 158.99, 151.19, 150.62, 143.84, 136.44, 135.93, 135.01, 127.28, 125.33, 124.73, 124.56, 122.70, 120.86, 120.49, 84.15, 62.14, 35.91, 35.38, 35.09, 31.66, 31.54, 30.59, 18.82, 3.01, 2.53

20

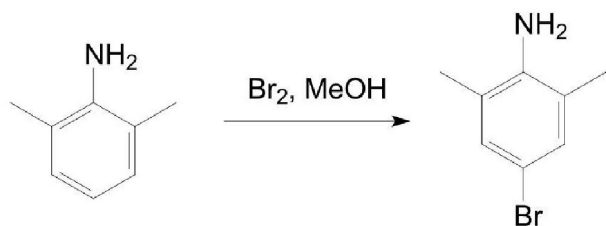
【0245】

比較例のメタロセンMC-CE5の合成

4-ブromo-2, 6-ジメチルアニリン

【0246】

【化18】



30

【0247】

500mlのメタノール中の121.2g(1.0mol)の2, 6-ジメチルアニリンの攪拌溶液に、159.8g(1.0mol)の臭素がゆっくりと(2時間以上)添加された。結果として得られた暗赤色の溶液が室温で一晩攪拌され、次に1100mlの水中の140g(2.5mol)の水酸化カリウムの冷溶液に注がれた。有機層が分離され、そして水性層が500mlのジエチルエーテルで抽出された。組み合わせられた有機抽出物が1000mlの水で洗われ、 K_2CO_3 で乾燥され、そして真空中で蒸発されて、そして真空中で蒸発されて、暗赤色の油として202.1gの4-ブromo-2, 6-ジメチルアニリン(純度 約90%)を与え、それは室温で放置すると結晶化される。この物質は、追加の精製無しにさらに使用された。

40

【0248】

^1H NMR(CDCl_3): 7.04(s, 2H), 3.53(br.s, 2H), 2.13(s, 6H)

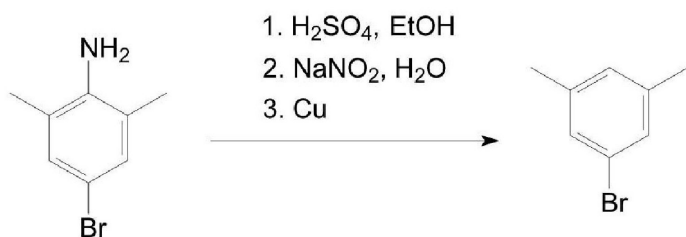
【0249】

1-ブromo-3,5-ジメチルベンゼン

【0250】

50

【化 1 9】



10

【 0 2 5 1】

1400mlの95%エタノール中の134.7g(約673mmol)の4-ブロモ-2,6-ジメチルアニリン(上記で調製された, 純度 約90%)の - 10 に冷やされた溶液に、97ml(1.82mol)の96%硫酸が、反応温度を7 以下に保持するような速度で滴下で添加された。該添加が完了した後に、溶液が1時間、室温で撹拌された。次に、反応混合物が氷浴中で冷やされ、150mlの水中の72.5g(1.05mol)の亜硝酸ナトリウムの溶液が約1時間かけて滴下された。形成された溶液が30分間、同じ温度で撹拌された。次に、冷浴が取り外され、そして18gの銅粉末が添加された。窒素の急速な発生が完了すると、ガスの発生が完全に止まるまで窒素の追加部分(それぞれ約5g、合計で約50g)の銅粉末が10分間隔で添加された。反応混合物が一晩、室温で撹拌され、次にガラスフリット(G3)を通じて濾過され、2倍容量の水で希釈され、そして粗生成物が4x150mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた抽出物はK₂CO₃で乾燥され、蒸発乾固され、そして次に真空中で蒸留されて(b.p. 60 ~ 63°C / 5mmHg)、黄色がかった液体を与えた。この生成物は、シリカゲル60(40 ~ 63 μm; 溶離液: ヘキサン)上でフラッシュクロマトグラフィーによってさらに精製され、そして再度蒸留され(b.p. 51 ~ 52°C / 3mmHg)、無色の液体として63.5g(51%)の1-ブロモ-3,5-ジメチルベンゼンを与えた。

20

【 0 2 5 2】

¹H NMR(CDCl₃): 7.12(s, 2H), 6.89(s, 1H), 2.27(s, 6H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 139.81, 129.03, 128.61, 122.04, 20.99

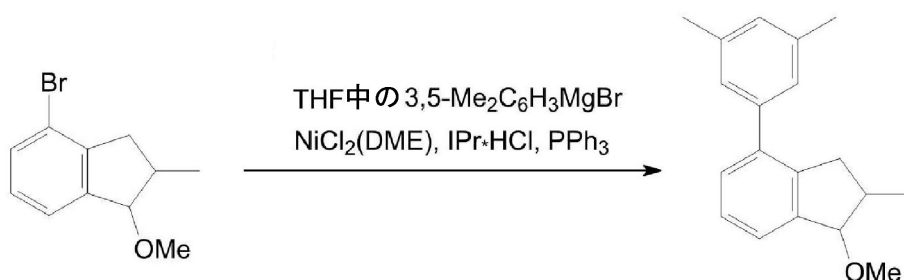
30

【 0 2 5 3】

4-(3,5-ジメチルフェニル)-1-メトキシ-2-メチルインダン

【 0 2 5 4】

【化 2 0】



40

【 0 2 5 5】

THF8.0ml(8.0mmol)の1M 3,5-ジメチルフェニル臭化マグネシウム(THF中の1-ブロモ-3,5-ジメチルベンゼン及び削り屑状マグネシウムから調製された)が2.55g(6.0mmol)のビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウムクロライドに添加され、そして結果として得られた混合物が10分間、室温で撹拌された。次に、1.57g(6.0mmol)のトリフェニ

50

ルホスフィン及び1.32g(6.0mmol)の $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ が順次添加された。10分間撹拌した後、72.3g(300mmol)の4-プロモ-1-メトキシ-2-メチルインダンが添加され、続いて、THF中の400ml(400mmol)の1M 3,5-ジメチルフェニル臭化マグネシウムが添加された。後者は、穏やかな還流を保持するような速度で添加された。結果として得られた溶液が2時間さらに還流され、次に室温に冷やされ、そして200mlの水が加えられた。THFの大部分がロータリーエバポレーターを用いて留去され、次に500mlのジクロロメタン及び1000mlの1M HClが残留物に添加された。有機層が分離され、そして水性層が150mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物が蒸発乾固されて、わずかに緑色がかった油を与えた。生成物が、シリカゲル60(40~63 μm ; 溶離液: ヘキサン-ジクロロメタン=2:1容量、次に1:2容量)上でフラッシュクロマトグラフィーによって分離され

10

【0256】

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$ についての計算値: C, 85.67; H, 8.32 実測値: C, 85.80; H, 8.26

^1H NMR(CDCl_3), シン-異性体: 7.35~7.22(m, 3H), 7.05(br.s, 2H), 6.97(br.s, 1H), 4.52(d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H), 3.44(s, 3H), 2.92(dd, $J=15.7\text{Hz}$, $J=7.1\text{Hz}$, 1H), 2.81(dd, $J=15.7\text{Hz}$, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 2.60~2.48(m, 1H), 2.35(s, 6H), 1.08(d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H); アンチ-異性体: 7.37~7.31(m, 1H), 7.30~7.25(m, 2H), 7.04(br.s, 2H), 6.97(br.s, 1H), 4.43(d, $J=4.1\text{Hz}$, 1H), 3.49(s, 3H), 3.29(dd, $J=17.3\text{Hz}$, $J=8.9\text{Hz}$, 1H), 2.54~2.42(m, 2H), 2.35(s, 6H), 1.12(d, $J=6.7\text{Hz}$, 3H)

20

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3), シン-異性体: 143.29, 141.24, 140.75, 138.87, 137.65, 128.53, 128.39, 126.40(2つの共鳴), 123.95, 86.15, 56.69, 39.02, 38.25, 21.35, 13.50; アンチ-異性体: 142.76, 140.76, 140.63, 138.97, 137.67, 128.61, 128.56, 126.75, 126.38, 124.04, 91.34, 56.52, 39.98, 38.33, 21.35, 19.04

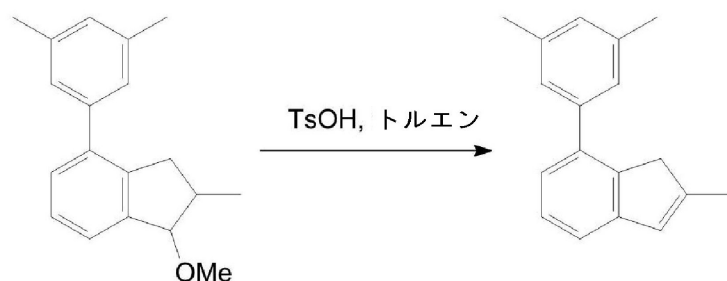
【0257】

7-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン

【0258】

【化21】

30



40

【0259】

700mlのトルエン中の73.2g(275mmol)の4-(3,5-ジメチルフェニル)-1-メトキシ-2-メチルインダンの溶液に370mgのTsOHが添加され、そして結果として得られた混合物が15分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)を用いて還流された。次に、370mgのTsOHのもう1つの部分が添加され、そして再び、形成された溶液がディーン・スターク・ヘッドを用いてさらに15分間還流された。室温に冷やされた後、反応混合物が200mlの10%の K_2CO_3 で洗われた。有機層が分離され、そして水性層が2x100mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物が無水 K_2CO_3 で乾燥され、短いシリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通され、そして次に蒸発乾固されて、黄色の油を与

50

えた。この油が真空で蒸留されて、黄色がかった油(b.p. 166~175°C / 5mmHg)として62.0g(96%)の7-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデンを与え、それは室温で放置すると完全に結晶化される。

【0260】

C₁₈H₁₈についての計算値：C, 92.26; H, 7.74. 実測値：C, 92.04; H, 7.72

¹H NMR(CDCl₃): 7.27(t, J=7.5Hz, 1H), 7.21(dd, J=7.5Hz, J=1.0Hz, 1H), 7.13(br.s, 2H), 7.09(dd, J=7.5Hz, J=1.2Hz, 1H), 6.98(br.s, 1H), 6.51(m, 1H), 3.36(s, 2H), 2.36(s, 6H), 2.12(s, 3H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 146.32, 146.20, 141.31, 140.73, 137.78, 137.55, 128.61, 127.14, 126.84, 126.27, 124.23, 118.72, 42.75, 21.39, 16.68

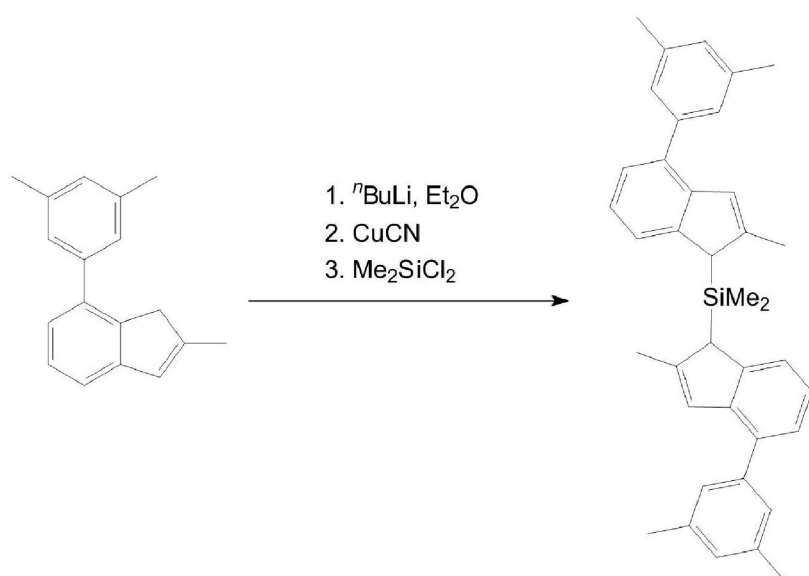
10

【0261】

ビス[4-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【0262】

【化22】



20

30

【0263】

300mlのエーテル中の15.53g(66.3mmol)の7-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデンの - 50 の溶液に、ヘキサン中の26.6ml(66.5mmol)の2.5M ⁿBuLiが一度に添加された。この混合物は、一晩、室温で攪拌され、次に - 40 に冷やされ、そして300mgのCuCNが添加された。結果として得られた混合物が、30分間、 - 25°Cで攪拌され、そして次に4.28g(33.16mmol)のジクロロジメチルシランが一度に添加された。この混合物が一晩、周囲温度で攪拌され、次にシリカゲル60(40~63μm)のパッドを通じて濾過され、それは2x50mlのジクロロメタンでさらに洗われた。組み合わされた濾過物が減圧下で蒸発され、そして残留物が真空中、高められた温度で乾燥された。この手順は、わずかに橙色のガラス状の固体として17.75g(~100%)のビス[4-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(90% NMRによる純度、異性体のおよそ1:1混合物)を与え、それは追加の精製なしにさらに使用された。

40

【0264】

¹H NMR(CDCl₃): 7.50~6.76(シグナルの組, 合計14H), 3.83, 3.79(2s, 合計2H), 2.40(s, 12H), 2.24, 2.21(2s, 合計6H), -0.18, -0.21, -0.24(3s, 合計6H)
¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 147.48, 147.37, 145.42, 145.38, 142.91, 142.88, 141.30, 137.80, 134.38, 134.32, 128.41, 126.77, 126.15, 126.09, 125.55, 123.03, 122.94, 122.03, 121.97, 47.57, 47.51, 21.43, 18.00, -5.62, -6.00

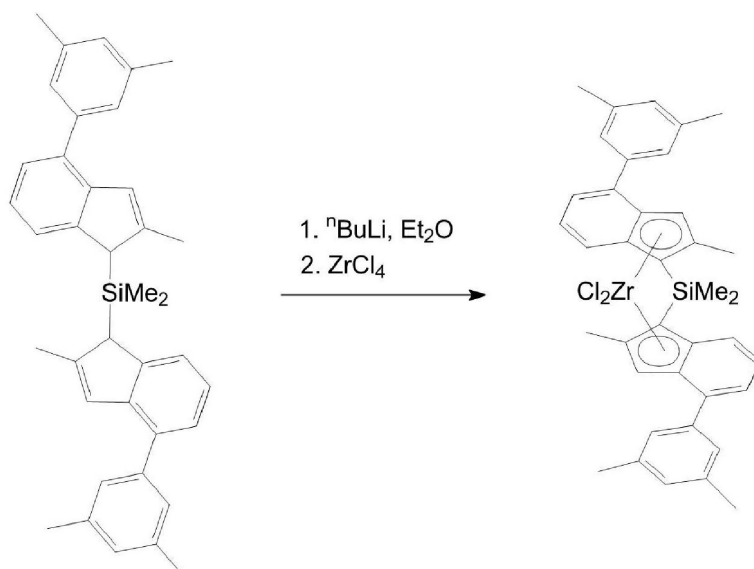
50

【 0 2 6 5 】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデン-1-イル]
ジルコニウムジクロリド(MC-CE5)

【 0 2 6 6 】

【 化 2 3 】



10

20

【 0 2 6 7 】

350mlのエーテル中の17.75g(～33.8mmol)のビス[4-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(上記で調製された)の-50℃に冷やされた溶液に、ヘキサン中の26.6ml(66.5mmol)の2.5M $n\text{BuLi}$ が一度に添加された。この混合物は、一晩、室温で撹拌された。たくさんの沈殿物を有する結果として得られた黄色の溶液が-50℃に冷やされ、そして7.88g(33.8mmol)の ZrCl_4 が添加された。反応混合物が24時間撹拌され、次に蒸発乾固され、そして残留物が700mlのトルエンで加熱された。この混合物は、ガラスフリット(G4)を通じて熱い間に濾過された。該ガラスフリット上の沈殿物が下記の様式で熱トルエン(3x400ml)で抽出された：トルエンは沈殿物と共に加熱され、形成された懸濁物は熱い間に濾過され、該濾過物は一晩、室温で放置され、次に、形成された沈殿物は、デカンテーションによって分離され、そして次に、デカントされた溶液がもう一つの抽出の為に使用された。組み合わせられた橙色の沈殿物が10mlのトルエン、次に2x10mlのn-ヘキサンによって洗われ、真空で乾燥された。この手順は、2.25gの純粋なrac-ジメチルシランジイルビス[5-4-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリドを与えた。加えて、13.24gの約1：2混合物のrac-/メソ-錯体が、最初の抽出に由来する母液から得られた。すなわち、この合成において単離されたrac-及びメソ-ジメチルシランジイルビス[5-4-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリドの全収率は15.49g(67%)であった。

30

40

【 0 2 6 8 】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[5-4-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{SiZr}$ についての計算値：C, 66.64；H, 5.59 実測値：C, 66.83；H, 5.70
 ^1H NMR(CDCl_3)： 7.63(d, $J=8.7\text{Hz}$, 1H), 7.37(d, $J=7.1\text{Hz}$, 1H), 7.28(br.s, 2H), 7.09(dd, $J=8.7\text{Hz}$, $J=7.1\text{Hz}$, 1H), 6.98, 6.97(2s, 合計2H), 2.33(s, 6H), 2.27(s, 3H), 1.33(s, 3H)

【 0 2 6 9 】

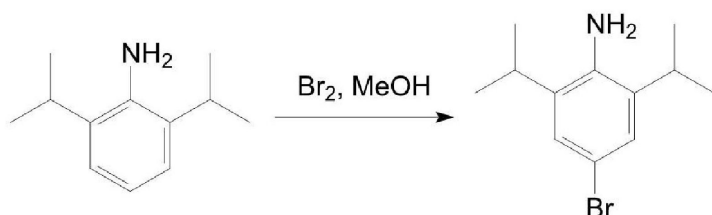
比較例のメタロセンMC-CE6の合成

50

4-ブromo-2,6-ジイソプロピルアニリン

【 0 2 7 0 】

【 化 2 4 】



10

【 0 2 7 1 】

1500mlのメタノール中の169.7g(957mmol)の2,6-ジイソプロピルアニリンの攪拌溶液に、49ml(152g, 954mmol)の臭素がゆっくりと添加された(2時間)。結果として得られた暗赤色の溶液が一晩、室温で攪拌され、次に、ほとんどのメタノールが減圧下で除かれ、そして1000mlのジクロロメタンが残留物に添加された。この溶液が、1100mlの水中の140g(2.5mol)の水酸化カリウムの冷溶液で振盪された。有機層が分離され、そして水性層が200mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた有機抽出物が K_2CO_3 で乾燥され、シリカゲル60(40~63 μm)の短い層を通され、そして真空中で蒸発されて、暗赤色の油として粗4-ブromo-2,6-ジイソプロピルアニリン(純度 約90%)を与え、それは追加の精製なしにさらに使用された。

20

【 0 2 7 2 】

^1H NMR(CDCl_3): 7.15(s, 2H), 3.82(br.s, 2H), 2.90(sept, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 1.28(d, $J=6.9\text{Hz}$, 12H)

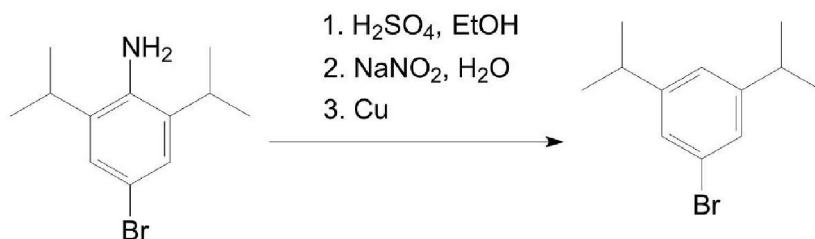
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3 ,): 139.15, 134.55, 125.65, 111.08, 27.92, 22.16

【 0 2 7 3 】

1-ブromo-3,5-ジイソプロピルベンゼン

【 0 2 7 4 】

【 化 2 5 】



40

【 0 2 7 5 】

2000mlの95%エタノール中の4-ブromo-2,6-ジイソプロピルアニリン(上記で調製された通り、純度 約90%)の -10 に冷やされた溶液に、138ml(2.59mol)の96%の硫酸が、反応温度を7 以下に保持するような速度で滴下で添加された。該添加が完了した後に、形成された溶液が1時間、室温で攪拌された。次に、反応混合物が氷浴中で冷やされ、215mlの水中の103.1g(1.49mol)の亜硝酸ナトリウムの溶液が約1時間かけて滴下された。形成された溶液が30分間、同じ温度で攪拌された。さらに、冷浴が取り外され、そして18gの銅粉末が添加された。窒素の急速な発生が完了すると、ガスの発生が完全に止まるまで窒素の追加部分(それぞれ約5g、合計で約70g)の銅粉末が10分間隔で添加された。反応

50

混合物が一晩、室温で撹拌され、次にガラスフリット(G3)を通じて濾過され、2倍容量の水で希釈され、そして粗生成物が4x200mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた抽出物は K_2CO_3 で乾燥され、蒸発乾固され、そして次に真空で蒸留されて(b.p. 120 / 5mmHgまで)黄色がかった液体を与えた。この生成物は、シリカゲル60(40~63 μm ; 溶離液: ヘキサン)上でフラッシュクロマトグラフィーによってさらに精製され、そして再度蒸留され(b.p. 85~99 / 5mmHg)、無色の液体として120.0g(52%)の1-ブロモ-3,5-ジイソプロピルベンゼンを与えた。

【0276】

1H NMR($CDCl_3$): 7.19(d, $J=1.2Hz$, 2H), 6.99(br.t, 1H), 2.86(sept, $J=6.9Hz$, 2H), 1.24(d, $J=6.9Hz$, 12H)

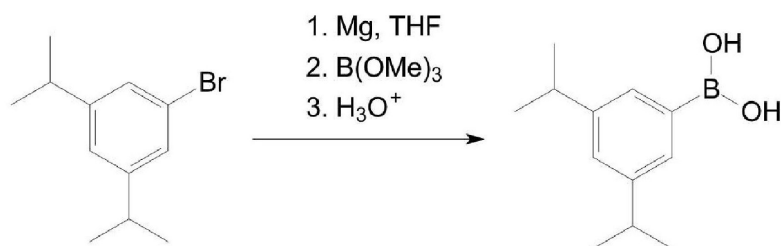
$^{13}C\{^1H\}$ NMR($CDCl_3$): 151.04, 126.85, 123.70, 122.34, 34.06, 23.87

【0277】

(3,5-ジイソプロピルフェニル)ボロン酸

【0278】

【化26】



【0279】

400mlのTHF中の60.3g(250mmol)の1-ブロモ-3,5-ジイソプロピルベンゼンの溶液及び7.9g(325mmol, 30%過剰)の削り屑状マグネシウムから得られた3,5-ジイソプロピルフェニル臭化マグネシウムの溶液が-50 に冷やされ(幾つかの白色固体が沈殿した)、そして39g(375.3mmol, 1.5当量)のトリメチルボレートが一度に添加された。結果として得られた不均一混合物が、一晩、室温で撹拌された。ボロン酸エステルが、50mlの12M HClの900mlの水との混合物の注意深い添加によって加水分解された。結果として得られた混合物が、0.5時間に渡って撹拌された。次に、それはガラスフリット(G3)を通じて濾過され、そして800mlのジエチルエーテルで抽出された。有機層が分離され、そして水性層が400mlのジエチルエーテルでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物が Na_2SO_4 で乾燥され、そして次に、蒸発乾固されて、白色の塊を与えた。後者が300mlのヘキサンで粉砕され、ガラスフリット(G3)を通じて濾過され、そして真空で乾燥された。この手順は、40.0g(78%)の(3,5-ジイソプロピルフェニル)ボロン酸を与えた。

【0280】

$C_{12}H_{19}BO_2$ についての計算値: C, 69.94; H, 9.29 実測値: C, 69.41; H, 9.70

1H NMR($DMSO-d_6$): 7.88(s, 2H), 7.47(d, $J=1.8Hz$, 2H), 7.09(t, $J=1.8Hz$, 1H), 2.83(sept, $J=6.9Hz$, 2H), 1.19(d, $J=6.9Hz$, 12H)

$^{13}C\{^1H\}$ NMR($CDCl_3$): 147.01, 129.52, 126.28, 33.55, 24.06 2

2 線幅拡大の故に、イプソ-炭素原子のシグナルが検出されなかった。

【0281】

6-tert-ブチル-4-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オン

【0282】

10

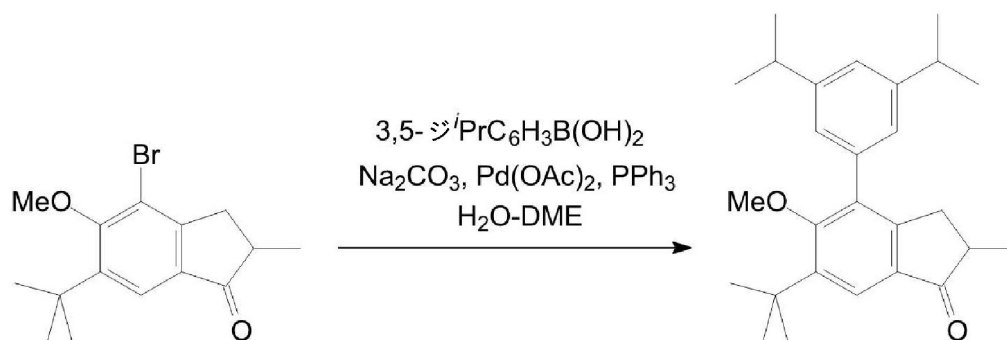
20

30

40

50

【化 2 7】



10

【 0 2 8 3】

48.45g(155.7mmol)の4-ブromo-6-tert-ブチル-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オン、40.0g(193.9mmol, 1.24当量)の(3,5-ジイソプロピルフェニル)ボロン酸、43.9g(414mmol)の Na_2CO_3 、1.82g(8.11mmol, 5mol.%)の $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、4.24g(16.2mmol, 10mol.%)の PPh_3 、200mlの水、及び470mlのDMEの混合物が8時間還流された。DMEがロータリーエバポレーターで蒸発され、600mlの水及び700mlのジクロロメタンが残留物に添加された。有機層が分離され、そして水性層が200mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わせられた抽出物が K_2CO_3 で乾燥され、そして次に蒸発乾固されて、黒色の固体を与えた。粗生成物がシリカゲル60(40~63 μm , ヘキサン-ジクロロメタン=1:1容量、次に1:3容量)上でフラッシュクロマトグラフィーによって精製されて、54.9g(90%)の灰色の固体として6-tert-ブチル-4-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オンを与えた。

20

【 0 2 8 4】

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_2$ についての計算値：C, 82.61; H, 9.24 実測値：C, 82.99; H, 9.45
 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 7.74(s, 1H), 7.08(s, 3H), 3.28(s, 3H), 3.16(dd, $J=17.4\text{ Hz}$, $J=7.9\text{ Hz}$, 1H), 2.95(sept, $J=6.9\text{ Hz}$, 2H), 2.69~2.58(m, 1H), 2.46(dd, $J=17.4\text{ Hz}$, $J=3.8\text{ Hz}$, 1H), 1.43(s, 9H), 1.29(d, $J=6.9\text{ Hz}$, 12H), 1.25(d, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$: 208.91, 163.58, 152.91, 149.19, 143.37, 136.12, 132.93, 130.87, 125.06, 123.76, 121.24, 60.24, 42.22, 35.41, 34.46, 34.15, 30.55, 24.14, 16.41

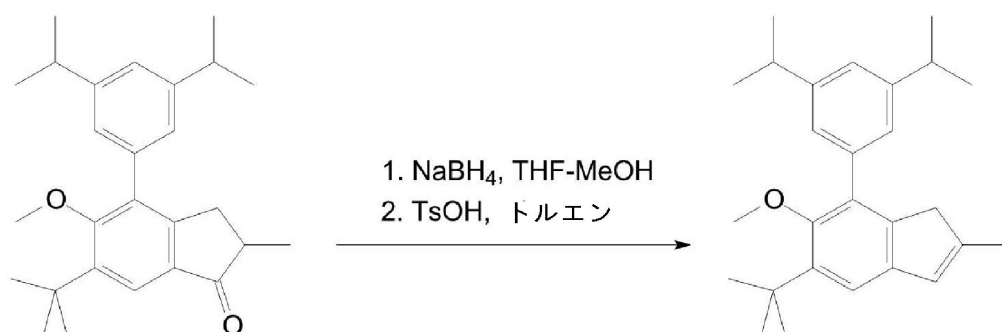
30

【 0 2 8 5】

5-tert-ブチル-7-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデン

【 0 2 8 6】

【化 2 8】



40

50

【 0 2 8 7 】

300mlのTHF中の54.9g(140.0mmol)の6-tert-ブチル-4-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-5-メトキシ-2-メチルインダン-1-オンの5 に冷やされた溶液に、8.0g(212mmol)のNaBH₄が添加された。次に、150mlのメタノールがこの混合物に、約7時間、5 で激しく攪拌することによって滴下で加えられた。結果として得られた混合物が蒸発乾固され、そして残留物が500mlのジクロロメタンと500mlの2M HClとの間で分配された。有機層が分離され、水性層が100mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物が蒸発乾固されて、白色固体を与えた。700mlのトルエン中のこの固体の溶液に、250mgのTsOHが添加され、この混合物は10分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)で還流され、そして次に、水浴を使用して室温に冷やされた。形成された溶

液が10%のK₂CO₃で洗われ、有機層が分離され、水性層が150mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次にシリカゲル60(40~63 μm)の短い層を通された。該シリカゲル層はさらに、100mlのジクロロメタンによって洗われた。組み合わされた有機溶離液は蒸発乾固され、そして結果として得られた油は真空中、高められた温度で乾燥された。この手順は、わずかに黄色がかった油として53.18g(~100%)の5-tert-ブチル-7-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデンを与え、それは数時間で完全に固化された。

10

【 0 2 8 8 】

C₂₇H₃₆Oについての計算値：C, 86.12 ; H, 9.64 実測値：C, 86.42 ; H, 9.97
¹H NMR(CDCl₃) : 7.26(s, 1H), 7.23(d, J=1.6Hz, 2H), 7.09(br.t, J=1.6Hz, 1H), 6.49(br.s, 1H), 3.27(s, 3H), 3.19(s, 2H), 2.99(sept, J=6.9Hz, 2H), 2.12(s, 3H), 1.50(s, 9H), 1.34(d, J=6.9Hz, 12H)
¹³C{¹H} NMR(CDCl₃) : 154.32, 148.66, 145.12, 141.74, 140.86, 140.63, 138.10, 132.11, 126.92, 125.04, 123.07, 116.93, 60.33, 42.91, 35.14, 34.14, 31.00, 24.17, 16.67

20

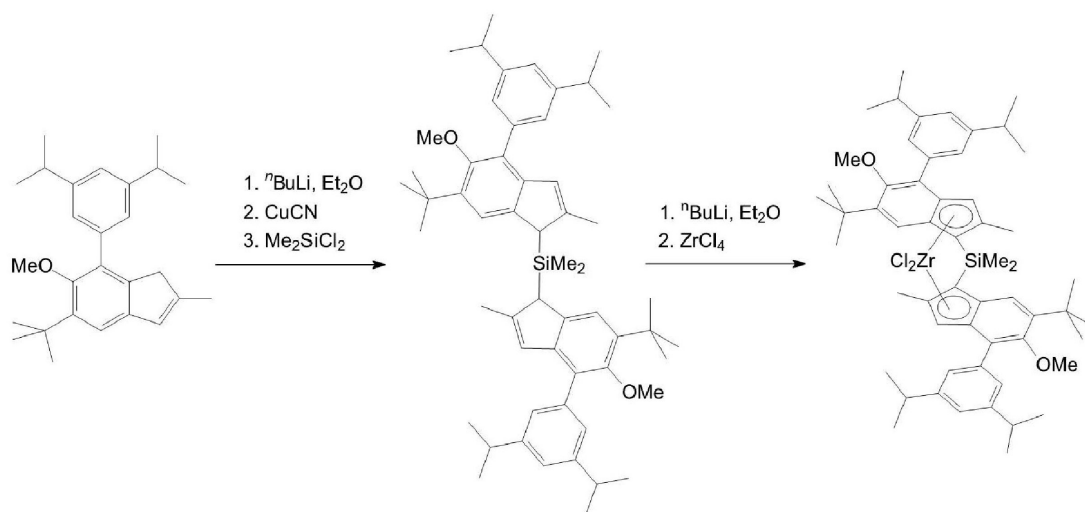
【 0 2 8 9 】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[2-メチル-4-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(MC-CE6)

【 0 2 9 0 】

【 化 2 9 】

30



40

【 0 2 9 1 】

200mlのジエチルエーテル中の9.58g(25.44mmol)の5-tert-ブチル-7-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデンの - 50 の溶液に、ヘキサン中の10.5 ml(25.52mmol)の2.43M ⁿBuLiが一度に添加された。この混合物一晩、室温で攪拌さ

50

れ、次に結果として得られた淡黄色の溶液が - 50 に冷やされ、そして130mgのCuCNが添加された。結果として得られた混合物が、30分間、- 25 で撹拌され、そして次に、1.64g(12.71mmol)のジクロロジメチルシランが一度に添加された。この混合物が一晩、周囲温度で撹拌され、そしてそれはガラスフリット(G4)を通じて濾過され、得られたわずかに黄色がかった溶液が追加の精製無しにさらに使用された。12.72mmol(前の工程でほぼ定量的収率を仮定)のビス[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランを含む - 50 に冷やされたこのようにして得られた溶液に、ヘキサン中の10.5ml(25.52.0mmol)の2.43M ⁿBuLiが一度に添加された。この混合物が、一晩、室温で撹拌された。結果として得られた淡橙黄色の溶液が、- 50 に冷やされ、そして2.97g(12.75mmol)のZrCl₄が添加された。反応混合物が、24時間、室温で撹拌され、橙色の沈殿物を有する赤色の懸濁物を結果として得られた。この混合物が蒸発乾固され、そして残留物が100mlの熱トルエンで処置された。この混合物はガラスフリット(G4)を通じて熱い間に濾過され、そして濾過物が約40mlに蒸発された。この溶液から室温で2時間に渡って沈殿された橙色粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、4.17gのrac-錯体を与えた。母液が約20mlに蒸発され、そして沈殿された淡-橙色の固体が(G3で)濾別されて、1.3gのrac-異性体のさらなる部分を与えた。母液が蒸発乾固され、そして残留物が25mlの熱ヘキサンで処置された。一晩、- 30 で沈殿された結晶固体が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、2.9gのメソ-錯体を与えた。すなわち、この合成において単離されたrac-及びメソ-錯体の全収率は、8.37g(68%)であった。

【 0 2 9 2 】

Rac-MC-CE6

C₅₆H₇₄Cl₂O₂SiZrについての計算値：C, 67.26 ; H, 6.82 実測値：C, 67.45 ; H, 7.01

¹H NMR(CDCl₃) : 7.50(s, 2H), 7.61~7.34(非常にbr.s, 2H), 7.34~7.06(非常にbr.s, 2H), 7.01(s, 2H), 6.56(s, 2H), 3.35(s, 6H), 2.90(sept, J=6.8Hz, 4H), 2.14(s, 6H), 1.39(s, 18H), 1.27(s, 6H), 1.26(d, J=6.8Hz, 12H), 1.24(br.d, J=6.8Hz, 12H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃) : 159.73, 148.81(br.s), 144.03, 136.64, 134.60, 133.75, 127.37, 125.31, 123.70, 123.11, 121.40, 120.62, 81.64, 62.39, 35.77, 34.20, 30.43, 24.35, 23.84(br.s), 18.38, 2.46

【 0 2 9 3 】

メソ-MC-CE6

C₅₆H₇₄Cl₂O₂SiZrについての計算値：C, 67.26 ; H, 6.82 実測値：C, 67.38 ; H, 7.07

¹H NMR(CDCl₃) : 7.78-7.44(非常にbr.s, 2H), 7.41(s, 2H), 7.35-7.05(非常にbr.s, 2H), 7.02(s, 2H), 6.55(s, 2H), 3.20(s, 6H), 2.91(sept, J=6.9Hz, 4H), 2.38(s, 6H), 1.40(s, 3H), 1.37(s, 18H), 1.29(br.m, 12H), 1.26(d, J=6.9Hz, 12H), 1.19(s, 3H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃) : 158.63, 148.82(br.s), 143.91, 136.43, 135.41, 134.82, 127.06, 125.24, 125.17, 123.91, 123.27, 120.00, 83.54, 61.95, 35.68, 34.26, 30.55, 24.27, 23.95(br.s), 18.45, 3.02, 2.34

【 0 2 9 4 】

比較例のメタロセンMC-CE7の合成

クロロ[4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2,6-ジメチル1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【 0 2 9 5 】

10

20

30

40

【化 3 0】



10

【 0 2 9 6】

200mlのトルエン及び7.5mlのTHFの混合物中の8.31g(25.0mmol)の7-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2,5-ジメチル1H-インデンに、ヘキサン中の10ml(25.0mmol)の2.5M $n\text{BuLi}$ が添加された。結果として得られた黄色がかった溶液が2時間、60°Cで撹拌されて、次に -50 に冷やされ。そして16.1g(125mmol, 5当量)のジクロロジメチルシランが一

20

【 0 2 9 7】

^1H NMR(CDCl_3): 7.41(m, 1H), 7.34(m, 2H), 7.25(m, 1H), 7.12(m, 1H), 6.76(m, 1H), 3.60(s, 1H), 2.44(s, 3H), 2.25(s, 3H), 1.38(s, 18H), 0.44(s, 3H), 0.19(s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 150.57, 144.87, 143.48, 140.51, 140.26, 134.93, 132.83, 127.16, 126.59, 123.22, 123.15, 120.70, 50.05, 34.93, 31.56, 21.60, 17.72, 1.14, -0.57

30

【 0 2 9 8】

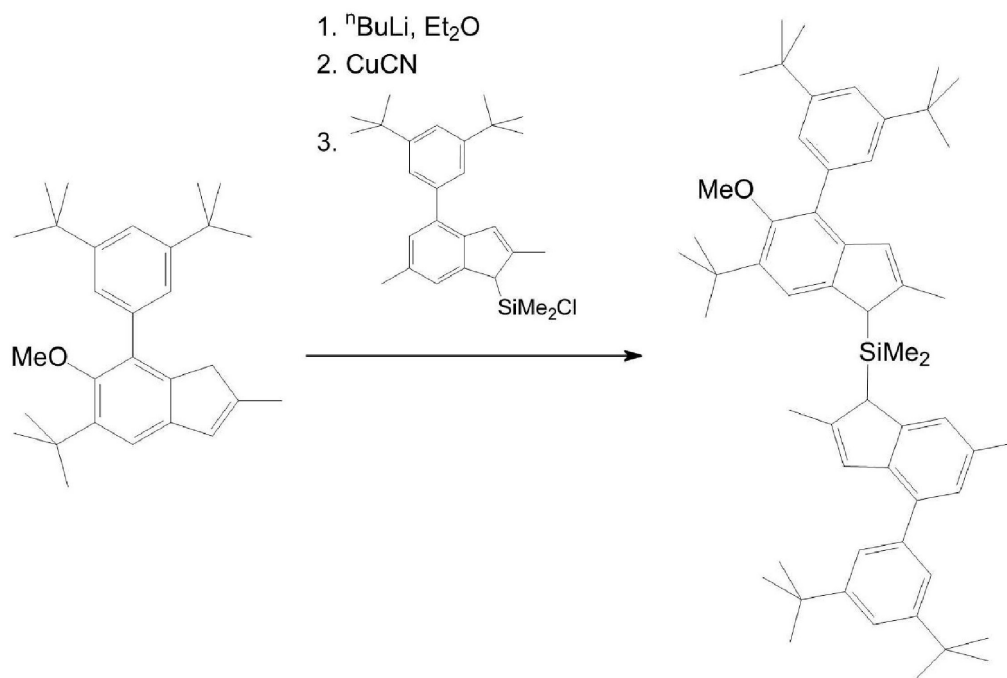
[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル][4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2,6-ジメチル1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【 0 2 9 9】

40

50

【化 3 1】



10

20

【0300】

150mlのエーテル中の10.1g(25.0mmol)の5-tert-ブチル-7-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデンの - 50 の溶液に、ヘキサン中の10.0ml(25.0mmol)の2.5M $n\text{BuLi}$ が一度に添加された。この混合物が、4時間、室温で撹拌され、次に、形成された黄色がかかった懸濁物が - 50 に冷やされ、そして200mgの CuCN が添加された。得られた混合物が、30分間、 - 25 で撹拌され、次に、150mlのエーテル中のクロロ[4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2,6-ジメチル1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(上記で調製された通り、~25.0mmol)の溶液が一度に加えられた。結果として得られた混合物が、一晚、周囲温度で撹拌され、そして次に、シリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通じて濾過され、それは2x70mlのジクロロメタンでさらに洗われた。組み合わされた濾過物は、真空下で蒸発乾固され、そして残留物が、高められた温度で真空で乾燥された。この手順は、20.2g(~100%)の黄色がかかったガラス状の、95%純度の標題の生成物を与えた。NMRスペクトル分析を証拠として、この生成物は、立体異性体の約1:1の混合物である。この物質は、追加の精製無しにさらに使用された。

30

【0301】

^1H NMR(CDCl_3): 7.55(m), 7.33~7.49(m), 7.26(m), 7.22(m), 7.15(m), 6.80(m), 6.57(m), 6.55(m), 3.75(s), 3.24(s), 3.22(s), 2.46(s), 2.25(s), 2.24(s), 2.22(s), 1.48(s), 1.46(s), 1.42(s), 1.41(s), -0.13(s), -0.15(s), -0.21(s)

40

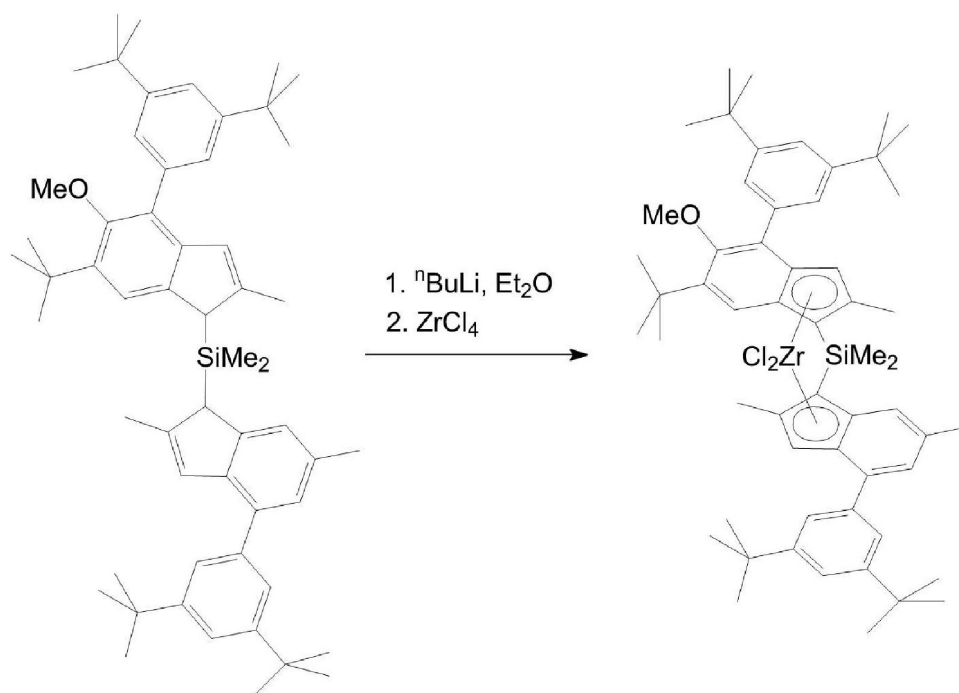
【0302】

ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(MC-CE7)

【0303】

50

【化 3 2】



【 0 3 0 4】

300mlのエーテル中の20.2g(約25mmol)の[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル][4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2,6-ジメチル1H-インデン-1-イル]ジメチルシランの - 50 に冷やされた溶液に、ヘキサン中の20.0ml(50.0mmol)の2.5 M $n\text{BuLi}$ が一度に添加された。この混合物が、5時間、室温で攪拌された。結果として得られた淡い赤色の溶液が - 50 に冷やされ、そして5.83g(25.02mmol)の ZrCl_4 が添加された。反応混合物が24時間攪拌され、そして次に、蒸発乾固された。200mlの熱トルエンが残留物に添加され、そして形成された熱懸濁物がガラスフリット(G4)を通じて濾過された。NMRスペクトル分析を証拠として、得られた濾過物は、アンチ-及びシン-のジルコノセンの約55～45の混合物を含んだ。この濾過物は、約50mlに蒸発された。この混合物から一晚、室温で沈殿された橙色の結晶物質が集められ、そして真空で乾燥された。この手順は、7.10gのアンチ-ジルコノセンを与えた。母液が蒸発乾固され、そして残留物が50mlの温n-ヘキサン中に溶解された。この溶液から一晚、室温で沈殿された橙色の物質が集められ、そして次に、真空で乾燥された。この手順は、アンチ及びシンのジルコノセンの約35対65の9.50gの混合物を与えた。再び、母液が蒸発乾固され、そして残留物が20mlの温n-ヘキサン中に溶解された。この溶液から一晚、室温で沈殿された結晶は集められ、そして真空で乾燥された。この手順は、0.40gのアンチ-ジルコノセンを与えた。すなわち、この合成において単離されたシン及びアンチのジルコノセンの全収率は17.0g(71%)であった。

【 0 3 0 5】

アンチ-ジルコノセン

$\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$ についての計算値：C, 70.55 ; H, 7.82 実測値：C, 70.70 ; H, 8.05

^1H NMR(CDCl_3) : 7.60(非常にbr.s, 1H), 7.47～7.56(m, 3H), 7.37～7.43(m, 2H), 7.33(m, 1H), 7.29～7.44(非常にbr.s, 1H), 7.21(m, 1H), 6.89(s, 1H), 6.58(s, 1H), 3.32(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.20(s, 3H), 2.18(s, 3H), 1.40(s, 9H), 1.20～1.37(m, 42H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) : 159.91, 150.87, 144.24, 139.29, 138.71, 135.85

, 135.54, 135.20, 134.05, 133.79, 130.68, 128.87, 128.17, 127.72, 124.7(br.), 124.1(br.), 123.56, 123.29, 122.49, 122.00, 121.84, 121.44, 120.58, 120.30, 81.94, 81.85, 62.29, 35.80, 35.05, 35.0(br.), 31.56, 31.49, 30.44, 22.16, 18.38(2つの共鳴), 2.75, 2.58

【0306】

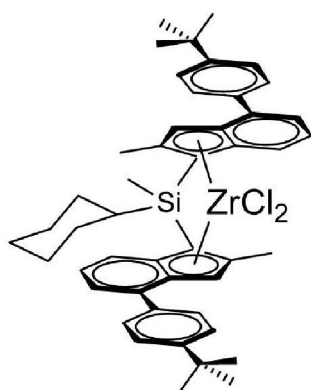
MC-CE8

Rac-メチル(シクロヘキシル)シランジイルビス[2-メチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)インデニル]ジルコニウムジクロリド(MC-8)は国際公開第2005/105863A2号パンフレット(実施例18)に記載されており、且つ商業的供給源から購入された。CAS番号888227-55-2

。

【0307】

【化33】



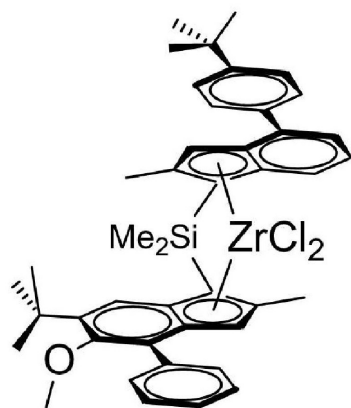
【0308】

MC-CE9

Rac-アンチ-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデン-1-イル)(2-メチル-4-フェニル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル)ジルコニウムジクロリドが、国際公開第2013/007650号パンフレット、メタロセンE2、に記載された通りに調製された。

【0309】

【化34】



【0310】

MC-CE10

10

20

30

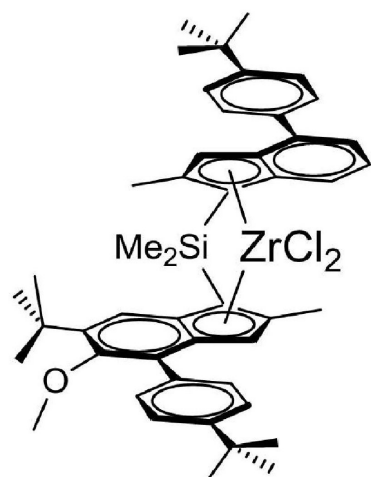
40

50

rac-アンチ-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)インデン-1-イル)
(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル)ジル
コニウムジクロリドが国際公開第2013/007650号パンフレット, メタロセンE7、に記
載された通りに調製された。

【0311】

【化35】



10

20

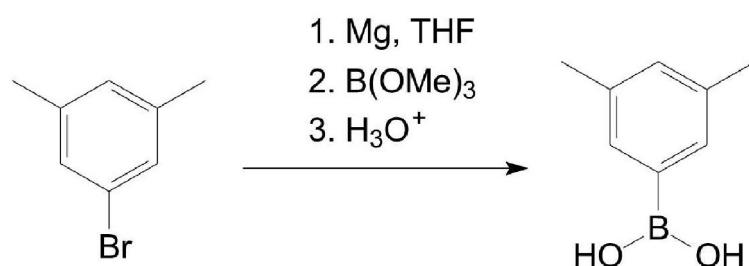
【0312】

本発明のメタロセンMC-IE1の合成

(3,5-ジメチルフェニル)ボロン酸

【0313】

【化36】



30

【0314】

1000mlのTHF中の190.3g(1.03mol)の1-ブロモ-3,5-ジメチルベンゼン及び32g(1.32 mol, 28%過剰)の削り屑状マグネシウムの溶液から得られた3,5-ジメチルフェニル臭化
マグネシウムの溶液が - 78 に冷やされ、そして104g(1.0mol)のトリメチルボレートが
一度に添加された。結果として得られた不均一混合物が、一晩、室温で撹拌された。ボロ
ン酸エステルが、1200mlの2M HClの注意深い添加によって加水分解された。500mlの
ジエチルエーテルが添加され、有機層が分離され、そして水性層が2x500mlのジエチルエ
ーテルでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物がNa2SO4で乾燥され、そして次
に蒸発乾固されて、白色の塊を与えた。後者が200mlのヘキサンで粉碎され、ガラスフリ
ット(G3)を通じて濾過され、そして沈殿物が真空中で乾燥された。この手順は、114.6g(74
%)の(3,5-ジメチルフェニル)ボロン酸を与えた。

40

【0315】

50

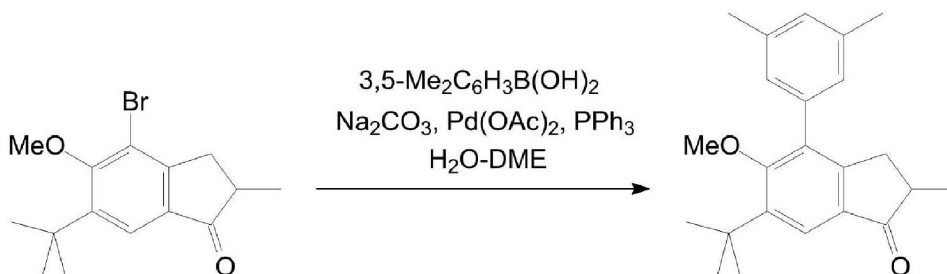
$C_8H_{11}BO_2$ についての計算値：C, 64.06 ; H, 7.39 実測値：C, 64.38 ; H, 7.72
 1H NMR(DMSO- d_6) : 7.38(s, 2H), 7.00(s, 1H), 3.44(非常にbr.s, 2H), 2.24(s, 6H)

【0316】

2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オン

【0317】

【化37】



10

【0318】

49.14g(157.9mmol)の2-メチル-4-ブロモ-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オン、29.6g(197.4mmol, 1.25当量)の(3,5-ジメチルフェニル)ボロン酸、45.2g(427mmol)のNa₂CO₃、1.87g(8.3mmol, 5mol.%)のPd(OAc)₂、4.36g(16.6mmol, 10mol.%)のPPh₃、200mlの水及び500mlの1,2-ジメトキシエタンの混合物が6.5時間還流された。DMEがロータリーエバポレーターで蒸発され、600mlの水及び700mlのジクロロメタンが残留物に添加された。有機層が分離され、そして水性層が200mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わせられた抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次に蒸発乾固されて、黒色の油を与えた。粗生成物が、シリカゲル60(40~63μm, ヘキサン-ジクロロメタン=1:1容量、次に1:3容量)上でフラッシュクロマトグラフィーによって精製されて、48.43g(91%)の茶色がかった油として2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オンを与えた。

20

30

【0319】

$C_{23}H_{28}O_2$ についての計算値：C, 82.10 ; H, 8.39 実測値：C, 82.39 ; H, 8.52
 1H NMR(CDCl₃) : 7.73(s, 1H), 7.02(s, 3H), 7.01(s, 3H), 3.32(s, 3H), 3.13(dd, J=17.5Hz, J=7.8Hz, 1H), 2.68~2.57(m, 1H), 2.44(dd, J=17.5Hz, J=3.9Hz), 2.36(s, 6H), 1.42(s, 9H), 1.25(d, J=7.5Hz, 3H)
 $^{13}C\{^1H\}$ NMR(CDCl₃) : 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40

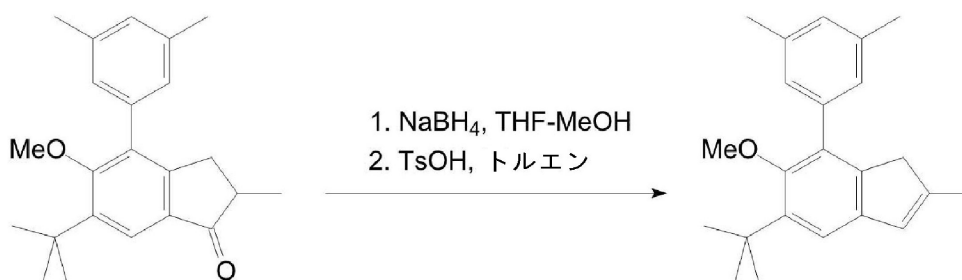
【0320】

2-メチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデン

40

【0321】

【化 3 8】



10

【 0 3 2 2】

300mlのTHF中の48.43g(143.9mmol)の2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オンの5 に冷やされた溶液にNaBH₄(8.2g, 217mmol)が添加された。さらに、150mlのメタノールがこの混合物に、約7時間、5 で激しく撹拌することによって滴下で添加された。結果として得られた混合物が蒸発乾固され、そして残留物が500mlのジクロロメタンと500mlの2M HClとの間で分配された。有機層が分離され、水性層が100mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わせられた有機抽出物が蒸発乾固されて、わずかに黄色がかった油を与えた。600mlのトルエン中のこの油の溶液に、400mgのTsOHが添加され、この混合物は10分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)で還流され、そして次に、水浴を使用して室温に冷やされた。形成された溶液が10%のNa₂CO₃によって洗われ、有機層が分離され、水性層が150mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた有機抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次に、シリカゲル60(40~63 μm)の短い層を通された。シリカゲル層が、100mlのジクロロメタンによってさらに洗われた。組み合わせられた有機溶離液が蒸発乾固され、そして結果として得られた油は真空中、高められた温度で乾燥された。この手順は、45.34g(98%)の2-メチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデンを与え、それは追加の精製なしにさらに使用された。

20

30

【 0 3 2 3】

C₂₃H₂₈Oについての計算値：C, 86.20 ; H, 8.81 実測値：C, 86.29 ; H, 9.07
¹H NMR(CDCl₃): 7.20(s, 1H), 7.08(br.s, 1H), 6.98(br.s, 1H), 6.42(m, 1H), 3.25(s, 3H), 3.11(s, 2H), 2.36(s, 6H), 2.06(s, 3H), 1.43(s, 9H)
¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65

【 0 3 2 4】

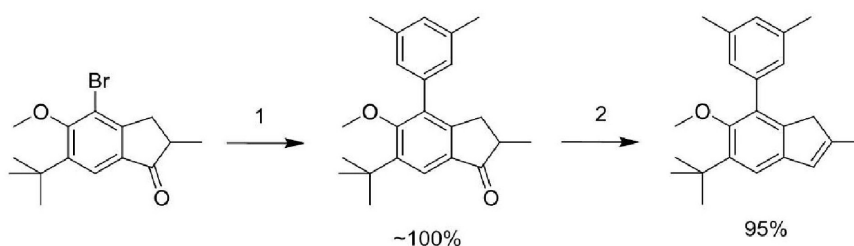
2-メチル-4-ブromo-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オンからの2-メチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデンのワンポット合成

40

【 0 3 2 5】

50

【化 3 9】



10

【 0 3 2 6 】

工程1：2mol%のPd(PtBu₃)₂、2-MeTHF、7時間還流で

2-メチル-4-ブromo-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オン(15.75g, 50.61mmol)、(3,5-ジメチルフェニル)ボロン酸(9.5g, 63.34mmol, 1.25当量)、Na₂CO₃(14.5g, 137mmol)、Pd(PtBu₃)₂(0.51g, 1mmol)、66mlの水及び165mlの2-メチルテトラヒドロフランの混合物が7時間還流された。室温に冷やされた後、有機層が分離され、K₂CO₃で乾燥され、そして結果として得られた溶液が追加の精製なしに下記の工程において用いられた。

【 0 3 2 7 】

¹H NMR(CDCl₃): 7.73(s, 1H), 7.02(s, 3H), 7.01(s, 3H), 3.32(s, 3H), 3.13(dd, J=17.5Hz, J=7.8Hz, 1H), 2.68~2.57(m, 1H), 2.44(dd, J=17.5Hz, J=3.9Hz), 2.36(s, 6H), 1.42(s, 9H), 1.25(d, J=7.5Hz, 3H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40

【 0 3 2 8 】

工程2：a)NaBH₄ / 2-MeTHF / MeOH；b)TsOH / トルエン、還流で

165mlの2-メチルテトラヒドロフラン中の2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インダン-1-オンの5 に冷やされた上記溶液に、NaBH₄(5.2g, 138mmol)が添加された。さらに、80mlのメタノールが、約7時間、5 で、この混合物に滴下で添加された。結果として得られた混合物が蒸発乾固され、300mlのジクロロメタン及び300mlの水が残留物に添加され、そしてこのようにして得られた混合物が2MのHClでpH~6.5に酸性化された。有機層が分離され、水性層が100mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わされた有機抽出物が、シリカゲル60(40~63μm；溶離液：ジクロロメタン)のパッド(~200ml)を通された。得られた溶離物が蒸発乾固されて、わずかに茶色がかった油を与えた。200mlのトルエン中のこの油の溶液に、200mgのTsOHが添加された。この混合物は10分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)で還流され、そして次に、水浴を使用して室温に冷やされた。形成された溶液が10%のNa₂CO₃で洗われ、有機層が分離され、そして水性層が50mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。残留物が100mlのn-ヘキサン中に溶解され、そして得られた溶液がシリカゲル60(40~63μm；溶離液：n-ヘキサン)の短いパッド(~20ml)を通された。シリカゲル層が40mlのn-ヘキサンによってさらに洗われた。組み合わされた有機溶離液が蒸発乾固され、そして結果として得られた油が真空中、高められた温度で乾燥されて、15.35g(95%)の2-メチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデンを与え、それは追加の精製なしに下記の工程において用いられた。

【 0 3 2 9 】

¹H NMR(CDCl₃): 7.20(s, 1H), 7.08(br.s, 1H), 6.98(br.s, 1H), 6.42(m, 1H), 3.25(s, 3H), 3.11(s, 2H), 2.36(s, 6H), 2.06(s, 3H), 1.43(s, 9H)

50

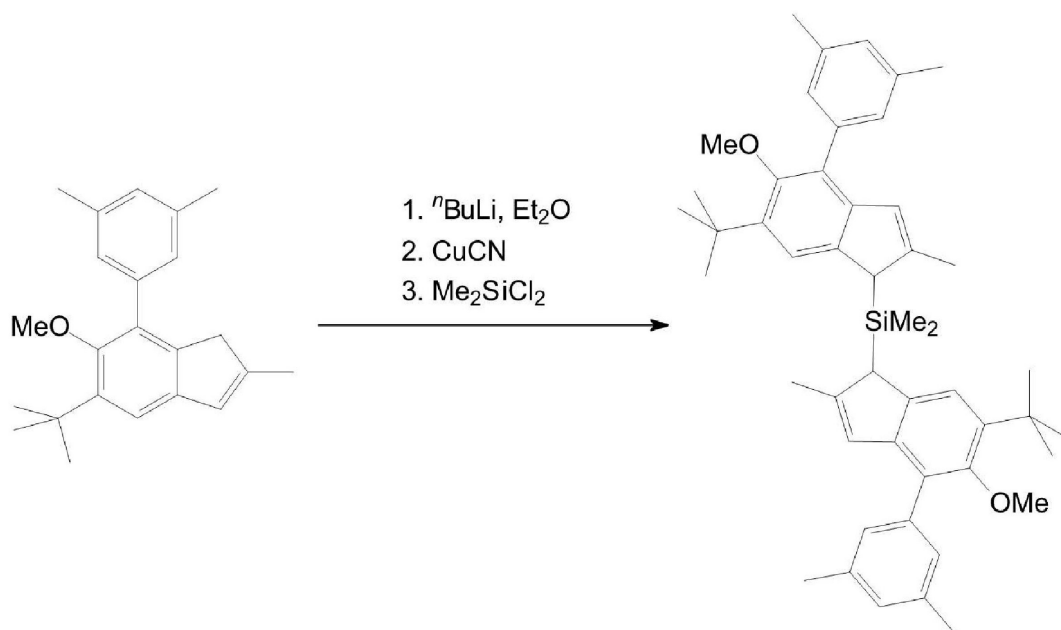
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65

【0330】

ビス[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【0331】

【化40】



【0332】

350mlのエーテル中の22.36g(69.77mmol)の2-メチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデンの - 50 の溶液に、ヘキサン(2.5M, 28.0ml, 70mmol)中のnBuLiが一度に添加された。この混合物が、一晚、室温で撹拌され、そして次に、大量の黄色の沈殿物を有する、結果として得られた橙色の溶液が - 60 に冷やされ(この温度で沈殿物はほぼ完全に消えた)、そして400mgのCuCNが添加された。結果として得られた混合物が、30分間、 - 25 で撹拌され、そして次に、4.51g(34.95mmol)のジクロロジメチルシランが一度に添加された。この混合物が一晚、室温で撹拌され、次にシリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通じて濾過され、それは2 \times 50mlのジクロロメタンによってさらに洗われた。組み合わされた濾過物が減圧下で蒸発され、そして残留物が真空中、高められた温度で乾燥された。この手順は、黄色がかったガラス状として24.1g(99%)のビス[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(NMRによって、90%純度、およそ3:1の立体異性体の混合物)を与え、それは追加の精製なしにさらに使用された。

【0333】

^1H NMR(CDCl_3): 7.49, 7.32, 7.23, 7.11, 6.99(5s, 合計8H), 6.44and6.43(2s, 合計2H), 3.67, 3.55(2s, 合計2H), 3.27, 3.26(2s, 合計6H), 2.38(s, 12H), 2.13(s, 6H), 1.43(s, 18H), -0.13, -0.18, -0.24(3s, 合計6H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 155.29, 147.57, 147.23, 143.63, 139.37, 139.26, 138.19, 137.51, 137.03, 128.24, 127.90, 127.47, 126.01, 125.89, 120.53, 120.34, 60.51, 47.35, 47.16, 35.14, 31.28, 31.20, 21.44, 17.94, 1

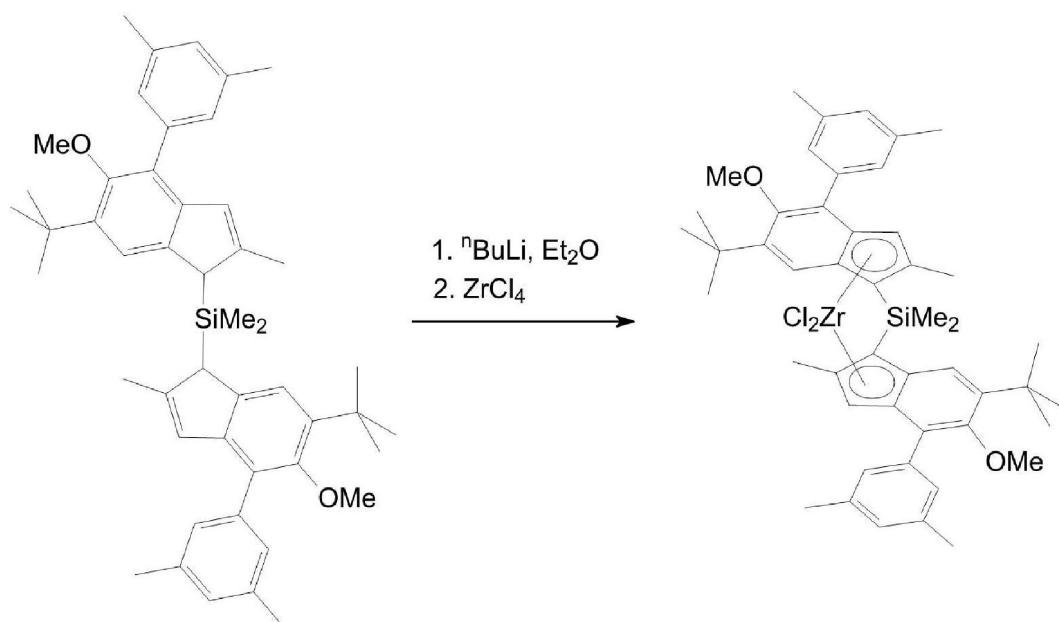
7.79 , -4.84 , -4.89 , -5.84

【 0 3 3 4 】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(MC-IE1)

【 0 3 3 5 】

【 化 4 1 】



【 0 3 3 6 】

350mlのジエチルエーテル中の24.1g(34.53mmol)のビス[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(上記で調製された)の - 50 に冷やされた溶液に、ヘキサン(2.5M, 27.7ml, 69.3mmol)中のⁿBuLiが一度に添加された。この混合物が一晩、室温で撹拌され、そして次に、大量の黄色の沈殿物を有する、結果として得られた黄色の溶液が - 50 に冷やされ、そして8.05g(34.54mmol)のZrCl₄が添加された。反応混合物が、24時間、室温で撹拌されて、いくらかの殿物を含む赤味がかかった橙色の溶液を与えた。この混合物が、蒸発乾固された。残留物が200mlのトルエンで加熱され、そして形成された懸濁物はガラスフリット(G4)を通じて熱い間に濾過された。濾過物が70mlに蒸発され、そして次に、50mlのヘキサンが添加された。この溶液から一晩、室温で沈殿された結晶が集められ、25mlのヘキサンで洗われ、そして真空で乾燥された。この手順は、4.01gの純粋なrac-ジルコノセンを与えた。母液が約50mlに蒸発され、そして50mlのヘキサンが添加された。この溶液から一晩、室温で沈殿された橙色の結晶が集められ、そして次に、真空で乾燥された。この手順は、2.98gのrac-ジルコノセンを与えた。再び、母液がほとんど乾固するまで蒸発され、そして50mlのヘキサンが添加された。この溶液から一晩、 - 30 で沈殿された橙色の結晶が集められ、そして真空で乾燥された。この手順は、3.14gのrac-ジルコノセンを与えた。すなわち、この合成において単離されたrac-ジルコノセンの全収率は、10.13g(34%)であった。

【 0 3 3 7 】

C₄₈H₅₈Cl₂O₂SiZrについての計算値 : C , 67.26 ; H , 6.82 実測値 : C , 67.42 ; H , 6.99

¹H NMR(Rac-B6 , CDCl₃) : 7.49(s , 1H) , 7.23(非常にbr.s , 2H) , 6.96(s , 1H) , 6.57(s , 1H) , 3.44(s , 3H) , 2.35(s , 6H) , 2.15(s , 3H) , 1.38(s , 9H) , 1.27(s , 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 159.78, 144.04, 137.87, 136.85, 134.89, 133.86, 128.85, 127.39, 127.05, 122.91, 121.18, 120.80, 81.85, 62.66, 35.76, 30.38, 21.48, 18.35, 2.41

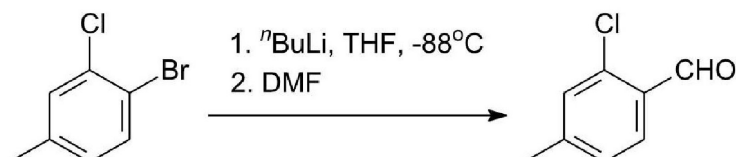
【0338】

本発明のメタロセンMC-IE2の合成

2-クロロ-4-メチルベンズアルデヒド

【0339】

【化42】



【0340】

400mlのTHF中の82.2g(400mmol)の3-クロロ-4-ブromo-トルエンの - 88 に冷やされた溶液に、ヘキサン中の165ml(413mmol)の2.5M $n\text{BuLi}$ が1時間にわたって滴下で添加された。結果として得られた混合物が、30分間、この温度で撹拌され、そして次に、44.0g(602mmol)のDMFが、10分間、激しく撹拌することによって10分間にわたって滴下で添加された。反応混合物が一晩、室温で撹拌され、次に、氷浴中で0 に冷やされ、そして次に、100mlの水及び400mlの3N HCl が添加された。有機層が分離され、そして水性層が2×125mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた有機抽出物が K_2CO_3 で乾燥され、そして次に、シリカゲル60(40~63 μm)の短い層を通された。シリカゲル層が50mlのジクロロメタンでさらに洗われた。組み合わせられた有機溶離液が蒸発乾固されて、わずかに橙色の液体を与え、それは次に、真空中で蒸留され、無色の液体として58.0g(94%)の標題の生成物(b.p. 99~102 / 11mmHg)を与え、それは一晩、室温で結晶化される。

【0341】

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$ についての計算値: C, 62.15; H, 4.56 実測値: C, 62.24; H, 4.45.

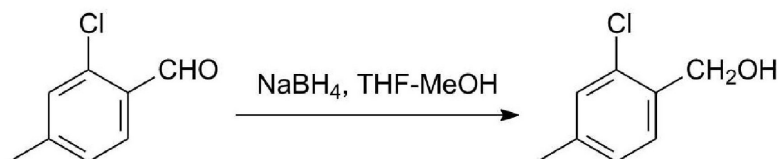
^1H NMR(CDCl_3): 10.4(s, 1H, CHO), 7.80(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H, 6-H), 7.25(s, 1H, 3-H), 7.17(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H, 5-H), 2.40(s, 3H, 4-Me)

【0342】

(2-クロロ-4-メチルフェニル)メタノール

【0343】

【化43】



【0344】

750mlのTHF中の116g(0.75mol)の2-クロロ-4-メチルベンズアルデヒド及び43.0g(1.14mol)の NaBH_4 の0~5 の混合物に、375mlのメタノールが5時間にわたって激しく撹

拌することによって滴下で添加された。この混合物は、一晚、室温で攪拌され、そして次に、蒸発乾固された。結果として得られた油状塊は、1200mlの2M HCl(pH~1まで)で酸性化され、そして形成された生成物は3×400mlのジクロロメタンで結果として抽出された。組み合わされた有機抽出物がNa₂SO₄で乾燥され、そして蒸発乾固された。この生成物は、追加の精製なしに使用された。

【0345】

¹H NMR(CDCl₃): 7.29(d, J=7.8Hz, 1H, 5-H), 7.15(s, 1H, 3-H), 7.04(d, J=7.8Hz, 1H, 6-H), 4.67(s, 2H, CH₂OH), 2.59(br.s, 1H, CH₂OH), 2.30(s, 3H, 4-Me)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 138.9, 135.0, 132.4, 129.7, 128.6, 127.6, 62.5, 20.7

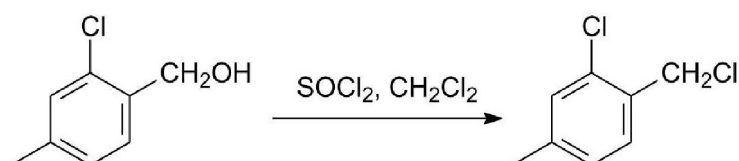
10

【0346】

2-クロロ-1-(クロロメチル)-4-メチルベンゼン

【0347】

【化44】



20

【0348】

750mlのジクロロメタン中に溶解された上記で得られた2-クロロ-4-メチルベンジルアルコールが55ml(754mmol)の塩化チオニルに+5°で添加された。結果として得られた溶液が一晚、室温で攪拌され、そして次に、蒸発乾固された。残留物が500mlジクロロメタン中に溶解され、そして形成された溶液が250mlの水によって洗われた。有機層が分離され、水性層が2×150mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物がNa₂SO₄で乾燥され、短いシリカゲル60(40~63μm)のパッドを通され、そして次に、蒸発乾固された。粗生成物が真空中で蒸留されて、無色の液体として114g(87%)の標題の生成物を与えた(b.p. 92~95 / 5mmHg)。

30

【0349】

C₈H₈Cl₂についての計算値: C, 54.89; H, 4.61 実測値: C, 54.80; H, 4.65

¹H NMR(CDCl₃): 7.30(d, J=7.8Hz, 1H, 5-H), 7.19(s, 1H, 3-H), 7.04(d, J=7.8Hz, 1H, 6-H), 4.64(s, 2H, CH₂Cl), 2.30(s, 3H, Me)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 140.3, 133.7, 131.9, 130.6, 130.2, 127.9, 43.5, 20.8

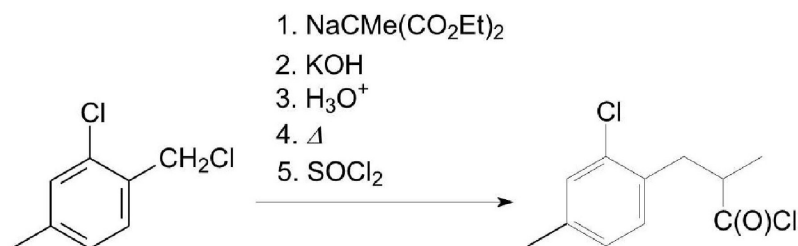
【0350】

3-(2-クロロ-4-メチルフェニル)-2-メチルプロパノイルクロライド

【0351】

40

【化 4 5】



10

【 0 3 5 2】

17.0g(0.74mol)のナトリウム金属及び600mlの乾燥エタノールから得られたナトリウムエトキシドの溶液に、119g(0.68mol)のジエチルメチルマロネートが添加された。形成された混合物は15分間攪拌され、そして次に、114g(0.651mol)の2-クロロ-1-(クロロメチル)-4-メチルベンゼンが穏やかな還流を保持するような速度で、激しく攪拌することによって添加された。結果として得られた混合物が2時間還流され、そして次に室温に冷やされた。135gのKOHの溶液が550mlの水中に添加された。この混合物が4時間還流されて、形成されたエステルをけん化する。蒸気温度が95 に達するまでエタノール及び水が留去され、次に、残留物に、3000mlの水そして次に12M HCl(pH ~ 1まで)が添加された。メチルマロン酸で置換された沈殿物が濾過され、そして水で洗われた。この二酸は160 ~ 180 で脱炭酸されて、わずかに橙色の油を形成し、これは室温で結晶化された。形成された酸及び166mlの塩化チオニルの混合物は、24時間、室温で攪拌された。過剰の塩化チオニルの蒸発後、残留物が真空で蒸留されて、123g(82%)の標題の生成物を与えた(b.p. 105 ~ 117 / 5mmHg)。

20

【 0 3 5 3】

C₁₁H₁₂Cl₂Oについての計算値：C, 57.16 ; H, 5.23 実測値：C, 57.36 ; H, 5.38
¹H NMR(CDCl₃) : 7.19(s, 1H, 3-H), 7.10(d, J=7.7Hz, 1H, 5-H), 7.00(d, J=7.7Hz, 1H, 6-H), 3.20 ~ 3.32(m, 2H, CHH' 及びCHMe), 2.82(dd, J=12.8Hz, J=6.4Hz, 1H, CHH'), 2.30(s, 3H, 4-Me), 1.30(d, J=6.8Hz, 3H, CHMe)
¹³C{¹H} NMR(CDCl₃) : 177.1, 138.6, 133.8, 132.1, 131.2, 130.2, 127.7, 51.4, 36.5, 20.7, 16.7

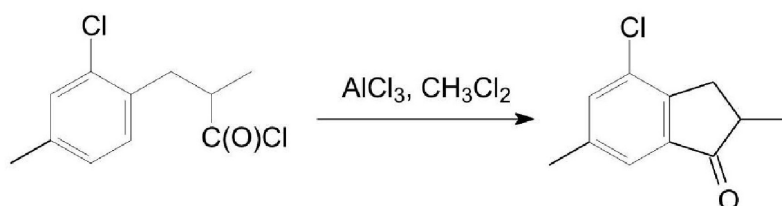
30

【 0 3 5 4】

4-クロロ-2,6-ジメチルインダン-1-オン

【 0 3 5 5】

【化 4 6】



40

【 0 3 5 6】

500mlのジクロロメタン中の85.0g(638mmol)のAlCl₃の5 ° の攪拌された懸濁物に、100mlのジクロロメタン中の123g(531mmol)の3-(2-クロロ-4-メチルフェニル)-2-メチ

50

ルプロパノイルクロライドの溶液が滴下で添加された。この混合物が一晩、室温で撹拌され、そして次に、500gの碎氷上に注がれた。有機層が分離され、そして水性層が3×100 mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物が水性K₂CO₃によって洗われ、K₂CO₃で乾燥され、短いシリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通され、そして次に、蒸発乾固された。粗生成物が真空中で蒸留され、98.4g(95%)の無色の液体を与えた(b.p. 131~132 / 8mmHg)。

【0357】

C₁₁H₁₁ClOについての計算値：C, 67.87; H, 5.70 実測値：C, 68.01; H, 5.69
¹H NMR(CDCl₃): 7.42(s, 1H, 7-H), 7.38(s, 1H, 5-H), 3.32(dd, J=17.3Hz, J=7.8Hz, 1H, 3-CHH'), 2.68~2.76(m, 1H, 2-H), 2.62(dd, 1H, J=17.3Hz, J=3.6Hz, 3-CHH'), 2.38(s, 3H, 6-Me), 1.31(d, J=7.5Hz, 3H, 2-Me)
¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 208.2, 148.0, 139.3, 138.1, 135.0, 132.1, 122.2, 42.0, 33.3, 20.7, 16.1

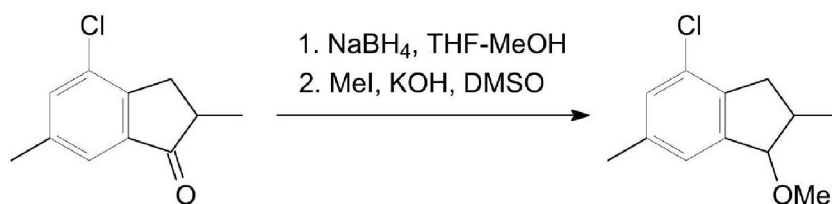
10

【0358】

4-クロロ-1-メトキシ-2,6-ジメチルインダン

【0359】

【化47】



20

【0360】

510mlのTHF中の98.4g(0.505mol)の4-クロロ-2,6-ジメチルインダン-1-オン及び29.0g(0.767mol)のNaBH₄の0~5°Cの混合物に、205mlのメタノールが5時間にわたって激しく撹拌することによって滴下で添加された。この混合物は一晩、室温で撹拌され、そして次に、蒸発乾固された。残留物が、2M HClによってpH5~6に酸性化され、そして形成された4-クロロ-2,6-ジメチルインダン-1-オールが3×300mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物がNa₂SO₄で乾燥され、そして蒸発乾固されて、白色固体を得た。132g(2.35mol)のKOH及び163g(1.15mol)のMeIが、800mlのDMSO中のそのようにして得られた白色固体の溶液に添加された。この混合物は、5時間、周囲温度で撹拌された。該溶液は、過剰のKOHからデカントされ、そして後者は3×350mlのジクロロメタンでさらに洗われた。組み合わされた有機抽出物が3000mlの水で洗われた。有機層が分離され、そして水性層が3×300mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物が7×1500mlの水で洗われ、Na₂SO₄で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。残留物が真空中で蒸留されて、2対のエナンチオマーからなる99.9g(94%)標題の生成物を与えた(b.p. 104~105°C / 8mmHg)。

30

【0361】

C₁₂H₁₅ClOについての計算値：C, 68.40; H, 7.18 実測値：C, 68.58; H, 7.25
 シン-異性体 ¹H NMR(CDCl₃): 7.05(s, 2H, 5-H及び7-H), 4.51(d, J=5.7Hz, 1H, 1-H), 3.41(s, 3H, OMe), 2.92(dd, J=15.3Hz, J=6.4Hz, 1H, 3-CHH'), 2.68~2.59(m, 2H, 3-CHH' 及び2-H), 2.32(s, 3H, 6-Me), 1.07(d, J=6.8Hz, 3H, 2-Me)
¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): 144.6, 138.3, 137.8, 130.7, 128.7, 124.1, 86.4, 57.0, 38.2, 36.9, 21.0, 13.5

アンチ-異性体 ¹H NMR(CDCl₃): 7.05(s, 1H, 7-H), 7.07(s, 1H, 5-H), 4.37(

50

d, $J=3.9\text{Hz}$, 1H, 1-H), 3.45(s, 3H, OMe), 3.19(dd, $J=16.2\text{Hz}$, $J=7.6\text{Hz}$, 1H, 3-CHH'), 2.50(m, 1H, 2-H), 2.42(dd, $J=16.2\text{Hz}$, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, 3-CHH'), 2.32(s, 3H, 6-Me), 1.16(d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H, 2-Me)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 144.2, 138.1(2つの共鳴), 130.7, 128.9, 124.2, 91.8, 56.6, 39.4, 37.2, 21.0, 19.3

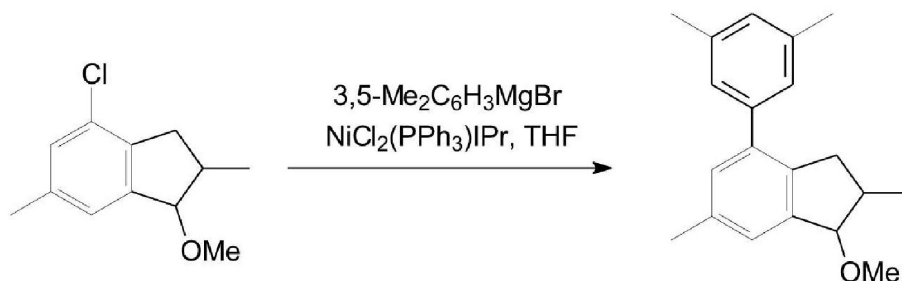
【0362】

4-(3,5-ジメチルフェニル)-1-メトキシ-2,6-ジメチルインダン

【0363】

【化48】

10



【0364】

20

2.10g(2.69mmol, 2.0mol.%)の $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 及び8.4g(134.7mmol)の4-クロロ-1-メトキシ-2,6-ジメチルインダンの混合物に、THF中の200ml(200mmol)の1.0M 3,5-ジメチルフェニル臭化マグネシウムが室温で添加された。結果として得られた混合物が、1.5時間、還流され、次に室温に冷やされ、そして100mlの水が添加された。THFの大部分が、ロータリーエバポレーターで留去された。500mlのジクロロメタン及び1000mlの1M HClが残留物に添加された。有機層が分離され、次に、水性層が2×100mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わされた有機抽出物が蒸発乾固されて、黄色の油を与えた。生成物が、シリカゲル60(40~63 μm ; 溶離液: ヘキサン-ジクロロメタン=2:1容量、次に1:1容量)上でフラッシュクロマトグラフィーによって分離された。この手順は、2つのジアステレオマーを含む33.8g(90%)の4-(3,5-ジメチルフェニル)-1-メトキシ-2,6-ジメチルインダン(無色の濃い油)を与えた。

30

【0365】

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}$ についての計算値: C, 85.67; H, 8.63 実測値: C, 86.03; H, 8.80

^1H NMR(CDCl_3), 異性体の混合物: 7.20~6.93(シグナルの組, 合計5H); 4.51(d, $J=5.7\text{Hz}$)及び4.39(d, $J=3.9\text{Hz}$){合計1H}; 3.49(s)及び3.45(s){合計3H}; 3.29~3.17(m), 2.94~2.84(m), 2.80~2.70(m)及び2.60~2.37(m){合計3H}; 2.38(s)及び2.35(s){合計9H}; 1.12(d, $J=6.9\text{Hz}$)及び1.06(d, $J=7.1\text{Hz}$){合計3H}

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3), 異性体の混合物: 143.50, 143.00, 140.91, 138.68, 138.58, 138.09, 137.64, 136.40, 136.03, 129.51, 129.17, 128.48, 126.35, 124.66, 91.42, 86.23, 56.82, 56.62, 40.12, 39.06, 38.00, 37.85, 21.36, 21.25, 19.17, 13.53

40

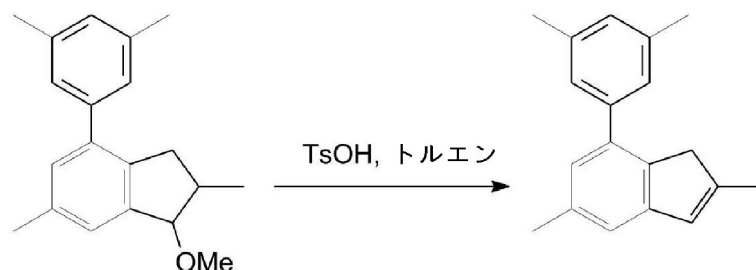
【0366】

4/7-(3,5-ジメチルフェニル)-2,5-ジメチル1H-インデン

【0367】

50

【化 4 9】



10

【 0 3 6 8】

300mlのトルエン中の33.8g(120.6mmol)の4-(3,5-ジメチルフェニル)-1-メトキシ-2,6-ジメチルインダンの溶液に、300mgのTsOHが添加され、そして、結果として得られた混合物が10分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)で還流された。引き続き、150mgのTsOHのもう1つの部分が添加され、そして再び、形成された溶液がディーン・スターク・ヘッドを用いてさらに10分間還流された。室温に冷やされた後、反応混合物が200mlの10% K_2CO_3 によって洗われた。有機層が分離され、そして水性層がさらに2×100mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた有機抽出物が無水 K_2CO_3 で乾燥され、そして蒸発された。結果として得られた黄色の油が、ヘキサン中で溶解された。形成された溶液が、短いシリカゲル60(40～63 μ m)のパッドを通され、そして溶離物が蒸発乾固されて、わずかに黄色がかった油として29.1g(97%)の7-(3,5-ジメチルフェニル)-2,5-ジメチル1H-インデンを与えた。

20

【 0 3 6 9】

$C_{19}H_{20}$ についての計算値：C, 91.88; H, 8.12 実測値：C, 92.11; H, 8.34.

1H NMR($CDCl_3$): 7.13(s, 2H), 7.05(s, 1H), 6.98(s, 1H), 6.93(s, 1H), 6.47(m, 1H), 3.33(s, 2H), 2.40(s, 3H), 2.37(s, 6H), 2.12(s, 3H)

$^{13}C\{^1H\}$ NMR($CDCl_3$): 146.65, 146.45, 141.43, 137.84, 137.75, 137.21, 136.41, 128.55, 127.04, 126.23, 125.04, 119.58, 42.41, 21.40, 16.74

30

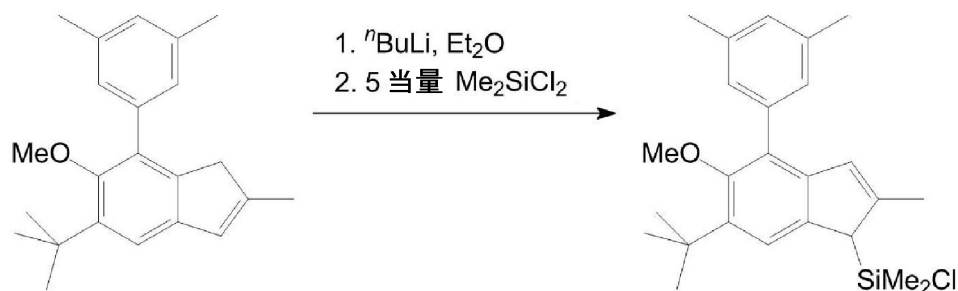
3 脂肪族領域の2つのシグナルがマージされた。

【 0 3 7 0】

[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル](クロロ)ジメチルシラン

【 0 3 7 1】

【化 5 0】



40

【 0 3 7 2】

200mlのエーテル中の11.3g(35.3mmol)の5-tert-ブチル-7-(3,5-ジメチルフェニル)-6-メトキシ-2-メチル-1H-インデンの - 50 に冷やされた溶液に、ヘキサン中の14.6ml(35.5mmol)の2.43M $nBuLi$ が一度に加えられた。結果として得られた橙色の溶液が一晩、

50

室温で撹拌され、次に、黄色がかった沈殿物を含む得られた橙色の溶液が - 78 に冷やされ(沈殿物がほぼ完全に消えた)、そして22.8g(177mmol, 5当量)のジクロロジメチルシランが一度に添加された。形成された溶液が室温に温められ、そして一晩、室温で撹拌された。結果として得られた混合物が、ガラスフリット(G4)を通じて濾過された。沈殿物は、2 x 10mlのエーテルによってさらに洗われた。組み合わせられた濾過物は蒸発乾固されて、わずかに橙色の油として標記の物質を与え、それは追加の精製なしに使用された。

【 0 3 7 3 】

^1H NMR(CDCl_3): 7.38(s, 1H), 7.08(s, 2H), 6.98(s, 1H), 6.43(s, 1H), 3.53(s, 1H), 3.25(s, 3H), 2.37(s, 6H), 2.19(s, 3H), 1.43(s, 9H), 0.43(s, 3H), 0.17(s, 3H)

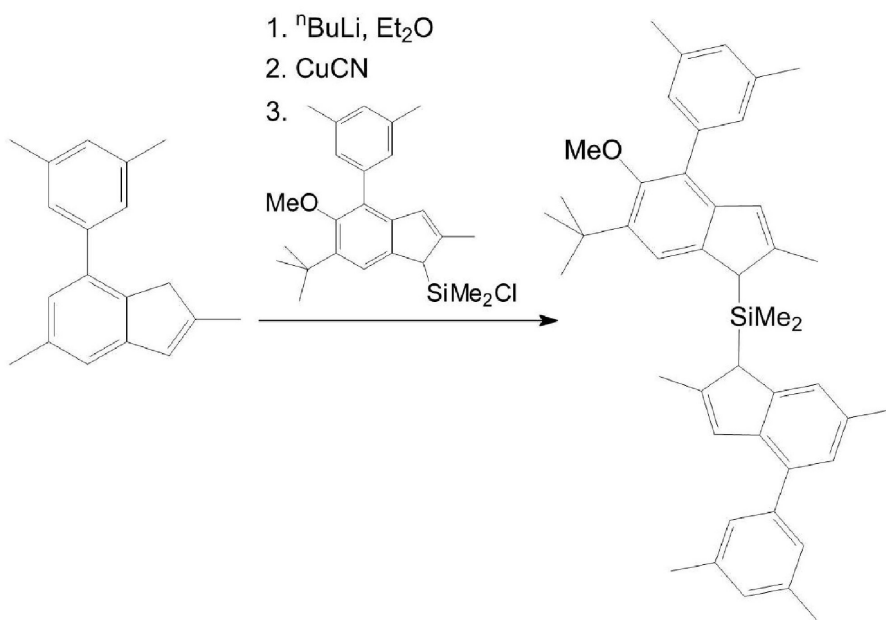
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 155.79, 145.87, 143.74, 137.99, 137.55, 137.49, 136.75, 128.32, 127.87, 127.55, 126.65, 120.86, 60.46, 49.99, 35.15, 31.17, 21.42, 17.56, 1.11, -0.58

【 0 3 7 4 】

[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【 0 3 7 5 】

【化 5 1】



【 0 3 7 6 】

200mlのエーテル中の8.78g(35.35mmol)の7-(3,5-ジメチルフェニル)-2,5-ジメチル1H-インデンの - 50 の溶液に、ヘキサン中の14.6ml(35.5mmol)の2.43M $n\text{BuLi}$ が一度に添加された。この混合物が一晩、室温で撹拌され、次に、大量の黄色の沈殿物を含む結果として得られた黄色がかった溶液が - 50 に冷やされ、次に40mlのTHF、そして200mgのCuCNが順番に追加された。結果として得られた混合物が0.5時間、 - 25 で撹拌され、次に、200mlのエーテル中の[6-tert-ブチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-2-メチル-1H-インデン-1-イル](クロロ)ジメチルシラン(35.32mmol)の溶液が一度に加えられた。この混合物は一晩、周囲温度で撹拌され、次に、それはガラスフリット(G4)を通じて濾過され、そして得られた黄色の溶液が蒸発乾固された。標題の生成物がシリカゲル60(40 ~ 63 μm ; 溶離液: ヘキサン-ジクロロメタン=10 : 1容量、次に3 : 1容量)上のフラッシュクロマトグラフィーによって分離された。この手順は、17.5g(79%)の[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル][2,6-ジ

メチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランを与えた。

【0377】

C₄₄H₅₂O₂Siについての計算値：C, 84.56；H, 8.39実測値：C, 84.85；H, 8.78

¹H NMR(CDCl₃)： 7.51～7.02(シグナルの組, 合計7H), 6.99(s, 2H), 6.79(s, 1H), 6.45(s, 1H), 3.68及び3.66(2m, 合計2H), 3.28及び3.26(2s, 合計3H), 2.44～2.32(シグナルの組, 15H), 2.18及び2.15(2s, 合計6H), 1.43及び1.42(2s, 合計9H), -0.16, -0.18, -0.19及び-0.25(4s, 合計6H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃)： 155.36, 147.36, 147.28, 146.50, 146.25, 146.00, 143.75, 143.70, 141.41, 140.42, 139.21, 138.24, 137.76, 137.53, 137.16, 137.09, 133.94, 132.44, 132.32, 128.34, 128.24, 127.94, 127.53, 127.15, 126.74, 126.41, 126.10, 126.05, 125.84, 125.75, 123.04, 122.84, 120.56, 120.50, 60.51, 47.37, 47.30, 47.23, 47.15, 35.16, 31.27, 31.23, 21.68, 21.59, 21.43, 17.95, 17.85, -5.27, -5.28, -5.37, -5.85

10

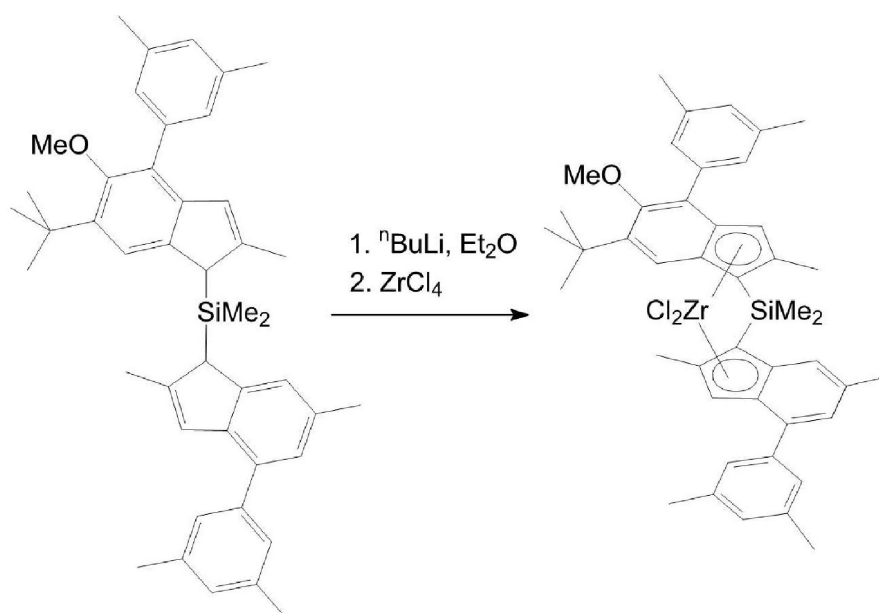
【0378】

rac-アンチ-Me₂Si(2,6-Me₂-4-(3,5-Me₂Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me₂Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂-MC-IE2

【0379】

【化52】

20



30

【0380】

200mlのエーテル中の17.53g(28.05mmol)の[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランの - 50 に冷やされた溶液に、ヘキサン中の23.1ml(56.1mmol)の2.43M ⁿBuLiが一度に添加された。この混合物が、一晩、室温で撹拌された。黄色がかった沈殿物を含む、結果として得られた赤みを帯びた溶液が - 50 に冷やされ、そして6.54g(28.06mmol)のZrCl₄が添加された。反応混合物が24時間、室温で撹拌されて、橙色の沈殿物を有する淡い赤色の懸濁物を与えた。この混合物は蒸発乾固され、そして残留物が200mlの熱トルエンで処置された。この混合物はガラスフリット(G4)を通じて熱い間に濾過され、そして濾過物が約60mlに蒸発された。この溶液から3時間、室

50

温で沈殿された橙色の結晶粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、3.60 gの純粋なアンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリドを与えた。母液がほとんど乾燥するまで蒸発され、そして残留物が50mlのエーテルで粉砕された。不溶の橙色の沈殿物を(G3)で濾別し、5.01gの約93 : 7混合物のアンチ- / シン-錯体を与えた。濾過物から一晚、-30 で沈殿された赤みを帯びた結晶粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、1.98gの純粋なシン-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリドを与えた。室温で数日間放置された後、赤色の結晶粉末の追加部分が母液から沈殿した。この沈殿物が濾別されて、シン- / アンチ-錯体の約96 : 4の4.91gの混合物を与えた。この合成において単離されたシン-及びアンチ-錯体の全収率は、15.5g(70%)であった。

10

【0381】

アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド

C₄₄H₅₀Cl₂OSiZrについての計算値 : C, 67.31 ; H, 6.42 実測値 : C, 67.58 ; H, 6.59

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz, 27°C) : 7.49(s, 1H), 7.36(s, 1H), 7.28(s, 2H), 7.22(s, 1H), 7.32 ~ 7.12(2つの非常にbr.s, 2H), 6.98(s, 1H), 6.95(2s, 合計2H) 6.57(s, 1H), 3.43(s, 3H), 2.35(2s, 合計9H), 2.32(s, 6H), 2.23(s, 3H), 2.17(s, 3H), 1.39(s, 9H), 1.30(s, 3H), 1.29(s, 3H)

20

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃) : 159.81, 144.25, 139.44, 138.46, 138.02, 137.90, 136.75, 135.59, 135.44, 134.26, 133.57, 130.51, 129.36, 129.03, 128.86, 128.73, 128.22, 127.77, 127.39, 127.08, 126.41, 123.16, 122.59, 122.03, 121.72, 120.81, 81.98, 81.95, 62.61, 35.77, 30.40, 22.11, 21.45, 21.35, 18.40, 18.25, 2.68, 2.52

シン-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド

30

C₄₄H₅₀Cl₂OSiZrについての計算値 : C, 67.31 ; H, 6.42 実測値 : C, 67.56 ; H, 6.60

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz, 27°C) : 7.50(s, 1H), 7.35(s, 1H), 7.25(s, 2H), 7.31 ~ 7.08(2つの非常にbr.s, 2H), 7.01(s, 1H), 6.96(s, 1H), 6.95(s, 1H) 6.84(s, 1H), 6.48(s, 1H), 3.26(s, 3H), 2.42(s, 3H), 2.36, 2.35及び2.34(3s, 合計15H), 2.30(s, 3H), 1.43(s, 3H), 1.35(s, 9H), 1.20(s, 3H)

¹³C{¹H} NMR(CDCl₃,) : 158.95, 143.13, 139.34, 137.91, 137.78, 137.59, 136.81, 136.15, 135.78, 135.11, 134.48, 132.32, 129.25, 129.21, 128.80, 128.35, 127.33, 126.32, 124.00, 122.89, 121.45, 121.24, 121.00, 83.74, 83.67, 62.36, 35.55, 30.31, 22.72, 21.44, 18.53, 18.45, 2.92, 2.65

40

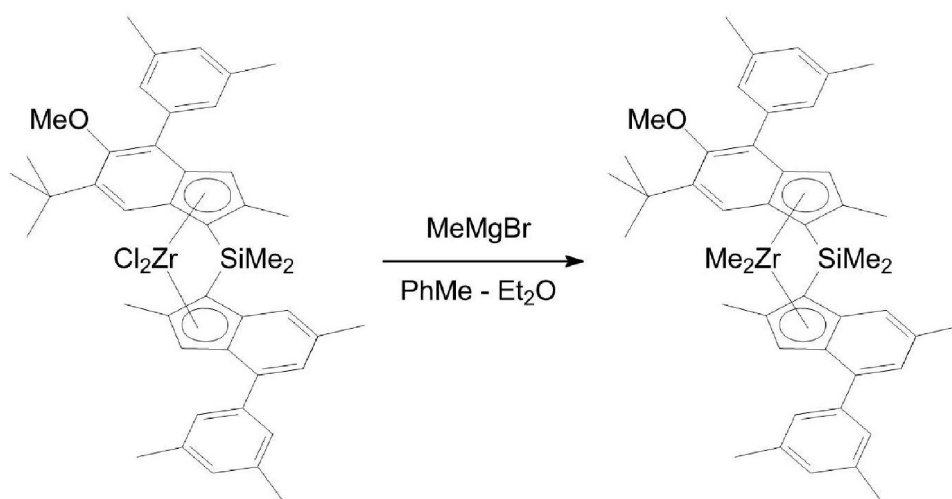
【0382】

本発明のメタロセンMC-IE3の合成

rac-アンチ-Me₂Si(2,6-Me₂-4-(3,5-Me₂Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me₂Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrMe₂

【0383】

【化 5 3】



10

【 0 3 8 4 】

20

100mlのトルエン及び50mlのエーテルの混合物中の3.53g(4.5mmol)のアンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(不純にされた7%のシン-異性体)の溶液に、エーテル中の7.0ml(18.9mmol)の2.7 M MeMgBrが添加された。結果として得られた混合物が、2日間、室温で攪拌された(その間に色が赤から黄色に変化した)。結果として得られた懸濁物が約50mlに蒸発され、ガラスフリット(G4)を通じて濾過され、そしてフィルターケーキが10mlの温トルエンでさらに洗われた。組み合わされた濾過物が約30mlに蒸発され、ガラスフリット(G4)を通じて濾過され、そしてフィルターケーキが10mlの温トルエンによって洗われた。次に、母液が約10mlに蒸発され、20mlのn-ヘキサンが添加された。この混合物から一晩、室温で沈殿された黄色の粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、2.2g(66%)の純粋なアンチ-錯体を与えた。

30

【 0 3 8 5 】

アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル][2,6-ジメチル4-(3,5-ジメチルフェニル)インデン-1-イル]ジルコニウムジメチル

C₄₆H₅₆OSiZrについての計算値：C, 74.24 ; H, 7.58 実測値：C, 74.35 ; H, 7.85.
¹H NMR(CDCl₃, 400MHz, 27°C) : 7.41(s, 1H), 7.27(s, 2H), 7.24(d, J=1.0Hz, 1H), 7.18(s, 2H), 7.15(d, J=1.0Hz, 1H), 6.99(s, 1H), 6.97(s, 1H), 6.95(s, 1H), 6.58(s, 1H), 3.33(s, 3H), 2.36(s, 6H), 2.33(s, 6H), 2.31(s, 3H), 2.10(s, 3H), 2.02(s, 3H), 1.38(s, 9H), 1.09(s, 6H), -1.04(s, 3H), -1.16(s, 3H)

40

【 0 3 8 6 】

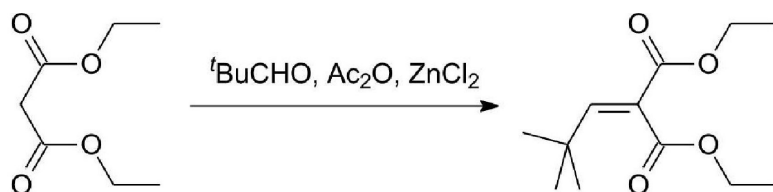
本発明のメタロセンMC-IE4の合成

ジエチル(2,2-ジメチルプロピリデン)マロネート

【 0 3 8 7 】

50

【化 5 4】



10

【 0 3 8 8 】

1リットルのフラスコ中で、320g(2.0mol)のマロン酸ジエチル、172g(2.0mol)のピバルアルデヒド及び256g(2.51mol)の無水酢酸の混合物に、38.4g(0.28mol)の ZnCl_2 が激しく攪拌することによって一度に加えられた。この混合物は自然に約105℃に温まった。形成された赤色の混合物が36時間還流されて、次に周囲温度に冷やされ、そして800mlのトルエンが添加された。この溶液が3×500mlの水で洗われた。組み合わされた水性溶液が2×350mlのトルエンで抽出された。組み合わされたトルエン抽出物及び溶液が K_2CO_3 で乾燥され、ガラスフリット上で約7cmの層のシリカゲル60(40~63 μm)を通され、そして次に、蒸発乾固された。残留物の分別精留は、黄色がかった油の標題の生成物を与えた(b.p. 132~135℃/20mmHg)。収率254g(56%)。

20

【 0 3 8 9 】

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ についての計算値：C, 63.14；H, 8.83 実測値：C, 63.19；H, 8.85
 ^1H NMR(CDCl_3)： 6.84(s, 1H, CH^tBu), 4.24(q, $J=7.1\text{Hz}$, 2H, CH_2Me), 4.18(q, $J=7.1\text{Hz}$, 2H, CH_2Me), 1.29(t, $J=7.1\text{Hz}$, 3H, CH_2Me), 1.24(t, $J=7.1\text{Hz}$, 3H, CH_2Me), 1.11(s, 9H, ^tBu)
 ^{13}C NMR(CDCl_3)： 166.9, 164.4, 154.9, 125.3, 61.3, 61.2, 34.1, 28.8, 14.0, 13.9

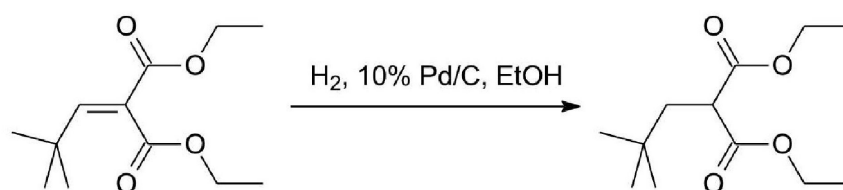
【 0 3 9 0 】

ジエチル(2,2-ジメチルプロピル)マロネート

30

【 0 3 9 1 】

【化 5 5】



40

【 0 3 9 2 】

2リットルのステンレス鋼の圧力反応器中で、650mlのエタノール中の114g(0.50mol)のジエチル(2,2-ジメチルプロピリデン)マロネートの溶液に、1.60gの10% Pd/C が添加された。水素化が、6時間、40℃で5atmの水素ガスで行われた。下記のGC解析は、出発物質の標題の生成物への転化がほぼ定量的であることを示した。反応混合物が1500 cm^3 の冷水に転化され、そして生成物が3×300mlのジクロロメタンによって抽出された。組み合わされた有機抽出物が、シリカゲル60(40~63 μm)の短い層を通され、真空で蒸発され、そして次に、さらなる精製なしに使用された。標記の物質の収率は、ほぼ定量的であ

50

った。

【 0 3 9 3 】

C₁₂H₂₂O₄についての計算値：C, 62.58 ; H, 9.63 実測値：C, 62.80 ; H, 9.78

¹H NMR(CDCl₃) : 4.16(q, J=7.1Hz, 4H, CH₂Me), 3.35(t, J=6.3Hz, 1H, CH₂CH), 1.90(d, J=6.3Hz, 2H, ^tBuCH₂), 1.24(t, J=7.1Hz, 6H, CH₂Me), 0.87(s, 9H, ^tBu)

¹³C NMR(CDCl₃) : 170.3, 61.3, 48.8, 41.8, 30.4, 29.0, 14.0

【 0 3 9 4 】

(2,2-ジメチルプロピル)マロン酸(25%のトルエンを含む)

【 0 3 9 5 】

【 化 5 6 】



【 0 3 9 6 】

500cm³のメタノール中の上記で得られたジエチル(2,2-ジメチルプロピル)マロネートの溶液に、1000cm³の水中の125gのKOHの溶液が添加された。得られた混合物が5時間還流され、そして次に、メタノール及びエタノールが、大気圧で留去された。約3000cm³の水が残留物に添加され、次に、得られた溶液が濃HCl溶液によってpH1に酸性化された。形成された生成物は、3×500mlのエーテルで抽出された。組み合わされた抽出物に200mlのトルエンが添加され、そして得られた溶液が真空中で蒸発されて、標題の生成物及びトルエンの約3対1の混合物を与えた(NMRスペクトル分析に基づく)。この混合物は、さらなる精製なしに使用された。

【 0 3 9 7 】

¹H NMR(CDCl₃) : 12.1(br.s, 2H, CO₂H), 3.51(t, J=6.3Hz, 1H, CH₂CH), 2.0(d, J=6.3Hz, 2H, CH₂CH), 0.97(s, 9H, ^tBu)

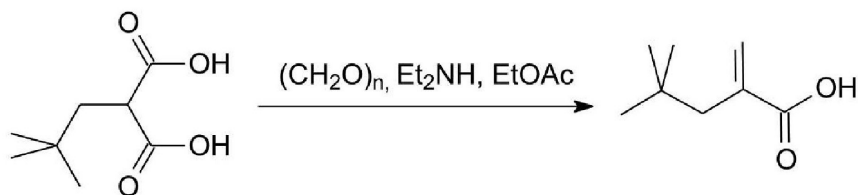
¹³C NMR(CDCl₃) : 176.4, 48.6, 41.8, 30.6, 28.9

【 0 3 9 8 】

2-(2,2-ジメチルプロピル)アクリル酸

【 0 3 9 9 】

【 化 5 7 】



【 0 4 0 0 】

750mlの酢酸エチル中の上記で得られた(2,2-ジメチルプロピル)マロン酸(0.50molが水

10

20

30

40

50

素化及びけん化段階でほぼ定量的な収率で与えられた)の5 の溶液に、ジエチルアミン(60.0ml, 42.4g, 0.58mol)が激しく攪拌することによって滴下で添加された。次に、21.1g(0.702mmol)のパラホルムが添加され、そして形成された混合物が6時間還流され、次に5 に冷やされ、そして最終的に500mlのエーテル及び800mlの4.5N HClが添加された。30秒間振盪された後、有機層が分離され、水性層が2×300mlのエーテルで抽出された。組み合わされた有機抽出物がNa₂SO₄で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。分別精留の残留物が無色の油(b.p. 120~122°C/20mmHg)を与え、それは室温での保存で結晶化する。収率62g(87%)の標記の化合物。

【0401】

C₈H₁₄O₂についての計算値：C, 67.57; H, 9.92 実測値：C, 67.49; H, 9.96

¹H NMR(CDCl₃): 11.9(br.s, 1H, CO₂H), 6.36(m, 1H, HH' C=), 6.58(m, 1H, HH' C=), 2.26(s, 2H ^tBuCH₂), 0.89(s, 9H, ^tBu)

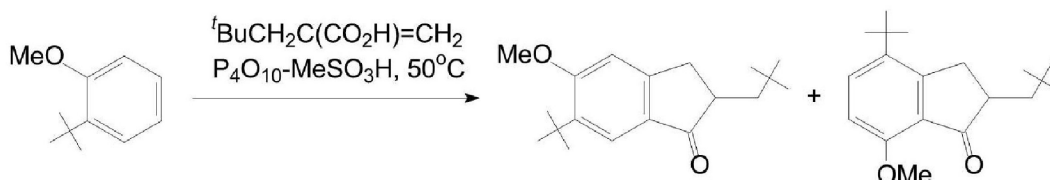
¹³C NMR(CDCl₃): 173.9, 138.1, 129.7, 43.8, 31.5, 29.1

【0402】

2-ネオペンチル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン及び2-ネオペンチル-4-tert-ブチル-7-メトキシインダン-1-オン

【0403】

【化58】



【0404】

110gのP₄O₁₀及び560mlのメタンスルホン酸から得られた50 のItton試薬に、62.3g(0.379mol)の1-tert-ブチル-2-メトキシベンゼン及び59.9g(0.421mol)の2-(2,2-ジメチルプロピル)アクリル酸の混合物が、約40分間、激しく攪拌することによって滴下で添加された。結果として得られた混合物が、さらに40分間、この温度で攪拌され、そして次に、1000cm³の氷及び1000cm³の冷水の混合物に注がれた。生成物が3×250mlのジクロロメタンによって抽出された。組み合わされた有機抽出物が水性K₂CO₃によって洗われて、ガラスフリット(G3)を通じて濾過され、そして蒸発乾固された。残留物が220mlのヘキサン中に溶解された。この溶液から5 で沈殿された結晶固体が濾別され、2×150mlのヘキサンによって洗われ、そして真空中で乾燥された。この手順は、2-ネオペンチル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン及び2-ネオペンチル-4-tert-ブチル-7-メトキシインダン-1-オンの約5対1の混合物として51.9gの白色固体を与えた。これらの異性体は、シリカゲル60(40~63µm, 1500cm³のシリカゲル, 溶離液：ヘキサン-ジクロロメタン-エーテル=20:10:1容量)上でフラッシュクロマトグラフィーによって分離された。この手順は、42.4g(39%)の2-ネオペンチル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン及び8.47g(8%)の2-ネオペンチル-4-tert-ブチル-7-メトキシインダン-1-オンを与えた。さらなる量の生成物がシリカゲル60上でフラッシュクロマトグラフィーによって母液から分離され、続いて、ヘキサンから粗生成物を結晶化させた。この手順は、追加の4.38g(4%)の2-ネオペンチル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン及び12.0g(11%)の2-ネオペンチル-4-tert-ブチル-7-メトキシインダン-1-オンを与えた。すなわち、5-及び7-メトキシの置換生成物についての全体の収率はそれぞれ、43及び19%であった。

【0405】

2-ネオペンチル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン

C₁₉H₂₈O₂についての計算値：C, 79.12 ; H, 9.78 実測値：C, 79.29 ; H, 9.85
¹H NMR(CDCl₃) : 7.67(s, 1H, 7-H, インダノン中), 6.85(s, 1H, 4-H, インダノン中), 3.91(s, 3H, OMe), 3.33(dd, J=17.1Hz, J=7.6Hz, 1H, 3-HH', インダノン中), 2.75(dd, J=17.1Hz, J=3.8Hz, 1H, 3-CHH', インダノン中), 2.56(m, 1H, 2-CH, インダノン中), 2.07(dd, J=13.8Hz, J=1.5Hz, 1H, CHH ^tBu), 1.36(s, 9H, 6-^tBu, インダノン中), 1.18(dd, J=13.8Hz, J=10.7Hz, 1H, CHH ^tBu), 0.99(s, 9H, ^tBuCH₂)

¹³C NMR(CDCl₃) : 208.0, 164.6, 154.8, 138.7, 128.9, 122.0, 107.6, 55.2, 46.0, 45.2, 35.8, 35.1, 31.0, 29.9, 29.6

【0406】

2-ネオペンチル-4-tert-ブチル-7-メトキシインダン-1-オン

C₁₉H₂₈O₂についての計算値：C, 79.12 ; H, 9.78 実測値：C, 79.33 ; H, 9.90
¹H NMR(CDCl₃) : 7.51(d, J=8.7Hz, 1H, 5-H, インダノン中), 6.72(d, J=8.7Hz, 1H, 4-H, インダノン中), 3.90(s, 3H, OMe), 3.59(dd, J=16.8Hz, J=7.9Hz, 1H, 3-HH', インダノン中), 2.91(dd, J=16.8Hz, J=4.7Hz, 1H, 3-CHH', インダノン中), 2.53(m, 1H, 2-CH, インダノン中), 2.10(dd, J=13.9Hz, J=2.1Hz, 1H, CHH ^tBu), 1.39(s, 9H, 4-^tBu, インダノン中), 1.19(dd, J=13.9Hz, J=10.1Hz, 1H, CHH ^tBu), 1.00(s, 9H, ^tBuCH₂)

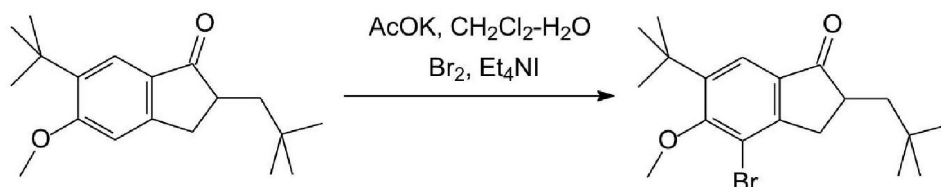
¹³C NMR(CDCl₃) : 207.0, 156.3, 153.5, 139.1, 133.2, 125.1, 108.8, 55.6, 45.7, 45.0, 37.7, 35.1, 30.9, 30.7, 29.9

【0407】

2-ネオペンチル-4-ブロモ-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン

【0408】

【化59】



【0409】

42.4g(0.146mol)の2-(2,2-ジメチルプロピル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン、58.0g(0.426mol)の酢酸ナトリウム三水和物、0.93gのEt₄NI、130mlのジクロロメタン及び250mlの水の5 : 1の混合物に、臭素(23.5g, 0.147mol)が、5分間、激しく攪拌することによって滴下で添加された。結果として得られた混合物がさらに1時間、この温度で添加された。さらに、この混合物が水性Na₂SO₃によって洗われ、過剰の臭素を除去し、そして次に、500mlのジクロロメタンが添加された。有機層が分離され、そして水性層が2×250mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた有機抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次に、蒸発乾固されて、54.8gの黄色がかった油を与え、それは室温での保存で結晶化する。この生成物は、さらなる精製なしに使用された。

【0410】

C₁₉H₂₇BrO₂についての計算値：C, 62.13 ; H, 7.41 実測値：C, 62.32 ; H, 7.55
¹H NMR(CDCl₃) : 7.68(s, 1H, 7-H, インダノン中), 4.00(s, 3H, OMe), 3.32(dd, J=17.5Hz, J=7.8Hz, 1H, 3-HH', インダノン中), 2.69(dd, J=17.4Hz, J=4.0Hz, 1H, 3-CHH', インダノン中), 2.59(m, 1H, 2-CH, インダノン中), 2.06(dd, J=13.9Hz, J=1.8Hz, 1H, CHH ^tBu), 1.38(s, 9H, 6-^tBu, インダノン中), 1.22(dd, J=13.9Hz, J=10.5Hz, 1H, CHH ^tBu), 1.01(s, 9H, ^tBuCH₂)

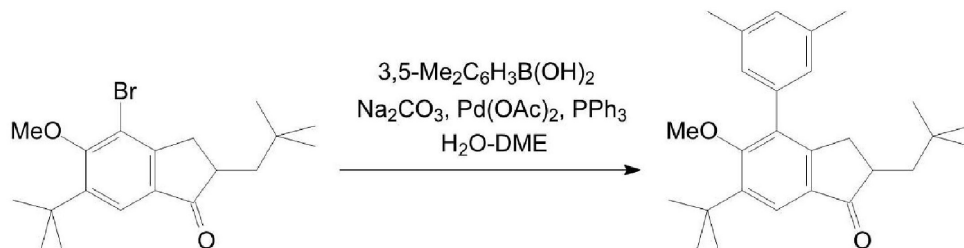
^{13}C NMR(CDCl_3): 208.0, 162.7, 154.2, 145.4, 132.8, 121.4, 116.5, 61.6, 45.9, 45.3, 37.2, 35.7, 30.9, 30.6, 29.9

【0411】

2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン

【0412】

【化60】



10

【0413】

36.73g(100.0mmol)の2-ネオペンチル-4-ブromo-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オン、18.78g(125.0mmol, 1.25当量)の(3,5-ジメチルフェニル)ボロン酸、28.7g(270.8mmol)のNa₂CO₃、1.19g(5.3mmol, 5.3mol.%)のPd(OAc)₂、2.76g(10.5mmol, 10.5mol.%)のPPh₃、130mlの水及び320mlの1,2-ジメトキシエタンの混合物が、6.5時間、還流された。DMEがロータリーエバポレーターを使用して蒸発され、500mlの水及び400mlのジクロロメタンが残留物に添加された。有機層が分離され、そして水性層が2×150mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わされた抽出物がK₂CO₃で乾燥され、そして次に、蒸発乾固されて、黒色の油を与えた。粗生成物が、シリカゲル60(40~63μm, ヘキサン-ジクロロメタン=3:1容量、次に1:3容量)上でフラッシュクロマトグラフィーによって精製されて、灰色の固体塊として、38.9g(99%)の2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オンを与えた。

20

【0414】

^1H NMR(CDCl_3): 7.73(s, 1H), 7.05-6.98(m, 3H), 3.30(s, 3H), 3.13(dd, J=17.1Hz, J=7.5Hz, 1H), 2.61-2.47(m, 2H), 2.38(s, 6H), 2.08(dd, J=13.9Hz, J=1.7Hz, 1H), 1.42(s, 9H), 1.18(dd, J=13.9Hz, J=10.0Hz, 1H), 0.94(s, 9H)

30

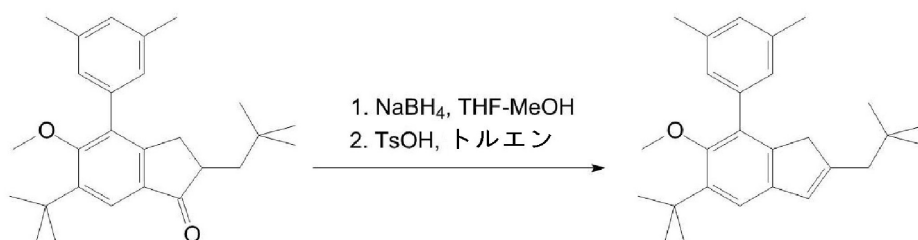
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 208.76, 163.42, 153.03, 143.22, 138.06, 136.21, 132.55, 130.98, 129.08, 127.19, 121.15, 60.48, 45.81, 45.28, 35.41, 35.34, 30.88, 30.53, 29.86, 21.38

【0415】

2-ネオペンチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデン

【0416】

【化61】



40

【0417】

200mlのTHF中の38.9g(99.1mmol)の2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メ

50

トキシ-6-tert-ブチルインダン-1-オンの5 に冷やされた溶液に、 NaBH_4 (5.0g, 132 mmol)が添加された。次に、100mlのメタノールが、約7時間にわたって、5 で激しい攪拌を伴ってこの混合物に滴下で添加された。結果として得られた混合物が蒸発乾固され、そして残留物が500mlのジクロロメタンと500mlの1M HCl との間で分配された。有機層が分離され、水性層が100mlのジクロロメタンでさらに抽出された。組み合わせられた有機抽出物が蒸発乾固されて、わずかに黄色がかった油を与えた。300mlのトルエン中のこの油の溶液に TsOH (200mg)が添加され、この混合物は10分間、ディーン・スターク・ヘッド(Dean-Stark head)で還流され、そして次に、水浴を使用して室温に冷やされた。形成された溶液が10%の Na_2CO_3 で洗われ、有機層が分離され、そして水性層が200mlのジクロロメタンで抽出された。組み合わせられた有機抽出物が K_2CO_3 で乾燥され、そして次に、シリカゲル60 (40 ~ 63 μm)の短い層を通された。該シリカゲル層が、100mlのジクロロメタンでさらに洗われた。組み合わせられた有機溶離液が蒸発乾固され、そして結果として得られた固体が150mlのn-ヘキサンで加熱された。得られた不均一混合物は、一晚、室温で、そして次に30分間、+5 で放置された。形成された沈殿物は(G3)で濾別され、そして次に、真空で乾燥された。この手順は、34.02g (91%)の純粋な2-ネオペンチル-5-tert-ブチル-7-(3,5-ジメチルフェニル)-6-メトキシ-1H-インデンを与えた。

【0418】

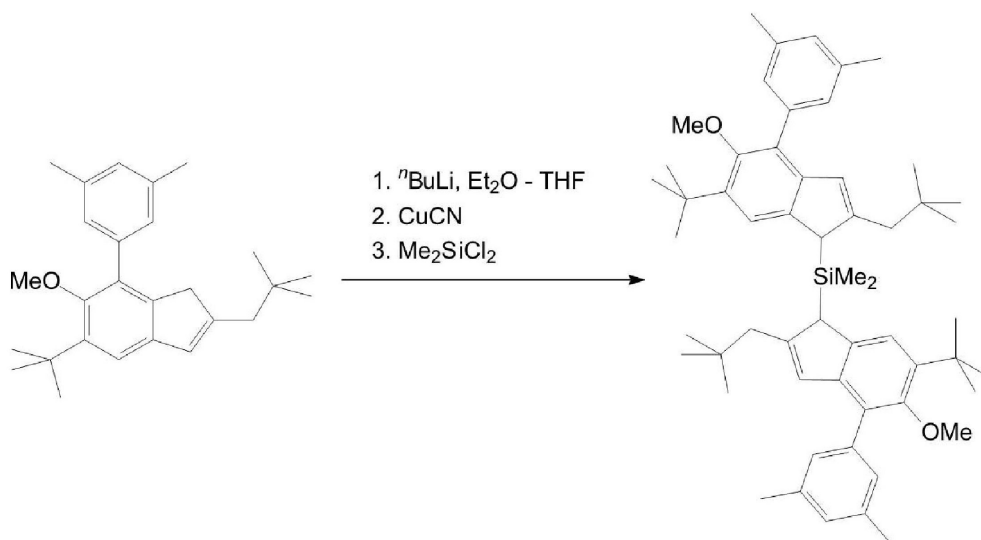
^1H NMR(CDCl_3): 7.25(s, 1H), 7.09(s, 2H), 6.99(s, 1H), 6.48(s, 1H), 3.25(s, 3H), 3.19(s, 2H), 2.37(s, 6H), 2.29(s, 2H), 1.44(s, 9H), 0.92(s, 9H)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 154.34, 147.38, 141.88, 140.87, 140.46, 138.24, 137.66, 131.72, 129.20, 128.46, 127.22, 117.16, 60.65, 45.15, 43.74, 35.14, 31.77, 31.01, 29.86, 21.44

【0419】

ビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

【0420】

【化62】



【0421】

250mlのエーテル中の17.2g (45.68 mmol)の2-ネオペンチル-5-tert-ブチル-6-メトキシ-7-(3,5-ジメチルフェニル)-1H-インデンの - 50 の懸濁物に、ヘキサン (2.43M, 18.8 ml, 45.68 mmol)中の $n\text{BuLi}$ 一度に添加された。この混合物は一晚、室温で攪拌され、次に、結果として得られた黄色がかった溶液が - 40 に冷やされ、そして300mgの CuCN が添加された。得られた混合物が30分間、 - 25 で攪拌され、そして次に、2.95g (22.86 mmol)の

mol)のジクロロジメチルシランが一度に加えられた。この混合物が一晩、室温で攪拌され、次に、それは250mlのジクロロメタンで希釈され、そしてシリカゲル60(40~63 μ m)のパッドを通じて濾過され、それは8 \times 50mlのジクロロメタンによってさらに洗われた。組み合わされた濾過物は、減圧下で蒸発されて、白色の半固体塊を与えた。この塊は200mlのn-ヘキサンで粉砕され、沈殿した白色粉末は濾別され、そして2 \times 25mlのn-ヘキサンによって洗われた。この手順は、純粋なrac-異性体として、8.38g(45%)のビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランを与えた。母液が蒸発乾固され、そして残留物が加熱されて溶解され、そして真空乾燥された。この手順は、10.8g(58%)のビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン(メソ-に有利で、メソ-/rac-立体異性体の約7:1の混合物)を与えた。すなわち、この合成において分離されたビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランの全収率は19.18g(~100%)であった。

【0422】

rac-ビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

^1H NMR(CDCl_3): 7.72(s, 1H), 7.15(s, 2H), 7.00(s, 1H), 6.40(s, 1H), 4.03(s, 1H), 3.27(s, 3H), 2.38(s, 6H), 2.22(d, J=13.4Hz, 1H), 2.06(d, J=13.4Hz, 1H), 1.44(s, 9H), 0.80(s, 9H), -0.37(s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 155.22, 149.41, 143.41, 139.46, 138.19, 137.45, 137.15, 128.19, 128.01, 127.68, 127.53, 119.94, 60.54, 47.72, 44.72, 35.17, 32.21, 31.26, 29.94, 21.45, -5.30

【0423】

メソ-ビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシラン

^1H NMR(CDCl_3): 7.32(s, 2H), 7.14(s, 4H), 6.99(s, 2H), 6.44(s, 2H), 3.80(s, 2H), 3.25(s, 6H), 2.42(d, J=13.4Hz, 2H), 2.38(s, 12H), 2.26(d, J=13.4Hz, 2H), 1.44(s, 18H), 0.89(s, 18H), -0.10(s, 3H), -0.50(s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 155.14, 149.74, 143.18, 139.65, 138.12, 137.44, 137.09, 128.17, 128.02, 127.44, 127.23, 120.30, 60.46, 47.72, 45.32, 35.18, 32.35, 31.28, 29.93, 21.44, -2.27, -4.07

【0424】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド

【0425】

10

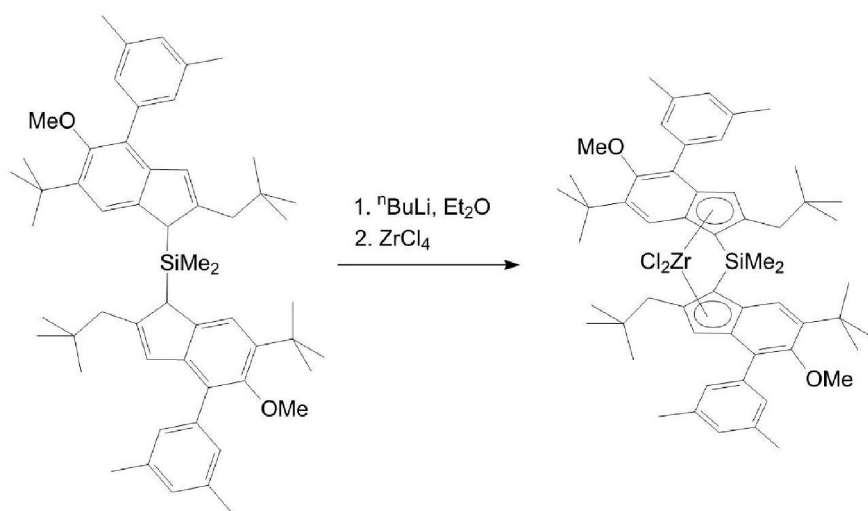
20

30

40

50

【化 6 3】



10

【 0 4 2 6 】

250mlのエーテル中の18.17g(22.45mmol)のビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-1H-インデン-1-イル]ジメチルシランの - 20 に冷やされた白色の懸濁液に、ヘキサン(2.43M, 18.5ml, 45.0mmol)中のⁿBuLiが一度に加えられた。この混合物は4時間、室温で撹拌され、次に、結果として得られた黄色の溶液が - 50 に冷やされ、そして5.23g(22.44mmol)のZrCl₄が添加された。反応混合物が48時間、室温で撹拌されて、いくらかの殿物を有する赤色の溶液を与える。この混合物は、蒸発乾固された。残留物は150mlのトルエンで加熱されて、そして形成された懸濁物はガラスフリット(G4)を通じて熱い間に濾過された。濾過物が蒸発乾固され、そして残留物が50mlのn-ヘキサン中で溶解された。この溶液から自然に沈殿された黄色の粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、2.9gのrac-ジルコノセン(13.3%, 約95%純度, 不純物はメソ-錯体でない)を与えた。母液はほぼ蒸発乾固され、そして残留物が50mlのn-ヘキサン中に溶解された。この溶液から一晩、室温で沈殿された橙色粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、1.5g(6.9%)のメソ-ジルコノセンを与えた。母液が再度蒸発乾固され、そして残留物が5時間、真空中で乾燥され、次に、それは40mlのn-ヘキサンで粉砕された。該得られた懸濁物はガラスフリット(G3)を通じて濾過され、そして得られた固体(フィルター上)は真空中で乾燥されて、rac-及びメソ-ジルコノセンの約70対30の6.3gの混合物を与えた。この合成において分離されたrac-及びメソのジルコノセンの全収率は、10.7g(49.2%)であった。

20

30

【 0 4 2 7 】

約95%純度の2.9gのrac-ジルコノセンが10mlのエーテル中に溶解され、そして15mlのn-ヘキサンがこの溶液に加えられた。この溶液から沈殿した黄色の粉末が集められ、そして真空中で乾燥された。この手順は、0.67gの純粋なrac-ジルコノセンを与えた。母液が蒸発乾固され、そして残留物が10mlのn-ヘキサンで粉砕された。得られた懸濁物がガラスフリット(G3)を通じて濾過され、そして分離された沈殿物は真空中で乾燥されて、1.86gのrac-ジルコノセン(約95%純度)を与えた。

40

【 0 4 2 8 】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド

C₅₆H₇₄Cl₂O₂SiZrについての計算値: C, 69.38; H, 7.69 実測値: C, 69.61; H, 7.94

¹H NMR(CDCl₃): 7.50(s, 1H), 7.41-7.06(br.s, 2H), 6.94(s, 1H), 6.53(s,

50

^1H), 3.41(s, 3H), 2.71(d, $J=13.4\text{Hz}$, 1H), 2.34(s, 6H), 2.05(d, $J=13.4\text{Hz}$, 1H), 1.41(s, 9H), 1.31(s, 3H), 0.81(s, 9H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 159.66, 143.73, 138.57, 137.62, 136.67, 133.71, 128.75, 127.48, 127.26, 122.57, 120.79, 120.68, 82.11, 62.54, 45.74, 35.79, 33.12, 30.41, 29.75, 21.49, 5.40

【0429】

メソ-ジメチルシランジイル-ビス[2-ネオペンチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド

^1H NMR(CDCl_3): 7.43(s, 2H), 7.55-7.04(br.s, 4H), 6.95(s, 2H), 6.50(s, 2H), 3.24(s, 6H), 2.84(d, $J=13.4\text{Hz}$, 2H), 2.42(d, $J=13.4\text{Hz}$, 2H), 2.35(s, 12H), 1.42(s, 3H), 1.37(s, 18H), 1.22(s, 3H), 0.81(s, 18H)

10

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 158.58, 143.95, 138.45, 137.54, 136.38, 134.19, 128.73, 127.51, 127.16, 125.77, 123.06, 120.15, 84.18, 62.03, 45.76, 35.68, 33.33, 30.61, 29.72, 21.40, 7.25, 3.15

【0430】

下記の表1において、該触媒例において用いられているメタロセンの概要が開示されている。IE1及びIE2は本発明の実施例であり、CE1～CE8は比較例である。

【0431】

20

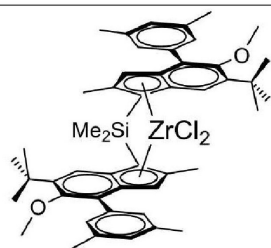
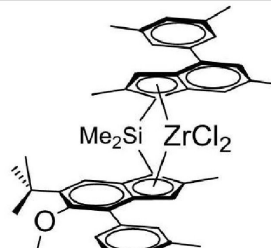
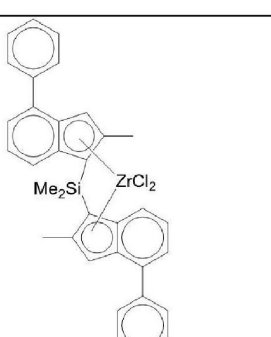
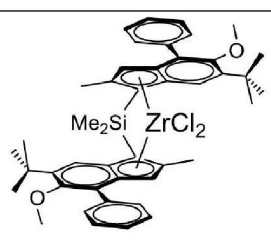
30

40

50

【表 1 - 1】

表 1：触媒例(外部担体なし)

| 触媒例 | メタロセン | MC 構造 |
|-----------|---|--|
| IE1 | MC-IE1 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd})_2\text{ZrCl}_2$ |  |
| IE2 (a+b) | MC-IE2 $\text{rac-アンチ-Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)Ind})(2\text{-Me-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$ |  |
| CE1 | MC-CE1 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, (EP576970) |  |
| CE2 | MC-CE2 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd})_2\text{ZrCl}_2$ (国際公開第 2007/116034 号パ ンフレット) |  |

【 0 4 3 2 】

10

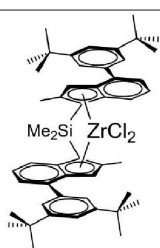
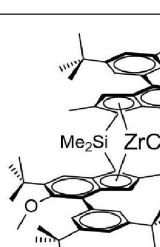
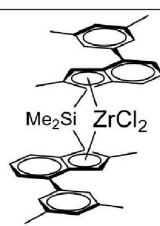
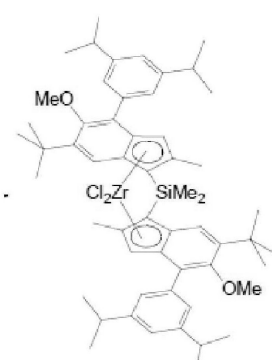
20

30

40

50

【表 1 - 2】

| 触媒例 | メタロセン | MC 構造 |
|-----|---|--|
| CE3 | MC-CE3 $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (国際公開第 2002/002576 号パ ンフレット) |  |
| CE4 | MC-CE4 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ |  |
| CE5 | MC-CE5 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3',5'-Me}_2\text{Ph)Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 412 (2016) 39~ 46.) |  |
| CE6 | MC-CE6 $\text{Rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3',5'-iPr}_2\text{Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ |  |

10

20

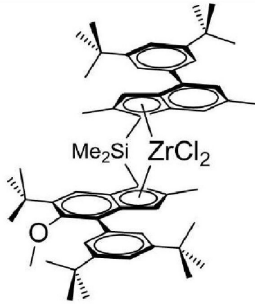
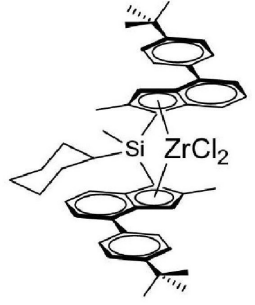
30

40

【 0 4 3 3 】

50

【表 1 - 3】

| 触媒例 | メタロセン | MC 構造 |
|-----|---|--|
| CE7 | MC-CE7 Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-ジ-tBu-フェニル)-5-OMe-6-tBu-Ind-1-イル)[2,6-Me ₂ -4-(3,5-ジ-tBu)-Ind-1-イル] ZrCl ₂ |  |
| CE8 | MC-CE8 rac-Me(CyHex)Si(2-Me-4-(4'-tBuPh)Ind) ₂ ZrCl ₂ |  |

10

20

【 0 4 3 4 】

触媒調製の実施例-外部担体なし

本発明の触媒IE1

グローブボックス内で、86,2mgの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液(使用前にアルゴンバブリングによって脱気された1H,1H-パーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサン-1-オール(CAS番号 26537-88-2)(Apollo Scientific))がセプタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晩反応させた。翌日、65.02mgのメタロセンMC-IE1(0,076mmol, 1当量)が、別のセプタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で撹拌された。

30

【 0 4 3 5 】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10℃の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド撹拌機(撹拌速度=600rpm)を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして-10℃/600rpmで15分間撹拌された。次に、該エマルジョンは、2/4テフロン(登録商標)チューブを介して90℃の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで撹拌された。次に、該速度が300rpmに低下された。15分間撹拌した後、油浴が除去され、そして撹拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして35分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50℃で2時間乾燥された。0.9gの赤色の流動性粉末が得られた。

40

【 0 4 3 6 】

本発明の触媒IE2a

グローブボックス内で、IE1中の86mgの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセプタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晩反応させた。翌日、59.6mgのMC-IE2(0,076mmol, 1当量)が別のセプタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で撹拌された。

【 0 4 3 7 】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10℃の4

50

0mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機（攪拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化ガラス反応器に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで攪拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.73gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0438】

本発明の触媒IE2b

グローブボックス内で、IE1中の72mgの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセブタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、39.8mg MC-IE2(0,076 mmol , 1当量)が別のセブタムボトル中で4mlの上記MAO溶液共に溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

【0439】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機（攪拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(450当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで攪拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.72gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0440】

比較例の触媒CE1

グローブボックス内で、80 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液(使用前にアルゴンバブリングによって脱気されたパーフルオロアルキルエチルアクリレートエステルの混合物(CAS 65605-70-1))がセブタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、47.8mgのMC-CE1(0,076mmol , 1当量)が、別のセブタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

【0441】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機（攪拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで攪拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.72gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0442】

比較例の触媒CE2

グローブボックス内で、CE1中の80 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセブタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、60.9mgのMC-CE2(0,076mmol , 1当量)が、別のセブタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

【0443】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機（攪拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化

10

20

30

40

50

ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4テフロン(登録商標)チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで攪拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.64gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0444】

比較例の触媒CE3

グローブボックス内で、CE1中の80 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセプタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、64.9mgのMC-CE3(0,076mmol, 1当量)が、別のセプタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

【0445】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機(攪拌速度=600rpm)を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4テフロン(登録商標)チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで攪拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.45gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0446】

比較例の触媒CE4

グローブボックス内で、CE1中の80 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセプタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、78.0mgのMC-CE4(0,076mmol, 1当量)が、別のセプタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

【0447】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機(攪拌速度=600rpm)を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4テフロン(登録商標)チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで攪拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.37gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0448】

比較例の触媒CE5

グローブボックス内で、CE1中の54 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセプタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、51.95mgのメタロセンMC-CE5(0,076mmol, 1当量)がセプタムボトル中で4mlの30重量%のChemtura MAOと混合され、そして該溶液が60分間攪拌され、そして次に、1mlの上記MAO / 表面活性剤溶液が添加された。該混合物は放置されて、グローブボックス内で、室温で反応させた。30分間攪拌した後、上記MAO-メタロセン-表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド攪拌機(攪拌速度=600rpm)を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして-10 / 600rpmで15分間攪拌された。次に、該エマルジョンは、2 / 4

10

20

30

40

50

テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで撹拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間撹拌した後、油浴が除去され、そして撹拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして35分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。1.1gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0449】

比較例の触媒CE6

グローブボックス内で、CE1中の80 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセブタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、73.6mgのMC-CE6(0,076mmol, 1当量)が、別のセブタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で撹拌された

10

【0450】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つ且つオーバーヘッド撹拌機（撹拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間撹拌された。次に、該エマルジョンは、2/4テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで撹拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間撹拌した後、油浴が除去され、そして撹拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.80gの赤色の流動性粉末が得られた。

20

【0451】

比較例の触媒CE7a

グローブボックス内で、CE1中の80 μ Lの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液がセブタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、72.4mgのMC-CE7(0,076mmol, 1当量)が、別のセブタムボトル中で4mlの上記MAO溶液と共に溶解され、そしてグローブボックス内で撹拌された。

【0452】

60分後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド撹拌機（撹拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして0 / 600rpmで15分間撹拌された。次に、該エマルジョンは、2/4テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで撹拌され、そして次に該速度が300rpmに低下された。15分間撹拌した後、油浴が除去され、そして撹拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして45分後に溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50 で2時間乾燥された。0.51gの赤色の流動性粉末が得られた。

30

【0453】

比較例の触媒CE7b

グローブボックス内で、52.6mgの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液3-(ノナフルオロ-tert-ブチル)プロパン-1-オール((CAS番号14115-49-2)(Apollo Scientific), 使用前にアルゴンバブリングによって脱気された)がセブタムボトル中で2mlのMAOと混合されて、一晚反応させた。翌日、72.3mgのメタロセンMC-IE1(0,076mmol, 1当量)がセブタムボトル中で4mlの30重量%のChemtura MAOと混合され、そして該溶液が60分間撹拌された。その後、4mlの上記MAO-メタロセン溶液及び1mlの上記表面活性剤溶液が、-10 の40mlのPFCを含み且つオーバーヘッド撹拌機（撹拌速度=600rpm）を備えた50mLの乳化ガラス反応器内に順次添加された。MAOの合計量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ちに形成し、そして-10 / 600rpmで15分間撹拌された。次に、該エマルジョンは、2/4テフロン（登録商標）チューブを介して90 の100mlの熱PFCに移され、そして移動が完了するまで600rpmで撹拌された。次に該速度が300rpmに

40

50

低下された。15分間攪拌した後、油浴が除去され、そして攪拌機のスイッチが切られた。該触媒が上記PFCの上部に沈殿し、そして35分後に、溶媒がサイホン除去された。残りの赤色触媒が、アルゴン流上で、50℃で2時間乾燥された。0.7gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0454】

比較例の触媒CE8

CE1と同様に80μLの乾燥され且つ脱気された表面活性剤溶液を用いて、及び61.5mgの量でメタロセンとしてMC-CE8を用いて、触媒が調製された。0.51gの赤色の流動性粉末が得られた。

【0455】

【表2】

表2. 触媒元素分析

| 触媒 | ICP Zr (重量%) | Al/Zr (mol /mol) |
|------|-----------------|---------------------|
| IE1 | 0.35 | 328 |
| IE2a | 0.41 | 288 |
| IE2b | 0.28 | 422 |
| CE8 | 0.29 | 273 |
| CE7a | 0.32 | 364 |
| CE7b | 0.39 | 310 |
| CE6 | 0.35 | 286 |
| CE5 | 0.35 | 308 |
| CE4 | 0.28 | 399 |
| CE3 | 0.36 | 338 |
| CE2 | 0.25 | 276 |
| CE1 | 0.41 | 298 |

【0456】

オフライン予備重合

オフラインで予備重合された触媒IE1-p、IE2a-p、IE2b-p、CE2-p、CE7b-p及びCE8-p触媒IE1、IE2a、IE2b、CE2、CE7b及びCE8が、下記の手順に従ってオフライン予備重合された：

乾燥され且つ脱気された、パーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン(15ml)及び予備重合されるべき触媒がグローブボックス内の125mlの反応器内にロードされ。そして該反応器が密封された。次に、該反応器がグローブボックスから取り出され、25℃に維持された水冷浴内に置かれた。オーバーヘッドスターラー及び供給ラインが接続され、そして攪拌速度が450rpmに設定された。

【0457】

実験は、プロピレン供給を上記反応器内に開くことによって開始された。該反応器内の全圧力が5bargに上昇され、そして目標の重合度が到達されるまで塊流動制御装置を介した

プロピレン供給によって一定に保たれた。該反応は、揮発性成分をフラッシュすることによって停止された。次に、該反応器がグローブボックスに戻され、そしてグローブボックスの内側で、該反応器の内容物がガラス容器内に注ぎ込まれ、そしてパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサンは一定重量が得られるまで蒸発されて、予備重合された触媒を得た。オフラインで予備重合された触媒の触媒量及び収率が、表3において与えられる。

【 0 4 5 8 】

【表 3】

表 3. オフライン予備重合実験

| 触媒 | 触媒量 | オフライン 重合された 触媒 | DP* |
|------|-------|----------------------|-----------|
| | mg | コード | wt/ wt |
| IE1 | 408.5 | IE1-p | 3.2 |
| IE2a | 392.0 | IE2a-p | 3.2 |
| IE2b | 399.5 | IE2b-p | 3.4 |
| CE2b | 665.6 | CE2b-p | 2.7 |
| CE7b | 390.5 | CE7-p | 3.5 |
| CE8 | 405.2 | CE8-p | 3.5 |

*DP-予備重合度が、予備重合工程前のポリマーマトリックスの重量／固体触媒の重量として定義される。

【 0 4 5 9 】

10

20

30

40

50

重合の例

重合実験において用いられた化学物質：

| | |
|-------------|--|
| PFC | パーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン, F2 chemicals Limited から購入された (商品名 Flutec PP3)CAS-No. 335-27-3 |
| トリエチルアルミニウム | トリエチルアルミニウム, Chemtura(商品名 TEA-S)から購入された CAS-No. 97-93-8 (>94 %), トリエチルアルミニウム CAS-No. 1116-70-7 (<5 %), トリブチルアルミニウム |
| プロピレン | プロピレン, Borealis polymer Oy から得られた 使用前に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 触媒、モレキュラーシーブ及び COS Selexorb を含むカラムを通すことによって精製された |
| エチレン | AGA から購入された, HiQ 等級 3.5. 使用前に、アルミナ、 CuO/Cu COS Selexorb、モレ キュラーシーブを含むカラムを通すことによって精製された |
| 窒素 | AGA から購入された, HiQ 窒素, 等級 5.0. 使用前に、 O_2 及び H_2O を除く為に精製された |
| 水素 | AGA から購入された, (等級 6.0)及び使用前に精製された |
| ペンタン | Scharlau (試薬等級, $\geq 99\%$) から購入された, 使用前に、ペンタンがモレキュラーシーブで乾燥され、 且つ窒素で泡立てられた |

【 0 4 6 0 】

プロピレンのホモ重合

バルクにおけるプロピレンホモ重合の為の重合手順

重合は、攪拌機、モノマー及び水素用のライン、排気ライン、並びに触媒及びスカベンジャー用の供給システムを備えた、5リットルのジャケット付きステンレス鋼反応器中で行われた。

【 0 4 6 1 】

該触媒供給装置は、直列の2つのステンレス鋼シリンダーを備えている。グローブボックスの内側に、触媒の所望の量(5 ~ 35mg)が該供給装置の下部鋼シリンダー内にロードされ

、そして5mlの乾燥PFCを含む第2のシリンダーが上部に取り付けられた。スカベンジャー供給装置の鋼シリンダーが、200 μ lのトリエチルアルミニウム及び5mlの乾燥ペンタンで満たされた。グローブボックスの外側に、フィードシリンダーが反応器に取り付けられ、そして接続部が窒素でフラッシュされた。反応器温度が20 に制御された。スカベンジャー供給装置の内容物が、窒素過圧で反応器内に流し込まれた。次に、所望の量の水素(mmol, 表4aを参照)、続いて1100gの液体プロピレンが、反応器内に供給された。攪拌速度が400rpmに設定された。反応器の温度が20 に安定化され、そして5分以上経過した後、下記に記載されるように、該触媒を上記反応器内に注入することによって重合が開始された。該触媒供給装置の2つのシリンダー間のバルブが開かれ、そして次に、該触媒が窒素過圧で反応器内に直ちに流し込まれた。該供給装置は、窒素で3回加圧され、そして上記反応器内に流し込まれた。窒素の総ロード量は、約0.42molであった。

10

【0462】

5分20 で予備重合した後、反応器温度が、15分間の期間にわたって70 に上昇された。該重合は、60分間、70 で続けられ、そして次に、該反応器を通常の圧力にすることによって止められた。該反応器を窒素で数回洗った後に、ポリマーが集められ、恒量に達するまで乾燥させられたままにされ、そして次に、収率を記録するために秤量された。該触媒活性が、下記の式に従って60分間の期間に基づき計算された：

【0463】

【数1】

$$\text{触媒活性}(\text{kg-PP/g-Cat/時間}) = \frac{\text{生成されたポリマーの量}(\text{kg})}{\text{触媒ロード量}(\text{g}) \times \text{重合時間}(\text{時})}$$

20

【0464】

C₃/C₂ランダム共重合

【0465】

重合は、攪拌機、モノマー及び水素用のライン、排気ライン、並びに触媒及びスカベンジャー用の供給システムを備えた、5リットルのジャケット付きステンレス鋼反応器中で行われた。

【0466】

該触媒供給装置は、直列の2つのステンレス鋼シリンダーを備えている。グローブボックスの内側に、触媒の所望の量(5~20mg)該供給装置の下部鋼シリンダー内にロードされ、そして5mlの乾燥PFCを含む第2のシリンダーが上部に取り付けられた。スカベンジャー供給装置の鋼シリンダーが、200 μ lのトリエチルアルミニウム及び5mlの乾燥ペンタンで満たされた。グローブボックスの外側に、フィードシリンダーが反応器に取り付けられ、そして接続部が窒素でフラッシュされた。反応器温度が30 に制御された。スカベンジャー供給装置の内容物が窒素過圧で反応器内に流し込まれた。次に、所望の量の水素(6mmol)、続いて1100gの液体プロピレン及び50gのエチレンが、反応器内に供給された。攪拌速度が400rpmに設定された。反応器の温度が30 に安定化され、そして5分以上経過した後、下記に記載されるように、該触媒を上記反応器内に注入することによって重合が開始された。該触媒供給装置の2つのシリンダー間のバルブが開かれ、そして次に、該触媒が窒素過圧で反応器内に直ちに流し込まれた。該供給装置は、窒素で3回加圧され、そして上記反応器内に流し込まれた。窒素の総ロード量は、約0.38molであった。

30

40

【0467】

反応器温度が、15分間の期間にわたって70 に上昇された。該重合は、30分間、70 で続けられ、そして次に、該反応器を通常の圧力にすることによって止められた。該反応器を窒素で数回洗った後に、ポリマーが集められ、恒量に達するまで乾燥させられたままにされ、そして次に、収率を記録するために秤量された。

【0468】

該触媒活性は、下記の式に従って30分間の期間に基づいて計算された：

【0469】

50

【数 2】

$$\text{触媒活性(kg-PP/g-Cat/時間)} = \frac{\text{生成されたポリマーの量(kg)}}{\text{触媒ロード量(g)} \times \text{重合時間(時間)}}$$

【0470】

C3/C2ランダム共重合の重合結果が、表5にまとめられている。

【0471】

オフラインで予備重合された触媒を用いてのプロピレン-ヘキセン共重合
重合等級のプロピレンはさらに、標準的な工業的手順に従って精製された。

10

【0472】

1-ヘキセン(INEOSアルファオレフィン)が、N₂でパージされ、そしてM-Braunによって供給される3 モレキュラーシーブ上で乾燥することによってさらに精製された。トリエチルアルミニウム(TEAL)が、n-ヘプタン中の0.62モルの溶液としてChemturaから入手され、そして受け取ったまま使用された。

【0473】

0.2パール-gのプロピレンを含む21.2dm³の総容積を有する攪拌オートクレーブ(リボン攪拌機を備えている)が、追加の4.45kgプロピレン及び選択された量の1-ヘキセンで満たされた。250gのプロピレンの流れを使用して0.8mlのTEAL溶液の添加後、該反応器が20、250rpmで、少なくとも20分間、攪拌された。その後、該反応器は、設定された予備重合温度(HB-Therm)までもたらされ、そして該触媒は下記において記載されるように注入される。

20

【0474】

固体の、予備重合触媒(表中にリストされた通りの種類及び量)が、グローブボックス内の5 mLのステンレス鋼バイアル中にロードされた。該バイアルはオートクレーブに取り付けられ、次に、4mlのn-ヘプタンを含み10パールのN₂で加圧された5mLの第2のバイアルがその上加えられた。選択された量のH₂が、フローコントローラーを介して該反応器内に投入された。2つのバイアル間のバルブが開かれ、固体触媒が、N₂圧力で、2秒間、ヘプタンと接触させられ、そして次に、該反応器内に250gのプロピレンで流し込まれた。攪拌速度が250rpmに保持され、そして予備重合が設定時間の間実行された。これで重合温度は75 に上昇される。該反応器の温度は、重合重合を通じて一定に保たれる。重合時間は、温度が設定された重合温度よりも2 低いところから開始して測定される。重合時間60分が経過したとき、5mlのエタノールを注入し、該反応器を冷やし、そして揮発性成分をフラッシュすることによって該反応が停止される。該反応器がN₂で3回、1回の真空/N₂のサイクルでフラッシュされた後、該生成物が取り出され、そしてフード内で一晚乾燥される。50~100gの該ポリマーが0.2重量%のイオノール及び0.1重量%のPEPQ(アセトン中に溶解)で添加され、そしてまた、一晚、フード内で乾燥され、さらに60 の真空乾燥オープン中で2時間乾燥される。

30

【0475】

プロピレン-ヘキセン共重合の条件及び結果が、表6及び表7にリストされている。

40

【0476】

【表 4 a - 1】

表 4a. 液体プロピレン中のプロピレンホモ重合。重合時間 60 分。Tp=70°C。

| Pol. * 実施例 | 触媒 | 触媒 (mg) | H ₂ (mmol) | 収率 (g) | 活性 (kg-PP/g- Cat/時間) | 金属活性 (kg-PP/g- Zr/時間) | MFR2 (g/10分) | MFR21 (g/10分) | Tm (°C) |
|------------------|------|------------|--------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|---------|
| PC-1.1 | CE1 | 32.3 | 1.0 | 323 | 10.0 | 2437 | | 7.4 | 150.8 |
| PC-1.2 | CE1 | 28.5 | 6.0 | 319 | 11.2 | 2733 | | 42.9 | 150.0 |
| PC-1.3 | CE1 | 22.0 | 15.0 | 258 | 11.7 | 2856 | 5.21 | | 149.9 |
| PC-2.1 | CE2 | 5.9 | 1.0 | 167 | 28.4 | 11349 | | 2.2 | 143.4 |
| PC-2.2 | CE2 | 5.6 | 6.0 | 284 | 50.7 | 20264 | | 19.0 | 143.9 |
| PC-2.3 | CE2 | 5.0 | 15.0 | 265 | 53.1 | 21224 | 3.3 | | 144.0 |
| PC-3.1 | CE3 | 11.1 | 1.0 | 99 | 9.0 | 3088 | | 9.4 | 156.5 |
| PC-3.2 | CE3 | 5.5 | 6.0 | 100 | 18.2 | 6270 | 1.9 | | 157.5 |
| PC-3.3 | CE3 | 10.7 | 15.0 | 218 | 20.4 | 7025 | 21 | | 156.6 |
| PC-4.1 | CE4 | 13.2 | 1.0 | 91 | 6.9 | 2465 | | 32.8 | 156.0 |
| PC-4.2 | CE4 | 8.6 | 6.0 | 130 | 15.1 | 5395 | 17.1 | | 155.3 |
| PC-4.3 | CE4 | 11.0 | 15.0 | 190 | 17.3 | 6172 | 259 | | 155.3 |
| PC-5.1 | CE5 | 10.4 | 1.0 | 140 | 13.5 | 3852 | | 5.26 | 151.3 |
| PC-5.2 | CE5 | 9.7 | 6.0 | 254 | 26.2 | 7476 | | 40.8 | 151.9 |
| PC-5.3 | CE5 | 10.7 | 15.0 | 281 | 26.3 | 7511 | 5.26 | | 151.8 |
| PC-6.1 | CE6 | 10.1 | 1.0 | 111 | 10.9 | 3126 | | 4.71 | 154.5 |
| PC-6.2 | CE6 | 9.3 | 6.0 | 233 | 25.0 | 7152 | 1.71 | | 153.6 |
| PC-6.3 | CE6 | 9.9 | 15.0 | 260 | 26.2 | 7492 | 20.5 | | 152.5 |
| PC-7.1 | CE7a | 11.1 | 1.0 | 110 | 9.9 | 3102 | | 21.0 | 156.7 |
| PC-7.2 | CE7a | 15.4 | 6.0 | 311 | 20.2 | 6317 | 4.5 | | 156.3 |
| PC-7.3 | CE7a | 11.7 | 15.0 | 305 | 26.1 | 8152 | 35 | | 156.1 |
| PI-1.1 | IE1 | 10.6 | 1.0 | 258 | 24.4 | 6965 | | 1.6 | 149.8 |
| PI-1.2 | IE1 | 9.2 | 6.0 | 478 | 51.9 | 14832 | | 14.8 | 149.2 |
| PI-1.3 | IE1 | 9.1 | 15.0 | 646 | 70.9 | 20267 | 1.03 | | 151.3 |
| PI-2a.1 | IE2a | 12.3 | 1.0 | 210 | 17.0 | 4158 | | 5.1 | 151.0 |

【 0 4 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 4 a - 2】

| Pol. 実施例* | 触媒 | 触媒 (mg) | H ₂ (mmol) | 収率 (g) | 活性 (kg-PP/g- Cat/時間) | 金属活性 (kg-PP/g- Zr/時間) | MFR2 (g/10分) | MFR21 (g/10分) | Tm (°C) |
|--------------|------|------------|--------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|---------|
| PI-2a.2 | IE2a | 5.9 | 6.0 | 257 | 43.6 | 10641 | | 69.2 | 150.6 |
| PI-2a.3 | IE2a | 7.5 | 15.0 | 383 | 51.1 | 12452 | 11.2 | | 150.1 |
| PI-2b.1 | IE2b | 14.4 | 1.0 | 205 | 14.2 | 5082 | | 3.69 | n.d. |
| PI-2b.2 | IE2b | 7.4 | 6.0 | 304 | 41.1 | 14662 | | 57.3 | n.d. |
| PI-2b.3 | IE2b | 6.7 | 15.0 | 388 | 57.9 | 20677 | 7.68 | | n.d. |

* PC=比較例；PI=本発明

【 0 4 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 4 b】

表 4b. NMR ポリマー微小構造のキャラクタリゼーション結果

| Pol. 実験* | 触媒 | 2,1e% | mmmm% |
|-------------|------|-------|-------|
| PC-1.2 | CE1 | 0.94 | 98.96 |
| PC-2.2 | CE2 | 1.57 | 99.75 |
| PC-3.2 | CE3 | 0.41 | 99.35 |
| PC-4.2 | CE4 | 0.56 | 99.42 |
| PC-5.2 | CE5 | 0.82 | 99.15 |
| PC-6.2 | CE6 | 0.77 | 99.43 |
| PC-7.2 | CE7a | 0.47 | 99.69 |
| PI-1.2 | IE1 | 1.06 | 99.75 |
| PI-2a.2 | IE2a | 1.00 | 99.52 |

10

【 0 4 7 9 】

20

30

40

50

【表 5】

表 5. エチレン-プロピレンランダム共重合。重合時間 30 分。Tp=70℃。

| Pol. 実験 | 触媒 | 触媒量 (mg) | C2 (g) | 収率 (g) | 活性 (kg-PP/g- Cat/時間) | 金属活性 (kg-PP/g-Zr /時間) | Mw (kg/mol) | Mw/Mn | Tm (°C) | NMR C2 (重量%) |
|------------|------|-------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-------|------------|-----------------|
| PI-1.4 | IE1 | 5.1 | 50.1 | 318 | 124.6 | 35608 | 760 | 2.6 | 119.0 | 4.0 |
| PC-2.4 | CE2 | 10.0 | 50.0 | 234 | 46.8 | 18736 | 674 | 2.5 | 115.3 | 4.4 |
| PC-5.4 | CE5 | 11.7 | 50.0 | 147 | 25.1 | 7160 | 227 | 2.2 | 123.2 | 3.7 |
| PC-4.4 | CE6 | 10.2 | 50.0 | 206 | 40.4 | 11535 | 426 | 2.7 | 114.2 | 4.3 |
| PC-4.4 | CE4 | 9.9 | 50.0 | 205 | 41.4 | 14798 | 277 | 2.4 | 115.7 | 4.6 |
| PI-2a.4 | IE2a | 10.3 | 50.0 | 491 | 95.3 | 23249 | 467 | 2.7 | 118.7 | 3.8 |
| PC-7.4 | CE7a | 11.1 | 50.0 | 150 | 27.0 | 8440 | 274 | 2.4 | 114.3 | 5.1 |

【 0 4 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6. オフラインで予備重合された触媒を用いてのプロピレン及び 1-ヘキセンの共重合、条件 重合時間 60 分. Tp=75°C

| Pol. 実験 | 触媒 | 予備重合 | | | | | 主な重合 | |
|------------|--------|-------------------|---------------------------------------|----|----|----------------|------|-------------------------------|
| | | オフライン 予備重合触媒の量 | 投与されたオフ ライン予備重 合触媒における MC 含量 | T | 時間 | H ₂ | C6 | 液相における 平均計算 C6/(C3) 重量% |
| | | mg | mg | °C | 分 | NL | g | w% |
| PC-2.5 | CE2-p | 105 | 0.6 | 20 | 10 | 1.43 | 237 | 6.12 |
| PC-7.5 | CE7b-p | 185 | 2.1 | 20 | 10 | 1.43 | 237 | 6.18 |
| PC-8.5 | CE-8-p | 249 | 1.3 | 20 | 10 | 1.43 | 237 | 6.19 |
| PI-1.5 | IE1-p | 102 | 1.1 | 20 | 10 | 1.43 | 237 | 6.21 |
| PI-2a.4 | IE2a-p | 100 | 1.1 | 20 | 10 | 1.43 | 237 | 6.16 |
| PI-2b.5 | IE2b-p | 126 | 0.9 | 20 | 10 | 1.43 | 237 | 6.02 |

【 0 4 8 1 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7. オフラインで予備重合された触媒を用いての、プロピレン及び 1-ヘキセンの共重合、結果

| Pol 実験 | 触媒 | 収率 | 触媒 活性* | MC 活性** | MFR ₂ | C6 (IR) | R*** | M _n | M _w | M _w / M _n | T _m |
|-----------|--------|-----|------------------------|---------------------------|------------------|---------|------|----------------|----------------|------------------------------------|----------------|
| | | g | kg/ g 予備重合触媒 /時間 | kg/ g _{MC} /h | g/10 分 | 重量% | | kg/ mol | kg/ mol | | °C |
| PC-2.5 | CE2-p | 313 | 3.0 | 505 | 72.7 | 4.2 | 0.67 | 55 | 122 | 2.2 | 120.9 |
| PC-7.5 | CE7b-p | 540 | 2.9 | 278 | 111.9 | 4.9 | 0.78 | 54 | 112 | 2.1 | 125.5 |
| PC-8.5 | CE8-p | 439 | 1.8 | 333 | 14.7 | 4.1 | 0.65 | 76 | 180 | 2.4 | 126.9 |
| PI-1.5 | IE1-p | 631 | 6.2 | 557 | 3.7 | 5.1 | 0.81 | 72 | 156 | 2.2 | 121.9 |
| PI-2a.4 | IE2a-p | 468 | 4.7 | 437 | 38.8 | 5.2 | 0.84 | 66 | 144 | 2.2 | 121.5 |
| PI-2b.5 | IE2b-p | 530 | 4.2 | 592 | 41.1 | 5.4 | 0.86 | 112 | 246 | 2.2 | 120.6 |

* オフラインで予備重合された触媒の量に基づく活性

** メタロセン量に基づく活性

*** R は、下記の式によって定義される所与の触媒系に対する 2 つのモノマーの相対反応性比である：

$$R = (\text{ポリマーにおける C6/C3 w/w 比}) / (\text{液相における C6/C3 w/w 比})$$

【0482】

以下は、実施例の触媒の特性のまとめ。特に、メタロセン IE2 と CE7 とを比較すると、それはインデニルの 4 位でのフェニル環の 3,5 置換基のみが異なり、本発明のメタロセンの利点を明確に示す。

【0483】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 8 実施例の触媒の特性の概略

| | hPP 15mmol H ₂ | hPP 15mmol H ₂ | C2/C3 | C6/C3-p | C6/C3-p |
|------|------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------|---------|
| | 活性 | Tm | 活性 | 活性 | R*** |
| | kg-PP/g-触媒/時間 | °C | kg-PP/g-触媒/時間 | kg-PP/g-予備重合触媒/時間 | |
| IE1 | 70.9 | 151.3 | 124.6 | 6.2 | 0.81 |
| IE2a | 51.1 | 150.1 | 95.3 | 4.7 | 0.84 |
| IE2b | 57.9 | n.d | | 4.2 | 0.86 |
| CE1 | 11.7 | 149.9 | | | |
| CE2 | 53.1 | 144.0 | 46.8 | 3.0 | 0.67 |
| CE3 | 20.4 | 156.6 | | | |
| CE4 | 17.3 | 155.3 | 41.4 | | |
| CE5 | 26.3 | 151.8 | 25.1 | | |
| CE6 | 26.2 | 152.5 | 40.4 | | |
| CE7a | 26.1 | 156.1 | 27.0 | | |
| CE7b | | | | 2.9 | 0.78 |
| CE8 | | | | 1.8 | 0.65 |

***R は、下記によって定義される所与の触媒系に対する 2 つのモノマーの相対反応性比である：

$R = (\text{ポリマーにおける C6/C3 w/w 比}) / (\text{液相における C6/C3 w/w 比})$

【0484】

触媒調製の実施例 - 担体上に支持された

シリカ-MAO触媒が、AGC Si-Tech Coによって製造された30 μのSUNSPERA DM-L-303シリカ上に調製され、さらに空气中、2時間、600 °Cで焼かれた。

【0485】

工程1 - シリカ-MAOの調製

トルエンは、モレキュラーシーブ上で乾燥され、そしてアルゴンを用いてバブリングによって少なくとも30分間脱ガスされた。グローブボックス内で、10gのか焼されたシリカが、オーバーヘッドスターラー及び密閉セプタムを備えた丸底フラスコに仕込まれ、そして

次に、～50mlの乾燥され且つ脱気されたトルエンがその中に添加された。結果として得られた懸濁物が穏やかな攪拌の下(200～300rpm)、0℃に冷やされ、そして25mlのMAO溶液が滴下で添加された。約60分後、冷浴が取り除かれて、そして攪拌が2時間続けられた。シリカ-MAOスラリーが沈降されることを許され、そして次に、上澄みトルエン溶液が2/4テフロン(登録商標)チューブを介して吸い取られた。次に、約30mlの乾燥され且つ脱気されたトルエンが加えられ、そしてスラリーが、15分間、室温で攪拌された。

【0486】

該フラスコが油浴に入れられ、そして80℃まで温められ、そしてスラリー溶液がさらに15分間、攪拌された。次に、シリカ-MAOスラリーが、10分間、再び沈降されることを許された。熱トルエン溶液が吸い取られた。この洗浄手順がもう1回繰り返され、そして次に、追加の洗浄がペンタンを用いて行われ(30mlのペンタン、攪拌15分間、沈降10分間)。ペンタン層が吸い取られ、次に、固体が、アルゴン流の下、約3時間、50℃で乾燥された。白色の流動MAO-シリカ粉末が集められ、そして全ての支持された触媒調製の為に使用された。

【0487】

MC-IE1(本発明)に基づく支持されたメタロセン触媒のIE-3調製

グローブボックス内で0.25mlのMAO溶液が、セプタムボトル中でMC-IE1溶液(1mlのトルエン中の32mgのMC-IE1)に添加された。

【0488】

1gの乾燥シリカMAO粉末が20mLのガラスバイアル内に置かれ、そして錯体溶液が添加された。結果として得られたスラリーが、グローブボックス内で一晩放置された。次に、5mlの乾燥され且つ脱ガスされたトルエンが添加され；浴温度が60℃に設定され、そして30分間、攪拌された。固体触媒が沈降されることを許され、そして次に、トルエン層が除かれた。洗浄工程がさらに2回繰り返された(2x5mLのトルエン)。

【0489】

次に、5mlの乾燥ペンタンを用いて、室温で追加の洗浄工程が行われた。スラリー溶液が、30分間、穏やかに攪拌された。ペンタン層が吸い取られ、そして次に固体がアルゴン流の下、3時間、室温で乾燥された。1gの赤色のシリカ支持された流動粉末が集められた。

【0490】

MC-IE4(本発明)に基づく支持されたメタロセン触媒のIE-4調製

調製が触媒例IE-3と同様に行われたが、33mgのメタロセンMC-IE4を使用した。

【0491】

MC-CE9(比較例)に基づく支持されたメタロセン触媒のCE-9調製

調製が触媒例IE-3と同様に行われたが、32mgのメタロセンMC-CE9を使用した。

【0492】

MC-CE10に基づくメタロセン触媒のCE-10調製

調製が触媒例IE-3と同様に行われたが、30mgのメタロセンMC-CE10を使用した。

【0493】

ICPからの該触媒の入手可能な組成データが表9においてリストされている。

【0494】

10

20

30

40

50

【表 9】

表 9. 本調査において用いられた該触媒の組成データ

| 触媒 | MC | Zr (重量%) | Al (重量%) | Al / Zr (モル) | MC (重量%) |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|
| SiO ₂ / MAO-MC- CE9 | MC- CE9 | 0.20 | 14.8 | 250 | 1.69 |
| SiO ₂ / MAO-MC- CE10 | MC- CE10 | 0.18 | 14.8 | 280 | 1.63 |
| SiO ₂ / MAO-MC- IE1 | MC- IE1 | 0.18 | 15.4 | 290 | 1.69 |
| SiO ₂ / MAO-MC- IE4 | MC- IE4 | 0.19 | 15.6 | 280 | 2.02 |

【 0 4 9 5 】

バルク + 気相実験における2-工程プロピレンホモ重合(hPP)の為の重合手順

【 0 4 9 6 】

工程1：予備重合及びバルクホモ重合

0.4パール-gのプロピレンを含む20.9Lのステンレス鋼反応器が、3950gのプロピレンで満たされた。トリエチルアルミニウム(ヘプタン中、0.80mlの0.62mol/l溶液)がステンレス鋼バイアル中に入れられ、240gのプロピレンの流れによって該反応器内に注入された。2.0NLのH₂が、1分間にマスフローコントローラーを介して添加された。該溶液が、20、250rpmで少なくとも20分間、撹拌された。該触媒は下記に記載された通りに注入された。所望の量の固体、重合された触媒が、グローブボックス内の5mlのステンレス鋼バイアル中にロードされて、そして4mlのn-ヘプタンを含み10パールの窒素で加圧された5mLの第2のバイアルが第1のバイアルの頂上に加えられた。この触媒供給装置系が該反応器の蓋のポートに取り付けられ、2つのバイアル間のバルブが開かれ、そして固体触媒が、窒素圧力で、2秒間、ヘプタンと接触させられ、そして次に、該反応器内に240gのプロピレンで流し込まれた。予備重合は、10分間行われた。予備重合工程の終わりに、温度が80℃に上昇された。反応器温度が重合を通じて80℃で一定に保たれた。液体プロピレン重合が40分間行われた。内部反応器温度が設定重合温度よりも2℃低い温度に達したときから開始して重合時間が測定された。

【 0 4 9 7 】

工程2：気相ホモ重合

バルク工程が完了した後、撹拌機の速度が50rpmに低下され、そしてモノマーを排気する

ことによって圧力が23.5バール-gに低下された。その後、攪拌機の速度が180rpmに設定され、反応器の温度を80 に保ちながら、反応器圧が24バール-gに設定され、そして2.0 NLの水素がフローコントローラーを介して4分で添加された。マスフローコントローラーを介してプロピレンを供給することによって圧力を一定に保ちサーモスタットによって温度を80 に一定に保ちながら、気相ホモ重合が60分間行われた。

【0498】

重合結果

30 μ のSunsperaシリカ並びにメタロセンMC-CE9、MC-CE10、MC-IE1及びMC-IE4に基づくシリカ/MAO触媒を用いたバルク+気相重合結果における2-工程hPPが、10及び11に示されている。

10

【0499】

操作性及びモルホロジーは、全てのホモ重合実験に非常に良好であった：反応器ファウリング、微粉及び凝集粒子はいずれも観察されることができなかった。バルク密度は常に高かった(0.45 ~ 0.49g/cc)。メタロセン触媒からのhPPの典型として、キシレン可溶分は0.5重量%以下である。

【0500】

速度論的プロファイルはバルク及び気相工程の両方において全ての触媒について安定であり、これらのシリカ触媒が工業用ポリプロピレン方法のループ+気相反応器シーケンスと適合性のある動的プロファイルを有することを示している。

【0501】

20

該触媒の種々の化学組成を考慮して、生産性がそれらのメタロセン含量に基づいて比較されていた。

【0502】

30

40

50

【表 1 0】

表 10. 2 工程ホモ重合実験:

予備重合 10 分, 全ての H_2 が触媒注入前に供給された; 80°C、40 分でのバルク工程;

80°C、24 バール-g、60 分での気相工程

| 実験 | 触媒量 | 触媒中の MC 量 | 20°C から 80°C への時間 | バルクから GP への時間 | GP に供給された C3 (MFC) | 全収率 | 全体的な生産性 | 全体的な生産性 | バルクスプレット | GP1 スプレット | MFR2 | 粉末バルク密度 |
|-------|-----|-----------|-------------------|---------------|--------------------|------|---------------------|--------------------|----------|-----------|--------|-------------------|
| # | Mg | mg | 分 | 分 | g | g | kg/g _{cat} | kg/g _{MC} | 重量% | 重量% | g/10 分 | g/cm ³ |
| CE-9 | 113 | 1.91 | 18 | 11 | 495 | 2158 | 19 | 1130 | 77 | 23 | 1.9 | 0.49 |
| CE-10 | 79 | 1.29 | 18 | 15 | 364 | 1585 | 20 | 1231 | 77 | 23 | 2.6 | 0.47 |
| IE-3 | 62 | 1.05 | 15 | 5 | 574 | 2145 | 35 | 2047 | 73 | 27 | 1.8 | 0.47 |
| IE-4 | 46 | 0.93 | 19 | 22 | 430 | 2021 | 44 | 2175 | 79 | 21 | 6.1 | 0.46 |

【 0 5 0 3】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表 11. 2-工程ホモポリマー：分析

| 実験 | XS | T _m | M _w | $\frac{M_w}{M_n}^5$ |
|-------|-----|----------------|----------------|---------------------|
| # | 重量% | °C | g/mol | |
| CE-9 | 0.4 | 150 | 335000 | 3.5 |
| CE-10 | 0.2 | 151 | 311500 | 3.5 |
| IE-3 | 0.5 | 151 | 390000 | 4.3 |
| IE-4 | 0.2 | 152 | 284000 | 4.6 |

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 13/45 (2006.01)

C 0 7 C 13/45

C 0 7 C 1/20 (2006.01)

C 0 7 C 1/20

(72)発明者 イズマール, ヴァチェスラフ ブイ.

ロシア国, 1 1 7 1 8 6, モスクワ, 2 / 1 9 レメゾヴァ ストリート, エーピーティー. 2 4 8

(72)発明者 コノノヴィッチ, ドミトリー エス.

ロシア国, 1 1 9 2 3 4 モスクワ, ヴォロビヨーヴィ ゴールィ, エーピーティー. ブイ - 1 0 1 6

(72)発明者 オスコボイニコフ, アレクサンダー ゼット.

ロシア国, 1 2 9 5 1 5 モスクワ, コロレフ ストリート, エーピーティー. 9 3 ビーエルディー.

(72)発明者 ヴィルックネン, ヴィレ

フィンランド国, 0 0 7 9 0 ヘルシンキ, ピオロジンカツ 8 ジー 3 1

審査官 高森 ひとみ

(56)参考文献

特開 2 0 1 4 - 1 9 3 8 4 6 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 1 1 8 6 6 (J P , A)

特表 2 0 1 4 - 5 2 5 9 5 0 (J P , A)

特表 2 0 0 9 - 5 3 3 3 8 2 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 0 2 6 9 9 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 1 1 7 5 1 (J P , A)

TYNYS, A. et al. , Propylene polymerisations with novel heterogeneous combination metallocene catalyst systems , Polymer , 2007年 , Vol.48 , pp.1893-1902

KUKLIN, M. S. et al. , Quantitative structure-property relationships in propene polymerization by zirconocenes with a rac-SiMe₂[Ind]₂ based ligand framework , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , 2016年 , Vol.412 , pp.39-46

NIFANT'EV, I. E. , 5-Methoxy-Substituted Zirconium Bis-indenyl ansa-Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in the Polymerization and Copolymerization of Alkenes , ORGANOMETALLICS , 2012年 , Vol.31, No.14 , pp.4962-4970 , DOI:10.1021/om300160v

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 F

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)